

0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ powder synthesis by sol-gel process

Seog-Joo Yon and Jin-Choul Lee

Department of Ceramic Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received October 24, 2000)

Abstract The 0.9PMN-0.1PT powders was prepared by the sol-gel process, and the effect of excess amounts of Mg(OC₂H₅)₂ and Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O as starting materials was studied. As a result, the percent of perovskite phase of the calcined powders increased with increased calcination temperatures. Maximum of perovskite phase was at 850°C for 4 hrs. 0.9PMN-0.1PT powder by addition of 5wt% excess Mg(OC₂H₅)₂ crystallized to perovskite phase with a ≈ 100 % yield.

졸-겔법에 의한 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ 분말의 합성

연석주, 이진철

동신대학교 세라믹공학과, 나주, 520-714

(2000년 10월 24일 접수)

요 약 본 연구에서는 금속 알콕시드를 이용하여 졸-겔법으로 0.9PMN-0.1PT 분말을 합성하는데 있어 과량으로 첨가되는 Mg(OC₂H₅)₂와 Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O 등이 페로브스카이트 상의 생성량에 미치는 영향을 검토하였다. 그 결과 합성된 겔을 열처리할 때 하소 온도가 증가함에 따라 페로브스카이트 상의 생성량은 증가하였으며 850°C에서 4시간 유지하여 하소한 경우 페로브스카이트 생성량이 최대인 것으로 나타났다. 0.9PMN-0.1PT 조성에 Mg(OC₂H₅)₂를 5 wt% 과잉 첨가한 합성 분말에서 페로브스카이트 단일상을 얻을 수 있었다.

1. 서 론

페로브스카이트 구조를 갖는 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃는 (이하 PMN) Smolenskii[1]에 의해 합성된 이래, 완화형 강유전 재료로서 높은 유전상수와 상온 근처에서 넓은 상전이 온도 영역을 갖으며, 비교적 저온에서 소결할 수 있다는 잇점 때문에 적층 세라믹 유전체와 전액 액투에이티로서 많은 연구가 진행되어 왔다[2].

그러나 PMN 제조에 있어서 일반적인 산화물 혼합법(mixed-oxide method)으로는 유전율을 현저히 저하시키는 pyrochlore상의 생성을 배제할 수 없기 때문에 페로브스카이트 단일상을 얻기 위해 하소 과정의 반복, 과잉의 MgO, PbO 등의 첨가, 소결시 승온 속도의 조절 등의 여러가지 방법이 시도되었다[3-6].

Columbit precursor 방법을 이용하여 98% 이상의 페로브스카이트 PMN을 합성할 수 있는 방법이 보고 되었으며[5], 공융 조성의 용융염 합성법을 이용하여 저온에서 98% 이상의 페로브스카이트 PMN을 합성할 수 있는 방

법도 보고[7]되었다. 또한 졸-겔법[8, 9]과 diphasic겔 공정법 등을 통하여 미세 화학적 균일성을 증가시키므로써 낮은 온도에서도 페로브스카이트 결정상을 얻을 수 있다고 보고 되었다.

PMN계 분말을 금속 알콕시드를 이용한 졸-겔법으로 합성하여 소결하면 고상반응법 보다 상대적으로 저온 소결이 가능하다. 소성중 PbO의 휘발에 따른 조성의 비화확양론적인 문제점을 보완하여 치밀하고 높은 유전상수 값과 낮은 유전손실 값을 나타낸다[10, 11]. 또한 고순도의 분말 제조와 균질한 상을 얻을수 있다고 보고 되어있다[12].

그러나 졸-겔법으로 PMN을 합성하는 경우에도 고상반응과 같이 pyrochlore 상의 생성을 피하기는 어려운 것으로 알려져 있지만[13] 고상 반응에서와 같이 MgO 성분의 과잉 첨가가 pyrochlore 상을 억제하는데 유효하다는 보고[14]가 있었다.

Fukui 등[13]은 금속 알콕시드를 이용하여 합성시킨 PMN 전구체 복합 알콕시드를 이용하여 PMN 페로브스카이트를 직접 합성하였다. 이 방법으로는, 300°C로 가열처

리하여 약 70 %의 페로브스카이트 상으로 결정화 하였으나 pyrochlore 상도 생성되었다.

