

공침법에 의한 PZT-Ceramics의 제조

안영필 · 최석홍 · 이병우
한양대학교 무기재료공학과
(1988년 1월 19일 접수)

Preparation of PZT-Ceramics by Coprecipitation Method

Y. P. Ahn, S. H. Choi and B. W. Lee
Dept. of Inorganic Mat'l's Eng. Han Yang Univ.
(Received January 19, 1988)

요 약

하소증 나타나는 PbO 휘발을 억제하고 보다 저온에서 소결 시키기 위하여 균질한 PZT-ceramics 분말을 자성분의 염용액을 이용한 공침법을 사용하여 얻었다.

이 방법으로 하소온도와 소결 온도를 상당히 낮출수 있었으며, 이렇게 제조한 PZT-ceramics는 우수한 소결 특성 및 전기적 특성을 나타내었다.

ABSTRACT

In order to prevent the PbO vaporization during calcination and to produce the powder of good sinterability, a coprecipitation method for preparing homogeneous Lead-Zirconate-Titanate (PZT) powder from aqueous salt solution is described.

In this method, The PZT-ceramics show low calcining and sintering temperature, and they have good sintering and electronic properties.

I 서 론

PZT 세라믹의 제조에 있어 Allxoide 법⁽¹⁾은 고가의 원료 및 반응시간등의 문제와 Spray drying, 수열합성 및 공침법⁽²⁾에서는 적당한 용매 및 용질의 선택등에서 제약을 받게된다.

본 실험에서는 비교적 값싼 시료인 Pb의 Nitrate와 기타 성분의 chloride를 이용한 공침법을 사용하여 PZT를 제조 하였으며, 이를 여러 소결 온도별로 소결한 다음 그 소결 특성 및 전기적 특성까지의 비교를

통해 우수한 소결체 설계의 가능성을 확립하고 양산이 필요한 실용성의 범위에까지 연구의 폭을 넓히고자 하였다.

따라서 본 실험의 조성은 PZT 기본조성으로 Tetragonal 과 Rhombohedral 과의 MPB (morphotropic phase boundary) 근처인 $PbZr_{0.54}Ti_{0.46}O_3$ 와 여기에 첨가제를 첨가하여 그 특성변화를 알아보기 위해 1.5 wt.%, 3wt.% $LaCl_3$ 를 첨가 하였으며, PLZT-ceramic 제조를 위해 역시 Tet./Rhomb.의 MPB 근처인 $Pb/La/Zr/Ti = 92/8/60/40$ ($Pb_{1-x}La_x$

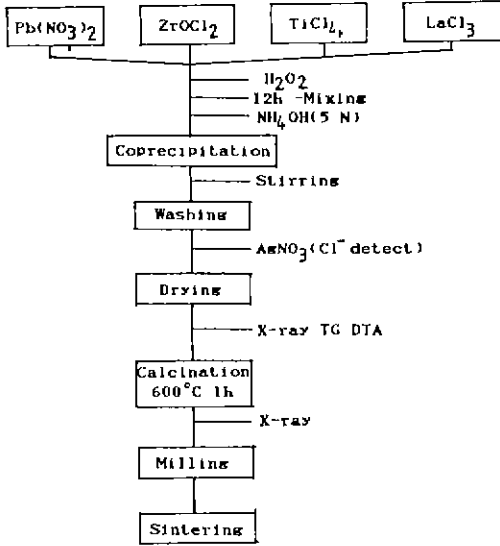


Fig. 1. Flow diagram for PZT - ceramics preparation

$(Zr_y Ti_{1-y})_{1-x} O_3$, $x = 0.08$, $y = 0.60$)⁽³⁾의 조성을 선택하여 실험하였다.

