

논문 97-6-4-09

화학적공침법에 의한  $A_2B_2O_7$  고온압전세라믹스의 제작과 전기적 특성

손창현\*, 전상재\*, 남효덕\*\*

Fabrication and Electrical Properties of High Tc  $A_2B_2O_7$   
Piezoelectric Ceramics Using the Powders Prepared by the Chemical  
Coprecipitation Method

Chang-Heon Son\*, Sang-Jae Jeon\* and Hyo-Duk Nam\*\*

## 요 약

높은 큐리온도를 가진 다결정 세라믹스  $Sr_2Nb_2O_7$  및  $La_2Ti_2O_7$ 을 화학적공침법으로 제조하고 하소분말의 입도 분포와 상구조 및 소결특성 등을 조사하였으며, 소결온도에 따른 입자배향도와 전기적 특성을 선행연구 고상반응법 및 용융염합성법과 비교하였다. 화학적공침법을 이용함으로써 고상반응법에 비해 100~150°C 낮은 하소온도에서 단일상을 얻을 수 있었고, 특히  $Sr_2Nb_2O_7$ 의 경우, 700°C에서 중간 생성물  $Sr_5Nb_4O_{15}$ 가 생성된 후 800°C의 낮은 하소온도에서 단일상이 나타났으며 얻어진 하소분말도 미세하고 균일하였다. 화학적공침법에 의해 1500°C에서 소결한  $Sr_2Nb_2O_7$  세라믹스는 이론밀도의 97%에 달하는 우수한 소결성을 보였을 뿐만 아니라 (0k0) 방향의 입자배향도가 현저히 컸으며, 결과적으로 절단방향에 따른 유전특성의 이방성을 나타내어 a-cut 방향의 유전율은 단결정에 비해 손색이 없었다.

## Abstract

Polycrystalline  $Sr_2Nb_2O_7$  and  $La_2Ti_2O_7$  ceramics with very high Curie temperatures were synthesized by the chemical coprecipitation method (CCP). The powders synthesized were identified by XRD and their sintering behavior and physical properties were studied. The grain-orientation and electrical properties of sintered ceramics were investigated as a function of firing temperature. Single phase could be obtained by CCP method at temperature lower than that of the conventional method by 100 - 150°C. Strontium niobate,  $Sr_2Nb_2O_7$ , powder was prepared by CCP method at temperatures as low as 800°C via intermediate phase of  $Sr_5Nb_4O_{15}$  formed at 700°C. The resulting CCP-derived powder was observed to have finer and more uniform particle size distribution than those obtained through the conventional or the molten salt synthesis method. Sintering of CCP-derived  $Sr_2Nb_2O_7$  powder at 1500°C yielded a highly dense ceramics with 97% theoretical density. Very high grain-orientation developed along the (0k0) direction was observed by SEM, which resulted in anisotropic dielectric properties of the sintered samples, with the dielectric constant values approaching those for single crystal.

## 1. 서 론

\* 영남대학교 대학원 전자공학과 (Dept. of Electronic Eng., Yeungnam Univ.)

\*\* 영남대학교 전기전자공학부 (Dept. of Electrical and Electronic Eng., Yeungnam Univ.)

&lt;접수일자 : 1997년 5월 13일&gt;

연소가스 조정용 액츄에이터를 비롯한 특수용 압전체의 응용분야에는 1000°C 이상의 온도에서도 정상적인 동작이 되어야 하며 이에 수반되는 압전체는 그보

다 높은 Curie온도가 요구되고 있으나 PZT를 비롯하여 현재 실용화되고 있는 대다수의 압전재료는 그 큐리온도가 500℃를 넘지 못한다. 다행히 1950년대에  $Cd_2Nb_2O_3$ <sup>[1]</sup>이 발견된 것이 계기가 되어  $Sr_2Ta_2O_7$ <sup>[2]</sup>,  $Ca_2Nb_2O_7$ <sup>[3]</sup>,  $Sr_2Nb_2O_7$ <sup>[4]</sup>과,  $La_2Ti_2O_7$ <sup>[5]</sup>,  $Nd_2Ti_2O_7$ <sup>[6]</sup> 등 많은  $A_2B_2O_7$ 형 화합물 재료에서 압전성이 발견되었는데, 그 중에  $Sr_2Nb_2O_7$  등은 큐리온도가 1300℃가 넘는다. 그렇지만 이와 같은 일련의 연구에도 불구하고  $A_2B_2O_7$  화합물 개발 초기에서부터 최근까지 단결정으로 성장시켜야 했으며, 지금까지의 연구대상도 상전이 점이나 결정구조를 조사하는 것을 비롯한 기초적 연구가 진행되어 왔을 뿐이고 압전특성을 향상시키는 실용적인 연구는 아직까지 미흡한 실정이다. 더욱이 이들 압전체를 단결정으로 성장시킬 때의 제조과정의 복잡성과 사용면의 제한성 때문에 양산이 가능한 다결정 소결체를 제조하고 아울러 실용화를 위해 압전특성을 향상시키는 연구의 필요성이 절실하다. 그래서 최근 다결정  $A_2B_2O_7$  세라믹스 제조를 시도하였으며<sup>[7,8]</sup>, 필자도 고상반응법 및 용융염합성법에 의해  $Sr_2Nb_2O_7$ 계 압전세라믹스를 제조하여 그 유전특성을 조사한 바 있다.<sup>[9]</sup>

한편 화학적공침법(chemical coprecipitation method : CCP)은 각각의 원료분말을 완전히 용해시켜서 이를 용액상태로 혼합시켜 반응시킴으로써 낮은 온도에서 미세하고 균일한 분말을 얻을 수 있기 때문에 치밀화가 필요한 전자소자, 박막재료 및 압전소자의 제조를 위해 주로 사용되어 왔다<sup>[10,11]</sup>. 그러나 이러한 화학적공침법을 고큐리온도의  $A_2B_2O_7$  화합물을 합성하는데 적용한 예는 국내의적으로 찾아볼 수 없다.

이와 같이 고온센서용 다결정 압전세라믹스 개발이 절실히 요구되는 점을 감안하고 화학적공침법의 잇점을 고려하여 본연구에서는 높은 큐리온도를 가진  $A_2B_2O_7$ 형 압전체인 다결정  $Sr_2Nb_2O_7$ 과  $La_2Ti_2O_7$  세라믹스를 제조하는데 화학적공침법을 처음으로 적용하였다. 우선 분말합성시의 하소온도와 합성된 분말의 입도 분포를 조사하고 이로부터 얻어진 소결체의 입성장과 입자배향을 중심으로 한 소결특성과 유전 및 압전특성과 같은 전기적 특성을 조사하였다. 또 고상반응법(conventional oxide mixing method : CON)과 용융염합성법(molten salt synthesis method : MSS)을 이용하여 하소 및 소결조건에 따른 소결특성과 전기적특성 등을 조사한 선행연구의 결과와도 비교하여 제조방법에 따른 특성도 조사하였다.

