

수열합성에 의한 3성분계 PZT 의 반응온도 및 전기적 성질
Reaction Temperature and Electrical Properties of Pb(Mn1/3 Sb2/3)
0.08 Ti0.495 Zr0.425 O3 ceramics by Hydrothermal Synthesis.

이 명 교*
정 수 태
홍 창 희

부산개방대학
부산개방대학
동아대학교

Abstract

Reaction temperature and piezoelectric properties of Pb(Mn1/3 Sb2/3)0.08 Ti0.495 Zr0.425 O3 ceramics by hydrothermal synthesis method have been investigated.

Sintering density and dielectric constant of sample increased with increasing of hydrothermal reaction temperature, while decreased rapidly above 240°C.

Electromechanical coupling factor k_p was almost constant at the reaction temperature 160°-240°C.

1. 서론

압전세라믹은 전기적 에너지를 기계적 에너지로 상호 변환시키는 변환소자로써 공업분야에 매우 광범위하게 사용되고 있다. 1954년 Jaffe¹⁾ 등에 의하여 압전성이 우수한 PbTiO₃-PbZrO₃ 의 2성분계 세라믹이 개발되어 압전 세라믹의 대명사가 되었다. 한편 1959년 Smolensky²⁾에 의한 복합Perovskite형강 유전체 연구는 3성분계 PZT 의 발전에 큰 영향을 미쳤으며, 이 3성분계 PZT 는 2성분계 PZT 보다 넓은 조성범위에 걸쳐 압전성질을 얻을 수 있게 되었다.

이러한 PZT 의 분말합성에는³⁾ 고상반응법, 공침법 등이 있으나 이들은 대개 500°-800°C 이상의 온도에서 가소를 하여야 한다. 한편 가소시 PbO 의 휘발은 PZT 의 특성을 나쁘게 한다. 또 화합물 침전물에 의한 분말합성은 적은 소결법으로써 PbO 의 휘발은 방지되나 분말이 너무 미세하게 되어 소결밀도가 저하하고 불균일한 입자를 가지므로 전기적 특성이 좋지 않은 것으로 알려져 있다.

본 실험에서는 염화물을 이용한 3성분계 PZT 인 Pb(Mn1/3Sb2/3)0.08 Ti0.495 Zr0.425 O3 ceramic 의 수열합성법(PMSH)에 대한 반응온도 및 전기적성질에 관한 XRD 분석, 밀도, 소결입경, 유전율 및 전기-

기계결합계수(k_p) 등에 관해서 검토하였다.

반응온도가 160°-240°C까지는 밀도가 증가한 반면에 k_p 의 값은 거의 일정하였다.

2. 실험

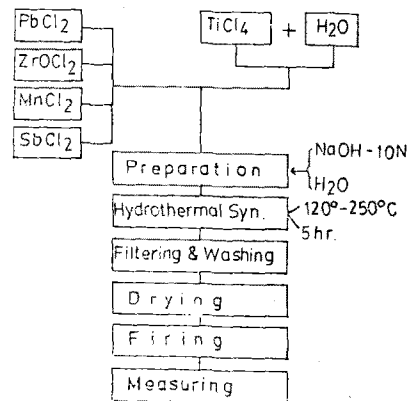
1) 분말의 준비

실험에 사용한 원료는 표 1과 같다.

(표 1) 조성표

원료명	조성	순도
PbCl ₂	1	CP
ZrOCl ₂	0.425	CP
TiCl ₄	0.495	EP
MnCl ₂	0.08x1/3	GR
SbCl ₃	0.08x2/3	CP

표 1의 조성에 따라 조성하고, TiCl₄는 상온에서 휘발하므로 증류수에 TiCl₄를 용해시켜 Chelate 적정법에 의한 정량분석을 하여 합성하였다. 본 실험의 제조공정은 다음과 같다. 여기서 수열합성은 Autoclave 를 이용하였다.



(제조 공정)

2) 소결

상기의 각기 다른 분말을 스테인레스제 성형기에 넣고 1ton/cm² 의 압력을 가하여 직경 15mm, 두께 약 1.5mm 의 원판상 시료를 제조하였다. 이 시편을 동일한 도가니에 넣고 밀폐시킨 후 1200°C 에서 1시간 소결하였고 이때 전기로의 온도 상승율은 200°C/h였다.

