

Pb(Zn, Mg)_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃계에서 구성 산화물 첨가에 따른 Perovskite상 안정화 및 DPT성 증대 효과

이규만 · 장현명 · 유병두*

포항공과대학 재료공학과 정밀세라믹스 공정과학연구소

*국방과학연구소 소재연구부

(1993년 7월 21일 접수)

Stabilization of Perovskite Phase and Enhanced DPT Characteristics of Pb(Zn, Mg)_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃ Ceramics by the Addition of Excess Constituent Oxides

Kyu-Mann Lee, Hyun M. Jang and Beoung D. Yoo*

Department of Materials Science and Engineering, and Advanced Ceramics Processing Science Laboratory, Pohang University of Science and Technology

*Agency for Defense Development

(Received July 21, 1993)

요 약

PZN-PMN-PT(PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃) 3성분체에서 구성 산화물(PbO, MgO, ZnO)의 과잉 첨가에 의하여 perovskite상을 안정화시킬 수 있었다. 특히 5 mol% MgO 또는 7.5 mol% PbO의 과잉 첨가에 의해서 100%의 perovskite상 안정화가 가능하였다. 또한 MgO나 ZnO의 과잉 첨가에 의해서 상전이의 완화성(Diffused Phase Transition)이 증진되고 비저항이 감소함을 발견하였다. 이와 같이 ZnO나 MgO 첨가에 따른 상전이의 완화성 및 전기 전도도 증대 현상을 음전하를 띤 1:1 단거리 질서 영역의 생성 증대와 이에 수반되는 전하 운반자인 정공 농도의 증대로서 설명하였다.

ABSTRACT

The perovskite phase in PZN-PMN-PT (PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃) pseudoternary ceramics was stabilized by the addition of excess constituent divalent oxides (PbO, MgO and ZnO). The excess addition of 5 mol% MgO or 7.5 mol% PbO fully stabilized the perovskite phase. The enhanced diffuse phase transition (DPT) and the decrease in the electrical resistivity observed in the presence of excess ZnO or MgO were interpreted in terms of the additional formation of negatively charged, short-range ordered 1:1 domains with a concomitant generation of charge carriers, holes.

1. 서 론

Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃(이하 PZN으로 약기)은 perovskite 구조를 가지는 완화형 강유전 재료이다. 그리고 상온에서 능면체 상을 가지는 PZN은 정방정 상을 가지는 PbTiO₃(이하 PT로 약기)와 고용체를 형성하며 10 mol% PT 근처에서 MPB를 형성한다¹⁾. 그러므로, PZN-0.1PT 단결정은 우수한 유전 성질과 함께 가장 높은 전기-기계

결합계수를 지니는 것으로 알려져 있다²⁾. 그러나 일반적인 제조방법(고상 반응)에 의해서는 순수한 perovskite PZN-PT 다결정 세라믹스를 제조하기가 매우 어렵다. 용융 PbO flux 방법으로 합성한 순수한 PZN 을 이용하여 실험한 결과^{3,4)} PZN 또는 PZN-0.1PT 세라믹스는 600°C ~ 1400°C 의 넓은 온도 영역에서 열역학적 불안정성을 나타내었으며 pyrochlore 상과 PbO로 빠르게 분해된다고 보고되어 있다⁵⁾.

한편 완화형 강유전 재료 중에서 지금까지 가장 활발히 연구되고 있는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [이하 PMN으로 약기]은 높은 유전 상수와 상온 근처에서의 넓은 상전이 온도 영역 때문에 capacitor³⁾와 전계 액추에이터^{6,7)}로써 가장 유망한 재료 중의 하나이다. PMN도 일반적인 제조 방법으로는 perovskite 상의 안정화가 어렵지만, Swartz와 Shrouf⁸⁾에 의해 제안된 columbite precursor($MgNb_2O_6$) 방법을 이용하면 pyrochlore 상 생성에 기인하는 문제를 해결할 수가 있다고 알려져 있다. 또한 sol-gel 공정법⁹⁾과 diphasic gel 공정법¹⁰⁾을 통해서 미세 화학적 균일성을 증진시킴으로써 700°C의 낮은 온도에서도 순수한 perovskite PMN을 제조할 수 있다고 보고되어 있다. 그러므로 perovskite PMN은 열역학적으로 안정하다고 볼 수 있으며, perovskite PMN 제조가 어렵다는 일반적인 관찰 사실들은 단지 출발 물질들의 μm 수준 이하에서의 불균일한 혼합으로 인한 동력학적 요인에 기인함을 알 수 있다.

따라서 PMN 적정량을 열역학적으로 불안정한 PZN-0.1PT에 고용시킴으로써 PZN-0.1PT의 유전 특성을 저하시키지 않고 상압 소결에 의해서도 perovskite 상의 안정화가 가능하리라 예측된다. 이러한 착안에 의거하여, 본 연구에서는 먼저 0.9(PZN-PMN)-0.1PT 계에서의 perovskite 상 안정화를 가능하게 하는 조건을 찾아내었다. 0.9(PZN-PMN)-0.1PT 계에서 perovskite 상 안정화는 구성 산화물인 MgO와 PbO의 과잉 첨가에 의해서 달성할 수 있었는데, 이때 이 물질들의 고용이 상 생성 및 유전 특성, 특히 상전이 완화 현상(Diffused Phase Transition; 이하 DPT로 약기)에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 따라서, 본 연구의 초점은 구성 산화물들(MgO, ZnO 및 PbO)의 과잉 첨가가 perovskite 상 생성과 소결 시편의 유전 특성, 특히 DPT 현상에 미치는 영향에 대해 체계적인 자료를 제시하고 이를 논의하는데 있다.

