

구형의 PMN-PT 분말 제조 방법

임경란[†] · 정순용 · 김창삼
한국과학기술연구원 재료연구부
(2002년 5월 20일 접수; 2002년 7월 3일 승인)

Preparation Method of Spherical 0.9PMN-0.1PT Powder

Kyoung R. Han[†], Soonyong Jeong and Chang-Sam Kim

Division of Materials Science and Engineering, KIST, Seoul 130-650, Korea
(Received May 20, 2002; Accepted July 3, 2002)

초 록

단일상 페로브스카이트 PMN-PT 분말 합성 과정에서 전구체 분말의 표면을 소량의 magnesia 졸로 코팅하여 구형의 분말을 제조하고자 시도하였다. 질량 감소가 더 이상 발생하지 않도록 정량의 혼합 분말을 550°C/1 h 열처리하여 얻은 전구체 분말을 0.3-1.0 wt% MgO에 해당하는 magnesia 졸과 혼합한 후 800°C/1 h 하소하여 페로브스카이트 단일상 PMN-PT 분말을 얻었다. MgO(0.3)일 경우는 <0.3 μm와 ~2 μm의 두 종류 크기의 분말로 나타나나, MgO(0.6)과 MgO(1.0)의 경우는 0.5-0.8 μm의 구형 분말을 응집없이 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Preparation of spherical single-perovskite phase PMN-PT powder was tried by surface modification of the precursor powder with magnesia sol. The ball-milled mixed powder was heat treated at 550°C/1 h to remove any volatiles. The calcined powder was treated with the magnesia sol of 0.3-1.0 wt% and followed by calcination at 800°C/1 h to give rise to single phase perovskite PMN-PT powders. The powder with a binary size of <0.3 μm and ~2 μm was obtained for MgO(0.3), but the spherical, agglomerate-free powder of 0.5-0.8 μm was obtained for MgO(0.6) as well as for MgO(1.0).

Key words : PMN-PT, Magnesia sol, Spherical powder, Surface-modification, Single phase perovskite

1. 서 론

우수한 유전 특성과 전왜 특성으로 인하여 각광을 받고 있는 강유전체 PMN-PT를 페로브스카이트 단일상의 소결체로 얻기 위해서는 PMN-PT 분말을 페로브스카이트상이 >95% 되게 얻는 것이 필요하다.¹⁻⁸⁾ 한 번의 하소과정을 거치는 일반적인 고상법으로는 페로브스카이트상의 분율을 높게 얻기 힘들므로, 두 번의 하소과정과 분쇄과정이 필요한 columbite 방법이⁴⁾ 보편적으로 사용되어 오고 있다. 두 번의 하소 과정을 거치게 됨으로 분말의 입도도 크고 분포도 넓어져, columbite 방법으로 제조된 분말의 소결 온도는 1150°C 이상이다. 그러므로 분말 입도도 작고, 페로브스카이트 단일상을 얻을 수 있는 분말 제조 방법에 관한 연구가 많이 되어 왔다. 다성분계인 PMN-PT를 성분 분포를 균일하게 얻기 위하여 주로 액상 합성

방법이 연구되어 왔다. 예를 들면 졸-겔 방법,⁹⁻¹¹⁾ 혼합 용액을 침전시키는 방법,^{15,16)} 혼합용액 자체를 동결 건조하는 방법¹⁷⁾ 또는 혼합용액을 분무 건조하는 방법들이¹⁸⁾ 보고되어 있다. 이들 방법으로 제조된 분말은 열처리 과정을 거치는 동안 응집이 일어나 역시 분쇄 과정을 거치게 된다. 분포도 넓고, 분말의 모양도 불균일하고 각이 져있다. 또한 이러한 방법들은 고상법에 비해 공정도 복잡하고 비경제적이다. 근래에는 고상법에서, 높은 에너지를 사용하여 단순한 혼합이 아니고 혼합과 동시 분말을 미세하게 분쇄하여 분말이 어떤 입계 크기 이하로 미세하게 될 때 고상반응이 일어나기 시작하는 mechanochemical 방법이¹⁹⁾ 소개되어 복합분말 제조에 응용되고 있다. 이 방법으로는 나노 크기의 분말이 얻어진다.

