

0.6Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.31PbTiO₃-0.09PbZrO₃ 완화형 강유전체의 전계 유기 상전이 현상

윤만순 · 장현명* · 정희승** · 최병철

주성전문대학 공학1학부 기능재료 개발 및 응용 연구실
*포항공과대학교 재료공학과 정밀 세라믹스 공정과학 연구실
**포항산업과학연구원 소재부분 기능세라믹스팀
(1996년 12월 28일 접수)

Field Induced Phase Transition in 0.6Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.31PbTiO₃-0.09PbZrO₃ Relaxor Ferroelectrics

Mansoon Yoon, Hyun M. Jang*, Hoyseung Jeong** and Byungcheul Choi

Department of Functional Materials Development and Application Laboratory, Ju Seong College

*Department of Materials Science and Engineering, and Advanced Ceramics Processing Science Laboratory,
Pohang University of Science and Technology (POSTECH)

**RIST(Research Institute of Industrial Science & Technology) Functional Ceramics Team

(Received December 28, 1996)

요 약

실온에서 능면정계 대칭성을 갖는 9 mol % PbZrO₃가 첨가된 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PNN-PT)계에 대하여 전계 유기 미소-거시분역 반전이 존재할 가능성을 제안하고 이를 검토하였다. 능면정계 대칭성을 갖는 분극/시효되지 않은 처너시료는 실험한 전 온도구간(T < T_{max})에서 완화형 강유전체 거동을 나타내었다. 그러나 상온에서 분극(30 kV/cm)을 행한 후 시효 처리한 결과 T_{max}이하의 임계온도 (pseudo-Curie temperature)에서 미소-거시 강유전체 분역 반전 현상이 관찰되었다. 또한, 강한 동적 교류 전계하에서 전계 유기 변위 및 분극을 관찰한 결과 T_{max} 이하, 임계온도 이상에서 "fuzzy" 전이영역이 존재하는 것을 알 수 있었다. 이러한 fuzzy 특성은 T_{max} 아래에서 동적 강 전계에 의하여 유기되는 준의사거시분역의 존재와 연관됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The possibility of the existence of a field-induced micro-macrodomain switching was proposed and examined using 9 mol % PbZrO₃-doped Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PNN-PT) systems having rhombohedral symmetry at room temperature. The thermally depoled (freshly prepared) specimens prepared from the rhombohedral side of the system exhibited a relaxor behavior for the whole range of temperature examined (for T < T_{max}), where its MPB is 6 mol % for PbZrO₃. However, a micro-macro ferroelectric domain switching was induced by the aging after prepoling (30 kV/cm) at a certain critical temperature below T_{max}. Examination of the electric field-induced strain and polarization indicated the existence of a "fuzzy" transition zone under the ac high-field between critical (pseudo-Curie) temperature and T_{max}. The observed "fuzzy" characteristics were then correlated with a possible existence of the dynamic field-induced quasi-macrodomains below T_{max}.

Key words : Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃, PbTiO₃, High-field ferroelectric transition, Fuzzy, Quasimacrodomains

1. 서 론

Smoleuskii와 Agranovskaya¹⁾에 의하여 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN)의 완화형 거동이 발견된 이래, 이들 계

료의 우수한 유전 특성 및 전기 기계적 특성으로 인하여 Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃형 페로브스카이트 구조를 갖는 완화형 강유전체에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 이들 완화형 강유전체 재료들은 일반적인 압전 재료에서 얻어질

수 없는 전기 기계적 이력현상이 작으며 전계 유기 변위 가 큰 미소변위소자로서 바람직한 특성²⁾을 갖고 있다.

이러한 원화형 강유전체들 가운데, Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PNN-PT)를 기본으로 한 원화형 강유전체는 저온 소결이 가능하고 우수한 전기 기계적 특성 및 압전성^{3,6)} (예를 들면 PbZrO₃가 첨가된 PNN-PT의 경우 $K_p > 0.6$, $d_{33} \approx 550 \times 10^{-12} \text{C/N}$, $Q_m \approx 1300$ 의 특성을 나타내고 있다.

최근 연구 결과에 의하면, 상경계(morphotropic phase boundary:MPB)의 정방정 과잉 영역에 존재하는 PbZrO₃(PZ)가 첨가된 PNN-PT계는 냉각시 약전계(weak-field)하에서 원화형-일반형 강유전체로의 자발적인 상전이 현상^{7,8)}이 유전율 변화로부터 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 특징적인 거동은, 원화형 강유전체에서 일반형 강유전체로의 상전이가 발생하는 온도 (T_m)에서 극성화된 미소 분역들의 앙상블이 일반형 장범위 강유전체 분역으로 열적 유기 상전이(미소-거시 분역 반전)를 일으키는 것으로 설명되었다.^{7,8)} 예비 실험 결과 전형적인 원화형 강유전체 거동을 나타내는 9 mol%이상의 PZ가 첨가된 PNN-PT계는 분극/시효 후 상온에서 압전 물성이 나타나고 있는 것을 알 수 있었다. 이것은 강한 직류 전계에 의하여 거시 분역이 상온에서 안정하게 존재할 수 있음을 의미한다.

최근, Pilgrim등⁹⁾에 의하면 강유전체를 강 전계하에서 구동시킬 경우 전기 기계적 특성에 있어서 전이 영역(transition zone)이 존재하고 있음을 보고하고 있다. 그들의 결과에 따르면 BaTiO₃나 SrTiO₃가 첨가된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃강유전체는 강 전계 하에서 "Fuzzy"상전이 영역이 나타난다. 이 영역 이하에서는 압전적(강유전체) 특성이 나타나며 그 이상에서는 전외(상유전체) 특성이 지배적으로 나타나고 있다.

이러한 관점으로부터 PZ가 첨가된 PNN-PT 계에서도 "Fuzzy"상전이에 상당하는 전외성이 존재할 수 있으며, T_{max} 온도 근처에서 극성화된 미소영역의 강 전계하에서의 거동을 규명함으로써 미소변위소자로서 응용시 중요한 정보를 제공할 수 있다.

본 연구의 목적은 PZ가 첨가된 능면정계(pseudo-cubic) 영역의 PNN-PT계의 정적 동적 강 전계하에서의 상전이 거동과 약 전계 하에서의 강유전체 상전이 거동과의 상호 연관성을 조사하는 것이다.

