

## (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 세라믹의 구조와 전기적 특성

金始中 · 金 健 · 朴然範 · 安炳俊

고려대학교 이과대학 화학과

(1992년 2월 17일 접수)

### Structure and Electric Properties of (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> Ceramics

Si-Joong Kim, Keon Kim, Park-Hyu Bum and Byeung-Joon Ahn

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

(Received February 17, 1992)

#### 요 약

ABO<sub>3</sub>계 페로브스카이트구조인 BaTiO<sub>3</sub>의 Ba<sup>2+</sup> 자리에 Pb<sup>2+</sup> 이온을 치환시키면서 결정구조와 결합특성을 X-선 회절분석법 및 적외선분광광도법으로 구조변화를 살피고, 자외선-가시선분광광도법 및 열분석법에 의하여 이러한 구조변화가 (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>계의 결합성 및 유전특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 결정구조는 Ba<sup>2+</sup> 이온이 Pb<sup>2+</sup> 이온으로 치환될수록 정방정계에서 사방정계로 변화하였으며, Ti-O 결합의 공유결합성이 증가하며, 유전상수는 대체적으로 감소하였다. 또한, Pb<sup>2+</sup> 이온이 50% 이상 치환되었을 때, 전하-이동전이에너지는 증가하였다.

#### ABSTRACT

The crystal structures and the bonding characteristics in (Ba<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub> have been investigated by X-ray diffraction analysis and infrared spectrophotometry. As Ba<sup>2+</sup> ion in BaTiO<sub>3</sub> were substituted by Pb<sup>2+</sup> ion, the structures were changed to orthorhombic from tetragonal, and also the covalent character in Ti-O bond increased, and then the dielectric constants decreased gradually. In the mixed oxide containing Pb<sup>2+</sup> ion more than 50%, the charge-transfer energy of titanium ion increased.

#### 1. 서 론

페로브스카이트구조를 갖는 산화물들이 강유전성 및 압전성을 갖는 것이 발견된 이래<sup>1-5)</sup>, 강유전성을 세라믹컨덴서(BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>)<sup>6-10)</sup>, 압전성<sup>11-13)</sup>을 이용한 센서, 주파수필터, 광센서(PbTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>), 반도체를 이용한 온도센서((Ba, La)TiO<sub>3</sub>) 등 응용성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

일반적으로 ABX<sub>3</sub>의 화학식을 갖고 A 자리이온의 크기가 클 경우 페로브스카이트구조를 가지며, 산화물로는 A<sup>1+</sup>B<sup>5+</sup>O<sub>3</sub>, A<sup>2+</sup>B<sup>4+</sup>O<sub>3</sub> 및 A<sup>3+</sup>B<sup>3+</sup>O<sub>3</sub> 등이 있다<sup>14)</sup>. B 자리이온은 전하밀도가 큰 양이온으로써 6개의 산화이온과 정팔면체를 이루고 있으며 입방체의 모서리에 위치하고, A 이온은 입방체의 중심에 놓여 있으며 산화이온 12개가 둘러싼 상당히 큰 양이온이다. 이러한 페로브스카이트 화합물의 전자기적 특성을 이해하기 위하여 구조<sup>10)</sup> 및

결합특성에 대한 많은 연구가 진행되고 있다<sup>15-17)</sup>.

본 연구에서는 페로브스카이트구조를 가진 BaTiO<sub>3</sub>의 Ba<sup>2+</sup> 이온위치에 Pb<sup>2+</sup> 이온을 치환시키면서 X-선 회절 분석법으로 결정구조를 알아보고, 또한 적외선분광광도법, 자외선-가시광선분광광도법 및 열분석법에 의해 전자구조 및 결합의 특성이 유전특성에 미치는 영향에 대하여 알아보았다.