## II. 실험 및 측정

### 1. 분말합성 및 시편제조

화학적공침법은 불순물의 혼입을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 선택할 수 있는 출발원료가 다양하여 제조과정에서의 조건도 여러 가지로 변경시킬 수 있으며, 분말의 정확한 조성비를 얻고 동질성을 개선하는데 널리 이용되고 있는 방법으로 균일하고 미세한 분말합성에는 고상반응법보다 효과적이다.

Fig.1과 Fig.2는 각각 화학적공침법으로  $Sr_2Nb_2O_7$  분말 및  $La_2Ti_2O_7$  분말을 합성하는 과정을 나타낸 것이다.  $Sr_2Nb_2O_7$  경우를 예로 들면 0.2M의  $NbCl_5$  용액, 0.2M의  $SrCl_2$  용액과 0.8M의 수산용액을 완전히 투명하도록 만들었다. 우선  $NbCl_5$  용액을 수산용액 용기에 붓고 마그네틱 stirrer로 잘 분산시키면서 투명함을 확인한 후 다시  $SrCl_2$  용액을 넣고 충분히 투명하도록 3시간 혼합하여 분산시켰다. 이렇게 얻어진 투명한 혼합용액에  $NH_4OH$ 를 떨어뜨리면서 교반시키면 쉽게 침전이 일어났다. 침전 후 상정액을 제거하고 증류수로 침전물

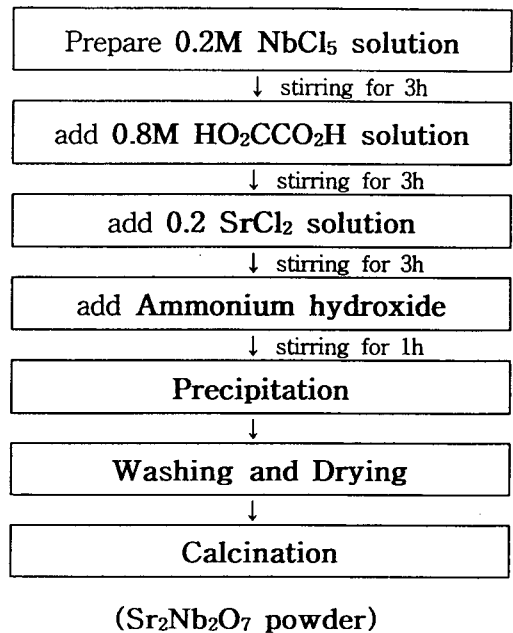


그림 1. 화학적공침법에 의한  $Sr_2Nb_2O_7$  분말의 합성 과정.

Fig. 1. Schematic diagram of the preparation of  $Sr_2Nb_2O_7$  powder by the chemical coprecipitation method.

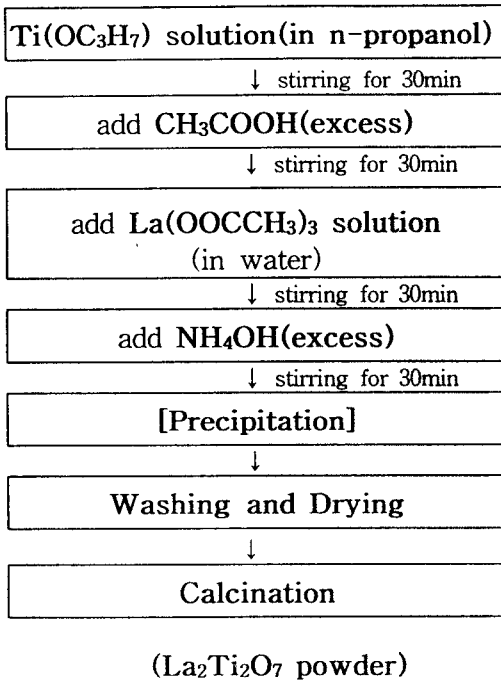


그림 2. 화학적공침법에 의한  $La_2Ti_2O_7$  분말의 합성 과정

Fig. 2. Schematic diagram of the preparation of  $La_2Ti_2O_7$  powder by the chemical coprecipitation method.

을  $Cl^-$ 이온이 검출되지 않을 때까지 세척하였다. 이렇게 하여 얻어진 침전물을  $100^\circ C$ 로 3시간 건조시킨 후 주어진 온도에서 하소시킴으로써  $Sr_2Nb_2O_7$  분말을 얻을 수 있었다.

제조방법을 달리하여 합성된 분말에 3wt%의 P.V.A. 수용액을 3wt%의 중량비로 넣고 100메쉬 표준망체로 조립하였으며 98 MPa의 압력으로 직경 15mm, 두께 1.5mm 전후의 시편을 만들었다. 성형된 시편을  $1200 \sim 1500^\circ C$ 의 온도범위에서 2시간 동안 소결하였는데, 이때의 전기로의 온도상승과 하강속도는  $150^\circ C/hr$ 로 하였으며 P.V.A.와 불순물 제거를 위해  $400^\circ C$ 에서 2시간 동안 유지시켰다.

## 2. 특성측정

합성된 분말을 원심침강식 입도분석장치를 이용하여 입도분포를 관찰하였고 XRD 분석으로 상구조를 조사함으로써 제조방법에 따른 단일상이 얻어지는 하소온도를 비교하였다. 각 제조방법으로 제작된 소결시편의

소결밀도를 측정하였으며, SEM 사진으로 결정립의 크기 및 모양을 관찰하였다. 동시에 XRD로 소결체의 상구조를 조사함과 아울러 (1)식과 같이 주어지는 Lotgering식<sup>[12]</sup>에 의한 입자배향도를 계산하였다. 여기서 P는 입자배향된 시편의 XRD 피크강도로 부터 구한  $\Sigma I(0k0)/\Sigma I(hkl)$ 이고,  $P_0$ 는 입자배향되지 않은 분말의  $\Sigma I(0k0)/\Sigma I(hkl)$ 이며,  $I(hkl)$ 는 (hkl)면의 XRD상의 상대적인 피크치를 나타낸 것이다.

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

전기적 재특성을 측정하기 위하여 연마된 시편의 표면을 아세톤과 증류수를 사용하여 초음파 세척기로 세척한 후 건조기에서 30분간 건조시킨 후 이온증착기로 시편의 양면에 6분간씩 금전극을 부착하였다. 분극처리 는  $120^\circ C$ 의 실리콘 오일속에서 3kV/mm의 직류전기장을 30분 동안 인가한 후 상온까지 냉각시켰다. 이때 분극 처리된 시편은 상온에서 24시간 방치시킨 후 유전 및 압전특성을 조사하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 하소분말 특성

#### 1.1. X선회절 분석

Fig.3과 Fig.4는 각각 화학적공침법에 의해 여러 단계의 온도에서 하소한  $Sr_2Nb_2O_7$ 과  $La_2Ti_2O_7$  분말의 대표적인 XRD 패턴을 고상반응법과 용융염합성법에 의해 얻어진 선행 연구결과와 함께 나타낸 것이다. Fig.3의  $Sr_2Nb_2O_7$  분말의 경우, 단일상이 얻어지는 하소온도가 고상반응법이  $900^\circ C$ , 용융염합성법이  $750^\circ C$ 인데 비하여 화학적공침법으로 제조하였을 경우 중간생성물  $Sr_2Nb_2O_7$ 을 거쳐서  $800^\circ C$ 에서 단일상이 나타났다. 다시 말하면 용융염합성법은 고상반응법에 비해  $150^\circ C$  낮은 온도에서 단일상을 얻을 수 있어서 하소온도를 낮춘다는 관점에서만 보면 가장 효과적인 방법이며, 화학적공침법 역시 고상반응법에 비해 하소온도를 뚜렷이 낮출 수 있음을 확인할 수 있다.

