Journal of the Korean Ceramic Society
Vol.27, No.3, PP.389~393, 1990.

공침법에 의한 PLZT 제조와 전기적 및 광학적 성질에 관한 연구

이병민·이병우·김복희*·안영필
한양대학교 무기재료공학과
*전북대학교 재료공학과

(1989년 10월 12일 접수)

A Study on the Electrical and Optical Properties of PLZT Produced by Coprecipitation

B.M Lee, B.W. Lee, B.H. Kim* and Y.P. Ahn
Dept. of Inorg Matl's Eng., H.Y. Univ.
*Dept. of Matl's Eng., Chun Buk Univ.

(Received October 12, 1989)

요 약

공침법을 사용하여 PLZT(9/65/35) 분말을 합성하였으며, 저온에서 하소하여 PLZT 단일상을 제조하였다. 분위기 분말만을 사용하여 소결한 시편의 투광성 및 유전특성을 알아보았다.

공침법에 의해 얻어진 분말은 530℃에서 PLZT가 합성되었으며, 평균입경 1㎛의 강한 응집체였고 1275℃ 30시간 소결한 시편의 투광성은 두께 0.27mm에서 45%였다.

ABSTRACT

PLZT(9/65/35) powders and ceramics were obtained by coprecipitation method from aqueous salt solution and its powder and sintering properties were investigated. Single phase of PLZT was synthesized. about 530℃ and its average particle size was 1μm. Specimen which was sintered at 1275℃ for 30 hours under 1atm and $PbZrO_3$ atmosphere powders, showed 45% of optical transmittance in visible range for 0.27mm thickness sample.

1. 서 론

1971년 La를 첨가한 PLZT가 heartling에 의해 발견된[1] 후 가압소결, 산소분위기 소결, 다단계소결 등의 특별한 소결방법에 의해 기공이 없는 투명한 소결체를 얻을 수 있는 것으로 알려져 왔고[2-4] 이에 따른 전기광학 효과와 광투광도 개선에 관한 연구가 활발히 진행되었다. 이 투광성 PLZT는 PZT가 가지는 압전특성 외에 조성비와 제조요건을 변형시켜 전기광학 효과를 임의로 조정할 수 있으며 광차단소자, 광밸브, 영상 기억소자, 광기억소자 등 주목을 받고 있다.

본 실험에서는 Tetragonal phase를 가지며 투광성을 가지면 2차 전기광학 효과, 전외재료로서[5,6] 가능성이 높은 9/65/35·PLZT($Pb_{0.91}$ $La_{0.09}$ $(Zr_{0.65}$ $Ti_{0.35})_{0.98}O_3$의 약칭)의 분말을 각 성분의 nitrate, chloride 염을 사용한 공침법에 의해 낮은 온도에서 합성함으로서 하소 및 소결시 발생하는 미반응 PbO의 휘발을 억제할 뿐 아니라 입경 및 입도를 균질화 함으로서 소결특성의 향상을 얻고자 하

였다. 따라서 투광성 PLZT를 얻기 위한 Hot pressing, 산소분위기 소결 등의 방법을 사용하지 않고 보통의 PZT 소결방법을 사용하여 근본적인 원료분말 제어가 투광성 및 전기적 물성 향상에 미치는 영향을 알아보았다

2. 실 험

2.1. 분말합성 및 소결

본 실험의 공정도는 Fig.1과 같다. PLZT(9/65/35)에 필요한 각 염의 수용액의 농도를 결정한 후 약 0.035 mole/l 의 용액이 되도록 조성비에 맞춰 혼합한다. 혼합된 수용액을 5N-NH_4OH 수용액에 서서히 적가하여 침전을 얻었으며 이때의 pH는 10.5−11.0으로 조절하였다. 이렇게 얻은 침전물은 재용해를 방지하기 위해 묽은 암모니아수를 사용하여 $AgNO_3$ 용액에 Cl^- 이온이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 진공건조기를 사용하여 건조하였다. 건조분말을 600℃에서 1시간 하소하였고 하소분말의

