

MnO<sub>2</sub>가 첨가된 하이드로폰용 PbTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 구조적 전기적 특성  
 Structural and Electrical properties of MnO<sub>2</sub> added PbTiO<sub>3</sub> system  
 ceramics for Hydrophone

홍재일\*                      대유공업전문대학 전기과  
 유주현                      세종대학교 전기공학과  
 박정흠, 이두희, 박창엽      연세대학교 전기공학과

Jae Il Hong\*                      Dept. of Electricity DaeYeu Technical Junior College  
 Joo Hyun Yoo                      Dept. of Electric Eng., SeMyung Univ.  
 Jung Hum Park, Doo Hee Lee,      Dept. of Electric Eng., Yonsei Univ.  
 Chang Yub Park

ABSTRACT

In this study, to improve sintering condition, anisotropic property( $k_t/k_p$ ) of electromechanical coupling coefficients, and hydrostatic piezoelectric constants  $d_h$  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> system ceramics for hydrophone. And the structural, electrical properties of them were investigated.

As a results, tetragonality was decreased with MnO<sub>2</sub> additives and density was the highest value of 7.06[g/cm<sup>3</sup>] at H2-3 specimen. Electromechanical coupling coefficients of H2-3 specimen were  $k_t=49$  and  $k_p \approx 0$ , which exhibited the highest hydrostatic piezoelectric constants of  $d_h=64.52[10^{-12}C/N]$  and  $g_h=35.92[10^{-3}Vm/N]$ .

1. 서론

비유전율이 큰 Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>계의 2성분계나 Pb(X,Zr,Ti)O<sub>3</sub>계의 3성분계 세라믹스는 다른 부품과의 임피던스 정합이 어렵고 고주파수에서 사용되는 종파 진동자를 제작할 경우 횡파의 전기기계 결합계수  $k_p$ 가 종파의 전기기계 결합계수  $k_t$ 와 거의 같기 때문에  $k_p$ 에 의

해 불요진동이 발생해서 우수한 종파 진동자를 만들기 어렵다는 문제점이 발생하였다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 유전율이 비교적 낮고 전기기계 결합계수의 이방성( $k_t/k_p$ )이 크며 Curie 점이 높고 경시 변화율이 낮은 PbTiO<sub>3</sub>계 세라믹스가 각광 받기 시작하였다[1].

수중 초음파 기기나 의료 진단용 초음파 탐촉자 및 금속 탐촉자에 이전의 PZT를 진동자로 사용하는 경우 경방향 진동을 제거하기 위한 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  $w/t=1.5$ 일 때에도 경방향 진동을 제거할 수 있어서 고주파수 대역에서 사용 시 가공이 아주 용이하다[2]. 또한 압전 이방성이 강해  $k_p=0$ 이 되어  $d_{33}, g_{33}$ 에 비해  $d_{31}, g_{31}$ 이 매우 작아지므로 수중에서의 초음파 특성도 우수하여진다[3].

본 연구에서는 Ca를 Pb와 치환하고 Co, W을 Ti와 치환한 PbTiO<sub>3</sub>계 세라믹스에서 소결성을 개선하고 전기기계 결합계수의 이방성( $k_t/k_p$ )과 압전상수  $d_h, g_h$ 를 높이고자 MnO<sub>2</sub>를 첨가한 시편을 제작하여 구조적 전기적 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편의 제조

본 실험에서는  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Ca}_{0.2})(\text{Co}_{1.2}\text{W}_{1.2}\text{Bi}_{1.2}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_{15}$ 계 압전 세라믹스에  $\text{MnO}_2$ 를 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 [mol%] 첨가하여 산화물 혼합법으로 원료 분말을 준비하여 850°C에서 2시간 하소한 다음 1000[ $\text{kg}/\text{cm}^2$ ]의 압력을 가하여 20 mm x 15 [mm]의 원판형으로 성형한 후 소성온도를 1100, 1150, 1200°C로 소성하였으며 시편의 분류는 표 1과 같다.

