

## PZT 세라믹의 전기광학적 특성에 관한 연구

金始中\* · 金 健 · 安炳俊

고려대학교 이과대학 화학과

(1991. 6. 26 접수)

## Study for Electro-optic Properties of PZT Ceramics

Si-Joong Kim\*, Kun Kim, and Byeung-Joon Ahn

Department of Chemistry, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

(Received June 26, 1991)

**요 약.** 페로브스카이트구조를 갖는  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  (PZT)계의  $\text{Pb}^{2+}$  위치에  $\text{Nd}^{3+}$  이온을 치환시키면서 그 결정구조와 결합특성을 X-선 회절분석법 및 적외선분광광도법으로 알아보았으며, 이런 구조변화가  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-x/4}\text{O}_3$  (PNZT)계의 전기적 및 광학적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.  $\text{Pb}^{2+}$  이온이  $\text{Nd}^{3+}$  이온으로 치환될수록 정방성이 감소하며, 8~12 mol% 치환되었을 때 입방정계의 구조이다. 결정내의 결합강도는 입방정계의 구조일 때 가장 강하고 높은 투광도를 나타냈으며, PNZT계 화합물이 투광도를 나타내는 것은 전자의 전하이동 전이에 의한 것으로 생각된다.

**ABSTRACT.** X-ray diffraction analysis and infrared spectrophotometry were used to investigate the crystal structures and the bonding characteristics in  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  (PNZT), which has a perovskite structure. As  $\text{Pb}^{2+}$  of PZT was substituted by 8~12 atom%  $\text{Nd}^{3+}$  ion, the structures were changed to cubic from tetragonal and its transmission had maximum value. Transmission increased as the stretching force constant ( $k_s$ ) of unit cell increased. It is supposed that the electro-optic characteristics might occur due to electron-transition from HOMO to LUMO of titanium ion.

### 서 론

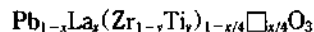
전기광학특성이란 전기적인 신호를 광학적인 신호로 변화시키거나 광학적인 신호를 전기적인 신호로 변화시키는 것을 말하며, 이러한 특성은 KDP,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ 와 같은 단결정과 여러 액정에서 나타나는 것으로 알려져 왔다. 또한, 세라믹 재료에서도 전기광학적 특성이 나타나는 것이 발견되었으며, 그 특성은 광차단소자, 화상축전기능소자(image storage device), 광밸브, 광변조기 등에 응용되고 있다<sup>2</sup>.

Grimm<sup>3</sup>은  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ 에  $\text{Nb}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  또는  $\text{Bi}^{3+}$  이온을 1~3 atom% 첨가하였을 때 투광성이 나타난다고 보고하였으며, 그 이후 여러 가지 첨가물에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히,  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  (PLZT)계의 화합물은 그 전기적 특성 및 투광성이 우수하기 때문에 많은 연구가 진행되고

있다.

PLZT의 구조는 Fig. 1과 같이  $\text{ABO}_3$  페로브스카이트구조이며 B자리에  $\text{Zr}^{4+}$ 이나  $\text{Ti}^{4+}$  이온이 위치하여 6개의 산화이온과 결합하고 있으며, A자리에  $\text{Pb}^{2+}$  또는  $\text{La}^{3+}$  이온이 자리잡고 있다. 그러므로  $\text{Pb}^{2+}$  이온과  $\text{La}^{3+}$  이온사이의 전하차 때문에 구조적으로 A자리나 B자리가 전기적 중성을 위하여 비워질 수 있기 때문에 여러 가지 전기적, 자기적 성질을 가질 수 있다.

또한 PLZT의 결정구조는 온도와 조성에 따라 변화한다. 즉,  $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$  비와  $\text{La}^{3+}$  이온의 양에 따라 입정방계, 정방정계 그리고 사방정계와 같은 결정구조를 갖는 것이 보고되어 있다<sup>2</sup>. PLZT의 일반적인 화학식은 다음과 같이 알려져 있다.



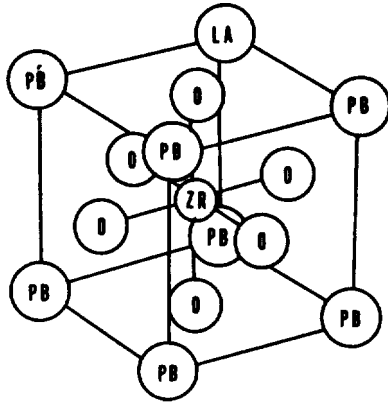


Fig. 1. Configuration of the  $ABO_3$  perovskite unit cell for PLZT.

