

## 미세 PSZT분말의 수열합성 및 소결

오 정 강 · 서 경 원<sup>†</sup>

아주대학교 화학·생물공학부  
(1998년 3월 3일 접수, 1998년 6월 5일 채택)

### Hydrothermal Preparation and Sintering of Fine PSZT Powder

Jung Kang Oh and Kyung Won Seo<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering & Biotechnology, Ajou University, Suwon 440-749, Korea  
(Received March 3, 1998; Accepted June 5, 1998)

**요 약:** 수열합성법을 이용한 PSZT제조시 출발물질의 첨가량과 광화제가 입자의 결정성과 입자크기 분포 및 소결체의 유전율에 미치는 영향을 조사하였다. Pb와 Sr의 비 및 Zr과 Ti의 비를 변화시킨 0.5 M의 혼합용액에 광화제로 KOH를 2~20 wt % 첨가한 후 120~200 °C에서 2시간 동안 수열반응을 통해 0.3~15 μm의 평균입자 크기를 갖는 입방체모양의 PSZT분말을 제조하였다. 또한 제조된 분말을 1150 °C에서 2시간 동안 소결반응하여 1000~3000의 유전율을 갖는 소결체를 제조하였다. 실험결과 광화제의 농도는 10 wt %, Sr/(Sr+Ti)은 0.05, Zr/(Zr+Ti)은 0.52일 때 PSZT분말의 평균입자크기가 0.5 μm로 작았으며, 이를 소결한 소결체의 유전율도 2900으로 높았다. 한편, 광화제의 농도를 증가시켜 입자의 평균입경을 작고 균일하게 제어할 수 있었으나 광화제를 과도하게 첨가하면 응집이 유발되어 입경이 커졌다. 입자의 결정성에 영향을 미치지 않을 정도로 Sr을 소량 첨가하여 소결체의 유전율을 증가시킬 수 있었다. 또한, Zr을 첨가함으로써 주요 결정상을 정방정에서 능면정으로 전이시킬 수 있었다.

**Abstract:** In preparing PSZT powder by hydrothermal synthesis, effects of reaction temperature, concentration of raw materials and mineralizer on crystallinity, particle size distribution, and dielectric constant were investigated. By varying the concentration of mineralizer and the ratio of Pb to Sr or Zr to Ti, crystalline PSZT powder, having the mean particle size of 0.3~15 μm, was prepared by hydrothermal synthesis in the temperature range of 120~200 °C for a 2h reaction. PSZT ceramics, having dielectric constant of 1000~3000, were prepared at 1150 °C for a 2 h sintering reaction of the PSZT powders. Experimental results showed that the weight mean particle size of 0.5 μm was obtained when the concentration of KOH in the solution was 10 wt %, and the ratio of Pb to Sr was 0.95/0.05, that of Zr to Ti was 0.52/0.48. It also showed that the ceramics of dielectric constant of 2900 were prepared through sintering of this PSZT powder. Size of PSZT particles became smaller with its narrow distribution as the concentration of KOH increased up to 10 wt %. However, it came to be larger at this concentration and above. By adding small amount of Sr that would not affect the crystallinity of particles we can improve dielectric property of sintered materials. Addition of Zr may shift the major crystal phase of synthetic PSZT powder from tetragonal to rhombohedral phase.

**Key words:** PSZT, Hydrothermal, Ceramic Powder

#### 1. 서 론

PSZT 압전 세라믹스는 발전자, 필터, 공진기, 센서 등 에너지변환 목적에 따라 폭넓게 응용되고 있다. 이들의 전기적, 물리적 특성은 원료분말의 화학적인 순도, 입자의 크기 및 분포, 형상 및 조성의 균일성 등에 크게 영향을 받는다. 원료분말을 제조하기 위해서 고상법과 액상법 등 여러가지 제조방법이 시도되고 있으나 고상반응법[1]에 의해 제조된 분말은 강유전체인 페로브스카이트상으로 제어하기가 매우 어렵기 때문에 액상법에 의한 분말제조 연구[2]가 활발히 진행중이다. 한편, 상유전체인 파이로클로릭(pyrochlore)상의 형성을 억제하고 페로브스카이트상을 안정화시켜 압전성질 및 온도 안정성을 향상시키기 위하여 Sr을 첨가한 PSZT분말 제조에 대한 연구[3]도 다각도로 진행되고 있다.

액상법 중 수열합성법은 금속염, 산화물, 수화물 혹은 금속분말을

용액상태나, 현탁액상태의 단한계에서 가열하여 가수분해 후 축합반응으로 크기 및 형상이 제어된 분말을 합성하거나 결정을 성장시키는 방법을 말한다[4,5]. PSZT의 입자가 커지면 압전성질이 좋아 지지만 유전성질은 나빠진다는 보고[6]가 있다. 또한, 입자가 커질수록 분극시 발생하는 내부응력에 의한 미세균열의 발생이 증가하므로 용도에 따라 적절한 입자크기의 조절이 필요하다.

본 연구에서는 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub>, Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>와 Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>를 출발물질로 이용하여 PSZT 분말을 수열합성하는 공정에서 광화제의 첨가량 변화가 PSZT분말의 결정성, 입자크기 분포 및 평균입자크기에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 Pb, Sr, Zr 및 Ti의 조성을 변화시키면서 ICP 및 WDX분석을 통해 반응당량비대로 치환이 되는지를 관찰하였으며 이들의 조성이 결정구조에 미치는 영향과 입도분포와 입자크기에 미치는 영향도 조사하였다. 한편 제조된 분말을 성형, 소결하여 미세구조와 전기적 특성인 유전율을 측정함으로써 수열합성법에 의해 제조된 분말의 유전성능을 평가하였다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: kwseoi@madang.ajou.ac.kr)

