

# 초음파 센서 (수신기) 용 PZT-PNN계 압전세라믹스에 MnO<sub>2</sub> 첨가가 미치는 영향

## The effect of MnO<sub>2</sub> Addition to the PZT-PNN Piezoelectric Ceramics used in Ultrasonic Sensor (Receiver)

조봉희\* · 손은영\* · 김현재\*\* · 박창엽\*

(Bong-Hee Cho · Eun-Young Son · Hyun-Jae Kim · Chang-Yup Park)

### 요 약

초음파센서 (수신기)에 응용가능한 압전세라믹스를 제조하기 위하여 Ba 변조된 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>계 세라믹스에 MnO<sub>2</sub>를 첨가하여 첨가량과 소성온도에 따른 영향을 조사하였다. 또한 제조된 압전세라믹스를 이용하여 초음파 수신기를 제작하여 수신특성을 확인하여 보았다. 그 결과 MnO<sub>2</sub>가 0.4(wt%) 첨가되었을 때 압전 g정수가 가장 크고 수신감도가 우수한 것으로 밝혀졌다.

### ABSTRACT

In order to make the piezoelectric ceramics used in Ultrasonic Sensor (Receiver), MnO<sub>2</sub> was added to Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> - Pb(Ni, Nb)O<sub>3</sub> Ceramics modulated with Ba and the effects of addition and sintering temperature were analyzed. Ultrasonic Receiver was fabricated using the above ceramics and its receiving characteristics were measured.

When 0.4 wt% of MnO<sub>2</sub> was added, it was observed that the piezoelectric constant (g) was the largest and the receiving sensitivity was excellent.

---

\* 연세대학교 전기공학과

\*\* 한국과학기술원 무기재료연구실

### 1. 서 론

초음파 수신기는 기계에너지를 전기에너지로 변환하는 소자로서 압전 소자에 생기는 출력전압을 크게 하는 것이 바람직하므로 압전 g 정수가 큰 재료가 요구된다. 압전 g정수를 크게 하기 위하여서는 압전 d정수가 크고 비유전율이 작아야 하나 전기적 부하의 관점에서 고 유전율의 재료가 바람직하므로 어느정도 압전 d정수가 큰 재료중에서 g정수가 큰 재료를 선택하는 것이 바람직하다.

따라서 본 연구에서는 압전 d정수가 비교적 큰 재료로서 Ba 변조된 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>-Pb(Ni, Nb)O<sub>3</sub> 계 세라믹스 1)를 선택하였으며 이 세라믹스에 MnO<sub>2</sub>를 첨가 2) 함으로서 전기기계 결합계수의 큰 변화없이 유전율을 감소시켜 압전 g정수값을 증대시킴으로서 초음파 수신기에 적당한 압전재료를 제조할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이 재료를 택하여 최적의 특성을 갖는데 필요한 제조조건을 찾고 위와 같이 제조된 압전세라믹을 이용하여 초음파 수신기를 제작하여 수신특성을 확인하여 봄으로써 초음파 수신기에의 응용 가능성을 살펴 보았다.

### 2. 실험방법

#### 2-1. 세라믹 시편제조 및 측정

본 실험에서는 산화물 혼합법 3)을 이용하여 시편을 제조하였으며 실험의 조성이 (Pb<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>)(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.37</sub>Ti<sub>0.38</sub>O<sub>3</sub> 계가 되도록 정확히 평량한 후 이 조성에 MnO<sub>2</sub>를 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9(wt %) 첨가하였다. MnO<sub>2</sub> 첨가량과 소성온도에 따른 시

편분류는 표 1과 같다.

