

Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-BaTiO₃ System의 미세구조와 전기적 물성에 관한 연구

이응상 · 이정우

한양대학교 무기재료공학과
(1991년 7월 10일 접수)

A Study on Microstructure and Electrical Properties in Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-BaTiO₃ System

Eung Sang Lee and Jung Woo Lee

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang University
(Received July 10, 1991)

요 약

PZN-PT-BT계에서 PT의 양변화에 따른 perovskite 구조의 안정성과 전기적 물성의 변화 및 미세구조의 변화를 고찰하고자 한다. 그 결과는 다음과 같다.

1. PZN-PT-BT계에서 PT의 양이 증가함에 따라 pyrochlore phase는 억제되었으며 0.15PT에서는 생성되지 않는다.
2. Aging rate는 tetragonality가 증가함에 따라 증가되었으며 이는 c/a 증가에 의한 internal stress 증가 때문이다.
3. PT의 양이 증가함에 따라 tetragonality 증가에 의해 T_c는 증가되었다.
4. PT의 양이 증가함에 따라 유전율의 변화가 온도에 대해서 sharp해졌으며 The diffuseness of transition이 감소되었다.

ABSTRACT

The purpose of this investigation was to study the stability of perovskite structure, the variation of electrical properties and a microstructure with varying amount of PbTiO₃ additive in PZN-PT-BT system. The results are as follows:

1. The pyrochlore phase was reduced as the amount of PbTiO₃ additive was increased and completely eliminated at 0.15PT in PZN-PT-BT system.
2. The aging rate was increased in proportion to tetragonality because the internal stress was increased in proportion to tetragonality.
3. On increasing the amount of PbTiO₃ additive, the Curie temperature was increased in proportion to tetragonality.
4. As the amount of PT in the composition increase, the variation of dielectric constant was sharpened and the diffuseness of the transition decreased.

1. 서 론

1960년대 Smolenskii에 의해 복합 perovskite 화합물이 보고되어진 후 많은 연구가 보고되었다¹⁾. 그 가운데 PZN-PT는 PT가 약 9 mole%일 때 MPB 영역이 존재함이 보고되었다²⁾. MPB 영역 근처의 조성을 갖는 single

crystal은 PZT family ceramics보다 좋은 전기적 특성(K_p=0.92, K=60000)을 나타낸다는 보고가 있었다³⁾. 그러나 전통적인 ceramic 합성법에 의해 얻어진 소결체는 pyrochlore(Pb₃Nb₄O₁₃)가 주로 형성되어 현저한 물성의 저하를 가져왔다⁴⁾. 특히 PZN-PT는 소성온도가 낮고 좋은 전기적 특성을 갖고 있으므로 MLC 재료로서

Table 1. Batch Composition

Symbol	Basic composition (mol ratio)		
	Pb(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	PbTiO ₃	BaTiO ₃
0.05 PT	0.90	0.05	0.05
0.10 PT	0.85	0.10	0.05
0.15 PT	0.80	0.15	0.05

주목을 받고 있지만 합성의 문제에 어려움이 제기되었다⁵⁻⁷⁾. 본 연구에서는 perovskite 구조를 안정시키기 위하여 tolerance factor와 electronegativity difference가 큰 물질이 perovskite 구조를 안정시킬 수 있다는 보고에⁸⁾ 의해서 미량의 BT를 첨가한 후 PT의 양 변화에 따른 상의 안정성과 전기적 물성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 출발물질

출발물질은 PbO(Fluka제), ZnO(Fluka), Nb₂O₅(Fluka), BaO(Junsei), TiO₂(Junsei)로서 모두 일급 시약을 사용하였다.

2.2. 시편제작

Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-BaTiO₃를 합성하기 위해 Table 1의 조성표와 같이 mole비로 평량한 후 예비실험에 의해서 0.5 wt% excess PbO를 첨가하여 혼합한 후 900 °C에서 5시간 하소한 후 분쇄하여 230 mesh를 통과시켜 조립화하였다. 성형은 ϕ 12 mm disk mold를 사용하여 1.5 ton/cm²의 압력을 가하였으며, 분위기 powder법을 사용하여 예비실험에 의해서 1125°C에서 1시간 200°C/h로 소결하였다. 소결한 시편은 #1200 SiC 연마지로 1.0 mm의 두께로 연마한 후 silver paste(HPC Chem. Co. Es 7313)를 바른 후 590°C에서 30분간 전극소부를 하여 100°C의 silicon oil 속에서 1 kV, 3 kV/mm의 직류전계로 20분 분극 처리를 행하였다.

