

## La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub>가 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>의 유전 및 압전 특성에 미치는 영향

윤석진 · 류소연 · 문종하\*\* · 김현재 · 오상록\* · 이종원\* · 정형진

한국과학기술연구원 세라믹스 연구부

\*한국과학기술연구원 기전 연구부

\*\*전남대학교 무기재료공학과

(1994년 10월 17일 접수)

## Effects of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> on the Dielectric and Piezoelectric Properties of 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>

Seok J. Yoon, So Y. Yoo, Jong H. Moon\*\*, Hyun J. Kim,

Sang R. Oh\*, Chong W. Lee\* and Hyung J. Jeong

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

\*Division of Electromechanical, Korea Institute of Science and Technology

\*\*Dept. of Inorganic Material Science, Chonnam National University

(Received October 17, 1994)

### 요 약

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub>가 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> 계의 유전 및 압전 특성에 미치는 영향을 조사하였다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가될 경우 전기-기계 결합계수(k<sub>p</sub>)와 압전상수(d<sub>33</sub>)는 향상되었으나 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)는 변화가 없었다. 한편, MnO<sub>2</sub>가 첨가될 경우 k<sub>p</sub>와 d<sub>33</sub>는 크게 저하되지 않았으나 Q<sub>m</sub>은 급격히 증가하였다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub>를 동시에 첨가할 경우 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>+0.1 wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4 wt% MnO<sub>2</sub> 조성에서 k<sub>p</sub>, d<sub>33</sub>, 그리고 Q<sub>m</sub>이 각각 55%, 350×10<sup>-12</sup> C/N, 780으로 가장 우수한 특성이 나타났다. 또한 소결체의 결정립의 크기는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub> 첨가시 변화되는 c/a(tetragonality)에 비례하였으며, 유전 및 압전특성은 파이로클로르상 양에 비례하였다.

### ABSTRACT

Effects of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> on the dielectric and piezoelectric properties of 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> system were investigated. The addition of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the system enhanced electromechanical coupling factor (k<sub>p</sub>), piezoelectric constant (d<sub>33</sub>), but hardly changed mechanical quality factor (Q<sub>m</sub>). On the other hand, the addition of MnO<sub>2</sub> increased Q<sub>m</sub> significantly, but did not degrade k<sub>p</sub> and d<sub>33</sub> so much. The piezoelectric properties of 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> containing 0.1 wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.4 wt% MnO<sub>2</sub> were very good and k<sub>p</sub>, d<sub>33</sub>, Q<sub>m</sub> were 55%, 350×10<sup>-12</sup> C/N, 780, respectively. The size of the grains was proportional to the change of c/a (tetragonality) ratio caused by the addition of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub>, and dielectric, piezoelectric properties were sensitive to the amount of pyrochlore phase.

**Key words:** 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Electromechanical coupling factor (k<sub>p</sub>), Piezoelectric constant (d<sub>33</sub>), Mechanical quality factor (Q<sub>m</sub>), Tetragonality, Pyrochlore phase

### 1. 서 론

PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>(PZT) 계의 유전 및 압전특성을 개선하기 위해 복합 페로브스카이트 화합물(A(B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>)O<sub>3</sub>)을 고용시킨 PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-Pb(B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>)O<sub>3</sub> 3성분계에 관한 연

구가 활발히 이루어져 왔다<sup>1-3</sup>. 전이 온도(T<sub>c</sub>)가 높고 변위량이 크며, 공진주파수의 온도 안정성이 좋으나 유전상수와 압전정수가 낮은 압전 세라믹스(piezoelectric ceramics: 예, PZT, PT)에 상전이 온도(T<sub>c</sub>)가 낮고 온도 안정성은 나쁘나 유전상수와 압전정수가 높은 복합 페

로브스카이트 화합물인 전왜 세라믹스(electrostrictive ceramics: 예, PZN, PMN, PNN)를 고용시킨 경우 압전 세라믹스의 물성을 개선시킬 수 있을 뿐 아니라 소결 온도가 낮아지는 장점이 있다. 이때 주로 사용되는 복합 페로브스카이트 화합물의 조성식은 Pb(A<sub>1/3</sub>B<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>로서 A 자리에 2가 양이온 Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 또는 Zn<sup>2+</sup> 등이 가능하고, B 자리에 5가 양이온 Nb<sup>5+</sup>나 Ta<sup>5+</sup> 등이 가능하다.