또 Fig.4의  $La_2Ti_2O_7$  분말의 경우, 고상반응법에서는 하소온도가  $1000^\circ C$ 에서도 약간의 2차상이 남아있다가  $1100^\circ C$  가까이 되어서야 단일상이 나타났는데, 이는 Fuierer 등<sup>[8]</sup>의 보고와 거의 일치함을 알 수 있다. 반면 용융염합성법에서는 중간상  $LaTiO_3$ 를 거쳐  $900^\circ C$ 의 하소온도에서 거의 단일상이 나타났다. 이에 비해 화학

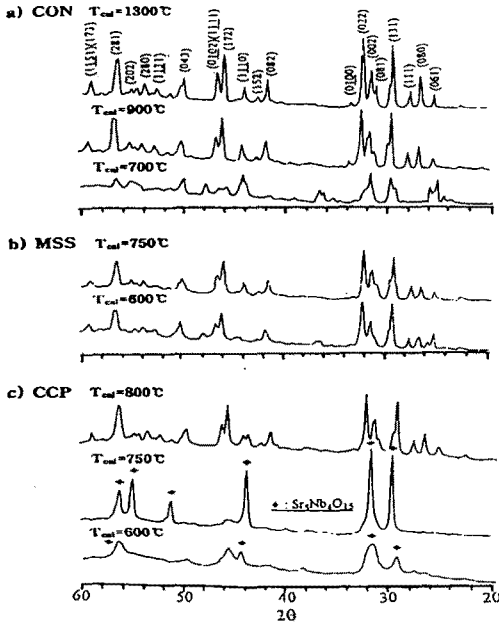


그림 3. 각 제조방법에 있어서 하소온도를 달리한  $Sr_2Nb_2O_7$  분말의 XRD패턴  
 Fig. 3. X-ray diffraction patterns for  $Sr_2Nb_2O_7$  powders calcined at different temperature by various method.

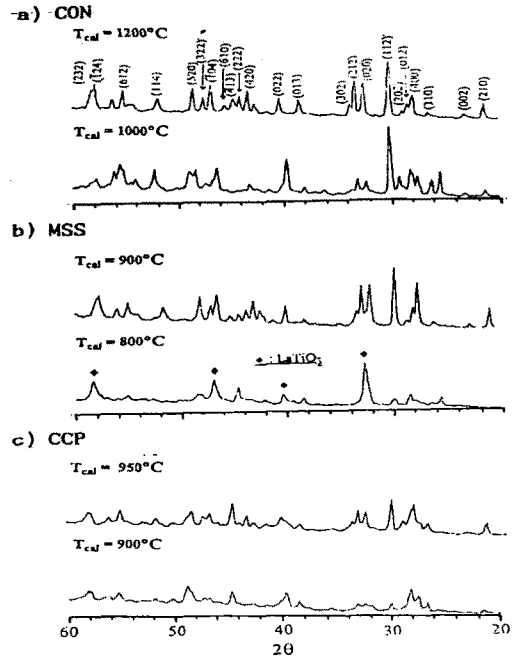


그림 4. 각 제조방법에 있어서 하소온도를 달리한  $La_2Ti_2O_7$  분말의 XRD패턴  
 Fig. 4. X-ray diffraction patterns for calcined  $La_2Ti_2O_7$  powders calcined at different temperature by various method.

적공침법으로 합성한 경우  $950^\circ C$ 에서 거의 단일상이 가까운 상이 나타남을 알 수 있다. 이로서  $La_2Ti_2O_7$  역시 용융염합성법과 화학적공침법으로 제조된 하소분말의 단일상 생성온도는 고상반응법보다  $150 \sim 200^\circ C$  정도 낮아졌음을 알 수 있다.

1.2. DTA 분석

Fig.5는 고상반응법, 용융염합성법 및 화학적공침법으로 준비된  $Sr_2Nb_2O_7$  전구체를  $10^\circ C/min$  속도로 가열하면서  $100 \sim 1200^\circ C$  온도범위에서 측정된 시차열 분석(DTA) 곡선이다. 세가지 방법에서 공통적으로 나타나는  $100 \sim 400^\circ C$  범위의 흡열 및 발열 피크는 수분이나 유기물의 증발에 기인하는 것으로 보인다. 고상반응법인 경우  $920^\circ C$  근처에서의 흡열피크는  $SrCO_3$ 의 분해반응으로,  $1010^\circ C$  근처에서의 발열피크는  $Sr_2Nb_2O_7$ 의 생성으로 인한 발열반응으로 생각된다. 또 용융염합성법인 경우  $700^\circ C$  근처에서의 흡열피크는  $NaCl$ 과  $KCl$ 의 용융에 의한 것으로,  $820 \sim 860^\circ C$  부근의 발

열피크는  $Sr_2Nb_2O_7$ 의 생성에 의한 것으로 볼 수 있다. 한편 화학적공침법에서의  $650 \sim 700^\circ C$  사이의 발열피크는 중간생성물인  $Sr_5Nb_4O_{15}$ 의 생성으로 인한 것으로,  $910^\circ C$  근처의 흡열피크는  $Sr_2Nb_2O_7$ 의 분해에 의한 것으로,  $1000^\circ C$  부근의 발열피크는  $Sr_2Nb_2O_7$ 의 생성에 의한 것으로 해석된다. 여기서 DTA 분석에 의한  $Sr_2Nb_2O_7$ 의 생성온도가 XRD 분석에 의한  $Sr_2Nb_2O_7$ 의 합성온도보다 높은 것은 DTA 분석의 경우 승온속도를  $10^\circ C/min$ 로 너무 빠르게 하였기 때문으로 설명할 수 있다.

1.3. 분말의 입도분포

화학적공침법의 중요한 장점 중에 하나가 분말을 균일하면서 미세하게 합성할 수 있다는 점이다. Fig.6은 본연구에서 화학적공침법으로 합성된  $Sr_2Nb_2O_7$  분말에 대해 laser를 이용한 입자 분석기(Malvern, UK)로 측정된 입도분포인데, 입자의 크기가  $0.015 \sim 0.4\mu m$ 의 범위로 이는 선행연구 고상반응법과 용융염합성법에 비해 입자가 가장 미세하고 균일함을 확인할 수 있었다.

