Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 30, No. 1, PP. 78~84, 1993.

Pyrochlore상의 부피분율에 따른 PMN-Pyrochlore 2상 혼합체의 유전율변화 ; General Effective Media식의 적용

허강일 · 김정주 · 김남경 · 김진호 · 조상희
경북대학교 무기재료공학과
(1992년 12월 19일 접수)

Variation of Dielectric Constant with the Volume Fraction of Pyrochlore Phase in the PMN-Polychlore Diphasic System ; Application of General Effective Media Equation

Kang-Il Huh, Jeong-Joo Kim, Nam-Kyung Kim, Jin-Ho Kim and Sang-Hee Cho
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University
(Received December 19, 1992)

요 약

PMN-pyrochlore 2상 혼합체에서 pyrochlore상의 부피분율에 따라 측정된 유전율변화를 측정하고 이를 general effective media(GEM)식에 기초를 두고 고찰하였다. GEM식 적용을 위하여 먼저 PMN상과 pyrochlore의 상호 연결방법이 0-3에서 3-3으로 전이하게 되는 임계부피분율은 소결체의 미세조직관찰에서 측정한 각각 입자의 반경비를 이용하여 설정하였다. 그리고 수정된 percolation power-law 의존성($|K-K_c| \propto (V-V_c)^t$)을 이용하여 구한 t값을 임계부피분율과 함께 GEM식에 적용한 결과, 유전율의 변화는 실험치와 서로 오차범위내에서 적절히 일치되었다.

ABSTRACT

In PMN-pyrochlore phase mixtures, dielectric constant was measured as a function of the volume fraction of pyrochlore phase and considered with general effective media(GEM) equation. For the application of GEM equation to this system, the critical volume fraction(V_c) where connectivity between the perovskite PMN and pyrochlore phase changed from 0-3 to 3-3, was determined based on the each particle size ratio of two phases with microstructural observation. And then the t value was determined from modified percolation power-law dependence ($|K-K_c| \propto (V-V_c)^t$). In the case of applying such values of t and V_c to the GEM equation, which provided a reasonable fit to the measured dielectric constant within the experimental error range.
mmetric EMT와 3-3구간에 적용되는 symmetric EMT

1. 서 론

일반적으로 서로 다른 물리적특성을 가진 상들이 혼합되어 있는 복합체에서는 그 물리적 특성들은 각상의 부피분율 뿐만 아니라 기하학적 형태 및 분포에 따라 크게 달라지며, 이를 설명하기 위한 다양한 혼합규칙(mixing rule)들이 제안되어 있다[1,2]. Table 1은 지금까지 제안된 혼합규칙의 일부를 요약한 것으로 유전특성에 적용된 경우이다. 먼저 Maxwell식[1,3]은 연속적인 기지상 내에 분산상이 구형 입자형태로 분산된 경우를 가정하였다. Lichtenecker식에서는 n값이 1일 때 분산상은 병렬형태를 갖고 반대로 −1일 때는 직렬형태로 배열하게 되며 특히 분산상이 직렬 또는 병렬형태의 중간적인 배열을 가지는 경우는 n값이 0에 가까워지게 되는 것으로 설명하고 있다[1,2]. 즉 이들식은 각상의 형태 및 배열상태를 일정한 것으로 가정하고 분산상의 부피분율만 변화하였다. 그러나 실제 혼합체에서의 연결방법(connectivity)은 서로 다른 10개가 존재할 수 있으며 특히 분산상의 부피분율이 증가하면 연결방법이 3-0, 3-3를 거쳐 0-3으로 변화하게 된다[4]. 따라서 앞에서 언급한 두 가

Table 1. Summary of Macroscopic Mixture Relation

Inclusion shape	Mixture formula	Authers and references
Sphere	$\frac{K_m-1}{K_m+2K_1}=\sum_{i=1}^{n} V_i \frac{K_i-1}{K_i+2K_i}$	Maxwell[1,2], Wiener[1,2]
Arbitrary	$K_m^n=\sum_i V_i \cdot K_i^n$	Empirical[1,2]
	$\log K_m=\sum_i V_i \log K_i$	Lichtenecker[1,2]
Sphere	$\sum_i V_i \cdot \left(\frac{K_i-K_m}{K_i+2K_m}\right)=0$	Bruggeman[2] : Symmetric rule
	$\frac{1-V_2}{\sqrt[3]{K_1/K_m}}=\frac{K_2-K_m}{K_2-K_1}$	: Asymmetric rule

지식이 연결방법이 바뀌고 있는 모든 혼합영역을 한꺼번에 설명하는데는 무리가 있음이 자명하다. Bruggeman은 연결방법의 변화를 고려하여 Effective Media Theory(EMT)을 제안하면서 3-0나 0-3에 적용되는 asymmetric EMT와 3-3 구간에 적용되는 symmetric EMT로 구분한바 있다[2]. 이 경우에도 분산상 입자의 형태(shape)를 고려하지 않았고 특히 3-3구간의 물성변화는 실험치와 상당한 오차가 발생하였다. 결국 지금까지 제안된 대부분의 혼합규칙에서는 혼합체내에서 연결방법과 입자형태를 동시에 고려하지는 못하고 있다.

