

정방정상과 능면체상의 경계조성 Pb(Zr, Ti)O₃ 세라믹스에서 화학조성의 불균일성이 상공존에 미치는 영향

전 채일·김 호기

한국과학기술원 재료공학과

(1990년 8월 20일 접수)

Effects of Chemical Inhomogeneity on Phase Coexistence in Pb(Zr, Ti)O₃ Ceramics at Morphotropic Tetragonal and Rhombohedral Phase Boundary

Chae Il Cheon and Ho Gi Kim

Department of Materials Science and Engineering
Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received August 20, 1990)

요 약

PZT 세라믹스의 정방정상과 능면체상의 경계에서 두 상이 공존하는 원인을 규명하기 위하여 조성의 불균일성(chemical inhomogeneity)이 상공존영역에 미치는 영향을 연구하였다. 일반적인 고상반응법과 습식화학방법인 공침법을 이용하여 화학적 균일성(chemical homogeneity)이 서로 다른 PZT 세라믹스를 제조하고 X-선 회절 분석으로 상공존영역을 조사하였다. 고상반응법으로 제조한 PZT 세라믹스는 넓은 조성영역에 걸쳐 두 상이 공존하였으며, 이를 소결한 시편에서도 두 상이 공존하는 조성영역이 존재하였으며 하소분말보다 상공존영역은 현저히 감소하였다. 또한 습식화학방법인 공침법으로 제조한 균질한 PZT 세라믹스에서는 두 상이 공존하는 영역이 거의 관찰되지 않았다.(1 mole% 이내) 따라서 조성의 불균일이 상공존의 주요 원인이라고 판단된다.

ABSTRACT

In order to identify the origin of phase coexistence at morphotropic tetragonal and rhombohedral boundary in PZT ceramics, the effect of chemical inhomogeneity on phase coexistence region was investigated. Two kinds of PZT ceramics with different chemical homogeneity were prepared by conventional solid state reaction and co-precipitation method. There was coexistence of tetragonal and rhombohedral phase over a wide composition range in PZT ceramics calcined by solid state reaction, and there was also phase coexistence of which region was reduced considerably in sintered samples. And phase coexistence region was not observed in co-precipitated PZT ceramics(within 1 mole%). Therefore compositional fluctuation is considered to be major origin of the phase coexistence at morphotropic phase boundary in PZT ceramics.

1. 서론

Pb(Zr, Ti)O₃는 PbZrO₃와 PbTiO₃의 완전고용체 (complete solid solution)이며, 이원상태도(binary phase diagram)는 Fig.1과 같다¹⁾. 고온에서는 상유전상 (paraelectric phase)인 입방정구조(cubic crystal structure)를 가지며, 상온에서는 조성(Zr/Ti 비)에 따라 사방정(orthorhombic, antiferroelectrics), 능면체정(rhombohedral, ferroelectrics), 정방정(tetragonal, ferroelectrics)구조를 갖는다. Fig.1에서 볼 수 있는 것처럼 Zr/Ti 비가 0.53 부근에 능면체상과 정방정상의 상경계(morphotropic phase boundary, MPB)가 존재하며, 이 상경계(MPB)는 특정조성에 위치하지 않고 비교적 넓은 조성범위에 걸쳐 능면체상과 정방정상이 공존하는 영역으로 되어 있다고 알려져 있으며 상공존영역의 폭은 연구자에 따라 2-3 mole%에서 15 mole%에 이르기까지 작기 다르게 보고되고 있다²⁻¹³⁾.

이러한 상공존의 원인으로는 열역학적 안정성(thermodynamic stability)^{14,15)}, 조성의 불균일(compositional fluctuation)¹⁶⁾, 내부응력(internal stress)⁸⁾ 등이 제시되고 있다.

K. Kakegawa 등은 습식화학법(wet chemical method)으로 제조된 PZT 세라믹스에서는 상공존영역이 관찰되지 않음을 보고하고, 이제까지 보고된 상공존의 원인은 고상반응법으로 제조할 경우에는 피할 수 없는 화학조성의 불균일성(compositional fluctuation)이라고 주장

하였다¹⁶⁾. 그러나 T. Kala 는 소결전의 calcinate 의 조성이 다른 경우도 전체조성이 같으면 소결후의 X-선 회절모양이 같음을 관찰하고, 화학조성의 불균일은 MPB에서의 상공존의 원인이 될 수 없다고 보고하였다¹⁷⁾.

