

# 하이드로폰용 PbTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 압전특성

論文  
44~4~11

## Piezoelectric Properties of PbTiO<sub>3</sub> System Ceramics for Hydrophone

柳周鉉\* · 洪在\*\*  
(Joo-Hyun Yoo · Jae-Il Hong)

**Abstract** - In this study, to improve sintering condition, anisotropic properties( $k_t/k_p$ ) of electromechanical coupling coefficient, and piezoelectric constant  $d_h$  and  $g_h$ , MnO<sub>2</sub> impurity was added to the (Pb<sub>0.76</sub>Ca<sub>0.24</sub>)[(Co<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.96</sub>]O<sub>3</sub> ceramics for application to hydrophone devices. Electromechanical coupling coefficients of the specimen with 1.5[mol%] MnO<sub>2</sub> sintered at 1150°C were  $k_t=49\%$  and  $k_p \approx 0$ , which exhibited the highest value in piezoelectric anisotropic properties( $k_t/k_p$ ). Without relations with sintering temperature, the highest value of hydrostatic piezoelectric constant  $d_h$  &  $g_h$  were shown at the specimen with 1.5 [mol%] MnO<sub>2</sub>. Accordingly, the best addition amount of MnO<sub>2</sub> was 1.5 [mol%] and proper sintering temperature was 1150°C. Hydrostatic piezoelectric constant values of  $d_h=64.52[10^{-12}C/N]$ ,  $g_h=35.92[10^{-3}Vm/N]$  in the above condition were effectiely extended for hydrophone applications.

**Key Words** : Hydrostatic Piezoelectric Constant, Anisotropic, Hydrophone

### 1. 서 론

하이드로폰 등의 수중 초음파 기기나 의료 진단용 초음파 탐촉자 및 금속 탐촉자에 이전의 PZT를 진동자로 사용하는 경우 경방향 진동을 제거하기위한 한 개의 array 안에 두께와 폭의 비율(w/t)이 0.5인 여러 개의 진동자를 분리해서 사용하고 있으나 이방성이 강한 PbTiO<sub>3</sub>계 진동자를 사용하는 경우에는 w/t=1.5일 때에도 경방향 진동을 제거할 수 있어서 고주파수 대역에서 사용 시 가공이 아주 용이하며[1] PZT에 비해 유전 상수가 작아서 임피던스정합이 쉽다[2]. 또한 압전 이방성이 강해  $k_p \approx 0$  이 되어  $d_{33}, g_{33}$ 에 비해  $d_{31}, g_{31}$ 이 매우 작아지므로 수중에서의 초음파 특성도 우수하여진다[3].

Yamashita 등은 PbTiO<sub>3</sub>에 Ca를 치환시켜 압전 효과의 이방성( $k_p, k_t$ )을 4에서 15로 증대시켰으며[4] Takeuchi는 Sm을 PbTiO<sub>3</sub>에 치환시킴으로써 강한 압전 이방성을 나타내는 세라믹스를 발견하였다[5].

본 연구에서는 하이드로폰에 적합한 압전상수  $d_h, g_h$ 를 찾기 위해서 압전 이방성이 큰 PbTiO<sub>3</sub>계 세라믹스에 MnO<sub>2</sub>를 첨가한 시편을 제작하여 압전 특성을 측정함으로써 그 응용 가능성을 조사하고자 한다.

### 2. 실험

#### 2.1 시편제조

본 실험에서는 (Pb<sub>0.76</sub>Ca<sub>0.24</sub>)[(Co<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.96</sub>]O<sub>3</sub>계 압전 세라믹스에 MnO<sub>2</sub>를 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 [mol%] 첨가

하여 산화물 혼합법으로 제조하였다. MnO<sub>2</sub> 첨가량과 소성조건에 따른 시편의 분류는 표 2.1과 같다.