최근 본 연구팀에서는 새로운 조성식(Pb(A<sub>2/3</sub>B<sub>1/3</sub>)<sub>3</sub>와 Pb(A<sub>1/2</sub>C<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>)을 갖는 복합 페로브스카이트 화합물이 첨가된 PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-Pb(A<sub>2/3</sub>B<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>, Pb(A<sub>1/2</sub>B<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 삼 성분계에 관한 연구를 수행해 왔다<sup>4-6</sup>. 여기에서 A는 Y<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, B는 W<sup>6+</sup>, C는 Nb<sup>5+</sup>나 Ta<sup>5+</sup>가 가능하다. Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>에 위 조성식의 복합 페로브스카이트 화합물의 고용도는 낮으나 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>의 유전 및 압전 특성을 향상시켰다.

본 연구에서는 전기-기계 결합계수(k<sub>p</sub>), 압전상수(d<sub>33</sub>) 그리고 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)가 각각 56%, 420×10<sup>-12</sup> C/N, 86의 특성을 갖는 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> 조성의 유전 및 압전특성을 향상시키기 위해 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub>를 첨가하였다. 그 결과 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>+0.1 wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4 wt% MnO<sub>2</sub>에서 전기-기계 결합계수(k<sub>p</sub>), 압전상수(d<sub>33</sub>) 그리고 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)가 각각 55, 350×10<sup>-12</sup> C/N, 780으로 가장 우수한 압전 특성이 나타났다.

### 2. 실험방법

본 실험에 사용된 시약은 PbO(Aldrich, 99.9%), ZrO<sub>2</sub>(Aldrich, 99%), TiO<sub>2</sub>(Merk 99%), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich, 99.9%), WO<sub>3</sub>(Aldrich, 99.8%)이다. 원료 분말을 각 조성에 따라 10<sup>-4</sup> g까지 칭량한 후 지르코니아 불밀로 12시간 동안 혼합한 다음 850℃에서 1시간 동안 하소하였다. 하소된 시료를 불밀에서 재분쇄하여 5 wt% PVA 수용액을 첨가한 후 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 성형체들을 1200℃에서 1시간 동안 소결하였다. 소결시 PbO 휘발을 억제하기 위해 동일조성의 분위기 분말을 사용하였다. 소결된 시편들을 1 mm 두께로 가공한 후 시편의 양면에 silver paste로 전극을 형성시켰다. 이 시편들을 110℃ 절연유 내에서 35 kV/cm 전계로 30분간 인가하여 분극시켰다.

XRD를 이용하여 첨가제 양의 변화에 따른 페로브스카이트 상의 격자상수 변화를 조사하였다. 격자상수 a와 c는 다음 식을 사용하여 구하였다.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{1}{c^2} \tag{1}$$

d<sub>hkl</sub>=결정면의 면간거리

a, c=격자상수

h, k, l=Miller Index

시편의 밀도는 각 조성별로 5개의 시편을 택하여 8 시간 동안 물속에서 끓인 후 다음 식에 의해서 구하였다.

$$\rho = \frac{M_d}{M_i - M_a} \text{ (g/cm}^3\text{)} \tag{2}$$

ρ: 겉보기 밀도

M<sub>d</sub>: 건조 무게

M<sub>i</sub>: 습윤 무게

M<sub>a</sub>: 물속 무게

소결시편의 상전이 온도(T<sub>c</sub>)와 유전상수의 변화를 조사하기 위해 상온에서 400℃까지 20℃ 간격으로 LF Impedance Analyzer(HP 4194A)로 1 kHz에서 측정하였고, 비저항은 전압강하법을 이용하여 상온에서 280℃까지 온도를 변화시키면서 측정하였다. 또한 압전 특성은 분극 후 24시간 뒤에 Network Analyzer(HP 3977A)로 측정하였고, 압전상수는 piezo d<sub>33</sub> meter를 이용 100 Hz에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>의 유전 및 압전 특성을 향상시키기 위해 Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> 복합 페로브스카이트 화합물이 첨가된 xPb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>(1-x)·0.98Pb(Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)<sub>3</sub> 3성분계에 관한 연구 결과를 보고한 바 있다<sup>4</sup>. 이 계에서 x=0.02, y=0.52인 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> 조성의 압전특성(k<sub>p</sub>=56%, d<sub>33</sub>=420×10<sup>-12</sup> C/N, Q<sub>m</sub>=82)이 가장 우수하였다. 본 연구에서는 이 조성의 압전상수(d<sub>33</sub>), 전기-기계 결합상수(k<sub>p</sub>) 그리고 기계적 품질 계수(Q<sub>m</sub>)를 향상시키기 위해 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>가 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>의 유전 및 압전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 1의 (a)와 (b)는 각각 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub> 첨가량의 변화에 따른 격자상수의 변화를 나타낸다. 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가될 경우 0.5 wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>까지는 c/a가 감소하나 그 이상에서 다시 증가한다. 한편, MnO<sub>2</sub>가 첨가된 경우 0.1 wt%에서 c/a가 급격히 증가한 후 그 이상에서 선형적으로 감소한다.

