

LaMnO₃의 첨가가 PZT의 소결현상 및 전기적 기계적 성질에 미치는 영향

金 鉉 瓊, 朱 雄 吉
한국과학원 재료공학과
(1980년 4월 18일 접수)

The Effect of LaMnO₃ Addition on Sintering Phenomena and Electro-mechanical Properties of PZT

Hyun Joon Kim and Woong Kil Choo
Dept. of Materials Science, KAIS
(Received April 18, 1980)

ABSTRACT

The sintering phenomena and piezoelectric properties of PZT ceramics of composition $Pb(Zr_{0.5}; Ti_{0.46})O_3$ were investigated when a small quantity of La_2O_3 , $LaMnO_3$, and $LaCrO_3$ were added. The unwanted chemical composition change in PZT during sintering process due to PbO evaporation poses a severe problem in PZT manufacturing. It is observed that an addition of small amount of $LaMnO_3$ to PZT markedly decreases the evaporation of PbO during sintering. The green compact of $(1-x)PZT \cdot xLaMnO_3$ ($x=0.02 \sim 0.10$) could be sintered under O_2 atmosphere alone with no significant loss of PbO . The planar coupling factor k_p of the sintered $0.98Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3 \cdot 0.02LaMnO_3$ is similar to that of commercial PZT 6A. Microstructure investigation shows that part of sintering process of $Pb(Zr, Ti)O_3 \cdot LaMnO_3$ system progresses via liquid phase sintering. It is believed that the evaporation of PbO in PZT sintering is restricted by the addition of $LaMnO_3$ due to the above phenomena. Furthermore the solid solution of $LaMnO_3$ in PZT causes diffuse phase transition.

1. 緒 論

압전성을 갖는 물질은 transducer, high voltage generator, electroacoustic device, resonator 간 여러분야에 應用되고 있다.

특 넓은 온도범위에서 전기적 기계적 性質이 높고 안정한 lead zirconate titanate (PZT)는 重要한 압전물질로서 tetragonal 구조와 rhombohedral 구조의 相경계 (phase boundary)가 存在하는 조성범위 (MPB 조성)에서는 분극과정도 용이하고 아주 높은 압전성을 갖는다.

PZT는 다른 物質을 少量만 첨가하더라도 物理的性質이 크게 변화하므로, 압전성질을 높이기 위하여 활발한 연구가 進行되어 왔다. PZT에 첨가하는 물질에 따라 분류하면 다음과 같다.

(1) Isovalent substitution: Pb site에 Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , 등으로 치환한 경우⁽¹⁾

(2) Additives causing A-position vacancies: Pb site에 La^{3+} , Zr-Ti site에 Nb^{5+} 등이 치환된 경우⁽¹⁾⁽²⁾

(3) Additives causing O-position vacancies: Pb site에 K^+ , Na^+ 등이 Zr-Ti site에 Fe^{3+} , Sc^{3+} , Co^{3+} 등이 치환된 경우⁽³⁾⁽⁴⁾

(4) 첨가제 전자의 축적이 어려운 경우로 Cr, U, Mn등을 첨가한 경우⁽⁵⁾

(5) Compensating valence substitution: PZT에 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃⁽⁶⁾⁽⁷⁾, Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃, Nb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃, ABO₃⁽⁸⁾등을 첨가한 경우 (여기서, ABO₃의 A는 Na⁺, K⁺, Bi³⁺, La³⁺등이고, B는 Nb⁵⁺, Sb⁵⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺등이다.)

이와같이 첨가하여 압전성질을 지속 높여왔으나, 소결기구와 미세구조의 변화에 따른 압전성질의 변화에 대하여는 확실히 되어있지 못하다. 특히 domain 구조에 대한 실제 system에서의 연구는 많이 되어있지 않다.

본 연구에서는 PZT에 LaMnO₃의 작은 분화시켜 첨가하여 그 소결현상과 미세구조 및 첨가물에 따른 전기적 기계적 성질을 조사하였다. 여기서, LaMnO₃는 Mn³⁺ ion의 Jahn-Teller effect로 distorted orthorhombic (perovskite structure)이며, 자성을 갖는 것으로 알려져 있다⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

2. 實驗方法

2.1 시편준비

시약은 PbO(99.6%), TiO₂(99.4%), ZrO₂(99.0~99.

52%) La₂O₃(99.9%), MnO₂(99.5%), Cr₂O₃(99.5%)를 사용하여 각 조성에 따라 무게를 달았고, wet ball milling으로 12시간 동안 혼합한 후, 탄축상태가 된 것을 100~120°C에서 24시간 이상 건조시켰다.

건조시킨 분말 덩어리를 분쇄하여 alumina 도가니에 담고 뚜껑을 닫아 850°C에서 1시간 하소시킨 후 노냉시켰다. 하소한 분말의 X-ray회절 분석 결과, PZT 용체를 이룰 수 있었다. 소시킨 분말을 wet ball milling으로 분쇄한 후, 결합제 1 wt. % PVA 용액과 윤활제로 4% stearic acid를 첨가하여 oven에서 80~100°C로 유지하여 건조시켰다. 건조된 분말 덩어리를 분쇄하여 100mesh sieve를 통과시켰다.

