

La 변성 Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃계 요업체의 유전특성

장 명 철

군산대학교 공과대학 재료공학과
(1999년 5월 21일 접수)

Dielectric Properties in La-modified Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃ Ceramics

Myung Chul Chang

Department of Materials Science and Engineering, Kunsan National University, Kunsan, Korea 573-701

(Received May 21, 1999)

초 록

Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃(PSN-PT 1-x/x)계 고용체에 대해 온도변화에 따른 유전을 변화와 유전분산에 관해 조사하였다. x 값이 커짐에 따라 상전이 온도가 직선적으로 비례하여 증가하였고 완화형 특성이 약해지고 정상 강유전특성이 강화됨을 보여주었다. MPB 조성인 PSN-PT (57.5/42.5)에 대해 Pb의 일부를 La로 변성시켜(La-PSN-PT y/57.5/42.5) 유전을 변화를 조사한 결과 최대유전율이 La 함량증가(y<7 wt%)에 비례하여 크게 증가하였고 정상 강유전체 특성이 강화되었다. La 첨가는 상전이온도를 증가시켰고 이는 La이 강유전체 특성을 나타내는 질서화된 분역구조를 안정화시키는 데 기여함을 나타내었다.

ABSTRACT

Dielectric properties of the Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃(PSN-PT (1-x)/x) solid solutions were measured. Phase transition between relaxor and normal ferroelectric states was confirmed for 0.40<x<0.50. The Curie temperature was linearly increased with increasing PbTiO₃ contents and the normal ferroelectric properties were strengthened with the increase of PbTiO₃ contents. Lanthanum was doped for the MPB composition of PSN-PT(57.5/42.5) and the dielectric properties were measured. The maximum dielectric constant was greatly increased with increasing La contents below 7 wt% and Curie temperature was increased with increasing La contents. The La-PSN-PT (57.5/42.5) composition showed 48,000 of the maximum dielectric constant. The introduction of La into PSN-PT(57.5/42.5) composition contributed to the formation of the normal ferroelectrics.

Key word : Relaxor, Ferroelectrics, PSN, PT

1. 서 론

완화형 강유전체(Ferroelectric Relaxor)^{1,2)}의 대표적인 조성물로는 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN)³⁻⁷⁾ 계의 1:2 질서형과 Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃(PSN)⁸⁻¹³⁾ 계의 1:1 질서형이 알려져 있다. 여기서 1:2 및 1:1 질서형이란 A(B₁B₀)O₃ 페로프스카이트 구조의 B₁ : B₀의 비를 일컫는 것으로서 1:2의 B 위치 양이온 비를 갖는 조성물은 B 위치 양이온들이 무질서한 구조를 갖기 쉽고 1:1의 B 위치 양이온 비를 갖는 조성물은 B 위치 양이온들이 규칙적인 질서구조를 갖기 쉽다는 점 때문에 이같이 분류하고 있다. B 위치이온의 규칙 혹은 불규칙적인 배열에 따라 완화형 강유전체의 유전특성에 큰 영향을 미치게 된다. 한편, PMN 같은 완화형 강유전체는 일반적으로 나노분역 구조를 갖게 되고 이 미세한 나노분역의 무질서한 배열이 마치 유리

와 같은(Glass-like) 비정질거동¹⁾을 보여 유전을 등이 온도에 따라 완만하게 변화하는 완화형 특성(DPT)을 보이는 원인으로 알려져 있다. 완화형 강유전체인 PMN¹⁴⁻¹⁵⁾ 혹은 PSN^{12,13)}에 강유전체인 PbTiO₃(PT) 혹은 반강유전체인 PbZrO₃(PZ) 등을 고용시키면 상전이 영역(MPB; Morphotropic Phase Boundary)을 중심으로 하여 완화형 강유전체로 부터 정상 강유전체(normal ferroelectrics)로의 상전이가 이루어진다. 이러한 경우 나노분역은 PT 혹은 PZ의 첨가에 따라 점차 분역크기가 커지고 마이크로 크기의 분역을 갖게 되면 정상적인 강유전체 특성을 갖게 된다^{14,15)} 그리고, 이 상전이 조성에 대해 Pb를 La, K, Na, Ba등으로 치환하여¹⁶⁾ 유전을, 분극값 및 변형을 등의 최대치를 기대하게 된다. 그리고, 이경우에도 La 등의 치환에 의한 질서화로 나노분역에서 마이크로 크기의 분역으로의 분역성장이 이루어지게 된다.¹⁶⁻²⁰⁾ 그리고, 1:1

형 완화형 강유전체인 PSN 및 PST에서 열처리 온도 및 속도를 변화시킴에 따라 완화형 특성에서 정상 강유전체적인 특성으로 변화시킬 수 있고, 이러한 경우에도 마찬가지로 나노분역에서 마이크론 크기의 분역으로 분역변화를 거치게 된다.^{8,10)}

이같이 페로프스카이트 구조의 완화형 강유전체 산화물을 변성시키는 개념에는 B 위치이온을 치환고용하는 경우와 A 위치이온인 Pb를 Ba으로 치환시키거나 혹은 PLZT에서와 같이 La 등으로 변성시키는 방법이 많이 쓰이고 있다 이미 발표되어 있는 La 변성 PMN-PT 및 La 변성 PMN-PZ가 주로 1:2 질서형의 완화형 강유전체의 개질을 목표로 한 것인 데 반해 본 연구에서는 1:1 질서형의 완화형 강유전체를 PT 및 La로 변성시켜 고유전율, 고분극치, 고변형율의 강유전체를 합성함을 목표로 하고 있다. 1:1 형 완화형 강유전체인 PSN(큐리온도 $T_c=90^\circ\text{C}$)은 PbTiO_3 ($T_c=460^\circ\text{C}$)와 PSN-PT 고용체를 형성하게 되고 PT \sim 42.5 mol%에서 MPB 영역을 갖는 것으로 알려져 있다.²⁰⁾ 이 MPB 조성에 대해 Pb 위치의 일부를 La로 변성시켜 유전물성을 조사하였다.

