

碩士學位論文

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ 세라믹스의
길이진동에 대한 온도안정성

指導教授 李 開 明



濟州大學校 産業大學院

電子電氣工學科

金 東 五

2000

Pb(Zr_{0.56}Ti_{0.44})O₃ + x[wt%]Cr₂O₃ 세라믹스의 길이진동에 대한 온도안정성

指導教授 李 開 明

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함.

2000年 6月 日

濟州大學校 産業大學院

電子電氣工學科(電氣工學)



金 東 五

金東五의 工學碩士學位 論文을 認准함.

2000年 6月 日

委員長 김 일 환



委員 吳 性 寶



委員 이 거 명



목 차

LIST OF FIGURES	iii
LIST OF TABLE	v
SUMMARY	vi
I. 서 론	1
II. PZT계 압전세라믹스	3
1. $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 물성	3
2. 첨가물의 종류와 효과	4
3. 압전세라믹스의 분극 과정	6
III. 실 험	8
1. 시편의 제작	8
2. 측 정	10
가. 밀도 측정	10
나. 유전율 측정	10
다. 전기기계 결합계수	10
라. Hysteresis곡선 측정	11
마. 공진주파수의 온도안정성 측정	11
IV. 결과 및 고찰	13
1. Cr_2O_3 의 첨가량에 따른 밀도의 변화와 미세구조	13
2. Cr_2O_3 의 첨가량에 따른 비유전율의 변화	17

3. Cr ₂ O ₃ 의 첨가량에 따른 히스테리시스 곡선	18
4. Cr ₂ O ₃ 첨가량에 따른 열에이징 전후의 전기기계 결합계수	19
5. Cr ₂ O ₃ 첨가량에 따른 열에이징 전후의 공진주파수에 대한 온도계수	19
V. 결 론	21
참고문헌	22



LIST OF FIGURES

Fig. 1 PbZrO_3 - PbTiO_3 sub-solidus phase diagram structure	3
Fig. 2 Dielectric constants and electro-mechanical coupling factors in the PbZrO_3 - PbTiO_3 system	4
Fig. 3 ABO_3 perovskite structure	5
Fig. 4 Polarization of piezoelectric ceramics	6
Fig. 5 Fabrication process of piezoelectric ceramics	8
Fig. 6 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration	9
Fig. 7 An Sawyer-Tower circuit	11
Fig. 8 Measuring system of temperature stability of frequency characteristics	12
Fig. 9 Changes of the density of the specimens according to Cr_2O_3 addition	13
Fig. 10 SEM photographs of the specimens in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ according to Cr_2O_3 addition (A) 0[wt%] Cr_2O_3	14

(B) 0.1[wt%] Cr ₂ O ₃	14
(C) 0.3[wt%] Cr ₂ O ₃	15
(D) 0.5[wt%] Cr ₂ O ₃	15
(E) 0.7[wt%] Cr ₂ O ₃	16
(F) 0.9[wt%] Cr ₂ O ₃	16
(G) 1.1[wt%] Cr ₂ O ₃	17

Fig. 11 Changes of relative dielectric constants of specimens according to Cr₂O₃ addition 17

Fig. 12 Hysterisis curves in Pb(Zr_{0.56}Ti_{0.44})O₃ according to Cr₂O₃ addition

(A) 0[wt%] Cr ₂ O ₃	18
(B) 0.1[wt%] Cr ₂ O ₃	18
(C) 0.3[wt%] Cr ₂ O ₃	18
(D) 0.5[wt%] Cr ₂ O ₃	18
(E) 0.7[wt%] Cr ₂ O ₃	18
(F) 0.9[wt%] Cr ₂ O ₃	18
(G) 1.1[wt%] Cr ₂ O ₃	18

Fig. 13 Changes of electro-mechanical coupling factors according to Cr₂O₃ addition before and after thermal aging 19

Fig. 14 Changes of temperature coefficients for resonant frequency according to Cr₂O₃ addition before and after thermal aging 20

LIST OF TABLE

Table 1 Grade and the manufacturers of starting materials 9



Temperature Stability for Length Extensional Vibration of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ Ceramics

Dong-O Kim

Department of Electronic and Electrical Engineering
Graduate School of Industry
Cheju National University

Supervised by professor Gae-Myoung Lee

Summary

Recently, mobile communication fields need piezoelectric ceramic resonators and filters as possible as small. The length-extensional vibration mode of a rectangular piezoelectric ceramic plate has the advantage of the small size, but the mode has not been studied sufficiently because it was not used extensively until now.

In this paper, $\text{PZT} + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ ceramics with rhombohedral phase were fabricated. And temperature stability for the mode of the ceramic specimen was investigated. Contrary to our expectations, addition of the stabilizer, Cr_2O_3 did not promote the temperature stability for the mode in the PZT ceramic specimen with rhombohedral phase.

I. 서 론

압전재료의 역사는 1880년 프랑스의 Curie형제가 전기석(Tourmalin)에서 압전효과를 발견함으로써 시작되었다. 그후 수정, 로셀염 등의 많은 결정에서 압전효과가 발견되었으며, 1917년 A. Langevin이 수정을 수중 초음파 탐지기에 처음으로 응용하였다. 1940년대까지는 단결정이 초음파 탐지기나 공진자(resonator) 등의 응용분야에 가장 중요한 압전재료였으나 1947년 미국의 Roberts가 BaTiO₃세라믹스를 발견함으로써 비로서 압전세라믹스라는 역사가 시작되었으나 응용면에서 공진주파수에 대한 온도안정성이 나쁘다는 것이 단점이었다. 그 이후 온도안정성이 우수한 PZT계 세라믹스가 발견되어 압전세라믹스의 응용이 크게 확대되었다. PZT는 BaTiO₃보다 높은 압전성, 안정된 온도특성 등을 갖추고 있어 BaTiO₃세라믹스로는 응용이 어려웠던 세라믹 필터, 공진자, 디스크리미네이터 등의 실용화가 급속히 진행되었다(尹錫珍, 1996).

