

## 투광성 전기 광학용 소자의 제조에 관한 연구

김재육 · 이태근 · 임응극  
서울대학교 공과대학 무기재료공학과  
(1985년 8월 22일 접수)

### Studies on Fabrication of Translucent Electrooptic Ceramics

Jae-Yuk Kim, Tae-Kenn Lee and Eung-Keuk Lim  
Dept. of Inorg. Mater. Eng. Seoul National University  
(Received 22 Aug., 1985)

#### ABSTRACT

In order to fabricate the translucent electrooptic ceramics which are comparable to PLZT, PNZT<sup>4</sup> has been prepared from aqueous solutions of their itrate and chlorides. In the quarternary  $Pb_{1-x}Nd_x(Zr_{0.63}Ti_{0.37})_{1-2/4}O_3$  (PNZT) ( $0.02 \leq x \leq 0.12$ ) system, cold-pressed PNZT slugs were sintered in  $O_2$  in pt-crucible for 45 min. at  $1180^\circ C$  and were then heat-treated in air for 60 hrs. at  $1200^\circ C$  in  $Al_2O_3$  crucibles containing  $PbZrO_3$  powder to control the atmosphere. Mean particle size of calcined PNZT powders was  $0.1 \sim 0.15 \mu m$ .

It was found that the maximum value of optical transmission has been revealed at 3~8 at. %  $Nd_2O_3$  added body and that their dielectric constant has been decreased as the frequency increased. Curic temperature has been varied inversely with  $Nd^{3+}$  ion content up to 8 at. % and become constant above this value.

\* $Pb_{1-x}Nd_x(Zr_{0.63}Ti_{0.37})_{1-2/4}O_3$

(이 논문은 한국학술진흥재단의 1984년도 연구비지원에 의하여 연구 되었음)

#### 1. 서 론

일반적으로 불투명한 것으로 알려지 왔던 소결체는 1953년, 미국의 General Electric社에서 투광성 알루미늄을 개발한 후, 투광성이 있는 소결체를 기대할 수 있게 되었다. 그에 따라 첨가물과 소성법 등에 대한 연구가 활발히 진행되었고, 1971년, 미국의 Sandia 연구소에서 PZT 계의 압전 세라믹스에 Pb의 일부를 La으로 치환하여 Hot Press를 행함으로써 소위, 전기 광학용 소자인 PLZT를 개발하게 되었다<sup>1)</sup>. PLZT는 높은 투광성과 큰 전기광학계수를 가지고 있어서, display, 화상 축적 표시 소자, Optical Shutter, 광기억소자 등으로 널리 응용할 수 있게 되어 종래의 전기광학용 단결정과 함께 전기 광학 Ceramics라는 새로운 분야로 각광을 받게 되었다.

이러한 PLZT와 같은 투광성 Ceramics는 결정 입자

와 입계를 가지는 다결정체이므로 그 미세구조의 제어, 특히 광산란의 최대 요인이 되는 기공을 없애는 것이 매우 중요한데, Nagata<sup>2)</sup>에 의하면 이러한 미세구조의 제어는 광이 Ceramics 중을 통과할 때 불순물이나 기공 등에 의해 산란이 일어나고, 결정 입자의 크기에 의해서도 투과율이 크게 변화하게 되는데 거의 입자 크기의 역수에 직선적으로 변화한다. 또한 결정 입체는 방향적으로 불균일성이 커므로 결정 입체는 얇아야 하며, 결정 입자는 균일한 형상을 지녀야 한다. 이 외에 Ceramics의 투광성을 좌우하는 요인에는 결정의 광학적 이방성에 의한 불연속계면에서의 산란에 의한 것이 있다.

이와 같은 투광성 Ceramics를 얻기 위해서는 크게 두가지 공정으로 나눌 수 있는데, 화학적으로 균일하고 미세한 원료 분말을 제조하기 위한 원료 분말의 제조와 높은 투광성을 얻기 위해 그 미세구조를 적절히

제어하는 소성 공정으로 나누어 진다.

원료 분말 을제조하는 방법으로는 종래에 주로 사용되어 온, 금속 산화물을 혼합하는 방법(Mixed Oxides Technique)<sup>2),4)</sup>과 화학적인 방법으로 합성하는 용액법(Cheical Preparation)<sup>2),4)</sup>이 있다. 용액법에는 PbO 분말과 Alkoxides 용액으로 출발하는 방법<sup>5)</sup>, 질산염 용액으로 출발하는 방법<sup>6)</sup>, 질산염과 금속염 용액으로 출발하는 방법<sup>7)</sup>과 citric acid 로 합성하는 방법<sup>7)</sup>등이 사용되고 있으며, 높은 투광성이 있는 소결체를 얻기 위해서는 원료 분말이 미세하며 분말의 입도와 형상이 균일하여야 하고 순도가 높아야 한다.

소성 방법에는 Hot Press 에 의한 방법<sup>1),2)</sup> PbO 분위기 소성에 의한 방법<sup>2),4),8)</sup>, HIP 법과 이들 방법을 조합한 다단계 소성 방법<sup>2,9)</sup> 이 있다.

