

Pb_(1-x)Cd_x[(Mn, Sb), Zr, Ti]O₃ 세라믹스의 소결 거동 및 압전 특성에 대한 연구

나은상 · 최성철
한양대학교 세라믹 공학과
(2000년 3월 15일 접수)

The Study of Sintering Behavior and Piezoelectric Properties in Pb_(1-x)Cd_x[(Mn, Sb), Zr, Ti]O₃ Ceramics

Eun-Sang Na and Sung-Churl Choi

Department of Ceramics Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received March 15, 2000)

초 록

본 연구는 xPb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃-(1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 세라믹스에서의 x의 (각각 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 mol) 함량을 변화시켜 전기적 특성이 가장 우수한 조성을 선택하여 기본 조성으로 하였다. 이후 Cd²⁺를 Pb²⁺자리에 각각 0, 2, 4, 6, 8, 10 mol% 치환시켜 소결 온도를 변화시킴에 따른 소결거동, 미세구조 및 전기적 특성을 관찰하였다. 기본 조성은 0.05PMS-0.95PZT 조성이었으며, 이때 단일상의 페롭스카이트 구조 및 우수한 특성을 나타내었다. 또한 Cd²⁺을 치환시킨 경우, 일반적인 소결 온도보다 200~300°C 낮은 900°C에서도 소결이 가능하였다. 특히, 2 mol% 치환된 조성을 900°C에서 소결한 경우 소결 밀도 7.6 g/cm³, 전기기계결합계수 56%, 기계적품질계수 520을 얻을 수 있었다. 위의 전기적 특성 변화와 tetragonality 및 상전이 온도를 살펴볼 때 Cd²⁺가 A-site에 치환됨을 알 수 있었고, 저온 소결과 우수한 특성을 동시에 만족시킬 수 있어 압전 세라믹 변압기에의 응용이 가능하였다.

ABSTRACT

In this study, we chose the basic composition which indicated the best electrical properties by change of x content(0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 mol respectively) in xPb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃-(1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ceramics. And we substituted Cd²⁺ for Pb²⁺ site, then observed the sintering behavior, microstructure and electrical properties according to the various sintering temperature. The basic composition was the 0.05PMS-0.95PZT, and it showed single perovskite phase and excellent properties. In case of Cd²⁺ substitution, we were able to sinter at 900°C which was lower than conventional sintering temperature(1200~1300°C). Especially, when the 2 mol% substituted PMS-PZT specimens were sintered at 900°C for 2 h, we obtained the $\rho=7.6$ g/cm³, $k_p=56\%$, $Q_m=520$ and made sure of a position of Cd²⁺ substitution by observing lattice parameter, phase transition temperature. From this results, we could infer that because Cd²⁺ substituted for A-site, low temperature sintering of Cd²⁺ substituted PMS-PZT without any loss of electrical properties shows its applicability for the piezoelectric ceramic transformer.

Key words : Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃-Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃, CdO substitution, Low temperature sintering, Piezoelectric ceramic transformer

1. 서 론

압전 세라믹을 이용한 변압기(Piezoelectric Ceramic Transformer)는 1957년 미국 G. E. 社의 C. A. Rosen¹⁾이 처음으로 개발하였고, P. A. Barkman, A. E. Craford 등에 의해 실용화 연구가 진행되었다. 1970년대에 흑백 TV용 고전압 발생장치에 적용하고자하는 연구가 진행되었으나 발열로 인한 세라믹의 열화 현상으로 장시간 사용이 곤란하다는 신뢰성 문제가 대두되었다. 따라서 높은 전기 및 기계적 특성, 열화특성 및 기계적 강도가 우수한 소재의 개발이 선행되어야 할 필요성이 있었다.

1990년대에 들어오면서 압전세라믹 소재의 특성이 상당히

개선됨과 더불어 종래의 권선형 트랜스와 비교하여 소형 경량화가 가능하고 특히 박형화 및 노이즈 특성에서 월등한 우위를 갖는 압전 트랜스의 장점이 부각되기 시작하였다. 특히, 휴대용 비디오카메라, 노트북 PC등의 표시소자로 사용되는 액정 디스플레이 패널의 광원으로 사용되는 Backlight 점등용 인버터나 오존나이저등 압전 트랜스를 적용한 제품이 소량 판매가 이루어지기 시작하였다.²⁾

압전 트랜스에 사용되는 재료는 High-Power로 구동되는 Hard계 압전 세라믹이 일반적이며, 화학 조성으로는 PZT계를 기본으로 제 3성분이나 첨가물로 변성시킨 재료가 사용되고 있다. 재료의 특성으로는 전기기계결합계수(K_p), 기계적품질계수 Q_m가 큰 재료가 요구된다.