Aruga 등[14]은 금속 알콕시드를 이용하여 PMN-PMW-PT계 분말을 합성하고 소결체를 제조하여 유전특성을 조사하였는데, 이때 페로브스카이트 상의 생성을 증가시키기 위하여 MgO를 과잉으로 첨가하였다.

본 연구에서는 금속 알콕시드를 이용하여 졸-겔법으로 PMN-PT 분말을 합성함에 있어 출발 물질과 사용되는 용매, 제조 공정 등을 검토하여 페로브스카이트 단일상의 합성 분말을 제조하기 위한 합성 조건을 확립하고, 합성된 분말의 입도, 형상, 가열처리에 따른 결정상의 변화등을 조사한다. 이때 페로브스카이트 상의 생성을 증가시키기 위하여 MgO와 PbO의 성분을 과량으로 첨가하여 그 첨가량에 따른 결정 생성량의 변화를 검토하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 분말의 합성

Fig. 1은 졸-겔법에 의한 분말 합성을 위한 실험 공정을 나타낸 것이다.

예비 실험과 문헌조사에 의하여 출발 물질로는 일본 순정 화학의 lead diacetate trihydrate($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)와 동경화성의 titanium tetraisopropoxide($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$), Aldrich사의 niobium pentaethoxide($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$), magnesium diethoxide($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)를 사용하였으며 두가지 용액을 따로 혼합하여 반응시키고 가수 분해하였다. 먼저 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 는 에탄올에는 잘 용해되지 않으므로 1/100 물을 취하여 아세트산 15 ml를 넣어 교반하면서 완전히 용해시킨 후, 이 용액에 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 와 부피비가 1:10이

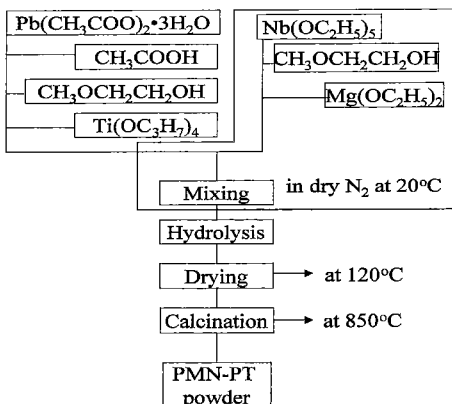


Fig. 1. Flow chart showing the preparation procedures of PMN-PT powder.

되도록 2-methoxyethanol($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)을 첨가하여 희석한 용액을 혼합하였다.

또한 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 를 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 에 부피비로 1:10이 되도록 희석한 후 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 를 가하여 혼합 용액을 제조 하였다. 이때에는 공기중의 수분에 의하여 가수분해되기 쉬우므로 공기를 차단할 수 있는 질소 분위기에서 행하였다.

이렇게 제조된 두 용액을 질소 분위기 하에서 침전이 일어나지 않도록 교반하면서 1시간 반응시켰다. 그 후 증류수를 금속 알콕시드 혼합 용액에 몰비로 10배가 되도록 가하여 가수분해 시켜서 합성된 겔을 얻었으며 이를 120°C 의 항온조에서 교반하면서 건조하였다.

합성용액의 기본 조성은 0.9PMN-0.1PT가 되도록 선정하였으며 페로브스카이트 단일상의 생성을 증가시키기 위하여 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 와 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 소정의 양보다 각각 2.5, 5, 10, 15 wt% 과잉 첨가 시켜서 하소한 합성 분말의 결정 생성량의 변화를 검토하고 미세구조를 관찰하였다.

2.2. 분말의 하소

합성된 용액을 120°C 로 유지된 항온조에서 건조하고 시차 열분석의 결과를 바탕으로 Fig. 2와 같은 열처리 공정에 따라 하소하였다. 잔류 수분을 완전히 제거하기 위하여 100°C 에서 1시간 유지한 후 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하여 400°C 에서 2시간 유지하여 건조 겔내에 남아있는 유기 용매를 완전히 연소시켰다. 이후 계속 가열하여 하소온도 변화와 유지시간에 따른 합성 분말의 결정상을 확인하였고 그 결과로부터 건조겔의 최적 열처리 온도 조건을 결정하였다.

