

## 완화형 강유전체에서 전계인가에 따른 격자왜곡과 강유전물성의 상관관계

박재환 · 박재관 · 김윤호  
한국과학기술연구원 재료연구부

### Electric-Field-Induced Lattice Distortion and Related Properties in Relaxor Ferroelectrics

Jae-Hwan Park, Jae-Gwan Park and Yoonho Kim

Division of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 130-650, Korea

#### 요 약

Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>계 완화형 강유전체에서 전계를 인가함에 따라 발생하는 격자의 변형이 분극과 변위에 미치는 영향을 상전이 온도를 포함하는 -50°C~90°C의 온도범위에서 조사하였다. 전 온도 구간에서 잔류분극과 잔류변위의 비율(S<sub>r</sub>/P<sub>r</sub>)은 거의 변화가 없었으나, 상전이 온도 이하로 온도가 내려가면서 전계유기 분극과 변위의 비율(S<sub>induced</sub>/P<sub>induced</sub>)은 매우 커지는 것을 볼 수 있었다. 이와 같은 실험적 결과를 산소팔면체인 BO<sub>6</sub> octahedron 모델에 초점을 맞춘 강체모델로서 정성적인 해석을 시도하였다.

#### Abstract

Effects of electric-field-induced lattice distortion on the polarization and strain were investigated in Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> relaxor ferroelectric ceramics in the temperature range of -50°C~90°C. The ratio of residual strain and polarization (S<sub>r</sub>/P<sub>r</sub>) rarely depends on the temperature. However, the ratio of the electric field induced strain and polarization (S<sub>induced</sub>/P<sub>induced</sub>) increases as the temperature decreases below phase transition temperature. To explain these experimental results, a simple rigid ion model concentrating on only BO<sub>6</sub> octahedron was suggested.

#### 1. 서 론

완화형 강유전체는 상전이에 따른 유전율의 변화가 완만하며 그 온도특성이 주파수 의존성을 갖는 재료로서, 높은 유전율과 전쇄성질로 인해서 적층형 유전체 조성이나 전쇄 액추에이터 등으로 널리 연구되어 오고 있다.<sup>1-4)</sup> 이 가운데서 가장 널리 연구된 계는 Pb(Mg<sup>1/3</sup>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PMN)계로서 이는 첨가제를 이용한 조성의 다양성을 확보할 수 있고 안정된 상의 형성 및 높은 유전율 등 좋은 특성을 얻을 수 있기 때문이다.<sup>5-8)</sup>

PMN계 완화형 강유전체는 상전이 온도 아래에서 ABO<sub>3</sub> perovskite 구조(rhombohedral)를 갖는 것으

로 알려져 있으며 전계인가에 따라 분극과 변위가 이력곡선을 갖는 것으로부터 강유전체임이 확인되었다. 이러한 강유전체에 강전계가 인가되면 양이온과 음이온들이 평형위치로부터 변형을 일으키게 되는데, 이러한 상대적인 위치변동으로 인해 분극이 발생하게 된다. ABO<sub>3</sub> perovskite 구조에서는 가운데 위치하는 B site 이온의 열역학적 평형위치가 산소팔면체 내에서 두 가지로 결정되게 되는데 이것이 강유전체가 갖는 자발분극을 발현하는 기구가 된다. 온도가 내려갈수록 B site 이온의 열역학적 평형위치와 산소팔면체의 중심간의 편차가 증가하게 되므로 자발분극의 크기는 계속 증가하게 된다. 그러나, PMN의 경우 -30°C 이하로 온도가 내려가면서 자발분극

의 크기는 일정한 값으로 수렴하게 되는데, 이는 페로브스카이트 구조 내에서 음이온과 양이온의 치우침이 일정한 한계를 갖게 되기 때문이다.

PMN계를 비롯한 완화형 강유전체는 우수한 전왜성을 보인다. 상전이온도 이상에서는 전계인가에 따라 직선적인 거동을 보이다가, 상전이 온도 이하에서는 나비형태의 변위거동을 나타낸다. 분극의 크기가 양이온과 음이온들이 상대적인 위치변동으로 인해 발생하는 것과는 대조적으로 전계인가에 따른 변위는 격자내의 이온들의 움직임에 따른 격자변형과 관계가 된다. 즉, 격자내에서 전계인가에 따른 양이온과 음이온들의 상대적인 변위가 발생하더라도 격자내에서 수용이 되면 외부로 나타나는 변형은 크지 않게 될 것으로 판단된다.

