[UCI]I804:24011-200000233950

2007 年 *2*月
碩士學位論文

기계적 합금법에 의한 $BaTiO_3$ 합금의 형성 및 열적 특성

朝鮮大學校 大學院

科學敎育學科

吳 尙 美

기계적 합금법에 의한 $BaTiO_3$ 합금의 형성 및 열적 특성

Formation and Thermal Properties of $BaTiO_3$ Alloy Powders by Mechanical Alloying

2007 年 2月

朝鮮大學校 大學院

科學敎育學科

吳 尙 美

기계적 합금법에 의한 $BaTiO_3$ 합금의 형성 및 열적 특성

指導敎授 金 炫 九

이 論文을 理學碩士學位 論文으로 提出합니다.

*2006*年 *10*月

朝鮮大學校 大學院

科學敎育學科

吳 尙 美의 碩士學位論文을 認准함

委員長　朝鮮大學校　敎授　　印

委　員　朝鮮大學校　敎授　　印

委　員　朝鮮大學校　敎授　　印

2006 年　11 月

朝鮮大學校 大學院

목 차

ABSTRACT

Ⅰ. 서 론 ····· 1
Ⅱ. 이 론 ····· 3
A. 기계적 합금법 ····· 3
B. 열분석기 ····· 7
1. 열중량분석기(TGA)의 측정 원리 ····· 7
2. 시차열분석법(DTA)의 측정 원리 ····· 10
C. X-선 회절 분석 ····· 14
1. X-선 회절 분석의 특징 ····· 14
2. 회절무늬 해석 ····· 16
Ⅲ. 실험 및 측정 ····· 18
A. 시료제작 ····· 18
B. XRD 실험 ····· 19
C. FE-SEM 및 EDS ····· 19
D. TEM ····· 19
E. TG/DTA ····· 19
F. FT-IR ····· 19
Ⅳ. 실험결과 및 고찰 ····· 20
A. X-선 회절실험 ····· 20
B. FE-SEM 및 EDS 분석 ····· 26
C. TEM 분석 ····· 31
D. TG/DTA 분석 ····· 32
E. FT-IR 분석 ····· 34
F. 열처리 ····· 36
Ⅴ. 결 론 ····· 42
Reference ····· 43

List of Figures

Fig. 1. Schematic illustration of possible transitions between composite, intermetallic and amorphous phase. ····· 4
Fig. 2. Representative constituents of starting powders used in mechanical alloying, showing their deformation characteristics. ····· 6
Fig. 3. Ball-powder collision of powder mixture during mechanical alloying. ····· 6
Fig. 4. Horizontal and vertical TGA diagram. ····· 8
Fig. 5. TGA curve of a high polymer: 1. loss of mass due to evaporation of volatile substances, 2. pyrolysis, 3. combustion of carbon, 4. residue. ····· 10
Fig. 6. Heating block of DTA (S: sample, R: reference). ····· 11
Fig. 7. The measurement process of DTA signal at melting pure material. 12
Fig. 8. DTA curve: 1. initial displacement, 2. melting, 3. exothermic chemical reaction. ····· 13
Fig. 9. Schematic diagram of planetary ball mill. ····· 18
Fig. 10. XRD patterns of BaO_2-TiO_2 mixtures by planetary ball mill at 300 rpm, 400 rpm, and 500 rpm. ····· 21
Fig. 11. XRD patterns of BaO_2-TiO_2 mixtures by planetary ball mill. ····· 22
Fig. 12. (a) Crystalite size obtained applying the Scherrer formula to different peaks of XRD patterns for the powder with 150 min of milling time. (b) Evolution of crystallite size with the milling time obtained from Scherrer method. ····· 24
Fig. 13. The crystallite size of BaO_2 and TiO_2 mixtures as a function of the milling time using planetary ball mill. ····· 25
Fig. 14. FE-SEM images of BaO_2 and TiO_2 mixtures after different milling times: (a) BaO_2 0min (×10000), (b) TiO_2 0min (×10000), (c) BaO_2-TiO_2 0 min (×10000) (d) 90min (×1000), (e) 150 min (×1000), (f) 300min (×1000), (g) 600 min (×1000), and (h) 600 min (×10000). ····· 27
Fig. 15. FE-SEM images of BaO_2 and TiO_2 mixtures after different milling times: (a) 90 min (×1000), (b) 90 min (×10000), and (c) 90 min (×30000). ····· 28

Fig. 16. FE-SEM images of BaO_2 and TiO_2 mixtures after different milling times: (a) 150 min (×1000), (b) 150 min (×10000), (c) 150 min (×30000), and (d) 150 min (×100000). ····· 29
Fig. 17. EDS spectra of BaO_2 and TiO_2 mixtures after different milling times : (a) 300 min, (b) 600 min. ····· 30
Fig. 18. TEM micrographs of BaO_2-TiO_2 mixtures: (×20000), (a) 90 min milling, (b) 300 min milling, and (c) 300 min milling-800℃ 90 min annealing. ····· 31
Fig. 19. TG/DTA patterns of BaO_2-TiO_2 mixtures after different milling times: (a) 90min, (b) 150min, (c) 600min, and (d) DTA (90 min, 150 min, 600 min). ····· 33
Fig. 20. (a) FT-IR spectra of a standard samples. (b) FT-IR spectra of BaO_2 and TiO_2 mixture as a function of different milling times. ··· 35
Fig. 21. XRD patterns of BaO_2-TiO_2 mixtures annealed for (a) 30 min, (b) 60 min, and (c) 90 min, after milling for 90 min. ····· 37
Fig. 22. XRD patterns of BaO_2-TiO_2 mixtures annealed at 800℃, 600℃ and 450℃ after milling for 90 min. ····· 38
Fig. 23. XRD patterns of BaO_2-TiO_2 mixtures annealed for (a) 30 min, (b) 60 min, and (c) 90 min, after milling for 150 min. ····· 40
Fig. 24. XRD patterns of BaO_2-TiO_2 mixtures annealed for (a) 30 min, (b) 60 min, and (c) 90 min, after milling for 300 min. ····· 41

ABSTRACT

Formation and Thermal Properties of $BaTiO_3$ Alloy Powders by Mechanical Alloying

Sang - Mi O
Advisor : prof. Hyun-Goo Kim, Ph.D
Department of Physics,
Graduate School of Chosun University

$BaTiO_3$ complex was composed by using the planetary ball mill method with a mixed powder of BaO_2 and TiO_2(anatase). For the sample milled for 90 min, milling of the BaO_2 and TiO_2 mixtures induced the formation of the fairly crystalline $BaTiO_3$ phase, and the crystalline phase comformed with an amorphous phase. The $BaTiO_3$ single phase can be formed in the mixture of milled powder for 300 min or more. The phase of $BaTiO_3$ in the mixture improves in crystallinity as the milling times increase. The particles of the mixtured powder are condensed up to the milling time of 90 min. and $BaTiO_3$ crystal is formed after the milling time of 150 min. The process of uniformity of the $BaTiO_3$ cystal is observed after milling for 300 min.

The crystal of $BaTiO_3$ was formed by thermal annealing of the composites, which was milled for 90 min. and 150 min, and annealed for 30 min. at the temperature of 800℃. For the composites milled for 300 min, $BaTiO_3$ crystal was formed by thermal annealing for 60 min. at the temperature of 600℃.

Ⅰ. 서 론

전자산업은 대부분 전자재료의 기술개발 향상에 미치는 영향이 크고, 자동차나 기계 등에 쓰이는 고기능 부품에 대한 응용으로 기계관련 산업에 대한 기술 고도화에 기여하는 바가 크다. 집접도가 높고 정교한 회로로 구성되는 첨단 전자부품이 개발되기 위해서는 나노 입자 크기의 세라믹 분말을 이용한 정교한 입자의 분산제어 및 고농도화가 필요하게 되었다. 저비용, 고기능성 재료에 대한 지속적인 수요증가는 기계적 합금법, 액체 상태로부터의 급속응고, 열적 또는 플라즈마 스프레이, 레이저 공정 등 비평형상제어 공정기술에 의해 비정질 합금 및 나노결정 재료를 생산하기 위한 새로운 기술 개발에 영향을 미쳐왔다[1].

합금원소를 구성하는 성분원소 분말을 합금화시키거나 모합금에 산화물을 분산강화시켜서 복합화시키는데 주로 이용되어 온 기계적 합금법(mechanical alloying, MA)에 대한 연구는[2-4] 기존의 방법에 비해 공정이 간단하고, 대량생산이 가능하며, 환경문제의 발생도 적다는 점에서 다양한 분야에서 응용되고 있다[5-7]. MA는 합금을 구성하는 성분원소의 분말 입자들을 매우 강력하고 빠르게 회전하는 볼 사이에서 반복적인 압접(welding)과 분쇄(fracture), 그리고 재압접(rewelding)의 과정을 거쳐 균일하고 미세한 합금상을 얻을 수 있는 분말 공정법이라고 할 수 있다[8]. 기계적 합금화법은 초합금, 금속간 화합물, 비정질 합금, 나노결정재료, 그리고 다양한 비평형상 등과 같은 여러 형태의 재료들을 합성할 수 있다는 것을 보여주었다[8,9]. 상(phase) 생성의 근본적인 원리는 알려져 있지만, 기계적으로 합금화하는 동안 조직 전개와 조직 미세화 과정에 대한 기구는 아직 명확하게 밝혀지지 않았다.

본 연구에서 선택한 $BaTiO_3$는 산화물 중에서 가장 널리 사용되고 있는 강유전체 물질이며, 적절한 첨가물을 넣으면 다른 반도체적 특징을 띄어 압전 세라믹 장치와 전기광학소자, 세라믹 축전지와 PTC 저항기에 사용[10-12]되고 있어서 최근 몇 년 동안 많은 연구가 이루어지고 있다. $BaTiO_3$는 BaO 또는 $BaCO_3$을 TiO_2(이 실험에서 TiO_2는 anatase를 사용함)와 약 1200℃에서 열처리함으로서 합성[13]되는데 이런 열처리 과정은 균일하게 합성하기 어려운 고체 상태의 반응을 일으키는데 중요

한 역할을 한다. 최근 $BaTiO_3$ 분말의 소결성을 향상시키기 위해 유기금속법(organometallic method)과 같은 새로운 기술들이 개발되었는데 이와 관련하여 Voltzke[14] 등은 $BaTiO_3$ 입자의 표면 변형에 대해 연구하였으며 Cheng Li[15] 등은 미량의 불순물 첨가에 의한 $BaTiO_3$의 전기적 특성에 대하여 연구하였다. Chen[16] 등은 (Ba, Ca) TiO_3 ceramic의 유전체의 특성을 연구하였고, van Hal[17] 등은 $BaTiO_3$의 기계화학적 합성에 대한 연구를 하였다.

본 연구에서는 BaO_2, TiO_2의 분말을 plantery ball mill을 이용하여 $BaTiO_3$의 합성물을 제작하였으며, 제작된 물질의 합성 과정을 조사하기 위하여 X-ray diffractometry(XRD)를 이용하였다. 분말의 표면형태는 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy), 화학적 조성은 EDS(energy dispersive X-ray spectrometry), 혼합물 입자의 크기 및 형상의 미세구조 변화 관찰은 TEM(transmission electron microscopy)을 이용하였다. 열적특성의 변화는 TG/DTA(thermogravimetric/differential thermal analysis), 그리고 BaO_2와 TiO_2 분말들의 합성과정과 합성물의 미세 구조변화는 FT-IR(Fourier transform infrared)을 사용하였다.

Ⅱ. 이 론

A. 기계적 합금법

전자, 정보통신, 생명, 에너지 및 환경 등 광범위한 응용분야에서 나노 기술 파급 효과가 크기 때문에 선진국에서 다양한 나노분말의 합성 방법에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 지금까지 알려진 여러 가지 나노분말을 합성하는 방법은 크게 상향(bottom-up)방식과 하향(top-down)방식으로 분류할 수 있다. 불활성기체 응축법(inert gas condensation), 화학기체응축법(chemical vapour condensation) 및 스퍼터링(sputtering) 등의 기상법과 공침법, 졸-겔(sol-gel)법, 미셀(micelle)을 이용한 화학적 열분해법, 수열법 등의 액상법이 상향방식에 속하며, 기계화학적 반응(mechanochemical reaction)과 같은 고상법이 대표적인 하향방식이라 할 수 있다.

기계적 합금법은 산화물분산강화합금(ODS alloying)의 제조를 위해 1966년에 INCO사에서 개발한 방법으로 70년대까지는 ODS 합금 제조 이외의 다른 응용분야에는 거의 적용되지 않았다. 그러나 80년대 초반 기계적 합금법으로 비정질합금을 만들 수 있다는 연구결과가 보고되면서부터 기계적 합금법이 여러 가지 비평형 분말소재를 만드는데 매우 효과적이고 경제적인 방법이 될 수 있다는 것을 본격적으로 인식하게 되었다. 80년대 말부터는 과포화 고용체, 나노결정 및 준결정 분말과 다양한 비정질분말의 합성에 관한 많은 연구가 있었으며, 90년대 초부터는 나노구조 및 나노 크기를 갖는 금속과 세라믹 및 복합재료 분말의 합성에 관한 연구가 활발히 진행되면서 상온 또는 상온 근처에서 혼합 분말의 기계적 활성화(mechanical activation)로 화학반응을 일으킬 수 있는 기계화학적합성(mechanochemical processing, MCP)에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

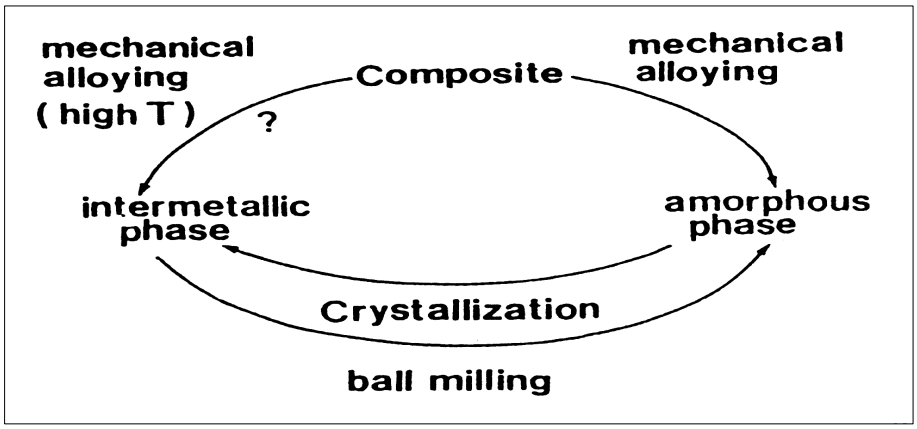

Fig. 1. Schematic illustration of possible transitions between composite, intermetallic and amorphous phase.

