

전장하에서 PLZT의 반강유전-강유전 상전이의 동시적 X-선 회절 측정

고태경 · 조동수 · 강현구

인하대학교 무기재료공학과

(1996년 10월 16일 접수)

Simultaneous X-ray Diffraction Measurements of the Antiferroelectric-ferroelectric Phase Transition of PLZT under Electric Field

Taeyung Ko, Dongsu Jo and Hyungu Kang

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

(Received October 16, 1996)

요 약

PLZT(x/70/30)의 $x=7.5, 8.0, 8.5, 10.5$ 조성에 대하여 전계인가와 동시에 X-선 회절측정을 전계 20 kV/cm에 이르기까지 수행하였다. 모든 PLZT는 입방상에 속하였다. $x=7.5, 8.0, 8.5$ 에서 PLZT는 4~8 kV/cm의 낮은 전계에 이르기까지 반강유전적인 특성을 보였으며 보다 높은 전계에서는 강유전적인 특성을 나타내었다. 온도에 따른 유전상수의 측정에 따르면 $x=7.5, 8.0, 8.5$ 조성에서 PLZT는 완화형 강유전체와 유사하였으며 50~70°C에서 확산적인 반강유전-상유전 상전이가 나타났다. 자발분극-전계(P-E) 이력곡선은 이들이 반강유전적인 특성을 가지고 있음을 보여주었다. 매우 넓은 큐리점의 분포는 이들 PLZT의 결정구조에서 La 치환에 의한 양이온 및 빈자리의 무질서도가 상당함을 시사한다. PLZT (10.5/70/30)의 전계에 따른 변형은 매우 미미하였으며 이력현상이 없는 상유전적인 특성을 보였다. 전계인가에 따른 변형률은 La 치환량이 증가함에 따라 감소하였다. PLZT(7.5/70/30)에서 110회절선의 강도는 전계인가에 민감하게 변화하여, [110] 방향에 평행한 자발분극을 가지는 영역이 전계인가로 유도된 PLZT의 강유전상에서 발달된 것처럼 여겨진다.

ABSTRACT

In-situ X-ray diffraction measurements under electric field up to 20 kV/cm were carried out on PLZT(x/70/30) with $x=7.5, 8.0, 8.5$, and 10.5. All of PLZT belonged to cubic phases. At $x=7.5, 8.0$, and 8.5, PLZT behaved as an antiferroelectric under low electric fields up to 4~8 kV/cm. PLZT became ferroelectric at the higher electric fields. The high-temperature measurements on the dielectric constants of PLZT with $x=7.5, 8.0$, and 8.5 showed that they were similar to relaxor ferroelectrics and underwent a diffuse phase transition from antiferroelectrics to paraelectrics at 50~70°C. Their P-E hysteresis curves confirmed that they were antiferroelectrics. The broad distribution of Curie points suggests that there is a significant disorder of cations and vacancies in the crystal structure of those PLZT due to La-substitution. The variation of the lattice strain of PLZT (10.5/70/30) with electric field was very small and did not show any hysteresis, confirming that it was paraelectric. The degree of the electric-induced strain variation decreased as La doping increased. In PLZT (7.5/70/30), the intensity of 110 reflection changed sensitively by applying electric field. Some domains with polarization parallel to [110] appeared to be developed in the field-induced ferroelectric phase of the PLZT.

Key words: PLZT, Antiferroelectric, X-ray diffraction, Electric field, Strain

1. 서 론

PLZT계는 조성 비에 따라 다양한 결정상이 존재하며 이력곡선은 크게 강유전, 반강유전, 슬립강유전 형태를

보인다¹⁾. 이 결정상들은 전계인가에 의하여 강유전-강유전 상전이, 반강유전-강유전 상전이, 반강유전-상유전 상전이를 한다. 그 중에서 반강유전-강유전 상전이는 물성이 단계적으로 급격히 변하는 특징을 가진다²⁾. 이

상전이를 이용한 기능소자는 강유전체의 단일소자에 비해 독특한 특성을 가지나, 실용화가 이루어지기 위해서는 상전이에 요구되는 전압이 낮아져야 하고, 응답성이 빨라져야 하며, 이에 수반되는 피로현상이 감소되어야 한다^{3,4)}. 현재, PLZT계의 반강유전-강유전 상전이를 이용한 응용이 광학메모리 소자에 시도되고 있으며^{5,6)}, 또한 전기적 에너지를 역학에너지로 변환시킨 액츄에이터에 응용이 보고되고 있다^{2,3)}. 페롭스카이트계 화합물 중 반강유전체는 강유전체에 비해 에너지의 차가 적어 이들 간의 상전이가 쉽게 일어난다. 이러한 상전이에 참여하는 전장대미 자발분극의 변화는 이력곡선의 측정에 의하여 조사되어 왔다³⁻⁷⁾. 사방상 결정구조를 가지는 전형적인 반강유전상과 능면상 혹은 정방상 결정구조를 가지는 강유전상의 격자변형은 상이한 특성을 가진다. 전제인 가지 강유전체는 극성을 가지는 축이 신장되는 반면 반강유전체는 극성이 삼차 배열되어 있는 축에 수직방향으로 수축된다고 알려져 있다⁸⁾.

