

Cr₂O₃첨가 Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O₃ 계에서의 시효거동과 전계유도 Domain 안정화

한아섭 · 김호기
한국과학기술원 재료공학과
(1987년 4월 15일 접수)

Aging Behavior and Electric Field Induced-Domain Stabilization in Cr₂O₃ Doped Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O₃ System

Yi-Sup Han and Ho-Gi Kim

KAIST Department of Materials Science and Engineering

(Received April 15, 1987)

요 약

Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O₃ 계에서 Cr₂O₃ 첨가량 변화에 따른 압전 및 시효 특성을 측정하였다. 일반적으로 Cr₂O₃ 첨가는 분역벽을 안정화시켜 시효율을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 이력곡선 관찰결과, 고전계하에서(10 kV/cm 이상)는 분역 재활성화가 일어나는 것으로 나타났다.

Cr₂O₃의 소량첨가시(0 ~ 0.2 mol %)에는 분극전계 증가에 따라 내부응력의 증가로 인한 시효율의 증가와 미세균열이 발생하였으나, 다량첨가시(0.4 ~ 0.6 mol %)에는 분극 전계 증가에 따라 시효율이 감소하는 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Cr₂O₃ doped Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O₃ piezoelectric ceramics were prepared from reagent grade oxide mixture, PbO, ZrO₂, TiO₂ and Cr₂O₃. Piezoelectric and aging properties of specimens were measured for various additions of Cr₂O₃.

Generally, it has been known that aging rate decreased with Cr₂O₃ addition by stabilizing the domain wall. But hysteresis loops showed that the domain destabilization was occurred at high electric field (larger than 10 KV/cm). In smaller additions of Cr₂O₃ (0-0.2mol%), aging rate increased and microcracks were created with increasing poling field due to increasing internal stress. In larger additions of Cr₂O₃ (0.4 ~ 0.6 mol%), aging rate decreased with increasing poling field.

1. 서 론

BaTiO₃ 나 PZT와 같은 페로브스카이트 구조를 갖는 강유전체는 압전재료로서 폭넓게 이용되고 있으며

특히 PZT는 소결증진¹⁾ 및 물성향상을 위해 많은 연구가 진행되어 왔다.²⁾

PZT계에서의 첨가제는 압전특성에 미치는 영향에 따라 크게 Hardner 계, Softener 계, Stabilizer 계 등으

로 분류되고 있다.³⁾ 이 중 Stabilizer는 강유전체의 취약점인 시효(aging)를 감소시키기 때문에 세라믹 필러 등의 고도의 안정성을 요구하는 압전재료⁴⁾에 이용되고 있으며 Cr, Mr, U 등의 산화물이 이에 속한다. 그러나 Stabilizer에 있어서 시효감소기구는 확실히 밝혀져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 상경계영역 (Morphotropic Phase Boundary, MPB) 부근의 조성을 가지는 $Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O_3$ 계에 대표적인 Stabilizer의 하나인 Cr_2O_3 를 첨가하여 그 첨가량에 따른 유전 및 압전특성을 측정하고 이력곡선 및 시효저동을 관찰함으로써 분역 안정화 기구를 밝히는 것을 그 목적으로 한다.

2. 시효의 정의 및 기구

일반적으로 강유전체는 유전상수가 시간에 따라 감소하는 현상이 나타나는데 이를 시효라 부른다. 이때 유전상수의 시간에 따른 변화는 다음과 같이 나타낼 수 있다.²⁾

$$K = K_0 - m \log t \dots\dots\dots (1)$$

- K_t : 시간 t 일때의 유전상수
- K_0 : 초기 유전상수
- t : 측정시간
- m : 비례상수

시효를 좁더 넓은 의미에서 정의하면 상유전체 상태에서 강유전체 상태로 전이되거나 또는 갑작스런 열, 전기, 기계적 충격이 가해진 후 물리적 성질들(physical properties)이 시간에 따라 변화하는 것을 말한다.^{5,6)}

