

## Sr/Ba 비에 따른 Strontium Barium Niobate 세라믹스의 유전특성

김명섭 · 이준형 · 김정주<sup>†</sup> · 이희영\* · 조상희

경북대학교 무기재료공학과

\*영남대학교 재료금속공학부

(2001년 10월 19일 접수; 2001년 11월 26일 승인)<sup>††</sup>

### Sr/Ba Ratio Dependence of Dielectric Characteristics in Strontium Barium Niobate Ceramics

Myoung-Sup Kim, Joon-Hyung Lee, Jeong-Joo Kim<sup>†</sup>, Hee Young Lee\* and Sang-Hee Cho

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*Department of Materials Science and Engineering, Yeungnam University, Kyungpook 712-749, Korea

(Received October 19, 2001; Accepted November 26, 2001)<sup>††</sup>

#### 초 록

텅스텐브론즈 구조를 가지는  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) ( $0.3 \leq x \leq 0.7$ ) 세라믹스를 고상반응법으로 합성하고 Sr/Ba의 비에 따른 유전특성을 조사하였다. SBN 세라믹스는 Sr/Ba의 비가 증가함에 따라 상전이 온도는 낮아지고 상전이 온도에서의 최대 유전율은 증가하였다. 또한 SBN 세라믹스의 Sr 함량에 따른 relaxor 거동을 정량화하여 평가하였는데, Sr/Ba의 비가 증가할수록 유전율은 더욱 완만해지는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 실험 결과를 텅스텐브론즈 구조를 가진 SBN 세라믹스의 결정구조 관점에서 해석하였다.

#### ABSTRACT

The tetragonal tungsten bronze type of  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) ( $0.3 \leq x \leq 0.7$ ) ceramics was synthesized by the solid state reaction method, and the dielectric properties of SBN ceramics as a function of Sr/Ba ratio were examined. With increasing Sr/Ba ratio in SBN ceramics, the Curie temperature decreased and the maximum dielectric constant at the Curie temperature increased. The relaxor behavior of the SBN ceramics as a function of Sr/Ba ratio was quantitatively evaluated. More relaxor behavior of dielectric characteristics was observed as the ratio of Sr/Ba increased. The experimental results are explained with a viewpoint of crystallography of tungsten bronze structured SBN ceramics.

**Key words :** Tungsten bronze structure, SBN, Relaxor, DPT

#### 1. 서 론

텅스텐브론즈 결정구조는 Fig. 1에서 보는 바와 같이  $Nb_2O_6$  판면체의 연결로 이루어진  $(A1)_2(A2)_4(C)_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$ 의 단위격자를 가지며 5종류의 양이온 자리를 가지고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 양이온 자리 중 B자리에는 Nb 또는 Ta 이온으로 채워져 있으며 A와 C자리는 알칼리 또는 알칼리 토금속으로 채워질 수 있어 수많은 종류의 화합물 생성이 가능하다.<sup>2)</sup> 이와 같이 텅스텐 브론즈 구조를 가진 화합물은 수없이 많은 종류가 있지만 이들은 결정구조상에서 A 그리고/혹은 C자리의 양이온 점유형태가 각각 다르다는 차이점이 있다. 이들 중 A자리 양이온이 모두 차 있을 경우를 찬(filled) 브

론즈라 칭하며  $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN)과  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ (KLN) 등이 이에 속한다. A자리 양이온이 부분적으로 차 있을 경우를 비어있는(empty) 브론즈라 칭하며 A자리의 5/6이 차 있는  $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (SBN)이 여기에 속한다. 이러한 서로 다른 양이온의 점유형태는 그 재료의 여러 가지 물리적 성질에 지대한 영향을 미칠 것으로 믿어진다.

비어있는 브론즈 구조를 가진  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN)은  $0.25 \leq x \leq 0.75$ 의 넓은 조성범위에 걸쳐 Sr 및 Ba간의 고용이 가능하며 이 조성영역에서 TB phase를 관찰할 수 있다. Sr 및 Ba 이온들은 SBN 세라믹스의 A자리를 차지는데 모두 여섯 개의 A자리 중 다섯개를 이들 Sr 및 Ba 이온이 차지하며 나머지 한개는 빈자리로 존재한다. 이 빈자리는 A자리내에서 불규칙하게 분포함으로써<sup>3)</sup> SBN 세라믹스가 relaxor 형태의 Diffuse Phase Transition(DPT) 현상을 보이게 된다.<sup>4,7)</sup> 아울러 SBN은 강유전 재료로서 매우 큰 초전

<sup>†</sup>Corresponding author : jjkim@knu.ac.kr

<sup>††</sup>This paper was accepted as an on-site paper at the submitted 2001 fall technical meeting of the Korean Ceramic Society.

