

A-자리 치환에 따른 PZN 세라믹스의 유전특성

조상희 · 백종갑 · 손정호 · 김정주 · 김남경

경북대학교 무기재료공학과

(1995년 2월 18일 접수)

Effect of A-Site Substitution on the Dielectric Properties of PZN Ceramics

Sang-Hee Cho, Jong-Gab Baek, Jeong-Ho Sohn, Jeong-Joo Kim and Nam-Kyung Kim

Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungpook National University

(Received February 18, 1995)

요 약

$Pb_{1-x}M_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계의 Pb-자리에 Ca, Sr, Ba를 치환($0.0 \leq x \leq 0.5$)한 경우의 소결온도 및 치환량 변화에 따른 유전특성을 조사하였다. 치환량 x 와 소결온도가 증가할 수록 perovskite 상의 생성률은 증가하였다. Sr과 Ba의 경우 $x=0.1$ 에서 최대 유전상수가 관찰되었으나 Ca 치환의 경우 유전상수는 거의 일정하였다. Sr과 Ba의 경우 치환량이 증가할 수록 Curie 온도는 감소하였으며 Ca 치환의 경우 Curie 온도는 변하지 않았다. 전형적인 확산상전이 현상을 보이는 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계에서 A-자리 치환량 x 가 증가할 수록 확산계수는 증가한 반면 최대유전상수는 감소하였다.

ABSTRACT

The effects of A-site substitution with alkaline-earth ions (Ca, Sr and Ba) on the perovskite-phase formation and dielectric properties for $Pb_{1-x}M_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$)-based relaxors were studied. Considerable improvements in the sinterability and the extent of perovskite formation were observed with increasing the A-site substitution (x) and sintering temperature. The maximum dielectric permittivity appeared at $x=0.1$ for Sr and Ba substitution, while the relative dielectric permittivity was almost invariant in the case of Ca ion substitution. Curie temperature decreased with increasing relative amount of Sr and Ba ions but was almost invariant in case of Ca ion substitution. With increasing the amount of x , the diffuseness parameter (δ) increased but the maximum dielectric constant decreased, demonstrating an enhanced diffuse phase transition (DPT) in the presence of alkaline-earth cations.

Key words: $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, A-site substitution, Dielectric property, Diffuse phase transition

1. 서 론

$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (이하 PZN)은 강유전체로서 상온 부근에서 능면정 구조를 가지며, B-자리에 존재하는 Zn와 Nb의 무질서한 분포로 인하여 Curie 온도 부근에서 유전율이 온도변화에 대해 완만한 relaxor 현상을 보여 소자로 응용시에 온도 안정성이 우수한 장점을 지니고 있다^{1,2}. 1960년 Bokov 등³에 의해 최초로 perovskite 구조를 가진 PZN 단결정이 성장되었으며, 그 이후로 전기적 및 유전특성⁴, 전왜특성⁵, 전자광학 특성⁶ 등에 대해 이체에 대한 연구가 활발히 보고되고 있다.

한편 고압법에 의한 PZN의 perovskite 상 합성은 세

시되었지만⁷, 상압에서 PZN을 합성시 cubic pyrochlore 상($Pb_2Nb_2O_7$)이 형성되기 쉬워 perovskite 상만을 인기는 어렵다⁸⁻¹⁰. perovskite-PZN을 합성하기 위하여 ZnO와 Nb_2O_5 반응에 의해 $ZnNb_2O_6$ 를 생성한 후 PbO와 반응시키는 columbite 합성법도 시도된 바 있으나 적용되지 않았다¹¹. PZN에서의 이러한 현상은 동력학적 요인 때문이 아니라 본질적인 열역학적 불안정성에 기인하여 합성 방법을 변화하여도 상압소결에 의해서는 perovskite 상이 안정화되기 어려운 것으로 설명할 수 있다¹². Pb계 복합 perovskite 화합물에서는 허용인자(tolerance factor)와 양이온과 산소 음이온의 평균 전기음성도차(electronegativity difference)가 perovskite 구조를 갖는 알칼

리 토류 티탄산 화합물보다 낮아 perovskite 구조로 합성되지 않고 오히려 공유결합성인 pyrochlore 혹은 음이온 결핍형 구조로 되기 쉽다고 해석되고 있다¹²⁾.