2.3. 측정 및 관찰

밀도 및 흡수율은 KSL-3114에 의하여 Mettler사의 H 51AR 전자 balance를 이용하여 측정하였다. 각 조성의 phase 확인, pyrochlore phase 확인, 격자상수, 이론밀도를 구하기 위하여 X선 회절(target : Cu, filter : Ni, voltage : 30 kV, current : 15 mA) 분석을 이용하였다. Super kanthal 발열체를 이용한 전기로에서 LCR meter (ADEX AX-221)를 이용하여 capacitance와 dissipation

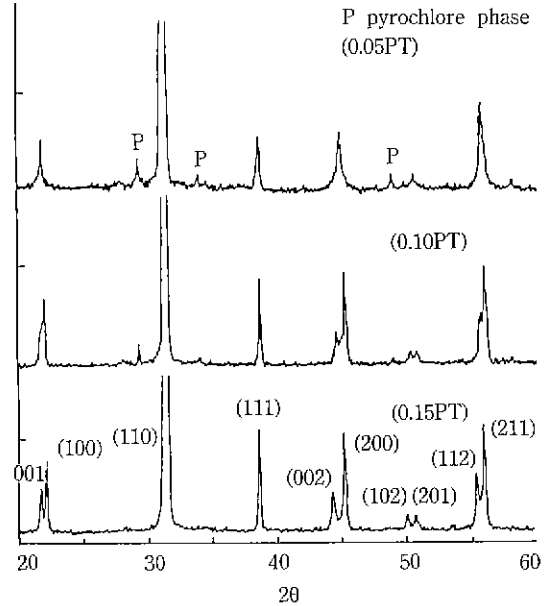


Fig. 1. X-ray diffraction analysis of various composition.

factor를 측정하여 유전상수를 구하였으며 압전특성을 알아보기 위해 K_{paz} , Q_m 을 계산하였다.

aging은 전극소부 후 30°C의 항온 oven에서 3×10^4 분간 유지시켜가며 측정하였으며 poling 후 aging도 같은 방법으로 수행하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. X선 회절분석

Fig. 1은 X선 회절분석의 결과로 0.05 PT는 Rhombohedral임을 알 수 있으며, 0.10 PT, 0.15 PT는 tetragonal phase임을 확인할 수 있었다. PT의 양이 증가함에 따라 (002), (200), (211), (112)의 peak 이동으로 격자상수가 변화하고 있음을 알 수 있다. 또 0.05 PT와 0.10 PT에서는 29° 부근에 pyrochlore phase의 주 peak가 있음을 알 수 있으나 0.15 PT에서는 억제되었음을 알 수 있다. PT의 양이 증가함에 따라 tolerance factor와 electronegativity difference 증가에 의해 안정한 perovskite 구조를 이루었으리라고 생각된다. Pyrochlore phase의 양은

$$\frac{I_{py}}{I_{py} + I_{pe}} \times 100$$

(I_{pe} : perovskite의 주 peak intensity)

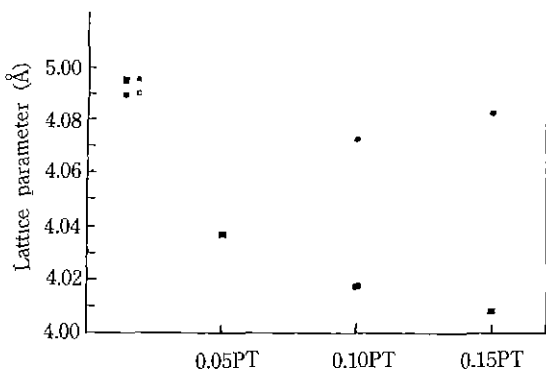


Fig. 2. A variation of lattice parameter.

