

초전특성 및 유전완화 거동을 통한 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 고용계의 상평형 관계 연구

박재환 · 김병국 · 박재관
한국과학기술연구원

Phase Relation Study Based on the Pyroelectric Properties and Relaxation Phenomena in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Solid Solution System

Jae-Hwan Park, Byung-Kook Kim and Jae-Gwan Park
Division of Materials, KIST, Seoul 130-650, Korea

초 록

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 계 완화형 강유전체에서 PbTiO_3 의 첨가량 변화 및 온도 변화에 따른 상전이 거동을 초전특성 및 유전완화현상 고찰을 통해 고찰하였다. $-40\sim 200^\circ\text{C}$ 의 상전이 온도범위에 걸쳐 초전 및 유전특성을 살펴보았으며 특히 Vogel-Fulcher 관계식에 의한 freezing temperature를 도출하였다. 이러한 모든 실험적 결과들로부터 기존에 제안되었던 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 계 고용체 시스템에 대한 상평형도를 다소 수정하여 제안하였다.

Abstract

Pyroelectric properties and relaxation phenomena in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solution system were studied to establish the phase relation of the solid solution system. The dielectric constants and the pyroelectric coefficients of $(1-x)\text{PMN-xPT}$ ($x=0.1\sim 0.4$) system were investigated in the phase transition temperature range of $-40^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$. The freezing temperature was calculated by fitting the experimental data with the Vogel-Fulcher relation. With all the experimental data, a modified phase diagram of the $(1-x)\text{PMN-xPT}$ system was suggested.

1. 서 론

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)계는 가장 널리 연구되고 상업적으로 응용된 완화형 강유전체이다.^{1,2)} 이 시스템은 PbTiO_3 (PT)와 쉽게 고용체를 형성하며 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 상온에서의 최대 고용 한도는 35 mol% 정도로 알려져 있다.³⁾ 10 mol% 정도의 PT가 첨가된 고용체 시스템의 경우 상합성이 용이하며 가장 우수한 유전특성과 전왜특성을 나타내게 되는데 약 20,000 이상의 높은 유전율을 나타낸다.^{4,6)} PMN계에서 PT의 첨가량이 5~20 mol% 범위일 때 강유전-상유전 상전이가 실

은 부근에서 이루어지는 것이 특징이며, 이러한 상전이와 연관된 많은 연구들이 이루어져 왔고 또한 상전이 및 이와 연관된 물성변화에 대한 이론적인 연구들도 활발히 이루어져 왔다.^{5,7)}

PMN과 같은 완화형 강유전체에서의 상전이 및 이와 연관된 물성의 변화는 일반적인 강유전체가 정해진 큐리온도에서 급격한 상전이를 하는 것과 대조적으로, 넓은 온도범위에 걸쳐진 완만한 상전이 (diffused phase transition)를 하게 된다. 또한 유전율이 최대가 되는 온도가 측정주파수에 따라 다르게 나타나는데 이러한 현상을 유전완화 현상 (dielectric relaxation)이라고 한다. Vogel-

