

# PbTiO<sub>3</sub>-폴리머, 0-3 컴포지트 하이드폰에 관한 연구

## A study on the PbTiO<sub>3</sub>-Polymer, 0-3 Composite Hydrophone

김 일호\* · 이 성갑\* · 김 현재\*\* · 이 영희\*

Il-Ho Kim · Sung-Gap Lee · Hyun-Jae Kim · Young-Hie Lee

### 요 약

본 연구에서는 산화물 혼합법(Mixed-Oxide Method), 솔-젤법(Sol-Gel Method), 공침법(Co-Precipitation Method)등의 세가지 방법으로 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 제조하여 폴리머(Eccogel 1365-0)와 혼합 0-3 복합재료 (composite) 를 제작한 후, 하이드로폰(hydrophone) 으로의 응용을 위한 제 특성을 고찰하였다.

비유전상수는 PbTiO<sub>3</sub> 의 체적비 증가에 따라 지수함수적으로 증가하였으며, 유전손실은 선형적으로 증가하였다. 수정입방체 모델로 부터 계산된 변형계수  $n$ 은 M-O, S-G, C-P 의 경우 각각 0.724, 0.585, 0.483으로 나타났다. 압전 변형계수  $d_{33}$ 은 PbTiO<sub>3</sub>의 체적비, 분극전장 및 분극시간의 증가에 따라 증가하였으며, 일정시간 경과후에는 포화값을 나타내었다.

### ABSTRACT

In this study, lead-titanate powders were prepared by mixed-oxide, sol-gel and co-precipitation method. 0-3 composite were fabricated with these powders and Eccogel polymer (1365-0). Various characteristics concerning with hydrophone application were investigated.

Relative dielectric constants exponentially increased with increasing the volume percent of PbTiO<sub>3</sub> and dielectric losses linearly increased with increasing the volume percent of PbTiO<sub>3</sub>. In the case of mixed-oxide, sol-gel and co-precipitation method, form-factor,  $n$ , calculated from the modified cubes model were 0.724, 0.585 and 0.483, respectively. According to the volume percent of PbTiO<sub>3</sub>, poling field and time, the piezoelectric strain coefficient,  $d_{33}$ , were increased and saturated in a certain time of poling.

\*광운대학교 전자재료공학과

\*\*한국과학기술원 무기재료연구실

## 1. 서 론

압전 세라믹계의 주축을 이루고 있는 PZT 계 세라믹은 우수한 압전성을 나타내는 반면 낮은 정수 전하계수  $d_h$  를 가지며, 높은 유전율(=1850)로 인하여 낮은 정수 전압계수  $g_h$  를 갖는다. 또한 높은 밀도로 인하여 물과의 임피던스정합이 어렵고 깨지기 쉬우므로 hydrophone 으로의 응용에는 부적합하다.<sup>1,2)</sup>

반면에 고분자인 PVDF (Polyvinylidene fluoride) 는 압전 세라믹보다 밀도가 낮고 유연한 장점을 가지며 낮은 유전율로 인하여 높은 정수 전압계수  $g_h$  를 얻을수 있지만, 분극시 높은 전장을 요하는 단점을 가지고 있다.<sup>2)</sup>

이러한 두재료의 장·단점을 고려하여 1973년 L. A. Pauer<sup>3)</sup>는 우레탄 고무와 PZT 분말을 혼합한 압전 복합재료를 제작하였으며, 1975년 Harrison 등<sup>4)</sup>은 압전 복합재료의 유전상수와 압전상수에 대한 이론을 정립하였다. 1978년 R. E. Newnham 등<sup>5)</sup>은 접속도(connectivity) 개념을 도입하여 직·병렬 모델을 기초로 한 압전 복합 재료의 이론식을 구체화하였다. 1983년 H. Banno<sup>6)</sup>는 수정 입방체 모델을 제시하여 유전율과 압전계수의 이론식을 정립하였으며, 1986년 G. Sa-Gong 등<sup>7)</sup>은 분극전장을 낮추기 위해 PbTiO<sub>3</sub> 분말에 C, Ge, Si 과 같은 소량의 반도체 filler 를 첨가하여 복합재료를 35(KV/cm)의 전장으로 15분 내에 포화분극을 얻었다. 1987년 Y. H. Lee 등<sup>8)</sup>은 공침법으로 제작한 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 사용하여 성능지수가 4032( $\times 10^{-16}m^2/N$ )로 PbTiO<sub>3</sub> 를 기본으로 하는 0-3 복합재료중 가장 높은 값을 얻었으며, 현재에도 filler 물질의 제조, 복합소자의 제작방법 및 특성개선을 위한 연구가 계속 진행되고 있다.

이러한 복합재료의 특성은 압전성 물질과 폴리머와의 상호연결 형태에 크게 의존한다. 이중 0-3 연결 형태는 제작의 용이성, 형태의 다양성 및 대량생산이 가능한 장점이 있다.

본 연구에서는 수중에서의 감도특성을 향상시키기 위해 filler 물질로서 압전 이방성이 큰 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 산화물 혼합법, 솔-젤법, 공침법으로 제조하였으며, X-선 회절 분석 및 SEM 을 사용하여 PbTiO<sub>3</sub> 의 형성, 입형 및 입도 분포등에 대해 조사하였다. PbTiO<sub>3</sub> 의 체적비에 따라 PbTiO<sub>3</sub>-폴리머 0-3 복합재료를 제작하였으며, 분극전장, 분극시간에 따른 압전적 특성을 조사하여 각 분말 제조 방법에 따른 하이드로폰 소자로서의 응용 가능성에 대해 조사하였다.