850(°C)에서 120분 동안 하소된 시료는 직경 21(mm)로 1(ton/cm<sup>2</sup>)의 압력을 가하여 성형되었으며 이 시편들을 소성온도별로 60분간 소결하였다. 이때 승온속도는 300(°C/h)이며 자연냉각하였다. 소결된 시편은 연마, 세척후 실버페이스트를 도포하여 600(°C)에서 30분간 열처리하여 전극을 부착 하였으며 100(°C)의 실리콘유속에서 35(KV/cm)의 전계를 30분간 가하여 분극처리 하였다. 4)

광진 및 반공진주파수는 Network Analyzer (HP3577A)를 이용하여 측정하였으며 시편의 공진저항 및 정전용량, 유전손실은 Impedance Analyzer (HP 4191A)를 이용하여 측정하였고 시편의 d정수는 d<sub>33</sub> Meter(CPDT3300)를 이용하여 측정한 후 IEEE STD 규정 5)에 의거 g정수 및 각종 압전상수를 구하였으며 이때 각종 data는 3개 이상의 시편에 대한 측정치를 평균하여 구하였다.

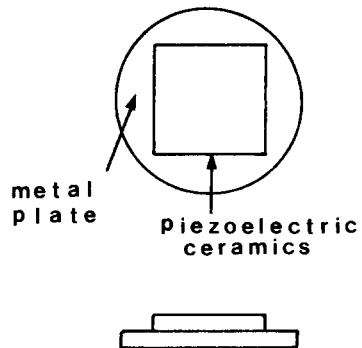


그림 1. 제작된 초음파 수신기  
Fig.1. Ultrasonic receiver used in this experiment

2-2. 초음파 수신기 제작 및 측정

본 실험에서는 그림 1 과 같이 metal-ceramic bimorph 구조의 초음파 센서를 제작하였다. 본 실험에서 금속판은 스테레스강을 사용하였으며 직경은 12(mm), 두께는 0.5(mm) 이었다. 압전세라믹은 각각의 조성에 따라 두께  $t = 0.5(mm)$ , 폭  $\ell = 7.5(mm)$ 의 정방형으로 가공하였다. 압전세라믹의 형태가 정방형이 되면 원형과는 달리 점대칭이 되지 않으므로 공진특성이 분할되어 다소 광대역화하는 특성이 있으며 수신감도 측정시는 알루미늄콘(cone)을 부착하여 측정하였다.

수신감도는 1( $\mu$ bar)의 음이 수파기에 들어올때 수파기의 출력단자에 몇V의 전압이 걸리는가를 나타내는 것으로 그림 2에서 측정소자

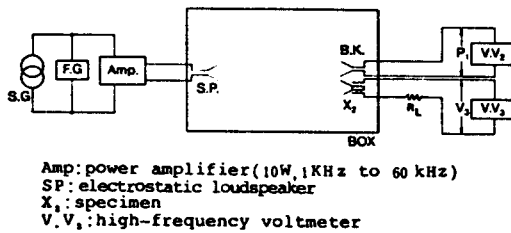


그림 2. 수신감도 측정회로  
 Fig.2. Test circuit for measuring receiving sensitivity

의 출력전압을  $V_3$  (V), 측정소자 위치에서의 음압을 표준마이크로폰 (B.K.No.2604) 으로 측정하여  $P_1$  ( $\mu$ bar) 이라고 할때 소자의 수신감도는 다음식 6) 으로 표시된다.

$$Mv = 20 \log \frac{V_3}{P_1} \text{ (dB: ref. } 1V/\mu\text{bar} = 0 \text{ dB)}$$

여기서  $P_1$  = 시편에 걸리는 음압 ( $\mu$ bar)  
 $V_3$  = 출력전압 (Vrms)

3. 실험결과 및 고찰

그림 3에  $MnO_2$  첨가에 따른 X선 회절 모양이 나타나 있으며 표 2에는 XRD 분석결과가

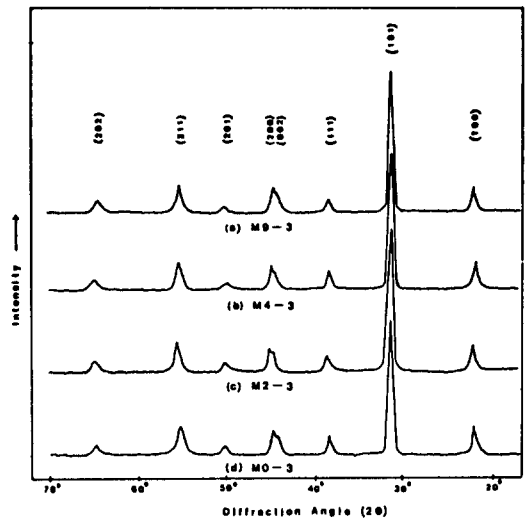


그림 3. X선 회절모양  
 Fig.3. X-Ray diffraction patterns

< 표 1 >  $MnO_2$  첨가량과 소성온도에 따른 시편 분류

Table 1. Classification of the specimens with sintering duration and  $MnO_2$  addition

