

Perovskite PMT-PT계의 강유전 특성 및 확산상전이

김연중

유니슨테크 부설기술연구소, 천안 330-210

(2008년 3월 3일 받음)

Perovskite 구조의 PMT-PT계 고용체를 precursor columbite를 이용한 산화물 혼합법으로 제작하여 결정립의 성장과 상전이 현상을 분석하였다. 1250°C에서 4시간 유지하여 제작한 시편의 소결밀도는 이론밀도의 97% 이상이었으며, 완전한 perovskite phase를 형성하였다. 치밀하게 소결 처리된 시편의 결정립의 크기는 6~8µm로 측정되었다. PMT-PT 고용체계는 복합 강유전 고용체의 전형적인 P-E 이력현상과 강한 진동수 분산특성이 관찰되었다. 특히 PMT가 70% 이하인 조성은 상전이 온도 이상에서도 자발분극이 완전히 소멸하지 않는 relaxor 특성을 보였으며, 유전상수와 유전손실의 큰 진동수 의존성을 보였다.

주제어: 강유전체, perovskite/pyrochlore phase, 확산상전이 (DPT), relaxor

I. 서 론

오래전부터 perovskite와 tungsten-bronze 결정의 강유전체의 확산상전이와 우수한 전기적 특성에 많은 관심을 끌어왔다. 강유전체를 전기, 전자소자로 이용하려면 각 소자의 동작특성에 어울리는 물질의 연구 개발이 필수적이다. 이러한 조건을 만족하는 양이온의 치환과 첨가로 미시구조의 조절 등 강유전체의 특성을 조절하는 방법들이 시도되고 있다. 그중 PZT [Pb(Zr,Ti)O₃]는 Zr과 Ti의 조성비가 53:47인 MPB (morphotropic phase boundary)에서 유전, 압전 및 초전 특성이 우수하여 MLCC (multilayer ceramic capacitor), 압전변환소자, 액투에이터, 센서 등 여러 분야에 광범위하게 응용되고 있다[1-4]. 그러나 PZT 고용체의 전기적 특성은 Zr/Ti 조성비에 크게 의존하며, 재현성의 문제 및 고온 소결할 때의 PbO의 휘발로 인하여 치밀한 재료의 제작이 어렵다. 이러한 문제점은 ABO₃형 perovskite 구조의 A와 B-격자 자리에 원자가가 서로 다른 두 개 이상의 양이온으로 치환한 (A'A'')BO₃형과 A(B'B'')O₃형의 복합 perovskite 구조의 PMN [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃], PMT[Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃Tl], PZN [Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃], PST [Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O₃] 등의 강유전 고용체를 만들면 해결할 수 있다. 그러나 1000°C 이상의 고온에서 소결 및 후열처리 과정을 거쳐 제작되기 때문에 perovskite 단일구조로 제작이

어렵고, pyrochlore phase의 형성으로 전기적 특성이 나빠지는 결과를 가져온다. 따라서 일반 강유전체 ABO₃형 perovskite와 완화형 강유전체 A(B'B'')O₃형 perovskite의 복합형태의 이성분계 고용체 또는 삼성분계 고용체로 제작하여 pyrochlore phase를 제거한 pure perovskite 구조의 안정한 강유전 고용체로 제작할 수 있다[5,6]. 특히 PMT는 확산상전이의 특성을 보이는 완화형 강유전체이며, Mg²⁺-이온과 Ta⁵⁺, Nb⁵⁺-이온은 1:2의 비율로서 perovskite의 B-자리를 불규칙적으로 점유하는 복합구조를 이루고 있어, 소량의 첨가제를 혼합함으로써 넓은 온도범위에 걸쳐 전기적 특성을 변화시킬 수 있다[7].

따라서 본 연구에서는 PMT 고용체의 결정격자의 비등방성은 유지시키고, 전기적 특성과 온도와 진동수 변화에 대한 안정성을 향상시키기 위해 PT [PbTiO₃]를 고용시킨 PMT-PT 고용체를 선택하여, 첨가제에 따른 pyrochlore phase의 억제 및 그 영향을 조사한다. 고용체의 제작 과정에서 상의 변화를 DTA (differential thermal analyzer), XRD (x-ray diffractometer)로 관찰하고, 또 SEM (scanning electron microscopy)을 이용하여 고용체 시편 내의 결정립 성장을 분석하여 perovskite 구조를 갖는 최적조건을 제시한다. 그리고 첨가제가 미시구조 및 강유전 특성에 미치는 영향을 분석하여 가장 적절한 첨가량을 결정하여 물성물리 측면에서 PMT-PT계의 상전이 기구를 분석한다.