최근 이동통신 분야의 발전에 따라 전자통신 기기의 보급이 확대되고, 휴대폰과 같은 전자통신 기기의 소형화가 강력하게 요구되고 있다. 이에 따라 관련 부품의 소형화가 요구되고 있으며, IF(intermediate frequency)신호처리에 사용되는 압전세라믹스 필터의 소형화가 적극 모색되고 있다.

기존의 압전세라믹스 기판의 윤표진동을 이용하는 것 보다 패키지 부분을 제외한 압전세라믹스 기판의 크기를 3/4이상 줄일 수 있는 압전세라믹스의 길이진동의 이용이 적극 추진되고 있다. 기판의 크기가 작을 경우의 제작의 어려움이 있는 반면에 부품의 소형화에는 오히려 장점이 된다. 압전세라믹스의 길이진동은 일부 400[kHz] 미만의 저주파 영역에서 이용되었던 탓에 연구가 거의 진행되지 않았었다(塩崎忠 外, 1987).

한편, 압전세라믹스 기판을 필터나 공진자와 같은 전기 신호의 주파수 특

성처리에 관계된 기능 소자 분야로의 응용에 있어서는, 요구되는 중요한 특성 중의 하나가 소자의 동작주파수 즉 기판의 공진주파수나 반공진주파수가 시간 경과와 온도변화에 대해 변화가 작아야 한다는 것이다. 앞선 압전 세라믹스의 길이진동의 온도안정성 연구에서 2성분계 상경계조성 $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ 에 Cr_2O_3 첨가함으로써 온도안정성이 향상되었고, 열에이징 처리에 의해서 온도안정성이 더 좋아졌다(이개명 외, 1998). 또 2성분계 PZT의 상경계조성과 그 부근의 정방정계와 능면체정계에 대한 길이진동의 온도안정성 조사에서 기존의 율곽진동이나 두께진동에 대한 결과와는 반대로 오히려 능면체정계 조성의 시편이 길이진동에 대한 온도안정성이 뛰어나고 열에이징 처리에 의해서도 온도안정성을 더 향상시킬 수 있었다(현원석, 1999).

본 연구에서는 이러한 연구를 바탕으로 제일 온도안정성이 좋았던 능면체 조성에 안정화제인 Cr의 첨가를 통해 길이진동에 대한 온도안정성이 더 개선되었는지 조사하고자 한다. 이를 위해 능면체정계의 결정구조를 갖는 조성인 $Pb(Zr_{0.56}Ti_{0.44})O_3 + x[wt\%] Cr_2O_3$ 에서 x의 값을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1로 변화시킨 세라믹스 시편을 제작하였으며, 이들 시편의 공진주파수에 대한 온도계수, 전기기계결합계수 등의 값을 측정하여 비교, 분석하고자 한다.

II. PZT계 압전세라믹스

1. $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ 물성

$Pb(Zr,Ti)O_3$ (약칭 PZT)는 $PbZrO_3$ 와 $PbTiO_3$ 의 완전 고용체이며 이원 상태도는 Fig. 1과 같다. PZT계 압전세라믹스는 Zr/Ti비가 약 52/48인 조성에서 정방정상(tetragonal phase)과 능면체정상(rhombohedral phase)의 상경계(morphotropic phase boundary : MPB)가 있으며, PZT계 압전세라믹스는 상경계 조성에서 최대의 유전 및 압전특성이 Fig. 2처럼 나타난다(B. Jaffe, 1971).

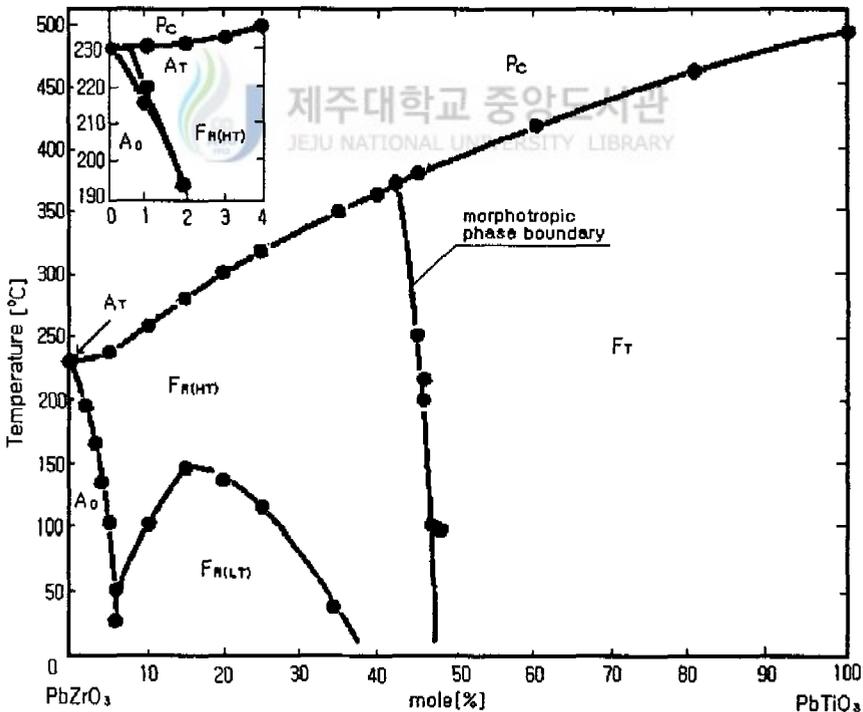


Fig. 1 $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ sub-solidus phase diagram

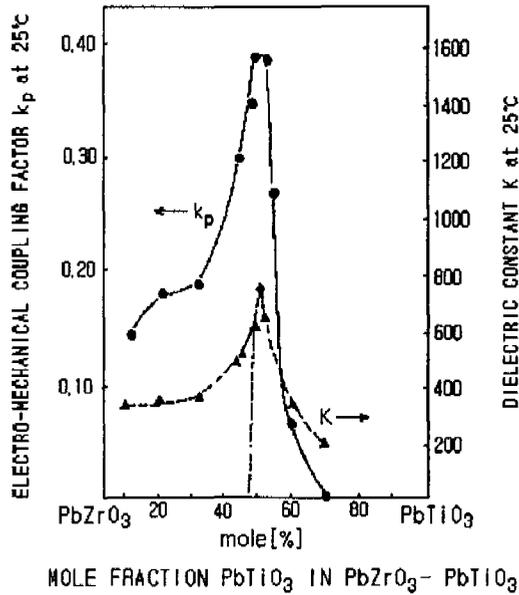


Fig. 2 Dielectric constants and electro-mechanical coupling factors in the $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ system

상경계는 특정조성에 위치하지 않고 비교적 넓은 조성 범위에 걸쳐 정방 정상과 능면체정상이 공존하는 영역으로 되어 있으며 상공존 영역의 폭은 연구자에 따라 2-3[mol%]에서 15[mol%]에 이르기 까지 각기 다르게 보고하고 있다. 이러한 상공존의 원인으로는 열역학적 안정성, 화학조성의 불균일성, 내부응력 등이 제시되고 있다(김호기, 1991).

