

## 하소온도가 PZT 의 소결특성에 미치는 영향

정수태 · 이우일\* · 조상희\*

부산개방대학 전자공학과

\*경북대학교 전자공학과

(1984년 9월 26일 접수)

### Effect of Calcining Temperature on Sintering Characteristics of PZT

Su-Tae Chung, Wu-II Lee\* and Sang-Hee Cho\*

Dept. of Electronics Eng., National Pusan Open Univ.

\*Dept. of Electronics Eng., Kyung-pook National Univ.

(Received 26 Sep., 1984)

#### ABSTRACT

The effect of calcining temperature ranged from 700°C to 1100°C on sintering characteristics of morphotropic  $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$  doped with  $Nb_2O_5$  has been investigated. The ratio of sintered grain size to calcined grain size decreased as the calcining temperature increased. The hardness as well as the sintered density of the samples reached a maximum at about 900°C. The X-ray diffraction pattern of the sintered sample showed both tetragonal and rhombohedral phases. The tetragonal phase intensity increased with the calcining temperature going through a maximum at about 900°C while the rhombohedral phase intensity remained unaffected. The both intensity were about the same at 900°C. The dielectric constant of the sintered samples reached a maximum while the dielectric dissipation factor showed a minimum at the calcining temperature of about 1000°C.

#### I. 서 론

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  는  $x=0.5$ 부근에서 tetragonal 과 rhombohedral 상의 morphotropic 조성으로 되고, excellent 압전성과 높은 유전률을 가진다는 것이 Jaff, et al.<sup>1)</sup>에 의하여 알려진 이래, 이에 대한 많은 연구가 계속되고 있다.  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (이하 PZT 라 함)는 소결조건<sup>2,3)</sup>첨가불순물의 종류와 첨가량<sup>4,5)</sup> 및 원료의 조성<sup>6)</sup>에 따라 전기적 성질 및 소결특성이 바뀐다. 전기적 성질 및 소결특성은 대부분 소결체의 미세구조에 관련을 가지며, 소결체의 미세구조는 세라믹의 입자크기에 주로 관계하고, 이에 대한 문헌도 발표되어 있다. 그러나 위에 언급한 논문은 대부분 하소온도를 자기달리하고 있다<sup>7,8)</sup>. 세라믹의 공정중에서 하소조건은 소결체의 미세구조에 중요한 영향을 미치며, 이는 다시 소결체의 전기적 성질 및 소결특성에 영향을 미칠 것으로

예측된다.

Buckner, et al.<sup>9)</sup>은  $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ 의 하소 및 소결조건에 대한 소결밀도와 유전특성을 조사하였다. 그들은 이 물질의 소결밀도가 하소온도의 영향을 받으며, 하소온도가 증가함에 따라 소결밀도가 증가함을 밝혔으나 하소 및 소결조건에 따른 유전특성은 검토하지 않았다. Cho, et al.<sup>10)</sup>은  $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 의 불멸법에 의한 분말크기가 하소온도의 증가에 따라 증가하며 유전률은 하소온도가 800°C에서 900°C로 변함에 따라 증가하다가 그 이상의 온도에서는 감소함을 밝혔다.

그러나 자기 다른 하소온도에 대한 하소분말의 입자크기와 소결밀도 및 소결체의 유전특성을 계통적으로 검토한 것은 없었다.

본 논문에서는 PZT의 morphotropic 조성에 있어서의 하소분말 및 소결체의 입자크기, X선회절, 밀도,

경도, 비유전률 및 유전손실률을 조사하고 하소온도가 PZT 의 소결특성 및 유전특성에 미치는 영향을 검토하여 하소온도가 변화함에 따라 소결체의 입경, 밀도 및 경도가 크게 변하고, 비유전률 및 유전손실률이 변화함을 밝혔다.

## II. 실험

### 2-1) 분말의 준비

본 실험에 사용한 시약은 Table 1과 같다.

