

## La 변성 Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>계 요업체의 전계유기변위와 분극특성

장 명 철

군산대학교 공과대학 재료공학과  
(1999년 9월 8일 접수)

### Field-Induced Strains and Polarization Switching Mechanisms in La-Modified Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Ceramics

Myung Chul Chang

Department of Materials Science and Engineering, Kunsan  
National University, Kunsan, Korea 573-701  
(Received September 8, 1999)

초 록

Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>((1-X)PSN-xPT)계 고용체에 대해 전계유기변위와 분극반전기구를 조사한 결과 PT함량의 증가에 따라 x=0.10 조성 및 x=0.425 조성에서 전계유기변위 및 분극의 극대값을 보였다. x=0.10 조성은 장거리 질서구조에 있어 가변적 질서-무질서의 원인이 되는 구조적 상경계 조성으로 보여지고, x=0.425 조성은 능면정-정방정의 상전이에 관련된 상경계 조성의 특성을 보여주었다. 57.5PSN-42.5PT 조성의 Pb위치를 La으로 치환시킨 결과 La=5 wt% 조성에서 가장 높은 분극값(0.3974 μC/cm<sup>2</sup>) 및 변위값(0.437%)을 보여주었다.

ABSTRACT

Electrically-induced strain(S) and polarization(P) for Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>((1-x)PSN-xPT) crystalline solutions were studied. From the compositional dependence of S and P we could observe two maximum values at x=0.10 and x=0.425. It is considered that PSNT10(x=0.10) composition is the structural phase boundary to indicate the variable order-disorder[VOD] region. PSNT(x=0.425) composition is the morphotropic phase boundary[MPB] to indicate the rhombohedral to tetragonal phase transition. Higher S (0.437%) and P (0.3974 μC/cm<sup>2</sup>) values were attained by the La substitution (5 wt%) at Pb site in the MPB composition of 57.5PSN-42.5PT.

Key word : Relaxor, Strain, Polarization, PSN, PT

## 1. 서 론

Pb계 완화형 강유전체는 상대유전율이 높고 직류 바이어스에 대한 안정성 및 온도 특성이 좋아 고유전율을 요하는 MLC 커패시터 등에 유망한 재료로서 각광을 받고 있으며 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(PMN), Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>(PSN), Pb(Sc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>(PST) 등의 완화형 강유전체에 PbTiO<sub>3</sub>(PT)를 고용시키는 시스템이 많이 연구되어져 왔다.<sup>1-3)</sup> 여기서 1:2 혹은 1:1 질서형이란 A(BIBII)O<sub>3</sub> 페로프스카이트 구조의 BI : BII의 비를 일컫는 것으로서 PMN과 같이 1:2의 B 위치 양이온 비를 갖는 조성물은 B 위치이온 들이 무질서한 구조를 갖기 쉽고 PSN 혹은 PST와 같이 1:1의 B 위치 양이온 비를 갖는 조성물은 B 위치 이온들이 규칙적인 질서구조를 갖기 쉽다는 점으로 이같이 분류하고 있다.<sup>4)</sup> 이 중에서 PSN의 강유전 변성에 관한 연구는 1968년에 Tennery 등<sup>5)</sup>에 의해 PSN-PT의 강유전 특성이 처음 발표된 이래 열처리에 따른 B 위치 이온 들의 질서화<sup>4,6-11)</sup>에 관한 연구가 주류를 이루어 왔고

최근에 PSN-PST 고용체에 관한 연구<sup>12)</sup>가 발표되고 있다.

일반적으로 PMN과 같은 전왜재료의 압전재료에 대한 장점은 전계유기변위의 히스테리시스 특성이 매우 작고, 전계에 의해 생성된 변형이 안정적이며 분극처리가 필요치 않다는 점이다.<sup>4)</sup> 반면, 단점으로는 전왜효과의 온도의존성이 매우 커서 좁은 온도영역에서만 사용이 가능하고 전왜상수가 전계의 제곱에 비례하므로 낮은 전계에서의 변형이 적다는 점이다. 즉, 높은 변형을 내기 위해서는 높은 전계를 걸어야 한다는 점이다. 본 연구에서는 Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>((1-x)PSN-xPT)계 고용체의 전계유기분극 및 변위특성을 조사하고, 상경계(MPB; Morphotropic Phase Boundary)의 조성(57.5PSN-42.5PT)에 대해 Pb의 일부를 La으로 치환시켜 전계유기 분극 및 변위를 조사하였다.

## 2. 실험방법

쿨롬바이트(columbite)법<sup>13)</sup>에 의해 Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>

((1-x)PSN-xPT) 고용체를 합성하였으며 자세한 과정은 Ten-  
nery<sup>5)</sup>와 Yamashita<sup>10,11)</sup> 등의 방법을 참고하였다. 습식볼밀  
후의 하소공정은 1100°C에서 12시간 동안 공기중 열처리를  
하여  $Sc_2O_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 2ScNbO_4$  반응에 의해  $ScNbO_4$ 를 합성  
하고  $2PbO : ScNbO_4 = 2.04 : 1$  되게 Pb를 과잉첨가하여 다  
시 볼밀링한 후 건조하여 800°C로 2시간 동안 공기 중 하  
소하여 PSN 분말을 합성하였다. PSN에  $PbTiO_3(x)$ 를 볼밀  
혼합(24 시간) 후 건조하여 공기 중 하소(750°C×5시간)하여  
PSN-PT분말을 합성하였으며 소결밀도를 높이기 위해  $Nb_2O_5$   
의 첨가량을 0.5 mol % 과잉으로 첨가하였다. PT의 치환량  
은  $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.425, 0.5, 0.7$  등으로 하고 표기는  
PSNT $x(x=10, 20, 30, 40, 50, 70)$ 로 하였으며 상경계 조성  
에 해당하는  $x=0.425$ 는 PSNT로 표시하였다.