반강유전상으로 알려진 사방상 $PbZrO_3$ 결정구조에 관해서는 결정학적으로 논란이 있지만, $PbZrO_3$ 은 비분극성 사방상에 속하며 Pb와 Zr은 ab면과 c축 방향에서 삼차배열을 한다⁹⁾. $PbZrO_3$ 혹은 La 치환된 조성에서 전제인가에 의하여 반강유전-강유전 상전이를 한다^{10,11)}. 이에 비해, PLZT의 반강유전상-강유전상 상전이를 보여주는 PLZT(7.5/70/30) 조성에서 PLZT는 분말 X-선 회절에 따르면 입방상 결정구조를 가지며, 이 결정상은 화학적 불균질에 기인하는 확산형 상전이 특성을 보여 주기 때문에^{12,6)}, 원자자리 및 La 치환에 따른 빈자리의 배열에 있어서 무질서도가 존재한다. 이로 인하여 사방상 결정구조를 가지는 반강유전체와는 달리 양이온의 삼차배열을 가정하기가 곤란하다. 또한, 이 PLZT에서는 La 치환량에 따라 반강유전적인 이력곡선의 형태가 크게 달라진다^{6,12)}. 따라서, 전제인가에 따른 상전이에서 결정구조 내의 원자 이동은 $PbZrO_3$ 의 경우와는 달리 La 치환으로 만들어지는 빈자리와 원자자리의 배열에 크게 영향을 받을 것으로 예상된다.

반강유전상의 PLZT 화합물에 관한 기존 연구에서 응용과 관련된 기능적인 측면만이 강조되어 이들 현상과 직결된 결정구조와의 관계는 소홀히 취급되어 왔다. 전제인가에 의한 반강유전체의 반응에 있어서 전제방향에 따른 분역배향성 및 원자자리 이동에 수반되는 구조적 변형은 결정학적으로 해결할 수 있는 기본적인 것이다. 전계를 인가하면서 X-선 회절측정으로 결정구조에 관한 정보를 얻을 수 있다면 전계에 따른 격자의 변형을 구할 수 있으며 전계에 따른 원자자리의 이동을 추적할 수

있다. 또한, PLZT에 관한 동시적 연구방법은 기존의 연구에서 할 수 없었던, 상전어로 강유전성을 나타내는 준안정상의 결정 구조를 바로 조사할 수 있는 유일한 방법이다. PLZT 에서 반강유전-강유전 상전이 현상을 이용한 소재에서는 조성비 $La/Zr/Ti=7.6/70/30$ 인 화합물이 알려져 있다^{5,6)}. 본 연구에서는 이 $Zr/Ti=70/30$ 의 조성비를 기준으로 La 치환이 증감된 화합물에서 전제인가와 동시에 분말 X-선 회절법을 이용하여 격자변형 및 결정방향에 따른 X-선 회절변화 등에 관하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. PLZT 분말의 합성과 시편제조

본 연구는 페롭스카이트 상인 PZT의 Pb가 위치하는 A-자리를 La이 치환하고 B-자리에 빈자리가 형성되는 $Pb_{1-x}La_x(Zr, Ti_{1-y})_{1-0.25x}O_{3+0.25x}$ 의 화학식에 따라 Zr/Ti의 비를 70/30으로 하고 첨가 La의 양을 7.5, 8.0, 8.5, 10.5로 4가지 시편을 준비하였다. PLZT의 출발 물질로는 PbO (99.9%, Aldrich), La_2O_3 (99.9%, Aldrich), ZrO_2 (99%, Aldrich), TiO_2 (99.9%, Aldrich)를 사용하였다. 출발원료 중 PbO는 열처리 중에 휘발을 감안하여 3 mol% 과량 첨가하였다. Fig. 1은 실험공정도이다. 각 조성별로 출발 원료를 정량한 후, 각 원료와 함께 지르코늄 불을 폴리 에틸렌 밀에 넣고 에탄올을 첨가한 후 약 12시간동안 불밀 혼합하였다. 혼합된 반죽은 70°C에서 건조한 후,

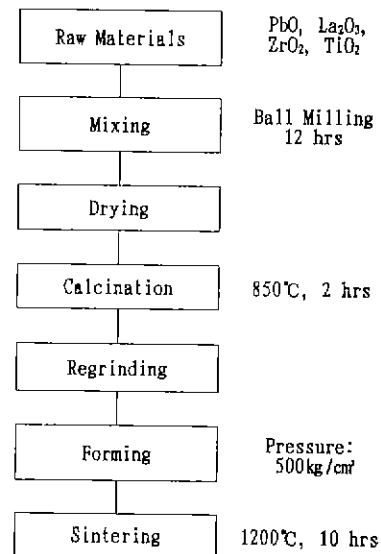


Fig. 1. The procedure of the sample preparation.

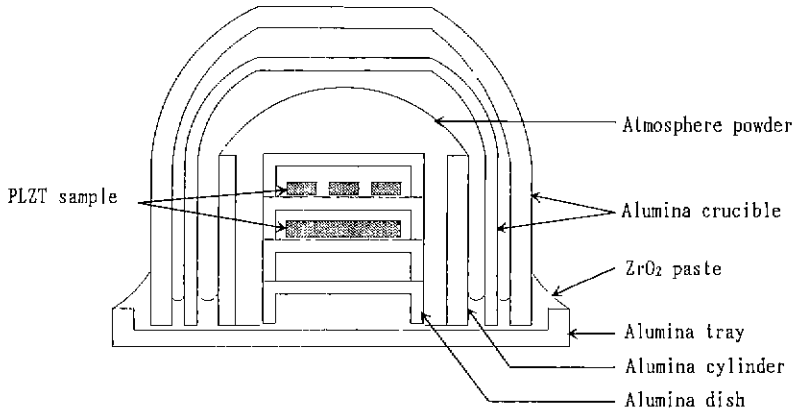


Fig. 2. A crucible configuration for atmosphere sintering.