이러한 목적을 위하여 상경계 영역 가운데 능면정계 과잉 조성을 갖는 0.6PNN-0.31PT-0.09PZ 삼성분계의 강유전체 상전이 특성을 실험하였다. 그리고 다음과 같은 두 가지 관점에서 실험 결과를 논의하였다. : 1) 분극된 시편(30 kV/cm)을 상온에서 시효 처리한 후 약 전계 하에서 유전특성을 분극하지 않은 시료와 비교하여

분극 효과를 살펴봄으로써, 강한 정 전계(static-strong electric field)가 상경계의 능면정계 영역의 전계 유기 미소-거시 분역 반전 현상에 미치는 영향에 대하여 조사하였으며, 2) 동적으로 가해지는 교류 강 전계하에서 상전이 현상을 살펴봄으로써 T_{max} 온도 부근에서 발생하는 "Fuzzy" 특성을 규명하였으며, "Fuzzy"특성은 T_{max} 온도 아래에서 동적 전계 유기된 의사거시분역(dynamic field-induced quasimacrodomain:DFIM)과 상호 연관되어 있음을 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 준비

본 실험에 사용된 계는 PZ가 첨가된 PNN-PT계로 조성은 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ(이후 PNN-PT-PZ(x)로 표시함)이며 x는 0.09(즉 9 mol %) 조성을 선택하였다. 실온에서 PNN-PT-PZ(x)의 상경계는 6 mol % PZ 근처의 조성, 즉 0.6PNN-0.34PT-0.06PZ 혹은 PNN-PT-PZ(0.06)이다.^{7,8)} 따라서, 실온에서 9 mol % PZ가 첨가된 PNN-PT 조성은 상경계의 능면정계 영역에 해당한다.

2.2. 시편제조

PNN고용체 합성시 발생하는 pyrochlore 상 형성을 효과적으로 제거하기 위하여 columbite 방법¹⁰⁾을 사용하여 NiNb₂O₆(이하 NN이라 칭함)을 우선 합성하였다. 즉 분석용 시약급의 NiO와 Nb₂O₅를 화학 양론적인 양으로 평량한 후, 용매로서 에탄올을 사용하고 지르코니아 볼(zirconia ball)을 분쇄 매체로 사용하여 습식 혼합 및 분쇄를 행하고 건조한 후 1000°에서 6시간 하소를 행하였다. 하소된 NN분말은 X-ray 분석을 통하여 단상의 NiNb₂O₆ 고용상임을 확인하였다. 그 다음 0.6PNN-0.31PT-0.09PZ고용체를 합성하기 위하여 이미 합성된 전구체 NN과 PbO, TiO₂, ZrO₂를 평량하여 혼합. 건조한 후 750°C에서 4시간 하소를 행하고, X-ray 분석을 통하여 pyrochlore 상이 없음을 확인하였다. 하소된 분말을 습식 분쇄 후 건조하여 형상을 유지할 정도로 유압 프레스를 이용하여 10 mm의 성형 몰드에 의하여 1차 성형 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 용력을 제거하기 위하여 650°C에서 2시간 소둔을 행하였다. 소결된 시편의 결보기 밀도는 수정된 Archimedes 방법(ASTM C-20)을 이용하여 결정하였으며, 이론밀도의 약 97~98%였으며,

평균 입경은 2~3 μm 였다.

2.3. 물성 측정

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 도포 하였다. 유전율의 측정은 Hewlett-Packard 4284A precision LCR meter와, 온도 조절용 chamber로는 냉각제로서 액체질소를 사용하는 Delta design 9023 test chamber를 desk-top 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 kHz사이의 여러 주파수에서 연속적으로 측정하였다.

2.3.2. 초전 특성

항온조 내에 실리콘 오일을 넣고 30°C까지 교반 가열한 후 시편을 Zig에 장착하여 30 kV/cm의 직류전계를 10분 동안 인가하여 분극하였다. 분극한 시편을 7일간 방치한 후 25°C부터 200°C 온도 영역에서 초전 전류의 온도 의존성을 측정하였다. 분극된 시료를 지그에 장착한 후 Delta 9023 chamber내에 고정하였으며 1°C/mm의 속도로 승온하였다. 온도의 선형성을 측정하기 위하여 자체 제작한 프로그램상에 시간과 온도가 동기 기록되도록 하였다.

온도에 따라 발생하는 시료의 초전전류는 HP4140B에 의하여 측정된 후 컴퓨터에 자동으로 기록되며, 측정된 초전전류 값을 측정 온도 범위 내에서 적분함으로써 자발분극의 온도에 따른 변화를 구하였다.

2.3.3. 변위 측정 및 D-E 이력곡선 측정

전계 인가에 따라 발생하는 변위를 측정하기 위하여, PNN-PT-PZ(9) 조성의 시편을 소결한 후 양면 연마기에 의하여 0.5 mm 두께로 연마하였다. 연마한 시편에 Dupont 4095 은 전극을 도포하여 590°C에서 15분간 열처리하였다. 온도를 0°C에서 120°C로 변화시키면서 두께 방향의 변위를 인가전압의 함수로서 구하였다. 시편에 발생하는 변위량은 LVDT(linear variable differential transformer) 변위 센서에 의하여 전압으로 출력되며 출력된 전압은 전압 증폭기에 의하여 증폭되어 A/D 전환기에 의하여 desk-top computer에 기록된다. 한편 온도의 변화는 시편 고정대 하부에 장착된 k type 열전대를 사용하여 Keithly 740 thermometer로 측정하였다. 이 측정 장치의 온도 안정성은 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 였다. 인가된 파형은 파형 발생기 (Function generator; Model 81, wavetek.

Inc.)에 의하여 0.1 Hz의 주파수를 갖는 삼각파를 사용하였으며, 전압 증폭기 (KEPCO 1000M)에 의하여 증폭된 후 -10~+10 kV/cm 범위의 삼각파를 시편에 인가하였다. D-E 곡선은 RT66A (Radiant Technologies)를 사용하여 416 Hz의 주파수로 여러 온도에서 측정하였다.

2.3.4. STEM 관찰

Hot stage가 장착된 STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy; JEOL JEM-200CX)을 이용하여 전계 유기 거시 영역의 거동을 관찰하였으며 가속 전압은 160 kV였다.

