

## 초기입자크기가 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 의 소결 및 유전성에 미치는 영향

박경봉\* · 김태희\* · 윤기현

연세대학교 세라믹공학과

\*안동대학교 재료공학과

(1992년 7월 25일 접수)

### Initial Particle Size Effects on Sintering and Dielectric Properties of $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$

Kyung Bong Park\*, Tae Heui Kim\* and Ki Hyun Yoon

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

\*Department of Materials Engineering, Andong National University

(Received July 25, 1992)

#### 요 약

1:1 몰비의 NaCl-KCl을 이용한 용융염 합성법으로  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 를 제조하였다. 용융염과 원료물질과의 중량비를 0.1에서 1.0으로 변화시켜 초기입자크기를 조절하였으며, 이 분말들을 이용하여 900°C에서 1050°C의 온도 범위에서 소결시켰을 때의 소결 및 유전특성을 조사하였다. 용융염과 원료물질의 중량비가 증가함에 따라 평균 입자크기는 감소하였으며, 좁은 입도 분포를 나타내었다. 초기입자크기가 작을수록 치밀화가 증진되어 선수축 및 밀도가 증가되었으며, 유전상수도 결정립크기 증가 및 밀도 증가에 의해 증가되었다.

#### ABSTRACT

$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  was prepared by the molten salt synthesis method using an equimolar mixture of NaCl-KCl. Initial particle size could be controlled by varying the weight ratio of the NaCl-KCl to raw materials from 0.1 to 1.0, and the initial particle size effects on the sintering and dielectric properties of  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  were investigated at the sintering temperature range from 900°C to 1050°C. As the weight ratio of salt increased, the average particle size decreased and the particle size distributions tended to narrow. As the initial particle size decreased, the linear shrinkage and density increased due to the promotion of densification. Dielectric constant increased with decreasing the initial particle size resulting from the increase of density and grain size.

#### 1. 서 론

요업체의 소결과정 중 치밀화에 있어 초기입자크기 및 입자 분포는 매우 중요한 역할을 하는 것으로 보고 되어 왔다<sup>1)</sup>. 즉 치밀화를 일으키는 자유에너지의 변화는 표면적 감소와 고상, 기상간의 계면의 제거에 의한 표면 에너지의 감소에 의해 일어나며, 이런 측면에서 입자크기가 작아지면 그 표면 에너지는 상당히 커지게 되어, 치밀화에 있어 매우 큰 잇점을 갖게 된다<sup>2)</sup>. 그러나 sub-micron의 미세 입자들은 입자간의 정전기적인 인력에

의하여 매우 응집이 심하게 일어나며<sup>3)</sup>, 이 또한 소결밀도에 큰 영향을 미치게 되므로 응집이 적고 입자크기가 작은 분말을 제조하는 것이 중요하다 하겠다.

한편,  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (이후 PFN)는 간단한 고상 반응에 의해 제조되지 않고, 하소 과정 중 여러 단계의 중간 생성물의 생성 및 반응에 의해서 제조되며<sup>4,5)</sup>, 이 과정 중 유전성의 현저한 저하를 가져오는 pyrochlore상<sup>6)</sup>이 생성되어 최종 생성물에 잔존하게 되며, pyrochlore상을 제거하기 위한 노력도 주된 연구과제의 하나이다.

용융염 합성법은 구성 화합물간에 반응의 매개체 역

할을 하는 용융염에 그 기초를 두고 있어서 고상반응법에 비해 용융염의 수세 과정만 더 포함되게 되므로 비교적 공정이 간단하며 용융염내에서 각 성분 산화물간의 확산거리가 짧아지게 되므로 비교적 높은 mobility를 갖게 되어, 결국 반응은 짧은 시간에 일어나게 된다<sup>7)</sup>. 또한 Kimura 등<sup>8)</sup>에 의해 발표된 바, 입자 크기 및 morphology 조절, 저온합성에도 큰 효과를 나타낸다. 이러한 저온 사용, 짧은 반응시간, 입자 배향의 효과 등으로 해서 용융염 합성법은 PZT<sup>7,9)</sup>, ferrite<sup>10)</sup>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>16</sub><sup>11)</sup> 등의 제조에 사용되어 왔다.

한편, 본 실험실에서도 용융염 합성법으로 BaTiO<sub>3</sub><sup>12)</sup>, Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(PMN)<sup>13)</sup>, PFN<sup>14)</sup>을 합성한 바 있으며, PFN의 경우는 800°C 에서 2시간 하소시 95% 이상의 perovskite상을 얻었다.