BaTiO₃ 등과 같은 강유전체는 주로 B-자리 이온의 이동에 의해서 전기쌍극자가 유도되는데, TiO₆ 팔면체의 변위와 배위팔면체 내의 Ti⁴⁺ 이온의 변위에 의해서 전기쌍극자가 유도되어 자발분극에 의한 강유전성을 띄게 된다¹³⁾. 그러나 동일한 TiO₆ 팔면체 구조로 형성되어 있는 티탄산 화합물 중에서도 강유전체인 BaTiO₃ 뿐만 아니라 상유전체인 CaTiO₃ 등도 존재한다. A-자리의 이온이 Ba²⁺(1.35 Å)에서 전자분극률이 작은 Ca²⁺(0.99 Å)으로 변화됨에 따라 강유전성에 커다란 영향을 미치게 되며, 이온반경이 작은 Ca이 A-자리에 들어감으로서 B-자리에서 Ti⁴⁺ 이온의 변위를 방해하여 전기 쌍극자의 유발을 극소화 시킴에 따라 강유전성이 사라지게 된다. 이처럼 perovskite 구조에서 A-자리에 존재하는 이온은 강유전성에 중요한 역할을 하게 되며, 특히 MLC(multi-layer capacitor) 재료로 사용되는 Pb계 복합 perovskite 화합물에서 A-자리 이온의 역할은 무시할 수 없다.

따라서 본 연구에서는 일반적인 고상반응법 및 columbite 방법으로 합성이 불가능한 PZN에 Pb-자리만을 알카리 토류 원소(Ca, Sr, Ba)로 치환하였을 때 첨가량 및 소결온도에 따른 결정구조 및 소결성의 변화에 대해서 체계적으로 관찰하였다. Halliyal¹⁴⁾ 등은 Ba 등의 첨가가 PZN의 perovskite 상의 안정화를 크게 증가시킨다는 사실을 보고한 바 있으나, 알칼리 토류 원소의 첨가가 perovskite 상의 안정화에 미치는 영향에 대해서는 아직 체계적으로 연구된 바가 없다는 실정이다. 따라서 허용 인자와 전기음성도차의 변화를 검토하여 안정된 perovskite 구조의 형성 조건 및 유전특성에 대해서도 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 시약은 순도 99% 이상의 특급이었다. 원료 분말의 조성비에 따른 시편의 명칭을 Table 1에 나타내었다. 칭량한 원료 분말, 볼 및 ethanol을 1 : 1 : 2의 중량비로 원동형 플라스틱병에 넣어 24시간 습식 혼합하였다. 건조시킨 분말은 750°C에서 8시간 동안 하소하였다. 하소한 분말에 5 wt% PVA 수용액을 첨가한 후 과립을 만들었으며 3 ton/cm²의 성형압력으로 직경 15 mm의 원판형 시편을 얻었다. 소결은 300°C/h의 승온 속도로 975~1350°C 범위에서 PbO 분위기를 유지하여 2시간 소결하였다. 소결체의 밀도측정은 ASTM(C373-

Table 1. Batch Composition of Pb_{1-x}M_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (M=Ca, Sr and Ba) System

specimen No.	batch composition (mole)					
	PbO	M			ZnO	Nb ₂ O ₅
		CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃		
Pb _{1-x} Ca _x (Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ (CZ)-series						
CZ-1	0.90	0.10	-	-	0.33	0.33
CZ-2	0.75	0.25	-	-	0.33	0.33
CZ-3	0.50	0.50	-	-	0.33	0.33
Pb _{1-x} Sr _x (Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ (SZ)-series						
CZ-1	0.90	-	0.10	-	0.33	0.33
CZ-2	0.75	-	0.25	-	0.33	0.33
CZ-3	0.50	-	0.50	-	0.33	0.33
Pb _{1-x} Ba _x (Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ (BZ)-series						
CZ-1	0.90	-	-	0.10	0.33	0.33
CZ-2	0.75	-	-	0.25	0.33	0.33
CZ-3	0.50	-	-	0.50	0.33	0.33

Table 2. Fired Temperature with the Maximum Bulk Density for Pb_{1-x}M_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (M=Ca, Sr and Ba) System

CZ-series		SZ-series		BZ-series	
specimen No.	temp (°C)	specimen No.	temp (°C)	specimen No.	temp (°C)
CZ-1	1100	SZ-1	1125	BZ-1	1100
CZ-2	1150	SZ-2	1125	BZ-2	1100
CZ-3	1150	SZ-3	1100	BZ-3	1100

72)에 준하였으며, 최소소결밀도를 갖는 시편의 소결온도는 Table 2에 나타내었다. X-선 회절분석에 의하여 소결체의 상의 형성과 격자상수의 변화를 관찰하였으며, perovskite 상과 pyrochlore 상의 상대적 존재량은 (110) 및 (222) 피크의 강도비로부터 계산에 의해 구하였다⁹⁾.

