The Study on Phase Transition Pressure of Donor doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Ceramics with Diamond Anvil Cell

Kyung Ho Cho[†], Young Ho Ko, Chang Eui Seo, and Kwang Joo Kim

Agency for Defense Development, The 4th R&D Institute-2, Daejeon 305-600, Korea

(Received July 7, 2011; Revised July 30, 2011; Accepted August 3, 2011)

다이아몬드 앤빌 셀을 이용한 Donor doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 세라믹스의 상전이 압력 연구

조경호[†] · 고영호 · 서창의 · 김광주

국방과학연구소 4기술연구본부 2부

(2011년 7월 7일 접수 ; 2011년 7월 30일 수정 ; 2011년 8월 3일 승인)

ABSTRACT

Investigations of crystal structure and phase transition of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics doped with A-site substitution impurity (La, Nd) or B-site substitution impurity (Sb, Nb) at 2 mol% concentration were carried out. X-ray diffraction patterns of impurities doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics have been measured at pressures up to ~5 GPa with diamond anvil cell and synchrotron radiation. The patterns were obtained at room temperature using methanol-ethanol mixture as pressure-transmitting media. In order to refine the crystal structure, Rietveld analysis has been performed. The structures of impurities doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics are tetragonal in space group $P4mm$ at ambient pressure and are transformed into a cubic phase in space group $Pm\bar{3}m$ as the pressure increases. In this study, when A-site substitution donor La^{3+} or Nd^{3+} ion was added to $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics, the phase transition phenomena showed up at the pressure of 2.5~4.6 GPa, but when B-site substitution donor Nb^{5+} or Sb^{5+} ion was added to it, the phase transition appeared at relatively lower pressure of 1.7~2.6 GPa.

Key words : Diamond anvil cell, Crystal structure, Phase transition, PZT

1. 서 론

$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (이하 PZT) 세라믹스는 PbZrO_3 와 PbTiO_3 의 고용체이며, 상온에서는 비중심대칭(non centrosymmetry)를 갖는 페로브스카이트(perovskite) 구조로 그 결정구조의 특이성으로 인해 우수한 압전특성과 유전특성을 가지기 때문에 여러 조성에서 이를 응용하기 위한 노력이 활발히 진행되고 있다. 특히, ABO_3 방식으로 표현되는 페로브스카이트 구조를 갖는 PZT 세라믹스는 A 위치의 경우 La^{3+} , Nd^{3+} 이온 등의 dopant로, B 위치의 경우는 Nb^{5+} , Sb^{5+} 이온 등의 dopant로 치환될 수 있으며 이러한 dopant doping에 의해 PZT 세라믹스의 특성을 매우 다양하게 변화시킬 수 있기 때문에 dopant를 첨가하는 경우, 온도나 치환정도에 의한 PZT계 세라믹스의 구조나 전기적 성질에 대한 연구는 폭넓게 이루어지고 있다.¹⁻⁶⁾ 그러나 최근 산업 현장이나 군수

분야에서 관심을 끌고 있는 고출력 전원공급기로의 응용을 위한 연구는 상대적으로 매우 미미한 실정이다.

PZT 세라믹스와 같은 강유전체는 소결된 상태에서 쌍극자가 무질서한 배열을 하기 때문에 시편 전체로 볼 때는 압전성을 가지지 않지만, 외부전계를 인가하면 쌍극자가 일정한 방향으로 배열되는 분극이 일어나고, 이때 외부전계를 제거하여도 분극은 일부 남아 잔류분극이 생기게 된다. 이렇게 잔류분극을 가지는 재료에 충격파를 인가하면 분극의 재배열이 일어나거나 비강유전체(nonferroelectric)로의 상전이가 일어나 표면전하가 이완되게 되어 탈분극이 일어나는데 이러한 현상은 고출력 전원공급기로 응용될 수 있으며 이때 상전이가 일어나는 압력은 매우 중요한 요소라 할 수 있다.⁷⁻⁹⁾ 하지만 온도나 조성에 비해 고압하에서의 결정구조에 대한 연구는 많이 부족한 상태이다.^{10,11)}