이러한 조건을 만족하는 재료는 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Te})\text{O}_3\text{-PZT}$,³⁾ $\text{Pb}, \text{Sr}[(\text{Mn}, \text{Sb})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3]$,⁴⁾ $\text{Pb}[(\text{Mg}, \text{Nb})(\text{Mn}, \text{Nb})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3]$ ⁵⁾ 등과 Takahashi 등에 의해 보고된 $\text{Pb}(\text{Mn}, \text{Sb})\text{O}_3\text{-PZT}$ ⁶⁾ system은 압전 변압기용 재료로 적합할 뿐만 아니라 저온 소성이 가능하여 적층형 재료로도 응용될 수 있다고 보고되었다.

특히, CdO는 녹는점(Melting Point)이 낮아 많은 연구자에 의해 소결소재로 사용이 되어 왔다.⁷⁾ 그러나 압전 변압기용 PMS-PZT계 세라믹스에서 CdO를 이용하여 소결거동, 미세구조 및 전기적 물성등 저온 소결의 가능성에 관한 연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 LCD backlight inverter 및 형광등 안정기(ballast)등의 특성뿐만 아니라 보다 높은 출력에 응용하고자 $\text{Pb}(\text{Mn}, \text{Sb})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 계에 Cd^{2+} 을 치환하여 저온 소결과 소결 거동, 미세구조 및 전기적 특성에 관하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 출발 원료로서 PbO (99.9%, High Purity Chemicals Co.), TiO_2 (99.9%, High Purity Chemicals Co.), ZrO_2 (98%, High Purity Chemicals Co.), CdO (99%, Hayashi Pure Chemical Industries LTD.), Nb_2O_5 (99.9%, High Purity Chemicals Co.), MnO_2 (99.9%, Hayashi Pure Chemical LTD.), Sb_2O_3 (99.9%, High Purity Chemicals Co.)을 사용하였다. MnO_2 와 Sb_2O_3 을 1:1 몰 비로 ball mill에서 24시간 혼합한 후 600°C 에서 2시간 열처리하여 MnSb_2O_5 (이하 MS)를 제조하였다.

일차적으로 합성한 MS precursor와 PbO , TiO_2 , ZrO_2 를 $x\text{Pb}(\text{Mn}, \text{Sb})\text{O}_3\text{-(1-x)}\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (x 는 각각 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 mol)을 측량 후 볼 밀에서 30시간 다시 혼합하여 800°C 에서 2시간 동안 열처리하였다. 하소한 분말을 유발에서 재 분쇄 후 5 wt% PVA 바인더를 5 wt% 혼합하여 과립(granule)화 한 후 1000 kg/cm^2 의 압력 하에서 지름 12 mm, 두께는 1.0~1.2 mm 크기로 성형하였다.

성형체를 알루미늄 도가니에 넣어 PbO 의 휘발을 보상하기 위해 PbZrO_3 분말과 이중 도가니 법(double crucible method)으로, 대기 하에서 1200°C , 2시간 소결하였다. 이때 소결시의 승온속도 및 냉각속도는 300°C/h 로 동일한 조건으로 하였다.

기본 조성을 0.05PMS-0.95PZT를 선택하여 CdO를 각각 0~10 mol%를 치환하여 같은 실험 공정에 의거하여 소결 온도를 각각 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 2시간 수행하였다.

1000°C 에서 소결한 시편을 #800, #1000, #1200 SiC 연마지에 차례로 연마하고 diamond compound($2 \mu\text{m}$)로서 최종 연마한 다음 6% HCl용액에 HF를 1-2 cc 가한 etching 용액으로 부식시킨 후 Scanning Electron Micro-

copy (SEM, Topcon, SN-300, Japan)를 이용하여 미세구조를 관찰하였고, 결정립과 2차상의 성분 분석은 WDS (HITACHI S-2000, Japan)를 이용하였다. 소결체의 밀도는 ASTM C-1120 법에 의해 측정하였으며, X-ray diffractometer(XRD, Rigagu, Cu $K\alpha$ target, 40 kV, 30 mA)를 이용하여 상 분석은 $2\Theta=20\sim 60^\circ$ 에서, 적자상수는 $2\Theta=60\sim 100^\circ$ 에서 조사하였다.

전기적 특성을 측정하기 위하여 소결체의 표면을 두께 0.5 mm로 연마한 다음 시편의 양면에 스크린 인쇄법으로 은 전극(Dupont 7095)을 바른 후 600°C 에서 10분간 열처리하여 부착하였다. 분극처리는 150°C 의 실리콘오일 중에서 30 kV/cm의 직류 전계를 10분간 인가하여 공기 중에서 24시간 동안 방치하였다.

