

## 소결 첨가제와 분위기가 $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$ 의 소결 및 압전 특성에 미치는 영향

문종하 · 박진성\* · 박현수

전남대학교 무기재료공학과

\*조선대학교 재료공학과

(1996년 7월 31일 접수)

### Effects of Sintering Additives and Atmospheres on the Piezoelectric and Sintering Properties of $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$

Jong Ha Moon, Jin Sung Park\* and Hyun Soo Park

Dept. of Inorg. Mater. Sci. and Eng., Chonnam Nat'l Univ.

\*Dept. of Mater. Sci. and Eng., Chosun Univ.

(Received July 31, 1996)

#### 요 약

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , 그리고 소결 분위기( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ )가  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$ 의 소결 및 압전 특성에 미치는 영향을 조사하였다.  $\text{SiO}_2$  첨가량이 증가함에 따라 치밀화 속도는 증가하였으나, 입자성장속도는 감소하였다. 한편,  $\text{MnO}_2$  첨가량이 증가함에 따라 치밀화 속도는 변하지 않았으나, 입자성장속도는 증가하였다. 산소분압이 증가함에 따라  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{MnO}_2$ 가 첨가된  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$ 의 최종 소결밀도는 증가하였다.  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$ 에  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{MnO}_2$ 가 첨가된 경우 산화 분위기에서 소결된 시편의 비유전상수( $\epsilon_r$ )와 압전상수( $d_{33}$ )는 환원 분위기에서 소결된 시편의 값들에 비해 높았고, 기계적 품질 계수( $Q_m$ )는 환원 분위기에서 소결된 시편의 경우가 더 높았다. 따라서  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$ 에 산화 소결 분위기는 donor 그리고 환원 소결 분위기는 acceptor로써 작용하였다.  $\text{SiO}_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라 소결 분위기에 상관없이 비유전상수( $\epsilon_r$ )와 압전상수( $d_{33}$ )는 감소하였으나, 기계적 품질계수( $Q_m$ )는 변하지 않았다.  $\text{MnO}_2$  첨가량이 증가함에 따라 산화 분위기에서 소결된 시편의  $\epsilon_r$ 과  $d_{33}$ 는 급격히 감소하였으나, 환원 분위기에서 소결된 시편의 경우 변화가 없었다. 따라서 첨가량이 증가함에 따라 소결 분위기에 따른 압전특성( $\epsilon_r$ 과  $d_{33}$ )의 차이는 감소하였다.

#### ABSTRACT

The effects of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , and sintering atmospheres ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) on the piezoelectric properties and densification behaviors of  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$  were investigated. The addition of  $\text{SiO}_2$  to the system enhanced the rate of densification, but suppressed the rate of grain growth. On the other hand, the addition of  $\text{MnO}_2$  to the system did not nearly affect the rate of densification, but increased slightly the rate of grain growth. The densification of  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$  containing of  $\text{SiO}_2$  or  $\text{MnO}_2$  was promoted with increasing the partial pressure of  $\text{O}_2$ . The relative dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) of  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$  containing of  $\text{SiO}_2$  or  $\text{MnO}_2$  sintered under  $\text{O}_2$  atmosphere were higher than under  $\text{N}_2$  atmosphere. Whereas, the mechanical quality factor ( $Q_m$ ) of specimens sintered under  $\text{O}_2$  atmosphere were lower than under  $\text{N}_2$  atmosphere. Thus, the sintering atmosphere of  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  in  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$  containing of  $\text{SiO}_2$  or  $\text{MnO}_2$  acted as donor and acceptor, respectively. As the amount of  $\text{SiO}_2$  increased, the relative dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) of  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$  decreased, but the mechanical quality factor ( $Q_m$ ) did not nearly change. In the case of the addition of  $\text{MnO}_2$  to the system, the relative dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) of  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$  sintered under  $\text{O}_2$  atmosphere decreased rapidly with increasing the amount of  $\text{MnO}_2$ , but they were unchanged with increasing the amount of  $\text{MnO}_2$  under  $\text{N}_2$  sintering atmosphere. Therefore, the differences of the relative dielect-

ric constant ( $\epsilon_r$ ) and piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) due to sintering atmosphere were diminished as the amount of  $MnO_2$  increased.

**Key words:** Sintering atmosphere, Relative dielectric constant ( $\epsilon_r$ ), piezoelectric constant ( $d_{33}$ ), Mechanical quality factor ( $Q_m$ ), Donor, Acceptor

## 1. 서 론

Pb-based 세라믹스의 저온 소결은 비용절감, 공해방지, 그리고 MLCC(multilayer ceramic capacitor)와 MLCA(multilayer ceramic actuator)에 적용 등의 여러가지 장점으로 인해 관심이 높아지고 있는 연구분야이다<sup>1,2</sup>. 소결온도가 960°C 이하일 경우 MLCC나 MLCA 제조시 Pd 전극 대신 Cu 또는 Ni 전극의 사용이 가능하여 원가가 절감된다. 그러나 Cu 또는 Ni 전극이 사용될 경우 산화방지를 위하여 질소와 같은 환원 분위기에서 소결하여야 한다.