근래에 본 연구실에서는 이러한 고상법과 액상법을 절충하여 반응성이 낮은 성분 MgO를 Mg(NO₃)₂의 수용액으로 첨가하여 하소과정에서 나노 크기의 MgO와 PbO가 생성되어 고상반응을 용이하게 하여 쉽게 저온에서 페로브스카이트 단일상의 PMN-PT 분말을 제조하는 방법을 보고한 적이 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 이 분말도 하소 후 분쇄과정에서

[†]Corresponding author : Kyoung R. Han
E-mail : krlim@kist.re.kr
Tel : +82-2-958-5543 Fax : +82-2-958-5548

생긴 미분($<0.3 \mu\text{m}$)과 각진 큰 분말($2\text{--}3 \mu\text{m}$)로 이루어져 있다. 그러나 성형과정에서는 구형의 분말이 바람직하나, 이에 대한 보고가 별로 없다.

따라서 구형 복합분말을 얻기 위한 시도로 상이 형성되기 시작하기 전의 분말에 소량의 magnesia sol을 첨가하여 상형성 과정에서 분말의 모양과 분포에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 조성은 $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.1\text{PbTiO}_3$ 으로 간략하여 0.9PMN-0.1PT로 나타내며, 저온 소결 조제로 1.0 몰% Ag와 3.0 몰% CuO가 첨가되어 있다. PbO (99.9% 순도, Aldrich Chem. Co., 미국), Nb_2O_5 (99.9% 순도, Aldrich Chem. Co., 미국), $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (96% 순도, Alfa Products, Co., 미국), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% 순도, Fluka Co., 스위스), AgNO_3 (99.8% Junsei Chem. Co., 일본), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% 순도 Junsei Chem. Co., 일본)와 이소프로판올을 받은 그대로 사용하였다.

PbO(0.10 몰), Nb_2O_5 (0.030 몰)를 폴리프로필렌 통에 넣고, 적당량의 이소프로판올과 지르코니아 불을 넣고 17시간 불 밀 후 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (0.010 몰)를 첨가하고 2시간 더 불 밀하고 소량의 물에 녹인 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.030 몰) 용액을 첨가한 다음 2시간 더 불 밀을 하였다. 1 mole% AgNO_3 과 3 mole% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 물에 녹여 첨가하고 2시간 더 불 밀을 하였다. 이 혼합 슬러리를 플라스크에 옮긴 후 rotary evaporator을 이용하여 용매를 제거하였다. 건조된 분말은 Pt/Rh crucible을 사용하여 공기 흐름 속에서 분당 10°C 로 승온하며 TG/DSC(STA409, Netzsch Co사, 독일)의 변화를 측정하였다. 질량 감소가 500°C 이상에서 거의 일어나지 않으므로 550°C 에서 1시간 하소하여 질량 감소가 더 이상 일어나지 않는 분말을 제조하였다. 이 분말에 페로브스카이트 단일상을 형성하는 데 필요한 과잉의 MgO를 MgO 졸 ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 을 부탄올에서 산 가수 분해 및 중합 반응으로 1.0 wt% 농도로 제조)로 0.3, 0.6, 1.0 wt% 되게 첨가하고 실온에서 약 30분 교반 후 건조하였다. 이 분말들의 DSC를 측정하였다. 열처리 온도에 따른 상변화는 XRD(Rikaku D/Max-3A, Japan)로 관측하였다. 분말의 모양은 가성형한 펠렛을 800°C 에서 1시간 하소한 다음 불밀에 의한 분쇄 영향을 조사하기 위하여 유발에서 분쇄한 분말을 폴리프로필렌 통에 물, 지르코니아 불($\phi = 3 \text{mm}$)과 같이 넣고 8시간 불밀 후 건조하여 SEM으로 관측하였다.

3. 실험 결과 및 논의

PMN-PT/CuO/Ag 전구체는 Fig. 1의 DSC 곡선을 보면

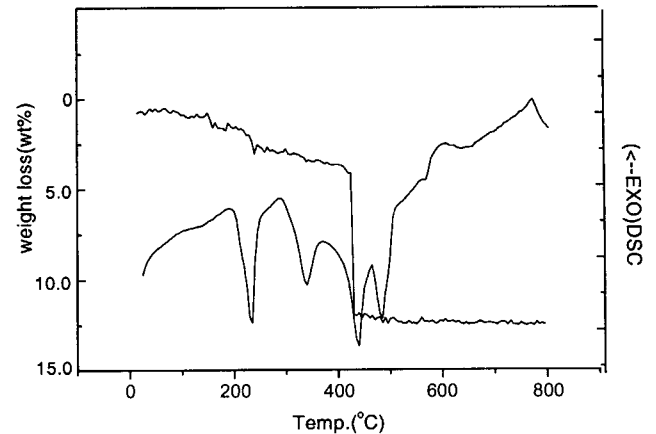


Fig. 1. DSC/TG curves of the PMN-PT precursor in a Pt/Rh crucible heated with a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in a flowing air.

