

Pb계 Perovskite-Pyrochlore 복합체의 강유전특성

조진우 · 손정호* · 조상희

경북대학교 무기재료공학과

*가야대학교 전자세라믹공학과

(1997년 1월 27일 접수)

Ferroelectric Characteristics of Pb-containing Perovskite-Pyrochlore Composites

Jin-Woo Cho, Jeong-Ho Sohn* and Sang-Hee Cho

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University

*Department of Electronic Ceramics Engineering, Kaya University

(Received January 27, 1997)

요 약

PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃ relaxor에서 0.3몰의 Ba가 Pb대신 치환된 perovskite Pb_{0.7}Ba_{0.3}Zn_{1/3}Nb_{2/3}O₃상과 부수적으로 발생되는 pyrochlore Pb_{1.83}Zn_{0.29}Nb_{1.71}O_{5.39}상의 복합체를 합성하여 각 상의 부피분율에 따른 유전특성을 조사하였다. perovskite상이 pyrochlore상에 의해 고립되는 시점인 percolation limit는 미세구조관찰 결과 28.9 vol%에서 47.5 vol% 사이에 존재하였다. Percolation limit이하의 조성에서 관찰된 강유전적 거동은 인가된 전장에 의해 발생하는 분산상의 유전특성을 기지상으로 전파하는 인자의 존재에 기인한다고 할 수 있다. 즉 기지상과 분산상의 산소8면체가 3차원적으로 연결되었을 뿐 만 아니라 두 상 모두 분극에 기여하는 Pb²⁺이온이 존재함에 따라 분산상의 강유전적 격자진동모드가 기지상으로 전파한다고 추측할 수 있다.

ABSTRACT

Perovskite Pb_{0.7}Ba_{0.3}Zn_{1/3}Nb_{2/3}O₃ substituted with 0.3 mole fraction for Pb-site in PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃ relaxor and pyrochlore Pb_{1.83}Zn_{0.29}Nb_{1.71}O_{5.39} were mixed and dielectric characteristics of this composites were investigated. Percolation limit of perovskite phase, which was determined by microstructural observation in the composite as an isolation of perovskite phase from pyrochlore matrix, was 28.9-47.5 vol%. Ferroelectric phase transition below percolation limit depends on a parameter which affects the propagation of lattice vibration between isolated perovskite phase and pyrochlore matrix. Therefore, it is believed that ferroelectric lattice vibration of isolated perovskite phase could be transferred to pyrochlore matrix when the oxygen octahedra are linked in 3-dimension and highly polarizable Pb²⁺ ions are contained in both phases.

Key words : *Ferroelectrics, Composites, Cooperative dielectric interaction, Percolation limit, Dielectric properties, Lattice vibration*

1. 서 론

고유전율 및 우수한 온도안정성을 갖는 재료를 설계하기 위해 고용체의 합성, 첨가제의 사용, 미세구조의 조절 그리고 복합체의 합성등 지금까지 많은 노력이 시도되었다. 일반적으로 첨가제나 미세구조의 효과는 고용체나 복합체의 합성법에 비하여 전기적 특성에 미치는 영향이 그다지 크지는 않으며, 치환할 원소의 크기 및 원자가 등에 한계가 있는 고용체에 비하여 복합체는 폭

넓게 조성을 선택할 수 있다는 장점이 있다.

실제적으로 한 상은 높은 Q값과 양의 온도계수(τ)를 가지고, 나머지 한 상은 낮은 Q값과 음의 τ 를 가지는 복합체를 설계함으로써 결과적으로 응용 목적에 적합한 특성을 조절할 수 있는 마이크로파대역 유전체의 개발이 가능하다고 보고 되고 있다¹⁾ 또한 복합체와 유사한 연구로서, PMN-PT(Pb₃MgNb₃O₉-PbTiO₃)계에서 상전이 온도가 서로 다른 3가지 조성을 각각 적용하여 relaxor의 본질적 성질인 유전율의 온도안정성을 더욱 증

가할 수 있음을 Oh 등²⁾이 보고하였다. 위의 두가지 경우 모두 각 상의 유전특성을 고려한 혼합방정식을 제안하지는 못하였으며, 단지 용도에 적합한 유전특성을 경험적으로 찾고자 하였다. 따라서 복합체의 유전특성을 예측할 수 있는 혼합방정식을 제시하기 위한 유전성 지배 인자를 탐색하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 강유전성 perovskite 상인 $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Zn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (이하 pero-PBZN)과 이의 합성시 부수적으로 생성되기 쉬운 상유전성 pyrochlore 상인 $Pb_{1.83}Zn_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.39}$ (이하 pyro-PZN)의 복합체를 부피분율에 따라 합성하여 강유전성의 변화를 조사하여 그것에 기여하는 인자를 결정구조적인 관점에서 검토하였다.

