

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 계의 유전성에 미치는 BaTiO₃첨가량 및 열처리 온도의 영향
(PMN-BaTiO₃계 세라믹스의 합성 및 유전성)

윤기현 · 강동현
연세대학교 요업공학과
(1989년 2월 2일 접수)

Influence of BaTiO₃ Content and Firing Temperature on the
Dielectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics

Ki Hyun Yoon and Dong Heon Kang
Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei Univ.
(Received February 2, 1989)

요 약

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 세라믹스계를 제조하여 BaTiO₃ 양과 열처리 온도변화에 따른 perovskite 존재상 및 유전특성에 대해 연구하였다. 1200°C 에서 열처리한 경우, 과잉의 PbO 나 MgO 를 첨가하거나 MgNb₂O₆의 합성과정을 거치지 않고 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃에 BaTiO₃를 10~15 m/o 첨가함에 따라 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 계에 존재하던 pyrochlore 상이 완전히 제거되면서 유전상수가 증가하다가 그 이상 첨가시 pyrochlore 상이 없음에도 유전상수는 감소하였다.

열처리온도가 낮아짐에 따라서 BaTiO₃에 의한 pyrochlore 상의 제거효과가 둔화되었으며 유전특성은 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃에 비해 저 유전성 물질이며 소결시 고온이 요구되는 BaTiO₃ 특성에 영향을 받았다.

ABSTRACT

Dielectric properties and the stability of the perovskite phase in the Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ system have been investigated as a function of amount of BaTiO₃ and firing temperature. In the specimens fired at 1200°C, the pyrochlore phase was eliminated by the addition of 10-15 m/o BaTiO₃ and also the dielectric constant increased.

However, the dielectric constant decreased with further addition of BaTiO₃ even though no pyrochlore phase was found to be present. The reducing tendency of the pyrochlore phase decreased with lowering the firing temperature in the system of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ with BaTiO₃.

Dielectric properties in PMN ceramics were affected by the character of the BaTiO₃ rather than the pyrochlore phase.

1. 서 론

안정성이 우수한 PZT 계의 특성 향상 및 응용의 일환으로 1960 년초 Smolenskii 등¹⁾에 의해 perovskite 구조를 갖는 Pb 계 복합 산화물로서 처음으로 보고된 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN)는 동일 구조를 갖는 유사 복합물에 비하여 특이하게 높은 유전성과 전곡 변형값을 가지므로 MLC 등의 유전체 재료, 전곡 장치등에 폭 넓게 사용될 수 있다. 특히 1 kv/mm 정도의 고압이 요구되는 actuator 등에 사용시 인가전압과 생성 변형간의 이력특성이 현저한 PZT 계 재료에 비하여 고압사용시 이력특성이 적고 변형값이 크며 재현성이 우수한 PMN 계 세라믹 재료의 사용 가능성도 제시되고 있다.²⁾

그러나 PMN 은 일반적인 제조법으로는 유전성을 현저히 저하시키는 pyrochlore 상의 생성이 수반되므로 지금까지 pyrochlore 상의 제거를 위한 여러 방안이 제시되어 왔다. Jang 등³⁾은 분쇄 하소 과정의 반복, 장시간 하소를 통하여 어느정도 순수한 PMN 을 얻을 수 있었으나 동시에 하소과정을 통한 불순물 혼입, PbO 증발에 의한 재현성등의 문제점을 안고 있었다. 그후 Furukawa⁴⁾, Lejeune⁵⁾ 등은 MgO 와 PbO 의 첨가량을 조절하거나, Swartz⁶⁾ 등은 PbO, MgO, Nb₂O₅의 반응 순서를 변화시킴으로써 그리고 Anderson 등⁷⁾은 반응성을 증진시키기 위하여 중합법에 의해 50 nm 정도의 미립원으로 분말제조, 합성하는등 많은 연구가 보고되고 있다. 이미 본 실험실에서도 PbO 와 MgO 를 첨가한 PMN 의 제조 및 유전 특성에 대해 보고한 바 있다.⁸⁾ 이러한 지금까지의 단일상 PMN 의 제조에 대한 연구 결과로 부터 순수한 perovskite 상 PMN 을 얻기 위해서는 2~15 m/o 정도의 화학 양론적 조성이상의 과잉 MgO 의 첨가가 필수적임을 알 수 있을 것이다.