알루미나 도가니에 담아 뚜껑을 씌우고 바깥쪽을 ZrO_2 로 밀폐하여 $850^\circ C$ 에서 2시간동안 하소시킨 후 냉각시켰다. 하소한 분말은 분말 X-선 회절분석으로 페롭스카이트 상의 고용체 형성정도를 확인한 후, 시료의 5 wt%에 해당하는 결합제 용액과 함께 전용 마니유발로 1시간동안 분쇄, 혼합시켰다. 결합제 용액은 polyvinyl butyral 분말을 1:9로 알코올에 희석하여 만들었다. 혼합된 PLZT 분말은 적외선 램프를 사용하여 건조시킨 후, 시료의 약 10 g을 직경 36.3 mm 성형몰드에 넣고, 나머지 시료는 약 1g씩을 취하여 직경 12 mm의 성형몰드에 넣어서, 각각 0.5 ton/cm^2 의 압력으로 원판형 그린시편을 제작하였다. 성형된 시편은 $600^\circ C$ 에서 2시간 유지하여 결합제를 제거하였다. 고온 소결은 ZrO_2 로 밀봉한 알루미나 도가니에서 하였다. 이 때, PbO 로 포화된 ZrO_2 분위기 분말을 함께 도가니에 넣어서, 소결시 휘발되는 PbO 를 보상하여 주었다. 소결은 $850^\circ C$ 에서 2시간 유지하여 잔존 이물질을 제거하고 $1250^\circ C$ 에서 10시간 유지하여 최종소결이 이루어지도록 하였다. Fig. 2는 소결에 사용한 도가니의 배열도이다. 소결 후 시편은 각각 직경이 27.8 mm와 9.3 mm가 되었다.

X-선 회절용 시편은 직경 27.8 mm 소결시편의 양면을 경면연마하여 두께가 약 1 mm가 되도록 하였고 유전물성측정과 미세구조 분석을 위한 시편은 직경 9.3 mm의 소결시편을 경면연마하여 두께가 약 0.5 mm가 되도록 하였다. 최종연마에는 수용성 $0.25 \mu m$ 다이아몬드죽을 사용하였다. 연마후 PLZT 시편은 광학적으로 불투명하였다. 각 조성의 PLZT 시편은 $60^\circ C$ $HNO_3(1:4)$ 용액에 10분간 담가 화학침식시킨 후, 이온증착기(IB-2, Eiko사)를 사용하여 이온전류 7~8 mA에서 5분간 유지하여 금 증착시킨 후, 주사전자현미경(X-650, Hitachi사)을 사용

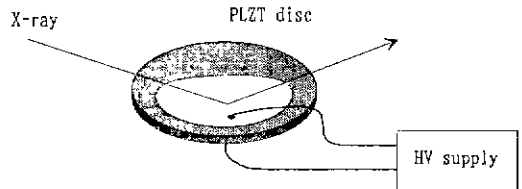


Fig. 3. The schematic diagram of in-situ X-ray diffraction under electric field.

하여 가속전압 25 kV, 5,000배율에서 미세조직을 조사하였다.

2.2. 유전특성

유전특성을 위한 시편은 양면에 고온용 은축을 도포하고, $100^\circ C$ 항온조에서 건조시킨 다음 $600^\circ C$ 에서 10분간 유지시켜 전극을 만들었다. 표면에 생긴 산화막을 연마지로 제거하고 양면을 은선으로 접촉하여 온도에 따른 유전상수, 유전손실계수의 변화를 측정하였다. 측정기기는 임피던스 분석기(4192A, Hewlett Packard사)를 사용하였다. 승온속도는 상온에서 $100^\circ C$ 까지 $1^\circ C/min$, 주파수는 1 kHz로 하였다. 자발분극-전계(P-E)이력곡선은 60 Hz 교류전압을 인가한 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 오실로스코프로 기록하였다. 측정된 물성자료는 X-선 회절에서 얻은 결정학적 자료와 함께 전계유기에 따른 상전이 해석에 이용하였다.

2.3. 전계인가 및 동시적 X-선 회절 분석

Fig. 3은 X-선 회절측정의 개략도이다. X-선 회절분석용 시편의 상부전극은 X-선 흡수지수가 낮은 알루미늄으로 진공증착하였고 하부전극은 금으로 진공증착하였

다. 시편에 따라 증착정도에 차이가 있어 시편에 따라 X-선 회절분석시 $2\theta=38.5^\circ$ 부근에서 알루미늄에 해당하는 회절선이 관찰되었다. 전기인가용 전극점은 상온용 은접착제로 시편의 양면에 부착시켰다. DC 고전압공급기 (PS350, Stanford Research Systems사)를 사용하여 직류전압을 인가하였다. 전압인가는 200 V씩 약 1800 V/cm까지 단계적으로 가하였고 1800 V에서 0 V까지 400 V씩 내렸다. 회절 측정은 분말 X선 회절기(PW2400, Philips 사)를 사용하여 Cu K α 단색선으로 수행하였다. 분말 X-선 회절기의 각도는 원판형 Si-소결체의 실리콘 회절각을 이용하여 보정하였고, 회절선 100, 110, 111, 200 및 112 각각에 대하여 해당되는 회절각 2θ 에서 2θ 간격을 $1.5\sim 2.0^\circ$ 범위로 하여 0.02° 에 3초간 유지하며 구간주사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조

Fig. 4는 1250°C 에서 10시간 소성한 PLZT(x/70/30)의 주사전자현미경사진이다. 화학침식에 의하여 입자간의 경계에서 입자가 떨어져 나간 흔적을 관측할 수 있었다. 전반적으로 소결이 잘 이루어졌으며, 간혹 삼중점 혹은 입경계에 기포가 존재하였다. 조성 $x=8.5$ 의 주사현미경 사진에서는 연마시 긁힘 흔적, 기포 혹은 화학침식에 의한 공동이 관찰되었다. 입자크기는 La 량의 차이로 크게 다르지 않았으며, X-선 회절분석에 적합한 $1\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 범위 내에 속하였다.