최근 McLachlan는 Bruggeman의 EMT식에 percolation이론을 적용함으로 general effective media(GEM)식을 제안한 바 있으며 이를 다상혼합체에서 각상들의 부피분율에 따른 유전율변화의 식으로 나타내면 식 (1)과 같은 형태가 된다[4,6-8].

$$\sum_i V_i \left[\frac{K_i^{1/t}-K_m^{1/t}}{K_i^{1/t}+A\cdot K_m^{1/t}} \right]=0 \qquad (1)$$

여기에서 K_i는 각상의 유전율이며 V_i는 각상의 부피분율에 해당되며 K_m은 혼합체의 유전율이다. A는 (1a) 식과 같이 표현되는 상수이며

$$A=\frac{V_{cl}}{1-V_{cl}}=\frac{1-V_{ch}}{V_{ch}}=\frac{1-L_l}{L_h} \qquad (1a)$$

여기에서 V_{ch} 혹은 V_{cl}는 각상의 임계부피분율로 각상의 연결방법이 바뀌는 점을 의미한다. L_l과 L_h은 각상의 편극소극계수(depolraization coefficient)이다. 하첨자 h와 l은 유전율이 큰상 및 작은상을 의미한다. 한편 t값은 분산상입자의 형태와 연관되는 인자로 percolation power-law[5]를 이용해 구하게 된다. 그런데 이러한 GEM식은 분산상의 부피분율 뿐만 아니라 혼합체의 연결방법 및 입자형태를 모두 고려한 것으로 지금까지 주로 절연체에 전도체가 혼합된 경우의 전도도를 해석하는데 이용되었고 유전물성에 적용된 경우는 드문편이다[6-8].

한편, perovskite형 PMN은 ~ −12℃ 에서 큐리 최대치(T_m)를 가지며 1 kHz에서 매우 높은 유전상수(~18000)를 갖기 때문에 유전체로의 응용이 크다. 그리고 PMN의 제조시 쉽게 생성되는 pyrochlore상은 일반적으로 매우 낮은 유전율(≤210)을 가져 계의 전체유전율을 크게 저하시키는 것으로 알려져 있으며[9-11] 이런 이유로 이제까지의 연구의 촛점은 주로 제조공정중 pyrochlore상의 제거를 통하여 유전값을 향상시키는 산업응용적인 면에 두어왔고 pyrochlore상의 양에 따른 유전특성의 변화에 대한 체계적인 연구는 부족한 형편이다.

따라서 본 연구에서는 perovskite형 PMN 및 pyrochlore 2상혼합체에서 pyrochlore상의 부피분율을 변화시킬 때의 유전율의 변화를 GEM식을 이용하여 논의하였고 아울러 미세조직관찰을 행하였다. 임계부피분율은 각각 상들의 입자크기비를 기초로 결정하였고 또한 t값 결정시 이용되는 percolation power-law식을 중점검토함으로써 GEM식 적용시 발생할 수 있는 오류를 배제하였다.

2. 실험방법

출발원료는 시약급의 PbO, $MgCO_3$ 및 Nb_2O_5를 사용하였다. PbO는 品川化工株式會社 제품으로 순도는 99.5% 이상이며, $MgCO_3$는 KANTO CHEMICAL CO. INC. 제품으로 순도는 99.9% 이상이며 그리고 Nb_2O_5는 三井金屬鑛株式會社 제품으로 순도는 99.5% 이상이다. Perovskite형 PMN 제조를 위해서는 columbite 방법을 이용하였다. 먼저 columbite 제조를 위해 $MgCO_3$와 Nb_2O_5를 몰비가 1.05 : 1이 되도록 칭량하였는데 이 경우 과잉량의 MgO 성분은 하소공정시 pyrochlore상의 생성을 억제시키는 것으로 알려져 있다[10]. 칭량된 분체를 지르코니아 볼을 사용하여 20시간 동안 아세톤에서 습식혼합후 1000℃로 4시간 하소하여 columbite를 합성하였다. 합성한 columbite에 다시 PbO를 혼합하여 870℃에서 4시간 하소하여 perovskite형 PMN을 제조하였다. 한편 perovskite PMN 소결체내에서 관찰되는 pyrochlore상은 $Pb_{2.00\pm0.10}(Mg_{0.25\pm0.01}Nb_{1.75-0.10})O_{6.625-0.36}$ 범위에 걸쳐 다양하게 존재하는 것으로 보고되고 있지만[9,11] 본 실험에서의 pyrochlore상 조성은 최근 Chen 등이 소결시편에서 직접조성분석을 행하여 제안한 $Pb_2(Mg_{0.25}Nb_{1.75})O_{6.625}$로 하