한편 Halliyal 등⁹⁾은 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) 등의 Pb 계 복합 산화물에 존재하는 pyrochlore 상이 perovskite 구조의 안정성이 뛰어난 BaTiO₃ (BT), SrTiO₃ (ST), PbTiO₃ (PT) 등의 첨가에 의해 효과적으로 제거될 수 있음을 보고한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 화학 양론적 조성이상의 과잉 MgO 나 PbO 의 첨가없이 perovskite 단일상 PMN 을 얻기 위하여 PZN 계에 대해 연구, 보고된 바 있는 BaTiO₃ 를 첨가한 PMN-BaTiO₃ (PMN-BT) 계를 제조하여 BaTiO₃ 첨가량의 변화 및 열처리 온도변화에 따른 존재상 변화, 소결 특성 및 그에 따른 유전성의 변화를 조사

하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편 제조

출발물질로써 Aldrich 사의 GR 급 PbO(yellow), MgO, Nb₂O₅ 분말 및 BaTiO₃는 실험의 균질성을 높이고자 순도 99.9% 합성분말을 사용하였다. 800°C에서 하소한 PMN 분말과 BaTiO₃를 Table 1 에 나타난 조성에 따라 칭량하여 ethanol 을 매체로 20 시간 볼밀로써 혼합하였다. 준비된 혼합물을 잘 건조한 후 0.5w/o PVA 결합제물 섞고, 체질(80 mesh)한 후 2000 kg/cm²의 압력으로 가압 성형하여 지름이 약 1cm 인 disc 형 시편을 준비하였다. 열처리 조건은 1000°C, 1100°C, 1200°C에서 각 2 시간 유지하였고 승온 속도는 300°C/hr 이며 결합제의 증발을 위해 500°C에서 1 시간 유지하였다. 또한 열처리 과정의 PbO 의 증발 억제에 위해 동일조성 분말과 지르코니아 분말을 이용하여 잘 덮은 후 알루미늄 도가니내에서 열처리를 행하였다 전기적 특성은 시편 양면을 잘 연마한 후 고온용 Ag paste(Ferro Co. U.S.A)를 도포한 후 700°C 부근에서 열처리하여 측정 시편으로 사용하였다

2.2 측정

열처리 조건 및 조성에 따른 시편의 존재상은 이미 보고된 실험 결과들과의 비교를 위해 XRD 로써 확인된 피크를 다음식을 이용하여 계산하였다.⁹⁾

$$\frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{pyro}}} \times 100 = \text{존재하는 perovskite 상의 백분율(\%)}$$

이때 I_{perov} , I_{pyro} 는 perovskite 피크 강도가 100 인 (110)면의 강도, pyrochlore 피크 강도가 100 인 (222)면의 강도를 각각 나타낸다. 또한 격자 상수의 변화는 PMN

Table 1. Compositions of Specimen.

Composition	Raw Materials (Mole)	
	PMN	BaTiO ₃
PB-0	1.0	0
PB-1	0.95	0.05
PB-2	0.9	0.1
PB-3	0.85	0.15
PB-4	0.8	0.2
PB-5	0.7	0.3
PB-6	0.5	0.5
PB-7	0.3	0.7
PB-8	0	1.0

과 BaTiO₃의 코각도 영역에 해당하는 (220), (321), (303), (330)면의 회절각의 이동으로 부터 격자 상수를 계산하였다.¹⁰⁾ 미세구조는 파단면을 SEM을 통해 관찰하였으며 유전 특성은 -100°C ~ +100°C 영역에서 온도 변화에 따른 유전상수 및 손실의 변화를 LCR meter와 Q meter로써 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 존재상 분석 및 격자상수의 변화

Fig.1은 PMN-BT 계의 BT 첨가량의 증가에 따라 계에 존재하는 perovskite 상대량의 변화를 열처리 온도에 따라 도시한 것이다. 각 열처리 온도에서 BT 양의 증가에 따라 perovskite 존재량이 증가하고 있으며 특히 1200°C 열처리한 경우, 10~15 m/o의 BT를 첨가하면 pyrochlore 상이 제거된 순수한 perovskite 상을 얻을 수 있었다. Shrout¹¹⁾, Halliyal⁹⁾ 등은 ABO₃ 복합물의 perovskite 구조의 안정성은 결합 원자간의 전기음성도의 차가 크고 tolerance factor 값이 1에 가까울수록 우수하므로 따라서 전기음성도 차가 2.2 이상으로 Pb계 복합 산화물인 PZN의 1.8 정도보다 크고, tolerance factor 값도 0.9 이상으로 PZN의 0.85 정도보다 큰 BT, ST 등을 PZN 계에 첨가하여 PZN의 전기 음성도의 차와 tolerance

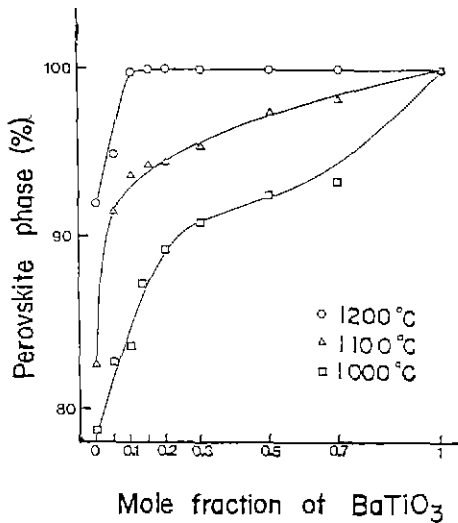


Fig.1. Relative amounts of perovskite phase vs. composition for the PMN-BT series specimens as a function of firing temperature.

