

용융염 합성법에 의해 제조된 $x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 계 세라믹스의 유전성

박경봉, 김태희

안동대학교 재료공학과, 안동, 760-749

Dielectric properties of $x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics prepared by the molten salt synthesis method

Kyung Bong Park and Tae Heui Kim

Dept. of Materials Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

요 약 NaCl과 KCl을 1:1 mole비로 한 용융염 합성법으로 $x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($x=0-1.0$)을 제조하였으며, 이의 분말 특성 및 유전성을 연구하였다. 용융염 합성법에 의해 제조된 $x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 분말은 $2\ \mu\text{m}$ 이하의 평균입도를 갖고 비교적 응집이 적었다. 용융염 합성법으로 제조된 $0.3\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 세라믹스는 1000°C 에서 제조가 가능하며, 11,000 이상의 유전상수를 갖는다.

Abstract $x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ powders were synthesized by the molten salt synthesis method using the NaCl-KCl flux with 1:1 molar ratio, and their powders and dielectric properties were investigated. The synthesized powders showed less agglomerated shape with the average particle size of less than $2\ \mu\text{m}$. The composition $0.3\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ could be sintered at 1000°C and its dielectric constant was over 11,000.

1. 서 론

세라믹 콘덴서는 1940년 강유전성 BaTiO_3 의 발견 이후, 급속한 전자 산업의 발달로

제품의 소형화 및 다양화를 요구하게 되었으며 특히 단층(monolayer)형태보다 훨씬 소형이면서도 보다 큰 정전 용량을 갖는 적층형(multilayer) 콘덴서로의 연구가 활발하게 진행되어 오고 있다[1]. 이러한 유전체 재료로는 BaTiO_3 , SrTiO_3 , CaTiO_3 등의 알칼리 토류 티탄산 물질이 일반적으로 사용되어 오고 있는데[2], 이 물질들은 1300°C 이상의 소결 온도를 이용해야 하므로, Pt, Pd 또는 이들의 합금으로 된 고가의 내부 전극 물질을 사용해야만 한다[3]. 이러한 비경제적인 면을 개선하기 위해 BaTiO_3 에 LiF 등의 소결 조제를 첨가하여 저온 소결에 대한 연구를 해왔으나[4,5], 소결 온도는 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 정도 낮출 수 있었던 반면, 유전 특성이 현저히 저하되는 등의 문제점이 남아 있다.

저온 소결과 유전성 향상이라는 측면에서 적층형 세라믹 콘덴서 재료로 현재 연구가 활발히 진행되어 오고 있는 재료는 $\text{Pb}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$ 의 일반식으로 표시되는 perovskite 구조의 강유전성 물질이다. 여기서 B_1 은 저원자의 양이온인 Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Sc^{3+} , Zn^{2+} 이고, B_2 는 고원자의 양이온인 Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 이다. 이 중 활발히 연구되어 오고 있는 물질은 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 계이다.

그러나 이들 재료들의 공통적인 제조상의 어려움은 간단한 고상 반응에 의해서 제조되지 않고, 하소 과정 중 여러 단계의 중간 생성 물질의 생성 및 반응에 의해서 제조된다는 점이며[6-8], 이 과정 중 유전성의 현저한 저하를 가져오는 pyrochlore 상이 생성되어 최종 생성물에 잔존하게 된다. 이 pyrochlore 상의 제거 또는 현저한 감소를 위해 columbite법[9], sol-gel법[10] 등의 방법이 사용되었는데, 이 방법들은 부분적으로 성공을 거두었으나, 재현성 및 제조원가

의 절감 등의 측면에서 문제점이 남아있다.

용융염 합성법은 구성 화합물간에 반응의 매개체 역할을 하는 용융염에 그 기초를 두고 있어서 고상반응법에 비해 용융염의 수세 과정만 더 포함되게 되므로 비교적 공정이 간단하며 용융염 내에서 각 성분 산화물간의 확산거리가 짧아지게 되므로 비교적 높은 mobility를 갖게 되어, 결국 반응은 짧은 시간에 일어나게 된다[11]. 또한 Kimura 등[12]에 의해 발표된 바, 입자 크기 및 morphology 조절, 저온 합성에도 큰 효과를 나타낸다. 이러한 저온 사용, 짧은 반응 시간, 입자 배향의 효과 등으로 해서 용융염 합성법은 PZT[13], ferrite[14], $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{16}$ [15] 등의 제조에 사용되어 왔다.

이때 용융염 합성법에 사용되는 염의 선택 시 주요한 조건은 다음과 같다[11].

- 1) 사용한 염이 반응물 또는 생성물과 반응을 일으키지 않아야 하며,
- 2) 염의 용점이 주상의 합성 온도에 적당하여 효과적으로 작용하여야 하며,
- 3) 염의 용해도가 충분히 커서 간단한 수세 과정으로 제거되어야 하는 것이다.

