

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃계에 Yttria 첨가시 미세구조와 전기적 물성변화에 관한연구

김창삼 · 이응상
한양대학교 공과대학 무기재료공학과
(1987년 2월 12일 접수)

Microstructure and Electrical Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Ceramics Modified with Yttria

Chang-Sam Kim and Eung-Sang Lee
Dept. of Inorganic Materials Eng. Han Yang University
(Received February 12, 1987)

요 약

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ 3 성분계의 rhombohedral 영역에서 미세구조를 변화시키기 위해 Ti⁴⁺나 Zr⁴⁺ 보다 원자반경이 큰 Y³⁺를 산화물로 첨가하였다. grain의 크기, 격자상수, yttrium의 분포와 Curie 온도 압전을 hysteresis loops를 측정 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이계의 rhombohedral 영역에 yttria를 첨가하면 격자상수 a와 α 가 모두 변한다. 이때 Curie 온도는 (90- α) 값에 비례한다.
2. 이 계에서 yttria는 ferroelectric domain-wall의 이동도를 감소시킨다.
3. 하소전 yttria를 첨가하였을때 grain 성장이 억제되지 않는 것은 액상의 증가때문이다.
4. yttria의 고용한계는 0.5 wt%이며, 그 이상 첨가하면 yttria-rich인 제 2상이 생성된다.

ABSTRACT

It is investigated that the determination of the correlation between the change of microstructure and electrical properties. Yttria is added to the composition of rhombohedral region in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ ternary system.

Average grain size, lattice parameters and distribution of yttrium are characterized by XRD, SEM and EDS. Electrical properties are determined by measurement of Curie temperature, piezoelectric properties and hysteresis loops.

The results are as follows;

1. Both lattice parameters, a and α , are changed by addition of yttria to the composition of rhombohedral region in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ ternary system and Curie temperature is proportional to the values at (90- α).

2. Addition of yttria decreases the extent of ferroelectric domain-wall motion.
3. Addition of yttria before calcination promotes grain growth. It is because of increasement of liquid phase.
4. The solubility limit of yttria is 0.5wt% in this system. Further addition of yttria causes the formation of yttria-rich second phase.

I. 서 론

압전재료인 $Pb(Ti-Zr)O_3$ 계는 그 주성분인 PbO 의 휘발성때문에 제현성이 문제가 되었다. 따라서 PbO 휘발을 억제하고 압전특성을 향상하기 위한 연구가 활발히 진행되었다. 이런 연구중에는 $Pb(Ti-Zr)O_3$ 계에 첨가제를 첨가한 연구도 있었으나, 1960년 Smolenskii가 perovskite 구조의 A-site 와 B-site 에 여러가지 원자들을 치환시킨 복합 perovskite 화합물을 제시함으로써 그 연구범위가 넓어지게 되었다.¹⁾ 복합 perovskite와 $Pb(Ti-Zr)O_3$ 계의 고용체는 PbO 의 휘발이 $Pb(Ti-Zr)O_3$ 계에 비하여 적기때문에 기공율이 적은 고밀도의 소결체를 얻을 수 있다. 따라서 전기기계결합계수 (electromechanical coupling factor), 유전상수 (dielectric constant), 기계적품질계수 (mechanical quality factor)가 큰 압전재료를 얻을 수 있다. 복합 perovskite 중 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (이하 PMN으로 약술)는 강유전체로서 Curie 온도가 $-15^\circ C$ 이며, 이때의 유전상수가 12,600 이고, $10^\circ C$ 에서의 자발분극 (spontaneous polarization)이 6×10^{-6} coulombs/cm²이다. 이것은 Curie 온도가 너무 낮아 상온 이상의 온도에서 압전체로 사용하기에 부적당하기 때문에 Curie 온도를 높이기 위한 연구가 행하여졌다. 그 결과 나온 것이 $xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - yPbTiO_3 - zPbZrO_3$ ($x + y + z = 1$) 계로 Curie 온도도 높고 상온에서 높은 압전특성을 갖게 되었다.²⁾ $PbTiO_3$ (이하 PT로 약술)와 $PbZrO_3$ (이하 PZ로 약술)의 Curie 온도는 각각 $495^\circ C$ 와 $230^\circ C$ 이다.

