

## 세라믹 액츄에이터 응용을 위한 Sn 치환의 PLZT(7.5/70/30)의 변형특성

고태경 · 강현구 · 박재환\*

인하대학교 무기재료공학과

\*한국과학기술연구원

(1998년 2월 25일 접수)

### Strain Properties of Sn-Substituted PLZT(7.5/70/30) for Application of Ceramic Actuator

Taegyung Ko, Hyun-Gu Kang and Jae-Hwan Park\*

Inha University, Department of Ceramic Engineering

\*Korea Institute of Science and Technology

(Received February 25, 1998)

#### 요 약

PLZT(7.5/70/30)의 초기 결정상은 입방상으로 고온에서 산만상전이를 나타내었다. 이에 대한 Sn 치환은 고온 상전이에서 산만성을 크게하였고 전계유기 분극과 변형의 감소를 가져왔다. 전계 하에서 PLZT(7.5/70/30)는 입방상에서 능면상으로 비가역적 상전이를 하였다. 하지만, PLZTS(7.5/70/30/y=5 & 10)는 전계 하에서 결정구조의 변화 없이 상유전상에서 강유전상으로 가역적으로 전이하였다. Sn의 치환량이 증가함에 따라 PLZTS의 P-E 거동은 반강유전상의 특성을 띄었고, 이는 PLZT에서 La 치환이 보여주는 경향과 유사하였다. 본 연구는 Sn 치환이 극성 Ti 혹은 Zr 이온을 포함하는 팔면체 사이의 잠거리 질서를 약하게 함으로써 변형특성을 크게 다르게 함을 보여주었다.

#### ABSTRACT

PLZT(7.5/70/30) was initially a cubic phase having diffuse phase transition at high temperatures. Sn-substitution for PLZT(7.5/70/30) resulted in higher diffuseness and reduced electric-induced polarization and strain. Under electric field, PLZT(7.5/70/30) underwent an irreversible phase transition from cubic to rhombohedral structure. However, PLZTS(7.5/70/30/y=5 & 10) could be reversibly switched from paraelectric to ferroelectric phase under electric field without showing a significant change in crystal structure. With increasing the amount of Sn-substitution, the P-E behaviors of the PLZTS became more antiferroelectric, which was similar to the effect of La-substitution on PLZT. Our study may suggest that Sn-substitution effectively weakens a formation of long-range order between polar Ti- or Zr- containing octahedra, which greatly affects strain properties.

**Key words :** PLZT(x/70/30), Diffuse phase transition, Sn-substitution, Antiferroelectric, Ferroelectric

#### 1. 서 론

(Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PLZT)계는 화학조성비에 따라 여러 결정상이 존재하며, 이에 따라 전기적 거동을 나타내는 P-E 곡선이 달라진다.<sup>1)</sup> PLZT에서 La의 도입은 구조결함을 가져오며, 구조결함의 증가는 온도에 따른 유전상수의 변화가 넓게 일어나는 산만 상전이(diffuse phase transition)를 가져온다.<sup>2)</sup> 능면정 혹은 정방정상의 PLZT는 La 양이 적은 화학조성의 영역에서 위치하며 강유전성을 가진다.<sup>3)</sup> 이 PLZT는 La 양이 증가하면

유사 입방상으로 전이하며, 온도에 따라 산만 상전이 하는 완화형 강유전성을 가진다.<sup>2,4)</sup> 완화형 강유전 PLZT는 변형률이 크며 높은 비선형적인 광학적 물성을 나타내므로 액츄에이터 및 전기광학소자로의 응용이 가능하다고 알려져 있다.<sup>4,5)</sup>

일반적으로 완화형 강유전체가 보여주는 온도에 따른 산만상전이는 극성분역의 미시적 조성의 차이에서 일어나는 큐리점의 변이에서 비롯한다.<sup>6)</sup> 극성분역의 크기는 나노수준이지만 분역은 외부장 예를 들면 전계, 온도 등에 의하여 마이크로 크기로 성장하여 정상적인 강유전

성을 가질 수 있다.<sup>2,4)</sup> 페롭스카이트 구조적인 측면에서 본다면 극성이온으로 구성된 산소 팔면체간의 연결은 완화형 강유전체의 분역형성에 중요한 요인으로 간주될 수 있다.<sup>7)</sup> 산만상전이를 보여주는 PLZT에서 극성분역은 La 치환으로 만들어진 공공에 의하여 극성분역을 이루는 Zr 혹은 Ti 이온간의 연결이 약화되어 극성분역이 장거리 질서를 만들지 못하고 나노수준의 크기로 이루어지는 것으로 생각할 수 있다.<sup>2,3)</sup> 따라서, PLZT에서 극성분역을 이루는 양이온 간의 연결은 팔면체 자리인 B 자리에 비극성 이온이 자리한다면, 비극성 이온은 La의 치환으로 만들어지는 공공과 비슷한 역할을 할 것으로 예상할 수 있다. BaTiO<sub>3</sub>에서 Ti에 대한 비극성 Sn의 치환은 완화형 유전물성을 가져온다고 알려져 있다.<sup>6)</sup> 여기에서 B자리의 비극성 이온은 극성분역 간의 장거리 질서를 가로막는 비극성 분역을 구성하는 역할을 하는 것으로 생각할 수 있다. 그러므로, PLZT에서 B자리에 자리하는 비극성 이온의 도입은 전계유기시 전기역학적 거동과 연관된 극성분역의 장거리 질서 형성을 조절할 수 있는 효과적인 기구를 제공할 수 있다.

