

PMN계 완화형 강유전체에서 전왜특성의 온도 의존성

박재환 · 홍국선 · 박순자

서울대학교 무기재료공학과

Temperature Dependence of the Electric-field-induced Strains in PMN-based Relaxor Ferroelectrics

Jae-Hwan Park, Kug Sun Hong, and Soon Ja Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

요 약 완화형 강유전체의 가장 대표적인 PMN계에서 첨가제의 종류와 함량, 측정 온도, 인가 전계의 형태 등의 변화에 따른 전계인가 변화특성을 광범위하게 조사하였다. Columbite precursor법에 의해 분말을 준비하고 고상소결방법에 의하여 모든 시편을 제조하였다. 순수한 PMN에 첨가제로서 PbTiO_3 와 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 를 첨가한 경우에 완전한 perovskite 구조의 고용체가 형성되었음을 알 수 있었다. $T_{\epsilon_{\max}}$ 이상에서는 전왜적인 변위의 거동을 보여주었고 $T_{\epsilon_{\max}}$ 이하로 내려갈 때는 전체 변위의 크기는 다소 감소하면서 변위의 이력이 크게 발생하는 강유전체의 거동을 보여주었다. 양방향으로 전계를 인가하여 변위를 이용하면 발생 strain은 실온 근방에서 온도에 대하여 안정적이지만 단방향 전계에 따른 변위는 온도에 따라 크기가 크게 변한다는 것을 알 수 있었고 유전상수가 큰 경우가 전왜의 크기 또한 큰 것을 알 수 있었다. 0.9PMN-0.1PT와 0.8PMN-0.2PZT의 경우 최대가 되는 온도는 유전율이 최대가 되는 온도보다 더 낮은 온도에서 나타났다.

Abstract Strains induced by an electric field in PMN-based ferroelectric ceramics were measured under variation of additive, applied field polarity and measuring temperature in the range of $-30^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$. Powders were prepared via a columbite precursor method and the samples were prepared by a conventional solid state sintering. Complete perovskite phases were confirmed by adding additives in the sample. In the paraelectric phase region above the phase transition temperature ($T_{\epsilon_{\max}}$), the electric-field-induced strains show electrostrictive behavior. In the ferroelectric phase region below $T_{\epsilon_{\max}}$, the coercive fields as well as the remanent strains increase. The unipolarly induced strains significantly decrease as the temperature decreases, whereas the bipolarly induced strains rarely change. Thus the temperature stability of bipolar-strain is better than that of the unipolar-strain below $T_{\epsilon_{\max}}$. 0.8PMN-0.2PZT exhibits the largest strain among the samples, which might be attributed to its larger dielectric constant. In 0.8PMN-0.2PZT and 0.9PMN-0.1PT, the temperature of maximum strain was lower than $T_{\epsilon_{\max}}$ by ca. 30°C .

1. 서 론

최근 Pb계 완화형 강유전체에 대한 많은 연구들이 이루어지고 있는데 이는 주로 상온 부근에서의 높은 유전율을 이용하는 고유전율 재료로서의 응용과 정밀 변위제어소자, 가변형 거울 등과 같은 전왜 변위소자로서의 응용이다¹⁻²⁾. 특히 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)계에 대한 많은 연구들이 이루어져 왔는데 이는 몇

몇 첨가제를 넣을 때 안정된 상의 형성 및 높은 유전율 등 좋은 특성을 얻을 수 있기 때문이다³⁻⁵⁾.

이전의 다른 연구자들의 연구들을 통해서도 주로 PMN계 강유전체의 유전적 성질이나 제조 공정에 관한 연구들이 많았다^{3-4, 6-9)}. Perovskite상을 안정화시키기 위한 columbite법 등의 분말 제조 및 조성에 관한 연구⁶⁻⁷⁾, PbTiO_3 (PT)나 BaTiO_3 (BT) 등의 강유전체 첨가에

관한 연구⁵⁻¹³⁾, 첨가제에 따른 유전적 성질의 개선에 관한 연구 등⁶⁻⁸⁾이 이루어져 왔다. 그러나 전계인가 변위특성에 관한 연구는 그다지 많지 않으며 또한 PMN, 0.9PMN-0.1PT에 대하여는 실온에서의 전계인가 변위특성에 대하여 약간의 보고들이 있지만 넓은 온도 범위에 걸쳐 전계인가 변위특성을 조사한 것은 거의 없다. 그러나 실제로 이러한 완화형 강유전체를 변위소자로 사용하려고 할 때 일정한 전계인가에 대하여 발생하는 전왜의 크기가 온도에 따라 어떠한 의존성을 갖는가 하는 것이 대단히 중요한 문제가 된다.

