

CLN-PZT 세라믹스의 전기, 광학 특성에 관한 연구

강 원 구
한국전력공사 기술연구원

A Study on the Electrical and Optical Characteristics of CLN-PZT Ceramics

Won - Koo Kang
Korea Electric Power Corporation Research Center

This paper was studied on the effects of Ca-La-Nb substitution and Zr/Ti ratio variation to $Pb(Zr, Ti)O_3$ system on structural, electrical, optical and sound level characteristics in order to develop the piezoelectric and electrooptic ceramic devices.

Also the specimens were prepared by the two stage sintering technique. The molecular formular was $X(CaO \cdot 1/4La_2O_3 \cdot 1/4Nb_2O_5) \cdot (1-X)Pb(Zr_{\gamma}Ti_{1-\gamma})O_3$ ($x=100X, y=100Y$), and the variation of x was 6~12, y was 60~49 and second stage sintering time was 20~40 hours.

The experimental results obtained from this study are as follows :

1. The density was decreased, the grain size was increased according to increase of Ca-La-Nb substitution.
2. The crystal structure was rhombohedral in composition 6/60/40, and the crystal structure was tetragonal and cubic according to increase of Ca-La-Nb substitution.
3. The Ca substitution of PZT system enhanced the sintering property. The Pb site vacancy resulting from the substitution of La-Nb increased the dielectrical constant, the piezoelectric charge constant, the dielectric loss and decreased the coercive field.
4. The resistivity of PZT system which has the P type conduction mechanism increased according to substitution of La-Nb because of the substituent acting as donor.
5. The PZT ceramics varied from ferroelectric substance according to increase of Ca-La-Nb substituent. The coercive field and saturation remanent polarization decreased, and at last straight line according to increase of La-Nb substitution.
6. The amount of Ca-La-Nb substitution to improve the light transmittance of specimen was 10 mol%, the Zr/Ti ratio was 49/51, and the second stage sintering time was 40 hours.
7. According to Ca-La-Nb substitution, the specimens was to be transparent. The 7.5/51/49 specimen was suitable for transparent sound vibrator because it had 58% light transmittance (thick 0.2 [mm], wave length 700 [nm]) and 48% electromechanical coupling factor.

1. 서 론

최초의 인공적인 압전재료는 1945년 미국의 V. Hippel 등이 고유전율을 갖는 티탄산염자의 연구과정에서 우연히 티탄산바리움을 발견하여 강유전성을 확인하였고 이어서 1947년에 S. Roberts는 티탄산바리움을 이용하여 최초의 압전 세라믹스를 제조하였다.

1954년 B. Jaffe 등은 반강유전체인 $PbZrO_3$ 와 강유전체인 $PbTiO_3$ 를 이용한 복합 페로브스카이트형 산화물인 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 에 관한 논문을 발표하였는데 PZT의 출현은 압전세라믹스에 있어 획기적인 것이 되어 전에는 불가능하였던 새로운 응용분야가 속속 개발되었다.

또한 F. Kulcsar는 PZT 압전세라믹스에서 Pb 이온을 알카리토류 원소인 Ca 이온으로 치환시키면 모르포트로 상경계 (morphotropic phase boundary) 근처의 조성에서 높은 유전상수를 얻을수 있고, 경시변화를 감소시킬수 있으며, 공전주파수의 온도에 대한 안정성이 향상된다고 발표하였다.

단결정 세라믹스는 광학적으로 불투명하다고 알려졌으나 1959년 미국 G.E.사의 R. Coble는 투광성 알루미늄을 개발하여 조명분야에 Lucalox 라는 상품명으로 실용화 시켰고, 이후 다른 세라믹스의 투명화가 기대되어 1966년 G. Haertling은 PZT 에 Bi를 첨가함에 따라 강유전성 세라믹스에서 투광성을 발견하였으며 1971년 PZT에서 Pb의 일부를 La로 치환한 PLZT를 개발하여 압전 세라믹스의 투명화에 괄목할 성과를 거두었다.

그러나 PLZT는 전기광학 특성은 우수하나 전기 기계 결합계수가 큰 조성에서는 분극처리를 하면 광 투과도가 저하하는 등의 단점이 있고 또한 압전성이 나빠서 용도가 광학소자로써 국한 되었다.