PLZT에 있어서 A자리에 있는 Pb에 대한 La 치환은 전하차이에 의한 빈자리 형성으로 유전물성과 이온크기의 차이에 의한 구조변형을 함께 수반한다.<sup>8)</sup> 일반적으로, 치환이온의 전하 및 크기는 완화형 강유전체의 전기적 물성에 영향을 줄 수 있다.<sup>9)</sup> 산만 상전이를 가지는 PLZT에서 Zr 혹은 Ti이 위치하는 B 자리의 극성이온에 대한 치환에서 비슷한 이온크기와 전하를 가지는 비극성 이온을 이용하면 구조변형을 최소화하면서 극성분역을 고립시키거나 극성분역 간의 연결을 약화시킬 수 있다. 산만상전이를 가지는 PLZT는 거시적으로 입방상에 속한다. PLZT는 Zr/Ti 원자비=70/30 및 La 원자%=7.5 조성에서 산만상전이를 보여주나,<sup>10)</sup> 알려진 상태도에 의하면 능면상 강유전상의 영역에 속하고 X선 회절에 의하면 입방상임을 보여준다.<sup>11)</sup> 이 PLZT는 전계인가로 입방상에서 능면상으로 상전이할 가능성이 높다. 본 연구에서는 이 조성의 PLZT에 대하여 전계인가와 동시에 격자변형을 측정하여 전계 유기 상전이를 조사하고, PLZT의 산소팔면체를 이루는 이온인 Zr<sup>4+</sup>과 Ti<sup>4+</sup>를 이들의 평균 이온반경 0.686 Å(0.7 Zr<sup>4+</sup>+0.3 Ti<sup>4+</sup>)에 가까운 이온반경을 가지는 비극성 이온인 Sn<sup>4+</sup>(0.690 Å)으로 치환하여, 비극성 이온에 의한 PLZT의 전계유기 결정상, 전계-자발분극 및 변형 거동에 관한 변화를 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 화학조성은 페롭스카이트 상인 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>에서 Pb가 위치하는 A 자리를 La이 치환하고 Zr

및 Ti의 B 자리에 빈자리가 형성되는 (Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)(Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>)<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub>(PLZT;100x'/70/30)의 화학식<sup>1)</sup>을 따랐다. 바탕 조성은 Zr/Ti=70/30, La의 원자 % (x)=7.5으로 하고, Sn 치환 조성은 (Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)(Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>)<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>)<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub> (PLZTS;100x'/70/30/100y')에서 Sn의 원자% (y)=5 & 10으로 달리하였다. 바탕 조성인 PLZT(7.5/70/30)는 제조시 공정조건에 따라 강유전상의 분극-전계 곡선<sup>10)</sup>에서 반강유전상의 특징이 혼합되어 나타나기도 한다고 알려져 있다.<sup>11)</sup> 본 연구에서는 PLZT(7.5/70/30)가 강유전 분극-전계곡선을 나타내도록 공정조건을 찾았다.

출발원료로서 Aldrich 사의 PbO(99.9%), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%), ZrO<sub>2</sub>(99%+), TiO<sub>2</sub>(99.9%), SnO<sub>2</sub>(99.9%)를 사용하였다. PbO는 열처리 중에 생기는 휘발량을 측정하여 2 mol% 더 첨가되었다. Fig. 1은 실험공정도이다. 칭량

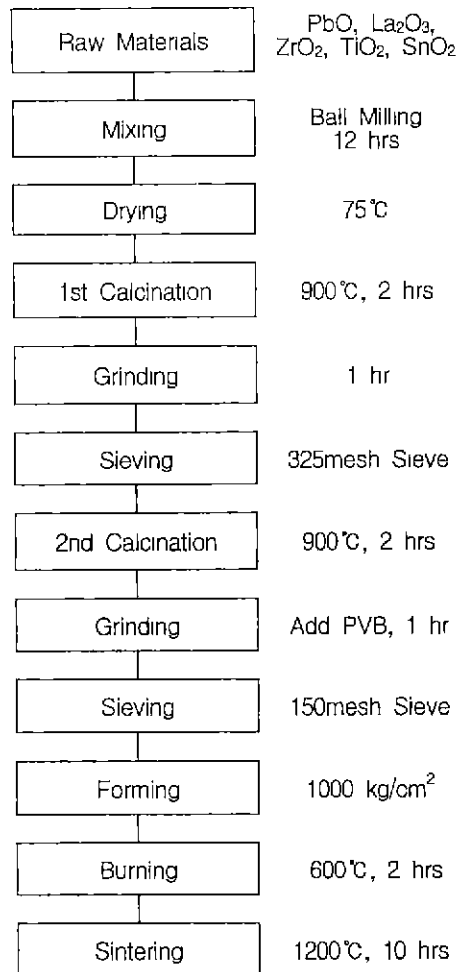


Fig. 1. The procedure of the sample preparation.

된 시약을 지르코늄 불화물과 함께 폴리에틸렌 밑에서 에탄올과 함께 약 12 시간동안 혼합하고, 70°C에서 오븐에서 건조하였다. 그리고 건조된 혼합분말을 알루미늄 도가니에 넣은 후 뚜껑을 씌우고 이음새는  $ZrO_2$  죽으로 붙여 900°C에서 2 시간 동안 하소하였다. 하소분말을 전동 마노 유발에서 1시간 동안 분쇄한 후 적외선 램프로 건조하고 325 메시 체로 거른 후 반복하여 900°C에서 2 시간 동안 2차 하소하였다. 그리고, 시료의 5 wt%에 해당하는 결합제와 함께 분말을 전동 마노 유발에서 1시간 동안 분쇄하고 적외선 램프로 건조한 후 150 메시 체로 분급하였다. 사용한 결합제는 polyvinyl butyral 분말과 에탄올을 1:9(wt. 비)로 섞어서 제조되었다. 최종적으로 분말 일부를 취하여 이를 직경 ~36 mm 금형에 넣고 가압성형하여 X-선 측정용 원판형 시편을 만들고, 나머지는 직경 ~12 mm의 금형을 이용하여 가압성형시켜 미세조직의 관찰과 전기물성의 측정을 위한 원판형 시편을 만들었다. 성형압력은 약  $1000 \text{ kg/cm}^2$  이었다. 성형된 시편은 600°C, 2시간 열처리시켜 결합제를 없앤 후  $PbO$ 로 포화된  $ZrO_2$ 를 분위기 분말로 덮고,  $ZrO_2$ 로 밀봉한 알루미늄 도가니에서 1200°C에서 10시간 소결시켰다.

