

# 공진법 기반의 [011] 분극 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 압전단결정 물성규명

제엽<sup>1</sup> , 심민섭<sup>1</sup>, 조요한<sup>1</sup>, 이원옥<sup>2</sup>, 이상구<sup>2</sup>, 이정민<sup>1</sup>, 서희선<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 국방과학연구소 해양기술연구원

<sup>2</sup> (주)아이블포토닉스

## Characterization of [011] Poled $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Single Crystals by Resonance Method

Yub Je<sup>1</sup>, Min Seop Sim<sup>1</sup>, Yohan Cho<sup>1</sup>, Wonok Lee<sup>2</sup>, Sanggoo Lee<sup>2</sup>, Jeong Min Lee<sup>1</sup>, and Hee Seon Seo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Maritime Technology Research Institute, Agency for Defense Development, Changwon 51504, Korea

<sup>2</sup> IBULE PHOTONICS, Incheon 21999, Korea

(Received August 25, 2021; Revised September 2, 2021; Accepted September 6, 2021)

**Abstract:** [011] poled ternary  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PIN-PMN-PT) single crystals have been investigated for active materials for acoustic transducers because of their high piezoelectric properties in both shear and transverse modes. In order to use [011] poled PIN-PMN-PT single crystals for acoustic transducers, the characterization of full-matrix material properties is required. In this study, full sets of compliance, dielectric, and piezoelectric constants of [011] poled rhombohedral PIN-PMN-PT were measured by a resonance method. Dimensions and geometries of 12 samples were proposed for measuring 17 independent material constants of [011] poled rhombohedral PIN-PMN-PT single crystals. Two sets of samples with different PT concentrations, 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT and 0.24PIN-0.46PMN-0.30PT, were fabricated and their material properties were measured. Measured impedance spectra and simulated impedance spectra of the samples were compared to check the accuracy of the measurements.

**Keywords:** Piezoelectric materials, Single crystals, PIN-PMN-PT, Resonant method

### 1. 서 론

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT),  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PIN-PMN-PT) 등으로 대표되는 PT 계열의 압전단결정 소재는 기존의 압전소재로 널리

활용되고 있는  $\text{PbZrTiO}_3$  (PZT) 압전세라믹 소재에 비하여 높은 전기-기계 결합계수( $k_{33}\sim 0.90$ )와 압전상수( $d_{33}\geq 1,500$  pC/N)를 가진다. 압전단결정 소재를 음향 트랜스듀서의 능동소자로 활용할 경우, 넓은 주파수 대역폭 확보와 고출력 및 고감도 음향송수신 특성을 얻을 수 있는 장점이 있고, 낮은 강성 계수로 인하여 트랜스듀서의 소형화 및 경량화 설계가 가능하다 [1-4]. PMN-PT의 1세대 압전단결정 소재는 뛰어난 압전성능에도 불구하고 낮은 rhombohedral-tetragonal 상전이 온도( $T_{RT}\sim 80^\circ\text{C}$ )로 고온에서의 안정성이 떨어져 음향센서 적용에 한계가 있어

✉ Yub Je; [sideze@add.re.kr](mailto:sideze@add.re.kr)

Copyright ©2021 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

왔다. 이러한 단점을 극복하기 위해 상전이 온도를 120 °C 까지 높은 PIN-PMN-PT 2세대 압전단결정 소재가 개발되어 고출력 구동이 가능한 음향 트랜스듀서에 적용하여 그 가능성을 확인하였다. 최근에는 재료 내부의 손실에 해당하는 기계적 품질계수를 높임으로써 발열에 강인한 특성을 보유한 Mn:PIN-PMN-PT 3세대 압전단결정이 제안되어 많은 연구가 수행되고 있다 [2-4].

압전단결정 소재는 결정 구조 및 분극 방향에 따라 서로 다른 압전 특성을 가지는데, [011] 결정 방향으로 분극된 압전단결정은 횡방향 진동모드 가짐에 적합한 높은 32 방향의 압전상수를 가지므로, 벤더 디스크, 벤더 바, 링형 및 복합체 등을 감응소자로 하는 음향 트랜스듀서에 적용이 기대되고 있다 [2-4]. [011] 방향으로 분극된 rhombohedral 결정구조의 PIN-PMN-PT 압전단결정은 9개의 탄성계수, 5개의 압전상수 및 3개의 유전상수, 즉 총 17개의 독립 물성 상수를 가지는 것을 특징으로 한다. 이 소재를 활용하여 음향 트랜스듀서의 모델링 및 설계를 위해서는 결정구조 및 분극방향에 따른 압전단결정 소재의 전체 물성을 정확하게 규명하는 것이 필수적으로 요구된다.

압전단결정 소재의 방향별 물성 상수 규명을 위한 대표적인 방법으로 공진법과 음속측정법이 활용되고 있다 [5,6]. 공진법은 요구되는 방향의 진동모드로 구동되는 물성시편의 공진 및 반공진 주파수를 측정하여 물성 상수를 산출하는 방법으로 방향별 전체 물성의 정확한 측정이 가능하지만, 제원이 다른 다수의 시편이 필요하고 시편에 대한 제작 균일성을 확보하는 것이 중요하다. 음속 측정법은 초음파 프로브로 물성 시편의 방향별 음속을 측정하여 물성 상수를 산출하는 방법으로 단일 시편으로 방향별 음속 측정이 가능하지만, 물성 상수 전체를 산출하기 힘들고, 물성 상수를 산출하는 방식도 복잡하다 [7-9]. 현재까지 [011] 분극 PIN-PMN-PT 압전단결정의 방향별 독립 물성 상수 규명을 위하여 공진법과 음속측정법을 혼합한 방식이 주도적으로 활용되어 왔지만 [8,9], 최근 [011] 분극 Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PZN-PT) 압전단결정 소재의 전체 물성을 공진법만을 활용하여 물성을 산출한 연구 결과가 발표된 바 있다 [10].

