

La₂O₃가 첨가된 modified PZT계의 제조 및 특성

황학인, 박준식*, 오근호

한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

*전자부품종합기술연구소 부품연구 2팀, 평택, 451-860

Fabrication and characteristics of modified PZT system doped with La₂O₃

Hak-In Hwang, Joon-Shik Park* and Keun-Ho Auh

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Materials and Components Research Team #2, Korea Electronics Technology Institute, Pyung-Taek, 451-860, Korea

요 약 La₂O₃가 각각 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5 mole% 첨가된 0.05Pb(Sn_{0.5}Sb_{0.5})O₃+0.11PbTiO₃+0.84PbZrO₃+0.4Wt%MnO₂ (이하 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+0.4wt%MnO₂)계를, 1250°C에서 PbZrO₃를 분위기 분말로 사용하여 성형체 무게의 1/2을 함께 넣고 소결체를 제조하여 그 특성을 분석하였다. 소결체의 밀도는 7.683 g/cm³에서 7.815 g/cm³ 범위였으며, 3 mole% La₂O₃를 첨가한 경우 가장 높은 값을 나타내었다. 0에서 5 mole% 범위에서 La₂O₃ 첨가량을 증가시킬 때 평균 입경이 9.0 μm에서 1.3 μm까지 감소되었다. 결정구조의 경우 La₂O₃ 첨가량을 0에서 1 mole%로 할 때 0.05PSS-0.11 PT-0.84PZ계에서 고용된 상을 형성하였으나 3, 5 mole%로 첨가량을 증가시키기에 따라 제2차 상이 형성되었고, 소결체를 120°C 또는 140°C에서 5 KV_{DC}/mm로 20분간 poling 전후에 La₂O₃ 첨가량이 0에서 3 mole%까지 증가될수록 1KHz에서의 유전 상수는 증가되었으며, 유전손실은 모든 경우에서 1% 미만의 값을 나타내었다. La₂O₃첨가량이 0, 0.5, 1, 3 mole%로 증가됨에 따라 큐리온도가 208°C, 183°C, 152°C 그리고 127°C로 감소되었다. La₂O₃가 증가됨에 따라 대체로 K_p 값이 증가되었으며 0.7 mole%의 La₂O₃를 첨가한 소결체를 140°C에서 poling한 경우 가장 높은 K_p값으로 14.5%를 나타내었다.

Abstract The effect of La₂O₃ as a dopant on the microstructure structure, crystal structure and electrical properties was studied. 0.05Pb(Sn_{0.5}Sb_{0.5})O₃+0.11 PbTiO₃ + 0.84PbZrO₃

+ 0.4Wt%MnO₂ (=0.05PSS+0.11PT+0.84PZ+0.4wt%MnO₂) systems doped with 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5 mole% La₂O₃ were fabricated and investigated sintering density, crystal structure and micro-structure. The sintered 0.05PSS+0.11PT+0.84PZ+0.4wt%MnO₂ system doped with La₂O₃ showed sintering density of the range of 7.683 g/cm³ of 0 mole % doping to 7.815 g/cm³ of 0 mole% doping. The average grain sizes in the range of 0 to 5 mole% La₂O₃ were decreased from 9.0 μm to 1.3 μm. X-ray diffraction investigation of sintered bodies showed that solid solutions were formed between 0.05PSS+0.11PT+0.84PZ+0.4wt%MnO₂ system and La₂O₃ in the range of 0 to 1 mole% but second phases were formed in case of 3, 5 mole%. Dielectric constants at 1 KHz were increased with 0 to 3 mole% La₂O₃ before and after poling at the condition of 5 KV_{DC}/mm at 120°C or 140°C during 20 minutes. All Dielectric losses at 1 KHz were less than 1 %. Curie temperatures were 208°C, 183°C, 152°C and 127°C at 0, 0.5, 1, 3 mole% La₂O₃ respectively. The values of K_p were increased from 0 to 3 mole% La₂O₃ after poling at condition of 5 KV_{DC}/mm at the condition of 120°C or 140°C. The case of 0.7 mole% La₂O₃ doped 0.05PSS+0.11PT+0.84PZ+0.4wt%MnO₂ system showed K_p of 14.5 % by poling at 140°C during 20 minutes.

1. 서 론

본 연구의 목적은 ferroelectric 재료인 modified PZT계에 La₂O₃가 각각 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5 mole% 첨가됨에 따른 세라믹의 유전 및 분극처리 공정 조건에 따른 압전 특성을 평가하고 차후 초전형 적외선 센서로 응용하기 위한 소재를 개발하는데 있다.