Fig. 1은 PMN-PT-PZ계의 상온에서의 상태도이다. PMN은 pseudo-cubic, PT는 tetragonal, PZ는 rhombohedral 구조를 갖고 있다. Fig. 2는 PT-PZ의 상태도이다. 이 상태도에서 tetragonal과 rhombohedral 상의 경계를 morphotropic phase boundary (이하 MPB라 약술)라 하며, 이 부근에서 압전체로서 우수한 특성을 나타낸다. 이는 MPB 부근에서 tetragonal과 rhombohedral 두상이 공존함에 따라 분극할 수 있는 방향의 수가 많아지기 때문이다.³⁾ 이렇게 전기적 특성이 우수한 MPB가 PT-PZ계인 경우는 한

점에 국한되나 PMN-PT-PZ계인 경우는 선이 되기 때문에 그 범위가 넓어져 요구하는 전기적 특성에 따라서 조성을 선택할 수 있다.

PMN-PT-PZ 계에 여러가지 첨가제를 첨가한 연구보고가 있었으나,^{4), 5)} 첨가제의 종류와 첨가량에 따른 전기적 특성 변화만 보고되었을 뿐 미세구조의 변화와 전기적 특성과의 관계에 관한 보고는 적다. 岡崎는 tetragonal 구조인 PT에 La_2O_3 와 $La_2O_3 \cdot 2TiO_2$ 를 첨가하였을 때의 유전특성과 적자상수의 변화를

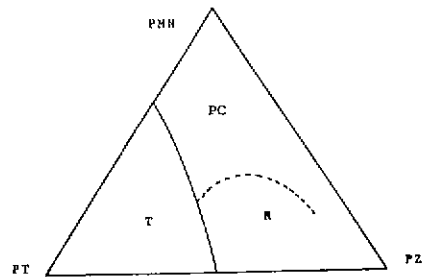


Fig. 1. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}) - PbTiO_3 - PbZrO_3$ phase diagram PC: pseudo, T: tetragonal, R: rhombohedral.

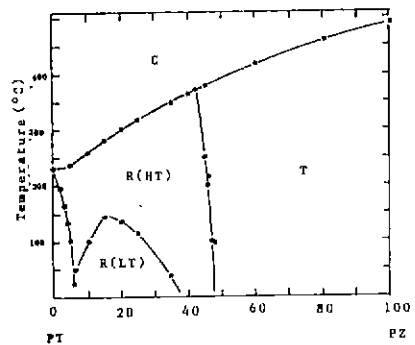


Fig. 2. $PbTiO_3 - PbZrO_3$ sub-solidus phase diagram C: cubic, T: tetragonal, R(HT): high type rhombohedral R(LT): low type rhombohedral.

조사하였다. 그 결과 *c* 축과 *a* 축의 비인 *c/a*가 크면, 즉 상유전체인 cubic 구조에서 변형이 많이되어 tetragonality가 증가하면 Curie 온도가 높아진다고 보고하였다. 본 연구의 목적은 PMN-PT-PZ 계의 rhombohedral 구조 영역에서 미세구조의 변화와 전기적 특성과의 사이에 어떤 관계가 있는지 알아보는 것이다. 사용한 첨가제는 yttria로 6배위일때 이온반경이 0.90 Å으로, 0.72 Å인 Zr⁴⁺나 0.605 Å인 Ti⁴⁺와 크기 차이가 크기때문에, 이온반경이 비슷한 첨가제(예: Fe³⁺; 0.55 Å, Ni²⁺; 0.69 Å)에 비하여 고용 한계가 적고 첨가효과가 뚜렷하게 나타나리라 예상된다. 미세구조의 관찰은 XRD, SEM, EDS를 사용하여 결정구조, 격자상수, 평균입径, yttrium의 분포를 알아보았다. 전기적 특성은 Curie 온도, Kp, hysteresis loop를 조사하였다.

