

## PZT에서 Tetragonality 변화에 따른 물성변화

정 훈 택 · 김 호 기  
한국과학기술원 재료공학과  
(1986년 12월 8일 접수)

### The Effects of Tetragonality to the Physical Properties of PZT

Hun-Taeg Chung and Ho-Gi Kim

Department of Materials Science & Engineering  
Korea Advanced Institute of Science & Technology  
(Received December 8, 1986)

#### 요 약

Tetragonality ( $c/a$ )를 1.027에서 1.041까지 변화시킨 정방정제(tetragonal)상 PZT ceramics을 1275°C에서 각각 한시간씩 소결하였으며 domain 배열의 방향성, 미세구조, 유전상수와 aging 특성을 조사하였다.

Tetragonality가 증가할수록, domain 배열의 방향성은 증가하였으며 aging 속도는 감소하였다. 표면의 180° domain의 양이 내부보다 적었으며, 분극전후의 유전상수는 분극에 의한 내부에너지 증가에 의해 증가되거나 분극에 의해 생긴 미세균열에 의해 감소되었다.

#### ABSTRACT

Tetragonal phase PZT ceramics with a tetragonality of  $c/a=1.027$  to 1.041 were sintered at 1275°C for one hour. And the directionality of domain arrangement, microstructure, dielectric and aging properties were investigated. With increasing tetragonality, the directionality of domain arrangement of 180°-domain on the surface is smaller than that in the internal part of specimens. Dielectric constants after poling are increased due to the increased internal energy or decreased due to the microcracks created by poling.

#### I. 서 론

1950년대 PZT라는 우수한 압전재료가 발견된 이후 압전특성을 향상시키기 위한 많은 연구가 행하여져 왔다. 압전성이란 전기적 에너지를 기계적 에너지로 혹은 기계적 에너지를 전기적 에너지로 변환시켜주는 특성을 말하며 이러한 특성을 나타내는 것으로 domain이

있다. domain이 물성에 미치는 영향에 대한 연구는 단결정의 경우는 많이 이루어졌으나 요업체의 경우는 BaTiO<sub>3</sub> ceramic에서 chemical etching에 의한 domain 관찰법이 발견된 이후 BaTiO<sub>3</sub> ceramic에서는 많은 연구가 됐으나 PZT ceramic에서는 Gerson<sup>1)</sup>이 첨가제에 따른 domain pattern에 미치는 영향을 연구했으나 변화가 관찰되지 않았다는 것을 보고한 외에는 do-

main pattern에 대한 연구가 없었다. domain을 연구하는 방법으로 위에서 설명한 것과 같이 chemical etching을 통해 직접 domain을 관찰하는 방법 외에도 간접적으로 관찰하는 방법으로 XRD의 (200) peak와 (002) peak의 intensity비의 변화를 측정하여 90°domain의 거동을 알아보는 방법이<sup>3)</sup> 있다.

본 연구에서는 tetragonal phase PZT에서 ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>의 비를 3/7, 4/6, 5/5로 변화시켜 tetragonality를 변화시켰으며 각각의 경우 chemical etching과 XRD를 이용하여 domain의 특성을 알아보았다. 전기적 특성은 분극전후의 유전상수 변화와 Aging현상을 측정하였으며 이들 특성에 미치는 90°domain의 영향에 대해 알아 보았다.

## II. 실험방법

### II - 1. 원료준비 및 성형

본 실험에서 사용한 원료는 Wako chemical G.R.PbO, Tam ceramics C. P. ZrO<sub>2</sub>, Tam ceramics H. G. TiO<sub>2</sub>이며 이들을 Table 1과 같이 원하는 몰비로 혼합하여 각각을 A, B, C라 하였다.

각 시편은 PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>를 원하는 몰비로 평량한 후 1wt%의 PbO를 더 첨가하여 증류수를 분산매로 12시간 milling 후 80°C에서 건조시켰다. 건조된 분말을 850°C에서 3시간 하소후 alumina 유막에서 분쇄하였으며 200mesh sieve를 통과시켜 조립화(granulation)하였다. Binder로 PVB(Poly-Vinyl-Butylene) 0.5wt%를 에탄올과 톨루엔을 용매로 magnetic stirrer에서 5시간 혼합하였다. 이들을 건조시킬 때는 저어주어 binder가 뭉치는 것을 방지하였다. 건조된 분말을 직경 12mm의 disk mold를 사용하여 1ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 성형하였다.

