

## (1-y)Pb(Mg<sub>(1-x)/3</sub>Zn<sub>x/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-yBaTiO<sub>3</sub> 세라믹의 구조 및 유전 성질

홍영식 · 박휴범 · 김시중

고려대학교 화학과

(1995년 4월 15일 접수)

### Structural and Dielectric Properties of (1-y)Pb(Mg<sub>(1-x)/3</sub>Zn<sub>x/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-yBaTiO<sub>3</sub> Ceramics

Young-Sik Hong, Hyu-Bum Park and Si-Joong Kim

Dept. of Chem., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

(Received April 15, 1995)

#### 요 약

(1-y)Pb(Mg<sub>(1-x)/3</sub>Zn<sub>x/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-yBaTiO<sub>3</sub> ((1-y)PM<sub>1-x</sub>Z<sub>x</sub>N-yBT) 세라믹스계를 제조하여 x, y 양의 변화에 따른 페로브스카이트 상의 안정화 및 유전 특성에 관하여 연구하였다. (1-y)PM<sub>0.6</sub>Z<sub>0.4</sub>N-yBT 세라믹스계에서 y=0.02일 때 pyrochlore 상은 감소하였으며 유전 상수는 증가하였고 BT가 더 이상 첨가될 때 유전 상수는 감소하였다. (1-y)PM<sub>1-x</sub>Z<sub>x</sub>N-yBT 세라믹스계의 유전 성질은 pyrochlore 상보다는 BT의 유전 성질에 의해 더 큰 영향을 받았으며, BT의 양이 증가할 때 상전이는 확산되었으며 상전이 온도는 낮아졌다.

#### ABSTRACT

Dielectric properties and the stabilization of perovskite phase for the (1-y)Pb(Mg<sub>(1-x)/3</sub>Zn<sub>x/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-yBaTiO<sub>3</sub> ((1-y)PM<sub>1-x</sub>Z<sub>x</sub>N-yBT) ceramics have been investigated as a function of amount of x and y. In the (1-y)PM<sub>0.6</sub>Z<sub>0.4</sub>N-yBT ceramics, the amount of pyrochlore phase was decreased by the addition of 2 mol% BT and the dielectric constant was increased. However, the dielectric constant decreased with further addition of BT even though pyrochlore phase was decreased. Dielectric properties in (1-y)PM<sub>0.6</sub>Z<sub>0.4</sub>N-yBT ceramics were affected by the character of the BT rather than the amount of pyrochlore phase. The phase transitions were broadened and phase transition temperatures were lowered by the increase of BT contents.

**Key words:** Pb((Mg, Zn)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>, Dielectric property

#### 1. 서 론

1950년대말 Smolenskii<sup>1)</sup>에 의해 Pb-계 복합 산화물인 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(PMN)이 강유전성을 갖는다는 사실이 밝혀졌다. 이전의 BaTiO<sub>3</sub>(BT) 계 유전체는 소결 온도가 1300~1400°C 정도로 매우 높기 때문에 내부 전극 물질로 Pt, Pd와 같은 귀금속을 사용해야 한다는 단점이 있다. 그러나 PMN과 같은 Pb-계 강유전성 화합물들은 높은 유전상수와 작은 온도 계수를 가지며 낮은 온도(~1000°C)에서 소결이 가능하다. 따라서 전극 물질로써 값이 싼 Ag, Ni과 같은 금속을 사용할 수 있는 장점으로 인해 BT계 유전체를 대신하는 적층 유전체(MLCC)의 재료 및 최근에는 전왜 변곡 장치, 압전 재료로의 응용을 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

그러나 Pb-계 복합 산화물은 PbO의 높은 휘발성(m.p. = 888°C)으로 인해 Pb<sup>2+</sup>의 양을 조절하기 어려워 제형성이 부족하고, MgO의 반응성이 나빠 유전율이 낮은 pyrochlore 상이 페로브스카이트 상과 같이 형성된다는 단점이 있다. 따라서 이러한 pyrochlore 상의 형성을 억제하고 소결 온도를 낮추기 위한 연구로 columbite 전하소법<sup>2)</sup>, 과잉의 MgO 첨가<sup>3)</sup>, PbO 첨가<sup>4)</sup>, 이중 하소법<sup>5)</sup>, 용융염법<sup>6)</sup>, 졸-겔법<sup>7)</sup>과 같은 여러 가지의 합성 방법에 관한 연구가 진행되어 왔다.