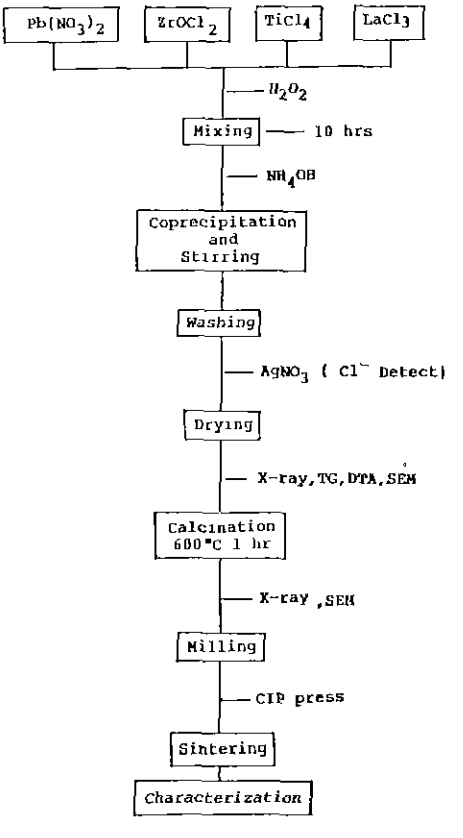


Fig.1. Flow diagram for 9/65/35 PLZT preparation.

응집을 제거하기 위해 plastic ball을 사용하여 milling하였다. 이 분말을 지름 2.5cm 원형 mold로 1차 성형한 후 cold isostatic mold를 사용하여 1.05ton/cm²의 압력으로 2차 성형하였다. 성형시편은 1250℃, 1275℃에서 1-30의 각 시간별로 일반적인 PZT 소결방법과 같은 $PbZrO_3$분위기 분말을 사용한 2중 도가니에서 소성하였다

2.2. 물성측정

건조시료를 Rigaku사 8112H DTA를 이용하여 시차열분석을 하였고 건조 및 하소시료를 X-선 회절분석기로 결정상을 확인하였으며, 하소분말을 Micromatrics사 5000ZT 형 Sedigraph로 평균입도와 입도분포를 조사하였다.

소결된 시편은 Silver phaste를 사용하여 전극을 부착하였고 LCR meter(ADEX AX-221)을 이용하여 1KHz에서의 정전용량과 유전손실(tan δ)의 온도변화에 따른 변화를 측정하였고, 소결시편을 #1000 SiC paper와 alumina phaste(1μm, 0.3μm, 0.05μm)로 polishing하여 광투광도를 측정하였다

3. 결과 및 고찰

공침된 분말은 Pb · La · Zr · Ti의 (OH)x인 각 성분의 수산화물 형태로 얻어지며[7,8] 액상혼합을 통한 미세하고도 균질한 혼합으로 고상혼합에 의한 방법보다 확산거리가 짧아져 저온에서도 single phase를 합성할 수가 있게 된다. 본 실험에서 얻은 공침분말의 시차 열분석(DTA) 결과(Fig 2)를 보면 100℃ 부근의 탈수로 인한 흡

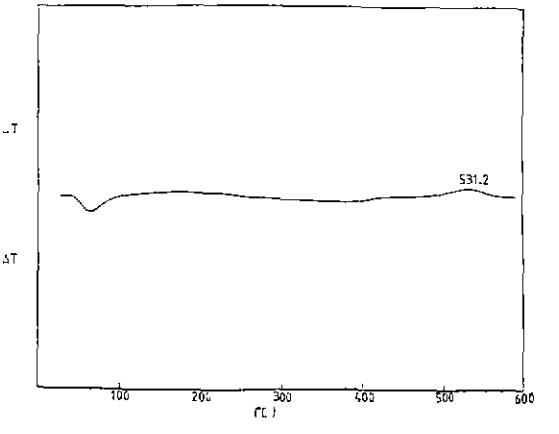


Fig.2 DTA cruves of powders prepared by coprecipitation.

