

Rhombohedral 相 PZT 의 압전성질과 열팽창에 관한 연구

李應相 · 朴 玄 · 金起兗

漢陽大學校 工科學 無機材料工學科

(1988 년 10 월 6 일 접수)

A Study on Piezoelectric Properties and Thermal Expansion of Rhombohedral Phase PZT

Eung Sang Lee, Hyun Park and Gi Tae Kim

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

(Received October 6, 1988)

요 약

Perovskite 구조를 지니는 $PbZrO_3 - PbTiO_3$ 계의 rhombohedral 영역에서의 조성변화에 따른 미세구조와 전기적 특성을 연관시켜 조사하였고 domain 거동을 열팽창률의 변화에서 알아보려고 하였다. 전기적 특성으로서는 압전특성, 온도에 대한 유전율변화, 분극전후의 유전율변화 및 Curie temperature 등을 알아보았다. 또한 dilatometer 을 이용하여 domain 이 reorientation 될때의 열팽창률변화를 조사하였고 미세구조의 분석은 X-ray 와 SEM 을 사용하여 결정구조, 격자상수 그리고 분극 전과 분극(poling) 후의 domain pattern 의 변화등을 살펴보았다.

ABSTRACT

This experiment was conducted to investigate correlation between microstructure and electrical properties according to Zr/Ti mole ratio in Rhombohedral Phase PZT. Domain behavior was investigated by the change of thermal expansion coefficient. Piezoelectric properties, the temperature dependence of dielectric constant and the change of dielectric constant before and after poling were measured. Crystal structure, the measurement of lattice parameter were carried by X-ray analysis. Domain pattern before and after poling was examined by SEM.

I. 서 론

전기적 energy 를 기계적 energy 로 상호변환시키는 압전소자는 처음에는 석영이나 Rochell 염과 같은 단결정을 사용하다가 PZT 제로 옮겨왔다. PZT 제는 1950 년대 이래로 Jaffe¹⁾ 등에 의해 많은 연구가 행하여졌으며 PbO 휘발과 첨가제에 대한 연구도²⁾⁻⁵⁾ 활발하였다. 1960 년대 이

래로 Smolensky 등에 의해 Perovskite 기본식인 ABO_3 의 A site 와 B site 에 여러가지 원자들을 치환시킨 복합 Perovskite 화합물⁶⁾ 등에 관한 연구가 많이 수행되었다. 특히 domain pattern 의 관찰에 대한 연구는 Kulcsar⁷⁾ 에 의해 $BaTiO_3$ Ceramics 에서 Chemical etching 에 의한 방법이 발견된바 있으나 PZT 에 있어서는 domain 관찰에 관한 연구는 많지 않은 실정이다. 그리고 tetragonal 상과

rhombohedral상이 공존하는 morphotropic phase boundary^{9,10)}에서 많은 연구가 행하여졌으며 rhombohedral 영역에서 단순한 전기적 물성의 측정은 Sawaguchi¹¹⁾등에 의해 보고되어있으나 열적성질과 미세구조변화에 따른 전기적 특성을 연관시킨 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구는 rhombohedral 영역에서 조성을 변화시켰을 때의 열적성질과 미세구조의 변화를 전기적 특성과 연관시켜 조사하고자 하였다.

II. 실험방법

II-1. 원료의 준비

본 실험에서 사용한 원료는 Wako chemical GR. PbO, Tam ceramics C. P. ZrO₂, Tam ceramics H. G TiO₂이며 각 원료들을 실험조건에 맞도록 Table 1와 같이 조성을 변화시켰다. 각조성의 원료들을 PbO 휘발을 보상하기 위하여 1 wt%의 excess PbO을 첨가한 후 plastic ball mill에서 isopropyl alcohol과 함께 24 시간 혼합하였다. 건조는 각원료의 밀도차에 의한 혼합의 불균일성을 방지하기 위해 마네킵에서 저어주면서 적외선 lamp을 사용하여 건조시켰다. 하소는 건조된 분말을 뚜껑이 있는 alumina crucible에 넣어 850°C에서 3시간 하였고 하소물을 분쇄하여 170 mesh를 통과시켜 조립화하였다. 하소 후 성형성을 증가시키기 위하여 binder를 첨가하였다. binder는 PVB를 0.3 wt%되도록 칭량한 후 용매로서 ethanol과 toluene을 사용하여 1%의 용액으로 만들었다. 그 후 하소된 powder와 함께 4시간 혼합하였다. 성형은 1000 kgf/cm²의 isostatic press에서 12 ϕ×2 mm의 disc로 하였다.