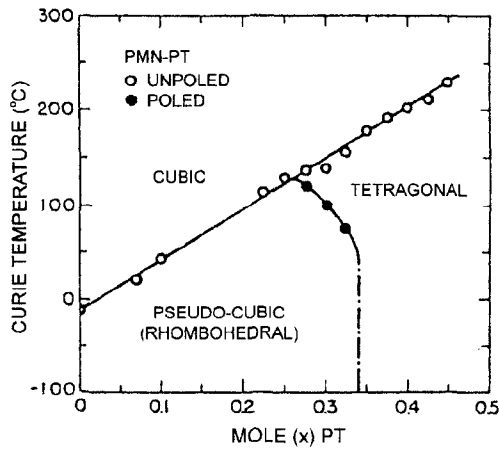


Fig. 1. A phase diagram of PMN-PT system.³⁾

Fulcher의 관계식을 이용하면 이러한 열적활성화 과정의 활성화 에너지와 freezing temperature를 구할 수 있다.^{8,9)} Freezing temperature란 주파수의존성을 가지는 상전이에서 인가되는 주파수가 계속 낮아지면서 상전이온도가 어떤 특정한 온도로 수렴하는 온도를 말한다. 기존의 완화형 강유전체에 대한 연구에서는 상전이 온도를 정의할 때 특정한 주파수의 전계 인가시 유전율 최대를 나타내는 온도를 기준으로 삼았으므로, 측정 주파수의 변화에 따라 상전이 온도가 변화하는 문제점이 있었다. 그러나 이러한 freezing temperature를 활용하면 상전이 온도를 측정주파수와 무관하게 정의할 수 있다.

본 연구에서는 Vogel-Fulcher의 관계식을 이용하여 얻어진 freezing temperature와 초전전류의 거동 등을 종합하여 PMN-PT의 상관계를 새롭게 조명해 보고자 한다. Freezing temperature 및 초전피크의 위치 등 주파수의 영향을 배제하면서 PMN-PT계의 상관계를 살펴보았으며 이전에 규명된 바 있는 PMN-PT의 상평형 관계와 비교하였다.

2. 실험 방법

PMN계에서 표준적인 방법으로 널리 사용된 columbite precursor 방법에 따른 고상소결방법에 의해 시편을 준비하였다.⁴⁾ 본 실험에서 사용된 원료분말은 고순도의 특급시약인 PbO , MgO , Nb_2O_5 ,

및 TiO_2 (모두 Aldrich Chemical Co., 99.5%)이므로 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ 의 조성이 되도록 준비하였고 PbTiO_3 의 함량 $x(\text{PT})$ 는 0~0.4까지 변화되도록 하였다. 먼저 MgO 와 Nb_2O_5 를 혼합하여 MgNb_2O_6 columbite상을 형성하였다. 이 때 MgO 의 경우 5 mol%를 과량 첨가하여 columbite상의 형성을 촉진하였다.⁴⁾ 칭량된 분말을 혼합 건조후 1000°C에서 4시간 하소하여 MgNb_2O_6 columbite상을 형성하였다. 하소 이후 최종적인 시편의 조성인 $(1-x)\text{PMN-xPT}$ 으로 x 의 함량이 각각 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.35, 0.4가 되도록 MgNb_2O_6 columbite와 PbO , ZrO_2 , 및 TiO_2 분말을 칭량하여 다시 12시간 동안 습식혼합 하였다. 혼합 후 900°C에서 2시간 하소하였고 PVA 용액을 첨가한 이후 100 mesh 표준체를 이용하여 조립화하였다. 조립화된 분말을 성형하고 300°C/hr로 1200°C까지 승온한 후 1200°C에서 2시간 소결 하였다.

소결한 후 최종적인 시편의 형상이 직경 10 mm, 두께 1 mm가 되도록 연마하였으며 연마 후에 은 페이스트를 시편의 양쪽 면에 바르고 600°C에서 30분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 시편을 실리콘 오일에 넣어 -50°C~200°C의 온도변화를 주면서 유전특성 및 초전특성을 측정하였다. 온도는 드라이아이스 및 히터에 의하여 조절하였다.

초전특성은 가장 표준적으로 채택되고 있는 Byer와 Roundy 등에 의한 방법으로 측정하였다.¹⁰⁾ 이는 시편을 상전이 온도보다 충분히 낮은 저온에서 충분히 분극된 상태로 만든 후 승온시킬 때 시편의 자발분극의 크기가 변화되면서 시편의 전극에 나타나는 초전전류를 측정하는 방법이다. 모든 시편을 -50°C의 온도에서 10분 이상 시편의 항전계 (0.6PMN-0.4PT의 경우 700 V/mm¹¹⁾) 보다 충분히 높은 1.5 kV/mm의 전계를 인가하여 시편을 분극시켰다. 분극시간을 10분 이상 길게 하거나 분극전계를 더 증가하여도 발생하는 초전전류의 크기의 변화가 없는 것으로부터 소결체에서 충분한 분극이 이루어졌다는 것을 확인하였다. 분극 후 승온속도를 6°C/min으로 하여 실리콘 오일 중에서 승온하였다. 이 때 자발분극의 크기가 감소하면서 이에 비례하는 초전전류가 발생하는데 이때 초전계수는 승온속도와 시편의 형상에 무관한

