

PbZrO₃가 첨가된 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ 계의 미소-거시 분역 반전과 열탄성 마르텐사이트 변태

윤만순 · 장현명

포항공과대학교 재료공학과 유전재료 물리화학 연구실

(1995년 2월 8일 접수)

Micro-Macro Domain Switching and Thermoelastic Martensitic Transformation in PbZrO₃-doped Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ System

Man-Soon Yoon and Hyun M. Jang

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Pohang Univ. of Sci. and Tech. (POSTECH)

(Received February 8, 1995)

요 약

실온에서 정방정계 대칭성을 갖으며 PbZrO₃가 1~5 mol% 첨가된 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PNN-PT)계에 대하여 자발적인 완화형-일반형 강유전 상전이가 존재할 가능성을 제안하고 이를 검토하였다. 냉각시, 60 mol% Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃을 함유한 이 계는 완화형-일반형 강유전체로의 자발적인 상전이를 보여주었다. TEM을 이용하여 강유전 상전이 현상을 온도에 따라 관찰한 결과 완화형-일반형 강유전 상전이는 미소-거시 분역 반전과 일치하며, 이러한 분역 반전 현상은 열탄성형 마르텐사이트 상전이와 같음을 알 수 있었다. 또한 상전이 온도 아래에서 장범위 거시 분역들은 정방정계 대칭성을 가지며, 쌍정과 유사한 90° 거시 분역 형태로 내부 응력을 완화시키는 특징을 가지고 있었다. 이러한 열적 유기 상전이는 능면정계에서 정방정계로의 1차 상전이 현상과 직접 연관되어 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The possibility of the existence of a spontaneous relaxor-normal ferroelectric transition was proposed and examined using 1~5 mol% PbZrO₃-doped Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PNN-PT) systems having tetragonal symmetry at room temperature. On cooling, the system with 60 mol% Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ underwent a spontaneous transition from a relaxor to a normal ferroelectric state. A microscopic examination demonstrates that the relaxor-normal ferroelectric transition corresponds to a micro-macro domain switching accompanied with thermoelastic martensitic transformation. The long-range macrodomains below the transition temperature were characterized by twinlike 90° macrodomains with tetragonal symmetry. The relaxor-normal ferroelectric transition was further correlated with the rhombohedral-tetragonal first-order structural transition.

Key words: Micro-macro domain switching, Relaxor-normal ferroelectric transition, Thermoelastic martensitic transformation, Twinlike 90° macrodomains, Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃

1. 서 론

Smolenskii와 Agranovskaya¹⁾에 의하여 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN)계에 대한 완화형 강유전체의 거동이 발견된 이래 이들 재료의 우수한 유전특성 및 전기-기계적 특성으로 인하여 Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃형 페로브스카이트 구조를 가지는 완화형 강유전체에 관한 연구가 지금까지 활발히 진행되어 왔다. 이들 완화형 강유전 재료들은 유전율이

크고, 전왜효과의 재현성이 우수하며, 전압-변위 곡선의 이력 현상이 거의 없고 확산형 상전이(Diffuse Phase Transition ; DPT) 특성을 가지고 있어 MLCC, 압전형 transducers, 전왜 액츄에이터²⁾ 등에 널리 사용되고 있다. 이들 재료들은 능면정계 대칭성을 가지는 페로브스카이트 구조에 +4가 이하와 이상의 B-site 양이온들이 혼재하면서 산소 팔면체 부격자(octahedral sublattice)를 이루고 있는 특징을 보이고 있다.

그러나 최근 Dai⁵⁾ 등은 Zr/Ti가 40/60인 Pb(Zr,Ti)O₃ 계에 La이 임계량 이상 첨가된 경우에는 정방정계 임에도 불구하고 완화형 강유전체의 특성을 보인다고 보고하고 있다. 그들의 연구 결과에 의하면 La 첨가량이 15 at.% 이상일 경우 PLZT(La-첨가 Pb(Zr,Ti)O₃ 고용체)는 완화형 강유전체의 특징을 나타내며, 더욱 흥미있는 것은 La 첨가량이 12 at.%에서 일반형 강유전체(거시 분역 : macrodomain)에서 완화형 강유전체(미소 분역 : microdomain) 상태로 가역적이고 자발적인 열적유기 변태를 나타낸다는 사실이다^{5,6)}. 이러한 현상은 어떤 임계온도와 조성에서 정방정계상 영역의 장범위 강유전체(long-range ferroelectrics) 상태에 해당하는 Landau-Devonshire 자유에너지⁷⁾가 미소 분극 영역들의 앙상블(ensemble of micropolar regions)에 해당하는 자유에너지로 축퇴되는 것을 의미한다. 반면에 능면정계상 영역의 PLZT(La : Zr : Ti = 7~8 : 65 : 35)는 완화형 강유전체에서 일반형 강유전체로의 상전이가 DC bias(~3 kV/cm)의 존재하에서만 발생하며⁸⁾, 이러한 현상은 전계 유기에 의한 미소 분역에서 거시 분역 상태로의 분역 반전에 해당되는 것으로 자발적인 열적유기 변태와는 다르다. 위에서 살펴 본 바에 의거하여 판단할 때 (i) 주어진 완화형 강유전체 계에서 능면정계(혹은 pseudocubic)상이 높은 온도 영역에서 열역학적으로 안정하며, (ii) 냉각시 정방정계상 영역으로 1차 상전이를 할 경우에는 완화형 강유전체에서 일반형 강유전체 상태로의 자발적인 상전이가 기대된다.

예비 실험 결과에 따르면 PbZrO₃ (PZ)가 첨가된 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PNN-PT) 계는 실온에서 정방정상을 가지며, 어떤 임계온도 이상에서 완화형 강유전체의 거동을 나타내고 있다. 이러한 점으로 미루어 보아 정방정계인 PNN-PT와 능면정계인 PZ와의 고용체 사이에 형성된 상경계(morphotropic phase boundary ; MPB)는 온도가 증가함에 따라 PNN-PT 과잉 영역으로 이동한다는 것을 예측할 수 있다. 그러므로 이러한 계에서도 냉각에 의하여 완화형 강유전체에서 일반형 강유전체 상태로의 자발적인 상전이가 존재할 가능성이 높다. 그러나 지금까지 Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃형의 복합 페로브스카이트 구조를 기본 계로 가지는 완화형 강유전체에서 자발적인 완화형-일반형 강유전 상전이 현상이 유도된다는 사실은 보고되어 있지 않다.