* [전자우편] yjkim80@dankook.ac.kr

II. 실험과정

강유전 고용체의 물리적 특성은 제작과정에 따라 많은 영향을 받는다. 각 시편은 순도 99.9% 이상의 PbO, MgO, Ta₂O₅, TiO₂를 출발 원료로, Bi₂O₃와 Cr₂O₃를 첨가제로 하여 precursor columbite를 이용하여 산화물혼합법으로 제작하였다. 소결할 때 PbO의 손실을 보상하기 위해 각 시료에 5wt%의 PbO를 첨가하였다. 혼합 분쇄한 분말 시료의 가열 및 냉각 과정 중에 발생하는 물리적, 화학적 변화를 고찰하였다. 이에 따른 시편의 제작 조건 및 특성의 변화를 조사하기 위해 DTA (Rigaku PTC-10A)를 이용하여 분말 시료의 상의 형성과정 및 변화를 100~950°C 사이의 온도 범위에서 온도 상승률 10°C/min로 하여 공기 중에서 측정하였다. 또한 연속적으로 950~600°C까지 10°C/min로 냉각하면서 상의 변화를 관찰하였다. 그림 1은 PMT-PT계의 혼합분말 시료의 DTA 실험 결과이다. PMT-PT계의 분말의 경우 610~800°C에서 비가역적 변화와 산화과정을 보이는 발열반응을 볼 수 있다. 이 결과를 기초로 perovskite phase의 완성도를 높이기 위해 마지막 발열 피크가 나타난 800°C 보다 높은 850°C에서 5시간 동안 가소결을 하였다. 성형시편은 알루미늄 도가니에 넣어 1000~1400°C의 온도 범위에서 4시간 동안 공기 중에서 소결하였다. 소결할 때의 온도 상승과 하강은 200°C/h로 하였다. 1250°C 이상의 온도에서 소결된 시편들의 밀도는 이론 밀도의 97% 이상을 보였다.

소결된 시편들의 첨가제에 따른 perovskite phase 형성 및 pyrochlore phase 등 2차상의 존재를 관찰하기 위해 소결 시편에 대해 XRD (Rigaku RAD-3A) 실험을 하였다. 이때 $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ 인 CuK α 를 이용하여 회절 각(2 θ)

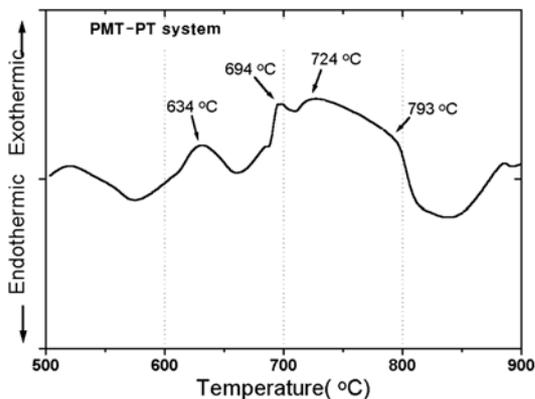


Fig. 1. DTA curves of the PMT-PT powder.

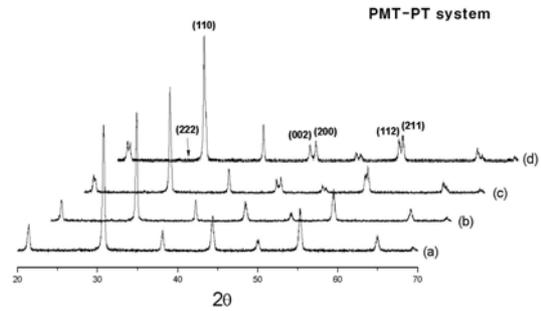


Fig. 2. X-ray patterns of the sintered PMT-PT system. (a) 1150°C (b) 1200°C (c) 1250°C (d) 1300°C

20°~70°사이에서 조사하였다. 각 시편들의 perovskite phase의 형성을 확인하기 위해 식 (1)에 의하여 perovskite phase와 pyrochlore phase의 상대적인 양을 계산하였다[8].

$$\% \text{ Perovskite} = \frac{I_{\text{Perov.}}}{(I_{\text{Perov.}} + I_{\text{Pyro.}})} \times 100 \quad (1)$$

여기서, $I_{\text{perov.}}$ 는 (110) perovskite phase에 대한 주 X-선 피크 세기이고, $I_{\text{pyro.}}$ 는 (222) pyrochlore phase에 대한 주 X-선 피크 세기이다. 그림 2에 PMT-PT계에 Cr을 첨가한 시편의 XRD 결과를 나타내었다. 1150°C에서 4시간 동안 소결한 경우 전체적으로 perovskite phase의 형성은 95% 정도이나, 소결온도가 높아짐에 따라 perovskite phase의 형성 비율이 증가하여 그림 2(c)처럼 1250°C에서 100%로 최대를 보였다. 그러나 그림 2(d)처럼 1300°C에서 소결한 경우 perovskite phase는 98%로 약간 감소하였는데 이는 시편으로부터의 PbO 휘발과 용융에 기인한다.

