

## NiO 와 MnO<sub>2</sub> 의 첨가가 PLZT 의 유전특성과 압전특성 및 분극반전특성에 미치는 효과

조 경 익\* · 주 응 길 · 고 경 신\*\*

한국과학기술원 재료공학과

\*한국전자기술연구소

\*\*중앙대학교 화학과

(1983년 7월 18일 접수)

---

## The Effect of NiO and MnO<sub>2</sub> Addition on the Dielectric, Piezoelectric, and Polarization-Reversal Properties of PLZT

Kyong-Ik Cho\*, Woong-Kil Cho and Kyong-Shin Koh\*\*

Department of Materials Science and Engineering  
Korea Advanced Institute of Science and Technology

\* Korea Institute of Electronic Technology

\*\* Department of Chemistry, Chung Ang University

(Received July 18, 1983)

### ABSTRACT

Effect of NiO and MnO<sub>2</sub> additives on the dielectric, piezoelectrics and polarization-reversal properties of (Pb<sub>0.935</sub>La<sub>0.064</sub>)(Zr<sub>0.60</sub>Ti<sub>0.40</sub>)O<sub>3</sub> ceramics have been investigated. The specimens were prepared by the mixed oxide technique and atmosphere sintering method. The room temperature X-ray diffraction studies show that perfect perovskite solution with tetragonal structure was obtained from PLZT and its additives.

The dielectric constant and dissipation factor decreased with the addition of both NiO and MnO<sub>2</sub>. The Curie temperature increased with the addition of NiO, but decreased with the addition of MnO<sub>2</sub>. The frequency dependence of Curie temperature was not observed, but they displayed broadened maxima.

The planar coupling factor was improved by addition of NiO and also increased with increasing sintering time carried out at 1050°C. Addition of MnO<sub>2</sub> yielded a markedly high mechanical quality factor. The space-charge field decreased with the addition of NiO, but increased with the addition of MnO<sub>2</sub>. The planar coupling factor and space-charge field showed same dependence on the additives.

The tetragonality, Curie temperature, and planar coupling factor of (Pb<sub>0.935</sub>La<sub>0.064</sub>)(Zr<sub>0.563</sub>Ni<sub>0.032</sub>Ti<sub>0.40</sub>)O<sub>3</sub> were higher than those of (Pb<sub>0.935</sub>La<sub>0.064</sub>)(Zr<sub>0.563</sub>Ni<sub>0.032</sub>Ti<sub>0.40</sub>)<sub>0.984</sub>O<sub>3</sub>, but the grain size, lattice parameter, dielectric constant, dissipation factor, mechanical quality factor and space-charge field of the former were lower than those of the latter.

1. 서 론

Rutile (TiO<sub>2</sub>)로부터 시작된 세라믹 유전체에 대한 연구는 1940 년대에 미국과 소련에서 동시에 발견된 티탄산바륨(BaTiO<sub>3</sub>)과 1950 년대에 발견된 PbZrO<sub>3</sub>와 PbTiO<sub>3</sub>의 고용체인 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>계(PZT)를 중심으로 매우 활발하게 이루어졌다. Perovskite 구조(ABO<sub>3</sub>)인 이 물질들은 높은 유전상수(dielectric constant)를 가진 강유전체(ferroelectric materials)로서 압전특성(piezoelectric characteristics)이 우수하며 오늘날 중요한 전자재료로 사용되고 있다. 세라믹 커패시터, 압전 소자, 반도체소자, 결정체 및 electrooptic devices 등에 다양하게 쓰이는 BaTiO<sub>3</sub>와 PZT 물질들은 순수한 형태에 여러종류의 이온물질들을 소량으로 첨가하므로써 전기적, 기계적 특성과 안정성을 향상시킬 수 있다.

그동안 PZT에 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Sb<sup>5+</sup> 등의 다양한 물질들을 첨가하여 이들이 미세구조, 유전상수, 전기기계적 결합계수와 압전특성에 미치는 영향이 연구되었다<sup>1-3</sup>. 또한 Haertling 등이 hot-pressing 방법으로 강유전체 ceramics의 광학적 투명도를 증가시킨 이후로 Bi<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup> 등의 이온을 첨가하여 electrooptic 특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되었다<sup>4</sup>. 특히 (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>[PLZT] ceramics은 매우 좋은 광학적 투명도와 다양한 electrooptic 특성을 갖는 것으로 electrooptic modulations, shutters, special filters, displays, image storage 등 여러분야에 응용되고 있다. 그러나 PLZT에 대한 유전특성<sup>5</sup> 및 압전특성<sup>6-7</sup>에 대한 연구는 미약하며, 특히 PLZT에서 첨가물이 이들 특성에 미치는 효과에 대한 것은 전혀 보고된 바가 없다.

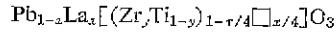
본 실험에서는 첨가물로 NiO와 MnO<sub>2</sub>를 백하여 일반적인 혼합방법과 atmosphere sintering 방법으로 morphotropic phase boundary(MPB) 조성의 PLZT 시편을 준비하였다. 그리고 이들 첨가물이 유전특성과 압전특성에 미치는 효과와 결합구조가 여러 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

PLZT 고용체는 강유전체 중 displacive group에 속하는 것으로 perovskite 구조를 가지며 상온에서의 상평형도는 Fig. 1과 같다<sup>4,8</sup>. ABO<sub>3</sub> 구조에서 Pb<sup>2+</sup> 이온은 A-Site를, Zr<sup>4+</sup>와 Ti<sup>4+</sup> 이온은 B-site를 차지하고 있으며 이온반경으로 볼 때 La<sup>3+</sup>(1.15Å) 이온은 모두 Pb<sup>2+</sup>(1.32Å) 이온을 치환하게 된다. La<sup>3+</sup> 이온의 치환에 의한 초과 전하량(excess charge)은 Pb-site(A-

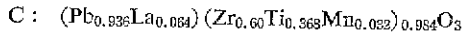
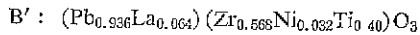
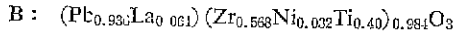
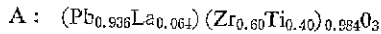
site vacancy)나 (Ti, Zr)-site(B-site vacancy)에서 vacancy가 형성됨으로써 보상된다.

