

Ba 변성 PMN-PT계 강유전체의 전계유기변위와 분극특성

장 명 철

군산대학교 공과대학 재료공학과
(1999년 6월 11일 접수)

Field-induced Strain and Polarization Switching Mechanisms in Ba-modified PMN-PT Ceramics

Myung Chul Chang

Department of Materials Science and Engineering,
Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea
(Received June 11, 1999)

초 록

PMN[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-PT[PbTiO₃]계 고용체의 상경계조성(MPB) 영역에 대해 Ba를 첨가하여 변성시킨 Ba변성 PMN-PT 고용체를 만들어 온도-유전율 특성, 전계유기 분극특성 및 변위 특성을 조사하였다. PMN-PT의 상경계영역의 조성인 x=0.35에 대해 Ba 함량을 0~20 at%까지 변화시켰다. MPB조성인 PMN-PT(0.75/0.35)에 대해 Pb의 일부를 Ba으로 치환하여 유전율-온도 특성을 조사한 결과 Ba 첨가량의 증가에 비례하여 평균전이온도가 감소하였다. 한편, 전계유기 분극(P) 및 변위(S)을 조사해 본 결과 전 조성 영역에서 Ba함량의 증가에 따라 이력 특성이 감소하였다. 한편, Ba 첨가량이 적을 때 변위 S가 증가하여 고성능의 액츄에이터 재료로 적합한 조성임을 보여주었다. 그리고, Ba함량이 10 at%인 조성에서는 이력이 매우 적고 분극이 커서 커패시터용 조성에 적합한 것으로 평가되었다.

ABSTRACT

Dielectric property of Ba-modified 0.65 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.35 PbTiO₃ ceramics having compositions near the morphotropic phase boundary was investigated. For the specimens having Ba contents between 0 and 20 at%, the average transition temperature was decreased linearly with increasing Ba contents and the degree of hysteresis was also decreased with increasing Ba contents. The maximum dielectric constants (K), electric field induced polarization (P) and electrically-induced strain(S) were found to exhibit a maximum value at ~3 at% of Ba. The increase of S and the decrease of hysteresis by minor additions of Ba impurities indicated the development of new higher performance actuator materials. The composition of Ba-PMN-PT (10/65/35) may be appropriate for capacitor materials because of low hysteresis and high polarization.

Key words : Relaxor, Dielectric property, Polarization, Strain, PMN, Ba doping

1. 서 론

PMN을 위주로 하는 완화형 강유전체(Relaxor)는 1950년대에 발견된¹⁾ 이후 전기기계요소로서의 응용에 많은 관심을 불러일으켰지만 실제적인 응용은 별반 이루어지지 못하였다. 그러나, 완화형 강유전체가 상용 압전체에서 얻어지기 어려운 전계에 의한 이력이 적고 변형율이 크다는 점 때문에 아직 까지 많은 연구가 이루어져 오고 있다.²⁾ 특히, PMN-PT 계에 대한 연구가 많이 이루어져 왔고 이 계에 대한 변성은 실제적인 응용이 가능한 재료의 탐색에 유용한 방법이 되어 오고 있다.³⁾ 이 중에서는 PMN-PT 조성물에 La으로 변성시키거나 Ba 혹은 Sr 등으로 변성시켜 큰 값의 전계유기변위(~0.1%~0.4%)와 적은 이력특성(<5%)을 얻을 수 있었다.^{4,9)} 완화형 강유전체인 PMN에 정상 강유전체인 PT를 고용시

키면 PT=35 mol%에서 능면정에서 정방정으로 상전이가 일어나고 이 영역을 상경계영역(MPB)이라고 한다. 이 상경계 조성에 대해 La이나 Ba 등으로 변성시키면 고용량에 따라 정상 강유전 특성에서 완화형 강유전 특성에 걸쳐 나타나게 나타나고 고변형율, 낮은 이력특성 등의 목적하는 물성을 얻는 경우가 많다. 예를 들어 Pb위치에 La을 도핑하게 되면 강유전 특성이 완화형 특성으로 바뀌고 상온에서의 전계유기변위는 커지고(S_{max}=0.32%) 이력특성은 작아지는(<3%) 특성이 나타나 액츄에이터로 적합한 특성을 갖게 된다.^{8,9)} 이 같은 특성을 얻기 위해 여러 연구가 이루어져 왔으며 Ba을 첨가한 연구 중에는 다양한 조성의 PMN-PbTiO₃(PT)-BaTiO₃(BT) 조합에 대해 연구가 있어 왔고¹⁰⁾ 그 기계역학적 특성이 조사되어져 있다.^{4,6)} 본 연구에서는 MPB 조성의 PMN-PT에 대해 Pb의 일부를 Ba로 치환고용시켜 유전율 온도변

화, 전계유기 분극 및 변위를 조사하였다. 그리고, 완화형강 유전체의 변성시에 수반되는 미세분역구조의 변화인 나노분 역의 성장 또는 소멸기구를^{7,11-14)} 새로운 강유전체재료의 설계 개념으로 이용하고자 하였다. PMN에 PT를 고용시키게 되면 완화형 특성이 약해지고 양쪽의 결정형 고용체의 혼합비에 따라 장거리질서구조를 갖는 강유전체로 부터 극성 나노 분역을 갖는 완화형 강유전체 상태까지의 일련의 분역 상전이 가 발생한다. 능면정과 정방정 사이의 상전이 영역인 MPB조성영역에 대해서 A위치 양이온의 일부를 Ba으로 치환하여 높은 유전율 및 높은 전계유기특성을 갖는 물질을 합성하고자 하였다.

2. 실험방법

쿨롬바이트(Columbite)법¹⁵⁾에 의해 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)고용체를 합성하였다. 우선 $\text{Mg Nb}_2\text{O}_6$ 를 합성하고 이에 대해 PbO 를 1.02로 과잉첨가하여 불밀분쇄 혼합 후 하소하였다. 불밀시 불은 YSZ를 사용하였고 불자로는 나일론제 병을 사용하였으며 미디어로는 이소프로필알코올을 사용하였다. PMN-PT에 Ba을 치환시킨 Ba-PMN-PT(y/65/35)는 치환량(y)을 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20 at% 등으로 하였다. 분말합성은 쿨롬바이트(columbite)를 기본으로 하여 제조하였고 $\text{Mg Nb}_2\text{O}_6$ 를 우선 합성하고 $\text{Mg Nb}_2\text{O}_6$ 에 3PbO를 불밀혼합 후 하소하여 PMN을 합성하였다. $\text{MgO}+\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 하소는 머플로 중에서 $1100^\circ\text{C}\times 4$ hr로 하였고 3PbO+ MgNb_2O_6 의 하소는 $800^\circ\text{C}\times 4$ h로 하였다. 한편 MgNb_2O_6 에 3BaCO₃를 불밀혼합 후 하소하여 Ba($\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}$)O₃ (BMN) 분말을 합성하였다. 여기서 Pb의 과잉량은 1.02로 하여 조절하였다. 0.65PMN-0.35 PT의 MPB 조성에 대해 BMN을 위의 몰비에 따라 혼합하고 하소하여 Ba-PMN-PT(y/65/35)를 합성하였고 y의 몰비에 따라 BPMNTy로 표기토록 한다.

