

수열합성에 의한 $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}Ti_{0.495}Zr_{0.425}O_3$ 계의 분말제조 및 K_p 특성

이명교 · 홍창희*

부산개방대학 전자공학과

* 동아대학교 전자공학과

(1986년 1월 9일 접수)

Formation of Powders and Electromechanical Coupling Factor of $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}Ti_{0.495}Zr_{0.425}O_3$ by Hydrothermal Synthesis

Myong-Kyo Lee and Chang-Hee Hong*

Dept. of Electronic Eng. Pusan National Open Univ.

*Dept. of Electronic Eng. Dong-A University

(Received January 9, 1986)

ABSTRACT

Formation of powders and electromechanical coupling factor of $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}Ti_{0.495}Zr_{0.425}O_3$ by hydrothermal synthesis are described. The hydrothermal reactions each were accomplished at $120^\circ C \sim 250^\circ C$ for 5 hours and sintering was accomplished at $1,200^\circ C$ for 1 hour.

The PZT powders by hydrothermal synthesis were formed above $160^\circ C$ and the forms were cubic types. The ratio of grain size of sintered sample to powder was slowly decreased with the rising of hydrothermal reaction temperature but decreased rapidly above $220^\circ C$. Sintering density was decreased with the rising of hydrothermal reaction temperature above $160^\circ C$ but dielectric constant was increased. Electromechanical coupling factor, k_p was almost constant at $160^\circ C \sim 240^\circ C$ range and the value of k_p was about 0.43 - 0.45.

1. 서 론

1880년 P. & J. Curie에 의해 압전기현상이 발견된 이래, 1947년 Robert¹⁾는 단일성분체인 티탄산바륨 세라믹에 높은 직류바이어스를 가하면 壓電體가 되는 것을 발견하였다. 그후 1954년 Jaffe 등²⁾에 의하여 압전성이 우수한 $PbTiO_3 - PbZrO_3$ 의 2성분계 세라믹이 개발되었으며, 1959년 Smolenskii³⁾ 등의 복합페로브스카이트형 강유전체에 대한 연구는 3성분계 PZT의 발전에 큰 영향을 미쳤다.

$Pb(A \cdot B)O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 와 같은 3성분계는 $PbTiO_3 - PbZrO_3$ 와 같은 2성분계에 새로운 2, 3개의 금속이온 A와 5, 6개의 금속이온 B를 첨가하여

$Pb(A \cdot B)_a - Ti_b Zr_c O_3$ 로 $a + b + c = 1.00$ 이 되게 하여 完全固溶시켜 우수한 압전성을 지니는 압전세라믹이다.

이러한 3성분계 PZT의 분말합성법에는 침전법, 공침법 및 고상반응법 등 다양하나, 이들은 대개 $500^\circ C \sim 900^\circ C$ 의 높은 온도에서 하소를 하여야 하며, 하소시 PbO의 휘발은 PZT계 압전체의 전기적 특성에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있고⁴⁾ 특히 고상반응법에는 분말의 균일성, 분쇄, 혼합, 성형 및 소결 등에 문제가 있다고 보고하고 있다.⁵⁾ 그러나 수열합성법은 저온액상반응에서 PZT를 생성시키므로 PbO의 휘발을 방지할 수 있고 또한 입도가 균일하며 잘 발달된 결정질을 얻을 수 있으므로 하소공정이 생략될 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 염화물계를 배합하여 증화한 후 얻어진 수산화물을 autoclave에 넣고 비교적 저온에서 수열반응⁶⁻¹⁰⁾ 시킴으로써 결정화 미분말을 얻어 수열반응온도에 따른 분말제조와 그 소결특성 및 전기기계결합계수(k_p)를 측정하였다.

그 결과 수열합성에 의한 PZT의 분말생성 온도는 반응온도 160°C 이상이어야 하고 결정의 형태는 육면체를 나타내었으며, 소결밀도는 반응온도의 증가에 따라 감소하였으나 유전상수는 증가현상을 나타내었다. 전기기계결합계수 k_p 는 반응온도 160°C ~ 240°C범위에서 거의 일정한 값을 나타내었다.

