

Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 고용체의 유전특성 및 질서배열구조

우병철*** · 김병국*[†] · 이종호* · 박현민*** · 김병호**

*한국과학기술연구원 재료연구부

**고려대학교 재료공학부

***한국표준과학연구원 물질량표준부

(2002년 6월 25일 접수; 2002년 8월 19일 승인)

Dielectric Properties and Ordering Structures of Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ Solid Solutions

Byong-Chul Woo***, Byung-Kook Kim*[†], Jong-Ho Lee*, Hyun-Min Park*** and Byong Ho Kim**

*Division of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

**Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

***Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation, Korea Research Institute of
Standards and Science, Daejeon 305-600, Korea

(Received June 25, 2002; Accepted August 19, 2002)

초 록

Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 Ta⁵⁺을 Ta⁵⁺과 이온반경이 같고 원자량이 약 1/2배인 Nb⁵⁺으로 치환한 Pb(Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)_{1/2})O₃ (x=0.0~1.0) 고용체를 단일상으로 합성하여 그 유전특성 및 B자리 양이온 질서배열구조를 조사하였다. Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃는 유전완화현상 및 완만한 상전이 가 뚜렷하게 관찰되는 전형적인 완화형 강유전특성을 보였지만, Ta⁵⁺이 Nb⁵⁺으로 치환됨에 따라 유전완화현상은 감소하고 상전이는 급격해져 결국 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃는 유전완화현상이 전혀 관찰되지 않는 정상 강유전특성을 보였다. Raman 분광법에 의해 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 Fe³⁺과 Ta⁵⁺은 XRD는 물론 TEM의 제한시야회절패턴으로도 검출하기 어려운 정도의 단거리영역에서 화학양론적으로 1:1 질서배열하고 있으며, Ta⁵⁺이 Nb⁵⁺으로 치환됨에 따라 Fe³⁺과 (Ta⁵⁺-Nb⁵⁺) 간의 질서배열은 약화되어 결국 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃의 Fe³⁺과 Nb⁵⁺은 완전 무질서배열하고 있음이 밝혀졌다. Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 완화형 강유전특성은 B자리 양이온들이 XRD는 물론 TEM의 제한시야회절패턴으로도 검출하기 어려운 정도의 단거리영역에서 화학양론적 1:1 질서배열을 하고 있는 것과, 또 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 Ta⁵⁺이 Nb⁵⁺으로 치환됨에 따라 완화형 강유전특성이 감소되는 것은 이 질서배열이 약화되는 것과 그리고 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃의 정상 강유전특성은 B자리 양이온들이 완전 무질서배열을 하고 있는 것과 연관지을 수 있었다.

ABSTRACT

The single phase Pb(Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)_{1/2})O₃ (x=0.0~1.0) solid solutions were successfully synthesized and their ordering structures as well as dielectric properties were investigated {r(Nb⁵⁺)=r(Ta⁵⁺)=0.78 Å, AW(Nb⁵⁺)=92.91, AW(Ta⁵⁺)=180.95}. While Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ showed typical relaxor ferroelectric characteristics such as dielectric relaxation and diffuse phase transition, the sharpness of the phase transition increased as Ta⁵⁺ was replaced by Nb⁵⁺ and finally Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ showed normal ferroelectric characteristics with no dielectric relaxation. By using Raman spectroscopy, it was revealed that the Fe³⁺ and Ta⁵⁺ of Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ were stoichiometrically 1:1 ordered within the short range which can be hardly probed even by TEM. Also, The degree of ordering in Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ decreased as Ta⁵⁺ was replaced by Nb⁵⁺ and finally Fe³⁺ and Nb⁵⁺ of Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ were completely disordered. The relaxor ferroelectric characteristics of Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ could be correlated with the stoichiometric 1:1 ordering of B-site cations within the short range which can be hardly probed even by TEM. Also, the decrease of the relaxor ferroelectric characteristics with the replacement of Ta⁵⁺ by Nb⁵⁺ could be correlated with the weakening of the ordering and the normal ferroelectric characteristics of Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ could be correlated with the complete disordering of B-site cations.

Key words : Lead iron niobate, Lead iron tantalate, Relaxor, Ordering structure

[†]Corresponding author : Byung-Kook Kim

E-mail : bkkim@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5542 Fax : +82-2-958-5489

1. 서 론

완화형 강유전체(relaxor ferroelectrics)는 정상 강유전체와는 달리 넓은 온도범위에서 큰 비유전율(relative dielectric constant, ϵ_r)을 가지며, 인가전압의 주파수가 증가함에 따라 최대비유전율(maximum relative dielectric constant, $\epsilon_{r,max}$)이 감소하고 최대비유전율온도(temperature of maximum relative dielectric constant, $T_{\epsilon_{r,max}}$)는 고온쪽으로 이동하는 유전완화(dielectric relaxation)현상 및 완만한 상전이(diffuse phase transition) 등과 같이 우수하고도 흥미로운 유전특성을 가지고 있어 전세계적으로 방대한 양의 학문적·산업적 연구가 진행되어 왔다.¹⁻³⁾ 이러한 완화형 강유전특성의 발현기구는 아직 명확히 밝혀진 바 없지만, 원자의 질서-무질서 배열구조와 매우 밀접한 관계가 있는 것으로 믿어지고 있다.^{4,5)}

