

공침법에 의한 PZT 제조와 전기적 및 광학적 성질에 관한 연구
-Nd 첨가에 따른 영향-

김성렬·이병우·김복희*·안영필

한양대학교 무기재료공학과

*전북대학교 재료공학과

(1989년 10월 12일 접수)

A Study on the Electrical and Optical Properties of PZT Produced by Coprecipitation
-The Effect of Nd-

S.R. Kim, B.W. Lee, B.H. Kim and Y.P. Ahn

Dept. of Inorg. Mat'l's Eng., H.Y. Univ.

*Dept. of Mat'l's Eng., Chun Buk Univ.

(Received October 12, 1989)

요 약

PZT의 Morphotropic Phase Boundary(MPB) 근처인 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$ 에서 Pb의 일부를 Nd로 치환시킨 조성을 각 성분의 염용액을 이용한 공침법에 의해 시료를 얻었으며 상압하에서 소결을 실시하였고 각 시료의 전기적, 광학적 특성을 조사하였다.

공침물은 pH 11.8-12에서 얻었으며 500°C 부근에서 단일상으로 합성되었고 1250°C, 55시간 소결한 4at.%의 Nd가 첨가된 0.3mm 시편에서 광투광도가 파장 600nm에서 50%였다.

ABSTRACT

The effect of Nd^{3+} on the electrical and optical properties in PZT ceramics were investigated. The powders were prepared by the coprecipitation method using the salt solutions and Nd^{3+} was partially substituted for Pb^{2+} of $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$.

The coprecipitate were obtained under pH 11.8-12 and the single phase of PLZT powders were synthesized at about 500°C. In the case of specimens with 4at % of Nd which were sintered at 1250°C for 55 hours under 1 atm, showed 50% of transmittance for 600nm(wave length).

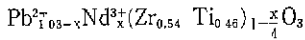
1. 서 론

1971년 La를 첨가한 PLZT 요염체가 Heartling¹⁾에 의해 가압소결로써 투명한 소결체를 얻을 수 있는 것으로 알

려진 이래 PLZT에 대한 진기광학 효과와 광투광도 개선에 대한 많은 연구가 있어 왔다²⁻⁴⁾. Pervskite 구조를 가지는 PLZT의 경우 Zr/Ti비와 La 량에 따라 Tetragonal, Rhombohedral, Cubic의 세 가지로 이루어짐이 알려

저 있고 일반적인 조성식은 $Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x/4}O_3$ 로 표시된다

본 실험에서는 각 성분의 nitrate와 chloride를 이용한 공침법에 의해 La와 원소의 주기적 성질이 매우 유사한 Nd를 첨가함으로써 PZT 조성중의 Pb 일부를 치환하였다. 그 일반식은 PLZT의 경우와 같다



로 나타낼 수 있고 Pb가 1.03인 이유는 소결중의 Pb 휘발을 보충하고 액상소결을 유도하기 위해서이다. 이와 같은 일반식은 PLZT의 경우와 같이 Nd^{3+} 가 Pb 자리에 들어가고 전하보상을 위해 $(Zr \cdot Ti)$ -Vacancies가 야기된다는 가정⁴⁾이며, Nd의 양을 0.02, 0.04, 0.06, 0.09, 0.12로 정하였으며, 첨가량에 따른 전기적, 광학적 특성변화와 분말특성이 소결체에 미치는 영향에 대해 실험하였다.

2. 실험방법

본 실험의 전체적인 공정도는 Fig.1과 같다 조성식에

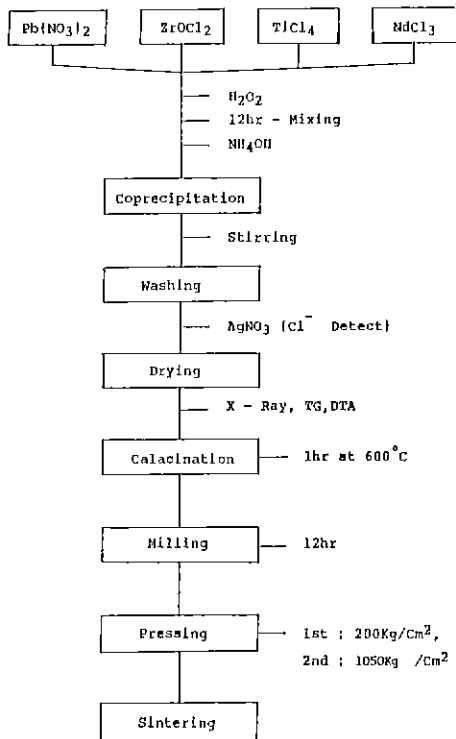


Fig.1 Flow chart for the sample preparation.