Table 1. Raw Materials

Material	Crystal class	Purity (%)	Grain size ( $\mu\text{m}$ )
PbO(massicot)	Orthorhombic	99.86	1.25-2.5
ZrO <sub>2</sub> (baddeleyite)	Monoclinic	99.52	0.5
TiO <sub>2</sub> (rutile)	Tetragonal	99.92	0.5-1.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	99.78	—

PbO, ZrO<sub>2</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 을 몰비로 1 : 0.53 : 0.47 로 혼합하고 첨가물로서 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 을 0.9wt% 및 PbO 을 3wt% 과잉 첨가하였다<sup>3,7)</sup>. 용기는 폴리에틸렌제의 용량 800 cc 의 것을, 불은 옥석(자연석)을 그리고 에틸알코올은 99.5%의 것을 사용하였다. 불, 분말, 알코올을 중량 비로 1 : 1 : 1로 하고 10시간 혼합하였다. 이때 혼합기의 회전속도는 250 rpm 이고 볼마모량은 약 0.01wt% 였다. 혼합분말은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 도가니에 80g씩 넣고 밀폐시킨후 700, 800, 900, 1000 및 1100°C 의 온도에서 각각 2시간씩 하소하였으며, 전기로의 온도상승률은 200°C/h로 하였다. 이때 1000°C 까지 하소한 분말은 쉽게 부서지나, 그 이상에서 하소한 것은 조금 단단하였다. 따라서 1100°C 에서 하소한 분말은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유칼에 넣어 약 2분동안 분쇄하였다. 위의 하소분말을 각각 불 : 하소분말 : 알코올을 1 : 1 : 1의 무게비로 분말

에 넣고 회전속도 250 rpm 으로 10시간동안 혼합 분쇄하였다. 이때 볼 마모량은 0.01~0.02wt% 였다.

### 2-2) 소결

하소한 분말에 5% PVA 수용액을 20wt% 첨가하여 1 ton/cm<sup>2</sup> 의 압력을 가하여 원판형으로 성형하였다. 성형한 시료의 두께는 약 1.3mm 이고 직경은 15mm 였다. 약 600°C 에서 4 시간 유지하여 PVA 를 태워버리고, 시료의 치수를 측정하였다. 위에 준비한 자기하소온도를 달리한 5 가지 시료를 동일 도가니 속에 넣어 밀폐한 후 1200°C 로 2 시간 소결하였고, 전기로의 온도상승률은 150°C/h 로 하였으며, 온도하강률은 150°C/h 로 하여 900°C 까지 하강시킨 후 전기로 속에서 상온까지 자연냉각 시켰다.

### 2-3) 측 정

하소분말과 소결체의 표면에 Au 를 증착시켜 이것을 SEM(JEOL, JSM-35CF)으로 입자를 관찰하였고, 입자의 크기는 대각선방법으로 구하였다. X선회절분석은 Rigaku D/MAX-II A로 하였다. 소결체의 수축률과 밀도는 세라믹 시험법<sup>11)</sup>에 따라 측정하였고, 경도는 비커스 경도계(Akashi MVK-E)를 사용하여 측정하였다. 유전특성을 측정하기 위하여 시료를 0.5mm 두께로 연마후 스크린 인쇄법으로 은전극을 양면에 붙였다. 정전용량과 유전손실률의 측정은 밀피어던스 미터(Delica-1200)로써 주파수 1KHz 에서 하였고, 저항 측정은 고저항 미터(HP-4329A)로 하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 3-1) 분말의 특성

Fig. 1은 700~1100°C 의 온도범위에서 2시간 하소한 것을 분말로써 10시간 혼합 분쇄한 하소분말의 표면입자상태를 전자현미경으로 촬영한 것이다. 하소온도가 증가함에 따라 하소분말의 입자의 크기가 증가

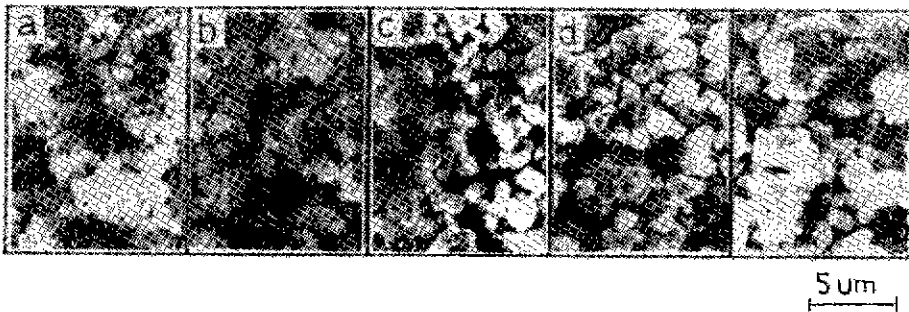


Fig. 1. SEM micrographs of calcined powders at  
a) 700°C, b) 800°C, c) 900°C, d) 1000°C, e) 1100°C