상온에서 소결된 시편에서 전계 유기 거시 영역의 온도에 따른 변화를 살펴보기 위하여 STEM (JEOL JEM-100CX)을 이용하여 거시 영역의 거동을 관찰하였다.

시편준비는 소결된 PNN-PT-PZ(9)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.

3. 결과 및 고찰

3.1. 완화형 강유전체의 전계 유기 미소-거시 영역 분전 에 미치는 분극/시효 영향

9 mol %의 PZ가 첨가된 PNN-PT계의 경우, Fig. 1에서와 같이 측정된 온도 전 범위에서 열적으로 유기된 자발적 일반형-완화형 강유전체 상전이^{7,8,11)}는 관찰되지 않았다. 여러 교류 주파수에서 측정된 유전 응답성은 넓은 온도 범위에 걸쳐 주파수 의존성을 강하게 나타낸다. 9 mol % PZ가 첨가된 PNN-PT시편은 열 이력 현상을 수반하지 않으므로 냉각시 나타나는 유전율과 유전손실의 측정 결과는 Fig. 1에 나타내지 않았다.

상경계의 능면정계 영역에서 분극/시효가 미치는 영향을 관찰하기 위하여 9 mol %의 PZ가 첨가된 PNN-PT 조성에 대하여 분극/시효 후 유전율 및 유전손실의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. T_{max} 아래의 넓은 온도 구간에 걸쳐 유전율의 감소와 분극되지 않은 시편에서 관찰되지 않는 2차 유전율 변곡점이 나타나고 있으며, 그 온도는 T_{max} 아래 약 60°C 근처에서 관찰되었다.

유전율이 분극/시효 후 감소하는 현상은 분극/시효 과정에 의하여 이온 dipole 들이 속박(clamping)되는 것으로 설명될 수 있다. K.O. Kazake 등¹²⁾에 의하면 BaTiO₃ 시료를 T_c 온도 아래에서 분극 후 시효 함에 따라 공간

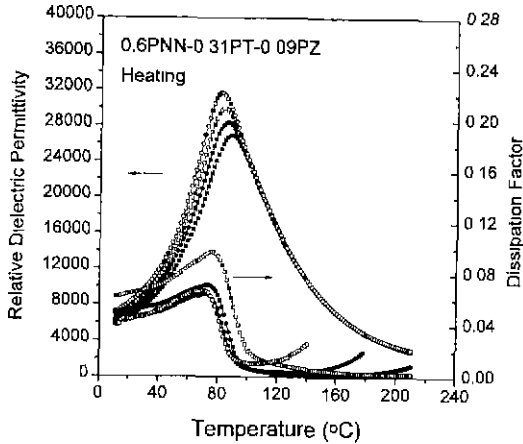


Fig. 1. Temperature dependence of the weak-field relative dielectric permittivity and dissipation factor of the freshly prepared 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ for composition x=0.09 (9 mol % PZ). The measurement frequencies for dielectric permittivity from the top to the bottom curve are 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, and 100 kHz.

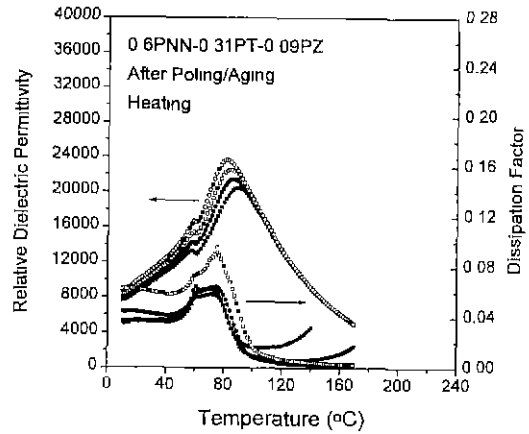


Fig. 2. Temperature dependence of the weak-field relative dielectric permittivity and dissipation factor of the prepoled and aged 0.6PNN-(0.4-x)PT-xPZ for composition x=0.09 (9 mol % PZ). The measurement frequencies for dielectric permittivity from the top to the bottom curve are 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, and 100 kHz.

전하 분극(space charge polarization)이 발생한다고 제안하였다. 이러한 공간 전하 분극의 방향은 최초의 분극 전계 방향과 반대로 형성됨으로, 이것을 -P₂형 공간 전하 효과로 취급하였다. -P₂형 공간 전하들은 온도 변화나 교류 전계 인가에 대하여 매우 안정한 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 따라서 -P₂효과에 의하여 internal bias field가 형성되며, defect dipole들이 인가된 전계 방향으로 배열되어 강유전체 분극을 효과적으로 안정화시킨다. 즉 강유전체 분극들의 자유에너지는 defect dipole 들과 공간 전하들의 배열에 의하여 발생된 internal bias field에 의하여 낮아지게 된다.¹³⁾ 분역벽 (domain wall)은 T_c아래에서 공간 전하 및 defect dipole들의 이동을 효과적으로 제한하는 장벽이므로¹²⁾, 그들은 분역벽들 내에 속박되어진다. 이때 분역벽 속박(domain wall trapping) 현상에 의하여 분역벽 위치를 고정하려는 internal bias field에 비례하는 속박력(clamping force)이 발생하며, 일정방향으로 향한 dipole들의 속박 현상으로 인하여 분역벽이 유전율에 미치는 영향을 감소시키게 되어 주어진 강유전체의 유전율을 감소시키게 된다.¹³⁾

또한 60°C 근처에서 2차 유전율 peak는 앞에서 논의하였듯이, 분극/시효 현상에 의하여 최초 분극 전계와 평행한 방향으로 internal bias field가 유기되어 강유전체 분극을 안정화시킴에 따라, 완화형 강유전체 내에 극성화된 미소 영역들(Känzig region) 사이에 단 범위의 쌍극자들의 상호관계(dipolar correlation)가 증진되어 임계 온도 아래에서 안정한 장범위 강유전체 분극을 형성

