



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0049717
(43) 공개일자 2020년05월08일

- | | |
|--|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 49/00 (2006.01) H01F 1/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 49/009 (2013.01)
H01F 1/407 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0041963(분할)
(22) 출원일자 2020년04월07일
심사청구일자 2020년04월07일
(62) 원출원 특허 10-2018-0130821
원출원일자 2018년10월30일
심사청구일자 2018년10월30일 | (71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
조욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
조재현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
전용준 |
|--|---|

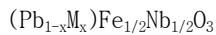
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질 및 그 제조 방법

(57) 요약

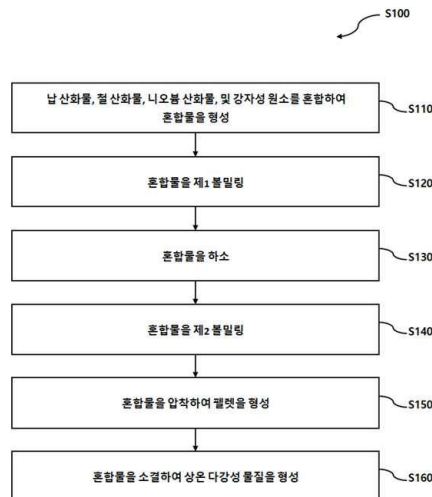
본 발명은, 상온에서 강자성과 강유전성을 가지는 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질을 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함한다:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 M은 강자성 원소고, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C01P 2006/42 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711073930
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 해외우수기관유치(R&D)
연구과제명 유니스트-헬름홀츠 울리히 미래 에너지 혁신 연구 센터
기 여 율 1/2
주관기관 울산과학기술원
연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415153707
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지수요관리핵심기술개발(에특)
연구과제명 송배전선로 모니터링용 2-2 connectivity 복합체 자기전기 에너지 하베스터 개발
기 여 율 1/2
주관기관 전자부품연구원
연구기간 2017.10.01 ~ 2018.09.30

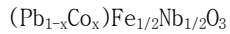
명세서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질이고,

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이고,

상기 상온 다강성 물질은 단일상(single phase)이며,

상기 상온 다강성 물질은 ABO_3 페로브스카이트 구조를 가지고,

상기 강자성 원소가 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조의 A 위치의 물질을 치환함으로써, 180도 초결합 상호 작용을 90도 상호작용으로 변경하는,

강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 0.2 이하의 수인, 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 상온 다강성 물질은 다결정 벌크 형상 또는 단결정 형상을 가지는, 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 상온 다강성 물질은 $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ 에 비하여 높은 포화자화와 높은 자기전기 계수를 가지는, 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질.

청구항 5

납 산화물, 철 산화물, 니오븀 산화물, 및 강자성 원소를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

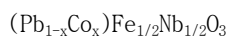
상기 혼합물을 하소하는 단계; 및

상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 상온 다강성 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하고,

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 M은 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이고,

상기 상온 다강성 물질은 단일상(single phase)이며,

상기 상온 다강성 물질은 ABO_3 페로브스카이트 구조를 가지고,

상기 강자성 원소가 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조의 A 위치의 물질을 치환함으로써, 180도 초결합 상호 작용을 90도 상호작용으로 변경하는,

강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 혼합물을 형성하는 단계와 상기 하소하는 단계 사이에, 상기 혼합물을 제1 불밀링하는 단계를 더 포함하는, 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 혼합물을 하소하는 단계와 상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계 사이에, 상기 혼합물을 제2 불밀링하는 단계를 더 포함하는, 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계를 수행하기 전에,

상기 혼합물을 압착하여 펠렛을 형성하는 단계를 더 포함하는, 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 9

청구항 5에 있어서,

상기 하소하는 단계는, 750℃ 내지 850℃ 범위의 온도에서, 1 시간 내지 3 시간 범위 동안 수행되는, 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 10

청구항 5에 있어서,

상기 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계는, 950℃ 내지 1100℃ 범위의 온도에서, 1 시간 내지 3 시간 범위 동안 수행되는, 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 11

청구항 5에 있어서,

상기 하소하는 단계 및 상기 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계는 공기 중에서 또는 불활성 분위기에 서 수행되는, 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 12

청구항 5에 있어서,

상기 납 산화물은 PbO 를 포함하고, 상기 철 산화물은 Fe_2O_3 를 포함하고, 상기 니오븀 산화물은 Nb_2O_5 를 포함하는, 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명의 기술적 사상은 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 자기장으로 전기적 성질을 제어하거나 전기장으로 자기적 성질을 제어할 수 있는 물질계와 이러한 물질계를 이용한 응용 소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 다강성 물질은 똑같은 상에서 강자성 및 강유전 성질을 모두 가지고 있다. 그러므로, 전기장은 상기 물질의 내부의 자화를 변화시킬 수 있고, 외부 자기장은 유전 분극을 유도할 수 있다. 이러한 현상은 자기전기 효과로 알려져 있고, 이 효과를 보이는 물질을 자기전기 결합 다강체라 부른다. 이러한 전기적 자기적 분극의 양쪽 특성은 디바이스의 디자인 자유도를 높일 수 있는 장점이 있다. 따라서, 다강성 물질은 강유전성과 강자성 특성을 함께 지니고 있기 때문에 정보 저장매체, 스핀트로닉스 센서 등 다양한 분야에서 응용이 가능하다. 그러나 종래의 다강성 물질들은 자기장으로 유도되는 전기 분극이 아주 낮은 온도에서만 일어나거나 상온에서 아주 높은 자기장을 걸어주었을 때에 일어난다. 따라서 상온에서 종래의 다강성 물질을 전자기 소재 분야에 적용한다는 것은 한계가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1122631호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 상온에서 강자성과 강유전성을 가지는 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0005] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함한다:

[0007] <화학식 1>

[0008] $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

[0009] 상기 화학식 1에서, 상기 M은 강자성 원소고, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이다.

[0010] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 M은 철(Fe), 니켈(Ni), 또는 코발트(Co)를 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 0.2 이하의 수일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 단일상(single phase)으로 구성될 수 있다.

[0013] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 다결정 벌크 형상 또는 단결정 형상을 가질 수 있다.

[0014] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 ABO_3 페로브스카이트 구조를 가질 수 있다.

[0015] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 강자성 원소가 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조의 A 위치의 물질을 치환함으로써, 180도 초결합 상호 작용을 90도 상호작용으로 변경할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ 에 비하여 높은 포화자화와 높은 자기전기 계수를 가질 수 있다.

[0017] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 강자성과 강유전성을 가질 수 있다.

[0018] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질의 제조

방법은: 납 산화물, 철 산화물, 니오븀 산화물, 및 강자성 원소를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 하소하는 단계; 및 상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계; 를 포함하고, 상기 상온 다강성 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함한다.

[0019] <화학식 1>

[0020] $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

[0021] 상기 화학식 1에서, 상기 M은 강자성 원소고, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이다.

[0022] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 혼합물을 형성하는 단계와 상기 하소하는 단계 사이에, 상기 혼합물을 제1 볼밀링하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 혼합물을 하소하는 단계와 상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계 사이에, 상기 혼합물을 제2 볼밀링하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계를 수행하기 전에, 상기 혼합물을 압착하여 펠렛을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 하소하는 단계는, 750℃ 내지 850℃ 범위의 온도에서, 1 시간 내지 3 시간 범위 동안 수행될 수 있다.

[0026] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계는, 1050℃ 내지 1150℃ 범위의 온도에서, 1 시간 내지 3 시간 범위 동안 수행될 수 있다.

[0027] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 하소하는 단계 및 상기 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계는 공기 중에서 또는 불활성 분위기에서 수행될 수 있다.

[0028] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 납 산화물은 PbO 를 포함하고, 상기 철 산화물은 Fe_2O_3 를 포함하고, 상기 니오븀 산화물은 Nb_2O_5 를 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 강자성 원소는 철, 니켈, 및 코발트 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 강자성 원소는 Fe_2O_3 , NiO, 및 CoCO_3 중 적어도 어느 하나로 구성될 수 있다.

[0031] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 강자성 원소 치환형 상온 다강성 물질은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함한다:

[0032] <화학식 2>

[0033] $(\text{A}_{1-x}\text{M}_x)\text{Q}_{1/2}\text{R}_{1/2}\text{O}_3$

[0034] 상기 화학식 2에서, 상기 A는 납(Pb) 또는 비스무트(Bi) 를 포함하고, 상기 M은 강자성 원소로서 철(Fe), 니켈(Ni), 또는 코발트(Co)를 포함하고, 상기 Q는 철(Fe), 니켈(Ni), 또는 코발트(Co)를 포함하고, 상기 R은 니오븀(Nb) 또는 티타늄(Ti) 을 포함하고, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 기술적 사상에 따르면, 상온 다강성 물질로서 납-철-니오븀계 화합물을 이용하여 형성할 수 있다. 상기 상온 다강성 물질은 ABO_3 페로브스카이트 구조의 A 위치의 물질인 납을 강자성 원소로 치환함으로써 180도 초결합 상호 작용을 90도 상호작용으로 변경하여 상온 다강성 특성을 가진다. 상기 A 위치가 치환된 납-철-니오븀계 화합물을 상온에서 포화 자화 히스테리시스 루프 및 전기 분극 루프를 측정하여 잔존하는 강유전성과 함께 강자성 특성들을 확인하였다. 니켈과 코발트에 의하여 납이 치환된 경우에는 강유전성과 강자성을 가짐을 확인하였고, 철에 의하여 납이 치환된 경우에는 강유전성과 함께 반강자성과 강자성의 혼합 특성을 가짐을 확인하였다. 온도 의존성 자화율 및 유전을 측정들에 기초하여 강자성의 큐리 온도는 약 370K이고, 강유전성의 각각의 큐리 온도는 약 800K임을 확인하였다. 강자성과 강유전성 사이의 결합을 나타내는 자기전기 전압 효과는 명확한 형상으로 확인하였고, 약 4mV/Oe cm 로 나타났다. 현재의 연구는 현실적으로 가능한 상온 단일상 다강

성 물질의 개발에 대한 가능성을 보여준다.