La 치환 PSN-PT(yLa-57.5PSN-42.5PT)는 MPB 조성인 PS  
NT 중 Pb의 일부를 무게비로 치환토록 계산하여 PSNT 분  
말에 해당양의  $La_2O_3$ 를 첨가하여 볼밀혼합한 후 800°C로 2  
시간 동안 공기 중 하소하여 소결용 분말로 삼았다. 치환량  
( $y=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15$ )에 따라 표기방식은  
PSNTLy( $y=1, 3, 5, 7, 10, 15$ ) 등으로 하였다.  $PbO, Sc_2O_3,$   
 $O_3, Nb_2O_5, La_2O_3, PbO, TiO_2$  등의 시약은 Alfa Chemical  
사의 Puratronic(99.9%)을 사용하였다. 성형압은 180 MPa  
로 하였고 이중도가니에 넣어 동일한 조성의 분위기 분말을  
사용하여 1275°C~1300°C 온도 범위에서 소결시켰다. 소결  
된 시편을 커팅하고 연마하여 약 1 mm의 두께로 하고 잔  
류응력을 제거키 위해 650°C로 1시간 동안 열처리한 후 초  
음파세척한 후 스퍼터링으로 금전극을 입혀 측정시료로 삼  
았다. 직류전계에 의한 분극(P-E)특성은 Sawyer-Tower회로  
를 사용하여 측정주파수 50 Hz로 측정하였다.<sup>3,16-17)</sup> 매회 측  
정시마다 비교 용량과 저항이 자동적으로 결정되도록 하였  
고 누설전류로 인한 P-E 커브에 대한 영향을 최소화하기  
위해 보상용량과 저항값을 조정하였다. 그리고, 차동트랜스  
(LVDT)를 이용하여 측정주파수 1 Hz에서 시료의 횡방향  
스트레인을 측정하였다.<sup>17)</sup>

### 3 전계유기분극 및 변위특성

#### 3.1. PSN-PT 계 고용체

(1-x)PSN-xPT계 고용체(Fig.1)의 전계유기 분극(P) 및 변  
위(S)에 있어 PSN의 경우 히스테리시스의 비대칭성이 크고  
P-E 루프의 중심이 벗어나 있어 내부공간전하 및 열화 등에  
의한 내부 전계바이어스가 존재하는 것<sup>3)</sup>으로 보여지고 있  
다. 이는 열처리 조건에 따른 장거리 질서구조의 변화가 커  
서 시료에 B위치 양이온인  $Sc^{3+}$  및  $Nb^{5+}$  이온 들의 질서화  
배열에 따르는 불균일성이 존재하기<sup>4)</sup> 때문으로 판단된다. P-  
E 히스테리시스 루프의 모양으로부터 볼 때 PSN을 제외한  
전 조성범위의 시료에서 시료의 균질성 및 입경의 균일성이  
달성된 것으로 판단된다.  $0.10 \leq x \leq 0.425$ 의 조성범위에서는

전형적인 나비형의 전계유기변위 및 3.0 kV/mm의 전계에  
의해 포화된 히스테리시스 특성(P-E 특성)을 보여주고 있어  
정상 강유전체의 특성이 강하게 나타남을 알수 있다. 직류  
전계가 시료에 가해짐에 따라 극성미소분역의 정렬이 유도  
되어 완화형 강유전체에서의 유리형 특성이 없어지고 이로  
인해 압전성( $S_{ij}=d_{ijk}E_k$ )<sup>3)</sup>이 유기되어 변위값이 전계에 대해  
강한 비선형성을 보이는 것으로 보여진다.<sup>18-19)</sup> 그리고, 이는  
(1-x)PMN-xPT 계에서와 마찬가지로 분역이 PT 고용량이  
증가함에 따라 극성 나노분역에서 주름형 분역을 거쳐 마이  
크로 분역으로 성장해가는 분역상전이로 인한 전계유기반전  
특성을 보여주는 것으로 판단된다.<sup>18-19)</sup> 이 조성범위에서의  
전계유기분극 및 변위 특성을 살펴보면 MPB 조성인 PS  
NT(57.5/42.5)에서 완전한 포화반전전계에 의한 나비형의 전  
계유기변위의 관계를 보여주는 데 이는 일반적으로 PMN-  
PT, PZN-PT 등의 완화형 강유전체에서 능면정-정방정의 상  
경계 조성에서 유전특성이 강화되는 것과 같은 현상을 보여  
주는 것이다.<sup>1,3)</sup> 최대 변위값( $S_{max}$ )이 0.138%에 이르고 있  
으며 3.0 kV/mm의 전계에 의해 분극값이 포화되어 완전한  
분극반전이 일어나  $0.325 \mu C/cm^2$ 의 최대 분극값( $P_{max}$ )을  
보여주고 있다. 한편, PSNT10( $x=0.10$ )에서도 전계(3.0 kV/  
mm)에 의해 완전한 포화분극반전이 일어나고 나비형의 전  
계유기변위를 보여주며 변위값이 0.099%에 이르고 있다. 한  
편,  $0.10 < x < 0.425$  조성범위에서는 PT의 치환량이 늘어감  
에 따라서 분극의 포화가 일어나지 않고 있음을 알수 있다.

