

PZT 세라믹스에서 $PbZrO_3$ 와 $PbTiO_3$ 첨가에 의한 입계이동과 입자모양 변화

허태무 · 김재석 · 이종봉 · 이호용 · 강석중*
선문대학교 재료금속공학부
*한국과학기술원 재료공학과
(1999년 12월 6일 접수)

Grain Boundary Migration and Grain Shape Change Induced by Alloying of $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$ in PZT Ceramics

Tae-Moo Heo, Jae-Suk Kim, Jong-Bong Lee, Ho-Yong Lee and Suk-Joong L. Kang*

Division of Metallurgical and Materials Engineering, Sunmoon University, Chungnam, Asan, 336-840, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of
Science and Engineering, Chungnam, Taejeon, 305-701, Korea

(Received December 6, 1999)

초 록

$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PZT) 소결체의 연마면 위에 $PbZrO_3$ (PZ)와 $PbTiO_3$ (PT) 입자들을 뿌리고 열처리하였을 때, 뿌려진 입자 주위에서 화학불안정에 의한 입계이동이 일어났다. PZ 입자 주위에서는 빠른 입자성장과 입계굴곡 현상이 관찰되었고, PT 입자 주위에서는 빠른 입자성장은 관찰되지 않았으나 입계굴곡 현상이 심하게 일어났다. 입계굴곡 현상으로 PZT 입자 모양이 둥근 모양에서 길고 불규칙하게 변화했다. Zr/Ti 비가 1.08인 소결체 입자에 비하여, 입계 이동부위에서 Zr/Ti 비는 PZ가 첨가된 경우는 약 1.35, PT가 첨가된 경우는 0.8 정도로 측정되었다. 이러한 결과는 뿌려진 PZ나 PT가 소결체 입자에 고용되면서 입계 이동과 입자 모양변화를 일으켰다는 것을 보여준다. PT가 첨가된 경우, 입계 이동부위의 조성변화가 더 커서 더 큰 정합 변형 에너지가 유도되는 것으로 계산되었다.

ABSTRACT

When $PbZrO_3$ (PZ) and $PbTiO_3$ (PT) particles were scattered on polished surfaces of sintered $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PZT; Zr/Ti=1.08) and then annealed, the PZT grain boundaries migrated. Near the scattered particles, grain boundaries were corrugated and thus the grain shape changed from a normal one to irregular ones. Especially, near the scattered PZ particles, fast grain growth occurred. In the regions swept by moving grain boundaries, the Zr/Ti ratio was measured to be about 1.35 for of PZ scattering and about 0.8 for PT scattering, respectively. This result indicates that the grain boundary migration was induced by alloying of Zr and Ti ions in PZT grains, as in usual diffusion induced grain boundary migration(DIGM). A calculation showed that higher coherency strain energy was induced for PT scattering because of higher alloying of Ti than of Zr

Key words : Diffusion Induced Grain-Boundary Migration, Coherency Strain Energy, Compositional Inhomogeneity, Grain Growth, PZT.

1. 서 론

고상 다결정체내에서 용질원자의 분포가 불균일하거나 고상 다결정체가 새로운 용질원과 접하게 된 경우에 고상의 조성변화는 일반적으로 용질원자의 체적확산을 통하여 일어난다고 알려져 있다. 그러나 많은 재료들에서 화학불안정에 의한 입계이동(chemically induced grain boundary migration (CIGM) 혹은 diffusion induced grain boundary migration (DIGM))에 의해 화학불안정이 해소되는 것이 보고되었다.¹⁻⁴⁾ 화학불안정에 의한 입계이동은 입계를 따른 용질원자의 확산 중에 입계가 이동하면서 입계이동부위에 새로운 조

성의 고용층을 형성하는 현상이다. 그리고 이동하는 입계 선단부의 얇은 정합 확산층에 존재하는 정합 변형 에너지 (coherency strain energy)가 화학불안정에 의한 입계이동의 구동력이라는 것이 밝혀졌다.⁵⁻¹⁰⁾ 일반적인 입성장의 구동력인 모세관력(capillary pressure)과는 달리 정합 변형 에너지는 입계 곡률과 무관한 방향으로 작용하기 때문에 화학불안정에 의한 입계이동은 입계를 물결모양(corrugated shape)으로 변하게 하여 다결정체의 미세조직과 물성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.¹¹⁻¹³⁾ 그리고 화학적불안정에 의한 입계 이동은 체확산에 비하여 입계확산이 우세하게 일어나는 비교적 낮은 온도에서 일어나기 때문에 소결 초기의 치밀화와

입성장에도 영향을 주어 소결체의 최종 미세조직을 변화시킨다고 알려져 있다.