2. 실험방법

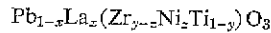
시약은 PbO(99.6%), TiO<sub>2</sub>(99.4%), ZrO<sub>2</sub>(99.0~99.52%), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(98.5%), NiO(99.1%)와 MnO<sub>2</sub>(99.1%)를 사용하되 B-vacancy만이 형성된다는 가정이래 다음 화학식에 의하여 만들었다.



여기에서 □는 vacancy를 나타낸다. 또한 Ni<sup>2+</sup>(0.78 Å) 이온은 Zr<sup>4+</sup>(0.80 Å) 이온을 치환하고 Mn<sup>4+</sup>(0.52 Å) 이온은 Ti<sup>4+</sup>(0.64) 이온을 치환하게 되리라 가정하고 다음과 같은 조성의 시료들을 만들었다.



NiO를 첨가한 B' 시료의 경우에는 B-site vacancy도 생성되지 않을때 총 전하량을 다음식에서 z=x/2가 되도록 하여 이루어지게 하였다.



여기에 10 mole %의 과량의 PbO를 첨가하여 하소와 소결시 PbO 휘발에 의한 것을 보충하고 가능한 한 PbO의 부분압을 높이므로써 B-vacancy 형성을 용이하게 하였다<sup>10</sup>. 이상과 같이 만든 시료의 조성은 Fig. 1의 상평형도 위에 rhombohedral과 tetragonal 강유전상 사이의 morphotropic boundary 부근에 표시로 나타났다.

평량한 시약들은 Norton Co. 제품의 alumina ball

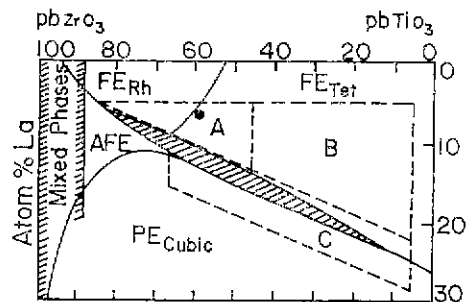


Fig. 1. Room-temperature phase diagram of the (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub> system. Regions A, B and C outline areas of compositions displaying memory, linear and quadratic electrooptic behavior, respectively<sup>4</sup>. The dot indicates the composition used in this study.

mill을 사용하여 습식혼합방법(wet-ball milling)으로 24시간 분쇄하여 반죽상태(slurry)로 혼합되게 하였다. 100~150°C에서 24시간 정도 건조시키고 막자로 분쇄하여 alumina 도가니에 담고 뚜껑을 씌워 900°C에서 2시간동안 하소시킨후 노냉시켰다. 하소한 분말의 X-선 회절 결과는 perovskite 구조의 고용체를 이룬것을 보여주었다.

하소한 분말을 앞에 혼합할 때와 같은 방법으로 분쇄한 후 100~150°C에서 24시간 정도 건조시키고 다시 분쇄한 후 100 mesh 체에 통과시켰다. 직경이 12.0 mmφ인 금형(die)과 carver press를 사용하여 235 MN/m<sup>2</sup>의 압력으로 압축시켜 disc 모양으로 성형하였다. 결합제는 사용하지 않았으며 윤활제로는 acetone을 사용하였다. 이렇게 압축 성형한 시편의 green density는 4.7 g/cm<sup>3</sup> 정도로 이론밀도(7.9 g/cm<sup>3</sup>)의 60% 정도였다.

소결시의 시편의 배열은 Snow에 의한 improved atmosphere sintering 방법을 변화시켜 Fig. 2와 같이 하였다<sup>12</sup>. 소결과정 중 분말층의 PbO가 휘발하므로써 제품의 재현성과 소결밀도가 떨어지게 되므로 이를 막기 위하여 PbO<sub>2</sub>를 PbZrO<sub>3</sub>와 더불어 분위기 분말로 썼다<sup>12-13</sup>. 또한 산소분위기에서 소결한 것이 밀도가 높고 특성이 좋다는 Murray와 Dungan의 보고에 의하여 1기압 정도의 산소분위기를 사용하였다<sup>14</sup>.

소결시 사용한 로(furnace)는 siliconit furnace이며 로의 등온대(uniform zone)는 1050°C에서 ±1°C의 오차범위로 5~6cm 정도였다. 소결은 가능한 한 PbO의 휘발을 막기위해서 비교적 낮은 온도인 1050°C에서 1시간, 2시간, 3시간씩 행하였다. 소결시의 가열과 냉각속도는 700°C/hr로 하였다. 소결후 시편의 직경과 두께는 micrometer로 측정하였고 밀도와 apparent porosity(P)는 ASTM standard 방법<sup>15</sup>에 의해 구하였다.

소결한 시편은 저속도 다이아몬드 톱(Buehler Ltd, Isomet 11-1180)으로 두께가 0.3~0.5mm 정도 되도록 자르고 열마지(#1000~1200)로 갈아서 측정하였다.