하게 되나, 극성화된 미소 영역들 사이에 쌍극자 상호관계는 제차 가열시 임계온도 이상에서 열에너지에 의하여 소멸되어진다. 이 결과에 따라 직류 전계 유기 미소-거시 강유전체 분역 상전이 현상이 T_{max} 아래의 임계 온도에서 분극/시효 과정에 의하여 유기된다. 따라서 Fig. 2의 60°C에서 나타나는 2차 유전율 peak는 분극에 의하여 유기된 미소-거시 분역 상전이와 연관되며 2차 peak에 대응하는 온도를 pseudo-Curie 온도로 취급할 수 있다. La이 첨가된 능면정계 과잉 영역인 PZT(Zr/Ti=65/35)에서도 역시 이와 유사한 직류 전계에 의하여 유기되는 미소-거시 강유전체 상전이 현상이 관찰되었다.¹⁴⁾ 한편 유전손실의 결과를 비교하여 보면(Figs. 1, 2) T_{max} 온도 이하에서 분극/시효된 경우, 2차 peak(즉, pseudo-Curie) 온도 이하에서 일반형 강유전체의 유전손실과 같은 변화가 관찰되며, 그 온도 이상에서 완화형 강유전체 거동이 제차 나타나고 있다(Fig. 2). 이러한 결과는 상경계의 능면정계 영역에 위치한 0.6PNN-0.31PT-0.09PZ 계를 분극/시효 처리를 함으로써 처녀 시료에서 관찰되지 않는 전계 유기 미소-거시 분역 상전이 현상이 나타날 수 있는 또 다른 증거이다.

이상에서 관찰된 바와 같이 임계온도(pseudo-Curie temperature) 아래에서 거시 분극들이 안정하게 되는 것은(Fig. 2) 주로 결합 쌍극자들(defect dipoles)¹⁵⁾과 공간 전하들의 배열¹²⁾에 의하여 발생하는 internal bias field가 형성되기 때문이다. K.O. Kazake 등¹²⁾에 의하면 결합 쌍극자와 공간 전하들의 배열과 이동은 산소 공공

의 확산에 의하여 발생한다고 하였다. 이온 반경을 고려하면 PNN에 Zr, Ti 이온이 첨가될 경우 B-site에 치환될 확률이 높으며, T1 이온은 변형 에너지와 전기적 에너지 관점에서 볼 때 Ni 자리보다 Nb 이온 자리에 치환될 확률이 높으며, Zr 이온은 Ni 이온 자리에 치환될 확률이 높으므로 V_0'' 를 형성할 수 있다. 이러한 공공결합 쌍의 쌍극자 모멘트에 의하여 internal bias field를 형성하게 된다. 이와 유사한 거동이 Wu PAN 등¹⁶⁾에 의하여 관찰 보고되었으나 전계 유기 거시 분역의 효과를 간과하였다. 그들의 실험 결과에 의하면 0.452 mol%의 받게 첨가제(accepter)인 MnO를 첨가한 0.9PMN-0.1PT(능면정계 영역) 시편을 직류전계를 가하지 않은 상태에서 상온에서 1000 시간 동안 시효 처리한 시편과 외부전계(22 kV/cm)를 가한 후 상온에서 300 시간 시효 처리한 시편의 주파수, 온도 변화에 따른 유전율 변화 및 초전 전류를 측정하였다. 그 결과 유전율의 빈곡점이 두 경우 모두 발생하였으며 초전 전류는 분극/시효 처리된 시편에서 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 앞에서 논의된 전계 유기 거시 분역이 외부 전계에 의하여 안정화되고, 일정 방향으로 배열됨으로써 일반형 강유전체의 상전이시 나타나는 거시 분역 소멸에 따른 방전(discharging) 효과에 의하여 해석될 수 있다.

초전 전류와 자발 분극(P_s)의 변화를 온도에 따라 관찰함으로써 능면정계인 0.6PNN-0.31PT-0.09PZ 조성을 분극/시효 처리할 때 발생하는 전계 유기 미소-거시 분역 방전 상전이 현상에 관한 더욱 명확한 증거를 얻을 수 있다. 9 mol % PZ가 첨가된 PNN-PT 시편(Fig. 3)

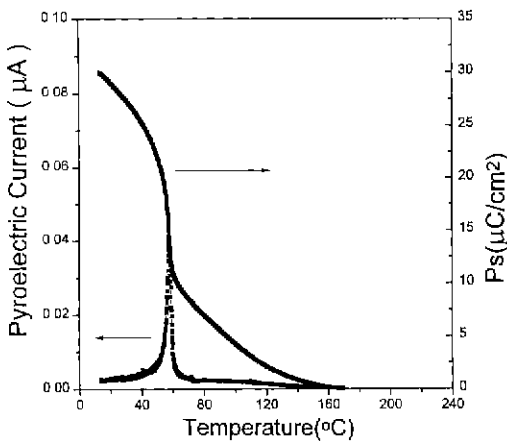


Fig. 3. Temperature dependence of spontaneous polarization (P_s) and pyroelectric current of 9 mol % PZ-doped PNN-PT specimens prepared by the prepoling (30 kV/cm) and subsequent aging at room temperature for 7 days.

의 경우, 분극/시효된 시편의 유전을 변화에서 나타난 전계 유기된 미소-거시 분역 상전이 온도인 60°C (Fig. 2)에서 자발분극의 급격한 감소와 함께 초전 전류의 최대값이 존재하고 있다. Fig. 3의 결과로부터 상경계의 능면정계 영역의 시편을 분극/시효 함으로써 미소-거시 강유전체 상전이가 발생하는 것을 알 수 있다. 또한 60°C 이상의 온도에서 자발분극 값은 완만하게 감소하고 있으며, 이러한 자발 분극의 완만한 감소는 T_{max} 이상까지 유지되고 있는 것을 알 수 있다. 이 현상은 전계 유기 거시 분역이 소멸되는 온도(60°C) 이상에서 능면정계 대칭성을 갖는 기지(matrix) 내에 극성화된 미소 영역들이 안정하게 존재하는 것을 의미한다.

