

Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃의 전기전도도에 미치는 MgO의 첨가영향

전석택 · 최경만

포항공과대학 재료금속공학과

(1991년 8월 19일 접수)

Effect of MgO Addition on the Electrical Conductivity of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃

Seok-Taek Jun and Gyeong-Man Choi

Dept. of Materials Science and Engineering, Pohang Institute of Science and Technology

(Received August 19, 1991)

요 약

Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃의 PZT에 MgO를 0.25~6 mol% 첨가하여 complex impedance를 측정함으로써 MgO의 첨가 효과를 조사하였다. MgO의 첨가량에 따른 PZT 시편의 전기전도도는 최초 1.5 mol%까지 증가하였으나 그 이상의 첨가시에는 거의 변화가 없었다. Activation energy 및 conductivity의 전도도 상수는 약 1.5 mol% MgO 첨가시까지만 급격히 감소하였으나 그 이후에 다시 증가하였다. 따라서 MgO의 첨가에 의한 전기전도도의 증가는 activation energy 감소에 기인한다.

ABSTRACT

Effect of MgO doping was studied by measuring complex impedance of PZT[Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃] samples doped with 0.25~6 mol% MgO. Electrical conductivity of PZT samples increased within 1.5 mol% of MgO doping. However above 1.5 mol%, no noticeable changes were found. Activation energy and pre-exponential factor of electrical conductivity were found to decrease within 1.5 mol% of MgO doping, but increase above 1.5 mol%. Therefore it was concluded that the decrease of electrical conductivity with MgO doping was due to the decrease of activation energy.

1. 서 론

결정구조의 특성으로 인한 압전성을 가지는 PZT를 여러 분야에서 그 특성을 활용하고 있지만, 보다 알맞은 특성을 지니는 재료를 만들기 위해 PZT의 물성을 조절하는 여러가지 실험이 선행되어 왔다. 이러한 방법으로는 이온가가 다른 양이온의 첨가¹⁻⁵⁾, 미세구조의 변화^{6,7)}, 분말제조방법⁸⁾, 복합재료를 이용하는 방법 등이 있다. 이 중에서 이온가가 다른 양이온의 첨가는 물성의 변화를 조절할 수 있는 가장 효율적인 방법이다.

이러한 첨가실험의 결과들은 여러가지 원소 등에 대해 이미 많이 발표되었지만, Mg의 첨가에 따른 물성변화에 대한 보고는 현재까지 미비한 실정이다. 특히 MgO는 3성분계 PMN을 형성하는 주요성분으로서, 3성분계내에서의 그 특성을 명확히 규명할 필요가 있다^{9,10)}. 또한 첨가제의 영향은 통상적으로 첨가제에 의한 첨가원소들

이 갖는 압전상수들의 변화로 규명하나, 압전상수는 첨가제의 양에 따라 분극조건이 달라지는 등 첨가제만에 의한 효과를 명확히 가릴 수 없는 우려가 있어 첨가원소에 의하여 재료 자체가 갖는 전기적 물성변화 등을 관찰하는 것이 보다 의미가 있을 것으로 생각된다.

첨가원소가 PZT내에서 일으키는 변화의 하나는 이온가가 다름으로 인한 전하결함이다^{11,12)}. 이 전하결함으로 인한 물성변화는 전기전도도의 변화이다. 예를들어 p-type 반도체에서 acceptor의 첨가는 전기전도도의 증가, donor의 첨가는 전기전도도의 감소현상을 일으킨다¹³⁾. B. Jaffe 등에 의하면 Mg는 그 이온가에 의하여 acceptor로 분류될 수 있을 것으로 추측하고 있을 뿐이고¹⁾, 다른 원소들처럼 일반화되어 보고된 전기전도도 실험 결과는 없는 실정이다. 따라서 본 실험에서는 MPB(Morphotropic Phase Boundary) 조성인 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃에 첨가되는 MgO의 양을 변화시켜 Mg의 치환영향을 AC

Table 1. Raw Materials for PZT Sample

Chemicals	Company	Purity
PbO	Aldrich 21190-7	99.9%+%
Zirconium-normal-propoxide	Strem 93-4017	Zr 24.66%
Titanium-iso-propoxide	Aldrich 20527-3	99%
Citric acid	Aldrich 25127-5	99.5%
Ethylene glycol	Aldrich 10246-6	99+%
Magnesium nitrate hexahydrate	Aldrich 23717-5	99%

Complex impedance법으로 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 조성의 결정

본 실험에서 선택한 PZT는 MPB 조성인 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 를 출발조성으로 하였으며 MgO 를 첨가제로 사용하였다. 소결 중에 발생하는 PbO 의 휘발로 인한 Pb 의 손실량을 보상하기 위하여 PbO 몰 수의 3%만큼을 추가로 첨가하였다. 모든 첨가원소의 양은 몰비에 의한 계산에 의하여 결정되었다. 이에 따른 조성식을 아래와 같이 정의하였다.



Mg 이온의 치환에 관한 실험결과가 미비하여, 치환 위치에 관해서는 불분명하지만, 이온의 크기(반경)를 고려할 때, Mg 이온(0.065 nm)이 Pb 이온(0.12 nm)보다는 Zr 이온(0.079 nm) 또는 Ti 이온(0.068 nm) 자리로 치환될 것으로 예상하였다.

