

용융염합성법에 의한 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ 세라믹스의 저온소성과 유전특성

논문
8-2-5

Low Temperature Sintering and Dielectric Properties of $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ Ceramics by the Flux Method

남효덕*
(Hyo-Duk Nam)

Abstract

Solid solutions $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$, ($x=0.0-1.0$), composed of strontium-tantalate($T_c=-107^\circ C$) and strontium-niobate($T_c=1342^\circ C$) were prepared by the conventional mixed oxide method and the flux method(molten salt synthesis method). Phase relation, sintering temperature, grain-orientation and dielectric properties for sintered ceramic samples were investigated with different compositions. Both Curie temperature and dielectric constant at Curie temperature were increased, and sintering behavior and the degree of grain-orientation were improved with the increase of Nb content. The single phase $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ powder was synthesized by using the flux method at lower temperatures, and sintering temperature was also reduced by using the flux method-derived powder than using the mixed oxide-derived powder. Sintering characteristics and dielectric properties of the specimens prepared by the flux method were better than those derived through the conventional mixed oxide method.

Key Words(중요용어) : High Curie temperature materials(고온재료), Low temperature sintering(저온소성), $A_2B_2O_7$ type piezoelectric materials($A_2B_2O_7$ 형 압전재료), Flux method(용융염합성법), Grain-orientation(입자배향도).

1. 서 론

오늘날까지 잘 알려진 다결정 압전재료로는 $BaTiO_3$, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT), $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN)등 다수가 있는데, 이들 재료는 높은 압전특성 때문에 실온에서 널리 이용될 뿐만 아니라 재료에 따라서는 이용 온도범위도 수백도에까지 이른다.¹⁻²⁾ 그러나 연소가스 조정용 액튜에이터를 비롯한 특수용 압전체 응용분야에는 1000-1500°C 온도범위에서도 정상적인 동작이 되어야 하기 때문에 이에 부착시키는 압전체 역시 대단히 높은 Curie온도가 요구되고 있는 반면 현재까지 많이 이용되고 있는 압전체 PZT, $PbTiO_3$ 등의 Curie온도는 500°C를 넘지 못한다.

현재까지 알려진 바 Curie온도가 1300-1500°C 이상되는 대표적인 압전체로는 $La_2Ti_2O_7$ 나 $Sr_2Nb_2O_7$ 등과 같은 $A_2B_2O_7$ 형을 들 수 있는데, 이들 압전체의 유전성은 1970년대 초 이미 발견되었다.³⁻⁴⁾ 그러나 이들 재료들은 단결정을 중심으로 결정구조 등에 관한 연구가 진행되어왔을 뿐 다결정 압전체의 실용화를 위한 특성향상에 관한 연구는 아직 초보단계에 머물고 있다.⁵⁻⁶⁾ 최근에 와서야 Fuierer 등⁷⁾이 고상반응법 및 용융염합성법으로 다결정 $La_2Ti_2O_7$ 를 만들었으며, Prasadaraou 등^{8,9)}이 졸겔법으로 다결정 $A_2B_2O_7$ 형 세라믹스를 만드는 등 제조방법을 달리하면서 다결정압전체를 제작하기에 이르렀다.

본 연구에서는 높은 Curie온도를 가진 $A_2B_2O_7$ 형 압전체인 $Sr_2Nb_2O_7$ ($T_c=1342^\circ C$)와 낮은 Curie온도를 가진 $Sr_2Ta_2O_7$ ($T_c=-107^\circ C$)와의 고용체인 다결정 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ 세라믹스를 제조하고 조성과 제조방법에 따른 유전특성을 조사하고자 한다. 고

* : 영남대학교 전자공학과
접수일자 : 1994년 10월 31일
심사완료 : 1995년 1월 6일

상반응법에 의해 제조한 시료의 조성에 따른 결정 구조, 상구조 및 입자배향과 전기적 특성 등을 우선 조사하여 이들 결과를 단결정에서 얻은 결과¹⁰⁾와 비교해 보았다. 또 같은 조성의 압전체를 NaCl과 KCl을 flux로 사용한 용융염합성법(flux법)으로 제조함으로써 고상반응법에 비해 소성온도를 현저히 낮출 수 있음을 밝힘과 동시에 여타의 제특성도 고상반응법의 것과 비교하였다.

