

## Pb(Zn<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>[PZMN] 합성시 전구체 혼합방법에 따른 반응 경로 변화

김봉철 · 김정주 · 김남경 · 조상희

경북대학교 무기재료공학과  
(1997년 10월 31일 접수)

### Variations of Reaction Sequence with Precursor Mixing Methods in the Formation of Pb(Zn<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>[PZMN]

Bong-Chull Kim, Jeong-Joo Kim, Nam-Kyoung Kim and Sang-Hee Cho

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University  
(Received October 31, 1997)

#### 요 약

Pb(Zn<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>[PZMN] 합성시 서로 다른 전구체를 사용하는 경우의 반응경로를 X-선 회절 및 유전특성을 근거로 검토하였다. PZMN 페로브스카이트상 합성시 본 실험에서 사용된 전구체 혼합 방법은 일반적인 산화물 혼합법, PbO+ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>+MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>[ZN+MN] 전구체 혼합법, 그리고 PbO+(Zn, Mg)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>[ZMN] 전구체 혼합법의 세 가지였다. PZMN 합성시 일반적인 산화물 혼합법을 이용한 경우는 Zn의 함량이 높은 페로브스카이트상과 pyrochlore상이 합성되는 것으로 나타났다. PbO+ZN+MN 전구체 혼합법 경우보다 PbO+ZMN 전구체 혼합법을 사용한 경우가 보다 낮은 온도에서 페로브스카이트 단일상이 합성되었다 이와 같이 생성된 페로브스카이트상의 조성차이 및 합성온도 차이는 합성시 전구체에 따른 반응 경로의 차이 때문으로 해석하였다.

#### ABSTRACT

Variations of reaction sequence of Pb(Zn<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>[PZMN] with precursor mixing methods were examined using X-ray diffraction and dielectric characteristics. In the present study, three different types of precursor mixing methods (oxide mixing, PbO+ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>+MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>[ZN+MN] and PbO+(Zn,Mg)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>[ZMN] precursor mixing) were adopted. When the oxide mixing method was used for the PZMN synthesis, a Zn-rich perovskite phase and pyrochlore phase were formed. Compared with PbO+ZN+MN precursor mixing method, the PbO+ZMN precursor led to a lowering of the formation temperature for perovskite single phase. These variation of composition and formation temperature of the perovskite phase were discussed in terms of the difference in the solid-reaction sequence between these three different types of precursor mixing

**Key words :** Pb(Zn<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>[PZMN], Perovskite, Precursor mixing, Oxide mixing

#### 1. 서 론

Pb함유 페로브스카이트형 유전체들 중에서 높은 유전특성 및 비교적 낮은 소결온도를 가지며 산업적 응용이 큰 것으로는 Pb(Zn<sub>1-x</sub>Nb<sub>2x/3</sub>)O<sub>3</sub>[이하 PZN]과 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>[이하 PMN]계가 있다. PZN계와 PMN계는 각각의 유전율이 22,000(단결정)과 18,000(다결정)로 높은 값을 갖고 있으며 유전율 최대치 온도(T<sub>m</sub>)는 각각 140°C와 -10°C로 알려져 있어 이들 두 계를 고용시킬 경

우[이하 PZMN계] 큰 유전율의 감소 없이 유전율을 최대치 온도(T<sub>m</sub>)을 다양하게 변화시킬 수 있는 잇점을 가지고 있어 많은 연구가 진행되었다.<sup>1-3)</sup>

한편 PMN이나 PZN의 경우 일반적인 산화물 혼합법으로 페로브스카이트 단일상 합성이 어려운 것으로 알려져 있다.<sup>1,5)</sup> 먼저 PMN의 경우는 MgO의 확산은 늦은 반면 PbO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 쉽게 반응하여 pyrochlore상이 합성됨으로 단일상의 페로브스카이트상 합성이 어렵다. 따라서 페로브스카이트 단일상 합성을 위해 PbO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의

반응은 억제하고 MgO의 확산 거리는 줄여주기 위해 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>을 먼저 제조한 다음 이를 다시 PbO와 반응시키는 소위 columbite 합성법을 사용한다.<sup>4)</sup> 반면 PZN의 경우 tolerance factor는 1에서 크게 벗어나고 페로브스카이트의 B-자리 이온들과 산소와의 전기음성도차는 작아 페로브스카이트상이 열역학적으로 불안정함으로 columbite 합성법으로도 합성이 어려운 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup>

