[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 10, No. 1 (2000)

과잉 PbO에 의한 $(Pb,Y)(Zr,Sn,Ti)O_3$ 세라믹스의 유전 및 전기장유기변형 특성

윤기현 · 김정희 · 강동헌*
연세대학교 세라믹공학과
*수원대학교 전자재료공학과

Dielectric and Field-induced Strain Behaviors due to Excess PbO in Lead Yttrium Zirconate Stannate Titanate Ceramics

Ki Hyun Yoon, Jeong Hee Kim and Dong Heon Kang*
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749
**Department of Electronic Materials Eng., The Univ. of Suwon, Suwon, 445-743*

(1999년 10월 1일 받음, 1999년 11월 19일 최종수정본 받음)

초 록 디지털형 압전/전왜 액츄에이터 응용을 위하여 상경계 (반강유전상/강유전상) 조성인 $Pb_{0.94}Y_{0.04}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{0.915}Ti_{0.085}]O_3$ (PYZST) 계를 택하여 과잉 PbO의 첨가량 및 소결 조건 변화에 따른 상전이 특성, 유전 특성 및 전기장 유기변형 특성을 연구하였다. 사방정 구조를 갖는 PYZST 세라믹스에서 과잉 PbO 첨가에 따른 결정구조의 변화는 거의 확인되지 않았으나, 소결 후 입자가 약간 작아지며 둥근 형태로 변화하였고 첨가량 증가에 따라 적정 소결온도는 감소하였다. 과잉 PbO의 첨가량이 증가함에 따라, 분극측정시 반강유전상이 보다 안정되는 경향을 보였고, 전계유도변형 측정시 인가전기장 제거상태에서의 변형의 형상기억성이 감소하고 디지털형 변형곡선 특성이 강화되었다. 또한 최대 유전상수와 전계 유기변형량은 감소하였으나 반면 상전이(반강유전상↔강유전상) 전기장 및 비저항은 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 과잉으로 첨가된 PbO에 의한 격자 결함반응 및 분역벽 이동 거동 가능성과 연관시켜 설명하였다.

Abstract The $Pb_{0.94}Y_{0.04}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{0.915}Ti_{0.085}]O_3$ ceramics which corresponded to the antiferroelectric-ferroelectric phase boundary composition were prepared for digital-type-piezoelectric/electrostrictive device application. Their dielectric, field-induced polarization (P) and strain (X) behaviors were studied with variations in sintering condition and excess PbO content. The orthorhombic structure of specimens was hardly affected either by excess PbO addition or sintering temperature. With increasing excess PbO content, grains tended to be smaller and rounded ones, and the optimum sintering temperature was lowered. Excess PbO addition stabilized the antiferroelectric phase of the specimen effectively, which was confirmed by P-E and X-E analyses. Also the digital-type-strain character was found to be enhanced despite of slight increase in phase transition (AFE-FE) field and electrical resistivity, and decrease in maximum strain. These results were explained in terms of possible lattice defects and domain wall motion.

Key words : PYZST, phase boundary composition, dielectrics, field-induced strain, excess PbO

1. 서 론

최근 들어 광학, 정밀가공 및 전자산업 등 여러 분야에서 submicron order의 정밀도를 제어할 수 있는 새로운 액츄에이터 재료에 대한 연구개발이 요구되고 있다.[1,2] 액츄에이터(Actuator)란 어떤 가동에너지를 기계적 변위 또는 응력으로 변환시키는 장치인데 이의 효율적 작동을 위해서는 변위량이 크고 이력이 없으며 응답이 빠르고 온도특성이 좋아야 하는 등의 여러 조건들을 만족시켜야 한다. 한편 이러한 압전/전왜 액츄에이터 위치제어용 소자는, 인가전압에 대하여 연속적으로 변화함으로 미소변위 제어에 효과적인 아날로그(Analog)형과 인가전기장에 따른 변형의 곡선에서 이력을 충분히 크게 각형으로 하여 인가전압에 의해 on 및 off의 2개의 변위형태로 반응함으로 광소자 등 step적 변위 제어가 가능한 디지털(Digital)형으로 나눌 수 있다. 최근에는 일반적인 아날로그형 액츄에이터 뿐 아니라 다수의 액츄에이터를 필요로 하는 복잡한 회로를 구성하는 경우 아날로그형과 더불어 디지털형 액츄에이터를 적절히 조합, 사용함으로써 구동거동을 단순화시킬 수 있다는 장점이 보고[3,4]되고 있으나, 아직 이에 대한 연구는 매우 미비한 상태이다.

이러한 압전/전왜 액츄에이터 소재로 연구되는 대표적인 물질로는 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) 계나 $Pb(Mg,Nb)O_3$ (PMN)계 등이 있다. 그중 대표적인 아날로그형 전왜 재료인 PMN계에 비하여[5,6], morphotropic phase boundary (MPB) 조성 영역에서의 우수한 압전성 등의 전기적 특성을 갖는 PZT계의 경우 반강유전상유도를 통한 디지털형 변위 소자로의 응용 가능성에 힘입어 활발히 연구되고 있다.[7,8] 특히 디지털형 변형 특성 관점에서 볼 때, 순수 PZT 조성의 경우 반강유전상 조성영역(Zr rich영역)에서 강유전상을 유기시키기 위해 매우 큰 전기장이 요구되고 그에 따라 유전파괴 가능성이 높다. 그러나 이에 비하여, PZT계

