

Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 계에서의 Perovskite 상의 안정성 및 유전특성

김정욱 · 최성철 · 이응상
한양대학교 무기재료공학과
(1994년 10월 6일 접수)

Stabilization of the Perovskite Phase and Dielectric Properties in the System Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃

J. W. Kim, S. C. Choi and E. S. Lee
Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang University
(Received October 6, 1994)

요 약

고유전율을 가지나 pyrochlore 상 생성 때문에 문제가 되는 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃과 고유전율, 고손실, 낮은 소결온도를 갖는 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃을 고용시키는 과정에서 열처리 온도의 상승에 따라서 각 상들이 어떻게 변화하는지를 조사하였고, 이 고용체의 소결시 생성되어 문제가 되는 pyrochlore 상의 억제하는 방법과 그에 따른 유전 특성을 조사하였다. PZN-PFN 계 등물비 조성에서 rhombohedral type pyrochlore 상인 Pb₂Nb₂O₇과 PbO-rich distorted cubic type pyrochlore 상인 Pb₃Nb₂O₈가 중간 생성상으로 존재하다가 PbO와 함께 850°C 이후에는 stable cubic type pyrochlore 상인 Pb₃Nb₄O₁₃과 perovskite 상으로 상전이하였다. 소결온도가 고온으로 가면서 나타나는 주 안정상은 perovskite 상이었으며, Zn²⁺ 이온을 Fe³⁺ 이온으로 치환됨에 따라 혹은, 일처리 온도의 상승에 따라서 pyrochlore 상의 생성이 효과적으로 억제되었다. PZN이 20 mol%인 조성에서 가장 우수한 유전특성을 보였고, 유전손실은 전 조성범위에서 5% 이하의 값을 가졌다.

ABSTRACT

Stabilization of the perovskite phase and sequence of reactions occurring during calcination were studied with solid solutions formed between Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃. In the PZN-PFN composition of equal molar ratio, rhombohedral type pyrochlore phase (Pb₂Nb₂O₇) and PbO-rich distorted cubic type pyrochlore phase (Pb₃Nb₂O₈) were coexisted as intermediate phases at temperatures below 850°C, and these phases transformed to a stable cubic type pyrochlore phase, Pb₃Nb₄O₁₃ solid solution and a perovskite solid solution at temperatures above 850°C. The major stable phase as increasing sintering temperatures was a perovskite phase in this binary system and prominent suppression of the pyrochlore phase was achieved by substituting Zn²⁺ with Fe³⁺ or by increasing sintering temperature. The composition containing 20 mol% PZN possessed the best dielectric properties, and the dissipation factor was lower than 5% in all compositions.

Key words: Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃, Pyrochlore, Perovskite, Dielectrics

1. 서 론

1957년경 G. A. Smolenskii에 의해 일반식 Pb(B'B'')O₃로 표현되는 복합 perovskite 화합물이 합성되어 처음에는 앞선 세라믹스의 특성개선에 이용되었지만 1979년 경부터 콘덴서 재료로서의 검토가 시작되었다. 그 이유는 BaTiO₃ 계에 비교해 보더라도 그 유전적 성질과 온도

변화율이 우수한 것으로 판명되었기 때문이다. 널리 알려진 바와 같이 perovskite 상의 이상적인 구조는 cubic이며, 이 구조는 대부분 고온에서 발견할 수 있다. 8개의 perovskite sub-cell의 각 모서리에 B'와 B''가 번갈아 가면서 위치하는데 B'와 B''의 원자크기가 차이가 날수록 규칙적인 구조를 가질 가능성이 크며 이때의 이상적인 식은 A(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃이다. 그러나 A(B'_{1/2}B''_{1/2})O₃

형태의 회합물도 부분적으로 규칙을 이루면서 이러한 구조를 가진다. 이런 ABO_3 형 perovskite의 구조의 안정성을 논의할 때 제시되는 것이 A, B 각 원자의 이온 반경에 관계되는 structure field map¹⁾과 Goldschmidt²⁾가 제안한 tolerance factor 대 전기음성도 그림이다. 이것을 Fig. 1에 나타내었다. 우선 structure field map 만을 보았을 때 Fig. 1(a)에 표시된 모든 산화물들이 perovskite 상 영역 안에 존재하므로, A, B 원자의 이온반경만을 고려했을 경우 모두 안정한 perovskite 상으로 존재할 수 있다. 그러나 실제 보통의 열처리 제조방법으로 소결했을 때 PMN, PZN, PFN, PFW 등은 완전한 perovskite 상이 아닌 다소 혹은 상당량의 pyrochlore 상과의 혼합물이 생성되며, 이 pyrochlore 상의 형성 때문에 유전, 압전 및 초전성질에 나쁜 영향을 받게 되는 문제를 가진다. 다음으로 Fig. 1(b)에 나타낸 perovskite 구조를 갖기 위한 모든 이온간의 결합성질을 고려한 허용계수 즉, tolerance factor t

$$t = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2} (r_B + r_o)} \quad (1)$$

를 고려했을 때, t 의 값과 전기음성도 차이의 값이 각각 클수록 perovskite 상이 안정하게 형성되는 것으로 알려져 있다. 식 (1)에 $A^{2+}(B^{2/3}Nb^{5/2/3})O_3$ 를 적용시키면

$$t = \frac{r_A^{2+} + r_o^{2-}}{\sqrt{2} (1/3 r_B^{2+} + 2/3 r_{Nb}^{5/2/3} + r_o^{2-})} \quad (2)$$

혹은, $A^{2+}(B^{3+/2}Nb^{5/1/2})O_3$ 를 적용시키면

$$t = \frac{r_A^{2+} + r_o^{2-}}{\sqrt{2} (1/2 r_B^{3+/2} + 1/2 r_{Nb}^{5/1/2} + r_o^{2-})} \quad (3)$$

로 되는데 Goldschmidt는 ABO_3 의 복합화물이 perovskite 구조로써 안정하기 위한 tolerance factor 범위는 8 배위 이온인 경우, $t=0.77\sim 0.99$ 12배위인 경우, $t=0.88\sim 1.09$ 라고 보고하였다³⁾. Fig. 1에서 보이는 바와 같이 $A(B, Nb)O_3$ 의 A, B 각각에 여러가지 이온들을 대입시킨 복합화물들은 모두 이 범위안에 포함되어 있어 t 의 관례로만 따진다면 안정한 perovskite 구조를 갖기에 충분한데 몇몇 이온들의 경우, 특히 A^{2+} 가 Pb, B^{2+} 가 Zn인 경우는 보통의 열처리 제조방법으로는 perovskite 상이 얻어지지 않고 대부분이 pyrochlore 상으로 된다. 그 이유는 이들이 서로 반응하여 복합화물을 이룰 때, Pb^{2+} 가 6배위를 갖는 Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} 등에 비교해서 3배위 혹은 4배위를 가지게 되는 즉, 방향성이 강한 공유 결합성을 띄고 있기 때문이며, Zn^{2+} 역시 이온반경은 Mg^{2+} 와