2. 실험

2-1) 원료준비 및 분말제조

본 실험에 사용한 원료로는 $PbCl_2$, $ZrOCl_2$, $TiCl_4$, $MnCl_2$ 및 $SbCl_3$ 를 준비하였다. 여기서 $TiCl_4$ 는 공기중의 수분과 반응하여 연막을 발생시키고 또 불과 작용하여 가수분해를 일으키므로 Ti 양을 일정하게 조정하기 위하여 냉각된 증류수에 $TiCl_4$ 를 용해시킨후 이 수용액에 5N-NaOH를 가하여 $TiO(OH)_2$ 겔을 만들어 900°C로 소성하여 Ti 농도를 결정하였다.

Fig. 1은 $Pb(Mn_{1/3} Sb_{2/3})_{0.08} Ti_{0.495} Zr_{0.425} O_3$ 조성을 갖는 분말을 얻기 위한 그 제조공정을 나타낸 것이다. $PbCl_2$, $ZrOCl_2$, $TiCl_4$, $MnCl_2$ 및 $SbCl_3$ 를 혼합한 원료에 증류수를 넣어 충분히 교반한 후 다시 10N-NaOH를 가하여 스테인레스제 autoclave에 넣고 수열반응온도 120°C~250°C 범위에서 각각 5시간 교반하였다. 이때 온도상승률은 70°C/h였고 실온까

지 자연냉각시켰다. 용액중에 생성된 침전물을 수거하여 여과분리하고 세척하였으며 이때 세척한 물을 conductivity Meter (CM-07)로 측정하여 비저항치가 0.1M Ω 이 될 때 까지 충분히 세척한 후 80°C에서 약 20시간 건조시켜 분말을 얻었다.

2-2) 시편제작 및 소결

수열합성에서 얻은 분말을 0.5g씩 계량하여 1 ton/cm²의 압력으로 직경 10mm, 두께 약 1.5mm의 원판형 시편을 만들었다. 이 시편을 도가니(Al_2O_3 crucible)에 넣고 다시 작은 도가니로 덮은 후 ($PbO+ZrO_2$) powders로 공백을 채우고 뚜껑을 덮어 밀폐시킨후 승온속도 200°C/h로, 소결온도 1,200°C에서 한시간 소결하여 상온까지 자연냉각 시켰다.

2-3) 측정

PZT분말의 반응상태는 X선 회절분석으로 고찰하였고 시편의 입경상태는 SEM사진으로, 또 소결밀도는 아르키메데스방법으로 측정하였다.

시편의 두께를 0.5mm, 직경을 8mm로 연마한 후, 시편의 양면에 직경 6mm의 은전극을 스크린 인쇄법으로 부착하였다. 전극을 붙인 후 620°C에서 20분간 열처리를 하였다.

시편의 유전상수는 LCR-METER (ZM-341)을 이용하여 측정하였으며, 임피던스-공진주파수 관계는 LCZ-METER (HP-4277A)를 이용하였다. 여기서 유전상수는 상온에서 1KHz 일 때의 값이고, 전기기계결합계수 k_p 는 다음과 같은 尾上의 실험식¹¹⁾을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{1}{k_p^2} = \frac{0.395}{\frac{f_a - f_r}{f_r}} - 0.574$$

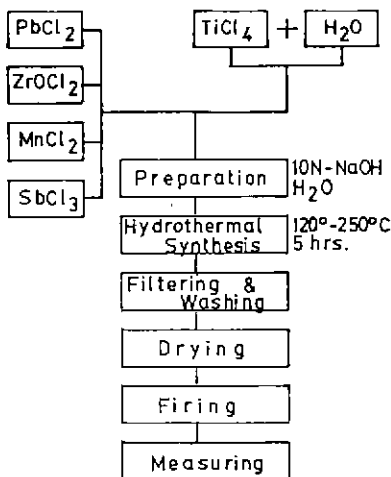


Fig. 1. Flow diagram of process sequence.