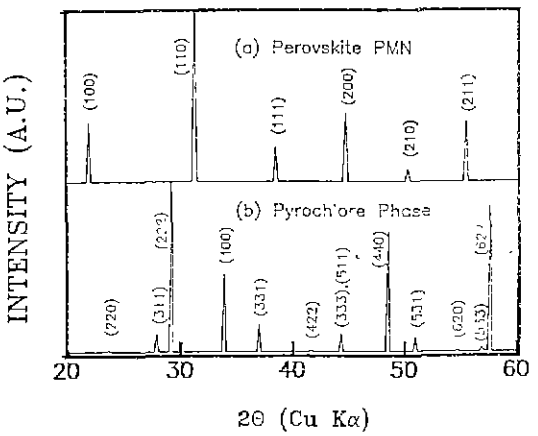

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of a) perovskite PMN and b) pyrochlore phase.

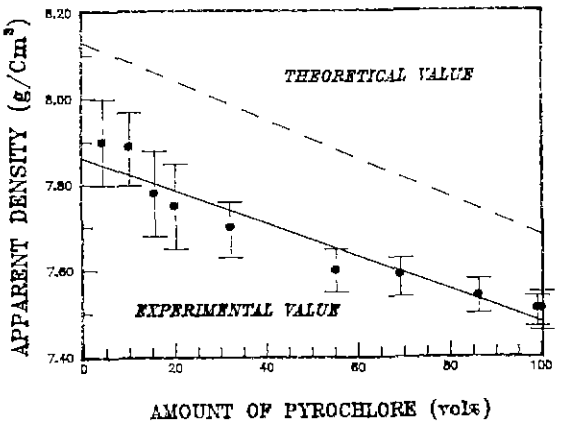

Fig. 2. Apparent density of the sintered specimen as a function of volume fraction (V_{pyro}) of pyrochlore phase; Solid line represented calculated theoretical density.

였다[9]. Pyrochlore상 분체는 perovskite형 PMN 제조시 사용한 것과 동일한 시료를 습식으로 혼합한 다음 870 ℃에서 4시간 하소하여 합성하였다. Fig. 1은 합성된 perovskite형 PMN 및 pyrochlore상의 X-선 회절분석결과로 두 시료 모두 제2상 피이크는 관찰되지 않았다. 또한 SHIMADZU제 원심입도분석기로 측정한 PMN 및 pyrochlore 분체의 평균입경은 각각 0.41 μm과 0.33 μm로 나타났다.

제조된 단일상의 perovskite형 PMN 및 pyrochlore상 분체를 서로 부피분율이 다르게 배합한 다음 20시간 습식으로 혼합 후 건조하였다. 각각의 혼합체에 결합제로 10 wt% PVA 수용액을 5 wt% 첨가한 다음 100 mesh 크기로 체조립하여 원료 분체로 하였다. 먼저 조립분체들은 직경 10 mm 두께 5 mm의 원통형으로 가성형한 다음 120 MPa의 정수압으로 성형하였다. 성형체는 570 ℃에서 4시간 유지시켜 결합제를 소각하였고 소결은 1200℃에서 2시간 동안 행하였다. 소결도중 PbO 휘발을 억제하기 위해 시편을 백금판으로 둘러싼 다음 주위에 시편과 동일한 조성의 분체들을 분위기 분말로 배치하고 알루미나 도가니로 밀폐하였다.

시편의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 밀도를 측정하였고, X-선 회절분석을 통해 소결 후 존재하는 pyrochlore상의 부피분율을 아래 (2)식을 이용하여 정하였다.

vol% of perovskite PMN =

$$\frac{I_{perovskite(110)}}{I_{perovskite(110)}+I_{pyrochlore(222)}}\times 100 \qquad (2)$$

여기서 I는 피이크의 강도를, 그리고 하첨자들은 각상의 회절면을 의미한다

미세조직을 관찰하기 위해 소결시편을 1000# SiC 연마지로 연마 후 이를 다시 2 μm 다이아몬드 분말로써 최종 연마하였다. 연마된 시편은 5% HCl 100 ml에 수방울의 불산을 첨가한 부식 용액속에서 시편에 따라 1분에서 5분까지 부식시킨 후 부식면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 입자크기는 사진상에서 단선분석 방법으로 측정하였는데, 총입자갯수가 400개 이상이 되도록 하였고 그 평균 단선길이에 1.5를 곱해 평균입자크기로 하였다[12]. 유전율은 각각의 시편에 은전극을 600 ℃에서 10분간 소부한 후 impedance gain phase analyzer(HP4194A)를 사용하여 1 kHz의 주파수대에서 −150 ℃에서 150℃의 온도범위에서 각각 측정하여 각 시편의 큐리 최대치를 유전상수로 하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 2는 perovskite형 PMN에 pyrochlore상의 부피분율을 변화시켰을 경우 소결체의 겉보기밀도를 나타낸 것이다. 겉보기밀도는 pyrochlore상의 양이 증가함에 따라 직선적으로 감소하는 경향을 보였다. 혼합체의 이론밀도(ρ_m)는 식 (3)에 나타난 바와 같이 표현할 수 있는데