따라서 본 연구에서는 포항 방사광의 X선과 다이아몬드 앤빌 셀을 이용한 고압 발생 장치를 사용하여 페로브스카이트 구조를 갖는 압전 세라믹 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 세라믹스의 A 위치에 La^{3+} 이온과 Nd^{3+} 이온을 B 위치에 Nb^{5+} 이온과 Sb^{5+} 이온을 각각 소프트 도핑 (soft doping : 치환되는 호스트

[†]Corresponding author : Kyung Ho Cho
E-mail : khcho1014@hanmail.net
Tel : +82-42-821-2755 Fax : +82-42-823-3400

이온보다 더 많은 전하를 갖는 도너 불순물이라 불리며 양전하 센터를 나타냄)한 세라믹스에 대하여 고압에서의 상전이 현상을 측정하여 첨가되는 donor의 종류에 따른 상전이 압력의 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 측정 시료 제조

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 세라믹스에 A-site를 치환하는 La^{3+} 이온과 Nd^{3+} 이온을, 그리고 B-site를 치환하는 Nb^{5+} 이온과 Sb^{5+} 이온을 각각 2 mol% 씩 첨가한 측정 시료를 준비하였다. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 세라믹스에 Pb^{2+} 이온보다 이온가가 큰 2 mol%의 La^{3+} 이온 또는 Nd^{3+} 이온이 A-site를 치환하게 되면 전기중성도를 맞추기 위해 1 mol% Pb vacancy가 생기게 되고, 마찬가지로 Zr^{4+} 나 Ti^{4+} 보다 이온가가 큰 2 mol%의 Sb^{5+} 또는 Nb^{5+} 이온이 B-site를 치환하게 되는 경우도 1 mol%의 vacancy가 생기게 되므로 Table 1과 같은 화학식을 갖는 소결체를 제조하였다. 각각의 소결체는 900°C 에서 하소한 후, 일반 고상반응법에 의해 1275°C 에서 3시간 열처리를 하여 만들었으며 측정을 위해 소결체를 미세 분말 형태로 다시 분쇄하였다.¹³⁾

2.2. 다이아몬드 앤빌 셀을 이용한 고압발생 장치

본 실험에서는 고압하에서의 결정구조를 연구하기 위하

여 포항 방사광의 X선과 다이아몬드 앤빌 셀 장치를 이용하였다. 다이아몬드 앤빌 셀의 기본적인 디자인은 Fig. 1과 같이 중심 부분에 구멍을 뚫은 개스킷을 두 개의 다이아몬드 앤빌 사이에 놓고 개스킷 구멍에 시료를 넣은 후 양쪽에서 다이아몬드를 누르도록 되어 있다. 다이아몬드 앤빌 셀의 압력 측정은 정밀한 계측을 위하여 루비 형광법이라고 하는 분광학적인 방법을 이용하였다.¹²⁾ 루비 형광을 이용하여 고압을 측정하는 실험장치의 개략도는 Fig. 2와 같다.

장치를 구성하는 부품들은 광원으로는 80 mV, 532 nm 파장을 갖는 고체 레이저를 사용하였으며, 광섬유를 이용하여 현미경에 입력되도록 하였다. 구성된 단색화 장치는 초점거리가 320 nm이며, 1800 groove/mm의 회절격자가 장착

Fig. 2. Schematic diagram of the ruby fluorescence method for pressure measurement.

Table 1. Doped PZT Ceramics with Various Ions

Label	Material	Replacement site
La-PZT	$\text{Pb}_{0.97}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{La}_{0.02}\text{O}_3$	A-site
Nd-PZT	$\text{Pb}_{0.97}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{Nd}_{0.02}\text{O}_3$	A-site
Sb-PZT	$\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$	B-site
Nb-PZT	$\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$	B-site

Fig. 1. Schematic diagram of the diamond anvil cell.

Fig. 3. Pressure measuring system by the ruby fluorescence method.

되어 분해능은 0.06 nm 이상, 중심 파장은 400 nm이다. 그리고 2차원 CCD(charge coupled device) 검출기로 검출되는 신호는 GPIB를 이용하여 컴퓨터로 분석할 수 있도록 하여 Fig. 3과 같은 전체 시스템을 구성하였다.

