

## La와 Nd가 치환된 PZT 세라믹의 구조 및 전기적 성질

정수철 · 박휴범 · 김 정\* · 김 건 · 김시중

고려대학교 화학과

\*서남대학교 화학과

(1993년 11월 15일 접수)

### Structure and Electric Properties of PZT Ceramics Substituted by La and Nd

Soo-Cheol Jung, Hyu-Bum Park, Jeong Kim\*, Keon Kim and Si-Joong Kim

Department of Chemistry, Korea University

\*Department of Chemistry, Seonam University

(Received November 15, 1993)

#### 요 약

La<sup>3+</sup>와 Nd<sup>3+</sup>을 치환된 PZT 세라믹을 제조하였으며, 그 조성은 [Pb<sub>1-x</sub>(La or Nd)<sub>x</sub>][Zr<sub>0.58</sub>Ti<sub>0.42</sub>]<sub>1-x/4</sub>□<sub>x/4</sub>O<sub>3</sub>(x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.15, 0.20)이다. 결정구조와 미세구조는 XRD와 SEM으로 측정 관찰하였으며, 상온에서의 결정 구조는 치환량의 증가에 따라 마름모정계(rhombohedral), 정방정계(tetragonal), 입방정계(cubic)로 변화하였다. 또한 각 시편의 유전상수, 유전손실 및 압전계수(d<sub>33</sub>)를 측정하였다. 유전특성은 치환되는 이온과 그 양에 따라 변화하였고, 이러한 변화는 결정구조와 조성의 요동으로 설명되었다. 압전계수는 마름모정계와 정방정계의 상경계에 근접한 정방정계 영역에서 가장 컸으며, 이 현상은 분역의 재배열 현상으로 설명할 수 있었다.

#### ABSTRACT

PZT ceramics substituted by La<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> were fabricated according to the formula: [Pb<sub>1-x</sub>(La or Nd)<sub>x</sub>][Zr<sub>0.58</sub>Ti<sub>0.42</sub>]<sub>1-x/4</sub>□<sub>x/4</sub>O<sub>3</sub> (x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.15, 0.20). The crystal structure and microstructure were investigated by XRD and SEM. It was observed that the phase transitions among rhombohedral, tetragonal, and cubic symmetry occurred as the substitutional quantity increased. Dielectric constant, dissipation factor and piezoelectric coefficient (d<sub>33</sub>), of each sample were measured. The dielectric properties were changed as the substitutional quantity of rare earth ion increased. These changes could be explained by crystal structure and compositional fluctuation. Its d<sub>33</sub> was higher at tetragonal region near to phase boundary between rhombohedral and tetragonal, which was explained by reorientation of domain wall.

#### 1. 서 론

PZT는 페로브스카이트 구조를 이루는 강유전성 물질이며, 우수한 압전성을 나타내기 때문에 압전 재료로 실용화되고 있다<sup>1)</sup>. PZT 세라믹제는 마름모정계와 정방정계의 상경계(morphotropic phase boundary, MPB) 조성에서 우수한 압전성을 보이는 것으로 알려져 있으며, 이 계의 압전특성을 개량하고 여러 응용 분야에서의 요구를 만족시키기 위해 여러가지 금속이온들의 치환 효과에 대한 연구가 진행되어 왔다<sup>2)</sup>.

1970년에 Haertling은<sup>3)</sup> A자리에 Pb<sup>2+</sup> 대신 La<sup>3+</sup>을 치환한 (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub> 세라믹계가 우수한 투광성을 나타낸다고 보고한 바 있으며, 이로부터 광 서터, 영상 축적 표시소자, 광 변조기 등으로의 응용을 위한 전기 광학 특성 연구가 진행되어 왔다<sup>4)</sup>. 또한, 전기광학 특성 연구 이외에 유전 특성과<sup>5)</sup> 확산 상전이 현상 및 그 원인에<sup>6)</sup> 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나 이러한 연구들은 주로 PZT의 A자리가 La<sup>3+</sup>으로 치환된 PLZT계, 특히, Zr : Ti의 비가 65 : 35인 계에 집중되어 있다.

