

부분수산법으로 제조한 PZT세라믹스의 특성에 미치는 Nb₂O₅ 첨가효과

The Effect of Nb₂O₅ Addition on Properties of PZT Ceramics Prepared by Partial Oxalate Method

김태주*, 남효덕*, 이준형**
(Tae-Joo Kim*, Hyo-Duk Nam*, and Joon-Hyung Lee**)

Abstract

Highly homogeneous PZT powder was prepared by a partial oxalate method using chemicals of (Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₂, Pb(NO₃)₂ and (COOH)₂ · 2H₂O. Nb₂O₅ addition effect on microstructure and electrical properties of PZT ceramics was investigated. When the precursors were calcined at 710°C, a single perovskite phase was obtained. After sintering at 1100°C, X-ray diffraction patterns showed coexistence of rhombohedral and tetragonal phases regardless of the Nb₂O₅ content. As the content of Nb₂O₅ increased, grain size decreased but sintered density increased. The electromechanical coupling factor of k_p and the piezoelectric constant of d₃₁ increased linearly with the content of Nb₂O₅, and those values reached 0.7 and -200, respectively, when 1.2 mol% of Nb₂O₅ is added.

Key Words : PZT, Partial oxalate method, Nb₂O₅ Additive Effect, Microstructure, Electrical property

1. 서 론

PZT 압전세라믹의 특성을 향상시키고 용도에 적합한 세라믹을 제조하기 위한 대표적인 방법으로는 PbTiO₃ - PbZrO₃ - Pb(A,B)O₃ (A, B는 주로 희토류 금속) 과 같은 3성분계 Perovskite 화합물을 제조하여 합성하거나 PZT세라믹에 Nb, La, Fe, Ta, Cr, Co 또는 Mn과 같은 다양한 첨가제를 첨가하는 등의 방법이 알려져 있다[1,2]. 일반적으로 구조파라미터와 소결체의 입경, 치밀화와 전기적 특성은 첨가제의 종류 및 첨가량에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

한편, 입자제어가 용이한 Sol-gel법[3], 알콕사이드법[4], 수열합성법[5], 동결[6] 및 분무건조법[7]등과 같은 다양한 화학적인 방법[8]의 도입은 미세한 PZT 분말합성과 하소 후에도 편석 (segregation) 이 없는 화학양론적인 분말을 합성하게 되어 소결 후에 높은 소결밀도와 안정된 물성을 얻을 수 있게 되었다.

Kakegawa[9]와 Yamamoto[10]는 부분수산법 (partial oxalate method)에 의해 조성의 불균일성을 감소시키고 높은 반응성을 가진 분말을 합성하였다. Yamamoto[10]는 ZT를 수열합성법에 의해 제조하고 용점이 가장 낮은 Pb성분만 화학적인 방법으로 합성한 후 이 두 성분을 종래의 고상반응법으로 합성함으로써 균일한 미세구조와 높은 소결밀도를 가진 PZT를 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 PZT 압전세라믹스를 제조함에 있어서 Yamamoto[10]가 제안한 부분수산법을 일부 도입하여 미세하고 화학양론적인 PZT분말을

* : 영남대학교 전자공학과
(경북 경산시 대동 214-1)
Fax : 053-813-8230
Corresponding Author : hdnam@yumail.ac.kr
** : 경북대학교 무기재료공학과
2002년 8월 7일 접수, 2002년 8월 30일 1차 심사완료,
2002년 9월 25일 최종 심사완료

합성하였다. 동시에 donor dopant로서 Nb₂O₅를 첨가하고 그 첨가량을 변화시킴으로써 PZT의 미세구조와 전기적 특성의 변화양상에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

그림 1에 실험 공정도를 나타내었다. 본 실험에서는 일본 Sakai Chemical사의 상산화된 (Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₂ (이하 ZTO)분말에 Pb성분으로서 질산납 [Pb(NO₃)₂]을 원료로 하여 PZT를 제조하였다. 이때 Nb₂O₅를 0.3~1.2 mol% 까지 평량한 후 첨가하였다. 소정의 조성이 되게 평량한 Pb(NO₃)₂, ZTO, Nb₂O₅ 분말에 증류수를 첨가하여 볼밀로 8시간동안 1차 혼합분쇄과정을 거친 후, 충분히 분산된 슬러리를 자기교반기로 적당한 속도로 교반 시키면서 1mol의 옥살산[(COOH)₂] 수용액을 한 방울씩 적하하였다. 이때 수용액에 녹아있던 Pb(NO₃)₂는 (COOH)₂에 의해 수산연(PbC₂O₄)으로 침전되면서 ZTO분말 및 Nb₂O₅ 분말이 수산연을 핵으로 코팅하듯이 둘러싸 ZTO, Nb₂O₅ 및 수산연은 균일한 혼합체가 된다. 부산물로 얻어진 질산(HNO₃)수용액은 NO₃⁻가 검출되지 않을 때까지 증류수로 분리세척하고 건조한 후, 이 분말을 750℃에서 하소함으로써 최종적으로 Pb(Zr,Ti,Nb)O₃ (이하 PZTN) 분말을 합성하였다. 또한 PZTN 분말을 좀 더 미세하고 입도가 균일한 입자로 만들기 위해 다시 15시간 볼밀로서 미분쇄하였다.