본 실험에서는 PZT 계의 압전 Ceramics 에서, 질산염과 염화물을 출발 원료로 사용하여, Pb의 일부를 Pb와 ion 만정이 유사한 Nd로 치환하고, Snow<sup>10)</sup>에 의해서 개발된 산소 분위기중의 소성과 PbO 분위기중의 소성을 조합한 이단계 소성을 행하여 전기적 성질과 투과율등을 측정함으로써 PZT 계에서 Nd의 첨가 효과를 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 원료 분말의 제조

입자의 크기가 미세하고 균일한 원료 분말을 얻기 위하여 침전법으로 원료 산화물들을 제조하고 이들 산화물들을 혼합하는 방법으로 원료 분말을 제조하였다. 먼저 일급의 Shinyo Chem. Co. 의 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C. P. 급의 Junsei Chem. Co. 의 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O, E. P. 급의 Kanto Chem. Co. 의 TiCl<sub>4</sub> 와 순도 99.9%의 Thiokoel社의 NdCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 를 각각 0.4Mole, 0.2Mole, 0.3Mole 과 0.3Mole 의 수용액으로 만들고 각각을 0.8Mole, 0.8 Mole, 1.2Mole, 0.9Mole 의 NH<sub>4</sub>OH 를 첨가하여 수산화물을 형성시킨 뒤, AgNO<sub>3</sub>에 의해 Cl<sup>-</sup> ion 이 검출되지 않을 때까지 세척하였다. Cl<sup>-</sup> ion 이 제거된 수산화물은 침전물간에 형성된 응집물들을 분산시키기 위해 Ethanol 을 사용하여 분산시킨 후 여과하여 80°C 에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 수산화물들은 Pb와 Zr의 수산화물을 600°C 에서, Nd와 Ti의 수산화물을 900°C 에서 각각 한시간 동안 하소하여 X-선 회절 분석으로 산화물의 형성을 확인하였다. 또한 각각에 대해 JEOL-JEM 1200C/SEG 투과 전자 현미경으로 TEM 분석을 행하였다.

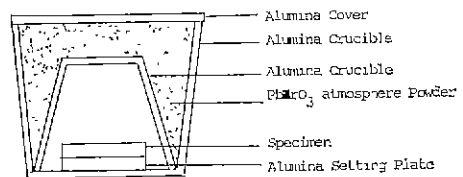
### 2.2. 소 성

**Table I.** Compositions of the Mixture of Oxides for Pb<sub>1-x</sub> Nd<sub>x</sub> (Zr<sub>0.63</sub> Ti<sub>0.37</sub>)<sub>1-a/4</sub> O<sub>3</sub>. (mole% (at. %))

Compositions Sample No.	PbO	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
A	98	1 ( 2)	63 : 37	
B	96	2 ( 4)		
C	94	3 ( 6)		
D	92	4 ( 8)		
E	90	5 (10)		
F	88	6 (12)		

형성된 산화물들을 Tab. 1의 조성비에 따라 혼합하고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ball 과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mill 을 사용하여, Acetone 을 분산제로 6시간 동안 Milling 한 후 60°C 에서 24시간 동안 건조하였다. 이 때 소결과 하소 과정에서 도가니 내에 PbO 분위기들 조성하여 조성비를 조절하고, 소결 과정에서 액상으로 존재하여 소결을 촉진시키는 역할을 하는 PbO 를 전체 PbO 의 양에 대해 6.6wt. %를 파인먼트 첨가하였다<sup>11)</sup>. 이상과 같이 각 조성비로 혼합한 분말을 밀폐한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 도가니내에 넣고 900°C 에서 두시간 동안 하소하여 원료 분말을 합성하였다. 하소한 혼합물은 Rigaku社의 Powder X-선 회절 분석기로 X-선 회절 분석을 행하고, Micrometrics社의 Model 2100D 의 비표면적 측정기로 비표면적을 측정하였다. 또한 각 조성의 분말에 대해 TEM 분석을 행하여 원료 혼합물의 특성을 조사하였다.

하소한 혼합물을 0.2ton/cm<sup>2</sup>로 성형한 다음 1ton/cm<sup>2</sup>로 Isostatic Press 를 행하여 성형한 시편은 밀폐한 백금 도가니내에 넣고 1180°C 에서 45분 동안 산소 분위기에서 1차 소성을 행하였다. 이 때 승온 속도는 400°C/hr 로 하였고, 산소는 10ml/sec 의 속도로 흘러 주었다. 사용한 산소 분위기는 소결중에 확산 계수가 큰 산소를 시편내에 함입시킴으로써 시편내의 기공을 없애기 쉽게 하였다. 1차 소성이 끝난 시편을 꺼내어 Fig. 1 과 같이 하여 PbZrO<sub>3</sub> 분위기 분말을 사용함으로



**Fig. 1.** Arrangement for atmosphere sintering of specimens under high partial pressure of PbO

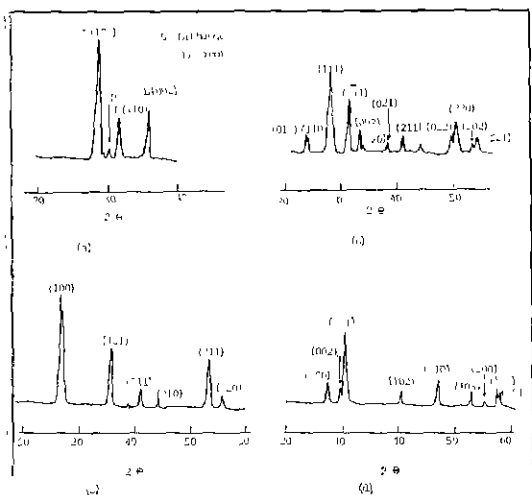


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for calcined for 1 hr from hydroxides a) PbO at 600°C b) ZrO<sub>2</sub> at 600°C c) TiO<sub>2</sub> at 900°C d) Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 900°C

써 PbO 분취기를 조정할 도가니내에 넣고 1200°C에서 60시간 동안 소결하였다<sup>8)</sup>.