이러한 점에 착안하여, 본 연구에서는 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub> 계에 있어서 상전이온도를 포함하는 -50°C~90°C의 온도범위에서 나타나는 전계인가 변위와 분극을 조사하고 그 상관관계를 rigid ion model을 이용하여 정성적으로 해석해 보고자 한다. 실제로는 강유전체에 전계가 인가되면 ABO<sub>3</sub> perovskite 구조내에 있는 모든 이온들의 상대적인 위치가 변화하게 되지만, 논의의 편의를 위해서 초점을 산소팔면체에 국한하고자 한다.

하여 시편을 준비하였다.<sup>9-10)</sup> 최종적인 시편의 조성인 0.9PMN-0.1PT가 되도록 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> columbite와 PbO 및 TiO<sub>2</sub> 분말을 칭량하여 습식혼합 한 후 900°C에서 2시간 하소하였고, 하소한 분말을 다시 습식방법으로 분쇄한 후 건조하였다. 준비된 분말을 조립화하고 지름 12 mm의 mold를 이용하여 3×10<sup>7</sup> Pa의 압력으로 일축가압 성형하였다. 성형체는 1200°C에서 2시간 소결 하였다.

소결한 후 최종적인 시편의 형상이 직경 10mm, 두께 1 mm가 되도록 연마하였으며 연마 후에 은 페이스트를 시편의 양쪽 면에 바르고 600°C에서 30분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 전계인가변위의 측정을 위하여 스트레인 게이지를 전극의 한쪽 면에 부착시켰다. 시편과 게이지를 함께 실리콘 오일에 넣어 -50°C~90°C의 온도변화를 주면서 유전율과 전계인가변위를 측정하였다. 온도는 드라이아이스 및 히터에 의하여 조절하였다.<sup>11-12)</sup>

Polarization의 측정은 기본적으로는 Sawyer-Tower 회로의 원리를 이용하였다.<sup>13)</sup> 그러나 60 Hz의 교류전계 대신에 0.1 Hz의 직류 개념(quasi-DC)의 전계를 사용하였고 strain과 polarization의 측정을 동시에 실시하였다.<sup>12)</sup> 전체적인 측정의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

2. 실험 방법

3. 결과 및 고찰

Columbite precursor법을 통한 고상소결방법에 의

0.9PMN-0.1PT계에서의 온도변화에 따른 유전특

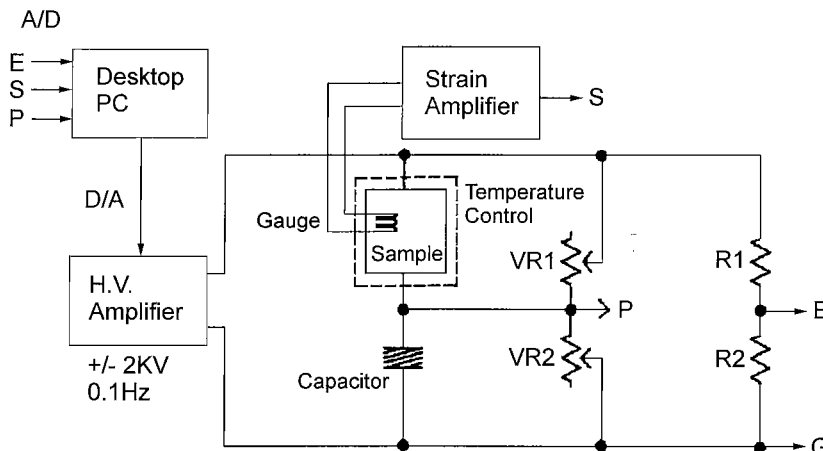


Fig. 1. Sawyer-Tower circuit and strain measurement system.

