

CuO의 첨가가 PMN-PT 세라믹스의 유전특성에 미치는 영향

김효태 · 변재동 · 김인태* · 김윤호*

고려대학교 공과대학 재료공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스 연구부

(1995년 5월 24일 접수)

Effects of CuO Addition on the Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Ceramics

H. T. Kim, J. D. Byun, I. T. Kim* and Y. H. Kim*

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Korea Univ.

*Div. of Ceram., Korea Institute of Sci. and Tech.

(Received May 24, 1995)

요 약

CuO의 첨가가 columbite-precursor법으로 합성한 $95\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}5\text{PbTiO}_3$ (이하 95PMN-5PT로 약칭)의 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이 때 CuO의 첨가량은 1~10 mol%로 하였고, 하소와 소결중의 PbO 휘발을 보상하기 위해 2 mol%의 PbO를 과잉 첨가하였다. 이 조성으로 제조한 시편의 미세구조, XRD 분석 및 유전특성으로부터 95PMN-5PT에 대한 CuO의 고용한계는 약 3 mol%인 것으로 나타났다. CuO의 첨가량에 따라 격자상수가 감소하고 Curie 온도가 낮아지며, 이로써 Cu^{2+} 이온이 Pb^{2+} -이온을 치환함을 확인할 수 있었다. 또한 CuO의 첨가는 95PMN-5PT의 소결성을 촉진시키고 pyrochlore상의 형성을 억제하는 효과를 보여 주었으며, 이로 인하여 유전특성이 향상되었다고 보여진다. 최적 조건으로 제조한 시편의 상온 유전상수는 23000, 유전손실은 1%, 그리고 비저항은 $8 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다.

ABSTRACT

$95\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}5\text{PbTiO}_3$ (hereinafter designated as 95PMN-5PT) system was prepared by the columbite-precursor method with 2 mol% excess PbO to compensate the PbO loss during thermal process. The amount of CuO was 1~10 mol%, and the effects of CuO addition on the dielectric properties of this system have been investigated. From the microstructures, XRD analysis and dielectric measurements, the solubility limit of CuO in 95PMN-5PT was found to be around 3 mol%. Lattice parameter and Curie temperature were found to be decreased as the amount of CuO increased up to the solubility limit. This result confirmed that the Cu^{2+} -ions substituted the Pb^{2+} -ions. It was revealed that the addition of CuO on 95PMN-5PT promoted the sinterability and prohibited the formation of a pyrochlore phase and these effects seemed to enhance the dielectric properties. The room temperature dielectric constant, the loss factor and the specific resistivity of the specimens processed with optimum conditions were 23000, 1%, and $8 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, respectively.

Key words: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$, Copper oxide, Dielectric properties

1. 서 론

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (이하 PMN-PT라 약칭)는 강유전체 페로브스카이트 릴렉서중 대표적인 조성의 하나로서 높은 유전상수와 낮은 DC bias 의존성, 그리고 비교적 낮은 소결온도를 갖는 것이 특징이다¹⁾. 그러나

PMN-PT 자체로는 소결과정에서의 PbO 휘발로 인한 pyrochlore상의 생성과, 이에 따른 유전특성의 변화로 인하여 재현성을 얻기가 어렵다. 또한 Pb-계 릴렉서는 기계적 강도가 약한 것이 실용상의 문제점으로 대두되고 있다. 이를 개선하기 위해 여러가지의 첨가물을 써서 소결온도를 낮추거나^{2,3)}, 합성과정을 변화⁴⁾시켜 pyroch-

lore상의 생성을 억제하는 등의 연구가 있어 왔으며, 최근에는 PMN계 조성에 CuO를 환원 분위기중에서 확산시켜서 기계적 강도를 향상시켰다는 보고^{5,6)}가 있다. 그러나 이들은 CuO 첨가로서 미세구조 및 기계적 강도에 대한 효과만 다루었을 뿐, 유전특성에 대한 영향에 관한 연구 결과는 아직 보고된 바 없다.

본 연구에서는 95PMN-5PT 조성에 CuO를 첨가하여 대기중에서 소결한 시편의 미세구조, XRD 분석 및 유전특성을 통하여 이 조성에 대한 CuO의 첨가 효과를 유전특성을 중심으로 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

출발시료로는 시약급의 PbO, MgO, Nb₂O₅, TiO₂ 및 CuO를 사용하였다. 시료를 120°C에서 12시간 건조한 후 조성별로 칭량하여 centrifugal planetary mill(Fritsch pulverisette사)로 지르코니아 mill jar와 ball을 사용하여 2시간동안 습식혼합분쇄하였다. 용매로는 분산제(Darvan-C)를 미량 첨가한 증류수를 사용하였다. 본 실험에서 PMN의 합성은 Swartz등이 제안한 columbite-precursor법⁴⁾ 즉 MgO와 Nb₂O₅를 높은 온도에서 먼저 반응시켜 MgNb₂O₆를 합성한 다음 낮은 온도에서 PbO와 반응시켜 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃를 합성하는 방법을 적용하였다. 분쇄된 슬러리를 120°C에서 충분히 건조시킨 다음, 300°C/h의 승온율로 MgNb₂O₆ columbite-precursor는 1,100°C에서 1차 하소한 다음 이를 분쇄하여 1,200°C에서 2차 하소하였고, PMN은 900°C, PT는 800°C에서 각각 2시간씩 하소하였다. 하소한 precursor 분말들을 (1-x)[95PMN-5PT]-x[CuO]의 조성비로 위와 같은 조건으로 2시간동안 분쇄하여 건조한 다음, 2 wt% PVA 유기바인더 수용액을 첨가하여 조립화한 분말을 98 MPa의 압력으로 일축가압하여 직경 10 mm, 두께 1.2 mm인 disc 시편을 성형하였다. 성형한 시편들은 320°C에서 1시간 가열하여 유기바인더를 제거한 다음 875~1,000°C의 온도범위에서 2시간 소결하였다. 소결밀도는 hydrostatic method (ASTM STD C373-72에 의거)로 측정하였으며, 미세구조는 각 시편의 파단면과 연마면을 SEM으로 관찰하였다. 연마면의 SEM 사진으로부터 lineal intercept technique⁷⁾을 써서 평균입경을 구하였다. XRD 실험은 PW 1800 Diffractometer(Philips사)를 사용하여 Cu-Kα 선(λ = 1.5406Å)을 써서 상분석은 2θ = 15~65°에서, 격자상수는 2θ = 65~100°에서 조사하였다. 분말회절법으로 얻은 회절패턴으로부터 단일상의 perovskite상에 대한 2차상(perovskite상 및 CuO상)의 비를 계산한 공식은 일

