

Na⁺/La³⁺ 이온으로 치환된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 구조 변화 및 유전 성질

洪泳植 · 朴旻範 · 安泰好[†] · 金始中^{*}

고려대학교 이과대학 화학과

[†] 한국화학연구소

(1996. 7. 1 접수)

Structural Changes and Dielectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics Substituted by Na⁺/La³⁺ Ions

Young-Sik Hong, Hyu-Bum Park, Tae-Ho Ahn[†], and Si-Joong Kim^{*}

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

[†] Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600, Korea

(Received July 1, 1996)

요 약. ABO₃계 perovskite 구조에서 A자리의 Pb²⁺ 이온이 Na⁺/La³⁺ 혼합 이온으로 0~50 mol.% 치환된 Pb_{1-x}(Na_{1/2}La_{1/2})_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 화합물의 구조변화와 유전 성질을 X-선 회절법, 적외선과 라만 분광법, LCR meter 등으로 연구하였다. Na⁺/La³⁺ 혼합 이온의 치환량과 소결 온도가 증가함에 따라 perovskite 상의 양이 증가하였다. 치환량이 증가할 때 1:1 질서화에 의한 초격자선을 X-선 회절법으로 발견할 수 없었지만, 라만 분광법과 이완성 매개변수의 증가로부터 A자리 양이온의 크기 감소가 질서화에 영향을 미침을 알 수 있었다. Pb_{1-x}(Na_{1/2}La_{1/2})_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 유전 성질은 perovskite 상의 양과 낱알 크기 및 밀도에 의해 영향을 받았고, 치환량이 증가할 때 상전이는 확산되었으며 상전이 온도는 감소하였다.

ABSTRACT. The structural changes and dielectric properties of Pb_{1-x}(Na_{1/2}La_{1/2})_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ compounds substituted by 0~50 mol.% of Na⁺/La³⁺ mixed ions were investigated by X-ray diffraction method, IR and Raman spectroscopy, and LCR meter. The amount of perovskite phase increased with the increases of Na⁺/La³⁺ substituents and sintering temperatures. Although the superlattice lines due to 1:1 ordering were not detected by X-ray diffraction method, it was found, from the Raman spectroscopy and the increase of diffuseness coefficient, that the ordering behavior was related to the decrease of A site ion size. Dielectric properties in Pb_{1-x}(Na_{1/2}La_{1/2})_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ were affected by the amount of perovskite phase, grain size, and density. The phase transitions were broadened and phase transition temperatures were lowered by the increase of Na⁺/La³⁺ ions.

서 론

1950년대말 Smolenskii 등에 의해 Pb-계 복합 산화물인 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN)이 강유전성을 갖는다는 사실이 밝혀졌다.¹ ABO₃ perovskite 구조를 갖는 PMN 세라믹은 높은 유전상수와 작은 온도 계수를 가지며 저온에서 소결이 가능하다. 따라서 전극 물질로써 값이 싼 Ag, Ni과 같은 금속을 사용할 수 있는 장점으로 인해, PMN을 유전 재료, 압전 재료

등으로 응용하기 위해 합성 방법^{2,3} 및 A, B 자리 이온 치환^{4,5}에 따른 구조 및 물성 변화 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

그러나 Pb-계 복합 산화물은 PbO의 큰 휘발성 (mp=888 °C)과, MgO의 낮은 반응성 때문에 유전율이 낮은($\epsilon_r \sim 120$) pyrochlore 상이 유전율이 높은 ($\epsilon_r \sim 10,000$) perovskite 상과 함께 형성된다는 단점이 있다. Halliyal 등은 이러한 pyrochlore 상의 형

성을 억제하기 위한 연구를 한 바 있으며, Pb-계 복합 산화물에 존재하는 pyrochlore 상이 BaTiO₃, SrTiO₃, PbTiO₃ 등의 첨가물에 의해 효과적으로 제거될 수 있음을 보고하였다.^{6,7}

PMN과 같이 B자리를 차지하는 이온이 두 종류인 A(B'B'')O₃계 복합 산화물은 A, B자리 이온의 성질과 조성에 따라 (B'B'') 이온들의 1:1 혹은 1:2 질서된 구조를 가질 수 있다. 예를 들면 Sr(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃은 1:1 질서화된 구조, Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃은 1:2 질서화된 구조를 형성하지만 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃은 질서화된 구조를 형성하지 않는다고 보고되어 있다.^{8,9}