앞선 연구에서는 0.05Pb(Sn_{0.5}Sb_{0.5})O₃ + 0.11 PbTiO₃ + 0.84PbZrO₃ + (이하 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ) + 0.4wt%MnO₂ 계 Modified PZT계 세라믹의 전기적 특성과 초전 특성을 평가하고, 시작품이 제조 및 평가되었다. 최적 소결 조건은 소결 온도와 소결시 분위기 조절 등을 통해 소결체로 제조하여 밀도, 결정 구조, 및 미세 구조 등을 분석하여 조사되었다. 또한 소결체를 poling후 가공하여 TO-5 package에 적용시킨 후 IR

system에 의해 초전 특성을 측정하였고 최대 출력 전압은 2 V로 높은 감도를 나타내었다[1].

본 연구에서는 0.05PSS+0.11PT+0.84PZ (이하 PSS-PT-PZ)+0.4wt%MnO₂ modified PZT계에 분극 공정의 효율 향상과 압전특성의 향상을 위해 softner 첨가제로 알려진 La³⁺를 La₂O₃ 형태로 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5 mole% 첨가시켜 제조하였고, 미세구조, 결정구조를 분석하였으며, 제조된 소결체의 분극공정 제어를 통해 유전특성 및 압전 특성 등을 평가하였다[2].

2. 실험 방법

대적인 실험 순서는 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에 사용된 원료의 순도와 제조 회사 및 평균 입경을 Table 1에 나타내었다.

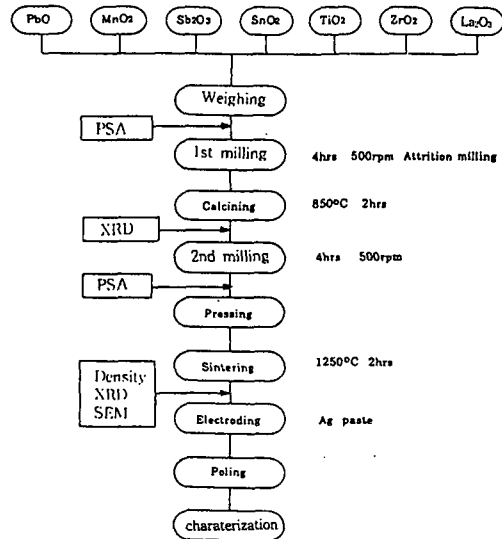


Fig. 1. The flow chart of fabrication of PSS-PT-PZ system doped with La_2O_3 .

조성식 $0.05\text{Pb}(\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3 + 0.11\text{PbTiO}_3 + 0.84\text{PbZrO}_3 + 0.4\text{Wt}\%\text{MnO}_2$ 계에 La_2O_3 가 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5 mole%로 첨가된 조성에 대해 몰비를 무게비로 계산한 후 전자저울(Mettler AT 2000)을 사용하여 0.0001 g까지 원료를 평량하였다. 1차 분쇄에는 attritor가 사용되었으며 이때 용매로 증류수, media로는 ϕ 3 mm 지르코니아 볼을 사용하여 4시간 분쇄시켰다. 혼합된 분말은 알루미늄 도가니에 시료를 넣고 850°C 에서 2시간 동안 하소시켰고, attritor에 의해 2시간 동안 2차 분쇄되었다. 분말은 평량 후 500cc용 jar에 직경 3 mm 지르코니아 ball을 이용하여 500 rpm으로 attrition milling 하였으며, 시간별로 시료를 채취하여 Laser 회절산란법을 이용한 Malvern사의 model명 Mastersizer Micro and Microplus의 particle size analy-ser로 평균입도를 측정하였다. 하소된 원료의 평균입경은 $0.44 \mu\text{m}$ 로 제어되었으며, 시료는 원통형 금형 (ϕ 10 mm)에 0.4 g씩 넣고 $1.2 \text{ ton}/\text{cm}^2$ 으로 성형되었다.