### II - 2. 소 결

PZT는 소결중 PbO 휘발이 일어나며 이를 억제하기 위해 Fig. 1과 같은 방법으로 소결한다. 분위기 분말로 사용된 PbZrO<sub>3</sub>는 PbO와 ZrO<sub>2</sub>를 각각 1몰씩 혼합하여 800°C에서 4시간 하소하여 제조하였다. 각 조성에 따라 분위기 분말의 양을 조정하였으며 소결은

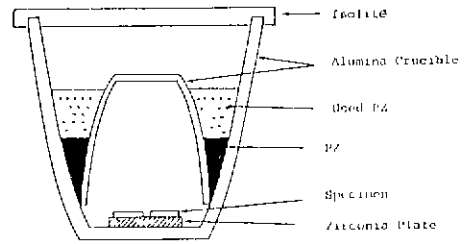


Fig. 1. Schematic drawing of crucible for PZT ceramics sintering.

1275°C에서 1시간 하였으며 이때의 승온속도는 200°C/hr로 하였고 냉각속도는 700°C까지는 200°C/hr로 하였으며 그 이하의 온도에서는 자연냉각시켰다.

### II - 3. 물성 측정

각 조성의 tetragonal phase 확인과 (200) peak와 (002) peak의 intensity비를 구하기 위해 Rigaku社의 분말 X-선 회절분석기로 소성한 시편의 X-선 회절분석을 행하였다. 각 조성의 격자상수로 부터 이론 밀도를 구하였으며 ASTM C20-80a의 규정에 따라 측정된 실제 밀도와 비교하였다.

Domain pattern을 관찰하기 위해 시편을 1000번 연마지, 0.3μm, 0.05μm alumina 분말의 순서로 연마하였으며 46%불산과 30% 질산의 혼합용액을 사용하여 chemical etching을 하였다. 표면 미세구조는 연마하지 않은 시편을 chemical etching하여 관찰했다. 분극 후에는 내부 미세구조만을 chemical etching한 후 관찰하였다. 전극 부착성을 좋게하기 위해 소결후 두께 약 1.3mm의 시편을 1000번 연마지를 사용하여 0.8mm까지 양면을 연마한 후 Ag전극(Dupont Co. # 7095)을 부착하였으며 전극 소결은 590°C에서 30분간 유지시켜 행했다.

분극 전후의 capacitance를 Ando electric社의 L.C.R meter를 이용하여 1kHz에서 측정하여 유전상수를 구하였다.

전극 소결후의 Aging 현상은 전극 소결시 590°C에서 30분 유지시킨 시편을 전극 소결후 즉시 꺼내어 oven에 넣어 25°C ± 5°C의 온도에서 3 × 10<sup>3</sup> 시간 유지시키며 유전상수를 측정하였으며 이를 시간의 log-scale로 표시했다.

## III. 결과 및 고찰

### III - 1. X-선 회절분석

X-선 회절분석 결과 각 조성 A, B, C는 순수한 tetragonal phase 임이 확인되었으며 이 X-선 회절분석

Table 1. Compositions of Each Sample.

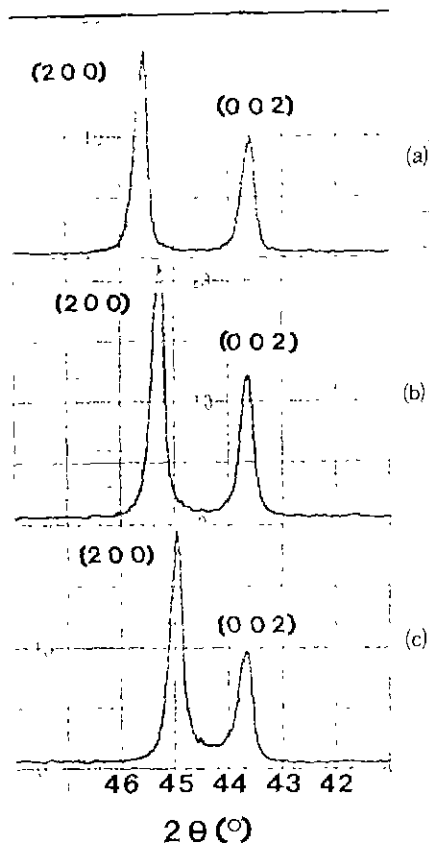
Reagent Sample No.	PbO (mol)	ZrO <sub>2</sub> (mol)	TiO <sub>2</sub> (mol)
A	1	0.3	0.7
B	1	0.4	0.6
C	1	0.5	0.5

으로 부터 얻은 각 조성의 격자상수와 tetragonality ( $c/a$ ), 이론밀도는 Table 2에 나타내었다.