최소소결밀도를 갖는 소결시편의 유전상수 및 유전손실의 온도존성은 은전극이 부착된 시편을 온도특성 측정장치(Mettler FP-80)로 -30~120°C의 온도구간에서 약 5°C 간격으로 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 측정하였으며, -30°C 이하의 온도에서는 액체질소를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Pb_{1-x}M_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (이하 MZ) 계에서 M (=Ca, Sr, Ba)의 첨가량 x에 따른 perovskite 상의 상

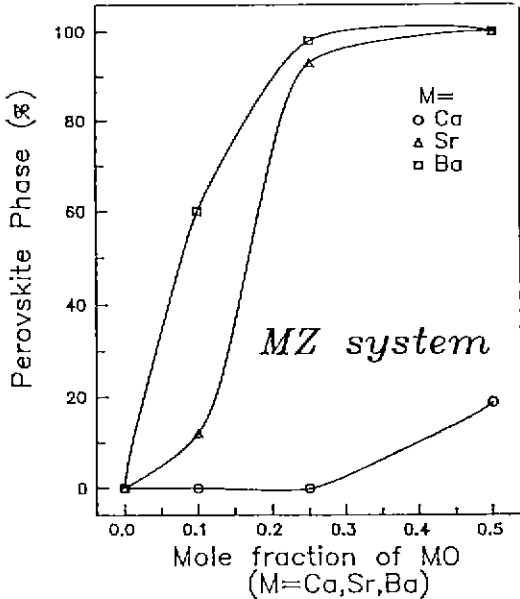


Fig. 1. Relative amounts of perovskite phase as a function of mole fraction of MO (M=Ca, Sr, Ba) in $Pb_{1-x}M_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (MZ) system.

대적 변화량을 나타낸 것이다. $Pb_{1-x}M_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (이하 SZ) 및 $Pb_{1-x}M_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (이하 BZ) 시리즈에서는 x가 증가함에 따라 perovskite 량이 증가함을 관찰할 수 있다. 특히 Sr과 Ba의 첨가량이 각각 0.25까지 되었을 때 perovskite 상의 상대적 변화량이 급격히 증가한 반면, $Pb_{1-x}M_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (이하 CZ) 시리즈에서는 perovskite 상이 거의 생성되지 않음을 알 수 있다. 이와 같이 Sr 및 Ba의 치환에 따라서 pyrochlore 상이 제거되는 현상은 결정구조와 열역학적인 측면에서 설명할 수 있다. 열역학적으로 볼 때 ABO_3 perovskite 구조의 안정성은 두 가지 인자로 평가되는데, 첫째는 Goldschmidt¹⁶⁾가 제시한 허용인자의 개념으로서 안정한 perovskite 구조를 만들기 위해서는 양이온 반경은 적당할 범위 내에 있지 않으면 안된다는 것이다. 둘째는 양이온과 음이온은 강한 이온결합을 해야 하는데, 그 이온결합의 정도는 양이온과 음이온간의 전기음성도차로 나타낼 수 있다¹⁶⁾. $Pb_{1-x}M_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 및 PZN 등의 Pb계 복합 perovskite 화합물은 $BaTiO_3$ 및 $SrTiO_3$ 등에 비해 두 인자의 값이 낮기 때문에 불안정한 perovskite 구조를 가지게 된다. 특히 PZN에서는 강한 이온결합성을 갖는 perovskite 상의 형태로 제작하기가 어려우며, Zn^{2+} 이온이 강한 공유결합력을 갖는 wurtzite

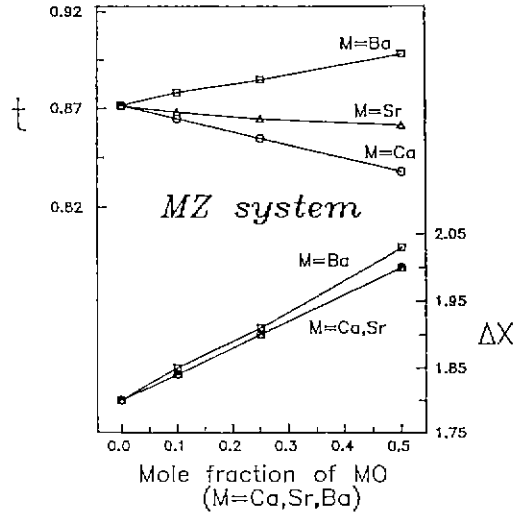


Fig. 2. Effects of mole fraction of MO (M=Ca, Sr, Ba) in $Pb_{1-x}M_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (MZ) system on tolerance factor (t) and electronegativity difference (ΔX).

구조인 4-fold 배위로 존재하기 쉽다¹⁶⁾. 여기서 PZN에 허용인자와 전기음성도차를 증가시키면 안정한 perovskite 상이 형성될 가능성에 대하여 검토할 필요가 있다.