II. 실험방법

II-1 시편제조

본 실험에 사용된 원료는 Table 1과 같다. 원료는 건조기에서 함량이 될 때까지 건조시킨 후 Table 2와 같은 조성으로 조합하였다. 조합된 시료를 plastic 용기 속에서 증류수와 rubber-line ball을 사용하여 8시간 혼합하였다. 밀도차에 의한 입도분리를 방지하기 위해서 마녀 유발에서 유발으로 저으면서 적외선 lamp를 사용하여 건조하였다. 하소는 뚜껑이 있는 alumina 도가니를 사용하여 900°C에서 2시간 유지하였다. 하소한 시료를 분쇄한 후 약간의 증류수를 넣어 700kgf/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형시편은 두께가 1.8 mm인 disc 형으로 성형하였다. 성형시편을 120 ± 5°C인 건조기에서 함량이 될 때까지 건조하였다. 휘발성이 강한 PbO의 휘발을 막기위해 밀폐된 도가니 속에 5g의

분위기분말을 넣었다. 사용한 분위기분말은 PbO와 ZrO₂를 몰비 1:1로 혼합하여 900°C에서 1시간 유지시켜 합성한 PbZrO₃ 분말을 사용하였다. 소성온도를 결정하기위해 1200°C에서 1325°C까지 25°C 간격으로 소성하였으며, 최고온도에서 1시간 유지하였다. 승온과 냉각은 200°C/hr로 하였다.

II-2 물성측정

니크롬 발열체를 이용한 전기로에서 수온온도계와 RCL meter (Philips PM 6303)를 이용하여 1 KHz로 측정하였다. 상온에서 300°C까지 10°C 간격으로 유전상수를 측정하였으며, Curie 온도 부근에서는 5°C간격으로 측정하였다. 승온속도는 10°C/min으로 하였다. 분극처리는 120°C의 silicon oil 속에서 30 KV/cm의 적류전압을 1시간 걸은 후 전압을 계속 유지시키면서 fan을 이용 상온까지 떨어뜨렸다. 분극처리 후 24시간이 지난 다음 압전특성을 측정하였다. Kp 값은 다음 식을 사용하였다.²⁾

$$K_p^2 = \frac{\eta_1^2 - (1 - \alpha^E)^2 f_a^2 - f_r^2}{2(1 + \alpha^E) f_a^2} \div \frac{2.51 f_a^2 - f_r^2}{2 f_a^2}$$

f_a: antiresonant frequency (CPS)

f_r: resonant frequency (CPS)

α^E: Poisson's ratio

η₁: root of a Bessel equation

hysteresis loop는 Sawyer-Tower circuit를 사용하여 조사하였다. 걸어준 전장의 세기는 1 KV/mm이었다. 시편의 표면을 미세연마 후 화학적 etching을 하여 광학현미경과 SEM으로 표면을 관찰하였다. inter-

Table 1. Raw Materials Used for Sample Preparation.

| Raw Material | Purity (%) | Maker |
|--------------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| PbO | Extra pure (98.0) | Junsei Chemical Co. |
| MgO | GR Reagent (98.0) | Shinyo Pure Chemical Co. Ltd |
| Nb ₂ O ₅ | GR Reagent (99.9) | Fluka AG. |
| TiO ₂ | GR Reagent | Hanawa Pure Chemical Industries Ltd. |
| ZrO ₂ | Extra pure | Hanawa Pure Chemical Industries Ltd. |
| Y ₂ O ₃ | GR Reagent (99.99) | Rare Materials Co. |

Table 2. Batch Composition.

| Symbol | Basic composition (mole ratio) | | | Additive (wt.%) | |
|----------------|--|--------------------|--------------------|-------------------------------|-----|
| | Pb(Mg _{1/3} , Nb _{2/3})O ₃ | PbZrO ₃ | PbTiO ₃ | Y ₂ O ₃ | PbO |
| P ₂ | 0.25 | 0.375 | 0.375 | — | 1.0 |
| 1 Y | 0.25 | 0.375 | 0.375 | 0.1 | 1.0 |
| 3 Y | 0.25 | 0.375 | 0.375 | 0.3 | 1.0 |
| 5 Y | 0.25 | 0.375 | 0.375 | 0.5 | 1.0 |
| 7 Y | 0.25 | 0.375 | 0.375 | 0.7 | 1.0 |
| 9 Y | 0.25 | 0.375 | 0.375 | 0.9 | 1.0 |