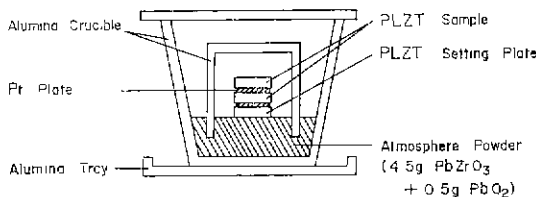


Fig. 2. Physical arrangement foratmosphere sintering.

이 얇은 시편에 silver paste(Du Pont Co. #7095)를 붓으로 고르게 바르고 100~150°C의 건조기 속에서 말린다음 600°C의 산소분위기 하에서 30분 정도 가열시켰다. 가열시 표면에 생긴 산화막을 열마지로 제거한 후 직경 0.5 mmφ인 동선을 5 cm 정도로 잘라 납땀하였다. 문극은 85°C로 유지시킨 silicone 기름속에 시편을 넣고 30분동안 20 KV/cm의 전장을 가한 후, 전장은 계속 가하면서 1시간 동안에 송풍기를 사용하여 상온으로 냉각시켰다. 시편의 전기적 기계적 성질은 분극 후 24시간이 지난 후에 측정하였다.

온도와 주파수에 따른 유전상수의 측정, 압전특성의 측정, 그리고 조직검사에 사용된 방법과 기구들은 Kim과 Choo에 의해 발표된 것과 유사하다<sup>16</sup>. Signal generator로 사용한 Hewlett Packard Co. 204 C에 1 KHz에서 6 v/mm의 전압을 가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 소결밀도 및 미세구조

소결 후 시편에 남은 PbO는 0.4 mole % 초산용액에 담그게 되면 모두 빠져나온다고 하였다<sup>12</sup>. 본 실험의 경우 시편들의 일부를 0.5 mm 이하로 얇게 잘라서 0.4 mole % 초산용액에 900시간 이상이나 담그었을 때도 무게감소가 거의 없어서 그 때까지 감소한 무게가 모두 과량의 PbO라고 가정했을 때 최고로 감소한 것이 0.01 mole % PbO에 해당하였다. 따라서 소결 후의 시편에는 과량의 PbO는 거의 존재하지 않는다고 판단

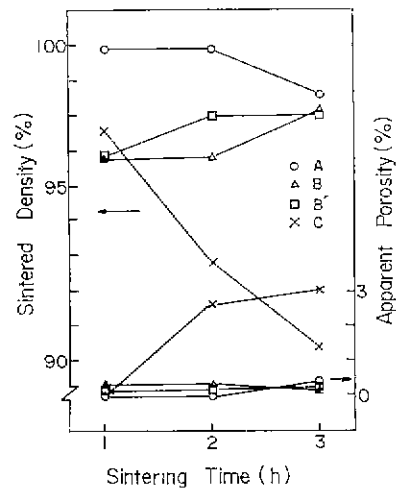


Fig. 3. Sintered density and porosity versus sintering time. Sintering temperature: 1050°C

된다.

Fig. 3은 소결온도 1050 °C에서 각 조성의 소결시간에 따른 소결밀도와 apparent porosity를 나타낸 것이다. 여기에서 보면 소결밀도가 소결시간이 길어짐에 따라 A는 다소 감소하고 B와 B'는 다소 증가하고 있는 반면 C는 현저하게 감소하고 있다. Apparent porosity는 A, B, B'는 거의 변화가 없으며 C는 소결시간이 길어짐에 따라 작아지던 증가를 보여주고 있다.

이것은 소결과정중 처음에는 기공들이 응결되고 입자정체 쪽으로 이동하여 치밀화(densification)가 일어나 밀도가 증가하지만 시간이 길어짐에 따라 기공들의 감소에 의한 밀도의 증가보다는 밀도가 높은 free PbO의 휘발로 인한 밀도의 감소가 더 크게 작용하여 밀도는 감소한 것으로 생각된다<sup>11)</sup>.

소결 후 각 조성에 대해 Cu target( $K\alpha=1,54178 \text{ \AA}$ )을 사용하여 X-선 회절실험을 한 결과 PLZT와 첨가물질 NiO와 MnO<sub>2</sub> 사이에 완전 고용체가 이루어진 것을 볼수 있다. A, B, B'의 경우에는 tetragonal 구조를 하고 있고 C의 경우에는 거의 cubic에 가까운 tetragonal 구조를 하고 있는 것으로 생각된다.

Cohen's method<sup>17)</sup>로 격자상수를 구한 결과를 이론 밀도와 함께 Table 1에 나타내었다. 이렇게해서 구한 격자상수는 Haertling 등이 8/60/40 PLZT (8 atom % La, Zr/Ti=60/40)에서 구한 값( $d_0=4.086 \text{ \AA}$ )과 비슷한 값을 나타내었다<sup>4)</sup>. 이 결과는  $2\theta$  값이 19° 까지 밖에 나타나지 않았으므로 정확한 절대값은 아니지만 상대적인 비교는 가능할 것으로 보인다.

Table 1에서 보면 tetragonality( $c_0/a_0$ )는 NiO에 의해 B'의 경우는 증가하였지만 B의 경우는 거의 변화가 없었으며 MnO<sub>2</sub>에 의해서는 감소하였다. 격자상수는 NiO와 MnO<sub>2</sub>의 첨가에 의해 감소하였다. 이것은 Zr<sup>4+</sup>의 이온반경은 0.80 Å이고 이것을 치환하는 Ni<sup>2+</sup>의 이온반경은 0.78 Å이며, Ti<sup>4+</sup>의 이온반경은 0.64 Å이고 이것을 치환하는 Mn<sup>4+</sup>의 이온반경은 0.52 Å이므로 NiO와 MnO<sub>2</sub>를 첨가함으로써 이온반경의 차이에 의해 격자상수는 감소했다고 판단된다<sup>18)</sup>.