MZ계에서 Ca, Sr 및 Ba의 치환량에 따른 허용인자(t)와 Pauling¹⁷⁾의 전기음성도차(ΔX) 값을 계산에 의해 비교한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. CZ 시리즈인 경우 치환량의 증가에 따라 ΔX 는 증가하나 t 값은 전량 치환시 0.067 만큼 감소하였다. 이에 비해 SZ 시리즈에서 ΔX 는 CZ 시리즈와 동일한 비율로 증가하나 t 는 전량 치환시 0.024 만큼 감소하여 CZ 시리즈보다 완만한 감소를 보이고, BZ 시리즈는 ΔX 와 t 모두 증가하였다. 따라서 PZN에 ΔX 와 t 를 증가시키면 perovskite 상의 생성율이 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 각 이온의 첨가량에 따른 perovskite와 pyrochlore 상의 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. pyrochlore 상만 존재하는 CZ 시리즈의 격자상수는 첨가량이 0.25까지는 감소하다가 그 이상에서는 일정하였으며, SZ 시리즈에서는 첨가량이 증가함에 따라 perovskite 상의 격자상수가 감소하였다. 그 이유는 Ca^{2+} (0.99 Å)과 Sr^{2+} (1.13 Å) 이온이 Pb^{2+} (1.20 Å) 이온보다 작기 때문에 이들이 첨가됨에 따라 단위체적의 감소에 기인한 것으로 생각된다. 반면 BZ 시리즈인 경우 Ba^{2+} (1.35 Å) 이온이 Pb^{2+} 이온반경보다 크기 때문에 Ba의 첨가량이 증가함에 따라 단위체적이 증가하기 때문이라 사료된다.

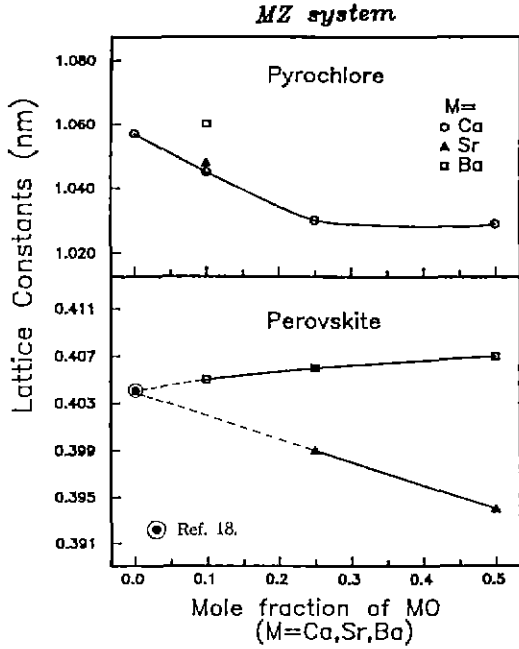


Fig. 3. Variations of lattice constant with mole fraction of MO (M=Ca, Sr, Ba) in $Pb_{1-x}M_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (MZ) system.

그리고 SZ 및 BZ 시리즈에서 첨가량이 증가함에 따라 격자상수가 직선적으로 변화하는 것으로 보아 Pb-자리에 Sr 및 Ba이 치환되는 것으로 추정된다. 따라서 첨가량이 증가함에 따라서 SZ 시리즈는 CZ 시리즈에 비해서 t의 정미한 감소를 초래하지만, Pb^{2+} 와 Sr^{2+} 의 이온반경을 비교해 보면 거의 동일한 크기이므로 Sr이 치환될 때 허용인자의 개념은 거의 무시할 수 있는 것으로 생각되며, 안정된 perovskite 상으로 존재하는 것은 양이온과 음이온간의 전기음성도차로 실명이 가능하다. 즉 Sr의 첨가량이 증가할수록 ΔX 가 증가하여 공유결합을 하고 있는 pyrochlore 상이 화합물에 내제될 수 있는 확률이 감소하고 이온결합 성격이 강한 안정한 perovskite 상이 존재할 가능성이 높아진다는 것을 시사한다.

Fig 4는 최소소결밀도를 가지는 시편에서 각 이온의 첨가량 x에 따른 최대유전상수(K_{max})의 변화를 나타낸 것이다. 치환형 고용체의 조건을 벗어난 CZ 시리즈를 제외하고 SZ 및 BZ 시리즈에서 최소소결밀도를 가지는 시료의 K_{max} 는 $x=0.1$ 조성에서 급격히 증가한 후, 그 이상에서는 감소하였다. 특히 분말 X-선 회절분석결과 Sr과 Ba이 0.25 이상 첨가한 경우 pyrochlore 상이 거의 제거되었음에도 불구하고 pyrochlore 상과 perovskite