Table 1

Properties of source materials

Raw materials

Purity(%)

Mean particle diameter

SnO_2

99.748

$1.94 \mu\text{m}$

Sb_2O_3

99.0

$2.22 \mu\text{m}$

PbO

99.7

$3.80 \mu\text{m}$

ZrO_2

99

$5.20 \mu\text{m}$

TiO_2

99.0

$1.73 \mu\text{m}$

MnO_2

GR

$4.54 \mu\text{m}$

La_2O_3

99.9

$1 \sim 5 \mu\text{m}$

본 소결에 앞서 유기물을 없애기 위해 600°C 에서 30분간 유지되었고, 1250°C 범위에서 1시간 또는 2시간동안 소결되었다. 소결 중에는 PbO 휘발을 억제하기 위해서 PbZrO_3 (이하 PZ) 분위기 분말을 PSS-PT-PZ + $0.4\text{Wt}\%\text{MnO}_2 + x\text{-mole}\%\text{La}_2\text{O}_3$ 에 대해 무게로 $\frac{1}{2}$ 되는 량을 사용하였다.

결정구조를 분석하기 위해 Mac-science사의 X-선 회절 분석장치를 사용하였다. 이때 사용된 X-선은 $\text{Cu K}\alpha$ 선으로 30 KV, 200

mA조건에서, $2\theta=0^\circ \sim 80^\circ$ 범위에서 peak를 관찰하였다.

시편의 평균 결정립 크기와 기공의 존재등 미세 구조의 관찰을 위해서 시편의 파단면이 SEM에 의해 관찰되었다. KS L 4008의 규격에 의해 비중을 구하였다. 소결된 시편은 #1200 SiC 연마지에 연마한 후 silver paste를 silk screen으로 printing한 후 550 °C에서 10분간 유지시켜 전극을 형성시켰다. 이와 같이 제작된 디스크 형태의 시편은 120°C 또는 140°C의 실리콘 오일속에서 5 KV_{DC}/mm에서 분극처리되었고, Precision LCR meter HP4284A와 impedance/gain phase analyzer HP4194A로 유전 및 압전 특성이 측정되었다. 또한 제조된 소결체에 대한 큐리온도를 측정하기 위해 DSC분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 1차 및 2차 attrition milling 중

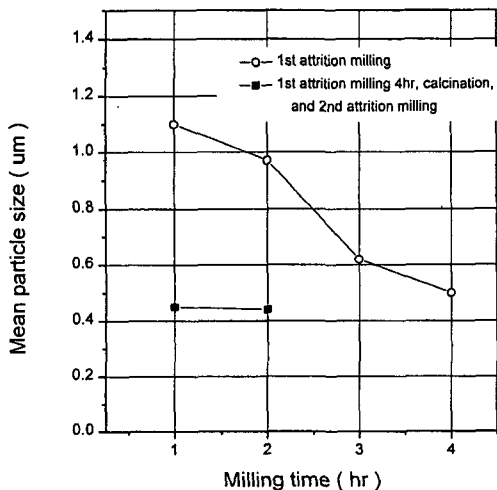


Fig. 2. Average particle size variations during 1st and 2nd attrition milling.

의 입도 분포 변화를 나타내었다. 1차 attrition milling의 경우 시간이 경과함에 따라 평균 입도는 감소되었으며, 1시간 경과되었을 때 1.1 μm이었으며, 4시간 분쇄한 경우 입도가 0.50 μm로 되었다. 또한 4시간 동안 attrition milling후 850°C에서 하소된 원료 분말이 2차 attrition milling될 때의 시간에 따른 평균 입도 분포를 Fig. 2에 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 평균 입도는 다소 감소되었고, 2시간이 경과되었을 때 평균 입도가 0.44 μm로 1시간 경과후의 0.45 μm와 큰 차이가 나지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 3에 1차 attrition milling중에 zirconia ball media에 의한 원료의 오염을 조사하기 위해 XRF를 이용하여 성분 분석을 행

Table 2

Average grain size of sintering body obtained from SEM images

% La₂O₃

Average grain size (μm)

0 mole %	9.0
0.1 mole %	7.3
0.3 mole %	3.9
0.5 mole %	3.1
0.7 mole %	2.6
1.0 mole %	2.1
3.0 mole %	1.4
5.0 mole %	1.3

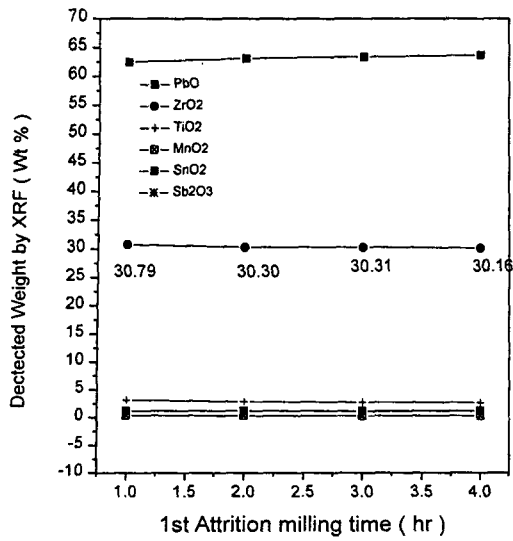


Fig. 3. Weight percent variations obtained from XRF analysis during 1st attrition milling.