조성에 따른 최대분극값 및 최대변위값의 변화(Fig. 2)를  
살펴보면 PSNT10 조성과 PSNT 조성에서 극대값을 보이는  
것을 알수 있다. 그리고,  $S_{max}$ 의 조성의존성이  $P_{max}$ 의 조  
성의존성과 매우 흡사하고 이는 PSN-PT계에서 높은 변위를  
갖는 재료를 개발키 위해서는 높은 분극값을 갖는 조성을  
개발하는 것을 의미하게 된다. 순수한  $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST)  
의 경우 PSN과 마찬가지로 장거리 질서화 구조를 가지고  
있으며 페로프스카이트 구조의 B위치에 적은 양의  $Ti^{4+}$ 이  
고용되면 고용량에 따라 가변적인 장거리 질서구조와 단거  
리 질서구조가 혼합되어 가변적인 질서-무질서화(Variable  
Order/Disorder)구조가 나타나는 영역, 즉 VOD 영역이 존  
재케 된다.<sup>14)</sup> 그리고, 이같은 구조적 상경계 조성에서 혼합  
상의 존재에 의한 유전물성의 극대값을 나타내는 것으로 알  
려져 있으며 (1-x) PSN-xPT( $x \leq 0.1$ ) 영역에서도 이같은 현  
상이 나타나는 것으로 보여진다.

완화형 강유전체에는 외부전계를 가하지 않는 한 압전성  
이 나타나지 않고 격자에 대한 분극의 강한 전왜커플링( $S_{ij}=Q_{ij}P_i^2$ )  
특성만을 갖는다.<sup>3)</sup> 여기서,  $S_{ij}$ 는 변위,  $Q_{ij}$ 는 ij 방향  
의 전왜상수, 그리고  $P_i$ 는 i 방향의 분극값이다. 완화형 강  
유전체에서 전왜상수  $Q_{ij}$ 는 재료의 물성뿐만 아니라 구조안  
정성에도 관계가 있다고 알려져 있어 아주 작은  $Q_{44}$ 값은 입  
방정 매트릭스내에 능면정의 미소분역을 유도하게 된다.<sup>1,3)</sup>  
한편, 분극값 P가 전계 E에 대해 직선비례관계에 있는 경

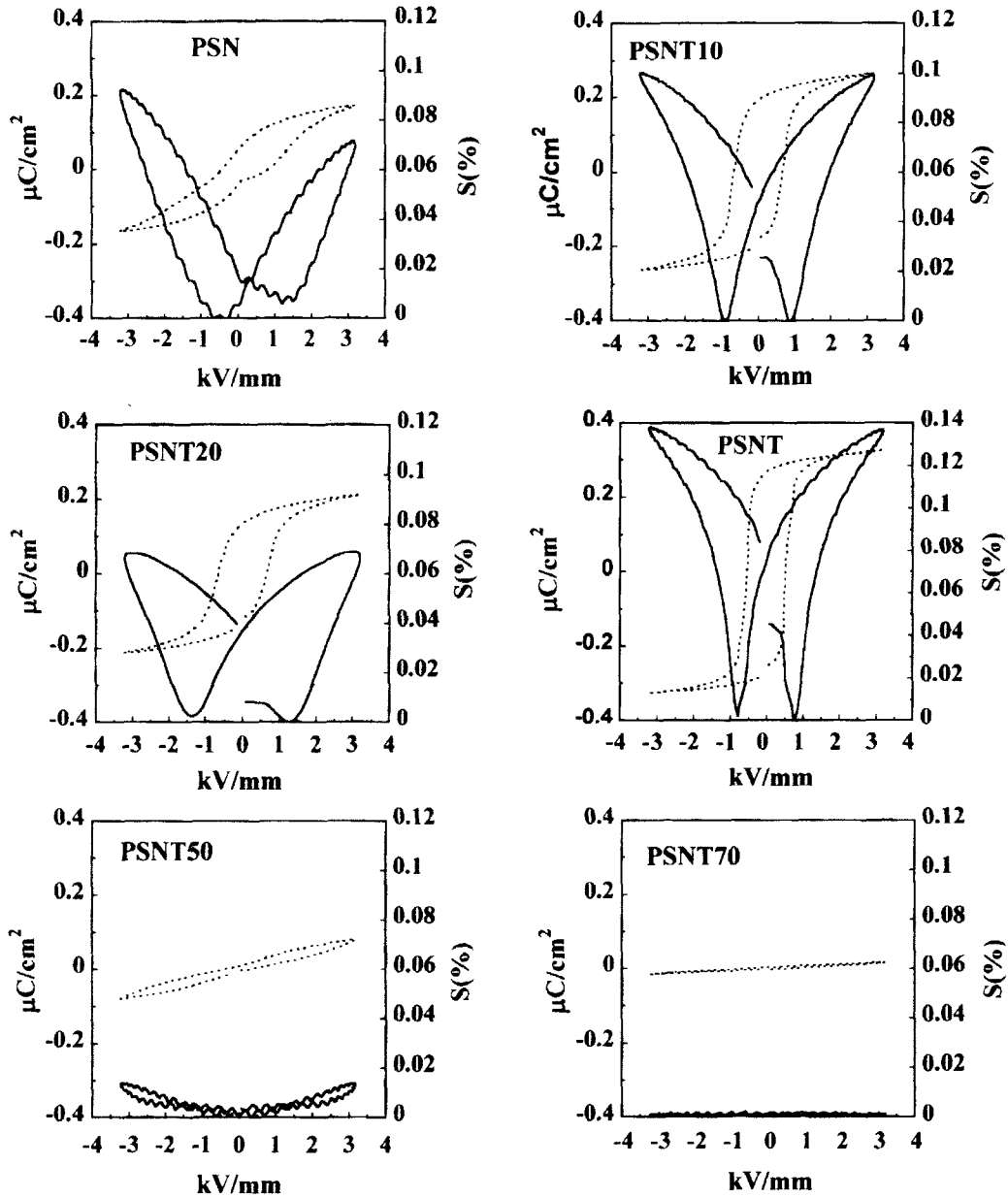


Fig. 1. Electrically-induced polarization and strain for PSNTx compositions. PSNTx indicates (1-x)PSN-xPT. Solid lines and broken lines indicate the strain values(S%) and polarization values(μC/cm<sup>2</sup>), respectively.