따라서 본 연구의 주요 목적은 PZ(혹은 Zr⁴⁺ 이온)가 첨가된 PNN-PT계에서 자발적 완화형-일반형 강유전 상전이(미소-거시 분역 반전) 현상의 존재 유무를 검토하고, 이러한 상전이 현상이 능면정계에서 정방정계로의

1차 상전이 현상과 직접 연관되어 있음을 밝히는 것이다. 아울러 이러한 1차 상전이 현상이 열탄성 마르텐사이트 변태와 같음을 규명하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 조성선택

본 실험에 사용된 계는 PZ가 첨가된 PNN-PT 계로서 조성은 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ(이후로 PNN-PT-PZ(x)로 표시함)이며, x의 범위는 0.01~0.05(1~5 mol%)에 해당한다. PNN-PT의 상경계는 PT가 30 mol% 부근으로 알려져 있으며⁹⁾, 따라서 여기에 사용된 조성(PNN : PT = 0.6 : 0.4)은 정방정계 과잉 영역에 해당한다. 예비 실험 결과에 따르면 이 조성의 압전 및 유전특성(d₃₃=850 pC/N, ε_r=10,000~11,000, K_p=0.6, P_s=35 μC/cm²)은 매우 우수하여 세라믹 미소 액튜에이터 및 박막으로 제조시 기억소자로서 우수한 성능을 발휘할 수 있으리라 기대된다.

2.2. 시편제조

PNN 고용체 합성시 발생하는 pyrochlore 상 형성을 효과적으로 제거하기 위하여 columbite 방법¹⁰⁾을 사용하여 NiNb₂O₆(이하 NN이라 칭함)을 우선 합성하였다. 분석용 시약급의 NiO와 Nb₂O₅를 화학 양론적인 양으로 평량한 후, 용매로서 에탄올을 사용하고 zirconia ball을 media로 사용하여 ball milling을 행하고 건조한 후 1000°C에서 6시간 하소를 행하였다. 하소된 NN분말은 X-ray 분석을 통하여 단상의 NiNb₂O₆ 고용상임을 확인하였다. 그 다음 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ 고용체를 합성하기 위하여 이미 합성된 전구체 NN과 PbO, TiO₂, ZrO₂를 평량하여 혼합, 건조한 후 750°C에서 4시간 하소를 행하였다. 하소된 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ 분말을 X-ray 분석을 통하여 pyrochlore 상이 없음을 확인하였다. 건조된 분말을 먼저 유압 프레스를 이용하여 ϕ 10 mm의 성형 몰드에 의하여 가압 성형한 후, 냉간 정수압 프레스에 의하여 190 MPa의 압력으로 성형하였다.

성형된 pellet은 PbO 분위기의 밀폐된 알루미늄 도가니 속에서 1150°C의 온도로 4시간 소결을 행하였다. 소결된 시편들은 양면 연마기에 의하여 0.5 mm의 두께가 되도록 연마한 후, 시편 표면의 응력을 제거하기 위하여 650°C에서 2시간 소둔을 행하였다. 소결된 시편의 밀도는 이론밀도의 약 97~98%였으며, 평균 입경은 2~3 μm이었다. 소결 시편의 결보기 밀도는 수정된 Archimedes 방법(ASTM C-20)을 이용하여 결정하였으며, 상대밀도는

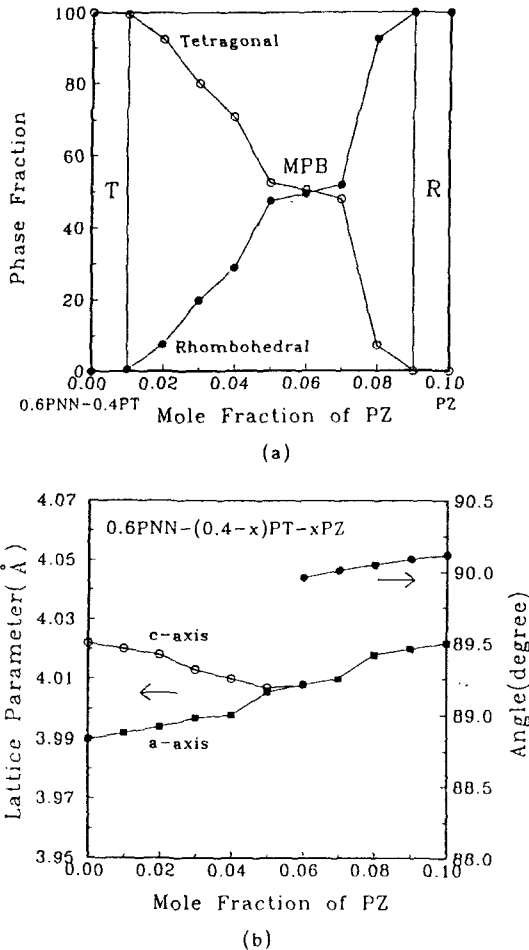


Fig. 1. Relative fraction of coexisting tetragonal and rhombohedral phases and lattice parameters of 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ system as a function of mole fraction of PZ at room temperature: (a) relative phase fraction, and (b) lattice parameter and rhombohedral angle.

XRD 데이터로부터 계산한 각 조성에 대한 격자상수와 정방정/능면정상의 상대분율(Fig. 1)을 이용하여 계산하였다.

2.3. 물성측정

2.3.1. 유전율 및 유전손실의 온도에 따른 주파수 의존성 측정

유전율의 온도 변화에 따른 주파수 의존성을 측정하기 위하여 연마된 시편의 양면에 gold sputtering을 한 후, 시편 홀더에 의한 흡을 방지하기 위하여 금 전극 위에 상온 건조용 은 전극을 도포하였다. 유전율의 측정은

Hewlett-Packard 4284A LCR meter와, 온도 조절용 chamber로는 냉각제로서 액체질소를 사용하는 Delta design 9023 test chamber를 desktop 컴퓨터와 연결하여, 자체 제작한 프로그램에 의하여 자동으로 수행되었다. 온도는 Keithley 740 thermometer와 k-type 열전대를 시편 고정대 하부 전극 바로 아래에 설치하여 측정하였다. 유전율은 100 Hz~100 kHz 사이의 여러 주파수에서 연속적으로 측정하였다.