여기서 □는  $Pb^{2+}$  이온과  $La^{3+}$  이온의 전하차이 때문에 생기는 빈자리를 나타낸다.

본 연구는 광차단소자로서의 응용을 위해 높은 광투과도를 갖는  $(Pb_{1-x}Nd_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x/4}O_3$  (PNZT)의 전기적, 광학적 성질과 그들의 결정구조, 전자구조 및 결합특성과의 관계에 대하여 알아보았다.

## 실 험

**시약 및 시편제조.** 본 연구에서는 사용한 시약  $Pb(NO_3)_2$ (GR),  $ZrO(NO_3)_2$ (GR),  $Ti(BuO)_4$ (EP),  $Nd(NO_3)_3$ (GR),  $NH_4OH$ (EP)는 전부 Junsei사 계품을 사용하였다.

시편제조과정은 Fig. 2와 같다. 즉, 각 조성의 시료의 무게를  $10^{-4}$ g까지 정확히 잴 후 교반기에서 12시간 동안 교반하여 수용액을 만들었으며, 소결시  $PbO$ 의 휘발을 보상하여 주기 위하여 2.0 mol%의 질산납을 과량 첨가하였다.

혼합된 수용액에  $NH_4OH$  수용액을 적가하여 혼합금속물을 수산화물로 침전시켰다. 이렇게 얻은 침전물을  $NH_4OH$  수용액으로 세척한 후 진공건조기에서 건조하였다. 건조된 분말을 알루미늄도가니에 넣어  $750^\circ C$ 에서 3시간 하소한 후, 불순물의 혼입을 막기 위해 폴리아마이드 막자사발에서 메탄올을 사용하여 혼합분쇄하였다. 분쇄된 분말은 결합제로 3 wt%의 폴리비닐 알코올을 첨가하여  $1 \text{ ton/cm}^2$ 의 압력으로 성형한 후 전기로에서  $950^\circ C$ , 30시간 소결하였다. 소성된 시료의 조성을 확인하기 위하여

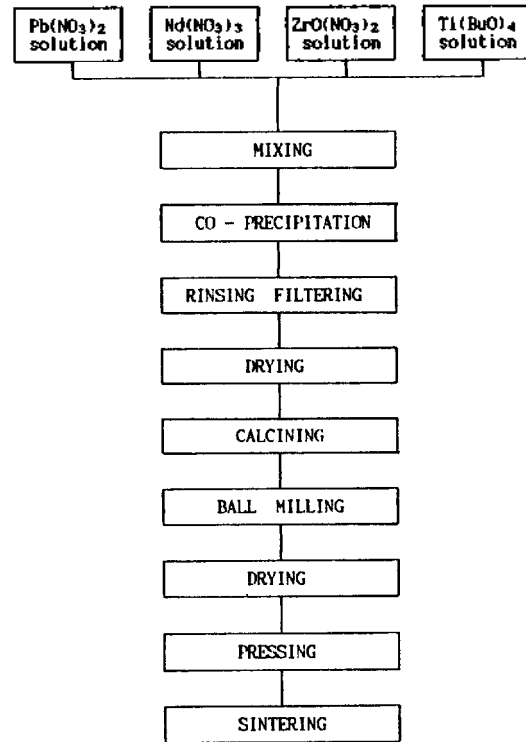


Fig. 2. Flow chart for sample preparation.

Table 1. Results of elemental analysis of  $(Pb_{1-x}Nd_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x/4}O_3$  by energy dispersive X-ray microanalyzer

$x$	Pb	Nd	Zr	Ti
0.04	72.1 (72.52)	2.1 (2.10)	16.9 (16.63)	8.9 (8.73)
0.08	69.7 (70.15)	4.3 (4.25)	17.0 (17.79)	9.0 (8.81)
0.12	67.2 (67.73)	6.5 (6.43)	17.2 (16.94)	9.0 (8.90)
0.16	64.7 (65.26)	8.8 (8.65)	17.4 (17.10)	9.1 (8.98)
0.20	62.2 (62.75)	11.1 (10.92)	17.5 (17.27)	9.2 (9.07)

( ): expected values in wt %.