사용한 시약은 Alfa Chemical의 Puratronic으로 모두 99.99%이상의 순도이다. 성형성을 좋게하기 위해 카보왁스를 바인더로 첨가하였다. 성형은 D=11.80 mm의 원통형 몰드를 사용해 성형하였고 25 kPsi의 정수압을 가해 디스크형의 시편을 만들었다. 소성은 이중도가니를 사용하여 동일한 분말 분위기에서 소결시켰다. 바인더는 $550^\circ\text{C}\times 1$ hr로 하여 태워 버리고 모든 조성에 대한 최적 소성온도는 $1250\text{--}1275^\circ\text{C}$ 였다. 소성된 시편을 절단하고 연마하여 약 1 mm의 두께의 원판형태로 만들고 잔류응력을 제거키 위해 650°C 로 1시간 동안 열처리한 후 초음파세척하여 측정시료로 삼았다. 전극은 스퍼터링에 의해 금전극을 입혀 사용하였다.

XRD(Philips, Swiss)로 회절패턴을 구하여 상형성을 확인하였다. XRD 회절패턴 측정시 소결체를 분쇄하여 분말상태로 측정하였고 측정 X선원으로는 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하였다. 소결체 파단면의 미세조직을 관찰하기 위하여 SEM(Jeol, Ja-

pan)을 사용하였다.

유전율은 LCR 미터(4284A, Hewlett Packard, USA)를 사용하여 측정하였고 측정 주파수 범위는 $20\text{--}10^6$ Hz 이다. 측정시 냉매로서 액체질소를 사용하는 디지털제어 온도챔버(Delta Design 9023, USA)를 사용하였고 측정온도범위는 $-80\text{--}250^\circ\text{C}$ 범위이다. 온도는 HP34401 멀티미터(Hewlett Packard, USA)를 사용하였고 백금열전대를 시료표면에 접촉하여 측정하였다. 고온의 유전율 데이터는 관상로에 시료를 장입해 측정하였다. 측정은 냉각스케줄로 측정하였고 냉각속도는 분당 4°C 로 하였다.

전장에 의한 분극(P-E)특성은 Sawyer-Tower회로를 사용하여 측정하였고 이때의 측정주파수는 1 Hz로 하였다. 차동트랜스(LVDT)를 이용하여 주파수 1 Hz에서 시료의 횡방향 변위(ϵ)를 측정하였다. 전계유기 분극특성 및 변위 특성이 동시에 측정되었고 이때 최적의 주파수(0.01 Hz- 수백 Hz)를 인가하여 노이즈를 최소화하고자 하였으며 주파수인가에는 Lock-In Amplifier(SR850, Stanford, USA)를 사용하였고 인터페이스(National Instrument, USA)를 이용하여 데이터를 수집하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 상형성 및 미세조직

XRD 회절패턴(Fig. 1)에 따르면 $1\leq y\leq 20$ 전 조성 범위에서 순수한 페로프스카이트 상이 형성되었음을 보여주고 있다. La-PMN-PT (y/65/35) 및 La-PSN-PT (y/57.5/42.5) 등에서는 Pb위치에 이종원자가 원소인 La을 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 와 같이 하전평형을 맞추어 치환하는 경우 고용한계치가 10 at% 가

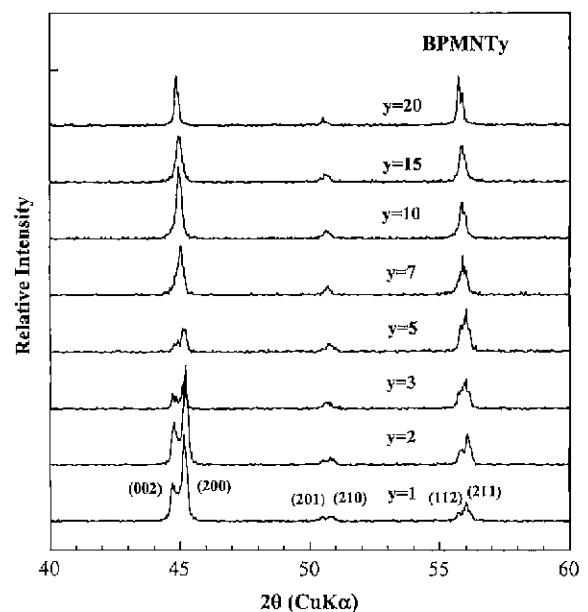


Fig. 1. XRD patterns of BPMNTy ceramics sintered at $1250\text{--}1270^\circ\text{C}$ for 2 hrs. BPMNTy indicates Ba-PMN-PT(y/65/35).