2.3.2. XRD 측정

상형성 및 조성에 따른 능면정 및 정방정상의 분율을 관찰하기 위하여 Rigaku DMAX-3B X-선 회절기를 사용하여 $2\theta = 20 \sim 70^\circ$ 범위에서 $1^\circ/\text{min}$, 0.01° step으로 하여 회절각도를 측정하였다. 이때 상분율은 2θ 가 45° 근처의 값을 이용하여 multiple peak separation(Jandel Scientific Peakfit, version 3.18)에 의하여 구하였다. 고온 XRD 실험은 "high-temperature attachment"를 사용하여 2θ 가 45° 근처에서 한 조성에 대하여 온도를 변화시키면서 정방정계/능면정계의 1차 상전이 과정을 관찰하는데 이용하였다.

2.3.3. STEM 관찰

상온에서 소결된 시편에서 거시 분역의 온도에 따른 변화를 살펴보기 위하여 주사 투과 전자 현미경(STEM : JEOL JEM-100CX)을 이용하여 거시 분역의 거동을 관찰하였다.

시편준비는 소결된 PNN-PT-PZ(x) 시편을 약 30 μm 까지 SiC paper를 사용하여 연마를 행한 후, Devcon 5-minutes epoxy를 사용하여 0.3 mm Cu-grid에 고정된 후 빔 전류가 약 1 mA에서 4 kV로 가속된 아르곤 빔으로 빔 thinning을 하였다. 이렇게 준비된 TEM 시편에 방전 현상을 방지하기 위하여 carbon을 얇게 코팅하였다. 또한 시편준비 중에 발생할 수 있는 응력을 제거하기 위하여 TEM 내에서 heating stage를 사용하여 450°C 에서 1시간 동안 유지한 후 상온으로 냉각하여 160 kV의 가속 전압에서 분역 반전 현상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 완화형-일반형 강유전 상전이

Fig. 1에서 보여주듯이 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ (PNN-PT-PZ(x)) 삼성분계는 $x < 0.06$ (즉 $\text{PZ} < 6 \text{ mol}\%$)인 경우 실온에서 상경계의 정방정계 과잉 영역에 존재하고 있다. $x = 0.01, 0.03, 0.05$ 인 경우 PNN-PT-PZ(x) 계의 온도에 따른 유전율의 주파수 의존성을 Fig. 2, 3, 4에 나타내었다. 3가지 조성 모두 T_{max} 부근의 온도에서 완화형

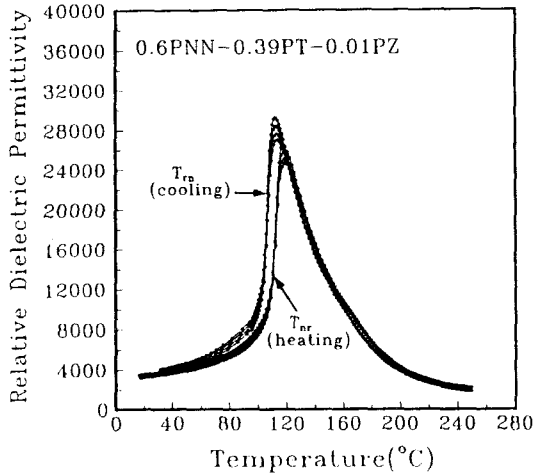


Fig. 2. Temperature dependence of relative dielectric permittivity of 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ for composition $x=0.01$ (1 mol% PZ). The temperatures where the permittivity undergoes sharp changes are marked as T_m and T_{nr} , indicating a transition from the relaxor to the normal ferroelectric state and vice versa. The measurement frequencies from the top to the bottom curve are 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, and 100 kHz.

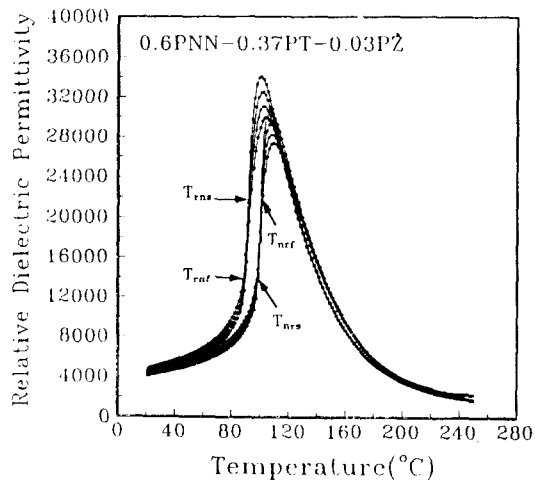


Fig. 3. Temperature dependence of relative dielectric permittivity of 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ for composition $x=0.03$ (3 mol% PZ). The measurement frequencies from the top to the bottom curve are 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz and 100 kHz.

강유전체 거동을 나타내고 있다. 즉, 최대 유전율을 나타내는 온도는 AC 주파수가 증가함에 따라 더 높은

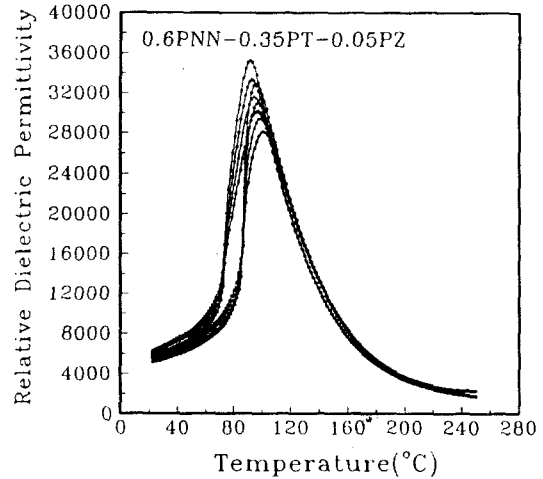


Fig. 4. Temperature dependence of relative dielectric permittivity of 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ for composition $x=0.05$ (5 mol% PZ). The measurement frequencies from the top to the bottom curve are 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz and 100 kHz.

온도로 이동하고, 상전이의 확산현상(diffuseness)이 나타나고 있는 것을 알 수 있다.