시효과정은 분역 (domain) 안정화 과정이며 지금까지 제시된 분역 안정화 기구로는 다음과 같은 것들 예로 들 수 있다.^{6,7)}

1. 탄성, 유전 자유에너지 최소화 : 분역 (90°, 180°)들이 새로이 생성되거나 분역들의 이동하면서 분역 구조가 점차적으로 평형상태를 이룬다.
2. 불순물 (or 첨가제) 과 공공결함에 의한 회함($M_b - V_0$)들이 분극 방향으로 배열되어 분역을 안정화시킨다.
3. 불순물과 공공결합들이 분역과 입계면으로 확산 석출되어 분역을 안정화시킨다.

이때 분역 안정화는 열적 활성화 과정 (thermally activated process)이며⁸⁾ 180°C 분역보다는 90°C 분역에 의한 효과가 주된 역할을 한다는 것이 받아들여지고 있다.⁹⁾ 위의 기구들중 2항과, 3항은 hardner에 의한 분역 안정화 기구와 동일한 기구이다. 그러나

분역벽(main wall)의 이동을 억제하는 hardner계 첨가제들은 오히려 시효율을 증가시키는 것으로 알려져 있으며³⁾ 이에 대한 연구는 아직 미미한 실정이다.

3. 실험 방법

3.1 시편 제조

원료 분말은 $PbO, ZrO_2, TiO_2, Cr_2O_3$ 를 $Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O_3 + xCr_2O_3$ ($x = 0. \sim 0.6$ mole %)의 조성으로 평량한 후 혼합하여 850°C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소 분말은 분쇄후 결합제(binder)로 PVA를 1wt% 첨가하여 $\phi 12$ mm의 금형을 사용하여 원판형으로 가압성형하였다. 이때 가한 압력은 약 1 ton/cm² 이었으며 시편의 두께는 약 1.2 mm 정도였다. 성형된 시편의 결합제를 증발시킨후 분위기 분말($PbZrO_3 + 30$ wt% ZrO_2)을 사용하여 1250°C까지(200°C/hr) 가열한 후 그 온도에서 1시간 동안 유지하고 로냉하였다. 소결된 시편의 밀도는 이론밀도의 95~98% 정도였으며 소결된 시편은 양면을 평행하게 잘 연마하여 은전극(silver paste)*을 발라 590°C에서 30분 동안 소결하였다.

분극은 120°C의 실리콘 유속에서 10~40 kV/cm의 직류전계를 30분동안 가하였으며 상온까지(aging 측정용 시편은 측정온도(60°C)까지) 냉각한 후 전계를 제거하였다.

3.2 물성 측정

각 조성의 시편은 분극 후(40 kV/cm, 30 min) 24시간 경과한 후 IRE standards^{10,11)}에 근거하여 공진·반공진 주파수와 공전저항(f_r, f_a, R_0)을 측정하였다.

Fig.1과 같은 항온조에서 60 ± 2°C로 유지한 상태에서 유전상수의 변화를 측정하고 식(1)에 따라 Fig.2와 같은 semi-log 형으로 그린 후 시효율을 구하였