따라서 본 연구에서는 순수한 PMN과 아울러 PMN에 첨가제로서 가장 대표적인 PbTiO_3 와 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 를 각각 첨가한 0.9PMN-0.1PT와 0.8PMN-0.2PZT의 조성에 대하여 $-30^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 까지의 전계인가변위 특성을 조사하였다. PbTiO_3 와 PZT는 PMN계에 대하여 완전고용체를 형성하며 이들을 첨가할 때 순수한 PMN에 비하여 유전특성에 향상되는 것으로 보고된 바 있다^{3-4, 14)}. 첨가제의 함량은 각각 10mol%와 20mol%로 하였으므로 유전율 최대 온도가 상온 부근이 될 것으로 예상되며 상전이가 일어나는 이러한 상온 부근의 온도 영역에서 유전특성의 온도 의존성을 먼저 살펴본 후 전계유기 변위의 온도 의존성을 또한 알아보고자 한다. 각각의 계에 있어서 유전율의 크기 및 온도 의존성과 발생 strain의 크기 및 온도 의존성을 비교하여 어떠한 상관관계가 있는지 알아보려고 하였다.

2. 실험 방법

PMN 소결체를 얻는 방법에는 여러 가지가 있으나^{6-7, 15)} columbite precursor방법은 첨가제의 혼입이 없어 공정의 조절만으로 거의 100%에 가까운 perovskite상을 형성한다는 장점이 있다. 본 연구에서는 columbite precursor법에 의해 모든 시편을 제조하였다. 본 실험에서 사용된 원료분말은 고순도의 특급 시약인 PbO , MgO , Nb_2O_5 , ZrO , 및 TiO_2 (모두 Aldrich Chemical Co., G.R.)이며 이로부터 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-1.0\text{PbTiO}_3$ (0.9PMN-0.1PT), 그리고 $0.8\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.2\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (0.8PMN-0.2PZT) 등의 조성으로 분말을 준비하였다. 먼저 MgO

와 Nb_2O_5 를 혼합하여 MgNb_2O_6 columbite상을 형성하였다. 이 때 MgO 의 경우 5mol%를 과량 첨가하여 columbite상의 형성을 촉진하였다¹⁶⁾. 칭량된 분말을 12시간 동안 ethyl alcohol(Aldrich Chemicals Co., G.R.)과 zirconia ball을 사용하여 폴리에틸렌 용기에서 습식혼합 하였다. 혼합 후 건조기에서 다시 충분히 건조하고 건조된 분말을 100 mesh체로 체거름 한 후 1000°C 에서 4시간 하소하여 MgNb_2O_6 columbite상을 형성하였다. 하소 이후 최종적인 시편의 조성인 PMN, 0.9PMN-0.1PT, 0.8PMN-0.2PZT이 되도록 MgNb_2O_6 columbite와 PbO , ZrO_2 , 및 TiO_2 분말을 칭량하여 다시 12시간 동안 습식혼합하였다. 혼합 후 건조하고 알루미늄 도가니에서 900°C 에서 2시간 하소하였고 하소한 분말을 다시 습식방법으로 분쇄한 후 건조하였다. 준비된 분말을 성형하기 전 성형성을 증진시키기 위해 PVA 바인더 (#020-63165, Osaka Chemical Co., G.R.)를 첨가하였는데 0.5wt%의 함량이 되도록 칭량한 후 2%의 수용액으로 만들었다. PVA용액을 첨가한 이후 100mesh 표준체를 이용하여 조립하였다. 조립된 분말을 지름 12mm의 금형을 이용하여 3×10^7 Pa의 압력으로 일축가압 성형한 후 다시 2×10^6 Pa의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형체는 500°C 에서 2시간 유지하여 PVA 바인더를 제거하였으며 이후 $300^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로 1200°C 까지 승온한 후 1200°C 에서 2시간 소결하였다.

소결할 때 PbO 의 휘발을 억제하기 위해 이중 알루미늄 도가니와 시편과 동일한 분위기의 분말을 깔고 소결하였다. 백금판 위에 시편을 배치한 후 분위기 분말을 덮고 알루미늄 도가니로 덮은 후 다시 그 바깥을 알루미늄 도가니로 덮어서 분위기가 유지되도록 하였다. 분위기 분말을 쓰지 않은 경우에도 소결 밀도 및 물성에 커다란 변화가 없는 것이 확인되었는데 이중 도가니의 밀봉이 잘 이루어질 경우에는 사실상 분위기 분말을 쓰지 않아도 될 것으로 판단된다. 소결한 후 최종적인 시편의 형상이 직경 10mm, 두께 1mm가 되도록 연마하였다. 연마 후 은 페이스트를 시편의 양쪽 면에 바르고 600°C 에서 30분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 전계인가변위의 측정을 위하여 스트레인 게이지 (B-FAE,

Minebea, Japan)를 전극의 한쪽 면에 부착시켰다. Polarization의 측정은 기본적으로는 Sawyer-Tower회로의 원리를 이용하였다¹⁷⁾. 그러나 60Hz의 교류전계 대신에 0.1 Hz의 직류개념 (quasi-DC)의 전계를 사용하였고 strain과 polarization의 측정을 동시에 실시하였다¹⁸⁻¹⁹⁾. 시편과 계이지는 함께 실리콘 오일에 넣어 -30°C~90°C의 온도 범위에서 측정하였다. 온도 강하는 드라이아이스에 의하여 조절하고 온도 상승은 히터에 의하여 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

