

첨가제에 따른 $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 고용체의 특성에 대한 연구

안 영 필 · 황 학 인 · 홍 진 념
한양대학교 무기재료공학과
(1985년 1월 10일 접수)

The Study of the Properties of $Pb(Mg_{0.15}W_{0.15})Ti_{0.35}Zr_{0.35}O_3$ Ceramics Modified with La_2O_3, Nb_2O_5 and Al_2O_3

Young-Phil Ahn, Hak-In Hwang and Jin-Neung Hong

Han Yang Univ. Inorganic Material Engineering

(Received 10 January, 1985)

ABSTRACT

In the composition of $Pb(Mg_{0.15}W_{0.15})Ti_{0.35}Zr_{0.35}O_3$, the effect of particle size on PbO vaporization were measured. The initial step of discontinuous vaporization of unreacted PbO during the calcining process was depended on the particle size.

All additives La_2O_3, Nb_2O_5 and Al_2O_3 inhibited the grain growth of the composition $Pb(Mg_{0.15}W_{0.15})Ti_{0.35}Zr_{0.35}O_3 + 2wt\%$ excess PbO. The dielectric and piezoelectric properties of the composition $Pb(Mg_{0.15}W_{0.15})Ti_{0.35}Zr_{0.35}O_3$ were improved by the addition of 2wt% excess PbO and proper additive.

The electromechanical planar coupling factor of 0.65 and mechanical quality factor of 390 could be obtained by adding 5wt% Nb_2O_5 to the composition 2wt% excess PbO + $Pb(Mg_{0.15}W_{0.15})Ti_{0.35}Zr_{0.35}O_3$.

1. 서 론

$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 3 성분계의 morphotropic phase boundary 근처 조성에 대하여 압전특성을 조사한 결과¹⁾, rhombohedral 구조를 갖는 $Pb[(Mg_{0.15}W_{0.15})Ti_{0.35}Zr_{0.35}]O_3$ 조성에서 우수한 특성을 나타내었다.

PZT 계 압전체에서는 고온에서 PbO의 휘발이 전기적 특성에 많은 영향을 미치기 때문에 각 조성과 입도에 대해서 PbO의 휘발량에 대한 정확한 해석이 필요하다. 또한 첨가제의 영향에 대해서는 아직 원자론적인 이론은 없으나 이온반경과 Valency compensation으로 설명되던서 다음과 같이 분류된다.

(1) hardner...Coercive field와 electrical, mechanical quality factor를 증가시킨다. (Fe_2O_3, Sc_2O_3)

(2) softner...Coercive field와 mechanical quality factor를 낮추나 유전 및 압전계수를 증가시킨다.

(La_2O_3, Nb_2O_5)

(3) stabilizer...온도 및 aging에 대한 특성을 향상시킨다. ($MnO_2, WO_3, Cr_2O_3, UO_2$)

본 실험에서는 고온에서 휘발된 PbO의 양을 보충하기 위해 과잉으로 PbO를 첨가하였으며 첨가제로서 La_2O_3, Nb_2O_5 와 Al_2O_3 를 선택하여 압전특성을 향상시키고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편준비 및 소성

1급 및 특급시약(PbO : 98.5%, MgO : 99.0%, WO_3 : EP Grade, TiO_2 : 99.5% 이상 Kanto chem. Co, ZrO_2 : EP Grade Wako Co, $La_2O_3, Nb_2O_5, Al_2O_3$:

Table 1. Batch Composition of Each Specimen.

Sample sign	Basic composition (mole)					Additive (wt%)			
	PbO	MgO	WO ₃	TiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	La ₂ O ₃	PbO
A	"	"	"	"	"				
B	1.0	0.15	0.15	0.35	0.35				2.0
CA 1	"	"	"	"	"	0.1			
5	"	"	"	"	"	0.5			
10	"	"	"	"	"	1.0	0.1		
CN 1	"	"	"	"	"		0.1		
5	"	"	"	"	"		0.5		
10	"	"	"	"	"		1.0		
CL 1	"	"	"	"	"			0.1	
5	"	"	"	"	"			0.5	
10	"	"	"	"	"			1.0	
DA 1	"	"	"	"	"	0.1			2.0
3	"	"	"	"	"	0.3			"
5	"	"	"	"	"	0.5			"
7	"	"	"	"	"	0.7			"
10	"	"	"	"	"	1.0			"
20	"	"	"	"	"	2.0			"
DN 1	"	"	"	"	"		0.1		"
3	"	"	"	"	"		0.3		"
5	"	"	"	"	"		0.5		"
7	"	"	"	"	"		0.7		"
10	"	"	"	"	"		1.0		"
20	"	"	"	"	"		2.0		"
DL 1	"	"	"	"	"			0.1	"
3	"	"	"	"	"			0.3	"
5	"	"	"	"	"			0.5	"
7	"	"	"	"	"			0.7	"
10	"	"	"	"	"			1.0	"
20	"	"	"	"	"			2.0	"