소결시편을 1100°C에서 30분간 열에칭한 후 SEM(X-650, Hitachi사)을 이용하여 배율 5,000 X에서 미세조직을 조사하였다. 고온 비유전을 측정에서 항온조(TO-19, Ando)와 임피던스 분석기(4192A, Hewlett Packard)를 이용하였다. 고온용 은 페이스트를 연마된 시편표면에 바르고, 620°C에서 2~3분 열처리하여 전극을 만들었다. 측정시 승온속도는 상온에서 150°C~180°C 범위에서 3°C/mm로 하였고, 주파수는 1 kHz로 하였다. 분극-전계(P-E)곡선 및 변형-전계(S-E) 곡선은 0.1 Hz의 유사 직류전압을 인가하여 동시에 측정되었다. 시편(직경 ~10 mm, 두께 ~0.5 mm)의 직경 대 두께 비를 고려할 때 변형모드는 경진동 모드에 해당하였다. 측정전 시편에 0.1 Hz 유사 직류전압을 수차례 인가하여 전계인가에 대한 시편의 전기적 거동이 일정한 상

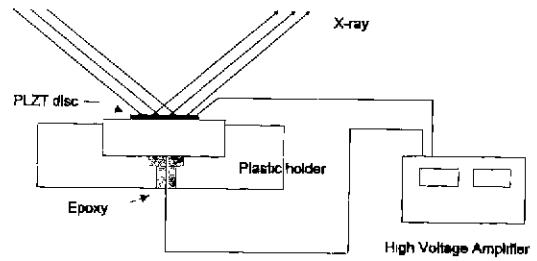


Fig. 2. Configuration of X-ray diffraction under electric field.

태에 이르도록 하였다. Fig. 2는 X-선 회절측정의 개략도이다. X-선 측정에 사용된 시편은 전극을 만들기 전 연마시 생길 수 있는 잔류 응력을 제거하기 위하여 시편을 600°C에서 1시간 열처리시켰다. 시편에 대한 전압인가는 금을 증착하여 만든 상하부 전극에 DC 고전압공급기(PS350, Stanford Research Systems)를 이용하여 이루어졌다. X-선 회절측정에서  $Cu K\alpha$ 단색선의 분말 X선 회절측정기(PW2400, Philips)를 이용하였고, 회절선 110, 111, 200에 해당하는 각 2 $\theta$ 에서 2 $\theta$  범위를 1.5~2.0°로 하여 0.02°마다 3초간 구간주사하여 회절자료를 얻었다. 원판형 Si 소결시편(Philips)으로 얻어진 Si의 회절선을 이용하여 회절각을 보정하였다. 회절선 부근에서 상부전극인 Au 회절선 111이 접질 수 있었으나, Au 회절선에 의한 영향은 증착된 Au 박막의 두께가 얇아 나타나지 않았다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 미세구조

Fig. 3는 PLZT(7.5/70/30) 및 PLZTS(7.5/70/30/y) 시편에 대한 주사전자현미경 사진이다. 각 시편의 평균 입도는 1.50~1.63  $\mu\text{m}$  범위에 속하였다. 전반적으로 평균입도는 각 시편에 있어서 차이가 거의 없었다. Sn 치

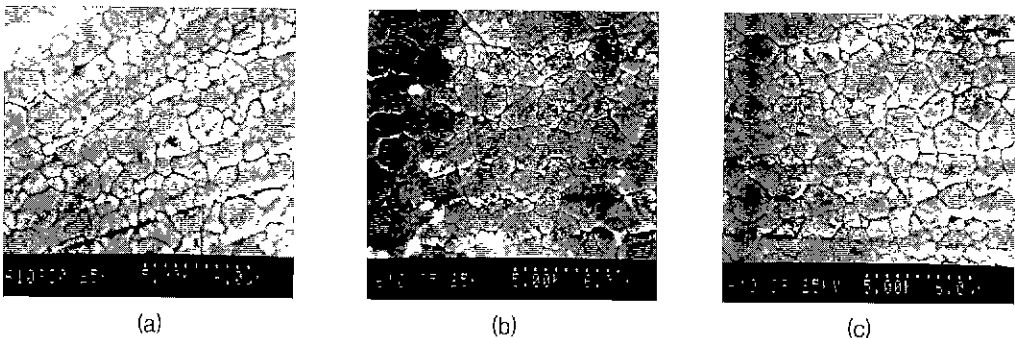


Fig. 3. SEM photographs of thermally etched (a) PLZT(7.5/70/300) and PLZT(7.5/70/30/y); (b) y=5 and (c) y=10.

환량  $y=10$ 에서 작은 입자의 수가 감소하여 외전상 입도가 균일하여지는 경향을 보여주었다. PLZT(7.5/70/30)에서 Sn 첨가는 핵생성을 다소 억제하여 정상적인 입자 성장을 도와 주었던 것으로 여겨진다.

3.2. 비유전율의 온도변화

각 시편에 대한 온도에 따른 비유전율의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. PLZT(7.5/70/30) 및 PLZTS(7.5/70/30/y)은 큐리점이 넓게 나타나는 산만 상전이를 보여주는 비유전율의 온도 변화를 나타내었다. PLZT(7.5/70/30)의 상온에서 비유전율은 Sn 치환조성의 것에 비해 낮았으나, 고온에서 최대 비유전율은 크게 나타났다. 상온 근방에서 비유전율이 증가하는 현상은 평균 큐리점의 감소에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. Sn 치환량이 증가함에 따라 온도에 따른 비유전율의 변화에서 폭이 넓어졌다. 완화형 강유전체에서 관측되는 온도에 따른 산만 상전이에 의한 비유전율의 변화는 가우스 분포를 따르며, 비유전율의 역수는  $(T-T_0)^2$ 에 비례한다고 알려져 있다.<sup>12,13)</sup>  $T_0$ 는 평균 큐리온도이다. 본 연구에서 얻은 평균 큐리온도는 PLZT(7.5/70/30)에서 106°C, Sn의 치환조성에서 89°C( $y=5$ ) 및 72°C( $y=10$ )이었다. 비유전율의 역수를  $(T-T_0)^2$ 에 직선에 맞추어서 구한 가우스 분포의 폭( $\delta$ )은 PLZT(7.5/70/30)에서 34°C에서 Sn의 치환량인  $y=5$ 에서 10으로 증가함에 따라 46°C에서 56°C로 넓어졌다. 평균 큐리점은 비극성 Sn 치환량에 비례하여 감소하였다. 큐리점의 감소는 극성이온의 감소에 따른 자발분극의 감소 혹은 격자변형의 감소에 연관