본 실험에서 사용한 시편은 이론밀도의 95 ~ 97 % 사이임을 알 수 있었으며 이 X-선 회절분석에서 볼 수 있는 특이할 만한 사실은 Fig. 2에서 볼 수 있듯이

**Table 2.** The Lattice Parameters and Theoretical Densities for the Various Compositions Tetragonal Phase PZT.

	A	B	C
a (Å)	3.978	4.004	4.031
c (Å)	4.143	4.145	4.141
c/a	1.041	1.035	1.027
Theo. D. (g/cm <sup>3</sup> )	8.03	8.03	8.04



**Fig. 2.** The difference of I(200)/I(002) at various composition tetragonal phase PZT (a) PZ<sub>0.3</sub>T<sub>0.7</sub> (b) PZ<sub>0.4</sub>T<sub>0.6</sub> (c) PZ<sub>0.5</sub>T<sub>0.5</sub>

각 조성에서 (200) peak와 (002) peak의 비가 다르다는 것이다.

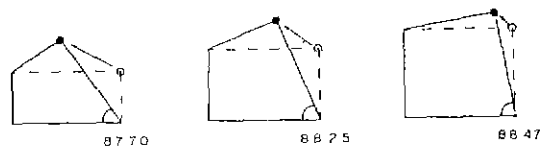
Subbarao<sup>3)</sup>는 BaTiO<sub>3</sub> Ceramic의 경우 I(200)/I(002)의 비가 '2'보다 항상 작은 1.6 ~ 1.8사이였음을 보고하고 있으며 그 원인으로 surface defects에 의한 표면에서의 전기장에 의해 90° domain의 C축이 표면에 수직하게 배열하기 때문에 그런 현상이 나타나는 것으로 설명했으며 단결정의 경우 이런 표면층의 두께는 0.1 ~ 1 μm 정도라고 했다. 하지만 본 실험의 경우 시편의 표면을 1mm 정도 잘라낸 후 분말로 만들어 X-선 회절분석을 수행하여 보았으며 그 결과 Fig. 2에서와 같이 tetragonality가 작은 경우에는 I(200)/I(002)의 비가 거의 2가 나왔으나 tetragonality가 증가할수록 BaTiO<sub>3</sub>에서와 같이 I(200)/I(002)의 비가 2보다 작아짐을 알 수 있었으며 그 경향은 tetragonality가 클수록 작아짐을 알 수 있었다. 이 결과로부터 I(200)/I(002)의 비가 2에서 벗어나는 것은 Subbarao가 추측한 바와 같이 표면의 전기장에 의한 효과보다는 tetragonality와 관련됨을 알 수 있다. 이것을 생각해 보면 다음과 같다.

먼저 PZT와 같은 ferroelectric 재료에서 90° domain이 생기는 과정을 생각해 보면 소결후 냉각과정에서 상전이온도에 도달하면 결정구조가 cubic에서 tetragonal로 바뀌며 이때 발생하는 stress를 감소시키기 위해 90° domain twinning이 일어난다. 이 90° domain twinning이 일어날때 생기는 shear strain은 단결정이나 유체에서 각각 다음과 같이 표시된다.

$$S = \frac{c^2 - a^2}{ca} \dots\dots\dots (1)$$

$$S = 0.37 (c/a - 1) \dots\dots\dots (2)$$

tetragonality가 클수록 strain이 크며 이를 도식화하면 Fig. 3과 같다. 이와 같은 strain은 주위에 다른 90° domain twinning을 유발시킬 것으로 생각되며 이는 BaTiO<sub>3</sub> ceramic<sup>4)</sup>이나 본 실험의 Fig. 4(a)에서 보듯 이웃한 grain 간에 banded structure를 발생시키는 것과 마찬가지로 생각된다. 따라서 tetragonality가 클