PMN은 상온에서 임방정 페로브스카이트 구조를 가지며 약 -12°C 근처에서 강유전(능면정계)-상유전(일방정계) 상전이를 일으킨다. 그리고 유전 상수와 손실 계수가 주파수에 의존하는 대표적 relaxor형의 강유전체<sup>8)</sup>이다. Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(PZN)은 고상 반응법에 의해서

합성할 수 없고 hot-press<sup>8)</sup> 등으로 합성이 가능하며 140°C에서 상전이가 일어난다. 그리고 Halliyal<sup>9)</sup> 등은 PZN 등의 Pb-계 복합 산화물에 존재하는 pyrochlore 상이 BT, SrTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> 등의 첨가에 의해 효과적으로 제거될 수 있음을 보고<sup>9,10)</sup>한 적이 있다.

PMN-PZN의 고용체에 관한 연구는 상온 근처에서 확산 상전이(DPT)를 나타내는 유전 성질을 가질 수 있기 때문에 연구의 관심이 있으나 PZN의 양이 증가할 때 페로브스카이트 단일상이 잘 형성되지 않는다. 따라서 본 연구에서는 PMN-PZN 계의 안정화를 시키기 위하여 허용인자(t)가 1에 가까운 BT를 2 mol% 첨가시킨 0.98PM<sub>1-x</sub>Z<sub>x</sub>N-0.02BT 계의 구조 변화와 유전 특성 그리고 상온 근처에서 상전이 온도를 나타내는 PM<sub>0.6</sub>Z<sub>0.4</sub>N 계에 BT의 첨가량의 변화에 따른 페로브스카이트 구조의 안정화 정도와 유전 특성의 변화에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험

출발물질로는 Aldrich사의 PbO, MgO, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>와 Junsei사의 BaCO<sub>3</sub> 분말(순도 99% 이상)을 사용하였다. pyrochlore 상의 형성을 최소화하기 위하여 columbite 전하소법<sup>2)</sup>을 이용하였다. 먼저 columbite 상의 제조를 위해 MgO, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>NbO<sub>6</sub> 조성에 맞게 칭량하였다. 칭량된 분체를 20시간 동안 에탄올에서 습식 혼합한 후 1000°C에서 4시간 동안 반응시켜 합성하였다.

합성된 Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>NbO<sub>6</sub> 분말과 PbO, BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>를 에탄올을 분산매로 하여 14시간 동안 볼밀 방법으로 혼합하고 850°C에서 2시간 동안 하소하였다.

하소된 분말을 분쇄하여 결합제로 2 wt.% PVA(polyvinyl alcohol, # 205)를 혼합하여 건조기에서 말렸다. 말린 분말은 알루미늄 유발에서 잘 갈고 표준망체로 체질하여 125 μm 이하의 분말을 취하고 이것을 약 1200 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 원판형 시편을 성형하였다. 시편 소결 과정에서 PbO의 휘발로 인한 조성 변화를 최소화하기 위해 동일 조성의 분말로 시편을 덮은 상태로 500°C에서 2시간 동안 유지시켜 결합제를 태운 다음 1100°C에서 1시간 동안 소결하였으며, 승온 속도는 200°C/hr 이었다.

생성된 상을 확인하고 구조 변화를 조사하기 위해 XRD(Rigaku사 D-MAX III-b)를 사용하였다. X선 회절 분석을 통해 소결 후 존재하는 페로브스카이트 상과 pyrochlore 상의 상대적인 양을 아래 (1)식<sup>11)</sup>을 이용하여 계산하였다.

$$\% \text{ of perovskite} = \frac{(I_{\text{perovskite}(110)} \times 100)}{(I_{\text{perovskite}(110)} + I_{\text{pyrochlore}(222)})} \quad (1)$$

여기서 I는 피크의 강도를 그리고 하첨자는 각 상의 회절면을 의미한다. 격자상수는 상대적인 단위 격자를 비교하기 위해 모두 임방정으로 가정하고 계산하였다.

소결 밀도는 Archimedes 방법으로 구하였으며 미세 구조는 SEM(JEOL사 JSM-35F)에 의해 조사하였다. 정전 용량의 측정은 소결된 시편의 양쪽면을 잘 연마한 후에 고온용 Ag paste를 도포하여 600°C에서 10분간 열처리한 후 LCR 미터(Kokuyo사 KC-536)로 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz의 주파수에서 측정하였다. 측정시 -100~20°C 범위에서는 액체 질소를 이용하여, 20~150°C 범위에서는 실리콘 오일 내에서 온도를 증가시키면서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. (1-y)PM<sub>1-x</sub>Z<sub>x</sub>N-yBT 계의 구조 변화