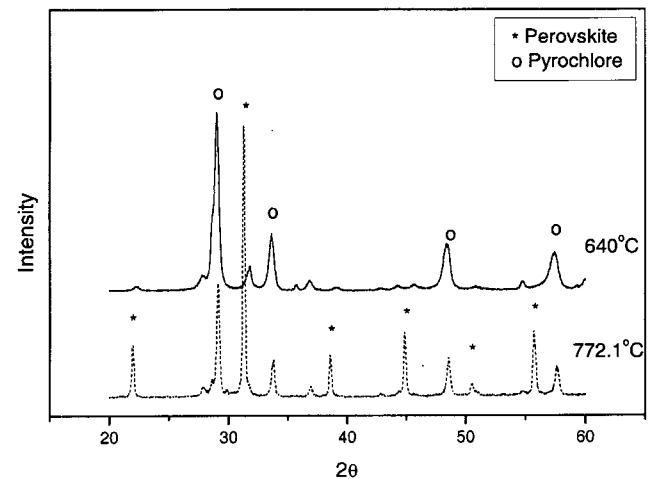


Fig. 2. XRD patterns of the PMN-PT precursor heated to the offset temperatures of the DSC curve in Fig. 1.

600°C 와 760°C 에서 발열 피크가 나타나며, 이는 각각 파이로크로 상과 페로브스카이트 상의 형성에 기인함은 Fig. 2의 XRD 패턴에서 알 수 있다. Fig. 1의 TGA 곡선을 보면 500°C 에서 무게 감소가 거의 다 이루어지므로, 550°C 에서 1시간 하소한 분말에 과잉의 MgO를 MgO 졸로 첨가하여 분말의 표면을 코팅하여 하소과정에서 고상 반응을 용이하게 하며, 반응에 참여하지 못한 MgO 막이 결정화에 따른 표면적 감소로 분말의 모양을 둥글게 하기를 기대하였다. Fig. 3의 이들 분말의 DSC를 보면, MgO가 정량으로 들어간 MgO(0)의 경우 770°C 에서 작은 발열 반응이 있고, MgO(0.3)의 경우 290°C 에서 magnesia 졸의 유기물 분해에 기인하는 작은 발열 피크와 780°C 의 작은 발열 피크를 보여 준다. MgO(1.0)의 경우 300°C 부근에서 큰 발열 피크가 있으나(이는 첨가된 magnesia 졸의 양이 MgO(0.3) 경우 보다 많기 때문으로 설명된다), 고온

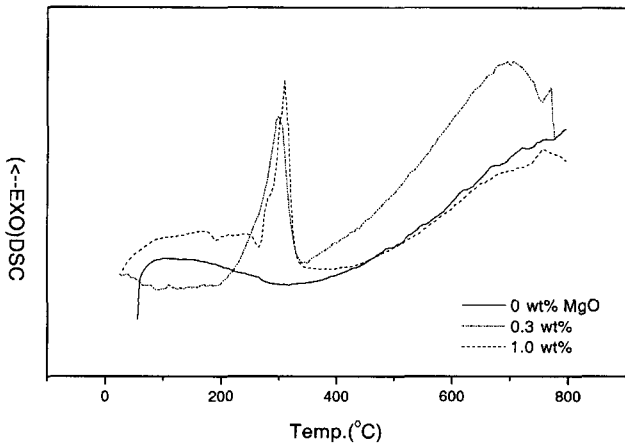
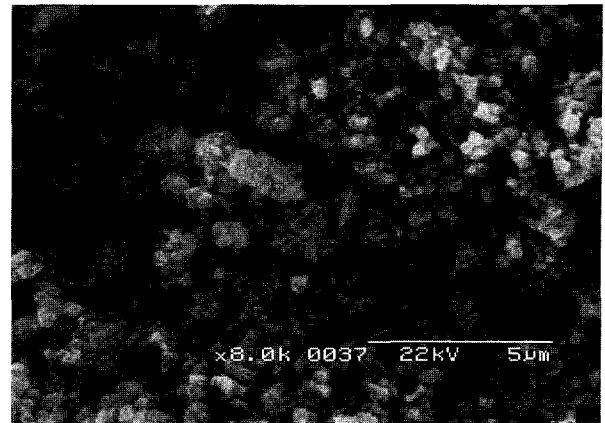
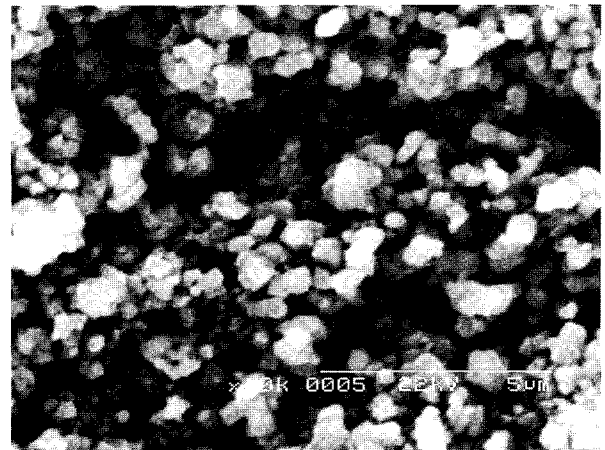