**Fig. 3.** Schematic drawing of domain orientation for the different tetragonality (a) PZ<sub>0.3</sub>T<sub>0.7</sub> (b) PZ<sub>0.4</sub>T<sub>0.6</sub> (c) PZ<sub>0.5</sub>T<sub>0.5</sub>

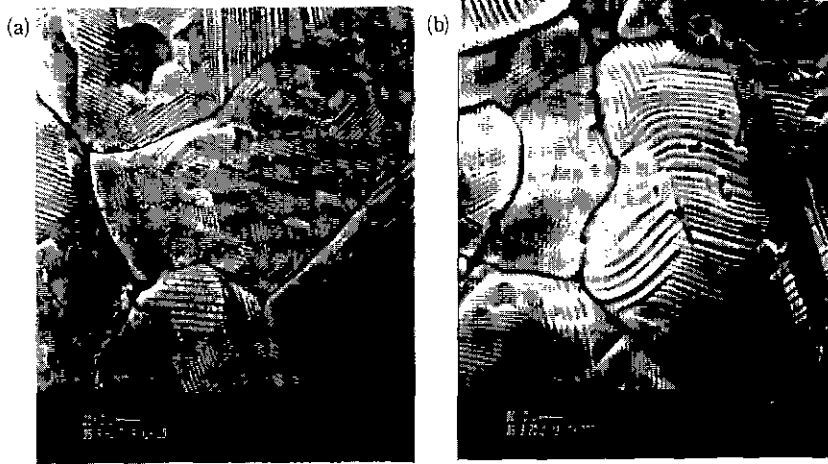


Fig. 4. SEM micrographs (A) showing the domain pattern of polished surface ( $\times 5000$ ) (B) showing the domain pattern of free surface. Square indicates banded structure.

수목 큰 strain 을 유발시키며 이들이 주위의  $90^\circ$  domain 이 같은 방향으로 twinning 이 일어나도록 하여  $90^\circ$  domain 이 배열성을 갖게 된다고 생각할 수 있으나 확실한 것은 좀더 연구할 필요가 있다.

III- 2. 소결후의 미세구조

각 조성의 시편을 chemical etching 을 한 후 SEM을 통해 domain pattern 을 관찰하였으며 각 조성에 따른 domain pattern 의 변화는 구별할 수 없었다. 각 조성에서 나타나는 일반적인 특징을 살펴보면 다음과 같다.

Fig. 4(a)는 표면을 polishing 한후 살펴본 내부의 domain pattern이다. 여기서  $BaTiO_3$  ceramic<sup>1)</sup>에서 관찰

된 것과 같은 얼룩무늬 모양의  $180^\circ$  domain 과 적자 모양의  $90^\circ$  domain 을 관찰할 수 있었다. Fig. 4 (b)는 polishing 을 하지 않은 표면의 domain pattern 으로  $90^\circ$  domain pattern 과  $180^\circ$  domain pattern 이 역시 관찰되나  $180^\circ$  domain 의 양이 내부보다 훨씬 적음을 알 수 있다. 이와 같이 표면의 특성이 내부와 다르다는 것은 Käenzig<sup>6)</sup>가 처음으로  $BaTiO_3$  powder 에서 XRD 와 electron 의 diffraction 이 표면과 내부에서 다르며 따라서 결정구조뿐 아니라 pyroelectric 특성, absorption coefficient, dielectric constant 뿐 아니라 domain pattern 이 다르다는 것을 밝혔으나 이러한 모든 연구는 단결정

