

용융염합성법과 화학공침법에 의한 $A_2B_2O_7$ 형 압전세라믹스의
저온소성과 유전특성

Low Temperature Sintering and Dielectric Properties of $Sr_2Nb_2O_7$ Ceramics by
the Flux and the Chemical Coprecipitation Methods

김 태규 영남대학교 전자공학과
박 인호* 경북전문대학 전자과
남 효덕 영남대학교 전자공학과

Tea-Gyu Kim Dept. of Electronic Eng., Youngnam University
In-Ho Park Dept. of Electronic Eng., Kyungpook Junior College
Hyo-Duk Nam Dept. of Electronic Eng., Youngnam University

Abstract

Strontium niobate, $Sr_2Nb_2O_7$, was prepared by the molten salt synthesis (MSS) and the chemical coprecipitation method (CCP). Single phase $Sr_2Nb_2O_7$ was obtained by MSS and CCP at 750°C and 800°C, respectively. An intermediate phase of composition, $Sr_5Nb_4O_{15}$, appeared at 700°C when CCP method was employed. The resulting powder was observed to have finer particles and more uniform distribution of particle sizes, as compared to those obtained through the conventional method. Such powder characteristics allowed the use of a much lower sintering temperature of 1400°C. Grain-orientation along (0k0) direction, which is advantageous for improving dielectric properties, was also observed. The sintering characteristics and the dielectric properties prepared by MSS and CCP, were better than those by the conventional method.

1. 서론

다결정 압전재료로는 $BaTiO_3$, PZT 등 다수가 있는데 이들 재료는 높은 압전특성 때문에 실온에서 수백도의 온도범위에서 사용되고 있다. 그런데 인소가스 조정용 액츄에이터를 비롯한 특수용 압전체 응용분야에는 1000~1500°C 온도범위에서도 정상적인 동작이 되어야하기 때문에 이에 부합시키는 압전체 역시 대단히 높은 큐리 온도가 요구되고 있다.

1970년대 초에 발견된 평판형 페로브스카이트 구조를 가진 $A_2B_2O_7$ 형 화합물인 $Sr_2Nb_2O_7$ 과 $La_2Ti_2O_7$ 등은 큐리 온도가 1300~1500°C에 이른다.^(1,2) 그러나 현재 개발된 $Sr_2Nb_2O_7$ 와 같은 대부분의 고온 압전재료는 단결정으로 성장시켰으며 그 연구 대상도 상전이점과 결정구조 등을 조사하는 기초적 연구가 진행되어 왔을 뿐이다.^(3,4) 따라서 단결정으로 성장시키기 위해서는 많은 시간과 경비가 소요되고 있는 점을 감안한다면 쉽게 양산 할 수 있는 다결정 소결체를 제조함과 아울러 그 압전특성을 향상시키는 연구의 필요성이 절실하다.

본 연구에서는 높은 큐리온도를 가진 $A_2B_2O_7$ 형 압전체인 다결정 $Sr_2Nb_2O_7$ 및 $La_2Ti_2O_7$ 세라믹스를 용융염합성법(molten salt method : flux method)과 화학공침법(chemical coprecipitation method)으로 제조함으로써 소성 온도를 낮춤과 동시에 전기적 특성을 향상시키고자 한다.

2. 실험

본 연구에서는 용융염합성법과 화학공침법으로 $Sr_2Nb_2O_7$ 분말을 합성하였다. 용융염합성법으로 분말을 합성함에 있어서는 KCl과 NaCl을 flux로 택하였으며 원료 분말에 대한 flux의 몰비를 1:1 되게 하였다. 한편 화학공침법으로 $Sr_2Nb_2O_7$ 분말을 합성하는 과정은 그림 1과 같았다.

합성된 분말을 유압프레스를 이용하여 98MPa의 압력으로 가압하여 직경 15mm의 크기로 성형하였으며, 이를 1300~1500°C의 온도범위에서 소결하였는데, 이 때의 승온 속도를 150°C/hr로 하였다. 합성된 하소분말의 상구조를 XRD로 조사하여 제조방법에 따른 단일상이 얻어지는 하

3.2 소결과 입자 배향도

그림3은 제조방법을 달리하고 소결온도를 1500°C로 했을 때 $Sr_2Nb_2O_7$ 세라믹스의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 이 온도에서는 화학적공침법이 고상반응법과 용융연합성법보다 (0k0)면의 peak 강도가 크게 나타남을 알 수 있다. 화학적공침법에서는 소결온도가 높아짐에 따라 (0k0)면의 peak 강도 즉 입자배향도가 현저히 증가하였다.