Fig. 1은 0.98PM<sub>1-x</sub>Z<sub>x</sub>N-0.02BT 계의 X-선 회절 패턴이다. Table 1에 0.98PM<sub>1-x</sub>Z<sub>x</sub>N-0.02BT 계의 허용인자, 전기음성도 차, 격자상수 그리고 페로브스카이트 상 백

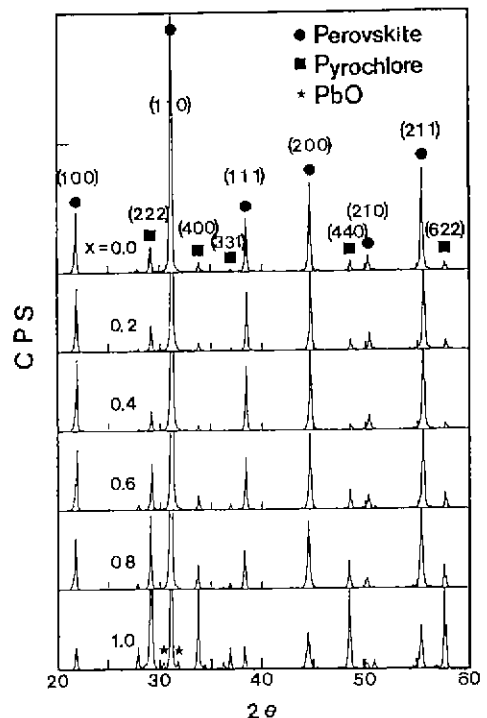


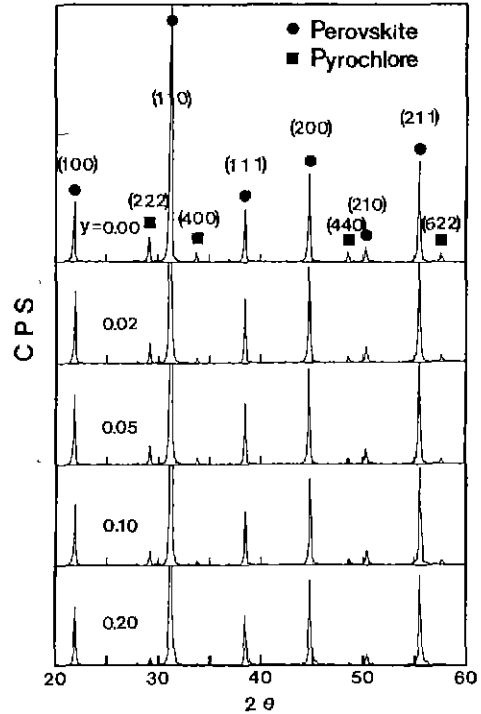
Fig. 1. XRD patterns of 0.98PM<sub>1-x</sub>Z<sub>x</sub>N-0.02BT ceramics.

**Table 1.** Data of 0.98PM<sub>1-x</sub>Z<sub>x</sub>N-0.02BT Ceramics

x	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
t (tolerance factor)	0.990	0.990	0.989	0.988	0.987	0.986
$\chi_{A,B}-\chi_o$	1.76	1.75	1.74	1.72	1.71	1.70
a (Å)	4.045	4.049	4.050	4.054	4.052	4.058
% perovskite	93.8	93.7	95.5	89.2	82.2	43.3
T <sub>c</sub> (1 kHz)	-11	12	39	62	97	

분율을 나타내었다. x=0.0~0.4일 때 (1)식에 의하여 페로브스카이트 상의 양을 계산하면 93.8~95.5%로 거의 변화가 없었으나 x=0.6 이상일 때에는 pyrochlore 상의 양이 급격히 증가하였고 x=1.0일 때 페로브스카이트 상과 pyrochlore 상 이외에 반응하지 않은 미량의 PbO 피크가 관찰되었다. Pb-계 페로브스카이트 구조의 안정성을 예측하는 데는 두 가지 인자를 고려해야 한다. 첫째, Goldschmidt가 구성 이온의 기하학적 크기를 고려하여 제안한 허용인자<sup>12)</sup>  $t = (R_A + R_O) / \sqrt{2} (R_B + R_O)$  ( $R_A, R_B, R_O$ : 각 이온의 이온 반경)가 1에 가까운 값을 가질 때 안정하다. 둘째, Halliyal 등<sup>9,10)</sup>은 페로브스카이트 구조내의 A, B자리 양이온과 산화 이온과의 전기 음성도 차 ( $\chi_{A,B} - \chi_o$ )가 클수록 페로브스카이트 구조가 안정하다고 보고한 바 있다. 0.98PM<sub>1-x</sub>Z<sub>x</sub>N-0.02BT 계에서 PZN의 양이 증가할 때 Table 1에서 보듯이 허용인자가 감소하며 전기음성도 차가 작아지기 때문에 pyrochlore 상의 양이 증가할 것으로 예측할 수 있으며 본 연구에서는 x=0.6 이상에서 페로브스카이트 상의 백분율이 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다. 또한 PZN의 양이 증가할 때 Zn<sup>2+</sup> (0.745 Å)의 이온 반경이 Mg<sup>2+</sup> (0.72 Å)의 이온 반경보다 크기 때문에 일반적으로 가정하여 계산된 격자상수는 증가한다. 그리고 본 실험에서 관찰된 pyrochlore 상의 조성은 Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub>이었다.