factor 값을 증가시킴으로써 PZN 계에 존재하는 pyrochlore 상이 효과적으로 제거됨을 보고한 바 있다. 따라서 본 실험의 경우 BT 첨가에 따른 pyrochlore 상의 제거 현상은 전기음성도 차가 PMN에 비해 0.5~0.6 정도 크며 tolerance factor도 0.1 정도 큰 perovskite 구조의 안정성이 뛰어난 BT 첨가 효과에 의해 PMN 계 내의 pyrochlore 상의 생성이 억제되었다. 또한 BT 첨가량이 동일한 각 조성에서 열처리 온도 저하에 따라 pyrochlore 상의 제거 효과가 둔화되는데 이는 첨가된 BT와 PMN과의 반응성 문제로 여겨지며 PZN-ST 계에서 ST 첨가량을 10~20 m/o로 늘어감에 따라 pyrochlore 상을 효과적으로 제거하는데 필요한 열처리 온도는 1000°C에서 1150°C 정도로 높아진 사실로도 뒷받침 할 수 있겠다.¹²⁾

다음은 PMN-BT 계에서 BT 첨가에 따른 격자상수를, 실험에서 밝힌 각 구조의 면에 대해 계산하여 cubic PMN의 a값 변화, tetragonal BT의 a, c 값 변화에 따라서 Fig.2~4에 도시하였다. 1200°C에서 열처리한 경우, 30 m/o BT를 첨가한 조성까지, 1100°C에서는 20 m/o BT, 1000°C에서는 10 m/o까지 BT를 첨가함에 따라 BT 첨가 효과에 의하여 PMN의 격자상수가 감소하였으며, BT를 그 이상으로 각각 첨가함에 따라 격자상수의 감소 현상은 거의 멈출을 알 수 있다. 한편 격자상수 기울기의 감소현상이 크게 둔화되는 변곡조성 이상으로 첨가된 BT에 의한 BT의 특성 피크가 XRD 그림상으로 관찰되었다. 이러한 BT의 영향을 분석하기 위하여 동시에 Fig.2~4에 BT의 tetragonal 격자상수가 PMN이 증가

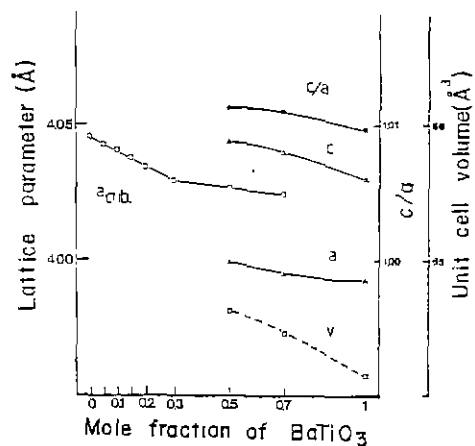


Fig.2. Lattice parameters(a, c, c/a, unit cell volume) vs. composition for the PMN-BT series specimens fired at 1200°C.

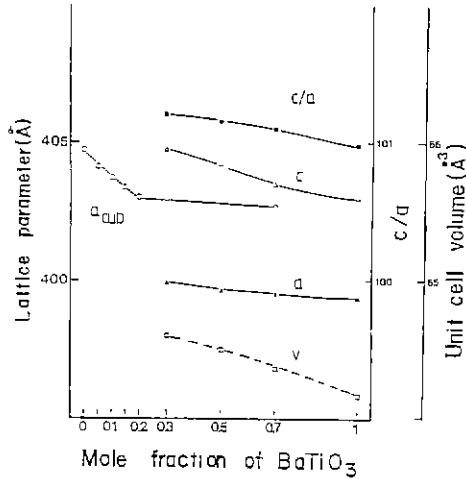


Fig. 3. Lattice parameters(a , c , c/a , unit cell volume) vs. composition for the PMN-BT series specimens fired at 1100°C .

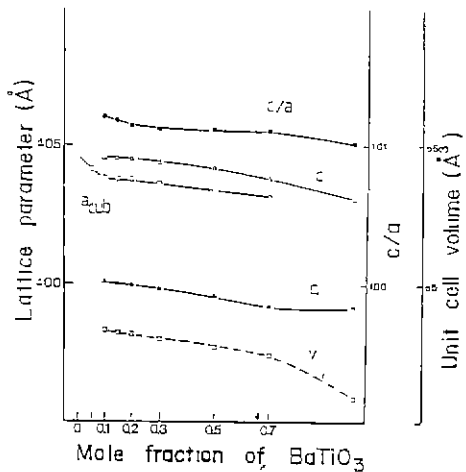


Fig. 4. Lattice parameters(a , c , c/a , unit cell volume) vs. composition for the PMN-BT series specimens fired at 1000°C .