[0036] 여기에서, 조성 설계에 의하여 초교환 상호작용을 제어함에 따라서, 상온에서 강자성 특성이 유도될 수 있고, 존재하는 강유전 특성과 결합될 수 있다. 이러한 개념은 강유전성 납-철-니오븀계 화합물인 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) 세라믹에서 예시적으로 구현되었다. 상기 납-철-니오븀계 화합물의 납이 강자성 활성화 물질인 니켈, 코발트, 및 철에 의하여 부분적으로 치환되면, 큐리 온도가 500°C 이상인 강자성이 존재하는 강유전성에서 유도될 수 있고, 상온에서 수 $\text{mV}/0\text{e cm}$ 수준의 자기전기 결합을 가진다. 20 at.% 니켈, 코발트, 및 철이 치환된 납-철-니오븀계 화합물은 각각의 형상 의존성 공명 주파수에서 1100 Oe의 작은 자기장 강도에서 각각 797 %, 1175 %, 및 75 %의 유전성 조정가능성을 나타낸다. 본 발명은 상온에서 작동가능한 강자성과 강유전성의 강한 결합을 가지는 단일상 다강성 세라믹을 구현할 수 있는 새로운 기술적 토대를 제시할 수 있다.

[0037] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 기술적 사상에 따른 상온 다강성 물질의 다강성 특성을 설명하기 위한 모식도이다.

도 2는 본 발명의 기술적 사상에 따른 상온 다강성 물질의 제조방법을 도시하는 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 X-선 회절패턴을 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 강유전성 특성을 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 전기 변형률 특성을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자화 특성을 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 상온에서의 자기전기 특성을 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 주파수 의존성 유전율을 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 온도 의존성 유전율 및 유전 손실을 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 온도에 따른 자화 특성을 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질에 적용된 납-철-니오븀계 화합물의 상온에서의 자기전기 전압 계수를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0040] 다강성(multiferroicity) 물질은 강자성(ferromagnetic), 강유전성(ferroelectric), 및 강탄성(ferroelasticity) 중에 적어도 두 가지 특성을 결합하여 가지는 것으로 정의될 수 있다. 이러한 다강성 물질은 자기전기(magnetoelectric) 결합(coupling)에 기초하여 완전히 새로운 응용처에 대한 잠재력이 높으므로, 최근에 심도 깊은 연구가 진행 중이다. 또한, 상온에서 작동되는 강유전성 및 강자성을 가지는 단일상 다강성 물질은 전세계적으로 심도 깊게 연구 중이며, 고효율과 고밀도를 가지는 차세대 메모리 장치에 응용될 수 있고, 또한 완전히 새로운 장치 등에 응용될 것이 기대된다.

[0041] 그럼에도 불구하고, 아직까지는 전자 장치에 대한 응용을 위하여, 상온에서의 강유전성 및 강자성을 가지는 다강성 물질을 단일상의 벌크 물질로 구현하지 못하고 있다. 또한, 최신의 기술에서는, 상온 다강성 물질은 대부분 강유전성 및 반강자성을 가지는 BiFeO_3 또는 박막형 페리자성체 물질들에 국한되어 있다. 상기 BiFeO_3 (BF

O)가 반강자성을 가짐에도 불구하고, 상온 단일상 다강체로서 사용될 수 있는 가능성을 가지기는 하지만, 최근 연구 결과에 의하면 목표 수준에는 아직 도달하지 못하고 있다. 즉, 상기 BFO는 매우 높은 전기 저항을 가지는 벌크 형상으로 적절하게 합성되지 못하고 있다. 이러한 다강성 물질들을 현실적으로 구현하여 응용하기 위하여는, 반강자성 등과 같은 매우 약한 자성 특성들, 상대적으로 낮은 자기전기 결합, 강유전성의 손실 등이 극복될 필요가 있다. 또한, 다강성 물질이 단일상을 가지면서 동시에 벌크 형상으로 형성하는 것은 상업적 응용에 보다 더 중요한 점이지만 아직 구현되지 못하는 실정이다.

[0042] 벌크형 다강성 물질들은 일반적으로 강한 교환 상호작용에 의하여 반강자성 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 이러한 반강자성 특성을 극복하기 위하여, 최근 연구는 존재하는 다강체 물질들을 조작하는 것에 초점을 두고 있다. 예를 들어 고유의 반강자성이 변형되도록 힘을 인가하는 방법이 있으며, 예를 들어 비스듬한 반강자성을 가지게 하거나, 페리 자성으로 변형하거나, 비고유성 강유전성으로 변형하여 유용한 자력을 전달시키는 방법 등이 있다. 이러한 시도들은 개념적으로는 타당할 수 있으나, 벌크 물질들에 대하여 적용할 수 있는 지는 의문이 있다.

[0043] 자기전기 특성을 가지는 다강성 물질들에 대한 새로운 돌파구를 찾기 위하여 전체 자성이 변위 가능한 강유전성들 내에서 유도되기 위한 조성 설계가 제안될 수 있다. 예를 들어 강유전성이 활성화되기 위하여는, 높은 수준의 전기 절연이 필요하고, 반전 대칭이 없어야 하는 등의 요구사항들이 있다. 상기 BFO의 경우에는 B 위치 이온들 중에서의 반평행 스핀 구성으로부터 반강자성이 기원하게 된다. 이와 유사한 특성이 전형적인 강자성 물질들에서 발견되었고, 예를 들어 역 스피넬 구조를 가지는 니켈 페라이트 (NiFe_2O_4 , NFO) 이다. 정확하게 말하면, 상기 니켈 페라이트는 역 스피넬 구조를 가지는 페리자성 절연체이다. 그럼에도 불구하고, 상기 니켈 페라이트는 주위 온도들에서 연성 강자성으로 분류되며, 그 이유는 약 570°C 의 상당히 높은 큐리 온도를 가지고, 상온에서 우수한 자성 특성들을 가지기 때문이다. 이러한 관점에서, 상기 니켈 페라이트는 강자성 물질로 지칭되기도 하며, 따라서 상온 다강성 물질로 응용될 수 있다. 상기 니켈 페라이트는 입방체의 밀집 산화물이다. 따라서, 산소 팔면체는 6 개의 이웃 팔면체 산소 팔면체들과 구석을 공유하고, 8 개의 인접한 산소 사면체들과 표면을 공유한다. 이는 각각의 산소 팔면체의 혼란이 높은 수준의 국부적인 대칭성 비 입방체 왜곡을 야기함을 의미하고, 반전 대칭에서 국부적인 파괴를 포함할 수 있다. 상기 니켈 페라이트에서, 8면체 위치들의 중간에 위치하는 Fe^{3+} 이온들로부터의 스핀 모멘트는 4면체 위치들에 위치하는 Fe^{3+} 이온들, 즉 반강자성 구성의 스핀 모멘트와 동일한 양이므로, 완전히 무효화된다. 그럼에도 불구하고, 상기 니켈 페라이트는 추가적인 강자성적 활성화 원소, 즉, 8면체 위치의 다른 중간에 위치하는 Ni^{2+} 에 의하여 강자성을 가지며, 보다 정확하게는 페리 자성을 가진다. Ni^{2+} 와 같은 강자성 활성화 원소들을 추가로 도입하는 등과 같은 조성 설계에 의하여 상기 BFO와 같은 변위 가능한 강유전성들 내로 강자성(또는 페리 자성)이 유도될 수 있는 가능성이 높다. 그러나, 상기 BFO 물질은 현재까지는 충분히 높은 전기 저항을 가지는 벌크 형상으로 형성하기는 매우 어렵다.

[0044] 본 발명의 기술적 사상에 따른 다강성 물질을 구현하기 위하여, 납-철-니오븀계 화합물($\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, PFN)을 선택하였고, 상기 화합물은 강자성 특성의 활성화 원소를 치환에 의하여 더 포함한다. 구체적으로, 본 발명의 기술적 사상에 따른 다강성 물질은 니켈, 코발트, 또는 철과 같은 강자성 원소들에 의하여 A 위치에 위치한 납이 치환된 납-철-니오븀계 화합물이다.

[0045] 본 명세서에 기재된 "상온"은 통상적인 실내 온도를 의미하는 것으로서 의도적으로 온도를 높이거나 낮추지 않음을 의미한다. 구체적으로 상기 상온은, 예를 들어 0°C 내지 40°C 범위의 온도를 지칭할 수 있고, 예를 들어 20°C 내지 30°C 범위의 온도를 지칭할 수 있다.

[0046] 도 1은 본 발명의 기술적 사상에 따른 상온 다강성 물질의 다강성 특성을 설명하기 위한 모식도이다.

