

PbZrO₃ 나노튜브의 졸-겔 형판 합성과 상전이

Sol-Gel Template Synthesis and Phase Transitions of PbZrO₃ Nanotubes

장기석* 부상돈**
Chang, Ki-Seog Bu, Sang-Don

ABSTRACT

We report the phase transition temperatures of the PbZrO₃ perovskite nanotubes made by sol-gel template synthesis. The lead zirconate(PbZrO₃) nanotubes were prepared with a chelate sol-gel of zirconium tetrabutoxide(Zr(OBu)₄) and leadacetate(Pb(OAc)₂·3H₂O). Whatman[®] anodisc membranes, with a 200nm pore size, served as the template. After removing the template in the 6M-NaOH solution, the PbZrO₃ nanotubes so far have shown an anomalous transition temperature, 123.6°C as measured by DSC with a small particle size, 15.4nm determined by X-ray analysis with the aid of Scherrer's equation.

주요기술용어(주제어) : sol-gel template synthesis, lead zirconate(PbZrO₃) nanotubes

1. 서론

ABO₃형 페로브스카이트 계열^[1]의 결정 재료에는 여러 종류가 있으나 대부분 A²⁺B⁴⁺O₃²⁻ 형태나 A¹⁺B⁵⁺O₃²⁻ 형태의 화합물만이 강유전성을 나타낸다. 그림 1 a)는 ABO₃형 페로브스카이트 계열인 반강유전체, PbZrO₃의 단위세포를 보여주고 있다. 그림 1 b)는 PbZrO₃-PbTiO₃ 고용체 상그림^[2,3]으로 상전이온도(Curie temperature; T_C)를 나타낸다. 마이크로메타(μm) 입자크기의 PbZrO₃ 화합물은 230°C의 상전이 온도를 갖는다. 일반적으로, 페로브스카이트 구조에서 상전이 온도와 밀접하게 관련이 있는 강유전성의 발현은 단위세포의 중앙에 위치한 Zr⁴⁺ 양이온 원자

와 이를 둘러싸면서 가상적인 8면체 배위를 하고 있는 6개의 산소 음이온성 원자들 간의 상대적인 변위에 기인한다고 알려져 있다^[4]. 이에 따라서 강유전체(ferroelectrics), 상유전체(paraelectrics), 그리고 반강유전체(anti-ferroelectrics)로 구분된다. PbZrO₃는 반강유전체로 확인된 최초의 화합물이다^[5]. 상유전상은 Sawaguchi^[6]에 따르면 페로브스카이트 입방정구조(공간군-Pm3m)를 갖는다. 230°C 이상에서 새로운 상전이가 발생하고 이온들이 입방정의 위치로부터 이동한다는 증거가 있다^[7,8]. 저온 안정상은 반강유전상이고 X-선 연구^[9]에 따르면 이 상은 공간군이 P_{ba2}인 사방정구조를 갖는다. 단위격자는 여덟 개의 PbZrO₃ 단위를 갖는다.

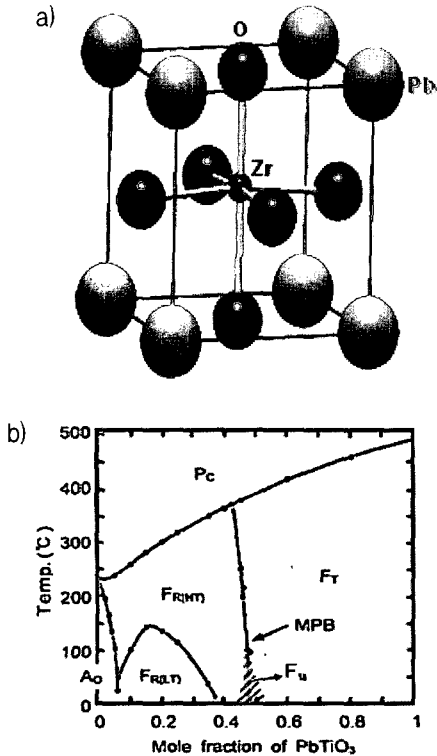
우리는 μm-입자크기의 분말시료와 nm-입자크기 튜브의 물리적 특성을 비교하기 위하여 반강유전성 재료로 알려진 PbZrO₃ 화합물을 졸-겔 합성법으로 분말과 박막형태로 합성하였으며, 박막합성법은 AlO_x 형판을 이용하여 나노튜브의 형태로 제조하였다.

