

두가지 형태의 columbite precursor 범으로 제조된 $Pb(Ni, Nb)O_3$ - $Pb(Zr, Ti)O_3$ 세라믹스에서의 유전 및 압전 특성에 미치는 CuO 의 첨가 영향

나은상 · 최성철
한양대학교 세라믹공학과
(1999년 7월 20일 접수)

Effect of CuO on Dielectric and Piezoelectric Properties of $Pb(Ni, Nb)O_3$ - $Pb(Zr, Ti)O_3$ Prepared from Two Types of Columbite Precursors

Eun Sang Na and Sung Churl Choi

Dept. of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received July 20, 1999)

초 록

서로 다른 두 가지의 열처리 조건으로 제조한 columbite precursor를 이용하여, 유전 및 압전 특성이 우수한 MPB(상 경계) 영역 부근의 $Pb(Ni, Nb)O_3$ - $Pb(Zr, Ti)O_3$ (이하, PNN-PZT)계에 CuO 를 첨가하여 미세구조, 유전 및 압전 특성에 관해 연구하였다. CuO 는 PbO 와의 반응으로 PNN-PZT 세라믹스의 액상을 증진시켜 치밀화를 유도하는 소결조제로서 작용하였으며, 전기적 특성을 저하시키는 2차상의 형성 및 $PbO(g)$ 의 휘발을 억제할 수 있었다. 특히, 높은 열처리 온도($1200^\circ C$)의 columbite precursor로 출발한 경우, 낮은 열처리 온도($1000^\circ C$)의 경우보다 균일한 입경, PbO 의 휘발의 억제, 소결 밀도 및 전기적 성질 등이 보다 우수함을 보여주었다. CuO 의 첨가로 이 계의 소결 온도를 $1250^\circ C$ 에서 $1000^\circ C$ 로 낮출 수 있었으며, CuO 의 첨가에 따라 T_c 의 증가로 압전상수의 온도 의존성을 낮출 수 있었다. 높은 열처리 온도로 제조된 precursor를 이용하여 CuO 를 0.8 mol% 첨가한 후 $1000^\circ C$, 2시간 동안 소결한 경우 PNN-PZT계의 전기적 특성은 각각 $\epsilon_r=4400$, $k_p=0.53$, $Q_m=78$ 을 나타내었다.

ABSTRACT

$Pb(Ni, Nb)O_3$ - $Pb(Zr, Ti)O_3$ (hereafter, PNN-PZT) ceramics were prepared using two types of columbite precursor and effect of CuO addition on microstructure, dielectric and piezoelectric properties was investigated in the vicinity of MPB. CuO acted as sintering aids by the reaction with PbO , which increased the amount of liquid phase and densification of PNN-PZT. The second phase formation and PbO volatilization, which was detrimental to both dielectric and piezoelectric properties, were suppressed. Especially, the columbite precursor heat-treated at high temperature ($1200^\circ C$) showed more homogeneous grain size, lower PbO volatilization, higher density and more desirable electrical properties than those of samples prepared at low temperature ($1000^\circ C$) heat-treated one. By the addition of CuO , sintering temperature of the system was lowered from $1250^\circ C$ to $1000^\circ C$, and the temperature dependence of piezoelectric constant of the specimens was decreased due to the increase of the curie temperature (T_c). As high-heat treated precursor was sintered with the addition of 0.8 mol% CuO at $1000^\circ C$ for 2 h, the specimen showed the electrical properties of $\epsilon_r=4400$, $k_p=0.53$, $Q_m=78$.

Key Words : $Pb(Ni, Nb)O_3$ - $Pb(Zr, Ti)O_3$, Columbite, Sintering aid, CuO

1. 서 론

1965년 E. A. Buyanova¹⁾ 등은 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 계에 $Pb(Ni, Nb)O_3$ 를 첨가하여 3성분계인 $Pb(Ni, Nb)O_3$ - $Pb(Zr, Ti)O_3$ (이하, PNN-PZT)계의 강유전 특성에 대한 연구를 수행하였다. 이러한 3성분계 PZT 세라믹스는 2성분계

PZT보다도 PbO 의 휘발을 억제할 수 있으며, 임의의 성분을 첨가시킴으로써 그 물성을 대폭 개선시킬 수 있고, 응용목적에 따라 조성의 선택범위가 넓은 장점이 있다고 알려졌다.²⁾

본 연구에서 조성은 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 와 $PbZrO_3$, $PbTiO_3$ 의 비율을 변화시켜 전기적 특성이 가장 우수한

PNN-PZT계를 선택하였는데, 이는 낮은 전압에 대한 delivering power를 높이는데 요구되는 높은 유전율과 기계적 에너지를 전기적 에너지, 혹은 그 역으로의 변환 효율의 척도인 전기기계결합계수 값이 우수하여 압전 액추에이터, 압전 진동자, 착화소자, 전기음향소자, 압전 트랜스포머 등의 재료에 응용되고 있다.³⁾