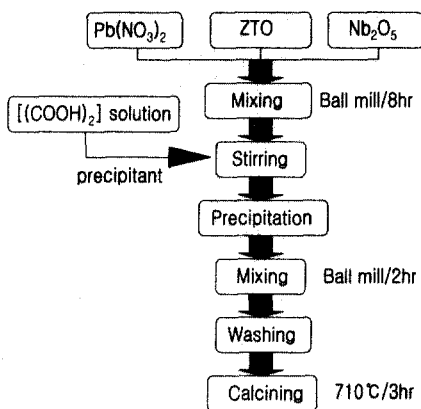


그림 1. 분말합성의 제조공정도.

Fig. 1. Processing flowchart of powder preparation.

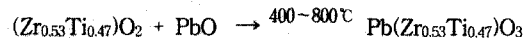
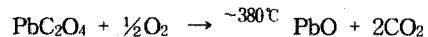
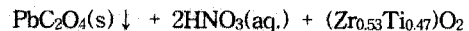
성형은 결합제로 3wt% PVA를 첨가하여 조립한 후 직경 15mm의 원판형 금형을 사용하여 98 MPa의 압력으로 일축가압 성형하였다. 성형된 시편은 공기중 500℃에서 6시간 열처리를 행한 후 알루미늄 도가니를 이중으로 덮고 (PbZrO₃ + 10 wt% ZrO₂)를 분위기 분말로 사용하여 250℃/hr의 승온속도로 850℃ ~ 1150℃의 온도범위에서 3시간 동안 소결하였다. 두께와 지름을 측정된 시편의 양쪽 면에 은(Ag) 전극을 부착하였으며 650℃에서 30분간 열처리하였다.

전극부착 후 120℃의 실리콘 오일속에서 3kV/mm의 전계를 30분간 가하여 분극처리 하였다. 분극처리한 시편은 24시간 동안 공기중에서 aging시켰다. 압전특성은 IRE standard에 근거한 공진-반공진 방법에 의해 LCZ 미터(HP-4277A)를 사용하여 측정 및 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에는 ZTO-Nb₂O₅-PbC₂O₄ 혼합분체의 SEM사진을 나타내었다. SEM 사진에서 볼 수 있듯이 침전된 수산연을 중심으로 약 0.3μm 내외의 ZTO 및 Nb₂O₅ 입자들이 부착되어 커다란 응집체를 형성한 것으로 판단된다. 그러나 미세한 분말들이 균일하게 혼합되어 있는 관계로 EDX 점분석 및 선분석 결과 분말내 조성의 불균일은 관찰되지 않았다.

부분수산법에서 의해 제조된 ZTO-PbC₂O₄ 혼합분체를 가열할 경우 합성 과정은 다음의 반응식과 같다.



이 과정에서 균일하게 혼합된 Nb₂O₅는 ZTO 및 PbO가 고용되어 PZT가 생성되는 단계에서 함께 고용되어 최종적으로 PZTN 분말이 합성되는 것으로 판단된다.

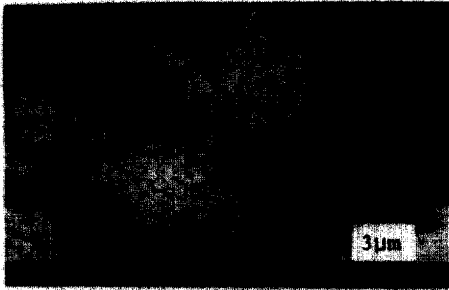


그림 2. ZTO-Nb₂O₅-PbC₂O₄의 혼합분체의 전자 현미경 사진.

Fig. 2. SEM micrograph of ZTO-Nb₂O₅-PbC₂O₄ mixture.