#### 2. 실험

시료의 제작은 탄산바륨, 탄산납, 이산화티탄의 무게비 10 : 4g까지 정확히 잰 후 불순물의 혼입을 방지하기 위하여 폴리아미드용기에 지르코니아볼과 에탄올을 무게비 1 : 1로 넣어 24시간 동안 혼합분쇄한 다음, 알루미늄이나 가니에 넣어 100°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료에 클리비닐알코올을 약 4% 첨가하여 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로

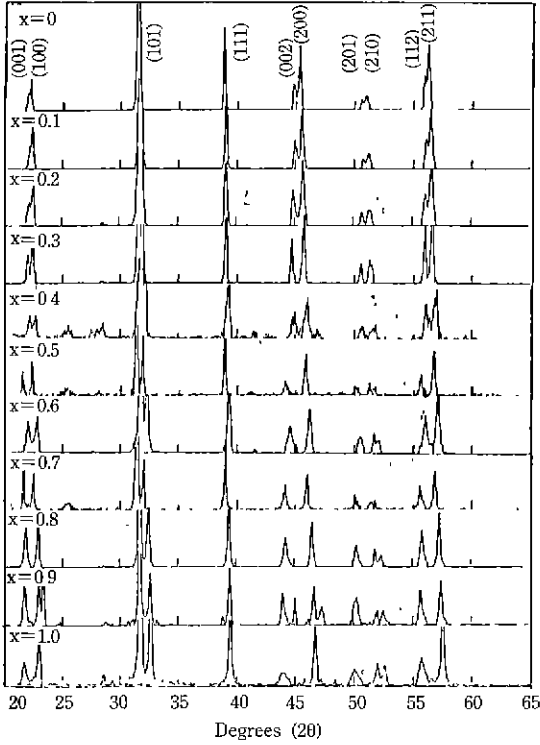


Fig. 1. X-ray patterns of  $(Ba_{1-x}Pb_x)TiO_3$ .

가압성형한 후, 지르코니아판위에서 소결하였다. 소성된 시료의 조성은 X-선 에너지분산분석법으로 확인하였다. X-선 회절기는 RIGAKU사의 DMAX-IIIa를 사용하였으며, 소성된 시편을 니켈필터를 사용하여 35 kV, 15 mA의 조건으로 측정하였다.

적외선스펙트럼 측정은 BRUKER사의 IFS-66을 사용하였으며, 확산반사스펙트럼은 황산바륨을 기준물질로 사용하여 SHIMADZU UV-2100S로 측정하였다. 열분석은 SEIKO사 5200S를 사용하였고, 점전용량은 Hewlett-Packard사의 4278A LCR미터를 사용하여 시편의 양면에 은전극을 입혀서 백금선으로 연결하여 전기로에서 온도를 증가시키면서 측정하였다.

격자상수는 Cohen 방법<sup>18)</sup>으로 계산하였으며, 외삽함수로 Nelson-Riley 함수를 사용하여 계산하였다. 유전상수는 측정된 점전용량으로부터 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

X-선 회절법으로  $BaTiO_3$ 의  $Ba^{2+}$  자리에  $Pb^{2+}$  이온을 치환시키면서 결정구조의 변화를 알아보았다.

Fig. 1은  $(Ba_{1-x}Pb_x)TiO_3$ 의 X-선 회절패턴인데, 이 스

Table 1. Lattice Parameters of  $(Ba_{1-x}Pb_x)TiO_3$  Ceramics

x	a	b	c	$c/\sqrt{a \cdot b}$
0.0	3.9906	4.0223	4.0403	1.0085
0.1	3.9665	3.9689	4.0070	1.0099
0.2	3.9480	3.9499	4.0127	1.0161
0.3	3.9475	3.9522	4.0284	1.0199
0.4	3.9294	3.9380	4.0355	1.0259
0.5	3.9094	3.9355	4.0398	1.0299
0.6	3.8961	3.9164	4.0227	1.0298
0.7	3.8951	3.9093	4.0236	1.0311
0.8	3.8789	3.9027	4.0432	1.0392
0.9	3.8766	3.8999	4.0593	1.0440
1.0	3.8666	3.8961	4.0541	1.0445

