

Pb(Zn, Mg)_{1/3}Nb_{2/3}O₃계에서 Columbite Precursors의 화학적 특성이 상생성, 미세화학 및 유전특성에 미치는 영향

조성률 · 이규만 · 장현명

포항공과대학 재료공학과 정밀세라믹스 공정과학연구소
(1993년 7월 21일 접수)

Effects of the Columbite Precursors on Phase-Formation Characteristics, Microchemistry and Dielectric Properties of Pb(Zn, Mg)_{1/3}Nb_{2/3}O₃ Ceramics

Sung R. Cho, Kyu-Mann Lee and Hyun M. Jang

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

(Received July 21, 1993)

요 약

두가지 상이한 columbite precursors인 (Mg, Zn)Nb₂O₆[MZN]와 MgNb₂O₆+ZnNb₂O₆(MN+ZN)를 사용하여 PZMN[Pb(Zn, Mg)_{1/3}Nb_{2/3}O₃]계의 perovskite 상생성 기구와 유전특성 등을 비교, 검토하였다. PbO+MN+ZN계에서 perovskite 상생성 기구는 초기의 매우 빠른 Mg-rich perovskite 상생성과 그 다음 단계의 느린 Zn-rich perovskite 상생성의 2단계로 나눌 수 있었다. 반면에 PbO+MZN계에서는 균일한 perovskite 상생성속도와 미세화학적 특성을 보여주었다. 능면체정/입방정(rhombohedral/cubic) 상전이의 완만함(DPT) 정도는 PbO+MZN계보다 PbO+MN+ZN계에서 더 증가하였는데, 이는 PbO+MN+ZN계에서 상생성의 미세화학적 불균일성에 기인하여 B-site 양이온(Nb⁺⁵, Zn⁺², Mg⁺²)들의 조성 요동(compositional fluctuation)이 증가되었기 때문인 것으로 해석된다.

ABSTRACT

The mechanism of formation of perovskite phase and the dielectric properties of PZMN[Pb(Zn, Mg)_{1/3}Nb_{2/3}O₃] ceramics were examined using two different types of the columbite precursors, (Mg, Zn)Nb₂O₆ (MZN) and MgNb₂O₆+ZnNb₂O₆ (MN+ZN). The formation of perovskite phase in PbO+MN+ZN system is characterized by an initial rapid formation of Mg-rich perovskite phase, followed by a sluggish formation of Zn-rich perovskite phase. On the other hand, the pyrochlore/perovskite transformation in the PbO+MZN system proceeded uniformly with a spatial homogeneity. The degree of diffuseness of the rhombohedral/cubic phase transition is higher in the PbO+MN+ZN system than in the PbO+MZN specimen, indicating a broadened compositional distribution of the B-site cations (Nb⁺⁵, Zn⁺², Mg⁺²) in the PbO+MN+ZN system.

1. 서 론

Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃(이하 PZN으로 약기)은 perovskite 구조를 가지는 완화형 강유전 재료(relaxor)이다. PZN은 Curie 온도(140°C) 근처에서 고온의 상유전상에서 저온의 강유전상으로 구조적 상전이를 하며¹⁻³, B-site 양이온(Nb⁺⁵, Zn⁺²)들의 불규칙화 또는 단거리 질서화(short-range ordering)에 의해서 diffuse phase transition(DPT)

의 양태를 보인다²⁻⁴.

Perovskite PZN 단결정은 비평형방법인 용융 PbO flux 방법에 의해서 제조될 수 있는데, 이때 높은 유전상수, 우수한 압전 및 광학적 성질을 나타낸다^{2,3,5}. 그러나 순수한 PZN 다결정 세라믹스는 일반적인 세라믹 공정에 의해서는 제조가 불가능하며 오히려 유전 및 압전특성에 나쁜 영향을 미치는 pyrochlore상만이 생성되는 문제점을 가지고 있다. 다결정 PZN 세라믹스는 단지 hot press-

ing 방법에 의해서만 제조가 가능하다고 보고되고 있으나, 이 경우 재현성에 많은 의문이 있다.

PbO flux의 비평형방법으로 합성한 순수한 PZN을 이용하여 실험한 결과 perovskite PZN은 600°~1400°C의 넓은 온도 범위에서 열역학적 불안정성을 나타내었으며 pyrochlore상으로 빠르게 분해된다고 보고되어 있다⁷⁾. 따라서 치밀한 다결정 perovskite PZN을 합성하기 위해서는 제 3의 열역학적 변수인 압력을 변화시켜야만 한다는 결론을 내릴 수 있다. 또한 이러한 결론은 columbite precursor 방법⁸⁾이나 sol-gel 방법⁹⁾ 등을 이용하더라도 순수한 perovskite 구조를 가진 PZN을 상압조건 하에서는 합성할 수 없다는 관찰 사실들을 잘 설명하고 있다.

