

압전변압기용 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ -PZT 세라믹스에서 승온속도 및 V_2O_5 첨가가 치밀화 및 전기적 특성에 미치는 영향

허수정 · 손준호 · 손정호* · 이준형 · 김정주 · 정우환[#] · 박명식 · 조상희
경북대학교 무기재료공학과, *가야대학교 전자재료공학과, [#]호원대학교 전기전자정보공학부
(1999년 7월 27일 접수)

Effect of Heating Rate and V_2O_5 Addition on Densification and Electrical Properties of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ -PZT Ceramics for Piezoelectric Transformer

Soo-Jeong Heo, Joon-Ho Sohn, Jeong-Ho Sohn,* Joon-Hyung Lee, Jeong-Joo Kim,
Woo-Hwan Jung,[#] Myung-Sik Park and Sang-Hee Cho

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Department of Electronic Materials Engineering, Kaya University, Kyungbuk 717-800, Korea

[#]Division of Electrical, Electronic and Information Engineering, Howon University, Chonbuk 573-718, Korea

(Received July 27, 1999)

초 록

압전 변압기 재료로 유명한 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ -PZT계 세라믹스의 저온 소결성을 증진하기 위하여 소결조제로서 V_2O_5 를 첨가하고 소결시 승온속도에 따른 치밀화 거동과 소결후 압전특성에 미치는 영향을 조사하였다. 소결조제로 첨가한 V_2O_5 는 소결 중 액상으로 존재하여 액상소결을 유도하였으며, 소결초기에 입자 재배열을 통한 치밀화를 도모하였다. 아울러 이들 액상은 입계에 존재함으로써 V_2O_5 를 첨가하지 않은 시편보다 상대적으로 PbO 휘발을 억제한 반면 V_2O_5 를 첨가하지 않은 경우 높은 온도에서 치밀화가 시작되었고 많은 PbO의 휘발로 인하여 큰 무게감량을 나타내었다. 또한 V_2O_5 첨가량에 관계없이 빠른 승온속도가 치밀화에 유리하였다. 동시에 PMSZT계 세라믹스에 소결조제로서 V_2O_5 를 첨가한 결과 일반적인 Pb계 복합 페로브스카이트 재료의 소결온도인 1250~1300°C 보다 훨씬 낮은 1000°C에서 매우 높은 소결밀도를 얻을 수 있었으며 유전 및 압전특성 역시 우수한 값을 나타내었다. 이로써 적층형 압전변압기의 실용가능성을 제시하였다.

ABSTRACT

The effect of V_2O_5 addition on the low temperature sintering of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ -PZT ceramics, which is known as a prominent material for piezoelectric transformer application was studied, and the densification behavior and piezoelectric characteristics of the samples as a function of heating rate were also examined. V_2O_5 led the system to liquid phase sintering by forming liquid phase during sintering, which accelerated densification through the particle rearrangement in the early stage of sintering. The liquid phase mostly existed at grain boundaries retarded the evaporation of PbO, while the densification temperature and the weight loss of V_2O_5 -free samples were higher than those of samples with V_2O_5 . Faster heating improved the densification of the samples regardless of V_2O_5 addition. The low temperature sintering at 1000°C was achieved in PMS-PZT ceramics with high density and reasonable dielectric and piezoelectric characteristics. This result revealed optimistic way to the development of multi-layered piezoelectric transformers.

Key words : Piezoelectric transformer, Low temperature sintering, Liquid phase sintering, PMS-PZT, V_2O_5

1. 서 론

Pb 함유 복합 페로브스카이트계 재료 중에서 기계적 신호를 전기적 신호로, 또는 전기적 신호를 기계적 신호로 서로 변환할 수 있는 압전재료는 착화소자, 압전부저, 초음파소자, 액추에이터 및 각종 센서로 이용될 수 있으며 그 응용 분야는 매우 크다. 이 중 전압을 변환할 수 있는 압전 변압기로의 응용도 있는데 지금까지 LCD 화면 동작용으로 단일층(unimorph) 압전 변압기가 많이 사용되어 왔다. 특히 Pb

$(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -PZT계와 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ -PZT계 세라믹스는 높은 전기기계결합계수와 기계적품질계수를 가지는 것으로 알려져 있으나 압전 압전변압기용 재료로서는 Pb $(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ -PZT가 더 우수한 것으로 보고되었다.¹⁾ Pb $(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 는 단일상의 perovskite 구조로는 존재하지 않으며, 소량의 Pb $(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 와 PZT의 고용에 의해 단일상의 perovskite 구조를 가지는 것으로 알려져 있으며 Pb $(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 양이 많아질수록 T_c 가 비직선적으로 급격히 감소하며, 이 비직선적인 감소는 pyrochlore상의 생성에

기인된 것으로 보고되고 있다.²⁾

최근 들어 보다 얇고 가벼우면서도 대형화면의 LCD panel의 수요가 급증하고 있는데³⁾ 이 경우 높은 승압비(voltage step-up ratio)를 갖는 적층형 압전변압기의 필요성이 증대하고 있다. 적층형 압전변압기는 내부전극과 세라믹 분말을 저온에서 일체 소성(co-firing)하여야 하기 때문에 내부전극의 내구성 문제, 일반적인 Pb함유 복합 페로브스카이트 재료의 문제점인 PbO 휘발, 그리고 제조원가절감 등의 문제로 인하여 저온에서 치밀한 소재를 제조하는 것이 필수적이라 할 수 있다.