2.3. 물성 측정

소성한 시편을 X-선 회절 분석을 행하여 격자 상수를 구하였고, 그로부터 이론 밀도를 구하여 KSL-3114의 방법으로 측정된 실제 측정치와 비교하였다. 또한 시편을 연마하여 1200°C에서 한시간 동안 열처리하여 그 미세 구조를 JEOL JSM-35의 주사 전자 현미경으로 관찰하였으며, 파인으로 첨가한 PbO의 소실 양을 조사하기 위해 미반응 PbO를 녹여낸 뒤, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 적정법에 의해 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액으로 적정하였다<sup>10)</sup>.

시편의 투과율을 측정하기 위해 시편을 0.25mm의 박판으로 연마하고 Shimadzu사의 Model MPS-5000의 U. V. Spectrophotometer를 사용하여 3400~7400Å의 파장 영역에서 투과율을 측정하였다.

시편의 전기적 성질을 측정하기 위해, 시편의 양면을 연마한 후 Ag-Pt 전극을 800°C에서 15분 동안 열처리하여 전극을 부착하여 Hewlett-Packard사의 4274 A Multi-frequency LCR meter를 사용하여, 1KHz에서 100KHz까지의 주파수 범위에서 1°C/min의 속도로 승온시키면서 Capacitance와 dissipation factor를 측정하여 상대 유전 상수(ε')와 Curie Temperature를 구하였다. 또한 Haerling<sup>11)</sup> 등의 방법과 같이 6328Å의 He-Ne laser를 광원으로 시편의 전계에 따른 굴절률의 변화를 측정하였으나 광산란이 심하여 그 변화가

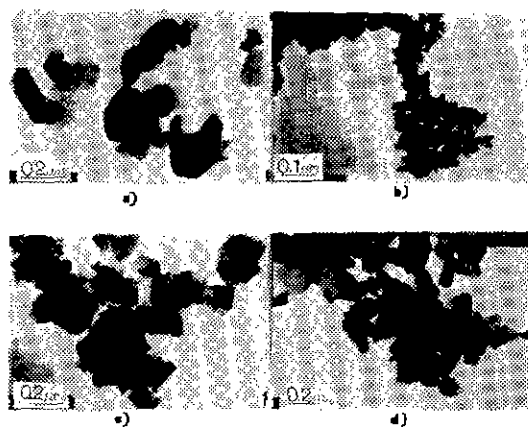


Fig. 3. TEM photographs for calcined for 1 hr from hydroxides a) PbO at 600°C b) ZrO<sub>2</sub> at 600°C c) TiO<sub>2</sub> at 900°C d) Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 900°C

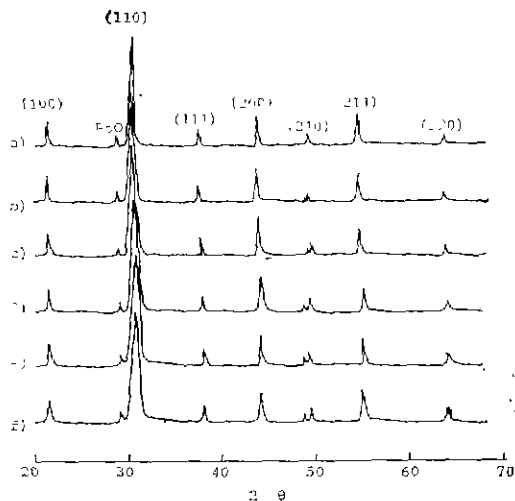


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for calcined powders at 900°C for 2 hrs a) 2 at. % Nd b) 4 at. % Nd c) 6 at. % Nd d) 8 at. % Nd e) 10 at. % Nd f) 12 at. % Nd

일정하지 않아 측정할 수 없었다.

3. 결과 및 고찰

첨정법에 의해 제조한 각각의 산화물에 대한 X-선 회절 분석 결과를 Fig.2에 나타내었다. PbO는 미량의 Massicot를 포함한 Litharge였으며, ZrO<sub>2</sub>는 Monoclinic 상을 가지고 있었고, TiO<sub>2</sub>는 Rutile 구조를 가지

