

## 상경계 PZT 세라믹스의 강유전 분역구조 및 정방정상과 능면체정상의 공간적 배열

천채일·김호기\*

호서대학교 재료공학과

\*한국과학기술원 무기재료공학과

(1993년 7월 19일 접수)

## Ferroelectric Domain Structure and Array of Tetragonal and Rhombohedral Phase in PZT Ceramics at MPB Composition

Chae-Il Cheon and Ho-Gi Kim\*

Dept. Mat. Eng., Hoseo University

\*Dept. Inorg. Mat. Eng., KAIST

(Received July 19, 1993)

### 요 약

투과전자현미경을 이용하여 정방정상과 능면체정상이 공존하는 상경계 조성 PZT 세라믹스의 분역구조와 정방정상과 능면체정상의 공간적 배열을 조사하였다. 영상모드에서 프린지명암을 그리고 제한시야회절모양에서 회절점의 분리를 관찰하였으며, 같은 시편의 다른 부분에서는 회절점이 3개로 분리되는 회절모양을 관찰하였다. 이러한 결과는 상경계 PZT 세라믹스에는 국부적으로 단일상영역과 두 상의 분역이 교대로 배열된 상공존영역이 함께 존재하는 것에 기인된 것이다.

### ABSTRACT

Domain structure and the spatial arrangement of tetragonal and rhombohedral phases in PZT ceramics at MPB composition were investigated with a transmission electron microscope. Fringe Contrast and doublet spot splitting were observed in the image mode and the selected area diffraction pattern, respectively. Besides, triplet spot splitting was also observed in the other part of the specimen. These observations indicate that both the single phase regions and the regions which are composed of alternatively arranged tetragonal and rhombohedral domains coexist in a PZT ceramics at the MPB composition.

### 1. 서 론

$Pb(Zr, Ti)O_3$ 는  $PbZrO_3$ 와  $PbTiO_3$ 의 고용체이며 고온에서는 입방정구조인 상유전상으로 존재하며 상온에서는 조성비(Zr/Ti)에 따라 정방정, 능면체정, 사방정구조를 갖는다<sup>1)</sup>(Fig. 1). Zr/Ti비가 약 1:1인 조성에 정방정상과 능면체정상의 경계(morphotropic phase boundary, MPB)가 존재하며 PZT는 이 조성에서 최대의 유전 및 압전특성을 나타낸다. 그러므로 MPB 근처조성의 PZT 세라믹스는 압전 트랜스듀서로 널리 응용되고 있으며

연구의 관심이 되어 왔다.

상경계(MPB)는 특정조성에 위치하지 않고 비교적 넓은 조성범위에 걸쳐 정방정상과 능면체정상이 공존하는 영역으로 되어 있으며, 상공존영역(phase coexistence region)의 범위는 연구자에 따라 2~3 mole%에서 15 mole%에 이르기까지 각기 다르게 보고되고 있다<sup>2-13)</sup>.

MPB가 정방정상과 능면체정상이 공존하는 조성영역으로 되어 있는 사실이 알려진 이후 두상의 공간적 배열이 많은 연구자의 관심이 되어 왔다. Isupov등은 한 입자(one grain)에 두 상이 공존한다는 가정을 하고 이

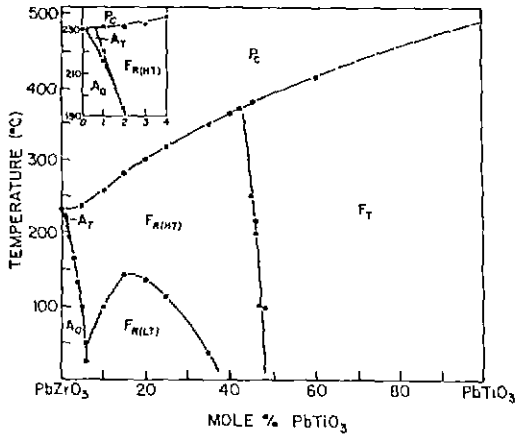


Fig. 1.  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  sub solidus phase diagram.

