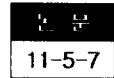


용융염 합성법에 의해 제조된 압전 세라믹(PZT)의 미세구조 및 첨가물의 효과



Microstructure and Additive Effect of the Piezoelectric ceramics PZT prepared by Molten Salt Synthesis Method

이 수호*, 조 현철**, 류 주현#, 사공 건**
(Su-Ho Lee, Hyun-Chul Cho, Joo-Hyun Yoo, Geon Sa-Gong)

Abstract

Microstructure and additive effect of Lead Zirconate-Titanate(PZT) ceramics prepared by molten salt synthesis method with additives Nb₂O₅, Fe₂O₃ and MnO were investigated. The grain size of PZT ceramics was decreased with the increase Nb⁵⁺ or Fe³⁺, while increased with the increase Mn²⁺ addition. The relative resistivity of PZT ceramics was increased with the increase Nb⁵⁺ addition, while decreased with the increase Mn²⁺ addition. And the dielectric and the piezoelectric constant of PZT ceramics showed 2,100 and 342pC/N at Nb⁵⁺ addition of 0.75 mol%, respectively.

Key Words(중요용어) : Molten Salt Synthesis Method(용융염합성법), Micorstructure(미세구조), Additive Effect(첨가물 효과)

1. 서 론

BaTiO₃에서 압전성이 발견된 이후 Pb(Zr,Ti)O₃계 세라믹스가 보다 우수한 압전특성을 나타냄에 따라 광범위한 분야에 응용되어지고 있다. 그러나 사용 목적에 따라 보다 알맞은 특성을 지니는 재료를 만들기 위해 PZT의 물성을 조절하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 방법으로는 이온가가 다른 양이온의 첨가¹⁾, 미세구조의 변화²⁾, 각종 제조방법³⁾, 복합재료를 이용하는방법^{4,5)}등이 있다. 일반적으로 PZT계 세라믹스에 donor의 첨가는 전기 저항율이 증가될 뿐 아니라 Pb-site vacancy가 발생하여 분역벽 이동이 용이하게 되므로 분극이 쉽고 전기기

계 결합계수가 증가하는 것으로 알려져 있으며, perovskite구조를 가진 강유전체의 압전성은 1차 입자의 특성에 크게 좌우된다. 즉, 1차 입자의 특성으로는 화학적 요소인 입자의 순도, 균질성 및 조성비를 비롯하여 그 외 분말의 입경, 입도 분포 및 형상 등이 소결체의 특성에 영향을 미친다. 그런데 종래의 고상반응법으로는 1차 입자의 특성 제어에는 한계가 있으므로 최근에는 입자의 제어가 용이한 Sol-Gel법⁶⁾, 동결건조법³⁾, 공침법⁷⁾등을 이용한 많은 연구가 이루어지고 있으나, 이와 같은 액상법을 이용할 경우 분말의 미세화, 고순도화, 저온에서의 소결 및 소결체의 미세 구조 제어가 쉬운 장점이 있으나 제조 공정이 복잡하다는 문제점이 있다. 그러나 각 성분을 용해시킨 후 액상으로부터 재석출하여 화합물을 형성시키는 용융염 합성법은 화합물간의 반응이 용융염을 매개체로 하는 반응이기에 각 성분간의 확산거리가 짧고 물질성분간의 이동이 빨라 비교적 낮은 온도에서 짧은 시간에 반응을 일으킨다. 또한 용융염을 매개체로 하면, 액상에서 물질의 이동이 일어남에 따라 고상반응법에 비해 생성

* : 영월공과대학 전기과
(강원 영월군 · 읍 하송리 57. Fax : 0373-73-6219
E-mail: leesh@yongwol-c.ac.kr)
**: 경북전문대학 전자과
: 세명대학교 공대 전기공학과
##: 동아대학교 공대 전기공학과
1997년 11월 20일 접수, 1998년 4월 17일 심사완료