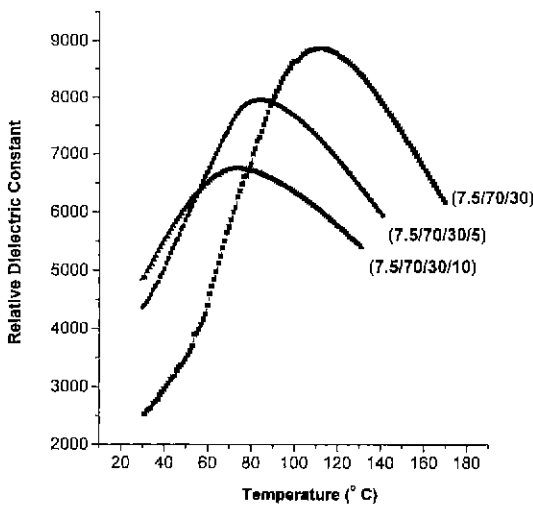


Fig. 4. Temperature dependence of the relative permittivity measured at 1 kHz in PLZT(7.5/70/30) and PLZTS(7.5/70/30y=5 & 10).

될 수 있다. 일반적으로 PLZT에서 산만 상전이는 극성 분역의 미시적 조성 차이에 기인하는 큐리점의 변이, 양이온의 무질서도 및 극성분역의 크기 등과 연관되는 것으로 알려져 있다.<sup>13)</sup> 본 연구에서 PLZT에 대한 Sn 치환에 의하여  $\delta$  값이 증가하는 것으로 보아 전반적으로 B 자리 양이온 조성에서 비극성 Sn 이온이 증가하는 극성분역에서 큐리점의 변이를 넓게 일으키며, 이 결과로 비유전율의 변화를 더 산만하게 하는 것으로 생각할 수 있다.

PLZT(6~7/65/35)의 산만상전이에 관한 연구<sup>2)</sup>에 따르면, La 양이 감소함에 따라 공공이 감소하여 극성분역을 이루는  $BO_6$  팔면체 간의 연결이 잘 이루어지고, 극성분역간의 장거리질서가 이루어져 강유전성이 나타나며, 거시적으로 최대 비유전율은 높게 나타난다고 하였다. 구조적인 측면에서 양이온의 배열에 있어서 비극성 Sn 치환은 비극성 B자리 산소팔면체의 증가를 가져올 수 있다. B자리에서 비극성 이온의 증가는 두 개의 극성 Zr 및 Ti 이온을 함유하는 산소팔면체가 이루는 극성 분역간 연결을 방해할 수 있다. 본 연구에서 PLZT(7.5/70/30) 및 PLZTS(7.5/70/30/y)의 La 양은 같았으나, Sn 치환량이 감소함에 따라 최대비유전율은 높게 나타났다. 이러한 경향은 Sn 치환량이 작을수록 극성분역간의 연결이 잘 이루어짐을 보여준다. 즉, 비극성 이온인

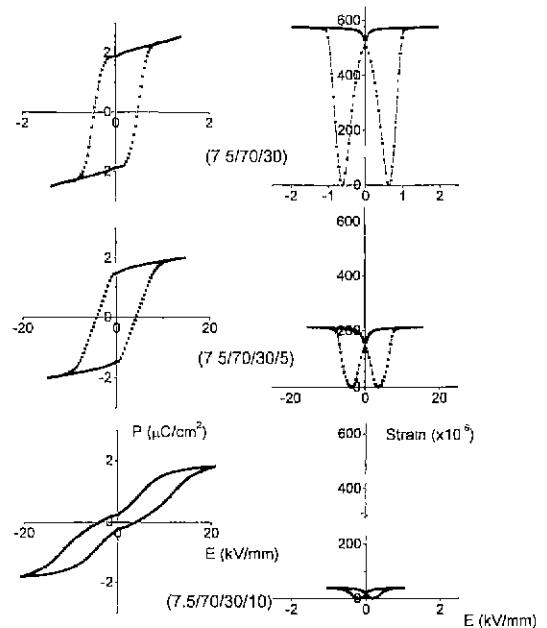


Fig. 5. Electric field-induced polarizations and transverse strains of PLZT(7.5/70/30) and PLZTS(7.5/70/30/y=5 & 10).

Sn은 공공과 마찬가지로 극성분역을 이루는  $BO_6$  팔면체 간의 연결에 영향을 주었던 것으로 생각된다.

### 3.3. P-E 및 S-E 곡선

상온에서 P-E 및 S-E 곡선을 각각 Fig. 5에 나타내었다. PLZT(7.5/70/30)와 PLZTS(7.5/70/30/5)에서 P-E 곡선은 사각형의 강유전상의 이력곡선을 보여주었으며 S-E 곡선의 형태도 강유전 특성을 보여주는 나비형이었다. PLZT(7.5/70/30)의 P-E 곡선은 Nagata & Furuno<sup>10)</sup>의 결과와 비슷하였다. 유사 화합물인 PLZT(x/65/35)에서 P-E 곡선은 La 양이 증가함에 따라 강유전상-반강유전상-상유전상으로 전이한다고 알려져 있다.<sup>11)</sup> 상영역에서 PLZT(x/65/35)는 능면상과 입방상 사이에 해당하는 조성인  $8 < x < 12$ 에서 X선 회절상으로는 입방상이나 P-E 특성에서는 반강유전상에 해당하는 유사입방상이 존재한다.<sup>14)</sup> 그러므로, PLZT(7.5/70/30)은 반강유전상과 경계하는 강유전상에 해당한다고 할 수 있다. 기존 연구<sup>15)</sup>에서는 PLZT(7.8/70/30)은 반강유전상의 P-E 곡선을 가진다는 보고도 있어 이를 뒷받침한다.