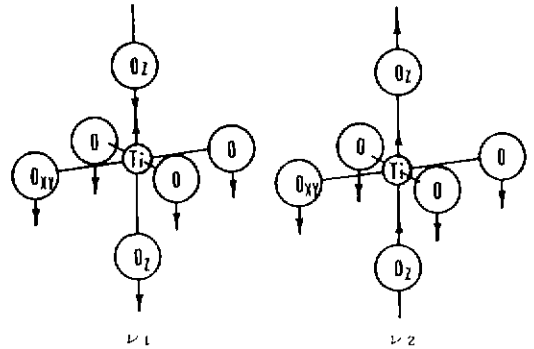


Fig. 2. Infrared active normal vibrations of a  $TiO_6^{2-}$  octahedron;  $\nu_1$ : high-frequency "stretching" vibration;  $\nu_2$ : lower-frequency "bending" vibration.

펙트럼에서, (002), (200), (112) 및 (211)의 회절선은  $Pb^{2+}$  이온의 몰분율이 증가함에 따라 두 회절선의 분리도가 커지며,  $Pb^{2+}$  이온이 30몰% 이상 치환될 경우 (210)의 회절선이 두개로 완전히 분리됨을 볼 수 있다. 이는  $(Ba_{1-x}Pb_x)TiO_3$ 계의 결정구조는  $Pb^{2+}$  이온의 몰분율이 증가함에 따라 정방성이 증가하며,  $Pb^{2+}$  이온이 30몰% 이상 치환될 경우 사방정계의 구조로 변하는 것을 알 수 있다.

회절선으로부터 Cohen법 및 외삽법<sup>18)</sup>으로 격자상수를 계산하여, Table 1에 실었다. 포에서와 같이  $Pb^{2+}$  이온의 몰분율이 증가함에 따라 대체적으로 c축은 약간 증가하는데 반하여, a, b축의 길이는 크게 감소하므로 정방성이 증가함을 알 수 있다.

또한  $BaTiO_3$ 의  $Ba^{2+}$  이온을  $Pb^{2+}$  이온으로 치환시킬 때  $TiO_6^{2-}$  구조의 변화를 적외선스펙트럼으로 조사하였

**Table 2.** Infrared Bands (cm<sup>-1</sup>) of (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> Ceramics

x	$\nu_{\text{Ti-O}}$	$\delta_{\text{O-Ti-O}}$	cation-TiO <sub>3</sub> lattice mode
0.0	677.6 (m, sh) 527.5 (s, sp)	471.9 (s, sp)	238.8 (s, b)
0.1	636.7 (m, sh) 540.1 (s, sp)	470.6 (s, sp)	270.1 (s, b)
0.2	644.9 (m, sh) 545.7 (s, sp)	469.4 (s, sp)	270.4 (s, b)
0.3	726.5 (m, sh) 661.1 (m, sh) 563.3 (s, b)	471.2 (s, sp)	260.4 (s, b)
0.4	730.6 (m, sh) 669.4 (m, sh) 562.5 (s, b)	469.6 (s, sp)	262.9 (s, b)
0.5	726.9 (m, sh) 661.5 (m, sh) 567.1 (s, sp)	470.9 (s, sp)	270.0 (s, b)
0.6	763.3 (m, sh) 665.3 (m, sh) 561.3 (s, sp)	466.0 (s, sp)	297.0 (s, b)
0.7	743.1 (m, sh) 655.5 (m, sh) 561.3 (s, sp)	467.8 (s, sp)	271.6 (s, b)
0.8	748.1 (m, sh) 657.7 (m, sh) 549.7 (s, sp)	466.0 (s, sp)	249.3 (s, b)
0.9	765.3 (m, sh) 677.6 (s, sh) 561.3 (s, sp)	467.2 (s, sp)	259.7 (s, b)
1.0	771.4 (m, sh) 692.5 (s, sh) 571.0 (s, sp)	468.4 (s, sp)	262.7 (s, b)

Abbreviations used:  $\nu_{\text{Ti-O}}$ ; stretching,  $\delta_{\text{O-Ti-O}}$ ; bending, sh; shoulder, s; strong, m; medium, b; broad, sp; sharp.