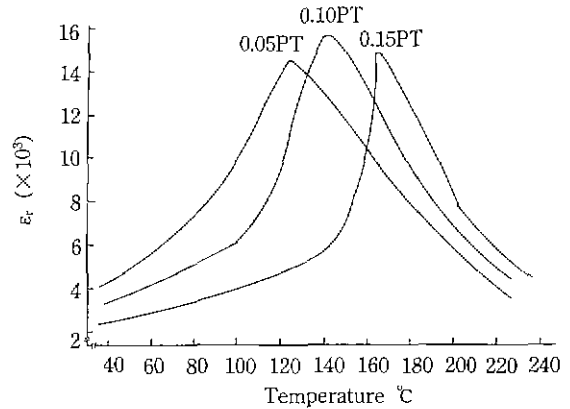


Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant.

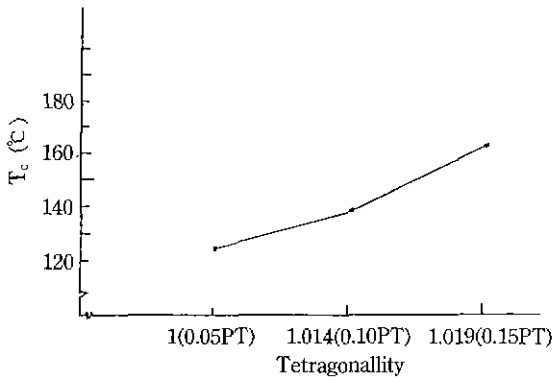


Fig. 3. Tetragonality 변화에 따른 curi temperature 변화.

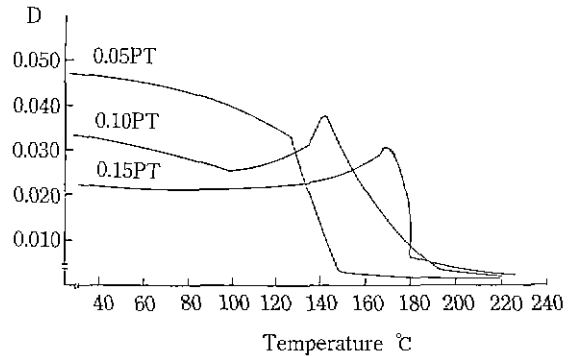


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric loss.

(I_{py} : pyrochlore의 주 peak intensity)

에 의해 계산하면 0.05 PT에서는 약 8% 정도였으며 0.10 PT에서는 약 5% 정도였다.

Fig. 2는 격자상수의 변화를 나타낸 것으로 0.05 PT는 rhombohedral으로 a는 4.035Å이며 PT의 양이 증가함에 따라 a는 감소하는 반면 c는 증가함을 알 수 있으며 PT의 양이 증가함에 따라 c/a는 증가함을 알 수 있다.

3.2. Curie 온도와 tetragonality

X선 회절분석 결과로부터 각 시편의 격자상수를 고찰해 볼 때 c/a가 증가함에 따라 Fig. 3과 같이 Curie 온도가 증가하고 있음을 알 수 있는데 이것은 c/a가 클수록 thermal energy state가 높아져서 상전이 때보다 많은 에너지를 필요로 함을 나타내고 있다.

3.3. 온도변화에 따른 유전율의 변화 및 미세구조

Fig. 4는 PT의 양변화에 따른 온도에 대한 유전율의 변화를 나타냈는데 Curie 온도 부근에서 유전율의 변화가 PT의 양 증가에 따라 예리하게 변화하고 있음을 알 수 있다. PT의 양이 증가함으로써 the diffuseness of transition이 감소되고 있음을 알 수 있었다. 온도에 따른 유전손실은 Fig. 5에 나타내었다. PT의 양이 증가함에 따라 유전손실은 점차 감소되고 있다.

Fig. 6은 각 조성의 미세구조를 나타내었다. PT의 양이 증가함에 따라 grain size는 감소되고 있음을 알 수 있다.

유전상수와 grain size와의 관계를 살펴보면 K. Okazaki의 보고¹⁵⁾에 의하면 PZT에서는 grain size가 증가할 때 room temperature에서 유전상수는 증가한다고 했으며, Curie-temperature에서는 유전상수가 감소한다고 했다.