한편 최근들어 가장 널리 연구되고 있는 원화형 강유전 재료 중 하나는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (이하 PMN으로 약기)이다. PMN 단결정의 최대 유전상수(Curie 온도에서는 1 kHz에서 22000 정도이고 다결정의 경우는 12000 정도로 높은 값을 나타낸다. 또한 상온 근처에서 DPT(상전이의 원화특성) 현상을 보이는데, 이러한 특성 때문에 capacitor¹⁰⁾와 전액 역투에이터 재료^{11,12)}로서 가장 유망시되고 있다. PMN도 일반적인 세라믹스 제조방법으로는 perovskite상의 안정화를 달성하기가 어려우나, 반응성이 낮은 MgO를 Nb_2O_5 와 먼저 반응시키는 columbite precursor 방법을 이용하여 98% 이상 순도의 perovskite PMN을 합성할 수 있다. 이 방법 외에도 sol-gel 방법¹³⁾이나 diphasic gel 방법¹⁴⁾을 통해서 미세화학적 균일성을 증진시킴으로써 700°C의 낮은 온도에서도 순수한 perovskite PMN을 합성할 수 있다고 보고되어 있다. 그러므로 PMN은 열역학적으로는 안정하며, perovskite PMN 제조의 어려움은 단지 출발물질들의 μm 수준 이하 관점에서의 불균일 혼합에 기인한 동력학적 요인(즉 확산거리의 증가와 MgO의 낮은 반응성) 때문임을 알 수 있다.

그러므로 PZN에 PMN을 임계농도 이상 첨가하고 columbite precursor 방법을 이용하여 PZN-PMN 이성분계(pseudobinary system)를 합성할 경우, PZN의 유전특성을 크게 저하시킴이 없이 상압소결에 의해서도 perovskite상의 안정화가 가능하리라 예측된다. 이러한 착안에 의거하여 본 연구에서는 먼저 PZN-PMN계의 perovskite상 안정화를 가능하게 하는 조건을 찾고자 하였다. PZN-PMN계에서 perovskite상 안정화를 달성하기 위해서 사용한 columbite precursors는 (i) $(Mg, Zn)Nb_2O_6$ (이하 MZN으로 약기)와 (ii) $MgNb_2O_6 + ZnNb_2O_6$ (이하 MN+ZN으로 약기)의 2종류이었는데, 이들의 화학적 특성의 상이성이 상생성 및 소결 시편의 유전특성에 큰

영향을 미침을 알 수 있었다. 따라서 본 연구의 초점은 PZN-PMN계에서 columbite precursors의 화학적 특성이 perovskite상 생성속도, 미세화학적 균일성 및 소결 시편의 유전특성에 미치는 영향에 대해 체계적인 자료를 제시하고 이를 논의하는데 있다.

2. 실험방법

두 종류의 상이한 columbite precursors가 PZN-PMN 시편 $[Pb(Zn, Mg)_{1/3}Nb_{2/3}O_3]$ 의 제조에 사용되었으며, 이들은 각각 $(Mg, Zn)Nb_2O_6$ (MZN)과 $MgNb_2O_6 + ZnNb_2O_6$ (MN+ZN)이었다. 본 연구에서 주로 사용한 PZN-PMN 복합체의 조성은 $Pb(Zn_{0.6}Mg_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (0.6PZN+0.4PMN)이었다.

MZM precursor를 합성하기 위해서 먼저 MgO와 ZnO, 그리고 Nb_2O_5 를 ZrO_2 ball과 n-hexane 용매를 이용하여 16시간 동안 혼합하였다. 건조된 분말은 알루미늄 도가니를 이용하여 1000°C에서 6시간 동안 하소하였으며, XRD 분석을 통하여 $Zn_{0.6}Mg_{0.4}Nb_2O_6$ 단일상의 생성을 확인하였다. Perovskite PZN-PMN 시편을 제조하기 위해서 MZM 분말에 PbO를 첨가한 후에 MZM 제조시와 같은 방법으로 혼합과 건조를 행하였으며, 800°C에서 4시간 동안 하소하였다. 하소의 최적조건을 구하기 위해서 XRD와 분말의 형태를 조사하였으며, 상기의 하소조건이 최적임을 알 수 있었다. 이와같이 합성한 PZN-PMN 하소분말(perovskite + pyrochlore + 미반응된 PbO가 존재)은 높은 반응성을 나타내었고, 950°C 정도의 낮은 온도에서도 높은 소결밀도를 보여주었다. 하소된 분말을 분쇄한 후 형성을 유지할 정도의 압력으로 1차 성형한 후 190 MPa의 압력으로 CIP(Cold Isostatic Press)를 하였다. 소결은 분위기 분말없이 알루미늄으로 된 3중 cover내에서 백금판 위에 성형체를 놓고 여러 온도에서 1시간 동안 행하였다. 이때 승온속도와 냉각속도는 5°C/min으로 하였다. MN+ZN precursor를 사용하여 PZN-PMN 복합체를 제조하는 과정도 MZM precursor를 합성할 때 사용한 조건과 동일하였다.

