

부분수산법에 의해 제조된 PZT세라믹스의 미세구조와 Nb₂O₅ 첨가효과

Microstructure and Nb₂O₅ Additive Effect of the PZT ceramics prepared by Partial Oxalate Method

김태주*, 남효덕**
(Tae-Joo Kim*, Hyo-Duk. Nam**)

Abstract

PZT powder was prepared by partial oxalate method using (Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₂, Pb(NO₃)₂ and (COOH)₂ · 2H₂O as a precipitant. Nb₂O₅ additive effect on microstructure and piezoelectric properties of PZT ceramics were investigated.

The coexistence of rhombohedral and tetragonal phases of PZT ceramics at the sintering temperature of 1100°C was revealed from the X-ray diffraction patterns. The grain size PZT ceramics was decreased with the increase Nb⁵⁺. and the sinterbility of PZT ceramics was decreased with the increase Nb⁵⁺ addition. The electromechanical coupling factors K_p show above 0.60 at 1100°C sintering temperatre by Nb₂O₅ addition above 0.6mol%.

Key Words : PZT, Partial oxalate method, Nb₂O₅ Additive Effect, low-temperature sintering
Microstructure

1. 서 론¹⁾

PZT 압전세라믹의 특성을 향상시키고 용도에 적합한 세라믹을 제조하기 위한 대표적인 방법으로는 Perovskite 화합물을 이용한 PbTiO₃ - PbZrO₃ - Pb(A,B)O₃ 3성분계 세라믹과 PZT세라믹에 Nb, La, Fe, Ta, Cr, Co 또는 Mn과 같은 다양한 첨가제를 첨가하는 등의 방법이 알려져 있다.¹⁾

일반적으로 구조파라미터와 소결체의 입경, 치밀화와 전기적 특성은 첨가제의 첨가량에 의해 영향을 받는다.

연화제의 경우 ABO₃ perovskite 구조에서 A-자

리 결합을 생기게 하는데 일반적으로 도메인 재배열을 향상시켜 유전손실, 유전율, 전기기계결합계수 및 잔류분극을 증가시키고 기계적품질계수와 향전계를 감소시킨다.

한편, 입자제가 용이한 Sol-gel법²⁾, 알콕사이드법³⁾, 수열합성법⁴⁾, 분무건조법⁵⁾등과 같은 다양한 화학적인 방법의 도입은 화학양론적인 미세한 PZT분말과 하소 후에도 편석(segregation)이 없는 분말을 합성하게 되어 소결 후에 높은 소결밀도를 얻을 수 있게 되었다.

Kakegawa⁶⁾와 Yamamoto⁷⁾에 의해 사용된 부분수산법(partial oxalate method)은 조성의 불균일성을 감소시키고 높은 반응성을 가진 분말을 합성하게 하였다. Yamamoto⁷⁾는 ZT를 수열합성법에 의해 제조하고 PbC₂O₄를 ZT입자위에 공침시켜 고상반응법에 의해 PZT를 합성함으로써 균일한 미세구조와 높은 소결밀도를 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 PZT 압전세라믹스를 제조함에

* : 영남대학교 전자공학과
(경북 경산시 대동 214-1
Fax: 053-813-8230
E-mail : ktm5533@hanmail.net

** : 영남대학교 전자공학과

있어서 Yamamoto가 제안한 부분수산화법을 도입하여 미세하고 화학양론적인 PZT분말을 합성하였고 MPB(Morphotropic Phase Boundary)조성에 donor dopant로서 Nb_2O_5 를 첨가하여 그 첨가량을 변화시킴으로써 PZT의 미세구조와 전기기계결합계수의 변화양상에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

본실험에서는 일본 Sakai Chem.사의 상품화된 ($Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$)이하 ZTO)분말 사용하여 실험하였다.