냉각시 1 mol%의 PZ가 첨가된 0.6PNN-0.39PT-0.01PZ 조성의 경우 T_{max} (~110°C) 부근의 좁은 온도 영역에서만 dielectric dispersion을 나타내고 있으며, Fig. 2에서 보듯이 임계온도에서 급격한 유전율의 감소를 나타내고 있다. 여기서 아래 첨자 "nr"은 완화형 강유전체에서 일반형 강유전체로의 상전이를 나타낸다. 또한 T_m 아래의 온도 구간에서도 약간의 dielectric dispersion이 관찰되고 있으며, 그 이하의 온도로 냉각이 더욱 진행되면 (40°C 부근) 그러한 dispersion 현상은 사라지게 되어 일반 장범위 강유전체의 경우와 같아지게 된다. 따라서 분극화된 미소영역들¹¹⁾의 앙상블(완화형 강유전체)로부터 일반형 장범위 강유전체로의 상전이(즉 미소-거시 분역반전)가 발생하고 있는 것을 알 수 있다.

한편 가열과정 중에서도 Fig. 2에서 T_{nr} 으로 표시된 것과 같은 특정 임계온도에서 불연속 점이 나타나게 되며, 여기서 아래 첨자 "nr"은 일반형 강유전체에서 완화형 강유전체로의 자발적인 변화를 나타낸다. 그리고 T_m 이상의 온도에서 완화형 강유전체의 거동이 재차 나타나고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 2에서 볼 수 있는 또 하나의 특징은 냉각시와 가열시 유전율의 열이력 현상(thermal hysteresis)이 나타나고 있다는 것이다. 이는 완화형-일반형 상전이가 마르텐사이트 변태와 관련되고 있을 가능성을 시사해 주고 있다.

한편 PZ의 양이 3 mol%(Fig. 3)로 증가함에 따라 PNN-PT-PZ(x) 계가 dielectric dispersion을 나타내는 온도 범위가 증가하게 된다(1 mol% PZ일 때 $T_{max}-T_m \sim 7^\circ\text{C}$, 3 mol% PZ일 때 12°C). 1:1 단범위 규칙성을 가진 미세영역들이 분산되어 있는 nanometer 크기의 분극화된 미소분역들이 완화형 강유전체 거동에 관련이 있으며¹¹⁻¹³⁾ 이들이 능면정계 대칭성을 가진 기지 내에 안정화되므로, 이러한 관찰 결과로부터 주어진 조성에서 능면정계 상 영역의 안정성은 온도 증가와 함께 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 T_m 혹은 T_{tr} 에서의 유전율의 급격한 감소 및 증가 현상은 PZ 농도의 증가와 함께 점차 사라지는 것을 알 수 있다(Fig. 3, 4). Fig. 3에서 아래첨자 "s"는 완화형-일반형 강유전 상전이의 시작점을 나타내며, 아래첨자 "t"는 상전이의 마지막 점을 표시한다. Fig. 4에서 보여 주듯이 PZ 양이 증가할 수록 T_{max} 주위에서의 dielectric dispersion은 증진되나 완화형-일반형 강유전 상전이의 성격은 약화되고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 이러한 현상은 냉각시 더욱 뚜렷이 나타나고 있다.

Fig. 5는 PNN-PT-PZ(x) 계에 3 mol% PZ 첨가시 나타나는 유전손실의 변화를 나타내고 있다. Fig. 3의 결과와 Fig. 5의 결과를 비교하여 보면 T_m 바로 아래의 온도에서 유전손실의 급격한 감소가 발생하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 일반형 강유전체에서 상유전-강유전 상전이 시 큐리온도 바로 아래에서 발생하는 현상과 매우 유사하다. 유전 손실의 실험 결과를 자세히 살펴보면 $T_{max,tan\delta}$ (여기서 $T_{max,tan\delta}$ 는 유전 손실이 최대가 되는 온도) 바로 위에서 유전 손실과 온도곡선에 변곡점이 존재하는 것을 알 수 있다. 유전손실의 변곡점 온도는 Fig. 3의 T_{max} 온도와 잘 일치하고 있다. 유전 손실의 변곡점 온도는 AC 주파수가 증가할수록 증가하고 있으며, 이는 완화형-일반형 강유전 상전이의 거동을 보여주는 것이다. 이러한 현상들은 5 mol% PZ가 첨가된 계(Fig. 6)에서도 같은 양상으로 나타나지만, 최대 유전손실 온도($T_{max,tan\delta}$) 근처에서 유전 손실의 첨예도(sharpness)는 PZ가 5 mol%로 증가함에 따라 현저히 감소하고 있다.

PNN-PT-PZ(x) 계에 대하여 온도에 따른 자발 분극율(P_s)과 초전 전류를 검토함으로써 자발적인 완화형-일반형 강유전 상전이의 존재에 관한 추가 증거를 얻을 수 있었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 자발 분극율의 급격한 감소 온도(100°C)는 3 mol% PZ가 첨가된 계의 T_m (Fig. 3)과 정확히 일치하고 있으며, 이는 T_m 이 제 1차 강유전 상전이 온도에 해당함을 잘 지적해 주고 있다. T_m 온도 이상에서 자발 분극율의 완만한 감소와 T_{max} ($\sim 110^\circ\text{C}$) 이상에서도 상당한 값의 산류 자발 분극이 존재한다는

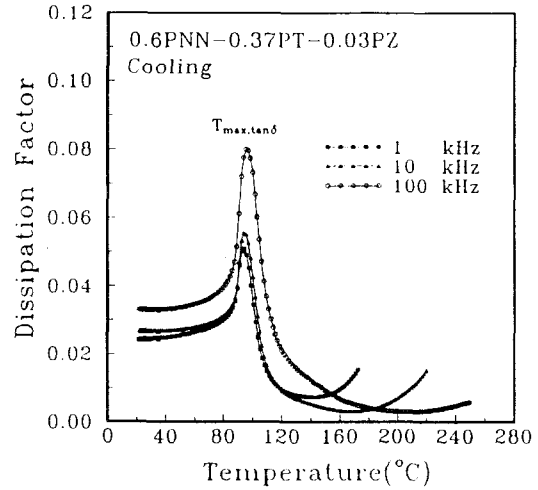


Fig. 5. Temperature dependence of dissipation factor of 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ for composition x=0.03 (3 mol% PZ) on cooling.