[0047] 도 1을 참조하면, (a)는 납-철-니오븀계 화합물이 납이 치환되기 전의 원소 배치 및 상호작용을 나타내고, (b)는 납이 강자성 물질로 치환된 후의 원소 배치 및 상호작용을 나타낸다. 상기 납-철-니오븀계 화합물은 약 380K의 큐리 온도를 가지고 변위 가능한 강유전성을 가지는 것으로 알려져 있고, 150K 이하에서 반강자성 배치가 나타나는 다강성 상태로 변형될 수 있다. 도 1의 (a)에 도시된 바와 같이, 자기장 상의 산소 이온들을 통하여 두 개의 가장 인접한 B 위치의 Fe^{3+} 이온들 사이의 180도 초교환 상호작용이 발생하고, 이에 따라 상기 납-철-니오븀계 화합물의 반강자성이 이루어진다. 상기 납-철-니오븀계 화합물의 강유전성과 반강자성은 상기 BFO 내에서와 동일한 메커니즘을 가지고 있다.

[0048] 강유전 특성 및 반강자성 특성을 가지고 있는 ABO_3 페로브스카이트 구조를 가진 물질, 예를 들어 납-철-니오븀계

화합물을 바탕으로, A 위치에 전이 원소, 다시 말하면 철, 코발트 및 니켈과 같은 통상적인 강자성 원소들을 치환하면 강유전성을 유지한 상태로 강자성 특성이 유도될 수 있다. 즉, 도 1의 (b)에 도시된 바와 같이, 180도 초결합 상호 작용을 90도 상호작용으로 변형 가능하다. 상기 초결합 상호 작용이 180도 결합시에는 자기 모멘트가 서로 상쇄되어 반자성 특성을 가지게 되지만, 상기 초결합 상호 작용이 90도 결합시에는 자기 모멘트가 서로 같은 방향으로 정렬되며 강유전 특성을 가지게 된다. 이와 같이 A 위치가 치환된 납-철-니오븀계 화합물을 상온에서 포화 자화 히스테리시스 루프 및 전기 분극 루프를 측정하여 잔존하는 강유전성과 함께 강자성 특성들을 확인하였다. 온도 의존성 자화율 및 유전율 측정들에 기초하여 강자성의 큐리 온도는 약 370K이고, 강유전성의 각각의 큐리 온도는 약 800K임을 확인하였다. 강자성과 강유전성 사이의 결합을 나타내는 자기전기 전압 효과는 명확한 형상으로 확인하였고, 약 4mV/Oe cm 로 나타났다.

- [0049] 도 2는 본 발명의 기술적 사상에 따른 상온 다강성 물질의 제조방법(S100)을 도시하는 흐름도이다.
- [0050] 도 2를 참조하면, 상온 다강성 물질의 제조방법(S100)은, 납 산화물, 철 산화물, 니오븀 산화물, 및 강자성 원소를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계(S110); 상기 혼합물을 제1 볼밀링하는 단계(S120); 상기 혼합물을 하소하는 단계(S130); 상기 혼합물을 제2 볼밀링하는 단계(S140); 상기 혼합물을 압착하여 펠렛을 형성하는 단계(S150); 및 상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계(S160);를 포함한다.
- [0051] 상기 납 산화물은 PbO 를 포함할 수 있고, 상기 철 산화물은 Fe₂O₃ 를 포함할 수 있고, 상기 니오븀 산화물은 Nb₂O₅ 를 포함할 수 있다. 상기 납 산화물, 상기 철 산화물, 및 상기 니오븀 산화물은 최종 다강성 물질의 원하는 화학 조성에 따라 투입량이 정해질 수 있다.
- [0052] 상기 강자성 원소는 철, 니켈, 및 코발트 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 철은 철 산화물을 포함할 수 있고, 예를 들어 Fe₂O₃ 을 포함할 수 있다. 상기 니켈은 니켈 산화물을 포함할 수 있고, 예를 들어 NiO 을 포함할 수 있다. 상기 코발트는 코발트 산화물을 포함할 수 있고, 예를 들어 CoCO₃ 을 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 제1 볼밀링하는 단계(S120)는 탈이온수를 이용하고, 지르코니아 볼을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 제1 볼밀링하는 단계(S120)는, 예를 들어 20℃ 내지 30℃ 범위의 온도에서, 예를 들어 1 시간 내지 5 시간 범위 동안 수행될 수 있다. 상기 제1 볼밀링하는 단계(S120)는, 예를 들어 25℃의 온도에서 3 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0054] 상기 하소하는 단계(S130)는, 예를 들어 750℃ 내지 850℃ 범위의 온도에서, 예를 들어 1 시간 내지 3 시간 범위 동안 수행될 수 있다.
- [0055] 상기 제2 볼밀링하는 단계(S140)는 탈이온수를 이용하고, 지르코니아 볼을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 제2 볼밀링하는 단계(S140)는, 예를 들어 20℃ 내지 30℃ 범위의 온도에서, 예를 들어 5 시간 내지 15 시간 범위 동안 수행될 수 있다. 상기 제2 볼밀링하는 단계(S140)는, 예를 들어 25℃의 온도에서 12 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0056] 상기 펠렛을 형성하는 단계(S150)는 2 톤의 무게 하에서 0.5g 형성될 수 있다.
- [0057] 상기 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계(S160)는, 예를 들어 1050℃ 내지 1150℃ 범위의 온도에서, 예를 들어 1 시간 내지 3 시간 범위 동안 수행될 수 있다.
- [0058] 상기 각 단계들은 공기 중에서 수행될 수 있고, 또는 불활성 분위기에서 수행될 수 있다.
- [0059] 상술한 상온 다강성 물질의 제조방법(S100)을 이용하여 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는 상온 다강성 물질을 형성할 수 있다.
- [0060] <화학식 1>
- [0061] (Pb_{1-x}M_x)Fe_{1/2}Nb_{1/2}O₃
- [0062] 상기 화학식 1에서, 상기 M은 강자성 원소고, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이다.
- [0063] 상기 화학식 1에서, 상기 M은 철, 니켈, 또는 코발트를 포함할 수 있다. 상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 0.2 이하의 수일 수 있다. 그러나, 이러한 범위는 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 상기 상온 다강성 물질은 단일상(single phase)으로 구성된 수 있다. 단일상으로 구성된다는 의미는 하나의 상

으로 구성되고 2개 이상으로 상으로 분리되지 않음을 의미하며, 결정 구조적 관점에서는 단결정을 가지거나 또는 다결정을 가지질 수 있다. 상기 상은 다강성 물질은 다결정 벌크 형상 또는 단결정 형상을 가질 수 있다. 상기 상은 다강성 물질은 ABO_3 페로브스카이트 구조를 가질 수 있다. 상기 강자성 원소가 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조의 A 위치의 물질을 치환함으로써, 180도 초결합 상호 작용을 90도 상호작용으로 변경할 수 있다.

[0065] 상기 상은 다강성 물질은 $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 에 비하여 높은 포화자화와 높은 자기전기 계수를 가질 수 있다. 상기 상은 다강성 물질은 강자성과 강유전성을 가질 수 있다.

[0066] 본 발명의 기술적 사상은 상술한 제조방법 및 그에 의하여 제조된 상은 다강성 물질에 한정되지 않고, 상온에서 강자성과 강유전성을 가지는 물질로 확대될 수 있다.

[0067] 상술한 상은 다강성 물질의 제조방법(S100)을 이용하여 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는 상은 다강성 물질을 형성할 수 있다.

[0068] <화학식 2>

[0069] $(A_{1-x}M_x)Q_{1/2}R_{1/2}O_3$

[0070] 상기 화학식 2에서, 상기 A는 납(Pb) 또는 비스무트(Bi) 를 포함하고, 상기 M은 강자성 원소로서 철(Fe), 니켈(Ni), 또는 코발트(Co)를 포함하고, 상기 Q는 철(Fe), 니켈(Ni), 또는 코발트(Co)를 포함하고, 상기 R은 니오븀(Nb) 또는 티타늄(Ti) 을 포함하고, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이다. 그러나, 이러한 범위는 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 상술한 상은 다강성 물질의 제조방법(S100)을 이용하여 형성한 상은 다강성 물질은 $(Pb_{1-x}Fe_x)Fe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Fe_x)Ni_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Fe_x)Co_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Ni_x)Fe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Ni_x)Ni_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Ni_x)Co_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Co_x)Fe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Co_x)Ni_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Co_x)Co_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Fe_x)Fe_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Fe_x)Ni_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Fe_x)Co_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Ni_x)Fe_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Ni_x)Ni_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Ni_x)Co_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Co_x)Fe_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Co_x)Ni_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Pb_{1-x}Co_x)Co_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Fe_x)Fe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Fe_x)Ni_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Fe_x)Co_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Ni_x)Fe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Ni_x)Ni_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Ni_x)Co_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Co_x)Fe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Co_x)Ni_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Co_x)Co_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Fe_x)Fe_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Fe_x)Ni_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Fe_x)Co_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Ni_x)Fe_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Ni_x)Ni_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Ni_x)Co_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Co_x)Fe_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $(Bi_{1-x}Co_x)Ni_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, 또는 $(Bi_{1-x}Co_x)Co_{1/2}Ti_{1/2}O_3$ 를 포함할 수 있다.

[0073] 실험예

[0074] 상온 다강성 물질의 제조

[0075] 상술한 상온 다강성 물질의 제조방법(S100)을 이용하여 상온 다강성 물질로서 벌크형 A 위치가 강자성 원소로 치환된 납-철-니오븀계 화합물을 형성하였다.