2. 실험방법

콜롬비이트(Columbite)법⁷⁾에 의해 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PSN-PT (1-x)/x) 고용체를 합성하였다. 몰비로 $\text{Sc}_2\text{O}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 1 : 1$ 이 되게 무게를 단후 이를 지르코니아블(YSZ) 및 이소프로필 알코올 등과 함께 볼자에 넣고 볼밀로 24시간 혼합한 후 비이커에 옮겨 핫스터터 위에서 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 1100°C 에서 12시간 동안 공기중 하소하면 $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{ScNbO}_4$ 반응에 의해 ScNbO_4 가 합성된다. 여기에 $2\text{PbO} : \text{ScNbO}_4 = 2.04 : 1$ 되게 Pb를 과잉첨가하여 불밀링한 후 건조하여 800°C 로 2시간 동안 공기 중 하소하여 PSN 분말을 합성하였다. 이렇게 합성된 PSN에 PbTiO_3 를 소정의 몰비(x)로 취하여 마찬가지로 방법으로 24시간 동안 불밀링한 후 건조하고 이를 다시 750°C 에서 5시간 동안 하소하여 PSN-PT분말을 합성하였다 이 중에서 $x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.70$ 등의 조성을 취하였고 표기는 각각 PSN, PSNT10, PSNT20, PSNT30, PSNT40, PSNT50, PSNT70 등으로 하였다. PSN-PT의 합성에 있어서 소결밀도를 높이기 위해 Nb_2O_5 의 첨가량을 0.5 mol% 과잉으로 첨가하였다.

La 치환 PSN-PT(La-PSN-PT y/57.5/42.5)는 치환량(y)을 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15 등으로 하였고 표기 방식은 PSNTLy(y=0, 1, 3, 5, 7, 10, 15)로 나타내었다. La의 치환방식은 MPB조성인 $\text{PSN}_{1-x}\text{PT}_x$ ($x=0.425$)의 Pb의 일부를 무게비로 치환토록 하였고 해당양의 La_2O_3 를 첨

가하여 불밀혼합한 후 800°C 로 2시간 동안 공기 중 하소하여 소결용 분말로 삼았다. PbO , Sc_2O_3 , Nb_2O_5 , La_2O_3 , TiO_2 등의 시약은 Alfa Chemical 사의 Puratronic (99.9%)을 사용하였다. 180 MPa의 정수압으로 성형하여 디스크형의 시편을 만들고 이를 바깥 쪽의 알루미늄 도가니 및 시편을 넣어두는 내부의 마그네시아 도가니로 이루어지는 이중도가니에 넣어 동일한 조성의 분말을 분위기 분말로 사용하여 $1275^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ 온도범위에서 공기중 소성시켰다.

XRD(Rigaku D/MAX2000)로 회절패턴을 구하여 상형성을 확인하였다. XRD 회절패턴 측정시 소결체를 분쇄하여 분말상태로 사용하였고 X선원으로는 Cu K α 선을 적용하였다. 미세조직 관찰을 위해 표면주사전자현미경(JEOL JXA-840A)을 이용하였으며 소결체의 파단면을 조사하였다. 소결된 시편을 커팅하고 연마하여 약 1 mm의 두께로 하고 잔류응력을 제거기 위해 650°C 로 1시간 동안 열처리한 후 초음파세척하고 스퍼터링으로 금전극을 입혀 측정시료로 삼았다. 유전율은 LCR 미터(HP 4284A)를 사용하여 20~106 Hz의 주파수 범위에서 측정하였다. 측정시 디지털제어 온도챔버(Delta Design 9023)를 사용하였고 측정온도범위는 $-180\sim 250^\circ\text{C}$ 범위이다. 온도는 멀티미터(HP34401A)를 이용하여 백급열전대를 시료표면에 접촉하여 측정하였다. 측정시 승온 및 냉각 속도는 분당 4°C 로 하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 상형성 및 미세조직

PSN-PT(1-x/x) 시료의 파단면에 관한 미세조직(Fig. 1)을 관찰해 보면 첨가량에 비례하여 입자크기가 조금씩 커지다가 MPB 조성($x=0.425$)을 지나 PSNT70에 이르면 입자가 아주 작아져 있다. PSN에서 입경이 $\sim 2.3 \mu\text{m}$ 정도 이던 것이 PSNT50에서는 $\sim 5.5 \mu\text{m}$ 까지 커지다가 PSNT70에서는 반대로 입자크기가 작아져 $\sim 1.5 \mu\text{m}$ 에 이르고 있다. 이는 PMN-PT 계에서 PMN에서 MPB영역까지는 입경이 커지다가 이후 PT 함량이 커질수록 입경이 작아지는 것과 마찬가지로의 경향을 보여주는 것이다.¹⁴⁾ 한편, La 도핑 PSNT(PSNTLy)에 관한 사진(Fig. 2)을 보면 La가 첨가되지 않은 PSNT(MPB 조성, $x=0.425$, $y=0$) 시료의 경우 입경이 $\sim 5 \mu\text{m}$ 이고 입내 파단면을 보여주고 있다. PSNT에 La이 소량 첨가됨에 따라 PSNTL1에서와 같이 입경이 $\sim 0.6 \mu\text{m}$ 로 급격히 줄어들고 있다. 이후 La의 함량이 증가하면 반대로 입경이 $\sim 50 \mu\text{m}$ (PSNTL5) 까지 급격히 증가하고 PSNTL7에서 $10 \mu\text{m}$ 정도의 입경을 보이다가 이후 급격히 입경이 감소해가고 있다. PSNTL5와 PSNTL7을 자세히 살펴보면 PSNTL5

