

솔-젤법에 의한 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 분말의 제조

박경봉, 김태희, D.A. Payne*

안동대학교 재료 공학과, 안동, 760-749

*일리노이주립대학교 재료공학과, 일리노이, 61801

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

Kyung Bong Park, Tae Heui Kim and D.A. Payne*

Department of Materials Science and Engineering, Andong National University,

Andong 760-749, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, IL 61801*

요 약 lead acetate, scandium acetate, niobium isopropoxide를 전구체로 사용한 솔-젤법으로 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 분말을 제조하였다. 젤 분말에 대한 결정화 거동과 상변화가 연구되었다. 솔-젤법을 이용하여 700°C에서 1시간 동안 열처리를 행하여 97% 이상의 매우 순수한 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 상을 얻을 수 있었으며 0.2 μm 이하의 평균 입자 크기를 가진 매우 미세한 분말의 제조가 가능하다.

Abstract Lead scandium niobate $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ powders were prepared by the sol-gel method using lead acetate, scandium acetate, and niobium isopropoxide as precursors. Crystallization behavior and phase formation were investigated for gel-derived powders. After the calcination at 700°C for 1 hr, $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ powder with the purity of 97% was formed and the average particle size of powder was below 0.2 μm .

1. 서 론

$\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PSN)는 상온에서 능면체 대칭을 갖는 물질로서, 큐리온도가 90°C

부근에서 나타나는 전형적인 relaxor형 강유전체 물질이다[1]. 또한 열처리 공정 조건에 따라, B-site의 양이온 (Sc와 Nb)들의 규칙-불규칙 전이를 변화시킬 수 있어서, 적절한 열처리 조건 변화에 따라 유전성, 압전성 등의 전기적 성질의 변화가 가능한 물질이다[2]. 그러나 이러한 유전성 및 압전성 등에 있어서 장점이 있음에도 불구하고, 이 물질은 다른 Pb계의 복합 perovskite 물질과 같이 일반적인 하소법으로는 제조가 어렵고, 상대적으로 높은 900°C 이상의 합성 온도를 가지는 단점이 있다. 즉 준 안정상인 pyrochlore 상이 잔존하게 되어 결국은 유전상수가 감소하게 된다. 또한, 일반 세라믹

제조시 소결 온도는 1350°C 이상이고, 때로는 hot press법을 이용해야만 한다[3]. 따라서, PSN 물질의 단일상을 저온에서 제조하기 위해서는 새로운 합성법이 필요하다. 한편, 유사한 재료인 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 의 경우는 솔-젤법을 통해 이미 700°C에서의 단일상의 합성을 보고 한 바 있으며, 박막을 제조할 경우에는 매우 좋은 유전 특성을 나타내고 있음이 보고된 바 있다[4]. 그러나 아직까지 솔-젤법으로 PSN을 제조한 보고는 없었다. 따라서 본 논문에서는 lead acetate와 scandium acetate 및 niobium isopropoxide를 사용한 솔-젤법을 이용하여 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 분말의 제조에 관하여 조사하였다.

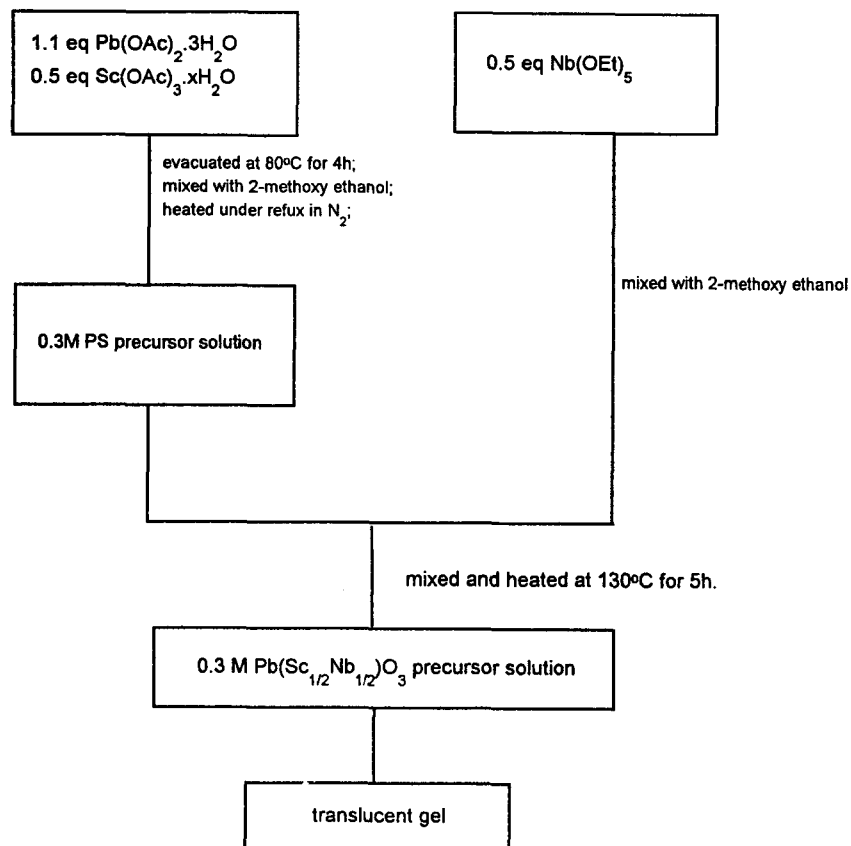


Fig. 1. Flow diagram for the sol-gel processing of PSN gels.

