

기계적 합금법에 의한 BaO₂-TiO₂;Eu³⁺ 분말의 합성

김현구[†]

Formation of Eu³⁺-doped BaO₂-TiO₂ Powders Produced by Mechanical Alloying

Hyun-Goo Kim[†]

Abstract

The formation and thermal properties of the BaO₂ and TiO₂ mixtures were prepared by mechanical alloying method was investigated by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA). The rotating speed of 750 rpm shows more effects on the formation of BaTiO₃ single phase. The internal strain calculated using Williamson-Hall method was 4.27×10^{-3} for the mixture milled for 300 min, the crystallite size was calculated using the Scherrer method decreased with milling time. The BaTiO₃ crystal improved crystallinity was formed by thermal annealing at a temperature of 600°C for 1 h for the mixture milled for 300 min.

Key words : Mechanical Alloying, BaO₂-TiO₂ mixtures, BaTiO₃

1. 서 론

순수한 결정 분말을 원하는 조성과 나노 크기의 결정 및 비정질 금속합금 등으로 합성하거나, 모합금에 산화물을 분산 강화시켜서 복합화 시키는데 주로 이용되어 온 기계적합금법(mechanical alloying, MA)은^[1, 2] 초합금, 금속간 화합물, 비정질 합금, 나노결정재료, 그리고 다양한 비평형상 등과 같은 여러 형태의 재료들을 합성할 수 있다^[3]. 따라서 MA는 재료 개발을 위한 기존의 방법들에 비해 공정이 간단하고 대량생산이 가능하며, 환경문제의 발생도 적다는 점에서 다양한 분야에서 응용되고 있다^[4]. 본 연구에서 선택한 BaTiO₃는 산화물 중에서 가장 널리 사용되고 있는 강유전체 물질로 적절한 첨가물을 넣으면 다른 반도체 특징을 갖고 있어 압전 세라믹 장치와 전기광학소자, 세라믹 축전지와 PTC 저항기에 널리 사용된다^[5-7]. 이러한 독특한 속성으로 최근 몇 년 동안 많은 연구가 이루어지고 있다. BaTiO₃는 BaO, BaCO₃ 와 TiO₂의 화합물을 약

1200°C에서 열처리함으로써 합성된다^[8]. 그러나 모든 고체 상태 반응은 BaTiO₃ 분말을 균일하게 합성하는데 상당한 어려움이 있다.

Voltzke^[9] 등은 BaTiO₃ 입자의 표면 변형에 대해 연구하였으며, Cheng Li^[10] 등은 미량의 불순물 첨가에 의한 BaTiO₃의 전기적 특성에 대하여 연구하였다. Chen^[11] 등은 (Ba, Ca) TiO₃ ceramic의 유전체의 특성을 연구하였고, van Hal^[12] 등은 BaTiO₃의 기계화학적 합성에 대한 연구를 하였다.

본 연구에서는 BaO₂, TiO₂, EuCl₃·6H₂O의 분말을 mixer mill 이용하여 BaTiO₃; Eu³⁺의 합성물을 제작하였으며, 제작된 물질의 합성 과정을 조사하기 위하여 X-ray diffractometry (XRD)을 이용하였다. 분말의 표면형태는 SEM(scanning electron microscopy), 화학적 조성은 EDS(energy dispersive X-ray spectrometry), 그리고 열적특성의 변화는 TG/DTA (thermogravimetric/differential thermal analysis)를 사용하였다.