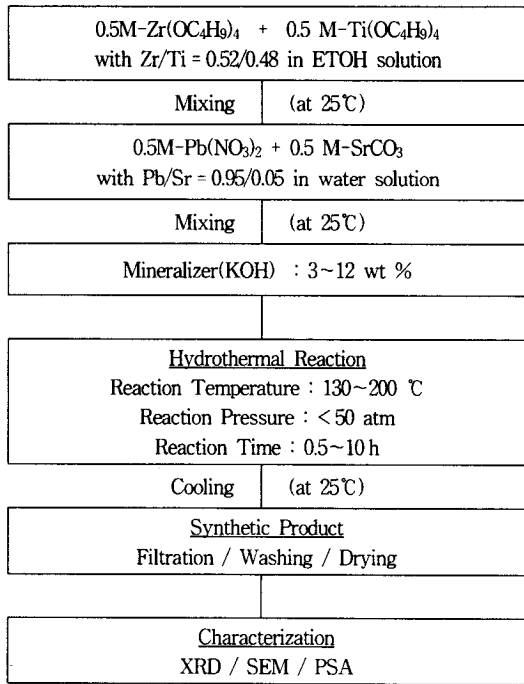


Figure 1. Experimental procedure[11].

## 2. 실험

### 2.1. PSZT 분말 제조 실험(11)

Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 SrCO<sub>3</sub>를 물에 용해하고 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>와 Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>는 에탄올에 용해하여 각각 0.5 M 수용액을 만들어 혼합한 후 KOH를 광화제로 첨가하였다. 수열반응을 위해 내부의 부식방지용 테프론 라이너가 부착된 1 L 용량의 고압반응기를 사용하였으며, 승온속도는 2 °C/분, 냉각속도는 5 °C/분으로 하여 100~200 °C의 반응온도에서 0.5~10시간 동안 반응시켰다. 또한, 광화제로 KOH를 2~20 wt % 첨가하였다.

수열반응을 통해 제조한 분말을 10% 아세트산 수용액과 에탄올을 이용하여 세척하고 증류수로 충분히 반복세척한 후 냉동건조기로 완전히 건조시켰다. 그 과정을 Figure 1에 도시하였다. ICP, XRD, SEM과 PSA를 사용해서 합성된 분말의 특성을 비교·분석하였다.

### 2.2. 제조 분말의 특성분석(11)

수열합성된 분말의 결정상태를 X선 회절분석을 통해 확인하였으며 입자의 결정형, 입자크기 및 입자크기 분포상태를 SEM을 이용하여 관찰하였다. 이외에도 입자크기분포와 중앙평균입자크기를 레이저 광산란법을 이용하는 PSA(Malvern, Master Sizer X)를 사용하여 측정하였고 입자의 화학적인 조성을 알아보기 위해 ICP분석을 병행하였다.

### 2.3. 소결체 제조 실험

제조된 분말의 성형성을 높이기 위하여 결합제인 10% PVA용액을 2 wt % 첨가한 후 직경이 12 mm인 금형을 사용하여 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력하에서 10초 동안 유지하여 원판모양으로 성형하였다. 성형시 양단압축의 효과를 주기 위해서, 먼저 0.5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가한 후, 금형을 뒤집어 다시 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 양단압축의 효과를 얻음으로서 소결시 시편의 상부와 하부의 수축률 차이를 최소화했다.

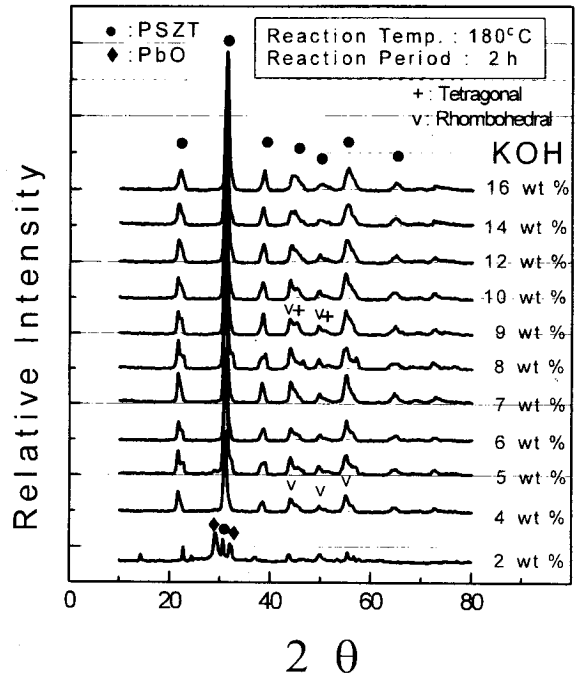


Figure 2. XRD patterns of PSZT powders with various concentrations of KOH (Zr/Ti = 0.52/0.48, Pb/Sr = 0.95/0.05).

한편, 소결시 PbO의 휘발을 방지하기 위해 소량의 Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 성형체 주위에 깔고 성형된 시편을 알루미늄 도가니에 넣어 밀폐시킨 후 이중 도가니에 넣어 분위기 소결시켰다. 열처리온도는 550 °C에서 2시간 동안 가열하여 결합제를 제거하였고, 최적소결조건을 찾기 위해 소결온도를 900~1300 °C로, 소결시간은 30분~2시간으로 각각 변화시켜 소결실험을 수행하였다. 이때 고온로의 승온속도는 200 °C/h로 하였으며 노냉을 하였다.