함에 따라 변화하는 값을 계산하여, a 값, c 값, unit cell volume 그리고 c/a (tetragonality) 를 도시하였다. 이러한 PMN-BT 계는 1200°C 열처리시에도 완전한 고용체를 이루지 못함을 알 수 있다. 따라서 cubic 상 PMN의 격자 상수감소 경향이 거의 멈추는 변곡 조성 이상으로 첨가된 BT는 PMN과 고용 반응을 하지 못하고 계내에 독립적으로 잔존하여 밀도나 전기적 특성등에 영향을 끼칠 것으로 예상된다. 또한 tetragonal BT의 구조가 PMN에

의하여 변화하는 경향을 보면 cubic 상 PMN에 의해 BT의 tetragonality가 감소할 것으로 예상한 변화와 다르게 나타났다. 즉 순수한 BT에 비해 PMN-BT 계의 PMN 양이 늘어 날수록 c/a 와 unit cell volume이 증가하는 현상을 보였으며 이로써 위의 경향은 단순히 cubic 상 PMN 단일조성이 BT에 미치는 영향으로 볼 수 없으며, PMN-BT 계의 제조과정에서 비롯되는 tetragonal 구조를 갖는 lead niobate pyrochlore 상의 영향으로 고려할 수 있겠다. Dembekalne 등¹³⁾에 의하면 lead niobate 계의 반응시 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 및 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 이 나타나며 특히 tetragonal $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 조성은 900°C 이상 충분히 높은 온도에서 생성되었으며, 또한 Kassarajian 등¹⁴⁾은 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 에서 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 으로의 열처리시 반응의 진행에 따른 상의 전이에 대해 보고한 바 있다. 본 실험의 경우 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 정도의 충분한 열처리를 통하여 제조한 시편에, XRD 상으로 정확히 확인되지는 않지만 lead niobate 계중 900°C 이상의 충분한 반응의 결과로 나타나는 tetragonal 구조 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 조성상이 내재됨으로써 BT에 비해 c/a 값 및 unit cell volume이 큰 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 이 PMN-BT 계의 tetragonality의 증가에 영향을 주었을 것으로 예상된다. 본 실험 결과 BT의 c/a 값은 1.0096이고 70m/o BT첨가한 조성의 c/a 값은 1.0111이며 50m/o BT 조성의 것은 1.0112이다. Dembekalne 등의 보고에 의하면¹³⁾ $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 경우는 1.0166으로 점차로 증가되며

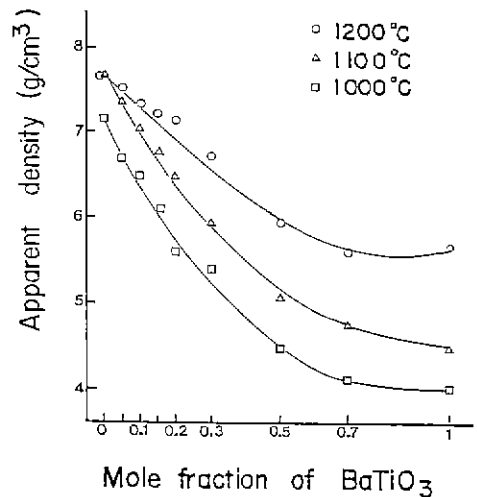


Fig. 5. Apparent density vs. composition for the PMN-BT series specimens as a function of firing temperature.

unit cell volume의 증가도 수반되었음을 알 수 있다.

3.2 밀도 및 미세구조 변화

Fig.5는 PMN-BT 계의 조성 및 열처리 온도에 따른 밀도 변화이다. BT 양의 증가에 따라서, PMN의 이론밀도(8.16 g/cm³)보다 이론밀도 값이 낮고 (BT 이론밀도=6.04 g/cm³) 또한 PMN 소결온도 보다 소결시 고온이 요구되는 BT 특성에 의하여 전반적인 밀도 감소현상이 나타

났다. 1200°C경우 이론밀도와는 백분율로 계산하면 30m/o의 BT 첨가한 조성까지는 약간의 감소경향은 있지만 90~94% 정도의 치밀화를 보이나 그 이상으로 BT 첨가시 80% 정도로 크게 낮아졌다. Fig.6은 각 열처리 조건에 따른 PMN(PB-0), 10m/o의 BT 첨가한 조성(PB-2), 50m/o의 BT를 첨가한 조성(PB-6)의 시편 파단면을 보여주는 미세구조 사진이다. 1200°C경우 BT 양에 따