직경 15.17mm인 disc 모양으로, 2.5 ton/cm² 압력으로 성형하여 pot furnace에서 450~500°C로 유지하여 1시간 동안 가열하여 결합제와 윤활제를 날려 보냈다.

PZT의 소결은 PbO의 휘발 때문에 Fig.1(a)와 같이 하고 있으나, 본 실험에서 대한 조정에서는 PbO의 휘발이 매우 작으므로 Fig.1(b)와 같이 crucible을 배열하였다. PbO의 휘발은 Table 1.과 같았다. 소결은 산소분위기하에서 1200, 1225, 1275, 1300°C에서 각 1시간씩 행하였다.

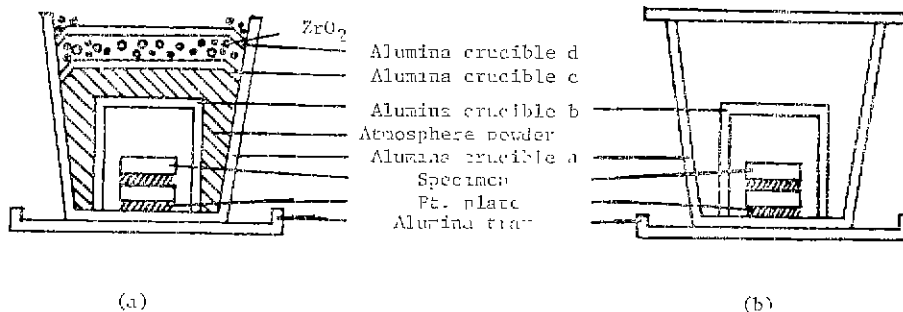


Fig. 1 Physical arrangement for atmosphere sintering.

Table I. Weight loss (mole %) caused by PbO vaporization in (1-x) Pb(Zr_{0.51}Ti_{0.46})O₃-x LaMnO₃

Sintering temp. (°C)	1200	1225	1250	1275	1300
x (%)					
2	0.37	0.51	0.49	0.92	1.12
5	0.30	0.44	0.55	0.79	0.97
10	0.33	0.47	0.52	0.68	0.95

소결한 시편의 표면을 깨끗이 한 후, low speed diamond saw (Buehler Ltd. Isomet 11-1180)로 두께가 0.

3~0.5mm 정도 되도록 지르고, 일정한 두께가 되도록 갈아 그 두께를 측정하였다. 이 얇은 시편에 silver paste (Du Pont Co. #6320)를 분과 silk screen 방법으로 바른 후, 720°C에서 1시간 이상 가열하여 부착시켰다. 가열시 생긴 산화막을 abrasive paper로 연마하여 제거한 후, 등침을 납땀하였다. 이 때 절극은 ceramic body에 강하게 밀착되었다.

분극은 silicone oil속에 시편을 넣고 100°C로 유지시킨 후 20~30kV/cm의 전장을 1시간 동안 가한 후, 전장은 계속 가하면서 30분 동안에 fan을 이용하여 상온으로 냉각시켜 행하였다.

2.2 특성조사 및 조직검사

2.2.1 유전상수의 측정

전극을 입힌 각 시편을 분극하기 전과 후에 capacitance bridge (General Radio Co. Type 716-C)로 capacitance와 dissipation factor를 측정하였다. Signal generator로서는 oscillator (Hewlett Packard Co. 204C)를 사용하여 1 kHz, P-P 0.4volt/cm에서 측정하였고, detector로서는 null detector (General Radio Co. Type 1232-A)로 측정하였다. Capacitance와 dissipation factor

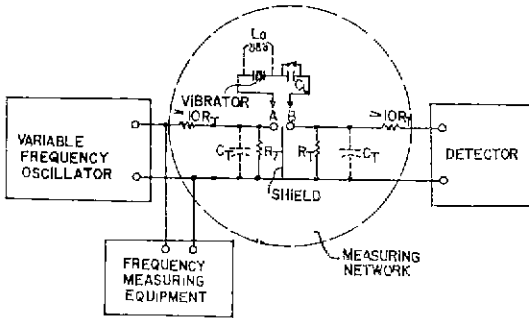


Fig. 2 Transmission measuring circuit. (11)

에서 상대유전상수를 구하였다.

2.2.2 온도변화에 따른 유전상수의 측정

시편을 한 끝이 막힌 동관 爐속에 넣고 爐의 온도를 서서히 올러가며 측정하였다. 온도 측정은 Copper-Constantan 열전대를 사용하여 온도가 완전히 안정된 후에 측정하였다.