소결된 시편의 겉보기 밀도는 Archimedes의 원리를 이용하여 측정하였다. 그리고 상대밀도를 출발물질의 조성파 XRD 분석을 통해서 얻어진 존재상들의 정보로부터 계산하여 구할 수 있는데, 0.6PZN-0.4PMN 조성의 경우 이와같이 계산된 이론밀도는 8.29 g/cm³이었다. 열처리 후 반응과정과 소결된 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(S-570, Hitachi Ltd.)을 사용하였다. 그리고 연마한 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 시편을 0.5%

HF와 5% HCl을 함유한 용액에서 20초 동안 etching 하였다. 열처리 후 존재하는 perovskite상의 분율은 XRD pattern에서 perovskite상의 (110)면 peak와 pyrochlore 상의 (222)면 peak의 적분 강도를 이용하여 다음 식으로 구하였다.

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

열처리된 시편의 상생성 특성과 미세화학적 균일성을 조사하기 위하여 XRD(Rigaku, DMAX-3B, Japan)와 EPMA(Jeol, JXA-733, Japan)를 사용하였다.

소결시편의 유전성질을 측정하기 위해서 먼저 SiC 연마지 1000번과 1 μm diamond paste로 시편의 표면을 연마한 후에 은 전극을 도포하고 590°C에서 15분간 열처리하였다. 전극처리 후 IBM PC/AT와 연결된 HP 4192 A LF Impedance Analyzer를 이용하여 온도에 따른 유전상수를 측정하였다. 유전상수와 유전손실(tanδ)은 주파수를 1 kHz로 고정시킨 후 300°C부터 상온까지 0.5 °C/min의 속도로 냉각하면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상 생성 및 미세화학적 특성

Fig. 1은 (1-x)PZN-xPMN계에서 PMN의 mol%에 대한 perovskite상의 생성 정도를 나타낸 결과이다. 이 결과로부터 PZN-PMN계에서 perovskite상이 95% 이상 안정화되는데 필요한 PMN의 최소량은 대략 40 mol%

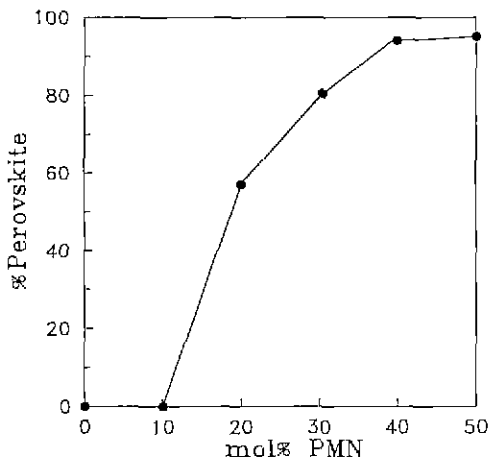


Fig. 1. The fraction of perovskite phase formed as a function of mol% of PMN in (1-x)PZN-xPMN specimens sintered at 1100°C for 1 h.

임을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 PMN 첨가량의 최소화, 상생성의 최적화, 높은 유전특성 등을 동시에 고려하여 0.6PZN-0.4PMN 조성을 주 연구계로 선정하였으며, 이후에는 이 조성을 PZMN으로 약기하기로 한다.

Fig. 2는 MN+ZN columbite precursor를 사용한 PZMN 분말을 800~950°C의 범위에서 4시간 동안 열처리한 후에 XRD patterns을 조사한 결과인데, 850°C와 900°C 사이에서 perovskite상의 생성이 급격히 증가한 것을 볼 수 있다(perovskite phase : 63% at 850°C, 100% at 900°C) 반면에 MZN precursor를 사용한 경우에는 850°C에서 이미 100%에 가까운 perovskite상이 생성되는 것을 알 수 있다(Fig. 3) 또한 Fig. 2와 Fig. 3의 결과로부터, 800°C 이하에서는 PbO+MN+ZN precursor계의 perovskite상 생성속도가 PbO+MZN precursor계의 상 생성속도보다 훨씬 크지만, 850°C에서는 PbO+MN+ZN계의 perovskite상 생성속도가 오히려 감소하는 것을 볼 수 있다(perovskite phase at 850°C : 63% for MN+ZN, 95% for MZN precursor). 이러한 결과들은 MN+ZN precursor를 사용한 경우에는 pyrochlore상으로부터 perovskite상이 형성될 때 반응속도가 서로 상이한 두개의 반응기구(활성화에너지가 상이한)가 존재함