결정구조 및 미세구조

Fig. 1에는 XRD법에 의한 회절분석 결과를 나타내었다. 0.8PMN-0.2PZT와 0.9PMN-0.1PT의 경우 모두 29°에서 나타나는 (111) pyrochlore peak가 관찰되지 않고 있으며 perovskite peak들이 뚜렷이 관찰되고 있다. PMN의 경우는 (111) pyrochlore peak가 매우 미약하게나마 나타나고 있다. 이것을 통하여 columbite precursor방법을 사용하였으나 순수한 PMN의 경우에 perovskite상의 합성이 100%에는 이르지 못하였고 첨가되는 PT와 PZT에 의하여 perovskite상의 합성이 완결되었음을 볼 수 있다. 또한 31° (110), 44° (200) peak 들은 PT, PZT의 첨가에 따라 약간의 shift가 일어나고 있음을 볼 수 있는데

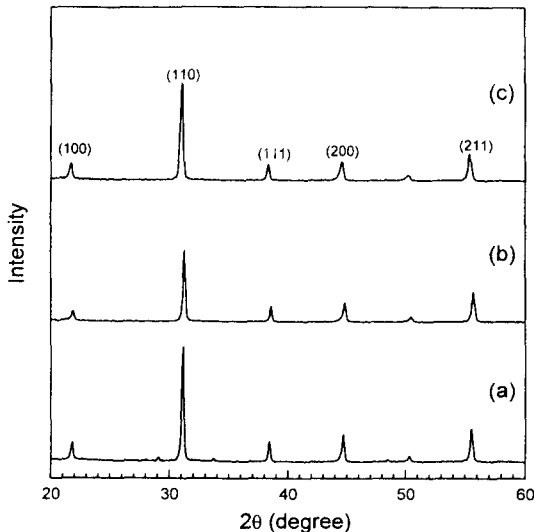


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) PMN, (b) 0.9PMN-0.1PT, (c) 0.8PMN-0.2PZT ceramics.

이를 통해서 세 가지 경우 첨가제의 함량에 따라 모두 완전한 perovskite 구조의 연속적인 고용체가 형성되었음을 추측할 수 있다. 측정된 밀도는 PMN의 경우 7.4 gr/cm³이고 0.9PMN-0.1PT 및 0.8PMN-0.2PZT의 경우 7.6 gr/cm³정도의 값을 나타내었다. 순수 PMN 소결체의 경우 이론 밀도는 8.13 gr/cm³이며 PZT계와는 달리 높은 상대밀도를 얻기가 어려워 보통 90-95%의 상대밀도가 보고되고 있다⁶¹⁾. 본 실험에서도 93%정도의 상대밀도가 얻어졌는데 이는 그다지 높지 않은 밀도로서 유전을 및 발생 변위의 크기면에서 다소 영향을 미쳤을 것이지만 유전을 및 발생 변위의 온도 의존 경향성 면에서는 영향이 없었을 것으로 판단된다.

유전특성

Fig. 2에서 유전상수의 최대값은 순수한 PMN의 경우 13000 정도의 값을 나타내었으며 PT, PZT가 첨가되었을 때 더욱 증가하여 19000, 22000 정도의 값을 나타내었다. 이는 이들 첨가물의 첨가에 따라서 소결성이 증가하는 것과 pyrochlore상에 대한 perovskite상의 비율이 더욱 증가하는 것에 기인한 것으로 많은 문헌에서 보고된 바 있으며^{8, 20)} XRD결과에서도 0.8PMN-0.2PZT와 0.9PMN-0.1PT의 경우에는 pyrochlore peak가 전혀 관찰되지 않았으나 PMN의 경우는 (111) pyrochlore peak가 약간 나타나고 있는 것과는 연관성이 있는 결과이다. 1kHz에서의 최대 유전상수를 나타내는 온도(T_{εmax}로 약함)는 PMN의 경우가 -5°C, 0.9PMN-0.1PT의 경우가 40°C,

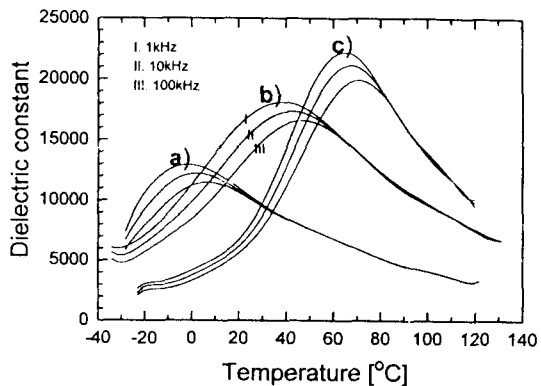


Fig. 2. Temperature dependence of the dielectric constants in PMN (a), 0.9PMN-0.1PT (b), and 0.8PMN-0.2PZT (c) at various frequencies.

0.8PMN-0.2PZT의 경우가 65°C를 보이고 있다. 세 시편 모두 측정 주파수에 따른 현저한 유전율의 relaxation 현상이 관찰되는데 측정 주파수가 한자리수 증가할 때 유전상수의 최대가 되는 온도가 5~10°C 정도 증가하였다. 이상의 결과를 통해서 세 가지 경우 모두 완전한 perovskite 구조의 고용체가 형성되었고 relaxor type의 확산상전이를 나타내는 것을 알 수 있다.