다. Fig. 2는 TiO<sub>6</sub><sup>8-</sup> 이온의 IR active인 진동방식을 나타낸 것이며, (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>계의 적외선스펙트럼의 결과를 Table 2에 실었다. Table 2를 보면 BaTiO<sub>3</sub>에서는 두개의 진동수가 나타나며, Pb<sup>2+</sup> 이온의 함량이 증가함에 따라 Ti-O 신축진동수보다 높은 진동수에서 새로운 진동수가 나타나고 있다.

그런데, 일반적으로 페로브스카이트구조의 진동스펙트럼은 BO<sub>3</sub>를 하나의 분자단위로 가정하고, 팔면체구조인 BO<sub>6</sub><sup>8-</sup> 이온을 중심으로 연구하고 있는데<sup>19-26)</sup>, 본 연구에서도 TiO<sub>6</sub><sup>8-</sup> 이온을 하나의 분자단위로 가정하였다.

**Table 3.** Force Constants of (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>

mol fraction (x)	force constance (dynes/cm)	
	k <sub>s</sub> (stretching)	k <sub>b</sub> (bending)
0.0	0.754 × 10 <sup>4</sup>	5.438 × 10 <sup>4</sup>
0.1	0.824 × 10 <sup>4</sup>	5.662 × 10 <sup>4</sup>
0.2	0.853 × 10 <sup>4</sup>	5.706 × 10 <sup>4</sup>
0.3	0.942 × 10 <sup>4</sup>	5.913 × 10 <sup>4</sup>
0.4	0.942 × 10 <sup>4</sup>	5.885 × 10 <sup>4</sup>
0.5	0.965 × 10 <sup>4</sup>	5.949 × 10 <sup>4</sup>
0.6	0.946 × 10 <sup>4</sup>	5.827 × 10 <sup>4</sup>
0.7	0.940 × 10 <sup>4</sup>	5.849 × 10 <sup>4</sup>
0.8	0.881 × 10 <sup>4</sup>	5.707 × 10 <sup>4</sup>
0.9	0.942 × 10 <sup>4</sup>	5.842 × 10 <sup>4</sup>
1.0	0.996 × 10 <sup>4</sup>	5.958 × 10 <sup>4</sup>

팔면체구조는 A<sub>1g</sub> + E<sub>g</sub> + 2T<sub>1u</sub> + T<sub>2g</sub> + T<sub>2u</sub>인 15개의 기준진동방식을 가지고 있으며<sup>27)</sup>, 이들 기준진동방식 중 선택규칙에 의해 2T<sub>1u</sub>은 IR active, A<sub>1g</sub>, E<sub>g</sub>, T<sub>2g</sub>은 Raman active이며, T<sub>2u</sub>은 inactive이다. 그러나, 팔면체구조가 일그러질 경우는 진동수의 넓어짐 현상이 일어나며, 일그러짐 현상이 심할 때는 더 분리 현상도 나타나게 된다. 즉, 팔면체구조로부터 정방정계구조로 변할 경우 IR active인 기준진동방식인 T<sub>1u</sub>는 E와 A<sub>1</sub>으로 분리되며, 사방정계일 경우 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> 및 A<sub>1</sub>로 분리된다<sup>28)</sup>.

따라서 본 연구에서 Table 2와 같이 띠가 분리되는 현상은 TiO<sub>6</sub><sup>8-</sup> 이온이 정방정계의 구조를 가짐에 따라 IR active인 기준진동방식 T<sub>1u</sub>가 E와 A<sub>1</sub>으로 분리되는 것으로 생각되며, 또한, Pb<sup>2+</sup> 이온의 함량이 증가함에 따라 세개의 진동수로 분리되는 것은 기준진동방식이 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> 및 A<sub>1</sub>으로 분리되는 것으로 생각된다. 이는 X-선 회절분석에 의한 결과와도 잘 일치한다.