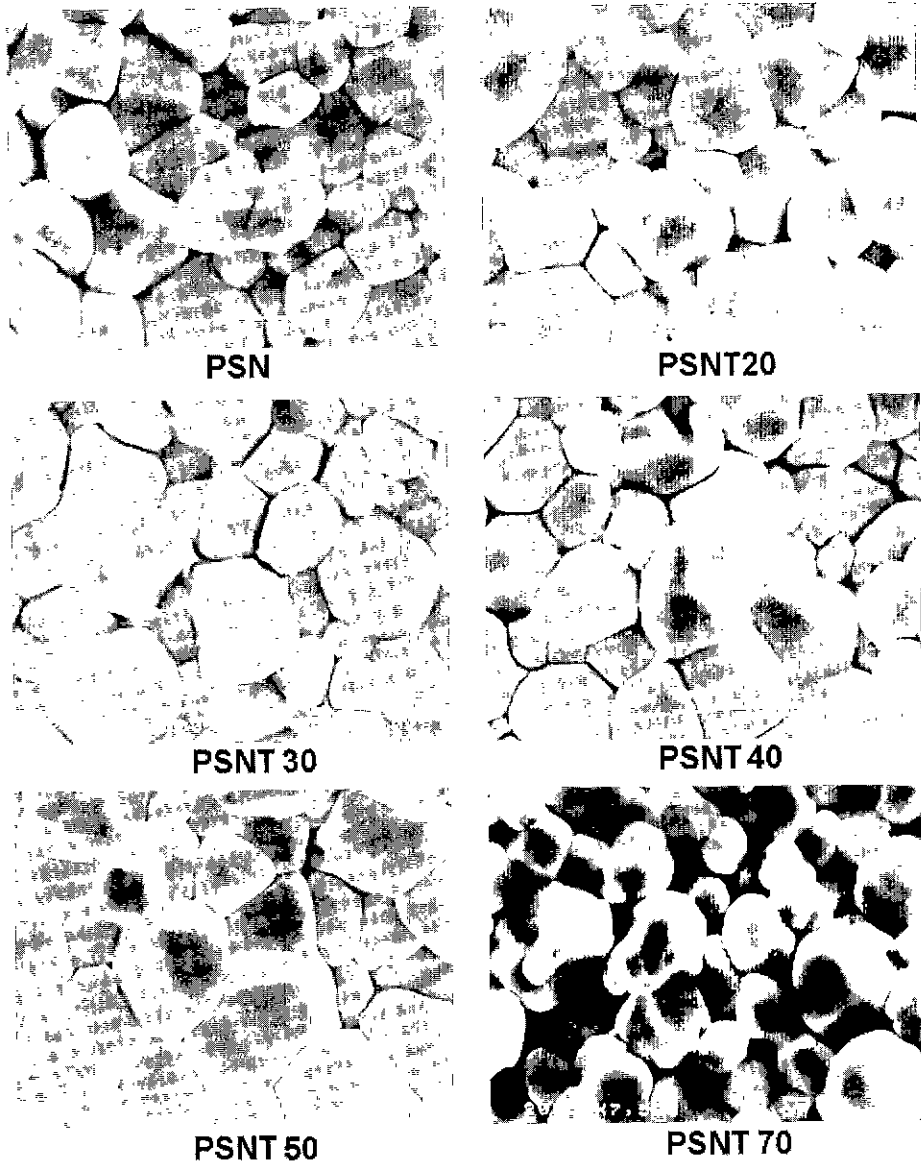


Fig. 1. SEM images of fracture surfaces for (1-x)PSN-xPT compositions

의 경우 입내파단면에 많은 내부기공이 관찰되고 PSN TL7에서는 크기가 크게 줄어든 입자 내부파단면에 트랩된 기공양이 상당히 감소하여 있음을 알수 있다. 특히, PSNTL5에서는 소정 중 입성장이 매우 급격하게 이루어졌음을 알수 있고 이로 인해 커다란 입자내부에 많은 기공이 트랩되어 있다. 이로부터 볼 때 PSNT에 대한 La의 첨가로 급격한 입성장이 유도되고 La이 어느 이상 ($y > 5$) 첨가 되면 반대로 입성장이 저지됨을 알수 있다. PSNT에 La을 소량(1 wt% 이하) 첨가할 경우 La은 입성장을 제어하는 데 기여하는 반면, 이 이상으로 첨가할

경우($1 \leq y \leq 5$) 급격한 입성장을 유발시킨다. 그리고, La이 더 첨가되면($y > 5$) 제 이상의 형성으로 다시 입성장이 억제되는 것으로 보인다. La 도핑 PMN-PT 계^{14,22)}에서 MPB조성에 하전평형을 맞추어 La을 고용시키는 경우¹⁴⁾ La 도핑량(10 at%까지)에 비례하여 서서히 입자크기가 작아지는 반면, Pb의 일부를 La으로 치환하여 B위치 빈 자리 결함이 생성되도록 하는 경우 La 첨가량에 비례하여 치환량이 적은 경우 입자크기가 점차 작아지다가 La 치환량이 커지면 입자크기가 커진다.¹⁵⁾ 본 실험의 La 도핑 PSN-PT의 경우 La첨가가 B위치 결함을 형성시키게

