

## Preparation of $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ by the molten salt synthesis method

Kyung Bong Park<sup>†</sup> and Tae Hui Kim

School of Advanced Materials Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

(Received April 6, 2005)

(Accepted April 28, 2005)

**Abstract** Lead scandium tantalate powders were prepared by a molten salt synthesis method using NaCl-KCl as a flux. Variations in phase formation and particle morphology were investigated for the temperature range from 700°C to 800°C.  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  with pure perovskite phase was formed at 750°C for 2 hrs and the prepared powder had the cubic-like morphology and the average particle size below 0.5  $\mu\text{m}$ . The results were discussed with respect to DTA, X-ray diffraction, and microstructural characterization data.

**Key words:** Relaxor dielectrics, Molten salt, Perovskite,  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ , Pyrochlore

## 용융염 합성법에 의한 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 의 제조

박경봉<sup>†</sup>, 김태희

안동대학교 공과대학 신소재공학부, 안동, 760-749

(2005년 4월 6일 접수)

(2005년 4월 28일 심사완료)

**요약** NaCl-KCl을 flux로 사용한 용융염 합성법을 이용하여  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  분말을 제조하였다. 700°C에서 800°C의 온도범위에서 상형성 및 분말 상태의 변화를 조사하였다. 용융염 합성법으로 750°C 2시간 하소하였을 때, 순수한 페로브스카이트 구조를 가진  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  상이 형성되었으며, 평균 입자 크기는 0.5  $\mu\text{m}$  이하이고 입방체와 유사한 형상을 갖는 분말이 제조되었다. DTA, X-선 회절 분석, 미세구조 변화를 통해 합성된 분말의 특성을 고찰하였다.

### 1. 서론

전자 부품의 지속적인 소형화에 따라 많은 연구들이 적층 콘덴서 개발과 전왜특성 응용에 대해 수행되어 오고 있다[1, 2].  $\text{Pb}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$ 의 일반식으로 표시되는 perovskite 구조의 물질은 대부분 잘 알려진 완화형 유전체(relaxor dielectrics)이다. 이들 중  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [3],  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [4],  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [5] 등은 높은 유전 상수 및 비교적 낮은 소결 온도 그리고, 넓은 상전이 거동 등으로 특히 연구가 많이 되는 물질이다. 본 논문에서 연구한  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 는 큐리 온도가 90°C 부근이고, 비교적 높은 유전 상수를 가진 물질이지만 상대적으로 높은 1300°C 부근의 소결 온도를 갖고 있다[6].

그런데 이들 재료들은 일반적인 하소법(calcining of mixed oxide, CMO)을 사용해서는 단일 상을 제조하기 매우 어려운 것으로 보고되어 있다. 준 안정상인 pyrochlore상이 잔존하게 되어 결국은 유전 상수가 감소하게 된다. 이 문제는 columbite법[7], 용융염 합성법(molten salt synthesis, MSS)[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 입자 크기 및 morphology 조절에도 효과적이다[10]. 본 연구자는 이미  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN)[11],  $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PCN)[12],  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PSN)[13]를 합성한 바 있으며, 95% 이상의 perovskite 상을 갖는 submicron 분말을 제조할 수 있었다.

본 연구에서는 NaCl-KCl을 flux로 사용하여  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) 분말을 제조하여, 그 특성을 살펴보았다.