II-2. 소 결

PZT의 소결과정중에서 가장 문제가 되고 있는 PbO의 휘발을 억제하기 위해 Fig.1과 같은 분위기 분말법으로 소결하였다. 사용한 분위기 분말은 PbO와 ZrO₂을 각각 1

mole씩 혼합하여 850°C에서 3시간 하소한 PbZrO₃였다. 1250°C부터 1300°C까지 10°C간격으로 변화시켜 각각을 최고 온도에서 1시간동안 유지시켰다. 이때 승온속도는 200°C/hr였다. 시편의 밀도를 측정할 결과 1280°C에서 소성시킨 시편이 가장 양호하게 나타났으므로 계속되는 실험에서는 소성온도를 1280°C로 고정하였다.

II-3. 물성측정

각조성의 시편의 결정상을 확인하고 격자상수를 측정하기 위하여 X선 회절분석을 하였다. X선 회절분석은 Phillips사의 X-ray Diffractometer를 사용하였으며 시편의 소결밀도는 KS L-3114에 의하여 측정하였다. 전극의 부착성을 좋게하기 위해 #1200의 연마지를 사용하여 1mm 두께까지 평행하게 연마한 후 silver paste(HPC chemical Co. ES 7313)를 바르고 590°C에서 30분간 유지시켜 전극소결을 하였다. 유전특성은 LCR meter(ADEX AX-221)을 이용하여 1 KHz의 조건에서 측정하였다. Curie temperature 측정은 전기로에서 Pt-PtRh type thermocouple과 LCR meter을 이용하여 주파수 1 KHz에서 상온부터 450°C까지 5°C간격으로 온도상승속도 10°C/min로 측정하였다. 압전특성은 분극처리한 시편을 IRE standard에 근거하여 Resonance-antiresonance method로 측정하였다. 시편의 domain pattern을 관찰하기 위해 시편을 1 μm, 0.3 μm, 0.05 μm alumina 분말의 순서로 연마하였으며 46%불산과 30%질산의 혼합용액을 사용하여 chemical etching을 하여 관찰하였다. aging의 측정은 전극을 부착시킨적후 30°C로 유지시킨 oven에 넣어 3×10³분간 유지시키면서 유전상수의 변화를 측정하였다. 측정값은 시간의 log-scale로 표시하였다. 열팽창은 poling전과 poling후의 domain 거동이 팽창에 미치는 영향을 조사하기 위하여 시행하였다. poling전의 시편의 경

Table 1. Composition of the Specimen Prepared

Symbol	Basic Composition			Excess(wt%)
	PbO	ZrO ₂	TiO ₂	PbO
Z6	1.0	0.6	0.4	1.0
Z7	1.0	0.7	0.3	1.0
Z9	1.0	0.9	0.1	1.0

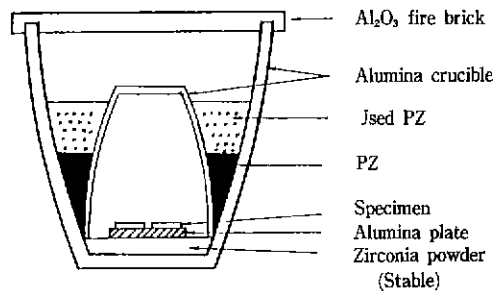


Fig.1. Schematic drawing of crucible for the PZT ceramics sintering.