이러한 조건을 갖춘 염으로 주로 사용되는 염은 KCl, NaCl 등의 chloride와 Na_2SO_4 , K_2SO_4 등의 sulfate 등이며 출발 물질의 반응 온도에 따라 이들을 혼합하여 사용하게 된다.

한편, 본 연구자는 용융염 합성법으로 PFN[16,17], $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PCN)[18]을 합성한 바 있으며, PFN의 경우는 800°C 에서 2시간 하소시 95% 이상의 perovskite 상을 갖는 $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ 이하의 미립 분말을 제조할 수 있었다.

본 연구에서는 유전 특성이 우수한 PFN과 PMN을 고용시켰을 때의 perovskite 상 합성도 및 분말 특성과, 소결시의 유전 특

성 변화를 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 준비

본 연구의 시편제조과정을 Fig. 1에 나타내었다.

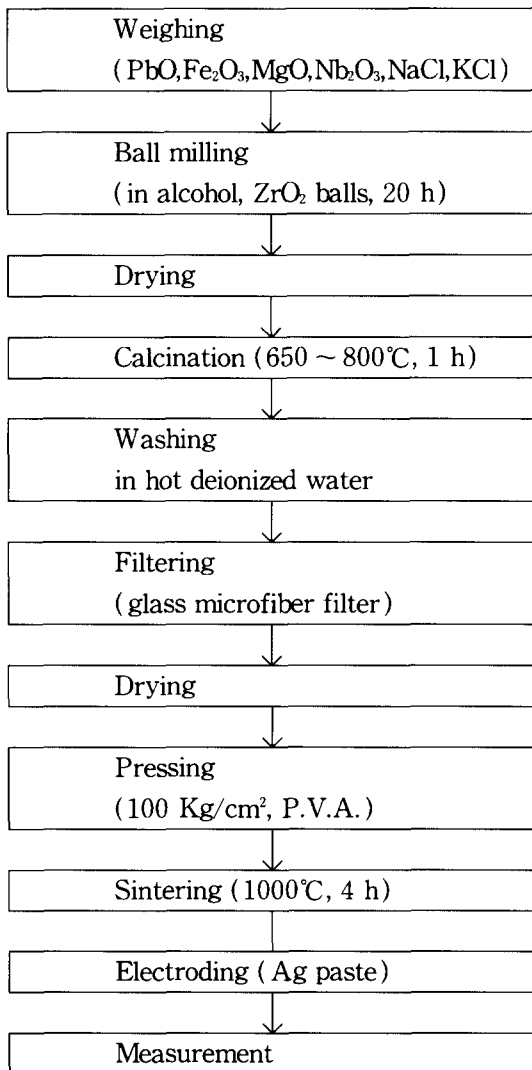


Fig. 1. Flow chart of specimen preparation.

x PFN-(1-x)PMN계 제조를 위하여 사용된 시약은 PbO(99.9 %, Aldrich Chem. Co.), Fe₂O₃(99.9 %, High Purity Chem Co.), MgO(99.5 %, Yakuri Pure Chem. Co.), Nb₂O₅(99.9 %, Aldrich Chem. Co.)이었으며, 각 조성에 따른 출발 원료물질과 첨가하는 염의 중량비는 PFN의 연구결과[17]에 따라 0.5로 고정하여 실험하였다.

이 출발원료를 Y₂O₃로 안정화시킨 ZrO₂ ball로서 ethanol을 매체로 하여 20시간 잘 혼합한 후 hot plate 상에서 계속 교반시키면서 건조하였다. 건조 후 알루미늄 도가니를 사용하여 650 ~ 800°C까지 변화시키면서 하소한 후, 공기 중에서 급랭하였다. 하소 후 잔존하는 염은 이차 이온 교환수로 hot plate 위에서 교반하여 세척하였고 AgNO₃를 이용하여 Cl⁻의 잔존 여부를 검출하였다. 수세한 분말을 건조시킨 후 성형성을 부여하기 위해 0.5 wt% PVA를 결합제로 하여 1 ton/cm²의 압력으로 성형하여 원판형 시편을 준비하였다.

이와 같이 준비된 성형시편을 전기로 내에서 2중 도가니법을 이용하여 1000°C에서 시간당 300°C의 승온 속도로 4시간 동안 소결하였다. 이때 PbO의 휘발을 억제하기 위해 PbO와 ZrO₂를 850°C 6시간 하소하여 PbZrO₃를 합성한 후 여기에 5 wt% ZrO₂를 혼합한 분말을 분위기 분말로 사용하였다 [19].

소결 시편은 SiC 연마지(#800 ~ #1200)를 사용하여 두께 0.5 mm로 연마한 후 초음파 세척기로 잘 세척하여 표면의 오염물을 제거한 후 고온용 silver paste (Dupont Co.)를 사용하여 600°C, 5분간 열처리하여 전극을 부착하였다.