하였다. 이로부터 zirconia의 경우 1시간에서 4시간 milling이 진행되는 동안 30.79 wt%에서 30.16 wt%의 범위를 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 본 실험 과정을 통한 zirconia ball media에 의한 원료의 오염은 무시 가능한 것으로 생각된다. 한편 다른 성분들의 경우도 공정간의 조성 변화가 크지 않은 것으로 관찰되었다.

Fig. 4에는 1차 attrition milling 공정 시간만을 변화시켜 제조된 원료를 10 mm ϕ 원통형 금형에 0.4 g씩 넣고 1.2 ton/cm²으로 성형되었을 때의 성형 밀도를 나타내었다. 성형밀도는 4.61 g/cm³에서 4.66 g/cm³까지 공정 시간 증가에 따라 다소 증가하는 경향을 나타내었으며, 1차 attrition milling 공정간에 입도 감소와 반비례하는 경향을 나타내었다.

이전 연구에서 1230 $^{\circ}$ C, 1250 $^{\circ}$ C 그리고 1280 $^{\circ}$ C의 소결 온도 변화 실험에서 PSS-PT-PZ계 소결체 무게에 대한 분위기 분말

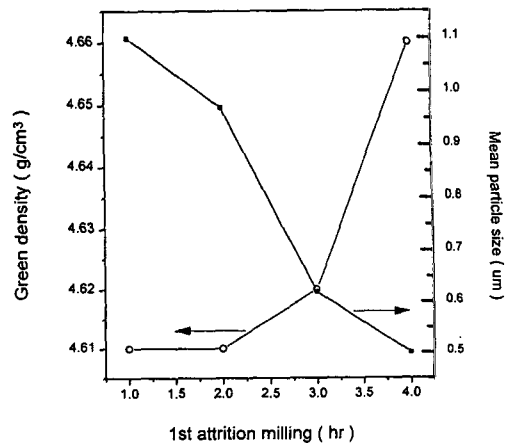


Fig. 4. Green density and mean particle size variations during 1st attrition milling.

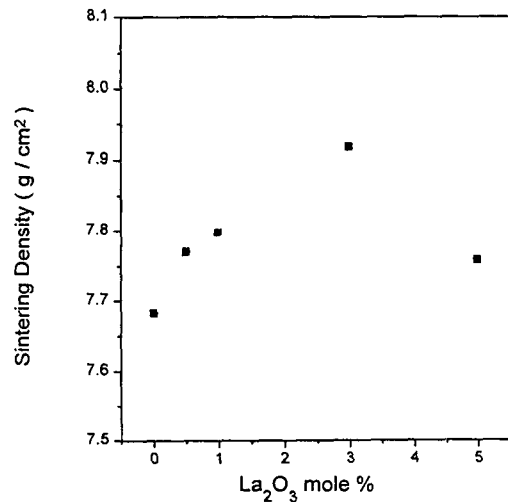


Fig. 5. Sintering density variations of 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ + 0.4wt% MnO₂ sintered at 1250 $^{\circ}$ C with doped La₂O₃.

인 PZ(PbZrO₃)의 무게비(이하 R 또는 PZ/(PSS-PT-PZ))가 0.5인 소결 분위기 상태에서 2시간 소결시킨 후 소결밀도를 측정할 결과 1250 $^{\circ}$ C에서의 소결밀도가 1230 $^{\circ}$ C의 경우보다 높게 나타났으며, 1280 $^{\circ}$ C에서는 소결밀도가 감소되었다. 따라서 1250 $^{\circ}$ C의 소결온도가 적합한 소결온도임을 알 수 있었다[1].