EP Grade 이상 Shinyo Pure. Chem. Co.)을 사용하여 칭량 후 plastic ball mill 을 사용 혼합분쇄하고 700°C 에서 2시간, 유지한 후 800°C 에서 1시간 하소하였다. 습식으로 각각 6, 12, 18 그리고 24 시간 동안 분쇄 해가면서 안페르젠 피펫을 이용하여 입도를 조사하였다. 시편은 1,000kg/cm²의 압력으로 직경 13.2mm, 두께 1.5mm 로 성형하고 무게를 측정한 후에 1060°C 에서 1/2, 1, 3, 6, 12 그리고 18 시간동안 closed crucible 에서 각각 소성하였다

2.2. 휘발감량 측정

소결 전후의 무게차이를 PbO의 휘발에 의한 것으로 보고 weight percent (wt%)로 구하였다.

2.3. 첨가제를 넣은 시편준비

Table 1의 조성과 같이 칭량하여 2.1항과 같은 방법으로 시료를 대략 1~15 μ m의 입도를 갖도록 준비한 후 성형하여 1060°C에서 3시간 소성한 후에 건구를 부착하였다.

2.4. 특성 측정

1KHz에서 3V/mm의 전장을 가하면서 상온에서 300°C까지 유전상수와 손실계수를 측정하였다. 110°C의

절연 oil 속에서 30kV/cm의 전장을 1시간동안 가하고 30분동안에 상온으로 냉각시키면서 시편을 분석시켰다. 분석처리 후 24시간 후에 I. R. E. Standard Resonance²⁾를 이용하여 압전계수 γ 를 측정하였다.

본 실험에서 사용한 식은 다음과 같다³⁾.

$$K_p = 1.125 \sqrt{(f_p^2 - f_s^2)/f_p^3}, \quad (f_p = 1/2\pi \sqrt{1/L_1 C_1 C})$$

$$f_s = 1/2\pi \sqrt{L_1 C_1}, \quad L_1 = 1/4\pi^2 f_s^2 C_1, \quad \gamma = C_0/C_1$$

$$Q_M = 2\pi f_s L_1/R_1 = 1/2\pi f_s R_1 C$$

2.5. 분말 X선 회절분석 및 미세구조 관찰

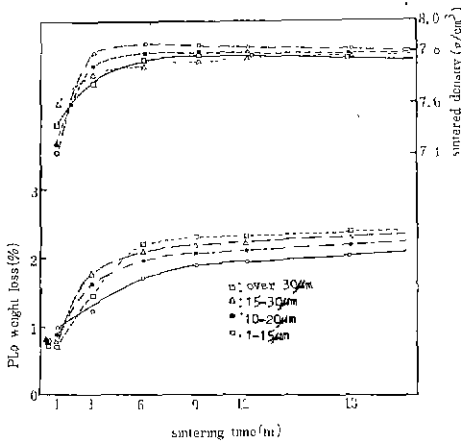


Fig. 1. The Effect of the particle size on the PbO evaporation and density as a function of sintering time at 1060°C of the $Pb(Mg, W)_{0.15}Ti_{0.35}Zr_{0.35}O_3$

Rigaku 제 X선 회절기로 10mA, 30kV, cps 1.000, time const 1, scan speed 4°/min의 조건에서 Cu-K α

선과 Ni-filter를 이용하여 상온에서 분석하였다. 분석된 시편의 파단면을 Akashi 제 DS-130 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 휘발감량 및 밀도측정

Fig.1은 입도에 따른 PbO의 휘발감량을 소성시간의 함수로써 나타낸 것이다. 6시간 분해한 시료는 20µm 이상의 입자가 많아 측정에 오차가 많을 것으로 생각되나 24시간 분해한 시료에서는 약 1~15µm 범위에서 입도가 분포되었다.

Northrop⁵⁾에 의하면 PbO의 휘발 mechanism은 2단계임이 기명되었다. 제 1단계는 하소時 미반응된 PbO가 Vapor transport mechanism에 의해 급작히 휘발하며 제 2단계는 $Pb^{2+} + O^{2-}$ (solid) $\xrightleftharpoons{\text{diffusion}}$ $Pb^{2+} + O^{2-}$ (surface) $\xrightleftharpoons{\text{reaction}}$ vaporization \rightleftharpoons PbO_{gas} 의 과정을 거쳐 diffusion controlled mechanism에 의해 시간에 parabolic하게 의존되면서 lead depleted layer를 통해서 서서히 휘발한다.