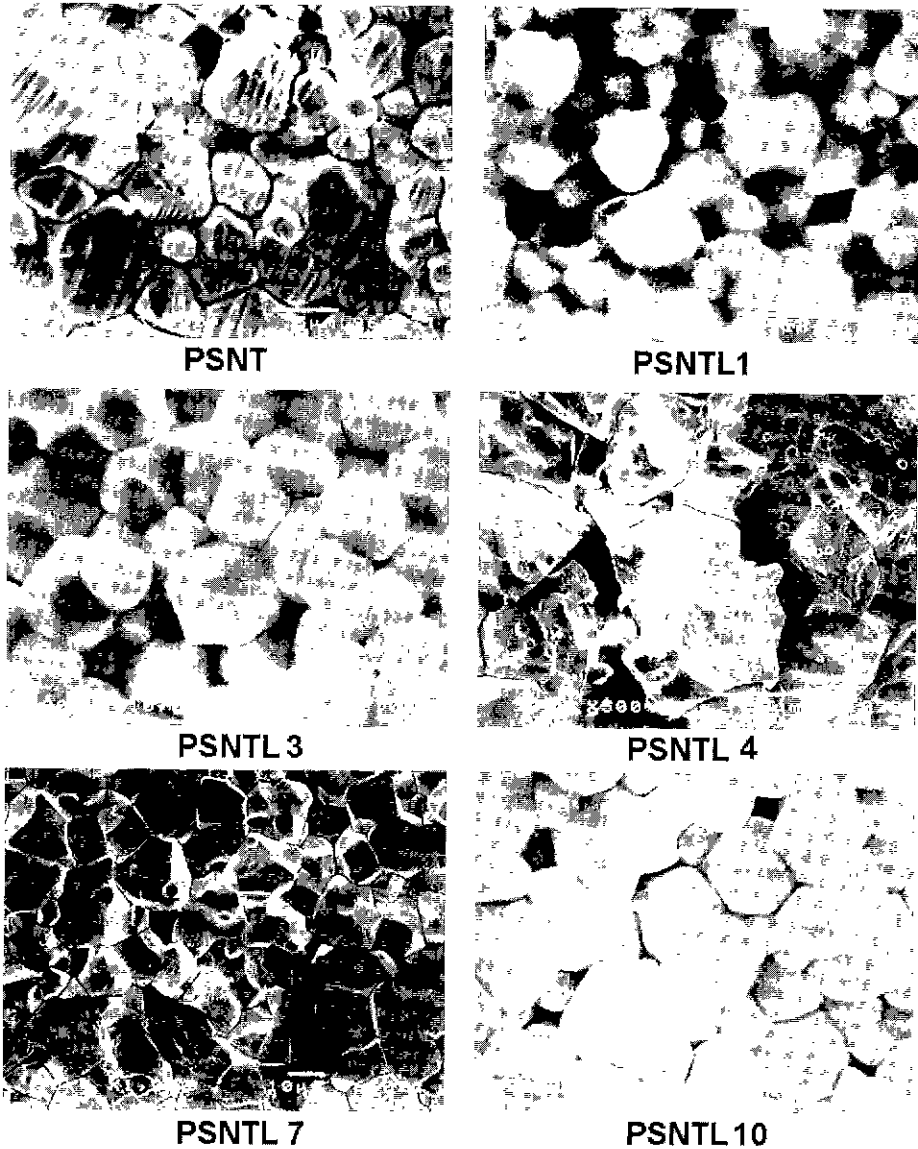


Fig. 2. SEM images of fracture surfaces for La doped PSNT compositions.

되고 이로 인해 페로프스카이트 입자에서 Nb^{5+} 이온이 바깥쪽으로 확산하고 Ti^{4+} 이온이 안쪽으로 확산하게 되어 과량의 La(>5%)이 첨가되면 Nb가 부족한 영역은 피로클로어를 형성하게 되고 Ti이 풍부한 영역은 페로프스카이트 상으로 남게되어 B위치 양이온의 질서화 정도가 커질수 있다.¹⁶⁾ PMN-PT에 비해 양이온 질서화 엔탈피가 적은 PSN-PT계에서는 이같은 반응이 훨씬 빠르게 일어나는 것으로 생각된다.^{1,9-10)}

XRD 분석결과 PSN-PT(1-x/x) 고용체의 경우 전 조성 영역에 걸쳐 단일 페로프스카이트상을 형성하였다(Fig.

3) 능면정에서 정방정으로의 MPB 상전이가 $x=0.425$ 에서 일어나는 것으로 보고된 바와 같이²¹⁾ $x=0.40$ 이하의 조성에서 능면정에 해당하는 결정구조를 보이다가 $x=0.50$ 조성에서 정방정의 결정구조로 바뀌고 있다. 한편, La로 변형시킨 PSNTLy 계에 대한 XRD 데이터를 보면 (Fig. 4) $y=7$ 까지는 XRD의 분석한계 내에서 페로프스카이트 단일상으로 이루어져 있는 것처럼 보이나 앞의 조직사진(Fig.2) 및 뒤의 유전율-온도 관계(3-2-2절)를 보면 $y=7$ 에서는 어느 정도 제 이상이 형성되기 시작한 것으로 보이며, $y=10$ 에서는 피로클로어 상이 상당량

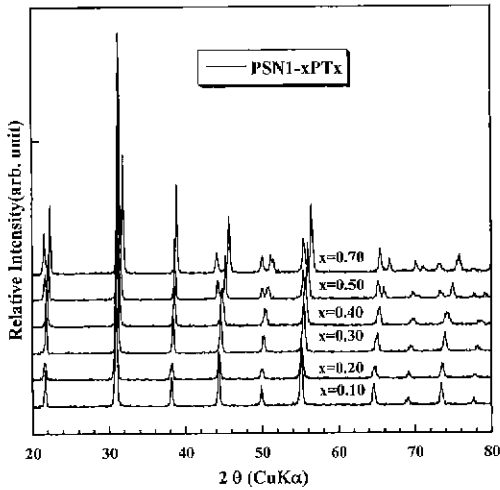


Fig. 3. X-ray diffraction powder patterns of (1-x)PSN-xPT compositions sintered at 1275~1300°C for 2 h.

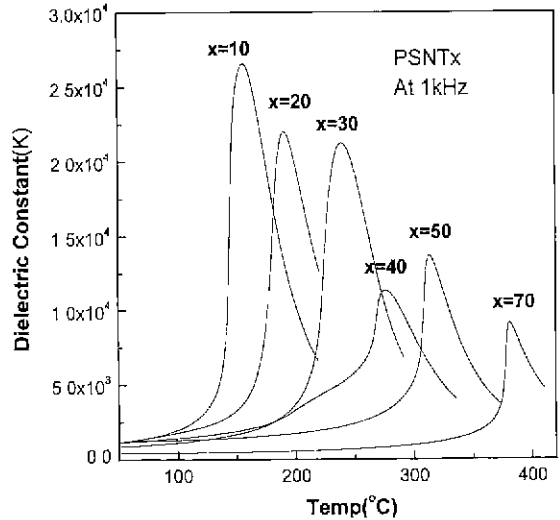


Fig. 5. Dielectric constant with temperature for (1-x)PSN-xPT compositions at 1 kHz. PSNT10 indicates 0.9 PSN-0.1PT.

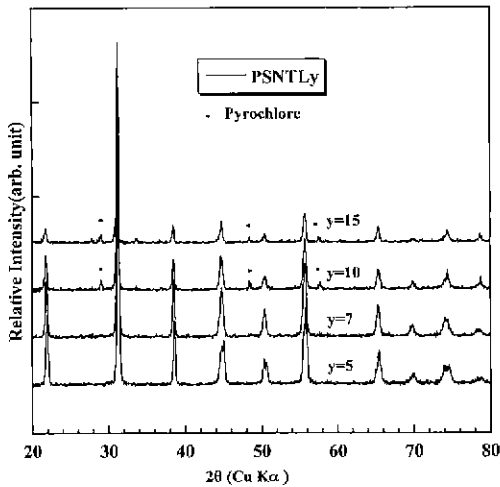


Fig. 4. X-ray diffraction powder patterns of La-doped PSNT compositions sintered at 1275~1300°C for 2 h.

형성되어 있음을 알 수 있다.