광학소자용 투명세라믹스는 기존재료인 LED 나 LCD 등에 비해 빠른 응답성, 넓은 가시각도 (viewing angle) 다색표시기능 (multi-color capability) 등과 특히 제작의 단순성등이 있기 때문에 높은 작동 전압과 다소 비싼 가격, 크기의 제한성 등의 단점에도 불구하고 앞으로는 널리 보급될 전망이고 현재까지 개발된 용도로서는 비행기 조종사의 보호 안경, 광서터 및 광 모뎀레이터, 입체안경, 영상축적 소자와 투명 음향소자 등이 있다.

우수한 광학소자용 투명 세라믹스를 제조하려면 광투과도를 높이기 위하여 광학 이방성에 영향을 주는 세라믹스의 결정구조와 미세구조에 관한 연구와 압전성을 높이기 위하여 세라믹스 시체의 물성에 관한 연구가 동시에 이루어져야 한다.

따라서 본 연구에서는 전기광학 특성과 압전성이 우수한 세라믹스 재료를 개발하기 위하여, PZT계 강유전성 세라믹스에 Ca-La-Nb를 치환시키면서 Zr/Ti의 조성비를 변화시키고, 2 단 소성시간을 달리한 세라믹스 소자를 제조하여 불순물의 치환과 조성의 변화와 2 단 소성시간이 소자의 구조적, 전기적, 광학적, 음향 특성에 미치는 영향에 관해 연구했다.

2. 시편의 제작

시편의 제작과정은 진작천평 (CHYO C - 200 MD) 으로 10^{-2} [g] 까지 평량된 시료는 혼합과정에서 비중의 차이에 의한 분리현상을 막기 위하여 아세톤을 용매로 사용하여 2시간동안 수동으로 혼합분쇄 하였다.

분쇄후 완전 건조시킨 다음 고온 입자분포와 응집입자를 막기 위하여 200 mesh의 체로 걸러낸 뒤 850 [°C] 에서 2 시간동안 1 차 하소하였다.

1 차 하소후 원료를 재차 혼합분쇄하고 건조시킨 후 2 차 하소한다. 이렇게 2 번 하소하는 이유는 아세톤에 의한 불순물 및 혼합과정에서 유입된 외부 불순물을 제거하기 위해서다.

다음에 원료를 3 차 혼합분쇄후 건조시키며 100 mesh의 체로 걸러 원료분말의 준비를 끝낸다.

본 실험에서는 경제성등을 고려하여 핫프래싱방법과 PbO 분위기 소성방법을 결합시킨 2 단 소성법(two stage sintering technique) 을 사용하였다.

2 단 소성법은 1 단의 진공 핫프래싱중에 과잉 PbO 가 충분히 액상상태로 결정입계에 잔류하게 만든다음

2 단의 장시간 분위기소성을 통하여 액상이 기공과 함께 증발하여 점차 소멸되고 시편의 결정입의 성장을 활발하게 하여 시편을 제조하는 방법이다. 또한

2 단소성법으로 소성하기 전에 시편성형을 위해 볼드 프래싱을 한다. 이는 약 50 [g] 정도의 시료를 성형시키는 과정으로 알루미늄 불려를 사용하여 두께 1.6 ~ 2.0 [cm], 지름 3 [cm] 정도의 크기로 345.5 [kg/cm²] 의 압력을 가하였다. 성형된 시편은 지름 3.5 [cm] 의 탄소불려를 사용하여 내부에 이형제로 MgO 분말을 100 mesh의 체로 걸러 채운 다음 핫프래싱 하였다.

조건은 1,200 [°C] 의 온도에서 200 [kg/cm²] 의 압력으로 일정하게 60분간 유지시켰고 탄소의 침투에 의한 시편의 흑화방지를 위해 공기중에서 15분간 이 냉릴 하였다.