X-선 에너지분산분석법으로 원소를 분석하였으며 그 결과를 Table 1에 수록하였다.

**측정기기.** X선 회절기는 RIGAKU사의 DMAX-IIIa를 사용하였으며 소성된 시편을 니켈필터를 사용하여 35 kV, 15 mA의 조건에서 측정하였다. 시편

의 흡광도는 Shimadzu사의 2100S를 사용하여 측정하였으며, 적외선 스펙트럼 측정은 BRUKER사의 IFS-66을 사용하였다. 정전 용량은 Hewlett Packard 4278A LCR meter 사용하여 항온조내에서 온도를 올리면서 1 KHz에서 측정하였다. 측정된 정전 용량으로 유전상수를 구하기 위해 다음 식을 이용하였으며 이 식에서  $d$ 는 전극간의 거리,  $C$ 는 측정된 정전 용량(picofarad),  $A$ 는 전극의 면적,  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 유전상수이다.

$$\epsilon_r = \frac{dC}{A\epsilon_0}$$

**결과 및 고찰**

X-선 회절법으로 페로브스카이트상인  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 의  $Pb^{2+}$  이온의 위치에  $Nd^{3+}$  이온을 치환시키

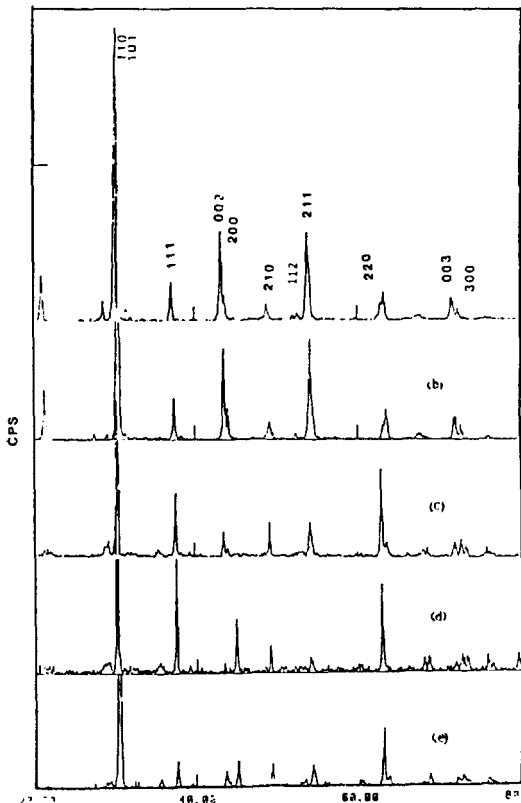


Fig. 3. XRD pattern of  $(Pb_{1-x}Nd_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ , A)  $x = 0.04$ , B)  $x = 0.08$ , C)  $x = 0.12$ , D)  $x = 0.16$ , E)  $x = 0.20$ .

면서 결정구조의 변화를 알아보았다.

Fig. 3은  $(Pb_{1-x}Nd_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x/4}O_3$ 의 X-선 회절패턴이며, A자리 이온이 88 mol% 이상의  $Pb^{2+}$  이온으로 채워졌을 경우 회절선 중 (002), (200)의 회절선이 두 개로 분리되어 있다. 또한, (112), (211)과 (103), (301)의 회절선은  $Nd^{3+}$  이온의 몰분율이 증가함에 따라 두 회절선의 분리가 약해지고 있다. 이것으로 보아  $(Pb_{1-x}Nd_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x/4}O_3$  조성인 화합물계의 결정구조는  $Nd^{3+}$  이온의 몰분율이 증가함에 따라 정방성이 감소함을 알 수 있다. 이는 Hatering 등이 보고한  $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 의 상 그림과 같은 경향을 보여주고 있다<sup>5</sup>. 또한, 얻어진 회절선으로부터 Cohen법으로 격자상수를 계산하였고<sup>6</sup>, 몰분율에 따른 결정구조 및 격자상수의 변화를 살펴보았다. 각 회절선의 위치로부터 구한 격자상수를 Table 2에 수록하였다.