$$\rho_m=\rho_{perov}\cdot(1-V_{pyro})+\rho_{pyro}\cdot V_{pyro} \qquad (3)$$

여기에서 ρ_{perov}와 ρ_{pyro}는 각각 perovskite형 PMN 및 py-

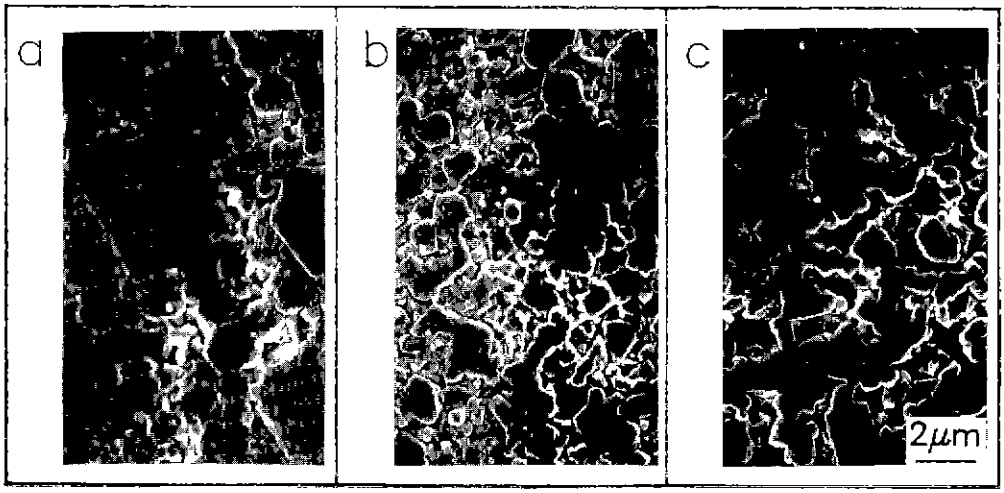

Fig. 3. Microstructures of the diphasic sintered PMN-pyrochlore specimen, contained (a) 10 vol% (b) 55 vol% (c) 86 vol% of pyrochlore phase.

rochlore상의 이론밀도이며 V_{pyro}는 pyrochlore상의 부피분율을 의미한다. 결국 2상 혼합체의 이론밀도 변화경향은 perovskite형 PMN(8.315 g/cm^3) 및 pyrochlore상(7.68 g/cm^3)의 이론밀도를 lever rule을 이용하여 계산할 수 있으며 본 실험의 경우 겉보기밀도와는 같은 기울기를 나타내고 있음을 알 수 있다. 겉보기밀도를 이론밀도로 나누어 상대밀도로 환산한 경우 전조성영역에서 약 95%의 값을 나타내었는데, 이로써 pyrochlore상의 양에 관계없이 5% 정도의 기공율을 함유하는 것으로 평가할 수 있다

Fig. 3은 perovskite형 PMN 및 pyrochlore상의 2상 혼합소결체의 미세조직 사진들이다. Pyrochlore상은 perovskite형 PMN에 비하여 강한 공유결합을 이루고 있어 상대적으로 내부식성이 강하기 때문에 사진상에 돌출한 입자로 나타나 있다[9]. Pyrochlore상은 그 양에 따라 혼합체내에서 perovskite형 PMN에 의해 고립되거나 상호연결 그리고 연속적으로 연결된 형태를 이루고 있다. Fig 3(a)는 pyrochlore상의 양이 10 vol%인 경우인데 pyrochlore상은 perovskite형 PMN 기지상으로 둘러쌓여 고립되어 있다. (b)는 pyrochlore상의 양이 55 vol%인 경우인데 pyrochlore상이 증가함에 따라 연결된 perovskite형 PMN 및 pyrochlore상들이 서로 엉켜져 있다. 그리고 (c)에서는 pyrochlore상의 양이 86 vol%인 시편의 미세조직인데 (a)의 경우와는 반대로 pyrochlore상이 기지를 이루고 perovskite형 PMN이 고립된 상태로 되어 있어 pyrochlore상의 양이 증가함에 따라 두 상의 연결방법은 3-0에서 3-3를 거쳐 0-3로 변화하는 것으로 나타났다 여기에서 앞쪽과 뒷쪽의 숫자는 각각 PMN과 pyrochlore상의 연결차원을 의미한다. Pyrochlore상과 perovskite형 PMN의 평균입자크기는 pyrochlore양이 10%일 경우에는 각각 5± 0.5 μm과 2.5± 0.3 μm이며 pyrochlore양이 55%일 때는 3.2± 0.2 μm과 1.5± 0.3 μm, 그리고 86%일 때는 각각 4± 0.5 μm과 2± 0.2 μm로 pyrochlore양에 따라서 각각의 입자크기는 달라지지만 입자크기비(D_{pyro}/D_{perov})는 pyrochlore상의 양에 관계없이 2정도로 나타났는데 이에 대한 이유는 현재 알 수 없다. 또한 pyrochlore상의 분율은 X-선 회절분석을 이용하여 결정하였으며 X-선 회절도 형상에서는 PMN 및 pyrochlore상 이외의 제 3상의 존재는 관찰되지 않았다.