cept method 로 평균입경을 구했다. yttrium의 분포와 제 2 상의 생성여부를 알기위해 EDS를 사용 yttrium dot mapping 을 하였다. yttria첨가에 따른 결정구조의 확인과 격자상수를 구하기 위해 X-ray diffraction pattern을 분석하였다. 결정구조의 분석은 각 시편을 20 ~ 60°까지 4°/min의 scanning speed로 분석하였다. 격자상수를 구하기위해 44 ~ 46° 사이의 (200), 37 ~ 39°사이의 (111), 30 ~ 32° 사이의 (110) peak 를 이용하였다. 각도 보정을 위해 silicon standard 를 사용하였다. 격자상수를 구하기위한 XRD분석조건은 다음과 같다.

target : Cu filter : Ni
 voltage : 35 KV ampere : 25 mA
 scanning speed : (1 / 4 °) / min
 chart speed : 20 mm/min
 full scale count : 4 K cps
 TC : 5 sec DS = 1 ° RS = 0.15 mm SS = 1 °

III. 결과 및 고찰

Northrop 의 보고에 의하면 PbO 의 휘발은 2 단계로 진행되며, 그 결과 전하를 띠지않은 공공이 생긴다.⁷ 1 단계는 시편 내부의 미반응 PbO가 vapor transport mechanism에 의해 휘발한다. 2 단계는 Pb²⁺, O²⁻ 이온이 표면으로 확산되어나와 표면에서 결합하여 PbO 가 되어 휘발한다. Fig. 3은 소성온도에 따른 밀도와 흡수율이다. 1300°C에서 밀도가 가장 높았으나 이론 밀도의 96% 이었다. 이 계가 액상소결로 진행되기 때문에 도세관형의 작용으로 소결이 용이함에도 불구하고 밀도가 낮게 나온 것은 PbO가 휘발하여 나갔기 때문이다. 이는 분위기를분말인 PbZrO₃의 소결온도 부근에서의 PbO activity가 시편 내부의 미반응 PbO activity 보다 낮아⁸⁾ PbO의 1 단계 휘발을 막지 못했

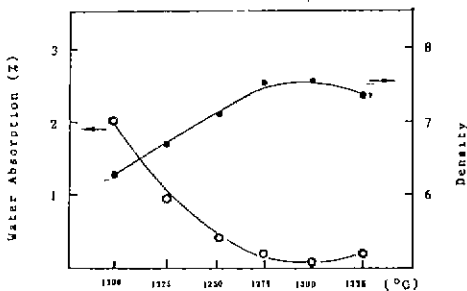


Fig. 3. The change of water absorption and bulk density with temperature in P₂.

기 때문이라 생각된다. PbO의 휘발에 의해서 일어나는 부족량을 보상하기위해 첨가하는 것이 과잉 PbO이다. Fig.4는 1300°C에서 소결한 시편의 과잉 PbO 첨가량에 따른 밀도와 흡수율의 변화이다. 1 wt% 첨가시 가장 높은 밀도를 나타내고 있다. 그 이상 첨가하면 밀도가 떨어진다. 이것은 1 wt% 첨가시 과잉 PbO가 보상작용을 잘 한다는 것을 의미하며, 그 이상 첨가하면 하소한 시편에 미반응 PbO의 양이 증가하게 된다. 증가한 미반응 PbO는 소결중 1 단계 휘발 과정을 통하여 급격하게 휘발하며 시편 내부에 결함을 만들게되어 밀도를 떨어뜨리는 것으로 생각된다. 따라서 높은 밀도를 얻기 위해서는 과잉 PbO를 다량 첨가하는 것보다 하소과정에서 미반응 PbO를 완전히 제거하여 1 단계 휘발을 막고, 소결중 시편 외부의 PbO 분압을 내부의 PbO 분압과 평형이 되도록 유지시켜 2 단계 휘발을 막아야 한다. Fig. 5는 미세연마 후 etching 한 시편의 주사전자현미경 사진과 동일한 부분에서 EDS를 사용하여 yttrium을 dot mapping 한 사진이다. 평균입경은 yttria 첨가량이 많아지면 커진다. 이는 주사전자현미경사진에서 9Y 시편의 grain boundary나 neck area가 5Y나 7Y보다 뚜렷하다는 점에서 9Y가 5Y나 7Y보다 액상이 많이 존재했다고 볼 수 있다. 따라서 yttria 첨가량이 증가함에 따라 grain이 커지는 것은 액상의 증가에 의해서라 생각된다. yttrium dot mapping 사진에서 5Y는 yttrium이 고루 분포하고 있다. 그러나 7Y나 9Y에는 yttrium이 많이 고용된 부분이 있다. 이 yttrium이 많은 부분이 주사전자현미경 사진에서 하나의 grain을 이루고 있는 것을 볼 수 있다. 그러므로 PMN-PZ-PT계에 yttria의 고용한계는 0.5 wt%이다. 그리고 yttria는 고