Table 2에서 보는 것과 같이  $Nd^{3+}$  이온의 몰분율이 증가함에 따라 대체적으로 정방성이 점진적으로 감소하는 것을 알 수 있는데  $Nd^{3+}$  이온이 16 mol% 치환될 때까지 정방성이 감소하고 있으며 이는 단위격자내의 크기가 서로 다른 A자리 이온과 B자리 이온들이 잘 조화되어 적절히 배열되면서 평균적인 격자상수가 입방정계에 가깝게 되기 때문인 것으로 생각된다.

페로브스카이트구조의 진동스펙트럼은 3차원적인 구조이기 때문에 매우 복잡하다<sup>7</sup>. 본 연구에서는  $BO_6$ 인  $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_6^{8-}$  이온을 하나의 분자 단위로 가정하여, B자리 팔면체인  $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_6^{8-}$  이온내에서의 진동을 중심으로 구조를 살펴보았다<sup>8,9</sup>.  $ABO_3$ 계 페로브스카이트구조에서 A이온에 의한 진동을 제외한  $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_6^{8-}$  이온의 진동으로부터  $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})-O$ 의 결합상수를 구할 수 있다.  $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_6^{8-}$

Table 2. Lattice parameters and tetragonality ( $c/a$ ) for  $(Pb_{1-x}Nd_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x/4}O_3$

$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$a/b$
0.04	4.198	4.269	1.017
0.08	4.189	4.221	1.009
0.12	4.181	4.228	1.001
0.16	4.138	4.138	1.000
0.20	4.186	4.145	0.990

Table 3. Infrared bands ( $\text{cm}^{-1}$ ) of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Zr}_0.5\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  ceramics

$x$	$\nu_{\text{B-O}}$	$\delta_{\text{O-B-O}}$	Cation- $\text{BO}_3$ lattice mode
	616.7(sh)	368.8(sh)	193.8(s, sp)
0.04	564.2(s, sp)	337.5 (m, b)	154.7(s, sp)
	523.8(sh)	288.5(sh)	
0.08	576.2(s, sp)	342.0(m, b)	200.0(s, sp)
		292.0(s, b)	158.1(s, sp)
0.12	573.2(s, sp)	339.4 (m, b)	200.0 (s, sp)
		293.9(s, b)	156.1(s, sp)
0.16	580.5(s, sp)	347.0 (m, b)	193.9 (s, sp)
		290.1(s, b)	154.5(s, sp)
0.20	581.4(s, sp)	350.0 (m, b)	197.0 (s, sp)
		299.4(s, b)	154.1(s, sp)

Abbreviations used:  $\nu_{\text{B-O}}$ , stretching;  $\delta_{\text{O-B-O}}$ , bending; sh, shoulder; s, strong; m, medium; b, broad; sp, sharp.

이온은 X-선 회절분석의 결과 정방정계( $C_{4v}$ ) 구조임을 확인하였다. 일반적으로 팔면체구조는  $A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$ 인 15의 기준진동방식을 가지고 있다. 이들 기준진동방식은 선택규칙에 의해  $2T_{1u}$ 은 IR active,  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $T_{2g}$ 은 Raman active이며,  $T_{2u}$ 은 inactive이다. 그러나, 팔면체구조가 팔면체로부터 일그러짐이 있는 경우는 진동수가 넓어지며, 일그러짐이 심할 때는 띠 분리도 나타나게 된다. 즉, 팔면체구조로부터 장방정계로 구조가 변화할 경우 IR active인 기준진동방식  $T_{1u}$ 는 E와  $A_1$ 으로 분리된다<sup>10</sup>.

본 연구에서 연구한  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{1-x/4}\text{O}_3$  계의 적외선스펙트럼의 결과를 Table 3에 나타내었다. 이 표를 보면,  $\text{Nd}^{3+}$  이온이 4 mol% 치환되어 있을 경우  $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})-\text{O}_2$  신축진동띠는 두 개의 다른 진동띠로 분리되고 있다. 이와 같이 띠가 분리되는 현상은  $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_6^{8-}$  이온이 정방정계의 구조를 가짐에 따라 IR active인 기준진동방식  $T_{1u}$ 가 E와  $A_1$ 으로 분리되는 것으로 설명할 수 있으며, 이는 X-선 회절분석에 의한 결과와 잘 일치한다. 또한,  $\text{Nd}^{3+}$  이온의 몰분율이 증가함에 따라 신축진동띠의 위치가 큰 진동수로 이동하고 있다. 이는  $\text{Nd}^{3+}$  이온의 몰분율이 증가함에 따라 정방성이 감소하며  $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})^{4+}$  이온과 z축에 있는 산소와의 거리가 가까워짐에 따라  $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})-\text{O}_2$ 의 결합이 강화될