지금까지 알려진 저온소결 및 치밀화 방법으로는 (1) Pb²⁺ 자리 혹은 (Zr⁴⁺, Ti⁴⁺) 자리에 Bi³⁺^{5,6)}나 Nb⁵⁺를 소량 치환하여 Pb 및 Ti 자리에 공공(vacancy)을 형성시켜 고상소결을 촉진하는 방법,^{4,5)} (2) 극히 미세한 원료를 출발물질로 사용하거나, 하소분말을 아주 미세하게 분쇄하여 사용하는 방법,^{6,7)} (3) 외부에서 소결 구동력을 인가하는 hot-pressing 방법,⁸⁾ (4) 승온속도를 극히 빨리하여 입성장을 억제시키면서 치밀화를 촉진시키는 fast firing 방법,^{9,10)} (5) 소결온도가 낮은 Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ 등의 복합산화물을 첨가¹¹⁻¹³⁾하여 소결온도를 낮추는 방법, 그리고 (6) 융점이 낮은 glass^{14,15)}나 oxide¹⁶⁻¹⁸⁾등을 첨가하는 방법 등이 보고되고 있다. 그러나 이와 같은 다양한 시도에도 불구하고 압전특성이 오히려 감소하거나 또는 제조원가의 상승을 초래하는 등의 문제로 인해 만족할 만한 효과를 얻지 못하여 실용화에 걸림돌이 되고 있는 실정이다. 따라서 소결온도를 낮출 뿐만 아니라 압전특성도 감소되지 않는 압전재료를 간편하고 경제성이 높은 고상반응법으로 제조하기 위해서는 체계적인 연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 압전변압기용 소재로 사용이 가능한 0.05 Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃-0.95PZT 세라믹스에 저온소결조제로서 V₂O₅⁸⁾를 첨가하고 이에 따른 압전특성 및 미세구조에 미치는 영향을 조사함으로써 이들의 실용성을 검토하였다. 또한 소결시 승온속도 변화가 소결 및 미세조직 발달에 미치는 영향과 이에 따른 세라믹스의 압전특성 변화를 조사하였다.

1.2. 실험방법 및 측정

본 실험에서는 높은 전기기계결합계수와 기계적품질계수를 가지므로 압전변압기용 재료로서 적합할 뿐만 아니라 저온 소결이 가능하여 적층 압전변압기로 응용될 수 있을 것으로 판단되는 Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃-PZT 세라믹스를 본 실험의 기본조성으로 선택하였다.

고순도의 PbO(99.5%), ZrO₂(99.5%), TiO₂(99.9%), Mn₂O₄(99%) 및 Sb₂O₃(99.79%)를 원료로 조성이 Pb[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}Zr_{0.475}Ti_{0.475}]O₃ (이하 PMSZT)가 되도록 칭량하였으며 원료분말은 zirconia ball과 함께 polyethylene 병에 넣고 증류수를 용매로 24시간 혼합한 후 건조하였다. 시편은 일반적인 고상 반응법으로 제조하였는데 건조된 분말은

alumina 도가니를 사용하여 850°C에서 2시간동안 하소하였으며 이 때 X-선 분석결과 단일 perovskite상이 합성되었음을 확인하였다. 하소한 분말에 flux로서 V₂O₅분말을 0.05, 0.1 wt%를 첨가한 후 혼합과 동일한 조건으로 ball milling 하였다. 건조한 분말은 PVA(중합도 #500) 수용액을 결합제로서 1 wt% 혼합하여 #100 체를 이용하여 과립으로 제조하였으며 1.5 ton/cm²의 압력을 가해 직경 10 mm의 원판형 시편으로 성형하였다. 성형체는 100°C/h의 승온속도로 500°C에서 10시간 동안 유지시켜 결합제를 소각하였으며 소결 전후의 중량변화를 비교하기 위하여 시편의 무게를 측정하였다. 소결은 1000°C에서 4시간동안 유지하였으며, PbO 분압을 일정하게 하기 위하여 분위기분말은 PbZrO₃+10 wt% ZrO₂를 사용하여 밀봉된 alumina 도가니에서 소결하였다. 이때 승온속도는 50~600°C/h로 변화하였다.