그림 3(a~d)은 PMT-PT계의 미세구조를 SEM을 이용하여 관찰한 사진들이다. PMT-PT와 같은 고용체의 결정립의 성장은 소결과정에서 격자 일그러짐의 감소와 결정립 결합에 의해 진행된다. 1150°C로 적절한 소결온도보다 낮은 온도에서 소결 처리한 시편의 경우 결정립이 성장하지 못하고 기공과 불순물이 관찰되었다. 그러나 소결온도가 1150°C에서 1250°C로 증가함에 따라 결정립의 크기가 커졌으며, 결정립의 분포가 균일하며 기공이 없는 치밀한 구조를 나타내었다. 결정립 성장은 원자 확산에 의해 본질적으로 진행되고 높은 소결온도와 긴 소결 유지시간을 통해 큰 결정립의 균일한 시편을 제작할 수 있을 것으로 기대된다[9-11]. 특히 세라믹의 결정립계층, 기공들은 시편을 소

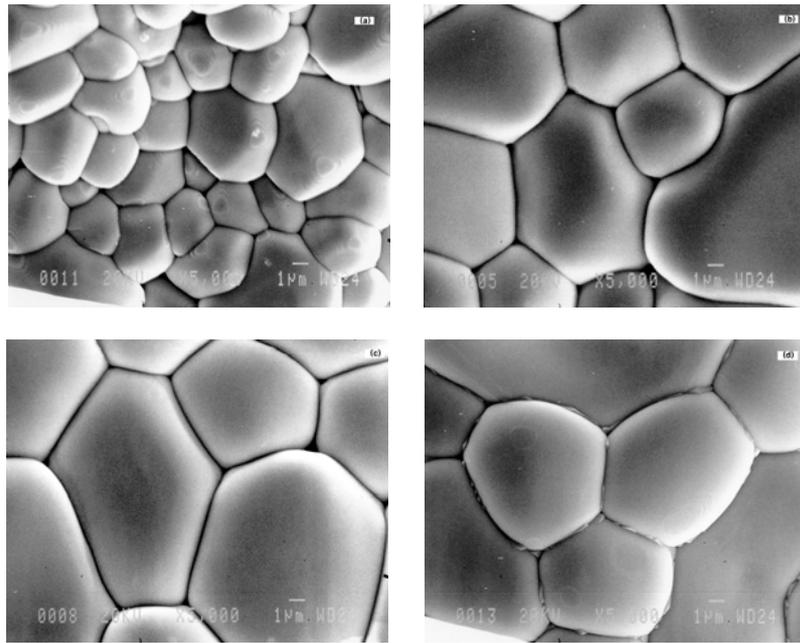


Fig. 3. SEM micrographs of the fractured surfaces of PMT-PT system.
(a)1150 °C (b)1200 °C (c)1250 °C (d)1300 °C

결합 때의 소결온도, 유지시간, 첨가물의 종류 및 양에 의하여 큰 영향을 받으며, 다결정 내의 기공은 단위체적 당 분극을 감소시키며 소극전기장을 증가시키는 효과가 있다 [12, 13]. 그러나 그림 3(c)처럼 소결온도가 증가함에 따라 결정립의 성장이 원자 확산에 의해 진행되어 큰 결정립의 균일한 시편을 형성한 것으로 생각된다. 그림 3(d)과 같이 1250°C보다 1300°C에서 소결 처리한 시편은 결정립의 크기와 균일도는 약간 감소하였다. PMT계와 같은 다결정의 물성은 구성원소의 종류, 원자사이의 결합상태 및 결정구조 등에 의해 결정되며, 격자결함이나 무질서 등에 의하여 영향을 받는다. 물론 단결정의 물성도 이와 같은 구조적인 요소에 종종 지배된다. 다결정체인 세라믹에서는 한 입자의 변형이 주위 입자에 의하여 억제된다. 그러므로 결정립계에 큰 응력이 발생되며 이러한 내부응력은 다결정 강유전체의 물리적 특성에 큰 영향을 주게 된다.