반적으로 쓰이는 방법⁸⁾을 사용하였다.

$$\% \text{ pyrochlore} = I_{\text{pyro}} / (I_{110} + I_{\text{pyro}}) \quad (1)$$

$$\% \text{ CuO} = I_{111} / (I_{110} + I_{111}) \quad (2)$$

여기서 I_{pyro} : pyrochlore상 주회절선의 적분강도,
 I_{110} : 페로브스카이트 주회절선의 적분강도,
 I_{111} : CuO상 주회절선의 적분강도이다.

적분강도는 profile fitting법(Philips사 제공 software)을 써서 구하였다. 소결한 시편의 양면에 은전극(Electronic Science Lab.사, #590)으로 도체전극을 형성한 후 전기적 특성을 측정하였다. 정전용량과 유전손실계수를 impedance/gain-phase analyzer(Hewlett Packard사, 모델 4194A)를 사용하여 1~100 KHz에서 측정하였다. 비저항(specific resistivity)은 high-resistance meter(Hewlett Packard사, 모델 4329A)를 써서 50 V 직류 바이어스로 1분간 충전 후 측정하였다. 온도특성은 -25°C ~ +125°C까지의 온도구간에서 측정하였고, 이 온도구간에서의 유전상수의 최대값으로 상전이 온도(T_c)를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조

Fig. 1은 소결한 시편의 연마면을 SEM으로 관찰한 것이다. 이로부터 lineal intercept technique으로 계산한 평균입경을 소결밀도와 함께 Table 1에 나타내었다. CuO를 3 mol%까지 첨가함에 따라 밀도는 급격히 증가하다 그 이상일 때는 밀도의 변화가 없었다. 5 mol% 이상 첨가시 소결밀도가 오히려 감소하는 경향을 보인다. 따라서 CuO의 첨가에 의해 소결온도가 낮아지고, CuO 첨가량 3 mol%까지는 입성장이 현저하게 촉진됨을 알 수 있다. CuO가 3~5 mol% 첨가된 시편에서는, Fig. 2와 같이 결정립간(grain junction) 또는 삼중점(triple point) 영역의 계면에 반응 후 남은 CuO가 약 0.3 μm 크기의 미립으로 편석되어 있음을 확인할 수 있었다. CuO가 10 mol% 첨가된 시편에서는 과잉의 CuO가 3~4 μm의 큰 결정립으로 편석되어 있음도 확인(Fig. 3(a))하였다. Fig. 3(b)는 Fig. 3(a)에서의 편석 결정립 'S'에 대한 EDS 분석결과로서, 대부분이 CuO이고 미량의 PbO가 검출되었다. 이들 결과로부터 95PMN-5PT 조성에 대한 CuO의 고용한계는 약 3 mol%라고 생각된다. 이는 뒤에서 고찰할 XRD 분석 및 유전특성의 결과와도 잘 일치한다.