루비 형광의 파장 이동량($\Delta\lambda$)과 압력사이의 관계는 다음 식을 사용하였다.¹³⁾

$$P(\text{GPa}) = \frac{1904}{B} \left[\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^b - 1 \right]$$

여기서, $\Delta\lambda$ 는 파장 이동량으로 nm단위로 표시된 양이고, B는 준 정역학적 조건(quasi-hydrostatic condition)에서는 7.665 이고, 비정역학적인 조건(non-hydrostatic condition)에서는 5.0이다.

2.3. Doped PZT 세라믹스의 고압 X-ray 분석 실험

실험에 사용된 X-선은 포항 가속기연구소의 5A 빔라인의 X-선을 사용하였으며 실험조건은 아래와 같다.

- 에너지 : 20 keV ($\lambda = 0.61992 \text{ \AA}$)
- Double pinhole collimator : $\Phi = 50 \mu\text{m}$
- 시료와 검출기 사이의 거리 : $\sim 300.0 \text{ mm}$
- 앤빌 culet 직경 : $350 \mu\text{m}$
- 개스킷 구멍 직경 : $235 \mu\text{m}$

일반적으로 X-선을 이용한 X-선 회절 측정에 있어서 분해능을 높이기 위하여 Cu 타겟에 의하여 발생하는 $1.54 \text{ \AA}$ 영역의 장 파장을 이용하지만, 다이아몬드 앤빌을 이용한 고압 실험에서는 긴 파장의 X-선을 이용하는 경우, 다이아몬드 앤빌 자체에 의한 X-선의 흡수 때문에 X-선이 다이아몬드 앤빌을 투과하지 못하므로 단 파장의 X-선을 사용하지만, $0.6 \text{ \AA}$ 영역의 단 파장도 55% 밖에 투과하지 못한다.¹⁰⁾ 본 실험에서는 분석을 위하여 미세하게 분쇄된 시료 분말을 미리 압착하여 구멍을 뚫어 놓은 개스킷에

적재시키고, 압력 측정을 위해 루비 볼(직경 $5\sim 10 \mu\text{m}$)을 시료 위에 5~7개 정도 놓았다. 이때 루비 가루가 시료 챔버 밖으로 흘러 나가거나 시료와 섞이는 현상을 방지하기 위하여 주사기를 이용하여 메탄올-에탄올 (4:1) 용액을 개스킷 사이로 소량 주입하였고 압력 측정은 앞에서 설명한 루비 형광의 파장을 측정하여 압력을 측정하는 방법을 사용하였다. 2차원 검출 장치의 자료 처리는 FIT-2D 프로그램을 이용하였다. 그리고 결정구조 해석을 위해서 TOPAS 프로그램을 이용하여 분석하였다.¹⁴⁾

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 세라믹스에 첨가할 수 있는 dopant 중에서 A-site를 치환하는 donor로는 La^{3+} 이온과 Nd^{3+} 이온을, 그리고 B-site를 치환하는 donor로는 Nb^{5+} 이온과 Sb^{5+} 이온을 대표 이온으로 선택하여 각각 2 mol% 첨가시켜 일반 고상반응법에 의해 서로 다른 종류의 soft doping $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 세라믹스를 Table 1과 같이 제조하였다. 모든 실험에서 압력 측정은 메탄올-에탄올을 4:1로 혼합한 압력 매개물을 시료와 함께 적재하여 사용하였고, 루비 형광법을 이용한 압력 측정은 시료 챔버의 가운데 부분과 가운데를 중심으로 위쪽, 아래쪽, 그리고 왼쪽의 3 지점 즉, 모두 4 지점의 압력을 측정하여 평균값을 사용하였다. 압력 측정에 사용된 루비의 양은 시료에 비해 매우 적었고 따라서 루비에 의한 X-선 회절선은 나타나지 않았다. 단지 한 두 곳에 루비 단결정의 반점이 나타났으나 쉽게 구별이 되므로 자료 분석 과정에서 제외시켰다.