† 2005년 9월 14일 접수~2005년 12월 7일 게재승인

* 공군사관학교(Korea Air Force Academy)

** 전북대학교(Chonbuk National University)

주저자 이메일 : ksc@afa.ac.kr



[그림 1] a) Configuration of the perovskite unit cell for the PbZrO₃ compound. Ionic radii(Å): Pb²⁺(1.49), Zr⁴⁺(0.72), O²⁻(1.42). b) Phase diagram of PZT(PbZrO₃-PbTiO₃) Solid State Systems^[2,3].

PbZrO₃ 나노튜브와 분말 시료를 합성한 후, 상전이 온도와 입자의 크기를 중심으로 한 물리적 특성을 조사하였다.

2. 실험

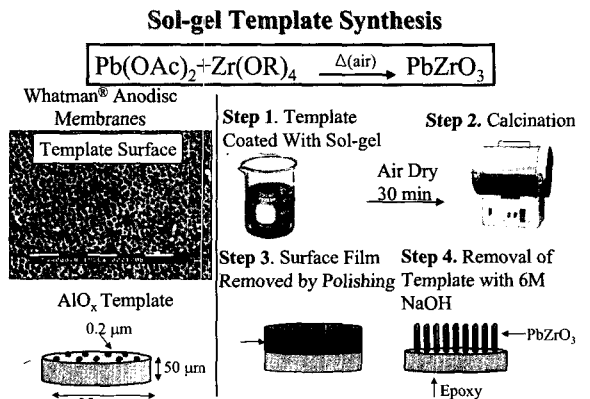
가. 시료

용매로는 에탄올(Pharmco, dehydrated ethanol)과 메톡시에탄올(Pharmco, dehydrated methoxy-ethanol)을 사용하였으며, 초산(HOAc)과 수산화나트륨(NaOH) 정제는 Mallinckrodt로 구입하여 사용하였다. Zirconium (IV) butoxide, (Zr(OBu)₄)는 Aldrich, Lead acetate, Pb(OAc)₂·3H₂O와 Whatman(0.2µm pore size, 50µm

length, 25mm diameter) anodisc 필터는 Fisher로부터 구입하였다. 정제된 물은 실험실의 물을 Milli-Q (Millipore) 정류기로 여과하였다. 1500grit 사포(3M)는 AutoZone로부터, 순간접착제는 Cole-Parmer Instrument Co.에서 구입하였다.

나. 합성

PbZrO₃ 튜브는 Sharma 등^[10]에 의해서 발표된 졸-겔 합성법을 이용하여 만들었으며, 도식적인 합성 절차는 그림 2의 단계 1과 단계 2에 나타났다: 6.069 g-Pb(OAc)₂·3H₂O를 13ml-HOAc(약 40°C)에 녹이고, 13ml-MeOEtOH(약 124°C)에 혼합한 용액을 준비한다. 준비된 용액을 다시 실온까지 냉각시킨 후, 2ml-에탄올을 첨가한다. 4.251ml-Zr(OBu)₄는 5ml-EtOH 혹은 5ml-MeOEtOH에 섞는다. 이상의 두 용액을 저어주면서 혼합하여 0.8M-PbZrO₃ 용액을 준비한다. 이 용액은 투명한 무색이다. 준비된 지르코늄 용액에 AlO_x 형판을 약 1분 동안 담근 후, 공기 중에서 약 30분 이상 건조시킨다. 시료가 코팅된 막은 전기로 내에서 50°C/hr 속도로 증가시켜 650°C와 700°C에 이르면 약 6시간 동안 계속 소결시킨 후, 다시 실온까지 30°C/hr 속도로 냉각시킨다. 남아있는 용액은 표준시료로 사용하기 위하여 같은 전기로 내에서 같은 합성조건인 PbZrO₃ 분말시료를 합성하고, 입자 크기의 변화를 위해서 900°C와 1000°C까지 소결 온도를 증가시킨다.



[그림 2] Systematic diagram of sol-gel template synthesis of the PbZrO₃ nanotubes.