2.2. 측정 및 관찰

2.2.1. 시차 열 분석(DTA)

열 분석기(GravitroneII, Theta, U.S.A)를 사용하여 혼합물의 승온시 나타나는 상 형성 및 분해와 용융등을 알아보았다. 이 때의 scan rate는 10°C/min로 하였다.

2.2.2. 소결성 및 X선 회절 분석

시편의 소결성은 선 수축률과 밀도 변화로서 관찰하였다. 시편의 선 수축률은 성형 시편의 길이에 대해 열처리 후 수축된 길이의 백분율로 나타내었으며 밀도 변화 측정은 ASTM standard[20]에 준하였다.

하소 및 소결 후 존재하는 상을 분석하기 위해 X선 회절기(Rigaku, D-MaxIII, Japan)를 사용하였으며, 이때 분석 조건은 $\text{CuK}\alpha$, Ni filter, 30 kV, 10~15 mA, 2~8°C/min였다. 존재하는 perovskite 상의 상대량은 Shrouf[21]와 Fu[8] 등에 의해 사용된 다음 공식에 따라 계산하였다.

% perovskite =

$$\frac{I_{\text{pero}}}{I_{\text{pero}} + I_{\text{pyro}} + I_{\text{PbO}} + I_{\text{Fe203}} + I_{\text{Pb2Fe205}}} \times 100$$

여기서 I_{pero} 와 I_{pyro} 는 각각 (110) perovskite X-ray peak와 (222) pyrochlore X-ray peak에서의 X-ray 강도를 취하였다.

PFN-PMN계의 열처리 온도 및 조성 변화에 따른 격자상수의 변화는 고각도 영역에 해당하는 (220), (321), (303), (331) 면의 회절 peak를 택하여 최소자승법으로 구하였다.

2.2.3. 미세 구조 관찰

용융염 합성법으로 제조한 분말의 입자 크기, morphology, agglomerate 상태와 소결 시편의 결정립 크기 등을 보기 위해 SEM

(Hitachi, Japan)을 이용하였다.

2.2.4. 유전성 측정

Silver 전극을 부착한 시편을 silicon oil bath내에 담근 후 150°C까지 승온하여 thermal discharge를 시킨 후 서서히 냉각시키면서 1 kHz의 주파수에서 LCZ meter (HP4276A, U.S.A)로서 capacitance와 $\tan \delta$ 를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하소 온도에 따른 존재상 분석

3.1.1. 시차 열 분석

$\text{Pb}(\text{B}_1, \text{B}_2)\text{O}_3$ 계 산화물의 perovskite 상 합성 반응은 실험 방법, 출발 물질의 특성, 화학 조성 등에 따라 다르게 보고되어 있으며[6,7], 본 논문에서도 이를 확인코자 시차열분석 및 XRD 분석을 통해 각 반응에 대해 살펴보았다.

Fig. 2는 각 조성에 따른 출발 물질의 시차 열 분석 곡선을 나타낸 것이다.

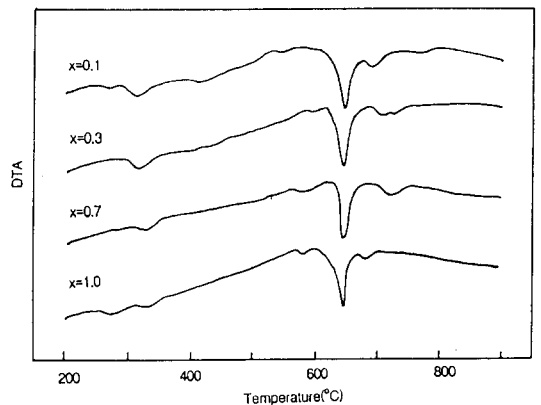


Fig. 2. DTA Curves for xPFN-(1-x)PMN.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 대략 600°C 이하의 온도에서는 출발 물질의 종류에 관계없이 유사한 결과를 나타내고 있는데 이는 ethanol 내에서의 ball milling시에 생성되는 PbO의 탄산염 수화물인 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 의 분해 반응과 분해된 PbO (red)의 Pb_3O_4 로의 polymorphic 변화를 나타내는 것이며 Dambekalne 등[22]의 PbO-Nb₂O₅-Sc₂O₃계의 열 분석 연구에서도 유사한 결과를 나타내었다. 한편 500~600°C 부근 온도에서의 peak를 살펴보면 2개의 발열 peak를 관찰할 수 있는데 Inada[27]에 따르면 이 peak들은 실제 하나의 발열 peak에 하나의 흡열 peak가 중첩되어 겹보기에 2개의 발열 peak가 나타나는 것으로 PbO-Nb₂O₅의 반응에 따른 pyrochlore의 생성을 나타내는 발열 반응과 Pb_3O_4 의 PbO (yellow)로의 전이에 따른 흡열 반응에 따른 것이다.