2. 실험방법

0.9(PZN-PMN)-0.1PT 시편의 제조에는 columbite 제조법⁸⁾이 사용되었으며, 본 연구에서 주로 사용한 0.9(PZN-PMN)-0.1PT 복합체의 조성은 0.9(0.6PZN-0.4PMN)-0.1PT이었다. Columbite precursor인 $MgNb_2O_6$ (MN)과 $ZnNb_2O_6$ (ZN)을 합성하기 위해서 먼저 MgO, ZnO 그리고 Nb_2O_5 를 칭량한 후 n-hexane과 ZrO_2 ball을 이용하여 16시간 동안 혼합하였다. 건조된 분말은 알루미늄 도가니를 이용하여 1000°C에서 6시간 동안 하소하였으며, XRD 분석($I_1=30.15^\circ$, $I_2=24.29^\circ$)을 통하여

MN과 ZN 단일상의 생성을 확인하였다. 다음 단계로 0.9(PZN-PMN)-0.1PT 시편을 제조하기 위해서 MN과 ZN precursors의 화학 양론적 혼합물에 PbO와 TiO_2 를 첨가하였으며 과잉의 MgO, ZnO 및 PbO는 이 공정 중에 함께 첨가하였다. 혼합물은 precursor 제조시와 같은 방법으로 혼합하여 건조하였으며, 통상 900°C에서 4시간 동안 하소하였다.

하소한 분말을 분쇄한 후 형상을 유지할 정도의 압력으로 성형한 후 190 MPa의 압력에서 CIP (Cold-Isostatic-Press)를 행하였다. 시편의 소결은 $PbZrO_3$ (PZ)를 분위기 분말로 사용하여 알루미늄 도가니 속에서 1100°C에서 1시간 동안 행하였다. 이때 승온 속도와 냉각 속도는 5°C/min으로 하였다. 한편 0.9(PZN-PMN)-0.1PT 계에서 perovskite 상 생성의 특성을 조사하기 위하여 앞서 언급한 MN+ZN precursor 뿐만 아니라 혼합 2가 양이온 precursor 즉, $(Mg, Zn)Nb_2O_6$ (이하 MZN으로 약기) precursor도 사용하여 시료를 합성하였으며 소결 온도에 따라 상 생성을 분석하였다.

소결 시편의 결보기 밀도는 Archimedes 원리를 이용하여 측정하였으며, 소결 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(S-570, Hitachi, Japan)을 이용하였다. 그리고 연마한 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 시편을 0.5% HF와 5% HCl을 함유한 용액에서 20초 동안 etching하였다. 열처리 후 존재하는 perovskite 상의 분율은 XRD pattern에서 perovskite 상의 (110) 면 peak와 pyrochlore 상의 (222) 면의 peak 강도를 이용하여 다음 식으로 구하였다¹¹⁾.

$$\% \text{ perovskite} = \frac{I_{\text{peiov}}}{I_{\text{peiov}} + I_{\text{pyro}}} \times 100 \quad (1)$$

열처리된 시편의 상 생성 특성과 미세 화학적 균일성을 조사하기 위하여 XRD(Rigaku, DMAX-3B, Japan)와 EPMA(JEOL, JXA-733, Japan) 그리고 EDAX(Philips, SEM515)를 사용하였다.

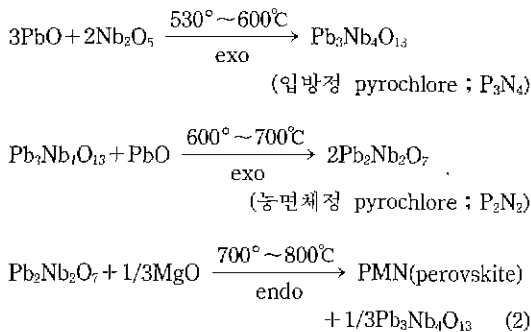
소결 시편의 유전 특성을 측정하기 위하여 먼저 #1000 SiC 연마지와 1 μm -diamond paste로 시편을 연마한 후에 은 전극을 도포하고 590°C에서 15분간 소결하였다. 전극 처리후 IBM PC/AT와 연결된 impedance analyzer(Model 4192A, Hewlett-Packard, Inc)를 이용하여 온도에 따른 유전율을 측정하였다. 유전율과 유전 손실은 주파수를 100 Hz에서 1 MHz까지 연속적으로 변화시키면서 유전 상수와 유전 손실을 측정하였다. 이때 측정 온도의 범위는 300°C부터 상온까지이었으며 0.5°C/min의 냉각속도를 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Perovskite 상 안정화 효과

Fig. 1은 (1-x)PZN-xPMN 계에서 PMN의 고용량에 따른 perovskite상의 생성 정도를 나타낸 결과이다. 이 결과로부터 PZN-PMN 계에서 perovskite 상 안정화에 필요한 PMN의 최소량은 약 40 mol%임을 알 수 있다. 순수한 PZN은 열역학적으로 불안정하기 때문에, 이 결과로부터 PZN-PMN 복합 고용체에서 B-site 이온인 Mg가 Zn와 치환함으로써 perovskite 상이 안정화되는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 PMN 첨가량의 최소화에 의한 상 안정화 그리고 유전 성질의 극대화 등을 고려하여 0.9(0.6PZN-0.4PMN)-0.1PT 조성을 주 연구계로 선정하였으며, 이후에는 Pb(Zn_{0.6}Mg_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O₃(즉 0.6PZN-0.4PMN)를 PZMN으로, 0.9(0.6PZN-0.4PMN)-0.1PT를 PZMN-PT(STD)로 약기하기로 한다. 그리고 PZMN-PT(x % MO)는 구성 산화물인 MO가 x mol% 첨가된 0.9(0.6PZN-0.4PMN)-0.1PT 시편을 가리킨다.

