

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃ 계 요입체의 전계 유기변위와 분극특성

김 명 철

군산대학교 공과대학 재료공학과
(1997년 4월 12일 접수)

Field-induced Strains and Polarization Switching Mechanisms in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃ Ceramics

Myung Chul Kim

Department of Materials Science and Technology, Kunsan National University
(Received April 12, 1997)

요 약

(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbZrO₃ 계 고용체에 대해 온도변화에 따른 유전율의 변화, 전계유기변위와 분극반전기구를 조사하였다. x≤0.60 범위에서 PbZrO₃ 함량의 증가에 비례해 유전율의 최대값을 보이는 온도가 증가하는 한편 완화형 상전이 특성이 감소하였고 x=0.93에 이르러서는 강유전 특성을 보이고 x=0.95에서는 PbZrO₃ 와 같은 반강유전 특성을 보여주었다. 0.93<x<0.95의 조성영역에서 입방정에서 사방정으로의 상전이가 일어나고 강유전체-반강유전체로의 분역상전이가 일어남이 확인되었다. PbZrO₃ 함량의 증가에 따라 전계유기변위 및 히스테리시스 정도가 증가하였다. 전계유기변위 값은 0.4<PbZrO₃<0.95의 조성범위에서 증가하여 최대치가 ~1.3×10⁻³에 달하였다.

ABSTRACT

Electrically-induced strain and polarization studies of the (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbZrO₃ crystalline solutions have been done. Dielectric constants with temperature were investigated for 0≤x≤0.95. With increasing PbZrO₃ content the transition maxima were found to move to higher temperature region and DPT (Diffused Phase Transition) properties were decreased for x≤0.60. Phase transition between ferroelectric states and antiferroelectric states was confirmed for 0.93<x<0.95. Increase in the magnitude of the electrically-induced strain(S) and the degree of hysteresis were found with increasing PbZrO₃ contents. S was found to increase continuously with increasing PbZrO₃ content, reaching a maximum value of ~1.3×10⁻³ for 0.4<x<0.95.

Key word : Relaxor, Anti-ferroelectrics, Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, PbZrO₃

1. 서 론

완화형 강유전체(Relaxor)는 일반적인 강유전체와는 다른 독특한 성질을 갖고 있다.^{1,2)} 첫째, 유전율의 온도에 따른 전이가 매우 완만하고 유전율의 주파수 의존성이 크며 주파수가 높아질수록 고온쪽으로 치우친다. 둘째, 유전율의 최대값 이하에서 광학적으로나 혹은 X선 회절에 있어 거시적 이방성이 발견되지 않는다. 셋째, 잔류분극이 남아있을 수 있는 온도보다 훨씬 높은 온도에서도 국부적인 분극이 남아있다. 이제까지 페로프스카이트형 구조의 완화형 강유전체(Relaxor)에 관한 메커

니즘을 연구하는 데에는 A 위치 치환 또는 B 위치 치환을 통해 유전물성에 미치는 영향을 연구하는 경우가 많았다.^{3,5)} 그 결과중에서 특히 열처리, 화학조성 및 화학양론비 등에 의해 조절된 B 위치 양이온의 국부적인 질서배열이 완화형 강유전체의 유전성질에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이 질서화된 미소영역은 그 크기가 수 나노미터 정도이고 분극을 나타내며 이 분극은 초상자성의 경우와 마찬가지로 모멘트의 크기나 방향에 있어 열적으로 활성화되어 요동하게 된다. 이 열적 활성화에 의한 요동은 전이온도 이상에서는 드바이형의 온도 의존성을 나타내다가 전이온도 이하로 냉각됨에 따

라 장수명의 완화특성을 갖는 유리상으로 안정화된다. 그리고 미소분역의 질서화가 유도됨에 따라 이것이 유리상의 상유전 매트릭스와 혼합되어 유전물성의 비선형성을 나타내게 된다.

일반적인 강유전체에는 압전반응이 있게되며 탄성변형률과 인가한 전장사이에는 직선적인 관계가 있는 점이 특징이다. 즉, $S=dE$ 가 성립하고 여기서 S 는 유기된 변형률, d 는 압전상수이고 E 는 인가한 전계이다. MPB(능면정-정방정 상전이 영역) 근처의 조성인 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 는 대표적인 압전재료이다. 반면, $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ 또는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 은 전왜특성을 나타내는 대표적인 재료로서 이력특성이 적고 비직선적인 전기기계특성을 보여준다. 이같은 완화형 강유전체는 전계를 가하지 않을 경우 압전성을 나타내지 않는 반면 적자에 대한 분극의 강력한 전왜결합성을 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서 전계를 걸게되면 압전성이 유도되고 인가한 전계와 변위사이 비직선적인 관계가 성립한다. 즉, 분극 P 와 전계 E 와는 일차적인 직선비례관계에 있다고 가정할 때 변위 $S=QE^2$ 이 성립하고 Q 는 전왜상수이다. 대표적인 완화형 강유전체인 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN)은 매우 적은 이력특성을 가지고 있는 장점이 있으나 변위값이 그다지 높지않아 변위값을 높히려는 연구가 많이 시도되어 왔다. 그동안 PMN-PbTiO₃(PT)계 고용체 및 이들 고용체의 Pb위치를 La, Ba, Sr등으로 치환하여 변성시키는 등의 연구가 있어왔고⁸⁻⁹⁾ 이밖에 PMN-PZT¹⁰⁾ 등으로의 연구가 있어왔다. 반면 PMN-PbZrO₃ (PZ)계 고용체의 유전물성에 관한 연구는 별로 없었다. 본 연구에서는 PMN이 거시적으로 입방정에 가깝고 나노미터 크기의 미소분역으로 이루어져 있는 완화형 강유전체인 반면 반강유전물질인 PZ는 마이크론 크기의 분역을 갖고 거시적으로 사방정인 물질임에 착안하여 PMN과 PZ를 전 조성영역에 걸쳐 고용체화시켜 분역상전이 현상이 일어나는 영역이 존재하는지를 조사하였고 이를 위해 유전율-온도 변화, 전계유기변위, 전계유기분극 특성 등을 고찰하였다.

