

La 변성 PMN-PT계 강유전체의 전계유기변위와 분극특성

김 명 철

군산대학교 공과대학 재료공학과

Field-Induced Strain and Polarization Characteristics of La-Modified PMN-PT Ceramics

Myung Chul Kim

Department of Materials Science and Technology, Kunsan National University, Chonbuk 573-360

(1997년 2월 1일 받음, 1997년 4월 24일 최종수정본 받음)

초 록 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃[PMN]-PbTiO₃[PT]계 고용체의 상경계조성(MPB) 영역에 대해 La를 첨가하여 변성시킨 La 변성 (1-x)PMN-xPT(x=0.35) 고용체를 만들어 온도-유전율 특성, 전계유기 분극특성 및 변위특성을 조사하였다. PMN-PT의 상경계영역의 조성인 x=0.35에 대해 La함량을 0~10at%까지 변화시켰다. PMN-PT계 고용체에서 PT의 함량이 증가함에 따라 전계유기변위 및 히스테리시스 특성이 모두 증가하였다. 전계유기변위 값 ϵ 는 능면정과 정방정의 공존영역인 MPB(x=0.35) 조성에서 가장 높은 값($\epsilon = 2 \times 10^{-3}$)을 보여주었다. MPB조성에 대해 La를 첨가한 계의 전계유기변위를 조사한 결과 La의 첨가량이 적을 때(La=0~5at%)는 La의 함량이 증가함에 따라 히스테리시스 특성이 감소하였고 ϵ 은 증가하여 고성능의 액츄에이터 재료에 적합한 조성물로 기대된다.

Abstract Dielectric property investigations were done on La-modified (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃(PMN-PT (1-x)/x) ceramics of near the morphotropic phase boundary composition. Electric field induced polarization and strain studies have been done on specimens with La contents between 0 and 10 at% for x=0.35 in PMN-PT ceramics. The electrically-induced strain (ϵ) and the degree of hysteresis were increased with increasing PT contents. Near the MPB composition(x=0.35), ϵ showed maximum value of 2×10^{-3} . Effects of La-modifications on ϵ for MPB composition of PMN-PT were then investigated. With minor additions of La, the magnitude of ϵ was increased and the degree of hysteresis was decreased. These results can be used as an indication of the development of new higher performance actuator materials.

Key words: relaxor, dielectric property, polarization, strain, actuator, PMN, MPB.

1. 서 론

완화형 강유전체(Relaxor)는 일반적인 강유전체와는 다른 독특한 성질을 갖고 있다¹⁾. 첫째로 유전율이 온도에 대하여 완만한 피크를 이루며 주파수가 증가하면 유전율 최대값이 고온쪽으로 이동한다. 두번째 거시적인 상전이가 일어나지 않아 유전율의 최대값 이하에서도 광학적으로 혹은 X선 회절패턴상으로 이방성이 관찰되지 않는다는 점이다. 셋째 잔류분극이 남아있을 수 있는 온도보다 훨씬 높은 온도에서도 국부적으로 분극이 남아있다는 점이다. 그리고, 이 같은 완화형 강유전체의 성질은 화학적 조성 및 구조적 불균일성이 존재하기 때문이며 이로 인해 나노스케일의 미소분역이 각기 다른 큐리온도를 갖게되어 유전율이 온도에 대하여 완만한 피크를 이루고 잔류분극이 남아있을 수 있는 온도보다 훨씬 고온까지 국부적인 분극이 존재하게 된다²⁾.

일반적으로 페로프스카이트형 구조의 완화형 강유전체에서의 메커니즘을 연구하기 위해 A 위치 치환 또는 B 위치 치환이 그 물성에 미치는 영향에 관한 연구가 많다. 이제까지 완화형 강유전체의 B 위치 원소의 치환에 의해 얻어진

유전물성에 관한 결과들은 열처리, 화학조성 및 화학양론비 등에 의해 조절된 B 위치 양이온의 국부적인 질서배열정도가 완화형 강유전체의 물성에 크게 영향을 미친다는 데 대체적으로 일치되는 결과를 보여주고 있다^{3,4)}. 한편, (Pb/Na)(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃⁵⁾ 및 PLZT^{6,7)}에서와 같이 A 위치 양이온을 치환하는 경우에도 양이온의 질서배열에 의해 유전성질에 큰 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 즉, 질서화된 미소분극 영역의 존재 및 이 분역들 사이의 상관관계가 완화형 강유전체 물성의 주요 원인의 하나가 될 수 있다고 여겨지고 있다. 이상과 같이 완화형 강유전체에서 A 위치 및 B 위치에 양이온을 혼합할 때 모두 극성 미소분역(polar nanodomain)이 TEM 관찰에서 발견되고 있다. 능면정구조의 (Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-x}Ti_x)O₃^{6,8)}에서 온도의 감소에 따라 미소분역이 성장하여 조직이 거칠어짐이 밝혀져 있다. 온도의 감소에 따라 장거리 질서구조가 발달하여 강유전체를 향해 전이해가나 최종적으로 이 극성 미소분역과 상유전체 매트릭스의 혼합물이 완전한 장거리 질서구조의 강유전체로 전이하지는 않는다. 이 완화형 강유전체를 완전한 장거리질서 구조를 갖는 강유전체로 전이시키기 위해서는 전계를 가

해야 한다. 이같은 전이를 전계유기에 의한 미소분역-거시 분역 전이라 부른다.

전계유기변위에는 압전성질, 전왜 커플링, 상전이 그리고 분역의 반전이 180° 가 아닌 경우 등의 여러기구가 존재한다. 일반적인 강유전체에는 압전반응이 있게되며 이는 변위와 인가한 전장사이에 직선적인 관계가 있다는 점이 특징이다. 즉, $\epsilon = dE$ 의 관계가 성립하고 여기서 ϵ 는 인가전계에 의해 유기된 변위, d 는 압전상수이고 E 는 인가한 전계이다. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 에서와 같은 전왜물질의 경우 인가한 전계와 변위사이에 이차반응이 성립한다. 즉, 분극 P 와 전계 E 사이에 일차적인 선형관계가 있다고 가정할 때 $\epsilon = QE^2$ 이 되고 Q 를 전왜상수라 한다. 한편, Sn첨가 PZT (일명 PZST)의 경우 전계에 의해 강유전-상유전 상전이가 일어나고 이로 인해 0.7% 정도의 큰 변위 값도 얻어지고^{9,10)} 유기되는 변위의 양과 반전전계의 크기는 반강유전(AFE)상과 강유전(FE)상의 상안전성에 따라 달라진다.

한편, 완화형 강유전체에서 큐리온도 이하에서의 내부전왜변위는 격자내로 자발분극이 끼어들어오기 때문에 발달하게 되며 $\epsilon_s = Q'P_s^2$ 이 성립하게 된다. 따라서 완화형 강유전체에서 높은 전왜변위가 얻어지게 되며 이는 전계를 가하면 이미 존재해 있던 미소분역이 정렬하고 성장하여 이같은 현상이 일어난다고 생각되어지고 있다. 분극의 가역적인 반응에 따른 전계유기변위는 내부전왜변위 ϵ_s 의 크기에 따라 뿐만 아니라 분극반전의 난이도와 반전되는 분역의 형태에도 따르게 된다. 180° 분역에 의한 분극반전에 의해서는 큰 변위가 유기되지 않으나 ($\epsilon_s = \sim 10^{-4}$) 180° 분역이 아닌 능면정에서의 71° 또는 109° 분역 및 정방정에서의 90° 분역은 매우 큰 변위를 일으키게 한다.

본 연구에서는 완화형 강유전체의 변성시에 수반되는 미세구조적인 변화인 미소분역의 성장 또는 소멸기구⁶⁻⁸⁾를 새로운 강유전재료의 설계개념으로 이용하고자 하였다. 그 예로서 PMN을 $PbTiO_3$ 와 고용체화시키고 MPB영역의 조성을 기준으로 삼았다. PMN에 $PbTiO_3$ 를 고용시키게 되면 완화형 특성이 약해지고 양쪽의 결정형 고용체의 혼합비에 따라 장거리 질서 구조를 갖는 강유전체로 부터 극성 미소분역을 갖는 완화형 강유전체 상태까지의 일련의 분역형(domain-like) 상전이가 발생한다¹¹⁾. 능면정과 정방정 사이의 상전이 영역인 MPB 조성영역에 대해서 A 위치 양이온의 일부를 La으로 치환하여 높은 유전율, 낮은 히스테리시스 특성, 높은 전계유기 특성을 갖는 물질을 합성하고자 하였다.