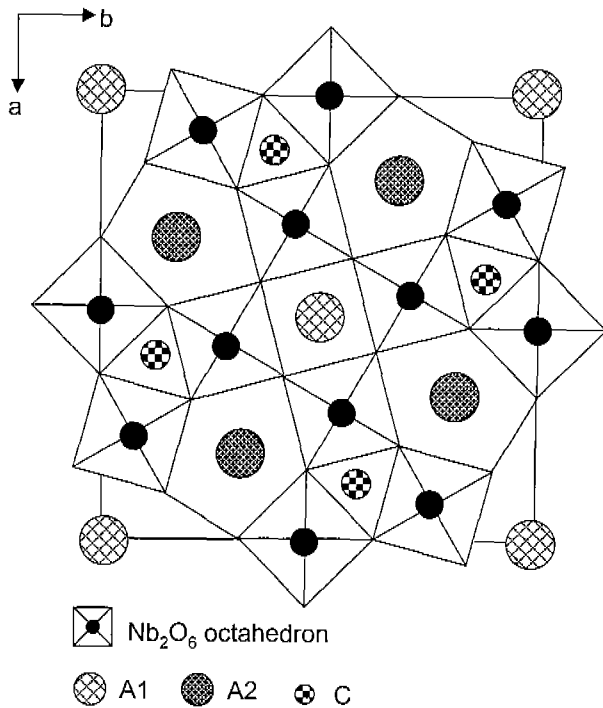


Fig. 1. Atomic arrangement in a unit cell of a tungsten-bronze type structure projected along the c-axis. (by P. B. Jamieson *et al.*)

특성을<sup>4,8,9</sup> 가지고 있으며 광학재료로 사용될 경우 큰 비선형 전광계수<sup>1,10-12</sup> 및 photo refractive<sup>13-15</sup> 현상도 가지고 있다. 또 재료내에 발달된 매우 큰 자발분극으로 인하여 압전 효과<sup>9</sup>까지 갖추고 있는 등 다양한 물성을 지닌 특징이 있다.

SBN의 양이온자리 중 Sr과 Ba 이온이 차지하는 A자리의 경우 A1자리 보다 A2자리가 상대적으로 크므로 이온반경이 큰 Ba 이온이 A2자리에, 이온반경이 작은 Sr이온은 A1 자리를 선호하는 경향이 있다.<sup>16,17</sup> 따라서 소결 혹은 열처리 후 급냉할 경우 고온에서 활발하게 확산하던 Ba 이온의 일부가 A1자리에 존재하게 됨으로써 A자리의 무질서도가 증가하게 되고 격자 변형이 발생함으로써 상전이 온도는 높아지고 상전이 온도에서의 유전을 곡선은 완만해지는 현상을 보이는 것으로 보고 되었다.<sup>16,17</sup> SBN의 유전특성에 가장 큰 영향을 미치는 인자로는 Sr 및 Ba의 양적인 비율을 들 수 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 Sr이 선호하는 A1 자리는 두 개가 존재하며 Ba가 선호하는 A2자리는 네 개가 존재한다. 이러한 상태에서 Sr/Ba의 비율 변화는 A자리의 ordering에 영향을 미칠 수 있다. 즉, Sr 량을 증가시킬 경우 Sr 이온이 선호하는 A1자리를 모두 채운 후 A2자리를 점유하게 되며, 반대로 Ba의 양을 증가시킬 경우 Ba이온이 선호하는 A2자리를 모두 채운 후 A1자리를 점유하게 될 것이다. 이렇게 되면 A1 및 A2자리의 무질서도가 증가하게 되고 이에 따라 유전특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.<sup>18,19</sup> 또한 Sr/Ba의 비는 SBN 세라믹스의 상전이 온도

에도 영향을 줌으로써 SBN 세라믹스의 유전특성에 큰 영향을 미치게 된다.<sup>9,10</sup> 따라서 본 실험에서는 SBN 세라믹스의 Sr/Ba 비에 따른 유전특성, 상전이 온도 및 DPT 현상에 대하여 조사하였다. 특히 DPT 현상의 척도가 되는 diffuseness를 수식을 이용하여 정량화함으로써 Sr/Ba의 비에 따른 DPT 수치화를 도모하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 출발원료로 시약급의 BaCO<sub>3</sub>(Ferro Co. U.S.A.), SrCO<sub>3</sub>(Ferro Co. U.S.A.), 그리고 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(三井金屬工業株式會社, Japan)를 사용하였으며 순도는 각각 99.6, 99.4, 99.9%이고 입자크기는 각각 1.4, 1.4, 0.8 μm였다. 본 실험에서 사용한 시편의 조성은 Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>에서 x의 값이 0.3에서 0.7까지 0.1의 간격으로 변화하는 다섯종류의 조성을 선택하였다. 이들은 Sr의 함유 mol%를 기준으로 각각 SBN30, 40, 50, 60, 70으로 칭하였다. 먼저 시약급 원료를 각각의 조성으로 칭량하여 폴리에틸렌 병에 지르코니아 볼을 사용하여 에탄올을 용매로 24시간동안 습식혼합을 하였다. 이때 원료 분체 : 볼 : 에탄올의 부피비는 1 : 1 : 2로 하였다. 이들 혼합분체를 85°C에서 48시간동안 건조한 후 1300°C에서 6시간동안 하소를 하였다. 하소한 분체는 위의 습식 혼합공정과 동일한 조건으로 24시간동안 분쇄한 후 건조하였다. 완전히 건조된 분말은 지름이 10 mm인 금형으로 가성형을 한 후 100 MPa의 압력으로 정수압하여 성형체를 제조하였다.