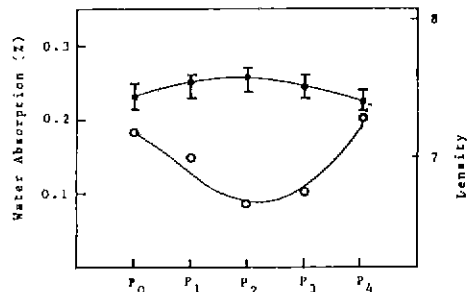


Fig. 4. The change of water absorption and bulk density with excess PbO content in the specimens sintered at 1300°C : P₀; 0, P₁; 0.5, P₂; 1.0, P₃; 1.5, P₄; 2.0 (wt %).

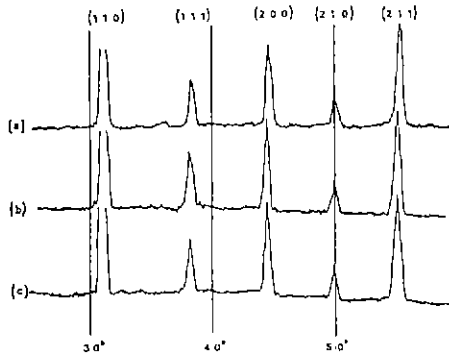


Fig. 6. X-ray diffraction patterns in the specimens sintered at 1300°C : (a) P₂ (b) 1 Y (c) 5 Y

용한계가 넘으면 일부가 액상량을 다소 증가시켜 grain 성장을 촉진하며, 나머지는 제 2 상을 형성한다.

Tetragonal 구조는 44 ~ 46° 사이에서 (002)와 (200)이 분리되어 나타나며, rhombohedral 구조는 이곳에서 (200)만 나타난다.⁹⁾ Fig. 6은 소성시편의 XRD 분석 결과로 44 ~ 46° 사이에서 (200)만 나타난다. 즉 소성시편이 rhombohedral 구조인 것을 알 수 있다. Table 3은 yttria 첨가에 따른 격자상수의 변화이다. 결정구조가 상유전체인 cubic 구조에서 변형이 많이되면 (90

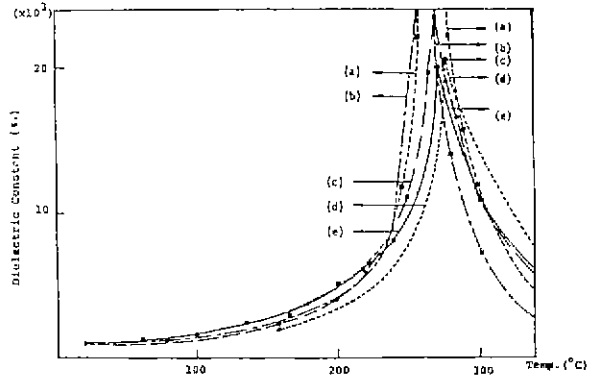


Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant in the specimens sintered at 1300°C : (a) P₂ (b) 1 Y (c) 3 Y (d) 7 Y (e) 9 Y.