Fig. 2는 상온 근처에서 상전이 온도(T<sub>c</sub>)를 나타내는 (1-y)PM<sub>0.6</sub>Z<sub>0.4</sub>N-yBT 계에 대한 X-선 회절 그림이다. Table 2에 허용인자, 전기음성도 차, 격자상수, 페로브스카이트 상 백분율, 소결 밀도, 유전 상수 최대값, 상전이 온도, Curie-Weiss 온도 그리고 diffuseness coefficient를 나타내었다. 페로브스카이트 상의 양은 y=0.00일 때 93.8%에서 y=0.20일 때 98%까지 증가함을 알 수 있다. BT의 허용인자는 1.058이며 A, B자리 양이온과 산화 이온간의 전기음성도 차는 2.23이다. 즉, Pb-계 복합 산화물의 전기 음성도 차가 1.7~1.8 정도로 작은 반면 BT의 전기 음성도 차는 매우 크기 때문에 페로브스카이트 상을 안정시키는 효과가 있다. 이것은 PMN-BT<sup>13)</sup>,



**Fig. 2.** XRD patterns of (1-y)PM<sub>0.6</sub>Z<sub>0.4</sub>N-yBT ceramics.

PZN-BT<sup>10)</sup>, PMN-PbTiO<sub>3</sub><sup>14)</sup> 계에 대한 연구와 동일한 결과이다. 그러나 이전의 연구는 PbO, MgO등을 2~5 mol% 과량 사용함으로써 순수한 페로브스카이트 상을 얻을 수 있었던 반면 본 실험에서는 BT의 첨가량에 대한 페로브스카이트 상의 안정화 정도만을 고려하기 위하여 과량의 PbO, MgO를 사용하지 않았기 때문에 pyrochlore 상이 완전히 제거된 페로브스카이트 상을 얻을 수 없었다.

그리고 BT의 첨가량이 증가할 때 X-선 회절 피크는 오른쪽으로 이동하며 격자상수는 선형적인 감소를 나타낸다. 이것은 Yoon 등<sup>13)</sup>이 PMN-BT 계에 대하여 보고한 바와 같이 1100°C에서 소결시 BT의 양이 20 mol% 일 때

격자상수 기울기의 감소 현상이 둔화되는 변곡 조성을 갖는다는 것과 일치하는 결과이다. 즉 20 mol%까지는 PMN, PZN, BT가 완전한 고용체를 형성함을 알 수 있다. 그리고 격자 상수의 변곡 조성 이후에서 완전한 고용체를 형성하도록 하기 위해서는 소결 온도를 높여주어야 한다. 따라서 본 실험에서는 BT의 첨가량을 20 mol%까지로 제한하고 1100°C에서 소결한 시편의 유전 특성을 연구하였다.

3.2. (1-y)PM<sub>1-x</sub>Z<sub>x</sub>N-yBT 계의 유전 특성

Fig. 3은 0.98PM<sub>1-x</sub>Z<sub>x</sub>N-0.02BT 계에 대한 유전상수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. x가 증가할 때 T<sub>c</sub>가 증가하는 현상을 볼 수 있으며, 이것은 PMN(T<sub>c</sub>=-12°C)에서 PZN(T<sub>c</sub>=140°C)으로의 조성 변화에 기인하는 것

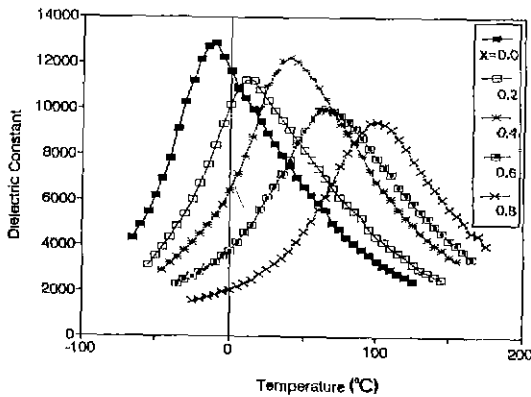


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constants for 0.98PM<sub>1-x</sub>Z<sub>x</sub>N-0.02BT ceramics at 1 kHz.