Table 1. Lattice parameters and theoretical densities

	$a_0(\text{Å}^\circ)$	$c_0(\text{Å}^\circ)$	$c_0/a_0$	Theoretical densities(g/cm <sup>3</sup> )
A	4.082	4.088	1.002	7.89
B	4.070	4.077	1.002	7.93
B'	4.054	4.067	1.003	8.04
C	4.070	4.072	1.001	7.97

B와 B'의 차이는 다음과 같이 설명될 수 있을것 같다. Perovskite 구조를 보면 unit cell의 격자상수는 음이온들간의 거리에 의해 결정되며 음이온들은 양이온들과의 정전기적 인력에 의해 평형거리를 유지하고 있다. 그런데 B는 B'보다 Zr<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup> 이온의 양이 적으므로 Zr<sup>4+</sup>나 Ti<sup>4+</sup> 이온이 빠진 격자에서는 음이온들간의 반발력이 커져 음이온들간의 거리는 커지고 양이온들의 음이온에 대한 이동(shift)도 적어지게 된다. 결과적으로 B가 B'보다 격자상수는 더 커지고  $c_0/a_0$ 의 값은 작아진다고 사료된다.

3-2 유전 특성

Fig. 4에 각 조성에서의 온도에 따른 분극전의 유전상수와 dissipation factor를 나타냈다. 여기에서 보면 NiO와 MnO<sub>2</sub>의 첨가로 유전상수가 감소하였고 dissipation factor는 최대값을 나타내는 온도 이하에서는 첨가물로 인하여 감소하였지만 그 이상의 온도에서는 증가하였다. 유전상수의 최대값을 나타내는 Curie temperature는 NiO의 첨가로 증가하였고 MnO<sub>2</sub>의 첨가로 다소 감소하였으며 dissipation factor의 최대값을 나타내는 온도와 일치하지 않는다. 이는 Meitzler<sup>19)</sup>와 Carl<sup>20)</sup>의 보고와 부합되며, 이러한 차이는 이 두 온도 사이에서 penferroelectric 상태가 나타내기 때문이라고 한다. 그들에 의하면 penferroelectric 상태란 cubic이

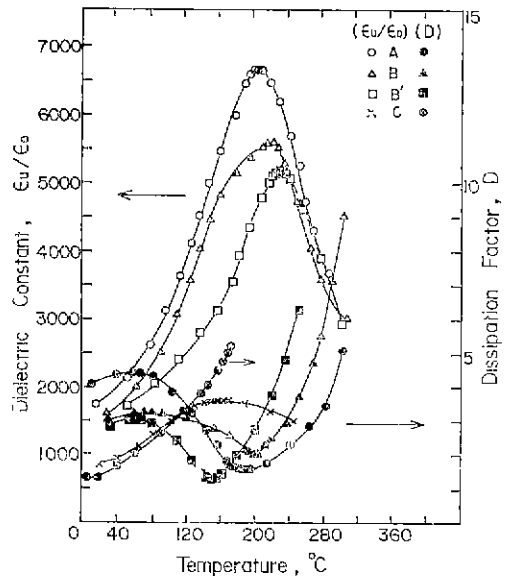
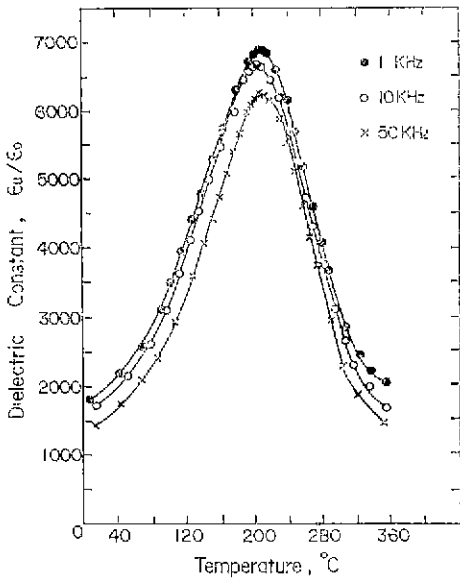


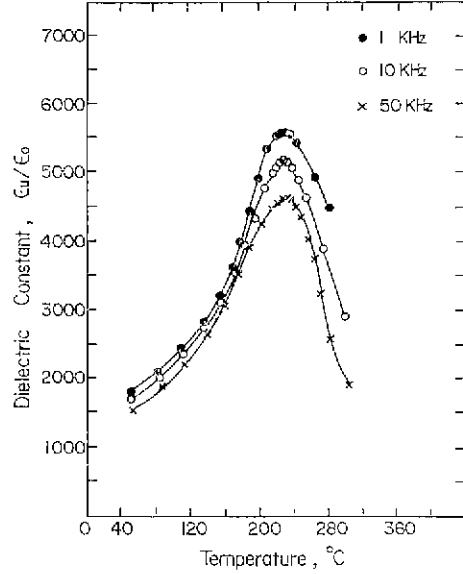
Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant and dissipation factor. Measurement frequency: 10KHz; Sintering time: 3 hours; Sintering temperature: 1050 °C