Lotgering^(5,6)은 소결체의 배향정도를 정량화하기 위하여 식(5)와 같이 입자배향도 f 를 정의하였다.

$$f = (p - p_0) / (1 - p_0) \quad \dots (5)$$

그림3의 peak 강도로 부터 입자배향도를 이 식을 이용하여 구하였는데, 여기서 p 는 측정하고자 하는 배향된 시료에 대한 $\Sigma I(0k0)/\Sigma I(hkl)$ 값이고 p_0 는 1100°C에서 하소한 분말을 기준으로 한 $\Sigma I(0k0)/\Sigma I(hkl)$ 값이다.

그림4와 그림5는 제조방법에 따른 소결체에 대한 SEM

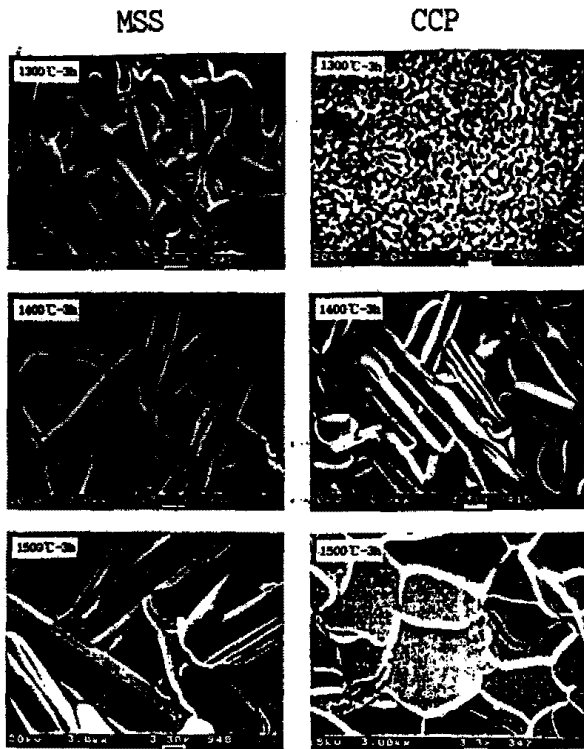


Fig. 4. SEM micrographs for $Sr_2Nb_2O_7$ samples sintered at different temperature for different time by the molten salt method and the Chemical coprecipitation method.

사진과 입자배향도를 나타낸 것이다. 그림에서도 소결온도가 높아짐에 따라 소결체의 위상이 커짐과 동시에 입자배향도가 증가하였으며 화학적공침법이 다른 방법에 비해 입자배향도가 뚜렷함을 재확인하였다. 그림6은 제조방법을 달리한 시편의 소결온도에 대한 밀도를 나타낸 것이다. 화학적공침법과 용융연합성법을 사용함으로써 낮은 온도에서 소결밀도가 높아졌음은, 즉 소결온도를 낮출 수 있음을 알 수 있다.

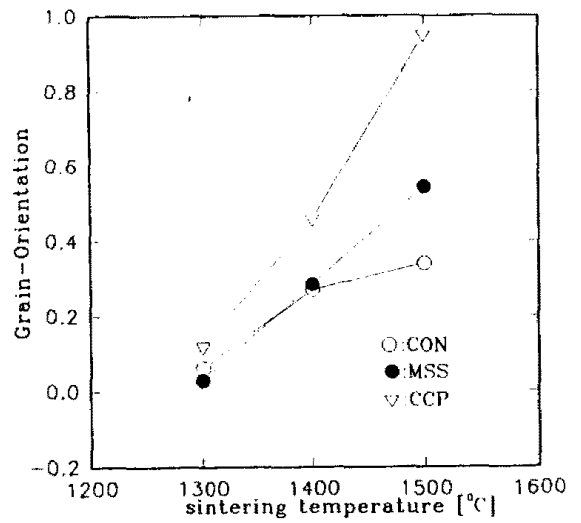


Fig. 5. Grain-orientation dependence on sintering temperature for $Sr_2Nb_2O_7$ ceramics prepared by various method.