물질상수로 얻어지게 된다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에서는 PMN에 대하여 PT 함량이 10~40 mol% 까지 변화될 때 초전특성의 변화를 나타내었다. BaTiO₃(BT)나 Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃(PZT)와 같은 정상 강유전체의 경우는 상전이가 일어나는 Curie 온도에서 잔류분극의 크기가 불연속적으로 급속히 변화되므로 초전전류는 날카로운 peak을 보이게 되며 이는 Curie 온도에 정확하게 일치하게 된다.¹¹⁾ 그러나 (1-x)PMN-(x)PT 계에서는 그림에서 보는 것과 같이 전반적으로 완만한 peak이 관찰되며 초전전류의 peak은 BT나 PZT와는 달리 유전율이 최대가 되는 온도와 일치하지 않는데 이는 PMN계가 아닌 다른 완화형 강유전체에서도 관찰된 바 있다.^{2,12)} 본 연구에서 1 kHz에서 측정된 유전상수가 최대값을 보이는 온도 (T_{emax})를 $x(\text{PT}) = 0.0 \sim 0.40$ 까지 측정된 결과 Fig. 1에서 open circle로 표시한 온도와 매우 근접하게 일치하는 결과를 나타내었으며 이는 Fig. 6에서 다시 토의하기로 한다. 그런데 이러한 T_{emax} 와 초전전류가 피크가 되는 온도 (T_{pyro})는 여러 조성에서 상당한 차이를 나타내었는데, 예컨대 $x(\text{PT}) = 0.1, 0.2$ 일

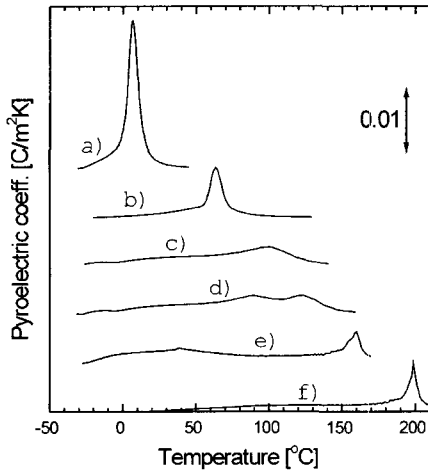


Fig. 2. Temperature dependence of the pyroelectric coefficients in (1-x)PMN-xPT, where (a) $x = 0.10$, (b) $x = 0.20$, (c) $x = 0.25$, (d) $x = 0.30$, (e) $x = 0.35$, and (f) $x = 0.40$.

때 $T_{\text{emax}} = 40, 65^\circ\text{C}$ 이고 $T_{\text{pyro}} = 10, 30^\circ\text{C}$ 로서 각각 약 30°C 정도의 차이가 나타났다.

Fig. 1에 나타낸 바와 같은 상관계 연구 결과³⁾를 기초로 하여 볼 때 Fig. 2에서 나타난 $x(\text{PT}) = 0.1 \sim 0.2$ 조성인 (a)와 (b)에서의 sharp하게 나타나는 하나의 peak은 rhombohedral에서 cubic으로의 전이에 해당하는 peak으로 여겨진다. $x(\text{PT}) = 0.30 \sim 0.35$ 까지의 조성에서는 두개의 peak이 관찰되는데, 왼쪽 저온부에 나타나는 것은 rhombohedral - tetragonal의 전이에 해당되며 오른쪽 고온부에서 나타나는 것은 tetragonal - cubic의 전이에 해당된다고 생각된다.