600°C 이후의 반응에서 650°C의 강한 흡열 peak는 1:1 mole비의 NaCl-KCl의 공융점(eutectic point)[24]을 나타내고 있고 650°C 이후에서의 흡열 peak는 perovskite 상의 생성 반응을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 순수한 PMN과 PFN 조성에 가까울수록 perovskite 상의 생성 온도가 낮아지는 것을 알 수 있으며 XRD 분석에서 이를 확인하였다.

3.1.2. X선 회절 분석

일반적으로 PMN, PZN, PFN 등 Pb계 perovskite 구조 물질의 합성이 어려운 이유는 구성 성분 중의 하나인 MgO, ZnO, Fe₂O₃ 등의 반응성과 분산성이 PbO, Nb₂O₅에 비해 낮기 때문이며, 이런 고상에서의 낮은 반응성을 증진시키기 위해 용융염을 혼합 반응시켰다.

Yoon[27]과 Park[16] 등의 보고에 따르면 순수한 PMN과 PFN의 반응기구는 중간 화합물의 생성, 즉 pyrochlore, Pb₂Fe₂O₅의 생성반응이 초기에는 지배하다가 700°C 이후에야 비로소 perovskite 생성 반응이 우세해지는 것을 알 수 있다. 이에 따라 PMN과 PFN의 고용시는, 각 reaction에 따라 생성되는 중간화합물이 서로 다르기 때문에 각 reaction이 서로 perovskite 생성 반응을 촉진하기보다는 지연시키는 결과를 가져오게 되어 perovskite 상의 함성도가 고용량 증가에 따라 떨어질 것으로 사료되며 Fig. 3-5의 각 조성의 하소 온도 변화에 따른 XRD peak를 통해 확인될 수 있다.

Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 700°C까지는 PMN과 PFN이 완전 고용하지 못하고, 서로의 주 peak가 공존하다가 750°C 이

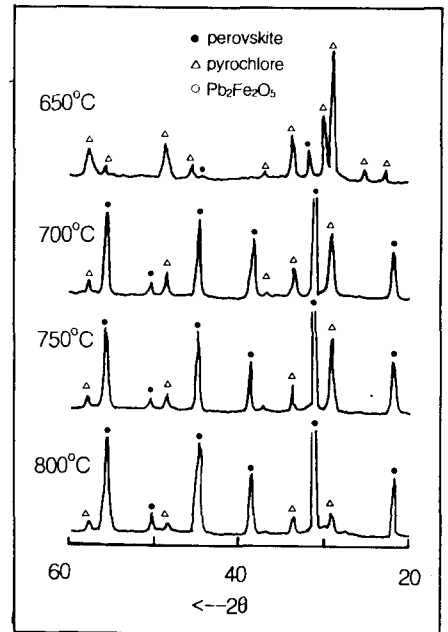


Fig. 3. XRD patterns of 0.1PFN-0.9PMN powders calcined at various temperatures.

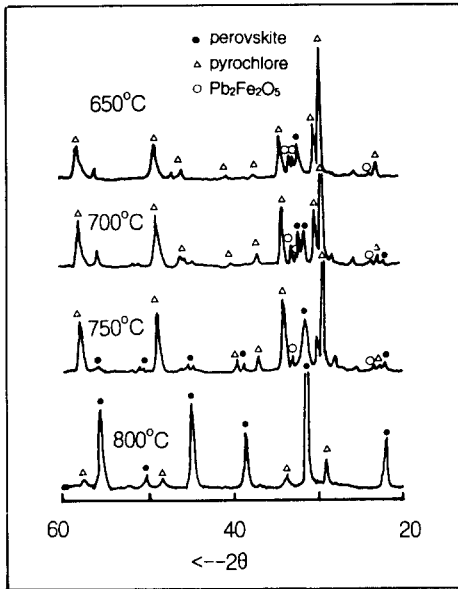


Fig. 4. XRD patterns of 0.3PFN-0.7PMN powders calcined at various temperatures.

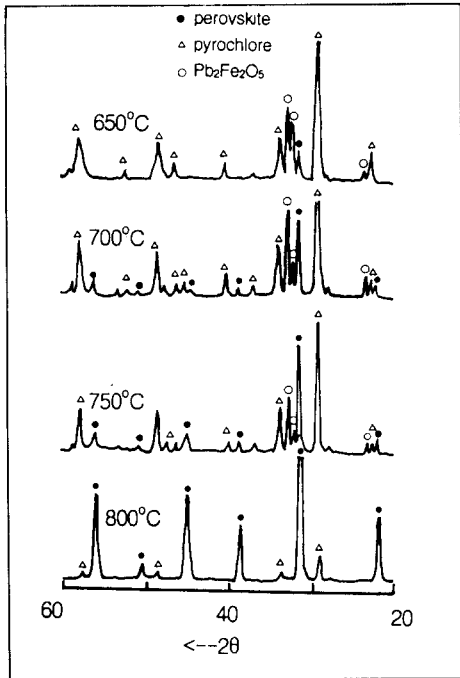


Fig. 5. XRD patterns of 0.7PFN-0.3PMN powders calcined at various temperatures.