wt% C	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9
1110	M0-1	M1-1	M2-1	M3-1	M4-1	M5-1	M7-1	M9-1
1140	M0-2	M1-2	M2-2	M3-2	M4-2	M5-2	M7-2	M9-2
1170	M0-3	M1-3	M2-3	M3-3	M4-3	M5-3	M7-3	M9-3
1200	M0-4	M1-4	M2-4	M3-4	M4-4	M5-4	M7-4	M9-4
1230	M0-5	M1-5	M2-5	M3-5	M4-5	M5-5	M7-5	M9-5

나타나 있다. 이 결과에 따르면 MnO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 정방성이 감소되는데 7) 이는 미소량의 MnO<sub>2</sub>가 첨가되어 결정격자내에 완전히 용해되어 고용상을 형성함을 나타내어 주는 것이다.

그림 4, 5에서 보는 바와 같이 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 낮아지고 기

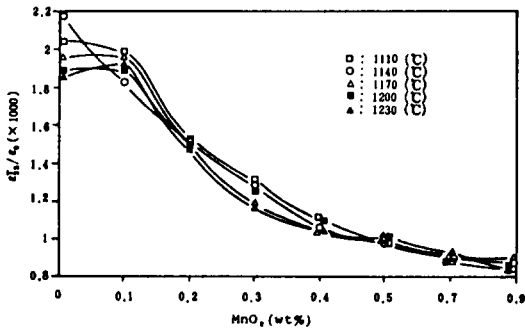


그림 4. 상온에서의 유전상수의 변화(1KHz)  
Fig.4. Variation of dielectric constant at room temperature(1KHz)

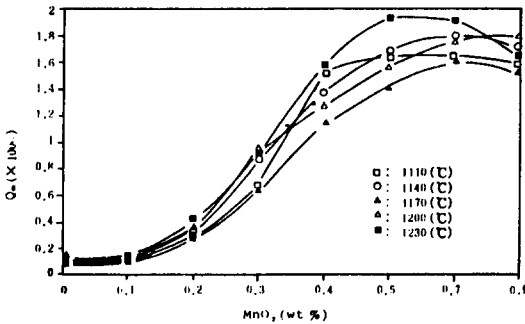


그림 5. 기계적 품질계수의 변화  
Fig.5. Variation of mechanical quality factor Qm.

계적 품질계수(Qm)는 급격히 커지게 되어 PZT계에 있어서의 acceptor doping과 같은 효과<sup>8)</sup>를 나타낸다. 이와같이 유전상수가 낮아지는 것은 Mn 첨가에 의해 표 2에서처럼 정방성이 감소하기 때문이다.

또한 그림 6에는 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 전기

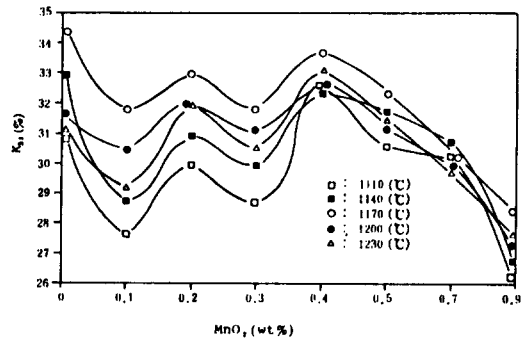


그림 6. 전기기계 결합계수(K<sub>31</sub>)의 변화  
Fig.6. Variation of electromechanical coupling factor(K<sub>31</sub>)

< 표 2 > X선 회절분석

Table 2. X-ray diffraction analysis

sample No.	lattice parameter		Tetragonality c/a
	a(Å)	c(Å)	
M0-2	4.0426	4.0530	1.0026
M2-2	4.0444	4.0538	1.0023
M4-2	4.0460	4.0546	1.0021
M9-2	4.0494	4.0554	1.0015

기계결합계수의 변화가 나타나 있으며 소성 온도가 1170(°C) 이고 MnO<sub>2</sub> 가 0.4(wt%) 첨가 되었을 때 ε<sub>33</sub><sup>T</sup>/ε<sub>0</sub> 는 1029, K<sub>31</sub> 은 33.5로 압전특성의 큰 변화없이 Qm값이 1165로 증가함을 보여준다.