이와 같이 상공존의 원인에 대해서는 아직까지 논란이 되고 있으므로 본 연구에서는 화학조성의 불균일이 상공존영역에 미치는 영향을 조사하여 상공존의 원인을 규명하고자 한다. 화학적 균일성(chemical homogeneity)이 서로 다른 시편을 얻기 위하여 일반적인 고상반응법(solid state reaction)과 습식화학법(wet chemical method)인 공침법(coprecipitation method)을 이용하여 PZT 세라믹스를 제조하였다.

2. 실험방법

2.1. 고상반응법에 의한 Pb(Zr, Ti)O₃ 세라믹스의 제조
PbO(Aldrich Chemical Co., 99.9%), ZrO₂(TAM Co., 99.4%), TiO₂(TAM Co., 98.8%)를 출발물질로 사용하였으며, Zr/Ti 비가 0.485/0.515에서 0.585/0.415 까지 1 mole% 간격으로 평량하여 습식혼합한 후 900°C에서 3시간 하소하였다. 하소분말에 결합체(binder)로 PVA 를 0.5wt% 첨가하여 15시간 ball milling 한 후 건조하였다. 직경 12mm의 원판형 금형을 이용하여 1ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 500°C에서 12시간 결합체를 휘발시킨 후 1280°C에서 1시간 소결하였다. 소결시 PbO 휘발을 억제하기 위하여 분위기 분말(PbZrO₃+10 mole% ZrO₂)을 사용하였으며 O₂ 기체를 흘려주었다.

2.2. 공침법에 의한 Pb(Zr, Ti)O₃ 세라믹스의 제조

실험공정은 Fig.2와 같다. 출발물질로는 Pb(NO₃)₂, ZrO(NO₃)₂ · xH₂O, TiCl₄를 사용하였다. 먼저 이들을 증류수에 용해시켜 각각의 nitrate solution 을 제조하였으므로 Ti nitrate solution 의 제조방법은 다음과 같다. TiCl₄는 수분과 격렬히 반응하여 HCl 과 TiO₂로 가수분해되므로 0°C로 유지된 증류수에 서서히 적하하여 수용액을 만든 후 여기에 NH₄OH 를 떨어뜨려 Ti(OH)₄로 침전시켰다. Cl⁻ 이온의 제거를 위하여 질산은(AgNO₃)용액을 떨어뜨려 흰색 침전이 생기지 않을 때까지 침전물을 증류수로 세척하였다. 이 침전물을 질산용액에 용해시켜 Ti nitrate solution 을 만들었다. 각각의 nitrate solution 을 원하는 몰(mole) 비로 혼합하여 PZT 제조를 위한 stock solution 을 제조하였다.

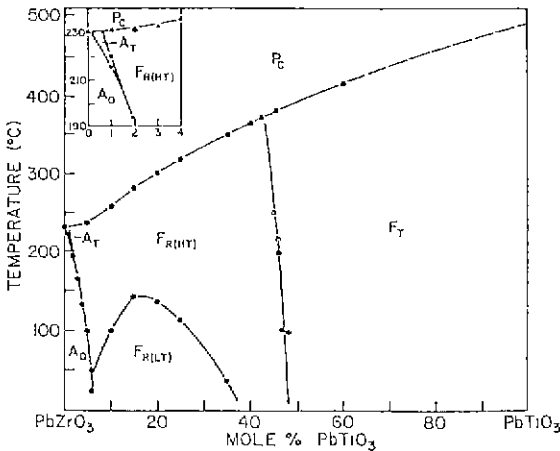


Fig.1 PbTiO₃-PbZrO₃ sub-solidus phase diagram¹⁾.