소결된 시편은 두께가 0.65 mm가 되게 연마, 세척한 후 양면에 silver paste (Dupont #7095)를 스크린 인쇄한 후 600°C에서 10분간 열처리하여 전극을 부착하였다. 이 시편에 25 kV/cm의 직류전계를 인가하여 분극처리를 하고 24시간 경과 후 IRE 공진법에¹⁹⁾ 의하여 압전성을 평가하였다. 미세구조는 연마와 화학 에칭을 한 후 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, X-선 회절분석을 이용하여 시편의 상을 분석하였다. 또한 소결거동을 조사하기 위하여 시편의 수축률, 소결시 무게 감량 및 소결밀도를 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

V₂O₅를 첨가하여 1000°C에서 소결한 PMSZT시편에 대한 X-선 회절패턴을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 V₂O₅의 첨가량을 변화시킨 경우로써 이 때 소결시의 승온속도는 200°C/h로 동일하였다. Fig. 1(b)는 V₂O₅ 첨가량을 0.1 wt%로 고정하고 소결시의 승온속도를 변화시킨 경우이다. 모든 경우에 있어서 X-선 회절상에서는 제 2상의 존재에 기인한 피크는 볼 수 없었으며 모두 페로브스카이트 단일상만의 회절도형으로 구성되어 있는 것으로 나타났다. 이 때 PMSZT 페로브스카이트상은 정방정이며 격자상수는 a축이 4.05 Å 그리고 c축이 4.11 Å로 각각 측정되었다. 동시에 V₂O₅의 첨가량에 따른 격자상수 변화는 관찰되지 않았으며 이로써 vanadium이온이 결정격자에 고용되지 않은 것으로 추정하였다.

Fig. 2는 순수한 PMSZT와 소결조제로 0.05 및 0.1 wt% V₂O₅를 첨가한 각각의 시편을 1000°C에서 4시간 동안 소결 했을 때 승온속도 변화에 따른 시편의 무게 감소를 나타내었다. 이 경우 V₂O₅ 첨가량에 따른 변화가 관찰되었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 순수한 PMSZT의 경우는 가장 큰 0.5~0.6 wt%의 무게 감소가 생겼으며, 소결조제가 첨가된 경우는 전반적으로 무게 감량이 낮지만 0.1 wt%의 V₂O₅를 첨가한 경우는 약 0.2~0.3 wt%, 0.05 wt%의 V₂

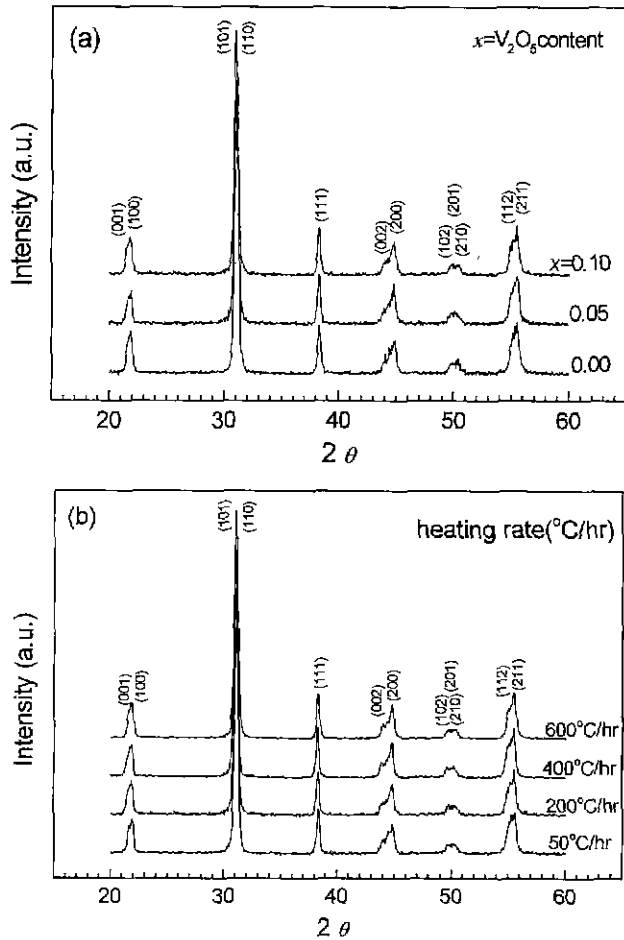


Fig. 1. (a) X-ray powder diffraction patterns of 0.05PMS-0.95PZT ceramics as a function of V₂O₅ contents. (b) X-ray diffraction patterns of 0.05PMS-0.95PZT ceramics with 0.1 wt% V₂O₅, sintered at various heating rates.

O₅를 첨가한 경우는 약 0.25~0.4 wt%의 무게감소를 나타내어 V₂O₅의 함량이 증가할수록 무게감량이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 V₂O₅의 용점이 680°C로 PbO가 휘발되기 시작하는 온도 (약 ≈800°C) 보다 훨씬 낮기 때문에 V₂O₅ 액상조제를 첨가한 경우 이들이 저온에서 액상을 형성하여 입자 재배열을 통한 빠른 치밀화가 시작되고, 입계에 존재하는 액상 film은 입계를 통한 PbO의 휘발을 억제하였기 때문으로 믿어진다. 그러나 V₂O₅ 성분도 상당한 증기압을 갖기 때문에 쉽게 휘발할 수 있는데 0.05 및 0.1 wt%의 V₂O₅를 첨가한 경우 무게감소가 각각 0.25~0.4 및 0.2~0.3 wt%로써 첨가한 V₂O₅ 액상이 모두 휘발하고 난 후 PbO 역시 휘발한 것으로 고려된다. 그러나 순수한 PMSZT의 고상소결의 경우는 소결 말기에 이르러 치밀화가 상당히 진행되기 전까지 대부분의 입계들이 공기에 직접 노출되고, 또 입계를 통한 빠른 PbO의 확산으로 인하여 많은 양의 PbO가 휘발된 것으로 믿어지며 따라서 가장 큰 무게감소를 초