으로 설명할 수 있다. 유전상수는 대체로 페로브스카이트 상의 분율이 높은 영역에서 큰 값을 보였으며 페로브스카이트 상의 분율이 감소하는 영역에서는 감소하는 경향을 보였다. 그러나, 유전상수의 증감 현상에 대한 설명은 유전상수에 영향을 주는 다른 요인들에 대한 연구도 충분히 이루어져야 가능할 것으로 생각된다.

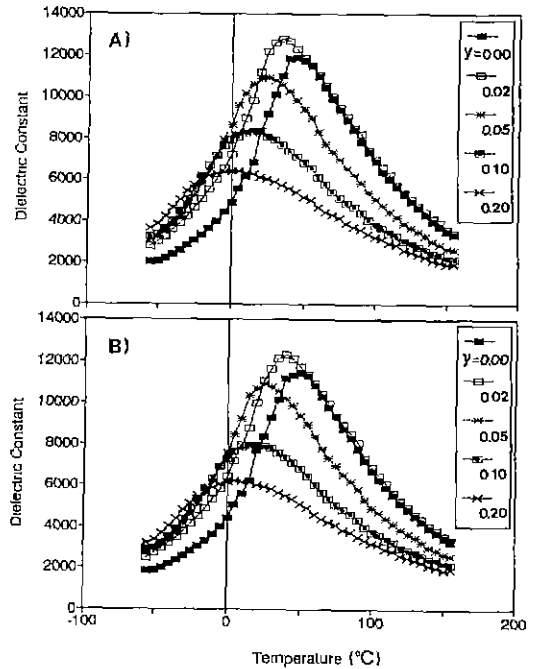


Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constants for (1-y)PM<sub>0.6</sub>Z<sub>0.4</sub>N-yBT ceramics. A) 1 kHz, B) 10 kHz

Table 2. Data of (1-y)PM<sub>0.6</sub>Z<sub>0.4</sub>N-yBT Ceramics

y		0.00	0.02	0.05	0.10	0.20
t		0.987	0.989	0.991	0.994	1.002
$\chi_{A,B} - \chi_0$		1.73	1.74	1.75	1.78	1.83
a (Å)		4.051	4.050	4.049	4.048	4.045
% perovskite		93.8	95.5	95.6	96.4	98.0
% theoretical density		93.5	90.4	90.1	88.2	85.2
K <sub>max</sub>	1 kHz	11870	12770	10950	8340	6360
	10 kHz	11420	12270	10890	7940	6180
T <sub>c</sub>	1 kHz	48	39	24	15	2
	10 kHz	52	41	25	18	4
θ	1 kHz	52	53	47	37	32
δ	1 kHz	47	49	50	54	66

Fig. 4는  $(1-y)PM_{0.6}Z_{0.4}N-yBT$  계의 BT의 양의 변화에 따른 유전 상수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. BT 양에 따른 유전 상수의 변화는  $y=0.02$ 일 때 유전 상수가 증가하다가  $y=0.05$ 에서부터는 감소하였다. 이러한 유전상수의 증감 현상은 PZN-BT 계<sup>10)</sup>와, PMN-BT 계<sup>12)</sup>에서도 관찰된 바 있다. BT의 첨가량이 작을 때 유전상수를 증가시키는 요인으로는 pyrochlore 상의 감소를 들 수 있으며, 첨가량 증가에 따라 다시 감소하는 현상은 BT가 PMN이나 PZN보다 낮은 유전상수 값을 나타낸다는 사실과 BT의 첨가에 따라 나타나는 소결 밀도의 감소(Table 2)로 설명할 수 있다.

Fig. 5는  $y=0.02, 0.10$  그리고  $0.20$  조성의 SEM 사진이다. 그레인 크기는 BT의 양이 증가함에 따라 감소하는 경향이 있으며 기공이 점점 증가한다. 이것은 소결시 고온이 요구되는 BT 특성에 의한 것이며, Table 2에서 BT의 양이 증가함에 따라 밀도가 전반적인 감소가 일어남을 알 수 있다. 따라서  $(1-y)PM_{0.6}Z_{0.4}N-yBT$  계에서 BT의 증가에 따른 유전상수의 감소는 pyrochlore 상의 영향에 의한 것이 아니라 BT의 특성에 기인한 것이다. 또한 Halmi등<sup>15)</sup>의 이론에 의하면 Pb계 복합 산화물의 강유전성은  $Pb^{2+}$  이온의  $6s^2$  고립 전자쌍의 전자 분포에 기인하며 만약  $Pb^{2+}$  이온이 다른 이온으로 치환되거나 결핍되면 강유전 특성이 저하된다고 하였으며, 측정된 결과와 잘 일치하였다. 이것은 Halliyal등<sup>10)</sup>이 PZN-BT계에서 BT의 양이 증가할 때 pyrochlore 상은 제거되었지만 유전상수는 감소한다는 것과 일치하는 결과이다.