대부분의 전자세라믹 재료들은 기본 조성의 세라믹 재료에 첨가제를 고용시켜 고용체(solid-solution)의 형태로 사용된다. 고용체 조성의 분말은 일반적으로 분말 합성 단계에서나 소결 전의 하소 열처리를 통하여 조성 분포를 균일하게 만든다. 그러나 실제로는 많은 경우에 완전히 균일한 조성의 분말을 만드는 것이 어렵다고 알려져 있어 일반적인 방법으로 만들어진 고용체 조성의 분말에서는 국부적인 조성 불균일은 항상 존재한다고 볼 수 있다. 조성 분포가 불균일한 분말을 소결하는 경우에는 열처리 중에 치밀화와 입성장과 함께 화학적 균질화 과정이 진행된다. 화학적 균질화 과정은 단순한 체확산만으로 진행될 수도 있지만, 용질원자의 입계확산에 따른 체확산이 정합 변형 에너지를 유발하여 화학불안정에 의한 입계이동을 유도할 수도 있다. 열처리 중에 화학불안정에 의한 입계이동이 일어나면 입성장이 촉진되거나 치밀화를 방해하거나 입계를 불결모양으로 변화하게 하여 미세조직을 크게 변화시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 고용체 조성으로 사용되는 전자 세라믹 재료의 소결 중에 조성 분포의 불균일이 미세조직 형성에 어떤 영향을 주는 가를 이해하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 대표적인 강유전성 물질인 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)에서 분말내의 화학적 불균일이 미세조직 형성에 미치는 영향을 조사하였다. Pb(Zr,Ti)O₃ 재료는 PbZrO₃와 PbTiO₃의 고용체이므로 morphotropic phase boundary (MPB) 조성의 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 소결체에 PbZrO₃와 PbTiO₃ 분말을 첨가하여 화학적 불균일을 유도하고 미세조직 변화를 관찰하였다. 화학불안정에 의한 입계이동의 구동력으로 알려져 있는 정합 변형 에너지를 Pb(Zr,Ti)O₃ 계에서 계산하여 정합 변형 에너지의 역할과 화학불안정에 의한 입계이동 현상을 분석하였다.

2. 실험방법

Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (Sakai Chemical Co.; PZT-LQ; 0.2 μm in average particle size) 분말을 에탄올에서 지르코니아 불을 이용하여 불밀링하였다. 건조된 분말은 체가름한 후에 일축 가압성형하여 분말 성형체(직경 10 mm, 높이 2.5 mm)를 만들고 다시 200 MPa 압력으로 1분간 냉간 정수압(cold isostatic pressing)성형하였다. 분말 성형체를 백금판 위에 놓고 1200°C에서 1시간 동안 공기 중에서 소결하였고, 가열과 냉각속도는 250°C/h로 하였다. 소결 중에 PZT 시편으로부터 PbO 휘발을^{14,15)} 억제하기 위해서, PZT 시편을 알루미늄 도가니로 덮고 PbZrO₃ 분위기 분말로 도가니 주위를 채운 후에 다시 알루미늄 도가니로 덮고 소결하였다. 소결된 시편들은 다이아몬드 연마제를 이용하여 0.25 μm까지 미세 연마하였다. 소결체의 미세 연마된 면 위에 PbZrO₃ (PZ; John-

son Matthey Co.; 99.7%)과 PbTiO₃ (PT; Aldrich Chemical Co.; 99%) 분말을 뿌리고 900°C와 1200°C사이에서 열처리하였다. 열처리할 때에도 소결할 때와 같이 PZ 분말로 도가니 주위를 채웠다. 뿌려진 PZ와 PT 분말은 850°C에서 1시간 동안 공기 중에서 소결 후에 분쇄하여 만들었다. 열처리 후에 미세조직은 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였고, 입계이동부위에서 Zr/Ti 비의 변화를 측정하기 위하여 EDS(Energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 화학조성을 분석하였다. 그리고 PZT 분말과 소결체의 상분석을 위하여 XRD(X-ray diffraction)분석을 하였다. Linear intercept method로 평균 입자 크기를 측정하였고, 이차원 평균 intercept length에 1.775를 곱하여 삼차원 입자 크기로 계산하였다.¹⁶⁾

3. 실험결과 및 고찰

3.1. PZT 소결체의 미세구조와 상분석

Fig. 1은 사용한 PZT 분말(A), 1200°C에서 1시간 동안 소결된 PZT 시편(B), 그리고 소결한 후에 1200°C에서 6시간 다시 열처리한 시편(C)의 XRD 분석 결과이다. 그림 1에서 세 회절도형(diffraction patterns)은 서로 일치하며 모두 tetragonal PZT 상의 peaks만으로 구성되어 있다. 45, 55와 65° 부근에서 소결후 cubic 상에서 tetragonal 상으로의 상전이로 인한 peaks의 분리는 소결온도가 높을수록 소결시간이 길어질수록 뚜렷하게 관찰된다.

Fig. 2는 1200°C에서 1시간 동안 소결된 시편을 미세 연마한 후에 동일한 온도에서 30 분(A)과 6시간(B) 동안 다시 열처리한 시편의 표면 미세조직 사진들이다. Fig. 2(A)에서 미세조직은 전체적으로 균일하고 PZT 입자는 둥근 모

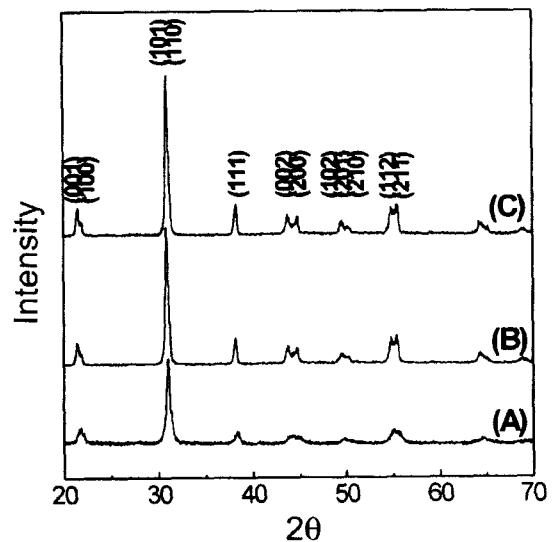


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (A) PZT powder used and PZT samples sintered at 1200°C for (B) 1 h and (C) 7 h in air.