들의 배열을 다음과 같이 설명하였다<sup>10</sup>. 각 입자내에는 다른 결정구조를 갖는 영역(different symmetry region, DSR)이 존재한다. 그리고 depolarization 에너지를 최소화하기 위하여 DSR은 한 축이 긴 회전타원체(rotation ellipsoid) 모양으로 되어 있다. 또한 정방정상의 90° 분역과 유사한 정방정상과 능면체정상이 교대로 존재하는 구조(layer biphasic structure)도 존재할 수 있으며, 이러한 층상구조는 입자내의 응력특성에 따라 일반적인 90°, 71°, 109° 분역구조나 layer biphasic structure가 될 수 있다고 보고하였다. 최근에는 투과 전자 현미경(transmission electron microscope, TEM)을 이용한 직접적인 관찰이 시도되고 있다<sup>7,12,15</sup>. Lucuta 등은 TEM 관찰에서 제한시야회절모양(selected area diffraction pattern, SADP)에 쌍정(twin)구조인 T-T 또는 R-R non-180° 분역력에 의한 doublet spot splitting 이외에 고차회절점에서는 triplet spot splitting이 일어남을 확인하고 이는 정방정상과 능면체정상이 국부적으로 공존하기 때문이라고 설명하였으며, 정방정상의 90° 분역사이에 능면체정상이 존재하는 T-R twin related domain 모델을 제시하였다<sup>7,15</sup>. 한편 Yamamoto 등은 MPB PZT 세라믹스의 각 분역들의 결정구조를 확인하기 위하여 전자현미경의 수렴성 빔 회절(convergent beam diffraction, CBD) 기술을 이용하였다. 앞서의 두 모델은 모두 한 입자내에 두 상이 공존한다고 주장하는데 반하여 이들은 CBD결과를 근거로 각 입자(gram)는 각기 다른 상(정방정 또는 능면체정)으로 되어 있다고 주장하였다<sup>12</sup>.

이와 같이 MPB PZT 세라믹스의 두 상의 공간적 배열에 대하여 서로 다른 결과들이 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서는 상경계 PZT 세라믹스의 분역구조와 상의

배열을 TEM을 이용하여 조사하고 이제까지 보고된 결과들과 비교하여 서로 다르게 보고된 원인을 규명하고자 한다.

## 2. 실험방법

$PbO$ (Aldrich Chemical Co., 99.9%),  $ZrO_2$ (TAM Ceramic, 99.4%),  $TiO_2$ (TAM Ceramic, 98.8%)를 출발물질로 사용하였으며, Zr/Ti비를 0.535/0.465로 평량하여 지르코니아( $ZrO_2$ ) ball를 이용하여 15시간 습식혼합한 후 건조하였다. 건조분말을 900°C에서 3시간 하소하였다. 하소분말에 결합제(binder)로 PVA를 0.5 wt% 첨가하여 다시 15시간 ball milling한 후 건조하였다. 직경12 mm의 원판형 금형을 이용하여 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 성형하였다. 500°C에서 12시간 결합제를 휘발시킨 후 1280°C에서 1시간 소결하였다. 소결시 PbO 휘발을 억제하기 위하여 분위기 분말( $PbZrO_3 + 10$  mole%  $ZrO_2$ )을 사용하였으며  $O_2$  기체를 흘려 주었다.

X선 회절실험으로부터 각 시편의 상을 분석하였다. CuK $\alpha$ 선을 이용하여 4°/min의 주사속도(scan speed)로  $2\theta = 20^\circ \sim 70^\circ$ 까지 측정하여 상을 확인한 후 정방정상과 능면체상의 분역구조 및 상대적인 양을 관찰하기 위하여 1°/min의 주사속도로  $2\theta = 42^\circ \sim 47^\circ$ 에서 나타나는 {200}면의 회절 peaks의 intensity를 측정하였다. 또한 두상의 공간적 배열을 관찰하기 위하여 투과전자현미경(transmission electron microscope, JEOL 200CX)을 사용하였다. 시편을 약 80  $\mu m$ 까지 기계적 연마한 후 ultrasonic cutter로 직경 3 mm의 원판모양으로 절단하고 중심부를 dimple grinding 하였다. 이를 다시 3~5 KV, 10~15°의 입사각도를 갖는 Ar ion beam으로 milling하여 준비하였다. 이렇게 준비된 시편을 carbon으로 코팅한 후 영상(image) 및 제한시야 회절패턴(selected area diffraction pattern, SADP)을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

TEM 분석에 이용된 시편은 고상반응법으로 제조된  $Pb(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O_3$  세라믹이며, Fig. 2와 같이 XRD로 정방정상과 능면체정상이 공존하는 것을 확인하였다.