따라서 본 연구에서는 NaCl-KCl 용융염 합성법을 사용하여 순수한 PFN을 제조함에 있어, 용융염과 원료 물질과의 중량비(W=W<sub>salt</sub>/W<sub>raw material</sub>) 변화에 의해 초기입자크기를 조절하고, 이들 분말을 이용하여 소결 및 유전 특성을 고찰하고자 한다

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편 제조

출발물질로는 순도 99.9% 이상의 PbO(Aldrich Chem. Co., U.S.A), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(High Purity Co., Japan), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Aldrich Chem. Co., U.S.A) 분말을 사용하였고 용융염으로는 NaCl과 KCl을 1 : 1의 몰비로 하고, 원료분말에 대한 용융염의 중량비를 0.1에서 1.0으로 변화시키면서 실험하였다. 또한 유전손실을 줄이기 위해 모든 조성에 MnO<sub>2</sub>를 0.25 wt% 첨가시켰다<sup>14)</sup>. 각 조성을 칭량하여 지르코니아 블로써 20시간, 에탄올을 매체로 잘 혼합 분쇄한 후 건조하였다. 건조 분말은 백금 도가니에서 800°C 2시간 하소시켰으며, 하소 후 잔존하는 염은 이차 이온 교환수로 hot plate 위에서 교반하며 세척하였고, AgNO<sub>3</sub>를 이용하여 Cl<sup>-</sup>의 잔존여부를 검출하였다. 수세한 분말을 건조시킨 후 60 mesh로 체가름하고 20,000 psi의 압력으로 등압 성형하여 원판형 시편을 준비하였다.

소결은 PbO의 휘발을 억제하기 위해 PbZrO<sub>3</sub>-5 wt% ZrO<sub>2</sub>를 분위기 분말로 하여 300°C/h의 속도로 승온하여 900°C 에서 1050°C 까지 50°C 간격으로 각각 4시간 유지한 후 노냉하였다. 전기적 특성 측정은 시편의 양면을 잘 연마한 후 연마시 생긴 응력을 완화시키기 위해 600°C 1시간 열처리한 후, 고온용 silver paste(Dupont Co.)를 도포한 후 600°C 5분간 열처리하여 전극을 부착하여

행하였다.

### 2.2. 측정 및 관찰

제조된 분말의 입자크기 및 그 분포를 측정하기 위해 lazer를 이용한 입도 분석기(Malvern autosize 2C, England)를 사용하였다. 또한 BET분석기(micromeritics, U.S.A)를 이용하여 시료를 탈가스시킨 후 저온에서 N<sub>2</sub> 가스를 흡착시켜 비표면적 값을 구하였다. 용융염 합성법으로 하소한 분말의 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>의 치환 여부를 관찰하기 위해 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy, Perkin Elmer Co., model 5000)를 이용한 원소분석을 행하였다. 하소 분말 및 소결 시편에 존재하는 perovskite상의 상대량은 XRD 강도를 이용하여 계산하였고, 격자 상수는 XRD를 분석하고 (220), (321), (303), (331)면의 회절 peak를 택하여 최소 자승법으로 구하였다. 유전성은 LCR meter(Ando, Japan)를 이용하여 1 kHz에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1의 (a), (b), (c)는 각각 용융염과 원료물질과의 비율 0.1, 0.5, 1.0으로 변화시켰을 때, 800°C 2시간 하소시의 SEM 사진과 입도분포를 나타낸 것이며 비교를 위해 (d)에는 고상 반응법(calcining of mixed oxides : CMO)으로 제조한 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 용융염 비가 증가할수록 bimodal 형태의 입도분포는 좁아지고, 평균입자크기는 감소하고 있다. 이는 salt 양이 작을 때는 국부적으로 salt의 편재가 일어나고, 이에 따라 국부적인 입자 성장이 이루어진 것으로 사료되며 salt의 양이 증가함에 따라 반응이 전체적으로 균일하게 진행되며, 작은 입자들이 더욱 많이 존재함을 알 수 있다. 한편, 고상 반응법에 의해 제조된 PFN 분말은 매우 심하게 agglomerate된 상태를 보여 주는 반면, 용융염 합성법의 경우에는 입자들의 agglomerate 상태가 매우 작은 분말 상태를 보여주고 있으며 각 입자들은 PFN의 equilibrium shape인 cubic상에 가까운 morphology를 하고 있다. 용융염 합성법에 의한 ferrite<sup>10)</sup>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>16</sub><sup>11)</sup> 등의 분말 제조의 경우를 보면, salt내에서 방향성을 가지고 입자가 성장함으로써, 매우 이방성이 큰 입자를 제조할 수 있다고 하였다. 본 실험에서도 chloride salt의 영향으로 입자가 방향성을 가지고 성장을 하여 결국 cubic상의 morphology를 갖는다고 할 수 있겠다. Table 1은 각 분말들의 BET법에 의한 표면적과 이들의 상합성을 나타낸 것으로서, 용융염 비가