즉, 대표적인 완화형 강유전체인 $Pb(B'B'')O_3$ 로 표현되는 복합 perovskite 화합물은 B'과 B'' 이온이 단거리 영역에서 질서배열을 할 경우에만 완화형 강유전특성을 나타내며 완전 질서 또는 완전 무질서배열을 할 경우에는 정상 강유전특성을 나타낸다. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 등과 같이 B'과 B'' 이온의 조성비가 1:2인 $Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ 복합 perovskite 화합물의 질서배열구조는 주게이온의 첨가 또는 이온크기와 원자량이 서로 다른 구성요소의 치환 등에 의해 조절이 가능하며 단거리 영역에서의 B'과 B'' 이온간 비화학양론적 1:1 질서배열이 강화될수록 완화형 강유전특성은 심화되는 것이 정설로 받아들여지고 있다.^{5,6)} 한편, $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 와 같이 B'과 B'' 이온의 조성비가 1:1인 $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 복합 perovskite 화합물의 경우에는 단거리 영역에서 B'과 B'' 이온들이 화학양론적 1:1 질서배열을 하고 있을 때 완화형 강유전성을 나타내며 소결체 합성후의 열처리에 의해 B'과 B'' 이온간 화학양론적 1:1 질서배열이 강화되고 질서배열이 강화될수록 정상 강유전체 특성이 심화되어 완전질서배열을 할 경우에는 정상 강유전특성을 보이는 것으로 보고되고 있다.^{5,7)}

하지만 $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 복합 perovskite 화합물 중에서 B' 이온이 Fe^{3+} 와 같은 값싼 천이금속일 때에는 단일상으로의 합성이 지극히 힘들어 합성 자체, 내지는 합성 후의 유전특성에 대한 연구만이 드물게 보고되고 있을 뿐,⁸⁻¹⁶⁾ $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 또는 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 의 B자리 양이온 질서배열구조와 유전특성간의 직접적인 상관관계에 대한 연구는 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 우선 대표적인 $Pb(Fe^{3+}_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 복합 perovskite 화합물인 $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 를 기준으로 하여 B''⁵⁺ 이온인 Ta⁵⁺을 Ta⁵⁺과 이온반경이 같고 원자량이 약 1/2배인 Nb⁵⁺으로 치환한 $Pb\{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)_{1/2}\}O_3$ ($x=0.0\sim 1.0$) 고용체를 단일상으로 합성한 후, 그 유전특성 및 Fe^{3+} -(Ta-Nb)⁵⁺ 이온간

의 질서배열구조를 조사함으로써 조성에 따른 B자리 양이온 질서배열구조와 유전특성간의 직접적인 상관관계를 밝히고자 한다.

2. 실험방법

먼저 순도 99.9%의 Fe_2O_3 와 Ta_2O_5 및 Nb_2O_5 를 $1/2Fe_2O_3 + 1/2(1-x)Ta_2O_5 + 1/2xNb_2O_5$ ($x=0.0\sim 1.0$)의 조성대로 칭량하여 ball-milling/건조/분쇄/체거름하고 1150°C에서 4시간 열처리함으로써 $Fe(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ 분말을 합성하였다. 합성된 $Fe(Ta_{1-x}Nb_x)O_4$ 분말에 순도 99.9%의 PbO 분말을 $Pb\{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)_{1/2}\}O_3$ 의 조성대로 첨가하여 ball-milling/건조/분쇄/체거름하고 800~950°C에서 3시간 하소함으로써 $Pb\{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)_{1/2}\}O_3$ 분말을 합성하였다. 합성된 $Pb\{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)_{1/2}\}O_3$ 분말을 다시 ball-milling/건조/분쇄/체거름하고 700 kg/cm²의 압력으로 일축가압성형, 1000 kg/cm²의 압력으로 정수압성형한 후 잘 봉합된 알루미늄이나 도가니 내, 900~1100°C에서 2시간 소결함으로써 $Pb\{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)_{1/2}\}O_3$ 소결체를 제조하였다.

합성의 각 단계에서 얻어진 중간물질 및 최종소결체의 상분석을 위하여 X-ray diffractometer(PW1820, Philips, Netherlands)로 XRD 패턴을 측정하였으며, 소결체의 표면을 연마하여 SEM(JSM-5600, Jeol, Japan) 및 AES(ϕ -670, Perkin-Elmer, U.S.A.)로 미세구조를 분석하였다. 또, XRD를 이용한 내부표준방법으로 최종소결체의 격자상수를 측정하였다. 우선 소결체를 분쇄하여 Si 표준물질(640b, NIST, U.S.A.)과 혼합한 후 X-ray diffractometer (D/max-B, Rigaku, Japan)에서 $CuK\alpha$ 선과 graphite monochromator를 사용하여 step size 0.02°, scan speed 2°/min로 XRD 패턴을 측정하였다. $2\theta=10\sim 140^\circ$ 에서 관찰된 11개의 회절피크들의 회절각을 Si 표준물질의 상대위차로부터 얻은 면간거리로 환산하였으며 이를 토대로 최소자승법¹⁷⁾으로 격자상수를 구하였다.