대부분의 고상반응을 적당한 속도로 유지하기 위해서는 생성물 층을 반응물질이 충분한 속도로 확산해 통과할 수 있도록 반응 원료 혼합물을 고온으로 가열하는 것이 보통이다. 그런데 기계화학적 반응에서는 분말 입자 상호간의 압접과 분쇄 과정을 반복적으로 일으켜 입자의 크기를 감소시키고 반응입자 사이의 접촉면적을 증가시켜 궁극적으로 반응속도를 급격히 증가시킨다. 일반적으로 고온을 필요로 하는 기계화학적 반응 과정에서는 전혀 외부에서 가열을 하지 않고서도 쉽게 일어날 수 있게 된다. 더구나 기계화학적 반응에 의해 발생하는 높은 내부결함밀도는 확산을 가속시키는 역할을 한다. 이와 같은 이유에서 기계화학적 반응을 이용해 고상반응을 상온에서 일으켜 다양한 나노분말을 합성하는 기계화학적 합성에 대한 연구가 최근 급격히 증가하고 있다[18-22].

기계화학적 합성은 분말상태의 반응물질과 고에너지 볼밀을 이용한다는 면에서 근본적으로 기계적 합금법과 유사하다. 다만 기계화학적 합성법에서는 반응물질의 선택에 있어서 무기물 고상 분말 뿐만 아니라 유기물 고상 분말과 기체, 그리고 때로는 액상의 반응물질을 사용할 수 있다는 점이 기존의 기계적 합금법과 다른 점이라 할 수 있다. 특히, 기계화학적 합성 과정 중에 발생하는 반응열이 매우 커서

단열온도가 1300~1800 K 이상으로 올라갈 경우, SHS(self propagating high temperature synthesis)형의 반응이 일어나서 전체 화학반응이 순식간에 종료되는 경우가 많다[22]. 이렇게 고에너지 볼밀링에 의해 화학 반응이 어느 한 순간에 일어나게 되면, 혼합 분말 내부의 온도가 급격히 상승하여 용융이 일어나거나 급격한 결정 성장이 일어나 반응생성물 입자가 거대해질 수 있다. 따라서 최종 반응생성물의 입자 크기를 수 십 나노미터 이하로 유지하기 위해서는 이러한 급격한 발열반응을 억제할 필요가 있다. 이를 위해서는 반응열이 과다하게 크지 않은 반응물질계를 선택하거나, 불활성 충전제, 혹은 반응 생성물을 미리 반응물질과 혼합하여 열용량을 증가시킴으로써 화학반응이 어느 한 순간에 급격하게 일어나지 않고 점진적으로 일어나도록 유도하는 방법 등을 사용한다. 밀링 과정 중에 일어나는 화학반응의 속도를 조절하고 반응생성물의 입자 성장을 억제하는 불활성 충전제의 사용은 반응생성물의 평균입자 크기를 작게 할 뿐만 아니라, 입도분포를 좁게하고, 입자 사이의 응집을 억제하는 등의 여러가지 장점이 있다. 이러한 기계화학적 합성법의 특징으로 인해, 입자 크기가 매우 균일하고 응집이 거의 일어나지 않는 여러 가지 나노분말을 합성한 연구 사례가 최근 늘어나고 있다[21].

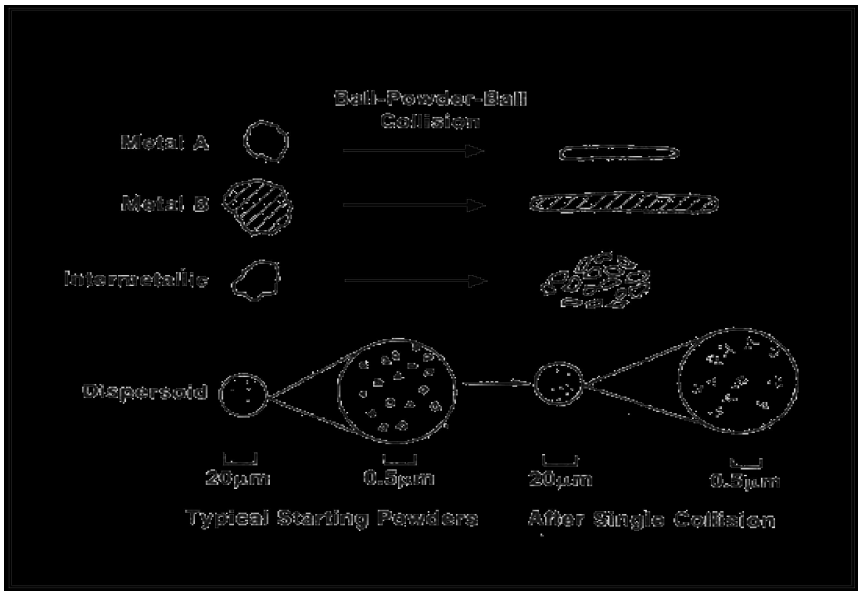

Fig. 2. Representative constituents of starting powders used in mechanical alloying, showing their deformation characteristics.

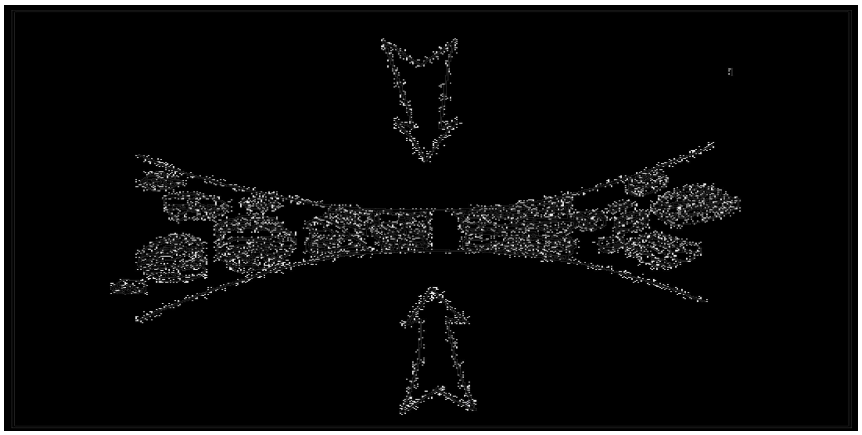

Fig. 3. Ball-powder collision of powder mixture during mechanical alloying.

B. 열분석기

1. 열중량분석기(TGA)의 측정 원리

열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA)는 시료에 온도 프로그램을 가하여 시료의 질량 변화를 시간이나 온도의 함수로 측정한다. 재료의 질량 손실은 증발이나 가스상 산물을 생성하는 화학반응에 의해 발생된다. 특히 TGA 실험시 재료는 가스상 분위기에 민감하여 사용된 충진가스(purge gas)가 불활성(N_2, He, Ar)이 아닌 경우 시료는 가스(O_2, air)와 반응한다. 예를 들면 산화분해(oxidation decomposition)거동과 관련해 산소를 제거하여 분해거동을 연구하는데 이용할 수 있다. 질량 변화는 매우 감도 있는 전자저울에 의해 연속적으로 측정된다. 따라서 열중량분석시에는 전자저울의 기능이 절대적으로 중요하다 할 수 있으므로 사용시 기기의 전자저울에 유의해야 할 것이다. 참고로 TGA에 사용된 전자저울은 수평(horizontal) 타입과 수직(vertical) 타입으로 구분된다. TGA 측정 시 발생될 수 있는 부력(buoyancy)현상이나 끌림힘(drag force)에 의한 간섭은 보정에 의해 더욱 정확한 데이터를 얻을 수 있다. 부력 효과는 온도 상승과 함께 기체의 밀도가 낮아져 시료의 질량이 증가되어 보이는 현상이다.

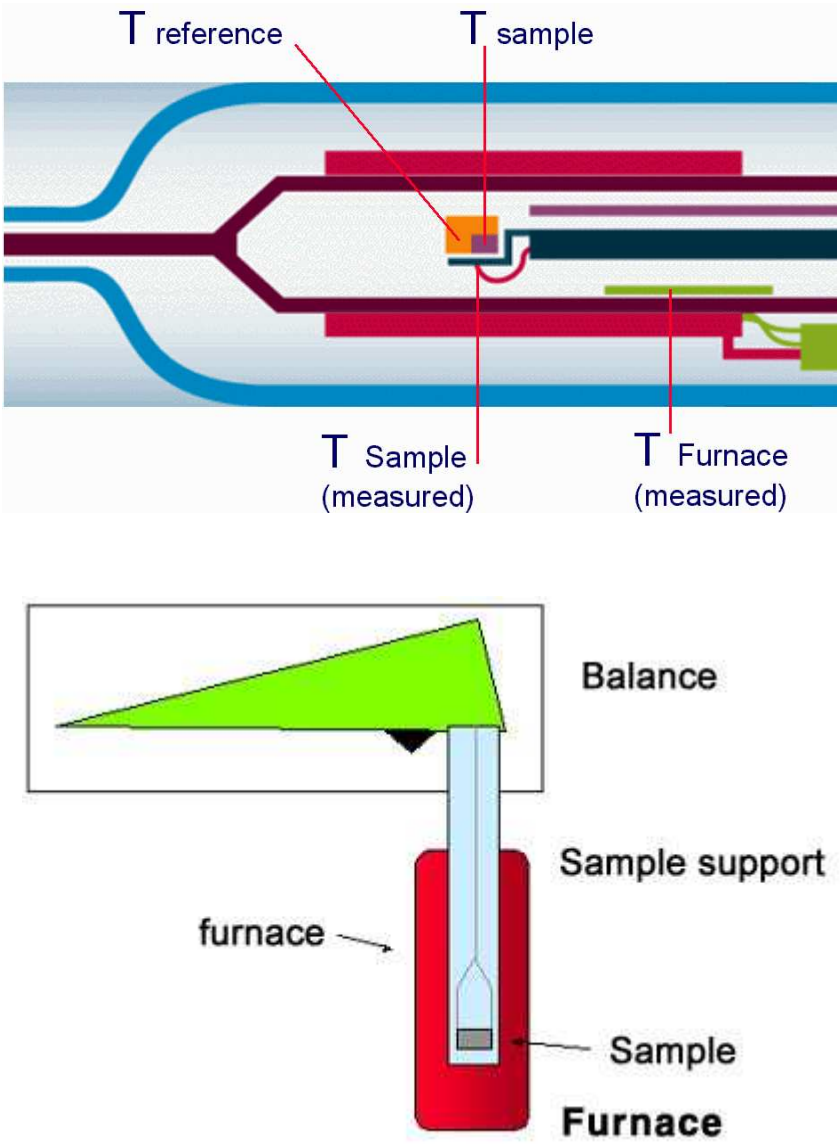

Fig. 4. Horizontal and vertical TGA diagram.

일반적으로 TGA는 불활성 환경(inert atmosphere)에서 분해 온도와 분해 반응 과정에 대한 정보 뿐만 아니라 공기나 산소 환경하에서 연소 과정(combustion profile)에 대한 연구가 가능하다. 결합기법(coupling technique)으로 알려진 EGA(evolved gas analysis) 기술은 고분자의 열에 의한 환경적 연구시 중요한 분석법이다. 즉, TGA에 MS(mass spectrometer)나 FT-IR(fourier transform infrared spectrometer)을 관계하여 시료로부터 방출되는 가스를 정성 분석하는 것이다. 아울러 TGA에 DTA를 겸하고 있는 경우 무게 변화는 물론 흡열(endothermic)반응과 발열(exothermic)반응을 측정할 수 있다.

열중량 분석은 휘발성 물질(수분, 용매 등), 고분자, 카본블랙(carbon black), 탄소 섬유(carbon fiber), 회분(ash), 충진제(filler) 등의 함량을 검출하는데 이상적인 조성 분석법이며, 고분자가 연소되는 온도 영역에서는 분해속도(decomposition kinetics)가 고분자마다 서로 다르기 때문에 가치 있는 고분자의 정량적 분석이 가능하다.

물질의 조성에 의한 특성은 각각의 질량 손실 구간(mass loss step)의 온도와 구간의 높이(% 또는 μg, mg)로 결정되는데, 물이나 잔류용매(residual solvent), 첨가유와 같은 휘발성 물질은 상대적으로 낮은 온도에서 방출된다. 이러한 물질의 제거는 기체압에 따라 다르다. 낮은 압력(진공상태)에서는 증발이 가속화되어 질량 손실이 낮은 온도 쪽으로 이동된다.

TGA 곡선 중 질량 손실 구간은 DTG(derivative TG) 곡선의 피크로 나타낼 수 있으며, DTG 곡선의 구배(slope)는 질량 손실이나 질량 증가의 속도를 나타낸다.

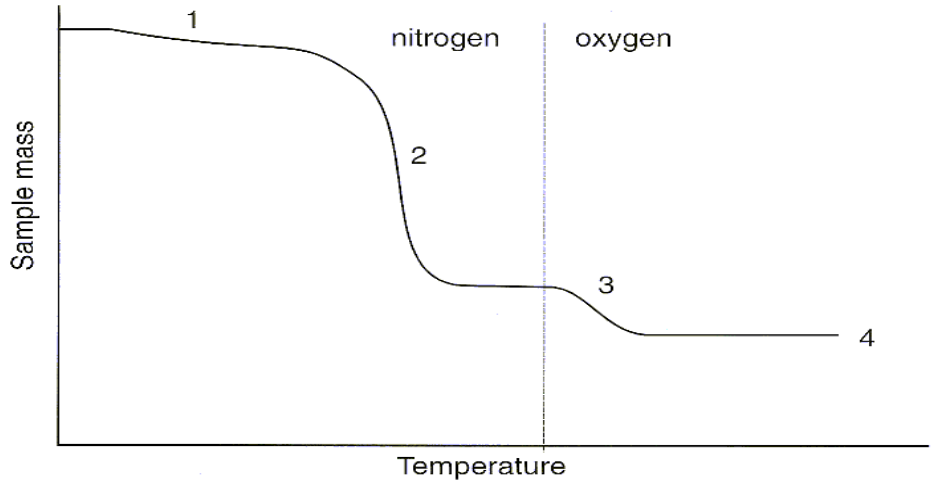

Fig. 5. TGA curve of a high polymer: 1. loss of mass due to evaporation of volatile substances, 2. pyrolysis, 3. combustion of carbon, 4. residue.