2. 실험 방법

쿨롬바이트(columbite)법¹²⁾에 의해 $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$ (PMN-PT $(1-x)/x$) 고용체를 합성하였다. 먼저 $MgNb_2O_6$ 를 합성하고 이에 대해 PbO를 과잉 첨가하여 불밀에 의해 분쇄혼합 후 하소하였다. 불밀시 불은 YSZ를 사용하였고 불자로는 나일론제 병을 사용하였으며 미디어로는 이소프로필알코올을 사용하였다. MgO와 Nb_2O_5 를 몰비 1 : 1로 무게를 단 후 24시간 동안 불밀하여

혼합분산된 슬러리를 얻었고 이 슬러리를 비이커로 옮겨 건조하였고 이를 알루미늄 도가니에 옮겨서 $1100^\circ C$ 에서 4시간 동안 공기중 하소 하였다. 이렇게 얻어진 $MgNb_2O_6$ 1몰에 PbO 3.06몰의 비율로 무게를 달아 같은 방법으로 불밀 후 건조하고 이를 다시 $800^\circ C$ 에서 4시간 동안 공기중 하소 하여 PMN 분말을 합성하였다. 다음에 PbO에 TiO_2 를 몰비 1.02 : 1로 무게를 단 후 불밀링 후 $800^\circ C$ 에서 4시간 동안 공기중 하소하여 $PbTiO_3$ 분말을 합성하였다.

이상과 같이 합성된 PMN에 $PbTiO_3$ 를 소정의 몰비($(1-x)PMN-xPT$)로 취하여 위와 마찬가지로 방법으로 분말을 합성하였고 하소조건도 $800^\circ C$ 에서 4시간으로 하였다. 이 중에서 $x=0.10, 0.20, 0.35, 0.40$ 등의 조성을 취하였고 MPB 조성인 $x=0.35$ 의 조성에 대해 Pb의 일부를 La으로 치환하였다. 사용한 시약은 Alfa Chemical의 Puratronic으로 모두 99.99% 이상의 순도이다. 성형성을 좋게하기 위해 카보박스를 바인더로 첨가하였다. 성형에는 $D=11.80mm$ 의 원통형 몰드를 사용하였고 25kPsi의 정수압을 가해 디스크형의 시편을 만들었다. 소결은 이중도가니를 사용하여 동일한 분말분위기 중에서 소성시켰다. 바인더는 $550^\circ C$ 에서 1시간 동안 공기중 가열하여 태워버렸고 모든 조성에 대한 최적소성온도는 $1250\sim 1275^\circ C$ 였다. 소성된 시편을 절단하고 연마하여 약 1mm의 두께의 원판형태로 만들고 잔류응력을 제거키 위해 $650^\circ C$ 로 1시간 동안 열처리한 후 초음파세척하여 측정시료로 삼았다. 전극으로는 스퍼터링에 의한 금전극을 입혀 사용하였다.

La 치환 PLMN-PT($y/65/35$)는 치환량(y)을 0, 1, 3, 5, 7, 10, 20at% 등으로 하였다. La의 치환방식은 PMN-LMN의 고용체반응에 따른 비율에 의해 혼합하였다. 여기서 LMN은 $La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ 를 뜻한다. LMN 분말합성에도 쿨롬바이트법을 기본으로 하여 제조하였고 이때 B 위치 원소인 Mg_2NbO_4 를 먼저 합성하였다. Mg_2NbO_4 에 $3/2La_2O_3$ 를 불밀혼합 후 건조 및 하소하여 LMN분말을 합성하였다. 0.65PMN-0.35PT의 MPB조성에 대해 PMN의 일부를 y-LMN으로 치환하는 방식으로 하여 하전밸런스를 맞추어 가면서 첨가하였고 이 경우에도 분말합성 및 소결체 제조조건과 방법은 위의 PMN-PT의 경우와 같다.

이상의 분말합성에서 사용되는 PbO, MgO, Nb_2O_5 , TiO_2 , La_2O_3 등의 시약은 모두 함량을 정확하게 결정하여 사용하였다. 특히, MgO 및 La_2O_3 는 시약상태로 바로 제공된 것이라 하더라도 상당량의 흡착수 및 탄산분을 포함하게 된다. 모든 시약은 강열감량에 의해 감량분을 보정하여 데시터이터에 보관해 사용하였다. 본 실험에서는 Pb계 페로프스카이트 물질인 완화형 강유전체에서의 양이온 비가 유전물성에 큰 영향을 미치는 점을 중시하여 합성조건을 동일한 조건으로 유지키 위해 다량의 $MgNb_2O_6$ 를 최적조건으로 합성하였고 동일한 $MgNb_2O_6$ 모분말에 기초를 두고 PMN-PT, PLMN-PT 등으로의 합성을 하여 나갔다.

유전율은 HP4284A LCR 미터를 사용하여 측정하였다. 측정 주파수 범위는 $20 - 10^6$ Hz이다. 측정시 냉매로서 액체 질소를 사용하는 디지털 제어 온도 챔버(Delta Design

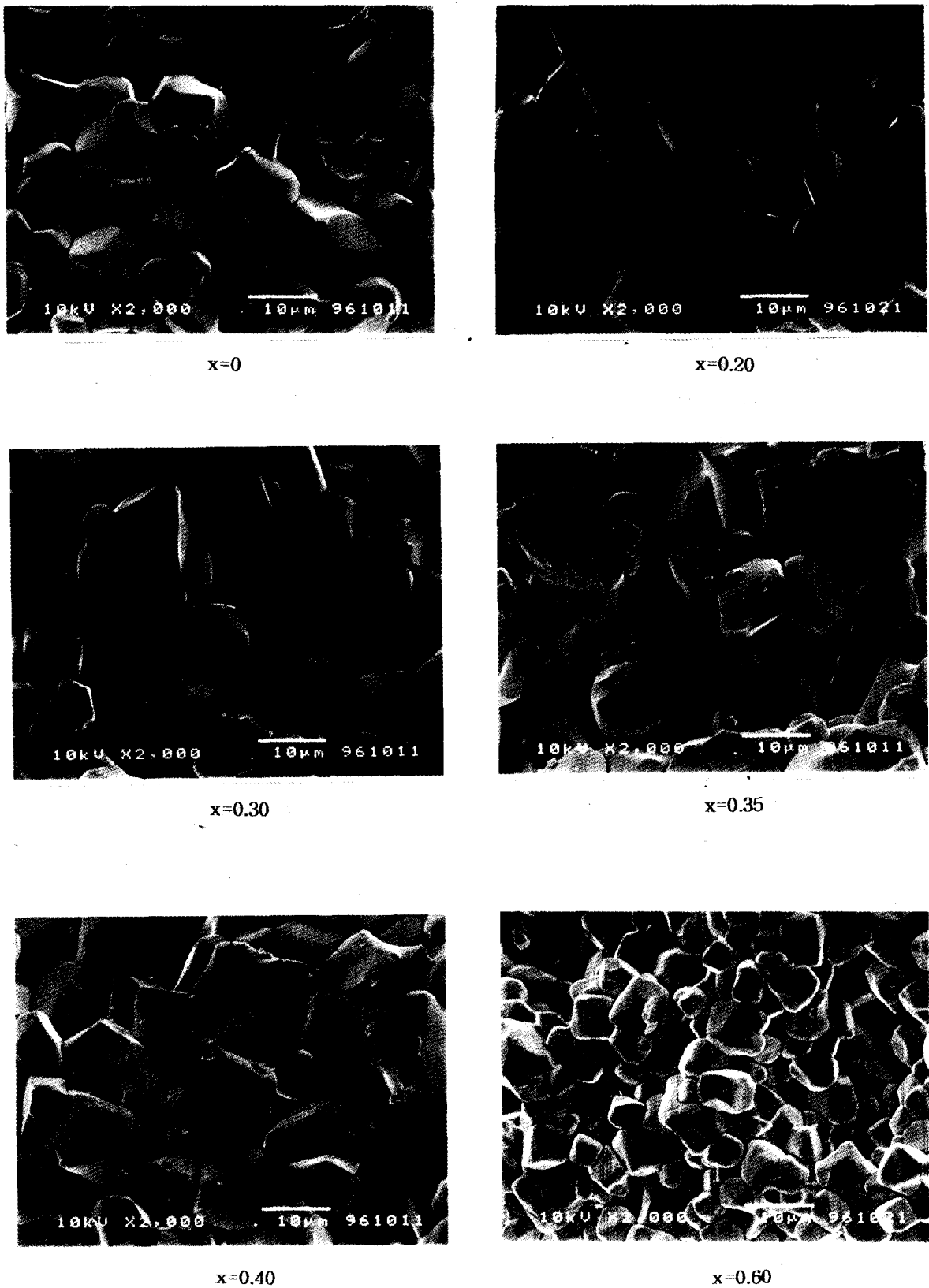


Fig. 1. SEM micrographs of $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ($x=0, 0.20, 0.30, 0.35, 0.40, 0.60$).