2. 첨가물의 종류와 효과

$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 계 고용체 자기에 불순물을 첨가, 치환하는 방법으로 압전성, 공진주파수의 온도안정성, 경시변화 등 재료특성을 향상시키고 있다. 치환은 화합물의 기본구성 원소를 화학량론적으로 다른 원소로 바꿔 놓는 것이고 첨가는 기본구성 원소에 여분의 원소를 가하는 것이다.

페로브스카이트형 구조에서는 원자의 충전밀도가 높기 때문에 첨가 불순물 원소는 그들보다 이온반경이 작은 원소가 아닌 한 격자간에 끼어드는 것은 불가능하고, 격자점에 들어가는 것으로 본다.

첨가물은 종류에 따라 연화제(softner : La, Nb), 경화제(hardner : K, Fe), 안정화제(stabilizer : Cr, Mn)로 분류되고 ABO_3 로 표현되는 페로브스카이트(perovskite) 구조의 A 또는 B자리에 치환 또는 첨가된다. ABO_3 의 페로브스카이트(perovskite)형 구조를 Fig. 3에 나타내었다.

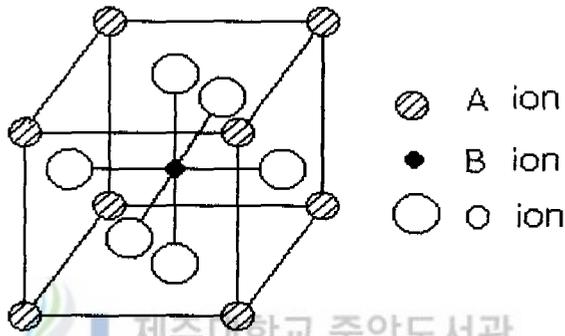


Fig. 3 ABO_3 perovskite structure

1) 연화제(softner)

Pb^{2+} 에 대해서 3가 또는 $(Ti, Zr)^{4+}$ 에 대해서 5가의 산화물을 첨가하면 Pb 위치에 결합이 생긴다. 일반적으로 1[wt%]정도 첨가하면 유전율과 결합계수는 증대하고 탄성을, 기계적 품질계수, 항전력 등은 저하한다. 이와 같은 이유는 Pb 결합이 분역벽의 이동을 용이하게 한다고 보고 있다(S. Takahashi, 1982).

2) 경화제(hardner)

Pb^{2+} 또는 $(Ti, Zr)^{4+}$ 에 대해서 낮은 원자의 원소를 첨가하면 O^{2-}

위치에 결합이 생긴다. 이들은 Pb^{2+} 위치에 결합을 도입하는 첨가물과는 대조적인 작용을 한다(S. Takahashi, 1982).

3) 안정화제(stabilizer)

특히, Cr_2O_3 를 첨가한 PZT세라믹스는 결정립이 치밀하고 항전계는 커지며 직류 고전압으로 분극처리를 하기 때문에 쉽게 소극되지 않는다. 실온에서 저항률은 약간 저하되나 Q_M 은 크게 되고 공진주파수의 온도특성과 경시변화가 대단히 안정하므로 세라믹 공진자나 필터재료로 적합하다(S. Takahashi, 1982), (N. Uchida and T. Ikeda, 1967).

3. 압전세라믹스의 분극 과정



압전세라믹스는 단결정이 모여 다결정을 이루고 있어 결정의 내부에는 각각의 자발분극이 존재하나 전체적으로 상쇄되어 압전성이 존재하

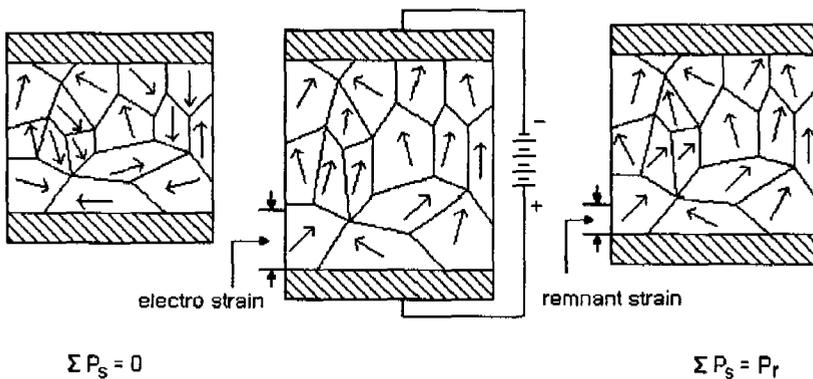


Fig. 4 Polarization of piezoelectric ceramics

지 않지만 직류 고전압을 가하므로써 자발분극방향이 전계방향으로 재배열되어 비로서 압전성을 갖게 된다. 분극(poling) 전에는 전체적으로 등방성으로 $\sum P_s=0$ 이던 것이 분극처리 과정을 통하여 이방성을 가지게 되어 교류전계를 가할 때 이에 비례하는 왜형이 발생한다. 압전세라믹스의 분극과정은 Fig. 4에 나타내었다.



Ⅲ. 실험

1. 시편의 제작

시편의 제작과정은 Fig. 5와 같다.