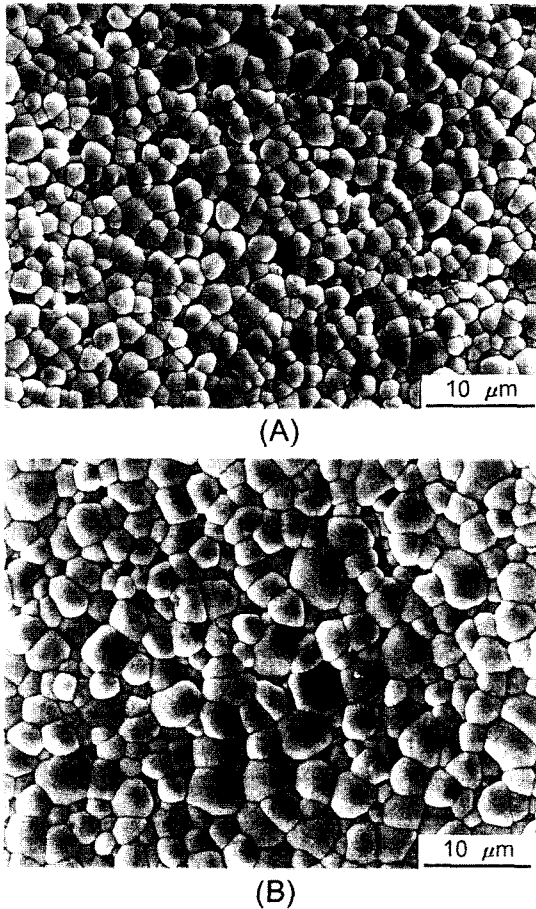


Fig. 2. Surface microstructures of PZT samples annealed at 1200°C for 30 min(A) and 6 h(B) in air after sintering at 1200°C for 1 h in air and then polishing.

양이고 평균 크기는 약 2.5 μm 이다. 1200°C에서 6 시간 동안 열처리한 후에는 평균 입자 크기가 약 4 μm 으로 증가하였으나, 미세조직은 균일하였고 PbO 휘발로 인한 상분해나 입계이동과 같은 미세조직 변화는 관찰할 수 없다. 따라서 그림 1과 2로부터 소결체를 미세연마 후에 1200°C에서 6 시간까지 열처리하더라도 시편 표면에서 균일한 입성장외에는 다른 변화는 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다.

3.2. PbZrO₃ 첨가에 의한 미세조직 변화

Fig. 3은 1200°C에서 1시간 동안 소결된 시편의 연마면 위에 PZ 입자들을 뿌리고 900°C(A), 1000°C(B), 1100°C(C)와 1200°C(D)에서 각각 3시간 동안 열처리한 시편들의 표면 사진들이다. 열처리한 후에 시편 표면에 남아있던 PZ 분말은 미세조직 관찰 전에 제거하였다. Fig. 3(A)에서 둥글게 패여져 있는 부분이 열처리 중에 PZ 분말이 있었던 부분이다. PZ 분말주위에 있는 입자들과 멀리 떨어져 있는 입자들의 크기를 비교하면 PZ 분말주위에 있는 입자들이 더 큰 것을 알 수 있다. 그리고 이러한 입자 크기 차이는 열처리 온도가 증가할수록 더욱 커졌다. 1000°C에서 열처리된

시편에서 뿌려진 PZ 분말에서 수 백 μm 이상 떨어져 있는 부분은 Fig. 2(A)의 조직과 유사하다. 그러나 뿌려진 PZ 분말주위(Fig. 3(B))에서는 상당한 입성장이 일어난 것을 알 수 있다. 1000°C에서 3 시간 동안 열처리된 시편(Fig. 3(B))에서 PZ 분말주위의 입자들은 1200°C에서 6 시간 동안 열처리한 시편(Fig. 2(B))의 입자들보다 더 큰 것으로 관찰되었다.

소결체의 연마면 위에 PZ 입자들을 뿌리고 1000°C이하에서 열처리하였을 때는 PZ 입자들 주위에서 빠른 입성장만이 관찰되었다. 그러나 1100°C이상에서 열처리하였을 때는 PZ 입자들 주위에서 빠른 입 성장과 함께 입자모양 변화가 관찰되었다. 1100°C에서 열처리된 시편(Fig. 3(C))에서 PZ 입자주위는 소결체의 미세조직과는 달리 입자모양이 불규칙하고 입계가 과도형으로 굴곡이져 있었다. Fig. 3(C)와 같은 미세구조는 전체 입계 면적과 에너지를 감소시키는 방향으로 일어나는 일반적인 입성장으로는 형성될 수 없는 미세구조이다. 이러한 미세구조는 일반적인 입성장의 구동력인 모세관력과는 다른 정합 변형 에너지에 의해 입계이동이 일어났을 때 형성되는 전형적인 미세구조로 화학 불안정에 의한 입계이동이 일어났다는 것을 보여 준다. 1200°C에서 3 시간 열처리한 경우(Fig. 3(D))에도 PZ 입자들 주위에서 빠른 입 성장과 화학불안정에 의한 입계이동이 일어나서 입계가 굴곡이지고 입자 모양이 길어지고 불규칙하게 변화하였다. PZ 분말을 뿌리지 않고 1200°C에서 6 시간 열처리한 시편(Fig. 2(B))과 PZ 분말을 뿌리고 1200°C에서 3 시간 열처리한 시편(Fig. 3(D))의 입자크기를 비교하면 열처리 시간은 3 시간 짧았지만 PZ 분말을 뿌린 경우에 입자 크기가 3 배 이상 더 컸다.