온도에 따른 P-E, S-E plot

세 가지 종류의 시편 가운데서 0.8PMN-0.2PZT계가 유전상수의 최대값이 가장 크게 나타났으므로 이것에 대하여 Fig. 3에서 온도 변화에 따른 전계인가변위 특성(S-E plot)의 변화를 나타내었다. 양방향 (bipolar) 전계가 인가되었을 때 $T_{\epsilon_{max}}$ (0.8PMN-0.2PZT의 경우는 65°C) 이상에서는 전계의 제곱에 비례하는 변위가 얻어지는 전왜적인 (electrostrictive) 경향을 보여주고 있다. 또한 온도가 증가할수록 전체 변위의 크기는 크게 감소함을 볼 수 있다. 온도가 $T_{\epsilon_{max}}$ 이하로 내려갈 때는 전체 변위의 크기는 30°C부근에서 최대

를 보이다가 그 이하의 온도에서는 다소 감소하면서 변위의 이력이 크게 발생하여 -30°C에서는 강유전체의 전형적인 나비형의 S-E plot을 볼 수 있다. 이는 PMN계 perovskite의 구조가 상유전체인 cubic에서 강유전체인 rhombohedral로 전환되면서 자발분극이 형성되었기 때문이다. 단방향 (unipolar) 전계가 인가된 경우는 $T_{\epsilon_{max}}$ 이상의 온도에서는 양방향 전계에 의한 S-E plot과 동일한 양상과 크기를 보이는데 이는 상유전체인 cubic phase에서는 변위가 전계의 극성에 영향을 받지 않기 때문이다. $T_{\epsilon_{max}}$ 이하로 온도가 많이 내려간 -30°C 정도의 온도에서는 양방향 전계에 의한 strain에 비해 매우 작은 strain을 보이며 또한 이력도 작은 것을 볼 수 있다. 이것은 단방향 전계가 인가되는 경우에서는 자발분극의 방향전환이 없기 때문에 이에 수반되는 변위의 발생이 없기 때문이다. 즉, 단방향 전계에 의한 발생 strain의 크기는 양방향 전계에 의한 strain과 비교해 볼 때 잔류변위 (residual strain)만큼이 더 작은 크기로 나타남을 볼 수 있다. 최대 strain은 30°C에서 1.

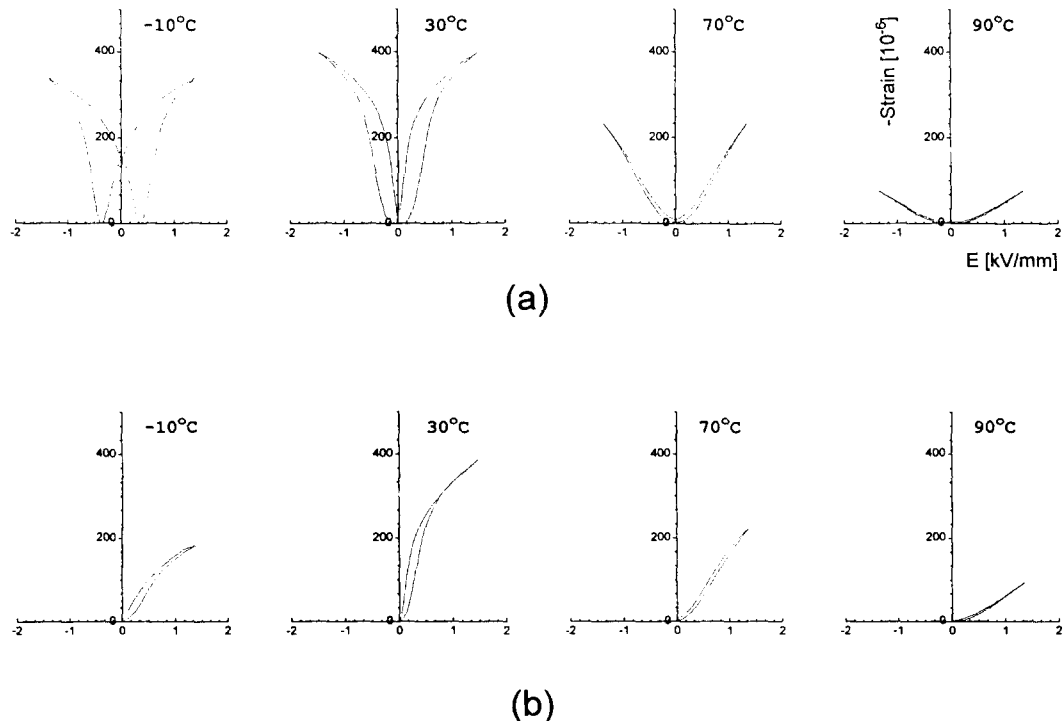


Fig. 3. Plots of transverse strain vs. bipolar- (a) and unipolar- electric field (b) in 0.8PMN-0.2PZT at various temperatures. ($T_{\epsilon_{max}} \approx 65^\circ\text{C}$)