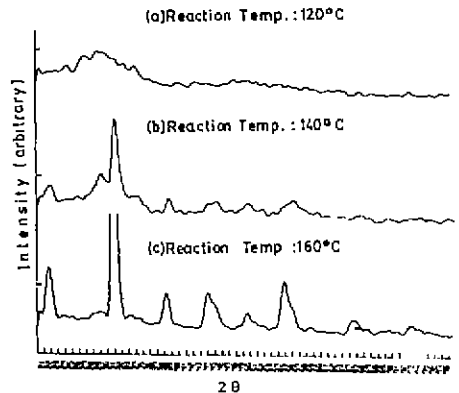


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of powders for temperature of hydrothermal synthesis.

여기서 f_r 는 공진주파수이고, f_a 는 반공진주파수를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3-1) 수열합성온도에 따른 반응상태

Fig. 2(a)는 반응온도 120°C에서 5시간 동안 수열 반응시킨 분말에 대한 X선회절분석이고, Fig. 2(b)는 140°C에서, Fig. 2(c)는 160°C에 대한 것이다.

Fig. 2(a)는 아직 미결정화 상태이고 PZT가 거의 생성되지 않고 있음을 알 수 있고(Fig. 3(a)참조) Fig. 2(b)에서는 PZT가 생성되긴 하지만 $PbTiO_3$ 계의 화합물이 많이 생성되었고 또한 $PbZrO_3$ 계의 화합물도 존재하였다(Fig. 3(b)참조). 그러나 Fig. 2(c)의 160°C에서는 생성된 화합물이 모두 결정화가 되었음을 알 수 있다.(Fig. 3(c)참조)