소결은 1250°C에서 4시간동안 유지한 다음 다시 1350°C에서 2시간동안 소결하는 소위 이단소결방법을 사용하였으며 이때 승온 속도는 5°C/min, 그리고 냉각은 노랭하였다. 여기서 도입한 이단소결방법은 SBN 세라믹스의 비정상 입자성장을 억제시키는데 효과적인 방법으로 알려져 있으며,<sup>20</sup> 비정상 입자성장이 발생될 경우 최대 유전율과 상전이 온도 등 유전특성에 영향을 미치게 되므로 본 실험에서는 비정상 입자성장을 억제하여 미세구조에 따른 영향을 최소화하고 Sr/Ba의 비에 따른 유전특성만을 관찰하기 위하여 이단소결 방법을 도입하였다.

소결시편의 상 분석은 x-선 회절분석(Mac Science, M03 XHF, Japan)을 이용하였으며 시편들의 소결밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다. 소결체의 미세구조는 시편을 경면 연마하여 1300°C에서 10분간 열부식 후 주사전자현미경(SEM: JEOL, JSM-5400, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 평균 입자크기는 미세구조 사진으로 부터 단선분석법<sup>21</sup>을 이용하여 측정하였다. 온도변화에 따른 유전특성 측정을 위하여 시편의 양면에 온전극을 도포하였으며 -73°C에서 327°C의 온도구간에서 2°C 간격으로 Impedance Gain Phase Analyzer(HP4194A, U.S.A.)를 이용하여 유전율을 측정하였다. 이때 측정 주파수는 1, 10, 100, 1000 kHz로 하였고 냉각 및 승온속도는 모두 4°C/min로 고정하였다.

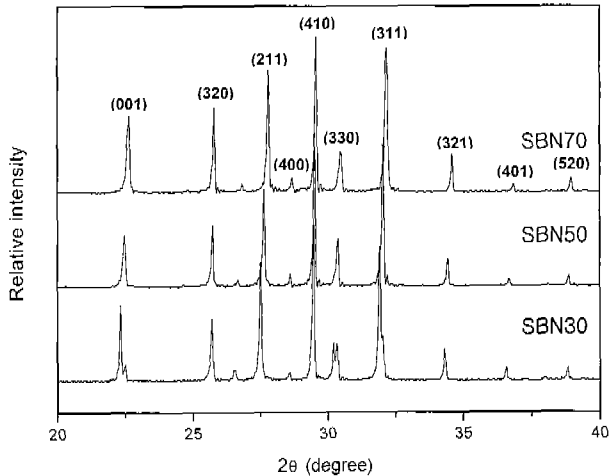


Fig. 2. X-ray diffraction spectra of SBN30, SBN50 and SBN70 samples sintered at 1350°C for 2 h.

### 3. 실험결과

Fig. 2에 소결시편의 x-선 회절분석결과를 나타내었다. 소결 후의 SBN은 실험범위 내에서의 Sr/Ba의 비에 관계없이 단일상의 텅스텐브론즈구조를 나타내었다. 한편 SBN ( $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ )의 경우  $x < 0.45$ 에서는 사방정을, 그리고  $x > 0.45$ 에서는 정방정을 갖는 것으로 알려져 있는데,<sup>22)</sup> x-선 회절분석 결과 SBN30의 경우는 (001)과 (330) 회절피크가 분리됨으로써 사방정으로, 그리고 SBN50, 70의 경우는 회절피크가 분리되지 않아 정방정상으로 평가되었다. 동시에 Sr의 함량이 증가할수록 x-선 회절피크의 위치가 높은 회절각 (2θ) 방향으로 이동하는 것으로 보아 SBN의 격자상수는 감소하는 것으로 평가되었다. 측정된 격자상수는 조성에 따라 SBN30은  $a_0 = 1.2484$  nm,  $b_0 = 1.2466$  nm 그리고  $c_0 = 0.3977$  nm이고, SBN50은  $a_0 = 1.2469$  nm,  $c_0 = 0.3950$  nm이며, SBN70은  $a_0 = 1.2434$  nm,  $c_0 = 0.3929$  nm으로 Sr의 함량이 증가할수록 격자상수가 감소하는 것이 관찰되었다. 이는 TB 구조의 A1 및 A2자리를 차지하는 Sr의 이온반경 (1.44 Å; C.N.=12)이 Ba의 이온반경 (1.61 Å; C.N.=12) 보다 작기 때문에 Sr의 함량이 증가함에 따라 격자상수의 감소를 초래한 것으로 믿어진다.<sup>10,23)</sup>

Fig. 3에는 소결한 (a) SBN30, (b) SBN50 그리고 (c) SBN70 시편의 미세구조를 나타내었다. 단선분석법으로 측정된 이들의 평균 입자크기는 13.8 μm, 14.2 μm 그리고 13.9 μm로 나타남으로써 Sr/Ba의 비에 관계없이 거의 동일한 입자크기를 나타내었으며 동시에 매우 균일한 입자크기 분포를 나타내고 있음을 알 수 있다. 소결밀도 또한 각각  $95.1 \pm 0.2\%$ ,  $95.1 \pm 0.2\%$  그리고  $96.7 \pm 0.2\%$ 로 Sr/Ba의 비에 따른 큰 변화 없이 거의 유사한 것으로 나타났다.