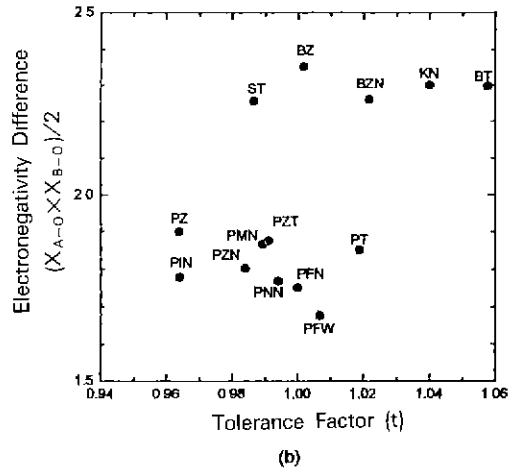
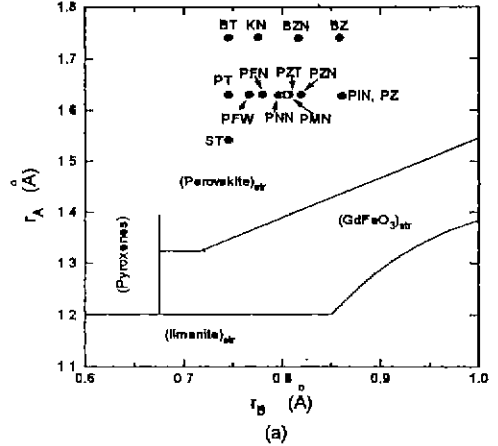


Fig. 1. Plot (a) structure field map and (b) electronegativity difference vs. tolerance factor in ABO_3 ; ST = $SrTiO_3$, BZ = $BaZrO_3$, KN = $KNbO_3$, BZN = $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, BT = $BaTiO_3$, PZ = $PbZrO_3$, PIN = $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, PZN = $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, P-MN = $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, PNN = $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, PZT = $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$, PT = $PbTiO_3$, PFN = $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, PFW = $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$

거의 같으면서도 복합화물을 형성할 때, 6배위의 Mg^{2+} 보다는 공유결합성이 강한 4배위를 이루기 쉽기 때문이다. 주어진 사실과 같이 perovskite 상은 산소산염으로 보기보다는 복합화물 형태이며 이들은 전기음성도가 큰 이온들의 이온결합성이 강할 때 안정하며, 이때의 A는 12개의 산소와, B는 6개의 산소와 결합하고 있다. 여기에 A, B 어느 한 쪽만이라도 이온결합성이 강한 원소가 온다면 어렵게라도 perovskite 구조를 형성할 수 있으나 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 와 같이 A, B 각각에 모두 산소와 공유

결합성이 강한 이온들이 자리해서는 perovskite 상으로서 안정하기는 매우 어렵다. 이것이 perovskite 형 복합화물 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃가 고상반응에 의해 형성되기 어려운 이유이다⁹⁾. 최근 Pb-based perovskite ceramics의 연구들은 위의 관점으로부터 각 이온들의 이온 결합성을 높이기 위한 즉, 배위수를 높여려는 실험들로 이해될 수 있다. 가장 먼저 일반적으로 시도되는 것이 이온결합성이 높은 물질을 먼저 만든 다음 PbO와 합성시키는 방법으로 이것이 precursor method이다. PMN의 경우 columbite(MgNb₂O₆) precursor를, PFN의 경우 wolframite(FeNbO₄) precursor를 먼저 합성하여 그 합성물과 PbO를 반응시키므로써 보다 pyrochlore 상을 억제할 수 있다. 또한 고온 열처리에 의해 배위수가 증가하는 효과를 이용한 double calcination method, 고온용융시켜 Zn의 배위수를 증가시킨 효과를 이용한 PbO flux method에 의한 단결정 육성, 높은 압력을 이용하여 각 이온들의 배위수를 증가시킨 high pressure techniques, 혹은 A 자리에 보다 이온결합성이 높은 이온들로 부분 치환시키거나 다성분계 고용체를 형성시키는 것 등도 이온결합성의 향상이라는 관점에서 이해될 수 있다. 그러나 보고된 바에 따르면 PZN 계에서는 ZnNb₂O₆ precursor를 이용한 방법이 PMN이나 PFN의 경우에 비해 효과가 거의 없으며 PbO flux method에 의한 단결정 육성방법이나 high pressure techniques도 Bulk type, 혹은 MLCC type 제조에는 적합한 방법일 수 없다. 결국 PZN의 경우에는 PZN의 자체의 전기적 특성을 가능하면 향상시키거나 혹은 미소 퇴화시키는 범위내에서 이온결합성이 강한 이차 이온이나 상과의 고용효과를 통하여 pyrochlore 상을 억제하는 것이 우선적으로 유용한 방법일 수 있다. 본 논문에서는 PZN과 PFN의 2 성분 계에서 승온에 따른 여러가지 pyrochlore 중간상의 생성변화를 조사하고, 이를 바탕으로 하여 precursor method가 아닌 보통의 lead-rich 소결 분위기 하에서의 perovskite 상의 제조를 시도하였으며 그에 따른 유전 특성의 변화를 연구하였다.