표 1.  $\text{MnO}_2$  첨가량과 소성조건에 따른 시편의 분류

Table 1. Classification of the specimens with added  $\text{MnO}_2$  weight and sintering condition

온도(Mn [mol%])	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
1100 °C	H1-0	H1-1	H1-2	H1-3	H1-4	H1-5
1150 °C	H2-0	H2-1	H2-2	H2-3	H2-4	H2-5
1200 °C	H3-0	H3-1	H3-2	H3-3	H3-4	H3-5

### 2.2 구조적 특성의 측정

시편의 소성상태를 판별하는데 중요하고 기본적인 변수인 밀도는 수은법을 이용하여 측정하였으며 결정구조는 X선 회절시험기(model GD/MAX Rigaku)를 사용하여 회절각  $2\theta$ 가 20°~70° 범위에서 측정하였다. 또한 입자의 크기는 열식 에칭한 시편의 SEM 사진으로부터 Lineal Intercept Technic법에 의해 구하였으며 저항률은 전압강하법으로 측정하였다.

### 2.3 전기적 특성의 측정

제조된 시편을 원판형과 각판형으로 가공하여 분극처리한 후 공진-반공진법에 의해 LCR meter(HP 4263A)와 Impedance/Gain phase Analyzer(HP 4194A)를 사용하여 전기기계 결합계수 및 압전상수를 구하였다. 그리고 수중에서의 초음파 진동자나 초음파 센서의 감도를 나타내는 압전상수(hydrostatic piezoelectric constant)  $d_{33}$ ,  $g_{33}$ 는 다음 식에 의해 구하였다[3].

$$d_3 = d_{33} + 2d_{31} \quad (1)$$

$$g_3 = g_{33} + 2g_{31} \quad (2)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 구조적 특성

X선 회절도에서 회절각  $2\theta$ 가 30°~34°와 42°~49°의 범위에서 피크의 분리가 나타나는 것으로 보아 정방정계(tetragonal system)임을 알 수 있었다[4,5].

그림 1에서  $\text{MnO}_2$  첨가량의 증가에 따라서 정방성(tetragonality)이 감소한 것은 Cooks의 보고[6]와 같이 Mn이 3가로서  $\text{ABO}_3$  구조의 B자리에 치환되는데  $\text{Mn}^{3+}$ 의 이온반경(0.66Å)이  $\text{Ti}^{4+}$ 의 이온반경(0.68Å)보다 작으므로 평균 부피가 감소되어 Goldschmit rule에 따라서 격자상수  $c$ 와 unitcell volume이 감소하기 때문이라고 한 것과 일치하고 있다. 또한 밀도가 가장 큰 시편은 H2-3로 7.06[ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]이었다.

그림 2에서 같이  $\text{MnO}_2$  1.5[mol%]첨가한 시편의 소성온도에 따른 정방성 변화는 없었으며 밀도는 1100°C에서 가장 낮았고 1150°C에서 최고값을 보이고 1200°C에서 다소 감소하였다.

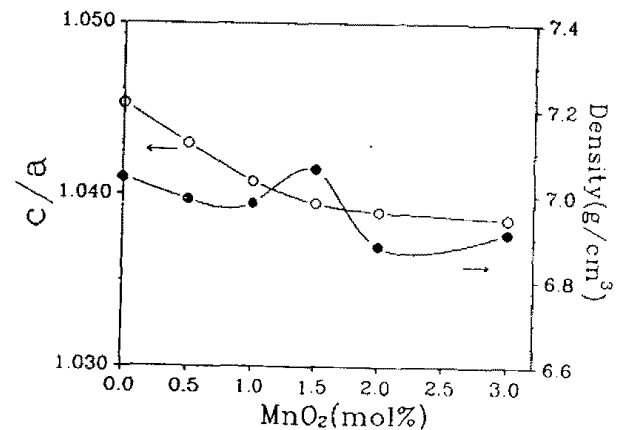


그림 1.  $\text{MnO}_2$  첨가량에 따른 정방성과 밀도 변화  
Fig. 1. Variation of tetragonality and density with  $\text{MnO}_2$  additive