2. 실험

고상반응법에서는 고순도의 Sr_2CO_3 , Ta_2O_5 및 Nb_2O_5 원시료를 사용하여 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ 조성에서 $x=0.0$ 에서 $x=1.0$ 까지 0.2 간격으로 조합하였다. 한편 용융염합성법을 위해서는 고상반응법과 같은 원료조성에 flux를 가했는데, 원료분말에 대한 flux의 몰비를 1 : 1 되게 조합하였고 이 때 flux인 NaCl과 KCl의 몰비도 1 : 1로 하였다. 각 조성별로 조합한 시료를 지르코니아 볼을 사용하여 5시간 혼합하고 얻어진 slurry는 150°C에서 건조한 후 600-1300°C에서 하소하였다. 용융염합성법의 경우 잔존한 염은 $AgNO_3$ 로 Cl^- 이 검출되지 않을 때까지 세척하여 다시 건조시켰다. 합성된 분말은 98 MPa의 압력하에서 15mmφ의 크기로 성형하였으며, 이를 1100-1500°C 범위에서 3시간 소결하였는데 이 때의 승온속도를 150°C/hr로 하였다.

합성한 분말의 형상 및 입도분포를 SEM과 입도 분석기로 각각 분석하는 한편, 하소분말의 상구조를 XRD로 조사함으로써 제조방법에 따른 단일상이 얻어지는 하소온도를 비교하였다. 또 소결과정에서의 수축율과 소결체의 소결밀도, 결정립의 크기 등 소결 제특성을 측정하는 동시에 유전상수 및 유전손실 등 유전특성을 조사하였다.

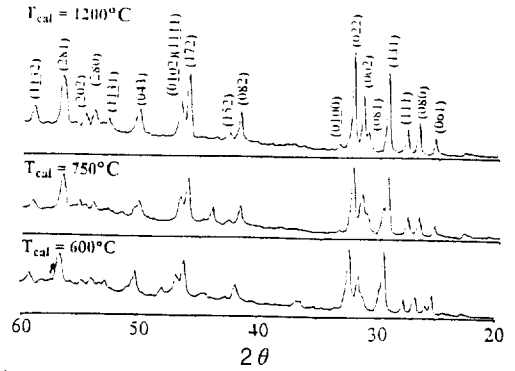
3. 결과 및 토의

3. 1. 하소분말 특성

고상반응법과 용융염합성법에 의해 여러단계의 온도에서 하소한 합성분말에 대해 상구조를 조사하였는데, 그림 1은 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ 에서 $X=1.0$ 조성의 분말, 즉 $Sr_2Nb_2O_7$ 분말의 대표적인 XRD 패턴을 나타낸 것이다. XRD 패턴에서 볼 때 고상반응법에서는 하소온도가 900°C가 되어야 단일상에 가까운 상이 나타낸 반면 용융염합성법의 경우 750°C의 하소온도에서도 거의 단일상이 합성되

었다. 이는 flux를 첨가함으로써 원료물질의 이동도가 높아지고 각 성분 산화물간의 확산거리가 짧아져 반응이 쉬워지기 때문이라 풀이되고 있다.¹¹⁾ 한편 표 1에 의하면 다같이 고상반응법에 의해 제조된 시료에서도 Nb의 치환량 즉 x 값이 클수록 단일상이 얻어지는 하소온도가 낮음도 알 수 있다.