Fig. 4는 소결체의 연마면 위에 PZ 분말을 뿌리고 1200°C에서 3 시간 열처리한 시편의 미세조직 사진이다. 열처리 전의 입계의 위치는 thermal grooving 흔적이 남아있는 곳("O"로 표시)이고 열처리 중에 이동한 입계의 위치("M"으로 표시)는 뚜렷이 관찰된다. 열처리중 입계의 이동부위를 중심으로 Fig. 4에 표시된 선상에서 EDS 조성 분석을 하였고, 측정된 Zr과 Ti의 조성비를 Fig. 5에 나타내었다. PZT 입자내부에서는 Zr/Ti 비가 1.05정도로 측정되었으나, 입계이동 부위인 "O"와 "M"사이에서 Zr/Ti 비는 약 1.35 정도로 측정되어 입계이동부위에서 상대적으로 Zr 함량이 높다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 뿌려진 PZ 분말로부터 Zr이 입계를 통하여 PZT로 확산해 들어가서 화학불안정에 의한 입계이동이 일어났고 입성장도 촉진되었다는 것을 보여 준다.

3.3. PbTiO₃ 첨가에 의한 미세조직 변화

Fig. 6은 1200°C에서 1시간 동안 소결된 시편의 연마면 위에 PT 입자들을 뿌리고 900°C(A), 1000°C(B), 1100°C(C, D)와 1200°C(E)에서 각각 3 시간 동안 열처리한 시편들의 표면 사진들이다. 열처리한 후에 시편 표면에 남아있

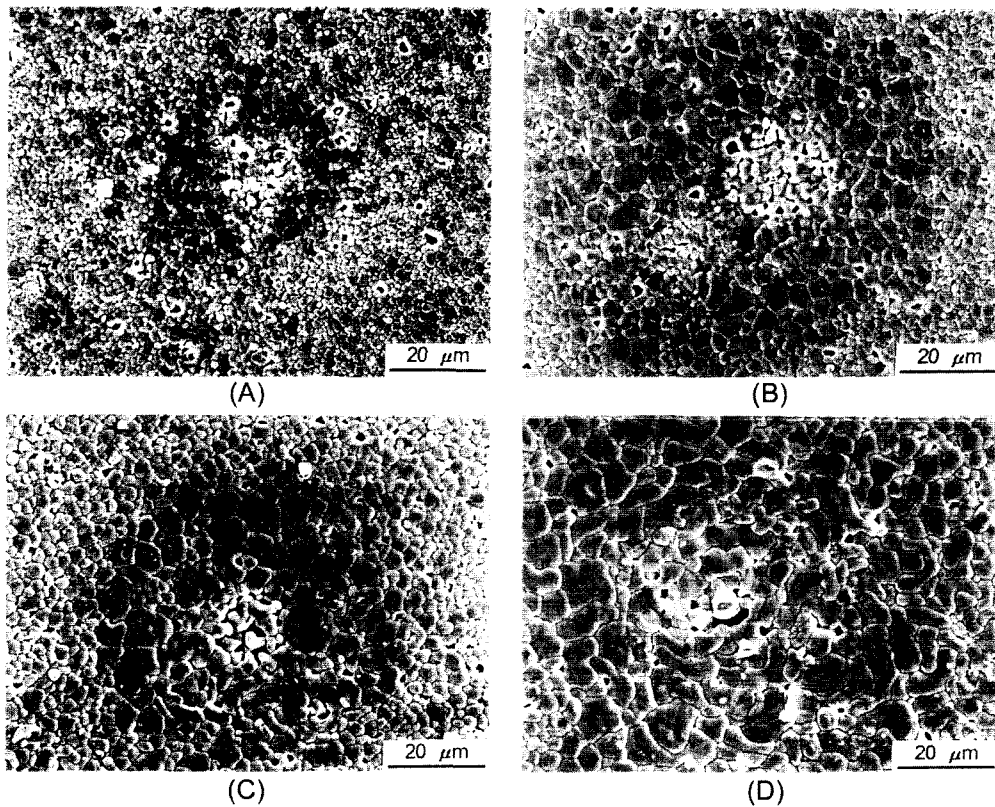


Fig. 3. Surface microstructures of sintered PZT samples annealed with PbZrO₃ particles for 3 h in air at (A) 900°C, (B) 1000°C, (C) 1100°C and (D) 1200°C. PbZrO₃ particles were scattered on polished surfaces before the annealing.

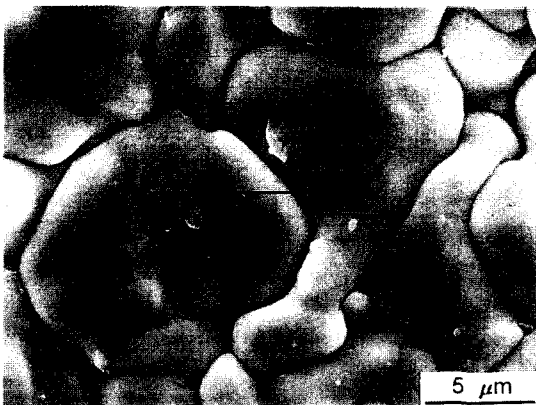


Fig. 4. Surface microstructure of a sintered PZT sample annealed with PbZrO₃ particles at 1200°C for 3 h in air. PbZrO₃ particles were scattered on a polished surface before the annealing.