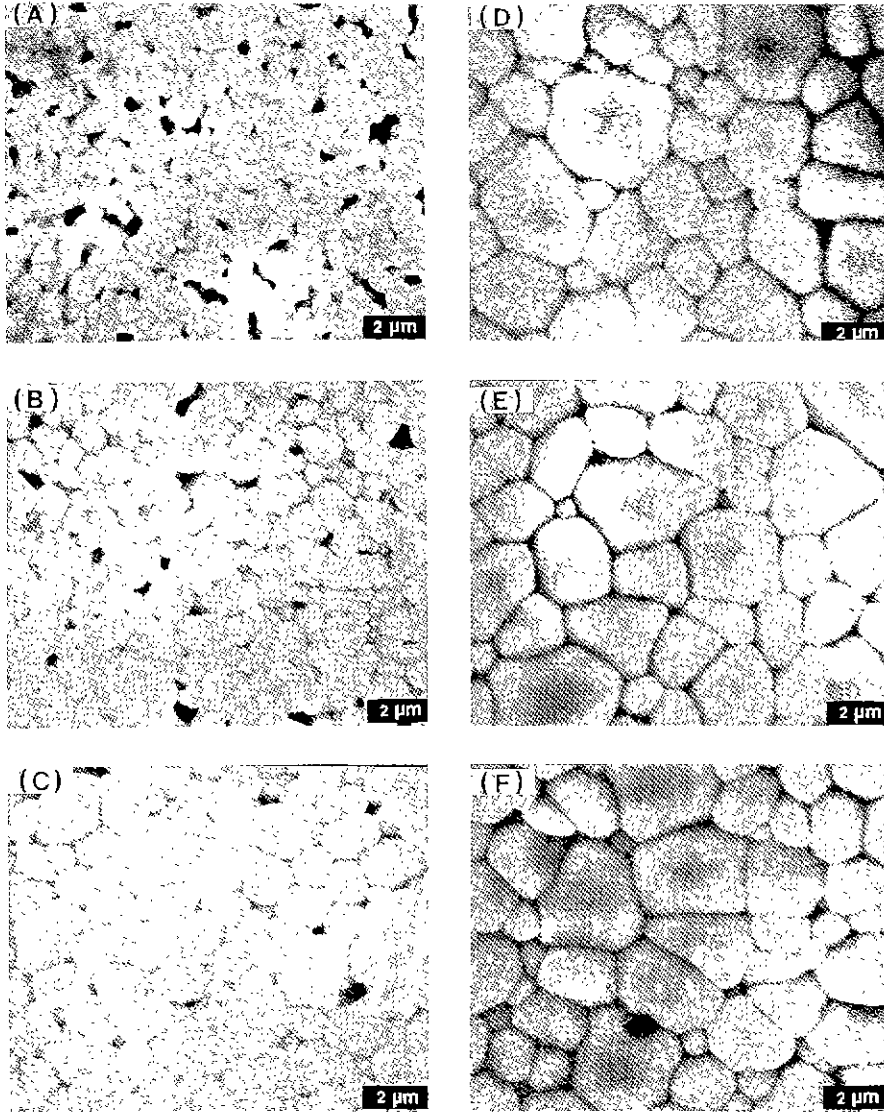


Fig. 1. SEM photographs of polished surfaces of $(1-x)[95\text{PMN}-5\text{PT}]-x(\text{CuO})$; (A) $x=0$, (B) $x=1$, (C) $x=2$, (D) $x=3$, (E) $x=5$, and (F) $x=10$ mol%. Samples were sintered at 900°C for 2 h

3.2. X-선 회절특성

PMN은 불규칙 구조를 가지며, 10 mol% 이하의 PT와 고용체를 형성하는 경우 그 결정구조는 simple cubic perovskite이다. Fig. 4는 95PMN-5PT의 X-선 회절패턴을 CuO 첨가량에 따라 나타낸 것이며, Table 2는 이 회절 패턴으로부터 pyrochlore상과 CuO상의 상대적분강도(%)를 식 (1)과 (2)를 써서 계산한 결과이다. CuO가 2 mol% 미만인 조성에서는 0.04~2.43%의 2차상(pyrochlore

phase)이 존재함을 알 수 있다. 특이한 것은 CuO를 1 mol% 첨가한 조성이 순수 조성보다 pyrochlore상의 생성량이 더 높다는 사실이다. 이로써 1 mol%의 CuO는 95PMN-5PT에 대해 pyrochlore상의 생성을 억제하기에는 불충분한 양임을 알 수 있다. CuO가 2 mol% 이상 첨가된 조성에서는 pyrochlore상이 전혀 나타나지 않는 cubic perovskite 구조를 가지며 이는 뒤에서 고찰할 유전특성의 향상과도 밀접한 관계가 있다고 보여진다.

따라서, 95PMN-5PT 조성에서 CuO의 첨가는 pyrochlore상의 생성을 억제하는 효과가 있음을 알 수 있다. 한편 2 mol% 이상의 CuO가 첨가된 조성에서 pyroch-

lore상은 소멸되었으나, 4 mol% 이상 첨가시 미량의 CuO peak가 관찰되었다. 이것은 SEM 관찰에서도 확인되었던 것으로, 이 편석된 CuO는 matrix와 입계영역에 확산되긴 잔량일 것으로 생각된다. 또한 CuO 회절 peak의 강도도 CuO의 첨가량에 따라 증가하며, 이것은 SEM 사진에서 관찰된 CuO 편석 결정립의 크기에도 비례한다. Fig. 5의 (a)는 회절각(2θ) 65~100° 사이의 (220)에서 (333)면에 대해 3회 연속 반복한 XRD 패턴으로부터 얻은 결정 격자상수의 변화 추이를 CuO 첨가량에 대해 나타낸 것이다. 격자상수는 CuO를 3 mol%까지 첨가함에 따라 감소되며, 고용한계라 생각되는 3 mol% 부근에서 가장 작게 나타났다. 또한 CuO를 3 mol% 이상 첨가해도 더 이상의 격자상수의 감소는 없으며 오히려 약간 증가하는 것으로 나타났다.

6 배위인 Cu²⁺의 이온결합 반경이 0.72 Å이고, 6 배위인 Pb²⁺는 1.20 Å이므로 Cu²⁺가 Pb²⁺를 치환했을 경우 결정의 격자상수는 작아지게 된다. 만약 Cu 이온이

Table 1. Density and Grain Size of (1-x)[95PMN-5PT]-x[CuO] Ceramics*

x (mol% CuO)	Density (g/cm ³)	Grain size (μm)
0	7.18	0.78
1	7.40	1.26
2	7.90	2.10
3	7.91	2.55
4	7.90	2.49
5	7.89	2.49
10	7.71	2.64

*Specimens were sintered at 900°C for 2 h.