2. 실험방법

먼저 각 온도에 따른 상변화를 관찰하기 위해서 모두 순도 99.0% 이상인 GR급 시약으로 ZnO, Fe₂O₃, Nb₂O₅, PbO(orthorhombic phase)를 준비하여 각각 최종적으로 perovskite 구조를 이룰 수 있는 화학양론적 조성으로 칭량한 후, 폴리에틸렌 용기에 isopropyl alcohol을 분산 매로 안정화된 ZrO₂ ball을 이용하여 16시간 동안 습식

ball milling 하였다. 균일 혼합된 분말을 마취유발을 이용한 manual drying 과정을 거쳐서 고순도 알루미늄 도가니에 충전시켜 승온속도 3.3°C/min로 300~950°C 까지 50°C 간격으로 열처리했으며, 각 열처리 온도에서 유지시간은 1~10 h 사이의 상변화 결과가 매우 유사하다는 보고¹⁰⁾에 따라 1 h 동안 유지한 후, 노냉하였다. Ag-ranovskaya는 perovskit 상을 갖는 Pb-based 강유전체 조성에서 열처리 반응시킨 시료를 노속에서 사냉한 결과와 공기 중에서 급냉한 결과가 같다는 보고를 한 바 있다¹¹⁾. 최종시료는 Rigaku Co.에서 제조한 RAD-C,4037A 1으로 target : Cu, Power : 35 kV 20 mA, scan speed : 5°/min.의 조건에서 X선 회절분석을 실행하였으며, 각 상의 분석은 X선 회절분석 장치에 내장되어 있는 JCPDS card에 의한 자동검색과 수동검색을 병행하였다. 또한 동일조성 시료를 Netzsch co.의 STA409 열분석장치를 사용하여 상온에서 1500°C 까지 승온속도 10°C/min.으로 공기 중에서 TG/DSC를 측정하였다.

한편, 전기적 물성을 관찰하기 위하여 xPZN-(1-x) PFN의 x=0.0~0.8 조성범위에서 소결온도 변화에 따른 Matrix 실험을 행하였다. 고순도 원료를 정밀 칭량하여 전과 동일한 혼합과 건조과정을 거쳐 750°C 에서 2시간 동안 하소하여 pellet 형태만을 유지할 정도(640 kgf/cm²)로 가성형한 후, 160 MPa의 압력으로 CIP(Cold Isostatic Pressing) 성형하여 825~1000°C 범위에서 PbZrO₃ 분위기 분말을 이용한 PbO-rich 분위기에서 소결한 후, 얻어진 시편들로부터 여러가지 제반물성을 측정하였다. 전기적 특성은 시편에 외부전극용 silver paste를 원형 Mask를 이용하여 양면 screen printing 한 후, 550°C 에서 10분간 소부시키고 S & A 4220A test chamber에 HP 4284A LCR meter를 연결하여 1 kHz에서 측정하였다. 미세구조 관찰을 위한 전자현미경 사진은 소결시편들을 가능한 응력을 받지 않도록 주의하여 경면으로 연하만 후, 절산 : 염산을 3 : 2로 섞은 50% 산수용액에 불산 1~3 cc가 첨가된 etchant를 제조하여 10~60 sec 간 etching 한 후, 촬영하였다. 또한, 실험밀도는 Archimedes의 원리를 이용하여 측정하였고, 격자상수와 이론밀도는 보다 정확성을 기하기 위하여 소결시편의 XRD 결과에서 20가 큰 쪽인 (220), (221), (310) 면지수의 d 값들을 아래의 식들에 적용하여 수학응용 program(Mathematica 2.2)을 사용하여 계산하였다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos \alpha)} \quad (4)$$

$$V = a^3 \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha} \quad (5)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. PZN-PEN의 반응생성상 변화

Fig. 2는 0.5PZN-0.5PFN의 등몰비 조성의 열처리 온도 변화에 따른 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 본 실험의 출발원료로 사용한 orthorhombic PbO의 peak pattern의 변화는 이용상¹⁰⁾ 등의 보고에 기초하여 추적하였다. Nb₂O₅, ZnO, Fe₂O₃의 회절 peak는 PbO, PbO와 Nb₂O₅ 간의 pyrochlore 상, 혹은 perovskite 상의 회절 peak에 비하여 peak intensity가 상대적으로 극소하기 때문에 주로 여러가지 pyrochlore 상들과 perovskite 상의 변화를 중심으로 추적하였으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다.

PbO는 먼저 550°C 전후에서 Nb₂O₅와 반응하여 이온 결합성이 강한 PbO-rich distorted cubic type pyrochlore 상 Pb₃Nb₂O₈을, 650°C에서 rhombohedral type pyrochlore 상 Pb₂Nb₂O₇을 각각 생성시킨다. 이들은 각각 650°C와 750°C를 경계로 감소하기 시작하여 Pb₃Nb₂O₈

는 750°C에서 Pb₂Nb₂O₇은 850°C에서 완전히 사라진다. PbO는 650°C 전후에서 잠시 감소하였다가 다시 증가하여 750°C를 경계로 또 다시 감소하여 850°C에 이르러는 완전히 사라진다. PbO의 이 같은 현상은 PMN 조성계에서도 비슷하게 관찰된 바 있는 현상이므로 Pb₃Nb₂O₈, Pb₂Nb₂O₇, Pb₃Nb₄O₁₃ 등의 pyrochlore 상들의 생성이 750°C에서 가장 치열해지다가 소멸 혹은 전이되어 가는 도중에 잉여 PbO의 몰수가 남게 되어 나타나는 현상으로 이해되나 XRD와 DSC, TG의 분석결과만을 가지고 확신하기에는 어려움이 있다. stable cubic type pyrochlore 상인 Pb₃Nb₄O₁₃는 650°C에서 처음 생성하여 온도상승과 함께 증가하다가 750°C 전후에서 감소하나 최종 열처리 온도인 950°C까지도 미량 존재한다. 고온에서도 비교적 안정한 이 Pb₃Nb₄O₁₃은 순수한 PbO와 Nb₂O₅만의 상으로 보기보다는 B site에 Zn 이온이 비화학양론적으로 부분치환된 Pb₃(Zn, Nb)₄O₁₃ 고용체로 보는 것이 합리적이라 생각된다^{4,8, 10)}. 모든 산화물의 고용체인 perovskite 상은 750°C에서부터 생성하여 온도상승과 함께 850°C부터는 주상으로 존재하는 것이 관찰되어 PZN-PFN 계의 최대 고온안정성임을 알 수 있었다. 아래의 (6) 식¹¹⁾에 perovskite 상의 (110) peak와 pyrochlore 상의 (222) peak의 intensity를 적용하여 계

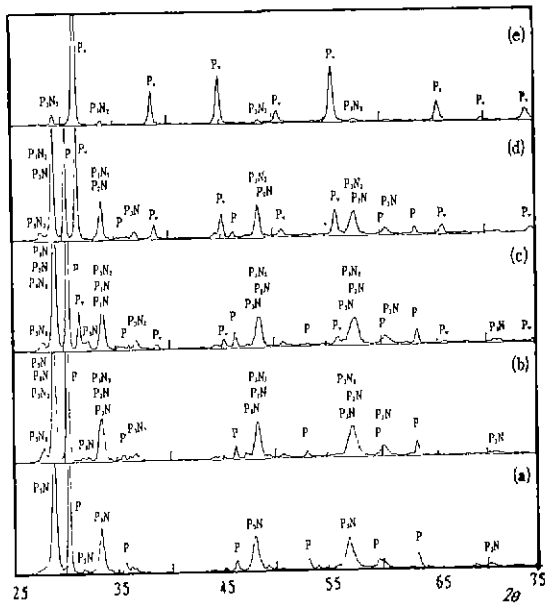


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of reactions calcined for 1 h at (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 750°C, (d) 800°C and (e) 950°C from binary system PZN-PFN: P=PbO, P₂N=Pb₂Nb₂O₇, P₃N=Pb₃Nb₂O₈, P₄N=Pb₃Nb₄O₁₃, P_v=Perovskite phase with all oxides.