이는 fine-grained PZT에서 domain walls의 clamping 때문이라고 했다. 또 Buessem과 Cross¹⁰⁾는 BaTiO₃에서는 grain size가 감소할 때 grain boundary에서 생성된

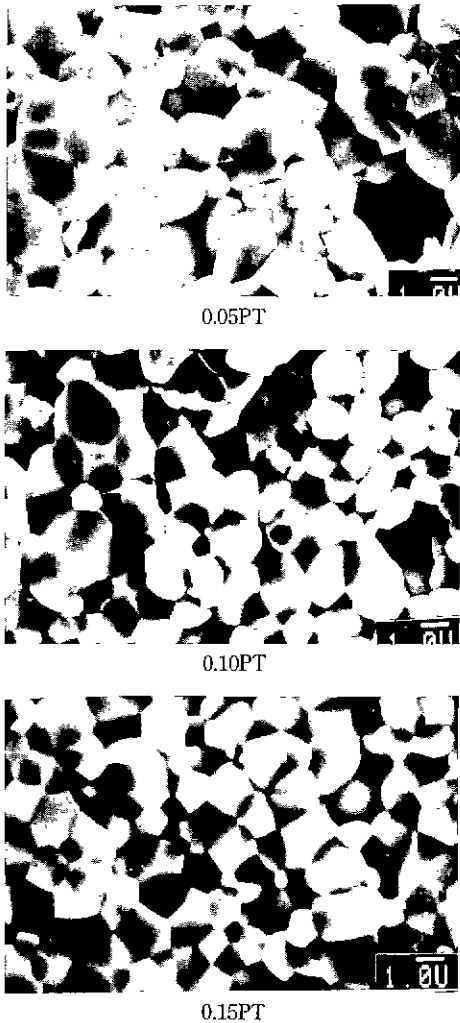


Fig. 6. SEM micrographs of various composition.

internal stress 때문에 room temperature에서는 유전 상수의 증가를 일으키고, Curie-temperature에서는 감소 한다고 했다.

그러나, Swartz와 Shrout¹⁶⁾에 의하면 PMN ceramics 에서는 유전상수와 grain size의 관계에 따른 mechanism이 작용함을 알 수 있다.

grain size가 증가할 때 유전상수가 증가하는데 이는 domain이나 stress effects가 아니고 낮은 유전율을 갖는 grain boundary의 volume이 감소하여 전체적으로 높은 유전율을 갖는 grain의 volume 증가에 의해 유전율이 증가한다고 했다.

3.4. Poling 전후의 유전 및 압전특성

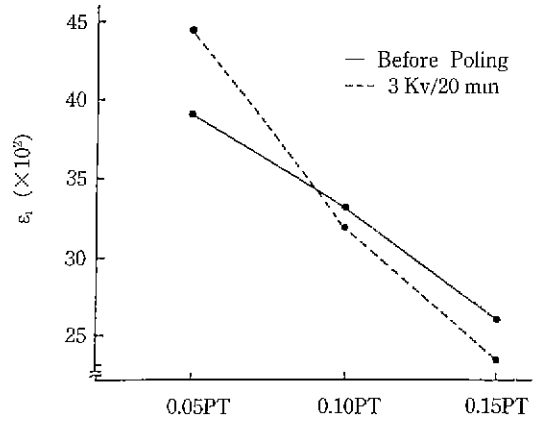


Fig. 7. Relative dielectric constants before and after poling of various composition.

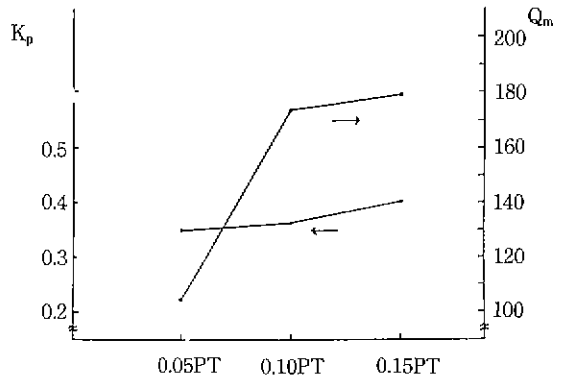


Fig. 8. Planar coupling factor and mechanical quality factor of various composition.