2. 시차열분석법(DTA)의 측정 원리

시차열분석법 (differential thermal analysis, DTA)에서는 그림 6과 같이 시료와 기준 물질을 하나의 가열로(furnace) 내에서 가열시켜 시료와 불활성 기준물질 간의 온도 차이를 열전쌍(thermocouple)으로 측정한다. 시료의 열적 변화를 관심 온도 영역에서 열적 변화를 일으키지 않는 불활성 물질과 비교함으로써 시료의 온도는 시료의 절대 온도만이 측정될 때 보다 더욱 정확하게 측정될 수 있다.

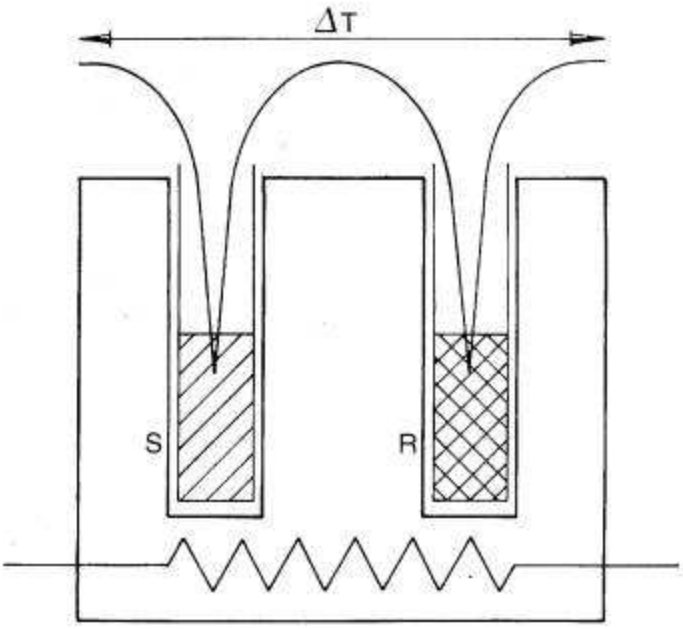

Fig. 6. Heating block of DTA (S: sample, R: reference).

시료가 어떤 반응을 하게 되면 시료와 기준 물질의 온도차가 발생하는데 시료의 용융시(흡열 반응) 온도차는 증가하고 시료 용융이 끝날 때까지 그 온도차는 계속 된다.

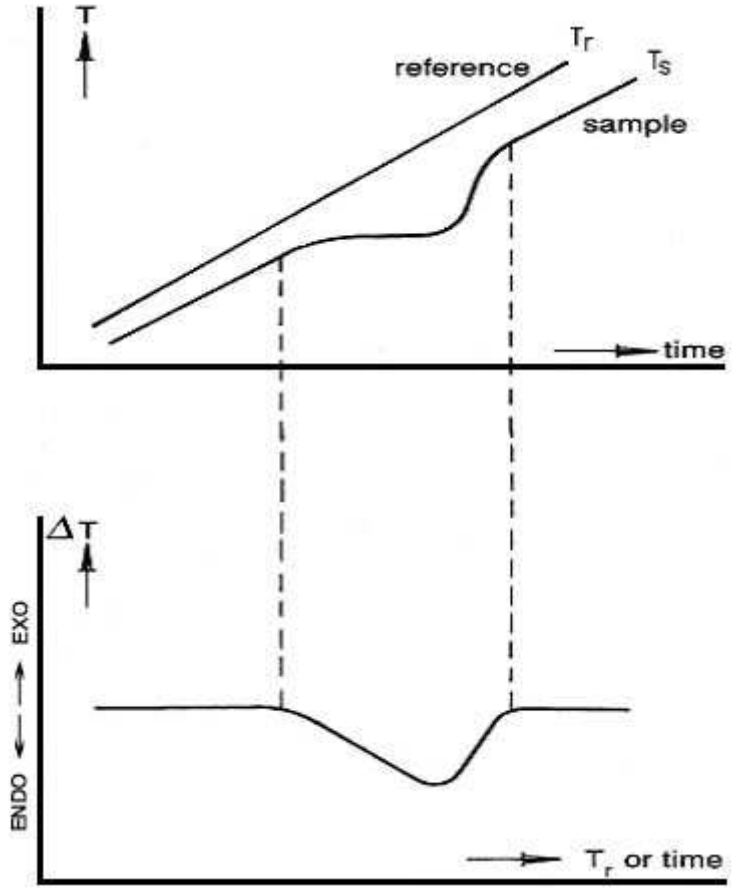

Fig. 7. The measurement process of DTA signal at melting pure material.

이 온도차를 기준 물질의 온도 Tr의 함수로 그리면 DTA 곡선을 얻을 수 있게 되는데, 발열반응(exothermic reaction) 중에 시료와 기준 물질간의 온도차는 반응 전 혹은 반응 후 더욱 커진다. 전형적인 DTA 곡선은 그림 8과 같고, DSC 측정 곡선과 비슷하게 피크와 단계별 변화가 나타남으로써 열적 거동을 읽을 수 있게 된다. 다만, DSC는 열 유속(heat flow)을 측정하므로 정량·정성적 분석이 가능한 반면, DTA는 시료와 기준 물질간의 온도 차이만을 제공하므로 정량분석이 어렵고 정성분석에 쓰이며, 일반적으로 DTA는 DSC보다 감도가 낮고 SDTA(single DTA)에서는 기준 물질이 사용되지 않는다. SDTA는 TGA와 TMA, 그리고 DMA를 동시

에 측정한다. 이 기술은 질량과 크기 변화를 수반하지 않는 열적 거동을 검출하기 때문에 TGA와 TMA, 그리고 DMA의 커브를 해석하는데 도움을 준다. 예를 들면 TGA에서 SDTA는 흡열/발열과정을 구별하고 용융과 같은 상전이를 검출하는데 사용된다. 또한 순수한 금속의 용융점을 측정함으로써 TGA의 온도 보정에 사용된다.

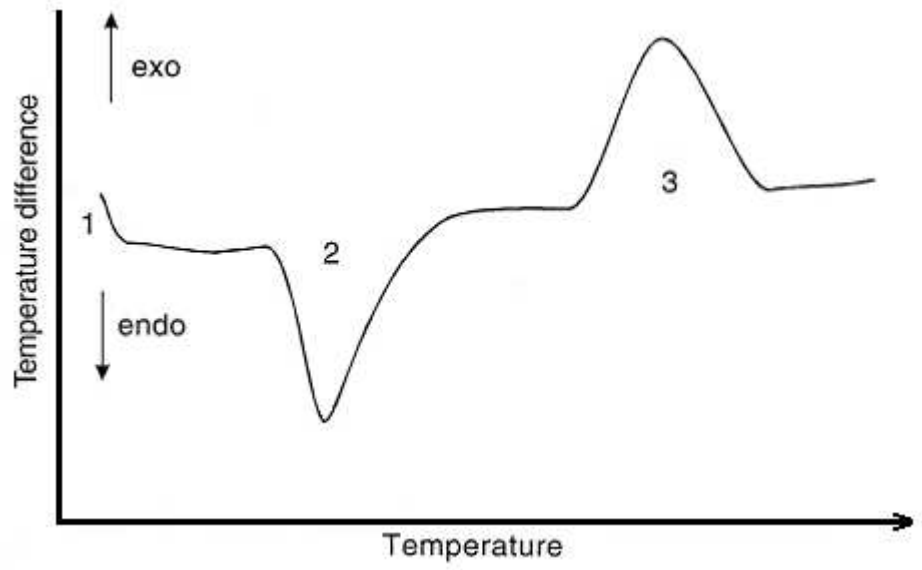

Fig. 8. DTA curve: 1. initial displacement, 2. melting, 3. exothermic chemical reaction.

C. X-선 회절 분석

1. X-선 회절 분석의 특징

순금속과, 합금, 그리고 금속간 화합물의 결정상태나 원자배열, 그리고 결합구조 등을 알아보기 위해 X-선 회절법으로 시료의 구조적 해석을 한다.

X-선은 1985년 독일의 물리학자 뢴트겐(Röentgen)에 의해서 발견되었고, 물질의 내부를 밝히는데 있어 단순한 X-선의 투과력에 의한 10^{-1} cm 정도의 해상력(resolution)에 국한하는 라디오그래피(Radiography) 뿐만 아니라 원자구조 수준인 Å정도의 물질의 내부구조를 밝히는데 이용된다. XRD(X-ray diffraction)가 확립된 것은 독일의 Laue에 의한 X-선 회절실험이 성공한 이후이며, 이것은 X-선의 파동성과 결정내의 규칙적인 원자배열을 동시에 입증한 계기가 되었다. 한편, Bragg는 Laue에 의한 X-선 회절 실험 결과를 다른 각도에서 해석하였고, Laue가 사용했던 수식보다 더욱 간단한 수식인 Bragg의 법칙으로 나타냈으며, 이 X-선 회절 현상을 이용하여 각종 물질의 결정구조를 보다 정확하게 밝혀낼 수 있게 되었다.

X-선은 고속의 전자가 무거운 원자에 충돌할 때 발생한다. 가열된 음극 필라멘트로부터 나온 열전자는 양극표적을 향해서 가속되고, 이때 전자의 종속도는 전자가 얻은 운동에너지가 전기장에 의해서 전자에 한 일 eV와 같다고 놓음으로써 계산할 수 있다.

$$E_k = eV = \frac{1}{2} m_e \upsilon^2 \tag{3-1}$$

$$\upsilon = \sqrt{\frac{2eV}{m_e}} \tag{3-2}$$

여기서 e는 전자의 전하, m_e는 전자질량, υ는 전자속도 그리고 V는 양극 간 전압이다. 이 전자의 운동에너지는 충돌 시 대부분 열로 전환되며, 단지 1% 미만의 에너지만이 X-선을 발생시키는데 이용된다. 양극의 역할을 하는 표적으로는 보통 Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W 등이 사용된다. 표적에 도달한 고속의 전자는

원자핵의 쿨롱장에 의해서 강하게 굴곡되어 저지 당한다. 이때 전자의 운동에너지 중 일부가 전자기파의 형태로 방사하는데 이것이 X-선이고, 보통 연속적인 파장을 가지고 있기 때문에 연속 X-선 혹은 제동 X-선(bremsstrahlung)이라 한다. 한편, 운동에너지의 일부는 표적원자의 궤도전자를 쫓아내든지 아니면 높은 준위로 들뜨게 함으로써 에너지를 잃는다. 이때도 높은 궤도로부터 낮은 궤도로 전자가 떨어지면서 X-선이 방사되는데, 이 X-선은 궤도간의 에너지 차에 의해 주어지는 특정한 파장으로 특성 X-선이라 부른다. 만일, 하나의 전자가 쿨롱력에 의해서 완전히 저지되어 그 운동에너지 E가 하나의 x광자로 변한다면, 그 X-선은 최대의 에너지를 가지게 되는데, 이것을 Duane-Hunt 법칙으로 표현하면,

$$E = eV = h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}}$$

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV_{max}}$$

$$\lambda_{min} = \frac{1.24}{V_{max}}\,nm \qquad (3\text{-}3)$$

이 된다. 보통, 연속 X-선과 특성 X-선은 전자 궤도간의 에너지 차에 관계되는 것으로 그 파장은 표적 원소의 종류에 관계가 있으며, X-선관에 걸어준 전압과는 관계없다.

X-선 회절분석의 특징은 첫째, 시료에 대한 제한이 적다는 것이다. 시료를 파괴없이 측정 가능하고, 측정 시간은 수 십분 정도이다. 물질의 결정구조와 화합형태가 다르면 회절모양의 형태가 변화하므로 표준물질의 데이터 파일과 대조해서 (JCPDS card이용) 물질을 구별할 수 있다. 둘째, 격자 상수를 정밀하게 구할 수 있다. 결정의 면 간격 $d(Å)$를 정확히 측정하는 일이 가능하고 구조를 미리 알고 있으면 격자 상수를 정밀하게 구할 수 있다. 셋째, 미소결정의 크기를 구할 수 있다. 회절선의 폭을 측정해서 평균 입자크기가 50 ~ 200 Å인 미소 결정의 크기를 구할 수 있다. 기타 특징으로는 결정성의 좋고 나쁨을 조사할 수 있으며 결정의 배향성을 조사할 수 있다. 또한, 결정내부의 변형을 측정할 수 있고, 혼합물과 화합물을 쉽게 구별할 수 있는 장점을 지닌다.

본 연구에서는 결정성이 좋은 미세한 입자가 모든 방향으로 균일하게 분포하도록 시료를 제작하였다. 시료의 입경이 크면 회절에 기여하는 결정의 수가 감소해서 회절강도의 재현성이 나쁘게 된다. 본 실험에서는 분말을 유리판 위에 고루 펴서 측정하였고, 실험에 사용된 측정기기의 주사 회전축(scan axis)은 여러 가지 방법 중에서 가장 보편적으로 쓰이는 θ/2θ축 회전법이 사용되었다. 즉, X-선원이 고정되어 있는 상태에서 시료는 θ로, 카운터는 2θ로 회전하며 측정하는 방법이다.

특성 X-선의 강도는 튜브 전압이 낮은 영역에서는 튜브 전압의 제곱에 비례하지만 튜브 전압이 여기전압의 4~5 배가 되면 강도의 증가율은 저하된다. 튜브 전류에 대해서는 거의 비례해서 증가하기 때문에 바탕선(background)도 높아지는 자료를 얻게 되는데, 본 실험에서는 40 kV, 30 mA를 선택하여 측정하였다. 일반적으로 튜브 전압과 전류를 높여서 측정하면 피크와 바탕선의 구별이 용이해지고, 좀 더 매끄러운 회절도형을 얻을 수 있는 장점이 있다.

2. 회절무늬 해석

회절무늬를 해석하는 방법에는 두가지가 있다. 하나는 분말 시료를 측정해 얻은 회절 모양을 알고 있는 물질의 모양과 일치할 때까지 비교하는 방법으로 표준 필름들이 필요하다. 다른 방법으로는 미지 물질의 회절 모양으로부터 얻은 d값들을 X-선 분말 자료 파일에 있는 평면 카드, JCPDS(joint committe on power diffraction standards) 카드 위에 수록된 표준 시료 50,000 종류의 값들과 비교하는 방법이 있다. 단일 성분을 표함한 시료를 확인하기 위해 이 파일을 사용할 때에는 우선 미지 시료의 세기가 가장 큰 선에 대한 d값을 색인표에서 찾고 다음으로 세기가 센 d값들을 기록된 값들과 일치하는지 비교한다. 카드와 필름상의 모든 선들이 일치해야만 정확히 확인이 되는데 관찰한 면간의 간격으로부터 단위격자를 유도하고 그것을 카드에 수록된 것과 비교하는 방법을 사용하여 자료를 분석한다. 만일, 미지 시료가 혼합물이면 각 성분을 개별적으로 확인해야 하는데, 이때 d값들이 단일 성분에 속해 있는 것처럼 처리하고 한 성분에 대하여 확인한 후, 확인된

성분의 모든 선들은 제외하고 다음 성분을 확인한다. 나머지 선 중에서 가장 세기가 센것을 100으로 놓고 이를 기준으로 하여 재평가한 다음 전 과정을 반복한다.