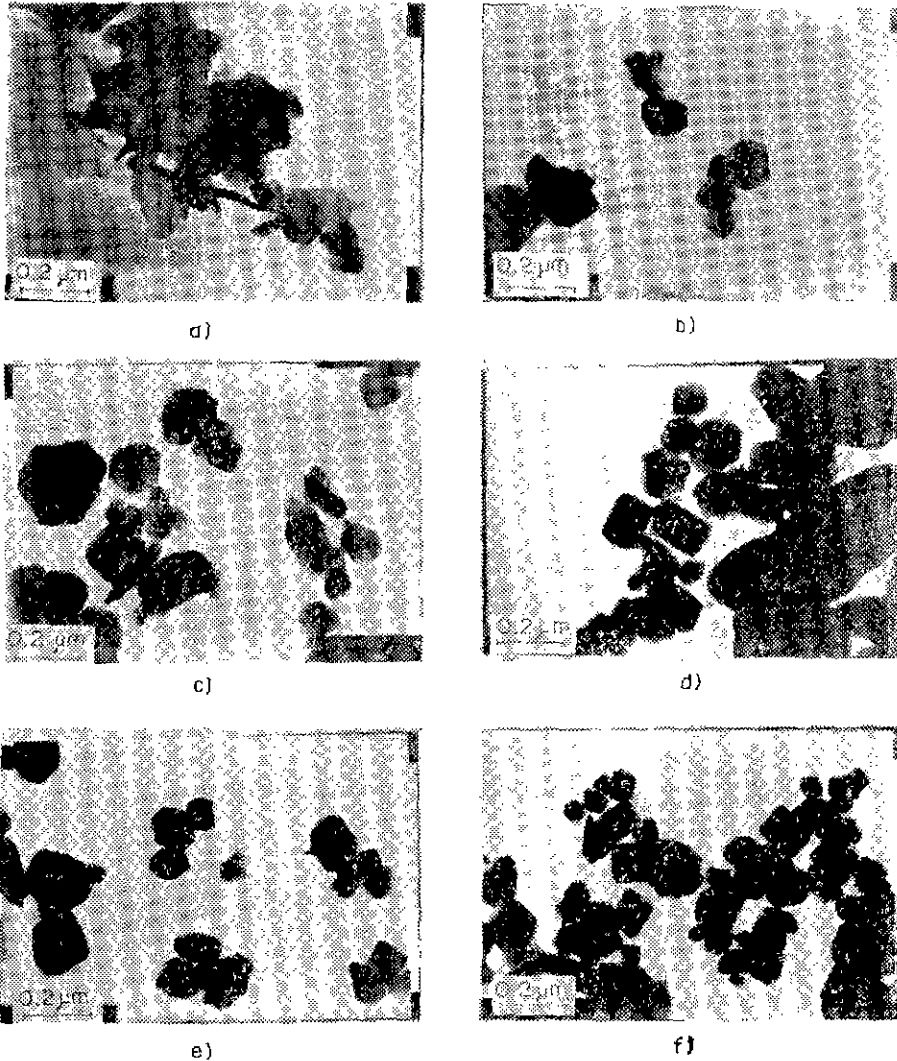


Fig. 5. TEM photographs for calcined oxide powders at 900°C for 2hrs  
 a) 2at. % Nd      b) 4at. % Nd      c) 6at. % Nd  
 d) 8at. % Nd      e) 10at. % Nd      f) 12at. % Nd

고 있었다. Fig. 3은 이들 각 산화물들의 분말에 대한 투과 전자 현미경 사진으로 PbO와  $Nd_2O_3$ 의 경우에 막대상이나 작진 분말들이 나타나 있으며 각각 0.15~0.2μm 정도와 0.1μm 정도의 크기를 가지고 있었다. 또한  $ZrO_2$ 는 0.015μm 정도의 구상입자들로 이루어져 있었고  $TiO_2$ 는 0.15~0.2μm 정도의 크기를 가진 입자들로 이루어져 있었다.

Fig. 4는 Tab. 1과 같이 혼합하여 900°C에서 두시간 동안 하소한 분말의 X-선 회절 분석 결과로서 전조성에 걸쳐 PZT 고용체로 완전히 합성되었음을 알수

있었다. 이 때  $2\theta=29^\circ$ 에서의 PbO(100) peak는 6.6 wt. %의 과잉으로 첨가된 PbO임을 확인한 수 있었고, 2at. %에서 12at. %까지 첨가한  $Nd_2O_3$ 는 그 양이 증가하여도  $Nd_2O_3$ 의 peak가 나타나지 않는 것으로 보아 모두 PZT에 고용되었음을 알 수 있었다. 이러한  $Nd_2O_3$ 의 고용 한계는 앞선 실험 결과<sup>11)12)</sup>와 같이 Sn, Sb, W등의 다른 첨가물에 비해 매우 높으며, La이 높은 투광성을 보이는 조성<sup>2)</sup>과 비슷한 정도까지 고용됨을 알 수 있었다. 900°C에서 두시간 동안 하소한 분말의 투과 전자 현미경 사진을 Fig. 5에 나타내었는 데, 입

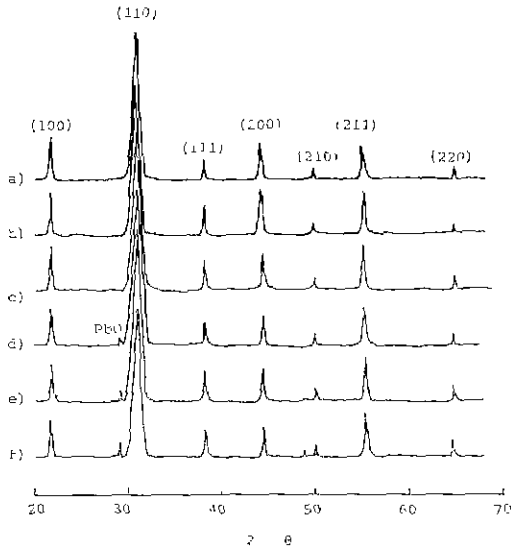


Fig. 6 X-ray diffraction patterns for sintered specimens

- a) 2 at. % Nd b) 4 at. % Nd c) 6 at. % Nd
- d) 8 at. % Nd e) 10 at. % Nd f) 12 at. % Nd