PMN 계에서 PbO와 Nb₂O₅, 그리고 MgO를 출발 물질로 하여 perovskite 상을 생성시킬 경우 반응 도중에 Pb, Mg 결핍 중간상인 pyrochlore 상이 생성된다고 보고되어 있다^{11,12}. XRD와 DTA 분석 결과로부터 Inada¹¹는 perovskite 상 생성이 다음과 같은 반응 과정으로 일어난다고 보고하였다.



능면체정 pyrochlore는 MgO와 고온에서 반응하여 perovskite PMN을 형성하지만 이 온도에서 안정한 입방정 pyrochlore 상이 다시 생성된다. Lejeune과 Boulot¹²은 위의 반응식과는 조금 다른 반응식을 보고하였는데, PbO와 Nb₂O₅의 반응에 의해서 3가지의 pyrochlore 상들 [Pb₃Nb₄O₁₃(P₃N₄), P₂N₂와 P₃N₄]이 생성되고, 830°C에서 액상 PbO와 MgO 그리고 비교적 불안정한 P₃N₄가 반응하여 perovskite PMN을 형성하며, 이 경우에도 역시 입방정 pyrochlore(P₃N₄) 상이 안정하게 존재한다고 결

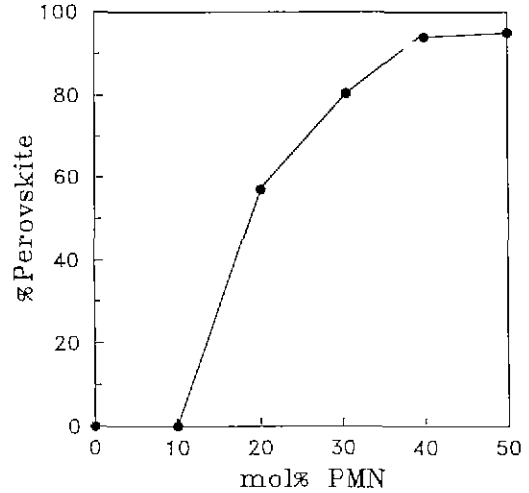


Fig. 1. The fraction of perovskite phase formed as a function of mol% of PMN in (1-x)PZN-xPMN specimens sintered at 1100°C for 1 h.

론지었다.

위에서 제시된 두가지 반응 과정이 약간의 차이는 있으나 공통적인 점은 입방정 pyrochlore 상은 매우 안정하므로 완전히 제거되기가 어려우며, 과잉의 PbO 및 MgO의 첨가에 의해서 PMN에서 perovskite 상의 생성 정도가 증가한다는 것이다. 한편 용융 PbO flux 방법으로 제조한 perovskite PZN 형성 과정에서도 먼저 pyrochlore 상이 생성되고, 그 후에 PbO와 ZnO가 반응하여 perovskite상을 가진 PZN이 생성된다고 보고되어 있다¹³.

위의 논의들을 바탕으로 PZMN-PT 계에서 잔류 pyrochlore 상(5~6 mol%, Fig. 1)을 완전히 제거하고, perovskite 상을 안정화시키기 위하여 과잉의 PbO와 MgO 그리고 ZnO를 첨가하였다. Fig. 2와 Table 1의 결과에 제시되어 있듯이 PZMN-PT(STD) 계에 7.5 mol%(5 wt%) PbO 또는 5 mol% MgO를 과잉 첨가함으로써 pyrochlore 상을 완전히 제거할 수 있었다. 그러나 ZnO의 첨가는 perovskite 상의 생성을 증대시키지 못한다는 것을 Fig. 2는 보여주고 있다.

Fig. 3은 PZMN-PT 계 소결 시편의 파괴 단면의 미세 구조 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 과잉의 PbO와 ZnO의 첨가에 의해서는 입 성장속도가 영향을 받지 않고 있다. 한편 PbO가 첨가된 시편의 결정립(grain)은 둥근 모양이고 치밀도가 다소 지연된 것을 알 수 있었다. 특히, 입자 모서리의 둥근 모양은 소결 중에 형성된 액상에 의한 영향으로 생각할 수 있다. 또한 PbO가 과잉으로 첨가된 PMN계의 EDAX 분석에 의하면 입계에 PbO-