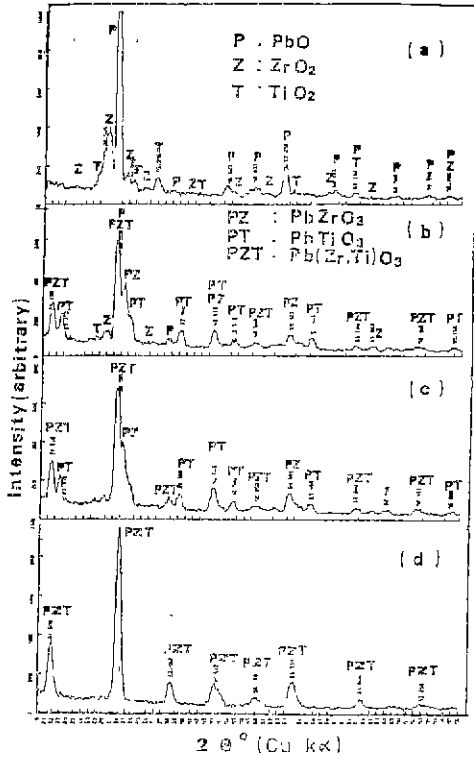


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  powders. a) raw material, b) calcined at  $700^\circ\text{C}$  for 2 hours, c) "  $800^\circ\text{C}$  " " d) "  $900^\circ\text{C}$  " "

하였다.

Fig. 2는 각 온도에서 하소한 분말의 X선회절분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)는  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  및  $\text{TiO}_2$ 의 혼합물에 대한 것이고, Fig. 2(b)는  $700^\circ\text{C}$ 에서 하소한 분말로써  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  및 PZT의 혼합물로 되어 있으며, 아직도 미반응 물질인

$\text{PbO}$  및  $\text{ZrO}_2$ 가 존재하고 있음을 알 수 있다. Fig. 2(c)는  $800^\circ\text{C}$ 에서 하소한 것으로  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  및 PZT의 조성임을 알 수 있다. 그러나 Fig. 2(d)와 같이 하소온도가  $900^\circ\text{C}$  이상에서는 PZT 이외의 상은 관찰되지 않았다.

### 3-2) 소결 특성

Fig. 3은  $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 하소한 분말을  $1200^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결한 시료의 SEM 사진이다. 여기서 하소온도가 높아짐에 따라 입자의 크기가 증가함을 알 수 있다. 소결입자의 크기는  $700^\circ\text{C}$  및  $800^\circ\text{C}$ 에서의 하소분말에 미반응 물질이 일부 존재하기는 하나 하소분말의 입경이 작은 것일수록 소결입자의 성장률이 크게 일어난다. 이러한 관계를 자세히 밝힐 것이 Fig. 4이다.

이 그림에서 하소분말의 입경 및 소결체의 입경을 하소온도의 증가에 따라 지속적으로 증가함을 나타내며 소결체의 입경과 하소분말의 입경비는 하소온도가 증가함에 따라 거의 직선적으로 감소함을 알 수 있다.

Fig. 5는  $1200^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결한 시료의 하소온도에 대한 X선회절분석 결과이다. PZT의 morphotropic 부근에서는 tetragonal과 rhombohedral상이 나타난다<sup>12)</sup>. 이러한 tetragonal과 rhombohedral상은  $2\theta = 43^\circ \sim 46^\circ$  범위에 존재한다. X선회절분석에서 (002)면과 (200)면의 존재는 tetragonal과 rhombohedral상이 공존함을 나타내고, (200)면만 존재한다면 rhombohedral상만이 존재함을 뜻한다<sup>13)</sup>. Fig. 5에서 (002)면과 (200)면의 회절강도는 하소온도에 관계없이 모두 존재한다. 이것으로부터 본 시료의 조성이 morphotropic임을 알 수 있다. 그리고 (002)면과 (200)면의 회절강도에서 (002)면의 회절강도가 하소온도에 따라 변화함을 나타낸다. 즉 하소온도가 높아지면 (002)면의 회절강도가 증가하고 하소온도가  $900^\circ\text{C}$ 에서는 (002)면과 (200)면의 회절강도가 비슷하며, 하소온도가  $900^\circ\text{C}$