Cross 등¹⁰은 B자리 이온들의 질서화 현상을 설명하기 위하여 Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O₃ 복합 산화물에서 열처리 조건의 변화에 따른 perovskite의 구조 변화를 연구하여 질서화 현상을 A자리, B자리 이온들의 크기 및 전하 효과로 설명하였고 Husson 등은 라만 분광법을 이용하여 온도 변화에 따른 질서화 현상을 연구하였다.¹¹ 한편, Chen 등은 La³⁺ 이온이 PMN 격자의 A자리로 치환될 때 B자리 이온의 1:1 질서 배열의 정도가 증가하여 100 nm 정도 크기의 질서화된 영역에 의한 초격자선이 나타남을 확인하였고, 이러한 질서화 현상을 A자리에 치환된 La³⁺ 이온의 높은 원자가에 의한 것으로 설명하였다.¹² 그리고 Kim 등은 3가 및 1가 양이온의 치환시 질서화 현상을 X-선 회절법, 라만 분광법, 유전상수의 측정 등으로 연구한 바 있다.¹³

본 연구에서는 PMN의 A자리의 Pb²⁺ 이온을 Na⁺/La³⁺ 혼합 이온으로 치환에 의한 상의 변화 및 유전성질의 변화 즉, pyrochlore 상의 억제에 의한 유전율이 높은 perovskite 상의 안정화 정도와, A자리 전하 효과 대신에 크기 효과를 나타내는 등가 이온의 치환에 의한 1:1 질서화 현상의 변화를 라만 분광법 및 유전 상수의 측정으로 연구하였다.

실 험

출발 물질로는 Aldrich사의 PbO, MgO, Nb₂O₅, Junsei사의 La₂O₃ 그리고 덕산사의 Na₂CO₃ 분말(순도 99% 이상)을 사용하여 A자리 이온의 물분율(x)이 0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50인 Pb_{1-x}(Na_{1/2}-La_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PNLMN)의 조성에 따라 칭량

한 후 에탄올을 분산매로 하여 14시간 동안 습식볼 밀법으로 혼합하고 800 °C에서 2시간 동안 하소하였다. Pyrochlore 상의 형성 억제와 PbO의 휘발을 보상하기 위하여 2 mol% 과량의 MgO와 PbO를 첨가하였다.

하소된 분말을 분쇄하여 결합제로 3 wt% PVA(polyvinyl alcohol, #205)를 혼합하여 건조시킨 후 분쇄하여 약 1200 kg/cm²의 압력으로 원판형 시편을 준비하였다. 시편 소결 과정에서 PbO의 휘발로 인한 조성 변화를 최소화하기 위해 동일 조성의 분말로 시편을 덮은 상태로 500 °C에서 2시간 동안 유지시켜 결합제를 태운 다음 1000~1150 °C에서 2시간 30분 동안 소결하였다.

생성된 상의 구조와 결합성의 변화는 X-선 회절(XRD, Rigaku사 D-MAX III-b)법, 라만(Raman, JASCO R300 laser Raman) 및 적외선(IR, Mattson사 Galaxy FT-IR 2020) 분광법으로 측정하였다. 소결된 시편의 미세구조는 시편의 파단면에 금박을 입힌 후 주사 전자 현미경(SEM, JEOL사 JSM-35F)에 의해 조사하였다. 소결된 시편의 유전 특성을 측정하기 위하여 시편의 양쪽 면을 #1000 SiC 연마지로 잘 연마한 후에 온전극을 도포하여 600 °C에서 10분간 열처리한 후 LCR 미터(Kokuyo사 KC-536)로 1 kHz의 주파수에서 측정하였다. 측정시 -90~20 °C 범위에서는 헵탄 내에서, 20~70 °C 범위에서는 실리콘 오일내에서 온도를 증가시키면서 측정하였다.

X선 회절 분석을 통해 소결 후 존재하는 perovskite 상과 pyrochlore 상의 상대적인 양을 (1)식을 이용하여 계산하였다.¹³

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

여기서 I는 봉우리의 세기를 그리고 하첨자는 각 상의 회절면을 의미한다.

결과 및 고찰

Na⁺/La³⁺ 이온의 치환에 따른 perovskite 상의 안정성. Fig. 1은 1150 °C에서 소결한 PNLMN의 X-선 회절 패턴이다. x=0~0.10일 때 (1)식에 의하여 perovskite 상의 양을 계산하면 88.3~99.0%로써

치환량이 증가함에 따라 pyrochlore 상의 양이 감소하고 perovskite 상의 양이 증가하며, x=0.20 이상일 때에는 perovskite 단일상이 형성됨을 알 수 있다.

A자리 양이온으로 Pb가 포함된 ABO₃계 복합 산화물에서 perovskite 상과 pyrochlore 상의 상대적 안정성은 결정의 구조와 열역학적인 측면에서 다음 두 가지 효과에 의하여 큰 영향을 받는다. 첫째, Goldschmidt가 구성 이온의 기하학적 크기를 고려하여 제안한 허용인자 $t = (R_A + R_O) / \sqrt{2(R_B + R_O)}$ (R_A, R_B, R_O: 각 이온의 이온 반경)가 1에 가까운 값을 가질 때 안정하다.¹⁴ 둘째, Halliyal 등은 perovskite 구조 내의 A, B자리 양이온과 산화 음이온과의 전기 음