IRE standard⁸⁾에 근거하여 Impedance Analyser HP4194A (Hewlet Packard Co., USA)를 이용하여 공진 및 반공진법으로 제반 압전정수를 측정 및 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결 특성 및 미세구조

본 실험에서는 2차상의 형성 억제를 위해 columbite precursor⁹⁾로 MnSb_2O_5 (이하 MS) precursor를 제조하였다. MnO_2 1 mol과 Sb_2O_3 1 mol을 1:1로 혼합시킨 후 500, 600, 700°C 에서 2시간씩 열처리를 행하였으며, 가장 안정된 상을 얻을 수 있는 600°C 를 열처리조건으로 선택하였다. 700°C 이상의 경우에는 precursor의 과소로 인해 오히려 안정한 상을 얻을 수 없었다.

Fig. 1은 제조된 MS를 이용하여 제조한 $x\text{Pb}(\text{Mn}, \text{Sb})\text{O}_3\text{-(1-x)}\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 계에서 x 의 양을 각각 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 mol로 변화시켜 가며 합성한 XRD 회절 패턴을 나타낸 그림이다. PMS($x=0$ mol)를 치환하지 않은 조성과 0.05 mol을 치환시킨 조성에서는 단일상의 페롭스카이트 상을 얻을 수 있는 반면, 0.10 mol 이상의 조성에서

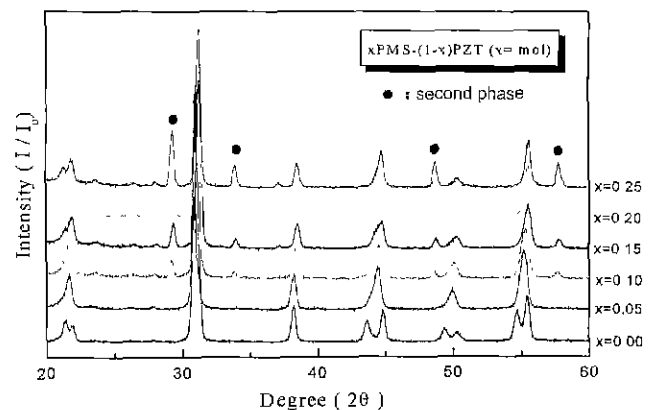
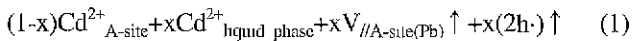


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $x\text{PMS}-(1-x)\text{PZT}$ systems (sintered at 1000°C for 2 h).

서는 ● 표시된 바와 같이 페롭스카이트 상과 2차상(pyrochlore)이 혼재하는 상을 얻었다. 따라서 0.05PMS-0.95PZT를 기본 조성으로 선택하였으며, Pb²⁺ 자리에 저온 소결 조제인 Cd²⁺를 각각 0, 2, 4, 6, 8, 10 mol% 치환시켜 소결 온도를 달리하여 소결 거동과 압전 특성등의 전기적 성질에 대해 알아보려고 하였다.

Fig. 2는 기본 조성으로 선정된 0.05PMS-0.95PZT 조성에 A-site인 Pb²⁺에 Cd²⁺를 각각 0, 2, 4, 6, 8, 10 mol%를 치환시켜 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C의 온도 영역에서 2시간 열처리한 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 소결 온도 900°C인 경우에 치환하지 않은(undoped) 조성에서 5.65 g/cm³인 반면 2 mol% 첨가시에 급격한 밀도의 증가(7.6 g/cm³)를 나타내었으며, 그 이상의 치환의 경우에는 약간 감소를 보여주었다. 이는 Cd이 치환됨으로서 액상 소결을 유도하여 치밀화를 증진시켰음을 나타내어 주었다. 조¹⁰⁾ 등이 제시한 lead-based계에서의 Cd의 A-site에 대한 치환 반응에 의해 설명되어질 수 있다.



즉, A-site에 Cd²⁺이 치환될 경우 Cd²⁺이 100% A-site의 Pb를 치환하는 것이 아니라 일부는 액상 형성에 참여한다고 보고되고 있다.

또한 소결 온도가 증가함에 따라 다소 밀도가 향상되었으

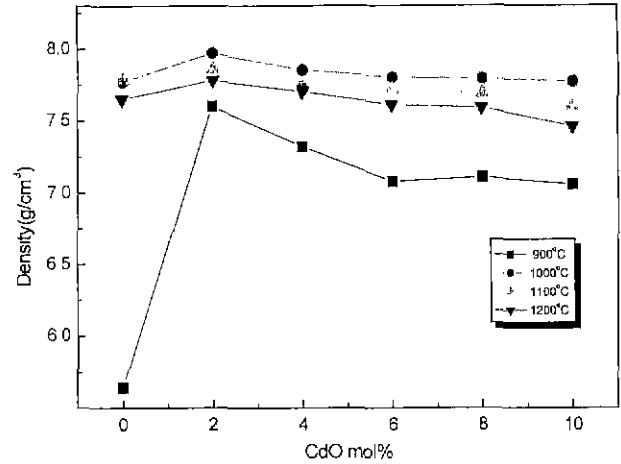


Fig. 2. The bulk densities of CdO-doped PMS-PZT systems.