적외선스펙트럼의 진동수로부터 Ti-O의 결합강도를 구하였다. 진동수중 높은 에너지를 갖는 진동수인  $\nu_1$ 은 Ti<sup>4+</sup> 이온을 포함하고 있는 Fig. 2에서 xy 평면에서의 Ti<sup>4+</sup> 이온과 산화이온 사이의 신축에 의한 진동이며,  $\nu_1$ 보다 낮은 진동수인  $\nu_2$ 는 z축에 있는 산소인 O<sub>z</sub>인 xy 평면에 있는 사소인 O<sub>xy</sub>의 O<sub>z</sub>-Ti<sup>4+</sup>-O<sub>xy</sub> 굽힘진동이다. 또한 결합에너지인 U와 결합힘상수 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립한다<sup>10)</sup>.

$$U = \frac{1}{2} \sum k_s q_s^2 + \frac{1}{2} \sum k_b q_b^2$$

여기서 q<sub>s</sub>는  $\Delta z_{T1} - \Delta z_{Oz}$ , q<sub>b</sub>는  $\Delta z_{T1} - \Delta z_{Oxy}$ 를 나타내며,  $\Delta z$ 는 각원자의 좌표를 나타낸다. 또한, k<sub>s</sub>와 k<sub>b</sub>는 각각

**Table 4.** Absorption Edge Frequencies (cm<sup>-1</sup>) of (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>

x	frequencies (cm <sup>-1</sup> )
0.0	25800
0.1	25600
0.2	25400
0.3	25300
0.4	25300
0.5	25300
0.6	26000
0.7	26200
0.8	26700
0.9	26900
1.0	27000

신축결합상수와 굽힘결합상수이다. 기준진동에서의 결합상수는 다음 secular식<sup>10)</sup>으로부터 구하였으며 그 값을 Table 3에 실었다.

$$\begin{vmatrix} (\mu_{Ti} + \mu_O)(2k_s) - \lambda & -\mu_{Ti}(4k_b) \\ -\mu_{Ti}(2k_s) & (\mu_{Ti} + \mu_O)(4k_b) - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

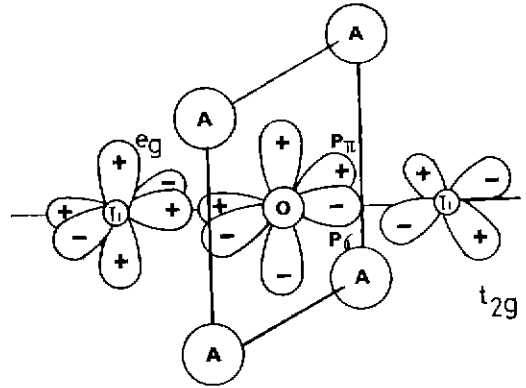
$$\therefore k_s = \left( \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{4A} \right) \left[ 1 + \left( 1 - \frac{4A^2}{D} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)^2} \right)^{1/2} \right]$$

$$k_b = \left( \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{8A} \right) \left[ 1 - \left( 1 - \frac{4A^2}{D} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)^2} \right)^{1/2} \right]$$

여기서 A = μ<sub>0</sub> + μ<sub>1</sub>, D = 2μ<sub>0</sub>μ<sub>1</sub> + μ<sub>0</sub><sup>2</sup>를 나타내며, μ는 각 원자의 환산질량이다.

Table 3에서와 같이 Pb<sup>2+</sup> 이온의 함량이 증가함에 따라 신축결합상수가 증가하는 경향을 보이고 있다 이러한 신축진동은 B 자리이온들의 진동에 해당하므로, 신축강도의 상수값이 크다는 것은 B 자리이온인 Ti<sup>4+</sup> 이온의 진동이 높은 진동수에서 나타난다는 것을 알 수 있다.

한편 자외선-가시광선영역에서 (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 복합산화물의 전자전이를 알아보기 위하여 확산반사스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 Table 4에 실었다. Table 4에서와 같이 흡수끝에너지는 Pb<sup>2+</sup> 이온이 40몰% 이하로 치환되었을 경우에는 작은 값을 가지며, 40몰% 이상 치환되었을 경우는 Pb<sup>2+</sup> 이온의 몰%가 증가할수록 에너지는 증가하고 있다. Blasse 등<sup>24)</sup>은 규칙적인 페로브스카이트 화합물인 A<sub>2</sub>(BW)O<sub>6</sub>에 대한 연구에서 각 화합물의 흡수끝의 변화는 산화이온으로부터 W<sup>6+</sup> 이온으로의 전하-이동 전이에 의해 결정된다고 보고하였으며,



**Fig. 3.** Orbital configuration in perovskite (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>.

Companion<sup>28)</sup> 등은 금속산화물인 LaCrO<sub>3</sub> 경우 전하-이동 전이에 의한 흡수끝은 30,500 cm<sup>-1</sup>에서 나타난다고 보고하였다.