의 B site에 Sn^{4+}이온을 치환한 Pb(Zr,Sn,Ti)O_3 (PZST) 계에서는 반강유전상과 강유전상간의 자유에너지를 거의 같은 상태로 유도하며 비교적 낮은 인가 전기장 하에서 반강유전상(AFE)-강유전상(FE)사이의 전기장 유기 상전이 및 이에 대응하는 디지털형의 변형곡선을 얻을 수가 있었다[9], 또한 이러한 PZST계에 La나 Nb 같은 도너형 치환에 의한 유기상전이에 필요한 전기장의 크기 및 변형곡선의 형태 조절특성도 보고된 바 있다.[10,11]

또한 이러한 Pb계 압전/전왜소자용 시편의 경우, 조성의 존성 뿐 아니라 소결성 유지도 매우 중요하므로 hot isostatic pressing법이나 1300℃이상 고온 제조 등이 시도되고 있다.[2,4] 그러나 PZT계나 PMN계의 경우 적층형이나 복합형소자 응용을 위해 저온 소결성에 대한 연구는 필수적이므로 다양한 PbO 휘발 억제방법 또는 과잉 PbO나 저온 용융물 혼입에 의한 소결성 및 전기적 특성 변화에 관련된 연구는 다양하게 보고[12~14]되고 있는 반면 PSZT계 연구 보고들은 아직 조성변화에 연관된 물성 평가에 치중하고 있는 형편이며 저온소결에 관한 연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 PSZT계의 압전/전왜 액츄에이터 특성, 특히 디지털형 변형특성과 조성 및 제조조건과의 연계성에 대한 관점에서, 반강유전상과 강유전상의 상경계조성으로 보고된 PSZT계를 택하고 결정구조의 안정화제[15], 소결조제[16] 그리고 Ba이나 Sn으로 변형한 PZT계의 도너역할을 통해 유전성의 증대효과가 보고[17,18]된 Y_2O_3를 첨가한 $Pb_{0.94}Y_{0.04}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{0.915}Ti_{0.085}]O_3$ (이상 PYZST)계를 기본 조성으로 하여 과잉 PbO를 30mol%까지 첨가한 PYSZT계의 저온 소결성과 유전특성, 전기장 유기변형특성 특히 on/off 형태의 디지털형 미소 변위 소자로서의 응용 가능성을 살펴보았다.

2. 실 험 방 법

2.1 시편제조

PYSZT계 시편을 제조하기 위하여 사용한 시약은 PbO (99.5% Junsei Chem. Co.), Y_2O_3(99.9% Aldrich Chem. Co.), ZrO_2(99.0% Aldrich Chem. Co.), SnO_2 (99.9% Aldrich Chem. Co.), TiO_2(99.9% Hayashi Pure Chem. Co.)이며 일반적인 세라믹스 제조공정에 따라 시편을 준비하였다. 우선 화학양론적으로 칭량한 PbO, Y_2O_3, ZrO_2, SnO_2, TiO_2와 과잉 PbO를 표 1에 따라 조성

Table 1. Optimum sintering conditions of PYZST specimen with excsss PbO contents.

Specimen Id.	Excess PbO content(mol%)	Sintering condition
P-0	0	1250℃, 2h
P-1	1	1250℃, 2h
P-3	3	1150℃, 2h
P-5	5	1050℃, 2h
P-10	10	1050℃, 2h
P-30	30	1050℃, 2h

원료로 준비한 후, Y_2O_3로 안정화시킨 ZrO_2 ball로써 ethyl alcohol을 매체로 하여 24시간동안 혼합 및 분쇄한 후 건조하였다. 건조한 분말을 분쇄 후 Al_2O_3 도가니에서 300℃/h의 승온속도로 900℃에서 3시간 동안 하소하였다. 하소과정 후 다시 재분쇄하고 60 mesh로 체가름한 분말을 일축성형 후 20,000psi의 압력으로 냉간 등압 성형하여 지름이 12mm인 원판형 시편을 준비하였다. 이같이 준비된 성형시편을 알루미나 도가니를 이용하여 일반적인 PZT 소결방법으로[13] 1050~1250℃의 온도 범위에서 2시간 동안 각각 소결하였으며 이때 승온속도는 300℃/h이었다. 소결한 시편은 SiC 연마지로 연마하고 잘 세척한 후 양면에 silver paste를 도포하고 590℃에서 15분간 열처리하여 측정용 시편으로 사용하였다.

2.2 측정 및 관찰

하소 및 소결한 시편의 상합성 여부와 존재상은 X-선 회절기(Rigaku, 29061A, Japan, Cu-Kα, Ni filter)로 분석하였으며, 시편의 밀도는 ASTM Standard C373-72법에 의하였다. 소결시편의 파단면을 금으로 코팅한 후, EDS가 부착된 SEM (Akashi, DS-130, Japan)을 이용하여 소결된 시편의 결정립 크기, 2차상의 생성여부 및 결정립 내부와 결정립계의 성분원소를 조사하였다. 시편의 유전상수 및 유전손실의 온도 의존성은 자동온도조절이 가능한 silicone oil bath 및 impedance analyzer (HP, 4194A, U.S.A.)를 이용하여 측정하였으며 전기장과 분극사이의 이력곡선 (P-E hysteresis loop)은 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 상온 및 온도변화에 따라 측정하였다. 전기장 인가에 의해 유기된 변형곡선을 측정하기 위하여 스트레인 게이지(Micro-Measurements, U.S.A.)를 고온경화형 에폭시를 이용하여 150℃의 온도에서 30분간 경화시켜 전극의 한쪽 면에 부착시켰다. 더불어 게이지의 리드선은 측정결과의 정확성을 위해 상온경화용 에폭시를 이용하여 시편 자체에 고정하여 움직임을 방지하고자 하였다. 전계는 시편 변위에 대해 수직방향으로 인가하였으며 이 때 사용한 인가전기장의 주파수는 0.1Hz였다. 이렇게 얻어진 변위값은 수직방향 변위에 해당하는 transverse strain 값에 해당한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 하소 및 소결특성