페로브스카이트 구조(ABO<sub>3</sub>)는 이온 반경이 큰 산소

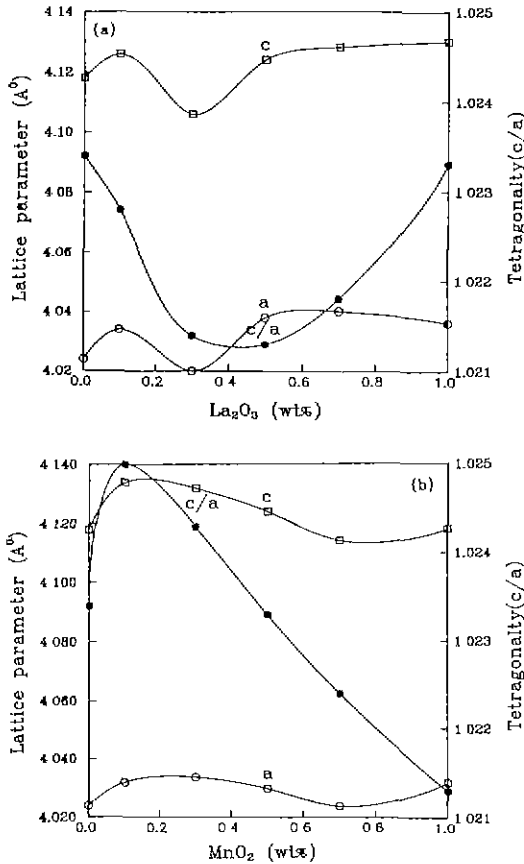


Fig. 1. The change of lattice parameter as the function of (a) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) MnO<sub>2</sub> added to 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>.

이온으로 이루어진 골격의 6면체 자리에 이온 반경이 작은 양이온(B 자리; Zr, Ti)이 들어가고, 12면체 자리에 이온 반경이 큰 양이온(A 자리; Ba, Pb)이 들어간 것이다. A-자리 또는 B-자리에 동일한 원자인 원소가 첨가될 경우 A 자리에 치환된 원자는 a를 변화시키며 B 자리에 치환된 원자는 c를 변화시킨다. 이로 인해 c/a가 증가될 경우 단위정의 쌍극자 모멘트가 증가되어 유전 및 압전 특성이 향상된다<sup>7)</sup>. 그러나 도너나 액셉터가 첨가될 경우 격자상수의 변화와 압전특성은 공공의 생성으로 인해 더 복잡한 관계를 갖는다. A 자리 또는 B 자리 공공은 a와 c를 동시에 변화시키나 A 자리 공공은 a의 변화에 B 자리 공공은 c의 변화를 더 크게 영향을 미친다. 이때 변화되는 격자상수의 양은 첨가제의 종류에 따라 다르다. Pb 휘발에 의해 A 자리 공공이 생성될 경우 a에 비해 c가 더 급격히 증가하여 c/a가 증가한다<sup>8)</sup>. 그리고 PbTiO<sub>3</sub>에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가될 경우 생성된 A 자리 공공은 c/a를

감소시켜 결정격자의 쌍극자 모멘트는 감소하나 분역벽의 이동이 용이하여 유전상수와 압전상수는 증가하고 기계적 품질계수는 감소한다<sup>9,10)</sup>. 또한 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>에 MnO<sub>2</sub>가 첨가될 경우 생성된 산소공공은 a에 비해 c를 더 많이 증가시켜 결정격자의 쌍극자 모멘트는 증가하나 산소 공공이 분역벽의 이동을 방해하여 항전계가 크고 유전상수와 압전상수는 감소한다. 본 연구 제(Fig. 1)인 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 MnO<sub>2</sub>가 첨가될 경우 격자상수의 변화는 조성이 정확하지 않는 파이로클로르상의 생성으로 인해 해석하기 어려우나 위에서 설명한 바와 같이 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 경우 c에 비해 a가 더 많이 변하며, MnO<sub>2</sub>가 첨가된 경우 a에 비해 c가 더 많이 변함을 알 수 있다.