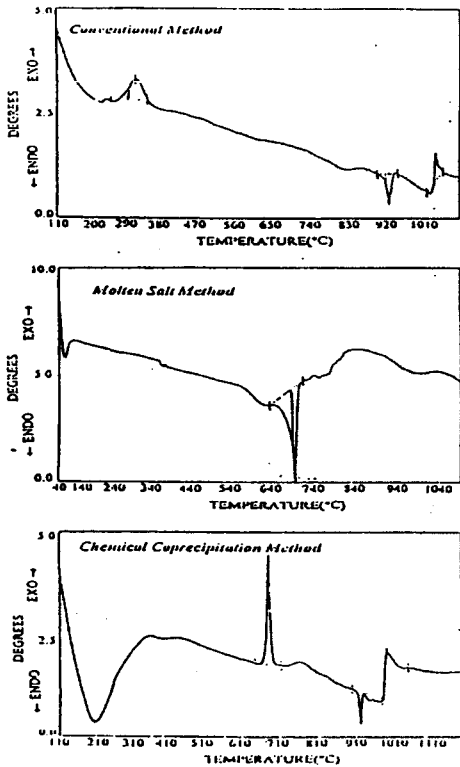


그림 5. 각 제조방법에 있어서  $Sr_2Nb_2O_7$  분말의 DTA 곡선  
 Fig. 5. DTA curves of  $Sr_2Nb_2O_7$  precursors prepared by various method.

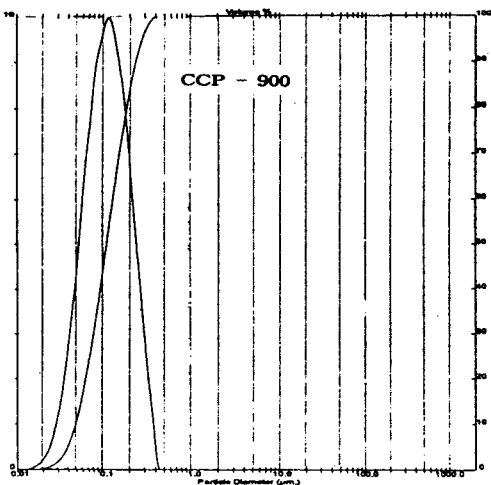


그림 6. 화학적공침법에 의해 합성한  $Sr_2Nb_2O_7$  분말의 입도분포.  
 Fig. 6. The particle size distribution of  $Sr_2Nb_2O_7$  powders prepared by the chemical coprecipitation method.

2. 소결특성

2.1 소결밀도

Fig.7은 고상반응법, 용융염합성법 및 화학적공침법에 의해 제조된  $Sr_2Nb_2O_7$  세라믹스의 소결온도에 따른 밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 고상반응법인 경우 1500°C까지 소결밀도가 증가하다가 그 이상의 온도에서 약간 감소를 보였는데, 초기의 밀도증가는 소결온도 상승에 따른 치밀화의 증가 및 입자성장에 기인한 것이며 약간의 밀도감소는 과잉입 성장에 따른 기공의 생성으로 생각된다. 또한 용융염합성법으로 분말을 합성한 경우 고상반응법에 비해 소결성이 좋아 소결밀도가 전반적으로 클 것으로 기대하였으나 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 용융염합성법으로 제조한 경우 낮은 온도에서는 소결밀도가 고상반응법보다 훨씬 컸으나, 소결온도가 높아짐에 따라 그 차이가 줄다가 1600°C에서 오히려 고상반응법에 비해 작게 나타났다.

한편 화학적공침법인 경우 전반적으로 용융염합성법의 경우와 비슷한 경향이였다. 즉 고상반응법에 비해 낮은 소결온도에서도 소결밀도가 높게 나타남을 알 수 있고, 특히 1500°C에서 소결된 시편의 밀도는 화학적공침법으로 제조된 경우 이론밀도의 97%로 고상반응법보다 3% 정도 높게 나타났다. 이러한 현상은 화학적공침법으로 합성할 경우 조성을 화학량론적으로 정확히

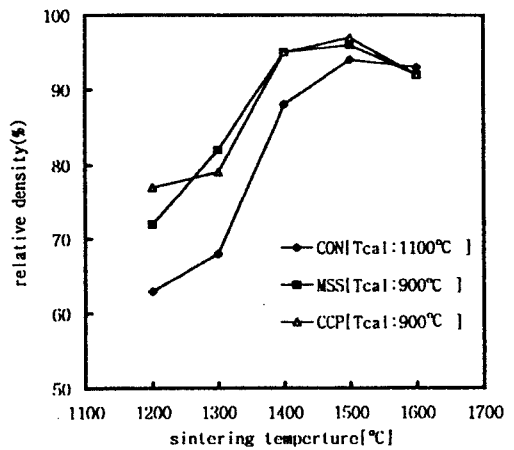


그림 7. 제조방법을 달리한  $Sr_2Nb_2O_7$  세라믹스의 소결밀도의 소결온도 의존성.  
 Fig. 7. Density as a function of sintering temperature of  $Sr_2Nb_2O_7$  ceramics prepared by various method.

제어할 수 있고 불순물의 혼입을 막을 수 있을 뿐만 아니라 분말의 입자가 미세하고 균일하여 보다 우수한 소결성을 갖게 되었기 때문으로 생각된다. 또한 1600℃에서는 소결밀도가 약간 낮아짐을 볼 수 있는데, 이 현상은 소결온도가 높아짐에 따라 과대 입성장으로 인한 기공이 증가한 영향으로 생각된다.

## 2.2. XRD에 의한 상구조 분석

Fig.8은 화학적공침법으로 합성한  $Sr_2Nb_2O_7$  분말을 1500℃로 소결한 시편에 대한 XRD 패턴을 고상반응법과 용융염합성법에 의한 결과와 함께 나타낸 것인데, 전반적으로 (0k0) 피이크치가 두드러지며 특히 (080)면의 피이크치가 가장 크게 나타났다. 제조방법에 따른 X선회절 패턴을 비교해 보면 용융염합성법의 경우 (0k0) 피이크 강도의 크기가 오히려 고상반응법보다 작게 나타났다. 이는 앞서 2.1.절에서 기술한 용융염합성법에 있어서 1500℃ 이상에서 소결밀도가 감소되는 사실과 밀접한 관계가 있다고 생각된다. 한편 화학적공침법에서는 고상반응법과 용융염합성법에 비해 (0k0)

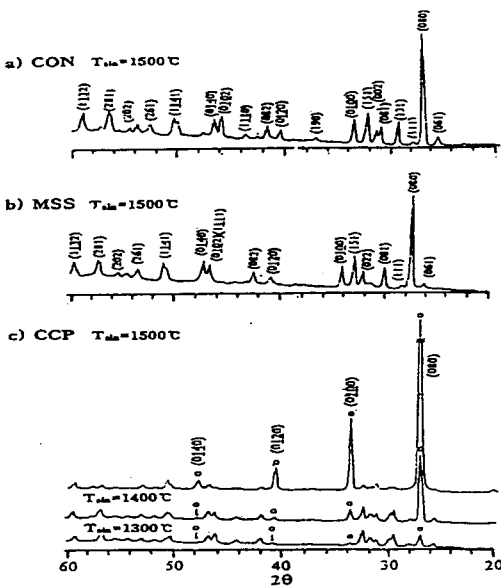


그림 8. 각 제조방법에 있어서 1,500℃에서 소결한  $Sr_2Nb_2O_7$  세라믹스의 XRD 패턴.