아니던서 극성을 띠지만 외부의 d.c. 전장을 가하지 않았을 때에는 어떠한 domain도 존재하지 않을 정도로 낮은 자발분극을 갖는 상태를 말한다. 즉, dissipation factor가 최대값을 나타내는 온도이상에서는 열 에너지에 의해 domain이 형성될 수 없으며 이러한 domain-free 상태는 유전상수의 최대값을 나타내는 온도까지

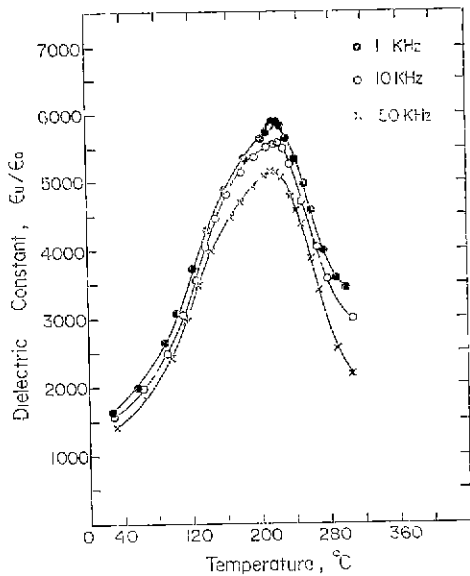
계속된다고 하였으나 본 실험에서는 확인하지 않았다. Känzig에 의하면 입자크기가 작을 경우 분극이 space charge layer에 의해 고착(locked-in)되는 표면효과(surface effect)로 인하여 입자크기가 작을수록 Curie temperature가 증가한다고 하였다<sup>21)</sup>. 본 실험에서 한시간 동안 1050 °C에서 소결한 B와 B'에 대한 조직사진을



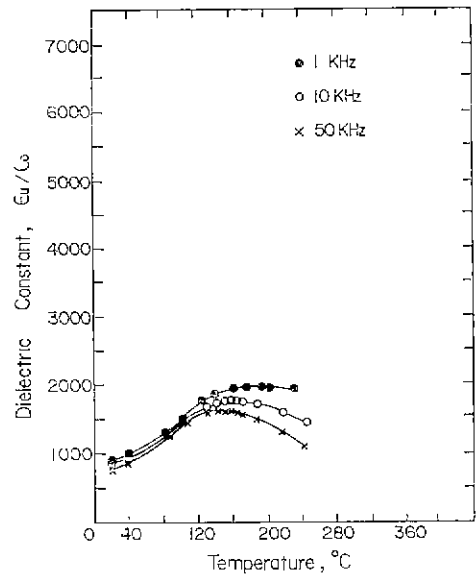
(a)  $(\text{Pb}_{0.986}\text{La}_{0.064})(\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40})_{0.984}\text{O}_3$



(c)  $(\text{Pb}_{0.936}\text{La}_{0.064})(\text{Zr}_{0.568}\text{Ni}_{0.032}\text{Ti}_{0.40})\text{O}_3$



(b)  $(\text{Pb}_{0.936}\text{La}_{0.064})(\text{Zr}_{0.568}\text{Ni}_{0.032}\text{Ti}_{0.40})_{0.994}\text{O}_3$



(d)  $(\text{Pb}_{0.936}\text{La}_{0.064})(\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.368}\text{Mn}_{0.032})_{0.084}\text{O}_3$

Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant.

Sintering time: 3 hours

Sintering temperature: 1050 °C

optical microscope 로 찍어본 결과 B보다 B'의 입자 크기가 작았다. 따라서 B'의 Curie temperature가 더 높은것은 위의 Känzig의 이론으로 설명될 수 있다.

또한 Buessem 등에 의하면 입자가 클 경우 Curie temperature에서 상변화가 일어날 때 발생하는 입자내부의 응력을 90° twin의 생성으로 감소시키지만 입자가 작으면 90° twin의 생성이 어려워져 내부응력이 증가하게 되고 이로 인하여 유전상수는 증가한다고 하였다<sup>22)</sup>. 유전상수를 domain orientation과 관련지어 설명한 Storypin과 Isupov는 180° domain orientation은 domain의 piezoelectric "clamping"을 감소시키므로써 유전상수가 증가하지만 90° domain orientation은 그 반대의 효과를 나타내어 유전상수는 감소한다고 하였다<sup>20)</sup>. 또한 소결밀도가 작고 기공이 많을수록 유전상수는 감소한다고 하였다<sup>24)</sup>. 본 실험의 경우, B와 B'는 밀도가 비슷하고 입자크기는 B'보다는 B가 더 큰데도 유전상수는 B가 오히려 더 크게되어 위의 설명과는 부합되지 않으므로 그 원인을 판단하기 어렵다.

Fig. 5는 relaxation phenomena를 보기 위하여 작조성에 대해서 유전상수를 주파수의 함수로 측정한 결과이다. 여기에서 보면 주파수에 따라 Curie temperature의 변화가 거의 없으므로 A, B, B', C 모두 relaxator라고 할 수 없다. Relaxator란 측정주파수가 높아질때 유전상수의 최대값을 나타내는 온도가 높아지는 것을 말한다<sup>21)</sup>. 한편, 유전상수의 곡선은 broadened maxima를 보여주고 있다. 따라서 Burggraaf 등이 X/30/70 PLZT (X≥16 atom % La)에서 밝힌 DPT (diffused phase transition) 현상이 이 조성에서 나타나는지에 대한 여부는 확실하지 않다<sup>25)</sup>.

Fig. 6은 1 KHz에서 분극 전후의 상온에서의 유전상수를 소결 시간에 따라 나타낸 것이다. 여기에서 보면 잘 알려진 바와 같이 분극 후의 값이 분극 전보다 다소 작은 값을 보여주었다.

