

PZT 特性에 미치는 不純物의 影響(I)

林應極 · 鄭秀鎮 · 金爽泳

서울대학교 工科大学 窯業工學科

(1982年 8月26日 接受)

Effects of Impurity on Properties of PZT(I)

Eung-Keuk Lim, Su-Jin Jung and Suk-Young Kim

Dept. of Ceramic Eng., College of Eng., Seoul National Univ.

(Received August 26, 1982)

ABSTRACT

A new perovskite type compound, $(Pb_{1-x}K_y \square_{x-y} (Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_{3-x+y}/2)$ was proposed and synthesized by "Wet-Dry Combination Technique". This defect ferroelectric material was characterized by partial substitutions of K^+ for Pb^{+2} in $Pb(Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_3$. This material was mono-phasic perovskite compound at $800^\circ C$ for 1hr., but ZrO_2 was more or less isolated from the $(Pb_{1-x}K \square_{x-y} (Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_{3-x+y}/2)$.

As a result, sintering temperature, sintered density, curie temperature, and dielectric constant of test pieces decreased and a-axis was nearly constant, while c-axis gradually decreased with the value x in the region of tetragonal phase of PZT.

It was also recognized that the defect structure caused by adding K^+ was found in both A-site cation and O-site anion vacancies in the defect PZT.

1. 序 論

現在 重要な 電子材料로 利用되고 있는 窯業壓電素子는 처음에는 石英이나 Rochelle Salt 같은 單結晶을 使用하다가 $BaTiO_3$ 系와 PZT 系¹⁾로 옮겨왔다. 그중 PZT에서 PZ/PT 比가 ~53/47인 MPB (Morphotropic phase Boundary) 組成에서 가장 좋은 壓電特性을 나타내고^{2),3)} 또 少量의 添加物에 의해서도 物理的인 性質이 많은 影響을 받는 것으로 알려졌다^{4),5)}. 또 perovskite 型 構造酸化物(ABO_3)의 A ion 과 B ion 을 同一原子價의 ion 으로 置換하여 perovskite 型 酸化物의 範圍를 넓혔고, 全體적으로 電氣의 中性條件을 滿足하는 PZT 化合物의 置換固溶도 可能하였다. 此外에 異種原子價의 ion 을 置換固溶시킴에 따라 A와 O 位置에 點缺陷을 導入하는 것도 많은 試驗이 되고 있다^{6),7)}.

本 實驗[1]에서는 perovskite 型 酸化物 PZT 에서 Zr 과 Ti 를 一定比率로 固定시켜서 正方晶構造를 갖도록

한 후 A 位置의 Pb^{+2} 一部를 K^+ 로 置換하는 一名, K-PZT 를 濕式合成하여 A 및 O 位置에 생긴 缺損缺陷量과 이것이 이 缺陷化合物의 特性에 미치는 影響에 대하여 調査檢討하고 다음 實驗에서는 PZT 의 B 位置에 不純物을 添加함으로써 B 位置에 置換된 不純物의 影響과 그에 따른 壓電特性을 調査하고자 한다.

2. 實驗方法

混晶化合物 $Pb(Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_3$ 의 Pb ion 一部를 K ion 으로 置換하기 위하여 Table 1 과 같이 組合하였다. 여기서 使用된 試藥은 모두 E.P. 級으로 Kanto 化學의 PbO 와 $TiCl_4$ 그리고 Junsei 化學의 K_2CO_3 와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 等이다.

우선, 濕式方法으로 미리 重量法에 따라 定量한 $TiCl_4$ 및 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 의 水溶液(各各 2mole/l, 1mole/l)을 所定의 比로 混合하고, 이를 암모니아水에 떨어 뜨려 Ti 와 Zr 의 共沈物을 얻은후 $900^\circ C$ 에서 1時間

Table 1. Composition of the mixture for the preparation of K-PZT.

Sample No.	Reagent PbO (1mole =223.1g)	K ₂ CO ₃ (1mole =105.99g)	ZT (Zr:Ti =33:67)
A	1.0	—	1.0
B	0.9	0.1/2	1.0
C	0.8	0.2/2	1.0
D	0.7	0.3/2	1.0
E	0.6	0.4/2	1.0
F	0.5	0.5/2	1.0
G	0.4	0.6/2	1.0

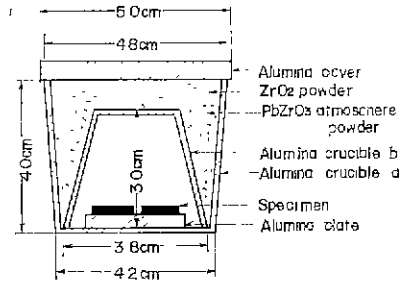


Fig. 1 Arrangement for atmosphere sintering of PZT ceramics under high partial pressure of PbO.

