

Morphotropic Phase Boundary 영역의 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Co}, \text{Nb})\text{O}_3$ 계 고용체의 격자변형에 따른 강유전 특성 변화

이전국 · 정형진
한국과학기술원, 무기재료연구소
(1988년 7월 13일 접수)

Variations of Ferroelectric Properties by Unit Cell Distortion of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Co}, \text{Nb})\text{O}_3$ Solid Solution in Morphotropic Phase Boundary

Jeon-Kook Lee and Hyung-Jin Jung
Inorganic Materials Research Lab. KAIST
(Received July 13, 1988)

요 약

X선 회절분석을 통하여 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Co}, \text{Nb})\text{O}_3$ 고용체를 관찰하였다. 상온에서 rhombohedral, tetragonal, pseudocubic 결정상을 포함하고 있다. $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 에 $\text{Pb}(\text{Co}, \text{Nb})\text{O}_3$ 를 치환함에 따라 4-fold 대칭성에서 3-fold 대칭성 결정상으로 변화한다. $\text{Pb}(\text{Co}, \text{Nb})\text{O}_3$ 치환량이 늘어남에 따라 단위격자 a 축 방향의 팽창 및 c 축 방향의 수축이 동시에 일어나면서 결정상의 변화가 이루어진다. 소결온도가 높을수록, $\text{Pb}(\text{Co}, \text{Nb})\text{O}_3$ 치환량이 적을 때부터 단위격자 변형이 일어난다.

Tetragonal 결정상과 rhombohedral 혹은 pseudocubic 결정상이 공존하는 영역에서 고용체의 강유전성이 최대치를 나타내고 있다.

ABSTRACT

$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Co}, \text{Nb})\text{O}_3$ systems were investigated by x-ray diffraction method. System contains rhombohedral, tetragonal, and pseudocubic structures at room temperature. Crystal symmetry was changed from 4-fold symmetry to 3-fold symmetry by substituting $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PCN, to $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$; PZT. As the substituted PCN concentration was increased, an increase in a-axis direction and a decrease in c-axis in the perovskite structure were occurred simultaneously, so that the crystal symmetry was changed into such way. In the higher sintering temperatures, the unit cell distortions occurred rather in the lower substitution range of PCN.

The ferroelectric properties were maximized at the region that tetragonal and rhombohedral or pseudocubic structures were coexist.

1. 서 론

Tetragonal 과 rhombohedral 결정상 사이의 morphotropic 상경계 부근 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 조성의 압전 요업체의 강유전성 및 결정학적 구조 해석에는 논쟁의 여지가 있다. 따라서, $Pb(A_{1/3}, B_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ (여기서, A는 2가 이온, B는 5가 이온이다). 고용체에 대해 많은 연구가 수행되어 왔다.¹⁻³⁾

Bokov⁴⁾의 보고에 의하면, $Pb(Co_{1/3}, Nb_{2/3})O_3$ 요업체는 perovskite 구조를 가지며, 큐리점이 $-70^{\circ}C$ 정도로 매우 낮고, $Pb(Zr, Ti)O_3$ 요업체와 단위 격자 크기가 서로 비슷하므로 쉽게 고용체를 형성할 수 있다. Kudo⁵⁾의 보고에 의하면, $Pb(Zr, Ti)O_3 - Pb(Co, Nb)O_3$ 고용체는 치환 양에 따라 tetragonal, rhombohedral 혹은 pseudocubic 결정상을 나타낸다. $PbK(Zr, Nb)O_3 - PbZrO_3 - PbTiO_3$ 고용체의 {200} 결정면의 회절피크는 3개로 갈라지며, 2개는 tetragonal 결정상에 의한 것이고, 중앙의 것은 rhombohedral 결정상에 의한 것이다.⁶⁾

본 연구에서는 $Pb(Zr, Ti)O_3 - Pb(Co, Nb)O_3$ 계 요업체의 $Pb(Co, Nb)O_3$ 고용정도에 따른 압전, 유전특성 및 결정구조에 대해 관찰하였다.

