

용융염 합성법에 의한 $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 분말의 제조

박경봉

안동대학교 재료공학부, 안동, 760-749

Preparation of $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ powders by the molten salt synthesis method

Kyung Bong Park

*Department of Materials Science and Engineering, Andong National University,
Andong 760-749, Korea*

요 약 KCl을 flux로 사용한 용융염 합성법을 이용하여 $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 분말을 제조하였다. 700°C부터 850°C까지의 온도 범위에서 상형성 및 분말 상태의 변화를 조사하였다. 850°C에서 2시간동안 하소하였을 때 순수한 $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 상이 형성되었으며, 평균 입자 크기는 0.5 μm 이하이었다. 시차열분석, X-선 회절 분석, 미세구조 변화를 통해 결과를 고찰하였다.

Abstract Lead scandium niobate powders were prepared by a molten salt synthesis method using KCl as a flux. Variations in phase formation and particle morphology were investigated for the temperature range 700°C to 850°C. Pure $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ perovskite phase was formed at 850°C after 2hrs and the average particle size of powder was below 0.5 μm . The results are discussed with respect to DTA, X-ray diffraction, and microstructural characterization data.

1. 서 론

전자 제품의 소형화를 위해 필수불가결한 요소인 부품의 소형화에 대한 요구가 절실해짐에 따라 적층 콘덴서의 개발과 전왜특성의

응용 등에 대한 많은 연구들이 수행되어 오고 있다[1,2].

$Pb(B_1, B_2)O_3$ 의 일반식으로 표시되는 perovskite 구조의 물질들은 대부분 잘 알려진 relaxor이다. 이들 중 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [3],

Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃[4], Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃[5] 등은 높은 유전 상수를 가지며 비교적 낮은 온도에서 소결이 가능하고 넓은 상전이 거동을 보이는 등의 특성으로 인해 특히 연구가 많이 되고 있는 물질이다. 본 논문에서 연구한 Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃는 큐리 온도가 90°C 부근이고, 비교적 높은 유전 상수를 가지는 물질이지만 1300°C 부근의 상대적으로 높은 소결 온도를 갖고 있다[6].

그런데 이들 재료들은 일반적인 하소법을 사용해서 단일 상을 제조하기 매우 어려운 것으로 보고되어 있으며 준 안정상인 pyrochlore상이 잔존하게 되어 결국은 유전 상수가 감소하게 된다. 이 문제는 columbite 법[7], 용융염 합성법[8] 등으로 극복되어 왔다.

용융염 합성법은 구성 화합물간의 반응 매개체 역할을 하는 용융염에 그 기초를 두고 있으므로 열처리 공정시 용융염 내에서 각 산화물간의 확산 거리가 짧아지게 되어 비교적 짧은 시간에 낮은 온도에서 상의 형성이 가능하다[9]. 또한 입자의 크기 및 morphology의 조절에도 효과적이다[10].

본 연구자는 이미 용융염 합성법을 이용하여 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃[11], Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃[12], Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃[13]를 합성한 바 있으며, 95% 이상의 perovskite 상을 갖는 submicron 분말을 제조할 수 있었다.

본 연구에서는 KCl을 flux로 사용하는 용융염 합성법을 통하여 Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 분말을 제조하여 그 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃를 제조하기 위해 사용된 시약은 PbO(99.9%, Mallinck-

rodt, U.S.A), Sc₂O₃(99.99%, Aldrich Chem. Co, U.S.A), Nb₂O₅(99.9%, Alfa Aesar, U.S.A), KCl(99.9%, Alfa Aesar, U.S.A)이었다. 출발 원료 물질과 flux로 첨가된 KCl과의 중량 비는 1.0으로 고정하여 실험하였다.