물질의 형상과 입경을 제어하는데 용이한다⁸⁾. 따라서 본 연구에서는 NaCl-KCl 용융염 합성법(Molten Salt Synthesis Method)에 의해 압전 세라믹스 PZT를 합성하고 acceptor dopant로 Mn^{2+} 와 Fe^{3+} 를 donor dopant로 Nb^{5+} 를 선택하여 첨가량을 변화시킴으로서 이들이 PZT의 미세구조 및 저항율에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 출발 원료는 1급시약인 PbO , ZrO_2 , TiO_2 , MnO_2 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 를 사용하였으며, 화학적 조성은 PZT의 MPB(morphotropic phase boundary)조성에 각종 첨가량 x 을 0.0~1.0mole%범위에서 적정량을 첨가하였으며 조성식은 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3+x(A:Fe^{3+}, Mn^{2+}, Nb^{5+})$ 이다. 또한 용융염 합성법(MSS)에 의한 제조공정은 고상반응법(MOP)으로 제조한 혼합 분말에 NaCl-KCl(1:1 mole비)를 첨가하여 24시간 혼합 분쇄한 후 750~850℃ 온도 범위를 50℃ 간격으로 하소시킨 분말을 $AgNO_3$ 를 이용하여 Cl^- 이온이 검출되지 않을때까지 충분히 세척하여 건조시켰다. 또 하소된 분말을 다시 12시간 재분쇄하여 일정량의 PVA를 혼합, 충분히 건조시킨 후 19,500psi 압력하에서 직경 13mm disk형태로 성형하고 1,150~1,300℃에서 50℃ 간격으로 1시간 동안 공기중에서 소결하였다. 소결이 끝난 시편을 표면 연마한 후 초음파 세척기로 세척하여 ASTM standard(C373-72)⁹⁾의해 밀도를 측정하였다. 처리된 시편은 은전극(Du Pont #7095)을 도포하여 100℃의 실리콘 오일 중에서 직류 전계 35kV/cm를 20분간 인가하여 분극처리를 행하고, 24시간 경과후 각종 특성치를 측정하였다. 비유전율 및 비저항율은 LF Impedance Analyzer (HP4192A) 및 RCL Meter (PM6303)를 사용하여 측정하였으며, 압전정수 d_{33} 는 Berlincourt Piezo- d_{33} Meter로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 고상반응법(MOP) 및 용융염 합성법(MSS)에 의해 제조된 PZT분말의 동일한 하소온도(800℃)에서 얻어진 XRD결과로서 용융염 합성법에 의해서 얻어진 분말이 고상반응법에서 얻어진 분말보다 회절강도가 크게 나타나고 있으며, XRD 피크에서 아래 식 (1)에 의해 계산된 perovskite상의 생성율($\alpha\%$)은 고상반응법 및 용융염 합성법의 경우 각각 72%, 83%를 나타내었다. 이는 구성화합물간의

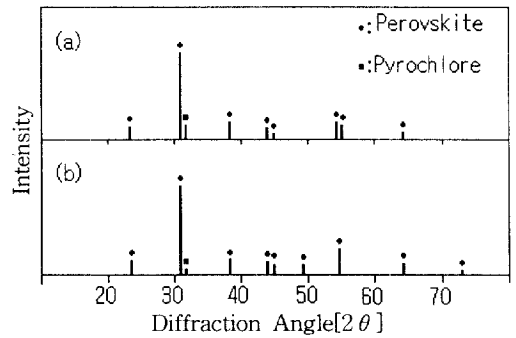


그림 1. 제조공정에 따른 XRD 분석

Fig. 1. XRD patterns of PZT prepared by different method

반응시 용융염을 매개체로 하여 반응되기에 각 성분간의 확산거리가 짧고 물질이동이 빨라 비교적 저온에서 짧은 시간에 반응이 일어났음을 시사한다.

$$\alpha(\%) = \frac{I_{PV}}{I_{PV} + I_{PY}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 I_{PV} 는 perovskite상의 주피크이고 I_{PY} 는 pyrochlore상의 주피크를 나타낸다.