加熱하여 酸化物形 [Zr, Ti]O₂으로 하였다. 이를 X-線回折分析으로 酸化物を 確認하였고, 또 X-線螢光分析을 利用하여 Zr 과 Ti 比를 定量化하였다. 다음 Table 1 과 같은 組成으로 PbO, K₂CO₃ 그리고 共沈物を 混合하여 pellet 으로 만든 후 800°C 에서 1時間 煨燒하였다. 이들을 粉碎하여 直徑 13.2mm, 두께 2~3mm 의 크기에 700kg/cm²의 壓力으로 成形하였다. 이 試片들을 Alumina 製 도가니 Set 에 담아 燒結하였다(Fig1). 여기서 K₂CO₃ 를 많이 添加한 組成일수록 燒結이 不良하여 E~G 組成은 物性測定에서 除外하였다.

煨燒한 試料와 燒結한 試料의 格子常數는 粉末 X-線回折分析을 通하여 求하였다. 이때 사용된 內部標準試料는 Si 이고 理論密度는 格子常數와 (Pb_{1-x}K_y□_z) (Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_{3-y/2}의 Model 로 부터 다음 式에 의해 計算했다.

$$\rho_{cal} = M/a^2 \cdot c \cdot N$$

여기서 M은 化學式의 分子量, a와 c는 立方晶의 格子常數이고 N은 Avogadro 數이다. 또 이 理論密度를 測定密度와 比較하기 위하여 煨燒한 試料와 燒성한 試料를 마노유발로 粉碎한 후 未反應 K₂CO₃를 물로 溶出した 후 pycnometer 를 使用하여 測定하였는데 試料가 들어간 pycnometer 에 물을 채울때 氣泡를 除去하기 위하여 眞空 desicator 에서 脫氣後 물을 注入했다. 또 煨燒한 試料와 燒結한 試料의 未反應 K₂CO₃를 原子吸光分析(A. A) 裝置로 定量化하기 위하여 試料를 마노유발로 粉碎한 후 물로 溶出した 뒤 溶液을 稀釋하여 測定했고, 燒結한 試料中の 反應한 K₂CO₃ 및 PbO 의 量을 알아보기 위하여 먼저 未反應 K₂CO₃를 溶出した 試料를 진한 HCl 에 녹인 후 그 溶液을 稀釋하여 測定했다. 그리고, 各 組成의 煨燒 및 燒結한 試料의 粒徑을 測定比較하기 위하여 SEM 촬영하였다. 誘電常數測定은 試料兩面に 銀 paste(Du pont. #8151)를 silk screening 한 후 muffle furnace 에서 800°C, 1時間

加熱하여 酸化物を 除去한 뒤 室溫에서 500°C 까지 서서히 加熱하면서 Q-meter 로 C 값을 測定하여 아래式에 따라 誘電常數 ε 를 計算했다. ε=d·C/ε₀·S

여기서 d는 試片의 두께, C는 電氣容量, S는 電極의 面積, 그리고 ε₀는 眞空의 誘電常數이다.

3. 結果 및 考察

3.1 燒結性

유체物質의 濕式調製는 最近에 많은 關心을 끌고 있는데 本 實驗에서도 濕式과 乾式을 混合한 소위 “Wet-Dry Combination Technique”에 의한 方法으로 製造하였다. 800°C 에서 1時間 煨燒한 試料에서 A組成을 除外한 B~G 組成은 Fig. 3와 같이 完전한 正方晶의 perovskite 型 化合物이 生成되지 않았다. 이는 純粹한 PZT 에 K₂CO₃가 들어가 800°C 에서 固溶體의 結晶化가 잘 이루어지지 않았고, 이 現象은 PbO 와 K₂CO₃의 融點이 各各 888°C, 891°C 이므로 PbO 와 K₂CO₃가 未熔融狀態를 나타내고, 또 反應이 제대로 일어나지 않은 狀態로 생각된다. 이를 다시 成形하여 加熱한 試片의 吸收率과 線收縮率을 測定한 結果를 Fig. 2에 나타냈다. 線收縮率과 吸收率은 거의 비슷한 傾向을 나타내고, 또 A組成을 除外한 組成들의 膨脹은 K₂CO₃ 添加로 因하였다고 생각되며¹⁵⁾, 이들을 다시 粉碎하고 加壓成形하여 燒結함으로써 이 膨脹으로 因한 試料의 燒結性에 미치는 影響을 줄일 수 있었다. 吸收率曲線에서 A組成은 1260°C 에서 1300°C 사이에서 燒結되어 燒成範圍가 가장 넓으나 K₂CO₃의 量이 많은 組成일수록 試片이 燒結되기 전 K₂CO₃의 揮發로 燒結이 어려웠다. 또 一部分는 PZT 內에서 融劑役割을 하여 燒結溫度는 낮아 졌으나 吸收率은 增加하였다. PZT 化合物에 있어서 다른 添加物에 의해서 壓電性質이 크게 變化하지만 化合物의 組成에 의해서도 크게 左右된다.