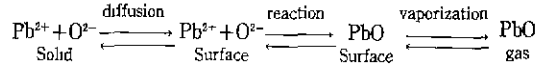
우 1 φ × 12 mm 의 원주형으로 측정하였고 poling 시킨 시편의 전계방향과 수직방향으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. PbO 의 휘발

각시편에서 PbO 의 휘발을 나타낸 T. G. A 결과를 Fig. 2 에 나타내었다. T. G. A 에서 감량으로 표시되는 것은 PbO 의 휘발때문이며 ZrO₂ 의 함량이 증가함에 따라 PbO 의 휘발이 시작되는 온도가 낮아지고 있으며 감량은 증가하고 있다. 그 이유에 대해서 Atkin¹²⁾은 Zr/Ti 의 mole ratio 에 따라 PbO activity 가 증가하기 때문에 주

위의 PbO 분압차가 커서 휘발이 증가하기 때문이라고 보고하였다. 일반적으로 PbO 의 휘발 mechanism 은 2 단계이다. 제 1 단계는 미반응의 PbO 가 vapor transport mechanism 에 의해 급격히 휘발하며 제 2 단계는



의 과정을 거치는 diffusion controlled mechanism 이다.

본 실험에서 각조성의 시편을 소성할때 분위기 powder 의 양을 변화시켜 밀도를 조절할 수 있었으며 각 조성의 시편은 이론밀도의 94% 이상의 것을 얻을 수 있었다.

III-2. 결정상, 격자심수 및 Curie Temperature

조성변화에 대한 X-ray 결과는 Fig. 3 에 나타내었다

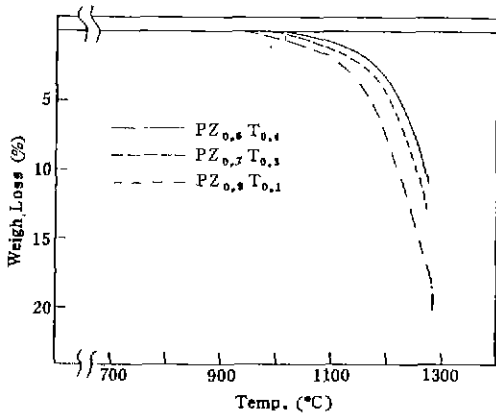


Fig. 2. T. G. A curves of various rhombohedral phase PZT.

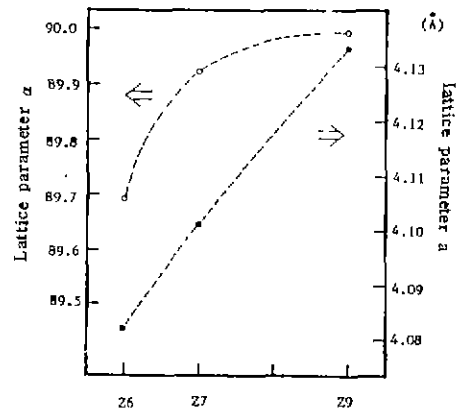


Fig. 4. Change of lattice parameters in various composition.

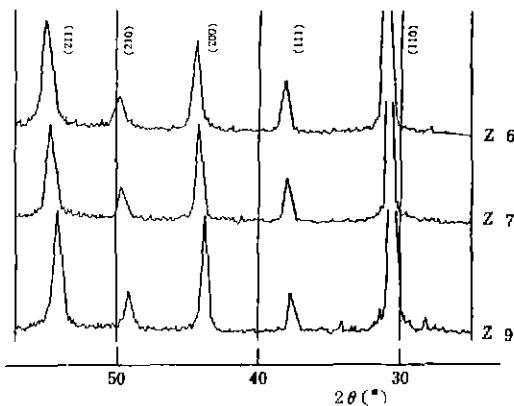


Fig. 3. XRD patterns of various composition.

