

Characteristics of PZT Powders Synthesized by Hydrothermal Process

Beom Seok Yang,[†] Huk Hee Lee,* and Chang Whan Won

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received June 17, 2005; Accepted July 12, 2005)

수열합성법으로 제조된 PZT 분말의 특성

양범석[†] · 이혁희* · 원창환

충남대학교 급속응고신소재연구소

*한국화학연구원

(2005년 6월 17일 접수; 2005년 7월 12일 승인)

ABSTRACT

Conditions for formation of perovskite $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ phase by the hydrothermal synthesis are investigated. $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ceramics were synthesized by hydrothermal process above $180^\circ C$ for 2 h reaction using 5~30 M KOH solution as a mineralizer. Particle size increases in proportion to the mineralizer concentration. As a result of EDX analysis, PZT powders synthesized using 50 M of KOH as a mineralizer were considered as 2.42 mol% K doped-PZT powders. And 2.42 mol% K doped-PZT has much higher mechanical quality factor than undoped PZT ceramics. The sintering properties showed $7.987 g/cm^3$ of sintered density and 3~4 μm of grain size.

Key words : $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$, Hydrothermal process, Mineralizer

1. 서 론

높은 유전율을 이용하는 강유전체 세라믹과 전기기계적 에너지의 변환을 이용한 압전 세라믹은 현 산업계에서 매우 큰 관심을 받고 있다. 또한 압전변압기, 초음파 모터, 압전 액추에이터 등과 같은 고효율 압전 디바이스 분야로의 응용에 관한 연구가 점점 증가되는 경향이 있으며, 이에 부응할 압전 세라믹스에 관한 연구도 계속 이루어지고 있다.

현재 압전 세라믹스 중에서 가장 많이 사용되는 PZT 세라믹스는 1951년 Shirane 등에 의해 강유전체로 알려지는 것을 시작으로 1954년에 Jaffe 등^{1,2)}에 의해 $Zr/Ti=58/42$ 인 정방정상과 능면체상의 상경계(Morphotropic Phase Boundary, MPB)에서 우수한 압전성이 발견되었다. Isupov³⁾는 그 원인을 상경계 영역에서는 single phase의 경우보다 polarization 과정 중에 domain의 orientation이 더 크게 일어나기 때문이라고 하였으며, 이 상경계 조성에서의 상분열 거동^{4,5)}에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다.

현재 가장 일반적으로 이용되고 있는 압전 세라믹스의

제조방법은 고상반응법⁶⁾으로써, 입자가 크고 습식법에 비하여 분말의 혼합도가 낮으며 반응온도가 높아져 열처리 과정에서 입자의 크기가 증가하므로 분쇄를 통하여 입자의 크기를 줄여야 한다. 이때 분쇄과정에 장시간이 소요되며, 이 과정에서 불순물이 유입될 가능성이 있다. 하지만 첨단제품에 응용되기 위해서는 99.9% 이상의 순도와 화학적 균질성 및 특정한 용도에 맞는 원료분말의 입자 크기, 모양, 입도분포 등이 요구되고 있기 때문에 이들의 제어가 가능한 제조기술의 개발이 절대적으로 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 수열합성법으로 $Zr:Ti=52:48$ 조성의 PZT를 제조함에 있어서 입자제어가 가능한 변수를 찾고, 제조된 PZT 분말의 특성을 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

출발물질은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, TiO_2 , 그리고 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 를 사용하였다. TiO_2 는 입자크기 30~50 nm의 anatase형 분말을 DEGUSSA에서 구입하여 사용하였으며, 광화제는 KOH를 사용하였다.

Fig. 1에 PZT 분말의 제조공정도를 나타내었다. 우선 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, TiO_2 , 그리고 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 를 미리 계산된 결과에 따라 칭량한 후 증류수에 넣고 1시간 이상 격렬하게 교반하여 각각의 수용액 및 혼합액을 제

[†]Corresponding author : Beom Seok Yang
E-mail : ybsoonb@yahoo.co.kr
Tel : +82-42-821-6591 Fax : +82-42-822-9401