3-3 압전 특성

분극처리 (poling)하고 24시간이 경과한 후에 planar coupling factor Kp와 mechanical quality factor Qm을 소결시간의 함수로 측정한 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. Kp는 A, B, B'의 경우에는 소결시간이 길어질수록 증가하였으며 C의 경우에는 감소하였다. Fig. 6의 유전상수의 값과 비교할때 유전상수가 Kp에 영향을 준다는 설명<sup>20)</sup>과는 일치하지 않았으며 소결밀도와의 관계로도 설명할 수 없었다.

Okazaki<sup>26-27)</sup>, Takahashi<sup>28)</sup>, Wersing<sup>29)</sup> 등은 space charge가 여러특성에 미치는 효과를 고찰하였다. 그

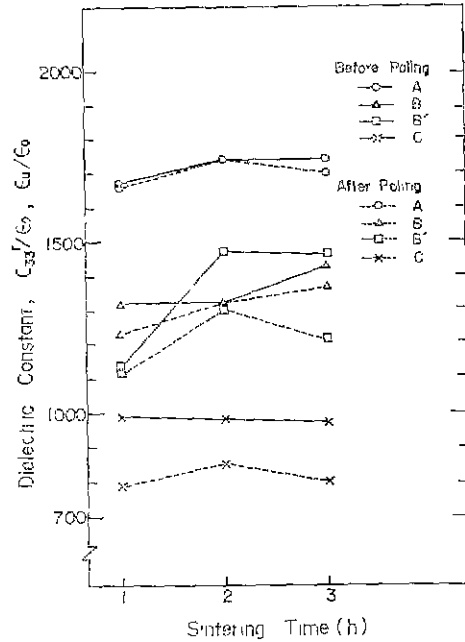


Fig. 6. Dependence of room-temperature dielectric constant on sintering time. Sintering temperature: 1050 °C

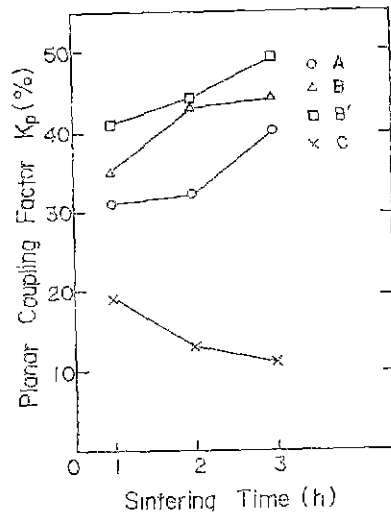


Fig. 7. Dependence of planar coupling factor Kp on sintering time. Sintering temperature: 1050 °C

중 Takahashi는 PZT에서 space charge가 존재하는 것을 실험을 통하여 밝히고, 글순물을 첨가하여 space charge 양을 줄임으로써 충분한 분극을 할 수 있다고 하였다.

Fig. 7에서 Kp 값이 C, A, B, B' 순으로 증가하고 있

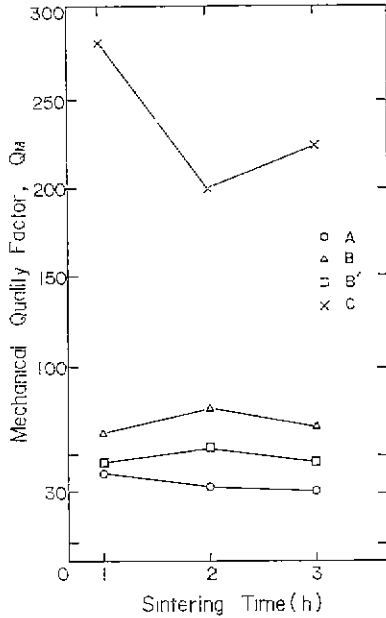


Fig. 8. Dependence of mechanical quality factor  $Q_m$  on sintering time.  
Sintering temperature: 1050 °C

는것은 위의 Takahashi의 이론으로 설명할 수 있을것 같다. Takahashi에 의하면 domain switching의 역제는 주로 space charge field의 shield effect에 의하여 생기는데 Table 2에서 보면 C, A, B, B'순으로 space-charge field가 감소하고 있다. 따라서 같은 조건으로 분극처리할 경우에 분극효율(poling efficiency)은 C, A, B, B'순으로 증가하게 되어  $K_p$ 가 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 8에서 보면  $Q_m$ 은 NiO를 첨가했을때 다소 증가하였으며 B'보다 B가 더 높은 값을 나타내고 있다. 그리고 MnO<sub>2</sub>를 첨가했을 때는 현저하게 높은 값은 갖게 되었다.

Gerson<sup>30)</sup>에 의하면 불순물의 첨가로 생긴 vacancy가 domain-wall mobility를 증가시킴으로써 internal friction을 증가시키고 따라서 internal friction의 역수로 정의되는  $Q_m$ 은 이와같은 경우에 감소한다고 하였다. Wersing<sup>29)</sup>은 domain-wall mobility에 영향을 주는 요인으로써 입자경계에 불순물이 모여 표면전하(surface charge)를 형성하는 것등이 있다고 하였다. 본 실험의 경우 B'보다 B가 높은  $Q_m$  값을 나타내고 MnO<sub>2</sub>를 첨가했을때  $Q_m$ 이 현저하게 높아진것은 이들 첨가

Table 2. Polarization-reversal fields

Sintering time	Specimen number	$E_{cn}$ (kv/cm)	$E_{cp}$ (kv/cm)	$E_c$ (kv/cm)	$E_{sp}$ (kv/cm)
1 hr.	A	12.1	7.5	9.8	2.3
	B	8.9	7.0	8.0	1.0
	B'	8.8	8.4	8.6	0.2
	C	13.1	5.1	9.1	4.0
3 hr.	A	14.0	9.8	11.9	2.1
	B	7.6	6.7	7.2	0.5
	B'	6.2	6.0	6.1	0.1
	C	12.9	6.4	9.7	3.3

물이 입자경계에 표면전하를 형성함으로써 (Table 2의 space-charge field 참조) domainwall mobility가 감소되어 internal friction이 줄어든 때문이라고 생각된다.