A자리를 같은 희토류 이온이지만 이온반경의 차이가

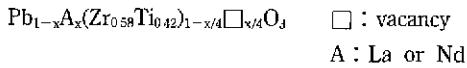
있는  $\text{La}^{3+}$ 와  $\text{Nd}^{3+}$ 로 치환시키는 경우에는 격자구조가 달라질 가능성이 있으며, 이에 따라 전기적 성질도 달라질 것으로 예측된다. 본 연구의 목적은 PZT의 A자리를  $\text{Nd}^{3+}$ 로 치환한 PNZT계에 대한 격자구조 변화와 이에 따른 전기적 성질 변화를 PLZT계와 비교 연구하는 것이다. B자리 조성을 PLZT계에서 격자구조의 변화가 다양한  $\text{Zr} : \text{Ti} = 58 : 42$ 로 고정하고 A자리에서의  $\text{La}^{3+}$ 와  $\text{Nd}^{3+}$ 의 농도를 증가시킨 세라믹체를 제조하고, 이에 대한 격자구조, 미세구조, 유전상수, 유전손실 및 압전계수를 측정 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시편의 준비

본 연구에서 사용한 시약들은  $\text{PbO}$ (99.9%, Aldrich사),  $\text{TiO}_2$ (99.9%, Aldrich사),  $\text{ZrO}_2$ (99%, Fluka사),  $\text{La}_2\text{O}_3$ (99.9%, Aldrich사) 및  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ (99.9%, Aldrich사)이다.

PZT의 A자리가 +3가 이온으로 치환되면 전하 불균형이 일어나므로 전하보상이 필요하며, 빈자리 생성에 의한 전하 보상이 가능하다<sup>7)</sup>. 빈자리는 A자리 및 B자리에서 생성될 수 있으나, 본 연구에서는 아래와 같이 B자리에 빈자리가 생기는 식에 따라 시편을 제조하였으며, 각 시편의 조성을 Table 1에 실었다.



각 시약들은 에탄올과 함께 12시간 동안 불밀로 혼

합시켰으며, 혼합된 시료는 공기 중에서 가열 및 냉각 속도를  $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로 하고  $850^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 하소하였다. 하소된 시료는 알루미늄 유발로 분쇄한 후 결합제로 PVA를 약 3 wt% 첨가하여  $1200 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 가압 성형하였다. 성형된 시편은 Table 1과 같은 조건으로 소결하였으며, 가열 및 냉각속도는 하소 때와 같이  $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로 하였다.

시편을 소결할 때는  $\text{PbO}$ 의 휘발을 막기 위해 분위기를 조정하였으며<sup>8)</sup>, 이때 분위기 분말로는  $\text{PbO}$ 와  $\text{PbZrO}_3$ 을 1 : 10의 비율로 섞어 사용하였다. 또한 시편의 소결성을 향상시키고 고온에서의  $\text{PbO}$  휘발을 고려하여 시편에도 5.5 at.%의  $\text{PbO}$ 를 과량으로 넣어주었다. 여기서 과량으로 첨가하는  $\text{PbO}$ 의 양은 PLZT계의 정상적인 조성의 시편을 열처리한 후에 나타나는 질량 감소로부터 결정하였다.

### 2.2. 기기 및 측정

X-선 회절기는 RIGAKU사 D-MAX IIIB을 사용하였고 X-선원으로는  $\text{Cu K}\alpha_1$ 를 사용하였다. 소결된 시편의 표면은 SEM(JEOL사 JSM 840 A)으로 관찰하였다.