### 2.4. 소결체의 특성분석

소성시편은 SiC 연마지(#800, 1200)를 사용하여 두께 1 mm로 연마한 후 초음파 세척기로 세척하고 1% 염산과 알콜로 표면오염을 제거하였다. 은전극을 스크린법으로 부착하고 800 °C에서 10분간 열처리하였다. 전극부착 후 분극처리는 100 °C의 실리콘오일 속에서 10~30 kv/cm의 전계를 20분 동안 가하여 수행하였다. 분극처리 후 24시간이 지난 다음 LCR측정기를 이용하여 유전상수를 1~100 kHz에서 측정하였다. 또한, 미세구조의 관찰을 위하여 유전율을 측정된 시편을 절단하여 이를 마운팅한 후 SiC연마지와 1 μm 크기의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말을 이용하여 연마하고, 10% HCl 100 mL에 10% HF 5 mL와 10% HNO<sub>3</sub> 10 mL를 혼합한 용액으로 에칭하였다. 에칭후 2500배 현미경을 이용하여 조직을 관찰하였다. 이외에도 PSZT 분말제조를 위한 수열조건 및 출발물질의 종류가 소결체의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 아르키메데스법으로 각 소결조건에서 제조한 소결체의 소결밀도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. KOH 농도가 분말의 결정성과 입자크기에 미치는 영향

Pb와 Sr의 비가 0.95/0.05이고 Zr와 Ti의 비가 0.52/0.48인 0.5 M의 혼합용액에 KOH의 첨가량을 변화시켜 180 °C에서 2시간 동안 반응시킨 수열생성물의 XRD 분석결과를 Figure 2에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 KOH를 4 wt % 이상 첨가하였을 때부터

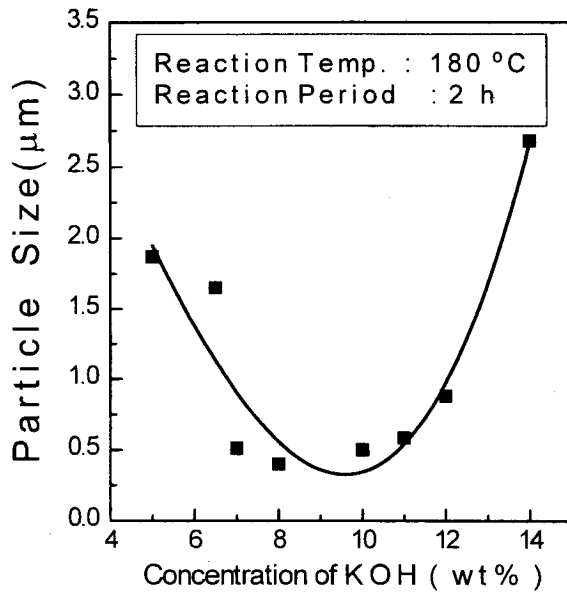


Figure 3. Mean particle size of PSZT powders with various concentrations of KOH (Zr/Ti = 0.52/0.48, Pb/Sr = 0.95/0.05).

PSZT 결정상이 발달하였으며 전체적으로 정방정보다 능면정의 피크가 우세하였으나 광화제 첨가량이 8~10 wt %일때 생성된 PSZT 분말은 정방정과 능면정의 상이 공존하였다. 한편 KOH 첨가량 변화에 따른 평균입자크기의 변화를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 7~11 wt %의 KOH를 첨가하였을 때 입자크기가 가장 작았다. 이로부터 정방정(tetragonal)과 능면정(rhombohedral)이 공존하는 구역에서 입자가 가장 작았으며 광화제의 양이 증가하면 입자가 커질 뿐만 아니라 상이 능면정으로 성장한다는 것을 알 수 있다. 그러나 약한 정방정의 결정상이 보이는 5 wt %의 KOH를 첨가한 분말의 평균입자크기는 1.8 μm로 상대적으로 크게 나타났는데 이처럼 능면정의 결정상에 우세한 영역에서는 정방정상이 존재 하더라도 입자크기는 줄지 않았다. 또한 KOH를 과도하게 첨가하면 가수분해 초기부터 강한 탈수반응을 일으켜 입자들 사이의 확산에 의한 강한 결합이 유발됨으로써 고상용집입자를 형성하게 되며 이러한 고상용집입자들이 소결반응시 분말의 활성을 크게 떨어뜨렸다. 이는 Rhodes[16]의 연구결과와도 일치하였다.

### 3.2. Pb와 Sr의 조성비가 분말의 결정성과 입도분포에 미치는 영향

Pb와 Sr의 조성비를 0.9/0.1에서 0.1/0.9까지 변화시켜 가면서 Zr와 Ti의 조성비가 0.52/0.48인 0.5 M의 혼합용액에 9 wt %의 KOH를 첨가하여 160 °C에서 2시간 동안 반응시킨 수열생성물의 XRD 분석결과를 Figure 4에 도시하였다. 그림에서 Sr/(Pb+Sr)이 0.5가 될 때까지는 PSZT상이 감소하다가 0.6부터는 결정면을 나타내는 피크가 급격히 감소하여 PbO상을 나타내는 피크만 약하게 나타났으며 0.7부터는 비정질에 가까운 상태가 되었다. 또한 Sr의 몰비가 0.2이상 치환됨에 따라 정방정과 능면정상이 공존하던 것이 정방정으로 전이됨을 알 수 있다. 이는  $Pb^{2+}$ (1.625 Å)보다 작은  $Sr^{2+}$ (1.55 Å)의 치환으로 페로브스카이트구조 중앙의 Ti과 Zr의 자리가 좁아져 산소에 의한 팔면체가 비틀리기 때문에 능면정이 정방정으로 전환된 것으로 보이며 광화제 양 및 Zr와 Ti의 조성비가 변화할 때도 보이는 현상이다.

Figure 5는 Sr의 몰조성비 변화에 따른 평균입자크기 분포를 나

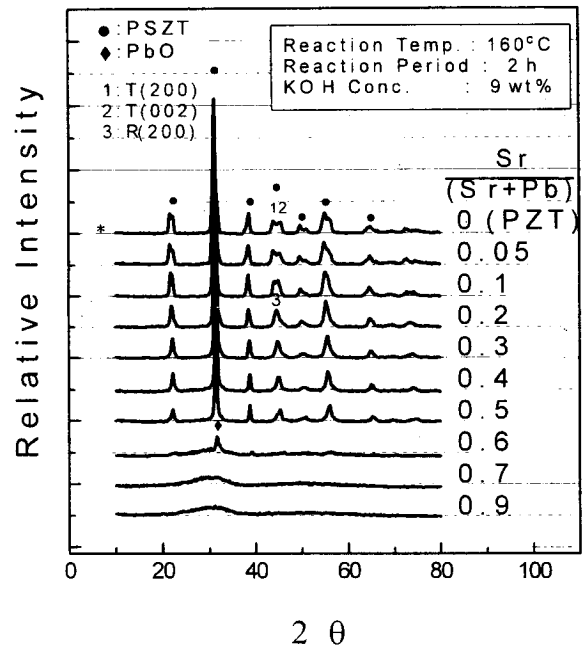


Figure 4. XRD patterns of PSZT powders with various Pb/Sr ratios.