Fig. 3. DSC curves of the PMN-PT precursors heated at 550°C/1 h and treated with various amount of the MgO sol.

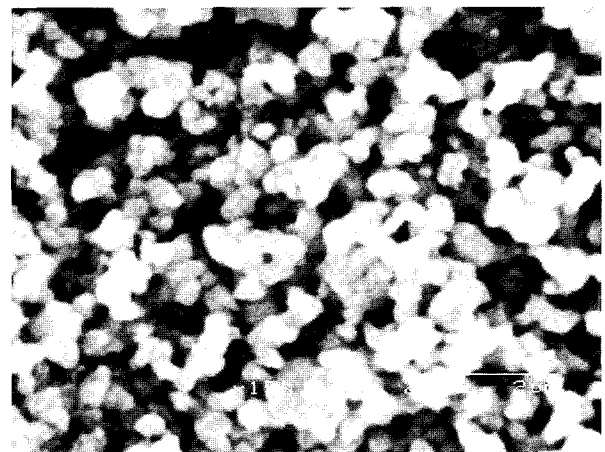
에서는 눈에 띄는 피크는 나타나지 않으나 760°C 부근에 작은 피크가 있다. 이들 피크의 offset 온도까지 승온시켰다 바로 냉각시킨 분말의 SEM사진(Fig. 4)을 보면 MgO(1.0)의 경우는 MgO(0)의 경우와 MgO(0.3) 경우보다 분말의 크기가 좀 더 작고 좀 더 구형임을 볼 수 있다. 이런 현상은 MgO 졸을 첨가한 분말을 800°C에서 1시간 열처리한 분말에서 뚜렷이 나타남을 알 수 있었다. Fig. 5(A)는 하소한 분말을 유발에서 분쇄한 것들의 SEM 사진이고, Fig. 5(B)는 이들 분말을 볼밀로 분쇄한 분말의 SEM 사진이다. MgO(0)와 MgO(0.3)의 볼밀하지 않은 분말은 불균일하고, 0.2 μm 이하의 미분과 2 μm의 각진 큰 분말이 섞여 있음을 볼 수 있다. MgO(0.3)에서의 0.3 wt%의 MgO는 전체 분말에 대한 비율이고, MgO 정량에 비해서는 8 몰%에 해당하는 양으로 페로브스카이트 단일상을 얻기 위하여 일반적으로 사용되는 5-10 몰% 범위에 속한다. 따라서 MgO(0.6)의 경우는 적어도 0.3 wt%의 MgO에 해당하는, MgO(1.0)의 경우는 0.7 wt%의 MgO에 해당하는 magnesia 졸이 분말 표면 코팅에 사용될 수 있었다고 사료된다. 페로브스카이트 상을 형성하기 위한 MgO 보다 더 많은 양이 첨가된 MgO(0.6)과 MgO(1.0)의 경우를 보면 분말이 0.5-0.8 μm의 구형 분말로 균일함을 알 수 있다. 또한 이 분말들은 응집이 거의 일어나지 않음을 볼 수 있다. 그러나 분쇄한 분말 사진인 Fig. 5(B)를 보면 파이로크로상이 소량 섞여 있는 MgO(0)의 경우 0.1 μm 이하의 미세한 분말과 ~0.8 μm의 분말이 섞여 있다. 미분은 분쇄과정에서 생긴 것으로 간주된다. 그러나 MgO(0.3)의 경우는 파이로크로상이 XRD 상에서 나타나지 않았으며, 분쇄과정에서 생긴 각진 미분과 ~2 μm의 각진 분말들이 있다. 이는 MgO(0)의 분말의 강도가 강하여져 현 볼밀 조건에서는 잘 분쇄되지 않으며 모서리만 깨져나가 미분을 형성하였다고 간주된다. MgO(0.3)의 분말 모양은 이미