3.2. 유전율 온도 특성

3.2.1. PSN-PT 계 고용체

PSN-PT(1-x/x)의 x=0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.70 등에 대한 유전율-온도특성을 보면(Fig. 5) PT의 함량이 증가함에 따라 상전이온도에서의 유전율 값이 감소하고 있으며 유전율이 최대가 되는 상전이 온도가 고온 쪽으로 이동하고 있다. 일반적으로 PMN-PT 계에서는 PT의 고용 함량이 커질수록 완화형 강유전 특성이 사라지고 정상 강유전 특성이 강하게 나타나는 데 본 계에서도 PSN에 PT의 고용함량이 늘어날수록 정상 강유전적 특성이 점차

커지고 있다. 전체적으로 Tennyry 등²¹⁾에 의한 결과와 유사한 양상을 보이고 있어 0.10 ≤ x ≤ 0.40 범위에서는 PT 함량에 비례해 유전을 최고 온도가 증가하고 있다. 그리고, 0.40 < x ≤ 0.60 범위에서는 반대로 유전을 최고온도가 증가하는 것처럼 보인다. 여기서 조성에 따른 유전을 최대값이 일정하게 감소하지 않고 어느 정도의 불규칙적인 변화를 보이는 것은 1:1 형 완화형 강유전체의 고용체 형성에 관한 다른 보고^{10,23)}에서도 간혹 나타나는 일로 실제로는 1:1 형 완화형 강유전체의 특성인 B 위치이온들의 질서화에 관련된 특성이다.¹⁾ 시료를 제조하는 과정에서 Sc/Nb의 양이온 비, 하소온도의 차이, 그리고 가장 중요하게는 소성 스케줄의 미묘한 차이에 의해 B 위치이온들의 질서화가 다르게 이루어지기 때문이다.⁸⁻¹⁰⁾ 그리고, 능면정과 정방정이 혼재하는 상경계 조성인 x=0.425 조성에서는 공정변수의 영향이 매우 커서 데이터의 변동이 심하다. 1:2형 완화형 강유전체인 PMN에서는 B 위치 양이온인 Mg/Nb의 비가 가장 중요한 공정제어요소가 되고 이후의 소성스케줄변화에 의한 B 위치 양이온의 질서화는 중요한 영향을 미치지 못한다. 이 경우 거의 대부분 무질서 구조로 이루어지고 질서화가 거의 일어나지 않기 때문이다. 하지만 본 PSN-PT 시스템에서는 소성스케줄에 따른 B 위치 양이온의 질서화 효과가 매우 크게 일어난다. 소성대에서 열처리 시간을 길게 하면 일반적으로 질서도가 증가하게 되고 이로 인해 강유전 상전이 특성이 나타나는 데 이 효과가 강유전체인 PbTiO₃에 의한 고용효과 보다도 크게 나타나게 될 수 있다.

유전율의 역수를 온도에 관해 그려보면(Fig.6) PT의 함

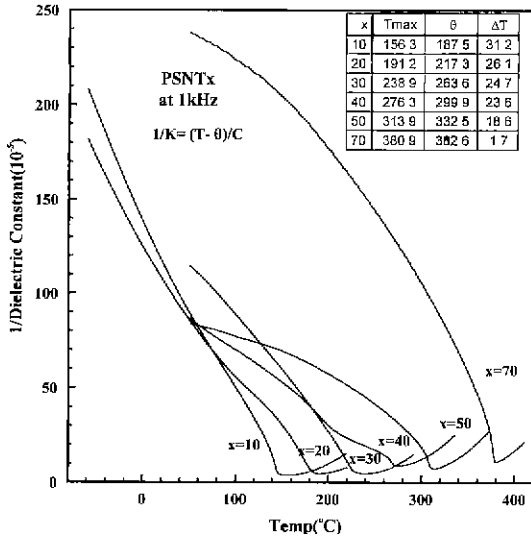


Fig. 6. Inverse dielectric constants with temperature for (1-x) PSN-xPT compositions at 1 kHz. PSNTx indicates (1-x)PSN-PTx. ΔT is the temperature difference between phase transition temperature (T_{max}) and Curie-Weiss temperature(θ).

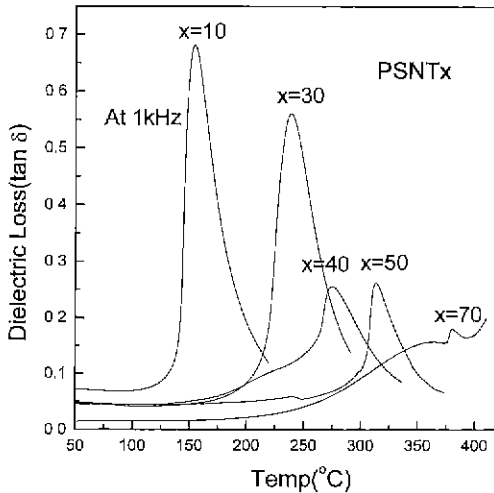


Fig. 7. Dissipation factor with temperature for (1-x)PSN-xPT compositions.

량이 많아질수록 큐리-바이스 법칙에 잘 들어맞는 것을 알 수 있어 정상 강유전체로 바뀌어가고 있음을 보여주고 있다. 유전율 최대온도(T_{max})와 큐리바이스 온도(θ)의 차이인 ΔT가 PSNT70에 이르러서는 매우 작아져 정상 강유전체에 가까운 특성을 보임을 알 수 있다. 유전손실(Fig. 7)은 손실값(tan δ)이 PT 함량에 비례하여 작아지고 있는 PMN-PT계의 경우와 거의 같은 경향이며 손실값은 PMN-PT계에 비해 큰 편이다. 상전이 온도(T_{max}) 및 유

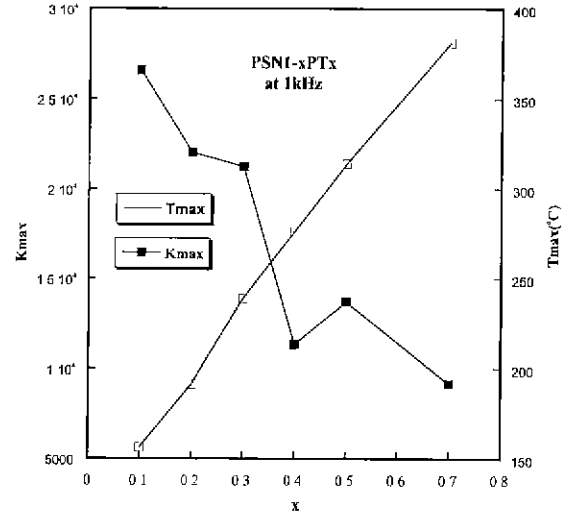


Fig. 8. Maximum dielectric constants and maximum temperatures(T_{max}) with x compositions in (1-x)PSN-xPT.