이러한 재료의 응용에 대한 연구는 고효율 및 경박 단소화를 이루기 위한 후막 공정을 이용한 적층형이 연구되어 지고 있는데, 이를 충족시키기 위해서는 첫째, 제조 단가를 줄이기 위해 고온형의 내부전극(Pt, Ag/Pd등) 대신에 저가의 Cu, Ni등의 비금속(base metal)을 이용하기 위한 저온 소결용 조성의 개발과 둘째는 유전 및 압전 성질등의 전기적 특성을 개선시키기 위한 2차상(2nd phase, pyrochlore phase)의 억제, 첨가제 및 소결 분위기에 대한 연구가 필요하다.^{4,5)}

최근에 H. Yamamoto등과 Matsushita사가 PMN계 조성에 CuO를 환원 분위기 중에서 확산시켜, 기계적 강도를 향상시켰다는 보고가 있다.^{6,7)} 그러나 이들은 CuO 첨가로서 미세구조 및 기계적 강도에 대한 효과만 다루었을 뿐, 유전 및 압전특성에 관한 연구는 전혀 이루어지지 않았다. 더구나, PNN-PZT 조성에 CuO를 첨가하여 공기 분위기 중에서 소결한 경우의 유전 및 압전 특성에 대한 연구는 전무한 상태이다.

본 연구에서는 열처리 조건을 달리하여 NiNb₂O₆ columbite precursor를 제조하여 전기적 특성이 우수한 MPB 영역의 PNN-PZT 조성을 선택하여, 출발 precursor와 최종 소결체의 미세구조와의 관계를 조사하고, 두가지의 제조 조건에서 CuO가 첨가됨에 따른 유전 및 압전 특성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 출발 원료로서 PbO(99.9%, High Purity Chemicals Co.), TiO₂(99.9%, High Purity Chemicals Co.), ZrO₂(98%, High Purity Chemicals Co.), NiO (99%, Wako Pure Chemicals Industrials LTD), Nb₂O₅ (99.9%, High Purity Chemicals Co.), CuO(99.9%, Hayashi Pure Chemical LTD)를 사용하였다. NiO와 Nb₂O₅를 ball mill에서 24시간 혼합한 후 1000°C에서 2시간(C10) 열처리 한것과 C10을 재 분쇄 후 다시 1200°C, 2시간(C12) 열처리하여 두 가지 형태의 NiNb₂O₆ columbite precursor를 합성하였다.

합성한 columbite precursor와 PbO, TiO₂, ZrO₂를 MPB 부근의 조성으로 선정한 Pb(Ni, Nb)₂O₃-Pb(Zr, Ti)O₃ 조성에 맞게 조합 후 ball mill에서 24시간 다시 혼합하여 850°C에서 2시간 동안 열처리하였다. 이후 각각 2 mol% excess PbO와 CuO를 0~2 mol%첨가하여 5

wt% PVA 바인더를 5 wt% 혼합 후 과립(granule)화 한 후 98 MPa의 압력 하에서 지름 12 mm, 두께는 1.0~1.2 mm 크기로 성형하였다.

성형체를 알루미늄아 도가니에 넣어 PbO의 휘발을 보상하기 위해 PbZrO₃ 분위기 분말과 이중 도가니 법(double crucible method)으로, 공기 분위기(air atmosphere)에서 1000, 1100, 1200°C의 온도로 각각 2시간 소결하였다. 소결시의 승온속도 및 냉각속도는 300°C/hr로 동일한 조건으로 하였으며, 위의 각 조성에 대한 분류는 Table 1에 나타내었다.

2가지 형태의 columbite precursor와 첨가량을 달리하여 1200°C에서 소결한 시편을 # 800, # 1000, # 1200 SiC 연마지에 차례로 연마하고 diamond compound(2 μm)로서 최종 연마한 다음 6% HCl용액에 HF를 1-2cc가량한 etching 용액으로 부식시킨 후 Scanning Electron Microscopy (SEM, Topcon, SN-300, Japan)를 이용하여 미세 구조를 관찰하였고, columbite의 형태와 첨가제에 따른 PbO의 휘발 거동을 알아보기 위하여, 성형 시편의 바인더 burn-out 후의 각각 소결 온도에 따라 소결후의 무게를 측정하여 weight loss를 측정하였다. 소결체의 밀도는 ASTM C-1120 법에 의해 측정하였고, X-ray diffractometer(XRD, Rigagu, Cu K_α target, 40 kV, 30 mA)을 이용하여 소결체의 상(phase)분석을 행하였다.

전기적 특성을 측정하기 위하여 소결체의 표면을 두께 0.5 mm로 연마한 다음 시편의 양면에 스크린 인쇄법으로 은 전극(Dupont 7095)을 바른 후 590°C에서 10분간 열처리하여 부착하였다. 분극처리는 100°C의 실리콘오일 중에서 30 kV/cm의 직류 전계를 10분간 인가하여 분극 처리하여 공기중에 24시간 동안 방치하였다.