3) 측정

소결한 시편의 표면을 조금 연마한 후 밀도를 측정하였다. 또한 시편을 SEM 으로 입자크기를 조사하였다. 전기적 특성을 얻기 위하여 시료를 0.5 mm 로 연마후 스크린 인쇄법으로 은 페이스트를 도포하였고, 620°C 에서 20분간 열처리하였다. LCR Meter 를 사용하여 유전율을 측정하였다.

한편 분극처리하기 위하여 시료를 100°C 의 silicone oil 속에 넣고 30KV/cm 의 전계를 30분간 가하였다. 이 시료를 24시간 이상 방치한 후 LCZ Meter(HP 4277A) 로 임피던스와 주파수를 측정하였다. 전기기계 결합계수 k_p 는 다음과 같다.

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

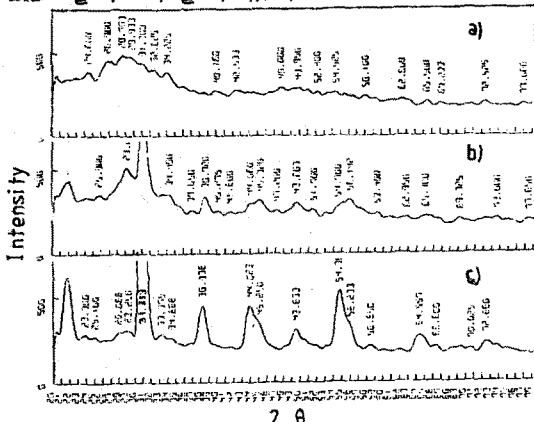
여기서 f_r ; 공진 주파수
 f_a ; 반공진 주파수

3. 결과

1) XRD 분석

그림 1은 수열반응온도에 대한 분말의 X 선 회절 분석을 나타낸 것이다. 그림에서 120°C에서는 PZT 의 생성물질을 확인할 수 없었다. 그러나 140°C에서는 PZT가 생성되었으나 미반응 물질도 존재함을 알 수 있다.

한편 160°C 이상에서는 모두 PZT 가 생성되었음을 XRD 결과로써 알 수 있다.

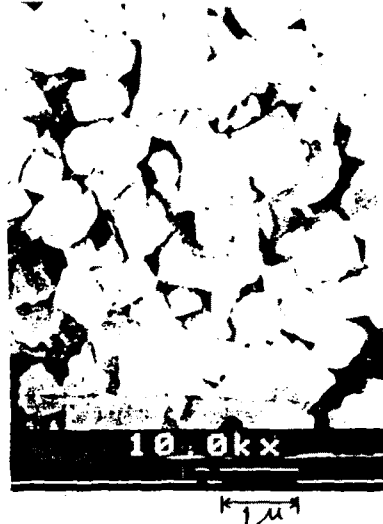


(그림 1) 수열반응온도에 대한 분말의 X 선 회절
 a) 120°C b) 140°C c) 160°C

그러므로 본 실험에 있어서 수열합성에 의한 반응온도는 160°C 이상이 되어야 한다. 또한 이 분말은 1200°C에서 소결한 시료의 X 선 회절 결과에서도 회절 peak 및 각이 변화되었음을 보였다.