2. 실험

본 실험에서 이용한 솔-겔 법에 의한 Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃의 제조 공정을 Fig. 1에 나타내었다. lead acetate와 scandium acetate를 혼합한 후 60°C의 진공 중에서 6시간 동안 탈수시킨 후 2-methoxy ethanol(MOE)를 용매로 하여 질소 분위기에서 130°C, 4시간 동안 환류시키면서 용해시켰다. 이 용액을 60°C까지 냉각시킨 다음 niobium isopropoxide를 mole 비에 맞추어 첨가한 후, MOE를 적량 첨가하며, 계속 혼합시킨다. 이렇게 제조된 PSN 용액을 용도에 맞춰 물을 적량 첨가하여 가수분해시켜 겔 상태로 만든다.

DTA(Dupont, U. S. A) 및 TG(Dupont, U. S. A)를 사용하여 겔의 승온시 나타나는 상 형성 및 반응들을 알아 보았다. 이 때의 scan rate는 10°C/min로 하였다. 열분해 거동 및 분말의 구조적 변화를 알아 보기 위해 FTIR(Perkin-Elmer, U.S.A)을 사용하였다. 결정화 거동 및 상형성을 조사하기 위해 X-선 회절분석기(D-MaxIII, Japan)를 이용하였다. 또한 존재하는 perovskite 상의 상대적 인 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.

분말의 형상은 주사전자현미경(Hitachi S-800, Japan)을 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

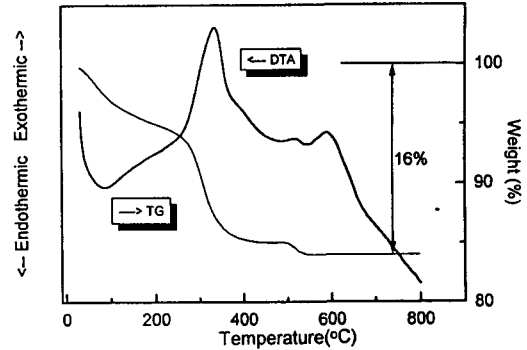


Fig. 2. DTA & TG curves of a PSN gel.

Fig. 2는 120°C에서 4시간 동안 건조한 겔의 시차열분석 곡선 및 열중량분석 곡선을 나타낸 것이다. 300°C 부근에서 시작되는 발열 피크는 잔존하는 유기 물질의 열분해에 기인하는 것으로 생각되며 열중량분석 곡선의 중량 감소에서 확인할 수 있다. 500°C에서의 약한 발열 피크는 결정화에 기인된 것으로 생각되며 600°C에서의 발열 피크는 perovskite 상형성 반응에 따른 것으로서 Fig. 4의 X-선 회절분석 결과로부터 확인할 수가 있다.

Fig. 3은 각 온도에서 열처리 시킨 겔의 FTIR 결과를 나타낸 것이다. 상온에서의 분석 곡선은 건조된 겔이 1550 cm⁻¹, 1407 cm⁻¹, 1338 cm⁻¹에서 강한 흡수선을 가진 acetate 기를 포함하고 있음을 나타내고 있다. 이 특성 선들은 400°C에서 열처리 후 분해되어 없어지고, 대신 탄소기에 해당하는 흡수선이 약하게 나타나게 된다. 이 흡수선은 600°C 이상에서 사라지게 된다. 따라서 600°C 이상에서 열처리된 겔은 산화물에 해당되는 흡수선만을 나타내게 된다.

Fig. 4는 여러 온도에서 열처리된 분말의 X-선 회절분석 결과를 나타내고 있다. 비정질의 겔은 500°C에서 열처리 할 때 대부분이 lead niobium oxide계의 pyrochlore상으로 결정화되었고, perovskite상이 약간 생성

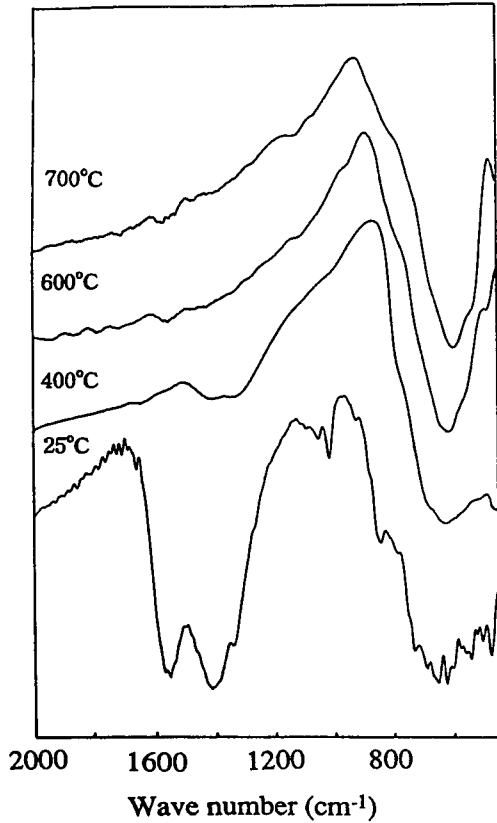


Fig. 3. FTIR spectra of gel-derived powders.