나 1100°C와 1200°C의 경우에는 1000°C의 경우보다 더 낮은 값을 나타내었다. 이는 낮은 녹는점을 갖는 CdO가 높은 온도에서 입자 성장에 의한 기공의 고립과 입내의 기공 형성에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 3은 0.05PMS-0.95PZT에 각기 다른 치환량을 갖는 경우의 1000°C에서 열처리한 시편의 미세구조 사진이다. 그림에서 알 수 있는바와 같이 치환되지 않은 조성(a)의 경우에는 평균 입경이 1.64 μm로 가장 작은 반면 Cd²⁺량이

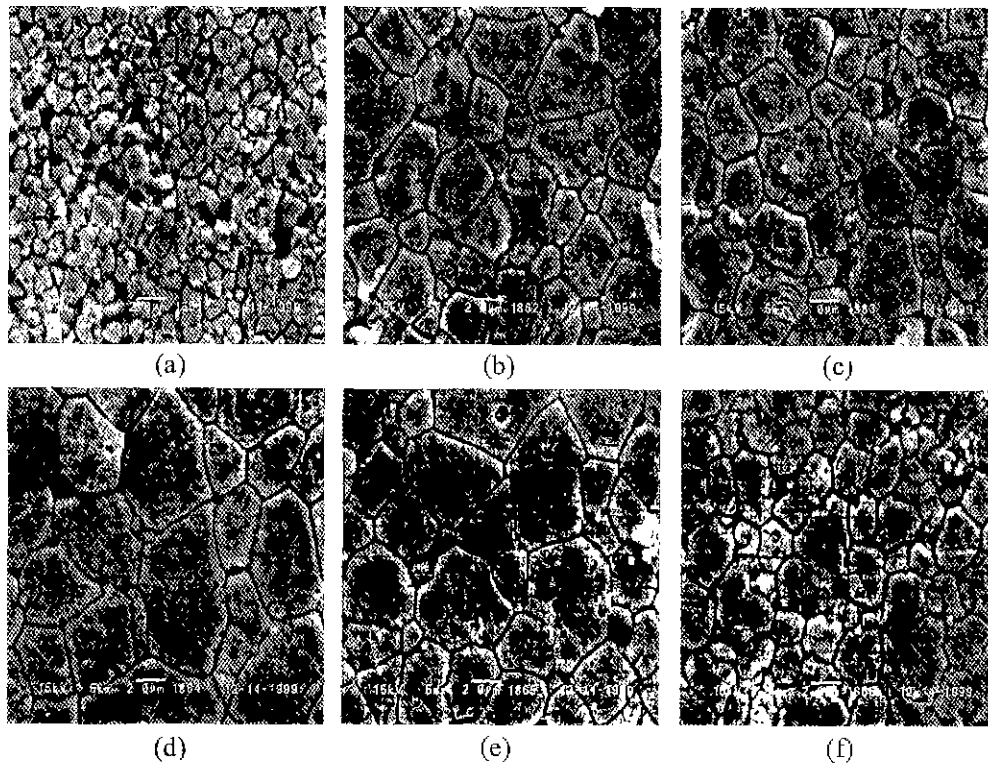


Fig. 3. Scanning electron micrographs of sintered specimens: (a) undoped, (b) 2 mol%, (c) 4 mol%, (d) 6 mol%, (e) 8 mol%, (f) 10 mol%.

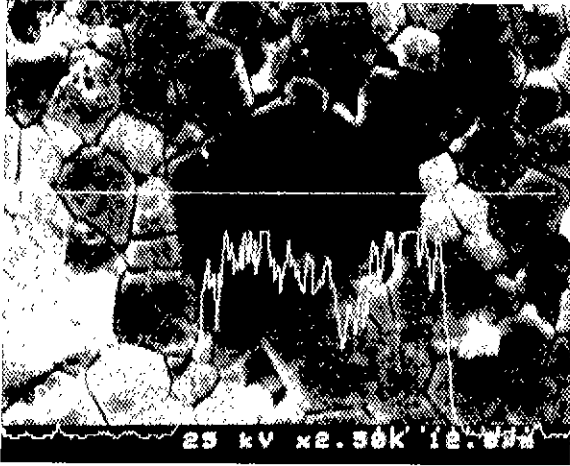


Fig. 4. WDS photograph of matrix and second phase of 6 mol% doped PMS-PZT specimen(sintered at 1000°C for 2 h).