Table 4. Force constants of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{1-x/4}\text{O}_3$ 

mol fraction	Force constant (dyne/cm)	
	$k_s$ (stretching)	$k_b$ (bending)
0.04	$0.947 \times 10^4$	$4.969 \times 10^4$
0.08	$1.027 \times 10^4$	$5.142 \times 10^4$
0.12	$1.022 \times 10^4$	$5.076 \times 10^4$
0.16	$1.005 \times 10^4$	$5.25 \times 10^4$
0.20	$0.977 \times 10^4$	$5.309 \times 10^4$

것으로 생각된다. 진동띠 중 높은 에너지의 진동띠  $\nu_1$ 은  $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})^{4+}$  이온을 포함하고 있는 xy 평면에서의  $(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})^{4+}$  이온과 z축의 산소사이의 신축에 의한 진동이며,  $\nu_1$ 보다 낮은 진동띠인  $\nu_2$ 는 z축에 있는 산소  $\text{O}_z$ 과 xy 평면에 있는 산소인  $\text{O}_{xy}$  사이의 즉,  $\text{O}_z-(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)^{4+}-\text{O}_{xy}$ 의 굽힘진동이다. 그러므로, 이들 진동은 결합세기와 각 원자의 질량에 관계된다. 결합상수를 구하기 위하여 이들 결합에너지  $U$ 는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$U = \frac{1}{2} \sum k_s q_s^2 + \frac{1}{2} \sum k_b q_b^2$$

여기서  $q_s$ 는  $\Delta Z_B - \Delta Z_{oz}$ ,  $q_b$ 는  $\Delta Z_B - \Delta Z_{oy}$ 를 나타내며,  $\Delta Z$ 는 각 원자의 좌표를 나타낸다. 또한  $k_s$ 와  $k_b$ 는 각각 신축결합상수와 굽힘결합상수이다. 기준진동에서의 결합상수( $k_s$ ,  $k_b$ )는 다음 secular 식으로부터 구하였으며 그 값을 Table 4에 실었다<sup>10</sup>.

$$\begin{vmatrix} (\mu_B + \mu_o)(2k_s) - \lambda & -\mu_B(4k_b) \\ -\mu_B(2k_s) & (\mu_B + \mu_o)(4k_b) - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore k_s = \left( \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{4A} \right) \left[ 1 + \left( 1 - \frac{4A^2}{D} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 + \lambda_2)^2} \right)^{1/2} \right]$$

$$k_b = \left( \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{8A} \right) \left[ 1 + \left( 1 - \frac{4A^2}{D} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 + \lambda_2)^2} \right)^{1/2} \right]$$

여기서  $A = \mu_o + \mu_B$ ,  $D = 2\mu_o\mu_B + \mu_o^2$ 를 나타내며,  $\mu$ 는 각 원자의 환산 질량이다.

Table 4에서 보는 바와 같이  $\text{Nd}^{3+}$  이온이 8~12 mol% 첨가되었을 때 신축강도의 상수( $k_s$ )가 가장 큰 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 신축진동은 B자리온들의 진동에 해당하므로, 신축강도의 상수값이 크다는 것은 B자리온인  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)^{4+}$  이온의 진동이 높은 주파수에서 나타난다는 것을 알

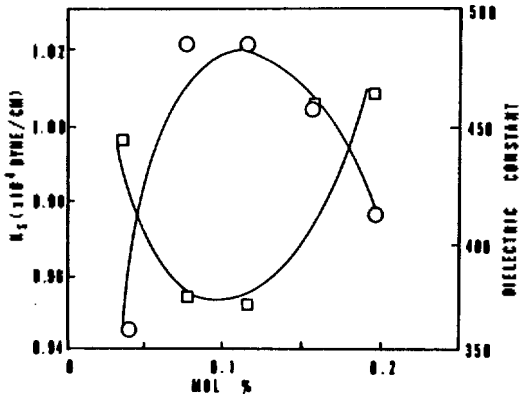


Fig. 4. Correlation between stretching force constant ( $k_s$ ) and permittivity of  $(Pb_{1-x}Nd_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x/4}O_3$ .  $\circ$ ,  $k_s$ ;  $\square$ , permittivity.