본 논문에서는 Bridgeman 방식으로 성장된 [011] 분극 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT 및 0.24PIN-0.46PMN-0.30PT 압전단결정 두 가지 조성의 소재에 대하여 공진법을 이용, 전체 물성 상수를 규명하였다. 17개의 전체 물성 상수를 산출하기 위하여 규정된 방향의 진동모드를 가지는 12개의 압전단결정 물성 측정 시편의 형상 및 크기를 제안하고, 제안된 형상 및 크기에 따라 물성 측정 시편을 제작하였다. 제작된 물성 측정 시편의 상전이온도, 항전계를 측정하여

구동전압 및 구동온도의 한계를 확인하였고, 저주파 정전 용량 및 임피던스 스펙트럼을 측정하여 물성 상수를 산출하였다. 측정된 임피던스 스펙트럼과 유한요소해석 임피던스 스펙트럼을 비교하여 물성 상수의 측정 정확도를 확인하였다.

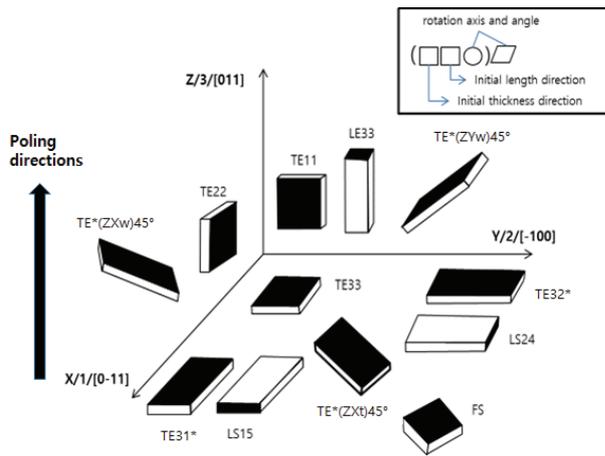
## 2. 물성 산출 방법

PIN-PMN-PT 압전단결정은 8개의 [111] 결정 방향으로 극성을 가질 수 있는 rhombohedral 결정구조를 가지는데, PIN-PMN-PT 압전단결정을 [011] 방향으로 분극하면 orthorhombic 결정구조의 mm2 대칭구조를 가지게 된다 [8]. [011] 방향으로 분극된 PIN-PMN-PT 압전단결정의 탄성계수( $S^E$ ), 압전상수( $d$ ) 및 유전상수( $\epsilon^T$ )는 식 (1) 과 같은 행렬로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned}
 [S^E] &= \begin{bmatrix} S_{11}^E & S_{12}^E & S_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ S_{12}^E & S_{22}^E & S_{23}^E & 0 & 0 & 0 \\ S_{13}^E & S_{23}^E & S_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66}^E \end{bmatrix} \\
 [d] &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{51} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{42} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
 [\epsilon^T] &= \begin{bmatrix} \epsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22}^T & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33}^T \end{bmatrix} \tag{1}
 \end{aligned}$$

식 (1)에서 확인할 수 있듯이, [011] 분극 PIN-PMN-PT 압전단결정은 9개의 탄성계수, 5개의 압전상수, 3개의 유전상수로 구성된 총 17개의 독립 물성 상수를 가진다.

[011] 분극 PIN-PMN-PT 압전단결정 소재의 전체 물성 상수를 산출하기 위하여 그림 1과 같이 12개의 물성 측정 시편을 사용하였다. 각각의 물성 측정 시편은 방향별 TE (thickness extension), LE (length extension), LS (length shear), TE\* (transverse extension) 및 FS (face shear) 모드로 구동하여 해당 방향의 물성 상수를 산출할 수 있도록 설계되었다 [10,11]. 모든 물성 측정 시편은 3방향으로 분극되었으며, 시편의 검은색 부분은 전극이



**Fig. 1.** Schematic drawing of material samples used for property characterization of [011]-poled PIN-PMN-PT single crystals.

증착된 면을 나타낸다. TE11, TE22, LS15, LS24, TE\*(ZXw)45° 및 TE\*(ZYw)45° 시편은 분극 방향과 전극 면의 증착 방향이 다르므로 3방향으로 전극 증착 및 분극 처리 후 전극면을 제거하고, 요구되는 진동 모드의 구동이 가능한 면에 전극을 증착하였다.

제안된 물성 측정 시편의 제원, 물성 상수 추출을 위한 수식 및 수식으로부터 도출되는 물성 상수 값은 표 1과 같다. 각 물성 측정 시편의 제원은 IEEE 표준 지침 [5,6]을 참고하여 요구되는 방향 및 진동 모드가 우세하게 가진될 수 있도록 설계하였다. 다중 물리 기반의 상용 유한요소 해석 도구인 COMSOL Multiphysics를 이용하여 물성 측정 시편의 임피던스를 해석하고 모드 형상을 확인하여 설계 진동 모드의 공진 및 반공진 주파수 대역에서 다른 방향 또는 다른 형태의 진동 모드와 간섭이 발생하지 않도록 최적의 제원 값을 도출하였다.