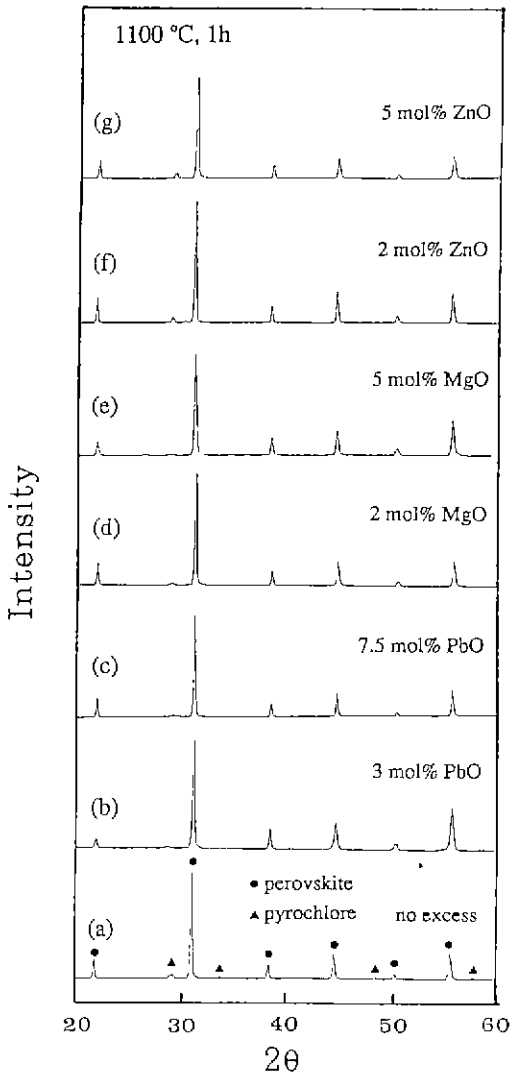


Fig. 2. XRD patterns of 0.9PZMN-0.1PT specimens prepared with various excess constituent metal oxides. The specimens were calcined at 900°C for 4 h and sintered at 1100°C for 1 h.

rich한 낮은 층이 존재한다고¹³⁾ 결론지을 수 있다. Fig. 3 (d)에서 볼 수 있듯이 MgO의 첨가에 의해서 입성장 속도가 현저하게 증진되었으며, 아울러 치밀화도 역시 증진됨을 알 수 있었다($\rho=8.03 \text{ g/cm}^3$ for PZMN-PT (STD) vs $\rho=8.08 \text{ g/cm}^3$ for 5 mol% MgO-added PZMN-PT).

구성 산화물의 과잉 첨가없이 시편의 열처리 조건과 precursor의 종류만을 최적화 함에 의해서도 perovskite 상 생성을 극대화시킬 수 있었다. MN과 ZN precursor

Table 1. Volume Percent of Perovskite Phase in Various PZMN-PT Ceramics

Composition	Perovskite phase(%)	
	Calcined powder (900°C, 4 h)	Sintered pellet (1100°C, 1 h)
PZMN-PT (STD)	90	94
PZMN-PT (3% PbO)	93	97
PZMN-PT (7.5% PbO)	97	100
PZMN-PT (2% MgO)	94	97
ZMN-PT (5% MgO)	97	100
PZMN-PT (2% ZnO)	90	94
PZMN-PT (5% ZnO)	90	94

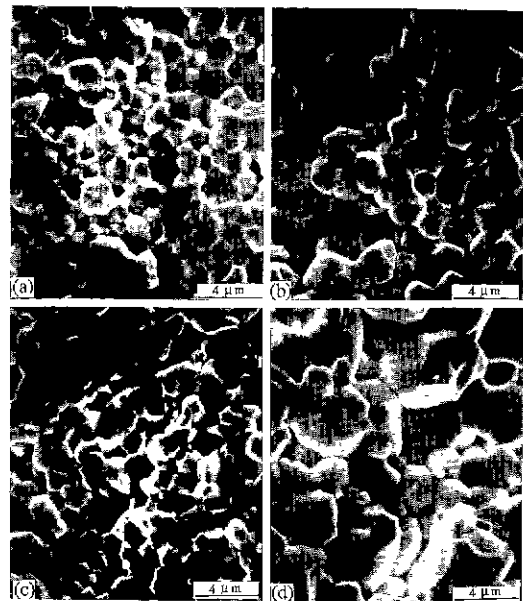


Fig. 3. Scanning electron micrographs of fractured surfaces of 0.9PZMN-0.1PT specimens sintered at 1100°C for 1 h: (a) no excess oxide, (b) 7.5 mol% (5 wt%) excess PbO, (c) 5 mol% excess ZnO, (d) 5 mol% excess MgO.

sors의 혼합물 대신에 MZN precursor를 이용하여 제조한 PZMN-PT 분말을 800°C에서 4시간 하소하고 1050°C 근처의 낮은 온도에서 소결함으로써 perovskite 상 생성을 99% 이상 안정화시킬 수 있음을 Fig. 4는 보여 주고 있다. XRD와 분말의 형태(morphology)를 분석한 결과, 850°C에서 4시간 하소한 분말(perovskite 상+pyrochlore 상+미 반응된 PbO가 존재)은 높은 반응성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 950~1150°C의 소결 온도의 전 영역에서 MZN precursor를 사용한 PZMN-PT 시편은

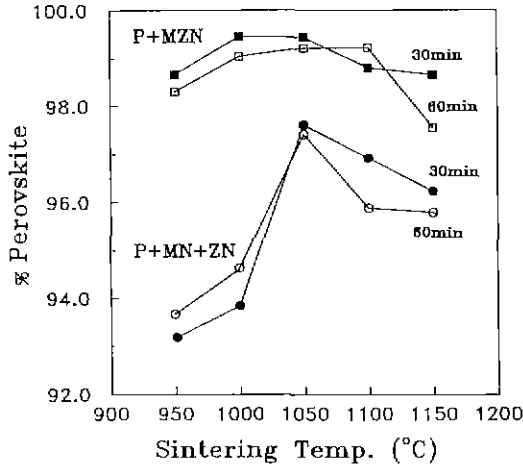


Fig. 4. The fraction of perovskite phase formed in PZMN-PT (STD) specimens sintered at various temperatures for 1 h. The specimens were prepared using two different types of the columbite precursors (MN+ZN and MZN) and calcined at 800°C for 4 h.