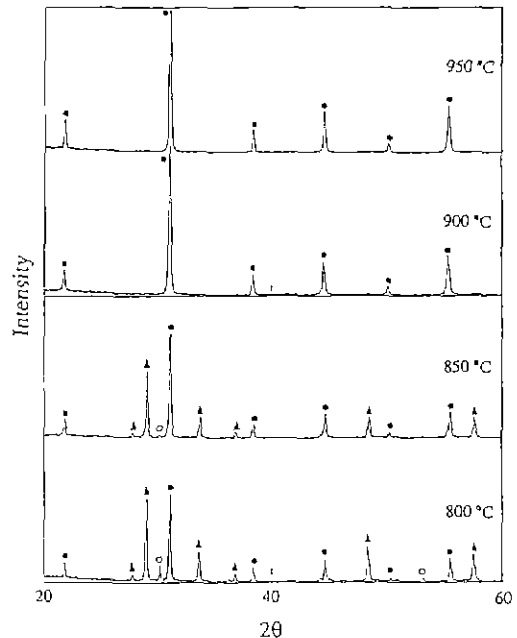


Fig. 2. XRD patterns of PbO+MN+ZN specimens heat-treated at various indicated temperatures for 4 h (●: perovskite, ▲: pyrochlore, ○: PbO).

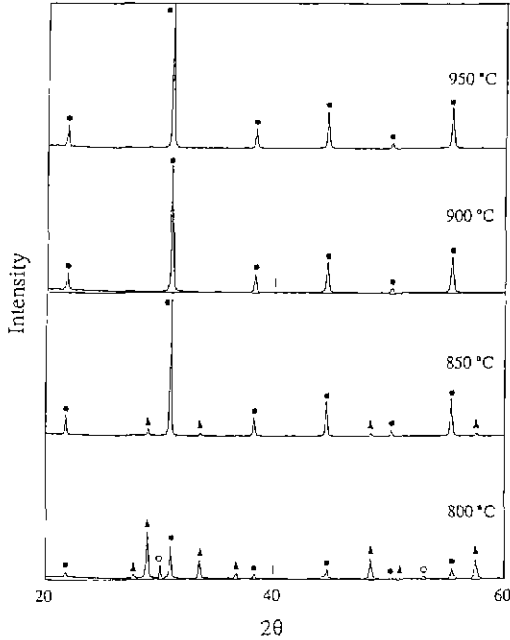


Fig. 3. XRD patterns of PbO+MZN specimens heat-treated at various indicated temperatures for 4 h (●: perovskite, ▲: pyrochlore, ○: PbO).

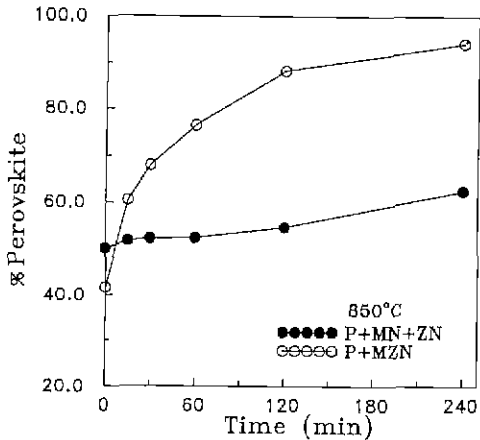


Fig. 4. The fraction of perovskite phase formed in PZMN specimens heat-treated at 850°C as a function of time (●: PbO+MN+ZN, ○: PbO+MZN).

을 암시하여 준다.

Fig. 4는 MN+ZN precursor와 MZN precursor를 사용할 때 야기되는 perovskite상 생성속도의 차이를 알아보기 위하여, 850°C에서 열처리 시간을 변화시키면서

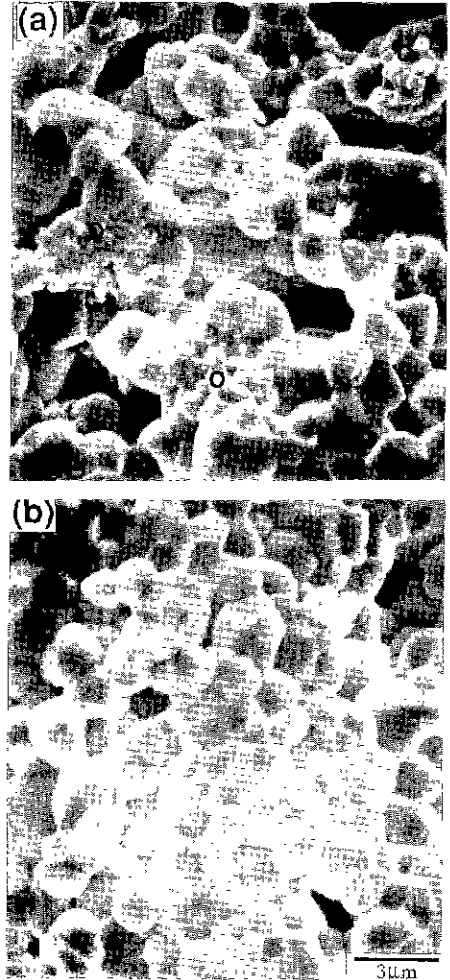


Fig. 5. Scanning electron micrographs of fractured surfaces of PZMN specimens heat-treated at 950°C for 4 h: (a) PbO+MN+ZN specimen, (b) PbO+MZN specimen.