2. 실험 방법

$PbO(99\%), ZrO_2(99.9\%), TiO_2(SG), Nb_2O_5(99.9\%), CoO(EP)$ 를 조성 별로 무게를 달아서 지르코니아 불밀 용기로 15 시간 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합된 슬러리를 $100^{\circ}C$ 유지된 건조기에서 24 시간 동안 건조시킨 뒤 잘 분쇄하여 $830^{\circ}C$ 에서 2 시간 동안 하소하였다. 하소된 분말에 0.5 wt% polyvinyl alcohol 을 섞어 $1000 kg/cm^2$ 압력으로 직경 10 mm 원판형으로 가압 성형하였다. 성형체를 $1000 \sim 1200^{\circ}C$ 에서 마그네시아 2중 도가니를 사용하여 45 분 동안 소성하였다. 소결체 양면을 1.3 mm 두께로 연마하여 은 전극을 입힌 뒤 $100^{\circ}C$ 로 유지된 실리콘 오일에서 2 kV/mm 직류 전압으로 분극처리하였다

LCIZI meter, Oscilloscope, frequency generator 를 이용하여 IRE Standard 방식에 따라 유전, 압전 특성을 측정하였다.⁷⁾ 측정온도, 따른 상대 유전율의 변화로부터 큐리점을 측정하였다.

결정 구조 해석 및 단위격자 상수 결정은 $CuK\alpha, Ni$ filter, 30 kV - 15 mA 출력의 X선 회절 분석기를 사용하여

관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

하소된 분말과 가압 성형체의 파단면을 Fig.1에 나타내었다. 하소된 분말은 등각고 1 μm 정도 크기로 좁은 크기 분포를 나타내고 있고, 가압 성형체의 분말은 균일하게 분포되어 있다. 조건별로 소결된 시편의 파단면을 Fig.2에 나타내었다. (A)~(E)는 (1-x)PZT-xPCN 계 요입체로서, x=0.~0.09 까지의 시편을 $1120^{\circ}C$ 에서 45 분간 소결

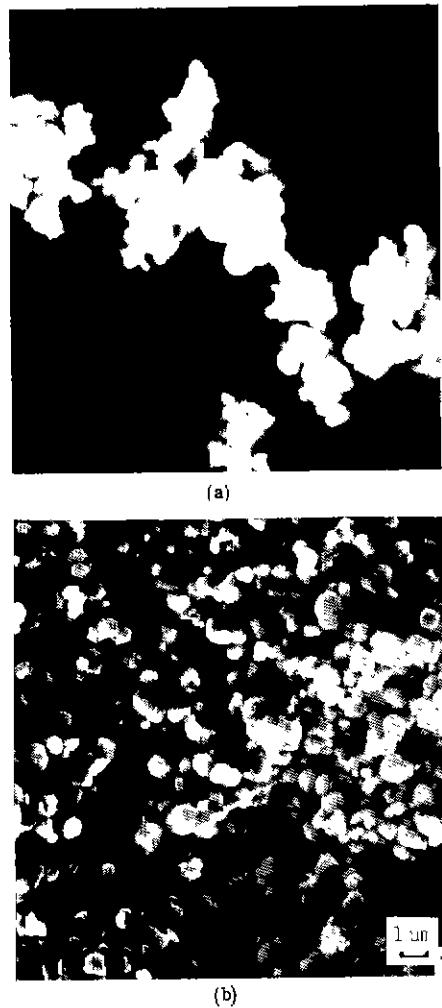


Fig.1. Morphologies of calcined powder (A) and fractured compact (B).