9023)를 사용하였고 측정온도범위는 $-180\sim 250^{\circ}\text{C}$ 범위이다. 온도측정에는 HP34401 멀티미터를 사용하였고 백금 열전대를 시료표면에 접촉하여 측정하였다. 냉각중의 유전

물성을 측정하여 데이터로 삼았고 냉각속도는 분당 4°C 로 하였다.

전장에 의한 분극(P-E)특성은 Sawyer-Tower 회로를

사용하여 측정하였고 이때의 측정주파수는 1Hz로 하였다. 차동트랜스(LVDT)를 이용하여 주파수 1Hz에서 시료의 횡방향 변위(ϵ)를 측정하였다. 전계유기 분극특성 및 변위 특성이 동시에 측정되었고 주파수인가에는 Stanford SR850 Lock-In Amplifier를 사용하였고 개인용 컴퓨터를 이용해 데이터를 수집하였다.

3. 결과 및 고찰

유전율-온도 특성

PMN-PT계 고용체

그림 1의 전자현미경(SEM)상을 살펴보면 (1-x)PMN-xPT계 고용체의 경우 x=0.40까지는 입자의 크기변화가 그리 크지 않으나 x=0.60에서는 급격히 입자 크기가 작아짐을 알 수 있다.

그림 2는 PMN의 유전율 및 유전손실의 주파수에 따른 온도의존성을 보여주고 있다. 일반적으로 PMN은 제조변수에 따른 물성변화가 매우 큰 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 최적의 제조조건을 찾기 위하여 위의 콜롬바이트법에 의해 분말을 합성할 때 Mg:Nb=1:2의 B위치 양이온간의 몰비를 정확하게 유지하고자 하였다. 즉, 이들 몰비를 정확히 유지하기 위해서는 우선 시약중의 MgO와 Nb₂O₅의 함량을 엄밀하게 결정해 두어야 한다. MgO의 경우 시약상태에서 거의 8~13wt% 정도의 수분 내지는 탄산분을 포함하게 된다. 사용중에도 무게변화가 일어나기 쉽기 때문에 데시케이터 중에 보관하여 사용하였다. 그리고, Nb₂O₅의 경우에도 시약을 1000°C로 1시간 열처리할 때 0.2wt% 정도의 감량이 확인되었다. 한편, 이들 시약 중의 양이온 함량을 정확히 결정해 둔 후에도 무게측정에 세심한 주의가 기울일 필요가 있다.

실제로 초기의 실험로트 중에서 PMN으로 소성한 뒤의 유전율 데이터에 큰 변동을 보여주었다. 그림 3에서의 경우에서 보듯이 PMN의 전계유기분극값이 (MgO+Nb₂O₅)

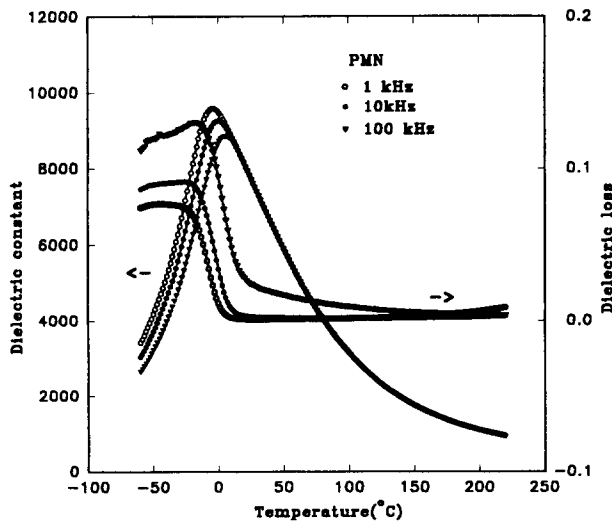


Fig. 2. Dielectric constant(A) and dissipation factor(B) vs temperature at 1kHz, 10kHz and 100kHz for PMN.

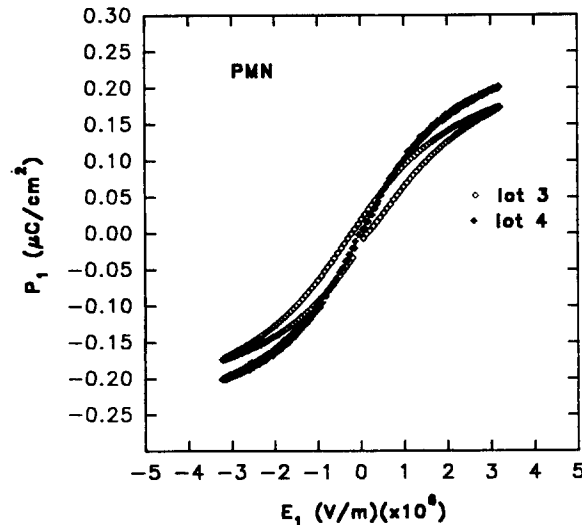
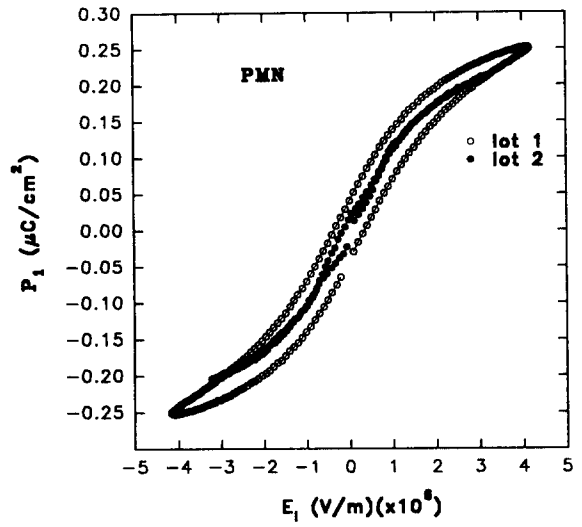
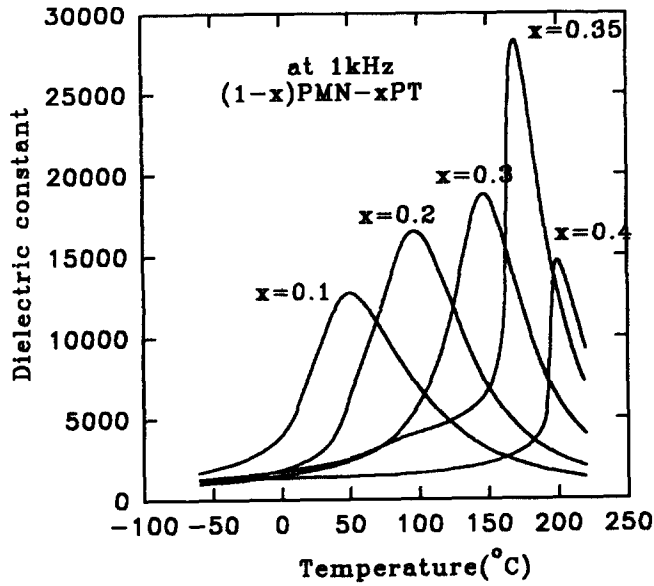


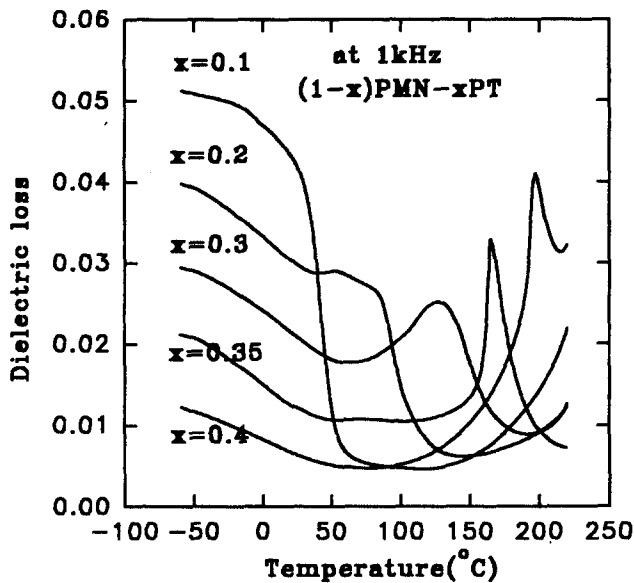
Fig. 3. Electrically-induced polarization for PMN.

로트에 따라 큰 변화를 보여주고 있다. 동일 로트의 MgNb₂O₆에서 만들어진 PMN 시료에서는 주어진 소성조건이 같으면 각 소성로트에 대해 재현성 있는 데이터를 보여주었다. 한편, MgNb₂O₆에 대해 Pb를 1.02의 과잉양으로 가하게 되는 데 이는 소성 중 Pb가 휘발되는 양을 보상하기 위함이다. 그리고, 이때의 Pb 함량의 정확도가 PMN의 유전물성에 그다지 민감하게 영향을 미치지 않는 것도 확인하였다.

