

입방정과 사방정 PZT 요업체에서의 분극처리 후 유전율

정훈택 · 김호기*

동신대학교 무기재료공학과

*한국과학기술원 무기재료공학과

(1992년 5월 28일 접수)

Permittivity in Tetragonal and Rhombohedral Phase PZT Ceramics after Poling

Hun-Taeg Chung and Ho-Gi Kim*

Department of Ceramics Engineering, Dongshin University

*Department of Ceramics Science and Engineering, KAIST

(Received May 28, 1992)

요 약

강유전 요업체의 분극처리 후 유전율은 유전 파괴(dielectric breakdown) 등과 관계가 있으며 따라서 이에 대한 연구는 중요한 의미를 갖는다. 입방정과 사방정계 PZT에 대한 분극처리 후 유전율 연구로부터 분극처리 후 유전율은 유전율 증가 요인(electrostriction이나 압전 효과에 의해 야기된 분극 방향의 압축 응력)과 유전율 감소 요인(쌍극자의 분극 방향으로의 배열)의 상호 보완에 의해 결정됨을 알 수 있었다. 입자(grain)가 큰 경우 분극처리 후 유전율 증가가 적게 일어났다.

ABSTRACT

Dielectric constant of ferroelectric ceramics with poling is important in relation to the mechanism of dielectric breakdown. From the research about the dielectric constant variation with poling in tetragonal and rhombohedral phase PZT ceramics, it is known that the dielectric constant after poling is determined by competing effects between increasing effects (compressive stress induced by electrostriction of piezoelectric effects) and decreasing increase in large grain size with poling is smaller than in small grain size.

1. 서 론

압전 요업체에서 분극처리는 필수적이다. 하지만 이 분극처리는 압전성을 부여할 뿐 아니라 다른 물성도 변화시키는 잘 알려져 있다¹⁻⁴⁾. 유전율도 그 중 하나이며, 특히 유전율의 변화는 압전체의 유전파괴(dielectric breakdown)와 관계가 있으며 따라서 그에 대한 연구 또한 중요한 의미를 갖는다⁵⁾.

PZT와 같은 Perovskite 구조를 갖는 BaTiO₃에 있어서 쌍극자(dipole)의 축방향으로의 유전율이 축에 수직인 방향보다 10배 정도 작으며⁶⁾, 따라서 분극처리 후 유전율은 감소될 것으로 예상되었다. 하지만 지금까지 분극처리 후 유전율에 대한 몇몇 단편적 보고를 보면 예상과

다름을 알 수 있다⁵⁻⁷⁾ 하지만 아직까지 이에 대한 체계적 연구는 보고되고 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 입방정(tetragonal)과 사방정(rhombohedral)상의 PZT를 제조하여 0.5~3 kV/mm까지 분극처리 후 유전율을 측정하였으며, 분극에 의한 시편내의 변화를 살펴보기 위해 XRD를 사용하여 격자 상수를 측정하였다. 쌍극자의 재배열 정도는 d₃₃을 이용하여 살펴보았다.

2. 실 험

Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃와 Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O₃ 조성의 입방정과 사방정 PZT를 Oxide법을 이용하여 제조하였다. 99%

Table 1. Phase Analysis, Density and Grain Size of PZT Ceramics

Specimen	Composition	Phase	Density (g/cm ³)	Grain Size (μm)
PZT463	Pb(Zr _{0.4} Ti _{0.6})O ₃ c/a=1.035	Tetragonal	7.8	11
PZT464	Pb(Zr _{0.6} Ti _{0.4})O ₃ α=89.35°	Rhombohedral	7.9	17
PZT642			7.7	10
PZT644			7.9	15

이상의 순도를 갖는 PbO(Aldrich), ZrO₂(TAM)와 TiO₂(TAM)을 사용하였으며, PbO의 휘발을 고려하여 1 wt %의 PbO를 과량으로 첨가하였다. 혼합된 시료를 850 °C에서 3시간 하소하였으며, 성형된 시편을 백금 플레이트 위에 놓고 탐관 crucible에 넣었고, crucible 바닥에는 PbZrO₃+ZrO₂의 분위기 분말을 깔았다. 소결은 tube furnace를 이용하여 산소를 100 cc/min로 흘리면서 행하였고, 소결온도는 1250~1300°에서 1~3시간으로 변화시켜 입자크기를 조절하였다. 입자크기는 line intercept method를 이용하여 측정하였다. 유전율은 LF Impedance Analyzer(4192A, Hewlet Packard)를 사용하여 1 kHz에서 측정하였으며, Phillips X-ray diffractometer를 이용하여 3개 이상의 시편에 대해 격자상수를 구하여 그 평균값을 취하였다. 압전상수 d₃₃는 Berlincourt사의 d₃₁ Meter를 사용하였으며 분극은 100°C 실리콘 오일(Silicon Oil)에서 행하였다.