회절곡선의 폭 B는 결정의 두께 t가 얇아질수록 넓어지기 때문에 이 두 각에 경로차를 나타내는 방정식을 Bragg식과 비슷하게 쓸 수 있으나 이것은 서로 인접한 면간거리에 대한 것이 아니라, 결정의 전체 두께에 대한 것이다. 본 실험에 사용된 결정립의 크기 측정원리는 다음과 같이 전개된다. $(m+1)$, $(m-1)$개의 면에 대하여,

$$2t\sin\Theta_1=(m+1)\lambda$$

$$2t\sin\Theta_2=(m-1)\lambda \tag{3-4}$$

두 번째 항을 빼주면,

$$2(\sin\Theta_1-\sin\Theta_2)=\lambda$$

$$2\cos\left(\frac{\Theta_1+\Theta_2}{2}\right)\sin\left(\frac{\Theta_1-\Theta_2}{2}\right)=\lambda \tag{3-5}$$

그러나 Θ_1과 Θ_2는 둘 다 B에 대단히 가까운 값이므로

$$\Theta_1+\Theta_2=2\Theta_B \text{ (근사적)}$$

$$2\cos\left(\frac{\Theta_1-\Theta_2}{2}\right)=\left(\frac{\Theta_1-\Theta_2}{2}\right)$$

$$2t\cos\left(\frac{\Theta_1-\Theta_2}{2}\right)\cos\Theta_B=\lambda$$

$$t=\frac{\lambda}{B\cos\Theta_B} \tag{3-6}$$

으로 전개되어진다. Scherrer의 식[23]

$$t=\frac{0.9\lambda}{B\cos\Theta_B} \tag{3-7}$$

을 이용한다. 이 식은 회절 곡선의 폭을 측정하여 대단히 미세한 결정립의 크기를 평가하는데 이용된다.

Ⅲ. 실험 및 측정

A. 시료제작

BaO_2와 TiO_2의 기계화학적 합성을 위해 Junsei사의 BaO_2, TiO_2를 사용하였으며, BaO_2와 TiO_2 혼합물은 각각의 성분을 분자비가 1:1이 되도록 조성하여 막자와 막자사발로 10분 정도 갈아준 후 planetary ball mill을 사용해서 상온에서 밀링하였다. 밀링 조건으로는 80 ml 체적의 Zr 용기에서 볼과 시료의 무게비가 30:1이 되도록 4.5 g의 시료와 직경 15 mm의 Zr ball 12개를 사용하여 500 rpm의 회전속도로 실험 하였다.

밀링 시간(milling time)은 각각 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 300, 420, 600분으로 하였으며, 분석을 위해 각 밀링 시간마다 미소량의 시료를 채취하였다. 그리고 급격한 온도 상승을 막기 위해 15분 밀링 후 30분 휴식을 계속 반복했다.

그림 9는 본 연구에 사용된 기기의 모형도로 독일 FRITSCH사의 pulverisette 6 planetary mono mill(W×H×D : 370×530×500 mm)이다.

Fig. 9. Schematic diagram of planetary ball mill.

B. XRD 실험

제작된 합금의 상태를 조사하기 위하여 XRD(PANalytical, X'pert PRO MPD)를 사용하였다. XRD 실험에서 X-선원은 단색 CuKα선 ($\lambda = 1.54178$ Å)을 사용하였으며, 가속전압과 전류는 각각 40 kV와 30 mA이었다. 2Θ의 측정범위는 10~70° 까지로 하였으며, 주사 속도는 0.5 sec/0.02 step으로 하였다.

C. FE-SEM 및 EDS

분말의 표면형태를 조사하기 위하여 FE-SEM(HITACHI, S-4800)을 사용하였다. 시료를 시료 지지대에 부착하고 가속전압 3 kV를 시료에 주사하면서 분말의 표면을 관찰하였다. 분말 표면의 화학적 조성은 EDS(HITACHI)를 사용하여 0~20 keV의 에너지 영역에서 시료의 구성 원자에서 나오는 특성 X선의 세기를 계수화하여 실제의 성분비를 측정하였다.

D. TEM

밀링 시간에 따른 혼합물의 입자 크기 및 미세구조 변화를 관찰하기 위해 분말을 용매에 충분히 녹인 다음 collodion 막에 입혀진 grid에 떨어뜨린 후 충분히 건조시켜 TEM(HITACH, H-7600)을 사용하여 가속전압 80 kV에서 측정하였다.

E. TG/DTA

TGA는 일정하게 온도를 변화시켰을 때 주어진 시간동안 시료의 무게변화를 기록한 것이며, DTA는 시료를 일정한 속도로 가열 혹은 냉각 시켰을 때 그 온도 범위에서 열적특성의 변화가 없는 기준 물질과 시료와의 온도차 ΔT를 온도의 함수로 기록한 것으로 20~920℃ 온도구간에서 가열속도를 10℃/min로 측정하였다.

F. FT-IR

밀링시간에 따른 합성물의 미세구조변화를 관찰하기 위해 FT-IR(Nicolet 5700)을 사용하였다. 측정영역은 400~4000 cm^{-1}이며, 주사 속도는 0.158~6.33 cm/sec이다.

Ⅳ. 실험결과 및 고찰

A. X-선 회절실험

기계화학적 합성법에 의한 $BaTiO_3$의 구조적 특성을 조사하기 위해 밀링시간에 따른 X선 회절모양을 조사하였다. 그림 10은 BaO_2와 TiO_2의 300 rpm, 400 rpm 그리고 500 rpm의 회전속도별로 600분 밀링한 이후의 X-선 회절 모양 변화를 나타낸 것이다. 300 rpm과 400 rpm의 회전속도로 600분 동안 밀링을 하였을 경우에는 BaO_2와 $Ba(OH)_2$의 피크들이 나타남을 알 수 있어 $BaTiO_3$의 합성물이 생성되기 어렵다는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 500 rpm의 회전속도를 이용하였다.

그림 11은 BaO_2와 TiO_2 합성물의 밀링시간에 따른 X-선 회절 모양의 변화를 나타내었다. 15분 밀링 후에는 BaO_2와 TiO_2의 회절선 강도가 현저하게 감소되었고, 90분 밀링 후부터는 BaO_2와 TiO_2의 합성물인 $BaTiO_3$의 [110]면이 관측되기 시작하여 150분 밀링한 후부터는 넓게 퍼진 봉우리와 함께 $BaTiO_3$의 [211]면도 관측되기 시작하였다. BaO_2의 [200], [101]면의 피크가 완전히 사라진 150분 밀링 후에는 $BaTiO_3$의 단상이 생성되었고 밀링시간이 증가할수록 $BaTiO_3$의 [110]면의 피크 폭이 좁아지는 것으로 보아 $BaTiO_3$의 결정성이 좋아지는 것으로 생각된다. 이 결과는 $BaTiO_3$에 대한 JCPDS(34-0129)의 결과와도 일치함을 알 수 있다. X-선의 회절 모양에서 퍼짐현상이나 회절각이 이동[24]하는 경우가 있는데, $BaTiO_3$의 [110]면의 퍼짐현상의 원인으로 첫 번째는 밀링 시간이 증가함에 따라 결정입자가 나노크기로 미세화 되는 것과, 두 번째는 부분적인 비정질화, 세 번째로는 내부 변형의 증가 때문인 것으로 생각된다. 그리고 회절각 이동은 용질 원자의 고용에 따른 격자상수 변화에 의해 일어날 수 있는데, 특히 기계화학적 합성의 경우에는 볼과 용기의 충돌로 인한 용기 내 오염물질의 생성에 의해 격자상수의 변화가 생길 수 있다.

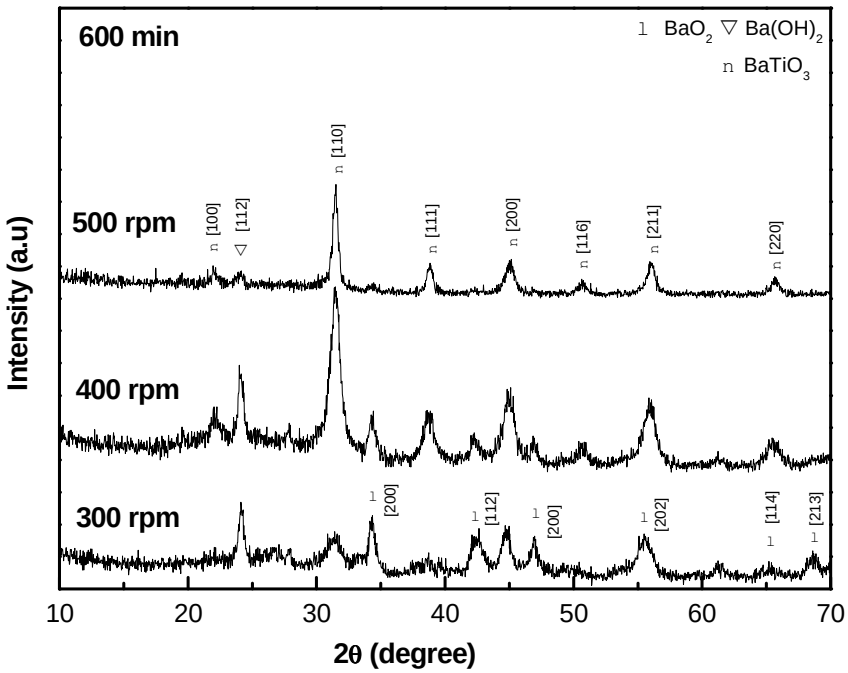

Fig. 10. XRD patterns of BaO_2–TiO_2 mixtures by planetary ball mill at 300 rpm, 400 rpm, and 500 rpm.

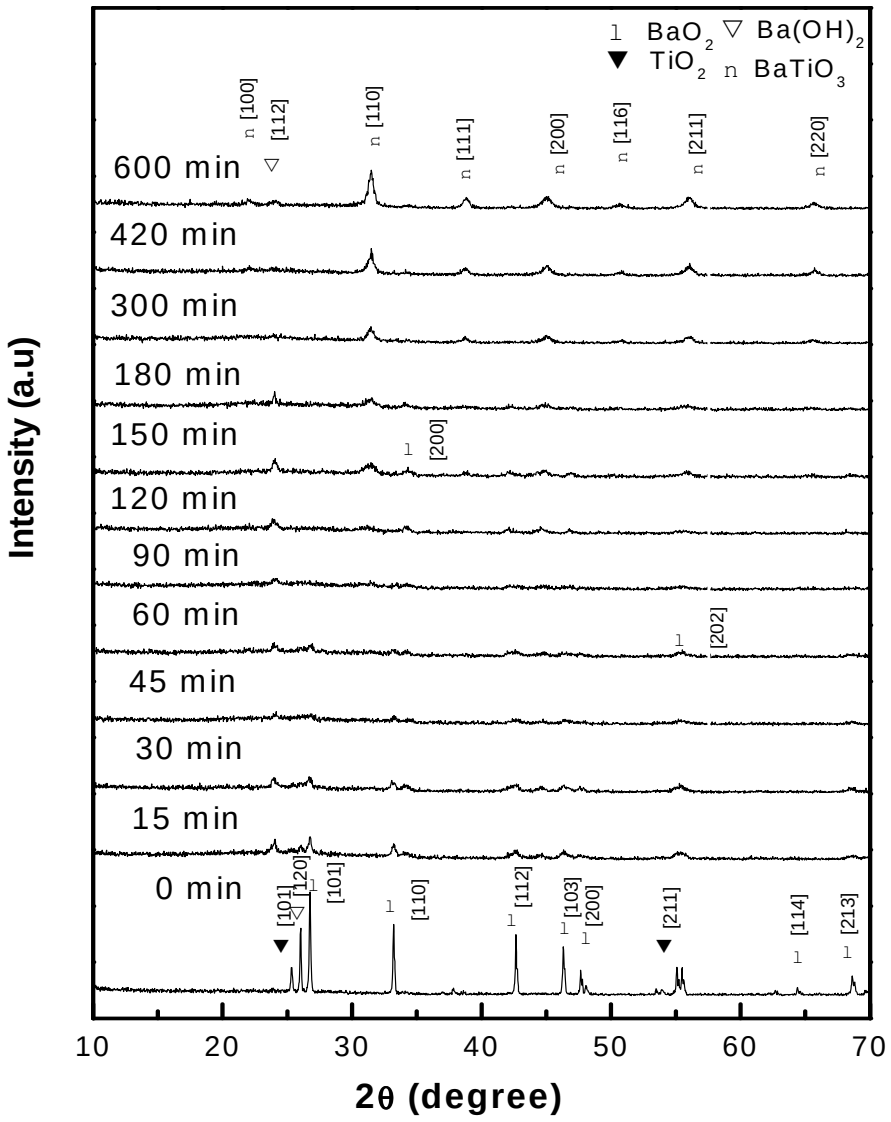

Fig. 11. XRD patterns of BaO_2-TiO_2 mixtures by planetary ball mill.

$BaTiO_3$에 대한 격자면 간격 d는 Bragg 방정식[25]을 이용하여 계산하였다.

$$2d\sin\Theta = n\lambda \quad (4\text{-}1)$$

여기서, Θ는 입사각, λ는 입사 입자의 파장을 나타낸다.

실질적인 분말입자 크기는 밀링 형식과 밀링 과정 등에 의존하게 되며, 저에너지 밀링보다 고에너지 밀링에서는 최대 분말 입자 크기에 도달되는 시간은 줄어들고, 최대 분말 크기는 좀 더 작아질 것이다. 분말입자 크기가 계속 감소하여 미세화 과정이 이루어지지만, 결정이 생성된 이후에는 결정립의 크기는 크게 변화가 없고 단지 분말의 격자 변형만 증가한다. 즉, 이들 분말들은 분쇄한계 이하에서는 분말입자의 미세화 보다는 소성적으로 변형한다는 것을 나타내고 있다[39].