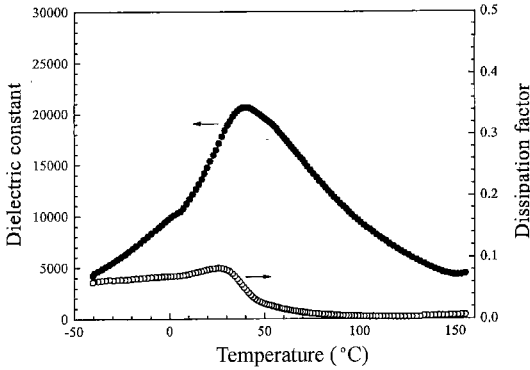


Fig. 2. Temperature dependence of the dielectric properties in 0.9PMN-0.1PT.

성을 Fig. 2에 나타내었다. PZT와 같은 정상 강유전체와는 달리 온도변화에 따른 유전율의 변화가 완만하게 나타나고 있으며 측정주파수에서 유전율이 최대가 되는 온도를 상전이 온도( $T_m$ )는 약 40°C 정도로 나타나고 있다.

Fig. 3(a)에서는 상전이 온도 전후로 선정된 두 온도에서의 전계인가에 따른 분극 특성(P-E 곡선)을 나타내고 있다.  $T_m$  이하의 온도에서는 항전계 및 잔류분극이 분명하게 형성되고 있음을 볼 수 있어서, 강유전성이 발현된 것을 볼 수 있다. Fig. 3(b)에서는 전계인가에 따른 변위 특성(S-E 곡선)을 나타내고 있다. 온도가  $T_m$  이하로 떨어진 경우 S-E plot은 선명한 나비형의 곡선을 나타내고 있는데 이것은 전형적인 강유전체의 변형이력곡선이다. 그림에서 최대분극( $P_{peak}$ ), 잔류분극( $P_r$ ), 최대변위 ( $S_{peak}$ ), 잔류변위 ( $S_r$ ) 등을 확인할 수 있다. Fig. 3에서 측정된 P-E 및 S-E 곡선을 -50°C~90°C의 온도구간에서 얻은 다음, 각각의 온도에 대한 분극과 변위를 조사하여 Fig. 4, 5에 나타내었다.

Fig. 4, 5에 나타난 결과를 보면  $T_m$  이하로 온도가 내려가면서  $P_r$ 과  $S_r$ 이 모두 증가하는 경향은 동일하게 나타나지만, 최대값과의 상대적인 크기면에서 보면  $P_r/P_{peak}$ 가  $S_r/S_{peak}$  보다 훨씬 커지고 있음을 볼 수