2. 결과 및 고찰

Table 1은 각 시편의 상, 밀도 및 입자크기를 나타낸다. Fig. 1은 분극처리 후 유전율 변화를 나타낸다. Fig. 1(a)는 입방정계(Tetragonal)의 경우를 나타내며 분극전계가 증가함에 따라 입자크기에 상관없이 유전율이 계속 증가했다. 이때 입자크기에 따른 분극처리 후 유전율 차이는 뚜렷함을 알 수 있었다. 사방정계(Rhombohedral)의 경우인 Fig. (b)는 분극전계가 증가함에 따라 유전율이 증가하다 일정값 이상에서는 감소했다. 만일 분극이 단순히 전계에 의한 쌍극자의 분극방향으로의 배열이라면 유전율은 감소하였을 것이나 유전율의 변화 양상이 Fig. 1과 같으므로 쌍극자의 배열외에 분극에 의한 다른 효과가 존재함을 알 수 있다.

2.1. XRD를 통해본 분극처리 후 시편 내부의 변화

분극에 의한 시편내 변화를 살펴보기 위해 X-ray 회절분석을 통한 격자상수 변화를 1, 2 kv/mm로 분극처

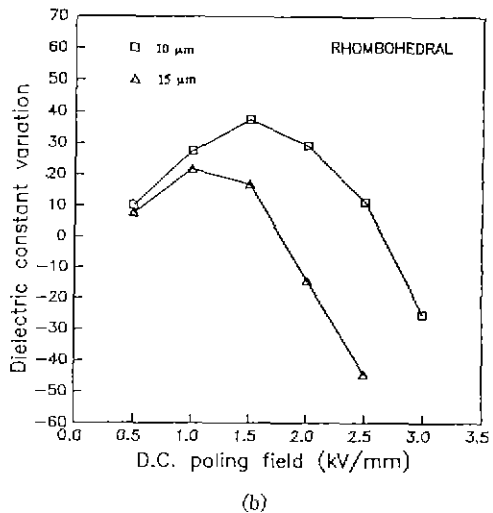
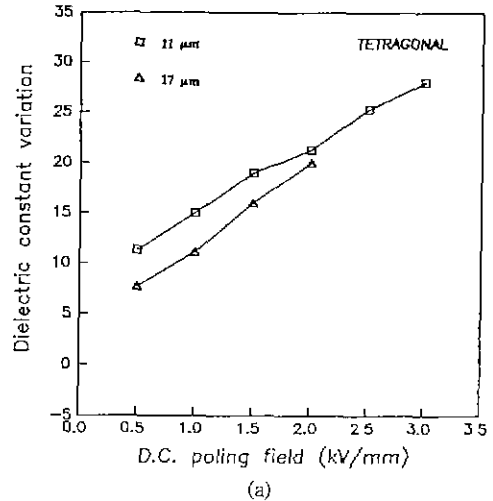


Fig. 1. The dielectric constant variation as a function of poling field in (a) Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ and (b) Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O₃ ceramics.

리한 입방정계 시편에 대해 알아보았으며 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 결과로부터 알 수 있듯이 분극에 평행한