이 출발 원료를 Y₂O₃로 안정화시킨 zirconia ball로서 isopropyl alcohol을 매체로 하여 20시간동안 잘 혼합한 후 hot plate 위에서 계속 교반하면서 건조하였다. 건조 후 알루미늄 도가니를 사용하여 700-850°C 까지 온도를 변화시키면서 하소한 후, 공기 중에서 급랭하였다. 하소 후 잔존하는 염은 이차이온 교환수로 hot plate 위에서 교반하여 세척하였고, AgNO₃를 이용하여 Cl⁻의 잔존 여부를 검사하였다. 일반하소법과 용융염합성법의 실험방법을 Fig. 1에 비교하여 나타내었다.

이들 시료를 시차열분석기(Dupont, U. S. A) 및 열중량분석기(Dupont, U. S. A)를 사용하여 혼합물의 승온시 나타나는 상 형성 및 반응들을 알아 보았다. 이 때의 scan rate는 10°C/min로 하였다. 하소 후 존재하는 상을 분석하기 위해 X-선 회절분석기(Rigaku, D-MaxIII, Japan)를 사용하였으며, 이 때 분석 조건은 CuK α , Ni filter, 40 kV, 20 mA이었다. 존재하는 perovskite 상의 상대적인 양은 다음 식에 따라 계산하였다.

$$\% \text{perovskite} = \frac{I_{\text{pero}}}{I_{\text{pero}} + I_{\text{pyro}} + I_{\text{PbO}}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 I_{pero} 와 I_{pyro} 는 각각 (110) perovskite peak와 (222) pyrochlore peak의 X-선 강도를 취하였다.

제조된 분말의 입자의 크기, 입자의 형상, 응집상태 등을 알아 보기 위해 SEM(Hitachi

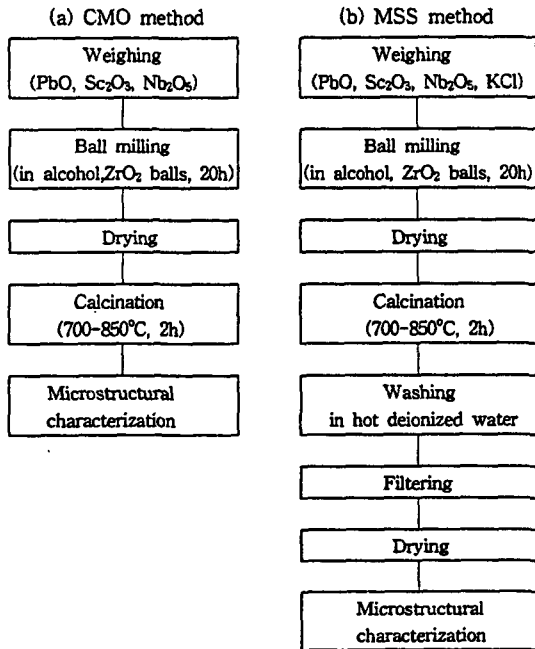


Fig. 1. Flow chart of powder preparation.

S-800, Japan)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

PbO계 perovskite 물질에서의 고상반응은 출발 물질의 입자 크기, 표면적, 순도, 승온 속도 등의 processing parameter에 따라 서로 다르므로, 먼저 일반 하소법에 대한 PSN의 반응을 고찰하는 것이 의미가 있다. 따라서 본 논문에서는 먼저 일반 하소법에 대해 고찰한 후 이를 용융염 합성법과 비교, 설명하였다.

Fig. 2는 일반 하소법과 용융염 합성법에 따른 출발 물질의 시차열분석 곡선을 나타낸 것이다. 일반 하소법의 경우는 250°C 및 350°C 부근에서 흡열 피크를 나타내고 있는데, 250°C 부근에서의 흡열 피크는 PbO를 ethanol 내에서 ball milling할 때 생성되는

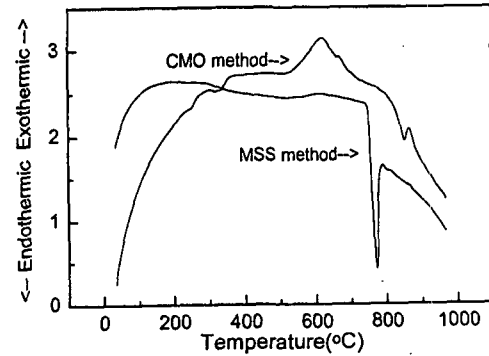


Fig. 2. DTA curves of mixtures for $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$.