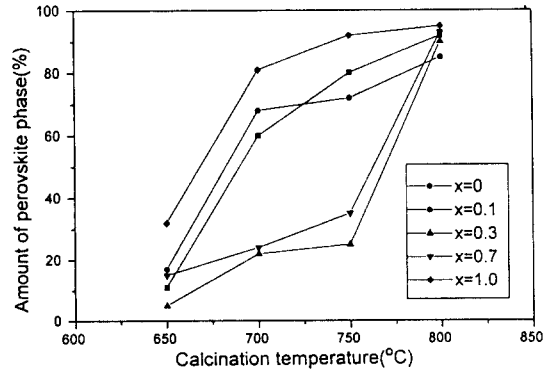


Fig. 6. Percentage of perovskite phase for $x\text{PFN} \cdot (1-x)\text{PMN}$.

상의 온도에서는 하나의 peak를 나타냄을 알 수 있다. 또한 PFN의 함량이 많은 경우 $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 상의 형성이 PFN의 형성에는 도움을 주지만 PMN과의 고용 온도를 오히려 높게 되어 결과적으로는 고용 반응의 지연을 가져오게 된다고 생각된다.

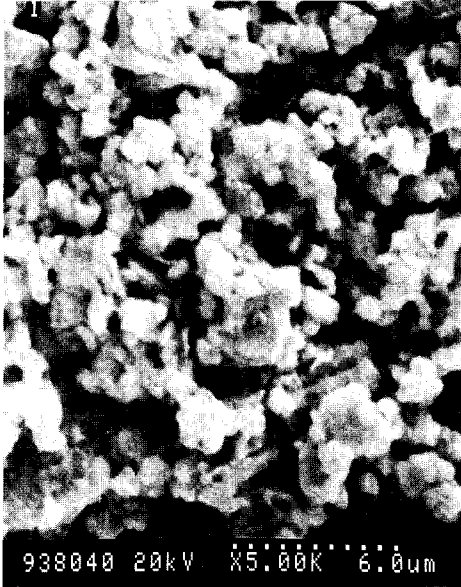
이 결과를 통해 700°C까지는 각각의 생성반응 경로를 따르다가 그 이상의 온도에서 고용되는 것을 알 수 있으며, 이 과정에서 미반응 물질들이 많이 존재하게 되어 800°C에서도 비교적 많은 pyrochlore 상이 잔존하게 됨을 알 수 있다. 그러나 XRD 분석을 통해서서는 정확한 pyrochlore 상의 조성등을 밝히기가 매우 곤란한데 이는 각 상의 주 peak가 서로 중복되기 때문이다.

Fig. 6은 XRD 분석을 통해 구해낸 각 조성에서의 perovskite 상의 함성도를 나타내고 있다. 앞서 설명한 바와 같이 순수한 PMN, PFN의 조성에 가까울수록 상의 함성도가 증가하는 것을 알 수 있다.

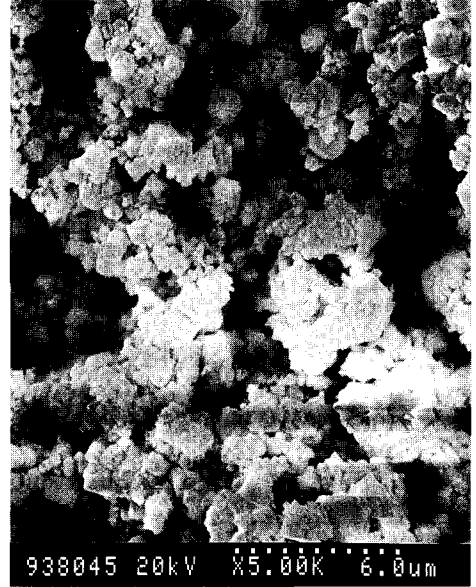
3.2. 분말 상태

Fig. 7-9는 각 조성의 하소 온도 변화에 따른 SEM 사진을 나타낸 것이다.