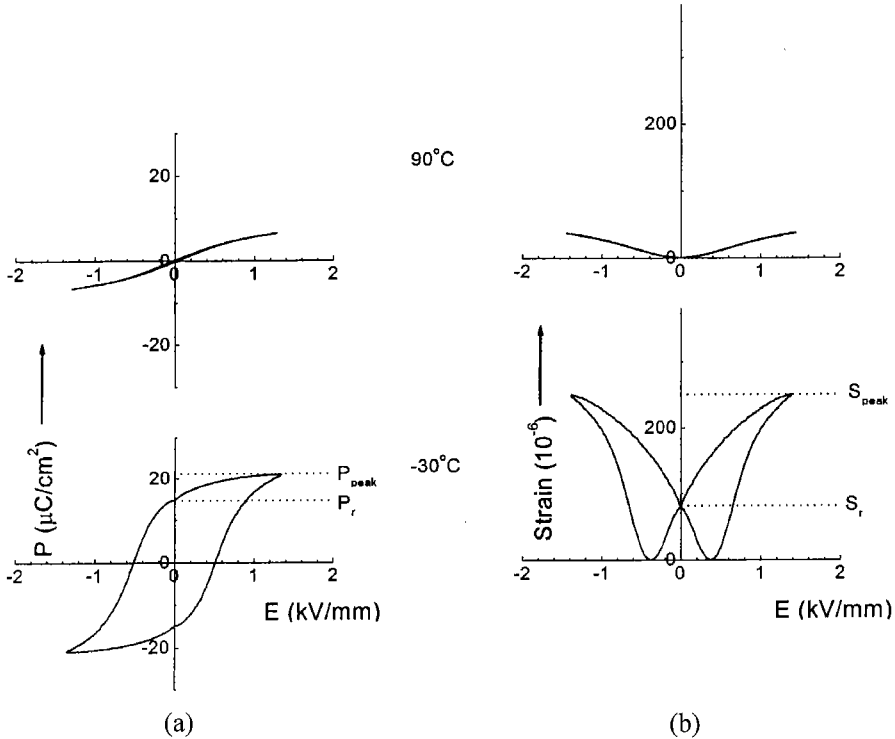


Fig. 3. Plots of polarization and strain in 0.9PMN-0.1PT at selected temperatures. Remanent polarization ( $P_r$ ), peak polarization ( $P_{peak}$ ), remanent strain ( $S_r$ ) and peak strain ( $S_{peak}$ ) under the electric field of 1.5 kV/mm were shown.

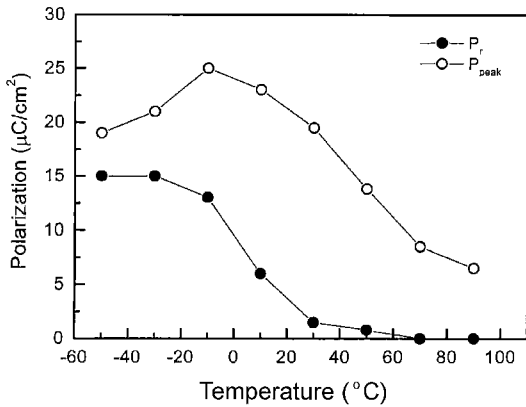


Fig. 4. Temperature dependence of the remanent polarization ( $P_r$ ) and the peak polarization ( $P_{\text{peak}}$ ) under the electric field of 1.5 kV/mm in 0.9PMN-0.1PT ( $T_m=40^{\circ}\text{C}$ ).

있다. 이러한 경향은 다음과 같은 모델로서 설명이 가능하다.  $\text{ABO}_3$  perovskite 구조는 Fig. 6(a)에 나타난 것과 같으며 전계인가에 따라 발생하는 분극과 변위는 모든 음이온과 양이온들의 움직임을 통해 결정이 된다. 그러나 효과적인 토크를 위해 Fig. 6(b)에 나타난 바와 같이 산소팔면체인  $\text{BO}_6$  octahedron에 국한하여 전계인가에 따라 발생하는 변위와 분극간의 상관관계를 살펴보고자 한다. 즉, 외부에서 전계가 인가될 때 모든 양이온과 음이온들은 전계방향에 따라 각각 변위를 일으키게 되지만 편의상 다른 이온들은 움직이지 않는 것으로 가정하고 B site 이온만이 움직인다고 가정하도록 한다.

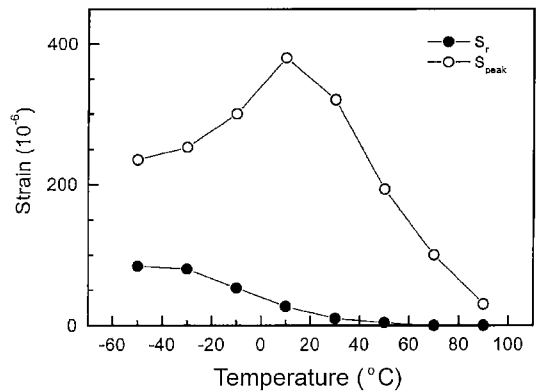


Fig. 5. Temperature dependence of the remanent strain ( $S_r$ ) and the peak strain ( $S_{\text{peak}}$ ) under the electric field of 1.5 kV/mm in 0.9PMN-0.1PT ( $T_m=40^{\circ}\text{C}$ ).