이와 같은 사실을 고려하면, 본 연구에서 얻은 흡수 끝들은 전하-전이에 의한 것으로 생각되며, Pb<sup>2+</sup> 이온의 첨가에 따라 흡수끝이 변화하는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 페로브스카이트구조인 (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 계의 전하-전이는 Fig. 3과 같이 산화이온은 두개의 Ti<sup>4+</sup> 이온에 배위하고 있으며 네개의 (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)<sup>2+</sup> 이온의 평면에 놓여 있고, 이 평면은 Ti-O-Ti 결합과 직각으로 놓여 있는 오비탈구조를 생각할 수 있다. Fig. 3에서는 Ti<sup>4+</sup> 이온의 전자오비탈을 알아보기 쉽게 하기 위하여 한쪽은 e<sub>g</sub> 오비탈을, 다른 한쪽은 t<sub>2g</sub> 오비탈을 표시하였으며, Ti<sup>4+</sup> 이온의 d 오비탈에는 전자가 없다. 이와 같은 전자오비탈의 구조를 가지므로 산화이온의 pπ 오비탈의 전자가 산소의 p 오비탈과 같은 x축상에 놓여 있는 Ti<sup>4+</sup> 이온의 비어있는 t<sub>2g</sub> 오비탈로의 이동이 가능하다. Blasse<sup>26)</sup> 등은 페로브스카이트 화합물의 전하-전이에너지는 산화이온주위에 있는 A 자리양이온의 전하와 반경에 영향을 받는다고 보고하였다. 즉, A 자리양이온이 이온반경이 작거나 큰 전하를 가질 경우 이들 양이온에 의해 산화이온의 원자전자가 안정화되어 전하-전이에너지는 높은 쪽으로 이동한다고 보고한 바 있다. 그러므로 Pb<sup>2+</sup> 이온과 같이 이온반경이 작은 A 자리이온이 산화이온주위에 있을 때 전하-이동전이에너지는 큰 값을 가질 것이며, 또한, A 자리의 양이온과 산화이온간의 거리도 에너지에 영향을 줄 것으로 생각된다. 즉, A 자리의 양이온과 산화이온 사이의 거리가 짧아지면 흡수 끝은 큰 에너지에서 나타날 것이다. X-선 회절분석법에 의하면 Pb<sup>2+</sup> 이온이 첨가됨에 따라 A 자리양이온과

**Table 5.** Curie Temperature and Dielectric Constants at 25°C of (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>

x	Curie temperature (°C)	dielectric constant
0.0	130	2374
0.1	184	1177
0.2	233	655
0.3	251	423
0.4	305	299
0.5	338	180
0.6	389	127
0.7	396	155
0.8	432	212
0.9	462	416
1.0	489	869

xy축에 놓여있는 산화이온과의 거리가 가까워지며, 그 결과 흡수끝의 에너지가 커지는 현상을 뒷받침한다고 하겠다.

또한, 강유전체인 BaTiO<sub>3</sub>는 온도변화에 따라 삼방정계에서 사방정계로, 사방정계에서 정방정계, 정방정계에서 입방정계의 세번의 상전이를 갖는다. 이들 상전이중 강유전상전이가 일어나는 온도에서는 자발분극이 사라지게 되고, 강유전성이 상유전성으로 바뀌게 되는 퀴리점을 측정하여 Table 5에 나타냈다.