소결체의 양면에 은페이스트를 도포/열처리하여 전극을 형성한 시편의 비유전율 및 유전손실을 200~-150°C에서 LCR meter(4263B, Hewlett Packard, U.S.A.)로 측정하고 상온에서 system electrometer(6514, Keithley, U.S.A.)로 비저항을 측정하였다. 한편, B자리 양이온 질서배열구조를 관찰하기 위해 시편을 이온밀링하여 TEM(CH30, Philips, Netherlands)으로 제한시야회절(Selected Area Diffraction, SAD)패턴을 측정하였으며 Ar ion laser(2017, Spectra Physics, U.S.A.) 및 triple Raman spectrometer(XY, Dilor, France)로 Raman spectrum을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 합성의 각 단계에서 얻어진 중간물질 및 최종

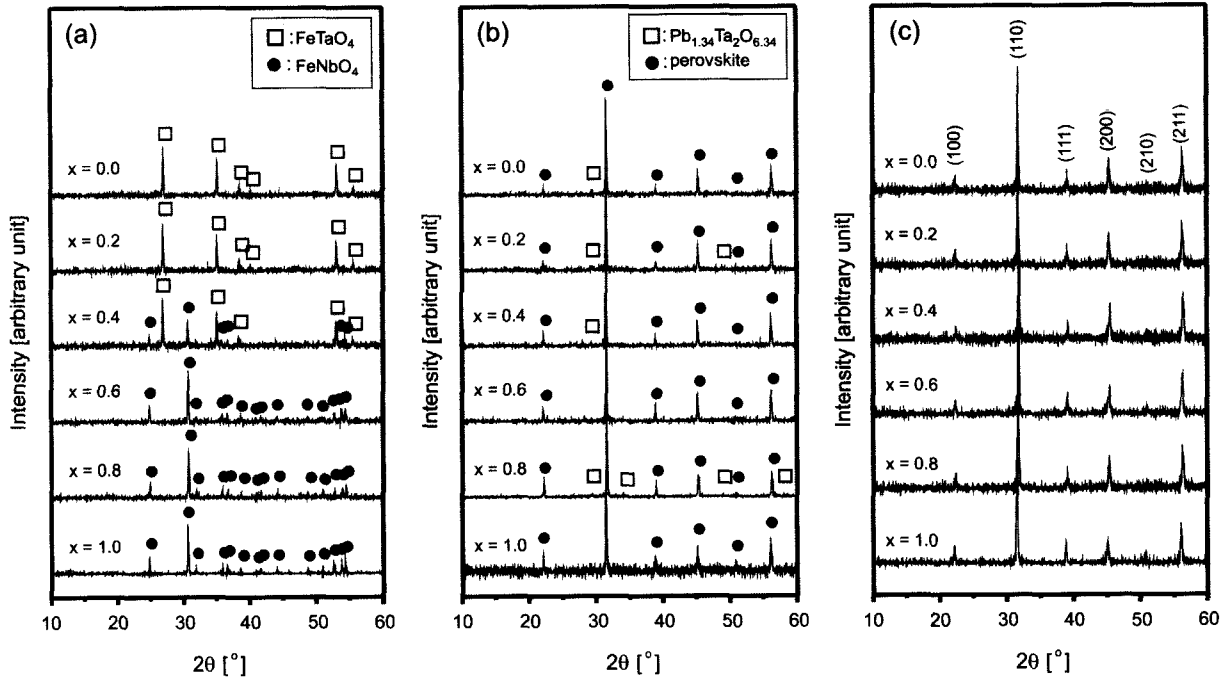


Fig. 1. XRD patterns of (a) Fe(Ta_{1-x}Nb_x)O₄ powders heat-treated at 1150°C for 4 h, (b) Pb{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)}_{1/2}O₃ powders calcined at 800~950°C for 3 h and (c) Pb{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)}_{1/2}O₃ ceramics sintered at 900~1100°C for 2 h.

소결체의 XRD 패턴들이다. Fe₂O₃, Ta₂O₅, Nb₂O₅ 분말을 1150°C에서 4시간 열처리함으로써 이차상이 없는 Fe(Ta_{1-x}Nb_x)O₄ 분말이 합성되었다(Fig. 1(a)). 단, 조성이 0.0 ≤ x ≤ 0.2일 때는 공간군 P4₂/mm인 정방정의 FeTaO₄ 구조로 고용이 되고 0.6 ≤ x ≤ 1.0일 때는 공간군 P*/a인 단사정의 FeNbO₄ 구조로 고용이 되지만, 0.2 < x < 0.6일 때는 상분리가 일어나 FeTaO₄-FeNbO₄ 이상혼합체(two phase mixture)로 합성되었다. 이 Fe(Ta_{1-x}Nb_x)O₄ 분말에 PbO를 첨가해 하소함으로써 공간군이 Pm3m인 입방정의 perovskite 구조를 갖는 Pb{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)}_{1/2}O₃이 합성되었으며 이차상, 즉 공간군이 Fd3m인 입방정의 pyrochlore, Pb_{1.34}(Ta_xNb_{1-x})₂O_{6.34} (JCPDS, 36-1096)에 의한 회절피크도 관찰되었다(Fig. 1(b)). 하소한 Pb{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)}_{1/2}O₃ 내에 존재하는 Pb_{1.34}(Ta_xNb_{1-x})₂O_{6.34}의 조성비는 5~8%에 달했으나 하소온도보다 약 100°C 높은 온도에서 소결함으로써 전 조성에 걸쳐 단일상의 Pb{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)}_{1/2}O₃ 고용체가 얻어졌다(Fig. 1(c)).