한편 2상 혼합체에서 유전율에 대한 GEM식은 아래와 같이 표현된다.

$$V_{perov}\cdot\left(\frac{K_{perov}^{1/t}-K_m^{1/t}}{K_{perov}^{1/t}+A\cdot K_m^{1/t}}\right)+V_{pyro}\cdot\left(\frac{K_{pyro}^{1/t}-K_m^{1/t}}{K_{pyro}^{1/t}+A\cdot K_m^{1/t}}\right)=0 \quad (4)$$

여기에서 인자 A는 $(1-V_{c,perov})/V_{c,perov}$로 주어지며 K는 유전율, V는 부피분율이며 하첨자 perov와 pyro는 각각 perovskite형 PMN과 pyrochlore상을 의미한다. 그리고 K_m은 혼합체에서 구하고자 하는 GEM식의 이론유전율이 된다. GEM식을 이용해 혼합체의 이론유전율을 구하는데 필요한 인자는 임계부피분율($V_{C,perov}$)과 지수인자 t가 되는데 앞에서 언급한 바와 같이 t값은 percolation power-law 의존성에서 구하게 된다. 2상 혼합체의 유전율은 실험적으로는 식 (5)와 같이 power-law 의존성[4,11]을 갖는

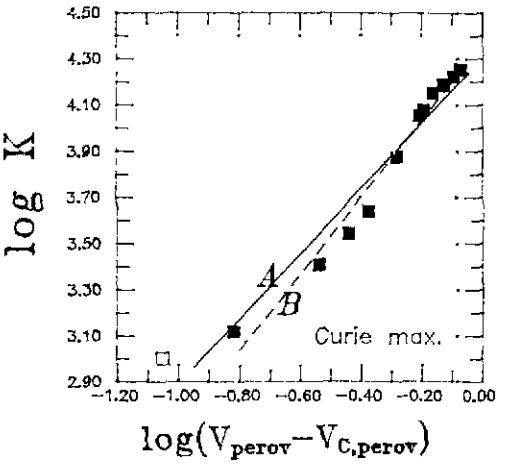

Fig. 4. Dielectric constant of sintered PMN-pyrochlore specimen K as a function of $(V_{perov}-V_{C,perov})$.; (A) line includes and (B) line excludes the dielectric constant at percolation threshold ($V_{C\,perov}=0.16$), respectively.

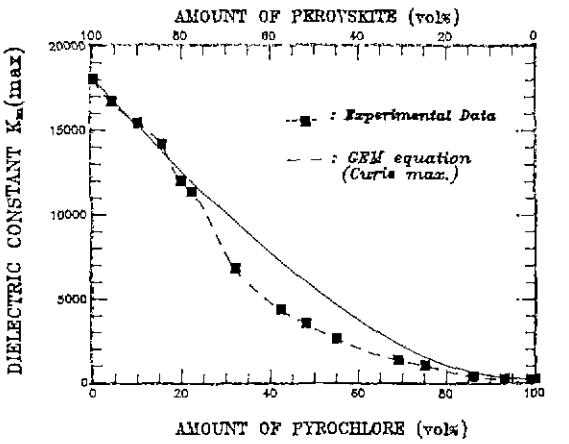

Fig. 5. Dielectric constant of sintered PMN-pyrochlore specimen as a function of volume fraction (V_{pyro}) of pyrochlore phase.; The solid line was obtained from the GEM equation using the parameters ($t=1.411$ and $V_{C,perov}=0.16$).

것으로 알려져 있다.

$$K \propto (V_{perov}-V_{C,perov})^t \qquad (5)$$

여기에서 임계부피분율($V_{C,perov}$)은 perovskite형 PMN의 양이 증가함에 따라 perovskite형 PMN끼리 상호연결되는 시점, 즉 0-3에서 3-3으로 연결방법이 바뀌는 점을 의미하고 이때부터 유전율은 급격히 증가하게 되며 흔히 percolation 문턱이라 칭해진다. 그리고 t값은 대개 1.65나 2.0 사이의 값을 갖는 것으로 알려져 있다[5].