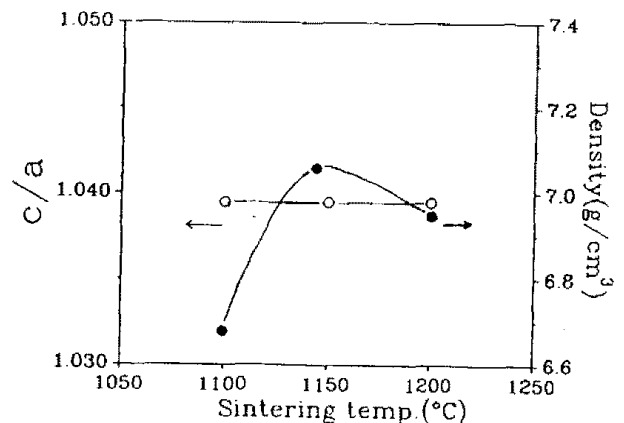


그림 2. 소성온도에 따른 정방성과 밀도 변화  
Fig. 2. Variation of tetragonality and density with sintering temperature

표 2를 보면, 입자의 크기가 MnO<sub>2</sub> 0.5[mol%] 첨가 시 약간 증가한 후 1.5[mol%]까지 2.66[μm]로 감소하였다가 다시 증가하였다. 또한 소성온도에 따른 변화는 매우 커서, 1200℃로 소성시 7.88[μm]까지 그래인이 성장한 것을 볼 수 있다. 이는 입자의 크기는 calcining 온도에 의존하지 않고 sintering 온도에 의존한다는 보고[7]와 같이 소성온도를 1100℃에서 1200℃로 변화시 입자의 크기는 부러 4.74 배나 증가하였다.

표 2. MnO<sub>2</sub> 첨가량과 소성온도에 따른 입자의 크기  
Table 2. Grain size with MnO<sub>2</sub> additive and firing condition

시편 번호	입자 크기 [μm]
H2-0	2.30
H2-1	3.25
H2-2	2.99
H2-3	2.67
H2-4	2.77
H2-5	3.03
H1-3	1.66
H3-3	7.88

### 3.2 전기적 특성

그림 3은 1150℃에서 2시간 소성한 시편의 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 온도 의존 유전율의 변화이다. MnO<sub>2</sub>를 0.5[mol%] 첨가 시 큐리 온도가 증가했다가 MnO<sub>2</sub> 첨가량의 증가에 따라 계속 감소함을 보이고 있다.

또한 큐리 온도에서의 유전율은 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따라서 2.0[mol%]까지 감소하다가 다시 증가하였다.

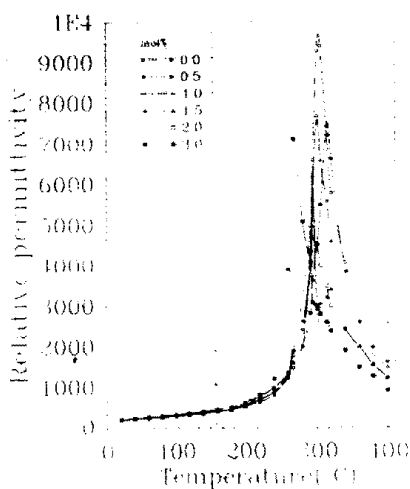


그림 3. MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 비유전율의 온도 의존성  
Fig. 3. Temperature dependence of relative permittivity with MnO<sub>2</sub> additive

그림 4는 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 상온에서의 저항율 변화이다. MnO<sub>2</sub>가 1.5 [mol%]까지 증가하여 최고값 1.2 x 10<sup>11</sup> [Ω·cm]를 나타내고 그 이후부터는 감소하였다. 이는 Yamashita 등이 본 논문과 같은 조성에서 MnO 첨가에 따른 저항율 변화와 유사한 경향을 보이고 있다[8].