성도 차($\chi_{AB} - \chi_O$)가 커 이온 결합성이 강할 때 perovskite 구조가 안정하다고 보고한 바 있다.^{6,7}

PNLMN계의 허용인자와 전기음성도 차의 계산 결과에 의하면 PNLNMN계에서 Na⁺/La³⁺ 이온의 치환량이 증가할 때 허용인자는 약간씩 감소하지만 A, B자리 양이온과 산화 음이온간의 전기음성도 차는 증가한다(Table 1). 즉, PMN에서는 전기음성도 차가 1.76으로 작은 반면에 Na⁺/La³⁺ 이온이 치환될 때 전기음성도 차는 증가하기 때문에 공유 결합성을 띠게 생기는 pyrochlore 상의 양은 감소하고 perovskite 상의 양이 증가하게 된다. 또한 Na⁺/La³⁺ (1.026 Å) 이온의 평균 이온 반경은 Pb²⁺ (1.20 Å)의 이온 반경보다 작기 때문에 치환량이 증가할 때 X-선 회절선은 오른쪽으로 이동하며, 격자상수의 선형적인 감소로부터 전 범위에서 고용체(solid solution)이 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 2는 소결 온도의 변화에 따른 perovskite 상의 형성을 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 perovskite 상의 양은 증가한다. PMN계에서 반응 온도의 변화에 따른 perovskite 상의 형성 과정에 대한 연구에 의하면, 낮은 온도에서 PbO와 Nb₂O₅의 반응에 의해 Pb₃Nb₂O₈, Pb₂Nb₂O₇, Pb₃Nb₄O₁₃ 등의 pyrochlore 상이 먼저 생성되고 약 830 °C에서 PbO와 MgO와 Pb₃Nb₂O₈의 반응에 의해 perovskite 상의 PMN이 생성되지만 Pb₃Nb₄O₁₃의 pyrochlore 상도 남는다고 알려져 있다.¹⁵ Na⁺/La³⁺ 이온의 치환량이 30 mol% 이상일 때 모든 소결온도에서 perovskite 단일상이 형성됨을 알 수 있다.

라만 분광법에 의한 1:1 질서화의 연구. 질서화 현상에 대한 연구 방법은 주로 X-선 회절법^{4,16} 혹은 전자 회절법^{11,17}에 의한 방법과 진동 분광법^{5,18,19} 등에 의해 진행되어 왔다. 일반적으로 Pb(B'B'')O₃계 복합

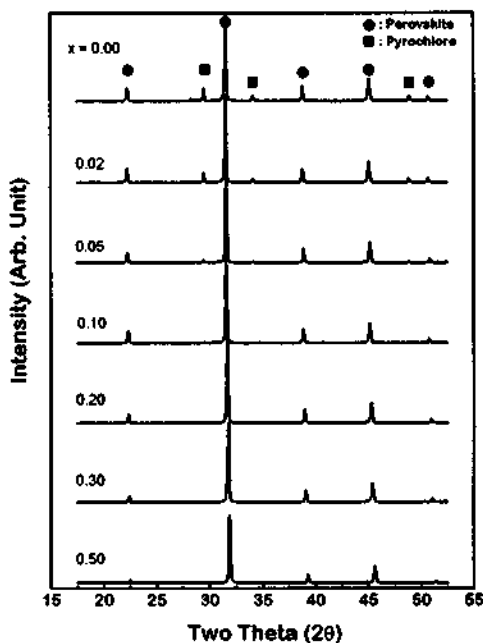


Fig. 1. XRD patterns of Pb_{1-x}(Na_{1/2}La_{1/2})_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ sintered at 1150 °C.

Table 1. Tolerance factor, electronegativity difference, lattice parameter, and percentage of perovskite phase of Pb_{1-x}(Na_{1/2}La_{1/2})_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ sintered at 1150 °C

x	0	0.02	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50
Tolerance factor ^a	0.890	0.889	0.887	0.884	0.878	0.872	0.860
$\chi_{AB} - \chi_O^b$	1.76	1.77	1.78	1.80	1.84	1.88	1.95
a(Å)	4.040	4.037	4.031	4.029	4.017	4.011	3.990
% of perovskite	88.3	91.1	97.3	99.0	>99	>99	>99

^a $t = (R_A + R_O) / \sqrt{2(R_B + R_O)}$; calculated from six-coordinated ionic radii. ^b $\chi_{A,B}$: weighted average of A and B electronegativity.