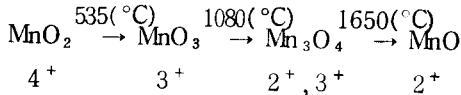
표 3 에는 각 이온의 이온반경에 나타나 있다. 표 3 에서 보면 Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup> 의 이온반경은

< 표 3 > 각 이온의 이온반경

Table 3. Ionic radii of some cations (at coordination=6)

이 온	이온반경(Å)	이 온	이온반경(Å)
Pb <sup>2+</sup>	1.20	Ba <sup>2+</sup>	1.43
Zr <sup>4+</sup>	0.79	Ti <sup>4+</sup>	0.68
Ni <sup>2+</sup>	0.69	Nb <sup>5+</sup>	0.69
Mn <sup>4+</sup>	0.60	Mn <sup>3+</sup>	0.66
Mn <sup>2+</sup>	0.80		

격자구조를 변경시키지 않고 ABO<sub>3</sub> 페로브스카이트 구조에서 B자리와 치환가능한 크기임을 보여준다. 또한 MnO<sub>2</sub> 가 가열되면 다음 형태로 바뀐다.<sup>9)</sup>



실제 반응이 일어나는 온도는 550(°C) ~ 1000(°C) 사이이므로 이때는 MnO<sub>2</sub>는 3<sup>+</sup> 이온의 형태가 되어 페로브스카이트 구조인 ABO<sub>3</sub>의 B자리와 치환됨으로서 억셉터 작용을 함을 알 수 있다.

비유전율의 감소와 전기기계결합계수의 감소는 그림 7에서처럼 압전 d정수값의 감소를

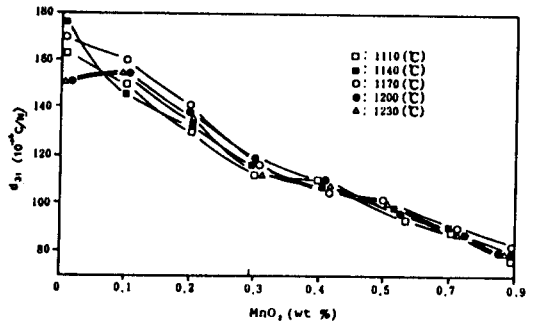


그림 7. 압전 d정수의 변화

Fig.7. Variation of piezoelectric charge constant

불러오며 또한 압전 d정수값의 선형적인 감소와 비유전율의 지수함수 형태의 감소는 g정수값의 변화를 가져오게 되는데 이는 그림 8에 나타나 있다.

MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 밀도의 변화는 그림 9에 나타나 있으며 MnO<sub>2</sub> 첨가량이 0.4(wt%) 일 때 전기기계 결합계수 및 압전 g정수가 가장 높게 나타남을 알 수 있다.