Fig. 4와 Fig. 5는 0~5 GPa의 압력 범위에서 압력에 따른 La-PZT, Nd-PZT, Nb-PZT, Sb-PZT 세라믹스의 X-선 회절 특성을 측정한 결과이다. 약 4 GPa의 압력까지 압력을 올려본 결과, A-site나 B-site가 치환된 모든 시료에서 압력에

Fig. 4. X-ray diffraction patterns for La-PZT and Nd-PZT ceramics at pressure up to ~4 GPa.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns for Nb-PZT and Sb-PZT ceramics at pressure up to ~4 GPa.

의해 tetragonal상에서 cubic상으로 phase transition이 발생함을 확인할 수 있었지만 phase transition이 일어나는 압력은 도핑된 이온에 따라 조금씩의 차이가 있었다. A-site 또는 B-site가 치환된 PZT 세라믹스의 결정구조에 대한 해석은 TOPAS 프로그램을 가지고 Rietveld 법을 사용하여 분말의 회절 패턴으로부터 격자 상수 및 결정구조 파라미터를 구하였다.

Fig. 6과 Fig. 7은 서로 다른 이온들로 치환된 doped PZT 세라믹스에 대하여 TOPAS 프로그램을 이용하여 압력에 의한 고압 상전이가 나타나기 전인 tetragonal ($P4mm$) 결정계와 고압 상전이가 나타난 후인 cubic ($Pm\bar{3}m$) 결정계를 이용하여 Rietveld refinement 방법을 적용하여 분석한 결과이다(Table 2, 3).

여기서 주목할 점은 원자 변위 매개변수 (ADP) B_{iso} 들에

대한 값들이다. 보통 전형적인 B_{iso} 값은 $\sim 1.0 \text{ \AA}^2$ 값을 갖지만, 금속 산화물과 같이 단단히 구속된 원자들의 경우는 $\sim 0.5 \text{ \AA}^2$, 유기분자와 같은 분자 화합물들의 경우 $3\sim 5 \text{ \AA}^2$ 값을 갖는다. 하지만, Rietveld refinement 결과에서 알 수 있듯이 금속 산화물로 이루어진 도핑된 PZT 세라믹스의 경우, 일반적인 결과와는 달리 매우 큰 ADP 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 또한 데이터의 신뢰도를 나타내는 R_{wp} , R_{exp} , R_{Bragg} 은 0으로 수렴할수록 결정 구조를 해석한 모델이 global minimum에 도달한 것을 나타내는 반면에, GOF (Goodness of Fit) (χ^2)는 1에 가까울수록 결정 구조를 해석한 모델이 global minimum에 도달한 것을 나타낸다. 하지만, 본 연구에서는 일반적인 Rietveld refinement 결과와 달리 매우 큰 R 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 회절피크의 높이는 단위 체적 내 원자 좌표에 의해 결정되는데, 본 연

Fig. 6. The Rietveld refinement fit to the La-PZT and Nd-PZT ceramics at 0 GPa and phase transition pressure.

Fig. 7. The Rietveld refinement fit to the Sb-PZT and Nb-PZT ceramics at 0 GPa and phase transition pressure.

Table 2. Fractional Atomic Coordinates, Atomic Displacement Parameters and Reliability Factors Obtained for $P4mm$ from the Rietveld Refinement