$T_m$  이상의 온도영역에서는 0.9PMN-0.1PT의 결정학적인 구조는 cubic 이므로<sup>8)</sup>  $\text{BO}_6$  octahedron의 구조는 Fig. 6(b)와 같이 단순화하여 나타낼 수 있다. 그림에서 점 O는 산소이온의 열역학적 평형위치이며 점 B는 B site 양이온의 열역학적인 위치를 표시하고 있다. 만약 외부전계가 인가된다면 이러한 평형위치는 변화를 보이게 되는데 외부에서 인가된 전계에 따라 구조의 중심인 B site에 있던 양이온은 B' 위치로 움직이게 된다. 한편  $T_m$  이하의 온도에서 0.9PMN-0.1PT의 결정학적인 구조는 rhombohedral이며 강유전 상이다.<sup>8)</sup> 따라서 P-E 곡선은 Fig. 3(a)에서 나타난 바와 같이 명확한 이력곡선으로 나타난다. 이때 외부전계가 인가되면  $\text{ABO}_3$  구조를 이루는 모든

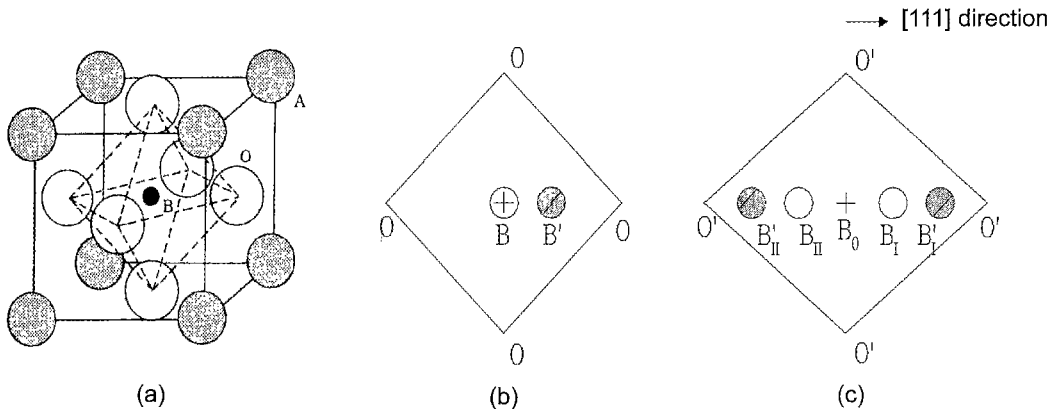


Fig. 6. Schematic diagram of the (a) perovskite structure (a), the rigid ion model of the  $\text{BO}_6$  octahedron (b) above and (c) below  $T_m$ .

양이온과 음이온들은 움직여져서 격자구조의 변화를 가져오게 된다. 그러나  $BO_6$  octahedron에 국한하여 관찰해 본다면 Fig. 6(c)와 같이 나타낼 수 있다. 그림에서  $BO$ 는 단순한 기하학적인 중심이며  $B_I$  또는  $B_{II}$ 는 B site 양이온들의 열역학적 평형위치를 나타낸다.  $BaTiO_3$ 의 구조에 관한 연구에서 tetragonal 구조에서 온도가 내려갈수록 자발분극이 증가하고 격자상수  $c$ 와  $a$ 의 차이가 커지는 예를 통해서 추측해 볼 때<sup>13)</sup> Fig. 6(c)에서  $B_O - B_I$  사이의 거리 또는  $B_O - B_{II}$  사이의 거리는 강유전체의 자발분극 또는 항전계와 비례적인 관계가 있으며 그 크기는 온도가  $T_m$  이하로 감소할수록 비례적으로 커질 것으로 판단된다. 그림에서 B site 양이온의 움직이는 형태는  $B_I' - B_I - B_O - B_{II} - B_{II}'$  구간을 움직일 것이다.