-α) 값이 커진다. 이는 tetragonal 구조에서 c/a가 커지는 것과 같은 변화이다. Fig. 7은 온도에 따른 유전상수의 변화로 이 그림에서 Curie 온도를 구할 수 있다. 격자상수의 변화와 Curie 온도와의 관계를 알아보기 위해 yttria 첨가량에 따른 (90 - α) 값과 Curie 온도 변화를 정리한 것이 Fig. 8이다. 이 그림에서 yttria가 완전히 고용되어 제 2 상이 나타나지 않는 5 Y까지는 (90 - α) 값과 Curie 온도가 서로 비례관계가

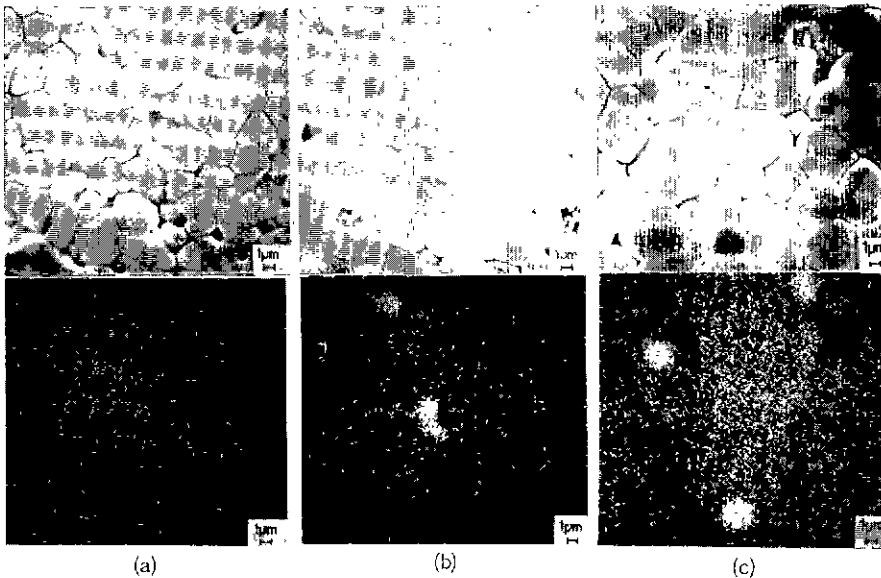


Fig. 5. Scanning electron micrographs of surface and X-ray dot mapping of yttrium in the specimens sintered at 1300°C : (a) 5 Y (b) 7 Y (c) 9 Y.

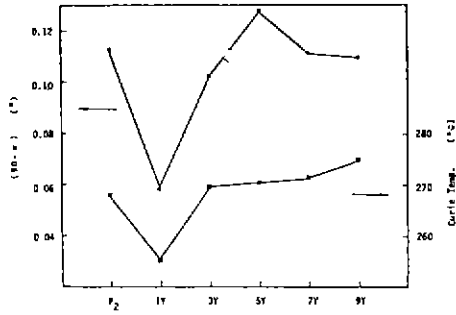


Fig. 8. The change of $(90 - \alpha)$ and Curie temperature with yttria content in the specimens sintered at 1300°C .

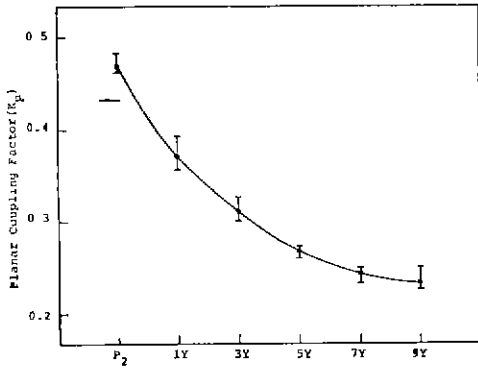


Fig. 9. The change of planar coupling factor with yttria content in the specimens sintered at 1300°C .

Table 3. The Change of Lattice Parameters with Yttria Content in the Specimens Sintered 1300°C .

| Sample Symbol | a (Å) | α (°) |
|----------------|--------|--------------|
| P ₂ | 4.0467 | 89.8871 |
| 1Y | 4.0666 | 89.9421 |
| 3Y | 4.0666 | 89.8975 |
| 5Y | 4.0665 | 89.8703 |
| 7Y | 4.0657 | 89.8886 |
| 9Y | 4.0648 | 89.8900 |