증가함에 따라 3.70, 3.42, 4.84, 3.99, 3.05 μm 로 입경이 증가하는 경향을 보였다. 이는 Cd^{2+} 치환이 액상 소결을 유발함으로써 결정립이 어느 정도 성장한 후 감소되었기 때문이다. 전반적으로 보면 6 mol%(d) 치환될 때까지 입자 성장을 보인 후 점차 적으로 감소하였다.

Fig. 4는 6 mol% 치환된 조성의 1000°C 열처리 시에 발생하는 2차상과 기지상의 성분 함량을 WDS를 이용하여 비교하였다. 그림에서 Cd-mapping 결과 2차상은 기지상에 비하여 상당히 많은 함량이 검출되었을 알 수 있었고, 이를 정량 분석결과 Table 1에 나타난 것과 같이 기지상의 각 성분의 함량은 거의 유사한 반면, 2차상은 PbO 의 양이 급격하게 감소한 반면 CdO 의 양은 현저한 증가를 볼 수 있었다. 이의 결과로부터 2차상은 주로 Cd이 과량이 조성으로 알 수 있었다. 또한 4 mol%까지는 Cd이 치환 A-site에 치환되었다가 그 이후(6 mol% 이상)에서는 오히려 입계에 석출됨을 알 수 있었다.

일반적으로 유전 및 압전 특성은 입경과 거의 비례적으로 보고¹¹⁾되어 있으나 이러한 2차상의 발생함으로써 입경이 증가되었음에도 불구하고 특성은 오히려 감소함을 알

수 있었다.

3.2. X선 회절특성

Fig. 5는 0.05PMS-0.95PZT-xCdO에서 x의 양을 각각 0~10 mol% 치환시킨 후의 1000°C와 1100°C에서 각각 2시간 열처리한 경우의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 일반적으로 페롭스카이트 구조에서는 회절각 $2\theta=42\sim 46^\circ$ 범위에서 (200)면과 (002)면의 존재는 정방정(tetragonal) 혹은 능면정(rhombohedral)과 정방정의 공존(즉, 상경계 조성)을 의미하고, (200)피크만의 존재는 능면정임을 의미한다. 그림에서 알 수 있듯이 Cd의 치환에 의해 능면정에서 MPB 조성을 거쳐 정방정으로 변화하는 경향을 나타내었다. 그러나 4 mol%까지는 Fig. 5(a), (b)는 모두 단일상의 페롭스카이트 상을 나타내었으나 그 이상(6 mol%)에서는 점차 이차상의 양이 증가하였다. 특히, 2 mol%와 4 mol% 치환된 조성은 두상이 공존하는 영역(상경계 영역)을 나타내었는데, 이러한 MPB 조성의 경우에는 분극이 용이하여 유전 및 압전 특성이 우수하다고 알려져 있다. 그 이상의 치환의 경우는 Cd이 과량인 2차상의 형성으로 인해 오히려 특성이 감소가 예상되었다. 이는 그림 4에 나타난 WDS 분석에서의 이차상의 정량 분석에서 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 Cd의 치환위치를 알아보기로 각자의 경우의 tetragonality를 구한 그림이다. Cd^{2+} 의 이온 반경은 1.31 Å (12배위), 0.95 Å (6배위)를 나타내며, 이는 Pb^{2+} (12배위)의 이온 반경 1.49 Å이므로 Cd^{2+} 이 A-site인 Pb^{2+} 을 치환했을 경우 결정의 tetragonality가 작아지게 되며, B-site에 치환되어 들어갈 경우에는 반대로 tetragonality가 증가한다. 따라서 그림에서의 tetragonality는 6 mol%까지 감소한 후 다소 증가하였는데, 이는 Cd^{2+} 이 A-site에 치환되었을 가능성을 보인다.

3.3. 유전 및 압전 특성

Fig. 7은 Cd^{2+} 치환에 따른 온도 변화에 따른 유전율의 변화를 나타낸 그림이다. CdO 의 양이 증가함에 따라 상전이 온도는 상전이온도(T_c)는 6 mol%까지 감소한 후 다소

Table 1. Quantitate Analysis of PMS-PZT System

	weight percent			mol percent			note
	theoretical	grain	2nd phase	theoretical	grain	2nd phase	
PbO	66.32	64.53	34.15	0.940	0.915	0.484	
CdO	2.40	1.21	30.80	0.060	0.030	0.770	
MnO ₂	0.47	0.37	0.61	0.017	0.013	0.022	
Sb ₂ O ₃	1.51	2.04	5.00	0.017	0.023	0.055	
ZrO ₂	18.95	24.09	23.47	0.494	0.628	0.612	
TiO ₂	11.34	7.77	5.98	0.456	0.312	0.240	
Tot	100.99	100.01	100.01	1.984	1.921	2.183	