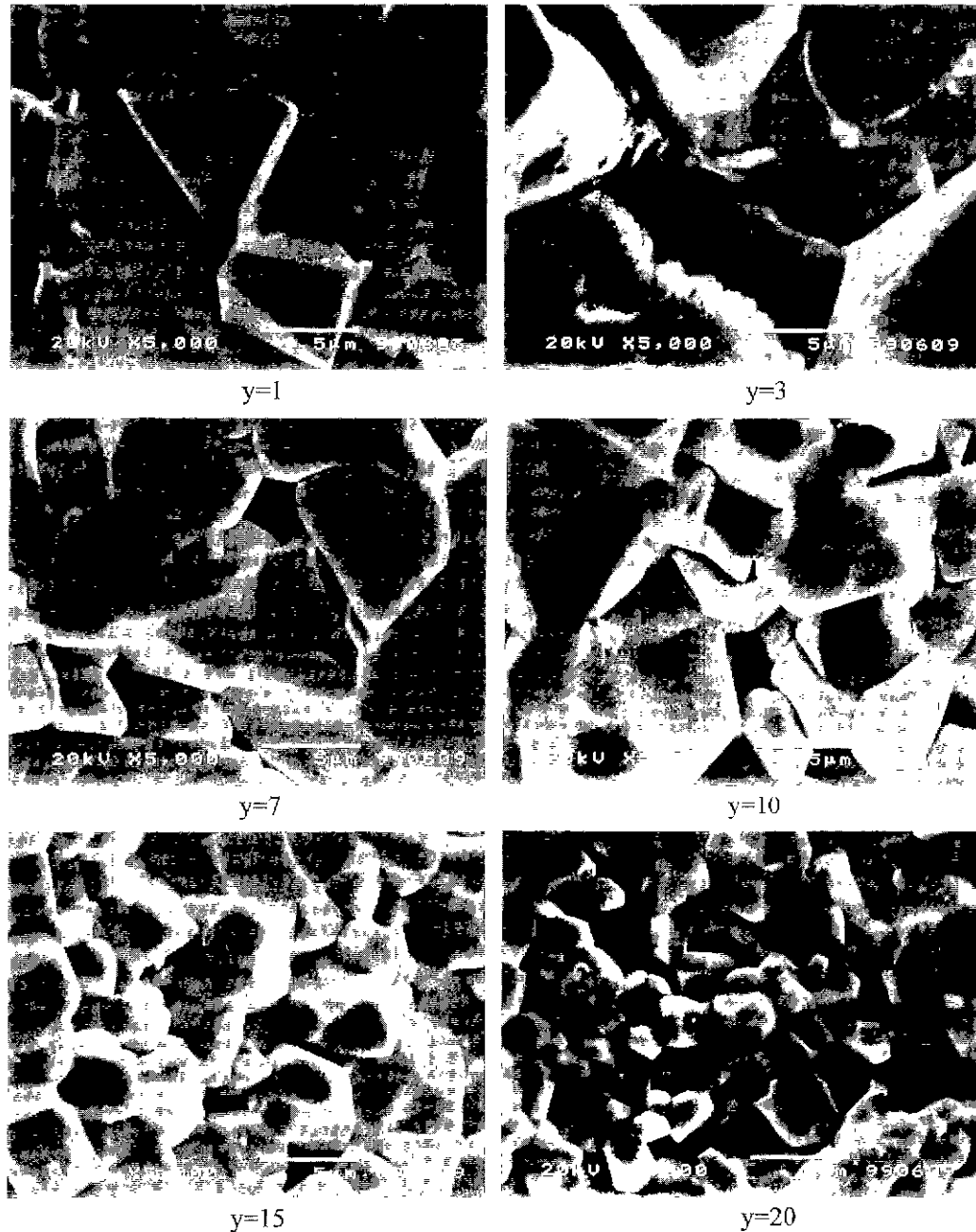


Fig. 2. SEM micrographs of fracture surfaces of perovskite grains for BPMNT_y ceramics(y=1, 3, 7, 10, 15, 20).

사이에서 나타나고 하전평형을 맞추지 않고 Pb의 일부를 La으로 치환하는 경우 고용한계치가 5 at% 근처에서 나타난다.^{8,9)} 반면, 본 Ba-PMN-PT(y/65/35)계에서는 동종원자가 원소인 Ba을 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃로 하여 고용시킨 결과 첨가량 20 at%까지 완전한 페로프스카이트 상을 형성하였다. 이로부터 볼 때 본 실험에서 사용한 시편의 조성범위 내에서 균질한 고용계에 대한 물성을 보이는 것으로 생각할 수 있다.

소결체의 파단면에 관한 미세조직을 관찰해 보면(Fig. 2) BPMNT_y 조성에서 Ba 함량이 1~3 at%인 경우 입경이~10 µm 정도에 이르고 점차 Ba 고용량이 증가함에 따라 입

경이 작아져 BPMNT₁₅에서는 ~3 µm 정도의 입자크기를 보이며 BPMNT₂₀에서는 더욱 작아져 입경이 ~2 µm에 이르고 있다. 입경을 조성 y에 따라 그려보면(Fig. 3) y≤3 이하에서는 Ba 양이 증가함에 입경이 커지고 그 이후는 전체적으로 Ba 양에 비례하여 감소해가는 것을 알수 있다.

3.2. 유전율-온도 특성

BPMNT_y에 대한 유전율-온도 관계(Fig. 4)로 부터 Ba함량(y) 증가에 비례해 유전율 최대치에 대응하는 평균전이온도가 감소해가고 있다. Ba함량 변화에 따른 유전율 최대값

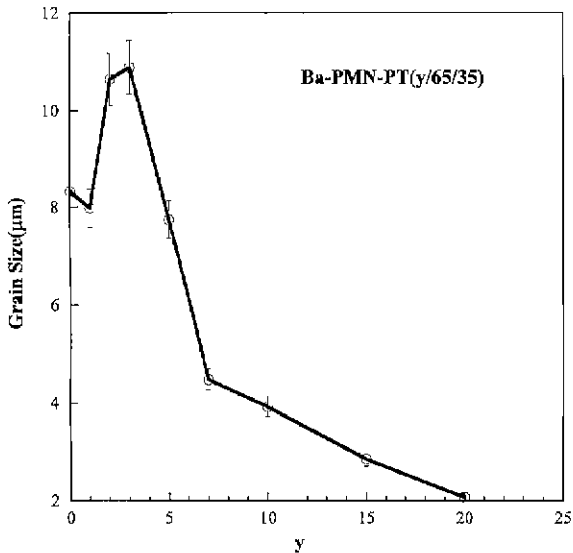


Fig. 3. Grain size vs composition in BPMNTy crystalline system. The grain size was estimated from Fig. 2 and ref. 8.

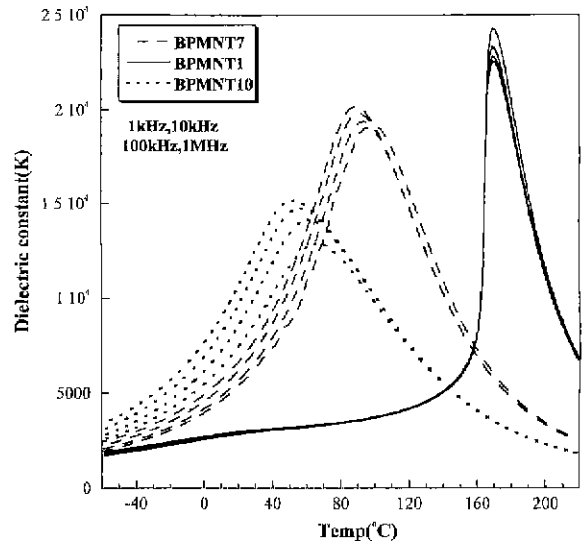


Fig. 5. Dielectric dispersion with frequency change for BPMNTy compositions ($y=1, 7, 10$).