자들은 대부분 0.1~0.15 $\mu$ m 정도의 크기를 가지고 있었다. 그러나 실제 비표면적을 측정하여 보면 이보다는 상당히 큰 0.5 $\mu$ m 정도의 평균 입자 크기를 가지는데, 이것은 Fig. 5 (d)에서 보는 것과 같은 응집물들이 많이 존재하고 있기 때문인 것으로 생각된다. 또한 2at. %의 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 조성에서 박대상들이 보이는 데 이것은 Fig. 3에서의 PbO와 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 볼 수 있었던 박대상들에 기인한 것으로 생각되며 2 at. %를 첨가한 경우를 제외한 다른 조성에서의 각진 입자들도 같은 이유 때문인 것으로 생각된다.

이상의 결과를 종합하여 보면 900°C에서 두시간 동안 혼합물을 하소한 결과, 전 조성에 걸쳐 PZT 코층체로 완전히 합성되었으며, 하소한 혼합물은 0.1~0.

15 $\mu$ m 정도의 크기를 가지고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6는 소결이 끝난 시편의 X-선 회절 분석 결과로 전 조성에 걸쳐 PZT가 합성되었음은 알 수 있었고 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 8 at. %에서부터 과잉으로 첨가한 PbO중에서 미반응한 PbO가 나타나기 시작하여 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 미반응한 PbO의 양이 증가함을 알 수 있었다. 또한 이러한 미반응한 PbO의 양을 정량하기 위해 초산으로 미반응한 PbO를 추출하여 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 적정법<sup>10)</sup>에 의해 정량한 결과를 Tab. 2에 나타내었는데, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 2at. %에서는 정량이 소멸한 반면, 4at. %와 6at. %를 첨가한 경우에는 0.75와 0.76으로, 또한 8, 10, 12at. %로 첨가량이 증가함에 따라 2.35, 3.18, 4.04%로 증가함을 알 수 있었다.

이상의 결과로 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 미반응한 PbO의 양이 증가함을 확인할 수 있었다.

Fig. 6의 X-선 회절 분석 결과도 부디 구한 이론 밀도들 Tab. 2에 나타내었는데, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 2at. %에서 12at. %로 증가함에 따라 7.985g/cm<sup>3</sup>에서 7.846g/cm<sup>3</sup>로 감소하였으며, Apparent Density는 7.28g/cm<sup>3</sup>에서 7.70g/cm<sup>3</sup>로 증가하였는데, 이러한 결과는 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 미반응한 PbO의 양이 증가하여 밀도가 증가함을 알 수 있었다. 이상의 결과는 Gururaja 등<sup>11)</sup>의 실험에 의한 Vacancy site의 생성 위치로 설명되어 질 수 있다. 즉 Ca, Sr 등의 PZT 계에 첨가물로 들어갈 경우의 Zr/Ti의 비가 증가할 경우에는 A-site에 vacancy가 생성되기 쉬우나, Nd가 첨가물로 들어갈 경우에는 B-site에 vacancy가 생성되기 쉬워 PbO의 손실이 적은 것이라 하였다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때 첨가된 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 증가함에 따라 미반응한 PbO의 양이 증가하여 Apparent density가 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 7은 소성한 시편의 미세구조로서 Nd의 첨가량이 2at. %에서 12at. %로 증가함에 따라  $\approx$ 9 $\mu$ m에서

Table 2. Theoretical Density by X-ray Diffraction and Uncombined PbO for the Sintered Specimen

Item	Specimen	A	B	C	D	E	F
lattice parameter( $\text{\AA}$ )		4,096	4,094	4,088	4,086	4,086	4,084
Unit cell volume( $\text{\AA}^3$ )		68.7194	68.6189	68.3176	68.2174	68.2174	68.1173
Theoretical density(g/cm <sup>3</sup> )		7.985	7.955	7.947	7.917	7.876	7.846
Apparent density(g/cm <sup>3</sup> )		7.28	7.36	7.54	7.48	7.69	7.70
Relative density(%)		91.17	92.52	94.88	94.48	97.64	98.14
Uncombined PbO(wt. %)		0	0.75	0.76	2.35	3.18	4.04