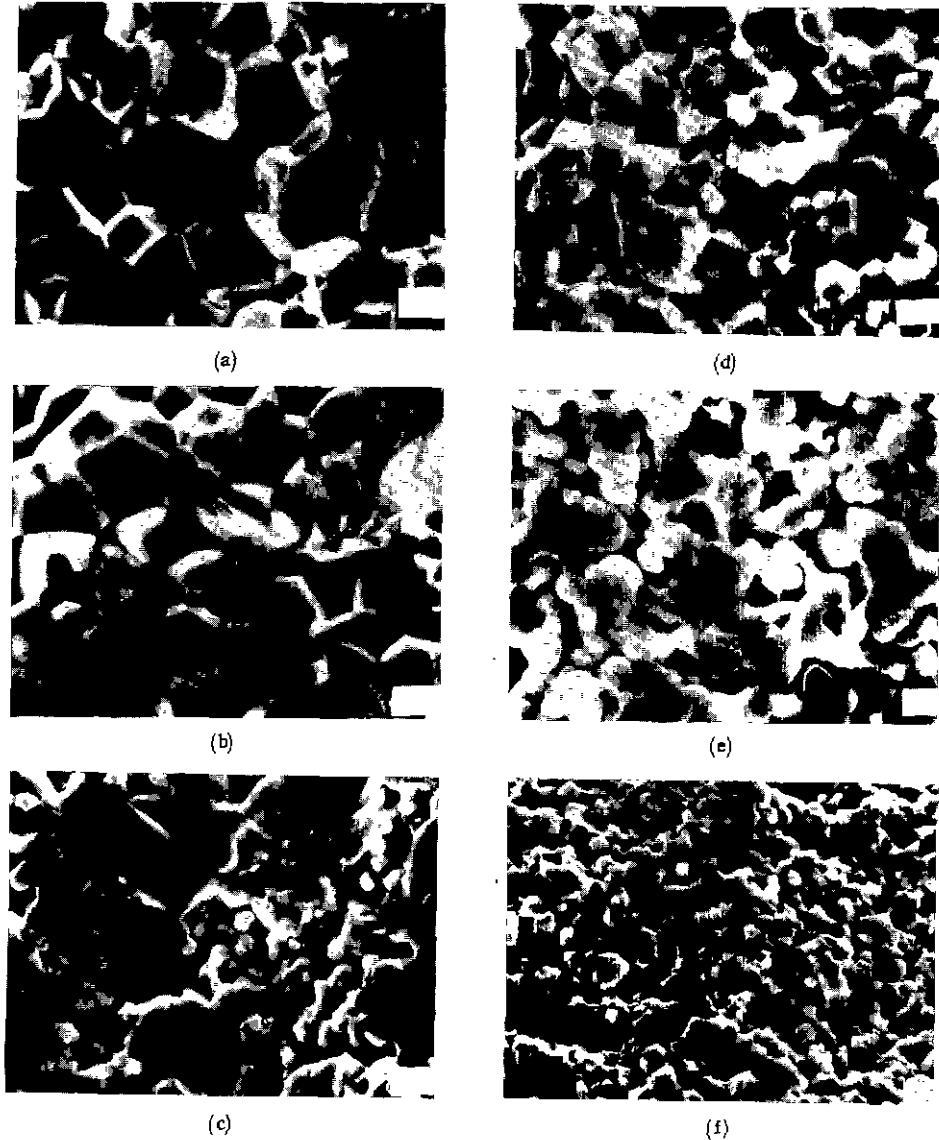


Fig. 6. SEM photographs of A) PB-0, B) PB-5, C) PB-6 fired at 1200°C, D) PB-0, E) PB-2 fired at 1100°C, F) PB-0 fired at 1000°C. (bar=2μm)

라서 grain size가 2~3 μm 정도로 거의 변화가 없으나 PB-6 조성부터는 치밀화가 크게 저하된 미세구조 상태를 보여준다(Fig.6-(c)). 따라서 1200 $^{\circ}\text{C}$ 경우 PB-5 조성까지의 밀도저하 이유는 PMN 보다 낮은 이론밀도를 갖는 BT 첨가 특성으로 볼 수 있으나 그 이상으로 BT가 첨가된 조성에서는 열처리 조건에 의한 치밀화 저하의 영향이 주된 것으로 볼 수 있겠다. 이러한 치밀화 저하 현상은 열처리 온도가 낮아질수록 BT 첨가에 의해 더욱 뚜렷이 나타나고 있다. 이로써 BT 양의 증가 및 열처리 온도에 따른 밀도 변화를 미세구조 사진과 연관시켜 확인할 수 있겠다.

3.3 유전 특성

Fig.7~9에서는 PMN-BT 계의 열처리 온도 및 조성 에 따른 유전상수의 온도 의존성을 나타내고 있다. 동일 조성에서의 유전상수를 열처리 온도변화에 따라서 비교하면, 열처리 온도가 증가함에 따라 유전상수가 전체적으로 증가하고 있는데 이는 열처리 온도증가에 따라 상분석, 밀도측정 결과에서(Fig.1,5) 확인한 바 시편의 치밀화 증진, 존재 pyrochlore 상의 양의 감소등에 기인하였다고 생각한다. 또한 BT첨가량에 따른 유전상수의 변화는, BT가 10 m/o 정도까지 첨가시 유전상수가 약간 증가하다가 더 이상

첨가시 감소하였다. 특히 1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 경우를 보면 BT 첨가의 초기 조성 범위에서 나타난 pyrochlore 상의 제거 효과에 기인하여 유전상수는 증가하다가 15 m/o

