

## Nd, La, K, Na이 치환된 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 세라믹의 구조 및 유전 성질에 관한 연구

권숙화 · 박휴범 · 김 정\* · 홍영식 · 김시중

고려대학교 화학과

\*서남대학교 화학과

(1995년 2월 22일 접수)

### Structural and Dielectric Properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics Substituted by Nd, La, K and Na

Sook-Hwa Kweon, Hyu-Bum Park, Jeong Kim\*, Young-Sik Hong and Si-Joong Kim

Dept. of Chemistry, Korea Univ.

\*Dept. of Chemistry, Seonam Univ.

(Received February 22, 1995)

#### 요 약

A자리를  $Nd^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  이온으로 0~50 at.% 치환한  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  세라믹의 구조와 유전 특성에 관하여 연구하였다. 3가 양이온으로 치환된 복합 산화물에서는 치환량의 증가에 따라 B자리 양이온인  $Mg^{2+}$ ,  $Nb^{5+}$ 의 1:1 규칙화가 증가하는 현상이 관찰되었으나 1가 양이온으로 치환된 경우에는 규칙화 현상이 나타나지 않았다. 이러한 규칙화 현상을 치환된 A, B자리 이온의 크기와 전하 그리고 산소 빈자리 형성으로 설명하였다. A자리 이온의 치환량이 증가할 때 유전 상수의 최대 값은 급격히 감소하였고 상전이 봉우리는 더 넓게 확산되었다. 상전이 온도는 A-O 결합 및 B-O 결합의 공유 결합성과 상관 관계가 있음을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

The structural and dielectric properties of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  ceramics substituted by  $Nd^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $K^+$  and  $Na^+$  were studied over 0~50 at.% substituent content. The 1:1 ordering behavior of  $Mg^{2+}$  and  $Nb^{5+}$  ions in the B site sublattice was observed in  $Nd^{3+}$ - and  $La^{3+}$ -modified compounds. The degree of ordering was increased with  $Nd^{3+}$ ,  $La^{3+}$  content in the compounds. But  $K^+$ - or  $Na^+$ -modified compounds did not exhibit the ordering behavior. This was explained by charge and size effect of A and B site cations and oxygen vacancies. As the mole fractions of substituent increased, the maximum values of dielectric constants were rapidly decreased and the phase transitions were broadened. Phase transition temperature was correlated with the covalency of A-O and B-O bonding.

**Key words:**  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , Perovskite, 1:1 ordering

#### 1. 서 론

$ABO_3$  페로브스카이트 구조를 갖는  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (이후 PMN이라 부른다) 세라믹은 높은 유전 상수(> 15,000)를 나타내는 강유전성 물질로 알려져 있으며, 낮은 온도(<1100°C)에서의 소결이 가능하다. PMN의 유전 재료, 압전 재료 등의 응용성<sup>1,2)</sup>을 향상시키기 위해 합성 방법<sup>3,4)</sup> 및 A, B자리 이온 치환<sup>5,6)</sup>에 따른 구조 및 물성 변화 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

PMN과 같이 B자리를 차지하는 이온이 두 종류인 A ( $B'B''$ ) $O_3$  계 복합 산화물은 A, B자리 이온의 성질과 조성에 따라 ( $B'B''$ ) 이온들이 다양한 규칙화 현상을 보인다. 예를 들면  $Sr(Cr_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ,  $Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  등은 1:1 규칙 배열 구조<sup>7)</sup>,  $Sr(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Gd_{1/3}W_{2/3})O_3$  등은 1:2 규칙 배열 구조를 형성하지만  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Sr(Co_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  등은 규칙 배열 구조를 형성하지 않는다고 보고<sup>8)</sup>되어 있다.

Cross 등<sup>9)</sup>은 규칙화 현상을 설명하기 위하여  $Pb(Sc_{1/2}$

Ta<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>, Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 복합 산화물에서 열처리 조건의 변화에 따른 페로브스카이트 구조 변화를 연구하여 규칙화 현상을 A자리 이온의 크기 효과와 B자리 이온들의 크기 및 전하 차이로 설명하였다. 또한, PMN-Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 고용체를 형성할 때 Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 양이 많아질 때 규칙화 현상이 증가한다고 보고<sup>10)</sup>하였다.