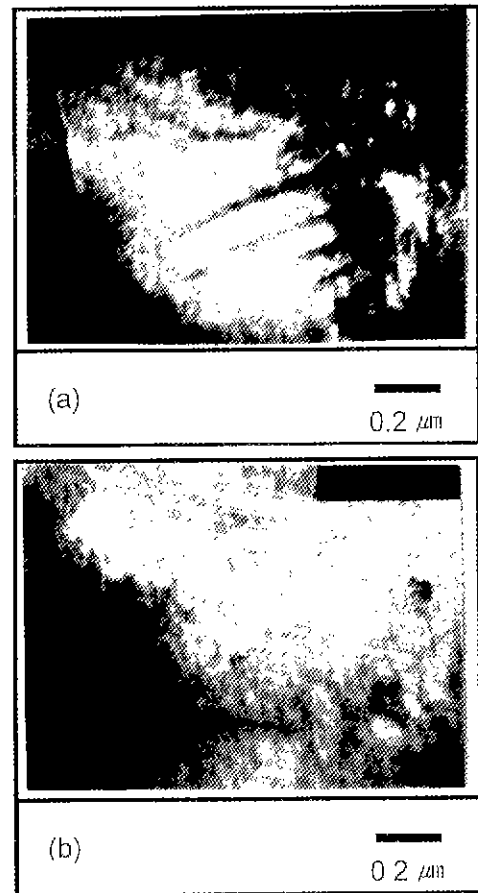


Fig. 4. TEM of the 9 mol % PZ-doped PNN-PT (0.6PNN-0.31PT-0.09PZ) specimens at two different temperatures. The specimens were aged at room temperature for 7 days after the prepoling at 30 kV/cm: (a) at room temperature, showing the dc field-induced macrodomains (b) at 70°C (between $T_{pseudo-Curie}$ and T_{max}).

전계 유기 미소 거시 분역 상전이 현상에 대한 정량적인 증거를 확인하기 위하여 60°C 온도 이상과 이하에서 강유전체 분역 구조를 Hot-stage STEM을 이용하여 관찰하였다. 9 mol % PZ가 첨가된 PNN-PT계의 경우 분극되지 않는 상태로 60°C(pseudo-Curie) 온도 이하에서 미세구조를 관찰한 결과 거시 분역은 존재하지 않았으나(Fig. 4(b)) 분극/시효된 시료를 T_m이하의 온도에서 관찰하면 거시 분역(Fig. 4(a))이 형성된 것을 알 수 있다. 분극과정에 의하여 형성된 거시 분역은 온도를 T_m 이상으로 증가시킴에 따라 분극/시효 전 시료의 기지와 마찬가지로 거시 분역은 완전히 소멸하는 것을 알 수 있다(Fig. 4(b)).

그러나, T_{max} 이하 전 온도 구간에서 나타나는 dielectric dispersion 현상은 약전계 하에서 능면정계 대칭성이 열역학적으로 안정하므로, 강 전계에 의하여 유기된 거시 분역들은 결정립 전체에 걸쳐 형성되기 어려우며, 따라서 기지의 대부분은 극성화된 미소 분역들로 구성되어지므로 유전율의 주파수 의존성이 강유전체 상영역의 전 구간에 걸쳐 지배적으로 나타나게 된다. 이러한 거시 분역들은 열적으로 매우 불안정하여 60°C 온도(pseudo-Curie temperature) 이상에서 순식간에 소멸되어 원래 상태의 기지(matrix)로 돌아오게 된다

(Fig. 4(b)).

능면정계 영역의 완화형 강유전체를 분극/시효 처리함으로써 T_{max} 이하의 임계온도(pseudo-Curie temperature)에서 미소-거시 분역 반전 현상이 발생하는 것을 미세구조적 관점에서 재차 확인 할 수 있었다.

3.2. 동적 교류 강 전계하에서 온도 변화에 따른 전계 유기 범위 및 P-E 이력 현상의 변화

분극/시효되지 않은 처녀 시료(freshly prepared sample)인 9 mol % PZ가 첨가된 PNN-PT계의 온도 변화시 x₁-E₁곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 60°C 에 도달할 때까지 거시 분역 반전과 연관된 수축 변위가 명확히 나타나고 있으며 60°C 이하에서 분극-전계(P₁-E₁) 곡선 형태도 일반형 강유전체의 전형적인 곡선과 일치하고 있다. 그 결과에 의하면 극성화된 미소 영역들의 앙상블에 강한 동적 전계(strong dynamic electric field)를 가하면 극성화된 미소 분역들은 극성화된 미소 영역들로 이루어진 기지(matrix) 내에 거시 분역들을 형성하기 위하여 성장(growth), 결합(coalescing)하게 된다.^{17,18)} Sherrington, Kirkpatrick과 Viehland 등^{18,19)} 은 spin glass에 대하여 infinite range model을 사용함으로써 100 kHz 주파수로 구동되는 0~40 kV/cm의 강

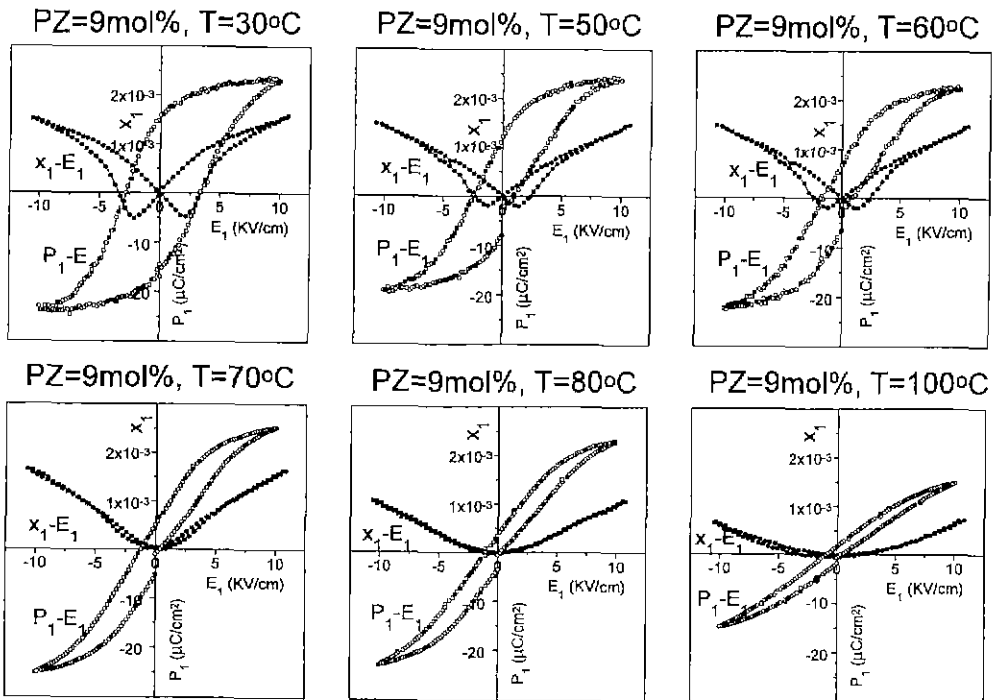


Fig. 5. Electric field-induced longitudinal strain (x_1) and polarization (P_1) of the freshly 9 mol% PZ-doped PNN-PT at various temperatures.