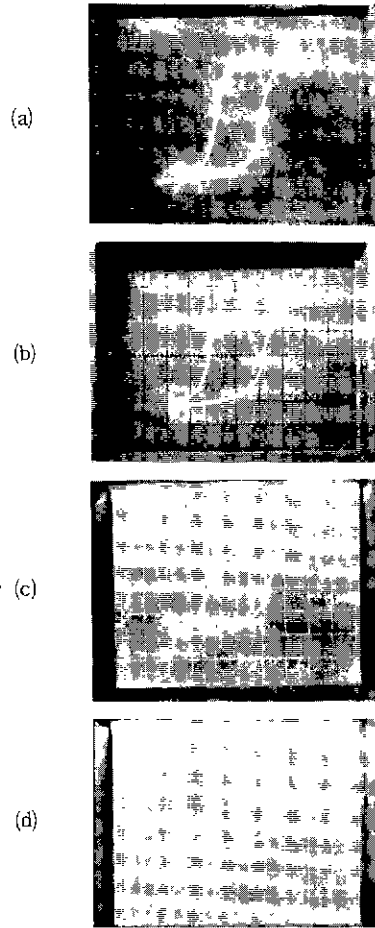


Fig. 10. The change of hysteresis loops with yttria content in the specimens sintered at 1300°C : (a) P₂ (b) 1Y (c) 5Y (d) 7Y. vertical scale 20 $\mu\text{C}/\text{cm}$ per division, horizontal scale 3000 V/cm per division.

있음을 알 수 있다. 따라서 Curie 온도는 격자가 상유 전체인 cubic 구조에서 변형된 정도에 의해 결정된다.

Fig. 9, 10은 각각 yttria 첨가에 따른 K_p 값과 hysteresis loop이다. yttria 첨가에 따라 K_p 값은 떨어진다. Fig. 10은 시편을 열적으로 depolarize 한 시편의 D-E hysteresis loop이다. P₂는 정상적인 강유전체의 hysteresis loop를 나타내고 있다. 그러나 yttria의 첨가량이 많아질수록 aging 시에 일어나는 coercive field의 증대를 수반하는 전기적피로현상과 같은 현상이 일어나고 있다. 이는 yttria가 일체재배열을 방해하기 때문이라 생각되며, K_p 값 저하의 원인이 된다.

IV 결 론

1. PMN-PT-PZ계의 rhombohedral 영역에 첨가제로 yttria를 첨가하면 격자상수 a와 α가 변한다. 이때 Curie 온도는 (90 - α) 값에 비례한다.
2. PMN-PT-PZ계에서 yttria는 ferroelectric domain wall의 이동을 어렵게 한다.
3. 하소전 yttria를 첨가하였을 때 grain 성장에 억제되지 않는 것은 액상의 증가 때문이다.
4. yttria의 고용한계는 0.5 wt %이며, 그 이상 첨가하면 yttria-rich인 제 2상이 생성된다.

References

1. G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds," *Soviet Phys. Solid State (English Transl.)*, 1(10) 1429-37 (1960).
2. H. Ouchi, K. Nagano and S. Hayakawa, "Piezoelectric Properties of Pb(Mg^{1/3}Nb^{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Solid Solution Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 48(12) 630-35 (1965).
3. 田中哲郎, 岡崎 清, 一ノ瀬昇, "壓電セラミック材料", pp. 32~6, 學獻社, 東京(1973).
4. H. Ouchi, "Piezoelectric Properties and Phase Relation of Pb(Mg^{1/3}Nb^{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Ceramics with Barium or Strontium Substitutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, 51(3) 169-76 (1968).
5. H. Ouchi, M. Nishida and S. Hayalcaawa, "Piezoelectric Properties of Pb(Mg^{1/3}Nb^{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Ceramics Modified with Certain Additives," *ibid.*, 49(11) 577-82 (1966).
6. 岡崎 清, "セラミックス誘電體工學", pp. 283~86, 學獻社, 東京(1979).
7. D.A. Northrop, "Vaporization of Lead Zirconate-Lead Titanate Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(9) 441-45 (1967).
8. R.B. Atkin and R.M. Fulrath, "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate-Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, 54(5) 265-70 (1971).
9. K. Kakegawa, J. Mohri, K. Takahashi, H. Yamamura and S. Shirasaki, "Compositional Fluctuation of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ near Tetragonal-Rhombohedral Phase-Boundary," *J. Jap. Chem. Soc.*, (5) 717-21 (1976).