산화물에서 B'B'' 양이온이 1:1 질서화가 일어날 때 X-선 회절법에 의해 질서화에 의한 (111)면과 (311)면의 초격자선이 약 $2\theta=19^\circ$ 와 37° 에서 나타난다. 그러나 PNLNM계에서는 X-선 회절 결과에 의하면 $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}$ 이온의 치환량이 증가하여도 장거리 질서화가 일어나지 않는다. 질서화 유무의 원인으로서 Kim 등은 PAMN($\text{A}=\text{Nd}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{K}^+, \text{Na}^{3+}$)계에서 Pb^{2+} 이온이 A^{2+} 이온으로 치환될 때의 질서화의 존재 유무를 A자리 이온의 전하, A자리 이온의 크기, Mg^{2+} 와 Nb^{5+} 이온의 비, 산화 음이온의 빈자리로 설명한 바 있다.¹³ PNLNM계에서는 질서화에 가장 큰 영향을 미치는 A자리 이온의 전하가 등가 치환이 이루어지고 또한 B자리 이온의 조성비가 변하지 않기 때문에 X-선 회절법으로 질서화에 의해 초격자선을 관찰할 수 없었다. 그러나, X-선 회절법의 경우 단거리 질서(short range order)의 관찰이 어

려운 반면 진동 분광법은 자리 대칭(site symmetry)에 훨씬 더 민감하다. 따라서 $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}$ 이온으로 치환될 때 질서화에 영향을 미치는 A자리 이온의 전하는 변화가 없지만 크기의 감소에 의한 단거리 질서가 존재한다면 진동 분광법으로부터 질서화된 구조의 존재를 알아낼 수 있다.

$\text{Na}^+/\text{La}^{3+}$ 이온으로 치환시 각 조성에 대한 PNLNM의 라만 스펙트럼을 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}$ 이온의 치환량이 증가함에 따라 800 cm^{-1} 의 산란 세기는 증가하며 $520, 580\text{ cm}^{-1}$ 의 산란 세기는 감소하고 435 cm^{-1} 의 산란 세기가 증가하고 있음을 보여준다. 또한 1:1 질서화의 증거인 $A_{1g}(\nu_1)$ 과 $E_g(\nu_2)$ 의 진동방식에 의한 봉우리의 면적으로부터 계산된 세기비 I_1/I_2 (Table 2)는 치환

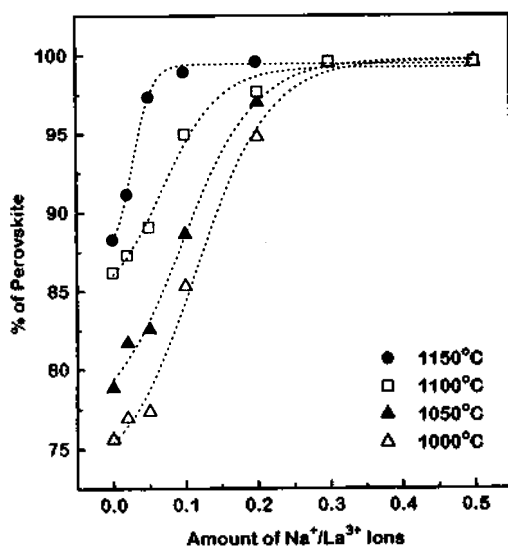


Fig. 2. The amount of perovskite phase of $\text{Pb}_{1-x}(\text{Na}_{1/2} \text{La}_{1/2})_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ sintered at different temperatures.

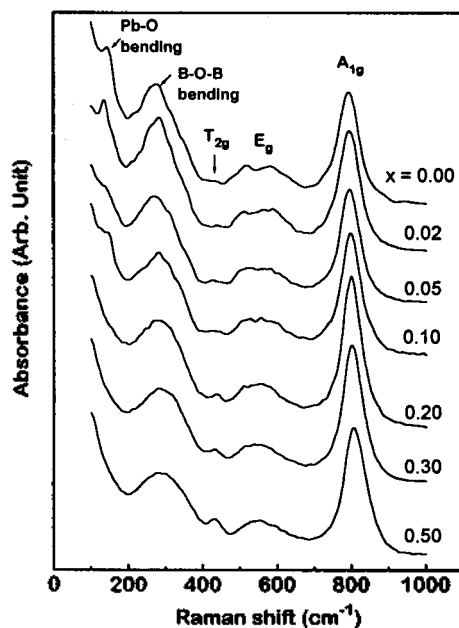


Fig. 3. Raman spectra of $\text{Pb}_{1-x}(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ sintered at 1150°C .

Table 2. Vibrational spectra of $\text{Pb}_{1-x}(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ sintered at 1150°C

x	0	0.02	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50
$A_{1g}(\nu_1)$	792	794	794	796	799	801	805
$E_g(\nu_2)$	580, 518	588, 514	583, 522	585, 520	548	546	548
$T_{2g}(\nu_3)$			435	435	436	435	437
I_1/I_2	2.7	3.1	3.3	3.6	4.3	5.2	5.5

량이 증가함에 따라 증가한다.