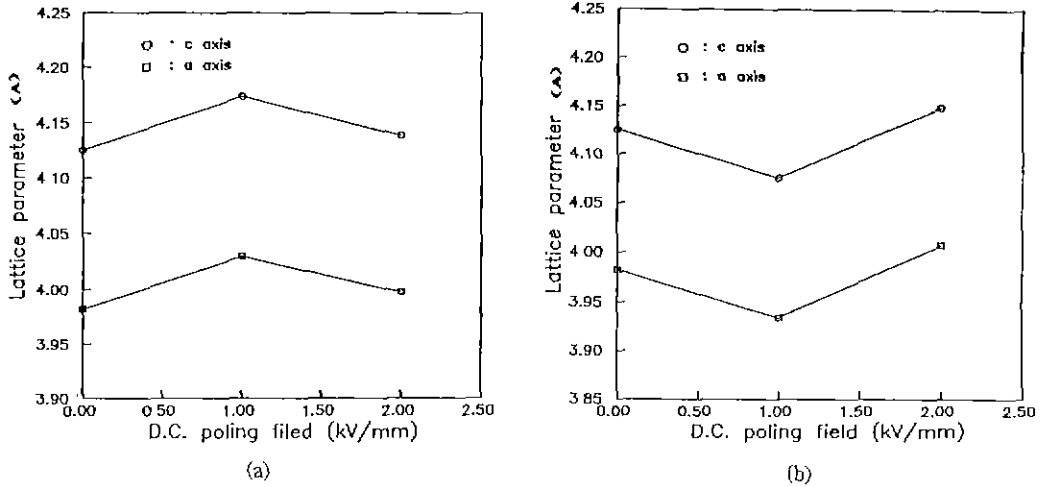


Fig. 2. Lattice parameter variation as a function of poling field for the specimen PZT464; (a) parallel to the poling field, and (b) perpendicular to the poling field.

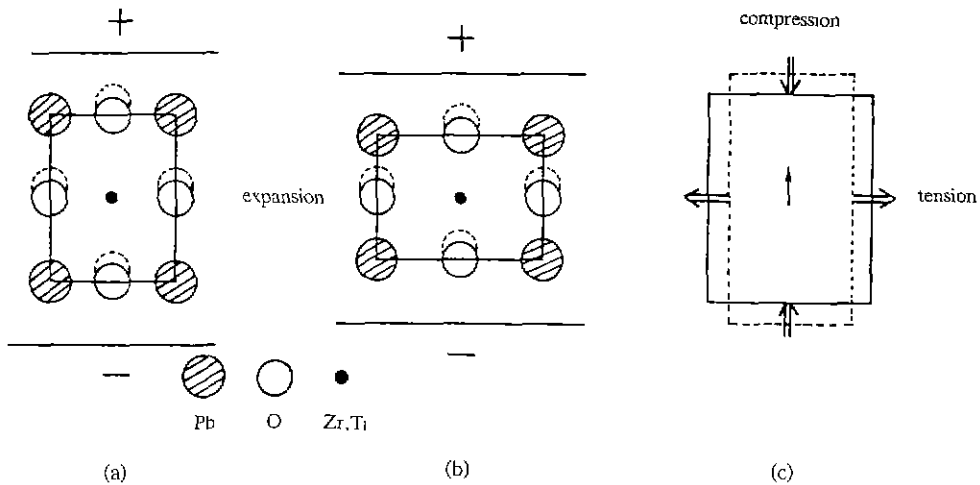


Fig. 3. Lattice parameter variation due to electrostriction; (a) c axis, (b) a axis, and (c) resultant stress distribution.

방향으로 1 kV/mm로 분극처리한 경우 격자상수가 팽창했으며 2 kV/mm로 분극처리한 경우 수축했다(Fig. 2 (a)). 분극의 수직방향에서는 반대로 1 kV/mm 분극처리 후 수축하고, 2 kV/mm 분극처리 후 팽창했다(Fig. 2(b)). 1 kV/mm로 분극처리하였을 때 분극방향으로의 팽창은 Fig. 3과 같은 electrostriction 효과로 설명할 수 있다. 분극전계가 작을 경우 충분한 쌍극자의 재배열은 일어나지 않고, 단지 시편 양단에 양(positive)과 음(negative)의 전하가 모이게 되며, 이 전하들은 각각 시편내의 음과 양의 이온을 잡아당겨 격자상수의 팽창을 야기시킬 것이다. 따라서 작은 분극전계에서 분극방향으로의 팽

창은 electrostriction에 의한 것임을 알 수 있다. 분극전계가 증가할수록 쌍극자들은 점차 분극방향으로 제배열되며 압전효과(Piezoelectric effects)가 electrostriction 효과보다 커진다. 즉, Fig. 4와 같이 분극방향으로 압축응력이 작용하게 되며 이 응력은 F_1 과 F_2 로 분리되어 격자상수의 수축을 야기시킨다. 즉, 분극방향의 격자상수는 분극전계가 작을 때는 electrostriction에 의해 팽창하고 분극전계가 증가함에 따라 압전효과에 의해 수축한다는 것을 알 수 있다.