Figs. 4, 5에서 측정이 이루어진 각각의 온도에서  $P_r/P_{peak}$  및  $S_r/S_{peak}$ 의 크기를 비교하여 보면  $P_r/P_{peak}$ 의 크기가  $S_r/S_{peak}$ 의 크기에 비해 항상 큰 값을 나타내고 있으며 온도가  $T_m$  이하로 내려갈수록 그 차이는 심해지는 것을 볼 수 있는데 이러한 결과는 Fig. 6(c)의 모델을 기초로 다음과 같이 해석될 수 있다. 강유전체에 전계가 인가될 때 유기되는 분극의 크기는 구조를 이루고 있는 이온들이 전계에 의해 변위되는 크기와 직접적인 관계가 있을 것이다. 그러나 전계가 인가될 때 발생하는 변위는 이온들이 전계에 의해 변위되는 정도와 직접적인 관계가 있는 것이 아니라 이온들의 변위가 격자의 변형에 미치는 영향에 의해 결정될 것이다.  $T_m$  이하의 온도에서 전계가 인가된다면 B site 이온은  $B_I' - B_I - B_O - B_{II} - B_{II}'$  구간을 움직일 것이다.  $P_r$ 은 B site 양이온이  $B_I - B_O - B_{II}$ 의 구간을 움직임에 따라 발생하는 것이라 볼 수 있다.  $S_r$ 은 B site 양이온이  $B_I - B_O - B_{II}$ 의 구간을 움직이면서 격자를 왜곡시키는 정도라고 볼 수 있다. 그런데  $B_I - B_O - B_{II}$ 의 구간에서는  $B_O$ 를 중심으로 이온들의 밀도가 낮으므로 rattling space가 넓다. 따라서 전계에 의해 이온들이 움직이는 거리는 큰 것에 비해 격자의 왜곡을 덜 일어나게 된다. 이러한 결과, Figs. 4, 5에서 보는 바와 같이  $T_m$  이하로 온도가 내려갈수록  $P_r$ 은 급격히 증가되는 것에 비해  $S_r$ 은 그다지 증가되지 않는 이유로 사료된다. 결국 Figs. 4, 5에서 나타난 바와 같이  $P_r/P_{peak}$ 의 크기가  $S_r/S_{peak}$ 의 크기에 비해 항상 큰 값을 나타내며 온도가  $T_m$  이

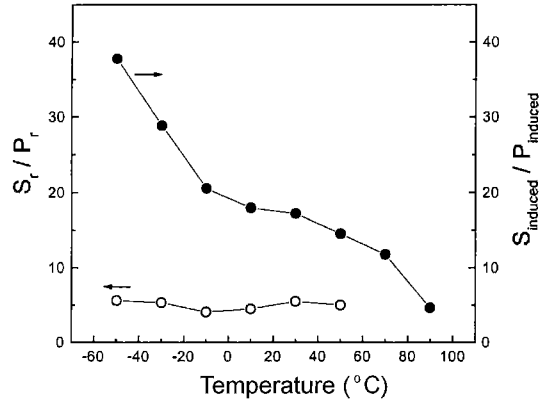


Fig. 7. Temperature dependence of the  $S_r/P_r$  and the  $S_{induced}/P_{induced}$  in 0.9PMN-0.1PT.

하로 내려갈수록 그 차이는 심해지는 것은  $B_O$ 를 중심으로 이온의 rattling space가 증대되는 것에 기인한다고 볼 수 있다.

한편, Fig. 3에서  $P_{peak}$ 에서  $P_r$ 을 뺀 값은 B site 이온이  $B_I' - B_I$  구간과  $B_{II} - B_{II}'$  구간을 움직이는 것과 대응한다고 볼 수 있으며 이를  $P_{induced}$ 로서 표시할 수 있다. ( $P_{induced} = P_{peak} - P_r$ ) 마찬가지로,  $S_{peak}$ 에서  $S_r$ 을 뺀 값은 B site 이온이  $B_I' - B_I$  구간과  $B_{II} - B_{II}'$  구간을 움직이는 것에 따른 격자의 변형과 연관된다고 볼 수 있으며 이를  $S_{induced}$ 로서 표시할 수 있다. ( $S_{induced} = S_{peak} - S_r$ ) Fig. 7에는  $S_r/P_r$ 과  $S_{induced}/P_{induced}$ 의 크기를 온도변화에 따라 나타내었다.  $T_m$  이하로 온도가 내려가면서  $S_r/P_r$ 의 비율은 거의 변화가 없으나,  $S_{induced}/P_{induced}$ 의 비율은 급격히 증가되는 것을 볼 수 있는데 이것은 온도가 내려가면서 이온이 상대적으로 변위를 일으키는 정도에 비해 격자의 변형은 많이 일어난다는 것을 의미한다. Fig. 6(c)의 모델을 가지고 좀 더 자세히 고찰해보면 다음과 같이 추론할 수 있다. 만약 B site 양이온이  $B_I - B_I'$  구간 또는  $B_{II} - B_{II}'$  구간을 움직인다면, 이러한  $BO_6$  octahedron의 edge 부분에는 이온들의 밀도가 높으므로 rattling space는 줄어들게 되어  $B_I - B_I'$  구간 또는  $B_{II} - B_{II}'$  구간에서 단위전계의 인가에 대하여 유기되는 분극에 비해 발생하는 변형이 더욱 크게 나타나게 된다. 즉, 이온의 rattling space가 작아지게 될 때 외부전계에 의해서 이온들이 변위를 일으킬 때 격자의 변형에 큰 영향을 미치게 되는 것이다. 이러한 정도는 온도가 내려