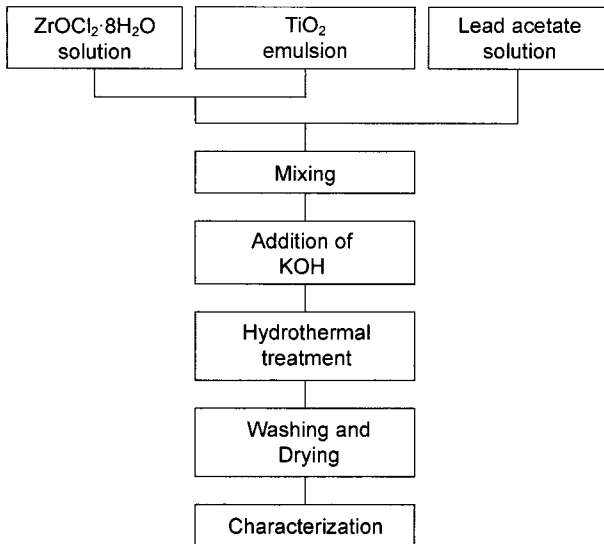


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

조하였다. 제조된 TiO_2 의 혼탁액과 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 수용액을 먼저 혼합하여 혼합용액을 제조하고 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 서서히 적하하여 최종 혼합용액을 제조하였다. 이 혼합용액을 teflon beaker에 옮겨 담은 후 KOH를 실험 목적에 맞게 첨가하였으며, 이때 급격한 pH 변화를 방지하기 위하여 수용액 상태로 서서히 적하하였다.⁷⁾ 광화제 투입이 완료된 혼합수용액을 수열합성반응기에 장입하고 실험의 목적에 따라 시간, 승온속도, 반응온도 및 유지시간 등의 제반 변수를 조절하여 반응을 진행시켰다. 이때 부식에 의한 불순물 혼입을 방지하기 위하여 수열합성반응기의 내부 vessel은 teflon 재질을 사용하였고, impeller는 Nickel 재질을 채용하였다. 본 실험에서 사용된 수열합성반응기의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

반응 완료 후 vessel 내부의 온도가 80°C 이하로 떨어져 내부압력이 상압상태가 되었을 때 반응물을 수거하였으며 pH가 7.5 이하의 범위가 될 때까지 수세를 실시하고 진공

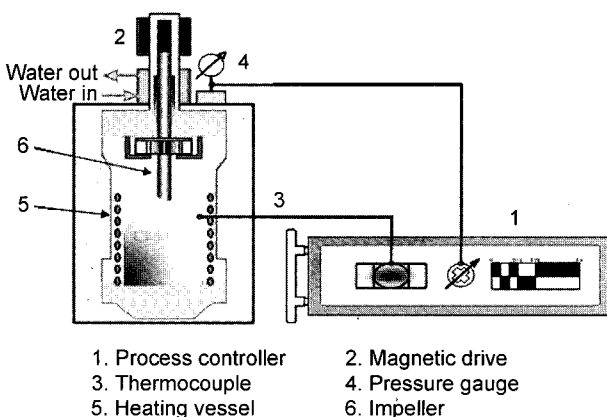


Fig. 2. Schematic diagram of hydrothermal reactor.

건조기에서 24시간 이상 건조하여 최종 분말을 얻었다.

실험에서 얻은 생성물의 결정구조 분석은 XRD(SIEMENS사, D5000)를 이용하였다. 또한 생성물의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(JEOL사, JSM-5410)을 사용하였다.

전기적 특성을 측정하기 위해 350 Mpa 의 압력으로 성형하여 $10\text{ mm}\Phi$ 의 원판형 소결체를 제조하였으며, 얻어진 소결체는 #1200 SiC 연마지로 두께가 동일하도록 연마하였다. 전극처리는 시편의 양쪽표면에 Ag cover paste(DS-7178TR)를 silk screen하여 400°C 에서 30분간 유지 후 750°C 에서 30분간 열처리하였다. 분극은 120°C 의 절연유속에서 3 kVDC/mm 로 15분간 실시하였다. 유전특성 및 압전특성은 Digital LCR multimeter(Terasystem사, MIT1216A)와 Impedance/gain phase analyzer(HP사, HP4194A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

수열합성 반응온도가 높을수록 XRD상의 결정화도가 증가하고 입자크기가 미세해지는 결과를 얻을 수 있었으며, 180°C 이상에서 안정하게 PZT를 합성할 수 있었다.