2.2. 분극에 의한 시편 내부의 변화와 유전을 관계

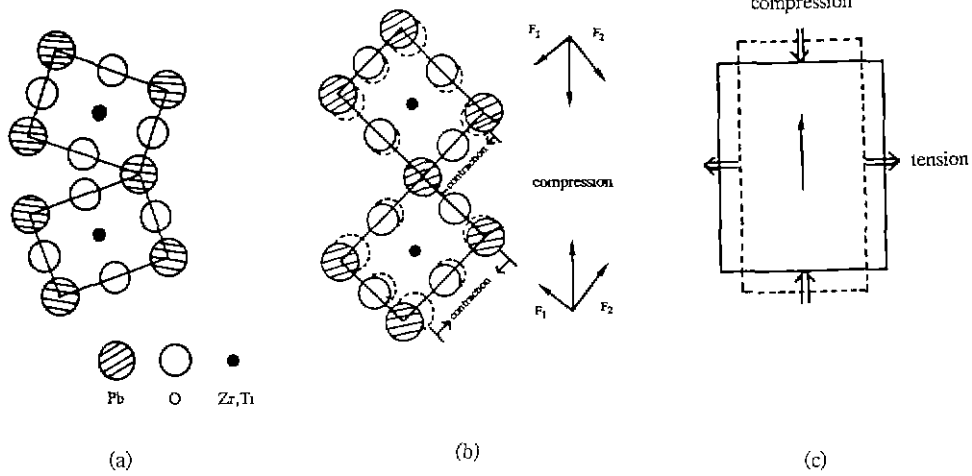


Fig. 4. Lattice parameter variation due to dipole reorientation; (a) before reorientation, (b) after reorientation, and (c) resultant stress distribution.

하지만 이러한 격자상수 변화가 분극처리 후 유전율과 직접적인 관계를 갖지는 않는 것을 알 수 있다. 왜냐하면 입방정계의 유전율은 분극전계가 증가함에 따라 계속 증가하였으나 격자상수변화는 분극전계에 따라 볼록한 곡선(convex curve) 모양을 나타내기 때문이다. 하지만 Fig. 3과 Fig. 4의 (c)에서 보듯 electrostriction이나 압전 효과 모두 분극방향으로의 압축응력을 야기시킨다. 이러한 압축응력이 유전율 상승의 요인이라는 보고가 있으므로⁶⁾ 결국 유전율 상승은 electrostriction 또는 압전 효과에 의한 분극방향으로의 압축응력에 기인함을 알 수 있다.

사방정계의 경우 분극전계에 따른 격자상수의 변화는 복잡하여 일관성을 찾기가 어려웠으나 입방정계와 같은 응력상태가 시편내에 생길 것을 추측할 수 있다. 따라서 작은 분극전계에서의 유전율 증가는 분극 방향으로의 압축 응력에 의한 것으로 설명된다.

분극전계가 증가함에 따라 나타나는 사방정계에서의 유전율 감소는 쌍극자의 분극방향으로의 배열에 기인한 것으로 생각된다. 입방정계의 경우 유전율의 감소가 일어나지 않았는데 Tetragonality가 커 쌍극자의 배열이 적게 일어났기 때문일 것이다. 이는 Fig. 5의 d_{33} 의 분극 전계에 따른 변화에서도 알 수 있다. d_{33} 는 쌍극자의 분극 방향으로의 배열 정도를 잘 나타내주는 압전상수로 알려져 있으며 Fig. 5에서 보듯 사방정계의 경우 쌍극자 배열이 많이 일어났으나 입방정계의 경우 극히 적은 양의 쌍극자가 분극 방향으로 배열되어 있음을 알 수 있다.

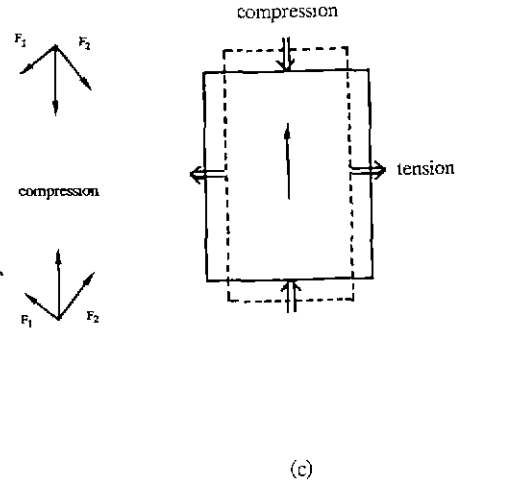


Fig. 5. Piezoelectric constant d_{33} as a function of poling field in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ ceramics.