## 2. 0-3 복합재료의 일반적 이론

### 2-1. 0-3 복합재료의 분극

매질속에 분산된 구형의 입자로 이루어져 있는 0-3 복합재료를 분극시키기 위해서는 높은 전장이 필요하다. 격리된 구형의 입자에 작용하는 전장  $E_1$  은 다음과 같다.<sup>9)</sup>

$$E_1 = \frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \cdot E_0 \dots\dots\dots(1)$$

여기서  $\epsilon_1$ 과  $\epsilon_2$ 는 구형의 압전입자와 고분자매질의 유전상수이며,  $E_0$  는 외부에서 인가한 전장이다. 식 (1)로 부터 압전상의 유전상수가 폴리머의 유전상수와 근사할때  $E_1 \approx E_0$  가 된다. 그러나 대부분의 강유전체는 매우 높은 유전상수를 가지므로 위의 조건은 만족될 수 없다.

그림 1은 Maxwell-Wagner<sup>10)</sup>의 이중층 캐패시터(two layer capacitor)모델을 나타낸 것이다. 0-3 복합재료를 분극하는데 있어 전도

도는 상당히 중요하며, 두 전극사이에 압전 세라믹 입자와 고분자의 얇은 층이 번갈아 가며 존재하는 0-3 복합재료는 그림 1에 나타나 있는 이중층 Maxwell-Wagner 모델에 근사시킬 수 있다.

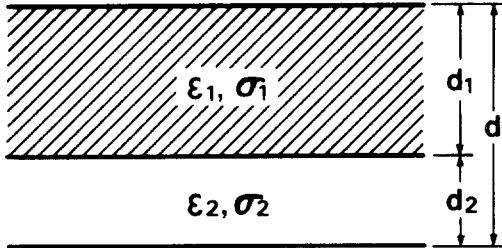


그림 1. Maxwell-Wagner 의 이중층 캐패시터 모델

Fig. 1. Maxwell-Wagner two layer Capacitor model.

세라믹과 고분자의 유전상수, 전도도, 유효두께가 각각  $\epsilon_1, \alpha_1, d_1, \epsilon_2, \alpha_2, d_2$  이라면 인가전압  $V$  에 대한 상 1(세라믹)에 작용하는 전압  $V_1$  의 비는

$$\frac{V_1}{V} = \frac{1}{\frac{\epsilon_1 d_2}{\epsilon_2 d_1} + 1} \dots\dots\dots(2)$$

이다. 이 값은  $\epsilon_1 \gg \epsilon_2$  이므로 비교적 작다.

완화시간 (relaxation time)에 비해 DC 분극 전압이 장시간 인가되었을때 전압비는

$$\frac{V_1}{V} = \frac{1}{\frac{\alpha_1 d_2}{\alpha_2 d_1} + 1} \dots\dots\dots(3)$$

이다. 이는  $\alpha_1 < \alpha_2, d_1 \gg d_2$  즉  $\alpha_1 d_2 / \alpha_2 d_1 \ll 1$  인 경우를 제외하고는 작은 값을 갖는다.

분극시에 분위기의 온도를 70~100(°C)로 유지하여 고온분극을 하면 상온에 비해 전기전도

도가 세라믹에서 보다 고분자에서 상당히 높기 때문에 세라믹에 인가되는 전장은 증가한다.

### 3. 실험

#### 3-1. PbTiO<sub>3</sub> 분말의 제조

표 1은 0-3 압전 복합재료의 압전상인 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 제조하기 위해 사용된 시료의 순도 및 제조회사를 나타낸 것이다.

제작방법	시 료	순 도	제 조 회 사
Mixed-Oxide	PbO	99%	Hayashi Pure Chemical Industries, Ltd.
	TiO <sub>2</sub>	99.0%	Junsei Chemical Co., Ltd.
Sol-Gel	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	99.0+%	Fluka Chemical Co., Ltd.
	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	CP	Fluka Chemical Co., Ltd.
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99.0+%	Fluka Chemical Co., Ltd.
Co-Precipitation	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99+0%	Fluka Chemical Co., Ltd.
	TiCl <sub>4</sub>	99.0%	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	GR	Junsei Chemical Co., Ltd.
	NH <sub>4</sub> OH	OP	Hori Pharmaceutical Co., Ltd.

표 1. 시료의 순도 및 제조회사

Table 1. Purity of raw materials and supplier.

#### 3-1-1. 산화물 혼합법

PbO 와 TiO<sub>2</sub> 를 1:1 mol비로 전자천평(ALSEP MEV 198-A)을 사용하여 평량하였다. 평량된 시료를 아세톤을 분산매로 하여 지

르코니아볼로 24시간 동안 혼합 분쇄한 후 100[°C] 오븐속에서 10시간 동안 완전 건조시켰다. 건조된 분말을 800~900[°C] 로 1시간 동안 하소시켜 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 제조하였다.