2.2.3 압전특성의 측정

본 실험에서는 IRE standard에 따라 resonance 방법으로 측정하였으며, 사용한 회로는 Fig. 2와 같다(11). 여기서, motional resonance frequency f_s , parallel resonance frequency f_p , mechanical quality factor Q_M 등을 구할 수 있었으며, planar coupling factor k_p 는 간단히 다음과 같은 식에서 구하였다(12).

$$k_p \approx 1.125 \sqrt{\frac{f_p^2 - f_s^2}{f_p^2}} \dots \dots \dots (1)$$

2.2.4 조직검사

소결한 시편을 연마하여, 5% HCl 100cc에 몇 방울의 HF를 etchant로 사용하여 30초 이상 부식시킨 후 현미경으로 관찰하였다. 현미경의 배율은 500~800배로 하여, 한 시편에 대해 3~4장의 사진을 임의의 다른 부분으로 찍하여 찍었다. 그리고, linear intercept 방법으로 입자의 평균 크기를 구하였다.

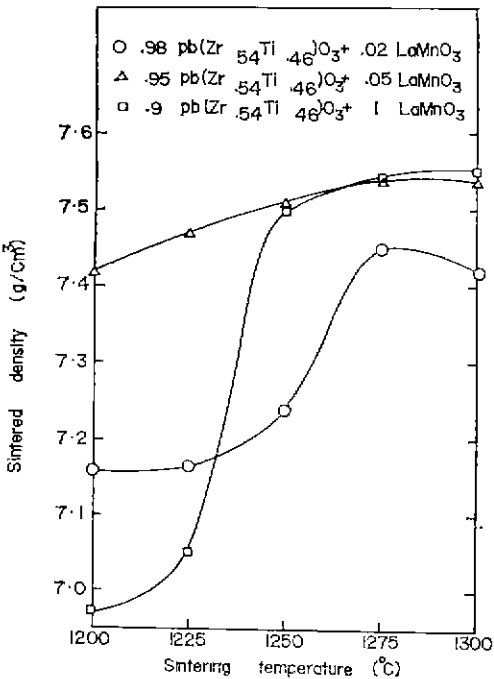


Fig. 3 (a) Dependence of sintered density of PZT ceramics on the addition of LaMnO₃ and sintering temperature.

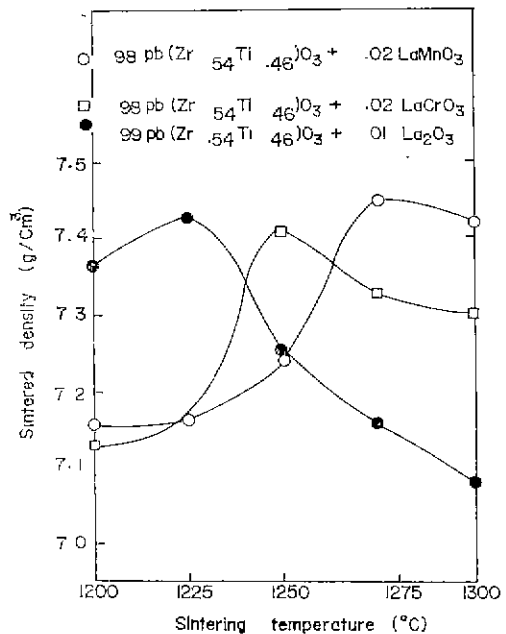


Fig. 3 (b) Dependence of sintered density of PZT ceramics on the addition of LaMnO₃, LaCrO₃, La₂O₃ and sintering temperature.

3. 結果 및 考察

3.1 소결밀도

각 조성에서의 소결온도에 따른 소결 밀도는 Fig. 3에 나타났다. LaMnO₃의 양이 많을수록 소결밀도가 높았고, 2% LaMnO₃를 첨가했을 때의 소결밀도는 1275°C에서 가장 높았고 온도가 더 높으면 감소하였다. Table I.에서 보듯이 소결온도가 높아지면 무게 감량이 많아지고 있다. 이 무게감량은 PbO의 휘발에 기인한 것이고, 이것은 온도의 증가함에 따라 PbO vapor pressure가 증가한다는 Härdtl의⁽¹³⁾ 실험결과에서도 알 수 있다.

3.2 X-ray 회절분석

0.98 Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃-0.02LaMnO₃ 조성에 대해 Debye Scherrer 사진을 찍어 Cohen's method에 의하여 격자상수를 구한 결과, $a_0=4.02\text{\AA}$, $c_0=4.16\text{\AA}$ 이었고,

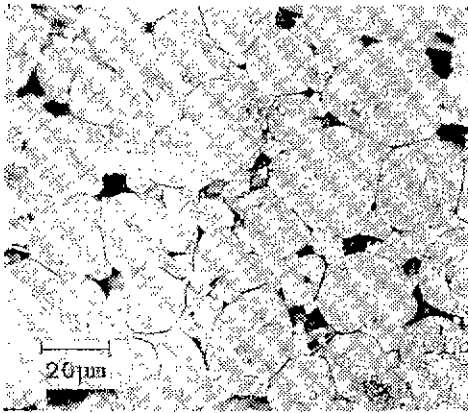
$c_0/a_0=1.035$ 이었다. Unit cell의 부피는 67.227\AA^3 이었고, 이론 밀도는 8.004g/cm^3 이었다.