부분수산화법에 의한 PZT분말을 합성하기 위해서 Pb부분을 대신할 1mol의 질산납 [$Pb(NO_3)_2$]과 함께 ZTO분말과 Nb_2O_5 분말을 평량하고, 여기에 증류수를 첨가하여 2.5mm ϕ 지르코니아볼을 이용하여 8시간동안 1차 습식혼합과정을 거친 후, 충분히 혼합분산된 슬러리를 자기교반기로 적당한 속도로 교반시키면서 옥살산[(COOH) $_2$]수용액을 한방울씩 적하시켰다. 이때 $Pb(NO_3)_2$ 와 (COOH) $_2$ 에 의해 ZTO분말은 코팅되어진다. 코팅되어진 분말을 다시 2시간의 습식혼합을 통해 PbC_2O_4 의 석출과 함께 미세하게 분쇄하였다. 이 반응의 결과로 [ZTO + PbC_2O_4]침전물과 함께 부산물로 질산[HNO $_3$]수용액이 남는데 이 질산수용액의 NO_3^{-1} 가 검출되지 않을 때까지 증류수로 분리세척하고 건조한 후, 이 분말을 710 $^{\circ}C$ 에서 하소시킴으로써 PZT분말을 합성하였다. 또한 합성된 PZT분말을 좀 더 미세하고 입도가 균일한 입자로 만들기 위해 다시 15시간 볼밀로서 미분쇄하였다.

성형은 결합제로 1wt% PVA를 첨가하여 조립한 후 직경 15mm의 원판형 몰드를 사용하여 98MPa의 압력으로 일축가압 성형하였다. 성형된 시편은 알루미늄 도가니를 이중으로 덮고 ($PbZrO_3$ + 10wt% ZrO_2)를 분위기 분말로 사용하여 공기중 500 $^{\circ}C$ 에서 6시간 열처리를 행한 후 250 $^{\circ}C/hr$ 의 승온속도로 850 $^{\circ}C$ ~ 1150 $^{\circ}C$ 에서 각각 3시간 유지시켜 소결을 행하였다.

건조된 시편은 두께와 지름을 측정한 후 시편의 양쪽 면에 은 전극을 입혔으며 650 $^{\circ}C$ 에서 30분간 열처리하였다.

전극부착 후 120 $^{\circ}C$ 의 silicon oil bath에서 3kV/mm의 전계를 30분간 가하여 분극처리하였다. 분극처리한 시편은 시편에 묻은 silicon oil을 제거한 후 24시간 공기중에서 aging시켰다. 압전특성 평가는

IRE standard에 근거한 공진-반공진 방법에 의해 LCZ 미터(HP-4277A)를 사용하여 행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 수산화 ZTO- PbC_2O_4 혼합분체의 SEM 사진인데 ZTO입자가 PbC_2O_4 분말을 코팅하고 있음을 보여주고 있다.

수산화(lead oxalate)이 분해될 때 현저한 CO_2 의 방출과 체적의 감소를 수반한다. 따라서 하소되어진 분말은 반응의 결과로 생기는 기포로 인해 2차 분쇄과정에서 더 용이하게 분쇄되어진다.

그림 2는 0.3 μm 정도 크기의 ZTO입자 표면 위에 0.01 μm 정도의 매우 미세한 PbO입자가 고착되어 있는 것을 보여주는 TEM사진이다. 이처럼 미세한 PbO입자크기는 ZTO와의 반응을 촉진하는 구동력으로 작용한다.

그림 2(b)는 Fig.1의 코팅된 수산연을 500 $^{\circ}C$ 로 열처리했을 때의 분말에 대한 EDX 패턴을 나타내고 있다. EDX분석에 의해서 Fig.2 (a)의 TEM상에서 나타나는 0.01 μm 정도의 미세한 입자가 PbO입자임을 확인할 수 있었다.

부분수산화법에서 PZT가 합성되는 과정은 다음의 식들과 같이 생각할 수 있다.