또한 BT의 양이 증가할 때  $T_c$ 는 저온으로 이동하고 있는데 PZN-BT<sup>10)</sup> 계와 PMN-BT 계<sup>13)</sup>에서도 BT가 첨가됨에 따라  $T_c$ 가 감소하는 현상이 확인된 바 있다. 본 연구에서도 다른 연구자들의 결과와 일치하는 현상이 나타났으며, BT 첨가량의 증가에 따라 상전이 온도가 낮아졌다.

Hennings<sup>16)</sup>는 상전이 온도( $T_c$ )와 Curie-Weiss 온도( $\theta$ )를 비교함으로써 상전이의 차수를 결정하였다. 즉  $T_c > \theta$ 이면 1차 상전이,  $T_c = \theta$ 이면 2차 상전리로 분류하였다. 그리고 Setter등<sup>17)</sup>은  $T_c < \theta$ 일 때 2차 이상의 상전이라 하였다. 여기서 Curie-Weiss 온도( $\theta$ )는 (2)식에서  $T_c$  이상의 온도 영역에서 온도에 대한  $1/K$ 의 그래프에서  $1/K=0$ 이 되는 온도이다.

$$1/K = (T - \theta) / C_w \quad (2)$$

$C_w$ : Curie-Weiss 상수  
 상전이 온도( $T_c$ )와 Curie-Weiss 온도( $\theta$ )는 Table 2에

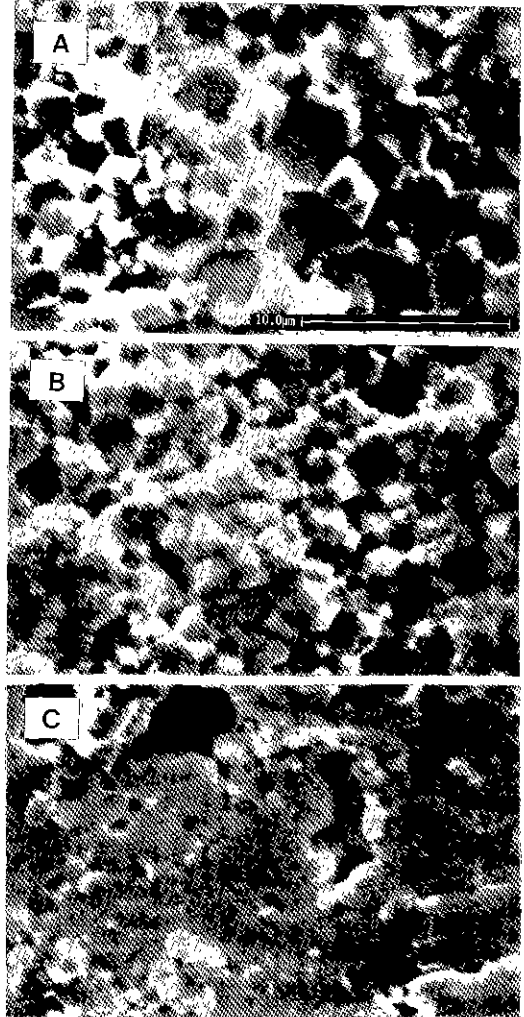


Fig. 5. SEM photographs of  $(1-y)PM_{0.6}Z_{0.4}N-yBT$  ceramics. A)  $y=0.02$ , B)  $y=0.10$ , C)  $y=0.20$

나타나 있다. 모든 조성에서  $T_c < \theta$ 인 확산 상전이임을 알 수 있었다.