이러한 결과로부터 (Pb<sub>0.96</sub>Ca<sub>0.04</sub>)(Co<sub>0.9</sub>W<sub>0.1</sub>)<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.96</sub>O<sub>3</sub>계 세라믹스의 분극 처리를 용이하게 할 수 있었다.

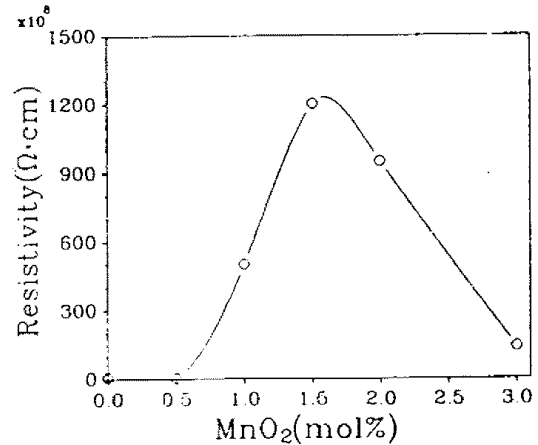


그림 4. MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 저항율 변화  
Fig. 4. Variation of resistivity with MnO<sub>2</sub> additive

그림 5에는 상온에서 시편들의 전기기계 결합계수 k<sub>t</sub>의 변화를 나타내었다. 소성온도에 무관하게 MnO<sub>2</sub> 0.5[mol%] 첨가 시 약간 감소하다가 1.5[mol%] 첨가 시 가장 높은 값을 보이고 그 후 다시 감소하였다. 소성온도 별로는 1100℃, 1200℃, 1150℃ 순으로 높게 나타났다.

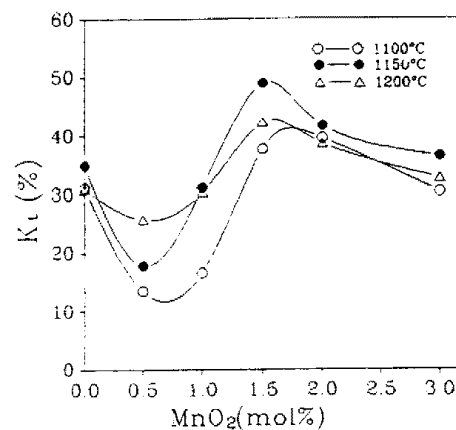


그림 5. MnO<sub>2</sub> 첨가량과 소성온도에 따른 전기기계 결합계수 k<sub>t</sub>의 변화  
Fig. 5. Variation of electromechanical coupling factor k<sub>t</sub> with MnO<sub>2</sub> additive and sintering temperature

그림 6에서  $k_p$ 는 1100°C로 소성한 경우에  $MnO_2$  첨가량에 따라 15.1%에서 다소 감소하였으며 1150°C, 1200°C로 소성한 경우에  $MnO_2$ 를 첨가할 모든 시편에서  $k_p = 0$ 을 나타냈으며 이에 따라  $k_t/k_p = \infty$  이 된다.

이 결과는 Mendiola 등[9]이  $(Pb_{0.9}Ca_{0.1})(Co_{0.5}W_{1.5})_{0.04}Ti_{0.96}O_3$ 계 세라믹스를 40kV/cm 이상 분극 시 얻은 결과와 Yamashita등[8]의 연구결과와 일치한다.