정전용량 및 유전손실의 측정은 소결된 시편의 양쪽 면에 은전극을 부착시킨 후에 KOKUYO사 KC-536 MODEL의 LCR Meter로 1 kHz의 주파수에서 측정하였다. 측정시 저온 영역( $200^\circ\text{C}$  이하)에서는 실리콘 오일 내에서 고온 영역( $200^\circ\text{C}$  이상)에서는 전기로에서, 온도를 증가시키면서 측정하였다. 압전계수( $d_{33}$ )는  $120^\circ\text{C}$ 에서 항전계의 약 3배 정도의 전기장을 가하여 20분간 분극 처리 후에 BERLINCOURT사의 piezo-d meter CPDT 3300를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 격자구조

X선 회절법으로 페로브스카이트상의 형성 여부와 다른 상의 존재를 확인하였다. Fig. 1을 보면 PLZT계에서는 모두 페로브스카이트의 단일상이 형성되었으며, 다른 상에 의한 회절선은 발견되지 않았다. 이는 Schulze 등에<sup>10)</sup> 의해 보고된  $\text{Zr} : \text{Ti}$ 가 60 : 40인 PZT계에서의  $\text{La}^{3+}$  용해도는 20 at.%라는 결과로부터 설명할 수 있다. 또한, PLZT계의 결정구조는  $\text{La}^{3+}$ 의 몰분율이 증가함에 따라 마름모정계(La2)에서 정방정계(La8)를 거쳐 입방정계(La20) 구조로 변화하였으며, 이미 보고된 PLZT계에 대한 상평형도와 잘 일치한다<sup>11)</sup>. PNZT계의 경우(Fig. 2)는  $\text{Nd}^{3+}$ 의 치환량이 많은 조성(Nd15, Nd20)에서  $\text{PbO}$ 와 미지의 상에 의한 회절선들을 관찰할 수 있었다. 또한,

Table 1. Compositions and Sintering Conditions for PLZT and PNZT

		at. %				Sintering Condition
		A Site		B Site		
		Pb	La	Zr	Ti	
PLZT	La2	98	2			1200°C 4 hr
	La5	95	5			
	La8	92	8	58	42	
	La15	85	15			
	La20	80	20			
		Pb	Nd	Zr	Ti	
PNZT	Nd2	98	2			1300°C 4 hr
	Nd5	95	5			
	Nd8	92	8	58	42	
	Nd15	85	15			
	Nd20	80	20			

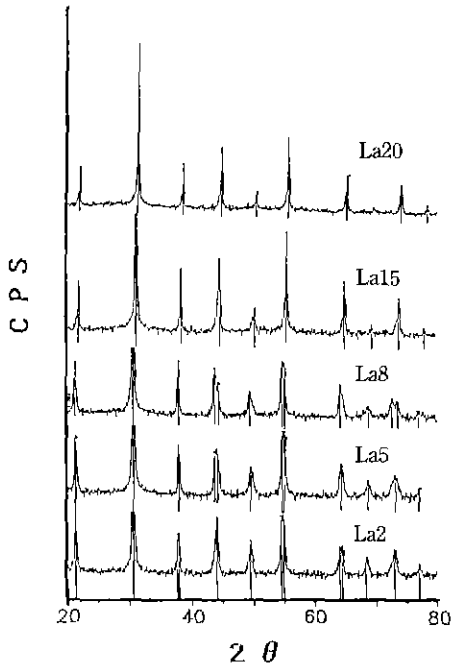


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of sintered PLZT pellets.