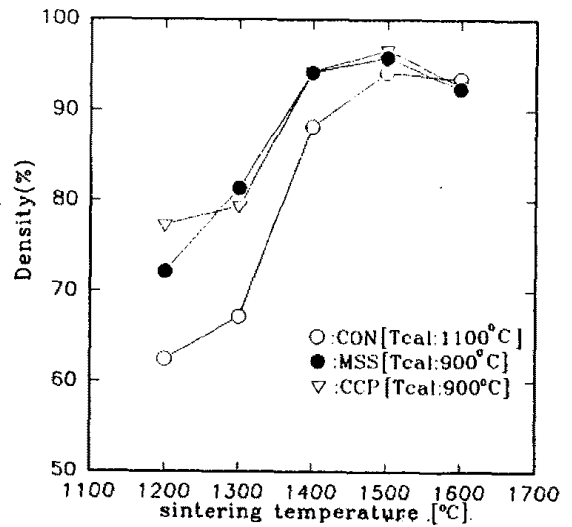


Fig. 6. Density dependence on sintering temperature for $Sr_2Nb_2O_7$ ceramics prepared by various method.

3.3 유전특성

그림7은 화학적공침법으로 제조된 $Sr_2Nb_2O_7$ 세라믹스에 대해 유전율의 주파수의존도를 진단방향별로 나타낸 것이다. 유전율은 절단방향에 따라 그 값이 현저히 다르음, 즉 입자배향의 이방성이 뚜렷하였으며, 특히 a-Cut인 경우 유전율의 값이 단결정에 손색이 없을 정도로 높았다.

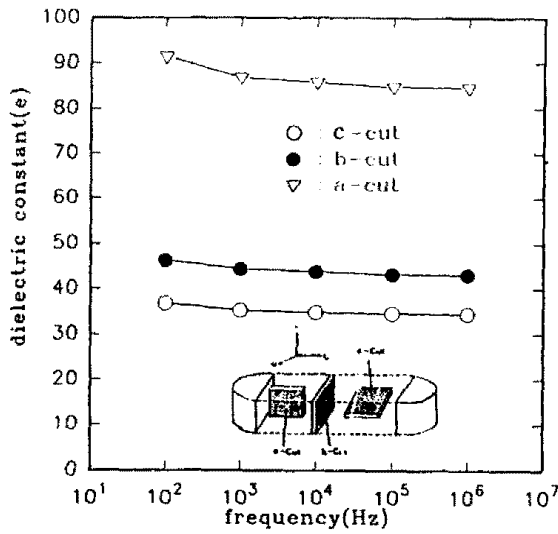


Fig.7. The frequency dependence of dielectric constant on cutting of grain oriented $Sr_2Nb_2O_7$ ceramics fabricated by the chemical coprecipitation method.

4. 결론

화학적공침법으로 제조된 분말은 중간생성물인 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 을 거쳐 $800^\circ C$ 에서 $Sr_2Nb_2O_7$ 분말이 합성되었고 용융융합성법에서는 $750^\circ C$ 에서 단일상이 나타나 두가지 방법 모두 고상반응법에 비해 소결온도를 낮출 수 있었다. 또 화학적공침법으로 제조된 분말은 고상반응법과 용융융합성법에 비해 미세하고 균일하였으며, 소결된 시편의 인자배향도가 좋았다. 한편 유전율 역시 화학적공침법과 용융융합성법이 고상반응법보다 좋았다.

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구(951-0820-029-2) 및 영남대학교 학술연구조성비로 수행된 연구의 일부임.

참고문헌

1. S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi and M. Takahashi, "Ferroelectric Properties of $Sr_2Nb_2O_7$ Single Crystal", J. Phys. Soc., Japn, 30, pp.300-301(1971).
2. S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushida and N. Yamada, "A New Ferroelectric : $La_2Ti_2O_7$ ", Ferroelectrics, 8, pp. 511-513 (1974).
3. N. Yamamoto, K. Honjo, M. Kimura and T. Kawamura, "New Phase of $Sr_2Ta_2O_7$ and $Sr_2Nb_2O_7$ Found by Electron Microscope and Diffraction", J.

Phys. Japan., 48(1), pp.185-191(1980).

4. N. Ishizawa, F. Marumo and S. Iwai, "Compounds with Perovskite-Type Slabs. IV., Ferroelectric Phase Transition in $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7(x=0.12)$ and $Sr_2Ta_2O_7$ ", Acta Cryst., B37, pp.26-31 (1981).

5. E. F. Lotgering, "Topotactical Reaction with Ferrimagnetic Oxides Having Hexagonal Crystal Structures", I, Inorg , Nucl. Chem., 9, pp.113-23 (1959).

6. M. Fukuhara, C. Huang, A.S. Bhalla and R. E. Newnham, "Grain Orientation and Electrical Properties of $Sr_2Nb_2O_7$ Ceramics ", J. Mat. Soc., 26, pp. 61-66(1991).