Fig. 5 Fabrication process of piezoelectric ceramics

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3+x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 조성을 가지는 세라믹스 기판을 산화물 혼합법으로 제조 하였다. 이때 제작에 사용된 소원료의 순도와 제작회사를 Table 1에 나타내었다. 소원료의 평량은 전자천평으로 10^{-3} [g]까지 정확히 측정하였으며, 혼합(mixing)은 소원료 : 볼(옥석) : 아세톤 = 1:1:1의 중량비로 배합하여 nalgene병에 넣고 볼밀(ball mill)로

180[rpm]의 속도로 20시간 습식 혼합하였다. 이 혼합된 원료는 150[°C]

Table 1 Grade and the manufacturers of starting materials

Raw material	Purity [%]	Manufacturer
PbO	98.0	Hayashi Pure Chemical Industries. LTD.
TiO ₂	97.0	Hayashi Pure Chemical Industries. LTD.
ZrO ₂	99.9	Sigma Chemical Co.
Cr ₂ O ₃	97.5	Osaka Hayashi Pure Chemical Industries LTD.

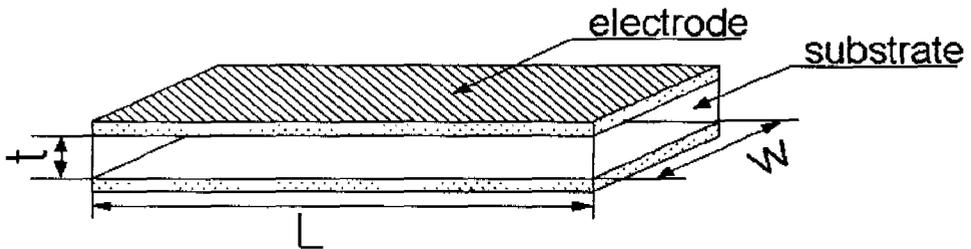


Fig. 6 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration

온도에서 10시간 건조시킨 후 알루미나 도가니에 넣고 850[°C]에서 2시간 1차 열처리(calcining) 시켰으며, 1차 열처리된 시료를 다시 불밀로 10시간 건식 분쇄하였다. 분쇄된 시료에 5%의 PVA액을 5[wt%]첨가하여 사각 몰드에 넣고 Press를 이용해 1 [ton/cm²]의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 650[°C]에서 2시간 동안 유지하여 결합제를 제거하였고, 250[°C/h]의 승온속도로 1200[°C]에서 2시간 유지한 후 400°C이후로는 전기로안에서 자연냉각시켜 2차 열처리(sintering)를 행하였다. 2차 열처리까지 완료된 시편은 압전세라믹스의 길이진동에 대한 일본의 EMAS-6004 규정(일본전자재료공업회, 1982)에 맞는 시편으로 연마하였고 사각 기판의 외형을 Fig. 6에 나타내었다. 연마된 세라믹 기판 양면에 전면 은전극을 형

성하였으며 분극은 100[°C]의 silicone oil 내에서 3.5[kV/mm]의 직류전계를 가하여 30분간 행하였다. 열에이징 처리는 분극후 24시간이 경과 된 후 시편의 윗면과 아랫면을 단락시킨 상태로 200[°C]에서 1시간 동안 열에이징 처리를 하였다.

2. 측 정

가. 밀도 측정

제작된 시편의 외형 치수와 질량을 측정하여 밀도를 계산하였다.

나. 유전율 측정

LCR미터로 시편의 정전용량을 측정한 후 다음 수식을 이용하여 비유전율을 계산하였다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_s \frac{S}{t} \quad (1)$$

여기서 ϵ_s : 비유전율,

ϵ_0 : 공기의 유전율(8.854×10^{-12} F/m),

C : 시편의 정전용량(F),

$S (=W \times L)$: 시편의 면적(mm²),

t : 시편의 두께(mm)

다. 전기기계 결합계수

전기기계 결합계수 k_{31} 은 압전소자가 전기적인 에너지를 기계적인 에너지로 변환시키는 효율을 나타내는 것으로 사각판의 길이진동모드인

경우 k_{31} 은 다음과 같다(尾上, 1964).

$$\frac{1}{k_{31}^2} = 0.405 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.595 \quad (2)$$

여기서, f_r 은 공진주파수, f_a 는 반공진주파수이다.

따라서, 공진·반공진주파수를 측정함으로써 전기기계 결합계수를 구할 수 있다.

라. Hysteresis곡선 측정

Sawyer-Tower회로를 사용하여 Cr_2O_3 의 첨가량에 따른 시편의 히스테리시스 곡선을 조사하였다.

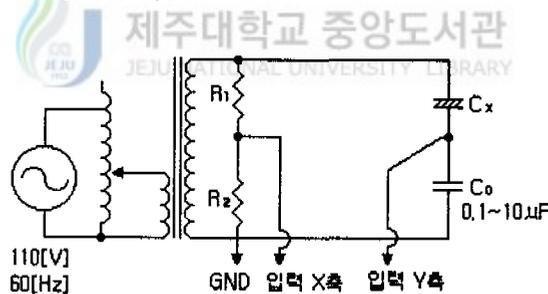


Fig. 7 An Sawyer-Tower circuit

마. 공진주파수의 온도안정성 측정

온도안정성을 살펴보기 위해 항온 항습조와 Network-Analyzer를 사용하여 길이진동의 공진주파수 변화를 Fig. 8과 같이 측정하고 식(3)을 이용하여 온도계수를 계산하였다.