2. 실험방법

BaTiO₃; Eu³⁺의 합성물의 기계적인 합성을 위해 Junsei사의 BaO₂, TiO₂(anatase), 0.15 mol % Eu³⁺(시료 분말)을 사용하였으며, BaO₂와 TiO₂ 혼합물은 각각의

조선대학교 사범대학 물리교육과(Department of Physics Education, Chosun University, Gwangju, 501-759, South Korea)

[†]Corresponding author: hgakim@chosun.ac.kr
(Received : August 15, 2008, Revised : August 29, 2008
Accepted : September 10, 2008)

성분을 분자비가 1:1이 되도록 조성하여 막자사발로 10분 정도 갈아준 후, SPEX 6000 mixer/mill을 사용해서 상온에서 밀링하였다. 밀링 조건으로는 26 ml 체적의 Zr 용기에 직경 10 mm의 Zr ball을 사용하여 불과 시료의 무게비가 20:1이 되도록 하였으며, 회전속도는 600 rpm에서 900 rpm까지 변화시키면서 실험하였다. 밀링시간(milling time, t_m)은 0, 90, 150, 300분으로 하였으며, 분석을 위해 각 t_m 마다 미소량씩 시료를 채취하였다. 그리고 급격한 온도 상승을 막기 위해 15분 밀링 후 15분 휴식을 계속 반복했다. 제작된 합금의 상태를 조사하기 위하여 XRD (PANalytical, X'pert PRO MPD)를 사용하였으며, 분말의 표면형태를 조사하기 위하여 SEM(HITACHI, S-4800)을 사용하였다. 분말 표면의 화학적 조성은 EDS(HITACHI)를 사용하여 0~20 keV의 에너지 영역에서 시료의 구성 원자에서 나오는 특성 X선의 세기를 계수화하여 실제의 성분비를 측정하였다. TGA는 일정하게 온도를 변화시켰을 때 주어진 시간동안 시료의 무게 변화를 기록한 것이며, DTA는 시료를 일정한 속도로 가열 혹은 냉각시켰을 때 그 온도 범의 안에서 열적특성의 변화가 없는 기준 물질과 시료와의 온도차 ΔT 를 온도의 함수로 기록한 것으로 20~920°C 온도구간에서 가열속도를 10°C/min로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 300분 동안 밀링하여 기계적으로 합성한 분말을 여러가지 회전속도에 따라 나타낸 X-선 회절 모양이다. 회전속도가 약 750 rpm일 경우의 시료의 X-선 회절선들이 시료 분말과 비교하기 위해 별도로 구입한 BaTiO₃복합물의 회절선과 거의 일치하기 때문에 회전속도의 최적 조건을 750 rpm으로 결정하였다.

그림 2는 기계적 합금법에 의한 시료 분말의 t_m 에 따른 X-선 회절 모양의 변화를 나타내었다. 90분 밀링 후에는 BaO₂와 TiO₂의 회절선 강도가 현저하게 감소 되었음을 알 수 있었으며, 150분 밀링 후부터는 약간 넓게 퍼진 봉우리와 함께 BaO₂와 TiO₂의 합성물인 BaTiO₃의 [110], [111], [200], 그리고 [211]면 등의 회절선들이 관측되기 시작함을 볼 수 있었다. 300분 밀링 후에는 피크 폭이 좁아지면서 BaTiO₃의 단상이 생성되기 시작했다. 이러한 XRD 회절선들의 퍼짐현상은 결정입자의 미세화 과정 중 내부 변형의 증가 때문인 것으로 생각되며, 밀링한 시료 분말의 회절선과 비교하기 위해 별도로 구입한 BaTiO₃복합물의 XRD 회절각과의 미소한 이동 현상은 용질 원자의 고용에 따른 격

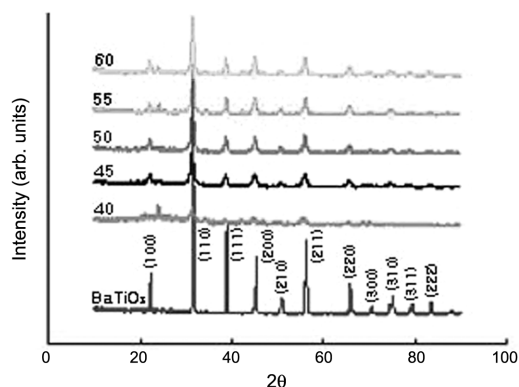


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Eu³⁺-doped BaO₂-TiO₂ mixtures by mixer mill as a function of rotating speed.