650°C



700°C



750°C



800°C

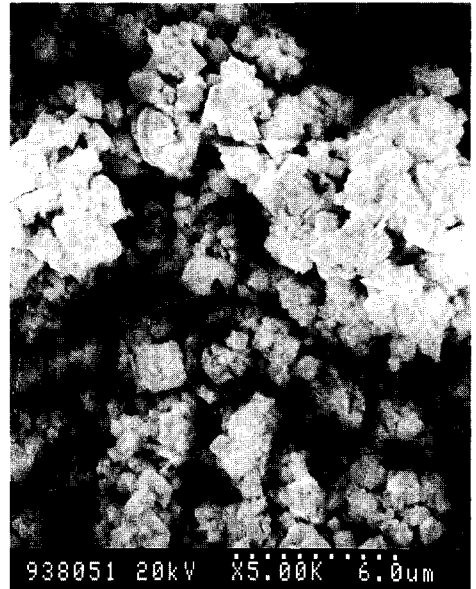
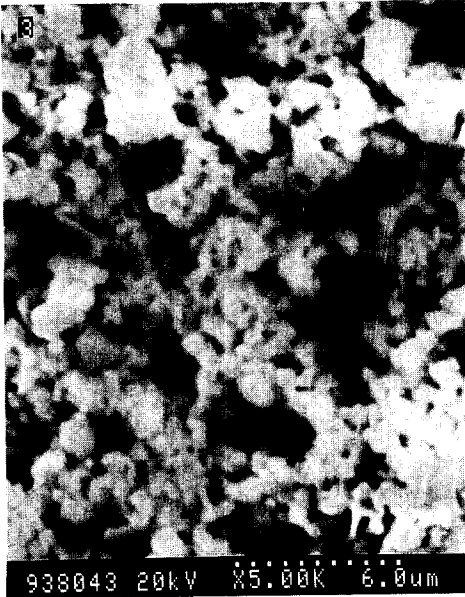


Fig. 7. SEM photographs of 0.1PFN-0.9PMN powders.

650°C



700°C



750°C



800°C

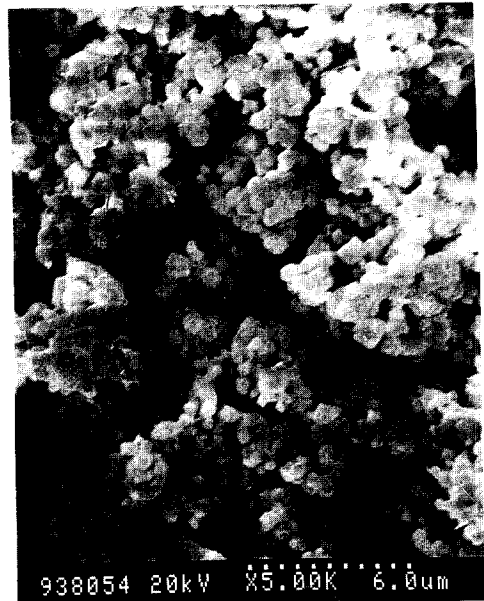
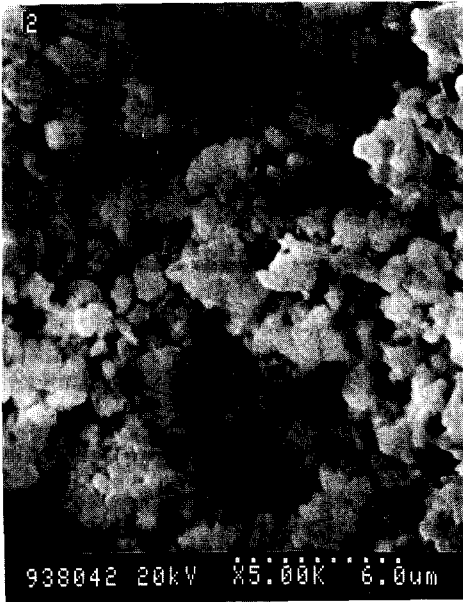
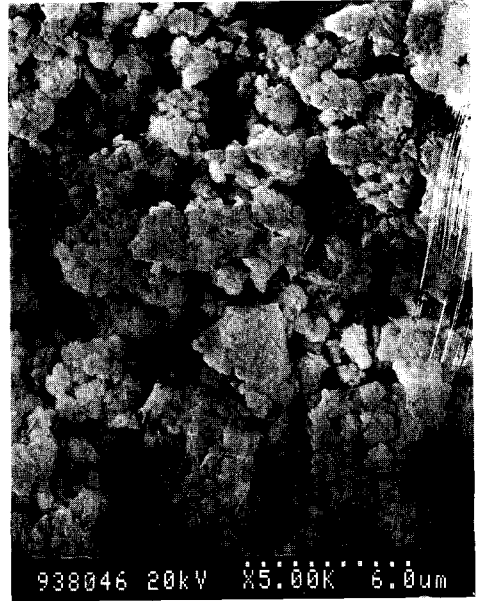


Fig. 8. SEM photographs of 0.3PFN-0.7PMN powders.