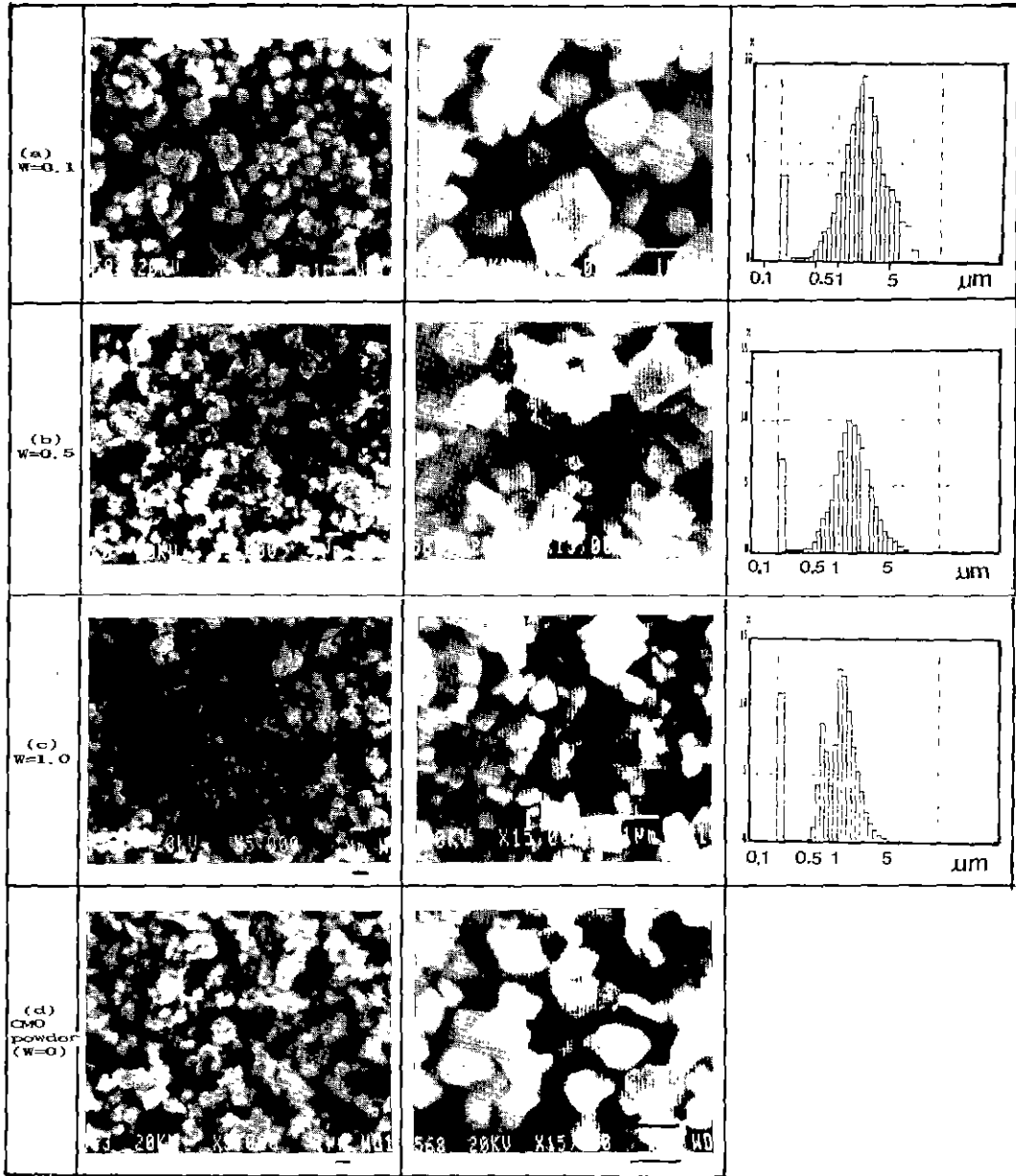


Fig. 1. SEM photographs of PFN powders due to the weight ratio of salt to raw materials (bar=1  $\mu\text{m}$ ); (a) W=0.1, (b) W=0.5, (c) W=1.0 and (d) CMO powder (W=0.0)

Table 1. Powder Properties of PFN with Different Salt Weight Ratio

salt weight ratio	BET surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	average particle size ( $\mu\text{m}$ )	%perovskite phase
0.1	2.54	2.3	95
0.5	3.25	1.5	98
1.0	4.15	0.9	96