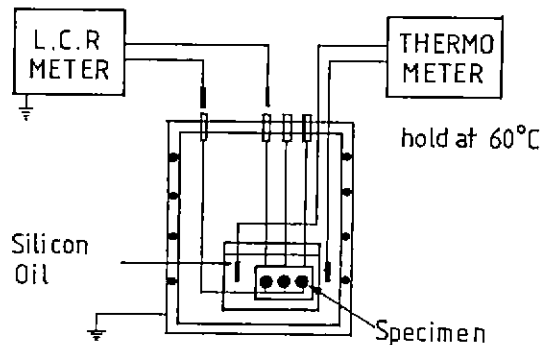


Fig. 1. Schematic diagram of aging measurement

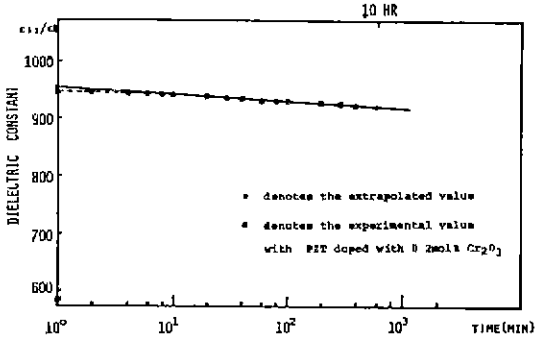


Fig. 2. Variation of dielectric constant with log time (0.2 mol % Cr₂O₃ doped PZT)

다. 이때 시효율은 다음과 같이 계산하였다.

$$A.R. = \frac{|C - C_0|}{C_0} \times 100 (\%) \dots\dots\dots (2)$$

- A. R : 시효율
- C₀ : 1분후 일때의 정전용량
- C : 10 hr 후 일때의 정전용량

분극 전의 시편은 410°C 에서 10분간 유지하고 60°C 까지 냉각하였고, 분극후의 시편은 120°C에서 30분 동안 분극처리한 후 60°C 까지 냉각하고 유전상수의 변화를 측정하였다. 이때 냉각속도는 모두 60°C/hr로 하였다.

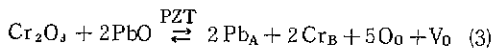
또한 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 분극 전후의 이력 곡선을 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 기계적 품질계수(Q_m) 및 이력곡선 관찰을 통해 본 분역벽 이동도

Cr₂O₃ 첨가에 따른 압전특성 변화를 fig. 3에 나타내었다. Q_m은 첨가량에 따라 점차적으로 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 Q_m의 증가는 '분역벽 이동도'의 감소로 의미하므로^{12,13,14} Cr₂O₃ 첨가에 따라 분역벽의 이동도가 감소한다고 말할 수 있다.

PZT에서 Cr₂O₃의 치환기구를 생각해 보면 다음과 같다.



Cr₂O₃의 첨가는 분위기분말로부터 PbO를 흡수하여 이로인한 무게증가를 나타낼 것으로 보이며 Cr₂O₃ 2몰에 대해 1몰의 V₀ (oxygen vacancy)를 형성할 것이다. 이때 격자내에서 가능한 V₀의 위치를 fig. 4에 나타내었다.

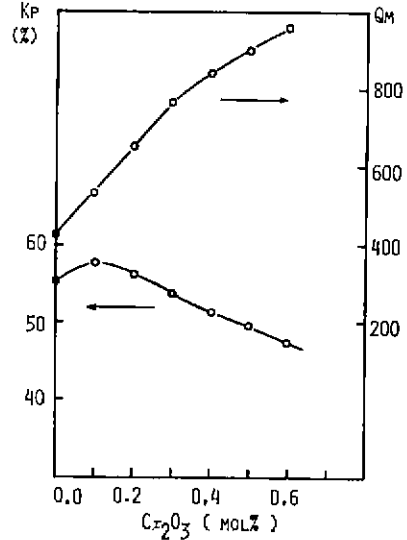


Fig. 3. Doping effect on piezoelectric properties (variation of K_p and Q_m).
poing condition : 40 kV/cm for 30 min.

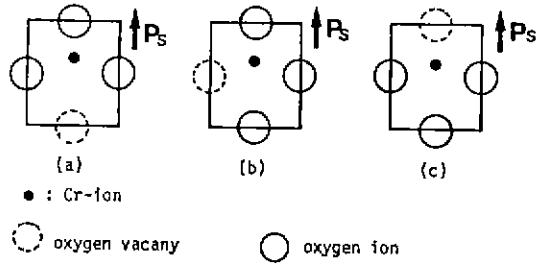


Fig. 4. Schematic diagrams of possible defect configurations.