2.2. 분말 제조

소량의 첨가제를 첨가하여, 그 첨가제의 영향을 전기적 물성의 변화로 관찰해야 하는 본 실험의 시편 제조를 위한 분말의 합성은 소량의 첨가제가 균일분산되어 시편조성의 균질성을 높여야 한다.

본 실험에서는 이러한 조건을 만족시키기 위한 분말 제조 방법으로 고분자 처리를 통한 양이온 혼합 분말 제조법(Pechini process)을 사용하였으며^{11,15)}, 사용된 출발물질들은 표 1에 나타내었다. 이 분말제조법은 각각의 성분들이 반드시 액체 상태로 용해되는 상태를 거친 후, 가열됨에 따라 용매는 휘발하게 되고 균일하게 혼합된 용질들만이 비정질상태로 남아있게 되는 특징을 가진다. 즉, 초기단계에서 거치는 액체 상태에서의 혼합이 조성의 균질성을 높일 수 있는 장점이 되는 것이다.

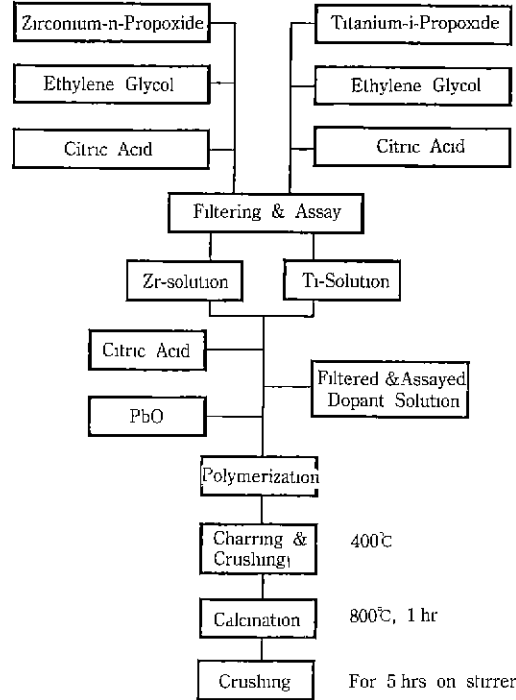


Fig. 1. Flow chart of sample preparation process for PZT power.

분말제조법의 전체 공정은 그림 1에 나타내었다.

분말을 제조하기 위해서 성분원소들의 용액을 만들고 정량화를 하였다. 정해진 조성에 의해 계산된 성분원소들의 용액을 칭량하여 유리그릇(pyrex jar)에 담고 hot plate\stirrer 위에서 가열을 하면서 teflon으로 걸쳐리가 된 자석막대의 회전으로 저어준다. Citric acid를 좀더 넣어 녹인 후, PbO 를 첨가하여 녹였다. 성분원소들이 모두 녹은 용액에서 citric acid와 양이온과의 몰비는 약 5 : 1이었다. 성분원소들이 모두 녹은 용액을 약 $120^{\circ}C$ 에서 계속 가열하면 점도가 높아진다. 자석막대의 회전이 멈출 정도로 점도가 높아지면 자석막대를 제거하고 furnace 속에서 $400^{\circ}C$ 로 승온하여 12시간 정도로 가열하여 열분해하였다. 열처리가 끝난 분말은 hot plate\stirrer 위에서 teflon으로 걸쳐리가 된 자석막대의 진동을 이용하여 약 5시간 동안 분쇄하였다.

2.3. 소결체 제조

분쇄가 끝난 혼합분말은 알루미늄 그릇(rectangular tray)에 2 mm 이하의 두께가 되도록 펴서 $800^{\circ}C$ 에서 1 시간 동안 하소를 하였다. 하소가 끝나면 같은 방법으로 다시 분쇄를 한 뒤, PZT 분말을 약 3.5g 정도 칭량하여

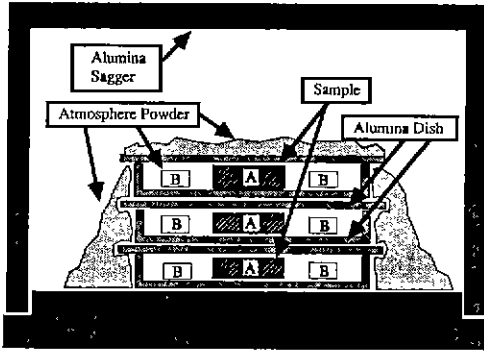


Fig. 2. Sintering configuration for atmosphere control.

직경이 20 mm인 성형틀(die)에 담아 유압을 이용하여 1차 성형을 하였다. 1차 성형압은 시편마다 다소 차이가 있었으며, 1차 성형압은 시편의 형태를 유지하면서 시편을 다루기에 곤란하지 않을 정도로 하였다. 1차 성형이 끝난 뒤, 소결밀도를 향상시키기 위하여 2000 Kg/cm²의 압력으로 냉간가압성형(CIP)을 하였다.