그런데 Pb-based 세라믹스에서 소결 분위기는 압전 성질에 영향을 미친다. 산화 분위기에서 소결할 경우 식 (1)과 같은 산화반응이 일어날 것이며, 환원 분위기에서 소결할 경우 식 (2)와 같은 환원 반응이 일어날 것이다<sup>3</sup>.

$$1/2O_2 = O_o + V_M'' + 2h^{\cdot} \quad (1)$$

$$O_o = 1/2O_2 + V_o^{\cdot\cdot} + 2e' \quad (2)$$

따라서 페로브스카이트( $ABO_3$ 형) 구조를 갖는 Pb-based 세라믹스를 산화 분위기에서 소결할 경우 A-자리 공공( $V_A$ )이 생성되어 비유전율( $\epsilon_r$ ), 전기 기계 결합계수( $k_t$ ), 압전상수( $d_{33}$ ) 등이 향상될 것이며, 환원 분위기에서 소결할 경우 산소공공( $V_o$ )이 생성되어 기계적 품질계수( $Q_m$ ) 등이 향상될 것이다<sup>4</sup>. 즉, 산화 소결 분위기는 donor, 그리고 환원 소결 분위기는 acceptor와 동일한 작용을 할 것으로 예측된다. 그러나 전이원소가 첨가제로 함유된 경우에는 반대의 작용을 할 가능성도 있다. 예를 들어, 페로브스카이트( $ABO_3$ 형) 구조의 B-자리에 치환되는 Nb-이온의 경우, 산화 소결 분위기에서는 +5가로써 A-자리 공공을 생성시키는 donor로써, 그리고 환원 소결 분위기에서는 +3가로써 산소공공을 생성시키는 acceptor로써 작용할 가능성이 있다. 따라서 소결 분위기가 MLCC나 MLCA에 사용되는 Pb-based 세라믹스의 압전 특성에 미치는 영향에 관한 연구는 매우 중요하다.

본 연구에서는 저온소결이 가능하고 압전특성이 우수하여 MLCA에 응용이 가능한  $Pb_{0.98}Cd_{0.02}Zr_{0.36}Ti_{0.39}Ni_{0.083}Nb_{0.167}O_3$ 에  $SiO_2$ 와  $MnO_2$ 를 첨가하여 산소와 질소 분위기에서 소결함으로써 소결 첨가제와 분위기가  $Pb_{0.98}$

$Cd_{0.02}Zr_{0.36}Ti_{0.39}Ni_{0.083}Nb_{0.167}O_3$ 의 압전 및 소결 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 주조성은  $Pb_{0.98}Cd_{0.02}Zr_{0.36}Ti_{0.39}Ni_{0.083}Nb_{0.167}O_3$ 이며 Zr : Ti = 0.48 : 0.52인 PNN-PZT계로서 PZT와 PNN의 MPB 영역이다. 이 조성의 소결온도를 저하시키기 위해  $SiO_2$ 와  $MnO_2$ 를 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 wt% 첨가하였다. 각각의 분말을  $10^{-4}$ 까지 칭량한 후  $ZrO_2$  ball을 사용하여 폴리에틸렌(polyethylene) 병에서 12시간 혼합하였다. 혼합된 슬러리(slurry)를 건조후 750°C, 공기중에서 3시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을  $ZrO_2$  ball을 사용하여 24시간 분쇄하였다. 이 분말을 직경 10 mm mold를 사용하여 가성형한 후, 2 ton/cm<sup>2</sup>으로 CIP(cold isostatic pressing) 하였다.

소결 분위기에 따른 압전 성질과 소결 거동을 조사하기 위하여 1100°C,  $N_2$ 와  $O_2$  분위기에서 시간을 변화시키면서 소결하였다. 소결시 분위기 분말은 사용하지 않았으며, 분위기 기체는 느리게 흘렀다.

압전특성을 조사하기 위하여 소결된 시편들을 1 mm 두께로 연마한 후, 은전극을 형성시켰다. 이 시편들을 600°C에서 15분 동안 열처리한 후, 120°C에서 3 kV/mm로 분극시켰다. Impedance/Gain-phase Analyzer(4194A, Hewlett Packard사)를 사용하여 1 kHz에서 정전용량, 비유전율( $\epsilon_r$ ), 유전손실( $\tan \delta$ ), 공진 주파수( $f_r$ ), 그리고 반공진 주파수( $f_a$ )를 측정한 후, 기계적 품질계수( $Q_m$ )와 전기 기계 결합계수( $k_p$ )를 계산하였다. 또한  $d_{33}$  meter를 사용하여 압전상수( $d_{33}$ )를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1의 소결 시간의 변화에 따른  $Pb_{0.98}Cd_{0.02}Zr_{0.36}Ti_{0.39}Ni_{0.083}Nb_{0.167}O_3 + 0.5 \text{ wt\% } SiO_2$  시편의 치밀화 거동을 나타낸다. 시편들은 1100°C, 질소, 산소, 그리고 공기 분위기에서 소결되었다. 소결 시간이 동일할 경우 산소 분압이 증가할수록 최종 소결밀도가 높음을 알 수 있다. 0.5 wt%  $MnO_2$ 가 첨가된 시편도 Fig. 1과 동일한 소결