[0076] PbO (99.9%, Sigma-Aldrich), Fe_2O_3 (99%, Sigma-Aldrich), Nb_2O_5 (99.99%, Sigma-Aldrich), NiO (99.8%, Sigma-Aldrich) 및 $CoCO_3$ (99.5%, Alfa-Aesar)을 각각 분말로 준비하고, $100^\circ C$ 에서 24 시간 동안 건조하였다. 상기 분말들을 원하는 화학 조성으로 계량하고, 통상적인 고상 소결 방법을 이용하여 벌크 펠렛 샘플들을 제조하였다. 구체적으로, 상기 제1 볼밀링하는 단계(S120)는 $25^\circ C$ 의 온도에서 3 시간 동안 수행하였다. 상기 하소하는 단계(S130)는 $800^\circ C$ 의 온도에서 2 시간 동안 수행하였다. 상기 제2 볼밀링하는 단계(S140)는 $25^\circ C$ 의 온도에서 12 시간 동안 수행하였다. 상기 펠렛을 형성하는 단계(S150)는 2 톤의 무게 하에서 0.5g 형성하였다. 상기 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계(S160)는 $1100^\circ C$ 의 온도에서 2 시간 동안 수행하였다.

[0077] 상온 다강성 물질의 특성 측정방법

[0078] 상기 상온 다강성 물질의 결정구조 분석을 위하여, X-선 회절(XRD, D/MAX2500V/PC, Rigaku) 측정을 수행하였고, Cu-K α 방사, 20도 내지 80도의 2θ 범위, 및 0.02도의 스텝 크기를 이용하였다.

[0079] 상기 상온 다강성 물질의 강자성 특성과 자성 큐리 온도를 분석하기 위하여, 진동시료 자화율 측정기(VSM, VSM7300) 및 물리적 특성 측정 시스템(PPMS, Quantum Design)을 이용하여 자성 히스테리시스 루프를

측정하였다. 자기장 수준은 10000 Oe 이하였다.

[0080] 상기 상온 다강성 물질의 자기전기 결합 효과를 분석하였다. 자기전기 측정 이전에, 조성이 조성된 PFN 벌크 샘플들은 상온에서 1 kV/mm로 20분 동안 직류 분극하였다. 자기전기 계수를 측정하기 위하여, 록인 증폭기(lock-in amplifier)(SR850) 바이폴라 증폭기(bipolar amplifier)(BA4825), 직류 전류 증폭기(DC current amplifier)(BOP 36-12ML), 직류 전자기체(DC electromagnet) 및 헬름홀츠 코일(Helmholtz coil)을 이용하였다. 헬름홀츠 코일에 의하여 유도된 1 kHz 에서의 1 Oe의 사인파형 교류 자기장에 반응하는 전압 변화를 매 0.1초마다 측정하였고, 교류 자기장은 균일한 자장 로딩/언로딩 속도를 가지고 두 개의 연속의 사이들에 대하여 스위핑하였다.

[0081] 상기 상온 다강성 물질의 강유전성을 분석하기 위하여, 압전 측정 시스템(aixACCT aixPES, Aachen, Germany)을 이용하여 분극 및 변형을 히스테리시스 루프를 측정하였다. 측정에 사용한 시편은 1 mm 두께와 10 mm 직경을 가지는 디스크 형상을 가지고, 10 Hz의 측정 주파수에서 2.5 kV/mm의 자기장 세기에서 측정하였다. 압전 계수(d33)는 110Hz 주파수에서 d33 측정기(YE2730A)를 이용하여 측정하였다. 온도 의존성 유전율과 유전 손실은 임피던스 측정기(HP4192A)를 이용하여 측정하였다.

[0082] 상기 상온 다강성 물질의 유전율을 상온에서 100 Hz 내지 40 MHz 의 측정 주파수 범위에서 임피던스 측정기(HP4192A)를 이용하여 측정하였다. 자기장 하에서의 유전 측정을 위하여, 배선된 디스크 형 시편들을 40 mm x 60 mm x 15 mm 크기를 가지는 두 개의 평판형 네오디뮴(neodymium) 자석들의 중심에 60 mm의 이격거리를 가지고 평행하게 위치시켰다.

[0083] 상기 상온 다강성 물질의 자기 히스테리시스 루프를 진동 샘플 자력계(VSM, VSM7300, LakeShore Cryotronics) 및 물리 특성 측정 시스템(PPMS, Quantum Design)을 이용하여 측정하였다.

[0084] 상온 다강성 물질의 특성 분석

[0085] 표 1은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질을 나타내는 표이다.

표 1

	약칭	화학조성	치환물질 및 몰비율
비교예 (Pristine)	PFN	$\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	없음
실시예1	PFFN10	$(\text{Pb}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	Fe, 10 mol%
실시예2	PFFN20	$(\text{Pb}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	Fe, 20 mol%
실시예3	PNFN10	$(\text{Pb}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	Ni, 10 mol%
실시예4	PNFN20	$(\text{Pb}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	Ni, 20 mol%
실시예5	PCFN10	$(\text{Pb}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	Co, 10 mol%
실시예6	PCFN20	$(\text{Pb}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	Co, 20 mol%

[0087] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 X-선 회절패턴을 나타내는 그래프이다. 도 2에서, (a)는 납을 철로 치환한 경우이고, (b)는 납을 니켈로 치환한 경우이고, (c)는 납을 코발트로 치환한 경우이다.

[0088] 도 3을 참조하면, 상기 상온 다강성 물질로서 벌크형 A 위치가 강자성 원소로 치환한 납-철-니오븀계 화합물의 X-선 회절패턴이 나타나 있다. 모든 샘플에서 동일한 각도에 피크들이 나타나며, 특별한 피크 발생이 나타나지 않는다. 따라서, 납-철-니오븀계 화합물에서는 A 위치의 납을 철, 니켈, 코발트와 같은 강자성 원소로 치환하여도 상기 강자성 원소가 납에 대하여 적어도 20 mol% 치환될 때까지는 2차상이 나타나지 않는 동일한 단일상의 페로브스카이트 구조를 유지할 수 있음을 알 수 있다. 이는 도입된 치환 수준은 최초 구조의 구조 저항력 한계 내에서 우수함을 나타낸다. 다만, 강자성 원소로의 치환 정도가 증가됨에 따라 격자 상수가 감소하는 것을 나타내었다.

[0089] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 강유전성 특성을 나타내는 그래프이다. 도 3에서, (a)는 납을 철로 치환한 경우이고, (b)는 납을 니켈로 치환한 경우이고, (c)는 납을 코발트로 치환한 경우이다.

[0090] 도 4를 참조하면, 10 Hz의 측정 주파수에서 -2.5 kV/mm 내지 +2.5 kV/mm 범위의 전기장을 납-철-니오븀계 화합

물에 인가한 결과, 벌크 크기의 납-철-니오븀계 화합물이 모든 조성에 대해서 상온에서 벌크 크기에서 충분히 포화된 분극 히스테리시스 루프가 나타났고, 또한 전형적인 강유전 특성의 전기 분극이 명확하게 나타났다. 또한, 치환되기 전의 납-철-니오븀계 화합물과 철 또는 니켈로 각각 치환한 납-철-니오븀계 화합물에서의 보자력의 급격한 변화는 나타나지 않았으며, 코발트의 경우는 일부 변화가 나타났다. 반면, 강자성 원소의 치환이 증가될수록 최대 전기 분극 값 및 잔류 최대 전기 분극 값이 감소되는 경향을 나타내었다. 치환되기 전의 납-철-니오븀계 화합물은 $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전기 분극 값을 가졌다. 상기 전기 분극 값은 철로 치환한 경우에는 10 mol%(PFFN10)에서 $16.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 20 mol%(PFFN20)에서 $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 니켈로 치환한 경우에는 10 mol%(PNFN10)에서 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 20 mol%(PNFN20)에서 $16.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이고, 코발트로 치환한 경우에는 10 mol%(PCFN10)에서 $17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 20 mol%(PCFN20)에서 $14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다.

[0091] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 전기 변형율 특성을 나타내는 그래프이다. 도 5에서, (a)는 납을 철로 치환한 경우이고, (b)는 납을 니켈로 치환한 경우이고, (c)는 납을 코발트로 치환한 경우이다.

[0092] 도 5를 참조하면, $-2.5 \text{ kV}/\text{mm}$ 내지 $+2.5 \text{ kV}/\text{mm}$ 범위의 전기장을 납-철-니오븀계 화합물에 인가한 결과, 벌크 크기의 납-철-니오븀계 화합물이 모든 조성에서 상온에서의 전형적인 강유전 특성의 전기 변형율 히스테리시스곡선 나비 형상으로서 명확하게 나타났다. 또한, 강자성 원소의 치환이 증가될수록 전기 변형율의 수치가 감소되었다. 높은 스트로크의 압전체 응용들에 유용한 특성인 $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ 은 PCFN20 을 제외하고는 치환 물질이나 조성에 무관하게 $2.5 \text{ kV}/\text{mm}$ 에서 $180 \text{ pm}/\text{V}$ 를 나타내었다. 흥미롭게도, 압전 계수(d_{33})는 약 $120 \text{ pC}/\text{N}$ 으로 거의 유사하게 측정되었다.