강유전상의 non-180° 분역의 구조는 Gever 등에 의해 제시된 영상모드(image mode)의 프린지명암(fringe contrast)과 제한시야 회절패턴(selected area diffraction pattern, SADP)에 나타나는 spot splitting을 관찰함으로써 알 수 있다<sup>16-18</sup>. Fig. 3은 TEM으로 관찰한 명시야영상

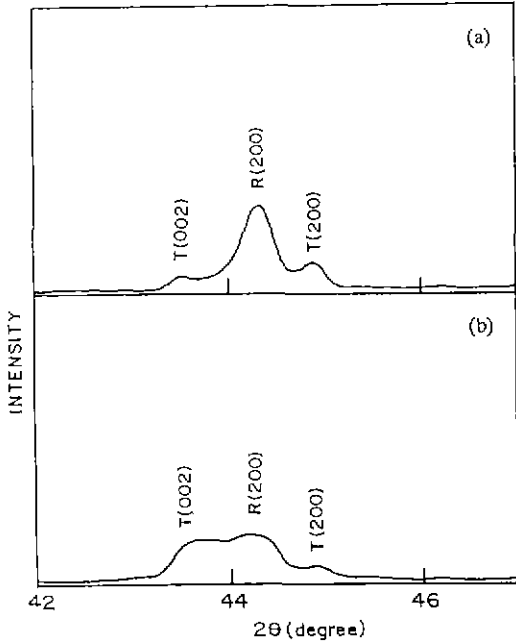


Fig. 2. X-ray diffraction pattern (a) as-sintered and (b) abraded  $Pb(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O_3$  ceramics.

(bright field image)과 SADP이다. 정대축 방향(zone axis direction)이  $\langle 111 \rangle$ 이며 분역벽(domain wall)인 쌍정면(twin plane)이  $\{101\}$ 이다. 입사빔(incident beam)이 쌍정면에 평행하기때문에 명시야영상에서 프링지명암(fringe contrast)이 발견되지 않고 띠모양의 분역을 관찰할 수 있다. 일반적으로 광학현미경이나 SEM에서 관찰되는 분역 폭(domain width)은 층상모양을 갖는 분역들의 2차원적 투영(projection)이므로 대부분이 실제값보다 크다. 그러나 Fig. 3(a)의 명시야영상에서 관찰되는 분역폭은 분역벽이 표면에 수직한 배열을 하고 있으므로 실제 분역폭을 나타내며 약 150 nm이다. Fig. 3(b)에서 볼 수 있는 것처럼 SADP에서 회절점의 분리(spot splitting)를 관찰할 수 있으며 이로 부터 이 분역은 쌍정(twin)으로 된 non-180° 분역(domain)임을 알 수 있다. 그러나 MPB PZT 세라믹스의 정방정상과 능면체정상의 격자(lattice)는 일방정 격자(cubic lattice)에서 변형된 정도가 매우 작기때문에(정방정상의 c/a는 약 1.025이며 능면체정상의 α는 약 89.6°이다.) 이들의 격자상수가 거의 일치하며, 따라서 Fig. 3(b)와 같은 SADP에서 회절점(diffraction spot)들의 거리 및 이들이 이루는 각(angle)을 측정하여 결정구조를 결정하는 것은 실험적 오차를 고려하면 거의 불가능하다. 그러므로 Fig. 3의 분역이 정방정상의 90°

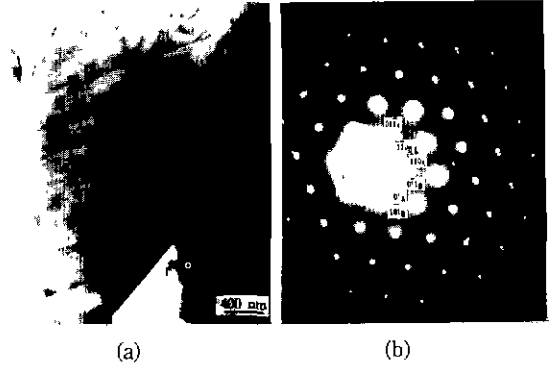


Fig. 3. Bright field image and selected area diffraction pattern to show doublet spot splitting in the  $Pb(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O_3$  ceramics.