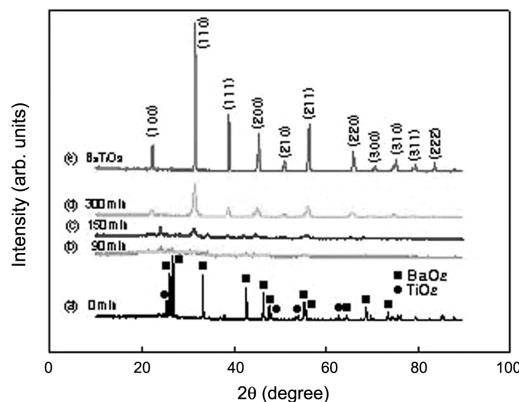


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Eu³⁺-doped BaO₂-TiO₂ mixtures as a function of different t_m .

자상수 변화에 의해 일어날 수 있는데, 특히 기계화학적 합성의 경우에는 불과 용기의 충돌로 인한 용기 내 오염물질의 생성에 의해 격자상수의 변화로 생길 수가 있다.

그림 3은 시료 분말의 입자의 크기와 내부 변형률 t_m 의 변화에 따라 나타낸 그림들이다. 기계적으로 합금화하는 동안의 입자 크기와 기계적 변형은 Williamson과 Hall의 방정식^[13, 14]을 이용하였다. 그림 3(a)는 300분 밀링한 시료 분말에 대한 $\beta \cos \theta / \lambda$ 와 $2 \sin \theta / \lambda$ 와의 관계 그래프이다. 여기서 β 는 반치폭, λ 는 X선의 파장, 그리고 q 는 회절각이며, 그 직선의 기울기로부터 내부 변형의 양은 4.27×10^{-3} 정도 됨을 알 수 있었다. 그림 3(b)는 t_m 에 따른 입자 크기와 내부 변형의 값을 나타낸 그림으로, 90분 밀링한 경우에는 입자의 크기가 약 67.8 nm로서 초기 보다 감소하더니 그 이후부터는 t_m 의 증가에 따라서도 약간씩 증가함을 볼 수 있었다. 내