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-54-820-5427

Fax: +82-54-823-1630

E-mail: kbpark@andong.ac.kr

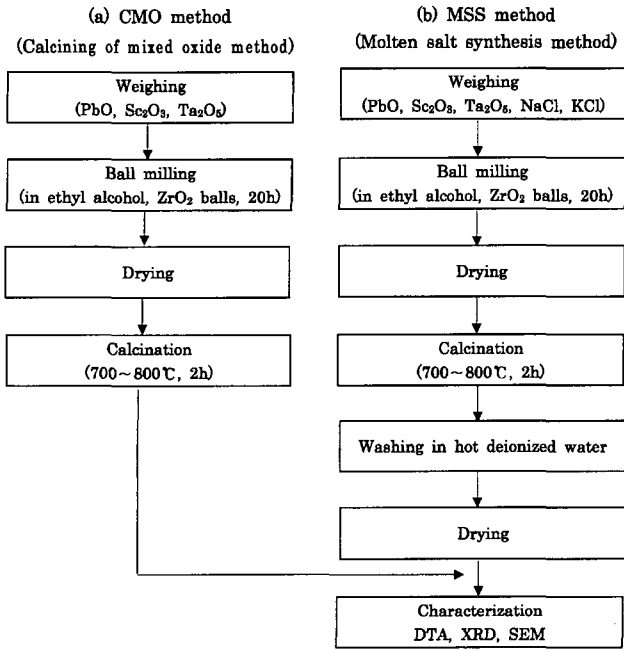


Fig. 1. Flow chart of powder preparation.

2. 실험 방법

Pb(Sc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 를 제조하기 위해 사용된 시약은 PbO (99.9 %, Aldrich Chem. Co, U.S.A), Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99 %, Strem Chem. Co, U.S.A), Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99.9 %, Aldrich Chem. Co, U.S.A), KCl(99.9 %, Alfa Aesar, U.S.A), NaCl (99.9 %, Alfa Aesar, U.S.A)이었으며, 출발 원료 물질과 첨가된 공융(eutectic)조성의 NaCl-KCl과의 중량 비는 0.5로 고정하여 실험하였다. Fig. 1에 본 실험의 공정을 나타내었다.

이 출발원료를 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 안정화시킨 ZrO<sub>2</sub> ball로서 ethyl alcohol을 매체로 하여 20시간 잘 혼합한 후 hot plate상에서 계속 교반하면서 건조하였다. 건조 후 알루미늄 도가니를 사용하여 700~800°C의 온도범위에서 2시간 동안 하소하였다. 하소 후 잔존하는 염은 이차 이온 교환수로 hot plate 위에서 교반하여 세척하였고, AgNO<sub>3</sub>를 이용하여 Cl<sup>-</sup>의 잔존 여부를 검사하였다.

이들 시료를 시차열분석기(Setaram, France)를 사용하여 혼합물의 승온시 나타나는 상 형성 및 반응들을 알아보았다. 이때의 승온 속도는 10°C/min로 하였다. 하소 후 존재하는 상을 분석하기 위해 X-선 회절기(Rigaku, D-MaxIII, Japan)를 사용하였으며, 이때 분석 조건은 CuKα, Ni filter, 40 kV, 20 mA이었다. 존재하는 perovskite 상의 상대량은 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<sub>pero</sub>, I<sub>pyro</sub>, I<sub>PbO</sub>는 각각 (110) perovskite 피크, (222) pyrochlore와 (111) PbO 피크의 X-선 강도를 취하였다.

제조된 분말의 입자 크기, 형상 및 응집현상을 알아보기 위해 SEM(Hitachi S-800, Japan)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

PbO계 perovskite 물질에서의 고상반응은 출발물질의 입자 크기, 표면적, 순도, 승온 속도 등의 공정변수 (processing parameter)에 따라 서로 다르므로, 먼저 일반 하소법(calcining of mixed oxide method, CMO)에 대한 PST의 반응을 고찰하는 것이 의미가 있다 하겠다. 따라서 본 논문에서는 먼저 일반 하소법에 대해 고찰한 후 이를 용융염 합성법과 비교, 설명하였다.