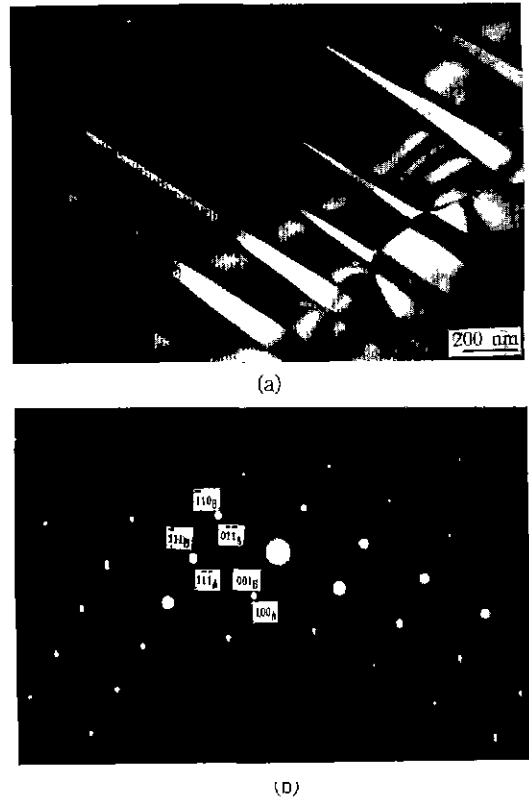


Fig. 4. Bright field image and selected area diffraction pattern to show doublet spot splitting in the other part of  $Pb(Zr_{0.535}Ti_{0.165})O_3$  ceramics.

분역인지 능면체정상의 109° 분역인지는 정확히 구별할 수 없으며 단지 한 종류의 분역으로 되어 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 4는 시편의 또다른 부분을 관찰한 TEM

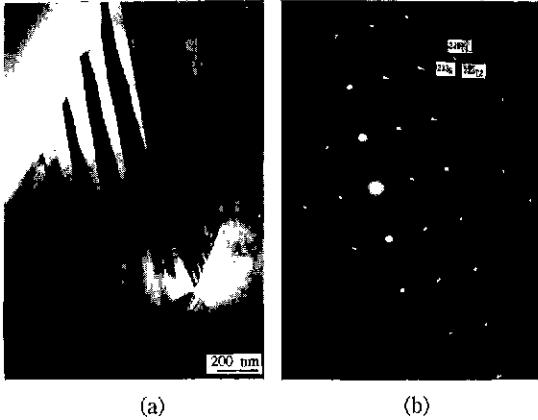


Fig. 5. Bright field image and selected area diffraction pattern to show triplet spot splitting in the Pb (Zr<sub>0.535</sub>Ti<sub>0.465</sub>)O<sub>3</sub> ceramics.

사진이다. 이때의 정대축(zone axis)은  $\langle 110 \rangle$ 이고 분역벽 즉, 쌍정면(twin plane)은  $\{110\}$ 이다. 쌍정면이 입사빔에 평행하지 않고 시편의 표면에 경사지게 놓여 있기 때문에 영상모드 (a)에서 프린지명암(fringe contrast)을 관찰할 수 있으며, (b)의 SADP에서 spot splitting이 일어났음을 알 수 있다. 이로부터 Fig. 4의 (a)에서 볼 수 있는 분역도 역시 non-180° 분역임을 알 수 있으며, 전술한 바와 같이 결정구조는 정확히 결정할 수 없다.