전계를 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 계에 인가하여 local spin-glass order parameter (q)를 측정하였다. 그들의 실험 결과에 의하면, 직류 전계는 q 값을 근본적으로 증가시킨다고 하였다. 이러한 결과를 기초로 하여, 그들은 여러 미소 영역들 사이에 상관 관계가 직류 전계에 의하여 증가됨으로써 강 전계하에서 장범위 강유전체 분역이 도입된다고 제안하였다.¹⁸⁾

연속적으로 극성이 반전되는 강한 교류파가 가해지면 순간적으로 형성된 거시 분역의 분극 vector는 교류 전계에 따라 응답한다. Figs. 5, 6에서 보듯이 비등방성 (anisotropy)의 거시 분역 반전에 기인한 수축 변형은 60°C 근처 온도에 도달하면 소멸되나 잔류 분극은 실제 값을 갖고 있다. 즉 60°C 이상의 온도에 도달할 때 거시 분역들이 능면전계(pseudo-cubic) 대칭성을 갖는 기지 내에 분산되어 있으면 강한 동적 전계가 가해질 경우에만 존재할 수 있으나, 60°C 이하의 온도에서 직류 전계에 의하여 유기된 거시 분역은 전계가 가해지지 않을 경우에도 안정하게 남아 있다.^{11,17,20)} 동적 전계가 인가될 때만 순간적으로 발생하는 거시 분역과 직류 전계에 의하여 유기된 안정한 거시 분역을 구별하기 위하여 순간적으로 발생하는 거시 분역들을 "동적 전계에 의하여 유기된 준 의사 거시 분역들(dynamic field-induced quasimacrodomain: DFIQM)"로 명명한다. T_{max} 근처나 그 이상의 온도($\sim 100^\circ\text{C}$; Fig. 1)까지 가열함에 따라 열교반(thermal agitation) 작용이 증가하여 DFIM은 더이상 그들의 안정한 분극을 유지할 수 없게 되며, 극성화된 미소 영역들과 부분적으로 상유전체 영역으로 붕괴된다.

이상을 요약하면, 상전계의 능면전계 과잉 영역의 조성인 $0.6\text{PNN}-0.31\text{PT}-0.09\text{PZ}$ 에 대한 전계-변위, D-E 이력곡선의 온도에 따른 거동(Fig. 5)을 관찰한 결과, 60°C 아래의 온도에서 강한 직류 전계에 의하여 유기된 안정한 거시 분역이 존재하고 있으며, 이 분역들은 그 온도(pseudo-Curie) 이상에 도달하면 순간적으로 존재하는 DFIQM으로 전이하게 된다. 앞서 논의하였듯이 60°C 는 pseudo-Curie 온도이며, 이 온도 아래에서 극성화된 미소 영역들은 강한 직류전계에 의한 분극/시효에 의하여 비등방성을 갖는 거시 분역으로 변화하게 된다(Figs. 2, 4). 따라서, pseudo-Curie 온도 이하에서 거시 분역들이 안정하게 존재하기 위해서는 정적(static) 직류 전계나 강한 동적 교류 전계가 가해져야 한다. 그러나 60°C 이상으로 온도가 증가함에 따라 미소 쌍극자들 사이에 인력이 감소되어지며, 거시 분역 반전에 의하여 발생된 비등방적인 변형(수축 변형)은 소멸된다(Fig. 6). 그 결과 pseudo-Curie 온도 이하에서 안정하게 존재한 거시 분역들은 그 온도 이상으로 상승함에 따라 극성화된 미소 영역들(Känzig)로 이루어진 기지 내에 분산

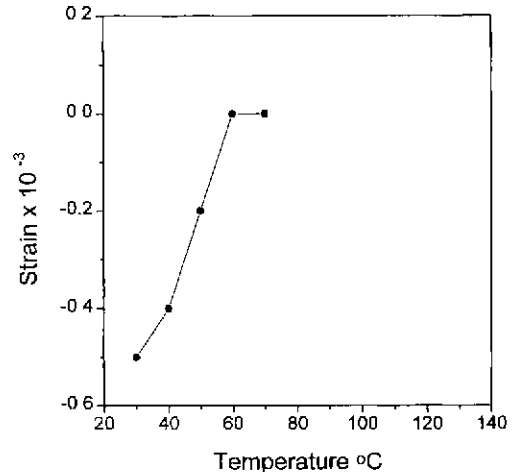


Fig. 6. Electric field-induced contraction (negative strain) of the 9 mol % PZ-doped PNN-PT specimens as a function of temperature.

된 "동적 전계에 의하여 유기된 준 의사 거시 분역들 (DFIQM)"로 변화하게 된다.

3.3. 강 전계하에서 전기 기계적 특성의 전이 현상

9 mol % PZ가 첨가된 PNN-PT계에 있어서 약 전계하에서의 유전율과 직류 강 전계하에서 유전특성 및 동적 교류 강 전계하에서 전이특성(Fig. 1, 2, 5) 사이의 상관 관계로부터 전기 기계적 특성에 상전이 영역이 존재하는 것을 추측할 수 있었다. 서론에서 언급한 바와 같이 전기 기계적 특성에 나타나는 상전이 영역의 존재는 Pilgram 등⁹⁾에 의하여 최초로 제안되었다. 그들에 의하면 BaTiO_3 나 SrTiO_3 를 첨가한 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 완화형 강유전체의 전기 기계적 특성을 관찰한 결과 "fuzzy" 상전이 영역이 존재한다고 하였으며 그 영역 아래에서는 전왜 거동에 비하여 압전성이 지배적인 영향을 미치며 "fuzzy"영역 위에서는 순수 전왜 효과에 의한 특성이 나타난다고 주장하였다. 본 연구에 사용된 PNN-PT-PZ(9) 조성 계의 강 전계하에서 전기 기계적 특성을 분석한 결과 "fuzzy" 상전이 영역이 존재하고 있었다. 이러한 특징을 좀더 자세히 분석한 결과 "fuzzy" 특징은 이전 장에 제안된 DFIQM 존재와 직접적으로 연관되어 있음을 알 수 있었다. "fuzzy"영역과 DFIQM의 상호 연관성을 조사하기 위하여 우선 압전 효과와 전왜 거동의 복합적인 특징이 전계-변위 관계를 지배함으로써 나타나는 전이 영역 내에서 전형적 완화형 강유전체의 변위와 분극 관계를 고려하였다.