Table 2. Chemical Analysis of Powders by Atomic Absorption Method

	CMO method	MSS method*
Na	210 ppm	490 ppm
$\text{K}^+$	105 ppm	305 ppm

\*W(salt weight ratio)=1.0

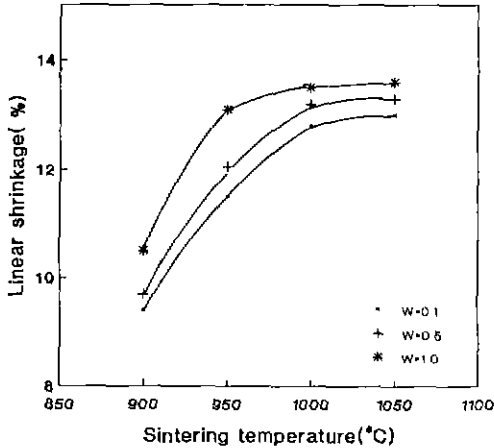


Fig. 2. Linear shrinkage vs sintering temperature in PFN ceramics with different weight ratio of salt to raw materials(W).

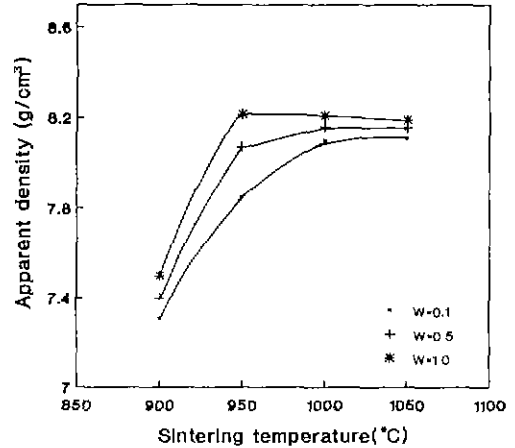


Fig. 3. Apparent density vs sintering temperature in PFN ceramics with different weight ratio of salt to raw materials(W).

너무 적을 때는 부분적으로 고상 반응법에 의한 반응이 진행되어 PFN의 분율이 약간 적으나, NaCl-KCl 용융염 합성법을 이용하여 95~98%의 높은 PFN의 합성이 가능함을 알 수 있다. Table 2에는 본 연구 중 가장 많은 용융염의 비인 1.0의 경우의 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>의 치환 여부를 알기 위해 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy) 분석 결과를 나타낸 것으로 고상반응법에 비해 약 2~3배 정도 증가하였으나 그 양이 매우 적으므로 전기적 성질에는 크게 영향을 미치지 않는다고 생각된다.

Fig. 2는 Fig. 1과 같이 용융염 중량비를 변화시켜 제조한 시편의 900°C에서 1050°C까지 각각 4시간 동안 소결하였을 때의 선수축을 변화를 나타낸 것이다. 가장 입도 분포가 좁고 작은 입자들의 분율이 가장 많았던 W=1.0 시편의 경우가 가장 큰 수축율을 나타내었고, W=0.1 시편의 경우는 1050°C에서도 수축율이 W=1.0 시편에 비해 매우 낮고, 거의 증가하지 않는 것으로 보아 완전한 치밀화를 이루지 못하고 있음을 알 수 있다. Onoda 등<sup>16-18)</sup>에 의하면 binary powder mixture에서 큰 입자의 분율이 많아질수록 소결수축은 적어지는데 즉 작은 입자들은 큰 입자간의 공극(interstice)에 존재하게 되고 이에 따라 작은 입자들의 수축은 있는 반면에 전체적인 수축은 큰 입자들이 접촉하고 있을 때까지 일어나므로 매우 작다. 한편 작은 입자가 많은 경우에는 큰 입자들 주위에 작은 입자들이 존재하게 되어, 작은 입자들의 수축에 의존하여 큰 입자들간의 접촉이 있을 때까지 보다 큰 수축율을 나타낸다. 본 실험의 결과도 Fig. 1의 입도 분포와 같이 큰 입자들의 분율이 상대적

으로 많은 W=0.1 시편의 경우가 W=1.0 시편에 비해서 수축율이 작음을 알 수 있다.

Fig. 3은 입도 변화에 대한, 소결온도 증가에 따른 밀도 변화를 나타낸 것이다. 1000°C까지는 Fig. 2의 선수축율의 경향을 따라 증가하다가 1000°C 이상의 온도에서는 약간의 감소를 나타내고 있다. 평균입자크기가 가장 작았던 W=1.0 시편의 경우가 가장 높은 97%의 상대밀도(PFN의 이론밀도; 8.46 g/cm<sup>3</sup>)를 나타냈으며, 큰 입자의 W=0.1 시편은 치밀화가 완전히 이루어지기 전에 결정립 성장이 시작되어 결과적으로 약간 낮은 소결밀도를 나타낸다. 한편 1000°C 이상의 온도에서의 W=1.0 시편의 소결밀도 감소는 PbO의 휘발에 따른 영향으로 볼 수 있으며 Kassirjian<sup>19)</sup>의 PFN-PZN-PFW 실험에서도 소결 온도 증가시 PbO 휘발에 따른 밀도의 감소를 보고하고 있으며 PZT, PMN 등의 Pb계 물질에서도 유사한 경향을 나타낸다.