Imoto 등<sup>6)</sup>은 PMN-PZN계는 낮은 소결 온도를 가지고 유전율의 큰 변화없이 큐리 온도를 변화시킬 수 있는 것으로 보고하면서, 전구체를 사용하지 않고 PbO, ZnO, MgO 그리고 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 직접 반응시키는 산화물 혼합법으로 합성하는 경우 PMN-PZN계는 전 조성영역에서 고용되지 않음을 지적했다. 즉 PMN은 상온에서 정방정상을, 그리고 PZN은 능면정상을 갖기 때문에 PZN 조성이 0.4-0.6 몰분율에서는 고용이 힘든 것으로 보고하였다.<sup>6)</sup>

한편 Jang 등<sup>7)</sup>은 Pb(Zn<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>)<sub>1.8</sub>Nb<sub>2.3</sub>O<sub>3</sub>조성이 전구체 혼합법으로 단일상을 제조할 수 있는 Zn 함량의 최대 경계치에 해당되며 이때 최대 유전율은 18,000 그리고 큐리온도는 80°C임을 보고하였다. 또한 전구체(precursor) 종류에 따라 PZMN 제조시 다른 반응 경로를 가진다고 보고하였다. 즉, (Zn,Mg)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>[이하 ZMN]을 PbO와 반응시키는 경우에는 빠른 속도로 pyrochlore상을 형성한 후 이를 seed로 페로브스카이트 PZMN이 합성되며, 반대로 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>[이하 MN]과 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>[이하 ZN] 전구체를 각각 혼합하여 사용할 경우에는 Mg-과량 페로브스카이트상과 Zn-과량 페로브스카이트상이 합성되는 1단계와 생성된 두 페로브스카이트상이 다시 고용되는 2단계로 이루어지는데 특히 1단계에서 Zn-과량 페로브스카이트상 합성이 매우 낮은 반응속도를 갖는 것으로 제안하였다.<sup>7)</sup> 특히 1단계 반응 중 중간 생성물로는 Zn나 Mg이 고용된 pyrochlore인 것으로 제안하였다.

이와 같이 PZMN계는 산화물 혼합법으로 페로브스카이트 단일상 제조가 어려워 페로브스카이트 단일상 합성을 위해 다양한 합성방법과 dopant 첨가에 관한 연구가 제안되고 있다.<sup>5,8)</sup> 이는 PZMN 합성시 전구체의 종류 및 합성 순서 그리고 다양한 공정변수 등에 따라 서로 다른 합성경로를 거치게 되어 결과적으로 서로 다른 조성의 페로브스카이트상 및 제이상이 생성될 가능성도 있으나 현재 이에 대한 체계적 연구는 불충분한 상태이다.

따라서 본 실험에서는 모델계인 PZMN을 모든 원료분말 즉 PbO, ZnO, MgO 그리고 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 동시에 반응시키는 산화물혼합법과 PbO+Zn+MN 및 PbO+ZMN 전구체 혼합법으로 각각 합성할 때 합성온도에 따른 상동정과 유전특성을 서로 비교하였다. 동시에 각각의 방법을 합성된 PZMN 요입체의 유전을 최대치온도(T<sub>m</sub>)를 포함한 각종 유전특성 및 X-선 회절 분석에 근거하여 전구체

혼합방법에 따른 반응순서를 조사하고 합성된 페로브스카이트상의 조성 변화 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용된 기본조성은 모두 Pb(Zn<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>)<sub>1.75</sub>Nb<sub>2.3</sub>O<sub>3</sub>로 0.6PZN-0.4PMN에 해당된다. 실험에 사용된 원료분말은 BaCO<sub>3</sub>(99.9%, Rare Metallic Co. LTD, Japan), PbO(99.5%, 品川화학, Japan), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99.9%, 高純度화학, Japan), MgO(99.9% 高純度화학, Japan) 그리고 ZnO(99.87%, 正東화학, Japan)로 모두 시약급이었다.

실험에 사용된 합성방법은 PbO, ZnO, MgO 그리고 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 직접반응시키는 산화물 혼합법, PbO+MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>[MN]+ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>[ZN] 전구체 혼합법, 그리고 PbO+Zn<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>[MZN] 전구체 혼합법의 세 가지였다. 먼저 MN, ZN, 그리고 ZMN전구체를 합성하였는데, 각각 전구체는 조성에 맞게 MgO, ZnO 그리고 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 칭량한 다음 아세톤 용매와 지르코니아 볼을 사용하여 16시간동안 분쇄한 다음 알루미늄 도가니에서 1000°C에서 6시간동안 가열하여 제조하였으며, X-선 회절 분석을 통하여 단일상 합성을 확인한 다음 원료분체로 사용하였다.