이러한 확산 상전이의 정도를 알기 위하여 diffuseness coefficient( $\delta$ )를 구하였다. 확산 계수는 Kirillov등<sup>18)</sup>이 보고한 내용을 근거로 하여 Curie-Weiss 법칙이 아닌 조성의 요동에 의해 나타나는 평균 큐리 온도의 분포를 Gaussian 법칙에 따라 유도한 (3)식으로부터 구할 수 있다.

$$1/K = 1/K_{max} + (T - T_c)^2 / 2K_{max} \delta^2 \quad (3)$$

$K_{max}$ : 유전상수 최대값

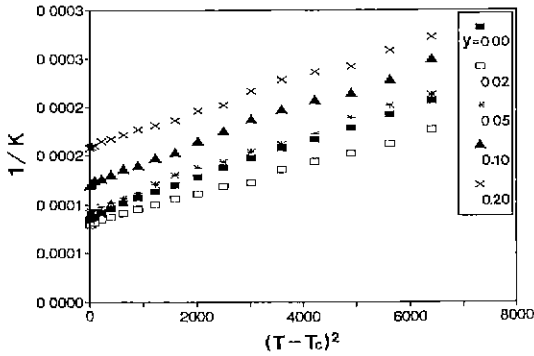


Fig. 6.  $1/K$  vs.  $(T - T_c)^2$  of  $(1-y)PM_{0.6}Z_{0.4}N-yBT$  ceramics at 1 kHz.

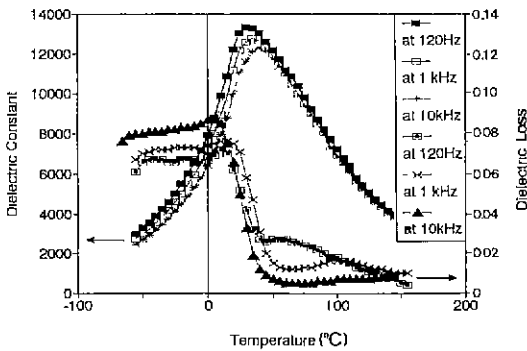


Fig. 7. Relaxor behavior of  $0.98PM_{0.6}Z_{0.4}N-0.02BT$  ceramics.

$T_c$ : 상전이 온도

Fig. 6은  $(1-y)PM_{0.6}Z_{0.4}N-yBT$  계에 대하여  $1/K$ 에 대한  $(T - T_c)^2$ 의 관계를 도시한 것이다. 각 조성의 그래프 기울기로부터 계산된 diffuseness coefficient의 변화를 Table 2에 나타내었다. BT의 양이 증가할 때 diffuseness coefficient가 증가하는 현상을 볼 수 있다. 이것은 BT의 분율이 증가할수록 조성의 요동이 증가하며 이에 따라 diffuseness coefficient는 증가하는 것으로 설명할 수 있다 그러나 Yoon등에 의해 보고<sup>19)</sup>된 PMN-BT 계에서 BT의 양이 0.02~0.05 mol%일 때 diffuseness coefficient가 감소하는 현상은 관찰되지 않았다.

### 3.3. relaxor 특성 및 유전체 조성

Fig. 7은  $(1-y)PM_{0.6}Z_{0.4}N-yBT$  계의 relaxor 강유전체 특성을 나타낸다. 즉 주파수가 10 kHz에서 120 Hz로 낮아질 때 유전상수가 증가하며 상전이 온도는 감소하는 주파수 의존성을 나타낸다. 온도에 대한 유전 손실은 두

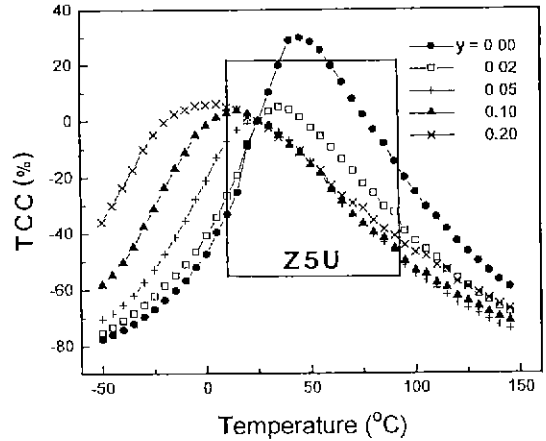


Fig. 8. Temperature coefficients of capacitance of  $(1-y)PM_{0.6}Z_{0.4}N-yBT$  ceramics.

영역으로 나눌 수 있다.  $T_c$  이하의 영역에서는 주로 분역 벽(domain wall)<sup>19)</sup>의 진동에 의한 큰 손실이 나타나는 것으로 알려져 있으며,  $T_c$  이상에서는 능면정계에서 입방정계로의 상전이로 강유전성이 사라짐으로 인하여 유전 손실이 급격히 감소한다. 이러한 특징은 B자리에 두 가지 이상의 양이온이 존재할 때 이 양이온들이 불균일하게 퍼져 있는 조성의 요동에 의해 다양한 전이 온도를 갖는 작은 영역에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 8은  $(1-y)PM_{0.6}Z_{0.4}N-yBT$  계의 정전 용량 온도 계수(TCC)를 나타낸 것이다. 이 때 TCC는 (4)식<sup>20)</sup>로부터 구하였다.