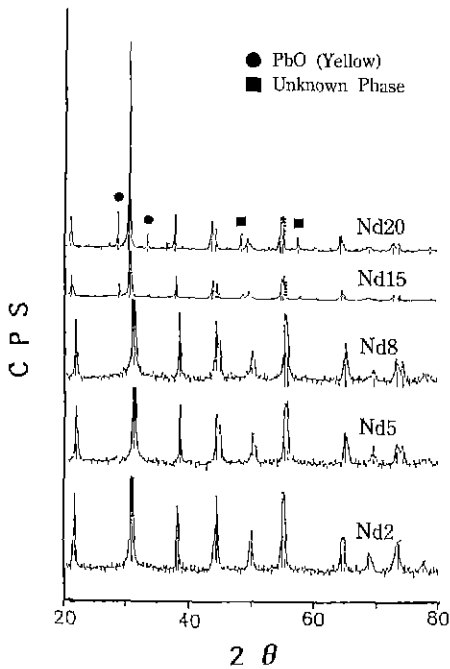


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of sintered PNZT pellets.

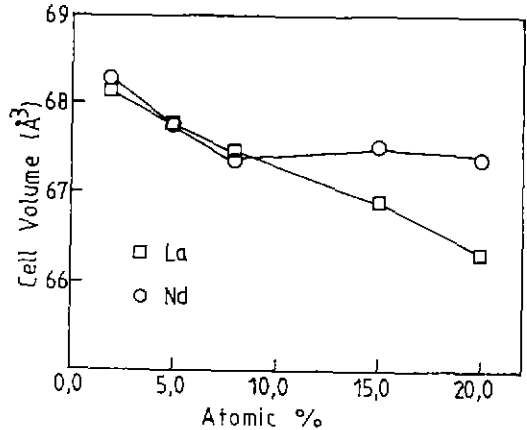


Fig. 3. Variation of unit cell volume with atomic % of La and Nd in A site.

PNZT계에서는 마름모정계에서 정방정계로의 구조변화에 기인하는  $2\theta=44^\circ$ 와  $73^\circ$  부근에서의 회절선 분리가 PLZT계보다 낮은 5 at.(Nd5)에서 나타났으며, 20 at.%까지 유지되는 것을 볼 수 있다. PNZT계는 PLZT계에 비해 낮은 at.%에서 정방정계가 나타나며, PLZT계에서는 입방정계가 나타나는 at.%에서도 정방정계가 유지되었다.

PLZT와 PNZT계에 대한 단위 세포의 부피 변화를 Fig. 3에 도시하였다. 두 계 모두 치환량의 증가에 따라 단위 세포의 부피는 감소하는 경향을 보여주고 있으며, 이는 이온 반경이 큰  $Pb^{2+}(1.49 \text{ \AA})$ 가 이온 반경이 작은  $La^{3+}(1.36 \text{ \AA})$ 나  $Nd^{3+}(1.27 \text{ \AA})$ 로 치환되기 때문으로 판단된다<sup>9)</sup>. PLZT계는 치환량의 증가에 따라 거의 선형적인 단위 세포의 부피 감소를 보여주나,  $Nd^{3+}$ 가 치환되는 경우에는 8 at.% 부근부터 단위 세포의 부피가 더 이상 감소하지 않는 현상을 보여준다. 이런 현상은  $Pb^{2+}$ 와  $Nd^{3+}$ 간의 이온 반경 차이가  $Pb^{2+}$ 와  $La^{3+}$ 간의 차이보다 크므로,  $Nd^{3+}$ 가 PZT에 고용되는 한계가 낮기 때문으로 생각되며, 또한 이것은 PNZT계의 X선 회절 패턴에서 관찰된 미지의 상의 회절선으로도 설명된다<sup>10)</sup>. 즉  $Zr : Ti=58 : 42$ 인 PZT계의 A자리에 대한  $Nd^{3+}$ 의 고용 한계는 약 8 at.% 정도인 것을 알 수 있었다.