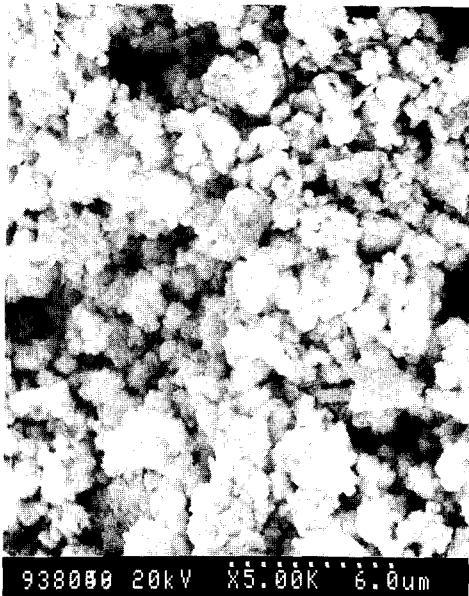
650°C



700°C



750°C



800°C

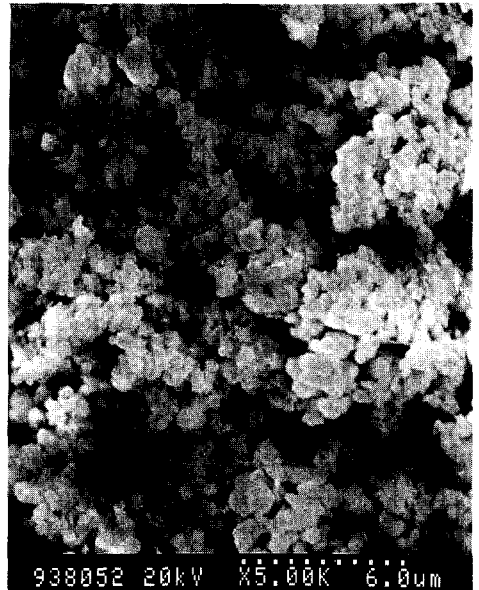


Fig. 9. SEM photographs of 0.7PFN-0.3PMN powders.

Perovskite 상이 현저히 생성되기 전인 650°C에서는 미세한 분말들이 심하게 응집되어 있고, 불규칙한 morphology를 보여주고 있다. 700°C에서는 perovskite 상의 함성도가 큰 0.9 PMN 조성의 경우 cubic 형태의 morphology를 조금씩 나타내기 시작하다가 온도 증가에 따라 그 정도가 심해짐을 알 수 있다.

3.3. $x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 세라믹스의 유전성

PFN-(1-x)PMN의 각 조성을 1000°C 4시간 소결 후 XRD 분석을 한 결과 모든 조성에서 98% 이상의 perovskite 상을 얻을 수 있으며 perovskite의 peak와 매우 작은 pyrochlore peak를 제외한 미반응이나 제2상의 peak를 찾아 볼 수 없고 다만 2θ 각도의 shift 만을 확인할 수 있었으므로 전 조성 범위에서 고용체를 이루고 있음을 알 수 있다.

Fig. 10은 xPFN-(1-x)PMN의 PFN 양 변화에 따른 격자상수 변화를 나타낸 것이다. PMN의 격자상수는 4.04로 보고되어 있

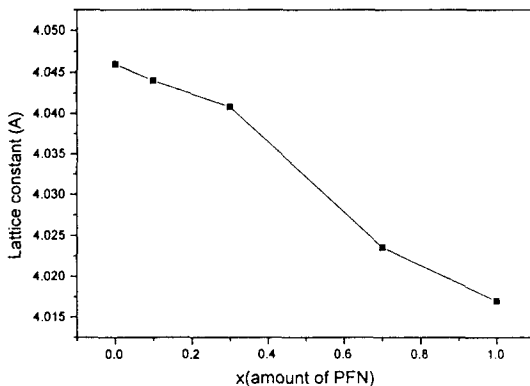


Fig. 10. Variation of lattice constant for xPFN-(1-x)PMN ceramics.

으며 본 실험의 결과 이와 유사한 4.045를 나타냈고 PMN에 격자상수가 4.014인 PFN을 고용함에 따라 선형적으로 격자상수가 감소하고 있다. 한편 PMN의 함량이 많아질수록 PFN 단일 상에 비해 소결성이 떨어지며 이는 Fig. 11의 밀도 결과에서도 알 수 있다.

Fig. 12는 각 조성의 1000°C 소결시의 미세구조를 나타낸 것이다. PFN의 함량이 많을수록 grain 크기가 증가하고 있으며 이를 Fig. 11에 밀도값과 같이 도시하였다. 앞서 밀도결과와 같이 소결도의 증진에 따른 grain 증가로 볼 수 있겠다. 이와 같은 결과로 해서 PMN에 PFN을 고용시키게 되면 소결온도를 1000°C 이하로 낮출 수 있게 되어 비교적 유전 성질이 우수하고 저온 소결이 가능한 조성을 찾아 낼 수 있을 것이다.