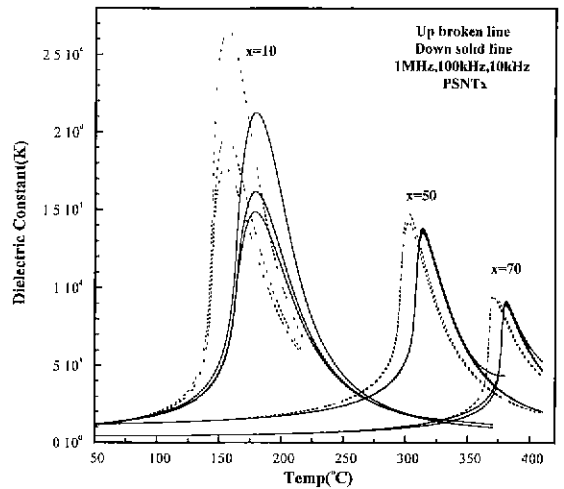


Fig. 9. Dielectric dispersion with frequency change for (1-x) PSN-xPT compositions(x=0.1, 0.5, 0.7).

전율 최대값(K_{max})의 온도의존성(Fig. 8)을 보면 T_{max}가 조성에 대해 거의 직선적으로 비례해 증가하고 있음을 알 수 있고 K_{max}는 반대로 감소하고 있다. 조성 x에 따른 유전율 최대값의 변화 경향이 직선적인 비례관계에서 벗어나 데이터의 변동이 있는 것은 공정변수의 차이에 따른 질서-무질서 효과의 차이와 상경계 근처의 조성인 경우(x=0.40) 능면정과 정방정의 공존으로 인한 효과로 보인다.²³⁾

유전율의 주파수 의존 특성(Fig. 9)은 PSNT10의 경우 상전이 온도의 좌우에서 주파수 의존 특성이 크게 나타

나고 있어 완화형 강유전 특성을 보여주고 있으며 승온 시 및 강온시의 상전이 온도 차이가 크게 나타나는 것도 완화형 특성에 비롯됨을 알 수 있다. 이같은 주파수 의존 특성은 PMN에 비하면 비교적 작은 것으로 PSNT10 조성의 경우 정상 강유전 특성으로 전이하는 과정을 보여 주는 것으로 보이며, PSNT50 및 PSNT70에서는 이같은 주파수 의존 특성이 대폭 감소되고 있다. 일반적으로 PMN과 같은 완화형 강유전체에서는 상전이 온도 보다 낮은 쪽에서 유전율의 높은 주파수 의존 특성을 보여주는 데 비해 본 PSN-PT 계에서는 전체적으로 이같은 주파수 의존 특성이 매우 작게 나타나고 있다. PSNT10에서 상전이 온도의 좌측에 주파수에 따른 유전율의 분산이 나타나고 있는 반면 PSNT70에서는 상전이 온도의 좌측에서는 유전율의 주파수 분산이 전혀 보이지 않고 우측에 약간의 주파수 분산 특성을 보여주고 있고 거의 정상 강유전체의 특성을 보여주고 있다. PSN-PT계는 PMN-PT계에 비해 전반적으로 정상 강유전체적인 특성이 매우 강함을 알 수 있다. 그리고, 이는 PSN에 정상 강유전체인 PbTiO_3 의 고용에 의해 1:1 형 강유전체의 분역구조가 마크로 도메인으로 안정화되기 때문이며, PSN의 특징적 현상인 양이온 질서화가 PbTiO_3 의 고용에 의해 촉진되기 때문으로 생각된다.¹⁹⁻²⁰⁾

3.2.2 La 변성 PSNT

La 변성 PSN-PT(y/57.5/42.5)인 PSNTLy의 유전율-온도관계(Fig.10)에서 $y < 7$ 에서는 La 함량에 따라 상전이 온도가 증가하고 있고 유전율 최대치 또한 크게 증가하고 있다. 특히, PSNTL5에서는 유전율 최대치가 48,000에 이르고 있다. 한편, PSNTL7에서는 XRD 회절패턴(Fig.4)에 따르면 페로프스카이트 단일 상으로 이루고 있는 것으로 보여지고 있으나 유전율-온도(Fig.10) 관계에서는 유전율 값이 떨어지고 있어 이미 파이로클로어 상이 소량 형성되어 있는 것으로 판단된다. 유전율의 역수(1/K)와 온도의 관계(Fig.10)에서 PSNTL1에 비해 PSNTL3가 큐리바이스 법칙에 가까운 곡선관계를 보이고 PSNTL5에서는 거의 이론적인 관계를 보이는 한편 PSNTL7에 이르러서는 점차 곡선이 완만해지고 있다. 따라서 La 함량의 증가에 따라 PSNTL5에서 강한 정상 강유전체의 특성을 보이다가 PSNTL7에 이르러서는 유전율값도 떨어지고 큐리바이스 법칙에서 이탈되는 경향을 보이는 것으로 보아 PSNTL7 시료에는 파이로클로어 상이 존재함을 추측할 수 있다.

유전손실의 온도의존성(Fig.11)에서 PSNTLy의 $1 \leq y \leq 5$ 까지는 y 값에 비례하여 유전손실 최대온도가 증가하는 한편 $y=7$ 부터는 감소함을 보여주고 있다. 이같이 La의 고용에 의해 유전손실이 증가하는 이유는 강유전성의 장거리 주기가 약해지기 때문이다. 즉, La와 같은 이종원

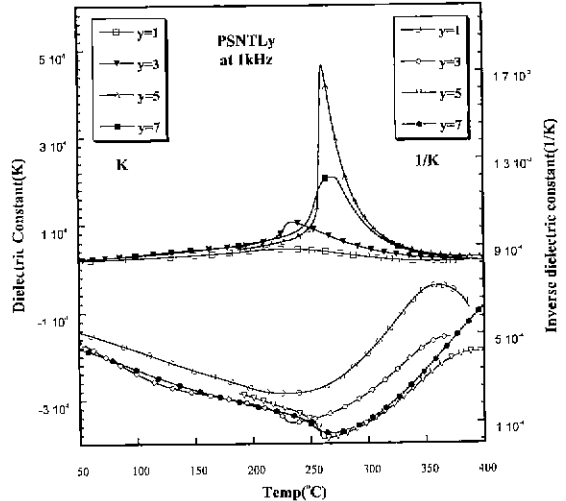


Fig. 10. (A) Dielectric constant and (B) inverse dielectric constant vs temperature at 1 kHz for La-doped PSNT compositions PSNTLy indicates La-PSN-PT(y/57.5/42.5).