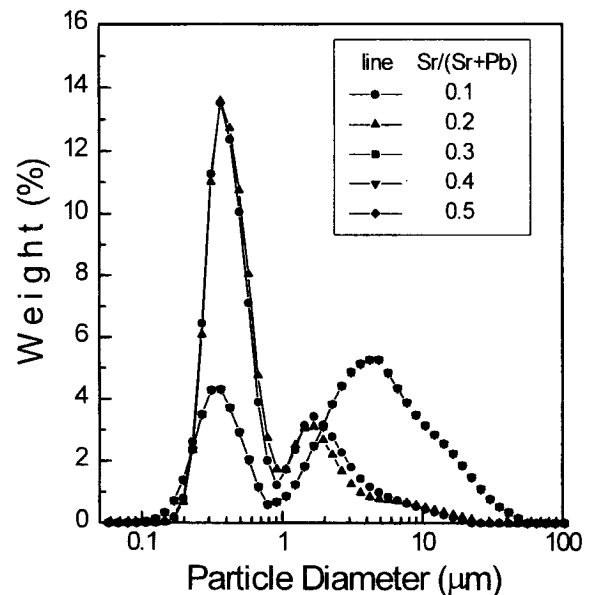


Figure 5. Particle size distribution of PSZT powders with various Pb/Sr ratios (9 wt % KOH and Zr/Ti = 0.52/0.48 at 160 °C for 2 h hydrothermal reaction).

타낸 그래프이다. Sr의 몰비가 증가할수록 평균입경이 증가하는데 이는 두 상이 공존하여 입자성장이 경쟁할때보다 한 상으로 성장할 때 성장속도가 빠르며, Sr의 몰비가 증가할수록 정방정과 능면정이 공존하던 결정이 정방정의 단일결정상으로 변화할때 산소에 의한 팔면체가 distortion되기 때문에 핵생성속도는 감소하지만 상대적으로 생성된 결정입자의 성장은 지속되기 때문이다. 또한 Sr의 몰비가 0.2 이하까지는 입자크기가 0.3 μm주변의 입자들이 지배적으로

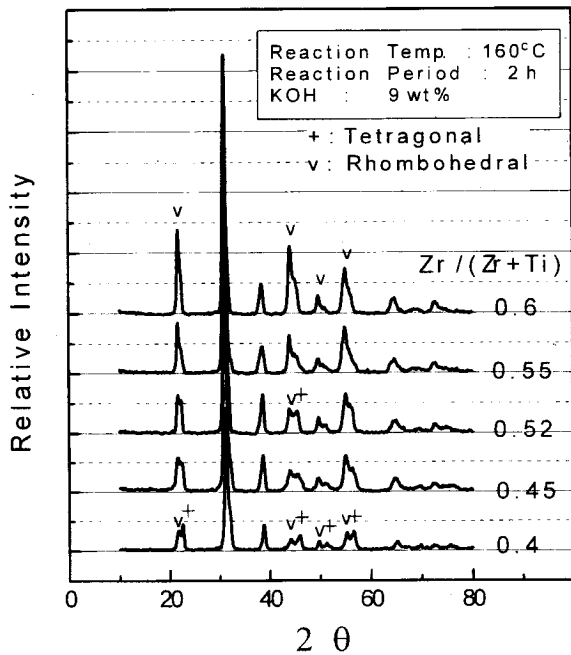


Figure 6. XRD patterns of PSZT powders with various Zr/Ti ratios.

분포하다가 0.2 이상에서는 0.3 μm와 1~30 μm까지의 넓은 분포를 갖는데 이러한 두 개의 입자크기 분포 피크를 갖는 원인은 반응 초기에 핵생성단계를 거쳐 결정성장단계에서 물질전달에 의해 크게 성장한 입자군과 반응 후기에 생성된 핵이 더 이상 성장하지 못한 입자군이 같이 존재하기 때문이다[10-12].

3.3. Zr과 Ti의 조성비가 분말의 결정성과 입도분포에 미치는 영향

Pb와 Sr의 비가 0.95/0.05이고 Zr과 Ti의 비를 0.40/0.60에서 0.60/0.40까지 변화시킨 0.5M의 혼합용액에 KOH를 9 wt % 첨가하고 160 °C에서 2시간 동안 반응시켰을 때 Zr과Ti의 조성비 변화에 따른 수열생성물의 XRD 분석결과를 Figure 6에 도시하였다. 그림에서 보인 결과는 선행 연구인 PZT결과[10]와 유사한 경향을 보였으며 특히, Zr과 Ti의 비가 0.40/0.60인 경우 X선 회절각 2θ=22, 44, 55 부근의 피크들이 확연하게 분리되어 정방정의 결정상(T)이 능면정의 결정상(R)보다 다소 우세하게 나타났고, Zr과 Ti의 비가 0.52/0.48일 때 능면정의 결정상(R)이 우세해지기 시작했다. 한편, Zr과 Ti의 비가 0.60/0.40일때 정방정의 결정상(T)이 거의 사라지고 능면정의 결정상(R)이 나타났다. 이같은 결과로부터 Zr과 Ti의 조성비(Zr/Ti)가 0.40/0.60에서 0.60/0.40까지의 범위 내에서 Zr의 몰분율이 증가함에 따라 능면정의 결정상(R)이 정방정의 결정상(T)보다 우세해짐으로서 조성비 변화를 통해 주요 결정상의 제어가 가능하였으며 이는 본 연구진에 의해 발표[11]된 연구결과와 유사하였다. Figure 7은 Figure 6에 나타낸 XRD결과로 구한 입자의 단위세포부피 변화를 도시한 그래프이다. Zr의 치환량은 ICP를 통해 분석하였으며 Zr의 양이 증가함에 따라 단위세포의 부피가 증가하는 경향을 보였는데 이는 Ti<sup>4+</sup>(0.75Å)보다 이온반경이 큰 Zr<sup>4+</sup>(0.87Å)가 치환되기 때문으로 판단되며 이러한 결과와 치환량이 반응당량비대로 증가한다는 결과는 두 이온이 이상적으로 고용되고 있음을 보여주는 간접적인 근거가 된다. Figure 8은 평균입자크기를 분석한 결과이다. XRD결과로 확인된 상경계 조성영역인 Zr/(Zr+Ti)가 0.52일때까지는 평균입자크기가 0.5 μm 정도로 작았으나 상경계조성 이후 급격히 증가했다. 또한 상경계 조성영역에서 입자크기가 능면정이 발달한 영역의 입자크기보다 작는데, 이는 두상의 성장이 상호 경