3-1-2. 솔-젤법

그림 2는 솔-젤(sol-gel; S-G) 법에 의한 PbTiO<sub>3</sub> 분말의 제조과정을 나타낸 것이다.<sup>10)</sup>

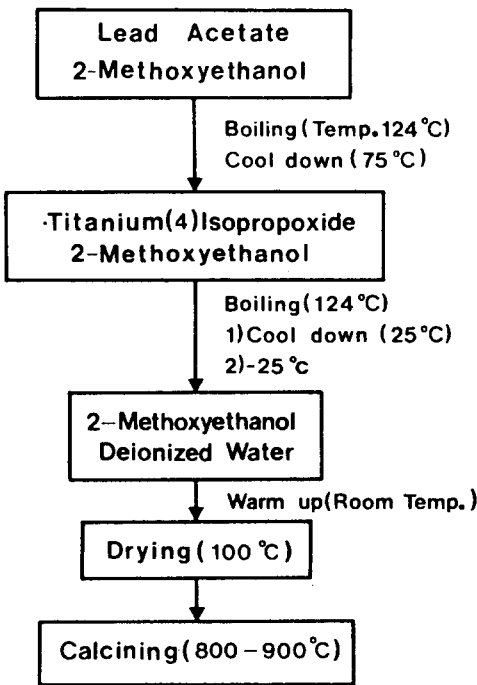


그림 2. S-G 법에 의한 PbTiO<sub>3</sub>분말의 제조과정  
Fig. 2. PbTiO<sub>3</sub> powder preparation by the Sol-Gel method.

목이 3개인 플라스크에 식초산염납(lead acetate, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O) 을 메톡시에탄올(methoxyethanol, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) 과 같은 비율로 넣고 약 70[°C] 로 가열 용해시킨다. 흡수되어 있던 물을 제거하기 위해 역류 콘덴서(reflux condensor) 를 플라스크에 연결하여 가열하면,

약 118[°C] 에서 끓기 시작한다. 수분이 제거 되면 용액의 온도는 메톡시에탄올의 비등점인 125[°C] 까지 서서히 상승한다. 용액을 75[°C] 까지 자연냉각 시킨후 티타늄아이소프로폭사이드(Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>)를 넣고 다시 125[°C] 까지 가열한다. 용액을 상온까지 자연냉각시킨 후 액체질소와 아이소프로판올(isopropanol) 을 이용하여 -25[°C] 까지 온도를 낮춘다. 알콕사이드(alkoxide) 1 mol 당 4 mol의 증류수와 메톡시에탄올을 혼합하여 넣어주고 온도를 서서히 올려주면 상온에서 용액은 젤을 형성하게 된다. 이 젤을 약 100[°C] 오븐 속에서 1~2일 동안 완전 건조시킨 후 건조된 젤을 분쇄하여 800~900[°C]에서 하소 하였다.

3-1-3. 공침법

그림 3은 공침법(coprecipitation; C-P) 에 의한 PbTiO<sub>3</sub> 분말의 제조과정을 나타낸 것이다.<sup>10)</sup>

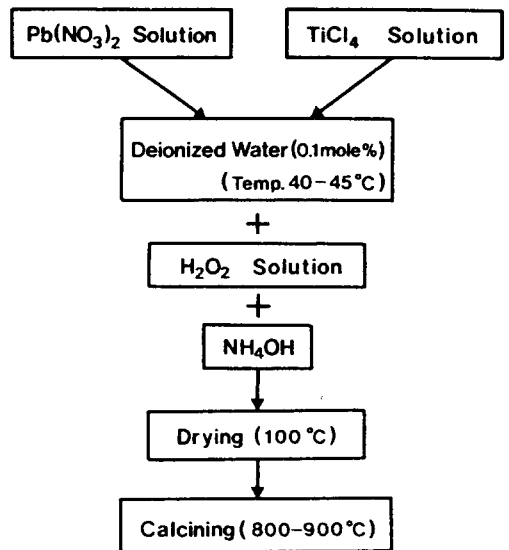


그림 3. C-P 법에 의한 PbTiO<sub>3</sub>분말의 제조과정  
Fig 3. PbTiO<sub>3</sub> powder preparation by the Coprecipitation method.

Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 증류수를 첨가하여 포화용액으로 만든후, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 와 TiCl<sub>4</sub>를 혼합한 용액이 0.1mol 되도록 계산된 양의 증류수를 수조속에 넣고 40~45[°C] 로 유지하였다. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 수용액, TiCl<sub>4</sub> 수용액, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액 순으로 서서히 첨가하면서 잘 교반시켜 주었으며 증류수와 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH) 를 사용하여 수용액의 PH를 8.75~9.25로 조정하였다. 침전된 수용액은 노란색이었으며, 증류수로 5~6회 세척한 후 100[°C] 오븐 속에서 완전히 건조시켰다. 건조된 덩어리를 분쇄하여 800~900[°C] 에서 1시간 동안 하소하였다.

3-2. 0-3 복합재료의 제조

그림 4는 0-3 복합재료의 제조과정을 나타낸 것이다.<sup>10)</sup>

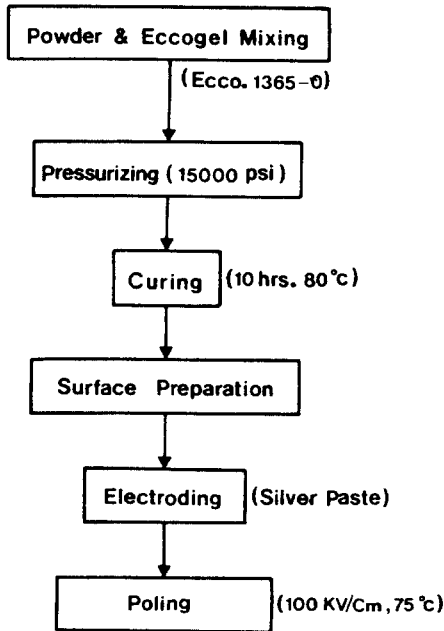


그림 4. PbTiO<sub>3</sub>-고분자 0-3형 복합재료의 제조과정

Fig. 4. The procedure for the fabrication of the PbTiO<sub>3</sub>-Polymer 0-3 Composite