2.3. 분석 및 측정

합성된 건조겔의 열적특성을 확인하기 위하여 열분석 실험

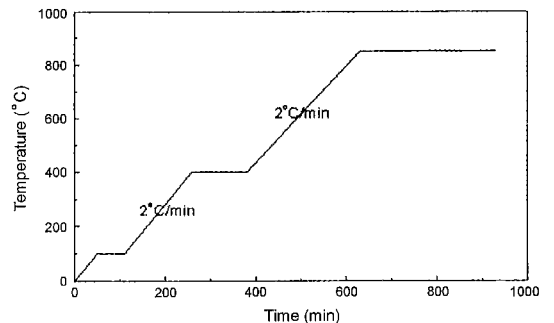


Fig. 2. Heat treatment schedule for calcination of dried gel.

험을 하였다. 측정 장치는 MAC 사의 TG-DTA 5200을 사용하였으며, 측정 조건은 10°C/min 의 승온속도로 상온에서 1200°C까지 하였다.

각 열처리 조건에서 하소한 분말의 결정상과 페로브스카이트 상의 생성정도를 확인하기 위하여 X선 회절분석을 하였다. 측정장치는 Rigaku 사의 D-MAX를 사용하였으며 CuK α , Ni filter를 이용하고 35 kV, 12 mA 조건으로 10°/min scanning speed로 측정하였다.

하소한 분말과 소결한 시편에 생성된 페로브스카이트 상의 분율은 X선 회절분석상에서 (110)면의 페로브스카이트 상과 (222)면의 pyrochlore 상의 피크 강도의 상대 강도 비로서 다음식에 의해 구하였다.

$$\% \text{ perovskite} = \frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{pyro}}} \times 100$$

여기서 I_{perov} 는 상대적으로 나타난 페로브스카이트 결정상의 피크 강도이고, I_{pyro} 는 pyrochlore 결정상의 피크 강도이다.

합성용액이 겔화가 되고 이를 가열처리에 따라 나타나는 구조변화를 검토하기 위하여 각 시료를 KBr과 1:200으로 혼합하여 pellet를 제작한 후 Nicolet 사의 5Dx Type의 적외선 흡수 스펙트럼 측정장치를 이용하여 400~4600 cm⁻¹까지 측정하였다.

합성된 분말의 미세구조는 JEOL 사의 JSM-5200 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 건조겔의 열분석

Fig. 3은 120°C에서 건조된 0.9PMN-0.1PT 조성의 겔을 열 분석한 결과이다. 340°C 부근의 발열피크는 잔존

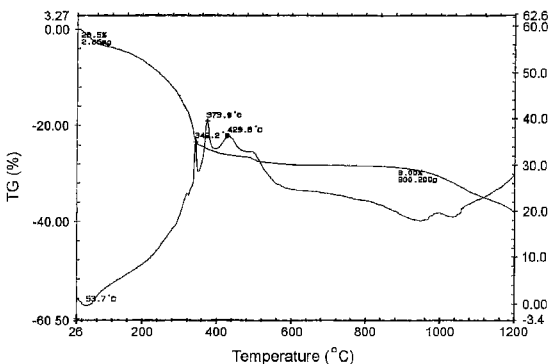


Fig. 3. TG-DTA curves of 0.9PMN-0.1PT gel.

용매 등의 제거에 따른 것이며 370°C 부근의 발열피크는 유기 화합물의 분해에 의한 것으로 생각된다. 또한 430°C 부근에서의 발열 피크는 pyrochlore상의 생성에 기인하는 것으로 알려져 있다. 그러나 문헌[10] 등에서 소개된 720°C 부근에서 나타나는 잔존 PbO와 pyrochlore상의 반응에 의한 페로브스카이트상의 생성에 기인하는 발열피크는 보이지 않았다.

건조 겔의 용매와 유기물 제거에 따른 중량 감소는 약 28% 정도로 나타났으며 950°C 이상에서 1200°C까지에서 나타나는 9%의 감량은 PbO 휘발에 따른 것으로 판단된다.