소결시에 PZT는 PbO의 증기화로 인한 질량 손실이 있으므로 이를 억제시키기 위하여 분위기 분말을 사용하였는데, 본 실험에서는 PbZrO₃+10 mol% ZrO₂의 조성을 분위기 분말로 사용하였다^{16,17}. 분위기 분말은 산화물 혼합방법으로 제조하였으며, 1100°C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 분위기 분말은 유발에서 분쇄하여 40 mesh screen을 통과한 분말을 10 mm 직경의 동전 모양으로 성형하여 실험에 사용하였다. 성형체와 분위기 분말은 그림 2와 같은 모양으로 적층을 하였으며 성형체와 알루미나 dish와의 반응을 막기 위하여 그 사이에 시편과 동일 조성의 PZT 분말을 깔아서 소결을 하였다. 소결온도와 소결시간은 1250°C에서 2시간이었으며, 승온속도는 3°C/min이었다.

소결을 끝낸 시편들을 비눗물에 담구어 초음파세척기에서 세척을 한 뒤, 증류수로 씻고 증류수 속에서 약 12 시간 동안 끓인 후, 아르키메데스 방법으로 밀도를 측정하였다. 밀도 측정이 끝난 후, 시편의 표면을 SiC 연마지(#1000)에 문질러 연삭하고 초음파세척기에서 세척을 한 뒤 전극처리를 하였다. 전극으로는 silver paste (Du Pont #7095)를 사용하였고, silk screen 방법으로 paste를 소결체의 양면에 발랐다. 전극이 발린 시편을 600°C에서 12분 동안 열처리하였다.

한편, 함께 소결된 시편들 중에서 시편 하나를 알루미나 분말(0.05 μm)에서 연마하여 에칭한 뒤 미세구조를 SEM으로 관찰하고, linear intercept 방법으로 grain의 크기를 구하였다. 에칭용액의 조성은 증류수 100 cc, 염산

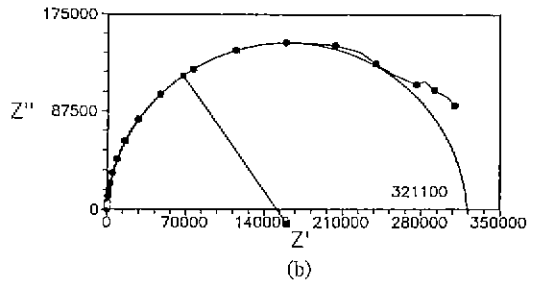
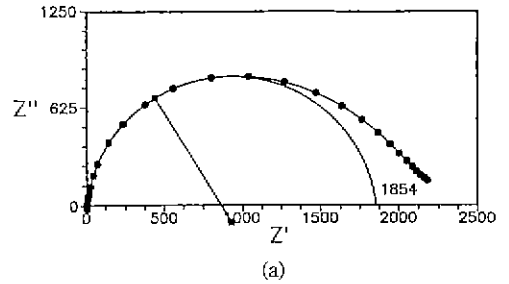


Fig. 3. Typical complex impedance pattern measured from 20 Hz to 1 MHz and fitting of semicircles a) low temperature b) high temperature. Numbers indicate resistance of grains determined from the fitting.

10 cc, 그리고 불산 약 2방울 정도였으며, 에칭시간은 6~8초였다.

2.4. 전기전도도의 측정

온도의 변화에 따른 시편의 저항변화를 관찰하기 위하여 1°C/min의 속도로 500°C까지 승온하여 1시간 동안 유지한 뒤, 0.5°C/min의 속도로 강온하면서 시편의 저항을 측정하였다. 시편은 석영관 속에 넣어 시편의 양쪽에서 1/4인치 알루미나 튜브로 밀어서 고정하였으며, 열처리하는 hindge furnace를 이용하였다. PbO의 휘발로 인한 조성의 변화를 막기 위하여 측정 최고온도를 500°C로 하였으며, 시편의 주위에는 소결시에 사용된 분위기 분말을 놓아두었다. 이때의 측정온도는 시편의 가까이에 위치한 thermocouple로써 하였다. 전기전도도는 HP 4284A Precision LCR Meter를 이용하여 20 Hz에서 1 MHz까지의 주파수 범위에서 일정한 시간 간격으로 컴퓨터를 이용하여 측정하였으며 시편의 저항은 complex impedance를 curve fitting을 하여 구하였다. 그림 3은 측정된 impedance와 그 curve fitting을 보여주는 그림으로서 반원의 최측에 존재하는 고주파영역의 값들을 이어주는 근사방정식을 구하는 프로그램을 고안하여 각 온도에서의 저항을 구하였다.

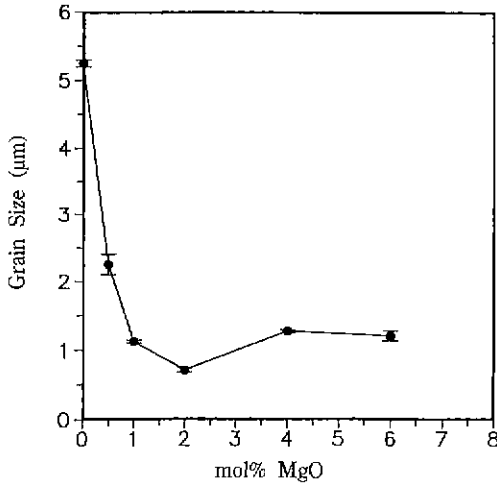


Fig. 4. Grain size determined from linear intercept method with doping contents of MgO (error bar: standard error of the mean).