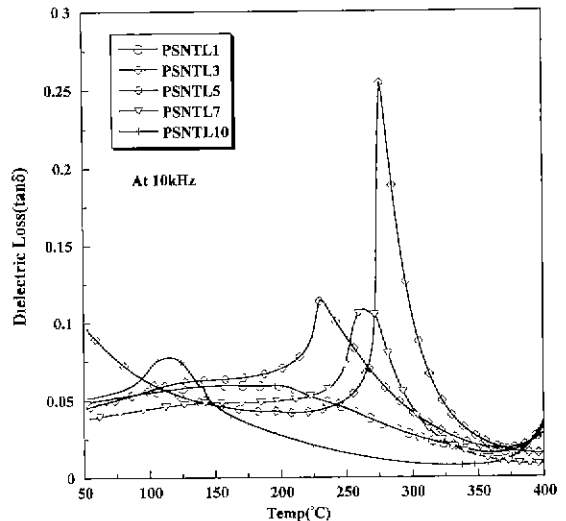


Fig. 11. Dielectric loss with temperature at 10 kHz for La-doped PSNT compositions

자의 치환으로 BO6 산소팔면체의 양이온-산소간 결합이 약해지기 때문이다.¹⁶⁾ 그리고, $y=7$ 및 $y=10$ 에서는 파이로클로어 상의 존재로 유전손실이 감소하고 있음을 알 수 있다. PSNTL7의 유전분산(Fig. 12)특성에서 큐리온도 이하에서의 유전분산이 커지고 있어 PSNTL5에 대한 유전분산과 비교해 볼 때, 구조적으로 PSNTL5에 비해 분역구조가 무질서한 구조를 하고 있음을 알 수 있다. PSNTL5의 경우 유전율이 온도에 대해 전형적인 큐리-바이스 특성을 보이고 큐리온도 이하에서는 전혀 주파수 분

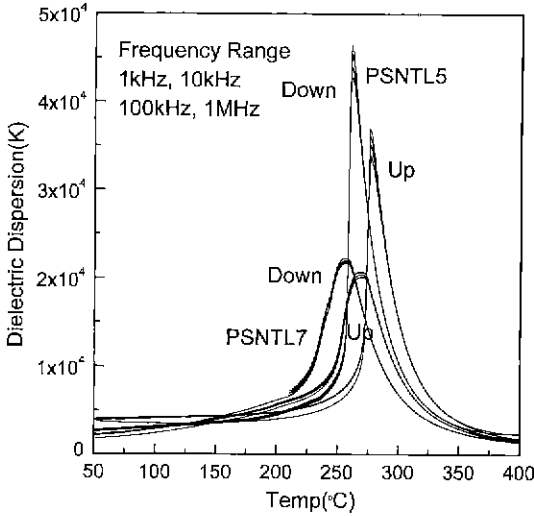


Fig. 12. Dielectric dispersion with temperature at various frequencies for PSNTL5 compositions and PSNTL7 compositions.

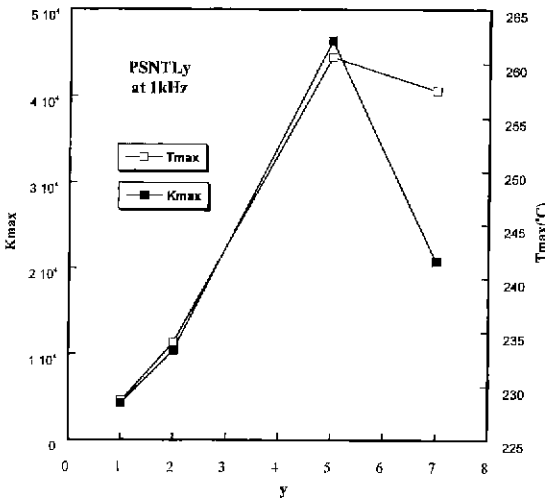


Fig. 13. Maximum dielectric constants (Kmax) and maximum temperature (Tmax) with y compositions in PSNTLy.

산특성을 보이지 않으며 큐리온도 이상에서만 주파수분산 특성을 보이고 있어 $PbTiO_3$ 와 같이 정상 강유전체 특성을 갖고 있음을 알 수 있다.

Fig 13은 La 함량에 따른 유전율 최대온도와 최대 유전율 값을 보여주는 것으로 La 함량($1 \leq y \leq 5$)에 비해하여 Tmax(유전율 최대온도) 값이 거의 비례적으로 증가하다가 $y=7$ 에 이르러 감소하는 한편, Kmax(유전율 최대값)도 $y=5$ 까지는 증가하다가 $y=7$ 에 이르러 급격히 감소하고 있어 이상의 논의에서와 같은 피로클로어 상의 형성에 의한 유전율 값의 저하를 의미하고 있다. La의

함량에 비례하여 상전이 온도가 증가하는 현상은 La 도핑 PMN-PT 계와는 정반대현상이다. 그리고, La 도핑 PMN-PT 계에서는¹⁴⁾ La의 고용량에 비해해 점차 완만한 유전율-온도관계를 보이는 반면 La 도핑 PSN-PT 계에서는 La의 고용량이 많아질수록 완화형 특성이 사라지고 정상 강유전체의 특성으로 바뀐다(Fig. 10). 이같은 현상은 La-도핑 PSN-PT와 같은 1:1형 강유전체인 La 도핑 PST-PT 계에서도 마찬가지로 확인되고 있다. 한편, 1:2형 강유전체인 PMN-PT에 대해서는 Ba도핑의 경우 첨가량에 비해해 상전이 온도의 저하를 보이며 PLZT(y/65/35 및 y/40/60계 등) 계에서도 La의 함량에 따라 큐리온도가 감소하는 현상을 보여주고 있다 이같이 La 도핑에 따른 상전이 온도의 이동에 관한 상이한 경향은 각각 1:1 및 1:2형 강유전체의 일반적인 특성으로 분류될 수 있다. 실제로 PMN-PT계에 Pb의 일부를 La으로 치환하여 양이온 결함을 유도하거나 혹은 하전평형을 맞추어 La을 고용시키는 방식^{14,21)}이나 Na^{16} 혹은 Ba^{17} 등으로 치환하여도 마찬가지로 상전이 온도의 강하현상을 보이고 있어 이는 1:1형 강유전체의 특징적 현상으로 볼 수 있다.