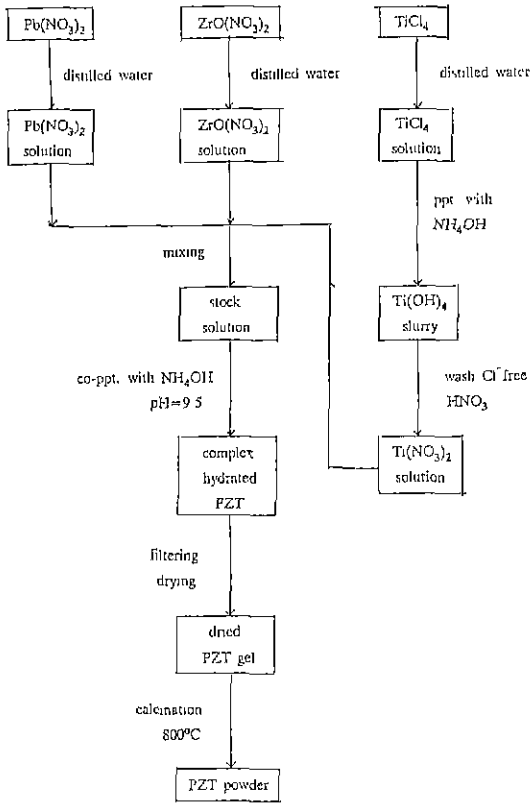


Fig.2 Manufacturing process of PZT powder by coprecipitation method.

침전반응은 NH₄OH 를 적하하여 반응조 용액내의 pH 를 9.5±0.1로 유지하면서 행하였다. 침전물을 여과지로 여과한 후 100°C에서 건조하였다. 건조된 분말을 800°C에서 2시간 열처리한 후 X-선 회절 분석으로 부터 Pb(Zr, Ti)O₃상만 존재함을 확인하였다(Fig.3).

이렇게 얻은 분말을 직경 12mm 의 원판형 금형을 이용하여 1ton/cm²의 압력을 가하여 성형한 후 1200°C에서 1시간 소결하였으며, 소결방법은 2.1의 방법과 같다.

2.3. 상 분석(Phase Analysis)

X-선 회절실험으로 부터 각 시편의 상을 분석하였다. Cu K α 선을 이용하여 4°/min의 주사속도(scanning speed)로 2 θ =20-70°까지 측정하였으며, PZT 의 정방정상과 능면체상을 구별하는 데 널리 이용되고 있는 {200} 면에 대한 peaks 이 나타나는 2 θ =42-47° 사이를 1°/min의 주사속도로 한번 더 측정하였다.

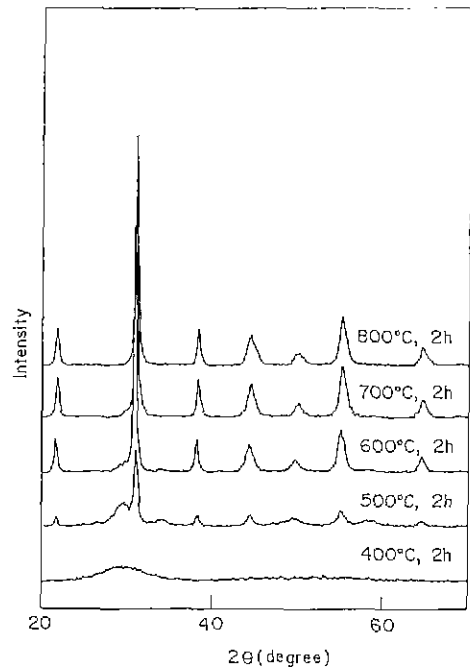


Fig.3 X-ray diffraction patterns of coprecipitated and calcined PZT powder.

3. 결과 및 고찰

Fig.4(a)는 고상반응법으로 제조된 PZT 하소분말의 X-선 회절 모양(X-ray diffraction pattern)이다. 넓은 조성영역에 걸쳐 정방정상과 능면체상이 공존하고 있음을 알 수 있다. Fig.4(b)는 두 상의 상대량을 정확히 조사하기 위하여 {200}면의 peaks 이 나타나는 2 θ =42°에서 47° 사이를 더욱 낮은 주사속도(1°C/min)로 측정한 X-선 회절 모양이다. Fig.5는 이 하소분말을 1280°C에서 1시간 소결한 시편의 X-선 회절모양이다.