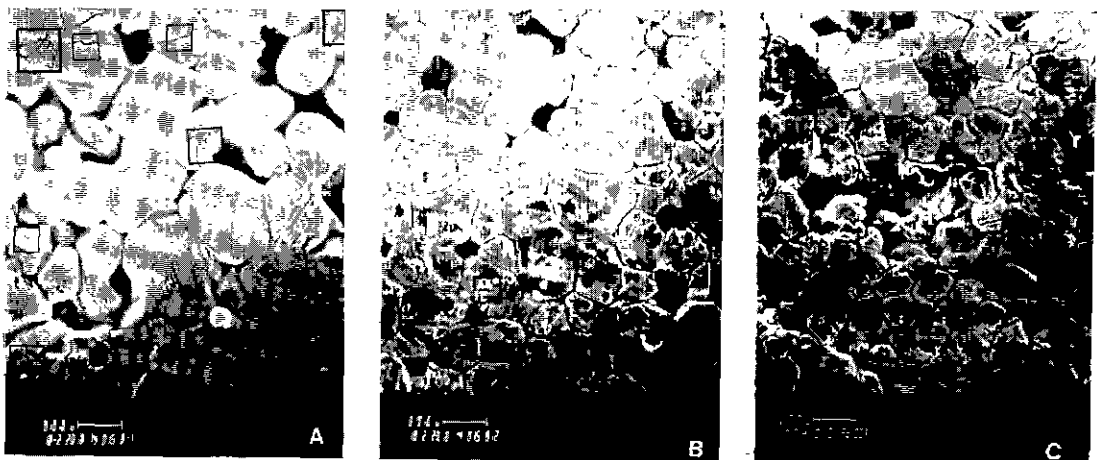


Fig. 5. SEM micrographs showing the microcracks of various composition tetragonal phase PZT after 3 kv/mm poling ( $\times 1000$ ) (a)  $PZ_{0.3}T_{0.7}$ , (b)  $PZ_{0.4}T_{0.6}$  (c)  $PZ_{0.5}T_{0.5}$  Squares indicate the microcracks.

BaTiO<sub>3</sub>에서 수행되었으며 요입체에서 domain 특성이 내부와 표면이 다르다는 보고는 아직 없었다. 이와 같이 표면과 내부에서 180° domain의 양이 다른 이유는 Subbarao<sup>4)</sup>가 말한 바와 같이 표면에서의 defects에 의해 생긴 electric field가 이동이 용이한 180° domain을 이동시켜 표면에서는 180° domain의 양이 줄어든 것으로 생각된다. 이때 90° domain은 이 electric field에 의해 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 왜냐하면 단일 90° domain이 이 field에 의한 영향을 받는다면 Fig. 3에서 보듯이 tetragonality가 적어 이동이 용이한 시편 C의 I(200)/I(002)가 2에서 가장 많이 벗어나야 하나 그 반대로 거의 2에 가까움을 Fig. 2에서 알 수 있기 때문이다.

III-3. 분극후의 미세구조

Fig. 5는 3 kv/mm로 poling 한 후 배율 1,000배의 SEM사진이다. 사진을 통해 알 수 있는 특징은 2가지로 생각할 수 있다. 첫째 microcrack의 관찰되는 부분이 주로 grain boundary나 grain 내부라는 것이다. 이는 poling에 의한 90° domain의 이동으로 생긴 strain이 grain boundary에 집중되어 이로 인한 microcrack이 생겼다는 것을 설명해 준다. 둘째로 microcrack의 양을 보면 조성 A는 많은 양의 microcrack이 발생했으나 조성 B와 C는 적은 양의 microcrack이 생겼다는 것이다. B와 C의 microcrack의 양의 다소는 육안으로는 구별할 수 없었으나 poling에 의한 strain이 Fig. 3에서 보듯이 B가 더 크기 때문에 더 많은 양의 microcrack이 생겼을 것으로 생각된다. 이와 같이

ceramic poling 시 생기는 microcrack에 대한 연구로 grain size 변화에 따른 microcrack의 양에 대한 연구가 Chiang<sup>7)</sup>에 의해 보고되고 있으며 그는 grain size가 클수록 microcrack의 양이 많았으며 이는 grain size가 클수록 grain boundary의 양이 적어지며 따라서 grain boundary에 더 큰 stress가 걸리기 때문이라고 했다. 이는 본 실험의 tetragonality가 클수록 이로 인한 strain이 크다는 것과 같이 설명될 수 있으며 본 실험에서의 grain size 변화는 그리 크지 않았으며 tetragonality가 지배적임을 알 수 있다.