MN+ZN precursor를 사용한 시편보다 더 높은 perovskite 상 분율을 보여주고 있으며, 이는 precursor의 화학적 특성이 perovskite 상 생성에서 매우 중요함을 의미한다. Jang 등¹⁴⁾은 MZN precursor를 사용한 PZNP-PMN 이 성분(pseudobinary)계에서도 이와 유사한 결과를 얻었는데 MZN precursor의 사용으로 perovskite 상 생성이 용이해지며 미세 화학적으로 균일한 pyrochlore/perovskite 상 변화가 진행된다고 보고하였다.

3.2. 상전이의 완화성(DPT) 증대 효과

Fig. 5는 파잉의 구성 산화물들이 첨가된 0.9PZMN-0.1PT 시편의 온도에 따른 (a) 유전율과 (b) 유전 손실(tanδ)의 변화를 보여주고 있다. 이때 주파수는 1 kHz로 고정하였다. 파잉의 구성 산화물이 첨가되지 않은 시편의 최대 유전율 값은 18000 정도였고, 5 mol% MgO가 첨가된 경우에는 21000으로 증가하였다. 그러나 PbO의 파잉 첨가에 의해서는 유전율이 오히려 크게 감소하였다.

MgO를 첨가한 시편의 경우에는 강 유전상과 상 유전상 영역에서 모두 유전율이 증가하는데, 이는 5 mol%의 파잉 MgO 첨가에 의해서 perovskite 상이 거의 100%로 안정화된 관찰 사실과 관련이 있다(Fig. 2). 유전율의 증가를 입자 크기에 의한 효과로 해석할 수 있는데(Fig. 3), 입도가 증가할수록 입계의 총 면적이 감소하여 높은 유전율을 지니는 perovskite 결정립이 낮은 유전율을

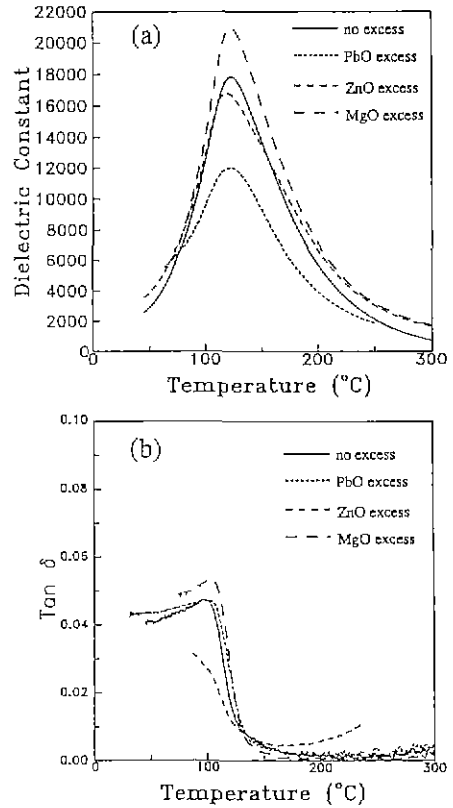


Fig. 5. Effects of excess constituent oxides on (a) dielectric constant and (b) dissipation factor at 1 kHz for 0.9PZMN-0.1PT specimens: 5 mol% excess for MgO and ZnO, and 5 wt% (7.5 mol%) excess for PbO.

가지는 입계상(pyrochlore 상+PbO)의 영향을 적게 받기 때문이다¹⁵⁾. 유전 성질의 입도에 대한 의존도는 "intrinsic-microdomain perturbation" 개념을 이용하여서도 설명할 수 있는데, Papet 등¹⁶⁾은 완화형 강유전 결정립에서 superparaelectric 영역¹⁷⁾간의 미세 쌍극자-쌍극자 상호작용이 입계에서 방해받지 않고 그 결과 분극 현상이 감소되는 inactive shell 영역이 계면 주위에서 형성된다고 보고하였다. 그러므로 입도가 작아지면 active polar microregion은 상대적으로 줄어들게 되어 유전 성질이 저하되리라 예측된다. 그러나 본 실험에서 제조한 PZMN-PT 시편은 perovskite 결정립의 크기가 2~5 μm 정도이므로 후자의 영향(microdomain perturbation)은 거의 무시될 수 있다고 판단된다.

DPT 현상을 보이는 완화형 강유전 재료는 Curie 온도 영역 근처에서 Curie-Weiss law 대신 quadratic law를

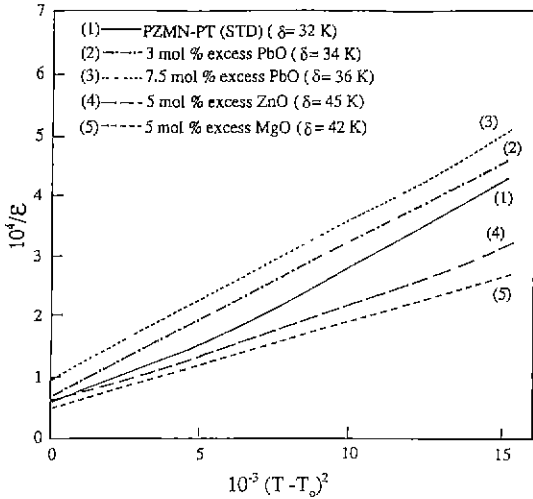


Fig. 6. Quadratic temperature dependence of reciprocal dielectric permittivity at 1 kHz for 0.9PZMN-0.1 PT specimens prepared with various excess constituent metal oxides.