그림 3에서 보는바와 같이 1250°C에서 소결한 시편의 평균 결정립 크기는 6~8µm 정도이지만 1200°C에서 소결한 시편은 평균 결정립의 크기가 3~5µm로 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 사진에서 보는 것과 같이 결정립계에 액상이 보이며 결정립의 형태가 둥글게 자란 것을 볼 수 있다. 이 같은 결정립 성장의 억제는 결정의 이방성을 감소시키고 격자결함을 유발시켜 입자의 스트레스가 감소됨을 의

미한다. 즉, 결정립계의 면적이 증가하거나 편석상이 형성되어 결정립 사이의 결합력이 증가되었음을 의미한다.

시편들의 강유전 특성을 확인하기 위해 P-E 이력곡선은 Sawyer-Tower 회로에 시편을 연결하고 교류 전기장(60 Hz)을 인가하여 Oscilloscope (HP5400B)로 측정하였다. 시편들의 유전특성을 분석하기 위해 LCR meter (HP4275A)로 0.1, 1, 10, 100 및 1000kHz의 진동수에서, 온도 및 진동수 변화에 따른 전기용량과 유전손실을 측정하였다. 분극 처리된 시료의 초전 전류를 Byer-Roundy 법으로 측정하였다[14].

III. 실험결과 및 고찰

3.1 결정구조와 강유전성

그림 4(a)와 (b)에 Bi와 Cr을 첨가한 PMT-PT계 고용체의 강유전 이력곡선을 나타내었다. 강유전체는 상전이온도 부근에서 유전상수에 대한 비선형적인 특성을 보이며, 전기변위는 전기장과 쌍극자들의 반전으로 인한 분극의 함수 $D = \epsilon_0 E + P$ 로 표현할 수 있다. PMT-PT계 고용체는 모든 조성에서 전형적인 강유전 이력특성을 보이고 있는데, 이는 시편 내의 쌍극자들이 분극 반전하여 대부분이 전기장 방향으로 정렬되어 분극이 형성되었음을 나타내는 것이

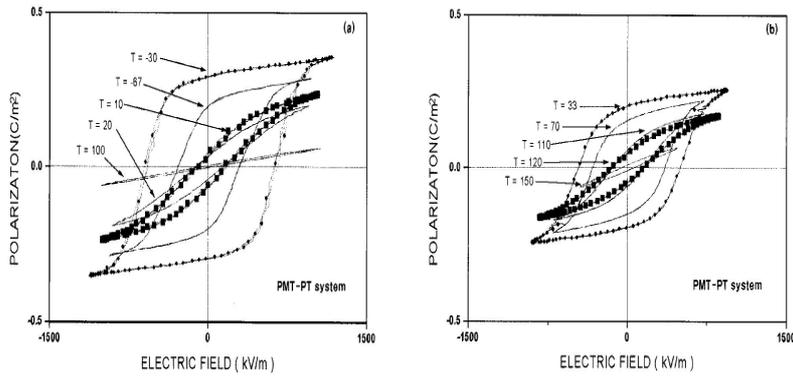


Fig. 4. Ferroelectric hysteresis loop for (a) PMT-PT-Bi₂O₃ and (b) PMT-PT-Cr₂O₃ system.

다. 따라서 시편 내의 분극과 전기장의 관계는 구역생성 및 구역성장 등 주로 구역의 현상에 의존한다[15, 16]. PMT-PT계 고용체의 강유전 상변화는 Curie 온도범위에서 확산되어 나타나, 시편의 온도를 Curie 온도 아래로 충분히 내리면 완화형 강유전체에 대한 전형적인 P-E 이력 현상이 관측된다.

그림 4(a, b)처럼 PMT-PT계 고용체에 Bi와 Cr를 첨가하였기 때문에 perovskite ABO₃ 결정구조에 양이온은 단위격자의 B-자리에 치환되며, 전기적 중성조건을 만족하기 위해 발생한 산소 빈자리와 양이온-산소빈자리 결합을 형성한다. 이러한 결합은 방향성을 가지며, 양이온-산소빈자리 결합에 의해 형성된 내부전기장이 결정립 내의 자발분극 방향과 일치함으로써 시편의 잔류분극 및 자발분극은 증가하게 된다. 그러나 첨가제를 과잉으로 첨가하면 양이온-산소빈자리 결합은 증가하지만 과잉첨가에 의해 결정립계층에 액상층이 형성되며, 정공의 농도가 증가하여 공간전하 이동의 촉진 및 구역차폐 효과 감소에 따른 자발분극 및 잔류분극은 감소하게 된다. 그림 4(a)의 PMT-PT는 T_c

가 15°C, 그림 4(b)의 PMT-PT는 T_c가 105°C이지만 온도 증가에 따른 자발분극은 각 조성의 T_c 이상의 온도에서 완전히 소멸하지 않고, 온도에 따라 완만히 변화하는 완화형 강유전체의 전형인 확산상전이의 특성을 나타내고 있다.