Fig. 4에는 소결한 시편의 온도 및 주파수에 따른 유전율을

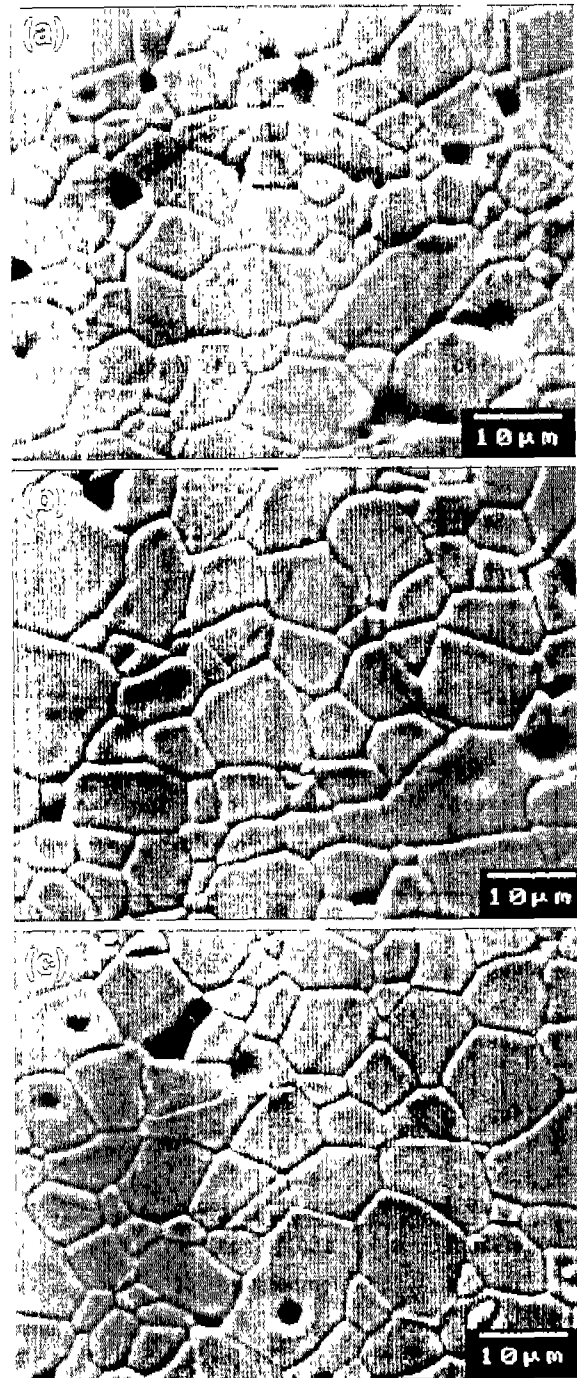


Fig. 3. SEM photographs of (a) SBN30, (b) SBN50 and (c) SBN70 samples sintered at 1350°C for 2 h.

변화를 나타내었다. SBN30 시편의 유전율은 주파수 의존특성을 전혀 보이지 않았으며, Sr의 함량이 더 증가한 SBN50 시편의 유전율 곡선은 상전이 온도가 온도 이하의 온도범위에서 약한 주파수 의존특성을 보였다. 그러나 SBN70 시편에서는 측정 주파수가 증가할수록 상전이 온도가 고온쪽으로 이동하고 그 최대값은 감소하며 유전손실은 증가하는 전형적인

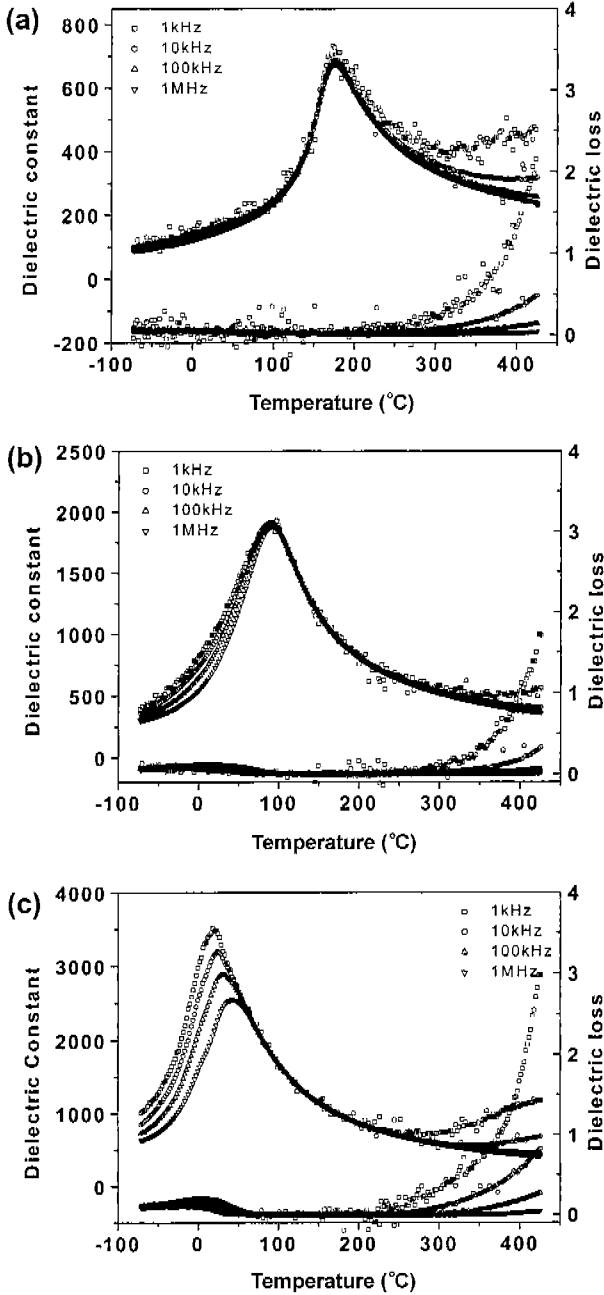


Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss of (a) SBN30, (b) SBN50 and (c) SBN70 samples.