Fig. 2는 일반 하소법과 용융염 합성법에 따른 원료 혼합물의 시차 열분석 곡선을 나타낸 것이다. 일반 하소법의 경우 400°C 이하에서 나타나는 발열피크는 주로 PbO의 상변태와 관계된 것으로 250°C 부근에서의 피크는 PbO를 ethyl alcohol내에서 ball milling할 때 생성되는 Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>가 PbO(red) 등으로 분해하는 반응이며, 300°C 부근에서의 피크는 생성된 PbO(red)의 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로의 polymeric 변화를 나타내고 있다. 470°C에서 발열 피크가 관찰되는데, 이는 PbO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 반응에 따른 pyrochlore 생성 또는 300°C에서 형성된 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 PbO(yellow)로의 전이에 따른 반응으로 생각되며, 유사한 반응이 PFN[11], PSN[13]의 시차 열분석 곡선에서도 관찰되었다. 한편 610°C 부근의 발열피크는 PbO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 반응에 따라 생성된 pyrochlore와 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 반응에 따른 피크라고 생각되며 이는 XRD 결과에서 설명하겠다.

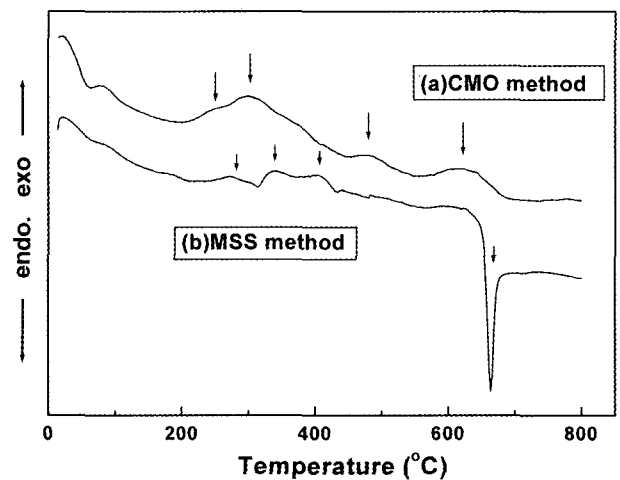


Fig. 2. DTA curves of mixtures by (a) CMO method, (b) MSS method.

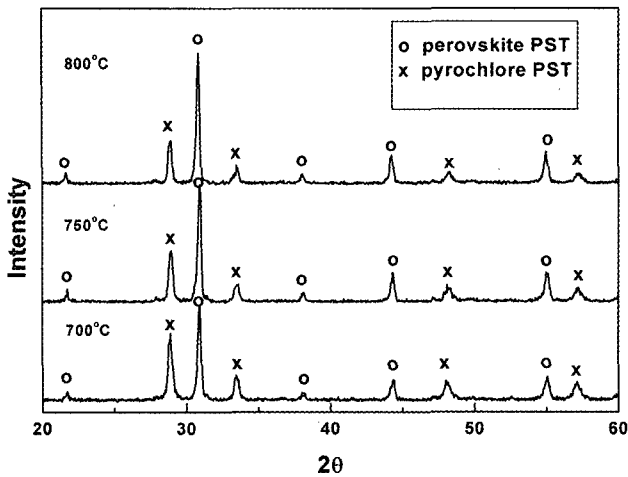


Fig. 3. XRD patterns of reaction products prepared by CMO method.

NaCl-KCl을 사용한 용융염 합성법의 경우는 혼합된 NaCl-KCl의 용융점( $650^\circ\text{C}$ ) 이하에서 일반 하소법의 경우보다 낮은 온도에서 유사한 형태의 피크들을 나타내고 있으며, 특히  $\text{PbO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$  반응에 따른 pyrochlore 생성이 일반 하소법보다 낮은  $400^\circ\text{C}$ 에서 이루어지고 있는 것으로 생각된다. NaCl과 KCl의 공유점인  $650^\circ\text{C}$  부근에서 매우 뚜렷한 흡열 피크를 나타내고 있으며, perovskite상의 형성에 따른 피크는 나타나고 있지 않으나 XRD 분석에 따르면 NaCl과 KCl의 공유점인  $650^\circ\text{C}$ 에서 perovskite PST의 생성이 급격하게 이루어진 것으로 생각된다.