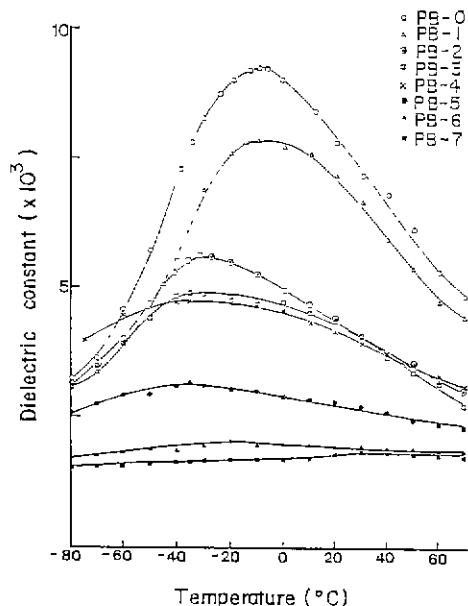


Fig. 8. Dielectric constant vs. temperature for the PMN-BT series specimens fired at 1100 $^{\circ}\text{C}$ 2h

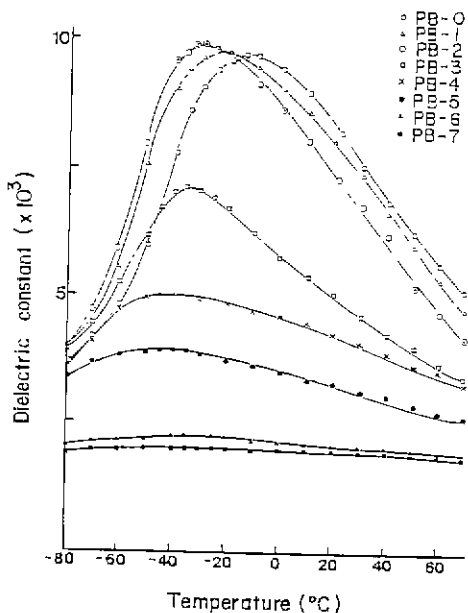


Fig. 7. Dielectric constant vs. temperature for the PMN-BT series specimens fired at 1200 $^{\circ}\text{C}$ 2h

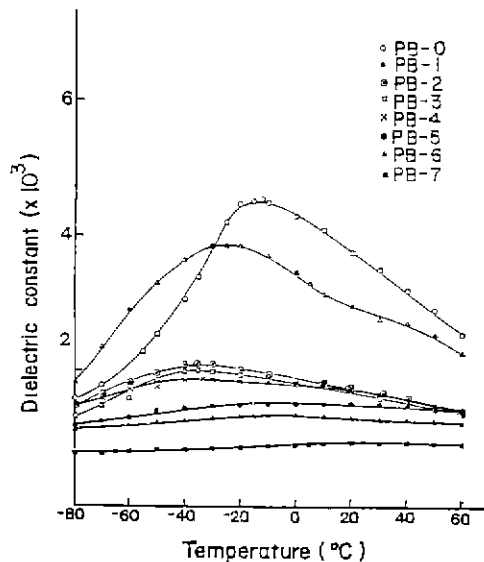


Fig. 9. Dielectric constant vs. temperature for the PMN-BT series specimens fired at 1000 $^{\circ}\text{C}$ 2h

이상으로 BT 첨가시 부터 감소하였으며 이처럼 pyrochlore 상이 존재하지 않음에도 불구하고 유전상수가 감소하는 것은 BT 가 PMN 에 비해 낮은 유전성률 나타내며, 소결시 필요한 온도가 더 고온임으로 인하여 BT 양이 증가함에 따라서 치밀화가 저하되는 이유등으로 설명할 수 있겠다. Halmi 등¹⁵⁾은 Pb 계 복합 perovskite 물질에 존재하는 Pb²⁺ 이온은 전자궤의 6s² lone pair 인 전자분포에 기인하는 강유전 특성을 나타내며 이러한 Pb²⁺ 이온이 다른 양이온과 치환되거나, 결핍된다면 강유전 특성이 급격히 감소됨을 보고한 바 있다. 또한 Belsick 등¹²⁾에 의하면 PZN-ST 계에서 ST 를 10 m/o 정도까지 첨가시 pyrochlore 상이 완전히 제거되면서 유전상수가 1800 에서 7900 정도로 크게 증가되고 더 이상 첨가시 pyrochlore 상이 존재하지 않음에도 불구하고 유전상수가 감소하였으며, Halliyal 등¹⁶⁾도 PZN-BT 계에서 이와 유사한 실험 결과를 보고한 바 있다. Fig.10 은 유전 특성 그림으로부터 유전상수의 최대값을 보이는 큐리온도의 변화를 조성과 열처리 온도에 따라 도시하였다. 큐리온도의 이동은 BT 첨가량의 증가에 따라 순수한 PMN 에 비해 저온으로 이동하고 있는데 PZN-BT 계에서도 BT 가 80 m/o 까지 첨가됨에 따라 큐리온도가 130°C 에서 -120°C 정도로 저하되