relaxor형 강유전재료의 특성을 나타내었다.<sup>24,25)</sup>

Fig. 5에는 측정 주파수를 10 kHz로 고정하였을 경우 조성에 따른 시편의 유전율을 나타내었다. SBN30에서 SBN70으로 Sr/Ba의 비가 증가함에 따라 상전이 온도는 약 180°C에서 30°C로 낮아짐으로써 perovskite 구조를 가지고 있는  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 에서 Sr의 함량이 증가할수록 상전이 온도가 저하하는 것과 같은 경향을 나타내었다. 한편 상전이

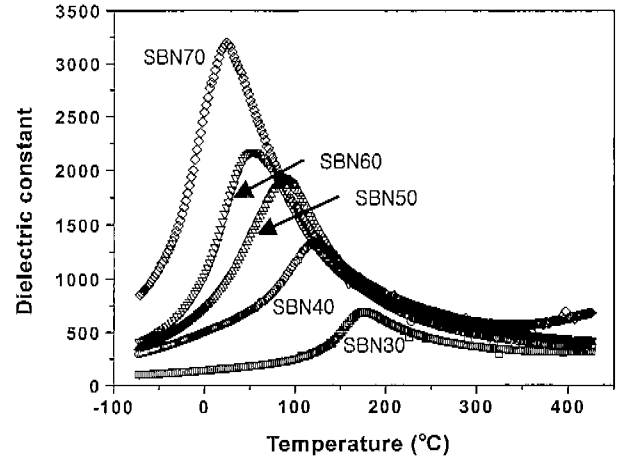


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant of samples with different Sr/Ba ratio. The dielectric constant was measured at 10 kHz.

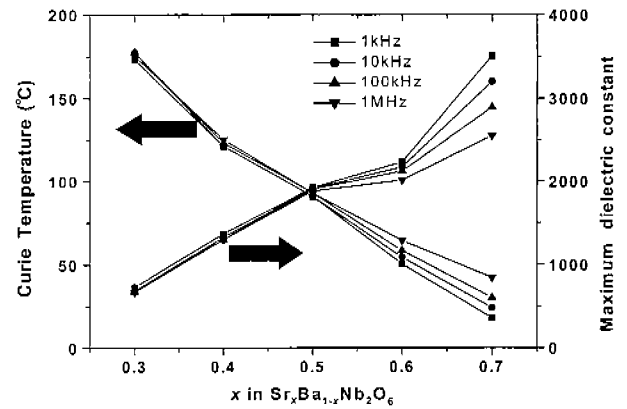


Fig. 6. Variation of the Curie temperature and maximum dielectric constant of specimens as a function of Sr content.

온도에서의 최대 유전율은 Sr/Ba의 비가 증가할수록 크게 증가하였다.

Fig. 6에는 Fig. 4 및 Fig. 5의 유전특성을 종합하여 하나의 그래프로 나타내었다. 그림에서 명확히 나타나 있듯이 Sr 함량이 증가함에 따라 상전이 온도에서의 유전을 값은 직선적으로 증가하였으며 상전이 온도는 직선적으로 감소하였다. 여기서 관찰된 Sr 함량이 증가함에 따른 유전율의 증대는 TB 구조를 가지고 있는 SBN 세라믹스의 양이온자리 점유 특성으로 설명할 수 있다.

Relaxor 거동을 평가하는 지표중의 하나<sup>26)</sup>로서 상이한 주파수에서의 상전이 온도차 즉,  $\Delta T_C$  값을 고려할 수 있다. 1 MHz와 1 kHz에서의 상전이 온도차( $\Delta T_C (=T_{C,1\text{MHz}} - T_{C,1\text{kHz}})$ )는  $x \leq 0.5$ 의 범위에서는  $\Delta T_C$  값이 거의 0에 가까워 주파수 의존성을 나타내지 않았지만  $x=0.6$ 인 SBN60의 경우  $\Delta T_C$  값이 14°C, SBN70은 24°C 정도로 증가함으로써 Sr의 함