Fig. 4는 percolation 문턱 이상에서 혼합체의 유전율의 power-law 의존성을 나타낸 것이다. 이때 임계부피분율($V_{C,perov}$)은 이론치로 알려진 16%로 설정하였으며 지수인자 t를 구하기 위해 부피분율의 함수($V_{perov}-V_{C,perov}$)로써 혼합체의 유전율(K)에 각각 log를 취하여 도시하였는데 최소자승법으로 각점을 연결한 것이 직선 A로 기울기값(t)는 1.411이다.

Fig. 5에서는 2상 혼합체의 유전율을 pyrochlore상의 부피분율에 따라 측정한 결과를 나타내었다. 여기에서 실선으로 표시한 것은 임계부피분율을 16%로 정하고 이경우 정해지는 t값(1.411 ; Fig. 5의 A직선 참조)을 각각 GEM식(식 (4))에 대입하여 구한 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 GEM식을 이용하여 구한 값들이 실제 실험치와는 상당한 편차가 있음을 알 수 있다. Fig. 2에서 언급한 바와 같이 기공율은 전조성에 걸쳐 5% 정도로 동일하기 때문에 기공영향을 배제할 수 있음에도 불구하고 이러한 편차를 나타낸 것으로 보아 기존에 제안된 t값과 V_C값을 결정하는 방법에 어떤 문제점이 있음을 짐작할 수 있다.

즉 Fig. 4의 직선 A에서는 직선 A상의 점들은 한직선상에 존재하지 않고 상당한 편차가 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 만일 직선 B와 같이 percolation 문턱영역 부근에서의 유전율(□로 표시된 점)을 제외하고 도시하는 경우 훨씬 직선성이 양호해지는데 이는 임계부피분율을 변화시킨 것과 동일한 의미를 갖게 된다. 따라서 percolation power-law식을 t값을 구할 때 단순히 이론치인 임계부피분율을 사용하는 것이 불합리함을 알 수 있으며 결국 먼저 정확한 임계부피분율을 구하는 것이 필요하게 된다.

일반적으로 적용되는 임계부피분율인 16%란 동일한 크기의 구형입자가 격자위에 무작위로 분포될 때 입자간 연속성을 갖게 되는 부피분율을 나타낸 것이다. 이경우 모든 입자는 점접촉으로 연결되게 되며 격자의 형태가 단순입방일 경우는 52%, BCC의 경우 68%, FCC의 74% 그리고 RCP(random closed packing)인 경우 64%의 충진율을 갖게 된다[5]. 따라서 임계부피분율인 16%는 각각의 형태의 정규격자속에서의 입자충진율과 연속적으로 연결될 확률을 곱하여 구한 값으로 실제 소결체상에서의 임계부피분율은 몇가지 점에서 차이가 날 수 있다. 첫째 실제 소결체에서는 충진되는 입자의 크기가 동일하지 않는 분포를 갖고 있다. 둘째 입자형태가 구형에서 벗

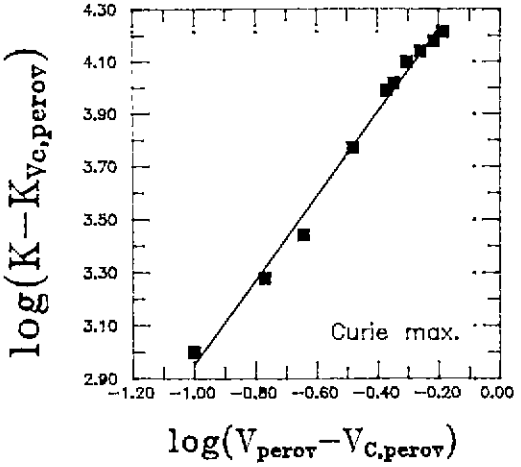

Fig. 6. Dielectric constant of PMN-pyrochlore specimen $|K-K_{V_{C,perov}}|$ as a function of $(V_{perov}-V_{C,perov})$. ($V_{C,perov}=0.40$, $K_{V_{C,perov}}=1000$)

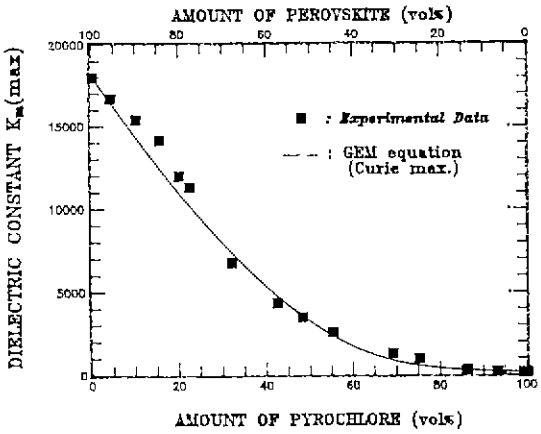

Fig. 7. Dielectrick constant as a function of volume fraction (V_{pyro}) of pyrochlore phase. The solid line was obtained from the GEM equation using the parameters ($t=1.803$ and $V_{C,perov}=0.40$).