M-O, C-P, S-G 범으로 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 체적비에 따라 Eccogel (1365-0) 고분자와 혼합하여 0-3 복합재료를 제작하였으며 체적비 계산에 사용된 수식은 다음과 같다.

$$\frac{m_1}{d_1} \cdot \frac{(1-V)}{V} \cdot d_2 = m_2 \dots\dots\dots(4)$$

여기서 m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>는 PbTiO<sub>3</sub> 분말과 Eccogel 고분자의 질량이며, V 는 PbTiO<sub>3</sub> 분말의 체적비, d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub> 는 PbTiO<sub>3</sub> 분말과 Eccogel 고분자의 밀도이다

3-3. 측정

3-3-1. PbTiO<sub>3</sub> 분말의 특성 및 미세구조

M-O, C-P, S-G 범에 의해 제조된 분말의 X-선 회절분석을 하였으며, Auto Pycnometer (Micrometrics 1320) 를 사용하여 밀도를 측정하였다. 그리고 SEM 을 이용하여 각 제조방법에 따른 분말의 입자크기, 입자모양, 입도분포를 관찰, 비교분석 하였다.

3-3-2 비유전상수 및 유전손실

비유전상수와 유전손실은 LCR-meter (AN-DO, AG-4301A) 를 사용하여 측정하였으며, IRE 규정예<sup>11)</sup> 따라 외부응력 T=0 에서의 유전율 ε<sub>33</sub><sup>T</sup>,

$$\epsilon_{33}^T = \frac{c \cdot t}{S} [F/m] \dots\dots\dots(5)$$

로부터 구하고 ε<sub>r</sub>=ε<sub>33</sub><sup>T</sup>/ε<sub>0</sub> 를 이용하여 비유전상수 ε<sub>r</sub>을 구하였다. 여기서 S 는 전극의 면적 [m<sup>2</sup>]이며, t는 시편의 두께 [m], ε<sub>0</sub>는 진공에서의 유전상수[F/m]이다.

또한 H. Banno 등<sup>12)</sup>에 의해 제시된 수정입방체 모델을 근거로 식(6)으로 부터 복합재료의 유전율을 계산하여 측정값과 비교하였다.

$$\epsilon_{33} = \frac{a^2[a+(1-a)n]^2 \cdot \epsilon_{33}^1 \cdot \epsilon_{33}^2}{a \cdot \epsilon_{33}^1 + (1-a)n \cdot \epsilon_{33}^2 + \{1-a^2 \cdot [a+(1-a)n]\} \cdot \epsilon_{33}^2 \dots\dots\dots(6)}$$

여기서  $a=(1V)^{1/3}$ 이고,  $n$  은 단위셀이 입방체에서 변형된 정도를 나타내는 변형계수이며,  $\epsilon_{33}^2/\epsilon_{33}$ 는 PbTiO<sub>3</sub>상과 고분자상의 유전상수이다.

3-3-3. 압전계수의 측정

종방향 압전계수  $d_{33}$ 는 Berlincourt Piezo  $d_{33}$ -meter 를 사용하여 주파수 100(Hz), 압력 0.3(N)의 조건에서 측정하였다.

분극전장에 따른 분극도를 관찰하기 위해 X-선 회절기를 사용하여 (001)-(100), (002)-(200)피크의 반전을 조사하였다.

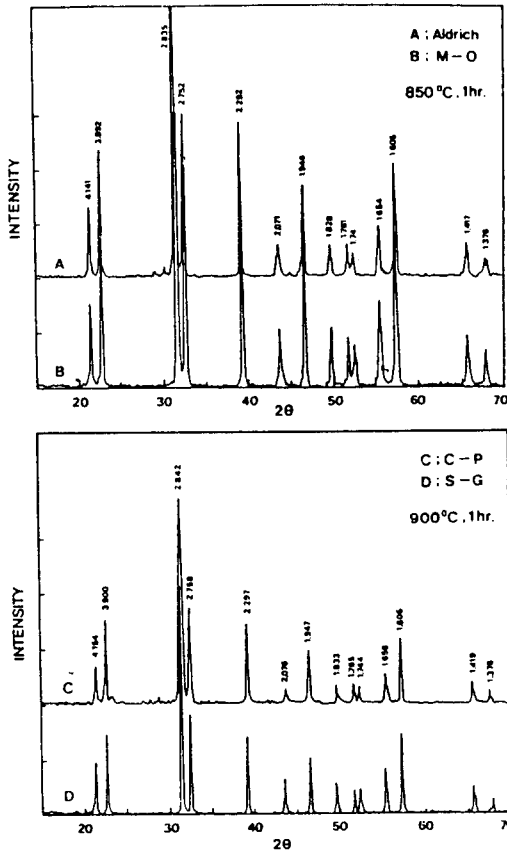


그림 5. M-O, C-P, S-G 법에 의해 제조된 PbTiO<sub>3</sub>분말의 X-ray 회절패턴

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of PbTiO<sub>3</sub> powder prepared by the M-O, C-P, S-G method.