PLZTS(7.5/70/30/y)에서는 Sn 치환량이 증가함에 따라 항전압이 낮아지고 변형크기가 작아졌다. P-E 곡선은 야원형으로 전이하였고 S-E 곡선에서는 이력현상이 현저히 감소하였다. 이는 PLZT(x/65/35)에서 La량의 증가에 따라 압전형에서 전외형으로 전이하면서 관측되는 현상과 유사하다.<sup>16,17)</sup> Sn 증가는 변형기구에서 압전형에 비해 전외형 성분을 증가를 가져오며, Sn에 의한 비극성 분역의 발달은 La 치환에 따른 공공발달이 분역벽 이동이 용이한  $180^\circ$  분역의 증가<sup>17)</sup>를 가져오는 현상과 유사한 것으로 생각된다.

Thomas<sup>7)</sup>에 따르면 산만 상전이를 하는 PLZT는 나노수준의 Zr 혹은 Ti를 포함하는 극성분역으로 이루어져 있으며 전계인가시 극성분역간의 장거리질서가 이루어지면서 강유전상으로 전이한다고 할 수 있다. PLZT(7.5/70/30)의 전형적인 강유전형 P-E곡선은 전계인가에 의하여 극성분역간의 장거리 질서가 이루어졌음을 보여준다. 이에 비해 Sn 치환 조성에 대한 P-E곡선은 강유전체의 것에 가까우나 S-E 곡선에서 변형률의 크기가 크게 작아졌다. 비극성 Sn 이온에 의한 비극성분역이 발달함에 따라 극성분역이 고립되어 전계인가시 극성분역 간 장거리 질서의 형성이 잘 이루어지지 않았던 것으로 생각된다.

PLZT(x/65/35)에서 La치환에 의하여  $8 < x < 12$  조성에서 반강유전상의 존재<sup>11)</sup>하는 것과 비슷하게 PLZTS(7.5/70/30/10)의 P-E 곡선에서 강유전상과 반강유전상의 특징이 혼합되어 나타났다. Sn의 첨가는 강유전상과 반강유전상 간의 에너지 차이의 감소를 가져올 수 있

다.<sup>18)</sup> PZT의 상평형도에서 반강유전상 PZT의 영역은 Sn 치환량의 증가에 의하여 넓어지며, PZT에서 Sn 첨가는 S-E 곡선에서 변형을 작게한다고 알려져 있다.<sup>19)</sup> 본 연구에서도 PLZT에서 Sn 첨가는 반강유전특성을 가져왔으며 변형의 크기를 감소시킴을 알 수 있었다. 반극성구조를 가지는 사방상 PZT에서는 Sn 치환은 반극성 구조간의 결합도의 감소를 가져오며 이로 인하여 변형크기가 작아진다.<sup>19)</sup> 하지만, 능면상과 연관된 PLZT에서 관측되는 반강유전상이 반극성구조를 가질 것 같지는 않다. 이 현상은 능면상 PLZT에서 La의 치환에서 보고된 것과 유사할 것으로 생각된다. 따라서, 반강유전상의 발현은 Sn 첨가로 인한 극성이온 간의 단거리 질서형성과 연관된 것으로 이에 관한 자세한 조사가 필요하다고 하겠다.

### 3.4. 전계인가에 따른 X-선 회절선의 변화

각 시편의 초기 결정상은 Sn 치환량 차이에 관계없이 전반적으로 입방상에 속하였다. Fig. 6은 전계인가전, 포화전계에 해당하는  $-10$  kV/cm, 전계제거 후로 나누어 각 조성에 대하여 회절선 110, 111, 200에 대하여 회절선의 변화를 추적하였다. 전계인가전 각 시편에 대하여 회절선의 위치를 비교하면 Sn 치환량이 증가할수록 회절선이 고각 쪽으로 이동하는 경향을 관측할 수 있어 격자크기가 감소하는 것을 알 수 있었다. Sn 치환에 있어서 피치환 및 치환이온 간의 이온반경의 크기에 있어서 차이가 나지 않았으나, 격자크기가 감소하는 것은 비극성 이온이 많아짐에 따라 원자충진이 보다 조밀하여짐을 보여주는 것으로 생각할 수 있다. 전계인가에 의하여 각 회절선은 저각으로 이동하여 각 조성의 결정상은 부피가 증가함을 나타내었다. PLZT(7.5/70/30)와 PLZTS(7.5/70/30/5)에서는 전계제거 후 회절선은 전계인가 전의 위치로 되돌아 오지 않았다. 이와 달리 PLZTS(7.5/70/30/10)에서 회절선의 위치는 전계전 후에서 거의 다르지 않았다. 전계제거 후 회절선의 위치에 있어서 차이는 상전이가 일어났거나 격자변형에 있어서 이력현상에 기인한다.

Fig. 7은 전계인가에 따른 PLZT(7.5/70/30)에서 회절선 111의 분리를 보여준다. 이는 입방상 결정상에서 능면상으로 전이를 나타낸다. 입방상에서 회절선 111은 능면상의 회절선 111 과 11-1에 해당한다. PLZT(7.5/70/30)에서 회절선 111의 분리는 전계인가가 2.4 kV/cm에서 3.7 kV/cm로 감에 따라 시작되었다. 회절선 분리에서 전계가 증가함에 따라 회절선 111이 성장하는 것이 관측되었다. 회절선 분리는 전계제거 후에 그대로 유지되어 상전이가 비가역적으로 진행되었음을 알 수 있었다. 일단 분리된 후 회절선의 변이는 전계를 증가하