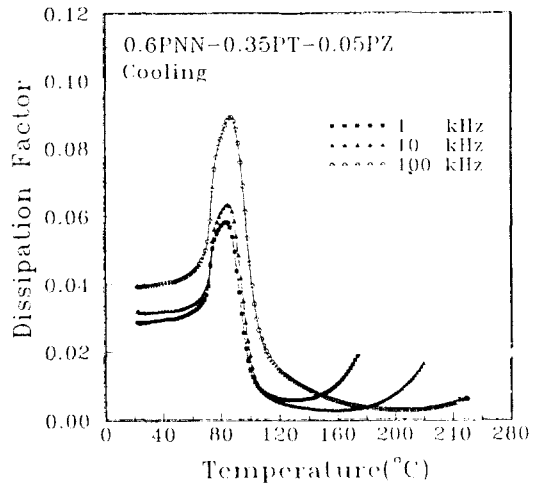


Fig. 6. Temperature dependence of dissipation factor of 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ for composition x=0.05 (5 mol% PZ) on cooling.

2가지 사실(Fig. 7)은 T_m 이상의 온도에서 능면정계 대칭성을 가진 기지에 의해 안정화된 미소 영역들(polar microregions 혹은 Känzig regions)의 존재를 명확하게 가리켜 준다¹¹⁾.

3.2. 능면정-정방정 1차 상전이

PNN-PT-PZ(x) 계에서 PZ 양을 증가(Fig. 1(a)) : 실온에서 rhombohedrality의 증가)할 때 dielectric disper-

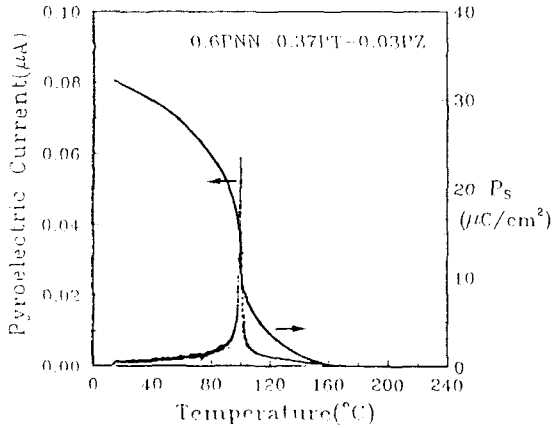


Fig. 7. Temperature dependence of spontaneous polarization (P_s) and pyroelectric current of 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ for composition $x=0.03$ (3 mol% PZ) on heating.

sion은 증가하나 완화형-일반형 강유전 상전이 특성은 약화된다(Fig. 2, 3, 4). 따라서 앞서 관찰한 완화형-일반형 강유전 상전이 현상은 능면정계-정방정계 1차 상전이와 밀접하게 연관되어 있을 것으로 추정된다. T_m (혹은 T_{nr})에서 정방정 상분율의 변화와 완화형-일반형 강유전 상전이 현상과의 연관성을 살펴보기 위하여 PNN-PT-PZ(x)의 {200} 회절강도의 변화를 hot-stage XRD를 이용하여 조사한 후, multiple peak separation 방법을 사용하여 강유전체 상전이 온도 위, 아래에서 공존하는 능면정계/정방정계 상의 상대적인 양을 구하였다.

Fig. 8에 PZ가 3 mol% 첨가된 PNN-PT-PZ(x) 계에서 온도에 따른 {200} 면의 회절강도의 변화를 나타내었다. 110°C 이하에서 정방정상이 사라지고 있음을 알 수 있으며, 이를 Fig. 3에 나타낸 T_{nr} (~100°C)과 비교할 때 능면정상분율의 증가가 일반형 강유전체에서 완화형으로의 강유전 상전이와 직접 관련되어 있음을 알 수 있다. Fig. 9에 나타낸 결과를 보면 3가지의 조성($x=0.01, 0.03, 0.05$) 모두에 대하여 능면정계 상 분율은 어떤 임계온도 이상에서 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 더욱이 각각의 PZ 농도에 대하여 능면정계 상 분율이 50%인 상경계 선에 해당하는 온도와 T_{nr} 로 표시된 일반형-완화형 강유전 상전이의 온도가 대체로 일치하고 있다. 따라서 PNN-PT-PZ(x) 시편들(Fig. 2, 3, 4)에서 관찰된 일반-완화형 강유전 상전이는 능면정계-정방정계 상전이와 직접적으로 연관되어 있음을 알 수 있다. Fig. 9을 좀더 엄밀히 검토하여 보면 상경계는 온도가 증가할수록 x 가 작은 정방정계 상 과잉(PNN-PT-rich) 영역으로 이

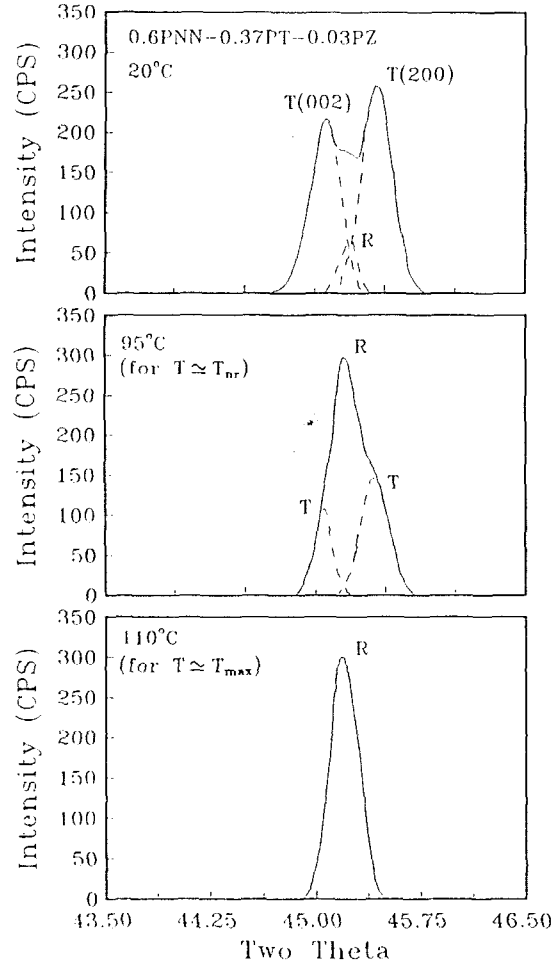


Fig. 8. Temperature dependence of {200} reflection of 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ for composition $x=0.03$ (3 mol% PZ), showing the multiple peak separation at three different temperatures across the normal ferroelectric-relaxor transition temperature (T_{nr}).