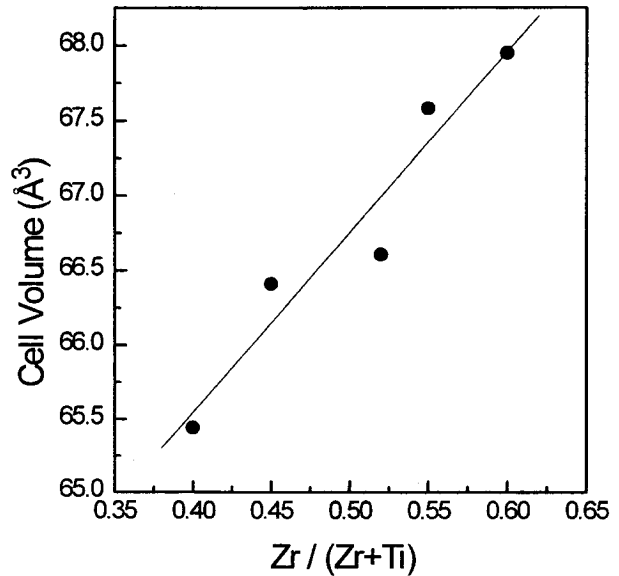


Figure 7. Unit cell volume of PSZT powders with various Zr/Ti ratios (9 wt % KOH, Pb/Sr= 0.95/0.05 at 160 °C for 2 h hydrothermal reactions).

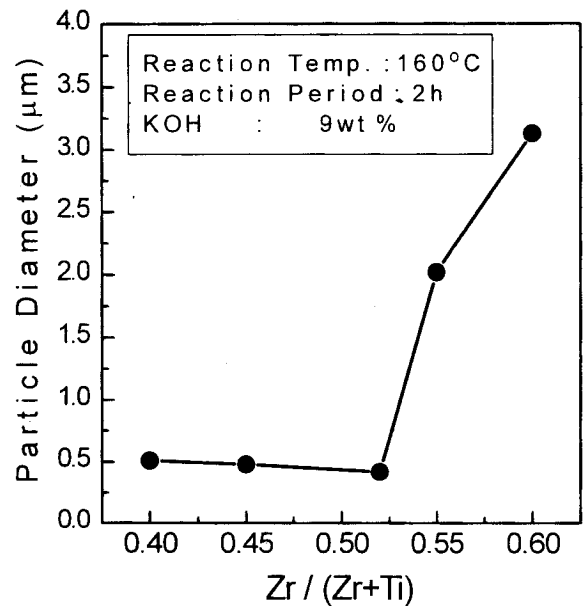


Figure 8. Mean particle size of PSZT powders with various Zr/Ti ratios (Pb/Sr = 0.95/0.05).

쟁관계에 있을 때 어느 한 상이 지배적으로 발달한 경우보다 입자의 성장이 더욱 어렵기 때문일 것으로 생각된다.

Figure 9는 Zr의 몰비에 따른 PSZT분말의 입자크기 분포를 나타낸 그래프이다. 정방정과 능면정의 상공존경계인 Zr/Ti이 0.52/0.48인 구역을 경계로 그 이하에서는 0.3 μm근방의 입자분포가 주도적이지만 Zr의 비가 그 이상이면 1~11 μm 사이의 피크가 오른쪽으로 이동하고 입자분포도 증가함을 알 수 있다. 이는 Zr이 Ti보다 커서 페로브스카이트구조의 증상으로 치환되기 힘들며, 따라서 Zr의 비가 증가할수록 핵생성속도가 감소하여 물질전달을 통한 결정성장 속도가 핵생성 속도보다 상대적으로 더 빠르기 때문이다[12].

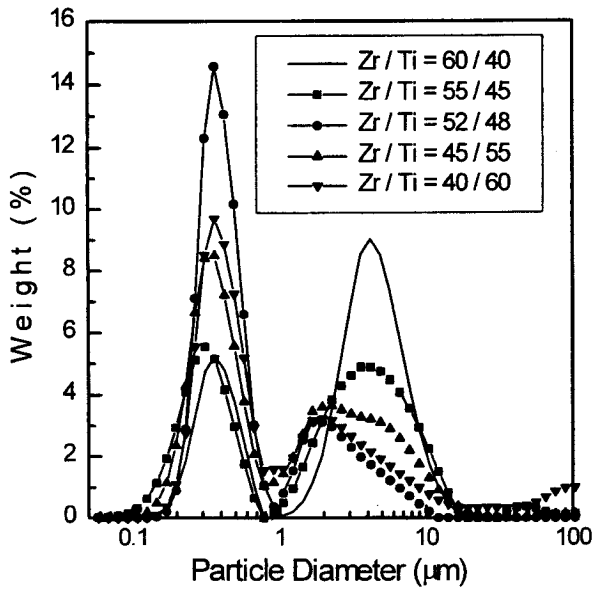


Figure 9. Particle size distribution of PSZT powders with various Zr/Ti ratios (9 wt% KOH, Pb/Sr = 0.95/0.05 at 160 °C for 2 h hydrothermal reaction).