$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 가 $\text{PbO}(\text{red})$ 등으로 분해하는 반응이며, 350°C 부근에서의 흡열 피크는 생성된 $\text{PbO}(\text{red})$ 의 Pb_3O_4 로의 polymeric 변화를 나타내고 있다. 한편 600°C에서 650°C 사이에서는 2개의 발열 피크가 관찰되는데, 이는 PbO 와 Nb_2O_5 의 반응에 따른 pyrochlore 상의 생성 및 Pb_3O_4 의 $\text{PbO}(\text{yellow})$ 로의 전이에 따른 흡열 반응으로서, 유사한 반응이 PFN[11], PMN-PFN[12]의 시차열분석 곡선에서도 관찰되었다. 또한 850°C 부근의 흡열 피크는 perovskite 상의 생성에 따른 흡열 피크이다.

KCl을 사용한 용융염 합성법의 경우는 혼합된 KCl의 용융점 이하에서 뚜렷한 피크를 찾아 보기 어렵고, KCl의 용융 온도인 770°C 부근에서 매우 뚜렷한 흡열 피크를 나타내고 있으며, 일반 하소법보다 50°C 낮은 800°C 부근에서 perovskite 상의 형성에 따른 흡열 피크를 나타내고 있다.

Fig. 3은 일반 하소법의 하소 온도 변화에 따른 반응 생성물의 XRD 도형을 나타낸 것이다. 700°C에서는 pyrochlore 및 PbO 피크만이 관찰될 뿐 perovskite 상은 전혀 관찰되지 않았다. 750°C에서 작은 perovskite 피크가 나타나다가 850°C에서 급격히 생성되

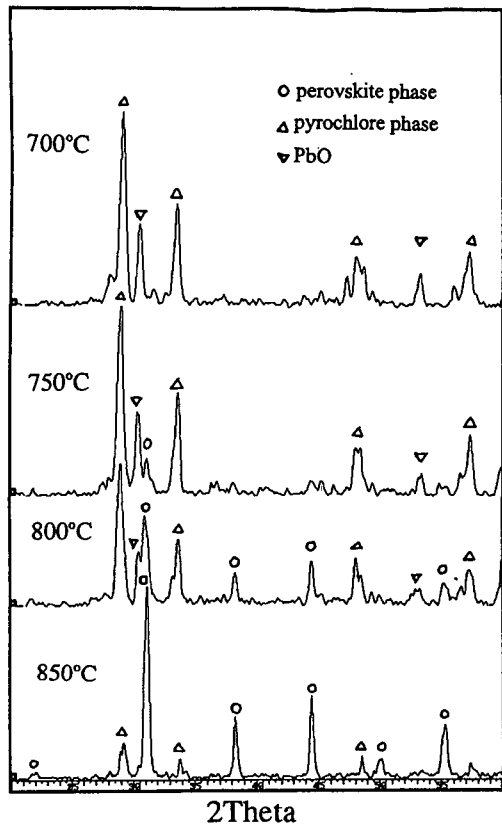


Fig. 3. XRD patterns of $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ powders prepared by the CMO method.

는 것을 알 수 있다. 이는 perovskite 상의 생성 기구가 한 단계가 아닌 두 단계에 걸친 것이라는 것을 알 수 있으며, 이는 Fig. 2에 나타난 850°C 부근의 흡열 피크가 perovskite 상의 생성 피크임을 나타내고 있다. 이와 유사한 결과를 PFN[11], PMN-PFN[13] 등의 연구에서도 찾아 볼 수 있다. 그러나 850°C에서 하소한 후에도, 다량의 pyrochlore 상이 잔존하게 된다. 이는 일반 하소법으로는 순수한 perovskite 상을 제조할 수 없음을 나타낸다.