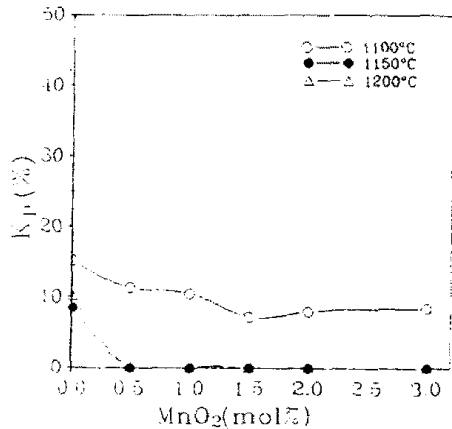


그림 6.  $MnO_2$  첨가량과 소성온도에 따른 전기기계 결합계수  $k_p$ 의 변화

Fig. 6. Variation of electromechanical coupling factor  $k_p$  with  $MnO_2$  additive and sintering temperature

먼저 그림 7에서와 같이  $MnO_2$  첨가량에 따른  $d_{33}$ 의 변화는  $MnO_2$  1.5(mol%)를 첨가 시 가장 큰 값을 정점으로 증가 및 감소하였으며, 소성온도 별로는 1100°C일 때의 값들이 다소 적게 나타났다. 이는 소결상태(밀도), 전기기계 결합계수  $k$ 와 유사한 경향을 보이고 있어 긴밀한 관련이 있다고 사료된다.

$d_{33}$ 값은 음수이므로 식 (1)(2)에서 저립 작용수축 압전상수가 거진다.

그림 8과 그림 9에는 하이드로폰 재료로서 적합한 지 여부를 판단하는 압전상수  $d_h$ 와  $g_h$ 의 분포를 나타내었는데  $d_{33}$ 의 변화와 비슷하였으며 소성온도에 관계없이  $MnO_2$  1.5(mol%)첨가 시에 가장 큰 값을 나타내었다.

$(Pb_{0.9}Ca_{0.1})(Co_{0.5}W_{1.5})_{0.04}Ti_{0.96}O_3$ 계에  $MnO_2$ 를 첨가한 압전 세라믹스로부터 얻은 결과는  $MnO_2$ 를 1.5(mol%) 첨가하고 1150°C에서 소성한 시편이 밀도가 높고 전기기계 결합계수 이방성( $k_t/k_p$ )이 크고 압전상수  $d_h$ 와  $g_h$  값이 크므로 하이드로폰 소자로 응용이 유망하다.

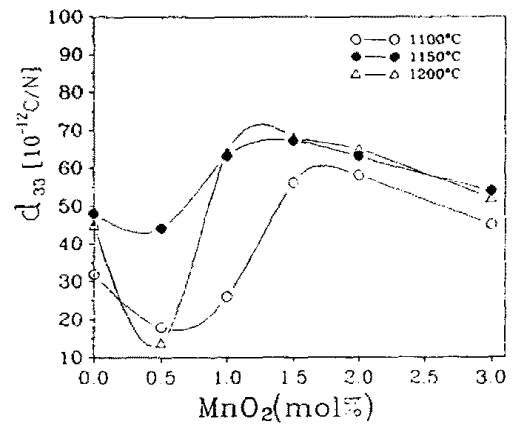


그림 7.  $MnO_2$  첨가량과 소성온도에 따른 압전상수  $d_{33}$ 의 변화

Fig. 7. Variation of piezoelectric constant  $d_{33}$  with  $MnO_2$  additive and sintering temperature

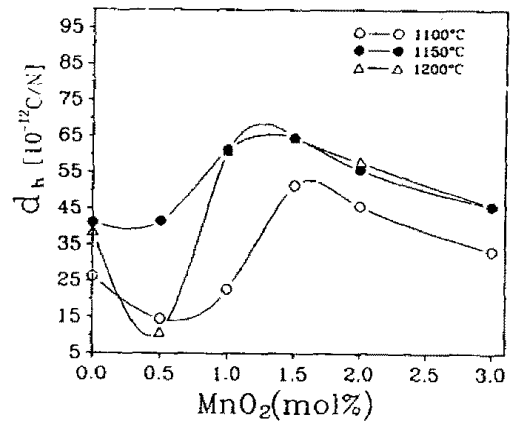


그림 8.  $MnO_2$  첨가량과 소성온도에 따른 압전상수  $d_h$ 의 변화

Fig. 8. Variation of hydrostatic piezoelectric constant  $d_h$  with  $MnO_2$  additive and sintering temperature