PZMN 시편에서 생성된 perovskite상의 정도를 나타낸 결과이다. MN+ZN precursor를 사용한 경우는 반응초기의 매우 빠른 perovskite상 생성(50% at 0 min holding) 단계와 그 이후 매우 서서히 진행되는 perovskite상 증진(62% at 4 h holding)의 2단계로 구성되어 있음을 알 수 있으며, Fig. 2에 나타난 결과의 해석에서 얻은 결론과 동일하다. 반면에 PbO+MZN계의 pyrochlore/perovskite상변태는 열처리 시간에 따라 비교적, 균일하게 지속적으로 일어나는 것을 알 수 있다.

Fig 5는 950°C에서 4시간 열처리한 시편의 파면 미세구조를 나타낸 사진이다. MN+ZN precursor를 사용한 경우(Fig. 5(a))에는 미세한 입자들과 큰 입자들이 불

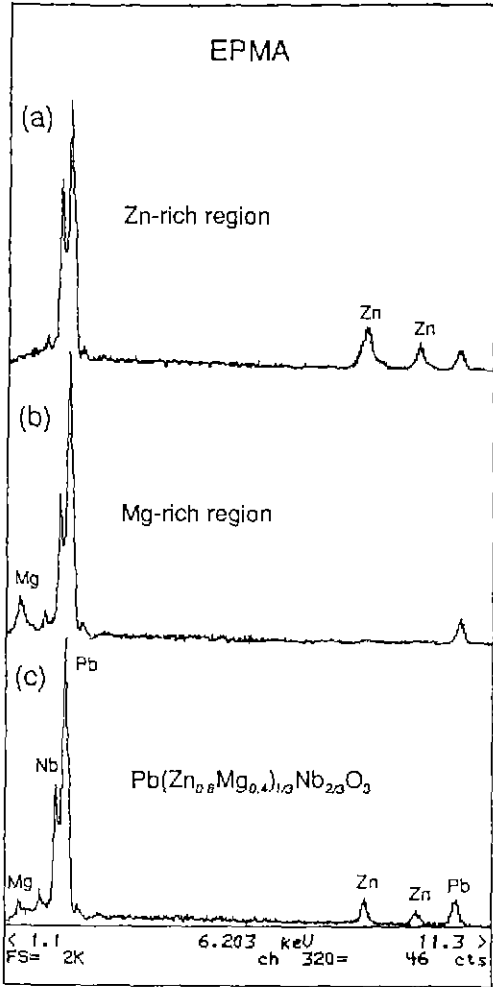


Fig. 6. EPMA spectra of Pb(Zn_{0.6}Mg_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O₃ specimens heat-treated at 950°C for 4 h: (a) Zn-rich region of PbO+MN+ZN specimen, (b) Mg-rich region of PbO+MN+ZN specimen, (c) PbO+MZN specimen. The Zn-rich and Mg-rich regions are marked with ○ and ●, respectively, in the micrograph shown in Fig. 5(a).

균일하게 공존하면서 분포되어 있지만, MZN precursor를 사용한 경우(Fig. 5(b))에는 (a)와는 달리 입자들이 비교적 균일하게 분포되어 있으며 이미 어느 정도 치밀화가 일어났음을 볼 수 있다. Fig. 5의 SEM 사진을 보면 기공들이 상당히 존재하고 있는데 이는 상 생성 특성만을 조사하기 위해서 precalcination 단계(800°C, 4 h)없이 PbO와 columbite precursor를 단순히 혼합하고 성형한 후 열처리했기 때문이다.

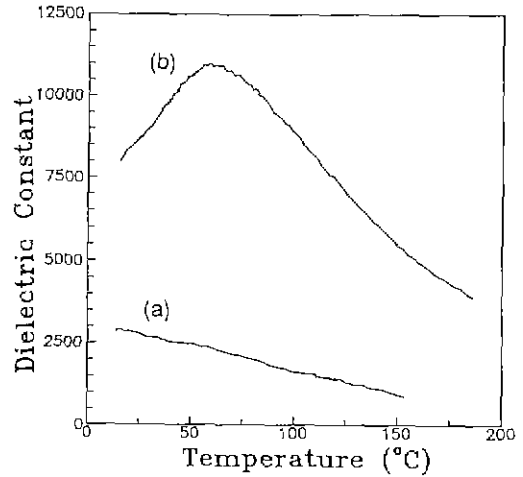


Fig. 7. Temperature dependence of dielectric permittivity (1 kHz) for Pb(Zn_{0.6}Mg_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O₃ specimens heat-treated at 850°C for 2 h. (a) PbO+MN+ZN specimen. (b) PbO+MZN specimen.