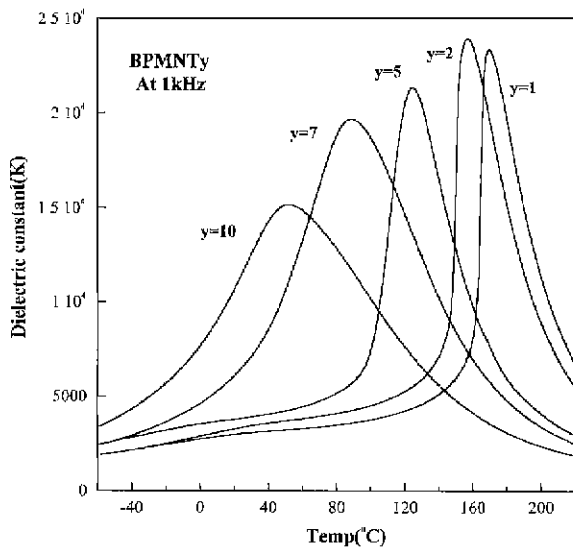


Fig. 4. Dielectric constant vs temperature at 1 kHz for BPMNTy compositions ($y=1, 2, 5, 7, 10$).

(K_{max})의 변화를 살펴보면 $y=0$ (MPB 조성)에서 약 28,000의 값⁸⁾을 보이던 것이 $y=1$ 에서 24,340으로 감소하고 이어서 $y=2$ 부터는 다시 증가하다가 ($K_{max}=23,910$) $y=5$ 부터는 지속적으로 감소하고 있다. 이는 PMN-PT의 MPB조성에 Pb를 La으로 치환하는 경우와 거의 유사한 거동을 보이는 것이다.⁸⁾ 그리고, Ba의 치환량 증가에 따라 유전율-온도 곡선의 완만성(Diffusivity)은 전조성범위에 걸쳐 점차 커지고 있어 완화형 특성으로 변화해 가고 있음을 보여주고 있다. 주파수에 따른 분산특성(Fig. 5)을 보면 BPMNT1 조성에서는 평균전이온도 이상에서만 주파수 분산특성을 보여주고 있어 정상 강유전체임을 알 수 있고 BPMNT7 조성에서는

평균전이온도 이하에서의 주파수 분산특성이 커져 있고 전이온도 이상에서의 분산특성 일부 남아 있어 완화형 강유전체로 상당부분 전이되고 있음을 보여주고 있다. 한편, BPMNT10에 이르러서는 주로 평균전이온도 이하에서의 주파수 분산특성을 보여주고 있으며 평균전이온도 및 유전율 등에서 0.9PMN-0.1PT와 유사한 결과⁸⁾를 보여주고 있다.

일반적으로 PMN은 10 nm 크기의 극성나노분역으로 이루어져 있고 이에 정상 강유전체인 PT를 고용시키면 점차 극성나노분역의 크기가 커지고 질서도가 조금씩 증가해 상경계 영역인 PMN-PT(65/35)에 이르면 완화형 강유전체(Relaxor)와 정상 강유전체의 중간상태의 유전물성을 갖는 주름형(Tweed-like) 분역구조를 보인다.⁷⁻⁸⁾ 이같은 주름형 분역구조는 시료의 불균일성 등으로 인해 질서화과정이 완전하게 일어나지 않아 생기는 현상으로 받아들여지고 있다. 그리고, PT를 계속 첨가시키면 강유전체의 특징인 마크로 분역구조로 바뀐다. 이같은 MPB 조성의 PMN-PT에 Ba를 첨가하면 주름형 구조의 주름사이의 규칙성 내지 질서도가 깨지고 점차 불규칙한 구조로 변해 마침내 다시 PMN과 같은 극성 나노분역구조로 되돌아 간다.⁷⁾ PMN-PT의 Pb위치에 대한 La 및 Ba의 첨가로 인한 미세분역구조의 변화⁷⁾도 거의 같은 양상으로 나타나고 La에 비해 Ba의 경우 더욱 많은 양의 치환고용량에서 이상과 같은 분역 상전이이 일어난다.¹⁴⁾ Ba의 치환고용은 분역구조를 무질서하게 만드는 원인이 되고 있음을 알 수 있다. 여기서, 주목되는 점은 XRD (Fig. 1) 데이터로부터 $y=3$ 부근에서 결정상전이가 일어난고 있음을 감안하면 BPMNTy계에서 $y=3$ 근처에서 유전율의 극대치가 나타나는 것으로 예상되는 데 이는 La-PMN-PT($y/65/35$)⁸⁻⁹⁾계 고용체에서도 거의 같은 양상으로 나타나고 있다.

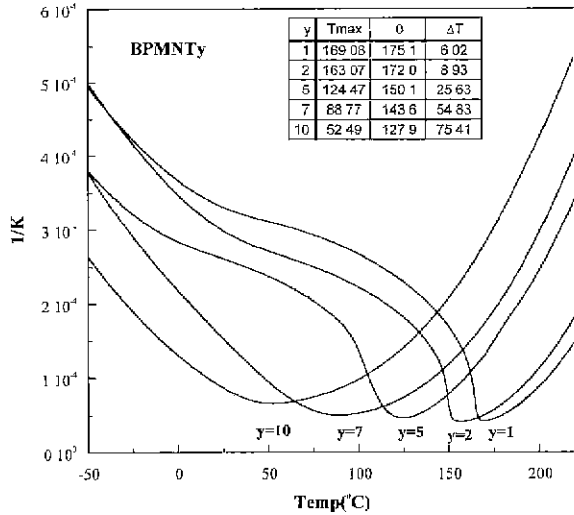


Fig. 6. Inverse dielectric constant vs temperature at 1kHz for BPMNTy compositions(y=1, 2, 5, 7, 10). The contents of inner table show the average transition temperature (Tmax), Curie-Weiss temperature (θ) and the difference between Tmax and θ (ΔT).