2. 실험방법

콜롬바이트(columbite)법¹¹⁾에 의해 (1-x)PMN-xPZ 고용체를 합성하였다. 몰비로 $MgO:Nb_2O_5=1:1$ 이 되게 무게를 단후 이를 지르코니아(YSZ) 불 및 이소프로필알코올 등과 함께 불자에 넣고 불밀로 24시간 혼합한 후 비이커에 옮겨 핫스터터 위에서 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 1100°C에서 12시간 동안 공기중 하소를 하면 $MgO+Nb_2O_5 \rightarrow MgNb_2O_6$ 반응에 의해 $MgNb_2O_6$ 가 합성된다. 여기에 $3PbO:MgNb_2O_6=1.02:1$ 되게 Pb를 과

잉첨가하여 불밀링한 후 건조하여 750°C로 5시간 동안 공기 중 하소하여 PMN 분말을 합성케 된다. 이렇게 합성된 PMN에 PbZrO₃를 소정의 몰비(x)로 취하여 앞서와 마찬가지로의 방법으로 24시간 동안 불밀링한 후 건조하고 이를 다시 750°C에서 5시간 동안 하소하여 PMN-PZ분말을 합성하였다. 이 중에서 $x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.35, 0.40, 0.60, 0.80, 0.90, 0.93, 0.95$ 등의 조성을 취하였다.

PbO, MgO, Nb₂O₅, PbZrO₃ 등의 시약은 Alfa Chemical의 Puratromc(99.9%)을 사용하였다. 180 MPa의 정수압으로 성형하여 디스크형의 시편을 만들고 이를 이중도가니에 넣어 동일한 조성의 분말을 분위기 분말로 사용하여 1150~1250°C 온도범위에서 소결시켰다.

PMN-PZ계 고용체에 관해서 Rigaku사의 XRD로 회절패턴을 구하여 상형성을 확인하였다. XRD 회절패턴 측정시 소결체를 분쇄하여 분말상태로 사용하였고 X선 원으로는 CuK α 선을 적용하였다. 미세조직 관찰을 위해 JEOL사의 표면주사전자현미경(SEM)을 이용하였으며 소결체의 파단면을 조사하였다.

소결된 시편을 커밍하고 연마하여 약 1 mm의 두께로 하고 잔류응력을 제거키 위해 650°C로 1시간 동안 열처리한 후 초음파세척하고 금전극을 스퍼터링하여 측정시료로 삼았다. 유전율은 HP4284A LCR 미터를 사용하여 20 ~10⁶Hz의 주파수 범위에서 측정하였다. 측정시 디지털 제어 온도챔버(Delta Design 9023)를 사용하였고 측정온도범위는 -180~250°C범위이다. 250°C를 넘는 경우에는 별도의 개폐형 관상로를 측정에 이용하였다. 온도는 HP34401A 밀티미터를 이용하여 백금열전대를 시료 표면에 접촉하여 측정하였다. 측정은 보통 냉각스케줄로 측정하였고 냉각속도는 분당 4°C로 하였다.

전장에 의한 분극(P-E)특성은 Sawyer-Tower회로를 사용하여 측정하였고 측정주파수는 50 Hz로 하였다. 차동트랜스(LVDT)를 이용하여 주파수 1 Hz에서 시료의 횡방향 스트레인을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상형성 및 미세조직

Fig. 1에서 보듯이 XRD 분석결과 (1-x)PMN-xPZ 고용체의 경우 전조성영역에 걸쳐 단일 페로포스카이트상을 형성하였다. PMN에 PZ를 고용시킬 때 적어도 $x=0.90$ 까지는 X선 회절패턴에 의한 결정상이 입방정으로 나타나고 이는 PMN이 거시적으로 입방정(m3m)을 보이는 것으로서 알려져 있는 바와 같은 결과를 보여주고 있다. $x=0.95$ 에 이르러서는 PbZrO₃의 경우^{12,13)}와 거의 유사한 결정구조를 보여주고 있다. 일반적으로 PMN의

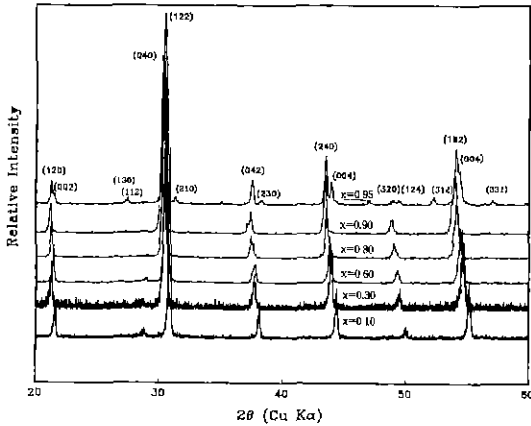


Fig. 1. Indexed X-ray powder patterns of (1-x) Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbZrO₃ ceramics sintered at 1150~1200°C for 2 hrs.