이로부터 상공존영역내에서의 능면체상의 상대적인 양을 계산하여 Fig.6에 표시하였다. 상공존영역에서의 각 상들의 상대적인 양은 정방정상의 (200), (002) 그리고 능면체상의 (200) 면에 대한 peak 의 강도(intensity)로 부터 아래 식을 이용하여 계산하였다⁹⁾.

$$X_r = \frac{I_{r(200)}}{I_{r(200)} + I_{r(200)} + I_{l(200)}}$$

$$X_l = 1 - X_r$$

여기에서 X_r, X_l는 각각 능면체상과 정방정상의 몰 분

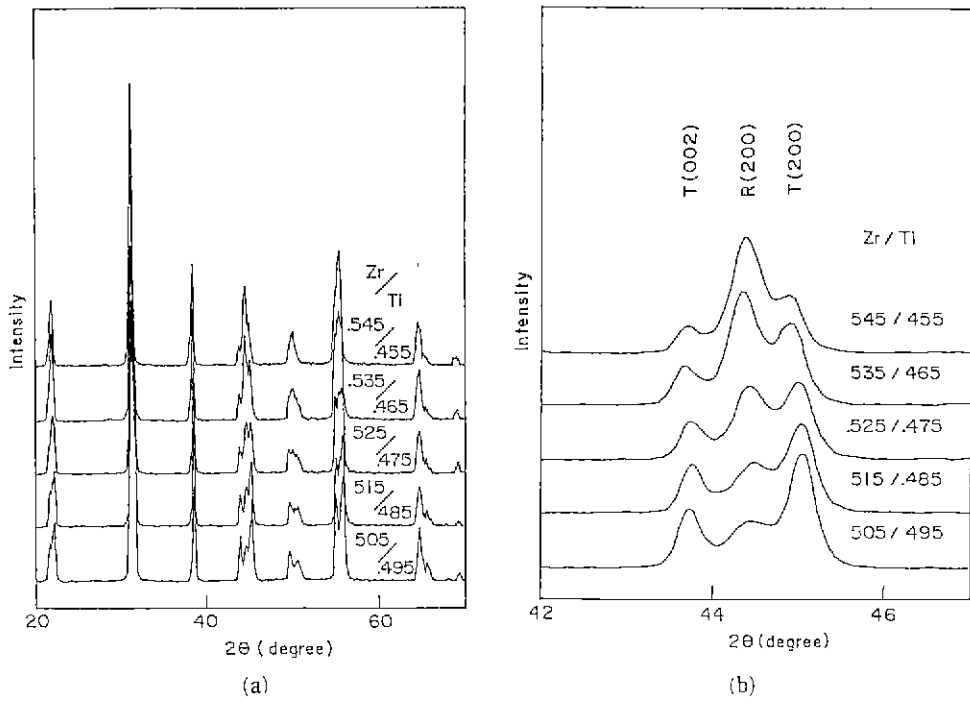


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of calcined PZT powder.
 (a) $2\theta=20-70^\circ$, (b) $2\theta=42-47^\circ$

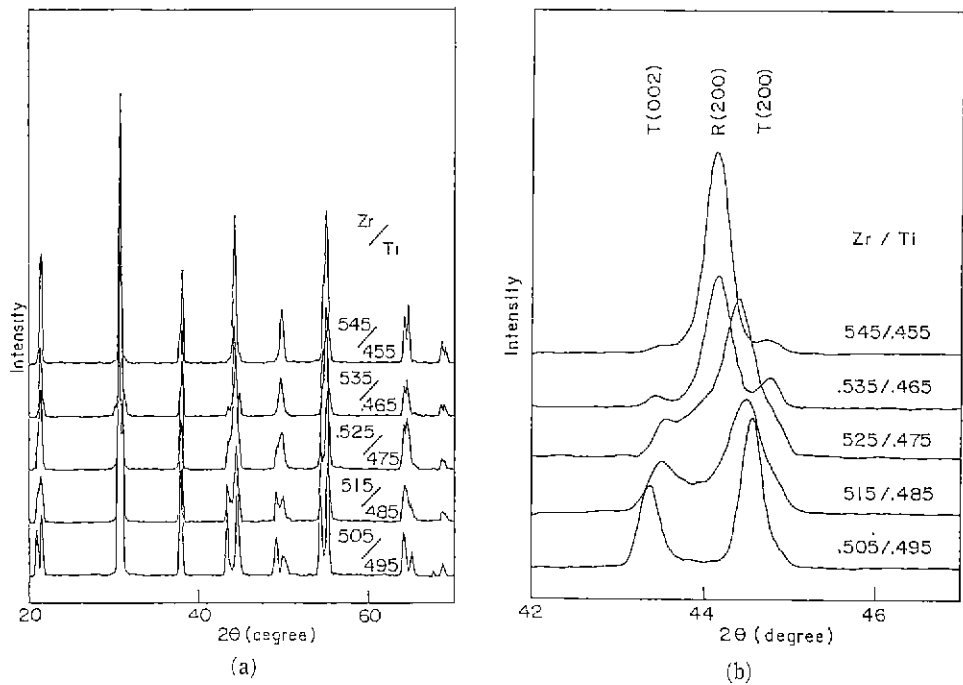


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of sintered PZT ceramics.
 (a) $2\theta=20-70^\circ$, (b) $2\theta=42-47^\circ$