4. 결과 및 고찰

4-1 PbTiO<sub>3</sub> 분말의 특성 및 미세구조

4-1-1. X-선 회절실험

그림 5는 M-O, S-G, C-P 법에 의해 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 분말의 X-선 회절모양을 나타낸 것이다. Aldrich 사의 분말은 비교를 위해 제시하였다. 3가지 방법에 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 분말은 Aldrich 사의 것보다 순수하게 나타났으며, 특히 S-G 법에 의해 제조된 분말은 3가지 방법 중 가장 순수한 것으로 나타났다. 일반적으로 X-선 회절모양에 있어 회절각의 폭이 넓을수록 미반응 및 조성의 불균일성을 나타내는 것이다.<sup>[2]</sup>

4-1-2. PbTiO<sub>3</sub>분말의 입도분포 및 분말밀도

사진 1은 각 방법에 의해 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 분말의 SEM 사진이며, 표 2는 PbTiO<sub>3</sub>분말의 밀도와 입자크기를 나타낸 것이다.

각 방법에 의해 제조된 입자의 형태는 거의 구형이었으며 입도분포는 비교적 균일한 것으로 나타났다.

분말의 밀도는 S-G 법에 의해 제조된 분말의 경우 7.780(g/cm<sup>3</sup>)으로 가장 높게 나타났으며, 이는 보다 순수한 PbTiO<sub>3</sub>분말이 생성된 것에 기인한 것으로 사료된다. 입자크기는 M-O 방법에 의한 경우 약 0.5~1.5(μm)로 가장 작게 나타났다.

4-1-3. 미세구조

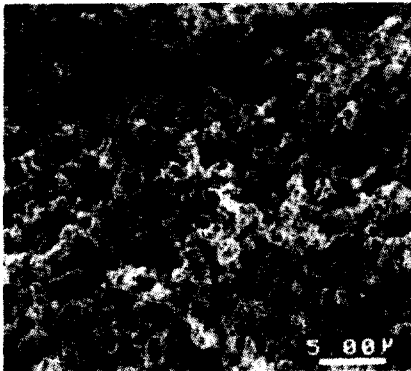
사진 2는 각 제조방법에 의해 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 사용한 복합재료의 표면사진을 나타낸 것이다.

M-O 법에 의해 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 사용한 복합재료의 경우 입자의 크기가 미세하여 분산성이 우수하므로 filler 물질의 입자분포가 상당히 균일하였으며 기공도 거의 존재하지 않

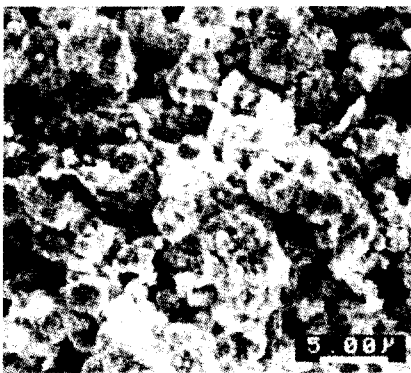
표 2. 제조방법에 따른 분말의 밀도 및 입자크기

Table 2. Powder density and particle size.

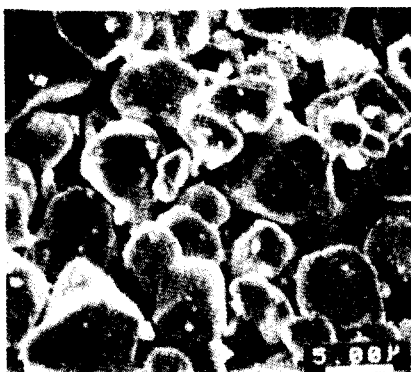
Method Proerty	Mixed-oxide (M-O)	Sol-Gel (S-G)	Coprecipitation (C-P)
Powder density (g/cm <sup>3</sup> )	7,602	7,780	7,168
Particle size (um)	0.5-1.5	1.5-2.5	5.0-6.0



(a) mixed-oxide 법



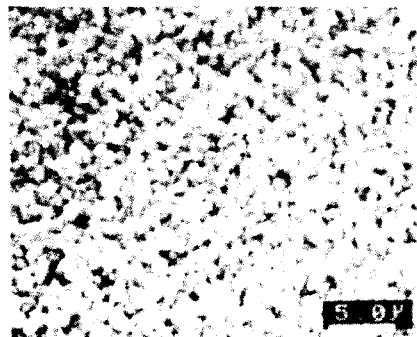
(b) sol-gel 법



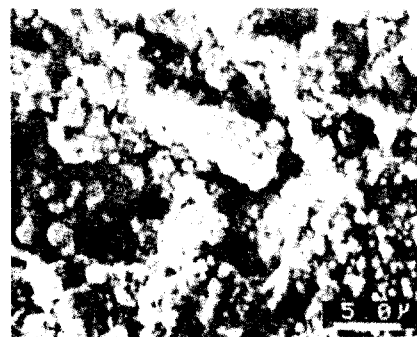
(c) co-precipitation 법

사진 1. M-O S-G, C-P 법에 의해 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 분말의 SEM 사진

Photo. 1. SEM micrographs of PbTiO<sub>3</sub> powder prepared by the M-O, S-G, C-P method.



(a)  
mixed-oxide 법



(b)  
sol-gel 법



(c)  
co-precipitation 법

사진 2. 0-3형 복합재료의 미세구조

Photo. 2. Microstructures of the 0-3 composite.

는 것으로 나타났다. 반면 S-G 법에 의한 경우 미세한 기공이 약간 존재하며 입자들이 다소 응집되어 있는 것으로 나타났다. C-P 법에 의한 경우 성형시의 압력으로 인하여 입자에 미세한 균열이 형성되었으며, 이는 입자의 크기가 5~6( $\mu\text{m}$ )로 비교적 크기 때문에 입자 유효표면적의 감소로 인한 결합력이 약화되어 균열이 발생한 것으로 사료된다.