$R_{wp}=9.96$, $R_{exp}=9.81$, $GOF(\chi^2)=1.02$ and $R_{Bragg}=3.29$ for La-PZT at 0.0 GPa						
site	x	y	z	atom	occ.	$B_{isu}(\text{\AA}^2)$
Pb/La	0	0	0.0048	Pb^{2+}	0.97	1.92
				La^{3+}	0.02	1.92
Zr/Ti	1/2	1/2	0.4999	Zr^{4+}	0.52	1.40
				Ti^{4+}	0.48	1.40
O1	1/2	1/2	0.3096	O^{2-}	1	7.3×10^{-5}
O2	1/2	0	0.3179	O^{2-}	1	7.3×10^{-5}
$R_{wp}=13.78$, $R_{exp}=9.36$, $GOF(\chi^2)=1.47$ and $R_{Bragg}=11.50$ for Nd-PZT at 0.0 GPa						
site	x	y	z	atom	occ.	$B_{isu}(\text{\AA}^2)$
Pb/Nd	0	0	0	Pb^{2+}	0.97	4.59
				Nd^{3+}	0.02	4.59
Zr/Ti	1/2	1/2	0.5382	Zr^{4+}	0.52	5.39
				Ti^{4+}	0.48	5.39
O1	1/2	1/2	0.6279	O^{2-}	1	6.00
O2	1/2	0	0.3285	O^{2-}	1	6.00
$R_{wp}=12.00$, $R_{exp}=10.28$, $GOF(\chi^2)=1.17$ and $R_{Bragg}=4.31$ for Sb-PZT at 0.0 GPa						
site	x	y	z	atom	occ.	$B_{isu}(\text{\AA}^2)$
Pb	0	0	0.0063	Pb^{2+}	0.99	2.70
Zr/Ti/Sb	1/2	1/2	0.4527	Zr^{4+}	0.5096	5.34
				Ti^{4+}	0.4704	5.34
				Sb^{5+}	0.02	5.34
O1	1/2	1/2	0.0521	O^{2-}	1	2.73×10^{-13}
O2	1/2	0	0.5994	O^{2-}	1	2.73×10^{-13}
$R_{wp}=11.81$, $R_{exp}=7.39$, $GOF(\chi^2)=1.60$ and $R_{Bragg}=7.03$ for Nb-PZT at 0.0 GPa						
site	x	y	z	atom	occ.	$B_{isu}(\text{\AA}^2)$
Pb	0	0	0.0223	Pb^{2+}	0.99	4.51
Zr/Ti/Nb	1/2	1/2	0.4713	Zr^{4+}	0.5096	0.47
				Ti^{4+}	0.4704	0.47
				Nb^{5+}	0.02	0.47
O1	1/2	1/2	-0.0452	O^{2-}	1	4.26×10^{-15}
O2	1/2	0	0.3791	O^{2-}	1	4.26×10^{-15}

Table 3. Fractional Atomic Coordinates, 6 Atomic Displacement Parameters and Reliability Factors Obtained for $Pm\bar{3}m$ from the Rietveld Refinement

$R_{wp}=2.25$, $R_{exp}=3.16$, $GOF(\chi^2)=0.71$ and $R_{Bragg}=1.03$ for La-PZT at 4.6 GPa						
site	x	y	z	atom	occ.	$B_{isu}(\text{\AA}^2)$
Pb/La	0	0	0	Pb^{2+}	0.97	6.00
				La^{3+}	0.02	6.00
Zr/Ti	1/2	1/2	1/2	Zr^{4+}	0.52	1.00
				Ti^{4+}	0.48	1.00
O1	1/2	1/2	0	O^{2-}	1	5.42
$R_{wp}=2.26$, $R_{exp}=4.26$, $GOF(\chi^2)=0.53$ and $R_{Bragg}=0.97$ for Nd-PZT at 3.2 GPa						
site	x	y	z	atom	occ.	$B_{isu}(\text{\AA}^2)$
Pb/Nd	0	0	0	Pb^{2+}	0.97	6.00
				Nd^{3+}	0.02	6.00
Zr/Ti	1/2	1/2	1/2	Zr^{4+}	0.52	5.98
				Ti^{4+}	0.48	5.98
O1	1/2	1/2	0	O^{2-}	1	6.00
$R_{wp}=3.68$, $R_{exp}=4.04$, $GOF(\chi^2)=0.91$ and $R_{Bragg}=1.64$ for Sb-PZT at 2.6 GPa						
site	x	y	z	atom	occ.	$B_{isu}(\text{\AA}^2)$
Pb	0	0	0	Pb^{2+}	0.99	6.00
Zr/Ti/Sb	1/2	1/2	1/2	Zr^{4+}	0.5096	5.02
				Ti^{4+}	0.4704	5.02
				Sb^{5+}	0.02	5.02
O1	1/2	1/2	0	O^{2-}	1	6.00
$R_{wp}=3.10$, $R_{exp}=3.95$, $GOF(\chi^2)=0.78$ and $R_{Bragg}=1.49$ for Nb-PZT at 2.5 GPa						
site	x	y	z	atom	occ.	$B_{isu}(\text{\AA}^2)$
Pb	0	0	0	Pb^{2+}	0.99	6.00
Zr/Ti/Nb	1/2	1/2	1/2	Zr^{4+}	0.5096	5.08
				Ti^{4+}	0.4704	5.08
				Nb^{5+}	0.02	5.08
O1	1/2	1/2	0	O^{2-}	1	6.00