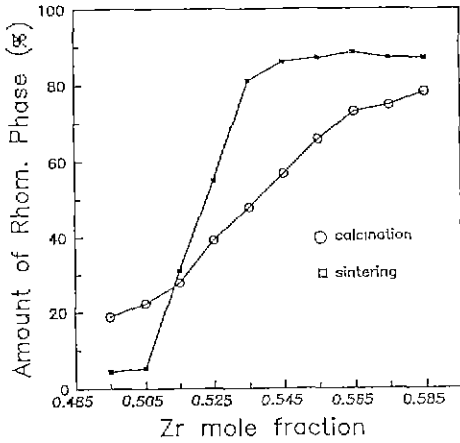


Fig. 6 Relative amounts of rhombohedral phases in the calcined and sintered PZT ceramics.

율(mole fraction)이고, $I_r(200)$, $I_t(200)$, $I_t(002)$ 는 각각 능면체상의 (200)면, 정방정상의 (200)면과 (002)면에 대한 peak의 강도(intensity)이다. 정방정상과 능면체상의 격자상수가 비슷하기 때문에 T(200)면과 R(200)면의 2θ 값이 매우 근접되어 있어 이들에 대한 X선 회절 peak들이 서로 겹치게 나타나므로 Fig.7과 같이 각 peak을 컴퓨터를 이용하여 서로 분리하여 계산하였다¹³⁾. 하소분말의 경우 정방정상과 능면체상이 공존하는 조성영역이 10 mole% 이상으로 매우 넓은 영역에 걸쳐 두 상이 공존하고 있으며 이 하소분말을 소결한 시편에서도 여전히 정방정상과 능면체상이 공존하는 조성영역이 존재하지만 공존하는 조성범위가 하소분말에 비하여 현저히 감소하였다. 이와 같이 소결한 시편의 상공존영역이 하소분말보다 훨씬 좁은데, 이는 더욱 높은 온도까지 PZT 합성반응이 계속되어 조성의 균일성이 향상되었기 때문이라고 생각된다.

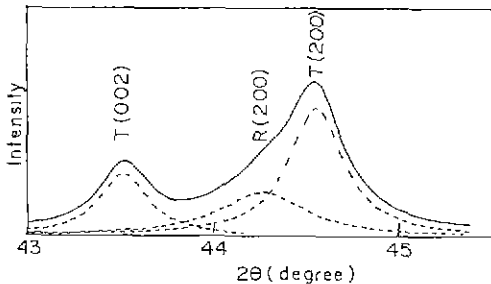
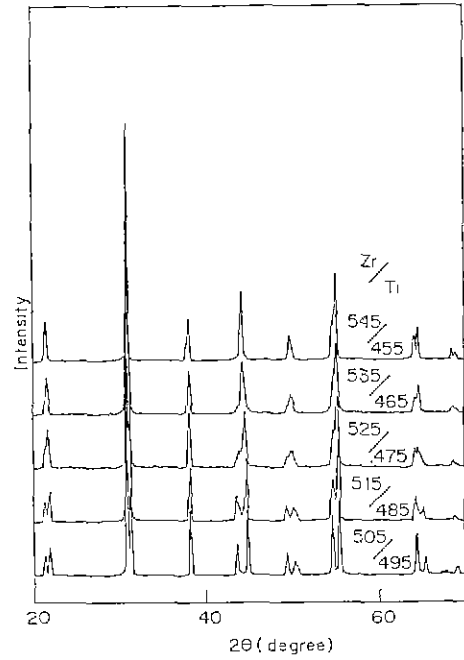
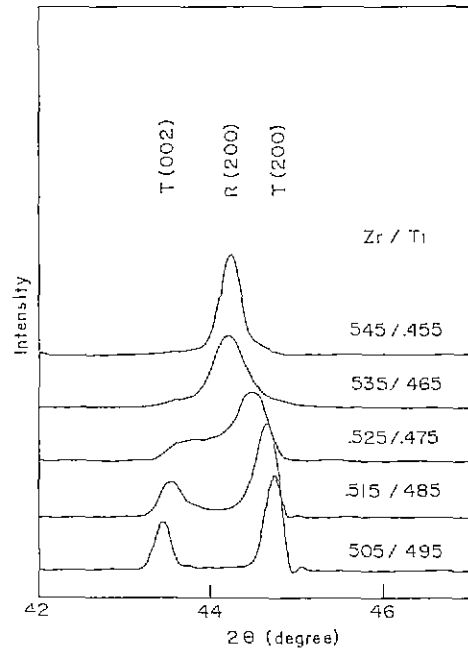