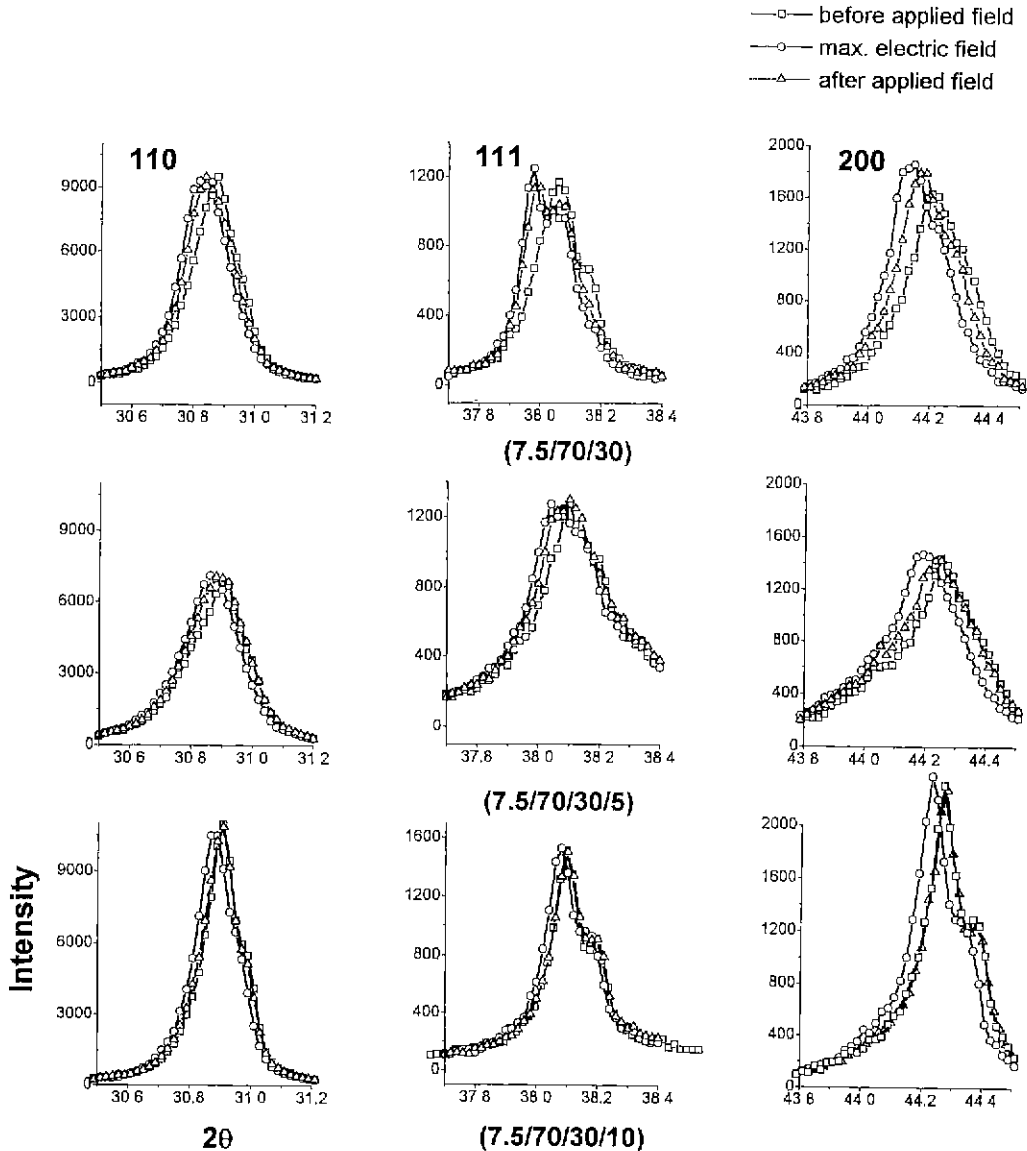


Fig. 6. Selected x-ray diffraction patterns of PLZT(7.5/70/30) and PLZTS(7.5/70/30/y=5 & 10).

여도 거의 일어나지 않았다. 최대 전계인가에서 입방상에서 능면상으로 상전이한 결정상의 모서리각( $\alpha$ )을 계산하면  $\alpha=89.55^\circ$  이었다.

일반적으로, 완화형 강유전상에서 입방상은 전계인가로 인하여 준안정한 강유전상으로 전이되나 전계제거에서는 입방상으로 되돌아올 수 있다. 유사조성인 PLZT(x/65/35)에서  $6 < x < 9$  조성에서 분극과정으로 결정상이 강유전상으로 변한다고 알려져 있다.<sup>14)</sup> PLZT(6/65/35)에 관한 연구에 의하면, 급냉시 준안정한 완화형 입방상이나 시효에 의하여 능면상 강유전상으로 전이가 가능하다고 알려져 있다.<sup>20)</sup> 여기에서 극성 분역 간에 이

루어지는 장거리 질서가 강유전상으로 전이에 중요한 역할을 한다. 이와 비슷하게 PLZT(7.5/70/30) 결정상은 초기에는 완화형 강유전체에서 일반적으로 관측되는 나노크기의 극성분역으로 구성되어 열적으로 무질서한 상태가 안정하여 장거리 질서를 갖지 못하였을 알 수 있다. 하지만, 전계인가로 인하여 극성 분역간의 연결이 이루어지면서 극성분역이 크게 성장하고 결정상은 에너지적으로 안정한 능면상으로 전이하였던 것으로 생각된다. 그러므로, 본 연구에서 얻어진 PLZT(7.5/70/30)의 P-E 곡선은 전형적인 강유전상의 것이었는데, 이는 초기상태인 입방상이 보여주는 것이라기 보다는 전계인가

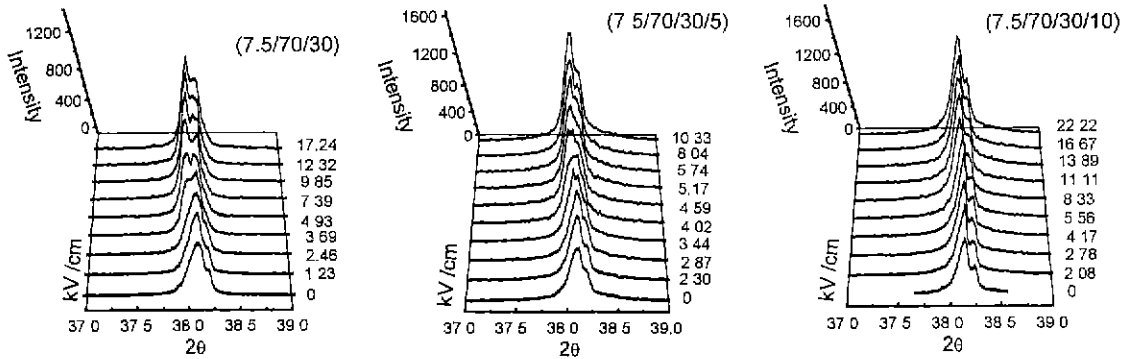


Fig. 7. The variations of reflection 111 of PLZT(7.5/70/30) and PLZTS(7.5/70/30/y; y=5 & 10) under electric field.