그림 12는 BaO_2-TiO_2 합성물의 밀링시간에 따른 결정크기의 변화를 나타내었다. 결정 크기는 Scherrer의 공식[26]

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta\cos\Theta} \quad (4\text{-}2)$$

을 이용하였다. 여기서 D_{hkl}은 결정의 크기, K는 Scherrer 상수, β는 반치폭, λ는 X선의 파장 그리고 Θ는 회절각이다. 그림 12(a)는 150분 밀링한 것의 XRD 결과를 이용하여 Scherrer 방정식으로 결정크기의 평균치를 구한것이며, 그림 12(b)는 Scherrer 방정식을 이용하여 각 밀링 시간별로 구한 결정크기를 나타낸 것이다. 밀링하기 전 BaO_2와 TiO_2의 평균 결정크기는 40 nm 정도였으나, 30분 동안 밀링한 시료들의 평균 결정크기는 17.5 nm까지 줄어들었다. 그러나 90분 밀링한 분말은 다시 평균 결정크기가 약 45 nm까지 증가되어 $BaTiO_3$가 형성되기 시작한 120분 이후부터는 결정 크기가 10~20 nm로 거의 일정함을 알 수 있었다.

그림 13은 각 분말의 주피크의 면별로 결정크기를 나타낸 것으로 $BaTiO_3$로 합성이 되기전까지 BaO_2와 TiO_2의 결정크기는 모두 감소하였다. TiO_2[211]면의 결정크기는 약 101 nm에서 약 7.7 nm까지 감소함을 볼 수 있고, BaO_2의 [112]면은 약 72 nm에서 약 7.0 nm까지 감소함을 볼 수 있었으며, BaO_2의 [110]면은 56 nm에서 20 nm까지 결정크기가 감소함을 볼 수 있다. 150분 밀링한 후 $BaTiO_3$의 [110], [211], 그리고 [200]면의 결정크기는 대체적으로 10 ~ 30 nm로 거의 일정함을 알 수 있었다.

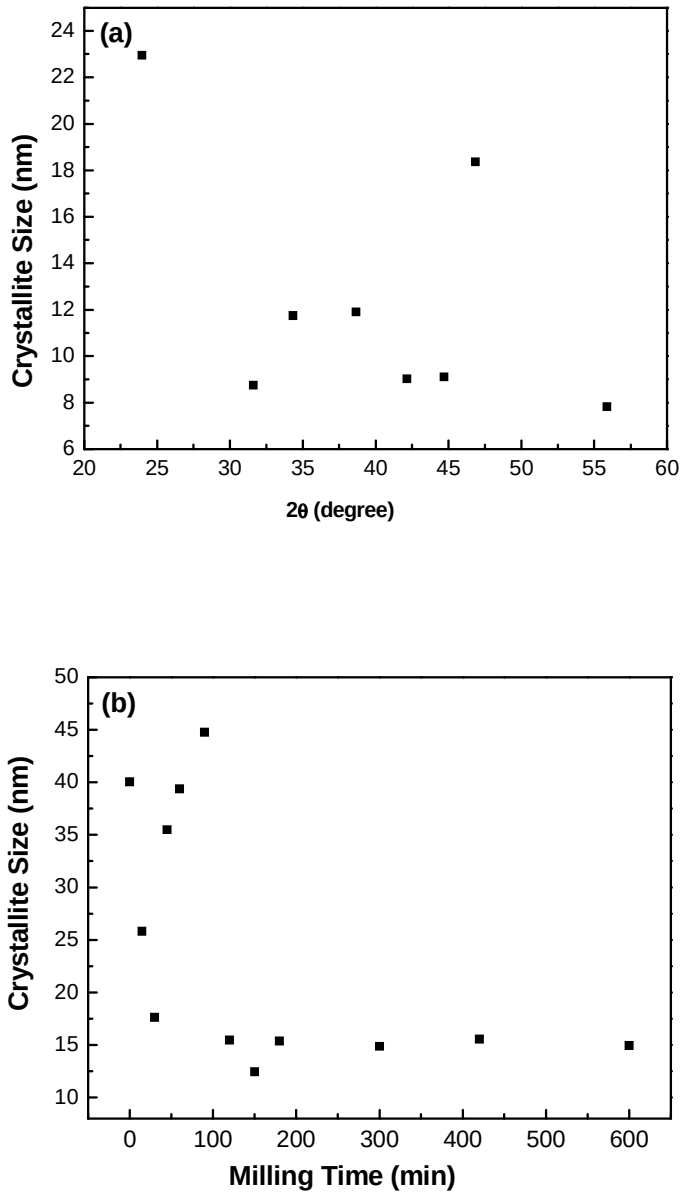

Fig. 12. (a) Crystalite size obtained applying the Scherrer formula to different peaks of XRD patterns for the powder with 150 min of milling time. (b) Evolution of crystallite size with the milling time obtained from Scherrer method.

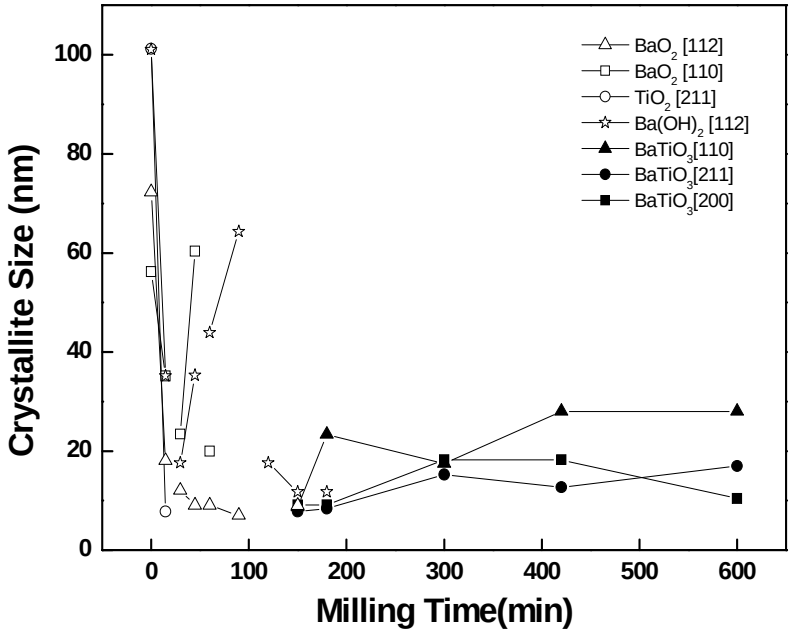

Fig. 13. The crystallite size of BaO_2 and TiO_2 mixtures as a function of the milling time using planetary ball mill.

B. FE-SEM 및 EDS 분석

기계화학적 합성법은 냉간 용접의 반복과 분말 입자들의 파괴 과정으로 알려져 있는 제조 공정이다.

밀링의 초기단계에서는 부드럽고 연성을 가진 분말 입자들이 상호 냉간 용접되고 합성되어 분말 입자의 크기는 증가하게 된다(덩어리 과정). 또한 기계적 밀링은 다양한 격자 변형 등을 동반하여 분말 입자들이 가공경화 되기 때문에 단단하고 취성이 있게 되므로 쉽게 미세화 된다(미세화 과정). 냉간 용접과 파쇄 단계가 균형이 이루어 질 때 일정한 분말 크기가 얻어지고 분말 입자의 크기는 더 이상 변화하지 않고 일정하게 유지 된다(균일화 과정).

기계화학적 합성화 과정을 조사하기 위하여 밀링시간에 따른 표면형태를 FE-SEM을 통해 관찰하였고, 성분 분석을 위해 EDS를 사용하였다.

그림 14는 BaO_2와 TiO_2 합성물의 밀링 시간 증가에 따른 분말 형태의 변화를 나타내었다. 그림 14(a)는 비교적 입자가 큰 BaO_2, 그림 14(b)는 입자가 작은 TiO_2, 그리고 그림 14(c)는 밀링하기 전의 분말들로 BaO_2와 TiO_2가 고르게 혼합되어 분포됨을 볼 수 있다. 90분 동안 밀링한 후에는 (그림 14(d)) 약 20~24 μm의 덩어리들이 형성되기 시작하였으며, 그 후에는 파쇄되어 300분 밀링한 분말(그림14(f))에서는 평균 약 7 μm 정도로 균일화됨을 볼 수 있었다. 그림14(g)는 600분 밀링한 이후의 그림으로 미세화 과정을 거쳐 결정이 균일화 된 것의 그림이고, 그림 14(h)는 600분 밀링한 것을 10,000배로 확대한 그림이다.

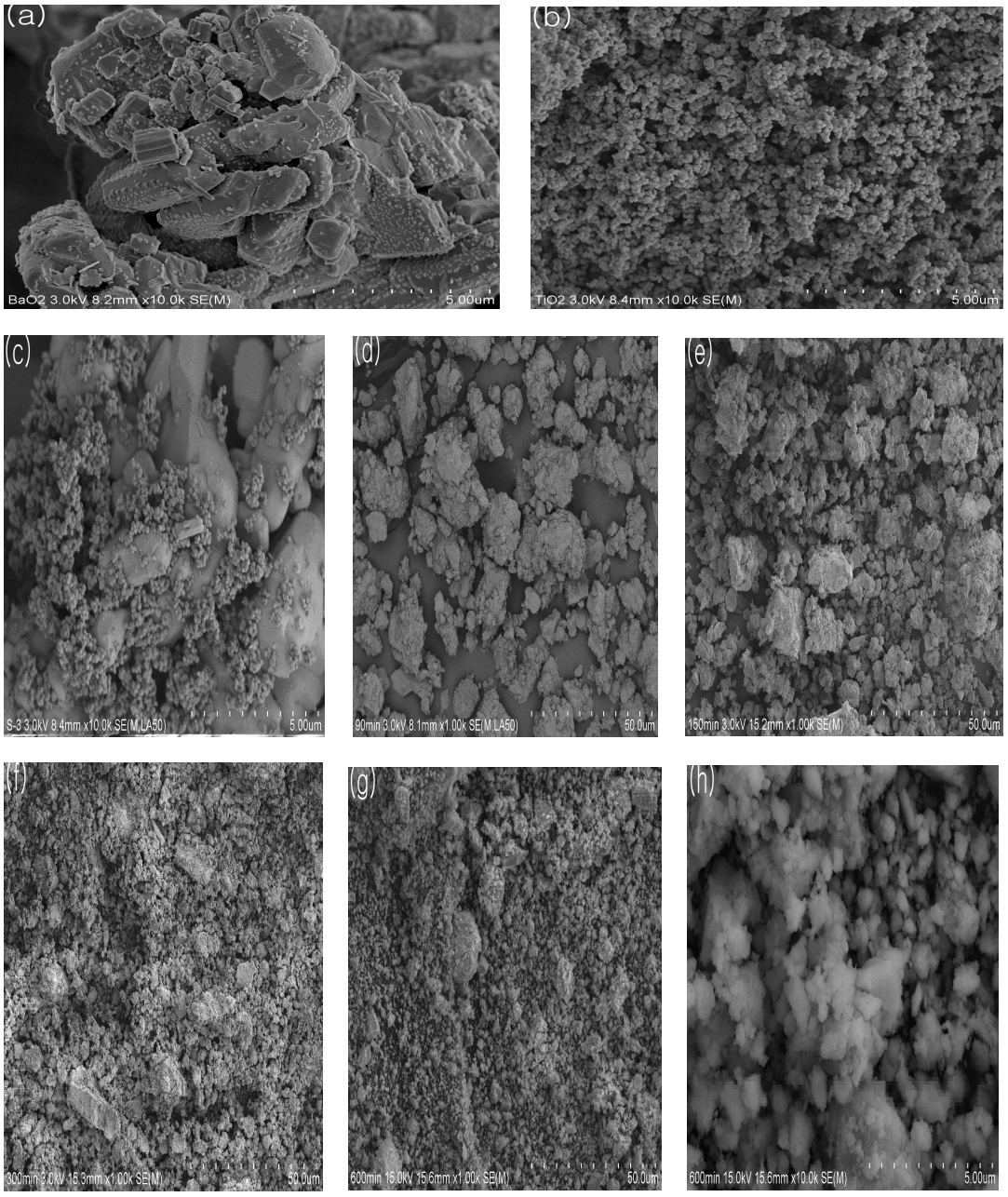

Fig. 14. FE-SEM images of BaO_2 and TiO_2 mixtures after different milling times: (a) BaO_2 0 min (×10000), (b) TiO_2 0 min (×10000), (c) BaO_2-TiO_2 0 min (×10000) (d) 90 min (×1000), (e) 150 min (×1000), (f) 300 min (×1000), (g) 600 min (×1000), and (h) 600 min (×10000).

그림 15는 BaO_2와 TiO_2 분말을 90분 밀링한 후 관찰된 덩어리화된 그림 15(a)를 그림 15(b)와 그림 15(c)로 확대한 것이다. 하나의 입자를 자세히 보면 레이어가 형성되는 모양으로 나타남을 알 수 있으며, 이러한 모양은 기계적 합성의 충돌로 인한 합성과정으로 볼 수 있다.

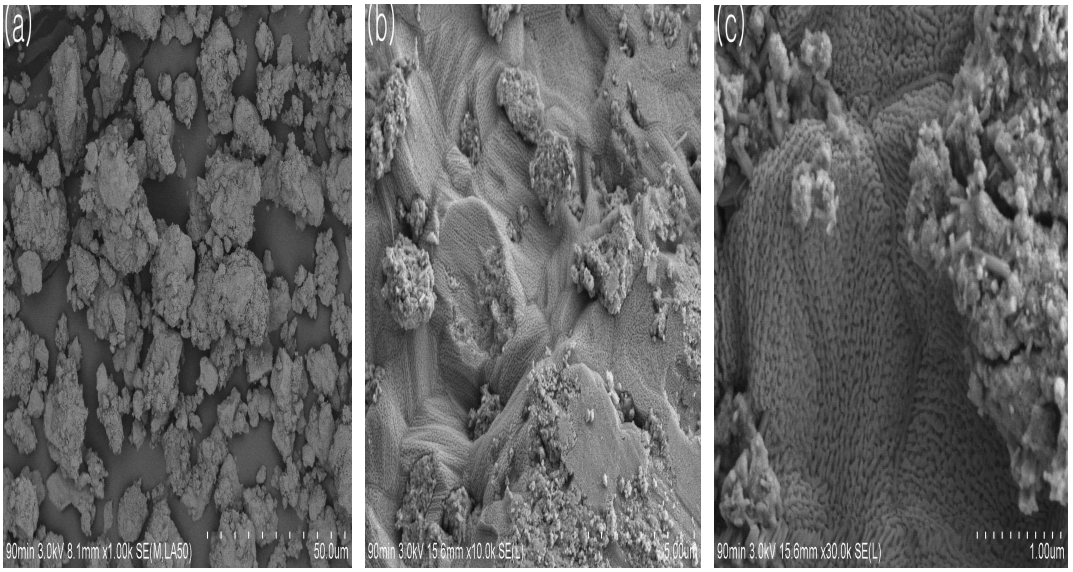

Fig. 15. FE-SEM images of BaO_2 and TiO_2 mixtures after different milling times: (a) 90 min (×1000), (b) 90 min (×10000), and (c) 90 min (×30000).