Fig. 7 Peaks separation in X-ray diffraction pattern of MPB PZT ceramics.



(a)



(b)

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of coprecipitated and sintered PZT ceramics.

(a) $2\theta=20-70^\circ$, (b) $2\theta=42-47^\circ$

PZT 세라믹스의 정방정상과 능면체상이 공존하는 영역은 2-3mole%에서 15mole%에 이르기까지 연구자마다 다르게 보고되고 있는데 이는 이들의 실험에서 제조된 PZT 세라믹스의 원료 및 열처리조건 등이 다르며 따라서 조성의 균일성이 각기 다르기 때문이라고 생각되며, Fig. 7에서 볼 수 있는 것과 같이 정방정상과 능면체상의 X-선 회절 peaks 이 서로 겹치는 현상도 상공존영역을 결정하는데 오차를 유발시키는 요인이 되었을 것으로 생각된다.

Fig. 8은 공침법으로 제조한 PZT 세라믹스의 소결시편에 대한 X-선 회절 모양이다. 용액으로부터 제조된 균질한 PZT 세라믹스의 경우는 능면체상과 정방정상이 공존하는 조성영역이 거의 관찰되지 않았다. (1mole% 이내) 용액에서 균일하게 여러 원소를 혼합하여 침전시키는 습식화학법(wet chemical method)으로 제조된 분말이 일반적인 고상반응법(conventional solid state reaction)으로 제조된 분말보다 훨씬 화학조성의 균일성(chemical homogeneity)이 우수하다고 알려져 있다^{19,20)}. 그리고 Kakegawa 등은 $TiCl_4$ 와 $ZrOCl_2$ 의 혼합용액을 공침시킨 후 열처리하여 얻은 분말과 PbO 분말을 혼합하여 하소 및 소결하여 PZT 세라믹스를 제조하고 이렇게 습식법과 고상반응법을 혼합한 제조방법(wet-dry combination technique)을 이용하면 정방정상과 능면체상이 공존하는 조성영역이 관찰되지 않으며 X선 회절분석을 이용하여 이러한 원인이 화학조성의 균일성(chemical homogeneity) 때문이라고 보고한 바 있다¹⁶⁾. 본 연구에서도 역시 화학조성의 균일성이 우수하다고 생각되는 공침법으로 제조한 PZT 세라믹스에서는 두 상이 공존하는 영역이 거의 관찰되지 않았다.

이와 같은 실험결과로부터 화학조성의 균일성이 증가할수록 PZT 세라믹스의 상경계(morphotropic phase boundary)에서 정방정상과 능면체상이 공존하는 영역이 감소함을 알 수 있으며, 따라서 외부의 응력(mechanical or electric stress)이 없을 경우 화학조성의 균일성이 PZT 세라믹스의 정방정상과 능면체상의 경계에서 두 상의 공존하는 조성영역을 결정하는 주요 인자라고 판단된다.