### 3.2. 미세구조

시편의 표면에 대한 미세구조를 SEM으로 살펴보았다 (Fig. 4). 입자의 크기는 PZT의 경우에  $10 \mu m$  이상이었으며, PLZT계는 5 at.%에서 PNZT계는 2 at.%에서 가장 작았으며, 그 이상에서는 다시 커지는 것을 관찰할 수

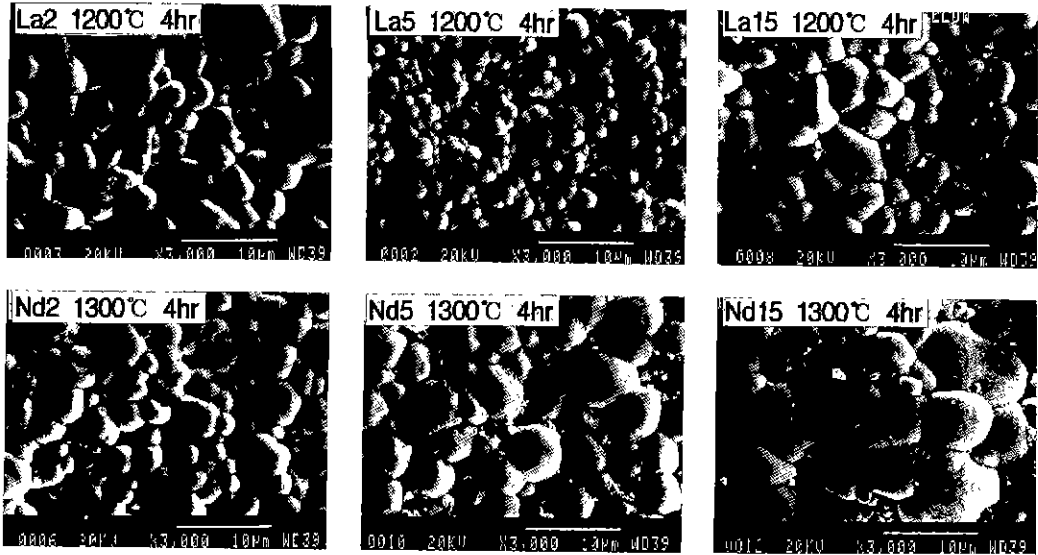


Fig. 4. SEM photographs for PLZT and PNZT pellets.

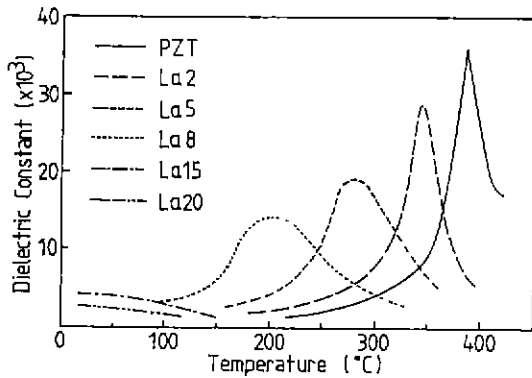


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant for PLZT.

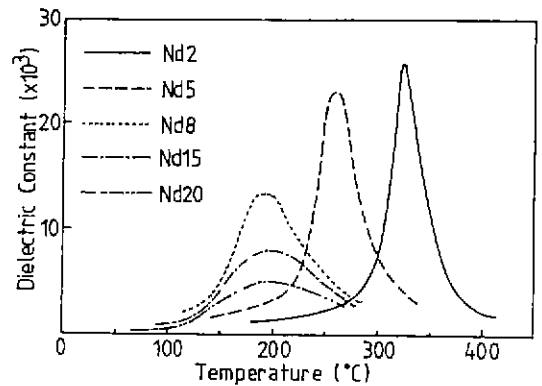


Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constant for PNZT.

있었다. 입자의 크기가 작아지는 현상은 PZT에 몇가지 다른 금속산화물이 혼입될 때도 관찰되는 현상이며<sup>11)</sup> 이는 격자내에 전하와 크기가 다른 이온이 혼입됨에 따라 입자의 성장이 억제되기 때문으로 생각된다. PNZT계의 X선 회절 패턴을 보면 혼입량이 많은 경우(Nd15, Nd20)에 PbO의 회절선을 관찰할 수 있으며, 이는 소결이 완료된 후에도 과잉의 PbO가 남아 있다는 것을 의미한다<sup>5,12)</sup>. 따라서, at.%의 증가에 따라 입자의 크기가 증가하는 현상은 소결될 때 액상으로 존재하는 PbO에 의해 입자의 성장이 더 용이했기 때문으로 추측된다.