(c)의 형태가 'Genter의 모델'¹²과 '부피효과'^{13,14}를 모두 잘 만족시키는 상태이며 격자내의 결함이 (c)와 같이 배열함으로써 분역벽의 이동을 억제하는 것으로 보인다.

전극 소결 후 상온에서 일주일 이상 경과한 시편의 이력곡선을 fig. 5에 나타내었다. a)는 시효현상으로 인해 분역이 안정화되어⁶⁾ 'constricted loop'의 형태를 가지며 d), e), f) 'constricted loop'로부터 점차 '반시효 현상'이 일어나는 과정중에 있는 상태이다.^{3,6)} b), c)의 경우 전제인가 직후에도 '글곡현상 (constriction phenomena)'이 나타나지 않았다. 이는 교류전계 인가중에 반시효현상이 함께 일어났기 때문인 것으로 생각된다.

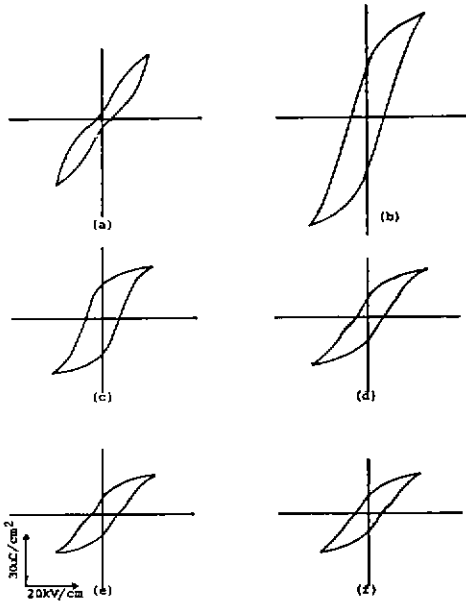


Fig. 5. Hysteresis loops of aged specimens before poling.
 a) undoped b) 0.1 mol % c) 0.2mol %
 d) 0.3 mol % e) 0.4 mol % f) 0.6 mol %

30 kV/cm의 직류전계를 30 분 동안 가하여 분극처리한 후 1주일 이상 경과한 시편의 이력곡선을 fig. 6에 나타내었다.

분극처리로 인해 자발분극이 방향성을 띠므로 이력곡선이 비대칭성을 보인다. 동일한 전계하에서 b), c)의 자발분극의 크기가 (a)보다 훨씬 더 큼을 알 수 있다. a), b), c)는 분극처리 후 분역벽이 안정화되어 자발분극에 참여한 분역의 수가 감소했다고 볼 수 있다. a)보다 d), e)의 이력곡선의 면적이 작은 것은 Cr₂O₃의 첨가에 의한 분역벽의 안정화 효과 때문이다. 그러나 d)와 e)에서 가해진 전계 크기를 1.5배 증가시켰을 때 각각 f)와 g)의 형태로 변화하였으며 이는 교류전계에 의해 분역벽들이 재활성화 (destabilization)가 됨으로써 자발분극에 참여한 분역의 수가 증가했기 때문인 것으로 생각된다. b), c)의 경우 '재활성화'에 필요한 전계의 크기가 가해진 교류전계의 크기보다 작아서 분역들이 이미 활성화된 이후의 상태라고 볼 수 있다.

위의 결과를 종합해 볼때 Cr₂O₃ 첨가에 의한 분역 안정화 효과는 강한 전계 (~10 kV/cm 이상)에서는 분역이 다시 재활성화 되기 쉬우며 이러한 분역 재활성화에 필요한 전계의 크기는 Cr₂O₃ 첨가량에 따라 달라