따라서 제 1단계 휘발을 최대한 억제하기 위해서는 하소과정에서 미반응 PbO를 없애야하며, 제 2단계 휘발을 줄이려면 가능한 한 빠르게 densification을 이루어 소결을 끝마쳐야 한다. 본 실험에서는 고용체를 생성하는 속도가 가장 빠른 온도에서⁴⁾ 충분히 반응시키고 800°C에서 고용체 생성반응을 끝맺게 충분히 하소하였다. X-ray 분석은 Fig.2와 같다. 이때 PbO의 휘발에 의한 무게감량은 측정되지 않았다. 시편의 초기 수축과 치밀화는 입도와 PbO 휘발로 인한 Vacancy에 영향을 민감하게 받음으로 적절한 prereaction과 입도

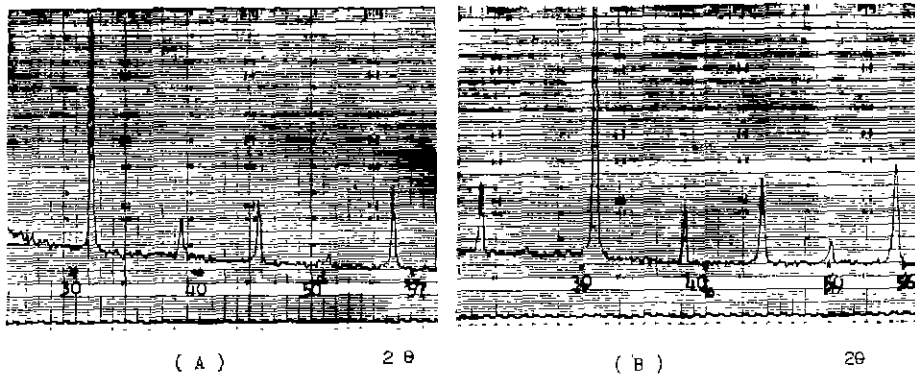


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples.

(A) 700°C calcination sample

(B) 800°C calcination sample

의 선정으로 휘발감량을 2wt% 이하로 줄일 수 있었다.

입도가 약 1~15 μm 인 시료에서는 치밀화가 빨리 일어나고 있다. 또한 3시간 소성된 이후에 높은 소결밀도를 보이며 시간이 지남에 따라 밀도가 감소는 되나 크게 변하지 않는다. 따라서 1~15 μm 의 입도와 3시간의 소결로서 최고밀도를 얻을 수 있다고 판단된다.

PbO가 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5wt% 과잉으로 첨가되고 입도가 1~15 μm 로 준비된 시료를 1060°C에서 3시간 소결하여 측정된 K_p 값과 밀도가 Fig. 3에 나타나 있다. 2wt% 과잉 PbO를 첨가한 조성에서 가장 우수한 특성을 나타내었다. G. S. Snow⁶⁾는 입계에 액상을 유도시키고 높은 PbO분압을 O₂가스와 함께 넣어 유지시켜줌으로 hot-pressing에 의해 얻은 결과보다도 우수한 특성을 얻었다. 그러나 본 실험에서는 충분한 pre-reaction 과정을 거치지 않았기 때문에 4.4 wt%의 큰 PbO 휘발이 측정되었었다. 따라서 미반응 PbO를 없애어 초기 불연속 휘발을 억제하고 과잉 PbO로 입계에 액상을 유도하여 치밀화를 촉진시키면 높은 PbO분압을 유지해주지 않아도 PbO 휘발문제를 해결할 수 있다고 생각된다. 입계에 형성된 액상에 대한 정확한 분석은 하지 않았으나 과잉 PbO가 첨가된 시편에서는 입계에 형성된 액상때문에 파괴가 입계를 따라 발생되었음을 확인할 수 있었다. Ikeda⁷⁾는 65/35 PZT에서 입계의 액상은 73% PbO, 26% TiO₂, 1% ZrO₂의 물비로 용해되어 있음을 밝혔는데 PbO, TiO₂, ZrO₂가 주성분인 본 조성에서도 액상이 생겨 소결에 영향을 주었다고 판단되며, 시편의 파단면이 transgranular fracture를 보이는 Pb[(Mg_{0.15}W_{0.15})Ti_{0.35}Zr_{0.35}]O₃ 조성은 Fig. 4 (a)에, intergranular fracture 양상을 보이는 2wt% 과잉 PbO+Pb[(Mg_{0.15}W_{0.15})Ti_{0.35}Zr_{0.35}]O₃ 조성은 (b)에 나타나 있다.

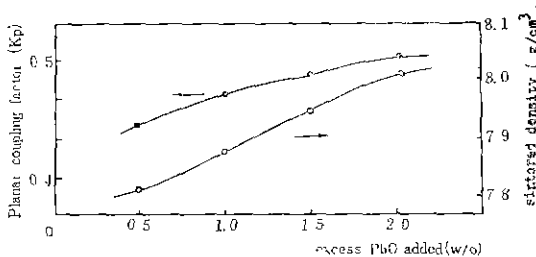


Fig. 3. The effect of the amount of excess PbO on the planar coupling factor and sintered density of the composition $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{W})_{0.15}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$ sintered at 1060°C

3.2. La₂O₃, Nb₂O₅ 및 Al₂O₃의 영향

H. A. Kruger⁸⁾에 의하면 rhombohedral 구조에서는 전장을 가하면 무질서하던 domain 들은 1/8은 no switching, 1/8은 180° switching, 3/8은 71° switching, 3/8은 190° switching 하며, <111>방향으로 생긴 순간분극에 의한 strain은 tetragonal 구조에서 생기는 90° switching에 의한 strain의 1/3이라고 보고하였다. 압전계수는 잔류분극과 유전상수평방근의 곱에 비례하기 때문에 유전상수가 클수록 압전계수는 커진다⁹⁾.