던 PT 분말은 소결체에 단단하게 붙어있어 PZ의 경우와 같이 미세조직 관찰 전에 완전히 제거할 수는 없었다. Fig. 6에서 밝게 보이는 입자들이 열처리한 후에 완전히 제거되지 않고 남아있는 PT 입자들이다. 900°C(Fig. 6(A))에서나 1000°C(Fig. 6(B))에서 열처리한 경우에는 PT 입자주위에서 빠른 입성장이나 입계의 굴곡현상은 관찰되지 않았고 소결체의 미세조직과 유사하였다. 그러나 1100°C에서 열처리된 경우

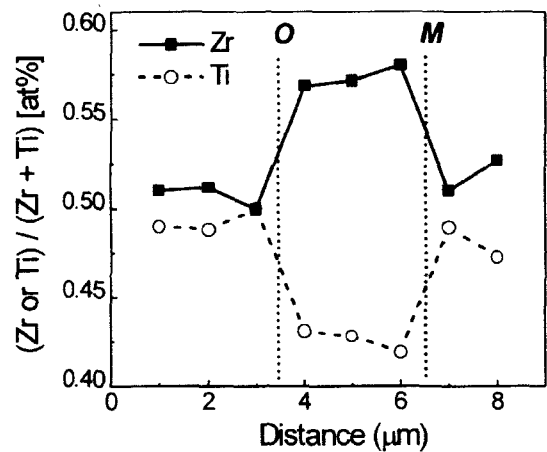


Fig. 5. Measured concentration profiles of Zr/(Zr+Ti) and Ti/(Zr+Ti) [at%] across the migrated region shown in Fig. 4.

(Fig. 6(C, D))에는 PT 분말주위에서 입계가 심하게 굴곡이 되어 입자 모양이 불규칙하게 변화하였다. 그러나 PZ의 경우와는 달리 빠른 입성장은 관찰되지 않았다. 1200°C에서 열처리된 경우(Fig. 6(E))에는 입계가 굴곡지면서 입성장도 촉진되는 양상을 보였다.

소결체의 연마면 위에 PT 분말을 뿌리고 1200°C에서 3시간 열처리한 시편(Fig. 6(E))에서 PT 분말주위의 입자에서 Zr/Ti의 비를 분석하였다. 입계의 굴곡이 심하게 일어난 입

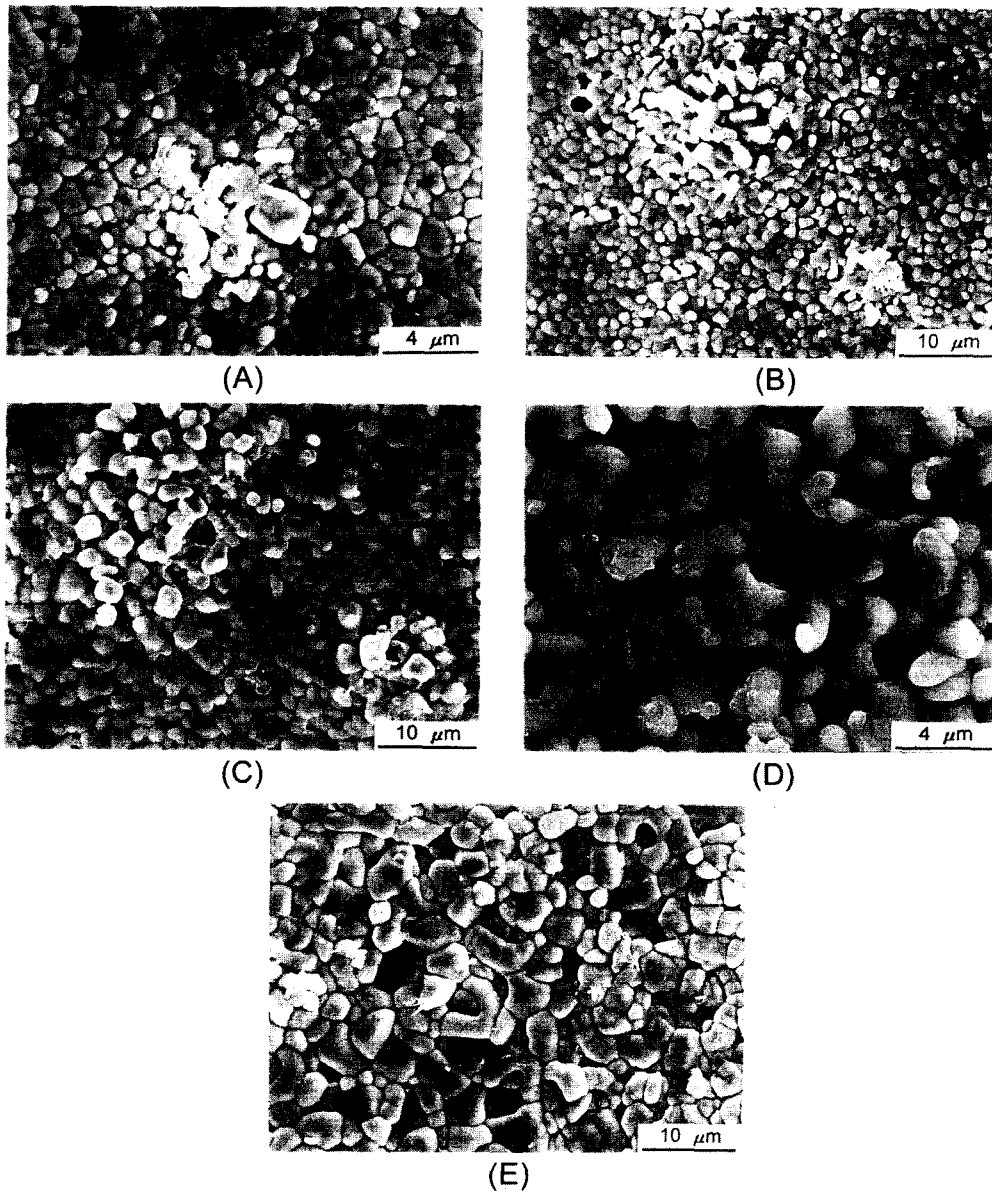


Fig. 6. Surface microstructures of polished of sintered PZT samples annealed with $PbTiO_3$ particles for 3 h in air at (A) 900°C, (B) 1000°C, (C) and (D) 1100°C, and (E) 1200°C. $PbTiO_3$ particles were scattered on polished surfaces before the annealing.