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of  $Sr_2Nb_2O_7$  ceramics sintered at 1,500℃ by various method.

피이크 강도가 현저하게 크게 나타나는 특이한 현상을 볼 수 있다. 이와같이 (0k0) 피이크 강도가 다른 방법에 의한 것보다 특히 강하게 나타난 것은 화학적공침법의 경우 불순물의 혼입 없이 합성할 수 있고 분말 역시 미세하고 균일하여 소결이 한층 쉬워졌을 뿐만 아니라 입성장 용이축으로 결정립이 잘 배향되었기 때문으로 생각된다.

## 2.3. 소결체의 결정구조

Fig.9는 고상반응법과 화학적공침법에 의해 제조된  $Sr_2Nb_2O_7$  시편에 대해 소결온도를 달리한 소결체의 표면의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 화학적공침법으로 제조된 소결체는 고상반응법에 비해 온도상승에 따른 입성장 속도가 빠르게 진행되어 1500℃에서는 고상반응법보다 결정립이 현저히 크게 나타났다. 이는 소결밀도에서 설명한 바와 같이 화학적공침법으로 분말을 합성할 경우 입자분포가 고르고 미세하여 소결성이 좋아진 동시에 소결과정에서의 배향성도 좋아졌기 때문이라 생각된다.

Fig. 10은 화학적공침법으로 제조된  $La_2Ti_2O_7$  시편에 대해 소결온도를 1300~1600℃으로, 소결시간을 3~12 시간으로 변화시켰을 때 각 경우의 소결체 표면의 SEM사진이다. 그림에서 소결시간이 증가하고 소결온도가 높아짐에 따라 입자배향도와 입자크기가 현저히 커짐을 볼 수 있다. 그러나  $Sr_2Nb_2O_7$  시편에 비교해볼 때 같은 조건에서의 입자의 크기는 작고, 입자배향도도 낮게 나타남을 알 수 있다.

## 2.4. 소결체의 입자배향

다결정 유전체의 경우 결정구조가 전기적 특성에 지대한 영향을 미치고 있으며, 그 중에 결정립을 같은 방향으로 배향시킬 수 있다면 전기적특성도 향상시킬 수 있으므로  $Sr_2Nb_2O_7$ 과 같은 고온용 유전체에 대해서도 입자배향도를 높이는 기술은 큰 관심을 모우고 있다. 한편 소결체의 XRD 패턴의 상대적인 피이크치로부터 소결과정에서 결정립이 동일한 방향으로 배향되는 입자배향도(grain orientation)를 짐작할 수 있는데, 본연구에서는 Lotgering<sup>[12]</sup>이 제안한 (1)식에 의하여 입자배향도를 정량화하였다.

Fig.11은 고상반응법, 용융염합성법 및 화학적공침법에 의해 제조된  $Sr_2Nb_2O_7$  시편에 대해 소결온도의 변화에 따른 입자배향도  $f$ 를 나타낸 것이다. 그림에서 화

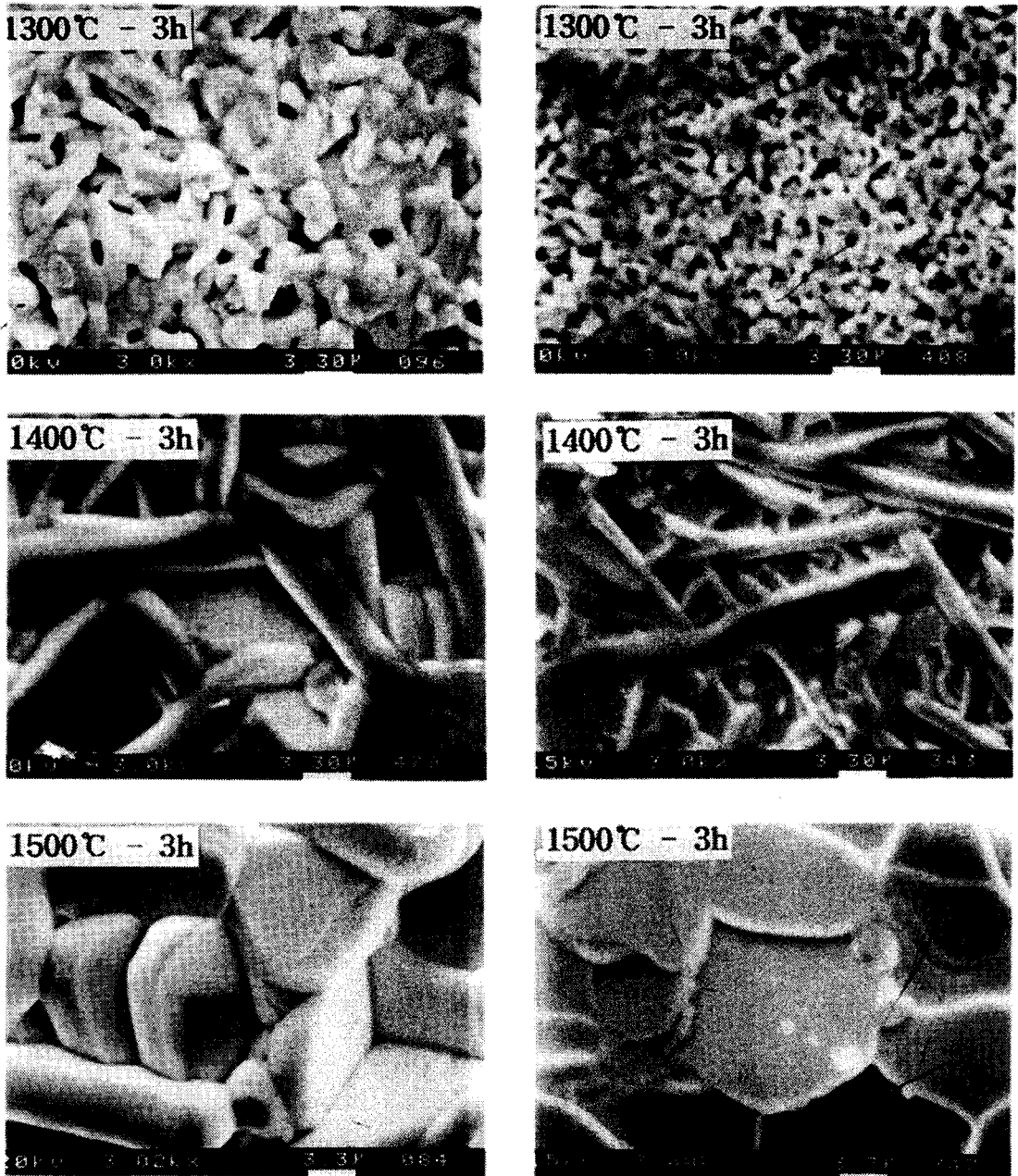


그림 9. 고상반응법 및 화학적공침법에 의해 제조한  $Sr_2Nb_2O_7$  세라믹스 표면의 SEM 사진.