시편의 분자식은 ABO₃ 형태의 페로브스카이트 구조를 가지고 있는, Pb (Zr, Ti) O₃ 기본조성에 소결성을 향상시키기 위해 A 위치에 있는 Pb²⁺를 Ca²⁺와 등가 치환시키고, A 위치에 있는 공극자를 발생시키기 위해 Pb²⁺를 La³⁺와 이가치환, (Zr, Ti)⁴⁺를 Nb⁵⁺와 이가 치환시킬 수 있도록 다원소와 같이 구성하였다.

X (CaO · 1/4 La₂O₃ · 1/4 Nb₂O₅) · (1-X)Pb(Zr_yTi_{1-y})O₃ 조성의 표시는 백분율을 써서 「x/y/(100-y)」로 썼다. (단 x = 100 X, y = 100 Y). 다시말하면 순수 Pb (Zr, Ti) O₃에 Pb 대신 x mol %만큼 Ca-Na-Nb 불순물을 치환시키고, Zr : Ti 조성비를 y : (100-y)로 계산한 형태이다.

또한 시편의 조성비는 불순물치환의 Zr/Ti 조성비의 변화가 PZT 세라믹스에 미치는 영향을 고찰할 수 있도록 PLZT의 상평형도를 참고로 하여 Ca-Na-Nb의 치환량을 6, 7.5, 9, 10, 12 의 5 단계, Zr/Ti의 조성비를 60/40, 55/45, 51/49, 49/51 의 4 단계로 나누어 9 종류 조성비를 구성하였다.

한편 시편의 제조과정에서 소실되는 PbO 의 보충 및 기공의 제거와 치밀화를 위한 액상을 만들기 위하여 6 mol %의 과잉 PbO 를 첨가하였다. 또한 세라믹스 소자의 두께도는 조성비, 첨가물의 종류와 양 등에 의하여 크게 변화되나 소성시간에 의해서도 무시할 수 없을 정도로 변화한다.

미리시 2 단 소성시간도 20~40시간 변화시켜 시편을 제조하였고, 1 단 소성된 시편을 2 중의 알루미늄 도기내속에 넣고, 시편중 PbO 의 빠른 증발을 억제하기 위해 시편주위에 분위기 파우더를 채운 후 1200 [°C] 의 온도도 2 단 분위기 소성을 하여 시편을 제조하였다.

한편 시편의 제조과정에서 소실되는 PbO 의 보충 및 기공의 제거와 치밀화를 위한 액상을 만들기 위하여 6 mol %의 과잉 PbO 를 첨가하였다. 또한 세라믹스 소자의 두께도는 조성비, 첨가물의 종류와 양 등에 의하여 크게 변화되나 소성시간에 의해서도 무시할 수 없을 정도로 변화한다.

미리시 2 단 소성시간도 20~40시간 변화시켜 시편을 제조하였고, 1 단 소성된 시편을 2 중의 알루미늄 도기내속에 넣고, 시편중 PbO 의 빠른 증발을 억제하기 위해 시편주위에 분위기 파우더를 채운 후 1200 [°C] 의 온도도 2 단 분위기 소성을 하여 시편을 제조하였다.

한편 시편의 제조과정에서 소실되는 PbO 의 보충 및 기공의 제거와 치밀화를 위한 액상을 만들기 위하여 6 mol %의 과잉 PbO 를 첨가하였다. 또한 세라믹스 소자의 두께도는 조성비, 첨가물의 종류와 양 등에 의하여 크게 변화되나 소성시간에 의해서도 무시할 수 없을 정도로 변화한다.

미리시 2 단 소성시간도 20~40시간 변화시켜 시편을 제조하였고, 1 단 소성된 시편을 2 중의 알루미늄 도기내속에 넣고, 시편중 PbO 의 빠른 증발을 억제하기 위해 시편주위에 분위기 파우더를 채운 후 1200 [°C] 의 온도도 2 단 분위기 소성을 하여 시편을 제조하였다.

한편 시편의 제조과정에서 소실되는 PbO 의 보충 및 기공의 제거와 치밀화를 위한 액상을 만들기 위하여 6 mol %의 과잉 PbO 를 첨가하였다. 또한 세라믹스 소자의 두께도는 조성비, 첨가물의 종류와 양 등에 의하여 크게 변화되나 소성시간에 의해서도 무시할 수 없을 정도로 변화한다.