그림 3은 ZTO-Nb₂O₅-PbC₂O₄ 혼합분체의 합성 과정을 조사하기 위하여 비교적 낮은 합성 온도인 500°C에서 열처리하여 PZTN 분말이 합성되기 시작하는 초기단계의 TEM 사진이다. 약 0.3µm 정도의 분말 위에 약 10 nm 정도의 매우 미세한 입자들이 고착되어 있는 것이 여러 사진에서 관찰되었다. 고착된 10 nm 정도의 미세한 분말은 scanning TEM 등을 이용하여 정밀한 조성분석이 따라야 하나, 시료분말의 화학양론 및 실험공정을 고려할 때 수산염이 PbO로 분해되면서 ZTO 분말 표면에 부착된 것으로 생각된다. 이러한 양상은 Yamamoto⁷⁾의 실험결과와도 일치한다. 이와 같이 PbO가 수 nm의 크기를 가지고 균일하게 혼합되어 있을 경우 반응성이 매우 좋아 낮은 온도에서도 균일한 조성의 PZTN을 합성할 수 있는 장점이 있다.

그림 4는 부분수산화법에 의해 합성된 PZT분말의 XRD 패턴을 하소온도별로 나타낸 것이다. 부분수산화법에 의해 분말을 제조한 경우 710°C의 낮은 하소온도에서 단일상의 Perovskite상을 얻을 수 있었다. Nb₂O₅ 첨가에 따른 제2상의 존재 가능성은 XRD 상으로 확인되지 않았다. 이와 같이 부분수산화법을 도입함으로써 일반적인 PZT계 세라믹스의 고상반응법 하소온도인 약 900~1000°C에 비하여 PZT 생성온도를 훨씬 낮출 수 있었다. 이러한 이유는 첫째, 고상반응법에 의하면 PbO, ZrO₂, TiO₂로부터 PZT가 생성되기 전에 PbO, TiO₂로부터 중간생성물 PbTiO₃ 및 PbZrO₃가 생성되고, 이들이 더 높은 온도에서 서로 반응하여 최종적인 PZT가 생성되는데 비하여, 부분수산화법에서는 ZrO₂와 TiO₂가 이미 합성된 ZTO 분말을 사용하여 중간생성물의 생성단계를 줄임으로써 여러 단계의 고상반응



그림 3. 500°C에서 1시간 열처리된 ZTO-Nb₂O₅-PbC₂O₄ 혼합분말의 TEM 사진. 아래에 PbC₂O₄로부터 분해한 PbO가 관찰되었다.

Fig. 3. TEM micrograph of ZTO-Nb₂O₅-PbC₂O₄ mixture powder heat treated at 500°C for 1h. Ultrafine PbO powders decomposed from PbC₂O₄ were observed.

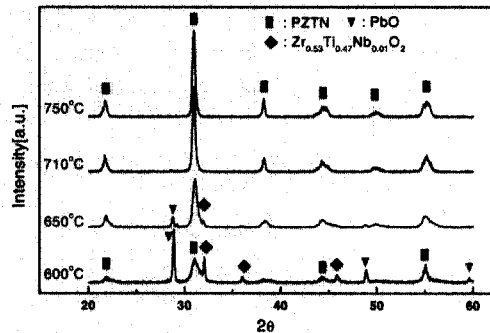


그림 4. 하소온도에 따른 PZTN 분말의 X-선 회절 패턴.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of PZTN powders as a function of calcining temperature.

에 필요한 활성화 에너지를 줄인 데에 기인한 것으로 볼 수 있다. 둘째, 부분수산화법에서 침전된 PbC₂O₄는 입경이 nm 범위를 가진 극미세한 PbO로 분해되므로 일반적인 수 µm 크기의 PbO 분말을 사용하는 고상반응법보다 분말의 활성이 좋아 훨씬 낮은 온도에서도 PZT가 생성되는 것으로 생각된다.

그림 5는 PZT에 Nb₂O₅를 첨가량을 달리하여 0,0.3, 0.6, 0.9, 1.2mol% 첨가한 후 1100°C에서 소결한 PZT 세라믹스를 X선 회절 분석한 결과이다.