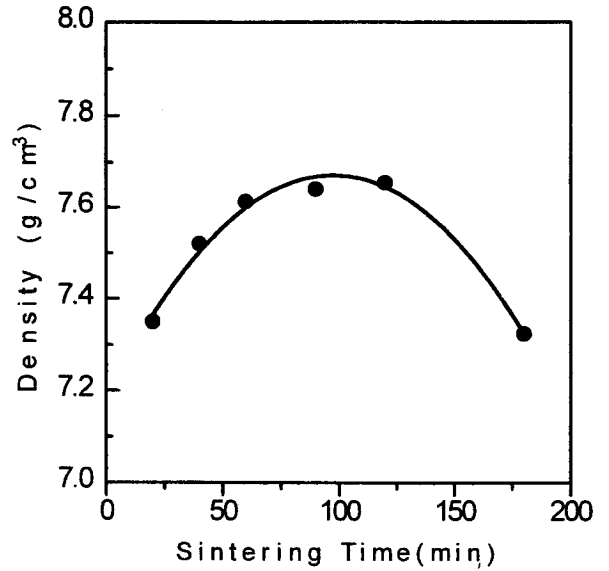


Figure 11. Density changes of sintered PSZT ceramics with various sintering time at 1150 °C (9 wt % KOH, Pb/Sr = 0.95/0.05, Zr/Ti = 0.52/0.48 at 160 °C for 2 h hydrothermal reaction).

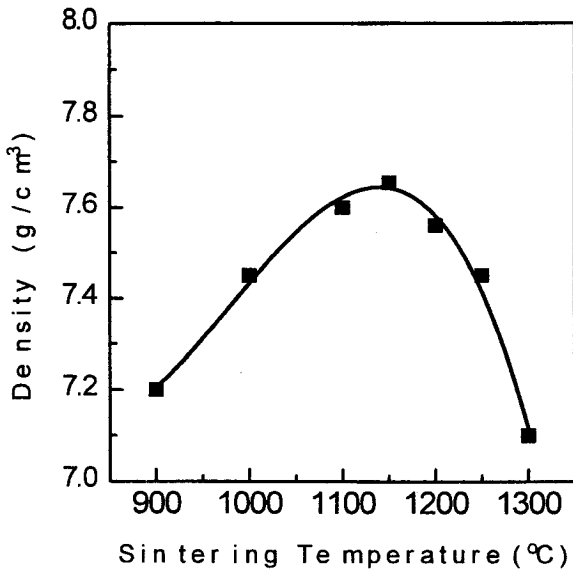


Figure 10. Density changes of sintered PSZT ceramics with various temperature for 2 h sintering time (9 wt % KOH, Pb/Sr = 0.95/0.05, Zr/Ti = 0.52/0.48 at 160 °C for 2 h hydrothermal reaction).

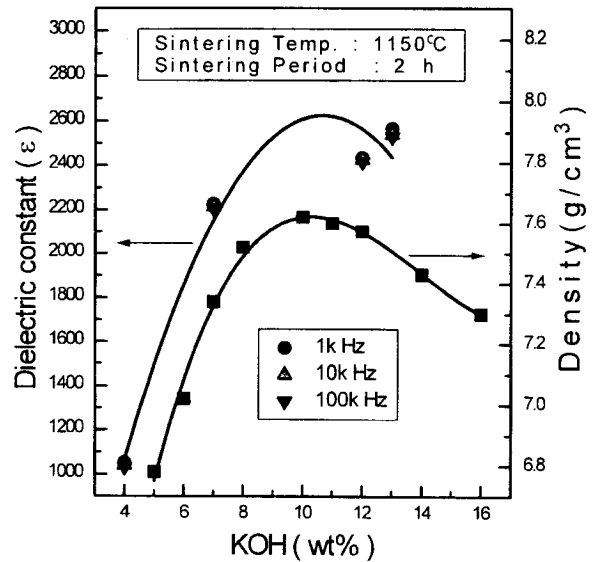
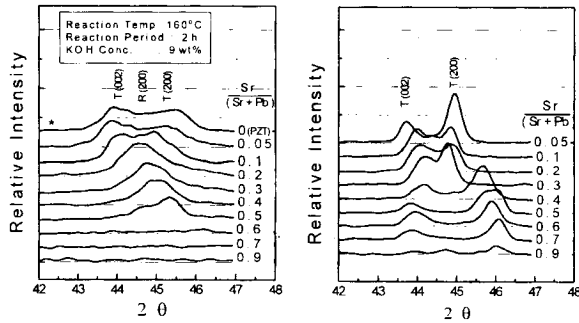


Figure 12. Density and dielectric constant changes of sintered PSZT ceramics with various KOH conc. (Zr/Ti = 0.52/0.48, Pb/Sr = 0.95/0.05 at 180 °C for 2 h hydrothermal reaction).

3.4. 소결온도 및 소결시간이 소결밀도에 미치는 영향

Pb와 Sr의 비가 0.95/0.05이고 Zr과 Ti의 비가 0.52/0.48인 0.5 M의 혼합용액에 9 wt %의 KOH를 첨가하여 160 °C에서 2시간 반응시킨 수열생성물을 1000~1300 °C에서 두 시간 소결시킨 소결체의 소결온도 변화에 따른 밀도변화를 Figure 10에 도시하였다. 그림으로부터 소결온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하여 1150 °C에서 가장 큰 소결밀도를 보인 후 다시 감소함을 알 수 있다. 또한 1150 °C에서 30~180분 동안 반응시킨 소결체의 소결시간에 따른 밀도변화를 Figure 11에 도시하였다. 그림에서 볼수 있듯이 소결시간이 증

가함에 따라 밀도가 증가하여 소결시간이 2시간일 때 가장 큰 소결 밀도를 보인 후 다시 감소하였다. 이와 같은 결과로부터 소결온도가 높거나 소결시간이 길어지면 소결밀도가 감소하게 되는데 이는 PbO가 휘발되어 공극이 생기고 이미 형성된 계면들이 응집되어 입자가 커지기 때문이다. 또한 고상법으로 합성한 분말의 일반적인 소결온도인 1350 °C보다 200 °C 가량 낮은 온도에서 소결반응이 진행되는데 이는 고상법으로 제조된 입자의 소결에 필요한 단위격자 내 양이온이동이 필요없으며 수열분말의 화학적 조성이 균일할 뿐 아니라 입자도 작기 때문으로 생각된다.