Fig. 3은 일반 하소법의 하소 온도 변화에 따른 반응 생성물의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.  $700^\circ\text{C}$ 에서는 perovskite PST(이후 PST)와 pyrochlore PST(이후 PST-py)가 공존하고 있는 것을 볼 수 있으며 이때 PST-py는  $\text{Pb}_2(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{3/2})\text{O}_{13/2}$ 의 XRD 자료와 일치한다[14]. 하소 온도 증가에 따라 PST-py는 계속해서 감소하며 점진적인 PST의 증가를 나타내고 있다. 이는 반응성 및 분산성이 매우 떨어지는  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 에 기인한 것으로 반응 온도 증가에 따라 Sc의 확산이 증대되어 perovskite PST가 증대되고 있으나  $800^\circ\text{C}$  이상에서는 PbO의 휘발이 동시에 일어나게 됨으로 일반 하소법으로는 단일상의 perovskite PST는 제조할 수 없음을 알 수 있다.

Fig. 4는 NaCl-KCl 용융염 합성법의 하소 온도 변화에 따른 반응 생성물의 XRD pattern을 나타낸 것이다.  $700^\circ\text{C}$ 에서 소량의 PbO와  $\text{Pb}_3\text{Ta}_4\text{O}_{13}(\text{P}_3\text{T}_2)$ 의 pyrochlore를 가진 perovskite 상의 PST가 다량생성된 것을 알 수 있으며 일반하소법에서 생성된 Sc가 부족한 PST-py는 생성되지 않았다. NaCl-KCl 용융염 합성법의 경우는  $400^\circ\text{C}$ 에서 PbO와  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 의 반응으로 생긴  $\text{P}_3\text{T}_2$ 이 NaCl-KCl의 공유점인  $650^\circ\text{C}$ 에서  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 와 급격하게 반응하여, pyrochlore의 PST-py는 생성하지 않고, 바로 perovskite PST

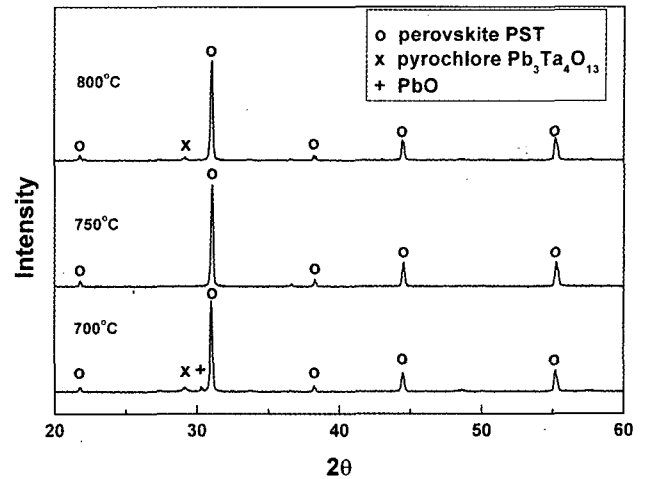


Fig. 4. XRD patterns of reaction products prepared by MSS method.

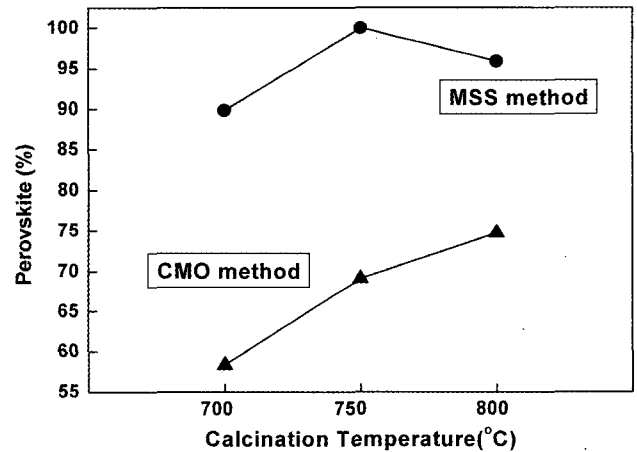
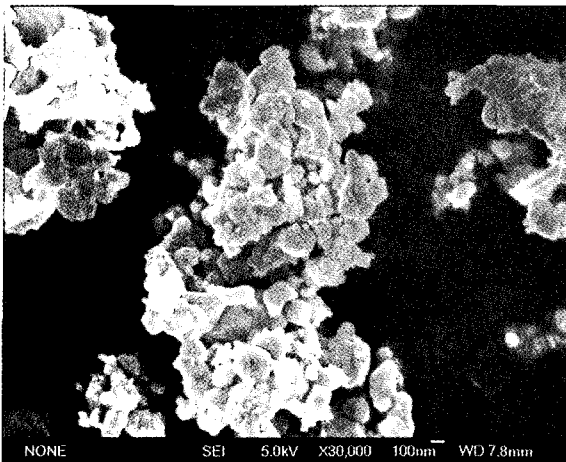