Fig. 2는 Pb{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)}_{1/2}O₃ 고용체의 격자상수이다. Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 격자상수는 4.0076 ± 0.0002 Å로 기존의 보고(4.004~4.011 Å)와 유사하였지만 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃의 격자상수는 4.0129 ± 0.0002 Å로 기존의 보고(4.016~4.017 Å) 보다 다소 작았으며,^{11,18} 고용체인 Pb{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)}_{1/2}O₃의 격자상수는 조성에 따라 직선적으로 변화하였다. 본 연구에서 얻어진 격자상수는 단일상의 Pb{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)}_{1/2}O₃ 고용체를 대상으로 하였을 뿐 아니라 다

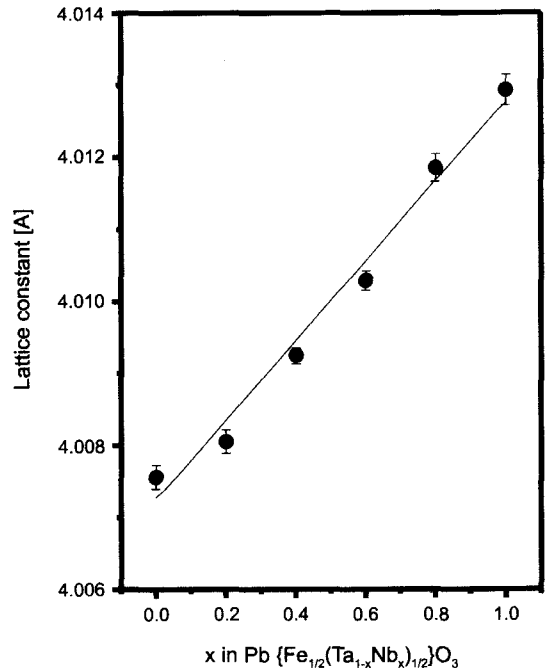


Fig. 2. Lattice constants of Pb{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)}_{1/2}O₃ ceramics.

음 식으로 정의되는 figure of merit¹⁹⁾이 47~85에 이를 정도로 매우 신뢰할 수 있는 결과이다.

$$\text{Snyder's Figure of Merit } (F_N) = \frac{1}{|\Delta 2\theta|} \frac{N_{\text{obs}}}{N_{\text{poss}}}$$

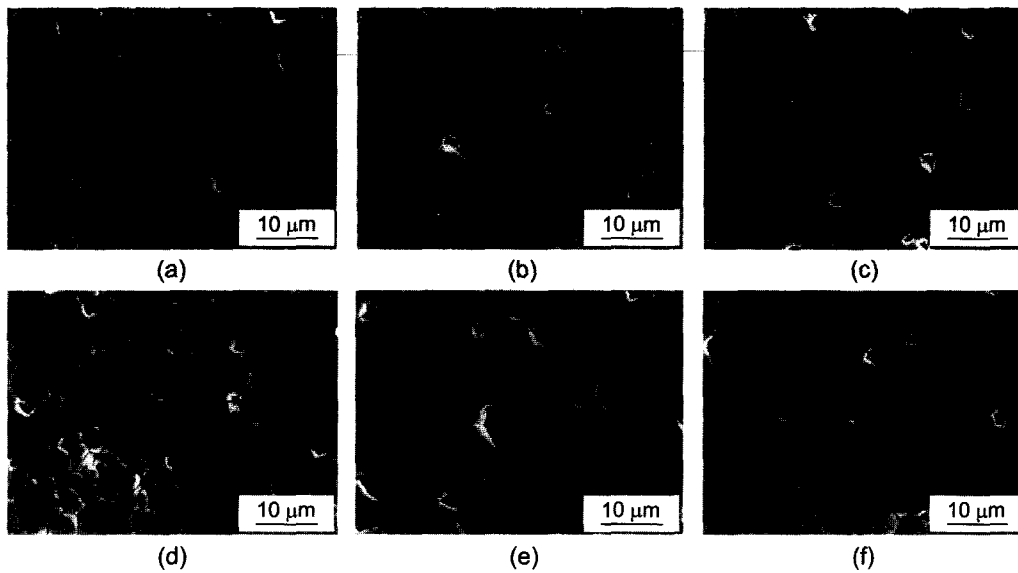


Fig. 3. SEM micrographs of $\text{Pb}\{\text{Fe}_{1/2}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{1/2}\}\text{O}_3$ ceramics. (a) $x=0.0$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.4$, (d) $x=0.6$, (e) $x=0.8$ and (f) $x=1.0$.

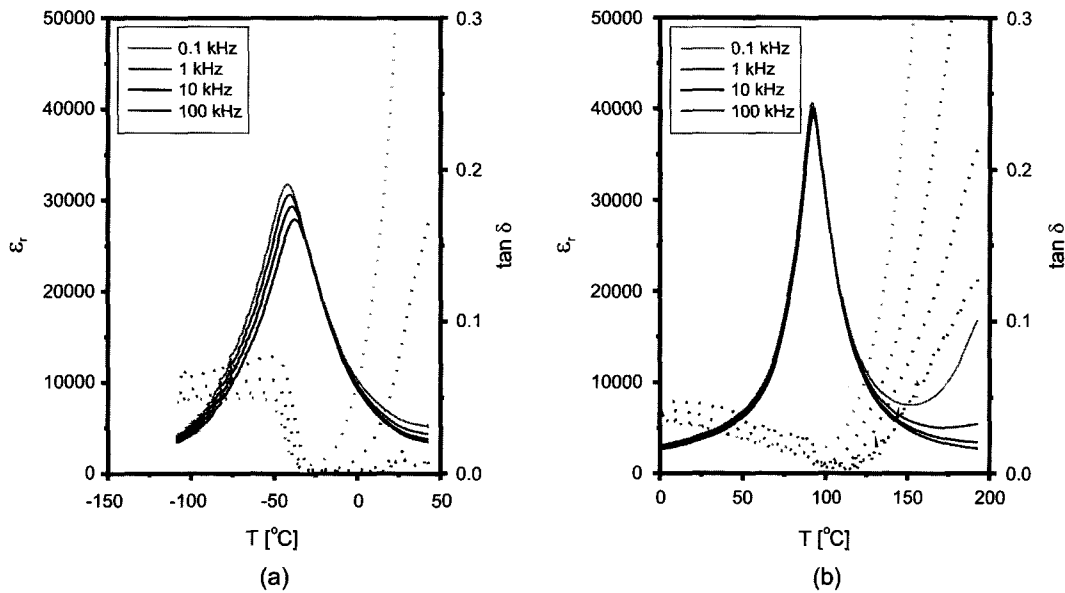


Fig. 4. Dielectric properties of (a) $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ and (b) $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. The dotted lines represent dielectric loss, $\tan \delta$.