$$TCC(\%) = (C_T - C_{25^\circ C}) \times 100 / C_{25^\circ C} \quad (4)$$

$C_T$ : 각 측정 온도에서의 정전 용량

$C_{25^\circ C}$ : 25°C에서의 정전 용량

실제 전자 회로의 응용에 따라 콘덴서 재료의 선택은 온도 계수에 크게 의존한다.  $y=0.00$ 인 조성을 제외하고 모든 조성에서 Z5U 콘덴서의 온도 계수 조건인 10~80°C의 온도 범위에서 +22%~-56%를 만족한다. 따라서 BT가 첨가된  $(1-y)PM_{0.6}Z_{0.4}N-yBT$  계는 Z5U 콘덴서 재료로 사용할 수 있다.

## 4. 결 론

1.  $0.98PM_{1-x}Z_xN-0.02BT$  계에서 x의 양이 증가할수록 허용인자의 감소와 A, B자리 양이온과 산화이온의 전기용성도 차의 감소로 인하여 pyrochlore 상의 형성이 증가하였다.

2.  $(1-y)PM_{0.6}Z_{0.4}N-yBT$  계에서 BT의 양이 증가할 때 pyrochlore 상은 효과적으로 제거되었으며  $y=0.02$ 에서 가장 큰 유전 상수값을 나타낸다. BT의 양이  $y=0.05$  이상으로 증가할 때 유전 특성은 BT의 특성에 의해 영향을 받았다.

3. BT의 양이 증가할 때 상전이는 확산되었으며 상전이 온도는 낮아졌다.

4.  $(1-y)PM_{0.6}Z_{0.4}N-yBT$  계에서  $y=0.00$ 인 경우를 제외한 모든 조성에서 Z5U 콘덴서의 온도 계수 조건을 만족한다.

## REFERENCES

- G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds," *Sov Phys. Sol. State*, **1**(10), 1429 (1960).
- S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mat. Res. Bull.*, **17**, 1245 (1982).
- 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).
- M. Lejeune and J.P. Boilot, "Optimization of Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 679 (1986).
- C.F. Chen and S.L. Fu, "Fabrication of Perovskite  $Pb(Fe_{1/3}W_{2/3})_x(Fe_{1/3}Nb_{1/2})_{0.9-x}Ti_{0.1}O_3$  by Double Calcination Process," *J. Mat. Sci.*, **23**, 3258 (1988).
- 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).
- J.H. Choy, J.S. Yoo, S.G. Kang, S.T. Hong and D.G. Kim, "Ultra-fine PMN Powder Synthesis for Metal-citrate Gel by Thermal Shock Method," *Mat. Res. Bull.*, **25**, 283 (1990).
- 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 (1969).
- R. Betsick, A. Halliyal, U. Kumar and R.E. Newnham, "Phase Relation 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 (1987).
- A. Halliyal, U. Kuma, R.E. Newnham and L.E. Cross, "Stabilization of the Perovskite Phase and Dielectric Properties in the  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-BaTiO_3$  System," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 671 (1987).
- J. Chen and M.P. Harmer, "Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate-Pyrochlore Diphasic Mixtures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 68 (1990).
- C.N. Rao and J. Gopalakrishnan, "New Directions in Solid State Chemistry," p31, Cambridge Univ. Press, 1986.
- D.H. Kang and K.H. Yoon, "Stabilization of the Perovskite Phase and Dielectric Properties in the  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-BaTiO_3$  System," *J. Mat. Sci.*, **26**, 56 (1991).
- P. Ravindranathan, S. Komarneni, A.S. Bhalla and R. Roy, "Synthesis and Dielectric Properties of Solution Sol-Gel-Derived 0.9PMN-0.1PT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(11), 2996 (1991).
- M. Halmi, G. Desgardin and Raveau, "Improved Lead Perovskite Compounds (PFN-PFT) for Z5U Capacitor Application," *Advanced Ceram. Mater.*, **3**(1), 32 (1988).
- D. Hennings, A. Schnell and G. Simon, "Diffuse Ferroelectric Phase Transition in  $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$  Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(11), 539 (1982).
- N. Setter and L.E. Cross, "The Role of B-site Cation Disorder in Diffuse Transition Behavior of Perovskite Ferroelectrics," *J. Appl. Phys.*, **51**(8), 4356 (1980).
- 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).
- K.H. Hardtl, "Electrical and Mechanical Losses in Ferroelectrics Ceramics," *Ceram. Int.*, **8**(4), 121 (1982).
- L.M. Levinson, "Electronic Ceramics," p191, Marcel Dekker Inc., New York, 1988.