공진주파수의 측정은 항온조의 온도를 $-20[^\circ\text{C}] \sim 80[^\circ\text{C}]$ 까지 $2 \sim 3[^\circ\text{C}/\text{min}]$ 의 속도로 상승시키면서 $10[^\circ\text{C}]$ 간격으로 이들 값의 변화를 측정하였다. 열에이징 처리한 시편은 열에이징 처리 후 24시간이 경과된 뒤 측정을 행하였다.

$$t_c = \frac{f_r(\text{max}) - f_r(\text{min})}{f_r(30^\circ\text{C})} \times \frac{1}{\Delta T} \times 10^6 \text{ [ppm/}^\circ\text{C]} \quad (3)$$

여기서, $f_r(\text{max})$: 공진주파수의 최대값 (kHz)

$f_r(\text{min})$: 공진주파수의 최소값 (kHz)

$f_r(30^\circ\text{C})$: 온도가 30°C 일때의 공진주파수 (kHz)

ΔT : 공진주파수가 최대, 최소값일 때 해당하는 온도의 차 ($^\circ\text{C}$)

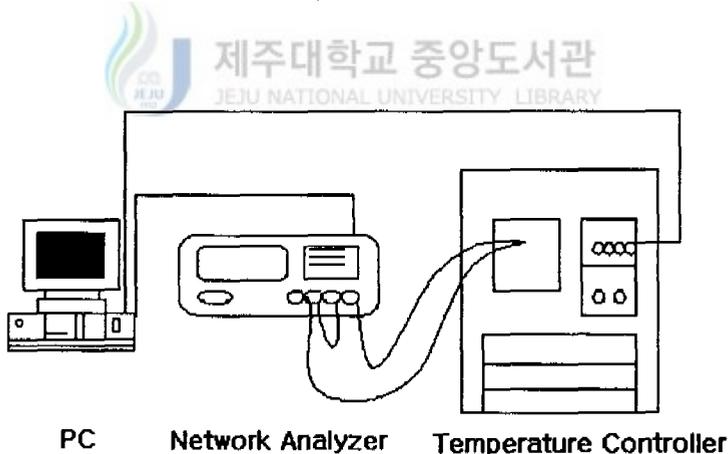


Fig. 8 Measuring system of temperature stability of frequency characteristics

III. 결과 및 고찰

1. Cr₂O₃의 첨가량에 따른 밀도의 변화와 미세구조

Cr₂O₃의 첨가량이 증가함에 따른 밀도의 변화가 Fig. 9에 나타나 있다. Cr₂O₃의 첨가량이 0.3[wt%]일 때까지는 밀도가 커졌고 첨가량이 0.5[wt%]일 때부터는 점차 작아졌다. Cr₂O₃의 첨가량이 적은 시편들에 있어서는 입자의 크기가 작아짐에 따라 세라믹스가 치밀하게 소결되어 시편의 밀도가 증가하였고, Cr₂O₃의 첨가량이 많은 시편들에 있어서는 Cr₂O₃의 첨가가 고용한계를 벗어남에 따라 격자결함등에 기인하여 시편의 밀도가 감소한 것으로 판단된다.

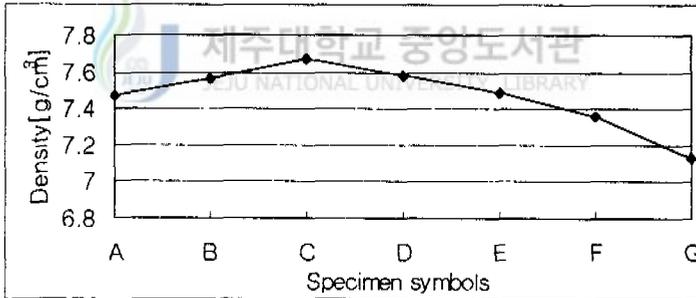
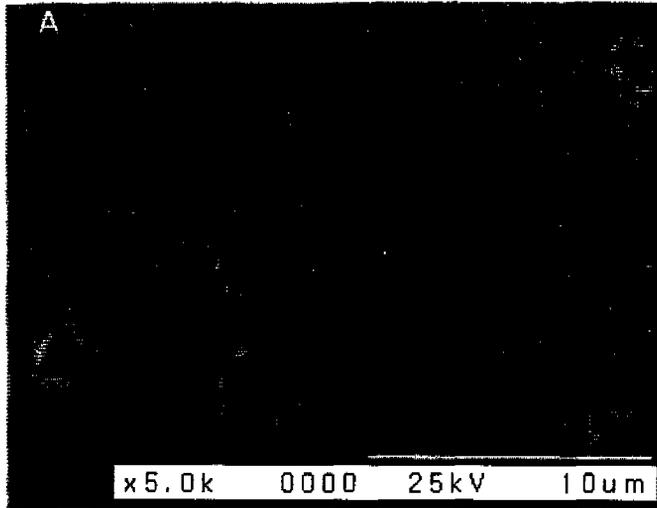


Fig. 9 Changes of the density of the specimens according to Cr₂O₃ addition

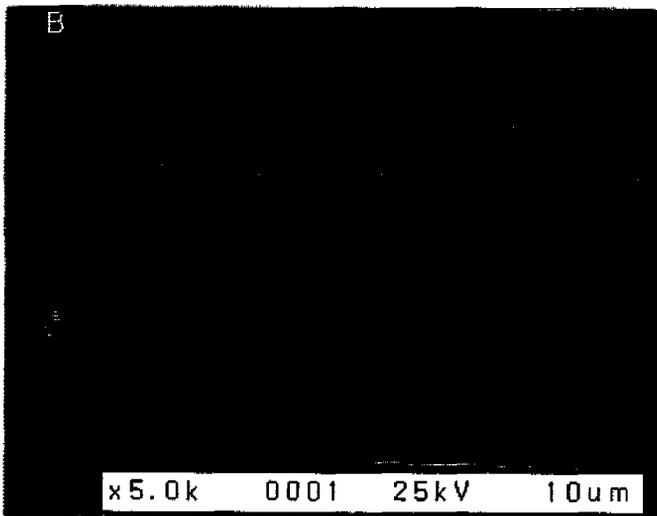
Fig. 10은 Cr₂O₃ 첨가량에 따라 1200℃에서 소성된 각 시편의 SEM사진을 보여준다. Cr₂O₃ 첨가량에 따라 결정입자의 크기가 점점 작아지는 것을 알 수 있다. (A)~(C)는 5000배율로, (D)~(G)는 10000배율로 확대한 것이다.



