

PZT 요업체에서 입자 크기가 상전이에 미치는 영향  
Grain size effects on the dielectric phase transition in PZT ceramics

정훈택\*  
김호기

한국과학기술원 재료공학과  
한국과학기술원 재료공학과

H. T. Chung  
H. G. Kim

Dept. Mat. Sci. and Eng. KAIST  
Dept. Mat. Sci. and Eng. KAIST

ABSTRACT

Based on the ferroelectric microstructural residual stress model, the relation between grain size and residual elastic energy was proposed. It was found that the residual elastic energy increased with decreasing grain size by modeling and DSC results. This residual elastic energy change with grain size which induce the phase transition mode change was the cause of a diffuse phase transition in small grain size.

I. 서론

외부에서의 응력이 없이도 시편내에 존재하는 응력을 내부 응력 또는 잔류 응력이라고 부르며 이들은 미세 균열, 강도 변화, 유전율등에 영향을 주는 것으로 알려졌다(1-3). 강유전체에서는 상전이에 의해 이러한 잔류 응력이 유발되며 입자내에 존재하는 분역(domain)으로 인해 그 분포 양상이 복잡해 진다. 지금까지 강유전체에서의 잔류 응력에 대한 보고는 그리 많지 않으며 특히 입자 크기에 따라

잔류 응력이 어떻게 변화할 것인가에 대해서는 명확한 보고가 없었다.

강유전체는 상전이 온도에서 상유전상에서 강유전상으로 전이가 일어나며 이때 유전율의 변화가 일어난다. 이러한 유전율의 변화 양상은 입자 크기가 작아짐에 따라 완만해 지며(4-5), 이 원인으로 입체 면적의 변화, 미시적 조성의 불균일성등이 제시되고 있으나, 아직 명확한 원인에 대해서는 알려 지지 않고 있다.

본 연구에서는 입자 크기에 따른 잔류 응력 에너지를 모델링 하였으며 이를 이용하여  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  요업체에서 입자크기 변화에 따른 상전이 특성을 해석 하였다.

II. 실험 방법

$PbO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ 를 평량하여 조성이  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 가 되도록 하였으며 1 wt%의 과잉  $PbO$ 를 첨가하여 휘발에 의한 손실을 보충 하였다.  $850^\circ C$ 에서 3시간 하소 하였으며 재분쇄 하여 원판형 시편을 만든후  $1200-1300^\circ C$ 에서 소결하였다. 이때 얻은 시편의 밀도와 입자크기를 Table 1에 나타 냈다. 상전이의 유전율 변화를 측정 하였으며 DSC 분석을 행하였다.

Table 1. Phase analysis, density and grain size of PZT ceramics.

Specimen	Composition	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Grain size (μm)
PZT551	Pb(Zr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub> c/a=1.027	7.65	5.8
PZT552		7.48	11.9
PZT553		7.98	25.7

### III. 결과 및 고찰

Fig.1 은 각 입자에서 상전이 양상을 유전율을 측정하여 살펴 본 것이다. 이미 보고된바와 같이 입자가 작아짐에 따라 상전이가 완만하게 일어남을 알 수 있다. Fig.2 는 각 입자에서의 DSC 분석을 행한 결과이며 흡열 반응을 알 수 있다. Table2 는 이때의 엔탈피(enthalpy)와 엔트로피(entropy) 변화를 나타 낸 것이다. 특이한 것은 입자 크기가 작아짐에 따라 흡열량이 작아 지는 것이며 이러한 특징은 다음과 같이 설명할 수 있다.

모델로부터 잔류 탄성 에너지와 입자 크기의 관계를 다음과 같이 나타 낼 수 있으며(6)

따라서 입자 크기가 감소함에 따라 시편내에 존재하는 탄성 에너지는 증가함을 알 수 있으며 이 에너지는 상전이시 방출되며 이로 인해 상전이시 흡수열을 감소시키는

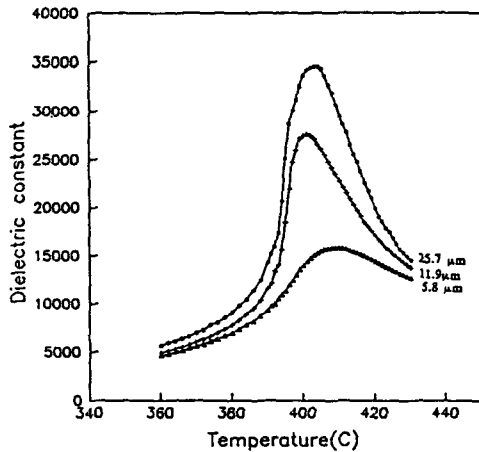


Fig. 1. Dielectric constant against temperature for various grain sizes of Pb(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> ceramics.