3. 결 과

3.1. 조성에 따른 미세구조의 변화

그림 4는 MgO의 첨가량 변화에 따른 grain 크기의 변화를 보여주는 그림이다. Pechini 방법에 의해 만들어진 시편의 경우에 MgO를 첨가하지 않은 순수한 PZT의 grain 크기는 약 5 μm이었다. MgO의 첨가에 따라 grain의 크기는 급격히 작아져서 1 mol% 이상 첨가하는 약 1 μm이었다. 모든 시편들의 밀도는 이론밀도에 대해 97~99%이었다.

3.2. 조성에 따른 전기전도도의 변화

그림 5는 온도변화에 따른 각 시편의 전기전도도의 변화를 나타낸다. MgO가 첨가됨에 따라 전기전도도는 변화를 보이고 있지만, 거의 100배 정도의 전기전도도 변화를 보이는 donor 첨가의 경우와는 대조적으로 수십% 미만의 변화를 보이고 있다^{1,18)}. PZT에서의 전기전도도는 전자-정공(electron-hole)에 의한 것으로 보고되었으며¹⁹⁾, 첨가제에 의해 전기전도도가 증가하기 위해서는 정공(hole)의 농도를 증가시키는 치환이 이뤄져야 한다. MgO의 첨가에 따른 결함의 발생은 전기전도도가 증가하는 전하를 생성하므로 Mg는 구조내에서 Zr 또는 T1 자리를 치환하는 acceptor로 생각할 수 있다. 그러나 첨가량에 따른 전기전도도의 증가폭이 작은 것은 Fe와 같은 다른 acceptor에 의해서도 보고되고 있다.

아래의 관계식에서 큐리온도(386~397°C) 이하의 측

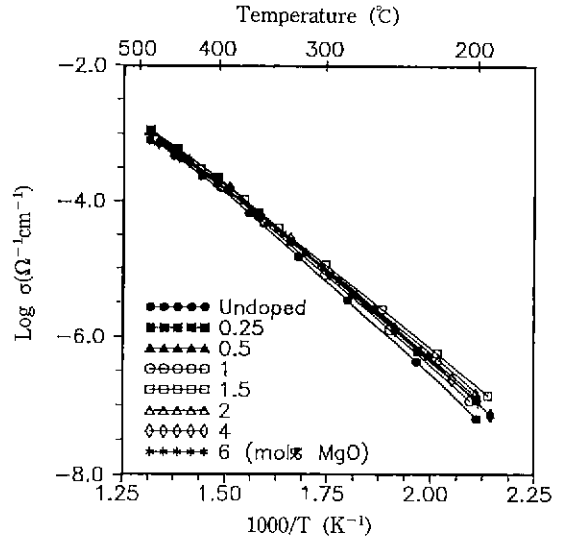


Fig. 5. Log conductivity as a function of temperature.

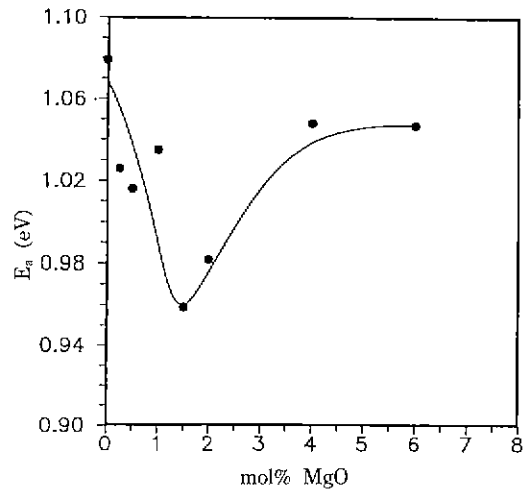


Fig. 6. Activation energy variation with doping contents of MgO.

정온도 구간에서의 활성화에너지와 상수를 그림 5의 기울기에서 산출할 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$$

여기서 E_a 는 활성화에너지이며 σ_0 는 전도도 상수이다. 그림 6은 MgO 첨가량에 따른 활성화에너지의 변화를 나타내는 것으로 1.5 mol% 첨가시까지는 감소하였으나 그 이상의 첨가시에는 다시 증가하였다. 그림 7은 전도도 상수의 변화를 보여주는 것으로 활성화에너지의 변화추

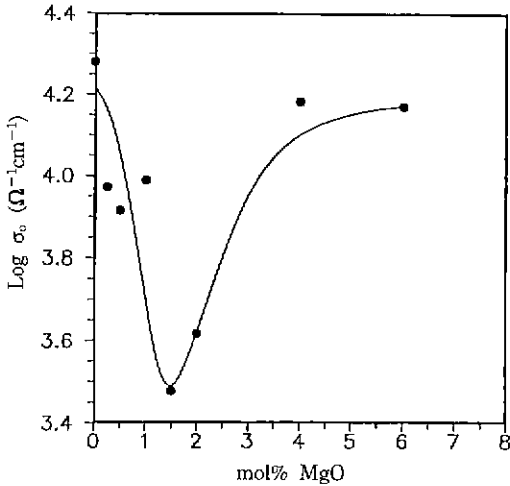


Fig. 7. Pre-exponential factor (σ_0) variation with doping contents of MgO.