소결중 입자성장과 치밀화는 확산과정을 수반하므로 단위정의 부피가 감소할수록 확산의 활성화 에너지가 증가되어 입자 성장 속도와 치밀화가 지연된다. 특히, 산소의 공공의 생성은 A 자리 공공에 비해 단위정의 수축 성도가 커서 입자 성장 속도를 크게 줄일 것으로 예상된다. 산화물에서 확산의 limiting species가 산소인 것을 고려하면 입자 성장 속도를 증가시킬 가능성도 있다<sup>11)</sup> 또한 입자 성장은 tetragonality(c/a)의 변화에도 영향을 받는다. 일반적으로 PZT의 MPB 조성에서는 Irtragonality(c/a)가 감소함에 따라 능면체상의 양이 증가한다. 두상이 공존할 경우 분산상은 기지상의 입자 성장을 방해하므로 상의 양이 1 : 1인 경우 입자 성장 속도가 가장 늦을 것이다. 따라서 Fig.2에서 볼 수 있는 바와 같이 0.02PYW-0.98PZT에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가될 경우 0.5 wt%까지는 c/a가 감소함에 따라 능면체상의 양이 증가하여 입자 크기가 작아지나 그 이상에서는 c/a의 증가와 함께 입자 크기가 증가한다. 마찬가지로 0.02PYW-0.98PZT에 MnO<sub>2</sub>가 첨가될 경우 0.1 wt% MnO<sub>2</sub>까지는 c/a가 증가함에 따라 입자 크기가 증가하나, 그 이상에서 c/a가 감소함에 따라 입자 크기가 감소한다 또한 A 자리 공공을 생성시키는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다는 산소 자리 공공을 생성시키는 MnO<sub>2</sub>가 첨가될 경우 입자 크기가 큼을 알 수 있다. 이것은 MnO<sub>2</sub> 도입으로 생성된 산소 공공이 산소 확산 속도를 증가시켰기 때문으로 생각된다. Fig.2에서 활상표는 EDAX로 분석한 결과 Y-rich 파이로클로르상이었다.

Fig.3은 0.02PYW-0.98PZT에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 MnO<sub>2</sub>가 첨가되었을 경우 온도변화에 따른 유전율의 변화를 나타낸다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가될 경우 첨가량이 증가함에 따라 상전이 온도(T<sub>c</sub>)는 감소하나 T<sub>c</sub>에서 유전상수와 유전손실은 증가한다(Fig.3(a)). 그러나 T<sub>c</sub> 부근에서 DPT(Diffuse Phase Transition) 현상으로 인한 유전율의 broadness는