2. 실험방법

일반적으로 $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ perovskite 상은 고상반응법 뿐만 아니라 precursor방법으로도 합성이 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 0.3 몰분율의 Ba를 $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 에 첨가하여 perovskite 단일상 pero-PBZN ($Pb_{0.7}Ba_{0.3}Zn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$)을 제조하였다.³⁾

pero-PBZN과 pyro-PZN계 복합체의 합성은 일반적인 고상반응법으로 행하였다. 출발원료는 순도 99% 이상의 시약 PbO, ZnO, Nb₂O₅ 그리고 BaCO₃를 사용하였으며, 평량한 원료분체를 지르코니아 불과 함께 에탄올을 매체로 하여 20시간 동안 습식 혼합하였다. 건조된 각각의 혼합원료분말을 900°C에서 1시간 하소한 다음 부피분율에 따라 혼합하였다. 10 wt% PVA수용액을 결합제로 사용하여 10 wt%씩 원료분말에 첨가한 후 체조립(100 mesh)하여 1.5 ton/cm²의 압력으로 성형(직경 15 mm, 두께 3 mm)하였다. 성형체는 500°C, 3시간 유지하여 유기물을 제거하였으며, 승온속도 300°C/h로 1150°C, 2시간 동안 소결하였으며, 이때 PbO휘발을 억제하기 위해 동종의 분말을 이용하였다.

소결시편의 분말 X선 회절분석을 통하여 상의 동정 및 격자정수를 측정하였으며, 이때 격자상수는 표준시료(Si 분말)를 사용하여 측정시 오차를 배제한다. SEM(scanning electron microscopy)과 EDX(energy dispersive X-ray)분석을 통하여 2상 복합체의 부피분율에 따른 상분포를 관찰하였다. 유전특성은 Impedance analyzer(HP 4194A)를 사용하여 교류 4단자 임피던스측정법에 의해 행하였으며, 이때 주파수는 5 kHz에서 600 kHz였으며, 온도범위는 100 K에서 700 K였다.

3. 결과 및 고찰

pero-PBZN과 pyro-PZN에 대한 분말 X선 회절분석

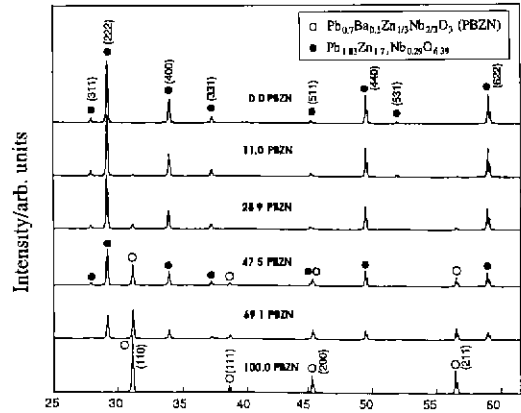


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns with vol% of $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Zn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (pero-PBZN) in the composites, $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Zn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - $Pb_{1.83}Zn_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.39}$.

결과를 Fig. 1에 나타내었다. pero-PBZN의 양이 증가할수록 perovskite 상의 피크 강도는 전반적으로 증가하였다. 두 상의 X선 회절 피크 이외에 또 다른 상의 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 두상의 반응에 의해 제2상이 생성되지 않았음을 알 수 있었다. 또한 pero-PBZN과 pyro-PZN에 대한 격자상수는 부피분율 변화에 따라 일정한 값 4.065Å, 10.59Å을 나타내었으며, 이는 JCPDS(code; #22-0663과 #34-0374)의 결과와 잘 일치하였다. 따라서 pero-PBZN과 pyro-PZN 이외의 상은 존재하지 않았음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 pyro-PZN에 대한 pero-PBZN의 부피분율에 따른 미세구조의 변화를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 PBZN 앞의 숫자는 pero-PBZN의 부피 백분율이며 분말 X선 회절분석에 의해 결정된 값이다. pero-PBZN의 부피분율이 증가할수록 큰 입자의 양이 증가하는 경향을 볼 수 있는데, EDX분석 결과로부터 큰 입자는 perovskite 상이었다. pero-PBZN이 pyro-PZN에 의해 고립된 상태에서 연결된 상태로의 연결성 전이 조성은 pero-PBZN의 부피분율이 28.9 vol%에서 47.5 vol% 사이에 있는 것임을 알 수 있다. 일반적으로 상의 연결성 전이는 고분자의 제조과정이나 전도성 복합체에서 물리적 의미를 크게 두고 있다. 전도성 복합체의 경우, 전도도 예측을 위해서 percolation limit(상의 연결성 전이점)가 혼합방정식에 중요한 인자로 작용한다. 저비저항재료와 고비저항재료와의 복합체는 비저항의 지수(order) 차이가 수십 정도가 되는데 반해 유전성 복합체에서는 유전율의 지수 차이가 최대한 4정도의 값을 가지게 된다. 따라서 percolation limit부근에서 전도성 복합체는 전류의 흐름이 급격히 변하는데 유전성 복합체는 두 상의 입계에서 발생하는 dielectric flux의 침