Fig. 2에서 나타낸 초전전류를 온도에 따라 적분하면 잔류분극 값이 되는데, $x(\text{PT}) = 0.1$ 인 경우에 대해서만 이를 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. 온도가 증가할 때 P_r 은 서서히 감소하며 T_{emax} 보다 30°C 가량 낮은 10°C 부근에서 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 초전전류의 측정원리상 측정 주파수가 zero인 경우로 생각해 볼 수 있으므로 (1-x)PMN-(x)PT 계의 상전이는 측정주파수의 영향을 강하게 받는다는 것을 알 수 있다. P_r 의 크기면에서는 T_{emax} 이하의 온도에서 $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도의 최대값을 나타내고 있음을 알 수 있으며 이는 기존 연구에서 얻어진 값과 유사한 값이다.²⁾

Fig. 4는 $x(\text{PT}) = 0.1$ 인 경우에서 온도변화에 따른 유전특성의 변화를 나타낸 것이다. 이 결과는 계측기 구동전압으로 측정되었으므로 1V 미만의

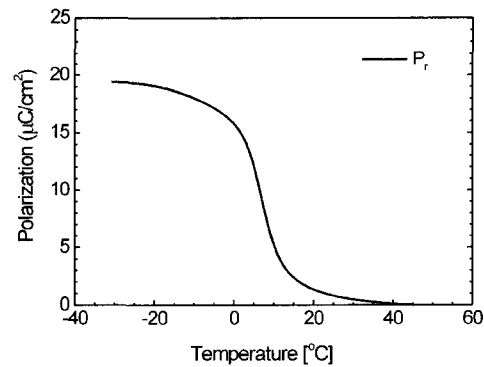


Fig. 3. Temperature dependence of the remanent polarization calculated from the integration of the pyroelectric coefficients (P_r) in (1-x)PMN-xPT, where $x = 0.10$.

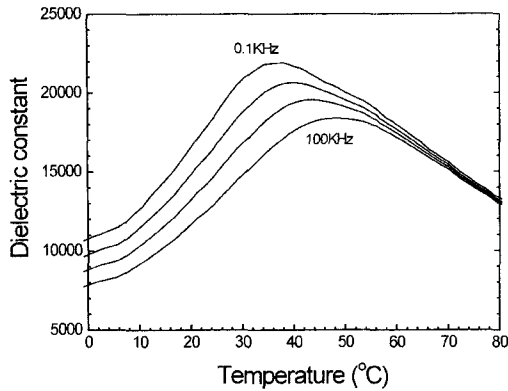


Fig. 4. Temperature dependence of the dielectric properties in 0.9PMN-0.1PT at various frequencies.

약전계 조건에서 측정된 것이다. T_{emax} 가 구동주파수에 따라 변화되는 것을 볼 수 있는데 주파수가 0.1, 1, 10, 100 kHz로 증가함에 따라 T_{emax} 가 37, 40, 43, 49°C로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 전형적인 완화형 강유전체의 거동으로서 측정주파수가 증가함에 따라 유전율의 크기는 감소하고 최대가 되는 온도는 고온방향으로 이동하는 현상이다. 그림에서 최대 유전율은 20000 이상으로서 상합성 및 시편준비가 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 통상적으로 1 kHz에서 유전율이 최대가 되는 온도를 상전이 온도라고 보고 Fig. 1에서처럼 상경계 영역으로 나타낸다. 그러나 Fig. 4에서와 같이 이러한 유전율이 최대가 온도는 측정주파수에 따라 크게 변화하므로 보다 정확한 기준을 설정할 필요가 있다고 판단된다.