Chung¹²⁾등에 의하면 PbO , ZrO_2 및 TiO_2 의 혼합물

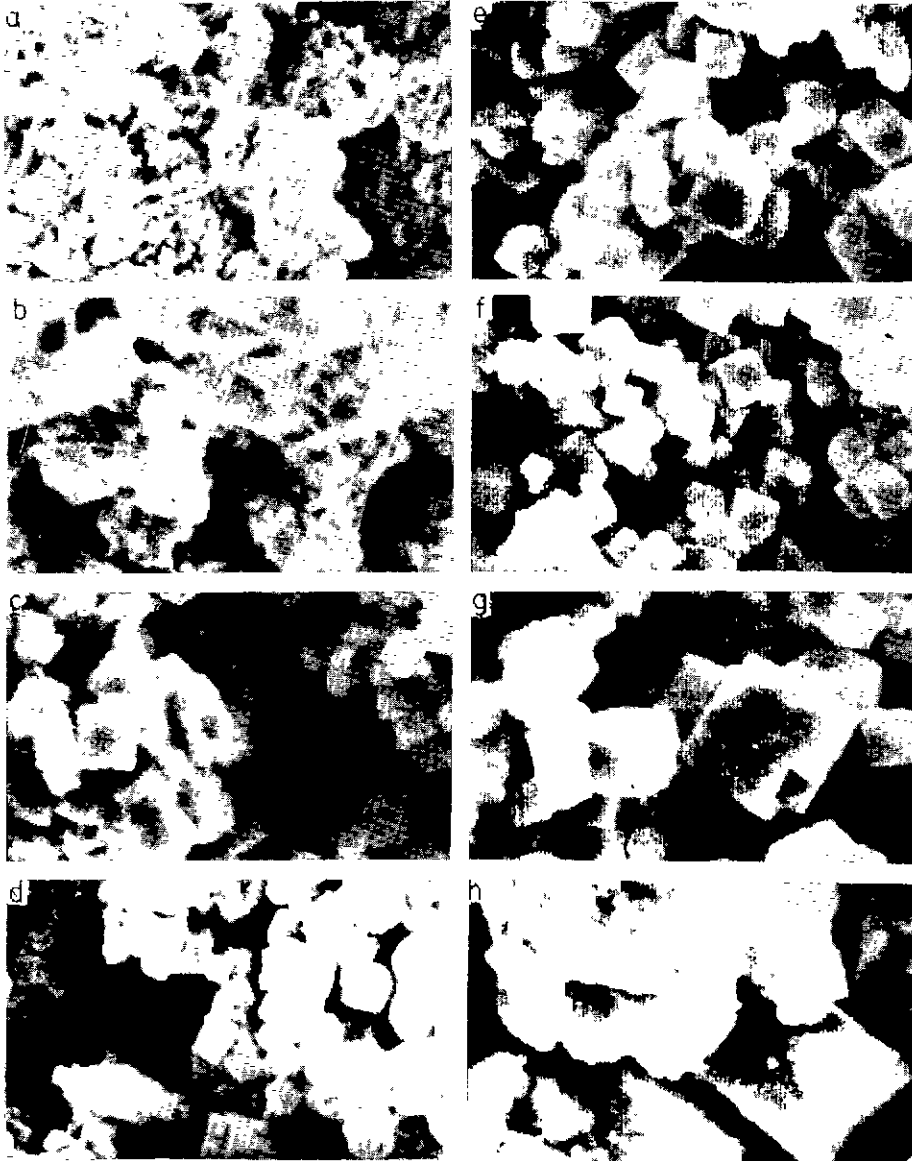


Fig. 3. SEM micrographs of powders by hydrothermal synthesis reacted at a) 120°C, b) 140°C, c) 160°C, d) 180°C, e) 200°C, f) 220°C, g) 240°C, h) 250°C.

에서 하소온도 800°C ~ 900°C 부근에서 모두 PZT 가 된다고 보고하고 있다. 따라서 수열합성은 산화물로 출발한 ball-mill 법 보다 비교적 낮은 온도에서 반응이 일어나고 이때 PbO의 반응 역시 저온의 혼합수용액중에서 일어나므로 하소시에 일어나는 PbO의 휘발을 방지할 수가 있다.^{13,14)}

3-2) 반응온도에 따른 입경

Fig. 3은 수열반응온도에 따른 합성분말의 SEM사진이다. Fig. 3(a)의 반응온도 120°C의 사진에서는 결정화가 보이지 않고 Fig. 2(a)의 X선 회절분석 결과로 미루어 보아 PZT가 생성되지 않았음을 알 수 있다. Fig. 3(b)의 140°C에서는 120°C에서와는 달리 반응이 일어났음을 관찰할 수 있으나 앞의 Fig. 2(b)에서 확인한 바와 같이 PZT 분말의 결정화를 역시 찾을 수 없다. 그러나 Fig. 3(c)의 160°C 사진에서는 분말의 결정화가 이루어 졌음을 알 수 있고 X선 회절분석 결과로 보아서도 화합물이 모두 PZT임을 확인할 수 있다. 따라서 전술한 바와 같이 수열합성에 있어서 PZT가 생성되는 온도는 160°C 이상임을 알 수 있다. 또한 Fig. 3(d) ~ (h)에서 보는 바와 같이 반응온도가 증가할수록 분말의 입경이 증가함을 알 수 있다. 한편 수열반응으로 제조된 분말은 모두 육면체의 단결정이고 균일함을 나타내었으며 또한 공침법이나 고상반응법에서 행하는 하소공정을 생략할 수 있었다.