각각의 원료분체를 기본조성에 맞게 각각 칭량된 세 종류의 혼합분체들은 다시 24시간 재분쇄하였고 먼저 형상을 유지할 수 있을 정도의 낮은 압력으로 가성형한 다음 100 MPa의 압력으로 정수압하여 지름 10 mm, 높이 3 mm의 원통형으로 제조하였다. 각각의 성형체는 800°C부터 1050°C범위까지 각각 4시간 동안 열처리하여 얻었다.

각각의 열처리 조건에 따라 제조된 시편은 X-선회절 분석을 이용하여 상분석하였고, 또한 생성된 상의 X-선 회절 피크의 상대강도를 이용하여 생성상의 상대 부피 분율을 계산하였다.<sup>4)</sup> 동시에 시편의 파단면은 주사전자 현미경(JEOL, JSM-5400, Japan)으로 관찰하였다.

또한 각 시편을 SiC 연마지 #1000과 2 μm 다이아몬드 페이스트로 연마한 후 온전극을 도포하여 590°C에서 10분간 가열하였다. 이들 시편의 유전특성은 impedance gain phase analyzer(HP 4194A)를 이용하여 온도를 변화시키며 측정하였다. 이때 주파수는 5 KHz로 하였고 측정온도는 분당 3°C로 150°C까지 일단 승온시킨 후 분당 3°C로 냉각시키면서 유전율을 측정하여 유전을 최대점을 구하고 이때의 온도를 유전율 최대치 온도(T<sub>m</sub>)로 하였다.

## 3. 결과 및 토의

Fig. 1에는 산화물혼합법, PbO+Zn+MN 전구체 혼합법, 그리고 PbO+ZMN 전구체 혼합법의 세 가지 공정에 대하여 800°C에서 1050°C범위에서 각각 4시간 동안

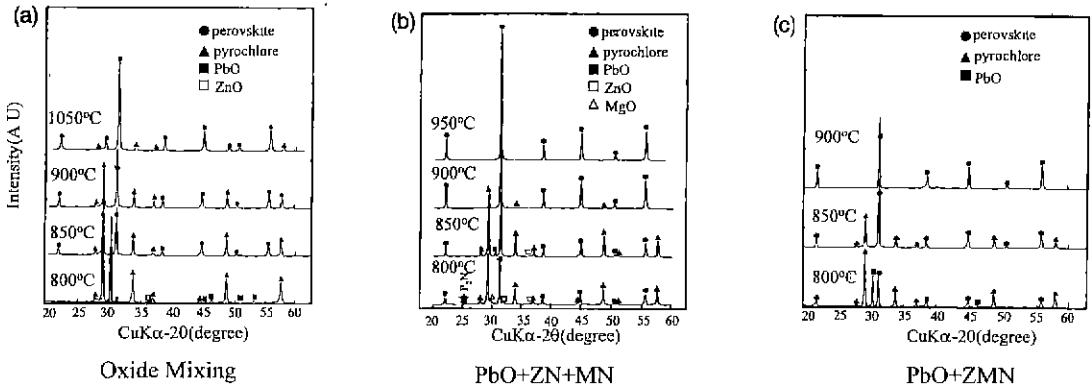


Fig. 1. XRD patterns of PZMN specimens prepared by (a) oxide mixing, (b) PbO+ZN+MN and (c) PbO+ZMN precursor mixing method. All the specimens were heat-treated at various indicated temperatures for 4 hrs.

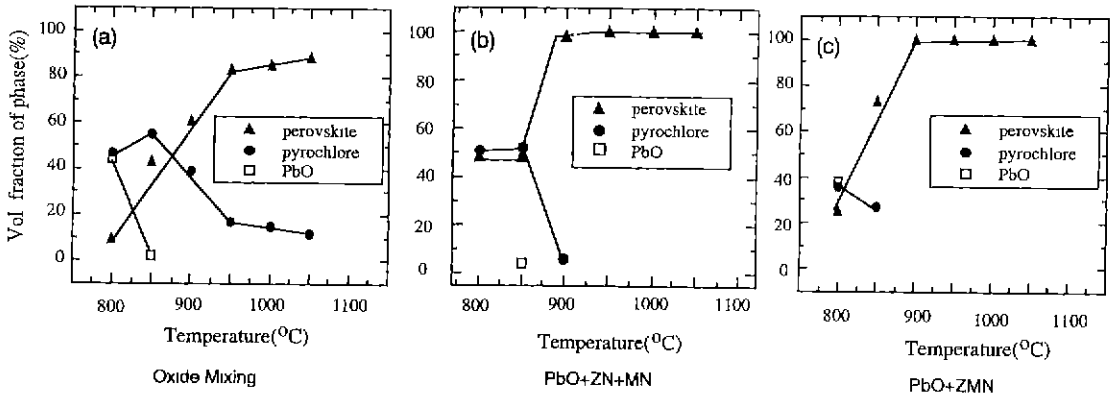


Fig. 2. Variation of the perovskite, PbO and pyrochlore volume fraction in PZMN specimens as a function of the heat-treatment. The specimens were prepared by (a) oxide mixing, (b) PbO+ZN+MN and (c) PbO+ZMN precursor mixing method, respectively.