3.2. 유전특성 및 이력곡선

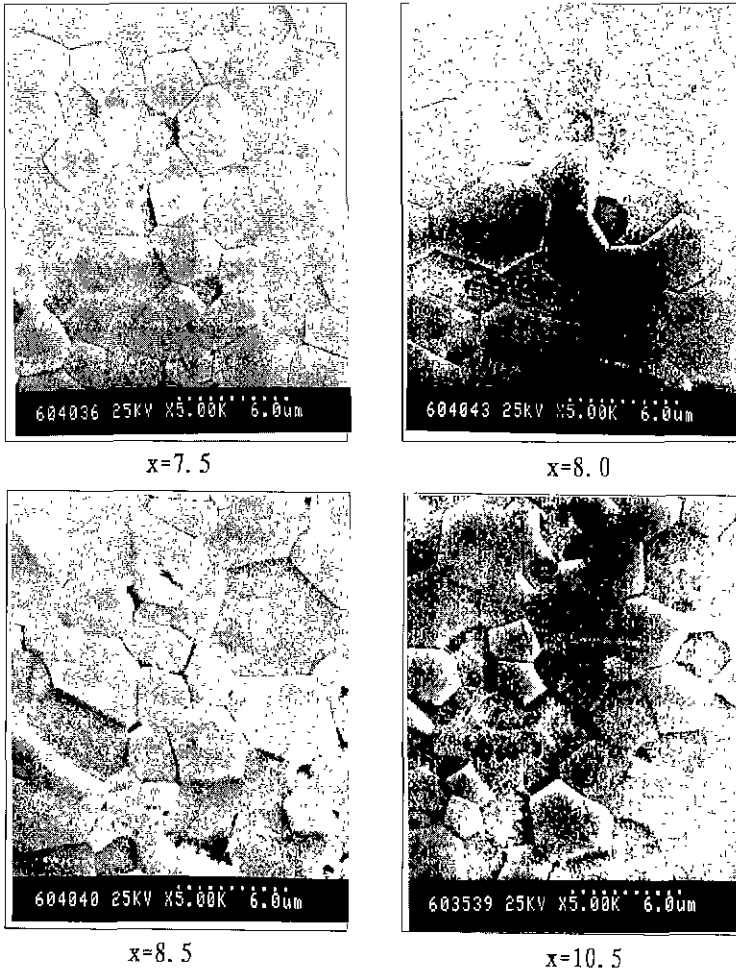


Fig. 4. SEM photographs of PLZT(x/70/30) prepared with chemical etching.

각 조성에 대한 온도에 따른 유전상수의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 조성 $x=7.5, 8.0$ 및 8.5 의 경우 유전상수는 온도에 따라 완만한 변화를 나타내고 있으며 반

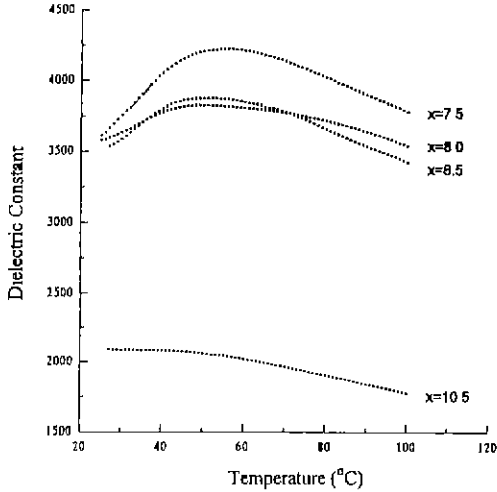


Fig. 5. Dielectric constant vs. temperature of PLZT ($x/70/30$).

강유전상-상유전상으로 확산상전이에 따른 큐리점이 넓게 인지되었다. 이러한 유전상수의 온도변화는 완화형 강유전체의 것과 비슷하였다. 이에 비해 조성 $x=10.5$ 인 경우는 상유전체의 특징을 나타내었다. $x=7.5\sim 8.5$ 조성에서 큐리점은 대략 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 부근에서 존재하였다. $x=7.5$ 인 경우 큐리점에서 가장 큰 유전상수의 변화가 있었다. $x=10.5$ 의 경우 상온에서 상유전상인 것으로 보아 큐리점은 보다 저온부에 있을 것으로 추정된다.