여기서 $\Delta 2\theta$ 는 회절각 2θ 의 평균오차(average error), N_{obs} 는 관찰된 회절피크의 개수, N_{poss} 는 이론적으로 가능한 회절피크의 개수이다.

Fig. 3은 $\text{Pb}\{\text{Fe}_{1/2}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{1/2}\}\text{O}_3$ 고용체의 미세구조이다. 평균입경은 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 의 Ta^{5+} 이 Nb^{5+} 으로 치환됨에 따라 $2.5\sim 3.9\ \mu\text{m}$ 범위 내에서 다소 감소하다가 다시 증가하였으며 밀도는 $9.51\ \text{g}/\text{cm}^3$ 에서 $8.19\ \text{g}/\text{cm}^3$ 까지, 이론밀도 대비 99.2%에서 96.8%까지 단조감소하였다 [$\rho_{\text{th}}\{\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3\}=9.59\ \text{g}/\text{cm}^3$, $\rho_{\text{th}}\{\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\}=8.46\ \text{g}/\text{cm}^3$].

Fig. 4는 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 및 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 소결체의

유전특성이다. $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 의 경우 인가전압의 주파수가 1 kHz일 때 -41°C 에서 비유전율이 31000으로 최대값을 가지며 인가전압의 주파수가 증가할수록 최대비유전율은 감소하고 최대비유전율온도는 증가하는 유전완화현상 및 완만한 상전이를 특징으로 하는 전형적인 완화형 강유전특성을 보였다(Fig. 4(a)). 그러나 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 의 경우 92°C 에서 비유전율이 40000으로 최대값을 가지며 최대비유전율이나 최대비유전율온도가 모두 인가전압의 주파수에 무관하고 최대비유전율온도를 전후한 상전이라도 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 에 비해 훨씬 급격한 정상 강유전특성을

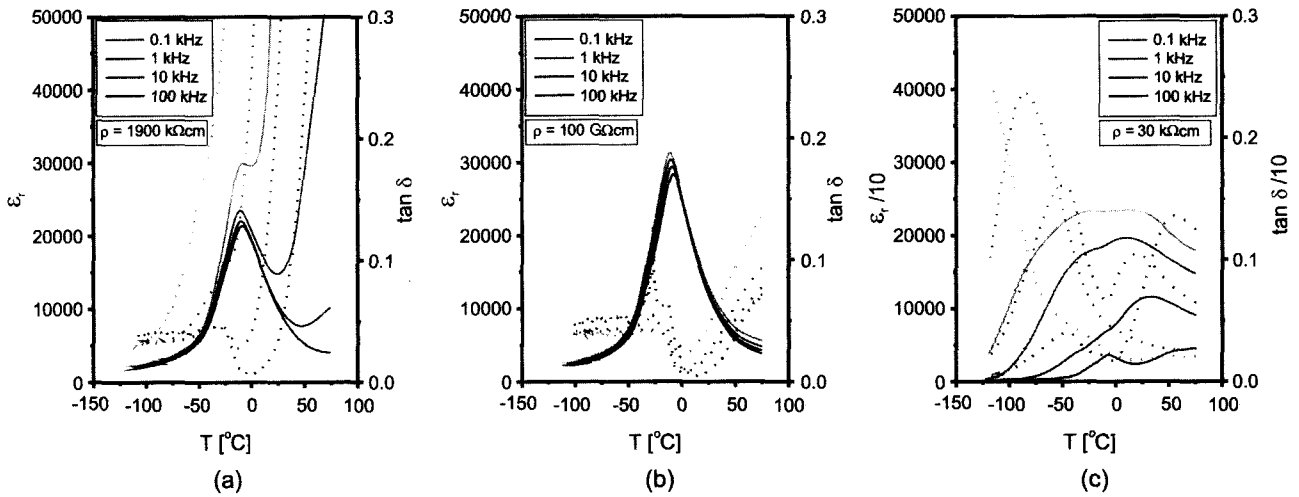


Fig. 5. Dielectric properties and electrical resistivities of Pb{Fe_{1/2}(Ta_{7/10}Nb_{3/10})_{1/2}}O₃ ceramics sintered at (a) 1040°C, (b) 1080°C and (c) 1140°C. The dotted lines represent dielectric loss, tan δ.

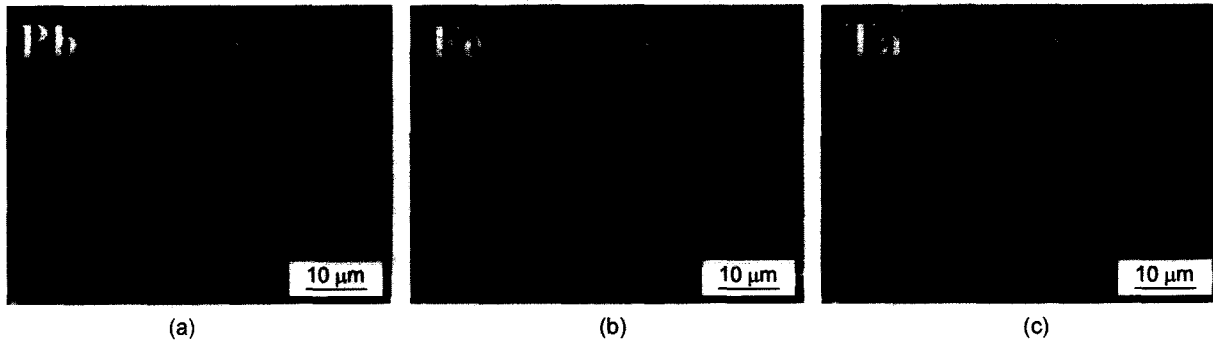


Fig. 6. AES concentration profile of (a) Pb, (b) Fe and (c) Ta of Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ ceramics sintered at 1160°C.