Fig. 4는 분말입경의 크기와 이 분말을 성형하여 소결하였을 때 소결체의 입경의 크기 및 그 비(소결체 입경 d / 분말의 입경 d_0)를 나타내었다. 분

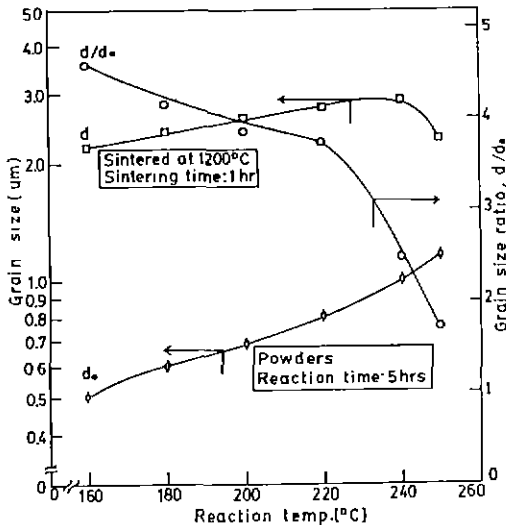


Fig. 4. Grain size vs reaction temperature.

말입경의 크기는 반응온도의 증가에 따라 저수직 증가를 나타내었다. 한편 소결체의 입경은 반응온도 240°C 까지는 온도증가에 따라 증가하다가 그 이상의 온도에서는 오히려 감소하는 경향이 나타났다. 이 이유를 밝히고자 소결체의 입경 대 분말입경의 비를 조사해 본 결과 반응온도가 220°C 까지의 증가에는 서서히 감소하였으나 220°C 이상에서는 급격히 감소함을 보였다. 분말의 소결과정에서 분말의 입경이 작으면 그 접촉면적이 커서 소결체의 입경이 빨리 성장되므로 그 입경비가 크다는 것이 보고되었다.¹⁵⁾ 한편 Fig. 3에서 분말의 입자형태가 모두 육면체를 띄고 있으며, 그 소결체의 미세구조에서도 반응온도가 240°C 이상에서는 입제사이의 기공이 많고 그 기공도 매우 큼을 보였다.

그러므로 반응온도 240°C 이상에서 소결체의 입경이 저하하는 이유는 분말의 입자가 너무 크면 입자상호간의 접촉면적이 적기 때문에 소결반응시 입자간의 결합력이 저하되어 소결체의 입자선장이 둔화된다고 생각된다. 따라서 분말의 입자가 과대하면 소결체의 입자선장이 저하됨을 알 수 있다.

3-3) 소결밀도 및 유전상수

Fig. 5는 수열반응온도에 따른 소결밀도 및 유전상수를 나타낸 것이다. 각 반응온도에서의 시료를 1,200°C에서 1시간 동안 소결하였다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 결정화가 이루어지는 온도인 160°C 이상에서는 소결밀도는 반응온도가 증가함에 따라 감소하는 현상을 보였다. 일반적으로 소결체의 입경이 작고 응집현상이 적은 분말일수록 소결밀도가 증가된다는 사실은 잘 알려져 있다.⁵⁾ 본 실험에서도