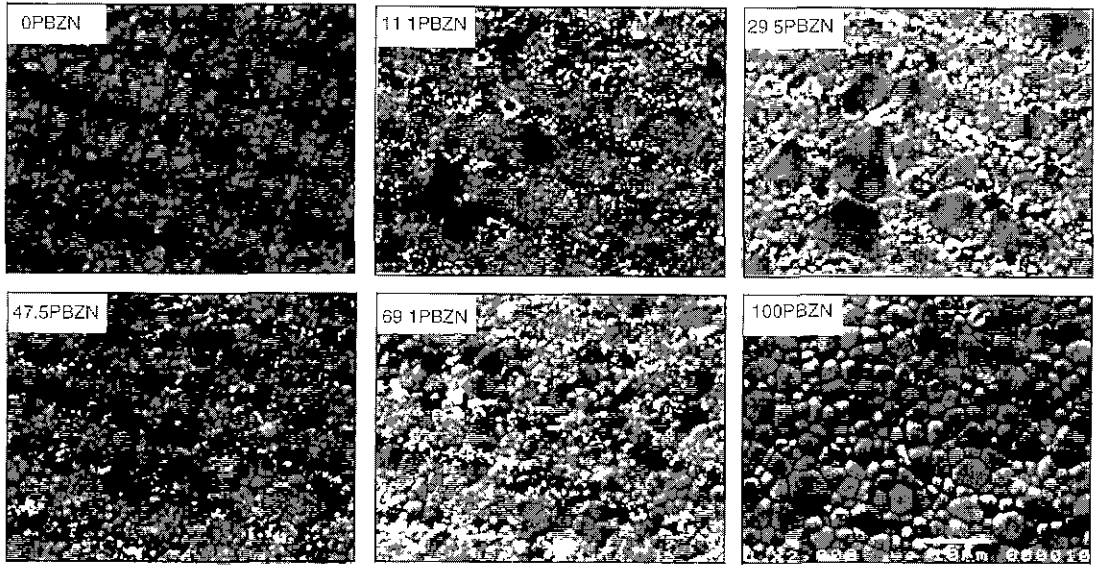


Fig. 2. SEM images with vol% of $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Zn_{1.3}Nb_{2.3}O_3$ (pero-PBZN) in the composites, $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Zn_{1.3}Nb_{2.3}O_3$ - $Pb_{1.83}Zn_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.79}$.

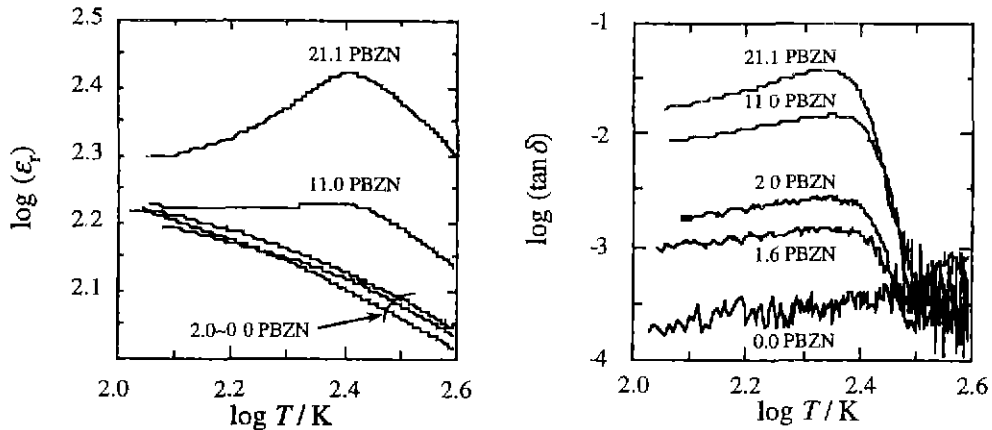


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constant and loss with vol% of $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Zn_{1.3}Nb_{2.3}O_3$ (pero-PBZN) at 600 kHz in the composites, $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Zn_{1.3}Nb_{2.3}O_3$ - $Pb_{1.83}Zn_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.79}$.