정확한 tensor 기호를 사용할 필요 없이 전계 강도 E 에 의하여 유기된 변위는 다음과 같이 쓸 수 있다. 즉

$$X_{ferro} = Q'(P_s + \epsilon_0 \epsilon E)^2 \quad (1)$$

여기서 Q'은 압전상 (piezoelectric phase)의 유효 전기 기계적 상수 (effective electromechanical coefficient)이며, P_s는 자발 분극, ε는 유전율을 나타낸다. 한편 강 전계하에서 자발 분극 항은 전계 유기 항에 비하여 작은 값을 가지므로 식 (1)은

$$X_{ferro} = Q' \epsilon_0 \epsilon E (2P_s + \epsilon_0 \epsilon E) = Q' P (2P_s + P) \quad (2)$$

식으로 근사될 수 있다. 여기서 P는 전계 유기 분극이며 ε₀ εE값과 동일한 값을 갖는다. 반면에 주로 상유전체 영역에서 나타나는 전왜 효과에 의하여 발생한 전계 유기 변위는

$$X_{para} = QP^2 \quad (3)$$

으로 나타내며, 여기서 Q는 전왜 성분(electrostrictive phase)의 분극과 관련된 전왜 상수이다. 식 (2)와 (3)을 사용하여 압전적(강유전체) 거동과 전왜(상유전체) 거동의 복합적 특징에 의하여 강 전계하에서 전기 기계적 특성이 결정되는 "fuzzy"영역 내에 순수 전계 유기 변위는

$$X_{net} = f \cdot X_{ferro} + (1-f) \cdot X_{para} \\ = \{2fQ'P_s/P + fQ' + (1-f)Q\}P^2 = Q_{eff}P^2 \quad (4)$$

식으로 표현될 수 있다. 여기서 f는 압전적 거동을 나타내는 상의 부피 분율이며, Q_{eff}는 "fuzzy"영역에서의 유효 전왜 상수이다. 따라서, Q_{eff}는 변위 응답성 가운데 압전적 성분을 포함하며 특정 주파수의 인가 전압 하에서 특정한 값을 갖는다. Pilgrim 등⁹⁾에 의하여 지적된 것처럼 Q_{eff}는 T_{max} 이상 충분히 높은 온도에 도달되면 (즉 f=0) 식 (3)에서 정의된 Q 값에 수렴하며, 따라서 온도 의존성이 사라지게 된다.

Q_{eff} 값은 Fig. 5에 나타난 값을 사용하여 전이 영역 근처에서 온도의 함수로 측정하였다. Fig. 7에 나타난 것처럼 0.6PNN-0.31PT-0.09PZ 조성에 대한 Q_{eff}와 온도의 기울기가 첨예하게 변화하는 것을 알 수 있다. 즉 압전 효과와 전왜 효과가 복합적으로 나타나는 "fuzzy"영역에서 전왜 효과가 지배적인 영역으로 전이하고 있는 것을 나타내고 있다. 0.6PNN-0.31PT-0.09PZ 조성에 대한 Q_{eff}는 70°C 근처에서 최대값을 나타내고 있다. 앞 절에서 논의된 것처럼 실온에서 능면정계 대칭성을 갖는 0.6PNN-0.31PT-0.09PZ를 직류 강 전계를 가한 후 시효 함에 따라 안정화된 정적(static) 거시 분역들이 존재하며, 이들 정적 거시 분역들은 60°C 이상의 온도로 가열됨에 따라 dynamic (transient) field-induced

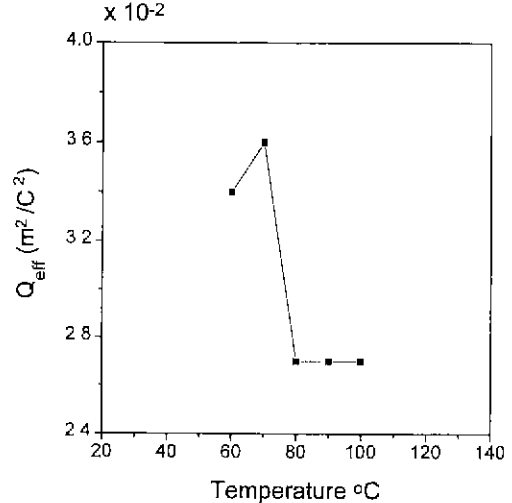


Fig. 7. Effective electrostrictive coefficient (Q_{eff}) of 9 mol % PZ-doped PNN-PT specimens as a function of temperature.

quasimacrodomain으로 변태하기 시작한다. Figs. 1, 2, 5의 실험 결과로부터 0.6PNN-0.31PT-0.09PZ 조성은 80°C (T_{max}) 이상의 온도에서 상유전체로 된다. 그러므로 이 조성에 대한 Q_{eff}의 변화로부터 전이 영역(60°~80°C, 9 mol % PZ)내에서 "fuzzy"특성은 DFIQM의 존재와 직접적으로 연관된다는 주장을 뒷받침해 주고 있다.

DFIQM은 입방정계나 pseudo-cubic 대칭성을 갖는 기지(matrix) 내에 분산되므로 "fuzzy"영역에서 나타나는 전왜 거동은 DFIQM에 의하여 발생된 압전적 항과 입방정 대칭성을 갖는 기지(matrix)에 의하여 발생된 전왜 항의 복합적인 작용으로 표현된다. 따라서 "fuzzy"영역에서 Q_{eff} 값은 비교적 크게 증가하리라 예상되며, Fig. 7에 나타난 결과와 일치하고 있다. T_{max} 이상에서 Q_{eff}는 급격히 감소하며 전이온도(T_i) 이상(80°C이상 : Fig. 7)에서 온도 의존성이 사라진다.⁹⁾ 따라서 이 계는 전이온도(T_i) 이상에서 전왜성(paraelectric)만을 나타낸다.