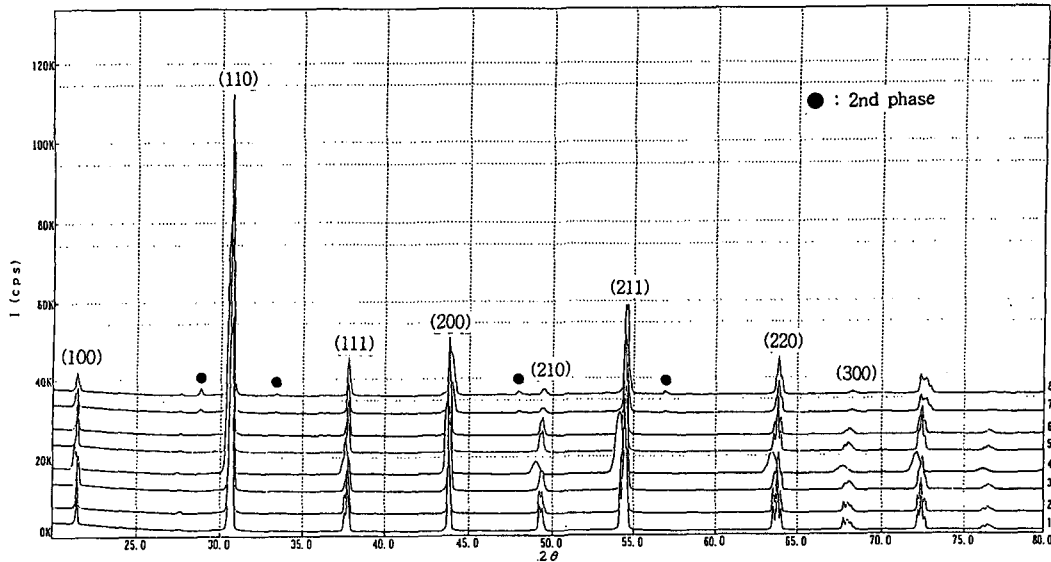


Fig. 6. XRD diffraction patterns of 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+0.4wt%MnO₂ sintered at 1250°C with doped La₂O₃ 0.0 mole%¹, 0.1 mole%², 0.3 mole%³, 0.5 mole%⁴, 0.7 mole%⁵, 1.0 mole%⁶, 3.0 mole%⁷, 5.0 mole%⁸.

이상의 결과로부터 Fig. 5에는 PSS-PT-PZ 계에 La₂O₃이 0, 0.5, 1, 3, 5 mole% 첨가되어 1250°C에서 R이 0.5인 분위기 하에서 소결되었을 때의 소결밀도 변화를 나타낸 것이다. 소결밀도는 전체적으로 7.683 g/cm³에서 7.815 g/cm³의 값을 나타내었으며, 0 mole% La₂O₃의 경우 가장 낮은 값을 나타내었으며, 이후 3 mole%까지 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 6에는 La₂O₃가 각각 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5 mole% 첨가시킨 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂ (0.4Wt%)계를 R이 0.5인 분위기하에서 소결되었을 때의 XRD patterns의 변화를 나타낸 것이다. 완전한 고상반응에 의한 결정상이 형성되었으며, 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1 mole% 첨가시킨 경우 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂ (0.4Wt%)계에 고용된 상을 보였으며, 3, 5 mole%로 첨가량을 증가시키기에 따라 제 2상이 존재하

는 것으로 확인되었으나, 정확한 상의 성분은 차후 TEM 및 정밀 분석을 통해 확인되어야 할 것으로 생각된다.

Fig. 7에 La₂O₃가 각각 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5 mole% 첨가시켜 소결된 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂(0.4Wt%)계를 1250°C에서 R이 0.5인 분위기 하에서 소결되었을 때의 소결체의 조직 사진을 나타내었다. Table 3에는 Fig. 7로부터 각 소결체의 입경을 나타내었는데, La₂O₃를 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5 mole%로 첨가시키기에 따라 평균 입경이 9.0 μm에서 1.3 μm까지 감소되는 경향을 나타내었다. 또한 1250°C에서 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂(0.4Wt%)계에 각각 La₂O₃가 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5 mole% 첨가하여 R이 0.5인 분위기 하에서 2시간 소결된 소결체의 상온 저항을 측정하였다. 그 결과 전체적으로 1.5×10⁵Ω~3.8×10⁵Ω 범위의 값을 나타냄을 알 수