Fig. 1은 900℃에서 3시간 동안 하소한 각 조성 분말의 XRD분석 결과이다. 전체적으로 perovskite 구조를 갖는 PYZST계가 합성되었음을 알 수 있으며 상합성에 미치는 과잉 PbO의 영향은 거의 찾을 수 없다. 다만 과잉 PbO 양이 5-10mol%이상 첨가됨에 따라 $2\theta \simeq 29°$ 부근에서 yellow PbO의 (100) peak가 나타나며 30mol% 첨가조성의 경우 PbO peak의 상대적 크기가 더욱 뚜렷해짐을 알 수 있다. 이러한 XRD pattern은 소결 시에도 유사한 경향을 보였으나 하소 시에 비해 PbO peak는 더욱 낮았고 소결온도가 높을수록 과잉 PbO의 양이 적을수록 PbO peak의 상대크기는 작았다. Fig. 2는 소결온도 1050-1250℃ 범위에서 과잉 PbO 조성 0-30mol% 변화에 따른 밀도 측정

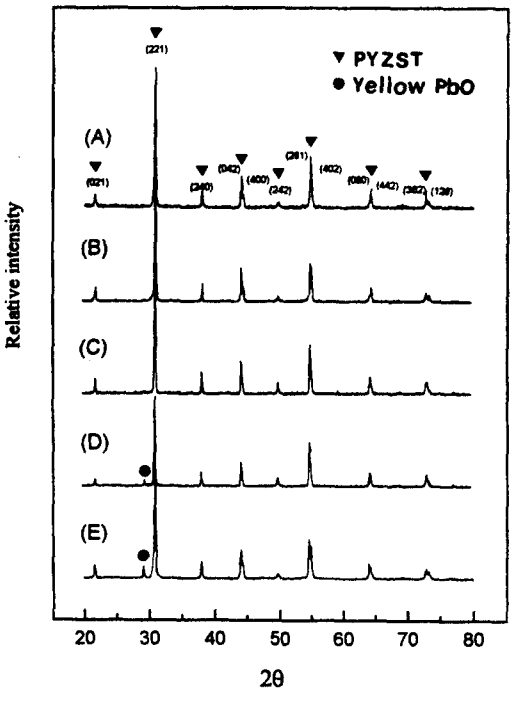

Fig. 1. XRD patterns of PYZST powders calcined at 900 ℃ for 3h with excess PbO contents : (a) 0mol%, (b) 3mol%, (c) 5mol %, (d) 10mol% and (e) 30mol%.

결과이다. 과잉 PbO를 첨가하지 않은 조성의 경우 소결온도 저하에 따라 치밀화의 급격한 감소 현상이 나타난 반면 과잉 PbO가 첨가됨에 따라 보다 낮은 온도에서 소결이 이루어짐을 알 수 있다. 5-10mol% 정도 첨가된 조성의 경우 1050℃에서 소결하여도 과잉 PbO를 첨가하지 않은 조성 시편을 1250℃에서 소결한 경우와 유사한 치밀한 시편을 얻을 수 있었다. 과잉 PbO를 첨가한 $Pb(Zr,Ti)O_3$계에 대

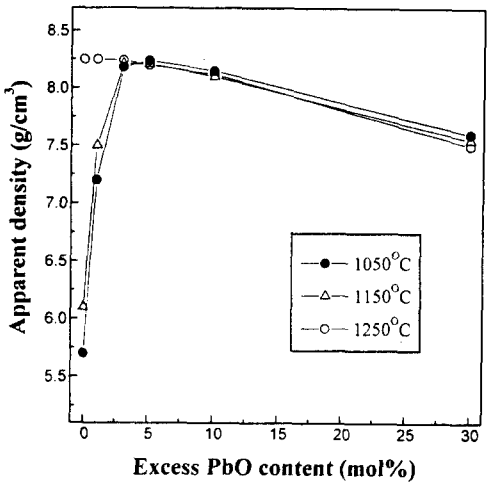

Fig. 2. Apparent densities of specimens with excess PbO contents as a function of sintering temperature.

한 보고[19,20]에 의하면 1250℃ 이상의 높은 온도에서 소결할 경우 그 과잉의 양이 많을수록, 특히 7mol%이상의 과잉 PbO에서는 액상 소결성 증가로 인해 소결 초기와 중기의 치밀화 속도는 증진시키지만 치밀화가 국소화되고 짧은 시간 내에 과잉의 PbO 액상이 휘발되므로 큰 기공이 형성되어 치밀화가 저하되므로 과잉의 PbO량이 많을수록 저온에서 길지 않은 시간내의 열처리 과정이 효과적이었다. 그러나 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 30mol% 첨가 시편의 경우 소결온도에 무관하게 많은 양의 과잉 PbO에 의하여 크게 증가된 휘발량에 의한 기공률 증가뿐 아니라 예상되는 입계 석출 영향에 의해 밀도의 저하 현상이 뚜렷하였다. 본 연구에서는 이러한 결과를 근거로 하여 상대적으로 높은 소결성을 보이는 소결조건 하에서 제조한 시편을 택하여 물성분석