3.3 소결기구 및 미세구조

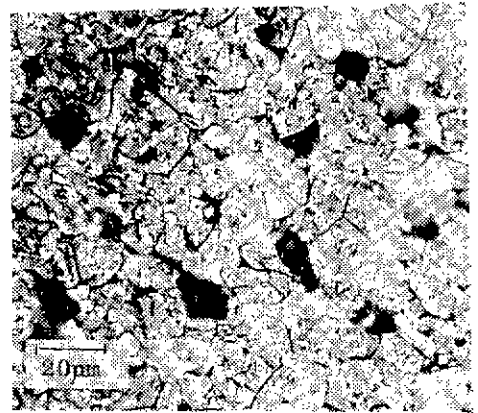
순수한 PZT의 소결은 고상소결로 알려져 있으며, Atkin과 Fulrath에 의하면 Coble model을 따라 소결된다고 하였다⁽¹⁴⁾.

그러나, 본 system의 경우는 Fig. 4에서와 같이 입자 경계에서 액상을 볼 수 있었고, 이 액상이 닿은 입자는 둥그렇게 자란 것을 볼 수 있었다. PZT나 LaMnO₃의 용점은 1300°C 보다 높으므로 액상은 PZT와 LaMnO₃간의 eutectic phase로 추측된다.

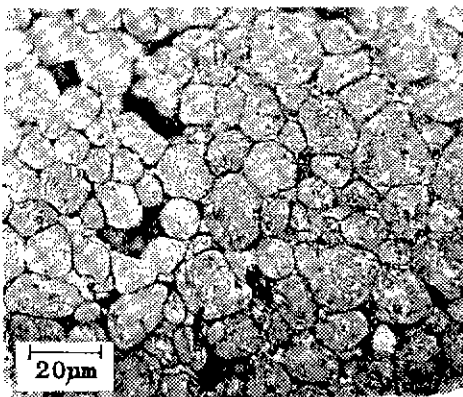
이것을 알아보기 위하여 PZT를 compacting한 위에 LaMnO₃를 compacting하여 1275°C에서 1시간 동안 소결하였다. 그 결과 PZT와 LaMnO₃가 반응하여 결합되었고, 현미경 조직은 Fig. 5와 같았다. Fig. 5(a)의 흰 점들과 Fig. 5(b)의 회색부분이 PZT와 LaMnO₃가 확산



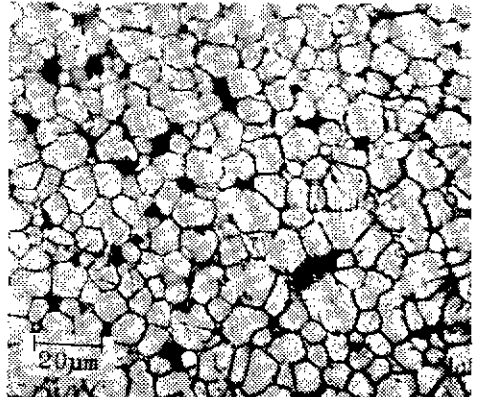
(a) $x=0.02$, sintered at 1300°C for 1 hour.



(b) $x=0.02$, sintered at 1275°C for 4 hours.



(c) $x=0.05$, sintered at 1275°C for 1 hour.



(d) $x=0.1$, sintered at 1275°C for 1 hour.

Fig. 4 Optical micrographs of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3-x\text{LaMnO}_3$

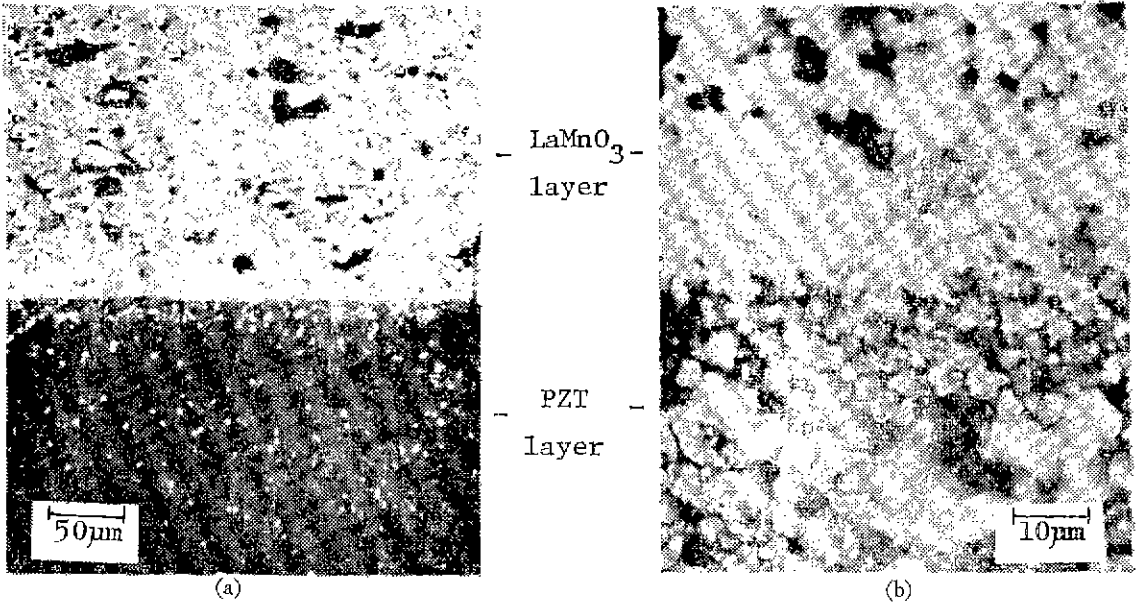


Fig. 5 Optical micrographs of contact layer $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ and LaMnO_3 sintered at 1275°C for 1 hour.

