

강유전 요입체에서의 평형분역 크기

정훈택·김호기*

동신대학교 무기재료공학과

*한국과학기술원 무기재료공학과

(1992년 5월 28일 접수)

Equilibrium Size of Domains in Ferroelectric Ceramics

Hun-Taeg Chung and Ho-Gi Kim*

Department of Ceramics Engineering, Donshin University

*Department of Ceramics Science and Engineering, KAIST

(Received May 28, 1992)

요 약

강유전 요입체의 분역은 강유전 특성을 나타내는 기본요소로 입자 크기에 따라 분역의 크기 및 특성이 변하는 것으로 보고 되고 있다. 따라서 입자 크기에 따라 변하는 유전율, 유전손실(dielectric loss), 시효(aging) 등의 물성을 이해 하는데 입자 크기에 따른 분역의 특성변화를 이해하는 것은 필수적이라 하겠다. 본 연구에서는 입자 크기에 따른 분역의 크기를 계산하여 $d = \sqrt{\frac{64 \pi \sigma a}{3C_{11}S_s^2}}$ 를 얻었다. 이를 BaTiO₃ 및 Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ 요입체에 대해 인용 및 실험을 통해 조사한 결과 실제 분역크기와 유사함을 알 수 있었다. 계산을 통해 얻은 Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ 요입체의 90° 분역 벽 에너지는 약 $2 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ 였다.

ABSTRACT

It has been reported that the size and characteristics of ferroelectric domains which have an essential role on the ferroelectric properties depend on the grain size of ferroelectric ceramics. Therefore understanding the change of domain characteristics with grain size is so important to know the dependence of dielectric constant, dielectric loss and aging on the grain size. In this research, the equilibrium domain width is calculated as $d = \sqrt{\frac{64 \pi \sigma a}{3C_{11}S_s^2}}$. This calculated value is nearly same to the measured value of BaTiO₃ and Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ ceramics' 90° domain wall width. The calculated 90° domain wall energy in Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ which is obtained through the model is approximately $2 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$.

1. 서 론

강유전체는 고온에서 상온으로 냉각시 상유전상(paraelectric phase)에서 강유전상(ferroelectric phase)으로의 전이가 일어나며 이때, 결정구조의 비대칭성에 의한 자발분극(spontaneous polarization)이 야기된다. 이 자발분극(spontaneous polarization)이 한 방향으로 배열되어 있는 영역을 분역(domain)이라 하며 분역의 크기를 결정하는 요소로는 depolarization energy와 분역 벽 에너지가 있다. 이와 같은 요소를 고려하여 Lines 등이

단결정에서의 평형분역 크기를 계산하였다¹⁾.

강유전 요입체의 경우 단결정과는 달리 입계(grain boundary)가 존재하며 이는 상유전상에서 강유전상으로의 상전이시 자유로운 부피변화를 방해하여 응력발생의 원인이 된다. 이러한 응력을 내부응력이라 한다. 따라서 요입체의 경우 분역의 크기를 결정하는 요소로 depolarization energy와 분역벽 에너지 뿐 아니라 내부응력도 고려하여야 한다.

분역은 강유전특성을 나타내는 기본요소로 유전율, 유전손실(dielectric loss), 시효(aging) 등에 영향을 미

치는 것으로 보고되고 있으며²⁾, 이러한 분역을 연구하는데 있어 분역의 관찰은 매우 중요한 방법의 하나라 하겠다. 단결정에서의 분역은 다른 처리없이도 관찰되나 요업체의 경우 Kulcsar 등 몇몇 연구자들에 의해 BaTiO₃ 요업체에서 화학 에칭(chemical etching)법에 의한 분역관찰이 처음 발견되었다³⁻⁵⁾. 그 후 Arlt 등은 BaTiO₃ 요업체에서 화학 에칭법에 의한 분역관찰을 근거로 분역에 대한 모델링을 하였으며 강유전 요업체에서의 분역크기를 다음과 같은 네 가지 가정하에 계산하였다^{2,3)}.