2.3. 분극 후 유전율에 미치는 입자크기 영향

입자크기가 큰 경우의 분극처리 후 유전율이 입자크기가 작은 경우보다 낮았다. 그 이유는 Fig. 5에서 보듯 입자가 큰 경우 쌍극자의 분극방향으로의 배열이 많이 일어났기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 또 다른 면에서 생각해 보면 입자크기가 작은 경우 내부응력이 크며 이때는 같은 압축응력이 작용하더라도 유전율 상승효과가 크기 때문에⁶⁾ 입자크기가 작은 경우 유전율 증가가

더 큰 것으로 생각할 수도 있다. 이러한 입자크기 영향은 위의 설명외에도 입계의 영향 등도 고려해야 하며 따라서 좀더 연구가 필요한 부분이다.

IV. 결 론

입방정과 사방정 PZT의 낮은 분극전계에서의 유전율 증가는 electrostriction에 의한 압축응력이 분극 방향으로 작용하여 야기된 것으로 여겨진다. 분극전계가 커짐에 따라 사방정 PZT에서는 유전율의 감소가 입방정 PZT에서는 유전율의 계속적 증가가 일어났다. 이는 쌍극자의 분극 방향으로의 배열 정도와 관계가 있는 것으로 사방정 PZT는 많은 양의 쌍극자가 분극 방향으로 배열되어, 유전율이 감소되었고 tetragonality가 큰 본 연구의 입방정 PZT의 경우 쌍극자 배열이 적게 일어나 유전율의 감소가 일어나지 않았다. 단 입방정 PZT의 경우 쌍극자의 재 배열에 의한 압전효과가 일어나고 이로 인한 압축응력이 분극 방향으로 작용하여 유전율의 계속적 증가가 생기는 것으로 여겨진다. 따라서 분극처리 후 유전율은 유전율 증가요인(electrostriction이나 압전효과에 의해 야기된 압축응력)과 유전율 감소요인(쌍극자의 분극 방향으로의 배열)의 상호보완에 의해 결정됨을 알 수 있었다. 입자가 큰 경우 유전율의 증가 효과는 적었으며 그 원인에 대해서는 좀더 연구가 필요하다고 생각된다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, W.R. Cook, Jr. and H. Jaffe. "Piezoelectric Ce-

- ramics," p.72 Academic Press (1971).
2. E.C. Subbarao, M.C. McQuarrie, and W.R. Buessem, "Domain Effects in Polycrystalline Barium Titanate," *J Appl Phys.*, **28**, 1194 (1957).
 3. H.T. Chung, B.C. Shin and H.G. Kim, "Grain-size Dependence of Electrically Induced Microcracking in Ferroelectric Ceramics," *J Am Ceram. Soc.*, **72** C327 (1989).
 4. T. Yamamoto, H. Igarashi and K. Okazaki, "Internal Stress Anisotropies Induced by Electric Field in Lanthanum modified PbTiO₃ Ceramics," *Ferroelectrics*, **50**, 273 (1983).
 5. K. Yamashita, S. Yamazaki, K. Koumoto and H. Yanagida, "Effects of Grain Size on Dielectric Constant of BaTiO₃," *Yogyo-Kyokaishi*, **90**, 339 (1982).
 6. Y.S. NG and A.D. McDonald, "X-ray Diffraction Studies of Domain Alignments in Modified PZT," *Ferroelectrics*, **62**, 167 (1985).
 7. T.L. Shrout, A. Safari and W.A. Schulze, "Low Fields Poling of Soft PZTs," *Ferroelectrics Letters*, **44**, 227 (1983).
 8. W.R. Buessem, L.E. Cross and A.K. Goswami, "Effect of Two-dimensional Pressure on the Permittivity of Fine-and Coarse-grained Barium Titanate," *J. Am Ceram. Soc.*, **49**, 36 (1966).
 9. W.R. Buessem, L.E. Cross and A.K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-grained Barium Titanate," *ibid*, **49**, 33 (1966).