4-2. 비유전상수 및 유전손실

그림 6은 M-O, S-G, C-P 법으로 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 사용한 복합재료의 PbTiO<sub>3</sub> 체적비에 따른 비유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다.

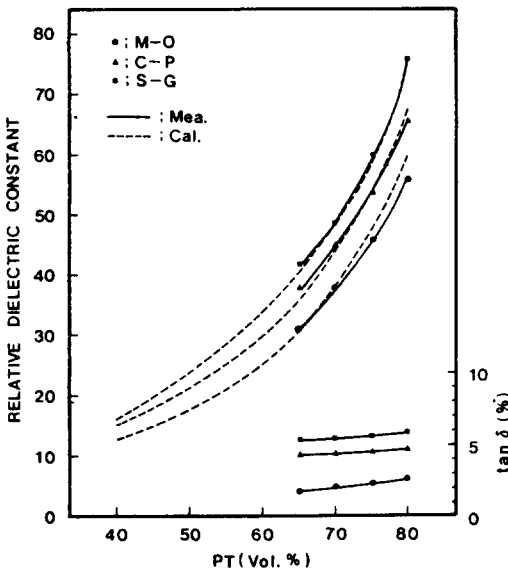


그림 6. PbTiO<sub>3</sub> 분말의 체적비에 따른 복합재료의 비유전상수와 유전손실

Fig. 6 Relative dielectric constant and dielectric loss of the composite with the volume percent of PbTiO<sub>3</sub> powders.

PbTiO<sub>3</sub> 체적비 증가에 따라 비유전상수는 지수함수적으로 증가하였으며 이는 PbTiO<sub>3</sub> 입

자간의 연결성 증가 및 입자의 전극 접촉면이 증가하였기 때문으로 생각되어진다.

또한 H. Banno<sup>9)</sup>의 수정 입방체 모델로부터 계산한 비유전상수와 제작된 시편에 대해 측정 한 비유전상수가 잘 일치하는 것으로 보아 본 실험에서 제작한 0-3 복합재료를 수정 입방체 모델로 근사시키는 것이 가능하리라 사료된다.

유전손실은 PbTiO<sub>3</sub> 체적비 증가에 따라 선형적으로 증가하였다. 이는 PbTiO<sub>3</sub> 입자와 고분자와의 계면이 증가하였기 때문으로 사료된다. S-G 법과 C-P 법에 의해 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 사용한 복합재료의 경우 시편 내부의 기공 및 성형압에 의한 입자의 균열등에 의해 유전손실이 비교적 높게 나타났으며, M-O 법에 의한 경우에는 약 2(%)의 양호한 값을 나타내었다.

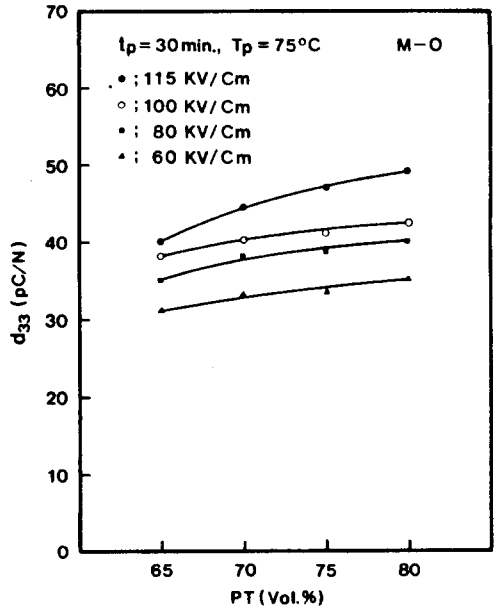


그림 7. PbTiO<sub>3</sub>분말의 체적비에 따른 d<sub>33</sub>계수 (M-O 법)

Fig. 7 d<sub>33</sub> coefficient with the volume percent of PbTiO<sub>3</sub> powder (M-O method).



4-3. 분극조건에 따른 압전특성

그림 7, 8, 9는 각각 M-O, S-G, C-P 법으로 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 사용한 복합재료의 PbTiO<sub>3</sub> 체적비에 따른 압전계수 d<sub>33</sub>의 분극전계 의존성을 나타낸 것으로, 이때 분극온도 및 시간은 75(°C), 30분으로 하였다.

PbTiO<sub>3</sub> 체적비 증가에 따라 d<sub>33</sub>계수는 증가하는 것으로 나타났으며, 분극전계가 증가할수록 d<sub>33</sub>계수는 증가하였다. 절연파괴없이 인가 가능한 전계는 M-O 의 경우 약 115(KV/cm), S-G 의 경우 80(KV/cm), C-P 의 경우 100 (KV/cm)로 나타났다. 이는 사진 2에 나타낸 바와같이 M-O 의 경우는 기공이 거의 존재하지 않고 PbTiO<sub>3</sub> 입자가 비교적 균일하게 분포하여 높은 전계로의 분극이 가능했으리라 생각

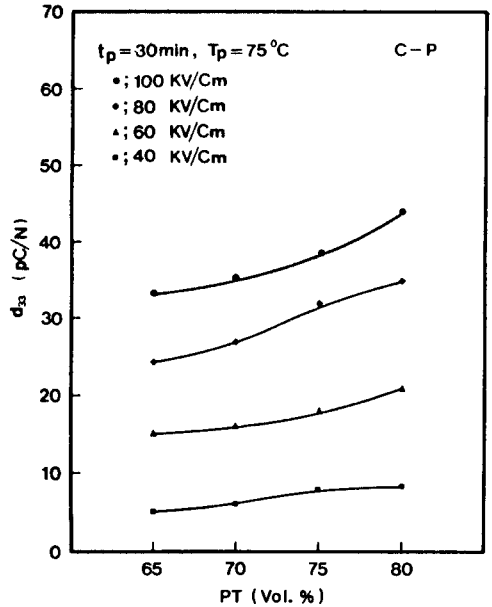


그림 9. PbTiO<sub>3</sub>분말의 체적비에 따른 d<sub>33</sub> 계수(C-P 법)

Fig.9 d<sub>33</sub> coefficient with the volume percent of PbTiO<sub>3</sub> powder (C-P method).