는 현상을 확인한 바 있다.⁹⁾ 또한 열처리 온도의 저하에 따라, BT 첨가량의 증가에 의한 큐리온도의 저온으로의 이동 현상이 둔화되고 있으며 동일조성에서 살펴보면 큐리온도의 불안정성이 뚜렷하다 이는 격자 상수 변화를 보여주는 Fig.2~4 를 참고로 하여 열처리 온도가 낮을수록, PMN 에 고용가능한 BT 의 양이 감소되어 PMN 의 격자상수 감소현상이 거의 멈추는 변곡 조성이 BT 양이 작은 조성 영역에서 나타난 결과와 연관시켜볼 수 있을것이다. 더불어 고용형 유전체의 큐리온도가 열처리 온도에 따라 변화하는 것은 고용 반응이 완결되지 못함을 나타내며 따라서 균질한 구조와 안정한 전기적 특성을 갖는 고용체를 제조하는데는 충분하고 적절한 열처리 조건이 매우 중요하다는 사실을 Nomura 등이 보고한 바 있다.¹⁶⁾ 위와 같은 사실로써 BT 를 50 m/o 이상으로 첨가시 열처리 조건을 변화시키거나, 과잉 PbO 첨가등을 통한 소결 촉진 과정을 거친다면 BT 의 PMN 에 대한 고용범위를 넓힐 수 있을 것으로 기대한다. 전반적으로 유전손실은 각 조성의 큐리온도 부근에서 강 유전성이 사라짐으로 인하여 급격히 감소하였으나¹⁷⁾ 열처리 온도가 낮아짐에 따라, 상온 영역의 손실값은 0.01 에서 0.04 정도로 약간 증가하고, 그 이상의 온도 영역에서는 0.1 정도까지 크게 증가하

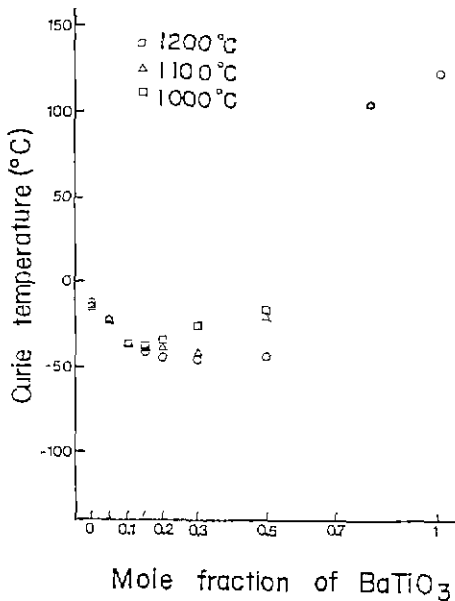


Fig.10. Curie temperature vs. composition for the PMN-BT series specimens as a function of firing temperature.

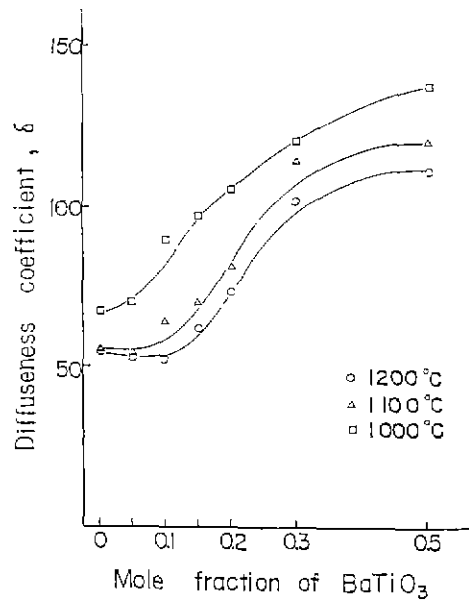


Fig.11. Diffuseness coefficient, δ vs. composition for the PMN-BT series specimens as a function of firing temperature.

였다. 이는 PMN에 비해 유전 손실값이 큰 BT의 첨가 영향과⁹⁾ 열처리 온도가 불충분한 이유로 인한 미세구조의 취약성등에 기인한 것으로 생각된다¹⁷⁾

3.4 확산 상전이 특성

Pb계 복합산화물의 유전상수의 온도의존성을 살펴보면 상유전 영역에서 강유전 영역으로의 전이 진행과정에 존재하는 서로 다른 전이온도를 갖는 미세영역의 영향에 의해 확산 상전이 형태를 나타냄이 알려져 있는데 본 실험에서도 확인한 바, 전형적인 확산 상전이 형태를 보였다. 따라서 Curie-Weiss 법칙이 아닌 Kirillov 등¹⁸⁾이 제시한 유전성의 확산 상전이 정도에 대한 관계 ($\epsilon \propto (T - T_c)^{-2}$)를 이용하여 각 조성의 확산 상전이의 강도 즉 확산계수 (diffuseness coefficient, d)를 계산하여 Fig. 11에 도시하였다. 확산계수는 열처리 온도가 낮을수록 증가하였으며 앞의 유전특성 그림과 비교시 대체적으로 유전상수 최대값이 감소함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 관계는 Martirena 등¹⁹⁾이 유전상수의 최대값 변화와 확산계수는 거의 반대 경향을 보이며, Swartz 등⁹⁾이 PZN-BT계에서 BT를 70 w/o까지 첨가함에 따라서 유전상수 최대값이 2000으로 작아지고 확산계수는 120 정도로 커졌음을 보고한 실험 결과와도 유사한 경향을 보였다.