II 실험

II-1 분말의 준비와 소결

본 실험에 사용한 원료는 Table 1 과 같으며 원하는 조성인 $PbZr_{0.54} Ti_{0.46} O_3 = P$, $PbZr_{0.54} Ti_{0.46} O_3 + 1.5 \text{ wt.}\% \text{ LaCl} = P_1$, $PbZr_{0.54} Ti_{0.46} O_3 + 3 \text{ wt.}\% \text{ LaCl}_3 = P_2$, $Pb/La/Zr/Ti = 92/8/60/40 = P_L$ 의 조성에 맞도록 (이하 P, P₁, P₂, P_L로 약술) 각 열의 수용액을 조제한 후 사용하였다. Fig.1은 그 공정도를 나타낸 것이다.

각염의 수용액은 원하는 mole 비 맞추어 섞고 Ti의 Hydrolysis를 막기위해 H₂O₂를 첨가⁽⁴⁾하여 12시간

Table 1. Chemical Reagent Materials

Materials	Purity	Grade
Pb(NO ₃) ₂	99.0	G. r
ZrOCl ₂	99.0	G. r
TiCl ₄	99.9	E. p
LaCl ₃	99.9	E. p
NH ₄ OH	58.0	E. p
H ₂ O ₂	30.0	G. r

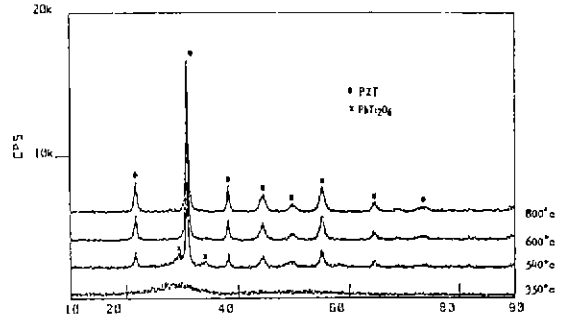


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of powders prepared by coprecipitation.

동안 충분히 교반한 후 5N-NH₄OH 수용액에 spray시켜 침전을 얻었다. 이때 pH는 반응이 끝난 후 9~10이 되도록 하였으며 이로써 얻은 침전물은 복합 산화물로써 제용돼지지 않게 하기 위하여 높은 암모니아수를 사용하여 세척 하였으며 이를 AgNO₃ 수용액에 Cl⁻ 이온이 검출되지 않을 때까지 계속하였다.

얻은 분말은 600°C에서 1시간 동안 하소한 후 cold isostatic mold로 1.05 ton/cm²의 압력으로 원판형으로 성형하였고 P, P₁, P₂, P_L은 각각 1100~1250°C 각 50°C 온도별로 소성하여 그 물성을 측정하였다. 그리고 각각의 조성과 같도록 800°C 1시간 하소한 산화물을 혼합한 고상반응시편을 제조하여 동일한 분위기 조건에서 비교하였다.

II-2 소결 및 전기적 특성의 측정

각 온도별로 소성한 시편은 apparent density, water adsorption 등 소결특성을 측정하였으며 각 시편에 대한 전기적 특성인 유전률, tan δ, curie point, K_p, Q_m 등을 측정하였다. 이때 K_p 및 Q_m 값은 2.5KV/mm의 전장을 silicon oil속에서 110°C, 30분 동안 가해 분극처리한 후 24시간 지난후에 측정하였다.

III 결과 및 고찰

III-1 결정화 특성

공침된 분말은 amorphous 형태이며 열을 가하면 결정화한다. P 시료의 열변화에 따른 X-ray peak를 Fig.2에 나타내었다. 시료 각각의 결정화 온도는 Fig.3의 DTA 결과에서 알 수 있듯이 P는 500°C, P_L는 530°C가 된다. X-ray와 DTA의 결과는 500°C 근처에서 PbTi₂O₆와 PZT의 결정화가 일어나서 600°C에선 완전한 PZT-single phase를 이루는 것을 나타내고 있다. 따라서 본 실험의 하소조건을 600°C 1시