동하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 서론에서 언급된 바와 같이 온도가 증가할수록 능면정계 상의 안정성이 증가하는 것을 암시한다.

3.3. 열탄성 마르텐사이트 변태와 미소-거시 분역 반전

앞에서 언급한 것처럼 상경계의 정방정계 과잉 영역 (PZ < 6 mol%)에 있어서 냉각시 T_m 에서 그리고 가열시 T_m 에서 유전율의 급격한 변화가 관찰되고 있으며, 그것은 열적으로 유기된 미소-거시 분역 상전이가 T_{max} 아

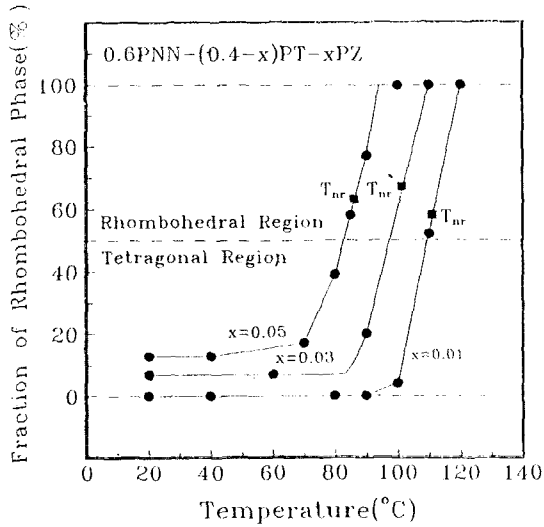


Fig. 9. Fraction (%) of rhombohedral phase in 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ specimens as a function of temperature for compositions $x=0.01, 0.03$ and 0.05 .

래에서 존재하고 있음을 의미한다. 이러한 상전이 현상은 미소-거시 분역 상전이 온도(T_m) 이상에서 전형적인 확산형 상전이 특징이 나타나는 반면에, 미소-거시 분역 상전이 온도(T_m)에서 유전율과 자발 분극에 1차 강유전 상전이의 변화가 나타나는 것으로 특징지을 수 있다. Fig. 2, 3, 4에서 보듯이 이러한 상전이는 열이력 효과를 수반하고 있으며, 이것은 마르텐사이트 상전이에서 볼 수 있는 것과 유사하다. 이러한 열이력 곡선이 존재한다고 하는 것은 단범위 규칙화된 미소분극 영역들이 냉각시 비정질 유리와 유사한 배열을 갖도록 freezing 하는 상전이가 아니고 장범위 강유전체 상태로의 상전이 현상임을 나타내고 있다⁹⁾.

미소-거시 분역 상전이가 단지 PNN-PT-PZ(x)의 정방정계 상 과잉 영역(실온에서)에서만 일어난다는 사실을 고려하여 보면 냉각시 능면정계로부터 정방정계로 1차 상전이가 일어날 때 유도되는 변형이 이러한 상전이의 자발성에 중요한 역할을 한다고 볼 수 있다. 미소분극(완화형 강유전체) 상태에서 능면정계 기지(T_m 이상) 내에 만약 정방정계 과잉 거시분역이 생성된다고 가정하면 큰 내부 변형을 수반할 것이다. 이러한 내부변형은 계의 자유에너지를 양의 방향으로 증가시키므로 장범위 거시분역이 불안정하게 될 것이다. 그러나 온도가 감소함에 따라 정방정계 대칭성이 열역학적으로 안정하게 되므로(Fig. 9), 정방정계 분역의 자유에너지는 능면정계

대칭성을 갖는 미소분극 영역 양상들의 자유에너지보다 낮아져 정방정계 대칭성을 갖는 장범위 강유전체 상태로의 자발적 상전이가 유도될 것이다. 장범위 강유전체 상태로 상전이할 때 발생하는 내부응력의 증가는 거시 분역을 형성함으로써 효과적으로 감소할 수 있다¹⁴⁾. 즉, 정방정계 대칭성을 갖는 쌍정과 유사한 90° 분역을 형성함으로써 가장 효과적으로 완화된다. Fig. 10에서 보는 것과 같이 5 mol% PZ를 함유한 PNN-PT-PZ 시편은 실온에서 쌍정과 유사한 90° 분역들로 특징 지워짐을 알 수 있다. 실온에서 x 가 0.05인 시편의 경우 정방정계 상 분율이 0.87임을 나타내고 있다(Fig. 9). 따라서 정방정 대칭성을 갖는 기지 내에 거시분역들이 안정화된다고 할 수 있다.

이러한 상전이 현상을 좀 더 자세히 분석하고, 마르텐사이트 변태의 특징을 규명하기 위하여 다음과 같이 실험을 행하였다. 즉, PZ가 5 mol%($x=0.05$) 첨가된 시료에 대하여 실온으로부터 T_{nr} 온도를 지나 T_{max} 부근의 온도까지 가열한 후 재차 실온까지 냉각하면서 거시분역의 소멸-생성과정을 TEM을 통하여 관찰하고, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 실온에서 쌍정과 유사한 90° 분역이 결정립 내부에 분포되어 있는 것을 알 수 있으며, 가열시 T_{nr} 온도 부근($\sim 82^\circ\text{C}$; Fig. 4)에서 소멸되기 시작하여 T_{max} 바로 아래의 온도에서 완전히 사라지는 것을 알 수 있다. 또한 냉각시 T_m ($\sim 70^\circ\text{C}$; Fig. 4) 온도 근처에서 쌍정과 유사한 90° 분역(거시분역: macrodomain)이 급격히 형성되기 시작하여 실온에서 원래의 거시분역 상태를 회복하고 있다. 이 실험결과에서 알 수 있듯이 자발적 미소-거시 분역 반전(Micro-Macro Domain Switching) 현상은 온도변화와 함께 연속적으로 나타나는 특징을 보이고 있다. 이러한 특징은 잘 알려진 형상기억합금 특성을 나타내는 열탄성형 마르텐사이트 상전이 현상과 일치하고 있다¹⁵⁾.