그림 2는 용융염 합성법으로 제조된 PZT에 각종

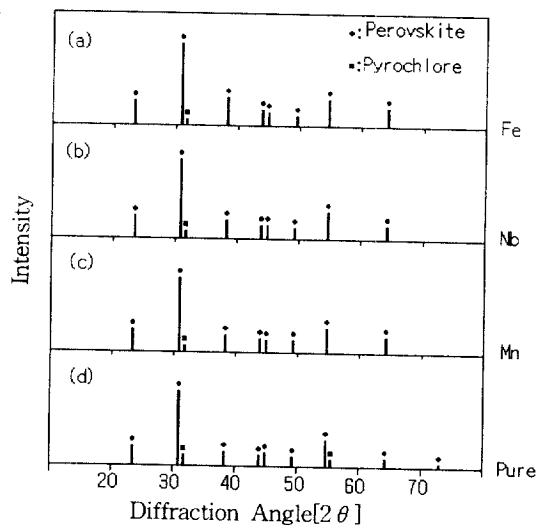
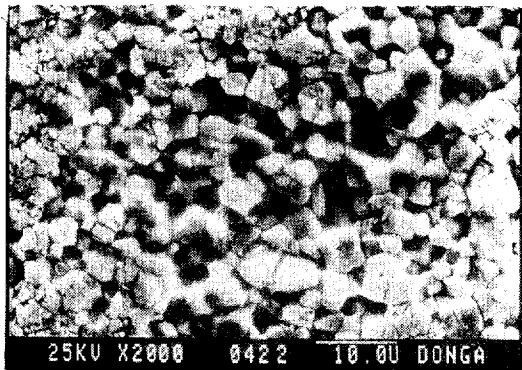


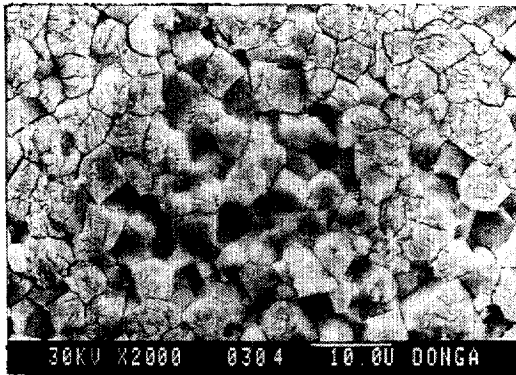
그림 2. 각종 첨가물에 따른 XRD 분석

Fig. 2. XRD patterns of PZT with various additives.

첨가물을 0.5 mole%첨가된 분말의 동일한 하소온도(800℃)에서 1시간 하소한 분말에 대한 XRD결과로서 첨가제를 넣은 경우는 첨가되지 않은 PZT경우에 비해 pyrochlore상의 피크가 적게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이는 첨가제가 산소 격자 결함을 생성시켜 소결을 활성화시킨 것으로 생각된다. 또 XRD 피크에서 식 (1)에 의해 계산한 perovskite상의 생성율($\alpha\%$)은 Mn^{2+} , Nb^{5+} , Fe^{3+} 이온을 각각 0.5 mole%첨가한 경우 91%, 87% 및 93%이었으나, 반면 첨가하지 않은 PZT는 83% 정도로 비교적 적게 나타나고 있다.



(a) 고상반응법



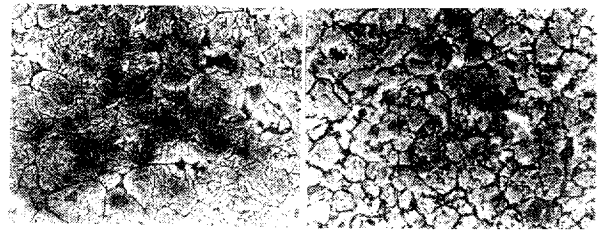
(b) 용융염 합성법

그림 3. 제조공정에 따른 SEM

Fig. 3. SEM photographs of PZT prepared by different method

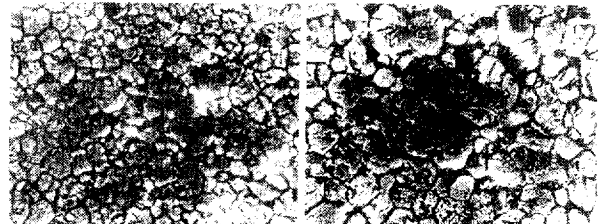
그림 3은 고상반응법과 용융염 합성법에 의해 제조된 시편을 동일한 하소온도(800℃) 및 소결온도(1200℃)에서의 SEM사진으로서 용융염 합성법의