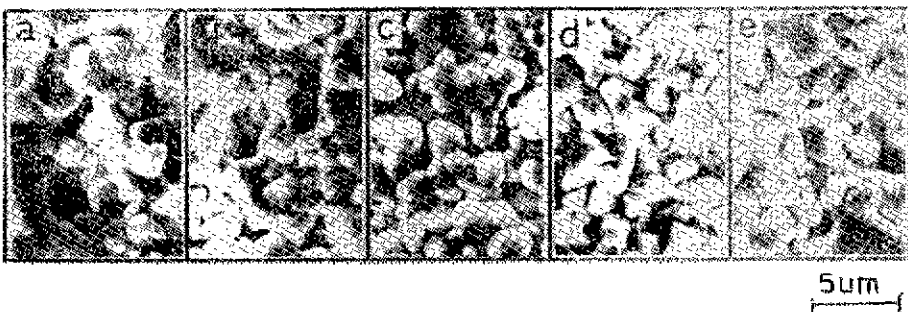


Fig. 3. SEM micrographs of samples sintered at  $1200^\circ\text{C}$  after calcined at a)  $700^\circ\text{C}$ , b)  $800^\circ\text{C}$ , c)  $900^\circ\text{C}$ , d)  $1000^\circ\text{C}$ , e)  $1100^\circ\text{C}$

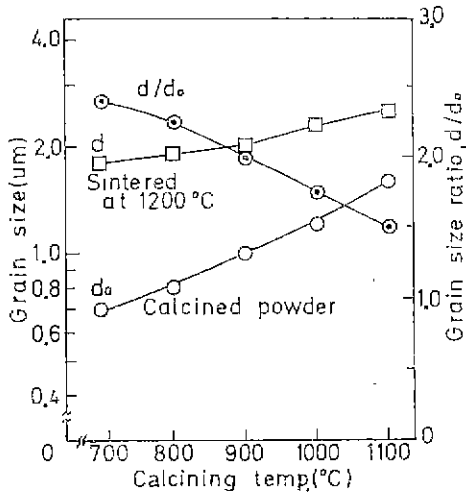


Fig. 4. Variation of grain size with calcining temperature.

를 넘으면 (002)면의 회절강도가 점차로 감소한다 Kakegawa, et al.<sup>13)</sup>은  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ 의 조성에서 tetragonal과 rhombohedral 상의 공존범위는  $0.52 \leq x \leq 0.55$  이고,  $x$ 가 증가할수록 (002)면의 회절강도가 감소하고  $x \geq 0.55$ 일 때는 rhombohedral 상, 즉 (200)면만이 나타남을 보고하였다. 또한 (002)면의 회절강도변화는 PZT에 있어서 tetragonal 상의 존재를 정량적으로 나타낸다. Jaffe<sup>1)</sup>는 tetragonal과 rhombohedral 상이 공존하는 조성에서는 높은 유전율과 압전성질이 나타남을 밝혔다. 그리고 Kakegawa, et al.<sup>13)</sup>은 tetragonal과 rhombohedral 상이 공존하는 영역중 (002)면의 회절강도가 높은 조성에서 높은 유전율이 나타남을 보고하였다. 본 실험의 X선회절 결과로부터 동일한 조성에 있어서도 하소온도에 따라 (002)면의 회절온도가 다르므로 하소온도가 900°C 일때 (002)면의 회절강도가 가장 크게 나타났으므로 하소온도가 900°C인 경우가 높은 유전성 및 압전성질을 가진다는 것을 예견할 수 있다.