갈수록 심해지는데 이는 B site 이온의 열역학적 offset 위치가 더 B<sub>0</sub> 위치에서 멀어지게 되어 단위전계의 인가에 대한 이온이 움직이기는 더욱 힘들어지는 반면 이에 따른 격자의 왜곡은 심해지기 때문이다. 실제 강전계하에서 단위결정격자 내에서의 이온의 움직임은 매우 복잡하게 연관되어 일어나지만 본 논문에서는 단순한 BO<sub>6</sub> octahedron 모델만을 가정하고 강체 모델로서 전계유기 분극과 변위를 정성적으로 해석해 보았다.

#### 4. 결    론

0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub> 완화형 강유전체에서 단방향 전계 및 양방향 전계를 인가함에 따른 분극과 변위 특성을 상전이 온도를 포함하는 -50°C~90°C의 온도범위에서 조사한 결과 측정 온도가 상전이 온도 이상으로부터 이하로 감소하면서 상유전성 및 전왜적인 거동으로부터 강유전성의 거동으로 전환되는 것을 확인할 수 있었다. 상전이 온도 이하로 온도가 내려가면서 잔류분극과 잔류변위는 모두 증가하였으나 그 크기면에서는 잔류분극이 잔류변위보다 훨씬 커지고 있음을 볼 수 있었으며 또한 온도가 내려가면서 단방향 전계하에서 유기된 분극은 매우 감소한 반면 유기된 변위의 값은 그다지 감소하지 않았음을 볼 수 있었다. 이와 같은 실험적 결과를 ABO<sub>3</sub> perovskite 구조가운데서 산소팔면체인 BO<sub>6</sub>

octahedron 모델로서 정성적으로 이해하였다.

#### 참고문헌

- 1) Uchino, K., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 647 (1986).
- 2) Uchino, K., *Piezoelectric/Electrostrictive Actuators*, Morikita Press, Tokyo (1986).
- 3) Nomura, S. and Uchino, K., *Ferroelectrics*, **41**, 117 (1982).
- 4) Shrout, T. R. and Halliyal, A., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 704 (1987).
- 5) Zhang, Q., Pan, W., Bhalla, A. and Cross, L. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 599 (1989).
- 6) Pilgrim, S. M., Massuda, M., Prodey, J. D. and Ritter, A. P., *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1964 (1992).
- 7) Pilgrim, S. M., Massuda, M. and A. E. Sutherland, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1970 (1992).
- 8) Choi, S. W., Shrout, T. R., Jang, S. J. and Bhalla, A. S., *Mater. Lett.*, **8**, 253 (1989).
- 9) Swartz, S. L. and Shrout, T. R., *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245 (1982).
- 10) Swartz, S. L., Shrout, T. R., Schulze, W. A. and Cross, L. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 311 (1984).
- 11) Uchino, K., Nomura, S., Cross, L. E., Jang, S. J. and Newnham, R. E., *J. Appl. Phys.*, **51**, 1142 (1980).
- 12) Park, J. H., Kim, B. K., Song, K. H. and Park, S. J., *Mater. Res. Bull.*, **30**, 435 (1995).
- 13) Jaffe, B., Cook, W. R. Jr. and Jaffe, H., *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London (1971).