Nagata & Furuno¹²⁾는 광학적으로 투명하게 제조된 PLZT(7~9/70/30)에서 보다 큰 유전상수와 보다 뚜렷하게 나타나는 큐리점을 보고하였다. 완화형 강유전체에서는 원자자리의 질서도가 증가함에 따라 상전이에 따른 유전상수의 변화가 크고 보다 뚜렷하며 보다 높은 온도에서 큐리점이 나타나는 경향이 있다¹³⁾. 이를 감안하면, 본 연구에서 제조된 시편은 La 치환으로 야기된 원자자리 혹은 빈자리의 배열에 있어서 무질서도가 높은 결정입자로 이루어졌을 것으로 추정된다. 또한 광학적 투광도가 낮은 것으로 보아 시편의 미시적 거시적 특성이 광학적으로 투명하게 제조된 Nagata & Furuno의 경우와는 다른 공정조건의 차이에 민감하게 영향을 받았던

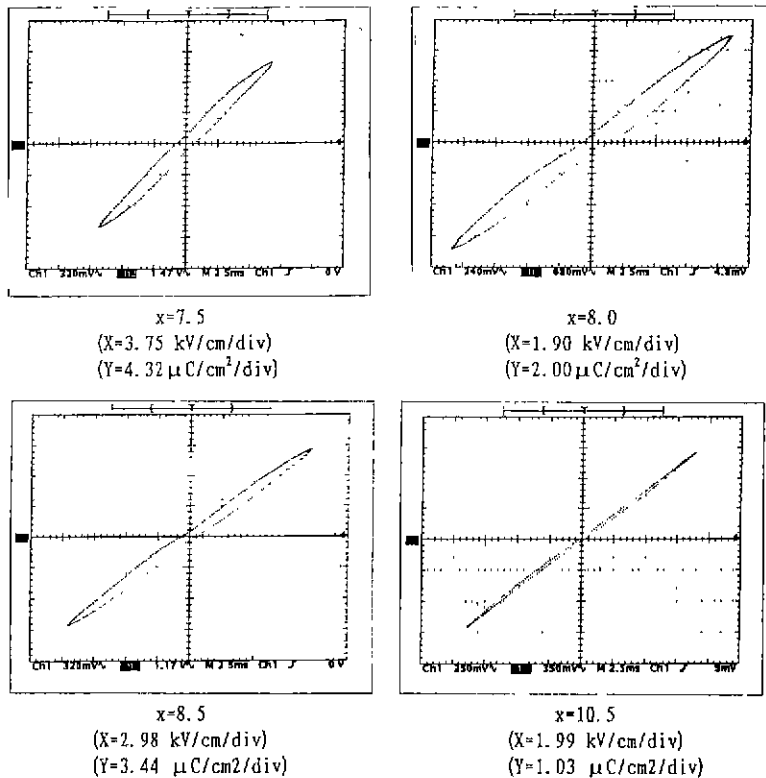


Fig. 6. Hysteresis curves of PLZT ($x/70/30$) under AC electric field.

것으로 생각한다.

Fig. 6는 각 시편에 있어서 P-E 이력곡선의 형태이다. 인가전계는 시편에 따라 차이가 있고 6~8 kV/cm로 포화전계세기에는 이르지 못하였지만, x=7.5~8.5 조성에서 반강유전적인 이중고리 형태의 이력현상과 x=10.5에서는 상유전상의 이력현상이 관측되었다 Nagata & Furuno¹³⁾의 경우 x=7.5 시편의 이력곡선은 강유전인 특징을 나타낸다고 하였으나, 본 연구에서는 반강유전적인 특징이 우세하게 나타났다. 따라서, 이러한 차이는 PLZT 제조시 공정조건에서 비롯된다고 할 수 있다. 특히, 능면상의 경계에 있는 PLZT(7.5/70/30)는 소성시 온도, 분위기 및 시간등 광학적 투명도를 좌우하는 공정조건에 따라 안정한 결정상이 상당히 좌우됨을 알 수 있다.

3.3. 회절분석

3.3.1. 단위포의 변형

각 조성에 대한 원판형 시편에 대한 전체적인 X-선 회절도(Fig. 7)는 La의 조성의 차이에도 불구하고 입방상의 특징을 보여주었다. 이 시편에서는 주 회절선의 저각부근에서 폭이 넓은 회절선이 존재하여, 이를 동정하기 위하여 분말시료를 만들어 X-선 회절측정을 하였다. 하지만, 분말시료에서는 이러한 회절선이 관측되지 않았다. 이는 경면연마된 시료의 표면에서 일어나는 X-선 간섭에 의한 것으로 여겨진다. 전체인가에 따른 회절선의 변화에 있어서 상전이를 나타내는 회절선의 분리는 관측되지 않았으며, 인가전계에서 전반적인 회절선의 패턴은 입방상의 것에 속하였다. 본 연구에서는 회절선 100,

110, 111, 200 및 112의 5개 회절선을 사용하여 최소자승법에 의하여 입방상 격자상수를 구하여 격자변형률을 구하였다. 격자상수는 La 치환량이 증가함에 따라 x=7.5의 경우 a=4.0883(1) Å, x=8.0에서 a=4.0855(3) Å, x=8.5에서 a=4.0829(4) Å, x=10.5에서 4.0824(4) Å으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 유사한 조성인 PLZT(x/65/35)에서 O'Bryan & Meitzler¹⁴⁾이 보고한 결과, 즉 La 치환량에 따라 격자상수가 감소하는 경향과 잘 일치하고 있다. 단위포의 격자변형은 격자상수(a)를 이용하여 식 $\Delta a/a$ 로 부터 계산하였다. Fig. 8은 각 조성에 대한 전계

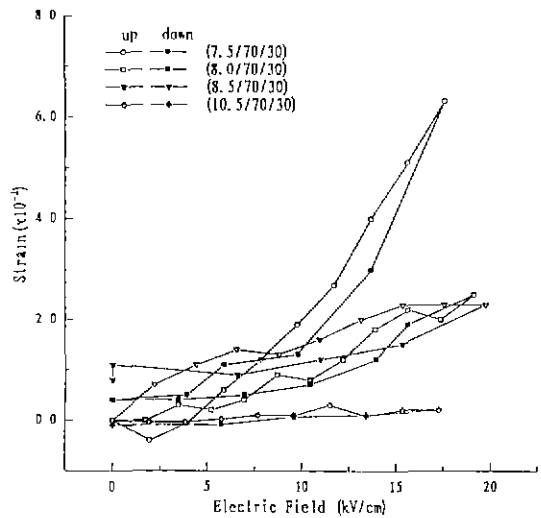


Fig. 8. Strain vs. electric field of PLZT (x/70/30).