IRE standard⁸⁾에 근거하여 Impedance Analyzer HP 4194A(Hewlet Packard Co., USA)를 이용하여 공진 및 반공진법으로 제반 압전정수를 측정 및 계산하였다.

Table 1. Batch Composition & Sintering Temperature in This Study

Sample	Base Composition	columbite precursor	sintering temperature (°C)	CuO addition (mol%)
C1010	0.5Pb(Ni _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	C10 1000°C, 2 h	1000	0~2.0
C1011			1100	
C1012			1200	
C1210	0.5Pb(Zr _{0.72} Ti _{0.28})O ₃	C12 1000°C, 2 h 1200°C, 2 h	1000	
C1211			1100	
C1212			1200	

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결 및 미세구조

일반적인 산화물 혼합법(Conventional Mixed Oxide Method)에서의 불규칙한 배열로 인한 2차상의 형성 억제를 위해 B-site의 규칙적인 배열과 안정된 상 형성(phase formation)을 위해서 columbite precursor법을 이용하여 2가지 형태의 서로 다른 열처리 온도로 columbite precursor를 제조하였는데, Fig. 1(a)는 NiO와 Nb₂O₅를 1:1의 mol비로 혼합한 후 1000°C, 2시간동안 열처리한(C10) 경우와 Fig. 1(b)는 C10을 재 분쇄하여 1200°C, 2시간 열처리하여(C12) 제조한 NiNb₂O₆ columbite precursor를 3000배의 배율로 나타낸 미세구조 사진이다. 그림에서 C10과 C12의 평균 결정립 크기는 각각 0.5 μm와 1.5 μm를 나타내었으며, 1000°C의 경우 소결 초기 단계와 같은 입자간의 neck이 형성되어 가는 단계로서 agglomerate 형태를 나타내었고, 1200°C의 경우는 소결 초기 단계를 지나 중기 단계와 같은 결정립 성장이 일어남으로서 입경이 C10보다 C12가 대략 1 μm정도 큰 precursor를 제조하였으며, 이러한 입경 차이가 소결 미세구조와 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 2는 NiNb₂O₆ columbite precursor의 열처리 전

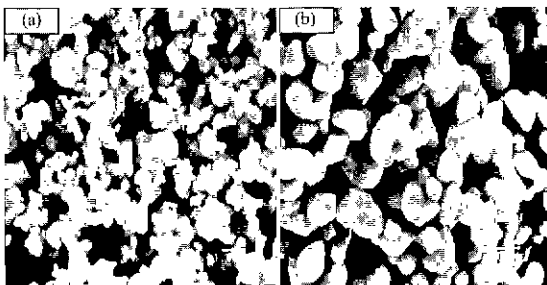


Fig. 1. Scanning electron micrographs of NiNb₂O₆ columbite precursor.

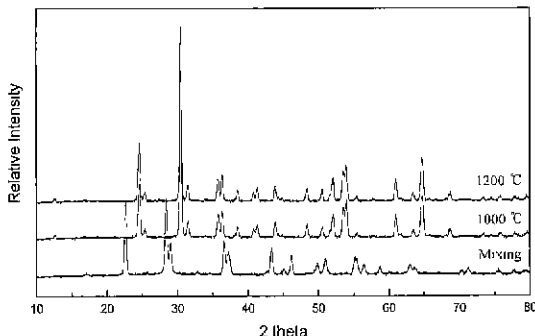


Fig. 2. XRD patterns of NiNb₂O₆ columbite precursor.

과 후(1000, 1200°C)에 대한 상 분석을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 1000°C에서 2시간 열처리한 경우 단일상의 precursor를 합성할 수 있었으며, 1200°C인 경우는 1000°C에 비해 보다 높은 peak intensity(13091 : 13380, 30.5°의 NiNb₂O₆(131)면)를 갖음으로서 결정화가 더 잘 형성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 C10, C12의 columbite precursor로 제조한 시편의 소결 온도 변화와 CuO를 첨가하여 측정된 소결 밀도를 나타낸 것이다. 소결 온도가 1000°C에서 1200°C까지 증가함에 따라 밀도는 전반적으로 증가하였으며, CuO 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 증가하여 0.8 mol% 부근에서 최고 값을 나타낸 후 감소하였다. 특히, 1000°C에서 소결한 경우에 0.8 mol% CuO 첨가 조성에서 CuO가 첨가되지 않은 조성의 밀도($\rho=6.6 \text{ g/cm}^3$)에 비하여 밀도($\rho=7.8 \text{ g/cm}^3$)의 급격한 증가를 나타냈는데, 이는 CuO의 m.p가 1148°C 이고 밀도가 6.4정도를 갖지만 PbO와의 반응으로 680°C의 공융점(eutectic point)을 갖는 물질로 쉽게 액상[(1-x)PbO-xCuO]을 형성하여,¹⁰⁾ 이 계에서의 액상 소결을 유도한 것으로 생각되어진다. 소결 밀도의 결과 0.8 mol% 부근에서 가장 높은 소결 밀도를 얻었으며 그 이상의 첨가의 경우에는 소결 밀도가 감소하는 경향을 나타내었다.