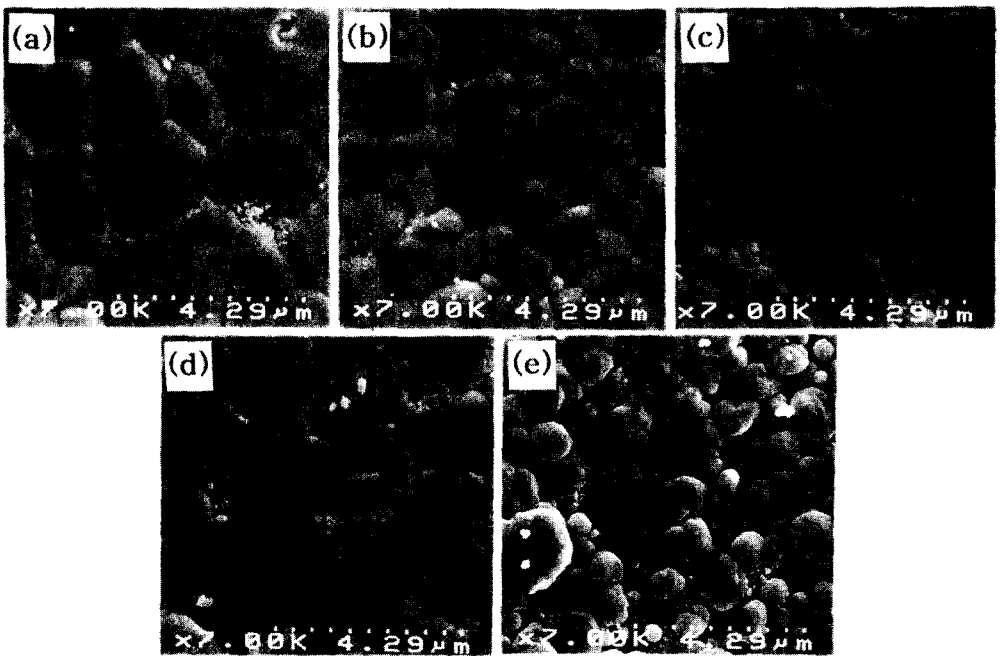

Fig. 3. SEM photographs for various compositions : (a) 0mol%, (b) 3mol%, (c) 5mol%, (d) 10mol% and (e) 30mol% excess PbO.

및 비교를 행함으로써 가능한 소결관련 영향을 줄이고자 하였다. 표 1에서는 과잉 PbO에 대한 조성별 최적 소결 조건을 보여준다.

밀도 측정 결과 및 과잉 PbO의 거동을 확인하고자 조성별로 최대 밀도값을 보인 소결 조건으로 제조한 시편의 SEM 관찰 표면 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 과잉 PbO가 증가함에 따라 액상 소결성이 증가하여 결정립의 모양은 약간씩 구형으로 변해갔고 결정립의 크기는 약간 감소하고 있음이 관찰되었다. 이러한 현상은 과잉 PbO를 첨가하여 계의 액상소결을 유도한 PZT[8]나 PMN계[14]의 연구 결과와 유사하다. 또한 결정립의 크기가 과잉 PbO의 양 증가에 따라 다소 불규칙하게 되는데 이는 과잉 PbO에 의한 국소적인 치밀화 거동과 관련있는 것으로 사료된다.[19] 한편 과잉 PbO를 이용한 Pb계의 경우 제 이상의 석출가능성을 예상할 수 있는데 이를 확인하고자 P-0, P-10, P-30조성에 대한 파단면 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 10mol% 이상의 과잉 PbO 조성 사진(Fig. 4-(b))에서 볼 수 있듯이 flake 형태의 물질 (X표시)이 나타나며 P-30조성의 경우(Fig. 4-(c)) 그 양이 더욱 증가됨을 알 수 있다. Gupta 등[21]은 PMN계에서 flake형태의 석출 PbO의 크기가 1㎛이하이기 때문에 SEM-EDS나 EPMA (Electron Probe Microanalysis) 등으로 성분원소의 정확한 분석이 어려워 순수 PbO를 소결한 결과를 이용하여 PbO가 flake형태로 존재함을 간접적으로 비교, 설명한 바 있다. 따라서 본 계의 경우도 이러한 과잉 PbO 증가시 flake형태의 제 이상의 증가를 통해 PbO 석출양이 증가함을 알 수 있었다. 한편 입자표면의 Pb 존재량을 EDS로 조사해 본 결과 과잉 PbO증가에 따라 stoichiometric 조성(P-0)에 비해 10mol% PbO조성의 경우까지 약 3-5wt%정도 증가되며 그 이상 첨가하는 경우에는 거의 일정하였다. 앞서의 XRD 분석 결과에서 알 수 있었듯이 과잉 PbO 양의 증가에 따라 격자 변형이나 피크 이동 등이 일어나지 않은 것으로 보아 첨가된 과잉 PbO 중 PYZST 격자내부로 침투한 Pb원소가 구조 내 틈새자리(interstitial site)보다 Pb 빈자리(vacancy site)를 채우는 것으로 분석된다. 이때 Pb 빈자리의 존재는 PZT계에서 보고[12]된 바, 기본 조성(PZST)에 첨가된 Y_2O_3의 도너 역할 및 소결 시 휘발에 의한 것으로 볼 수 있다. 또한 미세구조 사진(Fig. 4)에서 보여지는 제 이상의 존재는 앞서 살펴본 입자 성장 저하 원인과 연관시킬 수 있겠다.