로 전이된 능면상에서 얻어진 것임을 알 수 있다. 그 까닭으로, P-E 측정실험에서 시작 전 수회에 걸친 전계를 가하여 주었을 때, 이 때 이미 결정상은 능면상으로 전이하였던 것으로 볼 수 있다.

치환 조성의 시편에서 회절선 111은 전계인가시 분리되지 않아 전계인가로 인한 결정상의 변화가 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 즉, Sn 치환조성의 결정상은 가역적인 전계유기 상전이를 하였다. 이 조성에서는 전계유기시 극성 분역이 어느 정도 장거리질서가 이루어질 수 있었으나 비극성 Sn의 산소 팔면체로 인하여 극성 분역간의 연결이 느슨하게 되어 이 상태는 불안정하였던 것으로 생각된다. 하지만, y=5에서 회절선 111은 전계 제거 후 완전히 되돌아 오지 않아 결정변형에서 이력현상이 존재하였음을 알 수 있었다. Sn 치환이 10인 경우 전계 제거 후 회절선은 원상태로 복귀하였으며, 이 현상은 반강유전상의 거동과 잘 일치하였다.

3.5. 전계인가에 따른 격자변형

Fig. 8은 각 조성에서 전계인가에 따른 격자변형을 나타낸다. 격자변형은 입방상으로 간주하여 단위정 한변의 길이(a)로부터  $(a-a_0)/a_0$  ( $a_0$ : 전계인가전 a)을 이용하여 계산하였다. 입방상에서 능면상으로 가는 상전이에서 회절선 200은 분리되지 않으므로, 이에 해당하는 면간거리(d)를 이용하면  $(d-d_0)/d_0 = (a-a_0)/a_0$ 으로 할 수 있다. 회절선 200으로부터 구한 능면상에 대한 a 값의 계산에서 전이된 능면상 PLZT(7.5/70/30)의 최대 모서리각  $\alpha=89.55^\circ$ 을 넣으면 입방상으로 간주하여 구한 a 값에 비해 61 ppm 정도의 정오차가 생길 수 있다. 이 오차는 실제 능면상의 격자변형의 값에 거의 영향을 주지 않으므로 무시할 수 있었다.

각 시편에서 격자변형은 전계인가에 따라 단위정의 변길이는 점진적으로 변하는 2차 상전이적인 특징을 나타내었으며 전계유기 강유전상이 존재함을 보여주었다.

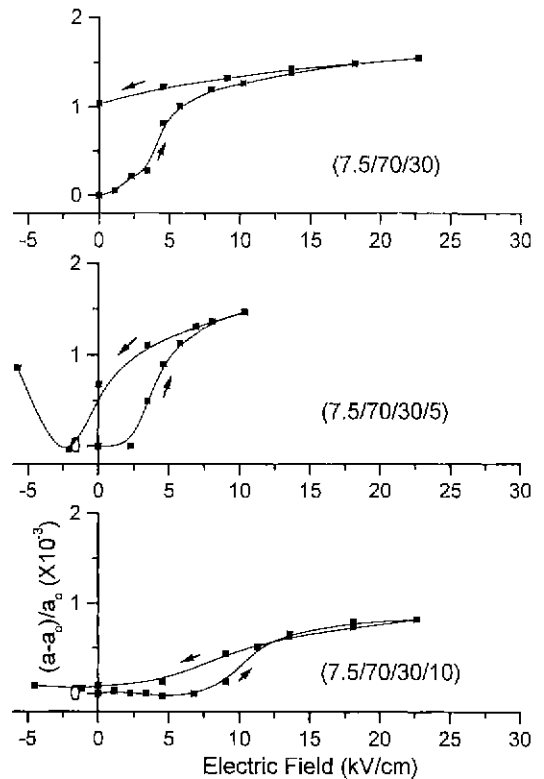


Fig. 8. The variations of lattice constant of PLZT(7.5/70/30) and PLZTS(7.5/70/30/y=5 & 10) under electric field.

PLZT(7.5/70/30)에서 격자변형은 전계인가에서 바로 시작하였는데 비해, 치환조성에서 격자변형이 일어나는 전계강도는 Sn 치환량이 증가함에 따라 증가하여 2~7 kV/cm에 이르렀다. 완화형 강유전체에서 격자변형의 증가는 전계인가에 의한 극성분역의 장거리질서 형성과 연관된다. PLZTS에서 관측되었던 격자변형을 일으키

는 전계강도의 증가는 Sn 치환이 가져오는 비극성분역의 형성과 연관될 수 있다. 비극성이온 Sn 치환으로 비극성 분역이 발달하여 극성분역사이의 장거리 질서가 잘 이루어지지 않았던 것으로 생각된다.