가열하여 상합성과 소결을 동시에 행한 시편의 X-선 회절도형을 나타내었다. Fig. 1의 a)는 산화물 혼합법으로 제조된 시편으로, 800°C에서 가열한 경우, pyrochlore과 페로브스카이트상 이외에 미반응의 PbO 및 ZnO 피이크이 관찰되었으며 가열온도가 높아짐에 따라 850°C이상에서 미반응의 피이크는 모두 사라졌고 페로브스카이트와 pyrochlore 두 상만 존재하였다. 1050°C에서 가열한 경우에도 페로브스카이트상의 분율만 증가하고 여전히 pyrochlore 피이크이 관찰되어 페로브스카이트 단일상 합성이 어려운 것으로 나타났다. (b)는 PbO+ZN+MN 전구체 혼합법을 이용한 경우로 950°C에서 페로브스카이트 단일상이 합성되었다. 800°C에서는 pyrochlore과 페로브스카이트 피이크 이외에 MgO와 ZnO의 피이크가 관찰되었는데 이는 ZN 및 MN의 분해에 의한 것으로 추정하였다. 그외 25°부근에 능면정의 pyrochlore (P<sub>2</sub>N)의 피이크가 관찰되었다. 한편 850°C에서는 PbO가 석출되었는데 이는 800°C에서 존재하는 능면

정 pyrochlore(P<sub>2</sub>N)이 입방정 pyrochlore로의 변화에 의한 것으로 추정되며 이와 동시에 MgO상이 소멸되었다. 또한 900°C에서는 ZnO 피이크와 석출한 PbO 피이크는 소멸되었다. 그리고 (c)에는 PbO+ZMN 전구체 혼합법으로 제조된 경우로 900°C에서 페로브스카이트 단일상이 합성되었으며 ZMN 전구체의 분해과정은 나타나지 않았다. 결국 산화물혼합법으로는 페로브스카이트 단일상 합성은 불가능한 반면에 PbO+ZN+MN과 PbO+ZMN 전구체 혼합법으로 페로브스카이트 단일상의 합성이 가능하였으며 동시에 PbO+ZMN 전구체 혼합법을 사용한 경우가 PbO+ZN+MN 전구체 혼합법에 비해 보다 낮은 온도에서 페로브스카이트 단일상을 합성할 수 있었다. 특히 PbO+ZN+MN 전구체를 사용할 때 ZMN 전구체를 사용할 때에는 달리 합성도중 ZN 및 MN 전구체의 분해과정이 관찰되었다.

Fig. 2는 Fig. 1에 나타난 X-선 회절도형을 이용하여 각각의 가열 온도 변화에서 생성된 상들의 상대 부피 변

화를 계산하여 도시한 것이다. a)는 산화물 혼합법의 경우로 800°C에서는 페로브스카이트, pyrochlore, 그리고 PbO의 상분율은 각각 9%, 47%, 그리고 44%정도로 페로브스카이트상 합성정도는 미미하였다. 그러나 850°C에서는 Fig. 1의 (a)에서 나타났던 ZnO상의 소멸과 동시에 pyrochlore상의 합성이 증가되고 동시에 페로브스카이트상의 합성증가도 동시에 나타났다. 또한 페로브스카이트상의 생성율은 950°C에서는 80%를 나타내어 합성 온도를 증가시키는 경우 생성율이 급속히 증가하였으나 그 이상의 온도에서는 증가율이 둔화되어, 1050°C에서의 페로브스카이트상의 분율은 91%에 그쳤다. (b)는 PbO+Zn+MN 전구체 혼합법을 사용한 경우로 800°C에서 페로브스카이트와 pyrochlore의 분율은 각각 48%와 52%로 초기 페로브스카이트 합성률이 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 이는 Jang 등<sup>7)</sup>의 결과와 일치함으로 PbO+Zn+MN 전구체 혼합법을 사용하는 경우 PbO와 MN사이에서 우선적으로 반응하여 Mg-과량의 PZMN이 합성되었기 때문으로 해석된다. 반면 (c)는 PbO+ZMN 전구체 혼합법으로 제조한 경우인데, 800°C에서 페로브스카이트, pyrochlore, 그리고 PbO의 상분율은 각각 25%, 37%, 그리고 38%정도로 (b)에 나타낸 PbO+Zn+MN 전구체 혼합법을 사용한 경우보다 낮은 온도에서는 페로브스카이트 합성 정도가 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 그러나 열처리 온도가 증가함에 따라 페로브스카이트 분율은 급하게 증가하여 900°C에서 페로브스카이트 단일상이 이루어져 반응 완결에 요구되는 온도는 다른 두 경우에 비해서 낮은 것으로 나타났다.