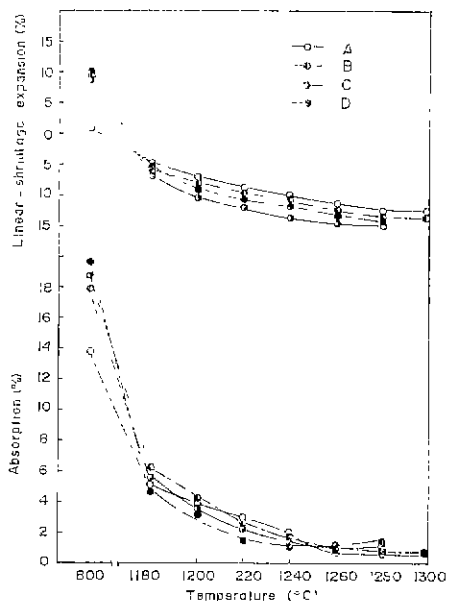


Fig. 2 Determination of % linear shrinkage and % absorption at each temperature.

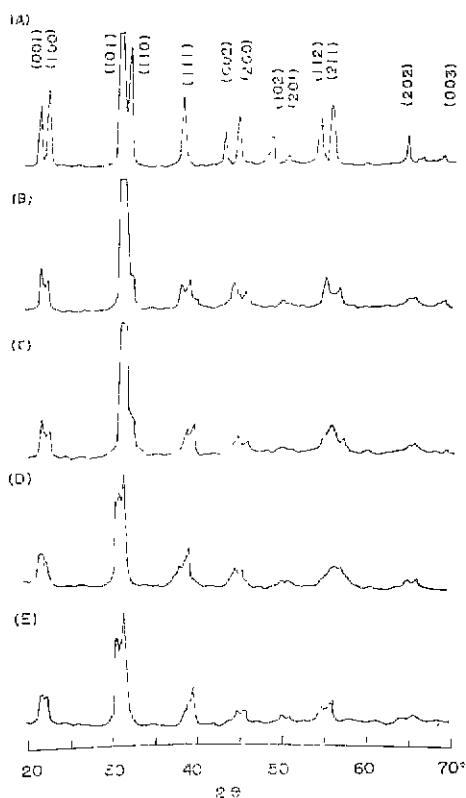


Fig. 3 X-ray diffraction patterns for calcined specimens at 800°C for 1hr.

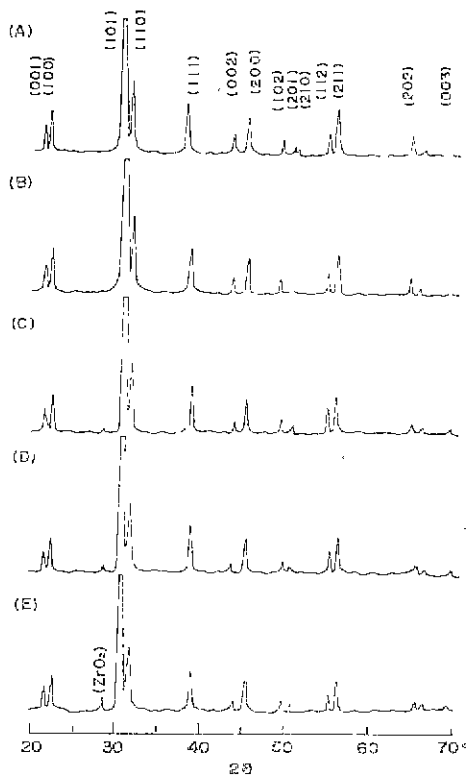


Fig. 4 X-ray diffraction patterns for sintered specimens for 1hr.

즉 PZT 燒結時 PbO 의 揮發은 Fig. 5와 같이 ZrO_2 의 遊離를 가져와 $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ 의 固溶體에서 $PbTiO_3$ 의 比가 相對的으로 커지므로 本來組成에서 離脫하게 된다⁸⁾. 그러므로 前에 PbO의 揮發過程과⁹⁾ 本來의 組成의 變動을 막기위한 過剩 PbO의 添加等¹⁰⁾ 많은 研究報告가 있었다. 또 燒結中 PbO 揮發을 抑制하기 위하여 여러가지 燒結方法이 있으나 本實驗에서는 Fig. 1과 같은 “雰圈氣燒結法”을 使用하여 도가니內 PbO分壓을 높히 PbO 揮發을 抑制하였다. 그리고 PZT 化合物의 物理的인 性質이나 燒結은 煨燒條件에 의해서 많은 影響을 받는데 煨燒가 不完全하면 燒結時 蒸氣壓順序가 $PZ < PZT < PT$ 이므로 PZT 化合物이 쉽게 分解되어 PbO 揮發이 잘 일어날 것이다¹¹⁾. 그러므로 煨燒의 最適條件에 對한 研究報告가 많이 發表되었는데 이들 結果에서 PZT 化合物은 800°C 以上에서 짧은 時間에 거의 다 이루어진다¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾. 本實驗에서도 純粹한 PZT는 800°C, 1時間에서 거의 다 單一相의 PZT 固溶體를 이루나 K_2CO_3 를 添加한 試片은 그 X-線回折 peak 가 뚜렷하지 못해 單一相이라 생각하기는 곤란하

Table 2. Unreacted, volatilized and reacted matters in fired specimens

	Amount of K ₂ CO ₃ and PbO in 1g specimen (g)		Unreacted K ₂ CO ₃ in fired specimen (%)		Volatilized K ₂ CO ₃ and PbO in sintered specimen (%)		Reacted K ₂ CO ₃ and PbO in sintered specimen (%)	
	K ₂ CO ₃	PbO	Calcined ⁺	Sintered*	K ₂ CO ₃	PbO	K ₂ CO ₃	PbO
A		0.7031				2.57		97.43
B	0.0229	0.6650	18.52	3.40	80.30	2.26	16.30	97.74
C	0.0482	0.6229	20.22	2.71	84.42	1.67	12.87	98.33
D	0.0764	0.5760	21.76	2.08	85.88	1.48	12.04	98.52
E	0.1081	0.5235	23.37	1.98	88.22	1.05	9.80	98.95

⁺ at 800°C for 1hr.
^{*} A-1280°C, B-1260°C, C-1240°C, D-1240°C, E-1220°C for 1hr.