자에서 EDS 조성분석을 하였을 때, 입계근처에서 Zr/Ti의 비가 약 0.8로 측정되었다. 이러한 결과는 열처리 중에 뿌려진 PT 분말에서 Ti가 입계를 통하여 확산되어 PZT 입자로 고용되면서 입자모양을 변화시켰다는 것을 보여 준다. 따라서 입계의 굴곡과 같은 미세조직 변화는 PZ를 첨가한 경우와 같이 화학불안정에 의한 입계이동에 의해 일어났다는 것을 알 수 있다.

4. PZT 계에서 정합 변형 에너지 계산

고상 입자 위에 형성된 얇은 정합 확산층의 정합 변형 에너지(E_c)는 다음과 같이 표현된다.

$$E_c = (1/2)[C_{ijkl}\epsilon_{ij}\epsilon_{kl} - (\sigma_{11}\epsilon_{11} + 2\sigma_{13}\epsilon_{13} + 2\sigma_{12}\epsilon_{12})].^{17)}$$

여기서 C_{ijkl} 은 확산층의 탄성상수이고, ϵ_{ij} 는 고용에 의한 탄성 변형률, ϵ_{ij} 은 해소된 탄성 변형률, σ_{ij} 은 해소된 탄성 응력이다. 입계이동이 일어나는 온도에서 확산층의 탄성상수(C_{ijkl})와 고용에 의한 탄성 변형률(ϵ_{ij}) 값들을 위 식에 대입하면 확산층의 정합 변형 에너지를 계산할 수 있다. 본 연구에서 사용한 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 조성은 약 400°C 이상에서 cubic 상으로 변하기 때문에 정합 변형 에너지 계산을 위해서는 cubic PZT 단결정의 탄성상수 값이 필요하다. 그러나 지금까지 cubic PZT 단결정의 탄성상수 값은 보고된 바가 없기 때문에 cubic PZT 단결정의 탄성상수 값을 이용하여

계산을 할 수 없다. 본 계산에서는 PZT와 같은 perovskite 구조를 가지고 다결정체의 탄성상수 값들이 비슷하다고 알려져 있는 BaTiO₃ 단결정의 탄성상수 값들을 이용하였다. 150°C에서 측정된 cubic BaTiO₃의 탄성상수 값들은 각각 1.7278 (C₁₁₁₁), 0.8196 (C₁₁₂₂)와 1.0823 (C₂₃₂₃) [in 10¹¹ N/m²]으로 알려져 있다.¹⁸⁾

위의 정합 변형 에너지 계산식에서 정합 변형 에너지는 탄성 상수에 일차적으로 비례하나 탄성 변형률에는 제곱에 비례하므로 탄성상수의 변화보다 탄성 변형률의 변화가 정합 변형 에너지에 더 큰 영향을 미친다. PZ와 PT를 첨가한 경우에 입계 이동부위의 조성은 각각 Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O₃ (Zr/Ti=1.35)와 Pb(Zr_{0.44}Ti_{0.56})O₃ (Zr/Ti=0.8)으로 측정되었다. 이러한 입계 이동부위의 조성은 이동하는 입계 선단부의 입자 위에 형성된 정합 확산층의 조성과 일치한다. 따라서 모상 입자의 조성(Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃)과 두 확산층의 조성(Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O₃과 Pb(Zr_{0.44}Ti_{0.56})O₃)의 평형격자상수 값들을 결정하면 정합 확산층의 탄성 변형률을 계산할 수 있다. 그러나 이러한 값들은 보고된 바가 없기 때문에 PbZrO₃-PbTiO₃ 계에서 lattice misfit constant η를 구하여 평형격자상수 값을 계산하였다. PbTiO₃는 약 490°C에서 정방정상에서 입방정상으로 상변태하므로, 입방정상 PbTiO₃의 격자상수는 500°C에서 측정된 3.96Å을 이용하였다.¹⁹⁾ 입방정 PbZrO₃의 격자상수는 400°C까지 측정되었으나²⁰⁾ 500°C에서의 격자상수 값은 보고된 것이 없다. 따라서 250°C에서 400°C까지 측정된 값들을 직선적으로 외삽하여 500°C에서의 격자상수 값을 4.16Å으로 구하였다. 500°C에서 PbTiO₃와 PbZrO₃의 격자상수를 각각 3.96Å과 4.16Å로 정하고 직선적으로 내삽하여 PbZrO₃-PbTiO₃계의 lattice misfit constant η를 4.8×10⁻²로 결정하였다. 이렇게 구해진 값들로부터 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃, Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O₃와 Pb(Zr_{0.44}Ti_{0.56})O₃의 평형격자상수 값들은 각각 4.064Å, 4.076Å과 4.048Å으로 결정하였다. 따라서 PZ와 PT를 첨가했을 때 유도되는 확산층의 변형률(elastic strain)은 각각 -3×10⁻³과 4×10⁻³으로 계산되었다.