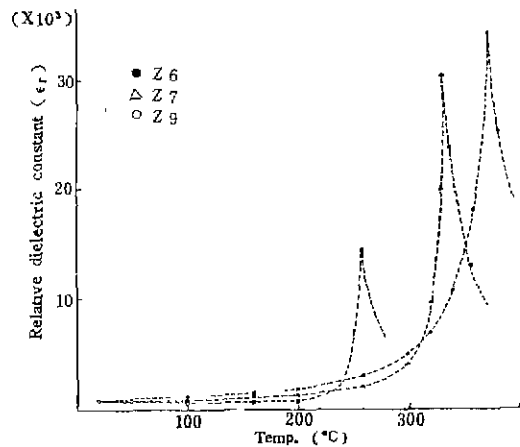


Fig. 5. Temperature dependence of relative dielectric constant.

X-ray diffraction pattern으로 보아 $43^\circ \sim 46^\circ$ 사이의 (002)면과 (200)면이 분리되지 않고 (200)면만 나타나므로 rhombohedral 상임을 확인할 수 있었다. 격자상수가 조성변화에 따라서 변화하고 있음을 (110) (111) (200) (201)의 peak 이동으로부터 알 수 있었다. 격자상수 a 와 α 를 구한 결과를 Fig.4에 나타내었다. Zr/Ti의 ratio가 증가함에 따라 a 와 α 값이 증가하였다. lattice parameter(a , α)는 Ti 이온반경보다 큰 이온반경의 Zr 이온이 치환되기 때문에 격자가 커지고 cubic 구조에 가까게 되고 있다. 각 조성의 시편에서 온도변화에 대한 유전율의 변화를 Fig.5에 나타내었다. ZrO_2 의 함량이 증가할수록 curie temperature가 낮아지고 있는데 이 이유는 tetragonal phase PZT에서 tetragonality가 작을수록 thermal energy state가 낮아져서 적은 energy로도 상전이 가능성이 때문이라고 보고되었다. rhombohedral 상에서 α 값이 증가할수록 cubic 쪽에 가까게 되므로 적은 energy로도 상전이가 가능하기 때문이라고 사료된다.

III-3. 유전 및 압전특성

조성변화에 대한 압전성질의 변화를 Fig.6에 나타내었다. Zr/Ti의 ratio가 증가하면서 전기기계결합계수(K_p) 값은 감소하고 기계적품질계수(Q_m) 값은 증가하고 있다. 일반적으로는 PZT에 첨가제를 첨가하였을때 치환되는 원자의 원자수가 A site나 B site에 위치하는 원자의 원자 수보다 크거나 작을때 charge valance을 위해 V_{pb} 나 V_o

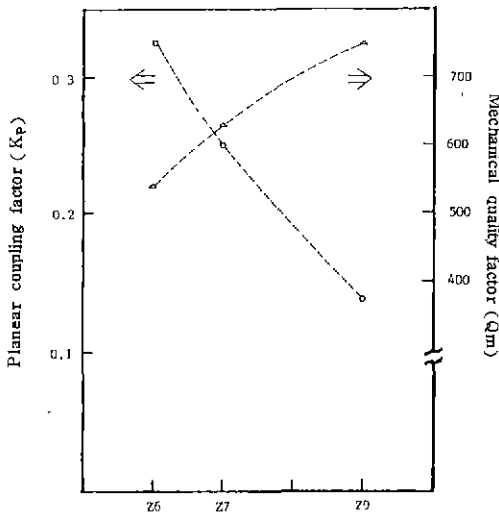


Fig.6. Change of planar coupling factor and mechanical quality factor in various composition.

가 형성된다. V_{pb} 가 형성되었을때 domain wall의 mobility가 증가하여 K_p 값은 증가하고 Q_m 값은 감소한다. V_o 가 형성되었을 경우 K_p 값은 감소하고 Q_m 값이 증가한다고 알려져 있다. 그러나 본 실험에서는 Ti 이온이나 Zr 이온의 원자수가 같으므로 V_{pb} 나 V_o 가 형성되지 않으므로 위의 경우는 적용되지 않고 Zr 이온반경이 Ti 이온반경보다 커서 ionic polarizability가 감소하고 Zr/Ti의 mole ratio가 커질수록 상유전체인 cubic에 가까워지므로 K_p 값은 감소하고 Q_m 값은 증가한다고 사료된다.