일반적으로 상전이온도는 결정의 정방성에 비례한다고 보고되어 있으며<sup>29-31)</sup>, 본 연구에서도 BaTiO<sub>3</sub>에 Pb<sup>2+</sup> 이온이 치환될수록 상전이는 높은 온도에서 나타났다. 이는 X-선 회절분석과 자외선-가시광선영역에서의 확산 반사스펙트럼 측정의 결과와 잘 일치한다. 즉, BaTiO<sub>3</sub>에 Pb<sup>2+</sup> 이온이 치환됨에 따라 정방성이 증가되며, 또한, xy 평면에 있는 산화이온과 Ti<sup>4+</sup> 이온 사이의 거리가 가까워짐에 따라 결합이 강하게 되므로 상전이온도는 증가하게 된다.

또한, 25°C에서 측정한 유전상수를 Table 5에 나타냈는데, Pb<sup>2+</sup> 이온이 증가함에 따라 비교적 낮은 유전상수값을 갖는다. 이는 ABO<sub>3</sub>계 페로브스카이트 구조에서 B-O의 신축결합상수로 설명할 수 있다. 즉, 신축결합상수가 증가하면 B 자리이온의 진동이 어려워지므로 유전상수는 감소하게 된다고 판단된다.

#### 4. 결 론

페로브스카이트구조인 BaTiO<sub>3</sub>의 Ba<sup>2+</sup> 자리에 Pb<sup>2+</sup>

이온을 치환시키면서 결합특성, 전자구조 및 유전특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 단위격자의 구조는 Pb<sup>2+</sup> 이온이 증가할수록 a 및 b 격자상수가 감소하며, 30 mol% 이상 치환되면 구조는 정방정계에서 사방정계로 변화하였다.

2. Pb<sup>2+</sup> 이온으로 치환됨에 따라 TiO<sub>6</sub><sup>8-</sup> 팔면체구조 내의 Ti-O 결합은 강화된다.

3. 흡수끝에너지는 Pb<sup>2+</sup> 이온이 40 mol% 이하로 치환되었을 때 낮은 전하-이동전이에너지를 가지며, 40 mol% 이상 치환될 때는 에너지가 증가하였다. 따라서 Pb<sup>2+</sup> 이온이 치환될수록 Ti-O의 결합이 강해진다.

4. Ti-O의 결합강도가 증가할수록 상전이온도는 증가한다.

5. Pb<sup>2+</sup> 이온이 치환될수록 유전상수는 대체적으로 감소한다.

#### 감사의 글

본 연구는 1990년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의하여 이루어졌으므로 교육부당국에 감사를 표한다.

#### REFERENCES

1. G. Blasse, "New Compounds with Perovskite-Like Structure," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 993 (1965).
2. R. Sabatier, M. Wathle, J. Besse and G. Baud, "Perovskites Oxyfluorides et Oxygènes Lacunaires du Mo (VI) et du W(VI)," *ibid.*, **33**, 1597 (1971)
3. Y. Hikichi and S. Suzuki, "Preparation of Cubic Perovskites A(B<sub>2/5</sub>W<sub>3/5</sub>)O<sub>3</sub> (A=Ba or Sr, B=Na or Li)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C-99 (1987).
4. J.A. Alonso and I. Rasines, "On the Influence of the Non-bonded Pair of Pb(II) in the Novel Ordered Perovskite Pb[Sc<sub>0.50</sub>(Ti<sub>0.25</sub>Te<sub>0.25</sub>)]O<sub>3</sub>," *J. Phys. Chem. Solids*, **49**, 385 (1988).
5. M. Yonczawa, "Low-Firing Multilayer Capacitor Materials," *Ceramic Bull.*, **62**, 1375 (1983)
6. A. Halliyall, U. Kumar, R.E. Newnhan and L.E. Cross, "Dielectric and Ferroelectric Properties of Ceramics in the Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> System," *Solid State Chem.*, **66**, 671 (1987)
7. M.C. McQuarrie, "Barium Titanate and Other Ceramic Ferroelectric," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **34**, 328 (1955).
8. T.R. Shrout, S.L. Swartz and M.J. Haun, "Dielectric Properties in the Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/2</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Solid Solution System," *ibid.*, **63**, 808 (1984).
9. S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schultz and L.E. Cross,