#### 2.2 압전특성의 측정

분극 처리한 시편의 압전 특성은 공진-반공진법에 의하여 측정하였으며 이때 사용된 장비는 Impedance/Gain phase Analyzer(HP 4194A) 이었다. 윌락진동과 두께종진동모드에서 측정된 공진, 반공진 주파수를 다음 식 (1),(2)에 대입하여 전기기계 결합계수( $k_p, k_t$ )를 각각 계산하였다[6,7].

$$\frac{1}{k_p^2} = 0.395 \frac{f_{pr}}{f_{pa} - f_{pr}} + 0.574 \quad (1)$$

$$k_t^2 = \frac{\pi}{2} \frac{f_{tr}}{f_{ta}} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_{ta} - f_{tr}}{f_{ta}}\right) \quad (2)$$

여기서,  $f_{pr}, f_{pa}$ 는 윌락 진동의 공진 반공진 주파수,  $f_{tr}, f_{ta}$ 는 두께 종진동의 공진 반공진 주파수이다.

압전 정수  $d_{31}, g_{31}$ 은 EMAS 규격에 따라 시편을 각관형으로 가공한 후 다음 식에 의해 구하였다[8].

$$\frac{k_{31}^2}{1 - k_{31}^2} = \frac{\pi}{2} \frac{f_a}{f_r} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_a - f_r}{f_r}\right) \quad (3)$$

$$S_{11}^E = \frac{1}{4\rho f_r^2 l^2} \quad (4)$$

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{\epsilon_{33}^T S_{11}^E} \quad (5)$$

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\epsilon_{33}^T} \quad (6)$$

\* 正 會 員 : 世明大 電氣工學科 助教授 · 工博

\*\* 正 會 員 : 大宥工專 電氣科 助教授 · 工博

接受日字 : 1994年 10月 17日

1次 修正 : 1995年 1月 13日

표 2.1 MnO<sub>2</sub> 첨가량과 소성 조건에 따른 시편의 분류  
 Table 2.1 Classification of the specimens with MnO<sub>2</sub> additive and sintering condition

| 온도\MnO <sub>2</sub> | 0.0[mol %] | 0.5[mol %] | 1.0[mol %] | 1.5[mol %] | 2.0[mol %] | 3.0[mol %] |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1100℃               | H1-0       | H1-1       | H1-2       | H1-3       | H1-4       | H1-5       |
| 1150℃               | H2-0       | H2-1       | H2-2       | H2-3       | G2-4       | H2-5       |
| 1200℃               | H3-0       | H3-1       | H3-2       | H3-3       | H3-4       | H3-5       |

$$\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0} = \frac{C \cdot t}{l \cdot d \cdot \epsilon_0} \quad (7)$$

여기서,  $\rho$ 는 시편의 밀도[kg/m<sup>3</sup>],  $l$ 은 각판형 시편의 길이[m],  
 $d$ 는 시편의 폭[m],  $t$ 는 시편의 두께[m]이다.

$C$ 는 1[kHz]에서의 정전용량

압전상수  $d_{33}$ 는  $d_{33}$  meter(CPDT 3300)를 이용하여 측정하였고  
 전압출력상수  $g_{33}$ 는 다음 식에 의해 계산하였다.

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_{33}^T} \quad (8)$$

수중에서의 초음파 진동자나 초음파 센서의 감도를 나타내는  
 압전상수(hydrostatic piezoelectric constant)  $d_h, g_h$ 는 다음 식에  
 의해 계산하였다[9].

$$d_h = d_{33} + 2d_{31} \quad (9)$$

$$g_h = g_{33} + 2g_{31} \quad (10)$$

### 3. 결과 및 고찰

그림 3.1은 상온에서 시편들의 유전상수의 변화를 보이고 있  
 는데 1100℃에서 소성된 시편의 유전상수는 MnO<sub>2</sub> 1.0[mol%]  
 첨가 시에 가장 크고 1150℃에서 소성된 시편의 유전상수는  
 0.5[mol%]첨가 시에 가장 큰 값을 나타내며 1200℃에서 소성된  
 시편의 경우는 거의 균일함을 보이고 있다.

또한 소성온도에 따른 비유전율 변화는 확실하게 구분이 되  
 어서 1100℃, 1150℃, 1200℃ 순으로 유전상수가 입자의 크기와  
 반비례하여 감소하였다.

그림 3.2에는 상온에서 시편들의 전기기계 결합계수  $k_t$ 의 변  
 화를 나타내었다. 소성온도에 무관하게 MnO<sub>2</sub> 0.5[mol%] 첨가  
 시 약간 감소하다가 1.5[mol%] 첨가 시 가장 높은 값을 보이  
 고 그 후 다시 감소하였다. 소성온도 별로는 1100℃, 1200℃,  
 1150℃ 순으로 높게 나타났다.