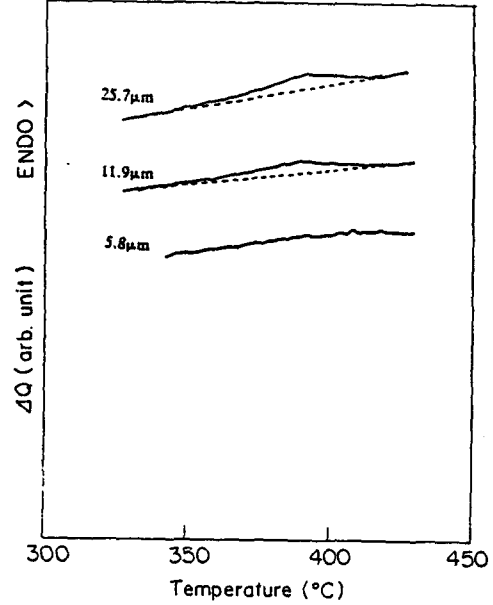


Fig. 2. DSC measurement result.

것으로 생각 된다. 따라서 Fig.3 에서 보듯 입자가 작은 경우 2차 상전이 특성이 증가하며 이로 인해 완만한 상전이 양상을 보이는 것을 알 수 있다. 즉 입자 크기가 작아지면 상전이 특성이 완만해 지는 것은 내부 응력의 증가로 2차 상전이 특성이 증가하며 이로 인해 상전이가 완만해 지는 것을 알 수 있다.

### IV. 결론

모델로부터 입자크기 와 잔류 탄성 에너지 관계를 유도 하였으며 입자 크기가 작은 경우 잔류 탄성 에너지가

Table 2. Transition enthalpy ( $\Delta H$ ) and entropy ( $\Delta S$ ) of Pb(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> ceramics with different grain sizes.

Specimen	Transition temperature (K)	$\Delta H$ (cal/mol)	$\Delta S$ (cal/mol <sup>o</sup> K)
PZT551	663	16.24	0.02
PZT552	660	38.97	0.06
PZT553	663	51.96	0.08

증가함을 알 수 있었다. 이러한 시편내의 잔류 탄성 에너지에 의해 입자가 작은 경우 2차 상전이 양상이 증가하였으며 이로 인해 완만한 상전이 특성을 보임을 알 수 있었다.

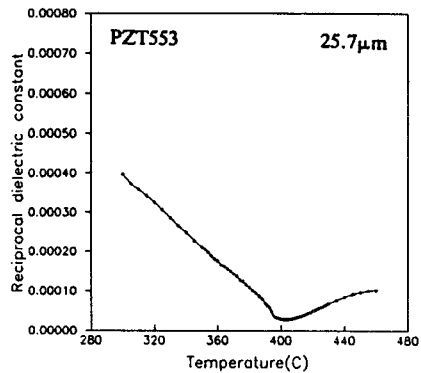
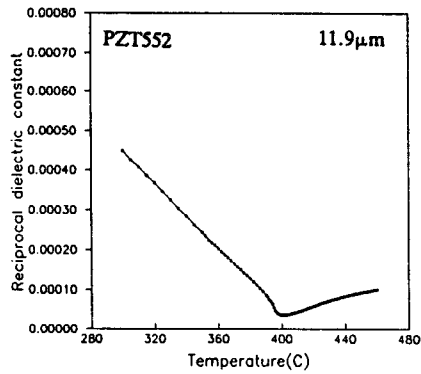
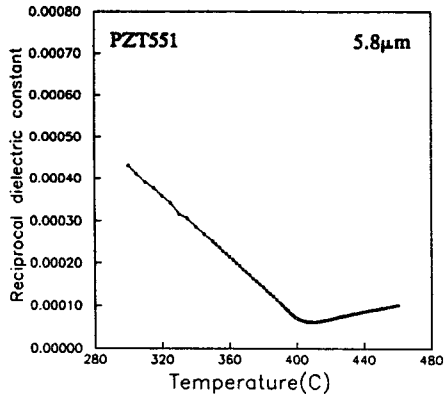


Fig. 3. Temperature dependence of the reciprocal dielectric constant for different grain sizes  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  ceramics.

#### REFERENCE

1. Y.Fu and A.G. Evans, *Acta Metall*,33,1515 (1985)
2. R.C. Pohanka,R.W.Rice, and B.E.Walker,Jr., *Ferroelectrics*,59,71 (1976).
3. W.R. Buessem, L.E.Cross, and A.K.Goswami, *J. Am. Ceram.Soc.*, 49, 33 (1966).
4. H.T. Martirena and J.C. Burfoot, *J. Phys. C : Solid state Phys.*,7,3182 (1974)
5. M.R.Srinivasan, M.S.Multani, P.Ayyub and R.Vijayaraghavan, *Ferroelectrics*, 51, 137 (1983).
6. H.T. Chung, " The modeling and effects of residual stress in PZT ceramics",KAIST Ph.D Thesis 1989.