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. SEM pictures of the PMN-PT powders in Fig. 3 heated to their offset temperatures around 760°C without holding: (a) MgO(0), (b) MgO(0.3) and MgO(1.0).

발표된 비슷한 방법으로 제조된 분말 모양과 흡사하다. 흥미롭게도 MgO(0.6)과 MgO(1.0)의 경우는 0.5-0.8 μm의 구

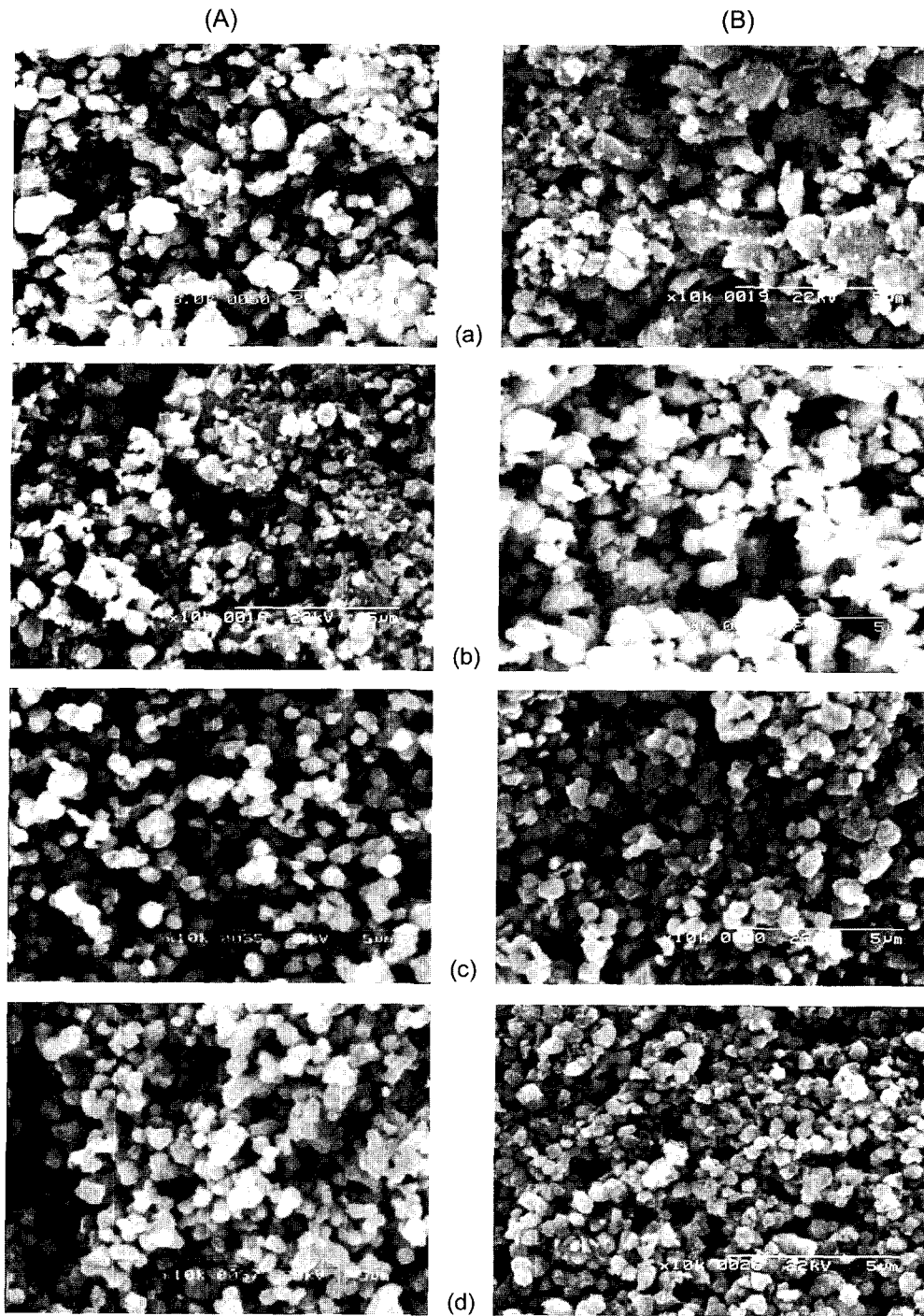


Fig. 5. SEM pictures of various PMN-PT powders obtained by calcination at 800°C/1 h. A: as calcined (a) MgO(0), (b) MgO(0.3), (c) MgO(0.6) and (d) MgO(1.0) B: ball-milled for 8 h (a) MgO(0), (b) MgO(0.3), (c) MgO(0.6) and (d) MgO(1.0).

형으로 분쇄 안한 분말과 거의 같음을 알 수 있다. 이러한 관찰로부터 소량의 magnesia 졸로 분말 표면을 코팅 시킴으로서 균일한 분포의 구형의 PMN-PT 분말을 분쇄를 위한 밀링 과정 없이 얻을 수 있음을 알게 되었다. 본 연구실에서는 이러한 구형화 현상을 설명하기 위한 체계