Fig. 9. SEM micrographs of sintered  $Sr_2Nb_2O_7$  ceramics prepared by (a) conventional method and (b) chemical coprecipitation method.

화학적공침법이 고상반응법과 용융융합성법에 비해 소결온도가 높아짐에 따른 입자배향도 증가가 현저하였

다. 특히 Fig.8의 XRD 패턴으로부터 구한 화학적공침법의 입자배향도가 최고 0.94에 이른다는 사실은 주목

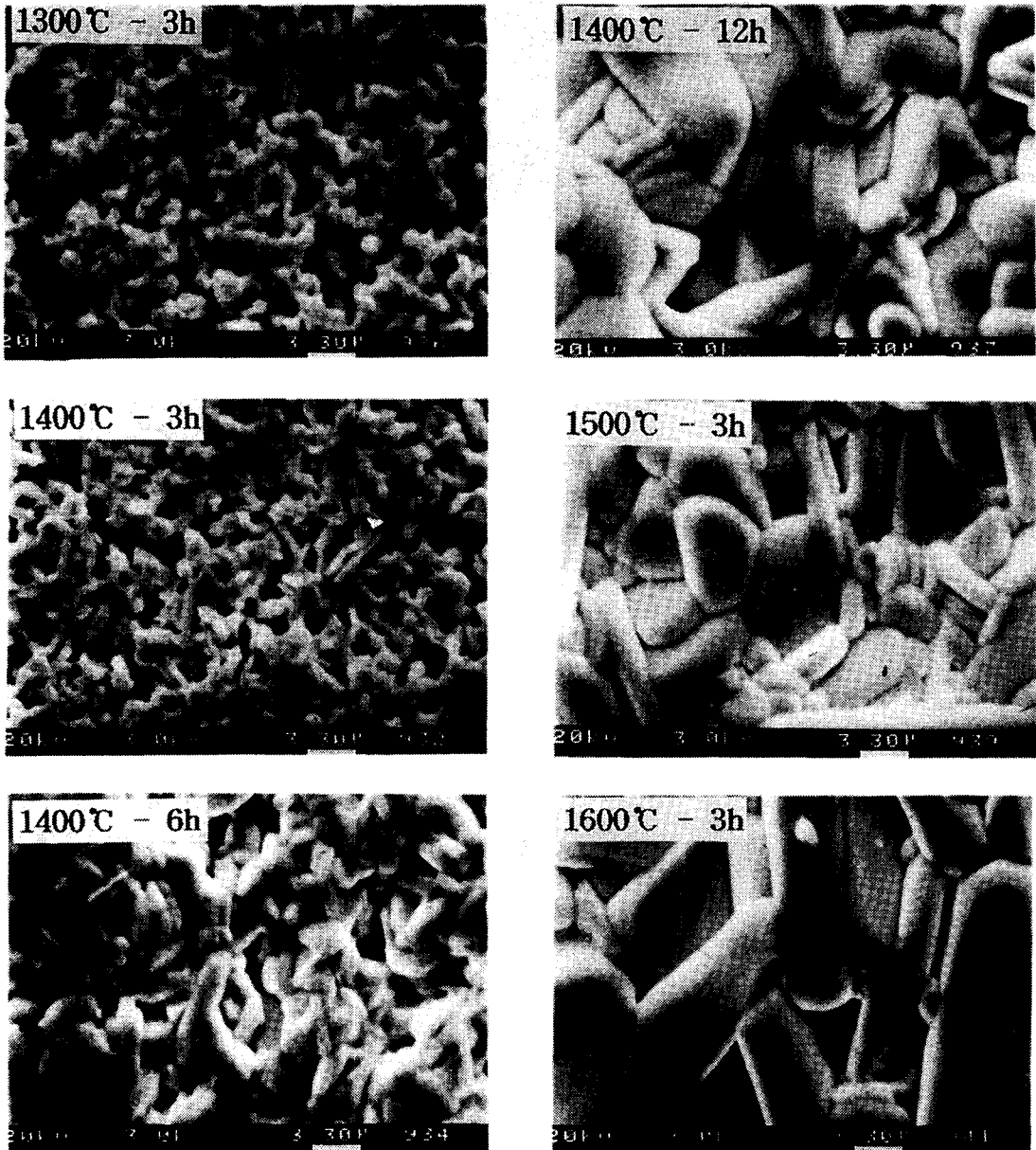


그림 10. 화학적공침법에 의해 소결온도와 소결시간을 달리한  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  세라믹스 표면의 SEM 사진.

Fig. 10. SEM micrographs of  $\text{La}_2\text{Tl}_2\text{O}_7$  ceramics sintered at different temperature for different time by the chemical coprecipitation method.

할 만하다. 이와같이  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 를 화학적공침법으로 제조할 경우 입자배향도가 아주 높기 때문에 절단방법에 따라 전기적 특성의 이방성이 뚜렷하리라 예상할 수 있는데, 이에 관해서는 3.2절에서 다시 논의하고자 한다.

한편 본연구에서 화학적공침법을 이용함으로써

hot-press 법 등의 특수한 방법을 이용하지 않고도 일축성 결정립을 가진 압전세라믹스의 제조 가능성을 암시해 줄 뿐만 아니라 입자배향도를 0.94로 높일 수 있다는 사실은 Fukuhara 등<sup>[13]</sup>이 고상반응법으로 제조된  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  세라믹스를 hot-press법을 이용하여 소결밀



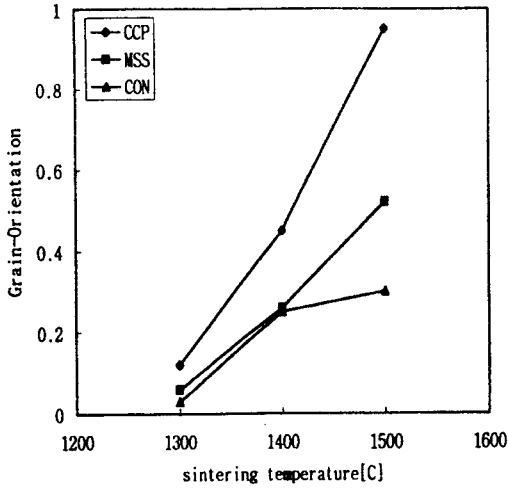


그림 11. 제조방법을 달리한 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 세라믹스의 입자배향도의 소결 온도 의존성.

Fig. 11. Grain-orientation dependence on sintering temperature of Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics prepared by various method.

도를 높였고 입자배향도도 향상시켰으나 입자배향도는 f = 0.5를 넘지 못한 결과에 비교해 볼 때도 특이할만하다. 그런데 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>은 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에 비해서 입자배향도가 현저히 떨어졌으며, 더욱이 화학적공침법이 고상반응법이나 용융염합성법보다 입자배향도가 오히려 떨어지는 경향은 소결밀도의 경우와 비슷한 경향이였다.