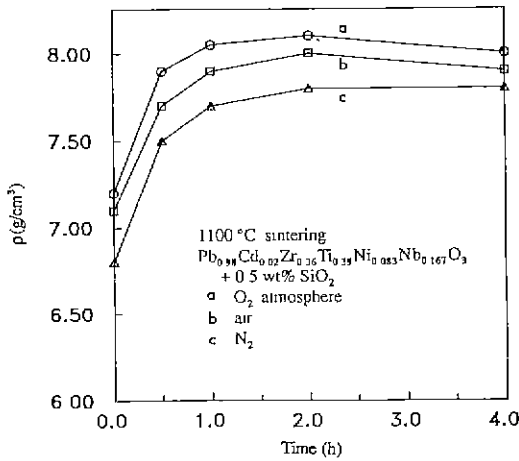
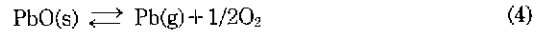
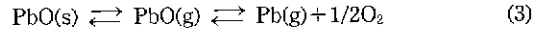


Fig. 1. Sintered density of PNN-3PZT specimens with 0.51 wt%, SiO<sub>2</sub> as a function of firing time at 1100°C. The specimens were sintered using three different atmosphere (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and air).

거동을 보였다. 산소 분압이 증가할수록 치밀화 속도가 빠른 이유는 다음과 같은 두가지 이유 때문으로 생각 된다. 첫번째, 소결시 기공이 제거되기 위해서는 기공 외부의 압력(P<sub>ext</sub>)이 기공내부 압력(P<sub>pore</sub>=2γ/r+P<sub>therm</sub>; P<sub>pore</sub>-기공내부압력, P<sub>therm</sub>-열분해에 의한 압력, γ-계면에 너지, r-기공의 반경)보다 커야 한다. 그런데 Pb-based 세라믹스는 소결중 식 (3)과 (4)의 열분해 반응으로 인해 기공내부의 압력이 증가한다.



식 (5)에서와 같이 열분해 반응이 없을 때 제거 가능한 입계 기공의 크기를 r<sub>i</sub>라 할 때, r<sub>c</sub> 크기 이상의 기공들은 제거되지 않는다. r<sub>i</sub>가 증가되기 위해서는 소결온도 상승이나 소결시간의 증가로 인한 입자 성장이 일어나야 한다<sup>6)</sup>.

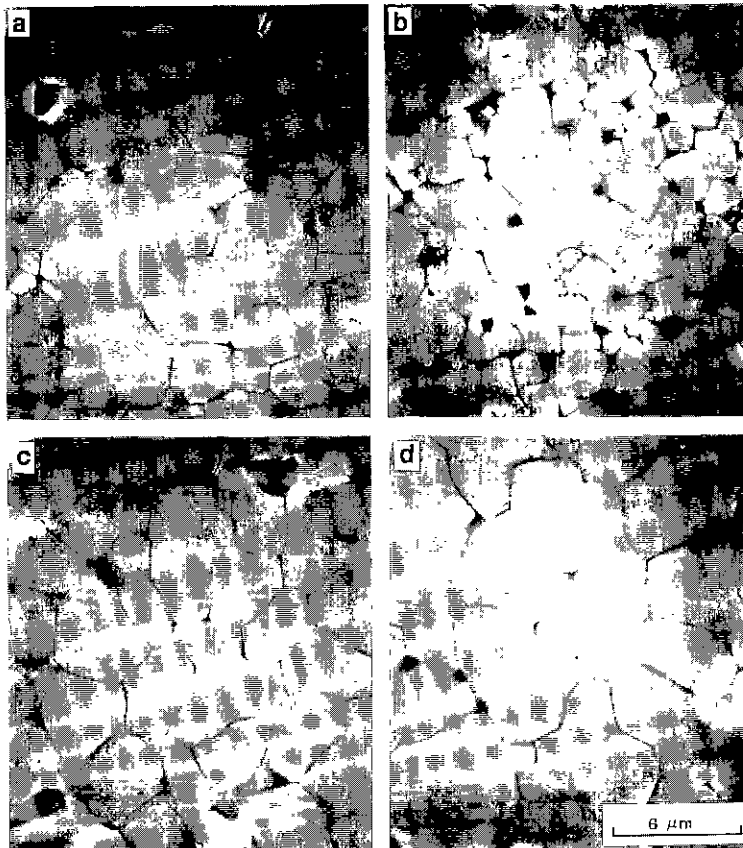


Fig. 2. Scanning electron micrographs of polished and etched surfaces of the PNN-3PZT specimens doped with (a) 0.1, (b) 0.9 wt% SiO<sub>2</sub>, (c) 0.1, (d) 0.9 wt% MnO<sub>2</sub>. The specimens were sintered at 1100°C for 3 h in O<sub>2</sub> atmosphere.