열탄성형 마르텐사이트 상전이와 비열탄성형 마르텐사이트 상전이의 차이점을 속도론적으로 고찰하여 보면, 비열탄성형 마르텐사이트 상전이는 마르텐사이트 상전이 개시온도보다 200~300°C 아래로 급냉할 때 각각의 마르텐사이트 조직은 대단히 빠른 속도로 생성, 성장하고 온도를 더욱 낮추거나 시간을 유지하여도 그 이상으로 성장하지 않는다. 반면에 열탄성형 마르텐사이트 상전이는 일단 생성된 마르텐사이트 조직이 온도를 저하시킴에 따라 냉각도에 대응하는 속도로 연속적으로 성장하며, 또한 가열에 따라 같은 양태로 소멸된다. 따라서 PNN-PT-PZ계에서 관찰된 자발적 미소-거시 분역 상전이는 Fig. 10에서 보듯이 열탄성형 마르텐사이트 상

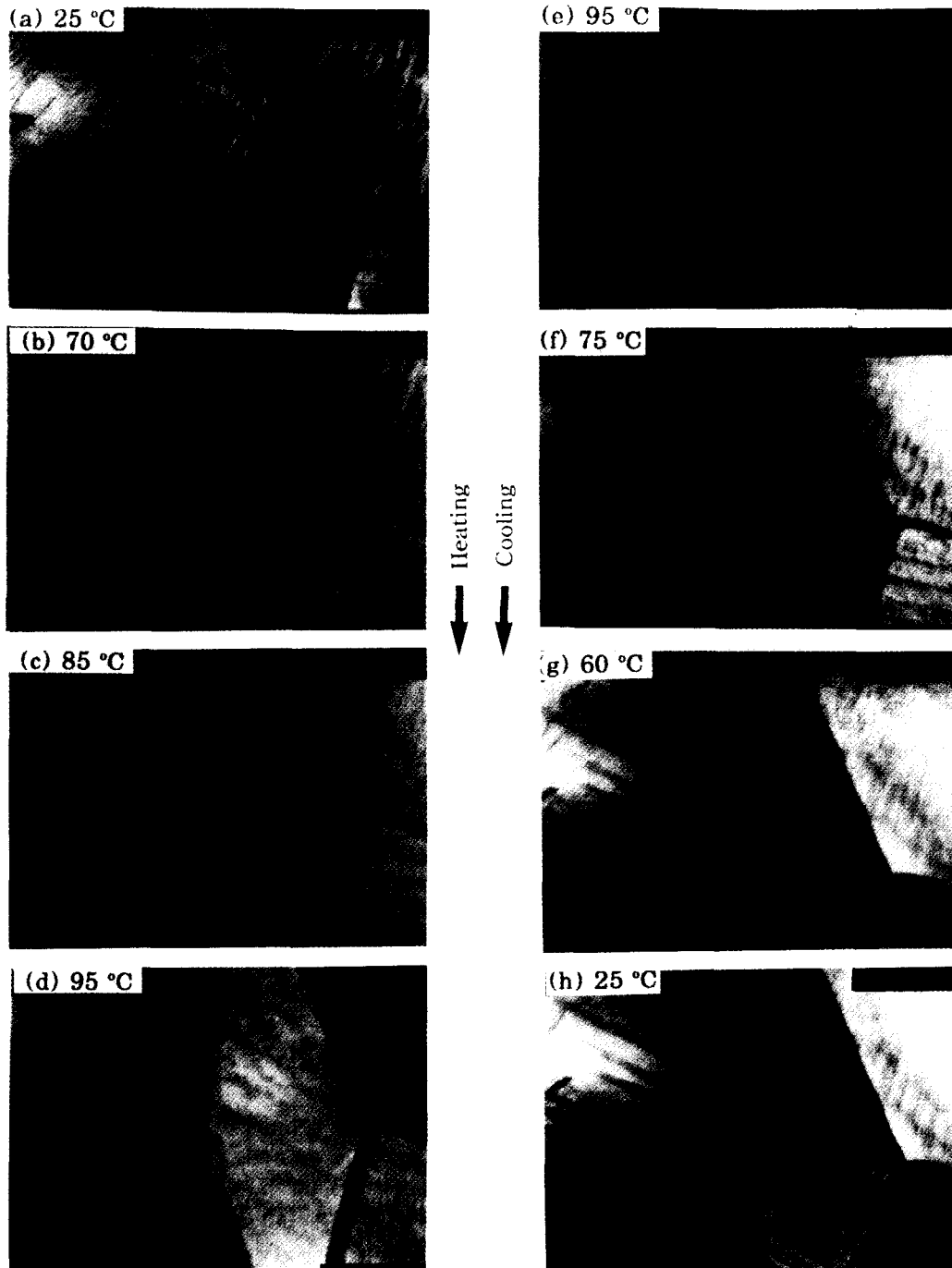


Fig. 10. Series of transmission electron micrographs of 0.6PNN-0.35PT-0.05PZ specimens showing the micro-macro domain switching and the thermoelastic nature of twinlike 90° domains.

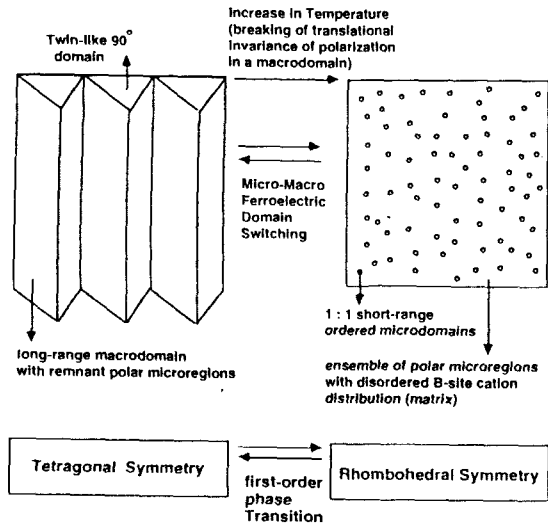


Fig. 11. Schematic representation of the relaxor-normal ferroelectric transition in PZ-doped PNN-PT systems.