경우 입자의 크기는 약 $5\mu m$ 로 고상반응법보다 크게 성장하였다. 이는 용융염 합성법으로 제조한 경우 완전히 입성장이 되어 있음을 알 수 있었으며, 고상반응법으로 제조될 경우는 아직 입성장이 되고 있었는데, 이는 용융염합성법으로 제조시에 용융염이 반응 매개체로 작용하여 각 성분간의 열확산거리가 짧아져 물질성분간의 이동이 빠르게 일어나므로서 보다 낮은 온도에서 소결이 가능함을 시사해



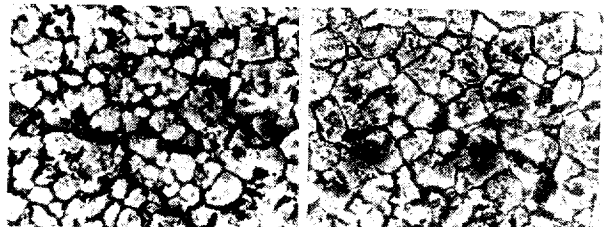
(a) Pure

(b) Nb^{5+} 0.5mole%



(c) Nb^{5+} 0.5mole%

(d) Fe^{3+} 0.25mole%



(e) Fe^{3+} 0.5mole%

(f) Mn^{2+} 0.25mole%



(g) Mn^{2+} 0.5mole%

그림 4. 각종 첨가물의 변화에 따른 SEM

Fig. 4. SEM photographs of PZT with various additives

주고 있다.

그림 4는 (a), (b), (c), (d), (e)는 동일한 하소온도(800℃) 및 소결온도(1,200℃)에서 용융염 합성법으로 제작된 시편의 첨가량에 따른 미세구조를 관찰한 SEM 사진이다.

(a)는 첨가하지 않은 순수한 PZT의 파단면을 나타낸 것이고, (b), (c), (d), (e)는 Nb⁵⁺ 및 Fe³⁺ 이온의 첨가량이 0.25, 0.5mole% 첨가된 경우의 SEM사진으로 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기가 점차 작아지고 있는데, 이는 이들 첨가제가 결정립의 성장을 억제 시키는 억제자로 작용했기 때문이라 생각된다. 그리고 (f), (g)에서는 Mn²⁺이온의 첨가량이 0.25 mole%첨가시에는 결정립 크기가 다소 증가되었는데, 이는 Mn²⁺이온이 입자 성장을 도와 주는 촉진제 작용을 하였음을 의미한다. 한편 0.5mole%에서는 오히려 감소하였는데, 이는 Mn²⁺이온이 과잉 첨가됨으로서 입계에 편중하여 입계의 이동이 저해되어 결정립 성장이 억제되었거나 지연된 것으로 사료된다.

그림 5는 용융염 합성법 및 고상반응법으로 제조한 시편의 1,150~1,300℃의 소결온도에서 50℃간격으로 소결을 시킨 시편의 밀도를 식 (2)에 의해 구하였다. 고상반응법으로 제조한 시편의 경우 1,300℃에서 약 7.3g/cm³이었고, 용융염 합성법의 경우 1,200℃에서 약 7.5g/cm³으로 가장 높게 나타나고 있다. 이는 SEM사진의 결과에서 알 수 있었듯이