(A) Prepared PSZT powders (B) Sintered PSZT ceramics at 1150 °C for 2 h sintering

Figure 13. XRD patterns of products with various Pb/Sr ratio (Zr/Ti = 0.52/0.48, 9 wt % KOH at 160 °C for 2 h hydrothermal reaction).

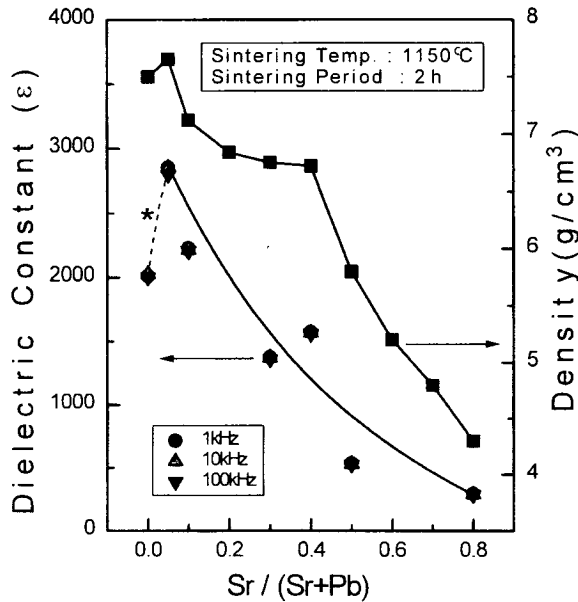


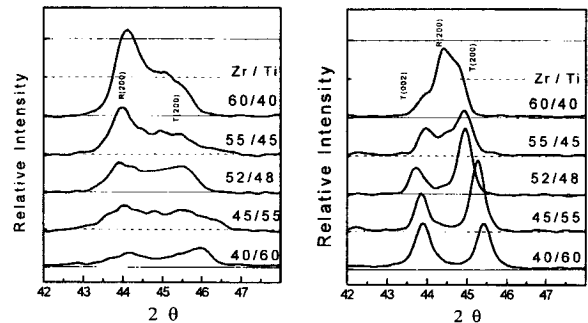
Figure 14. Density and dielectric constant changes of sintered PSZT ceramics with various Pb/Sr ratio (Zr/Ti = 0.52/0.48, 9 wt % KOH at 160 °C for 2 h hydrothermal reaction).

3.5. 입자크기가 소결체의 특성에 미치는 영향

광화제농도를 변화시켜 제조한 결정입자들을 1150 °C에서 2시간 동안 소결시킨 PSZT세라믹스의 소결밀도와 유전율 측정 결과를 Figure 12에 도시하였다. 광화제의 농도가 증가함에 따라 소결밀도와 유전율 모두 증가하다가 감소하는 경향을 보이며 Figure 3에 나타난 평균입경의 경향과 유사하였다. 이는 입경이 작고 응집이 없는 분말의 소결성이 우수하여 입자가 작고 균일한 소결체를 제조할 수 있다는 일반적인 이론과 잘 부합한다.

Sr의 몰비를 변화시킨 수열생성물과 1150°C에서 소결한 소결체의 X선회절피크를 Figure 13에 도시하였다. 소결 전에는 수열생성물은 Sr의 몰비가 증가할수록 능면정의 결정형이 발달함을 보여주지만 소결 후에는 Sr의 몰비가 0.4이상에서 SrTiO<sub>3</sub>의 회절피크가 발달했다. 이는 수열합성시 결정화되지 못한 일부 입자들이 소결반응을 통해 결정화되었기 때문이다.

수열생성물을 1150 °C에서 2시간 동안 소결시킨 소결체의 소결밀



(A) Prepared PSZT powders (B) Sintered PSZT ceramics at 1150 °C for 2 h sintering

Figure 15. XRD patterns of products with various Zr/Ti ratios (Pb/Sr = 0.95/0.05, 9 wt % KOH at 160 °C 2 h hydrothermal reaction).

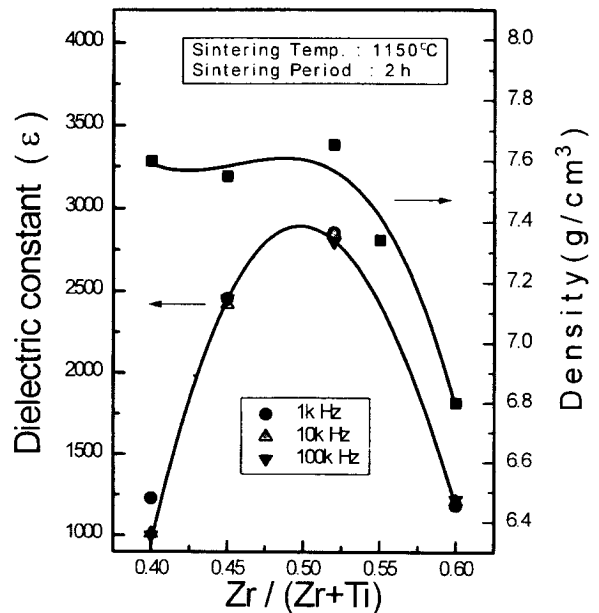


Figure 16. Density and dielectric constant of sintered PSZT ceramics at 1150 °C for 2 h sintering with various Zr/Ti ratio (Pb/Sr = 0.95/0.05 and 9 wt % KOH at 160 °C for 2 h reaction).