우 변위는 전계의 제곱에 비례한다( $S_{ij}=M_{ij}E_i^2$ ).  $M_{ij}$ 는  $ij$ 방향의  $M$  전왜상수이고  $E_i$ 는  $i$ 방향의 전계이다. 횡방향 변위를 측정하는 경우  $S_2=Q_{12}P_1^2$ 으로 되고,  $P_1$ 을 전계방향으로 측정 한 분극값으로 할 때  $S_2$ 는 횡방향으로 측정되는 변위값을 뜻한다.  $S_{max}$ 와  $P_{max}^2$ 와의 관계를 보면(Fig. 2) PSN, PSNT20, PSNT40등에서 데이터가 직선관계에서 비교적 크게 벗어나 산란하고 있어 유효  $Q_{ij}$ 값이 평균조성에 매우 강하게 의존함을 의미하는 것이다. 한편, 조성에 따른  $Q_{12}$  및  $M_{12}$ 의 관계(Fig. 3)를 살펴보면  $Q_{12}$ 와  $M_{12}$  모두 조성의존성이 매우 크고 그 조성의존성이  $S_{max}$  및  $P_{max}$ 의 조성의존성(Fig. 2)과 같이 PSNT10 과 PSNT에서 극대값을 보이고 있다. 즉, VOD 영역과 MPB 영역에서의  $Q_{12}$  및  $M_{12}$ 가 극대값을 보이

는 것은 질서-무질서 상의 공존(PSNT10) 및 능면정-정방정 상의 공존(PSNT)에 의한 것을 의미하고 있다.  $Q_{12}$  및  $M_{12}$  값이 조성 및 상에 의한 영향을 강하게 나타내는 상수임을 알 수 있다. 분극과 관련된 전왜상수  $Q_{12}$ 의 조성의존성이 크고 B위치 양이온의 질서화 정도에 따른 영향이 매우 커서 조성 및 열처리의 두변수가 높은 분극 및 높은 변위를 갖는 재료의 개발방법요소가 됨을 알 수 있다.

잔류변위(Sr) 및 잔류분극(Pr)의 조성에 따른 변화(Fig. 4)는 PSNT10 조성 및 PSNT 조성에서 극대값을 보이고 있다. 잔류변위 및 전기기계결합 특성과 밀접한 관련이 있는 잔류분극의 조성의존성이 PSNT10과 PSNT에서 극대값을 보이는 등 거의 같은 패턴의 조성의존성을 나타내고 있다.

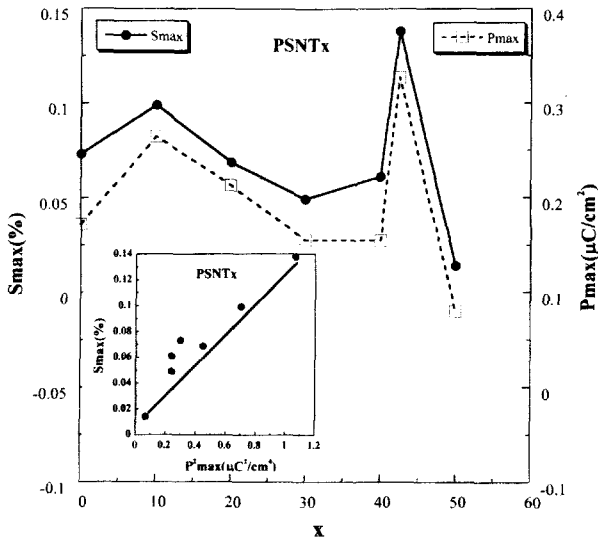


Fig. 2. Compositional dependence of maximum strain( $S_{max}$ ) and maximum polarization( $P_{max}$ ) in PSNT $x$  crystalline solid solution system. The inner graph shows the relationship between  $S_{max}$  and  $P_{max}$  in PSNT $x$  crystalline solid solution system.

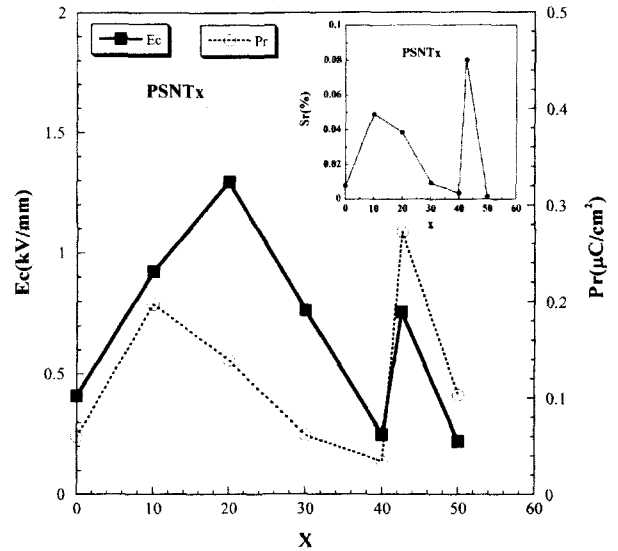


Fig. 4. Coercive field( $E_c$ ), remanent polarization( $P_r$ ) and remanent strain( $S_r$ ) as a function of  $x$  in PSNT $x$  crystalline solid solution system. The inner graph shows the remanent strain variation with  $x$  in PSNT $x$  system.