구에 이용된 시료에 대해서는 원자 좌표만으로 정확하게 피크 높이를 맞출 수 없었다. TOPAS 프로그램은 이를 해결하기 위하여 ADP를 이용하여 맞추지 못한 여분의 피크 높이

를 맞추기 위하여 큰 ADP 값을 갖는 것으로 생각된다.^{15,16)} 분석 결과, La-PZT 와 Nd-PZT 세라믹스의 경우, phase transition이 3.0~4.6 GPa과 2.5~3.2 GPa의 압력 범위에서

Table 4. Lattice Parameters and Phase Transition Pressure of Doped PZT Ceramics under High Pressure

Material	Measuring Pressure (GPa)	Lattice parameter (Å)			Phase transition Pressure (GPa)
		a	b	c	
La-PZT	0.0	4.0211 ± 0.002	4.0211 ± 0.002	4.1064 ± 0.003	3.0 < P < 4.6
	4.6	4.0397 ± 0.003	4.0397 ± 0.003	4.0397 ± 0.003	
Nd-PZT	0.0	4.0209 ± 0.002	4.0209 ± 0.002	4.1134 ± 0.003	2.5 < P < 3.2
	3.2	4.0398 ± 0.003	4.0398 ± 0.003	4.0398 ± 0.003	
Sb-PZT	0.0	4.0241 ± 0.002	4.0241 ± 0.002	4.1043 ± 0.004	1.7 < P < 2.6
	2.6	4.0461 ± 0.003	4.0461 ± 0.003	4.0461 ± 0.003	
Nb-PZT	0.0	4.0204 ± 0.002	4.0204 ± 0.002	4.1147 ± 0.003	1.9 < P < 2.5
	2.5	4.0280 ± 0.002	4.0280 ± 0.002	4.0280 ± 0.002	

일어났으며, Sb-PZT와 Nb-PZT 세라믹스는 1.7~2.6 GPa와 1.9~2.5 GPa의 압력 범위에서 발생하였다. 이 들 결과로부터, doped PZT 세라믹스의 경우 전체적으로 A-site 보다는 B-site가 donor 이온으로 치환되는 경우 좀 더 낮은 압력 범위에서 phase transition이 발생함을 확인할 수 있었다. Table 4는 다이아몬드 앤빌 셀 고압발생 장치를 이용하여 상온에서 doped PZT 세라믹스에 대한 압력별 격자 상수와 상변이 압력에 대한 측정 결과를 나타낸 것이다.

4. 결 론

본 연구는 포항 방사광 가속기에서 발생하는 고휘도 X-선을 이용하여 각도 분산형 회절법으로 상온에서 Pb_{0.97}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})La_{0.02}O₃, Pb_{0.97}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})Nd_{0.02}O₃, Pb_{0.99}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}Sb_{0.02}O₃ 그리고 Pb_{0.99}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}Nb_{0.02}O₃ 세라믹스에 대하여 약 5 GPa까지 압력에 의한 고압 상전이 현상을 측정하였다. 가압 장치는 전통적인 Mao-Bell 형 다이아몬드 앤빌 셀 고압장치를 사용하였으며, 압력 측정은 루비 형광법을 사용하였고, 회절 패턴은 Mar 345 image plate 면적 검출 장치를 사용하여 20 keV ($\lambda = 0.61992$ Å) 에너지로 측정하였다. 정압 고압에 의한 phase transition 현상은 Pb_{0.97}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})La_{0.02}O₃ 세라믹스의 경우는 3.0~4.6 GPa, Pb_{0.97}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})Nd_{0.02}O₃ 세라믹스는 2.5~3.2 GPa, Pb_{0.99}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}Nb_{0.02}O₃와 Pb_{0.99}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}Sb_{0.02}O₃ 세라믹스의 경우는 각각 1.9~2.5 GPa, 1.7~2.6 GPa의 압력 범위에서 일어남을 확인하였다.