3.2. X-선 회절분석

Fig. 4는 0.9PMN-0.1PT 조성의 건조 겔에 대한 열처리 온도 변화에 따른 결정상의 변화를 X선 회절 분석한 결과이다. 건조 겔 분말은 비정질로 나타났으며 400°C까지 열처리 하는 경우에도 비정질상으로 나타나고 있으나 550°C에서 열처리한 시료의 경우 임방정의 pyrochlore 결정상이 생성되었다. 650°C에서 열처리한 분말 시료의 경우 페로브스카이트 결정상이 생성되기 시작하였으며 750°C에서 열처리한 시료에서는 페로브스카이트 결정상의 증가하였으나 아직도 pyrochlore 결정상이 많이 있음을 보여준다. 그러나 더욱 열처리 온도를 높인 850°C에서 열처리 한 분말 시료의 경우 pyrochlore 상이 소멸되고 대부분이 페로브스카이트 상으로 전이되었음을 보여준다. 이러한 pyrochlore 상으로부터 페로브스카이트 상의 형성은 속도론적인 문제라고 보고[13]되었다. Pb와 Ti를 함유하는 겔은 600°C에서 PbTiO₃를 만드는 것으로 알려졌는데 650°C에서 하소한 분말에서 PbTiO₃ 상이 확인되지 않았다는 사실에서 0.9PMN-0.1PT 조성의 겔은 균질한 구조를 갖고면서 이온들이 잘 어울려서 혼합되고 있다는 것을 나타낸다.

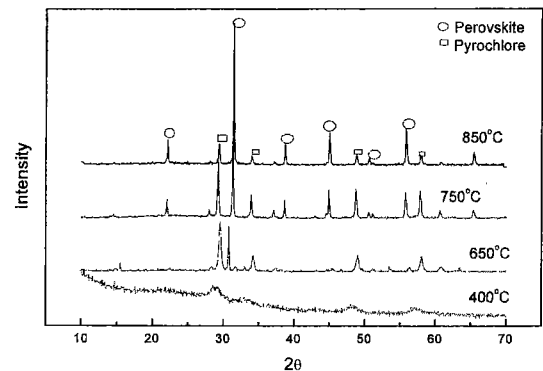


Fig. 4. XRD patterns of 0.9PMN-0.1PT powders calcined at various temperatures for 1 hr.

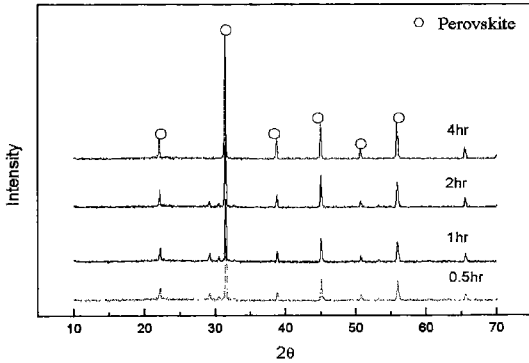


Fig. 5. XRD patterns of 0.9PMN-0.1PT powders calcined at 850°C for various soaking time with excess 5wt% $Mg(OC_2H_5)_2$.

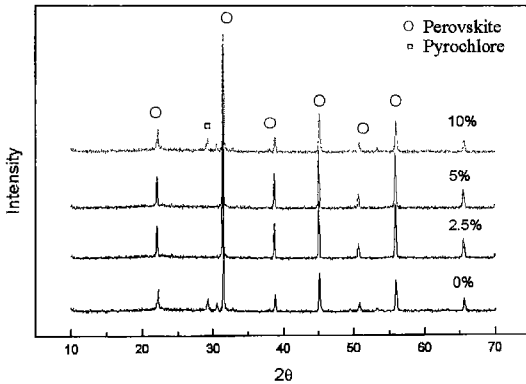


Fig. 6. XRD patterns of 0.9PMN-0.1PT powders calcined at 850°C for 4 hrs with excess $Mg(OC_2H_5)_2$ contents.

Fig. 5는 $Mg(OC_2H_5)_2$ 를 5 wt% 과잉 첨가한 건조겔을 850°C에서 유지 시간을 변화시켜 하소된 시료들의 X-선 회절 분석한 결과이다. 유지 시간이 30분 일때 pyrochlore 결정상이 잔존하고 있었으나 유지시간이 증가함에 따라 pyrochlore 결정상은 점차 감소하다가 4시간 유지한 경우 페로브스카이트 단일상인 합성 분말을 얻을 수 있었다.