PLZT(7.5/70/30)의 경우 격자변형은 10 kV/cm 보다 큰 전계에서 포화되기 시작하여 전계를 낮추어도 거의 변하지 않는 큰 이력현상이 관측되었다. 이는 입방상에서 능면상으로 결정상전이가 일어났음을 뜻한다. 격자변형이 연속적으로 변하는 것으로 보아 결정상전이시 결정구조의 변화가 점이적으로 일어났음을 알 수 있다. 이는 극성분역의 성장이 전계강도의 커짐에 따라 점이적으로 일어났음을 뜻한다. 역전계에서 격자변형은 입방상에서 능면상으로 상전이가 일어나서 조사되지 않았다. PLZTS(7.5/70/30/5)의 격자변형은 전계감소시  $\sim 2.5$  kV/cm의 역전압에서 복원됨을 보여주었다. 전계 유지 준안정상은 전계제거로 원상태로 되돌아 가나 약간의 결정변형을 잔류하는 것으로 생각된다. 정전계에서 관측된 격자변형의 변화는 역전계에서도 일어날 수 있을 것으로 예상할 수 있다. PLZTS(7.5/70/30/10)에서 격자변형의 복원은 역전계인  $\sim 5$  kV/cm에서 시작되었다. 이 조성에서 격자변형은 PLZT(7.5/70/30)에 비해 크게 작아졌으며 전계감소에서 격자변형은 거의 회복되었다. 따라서, 치환조성의 시편에서 Sn 첨가는 극성분역간의 장거리 질서형성을 어렵게 하여 전계유기 강유전상이 높은 전계에서 안정하게 하지만, 한편 극성분역간의 단거리 질서를 이루게 하여, 역전계에서 격자변형의 가역적 복원이 가능하게 되었던 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 PLZT(7.5/70/30)에 대하여 산소팔면체를 이루는 극성이온 Zr과 Ti의 평균 이온반경에 가까운 이온반경을 가지는 비극성 이온인 Sn으로 치환하여 PLZTS(7.5/70/30/y=5 & 10)의 시편을 준비하였다. PLZT(7.5/70/30)은 고온에서 비유전률의 변화에 있어서 산란상전이를 보여주며 X선 회절상으로 유사입방상임을 확인할 수 있었다. 하지만, Sn 치환에 의하여 고온상전이에서 비유전률의 산란성이 증가하였고, 최대 비유전률과 평균 큐리점은 감소하여 극성분역간의 장거리 질서가 감소함을 알 수 있었다. 전계인가와 동시에 수행한 분극, 변형, 회절선 및 격자변형의 측정에서, PLZT(7.5/70/30)은 상유전상에서 전계유기 강유전상으로 비가역적으로 전이하였으나, Sn 치환상에서는 가역적인 상전이를 하였다. 특히, 상전이에서 단위정의 격자변형은 전계인가로 점이적인 2차 상전이의 특성을 나타냄을 밝혔다. Sn이 치환함에 따라 자발분극 및 변형률이 감소

하였으며, P-E 곡선이 사각형에서 약원형 그리고 이중고리형으로 전이하여 강유전성에서 반강유전성이 나타났으며, 압전형에서 전해형으로 전이하였다. 이러한 변형특성은 PLZT에서 극성이온으로 구성된 산소팔면체에서 비극성 이온인 Sn이 들어오으로써, 극성분역간의 장거리 질서가 감소하는 데서 기인하는 것으로 볼 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어졌음.

#### REFERENCES

- 1 G. H. Haertling and C. E. Land, "Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics for Electronic Applications," *J. Am Ceram. Soc.*, **54**(1), 1-11 (1971).
- 2 A. Krumins, T. Shiosaki and S. Koizumi, "Spontaneous Transition Between Relaxor and Ferroelectric State in Lanthanum-Modified Lead Zirconate Titanate (6-7)/65/35," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 4940-4945 (1994).
- 3 X. Dai, A. DiGiovanni and D. Viehland, "Dielectrical Properties of Tetragonal Lanthanum Modified Lead Zirconate Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **74**(5), 3399-3405 (1993).
- 4 K. Uchino, "Ceramic Actuators: Principles and Applications," *MRS Bulletin*, **18**, 42-47 (1993)
- 5 G. H. Haertling, "PLZT Electrooptic Materials and Applications-A Review," *Ferroelectrics*, **75**, 25-55 (1987).
- 6 G. A. Smolensky, "Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffused Phase Transition," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**, Suppl., 26-37 (1970).
- 7 N. W. Thomas, "A New Framework for Understanding Relaxor Ferroelectrics," *Phys. Chem Solids*, **51**(12), 1419-1431 (1990)
- 8 H. M. O'Bryan and A. H. Meitzler, "Enhanced Ordering of Ferroelectric Domains in PLZT Ceramics," *Ceram. Bull.*, **51**(5), 479-485 (1972)
- 9 J. Chen, H. M. Chan and M. P. Harmer, "Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 593-598 (1989).
- 10 K. Nagata and M. Furuno, "Composition Dependence of Electrooptic Effects in (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4292-4295 (1993).
- 11 고태경, 조동수, 강현구, "전장하에서 PLZT의 반강유전-강유전 상전이의 동시적 X-선 회절 측정," *J. Kor. Cer. Soc.*, **33**(11), 1292-1300 (1996).
- 12 V. V. Kirillov and V. A. Isupov, "Relaxation Polarization of PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>(PMN)-Ferroelectric with a Diffused Phase Transition," *Ferroelectrics*, **5**, 3-9 (1973).



13. K. Uchino, "Relaxor Ferroelectrics," *J. Ceram. Soc Japan*, **99**(10), 829-835 (1991).
14. H. M. O'Bryan, Jr., "Phase Relations in  $(\text{Pb,L a})\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(7), 385-388 (1973).
15. C. E. Land, "Bistable Optical Information Storage Using Antiferroelectric-Phase Lead lanthanum Zirconate Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(11), 905-908 (1988).
16. Z. Y. Meng, U. Kumar and C. E. Cross, "Electrostriction of Lead Lanthanum Zirconate-Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1), 1-11 (1971)
17. K. Furuta and K. Uchino, "Electric-Field-Induced Strain in  $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Ceramics," *Adv. Ceram. Materials*, **1**(1), 61-63 (1986).
18. B. Jaffe, "Antiferroelectric Ceramics with Field-Enforced Transitions: A New Nonlinear Circuit Element," *Proc. IRE*, **49**, 1264-1267 (1961).
19. W. Y. Pan, C. Q. Dam, Q. M. Zang and L. E. Cross, "Large Displacement Transducers Based on Electric Field Forced Phase Transitions in the Tetragonal  $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Ti,Zr,Sn})\text{O}_3$  Family of Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **66**(12), 6014-6023 (1989).
20. X. Dai, Z. Xu and D. Viehland, "Long-Time Relaxation from Relaxor to Normal Ferroelectric States in  $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.06}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ ," *J. Am. Cer. Soc.*, **79**(7), 1957-1960 (1996)