다. 분석방법

주사전자현미경(SEM)을 이용하여, 제조한 PbZrO₃ 나노튜브의 모양을 다음과 같은 절차를 따라서 확인할 수 있다. 그림 2의 단계 3과 단계 4에서처럼, 소결된 형판은 순간접착제를 이용하여 종이 타월에 고정시킨다. 접착제가 마르면, 접착된 시료의 반대편을 사포를 사용하여 형판표면에 과잉으로 코팅된 시료를 문질러 제거한다. 그러면 원래 형판으로 사용한 무정질 AlO_x의 일부가 노출된다. AlO_x 형판은 6M-NaOH 용액에 약 1시간 동안 담가두면 녹게 된다. 염기용액에 담가서 형판을 제거한 후, 시료는 Millipore 물로 수산화나트륨을 여러 차례 씻어서 제거한다. 이 시료를 양쪽 편에 접착제가 붙은 구리 테이프에 고정시켜서 SEM 분석을 위한 시료 고정막대에 부착시킨다. 이 시료는 Anatech sputter coater를 이용하여 20nm-Au를 표면에 코팅하여 Phillips 505 microscope로 형상을 분석한다. 이 과정에서 Energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS) 기기인 Kevex Super 8000 Microanalyzer를 이용하여 표면에 코팅된 원자들을 분석한다.

분말 및 박막형태의 시료는 PhillipsPW1830(with Cu K α radiation(1.5406Å) X-선 회절기기를 이용하여 결정구조를 확인하였다.

상전이 온도(Curie temperature)는 TA Instruments Thermal Analysis와 Rheology DSC 2010를 이용하여 측정하였다. 시료를 담은 용기는 DSC용알루미늄 팬(aluminum pans)이고, 표준시료로 알루미늄 팬(aluminum pans)을 사용한다. 측정온도는 50°C에서 600°C까지 증가시켰다.

3. 결과 및 토론

가. 무정질 AlO_x 형판 위 PbZrO₃ 나노튜브 합성
PbZrO₃ 페롭스카이트 나노튜브의 합성은 졸-겔 형판 합성법^[5]에 의해서 이루어졌다. 페롭스카이트형, PbZrO₃ 나노튜브는 Zr(OBu)₄와 Pb(OAc)₂·3H₂O 용액의 킬레이트 상태의 졸-겔 과정에서 전구체 용액을 0.2 μ m의 직경과 50 μ m의 길이의 세공을 가지고 있는 Whatman 양성 필터에 코팅하여 같은 크기와 모양의

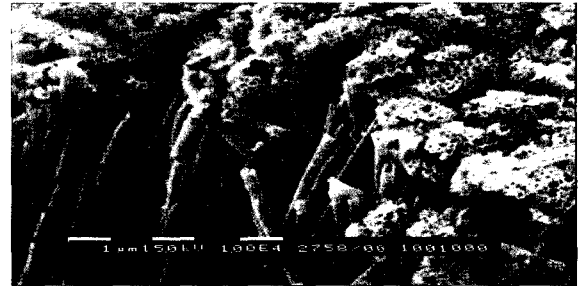
튜브를 제조하는 공정이다.

나노튜브의 형성을 위해서 AlO_x 형판을 전구체 형태의 PbZrO₃ 용액에 약 1분 동안 담근다(dip-coating method). 이 과정에서 형판의 한 쪽 면에 테이프를 마스킹을 하여 담그거나, 스프레이를 이용하여 용액을 형판의 한 면에 분산하였을 때 효과적으로 튜브가 형성됨을 확인하였다. PbZrO₃ 코팅된 형판은 공기 중에서 말린 후, 650°C에서 소결하였다.

나. PbZrO₃ 나노튜브의 형성특성

초기 SEM 분석을 통한 모형에서 알 수 있듯이, 여분의 코팅된 박막표면을 사포로 문질러 제거하지 않으면 이미 알려진 박막을 형성하였다(그림 3 a)-표면의 검은 부분). 우리는 이전의 실험^[11,12]을 통해서

a)



b)



[그림 3] a) Top view of PbZrO₃ bundles and thin film which illustrated the formation of open tubes with an outer diameter of 200nm and thin film in the portion of surfaces. b) Energy dispersive X-ray spectrometric analysis with the presence of (Pb, Zr) on PbZrO₃ bundle.

0.8M 졸-겔 용액으로부터 형판 AlO_x 형판 위에 박막이 형성된다는 것을 보고하였다. 보다 묽은 0.1M, 0.5M, 그리고 0.6M 용액은 AlO_x 형판 표면에 박막이 형성되지 않는다. 그림 3 a)는 염기용액에서 형판을 제거한 후, PbZrO_3 튜브 다발을 위에서 바라본 일부의 SEM 표면 형상을 보여주고 있다. 이 PbZrO_3 시료는 650°C 에서 소결하였으며, 보다 확대한 SEM 사진에서 튜브 형태를 확인할 수 있었다.