Husson 등<sup>11)</sup>은 HRTEM(high resolution transmission electron spectroscopy)을 이용하여 PMN이 2~5 nm 크기의 규칙화된 영역을 가짐을 관찰하였고 라만 분광법을 이용하여 온도의 변화에 따른 규칙화 현상을 연구하였다. 한편, Chen<sup>12)</sup> 등은 La<sup>3+</sup> 이온이 PMN 격자의 A자리로 치환될 때 B자리 이온의 1:1 규칙 배열의 정도가 증가하여 100 nm 정도 크기의 규칙화된 영역과 (h+1/2, k+1/2, l+1/2) 면의 회절에 의한 초격자선이 나타남을 확인하였고 이러한 규칙화 현상을 A자리에 치환된 La<sup>3+</sup>의 높은 원자수에 의한 것으로 설명하였다. 그러나 Pb<sup>2+</sup> 이온보다 낮은 원자수를 갖는 1가 양이온의 치환에 관하여서는 아직까지 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 PMN의 A자리 Pb<sup>2+</sup> 이온을 높은 원자수를 갖는 Nd<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> 및 낮은 원자수를 갖는 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> 이온으로 치환(이후 각각 PNdMN, PLaMN, PKMN, PNaMN이라 부른다)시켰을 때 B자리 이온의 규칙화 현상에 관하여 연구하였다. 또한 조성 변화에 따른 유전 특성의 변화를 조사하여 상전이의 확산 현상과 상전이 온도(T<sub>c</sub>)의 변화에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험

출발물질로는 Aldrich 사의 PbO, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Junsei 사의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 덕산사의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 분말(순도 99% 이상)을 사용하였다. pyrochlore 상의 형성을 억제하기 위하여 2 at.% 과량의 MgO를 첨가하여 Columbite 전하소법<sup>13)</sup>으로 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>을 합성하였다.

1000°C에서 합성한 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 분말과 PbO, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 이용하여 A자리 이온의 몰분율(x)이 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50인 Pb<sub>1-x</sub>(La,Nd)<sub>x</sub>(Mg<sub>(1+x)/3</sub>Nb<sub>(2-x)/3</sub>)O<sub>3</sub>, Pb<sub>1-x</sub>(K,Na)<sub>x</sub>(Mg<sub>(1+x)/3</sub>Nb<sub>(2-x)/3</sub>)O<sub>3-x</sub>의 조성에 따라 칭량하였다. PbO의 휘발을 보상하기 위하여 PbO를 2 at.% 과량으로 첨가한 후 에탄올을 분산매로 하여 14시간 동안 볼밀 방법으로 혼합하고 850°C에서 3시간 하소하였다.

하소된 분말을 분쇄하여 결합제로 2 wt.% PVA(polyvinyl alcohol, # 205)를 혼합하여 건조시킨 후 분쇄하여 약 1200 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 원판형 시편을 준비하였다.

시편 소결 과정에서 PbO의 휘발로 인한 조성 변화를 최소화하기 위해 동일 조성의 분말로 시편을 덮은 상태로 PNdMN, PLaMN은 1250°C에서 2시간 30분 그리고 PKMN, PNaMN은 1200°C에서 3시간 동안 소결하였다.

생성된 상을 확인하고 구조 및 결합성의 변화를 조사하기 위해 XRD(Rigaku사 D-MAX III-b), IR(Mattson사 Galaxy FT-IR 2020), 라만(JASCO R300 laser Raman)분광법으로 측정하였다. 정전 용량의 측정은 소결된 시편의 양쪽면에 은전극을 부착한 후 LCR 미터(Kokuyo 사 KC-536)로 1 kHz의 주파수에서 측정하였다. 측정시 -180~20°C 범위에서는 액체 질소를 이용하여, 20~150°C 범위에서는 실리콘 오일내에서 온도를 증가시키면서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. PAMN의 X선 회절분석

Nd<sup>3+</sup> 이온이 A자리로 치환될 때 일어나는 규칙화 현상을 알아보기 위하여 PNdMN의 XRD 패턴을 측정

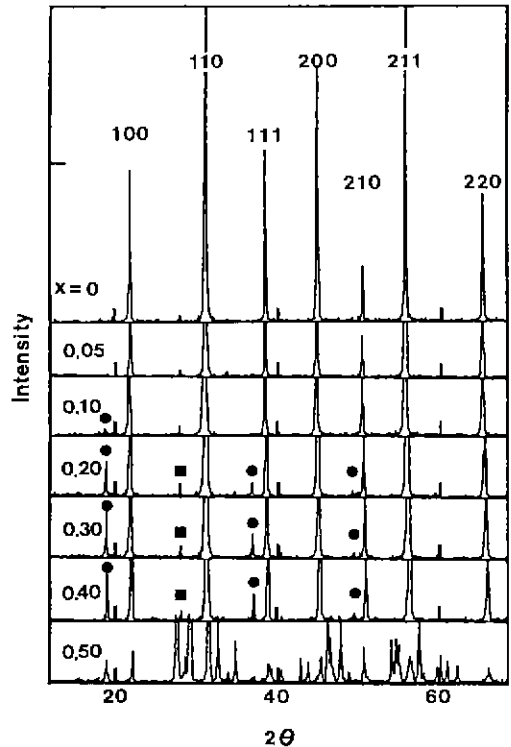


Fig. 1. XRD patterns of Pb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>(Mg<sub>(1+x)/3</sub>Nb<sub>(2-x)/3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. (●: superlattice lines, ■: pyrochlore phases)