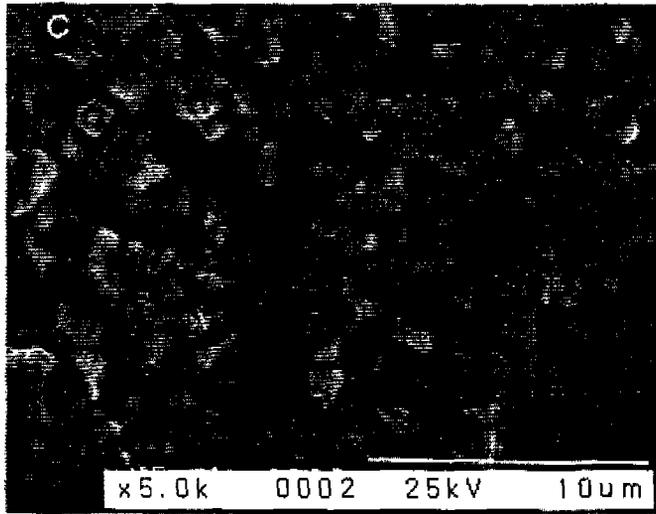
(A) 0[wt%] Cr₂O₃



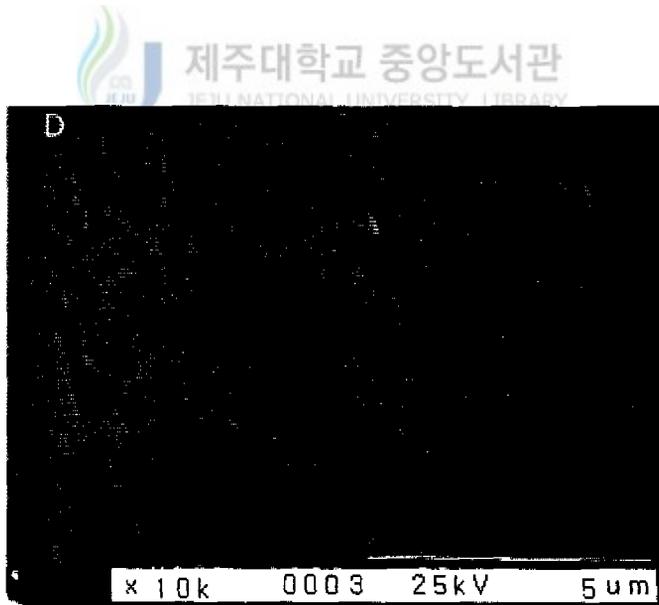
제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



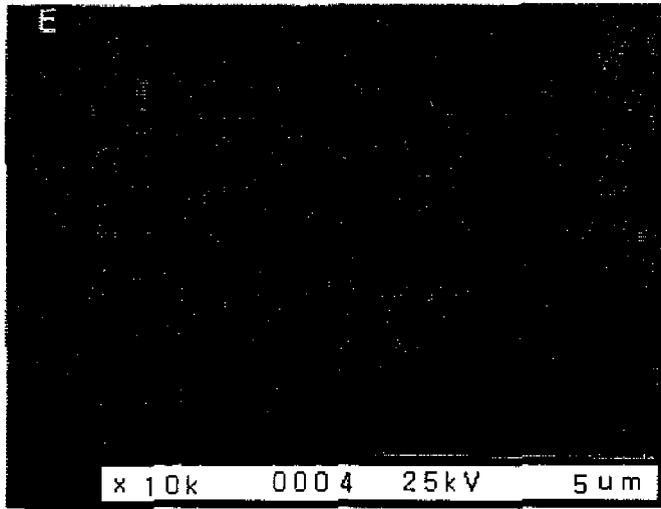
(B) 0.1[wt%] Cr₂O₃



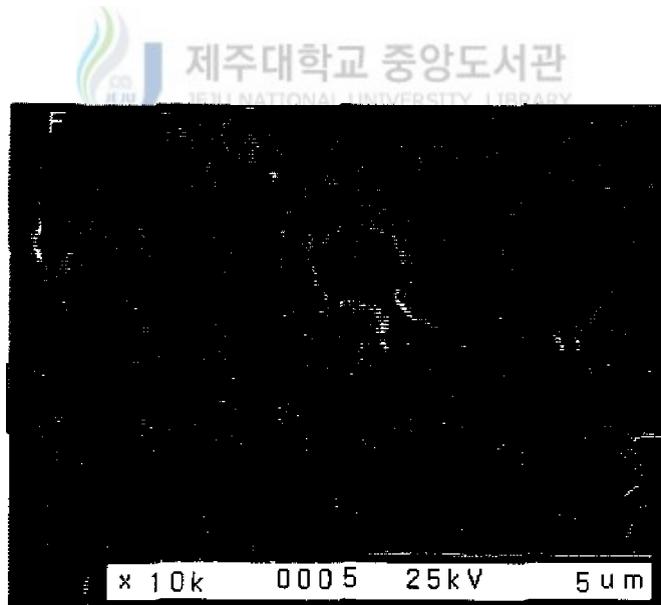
(C) 0.3[wt%] Cr₂O₃



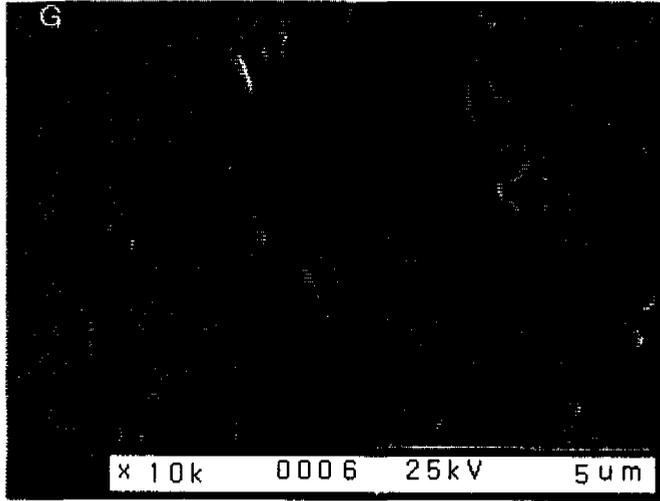
(D) 0.5[wt%] Cr₂O₃



(E) 0.7[wt%] Cr₂O₃



(F) 0.9[wt%] Cr₂O₃



(G) 1.1[wt%] Cr₂O₃

Fig. 10 SEM photographs of the specimens in Pb(Zr_{0.56}Ti_{0.44})O₃ according to Cr₂O₃ addition

2. Cr₂O₃의 첨가량에 따른 비유전율의 변화

Fig. 11에 Cr₂O₃의 첨가량에 따른 비유전율의 변화가 나타나 있다. Cr₂O₃의 첨가량이 0.1[wt%]일 때는 비유전율이 감소하였으나 Cr₂O₃가 더 증가함에 따라 증가함을 보여 준다.