따른다¹⁸⁾. 국부적인 미세 영역들의 Curie 온도의 분포가 Gauss 분포를 따른다고 가정하면, 유전율의 역수 (reciprocal permittivity)를 다음의 식으로 표시할 수 있다.

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_m} + \frac{(T - T_0)^2}{2\epsilon_m \delta^2} \quad (3)$$

여기서 δ 는 이완성 매개변수(diffuseness parameter), ϵ_m 은 $\epsilon(\epsilon_{r,max})$ 의 최대값, 그리고 T_0 는 ϵ_m 에서의 온도이다. Fig. 6의 결과로부터 모든 시편에서 $1/\epsilon$ 이 대략 quadratic law를 따르는 것을 알 수 있다. 또한 PZMN-PT(STD)와 PZMN-PT(3% PbO), 그리고 PZMN-PT(7.5% PbO)의 기울기가 거의 같음을 볼 수 있는데, 이 결과로부터 PbO 첨가에 의해서는 PZMN-PT 결정립의 유전 상수의 온도 의존성이 변하지 않음을 알 수 있다. 그러므로 PbO 첨가에 의한 유전 특성의 변화는 입계 생성물의 두께 증대에 따른 외부적 효과(extrinsic effect)에 기인한다고 볼 수 있다.

Wang과 Schulze¹³⁾는 PMN계에서 유전 성질에 영향을 미치는 입계 PbO의 역할을 조사하였는데, 본 연구의 결과와 마찬가지로 과잉 PbO의 첨가에 의해서 유전 상수가 감소함을 보고하였다. 입계상이 존재한다면 계 전체의 유전 상수는 직렬 혼합 모형(series mixing model)을 이용하여 설명할 수 있다. 즉,

$$\frac{D}{\epsilon_s} = \frac{D_g}{\epsilon_g} + \frac{D_{gb}}{\epsilon_{gb}} \quad (4)$$

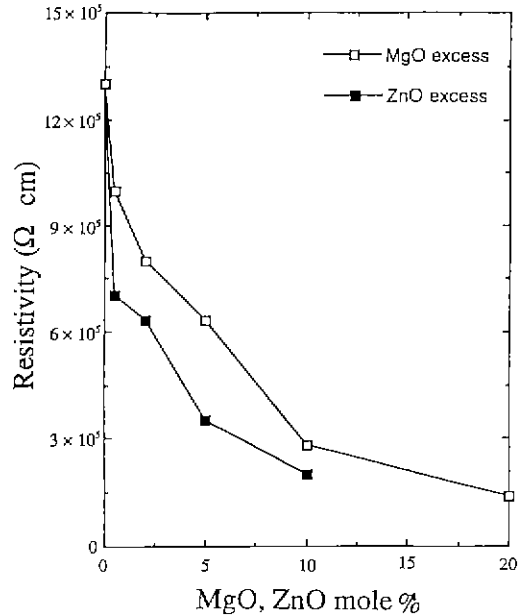


Fig. 7. Electrical resistivity of PZMN-PT specimens at 500°C as a function of excess MgO or ZnO mol%.

여기서 ϵ_s 는 시편의 유전율, ϵ_g 는 순수 perovskite 결정립의 유전율, 그리고 ϵ_{gb} 는 입계에 존재하는 PbO-rich 상의 유전율이며, D 는 시편의 두께, D_g 는 PZMN-PT 결정립들의 두께, D_{gb} 는 PbO 입계 층의 두께를 의미한다. 입계 PbO에 기인하는 ϵ_{gb} 는 온도에 무관한 일정한 값을 나타내지만, ϵ_g 는 온도에 따라서 민감하게 값이 변화할 것이다. 식 (4)를 식 (3)에 대입하게 되면, 얇은 입계층을 가지는 계에 대해서 $T = T_0$ 일 때 다음의 식을 얻을 수 있다¹³⁾.

$$\frac{1}{\epsilon_s} = \frac{1}{\epsilon_m} + \frac{1}{R\epsilon_{gb}} \quad (5)$$

여기서 $R = D_g/D_{gb}$, 즉, 결정립과 입계의 두께비이다. 이 식을 이용하면 입계에 존재하는 PbO 층의 두께를 계산할 수 있다. Fig. 3(b)로부터 측정된 D_g (~2 μm 정도)값과 PZMN-PT(STD)계의 ϵ_m 값(18000) 그리고 ϵ_{gb} 값(20)¹⁶⁾을 식 (5)에 대입하면 PZMN-PT(3% PbO)계에서 PbO 층의 두께는 7 Å이고 PZMN-PT(7.5% PT)계에서는 15 Å라는 결과를 산출할 수 있다. 이와 같은 유전 분석 결과로부터 PbO는 대략 10~20 Å의 두께를 지니는 얇은 입계 층으로 존재하며, 이에 따라 PZMN-PT 시편의 유전율을 감소시키는 역할을 한다는 결론을 내릴 수 있다. Precalcined columbite법을 이용하여 제조된 PMN 계에서 5 mol%

PbO를 과잉으로 첨가하게 되면 시편은 높은 밀도와 perovskite 상 분율을 나타내지만, 유전 성질은 오히려 감소한다고 보고되고 있다^{8,13,15}). 그리고 Guha 등¹⁹)도 2.8 mol%의 과잉 PbO의 첨가에 의해서 PMN-PT 계 세라믹스의 유전율이 감소함을 보고하였다.