$$\Delta P = P_{ext} - P_{pore} = 2\gamma/r_c \quad (5)$$

열분해로 인한  $P_{therm}$ 으로 인해 기공 내부 압력이 증가할 때 식 (5)에서 볼 수 있는 것처럼 제거가능한  $r_c$ 는 감소한다.

$$\Delta P = 2\gamma/r - P_{therm} \quad (6)$$

즉, 제거될 수 없는 기공의 분율이 증가하여 치밀화 속도가 늦어진다. 따라서 산소 분압이 높을수록 식 (3)과 (4)의 열분해 반응은 억제되며, 식 (6)에서처럼 낮은  $P_{therm}$ 으로 인해 기공 내부의 압력이 낮아지고,  $r_c$ 가 증가하여 치밀화 속도가 빨라진다.

두번째, 산화물에서 최종밀도는 기공 내부의 기체의 종류에 의존한다. 일반적으로 질소는 산화물에서 비확산 기체, 그리고 산소와 수소는 확산기체로 알려져 있다<sup>7)</sup>. 산소 분위기에서 소결할 경우 소결말기의 폐기공 상태 (closed pore stage)에 이르렀을 때, 기공 내부에 남아

있다. 이때 남아져 기공 수축이 일어날 경우 산소는 diffusion-out 되나 질소는 기공 내부에 남아 있다. 이때 남아 있는 질소는 소결 말기에 pore-coarsening과 desintering의 원인이 된다<sup>8)</sup>. 따라서, 소결 중 비확산 기체인 질소 분압이 높을수록 최종밀도는 감소한다. 이러한 이유로 인해 산화물을 질소가 존재하는 공기중에서 소결할 경우 이론 밀도를 얻을 수 없다<sup>9)</sup>.

Fig. 2의 (a), (b)는  $Pb_{0.98}Cd_{0.02}Zr_{0.36}Ti_{0.39}Ni_{0.083}Nb_{0.167}O_3$  조성에 각각 0.1, 0.9 wt%  $SiO_2$ 가 첨가된 조성의 시편들을 1100°C, 산소 분위기에서 3시간 소결한 시편의 미세구조이며, Fig. 2의 (c), (d)는 각각 0.1, 0.9 wt%  $MnO_2$ 가 첨가된 조성의 시편들을 1100°C, 산소 분위기에서 3시간 소결한 시편의 미세구조이다. 한편 Fig. 3의 (a), (b), (c), (d)는 Fig. 2와 같은 조성의 시편들을 1100°C, 질소 분위기에서 3시간 소결한 시편의 미세구조이다.

작은 이온 반경으로 인해  $Pb_{0.98}Cd_{0.02}Zr_{0.36}Ti_{0.39}Ni_{0.083}$

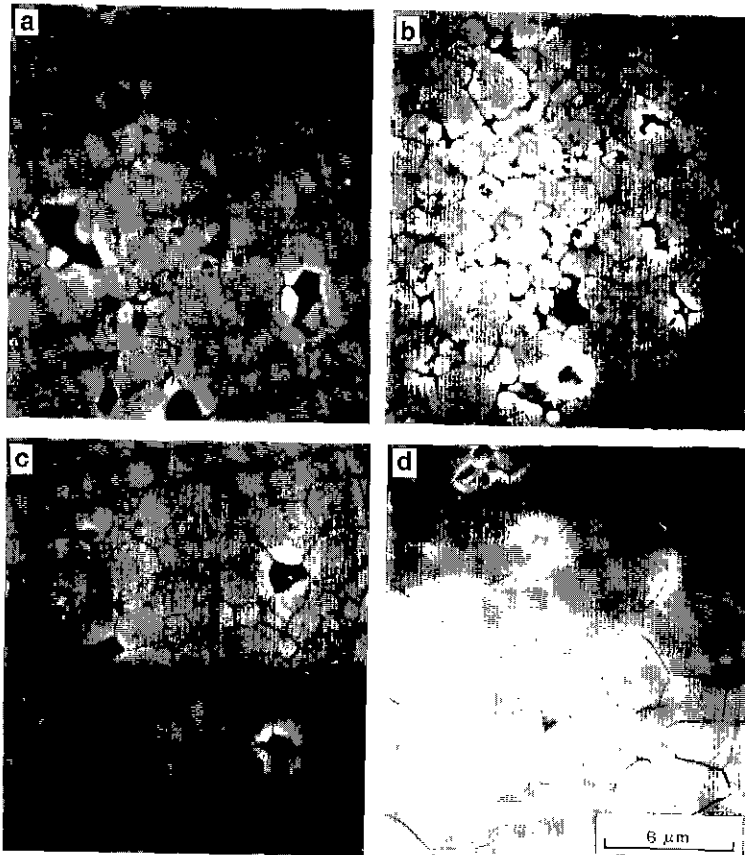


Fig. 3. Scanning electron micrographs of polished and etched surfaces of the PNN-3PZT specimens doped with (a) 0.1, (b) 0.9 wt%  $SiO_2$ , (c) 0.1, (d) 0.9 wt%  $MnO_2$ . The specimens were sintered at 1100°C for 3 h in  $N_2$  atmosphere.