### 3. 전기적특성

#### 3.1. 제조방법에 따른 유전 및 압전특성

Table 1에서 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 각각에 대해 상온에서의 유전율 외에 전기기계결합계수를 제조방법 별로 측정된 데이터를 보여주고 있다. 우선 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 경우를 살펴보면 상온에서의 유전율은 고상반응법에서는 59인데 비해 용융염합성법에서는 70이었다. 또 화학적공침법으로 제조된 시편은 3.2절에서 다시 논의하겠지만 소결체의 절단방법에 따라 유전율이 현저히 다르게 나타났으며, 특히 a-cut에서는 Nanamatsu<sup>[4]</sup>가 단결정 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에서 얻은 ε<sub>a</sub> = 75를 능가하는 유전율 86을 얻었다. 또 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 경우 용융염합성법에서의 유전율이 55로 고상반응법 52보다 다소 향상시킬 수 있었지만 화학적공침법은 오히려 고상반응법보다 유전율이 떨어졌는데, 이는 소결밀도나 입자배향도의 경우

와 마찬가지로 경향이였다. 그리고 압전특성은 용융염합성법을 사용함으로써 고상반응법에 비해 향상시키지 못함을 알 수 있었다.

Table 1. Characteristics for Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics sintered at 1,500°C by the conventional (CON) method, the molten salt synthesis (MSS) method and the chemical coprecipitation (CCP) method.

Sample	Sr <sub>2</sub> (Ta <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		
	CON	MSS	CCP	CON	MSS	CCP
Cal. Temp.(°C)	900	750	800	1,100	900	950
Theoretical Density(%)	94.2	94.0	97.1	93.8	95.1	93.4
Grain Orientation f	0.34	0.32	0.94	0.27	0.25	0.20
Dielectric Const. ε <sub>r</sub>						
	59	70	86(a-cut)	52	55	48
				35(c-cut)		
Electromechanical Coupling Factor k <sub>33</sub>						
	0.26	0.24		0.21	0.20	

\* dielectric constant for Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> single crystal by ref.[4] ; ε<sub>a</sub>=75, ε<sub>b</sub>=46, ε<sub>c</sub>=43

#### 3.2. 유전 및 압전특성의 이방성

이미 설명한 바와 같이 화학적공침법으로 제조된 세라믹스는 입자배향이 잘 된 일축성 압전세라믹스이기 때문에 절단방법에 따른 전기적 특성이 달라질 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 화학적공침법으로 제조된 입자배향된 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>세라믹스를 Fig.12와 같이 각 축에 따라 절단하였는데, 여기서 a-Cut, b-Cut 및 c-Cut는 각각 a축, b축 및 c축에 수직이 되게 절단한 시편을 나타낸다. 이와같이 절단한 시편에 대해 유전상수를 구해 보았는데, Table 1에서 각 절단방향에 따른 유전율이 a-Cut인 경우 86, b-Cut인 경우 44, c-Cut인 경우 35로 나타났으며, a-Cut인 경우 유전율은 단결정에 비해 손색이 없다는 사실을 3.1절에서 이미 밝힌 바와 같다.

Fig.13은 화학적공침법으로 제조된 입자배향된 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 세라믹스의 절단방향에 따른 유전상수의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 화학적공침법으로 제조된 시편은 절단방향에 따라 유전상수가 크게 다름을 알 수 있으며, 특히 a-Cut인 경우는 주파수의

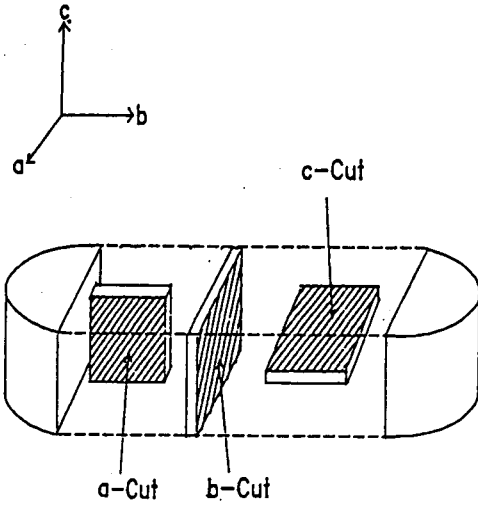


그림 12. 화학적공침법에 의해 제조한  $Sr_2Nb_2O_7$  세라믹스의 입자배향 방향별 절단방법.

Fig. 12. Cutting of grain oriented  $Sr_2Nb_2O_7$  ceramics fabricated by the chemical coprecipitation method.

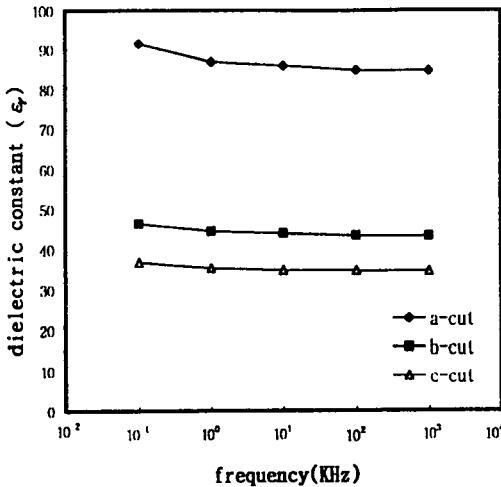


그림 13. 화학적공침법에 의해 입자배향시킨  $Sr_2Nb_2O_7$  세라믹스의 절단방향별 유전율의 주파수의존성.

Fig. 13. The frequency dependence of dielectric constant on cutting direction of grain oriented  $Sr_2Nb_2O_7$  ceramics fabricated by the chemical coprecipitation method.

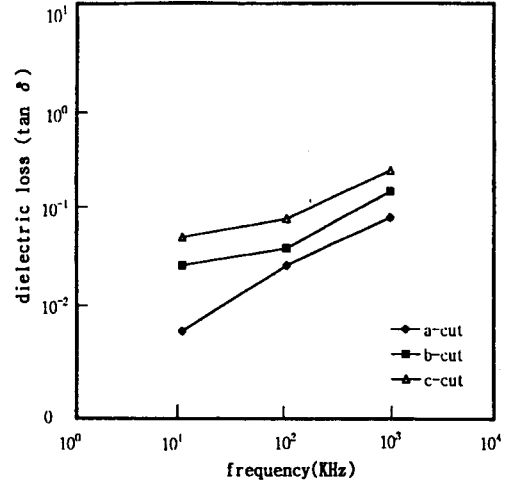


그림 14. 화학적공침법에 의해 입자배향시킨  $Sr_2Nb_2O_7$  세라믹스의 절단방향별 유전손실의 주파수의존성.

Fig. 14. The frequency dependence of dielectric loss on cutting direction of grain oriented  $Sr_2Nb_2O_7$  ceramics fabricated by the chemical coprecipitation method.