3.2 확산상전이

그림 5(a, b)의 PMT-PT계처럼 강유전체가 1, 2차 상전이 현상을 보이더라도 특별히 전이온도를 정의하기 어려운 확산상전이를 하는 완화형 강유전체도 많다. 복합 perovskite 구조나 tungsten-bronze 구조의 완화형 강유전체들은 Curie 점에서 큰 유전상수를 보이며 유전상수의 온도 의존성이 완만한 확산상전이 특성을 나타낸다. 따라서 전이온도 이상의 온도에서 ε_r(T)의 변화는 Curie-Weiss 법칙을 따르지 않고,

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \epsilon_{r_m} = C'(T - T_m)^n \quad (2)$$

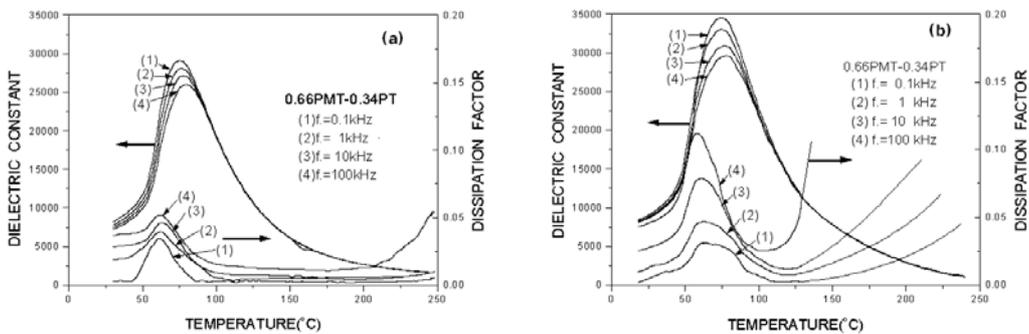


Fig. 5. Dielectric constant and dissipation factor vs temperature and frequency for (a) PMT-PT-Bi₂O₃ and (b) PMT-PT-Cr₂O₃ system.

의 quadratic 법칙을 적용하여 해석할 수 있다[17]. 여기서 $1 < n < 2$ 이고, C'는 상수이다.

완화형 강유전체의 또 다른 중요한 특성은 유전상수의 진동수 의존특성인 유전완화 현상이다.

완화형 강유전체인 PMN, PZN 등은 측정 진동수의 증가에 따라 낮은 온도 상(강유전 상)에서 유전 상수는 감소하고 유전상수의 피크 온도는 고온 측으로 이동한다. 이것은 무질서한 이온배치로 인하여 국부적으로 일그러진 perovskite 단위세포 내에 형성된 shallow multipotential well에 기인한다. 완화형 강유전체의 상전이의 완만성을 나타내는 척도인 확산계수 δ 는

$$\epsilon_r = \epsilon_{r_m} e^{-\frac{(T - T_m)^2}{2\delta^2}} \quad (3)$$

로부터 구할 수 있다[18]. 위의 식 양변에 log를 취한, $\log(\epsilon_{rm}/\epsilon_r) = [(T - T_m)^2/2\delta^2]$ 으로 표현되며, 최대 유전상수와 유전상수의 비 (ϵ_{rm}/ϵ_r)가 1.5 이하의 온도구간에서 $\log(\epsilon_{rm}/\epsilon_r)$ 과 $(T - T_m)^2$ 의 기울기를 구하여 확산계수 δ 를 계산할 수 있다.

PMT-PT계의 각 조성비에 따른 역 유전상수($1/\epsilon_r$)의 온도 의존성을 분석하면, PT>0.325인 조성의 각 시편들은 1차 상전이를 하는 물질이며, PMT의 양이 풍부한 PT<0.325인 영역의 물질은 전이온도 부근에서 온도에 대한 역 유전상수 곡선의 변화가 완만한 확산상전이를 하는 강유전체이다. 그림 3에서와 같이 PMT-PT 다결정 강유전체는 결정립계의 두께 효과로 인한 특성을 보인다. 다결정체인 PMT-PT 결정립의 유전상수는 온도에 민감하게 의존하며, 확산상전이 현상을 보이는 완화형 강유전 재료는 Curie 온도부근에서 Curie-Weiss 법칙 대신 quadratic 법칙을 따른다. 완화형

강유전체의 Curie 온도범위의 확장은 조성유동의 반응과 Curie 온도의 sensitivity, 조성변화에 대한 다른 특성들 즉, 제조과정으로 인한 거시적 불균일성, 조성유동으로 인한 미시적 또는 준 미시적 불균일성, 격자결함, 내부응력 효과 등에 의해 결정되어 확산상전이 특성을 보이게 된다. 그러므로 이온들의 분포로부터 이탈 및 격자 내의 양이온들의 무질서한 분포로 인한 조성유동으로 인하여 강유전 특성의 “degeneracy”와 상전이의 확산이 나타나며 상전이 범위에서의 완화분극은 안정 및 준안정 구역들 사이의 경계 운동에 관계된다[19-21].