Fig. 6은 1200°C에서 2시간 소결한 시료의 소결밀도, 수축률, 경도 및 입경을 하소온도의 함수로서 나타낸 것이다. 소결밀도는 하소온도의 증가에 따라 점차적으로 증가하며, 하소온도가 900°C 일때 밀도가 최대로 되고 그 이상의 하소온도에 있어서는 오히려 감소하였다. 이것은 Buckner, et al.<sup>9)</sup> 및 Cho, et al.<sup>10)</sup>의 결과와 일치하였다. 그러나 하소온도가 900°C를 넘는 시료의 소결밀도가 감소하는 이유는 다음과 같이 생각된다. 소결은 분말의 입경이 작고 입경의 분포가 원형

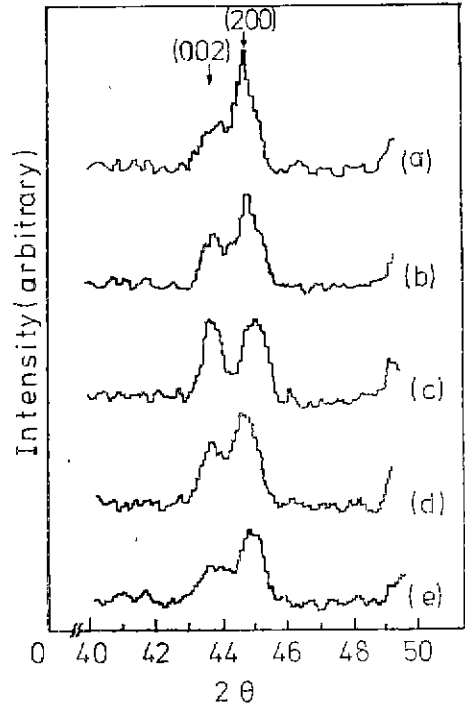


Fig. 5. XRD patterns of samples sintered at 1200°C for 2 hours after calcined at a) 700°C b) 800°C c) 900°C d) 1000°C e) 1100°C

일수록 향상된다<sup>14)</sup>. Fig. 1에서 1000°C 이상의 온도에서 하소분말의 입자형태는 원형보다는 4각형에 가깝고, 평균입자의 크기도 1 $\mu$ m 이상이 있다. 이러한 분말을 정형시키 소결하면 입자사이의 접촉면이 적어지므로 소결반응이 적게 일어나고, 소결체의 입자증가율이 감소하기 때문이다. 그러므로 높은 밀도의 소결체를 얻기 위해서는 적당한 입자크기의 분말을 사용함이 좋다(본 실험의 경우에는 약 1 $\mu$ m).

Fig. 6에서 수축률은 하소온도의 증가에 따라 서서히 감소하며 하소온도가 900°C를 넘으면 그 감소율은 커진다. 이것은 하소분말의 PZT 생성이 900°C에서 이미 완료되었고, Fig. 4에서 하소분말에 대한 소결체의 입경비는 하소온도가 증가함에 따라 감소하기 때문이다. 하소온도가 높은 것일수록 스결시에 시료의 수축률이 감소한다.

경도는 PZT의 소결특성에 있어서 별로 언급되지 않고 있다. 그러나 세라믹자체의 경도는 기계적취급에 매우 중요하다. Fig. 6에서 경도는 하소온도가 900°C까지는 증가하고 그 이상의 하소온도에서는 오히려 감소

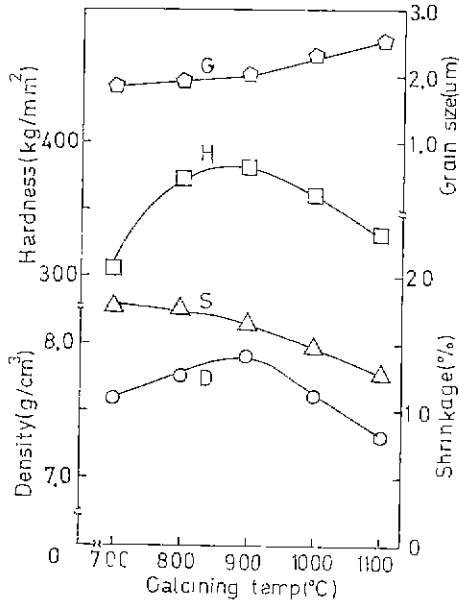


Fig. 6. Variation of density, shrinkage, hardness and grain size with calcining temperature for sintered at 1200°C for 2 hours.

함을 나타낸다. Okazaki<sup>15)</sup>는 PZT + MnO<sub>2</sub> 계에 있어서 경도는 밀도의 증가에 따라 증가하고, 입경의 증가에 따라 감소함을 밝혔다. 본 실험에서 하소온도가 900°C까지는 입경의 증가가 적은 반면에 밀도가 크게 증가하였기 때문에 경도가 증가하였다. 그러나 하소온도가 900°C 이상에서는 하소온도가 증가함에 따라 밀도는 감소하고 입경은 커지므로 경도는 감소한다고 생각된다.