Table 1. Sequence of Reactions in the PZN-PFN Composition of Equal Molar Ratio; P₂N=Pb₂Nb₂O₇, P₃N=Pb₃Nb₂O₈, P₄N=Pb₃Nb₄O₁₃, P_v=Perovskite Phase with All Oxide.

Temp. (°C)	Sequence of reactions			
	PbO	Nb ₂ O ₅	ZnO	Fe ₂ O ₃
500	↓			
550	↓	↓		
600	↓	↓	↓	
650	↓	↓	↓	
700	↓	↓	↓	
750	↓	↓	↓	↓
800	↓	↓	↓	↓
850	↓	↓	↓	↓
900	↓	↓	↓	↓
950	↓	↓	↓	↓

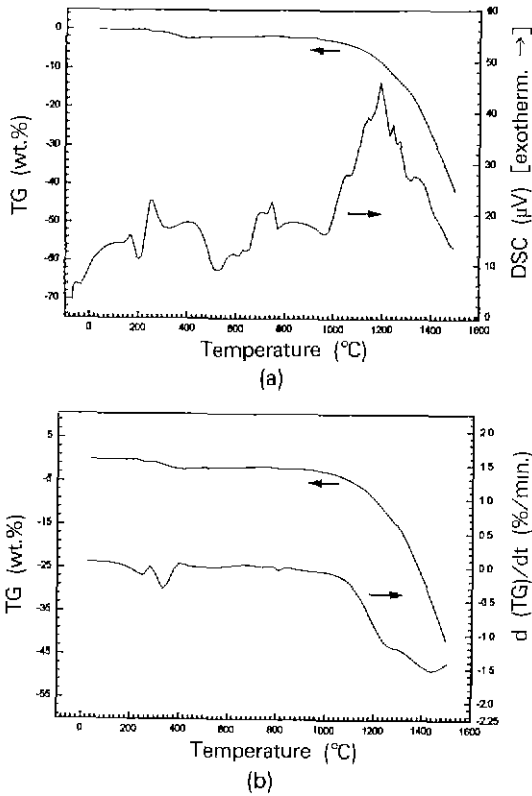


Fig. 3. Thermal analysis curves of the mixture of 0.5 PZN-0.5PFN: (a) Thermo-gravimetric and Differential Scanning Calorimetric curves, (b) Thermo-gravimetric and its Differential curves.

산한 결과,

$$(\%)\text{perov.} = \left[\frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{pyro}}} \right] \times 100 \quad (6)$$

perovskite 상이 750°C 에서 23.03%, 850°C 에서 55.95 %, 950°C 에서 95.49%에 이른다. 본 실험의 조성과 유사한 조성물을 각 열처리 온도에서 10시간 동안 유지한 결과와 1시간 동안 유지한 결과가 거의 동일하다는 Newnham⁸⁾ 등의 보고에 따라 유지시간 변화는 고려하지 않았다. Fig. 3은 앞서와 동일한 등몰조성물의 열분석결과이다. DSC 상에 약 253°C 와 약 333°C 에서 조성물에 포함되어 있던 수분과 탄소 등의 gas 성분들의 분해반응에 의한 흡열 peak가 나타나고 있고, 이는 같은 온도에서 TG에서의 감열감량을 보면 더욱 확실하여 진다. 550~900°C 사이에서 매우 복잡한 흡·발열 peak pattern을 보이는데 처음 약 593°C 를 정점으로 하는 큰 발열 peak에서부터 pyrochlore 상들이 생성되기 시작하여 온

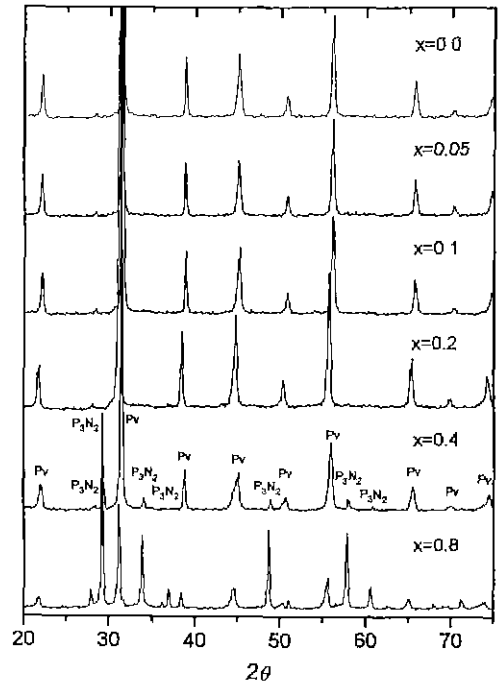


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of xPZN-(1-x)PFN sintered at 1000°C for 2.5 h.

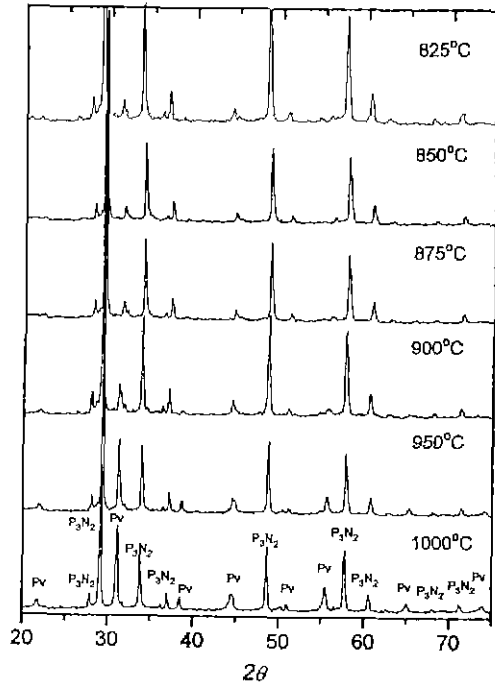


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of 0.8PZN-0.2PFN sintered at various temperatures for 2.5 h.