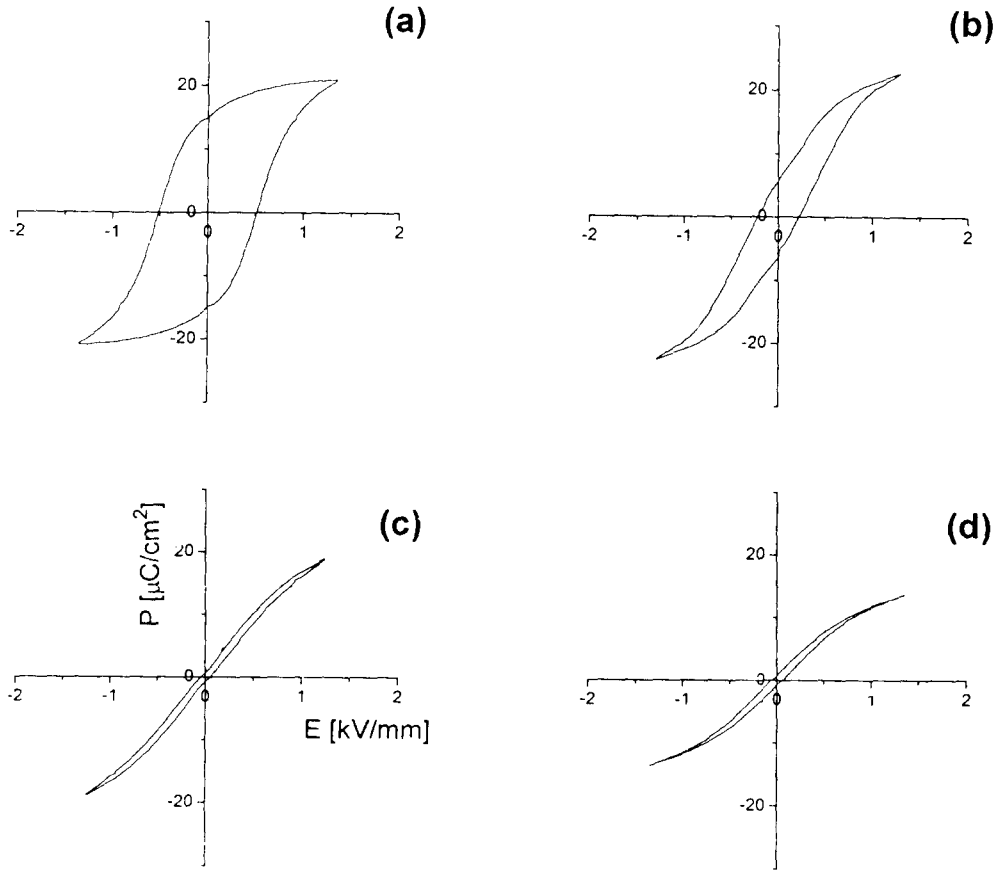


Fig. 4. Plots polarization vs. electric field in 0.8PMN-0.2PZT at -10°C (a) 30°C (b) 70°C (c) 90°C (d) ($T_{\epsilon_{max}}=65^{\circ}\text{C}$)

5kV/mm의 전계가 인가되었을 때 400×10^{-6} 로서 약 0.04%의 변형을 보인 것이다.

Fig. 4에는 온도를 변화시키면서 전계인가에 따른 polarization 특성 (P-E plot)을 0.8PMN-0.2PZT의 경우에 대하여 나타내었는데 Fig. 3과 일관된 경향을 보여주고 있다. 즉, $T_{\epsilon_{max}}$ 이상에서는 상유전체인 cubic상임을 나타내는 직선적 이력곡선을 보이며 $T_{\epsilon_{max}}$ 이하에서는 강유전체의 이력곡선이 나타나고 있다. Polarization의 크기도 $T_{\epsilon_{max}}$ 이상에서는 상당히 감소하며 $T_{\epsilon_{max}}$ 이하에서는 거의 변화가 보이지 않는다. 이는 전왜의 크기가 $S=Q \times P^2$ 의 관계식에 의해서 polarization의 제곱에 비례함을 고려할 때 Fig. 3과 일관된 결과이다.

최대 polarization의 값은 약 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이며 -30°C 에서의 P값은 $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로서 이는 PMN계 강유전체에서 일반적으로 보고되는

값과 비슷한 값이다⁵⁾. 잔류분극의 크기는 온도가 $T_{\epsilon_{max}}$ 이하로 감소하면서 급격하게 증가하는 것이 관찰되는데 이는 S-E plot에서 잔류변위(residual strain)가 증가하는 것과 일관되는 결과이다. 잔류분극과 항전계의 증가는 온도의 감소에 따라 강유전체의 자발분극의 크기가 증가한 것에 기인한다.