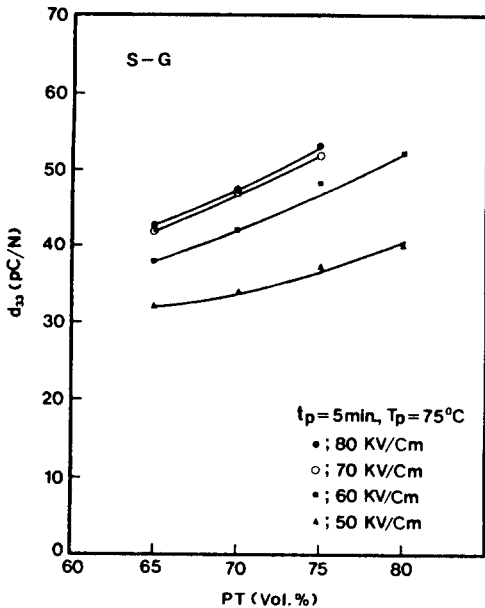


그림 8. PbTiO<sub>3</sub>분말의 체적비에 따른 d<sub>33</sub> 계수(S-G 법)

Fig. 8 d<sub>33</sub> coefficient with the volume percent of PbTiO<sub>3</sub> powder (S-G method).

된다.

그림 10, 11, 12 는 각각 M-O, S-G, C-P 법으로 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 사용한 복합재료에서 PbTiO<sub>3</sub> 체적비에 따른 d<sub>33</sub>의 분극시간 의존성을 나타낸 것으로 분극전계는 각각 115, 80, 100(KV/cm), 분극온도는 75(°C)로 하였다.

분극시간의 증가에 따라 압전계수 d<sub>33</sub>는 증가하였으며, M-O 와 C-P의 경우 25분, S-G 의 경우 약 5분 경과시 포화되는 것으로 나타났다. 특히 S-G 의 경우 짧은 시간내에 53(pC/N)의 높은 d<sub>33</sub>값을 얻을 수 있었던 것은 S-G 법에 의해 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 분말이 비교적 순수하고 고밀도이기 때문인 것으로 사료된다.

그림 13은 S-G 법으로 제작된 0-3 복합재료의 분극전계에 따른 분극도를 나타내는 X-

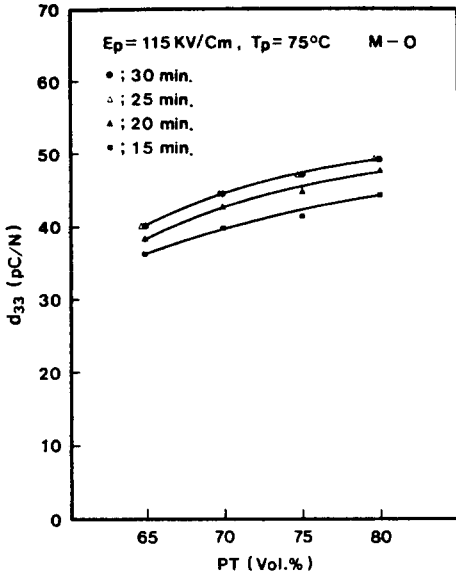


그림 10. PbTiO<sub>3</sub>분말의 체적비에 따른 d<sub>33</sub> 계수(M-O 법)

Fig. 10. d<sub>33</sub> coefficient with the volume percent of PbTiO<sub>3</sub> powder (M-O method).

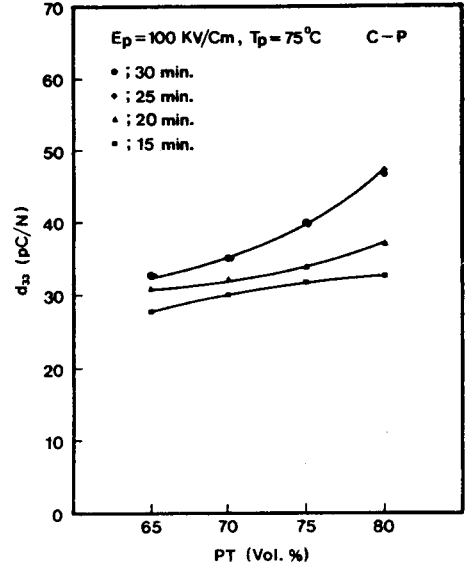


그림 12. PbTiO<sub>3</sub>분말의 체적비에 따른 d<sub>33</sub> 계수(C-P 법)

Fig. 12. d<sub>33</sub> coefficient with the volume percent of PbTiO<sub>3</sub> powder (C-P method).