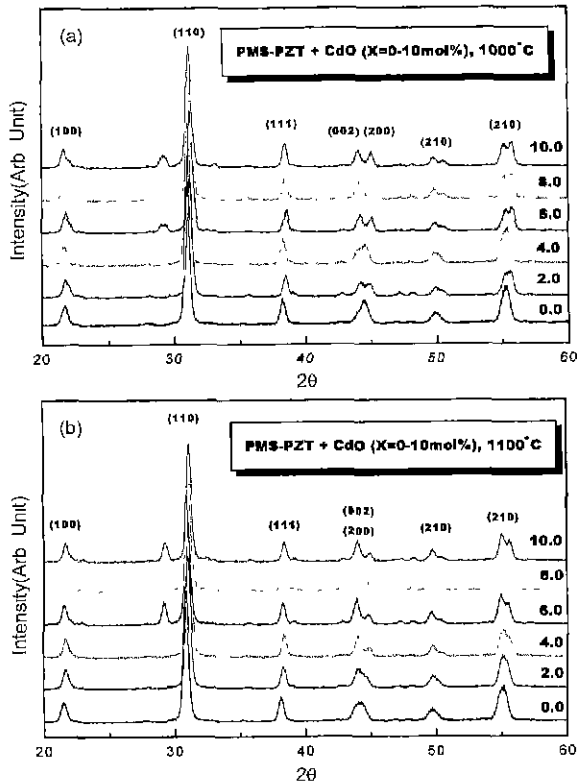


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of CdO-doped PMS-PZT specimens; (a) sintered at 1000°C for 2 h and (b) sintered at 1100°C for 2 h.

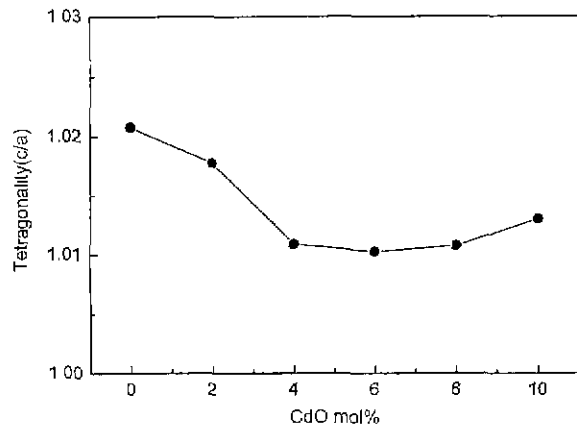


Fig. 6. Variation of the lattice parameter as a function of CdO contents in PMS-PZT after sintering 1000°C for 2 h.

증가하였다(0~10 mol% 치환시 각각 290, 270, 265, 260, 270, 265°C). 이는 Cd의 고용량과 연관지어 생각되었다. 일반적으로 유전체에서 A-site가 치환될 경우 T_c의 감소와 유전율의 증가를 알 수 있었는데, Fig. 7의 결과에서도 Cd은 A-site 치환임을 확인 할 수 있었다.

Fig. 8은 각 온도별 Cd²⁺ 치환에 따른 비유전율 및 압전 상수(d₃₁)의 변화를 나타낸 것이다. CdO의 치환 량이 증가

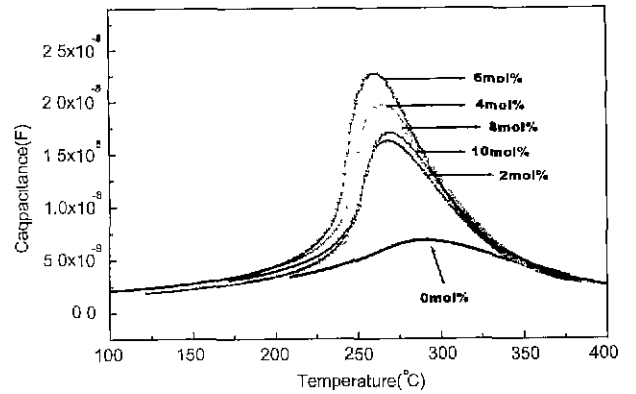


Fig. 7. The temperature dependence of dielectric constants in CdO-doped PMS-PZT specimens.

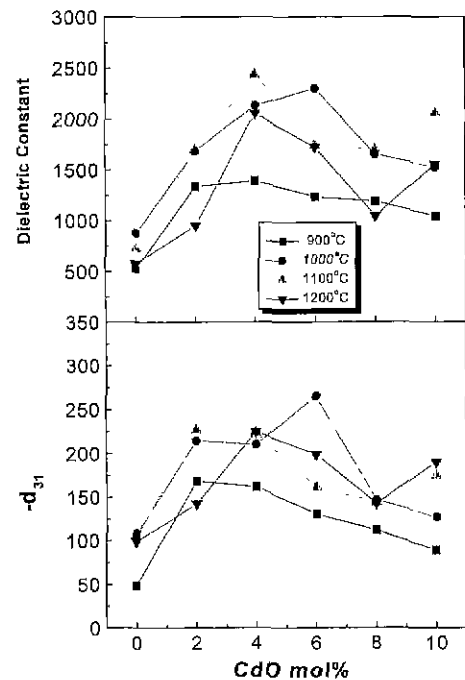


Fig. 8. (a) The dielectric constants and (b) piezoelectric constants of CdO-doped PMS-PZT specimens.