III-4. Aging 현상

전극소결후의 aging 현상을 Fig.7에 나타내었다. Aging은 상전이시 발생하는 내부응력에 기인되며 Yamamoto¹³⁾는 PZT에 La_2O_3 을 첨가시 첨가량에 따른 이방성의 증가를 측정하고 Micro-indentation 방법으로 내부응력을 측정하여 이방성의 증가에 따라 내부응력이 증가한다고 보고하였다. Bradt¹⁴⁾, Cohen¹⁵⁾등도 역시 internal stress가 aging의 주원인이라고 보고하였다. 본 연구에서는 rhombohedral 상 영역은 tetragonal 상 영역보다도 twinning할 수 있는 방향이 많아서 internal stress가 적고 X-ray 분석결과에서 고찰한 것과 같이 이방성의 변화는 Zr/Ti의 ratio가 증가할수록 결정의 이방성이 감소하는 것을 볼 수 있다. 따라서 이방성차이로 생기는 internal stress는 Z6, Z7, Z9의 순서로 감소하여야 하나 세조성 모두 거의 aging이 일어나지 않는 것으로 보아 rhombohedral 영역에서는 이러한 이방성의 차이가 aging에 거의 영향을 미치지 않는다고 사료된다.

III-5. 미세구조

각조성의 입자크기와 domain pattern을 SEM으로 관찰한 미세구조 사진을 Fig.8에 나타내었다. 입자의 크기

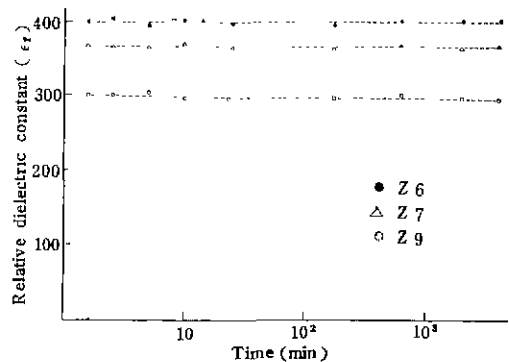


Fig.7. Aging of various composition.

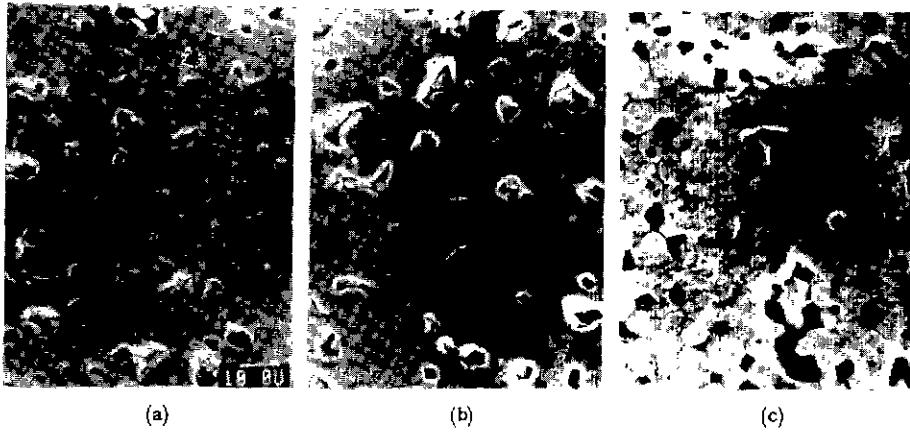


Fig. 8. SEM micrographs showing the grain size or various composition rhombohedral phase PZT (X 1000).