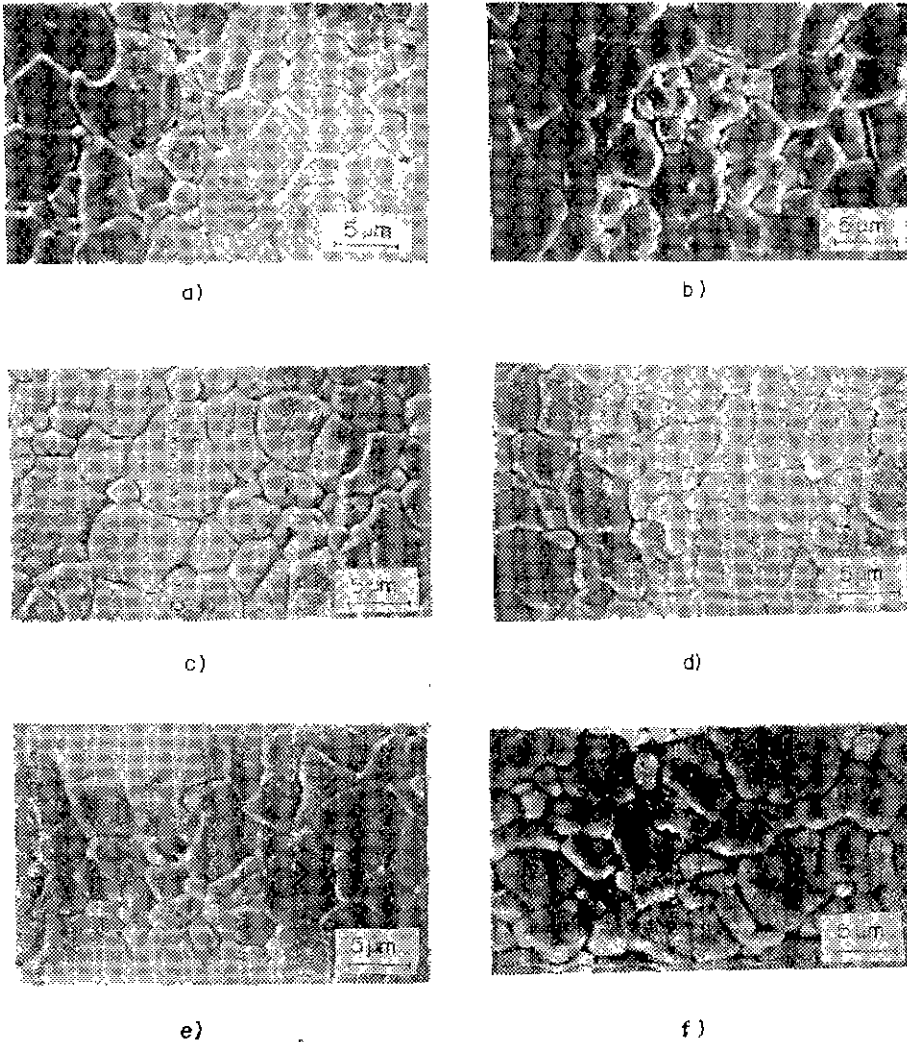


Fig. 7. SEM photographs for sintered specimens a) 2 at. % Nd b) 4 at. % Nd c) 6 at. % Nd d) 8 at. % Nd e) 10 at. % Nd f) 12 at. % Nd

11 $\mu$ m 까지 입자 크기가 증가 추세를 보였는데 이는 Tab. 2에서 보인바와 같이 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 PbO의 소멸이 억제되어 미반응한 PbO의 양이 4.04%까지 증가하여 입자의 크기가 성장하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 앞선 Snow<sup>9)</sup>의 연구 결과에 의해서 설명되어 질 수 있다. 그는 액상의 PbO가 소멸하는 속도보다 입자의 성장과 소결속도가 빨라야 액상의 PbO가 소멸함으로 인해 생기는 기공을 없앨 수 있고, 액상의 PbO가 소멸하는 속도가 너무 느리게 되면 입자의 크기가 너무 커져서 기공이 완전히 소멸되지 못하고, 액상의 PbO가 소멸되면 입자의 성

장은 치밀화를 멈출 정도로 느려진다고 하였다.

이와 같이 파잉의 PbO가 소결시 액상으로 존재함으로써 투광성 소결체를 얻을 수 있으나 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 PbO의 소멸이 억제되어 미반응한 PbO의 양이 증가하여, 입자 크기가 증가함을 알 수 있었다.

첨가한 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 따른 흡수율과 상대 밀도를 Fig. 8에 도시하였다. 이 때 상대 밀도의 직선을 최소 차승법<sup>10)</sup>으로 통계 처리하였고, 결정값은 0.9695로 신뢰도가 있었다. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 8at. %에서 12at. %까지 증가함에 따라 Tab. 2에서 보는 바와 같이 미반응