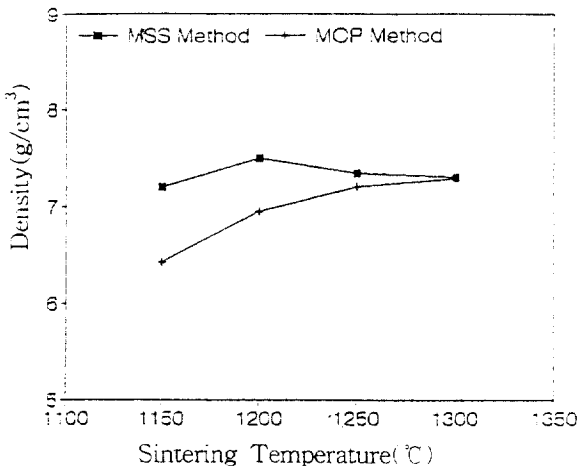


그림 5. 소결온도의 변화에 따른 부피밀도
Fig. 5. Bulk density of PZT with sintering temperature

용융염 합성법이 고상반응법에 비해 100℃가량 낮은 온도에서도 균일한 입자들에 의해 소결 과정에서 치밀화가 잘 이루어졌기 때문이라 생각된다. 그러나 용융염 합성법에 의해 1,250℃에서 소결한 경우 적정 소결온도 이상에서 입경의 급격한 성장에 의해 생기는 폐기공의 발생 및 PbO의 휘발이 증가함에 따라 오히려 밀도가 감소한 것으로 사료된다.

$$\rho = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \quad (2)$$

여기서 W₁는 잘 건조된 시편의 공기중에서의 무게이며, W₃는 증류수에서 충분히 끓인 후 이를 24시간 방치 시킨 뒤의 물속 무게이다. 또한 W₂는 시편의 겉보기 표면의 물기를 제거한 후의 공기중의 무게이다.

그림 6은 동일한 하소온도(800℃)와 소결온도(1,200℃)에서 용융염 합성법으로 제조한 시편에 각 첨가제에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것으로 Mn²⁺이온의 첨가시 7.7g/cm³으로 가장 높게 나타났으며, Nb⁵⁺의 첨가시 7.6g/cm³으로 다소 증가되었다. 이는 적당량의 첨가제에 의해 동일한 하소온도에서 상대적으로 많은 perovskite상의 생성이 이루어져 동일 소결온도에서 밀도가 증대된 것으로 생각되며, XRD 결과와도 잘 일치하고 있다. 그러나 Fe³⁺의 경우 오히려 감소하였는데, 이는 Fe³⁺이온이 ABO₃ perovskite구조에서 A-site에 치환되어 PbO의 휘발을 증가시켜 오히려 질량의 감소에 따른 것으로 사료된다¹⁰⁾. 또한 dopant가 PZT입계내에 존재하여 결정립의 성장이 억제됨으로서 입계 면적이 증대되어 치밀화에 이르는 구동력과 확산에 의한 반응성이

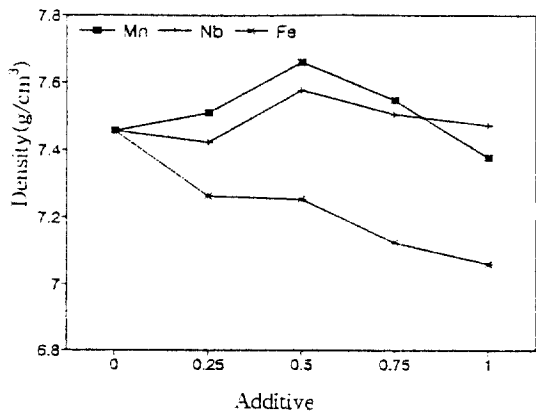


그림 6. 각종 첨가물에 따른 PZT의 부피밀도.
Fig. 6. Bulk density of PZT with various additives

켜져 소결온도를 다소 낮출 수 있음을 시사하고 있다.

그림 7은 용융염 합성법에 의해 제조된 PZT시편에 각 dopant의 첨가량에 따른 비저항율(ρ)을 나타내고 있다. Nb^{5+} 이온은 첨가량이 증가함에 따라 비저항율이 크게 증가하고 있는데, 이는 공기중에서 PZT를 소결하는 동안 Pb의 휘발로 인한 Pb vacancy(공극)의 발생 및 Nb^{5+} 에 의한 결정립 성장의 억제로 인한 결정입계의 증가 때문이라 생각된다. PZT는 정공(hole)에 의해 전도되는 p형 반도체로 전기전도도를 증가시키기 위해서는 정공의 농도를 증가시켜야 하나 Nb^{5+} 의 첨가가 donor로 작용하여 비저항율(ρ)이 증가되었으며, Mn^{2+} 이온은 acceptor로 작용하여 오히려 비저항율이 감소되었다. 이는 Jaffe¹¹⁾의 이론과도 잘 일치하고 있다. 그러나 Fe^{3+} 이온의 첨가시에는 거의 변화가 없었는데, 이는 그림 6에서 설명되었듯이 Fe^{3+} 이온이 A-site에 치환되면서 donor로 작용된 것으로 생각되어지나 Fe^{3+} 이온의 첨가에 따라 PbO의 휘발이 증가하여 기공의 형성이 많아져서 비저항율의 변화가 없는 것으로 사료된다.