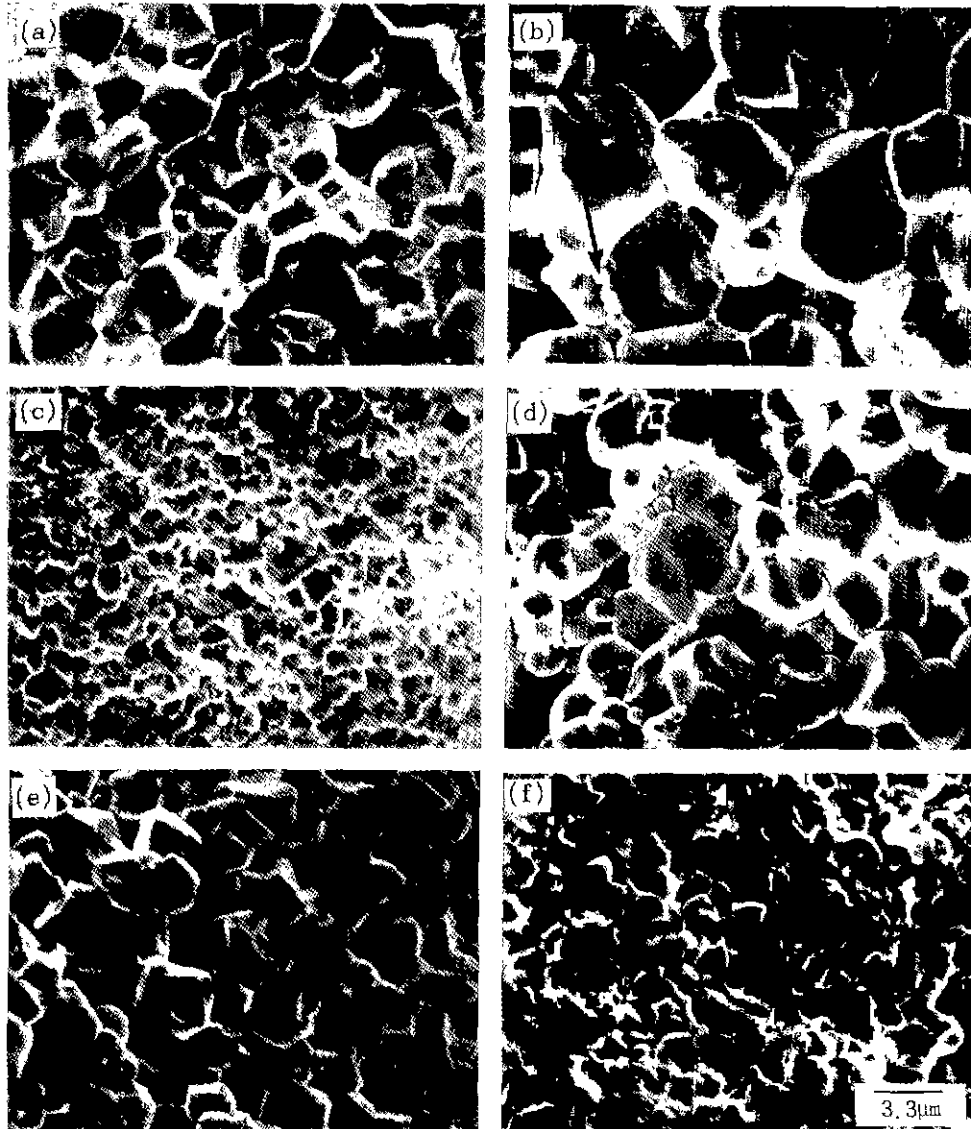


Fig. 2. SEM photographs of 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> contained with (a) 0.1 wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) 0.1 wt% MnO<sub>2</sub>, (c) 0.5 wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) 0.5 wt% MnO<sub>2</sub>, (e) 1 wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (f) 1 wt% MnO<sub>2</sub> sintered at 1200°C for 1 hr.

변하지 않았다. MnO<sub>2</sub>가 첨가될 경우 T<sub>c</sub>, T<sub>m</sub>에서의 유전상수, 그리고 유전손실은 첨가량이 증가함에 따라 감소하나 T<sub>m</sub> 부근에서 유전율의 broadness는 증가한다. 일반적으로 Pb-based 페로브스카이트 세라믹스에 첨가제가 도입될 경우 T<sub>c</sub>와 T<sub>m</sub>에서의 유전율이 저하될 뿐만 아니라 국부적인 조성의 변화로 인한 결정격자 에너지의 변화로 T<sub>c</sub> 부근에서 유전율의 broadness가 증가한다<sup>12)</sup>. 그러나 0.02PYW-0.98PZT에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가될 경우 T<sub>c</sub>는

저하됐으나 broadness는 변하지 않았으며 T<sub>c</sub>에서 유전율은 증가하였다. 반면에 MnO<sub>2</sub>가 첨가될 경우 온도에 따른 유전율의 변화는 PZT에 첨가제가 도입될 때 나타나는 전형적인 양상을 보인다.