큐리바이스 법칙에 따라 유전율-온도 관계를 다시 그려보면(1/K vs. T, Fig. 6) y 값이 커짐에 따라 정상 강유전체에서 완화형 특성으로 옮겨감을 알 수 있고 y 값이 커짐에 따라 큐리-바이스 온도가 점차 커지고 있으며 유전율 최대 온도와 큐리바이스 온도사이의 차이도 커지고 있다. 한편, 손실계수-온도관계(Fig. 7)를 보면 Ba의 첨가량에 비례하여 손실계수가 조금씩 증가하고 있다. 이 값은 PMN-PT에 La를 첨가한 경우와 비교해 거의 같은 정도의 손실계수 값을 보여주는 것이고, 단지 La에 비해 Ba의 고용량(약 두배)이 더욱 많은 조성에서 비슷한 정도의 손실계수를 보이는 차이가 있

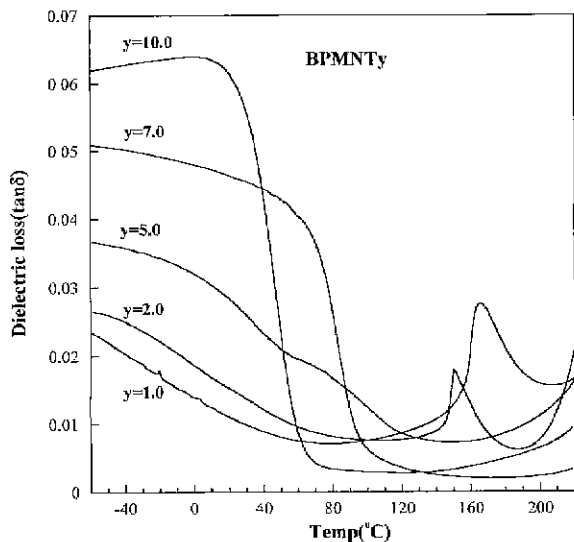


Fig. 7. Dissipation factor at 1kHz for BPMNTy compositions (y=1, 2, 5, 7, 10).

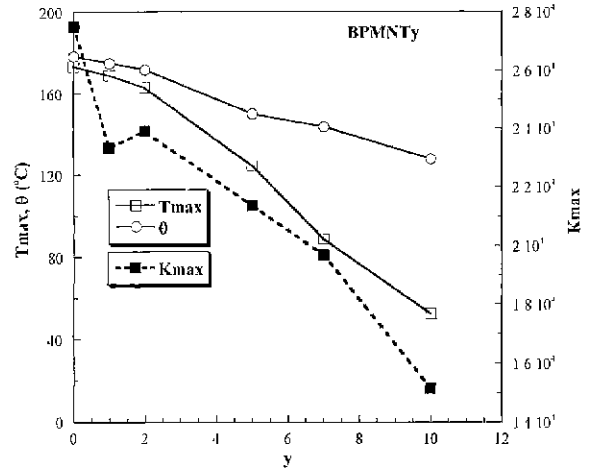


Fig. 8. Composition dependence of dielectric constant maximum(Kmax), average transition temperature(Tmax) and Curie-Weiss temperature(θ).

다. Pb위치에 대한 Ba의 치환으로 분역구조가 무질서하게 될 수 있다.

평균전이온도(Tmax) 및 큐리바이스 온도(θ)는 Ba의 첨가량에 대해 직선적으로 감소하고 있고(Fig. 8) 그 온도차이(ΔT=Tmax-θ)는 Ba 첨가량에 비례하여 크게 증가하고 있다. XRD 회절패턴(Fig. 1)을 보면 y=3 까지는 정방정을 나타내다가 5≤y≤20 조성범위에서는 입방정에 해당하는 결정구조를 보여주고 있다. 즉, y=3 근처에서 정방정을 부터 입방정 혹은 의사입방정(Pseudo-cubic)으로 전이하고 있음을 알 수 있다. 이같은 사실은 Tmax 및 θ의 조성의존성을 자세히 관찰해보면 y=3 근처에서 직선의 기울기가 바뀌고 있어 상 경계임을 알 수 있다. 그리고, 평균전이온도(Tmax)의 조성의존성을 보면 대체로 y=3을 중심으로 하여 불연속적인 변화를 보이고 있어 일반적으로 상경계 조성에서 관찰할 수 있는 변화를 보이고 있다. 이같은 현상은 La-PMN-PT(y/65/35)계에서도 마찬가지로 관찰되고 있다. 그리고, 약 1 at%의 Ba 치환은 ~13°C의 전이온도 감소를 가져오고 이는 La의 ~24 °C/at%의 전이온도 감소효과에 비교해 절반 정도의 값이다.

3.3. 전계유기변위와 분극기구

Ba-PMN-PT(y/65/35)계 고용체의 상온에서의 전계유기 분극(P) 및 전계유기 변위(S)를 보면(Fig. 9) Ba의 첨가량이 증가함에 따라 분극-전계(P-E) 관계에서 이력의 정도가 큰 강유전특성에서 점차 슬림형의 루프구조로 바뀌어 y=10 이상에서는 이력특성이 거의 사라지고 y=20에 이르러서는 잔류분극이 제로에 가까워져 전계에 의해 유도되는 분극 및 변위의 변화가 완전히 가역적으로 이루어짐을 알 수 있다. y=20에 이르러서는 완전한 완화형(Relaxor) 특성을 보여주고 있다. y=1, 2, 5 조성의 경우 변위-전계(S-E) 커브가 전형적인 버터플라이형을 취하고 있고 잔류분극값이 커서 전계에 의한 분극반전이 용이하게 일어남을 알 수 있다.