a) FLUX



b) CON

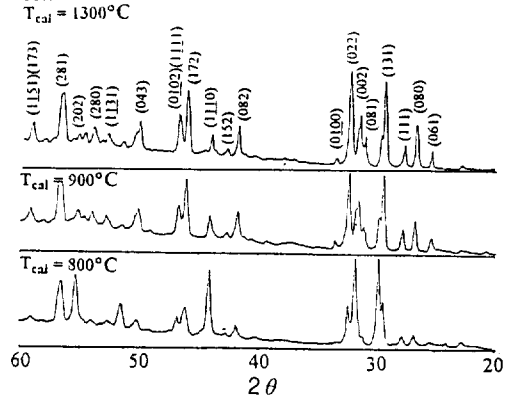


그림 1. 용융염합성법(FLUX)과 고상반응법(CON)으로 여러 온도에서 하소한 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ ($x=1.0$) 분말의 X선 회절패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ ($x=1.0$) powders prepared by the flux method (FLUX) and the conventional method(CON) at different temperatures.

3. 2. 소결성 및 입자배향도

그림 2에서는 고상반응법에 의해 1500°C에서 소결한 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ 시편들의 조성변화에 따른 XRD패턴의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 두드러진 특징으로 Nb의 치환량이 많을수록 (080) peak 강도를 비롯한 {0k0}의 peak 강도, 즉 1{0k0}

가 현저히 커짐을 볼 수 있다. Lotgering¹²⁻¹³⁾은 이와같이 소결과정에서 결정립이 동일한 방향으로 배향되는 정도를 정량화하기 위하여 다음 식(1)과 같이 입자배향도 f 를 정의 하였는데, 여기서 P 는 측정하고자하는 배향된 시료에 대한 $\sum I(0K0)/\sum I\{hk1\}$ 값이다.

$$f = (P - P_0) / (1 - P_0) \quad (1)$$

본 연구에서는 그림 2의 peak 강도로부터 조성에 따른 입자배향도를 식(1)에 의거하여 구하였는데, 이때 P_0 를 구하기 위한 기준되는 시료를 1200℃에서 하소한 분말을 택하였다. 이와 같이 구한 입자배향도를 다른 특성과 함께 표 1에 나타내었는데, Nb조성값이 커짐에 따라 입자배향도가 현저히 커짐을 알 수 있고 이는 그림 3으로 부터도 확인할 수 있다.

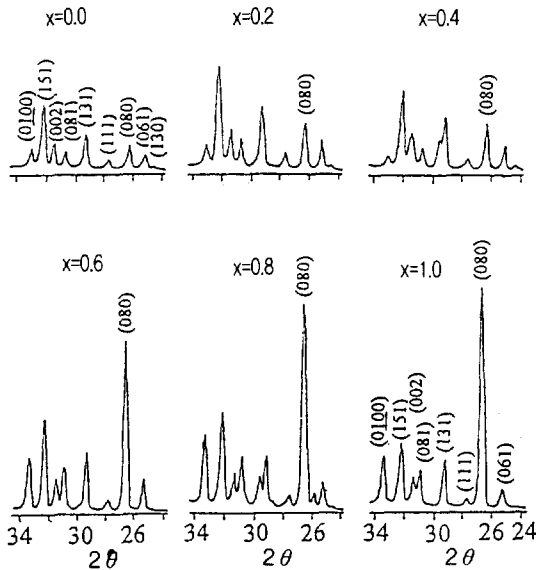
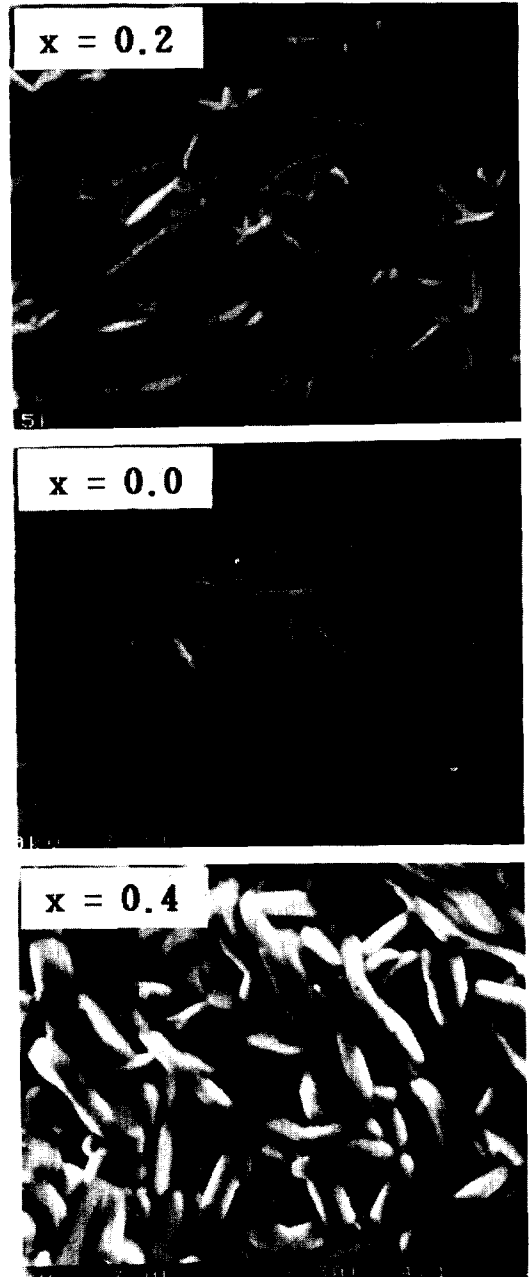