이상에서 처럼 PSN-PT계에서는 La의 첨가로 정상 강유전적 특성이 강화되고 있는 반면, PMN-PT 계에서는 La 첨가에 의해 강유전 특성을 잃어 버리고 완화형 특성이 강해진다. PMN-PT에서의 이같은 현상은 La를 첨가할 때 하전평형을 맞추어 첨가하던 혹은 B위치 빈자리를 만들도록 첨가하던지에 관계없이 같은 결과를 보여준다. PMN-PT에 대한 La의 첨가는 강유전성 분역을 극성의 나노분역으로 바뀌게 하는 데²⁰⁾ 반해, PSN-PT에 대한 La의 첨가는 극성 나노분역 및 트위드형(Tweed-like) 분역으로 부터 정상 강유전체의 마이크로 분역으로 변화시킨다고 할 수 있다. B 위치 양이온의 질서화 엔탈피가 매우 큰 PMN-PT계에서는 La의 첨가로 유발되는 B위치 양이온들의 조성불균일로 질서화를 이루지 못하여 La의 첨가가 극성 나노분역을 안정화시키는 반면, 질서화 엔탈피가 매우 작은 PSN-PT계에서는 Nb^{5+} 와 Ti^{4+} 이온의 이동이 크게 증가되어 질서화가 쉽게 이루어져 존재하는 극성 나노분역이나 트위드형 분역을 매크로 분역으로 안정시키게 된다. 이같은 질서화에 따른 강유전성의 발현은 상전이 온도의 상승과 함께 유전율의 증가에 기여하게 된다.

4. 결 론

PSN-PT(1-x/x) 및 La 변성 PSN-PT(57.5/42.5)계 고용체에 대한 상전이, 유전율 변화를 조사해 본 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다

1. 1 : 1형 완화형 강유전체인 PSN에 대한 $PbTiO_3$ 의 첨가는 1 : 2형 완화형 강유전체에 대한 $PbTiO_3$ 의 경우

에 비해 상대적으로 강유전 상전이가 크게 강화됨을 알수 있었다. 이는 1 : 1형 강유전체의 경우 PbTiO₃의 첨가로 B 위치 이온 들의 질서화가 크게 강화되기 때문으로 생각된다.

2. MPB 조성의 PSN-PT(57.5/42.5)에 La를 도핑한 결과 La-PSN-PT(5/57.5/42.5) 조성인 PSNTLS에서 매우 큰 유전율(48,000)을 얻을 수 있었다 그리고, 1:2형 완화형 강유전체인 PMN-PT 계와는 반대로 La의 첨가에 따라 큐리온도가 증가하고 강유전성이 증가하였다. 이는 La의 고용이 1:1 질서형 강유전체인 PSN-PT계에서 B위치 양이온의 질서화에 크게 기여케 되어 이로인해 강유전 분역구조가 안정화되었기 때문이다. PSN-PT에 La를 하전평형을 맞추어 첨가하더라도 비슷한 결과를 얻을 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, 76, 241-67 (1987).
2. G. A. Smolenski. "Physical Phenomena in Ferroelectric with Diffused Phase Transition," *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.*, 28, 26-37 (1970).
3. S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(5), 311-15 (1984).
4. 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).
5. 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,Sr)TiO₃ Ceramics-I," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(7) 1964-69 (1992).
6. J. H. Park. "Electric-Field Induced Strains and Polarizations in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-based Relaxor Ferroelectrics and Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃-based Ferroelectrics," Ph.D. Thesis, Seoul National University (1995).
7. S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, 17, 1745-50 (1982).
8. 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).
9. C. G. F. Stenger and A. J. Burggraaf, "Order-Disorder Reactions in the Ferroelectric Perovskites Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃ and Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O₃. I. Kinetics of the Ordering Process," *Phys. Stat. Sol. (a)*, 61, 275-85 (1980).
10. C. G. F. Stenger and A. J. Burggraaf, "Order-Disorder Reactions in the Ferroelectric Perovskites Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃ and Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O₃. II. Relation between Ordering and Properties," *Phys. Stat. Sol. (a)*, 61, 653-64 (1980).
11. F. Chu, I. M. Reaney and N. Setter, "Spontaneous (Zero-Field) Relaxor-to-Ferroelectric-Phase Transition in Disordered Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃," *J. Appl. Phys.*, 77(4), 1671-76 (1995)
12. Y. Yamashita "Improved Ferroelectric Properties of Niobium-Doped Pb[(Sc_{1/2}Nb_{1/2})Ti]O₃ Ceramic Material," *Jpn. J. Appl. Phys. Part I*, 32(11A), 5036-40 (1993).
13. Y. Yamashita, "Piezoelectric Properties of Niobium-doped Pb[(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_x]O₃ Ceramics Material near the Morphotropic Phase Boundary," *Jpn. J. Appl. Phys. Part I*, 33(8), 4652-4656(1994).
14. 김명철, "La 변형 PMN-PT계 강유전체의 전계유기변위와 분극특성," 한국재료학회지, 7(7), 547-558 (1997).
15. 김명철, "Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃계 요업체의 전계유기변위와 분극특성," 요업학회지, 34(6), 569-576 (1997).
16. J. 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)
17. 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).
18. Q. 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).
19. Z. Xu, M. C. Kim, J. F. Li and D. Viehland, "Observation of a Sequence of Domain-like States with Increasing Disorder in Ferroelectrics," *Phil. Mag. A*, 74(2), 395-406 (1996).
20. D. Viehland, M. C. Kim, Z. Xu and J. F. Li, "Long-time Present Tweedlike Precursors and Paraelectric Clusters in Ferroelectrics Containing Strong Quenched Randomness," *Appl. Phys. Lett.*, 67(17), 2471-73 (1995).
21. V. J. Tennery, K. W. Hang and R. E. Novak, "Ferroelectric and Structural Properties of the Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_xO₃ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 51(12), 671-74 (1968).
22. S. M. Gupta and D. Viehland, "Role of Charge Compensation Mechanism in La-modified Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Ceramics: Enhanced Ordering and Pyrochlore Formation," *J. Appl. Phys.*, 80(10), 5875-83 (1996).
23. J. R. Gimewicz, "An Investigation of the Lead Scandium Tantalate-Lead Titanate Solid Solution System," Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University (1991)