### 3.3. 유전특성

소결된 시편의 온도 변화에 따른 유전상수의 변화를 측정하여 Fig. 5와 Fig. 6에 도시하였다. 두 계에 대한 유전상수의 변화를 살펴보면, 대체로 치환량이 증가할수록  $T_c$ 는 낮아지며, 유전상수의 봉우리가 점점 완만해지는 현상을 관찰할 수 있다. 즉  $Pb^{2+}$ 가  $La^{3+}$ 나  $Nd^{3+}$ 로 치환됨에 따라 강유전성인 정방정계에서 상유전성인 입방정계로의 상전이 온도는 감소하며, 상전이는 확산되는 것을 알 수 있었다<sup>9)</sup>.

Fig. 7은 치환량의 증가에 따른  $T_c$ 의 변화를 도시한

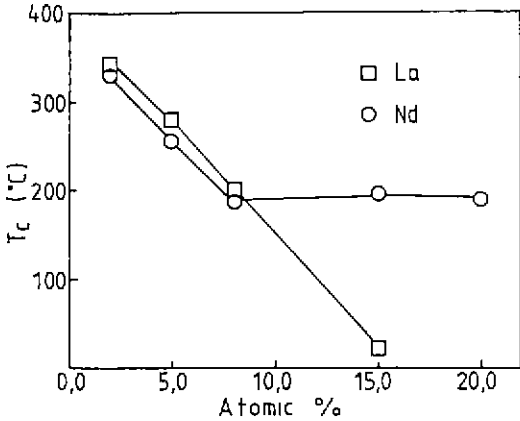


Fig. 7. Variation of  $T_c$  with atomic % of La and Nd in A site.

것이다. PLZT계의 경우  $La^{3+}$ 의 치환량이 증가하면서  $T_c$ 는 점차적으로 감소하고 있다. 이는 치환량이 증가함에 따라 결정구조가 정방정계에서 일방정계로 바뀌면서, 격자의 이방성이 감소하고 등방성이 증가하여 강유전상에서 상유전상으로의 상전이 온도가 감소하기 때문이다<sup>20</sup>. PNZT계의 경우는 8 at.%까지는  $T_c$ 가 감소하다가, 8 at.%부터는  $T_c$ 가 거의 변하지 않고 일정하게 유지되고 있다. 이와같이 조성에 따른  $T_c$ 의 변화에 꺾이는 점이 나타나는 현상은  $Zr : Ti = 63 : 37$ 인 PNZT계에서도<sup>12)</sup> 관찰된 바 있다. 이런 현상은 Fig. 3의 X선 회절분석에 의한 단위세포의 부피 변화와 그 경향이 비슷하다.  $T_c$ 의 감소는 PLZT계와 마찬가지로 등방성의 증가로 설명할 수 있으며,  $T_c$ 가 일정하게 유지되는 것은 PZT의 격자내로 치환되어 들어가던  $Nd^{3+}$ 가 더 이상 고용되지 못하고 다른 상을 형성하기 때문으로 추측된다. 이로부터 PZT에 대한  $Nd^{3+}$ 의 고용한계는 약 8 at.%인 것을 알 수 있다.

두 계 모두 치환량이 증가하면서 유전상수의 봉우리가 점점 넓어지는 확산 상전이(diffuse phase transition) 현상이 관찰되었다. 이런 확산 상전이의 원인은 일반적으로 조성이 균일하지 못하여 격자 내부에  $T_c$ 가 조금씩 다른 영역들이 존재하기 때문이라 알려져 있다<sup>6,13,14)</sup>. PZT 격자의 A자리에 이온 반경과 전하가 다른 이온들이 치환되면서 부분적으로  $T_c$ 가 다른 영역들이 발생하고 이에 따라  $T_c$ 는 넓은 온도 영역으로 분포하게 되므로 유전상수의 봉우리는 넓어지게 된다.