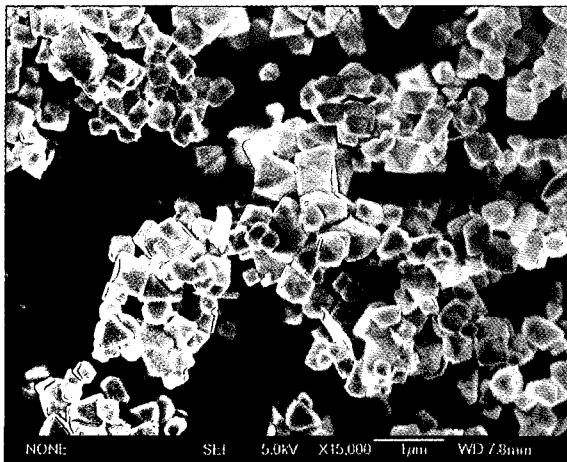
Fig. 5. Perovskite phase percentages of powders prepared by CMO and MSS method.

상을 생성한 것으로 생각된다. Fig. 5의 하소온도에 따른 perovskite상의 분율에서 보듯이 용융염 합성법(MSS)에 의해  $750^\circ\text{C}$ 에서 순수한 PST상이 형성되었으며,  $800^\circ\text{C}$ 에서 다시 pyrochlore상이 존재하는 이유는 PbO의 휘발에 따른 pyrochlore의 재 생성으로 생각된다. 이와 같이 용융염 합성법은 일반 하소법과 유사한 반응경로를 거치지만 보다 낮은 온도에서 순수한 PST의 제조가 가능함을 알 수 있다. 일반적으로 Pb계 perovskite 물질의 고상 반응에 의한 합성이 어려운 이유는 구성성분 중의 하나인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  등의 낮은 분산성 및 반응성 때문인 것으로 보고되어 있다[15]. 따라서 NaCl-KCl의 공유점인  $650^\circ\text{C}$  이상의 온도에서는 NaCl-KCl의 용융에 따라 각 구성 성분간의 반응성이 커지고, 이동도(mobility)가 증진되어, 결국은 급격한 perovskite PST의 생성을 가져왔다고 할 수 있다.

Fig. 6은  $750^\circ\text{C}$ 에서 제조된 PST 분말의 주사 전자 현



(a)



(b)

Fig. 6. SEM Photographs of powders calcined at 750°C, (a) CMO method, (b) MSS method.

미경 사진을 나타낸 것이다. 일반 하소법의 경우는 용융염 합성법으로 제조된 분말에 비해, 응집이 매우 심하고, 또한 불균일한 입자 분포를 하고 있으며, 이는 다량의 pyrochlore상이 혼재되어 있는데 기인한다고 생각된다. 한편, 용융염 합성법으로 제조된 분말의 경우는 균일한 반응의 진행으로, 비교적 입도가 균일하고, 응집이 적은 분말이 제조되었으며 일반하소법과 비교하여 구형이 아닌 입방체에 가까운 형상을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 용융염 합성법에 의한 ferrite[16],  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [17] 등의 분말제조 경우를 보면, 사용된 염(salt) 내에서 방향성을 가지고 입자가 성장함으로써, 매우 이방성이 큰 입자를 제조할 수 있다고 하였다. 본 연구에서도 NaCl-KCl 염의 영향으로 입자가 이방성을 가지고 성장한 것으로 생각된다. 또한 일반하소법의 경우보다 상대적으로 큰  $0.5 \mu\text{m}$  이하의 평균 입자 크기를 갖는다.