Table 3. Compositions for calcined and sintered specimens.

	Pb-vacancy concentration	Chemical formula of calcined specimens	Pb-vacancy concentration	Chemical formula of sintered specimens
	$x-y$	$Pb_{1-x}K_y \square_{x-y} (Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_{3-x+y/2}$	$x-y-\delta$	$Pb_{1-x-\delta}K_y \square_{x-y+\delta} (Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_{3-x+y/2-\delta}$
A	—	Pb (Zr _{0.33} Ti _{0.67})O ₃	0.0257	Pb _{0.9743} □ _{0.0257} (Zr _{0.33} Ti _{0.67})O ₃
B	0.0186	Pb _{0.9814} K _{0.0186} □ _{0.0186} (Zr _{0.33} Ti _{0.67})O _{2.9407}	0.1040	Pb _{0.8960} K _{0.0163} □ _{0.014} (Zr _{0.33} Ti _{0.67})O _{2.8716}
C	0.0404	Pb _{0.9596} K _{0.0404} □ _{0.0404} (Zr _{0.33} Ti _{0.67})O _{2.8798}	0.1877	Pb _{0.8123} K _{0.0257} □ _{0.1877} (Zr _{0.33} Ti _{0.67})O _{2.7733}
D	0.0653	Pb _{0.9347} K _{0.0653} □ _{0.0653} (Zr _{0.33} Ti _{0.67})O _{2.8174}	0.2743	Pb _{0.7257} K _{0.036} □ _{0.2743} (Zr _{0.33} Ti _{0.67})O _{2.6716}
E	0.0935	Pb _{0.9065} K _{0.0935} □ _{0.0935} (Zr _{0.33} Ti _{0.67})O _{2.7633}	0.3671	Pb _{0.6329} K _{0.0392} □ _{0.3671} (Zr _{0.33} Ti _{0.67})O _{2.5741}

있다.

3.2 構造에 關한 考察

煨燒된 燒結한 試片中の PZT 結晶內에 Pb²⁺를 置換하여 들어간 K⁺ion의 含量을 알아보기 위하여 다음과 같은 方法을 取하였다¹⁴⁾. 우선 試片을 微粉碎하여 물에 溶解시킨後 PZT 結晶內에 Pb²⁺를 置換하여 들어간 K⁺原子는 溶出되지 않는다고 假定하면 PZT 固溶體內에서 遊離된 K₂O 단이 溶解되므로 이 水溶液中の Kion의 量을 原子吸光分析(A. A)에 依하여 測定하였다. Table 2에서 煨燒된 試料에 添加한 K₂O에 對한 固溶된 K₂O의 比는 B組成에서 E組成으로 갈수록 減少하는 傾向을 나타내고 있다. 또 燒結된 試料의 原子吸光分析結果에서 나타난 揮發된 PbO의 量은 約 2%이고 K₂CO₃는 B(80.30%)에서 E組成(88.22%)으로 갈수록 揮發이 增加했다. 여기서 PbO의 揮發은 Table 2와 같은 “蒸氣粉末法”을 使用하였기 때문으로 생각되며

B에서 E組成으로 갈수록 揮發이 減하는 것은 煨燒溫度가 낮아지기 때문이다. 그러나 K₂CO₃의 揮發이 PbO 보다 많은 것은 K₂CO₃의 蒸氣壓이 PbO의 蒸氣壓보다 훨씬 높기 때문이다. 이 Pb²⁺ 및 K⁺ ion의 揮發과 PZT 構造에 內在하는 缺陷을 考慮하여 試片內에 合成된 化合物의 化學式을 Table 3에서와 같이 (Pb_{1-x}K_y□_{x-y})(Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_{3-x+y/2}로 나타내어 보았다. 이들 化合物은 Pb²⁺의 不足분을 K⁺가 完全히 채우는 것이 아니라 A位置와 O位置에 缺損缺陷을 含有한 組成으로 생각하였으며, 燒結한 試料의 化學式은 實際로 ZrO₂의 遊離가 多少있으므로의 ABO₃ 一般化學式에서 B位置에 있는 原子의 含量比가 相對적으로 커져서 本來의 組成에서 벗어날 것이다. 이 化合物中에서 아주 微量으로 遊離된 PbO가 存在 할 것이고, 또 X-線回折圖에서 K₂CO₃가 많이 添加된 組成의 試料일수록 ZrO₂의 X-線回折 peak의 強度가 커지므로 遊離된

ZrO₂의 量이 增加되는 것으로 나타났다. Table 3의 化學式들은 以上과 같이 各元素의 含量을 推算하고 缺陷을 考慮하여 表示한 式으로서 缺陷이나 各元素의 正確한 含量에 對한 確認點檢은 하지 않았다.