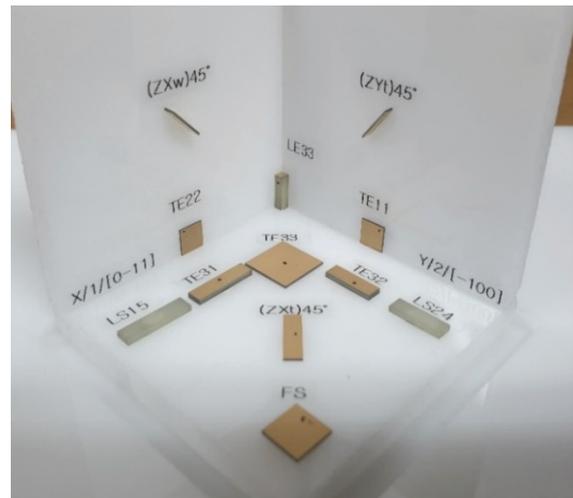
물성 추출 수식의  $\rho$ 는 밀도, X, Y, Z는 각 방향별 시편의 크기를 의미한다. TE11, TE22, TE33 시편은 저주파 정전용량  $C_{LF}$ 을 측정하여 방향별 유전상수  $\epsilon_{ii}^T$  값을 산출한다. LS15, LS24 시편을 활용하여 1, 2방향의 유전상수  $\epsilon_{11}^T$ ,  $\epsilon_{22}^T$ 를 산출할 수 있지만, 전극 면적이 좁고, 두께가 커서 정확도가 떨어지므로 TE11, TE22 시편을 추가로 제작하고 저주파 정전용량을 측정하여 유전상수를 산출하였다. LE33 시편은 3방향의 길이 공진모드(length extension)로 가진되도록 시편이 설계되었고, 공진주파수  $f_r$ , 반공진주파수  $f_a$  및 전기-기계 결합계수  $k_{33}$ 를 측정하여 3방향 탄성계수  $s_{33}^E$  및 압전상수  $d_{33}$ 를 산출하였다. TE31\*, TE32\* 시편은 각각 1방향, 2방향의 횡방향 공진모드(transverse extension)로 가진되도록 시편을 설계하였

고 공진주파수  $f_r$ , 반공진주파수  $f_a$  및 전기-기계 결합계수  $k_{31}$ ,  $k_{32}$ 를 측정하여 1, 2방향 탄성계수  $s_{11}^E$ ,  $s_{22}^E$  및 압전상수  $d_{31}$ ,  $d_{32}$ 를 산출하였다. LS15, LS24 샘플은 각각 1방향, 2방향의 전단모드(shear mode)가 가진되도록 시편을 설계하였고, 공진주파수  $f_r$ , 반공진주파수  $f_a$  및 전기-기계 결합계수  $k_{15}$ ,  $k_{24}$ 를 측정하여 1, 2방향 전단 탄성계수  $s_{55}^E$ ,  $s_{44}^E$  및 압전상수  $d_{15}$ ,  $d_{24}$ 를 산출하였다. FS 시편은 표면 전단모드(face shear)가 가진 되도록 시편을 설계하였고, 공진주파수  $f_r$ 를 측정하여 z축 45도 회전 좌표계의 탄성계수  $s_{66}^E$ '을 계산하고, TE31\*, TE32\* 시편에서 측정된 1, 2방향 탄성계수  $s_{11}^E$ ,  $s_{22}^E$ 를 활용하여 탄성계수  $s_{12}^E$ 를 산출하였다. TE\*(ZXt)45°, TE\*(ZYw)45°, TE\*(ZXw)45° 시편은 각각 XY, XZ, YZ 평면에서 45도 기울어진 방향으로 횡방향 공진모드(transverse extension)가 가진되도록 시편을 설계하였고, 각각의 공진주파수  $f_r$ 를 측정하여 탄성계수  $s_{66}^E$ ,  $s_{23}^E$ ,  $s_{13}^E$ 를 산출하였다.

### 3. 물성 산출 결과 및 분석

#### 3.1 물성 측정 시편 제작

[011] 분극 PIN-PMN-PT 압전단결정 소재의 전체 물성 상수 규명을 위하여 물성 측정 시편을 제안된 제원과 형상으로 그림 2와 같이 제작하였다. Bridgeman 방식으로 성장된 PIN-PMN-PT 압전단결정은 성장 시 Ti의 편석계수(segregation coefficient)에 의한 영향으로 잉곳의 위치에



**Fig. 2.** Fabricated samples used for property characterization of [011]-poled PIN-PMN-PT single crystals.

**Table 1.** Dimensions, vibration modes, and derived material properties of the samples for property measurement of [011]-poled PIN-PMN-PT single crystal.