또한 전 온도범위에서 precursor C12의 경우가 precursor C10의 경우보다 전반적으로 높은 밀도를 얻을 수 있었으며, 밀도의 경향은 1000°C 소결에서 더욱 뚜렷하게 증가함을 알 수 있었다. 즉, precursor의 열처리 온도가 증가됨에 따라 더욱 더 강한 결합과 소결의 진행으로 seed 첨가와 같은 역할¹¹⁾을 함으로서 C12의 경우가 C10의 경우보다 결정립의 성장을 억제하여 균일한 미세구조를 가짐으로서 보다 높은 밀도를 나타낸 것으로 사료된다.

Fig. 4는 성형한 시편을 바인더(burn-out)하여(600°C, 2 hr, 건조기(100°C 24시간)를 이용하여 완전 건조한 후

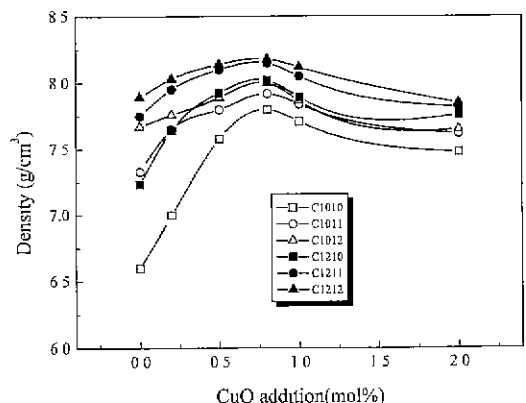


Fig. 3. The bulk density of PNN-PZT specimens.

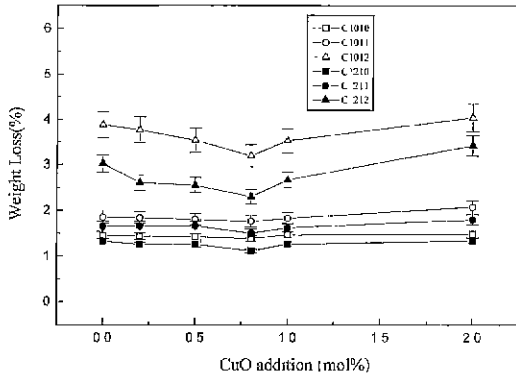


Fig. 4. The weight loss of specimens with different conditions.

1000, 1100, 1200°C 각각 2시간 열처리한 후 시편의 무게 변화를 측정하여 weight loss를 계산한 것이다. 바인더 burn-out 이후, 열처리(1000°C, 1200°C) 전후의 무게 변화 비율은 PbO가 휘발되는 정도를 나타낸다고 할 수 있다. 소결 온도 1000°C, 1100°C의 경우에는 PbO의 휘발이 1.5~2 wt% 정도이며, 0.8 mol%에서 다소 감소한 것을 볼 수 있었고, 1200°C에서 소결한 경우에는 전체적으로 3~4 wt%의 높은 휘발을 나타내었다. 위의 실험 결과로서 PbO의 휘발은 1100°C 이상에서 급격하게 일어나며, C12의 경우가 C10의 경우보다 대략 1 wt% 정도의 휘발이 억제됨을 알 수 있었다. 즉, NiNb_2O_6 precursor의 제조시 보다 높은 온도에서 강한 결합과 precursor의 입경 증가로 인해 PbO의 휘발을 억제한 것으로 사료되며, 1200°C의 영역에서 CuO 0.8 mol% 첨가할 경우에 가장 낮은 값을 보였다. 이로서 본 조성의 경우에서 첨가된 CuO는 소결도중 높은 증기압을 갖는 PbO(g)와 CuO의 반응이 일어나 부분적으로 억제되었다.

Fig. 5(a), (b)는 C10과 C12의 columbite precursor로 제조된 시편을 각각 1200°C 2시간 열처리한 경우의 X-ray 회절패턴이다. C10으로 출발한 시편을 1200°C 소결한 경우(Fig. 5(a)) 첨가량이 증가함에 따라 이차상(▼, pyrochlore phase)이 발견되었다.

그러나 C12로 제조된 시편을 1200°C에서 열처리함(Fig. 5(b))에 따라 이차상이 거의 나타나지 않고 안정한 perovskite 상 형성을 나타내었다. 이는 columbite precursor의 열처리 온도가 높아(C12의 경우) B-site의 배열이 보다 규칙적으로 배열되어, 구조적인 안정한 골격을 형성하여 유전 및 압전성을 저해하는 2차상의 형성을 억제한 것으로 생각된다.