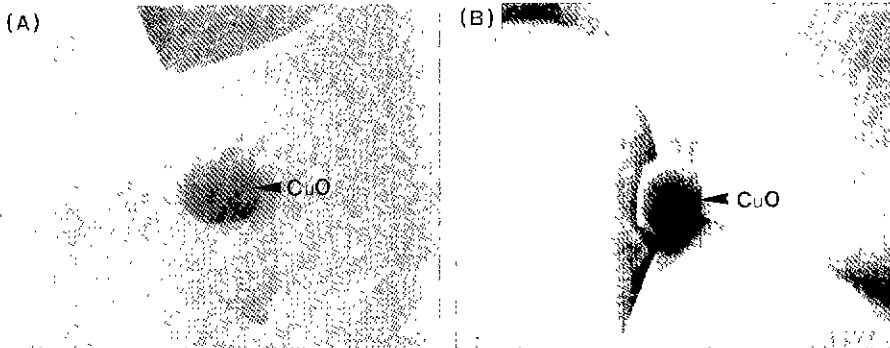


Fig. 2. SEM photographs of the fracture surfaces of 95PMN-5PT with 5 mol% CuO addition, showing excess CuO particles present at grain junction (A) or at triple point (B) region.

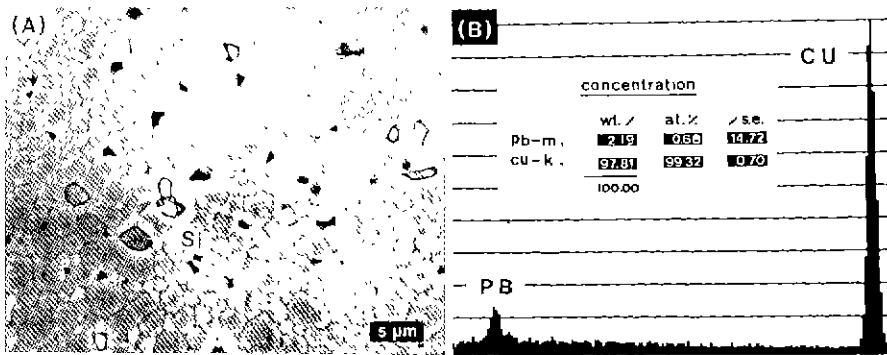


Fig. 3. (A) SEM photograph of 95PMN-5PT with 10 mol% CuO addition and (B) its EDAX spectrum at scanning point "S".

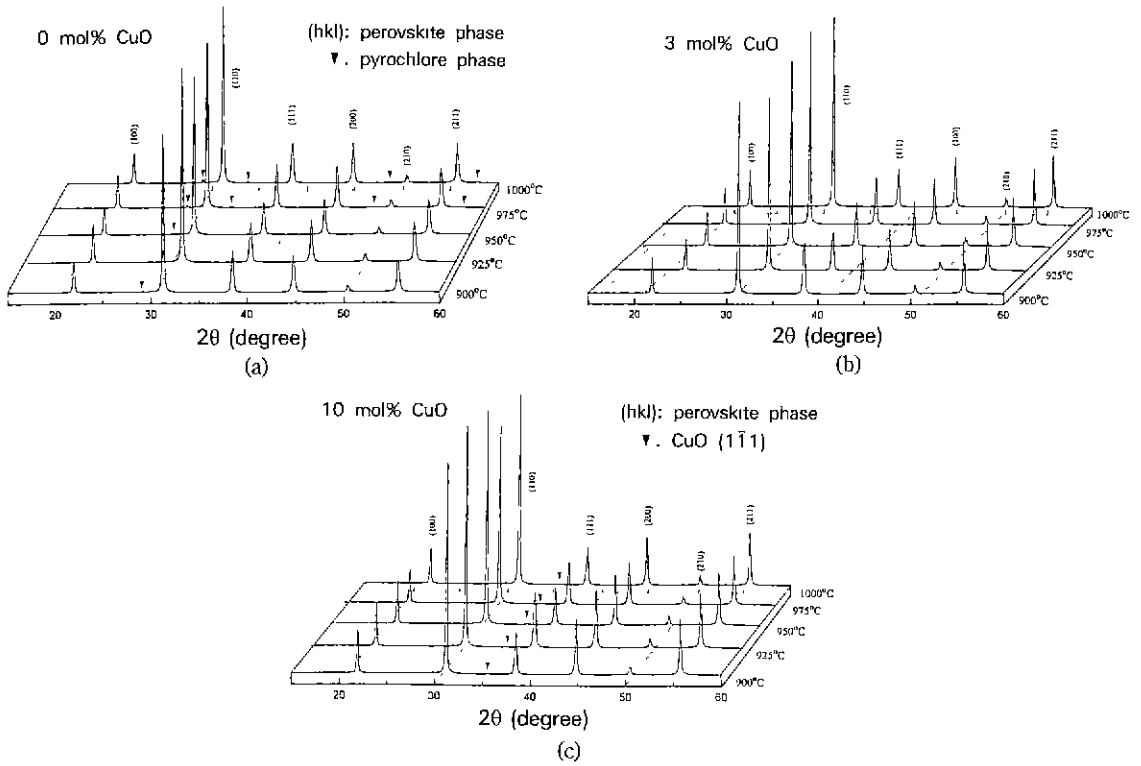


Fig. 4. XRD patterns with sintering temperatures for $(1-x)[95\text{PMN}-5\text{PT}]-x[\text{CuO}]$: (a) $x=0$, (b) $x=3$, and (c) $x=10$ mol%.