Spin-glass 시스템에서의 자성완화 현상은 다음의 Vogel과 Fulcher가 제안한 식으로 표현되어진다.⁹⁾ 유전완화현상 (dielectric relaxation)의 경우에도 이러한 spin-glass계에서의 자성완화와 유사하므로 아래 식을 본 연구결과에 적용하고자 하였다.

$$\omega = f_0 \exp\{-E_a/k(T_{\text{emax}} - T_f)\} \quad (1)$$

where,

- ω : operating frequencies
- f_0 : Debye frequency
- E_a : activation energy
- T_{emax} : temperature of the permittivity maximum
- T_f : freezing temperature

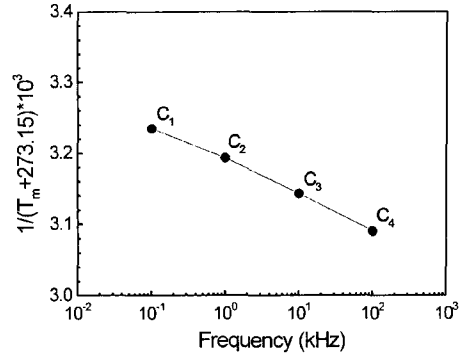


Fig. 5. Inverse of the maximum temperatures of dielectric constant in 0.9PMN-0.1PT as a function of the measuring frequencies.

k : Boltzmann constant

위 식에서 activation energy와 freezing temperature를 도출하기 위해 실험적으로 얻어진 상전이 온도와 주파수와의 관계를 대입하여 Fig. 5의 결과를 얻었다. 그림에서 C₁~C₄는 Fig. 1에서부터 얻어진 결과들로서 1 V/mm의 약전계에서 얻어진 주파수 의존성이다. 위의 관계식으로 본 연구결과를 fitting 하였을 때 f_0 : 1.56×10^9 Hz, E_a : 0.033 eV, T_f : 294.6°K(21.5°C)의 값으로 결정되었으며 이는 다른 연구 결과와도 유사한 값이다.⁹⁾ 이와 같이 계산된 freezing temperature는 측정주파수와 무관하게 얻어진 값이므로 상경계를 표현하는데 보다 정확한 기준이 될 수 있을 것으로 판단되며, 초전 피크의 위치와도 더 잘 일치된다.

이상의 결과를 모두 정리하여 Fig. 6에 나타내었다. 점선으로 표시된 상경계 영역은 Fig. 1에서 보고된 결과를 나타낸다.³⁾ 1 kHz의 주파수 조건에서 측정된 본 연구에서의 T_{emax} 의 위치들은 기존의 결과와 비교적 잘 일치가 된다. T_f 의 위치는 기존의 상경계 영역에 비해 아래쪽으로 나타났으며, 그 차이는 PT의 첨가량이 많을수록 작게 나타났다. T_{pyro} 의 위치들은 T_f 와 근접하게 나타나는 경향을 나타내었다. Tetragonal phase가 나타나기 시작하는 영역은 $x(\text{PT}) = 0.25$ 이상의 영역으로서 기존의 결과와 비슷하게 나타났고, 상온에서 morphotropic phase boundary가 나타나는 영역은 $x(\text{PT}) = 0.35$ 이상의 영역으로서 기존에 보고된 0.33 보다

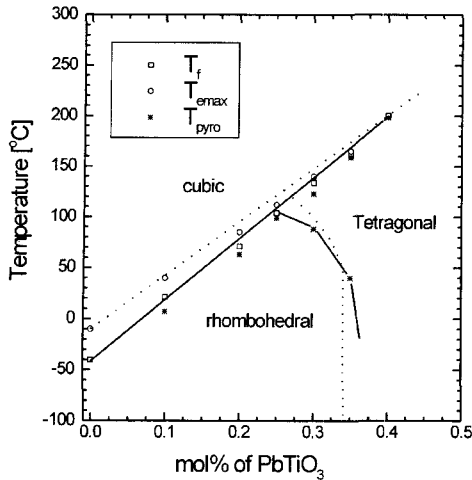


Fig. 6. The temperature of freezing (T_f), the temperature of maximum dielectric constants at 1kHz (T_{emax}), the temperature of maximum pyroelectric coefficients (T_{pyro}) in $(1-x)$ PMN- x PT ($x = 0.1\sim 0.4$).