그림 3.3에서  $k_p$ 는 1100℃로 소성한 경우에 MnO<sub>2</sub> 첨가량에  
 따라 15.1%에서 다소 감소하였으며 1150℃, 1200℃로 소성한  
 경우에는 MnO<sub>2</sub>를 첨가한 모든 시편에서  $k_p \approx 0$ 을 나타냈으  
 며 이에 따라  $k_t/k_p \approx \infty$  이 된다.

이 결과는 Mendiola 등[10]이 (Pb<sub>0.76</sub>Ca<sub>0.24</sub>)(Co<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.96</sub>O<sub>3</sub>  
 계 세라믹스를 40 [kV/cm] 이상 분극 시 얻은 결과와 Yamash  
 ita 등[3]의 연구결과와도 일치한다.

결국 전기기계 결합계수의 이방성이 가장 큰 시편은  $k_t$ 가 가  
 장 큰 MnO<sub>2</sub>를 1.5[mol%] 첨가하고 1150℃에서 소성한 H2-3

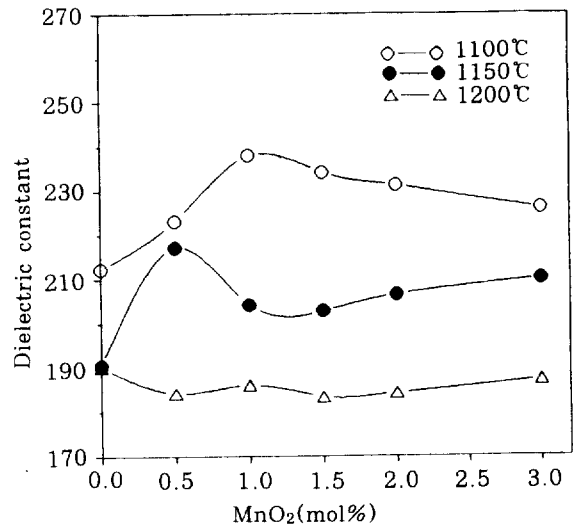


그림 3.1 MnO<sub>2</sub> 첨가량과 소성온도에 따른 비유전율의 변화  
 Fig. 3.1 Variation of relative permittivity with MnO<sub>2</sub> additive and sintering temperature

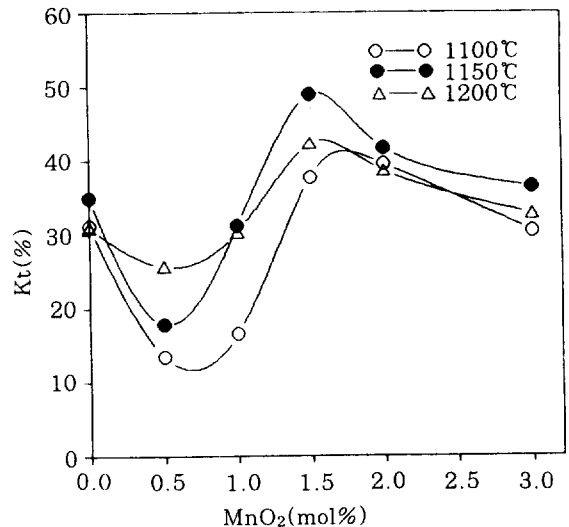


그림 3.2 MnO<sub>2</sub> 첨가량과 소성온도에 따른 전기기계결합계  
 수  $k_t$ 의 변화

Fig. 3.2 Variation of electromechanical coupling factor  
 $k_t$  with MnO<sub>2</sub> additive and sintering temperature

시편인 것이다.

표 3.1은 MnO<sub>2</sub> 첨가량과 소성온도에 따른 압전상수를 나타  
 낸 것이며 그림 3.4는  $d_{33}$ 의 변화를 그림 3.5,3.6은 압전상수  $d_h$ ,  
 $g_h$ 의 변화를 각각 나타낸 것이다.

먼저 그림 3.4에서와 같이 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른  $d_{33}$ 의 변  
 화는 MnO<sub>2</sub> 1.5[mol%]를 첨가 시 가장 큰 값을 정점으로 증가  
 및 감소하였으며, 소성온도 별로는 1100℃일 때의 값들이 다소  
 적게 나타났다. 이는 소결상태(밀도), 전기기계결합계수  $k_t$ 와 유  
 사한 경향을 보이고 있다.