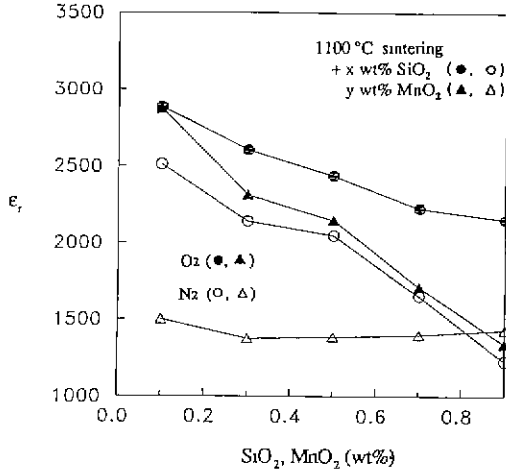


Fig. 4. The relative temperature dielectric constant of the PNN-3PZT specimens as a function of the amount of SiO<sub>2</sub> (circle) and MnO<sub>2</sub> (triangle). The specimens were sintered at 1100°C for 3 h under O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmosphere.

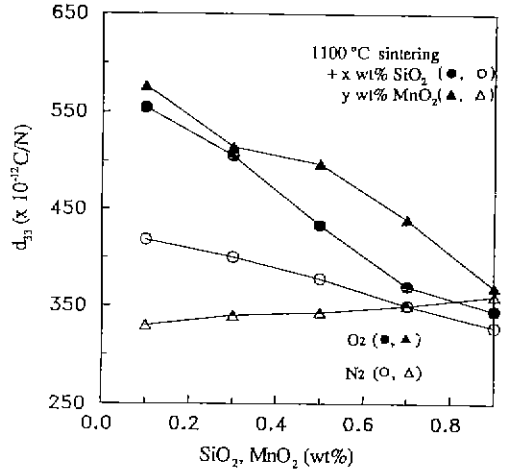


Fig. 5. The piezoelectric constant of the PNN-3PZT specimens as a function of the amount of SiO<sub>2</sub> (circle) and MnO<sub>2</sub> (triangle). The specimens were sintered at 1100°C for 3 h under O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmosphere.

Nb<sub>0.167</sub>O<sub>3</sub>에 용해도가 매우 낮은 Si(0.41 Å) 성분은 대부분이 입계에 존재하여 입자성장을 방해한다. 따라서 SiO<sub>2</sub> 양이 증가함에 따라 입자크기는 현저히 감소한다. 한편, 낮은 산소 분압에서는 -2 또는 -3가이고, 높은 산소 분압에서는 +3 또는 +4가로 알려진<sup>10)</sup> Mn 이온이 B-자리에 치환될 경우 산소공공이 생성된다. 산화물에서 입자성장의 limiting species<sup>11)</sup>는 이온반경이 가장 큰 산소 이온이다. 따라서 MnO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 산소공공의 양이 증가하여 산소의 확산속도가 빨라져 입자성장속도가 빨라진다. 물론 용해도 한계가 넘을 경우, MnO<sub>2</sub>는 입계에 존재하여 second phase pinning effect에 의해 첨가량이 증가함에 따라 입자크기는 감소한다<sup>12)</sup>.

동일한 조성의 경우 산소 분위기에서 소결한 시편의 입자는 질소 분위기에서 소결한 시편의 입자보다 크다. 그 이유는 분위기에 따른 소결 속도 차이 때문으로 생각된다. 즉, 치밀화 입자 성장은 동시에 일어나기 때문에 입자 성장이 빠를수록 소멸 가능한 기공의 수는 증가하고, 치밀화 속도는 빨라진다.