위에서 계산된 정합 확산층의 탄성 변형률과 탄성상수 값들(C₁₁₁₁=1.7278; C₁₁₂₂=0.8196; C₂₃₂₃=1.0823 [in 10¹¹ N/m²])을 정합 변형 에너지 계산식에 대입하여 정합 변형 에너지를 계산하였다. 각 결정방향에 따라 계산된 정합 변형 에너지 값들을 정합 변형 에너지도(Coherency strain energy map [CSEM])라고 불리는 도표(Fig. 7)로 표시하였다.^{8,9,17)} 정합 변형 에너지도에서 α축은 <100> 방향과 확산층 표면의 수직 방향과 이루는 각도를 나타내고 β축은 <010> 방향과 확산층 표면의 수직 방향과 이루는 각도를 나타낸다. 그리고 각 방향에 계산된 정합 변형 에너지 값들을 등고선 형태로 표시하였다. Fig. 7(A)는 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 입자에 PZ가 고용이 되어 형성된 Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O₃ 조성의 정합 확산층의 정합 변형 에너지를 나타낸다. 계산된 정합 변형 에너지 값들 중에서 최소값은 (100) 면에서 1.60 [MJ/m³]으로 나타

났고 최대값은 (111) 면에서 2.56 [MJ/m³]으로 나타났다. (110) 면은 2.38 [MJ/m³]을 갖는 것으로 계산되었다. Fig. 7(B)는 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 입자에 PT가 고용이 되어 형성된 Pb(Zr_{0.44}Ti_{0.56})O₃ 조성의 정합 확산층의 정합 변형 에너지를 나타낸다. 계산된 정합 변형 에너지 값들 중에서 최소값은 (100) 면에서 2.84 [MJ/m³]으로 나타났고 최대값은 (111) 면에서 4.55 [MJ/m³]으로 나타났다. (110) 면은 4.23 [MJ/m³]을 갖는 것으로 계산되었다. PZ를 첨가한 경우에 비하여 PT를 첨가한 경우에 정합 확산층의 탄성 변형률은 약 1.3 배 컸고 정합 변형 에너지는 약 1.8 배 더 큰 것으로 계산되었다. 본 계산에서는 PZT 단결정의 탄성 상수 값을 구할 수 없어 BaTiO₃ 단결정의 값을 이용하였다. 그러나 정합 변형 에너지 계산에서 PZ를 첨가한 경우와 PT를 첨가한 경우의 정합 변형 에너지의 비는 정합 확산층의 탄성 변형률의 차이에서 기인하기 때문에 보다 정확한 탄성 상수 값을

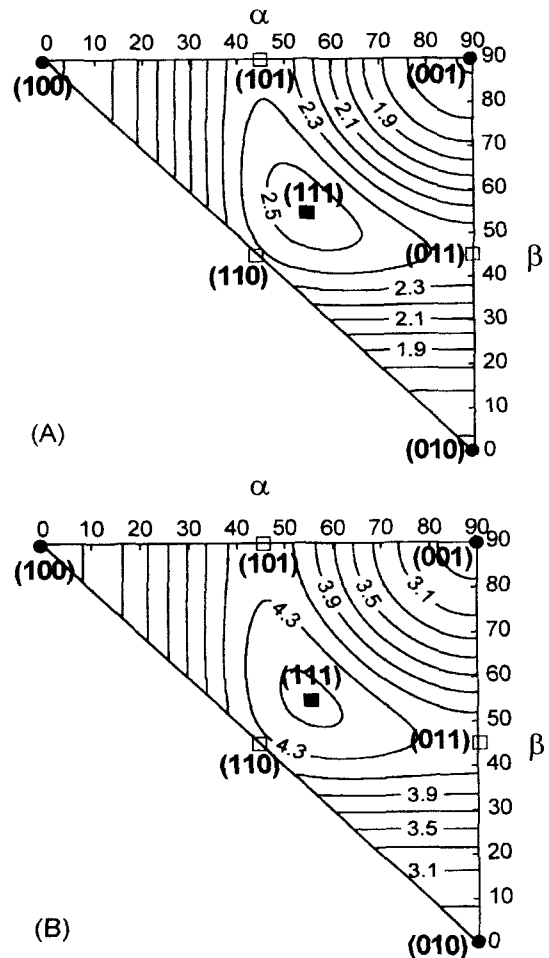


Fig. 7. Calculated coherency strain energy maps (CSEMs in MJ/m³) of (A) Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O₃ and (B) Pb(Zr_{0.44}Ti_{0.56})O₃ coherent diffusional layers with Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃. The axes represent the interplanar angles, α and β. Crystallographic directions with maximum and minimum E_c are represented by □ and ○, respectively.

이용하더라도 두 경우의 정합 변형 에너지의 비는 변하지 않는다. 따라서 본 연구에서 PZ를 첨가한 경우보다 PT를 첨가한 경우에 고용이 더 많이 일어나서 더 큰 정합 변형 에너지가 유도되었음을 알 수 있다.

Fig. 3과 6을 비교하면 PZ를 첨가한 경우는 빠른 입성장과 입계의 굴곡 현상이 동시에 관찰되었으나 PT를 첨가한 경우는 빠른 입성장은 관찰되지 않았으나 입계의 굴곡 현상이 더욱 심하게 일어났다. 이전의 화학불안정에 의한 입계 이동 연구결과에 의하면 큰 정합 변형 에너지가 작용할수록 입계의 굴곡 현상이 심하게 일어난다. 그러므로 본 연구에서 PZ를 첨가한 경우보다 PT를 첨가한 경우에 입성장보다 입계의 굴곡 현상이 더욱 심하게 일어난 것은 PT를 첨가한 경우에 약 1.8 배 더 큰 정합 변형 에너지가 작용하였기 때문으로 생각한다.