그림 2. 고상반응법으로 1500℃에서 소결한 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ ($x=0.0-1.0$) 세라믹스의 X선 회절패턴

Fig. 2. X-ray diffraction patterns for $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ ceramics ($x=0.0-1.0$) sintered at 1500℃ by the conventional method.

그림 3은 고상반응법으로 1500℃에서 소결한 시편을 열에칭한 후 관찰한 SEM사진을 조성별로 나타낸 것이다. 그림에서 Nb의 조성이 많을 수록 결정립의 크기가 커짐과 동시에 결정립계가 뚜렷할

뿐만 아니라 입자배향도가 커짐을 볼 수 있다. 또 표 1에서 조성에 따른 소결밀도를 비교해 볼 때 Nb의 치환량이 많아짐에 따라 이론밀도와 소결밀도가 동시에 작아지지만 이 두 값의 비, 즉 이론밀도에 대한 소결밀도의 비로 나타내는 상대밀도는 커짐을 볼 수 있다. 다시 말하면 이와같은 상대밀도의 증가는 Nb의 치환량이 많을 수록 소결성이 좋음을 의미하는데, 이는 3.1절에서 기술한 Nb의



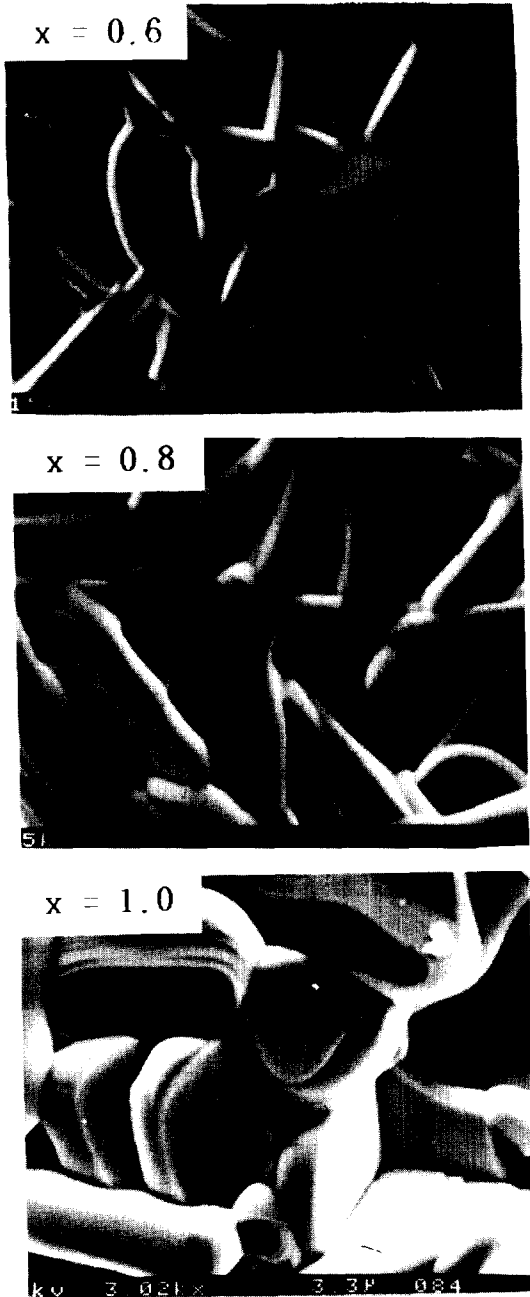


그림 3. 고상반응법으로 1500°C에서 소결한 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ ($x=0.0, 1.0$) 세라믹스의 주사형현미경 사진

Fig. 3. SEM micrographs for $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ ceramics ($x=0.0-1.0$) sintered at 1500°C by the conventional method.

치환량이 많을 수록 하소온도가 낮아진다는 사실 과도 유관하다 하겠다.