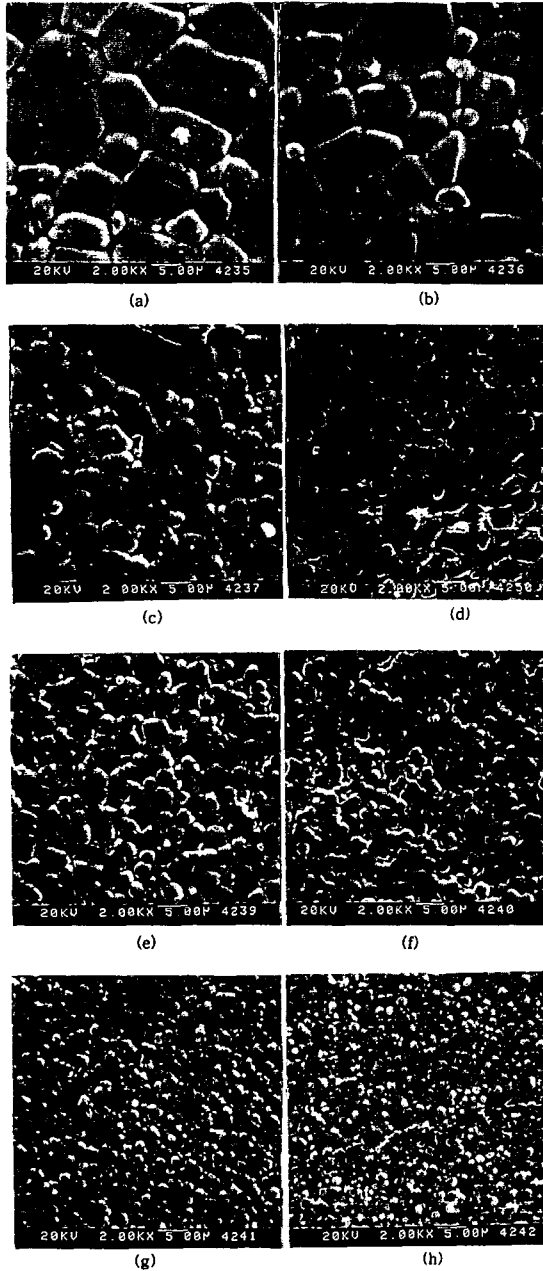


Fig. 7. SEM microstructures of 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+0.4wt%MnO₂ sintered at 1250°C with dope La₂O₃ (a) 0.0 mole% , (b) 0.1 mole% , (c) 0.3 mole% , (d) 0.5 mole% , (e) 0.7 mole% , (f) 1.0 mole% , (g) 3.0 mole% , (h) 5.0 mole%.

Table 3

The curie temperature with La₂O₃ obtained from DSC analyses

X-mole % La₂O₃

Curie temperature

0 mole %

208°C

0.5 mole %

183°C

1.0 mole %

152°C

3.0 mole %

127°C

5.0 mole %

있었으며, La₂O₃가 1 mole% 첨가된 경우에서 가장 낮은 값을 나타내었다.

Fig. 8은 1250°C에서 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂(0.4Wt%)계에 각각 La₂O₃가 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5 mole% 첨가하여 R이 0.5인 분위기 하에서 2시간 소결된 소결체를 120°C와 140°C의 실리콘 오일속에서 5KV_{DC}/mm로 poling되기 전후의 1 KHz에서의 유전상수 및 유전손실값 변화를 나타낸 것이다. 유전상수의 경우 분극처리 전후 모두 전체적으로 La₂O₃ 첨가량이 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3 mole%로 증가될수록 유전상수는 증가되었으며, La₂O₃가 5 mole% 첨가된 경우 다소 감소되었다. 이때의 유전상수는 분극전 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1 mole% 범위에서 284~470이었고, 3 mole% La₂O₃가 첨가된 경우 2~3배 증가된 829의 값을 나타내었으며, 5 mole% La₂O₃가 첨가된 경우 677로 감소되었다. 분극처리된 경우에 있어서도 이와 같은 경향을 나타내었으며, 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1 mole% 범위에서 분극처리전보다 다소 감소된 값인 215~315이었

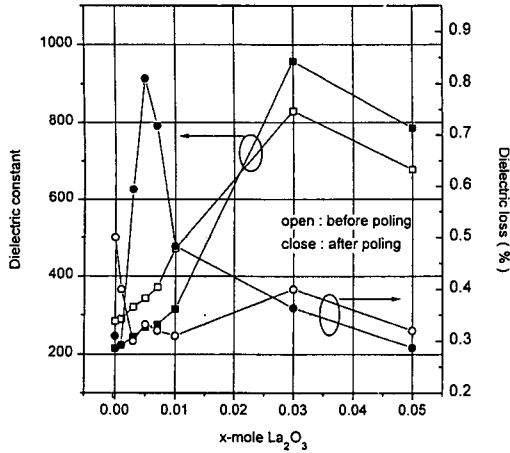


Fig. 8. Dielectric constant and loss at 1 KHz of 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+0.4wt% MnO₂ doped with La₂O₃ before and after poling.

