

Na-doped PMN 완화형 강유전 계의 1:1 단범위 질서화 기구

Mechanism of the nonstoichiometric 1 : 1 short-range ordering in Na-doped PMN relaxor ferroelectrics

이규만, 장현명

포항공과대학교 재료·금속 공학과 유전재료 물리화학 연구실

$\text{Pb}(\text{B}'_{1\beta}\text{B}''_{2\beta})\text{O}_3$ 형의 Pb 계 완화형 강유전 재료 (relaxor ferroelectrics)는 우수한 유전 특성, 변형의 낮은 전계 의존성, 그리고 낮은 소결 온도 등의 잇점이 있어 적층 세라믹 콘덴서 (MLCC) 및 microactuator 용 재료로 크게 주목받고 있다. 그러나 완화형 강유전 재료는 유전율의 온도 의존성이 매우 심하다는 단점을 가지고 있어 그 실용화에 장애 요인이 되고 있다. 그러므로 완화형 강유전 재료의 응용을 위해서는 유전율의 온도 안정성이 높은 재료의 조성 개발이 가장 필수적이며, 이를 위해서는 넓은 온도 범위에 걸쳐 완만한 형태의 강유전 \rightarrow 상유전 전이가 지속적으로 일어나야 하며 이를 DPT 성의 극대화라 한다.

완화형 강유전 재료의 DPT 현상을 증대시키기 위한 지금까지의 연구 결과를 한마디로 요약하면 "perovskite 구조에서 B-site 이온들 간의 단범위 질서도 (short-range order)를 증가시킴에 의하여 nm 크기의 미세 화학 조성 요동 (microcompositional fluctuation)이 증대되고, 이에 따라 DPT 현상이 극대화 된다"는 것이다. 예를 들어 PMN 은 질서 배열 분역 (ordered domain)과 무질서 배열 기지 (disordered matrix)로 이루어지며, 질서 배열 분역은 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 으로 표시되고 무질서 배열 기지는 Nb-rich PMN으로 표시된다. 질서 배열 분역에는 과잉의 Mg^{2+} 가, 무질서 배열 기지상에는 과잉의 Nb^{5+} 가 존재하게 된다. 이러한 분역과 기지상에서의 B-site 양이온들의 조성차이 때문에 분역은 음전하 (negative charge)를 띄게 되고, 기지상은 양전하 (positive charge)를 띤다. 따라서 분역과 기지상의 계면에는 전위 구배 (electrical potential gradient)가 존재하게 되는데, 이 전위 구배 때문에 분역은 더 이상 성장할 수 없다. 그런데 La^{3+} 와 같은 higher-valence 이온을 Pb-site에 치환시키면 양전하를 띄게되므로 분역의 음전하를 보상하게 되어 B-site 이온들의 단범위 질서도가 증가하며, Na^+ 와

같은 lower-valence 이온을 치환시키면 단범위 질서도가 감소한다. 그러나 결과적으로 Na^+ 이온이 첨가된 시편의 확산 상전이 정도가 첨가되지 않은 시편보다 크게 증가하였으며, 지금까지 제시된 모형으로는 이 결과를 설명하지 못하고 있다. 따라서 본 연구는 DPT 성 향상과 직접적으로 관련이 있는 단범위 질서화 (short range ordering)의 기구 (mechanism)를 규명하고자 하며, 첨가된 이온 (Na_2O)이 B-site의 질서 배열, 즉 단범위 질서화와 DPT 성에 미치는 영향을 체계적으로 분석하고자 한다.

PMN 계에 Na_2O 를 첨가하여 온도에 따른 유전율의 변화를 관찰한 결과, 첨가량의 증가에 따라서 DPT 성이 증대되었음을 알 수 있었다. 또한 산소 분압 변화에 따른 교류 및 직류 전기 전도도 측정과 결합 화학적 해석을 통하여 Na_2O 첨가에 따른 치환 기구 및 단범위 질서화의 기구를 규명할 수 있었다. 그리고 TEM 연구를 통하여 DPT 성 증진과 직접적으로 연관되어 있는 1:1 단범위 질서화의 양태를 관찰하였다.