한편 용융염합성법으로 분말을 합성할 경우 고상반응법에 비해 소결성이 좋고 소결밀도가 전반적으로 클 것으로 기대하였으나 그림 4에서 볼 수 있는 바와 같이 소결온도가 낮을 경우는 용융염합성법에서의 소결밀도가 훨씬 컸으나 소결온도가 높아짐에 따라 그 값의 차이가 줄어들다가 1500°C에서 소결한 경우 용융염합성법에서의 소결밀도가 고상반응법에 의한 것보다 오히려 약간 작음을 볼 수 있다. 이러한 현상의 원인으로서는 첫째 flux를 첨가함으로써 낮은 온도에서의 소결은 쉬워지나 소결온도가 높아짐에 따라 결정립의 과대성장이 일어나 기공율이 증가하며, 둘째, flux를 수세하는 과정에서 약간의 조성변화를 가져올 가능성이 있다는 사실을 들 수 있겠다. 이로써 용융염합성법은 소결온도를 현저히 낮출 수 있다는데 중요한 의미가 있을 뿐 소결밀도를 높이는 데는 도움이 되지 못함을 알 수 있다.

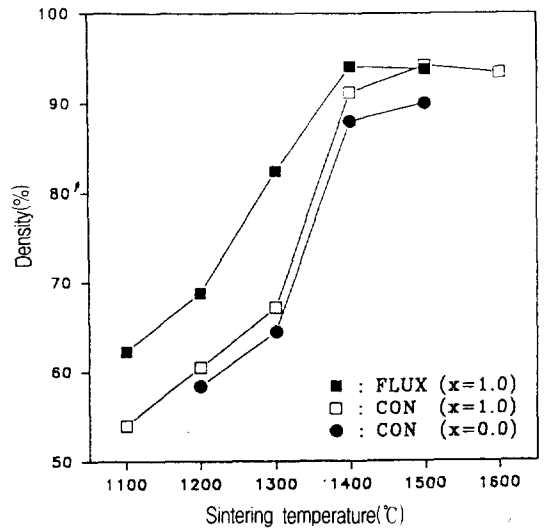


그림 4. 용융염합성법과 고상반응법으로 제조한 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ 세라믹스에 대한 이론 밀도의 소결온도의존성

Fig. 4. Sintering temperature dependence of theoretical density for $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ ceramics prepared by the flux method and the conventional method.

3. 3. 유전특성

그림 5는 고상반응법으로 1500°C에서 소결한 소결체에 대해 조성별로 측정한 유전율의 온도의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 x값이 클수록 Curie 온도가 높아짐과 동시에 Curie온도에서의 유전율