온도 변화에 따른 유전손실의 변화를 Fig. 8과 Fig. 9에 보였다. 유전손실에 영향을 주는 요소로는 기공, 내부 표면, 진동수, 온도, 전기장의 세기 및 분역(domain) 벽의

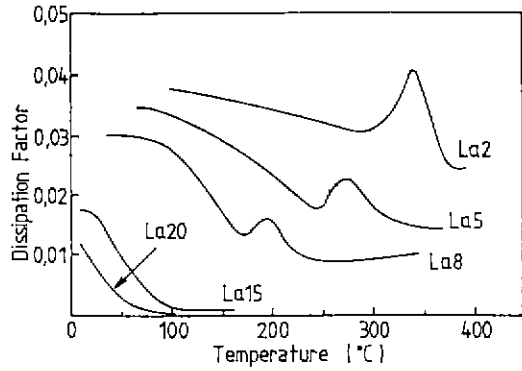


Fig. 8. Temperature dependence of dissipation factor for PLZT.

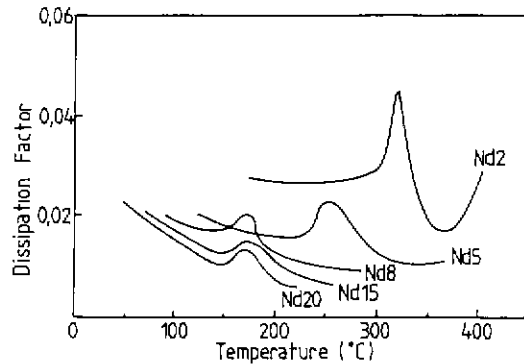


Fig. 9. Temperature dependence of dissipation factor for PNZT.

움직임 등이 있다<sup>12)</sup> 특히 강유전체의  $T_c$  부근에서는 분역 벽의 움직임에 큰 영향을 받으며, 분역 벽의 움직임이 활발해지면 유전손실은 증가한다. 강유전상과 상유전상 간의 상전이가 일어나는 온도, 즉,  $T_c$  부근에서는 분역 벽의 운동이 활발하나  $T_c$  이상에서는 분역이 소멸되므로, 큐리온도보다 약간 낮은 온도에서 유전손실의 봉우리가 나타난다. PLZT계와 PNZT계의 유전손실 변화를 보면 큐리 점보다 약간 낮은 온도에서 유전손실의 봉우리가 관찰되었다.

### 3.4. 압전계수( $d_{33}$ )

Liu 등은<sup>15)</sup> PLZT계에 대한 압전계수( $d_{33}$ ) 값들을 보고한 바 있으며, 압전계수는 마름모정계와 정방정계의 상정계 부근에서 큰 값을 나타내나, 마름모정계보다는 정방정계 쪽으로 약간 치우친 영역에서 더 큰 값을 나

**Table 2.** Piezoelectric Coefficient,  $d_{33}$  ( $10^{-12}$  C/N), of PLZT and PNZT

at.%	PLZT	PNZT
2	210	223
5	356	561
8	543	379
15	0	190
20	0	150

타낸다고 보고한 바 있다. 또한, 그 원인으로는 상경계 영역에서는 분역의 재배열이 용이하기 때문이라 보고하였다.

Table 2에 각 시편의 압전계수를 실었다. PLZT계의 경우는 상경계 영역(La5)에서의 압전계수보다 정방정계 쪽으로 약간 치우친 조성(La8)에서 큰 값의 압전계수가 관찰되었으며, 또한 측정된 압전계수들은 Liu 등에 의해 보고된 값과 잘 일치하고 있다. PNZT계의 경우도 PLZT계와 마찬가지로 상경계 영역(Nd2)보다 정방정계인 Nd5에서 가장 큰 압전계수가 관찰되었다.