Fig. 4는 소결온도 증가에 따른 각 시편의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 900°C는 소결의 초기 단계라 생각되며, 초기입도 분포와 입자크기의 경향과 같은 결정립 크기를 나타내고 있다.

950°C가 되면서 W=1.0의 경우는 결정립 성장에 의해 비교적 큰 결정립을 나타내고 W=0.1, 0.5 시편은 치밀화와 더불어 약간의 결정립 성장을 나타내며, 1000°C를 넘으면서 모두 결정립 성장을 계속하여 1050°C에서는 큰 분말인 W=0.1 시편의 경우는 비교적 균일한 결정립 분포를 하였고, 미분말의 W=1.0 시편은 과대 성장한 모습을 보여주고 있다.

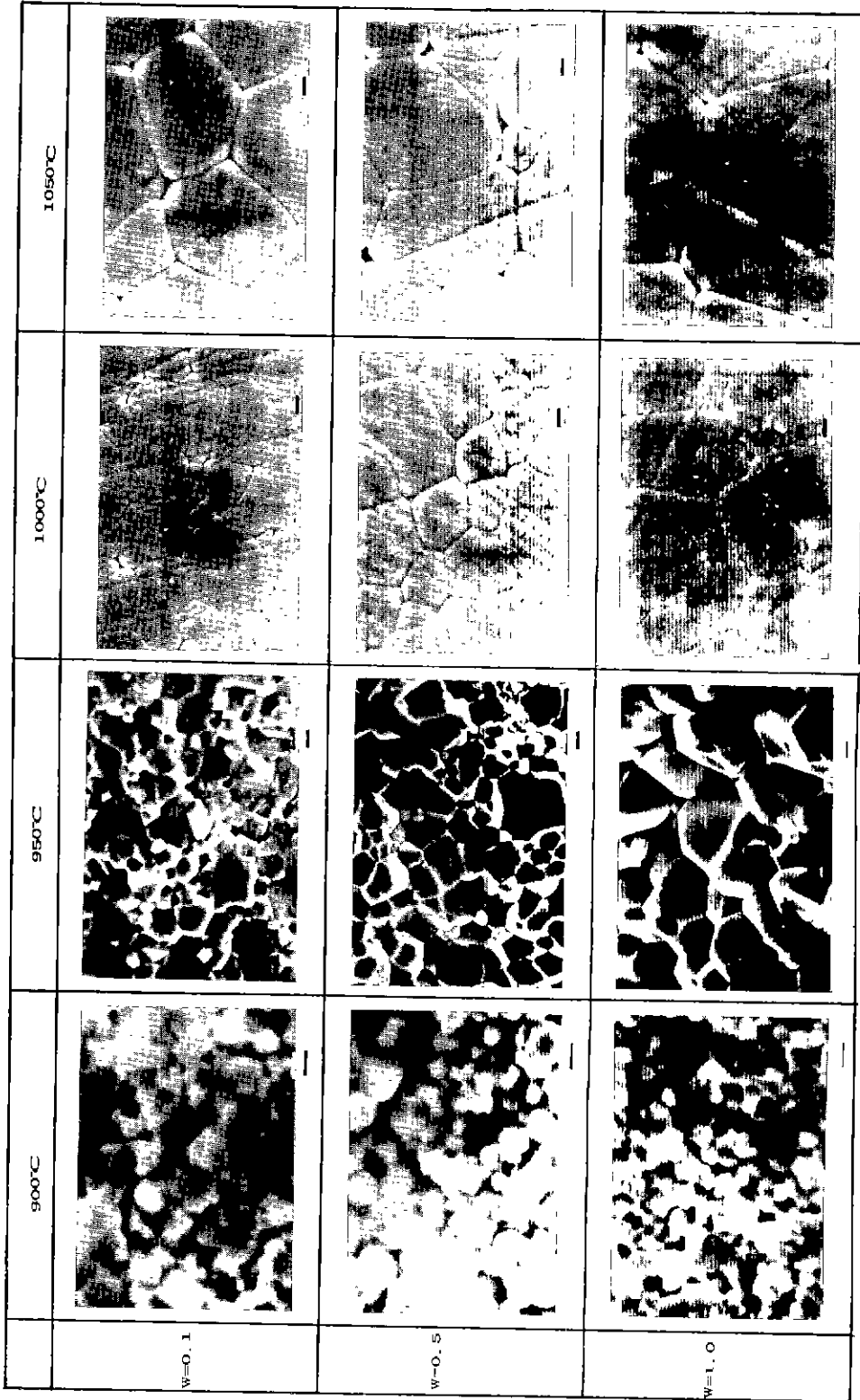


Fig. 4. SEM photographs of PFN ceramics sintered at various temperatures with different weight ratio of salt to raw materials(W) (bar = 1  $\mu$ m).