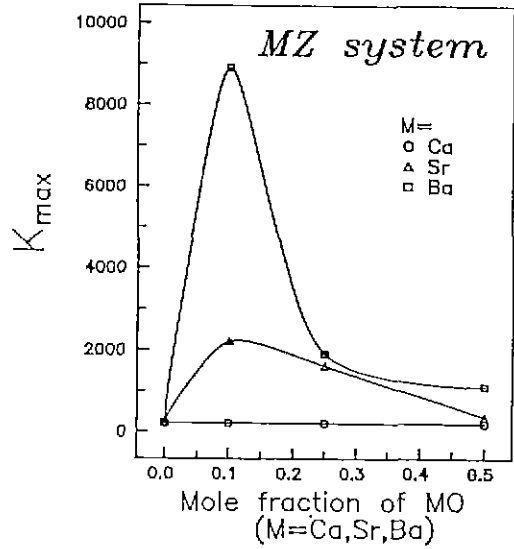


Fig. 4. Maximum dielectric constant as a function of mole fraction of MO (M=Ca, Sr, Ba) in $Pb_{1-x}M_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (MZ) system.

상이 혼재된 $x=0.1$ 조성보다 유전상수는 더 낮은 값을 나타내었다. $PbBO_3$ 화합물에서 Pb^{2+} 이온의 전자분포 ($6s^2$)에 기인하여 강유전성에 중요한 역할을 하게 되는데, Pb^{2+} 이온을 Sr^{2+} 및 Ba^{2+} 등의 다른 양이온으로 치환하거나 Pb^{2+} 이온의 결합상태가 되면 강유전성의 급격한 감소를 가져올 수 있다는 보고¹⁹⁾와 위의 결과를 연관시킬 수 있다. 즉 전자 분극률이 높은 Pb^{2+} 이온을 함유하고 있는 perovskite 상이 유전율의 증가에 크게 기여한다고 할 수 있다.

Fig. 5는 1100°C에서 소결한 $Pb_{0.9}Ba_{0.1}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BZ-1)의 유전상수 및 유전손실의 온도의존성을 주파수에 따라 나타낸 것이다. 온도가 상승함에 따라 유전상수의 완만한 변화를 나타냈으며, $Pb_{0.9}Sr_{0.1}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (SZ-1)의 시편에서도 유사한 경향을 나타내었다. 주파수가 증가함에 따라 유전상수의 최대치가 고온으로 이동하여 유전손실의 주파수 분산(frequency dispersion)을 관찰할 수 있었다. 유전상수의 완만한 변화를 보이는 확산상전이(Diffuse Phase Transition, DPT) 거동은 perovskite 구조의 B-자리에 존재하는 이온분포 혹은 완화시간(relaxation time)의 불균일성에 기인하여 Curie 온도(T_c)가 넓은 온도에 걸쳐 나타나기 때문이다. 또한 유전상수의 최대값에 해당하는 T_c 가 주파수 의존성을 가짐을 알 수 있는데, 이는 미세극성영역(polar microregion, Kanzig region) 각각이 가지고 있는 특성유전완화

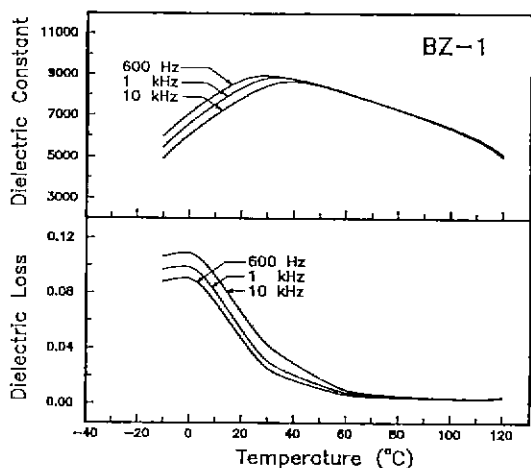


Fig. 5. Temperature dependence of the dielectric constant and dielectric loss with various frequency in $Pb_{0.9}Ba_{0.1}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BZ-1) specimen fired at $1100^\circ C$ for 2 h.

(characteristic dielectric relaxation)의 분포에 기인하며, 이것으로 전형적인 relaxor 형태의 강유전체임을 확인할 수 있었다. 한편 동일 온도에서의 유전손실은 주파수가 높아짐에 따라 증가하였으며, T_c 부근에서 강유전성이 사라짐으로 인해 손실이 급격히 감소하여 상온 부근에서 1.5% 정도였다. DPT 거동은 상유전에서 강유전 영역으로의 전이 진행 과정에서 존재하며, 전이온도가 서로 다른 미세영역의 존재에 의한 영향으로 볼 수 있다. Steinger 등²⁰⁾은 확산 상전이 정도를 최대유전상수의 3/4 되는 유전상수곡선의 폭으로써 정의하였으며, 입자크기 감소 및 최대유전상수의 감소에 의존함을 보고하였다. 일반적으로 강유전체는 T_c 이상에서 유전상수와 온도의 관계는 Curie-Weiss 법칙을 따르지만 DPT 거동을 나타내는 완화형 강유전체의 경우는 T_c 이상에서 유전상수의 역수와 온도의 2차 함수관계 $[1/K \propto (T - T_c)^{-2}]$ 가 성립하며²⁰⁾, 유전상수는 국부적인 T_c 분포가 무질서한 Gauss 분포를 따를 때 다음과 같이 근사적으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_{max}} + \frac{(T - T_c)^2}{2K_{max}\delta^2} \quad (1)$$