Fig. 4는 SiO<sub>2</sub>와 MnO<sub>2</sub> 양의 변화에 따른 Pb<sub>0.98</sub>Cd<sub>0.02</sub>Zr<sub>0.36</sub>Ti<sub>0.16</sub>Ni<sub>0.083</sub>Nb<sub>0.167</sub>O<sub>3</sub>의 상온에서 비유전상수(ε<sub>r</sub>)를 나타낸다. 시편들은 1100°C에서 그리고 산소와 질소 분위기에서 3시간 소결되었다. SiO<sub>2</sub> 함량이 증가함에 따라 소결 분위기에 무관하게 ε<sub>r</sub>은 감소하며, 0.1~0.9 wt% SiO<sub>2</sub> 영역에서 산소 분위기에서 소결된 시편의 ε<sub>r</sub>은 질소 분위기에서 소결된 시편의 ε<sub>r</sub>보다 높다. MnO<sub>2</sub> 첨가시 소결

분위기에 따른 ε<sub>r</sub>의 변화양상은 다르다. 질소 분위기 소결시 MnO<sub>2</sub> 양의 증가에 따라 ε<sub>r</sub>은 1500 정도의 일정한 값을 보이나, 산소 분위기 소결시 MnO<sub>2</sub> 양의 증가에 따라 ε<sub>r</sub>은 2873(0.1 wt% MnO<sub>2</sub>)에서 1400(0.9 wt% MnO<sub>2</sub>)로 급격히 감소한다. 따라서 MnO<sub>2</sub> 함량이 증가함에 따라 소결 분위기에 따른 ε<sub>r</sub>의 차이는 점점 작아진다.

Fig. 5는 SiO<sub>2</sub>와 MnO<sub>2</sub> 첨가량의 변화에 따른 Pb<sub>0.98</sub>Cd<sub>0.02</sub>Zr<sub>0.36</sub>Ti<sub>0.33</sub>Ni<sub>0.083</sub>Nb<sub>0.167</sub>O<sub>3</sub> 시편의 압전상수(d<sub>33</sub>)의 변화를 나타낸다. Fig. 4의 ε<sub>r</sub>에서와 마찬가지로 산소 분위기에서 소결한 시편의 d<sub>33</sub>는 SiO<sub>2</sub> 양이 증가함에 따라 감소한다. 이때 산소 분위기에서 소결한 시편의 d<sub>33</sub>가 질소 분위기에서 소결한 시편에 비해 더 급격히 감소하여 SiO<sub>2</sub> 양이 증가할수록 분위기에 따른 d<sub>33</sub>의 차이는 작아진다. 산소 분위기에서 소결한 경우 d<sub>33</sub>(×10<sup>-12</sup> C/N)는 0.1 wt% SiO<sub>2</sub>에서 370, 0.9 wt% SiO<sub>2</sub>에서 360이었다. 한편, MnO<sub>2</sub> 양이 증가함에 따라 d<sub>33</sub>는 산소 분위기에서는 감소하나 질소 분위기에서는 거의 변하지 않는다. 0.1 wt% MnO<sub>2</sub>가 첨가되어 산소 분위기에서 소결된 시편의 d<sub>33</sub>(×10<sup>-12</sup> C/N)는 576, 질소 분위기에서 소결된 시편의 d<sub>33</sub>는 330으로서 큰 차이가 난다. 그러나 MnO<sub>2</sub> 양이 증가할수록 분위기에 따른 d<sub>33</sub> 값의 차이는 줄어들어 0.9 wt% MnO<sub>2</sub>가 첨가되어 산소 분위기에서 소결된 시편의 d<sub>33</sub>(×10<sup>-12</sup> C/N)는 369, 질소 분위기에서 소결된 시편의 d<sub>33</sub>는 360이다.

Fig. 6은 SiO<sub>2</sub>와 MnO<sub>2</sub> 첨가량의 변화에 따른 Pb<sub>0.98</sub>Cd<sub>0.02</sub>

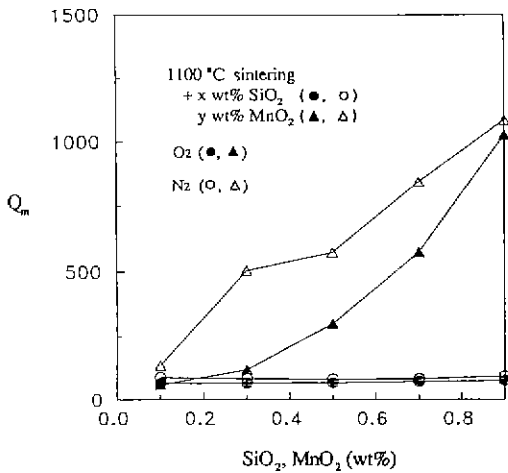


Fig. 6. The mechanical quality factor of the PNN-3PZT specimens as a function of the amount of SiO<sub>2</sub> (circle) and MnO<sub>2</sub> (triangle). The specimens were sintered at 1100°C for 3 h under O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmosphere.

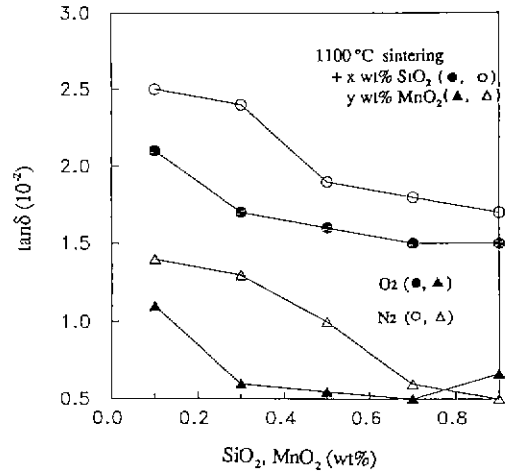


Fig. 8. The dielectric loss of the PNN-3PZT specimens as a function of the amount of SiO<sub>2</sub> (circle) and MnO<sub>2</sub> (triangle). The specimens were sintered at 1100°C for 3 h under O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmosphere.