그림 3 b)는 EDS 분석을 통해서, SEM 사진에서 보았던 나노튜브 PbZrO_3 표면에 원소 Pb와 원소 Zr이 존재함을 확인하였다. 다른 한편으로, 원소 Al의 피크가 없기 때문에 염기용액에서 AlO_x 형판이 제거되었음을 보여준다.

다. PbZrO_3 나노튜브의 구조특성

1) PbZrO_3 분말 및 튜브의 X-선 회절

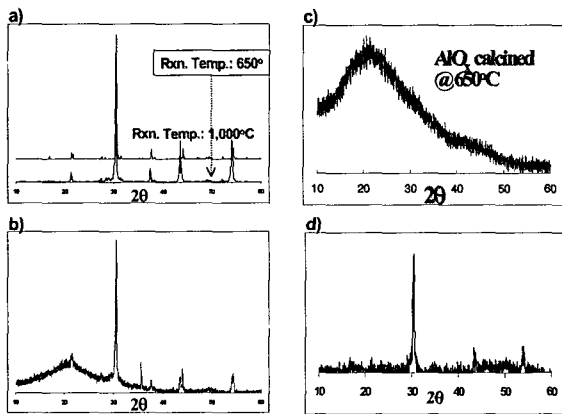
그림 4는 650°C 와 1000°C 사이에서 소결된 분말시료와 나노튜브시료에 대한 X-선 회절(XRD) 모형을 보여주고 있다. 그림에서처럼 분말시료는 입자가 크

기 때문에 X-선 회절모형이 분명하여 표준물질의 X-선 회절모형으로서, 나노튜브와 박막의 X-선 회절모형과 비교하였다. 그림 4 a)는 표준물질인 분말시료의 X-선 회절모형으로 반강유전성 물질의 결정상인 사방정계를 전형적으로 보여준다. 또한, AlO_x 형판과 함께 박막 형태로 측정된 그림 4 b)의 X-선 회절모형은 그림 4 a)의 X-선 회절모형과 일치하며, 무정질의 시료에서 볼 수 있는 넓은 피크를 포함하고 있다. 이를 확인하기 위하여 AlO_x 형판만을 650°C 에서 소결한 후, 측정된 X-선 회절모형은 그림 4 c)와 같다. 그림 4의 b)와 c)에서 보여준 무정질의 AlO_x 형판의 X-선 회절모형은 넓은 띠로서, 특정한 피크를 가지지 못 한다. 염기용액에서 AlO_x 형판을 제거한 후, 측정된 X-선 회절모형은 그림 4 d)와 같다. 그림 4 d)의 X-선 회절모형은 그림 4 b)의 X-선 회절모형에서 무정질 AlO_x 형판의 X-선 회절모형을 제거된 모형이다. 따라서 피크의 세기에서 차이는 있지만, 피크 위치에서 PbZrO_3 나노튜브 결정이 분말시료와 같은 반강유전체의 사방정계임을 확인하였다.

2) 결정립 크기

나노재료의 중요한 연구과제는 입자의 크기에 따라서 물리적 특성의 변화를 측정하는 것이다. 예를 들면, 나노크기의 재료는 입자의 크기가 작아짐에 따라 물리적 특성이 변화하여 양자역학적 특성을 보인다 마이크로미터의 입자크기에서 보였던 강자성의 특성이 오히려 나노미터의 입자크기에서 반자성의 특성으로 나타난다^[13,14].

화합물 PbZrO_3 나노튜브의 X-선 회절 모형을 이용하여 결정립의 크기를 측정하였다. 그림 4 b)와 d)에서 보여준(202) 피크($2\theta = 37.54^\circ$)의 회절곡선의 FWHM(full width at half maximum) 값을 이용하여 결정의 크기를 계산하였다. 두께 계산에 이용한 식은 Scherrer 식이며, 이는 대단히 작은 결정은 회절범의 확대(broadening)-작은 각의 발산-가 일어난다 회절곡선의 폭은 결정의 두께가 얇아질수록 넓어진다^[15]. X-선 회절모형의 피크 폭에 대한 계산 결과, 박막의 결정립의 크기는 15.4nm임이 확인할 수 있었다.