3.2 유전 및 전계유기변형특성

Fig. 4와 5는 1250℃와 1050℃에서 각각 소결한 조성 시편을 대해서 유전상수의 온도 의존성을 측정한 결과이다. 모든 조성에서 일반 PZT조성과 다르게 완만한 형태로 전이가 일어나고 있음을 알 수 있는데 Uchino 등[5]이 6mol%의 Ti^{4-}를 첨가한 PNZST계에서 보고한 바와 같이 반강유전상을 안정화시키는 Sn^{4-}의 치환첨가에 따라 반강유전상에서 상유전상으로의 전이가 완만해져 새로운 구조적인 전이특성, 즉 pseudocubic 상을 거쳐 cubic 상으로 전이함에 기인한 것으로 보인다. 과잉 PbO에 의한 상유전상으로의

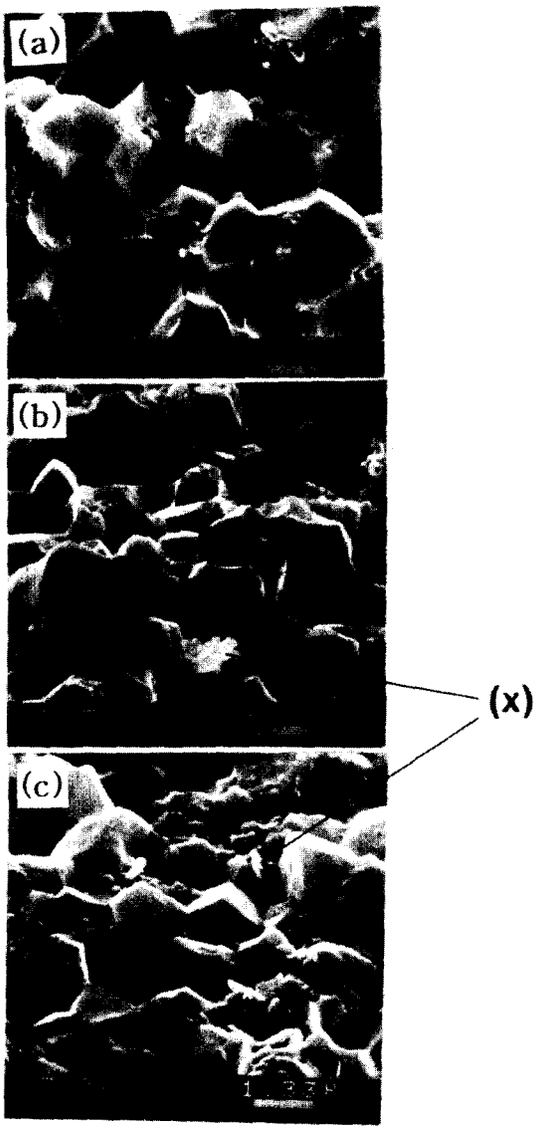

Fig. 4. Fractured SEM photographs for various compositions : (a) 0mol%, (b) 10mol% and (c) 30mol% excess PbO.

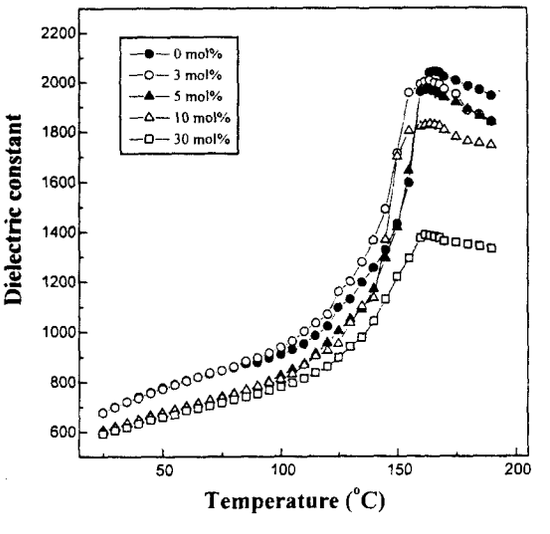

Fig. 5. Dielectric constant vs. temperature for various compositions sintered at 1250℃ for 2h.

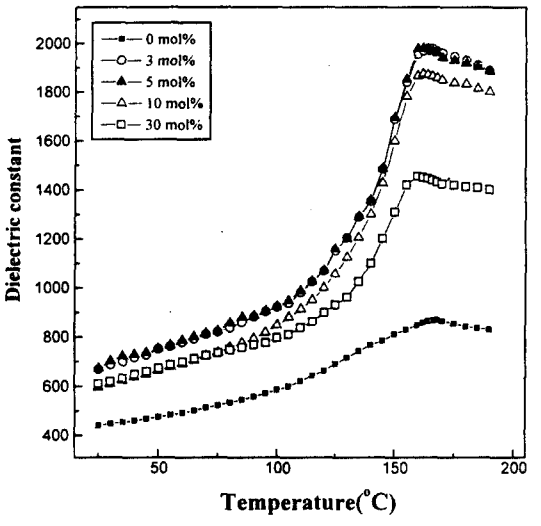

Fig. 6. Dielectric constant vs. temperature for various compositions sintered at 1050℃ for 2h.