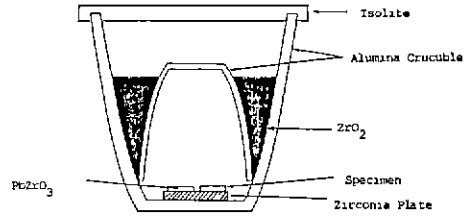


Fig 2. Schematic drawing of crucible for the PZT ceramics sintering.

맞도록 농도를 결정된 염수용액을 진체가 약 0.035mole/l 용액이 되도록 혼합한 다음에 Ti의 Hydrolysis를 방지⁶⁾하기 위해 Ti의 약 10배 mole 비에 해당하는 H_2O_2 수용액을 첨가하고 자력식 교반기로 12시간 동안 교반하였다. 각각의 조성비로 혼합된 수용액을 pH 11.8-12의 NH_4OH 수용액에 분무하여 침전시켰다. 이렇게 얻은 침전물은 재용해를 방지하기 위해 역시 NH_4OH 수용액을 사용하여 세척하였으며, $AgNO_3$ 를 이용하여 Cl^- 이온이 검출되지 않을 때까지 계속한 후 진공건조기를 사용하여 건조하였다. 건조분말을 $600^\circ C$ 에서 1시간 하소한 후 원판형으로 성형하였으며 일반적인 PZT 소결방법인 Fig.2와 같은 2중 도가니를 사용하여 $1270^\circ C$ 에서 1시간, $1250^\circ C$ 에서 30시간과, $1250^\circ C$ 에서 55시간 소성하였다. 소성시 분위기 조절용으로 사용된 $PbZrO_3$ 는 pellet 형태로 $1270^\circ C$, 1시간 소성시는 시편과의 중량비율 1 : 1, $1250^\circ C$ 30시간 소성시는 3.5 : 1, 55시간 소성시는 7 : 1의 비율로 서간증가에 맞춰 증량하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침전에 미치는 pH의 영향

상온에서 합성시 pH가 12.5 이상일 경우에는 침전물 중 PbO_2 가 결정화되어 분리되고 pH가 11.5 이하로 내려갈 때는 침전물 중 $Nd(OH)_3$ 가 가수분해 하였다. 따라서 본 실험에서는 pH를 11.8-12 사이에서 실험하였다.

3.2. Powder 특성

침전된 Powder는 amorphous 형태인 조성물의 수산화물 $(Pb \cdot Nd \cdot Zr \cdot Ti \cdot (OH)_x)$ 의 형태로^{7,8)} 열을 가하면 (OH) 가 분해되면서 oxide로 바뀌고 $500^\circ C$ 부근에서 결정화되면서 안정된 single phase를 형성하게 된다. 이 과정을 TG와 DTA로써 Fig.3에 나타내었다. Fig.4는 본 실험에서 합성한 원료분말의 주사전자현미경 사진으로 공

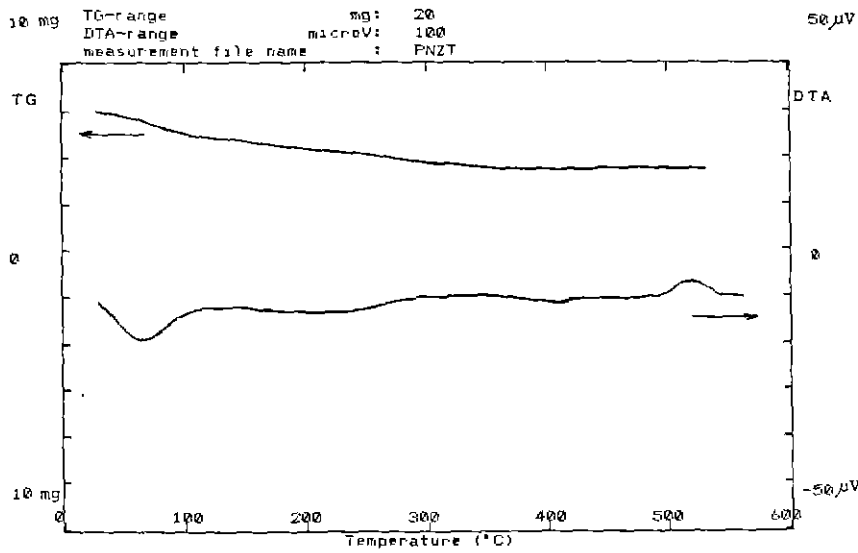
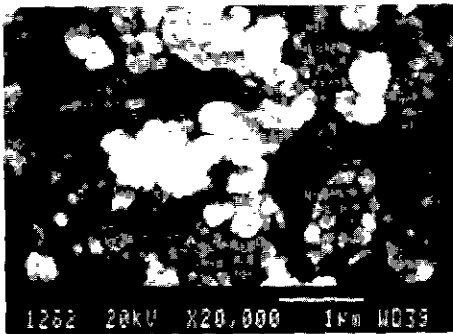
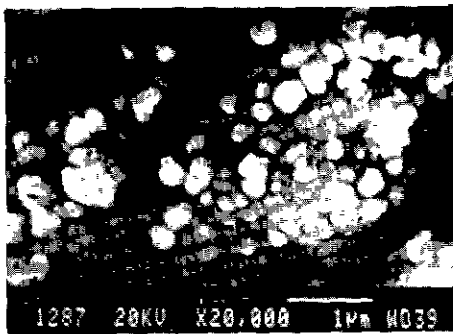


Fig.3. DTA curve of powders prepared by coprecipitation.