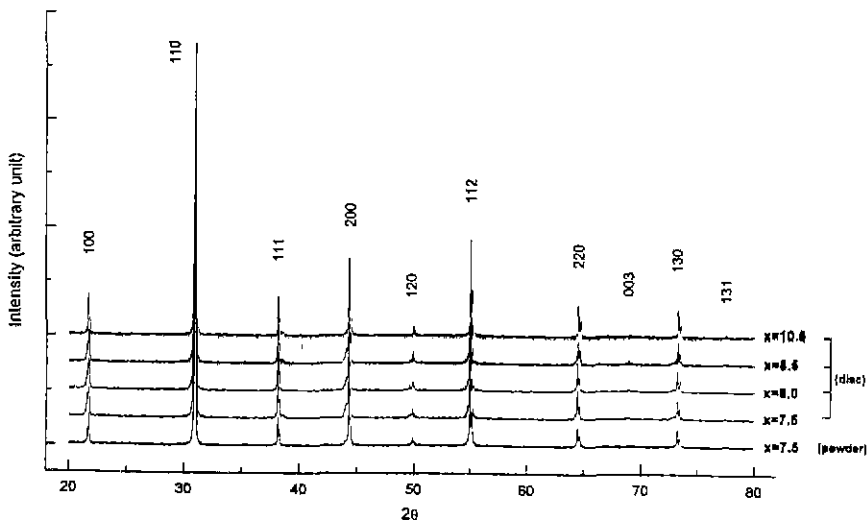


Fig. 7. Powder X-ray diffraction patterns of PLZT (x/70/30).

인가에 따른 단위포 변형을 나타낸다. PLZT(7.5/70/30)에서 격자변형이 가장 컸으며, La의 조성비가 증가함에 따라 이의 변형정도는 감소하였다. PLZT(10.5/70/30)에서는 전계인가에 대하여 단위포 변형은 거의 없었다. 본 연구에서 구한 PLZT(7.5/70/30)의 격자변형률은 17.6 kV/cm에서 6.4×10^{-4} 에 이르렀다.

$x=7.5, 8.0$ 및 8.5 의 경우 전반적으로 반강유전상의 변형특성을 보여주었으나 전반적으로는 전왜형 변형에 가까웠다. Meng 등⁷⁾은 이와 비슷한 PLZT($x/65/35$) 및 (8/70/30)에서 전왜형 변형특성이 아주 미세하게 나타난다고 보고하고 있다. 본 연구에서는 전계인가시 낮은 전계 하에서는 격자변형은 전반적으로 크지 않은 증가를 나타내다가(반강유전상태), 이후 전계 세기가 증가하면서 격자변형은 상당히 증가하였다(강유전상태). 그 이후 인가전계의 낮출 때는 격자변형은 전계인가의 증가시 나타나는 변형과는 달라지는 이력현상이 일어났다. 상기한 관측을 바탕으로, 반강유전상-강유전상으로 전이점은 격자변형의 증가시 관측되는 변형곡선의 교차점의 부근으로 예상된다.

전계인가의 초기에서는 시편이 소결체임을 감안한다면 잔류응력 혹은 전계인가에 따른 입자변형에서 입자사이에 발생하는 응력에 의한 영향을 고려할 수 있다. 전계를 어느 정도 인가한 후에는 이 응력은 감소할 것으로 예상되는 데, 낮은 전계에서 전계증가와 감소시 보여지는

격자변형의 차이는 어느 정도 이에 의한 기여로 생각된다. 인가전계가 제거되면, 전반적으로 격자변형은 원상태로 거의 복원되었으나, PLZT(8.5/70/30)의 변형의 경우는 시간에 따라 일어나기도 하였다. 순수한 반강유전상에서 분역 재배열은 전계인가 종료 후 다시 되돌아올 것으로 예상된다. 하지만, 확산형 상전이를 가지는 결정상에서는 다양한 상태의 미시분역이 존재하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 경우에 따라서 전계제거 후에도 작은 량의 준안정적인 강유전적인 분역이 잔존할 가능성이 있을 수 있다. 이러한 분역은 천천히 반강유전상으로 전이되는 시간적인 변형 이력현상을 보여줄 수 있을 것이다. 입방상인 PLZT 반강유전상은 사방상인 $PbZrO_3$ 혹은 이에 가까운 조성에 보고된 전형적인 반강유전상^{10,11,16)}과는 다른 변형상태를 나타내고 있음을 알 수 있다.