그림 16은 BaO_2와 TiO_2 합성물을 150분 밀링한 것을 확대한 그림이다. 응집된 입자들이 파쇄되는 것을 확인할 수 있고, 고배율로 측정하면 파쇄된 그 입자들은 모두 구형 모양의 입자들로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

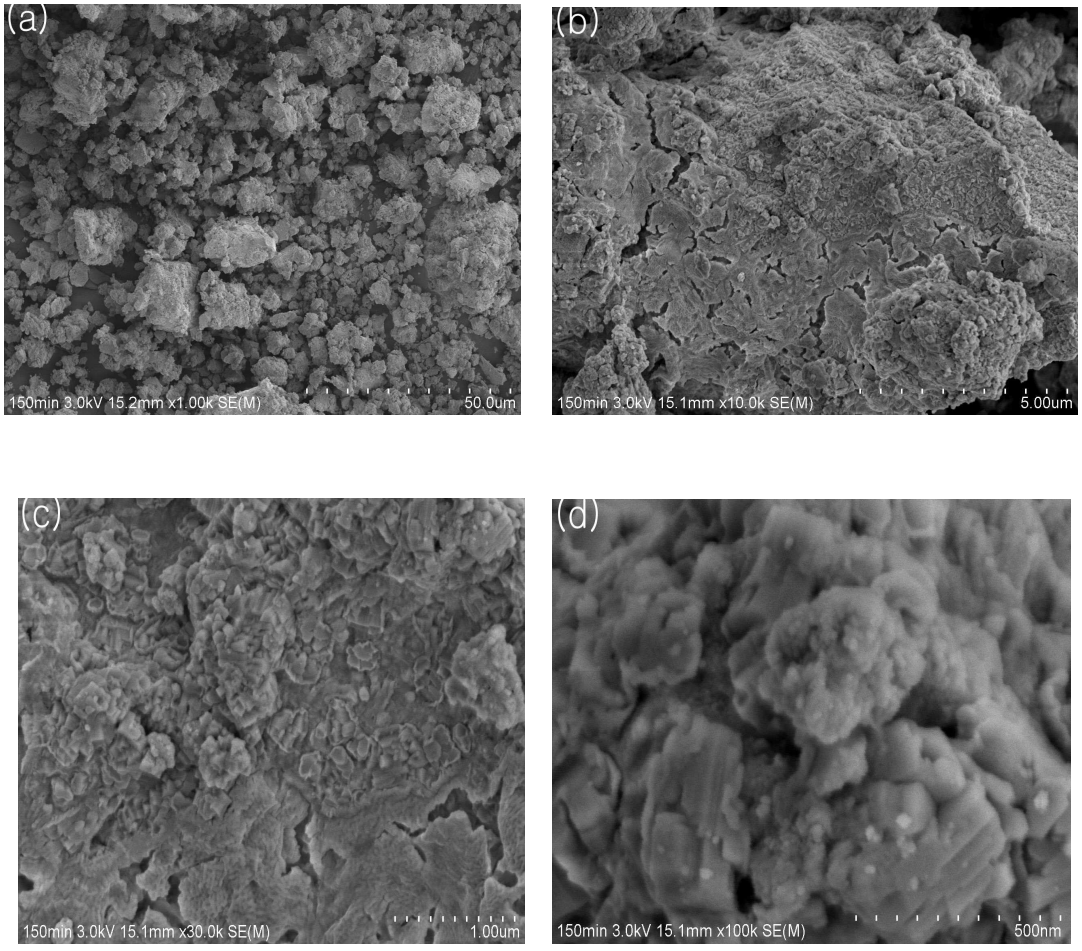

Fig. 16. FE-SEM images of BaO_2 and TiO_2 mixtures after different milling times: (a) 150 min (×1000), (b) 150 min (×10000), (c) 150 min (×30000), and (d) 150 min (×100000).

그림 17은 BaO_2와 TiO_2 합성물을 EDS 분석한 결과이다. 300분과 600분 밀링한 $BaTiO_3$ 합성물 모두 Ba과 Ti의 화학적 조성이 거의 1:1로 같음을 볼 수 있었다.

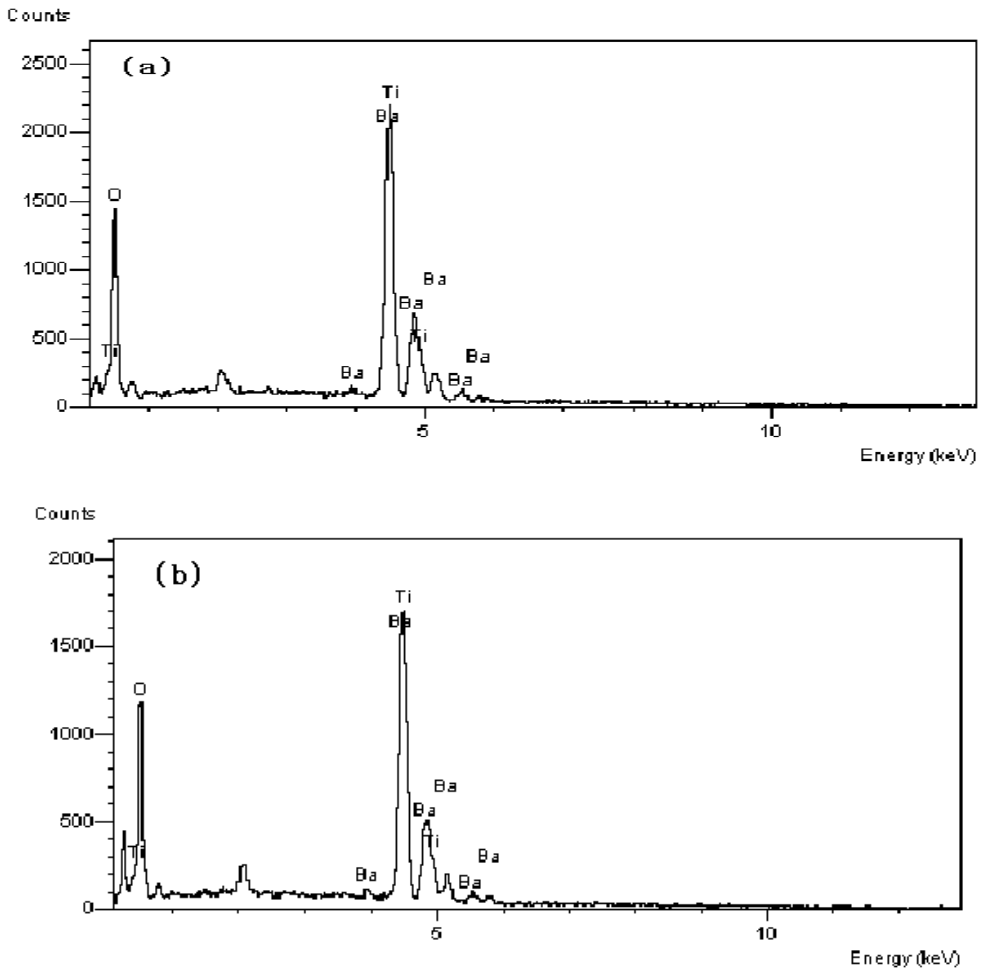

Fig. 17. EDS spectra of BaO_2 and TiO_2 mixtures after different milling times : (a) 300 min, (b) 600 min.

C. TEM 분석

그림 18은 BaO_2-TiO_2를 90분, 300분 그리고 300분 밀링한 분말을 800℃에서 90분간 열처리한 TEM 사진이다. 그림 12의 X-선 회절에서 계산된 약 10~20 nm 크기의 결정들이 대체적으로 관측되었으며, 300분 밀링한 것의 TEM 사진에서는 비정질상으로 생각되어지는 희미한 부분들도 관측되었다.

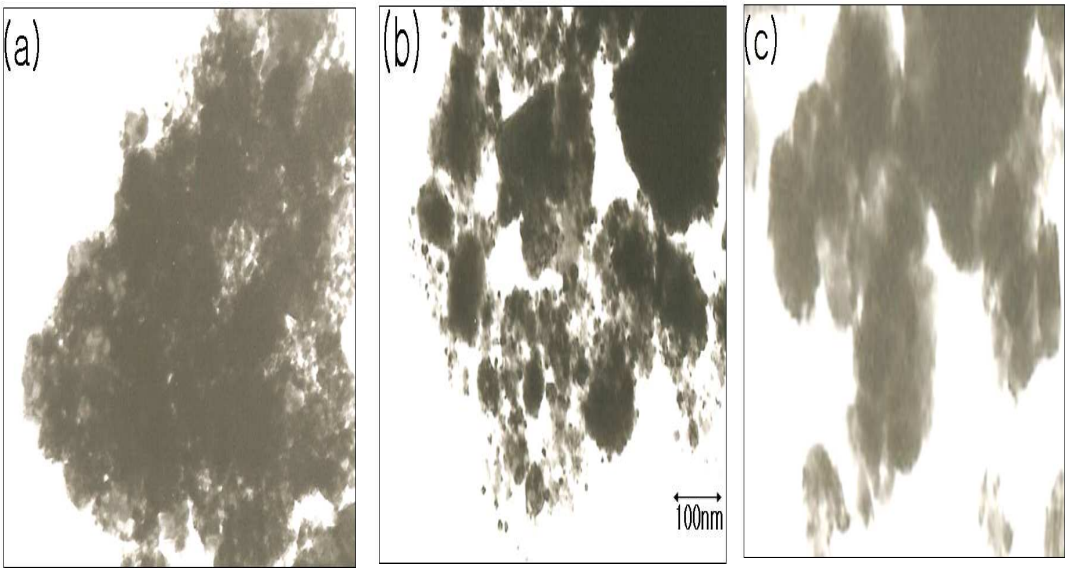

Fig. 18. TEM micrographs of BaO_2-TiO_2 mixtures: (×20000), (a) 90 min milling, (b) 300 min milling, and (c) 300 min milling-800℃ 90 min annealing.

D. TG/DTA 분석

열적으로 안정한 물질은 가열시간에 따라 온도가 일정하게 증가하므로 상변화가 없는 온도 구간에서는 시료의 온도차 ΔT가 일정하다. 여기서 $\Delta T = T_s - T_r$ 로 T_r은 입력(displayed) 온도, T_s는 시료의 온도이다. 만일 $\Delta T > 0$ 일 경우는 발열반응이 일어나 피크는 위로 올라가고, $\Delta T < 0$ 인 경우에는 흡열반응이 일어나 피크는 아래로 내려간다.

그림 19는 BaO_2-TiO_2 합성물의 밀링시간의 증가에 따른 TG/DTA를 조사한 결과이다. 그림 19(a)는 90분 밀링한 합성물의 TG/DTA 곡선으로 3개의 피크가 형성되었음을 확인할 수 있고 각 피크의 온도는 319℃, 533℃ 그리고 754℃로 측정됨을 알 수 있었다. 그림 19(b)는 150분 밀링한 합성물의 TG/DTA 곡선으로 346℃, 751℃ 부근에서 2개의 발열피크가 나타났으며, 그림 19(c)의 600분 밀링한 TG/DTA 곡선에서는 531℃, 771℃ 부근에서 2개의 발열 피크가 나타났다. 따라서 그림 19(d)에서 볼 수 있듯이 각 밀링한 시간대별로 그린 DTA곡선에서는 발열피크가 밀링한 시간이 증가함에 따라 대체적으로 미소하게 높은 온도 쪽으로 이동함을 알 수 있었으며, 600분 밀링한 시료의 DTA 곡선에서는 400℃ 이하의 피크들은 형성되지 않았다.

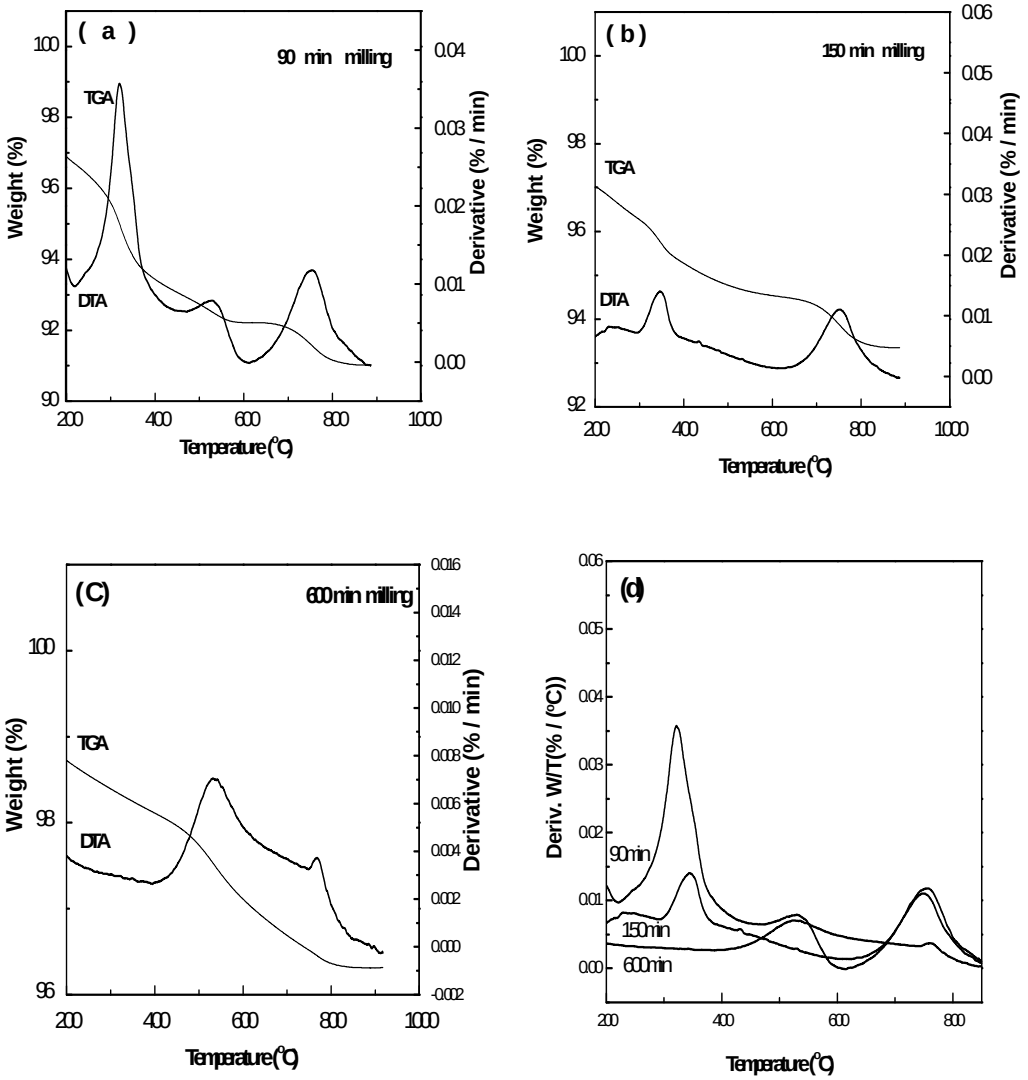

Fig. 19. TG/DTA patterns of BaO_2–TiO_2 mixtures after different milling times: (a) 90 min, (b) 150 min, (c) 600 min, and (d) DTA (90 min, 150 min, 600 min).