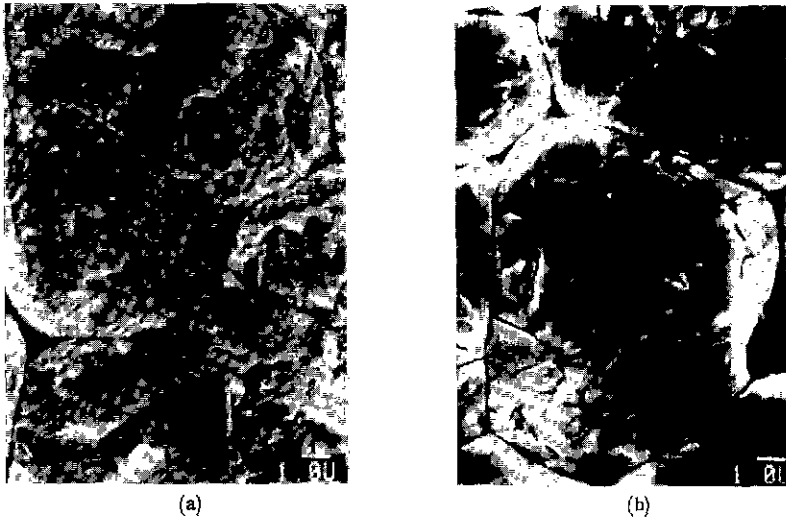


Fig. 9. SEM micrographs showing the domain patterns after poling.
(a) Before poling. (b) After poling.

는 ZrO_2 의 함량이 많아지는 Z6에서 Z9로 갈수록 증가하고 있다. PZT에서 domain pattern이 관찰되는데 입자내의 얼룩무늬 같은 것은 $BaTiO_3$ 나 tetragonal PZT ceramics에서 관찰되는 것과 같은 180° domain이다. 더욱 상세한 domain pattern을 관찰하기 위하여 고배율의 미세구조를 Fig. 9-a에 나타내었다. 그러나 PZT의 rhombohedral 영역에서 71° 및 109° 의 domain 관찰이 어려웠다. Fig. 9-b poling 후의 미세구조사진이다. poling 후에 많이 존재했던 180° domain이 크게 줄어든 것을 볼 수 있다. 또 poling 후에 microcrack이 증가된 것으로 보

아 poling에 의하여 domain들이 reorientation될 때 형성된 strain들에 의해서 입자내부나 입계에 microcrack이 발생된다고 사려된다.

III-6. 분극전후의 유전특성

각조성에서의 분극(poling)전후의 유전율의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 전반적으로 유전율이 분극전보다 분극후에 감소하고 있다. 이것은 미세구조에서 고찰하였던 것처럼 분극후에 많이 발생된 microcrack의 영향이라고 생각된다. Wersing¹⁵⁾은 pore의 모양에 대해 유전상수의 관계를 보고하였는데 pore가 sphere일때 $\epsilon^* = \epsilon(1 -$

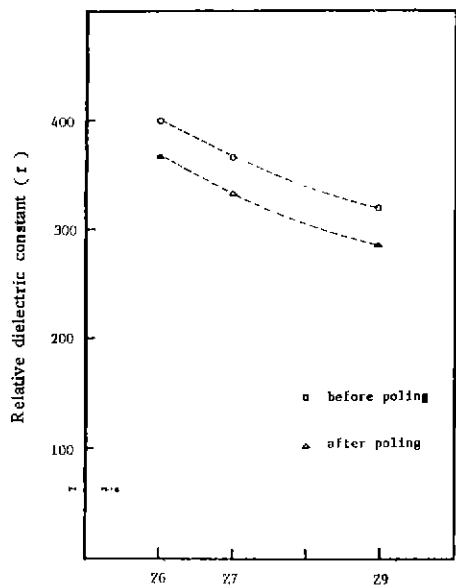


Fig. 10. Relative dielectric constant before and after poling in various composition.

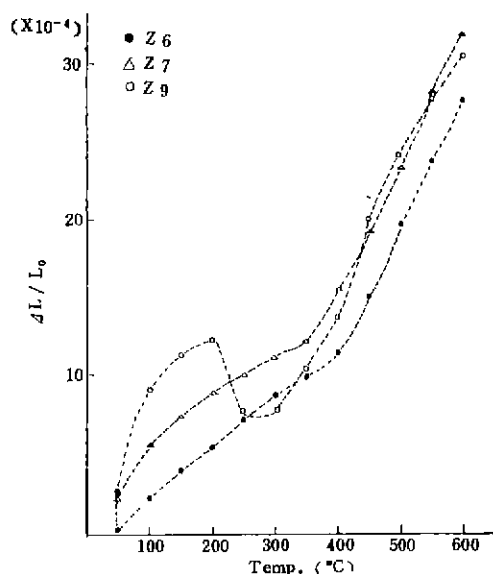


Fig. 12. Thermal expansion perpendicular to poling direction.