수열합성법의 경우 수용액 형태로 혼합이 가능한 금속염, 산화물, 수화물 등을 용액상태나 emulsion 상태로 사용하게 되는데, 이때 용해도가 낮거나 물에 녹지 않는 출발물질의 경우에는 균질한 혼합이 이루어지지 않아 단일상의 합성이 불가능하다. 본 실험에서는 Zr 성분의 출발물질을 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 를 사용하여 비교 실험하였다. $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 는 물에 용해되지 않아 균질혼합이 불가능할 뿐 아니라 반응 중 광화제 첨가로 인해 pH가 12 이상이 되면 불용성 hydrous Zirconia($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)의 형태로 쉽게 변환⁷⁾하여 용액 내에 Zr^{4+} 이온은 존재하지 않게 된다. 위의 두 가지 출발물질을 반응시킨 결과 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 의 경우 PbTiO_3 와 비정질의 Zr 산화물이 혼합된 분말이 얻어졌다. 하지만 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 는 증류수에 쉽게 용해되고 다른 출발물질과의 균질혼합이 가능하여 안정적으로 PZT를 제조할 수 있었다. 또한 Pb_3O_4 를 Pb 성분의 출발물질로 사용할 경우에도 응집이 심한 PbTiO_3 분말이 미량 합성되었고 반응에 참여하지 못한 Pb 산화물이 반응 후에도 잔류하여 목적하는 조성의 PZT 합성이 불가능하였다.

위의 결과들을 토대로 TiO_2 와 함께 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 사용하여 PZT 분말을 합성하기 위한 최적의 합성조건을 도출하였다.

Fig. 3에 광화제의 물비를 변화시켜 가면서 반응시킨 PZT 분말의 XRD patterns을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 광화제의 물비가 3.5몰일 경우에는 PZT를 합성할 수 없었고 7몰 이상의 범위에서 제조된 분말에서 전형적인 perovskite형 PZT의 회절패턴을 얻을 수 있었다. 그러나 광화제가 50몰일 경우 (111)면의 peak가 서서히 오른쪽으

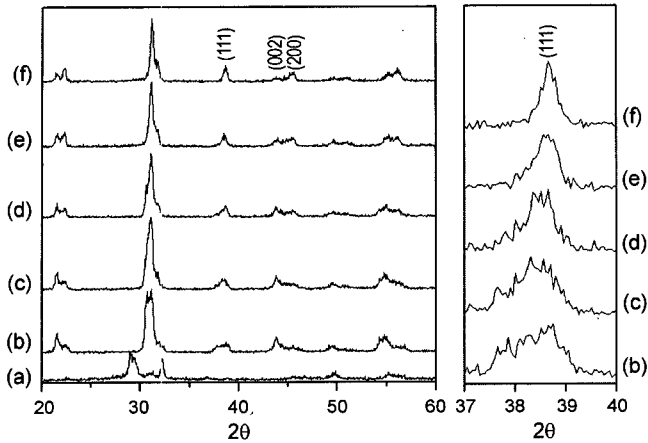


Fig. 3. XRD patterns of PZT powders with KOH mole ratio; (a) 3.5 mol, (b) 7 mol, (c) 14 mol, (d) 20 mol, (e) 35 mol, and (f) 50 mol.

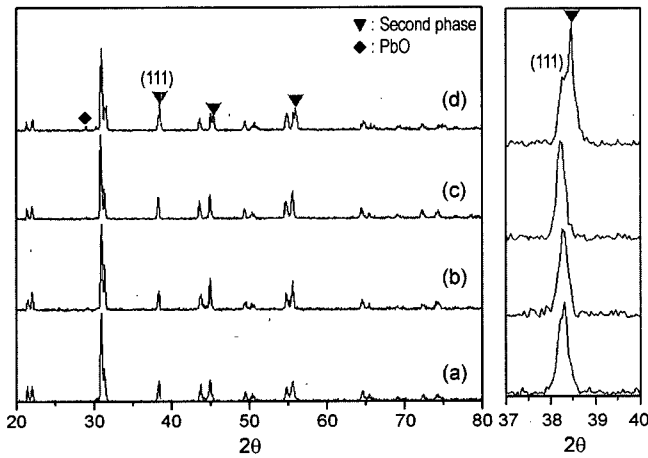


Fig. 4. XRD pattern of sintered PZT pellet with KOH mole ratio; (a) 14 mol, (b) 20 mol, (c) 35 mol, and (d) 50 mol.