Samples	Dimensions (X×Y×Z, mm)	Equations	Measured properties
TE11	5×5×0.25	$C_{LF} = \epsilon_{11} \frac{X \times Y}{Z}$	$\epsilon_{11}$
TE22	5×5×0.25	$C_{LF} = \epsilon_{22} \frac{X \times Y}{Z}$	$\epsilon_{22}$
TE33	10×10×0.4	$C_{LF} = \epsilon_{33} \frac{X \times Y}{Z}$	$\epsilon_{33}$
LE33	1×1×5	$s_{33}^D = \frac{1}{4\rho(f_a Z)^2}, k_{33}^2 = \left(\frac{\pi f_r}{2 f_a}\right) \cot\left(\frac{\pi f_r}{2 f_a}\right)$ $s_{33}^E = \frac{s_{33}^D}{1-k_{33}^2}, d_{33}^2 = k_{33}^2 s_{33}^E \epsilon_{33}^T$	$d_{33}, k_{33}, s_{33}^E$
TE31*	12×2×1	$s_{11}^E = \frac{1}{4\rho(f_r X)^2}, k_{31}^2 = \left(\frac{\pi f_a}{2 f_r}\right) \cot\left(\frac{\pi f_a}{2 f_r}\right)$ $d_{31}^2 = k_{31}^2 s_{11}^E \epsilon_{33}^T$	$d_{31}, k_{31}, s_{11}^E$
LS15	13×2×1	$s_{55}^E = \frac{1}{c_{55}^E}, c_{55}^E = 4\rho(f_r Z)^2$ $\frac{k_{15}^2}{k_{15}^2-1} = \left(\frac{\pi f_a}{2 f_r}\right) \cot\left(\frac{\pi f_a}{2 f_r}\right), d_{15}^2 = k_{15}^2 s_{55}^E \epsilon_{11}^T$	$d_{15}, k_{15}, s_{55}^E$
TE32*	2×10×1	$s_{22}^E = \frac{1}{4\rho(f_r Y)^2}, k_{32}^2 = \left(\frac{\pi f_a}{2 f_r}\right) \cot\left(\frac{\pi f_a}{2 f_r}\right)$ $d_{32}^2 = s_{22}^E \epsilon_{33}^T$	$d_{32}, k_{32}, s_{22}^E$
LS24	2×12×1	$s_{44}^E = \frac{1}{c_{44}^E}, c_{44}^E = 4\rho(f_r Z)^2$ $\frac{k_{24}^2}{k_{24}^2-1} = \left(\frac{\pi f_a}{2 f_r}\right) \cot\left(\frac{\pi f_a}{2 f_r}\right), d_{24}^2 = k_{24}^2 s_{44}^E \epsilon_{22}^T$	$d_{24}, k_{24}, s_{44}^E$
FS	6×6×0.4	$s_{66}^E = \frac{F^2}{4\rho(f_r Y)^2}, F = \frac{2k\alpha}{\pi}, k = 2.0288$ $\alpha = 0.975, s_{66}^E = s_{11}^E + s_{22}^E - 2s_{12}^E$	$s_{12}^E$
TE*(ZXt)45°	12×2×0.4	$s_{11}^E(ZXt)45^\circ = \frac{1}{4\rho(f_r X)^2} = \frac{s_{11}^E + s_{22}^E + 2s_{12}^E + s_{66}^E}{4}$	$s_{66}^E$
TE*(ZYw)45°	2×7×0.4	$s_{11}^E(ZYw)45^\circ = \frac{1}{4\rho(f_r Y)^2} = \frac{s_{22}^E + s_{33}^E + 2s_{23}^E + s_{44}^E}{4}$	$s_{23}^E$
TE*(ZXw)45°	6×1.2×0.4	$s_{11}^E(ZXw)45^\circ = \frac{1}{4\rho(f_r X)^2} = \frac{s_{11}^E + s_{33}^E + 2s_{13}^E + s_{55}^E}{4}$	$s_{13}^E$

따라 서로 다른 PT 조성을 가지게 된다 [12,13]. 따라서 Bridgeman 방식으로 성장된 PIN-PMN-PT 압전단결정 소재에 따른 조성 변화가 물성 변화에 미치는 영향을 확인하기 위하여 PT 조성이 낮은 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT와 PT 조성이 높은 0.24PIN-0.46PMN-0.30PT 압전단결정 소재에 대하여 각각 물성 측정 시편을 제작하고, 물성 상수를 산출하였다. 물성 측정 시편의 전극은 Au 박막을 증착하여 사용하였고, 5 kV/cm의 분극 전압을 인가하여 [011] 방향(3방향)으로 시편을 분극하였다.

### 3.2 PIN-PMN-PT 상전이온도, 항전계 측정 결과 및 분석

[011] 분극 PIN-PMN-PT 압전단결정의 전체 물성 상수 측정 수행에 앞서, 소재의 구동 온도 및 구동 전압 한계를 확인하기 위하여 상전이온도 및 항전계를 측정하였다. 측정에는 조성별 TE33 시편을 활용하였다.

그림 3은 [011] 분극 PIN-PMN-PT 압전단결정의 온도에 따른 상대 유전율 변화 측정 그래프이다. 상대 유전율은

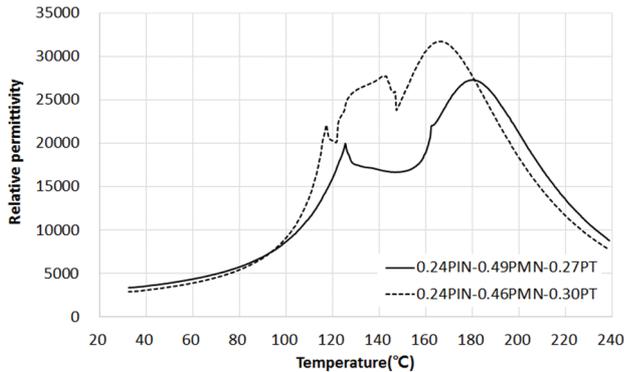


Fig. 3. Measured relative permittivity-temperature response of the [011]-poled PIN-PMN-PT single crystals.

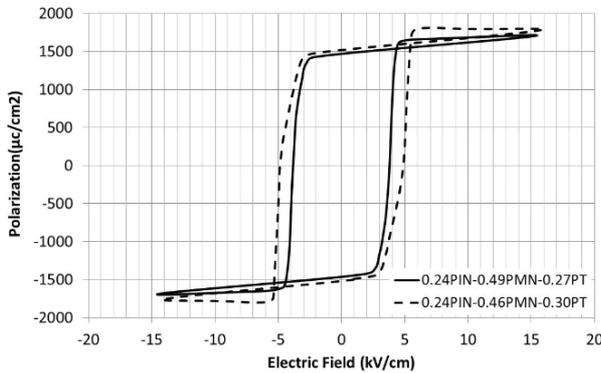


Fig. 4. Measured polarization-electric field response of the [011]-poled PIN-PMN-PT single crystals.