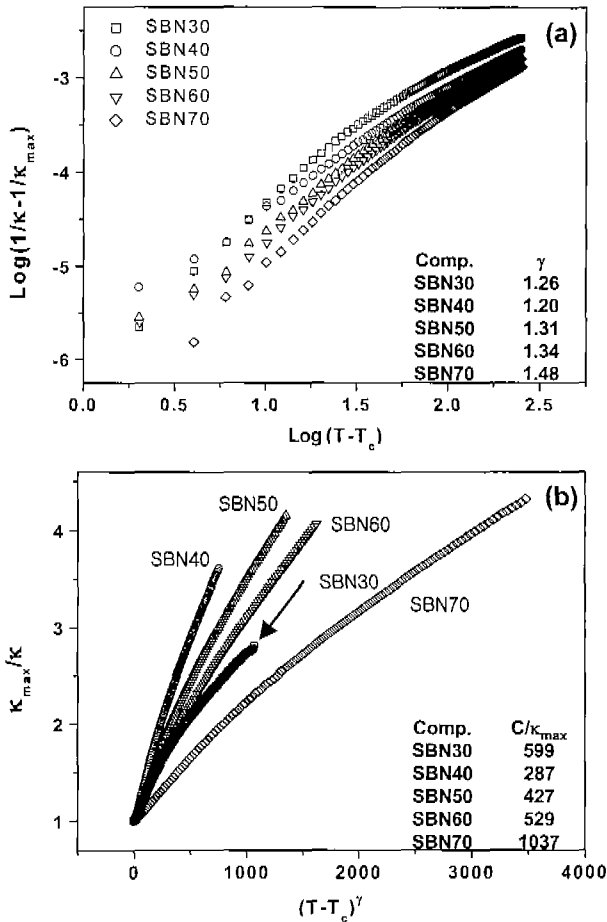


Fig. 7. (a)  $\text{Log}(1/\kappa - 1/\kappa_{\text{max}})$  vs.  $\text{log}(T - T_c)$  plots and (b) temperature dependence of reciprocal dielectric constant of specimens.

량이 증가할수록 relaxor 거동이 강하게 나타났다.

Fig. 7은 SBN 시편의 DPT 거동을 수식으로써 정량화하여 나타낸 것이다. Uchino<sup>27)</sup>은 유전율의 DPT 거동이 Gaussian 분포를 나타내는 것으로 이해하고 아래의 식을 이용하여 정량화를 시도하였다.

$$\frac{1}{\kappa} - \frac{1}{\kappa_{\text{max}}} = \frac{(T - T_c)^\gamma}{C} \quad (1)$$

여기에서  $\kappa$ 는 유전율,  $\kappa_{\text{max}}$ 는 최대 유전율,  $T$ 는 온도,  $T_c$ 는 상전이 온도,  $\gamma$ 는 diffuseness coefficient, 그리고  $C$ 는 Curie-like constant이다. 위 식의 양변에  $\text{log}$ 를 취하여  $\text{log}(1/\kappa - 1/\kappa_{\text{max}})$ 과  $\text{log}(T - T_c)$ 의 관계를 Fig. 7(a)에 나타내었다. 그 기울기로부터  $\gamma$ 를 구할 수 있는데 지수  $\gamma$ 는 이론적으로 1차 상전이를 동반하는 재료의 경우 1을, 2차 상전이를 하는 재료의 경우 2를 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>26)</sup> 그래프의 기울기로부터 구한  $\gamma$ 는 SBN40부터 SBN70까지 차례대로 1.20, 1.31, 1.34, 1.48을 나타내어 SBN40을 기준으로 Sr의 함량이 증가할수록 2차 상전이에 가까워지는 것으

로 판단되었다. 식(1)은 식(2)와 같이 나타낼 수 있는데

$$\frac{\kappa_{\text{max}}}{\kappa} = 1 + \frac{\kappa_{\text{max}}}{C} (T - T_c)^\gamma \quad (2)$$

식(2)에  $\gamma$ 를 대입한 후  $\kappa_{\text{max}}/\kappa$ 와  $(T - T_c)^\gamma$ 의 관계를 Fig. 7(b)에 나타내었다. 그림의 기울기로부터  $C/\kappa_{\text{max}}$ 를 구할 수 있는데 이 값은  $\kappa/\kappa_{\text{max}}$ 의 감소율로써 DPT 정도를 정량적으로 나타낼 수 있다.  $C/\kappa_{\text{max}}$  값은 SBN40에서 SBN70으로 Sr 함량이 증가할수록 287, 427, 529, 1037을 나타내어 DPT 경향이 증가하는 것으로 평가되었으며 이것은 Fig. 6의  $\Delta T_c$ 의 결과와도 일치한다.

#### 4. 고 찰

SBN 세라믹스에서 Sr/Ba의 비는 유전을 뿐만 아니라 DPT 현상에도 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 먼저 유전율의 경우를 고려해 보면, SBN의 양이온자리 중 Sr과 Ba 이온이 차지하는 A자리의 경우 A1자리 보다 A2자리가 상대적으로 크므로 이온반경이 큰 Ba 이온이 A2자리에, 이온반경이 작은 Sr 이온은 A1자리를 선호한다. 이러한 상태에서 Sr의 함량이 증가할 경우 2개의 A1자리를 모두 채우고 남은 Sr이 A2 자리까지 밀려가 차지하게 되므로 A2 자리에는 Ba 이온과 Sr 이온이 공존하게 된다. 이 경우 이온반경이 더 작은 Sr 이온이 Ba 이온이 존재하던 A2 자리를 차지하게 되므로 A2 자리에 존재하는 Sr 이온은 어느 정도의 격자 수축을 동반하더라도 공간적으로 더 여유가 생기므로 자발분극량이 증가되어 결국 유전을 증가시켜 준 것으로 생각되며, Sr 함량이 증가될수록 A2자리를 차지하는 Sr의 양이 더욱 많아지므로 Fig. 6에서 나타난 바와 같이 유전을 증가를 도모한 것으로 생각된다.