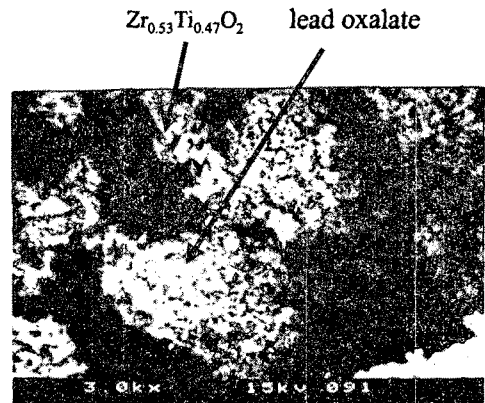


그림 1. 수산연에 의해 코팅된 $Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_2$ 의 전자현미경 사진.

Fig. 1. SEM micrographs of the coprecipitate of the $Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_2$ coated by lead oxalate.

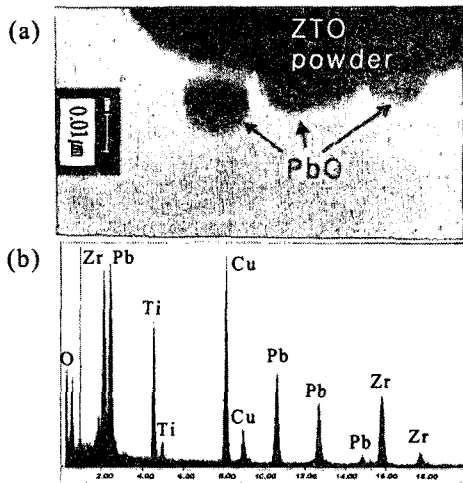


그림 2. 열처리된 PbO분말의 TEM과 EDX사진
 Fig. 2. TEM micrograph and EDX patterns of the PbO powders obtained by heating lead oxalate powder

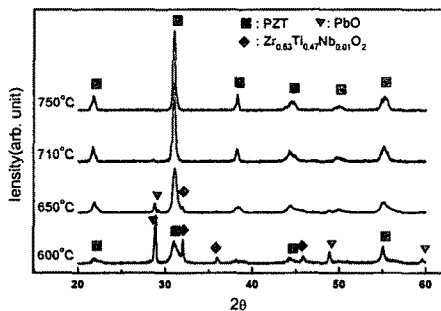
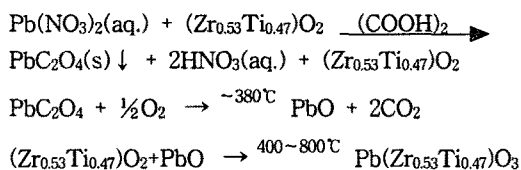


그림 3. PZT분말의 하소온도에 따른 X-선 회절패턴
 Fig. 3. X-ray diffraction patterns of calcined PZT powders

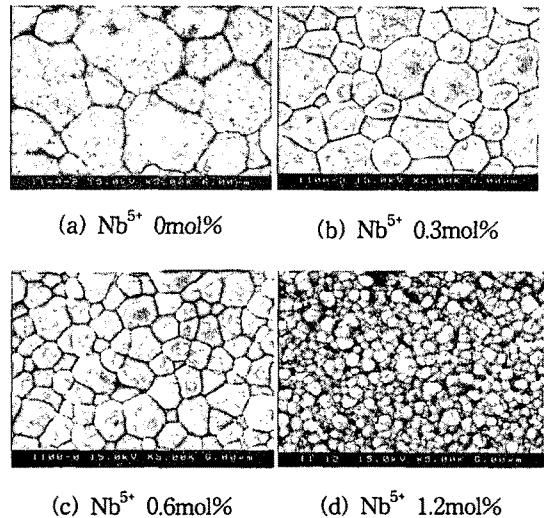


그림 4. Nb₂O₅ 첨가에 따른 SEM
 Fig. 4. SEM photographs of PZT with various Nb₂O₅ additives

그림 3은 부분수산화법에 의해 합성된 PZT분말의 XRD pattern을 600°C ~ 750°C에 걸쳐 하소온도 별로 나타낸 것이다. 그림 3에서 부분수산화법에 의한 분말제조방법에 의해 710°C의 낮은 하소온도에서 단일상의 perovskite상을 얻을 수 있었다. 이와 같이 부분수산화법에 의하면 고상반응법에 비하여 PZT생성온도가 낮아지는 이유는 다음 몇가지 이유로 설명될 수 있다.