같은 시편의 또 다른 부분을 관찰한 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4와 같이 정대축(zone axis)은  $\langle 110 \rangle$ 이며 분역벽 즉, 쌍정면은  $\{110\}$  면이다. 명시야영상의 프린지명암과 SADP의 회절빔분리를 관찰할 수 있으며 이로부터 non-180° 분역임을 알 수 있다. 한편 Fig. 5(b)의 SADP의 고차회절빔이 3개로 분리(triplet splitting) 되어 있음을 관찰할 수 있다. MPB PZT에서의 이러한 triplet spot splitting은 Lucata 등에 의하여 보고된 바 있다. 그들은 정방정상의 90° 분역에 의한 doublet spot splitting과 능면체정상의 spot이 함께 존재하여 3개의 회절점이 관찰된다고 보고하였다<sup>7,15)</sup>. 이러한 보고로부터 Fig. 5의 (b)에서 관찰되는 triplet spot splitting은 Fig. 5 (a)의 명시야영상에 나타난 부분에 정방정상과 능면체정상의 분역이 함께 존재하기 때문에 발생되었음을 알 수 있으며, 이때의 두 상의 배열은 Lucata 등이 제시한 T-R twin related domain model과 유사하게 되어있다고 생각된다. Fig. 5의 SADP을 토대로 두 상의 배열을 도식적으로 Fig. 6에 나타내었다.

이러한 결과로부터 Fig. 3과 4에서 관찰된 부분은 정방정상 또는 능면체정상의 단일상(single phase)의 분역

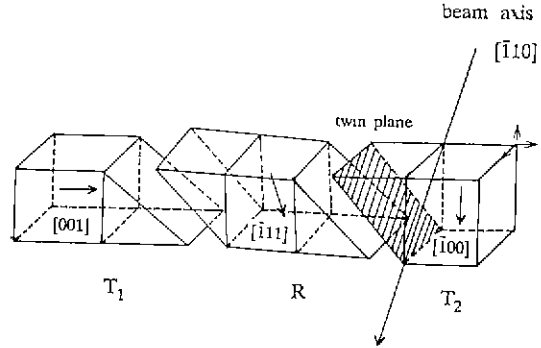


Fig. 6. Domain and phase boundary of the area shown in Fig. 5.

으로 이루어져 있으며, Fig. 5에서 관찰된 부분은 정방정상과 능면체정상의 분역이 서로 교대로 존재하고 있음을 알 수 있다. 즉, MPB PZT 세라믹스내에는 위치에 따라 한 상(정방정상 또는 능면체정상)으로 이루어진 부분이 있고 두 상의 분역이 공존하는 부분이 있다. 이는 Yamamoto 등이 주장한 바와 같이 한 입자(grain)는 단일상(single phase)이며 각 입자마다 결정구조가 다른 배열로 두 상이 공존한다는 모델이나, Lucata가 주장한 시편의 모든 부분에서 정방정상과 능면체정상의 분역이 교대로 존재한다는 모델과 다르다. 이러한 이유는 이들이 시편의 일부분만을 관찰한 결과를 토대로 해석했기 때문이라고 생각되며 실제로는 한 시편내에 단일상으로 된 영역과 두 상의 분역이 교대로 존재하는 영역이 함께 존재한다. 한편 이러한 영역의 크기(dimension)는 정확하게 알 수 없으며 수렴성 빔 회절기술 (convergent beam diffraction technique) 등을 이용한 계속적인 연구가 필요하다고 생각된다.

Lucata 등은 T-T 분역벽과 R-R 분역벽에 대한 탄성 에너지를 계산하여 정방정상과 능면체정상이 공존하는 MPB PZT에서는 정방정상과 능면체정상이 T1RT2RT1-의 배열로 되어있는 것이 가장 낮은 에너지를 가지며, 따라서 모든 입자(gram)는 분극벡터가  $[001] \rightarrow [111] \rightarrow [010] \rightarrow [111] \rightarrow [001]$ 의 순서로 배열된 T1RT2RT1-의 분역 구조로 이루어져 있다고 보고하였다<sup>15)</sup>. 그러나 Lucata의 계산에서는 분역벽의 탄성에너지만이 고려되고, 고상법으로 제조한 PZT 세라믹스에서 상공존의 직접적 원인이 되는 조성의 불균일성(compositional fluctuation)과<sup>19-22)</sup> 상전이시의 내부응력 등들이 고려하지 않았다. 강유전세라믹스는 상전이시 입계에 큰 내부응력이 발생한다. 또한 TEM 관찰을 위해서는 박막의 시편이