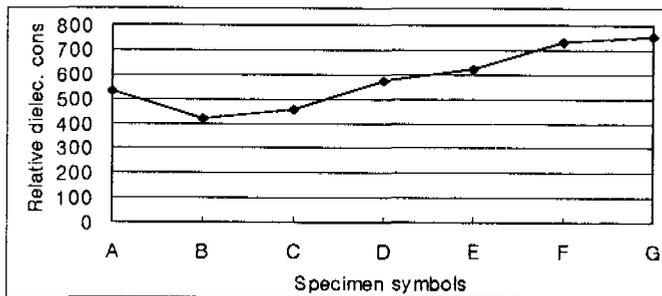
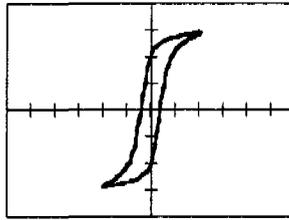
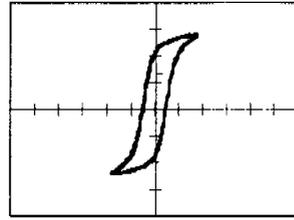


Fig. 11 Changes of relative dielectric constants of specimens according to Cr₂O₃ addition

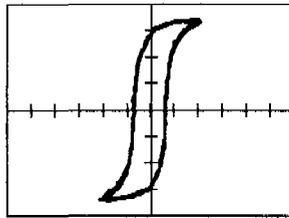
3. Cr_2O_3 의 첨가량에 따른 히스테리시스 곡선



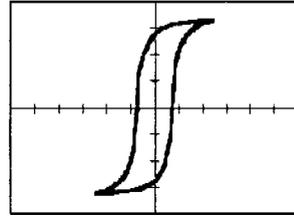
(A) 0wt% Cr_2O_3



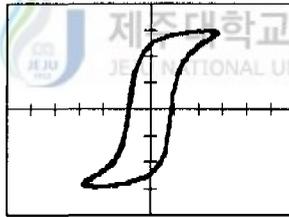
(B) 0.1wt% Cr_2O_3



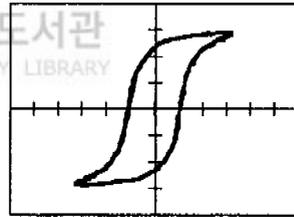
(C) 0.3wt% Cr_2O_3



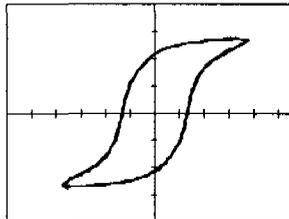
(D) 0.5wt% Cr_2O_3



(E) 0.7wt% Cr_2O_3



(F) 0.9wt% Cr_2O_3



(G) 1.1wt% Cr_2O_3

X축:32[kV/cm]

Y축:11[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]

Fig. 12 Hysteresis curves in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ according to Cr_2O_3 addition

Fig. 12에 Cr_2O_3 의 첨가량에 따른 히스테리시스 곡선이 나타나 있다. Cr_2O_3 의 첨가량이 약 0.3[wt%]일 때까지는 잔류분극이 점차 증가하였고 0.5[wt%] 보다 첨가량이 많아질수록 점차 감소하였다. 또한 Cr_2O_3 첨가량이 증가할수록 항전계는 계속적으로 증가하였다.

4. Cr_2O_3 첨가량에 따른 열에이징 전후의 전기기계 결합계수

열에이징 전후의 전기기계 결합계수의 비교가 Fig. 13에 나타나 있다. 열에이징 처리에 의해 전 조성의 시편에서 열충격에 기인한 전기쌍극자의 원위치에 따라 전기기계 결합계수가 감소하였다. Cr_2O_3 의 첨가량이 0.1, 0.3[wt%]인 시편에 있어서는 열에이징에 기인한 전기기계 결합계수의 감소가 작은 점은 특이하다.



Fig. 13 Changes of electro-mechanical coupling factors according to Cr_2O_3 addition before and after thermal aging

5. Cr_2O_3 첨가량에 따른 열에이징 전후의 공진주파수에 대한 온도계수

Cr_2O_3 의 첨가량에 따른 공진주파수의 온도계수의 변화를 Fig. 14에 나타

내었다. 기대했던 바와는 달리 안정화제인 Cr_2O_3 를 첨가함에도 온도계수가 증가하여 온도안정성이 나빠졌다. 단 열에이징 처리에 의해서는 Cr_2O_3 의 첨가량에 관계없이 전 시편들의 온도안정성이 향상되었다. Cr_2O_3 가 1.1[wt%]인 조성의 시편에서는 온도계수가 매우 낮아졌으나 길이방향의 전기기계 결합계수가 너무 낮아서 큰 의미가 없다.

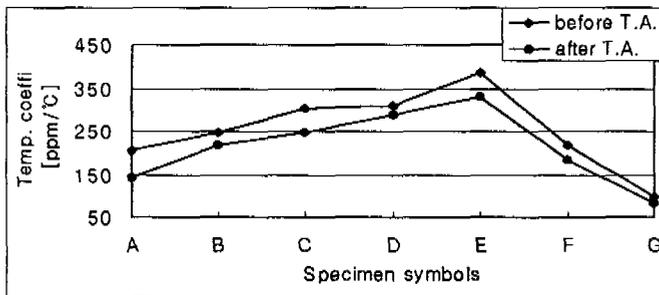


Fig. 14 Changes of temperature coefficients for resonant frequency according to Cr_2O_3 addition before and after thermal aging

IV. 결 론

2성분계 능면체정계 조성인 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ 에 안정화제인 Cr_2O_3 를 첨가에 따른 길이진동에 대한 온도안정성의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) Cr_2O_3 를 첨가량이 0.1, 0.3[wt%]첨가된 조성의 시편은 첨가되지 않은 조성의 시편보다 길이진동에 대한 전기기계 결합계수가 증가하였다.
- (2) 열에이징 처리에 의해 전기기계 결합계수가 감소함에 있어 Cr_2O_3 의 첨가가 0.1, 0.3[wt%]인 시편은 그 감소 폭이 상대적으로 작았다.
- (3) 기대했던 바와는 달리 안정화제인 Cr_2O_3 의 첨가가 능면체정계 시편에서는 길이진동에 대한 온도 안정성을 향상시키지 못했다.
- (4) 열에이징 처리를 하면 Cr_2O_3 의 첨가 유무나 첨가량에 관계없이 길이진동에 대한 공진주파수의 온도안정성이 향상되었다.