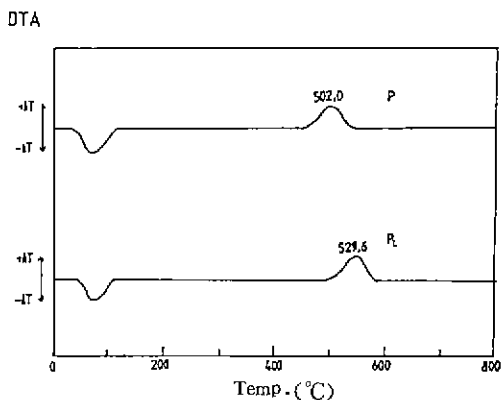


Fig. 3. DTA curves of powders prepared by coprecipitation

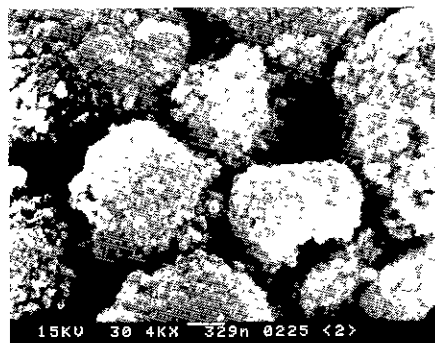


Fig. 5. SEM photo. of calcined powder (P) (at 600°C, 1h)

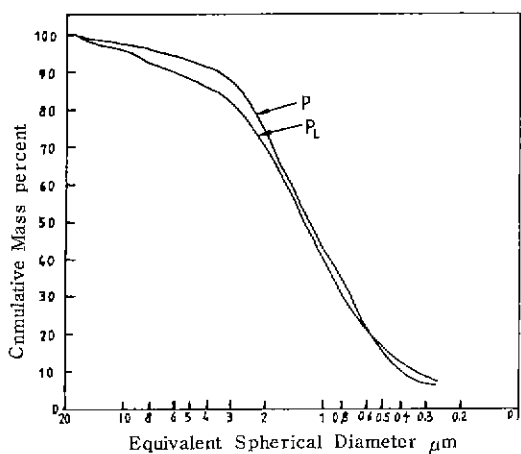


Fig. 4. Particle size distribution of calcined powder.

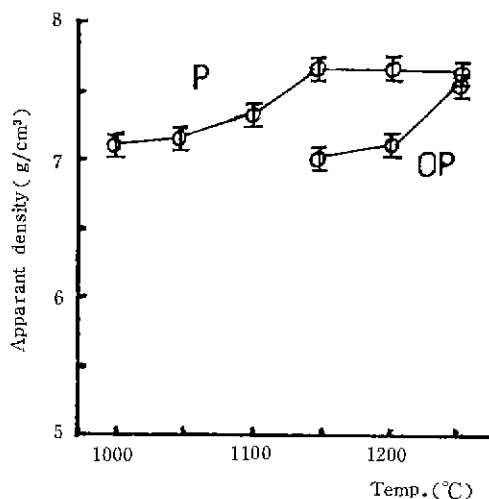


Fig. 6. Apparant density as a function of sintering temp.

간으로 하였다. 이 온도는 일반적인 하소온도인 700~900°C 보다 상당히 낮은 온도이다.

III-2 Powder 특성

600°C 1시간 하소한 후 12시간동안 plastic ball mill을 사용하여 분쇄한 분말을 X-ray 입도 분석기를 사용하여 P, P_L에 대해 입도를 분석하여 Fig. 4에 나타내었으며 BET 및 Fig. 5의 SEM 사진에서 보면 평균입경이 0.06 μm 정도의 매우 미세한 공침물이 1~3 μm 정도의 강한 agglomeration을 형성하고 있음을 알 수 있다.

III-3 소결 특성 및 전기적 성질

본 실험의 소결조건은 600°C 이하는 시간당 400°C 600°C 이상에서는 시간당 250°C의 빠른 승온속도로 가열 하였으며 각 온도에서 1시간 처리 하였다.

산화물 혼합에 의한 방법과 비교한 소결밀도, 흡수

율, 유전률의 결과인 Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8을 보면 P, P₁, P₂, P_L의 가장 좋은 소결온도는 1150°C임을 알 수 있다. 여기에서 OP, OP₁, OP₂, OP_L은 공침법에 의한 시료인 P, P₁, P₂, P_L에 대응한 각각의 산화물 혼합에 의한 방법을 나타내며 공침법에 비해 많은 차이를 보임을 알 수 있다. 따라서 1150°C에서 1시간 소성한 시편의 소결 및 전기적 특성을 Table 2에 나타내었다.