이상의 사실은 기존에 이미 알려져 있듯이 완화형 강유전체 PMN에서 B위치 양이온 간의 양이온 비가 유전물성에 크게 영향을 주고 있음과 일치하는 한편 제조변수의 원인이 주로 B위치 양이온의 혼합비율의 정확도에 의존함을 알 수 있다. 한편, Viehland¹³⁾에 따르면 PMN의 질서구조영역과 무질서구조영역 간의 하전차이를 나타내기 위해 질서영역에 대한 화학조성을 Pb[(Mg_{2+δ/3}Nb_{1-δ/3})_{1/2}Nb_{1/2}]O₃로 표현하고 이때 δ 값은 1-2at%에 불과하다고 주장하고 있다. 그리고, 이는 그동안 TEM 관찰로부터 이론적으로 제안되어 오던 국부적인 영역에서의 Mg:Nb=1:1과는 매우 큰 차이를 보이고 있다. B위치의 1:2 구조 완화형



(A)



(B)

Fig. 4. Dielectric constant(A) and dissipation factor(B) vs temperature at 1kHz for $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ compositions ($x=0.10, 0.20, 0.30, 0.35, 0.40$).

강유전체인 PMN에서의 질서-무질서 상전이가 B위치의 양이온비가 1 : 1 구조인 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ [PST]에 비해 극히 둔감하다고 알려져 있고 이때의 무질서 상태는 온도의 관점에서 상당히 준안정 내지 안정상태로서 상전이 온도 근처에서도 쉽게 질서구조로 바뀌지 않는 것으로 알려져 있다. 이때의 질서-무질서에 대한 국부적인 조성변화가 1-2at% 밖에 안되는 미량의 변화인 점을 감안하면 애초에 MgNb_2O_6 를 합성할 때의 무게오차가 매우 적게 제어되어야 함을 알 수 있다.

그림 4는 PMN-PT계 고용체의 유전율-온도 변화를 보여주고 있다. PT의 함량이 증가함에 따라서 상전이온도가 증가하고 있고 유전율의 온도에 따른 완만성(Diffusivity)

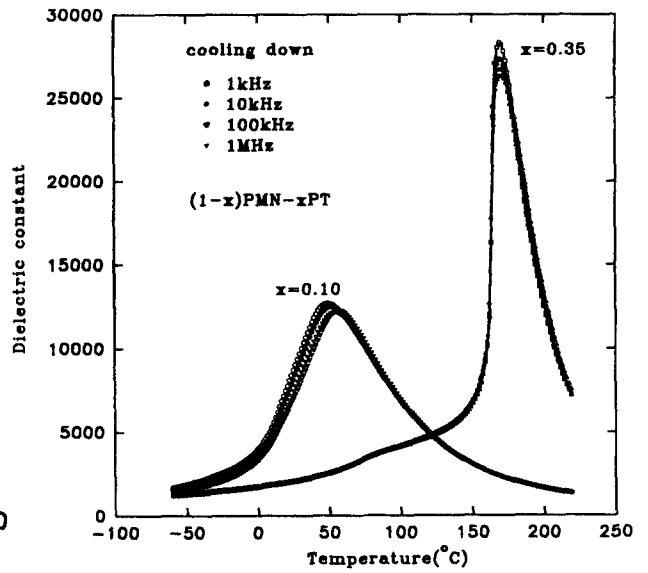


Fig. 5. Dielectric dispersion with frequency change for $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ compositions ($x=0.10, 0.35$).

이 PT의 함량증가에 비례해 적어지고 있음을 보여주고 있다. 즉, PT 함량이 낮은 PMN-PT계에서는 강한 완화형 강유전체 특성을 보여주다가 PT의 함량이 증가함에 따라서 DPT(Diffused Phase Transition) 특성이 억제되는 방향으로 옮겨가고 있다. 그리고, 유전율 최대값은 PT함량의 증가에 따라 $x=0.35$ 까지 증가하다가 이후 감소하는 양상을 보여주고 있다. 여기서 $x=0.35$ 는 MPB 조성에 가까운 조성으로서 능면정구조에서 정방정구조로의 상전이가 일어나는 영역이다. Viehland, Dai 및 Kim^{8,10,11)} 등에 의한 완화형 강유전체-강유전체 사이의 연속된 조직상전이 관계를 살펴보면 극성 미소분역의 형성 및 성장, 극성 미소분역의 질서화에 따른 주름(tweed)구조의 형성, 완화형 강유전체 특성에서 보통의 강유전체 특성으로의 전이, 보통의 마이크론 크기 분역의 형성 등으로 이어지는 연속적인 분역상전이 현상이 일어난다. 이는 PLZT($x/40/60$)에서의 고온에서의 냉각에 따른 상전이, PMN-PT에서의 PT고용량에 따른 상전이, PMN-PZ에서의 PZ함량에 따른 상전이 현상 등에 대한 TEM명시야상 관찰로부터 거의 동일한 현상이 확인되고 있다⁹⁾. Harmer^{5,16)} 등에 따르면 PMN에는 10~20nm크기의 질서화된 나노스케일의 미소분역(ordered microdomain)이 존재하고 이를 극성 미소분역이라 일컫는다. $x=0.10$ 인 경우 극성 미소분역이 ~50Å 정도로 성장하고 $x=0.20$ 에서는 분역이 더욱 커져 100Å~150Å 정도로 되고 조직이 불규칙해진다. MPB 조성에 이르면 주름구조가 나타나고 점차 주름이 성장하여 주름의 방향성 및 주기성이 확실해진다. 이것이 $x=0.40$ 에 이르면 보통의 정상적인 마이크론 크기의 강유전분역으로 나타나게 된다⁹⁾. 이같은 일련의 조직상전이 현상은 완화형 강유전체 특성과 정상적인 강유전체 특성간의 전이관계를 일반적으로 잘 설명해주고 있다. 여기서 $x=0.40$ 에서 마이크론 크기의 강유전분극이 존재함에도 유전율의 온도에 대한 DPT특성이 계속

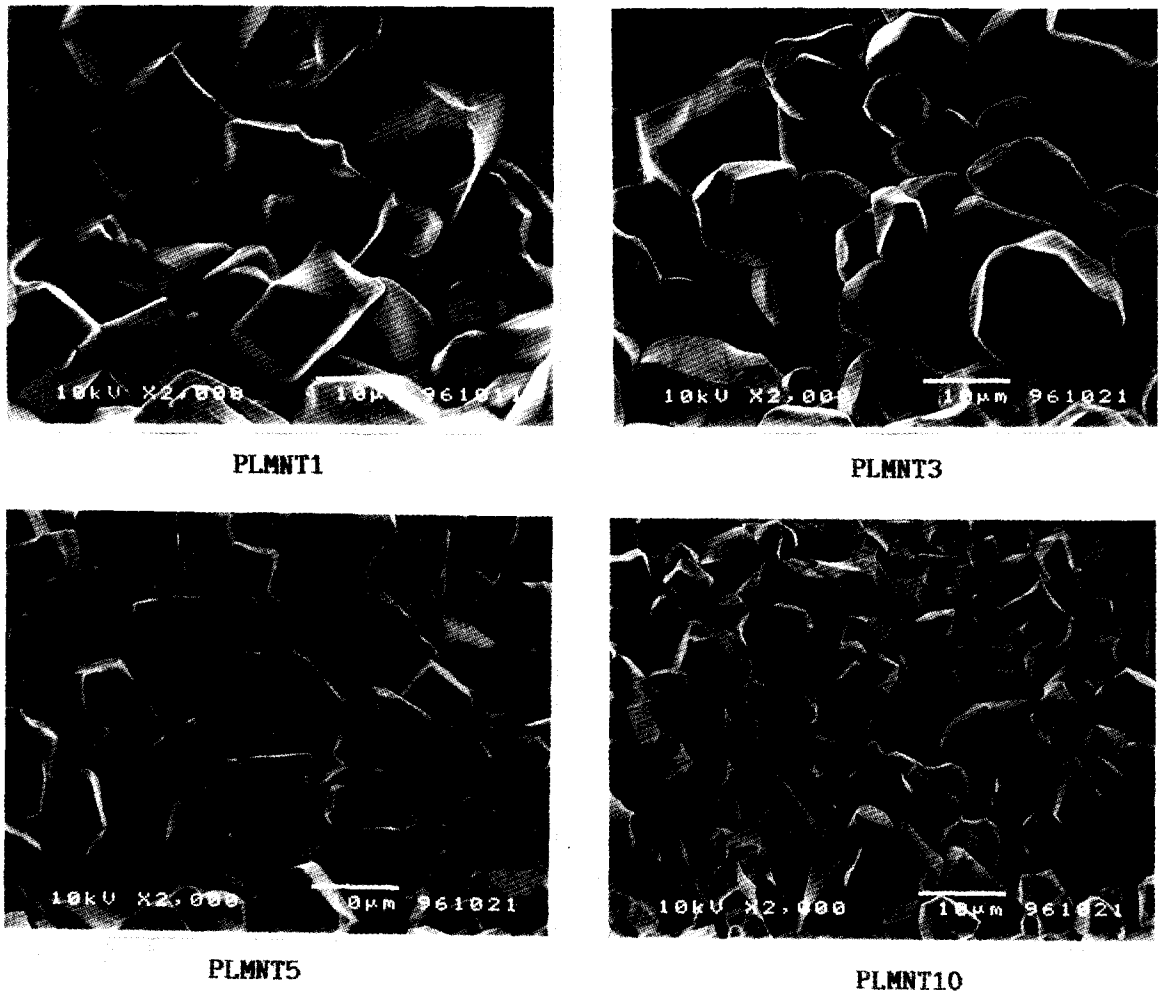


Fig. 6. SEM micrographs for various PLMN-PT $y/65/35$ compositions ($y = 1, 3, 5, 10$). PLMNT1 indicates PLMN-PT $1/65/35$.