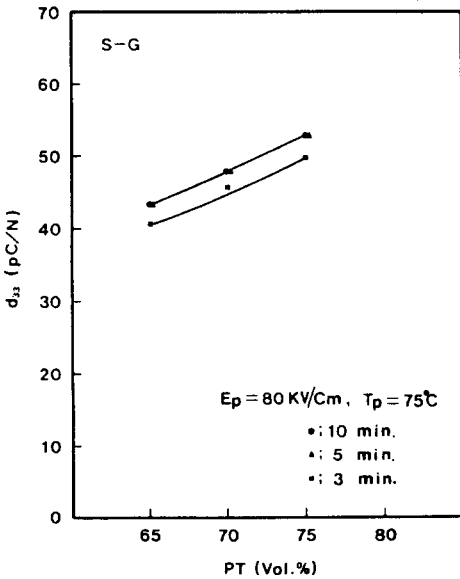


그림 11. PbTiO<sub>3</sub>분말의 체적비에 따른 d<sub>33</sub> 계수(S-G 법)

Fig. 11. d<sub>33</sub> coefficient with the volume percent of PbTiO<sub>3</sub> powder (S-G method).

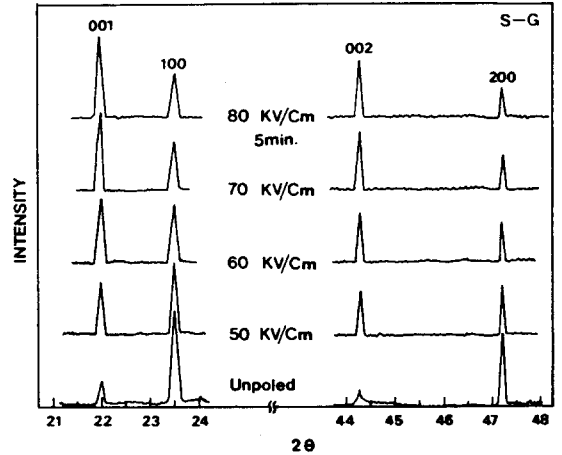


그림 13. S-G법으로 제작된 복합재료에서 분극전장에 따른 (001), (100), (002), (200) X-선 회절 피크

Fig. 13. (001), (100), (002), (200) X-ray diffraction peaks according to poling field in the composite prepared by S-G method.

선 회전 모양이다.

분극전계의 증가에 따라 a 축 및 c 축 분극 방향을 나타내는 (100) - (001), (200) - (002) 피크의 반전이 증가하였다.<sup>10)</sup> 시편 표면에 병렬로 향하고 있는 a 축 도메인이 분극전계에 따라 직각방향인 c 축으로 회전하는 것을 알수있었으며, 80(KV/cm)의 전장으로 분극한 경우 완전한 피크 반전을 얻을수는 없었으나 분극이 어느정도 이루어진것을 관찰할 수 있었다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 산화물 혼합법, 솔-젤법, 공침법으로 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 사용하여 0-3 압전 복합재료를 제작하였으며, 유전적, 압전적 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 비유전상수는 PbTiO<sub>3</sub> 분말의 체적비증가에 따라 지수함수적으로 증가하였으며, 유전손실은 선형적으로 증가하였다.
- 2) 수정 입방체 모델로 부터 구한 변형계수는 M-O, S-G, C-P 의 경우 각각  $n=0.724$ ,  $0.585$ ,  $0.483$ 이다.
- 3) 압전계수  $d_{33}$ 는 PbTiO<sub>3</sub>의 체적비, 분극전장 및 분극시간에 따라 증가하였으며, 일정시간 경과후에는 포화값을 나타내었다.
- 4) 최적 분극조건은 M-O 의 경우 115[KV/cm]에서 25분, S-G의 경우 80[KV/cm]에서 5분, C-P 의 경우 100[KV/cm]에서 25분으로 나타났다.

S-G 법 및 C-P 법으로 제조된 filler 물질을 사용한 0-3 복합재료는 제특성 면에서 비교적 우수하였으나 제조공정 및 제조단가등의 문제점을 고려할때 M-O 법으로 제조한 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 사용하여 0-3 복합소자를 제조하더라도 유전 및 압전특성이 우수

하여 hydrophone 으로의 응용이 가능하리라 사료된다.

본 연구는 1987년도 "한국 과학재단 기초 연구 과제" 연구비 지원으로 수행한 것임.

## 참 고 문 헌

- 1) A. Safari, A. Halliyal, L.J. Bowen and R. E. Newnham ; *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 207~209 (1982)
- 2) L.M. Levinson ; *Electronic Coramics*, Marcel Dekken (1988)
- 3) L. A. Pauer ; *IEEE Intl. Conf. Res.* 1-5 (1973)
- 4) W.B. Harrison ; *Proc. Workshop on Sonar Transducer Materials*, **11**, 257 (1975)
- 5) R.E. Newnham, D.P. Skinner and L.E. Cross ; *Mat. Res. Bull.*, **13**, 525~536 (1978)
- 6) H. Banno ; *Ferroelectrics*, 3~12 (1983)
- 7) G. Sa-Gong, A. Safari, S.J. Jang and R.E. Newnham ; *Ferroelectrics Lett.*, **5**, 131~142 (1986)
- 8) Y.H. Lee, A. Halliyal and R.E. Newnham ; *Am. Ceram. Soc. Bull.* ; **66**, 668~670 (1987)
- 9) A.R. Von Hippel ; *Dielectric and Waves*, John wiley and Sons, New York (1954)
- 10) Y.H. Lee, M.J. Haun, A. Safari and R.E. Newnham ; *Proc. Sixth IEEE ISAF*, 318~322 (1986)
- 11) IRE Standards on Piezoelectric Crystals, *Proc. IRE*, 46 (1958)
- 12) B.D. Cullity ; *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley (1978)
- 13) 北散豊樹 ; *セラミックス*, **14**, 209~214 (1979) (1989년 7월 13일 접수)