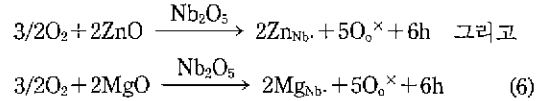
Fig. 5를 살펴보면, PZMN-PT(5% ZnO) 시편에서 상 전이의 완화성(DPT)이 증대되었음을 알 수 있다. 식 (3)을 이용하여 $1/\epsilon$ vs $(T-T_0)^2$ 을 도시하게 되면 DPT 정도를 정량적으로 구할 수 있는데, Fig. 6에 제시되어 있듯이 5 mol% ZnO 혹은 MgO가 과잉 첨가된 시편의 경우에는 입방정/능면체형 상전이의 완만함 (δ)이 증진되고 있다.

Harmer^{20,21}) 등은 PMN 계의 연구에서 Mg²⁺와 Nb⁵⁺ 이온들이 perovskite 구조의 B-site에 1 : 1 비율로 규칙적으로 배열함으로써 domain을 형성한다고 보고하였다. PMN에서 B-site의 Mg/Nb 평균 조성비는 1 : 2이지만, nm의 미세 크기로 질서화된 domain내의 Mg/Nb 조성비는 1 : 1이기 때문에, domain과 matrix 사이에 강한 전계 효과가 발생하게 된다. 이런 전계 효과에 의해서 domain 성장이 억제되고, 불규칙화된 기지(matrix)내에 2~4 nm 크기의 미소한 domain들이 형성된다. 단거리 질서도를 가지는 domain은 평균 조성에 비해서 Mg-rich이므로 화학 양론비(stoichiometry)를 만족하기 위해서 기지는 Nb-rich해야 한다. 그러므로, 규칙화된 영역은 acceptor 성질(Mg/Nb > 0.5)을 띄고, 불규칙화된 기지(Mg/Nb < 0.5)는 donor 성질을 가지게 된다.

위에서 언급한 미세 화학적 단거리 질서 배열 모형에 의하면, Zn²⁺와 Mg²⁺의 과잉 첨가는 PZMN-PT 계에서 규칙화된 1 : 1 domain의 형성을 증진시키리라 예측된다. 규칙화된 domain내의 (Mg+Zn)/Nb 조성비가 1 : 1이지만 PZMN-PT 계의 (Mg+Zn)/Nb 평균 조성비는 1 : 2이기 때문에, 과잉의 ZnO나 MgO 첨가에 의한 단 범위(short range) 1 : 1 규칙화의 증가는 결국 B-site의 조성 요동(compositional fluctuation)을 증가시키게 된다. 이러한 조성 요동은 상전이의 완화성 증대와(DPT) 직접 관련이 되는데^{22,23}), Fig. 6으로부터 5 mol%의 MgO 혹은 ZnO를 과잉으로 첨가한 경우에 DPT 현상이 증진된 것을 확인할 수 있다. 만약 Mg(또는 Zn)와 Ti 이온이 1 : 1 규칙화를 이룸으로써 domain을 형성한다면²⁰) domain의 B-site 평균 원자가가 +3인데, 이는 Mg(또는 Zn)와 Nb domain의 평균 원자가인 +3.5보다 작기때문에 전계 효과를 고려하게 되면 Mg(또는 Zn)가 Ti와 규칙화를 이루게 될 가능성은 희박하다. 실제로 PMN-PT 고용체에서 PbTiO₃의 첨가량이 증가할수록 B-site의 규칙화(or-

dering)가 감소한다고 보고되어 있다^{24,25}).

공기(또는 O₂) 분위기에서 과잉의 ZnO나 MgO가 기지의 Nb⁵⁺ 자리를 치환하게 되면 음의 전하를 띄는 규칙화된 domain들이 생성되는데, 이때 전기적 중성 조건을 만족하기 위해서 정공(hole)이 생성될 것으로 예측된다. 이 관계를 식으로 나타내면 다음과 같다.



그러므로, 과잉의 ZnO나 MgO가 Nb⁵⁺ 자리를 치환하게 되면 정공의 농도가 증가되게 되는데, PZMN-PT 계에서는 전하 운반자가 정공이므로 결국 전기 전도도가 증가하리라 예측된다. Fig. 7에서 ZnO나 MgO의 첨가량이 증가할 수록 비저항 값이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 따라서 ZnO나 MgO의 첨가는 1 : 1 단거리 질서도를 증대시킬 뿐만 아니라 전기 전도도의 증대를 아울러 수반하게 된다는 것을 알 수 있다. 또한 같은 첨가량일 때 ZnO를 첨가한 경우의 전하 운반자의 농도가 MgO의 경우보다 많은 것을 알 수 있다. Fig. 2의 결과와 Figs. 6과 7의 결과로부터, 과잉의 ZnO(~5 mol%)는 perovskite상 안정화에는 참여하지 않고 단지 전기 전도도의 증가와 DPT 현상의 증가에만 기여하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

PZMN-PT 3성분 계에서 구성 산화물인 PbO 혹은 MgO의 과잉 첨가에 의해서 perovskite 상 안정화를 이룰 수 있었는데, 특히 5 mol% MgO나 7.5 mol% PbO의 첨가에 의해 1100°C, 1시간 소결 조건에서 pyrochlore 상을 완전히 제거할 수 있었다. 소결 시편의 미세 구조 사진으로부터 과잉 첨가된 PbO와 ZnO는 입자 성장에 영향을 미치지 않는 반면에, MgO는 입자 성장을 크게 촉진시킴을 알 수 있었다. 또한 구성 산화물(PbO, MgO, 그리고 ZnO)의 과잉 첨가없이도 MZN{(Mg, Zn)Nb₂O₆} precursor를 사용함으로써 적절한 열처리 조건에 의해 perovskite 상의 안정화가 가능하였다.