수 있다.

이 결과를 시료의 유전상수를 측정한 결과와 비교하였다. 즉,  $Nd^{3+}$  이온의 몰비에 따른 유전상수 ( $\epsilon_r$ )와 신축강도의 결합상수의 변화를 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 신축강도의 상수( $k_s$ )는  $Nd^{3+}$  이온이 8몰% 첨가되었을 때 약  $1.027 \times 10^{10}$  dyne/cm 정도의 큰 값을 갖는 반면 유전상수는 370 정도의 낮은 값을 나타낸다. 반면 정방성이 큰 조성에서는 높은 유전상수값을 갖는다. 즉, c축이 길 경우  $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})^{4+}$  이온과 z축의 산소와의 거리가 길어지므로 이 시료에 전계가 인가될 때 편극현상이 일어나기 쉽기 때문에 유전상수가 높아진다. 이는  $ABO_3$ 계 페로브스카이트의 B자리 이온과 z축의 산소와의 결합이 약할수록 유전상수가 높다고 보고된 것과 일치한다<sup>11</sup>. 또한,  $Nd^{3+}$  이온이 8몰% 이상 첨가되었을 때에도 높은 유전율을 갖는다. Johnston<sup>12</sup> 등의 페로브스카이트화합물인  $La_xBa_{1-x}TiO_3$ 에 대한 연구에 의하면 A자리에 전하가 다른  $La^{3+}$  이온이 치환됨에 따라 전기적중성을 위하여 B자리이온인  $Ti^{4+}$  이온이  $Ti^{3+}$  이온으로 되기 때문에 반도체특성을 갖게 된다고 보고하였다. 본 연구에서도 A자리에 전하가 다른  $Nd^{3+}$  이온을 치환됨에 따른 반도체화의 영향으로 생각된다.

Fig. 5에 적외선-가시광선영역에서  $(Pb_{1-x}Nd_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x/4}O_3$  소결시편의 광투과도를 측정한 결과를 나타냈다. 조성변화에 의해서 광투과도가 큰 차이를 나타내고 있으며,  $(Pb_{0.92}Nd_{0.08})(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.98}O_3$ 에서

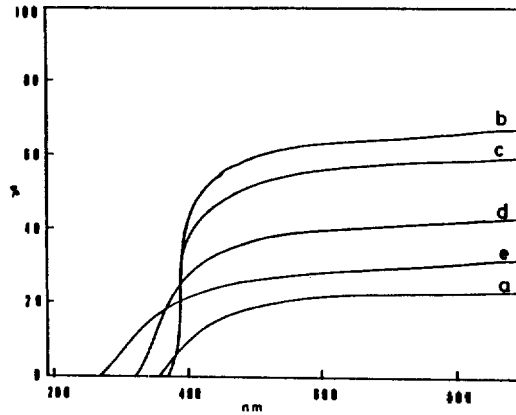


Fig. 5. Reflectance spectra of  $(Pb_{1-x}Nd_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x/4}O_3$ . a:  $x=0.04$ , b:  $x=0.08$ , c:  $x=0.12$ , d:  $x=0.16$ , e:  $x=0.20$ .

Table 5. Absorption edge frequencies( $cm^{-1}$ ) of  $(Pb_{1-x}Nd_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x/4}O_3$

x	Frequencies ( $cm^{-1}$ )
0.04	$2.51 \times 10^4$
0.08	$2.55 \times 10^4$
0.12	$2.55 \times 10^4$
0.16	$2.84 \times 10^4$
0.20	$3.19 \times 10^4$

약 60% 정도의 투과도를 나타냈으며, 측정된 흡수율을 Table 5에 나타냈다. Table 5에서 보는 바와 같이  $Nd^{3+}$  이온의 몰분율이 증가함에 따라 흡수율의 에너지가 대체로 증가한다. 그런데, G. Blasse 등<sup>13</sup>의 규칙적인 페로브스카이트화합물인  $A_2(BW)O_6$ 에 대한 연구에 의하면, 각 화합물의 흡수율의 변화는 B자리이온보다 A자리이온에 의해서 영향을 많이 받으며, 흡수율은 산화이온으로부터  $W^{5+}$  이온으로의 전하이동 전이가 클수록 낮은 에너지에서 나타난다고 보고하였다. 또한, Companion 등<sup>14</sup>은  $LaCrO_3$ 의 경우 전하이동 전이에 의한 흡수율이 30, 500  $cm^{-1}$ 에서 나타난다고 보고하였다.