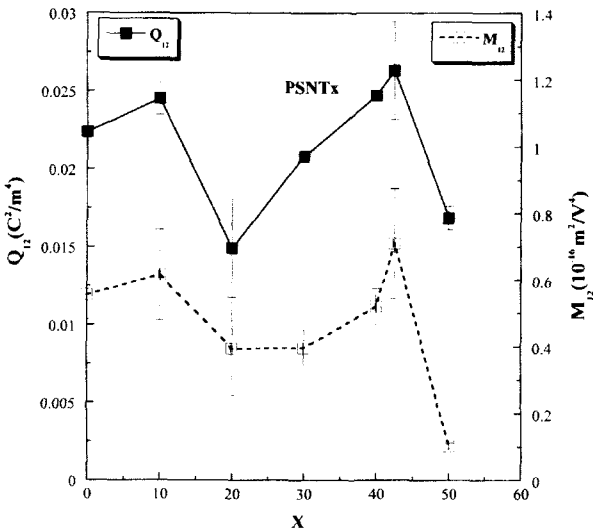


Fig. 3. Compositional dependence of electrostrictive coefficients of  $Q_{12}$ (polarization) and  $M_{12}$ (strain) in PSNT $x$  crystalline solid solution system.

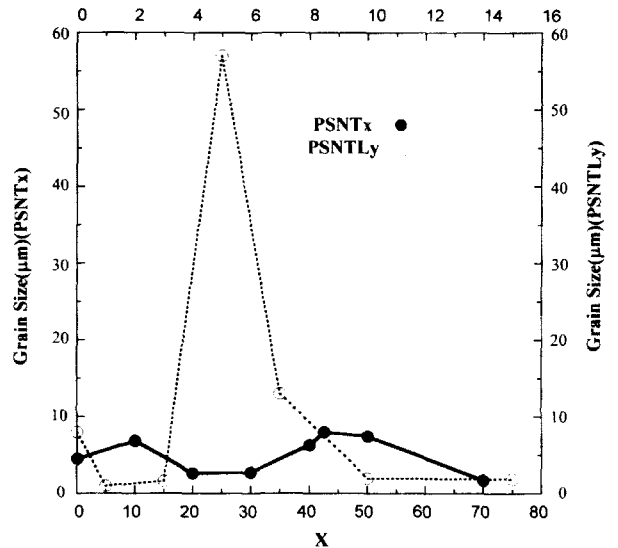


Fig. 5. Grain size variations in the crystalline solid solutions of PSNT $x$  and PSNT $Ly$  system. PSNT $Ly$  indicates  $y$  La-57.5PSN-42.5PT.

한편, 항전계는 PSNT20에서 극대값을 보이는 점이 조금 다른 데 이는 공정조건에 따른 시료내 미세조직의 입경차이에 기인하는 것으로<sup>3)</sup> 판단된다. 일반적으로 주어진 조성에서 반전전계 및 항전계는 미세조직내의 입자크기를 대변하고 있어 입경이 크면  $E_c$ 가 작고 입경이 작으면  $E_c$ 가 커지게 된다. PSNT $x$ 계에서 조성에 따른 입경변화(Fig. 5)를 보면 PSNT10 및 PSNT에서 극대값을 보여 전계유기분극 및 변위의 조성변화와 거의 일치하는 경향을 보이고 있다. 즉, 본 시료에 있어 합성조건에 따른 시료내 입경 차이가 반전전계 및 항전계에 미치는 영향이 PSN 시료를 제외하고는 그다지

크지 않음을 보여주고 있다.

### 3.2. La변성 PSN-PT계 고용체

MPB조성인 PSNT의 Pb위치에 La를 고용시킨 PSN TLy 계에 대한 전계유기분극 변위 및 분극의 변화를 보면(Fig. 6)  $y \leq 1$ 의 조성영역에서는 La의 첨가에 의해 히스테리시스 특성이 감소하여 완화형 강유전체의 특성을 나타내고 있다.  $3 \leq y \leq 7$ 의 조성 영역에서는 거의 완전한 분극반전에 의한 나비형의 전계유기변위특성을 보여주고 있고 PSNTL5에서