Fig. 7은 poling이 유전율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 0.05 PT에서는 poling에 의해서 유전상수가 증가 했음을 알 수 있으며 이러한 유전상수 증가는 poling에 의해 내부 energy 상태가 유전상수를 증가시키기 때문인 것으로 생각된다¹⁶⁾. 0.10 PT, 0.15 PT에서는 poling 후 tetragonal phase에서 microcrack이 생겨 유전상수가 감소된 것으로 사료된다.

Fig. 8은 K_p 와 Q_m 의 값을 나타낸 것이다. PT의 양이 증가함에 따라 K_p 와 Q_m 은 증가되었다. 일반적으로 PZT에서는 첨가제를 첨가하였을 때 치환되는 원자의 원자가가 A site나 B site에 위치하는 원자의 원자가 보다 크거나 작을 때 charge balance에 의하여 형성되는 V_{pb}'' 나 V_o'' 가 형성된다. V_{pb}'' 가 형성되었을 경우 domain

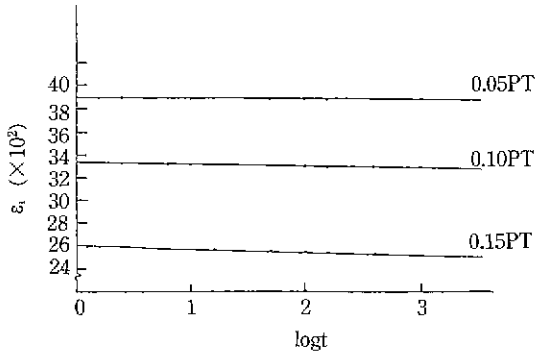


Fig. 9. Aging of various composition.

wall의 mobility가 증가하여 K_p값은 증가하고 Q_m값이 감소한다고 알려져 있다. 그러나 본 실험에서는 PT의 양이 증가함에 따라 K_p, Q_m 모두가 증가하였다.

3.5. Poling 전후의 aging

3.5.1. 전극소결 후의 aging

전극소결 후 유전상수의 aging을 Fig. 9에 나타내었다. 0.05 PT에서 0.15 PT로 갈수록 증가하고 있다. 이런 aging 현상의 mechanism으로 보고된 것은 다음과 같다.

Cohen은 BaTiO₃ ceramics에 CaTiO₃를 첨가할 경우 tetragonality가 감소함에 따라 aging rate가 감소함을 보였다¹⁷⁾. Cohen은 aging에 영향을 미치는 주 원인은 internal stress라고 했다. 즉 internal stress가 작으면 aging이 늦게 일어난다고 보고하였다. Bradt¹⁸⁾도 Cohen과 마찬가지로 상전이에 의한 stress의 relaxation이라고 했다.

Ikegami¹⁹⁾는 PbTiO₃에 1 mole%의 MnO₂를 첨가했을 경우 20°C에서 10⁴분까지 aging 현상이 일어나지 않는다고 보고하였으며 그 이유는 PbTiO₃의 coercive field가 매우 크기 때문에 90°C domain structure의 변화가 어려워 aging이 일어나지 않는다고 하였다.

본 실험에서 나타난 결과는 0.05 PT에서 aging rate가 가장 느렸고 0.15 PT에서 aging rate가 가장 빨리 일어났다. tetragonality 증가에 의해서 internal stress가 증가하여 aging rate가 증가된다고 생각된다.