(a)



(b)

Fig.4. SEM photograph of non-calcine and calcined powder.

(a) As prepared powder (b) Calcined powder (600°C, 1hr.)

침물 특유의 균질하면서도 매우 미세한 submicron 입자의 응집현상을 보이고 있으며 이런 입자의 특성으로 반응성이 매우 강하여 일반적인 고상합성에 의한 방법으로는 얻기 힘든 균질한 소결체를 얻을 수 있었다.

3.3. 소결체 특성

1270°C에서 1시간 소결한 시편의 비중을 측정한 결과는 Fig.5와 같다. Nd 첨가에 따라 전체적으로 감소하는 경향을 보이나 6, 9, 12at/o에서는 변화가 거의 없고 이론밀도의 96-97%를 나타냈으며 흡수율은 3-3.5%였다. 이 시편의 X-선 회절분석 결과는 Fig.6으로 (200)과 (002)

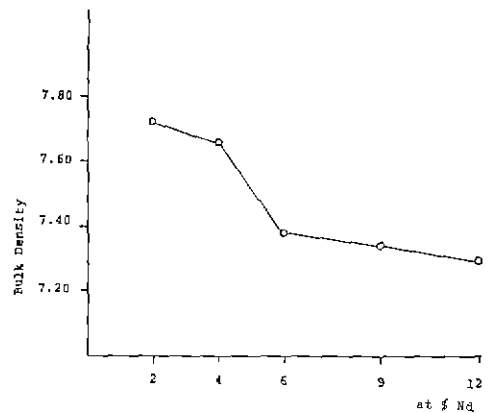


Fig.5 Bulk density change of samples.

peak에서 계산된 Tetragonality(c/a)의 변화(Fig.7)를 보면 9at/o의 Nd 첨가 까지는 c/a 가 감소하나 12at/o에서는 변화가 거의 없었다. 또한 9at/o의 Nd에서부터 보이는 $2\theta = 28^\circ$ 와 $34^\circ, 52^\circ$ 에서의 peak는 Nd가 완전고용되지 못하고 Nd_2O_3 로 석출되고 있는 것을 보여준다. Nd 첨

가에 따른 K_p 와 Q_m 의 변화를 Fig.8에 나타내었다. Nd 첨가에 따라 T_c 는 계속 감소하며 비유전율은 9at/o까지 증가하다 감소하였고, 전기기계결합 계수(K_p)는 일반적으로 감소하였으며 mechanical quality factor(Q_m)은 6at/o에서 최대치를 보였다. 이 모든 결과를 종합해 보면 MPB 근처의 PZT에 대한 Nd의 고용한계는 6at/o 근처



Fig. 6. X-ray diffraction analysis of various composition.
(a) 4at.%Nd, (b) 6at.%Nd, (c) 9at.%Nd, (d) 12at.%Nd

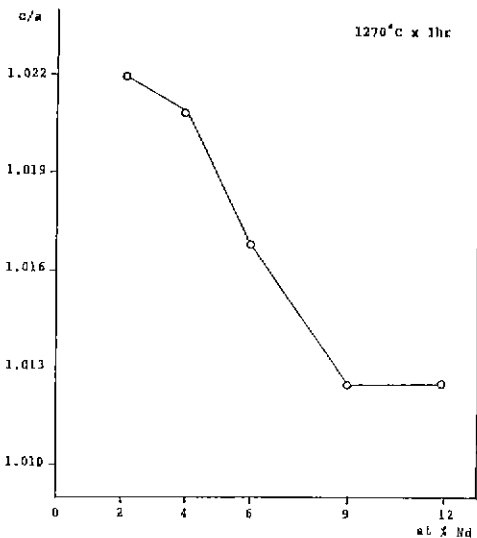


Fig. 7. Tetragonality change of various composition.