상온에서부터 온도가 올라갈수록 증가하는 경향이 나타나는데, rhombohedral-tetragonal 상전이 온도( $T_{RT}$ )에서 첫 번째 변곡점이 발생하고 tetragonal-cubic 상전이 온도인 큐리에 온도( $T_C$ )에서 두 번째 변곡점이 발생한다. 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT 유전율 변화 그래프에서 일부 다중 변곡점이 발견되는데, 이러한 다중 변곡점은 폴링 조건에 따라 rhombohedral-orthorombic-tetragonal 간의 다중 상전이로 인해 발생할 수 있다고 발표된 바 있다 [14,15]. 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT의 상전이온도는  $T_{RT}=122.9^{\circ}\text{C}$ ,  $T_C=179.9^{\circ}\text{C}$ 로 측정되었고, 0.24PIN-0.46PMN-0.30PT의 상전이온도는  $T_{RT}=116.4^{\circ}\text{C}$ ,  $T_C=165.9^{\circ}\text{C}$ 로 측정되어 PT 조성이 낮은 소재가 상대적으로 높은 상전이 온도를 가짐을 확인하였다. 측정 결과로부터 [011] 분극 PIN-PMN-PT 압전단결정 소재는 1세대 압전단결정인 PMN-PT의 상전이 온도( $T_{RT}=65\sim 95^{\circ}\text{C}$ ,  $T_C=135\sim 155^{\circ}\text{C}$ )에 비해 높은 상전이 온도 특성을 가짐을 확인하였다 [4].

그림 4는 [011] 분극 PIN-PMN-PT 압전단결정의 전계 변화에 따른 분극 변화 측정 그래프이다. 그래프에서 분극의 반전이 발생하여 분극이 0이 되는 전계를 항전계라 하며, 이는 소재의 최대 구동전압 한계를 결정한다. 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT의 항전계는  $3.8\text{ kV/cm}$ 로 측정되었고, 0.24PIN-0.46PMN-0.30PT의 항전계는  $5.0\text{ kV/cm}$ 로 측정되어 PT 조성이 높은 소재가 상대적으로 높은 항전계를 가짐을 확인하였다. 측정 결과로부터 [011] 분극 PIN-PMN-PT 압전단결정 소재는 1세대 압전단결정인 PMN-PT 소재의 항전계( $E_c=2.3\sim 2.8\text{ kV/cm}$ )에 비해 높은 항전계 특성을 가짐을 확인하였다 [4].

### 3.3 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT 물성 상수 산출 결과 및 분석

표 2는 제작된 물성 측정 시편의 정전용량 및 임피던스 스펙트럼 측정을 통해 산출된 [011] 분극 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT 압전단결정의 전체 물성 상수이다. TE11, TE22, TE33 시편의 저주파 정전용량 측정을 통해 산출된 상대 유전상수는  $\epsilon_{11}^T = 5,130$ ,  $\epsilon_{22}^T = 1,038$ ,  $\epsilon_{33}^T = 2,726$ 와 같다.

그림 5는 [011] 분극 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT 압전단결정 물성 측정 시편의 측정 임피던스 스펙트럼과 유한요소 기반의 해석 임피던스 스펙트럼을 비교한 그래프이다. 물성 측정 시편을 이용하여 측정한 임피던스 스펙트럼에서 공진 및 반공진 주파수를 추출한 후 표 1의 수식에 대입하여 표 2와 같이 압전단결정 전체 물성 상수 값을 산출하였다. 산출된 물성 값의 정확성 검증을 위해 유한요소 해석을 통해 계산된 임피던스 스펙트럼과 측정 스펙트럼을 비교하였다 [16,17]. 상용 해석 도구인 COMSOL Multiphysics를 이용해 각각의 물성 측정 시편과 동일 형상 및 제원으로 구성된 해석모델에 산출된 물성 상수 값을 입력하여 임피던스 스펙트럼을 계산하였다.

[011] 분극 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT 압전단결정의 측정 임피던스와 해석 임피던스를 비교한 결과, 공진주파수 및 반공진주파수의 오차율이 최대 6% 수준으로 비교적 잘 일치하는 것을 확인하였다. LS15, LS24 시편의 경우, 제작 및 분극이 가능한 시편의 두께를 고려하여 전단 모드가 고주파 대역에 위치하도록 설계되었기 때문에 임피던스 스펙트럼에서 전단 모드 외에 다른 진동 모드가 확인되었으나 전체적인 전단 모드의 공진 및 반공진 주파수는 측정 값과 해석 값이 잘 일치하는 것을 알 수 있다. TE\*31, TE\*(ZXt)45°, TE\*(ZYw)45°, TE\*(ZXw)45° 시편은 측정 임피던스 스펙트럼과 유한요소 해석된 임피던스 스펙트럼