한편 Fig. 4에 나타난 용융염 합성법의 경우는 850°C에서 하소한 후 99% 이상의 거의 순수한 perovskite 상을 얻을 수 있었

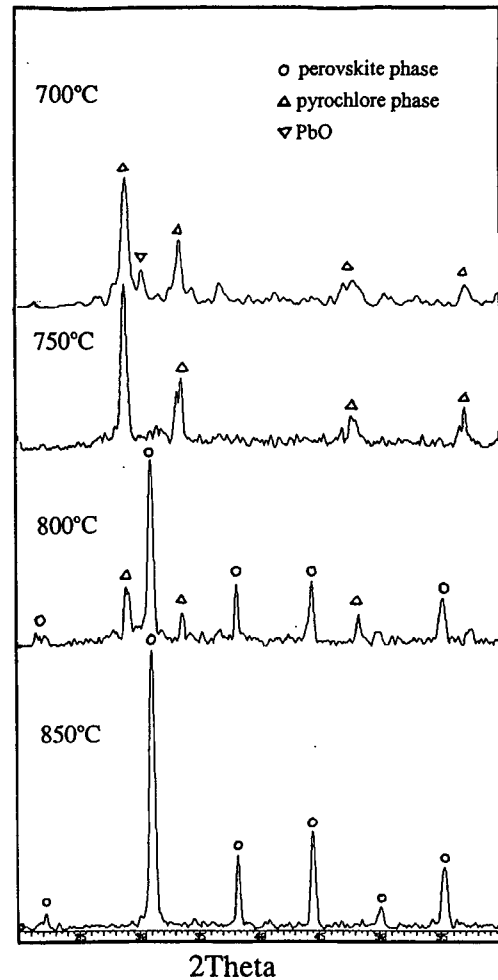


Fig. 4. XRD patterns of $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ powders prepared by the MSS method.

다. 일반적으로 Pb계 perovskite 물질을 고상반응에 의해 합성하는 것이 어려운 이유는 구성 성분 중의 하나인 MgO나 ZnO 등의 낮은 분산성 및 반응성 때문인 것으로 보고 되어 있다. 따라서 flux로 사용된 KCl이 녹기 전인 750°C 이하의 온도에서는 혼합된 KCl이 blocking layer로 작용하여 perovskite 상의 형성이 일반 하소법의 경우보다 오히려 억제되었으나, Fig. 2의 시차열분석 곡선에서 확인된 바와 같이 KCl이 녹는 점

인 770°C 이상의 온도에서는 KCl의 용융에 따라 각 구성 성분간의 반응성이 커지고, mobility가 증진되어 결국은 급격한 perovskite 상의 생성을 가져왔다고 할 수 있다.

Fig. 5에는 식 (1)에 따라 계산된 각 제조 방법에 따른 perovskite 상의 생성량을 나타낸 것으로, 용융염 합성법으로 순수한 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 의 제조가 가능함을 보여 주고 있다.

Fig. 6은 용융염 합성법으로 제조된 PSN 분말의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이며, 비교를 위해 일반 하소법으로 제조된 분말의 전자현미경 사진도 함께 나타내었다. 일반 하소법의 경우는 용융염 합성법으로 제조된 분말에 비해, 응집이 매우 심하고, 또한 불균일한 입자 분포를 하고 있으며, 이는 다량의 pyrochlore 상이 혼재되어 있는데 기인한다고 생각된다. 한편, 용융염 합성법으로 제조된 분말의 경우는, 750°C에서 제조된 분말의 경우 용융되지 않은 KCl로 인해 반응이 매우 불균질하게 되고 또한 대부분의 상이 pyrochlore 상으로 이루어져 매우 불균일하고 응집이 심한 형상을 나타내고 있다. 800°C에서 하소한 경우는 균일한 반응의 진행으로 비교적 균일하고 응집이 적은 분말이 제조되었으나 아직도 잔존하는 입자가 비교적 큰 pyrochlore 상이 혼재되어 있는 형상을 나타낸다. 850°C에서야 비로소 매우 균일한 입자 분포를 가진 분말 형상을 나타내며 온도 증가에 따른 입자 성장으로 800°C에서 열처리한 경우보다는 큰 0.5 μm 이하의 평균 입자 크기를 갖는다.