Table II Grain size dependence on sintering temperature, sintered for 1 hour in O_2 atmosphere. (μm)

Sintering temp. ($^\circ\text{C}$)	1200	1225	1250	1275	1300
Composition					
$0.98\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3 - 0.02\text{LaMnO}_3$	6.3	7.9	14.4	15.4	30.0
$0.95\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3 - 0.05\text{LaMnO}_3$	8.9	12.1	16.0	17.8	23.5
$0.9\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3 - 0.1\text{LaMnO}_3$	8.4	10.5	11.2	11.4	15.1
$0.98\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3 - 0.02\text{LaCrO}_3$	6.3	7.5	11.1	18.8	30.0

에 의한 화학반응을 일으켜 solid solution을 형성한 층으로 판단된다. 1시간 동안의 소결에 의하여 생긴 재료층의 두께는 약 $10\mu\text{m}$ 으로 관찰된다.

또한, 이 접합층의 입자크기가 일반적으로 PZT층의 입자보다 작은 것으로 나타나며, Table II.와 Fig.4에서 볼 수 있듯이 LaMnO_3 가 grain growth inhibitor로 작용하는 것과 부합된 현상을 보인다. 그러나, LaMnO_3 의 grain growth inhibitor로서의 역할이 La^{3+} 의 단독적인 역할인지 La^{3+} 와 Mn^{3+} 의 복합적인 역할인지는 명확하지 않다.

소결시간에 따른 입자의 성장은 Fig.6과 같다. LSW 이론을 따르면 등온하에서 소결시간에 따른 입자성장은 소결시간 (t)과 평균 입자크기 (\bar{r})간에 다음과 같

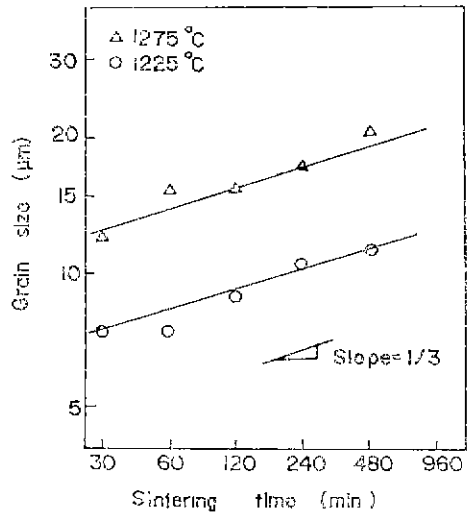


Fig. 6 Dependence of grain size of $0.98\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3 - 0.02\text{LaMnO}_3$.

은 관계식을 갖는다.

$$\bar{r}^n - \bar{r}_0^n = k(t - t_0) \dots \dots \dots (2)$$

Fig.6에서 n 값은 거의 3이며, 따라서 입자성장은 diffusion controlled mechanism을 따른다고 생각된다.

3.4 유전상수와 curie temperature

Table III.에서 볼 수 있듯이 LaMnO_3 양이 많아질수

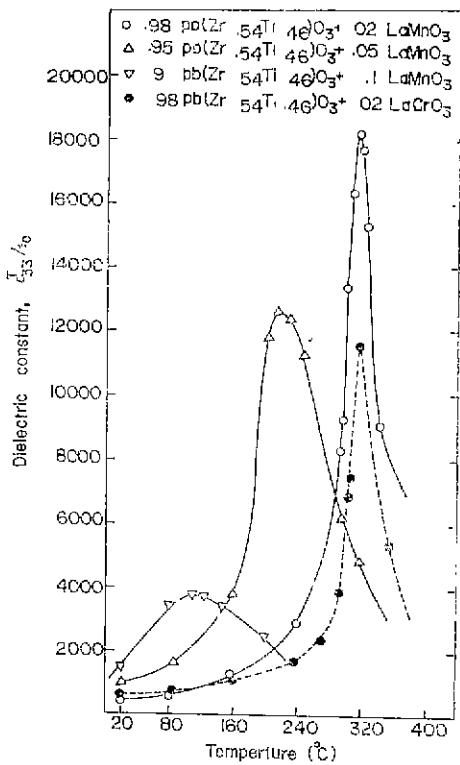


Fig. 7 Temperature dependence of dielectric constant.

록 상온에서의 유전상수는 커지고 있다. 이것은 Fig. 7에서와 같이 LaMnO₃양이 증가할수록 curie temperature가 떨어지고 常溫에서는 유전상수가 커지는 것으로說明된다.