3.3.2. 전계인가에 따른 회절선의 변화

PLZT(7.5/70/30)에 대한 회절선 110, 111, 200에 대한 전계인가에 따른 회절강도의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보여주는 전계의 증가에 따른 각 회절선의 저각이동은 격자상수의 증가를 나타낸다. 결정면 (200), (110) 및 (111)의 수직방향은 각각 입방상 결정구조의 주 방향인 [100], [110] 및 [111]에 대응한다. 전극배치를 고려하면, 종방향 전계인가 방향과 회절결정면의 법선방향은 일치한다. 원자의 이동방향(혹은 분역의 자

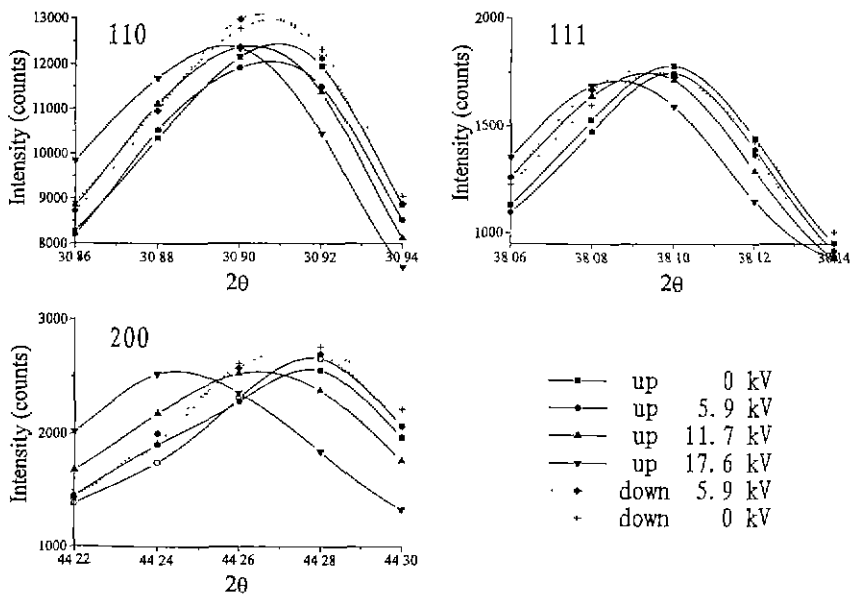


Fig. 9. The variations of reflections 110, 111, and 200 of PLZT (7.5/70/30) at their partial peak areas.

발분극 방향)은 전계인가의 증방향과 평행하므로, 회절선 200, 110 및 111의 회절강도의 변화는 각각 [100], [110] 및 [111] 결정방향으로 전계방향에 대하여 원자들이 배열하는 경향을 대략적으로 나타낸다.

PLZT(7.5/70/30)에서 전계인가시 낮은 전계하에서 세 회절선의 회절강도는 일시적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 전계가 인가될 경우 무질서한 방향으로 배열되어있던 결정입자에서 균일하기보다는 불균일하게 분포할 입체간 응력 혹은 잔류응력으로 인하여 회절강도가 낮아질 가능성을 제시한다. 전반적으로는 전계증가 및 감소에서 회절선의 회절강도는 크게 변화하지 않았고 처음과 비슷한 정도이었다. 111의 경우는 전계 증감에도 불구하고 별로 변화가 없었고 전계감소시 200 및 110에서 소폭적인 회절강도의 증가가 일어났다. 대부분의 원자 혹은 자발분극의 방향이 전계 방향으로 놓이게 되면 회절강도는 증가한다¹⁹⁾. 하지만, 전계증가시에는 소결체내에 입체간의 응력이 발생할 가능성이 높거나 혹은 잔류응력이 회절강도에 영향을 미친다면 이러한 회절강도의 변화를 관측하기가 어려워질 가능성이 높다. 이에 비해, 어느 정도 전계인가 후 전계를 낮추는 경우에는 입체간 응력의 영향은 전계인가의 초기에 비해 상대적으로 감소하여 회절강도에 있어서 원자변위에 의한 기여를 비교적 용이하게 관측할 수 있을 것이다. 전계감소시 즉 17.6 kV에서 5.9 kV로 전계를 낮출 때 회절선 110의 회절강도는 200의 것에 비해 상대적으로 크게 나타났는데, 이러한 가능성을 고려한다면, 전계인가에 의해 [110] 방향으로 준안정적인 분역의 발달이 다른 방향에 비해 크거나 민감하다고 하겠다. 덧붙여, 전형적인 반강유전상에는 전계가 제거되면 분역이 원래 상태로 되돌아 오겠지만, 입방상에 속하는 PLZT와 같이 다양한 미시적 분역상으로 이루어졌다면 반강유전상에서 전계인가로 유기된 준안정적인 분역은 분역상태에 따라 전계제거 후에도 다소 잔류하여 일정 기간 동안 천천히 없어질 가능성이 있다. 반강유전상 PLZT(7.5/70/30)에서 전계인가 전에 비해 전계제거시 나타나는 110 회절강도의 증가는 전계유기의 강유전상 분역이 전계제거 후 모두 사라지지 않고 준안정적으로 남아있을 수 있는 가능성도 제기한다.

본 연구에서 관측된 P-E 이력곡선 또한 반강유전상 PLZT는 PbZrO_3 에 가까운 조성의 사방상에서 나타나는 전형적인 반강유전상이 아닌 성격을 가지고 있음을 보여준다. 이러한 점은 보고된 PLZT(7.5/70/30)와 유사한 조성의 PLZT(8/65/35)가 P-E 이력곡선에서 강유전 및

반강유전적인 복합특성¹⁶⁾을 가진다고 하는 보고와 잘 일치한다. [110] 방향은 전형적인 반강유전성을 가지는 사방상 페롭스카이트 결정구조에서 자발분극이 상치 배열하는 방향과 일치한다²⁰⁾. PLZT(7.5/70/30)의 경우 반강유전-강유전 상전이에서 [110] 방향으로 자발분극 배열은 중요한 역할을 한다고 할 수 있다. P-E 이력곡선에서 아주 뚜렷하게 강유전적인 성격을 보여주는 PZT 계열의 화합물에서는 전계인가에 따른 상전이에서 나타나는 강유전상의 자발분극의 방향이 [110]에 평행할 것으로 예상된다고 하였다²¹⁾. 따라서, 앞으로 다른 반강유전상과 비교하기 위하여서는 입방상인 PLZT 반강유전상의 결정구조 혹은 전계인가에 의한 [110] 방향에 있어서 원자변위에 대하여 보다 자세한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