경우 많은 연구자들에 의해 지적되어 왔듯이 유전율이 최대값을 보이는 상전이온도 구간 보다 충분히 낮은 온도영역에서 전기적으로 강유전적인 특성을 보이는 반면 XRD나 광학적인 측정방법에 의한 거시적 이방성이 관찰되고 있지 않다. 즉, PMN이 아주 미세한 나노스케일의 분역구조¹⁴⁻¹⁶⁾를 갖고 있어 거시적인 결정구조가 등방성의 입방정 페로프스카이트 구조로 나타나게 된다. X선회절패턴을 살펴볼 때 $x \leq 0.90$ 에서는 입방정의 페로프스카이트상이던 것이 $x=0.95$ 에 이르러서는 사방정으로 상전이하고 있다. (1-x)PMN-xPZ계의 미세구조에 대한 Kim 등¹⁷⁾에 의한 투과전자현미경(TEM)분석에 따르면 $x=0$ 에서는 전형적인 나노스케일의 미소분역이 존재하다가 PZ함량이 증가하면서 미소분역의 크기가 성장해 거칠어지고 $0.40 < x < 0.93$ 영역에서는 PZT의 능면정 강유전체 영역에서 발견되는 정도의 미크론 크기의 분역으로 성장하게 된다. 이것이 $x=0.95$ 에 이르러서는 반강유전 PZT에서와 유사한 90°의 반강유전 분역이 관찰되어 이 상이 반강유전 사방정상(AFE₀)임을 시사하고 있다. $x=0.95$ 시료에 대한 SAED(Selected Area Electron Diffraction)패턴을 보면 $1/4 < 110 >$ 초격자가 관찰되고 축비 $c/a \sim 0.987$ 가 순수한 PZ의 그것과 거의 일치하고 있다. [001]축의 CBED(Convergent Beam Electron Diffraction)패턴을 보면 $x=0.95$ 에서는 2nm대칭을 보이며 2축 회전축이 [001]방향에 평행하고 두 개의 거울면이 각각 [110]과 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 방향으로 서로 직교하고 있어 $x=0.95$ 의 상온구조는 AFE₀임을 보여주고 있다.

Fig. 2의 (1-x)PMN-xPZ계 고용체에 대한 주사전자현미경사진(SEM)을 보면 $0 \leq x \leq 0.40$ 까지는 PZ의 고용량이 증가함에 따라서 입자가 점차 작아지고 있고 $x=0.40$ 에 이르러서는 입경이 1 μm 이하로 작아져 있음을

알수 있다. 한편, PZ에 PMN을 고용시키는 경우인 $0.90 \leq x \leq 0.95$ 의 경우를 보면 PZ에 PMN을 고용시킴에 따라서 입경이 급격히 커지고 있다.

3.2. 유전율-온도 특성

Fig. 3은 (1-x)PMN-xPZ의 $x=0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.60, 0.90, 0.95$ 등에 대한 유전율-온도특성을 보여주고 있다. $0 \leq x \leq 0.60$ 의 범위에서는 PZ의 함량이 증가함에 따라 유전율이 최대가 되는 온도가 고온쪽으로 이동하고 있고 완화형 강유전체의 특징인 DPT(Diffused Phase Transition) 특성이 감소해가고 있다. 한편, $x \geq 0.90$ 조성범위에서는 PZ에서와 같은 형태의 유전율-온도 변화¹²⁾를 보이고 있고 PZ에 대한 PMN의 고용량이 증가함에 따라 유전율 최대값이 크게 증가하고 있다.

Fig. 4에 따르면 $x=0.10$ 의 경우 전형적인 완화형 강유전체에서 보여주는 바와 같이 유전율의 주파수에 따른 분산특성이 매우 크고 $x=0.60$ 에 이르러서는 주파수에 따른 유전분산이 매우 약해져 있다. $x=0.10$ 에서는 유전율 최대점의 왼쪽에서 주로 유전분산이 되는 경향을 보여주는 데 반해 $x=0.60$ 에서는 점차 유전율 최대점의 오른쪽에서의 주파수분산 특성을 보여주고 있어 PZ의 고용량이 증가함에 따라서 점차 완화형 특성이 사라져가고 있음을 알수 있다. $x=0.90$ 에 이르러서는 주파수에 따른 분산특성이 거의 사라져 강유전체적인 특성만을 보여주고 있다.