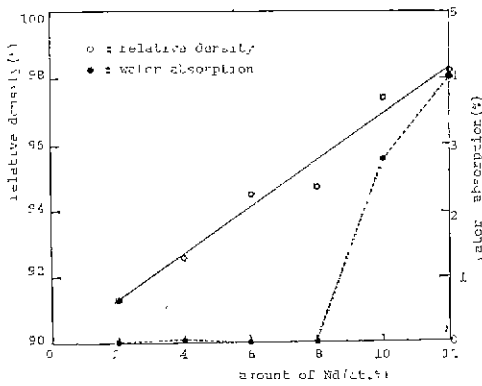


Fig. 8. Relative density and absorption for the sintered specimen

PbO가 2.35에서 4.04%로 증가하여 흡수율도 0%에서 4%까지 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 9은 U.V. Spectrophotometer를 사용하여 두께 0.25mm의 소성한 시편에 대해 투광성을 측정할 것이다. 4000Å까지의 낮은 파장 영역에서는 전 조성에 걸쳐 투과율이 0이었고 5300Å과 5900Å의 파장 영역에서 모두 흡수대를 가지고 있었다. 또한 전 조성에 걸쳐 7100Å의 파장 영역에서 가장 큰 투과율을 나타낼 수 있었는데, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 4at.% 이하인 경우에 25% 정도의 낮은 투과율을 나타내었다. 이는 소결 밀도가 Fig. 8에서와 같이 91.7%와 92.5%로 떨어져 기공의 영향으로 인해 낮은 투과율을 나타낼 수 있었다. 또한 10at.% 이상에서는 미반응한 PbO가 산란의 요인으로 작용하여 25% 정도의 낮은 투과율을 나타내었다. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 6~8at.%의 조성에서는 31%와 28%로 최대의 투과율을 나타내었는데 이는 Nd ion이 첨가될 경우 미반응한 PbO가 존재하게 되고, 상대 밀도가 떨어짐으로 PLZT<sup>®</sup>에 비해 낮은 투과율을 나타낼 수 있었다.

이로 보아 PNZT에서는 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 미반응한 PbO의 양이 증가하여 나타났고, 6~8at.%의 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가했을 때 최대의 투과율을 나타낼 수 있었다.

Fig. 10은 소성한 시편의 유전 성질에 대한 결과로서 주파수가 1KHz인 경우에 전조성에서 온도 변화에 따른 유전 상수의 변화를 나타낸 것이다. Curie Temp.는 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 2at.%에서 가장 높은 310°C였으며 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소하여 첨가량이 8at.%일 때부터 220°C 정도로 거의 일정하였다. 또한 Curie Temp.에서의 유전 상수는 20000 정도로 거

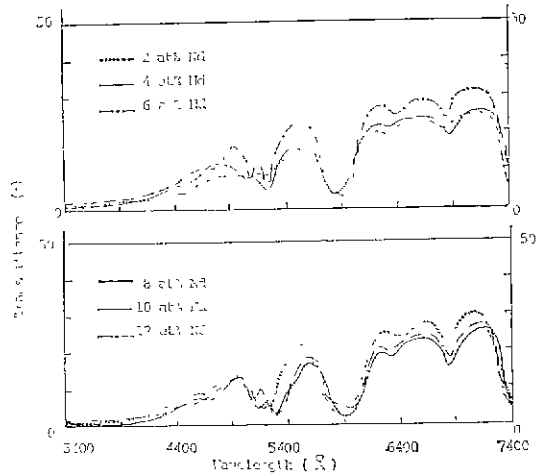


Fig. 9. Optical transmission vs. wavelength for the sintered specimen

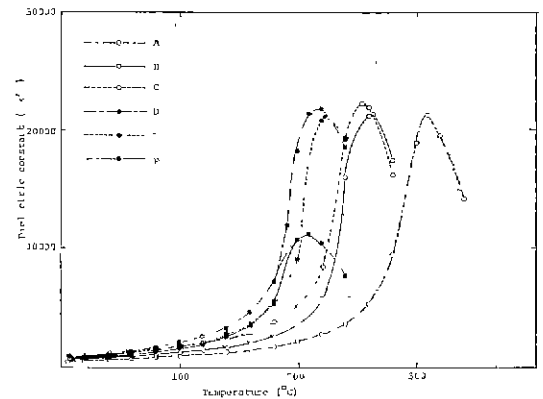
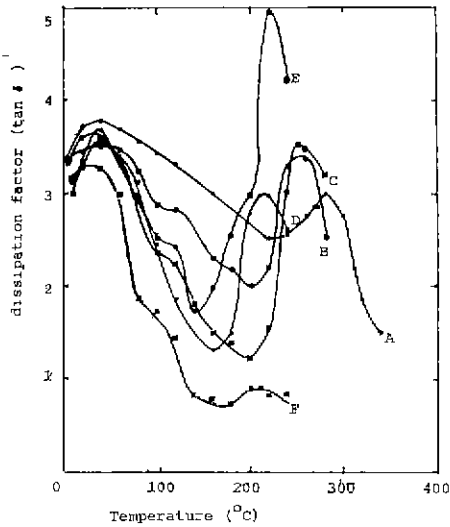


Fig. 10. Temperature dependence of dielectric constant (1KHz)

의 일정한 값을 보이다가 12at.%에서 11000 정도로 갑자기 감소하였다. 이와 같은 결과는 PLZT의 경우에서 La의 양이 증가함에 따라 Curie Temp.와 유전 상수가 감소하는 것과는 다른 양상을 보였다. 또한 Waku 등<sup>12)</sup>에 의하면 이와 같은 Curie Temp.와 유전 상수의 변화가 PLZT와 같은 경향을 보이는 경우에 한하여 높은 투광성을 나타낼 것이라 하였다. Tab. 3은 20°C에서 주파수 변화에 따른 유전 상수와 dissipation factor의 변화를 나타내었다. 전 조성에 걸쳐 주파수가 1KHz에서 100KHz까지 증가함에 따라 유전 상수는 감소하였고 주파수의 변화에 관계없이 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 6at.%에서 가장 큰 유전 상수를 나타내었다. 또한 전 조성에서 주파수가 증가함에 따라 dissipation