煨燒한 試料中 純粹한 組成(A)는 Fig. 3에서와 같이 單一相의 PZT 固溶體로 思料되지만 B~G 組成은 X-線回折圖上에서 peak가 銳利하지 못하여 正確한 格子

常數를 計算하기는 어려웠다. 煨燒한 試料는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 peak가 뚜렷한 正方晶系의 PZT 固溶體以外에 ZrO₂의 peak도 나타났다. 또 煨燒한 試料와 煨燒한 試料에서 a軸은 거의 一定하게 不變하나 c軸만이 약간씩 減少하는 傾向을 나타냈는데 이는 構造缺陷으로 因하여 생겼다고 생각된다. 그러나 a軸의 아주 微細한 變化는 PbO와 K₂CO₃의 揮發로 因한 ZrO₂

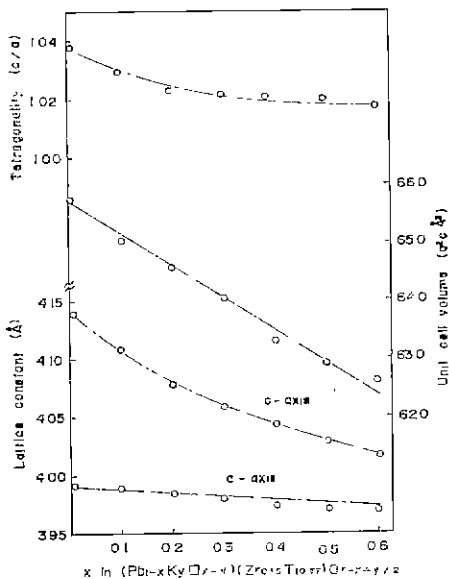


Fig. 5 Lattice constant, unit cell volume, and tetragonality vs X in (Pb_{1-x}K_y□_{x-y})(Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_{3-x+y/2} specimen calcined at 800°C for 1hr.

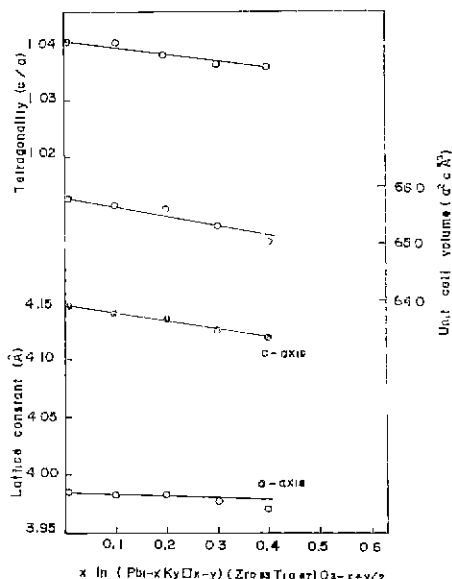


Fig. 6 Lattice constant, unit cell volume, and tetragonality vs X in (Pb_{1-x}K_y□_{x-y})(Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_{3-x+y/2} specimen sintered for 1hr.

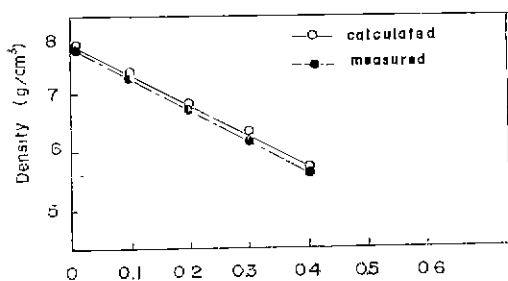


Fig. 7 Comparison between the measured and the calculated density for sintered specimens for 1hr.

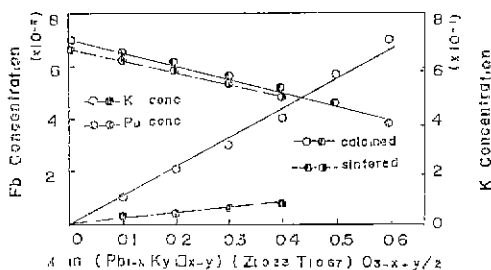


Fig. 8 Dependence of K and Pb concentration of x in defect PZT prepared aqueously and then fired for 1hr.