보였다(Fig. 4(b)).

한편, Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ 및 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 두 경우 모두 최대비유전율온도 이상에서 유전손실이 비정상적으로 증가하는 유전이상(dielectric anomaly)현상이 관찰되었는데 이는 고온에서의 소결과정에서 Fe³⁺으로부터 환원된 Fe²⁺과 Fe³⁺ 간의 electron-hopping에 의한 입내 전기전도¹⁰⁻¹² 또는 입계에 석출되어있는 PbO와 같은 전도성 물질에 의한 입계 전기전도 등에 기인하는 것으로 사료된다. 실제로 이러한 유전이상현상은 소결온도에 크게 영향을 받는데, Fig. 5에 나타난 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃와 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃이 7:3으로 고용된 Pb{Fe_{1/2}(Ta_{7/10}Nb_{3/10})_{1/2}}O₃ 고용체의 유전특성에서 알 수 있듯이 유전이상현상이 심화될수록 비저항은 급격히 감소하였으며 Fig. 6에 나타난 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ 내의 Pb, Fe 및 Ta의 농도분포에서 알 수 있듯이 입계는 입내보다 Pb-rich이고 Ta-deficient이었다.

Fig. 7은 Pb{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)_{1/2}}O₃ 고용체의 유전특성이다. x가 증가함에 따라 최대비유전율온도는 직선적으로 증가

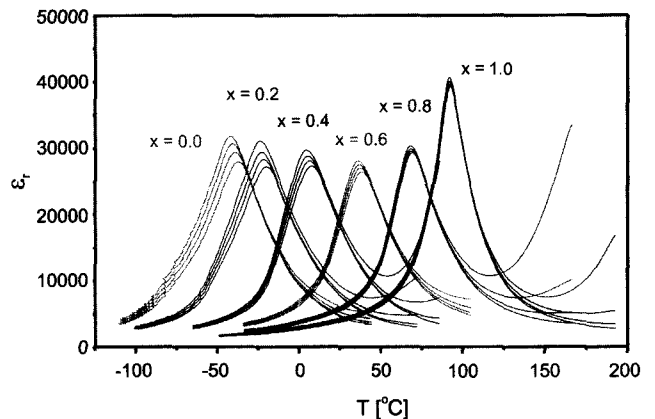


Fig. 7. Dielectric properties of Pb{Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)_{1/2}}O₃ (x=0.0~1.0) ceramics.

하고 유전완화현상은 감소하며 최대비유전율온도를 전후한 상전이는 급격해졌다. 이를 Fig. 8에 정량적으로 나타내었다. 즉, Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 완화형 강유전특성은 Ta⁵⁺

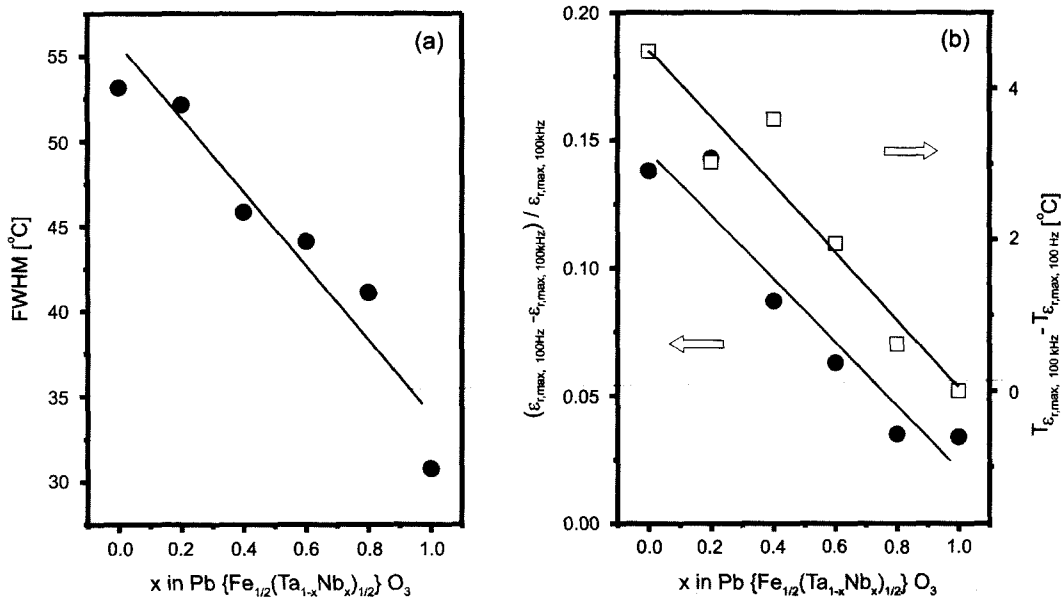


Fig. 8. Composition dependence of (a) the measure of diffuseness, FWHM of the ϵ_r peak at 1 kHz and (b) the measure of dielectric relaxation, $(\epsilon_{r,\text{max},100\text{Hz}} - \epsilon_{r,\text{max},100\text{kHz}}) / \epsilon_{r,\text{max},100\text{kHz}}$ and $(T_{\epsilon_{r,\text{max},100\text{kHz}}} - T_{\epsilon_{r,\text{max},100\text{Hz}}})$ in $\text{Pb}\{\text{Fe}_{1/2}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{1/2}\}\text{O}_3$ ceramics.