3-4 분극-반전특성 (Polarization-reversal properties)

Fig. 9는 분극처리(poling)하고 상온에서 300시간이 경과한 후에  $K_p$ 와 polarization-reversal field와의 관계를 나타낸 것이다. 처음에 가해진 poling field의 방향이 화살표로 표시되어 있다. 가로축은 분극방향과 반대로 가해진 전장(polarization-reversal field)의 크기를 나타낸다.  $K_p$ 는 85 °C의 silicon oil 속에 시편을 담근채 polarization-reversal field를 조금씩 증가시키면서 3초씩 유지시킨 후 oil 밖으로 꺼내어 상온으로 냉각시킨 후에 측정하였다.

Fig. 9에서 보면 본래의 분극방향을 바꾸는 데는 12.1 KV/cm( $E_{cn}$ )를 필요로 한 반면 이것을 다시 본래의

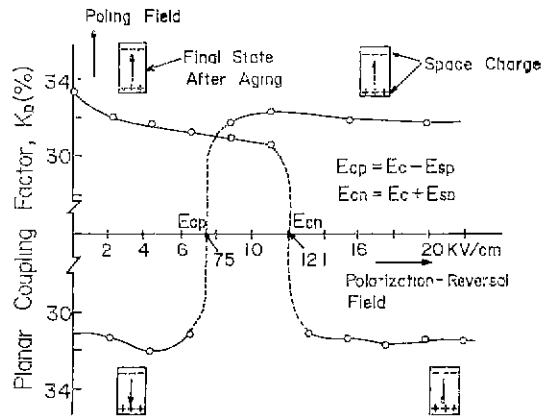


Fig. 9. Polarization-reversal in poled (Pb<sub>0.935</sub>La<sub>0.064</sub>)(Zr<sub>0.60</sub>Ti<sub>0.40</sub>)<sub>0.985</sub>O<sub>3</sub> aged at room temperature for 300 hours.

방향으로 바꾸는 때는 7.5 KV/cm(Ecp)를 필요로 하였다. 이와같은 polarization-reversal field 들은 Okazaki<sup>26)</sup> 등에 의하면, apparent coercive field 들이며 이것들은 시효(aging)동안 생성된 effective internal field 때문에 서로 다르게 된다고 하였다. 그들은 이 internal field 가 이른바 "space-charge field(Esp)"이며, Ecp, Ecn, Esp 는 Ecn=Ec+Esp 식과 Esp=Ec-Esp 식으로 관련 되어 있다고 하였다. 여기서 Ec는 true coercive field 이다. 그러므로 Ec=(12.1+7.5)/2=9.8 KV/cm 이고, Esp=(12.1-7.5)/2=2.3 KV/cm 가 된다.

Table 2는 이와같은 방법으로 구한 Ecn, Ecp, Esp 및 Ec 값을 나타낸 것이다. 여기에서 보던 space-charge field는 B', B, A, C의 순으로 증가하고 있다. 이것은 입자크기와 관련지어 생각한다면 A, C는 입자크기가 작아서 입자경계의 표면적이 넓어져서 space-charge 양이 많은 때문이라고 생각되지만 B와 B'의 차이는 입자크기 만으로는 설명할 수 없으므로 단정지를 수 없었다.

#### 4. 결 론

(Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>에 NiO나 MnO<sub>2</sub>를 소량 첨가 했을 때 tetragonal 구조의 perovskite 고용체가 이루어진다. 소결밀도와 격자상수는 다소 감소하였고, MnO<sub>2</sub>를 첨가했을 경우에는 소결시간이 길어질수록 소결밀도가 갑자기 감소하는 현상을 나타내었다.

유전상수와 dissipation factor는 NiO보다는 MnO<sub>2</sub>의 첨가로 인하여 감소하였으며 Curie temperature는 NiO를 첨가했을 때에는 증가하였으나 MnO<sub>2</sub>를 첨가했을 때에는 다소 감소하였다. 그리고 유전상수의 극선은 broadened maxima를 보여주었으나 relaxator는 아니었다.

Planar coupling factor Kp는 NiO의 첨가로 크게 증가하였으며 MnO<sub>2</sub>의 첨가로는 감소하였다. Mechanical quality factor Qm은 NiO보다는 MnO<sub>2</sub>의 첨가로 훨씬 높은 값을 나타내었다.

space-charge field Esp는 NiO의 첨가로는 감소하였으나 MnO<sub>2</sub>의 첨가에 의해서는 증가하였다. 그리고 조성에 따른 Esp의 변화는 Kp의 변화와 같은 경향을 보인 것으로 나타났다.