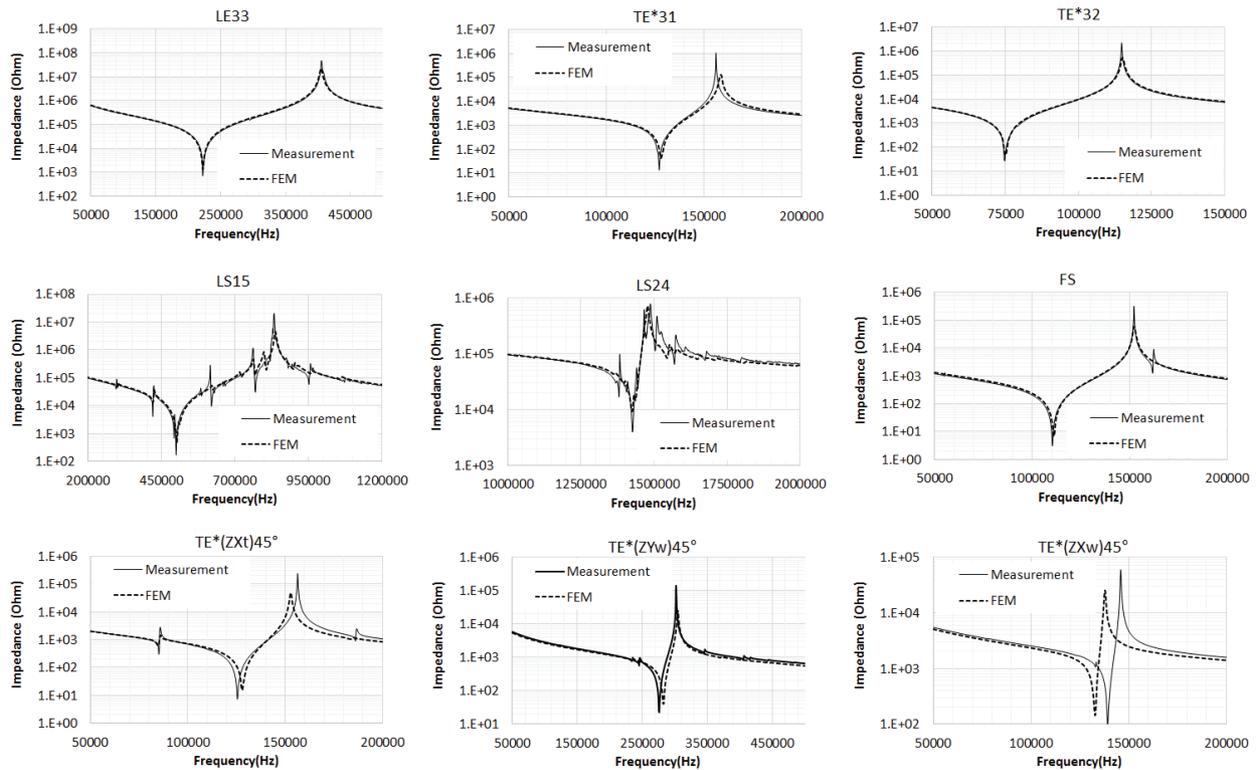
간의 약간의 오차가 있음을 확인하였다. TE\*31 시편의 측정 스펙트럼과 해석 스펙트럼의 차이는 [011] 분극 PIN-PMN-PT 압전단결정의 낮은 1방향 압전상수( $d_{31}$ ) [12,13]로 인하여 1방향의 길이 방향 진동 모드가 주도적으로 발생하지 않아서 산출된 물성 값에 ( $s_{11}^E, d_{31}$ ) 약간의 오차가 발생했을 것으로 판단된다. TE\*(ZXt)45°, TE\*(ZYw)45°, TE\*(ZXw)45° 시편은 모두 수학적으로 요구되는 축 방향으로 45도 회전된 시편으로서 시편을 요구되는 방향으로

가공 및 분극 작업 시 제작 정밀도 확보에 한계가 있고, 이러한 제작 편차에 의해 측정 스펙트럼과 해석 스펙트럼의 차이가 발생했다고 판단된다.

물성 산출 결과 [011] 분극 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT 압전단결정은 32 방향의 횡방향 모드와 15방향의 전단 모드에서 PZT4의 압전상수( $d_{32} = -123 \text{ pC/N}$ ,  $d_{15} = 496 \text{ pC/N}$ ) 및 전기-기계 결합계수( $k_{32} = 0.33$ ,  $k_{15} = 0.51$ )에 비하여 [18] 높은 압전상수( $d_{32} = -974 \text{ pC/N}$ ,  $d_{15} =$

**Table 2.** Measured and compensated material property matrices of [011]-poled 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT single crystal.

Elastic compliance constants ( $10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ )								
$s_{11}^E$	$s_{12}^E$	$s_{13}^E$	$s_{22}^E$	$s_{23}^E$	$s_{33}^E$	$s_{44}^E$	$s_{55}^E$	$s_{66}^E$
12.00	-20.26	13.63	53.88	-32.52	26.82	15.17	125.20	24.59
Piezoelectric coefficients ( $10^{-12} \text{ C/N}$ )					Piezoelectric coefficients ( $10^{-12} \text{ C/m}^2$ )			
$d_{31}$	$d_{32}$	$d_{33}$	$d_{15}$	$d_{24}$	$\epsilon_{11}$	$\epsilon_{22}$	$\epsilon_{33}$	
345.2	-974.0	686.2	2,162.0	112.7	5,130	1,038	2,726	
Electromechanical coupling coefficient					Density ( $\text{kg/m}^3$ )			
$k_{31}$	$k_{32}$	$k_{33}$	$k_{15}$	$k_{24}$	$\rho$			
0.64	0.85	0.85	0.91	0.30	8,160			



**Fig. 5.** Measured impedance curves and FEM simulated impedance curves with measured material parameter of [011]-poled 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT samples.

2,162 pC/N) 및 전기-기계 결합계수( $k_{32} = 0.85$ ,  $k_{15} = 0.91$ )를 가지는 것으로 확인되었다. 따라서 해당 진동모드로 구동하는 음향 트랜스듀서에 [011] 분극 PIN-PMN-PT 압전단결정을 적용할 때 우수한 성능을 나타낼 수 있을 것으로 기대된다.