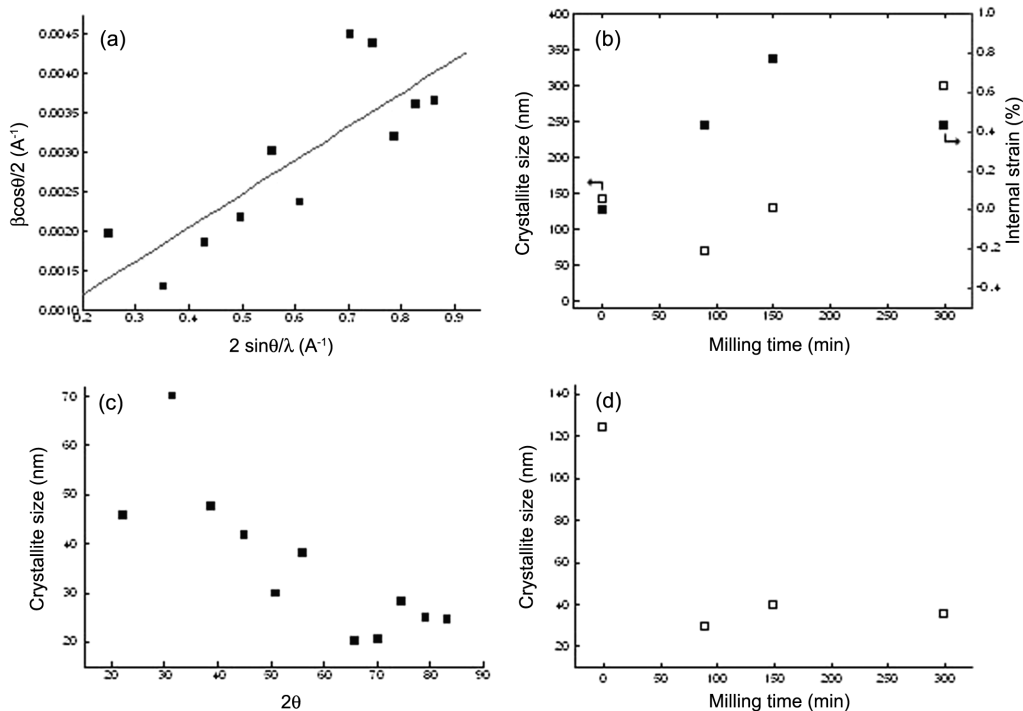


Fig. 3. (a) Williamson-Hall plot showing $\beta \cos \theta / 2$ vs. $2 \sin \theta / \lambda$ for the powder of 300 min for milling. (b) Evolution of crystallite size and internal strain with the t_m obtained from Williamson-Hall method. (c) Crystallite size obtained applying the Scherrer formula to different peaks of XRD patterns for the powder with 300 min of t_m . (d) Evolution of crystallite size with the t_m obtained from Scherrer method.

부 변형 역시 150분 밀링(4.27×10^{-3})할 때까지 증가하다가 그 후 감소되었다. 또한 결정 크기를 다른 방법인 Scherrer의 공식^[15] $D_{hkl} = k\lambda / \beta \cos \theta$ 을 이용하여 계산하였는데, 여기서도 역시 D_{hkl} 은 결정의 크기, k 는 Scherrer 상수, β 는 반치폭, λ 는 X선의 파장, 그리고 θ 는 회절각이다. 그림 3(c)는 300분 밀링한 시료 분말의 평균 결정 크기를 표시한 그림으로서 약 35.6 nm가 계산되었으며, 모든 t_m 에 따라 계산된 결정 크기를 그림 3(d)에 나타내었다. 90분 밀링한 시료의 결정 크기는 밀링 전의 시료에 비해 크게 감소하였으나, 그 후에는 대체적으로 일정한 값이 나타남을 알 수 있었다. Williamson과 Hall의 방법으로 계산된 결정 크기가 Scherrer의 공식으로 얻은 값 보다 더 크게 나타남을 알 수 있었는데, 그 이유는 내부 변형 때문인 것으로 생각된다.

t_m 에 따른 표면 형태를 FE-SEM을 통해 관찰하여 (10,000배) 기계적 합성과 과정을 조사하였으며, 성분 분석을 위해 EDS를 사용하였다. 그림 4는 시료 분말의 t_m 에 따른 분말 형태의 변화를 관찰하였다. 그림 4(a)는 밀링하기 전의 분말로서 비교적 입자가 큰 사각

형 모양의 덩어리 형태인 BaO_2 와 입자가 작은 TiO_2 가 고르게 혼합되어 있는 것을 볼 수 있었다. 90분 동안 밀링한 후에는 그림 4(b)에서 보는 바와 같이 형태인 BaO_2 와 TiO_2 의 입자들의 덩어리들이 형성되기 시작한 것을 알 수 있었으며, 150분 동안 밀링한 후에는 그림 4(c)에서 보는 바와 같이 파쇄되었으나 비교적 균일한 형태의 미세 덩어리들이 모여있는 것을 볼 수 있었다. 미세 덩어리들의 모양을 자세하게 볼 수 있도록 50,000배의 배율로 확대하여 그림 4(c)의 그림에 삽입하였다. 300분 밀링한 시료 분말은 미세하게 분쇄되어 상당히 균일한 모양으로 퍼져있었으나, 부분적으로 덩어리가 된 부분도 관측되었다. 300분 밀링한 시료 분말을 EDS 분석한 결과 10.87(at %)의 Ba, 19.52(at %)의 Ti, 0.02 at %의 Eu, 그리고 O이 69.59 at % 등으로 나타났다.

그림 5는 300분 밀링한 시료 분말의 TG/DTA를 조사하였다. 550.0°C와 756.5°C 부근에서 발열피크가 나타났기 때문에, 본 실험에서의 열처리 온도는 800°C로 결정하였다.