#### 4. 결 론

$[\text{Pb}_{1-x}(\text{La or Nd})_x][\text{Zr}_{0.38}\text{Ti}_{0.42}]_{1-x/4}\square_{x/4}\text{O}_3$ 계에 대한 결정구조, 유전특성 및 압전특성에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. PZT에 대한  $\text{La}^{3+}$ 의 고용한계는 20 at.% 이상이며  $\text{Nd}^{3+}$ 는 약 8 at.%이다. PNZT계의 결정구조는 치환량의 증가에 따라 마름모정계에서 정방정계로 바뀌었으나, 입방정계는 나타나지 않았다.

2. 두 계 모두 치환량의 증가에 따라  $T_c$ 는 대체로 감소하는 경향을 보여주었으며, PNZT계의 경우는 8 at.% 이상에서는 일정하게 유지되었고, 상전이는 점차 확산되는 현상을 보였다. 이러한 현상들은 결정구조의 등방성 증가와 조성의 요동으로 설명된다.

3. 압전계수( $d_{33}$ )는 상경계에 근접한 정방정계의 조성에서 가장 큰 값을 보였으며,  $\text{La}^{3+}$ 의 경우는 8 at.%에서,  $\text{Nd}^{3+}$ 의 경우는 5 at.%에서 가장 큰 값을 나타내었다.

#### 감사의 말씀

본 연구는 과학재단의 1992~1993년 목적기초 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. L.M. Levinson, "Electronic Ceramics," Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
2. B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press, London, 1971.
3. G.H. Haertling, "Hot-Pressed Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Ceramics for Electro-Optic Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49**(6), 564-567 (1970).
4. G.H. Haertling and C.E. Land, "Hot-Pressed (Pb, La) (Zr, Ti)O<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1), 1-10 (1971).
5. T.R. Gururaja and E.C. Subbarao, "Dielectric Behaviour of PLZT Ceramics Modified by Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup> and Y<sup>3+</sup> Ions," *Ferroelectrics*, **23**, 101-110 (1980).
6. M. Yokosuka and M. Marutake, "Properties of Tetragonal PLZT with Reference to Its Diffuse Phase Transition," *Jap. J. Appl. Phys.*, **25**(7), 981-992 (1986).
7. K.H. Hardtl, "Distribution of A-site and B-site Vacancies in (Pb, La)(Ti, Zr)O<sub>3</sub> Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(5), 230-231 (1972).
8. G.S. Snow, "Fabrication of Transparent Electrooptic PLZT Ceramics by Atmosphere Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(2), 91-96 (1973).
9. R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767 (1976).
10. W.A. Schulze, T.G. Miller and J.V. Biggers, "Solubility Limit of La in the Lead Zirconate-Titanate System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(1-2), 21-23 (1975).
11. P. Roy-Chowdhury, S.B. Deshpande, "Effect of Dopants on the Microstructure and Lattice Parameters of Lead Zirconate-Titanate Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **22**, 71-79 (1985).
12. J.-Y. Kim, T.-K. Lee and E.K. Lim, "Studies on Fabrication of Translucent Electrooptic Ceramics," *J. Korean Ceram. Soc.*, **22**, 2209-2215 (1985).
13. J.M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors," Gordon and Breach Science Pub., 1985.
14. V.A. Isupov, "Causes of Phase-Transition Broadening and the Nature of Dielectric Polarization Relaxation in Some Ferroelectrics," *Soviet Physics-Solid State*, **5**, 136-140 (1963).
15. S.T. Liu, S.Y. Pai and J. Kyonka, "A Study of Piezoelectric Properties of PLZT Ferroelectric Ceramics," *Ferroelectrics*, **22**, 689-690 (1978).