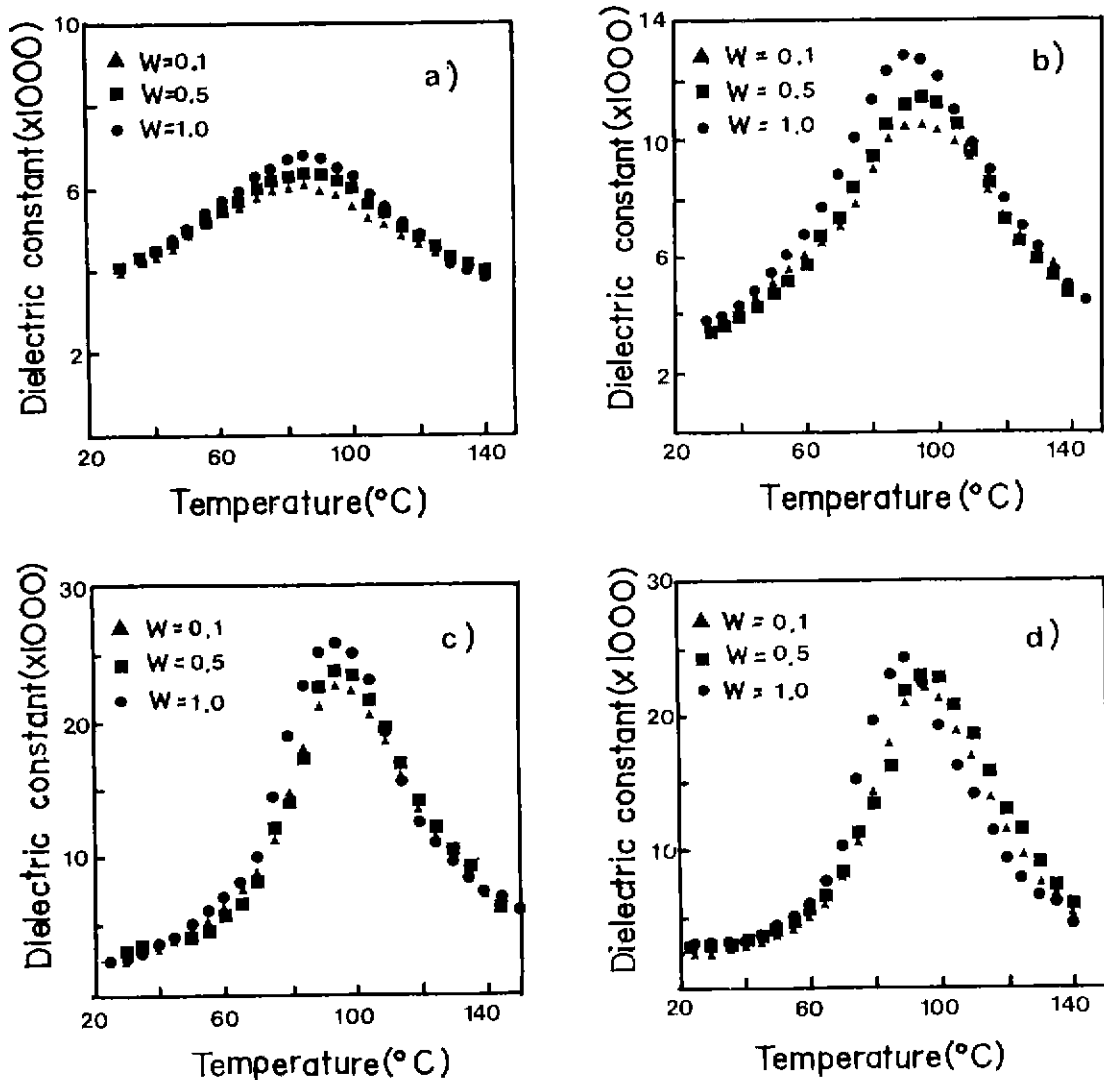


Fig. 5. Dielectric constant of PFN ceramics sintered at various temperatures: (a) 900, (b) 950, (c) 1000 and (d) 1050°C.