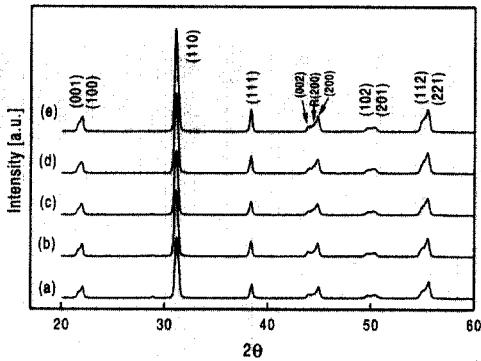


그림 5. Nb₂O₅ 첨가량에 따른 PZTN 소결시편의 X-선 회절패턴. 소결조건 1100°C 3시간. (a) 0, (b) 0.3, (c) 0.6, (d) 0.9, (e) 1.2 mol%의 Nb₂O₅가 첨가 되었음.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of PZTN samples sintered at 1100°C for 3 h as a function of Nb₂O₅ content. (a) 0, (b) 0.3, (c) 0.6, (d) 0.9, (e) 1.2 mol% of Nb₂O₅ was added.

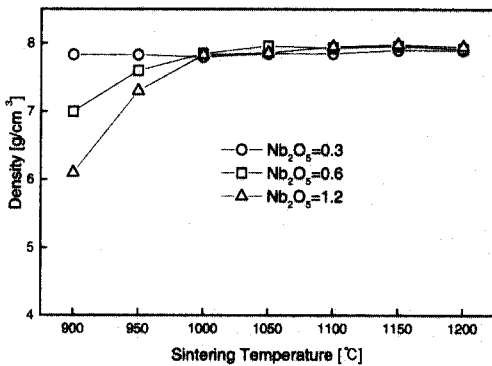


그림 6. Nb₂O₅첨가량 및 소결온도에 따른 소결밀도.

Fig. 6. Bulk density of PZTN samples as functions of Nb₂O₅ content and sintering temperature.

44~45도 부근의 X선 회절 결과를 정밀 분석한 (peak deconvolution) 결과, 그림 5로는 명확히 관찰하기 어려우나 정방정(002) 및 (200)면과 더불어 능면체 (Rhombohedral) (200)면의 회절이 관찰됨으로써 소결체의 결정구조는 750°C에서 하소한 분말과 같이 정방정과 능면체정이 공존함을 알 수 있었다[11,12]. 이것은 원료로 사용한 ZTO 분말의 Zr/Ti 비율이 PZT 상평형에서의 MPB(morphotropic

phase boundary) 조성인 53/47인데 기인한 것이다. Nb₂O₅ 첨가량에 따른 격자상수를 측정 한 결과 Nb₂O₅ 첨가량이 증가할수록 격자상수는 순차적으로 감소하였다. 예를들면, 순수한 PZT의 경우 c/a가 1.024(a=4.037Å, c=4.134Å)로, 1.2mol%의 Nb₂O₅가 첨가된 경우 c/a가 1.018(a=4.033Å, c=4.106Å)을 나타내었다. 이와 같이 tetragonality가 감소하는 현상은 ABO₃ perovskite구조에서 배위수가 6인 B자리에 이온반경이 각각 0.64, 0.72, 0.605인 Nb⁵⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺가 들어갈 경우, Zr 혹은 Ti가 차지하고 있던 B자리에 Nb가 치환되어 격자상수가 작아졌기 때문인 것으로 판단된다.

그림 6에는 부분수산법으로 제조한 시편을 900 ~ 1200°C의 온도에서 소결한 시편의 밀도를 나타내었다. Nb₂O₅ 첨가량이 증가함에 따라 약 950°C 이하의 온도에서 치밀화가 다소 둔화되었으나 1000°C 이상의 비교적 고온에서는 차이를 나타내지 않았다.

그림 7은 Nb₂O₅ 첨가량을 각각, 0, 0.3, 0.6, 1.2mol%로 달리한 경우 동일한 온도(710°C)에서 하소하고 동일한 온도(1100°C)에서 소결한 시편의 SEM사진이다. Nb₂O₅ 첨가량이 증가함에 따라 평균 입자 크기가 급격히 감소하였다. 이와 같은 입자크기 감소는 Nb가 입계에 편석(segregation)되어 입계의 이동도를 떨어뜨림으로써 입성장이 억제되었기 때문으로 믿어진다[13]. 이와 같은 Perovskite

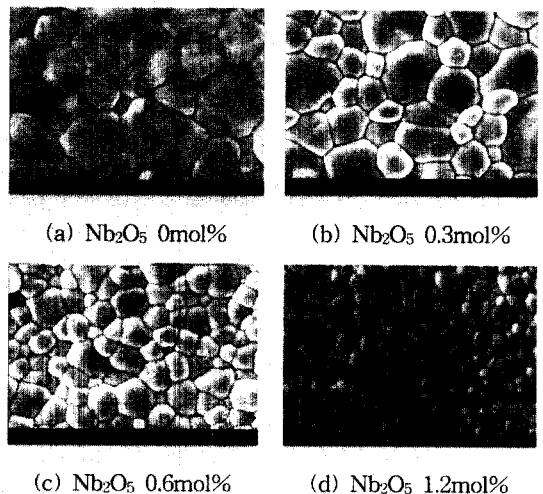


그림 7. Nb₂O₅ 첨가에 따른 소결시편의 SEM사진.