4. 결 론

고상반응법으로 하소 및 소결한 PZT 세라믹스는 정방정상과 능면체상의 경계에 두 상이 공존하는 조성영역이

존재하며, 하소분말의 경우 넓은 조성영역에 걸쳐 상공존 영역이 존재하였으며 이를 소결하였을 때는 상공존영역이 감소하였다. 또한 용액으로부터 공침법으로 제조한 균질한 PZT 세라믹스에서는 상공존영역이 거의 관찰되지 않았다(1mole% 이내). 이로 부터 화학조성의 불균일(compositional fluctuation)이 상공존의 주요 원인이라고 판단된다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, W.R Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, p.136 (1971).
2. W. Wersing, "Analysis of Phase Mixture in Ferroelectric Ceramics by Dielectric Measurements," *Ferroelectrics*, **7**, pp.163-165 (1974).
3. P. Ari-Gur and L. Benguigui, "X-ray Study of the PZT Solid Solutions Near the Morphotropic Phase Transition," *Solid State Commun.*, **15** pp., 1077-1079 (1974).
4. P. Ari-Gur and L. Benguigui, "Direct Determination of the Coexistence in the Solid Solutions $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **8**, pp.1856-1862 (1975).
5. L. Hanh, K. Uchino and S. Nomura, "On the Phenomenon of Morphotropic Tetragonal Rhombohedral Phase Boundary in the Ferroelectric Ceramics," *Japan J. Appl. Phys.*, **17**, pp.637-641 (1978).
6. S.A. Mabud, "The Morphotropic Phase Boundary in PZT Solid Solutions," *J. Appl. Cryst.*, **13**, pp. 211-216 (1980).
7. P.G. Lucuta, V. Teodorescu, and F. Vasiliu, "SEM, SAED, and TEM Investigations of Domain Structure in PZT Ceramics at Morphotropic Phase Boundary," *Appl. Phys. A*, **37**, pp. 237-242 (1985).
8. T. Kala, "Contribution to the Study of Tetragonal and Rhombohedral Phase Coexistence in the $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ System", *Phys. Stat. Sol.(a)*, **78**, pp.277-282 (1983).
9. F. Vasiliu, P.G. Lucuta and F. Constantinescu,

- "Structure-Sintering Temperature Relationship in PZT Solid Solutions at Morphotropic Phase Boundary," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **80**, pp.637-642 (1983).
10. P.G. Lucuta, F. Constantinescu and D. Barb. "Structural Dependence on Sintering Temperature of Lead Zirconate-Titanate Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, pp.533-537 (1985).
 11. J. Dudek, M.F. Kupriyanov and E.G. Fesenko, "Phase Transition Behavior in the Morphotropic Region of (x) PbTiO₃ - (0.98-x) PbZrO₃ - 0.02 Pb(W_{0.5}Cd_{0.5})O₃," *Ferroelectrics*, **81**, pp.249-252 (1988)
 12. T. Yamamoto, K. Okasaki, M.L. Dass and G. Thomas, "Microstructures and Dielectric Properties at the Morphotropic Phase Boundary (MPB) of PbTiO₃-PbZrO₃ System," *Ferroelectrics*, **81** pp. 331-334(1988).
 13. M. Pisarski, "The Influence of Hydrostatic Pressure on the Dielectric Properties of Pb(Zr, Ti)O₃ Solutions from the Morphotropy Region," *Ferroelectrics*, **81**, pp.297-300 (1988).
 14. V.A. Isupov, "Dielectric Polarization of PbTiO₃-PbZrO₃ Solid Solutions," *Sov. Phys. Solid State*, **12**, pp.1084-1088 (1970).
 15. A. Barbulescu, E. Barbulescu, and D. Barb, "Phase Transitions in PZT Solid Solutions," *Ferroelectrics*, **47**, pp.221-230 (1983).
 16. K. Kakegawa and J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura, and S. Shirasaki "A Compositional Fluctuation and Properties of Pb(Zr, Ti)O₃," *Solid State Commun.*, **24**, pp.769-772 (1977).
 17. T. Kala, "On the Problem of Crystallochemical Inhomogeneity and Tetragonal/Rhombohedral Phase Coexistence Region in the PbZrO₃-PbTiO₃ System," *Ferroelectrics Letters*, **7**, pp.131-136 (1987).
 18. Introduction Manual for D/MAX System Application Software (Multiple Peak Separation Program), Manual No. ME201PG5, Rigaku Corporation.
 19. D.W. Johnson, Jr. "Innovations in Ceramic Powder Preparation," *Ceramic Powder Science*, pp 3-19, The American Ceramic Society, Inc., (1987).
 20. E. Wu, K.C. Chen, and J.D. Mackenzie, "Ferroelectric Ceramics-The Sol-Gel Method Versus Conventional Process," *Better Ceramics Through Chemistry I*, pp.169-173, Elsevier Science Publishing Co, Inc., (1984).