3.5.2. Poling 후의 aging

Poling 후의 aging을 Fig. 10에 나타냈다. 조성 0.15 PT의 시편을 1kV/mm와 3kV/mm로 poling한 후의 aging을 알아본 것이다. 3kV/mm로 poling한 시편의 aging rate가 1kV/mm poling한 시편의 aging rate보다 빠름을 알 수 있다. 3kV/mm poling의 경우는 internal

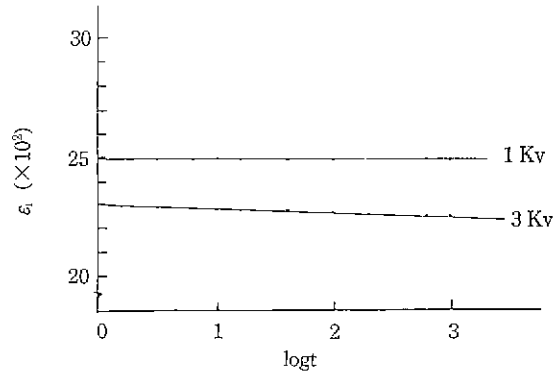


Fig. 10. Aging after different poling treatment for the 0.15 PT.

stress가 증가하며 이에 따라 aging rate가 증가된 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. PZN-PT-BT계에서 PT의 양이 증가함에 따라 pyrochlore phase는 억제되었으며 0.15 PT에서는 생성되지 않았다.
2. Aging effect는 tetragonality 증가에 의해 증가되었다. 이는 c/a 증가에 의한 internal stress 증가 때문이다.
3. PT의 양이 증가함에 따라 tetragonality 증가에 의해 T_c는 증가되었다.
4. PT의 양이 증가함에 따라 유전율의 변화가 온도에 대해서 sharp해졌으며 the diffuseness of transition이 감소됨을 알 수 있었다. Curie 온도 이상에서 PT의 양이 증가함에 따라 유전율의 변화가 온도에 대해서 sharp해짐을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. G.A. Smolenski and A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a number of Compound," *Soviet Phys. Solid State* (English Transl.), **1**(10), 1429-1437 (1960).
2. J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Phase Transition in the Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ System," *Ferroelectrics*, **37**, 579-587 (1981).
3. J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Dielectric and Piezoelectric Properties of 0.91Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.09 PbTiO₃ Single Crystals," *Jpn J. Appl Phys.*, **21**(9), 1298-1302 (1982).
4. T.R. Gururaja, A. Safari, and A. Halliyal, "Preparation of Perovskite PZN-PT Ceramic Powder near the Mor-

- photropic Phase Boundry," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** (12), 1601-1603 (1986).
5. S. Fujiwara, K. Furukawa, N. Kikachi, O. Iizawa, and H. Tanaka, "High Dielectric Constant Type Ceramic Composition," U.S. Pat. 4265668 (1981).
 6. Y. Sakabe and Y. Hamari, "Ceramic Dielectric Composition," U.S. Pat. 4339544 (1982)
 7. H.D. Pack and A.E. Brown, "Ceramic Composition for Dielectric in Multilayer Capacitor," U.S. Pat. 4550088 (1958).
 8. A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newnham, and L.E. Cross, "Dielectric and Ferroelectric Properties of Ceramics in $Pb(Zr_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $BaTiO_3$ - $PbTiO_3$ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(2), 119-124 (1987).
 9. N. Setter and L.e. Cross, "The Role of B site Cation Disorder in Diffuse Phase Transition Behavior of Perovskite Ferroelectric," *J. Appl Phys.*, **51**(8), 4356-4360 (1980).
 10. R. Buessem, L.E. Cross, and A.K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(1), 33-36 (1966).
 11. M.c. McQuarrie, and W.R. Buessem, "The Aging Effect in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**(12), 402-406 (1965)
 12. 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).
 13. R.C. Bradt, and G.S. Ansell, "Aging in Tetragonal Ferroelectric Barium Titanate." *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(4), 192-199 (1969).
 14. Seiji Ikegami and Ichiro Ueda, "Mechanism of Aging in Polycrystalline $BaTiO_3$," *Jpn. J. Phy. Soc.*, **23**(3), 725-734 (1967).
 15. K. Okazaki and K. Nagata, "Effects of Density and Grain Size on the Elastic and Piezoelectric Properties of $Pb(ZrTi)O_3$ Ceramics," *J. Soc Mater Sci. Jpn.*, **4**, 404-412 (1984).
 16. S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze and L.E. Cross, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics." *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5), 311-315 (1984).
 17. M.E. Lines, A.M. Glass, "Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials," Clarendon Press. Oxford, 185-199 (1977)