Table 1. Lattice Parameters (a) of PAMN

mole fraction	PNdMN	PLaMN	PKMN	PNaMN
x=0	4.046 Å			
5	4.038	4.043	4.042	4.041
10	4.035	4.034	4.044	4.039
20	4.023	4.029	4.040	4.026
30	4.012	4.020	4.037	4.015
40	3.996	4.002	4.039	4.003
50			4.033	3.988

하였고 Fig. 1에 나타내었다. 계산된 PMN의 격자 상수는  $a=4.046 \text{ \AA}$ 이었고 페로브스카이트 구조가 형성된 모든 조성에서 입방정 구조를 나타내었다.  $Nd^{3+}$  이온의 몰분율(x)이 증가함에 따라 PNdMN의 격자상수는 선형적 감소를 보였다(Table 1). 이것은 Vegard 법칙에 일치하는 결과로  $Nd^{3+}$  이온들이 PMN의 A자리에 분포하고 있음을 의미한다.

$Nd^{3+}$  이온의 분율이 10 at.%(x=0.10)일 때 규칙화에 의한 초격자선이  $2\theta=19.09^\circ(111\text{면}), 37.03^\circ(311\text{면})$ 에서 나타나며 분율이 증가할 때 초격자선의 세기는 점점 증가한다. 즉, 이것은 A자리에 이온 반경이 작은 이온으로 치환될 때  $Mg^{2+}, Nb^{5+}$  이온이 차지할 수 있는 B 자리 여유 공간이 작아져 규칙화되는 것이 무질서하게 존재하는 것보다 안정하게 되며, A자리 이온의 전하가 클수록 규칙화를 증가시킨다는 것과 일치하는 결과이다<sup>8)</sup>. 또한  $Nd^{3+}$  이온이 치환될 때 전하 보상을 위해  $Mg^{2+}$  이온의 양을 증가시키고  $Nb^{5+}$  이온의 양을 감소시켜 B자리에서  $Mg^{2+}$ 와  $Nb^{5+}$  이온의 비가 1:1에 가깝게 되므로 1:1 규칙화가 쉬워지게 되는 것으로 설명할 수 있다.  $Nd^{3+}$  이온을 50 at.% 치환시켰을 때는 페로브스카이트 외에 다른 상이 생겼다.

Fig. 2는  $Pb^{2+}$  이온을  $A^{n+}$  이온으로 20 at.% 치환시켰을 때 PAMN의 XRD 패턴의 변화를 나타낸 것이다. PAMN 격자 상수는 대체로 치환된  $A^{n+}$  이온 반경의 순서<sup>14)</sup>  $K^+(1.38 \text{ \AA}) > La^{3+}(1.032 \text{ \AA}) > Na^+(1.02 \text{ \AA}) > Nd^{3+}(0.983 \text{ \AA})$ 와 일치하는 PKMN(4.040 Å) > PLaMN(4.029 Å) > PNaMN(4.026 Å) > PNdMN(4.023 Å)의 경향을 나타냈다.

PLaMN의 XRD 패턴도 PNdMN과 동일하게  $2\theta=19.06^\circ, 36.97^\circ$ 에서 각각 초격자선이 나타났고, 이는  $Lin^{5+}$  등이 PLaMN 계에 대해 보고한 것과 일치하는 결과이다. 그러나 PNaMN은 PLaMN보다 격자 상수가 더 작음에도

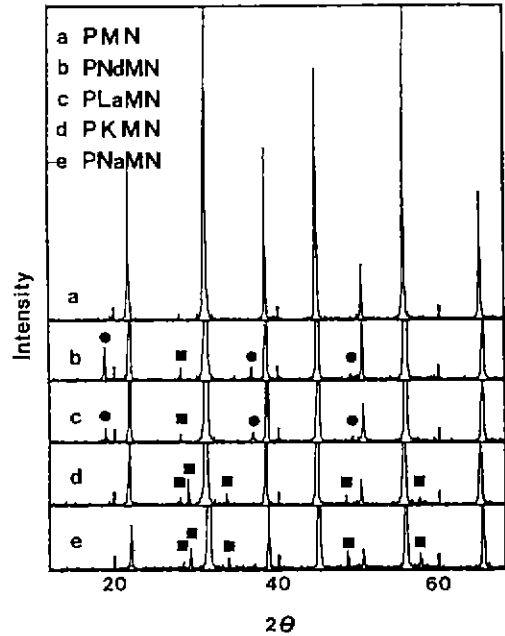


Fig. 2. XRD patterns for PAMN substituted by 20 at.%  $A^{n+}$  ions. (●: superlattice lines, ■: pyrochlore phases)