필요하므로 기계적 연마와 ion beam milling의 과정을 거치게 되며, 이때 시편은 큰 응력을 받게 된다. 이러한 기계적응력에 의하여 상전이가 발생하며, 이로 인하여 PZT 세라믹스의 상공존 영역이 변화되는 것이 보고된 바 있다<sup>20</sup>. Fig. 2는 TEM 실험에서 사용한 시편의 X-선 회절모양이며 (a)는 소결한 후의 표면, (b)는 이를 SiC No. 1000 연마지로 연마한 후의 표면에 대한 회절 패턴이다. 이미 보고된 바와 같이<sup>23</sup> 연마시의 응력에 의하여  $T \leftrightarrow R$  사이의 상전이가 발생하였음을 알 수 있다. 그러므로 TEM으로 관찰되는 분역 및 상경계 구조는 화학적 조성의 불균일성(compositional fluctuation)과 기계적 응력(상전이시에 발생하는 내부응력이나 시편 준비 과정에서 인가되는 응력)의 두가지 서로 다른 종류의 원인에 의하여 결정된다. 그리고 화학조성의 불균일성에 의하여 두 상이 공존하는 경우는 각 상의 영역이 비교적 넓은 것으로 생각되며, 기계적 응력이 인가되면 단일상 영역에서 상전이가 일어나 두 상이 공존하는 영역으로 바뀌며 이때는 외부응력과 분역력의 탄성에너지를 최소화하기 위하여 Lucata가 제시한 T1RT2RT1-twm related domain 모델과 같은 배열을 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

투과전자현미경(transmission electron microscope)을 이용하여 정방정상과 능면체정상이 공존하는 상경계조성 PZT 세라믹스의 분역(domain)과 상경계(phase boundary)를 관찰하였다. 영상모드(image mode)에서 프린지 명암(fringe contrast)을 관찰하여 non-180° 분역(정방정상의 90° 분역, 능면체정상의 109° 분역)을 확인하였으며 이들의 제한시아 회절패턴(selected area diffraction pattern)으로부터 회절점이 두개로 분리(doublet spot splitting)되는 부분과 회절점이 세개로 분리(triplet spot splitting)되는 부분이 있음을 확인하였다. 이로부터 MPB PZT 세라믹스에는 국부적으로 단일상영역(single phase region)과 두상의 분역이 교대로 배열된 상공존 영역(phase coexistence)이 존재하는 것을 알 수 있었으며, 이는 화학조성의 불균일과 기계적 응력의 서로 다른 두가지 요인에 의하여 두상이 공존하기 때문이라고 판단된다.

#### REFERENCES

1. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, p.136, Academic Press, London & New York,