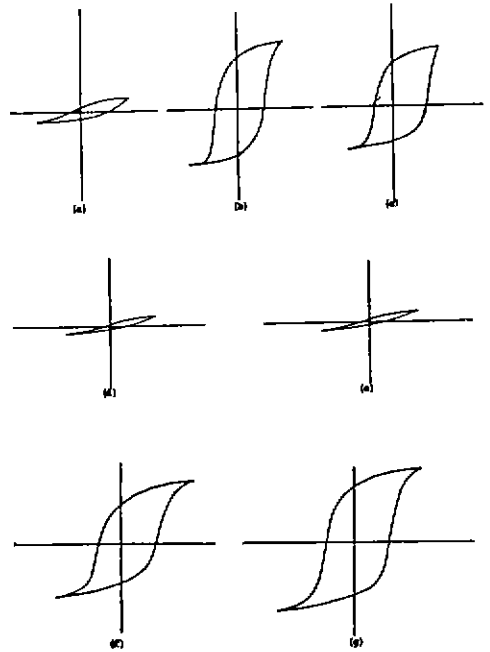


Fig. 6. Hysteresis loops of aged specimens for one week after poling (40 kV/cm, 30 min)
 Composition ; a) undoped b) 0.1 mol %
 c) 0.2 mol % d), f) 0.4 mol %
 e), g) 0.6 mol %

Applied Voltage ; a), b), c), d), e) : 10 kV/cm, 60 Hz
 f), g) : 15 kV/cm, 60 Hz

서 소량첨가시 (0.1 ~ 0.2 mol %)에는 오히려 첨가제를 넣지 않은 PZT 보다 분역벽의 이동이 수월한 것처럼 보인다. fig.3에서 K_F 값이 소량첨가시에 첨가제를 넣지 않은 PZT 보다 크게 나타난 원인은 분극시와 같은 강한 전계하에서의 분역의 재활성화로 인해 소량첨가시의 분극율이 첨가제를 넣지 않은 PZT보다 크기 때문인 것으로 생각된다.

4.2 시효율의 변화

410°C에서 10분간 유지한 후 60°C에서 측정 한 시효율의 변화를 fig.7에 나타내었다. 시효율은 첨가량에 따라 감소하는 경향을 보였다.

시효율은 삼전이시 발생하는 내부응력과 분역벽 이동도에 의해 크게 영향 받는다는 것이 알려져 있다.^{5, 9, 15, 16} 분역벽 이동도는 Q_m 값의 변화에서도 알 수 있듯이 Cr₂O₃ 첨가에 따라 크게 감소한다. 삼전이시의 내부응력은 결정의 이방성 변화로부터 예측할 수 있

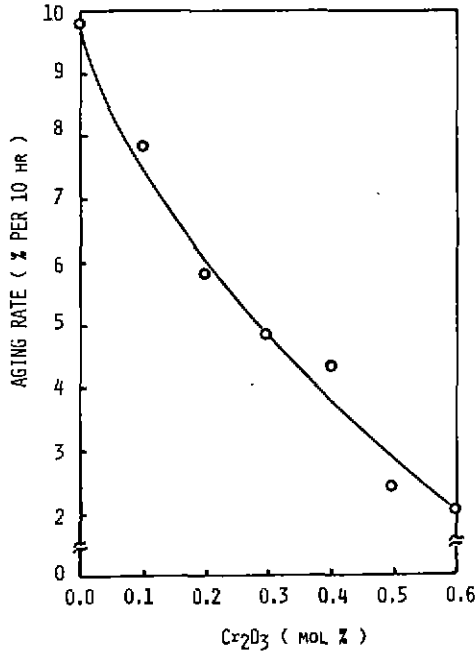


Fig. 7. Effect of Cr_2O_3 additions on the aging rate before poling.

지만¹⁷⁾ 본 실험에서, XRD 분석 결과로는 이방성 변화의 경향을 알 수 없었으며 다만 Cr_2O_3 첨가에 의해 결정의 이방성이 감소한다는 보고만을 확인하였다.¹⁸⁾

Fig. 9은 30 kV/cm의 직류전계를 60분간 가하여 분극처리한 시편의 미세구조이다. a), b)는 미세균열이 발생한 것을 볼 수 있으나 c), d)는 미세균열을 찾아볼 수 없었다. a), b)의 미세균열은 분극시 발생한 내부응력에 의한 것이라 생각되며¹⁹⁾ 결정의 이방성이 감소하면 (0.4 ~ 0.6 mol %) 미세균열은 발생하지 않음을 잘 알 수 있다.