Fig. 6, 7은 C10, C12 precursor로 출발하여 1200°C에서 각각 2시간 소결한 경우의 미세구조 사진이다. 또한 각각의 SEM 사진에 대한 분석을 Image Analyzer

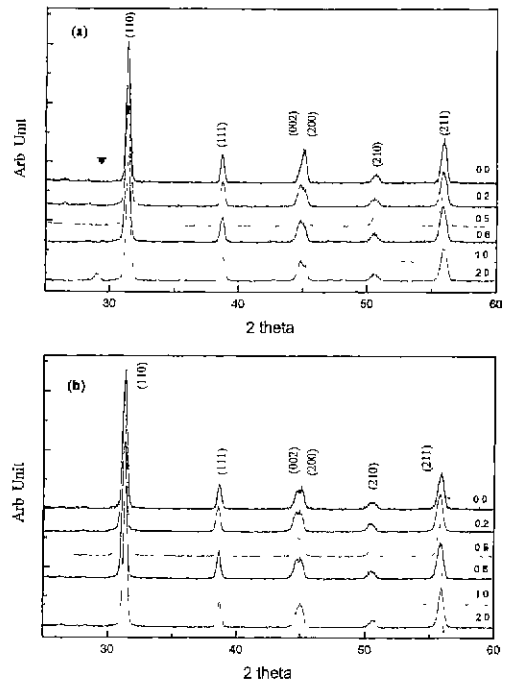


Fig. 5. XRD patterns of CuO doped PNN-PZT systems with different temperature.

(BUMMY Co, Korea)를 이용하여 평균 입경, 분산(variation), 범위(range)를 구하였다. 이중 분산은 자료의 흩어짐을 나타내는 변수로서 값이 0일 때 자료는 모두 평균값에 집중되고 있어서 흩어짐이 없다. 즉, 0에서 멀어질수록 입경 분포의 불균성이 증대됨을 나타낸다. 저온 열처리된 C1012(Fig. 6)는 고온 열처리된 C1212(Fig. 7)보다 높은 값을 나타냄으로서, C1212가 보다 균일한 미세구조를 갖음을 알 수 있었다. 또한 평균 입경의 변화에서는 C1012는 0.8 mol%일 때 최대 값 3.89 μm 를 얻을 수 있었고 이후 감소하였으며, C1212는 첨가량이 증가함에 따라 0.8 mol%까지 증가후 1.0 mol%, 2.0 mol%의 경우에는 비교적 완만한 증가를 보였다(Table 2).

이는 높은 온도로 열처리된 NiNb_2O_6 precursor가 seed와 같은 역할을 하여 입성장이 억제되었으며, 균일한 미세구조를 나타내어 보다 높은 밀도를 나타내었다.

3.2. 유전 및 압전 특성

본 실험에서 CuO 첨가에 의한 소결 시편(1200°C, 2 hr)의, 1 kHz에서의 유전 특성의 변화는 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 CuO가 증가함에 따라 상전이 온도는 증가하였다. 일반적으로 첨가체가 A-site의 치환인 경우에는 donor의 역할로서 상전이 온도의 감

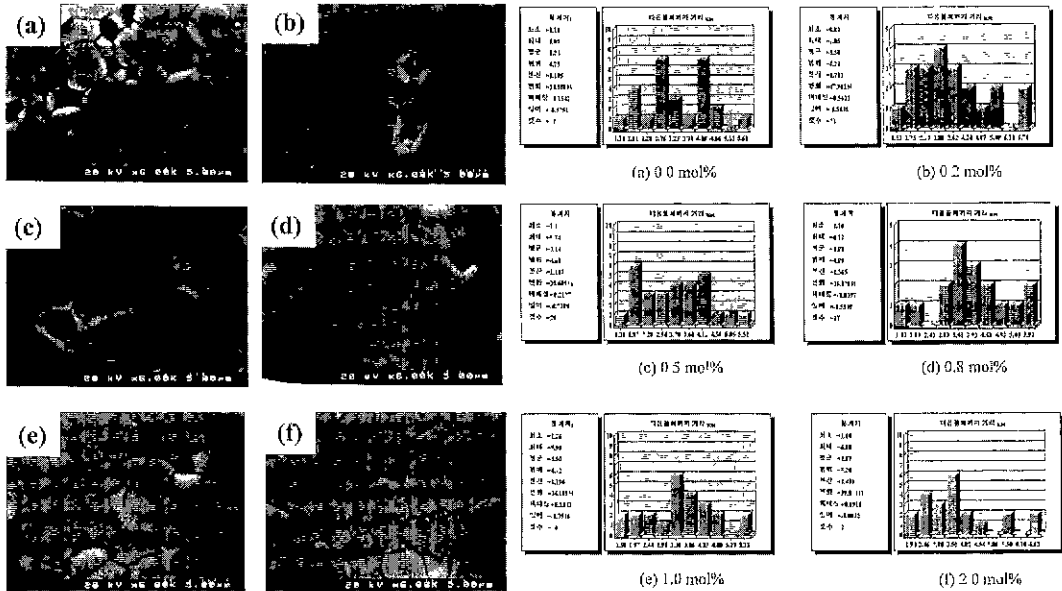


Fig. 6. Scanning electron micrographs and grain size analysis of sintered specimens (C1012): (a) undoped, (b) 0.2 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 0.8 mol%, (e) 1.0 mol% and (f) 2.0 mol%.