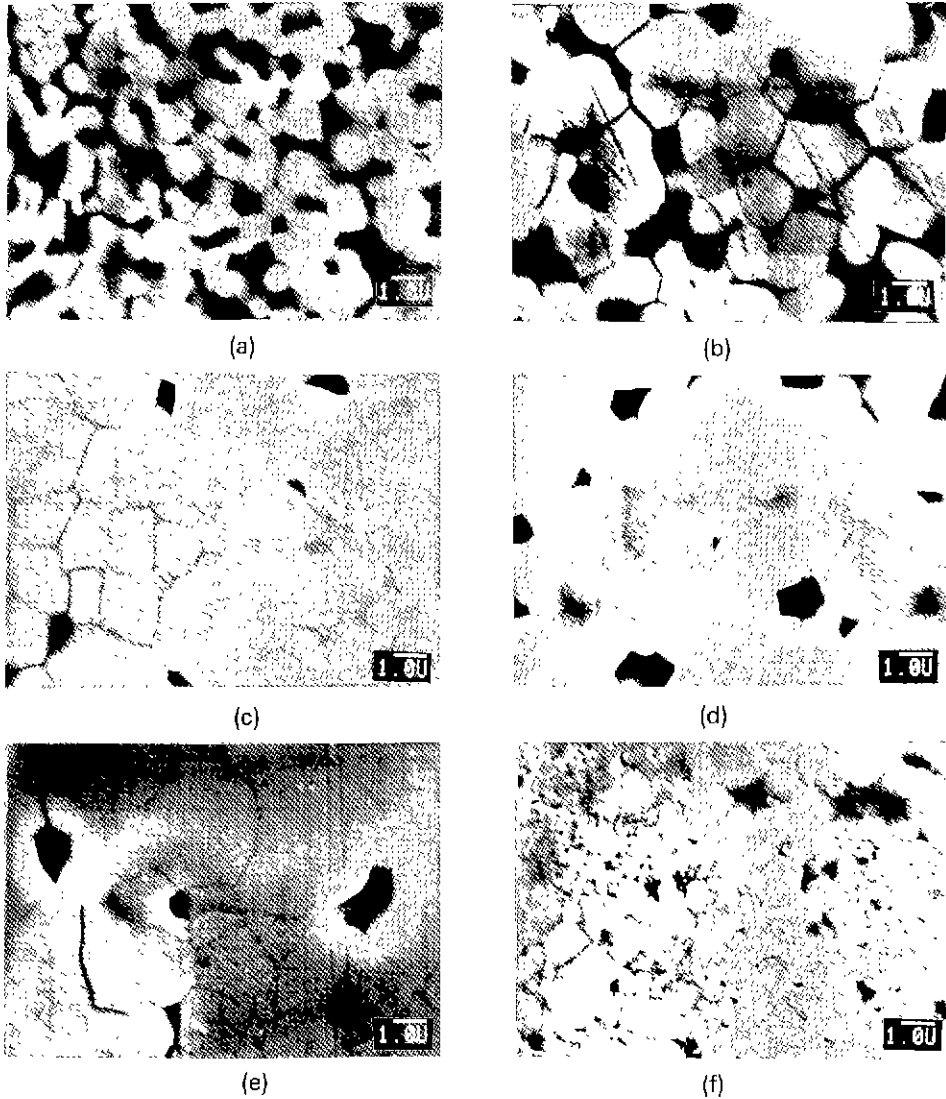


Fig. 6. Microstructure of $x\text{PZN}-(1-x)\text{PFN}$ specimens sintered at 900°C for 2.5 h.: (a) $x=0.0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$, (d) $x=0.2$, (e) $x=0.4$ and (f) $x=0.8$.

도가 상승함에 따라 복잡한 상의 생성에 의한 발열과 전이에 의한 흡열을 거치게 되므로 이와 같은 결과를 나타내는 것으로 생각되나, 본 조성물이 매우 복잡한 상변화를 일으키고 또한 처음의 상생성 발열 peak를 제외하고는 상전이에 의한 energy 변화가 비교적 적기 때문에 각 흡·발열 peak를 정확히 구분하기에는 어려움이 있었다. 다만, 804°C 근방에서 PbO 의 용융에 의해 발생하는 흡열 peak가 관찰되는데 순수 PbO 의 용융점 888°C 에 비해서 온도저하가 되는 것은 PbO 가 다른 산화물과의 합성물로 되어 있으므로 해서 공용되기 때

문인 것으로 생각된다. 이는 TG 결과에서 약 710°C 근방에서부터 취탈이 발생하여 DTG curve의 805°C 경에 peak가 생기는 것으로부터도 확인할 수 있다. 그 후의 1216°C 를 정점으로 하는 큰 흡열 peak들은 주상인 perovskite 상과 미량 pyrochlore 상의 용융점으로 판단된다.

3.2. PZN-PFN 계의 미세구조 및 유전성질

Fig. 4는 1000°C 에서 2.5시간 동안 소결한 $x\text{PZN}-(1-x)\text{PFN}$ 의 조성변화에 따른 XRD 분석결과이다. PZN이 20