Fig. 3은 산화물 혼합법, PbO+Zn+MN 전구체 혼합법, 그리고 PbO+ZMN 전구체 혼합법으로 1050°C에서 4시간 가열하여 제조된 PZMN 시편의 파단면 사진이다. (a)는 산화물 혼합법의 경우인데 파단거동은 입체 파괴로 이루어져있으며 동시에 입체 부근에는 편평채 형태의 작은 pyrochlore상이 관찰되고 있다. 그리고 (b)와 (c)는 각각 PbO+Zn+MN 전구체 혼합법과 PbO+ZMN 전구체 혼합법의 경우로 두 경우 모두 제이상이

없는 단일상이 합성됨을 보여주며 파단거동은 입체 파괴로 나타났다. 입자크기는 PbO+ZMN 전구체 혼합법의 경우가 평균입경이 3.50±0.05 μm로 평균입경이 3.00±0.07 μm인 PbO+Zn+MN 전구체 혼합법 경우보다 다소 큰 것으로 나타났는데 이는 PbO+Zn+MN 전구체 혼합법을 사용하는 경우 상대적으로 고온까지 제이상으로 pyrochlore상이 존재하여 입성장을 억제하였기 때문으로 추정된다. 한편 이 시편들의 밀도값은 산화물 혼합법이 7.76±0.03 g/cm<sup>3</sup>, PbO+Zn+MN 전구체 혼합법이 7.76±0.01 g/cm<sup>3</sup>, 그리고 PbO+ZMN 전구체 혼합법이 7.82±0.05 g/cm<sup>3</sup>으로 모든 경우에 큰 차이 없이 94%이상의 높은 상대밀도 값을 나타내었다.

Fig. 4는 Fig. 3과 동일한 조건에서 제조한 PZMN 시

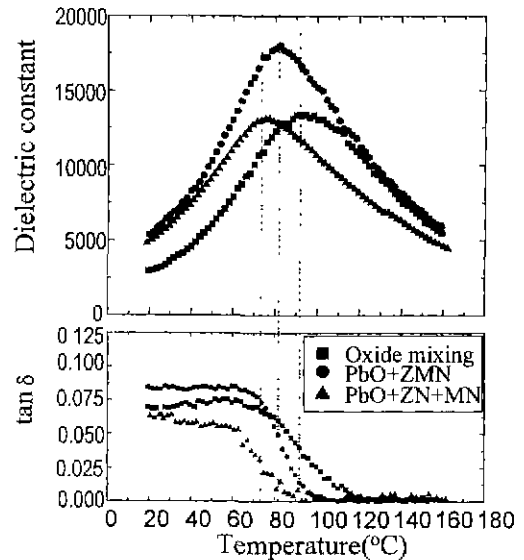


Fig. 4. Variations of dielectric constant and tan δ of PZMN specimens at 5 kHz. The specimens were prepared by three different types of precursor mixing methods and heat-treated at 1050°C for 4 hrs

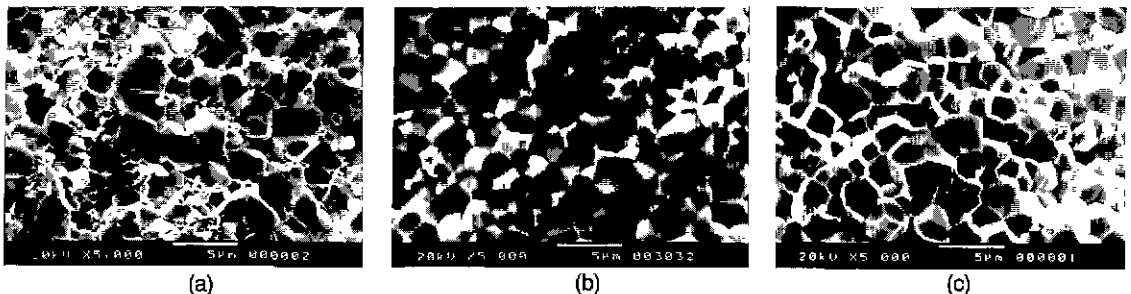


Fig. 3. Fracture surface of PZMN specimens prepared by (a) oxide mixing, (b) PbO+Zn+MN and (c) PbO+ZMN precursor mixing method. All the specimens were heat-treated at 1050°C for 4 hrs.