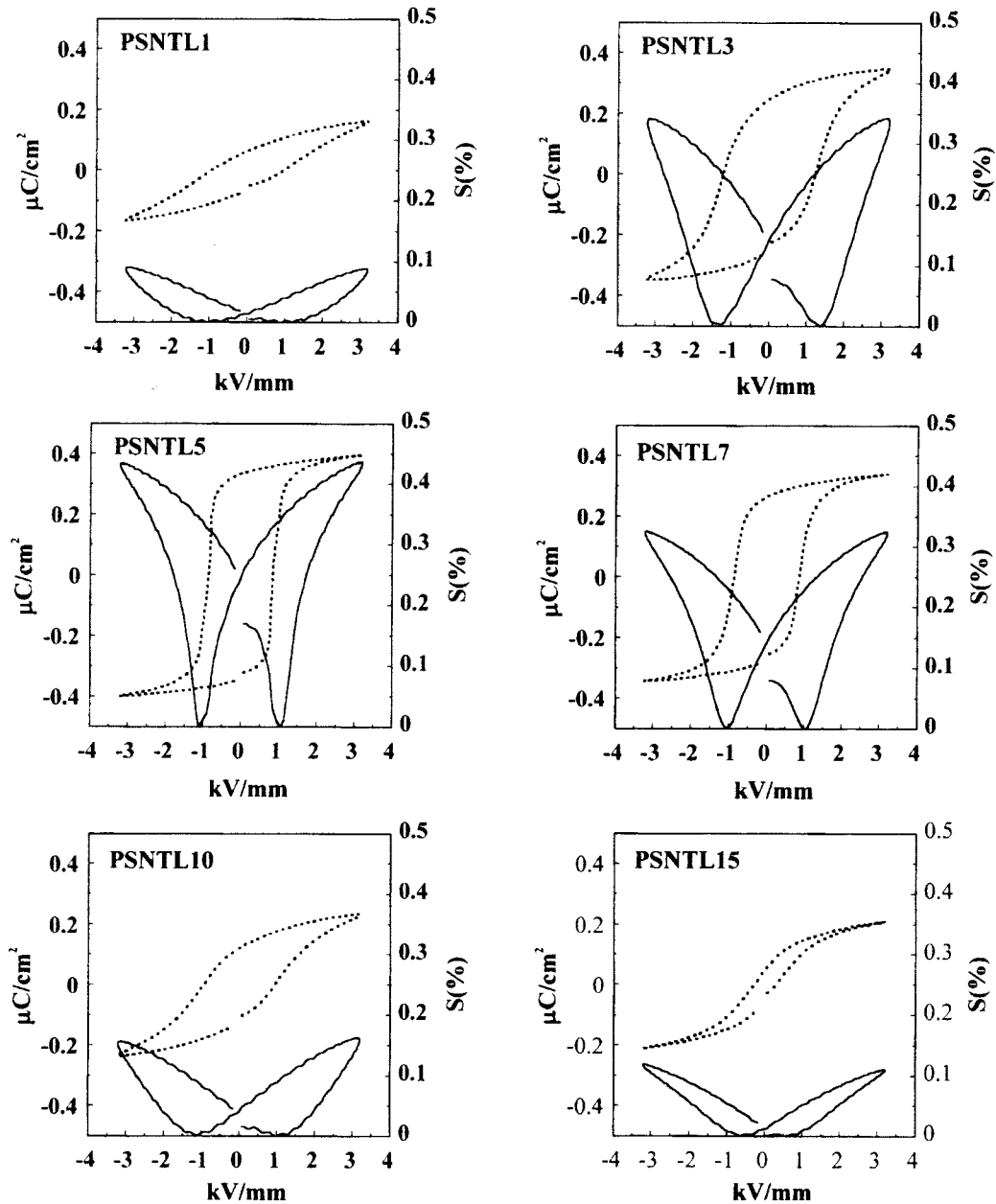


Fig. 6. Electrically-induced polarization and strain for  $y\text{La-57.5PSN-42.5PT}$  crystalline solid solution system. Solid lines and broken lines indicate the strain values(S%) and polarization values( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), respectively.

는 3 kV/mm의 전계에서 완전히 포화되는 분극반전을 보여 주고 있어 정상 강유전체의 특성을 나타냄을 알 수 있다.  $y$  값이 7이상이 되면 점차 정상 강유전 특성을 잃어버려 PSNTL15에 이르러서는 완화형 강유전체에 가까운 특성을 보여 주게 된다.

조성에 따른 최대변위값( $S_{\text{max}}$ ) 및 최대분극값( $P_{\text{max}}$ )의 변화(Fig. 7)를 살펴보면  $y \leq 1$ 의 조성영역에서는 La의 첨가로 최대변위 값 및 최대분극 값이 감소하게 되고  $y > 1$ 의 조성 영역에서는 La의 첨가량에 따라  $S_{\text{max}}$ ,  $P_{\text{max}}$  값이 증가하여  $y=5$ 에서 극대값을 가지며 그 이상 첨가하게 되면 점차  $S_{\text{max}}$ ,  $P_{\text{max}}$  값이 감소하게 된다. PSNTL5 조성에서는

최대 전계유기변위 값이 0.437%에 이르러 매우 높은 전계유기변위 특성을 보이고 있다. 최대변위 및 최대분극이 조성에 대해 거의 같은 변화를 보이고 있어 PSNTLy계에서의 전계유기변위 및 분극의 조성의존성이 크고 최대변위를 얻기 위해서는 최대분극 값을 얻는 조성물을 개발하는 일이 된다. 각각의 조성물에 대한 최대변위 값( $S_{\text{max}}$ )과  $P_{\text{max}}$ 의 관계를 보면(Fig. 7) PSNT 조성을 제외하고는 비교적 직선에 가깝게 놓여 있어 PSNT 조성물의 Pb위치를 La( $y > 5$  wt%)으로 치환시키면 전계특성이 강하게 부여됨을 알 수 있고, 이는 유효  $Q_{ij}$  값의 조성의존성이 비교적 적다는 것을 의미한다.

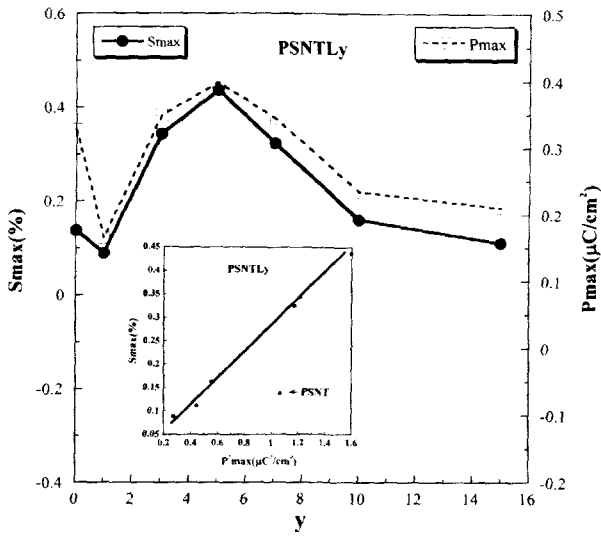


Fig. 7. Compositional dependence of maximum strain(Smax) and maximum polarization(Pmax) in PSNTLy crystalline solid solution system. The inner graph shows the relationship between Smax and Pmax in PSNTLy crystalline solid solution system. The arrow shows a data point for PSNT composition.