의 遊離로 本來의 組成보다 $PbTiO_3$ 의 含量이 增加되었기 때문일 것이다. 이러한 事實은 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 에서 x 의 變化에 對하여 c 軸은 一定하고 不變이며 a 軸의 길이만이 變化하는 것과 對照的이다. 또 PZT의 化合物에서 c 軸의 減少에 따라 單位晶의 歪曲과 正方形性 (Tetragonality) 등이 減少하는 傾向을 나타냈다. 이러한 結果는 PZT 固溶體에서 Pb^{+2} 와 O^{-2} 位置에 缺陷이 導入되면 c/a 비가 減少하여 自發分極의 程度가 낮아진다고 생각된다. Pb^{+2} 를 K^+ 로 置換한 PZT 化合物에서 K^+ 는 單純히 Pb^{+2} 位置의 空格子의 一部를 占有하고 있는 것이 아니라 Pb^{+2} 位置의 缺陷의 安定化에 參與하는 것으로 생각된다. 그 例로 D組成에

서 K_2CO_3 만을 除外한 混合物로 부더는 單一相의 perovskite 型 化合物이 合成되지 않으나 Pb^{+2} 位置에 K^+ 를 置換하여 多量의 缺陷을 導入시키면 K^+ 가 그 缺陷構造의 安定化에 參與하게 된다⁷⁾.

煨燒와 燒結한 試料의 格子常數測定은 內部標準試料로 10wt% Si를 넣어 PZT의 peak 中 銳利한 것을 Si의 peak 과 2θ 값을 比較하여 d_{hkl} 과 Q_{hkl} 값 ($Q_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2}$)을 求한後 이 여러 peak 로부터 計算된 平均값을 取하였다.

Fig. 5와 Fig. 6에 나타낸 格子常數의 變化는 混晶限界를 考慮치 않고 圖示한 것이니 實際混晶限界는 K^+

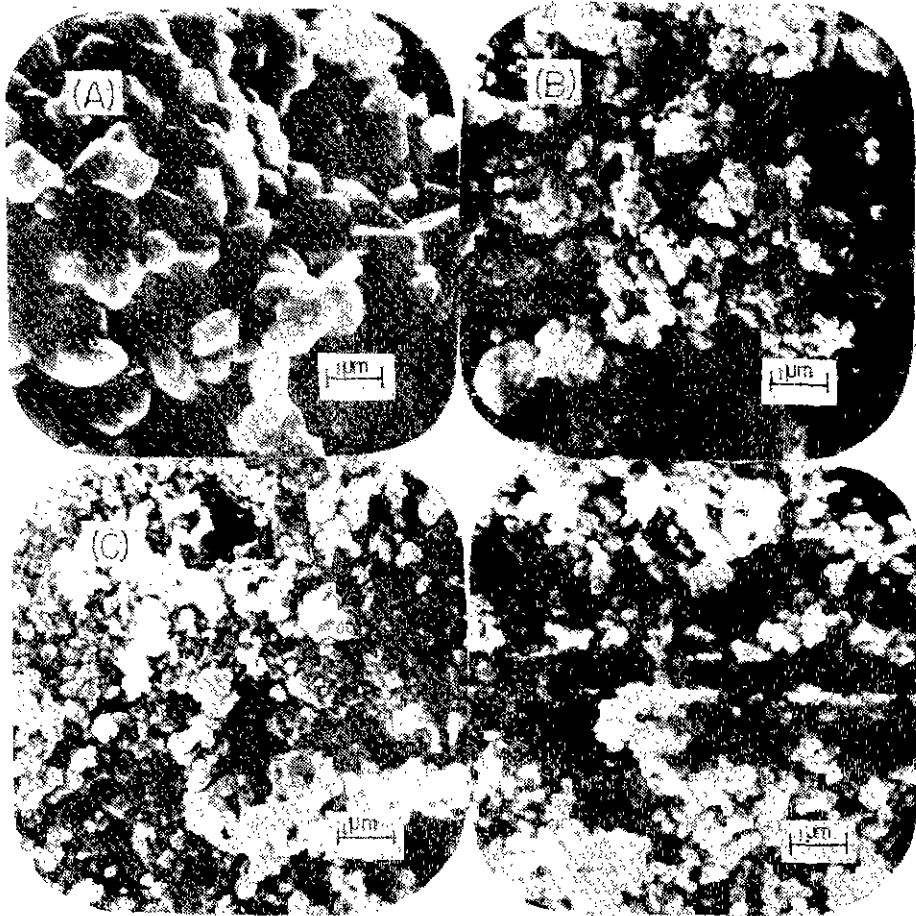


Fig. 9 Scanning electron micrographs of calcined $(Pb_{1-x}K_x)(Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_{3-x/2+x/2}$ ceramics at $800^\circ C$ for 1hr.

Table 4. Structural properties of calcined and sintered specimens.

	Lattice parameter (Å)				Tetragonality (c/a)		Unit cell volume (Å ³)		Theoretical density (g/cm ³)	
	a-axis		c-axis		calcined	sintered	calcined	sintered	calcined	sintered
A	3.9876	3.9849	4.1416	4.1468	1.039	1.041	65.86	65.85	8.00	7.86
B	3.9876	3.9844	4.1065	4.1459	1.028	1.041	65.20	65.82	7.63	7.35
C	3.9844	3.9850	4.0786	4.1359	1.024	1.038	64.75	65.68	7.21	6.84
D	3.9893	3.9781	4.0650	4.1244	1.024	1.037	64.01	65.17	6.78	6.34
E	3.9820	3.9763	4.0451	4.1234	1.024	1.036	63.18	65.19	6.32	5.18