PZ는 오래전부터 알려진 반강유전 물질로서 최대유전율이 233°C에서 나타나며 이 온도 이상에서는 유전율(ϵ)이 온도에 대하여 큐리-바이스 법칙 $\epsilon=C/(T-T_0)$ 을 따른다.¹²⁾ 여기서 C는 큐리-바이스 상수이고 T₀는 큐리-바이스 온도이다. 초기의 Shirane^{18,19)} 등의 보고에 의하면 T₀ 이하에서는 중간상에 해당하는 정방정의 반강유전상(AFE_r)이 나타나고 이 중간상이 안정하게 존재하는 온도범위는 약 5°C 밖에 안된다. 이것이 ~228°C에 이르면 사방정의 반강유전체(AFE₀)로 전이하는 것으로 되어 있다. 그러나 나중에 Scott 등²⁰⁾의 연구에 의하면 PZ의 일련의 전이과정에서 233°C~228°C에서의 중간상은 AFE_r이기 보다는 강유전상(AFE_r)임을 주장하고 있다. 여기에 전계를 가하면 T₀이하에서 강유전상태가 안정하게 존재하는 중간 안정온도영역이 넓어진다. 그리고 중간온도영역에서의 전계유기분극을 보면 이중의 히스테리시스 존재하고 사각형의 루프가 존재하지만 이는 강한 전계를 걸어 결함이 생성되고 이로 인해 고온에서의 상유전상과 228°C이하에서의 반강유전상(AFE₀)과 사이에 일시적인 강유전 상태가 존재하기때문으로 보았다. 최근의 Dai 및 Viehland 등²¹⁾에 의한 TEM분석에 의하면 이 중간영역의 상은 강유전상으로

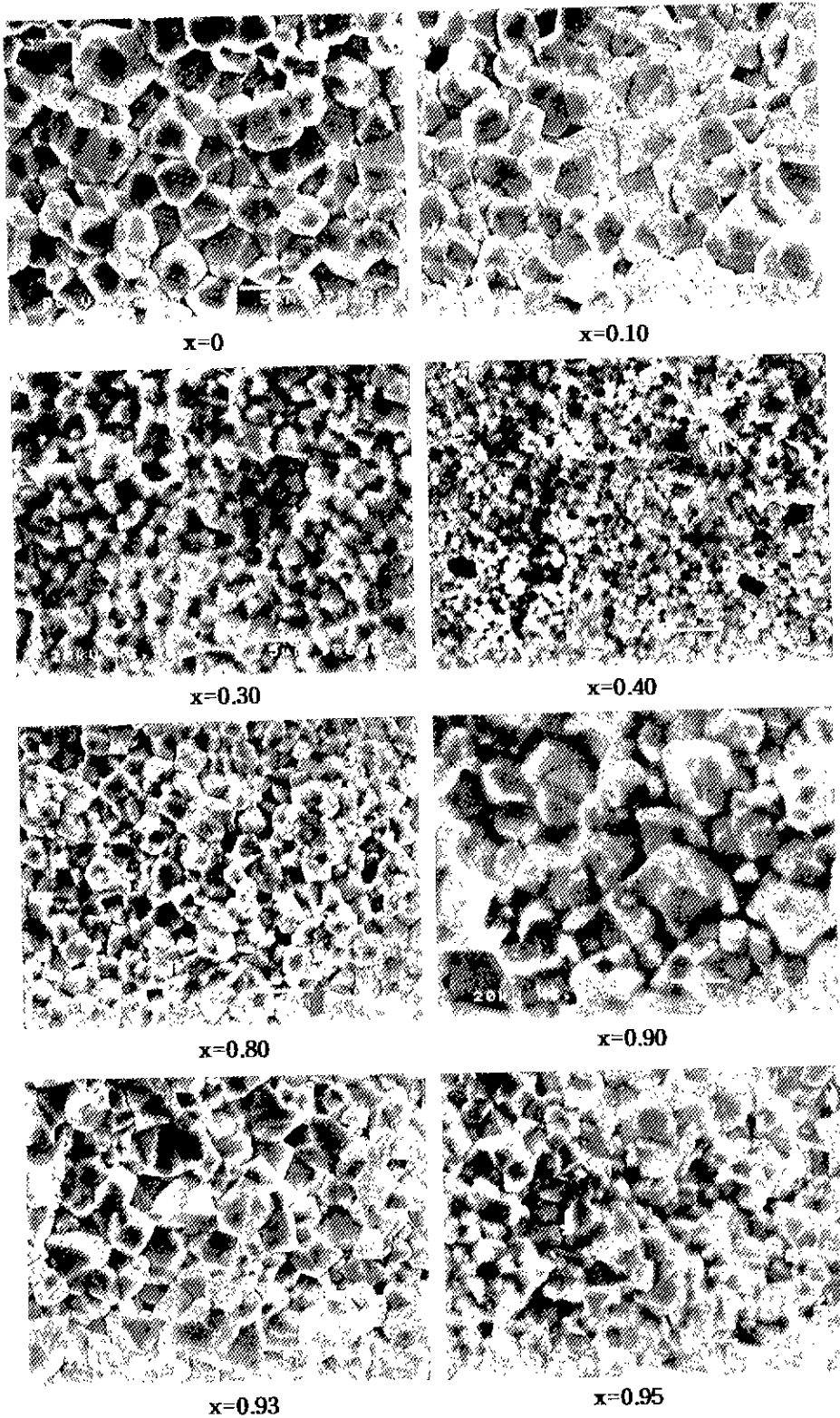


Fig. 2. SEM images of fracture surfaces of perovskite grain for $(1-x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3$ ceramics.