Fig. 6은 $Mg(OC_2H_5)_2$ 를 과잉 첨가한 합성 분말의 첨가량의 변화에 따른 X-선 회절 분석 결과이다. 이때 하소 조건은 850°C에서 4시간 유지한 것으로 $Mg(OC_2H_5)_2$ 의 첨가량이 5 wt%까지 증가함에 따라 페로브스카이트 결정상의 회절 강도가 증가하였으며, 2.5 wt%, 5 wt% 첨가된 시료에서는 거의 페로브스카이트 단일상의 합성 분말을 얻을 수 있었다. 이는 과잉의 $Mg(OC_2H_5)_2$ 가 pyrochlore 상을 페로브스카이트 상으로 전이시키는 효과가 있음을 보여준다 [15]. 그러나 10 wt%가 첨가된 경우 pyrochlore 상이 존재하였다. 따라서 페로브스카이트 생성량을 증가시키기 위하여는 열처리 온도와 그 유지시간이 적절해야 하며 MgO의

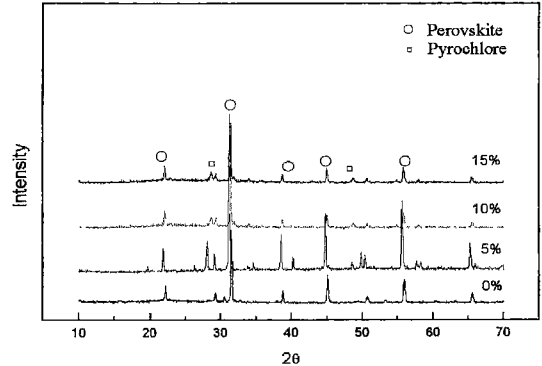


Fig. 7. XRD patterns of 0.9PMN-0.1PT powders calcined at 850°C for 4 hrs with excess $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ contents.

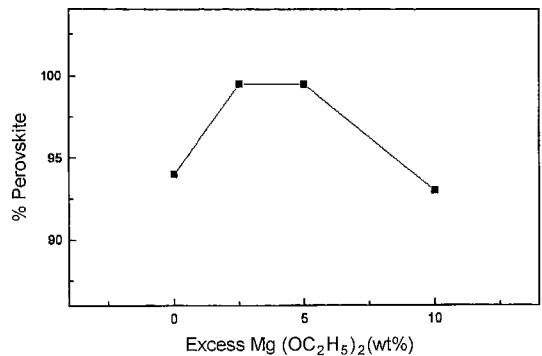


Fig. 8. Plot of percent perovskite as a function of excess $Mg(OC_2H_5)_2$ contents for the 0.9PMN-0.1PT powders calcined at 850°C for 4 hrs.

과잉 첨가에 대한 제어도 필요하다고 사료된다.

Fig. 7은 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 를 과잉으로 첨가된 합성 분말의 X-선 회절 분석 결과이다. 5 wt% 첨가된 경우 pyrochlore 상이 증가하였으며 PbO 상이 확인되었다. 또한 10 wt%와 15 wt% 첨가한 시료에서는 pyrochlore 상이 약간 감소되었으며 PbO의 상도 거의 사라졌다.

Fig. 8은 과잉의 $Mg(OC_2H_5)_2$ 첨가에 따른 하소 분말의 페로브스카이트 상의 생성 분율을 나타낸 것이다. $Mg(OC_2H_5)_2$ 를 첨가하지 않은 시료는 페로브스카이트 결정상의 분율이 94% 정도였으며 2.5와 5 wt%가 각각 과잉 첨가한 경우 850°C에서 4시간 동안 하소하여 거의 페로브스카이트 단일상인 분말을 얻을 수 있었다. 그러나 $Mg(OC_2H_5)_2$ 를 10 wt% 첨가한 경우는 오히려 93%로 감소하였다.

Fig. 9는 과잉의 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 첨가에 따른 하소 분말의 페로브스카이트 상의 상대적인 생성 정도를 나타낸 것이다. 5 wt% 과잉 첨가한 경우 상대량이 감소하였으며 10과 15 wt% 첨가한 경우는 95%로 약간 증가하였다.