이때 K_{max} 는 최대유전상수이고, δ 는 DPT의 정도를 나타내는 상전이 확산계수(diffuseness parameter)이며 값이 클수록 유전율의 높은 온도안정성을 나타낸다.

Fig. 6과 7은 BZ-1과 SZ-1 시편의 소결온도에 따른 δ 를 K_{max} 와 함께 나타내었다. δ 는 K_{max} 이상의 온도범위(상

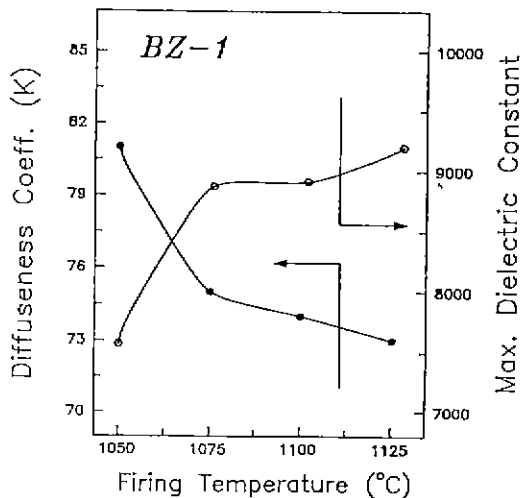


Fig. 6. Changes in diffuseness coefficient (δ) and maximum dielectric constant (K_{max}) with firing temperature in $Pb_{0.9}Ba_{0.1}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BZ-1) specimen.

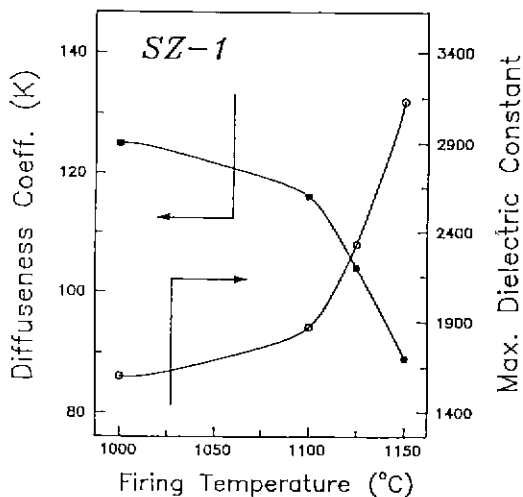


Fig. 7. Changes in diffuseness coefficient (δ) and maximum dielectric constant (K_{max}) with firing temperature in $Pb_{0.9}Ba_{0.1}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (SZ-1) specimen.

유전성을 나타내는 구간)에서 $1/K$ 과 $(T - T_c)^2$ 의 관계를 그래프로 도시하여 그 기울기로부터 구하였다²²⁾. K_{max} 와 δ 의 변화는 서로 반대되는 경향을 나타냄으로써 식(1)의 관계를 잘 만족하고 있다. 이러한 결과는 PMN-PT계에서 유전상수의 감소에 따라 δ 가 증가한다는 보고와 일치하

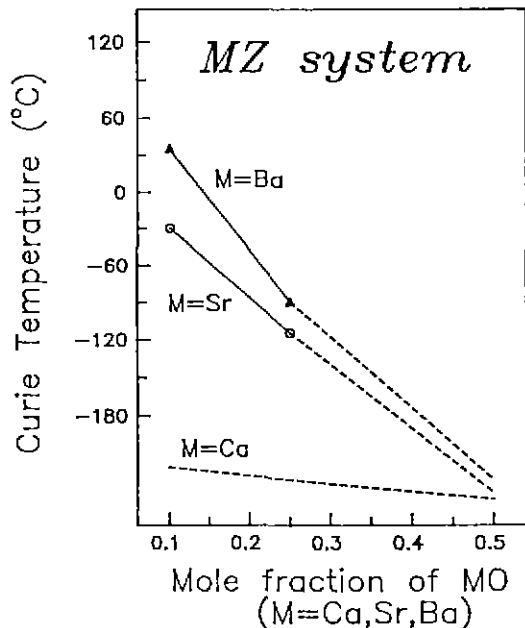


Fig. 8. Variations of Curie temperature with mole fraction of MO (M=Ca, Sr, Ba) in $Pb_{1-x}M_x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (MZ) system.