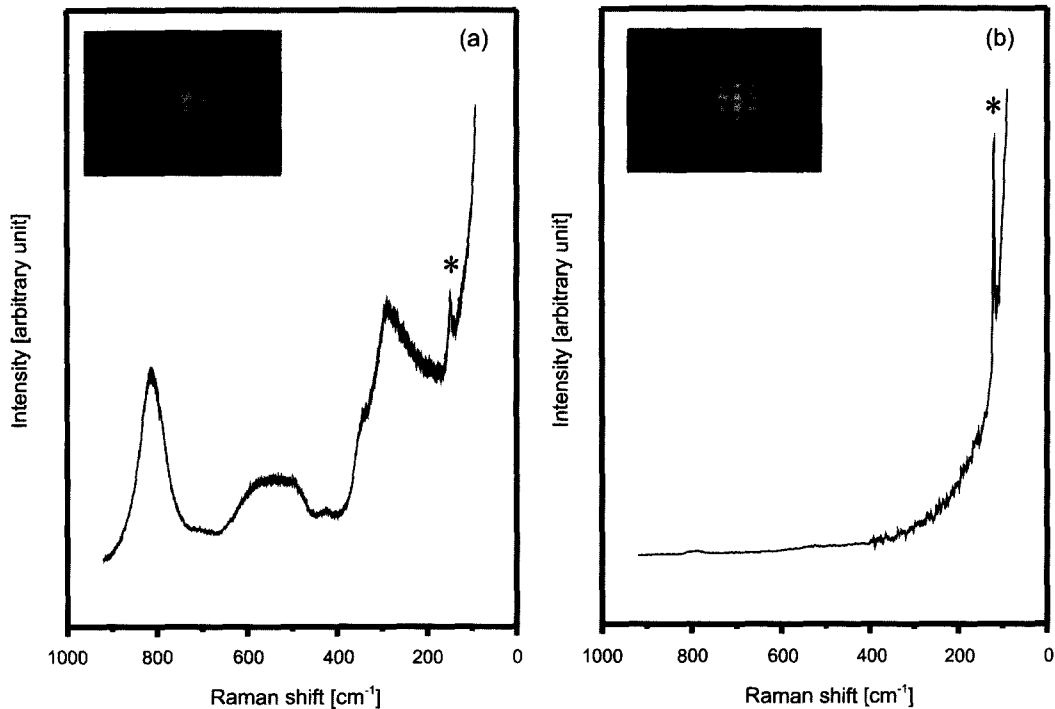


Fig. 9. TEM (110) reciprocal lattice plane selected area diffraction patterns and Raman spectra of (a) $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ and (b) $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. The peak denoted by an asterisk(*) is the plasma line of the Ar ion laser.

을 Nb^{5+} 으로 치환해 감에 따라 직선적으로 감소하여 결국 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 은 정상 강유전특성을 나타내었다.

Fig. 9는 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 및 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 소결체의 제한시야회절패턴 및 Raman spectrum이다. $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 의

제한시야회절패턴에서는 공간군 $\text{Pm}3\text{m}$ 에 해당하는 fundamental reflection spot들과 함께 그 가장 강한 spot 주위에 미약하나마 링(satellite ring)패턴이 관찰되었지만 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 의 경우에는 공간군 $\text{Pm}3\text{m}$ 에 해당하는 funda-

mental reflection spot들만이 관찰되었다. 이는 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 B자리 양이온, 즉 Fe³⁺과 Ta⁵⁺은 미약하나마 1:1 단거리 질서배열하고 있지만 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃의 B자리 양이온, 즉 Fe³⁺과 Nb⁵⁺은 완전 무질서배열하고 있음을 시사한다.

한편, Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 Raman spectrum에서는 800 cm⁻¹ 부근에서 매우 강한 Raman 피크가 관찰되었지만 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃의 경우에는 Raman 피크들이 전혀 관찰되지 않았다. Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 Raman spectrum에서 관찰된 800 cm⁻¹ Raman 피크는 Pb(B'B'')O₃ 화합물의 B' 및 B'' 이온이 1:1로 질서배열하여 공간군이 Fm3m일 때의 전대칭인 A_{1g} 모드, 즉 BO₆ 팔면체를 구성하는 산소이온들이 숨쉬는 모드(breathing mode)이고 이 피크의 FWHM(Full Width at Half Maximum)은 1:1 질서배열의 정도를 나타내는 척도로 사용될 수 있음이 밝혀졌다.²⁰⁾ 한편 공간군이 Pm3m인 이상적인 입방정의 Pb(B'B'')O₃ 화합물, 즉 B'과 B'' 이온이 완전 무질서배열하고 있는 Pb(B'B'')O₃ 화합물은 Raman 활성모드(Raman-active mode)를 갖지 않는다. 따라서, Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 B자리 양이온, Fe³⁺과 Ta⁵⁺은 1:1 질서배열하고 있지만 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃의 B자리 양이온, Fe³⁺과 Nb⁵⁺은 완전 무질서배열하고 있음이 Raman 분광법으로 밝혀졌다.