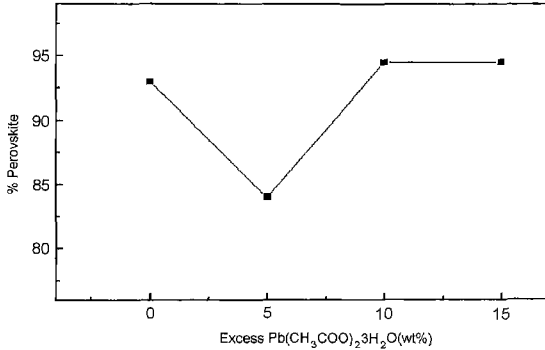


Fig. 9. Plot of percent perovskite as a function of excess Pb(CH₃COO)₂·3H₂O contents for the 0.9PMN-0.1PT powders calcined at 850°C for 4 hrs.

3.3. 적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 10은 0.9PMN-0.1PT 조성에 과량의 Mg(OC₂H₅)₂를 5 wt% 첨가한 겔을 하소 온도와 유지시간을 변화시킨 시료의 적외선 분광광도를 측정된 결과이다. 3400 cm⁻¹ 부근에서는 OH기에 의한 흡수 밴드가 나타나며 열처리 온도가 증가함에 따라 감소 하다가 850°C에서 4시간 열처리 한 경우 거의 사라지고 있었다.

1400 cm⁻¹과 1600 cm⁻¹ 부근에 카르복실기에 의한 흡수 밴드가 나타나며, 1050 m⁻¹ 부근에서는 C-O stretching에 의한 흡수 밴드가 나타나고 있다. 이것도 열처리 온도가 높아짐에 따라 점차 사라지고 있다. 또한 600~700 cm⁻¹ 부근에서 Pb-O stretching에 의한 흡수 밴드가 나타나고 있다. 500 cm⁻¹ 부근에서 Nb-O stretching에 의한 흡수 밴드가 나타난다.

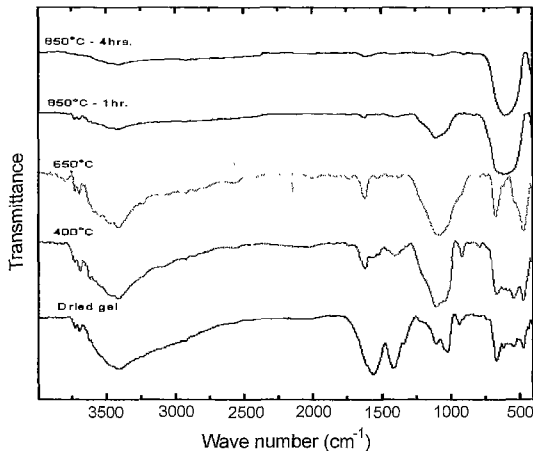


Fig. 10. IR spectra of 0.9PMN-0.1PT powders calcined at various temperature with excess 5 wt% Mg(OC₂H₅)₂.

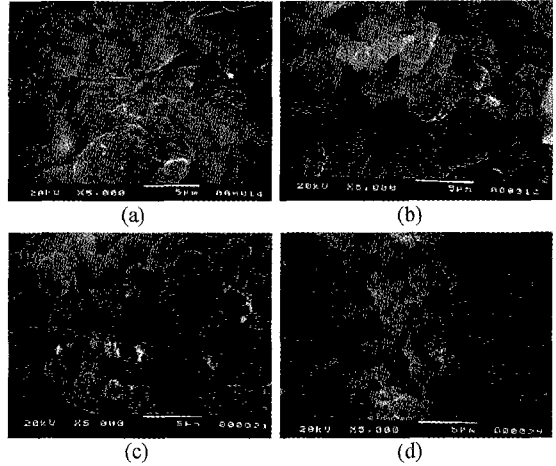


Fig. 11. SEM photographs of 0.9PMN-0.1PT powders. (a) dried gel, (b) calcined at 400°C for 1 hr, (c) calcined at 850°C for 4 hrs, (d) calcined at 850°C for 4 hrs with excess 5 wt% Pb(CH₃COO)₂·3H₂O.

열처리 온도가 650°C로 높아짐에 따라 Pb(CH₃COO)₂에 기인하는 카르복실기 흡수밴드와 Pb-O 흡수 밴드가 변하는 것은 pyrochlore 결정상이 생성되는 것에 기인 하는 것으로 추측되며 유기 성분이 분해되는 것과도 관계가 있는 것으로 보인다.