편의 유전율과 유전손실 값을 나타낸 것이다. 모든 경우에 완전한 유전을 곡선과 동시에  $T_m$ 에서  $\tan\delta$ 곡선의 변곡점을 나타내는 전형적인 완화형 강유전체 특성을 나타내고 있다. 각각의 최대 유전율값은 산화물 혼합법과 PbO+Zn+MN 전구체 혼합법이 13,000, 그리고 PbO+ZMN 전구체 혼합법이 17,000정도를 나타내었다. 앞에서 살펴본바와 같이 이 두 경우에 조성과 밀도가 동일함에도 불구하고 PbO+ZMN 전구체 혼합법의 경우에 비해 PbO+Zn+MN 전구체 혼합법의 최대 유전율을 값이 낮은 것으로 나타났다. 한편 산화물 혼합법의 최대 유전율을 값이 PbO+ZMN의 전구체 혼합법보다 낮은 것은 시편내 9% 정도의 pyrochlore이 잔류하기 때문이다.

Fig. 5는 앞에서 나타낸 것과 동일한 시편의  $1/\epsilon$ 과  $(T-T_m)^2$ 을 도시한 것이다. 일반적으로 확산상전이(DPT) 현상을 보이는 PZMN계와 같은 완화형 강유전체는 큐리온도 근처에서 Curie Weiss 법칙이 아닌 quadratic law를 따른다고 알려져 있다.<sup>9)</sup> 완화형 강유전체에서 미세영역들의 큐리온도 분포가 가우시안분포를 가진다고 가정하면 유전상수와 온도와의 관계는 아래 식(1)과 같이 표현할 수 있다. 여기서 확산상전이(DPT) 정도는 아래식(1)에서 완화성 매개변수( $\delta$ )로 평가할 수 있는데, 이것이 높은 값일수록 확산상전이 정도는 큰 것으로 평가되어진다.<sup>10)</sup>

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_m} + \frac{(T-T_m)^2}{2\epsilon_m\delta^2} \quad (1)$$

여기서  $\delta$ 는 완화성 매개변수(diffuseness parameter),  $\epsilon_m$ 는 최대 유전상수이고,  $T_m$ 은  $\epsilon_m$ 을 나타내는 온도이다. Fig. 5에서의 기울기 값으로부터  $\delta$ 를 계산하면  $\delta$ 는 산화물 혼합법은 37K, PbO+ZMN 전구체 혼합법은

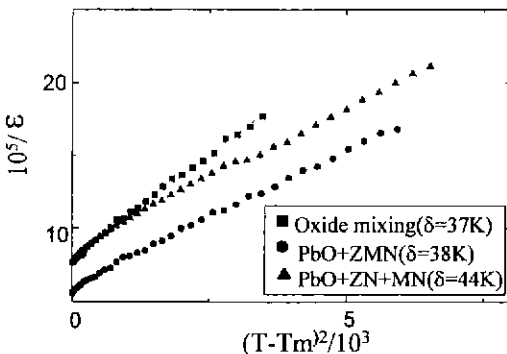


Fig. 5. Quadratic temperature dependence of reciprocal of dielectric permittivity at 5 kHz for PZMN specimens. The specimens were prepared by three different types of precursor mixing methods and heat-treated at 1050°C for 4 hrs.

38K, 그리고 PbO+MN+Zn의 전구체 혼합법은 44K로 PbO+Zn+MN 전구체 혼합법이 두 혼합법에 비해서 상대적으로 높은 값을 나타내는 것으로 보아 확산상전이 정도가 가장 심한 것으로 나타났는데 이는 B-자리 이온인 Zn, Mg 및 Nb들의 무질서도가 상대적으로 큰 것으로 믿어진다.<sup>7)</sup>

한편 Pb( $Sc_{1/2}Nb_{1/2}$ )O<sub>3</sub>(PSN)계를 제외한 Pb함유 페로브스카이트에서는 B-자리 무질서도가 증가함에 따라  $T_m$ 과 최대 유전상수 값은 낮아지는 경향을 보이는 것으로 보고되어 있다.<sup>11,12)</sup> 본 실험에서 PbO+Zn+MN과 PbO+ZMN 전구체 혼합법으로 합성한 PZMN은 X-선 회절결과에서 모두 제이상이 관찰되지 않은 것으로 보아서 동일 조성인 것으로 추정되지만 상대적인 무질서도가 큰 PbO+Zn+MN의 전구체 혼합법으로 제조된 시편이 PbO+ZMN의 전구체 혼합법의 경우보다  $T_m$  및 최대유전율을 값이 낮을 수 있다. 실제로 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 상대적으로 B-자리 무질서도가 심한 것으로 추정되는 PbO+Zn+MN 전구체 혼합법의 경우가 PbO+ZMN 전구체 혼합법의 최대 유전상수 값에 비해 낮게 나타났다.