규칙화가 일어나지 않았다. 3가 양이온이 치환될 때는 조성식  $Pb_{1-x}Nd_x(Mg_{(1-x)/3}Nb_{(2-x)/3})O_3$ 을 유지하면서 치환량이 증가함에 따라 격자상수는 감소하기 때문에 B자리 여유 공간이 작아져 규칙화가 증가한다. 그러나, 1가 양이온이 치환될 때에는 전하 균형을 고려해 보면 실제 조성식이  $Pb_{1-x}Na_x(Mg_{(1-x)/3}Nb_{(2-x)/3})O_{3-x}$ 로 되고 산소 이온의 양은 x 만큼 감소하여 산소 빈자리를 갖는 페로브스카이트 구조가 형성될 것으로 추측된다. 따라서 격자상수는 감소하지만 실제로는 B자리 이온이 차지할 수 있는 여유 공간이 커지기 때문에 규칙화 현상이 나타나지 않는 것으로 설명할 수 있다. 모든 경우 페로브스카이트 상 외에 Pb 계 복합 산화물에서 안정한 상으로 알려진 Pb-Nb 계 pyrochlore 상이 일부 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 3가 양이온이 치환될 경우는  $Pb_2Nb_2O_7$ 의 pyrochlore 상이 주로 형성되며 1가 양이온이 치환될 때에는  $Pb_2Nb_2O_7, Pb_3Nb_2O_8$  그리고  $Pb_3Nb_4O_{13}$  등의 pyrochlore 상이 형성되었다.

### 3.2. B-O 결합성의 변화

$Nd^{3+}$  이온으로 치환시 페로브스카이트 격자 내에 있는 이온들 간의 결합력과 B자리 팔면체( $BO_6$ )의 구조 변화를 알아보기 위하여 각 조성에 대한 PNdMN의 라만 스펙

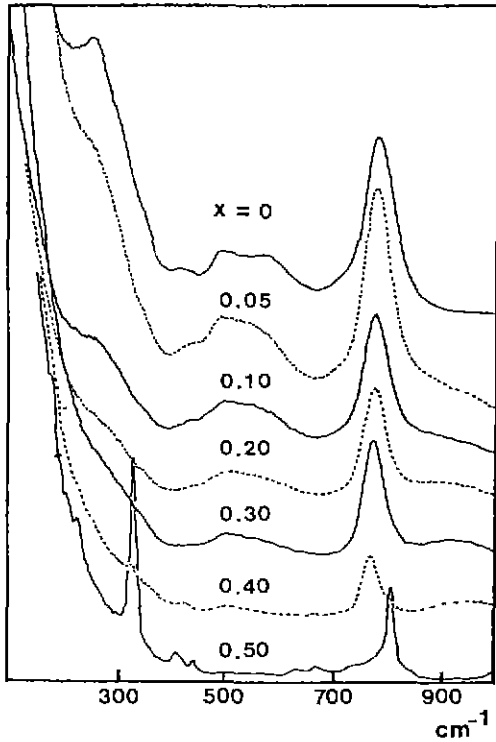


Fig. 3. Raman spectra of  $Pb_{1-x}Nd_x(Mg_{(1+y)/3}Nb_{(2-x)/3})O_3$  ceramics.

트럼을 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다.  $Nd^{3+}$  이온의 분율이 증가함에 따라  $505, 570\text{ cm}^{-1}$ 의 산란 세기가  $780\text{ cm}^{-1}$ 의 산란 세기에 비해 상대적으로 약해지고 있으며,  $420\text{ cm}^{-1}$ 의 산란 세기가 약해지고 있음을 보여 준다.

Blasse 등<sup>15)</sup>은  $ABO_3$  페로브스카이트 구조에서 A자리 이온은 배위수가 12이고 이온반경이 크며 전하가 작아 A-O 결합이 약한 반면 B자리 이온은 배위수가 6이며 전하가 크고 이온 반경이 작아 강한 결합을 하고 있어,  $BO_6$  팔면체를 격자 내에 있는 하나의 분자 단위로 가정하여  $BO_6$  팔면체의 결합과 대칭 현상을 연구하였다. 군론에 의하면 정팔면체에는 15개의 기준 진동 방식들이 있으며, 그중  $A_{1g}, E_g, T_{2g}$ 가 라만 스펙트럼에서 나타나며, 두 개의  $T_{1u}$ 가 적외선 스펙트럼에서 나타난다.