1) 요업체의 입자크기와 단결정의 두께를 같다고 하였다.

2) 자유전하(free charge)에 의한 분극전하(polarization charge)가 상쇄되므로 depolarization energy는 무시하였다.

3) 입계에서의 탄성에너지(elastic energy)만을 고려하였다.

4) 입자크기가 10 μm보다 클 경우 분역벽(domain wall)을 가상의 입계(artificial grain boundary)로 보았다. 위와 같은 가정하에 계산한 평형분역 크기는 아래와 같다.

$$d = \sqrt{\frac{128 \pi \sigma a}{C_{11} S_s^2}}$$

(여기서 σ : domain wall energy

a : grain size

C_{11} : average longitudinal elastic constant

S_s : spontaneous strain at 90° domain boundary)

본 연구에서는 Arlt의 모델중 탄성에너지(elastic energy)가 입계에만 있다는 가정을 수정하여 분역벽에서의 탄성에너지도 고려하였으며, 이에 따라 입자크기에 대한 제한을 무시할 수 있었다. 이와 같은 면을 수정하여 평형 분역크기에 대한 계산을 하였으며, Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ 요업체에서의 입자크기를 변화시키고 그 때의 분역을 화학에칭법으로 관찰하여 타당성을 검토하였다.

2. 요업체에서의 분역크기 계산

강유전 요업체의 분역과 입계에 Fig. 1과 같은 잔류응력이 존재한다는 모델링으로 부터 단위 부피당의 탄성 에너지는 다음과 같음을 알 수 있었다³⁾.

$$E_{uv} = \frac{2\sigma}{d} + \frac{6\gamma}{a} + \frac{C_{11} S_d^2}{32\pi} + \frac{3C_{11} S_g^2 d}{32\pi a}$$

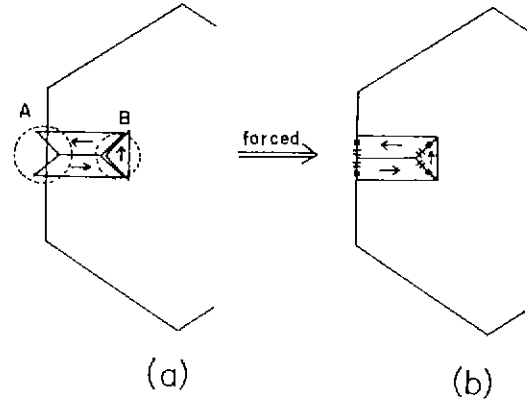


Fig. 1. Simple two dimensional mismatches of grain and domain boundary: (a) free state (b) clamped state (dashed and squared zones show the origin of tensile and compressive strains).

(여기서 σ : domain boundary energy

γ : grain boundary energy

a : grain size

d : domain size

C_{11} : average longitudinal elastic constant

S_d : spontaneous strain at 90° domain boundary

S_g : spontaneous strain at grain boundary).

평형 분역크기는 위의 에너지가 최소가 되는 점에서 결정되므로 그 점을 고려하여 평형 분역크기를 구하면 다음과 같다.

$$d = \sqrt{\frac{64 \pi \sigma a}{3C_{11} S_g^2}}$$

3. 실험

Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ 조성의 PZT를 oxide법을 이용하여 제조하였다. 99% 이상의 순도를 갖는 PbO(Aldrich), ZrO₂(TAM)와 TiO₂(TAM)를 사용하였으며, PbO의 휘발을 고려하여 1 wt%의 PbO를 과량으로 첨가하였다. 혼합된 시료를 850°C에서 3시간 하소하였으며, 소결은 tube furnace를 이용하여 산소분위기에서 소결하였고, 소결온도와 시간을 변화시켜 입자크기를 조절하였다. 소결시편의 미세구조는 SiC 연마지와 알루미나 분말(1, 0.3, 0.05 μm)을 이용하여 연마(polishing)후 불산(HF)이 미량 첨가된 질산(HNO₃) 수용액으로 화학에칭하여 관찰하였다. 관찰된 분역의 크기는 line-intercept me-