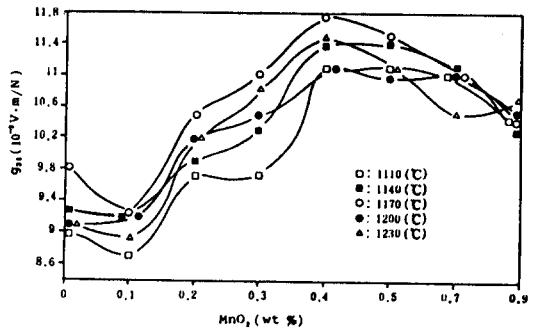


그림 8. 압전 g정수의 변화

Fig.8. Variation of piezoelectric voltage constant

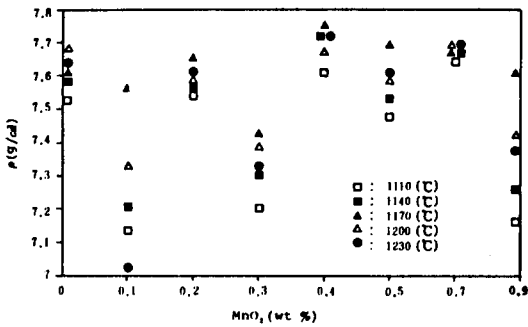


그림 9. 밀도의 변화  
Fig.9. Variation of density

또한 소성온도는 1170(°C)에서 압전 d정수 및 g정수가 가장 큰 값을 나타내므로 MnO<sub>2</sub> 첨가시 최적의 소성온도는 1170(°C)임을 알수 있다. 그리고 그림 10을 보면 Mn 첨가량이 증가함에 따라 비저항은 감소하였는데 이는 Mn O<sub>2</sub> 첨가물이 역셉터처럼 작용하여 B자리의 결핍을 유발하게 되는 것에 기인 한다.

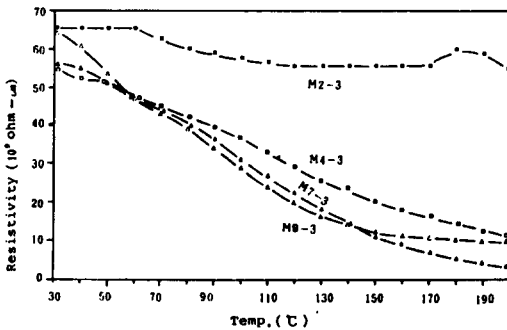


그림 10. 비저항-온도 곡선  
Fig.10. Temperature dependence of resistivity

본 실험결과로 미루어 MnO<sub>2</sub>가 0.4(wt%) 첨가되었을때 밀도가 가장 높아 치밀화가 잘

이루어졌으며 이로 인해 전기기계 결합계수가 높음을 알 수 있고 또한 g정수도 최대치를 나타냄으로서 초음파 수신소자의 응용에 적합함을 알 수 있다.

그림 11에는 MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 수신감도 특성곡선이 나타나 있으며 이때 측정거리  $l = 0.05(m)$ , 수신단 저항  $R_L = 4(k\Omega)$ , 수신감도 dB : ref.  $1V/\mu\text{bar} = 0\text{dB}$ 로 하였다.

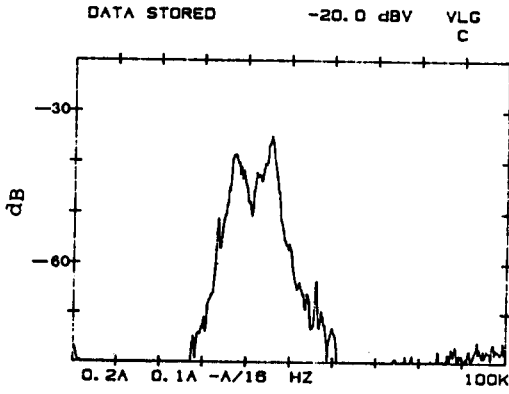
표 4에는 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 중심주파수 및 최대수신감도가 나타나 있다. 여기서 중심주파수는 각각 16, -48(dB)를 기준으로하여 이 dB점에 해당되는 주파수  $f_h$ 와  $f_l$ 을 이등분하여 구하였으며 이때 사용된 세라믹의 소성온도는 1170(°C)이었다.

표 4의 결과에서 MnO<sub>2</sub> 첨가량이 0.4(wt%)까지는 압전 g정수값이 증가하므로 최대수신감도가 증가하는 경향을 보이며 MnO<sub>2</sub>가 더욱 첨가되면 감소함을 알 수 있다.