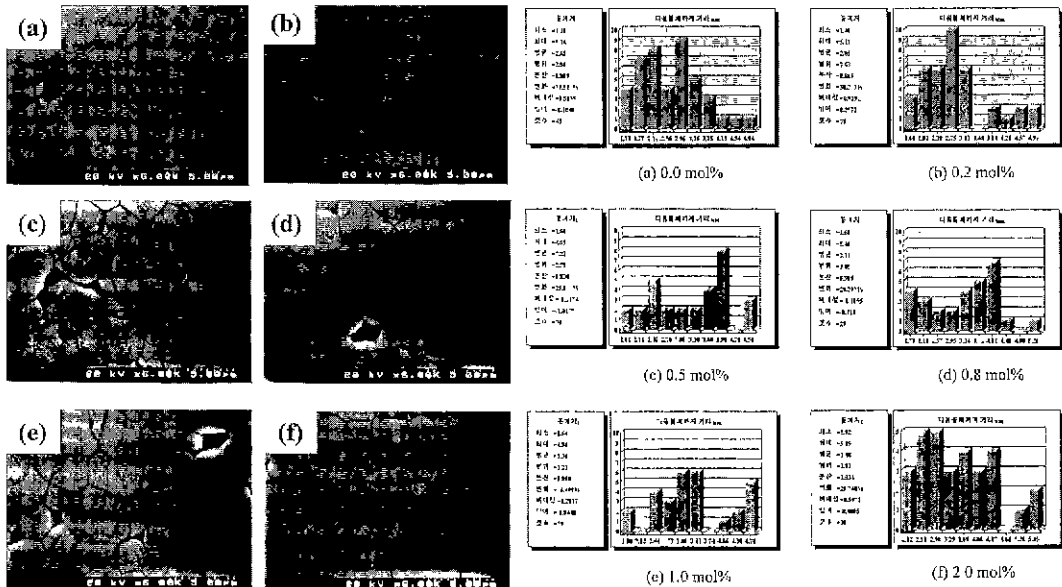


Fig. 7. Scanning electron micrographs and grain size analysis of sintered specimens (C1212). (a) undoped, (b) 0.2 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 0.8 mol%, (e) 1.0 mol% and (f) 2.0 mol%.

소와 유전을, 전기기계결합계수의 증가를 나타내며, B-site 치환일 경우 acceptor로서 작용하며 상전이 온도의 증가와 기계적 품질 계수의 증가를 나타낸다고 알려져 있으며,¹³ 그림에서는 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 T_c 가 117°C에서 127°C로 10°C 정도 증가함을 보여준다

이런 현상으로 미루어 볼 때 CuO의 첨가에 따라 PbO와의 반응으로 일부 액상을 유발하여 소결 밀도를 증가시키고, 부분적으로 B-site에 치환해 들어감으로서 A-site 브다는 B-site로 치환했을 가능성이 높음을 알 수 있다. 또한 첨가량이 증가함에 따라 상전이 온도에서의 유전을

Table 2. Grain Size Analysis of CuO doped PNN-PZT Systems

Sample		Amounts of CuO addition(mol%)					
		0.0	0.2	0.5	0.8	1.0	2.0
C1012	Aver. grain size (μm)	3.24	3.58	3.14	3.89	3.50	3.67
	variation	1.11	1.17	1.12	1.37	1.20	1.43
	range (μm)	4.75	6.23	4.61	4.99	4.72	3.67
C1212	Aver. grain size (μm)	2.65	2.85	3.23	3.31	3.36	3.48
	variation	0.89	0.87	0.84	0.97	0.89	1.03
	range (μm)	3.96	3.63	2.99	3.85	3.23	3.93

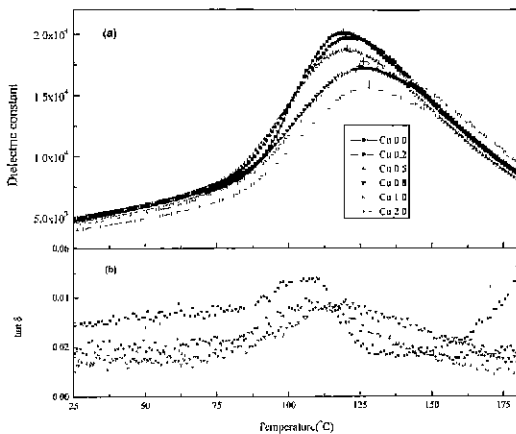


Fig. 8. Changes of dielectric constants(a) and losses(b) of the specimens with the addition of CuO.

의 감소와 상전이 온도가 완만해지는 현상이 관찰되어졌는데 이는 B-site에 CuO가 치환해 들어감에 따른 것이라 사료된다.