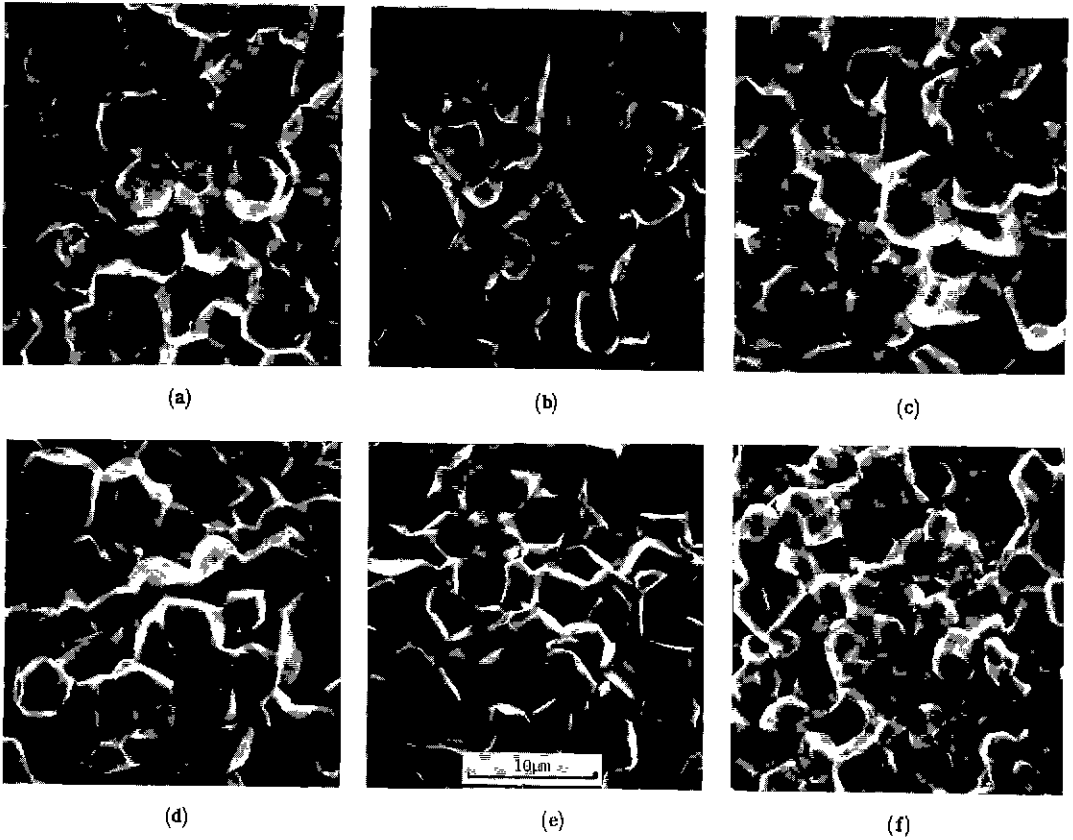


Fig 2. Grain size and shapes of (1-x)PZT-xPCN system sintered at 1120°C for 45 min., where x= 0 (A), x=0.03 (B), x=0.05 (C), x=0.07 (D), x=0.09 (E), x=0.05 sintered at 1070°C (F).

한 시편의 파단면 미세구조를 나타내고 있다. $Pb(Co_{1/3}, Nb_{2/3})O_3$ 가 치환됨에 따라 입자크기는 크게 변화하지 않고 있다. Fig.2 (C), (F)는 $x=0.05$ 인 고용체의 소결온도가 1120°C에서 1070°C로 낮아질 때 입자성장이 약간 둔화된 것을 보여준다.

Bokov⁴⁾에 의하면, $Pb(Co_{1/3}, Nb_{2/3})O_3$ 용체의 결정구조는 perovskite 주 결정상과 약간의 pyrochlore 결정상으로 되어 있으므로, 순수한 perovskite 결정상 형성이 어렵다고 하였다. 그러나, $Pb(Zr, Ti)O_3 - Pb(Co, Nb)O_3$ 계 용체에서는 Fig.3 처럼, 혼합분쇄된 분말(A)을 830°C에서 2시간 동안 하소한 결과 (B), perovskite 주 결정상이 관찰되었고, 이를 1120°C에서 45분 동안 소결한 결과 (D)에서도 추가 결정상의 형성은 관찰되지 않았다.

X선 회절 패턴에서 triclinic 구조처럼 낮은 대칭성을 가

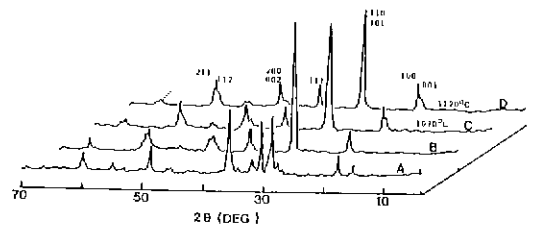


Fig.3. X-ray diffraction patterns showing degree of calcination and sintering for 0.95 PZT-0.05 PCN, where.

A : After mixing B After calcination
C, D : After sintering

진 것이 cubic 구조처럼 높은 대칭성을 가진 것보다 피크 수가 많아진다. 즉, 격자변형에 의해 결정 구조의 대칭성이 변하게 되고, 이에 따라 피크가 여러개로 쪼개어 진

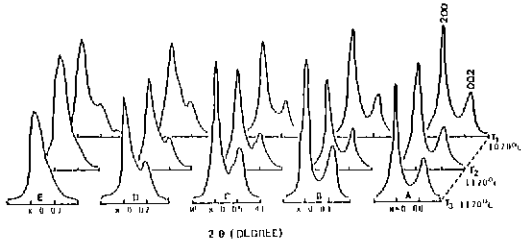


Fig. 4. {200}Reflections of (1-x)PZT-xPCN solid solution showing unit cell distortion, where T is a sintering temperature.