[0093] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자화 특성을 나타내는 그래프이다. 도 6에서, (a)는 납을 철로 치환한 경우이고, (b)는 납을 니켈로 치환한 경우이고, (c)는 납을 코발트로 치환한 경우이다.

[0094] 도 6을 참조하면, -10000 Oe 내지 $+10000 \text{ Oe}$ 범위의 자기장을 납-철-니오븀계 화합물에 인가한 결과, 철, 니켈 및 코발트로 각각 치환한 납-철-니오븀계 화합물들은 강자성 히스테리시스 루프가 나타남에 따라 반강자성에서 강자성으로의 자성 특성이 변화됨을 알 수 있다. 강자성 물질이 치환되기 전인 납-철-니오븀계 화합물은 선형 상자성 거동을 보이는 반면, 강자성 물질 중에 니켈 또는 코발트로 치환된 후에는 포화를 가지는 전형적인 강자성 히스테리시스 루프를 나타낸다. 보자력과 포화 자장의 변화는 니켈이 납-철-니오븀계 화합물에서 연성 강자성을 유도하고, 코발트가 강성 강자성을 유도함을 알 수 있다. 납-철-니오븀계 화합물이 철로 치환된 경우에는, PFFN10에서는 인가된 자기장에 대한 자성이 선형적으로 의존함을 나타낸 반면, PFFN20에서는 인가된 최대 자기장 수준 내에서는 명확한 포화를 나타내지 않고 강자성과 유사한 히스테리시스 루프를 나타낸다.

[0095] 또한, 모든 조성에서 강자성 원소의 치환이 증가될수록 포화 자화 수치가 증가되었다. 상기 포화 자화는 철로 치환한 경우에는 10 mol%(PFFN10)에서 $0.5 \text{ emu}/\text{g}$ 및 20 mol%(PFFN20)에서 $3.5 \text{ emu}/\text{g}$ 이고, 니켈로 치환한 경우에는 10 mol%(PNFN10)에서 $2 \text{ emu}/\text{g}$ 및 20 mol%(PNFN20)에서 $3.3 \text{ emu}/\text{g}$ 이고, 코발트로 치환한 경우에는 10 mol%(PCFN10)에서 $3.4 \text{ emu}/\text{g}$ 및 20 mol%(PCFN20)에서 $6.5 \text{ emu}/\text{g}$ 이었다. 강한 유형의 강자성 이온들인 철 및 코발트에서는 약한 유형의 니켈과 비교하여 더 높은 보자력을 나타내었다. 상기 보자력은 철로 치환한 경우에는 2500 Oe 이었고, 니켈로 치환한 경우에는 60 Oe 이었고, 코발트로 치환한 경우에는 300 Oe 이었다.

[0096] 상온에서 납을 A 위치에 강자성 이온들로 치환함에 따라, 납-철-니오븀계 화합물의 반강자성 특성이 강자성 특성으로 변환됨을 알 수 있다. 철로 치환한 납-철-니오븀계 화합물은 반강자성을 가짐에도, 치환되기 전의 납-철-니오븀계 화합물의 질 온도가 150K 인 것과 비교하여, 700K 의 질 온도로 급격하게 상승한다. 반면, 니켈로 치환한 경우에는 850K 의 고자성 큐리 온도를 가지고, 코발트로 치환한 경우에는 750K 의 고자성 큐리 온도를 가지므로, 강자성이 유도됨을 알 수 있다. 납-철-니오븀계 화합물에서 A 위치에 치환된 니켈 이온 및 코발트 이온에 의하여 강자성 모멘트가 유도되나, B 위치의 철에 의하여 상쇄된다. 그러나, A 위치에 치환된 철 이온들에 의하여는 유도되지 않았다.

[0097] 도 6의 자성 히스테리시스 루프와 하기의 도 10의 온도 의존성 자화를 참조하면, 니켈과 코발트는 강자성 특성을 유도하는 것이 명백하다. 또한, PNFN20의 자성 큐리 온도는 587°C 이고 PCFN20의 자성 큐리 온도는 497°C 로 나타났다. 역스피넬 구조를 가지는 페라이트의 경우로부터 예상되는 바와 같이, 납-철-니오븀계 화합물에서 치환된 니켈은 연성 강자성 특성을 유도하고, 치환된 코발트는 강성 강자성 특성을 유도한다. 반면, 철은 자성 히스테리시스 루프로부터 니켈과 코발트와는 약간 다른 거동을 나타냄을 알 수 있다. 철 함량의 증가에 따른 자성 히스테리시스 루프의 변화와 도 10의 온도 의존성 자화 결과로부터, PFFN10은 적어도 두 가지 이상의 자성

특성이 함께 존재함을 알 수 있다. 철, 니켈, 및 코발트가 모두 강자성 활성화 원소이고, 동일한 양으로 동일한 위치에 치환된다고 하여도, 니켈 및 코발트에서 예상된 강자성 특성을 철의 경우는 나타내지 않는다. 이와 같은 철의 다른 거동에 대하여 분석이 아직 명확하지는 않으나, 다른 배위수의 위치들에 위치하는 동일한 원소의 스핀 모멘트가 스핀의 반평행 정렬을 통하여 서로 상쇄되는 것으로 추정되며, 이러한 원리는 니켈 페라이트 (NiFe_2O_4)에 대하여 알려져 있다.

[0098] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 상온에서의 자기전기 특성을 나타내는 그래프이다. 도 7에서, (a)는 납을 니켈로 치환한 경우이고, (b)는 납을 코발트로 치환한 경우이고, (c) 및 (d)는 납을 철로 치환한 경우이다.

[0099] 도 7을 참조하면, -1500 Oe 내지 +1500 Oe 범위의 자기장을 납-철-니오븀계 화합물에 인가한 결과, 상온에서 자기장에 의존하여 명확한 자기전기 결합 효과가 나타났으며, 강자성 원소에 따라 수치에는 차이가 있다. 이제까지는 상온에서의 벌크 규모의 단일상에서 강자성 및 강유전성의 명확한 자기전기 결합 효과를 보고한 경우는 없었다. 철, 니켈 및 코발트로 각각 치환한 납-철-니오븀계 화합물들의 자기 히스테리시스 루프와 자기전기 결합 효과의 관계는 보자력(coercive field)(α_{ME})으로 나타난다. 니켈을 치환한 경우와 코발트를 치환한 경우는 통상적인 강자성 강유전 자기전기 결합을 히스테리시스 스위칭 특성과 함께 나타내었다. 철을 치환한 경우에는 PFFN10에서 α_{ME} 값이 자기장의 크기가 증가함에 따라 감소하였고, 0의 자기장에 인접하여 0.05 mV/Oe cm의 최대값을 나타내었고, 이는 반강자성 강유전성 자기전기 물질에서 통상적으로 발견되고, 예를 들어 BFO가 있다. 반면, x가 0.2인 경우에는(즉, PFFN20), α_{ME} 의 형상이 강자성 강유전성 자기전기 물질로 변화하였다. 도 7의 (d)에서는, 자기전기 결합과 자화 사이의 비교에 의하여, PFFN20이 자기전기 결합된 보조 상과 자기전기 결합되지 않은 주요 상을 포함하는 것으로 분석된다.

[0100] 도 7에 따르면, 하기의 도 11에 도시된 바와 같이 강자성 원소가 치환되지 않은 납-철-니오븀계 화합물에서는 나타나지 않는 자기전기 결합이 치환 원소의 종류에는 무관하게 조성 변화에 의하여 나타남을 알 수 있다. 니켈을 치환한 경우에는 강자성과 강유전성 사이에 자기전기 결합이 잘 나타난다. 그 이유로서, 첫째로는 α_{ME} 는 자기장의 증가에 따라 증가되었고, 약 500 Oe에서 유도된 자화가 포화되면서 최대가 되기 때문이다. 둘째는, 자기전기 결합에서의 히스테리시스가 나타나는 것은 강유전성 자구들이 외부 자기장에 반응하기 때문이다. 마지막으로, 무작위로 배열된 강자성 자구들을 정렬하기에 필요한 자기장이 스위칭에 비하여 작기 때문이다. 이러한 설명은 코발트로 치환한 경우에서의 자기전기 결합에 동일하게 적용될 수 있으며, 다만 M-H 거동으로 자연스럽게 예상되는 바와 같이, α_{ME} 크기와 보자력 크기가 다르다. 자장을 인가하는 동안 α_{ME} 의 오퍼슈트는 자기장 강도가 포화를 위하여 충분히 크기 않기 때문이다.