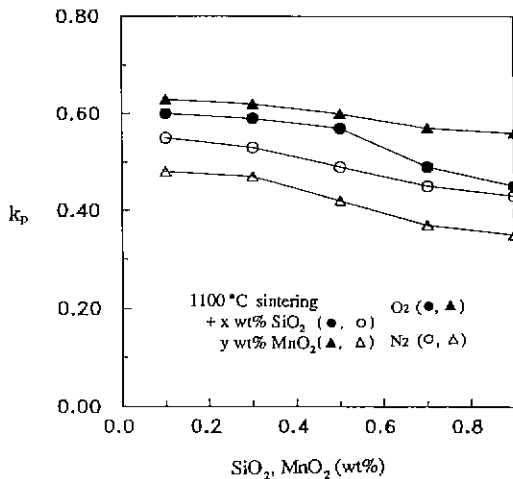


Fig. 7. The piezoelectric coupling of the PNN-3PZT specimens as a function of the amount of SiO<sub>2</sub> (circle) and MnO<sub>2</sub> (triangle). The specimens were sintered at 1100°C for 3 h under O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmosphere.

$Zr_{0.36}Ti_{0.39}Ni_{0.083}Nb_{0.167}O_3$ 의 기계적 품질계수( $Q_m$ )를 나타낸다. SiO<sub>2</sub> 양이 증가함에 따라  $Q_m$  값은 질소 분위기에서 약 87, 산소 분위기에서 약 70으로 일정하다. MnO<sub>2</sub> 양이 증가함에 따라  $Q_m$ 은 급격히 증가하며, 질소 분위기에서 소결된 시편의  $Q_m$ 은 산소 분위기에서 소결된 시편의  $Q_m$ 보다 0.1~0.9 wt% MnO<sub>2</sub> 영역에서 더 높다. 0.9 wt%

MnO<sub>2</sub>가 첨가된 시편을 산소 분위기와 질소 분위기에서 소결하였을 경우  $Q_m$ 은 각각 1024와 1380으로서 진동형 액튜에이터에 응용할 수 있을 정도의 높은 값이다.

페로브스카이트(ABO<sub>3</sub> 형) 구조를 갖는 Pb-based 세라믹스에 donor가 첨가될 경우 A-자리 공공( $V_A$ )가 생성되어 비유전율( $\epsilon_r$ ), 전기-기계 결합계수( $k_t$ ), 압전상수( $d_{33}$ ) 등이 향상되며, acceptor가 첨가될 경우 산소공공( $V_O$ )이 생성되어 기계적 품질계수( $Q_m$ ) 등이 향상된다<sup>4)</sup>. 한편, 위의 연구결과들로부터 산화(산소) 분위기에서 소결된 시편의  $\epsilon_r$ 와  $d_{33}$ 는 환원(질소) 분위기에서 소결된 시편에 비해 높으나,  $Q_m$ 은 더 낮음을 알 수 있다. 즉, 산화 소결 분위기는 donor, 그리고 환원 소결 분위기는 acceptor와 동일한 작용을 함을 알 수 있다. 그러나 첨가량이 증가함에 따라 소결 분위기에 따른 압전특성( $d_{33}$ 와  $Q_m$ )의 차이는 감소하였다.

Fig. 7은 SiO<sub>2</sub>와 MnO<sub>2</sub> 첨가량의 변화에 따른  $Pb_{0.98}Cd_{0.02}Zr_{0.36}Ti_{0.39}Ni_{0.083}Nb_{0.167}O_3$ 의 전기-기계 결합계수( $k_p$ )를 나타낸다. SiO<sub>2</sub>와 MnO<sub>2</sub> 양이 증가함에 따라  $k_p$ 는 감소하는 경향을 보인다. MnO<sub>2</sub>가 첨가된 시편을 산소 분위기에서 소결하였을 경우  $k_p$ 는 0.1 wt% MnO<sub>2</sub>에서 0.63, 0.9 wt% MnO<sub>2</sub>에서 0.56이며, 질소 분위기에서 소결하였을 경우  $k_p$ 는 0.1, 0.9 wt% SiO<sub>2</sub>에서 각각 0.6, 0.45이며, 질소 분위기에서 소결하였을 경우 각각 0.55, 0.43이다. 따라서 동일한 조성에서 산소 분위기 소결시 질소 분위기보다  $k_p$ 는 더 크며, MnO<sub>2</sub>를 첨가한 경우 SiO<sub>2</sub> 경우보다 분

위기에 따른  $k_p$ 의 차이는 크다.