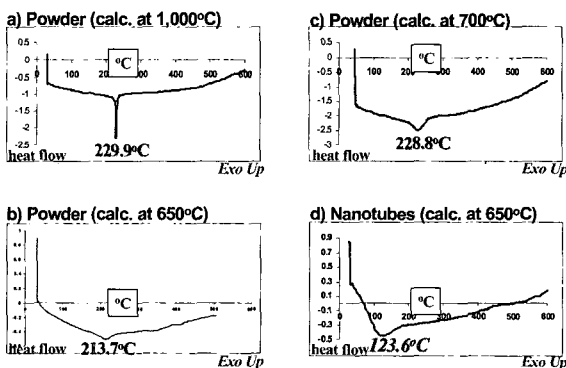


[그림 4] a) X-ray diffraction pattern of the PbZrO_3 powder calcined at 650°C and $1,000^\circ\text{C}$. b) X-ray diffraction trace of the PbZrO_3 nanotubes with AlO_x membrane calcined at 650°C . c) X-ray diffraction trace of AlO_x membrane calcined at 650°C . d) X-ray diffraction trace of PbZrO_3 nanotubes without AlO_x membrane in the 6M-NaOH solution.

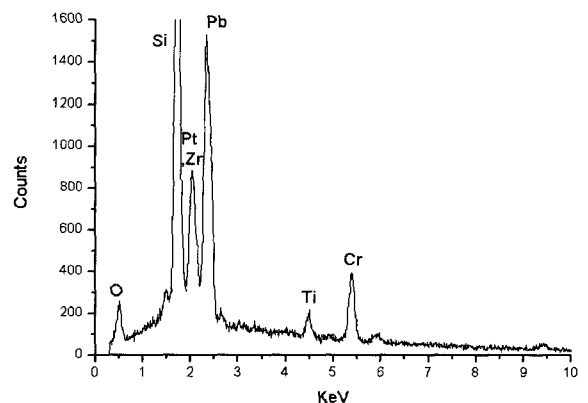
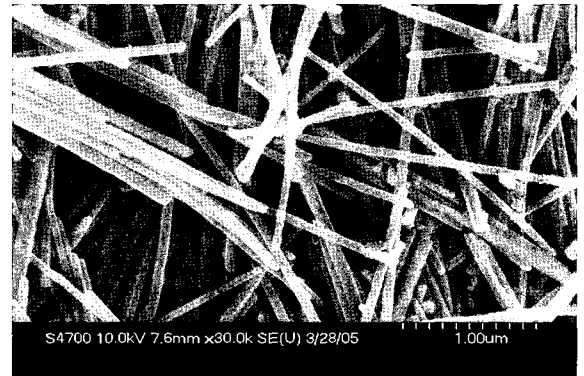
3) PbZrO₃ 분말 및 튜브의 상전이 온도(Curie Temperatures)

DSC 실험은 컴퓨터 프로그램의 제어로 진행되는 DSC 2010(TA instruments thermal analyzer)를 이용하였다. 일반적으로, 시료는 6M-NaOH 염기 용액에서 AlO_x 형판을 제거한 2mg의 PbZrO₃ 나노튜브와 PbZrO₃ 분말을 알루미늄 팬에 봉인하여 도가니 안에 넣고, DSC 온도를 실온에서 600°C까지 가열하였다. 각각의 결과는 그림 5와 같다. 그림 4에서 보여준 결과에서 소결온도의 증가와 함께, X-선 회절피크의 넓이는 좁아지고 측정된 분말시료의 입자크기는 증가한다(그림 5 a), c), 그리고 b) 순서임). 또한, 상전이 온도 (Curie temperature)도 소결온도가 650°C, 700°C와 1000°C로 증가함에 따라서 피크위치가 213.7°C, 228.8°C와 229.9°C로 각각 증가하며, 피크모양은 보다 좁아지고 피크의 세기는 증가한다. 표준물질인 PbZrO₃ 분말시료의 상전이 온도는 그림 1 b)에^[1,2] 나타난 온도와 일치하였다. 상전이 온도에서 사방정의 반강유전체 상(A₀)으로부터 입방정의 상유전체 상(P₀)으로 전이가 일어난다. 650°C에서 소결한 PbZrO₃ 나노튜브의 상전이 온도는 PbZrO₃ 입자의 크기가 X-선 회절실험을 통해서 계산한 15.4nm로 작아졌기 때문에 123.6°C로 비정상적으로 낮아지고, 피크의 모

양은 크게 넓어졌다. 표준물질인 PbZrO₃ 분말시료의 DSC 분석은 상전이 온도가 입자크기와 용액의 농도에 따라서 커다란 온도범위, 213.7°C에서 229.9°C까지 확인되었다. 상전이 온도의 감소는 분말시료의 입자크기가 작아짐을 나타낸다. 따라서, PbZrO₃ 나노튜브의 경우, 상전이 온도의 비정상적인 감소와 넓은 피크는 입자크기의 급격한 감소를 나타낸다. 이것은 입자크기의 감소로 대부분의 원자들이 입자 표면에 존재한다. 결합이 매우 높은 방향성을 지님에도 불구하고, 액체상과 고체상 사이의 표면장력에 기초한 열역학적인 모델을 이 체계에 적용할 수 있다^[16].