로 이동하는 것을 알 수 있다. 이러한 경향의 원인은 과잉으로 투입된 KOH에서 유리된 K^+ 이온이 PZT 격자 내로 혼입되어 격자의 distortion이 발생했기 때문으로 사료된다. 즉, 광화제의 농도가 증가할수록 계의 과포화도를 높여 PZT 합성반응을 촉진하지만 PZT 격자 내에 K^+ 이온이 혼입될 만큼의 과도한 첨가는 오히려 PZT 단일상의 형성을 저해함을 알 수 있다. Fig. 4에 동일 분말을 1250°C로 소결한 후의 XRD patterns을 나타내었으며, 우측에 (111)면을 확대하여 나타내었다. 광화제를 50몰 첨가한 Fig. 3(f)는 K의 도핑효과에 기인하여 (111)면의 peak가 오른쪽으로 이동하였으며 소결한 후에는 Fig. 4(d)에서 보듯이 2차상의 생성과 함께 PbO가 생성되었음을 알 수 있다. 이것은 K이 합성분말에 혼입되어 acceptor로서 Pb-site에 도핑 됨으로써 여분의 Pb가 유리되어 PbO를 형성된 것으로 사료된다.

Table 1. EDX Analysis of PZT Ceramics with 50 mol and 70 mol of KOH Concentration

KOH	Pb(1)	Zr(0.52)	Ti(0.48)	K(0)
50 mol	1.0138	0.5163	0.4981	0.0242
70 mol	1.0425	0.5203	0.4713	0.0254

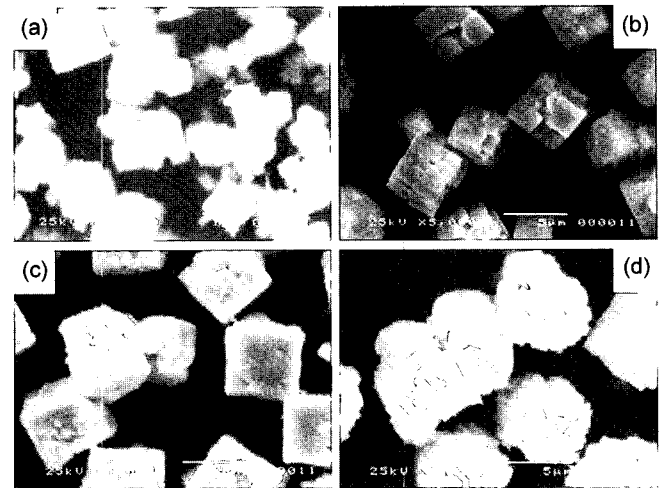


Fig. 5. SEM photographs of PZT powders with KOH mole ratio; (a) 7 mol, (b) 14 mol, (c) 35 mol, and (d) 50 mol.

광화제를 50몰 첨가하여 제조한 PZT 분말과 70몰 첨가하여 제조한 PZT 분말의 EDX 분석을 실시한 결과를 Table 1에 나타내었다. 분석은 20회 이상 다른 지점을 선택하여 실시하였으며, 가장 높은 값과 낮은 값을 제외하고 나머지 값들의 평균값을 취하였다. 분석 결과 광화제를 50몰 이상 투입하여 제조한 PZT는 K이 검출될 뿐 아니라 광화제 농도가 늘어나면서 검출량도 비례적으로 늘어나는 것을 알 수 있다. 즉, XRD 분석결과 및 EDX 분석결과로 유추해보면 50몰의 KOH 농도로 제조된 PZT 분말은 2.42 mol%의 K이 도핑된 PZT이고 70몰의 KOH 농도일 경우는 2.54 mol%의 K이 도핑된 PZT임을 알 수 있다. 따라서 단일상의 PZT를 합성할 수 있는 광화제 농도범위는 7~35몰임을 알 수 있다.

Fig. 5에 KOH 몰비에 따른 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 사진에서 알 수 있듯이 입자의 크기는 광화제의 몰비 증가에 따라 비례적으로 증가하고 있으며 입형은 모두 육각면체 형태였으나 광화제 농도가 50몰일 이상으로 높아지면서 구형에 근접해 가는 형태를 보였다. 위의 사진으로 입자의 크기는 광화제의 농도에 영향을 받을 수 있다. Fig. 6에 광화제 몰비에 따른 입자의 크기와 이때의 pH를 그래프로 도시하였다.