$d_{31}$ ,  $g_{31}$ 값은 음수이므로 (9)(10)식에 적용하면 이값이 작을수  
 록 압전상수  $d_h, g_h$ 가 커진다. 표 3.1에서  $d_{31}$ ,  $g_{31}$ 값이 소성온도  
 에 상관없이 MnO<sub>2</sub> 1.0[mol%]과 1.5[mol%] 사이에서 최소값  
 을 나타내고 있지만 그 변화가 압전상수  $d_h, g_h$ 에 큰 영향을

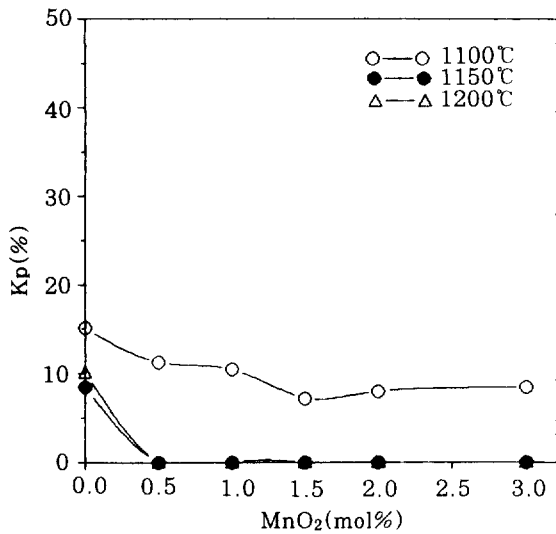


그림 3.3 MnO<sub>2</sub> 첨가량과 소성온도에 따른 전기기계결합계수  $k_p$ 의 변화  
 Fig. 3.3 Variation of electromechanical coupling factor  $k_p$  with MnO<sub>2</sub> additive and sintering temperature

표 3.1 MnO<sub>2</sub> 첨가량과 소성온도에 따른 압전상수  
 Table 3.1 Piezoelectric constant of specimens with MnO<sub>2</sub> additive and sintering temperature

| 시편 종류 | $d_{31}$<br>[10 <sup>-12</sup> C/N] | $d_{33}$<br>[10 <sup>-12</sup> C/N] | $g_{31}$<br>[10 <sup>-3</sup> Vm/N] | $g_{33}$<br>[10 <sup>-3</sup> Vm/N] | $d_h$<br>[10 <sup>-12</sup> C/N] | $g_h$<br>[10 <sup>-3</sup> Vm/N] |
|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| H1-0  | -2.85                               | 32                                  | -1.52                               | 17.02                               | 26.30                            | 14.16                            |
| H1-1  | -1.74                               | 18                                  | -0.88                               | 9.11                                | 14.52                            | 7.35                             |
| H1-2  | -1.63                               | 26                                  | -0.77                               | 12.34                               | 22.74                            | 10.80                            |
| H1-3  | -2.33                               | 56                                  | -1.12                               | 27.00                               | 51.34                            | 24.76                            |
| H1-4  | -6.18                               | 58                                  | -3.02                               | 28.32                               | 45.64                            | 22.28                            |
| H1-5  | -5.85                               | 45                                  | -2.92                               | 22.49                               | 33.30                            | 16.65                            |
| H2-0  | -3.42                               | 48                                  | -2.03                               | 28.43                               | 41.16                            | 24.37                            |
| H2-1  | -1.21                               | 44                                  | -0.63                               | 22.88                               | 41.58                            | 21.62                            |
| H2-2  | -0.85                               | 63                                  | -0.47                               | 34.84                               | 61.30                            | 33.90                            |
| H2-3  | -1.24                               | 67                                  | -0.69                               | 37.30                               | 64.52                            | 35.92                            |
| H2-4  | -3.66                               | 63                                  | -2.00                               | 34.47                               | 55.68                            | 30.47                            |
| H2-5  | -4.22                               | 54                                  | -2.27                               | 29.03                               | 45.56                            | 24.49                            |
| H3-0  | -3.20                               | 45                                  | -1.90                               | 26.71                               | 38.60                            | 22.91                            |
| H3-1  | -1.52                               | 14                                  | -0.93                               | 8.58                                | 10.96                            | 6.72                             |
| H3-2  | -1.57                               | 64                                  | -0.95                               | 38.85                               | 60.86                            | 36.95                            |
| H3-3  | -1.65                               | 68                                  | -1.02                               | 41.88                               | 64.70                            | 39.84                            |
| H3-4  | -3.55                               | 65                                  | -2.18                               | 39.86                               | 57.90                            | 35.50                            |
| H3-5  | -3.06                               | 52                                  | -1.85                               | 31.37                               | 45.88                            | 27.67                            |