Table 2. The Amount of Pyrochlore and CuO Phase in the Sintered Specimens of $(1-x)[95\text{PMN}-5\text{PT}]-x[\text{CuO}]$, $x=0$ to 0.10.

phase	mol% CuO		0	1	2	3	4	5	8	10
	sintering temp (°C)									
pyrochlore (%) @ $2\theta = 29.2^\circ$	900	0.05	0.04	0	0	0	0	0	0	0
	925	0.19	0.14	0	0	0	0	0	0	0
	950	0.80	0.77	0	0	0	0	0	0	0
	975	0.89	1.45	0	0	0	0	0	0	0
	1000	1.56	2.43	0	0	0	0	0	0	0
CuO (%) @ $2\theta = 35.5^\circ$	900	0	0	0	0	0	0.11	0.24	0.35	0.35
	925	0	0	0	0	0	0.28	0.27	0.46	0.46
	950	0	0	0	0	0	0	0.33	0.55	0.55
	975	0	0	0	0	0	0	0.17	0.31	0.31
	1000	0	0	0	0	0	0.09	0.17	0.36	0.69

“0”: No pyrochlore or CuO phase was detected within the limits of X-ray.

B'-site인 Mg-site나 B"-site인 Nb-site에 치환되어 들어 간다면, 6 배위인 Mg^{2+} 의 이온반경이 0.66 \AA 이고 Nb^{5+} 의

이온반경이 0.70 \AA 이므로, 이 경우 오히려 격자상수가 증가해야 할 것이므로 위의 실험결과와 상반되어 이들

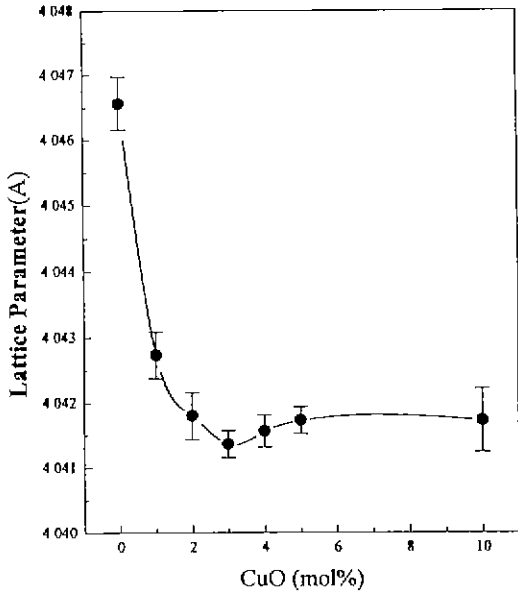


Fig. 5. Variation of lattice parameters with the addition of CuO. Specimens were sintered at 900°C for 2 h.

두 이온에 대한 치환가능성은 거의 없다고 할 수 있다. 따라서, 위의 실험결과에서는 격자상수가 감소하였으므로 Cu는 A-site(Pb-site)에 치환되어 고용되었을 가능성이 가장 크다고 하겠다. 그러나, B-site 치환의 경우에도 전하중성조건에 의해 oxygen vacancy를 형성할 수 있고, 이 경우 격자상수의 감소를 초래할 가능성도 있으므로, B-site 치환의 가능성을 완전히 배제할 수는 없다고 사료된다.

3.3. 유전특성

Fig. 6은 95PMN-5PT의 CuO 첨가량에 따른 유전상수와 손실계수의 변화를 나타낸 것으로, 측정조건은 각각 20°C, 1 KHz 및 0.5 V_{rms}이다. CuO가 3 mol%까지 첨가됨에 따라 유전상수가 급격히 증가하며, 3 mol% 이상에서는 유전상수의 증가가 포화상태를 이루고 있다. 또, CuO가 3 mol% 미만 첨가된 조성은 소결온도가 증가할수록 유전상수가 증가하나, 3 mol% 이상 첨가된 조성은 소결온도에 대하여 유전상수의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이러한 유전상수의 급격한 증가는 CuO의 첨가로 소결성의 향상에 의한 입성장의 촉진과 치밀화의 증가 및 pyrochlore상의 생성억제에 기인한다고 생각된다. 유전손실계수는 CuO가 3 mol% 미만 첨가된 조성은 1.50~4%의 값에서 3 mol% 이상 첨가조성에서

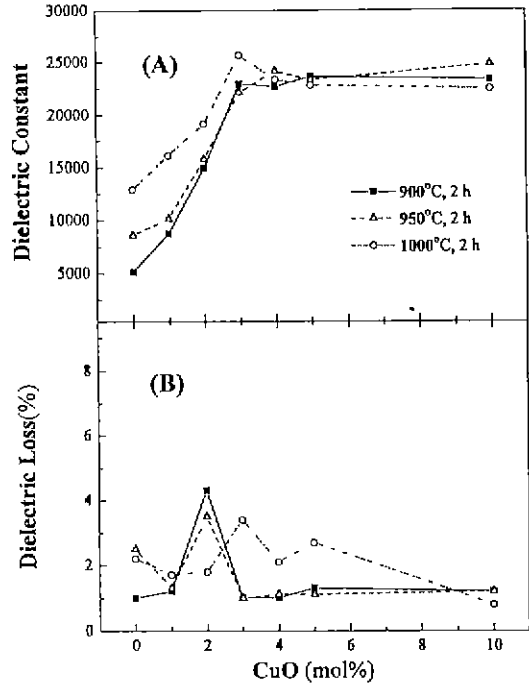


Fig. 6. Effect of CuO additions on dielectric constant (A) and loss (B) of 95PMN-5PT, sintered at various temperatures. Specimens were measured at 20°C, 1 V_{rms}, and 1 KHz.