할수록 2~4mol%에서 가장 높은 유전율을 나타내었다. 유전율은 입경 (grain-size), 내부 응력 (internal stress), 기공율과 A-site vacancy에 영향을 받으므로, 그림에서의 유전율의 증가는 밀도의 증가, 결정 입자의 크기 변화와 Cd²⁺ 치환 효과에 기인된 것으로 판단된다. 압전상수의 경우 유전율의 증가와 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 1200°C 소결의 경우에는 오히려 1000 및 1100°C에서 경우보다 낮은 값을 나타내었는데 이는 높은 온도에 기인한 밀도의 저하 때문이다.

Fig. 9은 각각의 온도별 CdO 치환에 전기기계결합계수 (K_p)와 기계적품질계수 (Q_m)를 나타내었다. 전기기계결합계수는 전기적 에너지와 기계적 에너지의 변환효율을 나타내는

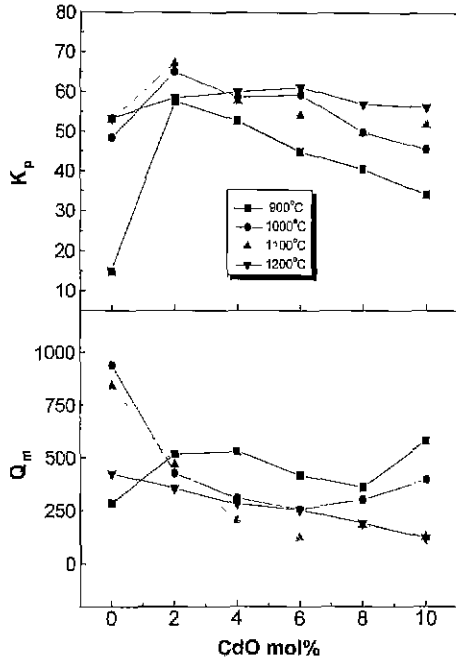


Fig. 9. (a) The planar coupling factors(K_p) and (b) electromechanical quality factors(Q_m) of CdO-doped PMS-PZT specimens.

척도로서 중요한 재료 특성인데, 본 연구에서 900°C의 경우 2 mol% 치환된 경우에 급격한 증가를 나타내었으며, 그 이후 다소 감소하였다. 1000~1200°C의 경우에는 치환 량에 따라 약간 증가하였으며, 비교적 높은 값을 나타내었다. 특히, 1100°C의 2 mol% 치환된 조성에서 70%정도의 값을 나타내었다. 이러한 경향은 CdO 치환에 따른 소결성의 향상에 의한 밀도의 증가와 tetragonality의 증가에 따른 것으로 사료된다. 일반적으로 A-site 또는 B-site에 등가의 원소가 첨가될 경우 A-site에 치환된 원자는 a를 변화시키며 B-site에 치환된 원자는 c를 변화시킨다. 이로 인해 c/a가 증가될 경우 단위정의 쌍극자 모멘트가 증가되어 유전 및 압전 특성이 향상된다¹²⁾고 보고 되었다. 반면에 기계적품질계수(Q_m)는 Cd²⁺가 첨가됨으로서 큰 폭의 감소를 나타내었다. 내부응력(internal stress)의 역수인 기계적품질계수의 감소는 A-자리 치환에 의해 발생한 A-자리 공극(vacancy)이 분역벽(domain-wall)의 이동을 용이하게 하여 기계적품질계수의 감소를 가져온다.¹³⁾ 그리고 큐리온도(T_c)가 감소하면 일반적으로 tetragonality의 감소를 일으키는 경향을 보이게 된다.

Table 2에는 CdO을 치환하지 않고 1200°C에서 열처리한

경우(without)와 2 mol% CdO를 치환한 조성을 900°C에서 열처리한 경우(with)와의 비교하여 표를 작성하였다. Table 2에서와 같이 열처리 온도가 300°C 정도로 감소하였음에도 불구하고 전기적 특성은 오히려 증가하였음을 알 수 있었다.

본 연구는 압전 세라믹 변압기 응용을 위한 조성을 개발 하는데 목표를 두었는데, 압전 세라믹 변압기에서 승압비가 중요한 특성인데, 이 승압비를 구하는 식은 다음과 같다.¹⁴⁾

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{4 \times Q_m \times K_{31} \times K_{33} \times L}{\pi^2 \times t} \quad (2)$$

여기서, Q_m : 기계적품질계수

K_{31}, K_{33} : 전기기계결합계수

따라서 승압 효과는 기계적품질계수, 전기기계결합계수, 길이의 곱에 비례하고 두께에 반비례함을 알 수 있다. 고출력의 압전 세라믹 변압기를 제조하기 위한 재료의 특성은 전기기계결합계수와 기계적품질계수가 큰 재료가 효과적임을 알 수 있었다.