Fig. 7에 소결체의 SEM 사진을 나타내었다. 소결은 4°C/min의 속도로 승온하여 각 온도에서 2시간 유지하여 완결하였고 Pb의 휘발을 막기 위하여 Pb-rich의 buffer 분위

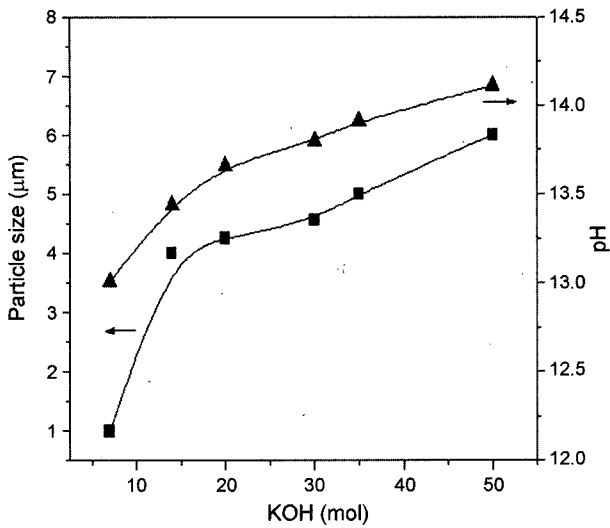


Fig. 6. Particle size of PZT powders and pH value of resultant as a function of KOH contents.

기에서 진행하였다. Fig. 7(a)에서 보이듯이 비교적 저온인 900°C에서는 기공이 많이 관찰되었으며 밀도도 5.940 g/cm³로 낮았다. 그러나 1250°C에서는 3~4 µm의 균일한 grain boundary가 관찰되었고 기공이 없는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으며 이때 소결체의 밀도는 7.987 g/cm³이었다. 하지만 소결온도가 그 이상이 되면 Pb의 휘발이 가속화되어 grain을 구분하기가 어려워졌고 밀도도 서서히 감소하였다. 1400°C에서는 소결체 표면에 10 µm 안팎의 기공이 관찰되었으며 밀도는 7.446 g/cm³이었다. Fig. 8에 소결온도에 따른 소결체의 밀도를 그래프로 도시하였다. Figs. 7과 8에 나타난 소결체의 미세구조 및 밀도의 경향으로 볼 때 적정 소결온도는 1250°C로 사료된다.

7몰의 KOH 농도로 제조된 PZT 분말과 50몰 농도로 제조하여 2.42 mol% K가 도핑된 PZT 분말을 각각 1250°C에서 2시간 소결하여 전극처리 및 분극을 실시한 후 전기적 특성을 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 여기에서 K_p는 전기기계결합계수이고 ε_r는 비유전

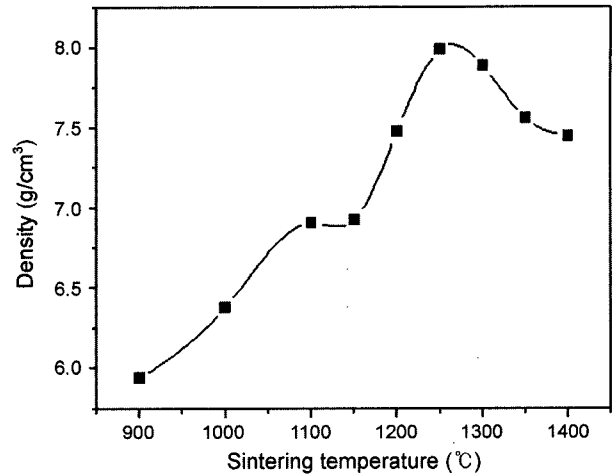


Fig. 8. Sintered densities as a function of sintering temperature.

Table 2. Electrical Properties of Sintered PZT Ceramics Measured at 1 kHz

Composition	Density (g/cm ³)	K _p	ε _r	Q _m
Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃	7.987	0.42	989	147
Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ + 2.42 mol% K	7.47	0.46	995	546

율이며, Q_m는 기계적품질계수이다. Table 2의 측정결과로부터 2.42 mol%의 K이 도핑된 조성의 시료가 K_p와 ε_r은 근소하게 높으며 Q_m 값은 월등히 높은 것을 알 수 있다. 이와 관련하여 Takahashi⁸⁾는 낮은 +원자가를 갖는 acceptor 이온이 상대적으로 높은 원자가를 갖는 금속 이온과 치환될 때 유전손실은 감소하고 Q_m는 증가한다고 보고한 바 있다. 또한 K은 PZT의 경화제(hard dopant)로써 perovskite 격자의 A-site를 차지하여 산소결함을 발생시키는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 대기분위기에서 소결을 진행하였으므로 소결과정에서 산소결함은 제거되지 않을 것으로 사료되며 Table 2의 전기적 특성 중 Q_m가 4배 가까이 차이 나는 것은 K의 도핑에 기인하는 것으로 판단된다.