다.⁹⁾ (1-x)Pb(Zr, Ti)O₃ - xPb(Co, Nb)O₃계 용액체의 Pb(Co, Nb)O₃치환량 및 소결온도 변화에 따른 {200}회절면의 피크들을 Fig. 4에 나타내었다. 소결온도가 같을 때, Pb(Co, Nb)O₃치환량이 늘어나면 대칭성이 늘어난다. 즉, 4-fold 대칭성인 tetragonal 결정상에서 3-fold 대칭성인 rhombohedral 이나 pseudocubic 결정상으로 바뀐다. 소결온도가 높을수록 Pb(Co, Nb)O₃를 적게 치환하여도 대칭성의 변화가 나타난다. 이러한 경향은 소결온도가 높을수록 Co, Nb 이온과 Zr, Ti 이온과의 치환 및 단위격자 변형에 필요한 충분한 에너지 공급에 의한 것으로 사료된다.

치환에 따른 격자 변형을 단위격자 a 축, c 축으로 각각 계산한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Pb(Co, Nb)O₃를 치환하면, c 축 방향 격자상수가 감소하고, a 축 방향 격자상수가 증가하여 c 축, a 축 격자상수가 같게 된다. 즉 c 와 a 가 서로 다른 tetragonal 결정구조(4-fold 대칭성)에서 c 와 a 가 서로 같은 rhombohedral 결정구조(3-fold 대칭성)로 변하는 것을 알 수 있다.

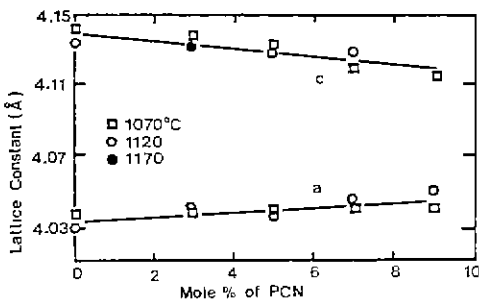


Fig. 5. Lattice parameters vs amount of Pb(Co, Nb)O₃ substituted, for samples sintered at various temperatures for 45 min.

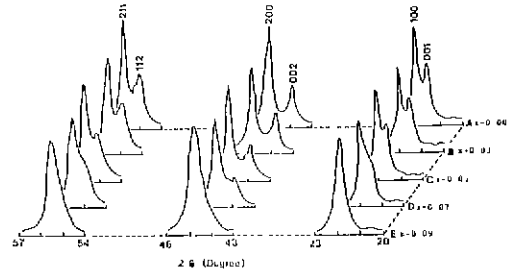


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of {100}, {200}, {112} planes for (1-x)PZT-xPCN solid solution sintered at 1120°C for 45 min.

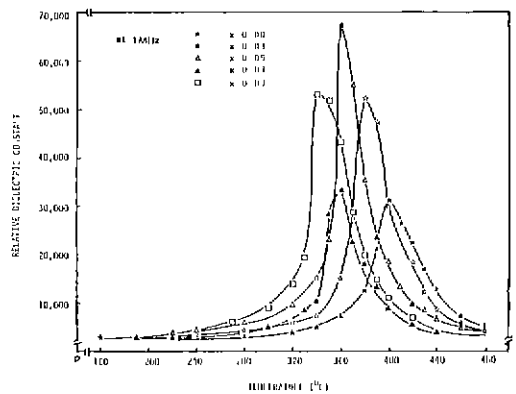


Fig. 7. Relative dielectric constants vs. temperature measured at 1 MHz for (1-x)PZT-xPCN sintered at 1120°C for 45 min., showing Curie point.

Jaffe,⁹⁾ Gerson¹⁰⁾에 의하면, Co²⁺이온의 치환은 단위격자의 크기를 줄여주고, Nb⁵⁺이온의 치환은 단위격자를 분극방향으로 늘려준다고 하였다. Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Co²⁺, Nb⁵⁺이온 반경은 각각 0.80, 0.68, 0.78, 0.70 Å이므로, Zr⁴⁺와 Ti⁴⁺에 대한 Co²⁺, Nb⁵⁺이온의 치환은 대칭성을 바꿔주는 단위 격자 변형을 일으키기에 충분하다. {100}, {200}, {211} 회절면에 대한 X선 회절 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. {100}, {211}회절면의 단위격자 변형 양상은 {200}회절의 경우인 Fig. 4와 유사한 경향을 보이고 있다. Pb(Co, Nb)O₃치환에 따른 큐리점의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 치환량이 늘어남에 따라 큐리점이 낮아지며, 0.95 Pb(Zr, Ti)O₃ - 0.05 Pb(Co, Nb)O₃고용체의 경우 온도에 따른 최대 상대유전율을 나타내고 있다. 이 고용체는 Fig. 8에 나타낸 상대유전율(상온에서 측정)의