E. FT-IR 분석

적외선 분광법은 물질과 적외선 복사 에너지간의 상호작용을 이용한 측정법으로 특정 물질의 적외선 흡수 스펙트럼은 그 물질의 화학적, 물리적 특성들에 관한 매우 중요한 정보를 제공한다. 어떤 물질에 적외선을 쪼였을 때, 빛의 진동수와 분자의 진동수가 일치하면 에너지를 흡수하게 된다. 파수 2300~2400 cm^{-1}에서 나타나는 피크는 이산화탄소 피크이고 대부분의 작용기는 화합물이 다르더라도 거의 변하지 않는 고유한 적외선 흡수를 보이기 때문에 적외선 스펙트럼을 완전히 해석할 필요는 없다[27].

그림 20(a)는 BaO_2와 TiO_2, 그리고 $BaTiO_3$ 분말의 standard sample을 FT-IR로 측정한 것을 나타낸 것으로 BaO_2는 900 cm^{-1}와 1650 cm^{-1}, 2400 cm^{-1}, 그리고 3500 cm^{-1}부근에서 고유의 피크를 나타내고, TiO_2는 700 cm^{-1}와 800 cm^{-1}, 그리고 1450 cm^{-1} 부근에서, $BaTiO_3$는 450 cm^{-1}, 750 cm^{-1}, 1480 cm^{-1}, 그리고 2350 cm^{-1} 부근에서 각각 고유의 피크가 나타남을 알 수 있다. 그림 20(b)는 BaO_2-TiO_2 합성물의 밀링시간에 따른 FT-IR을 측정한 것이다. 밀링시간이 증가할수록 BaO_2 와 TiO_2의 피크는 점점 감소하였으며, 30분 밀링한 분말부터 650 cm^{-1}, 1250 cm^{-1}, 그리고 3300 cm^{-1} 부근에서 새로운 피크가 생기기 시작하였다. 90분 밀링한 분말부터는 450 cm^{-1}, 750 cm^{-1}, 그리고 1480 cm^{-1} 부근에서 standard sample로 측정한 $BaTiO_3$ 분말의 고유 피크와 일치하는 새로운 피크가 생기기 시작하였고, 시간이 지날수록 피크가 더욱 선명해지는 것으로 보아 합성이 되어가고 있음을 알 수 있었다.

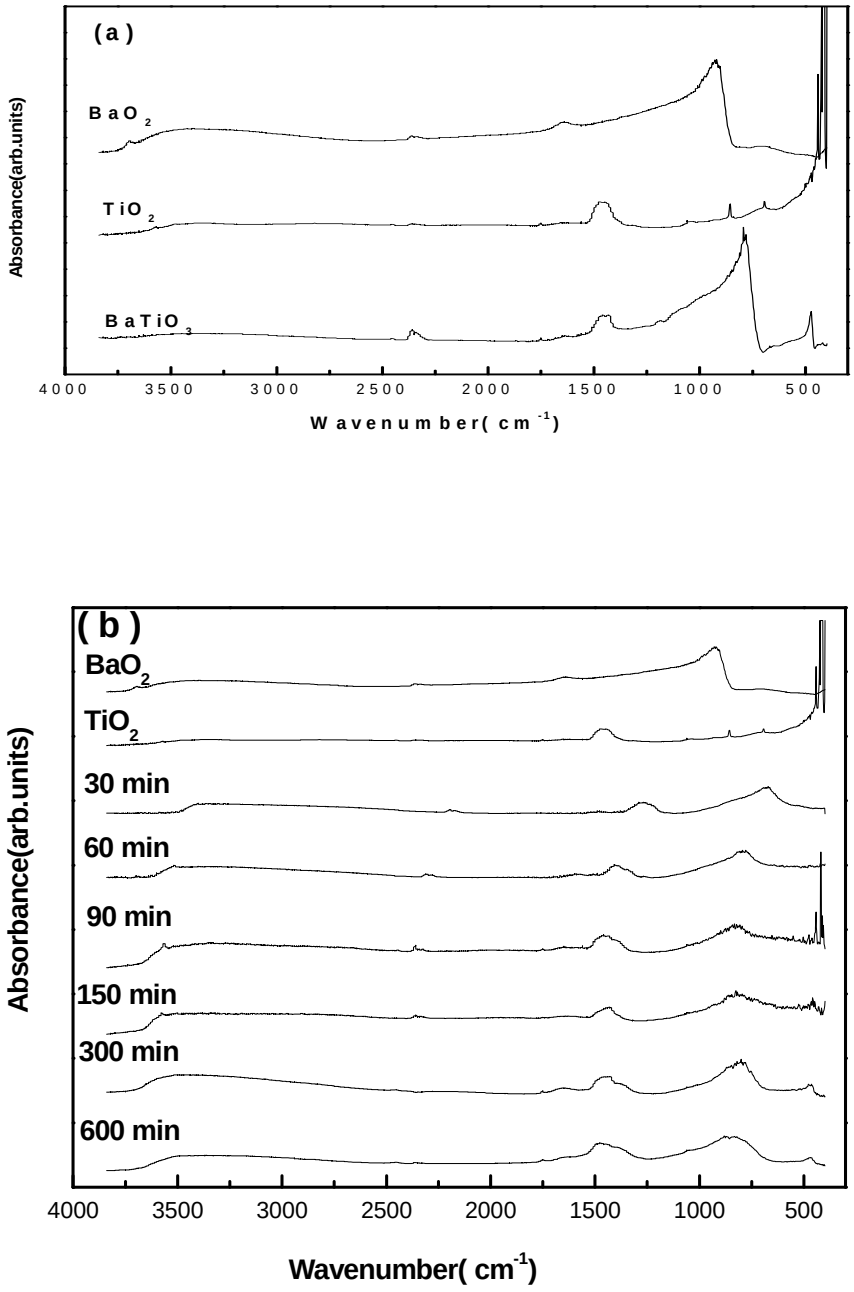

Fig. 20. (a) FT-IR spectra of a standard samples. (b) FT-IR spectra of BaO_2 and TiO_2 mixture as a function of different milling times.

F. 열처리

그림 21은 90분 밀링한 BaO_2-TiO_2 합성물을 전기로에서 각각 450℃, 600℃, 그리고 800℃로 열처리한 것이다. 그림 21(a)는 30분 열처리한 후 X-선 회절 모양의 변화를 나타낸 것이고, 그림 21(b)는 60분 동안 열처리한 후, 그리고 그림 21(c)는 90분 동안 열처리한 후의 X-선 회절 모양의 변화를 나타낸 것이다. 열처리의 온도가 낮은 450℃, 600℃에서는 90분 동안 열처리를 하였어도 $Ba(OH)_2$의 [112]면이 그대로 나타나 $BaTiO_3$가 합성되었다고 볼 수 없었다. 열처리 온도가 800℃인 경우에는 30분, 60분, 그리고 90분 열처리한 후의 X-선 회절 모양에서 모두 $Ba(OH)_2$의 [112]면이 사라진 것으로 보아 $BaTiO_3$로 완전히 형성된 것으로 볼 수 있었다. 800℃로 30분 열처리 했을 때보다는 60분, 90분 열처리했을 때 피크가 좀 더 선명하게 나타난 것으로 보아 열처리 시간이 지날수록 결정성이 좋아지는 것으로 볼 수 있다.

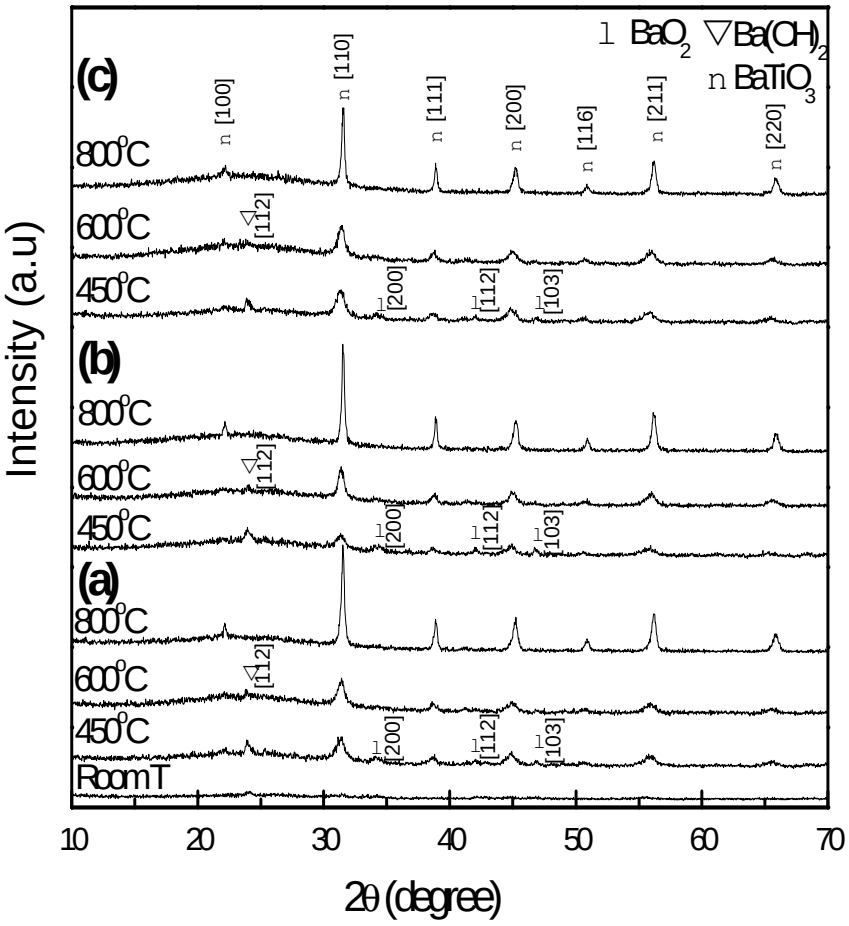

Fig. 21. XRD patterns of BaO_2-TiO_2 mixtures annealed for (a) 30 min, (b) 60 min, and (c) 90 min, after milling for 90 min.

그림 22는 BaO_2와 TiO_2의 분말이 합성되어가는 과정을 알아보기 위하여 90분 동안 밀링한 시료를 450℃, 600℃, 그리고 800℃에서 30분간 열처리한 이후 X-선 회절 모양의 한 부분을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 낮은 450℃, 600℃에서 $Ba(OH)_2$의 [112]면이 나타난 것으로 보아 $BaTiO_3$가 완전히 합성이 되지 않은 것으로 볼 수 있으나, 800℃에서 열처리 했을때에는 $Ba(OH)_2$의 [112]면이 사라진 것을 볼 수 있었으며 $BaTiO_3$의 [100]면과 [110], [111]면이 선명하게 나타나기 시작하여 완전하게 합성이 이루어짐을 볼 수 있다.

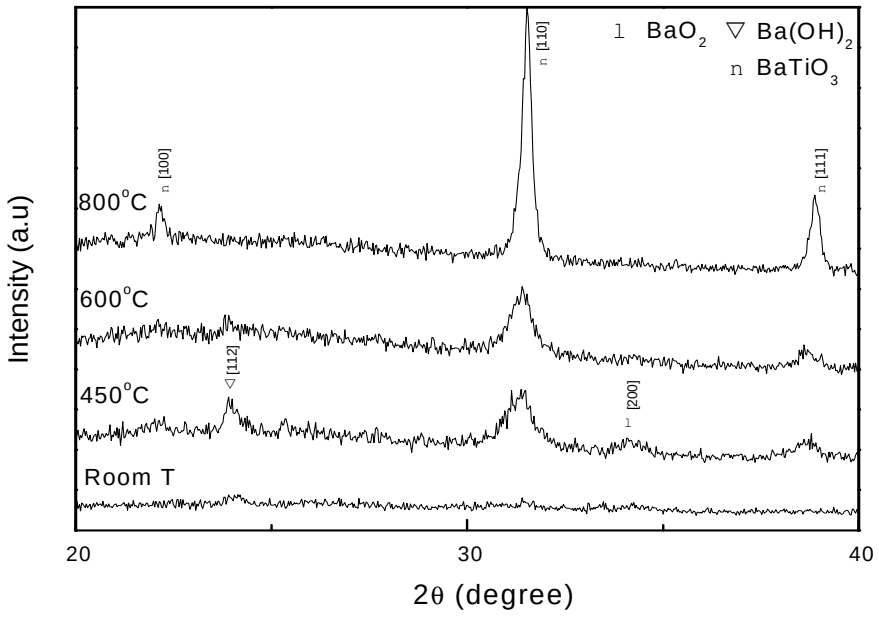

Fig. 22. XRD patterns of BaO_2-TiO_2 mixtures annealed at 800℃, 600℃ and 450℃ after milling for 90 min.

그림 23은 150분 밀링한 BaO_2-TiO_2 합성물을 각각 450℃, 600℃, 그리고 800℃에서 열처리한 후 X-선 회절 모양의 변화를 나타내었다. 그림 23(a)는 30분 열처리한 후 X-선 회절 모양의 변화를 나타낸 것이고, 그림 23(b)는 60분 동안 열처리한 후, 그리고 그림 23(c)는 90분 동안 열처리한 후의 X-선 회절 모양의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 낮은 450℃, 600℃에서는 90분 동안 열처리를 하였어도 $Ba(OH)_2$의 [112]면이 그대로 나타나 $BaTiO_3$가 합성되었다고 볼 수 없었으며, 열처리 온도가 800℃인 경우에는 30분, 60분 그리고 90분 동안 열처리한 후의 X-선 회절 모양의 변화에서 $Ba(OH)_2$의 [112]면이 사라진 것으로 보아 $BaTiO_3$로 완전히 합성 된 것으로 볼 수 있었다. 800℃로 30분 열처리 했을 때보다는 60분, 90분 열처리 했을 때 피크가 좀 더 선명하게 나타난 것으로 보아 열처리 시간이 지날수록 결정성이 좋아지는 것을 알 수 있었다.