3-3) 유전특성

Fig. 7은 1200°C에서 2시간 소결한 시료의 하소온도에 대한 비유전률, 유전손실률 및 저항률을 나타낸 것이다. 그림에서 비유전률은 하소온도가 증가함에 따라 점차로 증가하며 하소온도가 1000°C에서 최대값을 나타내고 그 이상의 온도에서는 급격히 감소하였다. 일반적으로 세라믹에 있어서 비유전률은 입경의 증가에 따라 증가하며<sup>16,17)</sup>, 밀도의 증가에 따라 증가한다<sup>18)</sup>. 비유전률이 하소온도 1000°C에서 최대가 되는 이유는 Fig. 6에서 1000°C에서 하소한 시료의 소결밀도가 900°C에서 하소한 분말보다 작으나, 소결체 입경은 오히려 증가하였으므로 비유전률은 하소온도가 1000°C 경우에 높은 값이 나타난다고 생각된다.

저항률은 하소온도의 증가에 따라 감소하였다. 저항

률은 소결체의 입경이 증가함에 따라 감소한다<sup>7)</sup>. 그러나 1000°C 이상에서 소결체의 입경이 크게 증가하였으나 저항률은 밀도의 감소로 인한 소결체 내부의 기공에 영향을 받으므로 급격한 저항률의 감소는 나타나지 않는다고 생각된다.

유전손실률은 하소온도의 증가에 따라 감소하다가 하소온도가 1100°C일 때 조금 증가하였다. 유전손실률은 저항과 경전용량의 곱에 반비례한다. Fig. 7에서 하소온도에 따라 비유전률은 증가하고 저항증가에 따라 유전손실률은 감소하는 경향이 있으며, 하소온도가 1100°C일 때는 저항률도 감소하고 비유전률도 감소하므로 유전손실률은 증가한다.

Table 2는 1200°C에서 2시간 소결한 시료의 하소온도에 대한 Curie 상수 및 Curie-Weiss 온도를 나타낸 것이다. 강유전체에서 Curie-Weiss 법칙은 다음과 같다.

$$\epsilon \approx \frac{C}{T - T_0} \dots \dots \dots (1)$$

여기서  $\epsilon$ 는 비유전률 C는 Curie 상수,  $T_0$ 는 Curie-Weiss 온도이다.  $T_0$ 와 C의 값은 온도에 대한  $1/\epsilon$  곡선에서 구할 수 있으며, 이 결과를 Table. 2에 나타내었다. 여기서 Curie 상수 C는 하소온도에는 거의 무관하며 Curie-Weiss 온도는 하소온도가 증가함에 따라 조금씩 증가하는 경향을 보인다.

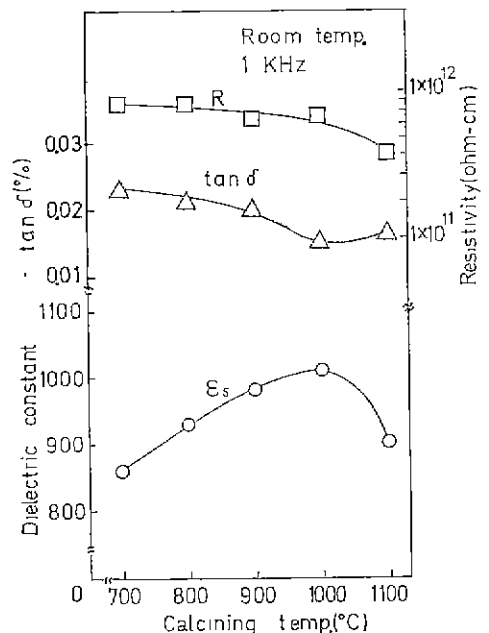


Fig. 7. Variation of tanδ, dielectric constant and resistivity with calcining temperature.