Table 1. Measured and Calculated Average 90° Domain Width Based on Different Models and Domain Wall Energies

Measured from Arlt's data		Arlt's model		Author's model	
		$d = \sqrt{\frac{128\pi\sigma a}{C_{11}S_s^2}}$		$d = \sqrt{\frac{64\pi\sigma a}{3C_{11}S_K^2}}$	
Grain size (μm)	Domain width (nm)	90° domain width (nm) caulated by using the 90° domain wall energy			
		Zirnové*	Kittle**	Zirnové	Kittle
0.8	0.13	0.24	1.4	0.01	0.08
1.5	0.18	0.33	1.9	0.02	0.11
5	0.5	0.60	3.4	0.03	0.17
12	0.7	0.92	5.3	0.05	0.30
80	0.8	0.92	5.3	0.12	0.70
		(const)	(const)		

*V.A. Zhirnov, Sov. Phys. JETP, 35, 822 (1959).
 **C. Kittle, Solid Atatr Commun., 10, 119 (1972).

thod를 이용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

먼저 모델의 타당성을 조사하기 위해 BaTiO₃ 요업체에서의 분역크기와 입자크기 데이터를 Arlt의 논문⁶⁾에서 인용하여 각 모델에 대입하여 계산하여 보았다. 이 때 90° 분역벽에너지(domain wall energy)는 Zhirnov⁹⁾와 Kittle¹⁰⁾의 값을 이용하였다. 결과는 Table 1에 있다. 여기서 알 수 있듯이 Zhirnov의 분역벽에너지 값을 사용하면 Arlt의 모델이 실제 측정값과 비슷하고, Kittle의 분역벽에너지 값을 이용하면 본 연구의 모델이 실제 측정값과 유사함을 알 수 있다.

Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ 요업체의 소결조건을 변화시켜서 입자크기를 조절하였으며 각 시편의 밀도와 입자크기를 Table 2에 나타냈다. Fig.2은 각 시편의 분역을 SEM을 통해본 것이다. 각 시편의 분역두께(domain width)를 측정하여 Table 3에 나타냈다. BaTiO₃ 요업체에서와 마찬가지로 입자크기에 비해 분역두께는 증가함을 알 수 있다. Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ 요업체의 경우 90° 분역에너지 값은 보고되고 있지 않으며 따라서 본 연구에서는 입자크기와 분역벽 두께에 대한 데이터를 측정하여 그로부터 90° 분역벽에너지를 구하였다. 입자크기가 8.3 μm인 경우와 9.4 μm인 경우와 21 μm인 두 가지 경우에 대해 90° 분역벽에너지 값을 비교하여 보았다. 그 결과를 Table 4에 나타냈다. 이로부터 알 수 있듯이 본 연구에서

Table 2. Phase Analysis, Density and Grainsize of Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ Ceramics

Specimen	Composition	Phase	Density (g/cm ³)	Grain size (μm)
PZT461	Pb(Zr _{0.4} Ti _{0.6})O ₃ c/a=1.035	tetragonal	7.7	8.3
PZT462			7.6	9.4
PZT465			7.9	21

Table 3. Domain Width of Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ Ceramics

Specimen	Domain width (nm)
PZT461	75
PZT462	76
PZT465	148

제시한 모델의 경우 입자크기에 따라 분역벽에너지 값이 큰 차이가 없으며 이는 실제 분역벽에너지가 입자 크기와는 무관할 것으로 본 연구의 모델이 타당함을 입증하는 것이라 할 수 있다 또 본 연구의 모델로부터 계산된 분역벽에너지는 이미 보고된 BaTiO₃의 경우(약 3×10⁻³ J/m²)보다 약간 큰 약 2×10⁻² J/m²이었으며 이는 Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃의 Tetragonality(c/a)가 BaTiO₃보다 큰 것을 감안할 때 매우 타당한 값을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 분역벽 두께가 실험치와 매우 근사함을 알 수 있다.