PMT-PT계 고용체의 B-격자자리에 양이온의 첨가는 PMT-PT계에서 규칙화된 1:1 구역의 형성을 증진시킨다. 규칙화된 구역 내의 (Mg+Ta)/Ti 조성비가 1:1이지만 PMT-PT계의 (Mg+Ta)/Ti 평균 조성비는 1:2이기 때문에, 과잉의 양이온 첨가에 의한 단범위(short range) 1:1 규칙화의 증가는 결국 B-자리의 조성유동을 증가시키게 된다.

3.3 유전 및 초전특성

그림 6(a, b)에 Bi와 Cr을 첨가한 PMT-PT계의 유전상수, 초전계수, 자발분극을 나타내었다. 유전상수의 최대값의 온도(T_c)는 초전계수의 최대값의 온도(T_p)보다 약 25°C 정도 높은 곳에서 관찰되었다(Bi 첨가: $T_c=75^\circ\text{C}$, $T_p=62^\circ\text{C}$; Cr 첨가: $T_c=74^\circ\text{C}$, $T_p=60^\circ\text{C}$). 이는 극성 미시영역(Kanzig region)이 가지고 있는 특성적인 유전완화의 분포에 기인하며, 완화형 강유전체의 전형적 특성으로 그림 5(a, b)와 같이 진동수가 증가하면 시편 내부의 쌍극자가 회전할 때 마찰력이 증대되어 구역의 회전을 억제시키는 속박전하 효과가 발생되어 쌍극자들이 연속적으로 회전하려면 더 많은 에너지가 필요하기 때문에 나타나는 현상이다. 또 그림 3(c)의 SEM 사진에서 살펴본 바와 같이 구조적으로 저 유전상수

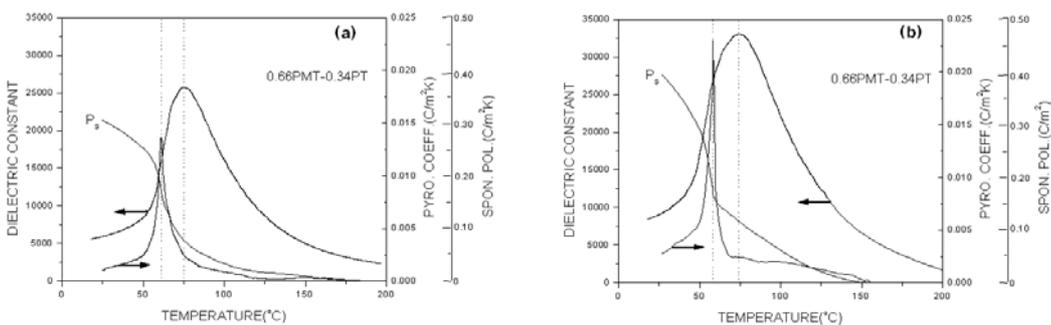


Fig. 6 Dielectric constant, pyroelectric coefficient and spontaneous polarization as a function of temperature for (a) PMT-PT-Bi₂O₃ and (b) PMT-PT-Cr₂O₃ system.

(~300)를 갖는 pyrochlore phase가 줄어들고 고 유전 상수의 perovskite 단일상의 고용체로 소결된 것으로 보여진다. 완화형 강유전체가 낮은 유전상수를 보이는 이유는 결정립계에 낮은 유전상수의 glassy phase가 형성되기 때문이다.

PMT-PT계는 $0.3\text{C}/\text{m}^2$ 의 큰 자발분극을 보였다. 특히 PMT-PT계의 조성 비율을 적절히 선택하여 flat high dielectric 특성을 얻을 수 있다면, 폭 넓은 온도범위에 걸쳐 더욱 정밀한 tailoring 거동의 가능성이 존재할 것이다 [22-24]. 조성을 적절히 조절함으로써 유전 특성의 큰 변화 없이 실온에서 온도 안정성을 향상시켜 초전검출기, 축전기 및 온도센서 등에 적합하다. 또한 더욱 소결온도를 낮추면서 유전 특성을 개선하는 것이 필요하며, 적은 양의 fluxing agents를 첨가함으로써 소결온도를 낮출 수 있을 것으로 판단된다. PMT-PT계는 유전상수의 최대값을 보이는 전이온도에서 자발분극이 영이 되지 않는 tailoring 효과를 보이는 완화형 강유전체의 전형적인 특성을 보였다. 즉, 전이온도 부근의 상전이 범위에서 강유전 상과 상유전 상의 공존영역이 존재하는 것으로 판단된다.