Husson 등<sup>6)</sup>은 PMN에 대한 라만 분광법 연구에서 규칙화가 일어났을 때와 무질서하게 있을 때에 대해  $BO_6$  팔면체의 B 이온이 어떤 B' 이온과 산소를 공유하고 있는가에 따른 B-O-B' 배열들의 수를 통계적으로 고려하여 온도 변화에 따른 규칙화 현상을 설명하였다. 즉, B자리의 1:1 규칙화가 증가할 때 Mg-O-Nb 배열의 수는 증가하고 Nb-O-Nb와 Mg-O-Mg(각각 (1), (2), (3)번 배

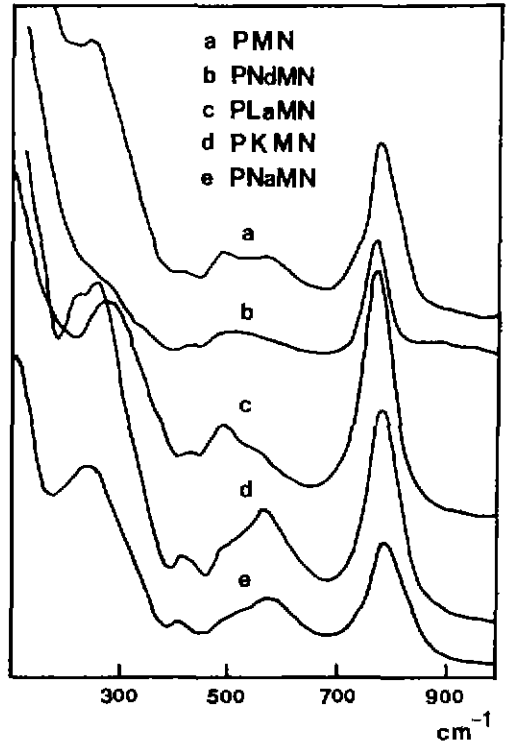


Fig. 4. Raman spectra of PAMN substituted by 20 at.%  $A^{n+}$  ions.

열이라 한다) 배열의 수는 감소하게 된다. 이때 B자리 이온인  $Nb^{5+}(0.64\text{ \AA})$ 의 이온 반경은  $Mg^{2+}(0.72\text{ \AA})$ 보다 작고 전하가 크기 때문에 Nb-O 신축진동에 의한 띠가 Mg-O보다 높은 에너지에서 나타난다. 따라서 (1)번 Nb-O-Mg 배열에 의한 신축진동 봉우리는  $780\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나며, (2)번 결합은  $Nb^{5+}$  이온이  $NbO_6$  정팔면체의 중심에 있지 않고 한쪽으로 치우쳐 있는 극성 결합<sup>11)</sup>을 형성하기 때문에  $600\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 에서 두개의 봉우리가 나타나고, (3)번 결합에 의해  $435\text{ cm}^{-1}$ 에서 봉우리가 나타난다. 따라서 규칙화 현상이 증가할 때 (1)/(2)의 세기비가 증가한다고 보고하였다.

이 결과에 의하면 PNdMN에서  $Nd^{3+}$  이온의 분율을 증가시킬 때 봉우리의 세기 비의 변화를 규칙화 정도의 변화로 설명할 수 있다. 즉 규칙화가 증가하면 Nb-O-Nb, Mg-O-Mg 배열 수가 감소하고 Nb-O-Mg 배열 수는 증가하므로  $600\sim 500\text{ cm}^{-1}$  신축진동의 봉우리 세기가 감소하고  $780\text{ cm}^{-1}$  봉우리는 증가하게 된다.  $Pb^{2+}$  이온을  $A^{n+}$  이온으로 20 at.% 치환시 PAMN의 라만 스펙트럼의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 규칙화 현상과 일치하는 결과로 PNdMN, PLaMN은 (1)/(2) 봉우리 세기 비가

증가한 반면 PKMN, PNaMN에서는 PMN에 부분적으로 존재하던 B자리의 1:1 규칙화<sup>14</sup>가 감소하기 때문에 (1)/(2) 봉우리 세기비가 감소함을 알 수 있었다.

$A^{n+}$  이온의 분율이 증가할 때 PNdMN과 PLaMN 경우는 극성 Nb-O 결합에 의한 신축진동 봉우리가  $505\text{ cm}^{-1}$  부근에서 강해지며, PKMN과 PNaMN의 경우는  $580\text{ cm}^{-1}$  부근에서 강해진다. 즉 A자리 이온의 전하가 Nb-O 신축 진동에 영향을 주는 것을 알 수 있다.  $Pb^{2+}$  이온 자리에 3가 양이온이 치환될 때가 1가 양이온이 치환될 때보다 A-O 결합이 강해지며 B-O 결합은 약해지게 된다. 따라서 3가 양이온 치환시는 Nb-O 결합의 신축 진동파가 낮은 에너지 영역인  $505\text{ cm}^{-1}$ 의 봉우리가 강해지는 반면, 1가 양이온 치환시에는 높은 에너지 영역인  $580\text{ cm}^{-1}$ 의 봉우리가 강해지는 것으로 추측된다. 그러나 이 현상에 대한 명확한 설명을 위해서는 더 많은 연구가 필요하다.