[그림 5] Curie temperatures of PbZrO₃ powder and nanotubes: a) Bulk powder calcined at 1,000°C. b) Fine powder calcined at 650°C. c) Fine powder calcined at 700°C. d) Nanotubes calcined at 650°C without AlO_x membrane in the 6M-NaOH solution



[그림 6] Top) FESEM images and Bottom) EDX images of PbTiO₃ nanotubes without AlO_x membrane on the epoxy.(This work was in progress with the aid of Prof. Sang-Don Bu at physics department of Chunbuk National University)^[15].

4. 향후 연구: Pb(Zr, Ti)O₃ 나노튜브의 형상과 특성

650°C 소결한 PbZrO₃-PbTiO₃ 나노튜브와 AlO_x 형판을 0.8M NaOH 용액에 1시간동안 담가서 AlO_x 형판만을 제거한다. 시료는 Anatech sputter coater 를 이용하여 20nm-Au를 코팅하여 Phillips 505 microscope로 시료의 형상을 분석하였다. 그림 6은 주사전자현미경(SEM) 분석에 의해서 확인한 결과이다. 또한, EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 위해서 Kevex Super 8000 Microanalyzer를 사용하였다. 분석결과, SEM 사진의 PbZrO₃-PbTiO₃ 나노튜브는 납(Pb)원자와 티타늄(Ti), 그리고 지르코늄(Zr)원자가 존재함을 확인하였다. 이상과 같이, 합성된 PZT의 물리적 특성연구를 계속 수행할 예정이다.

감 사

본 연구는 공군사관학교 동환 연구기금(Dong-Hwan Research Foundation at Korea Air Force Academy)으로 이루어졌으며, KSC는 기금을 제공한 최동환 회장(Mr. Dong-Hwan Choi)께 감사한다.

참 고 문 헌

[1] 장지근, 임성규, 장호연, "Piezoelectric Ceramics 메모리 커패시터용 Pb(ZrxTl-x)O₃ 강유전체 박막의 제작과 특성", 집문당, 1971.
 [2] Jaffe, B.; Cook, W. R.; Jaffe, H., "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, 1971.
 [3] Noheda, B. et al., Jona, *Appl. Phys. Lett.*,

1962, 74, 2059.
 [4] Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, Inc., Chapter 13, 1996.
 [5] Shirane, G.; Sawaguchi, S.; Takagi, Y., *Phys. Rev.*, 1951, 84, 476.
 [6] Sawaguchi, E., *J. Phys. Soc. Japan*, 1953, 8, 615.
 [7] Tennery, V. J., *J. Am. Cer. Soc.*, 1966, 49, 483.
 [8] Forker, M.; Hammesfahr, A., *Z. Phys.*, 1972, 255, 483.
 [9] Shatalov, G. E.; Filip'ev, V. S.; Katsnel'son, L. M.; Fesenko, E. G., *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1974, 19, 412.
 [10] Sharma, H. B.; Mansingh, A. *J. Mater. Sci.* 1998, 33, 4455~4459.
 [11] Hernandez, B. A.; Chang, K. S.; Fisher, E. R.; Dorhout, P. K., *Chem. Mat.*, 2002, 14, 480.
 [12] Chang, K. S.; Hernandez, B. A.; Fisher, E. R.; Dorhout, P. K., *J. Kor. Chem. Soc.*, 2002, 46(3), 242.
 [13] Lubrosky, F. E. *J. Appl. Phys.* 1961, 32, 171S.
 [14] Weissmuller, J. *In Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* Cammarata, A. S. E. a. R. C., Ed.; Institute of Physics Publishing: London, 1996, p.266.
 [15] Cullity, B. D. "Elements of X-ray Diffraction", 2nd ed. Addison-Wesley Publishing Company Inc.: USA, 1978, chapter 3-7.
 [16] Goldstein A. N.; Echer, C. M.; Alivisatos, A. P. *Science* 1992, 256, 1425~1427.