5. 결 론

PZT 소결체에 $PbZrO_3$ 와 $PbTiO_3$ 분말을 첨가하여 화학적 불균일을 유도하였을 때 화학불안정에 의한 입계이동이 일어났다. PZ를 첨가한 경우는 $1000^\circ C$ 이하에서 입성장이 촉진되었고, $1100^\circ C$ 에서 $1200^\circ C$ 사이에서는 빠른 입성장과 함께 입계가 굴곡이져 입자 모양 변화가 심하게 일어났다. PT를 첨가한 경우는 $1000^\circ C$ 이하에서는 입계이동이 관찰되지 않았으나 $1100^\circ C$ 이상에서 입계이동이 일어나 입계를 굴곡된 모양으로 변화시키고 입자성장도 촉진하는 것이 관찰되었다. 그리고 입계 이동 부위에서 Zr이나 Ti 이온이 고용된 것으로 추정되었다. 이러한 결과는 유도된 화학적 불균일을 해소하는 화학적 균질화 과정이 화학불안정에 의한 입계 이동에 의해 일어났다는 것을 보여 주는 것이다.

고용체 조성의 분말을 소결하는 경우에 분말의 조성이 균질하지 않거나 열처리 중에 고상의 조성 변화가 유도되면 치밀화와 입성장과 함께 화학적 균질화 반응이 일어난다. 본 연구에서와 같이 화학적 균질화 반응이 화학불안정에 의한 입계이동으로 진행된다면 입성장과 치밀화에 영향을 주고 일 반적인 입성장에 의해 형성되는 미세조직과는 아주 다른 조직이 발달한다. 따라서 고용체 조성의 분말을 소결하는 경우에는 소결 전에 조성 분포를 균일하게 하는 것이 균일한 미세조직을 얻는데 필수적이다. 그리고 화학불안정에 의한 입계이동으로 만들어진 입계의 모양과 조성의 변화는 다결정체의 물성에 직접적으로 영향을 주므로 소결체의 물성 향상에 적극적으로 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술처의 National Research Laboratory (NRL) Program에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. N. Yoon, "Theories and Observations of Chemically Induced Interface Migration," *Int. Mat. Rev.*, **40**, 149-79 (1995).
2. D. N. Yoon, "Chemically Induced Interface Migration in Solids," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19**, 43-58 (1989).
3. C. A. Handwerker, "Diffusion Induced Grain Boundary Migration in Thin Films," pp. 245-322 in *Diffusion Phenomena in Thin Film and Microelectronic Materials*, Edited by D. Gupta and P.S. Ho. Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1988.
4. A. H. King, "Diffusion Induced Grain Boundary Migration," *Inter. Met. Rev.*, **32**, 173-89 (1987).
5. W. H. Rhee and D. N. Yoon, "The Grain Boundary Migration Induced by Diffusional Coherency Strain in Mo-Ni Alloy," *Acta Metall.*, **37**, 221-28 (1989).
6. J. W. Jeong, D. N. Yoon and D. Y. Kim, "Chemically Induced Instability at Interfaces of Cubic ZrO_2 - Y_2O_3 Grains in a Liquid Matrix," *Acta Metall.*, **39**, 1275-79 (1991).
7. K. J. Yoon and S. -J. L. Kang, "Chemical Control of the Grain-boundary Migration of $SrTiO_3$ in the $SrTiO_3$ - $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1641-44 (1993).
8. H. Y. Lee, S.-J. L. Kang, and D. Y. Yoon, "The Effect of Elastic Anisotropy on the Direction and Faceting of Chemically Induced Grain Boundary Migration in Al_2O_3 ," *Acta Metall. Mater.*, **41**, 2497-502 (1993).
9. H. Y. Lee, S.-J. L. Kang, and D. Y. Yoon, "Coherency Strain Energy and the Direction of Chemically Induced Grain Boundary Migration in Al_2O_3 - Cr_2O_3 and Al_2O_3 - Fe_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1301-06 (1994).
10. J. H. Jeon, J. H. Je, and S. -J. L. Kang, "Control of Interface Migration in Melt-infiltrated Niobium-doped Strontium Titanate by Solute Species and Atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 624-28 (1998).
11. J. J. Kim, B. M. Song, D. Y. Kim and D. N. Yoon, "Chemically Induced Grain Boundary Migration and Recrystallization in PLZT Ceramics," *Am. Ceram. Bull.*, **65**, 1390-92 (1986).
12. J. H. Jeon, J. S. Kim, S. -J. L. Kang and M. S. Yang, "Atmosphere Control of Interface Migration and Its Effect on Dielectric Property of CuO-infiltrated Strontium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1499-1503 (1996).
13. J. -S. Kim and S. -J. L. Kang, "Grain Boundary Migration and Dielectric Properties of Semiconducting $SrTiO_3$ in the $SrTiO_3$ - $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1196-1200 (1999).
14. D. A. Northrop, "Vaporization of Lead Zirconate-Lead Titanate Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 141-45 (1967).
15. K. H. Hard, and H. Rau, "PbO Vapor Pressure in the $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ Systems," *Solid State Comm.*, **7**, 41-45 (1969).
16. J. H. Han and D. Y. Kim, "Analysis of the Proportionality Constant Correlating the Mean Intercept Length to the Average Grain Size," *Acta Metall. Mater.*, **43**, 3183-88 (1995).
17. H. Y. Lee and S. -J. L. Kang, "A General Equation of Coherency Strain Energy and Its Application," *Z. Metallkd.*,

- 85, 426 (1994).
18. D. Berlincourt and H. Jaffe, "Elastic and Piezoelectric Coefficients of Single-Crystal Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **111**, 143-148 (1958).
19. K. H. Hellwege and A. M. Hellwege, *Ferroelectrics and Related Substances (Subvolume a: Oxide)*, pp. 360, Springer, Berlin, 1981.
20. K. H. Hellwege and A. M. Hellwege, *Ferroelectrics and Related Substances (Subvolume a: Oxide)*, pp. 370, Springer, Berlin, 1981.