#### 4. 결 론

1) NaCl-KCl을 flux로 사용한 용융염 합성법을 이용하여,  $750^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리시, 순수한  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 를 제조할 수 있었다.

2) 용융염을 합성법을 이용하여, 일반 하소법보다, 응집이 작고 균일한  $0.5 \mu\text{m}$  이하의 입자 크기를 갖는 분말의 제조가 가능하였다.

3) 입자들의 형상은 NaCl-KCl 염의 영향으로 입방체와 유사한 형태를 지녔다.

#### 감사의 글

이 논문은 2002학년도 안동대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

- [1] K. Uchino, "Electrostrictive actuators : materials and application", Am. Ceram. Soc. Bull. 65[4] (1986) 647.
- [2] K. Uchino and S. Nomura, "Review: electrostrictive effect in perovskites and its transducer applications", J. Mater. Sci. 16 (1981) 569.
- [3] S.Y. Chen, C.M. Wang and S.Y. Cheng, "Reaction kinetics of perovskite phase formation in lead zinc magnesium niobate ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 74[10] (1991) 2506.
- [4] J.R. Belsick, A. Halliyal, U. Kumar and R.E. Newnham, "Phase relations and dielectric properties of ceramics in the system  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ ", Am. Ceram. Soc. Bull. 66[4] (1987) 671.
- [5] K.B. Park and K.H. Yoon, "Reaction mechanisms in the formation of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  by molten salt synthesis method", Ferroelectrics 133 (1992) 283.
- [6] F. Chu, G.R. Fox and N. Setter, "Dielectric properties of complex perovskite lead scandium tantalate under Dc bias", J. Am. Ceram. Soc. 81[6] (1998) 1577.
- [7] A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newnham and L.E. Cross, "Stabilization of the perovskite phase and dielectric properties of ceramics in the  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$  system", Am. Ceram. Soc. Bull. 66[4] (1987) 671.
- [8] K.H. Yoon, Y.S. Cho and D.H. Kang, "The formation and phase stability of lead magnesium niobate in the presence of a molten flux", J. Mater. Sci. 30 (1995) 4244.
- [9] R.H. Ardent, J.H. Rosolowski and J.W. Szmazek, "Lead zirconate titanate ceramics from molten salt solvent synthesized powders", Mat. Res. Bull. 14[5] (1979) 703.
- [10] T. Kimura and T. Yamaguchi, "Morphology control of electronic ceramic powders by molten salt synthesis", Advances in Ceramics 21 (1987) 169.
- [11] K.B. Park and K.H. Yoon, "Effect of initial particle size on the dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ceram-

- ics", *Ferroelectrics* 133 (1992) 1.
- [12] K.B. Park and K.H. Yoon, "Dielectric properties of  $x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics prepared by molten salt synthesis method", *Ferroelectrics* 145 (1993) 195.
- [13] K.B. Park, "Preparation of  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  powders by the molten salt synthesis method", *J. Kor. Ass. Crystal Growth* 7[3] (1997) 400.
- [14] JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 45-0554.
- [15] M.P. Kassarian, R.E. Newnham and J.V. Biggers, "Sequence of reactions during calcining of a lead-iron niobate dielectric ceramic", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64[8] (1985) 1103.
- [16] Y. Hayashi, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Preparation of acicular NiZn-ferrite powders", *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 2876.
- [17] T. Kimura and T. Yamaguchi, "Fused salt synthesis of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Ceram. Int.* 9[1] (1983) 13.