4. 결 론

- 1) KCl을 flux로 사용한 용융염 합성법을

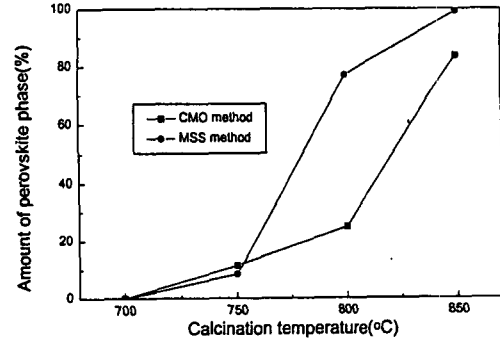


Fig. 5. Percentage of perovskite $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ phase.

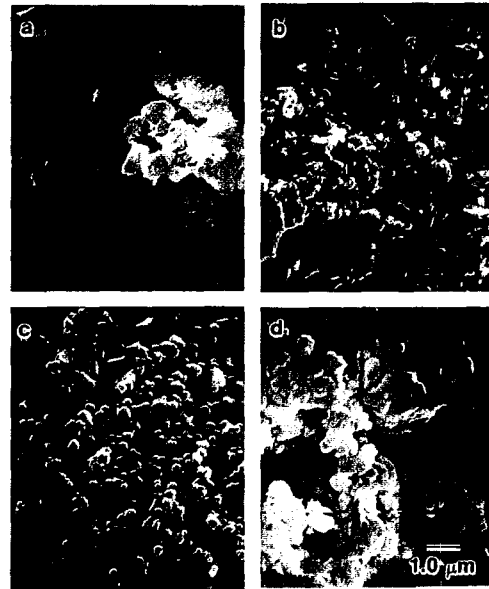


Fig. 6. SEM photographs of $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ powders prepared by the MSS method at (a) 750°C, (b) 800°C and (c) 850°C and by the CMO method at (d) 850°C.

이용하여 850°C에서 2시간동안 열처리 하였을 때 순수한 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 를 제조할 수 있었다.

- 2) 용융염을 합성법을 이용하여 일반 하소법보다 응집이 작고 0.5 μm 이하의 균일한 입자 크기를 갖는 분말의 제조가 가능하다.

감사의 글

본 연구의 일부는 한국과학재단의 1996년도 해외 Post-doc 연수 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] H. Yonezawa, Am. Ceram. Soc. Bull, 62 (1983) 1375.
- [2] H. Takamizawa, K. Usumi, H. Yonezawa and T. Ohno, IEEE Trans. Comp. Hybrids, Mfg. Tech., CHMT-4 (1981) 354.
- [3] K. Uchino, Ceram. Bull. 65 (1986) 647.
- [4] J. Kuwata, K. Uchino and S. Nomura, Ferroelectrics 22 (1979) 863.
- [5] K.B. Park and K.H. Yoon, Ferroelectrics 133 (1992) 283.
- [6] N. Setter and L.E. Cross, J. mater. Sci. 15 (1980) 2478.
- [7] S.L. Swartz and T.R. Shrout, Mat. Res. Bull. 17 (1982) 1245.
- [8] K.H. Yoon, D.H. Kang and C.K. Kwak, Ferroelectrics 116 (1991) 231.
- [9] R.H. Ardent, Mat. Res. Bull. 14 (1979) 703.
- [10] T. Kimura and T. Yamaguchi, Advances in ceramics 21 (1987) 169.
- [11] K.B. Park and K.H. Yoon, Ferroelectrics 133 (1992) 1.
- [12] K.B. Park and K.H. Yoon, Ferroelectrics 145 (1993) 195.
- [13] K.B. Park and T.H. Kim, J. Kor. Ass. Crystal Growth 5 (1995) 152.