Fig. 6(a) 및 (b)는 하소과정을 거치지 않고 950°C에서 열처리된 PbO+MN+ZN 시편(Fig. 5(a)에 나타난 시편에 해당)의 EPMA 결과이다. 이 결과로부터 작은 입자들(Fig. 5(a)에서 ○로 표시된 부분)은 Zn-rich perovskite상이고, 큰 입자들(Fig. 5(a)에서 ●로 표시된 부분)은 Mg-rich perovskite상임을 알 수 있었다. 그러므로 PbO+MN+ZN계의 perovskite상 생성에서 관찰된 반응속도가 상이한 두개의 반응기구(Fig. 4)는 상 생성시 야기되는 미세화학적 불균일성 및 미세구조의 이중성과 직접적으로 관련이 있음을 알 수 있다. Figs. 4, 5(a)와 6의 결과로부터 PbO+MN+ZN계의 경우 perovskite상변태의 초기 단계에는 반응속도가 빠른 MN precursor가 PbO와 반응하여 Mg-rich perovskite상이 빠르게 형성되고, 다음 단계로 반응성이 매우 낮은 ZN precursor가 서서히 반응하면서 Zn-rich perovskite상이 생성됨을 알 수 있다. 반면에 MZN precursor를 사용한 경우에는 Fig. 6(c)의 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 perovskite상 생성반응이 균일하게 진행되었음을 알 수 있다.

3.2. 유전특성

Fig. 7은 (a) PbO+MN+ZN 시편과 (b) PbO+MZN 시편을 850°C에서 2시간 열처리한 후에 온도에 따른 유전상수(ϵ_r)를 측정하고 그 결과를 나타낸 것이다. 그런데 PbO+MN+ZN계에서는(Fig. 7(a)) 유전상수가 최대값을 나타내는 Curie 온도가 균일하게 반응된 Pb(Zn_{0.6}

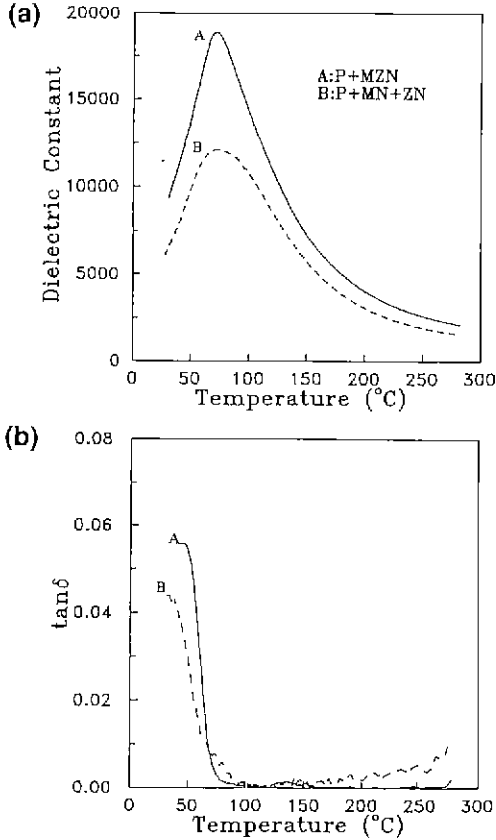


Fig. 8. Effects of the nature of columbite precursors on (a) dielectric constant and (b) dissipation factor at 1 kHz for PZMN ceramics. Specimens were sintered at 1050°C for 1 h.

Mg_{0.41/3}Nb_{2/3}O₃ 시편의 Curie 온도(72°C)보다 매우 낮다. PMN의 Curie 온도가 -15°C¹⁵⁾이고 PZN의 Curie 온도가 140°C²³⁾이므로 850°C에서 2시간 열처리한 PbO+MN+ZN 시편은 주로 Mg-rich perovskite상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이 결과를 Fig. 5의 결과와 비교해 보면 PbO+MN+ZN계에서 perovskite상 생성기구를 규명할 수 있는데, 반응초기에는 PMN(혹은 Mg-rich) perovskite상이 빠른 속도로 생성되고 그 다음 단계로 PZN perovskite상의 생성반응이 서서히 진행됨을 알 수 있다. 그리고 이 결론은 앞의 Figs. 4, 5, 6의 해석에서 얻은 결론들과 잘 일치하고 있다. Chen 등¹⁶⁾은 PZMN-ST계에서 진행 합성된 pyrochlore상으로부터 perovskite상 생성의 반응기구를 조사한 결과 위와 비슷한 결론을 내린 바 있다. Fig. 7(b)에서 볼 수 있듯이 PbO+MZN계의 Curie 온도는 충분히 반응된 PZMN 시편의