III-4. 분극전후의 유전특성

분극전후의 유전상수 변화가 Fig. 6에 나타나 있다. 조성 A는 1 kv/mm와 3 kv/mm의 전계를 가한 경우 모두 유전상수가 감소했으며 3 kv/mm로 전계를 가한 경우 그 감소가 더 컸다. Wersing<sup>8)</sup>은 Pore의 모양에 따른 permittivities의 영향을 Eq (4)와 같이 설명했다.

$$\epsilon^* = \epsilon \left[ 1 - P \cdot \sum_i \frac{1}{3} (1 - A_i) \right] \dots\dots\dots (4)$$

- ε\* : effective permittivities
- ε : pore가 없을 때의 permittivities
- P : porosity
- A<sub>i</sub> :  $\left\{ \begin{array}{l} (\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) : \text{sphere} \\ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) : \text{long thin needles} \\ (\delta, \delta, 1-2\delta) : \text{thin disks } (\delta \ll 1) \end{array} \right.$

이 식에 따르면 pore 모양에 따른 permittivities가 다음과 같음을 알 수 있다.

$$\begin{aligned} \epsilon^* &= \epsilon \cdot \left( 1 - \frac{3}{2} P \right) : \text{sphere} \\ \epsilon^* &= \epsilon \cdot \left( 1 - \frac{2}{3} P \right) : \text{long thin needles} \\ \epsilon^* &= \epsilon \cdot \left( 1 - \frac{1}{6\delta} P \right) : \text{thin disks} \end{aligned}$$

즉 모양이 구에서 벗어날수록 기공률이 effective permittivities에 미치는 영향은 커진다. microcrack이 생겼을 경우 그 모양은 thin disks에 가까우며 이들에 의한 유전상수 감소효과가 조성 A에 나타났음을 알 수 있다.

조성 B의 경우는 3 kv/mm로 poling했을 경우 유전상수가 감소했으나 1 kv/mm의 전계로 poling했을 경우 유전상수가 증가했다. 이는 3 kv/mm로 poling한 경우 microcrack에 의한 유전상수 감소효과가 나타났으나 1 kv/mm로 poling했을 경우 microcrack의 생긴 양이 적기 때문에 그 효과가 적고 poling에 의한 내부에너지 상태가 증가하여 유전상수를 증가시키기 때문인 것으로 생각된다.<sup>9)</sup>

조성 C의 경우는 모든 경우 microcrack의 발생량이

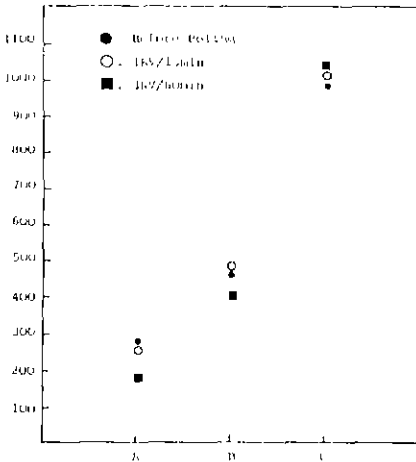


Fig. 6. Relative dielectric constants before and after poling of various composition tetragonal phase PZT.

적기 때문에 유전상수 감소효과가 적고 내부에너지 상태의 증가에 의한 유전상수 증가효과만 나타났음을 알 수 있다.

III - 5. 전극소결후의 Aging

Aging이란 재료가 *paraelectric state*에서 *ferroelectric state*로 전이되었을때 또는 갑작스런 전기적, 기계적 충격을 준후 생기는 물리적 성질의 시간 의존성을 말하며 이때 변하는 물성을 보면 유전상수, 압전상수는 감소하며 기계적 손실계수, 탄성계수는 증가한다. 유전상수의 시간에 따른 변화는 log-scale을 따른다.<sup>10)</sup>

이런 Aging현상의 mechanism으로 Cohen<sup>11)</sup>은 Ba-TiO<sub>3</sub> ceramic에 CaTiO<sub>3</sub>를 첨가할 경우 tetragonality가 감소하며 Aging 속도도 감소함을 발견하였으며 그 원인으로 tetragonality가 큰 경우 internal stress가 크며 따라서 Aging 속도도 크다고 설명했다. Bradt<sup>12)</sup>도 상전이에 의한 stress의 relaxation이 aging의 주원인이며 mechanism은 90° domain의 nucleation이라고 했다. Ikegami<sup>13)</sup>는 PbTiO<sub>3</sub>에 1몰의 MnO<sub>2</sub>를 첨가했을 경우 20°C에서 10<sup>4</sup>분까지 Aging 현상이 일어나지 않는다는 것을 발견하고 그 원인은 PbTiO<sub>3</sub>의 coercive field가 매우 크기 때문에 90° domain의 structure의 변화가 어려워 Aging이 일어나지 않는다고 했다.