적인 연구가 진행 중이다. 이들 분말의 열처리 온도에 따른 XRD 변화를 나타낸 Fig. 6을 보면, 750°C 열처리에서는 약간의 파이로크로상이 남아있으나 800°C 열처리에서는 MgO(0)의 경우만 예상했던 대로 소량의 파이로크로상이 남아 있었다.

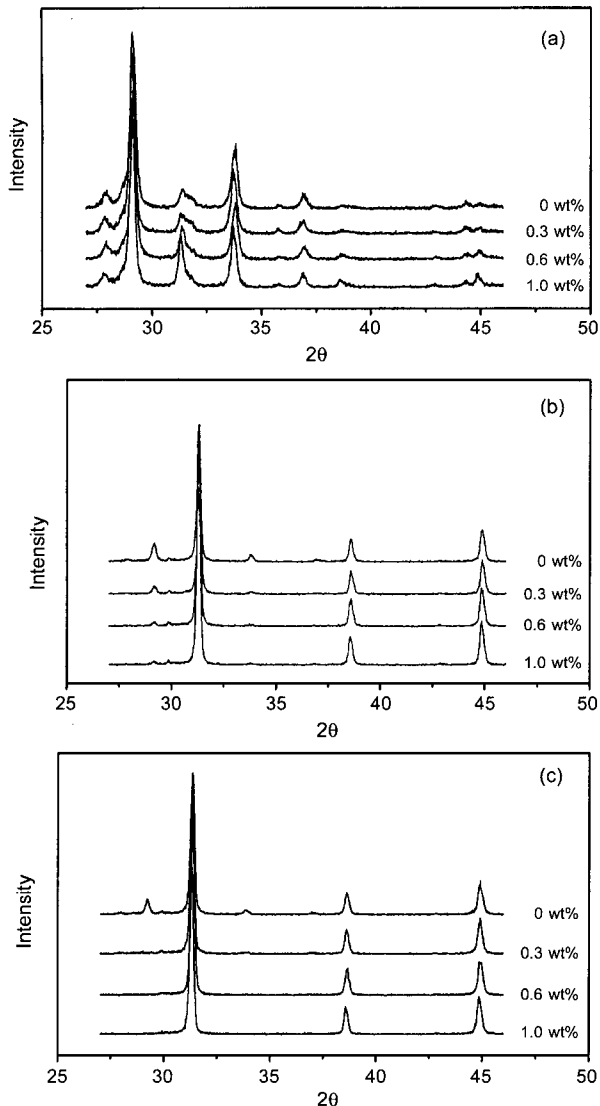


Fig. 6. XRD patterns of various PMN-PT powders obtained by calcination at: (a) 650°C/1 h, (b) 750°C/1 h and (c) 800°C/1 h.

4. 결 론

소결 조제로 Ag(1 몰%)/CuO(3 몰%)가 첨가된 저온 소결용 0.9PMN-0.1PT 분말 제조에 있어 단일상 페로브스카이트 상을 얻기 위하여 과잉으로 첨가되는 MgO를 magnesia 졸로, 무게 감소가 더 이상 일어나지 않게 550°C/1 h 열처리한 전구체 분말에 첨가하여 상 형성 및 분말 모양에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MgO 양을 magnesia 졸로 0.3, 0.6, 1.0 wt% 첨가하여 800°C에서 1시간 열처리하여 페로브스카이트 단일상을 얻을 수 있었다.