영향을 별로 받지 않으며 그 값은 단결정의 유전상수와 비슷한 값을 나타내었는데, 이는 무엇보다 화학적공침법을 이용함으로써 입자배향이 잘 되었기 때문으로 해석된다. Fig.14는 화학적공침법으로 제조된 입자배향  $Sr_2Nb_2O_7$  세라믹스의 절단방향에 따른 유전손실의 주파수 의존성을 나타낸 것인데, 그림에서 주파수가 높아짐에 따라 유전손실이 커짐을 알 수 있다. 특히 유전율이 가장 큰 a-Cut인 경우 유전손실에 있어서도 b-Cut 및 c-Cut에 비해 현저히 낮아 좋은 유전특성을 나타내었으며, 이와같이 절단방향에 따라 유전손실이 현저히 다르다는 Fig.14의 결과 역시 화학적공침법으로 입자배향을 충분히 시킬 수 있음을 보여주고 있다.

#### IV. 결 론

화학적공침법(CCP법)을 이용하여 1300°C 이상의 높은 큐리온도를 가진  $A_2B_2O_7$ 형인 다결정  $Sr_2Nb_2O_7$  및  $La_2Ti_2O_7$  세라믹스를 제조할 수 있음을 확인하였으며, 제조방법에 따른 분말특성, 소결특성 및 전기적특성을 조사한 결과를 선행연구에서 얻어진 고상반응법(CON법)

용융염합성법(MSS법)과 비교한 결과는 다음과 같이 요약된다.

1. 용융염합성법에 의하면 고상반응법에 의한 것보다 150~200℃ 낮은 하소온도에서 단일상이 나타났고, 화학적공침법으로는 고상반응법에 의한 것보다 100~150℃ 낮은 하소온도에서 단일상을 얻을 수 있었다. 또 용융염합성법에 의하면  $La_2Ti_2O_7$ 의 생성에 앞서 중간생성물  $LaTiO_3$ 이 생성되고, 화학적공침법에서는  $Sr_2Nb_2O_7$ 의 생성에 앞서 중간생성물인  $Sr_4Nb_5O_{15}$ 이 생성되었으며, 특히 화학적공침법으로 제조된 분말은 고상반응법과 용융염합성법에 비해 더욱 미세하고 균일하였다.

2. 소결밀도는  $Sr_2Nb_2O_7$ 의 경우 화학적공침법이 이론밀도의 97%로 고상반응법 및 용융염합성법보다 3% 정도 높았으나,  $La_2Ti_2O_7$ 의 경우 용융염합성법의 소결밀도가 화학적공침법보다 오히려 높게 나타났으며, 제조방법에 관계없이  $A_2B_2O_7$ 세라믹스는 (0k0) 피크 강도가 두드러졌다.

3. 제조된  $Sr_2Nb_2O_7$ 세라믹스의 입자배향도는 화학적공침법이 고상반응법과 용융염합성법에 비해 현저히 높게 나타났다. 따라서 화학적공침법으로 얻어진 세라믹스는 그 절단방향에 따라 결정의 입자배향성 뿐만 아니라 전기적 특성이 현저히 다른 이방성을 나타내었는데, a-cut인 경우 유전상수가 86으로 단결정에 비해 손색이 없었다.

V. 감사의 글

본 연구는 1995년 한국과학재단 핵심전문연구과제 (951-0802-029-2) 연구비 의해 수행된 것으로 재단 당국에 감사를 드립니다.

VI. 참고 문헌

[1] W. R. Cook Jr. and H. Jaffe, Phys. Rev., vol. 88, pp. 1426, 1952.  
 [2] N. Ishizawa, F. Marumo and S. Iwai, "Compounds with Perovskite-Type Slabs. IV. Ferroelectric Phase", Acta Cryst., vol. B37, pp. 26~31, 1981.  
 [3] S. Nanamatsu and M. Kimura, "Ferroelectric Properties of  $Ca_2Nb_2O_7$  Single Crystal", J. Phys.

Soc. Japan, vol. 36, pp. 1495, 1974.  
 [4] S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi and M. Takahashi, "Ferroelectric properties of  $Sr_2Nb_2O_7$  Single Crystal," J. Phys. Soc. Japan, vol. 30, pp. 300~301, 1971.  
 [5] S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita and Yamada, "A New Ferroelectric:  $La_2Ti_2O_7$ ", Ferroelectrics, vol. 8, pp. 511~513, 1974.  
 [6] M. Kimura, S. Manamatsu, I. Kawamura and S. Matsushita, "Ferroelectric Electro-optic and Piezoelectric Properties of  $Nd_2Ti_2O_7$  Single Crystal", Japan. J. Appl. Phys., vol. 13, no. 9, pp. 1473~1474, 1974.  
 [7] A. V. Prasadarao, U. Selvaraj, S. Komarneni, and A. S. Bhalla, "Sol-Gel Synthesis of Strontium Pyroniobate", J. Am. Ceram. Soc., vol. 75, pp. 2697~2701, 1992.  
 [8] P. A. Fuierer and R. E. Newnham, " $La_2Ti_2O_7$  Ceramics", Acta Cryst., vol. B38, pp. 368~372, 1982.  
 [9] I. H. Park, T. G. Kim and H. D. Nam, "Fabrication and Electrical Properties of High Tc  $A_2B_2O_7$  Piezoelectric Ceramics Using the Powders Prepared by the Molten Salt Synthesis Method", J. of Korea Sensor Society, vol. 5, no. 3, pp. 93, 1996.  
 [10] K. S. Madiyashi, R. T. Dolloff, and J. S. Smith II, "Preparation of High-Purity Submicron Barium Titanate Powders", J. Am. Ceram. Soc., vol. 52, pp. 523~526, 1969.  
 [11] H. S. Potdar, P. Singh, S. B. Deshpande, P. D. Godbole and S. K. Data, "Low-temperature Synthesis of Ultrafine Barium Titanate ( $BaTiO_3$ ) using Organometallic Barium and Titanate Precursors", Mat. Let., vol. 10, no. 3, pp. 112~117, 1990.  
 [12] E. F. Lotgering, "Topotactical Reaction with Ferrimagnetic Oxides Having Hexagonal Crystal Structures-1", Inorg. Nual. Chem., vol. 9, pp. 113~123, 1959.

- [13] M. Fukuhara, C. Y. Huang, A. S. Bhalla, R. E. Newnham, "Grain Orientation and Electrical Properties of  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  Ceramics", J. Mat. Soc., vol. 26, pp. 61~66, 1991.

---

 著 者 紹 介
 

---


**손 창 현**

1970년생. 1995년 영남대학교 공과대학 전자공학과 졸업(공학사). 1995년~현재 영남대학교 대학원 전자공학과 석사과정.


**전 상 재**

1971년생. 1997년 영남대학교 공과대학 금속공학및재료공학부 졸업(공학사). 1997년~현재 영남대학교 대학원 전자공학과 석사과정.


**남 효 덕**

1947년생. 1970년 경북대학교 사범대학 물리교육과 졸업. 1972년 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1984년 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학박사). 1984~85년 일본 방위대학교 방문교수. 1993~94년 미국 Virginia Tech. 방문교수. 1979년~현재 영남대학교 전기·전자공학부 교수.