따라서 rhombohedral 구조를 갖는 본 실험의 조성에서는 Buessum¹⁰⁾의 internal stress model에 의한 것이 아니라 첨가제에 의한 domain wall mobility의 증가 때문이라고 생각된다. 첨가제 La₂O₃, Nb₂O₅, Al₂O₃를 2wt% 과잉 PbO+Pb[(Mg_{0.15}W_{0.15})Ti_{0.35}Zr_{0.35}]O₃ 조성에 첨가할 경우 고온한계 내에서 이들의 이온반경비 (Pb²⁺: 1.49Å, Mg²⁺: 0.72Å, W⁶⁺: 0.60Å, Ti⁴⁺: 0.605Å, Zr⁴⁺: 0.74Å, La³⁺: 1.32Å, Nb⁵⁺: 0.64Å, Al³⁺: 0.53Å, O²⁻: 1.40Å) 때문에 La³⁺는 ABO₃ perovskite structure의 A 자리에 Nb⁵⁺, Al³⁺는 B 자리에 치환된다고 생각된다. 본 실험에서는 PbO의 증

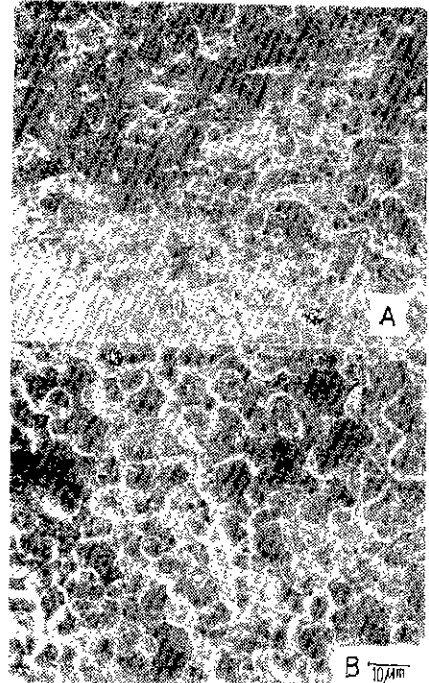


Fig. 4. Scanning electron micrographs of fractured surface of specimens
(A) $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{W})_{0.15}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$
(B) 2wt% PbO+ $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{W})_{0.15}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$

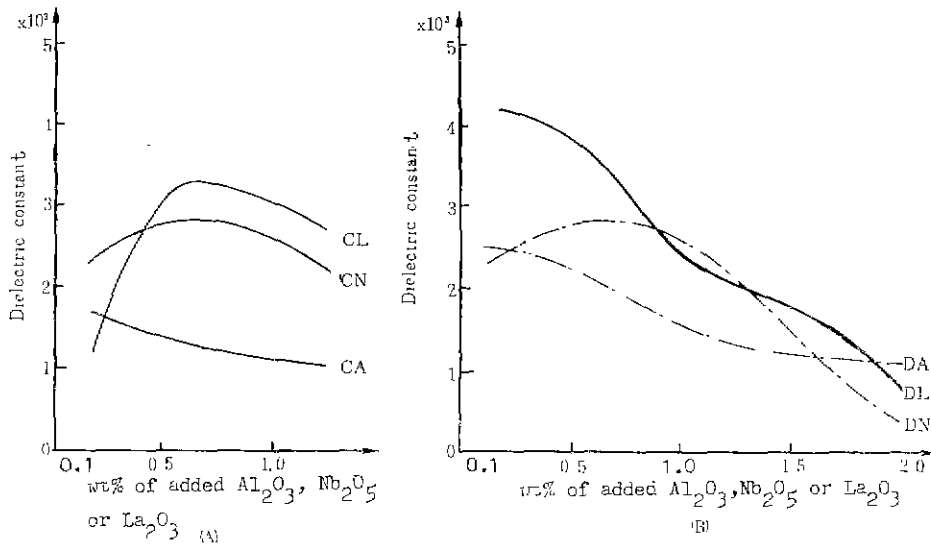


Fig. 5. (A) Effect of additives on the dielectric constant of the composition $Pb(Mg, W)_{0.15}Ti_{0.35}Zr_{0.35}O_3$ at 1 KHz at 25°C
 (B) Effect of additives on the dielectric constant of the composition 2wt% excess $PbO+Pb(Mg, W)_{0.15}Ti_{0.35}Zr_{0.35}O_3$ at 1KHz at 25°C