Sr/Ba 비 증가에 따른 DPT 현상의 증가는 A자리를 차지하는 이온들의 무질서도 증가에 의한 것으로 설명할 수 있다. SBN 세라믹스에는 6개의 A자리중 한 개의 빈자리가 A자리에 불규칙하게 분포함으로써 DPT 현상을 나타내는 원인을 제공한다. 한 개의 빈자리는 두 종류의 A자리 중에서 어느 자리를 선호하는지는 아직 알려지지 않고 있으나 A1 자리를 선호하는 경우, A2자리를 선호하는 경우, 혹은 A1 및 A2자리를 골고루 선호하는 경우를 생각해 볼 수 있다. 이 중 극단적인 두 경우, 즉 A1자리를 선호하는 경우와 A2자리를 선호하는 경우에 있어서  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 에서  $x$ 의 값에 따른 Sr, Ba 이온 및 빈자리가 A1 및 A2자리를 점유할 수 있는 점유율은 이론적으로 Table 1과 같이 나타낼 수 있다. Table 1에 나타난 숫자들은 총 여섯 개의 A자리를 각 이온 및 빈자리가 차지할 수 있는 확률을 백분율로 표시한 것이다. 먼저 한 개의 빈자리가 A2자리에만 존재한다고 가정할 경우  $x=0.4$ 가 되면 2개의 Sr 이온은 모두 A1 자리를 차지하고 세 개의 Ba 이온은 A2자리를 차지하게

**Table 1.** Variation of Occupancy at A1, A2 Sites by Sr, Ba Ions and Vacancy as a Function of Sr Content

Assume 1: vacancy occupies A2 site

	X=	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
A1 site	Vacancy	0	0	0	0	0
	Sr ion	25	33.3	33.3	33.3	33.3
	Ba ion	8.3	0	0	0	0
A2 site	Vacancy	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
	Sr ion	0	0	8.3	16.7	25
	Ba ion	50	50	41.7	33.3	25

Assume 2: vacancy occupies A1 site

	X=	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
A1 site	Vacancy	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
	Sr ion	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
	Ba ion	0	0	0	0	0
A2 site	Vacancy	0	0	0	0	0
	Sr ion	8.3	16.7	25	33.3	41.6
	Ba ion	58.3	50	41.7	33.3	25

되어 A1 및 A2 자리에서의 disordering은 존재하지 않게 된다. 엄밀히 말하면, A2 자리에 존재하는 한 개의 빈자리만이 disordering을 유발한다. 따라서 여기서는 빈자리에 의한 disordering은 언급하지 않고 이온에 의한 disordering 성분만을 고려하기로 한다. x 값이 증가하면 A2자리를 차지하는 Ba 이온의 양은 감소하는 반면 A2자리를 차지하는 Sr 이온의 양이 증가하게 되어 A2자리에서의 disordering이 증가하게 된다. 반대로 x 값이 감소하여 x=0.3인 경우를 살펴보면 A1자리를 차지하던 Sr 이온의 양은 감소한 반면 A2자리를 모두 채운 여분의 Ba 이온이 A1자리를 차지하게 되어 A1자리에서의 disordering이 증가하게 된다. 즉, 한 개의 빈자리가 A2자리에만 존재한다고 가정할 경우 x=0.4를 중심으로 x 값이 커질수록 혹은 작아질수록 A1 혹은 A2 자리의 disordering은 증가하게 되어 더 큰 DPT 현상을 나타내게 될 것이다. 한편 한 개의 빈자리가 A1자리에만 존재한다고 가정할 경우 A1 자리에서의 disordering은 존재할 수 없다. x=0.3이 되면 A2자리에 약간의 Sr 이온이 존재하게 되어 disordering이 유발되며 x 값이 증가할수록 A2자리를 차지하는 Sr 이온의 양은 증가하여 disordering은 더욱 증가하며 A2자리에 Sr과 Ba의 양이 같아지는 x=0.6에서 최대의 disordering이 발생한다. 그러나 Sr의 양이 계속 증가하여 x=0.7이 되면 A2자리에서의 disordering은 오히려 감소하게 되어 DPT 현상은 축소될 것이다. Fig. 7의 결과에 나타났듯이  $\gamma$  및  $C/\kappa_{\max}$ 는 SBN40에서 최소값을 나타내고 이를 중심으로 x 값이 증가 및 감소할수록 증가함으로

써 A자리에 존재하는 한 개의 빈자리는 A1자리 보다 A2 자리를 더 선호하는 것으로 생각된다.

## 5. 결 론

$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  세라믹스에서 x의 값을 바꾸어 Sr/Ba의 비에 따른 유전특성을 조사하였으며 실험 결과들은 텅스텐브론즈 결정구조에 근거하여 Sr/Ba 비에 따른 양이온자리 점유비의 관점에서 해석하였다. Sr/Ba의 비가 높아질수록 상전이 온도는 낮아졌으며 상전이 온도에서의 유전특성은 증가하였다. 이것은 SBN에서 Sr의 함량이 모든 A1자리를 채우고도 남은 경우 Ba 이온이 존재하던 A2자리까지 차지하게 되므로 A2자리에는 Ba 이온과 Sr 이온이 공존하게 되고, 이온반경이 더 작은 Sr 이온은 A2자리에서 공간적으로 더 여유가 생겨 자발분극량이 증가되어 유전을 증가를 가져온 것으로 생각된다.

SBN 세라믹스에서 관찰된 DPT 현상을 정량화하여 평가하기 위한 일환으로  $\Delta T_{\max}$ ,  $\gamma$ , 및  $C/\kappa_{\max}$  값을 구한 결과 Sr/Ba의 비가 높아질수록 DPT 현상은 커지는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상 역시 Sr의 함량이 증가함에 따라 A2자리에는 Ba 이온과 Sr 이온이 공존하게 되고 이들 Ba와 Sr 이온은 기존에 존재하던 1개의 빈자리와 더불어 A자리에서 더욱 불규칙한 분포를 갖게 되므로 Sr/Ba의 비가 커질수록 DPT 및 relaxor 현상이 뚜렷하게 나타나는 것으로 생각된다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2000-00233)지원으로 수행되었음.