며^{2,9}, PZN-BT계에서 BT를 60 mol%까지 첨가함에 따라 유전상수의 최대값이 2400 정도로 감소하며 그때 δ 값은 115 정도로 크게 증가된다는 결과⁷⁾와도 유사한 경향을 보였다.

Fig. 8은 최소소결밀도를 갖는 시료에서 첨가량 x 에 따른 T_c 변화를 나타내었다. 그림에서 파선으로 표시된 부분은 본 실험의 온도 변화 조건에서 상당히 완만하게 나타난 유전율의 온도의존성 곡선에서 구한 것이다. x 가 증가함에 따라 T_c 가 감소하는 경향을 나타내었다. ABO_3 perovskite 화합물의 T_c 는 A-O 공유결합 에너지와 이온반경에 영향을 받는다. 공유결합 에너지가 클수록 T_c 는 낮아지는데, 이는 공유결합 에너지가 크면 그만큼 격자 변형이 발생하기 어렵기 때문이다²⁴⁾. perovskite $ATiO_3$ 의 A-O 이온결합거리가 거의 일정하다고 가정한다면, Pb^{2+} 이온과 산소 사이의 공유결합에너지(E_{Pb-O})는 약 85 kJ/mol인데 비해서 E_{Ca-O} , E_{Sr-O} 및 E_{Ba-O} 은 각각 128, 131 및 114 kJ/mol이다¹⁹⁾. 따라서 첨가량이 증가함에 따라 T_c 가 저온으로 이동하는 것은 공유결합 에너지의 증가에 기인한 것으로 추측할 수 있다.

Fig. 9는 1125°C에서 소결한 SZ-1과 BZ-1 시편의 온도에 따른 정전용량의 변화(capacitance change)를 식(2)에 의하여 계산한 결과를 나타낸 것이다.

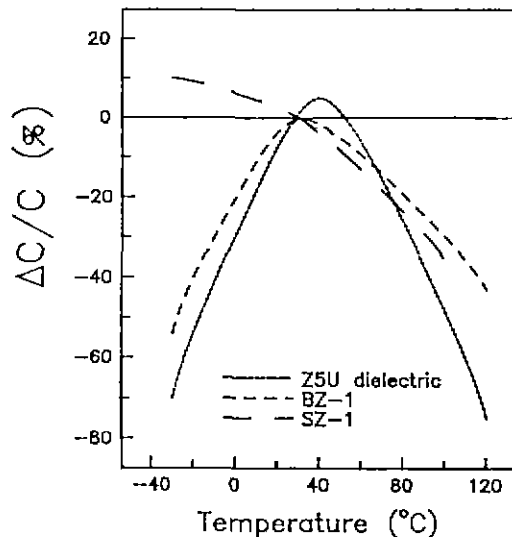


Fig. 9. Capacitance change ($\Delta C/C$) with temperature for $Pb_{0.9}Ba_{0.1}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (SZ-1) and $Pb_{0.9}Ba_{0.1}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BZ-1) specimen.

$$\frac{\Delta C}{C} (\%) = \frac{C_1 - C_{25c}}{C_{25c}} \times 100 \quad (2)$$

여기서 C_{25c} 는 25°C에서 정전용량 값이며 C_T 는 각 측정온도의 정전용량 값이다. SZ-1 시편은 Z5U 유전체 규격한계²⁵⁾에서 약간 벗어나지만 BZ-1 시편은 내에 있어 고유전율 세라믹 캐패시터로 응용 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

일반적인 고상반응법 및 columbite 방법으로 합성이 불가능한 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 에 Pb-자리만을 알카리 토류 원소(Ca, Sr, Ba)로 치환시켰을 때 첨가량 및 소결온도에 따른 결정구조 및 소결성의 변화에 대해서 관찰하였다. 이 결과를 치환에 따른 허용인자와 전기 음성도차의 변화 그리고 A-O 이온간의 공유결합 에너지를 열역학적인 인자로서 비교 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Pb-자리에 Ca, Sr 및 Ba를 첨가시킨 결과, Ca를 제외하고 Sr과 Ba는 25 mol% 이상 첨가할 경우 90% 이상의 perovskite 상을 얻을 수 있었다.
2. perovskite 상의 안정성을 알아보기 위하여 허용인자와 전기음성도차를 조사한 결과 Ca와 Sr 첨가시 허용인자는 감소하고 전기음성도차는 증가하였으며, Ba 첨가시 허용인자와 전기음성도차 모두 증가함이 확인되

었다.