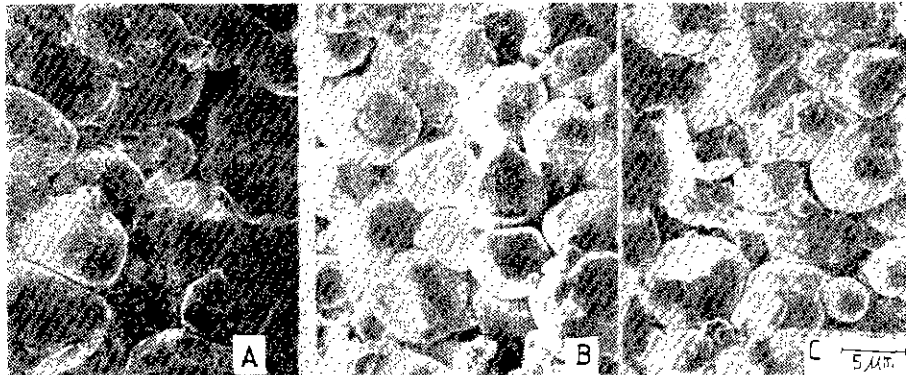
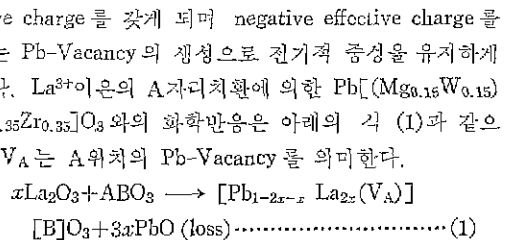
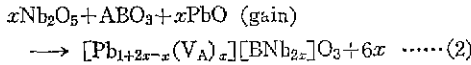


Fig. 6 Scanning electron micrographs of fractured surface of specimens
 (A) 2wt% $PbO+Pb(Mg, W)_{0.15}Ti_{0.35}Zr_{0.35}O_3+0.1wt\%La_2O_3$
 (B) 2wt% $PbO+Pb(Mg, W)_{0.15}Ti_{0.35}Zr_{0.35}O_3+1.0wt\%La_2O_3$
 (C) 2wt% $PbO+Pb(Mg, W)_{0.15}Ti_{0.35}Zr_{0.35}O_3+2.0wt\%La_2O_3$

기압이 다른 것에 비해 충분히 커서 주요한 transport 를 하며, 다른 첨가산화물들의 증기압은 낮기 때문에 vaporization loss 나 transport loss 에 기여할 수 없고 다음과 같은 결함구조로 설명할 수 있다. La^{3+} 이온이 A (ABO_3 에서 A는 +2가, B는 +4가, 이온이 위치 하게 된다.) 위치에 치환된다면 원자가 차이로 인하여 PbO loss 가 생기며, La^{3+} 이온은 하나의 positive effective charge 를 갖게 되며 negative effective charge 를 갖는 Pb -Vacancy 의 생성으로 전기적 중성을 유지하게 된다. La^{3+} 이온의 A 자리치환에 의한 $Pb[(Mg_{0.15}W_{0.15})Ti_{0.35}Zr_{0.35}]O_3$ 와의 화학반응은 아래의 식 (1)과 같으며 V_A 는 A 위치의 Pb -Vacancy 를 의미한다.

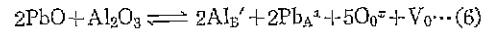
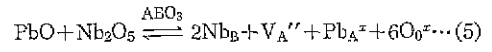
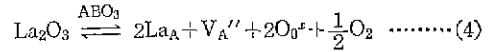


Nb^{5+} 이온이 첨가될 경우 PbO 를 얻어 무게증가를 하면서 B 자리를 형성하며 하나의 positive effective charge를 갖게되며 전기적 중성을 유지하기 위해 Pb-Vacancy를 유발시킨다. 반응식은 아래와 같다.



Al^{3+} 이온이 첨가될 경우에는 PbO 를 얻어 무게가 증가되면서 B 자리를 형성하며 하나의 negative effective charge를 갖게되고 전기적 중성을 유지하기 위하여 positive effective charge를 갖는 산소 vacancy를 형성시킨다. 화학반응식은 다음과 같다. $x\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ABO}_3 + 2x\text{PbO}(\text{gain}) \rightarrow [\text{Pb}_{1+2x}][\text{Al}_{2x}\text{B}][\text{O}_{3+5x}(\text{V}_O)_x] \dots\dots(3)$ 여기서 V_O 는 산소 vacancy를 나타낸다.

식 (1), (2) 및 (3)을 Kröger-Vink notation으로 나타내면 식 (4), (5), (6)과 같이 된다.



첨가제에 의한 Pb의 activity 변화는 Pb-vacancy 농도에 단지 2차적인 영향을 미쳐므로 고려하지 않았다.