Fig. 9는 주파수 변화에 따른 임피던스의 값을 각각의 온도에서 나타내었다. 여기서 임피던스가 최소인 점(공진 주파수, f_r)과 최대인 점(반공진 주파수, f_a)의 차이에 의하여 전기기계결합계수를 계산할 수 있으며,¹⁵⁾ a), b), c)는 각각 1000°C, 1100°C, 1200°C로 소결한 경우를 나타내었다. a)의 경우는 b), c)의 경우와 비교해볼 때 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 Δf 즉, 공진 주파수와 반공진 주파수의 차가 더욱 커져 높은 전기기계결합계수를 나타내었고, 공진 및 반공진 주파수가 고주파 영역으로 이동함을 알 수 있었다.

소결 온도와 첨가량에 따른 비유전율과 전기기계결합계수(K_p), 기계적품질계수(Q_m)값의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서는 전반적으로 소결 온도가 증가에 따라 유전율과 전기기계결합계수 등의 전기적 특성은 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히 C10보다 C12의 경우가

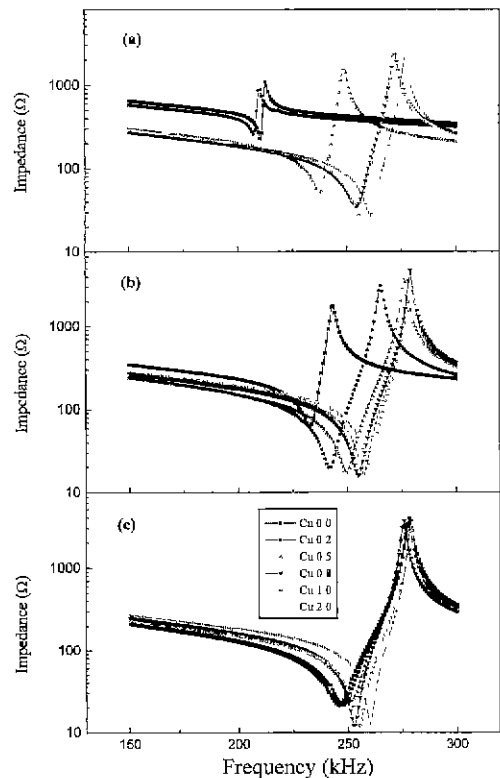


Fig. 9. Changes of resonant and anti-resonant frequencies of the specimens with the addition of CuO sintered at; a) 1000°C, b) 1100°C and c) 1200°C.

보다 높은 값을 나타내었다. 이는 Fig. 3, 4, 5에서 보여준 바와 같이 C12의 경우 소결 밀도 및 columbite의 높은 열처리 온도에 기인한 안정한 상 형성 및 PbO의 휘발을 억제함에 기인한다고 할 수 있다. 또한 CuO 첨가 효과는 각 온도 영역과 precursor의 종류에 관계없이 0.8 mol%에서 가장 우수한 특성을 나타내었다.

위의 같은 연구 결과에서 나타낸 바와 같이 전기적,

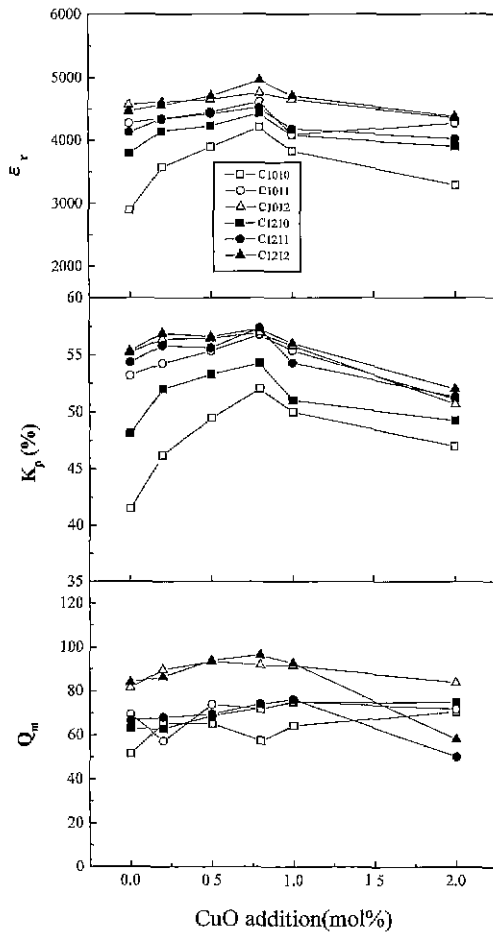


Fig. 10. The electrical properties of specimens with different conditions.

특히 압전 특성은 동일한 제조 조건이라고 가정할 때 보다 결정립이 큰 미세구조를 갖는 precursor(C12)의 제조가 보다 안정한 perovskite 형성과 PbO(g)의 휘발을 억제할 수 있어 더욱 유리함을 알 수 있었다.