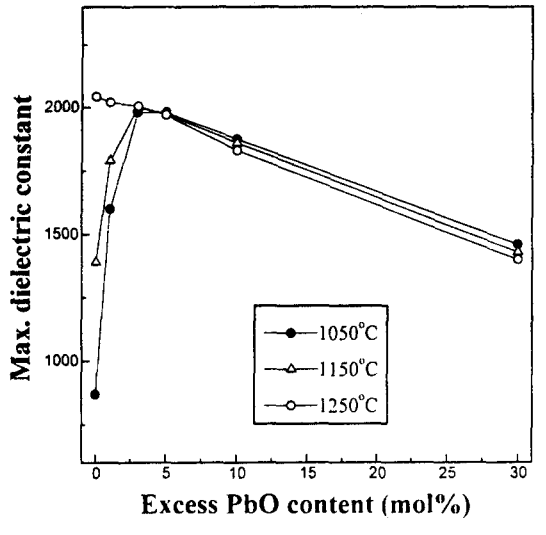

Fig. 7. Maximum dielectric constant vs. excess PbO content as a function of sintering temperature.

전이온도의 변화는 162±2(℃) 범위에서 관찰되었으나 강유전-반강유전-상유전상으로의 전이온도를 명확히 확인하기는 어려웠다.

이러한 온도 및 과잉 PbO 변화에 따른 결과로부터 조성별 최대 유전상수와 소결온도와의 관계를 정리하여 Fig. 6에 나타내었다. 최대유전상수의 변화 경향은 Fig. 2의 밀도 변화와 유사하였는데 특히 3-5mol% 이하의 과잉 PbO 첨가 조성의 경우 최대 유전상수의 소결온도 의존성이 매우 뚜렷하였으며 5mol% 첨가조성의 경우 1050℃ 소결 시에도 약 2000 정도의 안정된 유전상수값을 보였다. 반면에 그 이상의 과잉 PbO첨가 조성에서는 소결 온도에 무관하게 최대 유전상수가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 실험결과는, 일반적으로 최대 유전상수의 경우 입자크기 변화를 무시하면 상대 밀도치와 비례한다는 보고[21]와 또한 결정립계 등에 제 이상이 존재하는 경우 입계와 입자의 유전상수와 각각의 크기(두께)간의 의존성을 직렬 혼합법칙으로 설명한 Saha 등의 보고[22]를 근거로 하여, Fig. 2의 밀도 변화와 더불어 Fig. 3에서 설명한 바 과잉 PbO가 5mol% 이상 존재 시 관찰되는 저유전상수를 갖는 제 이상 석출 및 입자크기의 감소 등의 이유를 통하여 이해할 수 있을 것이다. 또한 과잉 PbO와 Y_2O_3를 첨가하지 않고 1250℃에서 소결한 시편(PZST)의 경우와 비교 시, Y_2O_3를 첨가한 시편의 최대 유전상수값이 약 4-5%정도 높았는데 이는 앞서 살펴본 대로 도너 첨가에 의한 Pb 공공발생 및 그에 따른 분역이동의 증진효과와 관계[12,18]된 것으로 보인다. 유전손실은 0.005-0.02 범위에서 소결 온도 증가에 따라 약간 감소하고 과잉 PbO 양에 따라 약간 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 7에서는 과잉 PbO양 증가에 따른 상온에서의 유전이력 곡선 (P vs. E) 을 나타내었으며, 시편은 표 1의 조건에 의해 소결한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 과잉 PbO 양의 증가에 따라 유전이력곡선상의 반강유전상 영역이 점점 증가하고 있으며 또한 전이 (AFE-FE, FE-AFE) 전계의 증가 경향도 볼 수 있다. 이러한 반강유전상의 안정화 현상은 측정온도 변화에 따른 과잉 PbO시편의 P-E곡선에 대한 분석 시에도 뚜렷하여 과잉 PbO가 첨가된 조성의 경우 보다 넓은 온도 영역에서 반강유전상의 안정화 경향이 확인되었다.

이러한 시편에 대한 전기장 유기변형특성($\Delta l/l$ vs. E)을 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. 과잉 PbO양이 증가함에 따라 곡선의 형태가 강유전상의 나비형태에 가까운, 반강유전상과 강유전상의 중간형으로부터 전형적인 반강유전상 형태로 변화하고 있는데 이는 앞서 유전이력곡선의 변화경향과 잘 일치하고 있다. 즉 유전이력곡선 상에서 과잉 PbO 양이 증가함에 따라 반강유전상이 점차 강화되고 이에 따라 전기장 유기변형곡선도 강화된 반강유전상의 변형곡선인 디지털형으로 변해감을 알 수 있다. 또한 약 3mol%이상의 과잉 PbO를 첨가시 잔존하는 변형의 형상기억성이 감소하고 디지털형의 변형곡선이 나타나기 시작하였으며 동시에 과잉 PbO양이 5 mol%이상인 경우 반강유전상-강유전상

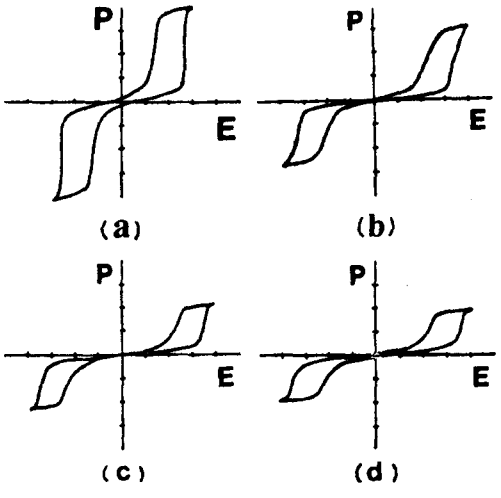

Fig. 8. P-E loops for various compositions : (a) 0mol%, (b) 5mol%, (c) 10mol%, and (d) 30mol% excess PbO (x : 9.37kV/cm/div, y : 13.29 C/cm²/div)