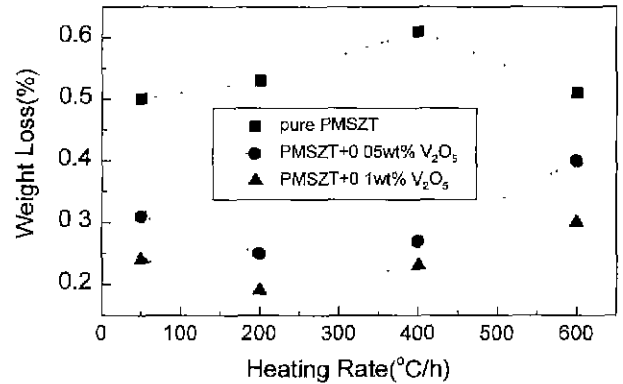


Fig. 2. Weight loss of 0.05PMS-0.95PZT as functions of V₂O₅ content and heating rate.

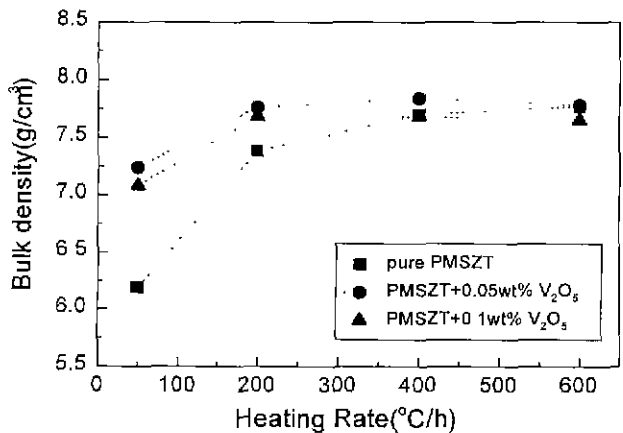
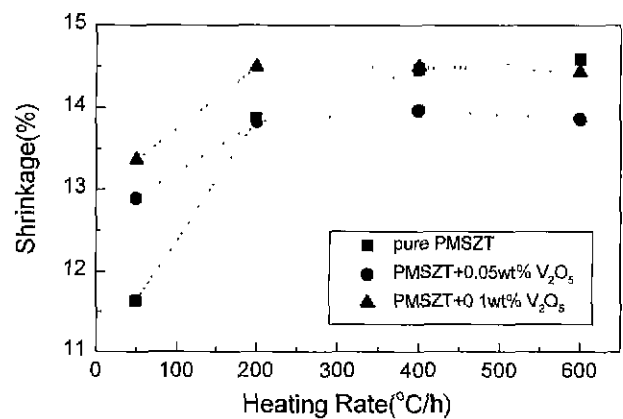


Fig. 3. Linear shrinkage and bulk density of 0.05PMS-0.95PZT ceramics with and without V₂O₅ at various heating rates.

래한 것으로 생각된다.

Fig. 3에는 각 시편들의 승온속도에 따른 선 수축률 및 소결밀도 (bulk density)를 나타내었는데 이 경우 소결은 1000°C에서 4시간 행하였다. V₂O₅가 첨가되지 않은 고상소결에서는 승온속도에 따른 치밀화 거동이 확연하게 나타나 승온속도가 600°C/h 일 경우 가장 높은 소결밀도를 나타내

었다. 이러한 현상은 Cannon이²⁰⁾ 주장한 바와 같이 입성장과 치밀화는 서로 경쟁적인 관계에 있기 때문인 것으로 믿어진다. 즉 소결초기 및 중기 단계에서 치밀화와 입성장이 동시에 일어나게 되면 입성장으로 인한 계의 총 표면적의 감소분만큼 치밀화의 구동력이 저하되기에 고상소결에서 낮은 온도에서는 입성장이 주체가 되는 표면확산이 체확산보다 더 우세하여 밀도의 증가보다 입성장, 즉 입자 조대화가 우선적으로 일어나며, 높은 소결온도에서는 체확산과 입계확산에 의해 입성장이 주로 일어난다. 따라서 치밀화를 위해서는 승온중 입성장의 구동력을 낮추기 위해 저온에서의 소결과정을 되도록 짧게 하는 급속 승온법이 이용되는데 이 경우 승온속도가 빠를수록 치밀화는 촉진되는 것으로 알려져 있다.