된 것을 볼 수 있다. 그러나 pyrochlore의 정확한 조성은 알기 매우 어려우며, 또한 PbO, pyrochlore의 XRD peak가 서로 유사하여 구별해내기가 매우 어렵다. 600°C 이상의 온도가 되면 pyrochlore 상은 거의 소멸되고, 대부분의 상이 perovskite 상으로 전이하게 된다. 이는 일반 하소법이나 용융염 합성법보다 150°C 이상 낮은 온도이다.

Fig. 5에 식(1)로 계산한 perovskite 상의 양을 나타내었고 비교를 위해 일반 하소법(CMO method) 및 용융염 합성법(MSS method)에 의해 제조된 분말의 경우도 함께 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 솔-젤법을 통해 일반 하소법이나 용융염 합성법에

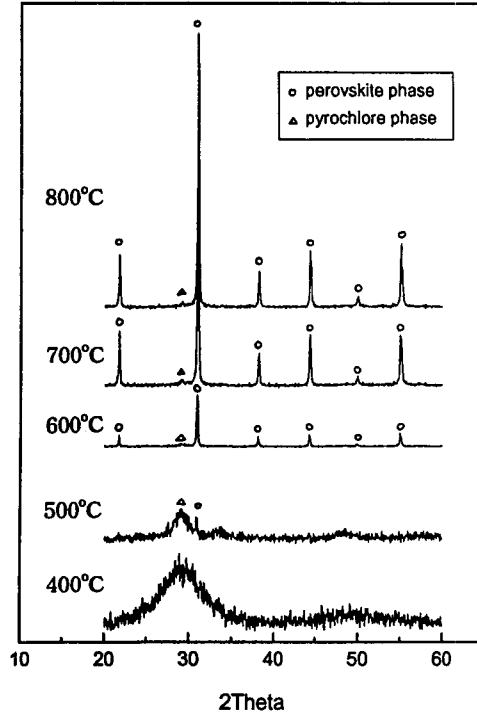


Fig. 4. XRD patterns of PSN gels heated at various temperatures.

비해 pyrochlore에서 perovskite 상으로의 전이 온도를 크게 낮출 수 있으며 700°C에서 97% 이상의 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 상을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 700°C에서 제조된 분말의 전자현미경 사진을 나타낸 것으로 0.2 μm 이하의 미세한 분말을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

1) 솔-젤법을 통해 일반 하소법이나 용융염 합성법에 해 pyrochlore에서 perovskite 상으로의 전이 온도를 크게 낮출 수 있으며, 700°C에서 97% 이상의 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$

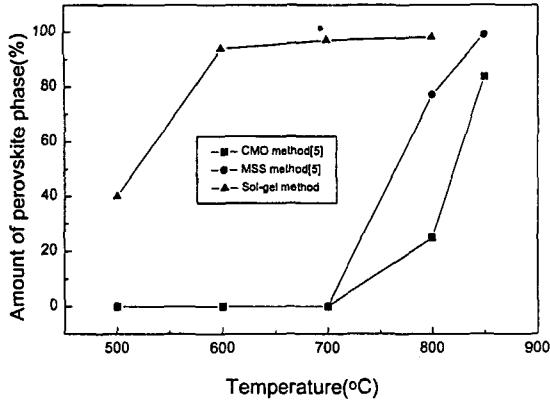


Fig. 5. Percentages of perovskite $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ phase.

상을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

2) 솔-젤법을 통해 $0.2 \mu m$ 이하의 평균 입자 크기를 가진 미세한 입자의 제조가 가능하다.

감사의 글

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

참고 문헌

[1] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov and A. I. Agranovskaya, Sov. Phys.-Solid State 1 (1959) 150.



Fig. 6. SEM photograph of $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ powder prepared at $700^\circ C$.

[2] H. Schmitt, D. Simon, P. Pitzius, ISAF '92. Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (1992) 76.

[3] N.K. Yushin, E.P. Smirnova, A.V. Sotnikov, E.A. Tarakanov and Y.A. Maksimov, Bull. Russ. Acad. Sci., Phys. 57 (1993) 415.

[4] D. Liu and D.A. Payne, J. Appl. Phys. 77 (1995) 3361.

[5] K.B. park, J. Kor. Ass. Crystal Growth 7 (1997) 400.