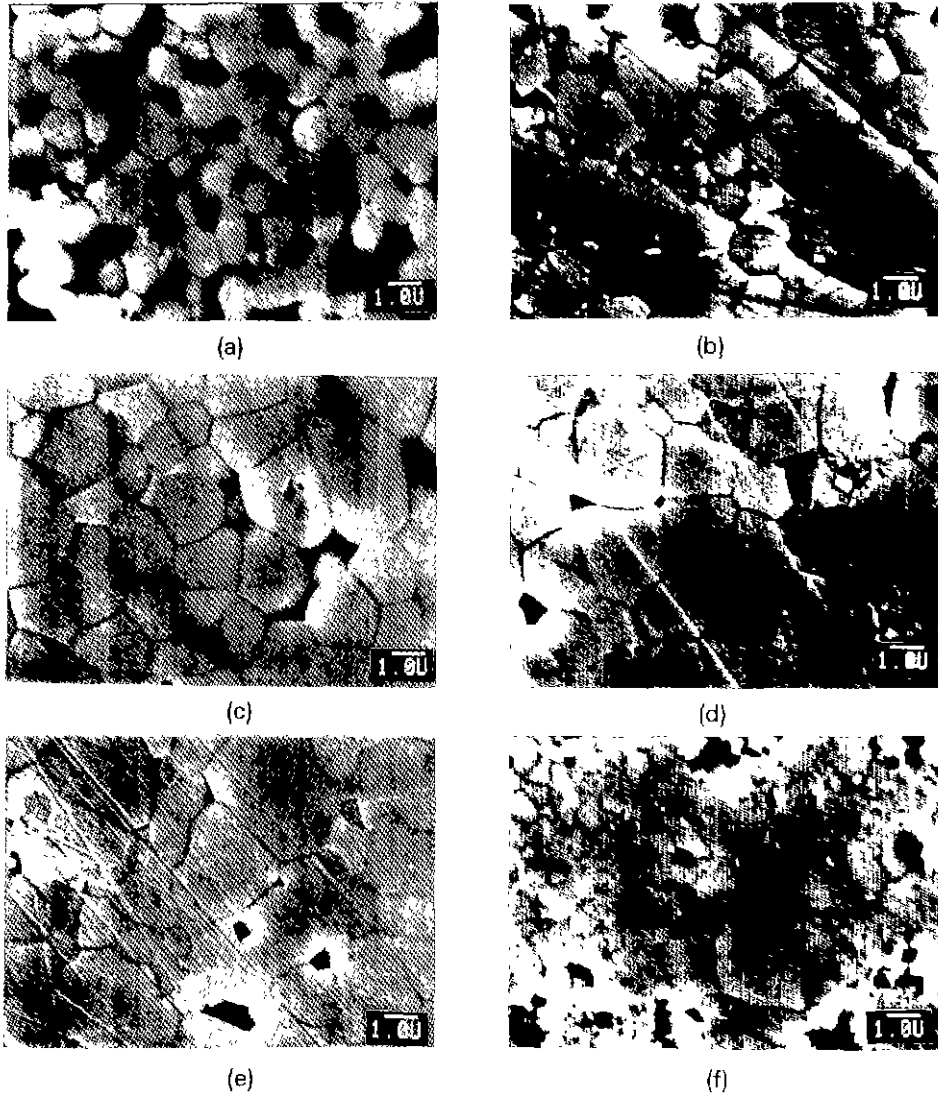


Fig. 7. Microstructure of xPZN-(1-x)PFN specimens sintered at 950°C for 25 h: (a) x=0.0, (b) x=0.05, (c) x=0.1, (d) x=0.2, (e) x=0.4 and (f) x=0.8.

mol% 이하까지는 pyrochlore 상이 나타나지 않으나 40 mol% 이상으로 가면서 pyrochlore 상이 생성하여 80 mol%에서는 pyrochlore 상이 perovskite 상보다 증가함을 보인다. 이는 서론에서 기술한 바와 같이 Zn²⁺ 이온이 Fe³⁺ 이온보다 배위수가 적은 공유결합성을 갖기 때문이며, 순수 PZN이 보통의 소결공정으로서는 perovskite 구조를 갖지 못하는 것과 비교하여 볼 때, PFN의 고용에 의한 pyrochlore 상 억제효과를 잘 나타내 주고 있다. 즉, 순수 PZN 조성만으로 상압에서 반응소결하면 perovskite 상이 전혀 없는 완전 pyrochlore 상이 되는데 비

하여, Zn²⁺ 이온 대신 Fe³⁺ 이온을 치환시켜 주므로써, 상당한 효과를 거둘 수가 있었다. 이를 좀 더 자세히 조사하기 위해 가장 pyrochlore 상이 많이 생성된 x=0.8 조성의 소결온도에 따른 상변화 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 875°C까지는 perovskite 상이 peak intensity 비로써 10% 이하의 값을 가지나, 소결온도 증가와 더불어 점차 증가하여 1000°C에 이르러서는 perovskite 상이 37.56%에 이른다. 앞서의 등몰비 조성에서의 결과와 마찬가지로 소결온도 상승이 pyrochlore 상으로부터 perovskite 상으로의 상전이를 촉진시키며 이는 곧, 소결온도의

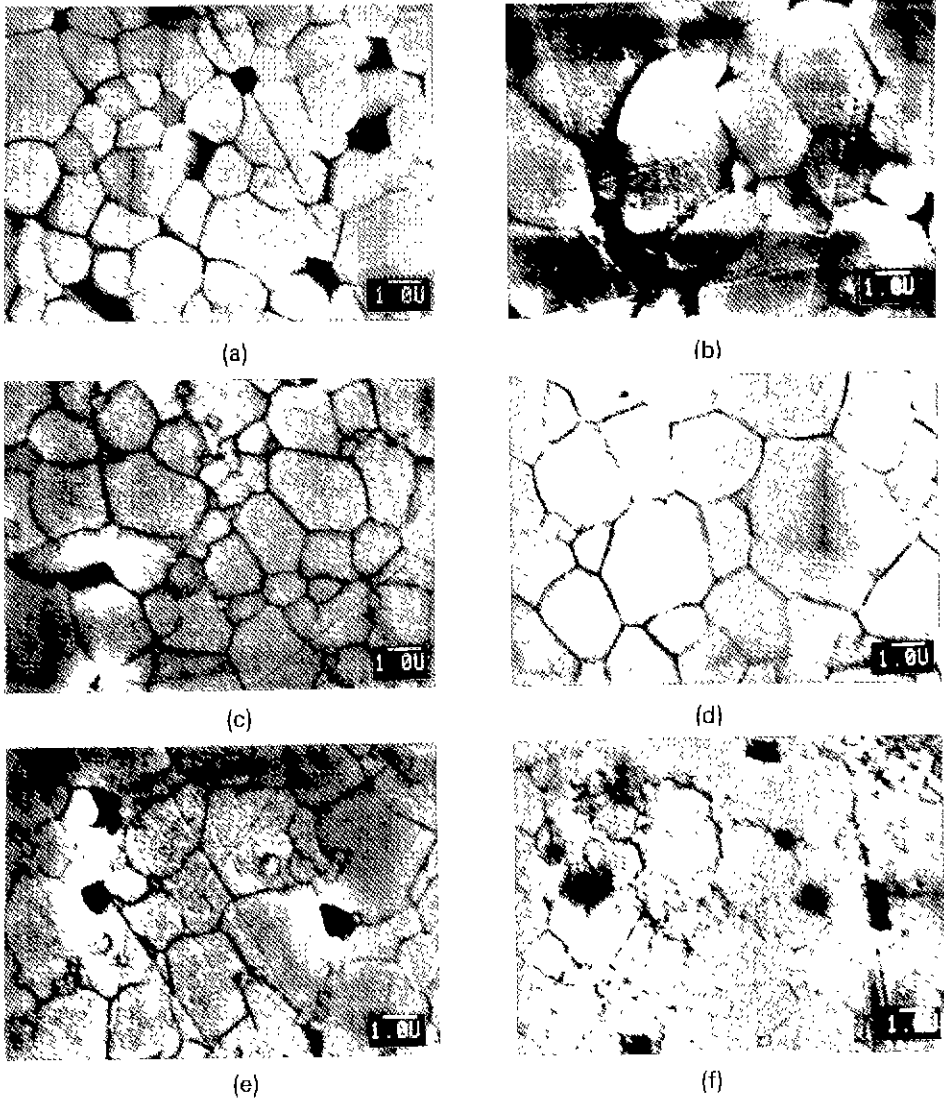


Fig. 8. Microstructure of $x\text{PZN}-(1-x)\text{PFN}$ specimens sintered at 1000°C for 2.5 h.: (a) $x=0.0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$, (d) $x=0.2$, (e) $x=0.4$ and (f) $x=0.8$.