한편 V_2O_5 를 첨가한 시편에서는 승온속도가 느린 경우 저온에서 액상을 형성하여 입자 재배열을 통한 빠른 치밀화가 시작되었기에 고상소결에 비하여 월등히 우수한 치밀화 거동을 나타내었다.²¹⁾ 승온속도가 200°C/h 이상에서는 소결 밀도가 미미하게 증가하여 포화상태에 도달하였지만 이론밀도의 96%에 까지 도달하여 일반적인 Pb계 복합 perovskite 계 세라믹스의 소결온도인 $1200\sim 1250^\circ\text{C}$ 보다 훨씬 낮은 1000°C 에서도 충분히 소결이 가능함을 단적으로 보여주었다. 그러나 액상소결의 이론적인 측면을 고려할 경우 액상이 존재하는 시간을 길게 할수록, 즉, 승온속도를 천천히 할수록 입자 재배열 및 기공소멸이 계속적으로 일어날 수 있

기 때문에 치밀화에 유리한 것으로 알려져 있다. 이것은 액상소결에서 고립기공들이 고상입자의 입성장과 관련이 있으며, 입성장이 어느 임계점에 이르러 고립기공의 계면이 완전한 액상-기상간의 계면으로 바뀌고 고립기공 주위의 액상 부압이 표면액상 부압보다 커져 순간적으로 액상에 의한 pore filling이 진행됨으로써 사라지기 때문이다.^{22,23)} 일반적으로 이 과정에서는 작은 기공부터 순차적으로 소멸되며 액상이 각각의 기공을 채우는 과정이다 시편에서 액상압력의 순간적인 변화가 유발되고 이에 따라 고상입자의 재배열이 일어날 수 있는 것으로 알려져 있다. 이런 관점에서 보면 액상소결중의 입자 재배열은 액상이 생성되는 소결초기 뿐만 아니라 소결 전과정을 통해 지속적으로 일어나며 결국 치밀화에 크게 영향을 준다. 그러나 본 실험의 경우 액상소결에서 승온속도가 빠를수록 치밀화가 촉진된 것은 V_2O_5 계 소결조제가 용융온도가 낮고 증기압이 높아 쉽게 휘발하였기 때문인 것으로 생각된다. 시편을 1000°C 에서 4시간 소결할 경우 소결온도까지 승온속도를 천천히 하면 V_2O_5 의 용융점에서부터 소결온도까지 다다른데 오랜시간이 소요되어 거의 대부분의 V_2O_5 가 소결온도에 다다르기 전에 휘발하는 반면, 승온속도를 빨리하면 소결온도까지 올라가는데 짧은 시간이 소요되어 소결온도에 다다른 후에도 승온속도가 느린 경우에 비하여 장시간 동안 액상이 존재하여 치밀화를 도모한 것으로 생각된다.

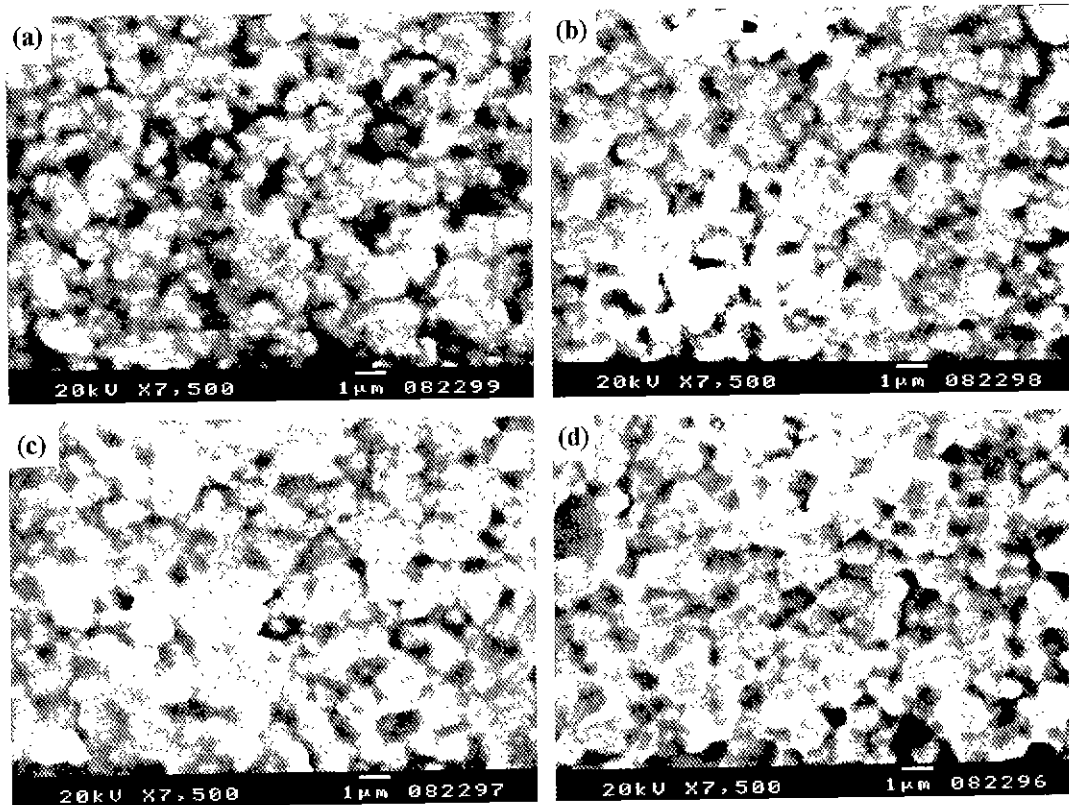


Fig. 4. Microstructure of 0.05PMS-0.95PZT ceramics as a function of heating rate (a) 50, (b) 200, (c) 400 and (d) 600°C/h .