분극에 관한 전왜상수  $Q_{12}$  및 전계에 관한 전왜상수  $M_{12}$ 의 조성 의존성을 살펴보면(Fig. 8) PSNT에 La를 첨가함에 따라 그 값이 증가하여 PSNTL5 조성에서 최대값( $Q_{12max} = 0.0357 \text{ C}^2/\text{m}^4$ ,  $M_{12max} = 2.398 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^4$ )을 보이다가 더 이상 첨가하면 감소하게 되고  $Q_{12}$  및  $M_{12}$ 의 조성 의존성이 같은 경향으로 나타나고 있어 La 첨가에 따르는 조성 의존성이 어느 정도 존재하고 있음을 알려주고 있다. 그리고, 분극 및 변위 간에 직접적인 비례관계가 있음을 알 수 있다.

항전계(Ec) 및 잔류분극(Sr)의 조성 의존성(Fig. 9)에 있어

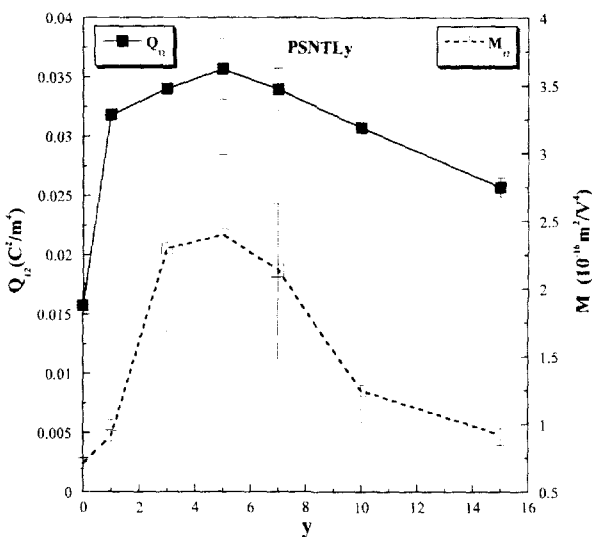


Fig. 8. Compositional dependence of the electrostrictive coefficients of  $Q_{12}$ (polarization) and  $M_{12}$ (strain) in PSNTLy crystalline solid solution system.

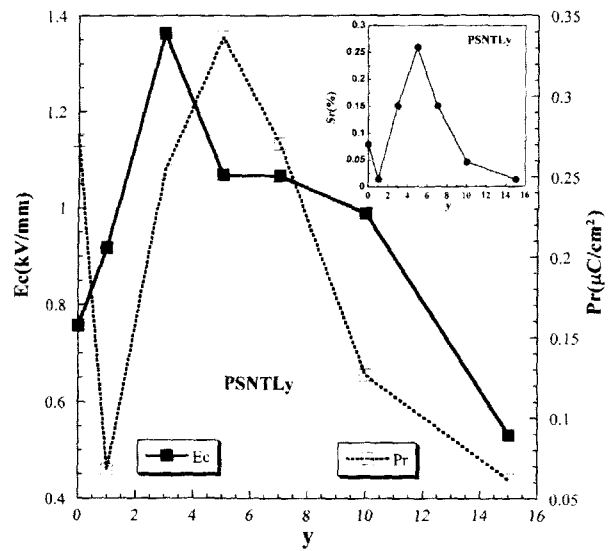


Fig. 9. Coercive field(Ec), remanent polarization(Pr) and remanent strain(Sr) as a function of y in PSNTLy crystalline solid solution system. The inner graph shows the remanent strain variation with y.

PSNT에 La를 첨가함에 따라 Ec가 증가하여 PSNTL3 조성에서 최대값을 보이고 이후 La의 첨가량에 비례하여 감소하고 있다. 한편, 잔류분극은  $La \leq 1 \text{ wt}\%$ 에서는 La의 첨가로 잔류분극이 감소하고  $y > 1 \text{ wt}\%$ 에서는 La의 첨가에 따라 잔류분극이 증가하여 PSNTL5 조성에서 최대값을 보이고 이후에는 La의 첨가량에 따라 감소하고 있다. 이같은 조성에 따른 잔류분극의 변화는 잔류변위의 조성변화와 같게 나타나고 있어 잔류변위와 잔류분극, 항전계 모두 La의 첨가량에 따른 조성 의존성이 매우 큼을 알 수 있다. 공정조건에 따른 시료의 입경차이가 PSNTL3에서 최대 항전계가 나타

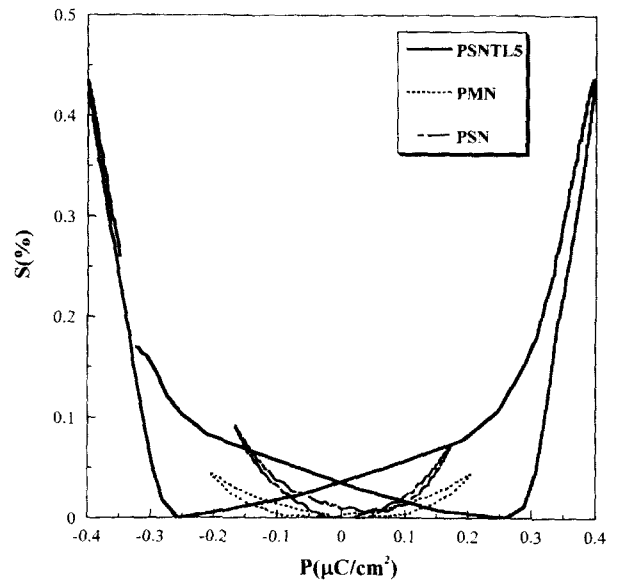


Fig. 10. The relationship between polarization(P) and strain (S) for PSNTL5, PMN and PSN compositions.

나는 결과(Fig. 9)를 보이게 되었으나 조성에 따른 입경의 변화를 보면(Fig. 5) PSNTL5에서 극대값을 갖고 PSNT 보다 PSN TL1의 입경이 작아지는 등 조성 의존성이 분극 및 변위의 조성 의존성과 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.