Blasse 등은 Ba₂CaMO₃(M=Mo, Te, W)의 진동 스펙트럼에 대한 연구에서 높은 전하에 의해 강한 M-O 결합을 이루는 MO₆ 팔면체를 격자 내에 있는 하나의 분자 단위로 가정하여 MO₆ 팔면체의 결합과 대칭 현상을 연구하였다.²⁰ 군론에 의하면 정팔면체에는 15개의 기준 진동 방식들이 있으며, 그들 중 A_{1g}(ν₁), E_g(ν₂), T_{2g}(ν₃)가 라만 활성 방식이며, 두 개의 T_{1u}(ν₃, ν₄)가 적외선 활성 방식이다. 이들 중 ν₁에 의한 세기 I₁과 ν₂에 의한 세기 I₂의 비 I₁/I₂는 Mⁿ⁺ 이온의 d 오비탈과 O²⁻의 p 오비탈의 π-결합의 정도에 의하여 설명하였다. 즉, W⁶⁺, Mo⁶⁺ 등은 d⁰인 비어 있는 t_{2g} 오비탈로 인해 d¹⁰ 배열을 갖는 Te⁶⁺ 보다 강한 π-결합을 하며 세기비 I₁/I₂가 커진다고 하였다. 즉, PNLMN계에서 세기비 I₁/I₂가 증가하는 현상은 Na⁺/La³⁺ 이온의 치환량이 증가할 때 단위 세포 부피가 감소하는 것으로부터 설명할 수 있다. 단위세포 부피가 감소하면 B자리의 여유 공간이 감소하게 되고 따라서 무질서하게 있는 것보다 질서화되는 것이 더 안정하게 된다. 질서화에 의해 NbO₆ 주위에 π-결합을 하기 힘든 Mg²⁺ 이온의 비율이 증가하게 되므로 상대적으로 Nb⁵⁺와 O²⁻의 π-

결합이 증가하여 세기비가 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

이것은 Husson 등이 PMN에 대한 라만 분광법 연구에서 세기비의 증가를 질서화가 일어났을 때와 무질서하게 있을 때에 NbO₆ 팔면체내의 Nb 이온이 어떤 다른 양이온과 산소를 공유하고 있는가에 따른 각각 배열들의 수를 통계적으로 고려하여 설명한 것보다도 일치하는 결과이다.⁹ 따라서 위의 결과들에 의해 PMN의 A자리 Pb²⁺ 이온이 Na⁺/La³⁺ 이온으로 치환될 때 X-선 회절법으로 관찰될 수 있을 만큼의 장거리 질서는 관찰되지 않았지만 B자리의 단거리 질서가 증가됨을 알 수 있었다.

적외선 스펙트럼에서는 다양한 B-O 결합의 존재로 500~850 cm⁻¹에서 T_{1u}(ν₃) 진동 방식에 의한 넓은 띠가 나타났으며, 대체적으로 치환량이 증가할 때 단위 세포 부피의 감소로 인해 B-O 결합이 강해지면서 에너지가 높은 영역으로 이동함이 관찰되었다(Fig. 4).

확산 상전이와 질서화의 연관성. Fig. 5는 Na⁺/La³⁺ 이온의 치환량이 증가할 때 질서화의 정도가 확산 상전이에 미치는 영향을 알아보기 위해 1150 °C에서 소결한 PNLMN에 대해 유전상수의 온도 의존성을 주파수에 따라 나타낸 것이다. 주파수가 증가함에 따라 완화형 강유전체의 전형적 성질인

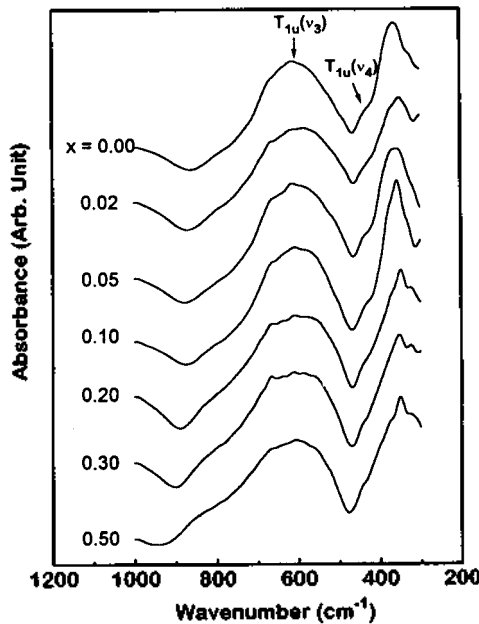


Fig. 4. FT-IR spectra of Pb_{1-x}(Na_{1/2}La_{1/2})_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ sintered at 1150 °C.

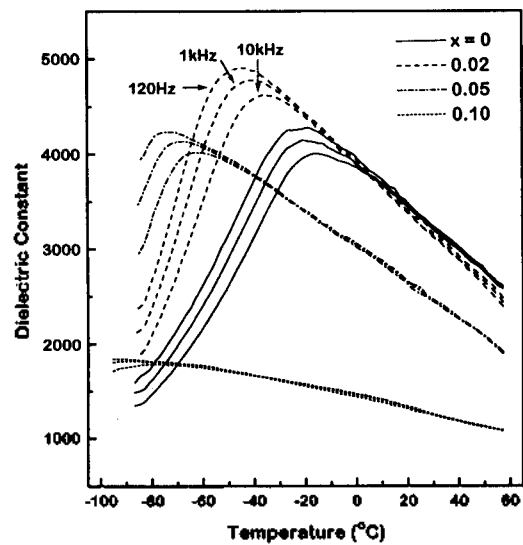


Fig. 5. Dielectric constants of Pb_{1-x}(Na_{1/2}La_{1/2})_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ sintered at 1150 °C.