Fig. 4에는 순수한 PMSZT 조성으로 1000°C에서 4시간 동안 소결한 시편의 승온속도에 따른 미세구조를 나타내었다. 전체적으로 보아 입자크기는 0.5-1.5 μm 정도로 입자성장이 거의 이루어지지 않았는데, 이는 소결온도가 낮아 입자간에 원활한 물질이동이 이루어지지 않았기 때문으로 생각된다. 한편 승온속도가 빠를수록 입자크기는 증가하였는데 이것은 승온속도가 빠를수록 짧은 시간내에 치밀화를 이룰 수 있으므로 나머지 소결시간 동안 입성장이 진행된 것으로 생각된다. 이러한 현상은 소결온도가 일반적인 Pb계 복합페로브스카이트 재료의 소결온도보다 훨씬 낮은 온도에서 소결이 진행되었기에 나타난 현상이라고 생각된다.

Fig. 5에는 V_2O_5 를 0.1 wt% 첨가하여 1000°C에서 소결한 경우 승온속도에 따른 미세구조를 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 고상소결에서의 동일한 승온속도와 서로 비교하여 보면 액상소결의 경우 입자성장이 좀 더 진행된 것으로 나타났다. 이것은 소결중 액상이 존재함으로써 용해-재석출 과정을 통한 비교적 활발한 물질이동이 이루어짐으로써 고상소결에 비하여 입성장이 촉진되었기 때문으로 믿어진다. 승온속도가 빠를수록 입자 크기가 크게 나타났는데 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 승온속도가 빠를수록 소결온도까지 올라가는데에 짧은 시간이 소요되어 소결온도에 다다른 후에도 승온속도가 느린 경우에 비하여 장시간 동안 액상이

존재하게되고 따라서 물질이동이 가장 활발한 소결온도에서의 액상 존재시간이 더 길게 됨으로써 입성장이 더 진행된 것으로 생각된다.

Fig. 6은 순수한 PMSZT 및 V_2O_5 를 첨가한 PMSZT 시편을 1000°C에서 소결한 경우의 전기기계결합계수 (k_p), 기계적품질계수 (Q_m) 및 유전상수 (ϵ_r)를 승온속도에 따라 나타낸 것이다. 전반적으로 승온속도가 증가함에 따라 이들 전기적인 물성은 증가하였다. 이것은 Fig. 4 및 5의 미세구조에서 나타난 바와 같이 승온속도의 증가에 기인된 결정입자의 성장 및 소결밀도의 증가에 의한 것이라 믿어진다. 승온속도가 600°C/h인 경우는 순수한 PMSZT보다 V_2O_5 를 첨가한 PMSZT의 유전 및 압전특성이 우수하게 나타남을 알 수 있다. 이것은 PbO가 휘발하기 시작하는 온도보다 낮은 온도에서 V_2O_5 가 액상을 형성하여 초기 치밀화를 이루면서 PbO의 휘발을 억제하였고 또한 결정립의 크기가 더 크기 때문에 유전 및 압전특성이 향상된 것으로 생각된다.²⁴⁾

4. 결 론

$Pb[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}Zr_{0.475}Ti_{0.475}]O_3$ 에 V_2O_5 의 양을 달리하여 첨가한 후 1000°C에서 소결하였으며 소결 조건중 승온속도 변화에 따른 시편의 미세구조 및 유전·압전특성을 조