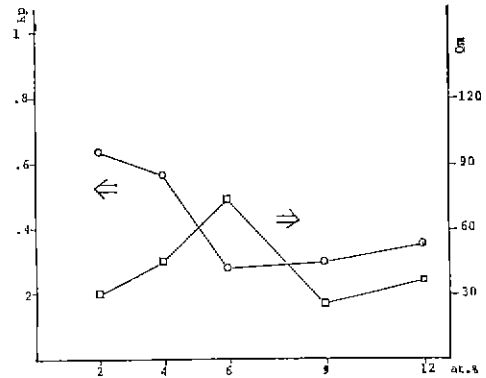


Fig. 8. K_p and Q_m as a function of at.% Nd(1270°C, 1hr)

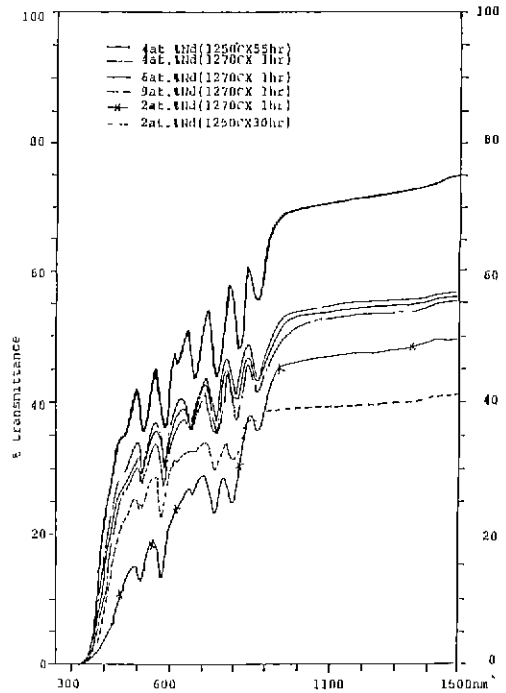


Fig. 9. Transmittance as a function of at.% Nd.

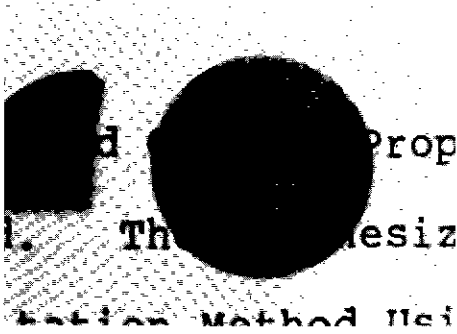


Fig.10. Transparency example of polished samples.

가 되며 그 이상 첨가할 때는 전기적 물리적 특성이 감소함을 볼 수 있었다.

소결시편의 양면을 0.25-0.30mm로 연마한 다음 300-1500nm의 파장별로 광투광도를 측정할 결과는 Fig.9과 같다. 가시광선 영역에서 부터 증가하기 시작한 투광도는 파장증가에 따라 계속 증가했고 4at/o의 Nd (1250°C, 55시간 소결) 첨가 시편이 650nm에서 50% 정도의 가장 좋은 투광성을 보였다. 전체의 시편에서 500-900nm 영역에 걸친 흡수단이 보이며 Nd 증가에 증가하는 경향을 보이는 것으로 보아 Nd의 첨가는 La 때 처럼 완전고용하지 않고 석출되며 이에 따라 나타나는 고유색과 원료시료에서 혼입된 불순물의 영향이라고 생각된다. Fig.10은 이렇게 얻어진 sample의 투광도를 보여주는 사진으로 공침법을 사용한 분말합성과 이 분말을 이용하여 소결체를 얻음으로서 고상반응만에 의한 소결법으로는 얻을 수 없는 투광성을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

Nd를 첨가한 PZT Ceramics를 공침법에 의한 분말합성을 통해 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 공침물은 pH 11.8-12에서 얻었으며 500°C 부근에서 단일상으로 합성되었다.

2) Nd 첨가에 따라 tetragonality는 감소되었으며 고용 한계는 6at/o 근처였다.

3) 1250°C, 55시간 소결한 4at/o의 Nd 첨가시편(0.3 mm)에서 광투광도가 파장 600nm에서 50%였다.

[감사의 글]

본 연구는 1988년도 문교부 신소재분야 연구지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. G.H. Haertling, C.E. Land, "Hot Pressed (Pb, La) (Zr, Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Application", *J. Am. Cer. Soc.*, **54**, 1-11 (1971).
2. Gray S. Snow, "Fabrication of Transparent Electrooptic PLZT Ceramics", *J. Am. Cer. Soc.*, **56**, 91-96 (1973).
3. Gray S. Snow, "Improvement in Atmosphere Sintering of Transparent PLZT Ceramics", *J. Am. Cer. Soc.*, **56**, 479-480 (1973).
4. K. Uchino, "Electro Strictive Actuators", *Ceramics Japan*, **19**, 933-939 (1984).
5. I.M. Brown, K.S. Mazdiyashy., "Cold-pressing and Low Temp Sintering of Alkoxy-driven PLZT", *J. Am. Cer. Soc.*, **55**, 541 (1972).
6. 村田充弘, "チタソ鹽の製造方法", 日本公用特許公報, 531-534 (1972).
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).