적외선 스펙트럼에서는 다양한 B-O 결합의 존재로  $500\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 에서 넓은 띠가 나타났으며, 대체적으로 3가 양이온의 분율이 증가할 때 띠의 폭이 감소하고 1가 양이온의 분율이 증가할 때는 띠의 폭이 넓어짐을 알 수 있었다.

### 3.3. 유전 특성 및 확산 상전이 현상

Fig. 5는  $Nd^{3+}$  이온의 분율이 증가할 때 규칙화의 정도가 확산 상전이에 미치는 영향을 알아보기 위해 PN-dMN에 대해 유전상수를 측정된 결과이다. 분율이 증가할수록 상전이 온도( $T_c$ )는 낮아지며 유전상수의 봉우리가 점점 완만해지는 현상을 관찰할 수 있다. 다른  $A^{n+}$  이온에 대해서도 분율이 증가할수록 유전상수의 봉우리가 낮아지며 확산되는 현상을 관찰할 수 있었다. Fig. 6은  $A^{n+}$  이온이 10 at.% 치환된 PAMN의 유전상수를 측정된 결과이다. PAMN의 모든 조성에 대한 유전상수와 상전이 온도의 변화에 대한 결과를 Table 2에 나타내었다.

유전상수의 감소는 Halmi 등<sup>16</sup>의 이론에 의해 설명할 수 있다. 그들은 Pb계 복합 산화물의 강유전성은  $Pb^{2+}$  이온의  $6s^2$  고립 전자쌍의 전자 분포에 기인하며 만약 다른 이온으로 치환되거나 결합되면 유전 특성이 저하된다고 하였으며, 측정된 결과와 잘 일치하였다.

$A^{n+}$  이온의 분율이 증가할 때 상전이 온도는 감소하였다. Igarashi 등<sup>17</sup>은  $ATiO_3$ , 페로브스카이트 구조에서 A-O 결합의 공유 결합에너지와 상전이 온도의 상관 관계에 관해 연구하였으며 A-O 결합의 공유 결합에너지가 작을수록 높은 상전이 온도를 가진다고 보고하였다. 본

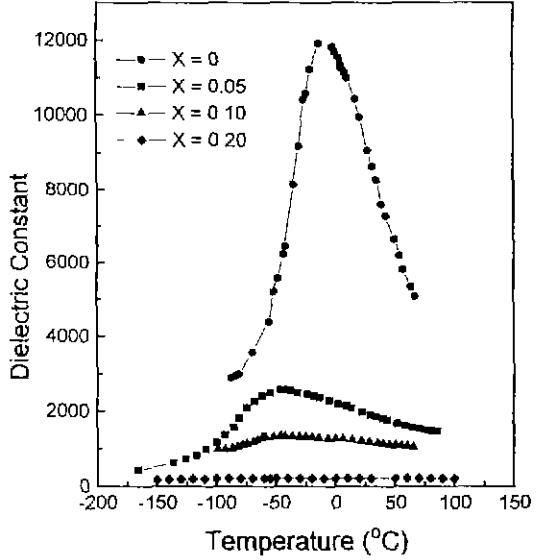


Fig. 5. Dielectric constants of  $Pb_{1-x}Nd_x(Mg_{(1-x)/3}Nb_{(2-x)/3})O_3$  ceramics.

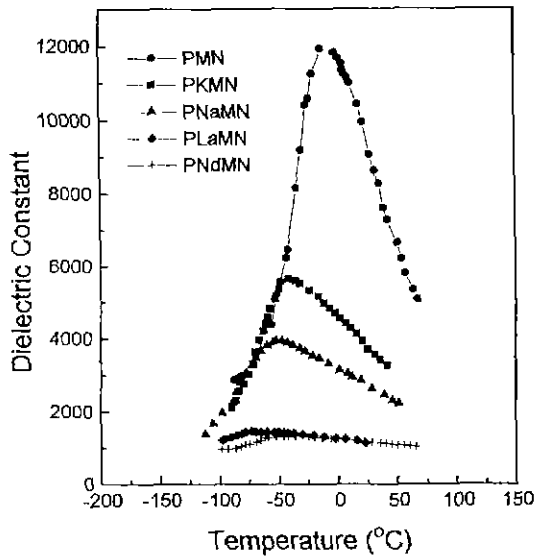
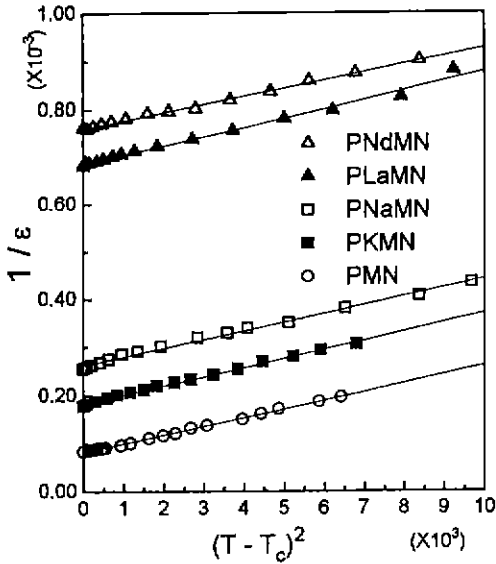