[0101] 반면, 철로 치환한 경우에는, 철의 함량에 따라 자기전기 결합이 특유한 형상을 나타낸다. PFFN10에서는 뒤집어진 나비 형상을 나타내며, 이는 반강자성 강유전성 BiFeO_3 에서 통상적으로 관찰된다. 철의 함량이 20 at.%되는 경우에는(즉, PFFN20), 자기전기 결합 형상이 강자성 강유전성의 자기전기 결합으로 변화하고, 이는 니켈로 치환한 경우 또는 코발트로 치환한 경우와 유사하다. 이러한 강자성 강유전성 자기전기 결합은, 도 7(d)에 도시된 바와 같이 자기전기 결합이 겹쳐진 자기장 의존 자화 그래프(M-H)로부터 이해될 수 있다. 외부 자기장이 자기적으로 비분극된 PFFN20에 인가되면, 자화는 증가되고, 초기 상태에서 2000 Oe의 자기장에 도달하는 동안 자화 속도는 감소된다. 이어서, 정상적으로 자화 속도의 증가와 함께 자화가 증가된다. 초기 상태의 비정상적인 거동은 PFFN20에서의 존재하는 강자성 강유전성 자기전기 결합에 대하여 전체 자기장 영역을 덮을 수 있고, 이를 보조 상이라고 지칭하고, 널 온도는 약 663°C이며, 비극성 상태에서의 준안정 반강자성일 수 있으며, 이는 외부 자기장의 인가에 의하여 강자성으로 변화한다. 이와 같이 자기장에 의하여 유도되는 반강자성에서 강자성으로의 상 변태는 도 7(c)의 내부 그래프에 의하여 잘 이해될 수 있다. PFFN20에서, 경로 1로 나타나는 자성 극은 경로 3의 스위칭에 비하여 더 높은 자기장을 요구하며, 이는 PFFN20 및 PCFN20과는 다른 경로이다. 반면, PFFN20에서 주요 상은 대부분의 자기장 유도 자화에 원인이 되고, 존재하는 강유전성과 자기전기 결합을 나타내지 않는다.

[0102] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 주파수 의존성 유전율을 나타내는 그래프이다. 도 8에서, (a)는 납을 니켈로 치환한 경우이고, (b)는 납을 코발트로 치환한 경우이고, (c)는 납을 철로 치환한 경우이다.

[0103] 도 8을 참조하면, 납을 철, 니켈, 및 코발트로 20 mol% 각각 치환한 납-철-니오븀계 화합물에 대하여, 자기장이

없는 경우(0 Oe)와 1.1 kOe의 자기장을 인가한 경우에, 공명 주파수와 유전율의 크기가 자기장 하에서 변화되고, 자기전기 결합(Magnetodielectric coupling)을 나타낸다. 자기전기 결합은 1.1 kOe의 균일한 자기장 하에서 주파수 의존성 유전율에 의하여 특징됨을 알 수 있다. 모든 시스템에서 유전율은 자기장 하에서 감소된다. 형상 의존성 공명 주파수는 모든 경우에 더 높은 주파수로 이동된다. 이러한 변화는 PCFN20에서 가장 크게 나타났고, PFFN20에서 가장 작게 나타났다. 즉, PNFN20에서는 6.00 MHz 에서 6.18 MHz 로 변화하였고, PCFN20에서는 8.22 MHz 에서 8.49 MHz 로 변화하였고, PFFN20에서는 8.16 MHz 에서 8.19 MHz 로 변화하였다. 이와 같은 자기장 하에서의 공명 주파수의 변화는 PNFN20의 경우에는 6.00 MHz 에서 797 %의 높은 유전성 조정 가능성을 가지며, PCFN20의 경우에는 8.22 MHz 에서 1175 %이고, PFFN20의 경우에는 8.16 MHz 에서 75 %이었다. 본 발명에 따른 특정한 조성 설계에 의하여, 산화물 다강성에서 일반적으로 발견되는 반강자성 초교환 상호작용을 강자성 초교환 상호작용으로 가장 효과적으로 변환할 수 있음을 알 수 있다. 본 발명은 다른 시스템에도 용이하게 적용할 수 있고, 특정하게 원하는 기능성들을 달성할 수 있다.

[0104] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 온도 의존성 유전율 및 유전 손실을 나타내는 그래프이다. 도 9에서, (a)는 납을 니켈로 치환한 경우이고, (b)는 납을 코발트로 치환한 경우이고, (c)는 납을 철로 치환한 경우이고, (d)는 강자성 물질로 치환되기 전의 납-철-니오븀계 화합물의 경우이다.

[0105] 도 9를 참조하면, 납을 철, 니켈, 및 코발트로 20 mol% 각각 치환한 납-철-니오븀계 화합물에 대하여 1200 Oe의 자기장을 인가한 경우에 유전율 및 유전 손실이 1 kHz 주파수에 대하여 나타나있다. 온도 의존성 유전율은 확산된 상변태를 수반하는 전형적인 강자성 특성을 나타낸다. 치환되기 전의 납-철-니오븀계 화합물은 최대 유전율을 나타내는 온도가 약 114℃이며, 니켈로 치환한 경우에는 약 78℃이고, 코발트로 치환한 경우에는 약 102℃이고, 철로 치환한 경우에는 약 107℃이므로, 치환에 의하여 상기 온도가 감소되었음을 알 수 있다. 상기 온도는 측정 주파수에 무관하게 나타났으며, 이는 확산형 특성을 가지는 유전율 거동이, 종래에 알려진 바와는 달리, 이완된 강유전성 특성(relaxer ferroelectricity)에 의존하지 않는 것으로 분석된다.

[0106] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 온도에 따른 자화 특성을 나타내는 그래프이다. 도 10에서, (a)는 납을 철로 치환한 경우이고, (b)는 납을 니켈로 치환한 경우이고, (c)는 납을 코발트로 치환한 경우이다.

[0107] 도 10을 참조하면, 납을 철, 니켈, 및 코발트로 20 mol% 각각 치환한 납-철-니오븀계 화합물에 대하여 150 Oe의 자기장을 인가한 경우에 자기장 냉각(field cooling, FC)과 무자기장 냉각(zero field cooling, ZFC)에 대한 A 위치를 강자성 원소로 치환한 납-철-니오븀계 화합물의 온도 의존성 자화가 나타나있다. 철로 치환한 경우에는 반강자성 특성을 나타내며, 특히 널 온도가 대폭 상승되어 있다. 니켈로 치환한 경우에는 연성 강자성을 나타낸다. 코발트로 치환한 경우에는 강성 강자성 특성을 나타낸다. 자기전기결합 전이점(T_{ME})은 자기전기 특성 손실점으로 예상된다. 니켈로 치환한 경우에는 자기전기결합 전이점이 약 72℃이고, 큐리 온도는 약 587℃로 나타났다. 코발트로 치환한 경우에는 자기전기결합 전이점이 약 94℃이고, 큐리 온도는 약 497℃로 나타났다. 철로 치환한 경우에는, 일련의 전이들이 나타났고, 이는 적어도 두 가지의 자성 특성들을 가짐을 의미한다. 첫 번째 전이는 약 663℃에서 나타났고, 이어서 약 565℃와 420℃에서도 전이가 나타났다. 각각의 전이에서의 자화 크기는 420℃에서의 전이가 PFFN20에서 주요 상에 속함을 알 수 있다.

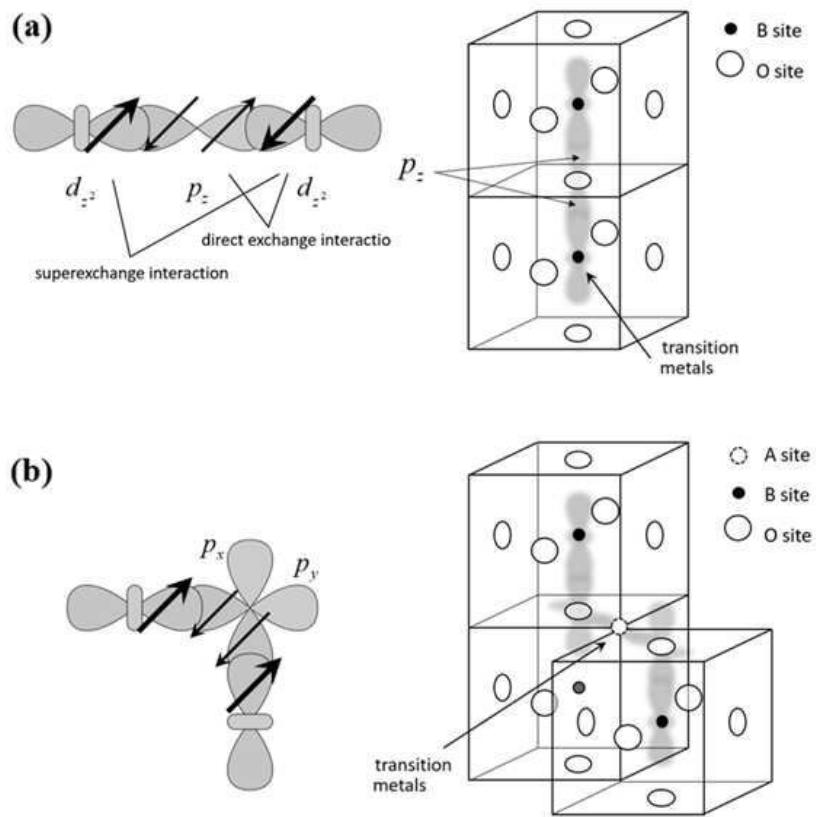
[0108] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질에 적용된 납-철-니오븀계 화합물의 상온에서의 자기전기 전압 계수를 나타내는 그래프이다.

[0109] 도 11을 참조하면, (a)에 도시된 바와 같이 강자성 물질이 치환되기 전의 납-철-니오븀계 화합물은 자기전기 계수가 상온에서는 강자성 특성을 나타내지 못하고 있고, 음의 값을 나타낸다. 또한, (b)에 도시된 바와 같이 상기 자기 전기계수의 실수값(X value)과 허수값(Y value)가 나타나 있다.