## REFERENCES

1. P. B. Jamieson, S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, "Ferroelectric Tungsten Bronze-type Crystal Structures. I. Barium Strontium Niobate  $\text{Ba}_{0.27}\text{Sr}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_{5.78}$ ," *J. Chem. Phys.*, **48**(11), 5048-5057 (1968).
2. Yuhuan Xu, *Ferroelectric Materials and their Applications*, 247-276, Elsevier Science Publishers, 1991.
3. M. P. Trubelja, E. Ryba and D. K. Smith, "A Study of Positional Disorder in Strontium Barium Niobate," *J. Mater. Sci.*, **31**, 1435-1443 (1996).
4. A. M. Glass, "Investigation of the Electrical Properties of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  with Special Reference to Pyroelectric Detection," *J. Appl. Phys.*, **40**(12), 4699-4713 (1969).
5. D. Viehland and W. H. Huang, "Dielectric Dispersion on Strontium Barium Niobate," *Ferroelectric*, **158**, 301-306 (1994).
6. C. Elissalde and J. Ravez, "Relaxation Mechanism in  $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ," *J. Mater. Chem.*, **10**, 681-683 (2000).

7. M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon, Oxford, 1982).
8. S. I. Lee and W. K. Choo, "Modified Ferroelectric High Density Strontium Barium Niobate Ceramics for Pyroelectric Applications," *Ferroelectrics*, **87**, 209-212 (1988).
9. A. M. Glass, "Ferroelectric  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  as a Fast and Sensitive Detector of Infrared Radiation," *Appl. Phys. Lett.*, **13**(4), 147-149 (1968).
10. P. V. Lenzo, E. G. Spencer and A. A. Ballman, "Electro-optic Coefficients of Ferroelectrics Strontium Barium Niobate," *Appl. Phys. Lett.*, **11**(1), 23-24 (1967).
11. K. Nagata, Y. Yamamoto, H. Igarashi and K. Okazaki, "Properties of the Hot-pressed Strontium Barium Niobate Ceramics," *Ferroelectrics*, **38**, 853-856 (1981).
12. N. S. VanDamme, A. E. Sutherland, L. Jones, K. Bridger and S. R. Winzer, "Fabrication of Optically Transparent and Electrooptic Strontium Barium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1785-1792 (1991).
13. T. Imai, S. Yagi, K. Yamazaki and M. Ono, "Effects of Heat Treatment on Photorefractive Sensitivity of Ce- and Eu-doped Strontium Barium Niobate," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 1984-1988 (1999).
14. E. L. Venturini, E. G. Spencer, P. V. Lenzo and A. A. Ballman, "Refractive Indices of Strontium Barium Niobate," *J. Appl. Phys.*, **39**, 343-344 (1968).
15. M. D. Ewbank, R. R. Neugaonkar, W. K. Cory and J. Feinberg, "Photorefractive Properties of Strontium-barium Niobate," *J. Appl. Phys.*, **62**(2), 374-380 (1987).
16. W. H. Huang, Z. Xu and D. Viehland, "Structure-property Relationship in Strontium Barium Niobate II. Quenching and Annealing Effects," *Philosophical Magazine A*, **71**(2), 219-229 (1995).
17. R. Guo, A. S. Bhalla, G. Burns and F. H. Dacol, "Studies on Annealing and Quenching of Strontium Barium Niobate (SBN) Single Crystals: A-site Cation Ordering-disordering Effect," *Ferroelectrics*, **93**, 397-405 (1989).
18. M-C. Chang, "Dielectric Properties in La-modified  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(12), 1287-1295 (1999).
19. S-H. Cho, J-G. Baek, J-H. Sohn, J-J. Kim and N-K. Kim, "Effect of A-site Substitution on the Dielectric Properties on PZN Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(5), 635-641 (1995).
20. H. Y. Lee and R. Freer, "The Mechanism of Abnormal Grain Growth in  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **81**(1), 376-382 (1997).
21. R. L. Fullmann, "Measurement of Particle Size on Opaque Bodies," *Trans. AIME*, **3**, 447-452 (1953).
22. J. R. Carruthers and M. Grasso, "Phase Equilibrium Relations in the Ternary System  $\text{BaO}$ - $\text{SrO}$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **117**(11), 1426-1430 (1970).
23. B. C. Kim, J. J. Kim, N. K. Kim and S. H. Cho, "Variation of Dielectric Properties and Phase Stabilities with Substitution of A-site in  $\text{Pb}(\text{Zn}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$  [PZMN] System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(10), 1131-1137 (1996).
24. L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, **76**, 241-267 (1987).
25. L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics: An Overview," *Ferroelectrics*, **151**, 305-320 (1994).
26. S. J. Butcher and N. W. Thomas, "Ferroelectricity in the System  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ," *J. Phys. Chem. Solids*, **52**(4), 595-601 (1991).
27. K. Uchino and S. Nomura, "Critical Exponents of the Dielectric Constants in Diffused-phase-transition Crystals," *Ferroelectric Lett.*, **44**, 55-61 (1982).