온도에 따른 전계유기변위특성

Fig. 5에 0.8PMN-0.2PZT에 대한 전계인가 변위 및 여러 가지 물성의 크기를 온도 변화에 따라 자세히 나타내었다. 양방향 전계인가에 따른 strain(S_m)의 경우 $T_{\epsilon_{max}}(65^{\circ}\text{C})$ 이상에서는 온도의 증가에 따라 급격한 감소를 보이고 있고 $T_{\epsilon_{max}}$ 이하에서는 온도의 감소에 따라 약간 증가하다가 다시 약간 감소를 보이고 있다. 즉 전계인가에 따라 발생하는 strain의 크기가 온도에 따라 변하는 양상은 대략

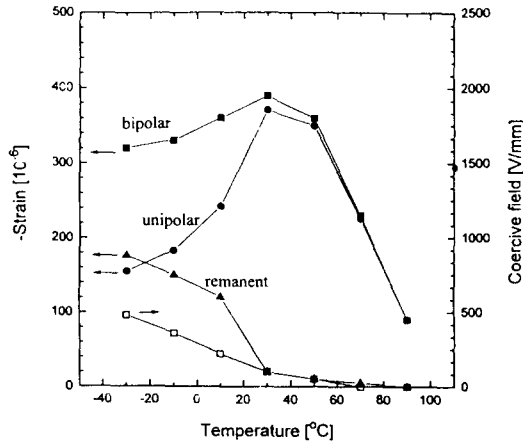


Fig. 5. Temperature dependence of the magnitudes of coercive field, remanent strain, bipolarly and unipolarly induced strains in 0.8PMN-0.2PZT. ($T_{\epsilon_{max}}=65^{\circ}\text{C}$) An electric field of 1.5kV/mm was applied.

유전율이 온도에 따라 변하는 양상과 비슷하게 나타나는 경향이지만 strain이 최대로 나타나는 온도($T_{\epsilon_{max}}$ 로 약함)는 정확하게 $T_{\epsilon_{max}}$ 와 일치하는 것이 아니라 약 30°C 정도 아래에서 나타나고 있다. 이것은 다른 연구자들의 결과에서도 많이 관찰된 바 있는 결과로서 완화형 강유전체에서는 $T_{\epsilon_{max}}$ 보다도 더 낮은 온도에서 macrodomain구조에서 microdomain구조로의 전이가 일어나기 때문으로 알려져 있다²¹⁾. 즉 초전전류가 최대가 되는 온도, P-E plot상에서 peak polarization이 최대가 되는 온도가 모두 $T_{\epsilon_{max}}$ 보다도 수십도 아래에서 나타나는 것으로 보고되고 있다. 전계인가에 따른 변위의 발생은 전계인가에 따른 polarization의 발생과 직접적으로 연관되므로 본 연구에서 $T_{S_{max}}$ 가 $T_{\epsilon_{max}}$ 와 일치하는 것이 아니라 약 30°C 정도 아래에서 나타났다고 판단된다.

단방향 전계인가에 따른 strain (S_{uni})의 경우는 $T_{\epsilon_{max}}$ 이상의 영역에서는 S_b 과 같은 경향과 같은 크기를 보이고 있으나 $T_{\epsilon_{max}}$ 이하에서는 S_b 에 비하여 급격한 감소를 보이고 있다. 이것은 상전이 온도영역 이하로 온도가 내려갈 때 강유전상의 자발분극의 크기가 증가하지만 단방향 전계가 인가되는 경우에는 자발분극의 방향전환이 없기 때문에 이에 수반되는 변위의 발생이 없기 때문이다. 즉, 단방향 전계에 의한 발생 strain의 크기는 양방

향 전계에 의한 strain과 비교해 볼 때 잔류 변위(residual strain)만큼이 더 작은 크기로 나타남을 볼 수 있다. 이것은 그림에서 전 온도 구간에서 확인되는데 $T_{S_{max}}$ 아래의 온도에서는 잔류변위 (S_r)과 항전계의 값이 계속 증가하고 S_{uni} 의 크기는 S_b 에서 S_r 을 뺀 값과 비슷함을 Fig. 5에서 볼 수 있다. 이를 통하여 양방향으로 전계를 인가하여 변위를 이용하면 발생 strain은 실온 근방에서 온도에 대하여 안정적이지만 단방향 전계에 따른 변위는 온도에 따라 크기가 크게 변한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6에는 계산된 전왜정수($-Q_{12}(\text{eff})$)의 온도 의존성을 나타내었다. Polarization은 전계인가 방향으로 얻었고 strain의 수평 방향으로 얻었으므로 항상 전계에 대하여 수축하게 되어 있어가는 전왜정수는 $-Q_{12}$ 가 된다. 그리고 그 값이 1.5kV/mm의 단방향 전계를 인가했을 때 나타나는 peak strain과 peak polarization으로부터 구해졌기 때문에 effective $-Q_{12}$ 로 표시하였다. 상전이온도 근방에서 얻어지고 있는 값들은 기존의 보고된 값과 비슷하게 일치하게 나타났다. 또한 상전이온도 이하의 영역으로 온도가 낮아질수록 급격하게 $Q_{12}(\text{eff})$ 가 증가하기 있는데 이것은 강유전성이 증가하는 것과 관련된 것으로 여겨지며 이러한 경향도 이미 보고된 바 있다⁹⁾.