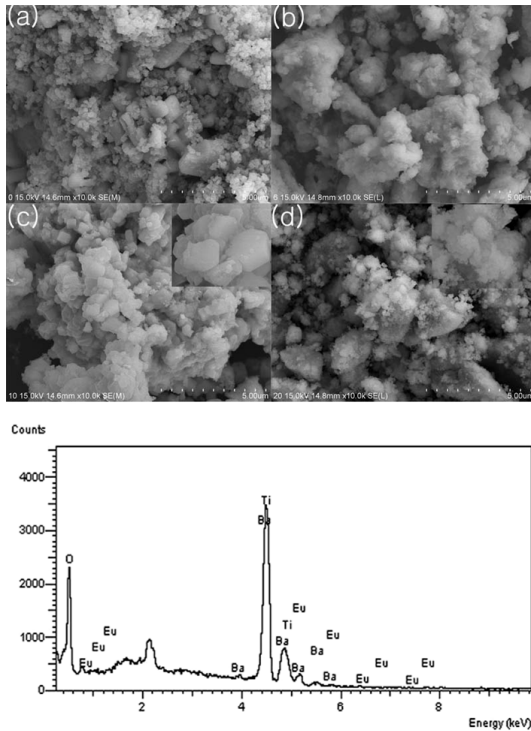


Fig. 4. SEM images after the following t_m : (a) 0 min, (b) 90 min, (c) 150 min, (d) 300 min, and (e) EDS spectra after 300 min of milling.

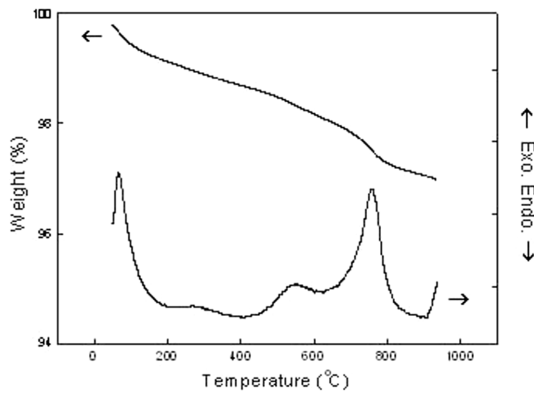


Fig. 5. TG/DTA patterns of BaO₂-TiO₂:Eu³⁺ mixtures after milling of 300 min.

800°C로 1시간 동안 열처리한 시료 분말(그림 6(b))과 300분 밀링한 시료 분말(그림 6(a))의 X선 회절 모양의 변화를 나타낸 그림이다. 열처리한 분말 시료는 밀링한 그대로의 시료에 비해 회절선의 피크가 좀 더 선명하게 나타난 것으로 보아 결정성이 좋아진 것으로

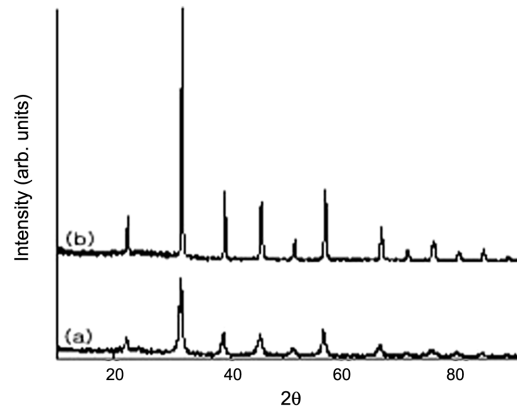


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of (a) as-milled and (b) annealed powders at 800°C for 1 h after milling for 300 min.