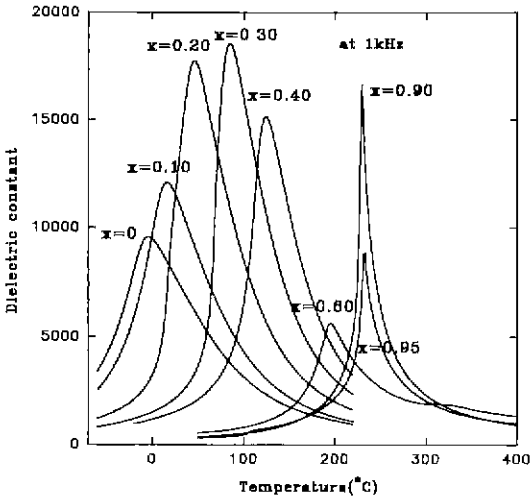


Fig. 3. Dielectric dispersion with temperature for (1-x) Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbZrO₃ ceramics at 1 kHz.

서 Tennyer 등²³에 의해 해석된 바와 같은 능면정상을 갖는다. 이상을 요약해 보면 PZ는 상온상태에서 사방정의 반강유전체(AFE₀)로 존재하고 200°C 이상에서는 전계에 의해 FE-AFE-FE로의 전계유기 상전이를 보여주며 225°C부터는 강유전상으로 존재하고 233°C에서 상유전상으로 바뀐다. 그리고 유전율을 승온하면서 측정할 경우 및 냉각하면서 측정할 경우 중간의 전이 온도 영역에서의 이력특성이 매우 크고 유전손실도 비교적 큰 값을 보인다. x=0.90(Fig. 5(A)) 및 x=0.95(Fig. 5(B))의 유전율 온도 관계가 큐리-바이스 법칙을 따르고 유전율 최대값이 PZ²²의 경우와 비교해 크게 증가하고 있다. 한편, PZ에 있어 일시적으로 강유전체가 존재하는 온도 영역인 228°C~233°C에서 특이점이 존재하게 되는 데 x=0.95의 경우 110°C부근에서 유전율 및 손실계수의 온도

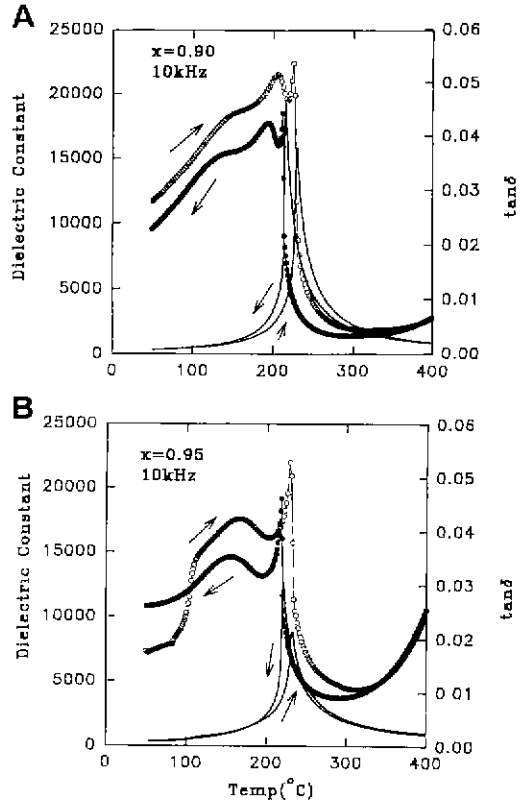


Fig. 5. Dielectric constant(solid lines) and Dielectric loss in heating and cooling measurements.

에 대한 특이점이 나타난다. 이는 고온에서 냉각할 때 상유전체에서 강유전체로 상전이는 하는 데 PZ의 경우에 비해 강유전체가 존재하는 중간온도영역의 폭이 넓어짐을 의미하고 일반적으로 강유전체가 반강유전체보다 분

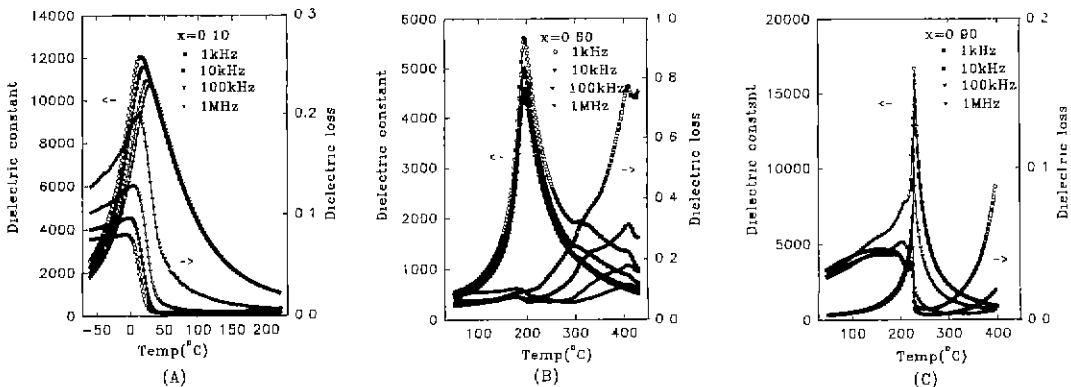


Fig. 4. Dielectric constant and dielectric loss with temperature at various frequencies for x=0.10(A), 0.60(B) and 0.90(C) in (1-x) Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbZrO₃ ceramics.