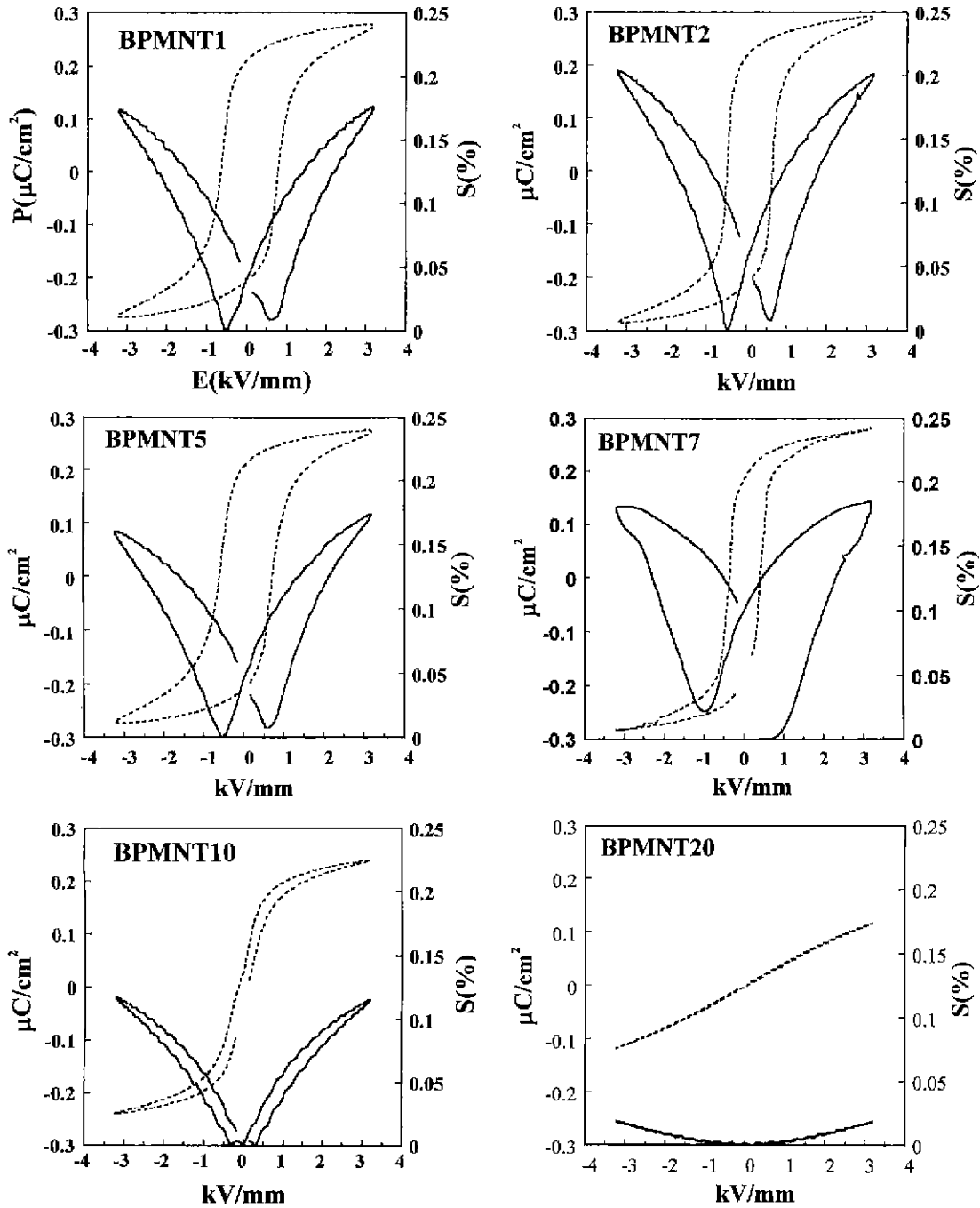


Fig. 9. Electrically-induced polarization and strain for BPMNT_y compositions($y=1, 2, 5, 7, 10, 20$).

분극값과 변위를 조성에 대해 그려보면(Fig. 10) MPB 조성에 Ba를 첨가함에 따라 $y=1$ 에서는 분극최대치(P_{max}), 잔류분극(P_r), 변위 최대치(S_{max}), 잔류변위(S_r)가 감소하다가 $y=2$ 에서 증가하고 있음을 보여주고 있다. 그리고, Ba이 더 이상 첨가되어 $y=5$ 조성부터는 이들 값들이 감소하고 있어 앞의 유전을 최대값의 조성변화(Fig. 8)와 결정구조 변화(Fig. 1)를 고려해 보면 $y=3$ 조성 근처에서 극대값 들을 가질 것으로 예상된다. 한편, 입경의 조성의존성(Fig. 3)을 살

펴보면 입경의 극대값이 $y=3$ 조성 근처에서 나타나고 있고 전체적인 변화가 분극 및 변위의 조성변화와 거의 일치하는 경향을 보이고 있어 본 시료 들의 조성분포에 따른 불균일성이 그리 크지 않음을 알 수 있다. 단지, $y=7$ 조성에서 분극값(P) 및 변위값(S)의 변화가 어느정도 불규칙하게 나타나고 있을 뿐이다. 항전계 값이 입경에 의존하므로¹⁷⁾ 항전계의 조성의존성(Fig. 10B)과 비교해 보면 절대값의 비교에 있어 다소 차이가 있으나 전체적으로는 유사한 경향을 보여

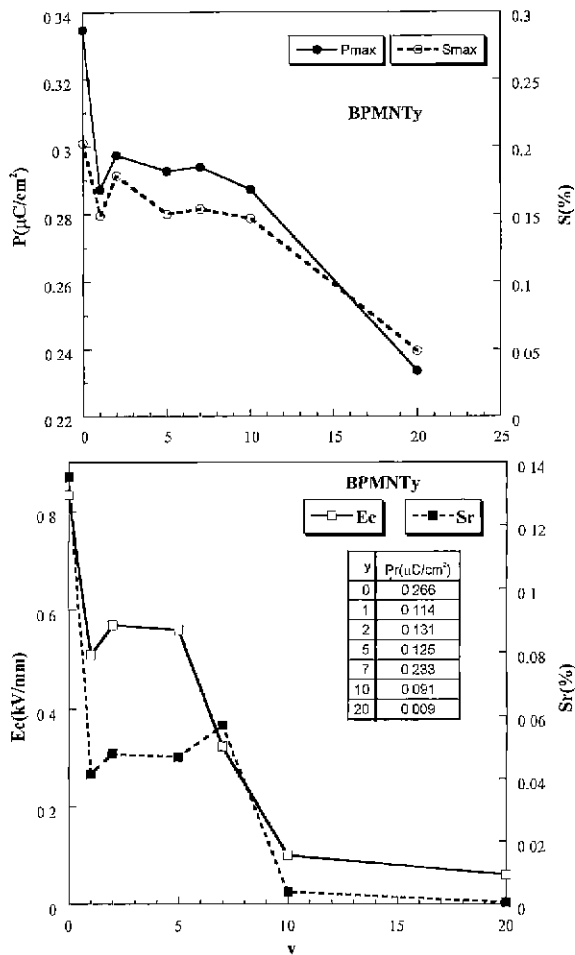


Fig. 10. (A) Composition dependence of polarization maximum(Pmax) and strain maximum(Smax). (B) Composition dependence of coercive field(Ec) and remnant strain(Sr). The contents of inner table show the remnant polarization values with composition