Fig. 6은 각각의 전구체 혼합법으로 열처리온도를 변화하여 제조한 PZMN 시편의  $T_m$  변화를 나타낸 것이다. 이 세 경우의  $T_m$ 은 산화물 혼합법이  $100 \pm 4^\circ\text{C}$ , PbO+ZMN 전구체 혼합법이  $82 \pm 2^\circ\text{C}$ , 그리고 PbO+Zn+MN 전구체 혼합법이  $78 \pm 2^\circ\text{C}$ 였다. PZN계의  $T_m$ 이  $140^\circ\text{C}$  그리고 PMN의 경우가  $-10^\circ\text{C}$ 로 알려져 있어 PZN의 함량이 증가할수록  $T_m$ 은 증가하게 된다. 따라서

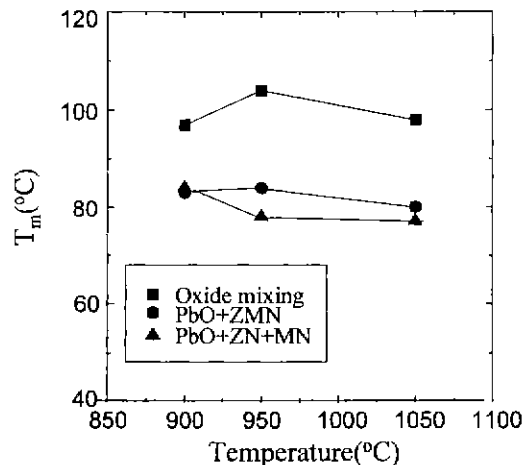


Fig. 6. Variations of  $T_m$  of PZMN specimens as a function of heat-treatment temperature. The specimens were prepared by three different types of precursor mixing methods.

전구체 혼합방법의 경우가 전 열처리 온도구간에서 PbO+ZMN 및 PbO+ZN+MN 전구체 혼합법의 경우에 비해 T<sub>m</sub>이 20°C 높게 나타난 것은 각 전구체 혼합법에 따라 합성된 PZMN 페로브스카이트상의 조성차이에 기인된 것으로 추정할 수 있다. 즉 산화물 혼합법으로 제조하는 경우 ZnO가 MgO에 비하여 상대적으로 반응성이 우수하기 때문에 생성된 페로브스카이트상에서 Zn의 함량이 많아 T<sub>m</sub>이 상승된 것으로 추정된다. 한편 PbO+ZMN 전구체 혼합법에 비해 PbO+ZN+MN 전구체 혼합법의 T<sub>m</sub>이 4°C정도 낮게 나타난 것은 앞에서 언급한 바와 같이 PbO+ZMN에 비해 상대적으로 PbO+ZN+MN 전구체 혼합법의 경우가 B-자리 무질서도가 심하기 때문인 것으로 믿어진다. PbO+ZMN 전구체 혼합법의 T<sub>m</sub>은 청량조성의 T<sub>m</sub>을 PZN과 PMN의 각각의 큐리온도를 근거로 하여 지렛대의 법칙에 따라 계산한 T<sub>m</sub>과 비슷하였고 이는 Jang 등<sup>7)</sup>의 실제 실험결과와 일치된다.

Fig. 7은 Fig. 6에서 나타난 것과 동일한 시편의 최대 유전을 값을 나타낸 것이다. 세 경우 모두 고온으로 갈수록 최대유전율값과 소결밀도가 높아지며 이는 유전율에 악영향을 주는 pyrochlore상이 감소와 동시에 시편의 치밀화에 기인한 것으로 믿어진다. 특히 PbO+ZN+MN 전구체 혼합법으로 제조된 시편이 PbO+ZMN 전구체 혼합법으로 제조된 시편보다 낮은 유전율 값을 나타낸 것은 앞서서도 언급한 바와 같이 B-자리 규칙화도에서 PbO+ZN+MN의 경우가 PbO+ZMN의 경우보다 상대적으로 더 심하였기 때문인 것으로 믿어진다.