고, 3 mole% La₂O₃가 첨가된 경우 3~4배 증가된 957의 값을 나타내었으며, 5 mole% La₂O₃가 첨가된 경우 785로 감소되었다. La₂O₃ 첨가량이 증가할수록 최대 La³⁺ 이온이 Pb²⁺ 이온 자리에 치환됨에 따라 ABO₃ perovskite 결정 구조의 B-자리에 발생하는 Sb²⁺, Sn⁴⁺ 이온에 의한 양이온 결핍을 보상해 줌으로써 전기적 중성 조건을 만족시키기 때문에 유전 상수가 증가하는 것으로 생각된다. 유전손실 값의 경우 분극처리 전후 모두 1% 미만의 값을 나타내었으며, 0.3, 0.5, 0.7, 1 mole% 범위에서 분극처리전보다 분극처리후가 유전손실 값이 크게 나타났다.

Table 3은 1250℃에서 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂(0.4Wt%)계에 각각 La₂O₃를 0, 0.5, 1, 3, 5 mole% 첨가하여 R이 0.5인 분위기 하에서 2시간 소결된 시편을 poling 후 400℃까지 온도를 증가시켜감에 따른 DSC분석 결과로부터 얻은 큐리온도 변화를 나타낸 것이다. La₂O₃첨가량이 0, 0.5, 1 mole%로 증가됨에 따라 큐리온도가 208℃,

183℃, 그리고 152℃로 감소되었다. 이는 La₂O₃의 첨가량에 따라 (A₁,A₂)(B₁,B₂)O₃ 복합 perovskite 결정 구조의 A-자리 및 B-자리에 원자가가 서로 다른 이온들이 복합치환되어 결정 구조 및 조성의 불균일성에 의한 확산형 상전이(diffuse phase transition : DPT) 특성이 증대한 것으로 판단된다[3,4]. 3, 5 mole% La₂O₃를 첨가한 경우에 있어서는 3 mole%의 경우 DSC분석시 127℃ 부근에서 peak가 관찰되었으며, 3 mole%의 경우 온도증가에 따른 peak가 관찰되지 않았다. 이는 결정구조분석 결과와 같이 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ + MnO₂(0.4Wt%) 계에 La₂O₃첨가시 3 mole%를 넘을 경우 고용한계를 넘는 것으로 생각되었다.

Fig. 9에는 1250℃에서 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂(0.4Wt%)계에 La₂O₃를 각각 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5 mole% 첨가하여 R이 0.5인 분위기 하에서 2시간 소결된 시편을 120℃ 또는 140℃의 실리콘 오일속에서 5 KV_{DC}/mm의 인가전압하에서 poling을 행한 후 압전 세라믹에서의 전기-기계 변환에너지 효율을 나타내는 전기 기계 결합계수 (K_p)를 측정된 결과를 나타내었다. 시편 중 La₂O₃가 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1 mole% 첨가된 경우는 poling이 이루어졌으나, La₂O₃가 3 또는 5 mole% 첨가된 경우에 있어서는 동일 조건에서 poling이 이루어지지 않아 K_p값을 구하지 못하였다. Fig. 9로부터 La₂O₃가 증가됨에 따라 대체로 K_p 값이 증가됨을 알 수 있었으며, La₂O₃가 0, 0.1, 0.3 mole%로 증가됨에 따라 K_p 값의 poling시 온도 의존성은 거의 나타나지 않았으나, 0.5 mole%와 0.7 mole%의 La₂O₃를 첨가한 경우 140℃에서 poling한 경우 보다 높은 K_p 값을 나타내어 poling 공정의 온도 의존성이 있음을 알 수 있었다. 또한 0.7 mole%의 La₂

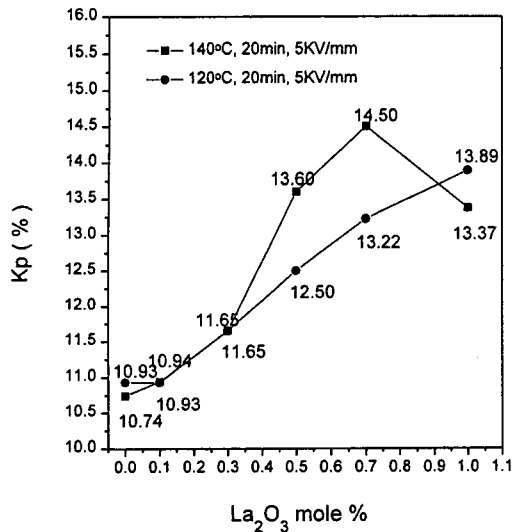


Fig. 9. K_p of 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ + 0.4wt%MnO₂ doped with La₂O₃ before and after poling at 5 kV/mm, 120°C or 140°C during 20minute.