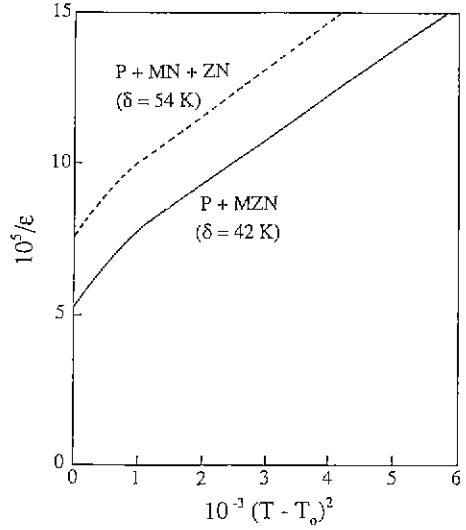


Fig. 9. Quadratic temperature dependence of reciprocal dielectric permittivity at 1 kHz for PZMN specimens prepared by two different types of the columbite precursors.

Curie 온도(72°C)와 같은데, 이 결과로부터 MZN precursor를 사용한 경우에는 perovskite상이 미세화학적 측면에서 균일하게 생성되는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 1050°C에서 1시간 소결한 PZMN 시편의 온도에 따른 유전상수(ε_r)와 유전손실(tanδ)을 나타낸 결과인데, 1 kHz의 일정한 주파수에서 실험한 결과 PbO+MN+ZN 시편의 최대 유전상수는 12300이었으며 PbO+MZN 시편의 최대 유전상수는 19000 정도의 높은 값을 보이고 있다. ε_{r,max}가 이처럼 큰 차이를 나타내는 정확한 이유는 알 수 없지만, 1050°C에서 1시간 소결한 조건에서 PbO+MZN계의 perovskite상 생성 정도가 PbO+MN+ZN계의 경우보다 더 크기 때문인 것으로 생각된다. 또한 PbO+MN+ZN 시편에 남아있던 잔류 PbO가 입계에 액상 유도체로 존재하고, 미반응된 Zn-rich pyrochlore상 등도 역시 입계에 존재함으로써 이런 물질들이 유전특성을 저하시키는 것으로도 생각할 수 있다.

한편, Fig. 8에서 PbO+MN+ZN 시편의 온도에 따른 유전상수 변화의 완만한 정도(즉 DPT)가 PbO+MZN 시편의 경우보다 증가된 것을 볼 수 있다. DPT 현상을 보이는 완전형 강유전체는 Curie 온도 근처에서 Curie-Weiss 법칙이 아닌 quadratic law를 따른다고 알려져 있다¹⁷⁾. 완전형 강유전체에서 미세영역들의 큐리온도 분포도가 Gaussian 분포를 가진다고 가정하면 유전상수의 역수(reciprocal permittivity)는 다음과 같이 표현할 수

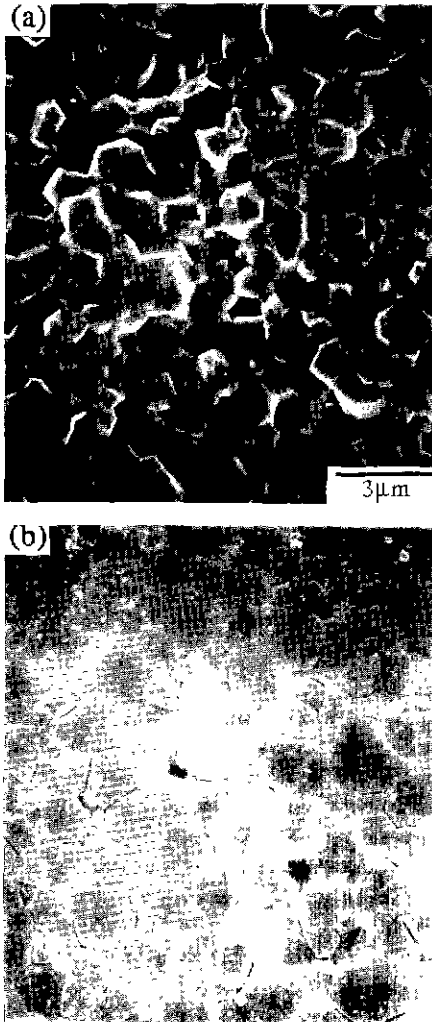


Fig. 10. Scanning electron micrographs of (a) fractured surface and (b) polished and etched surface of PbO+MZN specimen heat-treated at 1050 °C for 1 h.

있다.