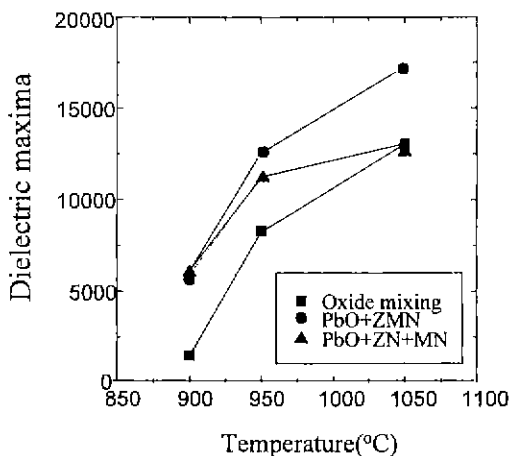


Fig. 7. Variations of dielectric maxima of PZMN specimens as 5 kHz as a function of heat-treatment temperature. The specimens were prepared by three different types of precursor mixing methods.

## 4. 결 론

서로 다른 세 종류의 전구체 혼합법으로 제조한 Pb(Zn<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>[PZMN]시편에서 열처리 온도에 따른 반응경로 및 여러 가지 상들의 분율 변화와 페로브스카이트상의 조성과 이에 따른 유전특성을 검토하였다. 일반적인 산화물 혼합법을 이용한 경우 열처리온도를 1050°C까지 상승시켜도 pyrochlore이 존재하여 페로브스카이트 단일상 합성이 불가능하였다. PbO+ZN+MN 전구체 혼합법을 사용할 경우에는 낮은 열처리온도에서 페로브스카이트 합성이 쉽게 이루어졌으며 열처리 온도 950°C에서 X-선 회절도형으로는 페로브스카이트 단일상이 합성됨을 알 수 있었다. 한편 PbO+ZMN 전구체 혼합법을 사용할 경우에는 다른 두 전구체 혼합법에 비해 낮은 열처리온도인 900°C에서 페로브스카이트 단일상이 합성됨을 알 수 있었다.

한편 세 경우의 다른 전구체로 합성된 페로브스카이트상의 조성은 X-선회절 분석, 큐리온도 그리고 미세구조 관찰 결과로부터 추정하였다. 산화물 혼합법에서는 청량조성보다 Zn가 과량인 PZMN이 합성되었다. 한편 PbO+ZN+MN 및 PbO+ZMN 전구체 혼합법에서는 청량 조성의 PZMN이 합성된 것으로 믿어지나, 미시적으로 페로브스카이트 B-자리 이온들의 무질서도는 PbO+ZN+MN 전구체 혼합법의 경우가 PbO+ZMN 전구체 합성법에 비해 큰 것으로 판단되어진다. 이는 상이한 전구체를 사용할 때 PZMN의 합성경로 차이에 기인되는 것으로 해석하였다.

## 감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 관계 제위에게 감사드립니다.

## REFERENCES

1. Y.Matsuo, H.Sasaki, S Hayakawa, F.Kanamaru and M. Koizumi, "High-pressure Synthesis of Perovskite-type Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(9) 516-17 (1969).
2. 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) 311-15 (1984).
3. Y.Yokomizo, T.Takahashi and S.Nomura, "Ferroelectric Properties of Pb(Zn<sub>1/3</sub>Mg<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>," *J Phys. Soc. Jpn.*, **28**(5) 1287-84 (1970).
4. S.L.Swartz and T.R.ShROUT, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mat. Res. Bull.*, **17**(10) 1245-1250 (1982)

5. A. Halliyal, U.Kumar, R.E Newnham and L.E.Cross, "Stabilization of the Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  System," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4) 671-76 (1987).
6. F.Imoto, H.Takase and N.Kimura, "Preparation and Several Properties of Ferroelectric Powder of  $\text{Pb}(\text{Mg,Zn})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (part1)," *Yogyo Kyokashi* **94**(6) 590-94 (1986).
7. H.M.Jang, S.R.Cho and K.M.Lee, "Mechanism of Formation of Perovskite Phase and Dielectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  Ceramics Prepared by Columbite Precursor Routes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(2) 297-304 (1995)
8. O.Eouquin, M.Lejeune and J.P.Boilot, "Formation of the Perovskite Phase in the  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5) 1152-56 (1991).
9. V.V.Kirillov and V.A.Isupov, "Relaxation Polarization of  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN)-Ferroelectric with a Diffused Phase Transition," *Ferroelectrics*, **5**, 3-9 (1973).
10. Steven M.Pilgrim, Audrey E.Sutherland and Stempfen R.Winzer, "Diffuseness as a Useful Parameter for Relaxor Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(10) 3122-25 (1990).
11. H.Wang and W.A.Schulze, "Order-Disorder Phenomenon in Lead-Scandium Tantalate," *J. Am. Ceram* **73**(5) 1228-34 (1990).
12. L.E.Cross, "Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, **76**, 241-267 (1987).