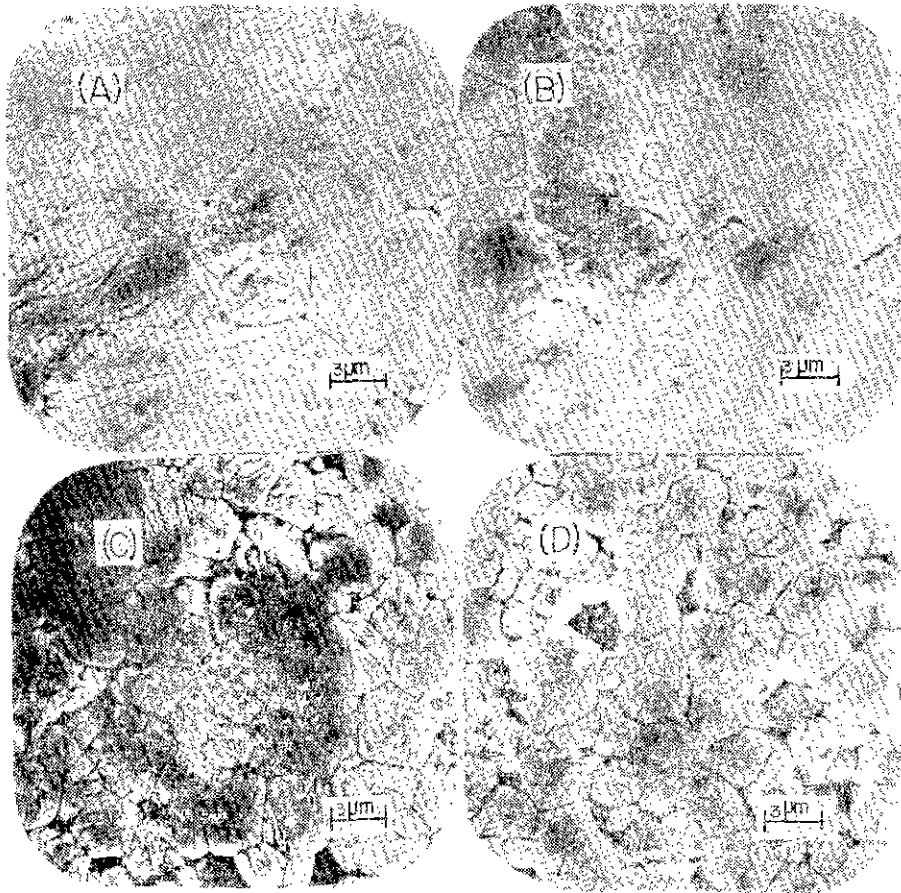


Fig. 10 Scanning electron micrographs of sintered $(\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{0.97})\text{O}_{3-x/2}$ ceramics for 1hr.

의 微量添加에 의해서도 到達되어 이들 Fig.의 어느 範圍에서 顯示되어야 하나 結晶狀態가 나쁘고 X-線回折 peak 가 너무 피져 이를 感知할 수 없었다.

煅燒한 粉末試料의 SEM 觀察(Fig.9)에서 純粹한 PZT의 粒徑이 約 1 μm 程度이고 Pb^{+2} 를 K^+ 로 一部置換한 試料은 約 0.2~0.3 μm 이었다. 즉 K_2CO_3 가 PZT

와 反應하여 粒徑이 작아졌지만 粒徑과 熱處理溫度, 그리고 時間과의 相互關係는 800°C 에서 1時間밖에 안되므로 認定할 수 없었다. 또 Fig.10에서 燒結한 試片을 微粒의 Corncedum 粉末에 잘 研磨한 後 5% HCl 100cc 에 7방울의 35% HF 를 添加하여 만든 溶液에서 30秒間 etching 시켜 觀察하였다. 이때 置換된 K^+ 도

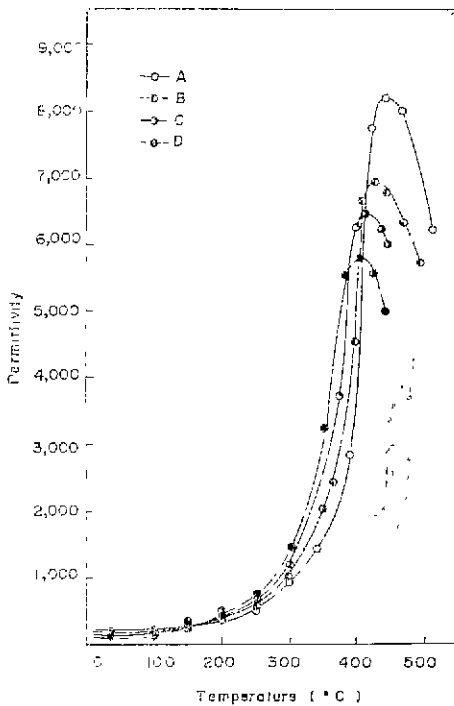


Fig. 11 Dielectric constants as a function of temperature for sintered specimens.