보이며, 그림 1과 그림 2의 그림에서 보여지는 시료 분말의 회절선과 비교하기 위한 BaTiO₃결정의 X선 회절선과 완전히 일치되는 결정상이 생성되는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

BaO₂와 TiO₂의 분말을 mixer mill을 사용해 기계적 합금법으로 제작하였으며, 구조적 열적 특성을 조사하기 위해 XRD, FE-SEM, EDS, 그리고 TG/DTA를 이용하였다. 본 실험에서 사용된 mixer/mill의 회전속도의 최적조건은 750 rpm임을 알 수 있었으며, t_m 의 증가에 따라 결정성이 증가되어 300분 밀링한 시료 분말에서 BaTiO₃의 단상이 생성되기 시작했다. Williamson과 Hall의 방정식을 이용하여 계산한 내부 변형은 300분 밀링한 시료 분말의 경우 4.27×10^{-3} 정도이었으며, Scherrer의 공식으로 계산된 평균 결정크기는 300분 밀링한 시료의 경우 약 35.6 nm이었다. TG/DTA 분석 결과 550.0°C와 756.5°C 등2개의 발열피크가 나타났으며, 800°C로 1시간 동안 열처리한 결과 선명한 회절선과 함께 비교하기 위한 BaTiO₃결정의 회절선과 완전히 일치되어 결정성이 좋은 BaTiO₃결정상이 생성되는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

[1] H. G. Kim, K. Sumiyama and K. Suzuki, "Formation of Amorphous and Nanocrystalline Ti-Cu-Ni Alloys by Mechanical Alloying" Powder and Powder Metall. Vol. 43, pp. 595-601, 1996.
 [2] L. Schultz, "Glass formation by mechanical alloy-

- ing”, *J. Less-Common Metals*. Vol. 145, pp. 233-249, 1988.
- [3] H. G. Kim and W. N. Myung, *J. Korean Phys. Soc.* Vol. 49-4, 1620-1624 (2006).
- [4] I. S. Ahn, K. C. Jung and D. K. Park, “The Effects of Mechanical Alloying Conditions on the Formation of Mn-sulfide”, *J. of Korean Powder Metallurgy Institue*. Vol. 8, pp. 253-257, 2001.
- [5] D. C. Hill and H. L. Tuller, “In Ceramic Materials for Electronics. Processing Properties and Applications”, R. C. Buchanan. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, pp. 265-372, 1986.
- [6] L. Hozer, “Semiconductor Ceramics-Grain Boundary Effects”, PWN Polish Scientific Publishers, Warsaw, Poland, pp. 3-41, 109-143, 1994.
- [7] A. Rae, M. Chu and V. Ganine, “In Dielectric Ceramic Materials”, The American Ceramic Society, Westerville, OH, pp 1-12, 1998.
- [8] E. Brzozowski and M.S. Castro, “Synthesis of barium titanate improved by modifications in the kinetics of the solid state reaction”, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, pp. 2347-2351, 2000.
- [9] D. Voltzke, S. Gablenz, H-P. Abicht, R.Schenider, E. Pippl and J. Wolterdorf, “Surface modification of barium titanate powder particles”, *Materials Chemistry and Physics*, 61, pp. 110-116, 1999.
- [10] Zhi Cheng Li and Bill Bergman, “Electrical properties and ageing characteristics of BaTiO₃ ceramics doped by single dopants”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, pp. 441-445, 2005.
- [11] X. M. Chen, T. Wang and J. Li, “Dielectric characteristics and their field dependence of (Ba, Ca) TiO₃ ceramics”, *Materials Science and Engineering B*, 113, pp. 117-120, 2004.
- [12] H. A. M. van Hal, W.A. Groen, S. Maassen, dan, “Mechanochemical synthesis of BaTiO₃, Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ and Ba₂NaNb₃O₁₅ dielectric ceramics”, *Journal of European Ceramic Society*, 21, pp. 1689-1692, 2001.
- [13] G. K. Williamson and W. H. Hall, “X-ray line broadening from field aluminium and wolfram”, *Acta Met.* Vol. 1, pp. 22-31, 1953.
- [14] M. E. Rabanal, A. Várez, B. Levenfeld, J. M. Torralba, “Magnetic properties of Mg-ferrite after milling process”, *J. Mater. Process. Technol.* Vol. 143, pp.470-474, 2003.
- [15] B. D. Cullity, “Elements of X-ray diffraction”, Addison-Wesley, Reading,), p. 102, 1978.