**Table 3.** Dielectric Properties of Each Composition(20°C) ( $\tan\delta \Rightarrow (\%)$ )

	1KHz		2KHz		4KHz		10KHz		20KHz		40KHz		100KHz		Curie Temp. (°C)
	K'	$\tan \delta$	K'	$\tan \delta$	K'	$\tan \delta$	K'	$\tan \delta$	K'	$\tan \delta$	K'	$\tan \delta$	K'	$\tan \delta$	
A	587	3.74	578	3.80	568	3.68	554	3.92	543	4.09	534	4.13	520	4.45	310
B	708	3.47	679	3.58	690	3.48	676	3.74	665	3.94	656	3.99	639	4.35	265
C	1018	3.35	1002	3.45	990	3.39	968	3.68	951	3.84	935	3.90	912	4.36	255
D	1008	3.39	992	3.51	976	3.50	954	3.79	937	3.97	921	4.06	897	4.38	220
E	963	3.62	947	3.75	932	3.60	909	3.95	892	4.16	878	4.20	853	4.57	223
F	767	3.34	756	3.37	746	3.24	730	3.46	719	3.60	708	3.65	692	3.96	210



**Fig. 11.** Temperature dependence of dissipation factor (1KHz)

factor는 대체적으로 증가하였으며, 온도에 따른 dissipation factor의 변화를 주파수 1KHz인 경우에 대해 Fig. 11에 나타내었다. 전 조성에 걸쳐 40~60°C에서 dissipation factor는 큰 값을 나타내었고, 온도가 증가함에 따라 감소한다 Curie Temp. 부근에서 다시 증가하여 Curie Temp.에서 극값을 나타내었다.

이와 같이 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 6at. %일 경우 최대의 유전 상수를 나타내었고, 전 조성에 있어 주파수가 증가함에 따라 유전 상수는 감소하였다. 또한 Curie Temp.는 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 감소하다 8at. %에서 부터 거의 일정한 값을 보였다.

**4. 결 론**

PZT 계의 압전 Ceramics에서 Pb site에 Nd ion을 첨가한(Pb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>)(Zr<sub>0.63</sub>Ti<sub>0.37</sub>)<sub>1-v/7</sub>O<sub>3</sub>의 조성에서 Nd

를 2at. %에서 12at. %까지 치환하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. Pb의 결산염과 Nd, Zr, Ti의 염화물을 출발 물질로 하여 만든 원료 분말은 0.1~0.15μm 정도의 크기를 가진 균일한 입자로 이루어져 있었으며, 이들 혼합물을 하소한 결과 전 조성에 걸쳐 완전히 PZT 고용체로 합성되었다.

2. 소결한 시편의 이론 밀도는 7.985g/cm<sup>3</sup>~7.846g/cm<sup>3</sup>이었고, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 미반응한 PbO의 양이 증가하였고, Apparent density가 증가하였다.

3. 6~8at. %의 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였을 때 최대의 투과율을 나타내었지만 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 PbO의 소멸이 억제되어 전반적인 투광성은 떨어졌다.

4. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 6at. %가 될 때 최대의 유전 상수값을 나타내었고, 전 조성에 걸쳐 주파수가 증가함에 따라 유전 상수는 감소하였다. 또한 Curie Temp.는 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 감소하다 8at. %에서 부터 거의 일정한 온도가 되었다.

**REFERENCES**

1. G.H. Haertling and C.E. Land, "Hot-Pressed (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1), 1~10(1971)
2. Kunihiro Nagata, "電氣光學用 センツクスの製作とその應用" in *エレクトロクス用 センツクス*, CMC, (1981)219~266.
3. J. Pottharst and H. Schichl, "An Improved Technique for Ferroelectric Ceramics," *Ferroelectrics*, **10**, 191~194(1976)
4. G.S. Snow "Fabrication of Transparent Electroo-



- ptic PLZT Ceramics by Atmosphere Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(2), 91~96(1973)
5. L. M. Brown and K. S. Mazdinyasni, "Cold Pressing and Low-Temperature Sintering of Alkoxy-Derived PLZT," *ibid*, **55**(11) 541~44(1972)
  6. J. Thomson, Jr., "Chemical Preparation of PLZT Powders from Aqueous Nitrate Solutions," *Am. Ceram. Soc Bull.*, **53**(5), 421~424, 433(1974)
  7. C. E. Li, et al., "Preparation of Active Powder for Electronic Ceramics by Alcohol Dehydration of Citrate Solutions," in *Ceramic Powder*, Edited by P. Vincenzini, Elsevier. Sci. Pub. Co. (1983) 593~600
  8. G. S. Snow, "Improvements in Atmosphere Sintering of Transparent PLZT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(9), 479~480(1973)
  9. K. Okazaki et al., "Electrical, Optical and Acoustic Properties of PLZT Ceramics by Two-Stage Processing," *Ferroelectrics*, **10**, 195~197, (1976)
  10. 이 길상, "무기 경량 분석 화학의 이론과 응용" 195~199, 동명사(1968)
  11. T. R. Gururaja and E. C. Subbarao, "Dielectric Behaviour of PLZT Ceramics Modified by  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  Ions," *Ferroelectrics*, **23**, 101~110(1980)
  12. S. Hayashi et al., "Hot Pressed  $(Pb, R_A)(Zr, Ti, R_B)O_3$  Ferroelectric Ceramics for Electro-Optic Applications," *Ferroelectrics*, **10**, 181~184(1976)
  13. J. R. Taylor; *An Introduction to Error Analysis*; 153~168, University Science Books(1982)