La_2O_3 의 첨가로 인하여 생기는 A 자리 Vacancy는 domain mobility를 증가시키므로 유전 및 압전계수를 증가시키는데¹¹⁾¹²⁾ 유전상수는 Fig.4와 같이 $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.15}\text{W}_{0.15})\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$ 조성에 첨가할 경우 급히 증가하여 1.0wt%까지 거의 비슷한 값을 유지하고 있고 2wt%과잉 $\text{PbO} + \text{Pb}(\text{Mg}_{0.15}\text{W}_{0.15})\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$ 조성에 첨가할 경우는 0.5wt% 이상에서 감소되고 있다. 이는 과잉 PbO 를 첨가한 C 계열의 경우 PbO 휘발로 인해

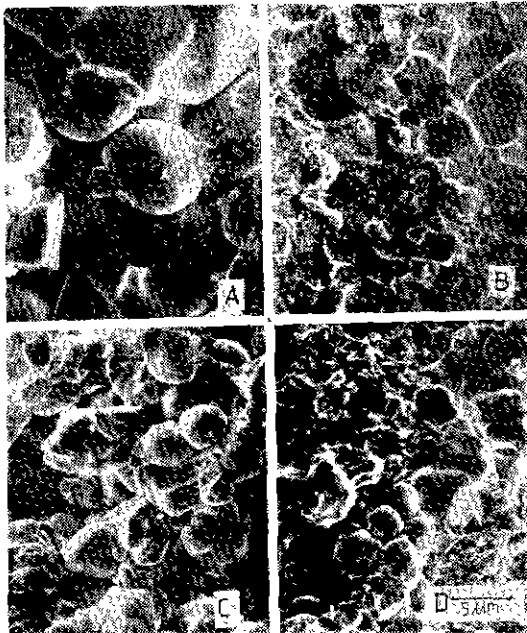


Fig. 7. Scanning electron micrographs of fractured surface of specimens

- (A) 2wt% $\text{PbO} + \text{Pb}(\text{Mg}, \text{W})_{0.15}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3 + 0.1\text{wt}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$
- (B) 2wt% $\text{PbO} + \text{Pb}(\text{Mg}, \text{W})_{0.15}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3 + 0.5\text{wt}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$
- (C) 2wt% $\text{PbO} + \text{Pb}(\text{Mg}, \text{W})_{0.15}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3 + 1.0\text{wt}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$
- (D) 2wt% $\text{PbO} + \text{Pb}(\text{Mg}, \text{M})_{0.15}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3 + 2.0\text{wt}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$

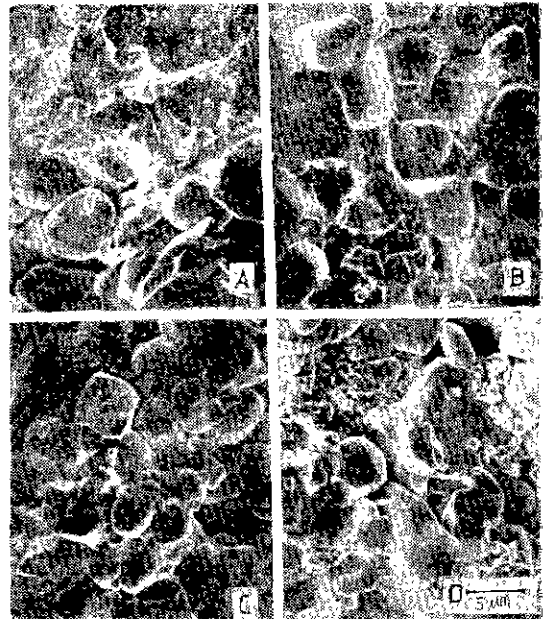


Fig. 8. Scanning electron micrographs of fractured surface of specimens

- (A) 2wt% $\text{PbO} + \text{Pb}(\text{Mg}, \text{W})_{0.15}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$
- (B) none $\text{PbO} + \text{Pb}(\text{Mg}, \text{W})_{0.15}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3 + 0.5\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$
- (C) 2wt% $\text{PbO} + \text{Pb}(\text{Mg}, \text{W})_{0.15}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3 + 1.0\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$
- (D) 2wt% $\text{PbO} + \text{Pb}(\text{Mg}, \text{W})_{0.15}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3 + 2.0\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$

A site 에 La^{3+} 이온의 고용도가 높아짐을 예상케 한다. La_2O_3 첨가로 인한 미세구조 변화를 Fig. 6 에 나타내었다. La_2O_3 양이 증가되면서 grain size 는 감소되고 시편은 intergranular fracture 양상을 보이고 있다. Fig. 7 은 Nb_2O_5 가 첨가된 시편의 미세구조이다. Nb_2O_5 는 A 자리 vacancy 를 유발시켜 domain mobility 를 증가시키는데¹²⁾, 0.7wt% 까지는 유전상수가 증가되다가 그 후 감소하고 있다. 이것은 2 차상이 grain boundary 에 생기면서 유전율이 감소된다고 생각된다.

Fig. 8 은 2wt% $\text{PbO} + \text{Pb}[(\text{Mg}_{0.15}\text{W}_{0.15})\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}]\text{O}_3$ 조성 에 Al_2O_3 를 첨가한 시편들의 미세구조이다. Al_2O_3 는 산소 vacancy 를 유발시켜 domain mobility 를 감소시켜 유전상수를 감소시키며 산소 vacancy 에 의한 격자수축은 양이온의 확산을 어렵게 한다고 보고되었다. $\text{Pb}[(\text{Mg}_{0.15}\text{W}_{0.15})\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}]\text{O}_3$ 조성 과 2wt% 과잉 $\text{PbO} + \text{Pb}[(\text{Mg}_{0.15}\text{W}_{0.15})\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}]\text{O}_3$ 조성 에서 유전상수는 모두 감소하고 있다.