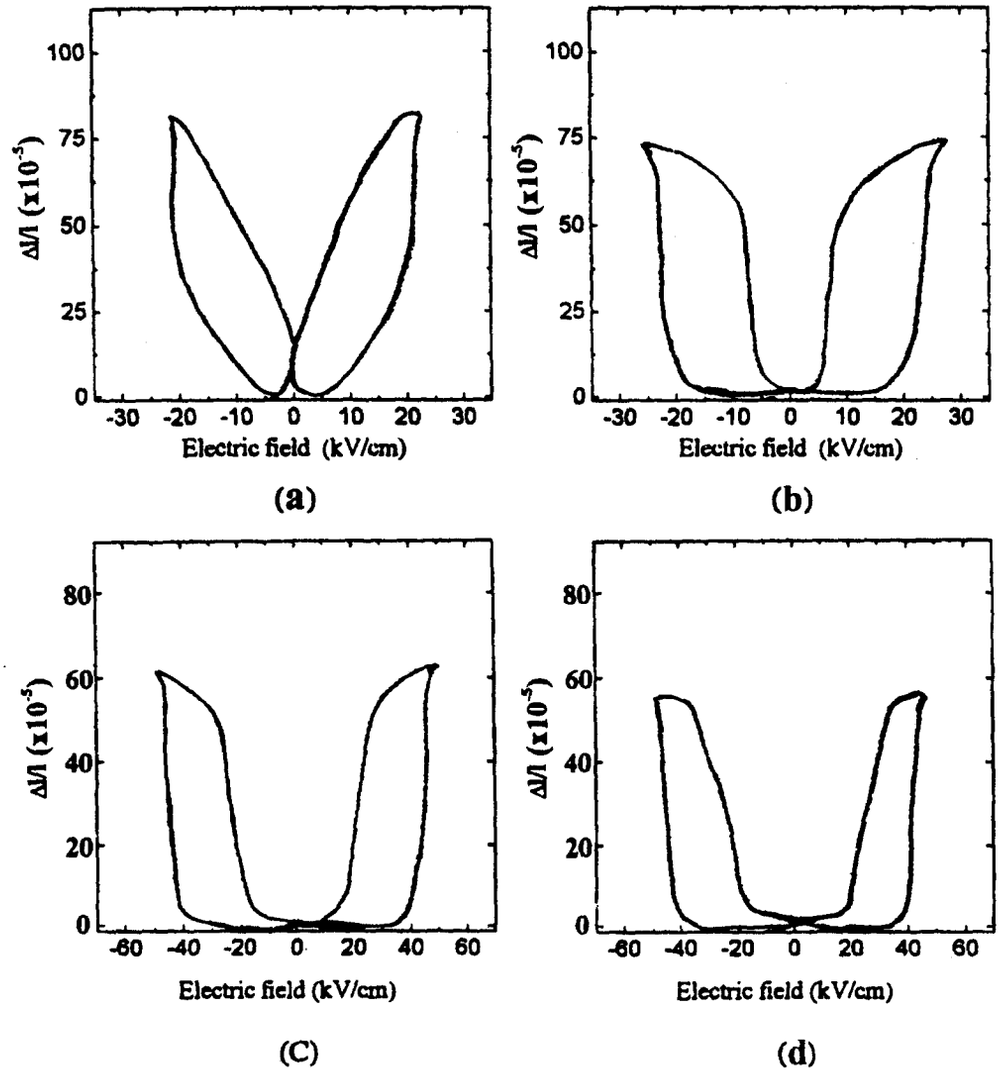

Fig. 9. Transverse strain vs. applied electric field (X-E) for various compositions : (a) 0mol%, (b) 5mol%, (c) 10mol% and (d) 30mol% excess PbO.

전이 전계의 증가 현상과 더불어 변형값 ($\Delta l/l$)의 감소 현상이 관찰되었다. 35kV/cm하에서 P-0시편의 경우 횡방향 변형값은 7.8×10^{-4}인 반면 P-10조성의 경우는 약 6×10^{-4}정도였다.