이 실험에서 택한 액상 첨가제로서의 LaCl₃는 donor로 작용하여 Pb의 vacancy를 유도하고 (LaCl₃ → La(OH)₃ → La₂O₃ $\xrightarrow{ABO_3}$ 2LaÅ + V_A'' + 2O_x[•] + 1/2 O₂) 3wt. % 이하의 첨가에서 유전율, K_p 및 저항을 높이는 작용을 하며 mechanical quality factor (Q_m), Curie temp.를 낮춘다고 보고⁽⁵⁾ 되어 있으며 온도대 유전률

및 Curie temp (T_c)의 결과인 Fig.9와 K_p 의 결과인 Fig.10 과도 잘 일치됨을 알 수 있다. PLZT 조성인 P_L 은 Rhombo. / Tetra 의 MPB 근처의 조성으

르 상온에 높은 유전률 및 K_p 값을 가지는 것⁽⁶⁾이 알려져 있으며 본 실험의 결과와도 잘 일치되고 있다. 온도에 따른 밀도 및 K_p 값에서 P, P_1 , P_2 , P_L 모두

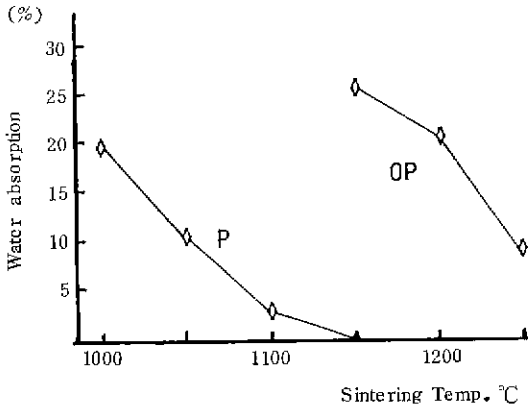


Fig. 7. Water absorption as a function of sintering temp.

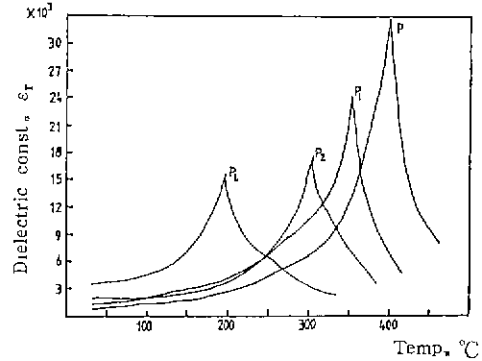


Fig. 9. Temp. dependence of dielectric const. in each sample sintered at 1150°C for 1h.

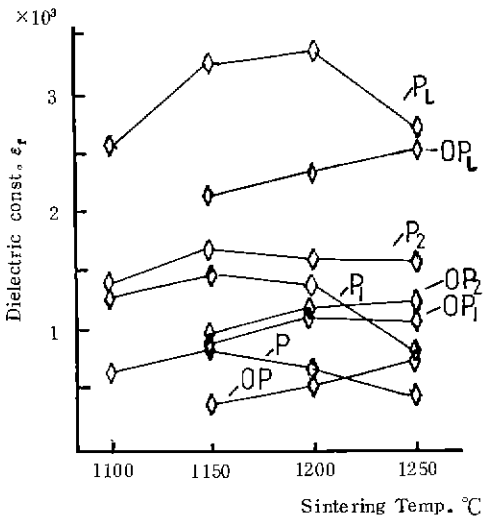


Fig. 8. Dielectric const. as a function of sintering temp.