는 약 1%의 안정된 손실계수를 보인다.

CuO 첨가량에 따른 유전상수와 손실계수의 온도의존성을 Fig. 7에 나타내었다. 이 때의 온도 구배는 고온인 +125°C에서부터 1°C/min의 강온속도로 하여 냉각하면서 측정하였다. 순수한 95PMN-5PT는 넓은 온도영역(5~35°C)에 걸친 상전이 영역(Curie region)을 가지는 DPT 현상을 나타내고 있으나, CuO를 첨가함에 따라 유전상수의 증가와 함께 DPT 영역은 좁아짐을 알 수 있다. 한편, 상전이 온도인 10°C 부근에서 유전손실계수는 급격한 증가를 보이고 있다. 이러한 DPT 현상은 고용체내에서의 조성변동(compositional fluctuation)에 기인하는 것으로 알려져 있다.

Fig. 8은 조성에 따른 상전이 온도(T_c)를 나타낸 것으로, 3 mol%까지 CuO를 첨가함에 따라 T_c는 감소하지만 3 mol% 이상 첨가된 조성에서는 더 이상의 T_c의 변화는 없는 것으로 관찰되었다. 이것으로부터 3 mol%까지 첨가한 CuO가 기지상에 고용되었음을 알 수 있다.

Fig. 9는 1 KHz와 100 KHz에서의 T_c의 변화량(ΔT_c)을 나타낸 것으로, 이것은 상전이의 relaxor 특성에 대한

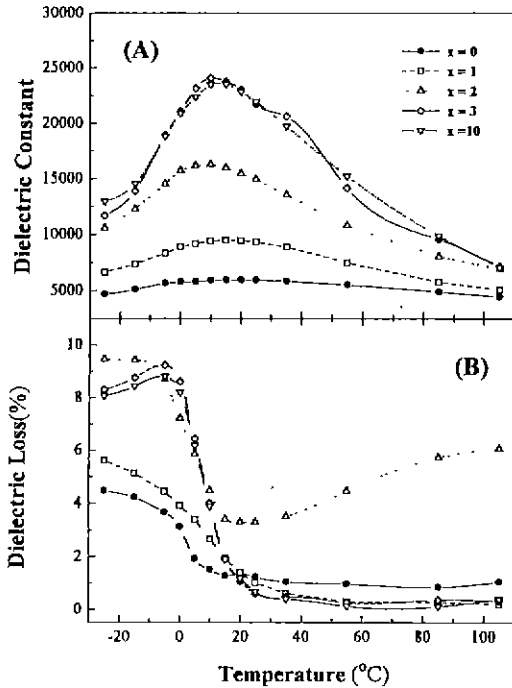


Fig. 7. Effect of CuO additions on dielectric constant (A) and loss (B) as a function of temperature for 95PMN-5PT, sintered at 900°C for 2 h; x = mol% of CuO.

최도가 된다. 이 결과로부터 CuO가 첨가된 조성은 순수조성보다 훨씬 더 강한 주파수 분산 특성(relaxor 특성)을 보이며, 3 mol% 이상의 조성에서는 같은 분산성을 보인다. 이것은 동일한 소결시간과 온도에 대한 CuO의 기지상(95PMN-5PT)에 대한 확산량은 일정하며, 그 이상 첨가된 CuO는 입계영역에 편석되어 95PMN-5PT 고용체의 구조변화에는 영향을 미치지 못하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 10은 CuO의 첨가량에 따른 비저항(resistivity)의 변화를 나타낸 것이다. 특히, 900°C의 저온소결조건에서도 CuO의 첨가로 비저항이 순수조성보다 1~2 order 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 소결성의 향상에 의한 치밀화로 기공(여기서는 open or continuous pores)이 감소되고, 퀴이온속 산화물인 CuO가 전하가 보상기구에 의해 electron trap으로 작용하여 이것이 시편의 전자전도 기여도를 감소시켜 비저항을 증가시키는 것으로 간주된다. 일반적으로 비저항은 그 재료의 가전자대(valency band)와 전도대(conduction band)사이의 에너지 갭(gap)에 의해 결정되며, 전도대로 전자를 방출하기 쉬운 불순물이나 결함이 내재하면 비저항은 감소하게 된다.

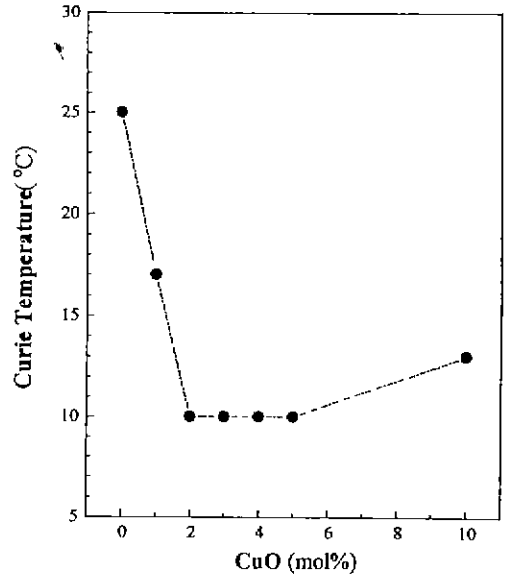


Fig. 8. Effect of CuO additions on Curie temperatures (T_C) of 95PMN-5PT, sintered at 900°C for 2 h.