그림 7, 8에 Bi 첨가량에 따른 PMT-PT계의 압전상수 (d_{33}), 전기기계결합계수(k_p), 자발분극(P_s)을 나타내었다. PT가 0.325인 MPB 부근에서 최대값을 나타내었다. 압전 재료의 제작시 reliability나 재료의 durability 등의 문제가 중요하며 결정립크기가 재료 변형에 중요한 영향을 미친다[25]. MPB 부근의 조성들은 분극 가능한 축이 정방정계의 경우 6 개이며, 능면정계의 경우 8개로 전기장을 인가할 때 분극이 가능한 축은 14개로 최대가 되어 분극효율이 증대하기 때문에 우수한 압전특성을 보인다. 그러므로 압전 특성에는 분극이 중요한데 압전체의 분극은 재료의 물성을 좌우하는 중요한 인자로서 가장 짧은 시간에 가장 적은 전기장을 재료의 절연과괴 없이 인가하여 구역의 재배열을 이루어야 우수한 압전효과를 기대할 수 있다. 특히 능면정계의 perovskite 결정의 분극은 pseudo-cubic [001] 방향을 따르므로 4종류의 구역이 존재한다. 즉, [111], [111], [111], [111]의 각각의 분극방향을 가진다[26]. 따라서 MPB 부근의 조성들의 압전 d_{33} 는 최대값을 보이게 된다.

Bi를 첨가한 시편 모두에서 공명영역이 나타났으며, 특

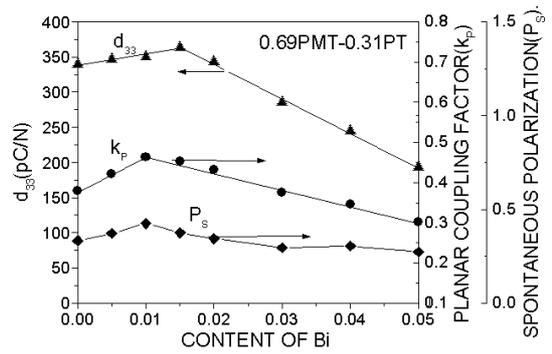


Fig. 7. Room temperature piezoelectric coefficient (d_{33}), electromechanical coupling factor (k_p) and spontaneous polarization (P_s) for PMT-PT system doped with Bi.

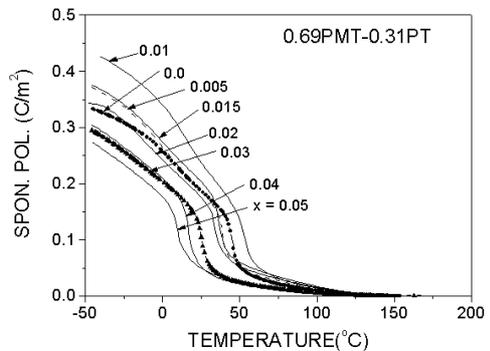


Fig. 8 Spontaneous polarization as a function of temperature for the PMT-PT- Bi_2O_3 system.

히 Bi를 0.01wt% 첨가한 PMT-PT 시편에서 전기기계결합계수는 0.4였으며, 전기기계결합계수는 80°C 이상에서 급격히 감소하여 T_c 이상에서는 나타나지 않았다. 이것은 온도상승으로 인하여 규칙적으로 배열되었던 쌍극자가 무질서하게 되어, 분극되지 않은 본래상태로 되돌아갔기 때문에 생기는 현상으로 볼 수 있다. Pb계 세라믹에 La_2O_3 가 첨가될 경우 ABO_3 perovskite 구조의 A-자리에 V_{Pb} -빈자리가 생성되며, MnO_2 가 첨가될 경우 산소빈자리가 생성된다[28]. 일반적으로 V_{Pb} 가 생성될 경우 유전상수, 유전손실, 전기기계결합계수 및 압전상수는 증가한다. 반면에 V_o 가 생성될 경우 위와는 반대의 현상을 보인다. 그러므로 PMT 고용체에 PT와 안정화 첨가제인 Bi_2O_3 를 첨가함으로써 전기기계 결합계수 등 압전 특성을 증대시켜 응용성이 우수한 PMT-PT 강유전 고용체를 제작할 수 있을 것으로 기대된다.