역벽의 운동에 대한 이력현상이 커서 높은 유전손실을 갖게되기 때문이다. Fig.5(A)의 $x=0.90$ 의 경우에는 이 같은 특이점이 나타나지 않는다. 이는 PZ에 PMN을 첨가함에 따라서 강유전체가 존재하는 중간온도 영역이 넓어지고 $x=0.90$ 에 이르러서는 상온에서도 강유전상이 존재하고 반강유전적 성질이 없어짐을 의미한다.

3.3. 전계유기분극 및 변위특성

Fig. 6은 $x=0, 0.10, 0.30, 0.40, 0.80, 0.90, 0.93, 0.95$ 에 대한 전계유기분극 특성을 보여주고 있다. PMN에서는 전계반전에 따른 분극값의 이력특성이 거의 보이지 않다가 PZ의 고용량이 증가함에 따라 $x \leq 0.93$ 의 전 조성영역에 걸쳐 이력의 정도가 점차 커지고 있다. 즉, PZ함량이 적을 때는 슬림형의 루프 모양을 하고 있다가 PZ함량이 증가하면 전계의 반전에 따른 잔류분극값이 점차 커지고

있다. 한편, 최대분극값은 $x \leq 0.40$ 의 조성범위에서는 PZ함량의 증가에 따라 커지다가 그 이후는 $x=0.93$ 의 조성까지 거의 일정한 값을 유지하고 있다. $x=0.95$ 에 이르러서는 잔류분극값이 거의 없는 반강유전 특성을 보여주고 있다.

Fig. 7은 $x=0, 0.10, 0.30, 0.40, 0.80, 0.90, 0.93, 0.95$ 에 대한 전계유기변위 특성을 보여주고 있다. $x=0.95$ 에서는 전계유기변위가 거의 나타나지 않고 있는 반면 $x=0.93$ 이하에서는 꽤 큰 값의 전계유기변위 값이 나타나고 있다. PZ의 함량이 낮은 경우에는 슬림형의 전위커플링 현상이 관찰되고 있고 $0 \leq x \leq 0.30$ 의 범위에서는 PMN에 대한 PZ고용량이 증가함에 따라 전계유기변위의 크기가 증가하고 있다. $0.30 \leq x \leq 0.93$ 범위에서는 S-E커브의 모양이 버터플라이 형태를 취하고 있어

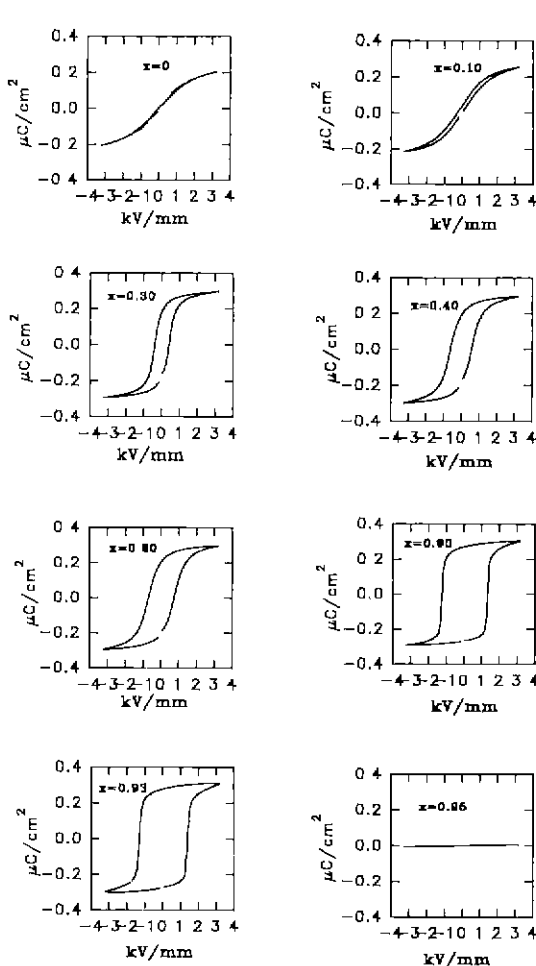


Fig. 6. Electrically-induced polarization for $(1-x)$ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3$ ceramics.