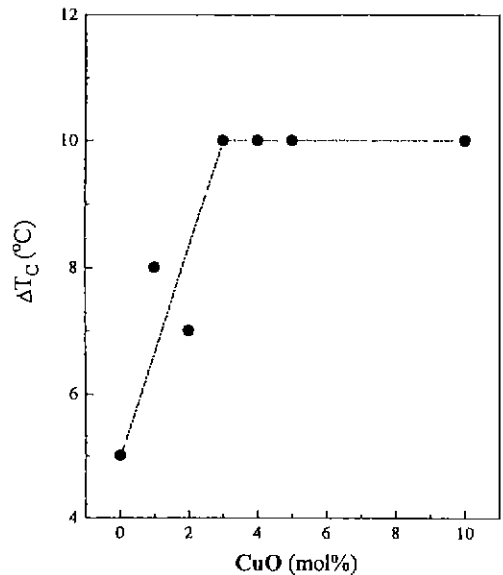


Fig. 9. Effect of CuO additions on ΔT_C ($T_{C@100\text{KHz}} - T_{C@1\text{KHz}}$) of 95PMN-5PT, sintered at 900°C for 2 h.

또한 시편에 내재하는 기공(continuous porosity)도 대기중의 습기의 영향을 받아 비저항의 감소를 초래하는 요인이 된다¹⁰⁾. 따라서 높은 비저항값을 얻기 위해서는 고순도의 재료를 사용해야 하고, 결정격자에 결함이 없

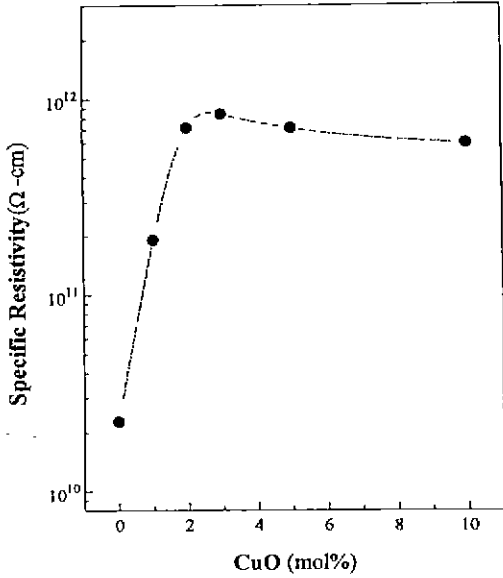


Fig. 10. Specific resistivities as a function of CuO additions on 95PMN-5PT, sintered at 875°C for 2 h. Specimens were measured at 20°C, 50 V_{DC}.

어야 한다. 그러나 세라믹 공정상 불순물의 유입과 결합의 생성은 피할 수 없으므로, 미량의 적절한 acceptor 이온을 첨가하여 비저항을 크게 개선한 실용 사례도 있다¹³⁾.

Fig. 11은 상온무부하 조건하에서의 유전상수의 경시변화율(經時變化率: aging rate)에 대한 소결온도의 영향을 나타낸 것으로, 소결온도의 증가에 따라 경시변화율은 증가하는 경향을 보인다(A~C). 이것은 소결온도의 증가에 따른 평균입径의 증가에 기인(grain-size effect)한다¹³⁾고 볼 수 있다. CuO 첨가량에 따른 경시변화율의 변화는 Fig. 12와 같다. 95PMN-5PT에 대한 1~2 mol%의 CuO 첨가는 경시변화율을 감소시키고, CuO가 고용한 계인 3 mol% 이상 첨가된 조성에서는 오히려 경시변화율이 증가하는 것으로 나타났다. 특히 1 mol%의 CuO를 첨가한 조성에서 가장 낮은 변화율을 보였는데, 이는 Surtherland등¹³⁾이 설명한 결정내의 pyrochlore상의 존재와 연관된다고 생각된다. 이들에 의하면, pyrochlore상은 유전상수의 경시변화가 매우 작다고 한다. 즉, 유전상수의 경시변화율은 일반적으로,

$$K = K_0 - m \log t \quad (3)$$

여기서 K: t 시간후의 유전상수

K₀: 초기의 유전상수

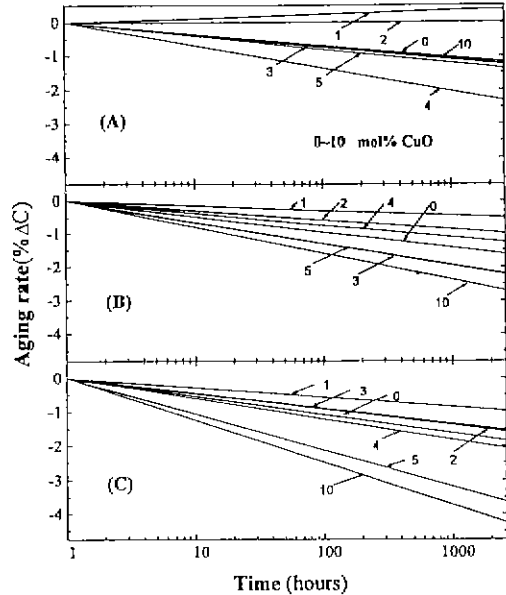


Fig. 11. Aging rates as a function of sintering temperatures; (A) 900°C, (B) 950°C, and (C) 1000°C for 2 h.