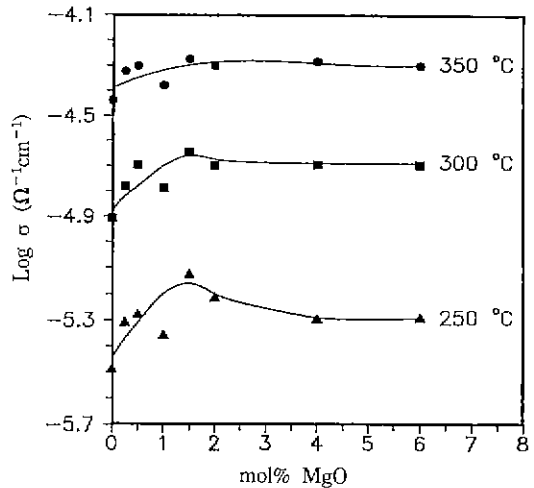


Fig. 8. Conductivity variation with doping contents of MgO at 250°C, 300°C, 350°C.

세와 비슷하였다. 그림 8은 250°C, 300°C, 350°C에서 MgO의 첨가량에 따른 전기전도도의 변화를 나타내는 그림이다. 각 온도에서의 σ 는 첨가제의 양에 따라 약 10 배 정도내에서 변화를 보였으나, 각 온도에서의 변화를 비교해 보기 위하여 350°C의 값을 그대로 두고 250°C, 300°C의 값을 각각 +0.6, +0.3만큼 옮겨서 그린 값이다.

4. 고 찰

본 실험은 MgO의 첨가에 따른 전기전도도의 변화가 어떤 것이며, 얼마만큼의 변화가 생기는지에 대해 실험을 하였다. 첨가제는 일반적으로 이온가와 이온의 크기를 고려하여 분류하는데, Mg 이온의 경우에는 이온가와 이온의 크기의 비교에서 치환할 수 있는 자리의 가능성이 달라진다. MgO의 첨가에 따른 그 영향을 보고한 결과가 거의 없다는 사실에서 PZT에서 MgO의 첨가 영향을 분리하는 것이 용이하지 않았음을 암시하고 있다. 이것은 고온에서의 PbO 휘발성, 미세구조로 인한 물성의 변화 등이²⁰⁾ 함께 나타나는 PZT에서 MgO의 첨가로 인한 영향이 가장 우세한 인자일 경우에 PZT의 물성변화는 일관성이 있으며, 그 변화를 명확히 관찰할 수 있을 것이기 때문이다.

고온에서 소결된 PZT는 PbO의 휘발로 인한 결함이 생긴다²¹⁾. 이러한 결함은 전하운반체로서 PZT에 남게 된다. 또한 첨가제에 의해서도 전하운반체가 발생함을 알고 있다. 이렇게 생성된 PZT의 전하 운반체의 종류는 electronic transport number(t_e)를 측정하여 알 수 있

으며, 그 결과는 Ti가 40 atom% 이상의 조성에서는 $t_e=1$ 이라고 보고되었다²²⁾. 또한 PZT의 열기전력(thermoelectric power)을 측정된 결과, PZT는 hole에 의해 전도 되는 p형 전도체라고 보고되었다^{19,23)}. 그러므로 MgO의 첨가에 의해 전기전도도가 증가하려면 positive charge인 hole이 생성되는 치환이 이뤄져야 한다.

Presedsky에 의해 PZT 단결정과 다결정의 저항을 측정, 비교한 실험결과는 grain의 저항특성에 의해 PZT의 저항이 변화되고 있음을 보여준다¹⁹⁾. 또한 그는 grain boundary의 저항은 온도가 증가함에 따라 거의 영향을 미치지 못한다고 하였다. 본 실험에서는 MgO의 첨가에 따라 grain의 크기가 급격히 작아짐을 그림 4에서 보았다. Grain의 크기 감소에 따라 증가한 grain boundary area가 절연성이라면 MgO의 첨가에 따라 PZT의 전기전도도는 감소하게 될 것이며, 전도성이라면 별 영향을 가지지 못할 것이다. 측정된 전기전도도 자료로 보아 grain boundary가 절연성이 아님을 알 수 있다. 이러한 것은 소결 중에 액상을 형성한 PbO가 grain boundary에 많이 존재하며, PbO의 전기전도도가 PZT보다 높은 것으로 이해할 수 있다. 또한 교류를 이용하여 전기전도도를 측정하면 bulk의 저항을 grain과 grain boundary의 저항으로 분리할 수 있는데, 본 실험에서 얻은 complex impedance는 하나의 반원으로 그려진다. 이러한 앞의 보고와 결과로 보아서 본 실험에서 측정된 PZT의 전기전도도는 grain의 특성을 알 수 있다.