pyrochlore 상 억제효과를 의미한다. 이런 결과에서 유추하여 볼 때, PbO 의 휘발을 좀 더 분위기 제어하면서 소결온도를 상승시킬 수 있다면 PZN이 다량 함유된 조성일지라도 perovskite 상이 주상인 소결체를 보통의 소결방법에 의해 제조할 수 있으리라 기대된다. Fig. 6, 7, 8은 전 조성 범위에서 900°C , 950°C 와 1000°C 에서 각각 2.5시간 동안 소결한 시편들의 미세구조 사진이다. 900°C 까지는 거의 전 조성범위에서 소결성이 비교적 떨어지나 950°C , 1000°C 로 소결온도의 증가에 따라 치밀한 구조를 갖으며, 20 mol% 이하의 조성물들에서는 40 mol% 이상

의 조성물에서 보다 더 급격한 소결성의 증가와 결정립의 성장을 보여준다. 이는 PZN-PFN 조성물이 순수 perovskite 구조를 이루며 입성장을 할 때는 아무런 장애 없이 성장할 수 있으나 pyrochlore 상이 perovskite과 같이 생성하게 되면, 80 mol% 조성물의 조직사진에서 쉽게 관찰할 수 있듯이 perovskite 상으로 이루어진 큰 결정립이 자신의 grain boundary를 둘러싸고 있는 pyrochlore 상으로 이루어진 작은 결정립들에 의해 입성장 억제를 받기 때문이다 또한 동일 소결온도에서 소결된 시편들에 있어서, PZN이 $x=0.2$ 로 가면서는 평균 grain

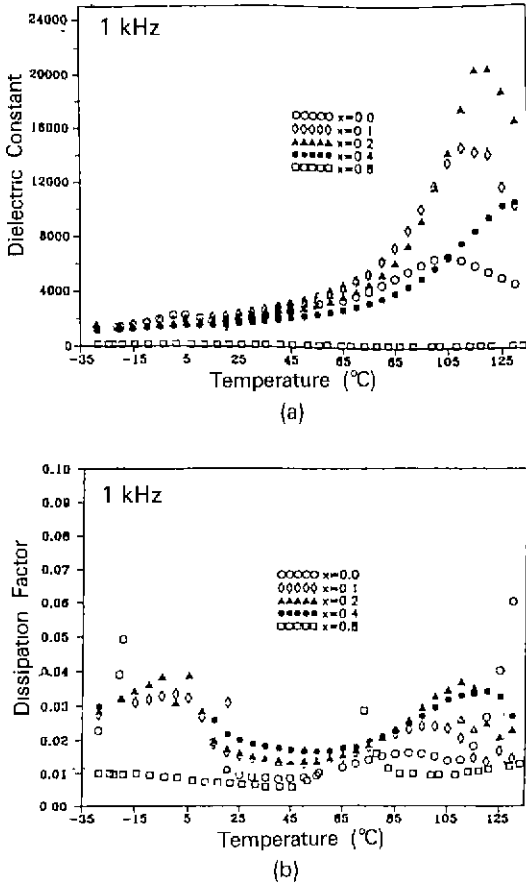


Fig. 9. A plot of (a) dielectric constant vs. temperature, (b) dissipation factor vs. temperature in the xPZN-(1-x)PFN sintered at 950°C for 2.5 h.

size가 증가하면서 급속히 치밀해지는 양상을 보이다가 x=0.4와 0.8로 가면서는 오히려 약간 치밀화가 떨어지는 양상을 보여준다. 즉, PZN이 PFN와 완전한 perovskite 상을 이룰 수만 있다면 보다 낮은 온도에서 보다 치밀한 조적을 갖을 수 있다는 것으로 보여준다. 위와 같은 미세구조 사진분석으로 보아 보다 다양한 분위기 조절과 그에 따른 소결온도 조절이 유용하리라 생각된다.

Fig. 9는 950°C에서 2.5 h 동안 소결한 xPZN-(1-x)PFN 계에서의 조성변화에 따른 유전특성을 도시한 것이다. 상전이 온도에서 전형적인 DPT(Diffuse Phase Transition)의 유전율 변화를 보여주고 있으며, 최대 상전이 온도는 PZN 함량의 증가와 함께 증가하고 있다. 상전이 온도에서의 비유전율은 PZN의 함량이 20 mol%인 조성에서 가장 높은 값을 가지는데, 이는 조직내에

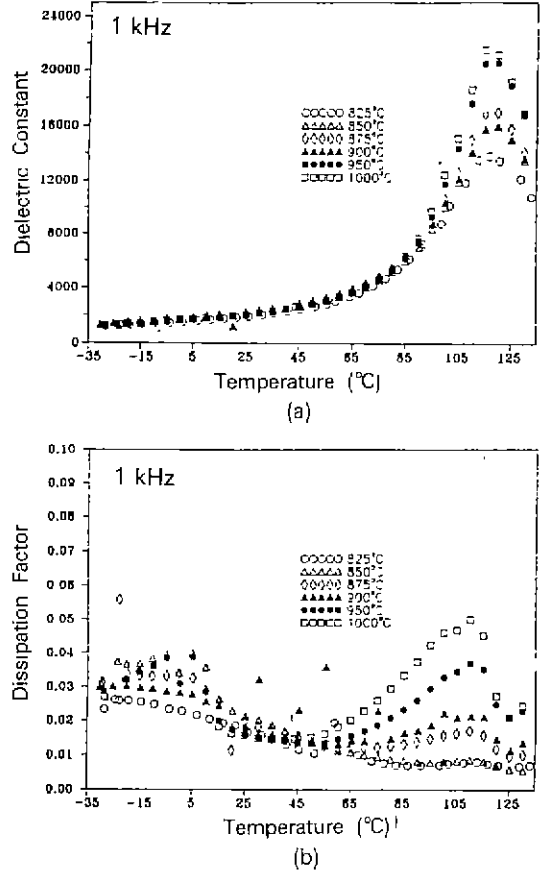


Fig. 10. A plot of (a) dielectric constant vs. temperature, (b) dissipation factor vs. temperature in the 0.2PZN-0.8PFN sintered at various temperatures for 2.5 h.