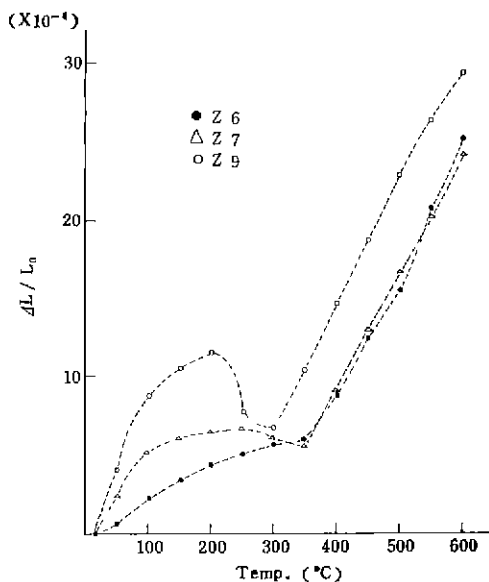


Fig. 11. Thermal expansion of various composition unpoled.

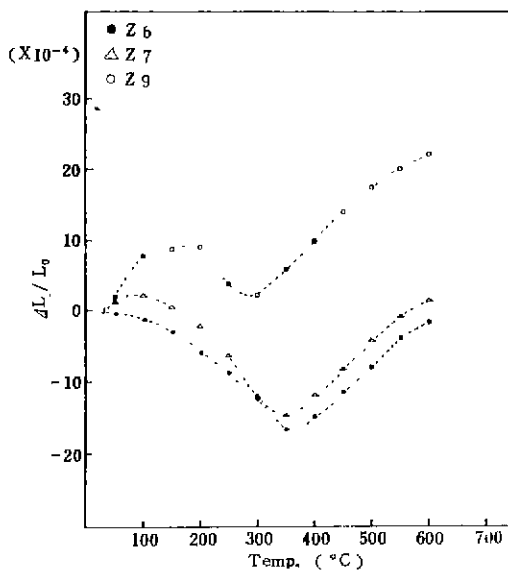


Fig. 13. Thermal expansion parallel to poling direction

$\frac{3}{2}P$), long thin needles일 때 $\epsilon^* = \epsilon(1 - \frac{7}{3}P)$, thin disc일 때 $\epsilon^* = \epsilon(1 - \frac{1}{3}P)$ (ϵ^* =effective permittivities, ϵ : pore가 없을 때 permittivities, P : porosity, $\delta \ll 1$)의

관계가 있다고 하였다. 같은 기공율을 갖더라도 pore의 형태가 구형에서 멀어질수록 좋지 않은 영향을 미친다. 본 실험에서 발생된 microcrack의 형태는 long thin

needles이나 thin disc와 유사하기 때문에 유전을 감소 원인이 된다고 사료된다.