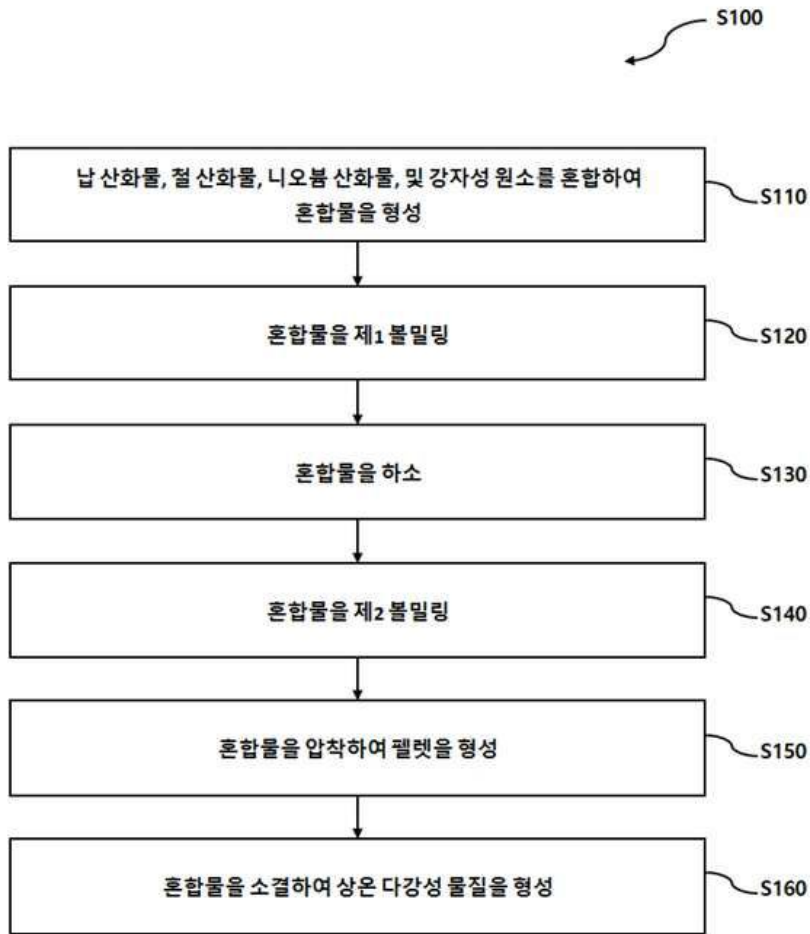
[0110] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