Fig. 4는 0.02PYW-0.98PZT에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub> 첨가량의 변화에 따른 압전 특성의 변화를 나타낸다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가될 경우 0.1 wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 k<sub>p</sub>가 57, d<sub>31</sub>가 428×10<sup>-12</sup> C/N로서 최대값을 보이며 그 이상 첨가시 감소한다. k<sub>33</sub><sup>T</sup>

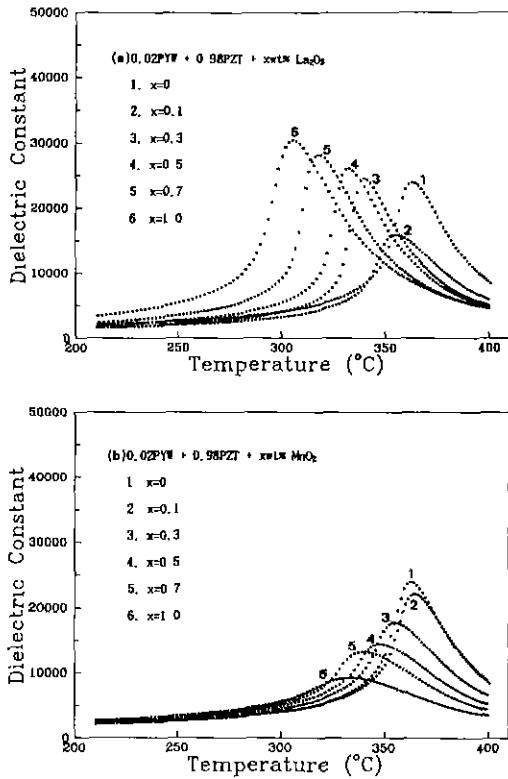


Fig. 3. Dielectric properties of 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> contained with (a) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) MnO<sub>2</sub> as a function of temperature.

는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이나 0.7 wt% 이상에서 급격히 증가한다. Q<sub>m</sub>은 70 정도로서 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량의 변화에 따라 거의 변하지 않는다. 한편, MnO<sub>2</sub>가 첨가된 경우 0.5 wt%에서 k<sub>p</sub>가 53, d<sub>33</sub>가 313 × 10<sup>-12</sup> C/N로서 최대값을 보였으나 원래의 조성인 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>의 값(k<sub>p</sub>=55, d<sub>33</sub>=403 × 10<sup>-12</sup> C/N)보다는 낮은 값이다. Q<sub>m</sub>은 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 급속히 증가하여 0.5 wt% MnO<sub>2</sub>에서 665이다. 위의 결과로부터 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>의 Q<sub>m</sub>은 크게 저하시키지 않으나 k<sub>p</sub>와 d<sub>33</sub>를 향상시키며, MnO<sub>2</sub>는 k<sub>p</sub>와 d<sub>33</sub>를 크게 저하시키지 않으나 Q<sub>m</sub>을 크게 향상시킬 수 있다.

Pb-based 세라믹스에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 도입될 경우 ABO<sub>3</sub> 페로브스카이트 구조의 A 자리에 V<sub>Pb</sub> 공공이 생성되며, MnO<sub>2</sub>가 첨가될 경우 산소 공공이 생성된다. 일반적으로 V<sub>Pb</sub>가 생성될 경우 유전상수, 유전손실, 전기-기계 결합계수, 항전계 저항, 그리고 압전 상수는 증가하나 기계적 품질계수는 감소한다. 반면에 V<sub>O</sub>가 생성될 경우 위와는