입자크기는 Table II.에서 볼 수 있듯이 소결온도가 높을수록 LaMnO₃량이 적을수록 크다. 입자크기와 유전상수와의 관계는 Buessens et al.이 순수한 BaTiO₃에서 internal stress model로 설명하고 있다⁽¹⁵⁾. Displacive phase transition을 일으키는 지평을 curie 온도 T_c 이하로 생각하면 결정구조가 cubic system이 tetragonal system으로 된다. 이 때 a축은 수축하고 c축은 팽창하게 되며 tetragonal phase의 체적은 약간 늘어나게 된다. 이러한 격자상수의 변화는 grain interface의 표면장력 때문에 내부응력을 일으킨다. 이 때 결정 내부에 90° twinning이 일어나면 팽창된 c축과 수축된 a축이 90°로 단나는 domain들이 생기면서 부응력이 감소된다. 입자가 크면 curie 온도에서 상변태를 일으킬 때 생성되는 입자내부의 응력을 90° twin의 생성으로 감소시킬 수 있으나 입자가 작으면 90° twin이 일어나기 어려워져 입자내부의 응력을 감소시키지 못하여 내부응력이 증가하고 이로인해 유전상수는 증가한다고 하였

다. 본 실험결과도 대체로 위와 같이 설명할 수 있으나, 여기서는 소결밀도도 영향을 줄 것이므로 간단하게 설명하기는 어렵다. 그리고, Fig. 4(b)와 같이 입자가 크면 90° domain을 관찰할 수 있었다. 또, 0.95Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃-0.05 LaMnO₃의 경우는 소결온도에 대해 소결밀도와 입자크기가 크게 변하지 않았고, 유전상수도 거의 같았다.

Fig. 7은 분극하지 않은 상태에서 온도에 따른 유전상수의 변화를 나타내고 있다. 0.98Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃-0.02 LaMnO₃와 0.98Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃-0.02 LaCrO₃의 curie temperature는 315±3°C였으며, 0.95Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃-0.05 LaMnO₃, 0.9Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃-0.1LaMnO₃의 curie temperature는 216±5°C, 110±5°C로 감소하였고 곡선도 완만해졌다.

그런데, Sn⁴⁺이 고용된 Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃⁽¹⁶⁾나 La³⁺이 고용된 PLZT⁽¹⁷⁾에서는 paraelectric 상태에서 ferroelectric 상태로 전이하는 상변태온도가 명확히 구별되지 않는다. 이러한 상변태를 diffuse phase transition (DPT) 이라고 일컫고, 일반적으로 不安定한 化合物이 더욱 DPT 현상을 일으킨다고 알려져있다. DPT는 spatial composition fluctuation이나 polarization fluctuation 때문에 일어난다고 믿어지며 또한 이들 fluctuation 때문에 수반되어 일어나는 내부응력 때문에 polar microregion과 non-polar microregion이 존재하게 되며 상변태온도가 각 microregion마다 다르게 되어 DPT 현상이 일어나게 된다⁽¹⁶⁾. Polar microregion의 Curie 온도를 T_c라 하고 microregion이 Gaussian distribution을 가졌다고 가정하고 유전상수 ε_u를 계산하면 paraelectric state에서 다음과 같은 관계를 갖는다⁽¹⁸⁾.

$$\frac{1}{\epsilon_u} = \frac{1}{\epsilon_{max}} + B(T - T_c)^m \dots \dots \dots (3)$$

Potassium strontium niobate의 경우에 값은 stoichiometric 조성에서 1이 되어 ε_u이 Curie-Weiss law를 만족시키나, stoichiometric 조성에서 벗어나면 m값이 2가 된다고 알려져 있다⁽¹⁶⁾.

Fig. 7을 관찰해 보면 LaMnO₃의 고용도가 높아지면 Curie 온도 T_c가 감소하고 곡선도 완만해지는데, 이것은 compositional fluctuation 理論으로 설명될 수 있다. LaMnO₃의 고용도가 2 mole%일 때는 ε_u가 Curie-Weiss law를 비교적 만족시키고 있으나, 이 고용도가 10mole%가 되면 diffuseness가 증가하게 되고 Eq. (3)에서 m값이 2에 접근하는 것을 볼 수 있다. 또한, 이때 상변태가 일어나는 온도구간이 paraelectric 영역에서 100°C 정도나 된다. LaMnO₃가 Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃와 고용체를 형성하는 것은 (1-x)Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃-x LaM

nO_3 system이 DPT 현상을 이루는 것으로 추측할 수 있으나 diffuseness의 정도를 보면 $LaMnO_3$ 의 고용도가 5 mole% 정도를 초과하면 고용체가 완전히 안정된 것으로 볼 수 없다.

3.5 압전성질

0.98 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3-0.02LaMaO_3$ 의 poling field에 따른 planar coupling factor k_p , 유전상수 ϵ_{33}^T 및 mechanical quality factor Q_M 의 변화는 Fig. 8과 같다. 여기서, poling field가 30kV/cm가 될 때까지 ϵ_{33}^T 가 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이것은 90° reorientation이 많이 생기기 때문인 것으로 판단된다. 그리고, poling field가 30kV/cm 이상이 되면 ϵ_{33}^T , vk_p , Q_M 에 큰 변화가 없었다. 따라서, 본 실험에서는 다른 모든 시편에 대하여 30kV/cm의 poling field를 걸어주었다.