전이임을 알 수 있다.

Fig. 9와 10으로부터 거시분역들은 정방정계 대칭성을 갖는 기지 내에 쌍정과 유사한 90° 분역 형태로 안정화되며, 1:1 단범위 규칙화된 미소영역들이 분산되어 있는 분극된 미소영역(polar microregions; Känzig region¹⁶⁾)들은 온도가 증가함에 따라 능면정계 기지 내에서 열역학적으로 안정화된다. 이러한 현상은 Fig. 10에서 보듯이 쌍정과 유사한 90° 분역이 일반형-완화형 강유전 상전이 온도 이상에서 불안정하게 되어 소멸되는 사실과 일치하고 있다. 따라서 TEM 관찰 결과로부터 완화형-일반형 강유전 상전이 현상은 미소-거시 분역 반전과 직접적으로 연관되어지며, 이러한 상전이 현상은 열탄성형 마르텐사이트와 동일한 방법으로 생성, 소멸됨을 알 수 있다. 이상의 유전율, X-선 회절 및 TEM 관찰 결과로부터 PZ-첨가 PNN-PT계의 강유전 상전이 현상을 미소-거시 분역 반전, 능면정-정방정 1차 상전이 및 열탄성형 마르텐사이트 변태와 관련지을 수 있었으며, 이를 종합하여 Fig. 11에 상전이 모형을 도식적으로 나타내었다.

최근 본 연구자들은 이러한 열탄성 마르텐사이트 변태는 상전이 온도 근처에서 원자 진동에 관한 transverse optical mode의 wavevector가 0으로 수렴하는 격자의 불안정성과 직접적으로 연관되어 있음을 밝힐 수 있었다¹⁷⁾. 따라서 미소-거시 분역 반전 상전이는 "lattice phonon softening"에 의해 유기된다고 말할 수 있으며, 여

기에 대한 좀 더 자세한 실험 결과와 체계적 논의는 추후 발표할 예정이다.

4. 결 론

PZ가 첨가된 PNN-PT 고용체가 실온에서 정방정계 대칭성을 가질 경우(즉, $x < 0.06$ 인 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ) 자발적인 완화형-일반형 강유전 상전이가 존재할 것을 예측하고 이를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PZ가 첨가된 PNN-PT계는 T_{max} 온도 근처에서 완화형 강유전체의 거동을 나타내었으며, 냉각시 완화형 강유전체에서 일반형 강유전체로의 열적 유기(자발적) 상전이 현상을 보여 주었다.

2. 완화형-일반형 열적 유기 강유전 상전이를 1:1 단범위 규칙화된 미세분역이 분산 되어있는 분극화된 미소분역들(polar microregions)의 앙상블에서 장범위 강유전 분역으로의 미소-거시 분역 반전(Micro-Macro Domain Switching)으로 해석하고, TEM 관찰을 통하여 이를 증명하였다.

3. 완화형-일반형 자발적 강유전 상전이는 결정 구조의 변화 과정에서 볼 때 능면정계-정방정계 1차 상전이에 해당함을 알 수 있었다.

4. 미소-거시 분역 반전은 열이력 현상과 함께 상전이점 근처에서 온도의 변화에 따라 연속적으로 진행되었으며, 이를 열탄성형 마르텐사이트 상전리로 해석하였다.

REFERENCES

1. G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization and Losses of Some Complex Compounds," *Sov. Phys. Tech. Phys.*, (Engl. Transl.), **3**, 1380-1382 (1958).
2. T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 704-711 (1987).
3. L.E. Cross, S. Jang, R.E. Newnham, S. Nomura, and K. Uchino, "Large Electrostrictive Effects in Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, **23**, 187-192 (1980).
4. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials and Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 647-652 (1986).
5. X. Dai, A. DiGiovanni, and D. Viehland, "Dielectric Properties of Tetragonal Lanthanum Modified Lead Zirconate," *J. Appl. Phys.*, **74**, 3399-3405 (1993).

6. X. Dai, Z. Xu, and D. Viehland, "The Spontaneous Relaxor to Normal Ferroelectric Transformation in La-modified Lead Zirconate Titanate," *Phil. Mag. B*, **70**, 33-48 (1994).
7. A.F. Devonshire, "Theory of Barium Titanate-Part II," *Phil. Mag.*, **40**, 1040-1063 (1949).
8. Y. Xi, C. Zhill, and L.E. Cross, "Polarization and Depolarization Behavior of Hot-Pressed Lead Lanthanum Zirconate Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **54**, 3399-3403 (1983).
9. S. Takahashi, S. Miyao, S. Yoneda and M. Kuwabara, "Preparation of Dense and Pure Perovskite Ceramics in $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4245-4248 (1993).
10. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
11. L.E. Cross, "Relaxor Ferroelectric," *Ferroelectrics*, **76**, 241-267 (1987).
12. M.P. Harmer, J. Chen, P. Peng, H.M. Chan, and D.M. Smyth, "Control of Microchemical Ordering in Relaxor Ferroelectrics and Related Compounds," *Ferroelectrics*, **97**, 263-274 (1989).
13. C.A. Randall, A.S. Bhalla, T.R. Shrout, and L.E. Cross, "Classification and Consequences of Complex Lead Perovskite Ferroelectrics with Regard to B-site Cation Order," *J. Mater. Res.*, **5**, 829-834 (1990).
14. K. Uchino, "Relaxor Ferroelectrics," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**, 829-835 (1991).
15. H. Kubo, K. Shimizu, and C.M. Wayman, "Morphological and Structural Studies of Thermoelastic Martensites in a Ag-38 At. Pct. Zn Alloy," *Met. Trans. A*, **8A**, 493-502 (1977).
16. B.N. Rolov, "Effect of Compositional Fluctuations on Unsharp Phase Transitions," *Sov. Phys.-Solid State (Engl. Transl.)*, **6**, 1676-1678 (1965).
17. H.M. Jang and M.S. Yoon, "Spontaneous Relaxor-Normal Ferroelectric Transition in PZ-doped PNN-PT System," Int'l Sympo. on Dielectric Ceramics, 97th Ann. Meeting of Am. Cer. Soc. (April, 1995).