Grain의 크기 변화와 전기전도도와의 관계를 알기 위해서는 동일한 조성을 가지면서 grain 크기가 각기

Table 2. Reported Activation Energies of Various PZT

Reporter	Composition	Activation energy (eV)	Temperature
Dih-Fulrath ²¹⁾	Pb(Zr _{0.5} Ti _{0.5})O ₃	1.4	250~450°C
	Sc ₂ O ₃ doped-	1.1	∕
	Nb ₂ O ₅ doped-	1.4	∕
Gerson-Jaffe ²¹⁾	Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃	0.89	200~600°C
Takahashi ²¹⁾	Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃	1.054	200~450°C
Prisedsky ¹⁹⁾	Pb(Zr _{0.33} Ti _{0.67})O ₃	1.0	300°C
		0.6	950°C
Wrobel-Kus ²⁵⁾	Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ 0.46 ≤ x ≤ 0.60	0.8~0.9	above T _c
		1.0~1.1	below T _c

다른 PZT를 만들어 실험을 해야 하지만, 고온에서의 PbO 휘발로 인하여 동일한 조성의 PZT를 얻는다는 것이 어려운 실정이다. 그러나 MgO의 첨가에 따라 grain 크기는 감소하고 전기전도도는 증가함을 보았으며, Nb₂O₅를 첨가하면 전기전도도는 감소하지만 grain 크기도 감소한다는 보고²¹⁾에서 PZT의 전기전도도는 grain 크기 변화와 거의 무관함을 알 수 있다.

전기전도도에 대한 밀도의 영향을 알기 위해서 시편을 PZT grain과 pore와의 복합체로 가정하고 J.C. Maxwell의 관계식으로 전기전도도를 계산하면²⁴⁾ 본 실험 시편들의 밀도가 상당히 높기 때문에 porosity에 의한 전기전도도의 변화는 거의 없음을 알 수 있었다.

그림 6에서 첨가량에 따른 활성화에너지의 변화를 보았는데, MgO가 첨가되지 않은 PZT의 활성화에너지는 큐리온도 이하에서 1.08 eV ± 0.004 eV이다. 지금까지 보고된 PZT의 활성화에너지들의 일부를 표 2에 정리하였다. MgO의 첨가에 따라 활성화에너지가 감소되는 것은 Dih-Fulrath의 실험결과에서 Sc의 첨가에 의해 활성화에너지의 감소되는 것과 유사함을 알 수 있다. 따라서 1.5 mol% 이하 첨가시 첨가제의 양에 따른 전기전도도의 증가가 예상된다. 그러나 전도도 상수도 또한 소량 첨가시 감소하여 전기전도도의 감소에 기여하므로 활성화에너지의 변화와 전도도 상수의 변화에서 Mg의 첨가에 의한 전기전도도의 증가는 1.5 mol%까지는 전도도 상수의 증가가 아닌 활성화에너지의 감소에 기인하며 1.5 mol% 이상에서는 전도도 상수의 증가에 기인함을 알 수 있다.

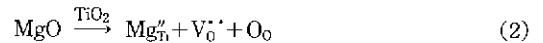
전기전도도의 증가현상만을 acceptor의 특성으로 분류한다면 다른 acceptor(Sc₂O₃, Fe₂O₃)에서 관찰된 것과 유사한 활성화에너지의 감소현상으로 보아서 MgO는 acceptor 효과를 가지는 첨가제로 분류할 수 있을 것이다. 그러나 전기전도도의 변화는 같은 perovskite 구조인

BaTiO₃에 donor를 첨가하였을 경우와 비교하면 매우 적은 BaTiO₃에서와 같은 electronic compensation은 일어나지 않음을 알 수 있다.

여기서 첨가제의 양에 따른 전도도 상수의 변화를 생각해 보자. 우선 PZT의 결함구조를 보면 첨가제가 들어가지 않은 경우에는 p-type 전도성을 보이는데, 이는 Pb의 휘발로 인한 Pb 빈자리(V_{Pb}^{''}) 생성과 이로 인한 전하보상을 위한 전자공(h[·])의 생성으로 인한 것이다.



또한 Mg²⁺를 첨가할 경우, Mg와 이온크기가 비슷한 Ti 또는 Zr 자리를 치환한다고 가정했을 때, Mg_{Ti}^{''} 또는 Mg_{Zr}^{''}을 보상하기 위한 산소 빈자리(V_O[·])의 생성을 들 수 있다.



이때의 전기적 중성조건은 다음과 같다.

$$[Mg_{Ti}''] = [V_O^{\cdot}] \quad (3)$$

또 stoichiometric 산소 분압 이상에서 산소가 Mg의 첨가에 의해 생성된 산소 빈자리를 채운다면



이 되며, 이때 질량작용 평형에 의해서

$$K[V_O^{\cdot}]P_{O_2}^{1/2} = p^2 \quad (5)$$

라는 관계식이 성립된다.

이에 따른 전자공의 농도(p) 및 전기전도도(σ)는 다음과 같다.

$$p = K^{1/2}[V_O^{\cdot}]^{1/2}P_{O_2}^{1/4} \\ = (K')^{1/2}[V_O^{\cdot}]^{1/2}P_{O_2}^{1/4} \exp(-\Delta H/kT) \quad (6)$$

$$\sigma = pe\mu = e\mu(K')^{1/2}[V_O^{\bullet}]^{1/2}P_{O_2}^{1/4} \exp(-\Delta H/kT) \quad (7)$$

여기서 $K = K' \exp(-\Delta H/kT)$ 는 mass action constant이다. 즉, 전자공의 농도(p)는 $[V_O^{\bullet}]^{1/2}$ 에 비례하며 따라서 $[Mg_{Ti}^{\prime}]^{1/2}$ 에 비례하게 된다. 즉 Mg가 Ti. 또는 Zr 자리를 치환할 경우의 활성화에너지(ΔH)는 산소 빈자리를 채우는 산화반응에 대한 것이며 전도도 상수는 $e\mu(K')^{1/2}[V_O^{\bullet}]^{1/2}P_{O_2}^{1/4}$ 으로 주어지며 $[Mg_{Ti}^{\prime}]^{1/2}$ 에 비례하여 증가하게 된다.