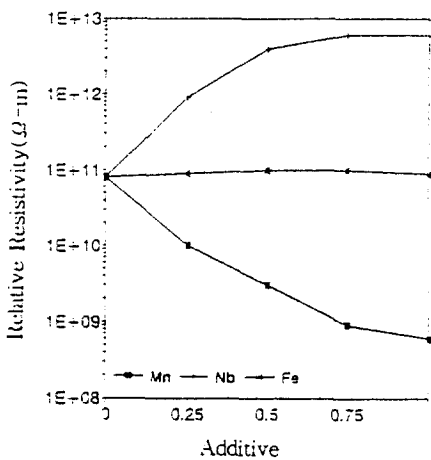


그림 7. 각종 첨가물에 따른 PZT의 비저항율
Fig. 7. Relative resistivity of PZT with various additives

그림 8은 고상반응법과 용융염 합성법으로 제조된 PZT에 첨가물로 Nb^{5+} 의 양을 변화시키기에 따라 Berlincourt d_{33} -Meter로 측정된 압전정수 d_{33} 의 측정치를 나타내고 있다. 고상반응법에 비해 용융염 합성법으로 제조시에 압전특성이 향상되었는데, 이

는 그림 1의 XRD회절 분석에서 알 수 있었던듯이 용융염 합성법으로 제조시에 압전특성을 저해하는 pyrochlore상의 생성이 적으며, 또한 균일한 입경으로 인하여 같은 분극전계에 대하여 domain의 재배열이 용이한 것으로 사료된다.

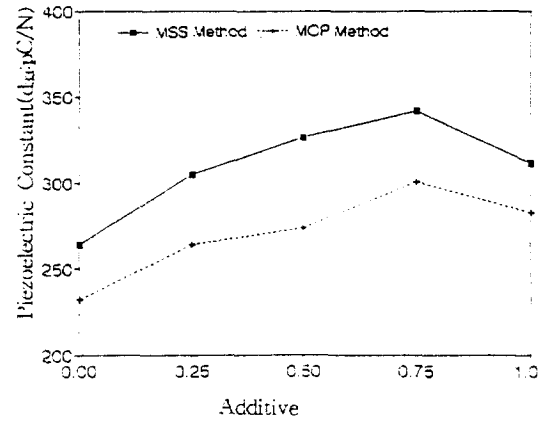


그림 8. Nb^{5+} 첨가량의 변화에 따른 PZT의 압전정수(d_{33})

Fig. 8. Piezoelectric constant(d_{33}) of PZT with Nb^{5+} addition

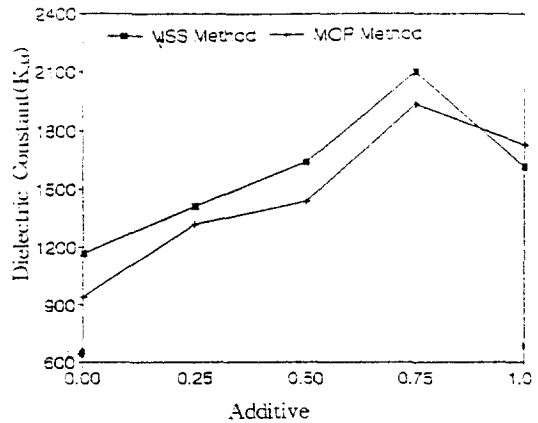


그림 9. Nb^{5+} 첨가량의 변화에 따른 PZT의 유전상수(K_{33})