B-site vacancy가 적은 경우(B' 조성)가 E-Site site vacancy가 많은 경우(B 조성)보다 tetragonality, Curie temperature 및 Kp에 대해서는 더 높은 값을 가지지만 격자상수, 유전상수, Qm 및 Esp에 대해서는 더 낮은 값을 갖는 것으로 나타났다. 이것으로 PLZT의

경우 첨가물이 여러 특성에 미치는 효과와 결합구조가 미치는 효과가 상당히 큰 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

- 1) R. Lane, K. R. Brown, D. P. Elias and H. J. Marshallsay, "The Effect of Low-Level Substitution into the Lead Zirconate Titanate System", *Trans. J. British Ceram. Soc.*, **73** (7), 245 (1974)
- 2) F. Kulcsar, "Electromechanical Properties of PZT Ceramics Modified with Certain Three- or Five-Valent Additions", *J. Am. Ceram. Soc.* **42** (7), 343 (1959)
- 3) T. Ikeda and Okano, "Piezoelectric Ceramics of Pb (Zr-Ti) O<sub>3</sub> Modified by A<sup>1+</sup> B<sup>5+</sup> O<sub>3</sub> or A<sup>3+</sup> B<sup>3+</sup> O<sub>3</sub>", *Jap. J. Appl. Phys.*, **3**, 63 (1964)
- 4) G. H. Haertling and C. E. Land, "Hot-Pressed (Pb, La) (Zr, Ti) O<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (1), (1971)
- 5) K. Carl and K. Geisen, "Dielectric and Optical Properties of a Quasi-Ferroelectric PLZT Ceramics", *Proc. IEEE* **61** (7), 967 (1973)
- 6) S. T. Liu and S. Y. Pai, "A Study of Piezoelectric Properties of PLZT Ferroelectric Ceramics", *Ferroelectrics*, **22**, 689 (1978)
- 7) A. H. Meitzler and H. M. O'Bryan, "Lanthanum Dependence of Elastic and Piezoelectric Properties of PLZT Ceramics with a Zr/Ti Ratio of 65/35", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (10), 504 (1972)
- 8) G. H. Haertling, "Improved Hot-Pressed Electrooptic Ceramics in the (Pb, La) (Zr, Ti) O<sub>3</sub> System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (6), 303 (1971)
- 9) K. H. Hårdtl and D. Hennings, "Distributions of A-Site and B-Site Vacancies in (Pb, La) (Ti, Zr) O<sub>3</sub> Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (5), 230 (1972)
- 10) K. Okazaki, M. Masuda, S. Tashiro and S. Oshibashi, "Defect Structure and properties of Electrooptic PLZT Ceramics", *Ferroelectrics*, **22**, 681 (1978)
- 11) (a) G. S. Snow, "Fabrication of Transparent Electrooptic PLZT Ceramics by Atmosphere Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (2), 91-96 (1973)



- (b) G. S. Snow, "Improvements in Atmosphere Sintering of Transparent PLZT Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (9), 479 (1973)
- 12) D. A. Northrop, "Vaporization of Lead Zirconate-Lead Titanate Materials: II, Hot-Pressed Compositions at Near Theoretical Density", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (7), 357 (1968)
- 13) A. H. Webster, T. B. Weston and N. F. H. Bright, "Effect of PbO Deficiency on the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** (9), 490 (1967)
- 14) T. F. Murray and R. H. Dungan, "Oxygen Firing Can Replace Hot Pressing for PZT". *Ceram. Ind. Mag.*, **82** (6), 74 (1964)
- 15) ASTM Standard (C373-72), "Standard Methods of Test for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired White Ware Products", Annual book of ASTM Standard.
- 16) H. J. Kim and W. K. Choo, "The Effect of LaMnO<sub>3</sub> Addition on Sintering Phenomena and Electromechanical Properties of PZT", *J. Korean Ceram. Soc.*, **17** (2), 80 (1980)
- 17) B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Co., 1967
- 18) H. M. O'Bryan and A. H. Meitzler, "Enhanced Ordering of Ferroelectric Domains in PLZT Ceramics", *Ceramic Bulletin*, **51** (5), 479 (1972)
- 19) A. H. Meitzler and H. M. O'Bryan, "Polymorphism and Pseudoferroelectricity in PLZT Ceramics", *Proc. IEEE* **61** (7), 959 (1973)
- 20) K. Carl and K. H. Haedt, "On the Origin of the Maximum in the Electromechanical Activity in Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>) O<sub>3</sub> Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary", *Phys. Stat. Solidi*, **8A**, 87 (1971)
- 21) W. Känzig, "Space Charge Layer Near the Surface of a Ferroelectric", *Phys. Rev.*, **93** (2), 549 (1955)
- 22) 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** (1), 33 (1966)
- 23) Yu. E. Stolypin and V. A. Isupov, "Dielectric Polarization and Thermal Expansion of Polarized Ceramic Samples of the PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbMg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> System", *Soviet Phys.-Solid Stat.*, **9** (9), 2059 (1968)
- 24) B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, 1971
- 25) C. G. F. Stenger and A. J. Burggraaf, "Study of Phase Transitions and Properties of Tetragonal (Pb, La) (Zr, Ti) O<sub>3</sub> Ceramics: I, II, III", *J. Phys. Chem. Solids*, **41** (1), 17 (1980)
- 26) K. Okazaki and K. Nagata, "Effects of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (2), 82 (1973)
- 27) K. Okazaki and K. Sakata, "Space Charge Polarization and Aging of Barium Titanate Ceramics". *ETJ Jap.*, **7** (1), 13 (1962)
- 28) M. Takahashi, "Space Charge Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics Caused By the Addition of Impurities", *Jap. J. Appl. Phys.*, **9** (10), 1236 (1970)
- 29) W. Wersing, "On the Stabilizing Field of Lead Titanate Zirconate Ceramics Doped with Transition Metal Ions", *Ferroelectrics*, **12**, 143 (1976)
- 30) R. Gerson, "Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Titanate Zirconate Ceramics Due to Minor Chemical Modifications", *J. Appl. Phys.*, **31** (1), 188 (1960)