4. 결론

1) PMN계에 존재하던 pyrochlore상은 BaTiO₃양의 증가와 열처리 온도가 높을수록 효과적으로 제거되었다. 1200°C에서 열처리한 경우 10~15 m/o의 BaTiO₃를 첨가함에 따라 pyrochlore상이 완전히 제거되면서 유전상수가 약간 증가하였고 더 이상 첨가시 pyrochlore상이 없음에도 유전상수가 감소하였다.

2) BaTiO₃를 30 m/o 첨가한 조성까지는 입자크기가 2~3 μm로 미세구조 변화가 거의 없었으나, 50 m/o 이상으로 BaTiO₃를 첨가시에는 BaTiO₃물성에 의해 1200°C 열처리한 경우에도 치밀화가 거의 이뤄지지 않았다.

3) PMN에 용융가능한 BaTiO₃ 양은 열처리 온도의 증가에 따라 30 m/o 정도까지 늘이 되었으며 이는 격자상수 변화 및 큐리온도 이동을 통하여 확인하였다.

[감사의 말씀]

본 연구는 1988년도 문교부 첨단공학(신소재분야) 학술연구 조성비에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다

REFERENCES

1. G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds", *Sov. Phys. Solid State*, **1**(10) 1429-37(1960)
2. K. Furuta and K. Uchino, "Electric-Field-Induced Strain in (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ Ceramics", *Advanced Ceram. Mater.*, **1**(1) 61-63(1986).
3. S.-J. Jang, K. Uchino, S. Nomura and L.E. Cross, "Electrostrictive Behavior of Lead Magnesium Niobate Based Ceramic Dielectrics" *Ferroelectrics*, **27**, 31-34(1980).
4. K. Furukawa, S. Fujiwara and T. Ogasawara, "Dielectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Ceramics for Capacitor Materials", *Proceedings of the Jpn.-U.S. Study Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics*, PT-4(1982).
5. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Low Firing Dielectrics Based on Lead Magnesium Niobate", *Mater. Res. Bull.*, **20**, 493-99(1985)
6. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate", *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-50, (1982).
7. H.U. Anderson, M.J. Pennell and J.P. Guha, "Polymeric Synthesis of Lead Magnesium Niobate Powders", *Advances in Ceramics*, **21**, 91(1987).
8. D.H. Kang and K.H. Yoon, "Dielectric Properties Due to Excess PbO and MgO in Lead Magnesium Niobate Ceramics", *Ferroelectrics*, **87**, 255(1988).
9. A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newnham and L.E. Cross, "Stabilization of the Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-BaTiO₃ System", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4) 671-76(1987).
10. S. Nomura, S.J. Jang, L.E. Cross and R.E. Newnham, "Structure and Dielectric Properties of Materials in the Solid Solution System Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃:Pb(W_{1/2}Mg_{1/2})O₃", *J. Am. Ceram.*

- Soc.*, **62**(9-10) 485-88(1979).
11. T.R.ShROUT and A.HALLIYAL, "Preparation of Lead Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors", *Am.Ceram.Soc. Bull.*, **66**(4) 704-11 (1987).
 12. J.R.BELSICK, A.HALLIYAL, U.KUMAR and R.E. NEWNHAM, "Phase Relations and Dielectric Properties of Ceramics in the System Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-SrTiO₃-PbTiO₃", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4) 664-67(1987).
 13. M.DEMBOKALNE, A.STERNBERG, I.BRANTE, M. ANTONOVA and A.KAPENIEKS, "Production of Complex Lead-Containing Niobates Transparent Ferroelectric Ceramics", *Ferroelectrics*, **69**, 21-31(1986).
 14. M.P.KASSARJIAN, R.E.NEWHAM and J.V.BIGGERS, "Sequence of Reactions During Calcining of a Lead-Iron Niobate Dielectric Ceramic", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(8)1108(1985).
 15. M.HALMI, G.DESGARDIN and B.RAVEAU, "Improved Lead Perovskite Compounds (PFN-PFT) for Z5U Capacitor Applications", *Advanced Ceram. Mater.*, **3**(1) 32-37(1988).
 16. S.NOMURA, "Change of Dielectric Property of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ Ceramics Due to Thermal Treatment", *J Phys. Soc.Jpn.*, **11**(7) 803-4(1956).
 17. K.H.HÄRDTL, "Electrical and Mechanical Losses in Ferroelectric Ceramics", *Ceramic International*, **8**(n4) 121-127(1982)
 18. V.V.KIRILLOV and V.A.ISUPOV, "Relaxation Polarization of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN) - a Ferroelectric with a Diffused Phase Transition", *Ferroelectrics*, **5**, 3-9(1973).
 19. H.T.MARTIRENA and J.C.BURFOOT, "Grain-Size Effects on Properties of Some Ferroelectric Ceramics", *J.Phys. C : Solid State Phys.*, **7**, 3182-3192(1974).