위의 결과를 종합해 볼때 Cr_2O_3 를 첨가하면 결정의 이방성이 감소하여 상전이시의 내부응력이 감소할 뿐만 아니라 분역벽 이동도를 감소시켜서 결과적으로 시효율이 감소하게 된 것으로 풀이된다.

각 분극조건에서의 첨가제 농도에 따른 시효율의 변화를 fig. 8에 나타냈다. a), b)는 각각 10 kV/cm, 20 kV/cm의 전계를 30분동안 가하여 분극처리 하였으며 c)는 fig. 9의 시편과 동일한 조건으로 분극처리 하였다.

a)와 b)를 비교하면 소량첨가시 (0.1 ~ 0.2 mol %)에는 분극전계가 증가하면 시효율이 증가하고 다량첨가시 (0.4 ~ 0.6 mol %)에는 분극전계 증가시 시효율

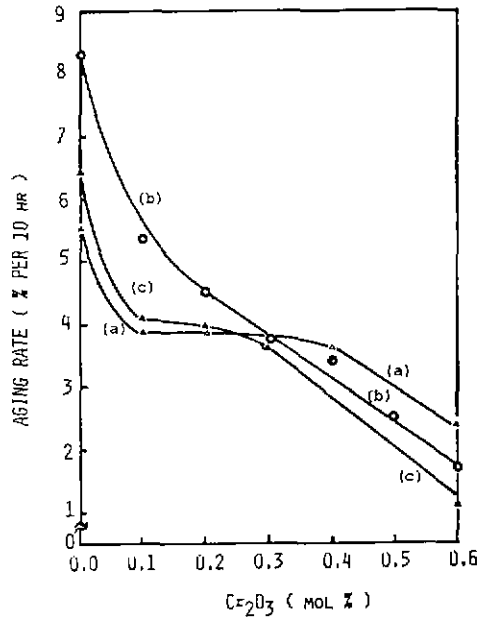


Fig. 8. Effect of Cr_2O_3 additions on the aging rate after poling at each condition.

- a) 10 kV/cm, 30 min
- b) 20 kV/cm, 30 min
- c) 30 kV/cm, 60 min

이 감소하였다.

일반적으로 분극전계가 증가하면 분역벽 이동에 의한 내부응력이 증가하므로¹⁸⁾ 시효율은 증가할 것이다.¹⁸⁾ 소량첨가시의 시효율의 증가는 이와 잘 일치하는 결과를 보인다. 그러나 다량첨가시에는 결정의 이방성이 감소하므로 분극전계증가에 의한 내부 응력의 증가는 그리 크지 않을 것으로 보이며 분극전계 증가에 따른 시효율의 감소는 분역벽 이동도의 감소 즉 분역벽의 안정화에 의한 것으로 생각된다.

Lambeck²¹⁾은 산소이온의 jump에 의한 격자결함 쌍극자의 방향이동이 분역벽을 안정하게 한다고 제안하였다. 본 실험의 경우 분극에 의한 분역벽 이동시 산소이온의 jump에 의한 결함 쌍극자의 방향이동이 함께 일어날 수 있을 것으로 보이며 이때 분극전계 크기가 증가하면 이러한 쌍극자의 방향이동을 촉진하여 결국 분역벽의 안정화에 기여하는 것이라 생각된다.

c) 조건의 경우 b) 조건 보다 분극전계가 크지만 소량첨가시 시효율이 b)보다 작게 나타난 것을 알 수 있다. 이는 분극시 발생한 미세균열 (fig. 9, a), b))이 내부응력을 소모하여 시효의 구동력을 감소시킨 때문