Table III에 각 조성에서의 소결온도에 따른 k_p , Q_M , resonant resistance의 변화를 나타냈다. 0.98 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3-0.02LaMnO_3$ 의 경우, k_p 는 1250°C에서 최소

였고 다른 소결온도에서는 40% 정도였다. 1250°C에서 k_p 의 감소는 소결밀도가 낮은 데에 비하여 임자가 큰 때문인 것으로 추측되나, 이 소결온도에서 유전상수는 최대였고, 유전 상수가 k_p 에 영향을 준다는 설명과는⁽¹⁹⁾ 부합되지 않으므로 정확한 판단을 내릴수 없었다. Q_M 은 소결밀도가 가장 높은 1275°C에서 200 정도로 가장 컸다.

0.95 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3-0.05LaMnO_3$ 는 소결밀도, 유전상수와 마찬가지로 모든 소결온도 범위에서 k_p , Q_M 도 비슷한 값을 가졌다.

0.98 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3-0.02LaCrO_3$ 에서의 k_p 는 Ikeda et al.⁽²⁰⁾이 얻은 35% 정도보다 높은 42% (sintered at 1250°C)를 얻었고, Q_M 은 100근방이었다.

4. 結 論

1. $(1-x)Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3-x LaMnO_3$ 에서, $x=0.02$ 의 소결밀도는 1275°C에서 소결하였을 때 7.45g/cm³

Table III. Piezoelectric properties of each composition

Composition	Sintering temp. (°C)	Sintered density (g/cm ³)	Before poling		24 hours after poling				
			Dielectric constant ϵ_3/ϵ_0 at 1 Kc/sec	Dissipation factor (%)	Dielectric constant $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ at 1 Kc/sec	Dissipation factor (%)	Resonant resistant (ohm)	Planar coupling factor k_p (%)	Mechanical quality factor Q_M
0.98 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3-0.02LaMnO_3$	1200	7.2	454	1.4	366	1.6	140	40	57
	1225	7.2	487	1.8	389	2.1	87	38	128
	1250	7.2	526	3.2	497	4.0	166	24.5	70
	1275	7.5	514	2.2	454	1.8	157	35	208
	1300	7.4	420	3.3	399	3.3	169	38	45
0.95 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3-0.05LaMnO_3$	1200	7.4	775	5.6	—	—	—	—	—
	1225	7.5	811	8.0	746	8.9	125	24.5	91
	1250	7.5	825	8.5	746	8.1	103	24	112
	1275	7.5	849	7.5	753	7.4	88	28.5	110
	1300	7.5	871	7.6	801	6.9	71	24	115
0.9 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3-0.1LaMnO_3$	1200	7.0	1600	23.2	—	—	—	—	—
	1225	7.1	1860	23.4	—	—	—	—	—
	1250	7.5	1945	25.1	—	—	—	—	—
	1275	7.5	2025	26.1	—	—	—	—	—
	1300	7.5	2010	27.0	—	—	—	—	—
0.98 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3-0.02LaCrO_3$	1200	7.1	670	3.9	636	4.1	36	34	105
	1225	7.2	722	3.7	704	4.3	22	38	96
	1250	7.4	741	3.1	734	3.8	53	42	133
	1275	7.3	659	2.5	635	3.1	146	35	123
	1300	7.3	648	2.4	624	3.0	155	32	108

(Values given above are the averages of measured quantities of 4-7 disc specimens)

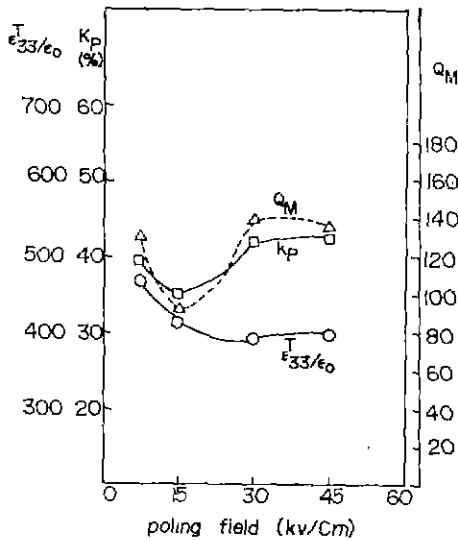


Fig. 8 Variation of planar coupling factor k_p , dielectric constant ϵ_{33}/ϵ_0 , and mechanical quality factor Q_M of 0.98 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3-0.02LaMnO_3$ on poling field. (measured at room temperature)

로 가장 높았고, X-ray 회절분석 결과, $c/a=1.035$ 이었으며, 이론밀도는 $8.0g/cm^3$ 였다.

$x=0.05, 0.1$ 의 소결밀도는 $1275^\circ C$ 부근에서 $7.55g/cm^3$ 로 가장 높았다.

2. $Pb(Zr, Ti)O_3-LaMnO_3$ 의 소결은 액상소결이었으며, 액상은 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 와 $LaMnO_3$ 간의 solid solution cutectic의 조성으로 사료된다. 입자크기는 $d^{1/3}$ 에 거의 비례하여 성장하였다.