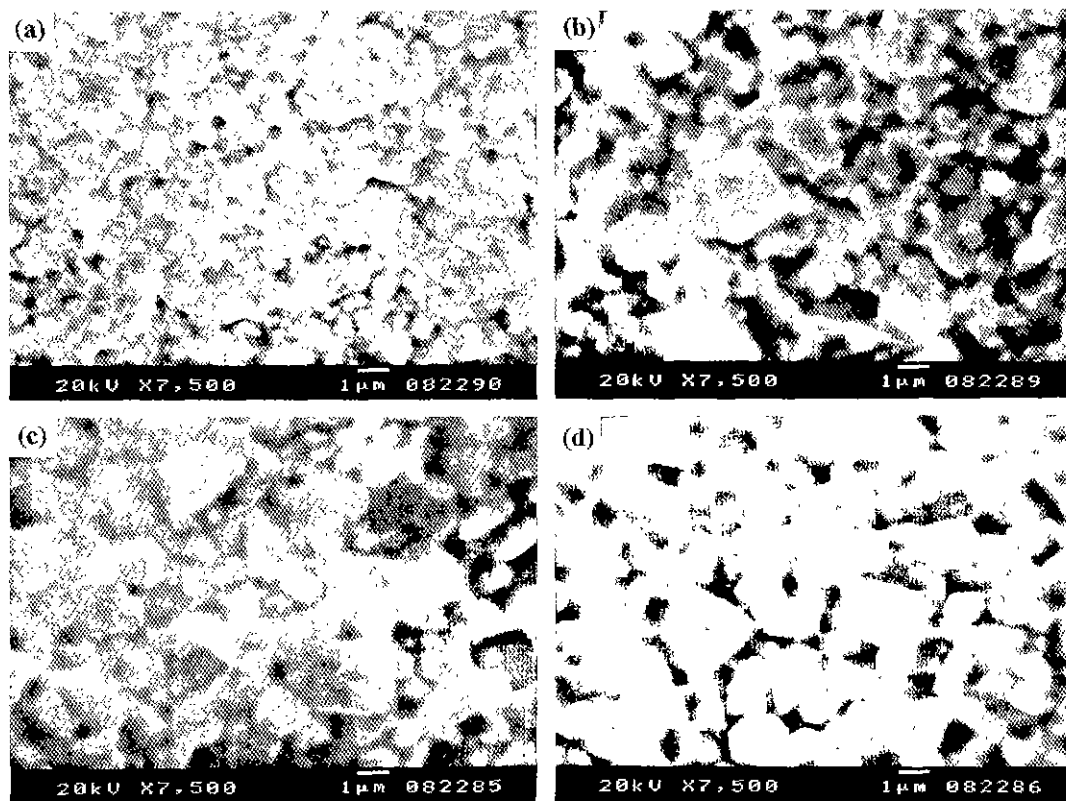


Fig. 5. Microstructure of 0.05PMS-0.95PZT ceramics with 0.1 wt% V_2O_5 as a function of heating rate (a) 50, (b) 200, (c) 400 and (d) 600°C/h.

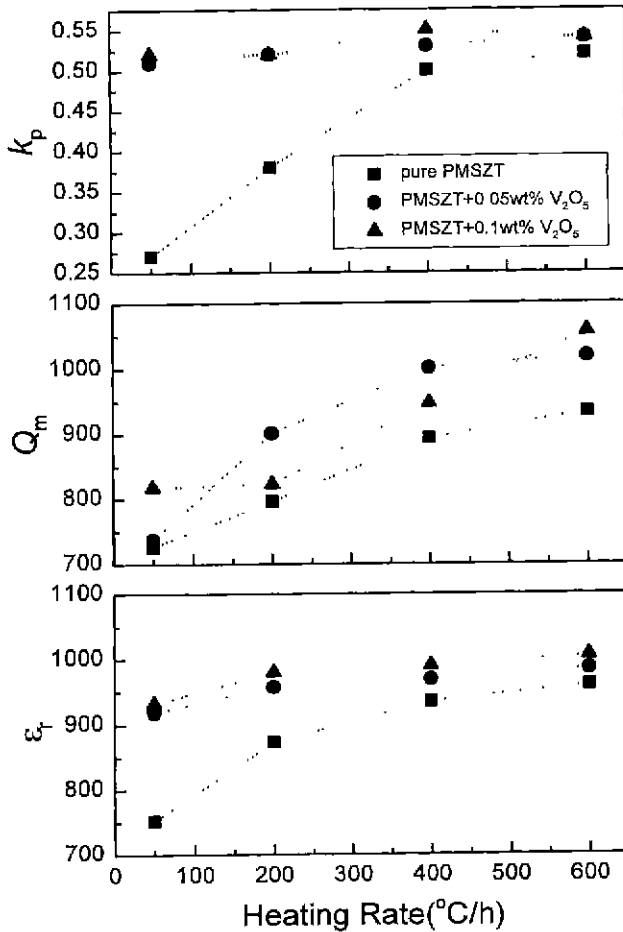


Fig. 6. Electrical properties of 0.05PMS-0.95PZT ceramics with and without V_2O_5 at various heating rates. k_p =electromechanical coupling factor, Q_m =quality factor, and ϵ_r =dielectric constant.

사하였다. V_2O_5 를 첨가하지 않은 고상소결의 경우 소결 후 가장 큰 무게감소(0.5~0.6 wt%)를 초래하였다. 반면 소결 조제로 첨가한 V_2O_5 는 저온에서 용융되어 액상을 형성함으로써 소결 초기에 치밀화를 도모하였으며 입계로부터의 PbO 휘발을 억제하였다. 고상소결에서는 승온속도가 빨라수록 치밀화는 급격히 증진되었으며, 액상소결에서는 승온속도가 빠를수록 치밀화는 미미하게 증가하였다. 이러한 현상은 휘발성이 강한 액상이 승온속도가 빨라질수록 고온에서 존재하는 시간이 길어지기 때문인 것으로 생각된다. 승온속도가 증가함에 따라 전기기계결합계수 (k_p), 기계적품질계수 (Q_m) 및 유전상수 (ϵ_r)는 증가하였는데 이것은 미세구조에서 나타난 바와 같이 승온속도의 증가에 따른 결정입자의 성장 및 소결밀도의 증가에 의한 것이라 생각된다. 이상의 연구에서 적층형 압전 변압기 재료로 유망한 $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ -PZT 세라믹스에 소결조제로서 V_2O_5 를 첨가한 결과 일반적인 Pb계 복합 페로브스카이트 재료의 소결온도인 1250-1300°C보다 훨씬 낮은 1000°C에서 매우 높은 소결밀도를 얻을 수

있었으며 전기적 특성 역시 우수한 값을 나타내었다.