는 높은 영역임을 알 수 있었다. 이상과 같은 본 연구의 결과들을 종합하여 보면 Fig. 6에서 실선으로 나타난 영역으로서 주파수의 영향을 배제한 상경계 영역을 제안할 수 있다.

IV. 요약 및 결론

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ 계 완화형 강유전체에서 $PbTiO_3$ 의 첨가량 변화 및 온도 변화에 따른 상전이 거동을 초전특성 및 유전완화현상 고찰을 통해 연구하였다. $-40\sim 200^\circ C$ 의 상전이 온도범위에 걸쳐 초전 및 유전특성을 살펴보았으며 특히 Vogel-Fulcher 관계식에 의한 freezing temperature를 도출하였다. 1 kHz에서 측정된 유전율이 최대가 되는 온도에 비해, 초전전류가 최대가 되는 온도 및 freezing temperature는 더 낮게 나타났다. 이상과 같은 연구 결과들을 종합하여 주파수의 영향을 배제한 상경계 영역을 새롭게 제안할 수 있다. 상온에서 morphotropic phase boundary가 나타나는 영역은 $x(PT) = 0.35$ 이상의 영역임을 확인하였다.

참고문헌

1) K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials

and Applications", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4) 647-652 (1986).

- 2) Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla, and L. E. Cross, "Electrostrictive and Dielectric Response in Lead Magnesium Niobate Lead titanate [0.9PMN-0.1PT] and Lead Lanthanum Zirconate Titanate [PLZT 9.5/65/35] under variation of Temperature and Electric-field", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4) 599-604 (1989).
- 3) S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang and A. S. Bhalla, "Morphotropic Phase Boundary in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ system", *Mater. Lett.*, **8** [6,7] 253-255 (1989).
- 4) 박재환, 홍국선, 박순자, "Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3 -PbTiO₃계 완화형 강유전체에서의 PbTiO₃ 첨가량에 따른 초전, 유전, 전왜특성의 상호관계; I -유전특성 및 초전특성-", 한국요업학회지, Vol. 33, No. 4, 391-398 (1996).
- 5) 박재환, 김인태, 김동영, 조서용, 홍국선, 박순자, "Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3 -PbTiO₃계 완화형 강유전체에서의 PbTiO₃ 첨가량에 따른 초전, 유전, 전왜특성의 상호관계 II -상전이 및 전계인가 변위특성-", 한국요업학회지, Vol. 33, No. 5, 556-562 (1996).
- 6) 박재환, 김윤호, 박재관, "Pb계 완화형 강유전체에서의 relaxation 및 freezing 거동", 한국결정학회지, Vol. 12, No. 3, 157-161 (2001).
- 7) Jae-Hwan Park, Kug Sun Hong, and Soon Ja Park, "Frequency dependence of the phase transition in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ Relaxor Ferroelectrics", *J. Appl. Phys.*, **81**(4), 2039-2041 (1997).
- 8) A. M. Glass, "Investigation of the Electrical Properties of $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ with Special Reference to Pyroelectric Detection", *J. Appl. Phys.*, **40**(12), 4699-71.
- 9) D. Viehland and L. E. Cross, "The glassy behavior of relaxor ferroelectrics", *Ferroelectrics*, **120**(1-2), 71-77 (1991).
- 10) R. L. Byer and C. B. Roundy, "Pyroelectric Coefficient Direct Measurement Technique and Applications to a NSEC Response Time Detector", *Ferroelectrics*, **3**, 333-338 (1972).
- 11) B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe: Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London (1971).
- 12) J. C. Ho, K. S. Liu and I. N. Lin, "Study of Ferroelectricity in the PMN-PT system near the morphotropic phase boundary," *J. Mater. Sci.*, **28**, 4497-4502 (1993).