이처럼 과잉 PbO의 첨가에 의해 시편의 존재 전기상이 반강유전상 강화현상을 보이게 되는 과정은 다음과 같이 설명될 수 있을 것이다. PZT계에 도너 첨가 시 결함방정식에 의해 Pb공공이 생성될 수 있는데[5,20] 본 실험의 경우에도 서론부에서 밝힌 바, 도너를 첨가하여 Pb공공의 유발과 그에 따른 분역 거동의 용이성 증진효과를 유도하여 시편의 유전성과 분극특성을 높여주고자 Y_2O_3를 첨가한 PYZST계를 기본조성으로 택한 바 있다. 이와 동시에 본 실험에서는 PZT계 소결 시 발생되는 Pb 공공의 보상과 저온소결을 유도하고자 넓은 범위의 과잉 PbO를 첨가하였다. 첨가된 과잉의 PbO는 이러한 Pb 공공을 채울 수 있을 것이며, 그에 따라 분역의 원활한 이동이 저해되고 강유전성의 약화현상 및 반강유전상으로부터 강유전상으로의 전기장유기 상전이의 어려움이 유발된 것으로 사료된다. 더불어 미세구조 사진에서도 볼 수 있었듯이 과잉 PbO 증가에 따른 입자 크기 감소도 분역이동 저하에 다소 영향을 미친 것으로 보여진다.[23] 이러한 내용을 근거로 하여 Figs. 7, 8의 이력특성과 전기장 유기 변형 특성 결과에서 관찰되는, 과잉 PbO 증가에 의한 반강유전상의 안정화와 더불어 전이 전계의 증가 현상도 이해할 수 있을 것이다. 시편의 비저항을 측정해 본 결과 과잉 P-0시편의 경우 $3(\pm0.5)\times10^{10}\Omega$cm정도에서 P-5시편은 약 $8(\pm0.5)\times10^{10}\Omega$cm정도까지 증가하였는데 이러한 결과도, PZT계 시편의 Pb공공에 의한 p-type전도성을 고려할 때, 과잉 PbO에 의한 Pb 공공의 보상효과를 의미한다고 보여진다.[24] 그러나 과잉 PbO의 양이 그 이상 증가하면 결정립계에 석출되는 PbO의 양의 증가와 밀도 저하 등에 기인하여 유전상수값의 감소 뿐만 아니라 변형값이 감소하였다.

4. 결 론

사방정 (orthorhombic) 구조를 갖는 $Pb_{0.94}Y_{0.04}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{0.915}Ti_{0.085}]O_3$ 세라믹스에 과잉 PbO를 0~30mol%

첨가하고 1050-1250℃ 범위에서 소결한 경우 구조상의 변화는 거의 확인되지 않았으나 과잉 PbO의 양이 증가함에 따라 최대밀도 및 최대유전상수를 나타내는 시편의 소결온도는 뚜렷하게 감소하였다. 그러나 과잉 PbO를 10mol% 이상 첨가 시 밀도 및 유전성이 감소되었고 이는 과잉 PbO에 의한 석출현상 등에 기인한 것으로 보인다. 과잉 PbO를 3mol%이상 첨가함에 따라 예상되는 격자 내 Pb공공의 보상효과에 기인하여 P-E 특성과 X-E 특성결과에서 반강유전상이 안정되는 현상이 나타났고 인가 전기장 제거시 변형의 형상 기억성이 사라지고 완전한 디지털형의 변형곡선을 얻을 수 있었는데 이러한 현상은 1050℃정도의 낮은 온도 소결시 더욱 뚜렷하였다. 그러나 과잉 PbO의 양이 10mol% 이상인 경우 반강유전상의 강화에 따라 보다 안정된 디지털형 전기장유기변형특성을 얻을 수 있었지만 횡방향 변형값은 점차 감소하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. K. Uchino, IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (1986) 610.
2. K. Markowski, S.E. Park, S. Yoshikawa and L.E. Cross, J. Am. Ceram. Soc. **79** (1996) 3297.
3. A. Hagimura and K. Uchino, Ferroelectrics, **93** (1989) 373.
4. W.Y. Pan, C.Q. Dam, Q.M. Zhang and L.E. Cross, J. Appl. Phys. **66** (1989) 6014.
5. K. Uchino, MRS International Meetings on Advanced Materials, **9** (1989) 489.
6. K. Uchino, S. Nomura, L.E. Cross, R.E. Newnham and S.J. Jang, J. Mater. Sci. **16** (1981) 569.
7. Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla and L.E. Cross, J. Am. Ceram. Soc. **72**(4) (1989) 599.
8. T. Kato, N. Yamada and A. Imai, Ferroelectrics **134** (1992) 151.
9. D. Berlincourt, H.H. Krueger and B. Jaffe, J. Phys. Chem. Solids **25**(1964) 659.
10. W. Pan, C.Q. Dam, Q.M. Zhang and L.E. Cross, J. Appl. Phys. **66**(12) (1989) 6014.
11. L. Shebanov, M. Kusnetsov and A. Sternberg, J. Appl. Phys. **76**(7) (1994) 4301.
12. S. Takashi, Ferroelectrics **91** (1989) 39.
13. A.I. Kingon and J.B. Clark, J. Am. Ceram. Soc. **66** (1983) 256.
14. M. Lejeune and J.P. Boilot, Mat. Res. Bull. **20** (1985) 493.
15. T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznickie, L.H. Cadoff and B.R. Rossing, J. Mater. Sci. **12** (1977) 2421.
16. A. Tsuge, H. Kudo and K. Komeya, J. Am. Ceram. Soc. **57** (1978) 424.
17. W. Proszak, Ferroelectrics, **81** (1988) 347.
18. Y.W. Nam and K.H. Yoon, Mater. Res. Bull. **33**(2) (1998) 331.
19. A.H. Webster, T.B. Weston and N.F.H. Bright, J. Am. Ceram. Soc. **50**(9) (1967) 490.
20. R.B. Atkin and R.M. Fulrath, J. Am. Ceram. Soc. **54**(5) (1971) 265.
21. S.M. Gupta and A.R. Kulkarni, J. Mater. Res. **10** (4) (1995) 953.
22. D.Saha, A. Sen and H.S. Maiti, J. Mater. Res. **11** (4) (1996) 932.
23. H.T. Martirena and J.C. Burfoot, J. Phys. C : Solid State Phys. **7** (1974) 3182.
24. J.J. Dih and R.M Fulrath, J. Am. Ceram. Soc. **61**(9-10) (1978) 448.