이상의 결과로부터, 정상 강유전특성을 갖는 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃의 Fe³⁺과 Nb⁵⁺은 완전 무질서배열하고 있으며 완화형 강유전특성을 갖는 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 Fe³⁺과 Ta⁵⁺은 XRD는 물론 TEM의 제한시야회절패턴으로도 검출하기 어려울 정도의 단거리영역에서 화학양론적 1:1 질서배열하고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 Ta⁵⁺을 Ta⁵⁺과 이온반경이 같고 원자량이 약 1/2배인 Nb⁵⁺으로 치환한 Pb(Fe_{1/2}(Ta_{1-x}Nb_x)_{1/2})O₃ (x=0.0~1.0) 고용체를 단일상으로 합성하였다.

2. Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃는 유전완화현상 및 완만한 상전이가 뚜렷하게 관찰되는 전형적인 완화형 강유전특성을 보였지만, Ta⁵⁺이 Nb⁵⁺으로 치환됨에 따라 유전완화현상은 감소하고 상전이는 급격해져 결국 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃는 유전완화현상이 전혀 관찰되지 않는 정상 강유전특성을 보였다.

3. Raman 분광법에 의해 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 Fe³⁺와 Ta⁵⁺ 이온은 XRD는 물론 TEM의 제한시야회절패턴으로도 검출하기 어려울 정도의 단거리영역에서 화학양론적으로 1:1 질서배열하고 있으며, Ta⁵⁺이 Nb⁵⁺으로 치환됨에 따라 Fe³⁺과 (Ta⁵⁺-Nb⁵⁺) 간의 질서배열은 약화되어 결국 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃의 Fe³⁺과 Nb⁵⁺은 완전 무질서배열하고 있음이 밝혀졌다.

4. Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 완화형 강유전특성은 B자리 양이온들이 XRD는 물론 TEM의 제한시야회절패턴으로도 검

출하기 어려울 정도의 단거리영역에서 화학양론적 1:1 질서배열을 하고 있는 것과 또 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 Ta⁵⁺이 Nb⁵⁺으로 치환됨에 따라 완화형 강유전특성이 감소되는 것은 이 질서배열이 약화되는 것과 그리고 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃의 정상 강유전특성은 B자리 양이온들이 완전 무질서배열을 하고 있는 것과 연관지을 수 있었다.

REFERENCES

1. G. A. Smolenskii, "Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffused Phase Transition," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28** 26-37 (1970).
2. L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, **76** 241-67 (1987).
3. J.-H. Park, "Phase Transformation and Dielectric Relaxation in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Relaxor Ferroelectrics(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [10] 953-57 (2001).
4. C. A. Randall and A. S. Bhalla, "Nanostructural-property Relation in Complex Lead Perovskites," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** 327-33 (1990).
5. N. Setter and L. E. Cross, "The Role of B-site Cation Disorder in Diffuse Phase Transition Behavior of Perovskite Ferroelectrics," *J. Appl. Phys.*, **51** 4356-60 (1980).
6. J. Chen, H. M. Chan and M. P. Harmer, "Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** 593-98 (1989).
7. N. Setter and L. E. Cross, "The Contribution of Structural Disorder to Diffuse Phase Transitions in Ferroelectrics," *J. Mater. Sci.*, **15** 2478-82 (1960).
8. S. M. Skinner, "Magnetically Ordered Ferroelectric Materials," *IEEE. Trans. Parts, Mater. Pack.*, **6** 68-90 (1970).
9. N. Yasuda and Y. Ueda, "The Effect of Hydrostatic Pressure on the Diffuse Phase Transition in Lead Iron Niobate," *Phys. Lett. A*, **134** 501-03 (1989).
10. N. Ichinose and N. Kato, "Dielectric Properties of Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-based Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** 5423-26 (1994).
11. B.-H. Lee, N.-K. Kim, J.-J. Kim and S.-H. Cho, "Dielectric Characteristics of Pb[Fe_{1/2}(Ta,Nb)_{1/2}]O₃ Perovskite Ceramic System," *J. Kor. Phys. Soc.*, **32** S978-80 (1998).
12. S. Ananta and N. W. Thomas, "Relationships between Sintering Conditions, Microstructure and Dielectric Properties of Lead Iron Niobate," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 1873-81 (1999).
13. S. Ananta and N. W. Thomas, "Fabrication of PMN and PFN Ceramics by a Two-stage Sintering Technique," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 2917-30 (1999).
14. D. Mohan, R. Prasad and S. Banerjee, "Effect of Post Sinter Annealing of the Dielectric Constants of PMN and PFN," *Ceram. International*, **27** 243-46 (2001).
15. J.-Y. Ha, J.-W. Choi, S.-J. Yoon, H.-J. Kim and K.-H. Yoon, "Microwave Dielectric Properties of Low Temperature Fired (Pb_{0.45}Ca_{0.55})(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.9}Sn_{0.1}O₃ Ceramics with Various Additives," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [7] 597-601 (2001).

16. T.-H. Kim, B.-K. Kim, K.-M. Choi, S.-H. Hong and D.-Y. Lim, "Preparation of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ Powders by Supercritical Fluid Method(*in Kor.*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [6] 566-69 (2002).
17. P. E. Werner, TREOR, University of Stockholm (1984).
18. F. Galasso and W. Darby, "Preparation of Single Crystals of Complex Perovskite Ferroelectric and Semiconducting Compounds," *Inorg. Chem.*, **4** 71-3 (1965).
19. L. Bish and J. E. Poster, *Modern Powder Diffraction*, The Mineralogical Society of America, Washington D.C. (1989).
20. B.-K. Kim, "Probing of Nanoscaled Nonstoichiometric 1 : 1 ordering in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based Relaxor Ferroelectrics by Raman Spectroscopy," *Mater. Sci. Eng. B*, **94** 102-05 (2002).