이 증가함을 볼 수 있고 이는 단결정에 대해 측정 한 Nanamatsu 등의 결과¹⁰⁾(표 1에서 *표 참조)와 비슷한 경향을 나타내고 있으나 Curie 온도에서의 유전율은 본 실험에서 얻어진 값이 5-10%정도 작았다. 이와같이 유전율의 값이 다소 작은 것은 측정대상의 시료가 Nanamatsu 등의 경우는 단결정인데 비해 본 실험의 경우 다결정이라는 차이에서 생긴 결과라 사료된다. 한편 Nanamatsu 등¹⁰⁾은 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ 의 조성외에도 $(Sr_{1-x}A_x)_xTa_2O_7$, $(Sr_{1-x}A_x)_2Nb_2O_7$ 등의 고용체에 대해 조성 x에 따른 Curie온도를 조사하는 과정에서 이들 구성원소들의 이온반경과 Curie온도와의 관계로 설명한바, 위의 조성에서 치환된 이온의 반경이 커짐에 따라 Curie온도가 낮아진다는 흥미로운 결과를 보고하였다.

한편 표 1에서 조성 및 제조방법에 따른 상온에서의 유전율도 볼 수 있는데, Nb의 치환량이 많을수록 Curie온도에서의 유전율은 증가하지만 상온에서의 유전율은 Curie온도가 극히 낮은 x=0.0 조성을 제외하고는 거의 비슷하였다. 여기서 Nb의 치환량이 다름에도 상온에서의 유전율에는 큰 차이가 없는 것은 Nb의 첨가량이 많을수록 Curie온도가 높아지기 때문에 낮은 온도에서는 비슷할 수

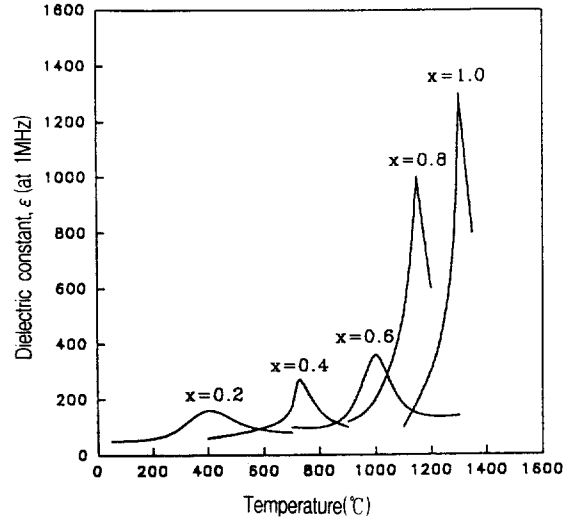


그림 5. 고상반응법으로 1500°C에서 소결한 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ (x=0.0) 세라믹스에 대한 유전율의 온도의존성

Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant for $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ ceramics sintered at 1500°C by the conventional method.

표 1. 고상반응법과 용융염합성법으로 1500°C에서 소결한 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ 세라믹스의 제특성

Table 1. Summary of experimental data for $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ ceramics sintered at 1500°C by the conventional method and the flux method.

	CON						FLUX
	x=0.0 $Sr_2Ta_2O_7$	x=0.2	x=0.4	x=0.6	x=0.8	x=1.0 $Sr_2Nb_2O_7$	x=1.0 $Sr_2Nb_2O_7$
Calcination Temp.(°C) (for single phase)	1000			950		900	750
Curie Temp.(°C)*	-107	410	735	1000	1160	1342	
ϵ_r (at Room Tem.)	76	59	58	60	58	59	70
Theoretical density (g/cm ³)	7.02	6.65	6.27	5.90	5.52	5.15	5.15
Density (g/cm ³) (% density)	6.15 (87.6)	5.84 (87.8)	5.64 (89.9)	5.53 (93.7)	5/19 (94.0)	4.85 (94.2)	4.84 (94.0)
Grain Orientation f	0.01	0.03	0.06	0.22	0.29	0.34	0.32

CON : conventional method, Flux : flux method

*표는 참고문헌 10의 데이터를 인용한 것임.

밖에 없으며, 따라서 Curie온도가 다른 시료에 대

해 같은 온도에서 유전율을 서로 비교하는 것은

무의미한 것이다.(그림 5 참조). 반면 제조방법에 따른 상온에서의 유전율을 살펴볼 때 다같은 $x=1.0$ 조성의 경우 고상반응법에서의 유전율이 59인데 비해 용융염합성법의 경우는 70이 됨을 알 수 있다.