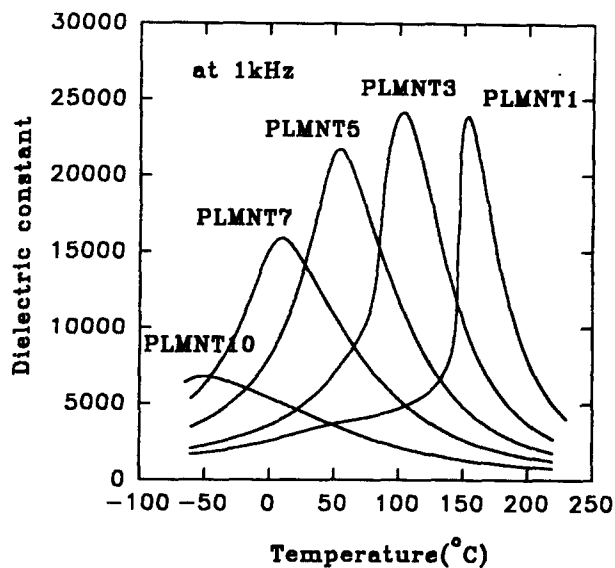
유지되고 있는 이유는 여전히 이들 분역이 정렬되어 있지 못하고 구조적으로 불규칙 상태에 있기 때문으로 생각된다. 한편, 그림 4(B)에서 손실계수의 온도의존성을 보면 PT 함량의 증가에 따라 손실피크가 나타나는 온도가 고온쪽으로 옮겨가고 있으며 유전율-온도특성에서의 평균피크온도의 추이와 같은 경향을 보여주고 있다. 그리고 50°C 이하의 저온부에서 손실량이 PT 함량증가에 비해 감소해 나가 0.05에서 0.01까지 변화하고 있다.

주파수에 따른 분산특성(그림 5)을 보면 완화형 강유전체의 대표적인 특징인 전이온도 이하에서의 분산특성을 보이다가 PT 함량이 증가해 $x=0.40$ 에 이르면 전이온도이상에서의 주파수분산특성이 강해지고 있어 강유전적인 특성이 강해지고 있음을 보여주고 있다.

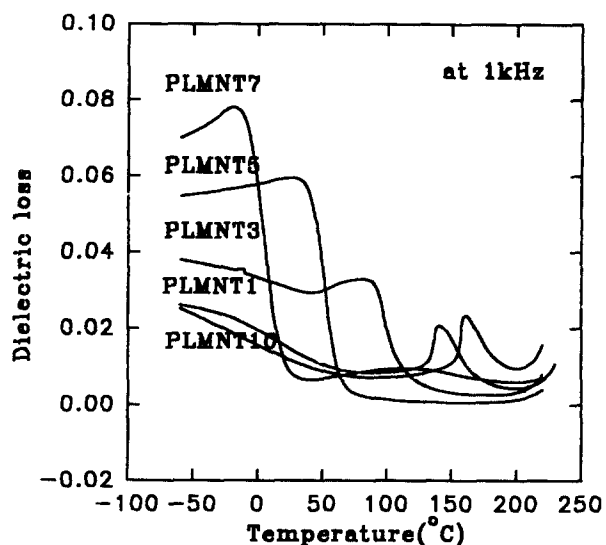
PLMN-PT계 고용체

MPB 조성의 PMN-PT에서 Pb 대신 La를 치환한 PLMN-PT계의 La이 증가함에 따라서 입자크기가 조금씩 작아지고 있음을 알 수 있다(그림 6). 그림 7(A)를 보면 La 함량의 증가에 따라서 유전율값의 최대값이 저온부로 옮겨가고 있으며 유전율 최대값이 점차 감소해가고 있음을 알 수 있다. 그리고, 유전율의 온도에 대한 DPT 특성이 La의 치환량이 증가함에 따라 점차 커지고 있어 MPB 조성에서

의 강유전 특성이 점차 완화형 강유전체 특성으로 변화해가고 있음을 보여주고 있다. 실제로 주파수에 따른 분산특성을 보아도 MPB 조성에서는 전이온도 이하에서의 주파수에 따른 분산특성이 거의 없다가 La의 함량증가에 따라 전이온도 이하에서의 분산특성이 점차 넓어져가고 있음을 알 수 있다(그림 8). 한편, 그림 7(B)의 손실계수-온도관계를 보면 La의 첨가량에 비례하여 손실계수가 증가하고 있음을 알 수 있다. 이같이 La에 의한 손실계수증가 요인은 PLZT ($y/65/35$)의 경우에서 La의 첨가로 손실이 증가하고 있는 현상과 유사하며 이는 Pb를 이종원자가인 Na^+ , K^+ 또는 La^{3+} 등으로 치환할 때 강유전상의 장거리주기가 약해지기 때문으로 설명되고 있다. 즉, 이들 이종원자가 원소는 BO_6 팔면체배위 사이의 결합을 약하게 만들게 되기 때문이다⁷⁾. 반면, Pb를 Ba 또는 Sr 등의 동종원자가로 치환할 때는 손실계수가 매우 낮게 유지된다. PLZT에서는 La의 첨가로 급냉되는 불순물이 상당량 유도되고 이는 상유전-강유전 상전이를 파괴하여 분역구조를 깨뜨려버리는 결과를 얻게 된다. 손실계수에 대한 치환효과는 위의 조직상전이 현상과는 별개의 현상으로서 Pb를 Ba으로 치환한 경우 위에서 기술한 바와 같이 주름구조에서 분극성 나노분역구조로 이어지는 일련의 분역의 조직상전이현상이 일어나지만



(A)



(B)

Fig. 7. Dielectric constant(A) and Dissipation factor(B) vs temperature at 1kHz for various PLMN-PT y/65/35 compositions (y=1, 3, 5, 7, 10).

손실계수는 매우 작은 값을 유지하게 된다.

PLMN-PT계의 경우에서도 PMN-PT계에서와 거의 같은 원리로 분역상전이 현상이 확인되고 있다^{8,14)}. 즉, PLMN-PT계에서 y=0일때는 주름(tweed)사이의 규칙성 및 주기성(<001>방향)이 강하게 존재하다가 y=1에서는 주름구조가 불규칙해져서 주름이 구부러져 나타난다. y=5에 이르면 주름구조가 매우 작아지고 불규칙해지며 극성의 미소분역으로 일부 분해되어 공존하게 된다. 그리고, y=7에 이르면 극성 미소분역 만이 존재케 되고 미소분역의 크기가 점차 작아져 완화형 특성이 매우 강해지게 된다. 이같이 첨가물에 의해 미소분역 구조의 변화가 일어나고 이는 바로 PLMN-PT계 조성물의 유전율-온도 특성 및 유전분산 특성의 발현과 관련지어 생각할 수 있다.

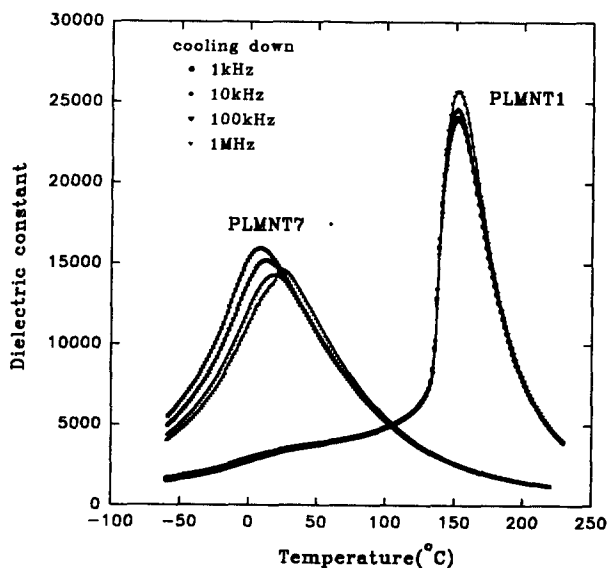


Fig. 8. Dielectric dispersion with frequency change for various PLMN-PT y/65/35 compositions (y=1, 7).