만약 "fuzzy"영역에서 DFIQM이 강한 동적 전계를 인가하여도 존재하지 않는다면 "fuzzy"영역에서 전왜 거동은 전왜 항만으로 표시된다. 그 경우 Q_{eff}는 Q(식 (3)에서 정의된 바와 같이 전왜 상(phase)의 분극과 연관된 전왜 상수)와 같아지므로 "fuzzy"영역에서 Q_{eff}는 작아져야 한다. 그러나 Fig. 7에서 보듯이 이러한 예상과는 반대로 순수 전왜 영역(>80°C)에서 보다 "fuzzy"영역 (60°~70°C)에서 Q_{eff}는 뚜렷이 커지는 것을 알 수 있다. 따라서 상유전체 영역에 비하여 "fuzzy"영역에서 관찰된 Q_{eff} 값의 뚜렷한 증가는 강한 동적 전계가 존재

할 때 DFIQM이 유기 되는 또 다른 간접적인 증거이다.

4. 결 론

실온에서 능면정계 대칭성을 갖는 9 mol % PbZrO₃가 첨가된 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PNN-PT)계에 대하여 전계 유기 미소-거시분역 반전이 존재할 가능성을 제안하고 이를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 능면정계 대칭성을 갖는 분극/시효되지 않은 처녀 시료는 실험한 전 온도구간 ($T < T_{\max}$)에서 완화형 강유전체 거동을 나타내었다.

2. 강한 직류 전계에 의하여 상온에서 분극/시효된 경우 2차 유전율이 최대가 되는 온도 (pseudo-Curie temperature)가 존재하며, 그 이하에서 거시분역이 유기됨을 알 수 있었으며, 재차 가열시 2차 유전율이 최대가 되는 변곡점 온도 이상에서 거시분역은 소멸되어 극성화된 미소영역으로 상전이가 발생하였다.

3. 동적 교류 강 전계를 가할 경우 전계 유기 범위와 분극을 관찰한 결과 미소-거시 분역 반전이 발생하는 온도인 2차 유전율이 최대가 되는 온도 (혹은 pseudo-Curie)와 T_{\max} 사이에서 강 전계에 의하여 순간적으로 발생하는 dynamic-field induced quasimacrodome (DFIQM)이 존재하는 것을 제시하였다.

4. 동적 교류 강 전계하에서 범위-분극 관계를 좀더 자세히 분석함으로써, 상온에서 능면정계 (pseudo-cubic) 대칭성을 갖는 완화형 강유전체의 전계 거동에 "fuzzy" 영역이 존재하는 것을 확인하였다. 또한 관찰된 "fuzzy" 특성은 T_{\max} 아래에서 DFIQM과 직접 연관되어 있음을 설명할 수 있었다.

REFERENCES

- 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).
- K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials and Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 647-652 (1986).
- G. Zhulun, L. Lingtu, G. Suhua, and Z. Xiaowen, "Low-Temperature Sintering of Lead-Based Piezoelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 486-91 (1989).
- M. Furuya, T. Mori, A. Ochi, S. Saito, and Takahashi, "Dielectric Properties and Crystal structure in Ternary System Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3139-3143 (1992)
- S. Takahashi, S. Miyao, S. Yoneda and M. Kuwabara, "Preparation of Dense and Pure Perovskite Ceramics in Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4245-4248 (1993).
- J.H. Moon, H.M. Jang, and B.D. You, "Densification Behavior and Piezoelectric Properties of MnO₂, SiO₂-doped Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ System," *J. Mater. Res.*, **8**(12), 3184-3191 (1993).
- M.S. Yoon and H.M. Jang, "Relaxor-Normal Ferroelectric Transition in Tetragonal-rich Field of Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ System," *J. Appl. Phys.*, **77**, 3991 (1995).
- M.S. Yoon, H.M. Jang, and S. Kim, "Spontaneous Micro-Macro Ferroelectric Domain Switching in PbZrO₃-doped Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 1916 (1995).
- S.M. Pilgrim, M. Massuda, and A.E. Sutherland, "Electromechanical Determination of the High-Field Phase Transition of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-(Ba,Sr)TiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7), 1970-74 (1992).
- S. L. Swartz and T. R. Shout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
- X. Dai, A. DiGiovanni, and D. Viehland, "Dielectric Properties of Tetragonal Lanthanum Modified Lead Zirconate," *J. Appl. Phys.*, **74**, 3399-3405 (1993).
- K. Okazaki and H. Maiwa, "Space Charge Effects on Ferroelectric Ceramic Particle Surface," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3113-3116 (1992).
- U. Robels, L. Schneider-St. rmann and G. Arlt, "Domain Wall Trapping as a Result of Internal Bias Fields," *Ferroelectrics* **133**, 223-228 (1992).
- 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).
- G. Arlt and H. Neumann, "The Role of Domain Walls on The Dielectric, Elastic and Piezoelectrics of Ferroelectric," *Ferroelectrics* **76**, 451 (1987).
- W. Pan, Q. Zhuang and L.E. Cross, "Direct Current Bias Aging Effects in Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Relaxor Ferroelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* **71**(1), C17-C19 (1988)
- F. Shemin, H. Jiawen and Y. Xi, "Study on Domain Transition in Relaxor Ferroelectric PLZT Ceramic," *Ferroelectrics* **77**, 181 (1988).
- D. Sherrington and S. Kirkpatrick, "Solvable Model of a Spin-Glass," *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1792-1796 (1975).
- D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, and M. Wutting, "Deviation from Curie-Weiss Behavior in Relaxor Ferroelectrics," *Phys. Rev. B*, **46**(13), 8003-8012 (1992).
- D. Viehland, J.F. Li, S.J. Jang, L.E. Cross, and M. Wutting, "Glassy polarization behavior of relaxor ferroelectrics," *Phys. Rev. B*, **46**(13), 8013-8017 (1992)