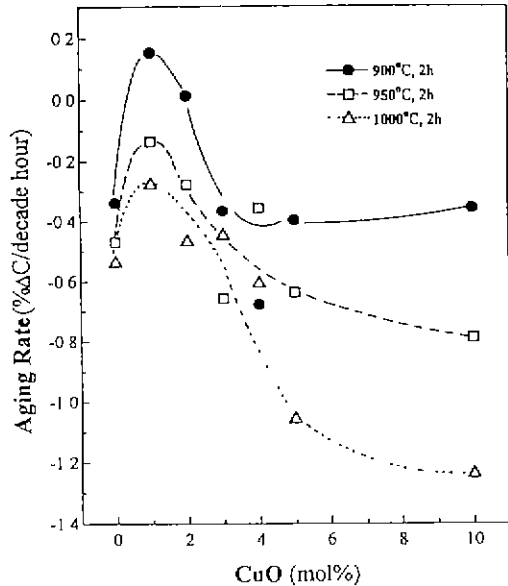


Fig. 12. Variation of the aging rates of 95PMN-5PT with the amount of CuO.

m: 감쇄율

로 나타내어진다¹³⁾. PMN계에서 pyrochlore상의 유전상수는 perovskite상의 유전상수보다 매우 낮은 것¹⁰⁾으로 알려져 있으며, 위의 식 (3)에 따르면 유전상수가 낮은

pyrochlore상을 포함한 시편의 경시변화율이 낮은 것은 당연하다고 생각된다. 따라서 앞서의 XRD 분석결과에서 pyrochlore상이 가장 많았던 1 mol% CuO 조성이 가장 낮은 경시 변화율을 나타내는 것으로 보인다. 한편, 소결온도에 따라 PbO loss가 동일하지 않음으로 해서 발생할 수 있는 점결함(point defect)의 농도차, CuO의 첨가량에 따른 조성변화등도 이러한 aging mechanism에 영향을 미칠 수 있다고 사료되며, 어떠한 인자가 이 기구에 더 dominant한가에 대해서는 별도의 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 미세구조, 상분석 및 유전특성으로부터, 95PMN-5PT에 대한 CuO의 고용한계는 약 3 mol%로 나타났다.
2. 95PMN-5PT에 CuO를 첨가한 결과 소결성을 촉진시켜 소결온도를 900°C로 낮추었으며, 2 mol% 이상의 CuO를 첨가할 경우 pyrochlore상이 완전히 소멸되어 CuO의 첨가로 pyrochlore상의 형성이 억제됨을 알 수 있었다. 이로써 소결성 향상에 의한 결정립 크기의 증가효과와 함께 유전상수를 증가시켰다.
3. CuO가 3 mol%까지 첨가됨에 따라 결정의 격자상수가 감소하고 Curie 온도가 낮아졌으며, 이로써 고용된 Cu^{2+} 이온이 Pb^{2+} 자리를 치환함을 확인할 수 있었다.
4. 유전상수의 경시변화율은 소결온도와 CuO의 첨가량에 따라 증가하였으며, pyrochlore상이 존재하는 시편의 경시변화율이 타 조성의 것보다 낮았다.
5. 최적 조건으로 제조한 시편의 상온 유전상수는 23000, 유전손실은 1%, 그리고 비저항은 $8 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다.

감사의 글

본 연구는 국민은행의 중소기업 기술지원 프로그램의 재정지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J.M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors," Electrocomponent Science Monographs, Vol. 6, Gordon and Breach, NY (1985).
2. J.M. Wheeler, "Ceramic Capacitors and Dielectric Compositions"; U.K. Pat. 2,126,575 (1984).
3. J.P. Guha, D.J. Hong and H.U. Anderson, "Effect of Excess PbO on the Sintering Characteristics and Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 -Based Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(3), C-152-54 (1988).
4. S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Shulze and L.E. Cross, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5), 311-14 (1984).
5. Y. Hakatani *et al.*, "Dielectric Ceramic Composition and a Multilayer Ceramic Capacitor and a Method of Manufacturing a Multilayer Ceramic Capacitors"; U.S. Pat. 5,004,715 (1991).
6. 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*, 454 (1992).
7. J.C. Wurst and J.A. Nelson, "Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics," *J Am. Ceram Soc.*, Discussions and Notes, 109 (1972).
8. E. Goo and G. Thomas, "Microstructure of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J Am. Ceram.Soc.*, **69**(8), C-188-90 (1986).
9. V.A. Isupov, "Causes of Phase-Transition Broadening and The Nature of Dielectric Polarization Relaxation in Some Ferroelectrics," *Soviet Physics-Solid State*, **5** (1), 136-40 (1963).
10. J.M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors," Electrocomponent Science Monographs, Vol. 6, pp. 21-24, Gordon and Breach, NY (1985).
11. M.G. Harwood, "Electrical Conductivity of Rutile, Part V. Influence of Protons, Manganese and Niobium," *Special Ceramics 4*, pp. 213-27, Ed. P. Popper, The British Ceramic Research Association (1968).
12. A.E. Surtherland, S.M. Pilgrim, A.E. Baily and S.R. Wnzer, "Dielectric Aging of Doped PMN-PT Ceramics," *Ceramic Trans., Materials and Processes for Microelectronic Systems*, Vol. 15, 105-27 (1990).
13. Electronics Industry Association Standards (EIA STD) on Electrical Specifications for Class I and Class II Dielectrics. EIA RS-198, and Military Standards (MIL STD) on MIL-C-55681.
14. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskites: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$," *Ceram. Int.*, **8**(3), 99-104 (1982).