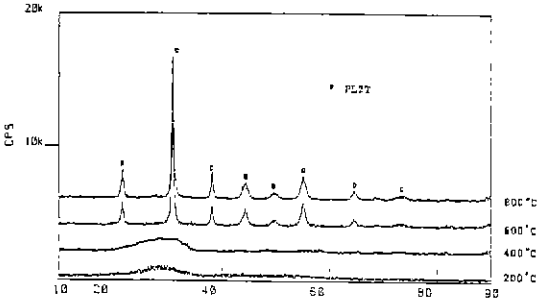
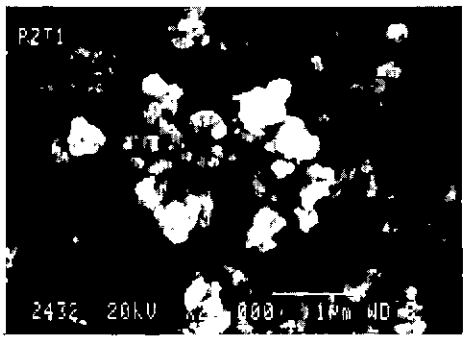
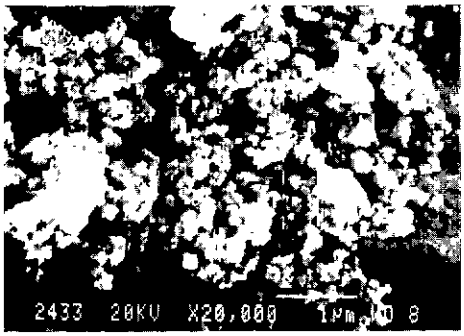


Fig.3. X-ray diffraction patterns of powders prepared by coprecipitation.

열 peak가 보이고 530℃ 부근에서는 결정화로 인한 발열 peak가 보인다. X-ray 확인결과(Fig.3)와 DTA 결과가 일치함을 알 수 있었으며, 따라서 하소온도를 고상합성시 PbO가 휘발하기 시작하는 온도인 700℃보다 낮으며 완전한 PLZT 단일상을 얻을 수 있는 온도인 600℃로 낮출 수 있었다. 응집을 제거하기 위해 분쇄한 하소분말의 입도분석(Fig.4) 결과와 SEM(Fig.5) 결과를 보면 submicron의 매우 미세한 입자들이 평균입경(50%되는 입경으로 생각할 때) 1μm 정도의 응집을 이루고 있는 것을 알 수 있었다. 이러한 미세하면서도 비교적 좁은 입도분포의 단일



(a)



(b)

Fig.5. SEM photo of powders
(a) 건조분말, (b) 600℃ 1시간 하소

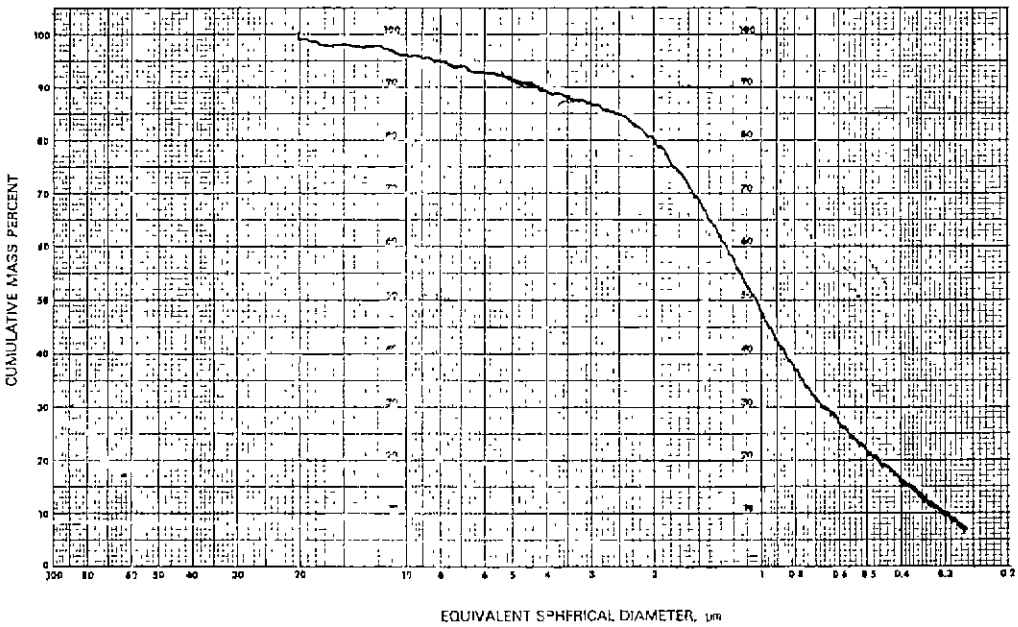


Fig.4. Paticle size distribution of calcined powder.