IV. 결 론

Perovskite PMT-PT 고용체계의 제작과 전기적 특성에 대한 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다. PMT-PT 고용체계의 각 조성의 밀도는 이론밀도의 97% 이상이었으며, 1250°C에서 소결한 시편의 결정립크기는 6~8 μ m이다. XRD에 의한 분석결과 소결온도가 1150°C에서 1250°C로 상승함에 따라 pyrochlore phase의 상대적인 X-선 피크 세기가 감소되어 100% perovskite 단일상을 보였다. PMT-PT 고용체계는 복합 강유전 고용체의 전형적인 P-E 이력현상과 강한 진동수 분산특성이 관찰되었으며 완전한 상전이의 확산상전이 특성을 보였다. Bi를 첨가한 시편의 경우 압전상수는 370 pC/N, 전기기계결합계수는 0.42, 자발분극은 0.4 C/m²의 값을 보였다.

참고문헌

- [1] G. Shirane and A. Takeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **7**, 5 (1952).
- [2] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, *J. Appl. Phys.* **25**, 809 (1954).
- [3] B. Noheda, D. E. Cox, and G. Shirane, *Physical Review B* **66**, 051104 (2002).
- [4] B. Sahoo and P. K. Panda, *Proc. of ISSS* **134** (2005).
- [5] G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Solid State* **1**, 1429 (1959).
- [6] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, and A. I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Solid State* **1**, 150 (1959).
- [7] Y. J. Kim, J. M. Jung, Y. H. Shin, Y. H. Park, and S. W. Choi, *Ferroelectrics* **195**, 55 (1997).
- [8] S. L. Swartz and T. R. Shrout, *Mat. Res. Bull.* **17**, 1245 (1982).
- [9] S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schultze, and L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 311 (1984).
- [10] W. E. Lee and W. M. Rainforth, *Ceramic Microstructures ; Property Control by Processing* (Chapman and Hall, 1990) Ch.1.
- [11] R. E. Loehman, *Characterization of Ceramics* (Butterworth-Heinemann, 1993) Ch.3.
- [12] A. W. Searcy, *Materials Science Research 21, Ceramic Microstructures '86 Role of Interfaces* (Plenum Press, 1986) 591.
- [13] G. S. Snow, *J. Am. Ceram. Soc.* **272**, 57 (1967).
- [14] R. W. Whatmore, *Ferroelectrics* **118**, 241 (1991).
- [15] The Am. Ceram. Soc. 95th. Annual Meeting Short Course, *Dielectric Ceramics* (Am. Ceram. Soc. Inc., 1995).
- [16] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics 6th. Ed.*, (John Wiley & Sons, Inc., 1986) Ch.13.
- [17] V. V. Kirillov and V. A. Isupov, *Ferroelectrics* **5**, 3 (1973).
- [18] S. M. Pilgrim, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 599 (1989).
- [19] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and S. N. Popov, *Sov. Phys. Solid State* **2**, 2584 (1961).
- [20] G. A. Smolensky, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 26 (1970).
- [21] I. A. Santos and J. A. Eiras, *J. Phys.:Condens. Matter* **13**, 11733 (2001).
- [22] S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, and B. Roessli, *Crystallography Reports* **49**, 108 (2004).
- [23] L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [24] L. E. Cross, *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
- [25] K. Uchino, *Ceram. Bull.* **65**, 647 (1986).
- [26] J. Kuwata, K. Uchino and S. Nomura, *Ferroelectrics* **37**, 579 (1981).
- [27] K. Okazaki and K. Nagata, *J. Am. Ceram. Soc.* **56**, 82 (1973).

Ferroelectric Properties and DPT in the Perovskite PMT-PT System

Y. J. Kim

Unisontech., Cheonan 330-210

(Received March 3 2008)

Ferroelectric properties of the PMT-PT were also studied from the temperature dependence of hysteresis loops using a method slightly modified from Sawyer-Tower's. Dielectric, pyroelectric and piezoelectric properties of the ceramics in the system PMT-PT were investigated. The resulted densities of the PMT-PT ceramics system were greater than 97 % of the theoretical value. As observed SEM micrograph of the fracture surfaces of the PMT-PT ceramics system, the average grain sizes were increased about 3-5 μm to 6-8 μm with increasing sintering temperature. The specimens with $\text{PT} < 0.30$ for PMT-PT solid solution system exhibited the dielectric and pyroelectric properties of a typical relaxor ferroelectrics. The composition with the maximum dielectric constant exhibits relatively superior pyroelectric and piezoelectric properties.

Keywords : ferroelectrics, perovskite/pyrochlore phase, diffuse phase transition, relaxor

* [E-mail] yjkim80@dankook.ac.kr