Fig. 5는 소결온도 변화에 따른 유전상수 변화를 나타내는 것으로서 900°C에서는 앞서의 밀도변화에서 밀도가 가장 컸던 W=1.0의 경우가 가장 큰 값을 나타낸다. Sh-rout 등에 따르면<sup>20)</sup>, PFN-Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>계에서 결정립 크기가 증가함에 따라 결정립의 경계면에 존재하는 pyrochlore, 미반응상과 같은 매우 낮은 유전상수를 갖는 층이 상대적으로 감소하여 전체 유전상수는 증가한다고 하였으며, Swartz에 의한 PMN계에서도 같은 경향을 나타내고 있다<sup>21)</sup>. 본 실험결과, 900°C에서는 아직 소결이 활발하게 진행되지 않아 결정립 크기에 의한 영향보다는

밀도에 더 의존적이라고 할 수 있다. 950°C 이상의 소결온도에서도 W=1.0 시편의 경우가 가장 큰 유전상수를 나타내고 있는데, 이는 밀도의 증가와 더불어 결정립 크기의 변화가 영향을 미쳤기 때문이며, 특히 1000°C 이상에서는 결정립 성장과 더불어, 유전상수의 급격한 증가를 보여주고 있다. 한편, Fig. 6의 유전손실의 변화를 보면 900°C에서는 아직 전체적으로 소결이 진행되지 않아 낮은 밀도로 인한 높은 유전손실을 나타내며, 950°C에서 가장 낮은 유전손실을 나타내고, 1000°C 이상에서는 다시 증가하고 있다. 이는 밀도 변화에서 설명한

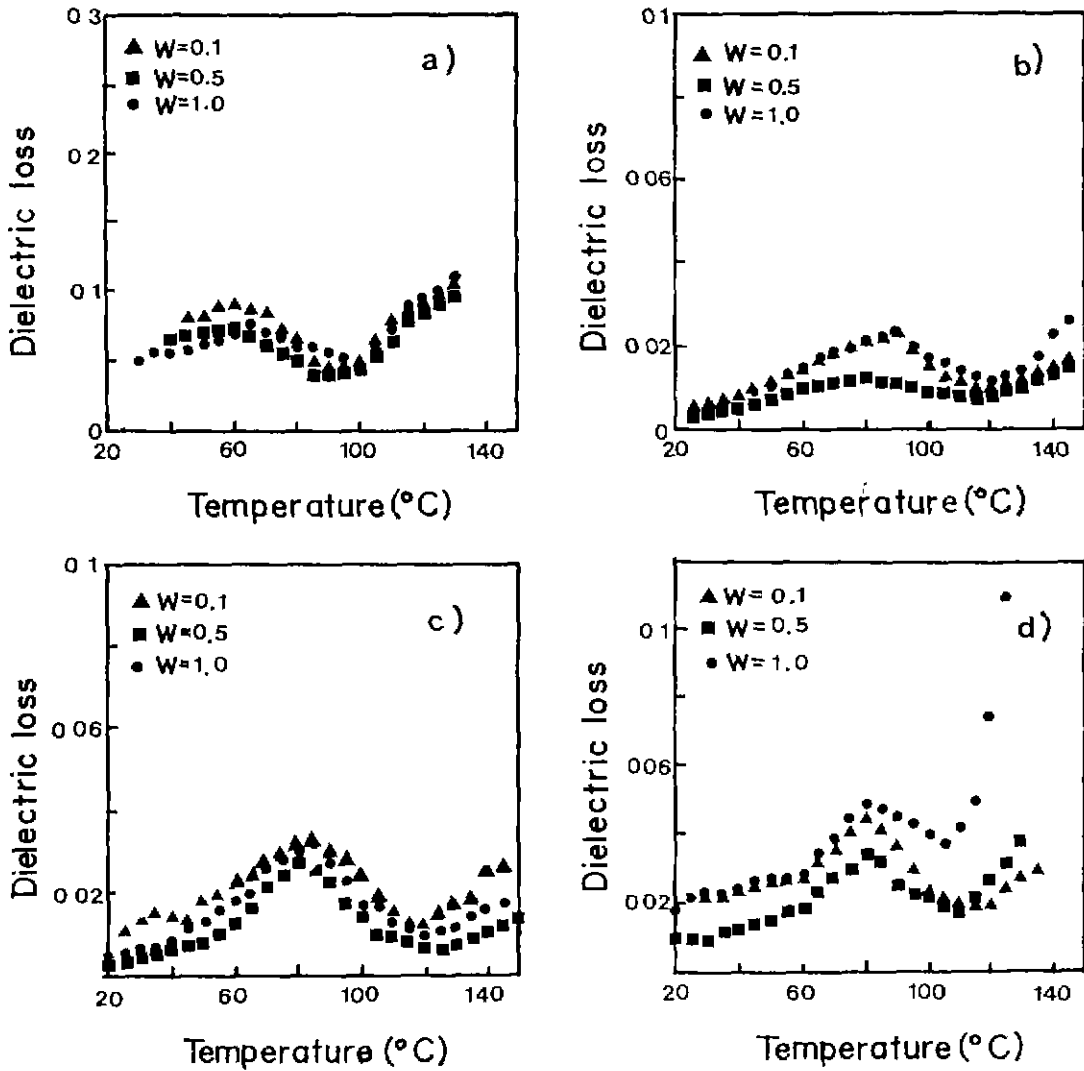


Fig. 6. Dielectric loss of PFN ceramics sintered at various temperatures; (a) 900, (b) 950, (c) 1000 and (d) 1050°C.