유전성질을 떨어뜨리는 pyrochlore 상이 존재하지 않음과 아울러 Fig. 7과 이론밀도에 대한 실험밀도의 비를 도시한 Fig. 11에서 알 수 있듯이 PZN이 20 mol%인 조성이 소결성이 가장 우수하여 기공율이 가장 적은 것에 기인하는 결과로 생각된다. Fig. 10에 PZN이 20 mol%인 조성물을 여러가지 온도에서 소결시킨 시편들의 유전특성을 도시하였다. 소결온도가 증가함에 따라 치밀해져서 유전율이 증가하고, 950°C와 1000°C 간의 유전율 변화가 별로 크지 않은 것으로 보아, 이 온도범위가 전기적 특성을 기초로 한 Pb-rich 분위기 하에서의 적정소결온도를 알 수 있었다. 유전손실은 대부분의 소결체들이 최대 5% 이하의 값을 가지고 있었다. 최종적으로 각 조성변동에 따른 격자상수의 변화와 이론밀도에 대한 실험밀도의 비를 Fig. 11에 나타내었다. 서론의 Fig. 1(a)에서 설명하였듯이 Pb(B, Nb)O₃의 B 자리에 Fe 이온보다

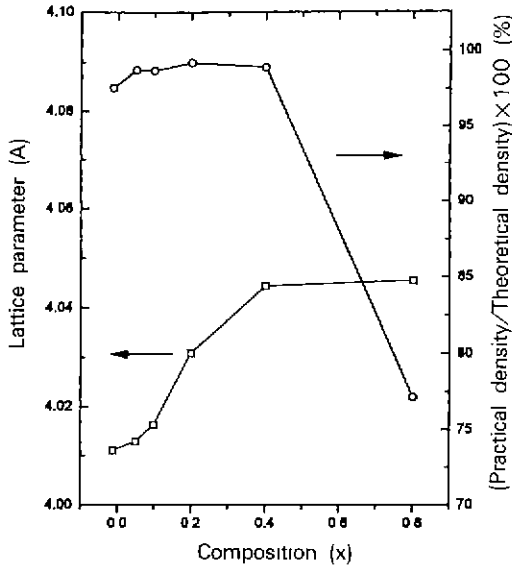


Fig. 11. A plot of lattice parameter and density vs. x composition of xPZN-(1-x)PFN sintered at 950°C for 2.5 h.

이온반경이 큰 Zn 이온이 자리하여 perovskite 구조를 이루므로해서 격자상수는 증가를 하게 되는 결과를 갖게 된다. 한편, 밀도의 비는 pyrochlore 상이 생성되지 않는 x=0.2까지는 증가를 보이다가, 그 이상의 x=0.4 조성에서 pyrochlore 상이 생성됨에 따라 점차 감소하기 시작하여, pyrochlore 상이 증가하는 x=0.8 조성에서 급격한 감소를 나타내는데, 이는 미세구조 사진에서의 결과와 마찬가지로 grain boundary에 존재하는 pyrochlore 상이 결정성장을 억제하게 되는 효과와 더불어, 이론밀도의 결과가 perovskite 상의 결정면들을 이용하여 계산되었음을 고려해 볼 때, pyrochlore 상이 perovskite 상보다 훨씬 낮은 밀도값을 갖는다는 것을 나타낸다.

4. 결 론

1. PZN-PFN 계 등몰비 조성에서 PbO-rich distorted cubic type pyrochlore 상 $Pb_3Nb_2O_8$ 와 rhombohedral type pyrochlore 상 $Pb_2Nb_2O_7$ 이 중간 생성상으로 존재하다가 PbO와 함께 850°C 이후에는 모두 stable cubic pyrochlore 상인 $Pb_3Nb_4O_{13}$ 와 perovskite 상으로 상전이 한다.

2. PZN-PFN 계의 소결온도가 고온 쪽으로 가면서 나타나는 주 안정상은 perovskite 상이었으며, Zn^{2+} 이온을 Fe^{3+} 이온으로 치환시킴에 따른 혹은, 열처리 온도의 상승에 따른 우수한 pyrochlore 상 억제효과를 확인할 수 있었다.

3. Pb-rich 분위기 하에서의 각 조성에 따른 적정 소결온도는 950~1000°C 범위였고, PZN이 20 mol%인 조성이 가장 소결성이 우수하였고 그에 따라 상전이 온도에서의 유전율이 가장 높게 나타났으며, 유전손실은 전 조성에서 5% 이하의 값을 가졌다.

REFERENCES

- O. Muller and R. Roy, *Crystal Chemistry of Non-Metallic Materials*, Springer-Verlag, New York, 1974.
- V.M. Goldschmidt, *Shrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo 1 : Metemot. Naturuid. Klasse, No 2*, 1926.
- T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 704-711 (1987).
- 松尾嘉浩, "ペロブスカイト型複酸化物 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의合成," *日本窯業協會誌*, **78**(2), 46-58 (1970).
- A.I. Agranovskaya, "Physical-Chemical Investigation of the Formation of Complex Ferroelectrics with the Perovskite Structure," *Bull Acad. Sci. U.S.S.R.-Phys. Ser.*, 1271-1277 (1960)
- 김정욱, 최성철, 이용상, "산화납의 특이상전이," *요업학회지*, **30**(8), 623-628 (1993).
- 이용상, 박현 "PMN-PT-BT 고용체의 합성반응기구," *요업학회지*, **31**(12), 1443-1448 (1994).
- M.P. Kassarian, R.E. Newnham, and J.V. Biggers, "Sequence of Reactions During Calcining of a Lead-Iron Niobate Dielectric Ceramic," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(8), 1108-1111 (1985).
- T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Base Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 704-711 (1987).
- J. Chen and MP Harmer, "Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate-Pyrochlore Diphasic Mixtures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 68-73 (1990).
- J.R. Belsick, A. Halliyal, U. Kumar R.E. Newnham, "Phase Relations and Dielectric Properties of Ceramics in the System $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $SrTiO_3$ - $PbTiO_3$," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 664-667 (1987).