입^{4,5)}을 고려해야 하므로 전도성 복합체의 물성과는 또 다른 양상을 나타낼 수 있다. 그러므로 미세구조를 통해 관측된 임계부피분율 아래에서 유전특성을 조사하는 것이 흥미롭다.

Fig. 3은 percolation limit이하의 조성에서 유전상수와 유전손실의 온도의존성을 나타낸 것이다. 유전특성의 미세한 변화를 관찰하기 위해 로그값으로 환산하여 나타내었다. 그림에서는 볼 수 없지만, perovskite 상만의 pero-PBZN(100 PBZN)은 220 K부근에서 완전한 상전이 피크가 있는 전형적인 강유전성을 가진다. 반면, pyro-PZT(0.0 PBZN)의 유전특성을 Fig. 3에서 살

펴보면, 측정온도 범위에서 피크는 찾아 볼 수 없으며, 유전상수에 대한 온도계수는 음(negative)이었고, 유전손실 또한 전형적인 상유전성을 나타내고 있음을 볼 수 있다. pero-PBZN의 부피분율이 증가함에 따라 유전상수와 유전손실은 전반적으로 증가하였다. 유전상수의 경우, pero-PBZN의 본질적 유전특성인 상전이 피크가 pero-PBZN의 부피분율이 21.1 vol%에서 잘 나타났었다. 11.0 vol%의 경우 명확한 피크는 볼 수 없었으나, 21.1 PBZN의 시편과 온도의존성 거동이 유사함을 알 수 있다. 그러나 pero-PBZN의 부피분율이 극히 낮은 1.6 vol%의 부피분율임에도 불구하고 유전손실에 대한

온도의존성은 전형적인 강유전성 거동이 나타남을 알 수 있다. 즉 Fig. 2에서 전술한 바와 같이, pero-PBZN이 pyro-PZN에 의해 고립(percolation limit 이하)된 상태임에서도 pero-PBZN의 본질적 유전특성인 강유전성이 표출됨을 의미한다. 이러한 결과는 강유전상이 분산상으로 존재하는 복합체에서, 인가한 전장에 의해 발생하는 dielectric flux가 기지상으로 침입하여 분산상의 강유전적 격자진동모드를 전파할 수 있는 인자가 기지상에도 있다는 것이다. 그 인자를 결정구조적 관점에서 살펴보면 다음과 같다.

일반적으로 산소8면체의 내부에 존재하는 양이온의 종류 및 거동이 유전특성에 크게 기여한다고 알려져 있다.^{6,7)} 최근 Sohn^{8,9)} 등에 의하면, 산소 8면체가 꼭지점 공유하여 3차원적으로 무한히 연결된 결정구조의 화합물에 가까울수록, 또한 양이온의 종류에 따라 변화할 수 있는 고극성(high polar) 산소8면체의 연결성이 증가할수록 유전상수는 높게 나타남을 보고하였다. 이러한 결과는 perovskite 관련 산화물에서 산소 8면체의 공유형태(sharing type) 및 차원적 연결성(dimentional connectivity)에 따라 산소8면체간의 유전상호작용에 의해 유전특성에 상당한 영향을 미친다는 것을 의미한다. 따라서 산소8면체 내부의 양이온과 음이온인 산소와의 결합(-B-O-B- bond)에 의하여, 유전특성에 기여하는 격자진동모드의 전파가 지속될 수 있다는 것은 -B-O-B- 결합의 연결성에 기인한다고 할 수 있다. 실제적으로 Cowley^{10,11)} 등은 SrTiO₃에 대한 유전상수의 온도의존성 실험에서, 격자진동모드 중 저주파 횡광학모드(transverse optical mode)가 유전특성을 지배한다고 보고하였다.