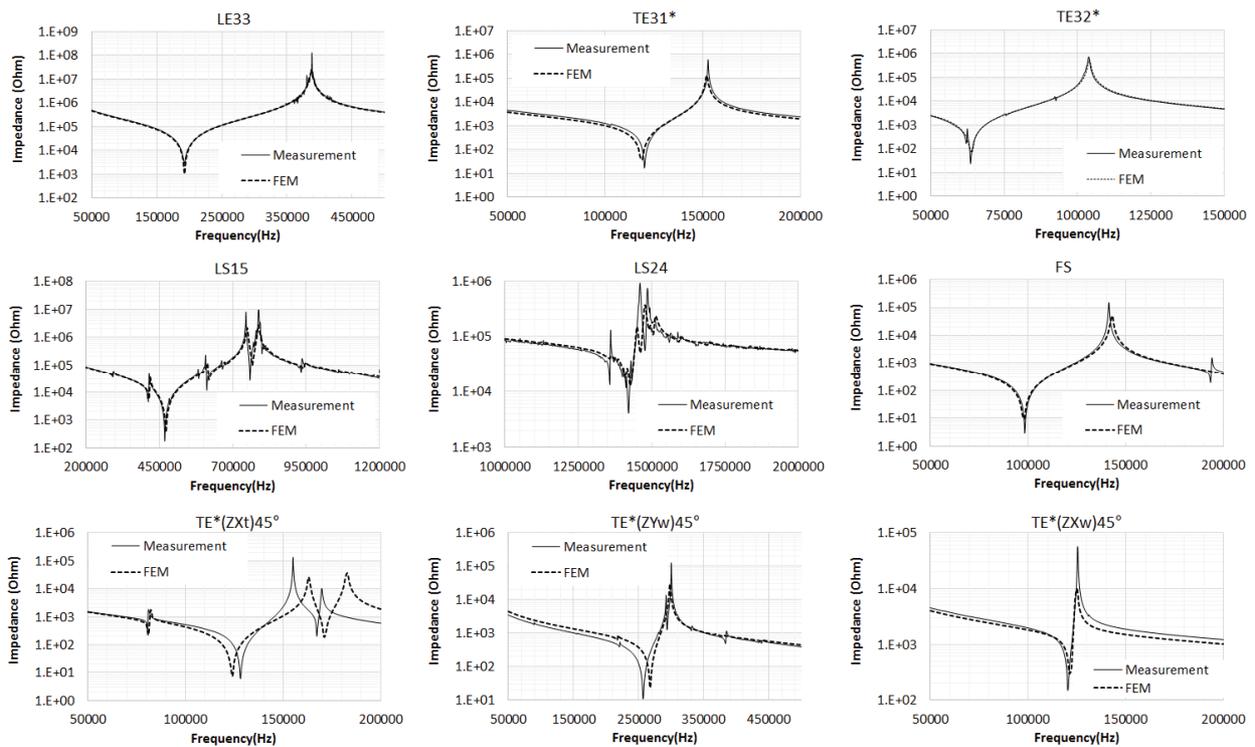
### 3.4 0.24PIN-0.46PMN-0.30PT 물성 산출 결과 및 분석

표 3은 제작된 물성 측정 시편의 정전용량 및 임피던스 스펙트럼 측정을 통해 산출된 [011] 분극 0.24PIN-0.46PMN-0.30PT 압전단결정 전체 물성 상수이다. TE11, TE22, TE33 시편의 저주파 정전용량 측정을 통해 산출된 상대 유전상수는  $\epsilon_{11}^T = 6,345$ ,  $\epsilon_{22}^T = 1,116$ ,  $\epsilon_{33}^T = 3,582$ 와 같다.

그림 6은 [011] 분극 0.24PIN-0.46PMN-0.30PT 압전단결정 물성 측정 시편의 측정 임피던스 스펙트럼과 유사한

**Table 3.** Measured and compensated material property matrices of [011]-poled 0.24PIN-0.46PMN-0.30PT single crystal.

Elastic compliance constants ( $10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ )								
$s_{11}^E$	$s_{12}^E$	$s_{13}^E$	$s_{22}^E$	$s_{23}^E$	$s_{33}^E$	$s_{44}^E$	$s_{55}^E$	$s_{66}^E$
13.60	-25.15	17.84	75.05	-45.87	35.85	15.25	142.91	12.42
Piezoelectric coefficients ( $10^{-12} \text{ C/N}$ )					Piezoelectric coefficients ( $10^{-12} \text{ C/m}^2$ )			
$d_{31}$	$d_{32}$	$d_{33}$	$d_{15}$	$d_{24}$	$\epsilon_{11}$	$\epsilon_{22}$	$\epsilon_{33}$	
448.2	-1,380.6	940.3	2,555.3	115.1	6,345	1,116	3,582	
Electromechanical coupling coefficient					Density ( $\text{kg/m}^3$ )			
$k_{31}$	$k_{32}$	$k_{33}$	$k_{15}$	$k_{24}$	$\rho$			
0.68	0.90	0.88	0.90	0.30	8,160			



**Fig. 6.** Measured impedance curves and FEM simulated impedance curves with measured material parameter of [011]-poled 0.24PIN-0.46PMN-0.30PT samples.

요소 기반의 해석 임피던스 스펙트럼을 비교한 그래프이다. 측정 임피던스 스펙트럼과 해석 임피던스 스펙트럼을 비교한 결과 공진주파수 및 반공진주파수의 오차율이 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT의 압전단결정 소재와 유사한 최대 6% 수준의 오차율로 비교적 잘 일치하는 것을 확인하였다. LS15, LS24 시편의 경우, 낮은 PT 조성의 압전단결정과 마찬가지로 전단 모드 외에 다른 진동 모드가 임피던스 스펙트럼에서 확인되었으나 전체적인 전단 모드의 공진 및 반공진 주파수는 측정 값과 해석 값이 잘 일치하는 것을 알 수 있다. TE\*(ZXt)45°, TE\*(ZYw)45°, TE\*(ZXw)45° 시편은 측정 임피던스 스펙트럼과 유한요소 해석된 임피던스 스펙트럼의 약간의 오차가 있음을 확인하였다. 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT 측정 결과와 마찬가지로 TE\*(ZXt)45°, TE\*(ZYw)45°, TE\*(ZXw)45° 시편을 요구되는 방향으로 가공 및 분극 작업 시 제작 정밀도 확보에 한계가 있고, 이러한 제작 편차에 의해 측정 스펙트럼과 해석 스펙트럼의 차이가 발생했다고 판단된다.