2. 그러나 MgO(0.6)과 MgO(1.0)의 경우는 거의 응집이 없는 0.5-0.8 μm의 구형 분말을 얻을 수 있었다.

3. MgO(0.3)의 경우는 8 몰% MgO에 해당되어 페로브스카이트 단일상 형성에 소모되어 구형화는 이루어지지 않았으며, 분말 모양은 modified mixed oxide 방법으로 제조한 분말과 비슷한 0.2 μm 이하의 미분과 ~2 μm의 각진 큰 분말이 섞여 있었다.

REFERENCES

1. L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, **76** 241-67 (1987).
2. S. Nomura and K. Uchino, "Electrostrictive Effect in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-type Materials," *Ferroelectrics*, **41** 117-32 (1982).
3. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials and Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** [4] 647-56 (1986).
4. S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17** 1245-50 (1982).
5. Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla and L. E. Cross, "Electrostrictive and Dielectric Response in Lead Magnesium Niobate-lead Titanate (0.9PMN·0.1PT) and Lead Lanthanum Zirconate Titanate (PLZT 9.5/65/35) under Variation of Temperature and Electric Field," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [4] 599-604 (1989).
6. V. A. Isupov and E. P. Smirnova, "Electrostriction in Various Ferroelectric Ceramics with Diffuse Phase Transition," *Ferroelectrics*, **90** 141-45 (1989).
7. H. Wang and W. A. Schulze, "The Role of Excess Magnesium Oxide or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [4] 825-32 (1990).
8. U. Syamaprasad, A. R. Sheeja Nair, M. S. Sarma, P. Guruswamy, P. S. Mukherjee, L. Krishnamurthy, M. Achuthan and A. D. Damodaran, "Multilayer Capacitor Ceramics in the PMN-PT-BT System : Effect of MgO and 4PbO·B₂O₃ Addition," *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, **8** 199-205 (1997).
9. P. Ravindranathan, S. Komareni, A. S. Bhalla and R. Roy, "Synthesis and Dielectric Properties of Sol-gel-derived 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [12] 2996-99 (1991).
10. F. Chaput, J. P. Boilot, M. Lejeune, R. Papiernik and L. G. Hubert Pfalzgraf, "Low Temperature Route to Lead Magnesium Niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [8] 1355-57 (1989).
11. Y. Narendar and G. L. Messing, "Kinetic Analysis of Combustion Synthesis of Lead Magnesium Niobate from Metal Carboxylate Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [4] 915-24 (1997).
12. K. R. Han, S. Kim and H. J. Koo, "New Preparation Method of Low-temperature-sinterable Perovskite 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ Powder and its Dielectric Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [11] 2998-3000 (1998).
13. K. R. Han, S. Jeong and C. S. Kim, "Preparation of PMN-PT-BT Powder by Modified Mixed Oxide Method and Effect of Ag on Dielectric Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*,

- 39 [2] 159-63 (2002).
14. K. R. Han, H. J. Koo and C. S. Lim, "Novel Route to Lead-Based Ferroelectric Compounds Via Tetragonal Lead(II) Oxide Intermediates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [9] 2214-18 (2000).
 15. J. P. Lee, J. Lee, S. Kang and H. Kim, "Synthesis of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Powder by Solvent Evaporation and its Dielectric Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [1] 17-24 (1996).
 16. M. Lejeune and J. P. Boilot, "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskite: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$," *Ceram. Int.*, **8** [3] 99-104 (1982).
 17. W. B. Ng, J. Wang, S. C. Ng and L. M. Gan, "Synthesis and Dielectric Characterization of Lead Magnesium Niobate from Precipitation and Freeze-drying Methods," *J. Mater. Chem.*, **8** [10] 2239-44 (1998).
 18. J. G. Baek, T. Isobe and M. Senna, "Synthesis of Pyrochlore-free $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.1PbTiO_3 Ceramics Via a Soft Mechano-chemical Route," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [4] 973-81 (1997).
 19. A. L. Costa, C. Galassi and E. Roncari, "Direct Synthesis of PMN Samples by Spray-drying," *J. Euro. Ceram. Soc.* (In Press).