이와 같은 사실을 고려하면 본 연구에서 얻은 흡수율은 전하전이에 의한 것으로 생각되며, 본 연구에서  $Nd^{3+}$  이온의 첨가량이 많을수록 흡수율이 증가하는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다.

$(Pb_{1-x}Nd_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x/4}O_3$ 계에서 전하이동 전이는 산소의 2p 궤함수의 전자가 산소의 2p 궤

도함수와 같은  $x$ 축상에 놓여 있는  $(Zr_{1-x}Ti_x)^{4+}$  이온의 비어 있는  $t_{2g}$  궤도함수로의 이동이 가능하다. 이러한 전하이동 전이는 산소를 둘러 싸고 있는 A자리이온( $(Pb_{1-x}Nd_x)^{(2+x)+}$ )의 전하와 반지름에 크게 영향 받을 것이며, 전하밀도가 큰 A자리이온이 산소주위에 있을 때 산소의 원자가전자가 A자리양이온쪽으로 비편재화되어 에너지가 안정화된다. 따라서 산화이온으로부터 B자리이온으로의 전하이동이 어렵게 되어 흡수띠가 높은 에너지에서 나타나게 된다고 해석된다. A자리양이온과 산소사이의 거리가 짧아지는 현상도 마찬가지로 전하이동을 어렵게하여 흡수띠가 높아진다. X-선 회절분석법에 의하면  $Nd^{3+}$  이온이 첨가됨에 따라 A자리양이온과  $xy$ 축에 놓여 있는 산화이온과의 거리가 가까워지는 결과는 흡수띠가 높아지는 현상을 뒷받침한다.

## 결 론

$(Pb_{1-x}Nb_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x/4}O_3$ 의 전기광학적특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PZT의  $Pb^{2+}$  이온자리에  $Nd^{3+}$  이온이 8~12 mol% 치환되었을 때 입방정계구조를 가지며 가장 높은 투광도를 나타내었다.
2. PNZT 결정의 결합상수( $k_s$ )가 증가할수록 투광도가 증가한다.
3. PNZT 세라믹의 광투과특성은 산화이온의 HOMO로부터 B자리이온의 전자가 비어 있는 낮은  $d$ -궤도함수로 전자가 전이되면서 나타나는 현상으로 생각된다.

본 연구는 1989년도 문교부 신소재 연구비지원으로 이루어졌으며, 이에 문교당국에 감사드린다.

## 인 용 문 헌

1. B. Jaffe, "Piezoelectronic Ceramics", Academic Press (1971).
2. (a) L. M. Levinson, "Electronic Ceramics", 371, Marcel Dekker, Inc (1988); (b) J. A. Rose and A. S. Khalafalla, *Ferroelectrics*, **10**, 47 (1976).
3. Grimm, N., *Ind. Res.*, **40**, May (1971).
4. A. R. West, "Solid State Chemistry and its Application", Chapter 3, John-Wiley & Sons Ltd, (1984).
5. G. H. Haertling and C. E. Land, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 1 (1971).
6. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd ed. Addison-Wesley, publishing Company, (1978).
7. S. D. Ross, "Inorganic Infrared and Raman Spectra", McGraw-Hill, London, 1972.
8. G. V. Subba, C. N. R. Rao and J. R. Ferraro, *Appl. Spectro.*, **24**, 436 (1970).
9. R. C. Devries and J. E. Burke, Siemens AG, Research Laboratories, Munich W. Germany, **40**, 200 (1957).
10. J. T. Last, *Phys. Rev.*, **105**, 1740 (197).
11. J. M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors", Gordon and Breach Science Publishers, 1985.
12. W. D. Jhonston and D. Sestrich, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 32 (1961).
13. G. Blasse and A. F. Corsmit, *J. Solid State Chem.*, **6**, 13 (1973).
14. A. L. Campanion and M. Mackin, *J. Chem. Phys.*, **42**, 4219 (1965).