주지 못하였다. 그림 3.5와 3.6에는 하이드로폰 재료로서 적합한 지 여부를 체크하는  $d_h, g_h$ 의 분포를 나타내었는데  $d_{33}$ 의 변화와 비슷하였으며 소성온도에 관계없이 MnO<sub>2</sub> 1.5[mol%]첨가시에 가장 큰 값을 나타내었다.

(Pb<sub>0.76</sub>Ca<sub>0.24</sub>)(Co<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.96</sub>O<sub>3</sub>계에 MnO<sub>2</sub>를 첨가

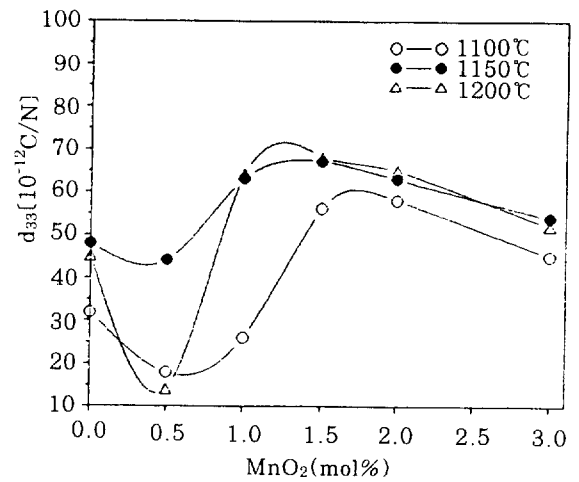


그림 3.4 MnO<sub>2</sub> 첨가량과 소성온도에 따른 압전상수  $d_{33}$ 의 변화  
 Fig. 3.4 Variation of piezoelectric constant  $d_{33}$  with MnO<sub>2</sub> additive and sintering temperature

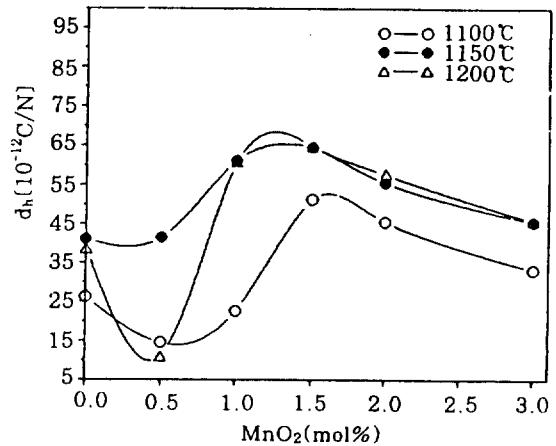


그림 3.5 MnO<sub>2</sub> 첨가량과 소성온도에 따른 압전상수  $d_h$ 의 변화  
 Fig. 3.5 Variation of hydrostatic piezoelectric constant  $d_h$  with MnO<sub>2</sub> additive and sintering temperature

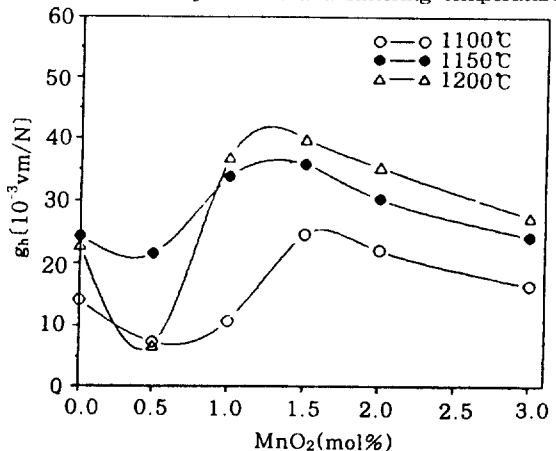


그림 3.6 MnO<sub>2</sub> 첨가량과 소성온도에 따른 압전상수  $g_h$ 의 변화  
 Fig. 3.6 Variation of hydrostatic piezoelectric constant  $g_h$  with MnO<sub>2</sub> additive and sintering temperature