1971.  
 2. W. Wersing, "Analysis of Phase Mixtures in Ferroelectric Ceramics by Dielectric Measurements," *Ferroelectrics*, **7**, 163-165 (1974).  
 3. P. Ari-Gur and L. Benguigui, "X-ray Study of the PZT Solutions near the Morphotropic Phase Transition," *Solid State Commun.*, **15**, 1077-1079 (1974).  
 4. P. Ari-Gur and L. Benguigui, "Direct Determination of Coexistence Region in the Solid Solutions  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ," *J. Phys D: Appl Phys.*, **8**, 1856-1862 (1975).  
 5. L. Hanh, K. Uchino and S. Nomura, "On the Phenomenon of Morphotropic Tetragonal-Rhombohedral Phase Boundary in the Ferroelectric Ceramics," *Japan. J. Appl. Phys.*, **17**(4), 637-641 (1978).  
 6. S.A. Mabud, "The Morphotropic Phase Boundary in PZT Solid Solutions," *J. Appl Cryst.*, **13**, 211-216 (1980).  
 7. P.G. Lucuta, V. Teodorescu, and F. Vasiliu, "SEM, SAED, and TEM Investigations of Domain Structure in PZT Ceramics at Morphotropic Phase Boundary," *Appl. Phys. A*, **37**, 237-242 (1985).  
 8. T. Kala, "Contribution to the Study of Tetragonal and Rhombohedral Phase Coexistence in the  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  System," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **78**, 277-282 (1983).  
 9. F. Vasiliu, P.G. Lucuta and F. Constantinescu, "Structure-Sintering Temperature Relationship in PZT Solid Solution at the Morphotropic Phase Boundary," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **80**, 637-642 (1983).  
 10. P.G. Lucuta, F. Constantinescu and D. Barb, "Structural Dependence on Sintering Temperature of Lead Zirconate Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10), 533-537 (1985).  
 11. J. Dudek, M.F. Kupriyanov and E.G. Fesenko, "Phase Transition Behavior in the Morphotropic Region of  $(x)PbTiO_3-(0.98-x)PbZrO_3-0.02(PbW_{0.5}Cd_{0.5}O_7)$ ," *Ferroelectrics*, **81**, 249-252 (1988).  
 12. T. Yamamoto, K. Okazaki, M.L. Dass and G. Thomas, "Microstructure and Dielectric Properties at the Morphotropic Phase Boundary (MPB) of  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  System," *Ferroelectrics*, **81**, 331-334 (1988).  
 13. M. Pisarski, "The Influence of Hydrostatic Pressure on the Dielectric Properties of  $Pb(ZrTi)O_3$  Solutions from the Morphotropy Region," *Ferroelectrics*, **81**, 297-300 (1988).  
 14. V.A. Isupov and M. Boudys, "Interaction Between the Domain Boundaries and Regions of the Phases of Different Symmetry in the Grains of the PZT Type Piezoceramics," *Ferroelectrics*, **41**, 111-116 (1982).  
 15. P.G. Lucuta, "Ferroelectric-Domain Structure in Piezoelectric Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **72**(6), 933-937 (1989).  
 16. R. Gevers, P. Delavignette, H. Blank, and S. Amelin-

- cks, "Electron Microscope Transmission Images of Coherent Domain Boundaries," *Phys. Stat. Sol.*, **4**, 383-410 (1964).
17. G. Remaut, R. Gever, A. Lagasse, and S. Amelincks, "Dynamical Theory of the Images of Microtwins as Observed in the Electron Microscope II. Overlapping Domain Wall Boundaries," *Phys. Stat. Sol.*, **10**, 121-139 (1965).
  18. G. Remaut, R. Gever, A. Lagasse, and S. Amelincks, "Dynamical Theory of the Images of Microtwins as Observed in the Electron Microscope III. Observations and Results of Numerical Calculations," *Phys. Stat. Sol.*, **13**, 125-140 (1966).
  19. K. Kakegawa and J. Mohri, "A Compositional Fluctuation and Properties of  $Pb(Zr, Ti)O_3$ ," *Solid State Commun.*, **24**, 769-772 (1977).
  20. Ramji Lal, R. Krishnan and P. Ramakrishnan, "Transition Between Tetragonal and Rhombohedral Phases of PZT Ceramics Prepared from Spray-Dried Powders," *Br. Ceram. Trans. J.*, **87**, 99-102 (1988).
  21. K. Kakegawa, K. Arai, Y. Sasaki and T. Tomizawa, "Homogeneity and Properties of Lead Zirconate Titanate Prepared by Combination of Thermal Spray Decomposition Method with Solid-Phase Reaction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1), C49-52 (1988).
  22. C.I. Cheon and H.G. Kim, "Effect of Chemical Inhomogeneity on Phase Coexistence in  $Pb(Zr, Ti)O_3$  Ceramics at Morphotropic Tetragonal and Rhombohedral Phase Boundary," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(8), 1027-1033 (1990).
  23. C.I. Cheon, and H.G. Kim, "Effect of Abrasion on the Phase Coexistence Region of Tetragonal and Rhombohedral Phase in  $Pb(Zr, Ti)O_3$  Ceramics," *Ferroelectrics*, **110**, 227-234 (1990).