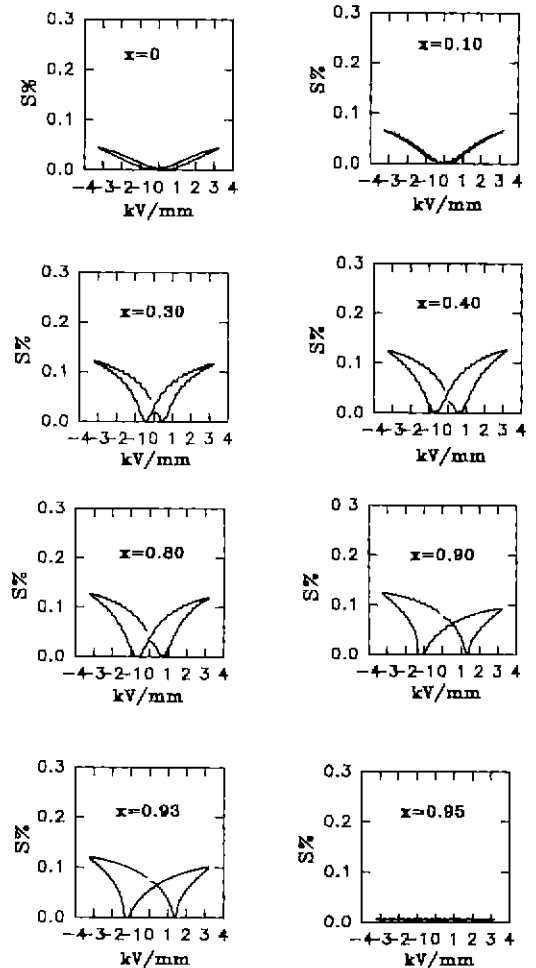


Fig. 7. Electrically-induced strain for $(1-x)$ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3$ ceramics.

전계에 의한 분극반전이 용이하게 일어났음을 의미하고 있다. 한편, PZ함량이 증가할수록 전계반전에 따른 변위값의 이력의 정도 및 반전전계의 크기가 점차 증가하고 있다. Fig. 8(A)는 PZ 함량에 따른 최대변위값(S_{max}) 및 최대분극값(P_{max})의 관계를 보여주고 있다. S_{max} 은 $0 \leq x \leq 0.30$ 의 범위에서 PZ함량이 증가할수록 증가해가는 형태를 보여주고 있고 $x \geq 0.40$ 에서 S_{max} 은 조성에 관계없이 $\sim 0.13\%$ 정도의 값을 보여준다. 조성에 따른 P_{max} 의 경향은 S_{max} 의 경향과 유사하게 나타난다. Fig. 8(B)의 S_{max} 와 P_{max}^2 의 관계를 살펴보면 거의 직선적인 관계를 보여주고 있음을 알 수 있다. 즉, 전계에 유기되는 변위가 완전히 전왜현상에 의존함을 알 수 있고 전왜계수가 조성에 거의 의존하지 않음을 알 수 있다. 즉, $S_y = Q_{ijk} P_k$ 의 관계가 성립되고 그 기술기로부터 Q_{ijk} 를 계산해보면 $0.015 \text{ m}^3/\text{C}^2$ 이 된다. 이들 결과로부터 생각해보면 Q_{ijk} 값이 조성에 따라 변하지 않는 것으로 관찰되고 있기 때문에

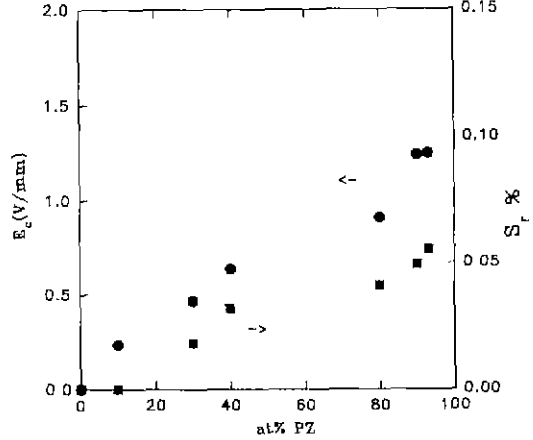


Fig. 9. Coercive field and remnant strain as a function of PbZrO₃ contents.

PMN-PZ계에서 더 높은 변위값을 얻기 위해서는 더욱 높은 분극값을 갖는 조성을 개발하는 것이 된다.

Fig. 9를 보면 PZ함량에 따른 항전계(E_c)의 변화를 보여주고 있다. E_c 는 $x \leq 0.95$ 의 전 조성영역에 걸쳐 PZ의 함량증가에 비해 증가해가고 있다. $x=0.10$ 조성에서 $E_c=0 \text{ kV/cm}$ 이던 것이 $x=0.93$ 조성에서는 14 kV/cm 로 증가해가고 있다. E_c 의 이같은 현상은 S_r 의 현상과 잘 일치하고 있다. 이로부터 E_c 가 작아지면 잔류변위 S_r 도 작아짐을 알 수 있다. $E_c=0$ 인 PMN 혹은 $x=0.10$ 조성의 경우 어떠한 잔류변위도 보이지 않아 이 경우 전계에 의해 유도되는 변위의 변화가 완전히 가역적으로 일어나고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

(1-x)PMN-xPZ계 고융체에 대한 상전이, 전계유기변위, 전계유기분극효과를 조사해 본 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

X선 회절분석에 의해 $0.90 < x < 0.95$ 의 조성범위에서 입방정에서 사방정으로의 거시적 상전이 영역이 확인되었고 유전율의 온도의존성으로부터 $x=0.90$ 조성에서는 상온에서 강유전상이 존재하며 $x=0.95$ 조성에서는 반강유전상으로 존재한다. 전계유기에 의한 분극 및 변위 특성의 변화로부터 $0.93 < x < 0.95$ 의 조성영역에서 강유전체에서 반강유전체로의 상전이가 일어남을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. L.E.Cross, "Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, 76, 241-67 (1987)