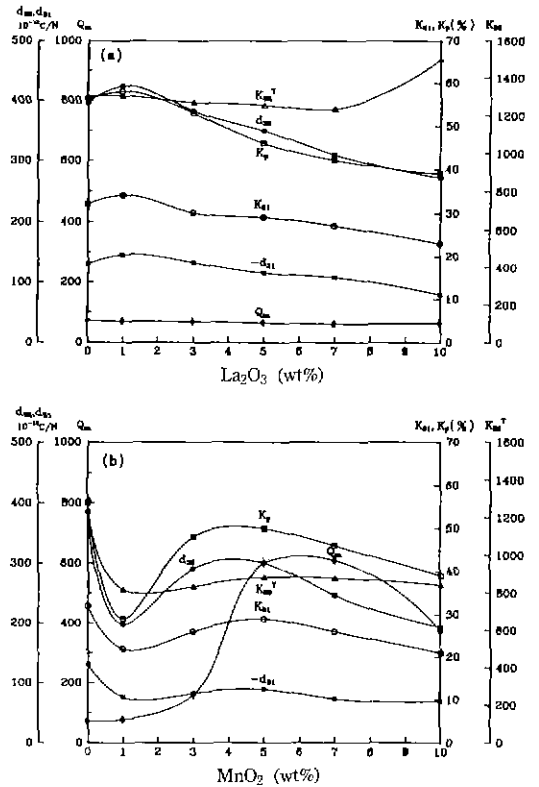


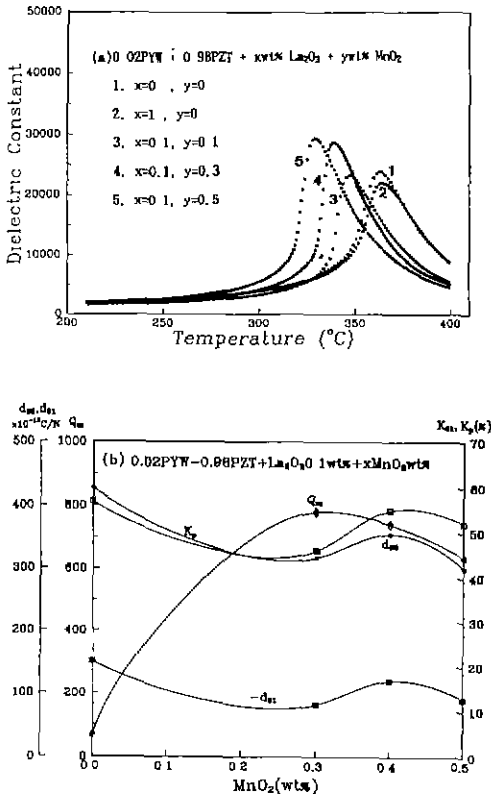
Fig. 4. k<sub>p</sub>, d<sub>33</sub>, d<sub>31</sub>, k<sub>31</sub>, k<sub>31</sub><sup>T</sup>, Q<sub>m</sub> of 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> contained with (a) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (b) MnO<sub>2</sub>.

반대의 현상을 보인다. 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>의 유전상수, 전기-기계 결합상수 그리고 압전상수는 첨가체에 의한 결합 뿐 아니라 파이로클로상의 양 (Table 1)과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. Table 1에서 파이로클로상의 양은 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 증가함에 따라 증가하며, MnO<sub>2</sub> 양이 증가함에 따라 0.1 wt%까지 증가, 0.5 wt%까지 감소, 그리고 그 이상에서 다시 증가한다. 즉, 파이로클로상의 양이 증가할수록 유전상수, 전기-기계 결합계수, 그리고 압전상수가 감소하며, 파이클로상의 양이 감소할수록 증가하였다.

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시 경우 압전 특성은 향상되나 손실이 크며, MnO<sub>2</sub>의 경우 압전 특성을 저하되나 공지 저항의 감소로 기계적 품질계수가 향상됨으로써 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub>를 동시에 고용시 각각에 대한 결점을 어느 정도 보완할 수 있을 것으로 예측된다. 따라서 압전특성이 가장 우수한 0.02Pb(Y<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.98Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> + 0.1 wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성에 기계적 품질계수를 증진시키기 위해 MnO<sub>2</sub>를 동시 첨가(Co-doping)하였다(Fig. 5). MnO<sub>2</sub> 양이 증

**Table 1.** The Amount of Pyrochlore Phase Formed by the Addition of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  to  $0.02\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-0.98\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3+0.1 \text{ wt}\% \text{La}_2\text{O}_3$ .

Composition	x wt%				
	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
$0.02\text{PYW}+0.98\text{PZT}+x \text{ wt}\% \text{La}_2\text{O}_3$	—	0.52	0.61	0.69	0.92
$0.02\text{PYW}+0.98\text{PZT}+x \text{ wt}\% \text{MnO}_2$	0.32	0.28	—	0.41	0.91
$0.02\text{PYW}+0.98\text{PZT}+0.1 \text{ wt}\% \text{La}_2\text{O}_3+x \text{ wt}\% \text{MnO}_2$	—	—	—	—	—



**Fig. 5.** (a) Dielectric properties of  $0.02\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-0.98\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3+0.1 \text{ wt}\% \text{La}_2\text{O}_3+x \text{ wt}\% \text{MnO}_2$ . (b)  $k_p$ ,  $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ,  $k_{31}$ ,  $k_{33}^T$ ,  $Q_m$  of  $0.02\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-0.98\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3+0.1 \text{ wt}\% \text{La}_2\text{O}_3$  as a function of  $\text{MnO}_2$  addition.