Fig. 7에서 0.9PMN-0.1PT의 경우에도 $T_{S_{max}}$

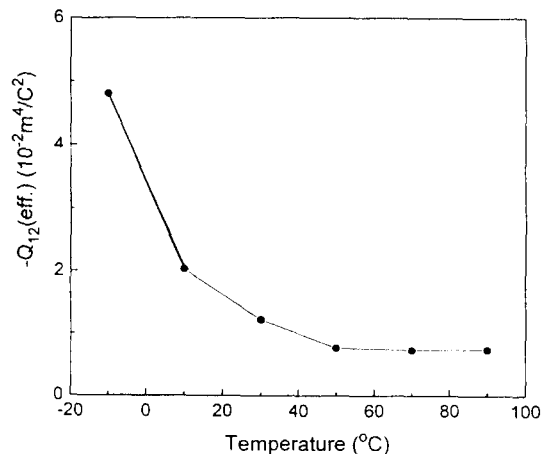


Fig. 6. Temperature dependence of effective electrostrictive coefficients ($-Q_{12}(\text{eff})$) calculated from $-S_{uni}$ and P_{uni} ($-Q_{12}(\text{eff}) = -S_z/P_1^2$)

이상에서는 온도 증가에 따라 S_b 가 급격히 감소하며 T_{smax} 이하에서도 다소 감소하였다. 이 때 역시 0.8PMN-0.2PZT의 경우와 마찬가지로 $T_{\epsilon_{max}}$ 보다 30°C 낮은 10°C에서 strain의 최대치가 관찰되었고 그 밖의 경향은 0.8PMN-0.2PZT의 경우와 같은 결과를 보여주었다. 최대 strain은 10°C에서 1.5kV/mm의 전계인가에 대하여 370×10^{-6} 정도의 값이 얻어 졌다. 동일한 전계인가에 대해서 0.8PMN-0.2PZT에 비하여 10% 정도가 작은 변위를 나타내었는

데 이는 최대 유전율이 0.9PMN-0.1PT계가 0.8PMN-0.2PZT계에 비하여 더 작은 것과 관련이 있다고 판단된다. 즉 유전상수가 큰 경우가 전왜의 크기도 우수하게 나타났다고 볼 수 있다.

Fig. 8에서 PMN의 경우는 -30°C까지 strain의 최대 온도가 관찰되지 않았고 -30°C에서의 strain의 최대값은 1.5kV/mm의 전계인가에 대하여 120×10^{-6} 정도의 값이 얻어졌다. 전체적으로 발생 strain의 온도에 따른 변화는 유전율이 온도에 따라 변하는 양상과 비슷하였다. 순수한 PMN의 발생 strain은 PT나 PZT 등이 첨가된 경우보다 매우 낮은 것을 볼 수 있다. 세가지 계를 동시에 고려해 보면 유전특성이 우수한 계가 전왜의 크기 또한 큰 것으로 볼 수 있다. Strain의 최대값이 나타나는 온도에 관해서는 실험 장치의 온도조절상의 제약으로 더 이하의 온도에서는 관찰할 수 없었으나 $T_{\epsilon_{max}}$ 인 0°C 부근에서 최대값이 나타나지 않았으며 T_{smax} 는 -30°C보다 약간 더 낮은 온도 영역이 될 것임을 추측할 수 있다. 즉 여전히 0.8PMN-0.2PZT 혹은 0.9PMN-0.1PT와 마찬가지로 $T_{\epsilon_{max}}$ 와 T_{smax} 가 일치하지 않는 것을 알 수 있으며 이는 다른 계에서도 관찰된 것과 일치되는 결과이다.

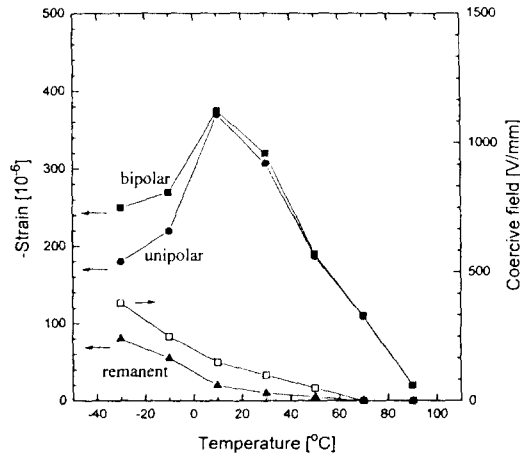


Fig. 7. Temperature dependence of the magnitudes of coercive field, remanent strain, bipolarly and unipolarly induced strains in 0.9PMN-0.1PT. ($T_{\epsilon_{max}}=40^\circ\text{C}$) An electric field of 1.5kV/mm was applied.

4. 요약 및 결론

1) XRD결과로부터 PMN, 0.9PMN-0.1PT, 0.8PMN-0.2PZT의 세 가지 경우 모두 perovskite 구조의 고용체가 형성되었음을 알 수 있다. $T_{\epsilon_{max}}$ 는 PMN의 경우가 -5°C, 0.9PMN-0.1PT의 경우가 40°C, 0.8PMN-0.2PZT의 경우가 65°C를 보이고 있다. 세 시편 모두 측정 주파수에 따른 현저한 유전율의 relaxation현상이 관찰되었다.