본 실험의 경우는 Fig. 7에 나타나듯이 조성 A에서 조성 C로 갈수록 tetragonality가 감소했으나 Cohen이 보고한 바와는 다르게 Aging 속도가 증가했다. 즉 이 경우는 Ikegami가 보고한 바와 같이 Aging속도가 internal stress보다는 90° domain mobility에 의해 좌우됨을 알 수 있다. 조성 A는 비록 internal stress는 크지만<sup>14)</sup> 90° domain의 거동이 어려워 Aging 속도가 작아짐을 알 수 있었다. 이상을 종합할때 Aging 속도는

internal stress와 90° domain의 mobility의 상관관계에 의해 정해짐을 알 수 있다.

IV. 결론

1. tetragonality가 클수록 90° domain의 배열이 방향성을 나타냈다.
2. 표면에서의 180° domain의 양이 내부보다 적었다.
3. Poling에 의한 microcrack은 grain boundary에서 발생되었으며 그 양은 tetragonality가 클수록 증가했다.
4. Poling전후 유전상수는 microcrack에 의한 유전상수 감소효과와 내부에너지 증가에 의한 유전상수 증가효과가 상호보완되어 결정된다.
5. Aging은 90° domain의 mobility와 internal stress의 상호작용에 의해 결정된다.

References

1. Frank Kulcsar, "A Microstructure Study of Barium Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**(1) 13-17 (1956).
2. Malcolm Mcquarrie, "Role of Domain Processes in Polycrystalline Barium Titanate", *Ibid*, **39**(2) 54-59 (1956).
3. E.C. Subbarao, "Domain Effects in Polycrystalline Barium Titanate", *J. Appl. Phys.*, **28**(10), 1194-1200 (1957).
4. R.C. Devries and J.E. Burke, "Microstructure of Barium Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**(6) 200-206 (1957).
5. Robert Gerson, "Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics Due to Minor Chemical Modification", *J. Appl. Phys.*, **31**(1) 188-194 (1960).
6. Warner Kanzig, "Ferroelectrics & Antiferroelectrics", Academic Press (1957).
7. S.S. Chiang, "Influence of Microcracking and Slow Crack Growth on the Planar Coupling Coefficient in PZT", *Commun. Am. Ceram. Soc.*, 1981 (10) C141-C143.
8. W. Wersing, "Dielectric, Elastic and Piezoelectric Properties of Porous PZT Ceramics", Siemens AG, Research Laboratories, Munich

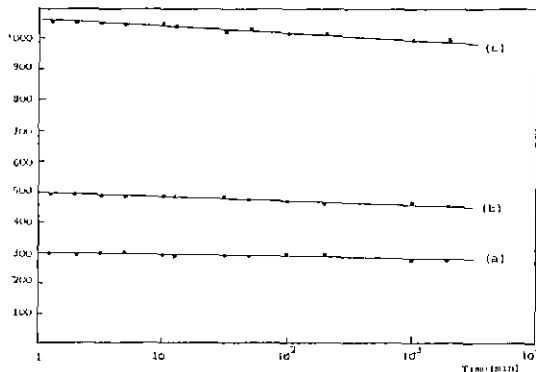


Fig. 7. Aging of various composition tetragonal phase PZT (a) PZ<sub>0.5</sub>T<sub>0.5</sub> (b) PZ<sub>0.4</sub>T<sub>0.6</sub> (c) PZ<sub>0.5</sub>T<sub>0.5</sub>

W. Germany.

9. W.R. Buessem, L.E. Cross and A.K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grain Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(1) 33-36 (1966).
10. Bernard Jaff, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press. London & N.Y. (1971).
11. A. Cohen, "Dielectric Aging in Tetragonal Solid Solution of Calcium Titanate in Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(7) 396-398 (1970).
12. R.C. Bradt, "Aging in Tetragonal Ferroelectric Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(4) 192-199 (1969).
13. Selji Ikegami, "Mechanism of Aging in Polycrystalline BaTiO<sub>3</sub>", *J.J. Phys. Soc.*, **22**(3) 725-734 (1955).