미리시 2 단 소성시간도 20~40시간 변화시켜 시편을 제조하였고, 1 단 소성된 시편을 2 중의 알루미늄 도기내속에 넣고, 시편중 PbO 의 빠른 증발을 억제하기 위해 시편주위에 분위기 파우더를 채운 후 1200 [°C] 의 온도도 2 단 분위기 소성을 하여 시편을 제조하였다.

한편 시편의 제조과정에서 소실되는 PbO 의 보충 및 기공의 제거와 치밀화를 위한 액상을 만들기 위하여 6 mol %의 과잉 PbO 를 첨가하였다. 또한 세라믹스 소자의 두께도는 조성비, 첨가물의 종류와 양 등에 의하여 크게 변화되나 소성시간에 의해서도 무시할 수 없을 정도로 변화한다.

이와같은 결과는 다음과 같이 설명될 수 있다. PZT 에 Ca-La-Nb가 치환되면 Pb 자리에 Ca 와 La 이 치환되고, Zr, Ti 자리에 Nb 가 치환되며 서로 원자가가 다르므로 전하보상을 하기 위하여 Pb 위치에 공극자가 발생된다. 따라서 치환되는 Ca, La 가 Pb 보다 원자량이 작기 때문에 부피에 대한 증량이 감소하여 치환량이 증가함에 따라 밀도가 감소하게 되고, Ca-La-Nb 치환에 의해 Pb의 공극자가 발생되기 때문에 밀도가

저하된다고 할 수 있다. 또한 2 단 소성시간이 증가될수록 밀도가 저하되는 이유는 입계에 잔류한 PbO 가 증발하게 되어 밀도가 저하되기 때문이다.

그레인의 크기는 Zr/Ti 조성에 관계없이 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%까지 증가됨에 따라 증가하였고, 또한 2 단 소성시간이 길어짐에 따라 증가하였다.

3-1-2 결정구조에 미치는 영향
결정 구조는 6/60/40 조성에서는 삼방정계 (rhombohedral) 였던 것이 6/55/45 로 Zr/Ti 조성비가 바뀌에 따라 정방정계 (tetragonal) 로 변화하였다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

또한 Zr/Ti 조성이 55/45, 51/49인 시편은 결정구조가 정방정계로서 Ca-La-Nb 치환량이 증가함에 따라 c/a 값인 정방성이 감소하게되어 등방성(isotropic) 화가 되었고, 결국 Ca-La-Nb 치환량이 10 mol%이상이 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 의사입방정계 (pseudo cubic) 로 변하여 이방성이 완전히 없어져 등방체가 되었다.

4. 결 론

1. 밀도는 Ca-La-Nb 치환량의 증가에 따라서 감소하였고, 그레인의 크기는 증가하였다.
2. 결정구조는 6/60/40 조성에서는 삼방정계, Zr/Ti 조성비가 55/45, 51/49 조성에서는 정방정계이었고, 이 조성에서는 Ca-La-Nb 치환량이 6 mol %에서 9 mol %까지 증가함에 따라 정방성이 감소하였으며, 10/49/51, 12/49/51 조성에서는 입방정계로 변화하였다.
3. Ca는 치환되어 소결성을 향상시켰고, La-Nb는 이 가치환되어 Pb 위치에 불결자를 형성시켰으며, 이것이 상온에서의 유전상수와 압전 d 상수, 유전손실을 증가시켰고, 항전계를 감소시켰다.
4. La-Nb 치환에 의해 P형 전도메카니즘을 갖고있는 PZT 세라믹스는 치환물이 도우너로서 작용하여 비저항을 증가시켰다.
5. La-Nb 치환량의 증가에 따라 강유전성이 감소하여 강유전체에서 상유전체로 변화하였고, P-E 히스테리시스곡선도 항전계와 포화전류 분극값이 감소하였다.
6. 투과도를 높이기 위한 Ca-La-Nb 치환량은 10 mol%, Zr/Ti 조성비는 49/51, 2 단 소성시간은 40시간이었다.
7. Ca-La-Nb 치환에 따라 투명한 시편을 제작할 수 있었으며, 압전성이 우수하여 투명음향소자로서 이용이 가능하였고, 7.5/51/49 시편은 시편두께 0.2 [mm], 파장 700 [nm]에서 투과도가 58%, 진기계 결합계수가 48%로서 투명음향소자에 가장 적합하였다.