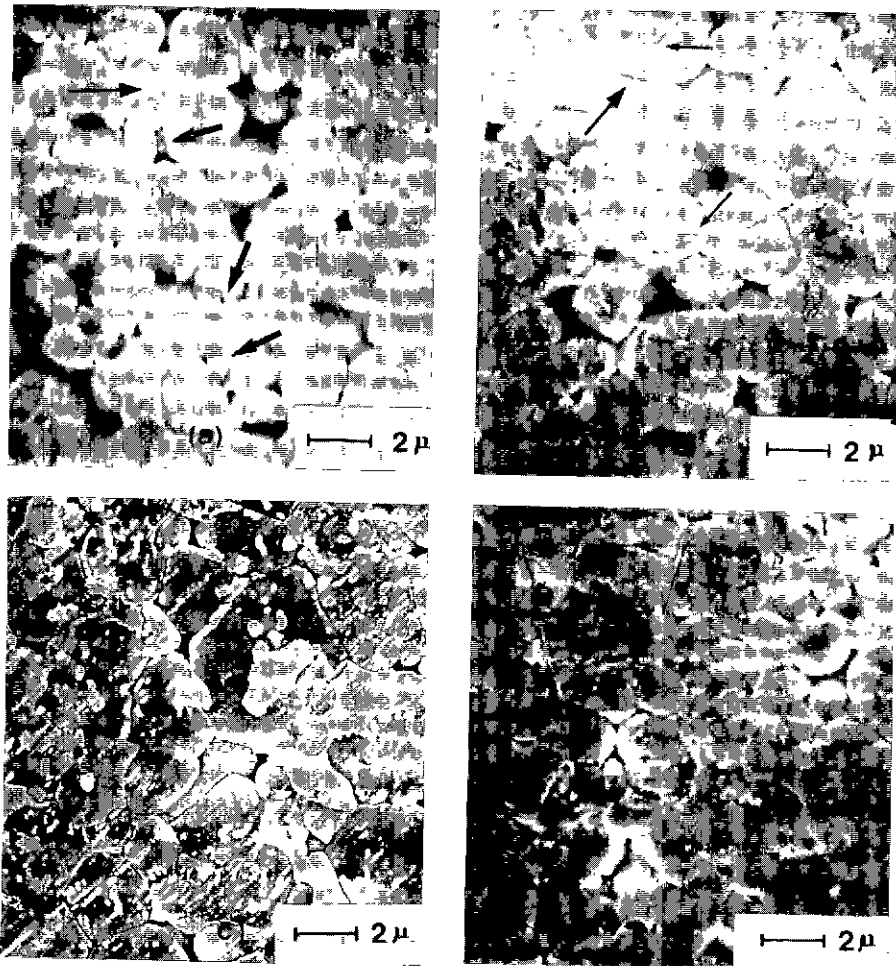


Fig. 9. Scanning electron micrographs of poled specimens (30 kV/cm, 60 min)

- a) undoped
 - b) 0.1 mol %
 - c) 0.4 mol %
 - d) 0.6 mol %
- (Arrows mark microcracks.)

이라고 생각된다. 다량첨가시 시효율의 감소는 a) b)에서 살펴본 바와 같은 분역벽의 안정화 때문이라고 말할 수 있다.

5. 결 론

Cr_2O_3 첨가 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.525}\text{Ti}_{0.475})\text{O}_3$ 의 시효율 감소기구를 규명하기 위해 압전 및 시효특성을 측정하고 이력곡선 및 미세구조를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Cr_2O_3 첨가는 PZT의 분역벽 이동을 억제하지

만 고전계하에서는 분역벽이 쉽게 재활성화 되었다.

2. 시효율은 Cr_2O_3 첨가에 따라 감소하였으며 이는 Cr_2O_3 첨가에 의한 결정의 이방성감소로 시효의 분역벽이 구동력이 감소할 뿐아니라 격자결함에 의해 분역벽이 안정화되기 때문인 것으로 나타났다.