본 연구에서 가장 높은 전계유기변위 및 분극을 보이는 PSNTL5 조성물에서 전계유기변위와 분극과의 관계를 비교해보면(Fig. 10) PSNTL5는 PMN 또는 PSN 등과 비교해 매우 큰 히스테리시스를 나타내고 있고 강한 정상 강유전체의 성질을 보여주고 있다. 이는 1:2형 완화형 강유전체체인 PMN-PT계의 Pb위치에 5at%의 La를 첨가한 5La-65PMN-35PT 조성(최대변위 0.32%)의 경우<sup>15,18)</sup> 완화형 강유전체의 특성을 보여주는 것과 비교할 때 1:1 강유전체에서의 MPB 조성에 La를 첨가하는 효과가 분역의 발달에 매우 다르게 기여하는 것으로 생각된다. 1:2형 완화형 강유전체 및 PLZT 등에서 보여지는 분역 상전이와 분역의 전계유기반전의 관계<sup>18-20)</sup>가 1:1 형 완화형 강유전체에도 적용된다면 MPB조성인 PSNT에 La를 첨가함에 따라  $y \leq 1$  영역에서는 PSNT 조성에서의 미크론 크기의 분역이 작아져 주름형의 분역구조를 갖다가  $3 \leq y$  조성범위에서는 PSNTL5 조성에 이르러 정상 강유전체의 특성을 보이는 미크론 크기의 분역으로 성장하며 이후 La의 첨가에 따라 다시 트워드형 분역구조(PSN TL 10)를 거쳐 나노분역구조(PSNTL15)로 바뀌게 된다고 생각된다.

#### 4. 결 론

La 도핑 (1-x)PSN-xPT계 고용체에 대한 상전이, 전계유기 변위, 전계유기분극효과를 조사해 본 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1) PSNT<sub>x</sub>계 고용체 세라믹스에 대한 전계유기 분극 및 변위로 부터  $x=0.10$  조성과  $x=0.425$  조성에서 극대치가 나타나  $x=0.10$  조성은 가변적 질서-무질서 구조를 갖는 구조적 상전이 영역으로 보여지고,  $x=0.425$  조성은 상경계 영역임을 알 수 있었다. 2) 상경계 조성인 PSNT의 Pb위치에 La를 치환시킨 결과 PSNTL5 조성에서 가장 큰 값의 유전분극(0.3974 C/cm<sup>2</sup>)과 변위(0.437%)를 보여주었다.

#### REFERENCES

- L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, 76, 241-67(1987).
- G. A. Smolenskii, "Physical Phenomena in Ferroelectric with Diffused Phase Transition," *J. Phys. Soc. Jpn, Suppl.*, 28, 26-37(1970).
- G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(4), 797-818(1999).
- N. Setter and L. E. Cross, "The Role of B-site Cation Disorder in Diffused Phase Transition Behavior of Perovskite Ferroelectrics," *J. Appl. Phys.*, 51(8), 4356-60 (1980).
- V. Tennery, K. W. Hang and R. E. Novak, "Ferroelectric and Structural Properties of the Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 51(12), 671-74(1968).
- F. Chu, I. M. Reaney and N. Setter, "Spontaneous (zero-field) Relaxor-to-Ferroelectric Phase Transition in Disordered Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>," *J. Appl. Phys.*, 77(4), 1671-76 (1995).
- F. Chu, and N. Setter, "Spontaneous Relaxor-to-Ferroelectric Transition of Pb(Sc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>," *J. Appl. Phys.*, 74(8), 5129-34(1993).
- C. G. F. Stenger and A. J. Burggraaf, "Order-Disorder Reactions in the Ferroelectric Perovskites Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> and Pb(Sc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>, I. kinetics of the Ordering Process," *Phys. Stat. Sol. (a)*, 61, 275-285(1980).
- C. G. F. Stenger and A. J. Burggraaf, "Order-Disorder Reactions in the Ferroelectric Perovskites Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> and Pb(Sc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>, I. Relation between Ordering and Property," *Phys. Stat. Sol. (a)*, 61, 653-664(1980).
- Y. Yamashita, "Improved Ferroelectric Properties of Niobium-Doped Pb[(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)Ti]O<sub>3</sub> Ceramic Material," *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 32(11A), 5036-40(1993).
- Y. Yamashita, "Piezoelectric Properties of Niobium-Doped Pb[(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)Ti]O<sub>3</sub> Ceramics Material Near the Morphotropic Phase Boundary," *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 33(8), 4652-56(1994).
- M. Kobune, T. Takagi, A. Mineshige and S. Fujii, "Preparation and Their Properties of Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Sc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Solid-Solution Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn*, 106(2), 224-227(1998).
- S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, 17, 1745-50 (1982).
- J. R. Giniewicz, "An Investigation of the Lead Scandium Tantalate-Lead Titanate Solid Solution System," Ph.D. Thesis, Pennsylvania State University(1991).
- S. M. Gupta and D. Viehland, "Role of Charge Compensation Mechanism in La-modified Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Ceramics: Enhanced Ordering and Pyrochlore Formation," *J. Appl. Phys.*, 80(10), 5875-83(1996).
- G. H. Haertling, "Electro-Optic Ceramics and Devices"; pp. 371-492 in *Electronic Ceramics*. Edited by L. M. Levinson. Marcel Dekker, New York, 1988.
- P. Yang, "Electrically Induced Antiferroelectric-Ferroelectric Phase Transformations in Lead-Zirconate Titanate Stannate Ceramics," Ph.D. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 1992.
- D. Viehland, M. C. Kim, Z. Xu and J. F. Li, "Long-time Tweedlike Precursor and Paraelectric Clusters Ferroelectrics Containing Strong Quenched Randomness," *Appl. Phys. Lett.*, 67(17), 2471-73(1995).
- 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).
- 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).