참 고 문 헌

- 尹錫珍, 1996. 11., 월간세라믹스, p. 85.
- 塩崎忠 外, 1987, 新壓電材料製造應用, CMC, pp. 161 -163.
- 이개명, 임대관, 1998, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ 세라믹스의 공진주파수 온도안정성 및 열에이징효과, 한국전기전자재료학회 춘계학술대회논문집, pp. 37-40.
- 현원석, 1999, Zr/Ti 비에 따른 PZT계 압전세라믹스의 온도안정성, 석사학위논문, 제주대학교 산업대학원.
- B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, 1971, Piezoelectric ceramics, Academic Press, pp. 135-139.
- 김호기, 신병철, 1991, 압전·전왜세라믹스, 반도출판사, pp. 10-16.
- S. Takahashi, 1982, Effect of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics, Ferroelectrics, Vol. 41, pp. 143-156.
- N. Uchida and T. Ikeda, 1967, Studies on $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ Ceramics with Addition of Cr_2O_3 , Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 6, No. 11, pp. 1292-1299.
- 일본전자재료공업회, 1982, EMAS-6004.
- 尾上, 1964. 5., 日本音響學會講演論文集, 十文字, p.11.

감사의 글

“희망은 놓은 곳에 있는 것입니다. 우리가 괴로울 때 고개를 떨구며 아래를 보는 것은 인간의 본능적 행동입니다만, 고개를 떨구고 절망하는 땅에서는 결코 희망은 없는 것이지요.

좀 역설적이기는 하지만 절망적인 순간에 오리려 고개를 치켜드는 사람에게 희망은 주어지는 것이 아닐까요. 그러니까 희망은 절망하고 괴로워하는 약한자에게 필요하지만, 또한 약한 자에겐 없는 것이 아닐까요.

모든 것이 다 끝장났다 싶은 심한 절망감 앞에서도 곳곳이 고개를 들 수 있는 자에게만 희망은 보이는 것이니까요.” 라는 문구가 생각나는 순간입니다.

지나간 날들을 잠시 되돌아보니 참으로 부끄럽습니다. 그러나 앞으로 내가 해야 할 일이 더 많은 것 같습니다. 이 작은 결실은 보잘것없을 수도 있으나 저는 무한한 영광으로 생각하고 있습니다.

오늘이 있기까지 따뜻한 격려와 조언으로 도와주신 분들께 깊은 감사를 드리고자 합니다.

학위 전과정 동안 학문적인 지도와 헌신적으로 가르쳐주신 李開明지도교수님 진심으로 머리 숙여 감사드립니다. 교수님의 가르치심은 저에게 중요한 귀감으로 평생동안 남을 것입니다.

그리고 늘 성원해주신 左宗根교수님 놓으신 은혜 잊지 않겠습니다. 또한 희망과 자신감을 심어주신 吳性寶교수님 진심으로 깊은 감사드립니다. 늘 기쁜 마음으로 가르치시고 이끌어 주신 金一煥교수님 감사드립니다. 지금 미국에 계시는 金世鎬교수님, 金豪贊교수님 감사드립니다.

저는 교수님들의 부끄럽지 않은 제자가 되기 위하여 앞으로 더욱 열심히 노력하겠습니다.

무엇보다도 잊을 수 없는 것은 실험과 연구과정에서는 물론 본 대학원 전과정을 자기일과같이 밤샘까지 하면서 많은 도움을 준 任大寬조교에게 진심으로 고마움을 전하며, 본 논문이 이루어지기까지 헌신적으로 도와준 韓性勳조교에게도 진심으로 고마움을 전합니다. 가끔씩 연구생활하며 학문 지도들을 주섬주섬 챙겨 주신 玄元哲선배에게도 진심으로 고마움을 전하며, 연구실 생활을 함께 해온 金柄孝동료와 吳亨哲후배와도 이 기쁨을 같이 하고 싶다.

사랑하는 李貞薰여사와 영원한 나의 기둥인 믿음직한 金奇廷과 영원한 나의 보배인 사랑스런 金炫材와 이 기쁨을 같이 하고 싶다.

늘 오빠를 걱정하고 있는 사랑하는 여동생 金順汝(洪京昊엄마)와도 함께 이 기쁨을 나누고자 하며, 저 멀리 이국 땅에 계신 존경하는 큰형수 高浩順님과 金希卿조카님에게도 고마움을 전합니다. 시골에 계시면서 온갖 굶은 집안 일을 마다하지 않고 부모님처럼 도와주고 계시는 둘째 형수 孫信子님과 저에게 용기와 믿음을 주시고 계시는 셋째형 金東勳님과 형수 河貞姬님께도 고마움을 전합니다.

그리고 하늘나라에서 저를 지켜보고 계시는 장인(處士全州李公滢振)님 영전에 바치며, 장모 夫春英님과 좋아하는 처제 李宣熹, 李京恩과도 이 기쁨을 같이 나누고 싶습니다.

마지막으로 하늘 나라에서 저를 항상 도와주고 계시는 아버님(鄉校訓長 金海金公升準)영전, 어머님(儒人濟州夫氏君石)영전에도 이 작은 결실을 바치고자 합니다.

내 마음은 늘 당신들과 함께 할 것입니다.

2000년 6월 김 동 오