본 연구 결과에서 900°C로 낮은 소결온도에서 높은 전기적 특성을 가짐으로서 장방향 벌크 형태뿐만 아니라 저가의 내부 전극(Cu, Ni, Ag/Pd 등)을 사용하여 후막형 적층 압전 세라믹 변압기에의 응용이 가능하리라 생각되었다.

4. 결 론

압전 세라믹 변압기의 응용을 위해 xPMS-(1-x)PZT 세라믹을 이용하여 x의 양을 변화시켜 치환시킨 결과 0.05 mol에서 단일상의 페롭스카이트 상을 얻을 수 있었으며, Pb²⁺ 대신 저온 소결 조제로 알려진 Cd²⁺를 치환 시켜 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 소결온도는 900~1200°C 구간에서 2~4 mol% 치환된 경우에 높은 소결 밀도를 얻을 수 있었으며, 이는 Cd²⁺가 치환됨으로써 액상 소결을 유도하여 치밀화를 이루었기 때문이다.
2. XRD를 이용한 tetragonality를 측정과 상전이 온도(T_c), 전기적 특성을 고찰함으로써 Cd²⁺이 A site에 치환되었음을 알 수 있었다.
3. Cd²⁺를 치환된 조성은 기존의 소결온도보다 훨씬 낮은 900°C에서도 높은 소결밀도와 전기적 특성을 보여주었으며, 이때의 유전율, 소결밀도, 전기기계결합계수, 기계적품질계수는 각각 1250, 7.6 g/cm³, 56%, 520이었다. 이는 저가의

Table 2. Material Constants of PMS-PZT with and without CdO

	ρ (g/cm ³)	ϵ_r	$\tan\delta$ (%)	$-d_{31} \times 10^{-12}$ (C/N)	k_p (%)	Q_m	T_c (°C)	Sintering temperature(°C)
without	7.75	550	0.28	100	53	427	290	1200
with	7.60	1250	0.17	170	56	520	240	900

내부전극을 사용한 후막형 압전 세라믹 변압기에의 응용이 가능하리라 생각된다.

REFERENCES

1. C. A. Rosen, "Ceramic Transformer and Filter," *Proc. Electronic Comp. Symp.*, pp. 205-211 (1956).
2. 김동범, 이재열, "압전트랜스 적층화 기술," *전기전자재료학회지*, **12**(5), 7-11 (1999).
3. G. Bayer, "New Perovskite Type Compounds A₂BTeO₆," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(12), 604-605 (1963).
4. L. L. Tu, Y. Y. Jin and M. Z. Han, "Piezoelectric Ceramic Transformer," *Ferroelectrics*, **28**, 403-406 (1980).
5. A. X. Knang, L. Y. Chai, S. N. Pan and T. S. Zhou, "Piezoelectric Ceramic Transformer High Voltage Power Supply," *IEEE Proc.*, pp. 689-692 (1986).
6. S. Takahashi, Y. Sasaki, S. Hirose and K. Uchino, "Stability of PbZrO₃-PbTiO₃-Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃ Piezoelectric Ceramics Under Vibration-level Change," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**(9), 5328-5331 (1995).
7. J. H. Moon, H. M. Jang and B. D. Yoo, "Densification Behaviors and Piezoelectric Properties of MnO₂, SiO₂-doped Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Ceramics," *J. Mater. Res. (MRS)*, **8**(12), 3184-3191 (1993).
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. H. T. Chung, J. H. Cho and H. G. Kim, "Effects of Cd-substitution site on PbO evaporation in Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ ceramics," *Jpn. J. Appl. Physics.*, **37**(5), 2248-2553 (1998).
11. S. Nomura, H. Arima and F. Kojima, "Quadratic Electro-optic Effect in the System Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃," *Jpn. Appl. Phys.*, **12**(4), pp. 531-535, (1973).
12. 윤석진, 류소연, 문중화, 김현재, 오상록, 이종원, 정형진, "La₂O₃와 MnO₂가 0.02 Pb(Y_{2/3}W_{1/3})O₃-0.98Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃의 유전 및 특성에 미치는 영향," *요업학회지*, **32**(3), pp. 378-384 (1995).
13. T. R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-based Ferroelectric Relaxors for capacitors," *Am. Ceram. Bull.*, **66**(4), pp. 704-711 (1987).
14. 박창엽, *전기전자용 세라믹스*, pp. 101-103, 반도출판사, 1997.