본 연구에서 첨가한 CuO는 원자가(+2)와 이온 반경 (0.70Å)으로 볼 때, NiO, ZrO₂, TiO₂(이상 B-site) 및 PbO(A-site)에 치환 가능성을 예측 할 수 있었는데, 상전이 온도의 증가를 유발하는 B-site 치환이 우세한 것으로 나타났으며, 따라서 전기적 특성의 온도 안정성을 다소 증가시킬 수 있었다. 그러나 CuO가 첨가됨에 따라 일정 영역까지의 치밀화를 증가시킴에 따라 유전 및 압전 특성도 증가함을 알 수 있었다.

Table 3은 PNN-PZT계에 CuO를 첨가하지 않고 1200°C에서 소결한 경우와 CuO를 0.8 mol% 첨가하여 C12 precursor를 이용하여 1000°C에서 소결한 경우(C1210)의

Table 3. Electrical Properties of PNN-PZT with and without CuO.

Sample	K _p	Q _m	ρ (g/cm ³)	T _c (°C)	ε _r	tan δ (%)	sintering temp.(°C)
without	55	80	7.65	119	4569	1.45	1200
with	53	78	7.80	126	4400	1.68	1000

전기적 특성을 나타낸 것이다. 압전 액츄에이터에서는 유전율과 전기기계결합계수가 중요한데, 2가지의 경우에 있어서 200°C의 소결 온도의 차이에도 불구하고 거의 유사한 특성을 나타냄으로서, 최근 Ni, Cu등의 저가의 내부 전극을 사용하기 위해 요구되는 1000°C 이하에서도 특성의 저하가 없는 저온 소결의¹⁴⁾ 가능성을 제시하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 열처리 온도를 달리하여 각각 두 가지 (C10, C12)로 제조된 columbite precursor를 이용하여 제조한 Pb(Ni, Nb)O₃-Pb(Zr, Ti)O₃계에 CuO를 첨가하여 미세구조와 유전 및 압전 특성에 미치는 영향에 대한 연구를 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 높은 온도(1200°C)로 열처리하여 제조한 precursor C12는 상대적으로 낮은 온도인 C10에 비해 큰 결정립 (1.5 μm)의 크기를 지니며, 최종 소결체에서 균일한 결정립을 나타내며, 소결 밀도와 PbO의 휘발 억제 및 유전 및 압전 특성을 증가시켰다.
2. PNN-PZT계에서 CuO는 0.8 mol% 부근에서 최대 값을 나타내며, 이는 PbO-CuO의 액상을 형성하여 초기의 급격한 치밀화를 나타내며, CuO는 상전이 온도를 5°C/mol% 증가시켰다.
3. C12로 출발하여 0.8 mol% CuO가 첨가된 PNN-PZT 세라믹스를 1000°C, 2시간 소결한 경우, CuO를 첨가하지 않고 1200°C에서 소결한 경우와 유사한 특성을 얻어, 낮은 온도영역에서도 첨가제와 precursor의 열처리 온도를 조정함으로써 특성을 저하시키지 않는 저온 소결의 가능성을 보여주었다.

참고문헌

1. E. A. Buyanova, P. L. Strelets, I. A. Serova and V. A. Isupov, "Ferroelectric Properties of Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Solid Solutions," *Bull. Acad. Sci US SR, Phys. Ser.*, **29**, 1877-1800 (1965).
2. 김호기, 전자세라믹재료, pp. 78-90, 반도출판사, 1991.
3. R. C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics 2nd edition, pp.129-130 Marcel Dekker, 1990.

4. F. Kulscar, "Electromechanical properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with certain Three or Five-valent Addition," *J. Am Ceram. Soc.* **42**(7), 343-49 (1959).
5. A. I. Kingon and J. B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics · I. Atmosphere Control," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (4) 253-56 (1983).
6. Y. Hatami *et al.*, "Dielectric Ceramic Composition and a Multilayer Ceramic Capacitors"; U. S. Pat. 5,004,715 (1991).
7. H. Yamamoto, O. Sakurai, K. Shinozaki and N. Mizutani, "The effect of CuO on Grain Boundary Structure and Fracture Behavior of PMN-PT-PNW Ceramics," *Proceedings on the Annual Meeting of Japanese Ceramic Society*, pp. 454 (1992)
8. R. Bechmann and I. E. Fair, "IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Determination of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants-The Electromechanical Coupling Factor," *Proceedings of the IRE*, **14** 764-778 (1958).
9. S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Shulz and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **67**(5) 311-14 (1984).
10. R. S. Roth *et al.*, "Phase Diagram for Ceramists," The American Ceramic Society, INC., **1**, 86, 1964.
11. 신상현, 오창섭, 최성철, "Al₂O₃의 상전이 및 그에 따른 미세구조 제어에 관한 연구," *요업학회지*, **34**(6). 553-560 (1997).
12. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, pp 91-99. Academic Press, London and New York, 1971.
13. 김호기, 신병철, 압전 · 전왜 세라믹스 pp. 78-81. 반도출판사, 1991.
14. G. F. Chen and S. L. Fu, "Low firing Z5U Relaxor Multilayer Ceramic Capacitor." *IEEE Trans.*, CHMT-11 [4] 600-03 (1988).