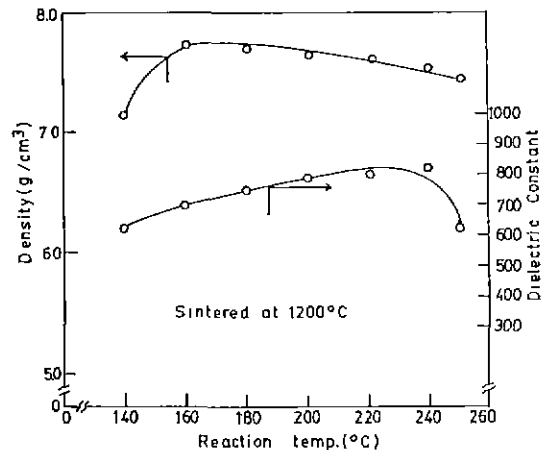


Fig. 5. Density & dielectric constant vs hydrothermal synthesis temperature.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 반응온도가 160°C에서 분말입경이 가장 작고 수열반응온도가 증가함에 따라 분말입경이 증가하므로 소결체의 밀도가 감소현상을 나타내는 것은 보고된 사실과 거의 일치하였다. 그러나 160°C이하에서 소결밀도가 감소하는 이유는 전술한 바와 같이 X선 회절분석결과 $PbTiO_3$ 가 많았고 그외에 $PbZrO_3$ 및 PZT삼성분체가 존재하였으며, 또한 SEM사진으로 보아 분말이 너무 미세하여 분말상호간의 응집현상이 나타나기 때문에 오히려 소결밀도가 저하된다고 생각된다. 이러한 결과는 Cho 등¹⁶⁾의 molten salt 합성에서도 지적하고 있다. 그러므로 수열반응시 PZT계의 분말합성에 있어서는 완전결정화가 이루어지는 160°C 이상이 바람직함을 알 수 있다.

유전상수는 수열반응온도가 증가함에 따라 증가한 반면에 240°C 이상에서는 감소하였다. 수열반응온도가 증가함에 따라 유전상수가 증가하는 이유는 세라믹의 유전상수는 소결밀도가 증가하면 증가하게 되며¹²⁾ 또 소결체의 입경이 커짐에 따라 증가된다고¹⁷⁾ 보고하고 있으나, 본 실험의 Fig. 4와 Fig. 5에서 보는 바와 같이 반응온도 증가에 따라 입경의 증가율이 밀도의 감소율보다 크므로 유전상수가 증가한다고 생각된다. 또한 반응온도 240°C 이상에서 유전상수의 값이 감소하는 이유는 전술한 바와 같이 소결시 소결체의 입경이 작고 또 밀도가 낮은 값을 나타내기 때문이라 생각된다. 이러한 현상은 Yamaoka¹⁷⁾ 및 Okazaki¹⁸⁾의 결과와 비슷한 경향이다.

3-4) 전기기계결합계수 (k_p)

Fig. 6은 수열반응온도에 따른 전기기계결합계수 k_p 를 나타낸 것이다. 이 그림에서 전기기계결합계수 k_p 는 수열반응온도 160°C ~ 240°C까지는 거의 일정한 값을 가지고 240°C 이상에서는 낮은 값을 나타냈다. k_p 값이 이러한 경향을 나타내는 것은 소결밀도와 유전상수의 값에 기인한다고 여겨진다. k_p 값은 소결밀도와 유전상수가 클 때 커진다고 보고하고 있다.^{12), 19)} 그러므로 Fig. 6에서 보는 바와 같이 반응온도 160°C ~ 240°C 범위에서는 소결밀도는 감소하나 유전상수는 증가하였으며 240°C 이상에서는 소결밀도와 유전상수 모두 낮은 값을 나타내고 있다. 따라서 본 실험에서는 160°C ~ 240°C의 반응온도범위에서 k_p 값은 거의 일정한 값 0.43 ~ 0.45의 범위이고 240°C 이상의 반응온도에서는 매우 낮은 값을 보인다고 생각된다. 이상의 결과로부터 수열합성에 있어서 반응온도는 160°C ~ 240°C 범위가 가장 적합함을 알 수 있다.

4. 결 론

$Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}Ti_{0.495}Zr_{0.425}O_3$ 계의 압전세

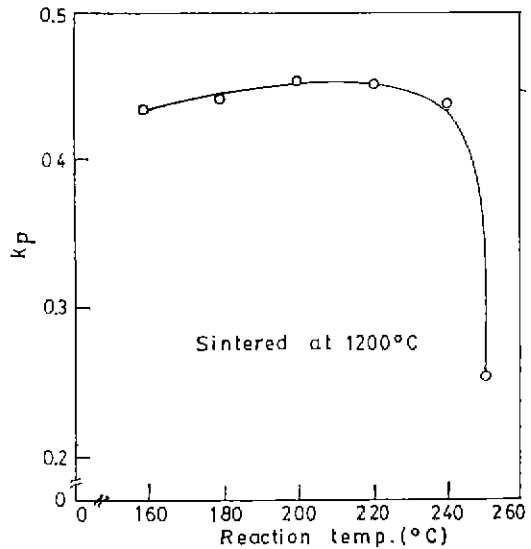


Fig. 6. k_p vs hydrothermal synthesis temperature.