PLZT(x/70/30; x=7.5, 8.0, 8.5, 10.5)의 전반적인 결정구조는 입방상에 속하였다. 하지만, x=7.5, 8.0 및 8.5의 조성에서는 이력곡선 혹은 전계인가에 따른 단위포의 변형은 반강유전상의 특징을 보여주었다. 온도에 따른 유전상수의 측정에서 이 PLZT는 50~70°C 부근에서 반강유전상에서 상유전상으로 확산 상전이에 해당되는 큐리점이 매우 넓게 나타남을 보여주었다. 이는 결정구조에서 상당한 양이온 및 빈자리의 무질서도가 존재함을 시사한다. 전계인가에 따른 격자변형은 x=7.5에서 가장 크게 나타났으며 La 조성비가 증가함에 따라 감소하였다. x=10.5 조성에서는 상유전상의 변형이 관찰되었다. 본 연구에서 제조된 PLZT(x/70/30; x=7.5, 8.0, 8.5)는 전계인가시 격자변형의 이력현상은 반강유전상에서 강유전상으로 상전이가 있었음을 보여주었다. 이러한 전계유기 강유전상은 준안정상의 특징을 가지며, 전반적인 결정구조는 입방상을 유지하였다. 덧붙여, PLZT(7.5/70/30)은 전계인가시 반강유전-강유전상에서 [110] 방향으로 분역 재배열이 일어날 가능성이 있음을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 1994년 교육부 신소재분야 학술 연구 조성비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다. 덧붙여, 본 논문을 보다 잘 정리할 수 있게 도와준 익명의 심사위원께도 감사드립니다.

REFERENCES

1. G. H. Haertling and C. E. Land, "Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications," *J Amer Ceram. Soc.*, **54**(1), 1-11 (1971).
2. K. Uchino, "Ceramic Actuators · Principles and Applications," *MRS Bulletin*, **18**, 42-47 (1993)
3. K. Uchino and S. Nomura, "Electrostriction in PZT-family Antiferroelectrics," *Ferroelectrics*, **50**, 191-196 (1983).
4. W. Pan, Q.A. Bhalla, and L.E. Cross, "Field-forced Antiferroelectric-to-Ferroelectric Switching in Modified Lead Zirconate Titanate Stannate Ceramics," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **72**(4), 571-578 (1989).
5. S. Mancha, J. Bullington, R. Carter and C. Dehainaut, "Antiferroelectric-phase PLZT for Use in High Density Optical Data Storage," *Ferroelectrics*, **82**, 99-104 (1988).
6. C.E. Land, "Bistable Optical Information Storage Using Antiferroelectric-Phase Lead Lanthanum Zirconate Titanate Ceramics," *J Am. Ceram. Soc.*, **71**(11), 905-908 (1988).
7. Z.Y. Meng, U. Kumar, and C.E. Cross, "Electrostriction of Lead Lanthanum Zirconate-Titanate Ceramics," *J Amer. Ceram. Soc.*, **54**(1), 1-11 (1971).
8. D. Berlincourt, H. Jaffe, H.H.A Krueger, and B. Jaffe, "Release of Electric Energy in PbNb(Zr,Ti,Sn)O₃ by Temperature- and by Pressure-Enforced Phase Transitions," *J. Appl. Phys.*, **33**(5), 90-92 (1963).
9. H. Fujishita, Y. Shiozaki, N. Achiwa, and E. Sawaguchi, "Crystal Structure Determination of Antiferroelectric PbZrO₃-Application of Profile Analysis Method to Powder Method of X-ray and Neutron Diffraction," *J. Phys Soc Japan*, **51**(11), 3583-3591 (1982).
10. B.A. Scott and G. Burns. "Crystal Growth and Observation of the Ferroelectric Phase of PbZrO₃," *J Am. Ceram. Soc.*, **55**(7), 331-333 (1972).
11. R.P. Brodeur, K W Gachigi, P. M. Pruna, and T.R. Shrout, "Ultra-High Strain Ceramics with Multiple Field-Induced Phase Transitions," *J Am Ceram. Soc.*, **77**(11), 3042-3044 (1994)
12. K. Nagata and M. Furuno, "Composition Dependence of Electrooptic Effects in (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4292-4295 (1993).
13. K. Uchino. "Relaxor Ferroelectrics," *J. Ceram Soc Japan*, **99**(10), 829-835 (1991).
14. H.M. O'Bryan and A.H. Meitzler, "Enhanced Ordering of Ferroelectric Domains in PLZT Ceramics," *Ceram. Bull.*, **51**(5), 479-485 (1972).
15. A.H. Meitzler and H.M. O'Bryan., "Polymorphism and Penferroelectricity in PLZT Ceramics," *Proc. IEEE*, **61**(7), 959-966 (1973).
16. K. Oshima and K. Tsuzuki, "Electrooptic Properties of Two-Stage Sintered (Pb_{1-x}La_x)(Zr,Ti)O₃: X(65/35) Ceramics (X-6-9)," *Jpn J. Appl. Phys.*, **33**, 5389-5392 (1994).