Fig. 9. Dielectric constant(K_{33}) of PZT with Nb^{5+} addition

또한 Nb^{5+} 첨가에 따라 압전정수 d_{33} 가 증가되었는데, 이는 Nb^{5+} 가 이온이 donor 형태의 첨가되어

perovskite구조의 B-site에 치환되어 Pb의 vacancy는 증가하고 산소의 vacancy는 감소하게 되어 domain wall의 mobility가 증가하게 된 것으로 생각된다. 그림 9는 1kHz에서 측정한 비유전율을 Nb⁵⁺의 첨가량에 따른 값을 나타낸 것으로 0.75%까지는 증가함을 알 수 있는데, 이는 Nb⁵⁺가 첨가되면서 결정구조상의 왜형이 생기게 되어 단위 격자상의 쌍극자 모멘트가 증가하게 되어 유전상수가 증가하게 된 것으로 사료된다. 반면, 그 이상 첨가되면서 유전상수가 감소되었는데, 이는 Nb⁵⁺의 과잉첨가로 인한 밀도의 감소 및 전계에 따른 유전분극의 저하에 기인되었다고 생각된다.

4. 결 론

각종 첨가제를 넣어 용융염을 반응 매개체로 한 용융염 합성법으로 제조한 압전 세라믹스(PZT)의 미세구조 및 압전특성에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용융염 합성법으로 제조한 압전세라믹스(PZT)는 고상반응법에 비해 소결온도를 약 100℃ 가량 개선하였다.
2. Fe, Nb이온의 첨가는 소결시에 grain의 성장을 억제 시키고 있지만, Mn이온은 오히려 grain의 성장을 촉진시키는 촉진제로 작용하였다.
3. donor로 작용하는 Nb이온의 첨가에 따라 저항율이 증가하여 PZT 세라믹스가 p형 반도체임을 확인 하였다.
4. 유전상수 및 압전정수는 Nb이온이 0.75 mol% 첨가시까지 증가하여 최대값(2,100) 및 342pC/N을 나타내었으며, 그 이상에서는 감소하였다.

참 고 문 헌

1. S. Takahashi, "Effects of Impurity Doping in

Lead Zirconate-Titanate Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol. 41, pp. 143~156, 1982.

2. D. A. Bucker, P. D. Wilcow, "Effects of Calcining on Sintering of Lead Zirconate-Titanate Ceramics, *J. Ame. Cer. Bull.*, Vol. 51, pp. 218~222, 1972.
3. J. G. M. Delau, "Preparation of Ceramic Powders from Sulfate Solutions by Spray Drying and Roasting", *J. Ame. Cer. Bull.*, Vol. 49, No. 5, pp. 572~574, 1970.
4. 이 수호, 최 현일, 박 정학, 사공 건, "거리측정용 1-3형 복합 압전체 트랜스듀스의 펄스에코응답 특성", *한국전기전자재료학회 논문지*, 8권, 2호, pp. 211~216, 1995.
5. 박 정학, 최 현일, 사공 건, "다공질 PZT 세라믹의 제작 및 전기적 특성", *대한전기학회 논문지*, 43권, 10호, pp. 1678~1683, 1994.
6. S. Sakka, "Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future", *J. Ame. Cer. Bull.*, Vol. 64, No. 11, p. 1463, 1985.
7. 窯業協會編集委員會, "セラミックスの製造プロセス粉末製造と成形" 窯業協會, p. 17, 1987.
8. R. H. Arendt, J. H. Roslowski, J. W. Szymaszek, "Lead Zirconate Titanate Ceramics from Molten Salt Solvent Synthesized Powders", *Mat. Res. Bull.*, Vol. 14, No. 5, pp. 703~709, 1979.
9. ASTM standard(C373-72), *Annual Book of ASTM Standard*
10. R. B. Atkin, R. L. Holman and R. M. Fulrath, *J. Am. Ceram. Soc.*, No. 54, pp.113~115, 1971.
11. H. Jaffe, R. Gerson, "Electrical Conductivity in Lead Titanate Zirconate Ceramics", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 24, No. 8, pp. 977~984, 1963.