5 mol%의 ZnO나 MgO의 과잉 첨가에 의해서 상 전이의 완화성(DPT)이 증진되었는데, 이는 perovskite 구조에서 B-site 양이온(Zn²⁺, Mg²⁺)들의 조성 요동(compositional fluctuation)이 증진되었음을 말해주고 있다. 또한 이 경우에 음 전하를 띄는 규칙화된 단 범위(short range) 1 : 1 domain들의 생성이 증대되며, 아울러 전하

운반자인 정공의 농도 증대를 수반하였다.

REFERENCES

1. J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Phase Transitions in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 System," *Ferroelectrics*, **37**, 579-587 (1981).
2. J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Dielectric and Piezoelectric Properties of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 Single Crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**(9), 1298-1302 (1982).
3. H.M. Jang, S.H. Oh, and J.H. Moon, "Thermodynamic Stability and Mechanisms of Formation and Decomposition of Perovskite $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Prepared by the PbO Flux Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 82-88 (1992).
4. T.R. Gururaja, A. Safari, and A. Halliyal, "Preparation of Perovskite PZN-PT Ceramic Powder near the Morphotropic Phase Boundary," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(12), 1601-1603 (1986).
5. M. Lejeune and J.P. Boilot, " $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) Multilayer Ceramic Capacitors," *Phys. Colloq. C1, Suppl.* **2**, 47, C1-895-C1-899 (1986).
6. K. Uchino, S. Nomura, L.E. Cross, S.J. Jang, and R.E. Newnham, "Electrostrictive Effect in Lead Magnesium Niobate Single Crystal," *J. Appl. Phys.*, **51**(2), 1142-1145 (1980).
7. S. Nomura and K. Uchino, "Electrostrictive Effect in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -Type Materials," *Ferroelectrics*, **41**, 117-131 (1982).
8. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
9. P. Ravindranathan, S. Komarneni, A.S. Bhalla, R. Roy, and L.E. Cross, "Sol-Gel Processing of Lead Magnesium Niobate (PMN) Powder and its Characterization"; pp. 182-89 in *Ceramic Transactions, Ceramic Powder Science, Vol. 1*. Edited by G.L. Messing, E.R. Fuller, Jr., and H. Hausner. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
10. P. Ravindranathan, S. Komarneni, and R. Roy, "Solid-State Epitaxial Effects in Structurally Diphasic Xerogel of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 1024-1025 (1990).
11. M. Inada, "Analysis of the Formation Process of the Piezoelectric PCM Ceramics," *Jpn. Natl. Tech. Rept.* **27**(1), 95-102 (1977).
12. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskites: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$," *Ceram. Int.*, **8**(3), 99-104 (1982).
13. H.C. Wang and W.A. Schulze, "The role of Excess Magnesium Oxide or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 825-832 (1990).
14. H.M. Jang, S.R. Cho, and K.M. Lee, "Mechanism of Formation of Perovskite Phase and Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Mg})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Ceramics Prepared by the Columbite Precursors," *submitted to J. Am. Ceram. Soc.* (1993).
15. 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), 311-315 (1984).
16. P. Papet, J.P. Dougherty, and T.R. Shrout, "Particle and Grain Size Effects on the Dielectric Behavior of the Relaxor Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$," *J. Mater. Res.*, **5**(12), 2902-2909 (1990).
17. L.E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, **76**, 241-267 (1987).
18. V.V. Kirillov and V.A. Isupov, "Relaxation Polarization of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN)-Ferroelectric with a Diffused Phase Transition," *Ferroelectrics*, **5**, 3-9 (1973).
19. J.P. Guha, D.J. Hong, and H.U. Anderson, "Effect of Excess PbO on the Sintering Characteristics and Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 -Based Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(3) C-152-C-154 (1988).
20. M.P. Harmer, J. Chen, P. Peng, H.M. Chan, and D.M. Smith, "Control of Microchemical Ordering in Relaxor Ferroelectrics and Related Compounds," *Ferroelectrics*, **97**, 263-274 (1989).
21. J. Chen, H.M. Chan, and M.P. Harmer, "Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped $\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 593-598 (1989).
22. N. Setter and L.E. Cross, "The role of B-site Cation Disorder in Diffuse Phase Transition Behavior of Perovskite Ferroelectrics," *J. Appl. Phys.*, **51**(8), 4356-4360 (1980).
23. P. Groves, "Structural Phase Transitions and Long-range Order in Ferroelectric Perovskite Lead Indium Niobate," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**, 118-128 (1986).
24. A.D. Hilton, D.J. Barber, C.A. Randall, and T.R. Shrout, "On Short Range Ordering in the Perovskite Lead Magnesium Niobate," *J. Mat. Sci.*, **25**, 3461-3466 (1990).
25. C.A. Randall, A.S. Bhalla, T.R. Shrout, and L.E. Cross, "Classification and Consequences of Complex Lead Perovskite Ferroelectrics with Regard to B-site Cation Order," *J. Mater. Res.*, **5**(4), 829-834 (1990).