REFERENCES

1. S. Y. Chu, T. Y. Chen, I. T. Tsai, and W. Water, "Doping Effects of Nb Additives on the Piezoelectric and Dielectric Properties of PZT Ceramics and its Application on SAW Device," *Sensors and Actuators A*, **113** 198-203 (2004).
2. R. S. Nasar, M. Cerqueira, E. Longo, J. A. Varela, and A. Beltran, "Experimental and Theoretical Study of the Fer-

- roelectric and Piezoelectric Behavior of Strontium-doped PZT," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 209-18 (2002).
3. M. Pereira, A. G. Peixoto, and M. Gomes, "Effect of Nb Doping on the Microstructural and Electrical Properties of the PZT Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 1353-56 (2001).
4. J. C. Marrero, A. S. Domez, J. S. Blesa, and F. C. Pinar, "Effect of Sintering Condition on Properties of Cr-doped Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ Ceramics," *Bull. Mater. Sci.*, **32** [4] 381-86 (2009).
5. J. Ryu, J. J. Choi, and H. E. Kim, "Effect of Heating Rate on the Sintering Behavior and Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** 902-4 (2001).
6. P. Yang, J. A. Voigt, S. J. Lockwood, M. A. Rodriguez, G. R. Burns, and C. S. Watson, "The Effect of Lead Stoichiometry on the Dielectric Performance of Niobium Modified PZT95/5 Ceramics," *Ceramic Transitions*, **105** 289-98 (2004).
7. S. Kojima, N. Ohta, and X. Dong, "Stability of Antiferroelectric and Ferroelectric Phase in Low Ti Concentration PbZr_{1-x}Ti_xO₃," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** 5674-78 (1999).
8. K. H. Cho, C. E. Seo, and Y. S. Choi, "Effects of Impact Conditions on the Shock Response of PZT-5A Ceramics for FEG Devices," *J. Kor. Phys. Soc.*, **57** [4] 975-79 (2010).
9. R. E. Setchell, "Shock wave Compression of the Ferroelectric Ceramic Pb_{0.99}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})_{0.98}Nb_{0.02}O₃ : Microstructural Effects," *J. Appl. Phys.*, **101** 053525_1-053525_9 (2007).
10. Y. H. Ko, K. J. Kim, K. H. Cho, and C. E. Seo, "X-ray Diffraction Measurement and Equation of State for Piezoelectric Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ (x = 0.1-0.8) under Static Compression," *Curr. Appl. Phys.*, **11** 1024-30 (2011).
11. Y. H. Ko, K. J. Kim, K. H. Cho, and C. E. Seo, "Crystal Structure and Compressibility of Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ Ceramics Under High Pressure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** [6] 1523-26 (2010).
12. J. C. Chervin, B. Canny, and M. Mancinelli, "Ruby-spheres as Pressure Gauge for Optically Transparent High Pressure Cells," *High Press. Res.*, **21** 305-14 (2001).
13. P. M. Bell, J. A. Xu, and H. K. Mao, "Static Compression of Gold and Copper and Calibration of the Ruby Pressure Scale to Pressure to 1.8 Megabars (static RNO)," pp.125-130, In *Shock waves in Condensed Matter*, (ed. Y. M. Gupta), Plenum, New York, 1986.
14. Bruker AXS TOPAS V4.2, "General Profile and Structure

- Analysis Software for Powder Diffraction Data-User Manual,” Karlsruhe, Germany, 2009.
15. C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, M. Milanesio, G. Ferraris, G. Gilli, P. Gilli, G. Zanotti, and M. Catti, “Fundamental of Crystallography-3rd edition,” IUCr texts on crystallography·15, Oxford University Press, 2011.
16. R. A. Young, “The Rietveld method,” IUCr monographs on crystallography·55, Oxford University Press, 1993.