Fig. 6. Dielectric constants of PAMN substituted by 10 at.%  $A^{n+}$  ions.

연구에서는 A자리 양이온의 치환량이 10 at.%일 때 Igarashi 등이 제안한 식<sup>17</sup>에 따라 PAMN에서 A-O 결합의 공유 결합에너지를 구해보면 PLaMN( $93.5\text{ kJ/mol}$ ) > PN-dMN( $90.2\text{ kJ/mol}$ ) > PKMN( $86.2\text{ kJ/mol}$ ) > PNaMN( $85.9\text{ kJ/mol}$ ) 순서이다. 관찰된 상전이 온도(Table 1)는 대체로 A-O 결합의 공유 결합에너지에 역순임을 알 수 있었다.

**Table 2.** Maximum Dielectric Constants and Phase Transition Temperatures ( $T_c$ ) of PAMN

mole fraction	PNdMN		PLaMN		PKMN		PNaMN	
	$\epsilon_{max}$	$T_c$	$\epsilon_{max}$	$T_c$	$\epsilon_{max}$	$T_c$	$\epsilon_{max}$	$T_c$
x=0	11930	-13						
5	2550	-44	3760	-59	6790	-31	8060	-31
10	1310	-55	1470	-74	5630	-42	3980	-46
20					3550	-56	2990	-76
30					2290	-84	1850	-87

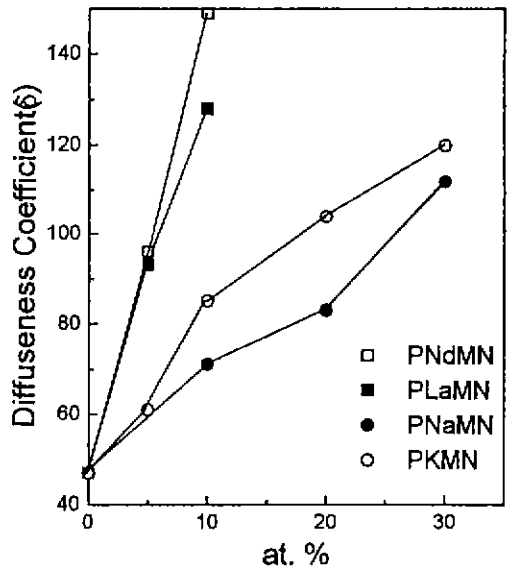


**Fig. 7.**  $1/\epsilon$  vs.  $(T - T_c)^2$  for PAMN substituted by 10 at.%  $A^{3+}$  ions.

따라서 본 연구의 PAMN계에서도 위의 상관관계가 있음을 확인하였다. 3가 양이온의 분율이 20 at.% 이상일 때 그리고 1가 양이온의 분율이 40 at.% 이상될 때는 유전 상수의 감소로 인하여 상전이 온도를 정확히 관찰할 수 없었다.

Fig. 7은 확산 계수를 구하기 위하여 10 at.% 치환된 PAMN에 대하여  $1/\epsilon$ 과  $(T - T_c)^2$ 의 관계를 도기한 것이다. 확산 계수는 Kirillov 등<sup>18)</sup>이 보고한 내용을 근거로 하여 일반적인 강유전체에서 보여지는 Curie-Weiss 법칙이 아닌 조성의 요동(compositional fluctuation)에 의해 나타나는 평균 큐리 온도의 분포를 Gaussian 법칙에 따라 유도한  $1/\epsilon = 1/\epsilon_m + (T - T_c)^2 / 2\epsilon_m \delta_2$  식으로부터 구하였다. 각 조성의 그래프 기울기로부터 계산된 확산 계수( $\delta$ )의 변화를 Fig. 8에 보였다.