상 분말의 특징으로 분말의 surface activity 가 높아 더욱 치밀하면서도 균질한 소결체를 얻을 수 있었다

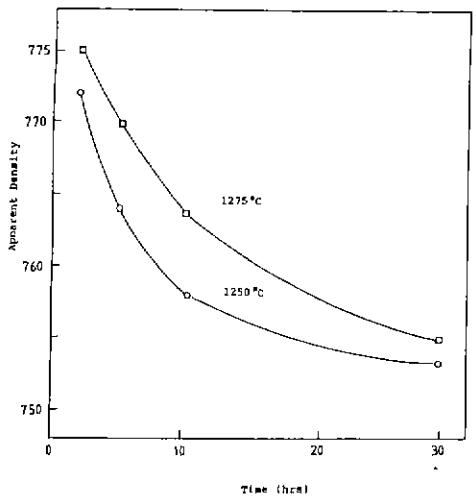


Fig.6. Apparent density as a function of sintering time and temp.

1250℃와 1275℃에서 1, 5, 10, 30시간 소성한 시편의 밀도를 Fig 6에 나타내었다. X-ray peak 에서 계산한 이론밀도는 7.889g/cm³이며, 1275℃ 1시간 소성한 시편의 밀도는 98%에 이르고 있으며 소결시간이 길수록 감소하는 것은 PbO 휘발의 영향 때문인 것으로 보인다. Fig.7에 소성시간에 따른 grain 변화를 나타내었으며, Fig.8에

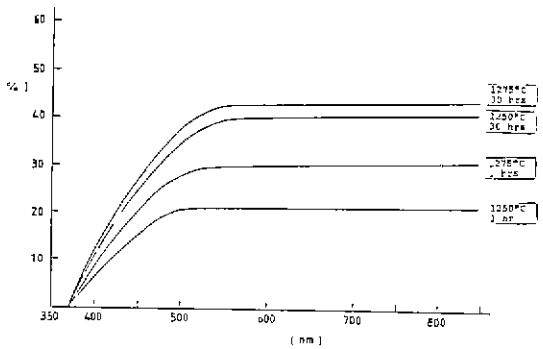


Fig.8. Transmittance as a function of sintering time and temp.

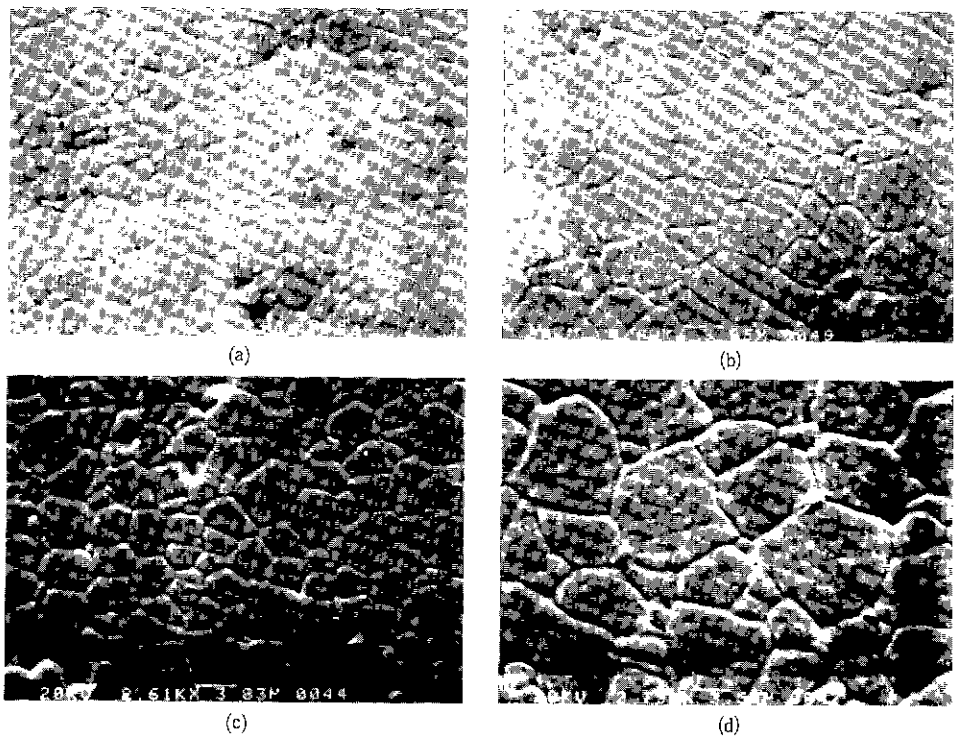


Fig.7. SEM photo. of sintered specimens.
(a) 1250℃ 1hr, (b) 1250℃ 30hrs, (c) 1275℃ 1hr, (d) 1275℃ 30hrs.