그러나 그림 7에서 보듯이 일정 산소 분압(공기 중)에서 1.5 mol% MgO 첨가까지는 전도도 상수의 감소를 가져오고 있어 이상의 예상과는 다름을 알 수 있다. 물론 전도도 상수에서 $[Mg_{Ti}^{\prime}]$ 이외에 첨가제의 양에 따른 전자공의 이동도(μ)나 mass action constant의 상수(K')에 포함된 진동 엔트로피 변화 등도 생각할 수 있으나 그 예측은 불확실하다. 또 실험온도가 큐리온도 이하인 200~400°C 영역인 점을 감안하여 Mg_{Ti}^{\prime} 와 V_O^{\bullet} 과의 결합(association) 등을 감안하더라도 전도도 상수의 Mg 첨가량에 따른 비례관계는 변화하지 않을 것으로 쉽게 예측할 수 있다.

다른 하나의 가능성으로는 BaTiO₃에 acceptor를 첨가했을 경우와 마찬가지로 고온인 소결온도에서는 acceptor에 따른 전기전도도의 증가를 볼 수 있으나 저온에서는 전자공이 acceptor에 의해 다시 trap되는 경우를 생각해 볼 수 있다²⁶⁾. 이와 같은 trap의 경우에는 첨가제의 양에 따른 trap의 정도가 한 방향으로 증가하거나 감소할 것으로 생각되나 σ 의 변화에서처럼 감소 후 증가하지는 않을 것이다.

이상과 같이 Mg가 Ti, 또는 Zr 자리를 치환하는 모델이 성립되지 않음을 보아 Mg가 Pb 자리를 치환하는 경우를 생각해 볼 수 있다. 즉, 첨가제가 들어가지 않은 PZT의 경우 Pb의 휘발로 인하여 (1)식과 같이 전자공의 생성으로 p-type 전도도를 보여주고 있으나 Mg가 Pb 자리를 치환할 경우 휘발할 수 있는 Pb 자리의 일부를 Mg가 차지함으로써 상대적으로 Pb의 휘발이 줄어들게 된다. 즉, 이 경우에는 1.5 mol% 이하의 Mg 첨가 경우에는 Mg의 이온 반경보다 훨씬 큰 Pb 자리를 Mg가 치환하게 되어 전도도 상수를 감소시키나 1.5 mol% 이상의 첨가 경우에는 Mg 이온 반경과 비슷한 Zr, 또는 Ti 자리를 Mg가 치환하여 산소 빈자리의 생성을 유발하여 전도도 상수의 증가를 가져온다. 이러한 isovalent 첨가제에 의한 전도도 상수의 변화는 흔히 isovalent 첨가제로 알려진 Sr을 첨가할 경우 전기전도도의 크기가 거의 변화하지 않는 것으로 알려져 있으나¹⁾ 보다 주의 깊은 실험결과 전도도 상수 및 전기전도도는 Sr을 첨

가시킨 경우도 Mg 첨가와 마찬가지로 감소하고 있다²⁷⁾.

이상을 요약하면 Mg를 PZT에 첨가했을 때, 통상 약간의 전기전도도 증가로 acceptor로 분류되고 있으나 유전상수 등 전기전도도 외적인 면에서 볼 때 그 역할이 불확실하며 Sr 첨가의 경우와 마찬가지로 전도도 상수를 감소시키는 것으로 보아 소량 첨가시 Pb 자리를 치환하는 것으로 생각할 수 있으며 과량 첨가시에는 Ti이나 Zr 자리를 치환하여 전도도 상수의 증가를 가져오는 모델을 생각할 수 있다. 그러나 이와 같이 PZT에 대한 Mg 첨가가 첨가량에 따라 치환 자리를 달리하는 것에 대한 그 이유는 불분명하다.

5. 결 론

시편에 소량으로 첨가된 MgO의 균질성을 높이기 위해 Pechini 방법으로 만든 분말로 소결된 여러 조성의 시편들을 온도를 변화시키면서 20 Hz~1 MHz 주파수 범위에서 교류저항을 측정하였다. 각 온도에서 측정된 교류저항에서 시편의 저항을 구하여 온도와 MgO의 첨가량에 따른 전기전도도의 변화를 알아보았다.