전계유기변위와 분극기구

PMN-PT계 고용체

그림 9 및 10은 각각 PMN-PT계 고용체의 전계유기 분극특성 및 전계유기변위를 보여주고 있다. 분극최대치, 잔류분극, 변위의 최대치, 잔류변위가 MPB조성까지는 PT함량증가에 따라 증가해가고 있으며 이후 x=0.40에서 급격히 감소하고 있다. 전계유기분극의 히스테리시스 특성이 PT함량의 증가에 따라 강해져서 MPB조성에서 최대값을 보이고 있다. 앞의 설명에서 예로 든바와 같이 x=0.10, 0.20에서는 분극의 반전이 극성 미소분역에 의해 일어나고 x=0.30, 0.35, 0.40 등에서는 주름구조에 의해 발생하며 x>0.60 이상에서는 마이크로크기의 강유전분역에 의해 일어난다고 생각된다. MPB조성인 x=0.35에서는 완화형 특성이 강한 PMN에서의 극성 미소분역이 거의 없어지고 방향성이 강한 주름구조가 나타나게 되는 영역이다. 한편, MPB영역에서 전계유기변위 값도 최대값($\sim 2.5 \times 10^{-3}$)을 보이고 있다.

완화형 강유전체의 거시적 특성을 설명하는 데 있어서 Cross¹¹⁾ 등은 극성 미소분역이 열적으로 활성화되어 분극의 가역성을 보이기 때문에 유전율의 완화특성(relaxation)이 일어난다고 하였다. PMN의 경우 전이온도 이하로 천천히 냉각할 때 미소분역의 크기가 10nm정도이고 급냉하면 3nm크기의 아주 작은 극성 분역이 된다. 이들 분역은 무전계하에서 냉각할 때 미소분역들이 나노미터 크기 영역에서의 조성변동을 나타내고 B위치에서 Mg²⁺ 이온과 Nb⁵⁺ 이온 사이의 1:1질서화가 일어난다. 질서화된 극성의 미소분역과 무질서한 매트릭스의 혼합체로 존재케 된다. 이들 질서화된 미소분역의 다이폴이 열적으로 요동케 된다. 이같이 질서화된 미소분역(2~5nm)들이 음의 전하를 띠게 되어 무질서한 내부전계의 원인으로 작용하며 질서화된 미소분역의 크기는 장시간 어닐링해도 커지지 않는 준안정 내지

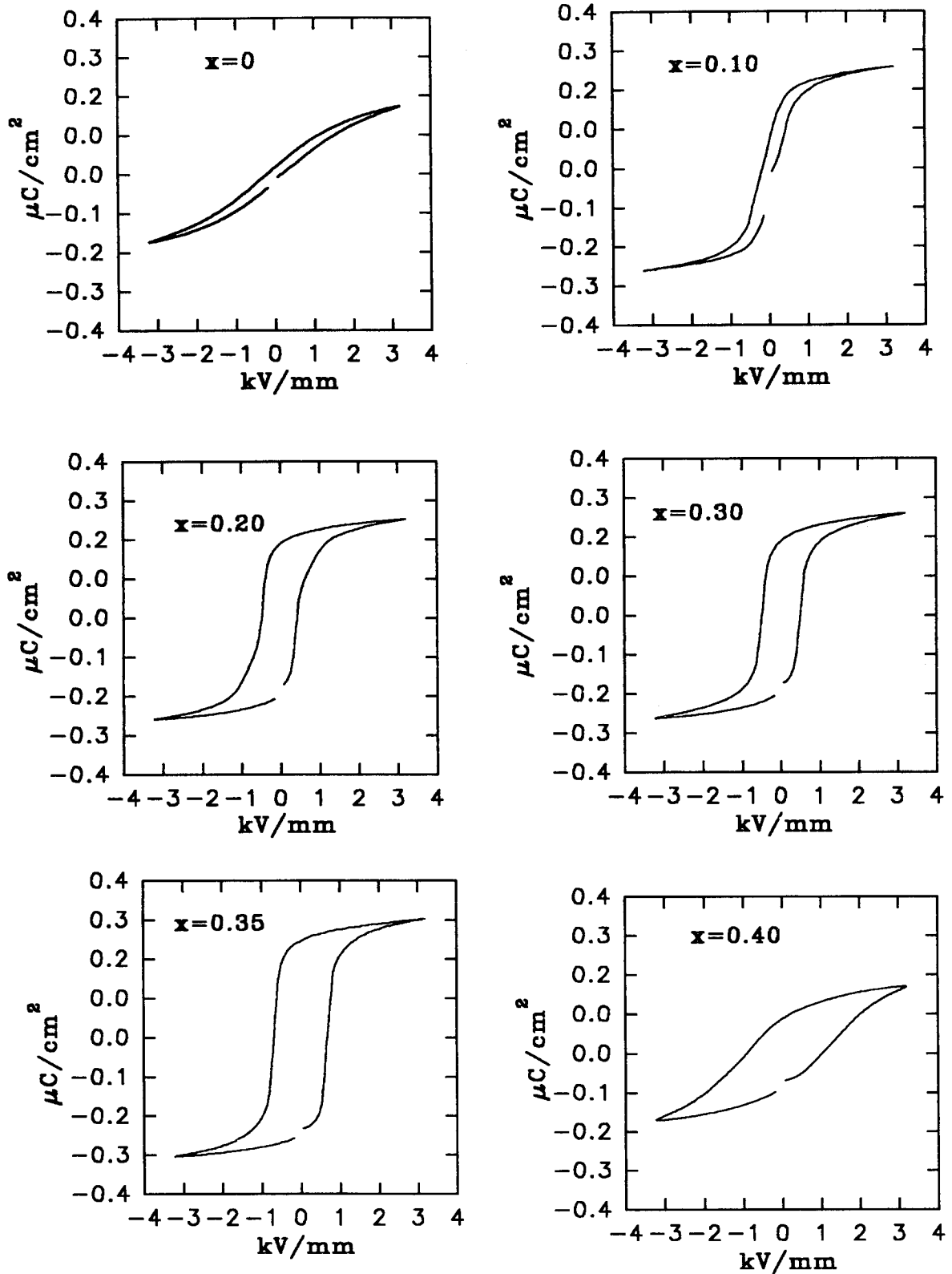


Fig. 9. Electrically-induced polarization for $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ compositions ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.35, 0.40$)

안정한 상태를 보이게 된다.

전이온도 이하의 저온으로 냉각함에 따라 분극의 요동이 포겔-풀처(Vogel-Fulcher)형 냉각과정을 거쳐 유리형 특성을 갖는 장수명의 준안정 상태로 된다¹⁷⁾. 분극의 요동이 적어지면 유전성, 탄성, 전기기계적 성질에 비선형성이 커

지게 된다. 즉, 완화형 강유전체에는 외부전계를 가하지 않는 한 압전성이 나타나지 않고 격자에 대한 분극의 강한 전 왜결합($\epsilon_{ij} = Q_{ijk}P_kP_l$) 특성만을 갖는다¹⁸⁾. 반면, 전계를 가하면 압전성($\epsilon_{ij} = d_{ijk}E_k$)이 유기되는 데 직류전계에 대해 강한 비선형성을 보이고 이 비선형성의 원인은 직류전계