주는 것이다. La-PMN-PT(y/65/35)의 y=3 조성에서 분극최대치(Pmax), 잔류분극(Pr), 변위 최대치(Smax), 잔류변위(Sr)이 PMN-PT(65/35) 조성의 값보다 높은 값을 보여 전조성 범위에서 최대값을 보이나 Ba-PMN-PT(y/65/35)의 경우에는 상경계 조성(y=3 근처)에서의 극대값이 PMN-PT(65/35) 조성에서의 값보다 낮은 값을 가질 것으로 보인다. Pb 위치에 높은 원자기의 La³⁺를 치환시키는 경우보다 동종 원자기의 Ba²⁺로 치환시키는 경우 극대값이 낮게 나타나고 있다. ABO₃ 페로프스카이트의 BO₆ 산소팔면체가 A 위치 양이온을 매개로 하여 네트워크로 연결되어 있고 Pb를 Ba으로 치환하게 되면 Ba를 매개로 하여 연결되는 BO₆ 팔면체 연결구조가 생기게 되며 Ba는 근처의 BO₆ 팔면체를 변형시키는 역할을 하게 된다.¹⁷⁾ PMN-PT(65/35)에 La 혹은 Ba의 어느 원소로 치환시키던 거의 같은 분역상전이 현상을 거친다는¹⁴⁾ 점을 고려한다면 Ba치환의 경우 ABO₃ 페로프스카이트 결정격자의 BO₆ 팔면체 클러스터에서 c축 방향의 변형

이 상대적으로 적어 분극값이 적게 나타나는 것¹⁷⁻¹⁸⁾으로 생각된다.

완화형 강유전체 PMN과 정상 강유전체(1st order ferroelectrics) PT사이의 고용체 계에서 완화형 강유전체는 XRD로는 확인키 어려운 정도의 능면각을 갖는 능면정 구조를 갖는다.³⁾ 자발분극방향이 <111> 방향이기 때문에 구조전이에 따른 변위는 전외계수 Q₄₄로 나타난다. 그리고, Q₄₄의 값이 매우 작기 때문에 미소분역의 구조전이 시에 발생하는 변위가 응력이 무시될 정도로 작다. 반면, PT와 같은 일차 유전재료는 6% 정도의 큰 자발변위를 갖는 강유전 상태를 보인다. PMN에 PT가 고용됨에 따라 나노 미소분역에서 주름형 분역을 거쳐 마이크론 크기의 마크로 분역으로 분역상전이 하게 된다. 이같은 분역상전이는 PMN-PT⁸⁾, PMN-PZT^{4,16)} 이외에 MPB 조성에 La을 혹은 Ba를 치환하는 경우 나타나고 PLZT에서도¹²⁻¹⁴⁾ 완화형 강유전체의 극성나노분역, 주름형 분역의 중간 강유전 상태, 마크로 분역의 정상 강유전 상태에 대응하는 분역상전이가 나타난다. 이와같이 PMN-PT(65/35)의 Pb를 Ba으로 치환고용시키면 산소팔면체의 변형이 유도되고 이에 따라 분극값과 변위값이 증가하게 된다. 반면, 분역구조는 Ba 치환량의 증가에 따라 주름형 분역구조에서 극성 나노분역구조로 분역상전이가 일어나게 되고 이는 미소분역구조의 불규칙성이 증가하는 것이고 이에 따라 분극값 및 변위가 줄어들게 된다.

Smax와 Pmax 모두 조성에 따른 변화가 입경의 조성의존성(Fig. 3)과 거의 같은 경향을 보이고 있어 조성의존성이 매우 강함을 알수 있다. y=2 조성의 경우 0.2% 정도의 변위량을 갖고 전계에 의한 이력이 그리 크지 않아 y=2 혹은 y=3 근처의 상경계 조성물은 미소탐침자(Micropositioner)에 적합한 물성으로 평가되며 y=10은 이력이 매우 작은 슬립형의 전외 커플링이 관찰되고 있고 분극값이 비교적 크며(27.88 C/m²) 상온 유전율이 높아(11,600) 커패시터에 적합한 조성이다.

완화형 강유전체에는 외부전계를 가하지 않는 한 압전성이 나타나지 않고 격자에 대한 분극의 강한 전외커플링($S_j = Q_{ij}P_j^2$) 특성만을 갖는다.³⁾ 여기서, S_j는 변위, Q_{ij}는 ij 방향의 전외상수, 그리고 P_i는 i 방향의 분극값이다. 여기서 첨자는 아인슈타인의 표기법을 따르고 있다. 완화형 강유전체에서 계수 Q_{ij}는 재료의 물성뿐만 아니라 구조안정성에도 관계가 있다고 알려져 있어 아주 작은 Q₄₄값은 입방정 매트릭스내에 능면정의 미소분역을 유도하게 된다.³⁾ 한편, 분극값 P가 전계 E에 대해 직선비례관계에 있는 경우 변위는 전계의 제곱에 비례한다($S_j = M_{ij}E_j^2$). M_{ij}는 ij방향의 M 전외상수이고 E_i는 i방향의 전계이다. 횡방향 변위를 측정하는 경우 $S_2 = Q_{12}P_1^2$ 으로 되고, P₁을 전계방향으로 측정된 분극값으로 할 때 S₂는 횡방향으로 측정되는 변위값을 뜻한다. 한편, 종방향전외계수 Q₁₁은 종방향 분극과 종방향 변위로부터 측정되게 된다.

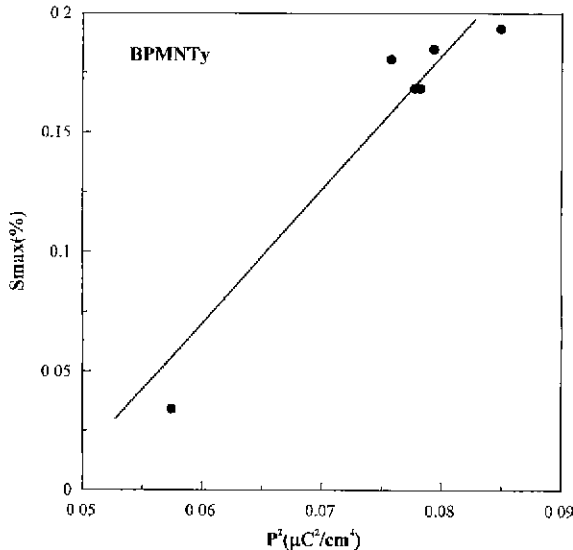


Fig. 11. Maximum strain vs square of maximum polarization.