가함에 따라 입자크기는 감소하는 경향을 보이거나 피이로클로르 상은 전혀 생성되지 않았다(Table 1). 이것은  $0.02\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-0.98\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3+0.1 \text{ wt}\% \text{La}_{2.1/0.3}$ 에  $\text{MnO}_2$ 가 첨가될 경우  $Q_m$ 은 0.3 wt%  $\text{MnO}_2$ 까지 증가한 후 다시 감소한다. 한편,  $k_p$ ,  $d_{33}$ 은 0.3 wt%  $\text{MnO}_2$ 까지는 감소하나 0.4 wt%  $\text{MnO}_2$ 에서 다시 증가한다. 따라서

$0.02\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-0.98\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3+0.1 \text{ wt}\% \text{La}_2\text{O}_3+0.4 \text{ wt}\% \text{MnO}_2$ 에서  $k_p$ ,  $d_{33}$ , 그리고  $Q_m$ 이 동시에 상승된 압전 특성( $k_p=55$ ,  $d_{33}=350 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ ,  $Q_m=780$ )이 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $k_p=55$ ,  $d_{33}=403 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ , 그리고  $Q_m=80$ 인  $0.02\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-0.98\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 의 유전 및 압전 특성을 향상시키기 위해  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}_2$ 를 첨가하였다.  $0.02\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-0.98\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 에 0.1 wt%  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 첨가될 경우  $k_p=57$ ,  $d_{33}=313 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ , 그리고  $Q_m=665$ 인 특성이 나타났다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}_2$ 와 0.4 wt%  $\text{MnO}_2$ 에서  $k_p=55$ ,  $d_{33}=350$ , 그리고  $Q_m=780$ 인 우수한 압전 특성이 나타났다.

$0.02\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-0.98\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}_2$ 가 첨가될 경우 입자 크기는 c/a가 증가함에 따라 증가하였으며, c/a가 감소함에 따라 감소하였다. 또한 압전 및 유전특성은 첨가제 도입으로 인해 변화된 피이로클로르상의 양의 변화에 의존하였다.

#### REFERENCES

- Hiroma Ouchi, Katsuo Nagno, and Shigeru Hayakawa, "Piezoelectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$  Solid Solution Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(12), 630-635 (1965).
- Toshiyuki Kudo, Takehito Yazaki, Fumio Naito, and Shoji Sugaya, "Dielectric and Piezoelectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$  Solid Solution Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(6), 326-328 (1970).
- R.H. Dungan, H.M. Barnett, and A.H. Stark, "Phase Relations and Electrical Parameters in the Ferroelectric-Antiferroelectric Region of the System  $\text{PbZrO}_3-\text{PbTiO}_3-\text{PbNb}_2\text{O}_5$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(8), 382-388 (1962).
- S.J. Yoon, H.J. Kim, H.J. Jung, and C.Y. Park, "Dielect-

- ric and Piezoelectric Properties of  $x\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  Ceramics," *Ferroelectrics*, **145**, 1-7 (1993).
5. N.J. Kim, S.J. Yoon, K.S. Yoo, H.J. Kim and H.J. Jung, "Characteristics of the Ceramic Filter Using 0.05Pb  $(\text{Al}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -0.95Pb  $(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  Ceramic System," *J. Kor. Assoc. of Crystal Growth*, **2**(2), 72-76 (1992).
  6. H.Y. Lee, S.J. Yoon, H.J. Kim. and H.J. Jung, "Dielectric and Piezoelectric Properties of the  $x\text{Pb}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ - $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  System (I)," *J. Kor. Ins. Electrical and Electronic Material Engineers*, **5**(2), 207-215 (1992).
  7. B. Jaffe, W.R. Cook, Jr and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, p91, Academic Press, Landon and New York, 1971.
  8. Hiromitsu Fujii, "Effect of Pb Content on d-constant of Pb(Ni, Zn, Nb)  $\text{TiZrO}_3$  Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 103-106 (1985).
  9. T. Yamamoto, Hideji Igarashi, and Kiyoshi Okazaki, "Dielectric, Electromechanical, Optical, and Mechanical Properties of Lanthanum-Modified Lead Titanate Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **66**(5), 363-766 (1983).
  10. B. Jaffe, W.R. Cook Jr. and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics., Chap. 7, Academic Press, London and New York, 1971.
  11. R.B. Atkin and Richard M. Fularth, "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate-Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(5), 265-270 (1971).
  12. V.V. Kirillov and V.A. Isupov, "Relaxation Polization of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN)-Ferroelectric with a diffused Phase Transition," *Ferroelectrics*, **5**, 3-9 (1973).