바와 같이, PbO 휘발에 의한 밀도 감소 및 Pb 공공 형성에 의한 hole conductivity의 증가에 기인된다고 할 수 있다<sup>22)</sup>.

#### 4. 결 론

- 1) 용융염 합성법에 있어 용융염의 양 변화에 의해 입자크기 조절이 가능하며, 원료 분말에 대한 용융염 양의 비가 0.1에서 1.0으로 증가하면서 균일한 반응에 의해 입자크기는 감소하였다.
- 2) 초기입자크기가 가장 작았던 W=0.1 시편의 경우가

각 소결온도에서 가장 높은 소결성 및 높은 유전상수값을 나타내었다.

#### 감사의 말씀

본 연구는 한국과학재단의 도움으로 이루어졌습니다.

#### REFERENCES

1. I.B. Cutler, *Ceramic Processing before Firing*, Ed. G.Y. Onoda, Jr., and L.L. Hench, pp 22, John, Wiley & Sons (1978).

2. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, pp. 381, John Wiley & Sons (1976).
3. M.F. Yan, *Advances in Powder Technology*, Ed. Y. Chin, pp. 101 ASFM (1980).
4. M. Lejeune and J. P. Boilot, "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskites:  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ," *Ceram. Int.*, **8** (3), 99 (1982).
5. K.B. Park and K.H. Yoon, "Reaction Mechanisms in the Formation of Perovskite  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  by Molten Salt Synthesis Method," *Ferroelectrics* (in print).
6. T.R. Shrout and S.L. Swartz, "Dielectric Properties of Pyrochlore Lead Magnesium Niobate," *Mat. Res. Bull.*, **18**, 663 (1983).
7. R.H. Arendt, J.H. Roslowski, and J.W. Szymaszek, "Lead Zirconate Titanate Ceramics From Molten Salt Solvent Synthesized Powders," *Mat Res. Bull.*, **14**(5), 703 (1979).
8. T. Kimura and T. Yamaguchi, "Morphology Control of Electronic Ceramic Powders by Molten Salt Synthesis," *Advances in Ceramics*, Vol. 21, 169 (1987).
9. S.H. Cho and J.V. Biggers, "Characterization and Sintering of Lead Zirconate-Titanate Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10), 743 (1983).
10. Y. Hayashi, T. Kimura, and T. Yamaguchi, "Mechanism of Flux-Aided Reaction in Ferrite Systems," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(9), 1249 (1985).
11. T. Kimura and T. Yamaguchi, "Fused Salt Synthesis of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ," *Ceram. Int.*, **9**(1), 13 (1983).
12. K.H. Yoon, K.Y. Oh, and S.O. Yoon, "Influence of Synthesis Methods of the PTCR Effect in Semiconductive  $\text{BaTiO}_3$ ," *Mat. Res. Bull.*, **21**, 1429 (1986).
13. K.H. Yoon, C.K. Kwak, and D.H. Kang, "Dielectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  Ceramics Prepared by KCl Molten Salt Synthesis," *Ferroelectrics*, **116**, 231 (1991).
14. K.B. Park and K.H. Yoon, "Dielectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  with  $\text{MnO}_2$  Prepared by Molten Salt Synthesis Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(1), 79 (1991).
15. Y. Hayashi, T. Kimura, and T. Yamaguchi, "Preparation of Acicular NiZn-Ferrite Powders," *J. Mat. Sci.*, **21**, 2876 (1986).
16. G.F. Onoda, Jr., *Ceramic Microstructure '76*, Ed. R. M. Fulath and J. Pask, pp. 163, Westview Press (1977).
17. G.L. Messing and G.Y. Onoda, Jr., "Sintering of Inhomogeneous Binary Powder Mixtures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(8), 468 (1981).
18. G.L. Messing and G.Y. Onoda, Jr., "Inhomogeneity-Packing Density Relations in Binary Powders-Experimental Studies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(7), 363 (1978).
19. M.P. Kassarian, R.E. Newnham and J.V. Biggers, "Reduction of Losses in Lead-Iron Niobate Dielectric Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(9), 1245 (1985).
20. T.S. Shrout, S.L. Swartz, and M.J. Haun, "Dielectric Properties in the  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  Solid Solution System," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(6), 808 (1984).
21. S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze, and L.E. Cross, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5), 311 (1984).
22. K.H. Härdtl, "Electrical and Mechanical Losses in Ferroelectric Ceramics," *Ceram. Int.*, **8**(4), 121 (1982).