X선 회절 분석 결과 페로브스카이트 단일상으로 나타난 850°C에서 4시간 유지하여 하소한 합성 분말의 경우 1시간 유지했던 시료에 비하여 C-O stretching에 의한 흡수 밴드가 완전히 사라지는 것으로 보아 850°C에서 4시간 유지하여 하소하는 열처리 조건이 적절함을 알 수 있었다.

3.4. 미세구조 관찰

Fig. 11은 0.9PMN-0.1PT 조성의 미세구조를 주사 전자현미경으로 관찰한 사진이다. (a)는 건조 겔로서 무정형으로 나타났으며 (b)는 400°C에서 1시간 유지한 시료로서 수산기와 유기 용매들이 제거되면서 분말로서 형태를 갖추기 시작하였다. (c)는 850°C에서 1시간 유지한 합성 분말로서 구형에 가까운 형태로 1µm 이하의 크기를 갖는 미세한 분말로 합성되었음을 보여준다. (d)는 Pb(CH₃COO)₂·3H₂O를 5 wt% 과잉으로 첨가한 시료로서 미세한 구형의 입자인 것으로 나타났다.

4. 결론

금속알콕시드를 이용한 졸-겔법으로 0.9PMN-0.1PT계의

조성에 $Mg(OC_2H_5)_2$ 와 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 를 과잉 첨가하여 분말을 합성하여 하소한 결과 $650^\circ C$ 이상부터 페로브스카이트 상이 생성되기 시작하여 $850^\circ C$ 에서 4시간 유지하는 경우 최대의 생성량을 나타냈다.

또한 0.9PMN-0.1PT에 $Mg(OC_2H_5)_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라 페로브스카이트 생성량이 증가하여 5 wt% 첨가된 경우 페로브스카이트 단일상을 얻을 수 있었다. 그러나 10 wt% 이상 첨가의 경우 오히려 감소하였으며 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 의 첨가 효과는 그다지 크지 나타나지 않았다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국과학재단 특정기초 연구비 (과제번호: 95-0300-18-01-3) 지원의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

참 고 문 헌

- [1] G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskaya, Soviet Phys. Solid State (English Transl.) 1(10) (1960) 1429.
- [2] M. Lejeune and J.P. Boilot, Ceram. Int. 8(3) (1982) 99.
- [3] L.E. Cross, S.J. Jung, R.E. Newnham, S. Nomura and K. Uchino, Ferroelectrics 23 (1980) 187.
- [4] M. Lejeune and J.P. Boilot, Am. Ceram. Soc. Bull. 64(4) (1986) 679.
- [5] S.L. Swartz and T.R. Shrout, Mater. Res. Bull. 17 (1982) 1245.
- [6] J.P. Guha, D.J. Hong and H.A. Anderson, J. Am. Ceram. Soc. 71(3) (1988) C · 152.
- [7] K.H. Yoon, Y.S. Cho, D.H. Lee and D.H. Kang, J. Am. Ceram. Soc. 76(5) (1993) 1373.
- [8] H. Yoshioka, J. Ceram. Soc., JPN 98(8) (1990) 922.
- [9] P. Ravindranathan, S. Komarneni and R. Roy, Mater. Lett. 8(5) (1990) 161.
- [10] P. Ravindranathan, S. Komarneni, A.S. Bhalla, R. Roy and L.E. Cross, Ceramic Transactions, Vol. 1, Ceramic Power Science, G.L. Messing, E.R. Fuller Jr. and H. Hausner (Am. Ceram. Soc., Westerville, OH. 1988) p. 182.
- [11] K. Kikuta, W. Sakamitk and S. Hirano, Ceramic Transactions, Vol. 12, Ceramic Powder Science, G.L. Messing, S. Hirano and H. Hausner (Am. Ceram. Soc., Westerville, OH. 1990) p. 717.
- [12] G. L. Messing and W. T. Minehan, J. Am. Ceram. Soc. JPN 99(10) (1991) 1036.
- [13] T. Fukui, C. Sakurai and M. OKuyama, J. Ceram. Soc. JPN 102(4) (1994) 393.
- [14] A. Aruga, Y. Nakamura, T. Aoi, Y. Watanabe, S. Hirayama and S. Fujimoto, J. Am. Ceram. Soc. 76(11) (1993) 2939.
- [15] H.C. Wang and W.A. Schilze, J. Am. Ceram. Soc. 73(4) (1990) 825.