Table 3. Dielectric properties of $\text{Pb}_{1-x}(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ sintered at 1150 °C

x		0	0.02	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50
Relative density (%)		82	84	86	84	86	84	72
Curie temperature (T_c)	120 Hz	-16	-36	-62	-83			
	1 kHz	-19	-41	-68	-89			
	120 kHz	-21	-45	-73	-93			
Diffuseness coefficient (δ)	PNLMN	70	75	85	125			
	PLaMN ^a	48		93	128			
	PNaMN ^a	48		58	71	82		
Covalent bonding energy (E_{A-O} , kJ/mol)		86.4	87.0	88.2	89.8	93.2	96.6	103.5
Grain size (μm)		1.7	1.9	2.9	2.1	2.2		

^aFrom reference 13.

유전 상수 최대값이 고온으로 이동하는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 치환량이 증가할수록 유전상수의 봉우리가 점점 완만해지는 현상을 관찰할 수 있다. PNLMN의 조성에 대한 상대 밀도, 상전이 온도, 이완성 매개변수(diffuseness coefficient, δ)의 변화를 Table 3에 나타내었다.

확산 상전이(diffuse phase transition)의 정도를 알기 위한 이완성 매개변수는 Kirillov 등이 Curie 온도 이상의 온도 영역에서 나타나는 유전상수의 온도 의존성은 perovskite 구조의 B자리에 존재하는 이온 분포 혹은 완화시간의 불균일성 때문에 Curie-Weiss 법칙이 아닌 quadratic law를 따른다고 제안한 식으로부터 구하였다.²¹ 확산 상전이를 보이는 완전형 강유전체에서 미세 영역들의 Curie 온도가 조성의 요동(compositional fluctuation)에 의해 가우스 분포를 가질 때 유전상수의 역수는 (2)식과 같이 표현할 수 있다.

$$1/\varepsilon = 1/\varepsilon_m + (T - T_c)^2 / (2\varepsilon_m \delta^2) \quad (2)$$

ε_m 는 유전상수 최대값이고, T_c 는 Curie 온도이며, δ 는 이완성 매개변수(diffuseness coefficient)이다.

치환량이 증가할 때 각 조성의 그래프 기울기로부터 계산된 이완성 매개변수의 증가는 다음 두 가지의 효과에 의한 것이다. 첫째, PMN의 Pb^{2+} 이온이 $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}$ 이온으로 치환될 때 A자리를 차지할 수 있는 이온들의 종류가 많아지게 되어 조성의 요동의 증가하며 이완성 매개변수는 증가하게 된다. 둘째, 치환량이 증가할 때 질서도가 증가하여 -Mg-O-Nb-O-Mg-O-Nb-의 1:1 질서를 갖는 영역이 증가하면

이것은 Mg:Nb의 평균 조성이 1:2인 것에 비해 Mg-rich한 영역이 되므로 상대적으로 여분의 Nb-rich한 영역이 공존케 되어 조성의 요동이 커지기 때문이다. 따라서 이완성 매개변수의 증가는 1:1 질서도와 A자리 이온의 종류의 증가에 의한 조성의 요동에 의한 것임을 알 수 있다. 이완성 매개변수의 증가는 3가 양이온으로 치환될 때와 거의 비슷한 값을 갖는다.¹³

유전 특성. 1150 °C에서 소결한 시편들에 대한 유전상수의 온도 의존성(Fig. 5)에 의하면 $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}$ 이온으로 2 mol% 치환되었을 때 높은 유전상수를 갖는 perovskite 상의 분율과 난알(grain) 크기의 증가(Table 1, 3)에 의해 유전상수가 증가함을 보였으나, 5 mol% 이상 치환될 때 유전상수에 가장 큰 영향을 미치는 Pb^{2+} 이온의 양의 감소로 인해 유전상수가 감소한다. Halmi 등²²이 제안한 이론에 의하면 Pb계 복합 산화물의 강유전성은 Pb^{2+} 이온의 $6(\text{sp})^2$ 고립 전자쌍의 전자 분포에 기인하며 만약 Pb^{2+} 이온이 다른 이온으로 치환되거나 결핍되면 강유전 특성이 저하된다는 것과 일치하는 결과이다.