라믹을 얻기 위하여 $PbCl_2$, $ZrOCl_2$, $TiCl_4$, $MnCl_2$ 및 $SbCl_3$ 를 배합한 산성수용액을 10N-NaOH로 중화하여 수산화물로 한 후 autoclave에 넣고 수열반응시켜 분말을 제조하였다. 수열합성에서 120°C ~ 250°C 범위의 반응온도가 소결특성 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 반응온도 160°C 이상에서 PZT 결정화가 이루어졌고 이때 결정의 형태는 육면체를 나타내었다.
- 2) 소결체의 입경 대 분말입경의 비는 반응온도 220°C까지는 서서히 감소하였으나 그 이상의 온도에서는 급격히 감소하였다.
- 3) 수열반응온도가 증가함에 따라 소결밀도는 감소하였고, 반면에 유전상수는 증가하였다.
- 4) 전기기계결합계수 k_p 의 값은 반응온도 160°C ~ 240°C 범위에서 거의 일정한 값을 나타내었고 그때의 값은 약 0.43 ~ 0.45였다.

REFERENCE

1. S. Roberts, "Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate", *Phys. Rev.*, **71** (12), 890 - 95 (1947).
2. B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate - Lead Titanate Solid Solution Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **25** (6), 809 - 10 (1954).

3. G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of A Number of Complex Compounds", *Soviet Phys. - Solid State*, **1**(10), 1429 - 37 (1960).
4. A. H. Webster, T. B. Weston, and N. F. H. Bright, "Effect of PbO Deficiency on the Piezoelectric Properties of Lead-Zirconate-Titanate Ceramics", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50** (7), 491-93 (1967).
5. 宗宮重行, "新素材セラミックスに ずける信頼性と粒調整", *セラミック基板特集*, 63-71, March (1985).
6. 田崎潤三・尾崎義治・水谷惟恭, "セラミックスの製造プロセス", *セラミックス*, **16** (11), 940-47, (1981).
7. 月館隆明・津久間孝次, "ジルコニア粉末", *セラミックス*, **17** (10), 816-22 (1982).
8. 松本忠恕, "フラインセラミックス用原料について", *耐火物*, 34-197 (4), 8-20 (1982).
9. 宗宮重行, "水熱反應法による超微粒子 粉體の合成", *色材サロン*, **57** (7), 403-8 (1984).
10. 宗宮重行, "ジルコニア粒の製法と用途", *日本金屬學會會報*, **23** (2), 97-103 (1984).
11. 電子材料工業會, "壓電セラミックスとその應用", *電波新聞社*, 東京, 35-36 (1974).
12. S. T. Chung, W. I. Lee, and S. H. Cho, "Effect of Calcining Temperature on Sintering Characteristics of PZT", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **22** (1), 40-46 (1985).
13. A. I. Kingon and J. B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics ; I, Atmosphere Control", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **66** (10), 253-56 (1983).
14. A. I. Kingon and J. B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics ; II, Effect of PbO Content on Desification Kinetics", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **66** (11), 256-60 (1983).
15. 金文一, 李東熙 編譯(日本粉末冶金技術協會編), "粉末冶金 燒結機構", *清文閣*, 102-228 (1983).
16. S. H. Cho and J. V. Biggers, "Characterization and Sintering of Lead Zirconate Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (10), 743-46 (1983).
17. N. Yamaoka, M. Masuyama and M. Fukui, "SrTiO₃-Based Boundary Layer Capacitor Having Varistor Characteristics", *Ceram. Bull.*, **62** (6), 698-703 (1983).
18. K. Okazaki and K. Nagata, "Effect of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **56** (2), 82-86 (1973).
19. N. Vchida and T. Ikeda, "Electrostriction in Perovskite Type Ferroelectric Ceramics", *Jap. J. Appl. Phys.*, **6** (9), 1079-88 (1967).