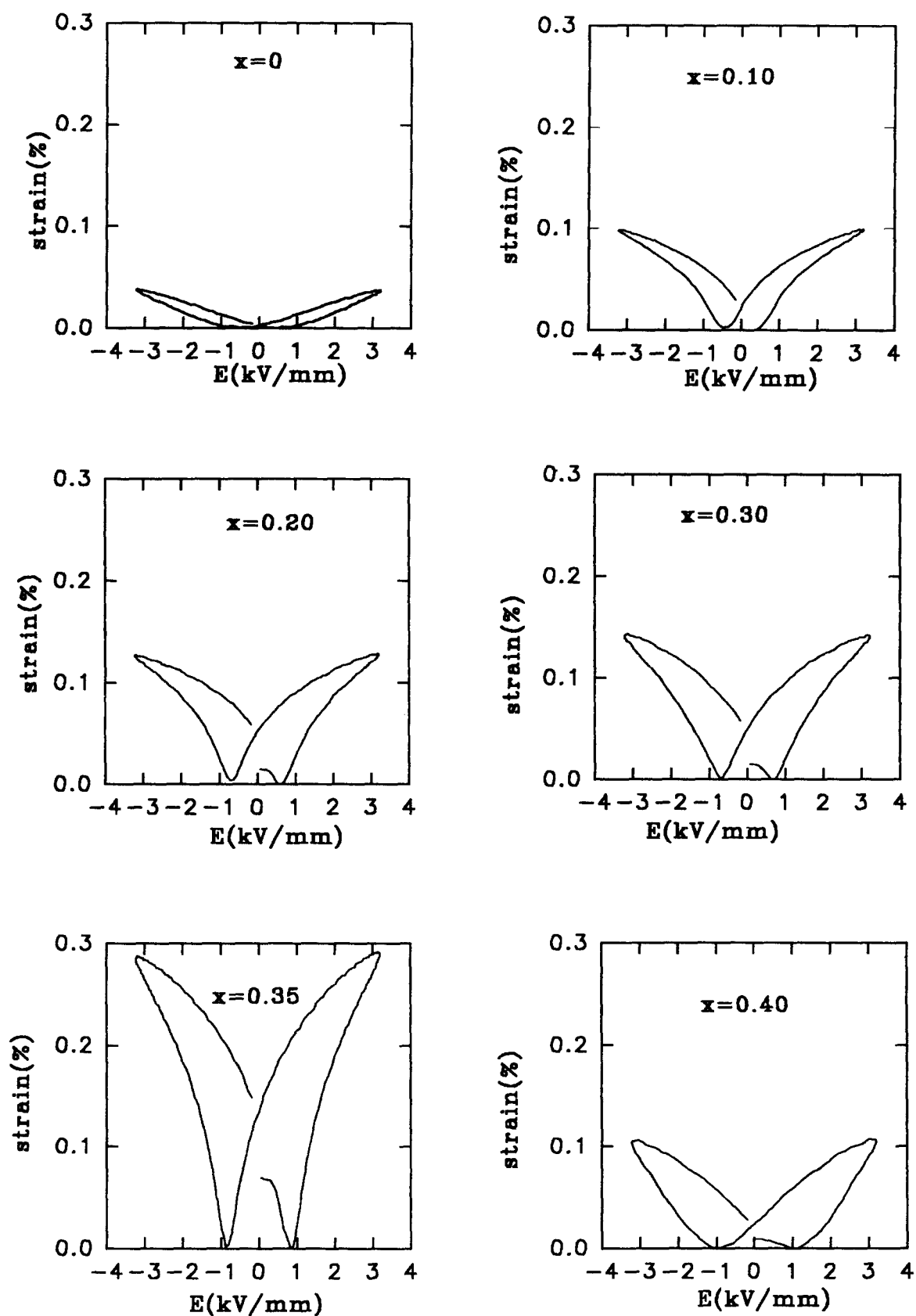


Fig. 10. Electrically-induced strain for (1-x)PMN-xPT composition (x=0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.35, 0.40)

에 의해 극성 미소분역의 정렬이 유도되어 유리형 특성이 없어지기 때문인 것으로 생각되고 있다. $\epsilon_{max}(30\text{kV/cm})$ 값이 x=0.35까지 계속 증가하다가 이후 급격히 감소한다.

반면 $P_{max}(30\text{kV/cm})$ 는 x=0.35까지 거의 변하지 않고 일정한 값을 보이고 있다. 즉, ϵ_{max} 는 조성의존성이 매우 강하고 P_{max} 는 그렇지 않음을 나타내고 있다. 이러한 결과는

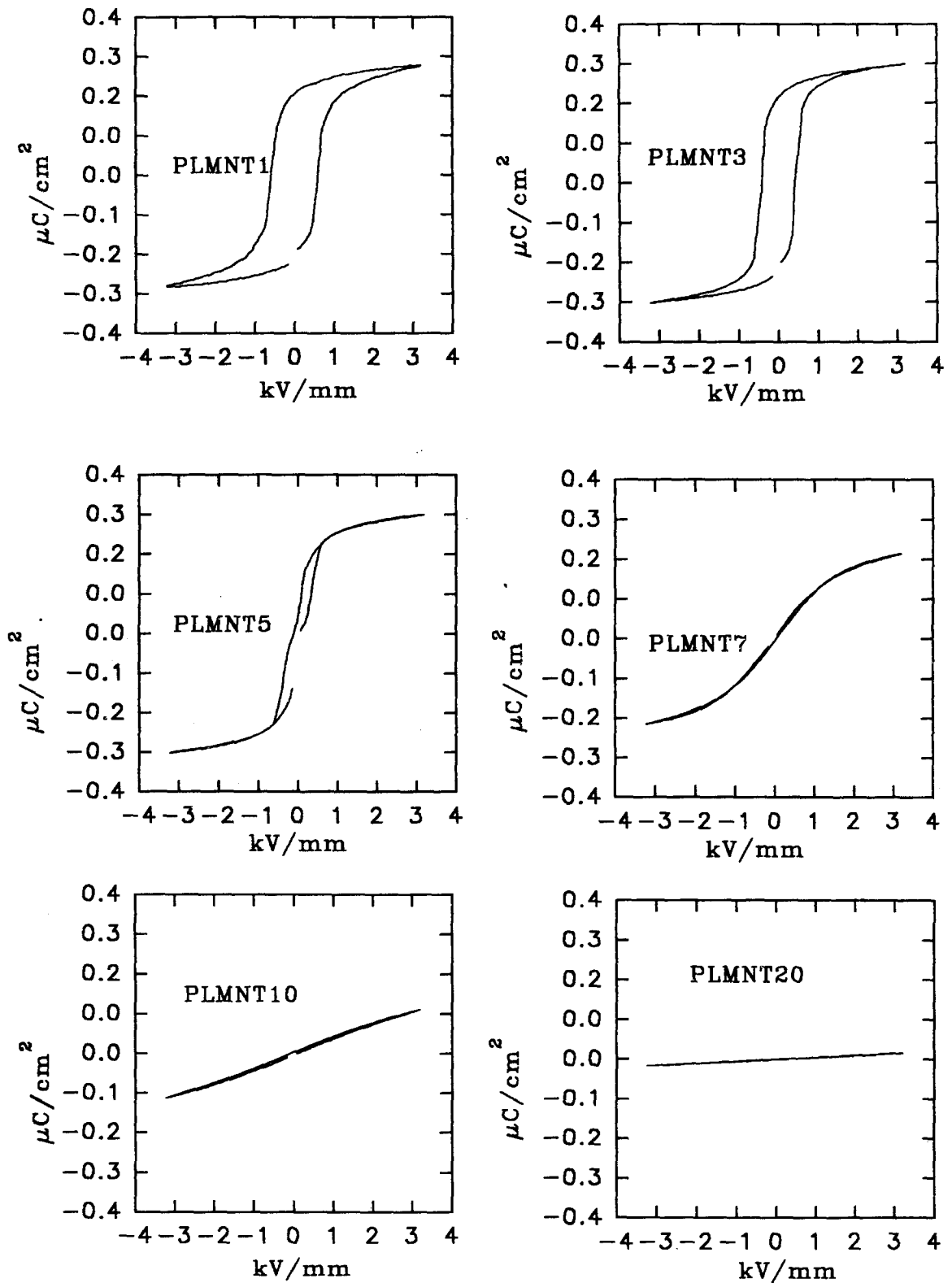


Fig. 11. Electrically-induced polarization for various PLMN-PT $y/65/35$ compositions ($y=1, 3, 5, 7, 10, 20$)

유효 Q_{ijk} 이 평균조성에 강하게 의존함을 보여준다. 즉, MPB 조성영역에서의 유효 Q_{ijk} 이 전계유기에 의해 크게 영향을 받고 이는 바로 상공존에 의함을 의미한다. 즉, MPB조성에서의 주름구조가 큰 변위를 발생시키는 데 기여하기 보다는 전계에 의한 상의 반전이 변위에 더 크게 기여하는 것으로 믿어진다.