REFERENCES

1. T. Ohno, N. Tsubouchi, M. Takahashi, Y. Matsuo and T. Akashi, "The Piezoelectric, Dielectric and Elastic Constants of the Ternary and Quaternary Systems Consisting of Pb ZrO₃-PbTiO₃ and Others," Tech. Rep. IEICE Jpn., US 71-37, 1-12 (1972).
2. Y. Matsuo, N. Take and M. Murata, "Newly Developed Piezoelectric Ceramics," 電子通信學會, US 73-18 (1973).
3. H. Kawai, Y. Sasaki, T. Inoue, T. Inoi and S. Takahashi, "High Power Transformer Employing Piezoelectric Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5015-17 (1996).
4. R. B. Atkin, R. L. Holman and R. M. Fulrath, "Substitution of Bi and Nb Ions in Lead Zirconate-Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(2), 113-15 (1971).
5. P. G. Lucuta, F. Constantinescu and D. Barb, "Structural Dependence on Sintering Temperature of Lead Zirconate-Titanate Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10), 533-37 (1985).
6. R. Lal, N. M. Gokhale, R. Krishnan and P. Ramakrishnan, "Effect of Sintering Parameters on the Microstructure and Properties of Strontium Modified PZT Ceramics Prepared Using Spray-Dried Powders," *J. Mater. Sci.*, **24**, 2911-16 (1989).
7. T. Yamamoto, "Optimum Preparation Methods for Piezoelectric Ceramics and Their Evaluation," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(6), 978-85 (1992).
8. N. D. Patel and P. S. Nicholson, "Comparison of Piezoelectric Properties of Hot-Pressed and Sintered PZT," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(5), 783-87 (1986).
9. M. P. Harmer and R. J. Brook, "Fast Firing-Microstructural Benefits," *J. Br. Ceram. Soc.*, **80**(50), 147-148 (1981).
10. C. C. Hsueh, M. L. McCartney, W. B. Harrison, M. R. B. Hanson and B. G. Koepke, "Microstructure and Electrical Properties of Fast Fired Lead Zirconate-Titanate Ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1209-16 (1989).
11. Z. Gui, L. Li, H. Lin and X. Zhang, "Low-Temperature Sintering of Lead Magnesium Nickel Niobate Zirconate Titanate (PMN-PNN-PZT) Piezoelectric Ceramics, with High Performances," *Ferroelectrics*, **101**, 93-99, (1990).
12. C. H. Wang and L. Wu, "Effect of Sintering and Poling Conditions on the Properties of 0.125Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.875Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ Ceramics Doped with 4PbO·B₂O₃," *Ceram. Int.*, **19**, 391-98, (1993).
13. D. Dong, K. Murakami, N. Okada and S. Kaneko, "Behavior of Morphotropic Phase Boundary in Low-Temperature Sintered Lead Zirconate-Titanate Ceramics with Bi FeO₃ and Ba(Cu_{0.5}W_{0.5})O₃," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(9B), 5529-32 (1994).
14. S. Takahashi, "Sintering of Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics at Low Temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**(4), 771-72 (1980).
15. L. Li, X. Zhang and J. Chai, "Low Temperature Sintering of PZT Ceramics," *Ferroelectrics*, **101**, 101-108 (1990).
16. D. E. Wittmer and R. C. Buchanan, "Low-Temperature Den-

- sification of Lead Zirconate-Titanate with Vanadium Pentoxide Additive," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(8), 485-90 (1981).
17. S. Y. Cheng, S. L. Fu, C. C. Wei and G. M. Ke, "The Properties of Low-Temperature Fired Piezoelectric Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **21**, 572-76 (1986).
 18. S. Y. Cheng, S. L. Fu and C. C. Wei, "Low-Temperature Sintering of PZT Ceramics," *Ceram. Int.*, **13**, 223-31 (1987).
 19. W. P. Mason and H. Jaffe, "Methods for Measuring Piezoelectric, Elastic and Dielectric Coefficients of Crystals and Ceramics," *Proceedings of the IRE*, 921-930 (1954).
 20. R. M. Cannon, "The Effect of Grain Growth and Particle Coarsening on Sintering," pp. 175-176 in *Material Science Research*, **Vol. 13**, *Sintering Processes*, Ed. by G. C. Kuczynski, Plenum Press, New York & London, 1980.
 21. W. J. Huppmann and H. Riegger, "Modeling of Rearrangement Processes in Liquid Phase Sintering," *Acta Metall.*, **23**, 965-71 (1975).
 22. S. -J. L. Kang, K. -H. Kim and D. N. Yoon, "Densification and Shrinkage during Liquid Phase Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 425-27 (1991).
 23. H. -H. Park, S. -J. Cho and D. Y. Yoon, "Pore Filling Processes in Liquid Phase Sintering," *Metall. Trans. A*, **15A**, 1075-80 (1984).
 24. 세라믹 유전체 공학, p. 629, 대광문화사, 1994.