그림 24는 300분 밀링한 BaO_2-TiO_2 합성물을 각각 450℃, 600℃, 그리고 800℃에서 열처리한 후 X-선 회절 모양의 변화를 나타낸 것이다. 300분 밀링한 합성물을 450℃에서 90분동안 열처리하였어도 $Ba(OH)_2$가 관측되어 $BaTiO_3$가 합성되었다고 볼 수 없었다. 600℃, 60분 동안 열처리한 시료부터는 그림 24(b), 그림 24(c)의 X-선 회절 모양에서 볼 수 있듯이 $Ba(OH)_2$의 [112]면이 사라진 것으로 보아 $BaTiO_3$ 피크들이 생성됨을 알 수 있었다. 시간이 지날수록 피크가 더욱 선명하게 나온 것으로 보아 선명한 $BaTiO_3$ 상이 얻어진다고 생각되었다.

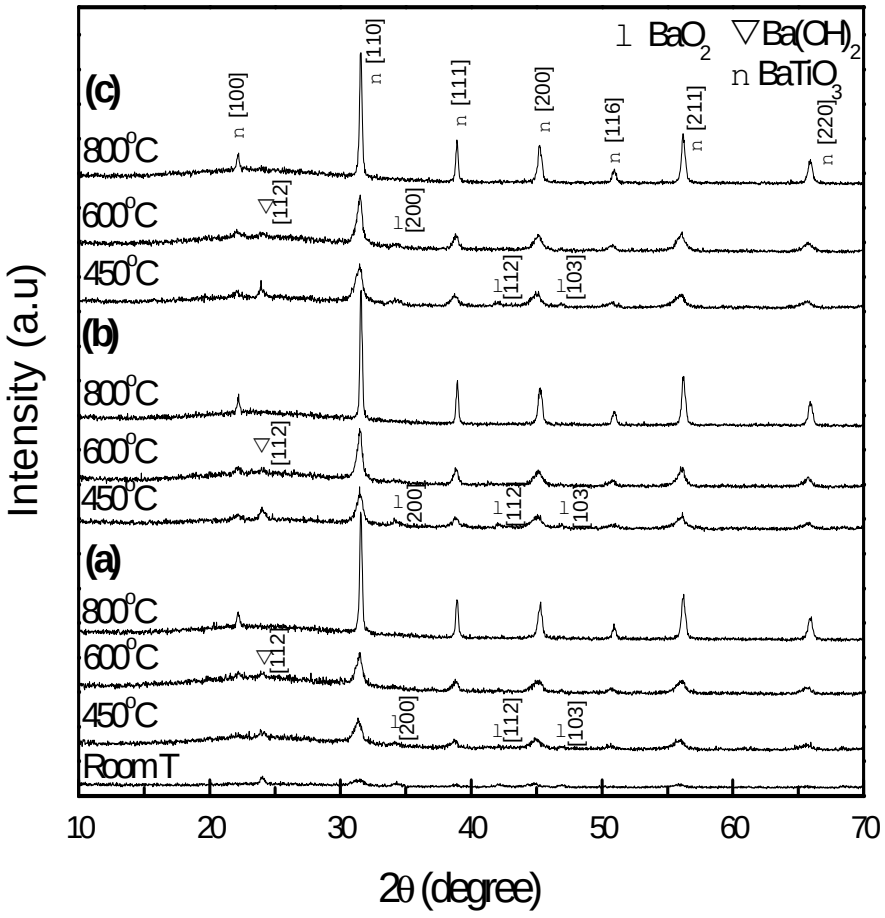

Fig. 23. XRD patterns of BaO_2–TiO_2 mixtures annealed for (a) 30 min, (b) 60 min, and (c) 90 min, after milling for 150 min.

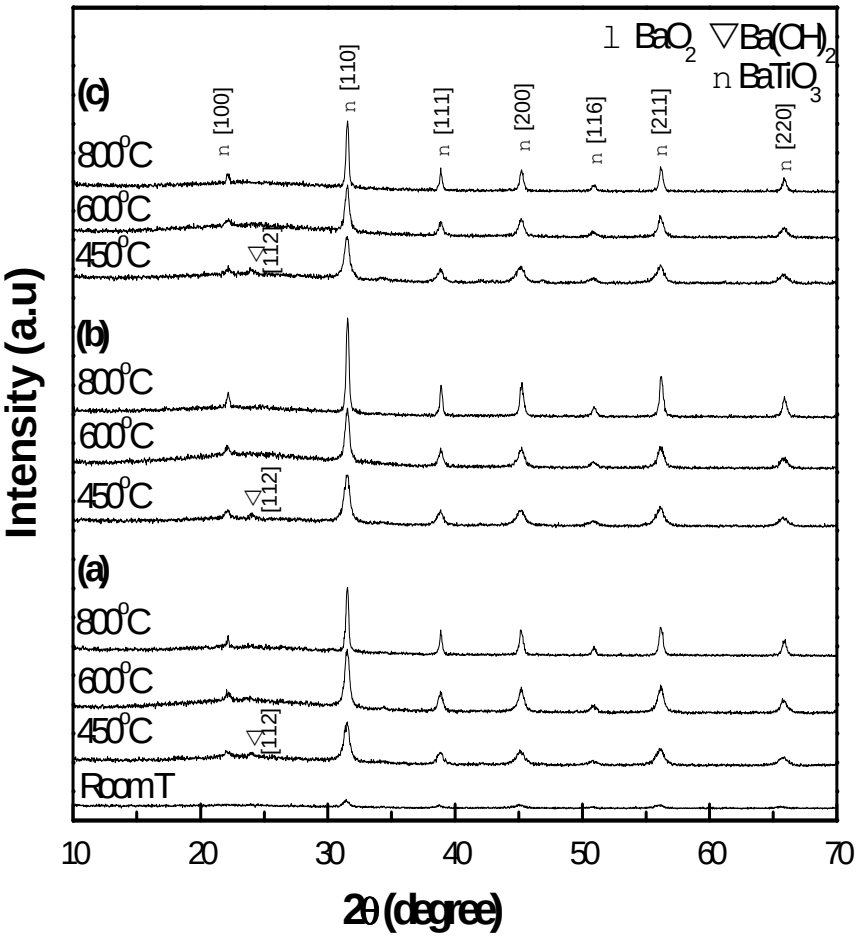

Fig. 24. XRD patterns of BaO_2-TiO_2 mixtures annealed for (a) 30 min, (b) 60 min, and (c) 90 min, after milling for 300 min.

Ⅴ. 결 론

BaO_2와 TiO_2의 분말을 planetary ball mill을 사용하여 기계화학적 합성법으로 제작하였으며, XRD, FE-SEM, EDS, TEM, TG/DTA, FT-IR을 이용하여 $BaTiO_3$에 대한 구조적 열적 특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. BaO_2와 TiO_2의 합성물은 90분 밀링 후부터 비정질 상과 함께 $BaTiO_3$ 상이 형성되기 시작하였으며, BaO_2와 TiO_2의 합성물을 300분 동안 밀링 했을 경우에는 $BaTiO_3$의 결정성이 좋아졌지만, 600분 밀링 했을때까지 $Ba(OH)_2$의 [112]면은 남아있는 것으로 보아 $BaTiO_3$의 결정이 완전히 이루어지지는 않은 것으로 보인다.

2. 밀링시간에 따른 결정크기의 변화는 90분까지 밀링한 경우 평균 45 nm까지 증가하였으나, 120분 밀링한 시료부터는 밀링 시간이 증가함에 따라 감소하여 평균 약 10 ~ 20 nm 정도로 거의 일정한 값에 도달함을 알 수 있다.

3. FE-SEM 분석결과 90분 동안 밀링한 분말에서는 20 ~ 30 μm의 덩어리들이 형성되기 시작하였으며, 그 후 밀링한 분말에서는 파쇄되기 시작하여 300분 동안 밀링한 분말부터는 2 ~ 4 μm로 균일화 되어가는 것을 확인 할 수 있었다.

4. TG/DTA 분석 결과 발열피크가 밀링시간이 증가함에 따라 대체적으로 미소하게 높은 온도 쪽으로 이동함을 알 수 있었다.

5. 90분과 150분 밀링한 합성물을 450℃, 600℃에서 90분 동안 열처리한 결과 $Ba(OH)_2$의 [112]면이 관측되어 $BaTiO_3$의 결정이 형성되지 않았다고 볼 수 있었으나, 800℃에서 30분 이상 열처리한 시료는 $BaTiO_3$의 결정이 형성되었다. 그러나 300분 동안 밀링한 합성물을 600℃, 60분간의 열처리 했을 경우에 $BaTiO_3$가 선명하게 형성됨을 알 수 있었다.

Reference

[1] C. Suryanarayana (ed.), Non-equilibrium Processing of Materials, Pergamon, Oxford (1999).

[2] C. C. Koch, O. B. Carvin, C. G. Mckamey, J. O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett. **43**, 1017 (1983).

[3] U. Mizutani, C. H. Lee, J. Mat. Sci. **25**, 399 (1990).

[4] L. Schultz, J. Less-Common Metals. **145**, 233 (1988).

[5] R. Sundaresan and F, H. Froes, J. of Metals, **39**, 22 (1987).

[6] A. Calka, Appl. Phys. Lett. **59**, 1568 (1991).

[7] I. S. Ahn, K. C. Jung, D. K. Park, J. of Korean Powder Metallurgy Institue. **8**, 253 (2001).

[8] J. S. Benjamin, Metall. Trans. **1**, 2943 (1970).

[9] C. Suryanarayana, Metals & Materials **2**, 195 (1996).

[10] Hill. DC, and Tuller, H.L., Ceramics sensors: theory and practice. *In Ceramic Materials for Electronics. Processing Properties and Applications,* ed. R. C. Buchanan. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, (1986), pp. 265-372.

[11] Hozer, L., *Semiconductor Ceramics - Grain Boundary Effects.* PWN Polish Scientific Publishers, Warsaw, Poland, (1994). pp 3-41, 109-143.

[12] Rae, A., Chu, M. and Ganine, V., Barium titanate - past, present and future. *In Dielectric Ceramic Materials*, ed. K.M. Nair and A.S. Bhalla. The American Ceramic Society, Westerville, OH, (1998) pp 1-12.

[13] E. Brzozowski, 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**, 2347-2351 (2000).

[14] D. Voltzke, S. Gablenz, H-P. Abicht, R.Schenider, E. Pippl, J. Wolterdorf,

Surface modification of barium titanate powder particles, *Materials Chemistry and Physics* **61**, 110 - 116 (1999).

[15] Zhi Cheng Li, Bill Bergman, Electridal properties and ageing characteristics of $BaTiO_3$ ceramics doped by single dopants, *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 441-445 (2005).

[16] X.M. Chen, T. Wang, and J. Li, Dielectric characteristics and their field dependence of (Ba, Ca) TiO_3 ceramics, *Materials Science and Engineering B* **113**, pp. 117-120 (2004).

[17] H.A.M. van Hal, W.A. Groen, S. Maassen, dan Mechanochemical synthesis of $BaTiO_3$, $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ and $Ba_2NaNb_5O_{15}$ dielectric ceramics, *Journal of European Ceramic Society* **21**, pp 1689-1692 (2001).

[18] C. Suryanarayana, Prog. Mater. Sci. **46**, 1-184 (2001).

[19] C. Suryanarayana, C. C. Koch, *Nanostructured Materials in Non-equilibrium Processing of Materials,* (Oxford, Pergamon, 1999), pp. 313-346.

[20] E. Avvakumov, M. Senna, N. Kosova. *Soft mechanochemical systhesis*, (Kluwer Academic Publishers, 2001).

[21] P. G. McCormick, T. Tsuzuki, J. S. Robinson, and J. Ding ; Adv. Mater. **13**, 1008-1010 (2001).

[22] L. Takacs, Progress in Materials Science **47**, 355-414 (2002).

[23] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction,* (Addison-Wesley 1978) p 99.

[24] L. Aymard, B. Dumont, G. Martin, Materials science Forum **35**, 88-90 (1992).

[25] W. L. Bragg, The Crystalline State, **1** (1933).

[26] C. C. Harris, Trans. Soc. Min. Eng. **238**, 235 (1967).

[27] John McMURRY『유기화학』서울:자유아카데미 1988 p.399-402.

감사의 글

짧지 않은 2년의 시간동안 많은 분들의 도움으로 석사과정을 마치고 지금 이 자리에 올 수 있게 되었습니다. 제가 여기까지 올 수 있도록 옆에서 도와주시고 이끌어주신 모든 분들께 이 자리를 빌어 감사의 말씀을 드리고 싶습니다.

졸업하고 5년의 시간을 지내고 다시 학교에 들어온 부족한 저를 지도해 주시고 이끌어주신 김현구 교수님께 먼저 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 아직 초보인 주부생활을 하면서 석사과정을 보낸다고 걱정해주시면서 격려해주신 서동주 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 과학교육의 흐름과 양상에 대해서 저를 아낌없이 지도해 주시고, 앞으로의 진로에 대해 격려해주신 박현주 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 논문 마지막까지 격려해주신 이수일 교수님, 이관교 교수님께도 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

항상 옆에서 지켜봐 주시고 도와주신 이동호 선생님과 실험 중에 많은 도움을 주신 공동기기센터 실험실 선생님(김삼혁, 김종균, 황철호, 정수만, 박유리)들께 감사의 말씀 드립니다. 대학원 생활을 같이 한 경화, 인영오빠, 경원이, 산이 언니, 지은 언니, 수란이에게도 모두 고마움을 전합니다.

석사과정 1, 2학기 때 목포에서 다니는 저를 새벽에 깨워주시며 걱정해주시고 격려해 주신 아버지, 어머니께 정말 감사드리고, 부족한 저를 지켜봐 주시고 아껴주시는 시부모님께도 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 마지막으로 오랫동안 곁에서 힘이 되어준 영상 오빠에게도 정말 고맙다는 말과 앞으로 더 사랑하며 행복하게 살자고 전하고 싶습니다. 마지막으로 저를 도와주시고 이 자리에 있을 수 있게 해주신 모든 분들께 다시 한 번 감사의 말씀을 드리며 항상 최선을 다하는 모습을 보여드릴 것을 약속드립니다.