첫째, 고상반응법에 의하면 PbO, ZrO₂, TiO₂로부터 PZT가 생성되기 전에 PbO, TiO₂로부터 중간생성물 PbTiO₃가 생성되었다가 이 PbTiO₃와 ZrO₂와 반응하여 PZT가 생성하는 것으로 알려져 있는데, 부분수산화법에서는 ZTO 하소분말을 사용함으로써 PbTiO₃의 생성을 거치지 않고 바로 PZT가 생성되기 때문에 PZT생성온도가 낮아진다고 볼 수 있다.

둘째, 부분수산화법에서 PbC₂O₄의 분해에 의해 생성되는 Pb는 입경이 0.01 μm로 보통 PbO보다 현저히 미세하기 때문에 낮은 온도에서도 PZT가 생성되는 것으로 생각된다.

그림 4는 부분수산화법에 의해 제조된 시편을 동일한 하소온도(710°C) 및 소결온도(1100°C)에서 Nb₂O₅ 첨가량을 각각, 0, 0.3, 0.6, 1.2mole% 첨가된 경우의 SEM사진이다. Fig. 4에서 Nb₂O₅의 첨가량이 증가함에 따라 입자의 크기가 감소하는 경향을 보였다.

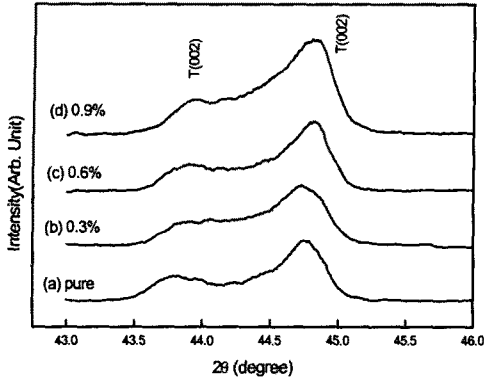


그림 5. $2\theta = 43\text{--}46^\circ$ 에서 Nb_2O_5 첨가량에 따른 소결체의 XRD 분석

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of sintered PZT ceramics with variation of Nb_2O_5 content at $2\theta = 43\text{--}46^\circ$

그림 5는 정방정상과 능면체정상의 상대량을 조사하기 위해 Nb_2O_5 첨가량을 달리해 1100°C 에서 소결한 PZT세라믹스의 $2\theta = 43^\circ$ 에서 45.7° 사이를 측정된 X선 회절 모양을 나타낸 것이다. 하소분말의 X선 회절 모양과 같이 여전히 정방정상과 능면체정상이 공존하였으며 공존하는 조성범위는 하소분말에 비해 감소하였다.

그림 6은 부분수산화법으로 제조한 시편을 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서 소결시킨 시편의 밀도를

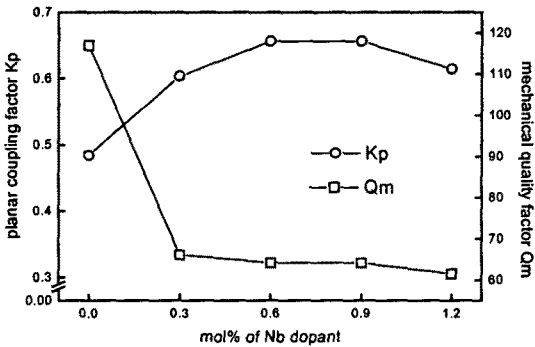


그림 7. Nb_2O_5 첨가량에 따른 K_p 와 Q_m 의 변화
Fig. 7. Variation of K_p and Q_m of Nb_2O_5 doped PZT