도와 유전율을 Figure 14에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 Sr의 함량이 증가할수록 소결밀도와 유전율이 감소하였으며, 특히 Figure 13에 나타난 X선 회절피크에서 결정성이 급격히 감소하는 영역인 Sr의 몰비가 0.5 이상의 조성에서 소결밀도와 유전율이 급격히 감소했다. 이는 소결체가 화학적으로 균일한 PSZT로 결정화되지 못하고 PSZT와 SrTiO<sub>3</sub>로 불균일한 상을 만들어 고용되지 못한 산화물 상태로 불균일하게 입체에 석출되었기 때문이다. 그러나 점선으로 표시된 선(\*)을 통해 알 수 있듯이 결정성에 영향을 미치지 않을 정도로 Sr을 소량 첨가하면 유전상수가 증가하였다.

Figure 15는 결정입자와 1150 °C에서 소결한 소결체의 X선회절 모양이다. 소결 전에는 넓은 영역에 걸쳐 정방정상과 능면정상이 공존하고 있음을 알 수 있으며 이 분말을 소결한 시편에서도 여전히 정방정상과 능면정상이 공존하는 조성영역이 존재하지만 공존하는 조성범위가 결정분말에 비해 현저히 감소하였다. 이와 같이 소결한 시편의 상공존영역이 결정분말보다 훨씬 좁아지는 이유는 소

결 온도영역에서도 PSZT합성반응이 계속되어 조성의 균일성이 향상되기 때문에 생각된다. 즉 소결체의 X선회절피크로부터 고상반응법으로 제조된 분말을 이용한 소결체의 상공존영역[18]에 비해 상당히 좁은 상공존 영역을 가지고 있음을 알 수 있으며 이는 일반적으로 수열합성으로 제조된 분말이 고상반응법으로 제조된 분말보다 화학조성이 균일하기 때문이다.

Zr의 몰비변화에 따른 소결체의 밀도와 유전율변화를 Figure 16에 보였다. 그림에서 볼 수 있듯이 입자가 작은 결정분말이 보다 큰 소결밀도를 보이며 Zr의 몰비가 0.4에서 0.52까지는 입자크기와 소결밀도는 비슷하지만 0.4일 때는 1000정도였던 유전율이 Zr의 몰비가 0.52인 소결체에서는 3000에 가까운 유전율을 보였다. 이는 PZT 세라믹스가 가지는 특성[14]으로서 상경계에서 최대의 유전율을 보임을 알 수 있다. 한편 Zr의 몰비가 그 이상 증가하게 되면 입자 크기가 증가하여 소결 후에도 결정립의 크기가 증가하게 되고 이로 인해 유전율은 감소하였다.

#### 4. 결 론

180 °C에서 2시간 동안 수열반응으로부터 KOH가 10 wt %일 때 평균입자크기가 0.5  $\mu\text{m}$ 이고 입도분포도 비교적 좁은 PSZT결정분말을 제조하였다. KOH를 그 이상 첨가하면 결정입자의 반응성이 증가하고 입자를 응집시켜 결정분말의 입자가 커지며 정방정에서 능면정으로 상이 변했다. 한편 Sr의 첨가는 결정성을 방해하여 0.5 wt %이상 첨가하면 결정을 이루지 못하며, Zr의 첨가는 결정상을 능면정으로 발달시켜 Zr과 Ti의 비가 52/48이 되는 영역에서 정방정에서 능면정으로 상전이가 일어났다.

수열합성에 의해 제조된 PSZT분말을 1150 °C에서 2시간 소결반응시킨 결과 7.675  $\text{g}/\text{cm}^3$ 의 소결밀도를 가지며, 1 KHz에서 측정된 유전율도 2500으로 우수한 유전체를 제조할 수 있었다. 또한 Sr을 0.5 wt %이상 첨가하면 분말이 소결시 고용되지 못하고 화학적으로 불균일한 산화물 형태로 분포하였다. 한편 정방정과 능면정 상경계영역에서 유전율이 가장 높았으며, 일반적인 고상반응법에 의한 소결체의 상경계 영역보다 수열생성물을 이용한 소결체의 상경계 영역이 좁았다.

#### 감 사

본 연구는 교육부의 학술연구조성비(신소재분야) 지원에 의하여 수행된 "최적 수열조건을 이용한 PSZT 분말 제조" 연구의 일부이며 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Yoshihiro Matsuo, Hiromu Sasaki, Shigeru Hayakawa, Fumikazu Kananaru, and Mitsue Koizumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 516(1969).
2. C. H. Lin, T. S. Chin, and S. C. Pei, "PZT Ceramics from Hydrothermally Synthesized Powders", IEEE (1995).
3. J. R. Belsick, A. Halliyal, U. Kumar, and R. E. Newnham, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 664(1987).
4. T. R. N. Kutty and R. Balachandran, *Materials Research Bulletin*, **19**, 1479(1984).
5. A. A. Chernov, "Modern Crystallography III: Crystal Growth", 353, Springer Verlag, Berlin (1984).
6. K. S. Mazdiyasi, *Ceram. Inter.*, **8**, 42(1982).
7. 서경원, 이기정, 반종성, 정성택, 한국자원연구소 (1996).
8. 이기정, 서경원, *한국결정성장학회지*, **7**, 47(1997).
9. 이기정, 서경원, 목영일, 유효신, *화학공학*, **35**, 147(1997).
10. 정성택, 이기정, 서경원, *공업화학*, **8**, 292(1997).
11. 이기정, 정성택, 서경원, *한국결정성장학회지*, **7**, 292(1997).
12. 정성택, 서경원, *화학공학*, **35**, 520(1997).
13. K. C. Beal, *The American Ceramics Society, Inc.*, **21**, 34 (1987).
14. A. R. West, "Basic Solid State Chemistry", 339, John Wiley & Sons, New York (1988).
15. M. A. C. G. van der Graaf and A. J. Burggraaf, *in Advance in Ceramics*, **12**, 744(1984).
16. W. H. Rhodes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 19(1988).
17. G. Y. Onoda, "Ceramic processing before firing", ed. by G. Y. Onoda; Larry L. Hanch, 35, John Wiley & Sons, New York (1978).