Fig. 7. SEM photographs of PZTN samples as a function of Nb₂O₅ content.

계 세라믹스에서 첨가제의 입체편식 경향 및 이에 따른 입자크기 감소는 이미 잘 알려진 사실이다 [14].

그림 8에는 분극 후 각 시편에 대해 측정된 유전율 ϵ_{33}^T 와 $\tan \delta$ 를 Nb_2O_5 첨가량에 따라 나타내었다. 유전율은 Nb_2O_5 첨가량이 증가할수록 높아져 순수 PZT에 비하여 큰 값을 나타내었다. $\tan \delta$ 역시 Nb_2O_5 첨가량이 증가할수록 커졌는데, 이것은 Nb^{5+} 이온이 Zr^{4+} 및 Ti^{4+} 자리에 일부 치환됨

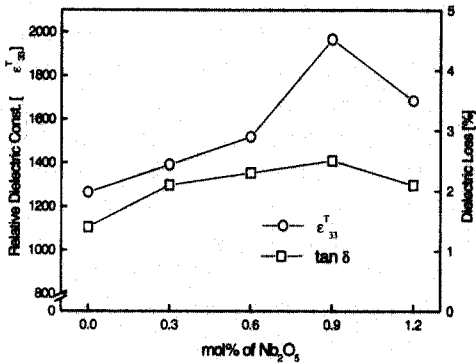


그림 8. Nb_2O_5 첨가량에 따른 소결시편의 유전상수 및 유전손실.

Fig. 8. Dielectric constant and dielectric loss of sintered sample as a function of Nb_2O_5 content.

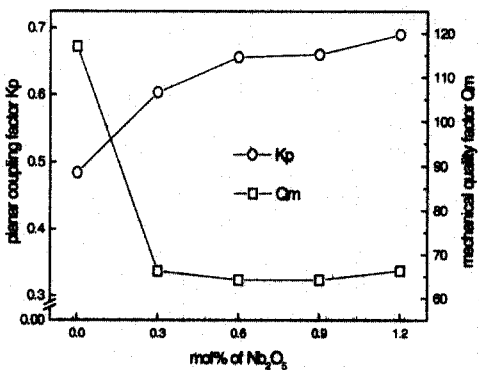


그림 9. Nb_2O_5 첨가량에 따른 소결시편의 k_p 및 Q_m 변화.

Fig. 9. Variation of k_p and Q_m of sintered samples as a function of Nb_2O_5 content.

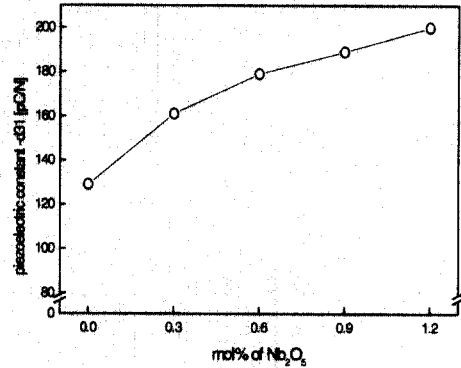


그림 10. Nb_2O_5 첨가량에 따른 소결시편의 d_{31} 변화
Fig. 10. Variation of d_{31} of sintered samples as a function of Nb_2O_5 content.

으로써 전기적 증성조건을 만족하기 위하여 Pb^{2-} 빈자리를 형성함에 따른 현상으로 생각된다.