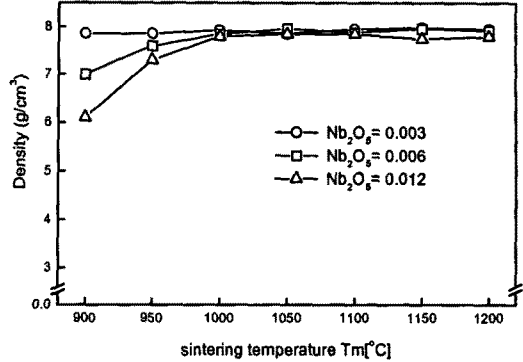


그림 6. Nb_2O_5 첨가량에 따른 소결밀도

Fig. 6. Bulk density of PZT ceramics with various Nb_2O_5

나타낸 것으로 Nb_2O_5 첨가량이 증가함에 따라 Nb_2O_5 의 입성장 억제 효과로 인한 PZT 세라믹스의 소결온도가 증가함을 보이고 있다. 따라서 Nb_2O_5 첨가는 PZT세라믹스의 소결을 억제하는 효과가 있음을 보였다.

그림 7은 1100°C 에서 소결된 PZT세라믹스의 Nb_2O_5 첨가량에 대한 전기기계결합계수와 기계적품질계수를 함께 나타낸 것인데 Nb_2O_5 첨가에 의해 전기기계결합계수가 증가하였고 기계적품질계수는 감소하였다. 이와 같이 전기기계결합계수의 증가는 Nb_2O_5 첨가시 Pb 빈자리의 발생으로 인한 물질이동의 용이함과 그로 인한 분극의 촉진에 기인하는 것으로 생각된다.

Nb_2O_5 가 0.3mol%첨가되었을 때가 전기기계결합계수는 가장 낮게 나타났으며 Nb_2O_5 첨가량이 0.6mol%이상의 PZT세라믹스에서 전기기계결합계수가 60%이상으로서 전기적 특성을 만족하였다.

4. 결론

1. 부분수산화법을 사용함으로써 고상반응법에 비해 710°C 의 낮은 온도에서 균일한 PZT분말을 얻을 수 있었다.
2. Nb_2O_5 의 첨가는 소결시 grain의 성장을 억제시키고 Nb_2O_5 의 입성장 억제효과로 인해 PZT 세라믹스의 소결온도는 증가되었다.
3. Nb_2O_5 의 첨가량이 0.6mol %이상에서 전기기계

결합계수가 60%이상으로 전기적 특성을 만족하였다.

참고 문헌

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook Jr and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics"(Academic Press, New York, pp. 135-171, 1971
- [2] Y. I. Park, M. Miyayama "Electrical Properties of $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ [PZT] Fibers Fabricated by Sol-Gel Technique" Key Engineering Materials Vols 157-158, pp33-40, 1999.
- [3] R. C. Buchannan and J. Boy, Effect of Powder Characteristics on Microstructure and Properties in Alkoxide-Prepared PAT Ceramics", J Electrochem. Soc., Vol. 132, No. 7, pp.1671-1677, 1985
- [4] K. Kakegawa, K. Arai, Y. Sasaki, and T. Tomizawa, "Homogeneity and Properties of Lead Zirconate Titanate Prepared by a Combination of Thermal Spray Decomposition Method with Solid-State Reaction", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 71, No. 1, C49-C52, 1988.
- [5] D. W. Johnson, JR, "Nonconventional Powder Preparation Techniques", Amer. Ceram. Soc. Bull., Vol. 71, No. 1, C49-C52, 1988.
- [6] K. Kekegawa, J. Mohri, T. "Synthesis of $(Ba,Pb)(Zr,Ti)_3$ Solid Solution Having No Compositional Fluctuations", J. Amer. Ceram. Soc. 68(1985) C205
- [7] T. Yamamoto, "Optimum Preparation Method for Piezoelectric Ceramics and Their Evaluation", Amer. Ceram. Soc. Bull., Vol. 71, No. 6, pp. 978-985, 1992