따라서 본 연구로부터 얻은 결과로 보아 PZT 세라믹스에 Ca-La-Nb를 치환시키면서 Zr/Ti의 조성비를 변화시키면, 제특성의 제어가 가능하므로 강유전체로부터 상유전체까지 용도에 맞는 조성을 폭넓게 선택하여 광학소자용 투명세라믹스를 제조할 수 있고, 특히 압전성도 우수하여 투명음향소자로서의 응용도 가능하다.

참고문헌

1. W.A. Albers Jr., The Physics of Opto-Electronic Materials, Plenum Press, New York, 1971.
2. R.B. Atkin, et al., "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate-Titanate", J. Am. Ceram. Soc., 54(5), 265-70 (1971).
3. R.B. Atkin, R.L. Holman and R.M. Fulrath, "Substitution of Bi and Nb Lead Zirconate-Titanate", (2), 113-15 (1971).
4. A.J. Burrgraaf and K. Keizer, "Effects of Microstructure on the Dielectric Properties of Lanthan Substituted PbTiO₃ and Pb(Zr, Ti)O₃ Ceramics", Mat. Res. Bull., vol. 10, 521-28 (1975).
5. K.L. Bye, "Structural Dependence of the Electro-Optic Properties of some PLZT Ceramics", Ferroelectrics, 12, 221 (1976).
6. K. Carl, and K. Ceisen, "Dielectric and Optical Properties of a Quasi Ferroelectric PLZT Ceramic", Proc. IEEE, 61, 967 (1973).
7. B.D. Gullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison Wesley, London, 1978.
8. J.J. Dih and R.M. Fulrath, "Electrical Conductivity in Lead Zirconate-Titanate Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 61 (9-10) (1978).
9. V.V. Dorofeeva, et al., "Properties of a Piezoceramic in the Region of the Tetragonal-Rhombohedral Transition", Izv. Akad. Nauk SSR, Neorg. Mater., 16, 2043-46 (1980).
10. R.H. Dungan, and G.S. Snow, "Hot pressing Large Diameter PLZT Electro-Optic Ceramics", Am. Ceram. Soc., Bull, 56, 781 (1977).
11. P. Duran, L.B. Olmo, J. Mendiola and B. Jimenez, "High Density PLZT Ceramics Prepared Chemically from Different Raw Materials", Am. Ceram. Soc. Bull., 64 (4), 575 (1985).
12. R. Gerson, "Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics Due to Minor Chemical Modifications", J. Appl. Phys., 31 (1), 188-94 (1960).

13. R. Gerson and H. Jaffe, "Electrical Conductivity in Lead Titanate Zirconate Ceramics", J. Phys. Chem. Solids, 24, 979-84 (1963).
14. G.H. Haertling, "Hot-pressed Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Ceramics for Electro-Optical Applications", ibid., 49, 564 (1970).
15. G.H. Haertling, and C.E. Land., "Hot-pressed (Pb, La) (Zr, Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electro-Optic Applications", J. Am. Ceram. Soc., 54, 1 (1971).
16. 박창엽, 압전세라믹스, 김영출판사, 1987.
17. 박태곤, "PLZT 세라믹의 강유전 및 전기광학특성에 관한 연구", 박사학위논문, 연세대학교 대학원, 1984.
18. 정익재, "La의 첨가량에 따른 PLZT 세라믹스의 전기광학 메모리 특성에 관한 연구", 박사학위논문, 연세대학교 대학원, 1986.
19. 永田, "壓電セラミックス (Pb, La) (Zr, Ti) O₃ 空孔および結晶粒徑の D-E 히스테리시스 곡線 및 그影響", 電氣學會誌, 100, 565 (1980).
20. 白山信一, "易燒結性微粒子 製法", エレクトロニクセラミックス, 7, 9 (1985).
21. 谷口正允, "透明導電性 코팅소결劑", 電子材料, 12 (1986).
22. 五十嵐昇, 森田敬同, "透光性 세라믹스 評價法" エレクトロニクセラミックス, 1, 63 (1986).