**Table 2.** Curie Constant and Curie-Weiss Temp.

Calcining temp. (°C)	C	T <sub>0</sub> (°C)
700	4.6×10 <sup>5</sup>	345
800	4.3×10 <sup>5</sup>	348
900	4.8×10 <sup>5</sup>	351
1000	4.4×10 <sup>5</sup>	352

**IV. 결 론**

1200°C 에서 2 시간 소결한 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>+0.9wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 하소온도에 대한 소결상태를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 700°C~1100°C 의 온도범위에서 하소할 분말을 1200°C 에서 2 시간 소결하였을 때 하소온도가 높을수록 소결체입경의 하소분말 입경에 대한 비는 감소하였다.

2. X선회절분석에서 tetragonal 상 (002)면의 회절강도는 하소온도가 900°C 까지는 증가하며, 900°C 에서는 rhombohedral 상 (200)면의 회절강도와 거의 같고 그 이상의 온도에서는 감소하였다.

3. 경도 및 밀도는 하소온도가 900°C 까지는 점차적으로 증가하고 그 이상의 온도에서는 감소하였다.

4. 유전률은 하소온도가 1000°C 까지는 점차적으로 증가하고 그 이상의 온도에서는 감소하였으며, 유전손실률은 유전률과 반대현상을 나타내었다.

5. Curie-Weiss 온도는 하소온도가 증가함에 따라 조금씩 증가하였다.

**Reference**

1. B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Lead Titanate Solid Solution Ceramics" *J. Appl. Phys.*, **25**, pp. 809-810 (1954).
2. V. L. Balkevich and C. M. Flidlider, "Hot-Pressing of Some Piezoelectric Ceramics in the PZT System", *Ceramurgia International*, **2** (2), pp. 81-87 (1976).
3. D. E. Witter and R. C. Buchanan, "Low-Temperature Densification of Lead Zirconate Titanate with Vanadium Pentoxide Additive", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(8), pp. 485-490 (1981).
4. Frank Kalcsar, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain Three or Five-Valent Additions", *J. Am.*

- Ceram. Soc.*, **42**(7), pp. 343-349 (1959).
5. M. Tainhashi, "Electrical Resistivity of Lead Zirconate Titanate Ceramics Containing Impurities", *Japan J. Appl. Phys.* **10**(5), pp. 643-651 (1971).
6. D. A. Berlincourt, C. Cmolic and B. Jaffe, "Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate Zirconate Compositions", *Proc. IRE*, **48** (2), pp. 220-229 (1960).
7. J. J. Dih and R. M. Fulrath, "Electrical Conductivity in Lead Zirconate Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(9-10), pp. 418-451 (1978)
8. Shu-Sheng Chiang, et al., "Effect of Processing on microstructure and Properties of PZT Ceramics", *Ceram. Bull.*, **60**(4), pp. 484-489(1981).
9. D. A. Buckner and P. D. Wilcox, "Effects of Calcining on Sintering of Lead Zirconate Titanate Ceramics", *Ceram. Bull.*, **51**(3), pp. 218-222 (1972).
10. S. H. Cho and J. V. Biggers, "Characterization and Sintering of Lead Zirconate Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10), pp. 743-746 (1983).
11. A. I. Andrews. "Ceramic Tests and Calculations", John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 27-29 (1957).
12. K. Kakegawa, et al., "Pb (Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>) O<sub>3</sub> 의 正 方 晶, 三 方 晶 境 界 での 組 成 變 動, 日 本 化 學 會 誌, **5**, pp. 711~721 (1976).
13. K. Kakegawa and J. Mohri, "Sluggish Transition Between Tetragonal and Rhombohedral Phases of Pb (Zr, Ti)O<sub>3</sub> Prepared by Application of Electric Field, " *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (10), pp. 515-519(1982).
14. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics (2nd)", John Wiley & Sons, New York, pp. 448-515 (1976).
15. 岡崎清, "セラミック誘電體工學 (増補版)", 學誠社, pp. 526 (1978).
16. Kiyoshi Okazaki and Kunihiro Nagata, "Effects of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(2) pp. 82~86 (1973).
17. Nobutatsu Yamaoku, et al., "SrTiO<sub>3</sub>-Based Boundary Layer Capacitor Having Varistor Character-

- istics", *Ceram. Bull.*, **62**(6), pp.698-703(1983). PZT Ceramics." *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(9-10),  
18. D.R. Biswas, "Electrical Properties of Porous pp.461-462 (1978).