$\text{Na}^+/\text{La}^{3+}$ 이온의 치환량이 증가할 때 Pb^{2+} 이온 양이 감소함에 따라 상전이 온도는 감소한다. Ravez 등은 강유전체에서 조성의 변화에 따른 상전이 온도의 변화를 여섯 가지의 요인으로 설명하였다.²³ 이들 중 PNLMN계에 적용할 수 있는 논의에 의하면, 단위세포의 일그러짐이 풀수록 강유전-상유전상위 상전이에 많은 에너지가 필요하게 되어 높은 상전이 온도를 나타낸다고 하였다. 따라서 매우 분극화된 $6(\text{sp})^2$ 오비탈을 가지고 있는 Pb^{2+} 이온이 치환될

때 단위 세포의 일그러짐이 감소하므로 상전이 온도가 감소하게 된다. 또한, Igarashi 등은 ATiO₃ perovskite 구조에서 A-O 결합의 공유 결합에너지가 클수록 단위세포의 일그러짐이 일어나기 어려워져 낮은 상전이 온도를 나타낸다고 보고하였다.²⁴ Igarashi

등이 제안한 식 (3)에 따라 치환량이 증가할 때 PNLN계에서 계산된 A-O 결합의 공유 결합에너지를 Table 3에 나타내었다.

$$E_{cov} = (E_{A-A}E_{O-O})^{1/2}(r_A + r_O)/R_{A-O} \quad (3)$$

E_{A-A} , E_{O-O} 는 이원자 분자에서의 결합 세기,²⁵이고, $r_{A,O}$ 는 공유 결합 반지름, $R_{A-O} = a/\sqrt{2}$ 이다.

관찰된 상전이 온도는 대체로 A-O 결합의 공유 결합에너지에 역순임을 알 수 있었다. 따라서 PNLN계에서도 위의 상관관계가 성립하였다.

Fig. 6은 소결온도의 변화에 따른 유전 특성의 변화를 알아보기 위하여 Na⁺/La³⁺ 이온으로 2 mol% 치환된 시편에 대해 1000~1150 °C에서 소결된 시편의 유전상수를 나타낸 것이다. 소결온도가 높아짐에 따라 유전상수가 증가한다. 이러한 유전상수의 증가는 소결온도가 높아질 때 유전상수가 작은 pyrochlore 상이 18%에서 9%로 감소하고 낱알 크기가 1.4 μm에서 2.1 μm로 커짐에 의한 것이다(Fig. 7). 일반적으로 PMN 세라믹에서 낱알 크기가 증가할 때 낮은 유전상수를 갖는 pyrochlore와 PbO 등으로 이루어진 입계(grain boundary) 부피는 감소에 의해 유전상수는 증가하게 된다.²⁶ 소결 온도가 비교적

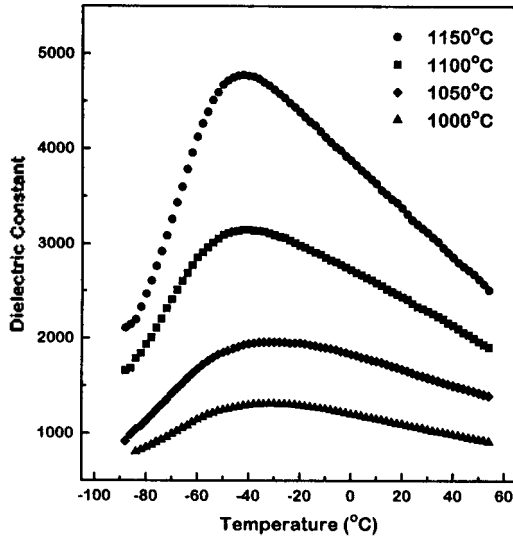


Fig. 6. Dielectric constants of Pb_{0.98}(Na_{1/2}La_{1/2})_{0.02}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ sintered at different temperature.