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

여기서 δ 는 이완성 매개변수(diffuseness parameter), ϵ_m 은 최대 유전상수이고, T_0 는 ϵ_m 을 나타내는 온도이다. Fig. 9를 보면 1050°C에서 1시간 소결한 PbO+MN+ZN 시편의 δ 값이 PbO+MZN 시편의 δ 값보다 큰 것을 알 수 있는데, 이는 PbO+MN+ZN계의 경우에 불균일 조성 분포가 증가함으로써 국부 미세영역 큐리온도가 보다

넓은 범위에 분포되기 때문이다. PbO+MN+ZN 시편에서 B-site 양이온(Zn^{2+} , Mg^{2+})들의 조성 분포의 요동도 (compositional fluctuation)가 증진되는 이유는 Mg-rich perovskite상과 Zn-rich perovskite상이 공존하기 때문으로 생각할 수 있는데, 이는 Fig. 6의 EPMA 결과와 Fig. 7의 ϵ_r -T의 결과와도 일치한다.

Fig. 10은 1050°C에서 1시간 소결한 PbO+MZN 시편의 (a) 파면과 (b) 연마면의 미세구조 사진인데 약 1.5 μm 정도의 균일한 입도를 가지고 있으며 매우 치밀한 미세구조를 보이고 있다. 그리고 MZN precursor를 사용한 PZMN 시편은 950°C에서 1시간 소결한 경우에도 perovskite상이 거의 100%로 안정화되었으며 이론밀도의 98% 이상으로 소결이 가능하였다. 소결온도가 950°C 이하가 되면 MLC(Multilayer Capacitor)나 MLA(Multilayer Actuator)를 제조할 경우에 값싼 금속(예 : Ag) 전극을 사용하여 co-firing이 가능하므로, 이 결과는 PbO+MZN 계가 MLC나 MLA의 재료로서 유망한 가능성을 시사하고 있다.

4. 결 론

PZN의 perovskite상을 안정화시키면서 우수한 유전 특성을 가지는 복합 perovskite PZN-PMN을 합성하기 위하여 두가지 상이한 columbite precursor를 사용하고 이에 따른 상 생성 및 유전특성을 분석한 결과 다음의 결론들을 얻을 수 있었다.

1. MN+ZN precursor를 사용한 경우에 PbO는 반응 속도가 빠른 MN과 선택적으로 먼저 반응하여 Mg-rich perovskite상을 형성하고, 다음 단계로 반응속도가 느린 ZN과 반응하여 Zn-rich perovskite상을 형성하였다.

2. MZN precursor를 사용한 경우에는 PbO가 MZN 단일상과 반응하므로 상 생성시 균일한 미세화학적 특성을 보였으며, 950°C에서 1시간 소결한 시편의 경우 98% 이상의 높은 소결밀도를 나타내었다.

3. 1050°C에서 1시간 소결한 조건에서 MZN precursor를 사용한 시편의 최대 유전상수값이 MN+ZN precursor를 사용한 시편의 최대값보다 6000 정도 더 높았으나(perovskite상 분율이 더 높음), 이완성 매개변수(δ)는 MN+ZN precursor계가 MZN precursor를 사용한 계보다 더 높았다. 이는 PbO+MN+ZN계에서 상 생성의 미세화학적 불균일성에 기인하여 B-site 양이온(Nb^{5+} , Zn^{2+} , Mg^{2+})들의 조성 요동(compositional fluctuation)이 증가되었기 때문으로 생각할 수 있다.

REFERENCES

1. V.A. Bokov and I.E. Mylnikova, "Electrical and Optical Properties of Single Crystals of Ferroelectrics with a Diffused Phase Transition," *Sov. Phys-Solid State (Engl. Transl.)*, **3**(3), 613-623 (1961).
2. Y. Yokomizo, T. Takahashi, and S. Nomura, "Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**(5), 1278-1284 (1970).
3. J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Diffuse Phase Transitions in Lead Zinc Niobate," *Ferroelectrics*, **22**, 863-867 (1979).
4. 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).
5. S. Nomura and J. Kuwata, "Electrostriction in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$," *Mater. Res. Bull.*, **14**, 769-774 (1979).
6. Y. Matsuo, H. Sasaki, S. Hayakawa, F. Kanamaru, and M. Koizumi, "High-Pressure Synthesis of Perovskite-Type $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(9), 516-517 (1969).
7. 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).
8. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
9. J.M. Hayes, T.R. Gururaja, G.L. Geoffroy, and L.E. Cross, "Sol-Gel Processing of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 Stabilization of the Perovskite Phase," *Mater. Lett.*, **5**(10), 396-400 (1987).
10. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Pb $\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) Multilayer Capacitors," *Phys. Colloq. C1, Suppl. 2*, **47**, C1-895-C1-899 (1986).
11. 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).
12. S. Nomura and K. Uchino, "Electrostrictive Effect in Pb($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 -Type Materials," *Ferroelectrics*, **41**, 117-131 (1982).
13. 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. 182-189 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.
14. 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).
15. S.M. Landin and W.A. Schulze, "Rapid Sintering of Stoichiometric Zinc-Modified Lead Magnesium Niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 913-918 (1990).
16. S.Y. Chen, C.M. Wang, and S.Y. Cheng, "Reaction Kinetics of Perovskite Phase Formation in Lead Zinc Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2506-2512 (1991).
17. 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).