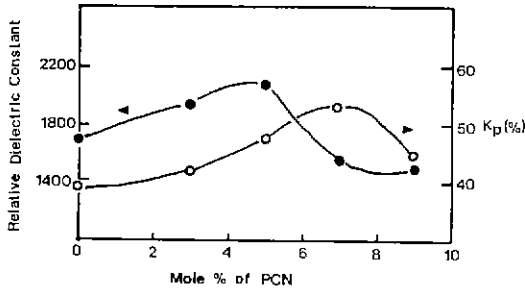


Fig.8. Relative dielectric constants and planar electromechanical coupling factors vs. mole% of PCN substituted, for (1-x)PZT-xPCN solid solution sintered at 1120°C for 45 min.

최대치를 나타내는 치환량과 일치한다. 1120°C에서 45분 동안 소결한 시편의 Pb(Co, Nb)O₃ 치환에 따른 상대유전율과 전기기계 결합계수의 변화를 Fig.8에 나타내었다. 상대유전율은 4-fold 대칭성 영역에서 Pb(Co, Nb)O₃ 치환량이 늘어남에 따라 점차 증가한다. 그러나, 3-fold 대칭성 영역에서 Pb(Co, Nb)O₃ 치환량이 늘어남에 따라 상대 유전율이 감소한다. 3-fold 대칭성과 4-fold 대칭성 결정상이 공존하는 PCN 치환 영역에서는, 공존하는 결정상의 부피분율에 비례하는 혼합법칙에 따라 상대 유전율이 나타난다.^{6,11)} 전기기계 결합계수(K_p)의 경우 PCN 치환량이 7 mol%의 경우 최대치를 나타내고 있다. PCN 치환에 따른 값의 변화 경향은 상대 유전율의 변화와 유사하지만, 최대치를 나타내는 곳이 PCN 치환량이 많은 쪽으로 이동하였다.

4. 결론

Pb(Zr, Ti)O₃-Pb(Co, Nb)O₃계 고용체에서 morphotropic 상경계 부근의 Pb(Zr, Ti)O₃에 Pb(Co, Nb)O₃를 치환함에 따라 4-fold 대칭성인 tetragonal 결정상에서 3-fold 대칭성인 rhombohedral 결정상이나 pseudocubic 결정상으로 결정적자변형이 일어난다. 단위격자변형은 a 축방향의 완만한 변형과 c 축 방향의 급격한 변형에 의해 tetragonal에서 rhombohedral 결정으로 격자변형이 일어난다. 결정상 변화에 따라 상대유전율 및 전기

기계 결합계수가 증가 감소를 나타내며, 두 상의 공존영역에서 최대치를 나타내고 있다.

REFERENCE

1. T.Ikeda, "A Few Quaternary Systems of Perovskite Type A²⁺B⁴⁺O₃ Solid Solutions", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**(10), 1286-94 (1959).
2. T.Ikeda, T.Okano, "Piezoelectric Ceramics of Pb(Zr, Ti)O₃ Modified by A¹⁺B⁵⁺O₃ on A³⁺B³⁺O₃", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2**(1), 63-64 (1963).
3. H.Ouchi, K.Nagano and S.Hayagawa, "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).
4. V.A.Bokov, I.E.Myl'nikova, "Piezoelectric Properties of New Compound Single Crystals with Perovskite Structure", *Fiz. Tverd. Tela.* **2**(11), 2728-32 (1960).
5. T.Kudo, T.Yazaki, F.Naito and S.Sugaya, "Dielectric and Piezoelectric Properties of Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Solid Solution Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(6), 326-28 (1970).
6. L.Hahn, K.Uchino and S.Nomura, "On the Phenomenon of Morphotropic Tetragonal-Rhombohedral Phase Boundary in the Ferroelectric Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**(4) 637-41 (1978).
7. E.A.Gerber, L.F.Koerner, "Methods of Measurement of the Parameters of Piezoelectric Vibrators", *Proc. IRE Standard*, 1731-37 (1958).
8. B.D.Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley Pub. Co. 340-42 (1978).
9. B.Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, Nr, 148-60 (1971).
10. R.Gerson, "Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics due to Minor Chemical Modification", *J. Appl. Phys.* **31**(1), 188-94 (1960).