S_{max} 와 P_{max}^2 의 관계를 보면(Fig. 11) 대략적인 선형 관계가 성립함을 알 수 있다. 이러한 결과는 유효 Q_{12} 가 평균조성에 강하게 의존함을 보여준다. (1-x)PMN-xPT계의 경우 각 조성에 대한 S_{max} 와 P_{max}^2 의 관계가 정확한 선형비례관계⁸⁾를 갖는 반면, PLMNTy⁸⁻⁹⁾계 및 BPMNTy계의 경우 La이나 Ba의 고용으로 인해 산소팔면체의 변형을 일으켜 S_{max} 와 P_{max}^2 의 관계가 정확한 직선비례관계를 갖지 못하고 데이터가 산란하게 된다. Fig. 8로부터 전왜상수 Q_{12} 와 M_{12} 값을 계산해 보면(Fig. 12) $y=2$ 까지 증가하다가 이후 Ba양에 비례해 감소하고 있다. 앞서의 상전이 등에 관련된 논의의 고려한다면 이 그림으로 부터 전왜상수가 극대가 되는 조성이 $y=3$ 근처에 존재함을 알 수 있다.

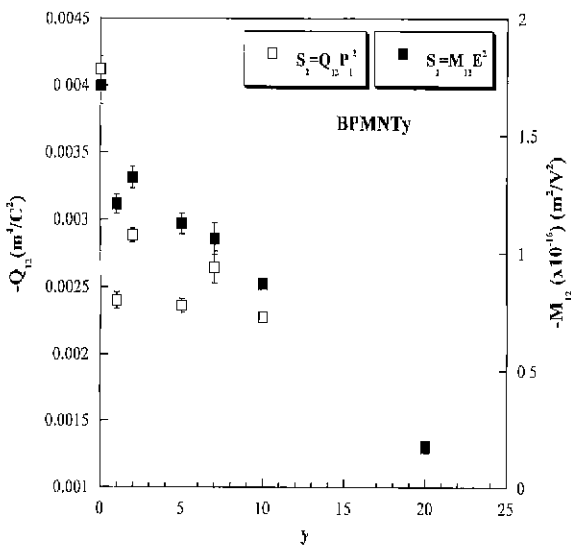


Fig. 12. Composition dependence of electrostrictive coefficient Q_{12} and M_{12} which were calculated from the data of Fig. 9.

4. 결 론

PMN-PT(65/35)의 능면정 및 정방정이 공존하는 MPB 조성을 Ba으로 변성시킴으로써 낮은 이력특성, 높은 변위, 높은 분해능을 갖춘 재료의 조성을 찾아내었다. Ba-PMN-PT(y/65/35)의 Ba 고용량 증가는 평균전이온도의 감소와 정확한 일차비례관계를 가지는 반면 유전율, 전왜상수 등의 유전물성은 Ba-PMN-PT(3/65/35) 조성에서 최대값을 보일 것임을 알 수 있었다. 이같은 Ba에 의한 고용효과는 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ 계 등의 완화형 강유전체에서도 유사하게 나타날 것으로 예상된다.

REFERENCES

1. V. A. Vokov and I. E. Myi'nikov, "Electrical and Optical Properties of Single Crystals of Ferroelectrics with a Diffused Phase Transition," *Sov. Phys. -Solid State* (Engl. Translat.), 3, 613 (1961).
2. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials and Application," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65(4) 647-52 (1986).
3. L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, 76, 241-67 (1987).
4. S. M. Pilgrim, M. Massuda, J. D. Prodey, and A. R. Ritter, "Electromechanical Properties of Some $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ -(Ba,Sr)TiO₃ Ceramics: I," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(7), 1964-69 (1992).
5. S. M. Pilgrim, M. Massuda, and A. E. Sutherland, "Electromechanical Determination of the High Field Phase Transition of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ -(Ba,Sr)TiO₃ Relaxor Ferroelectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(7), 1970-74 (1992).
6. S. A. Brown, C. L. Hom, and S. R. Winzer, "Electromechanical Testing and Modelling of a $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ -BaTiO₃ Relaxor Ferroelectric," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(9), 2271-82 (1996).
7. D. Viehland, M. C. Kim, Z. Xu and J. F. Li, "Long-time Present Tweedlike Precursors and Paraelectric Clusters in Ferroelectrics Containing Strong Quenched Randomness," *Appl. Phys. Lett.*, 67(17), 2471-73 (1995).
8. 김명철, "La 변성 PMN-PT계 강유전체의 전계유기변위와 분극특성," *한국재료학회지*, 7(7), 547-58 (1997).
9. S. M. Gupta and D. Viehland, "Role of Charge Compensation Mechanism in La-modified $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ Ceramics: Enhanced Ordering and Pyrochlore formation," *J. Appl. Phys.*, 80(10), 5875-83 (1996).
10. M. F. Yan, H. C. Ling and W. W. Rhodes, "Preparation and Properties of PbO - MgO - Nb_2O_5 Ceramics near the $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Composition," *J. Mater. Res.*, 4(4), 930-44 (1989).
11. D. Viehland, J. F. Li, "Compositional Instability and the Resultant Charge Variations in Mixed B-site Cation Relaxor Ferroelectrics," *J. Appl. Phys.*, 74, 4121 (1993).
12. X. Dai, Z. Xu, J. F. Li and D. Viehland, "Field-Induced Strains and Polarization Mechanisms in La-modified Lead Zirconate Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, 79 (4), 2023-28 (1996).

13. X. Dai, Z. Xu and D. Viehland, "Normal to Relaxor Ferroelectric Transformations in Lanthanum-Modified Tetragonal-Structured Lead Zirconate Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, 79(2), 1021-26 (1996).
14. Z. Xu, M. C. Kim, J. F. Li and D. Viehland, "Observation of a Sequence of Domain-like States with Increasing Disorder in Ferroelectrics," *Phil. Mag. A*, 74(2), 395-406 (1996).
15. L. Swartz, T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate." *Mater. Res. Bull.*, 17, 1245-50 (1982).
16. 김명철, "Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃계 강유전체의 전계유기 변위의 분극특성." *요업학회지*, 34(6), 569-576 (1997).
17. G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(4), 797-818 (1999).
18. Qi Tan, Z. Xu, J. F. Li and D. Viehland, "Influence of Lower-Valent A-site Modifications on the Structure-Property Relations of Lead Zirconate Titanate." *J. Appl. Phys.*, 80(10), 5866-74 (1996).