어남에 따라 충진율이 거의 100%에 도달할 정도로 클 수 있다. 그리고 입자들간에는 면접촉을 하게 되며 특히 두 상이 독립적으로 존재하여 분산상입자가 기지상의 입자 주위에만 존재하게 되는 경우에는 두 상의 입자 크기비에 따라서도 임계부피분율이 달라질 수 있다.

Kusy[14]도 기지상 입자 주위에 분산상이 존재할 때 분산상의 연속성은 기지상 입자와 분상상의 입자크기비에 따라 크게 달라짐을 지적한 바 있다. 분산상의 입자 크기가 미세할수록 기지상 입자주위에서 이들이 서로 접촉할 확률이 커지고 분산상의 부피분율이 작더라도 쉽게 3차원적으로 연속성을 가질 수 있게 되어 기지상/분산상의 입자크기비($R_{MATRIX}/R_{DISPERSION}$)가 커질수록 임계부피분율은 감소하게 된다. 여기서 분산상의 연속성이 변화하는 점은 임계 부피분율과 동일한 의미이다. Kusy의 이론식[14]에 따르면 기지상/분산상의 입자크기비($R_{MATRIX}/R_{DISPERSION}$)의 값이 1인 경우 40%, 2인 경우 25%로 감소하게 되며 여기에서 기지상 입자의 틈새자리 및 기공에 포획되는 분산상의 부피분율을 각각 고려하게 되면 실제계에서는 임계부피분율이 40% 정도로 됨을 보였다. 이는 Gurland[15]가 은-베크라이트 혼합체에서 실험적으로 구한 36%와 거의 유사한 값을 갖고 있다.

따라서 본 실험의 경우 Fig. 3에서도 나타낸 바와 같이 perovskite형 PMN과 pyrochlore상의 반경비(R_{perov}/R_{pyro})가 2 정도로 측정되는 바 Kusy의 가정에 따르면 임계부피분율은 약 40%로 계산된다[14]. 즉 상당한 치밀화가 이루어져 있고 두 상의 입자크기비가 다른 PMN-pyrochlore 2상 혼합체에서 임계부피분율은 이론적인 값과 다르며 perovskite형 PMN의 양이 약 40 vol% 정도에서부터 pyrochlore상과 상호연결되는 3-3 연결방법을 형성하기 시작하게 됨을 의미한다.

그외에도 (4)식과 같은 percolation 함수는 pyrochlore상과 perovsktie형 PMN의 유전율이 각각 0 그리고 무한대인 경우를 가정하고 있다. 그러나 실제 2상 혼합체에서는 perovskite형 PMN과 pyrochlore상의 유전율이 어떠한 유한한 값을 가지므로 (4)식을 바로 적용할 수는 없다. 즉 혼합체의 유전율은 PMN-pyrochlore계에서는 pyrochlore상의 유전율이 약 210 정도로 유한한 값을 가지며 perovskite형 PMN과 pyrochlore상의 유전율의 비 또한 100 정도이므로 perovskite형 PMN의 percolation 문턱에 도달하기 전에 이미 pyrochlore상을 통한 어느 정도 유전흐름(dielectric flux)이 존재하게 된다[1]. 이는 percolation 문턱 즉 임계부피분율($V_{C,perov}$)에서 임계유전율은 0보다 큰 값을 가짐을 의미한다. 따라서 이러한 작은 유전흐름을 고려하면 $(V_{perov}-V_{C,perov})^t$를 $(K-K_{V_{C,perov}})$의 함수로 나타내는게 타당하며 power-law 공식은 아래 식과 같이 수정될 수 있다[16].

$$|K-K_{V_{C,perov}}| \propto (V_{perov}-V_{C,perov})^t \qquad (6)$$

여기에서 $V_{C,perov}$은 perovskite형 PMN의 임계부피분율이며 $K_{V_{C,perov}}$는 임계부피분율($V_{C,perov}$)에서 혼합체의 임계유전율이다.

Fig. 6은 perovskite형 PMN의 임계부피분율($V_{C,perov}$)을 40%로 했을 경우 부피분율의 함수($V_{perov}-V_{C,perov}$)로써 혼합체의 유전율($K-K_{V_{C,perov}}$)의 변화를 나타낸 것이다.

이경우 perovskite형 PMN의 percolation 문턱에서 임계 유전율(K_c)의 값은 실험치를 근거로 1000으로 주어졌다. 수정된 power-law 공식으로부터 구한 지수인자 t는 1.803을 가지며 Fig. 5에서 나타난 실험치보다는 우수한 직선성을 가지며 일반적으로 관찰되는 t값의 범위에도 속하고 있다.