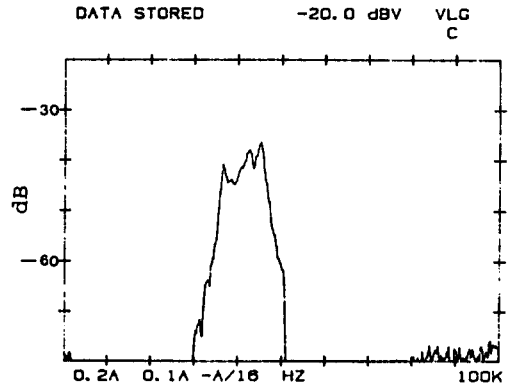
< 표 4 > MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 중심주파수 및 최대수신 감도

Table 4. Nominal frequency and Maximum receiving sensitivity with MnO<sub>2</sub> addition amount

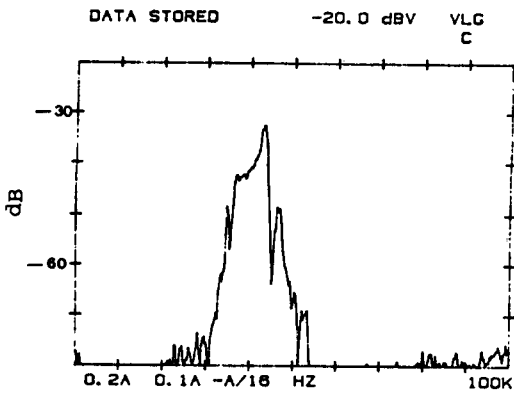
Mn 첨가량 (wt %)	$g_{31}$ ( $10^{-3} \text{Vm/N}$ )	최대수신 감도 (dB)	중심주파수 (KHz)
0	9.9	-35	42.9
0.2	10.5	-36.4	42.9
0.4	11.8	-32.5	42.3
0.7	11	-36.5	41.6



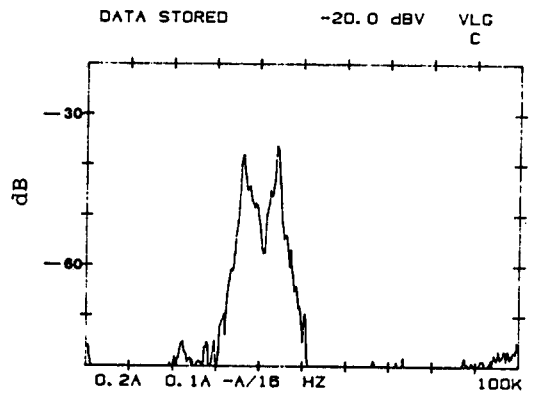
(a) M0-3



(b) M2-3



(c) M4-3



(d) M7-3

그림 11. 수신감도 및 출력파형

Fig.11. Receiving sensitivity and output waveform

## 4. 결 론

Ba 변조된 PZT-PNN계 세라믹스에  $MnO_2$ 를 첨가하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1)  $MnO_2$  첨가량의 증가에 따라 유전상수 및 압전 d정수는 감소하였다.

2) 전기기계결합계수는  $MnO_2$ 가 0.4(wt%) 이상 첨가되면 감소하였다.

3) 기계적 품질계수는  $MnO_2$  첨가량의 증가에 따라 증가하였으나 0.7(wt%) 이상 첨가되면 감소하였고 g정수는 0.4(wt%)에서 최대치를 나타내었다.

4) 압전 g정수가 커지면 수신감도가 증가하였으며  $MnO_2$ 가 0.4(wt%) 첨가된 경우 가장 우수한 수신감도 특성을 나타냄으로서 초음파 수신기에의 응용이 가능하다.

## 참 고 문 헌

1. E.A.Buyanova, et al; *Bull. Acad. Sci. USSR, phys. Ser.* 29, 1877 (1965)
2. H.Thomann; *Ferroelectrics*, 4, 141-146 (1972)
3. D.W.Richerson; *Marcel Dekker* (1982)
4. V.N.Bindal, et al; *Ferroelectrics*, 41, 179-180 (1982)
5. An American National Standard; *AN SI/IEEE Std.*, 176, (1978)
6. 岡崎 清外; 壓電セラミツク 材料, 學獻社, (1978)
7. H.Ouchi, et al; *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 11(1966)
8. B. Jaffe; *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, 158-159(1971)
9. Y. S. NG, et al.; *Ferroelectrics*, 51, 81-86(1983)

(1988년9월28일 접수)