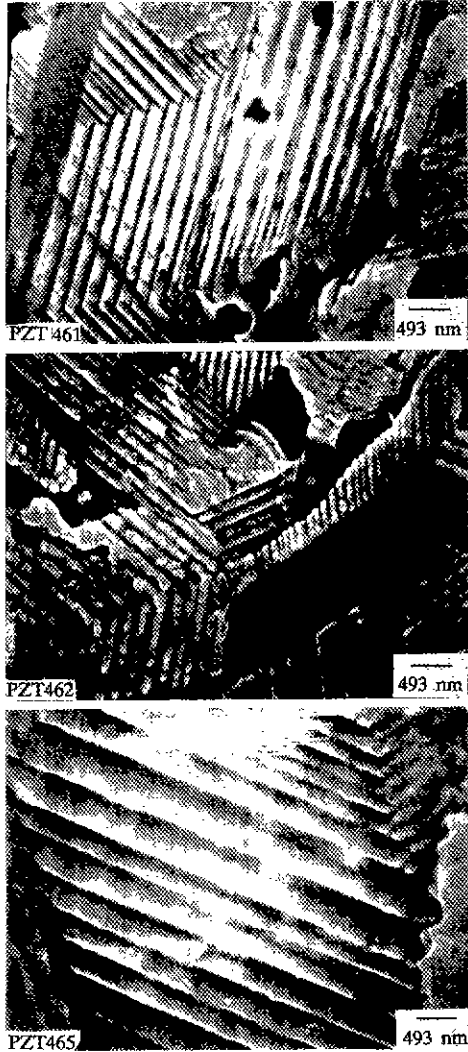


Fig. 2. SEM micrographs showing domain patterns of $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ ceramics.

5. 결 론

모델링을 통해 다음과 같은 분역벽 두께를 계산할 수 있었다.

$$d = \sqrt{\frac{64 \pi \sigma a}{3C_{11}S_g^2}}$$

$BaTiO_3$ 와 $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ 요업체에 대해 입자크기와

Table 4. Calculated Domain Wall Energies Based on Different Models in $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ Ceramics

Measured from Fig. 2		Arlt's model	Author's model
Grain size (μm)	Domain width (nm)	$d = \sqrt{\frac{128\pi\sigma a}{C_{11}S_g^2}}$ $d = \sqrt{\frac{64\pi\sigma a}{3C_{11}S_g^2}}$	
		90° domain wall energy (J/m^2)	
8.3	75	2.1×10^{-5}	1.0×10^{-2}
21	148	3.3×10^{-4}	1.5×10^{-2}

분역 두께 데이터를 이용 및 측정하여 본 결과 위의 분역 두께 계산값이 실험된 두 요업체의 경우 타당성을 갖고 있음을 알 수 있었다. 또 측정치로부터 계산한 $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ 의 90° 분역벽에너지는 약 $2 \times 10^{-2} J/m^2$ 였다.

REFERENCES

1. M.E. Lines and A.M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Oxford University Press (1982).
2. B. Jaffe, W.R. Cook, Jr. and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press (1971).
3. W.R. Cook, Jr., "Domain Twinning in Barium Titanate Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **39**, 17 (1956).
4. Frank Kulcsar, "Microstructure Study of Barium Titanate Ceramics," *ibid.*, **39**, 13 (1956).
5. R.C. Devries and J.E. Burke, "Microstructure of Barium Titanate Ceramics," *ibid.*, **40**, 200 (1957).
6. G. Arlt, D. Hennings and G. Dewith, "Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **58**, 1619 (1985).
7. G. Arlt and P. Sasko, "Domain Configuration and Equilibrium Size of Domains in $BaTiO_3$ Ceramics," *J. Appl. Phys.* **51**, 4959 (1980)
8. H.T. Chung, Ph. D. Thesis, Dept. Mat. Sci. Eng., KAIST (1989)
9. V.A. Ihrnov, *Sov. Phys. JETP*, **35**, 322 (1959).
10. C. Kittle, "Thickness of Domain Walls in Ferroelectric and Ferroelectric Crystals," *Solid State Commun.*, **10**, 119 (1972).