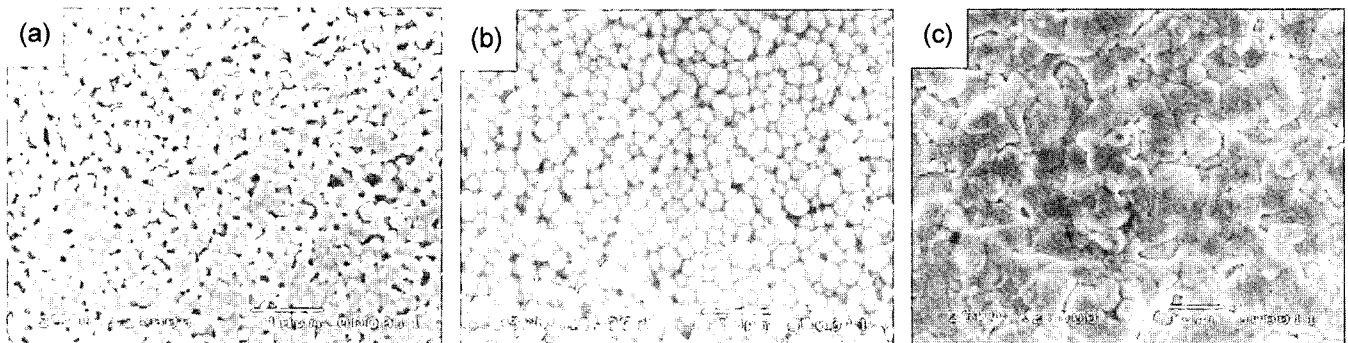


Fig. 7. SEM photographs of PZT sintered body with given sintering temperature; (a) 900°C, (b) 1250°C, and (c) 1300°C.

4. 결 론

수열합성법으로 TiO_2 , $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 그리고 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 사용하여 PZT를 합성한 결과는 다음과 같다. 반응온도 200°C 에서 2시간 수열합성 반응시켜 단일상의 PZT를 제조할 수 있었으며 이때 광화제의 적정 몰비와 이때의 pH는 7~35몰, 13.01~13.91이었다. 또한 제조된 PZT의 입자크기를 결정하는 가장 중요한 변수는 광화제의 농도였으며 광화제의 농도 증가에 따라 입자크기도 비례하여 증가하였다. 그러나 광화제의 농도가 50몰 이상으로 높아질 경우 PZT에 광화제에서 유리된 K이 PZT 내에 도핑되어 압전특성 중 Q_m 의 상승에 기여하는 것으로 판단된다. 소결은 1250°C 에서 2시간 실시하여 밀도가 7.987 g/cm^3 인 소결체를 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, U.S. Pat. 2708244 1955.
2. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Inc., London, 1971.
3. V. A. Isupov, *Sov. Phys. Solid State*, **12** 1084-88 (1970).
4. C. I. Cheon and H. G. Kim, "Effects of Chemical Inhomogeneity on Phase Coexistence in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Ceramics at Morphotropic Tetragonal and Rhombohedral Phase Boundary(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [8] 1027-33 (1990).
5. B. B. Kim, B. S. Yang, K. S. Yun, and C. W. Won, "The Effect of Reaction Parameters in the Characteristic of PZT Powders Synthesized by SHS(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [5] 314-18 (2005).
6. M. H. Lee, I. C. Wang, W. K. Choo, and B. H. Lee, "Study on the Development of Piezoelectric Ceramics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **15** [3] 141-48 (1978).
7. Y. Deng, L. Liu, Y. Cheng, C. Nan, and S. Zhao, "Hydrothermal Synthesis and Characteristics of Nanocrystalline PZT Powders," *Mater. Lett.*, **57** 1675-78 (2003).
8. S. Takahashi, "Internal Bias Field Effects in Lead Zirconate-Titanate Ceramics Doped with Multiple Impurities," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **201** 95-101 (1981).