3. $(1-x) Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3-x LaMnO_3$ 에서, x 가 증가함에 따라 유전상수와 dissipation factor는 커졌고, curie 온도는 감소하였다. 소결은 도가 높고 소결시간이 길수록 입자가 커졌고, 이때의 $x=0.02$ 인 조성에서는 90° domain의 관찰이 용이하였으며, 유전상수는 작아졌다.

4. $LaMnO_3$ 가 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$ 에 고용되면 0.5mole %만 고용되어도 diffuse phase transition을 일으킨다.

5. $0.98 Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3-0.02 LaMnO_3$ 에서의 k_p 는 0.40이었으며, $0.98 Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3-0.02 LaCrO_3$ 에서의 k_p 는 0.42였으며 Q_M 은 130 정도였다.

6. $LaMnO_3$ 를 첨가한 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 는 산소분위기하에서만 1시간 정도 소결하였을 때의 PbO 휘발에 의한 무게감량이 산소분위기와 PbO 분위기하에서 하였을 때와 거의 같았다. 따라서, 산소분위기만 사용하여서도 再現性이 높은 ceramic body를 얻을 수 있었다. 그러

나, 4시간이상 장시간 소결할 경우에는 PbO 나 $PbZrO_3$ 로 분위기를 조절해 주어야 할 것으로 관찰되었다.

참 고 문 헌

1. F. Kulcsar, "Electromechanical Properties of PZT Ceramics Modified with Certain Three or Five-Valent Additions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 343 (1959)
2. K. Carl and K. H. Härdtl, "Structural and Electromechanical Properties of La-Doped $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ Ceramics", *Ber. Dt. Keram. Ges.*, **47**, 687 (1970)
3. T. B. Weston, A. H. Webster, and V. M. McNamara, "PZT Piezoelectric Ceramics with Iron Oxide Additions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** 253 (1969)
4. F. Kulcsar, "Ferroelectric Ceramic Composition", U. S. Patent No. 3,006 857 (1961)
5. H. Thomann, "Stabilization Effects in piezoelectric PZT Ceramics", *Ferroelectrics*, **4**, 141 (1972)
6. (a) H. Ouchi, K. Nagano, and S. Hayakawa, "Piezoelectric Properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ Solid Solution Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 630 (1965)
(b) H. Ouchi, M. Nishida, and S. Hayakawa, "Piezoelectric Properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-PbTiO_3-PbZrO_3$ Modified with Certain Additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 577 (1966)
(c) H. Ouchi, "Piezoelectric Properties and Phase Relations of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-PbTi_3-PbZrO_3$ Ceramics with Barium or Strontium Substitutions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 169 (1968)
7. Y. S. Kim, "The Effect of Aluminium Oxide and Strontium Oxide on Electromechanical Properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.125}Ti_{0.435}Zr_{0.44}O_3$ System", M. S. Thesis, Korea Advanced Institute of Science (1979)
8. T. Ikeda and Okano, "Piezoelectric Ceramics of $Pb(Zr-Ti)O_3$ Modified by $A^{1+} B^{5+}O_3$ or $A^{3+} B^{3+}O_3$ ", *Jap. J. Appl. Phys.*, **3**, 63 (1964)
9. G. H. Jonker, "Magnetic and Semiconducting Properties of Perovskites Containing Mn and Co", *J. Appl. Phys.*, **37**, 1424 (1966)
10. E. Banks and N. Tashima, "Magnetically Ordered Perovskites in the System $La_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Mn_xO_3$ ",

- J. Appl. Phys.*, **41**, 1186 (1970)
11. "IRE Standards on Piezoelectric Crystals-Methods of Measurement of the Parameters of Piezoelectric Virators", *Proc. IRE*, **46**, 1731 (1958)
 12. S. Nomura and H. Arima, "Dielectric and Dielectric Properties in the Ternary System of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ", *Jap. J. Appl. Phys.*, **11**, 358 (1972)
 13. K. H. Härdtl and H. Rau, "PbO Vapor Pressure in the $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ System". *Solid State Communications*, **7**, 41 (1969)
 14. R. B. Atkin and R. M. Fulrath, "Point Defects and Sintering of PZT", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 265 (1971)
 15. W. R. Buessem, L. E. Cross and A. K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine Grained Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 33 (1966),
 16. G. A. Smolensky, "Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffused Phase Transition", *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, Suppl., 26 (1970)
 17. E. Hegenbarth, "The Influence of Hydrostatic Pressure on the Phase Transitions of Some Ferroelectrics", *Ferroelectrics*, **20**, 79 (1978)
 18. V. V. Kirillov and V. A. Isupov, "Relaxation Polarization of Lead Magnoniobate ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) (PMN) Ferroelectric with a Diffused Phase Transition", *Ferroelectrics*, **5**, 3 (1973)
 19. K. Carl and K. H. Härdtl, "On the Origin of the Maximum in the Electromechanical Activity in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Ceramics Near the Morphic Boundary", *Phys. Stat. Solidi A*, **8**, 87 (1971)