Nb_2O_5 나 La_2O_3 보다 첨가량에 대한 grain growth 가 더 많이 억제되는 것을 볼 수 있다. 이는 산소 vacancy 생성에 의해 양이온 diffusivity 가 감소되기 때문이라고 생각한다. Al_2O_3 가 1.0wt% 이상 첨가된 시편에서는 2 차상과 미반응 Al_2O_3 로 생각되는 것이 입계사이에 보임을 Fig. 8 의 (C) 와 (D) 에서 볼 수 있다.

같은 평균 grain size 를 갖는 조성 2wt% $\text{PbO} + \text{Pb}[(\text{Mg}_{0.15}\text{W}_{0.15})\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}]\text{O}_3 + 0.1\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$, 2wt% $\text{PbO} + \text{Pb}[(\text{Mg}_{0.15}\text{W}_{0.15})\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}]\text{O}_3 + 0.5\text{wt}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, 2wt% $\text{PbO} + \text{Pb}[(\text{Mg}_{0.15}\text{W}_{0.15})\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}]\text{O}_3 + 0.5\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 유전상수와 온도와의 관계를 Fig. 9 에 나타내었다. La_2O_3 와 Nb_2O_5 는 Curie 온도를 낮추고 유전상수를 증가시키며 Al_2O_3 는 Curie 온도를 높이고 유전상수를 감소시키는 역할을 하고 있다. domain mobility 를 증가시키는 La_2O_3 와 Nb_2O_5 를 첨가한 조성에서 높은 K_p 값이 측정되었고 Q_M 은 Al_2O_3 첨가시 증가되었다. 첨가제와 K_p , Q_M 과의 관계를 Fig. 10 에 나타내었으며 본 실험결과 가장 우수한 특성은 2wt% $\text{PbO} + \text{Pb}[(\text{Mg}_{0.15}\text{W}_{0.15})\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}]\text{O}_3 + 0.5\text{wt}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ 조성에서 $K_p = 0.65$, $Q_M = 390$ 의 값을 나타내었다.

2wt% $\text{PbO} + \text{Pb}[(\text{Mg}_{0.15}\text{W}_{0.15})\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}]\text{O}_3$ 조성 에 2 wt% 의 La_2O_3 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 를 넣은 시편의 X 회절 분석의 결과가 Fig. 11 에 나타나 있다. 화살표는 회절각의 이동방향을 표시한다. 산소 vacancy 를 생기게 하여 격자수축을 일으키게 되는 Al_2O_3 를 첨가한 경우와 Pb-Vacancy 를 생기게 하여 격자수축을 일으키는 La_2O_3 를 첨가한 경우 둘다 면간거리 (d) 가 감소되고 있다.

Nb_2O_5 는 Pb-Vacancy 를 유발시키므로 격자가 수축되리라 예상했으나 반대로면간거리 는 증가하고 있는데 이는 과잉의 Nb^{5+} 이온이 B 자리에 들어가서 심하게 격자를 왜곡시켜 격자팽창에 의한 것으로 추측된다. La_2O_3 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 의 경우 모두 2 차상의 peak 가 나타나지 구조는 모두 rhombohedral 구조를 보인다.

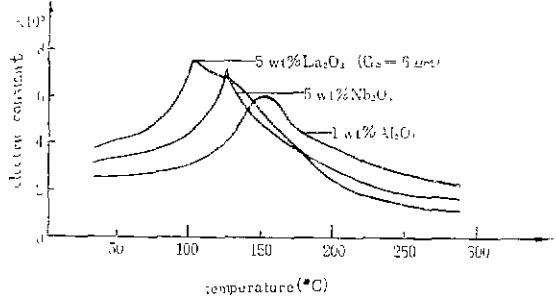


Fig. 9. Effect of additives on the temperature dependent dielectric constant for three composition $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{W})_{0.15}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$ at 1KHz

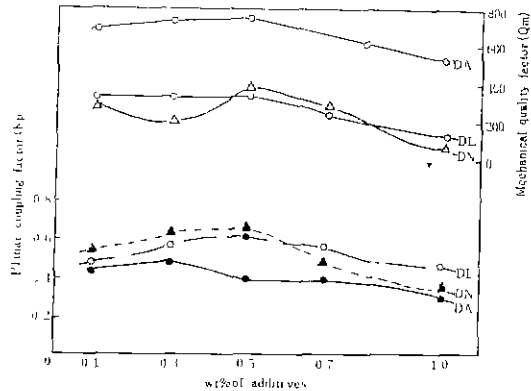


Fig. 10. Effect of additives on the mechanical quality factor and the electromechanical planar coupling factor of the composition 2wt% excess $\text{PbO} + \text{Pb}(\text{Mg}, \text{W})_{0.15}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$

4. 결 론

(1) PbO 의 초기불연속취환은 입도에 따라 달라지며, 입도가 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 인 2wt% 과잉 $\text{PbO} + \text{Pb}[(\text{Mg}_{0.15}\text{W}_{0.15})\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}]\text{O}_3 + 0.5\text{wt}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ 조성에서 pre-reaction 을 2 단계로 충분히 시키고 liquid phase densification 을 촉진시키면 PbO 의 휘발분제를 높은 증기압을 유지하지 않고서 해결할 수가 있었다.