Fig. 8을 보면 전형적인 relaxor로써 확산 상전이를 나타내는 PMN이  $A^{3+}$  이온으로 치환되었을 때의 확산



**Fig. 8.** Diffuseness Coefficients vs. at.% of  $A^{3+}$  ions.

계수가 증가하는 현상을 볼 수 있다.  $A^{3+}$  이온의 분율이 증가할수록 A자리의 조성의 요동의 생김에 따라 확산 계수는 증가할 것으로 기대된다. 또한 3가 양이온이 치환된 경우에는 B자리의 규칙화가 일어나지만 확산 계수의 증가가 1가 양이온의 것보다 훨씬 크다. 이것은 B자리 이온의 조성이 1:1인 경우와 달리 1:2의 조성을 갖는 PMN은 규칙화가 일어날 때  $-Mg-O-Nb-O-Mg-O-Nb-$ 의 1:1 규칙화를 갖는 영역과 Nb-rich 한 영역이 공존<sup>11,19)</sup>하게 되어 조성의 요동이 더 커지기 때문으로 설명할 수 있다.

#### 4. 결 론

1. PMN에서 A자리가 3가 양이온으로 치환될 때 B 자리 이온의 1:1 규칙화 현상이 나타났지만, 1가 양이온으로 치환시에는 규칙화가 일어나지 않았다.

2. A자리 치환에 따른 규칙화의 정도를 라만 스펙트럼에서 Nb-O-Mg 배열과 Nb-O-Nb 배열에 의한 봉우리의 세기비로 확인할 수 있었다.

3. 1가 양이온이 치환되는 경우보다 3가 양이온이 치환될 때 상전이의 확산이 더 크게 일어남을 확산 계수로 알 수 있었으며, A자리 치환량이 증가할 때 유전 상수와 상전이 온도는 감소하였다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 1993~1994년 '금속-산화물의 화학물성연구' 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze and L.E. Cross, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5), 311 (1984).
2. M.T. Lanagan, N. Yang, D.C. Dube and S.J. Jang, "Dielectric Behavior of the Relaxor PMN-PT Solid Solution System in the Microwave Region," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(3), 481 (1989).
3. J.P. Gura, "Comment in Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(3), C-86 (1985).
4. K.H. Yoon, Y.S. Cho, D.H. Lee and D.H. Kang, "Powder Characteristic of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  Prepared by Molten Salt Synthesis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(5), 1373 (1993).
5. L.J. Lin and T.B. Wu, "Ordering Behavior of Lead-Magnesium Niobate Ceramics with A-Site Substitution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5), 1253 (1990).
6. E. Husson, L. Abello and A. Morell, "Short-Range Order in  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  Ceramics by Raman Spectroscopy," *Mat. Res. Bull.*, **25**, 539 (1990).
7. G. Blasse, "New Compounds with Perovskite-like Structure," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 993 (1965).
8. F. Galasso, L. Katz and R. Ward, "Substitution in the Octahedrally Coordinated Cation on Positions in Compounds of the Perovskite Type," *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 820 (1959).
9. N. Setter and L.E. Cross, "The Contribution of Structural Disorder to Diffuse Phase Transitions in Ferroelectrics," *J. Mat. Sci.*, **15**, 2478 (1980).
10. A. Amin, R.E. Newnham, L.E. Cross and Nomura, "Ordering in PMN-PMW Solid Solution," *J. Sol. State Chem.*, **35**, 267 (1980).
11. E. Husson, M. Chubb and A. Morell, "Superstructure in  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  Ceramics Revealed by High Resolution Electron Microscopy," *Mat. Res. Bull.*, **23**, 357 (1988).
12. J. Chen, H.M. Chan and M.P. Harmer, "Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped PMN," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 593 (1989).
13. Y.S. Hong, H.B. Park, J. Kim, K. Kim and S.J. Kim, "Structural and Dielectric Properties of  $(1-x)Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3-xPbTiO_3$  Prepared by Precalcination Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(11), 891 (1993).
14. R.D. Shnnon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
15. G. Blasse and A.F. Corsmit, "Electronic and Vibrational Spectra of Ordered Perovskite," *J. Solid State Chem.*, **6**, 513 (1973).
16. M. Halmi, G. Desgardin and Raveau, "Improved Lead Perovskite Compounds (PFN-PFT) for Z5U Capacitor Application," *Advanced Ceram. Mater.*, **3**.
17. K. Igarashi, K. Koumoto and H. Yanagida, "Ferroelectric Curie Points at Perovskite-type Oxides," *J. Mat. Sci.*, **22**, 2818 (1987).
18. V.V. Kirillov and V.A. Isupov, "Relaxation Polarization of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - a Ferroelectric with Diffuse Phase Transition," *Ferroelectrics*, **5**, 3-9 (1973).
19. N. de Mathan, E. Husson, P. Gaucher and A. Morell, "Modification of the B-site Order of  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  Ceramics by Thermal Annealing or by La-doping," *Mat. Res. Bull.*, **25**, 427 (1990).