- "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 311 (1984).
10. K.H. Yoon and D.H. Kang, "Influence of BaTiO<sub>3</sub> Content and Firing Temperature on the Dielectric Properties of Pb(Mg<sub>1/2</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics," *J. Korean Ceram. Soc.*, **26**, 249 (1989).
  11. K. Uchino, S. Nomura, L.E. Cross, R.E. Newnham and S.J. Jang, "Review Electrostrictive Effect in Perovskites and its Transducer Application," *J. Mater. Res.*, **16**, 569 (1981).
  12. S. Nomura, J. Kuwata, S.J. Jang, I.E. Cross and R.E. Newnham, "Electrostriction in Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>," *Mater Res Bull.*, **14**, 769 (1979).
  13. K. Uchino, S. Nomura, L.E. Cross, S.J. Jang and R.E. Newnham, "Electrostrictive Effect in Lead Magnesium Niobate Single Crystals," *J. Appl. Phys.*, **51**, 1142 (1980).
  14. H. Taguchi, M. Nagao, M. Shimada, Y. Takeda and O. Yamamoto, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of (Nd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)MnO<sub>2.99</sub>(0.5 ≤ x ≤ 1.0)," *J Solid State Chem.*, **77**, 336 (1988).
  15. C.N.R. Rao and J. Gopalakrishnan, "New Directions in Solid State Chemistry," Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1986, P31.
  16. J.R. Belsick, A.A. Halliyal, U. Kumar and R.E. Newnham, "Phase Relations and Dielectric Properties of Ceramics in the System Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 664 (1987)
  17. T.R. Shrout and Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *ibid.*, **66**, 704 (1987).
  18. B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction," 2nd ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
  19. S.D. Ross, "Inorganic Infrared and Raman Spectra," McGraw Hill, London, 1972.
  20. G.V. Subba, C.N.R. Rao and J.R. Ferraro, "Infrared and Electronic Spectra of Rare Earth Perovskites: Ortho-Chromites, -Manganites and -Ferrites," *Appl. Spectro.*, **24**, 436 (1970).
  21. N. Ramadass, J. Gopalakrishnan and M.V.C. Sasri, "Preparation and Characterization of La<sub>2</sub>TiMO<sub>6</sub>(M=Co, Ni, Cu and Zn) Perovskites," *J Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1453 (1978).
  22. A.F. Corsmit, H.E. Hoefdraad and G. Blasse, "Vibrational Spectra of Ordered Perovskites," *ibid.*, **34**, 3401 (1972).
  23. J.T. Last, "Infrared-Absorption Studies on Rarum Titanate and Related Materials," *Phys. Rev.*, **105**, 1740 (1957).
  24. G. Blasse and A F Corsmit. "Electronic and Vibrational Spectra of Ordered Perovskites," *J Solid State Chem.*, **6**, 513 (1973)
  25. J.T.W. De Hair, A F. Corsmit and G. Blasse, "Vibrational Spectra and Force Constants of Periodates with Ordered Perovskite Structure," *J Inorg Nucl. Chem.*, **36**, 313 (1974).
  26. G. Blasse, "Vibrational Spectra of Solid Solution Series with Ordered Perovskite Structure," *ibid.*, **37**, 1347 (1975).
  27. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," 4th ed., John Wiley and Sons, 1986.
  28. N.S. Hush and R.J.M. Hobbs, "Progress in Inorganic Chemistry," Vol 10, p. 259, John Wiley and Sons (1968).
  29. G. Shirane and R. Pepinsky, "X-Ray and Neutron Diffraction Study of Ferroelectric PbTiO<sub>3</sub>," *Acta Cryst.*, **9**, 131 (1956).
  30. T. Yamamoto, H. Igarashi and K. Okazaki, "Dielectric, Electromechanical, Optical and Mechanical Properties of Lanthanum-Modified Lead Titanate Ceramics," *J Am. Cerma. Soc.*, **66**, 363 (1983).
  31. J. Kuwata, K. Uchino and S. Nomura, "Phase Transition in the Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> System," *Ferroelectrics*, **37**, 579 (1981)