이 실험에서 PZT에 첨가된 MgO의 양이 변화함에 따라 전기전도도는 증가하는 추세를 가졌으며, 1.5 mol% 이상의 첨가량에서는 전기전도도의 증가현상은 더 이상 지속되지 않았다. MgO의 첨가에 따라 grain의 크기가 작아짐을 관찰하였다. 활성화에너지와 전도도 상수의 변화는 1.5 mol% 첨가까지 급격히 감소하였으며, 1.5 mol% 이상으로 첨가되면 다시 증가하였다. 이때, 전기전도도의 증가는 1.5 mol%까지는 활성화에너지의 감소에 기인하며, 1.5 mol% 이상에서는 전도도 상수의 증가에 기인한다. 1.5 mol% 이상 첨가시는 활성화에너지와 전도도 상수의 효과가 상쇄되어 전기전도도의 변화는 거의 없었다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Inc., London, 1971.
2. S. Takahashi, "Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate-Titanate Ceramics," *Ferroelectrics*, **41**, 143-156 (1982).
3. F. Kulcsar, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain Three- or five- Valent Addition," *J Amer. Cer. Soc.*, **42**, 343-349 (1959).
4. N. Uchida and T. Ikeda, "Studies on Pb(Zr-Ti)O₃ Ceramics with Addition of Cr₂O₃," *Japan J Appl.*

- Phys.*, **6**, 1292-1299 (1967).
5. S.S. Chiang, *et al.*, "Effect of Processing on Microstructure and Properties of PZT Ceramics," *Cer Bull.*, **60**, 484-489 (1981).
 6. D.A. Buckner and P.D. Wilcox, "Effects of Calcining on Sintering of Lead Zirconate-Titanate Ceramics," *Cer. Bull.*, **51**, 218-222 (1972).
 7. S.H. Cho and J.V. Biggers, "Characterization and Sintering of Lead Zirconate-Titanate Powders," *J. Amer. Cer. Soc.*, **66**, 743-746 (1983).
 8. R. Lal, S.C. Sharma and R. Dayal, "Piezoelectric Characteristics of Spray-Dried PZT Ceramics Modified by Isovalent, Supervalent, Subvalent Substitution," *Ferroelectrics*, **100**, 43-55 (1989).
 9. D.H. Kang and K.H. Yoon, "Dielectric Properties Due to Excess PbO and MgO in Lead Magnesium Niobate Ceramics," *Ferroelectrics*, **87**, 255-264 (1988).
 10. 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. Amer. Cer. Soc.*, **73**, 825-832 (1990).
 11. R.B. Atkin and R.M. Fulrath, "Point Defect and Sintering of Lead Zirconate," *J. Amer. Cer. Soc.*, **54**, 265-270 (1971).
 12. R.L. Holman and R.M. Fulrath, "Intrinsic Nonstoichiometry in the Lead Zirconate-Lead Titanate System," *J. Appl. Phys.*, **44**, 5227-5236 (1973).
 13. R. Gerson and H. Jaffe, "Electrical Conduction in the Lead Titanate Zirconate Ceramics," *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 979-984 (1963).
 14. M. Pechini, "Method on Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanate and Niobate and Coating Method Using the Same to Form Capacitor," *U.S. Pat. No. 3330697*, July 11 (1967).
 15. P.A. Lessing, "Mixed-Cation Oxide Powder via Polymeric Precursors," *Cer Bull.*, **68**, 1002-1007 (1989).
 16. A.I. Kingon and J.B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics: I, Atmosphere Control," *J. Amer. Cer. Soc.*, **66**, 253-256 (1983).
 17. A.I. Kingon and J.B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics: II, Effects of PbO Content on Densification Kinetics," *J. Amer. Cer. Soc.*, **66**, 256-260 (1983).
 18. M. Takahashi, "Electrical Resistivity of Lead Zirconate Titanate Ceramics Containing Impurities," *Japan. J. Appl. Phys.*, **10**, 643-651 (1971).
 19. V.V. Prisedsky, V.I. Shishukovsky and V.V. Klimov, "High Temperature Electrical Conductivity and Defects in Lead Zirconate-Titanate," *Ferroelectrics*, **17**, 465-468 (1978).
 20. K. Okazaki and K. Nagata, "Effects of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics," *J. Amer. Cer. Soc.*, **56**, 82-86 (1973).
 21. J.J. Dih and R.M. Fulrath, "Electrical Conductivity in Lead Zirconate-Titanate Ceramics," *J. Amer. Cer. Soc.*, **61**, 448-451 (1978).
 22. A. Ezis, J.G. Burt and R.A. Krakowski, "Oxygen Concentration Cell Measurement of Ionic Transport Number in PZT Ferroelectrics," *J. Amer. Cer. Soc.*, **53**, 521-524 (1970).
 23. J. Dudek and z. Wrobel, "Dependence of Electric Properties of Pb(Zr,Ti_{1-x})O₃ Solid Solution on Their Composition," *Ferroelectrics*, **18**, 161-164 (1978).
 24. A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics*, pp. 78, Chapman and Hall (1990).
 25. Z. Wrobel and Cz. Kus, "Electric Properties in Solid Solutions of Pb(Zr,Ti_{1-x})O₃ Near the Morphotropic Phase Boundary," *Ferroelectrics*, **22**, 801-803 (1978).
 26. D.M. Smyth, "The Role of Impurities in Insulating Transition Metal Oxides," *Prog. Solid St. Chem.*, **15**, 145-171 (1984).
 27. Seok-Taek Jun, M.S. Thesis, Pohang Inst. of Sci. & Tech. (1990).