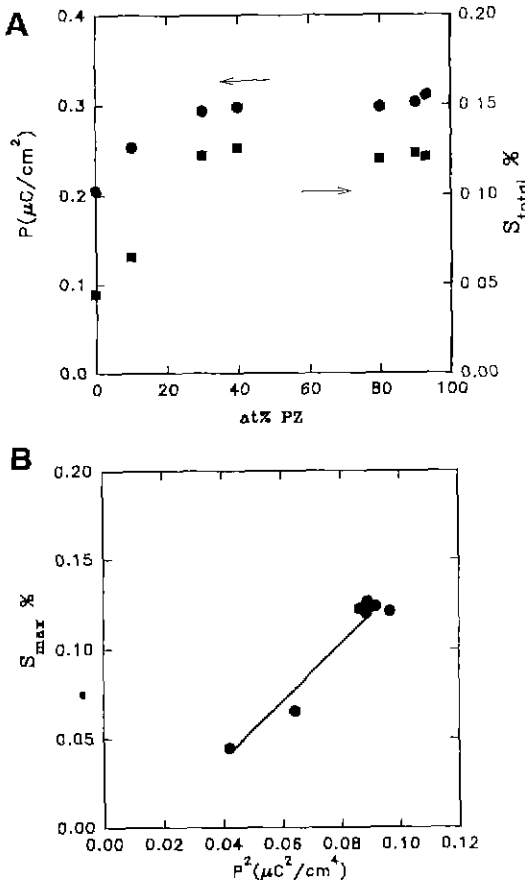


Fig. 8. Polarization and maximum strain as a function of PbZrO₃ contents(A) and maximum strain vs square of polarization(B).

2. G. A. Smolenskii, "Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffused Phase Transition," *J. Phys. Soc. Jpn, Suppl.*, **28**, 26-37 (1970)
3. 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)
4. S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.*, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," **67**(5), 311-15 (1984).
5. M. F. Yan, H. C. Ling and W. W. Rhodes, "Effects of Dopants on PbO-MgO-Nb₂O₅ Ceramics near the Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Compositions," *J. Mater. Res.*, **4**(4), 945-66 (1989).
6. Jie Chen, H. M. Chan and M. P. Harmer, "Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 593-98 (1989).
7. X. Dai, Z. Xu and D. Viehland, "Normal to Relaxor Ferroelectric Transformations in Lanthanum-Modified Tetragonal-Structured Lead Zirconate Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **79**(2), 1021-26 (1996).
8. Qi Tan, Z. Xu, J. F. Li and D. Viehland, "Influence of Low Valent A-site Modifications on the Structure-Property Relations of Lead Zirconate Titanate," *J. Appl. Phys.*, **80**(10), 5866-74 (1996).
9. S. M. Pilgrim, M. Massuda, J. D. Prodey and A. R. Ritter, "Electromechanical Properties of Some Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-(Ba,Sc)TiO₃ Ceramics : I," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7), 1964-69 (1992).
10. J. H. Park, "Electric-field Induced Strains and Polarizations in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-based Relaxor Ferroelectrics and Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃-based Ferroelectrics." Ph. D. Thesis, Seoul National University (1995).
11. S. L. Swartz and T. R. Shrout. "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1745-50 (1982).
12. S. Roberts, "Dielectric Properties of Lead Zirconate and Barium-Lead Zirconate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**(2), 63-66(1950)
13. M. T. Lanagan, J. H. Kim, S. J. Jang and R. E. Newnham, "Microwave dielectric Properties of Antiferroelectric Lead Zirconate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(4), 311-16 (1988).
14. K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, S. Jang and R. Newnham, "Electrostrictive Effect in Lead Magnesium Niobate Single Crystal," *J. Appl. Phys.*, **51**, 1142-45 (1980).
15. H. B. Krause, J. M. Cowley and J. Wheatley, "Short-Range Ordering in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃," *Acta Crystallogr., Sect. A*, **35**, 1015-17 (1979)
16. H. M. Chan, M. P. Harmer, A. Bhaller and L. E. Cross, "Transmission Electron Microscopy of Undoped and Mn-doped Lead Magnesium Niobate: Lead Titanate [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃:PbTiO₃] Relaxor Ferroelectrics" (66-E-86) presented at the 88th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Chicago, IL, 1986.
17. M. C. Kim, Z. Xu, J. F. Li and D. Viehland, "Microstructural-property relationships in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ and Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃ crystalline solutions," *J. Appl. Phys.*, (submitted for publication)
18. G. Shirane, E. Sawaguchi and Y. Takagi, "Dielectric Properties of Lead Zirconate," *Phys. Review*, **84**(3) 476-480 (1951)
19. F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi and R. Pepinsky, "X-Ray and Neutron Diffraction Study of Antiferroelectric Lead Zirconate, PbZrO₃," *Physical Review*, **105**(3), 849-56(1957)
20. B. A. Scott and Gerald Burns, "Crystal Growth and Observation of the Ferroelectric Phase of PbZrO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(7), 331-33(1972).
21. X. Dai, Z. Xu and D. Viehland, "Phase Stability and Transformations in Pure and Lanthanum-Modified Lead Zirconate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **77**(10), 5086-94 (1995).
22. V. J. Tennery, "Phase Transitions in PbZrO₃," *J. Electrochem. Soc.*, **112**(11), 1117-20(1965).