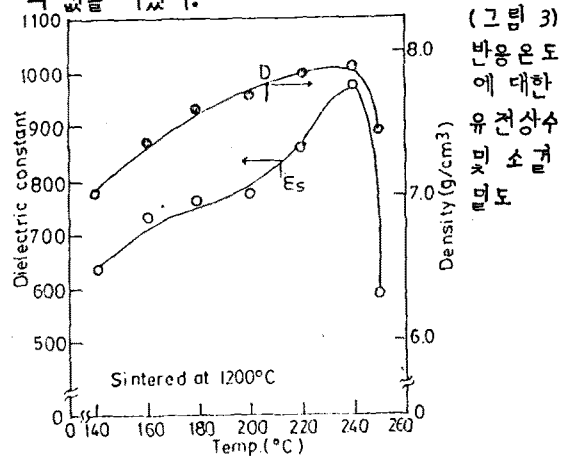
2) 밀도 및 유전 특성

그림 2는 200°C 에서 5시간 반응시킨 분말의 SEM 사진이다. 이 그림에서 입자의 크기가 균일하고 그 크기가 약 0.7μm를 나타내었다. SEM 에 의한 결과에서 수열합성법은 입자가 미세하고 균일하였다. 세라믹의 소결특성은 입자가 미세하고 균일할 수록 향상됨은 잘 알려져 있다.



(그림 2) 200°C 에서 반응한 분말의 SEM 사진

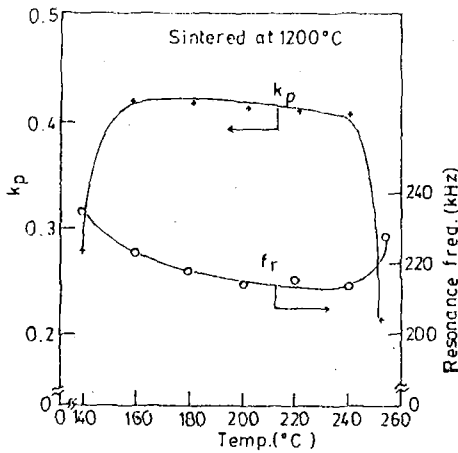
그림 3은 수열반응 온도에 대한 소결밀도 및 유전율을 나타낸 것이다. 수열반응온도가 증가 할수록 밀도 및 유전율이 증가함을 나타내었으나 반면에 240°C 이상에서 급격히 감소하였다. 240°C의 경우 가장 높은 소결밀도와 유전율을 나타내었고, 이때 소결밀도는 약 7.9g/cm³ 이고, 유전율은 약 960 의 값을 가졌다.



(그림 3) 반응온도에 대한 유전상수 및 소결 밀도

3) 압전성질

그림 4는 수열반응온도에 대한 전기-기계결합 계수 k_p 및 공진주파수 f_r 의 관계를 나타낸 것이다. 수열반응온도가 160°C-240°C까지는 거의 일정한 값을 나타내었다. 그 값은 약 0.42 정도이다. 그러나 160°C 이하와 240°C 이상에서는 k_p 가 감소하였다. 160°C 이하에서 밀도가 감소하는 이유는 XRD 결과에서 미반응 물질이 존재함과 아울러 분말의 입자가 미세하므로 응집현상이 생겨 밀도가 감소하였다고 생각되며 역시 240°C 이상에서도 밀도가 감소하였기 때문에 k_p 값의 감소를 가져온다고 사료된다. 그리고 공진주파수 f_r 는 반응온도가 증가함에 따라 감소하였는데 이는 소결밀도의 저하 때문이다.



(그림 4) 반응온도에 대한 k_p 및 공진주파수

4. 결론

- 1) 수열합성법에 의한 본 실험 조성의 3성분계 PZT 는 반응온도가 160°C 이상에서 생성되었다.
- 2) 수열반응 온도가 증가할수록 소결밀도 및 유전율은 증가하였으나 반면에 240°C 이상에서는 급격히 감소하였다.
- 3) 전기-기계결합계수 k_p 는 160°C-240°C 범위내에서 반응온도에 관계없이 거의 일정하였다.

5. 참고 문헌

- 1) Jaffe, B. Roth, R.S., and Marzullo, S.: "Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid solution ceramics." J. Appl. Phys., 25, 809-810, 1954.
- 2) G.A. Smolensky and A.I. Agranouskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds": Soviet Phys. Solid State(English Trans.), 1(10) 1429-37, 1960.
- 3) ソイエンスフォーラム; ニエーセウミック米粉体ハンドブック, "세우ミック 微粉体の製造", P71-95, 圧電材料 P463-467, 1983.
- 4) Kingery, W.D., Bowen, H.K., and Uhlmann, D.R.: "Introduction to ceramics(2nd)", John Wiley & Sons, New York(1976), pp 448-515.