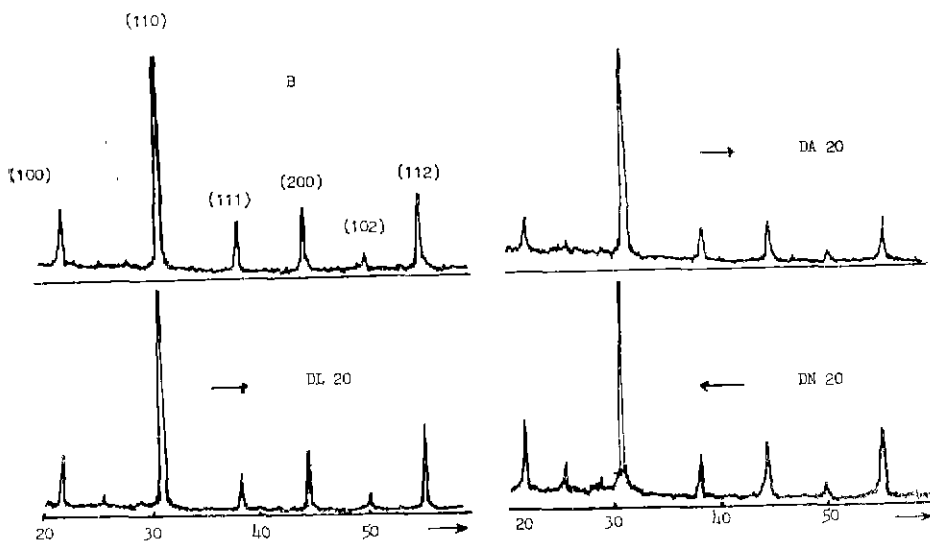


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of samples

(2) La_2O_3 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 는 모두 grain growth 를 억제한다.

(3) 2wt% 파잉 PbO 의 첨가로 grain boundary 에 액상이 형성된다.

(4) 2wt% 파잉 $\text{PbO} + \text{Pb}[(\text{Mg}_{0.15}\text{W}_{0.15})\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3 + 0.5\text{wt}\% \text{Nb}_2\text{O}_5]$ 조성에서 입도가 $1 \sim 15 \mu\text{m}$, 소성시간 3시간의 조건에서 grain size 는 평균 $6 \sim 7 \mu\text{m}$ 로 가장 전기적 특성이 우수하며 $K_p = 0.65$, $Q_M = 390$ 의 값을 얻었다.

참 고 문 헌

- 1) 안영필, 황학인 "Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ 3 성분계의 상적관계와 유전성질에 관한 연구" 산업과학 논문집 No.16, pp.145-166 (1983)
- 2) "Methods of Measurement of the Parameter of Piezoelectric Vibrator" proc. I.R.E. 46, 1731-1737 (1958)
- 3) S. Nomura and H. Arima "Dielectric and Piezoelectric Properties in Ternary system of Pb (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃" Jap. J. Appl. Phys. 11(3), 358-364 (1972)
- 4) Y. Matsuo, H. Sasaki "Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution" J. Am. Ceram. Soc. 48(6), 289-291 (1965)
- 5) D. A. Northrop "Vaporization of Lead Zirconate-Lead Titanate-Lead Titanate Materials" J. Am.

- Ceram. Soc. 59(9) 441-445 (1967)
- 6) G. S. Snow "Fabrication of Transparent Electrooptic PLZT Ceramics by Atmosphere Sintering" J. Am. Ceram. Soc. 56(2) 91-96 (1973)
- 7) S. Fushimi, T. Ikeda "Phase Equilibrium in the System PbO-TiO₂-ZrO₂" J. Am. Ceram. Soc. 50(3) 129-132 (1967)
- 8) Don. Berlincourt and Helmut H. A. Krueger "Domain Process in Lead Titanate Zirconate and Barium Titanate Ceramics" J. Appl. Phys. 30(11) 1804-1810 (1959)
- 9) N. Vchuda, T. Ikeda "Electrostriction in Perovskite Type Ferroelectric Ceramics" Jap. J. Appl. Phys. 6(9) 1079-1088 (1967)
- 10) 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) 33-36 (1966)
- 11) Robert Gerson. "Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics Due to Minor Chemical Modification" J. Appl. Phys. 31(1) 188-194 (1960)
- 12) R. B. Atkin, Richard. M. Fulrath "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate Titanate" J. Am. Ceram. Soc. 54(5) 265-272 (1971)