2) $T_{\epsilon_{max}}$ 이상에서는 전계의 제공에 비례하는 변위가 얻어지는 전왜적인 경향을 보여주고 있다. 또한 온도가 증가할수록 변위는 감소함을 볼 수 있다. 이는 온도 증가에 따른 polarization의 감소로 이해된다. 온도가 $T_{\epsilon_{max}}$ 이하로 내려갈 때는 전체 변위의 크기는 다소 감소하면서 변위의 이력이 크게 발생함을 볼 수 있다. 이는 PMN계 perovskite의 구조가 상유전체인 cubic에서 강유전체인 rhombohedral로 전환되면서 자발분극이 증가하는데 기

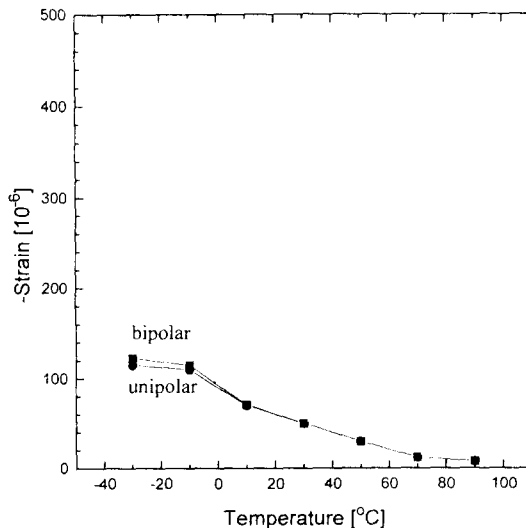


Fig. 8. Temperature dependence of the magnitudes of bipolarly and unipolarly induced strains in PMN. ($T_{\epsilon_{max}}=-5^\circ\text{C}$) An electric field of 1.5kV/mm was applied

인한다.

3) 단방향 전계인가에 따른 strain의 경우는 $T_{\epsilon_{max}}$ 이하에서는 S_m 에 비하여 급격한 감소를 보이고 있다. 이것은 단방향 전계가 인가되는 경우에서는 자발분극의 방향전환이 없기 때문에 이에 수반되는 변위의 발생이 없기 때문이다. 이를 통해서 양방향으로 전계를 인가하여 변위를 이용하면 발생 strain은 실온 근방에서 온도에 대하여 안정적이지만 단방향 전계에 따른 변위는 온도에 따라 크기가 크게 변한다는 것을 알 수 있다.

4) 전체적으로 발생 strain의 온도에 따른 변화는 유전율이 온도에 따라 변하는 양상과 비슷하였다. 최대 발생 strain의 크기 순은 최대유전율의 크기 순과 일치하였다. 즉, 유전특성이 우수한 계가 변위의 크기 또한 큰 것을 알 수 있다.

5) 0.9PMN-0.1PT의 경우는 $T_{\epsilon_{max}}$ 보다 30°C 낮은 10°C에서 strain의 최대치가 관찰되었고 0.8PMN-0.2PZT의 경우도 $T_{\epsilon_{max}}$ 보다 30°C 낮은 30°C에서 최대치를 보였다. 이는 기존에 보고된 바와 같은 경향의 결과이다.

감사의 글

이 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구비 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 관계 제위 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Uchino, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65[4] 647-53(1986).
2. K. Uchino, *Piezoelectric/Electrostrictive Actuators*, Morikita Press, Tokyo (1986) in Japanese.
3. S.W. Choi, T.R. Shrout, S.J. Jang and A. S. Bhalla, *Ferroelectrics*, 100, 29-38 (1989).
4. S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang and A. S. Bhalla, *Mater. Lett.*, 8 [6, 7] 253-55 (1989).
5. S. Nomura and K. Uchino, *Ferroelectrics*, 41, 117-32 (1982).
6. S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 [5] 311-15 (1984).
7. S. L. Swartz and T. R. Shrout, *Mater. Res. Bull.*, 17, 1245-50 (1982).
8. J.C. Ho, K.S. Liu and I.N. Lin, *J. Mater Sci.*, 28, 4497-502 (1993)
9. Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla and L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [4] 599-604 (1989).
10. M. Massuda, K. Bridger, J. D. Prodey and S. M. Pilgrim, *Ferroelectrics*, 158, 337-42 (1994).
11. M. Villegas, J. R. Jurado, C. Moure and P. Duran, *J. Mat. Sci.*, 29 [4], 1090-96 (1994).
12. S. M. Pilgrim, M. Massuda and A. E. Sutherland, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [7] 1970-74 (1992).
13. S. M. Pilgrim, M. Massuda, J. D. Prodey and A. P. Ritter, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [7] 1964-69 (1992).
14. H. Ohuchi, M. Nishida and S. Hayakawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 577- (1966).
15. K. H. Yoon, Y. S. Cho, D. H. Lee and D. H. Kang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [5] 1373-76 (1993).
16. H. C. Wang and W. A. Schulze, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 825-32 (1990).
17. C. B. Sawyer and C. H. Tower: *Phys. Rev.*, 35, 269- (1930).
18. J. -H. Park, B. -K. Kim, K. -H. Song and S. J. Park, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 103 [1], 16-19 (1995).
19. J. -H. Park, B. -K. Kim, K. -H. Song and S. J. Park, *Mater. Res. Bull.*, 30 [4], pp. 435-441 (1995).
20. O. Bouquin, M. Lejeune and J. P. Boilot, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1152- (1991).
21. U. Kumar, L.E. Cross, and A. Halliyal, *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 2155 (1992).