Fig. 7에서는 임계부피분율(V_c)을 40%, 그리고 t값을 1.803으로 하여 GEM식에 적용한 결과를 나타내고 실험치와 서로 비교하였다. GEM식은 perovskite형 PMN 양이 80% 이상의 영역에서는 약간의 편차가 관찰되는데 이는 perovskite형 PMN의 부피분율이 증가함에 따라 연결방법이 초기에 0-3에서 3-3으로 변화하는 것 이외에도 perovskite형 PMN 양이 매우 많은 영역에서는 3-3에서 3-0으로 변화하게 되는데 이경우 약간의 t값의 변화가 유발되었기 때문으로 추측되며 전체적으로 보아 전영역을 걸쳐 실험오차범위내에서 잘 적용됨을 알 수 있다.

4. 결 론

Perovskite형 PMN 및 pyrochlore상의 2상 혼합소결체의 유전특성을 전영역에 걸쳐 조사하고 GEM식 적용을 시도하였다. GEM식 적용에 있어서는 임계부피분율과 t값을 정확히 정하는 것이 중요하다. 본 실험에서와 같이 perovskite형 PMN과 pyrochlore상의 유전율이 어떤 유한한 값을 가지고 있는 경우에는 임계부피분율 부근의 유전율이 고려된 수정된 power-law를 사용하는 것이 타당하다. 임계부피분율에 있어서도 실제계가 두 상이 입자크기 및 분포가 다르기 때문에 단순히 이론적으로 정해진 16%를 적용하는 것은 무리가 있고 임계부피분율은 두 상의 입자크기비에 따라 변화할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 pyrochlore상과 perovskite형 PMN의 입자크기비가 2임에 근거를 두고 임계부피분율($V_{C,perov}$)을 40%로 정하였고 수정된 percolation power-law식($|K-K_C| \propto (V-V_C)^t$)에 적용시켜 t값을 1.803로 정하였으며 이들 두 값을 GEM식에 적용한 경우 실험치와 적절히 일치됨을 관찰하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산하 재료계면공학연구센터의 지원으로 이루어진 것으로 관계제위 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. D.A. Payne and L.E. Cross, "Microstructure-Property Relations for Dielectric Ceramics: I. Mixing of Isotropic Homogeneous Linear Dielectrics," pp. 584-597 in Ceramic Microstructure 76. Ed. by R.M. Fulrath and J.A. Park. Westview Press, Boulder, Co., 1977.
2. Van Beek, L.K.H., "Dielectric Behavior of Heterogeneous Systems," pp. 69-114, Prog. in Dielectrics, Vol. 7 Ed. by J.B. Birks, Heywood Books, London. 1967.
3. R.E. Newnham, D.P. Skinner, and L.E. Cross, "Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites," *Mater Res. Bull.*, **13**, 525-536 (1978).
4. D.S. McLachlan, "The Complex Permittivity of Emulsions: An Effective Media-Percolation Equation," *Solid State Commun.*, **72**, 925-929 (1989).
5. R. Zallen, The Physics of Amorphous Solids; Ch. 4. Wiley, New York, 1983.
6. D.S. McLachlan and J.P. Burger, "An Analysis of the Electrical Conductivity of the Two Phase PdH_x System." *Solid State Commun.*, **65**, 159-161 (1988).
7. D.S. McLachlan, "Equation for the Conductivity of Metal-Insulator Mixtures," *J Phys. C: Solid State Phys.*, **C18**, 1891-1897 (1985).
8. D S. McLachlan, "Equations for the Conductivity of Macroscopic Mixtures," *J. Phys C: Solid State Phys.*, **C19**, 1339-1354 (1986).
9. Jie. Chen and M.P. Harmer, "Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate-Pyrochlore Diphasic Mixtures," *J. Am. Ceram Soc.*, **73**(1), 68-73 (1990).
10. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobates," *Mater Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
11. T.R. Shrout and S.L. Swartz, "Dielectric Properties of Pyrochlore Lead Magnesium Niobates," *Mater. Res. Bull.*, **18**, 663-667 (1983).
12 R.L. Fullmann, "Measurement of Particle Size in Opaque Bodies," *Trans. Metall. Soc. AIME*, **3**. 447-452 (1953).
13. D.J. Bergman, and Y. Imry, "Critical Behavior of the Complex Dielectric Constant near the Percolation Threshold of a Heterogeneous Materials," *Phys. Review Lett.*, **39**(19), 1222-1225 (1977).
14. R.P. Kusy, "Influence of Particle Size Ratio on the Continuity of Aggregates," *J. Appl Phys*, **48**(12), 5301-5305 (1977).
15 J. Gurland, "An Estimate of Contact and Continuity of Dispersions in Opaque Samples," *Trans Metall Soc AIME*, **236**, 642-646 (1966)
16. Jie. Chen, Ph.D. thesis (Lehigh University. 1991).