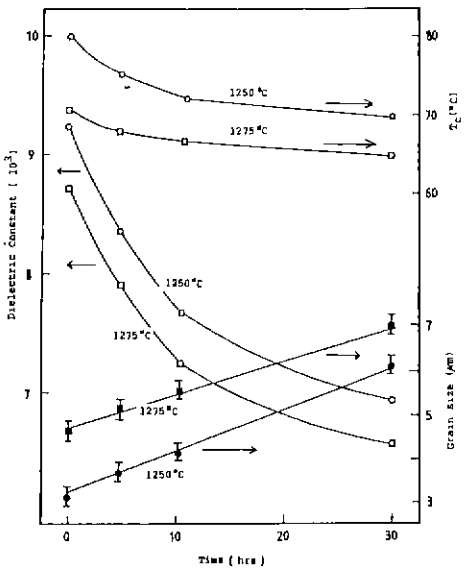


Fig.9. Dielectric const , Tc and grain size as a function of sintering temp. and time

두께 0 27mm 시편의 광투광도를 나타내었다 광투광도는 소결시간과 온도의 증가에 따라 증가하였으며 이는 입자성장으로 인해 입계에 의한 빛의 산란이 줄어든 결과라고 생각된다. Fig.9에 각 시편의 Curie temp (T_c)와 T_c에서의 유전상수 및 grain size를 나타내었다.

본 실험은 공침법에서 얻은 분말을 사용하여 소결특성 특히 광학특성의 향상을 보기 위한 실험으로 산화물 혼합에 의한 보통의 소결방법으로는 얻을 수 없는 투광성의 향상을 볼 수 있었으나 고온에서의 PbO 휘발제어가 힘들고 hot-pressing 만큼의 치밀한 소결체를 얻을 수 없어서 실용화 할 수 있을 만큼의 결과는 얻을 수가 없었다. 그러나 본 실험에서의 2wt%로 고정한 excess PbO양의 변화로 액상소결을 유도 하고 process 제어를 통해 보다 좋은 결과가 나올 수 있으리라고 생각된다.

4. 결 론

이상의 결과에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

공침법에 의해 얻어진 분말은 530℃에서 PLZT 합성 peak를 나타내어 하소온도를 600℃로 낮출 수 있었으며 submicron의 미세한 1차 입자들이 1μm 정도의 강한 응집을 나타내었다. 이 분말을 사용하여 1275℃, 1시간 소결한 시편의 밀도는 이론밀도의 98%였고 1275℃, 30시간, $PbZrO_3$ 분위기에서 소결한 시편이 가장 높은 투광성을 나타냈으며 두께 0.27mm에서 45% 정도였다.

REFERENCES

1. G H. Haertling, C.E. Land., "Hot Pressed (Pb, La)(Zr, Ti)O_3 Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Application," *J. Am. Cer. Soc.*, **54**, 1-11 (1971).
2. G.H Haertling, "Improved Hot Pressed Electrooptic Ceramics in the (Pb, La)(Zr, Ti)O_3 System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 303-309 (1971).
3. Gray S. Snow., "Fabrication of Transparent Electrooptic PLZT Ceramics," *J. Am. Cer. Soc.*, **56**, 91-96 (1973).
4. Gray S. Snow., "Improvement in Atmosphere Sintering of Transparent PLZT Ceramics," *J Am. Cer. Soc.*, **56**, 479-480 (1973).
5. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators," Ceramics Japan, 19, 933~939 (1984).
6. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators Materials and Application," *Am. Cer. Soc. Bull.*, **65**, 647-625 (1986).
7. J. Thomson JR., "Chemical Preparation of PLZT Powders from Aqueous Nitrate Solution," *Am. Cer. Soc. Bull.*, **53** (5), 421-433 (1974).
8. Frank Schrey, "Effect of pH on the Chemical Preparation of Barium-Strontium Titanate," *J. Am. Cer. Soc.* **48** (8), 401-405 (1965).