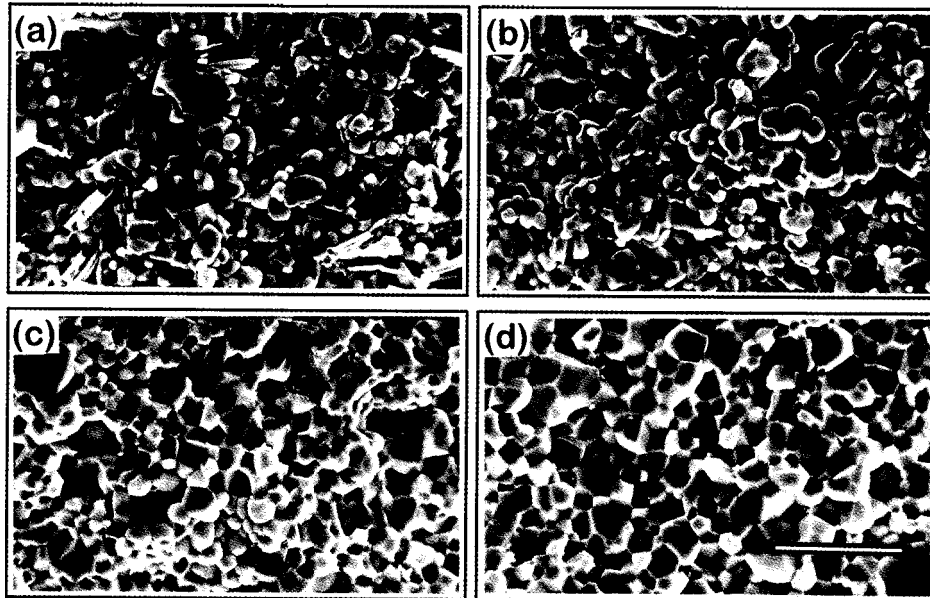


Fig. 7. Scanning electron micrographs of Pb_{0.98}(Na_{1/2}La_{1/2})_{0.02}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ sintered at different temperature (a) 1000 °C, (b) 1050 °C, (c) 1100 °C, and (d) 1150 °C.

낮은 1000 °C 일 때 미반응에 의한 판상형의 pyrochlore 상이 존재함을 보여준다.

결 론

PMN의 A자리 Pb^{2+} 이온을 Na^+/La^{3+} 이온으로 등가 치환하여 이에 따른 perovskite 상의 생성 및 1:1 질서화와 유전 특성을 분석한 결과 다음의 결론들을 얻을 수 있었다.

1. 치환량이 증가할 때 perovskite 상의 양이 증가하였으며, A, B자리 양이온과 산화 음이온과의 전기음성도 차의 증가로 설명할 수 있다.
2. B자리 이온의 부분적인 1:1 질서화의 존재를 라만 스펙트럼에서 ν_1 과 ν_2 의 봉우리의 세기비 I_1/I_2 의 증가로부터 확인할 수 있었다.
3. 이완성 매개변수의 값의 증가하는 것으로부터 1:1 질서화가 존재함을 알 수 있었다.
4. Na^+/La^{3+} 이온의 치환량이 증가할 때 분극화된 Pb^{2+} 이온량의 감소와 A-O 공유 결합 에너지의 감소에 의해 상전이 온도는 감소하였다.
5. 소결온도가 증가함에 따라 perovskite 상의 양과 낱알 크기의 증가에 의해 유전상수는 증가하였다.

인 용 문 헌

1. Smolenskii, G. A.; Agronovskya, A. I. *Sov. Phys. Sol. State*. **1960**, *1*(10), 1429.
2. Guha, J. P. *J. Am. Ceram. Soc.* **1985**, *68*(3), C-86.
3. Yoon, K. H.; Cho, Y. S.; Lee, D. H.; Kang, D. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*(5), 1373.
4. Lin, L. J.; Wu, T. B. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*(5), 1253.
5. Husson, E.; Abello, L.; Morell, A. *Mat. Res. Bull.* **1990**, *25*, 539.
6. Belsick, R.; Halliyal, A.; Kumar, U.; Newnham, R. E. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1987**, *66*(4), 664.
7. Halliyal, A.; Kuma, U.; Newnham, R. E.; Cross, L. E. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1987**, *66*(4), 671.
8. Blasse, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *29*, 993.
9. Galasso, F.; Katz, L.; Ward, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 820.
10. Setter, N.; Cross, L. E. *J. Mat. Sci.* **1980**, *15*, 2478.
11. Husson, E.; Chubb M.; Morell, A. *Mat. Res. Bull.* **1988**, *23*, 357.
12. Chen, J.; Chan, H. M.; Harmer, M. P. *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*(4), 593.
13. Kweon, S. H.; Park, H. B.; Kim, J.; Hong, Y. S.; Kim, S. J. *J. Kor. Ceram. Soc.* **1995**, *32*(7), 839.
14. Lejeune, M.; Boilot, J. P. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1986**, *65*(4), 679.
15. Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, J. *New Directions in Solid State Chemistry*; Cambridge Univ. Press: Oxford, U. K., 1986; p 31.
16. Subramanian, M. A. *Mat. Res. Bull.* **1995**, *30*(3), 317.
17. Park, K.; Salamanca-Riba, L.; Wuttig, M.; Viehland, D. *J. Mat. Sci.* **1994**, *29*, 1284.
18. Kim, B. K.; Hamaguchi, H.; Kim, I. T.; Hong, K. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*(11), 3117.
19. Idink, H.; White, W. B. *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*(3), 1789.
20. Corsmit, A. F.; Hoefdraad, H. E.; Blasse, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 3401.
21. Kirillov, V. V.; Isupov, V. A. *Ferroelectrics* **1973**, *5*, 3.
22. Halmi, M.; Desgardin, G.; Raveau, *Advanced Ceram. Mater.* **1988**, *3*(1), 32.
23. Ravez, J. *Phase Transitions* **1991**, *33*, 53.
24. Igarashi, K.; Koumoto, K.; Yanagida, H. *J. Mat. Sci.* **1987**, *22*, 2818.
25. Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd Ed.; CRC Press: 9-105, 1992.
26. Swartz, S. L.; Shrout, T. R.; Schulze, W. A.; Cross, L. E. *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, *67*(5), 311.