그림 9에는 1100°C 에서 소결된 PZT세라믹스의 Nb_2O_5 첨가량에 대한 전기기계결합계수와 기계적 품질계수를 함께 나타내었다. Nb_2O_5 를 첨가함에 따라 전기기계결합계수는 크게 향상되었으며 이에 따라 기계적품질계수는 감소하였다. Nb_2O_5 첨가량에 이것은 tetragonality가 감소함으로써 분극반전이 증가함에 따라 전기기계결합계수는 증가하였는 을 보다 용이하게 하였기 때문으로 생각된다[15]. 그림 10은 Nb_2O_5 첨가량에 따른 d_{31} 값을 나타낸 것으로 압전정수 d_{31} 역시 Nb_2O_5 첨가량이 증가함에 따라 커지는 경향을 나타냈으며 Nb_2O_5 가 1.2mol%에서 d_{31} 은 -200pC/N 으로 PZT-5A의 -171pC/N 보다 다소 높은 값을 보였다.

4. 결론

1. 부분수산화법을 사용하여 PZT계 세라믹스를 합성한 결과 일반적인 고상반응법에 비해 훨씬 낮은 710°C 에서 균일한 단일상 분말을 얻을 수 있었다.
2. 부분수산화법에 의해 소결온도 역시 매우 낮출 수 있었으며 900°C 부근에서 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.
3. Nb_2O_5 의 첨가량이 증가함에 따라 입성장이 억제되었고 저온에서 소결성이 다소 저하되는 경

향을 나타내었다.

4. Nb₂O₅ 첨가함에 따른 tetragonality 감소효과는 분극반전을 용이하게 한 것으로 생각되며, 이에 따라 유전율, 전기기계결합계수, d₃₁값을 향상시킴으로써 우수한 압전특성을 나타내는 효과를 가져왔다.

참고 문헌

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook Jr, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, p. 135, 1971.
- [2] 이수호, 조현철, 류주현, 사공건, "용융염 합성법에 의해 제조된 압전세라믹(PZT)의 미세구조 및 첨가물의 효과", 전기전자재료학회논문지, 11권, 5호, p. 378, 1998.
- [3] Y. I. Park and M. Miyayama "Electrical properties of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃[PZT] fibers fabricated by Sol-Gel technique", Key Engineering Materials, Vol. 157-158, p. 33, 1999.
- [4] R. C. Buchannan and J. Boy, "Effect of powder characteristics on microstructure and properties in Alkoxide-prepared PAT ceramics", J. Electrochem. Soc., Vol. 132, No. 7, p. 1671, 1985.
- [5] K. Kakegawa, K. Arai, Y. Sasaki, and T. Tomizawa, "Homogeneity and properties of lead zirconate titanate prepared by a combination of thermal spray decomposition method with solid-state reaction", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71, No. 1, C49-C52, 1988.
- [6] D. W. Johnson, Jr, "Nonconventional Powder Preparation Techniques", J. Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 71, No. 1, C49-C52, 1988.
- [7] 이성갑, 류기원, 배선기, 이영희, "동결건조법에 의한 PLZT세라믹제조 및 결정립성장에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 1권, 1호, p. 35, 1988.
- [8] 윤철수, 송태권, 박태근, 박인용, 김명호, "공정개선을 통한 PZT세라믹스의 합성 및 압전특성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 11호, p. 904, 2001.
- [9] K. Kekegawa and J. Mohri, "Synthesis of (Ba,Pb)(Zr,Ti)O₃ solid solution having no compositional fluctuations", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 68, C205, 1985.
- [10] T. Yamamoto, "Optimum preparation method for piezoelectric ceramics and their evaluation", Amer. Ceram. Soc. Bull., Vol. 71, No. 6, p. 978, 1992.
- [11] Phase Diagrams for Ceramists, "PbTiO₃-PbZrO₃ system", The American Ceramic Society, Inc, Vol.1 Fig. 747, 1964.
- [12] E. R. Leite, M. Cerqueira, L. A. Perazoli, R. S. Narsar, and E. Long, "Mechanism of Phase formation in Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ Synthesized by Partial Oxalate Method", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 79, No. 6, p. 1563, 1996.
- [13] W. D. Kingery, "Plausible concepts necessary and sufficient for interpretation of ceramic grain-boundary phenomena: II, solute segregation, grain-boundary diffusion, and general discussion", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 57, No. 2, p. 74, 1974.
- [14] Y. M. Chiang and T. Takagi, "Grain boundary chemistry of barium titanate and strontium titanate: I, high-temp equilibrium space charge", J. Am. Ceram. Soc. Vol 73, No. 11, p. 3278, 1990.
- [15] J. H Park, B. K. Kim, K. H. Song, and D. J. Park, "Piezoelectric properties of Nb₂O₅ doped and MnO₂-Nb₂O₅ co-doped Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ ceramics", J. Mater. Sci., Vol. 6, p. 97, 1995.