pyro-PZN은 산소를 중심으로한 Zn²⁺과 Nb⁵⁺이온의 결합각의 차이에 기인하여 산소8면체는 꼭지점을 공유하여 지그재그로 연결되어 있다.¹²⁾ 산소8면체의 연결성 관점에서 pero-PBZN과 pyro-PZN의 결정구조는 꼭지점을 공유하여 3차원적으로 연결된 유사한 형태를 하고 있다. 따라서 기지상과 분산상에서 산소 8면체의 공유형태 및 연결성이 유사함에 기인하여 dielectric flux의 침입에 의해 격자진동모드의 전파가 가능하다. 한편, 강유전성 산화물에서 흔히 볼 수 있는 Pb²⁺ 이온은 전자레도함수의 특수성 즉, 6s궤도에 위치한 전자쌍의 국부적인 치우침 때문에 원자의 비대칭이 발생하고 국부적인 쌍극자 형성을 초래하여 높은 유전상수의 원인이 될 수 있다. 결과적으로 두 상의 결정구조가 산소8면체들간에 꼭지점을 공유하고 있으며, 또한 두 상이 동일하게 Pb²⁺ 이온을 포함하고 있기 때문에 비록 강유전적 분산상이 극히 낮은 부피분율이라 할지라도 강유전적 격자진동모드를 기지상으로 전파

한다고 할 수 있다.

4. 결 론

PZN(PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃) relaxor에 0.3몰의 Ba를 치환한 perovskite Pb_{0.7}Ba_{0.3}Zn_{1/3}Nb_{2/3}O₃ 와 부수적으로 발생하는 pyrochlore Pb_{1.83}Zn_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.39} 상의 복합체를 합성하여 각 상의 부피분율에 따른 유전특성을 조사하였다. 서로 다른 상이 존재할 경우 이들의 분포에 의해 결정되어지는 perovskite상의 percolation limit는 미세 구조관찰 결과에 의하여 28.9-47.5 vol%로 나타났다. 유전특성의 온도의존성 측면에서 볼 때 perovskite상의 부피분율이 1.6 vol%에서도 상전이 피크가 출현하였다. 강-상유전성 복합체에서 강유전성 분산상이 고립되었음에도 불구하고 강유전적 특성이 나타나는 것은 두 상의 결정구조가 3차원적으로 산소8면체가 연결되었으며, 또한 분극에 기여하는 Pb²⁺이온이 두 상에 존재함에 따라 분산상의 강유전적 격자진동모드가 기지상으로 전파됨에 기인한다고 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 연구비 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 관계 제위 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Haga, T. Ishii, J. Mashiyama and T. Ikeda, 'Dielectric Properties of Two-Phase Mixture Ceramics Composed of Rutile and Its Compounds,' *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3156-59 (1992).
2. J. H. Oh, J. H. Lee and S. H. Cho, "Broadening of Dielectric Constant by a Control of Compositional Fluctuation in (1-x)PMN-xPT System," *Ferroelectrics*, **158**, 241-46 (1994).
3. 조상희, 백종갑, 손정호, 김정주, 김남경, "A-자리 치환에 따른 PZN 세라믹스의 유전특성," 한국요업학회지, **32**, 635-41 (1995).
4. K. Wakino, T. Okada, N. Yoshida and K. Tomono, "A New Equation for Predicting the Dielectric Constant of a Mixture" *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2588-94 (1993).
5. D. A. Payne and L. E. Cross, "Microstructure-Property Relations for Dielectric Ceramics: I. Mixing of Isotropic Homogeneous Linear Dielectrics," pp. 584-97 in *Ceramic Microstructure*, 76. Ed. by R. M. Fulrath and J. A. Park. Westview Press, Boulder Co., 1977.
6. J. M. Herbert, *Ceramic Dielectrics and Capacitors*,

- Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1985.
7. M. G. Harwood, Anisotropic Conductivity of Rutile, Special Ceramics 1962, British Ceramic Research Association, 203-19, 1959.
 8. J.-H. Sohn, Y. Inaguma, M. Itoh and T. Nakamura, "Cooperative Dielectric Interaction of the Perovskite-Related Layered Solid Solution System $\text{Sr}_{n+1}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})_n\text{O}_{3n+1}$," *Ferroelectrics*, **166**, 149-58 (1995).
 9. J.-H. Sohn, Y. Inaguma, M. Itoh and T. Nakamura, "Cooperative Dielectric Interaction of Oxygen Octahedra for Dielectric Properties in the Perovskite-Related Layered Compounds $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$, $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ and $\text{Sr}_{n+1}(\text{Sn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3$ and ∞)," *Mat. Sci. Eng*, **B41**, 50-54 (1996).
 10. R. A. Cowley, "Lattice Dynamics and Phase Transitions of Strontium Titanate," *Phys Rev.*, **134**, A981-97 (1964).
 11. R. A. Cowley, "Temperature Dependence of a Transverse Optic Mode in Strontium Titanate," *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 159-61 (1962).
 12. M. A. Subramanian, G. Aravamudan and G. V. Subba Rao, "Oxide Pyrochlores-a Review," *Prog. Solid St. Chem.*, **15**, 55-143 (1983)