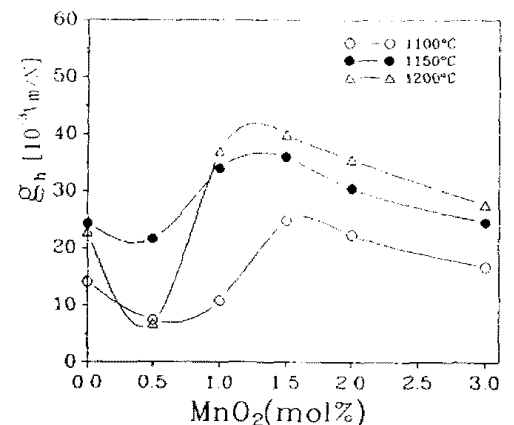


그림 9.  $MnO_2$  첨가량과 소성온도에 따른 압전상수  $g_h$ 의 변화

Fig. 9. Variation of hydrostatic piezoelectric constant  $g_h$  with  $MnO_2$  additive and sintering temperature

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $(\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24})(\text{Co}_{1-x}\text{W}_{1-x})_{0.04}\text{Ti}_{0.96}\text{O}_3$  계에  $\text{MnO}_2$ 를 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 [mol%]첨가하고 1100, 1150, 1200°C로 소성하여 만든 시편의 구조적, 전기적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $\text{MnO}_2$  첨가량의 증가에 따라서 정방성이 감소하였으며 밀도는  $\text{MnO}_2$ 를 1.5[mol%]첨가하고 1150°C에서 소성한 경우  $7.06[\text{g}/\text{cm}^3]$ 으로 가장 높았다.
2. 저항율은  $\text{MnO}_2$  첨가량이 1.5[mol%]일 때  $1.2 \times 10^{11} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 를 정점으로 증가 및 감소하였다.
3.  $\text{MnO}_2$ 를 1.5[mol%] 첨가하고 1150°C에서 소성한 시편의 전기기계 결합계수가  $k_t = 49\%$ ,  $k_p \approx 0$ 으로 전기기계 결합계수 이방성( $k_t/k_p$ )이 가장 컸다.
4. 압전상수  $d_{33}, g_{33}$ 는 소성온도에 관계없이  $\text{MnO}_2$  1.5[mol%] 첨가시에 최고값을 정점으로 증가 및 감소하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] I.Ueda, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.11, No.4, p.450, 1972
- [2] H.Takeuchi et al., "Electromechanical properties of  $(\text{Pb,Ln})(\text{Ti,Mn})\text{O}_3$  ceramics", J.Acoust.Soc.Am., Vol.72, pp.1114-1120, 1982
- [3] K.M.Rittenmyer et al., "Piezoelectric properties of Ca-modified lead titanate and its application in underwatertransducers", J.Acoust.Soc.Am., Vol.79, No.6, pp.2073-2076, 1986
- [4] E.C.Subbarao, J.Am.Ceram.Soc., 43[3], pp.119-121, 1960
- [5] K.Kakegawa, J.Mohri, ibid, 65[10], pp.515-519, 1982
- [6] W.R.Cook Jr., J.Am.Ceram.Soc., Vol.58, P.151, 1975
- [7] D.A.Buckner and P.D.Wilcocks, "Effect of calcining on sintering of lead zirconate-titanate ceramics", Am.Ceram.Soc.Bull., Vol.51, No.3, pp.218-222, 1972
- [8] 山下洋八, 吉田情一, 高橋 孝, "異方性強化した壓電セラミクス", 東レビュー, 39(6), pp.504-506, 1984
- [9] J.Mendiola et al., "Ferroelectricity of calcining modified lead titanate ceramics", J.of Mat.Science, Vol.22, pp.4395-4397, 1987