한 압전 세라믹스로 부터 얻은 결과는 MnO<sub>2</sub>를 1.5[mol%] 첨가하고 1150°C에서 소성한 시편이 밀도가 높고 전기기계결합계

수 이방성( $k_t/k_p$ )이 크고 압전상수  $d_h, g_h$  값이 크므로 하이드로폰 소자로 응용이 유망하다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 전기기계 결합계수의 이방성  $k_t/k_p$ , 압전상수  $d_h, g_h$ 을 높이고자  $MnO_2$ 를 첨가하여 이에따른 압전특성을 고찰하고 하이드로폰 소자로서 응용가능성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1.  $MnO_2$ 를 1.5[mol%] 첨가하고 1150°C에서 소성한 시편의 전기기계 결합계수가  $k_t=49\%$ ,  $k_p = 0$ 으로 전기기계 결합계수 이방성( $k_t/k_p$ )이 가장 컸다.

2. 소성온도에 따른 비유전율 변화는 1100°C, 1150°C, 1200°C 순으로 유전상수가 감소하였으며  $MnO_2$  첨가량에 따른 변화는 거의 없었다.

3.  $d_h$ 는  $MnO_2$  첨가량이 증가함에 따라 1.5[mol%]까지 증가하다가 점차 감소하였다.

4. 압전상수  $d_h, g_h$ 는 소성온도에 관계없이  $MnO_2$  1.5[mol%] 첨가시에 최고 값을 정점으로 증가 및 감소하였다.

이상과 같은 결과들에 의해  $(Pb_{0.76}Ca_{0.24}) [(Co_{1/2}W_{1/2})_{0.04}Ti_{0.96}]O_3$ 계에 적절한  $MnO_2$  첨가량은 1.5[mol%]이며 적절한 소성온도는 1150°C이다. 또한 이때의 압전상수  $d_h$ 가 64.52 [ $10^{-12}C/N$ ],  $g_h$ 가 35.92 [ $10^{-3}Vm/N$ ]이었다.

본 연구는 1993년도 대우공업전문대학 산업기술연구소의 연구비 지원에 의해 이뤄진 것임.

#### 참 고 문 헌

- [1] H.Takeuchi et al., "Electromechanical properties of (Pb,Ln)(Ti,Mn)O<sub>3</sub> ceramics", J.Acoust.Soc.Am., Vol.72, pp.1114-1120, 1982
- [2] I.Ueda, Jpn.J.Appl.Phys.,Vol.11,No.4,p.450,1972
- [3] 山下洋八,古田情一,高橋 孝, "異方性強化した壓電セラミクス", 東レレビュー, 39(6), pp.504-506, 1984
- [4] Y.Yamashita et al., "(Pb,Ca)((Co<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>),Ti)O<sub>3</sub> piezoelectric ceramics and their application", Jpn.J.Appl.Phys., Vol.20, suppl.20-4, pp.183-187, 1981
- [5] H.Takeuchi et al., "Highly anisotropic piezoelectric ceramics and their application ultrasonic probes", Proc.1985, IEEE Ultrason.Symp., pp.605-613, 1986
- [6] EMAS 6001 in Japan
- [7] EMAS 6003 in Japan
- [8] EMAS 6004 in Japan
- [9] K.M.Rittenmyer et al., "Piezoelectric properties of Ca-modified lead titanate and its application in underwater transducers", J.Acoust.Soc.Am.,Vol.79,No.6,pp.2073-2076, 1986
- [10] J.Mendiola et al., "Ferropiezoelectricity of calcining modified lead titanate ceramics", J.of Mat.Science, Vol.22, pp.4395-4397, 1987

### 저 자 소 개



#### 유 주 현 (柳 周 鉉)

1957년 8월 4일생. 1984년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1987년 동대학원 전기공학과 졸업(석사). 1990년 동대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 세명대 공대 전기공학과 조교수.



#### 홍 재 일 (洪 在 一)

1958년 9월 26일생. 1982년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1987년 동대학원 전기공학과 졸업(석사). 1991년 동대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 대우공업전문대학 전기과 조교수.