PLMN-PT계 고응체

PMN의 액튜에이터 재료로서의 장점은 $\epsilon-E$ (변위-전계)의 히스테리시스 특성이 매우 적어 미소탐침자(micropositioner)로 사용하기에 적합하다는 점이고 단점으로는 전계유기변위의 값이 그다지 크지 않다는 점이다($\epsilon < 10^{-3}$). 즉, 높은 변위 및 낮은 히스테리시스 특성을 갖는 재료의

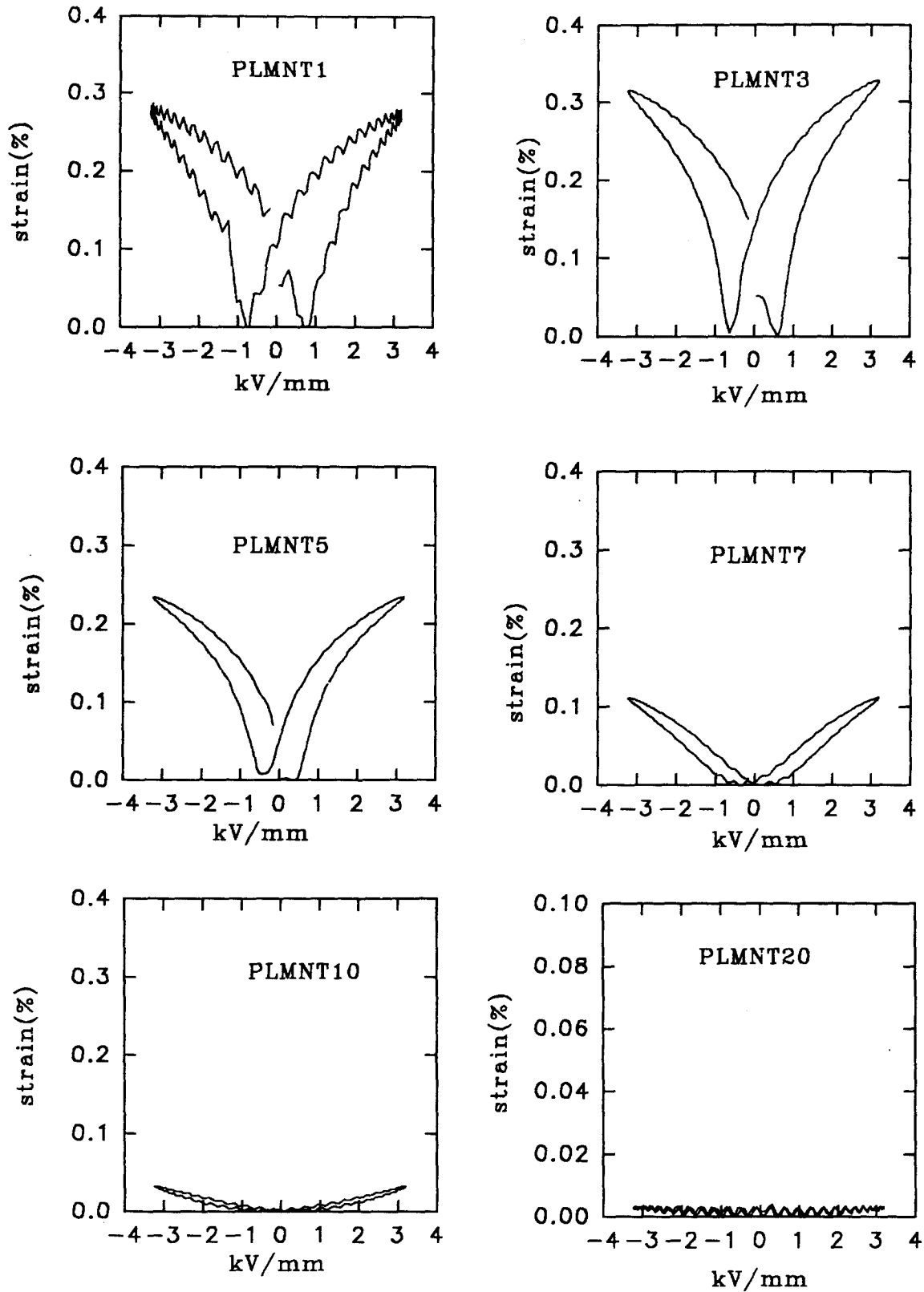


Fig. 12. Electrically-induced strain for various PLMN-PT y/65/35 compositions (y=1, 3, 5, 7, 10, 20)

개발이 바람직하다.

그림 11 및 12에는 각각 La의 함량에 따른 전계유기분극과 전계유기변위 특성을 보여주고 있다. 전계유기분극의 히스테리시스 정도는 La의 함량증가에 비례하여 감소해가고 있다. La=3at%에서는 히스테리시스 효과가 상당히

줄어들었고 전계유기에 의한 변위 ($\epsilon_{max} = \sim 3.0 \times 10^{-3}$)가 가장 크게 나타나는 효과를 보이고 있다. La=5at%에 이르러서는 히스테리시스 특성이 거의 없어지면서 전계유기 변위 값이 PMN-PT의 MPB조성에서의 값과 같은 $\sim 2.5 \times 10^{-3}$ 을 유지하고 있다. y=5까지는 최대분극값, 잔류분

극값, 최대변위, 잔류변위 등이 모두 증가하는 반면 이후에는 이들 값이 모두 감소해가고 있으며 $y=10$ 이상에서는 완화형 강유전체의 특성을 보여주고 있다.

La양이 비교적 적을 때($y=1\sim3$)는 $\epsilon_{\max}(30\text{KV/cm})$ 값이 크게 증가하면서 히스테리시스 특성이 조금씩 작아지고 있고 $y=5$ 에서는 히스테리시스 특성이 크게 감소했음을 알 수 있다. $y=5$ 조성에서 슬립(slim-loop)형의 이상적인 $\epsilon-E$ 특성을 보이지는 않지만 높은 변위 값을 보이면서 완화형 강유전체 특성도 어느정도 겸비하는 특징을 보이고 있다. 이후 La양을 증가시키면 변위 값이 크게 감소하고 있다. PMN-PT의 MPB조성에 La를 치환케 되면 주름구조 내에 불규칙성이 유도되어 전계에 의한 분극의 반전이 용이해져 큰 변위 값이 유기되고 히스테리시스가 감소하는 것으로 생각된다. La를 5at% 이상 첨가할 때 변위 값이 크게 감소하는 것은 위의 주름구조가 근본적으로 깨져 극성 미소분역의 분역상전이가 일어나기 때문인 것으로 믿어진다. 즉, 미소분역구조의 변화가 민감하게 전계유기 유전물성에 영향을 미치게 되는 것이다.

4. 결 론

PMN-PT의 능면정 및 정방정이 공존하는 MPB조성을 La변성시킴으로써 높은 전계유기 변위 특성, 높은 분해능을 갖춘 액츄에이터 재료의 조성을 찾아내었다. 이상의 사실로부터 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [PZN]-PT, $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [PSN]-PT 등의 Pb계 완화형 강유전체의 MPB조성에 대해 Pb의 일부를 La 혹은 Ba 등으로 변성시킬 때 높은 변위, 저 손실, 높은 분해능을 갖는 고성능 액츄에이터 재료의 개발이 기대되며 이같은 원리는 변성에 의한 분역 상전이 현상에 기초를 두어 설명되어질 수 있다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. L.E.Cross, *Ferroelectrics*, **76**, 241-67 (1987)
2. G.A.Smolenskii, *J.Phys.Soc.Jpn,Suppl.*, **28**, 26-37 (1970)
3. N.Setter and L.E.Cross, *J.Appl.Phys.*, **51**(8), 4356-60 (1980)
4. S.L.Swartz, T.R.Shrouf, W.A.Schulze and L.E.Cross, *J.Am.Ceram.Soc.*, **67**(5), 311-15 (1984)
5. Jie Chen, H.M.Chan and M.P.Harmer, *J.Am.Ceram.Soc.*, **72**(4), 593-98 (1989)
6. X.Dai, Z.Xu and D.Viehland, *J.Appl.Phys.*, **79**(2), 1021-26 (1996)
7. Qi Tan, Z.Xu, J.F. Li and D.Viehland, *J.Appl.Phys.*, **80**(10), 5866-74 (1996)
8. Z.Xu, M.C.Kim, J.F. Li and D.Viehland, *Philosophical Magazine A*, **74**(2), 395-406 (1996)
9. W.Pan, Q. Z.Ahang, Amar Bhalla, and L.E.Cross, *J. Am.Ceram.Soc.*, **72**(4), 571-78 (1989)
10. P.Yang, Ph.D. dissertation, The University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL, 1992
11. J.F. Li and D. Viehland, *J.Appl.Phys.*, **80**(6), 3451-56 (1996)
12. M.F.Yan, H.C.Ling and W.W.Rhodes, *J.Mater.Res.*, **4**(4), 930-44 (1989)
13. D.Viehland, J.F. Li, *J. Appl.Phys.*, **74**, 4121 (1993)
14. D.Viehland, M.C.Kim, Z. Xu and J.F. Li, *Appl.Phys. Lett.*, **67**(17), 2471-73(1995)
15. X.Dai, Z.Xu, J.F. Li and D.Viehland, *J.Appl.Phys.*, **79**(4), 2023-28 (1996)
16. H.M.Chan, M.P.Harmer, A.Bhaller, and L.E.Cross, (66-E-86) presented at the 88th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Chicago, IL, 1986
17. D.Viehland, M.Wuttig, and L.E.Cross, *J.Appl.Phys.*, **68**(6), 2916(1990)
18. K.Uchino, S.Nomura, L.Cross, S.Jang, and R. Newnham, *J.Appl.Phys.*, **51**, 1142 (1980)