III-7. 열팽창율

분극전의 각조성의 열팽창율을 Fig.11에 나타내었다. 전반적으로 ZrO_2 의 함량이 증가할수록 열팽창율은 커지고 있다. 이 이유는 각조성에서 생성되는 음의 열팽창율을 갖는 $PbTiO_3$ 와 양의 열팽창율을 갖는 $PbZrO_3$ 때문에 ZrO_2 의 함량이 증가할수록 양의 열팽창율을 갖는 $PbZrO_3$ 가 많아지기 때문이라 생각된다. 각조성의 분극(poling)의 수직방향에 대한 열팽창율을 Fig.12에 나타내었다. 열팽창율은 각조성 모두 unpoled 시편보다 증가하는데 이것은 domain들이 poling 방향으로 정렬되었다가 온도상승으로 인한 thermal energy의 증가로 인해 domain이 reorientation할때 수반하는 팽창과 각시료들 자체의 팽창이 합쳐져 나타나기 때문이라고 생각된다. 분극(poling)의 평행방향에 대한 열팽창율을 Fig.13에 나타내었다. ZrO_2 의 조성비가 0.6, 0.7, Z6와 Z7의 경우는 수축이 현저하게 일어난다. 이것은 시료자체의 팽창보다 domain이 온도상승으로 인하여 reorientation될때 수축이 수반되는데 이때 수반수축이 시료자체의 팽창보다 크게 나타나기 때문이라고 생각된다. ZrO_2 의 조성비가 0.9인 Z9의 경우는 전반적으로 팽창이 되나 같은 조성의 unpoled Z9의 시편보다 적게 팽창된다. 따라서 분극(poling)전과 분극후의 시편에 열팽창율의 변화는 domain reorientation의 영향을 많이 받으며 ZrO_2 의 함량이 많을 수록 적게 받았다.

IV. 결론

1. $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ 계의 rhombohedral 영역에서 Zr/Ti의 mole ratio가 증가할수록 mechanical quality factor는 증가하고 planar coupling factor는 감소한다.
2. 전극 소결후 각각의 조성에서 aging의 변화는 거의 일어나지 않았다.
3. 각조성에서의 분극(poling)전에 비해서 분극후의 유전율의 감소는 microcrack의 영향이다.
4. Zr/Ti의 mole ratio가 증가할수록 분극전과 후의 열팽창율의 변화가 적어지는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London & N. Y. (1971).
2. A. I. Kingon and J. B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics. I Atmosphere Control", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(4), 253-256 (1983).
3. A. I. Kingon and J. B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics :II Effect of PbO Content on Densification Kinetics", *ibid.*, **66**(4), 256-260 (1983).
4. S. Takahashi, "Effects of Impurity Doping in Lead-Zirconate-Titanate Ceramics", *Ferroelectrics*, **41**, 143-156 (1982).
5. M. Takahashi, "Space Charge Effect in Lead-Zirconate-Titanate Ceramics Caused by the Addition of Impurity", *J. Appl. Phys.*, **9**(10), 1236-1246 (1970).
6. G. A. Smolenskii and A. T. Agranovskaya, "Dielectric polarization of a Number of Complex Compounds", *Soviet Phys. Solid State* (English Trans 1), **1**(10), 1429-1437 (1960).
7. F. Kulcsar, "A Microstructure study of Barium Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**(1), 13-17 (1956).
8. D. Berlencourt and H. H. A. Krueger, "Domain Processes in Lead Titanate Zirconate and Barium Titanate Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **30**(11), 1804-1810 (1959).
9. K. Kokegawa, K. Watanabe, J. I. Mohri, H. Yamamura and S. I. Shiraki, "Fluctuation of Composition of $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ ", *日本化學會誌*, No. 3, 413 (1975).
10. K. Kakegawa, J. I. Morhri, H. Yamamura and S. I. Shiraki, "Compositional Fluctuation of $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ near Tetragonal-Rhombohedral Phase boundary", *日本化學會誌*, No. 5, 717 (1976).
11. E. Sawaguchi, "Ferroelectricity Versus Antiferroelectricity in the Solid Solution", *J. Phys. Soc. Japn.*, **8**(5) (1953).

12. R. B. Atkin, "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate-Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (5), 265-270 (1971).
13. T. Yamamoto, H. Igarashi and K. Okazaki, "Dielectric, Electromechanical, Optical and Mechanical Properties of Lanthanum-Modified Lead Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(5), 363-366 (1983).
14. R. C. Bradt and G. S. Ansell, "Aging in Tetragonal Ferroelectrics Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(4), 192-199 (1969).
15. A. Cohen, R. C. Bradt and G. S. Ansell, "Dielectric Aging in Tetragonal Solid Solution of Calcium Titanate in Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(7), 396-398 (1970).
16. W. Wersing, K. Luritz. Mohaupt, "Dielectric, Elastic and Piezoelectric Properties of Porous PZT Ceramics", Siemens AG Research Laboratories, Munich W. Germany.