O₃를 첨가한 소결체를 140°C에서 poling시 가장 높은 K_p 값인 14.5 %를 나타내었다. 이는 La₂O₃ 첨가량이 증가됨에 따라 ABO₃의 단위 격자 구조에서 A-자리에 대한 이온 변위가 증가하여 압전효과가 크게 나타난 것으로 생각된다. 1 mole% La₂O₃가 첨가된 소결체의 경우 140°C에서의 poling에 의해 K_p 값이 14.50 %에서 13.37 %로 감소되었으며, 120°C에서 poling된 경우 K_p 값이 13.22 %에서 13.89 %로 증가되어 140°C에서 poling처리된 경우와 근사한 값을 나타내었다. 한편 La₂O₃가 각각 3 mole%와 5 mole%로 첨가된 소결체의 경우 poling이 이루어지지 않았다. 이는 앞선 결정 구조 분석 XRD patterns으로부터 3 mole%이상의 La₂O₃가 첨가된 경우 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ + MnO₂ (0.4Wt%)계에서 그 고용한계를 넘음에 따른 제 2차상 형성에 의해 poling시 domain의 배향을 방해했기 때문인 것으로 생각된

다.

4. 결 론

La₂O₃가 각각 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5 mole % 첨가된 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ + 0.4wt%MnO₂계의 입도를 제어하고, 1250°C에서 PbZrO₃ 분위기 분말을 원료량의 1/2을 함께 넣고 소결체를 제조하여 소결 밀도, 결정 구조, 미세 구조 및 분극처리 전후의 유전 특성 및 압전 특성 등을 분석하였으며 이로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 제조된 소결체의 밀도는 7.683 g/cm³에서 7.815 g/cm³를 나타내었으며 3 mole% La₂O₃를 첨가한 경우 가장 높은 값을 나타내었다. La₂O₃ 첨가량을 증가시킴에 따라 평균 입경이 9.0 μm에서 1.3 μm까지 감소되는 경향을 나타내었다.

2) 결정구조 분석결과 La₂O₃를 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1 mole% 첨가시킨 경우 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ + MnO₂ (0.4Wt%) 계에 고용된 상을 보였으며, 3, 5 mole%로 첨가량을 증가시킴에 따라 제2차 상이 존재하는 것으로 확인되었다. 3 mole% 이상은 고용한계를 넘는 것으로 생각되었다.

3) 소결체를 120°C 또는 140°C에서 5 KV_{DC}/mm로 poling 전후의 La₂O₃ 첨가량이 0에서 3 mole%까지 증가될수록 1 KHz에서의 유전 상수가 증가되었으며, 유전손실은 모든 경우에서 1 % 미만의 값을 나타내었다. La₂O₃첨가량이 0, 0.5, 1, 3 mole%로 증가됨에 따라 큐리온도가 208°C, 183°C, 152°C 그리고 127°C로 감소 되었다.

4) La₂O₃가 증가됨에 따라 대체로 K_p 값이 증가됨을 알 수 있었으며, La₂O₃가 0, 0.1, 0.3 mole%로 증가됨에 따라 K_p 값의

poling 온도의존성은 나타나지 않았으나, 0.5 mole%와 0.7 mole%의 La₂O₃를 첨가한 경우 140℃에서 poling한 경우 보다 높은 K_p값을 나타내어 poling 공정이 온도 의존성을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 0.7 mole%의 La₂O₃를 첨가한 소결체를 140℃에서 poling한 경우 가장 높은 K_p값인 14.5 %를 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] 황학인, 박준식, 오근호, 한국요업학회지 33 (1996) 863.
- [2] 김호기, 전자세라믹재료, (반도출판사, 1994) pp. 60-80.
- [3] N. Setter and L.E. Cross, J. Appl. Phys. 51 (1980) 4356.
- [4] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskay and S.N. Popov, Soviet Solid Phys. 2 (1961) 2584.