물성 산출 결과 [011] 분극 0.24PIN-0.46PMN-0.30PT 압전단결정 또한 32방향의 횡방향 모드와 15방향의 전단 모드에서 PZT에 비하여 높은 앞전상수( $d_{32} = -1,381 \text{ pC/N}$ ,  $d_{15} = 2,555 \text{ pC/N}$ ) 및 전기-기계 결합계수( $k_{32} = 0.90$ ,  $k_{15} = 0.90$ )를 가지는 것으로 확인되고, 음향 트랜스듀서에 적용 시 우수한 성능을 나타낼 수 있을 것으로 기대된다. 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT와 0.24PIN-0.46PMN-0.30PT의 산출된 물성 상수를 비교하면 조성에 따라  $d_{32}$ 는 35%,  $d_{15}$ 는 17%의 물성 범위를 가지는 것으로 확인되었다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 Bridgeman 방식으로 성장된 [011] 분극 0.24PIN-0.49PMN-0.27PT 및 0.24PIN-0.46PMN-0.30PT 두 가지 조성의 압전단결정 소재에 대하여 공진법을 이용하여 물성 상수를 산출하였다. 해당 소재의 17개 독립 물성 상수를 산출하기 위하여 12개의 물성 측정 시편의 형상 및 크기를 제안하고 제작하였다. 제작된 물성 측정 시편의 저주파 정전용량 및 임피던스 스펙트럼을 측정하여 조성별 물성 상수를 산출하였고, 측정된 임피던스 스펙트럼과 유한요소 해석으로 계산된 임피던스 스펙트럼을 비교하여 측정 정확도를 확인하였다. 공진 및 반공진주파수 측정 값과 해석 값은 6% 이내의 오차로 비교적 높은 정확도로 물성 상수가 산출되었음을 확인하였고, 공진법을 활용하여 [011] 분극 PIN-PMN-PT와 같이 많은 개수의 독립 물성 상수를 가지는 소재의 물성도 규명이 가능함을 확인하였

다. 물성 측정 결과 [011] 분극 PIN-PMN-PT 압전단결정은 횡방향 모드와 전단 모드에서 높은 압전 상수를 가지는 것으로 확인되었으며, 해당 진동모드로 구동하는 음향 트랜스듀서로 해당 소재를 적용할 때 우수한 성능을 나타낼 수 있을 것으로 기대된다.

#### ORCID

Yub Je

<https://orcid.org/0000-0001-6363-1887>

#### REFERENCES

- [1] L. M. Ewart, E. A. McLaughlin, H. C. Robinson, J. J. Stace, and A. Amin, *IEEE Trans. Ultrason. Eng.*, **54**, 2469 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2007.561>]
- [2] S. Zhang, F. Li, J. Luo, R. Sahul, and T. R. Shrout, *IEEE Trans. Ultrason. Eng.*, **60**, 1572 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2013.2737>]
- [3] S. Zhang, F. Li, F. Yu, X. Jiang, H. Y. Lee, J. Luo, and T. R. Shrout, *J. Korean Ceram. Soc.*, **55**, 419 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.4191/kcers.2018.55.5.12>]
- [4] S. Zhang and F. Li, *J. Appl. Phys.*, **111**, 031301 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1036/1.3679521>]
- [5] IEEE Standard on Piezoelectricity, ANS/IEEE Std No.176 (1987)
- [6] Standard Definitions and Methods of Measurement for Piezoelectric Vibrators, ANS/IEEE Std No.177 (1966).
- [7] X. Liu, S. Zhang, J. Luo, T. R. Shrout, and W. Cao, *J. Appl. Phys.*, **106**, 074112 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3243169>]
- [8] Y. Zhang, D. Liu, Q. Zhang, W. Wang, B. Ren, X. Zhao, and H. Luo, *J. Electron. Mater.*, **40**, 92 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-010-1390-2>]
- [9] E. Sun, S. Zhang, J. Luo, T. R. Shrout, and W. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 032902 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3466906>]
- [10] S. Zhang and L. C. Lim, *AIP Adv.*, **8**, 115010 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5064418>]
- [11] S. Zhang, W. Jiang, R. J. Meyer, F. Li, J. Luo, and W. Cao, *J. Appl. Phys.*, **110**, 064106 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3638691>]
- [12] S. Zhang and F. Li, *J. Appl. Phys.*, **111**, 031301 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3679521>]
- [13] J. Luo, W. Hackenberger, S. Zhang, and T. R. Shrout, *Proc. 2009 IEEE International Ultrasonics Symposium* (IEEE, Rome, Italy, 2009) p. 968. [DOI: <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.2009.5441884>]
- [14] F. Li, S. Zhang, D. Lin, J. Luo, Z. Xu, X. Wei, and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.*, **109**, 014108 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3530617>]
- [15] K. K. Rajan, M. Shanthi, W. S. Chang, J. Jin, and L. C. Lim, *Sens. Actuators, A*, **133**, 110 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2006.03.036>]

- [16] S. H. Lee, S. S. Lee, Y. Roh, H. Y. Lee, and J. H. Han, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **17**, 31 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2004.17.1.031>]
- [17] M. J. Zipparo and C. G. Oakley, *Proc. 2001 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings. An International Symposium (Cat. No.01CH37263)* (IEEE, Atlanta, USA, 2001). [DOI: <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.2001.991892>]
- [18] J. L. Butler and C. H. Sherman, *Transducers and Arrays for Underwater Sound, 2nd Ed.* (Springer, Switzerland, 2016) p. 643.