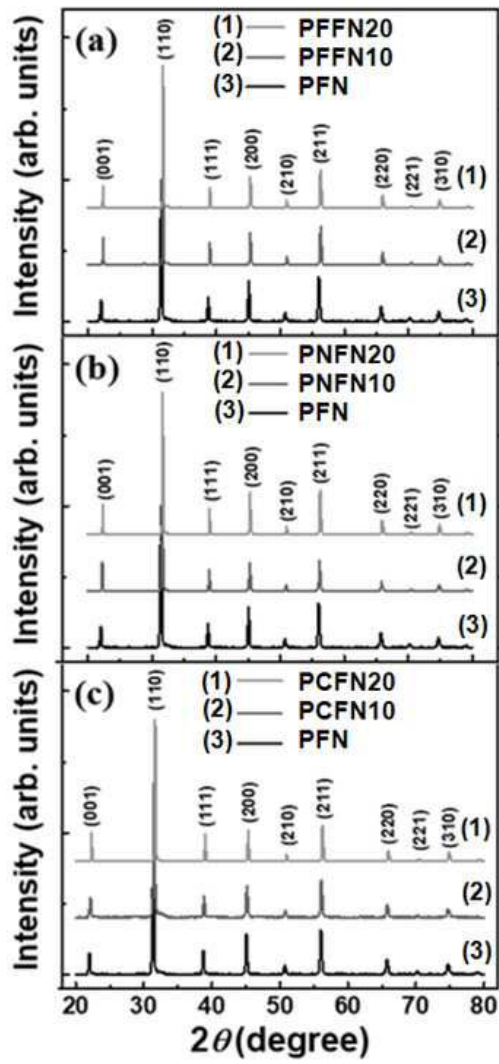
도면1



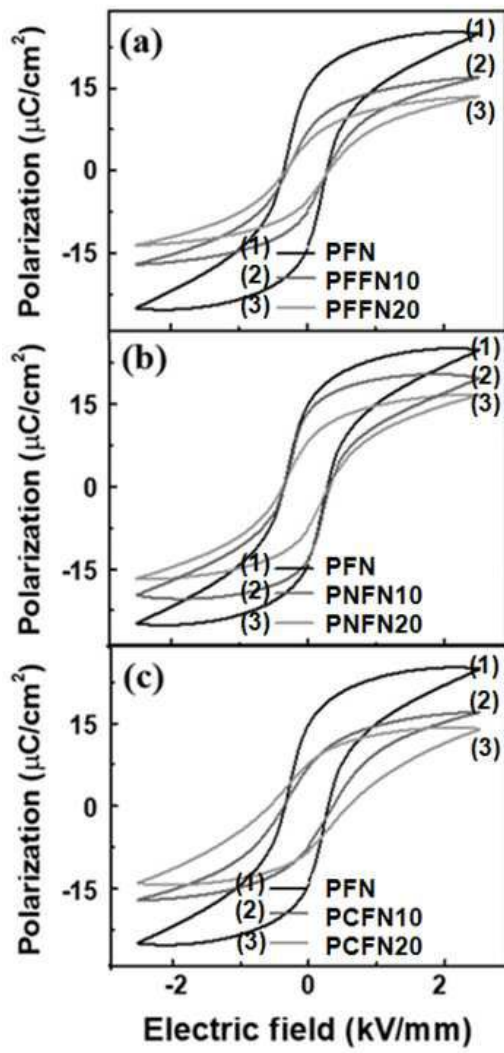
도면2



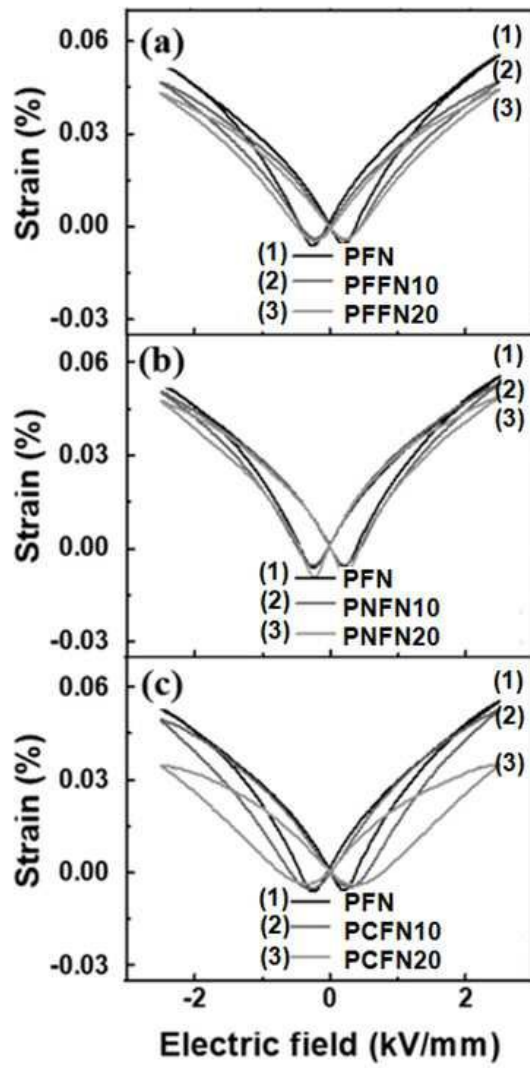
도면3



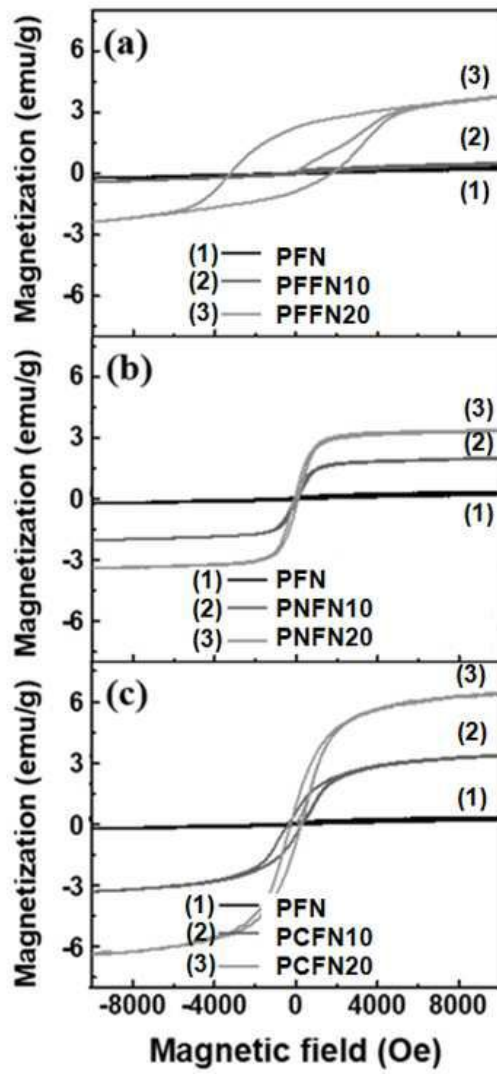
도면4



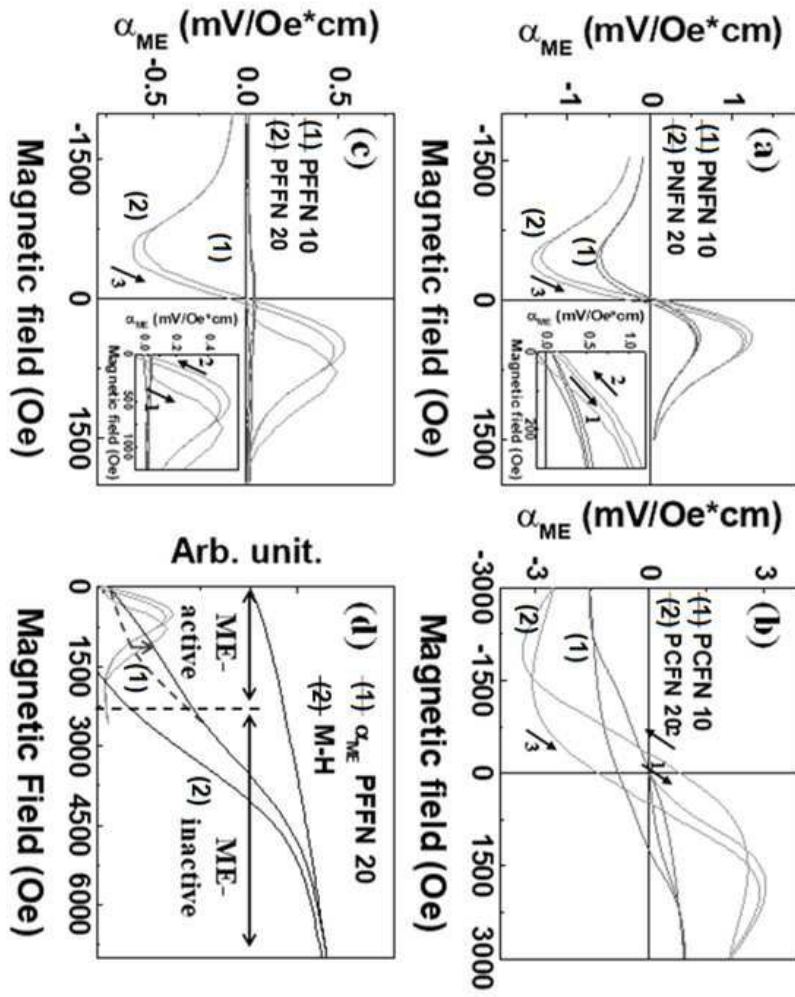
도면5



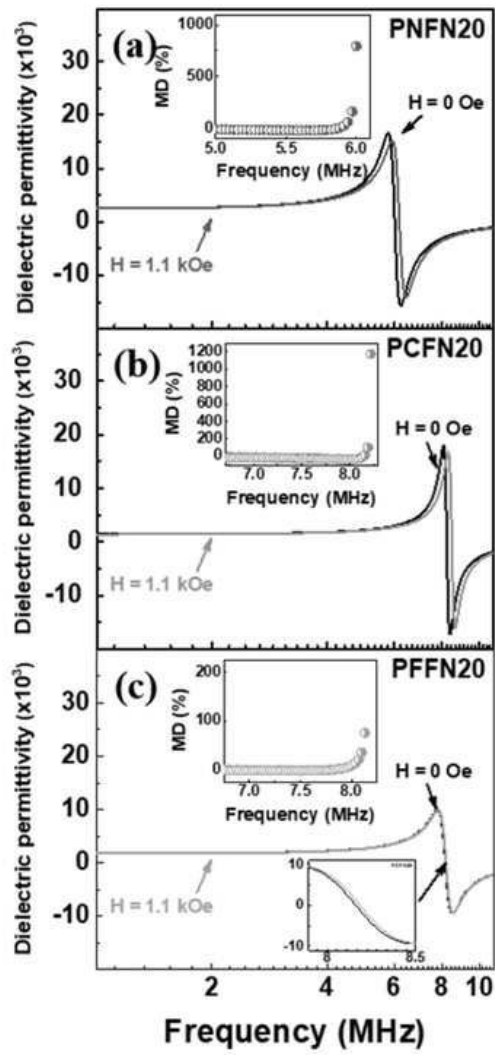
도면6



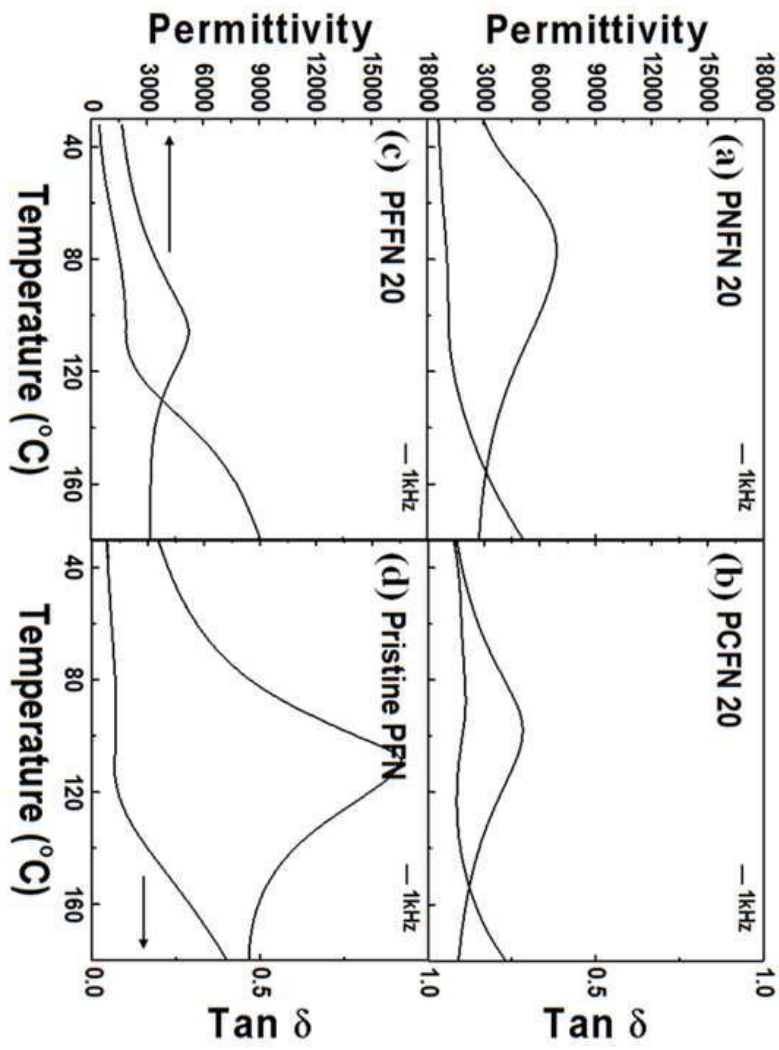
도면7



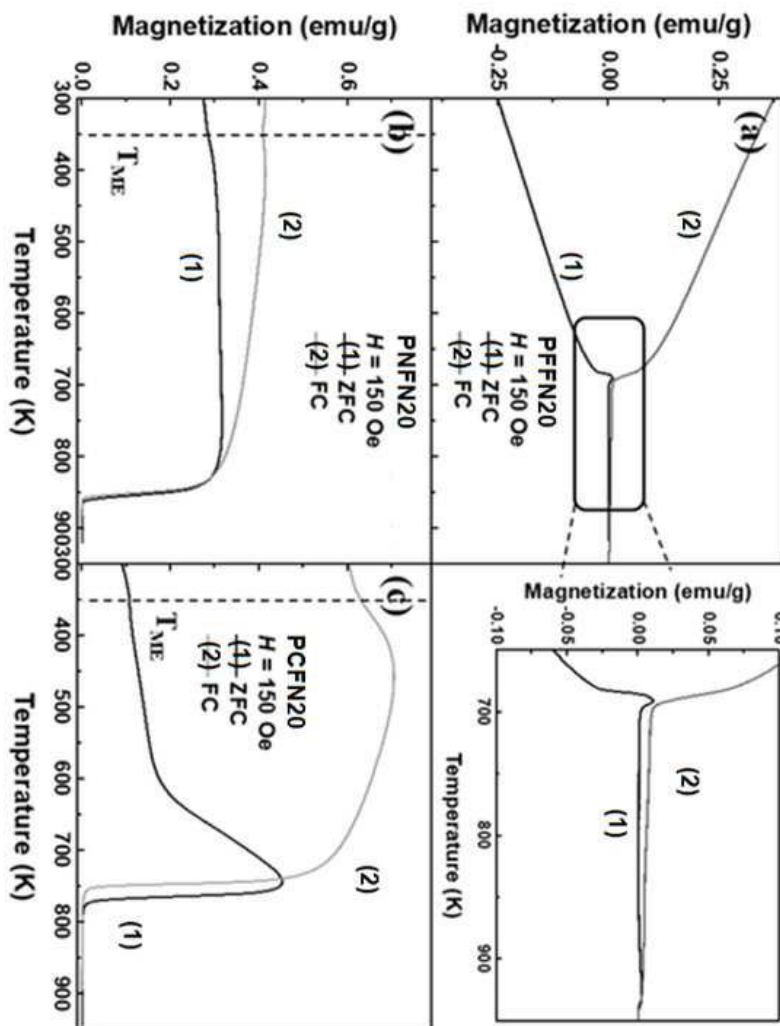
도면8



도면9



도면10



도면11