3. 소량첨가시(0.0~0.2 mol %)에는 분극전계 증가에 따라 시효율이 증가하거나 미세균열이 발생하였으며 다량첨가시(0.4~0.6 mol %)에는 분극전계 증가에 따라 시효율이 감소하였다.

4. 시효율을 결정하는 인자는 첨가량에 따라 달라서

소량첨가시에는 내부응력 효과가 우세하고 다량첨가시에는 분역벽 이동도 효과가 우세 하였으며 이조성 영역에서는 분극처리시 분역벽 안정화 과정이 함께 일어나기 때문에 분극전계 증가에 따라 시효율이 감소하는 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. A. I. Kingon and J. B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics: I. Atmosphere Control", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (4), 253-256 (1983).
2. B. Jaffe and J. R. Cook, H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, (1971).
3. S. Takahashi, "Effect on Impurity Doping in Lead Zirconate-Titanate Ceramics", *Ferro.*, **41**, 143-156 (1981).
4. H. Thomann and W. Wersing, "Principles of Piezoelectric Ceramics for Mechanical Filters", *Ferro.* **40**, 189-202 (1982).
5. R. C. Bradt and G. S. Ansell, "Aging in Tetragonal Ferroelectric Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(4), 192-199 (1969).
6. G. H. Jonker, "Nature of Aging in Tetragonal Ferroelectric Barium Titanate", *ibid*, **55**(1), 57-58 (1972)
7. M. C. McQuirrie and W. R. Bussem, "The Aging Effect in Brium Titanate", *Ceram. Bull.*, **34** (12), 402-406 (1955).
8. S. Ikegami and I. Ueda, "Mechanism of Aging in Polycrystalline BaTiO₃", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**(3), 725-734, (1967).
9. P. V. Lambeck and G. H. Jonker, "The Nature of Domain Stabilization in Ferroelectric Perovskite", *J. Phys. Chem. Solids*, **47** (5), 453-461 (1986).
10. "IRE Standards on Piezoelectric Crystals - The Piezoelectric Vibrator: Definition and Method of Measurement 1957", *Proc. IRE* **45**, 353-358 (1957).
11. "IRE Standards on Piezoelectric Crystals - Measurements of Piezoelectric Ceramics, 1961", *Proc. IRE* **50**, 1161-1169 (1961).
12. J. O. Gentner, P. Gerthsen, N.A. Schmidt and R.E. Sand, "Dielectric Losses in Ferroelectric Ceramics Produced by Domain-Wall Motion", *J. Appl. Phys.*, **49**(8), 4485-4489 (1978).
13. P. Gerthsen, K. H. Hardtl and N. A. Schmidt, "Correlation of Mechanical and Electrical Losses in Ferroelectric Ceramics", *ibid*, **51** (2), 1131-1134 (1980).
14. K. H. Hardtl, "Electrical and Mechanical Losses in Ferroelectric Ceramics", *Ceram. Inter.*, **8**(4), 121-127 (1982).
15. A. Cohen and R. C. Bradt, G. S. Ansell, "Dielectric Aging in Tetragonal Solid Solutions of Calcium Titanate in Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(7), 396-398 (1970).
16. H. T. Chung, "The Effect of Microstructure on the Electrical Properties in the Tetragonal Phase PZT", M. S. Thesis, KAIST (1986).
17. T. Yamamoto, H. Igarashi, and K. Okazaki, "Dielectric, Electromechanical, Optical and Mechanical Properties of Lanthanum - Modified Lead Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(5), 363-366 (1983).
18. N. Uchida and T. Ikeda, "Studies on Pb(Zr-Ti)O₃ Ceramics with Addition of Cr₂O₃", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6**(11), 1292-1299 (1967).
19. S. S. Chiang, R. M. Fulrath and J. A. Pask, "Influence of Microcracking and Slow Crack Growth on Planar Coupling Coefficient", *Commun. Am. Ceram. Soc.*, (10), C141-C143 (1981)