因하여 PZT 化合物內에 Pb-O 缺損缺陥을 생기게하고 이 vacancy 는 置換 K⁺를 粒界에 吸收시키는 原因이 된다⁶⁾. 이러한 現象은 粒子成長을 遲延시키고 緻密化를 促進시킨다. 그러나 K₂CO₃가 많이 添加된 組成일 수록 缺損缺陥이 많이 存在하고 PbO 보다, K₂CO₃ 分子량이 훨씬적어 密度가 顯著히 減少했다고 생각된다. 또, 本 實驗에서는 過剩 PbO가 存在하지 않으므로 固相燒結로 간주되고 置換되는 K₂CO₃의 揮發량이 많아 正確한 固溶限界와 第二의 相等을 觀察하기는 困難하였으나 燒結溫度이 달라 粒子成長이 있었음을 알수 있었다.

3.3 誘電特性

各 組成中에서 吸收率이 가장 낮은 試片이 가장 높은 誘電特性을 나타냈다.

PZT 에서 Pb 位置에 K⁺가 많이 置換될수록 缺損缺陥量이 增加하여 燒結密度를 낮추기 때문에 誘電常數가 낮아진 것으로 생각된다. Fig. 11에서와 같이 K₂CO₃가 많이 添加된 組成일수록 curie 點과 誘電常數가 減少하였다.

4. 結 論

Perovskite 型酸化物의 Pb(Zr, Ti)O₃ 固溶體에 “Wet-dry combination technique”으로 Pb²⁺의 一部分 K⁺으로 置換하여 合成한 一名 K-PZT 에 關하여 生成된 缺陥과 誘電特性을 檢討한 結果는 다음과 같다.

(Pb_{1-x}K_x□_{x-y})(Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_{3-x+y/2} 같은 非平衡缺陥을 導入한 model 을 提察하여 K₂CO₃를 添加하여 缺陥 PZT 를 合成한 結果 Pb²⁺位置에 K⁺의 置換量이 增加할수록 燒結溫度가 낮아지나 燒結密度, Curie 點 및 誘電常數가 減少되는 것을 알았고, a 軸은 거의 一定하게 不變하지만 c 軸은 漸次로 減少하여 單位品の 부피와 正方性等이 減少하는 것을 X-線回折分析으로 알아 내었다. 또 K⁺의 添加로 생긴 缺損缺陥構造는 O 位置의 陰 ion 缺損뿐만 아니라 A 位置의 陽缺損缺陥도 생긴것으로 A. A. 分析으로 探知할 수 있었다.

References

1. B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, “Properties of Piezo-electric ceramics in the solid solution series, PbZrO₃-PbTiO₃-PbO and PbTiO₃-PbHfO₃,” *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 55(5) 239-254 (1955)
2. G. Shirane, K. Suzuki and A. Takeda, “Phase transition in solid solutions of PbZrO₃ and PbTiO₃; (I), (II),” *J. Phys. Soc., Japan.* 7(1) 5-8 (1952)
3. B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, “Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid solution ceramics,” *J. Appl. Phys.*, 25 (6) 809-810 (1954)
4. F. Kulcsar, “Electromechanical properties of PZT ceramics with lead partially replaced by Ca⁺⁺,” *J. Am. Cer. Soc.*, 42(1) 49-51 (1959)
5. F. Kulcsar, “Electromechanical properties of PZT ceramics modified with certain 3 or 5 valent additions,” *ibid.*, 42 (7) 343-349 (1959)
6. R. B. Atkin and R. M. Fulrath, “Point defects and sintering of PZT,” *ibid.*, 54(5) 265-270 (1971)
7. K. Kagegawa, S. Shirasaki, J. Mohri, K. Tekahashi and H. Yamamura, “Preparation and dielectric properties of (Pb_{1-x}Na_y□_{x-y})(Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_{3-x+y/2},” *J. Chem. Soc. Japan.* (3) 297-301 (1977)

8. A. H. Webster, T. B. Weston, and N. F. H. Bright, "Effect of PbO deficiency on the piezoelectric properties of lead zirconate-titanate ceramics," *J. Am. Cer. Soc.*, **50** (9) 490-491 (1967)
9. D. A. Northrop, "Vaporization of lead zirconate-lead titanate materials; II, Hot pressed composition at near theoretical density," *ibid.*, **51** (7) 357-361 (1968)
10. Edward K. W. Goo, R. K. Mishra, and G. Thomas, "Transmission electron microscopy of Pb ($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃," *ibid.*, **64** (9) 517-519 (1981)
11. K. H. Hartl and H. Rau, "PbO vapour pressure in the Pb ($Ti_{1-x}Zr_x$)O₃ system, *Solid State Commun.*, **7**(1) 41-45 (1969)
12. Y. Matsuo and H. Sasaki, "Formation of lead zirconate-lead titanate solid solution," *J. Am. Cer. Soc.*, **48**(6) 289-291 (1965)
13. D. A. Bucker and P. D. Wilcox, "Effect of calcining on sintering of PZT ceramics," *Ceramic Bulletin*, **51** (3) 218-222 (1972)
14. A. E. Robinson and T. A. Joyce, "Preparation of PZT compositions," *Trans. J. Br. Cer. Soc.*, **61** (2) 85-93 (1962)
15. Lange, "Handbook of Chemistry", Handbook publishes Inc., p. 869, (1952)