Fig. 8은  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{MnO}_2$  첨가량의 변화에 따른  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$ 의 유전손실(dielectric loss :  $\tan \delta$ )을 나타낸다. 시편들은  $1100^\circ\text{C}$ , 산소와 질소 분위기에서 각각 3시간 소결되었다.  $\text{SiO}_2$  양이 증가함에 따라  $\tan \delta$ 는 감소한다. 0.1 wt%, 0.9 wt%  $\text{SiO}_2$ 가 첨가된 경우 산소 분위기에서 소결된 시편의  $\tan \delta(\times 10^{-3})$ 는 각각 2.1, 1.5 그리고 질소 분위기에서 소결된 시편의  $\tan \delta(\times 10^{-3})$ 는 각각 2.5, 1.6이다.  $\text{MnO}_2$ 의 양이 증가할 때도  $\tan \delta$ 는 감소한다. 0.1 wt%, 0.9 wt%  $\text{MnO}_2$ 가 첨가된 경우 산소 분위기에서 소결된 시편의  $\tan \delta(\times 10^{-3})$ 는 각각 1.1, 0.6, 그리고 질소 분위기에서 소결된 시편의  $\tan \delta(\times 10^{-3})$ 는 각각 1.4, 0.5이다. 첨가량(wt%)이 동일한 경우  $\text{SiO}_2$ 가 첨가된 경우  $\text{MnO}_2$ 가 첨가된 경우에 비해 유전손실이 2배 이상 높다. 일반적으로 유전손실은 유전상수가 클수록 크다. 그러나 본 실험에서는  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{MnO}_2$  첨가시 산소 분위기에서 소결된 시편의 유전상수가 질소 분위기에서 소결된 시편의 유전상수에 비해 큰데도 불구하고 유전손실은 그 반대이다.

#### 4. 결 론

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  그리고 소결 분위기가  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$ 의 소결 및 압전 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

1. 산소 분압이 증가함에 따라  $\text{SiO}_2$ 가  $\text{MnO}_2$ 가 첨가된  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$ 의 최종 소결밀도는 증가하였다.

2.  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$ 에  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{MnO}_2$ 가 첨가된 경우 산화 분위기는 donor, 환원 분위기는 acceptor로써 작용하였다. 그러나 첨가량이 증가함에 따라 소결 분위기에 따른 압전특성의 차이는 감소하였다.

3.  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$ 에  $\text{MnO}_2$ 가 첨가된 경우 첨가량이 증가함에 따라  $Q_m$  값은 급격히 증가하였으나,  $\text{SiO}_2$ 는  $Q_m$  값에 영향을 미치지 않았다.

4.  $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{Zr}_{0.36}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.083}\text{Nb}_{0.167}\text{O}_3$ 를 질소 분위기에서 소결할 경우  $\text{MnO}_2$  첨가량이 증가함에 따라  $\epsilon_r$ ,  $d_{33}$ 의 변화는 거의 없었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1995년도 전남대학교 자동차 연구소 학술 연구지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. I. Burn, M.T. Raad, and Sasaki, "New High-performance, Low-fire MLC Dielectrics for SMT Applications," *Ferroelectrics*, **102**, 101-115 (1990).
2. W.R. Buessen and T.I. Prokopowicz, "Electrode and Material Problems in Ceramic Capacitors," *Ferroelectrics*, **10**, 225-230 (1976).
3. Relva C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics, Marcel Dekker, Inc., Chapter 5, 1996.
4. B. Jaffe, Piezoelectric Ceramics; Chap. 10, Academic Press, New York, 1971.
5. G. Zhilun, L. Longtu, G. Suhua, and Z. Xiawon, "Low-temperature Sintering of Lead-based Piezoelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 486 (1989).
6. F.F. Lange, "Sinterability of Agglomerated Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(2), 83-90 (1984).
7. R.L. Coble, "Sintering Alumina: Effect of Atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 123 (1962).
8. B.M. Song, J.J. Kim and D.Y. Kim, "Behavior of Isolated Pores during Liquid Phase Sintering of MgO-20 CaMgSiO<sub>3</sub> System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **22**(7), 3 (1985).
9. Y.-K. Paek, K.-Y. Eun, and S.-J. L. Kang, "Effect of Sintering Atmosphere on Densification of MgO-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C-380 (1988).
10. D. Hennings and H. Pomplun, "Evaluation of Lattice Site and Valence of Mn and Fe in Polycrystalline Pb-TiO<sub>3</sub> by Electron Spin Resonance and Thermogravimetry," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 527 (1974).
11. R.B. Atkin and Richard M. Fularth, "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 265 (1971).
12. Y.S. Ng and S.M. Alexander, "Structural Studies of Manganese Stabilized Lead-Zirconate-Titanate," *Ferroelectrics*, **51**, 81 (1983).