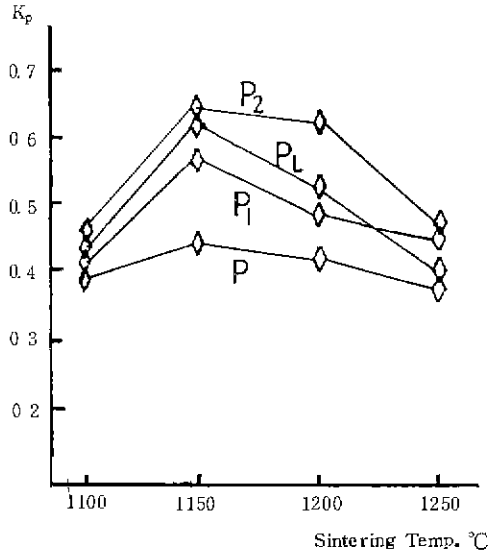


Fig. 10. Electro-mechanical coupling factor as a function of sintering temp.

Table 2. Characteristics of Sintered Body.

Sample	Sintering Condition	Water Absorption	Apparent Density	Before Poling		After Poling		K_p	Q_m
				ϵ_r	$\tan \sigma$	ϵ_r	$\tan \sigma$		
P	1150°C 1Hr	0.01 %	7.69	738	0.015	745	0.014	0.44	356
P_1	"	0.02 %	7.76	1411	0.02	1462	0.019	0.56	77
P_2	"	0.03 %	7.75	1682	0.023	1722	0.019	0.65	57
P_L	"	0.02 %	7.75	3499	0.019	3602	0.01	0.60	84

1150°C 를 정점으로 그값이 약간 감소하는 것은 PbO 휘발의 결과⁽⁷⁾로 생각되어진다.

이제까지의 결과에서 볼때 고상 혼합에 의한 방법을 제외하면 다른 방법에 비해 비교적 값싼 원료를 사용하고 손쉬운 방법인 이러한 공침법은, 액상 혼합에 의한 균일·균질한 혼합을 만들수가 있고 spray 함으로써 비교적 구형의 미세한 분말을 얻을 수가 있어서 반응성이 높아지므로 하소온도 및 소결온도를 낮출 수 있었다. 또한 같은 온도에서 비교해 보면 고상 혼합에 의한 방법에 비해 이러한 공침법에 의한 방법이 우수한 소결 및 전기적 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

VI 결 론

PZT 세라믹을 각 성분의 염용액을 사용한 공침법을 사용하여 얻었고 그로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공침물은 pH 9~10에서 얻을 수 있었다.
2. 하소한 분말의 입경을 측정해본 결과 0.06 μm 정도의 매우 미세한 입자로된 1~3 μm 정도의 비교적 구형인 강한 agglomerate 된 분말을 얻을 수 있었다.
3. 공침법에 의한 방법은 고상 합성에 의한 방법보다 하소온도 및 소결온도를 100~200°C 정도 낮출 수 있었으며 같은 온도에서의 비교에서 우수한 소결 및 전기적 특성을 가짐을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. R. C. Buchannan & J. Boy, "Effect of Pow-

der Characteristics on Microstructure and Properties in Alkoxide-Prepared PZT Ceramics", *J. Electrochem. Soc.*, **132**(7), 1671-1677 (1985).

2. David W. Johnson, JR. "Nonconventional Powder Preparation Techniques", *J. Am. Ceram. Bull.*, **60**(2), 221-224 (1981).
3. G. H. Haertling & C. E. Land, "Hot-pressed (Pb, La) (Zr, Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications", *J. Am. Ceram. Soc.* **54**(1), 1-11 (1971).
4. David W. Johnson, JR. "Nonconventional Powder Preparation Techniques", *J. Am. Ceram. Bull.*, **60**(2), 221-224 (1981).
5. Takahashi, "Effect of Impurity Doping in Lead Zirconate-Titanate Ceramics", *Ferroelectric*, Vol. 41, 143-156 (1982).
6. G. H. Haertling & C. E. Land, "Hot-pressed (Pb, La) (Zr, Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1), 1-11 (1971).
7. A. H. Webster & T. B. Weston, "Effect of PbO Deficiency on the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(9), 490-491 (1967).