4. 결 론

$Sr_2Ta_2O_7$ 와 $Sr_2Nb_2O_7$ 와의 고용체인 다결정 $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ 세라믹스를 고상반응법과 NaCl과 KCl을 사용한 용융염합성법으로 제조하고 조성 및 제조방법에 따른 상구조, 소성온도, 유전특성 등을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 용융염합성법을 사용함으로써 합성과정에서 아무런 중간생성물도 생성되지 않았을 뿐만 아니라 고상반응법에 비해 150°C 정도 낮은 하소온도에서 단일상의 분말을 얻을 수 있었다.
2. 고상반응법으로 제조한 시료의 경우 Nb의 조성이 증가할 수록 Curie온도가 높고 Curie온도에서의 유전율이 높아졌으며, 소결성이 좋고 이온 밀도에 대한 상대밀도가 커짐과 동시에 입자배향도가 현저히 증가하였다.
3. 용융염합성법을 사용함으로써 고상반응법에 비해 유전특성을 향상시킬 수 있다는 잇점 외에도 하소온도는 물론 소결온도도 100°C 이상 낮출 수 있다는 결과로부터 용융염 합성법은 소성온도를 낮추는데 적당한 방법임을 재확인 했다.

☐ 이 논문은 1993학년도 영남대학교 학술연구 조성비에 의해 미국 Virginia Tech.에서 수행한 연구의 일부로서, 이에 학교당국과 연구수행에 많은 자문을 해주신 S. B. Desu 박사께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press (1971).
2. K. Uchino, "Piezoelectric/Electrostrictive Actuator", Morikita Publisher, Tokyo, Japan, (1986).
3. S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushida and N. Yamada, "A New Ferroelectric $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ", Ferroelectrics, 8, pp. 511-513 (1974).
4. S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi and M. Takahashi, "Ferroelectric Properties of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Single Crystal", J. Phys. Soc. Jap., 30, pp. 300-301 (1971).
5. N. Yamamoto, K. Honjo, M. Kimura and T. Kawamura, "New Phase of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Found by Electron Microscope and Diffraction", J. Phys. Japn, 48(1), pp. 185-191 (1980).
6. N. Ishizawa, F. Marumo and S. Iwai, "Compounds with Perovskite-Type Slabs. IV., Ferroelectric Phase Transition in $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($x=0.12$) and $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ", Acta Cryst., B37, pp.26-31 (1981).
7. P. A. Fuierer and R. E. Newnham, "La₂Ti₂O₇ Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., pp. 2876-81 (1991).
8. A. V. Prasadarao, U. Selvaraj, S. Komarneni, and A. S. Bhalla, "Sol-Gel Synthesis of Strontium Pyroniobate", J. Am. Ceram. Soc., 75, pp. 2697-701 (1992).
9. A. V. Prasadarao, U. Selvaraj, S. Komarneni and A. S. Bhalla, "Grain Orientation in Sol-Gel Derived $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Ceramics ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nb}$)" Mat. Lett., 12, pp. 306-310 (1991).
10. S. Nanamatsu, M. Kimura and T. Kawamura, "Crystallographic and Dielectric Properties of Ferroelectric $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{B}=\text{Ta}, \text{Nb}$) Crystals and Their Solid Solutions", J. Phys. Soc. Japn. 38(3), pp. 817-824 (1975).
11. H. D. Nam, "Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics Prepared by the Flux Method", J. Kor. Ceram. Soc., 23(4), pp. 62-68 (1986).
12. E. F. Lotgering, "Topotactical Reaction with Ferrimagnetic Oxides Having Hexagonal Crystal Structures - 1, Inorg. Nucl. Chem., 9, pp.113-23 (1959).
13. M. Fukuhara, C. Huang, A. S. Bhalla, and R. E. Newnham, "Grain Orientation and Electrical Properties of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Ceramics", J. Mat. Soc., 26, pp. 61-66 (1991).