3. 유전성은 pyrochlore 상의 존재량 뿐만 아니라 첨가된 이온의 밀도, 반경 및 원자량과 미세구조 등에 복합적으로 영향을 받으며, 본 실험결과 최대유전상수는 $Pb_{0.9}Sr_{0.1}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 및 $Pb_{0.9}Ba_{0.1}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 조성에서 각각 3200, 9200이며, Ca이 첨가된 조성인 경우 200 이하였다.

감사의 글

본 연구는 '94년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Y. Yokomizo, T. Takahashi and S. Nomura, "Ferroelectric Properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**(5), 1278-84 (1970).
2. S. Nomura, T. Takahashi and Y. Yokomizo, "Ferroelectric Properties in the $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ System," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **27**, 262 (1969).
3. V.A. Bokov and I.E. Myl'nikova, "Electrical and Optical Properties of Single Crystals of Ferroelectrics with a Diffused Phase Transition," *Sov Phys. Solid State* (Engl. Transl.), **3**(3), 613-23 (1961)
4. J. Kuwata, K. Uchino and S. Nomura, "Diffuse Phase Transitions in Lead Zinc Niobate," *Ferroelectrics*, **22**, 863-67 (1979).
5. S. Nomura and J. Kuwata, "Electrostriction in $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$," *Mater. Res. Bull.*, **14**(6), 769-74 (1979).
6. S. Nomura, H. Arima and F. Kojima, "Quadratic Electro-optic Effect in the System $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12**(4), 531-35 (1973).
7. Y. Matsuo, H. Sasaki, S. Hayakawa, F. Kanamaru and M. Koizumi, "High-Pressure Synthesis of Perovskite-Type $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$," *J Am Ceram Soc.*, **52**(9), 516-17 (1969).
8. S. Nomura, and H. Arima, "Dielectric and Piezoelectric Properties in the Ternary System of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**(3), 358 (1972).
9. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-50 (1982)
10. T.R. Gururaja, A. Safari and A. Hallyal, "Preparation of Perovskite PZN-PT Ceramic Powder near the Morphotropic Phase Boundary," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(12), 1601-03 (1986).
11. H.M. Jang, S.H. Oh and J.H. Moon, "Thermodynamic Stability and Mechanisms of Formation and Decomposition of Perovskite $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Prepared by the PbO Flux Method," *J Am Ceram. Soc.*, **75**(1), 82-88 (1992).
12. J.M. Longo, P.M. Raccach and J.B. Goodenough, " $Pb_2M_2O_{7-x}$, (M=Ru, Ir, Re)-Preparation and Properties of Oxygen Deficient Pyrochlore," *Mater. Res. Bull.*, **4**, 191-202 (1969).
13. K. Igarashi, K. Koumoto and H. Yanagida, "Curie Point of Perovskite-type Oxides Containing Bivalent Ions of the 4th Period in the B-site," *J. Mat. Sci.*, **23**, 2517-20 (1988).
14. A. Hallyal, U. Kumar, R.E. Newnham and L.E. Cross, "Stabilization of Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $BaTiO_3$ System," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 671-76 (1987).
15. V.M. Goldschmidt Skrifter, *Norske Videnskaps-Akad Oslo, I: Matemat. Naturud. Klasse, No. 2*, 1926.
16. T.R. Shrout and A. Hallyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 704-11 (1987).
17. L. Pauling, "The Nature of Chemical Bonds," Cornell University, New York, 1960.
18. H.C. Ling, M.F. Yan and W.W. Rhodes, "Lead Zinc Niobate Pyrochlore; Structure and Dielectric Properties," *J. Mat. Sci.*, **24**, 541-48 (1989).
19. M. Halmu, G. Desgardin and B. Raveau, *Advanced Ceram Mater.*, **3**(1), 32 (1988)
20. C.G.F. Stenger, F.L. Scholten and A.J. Burggraaf, "Ordering and Diffuse Phase Transition in $Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ Ceramics," *Solid State Commun.*, **32**, 989 (1979).
21. K. Uchino, S. Nomura, L.E. Cross, S.J. Jang and R.E. Newnham, "Electrostrictive Effect in Lead Magnesium Niobate Single Crystals," *J. Appl. Phys.*, **51**(2), 1142 (1980).
22. S.M. Pilgrim, A.E. Sutherland and S.R. Winzer, "Diffuseness as a Useful Parameter for Relaxor Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(10), 3122-25 (1990).
23. S.L. Swartz, G.O. Dayton and D.K. Laubscher, "Low Temperature Fired Lead Magnesium Niobate," Proc. 6th IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectrics, 153 (1986).
24. W.A. Harrison and J.C. Phillips, "Angular Forces in Tetrahedral Solids," *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 410-11 (1974).
25. J.M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors," Gordon and Beach Science Publishers (1985)