Fig. 13, 14는 각각 PFN 양의 변화에 따른 유전 상수와 유전 손실의 온도 의존성을 나타낸 것이다. PFN의 함량이 많아질수록 유전 상수는 증가하는 반면에 유전 손실도 동시에 증가하고 있는데 이는 높은 유전 상

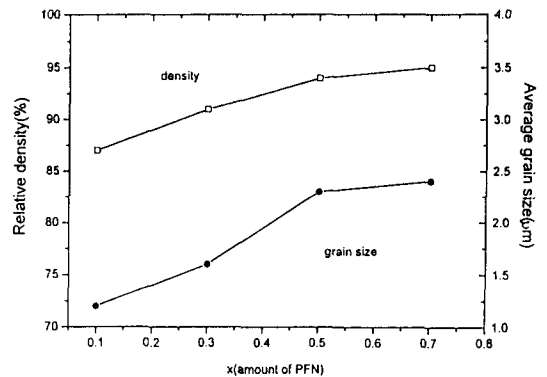


Fig. 11. Variation of relative density and grain size for xPFN-(1-x)PMN ceramics sintered at 1000°C.

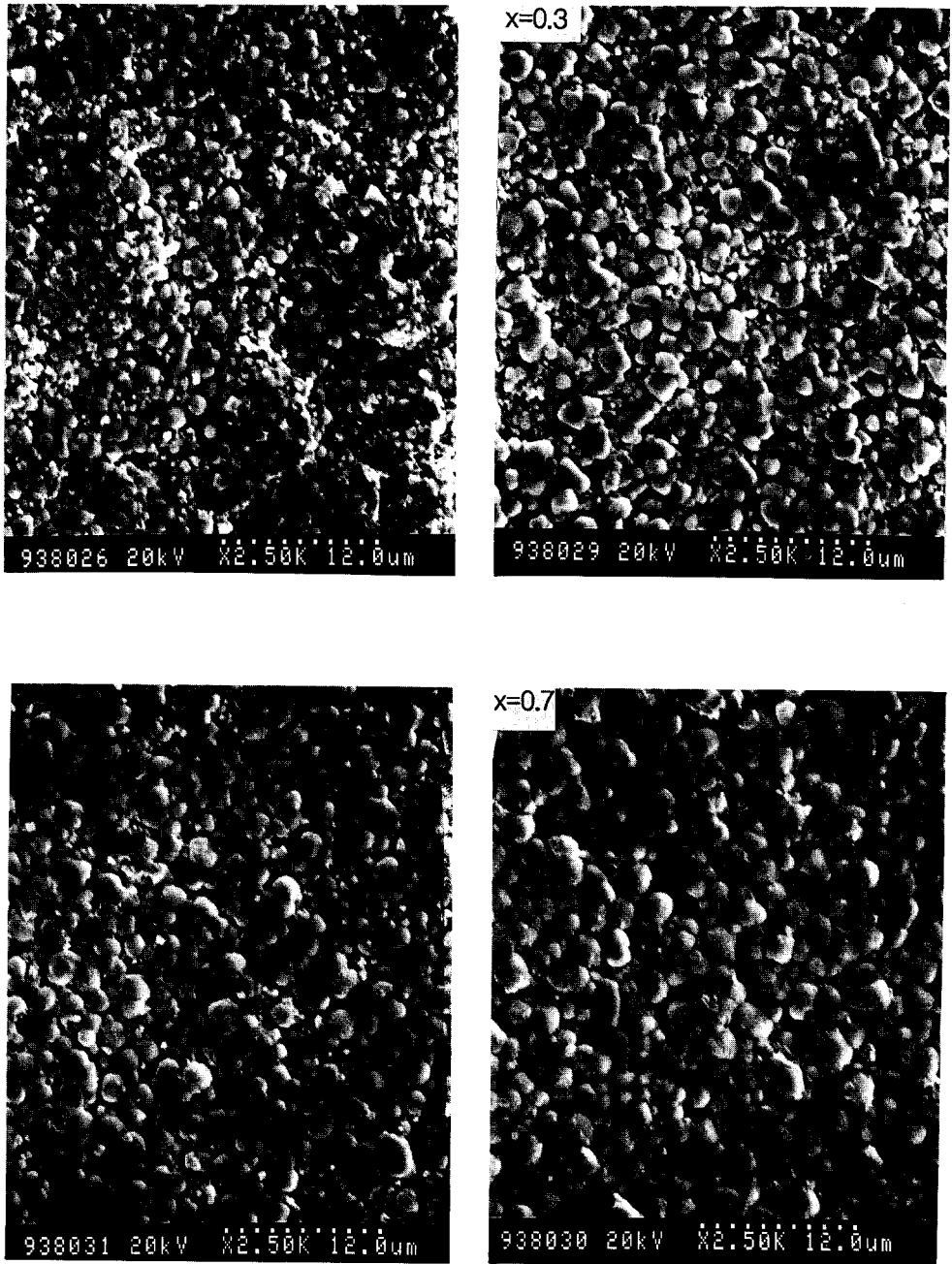


Fig. 12. SEM photographs of $x\text{PFN}-(1-x)\text{PMN}$ ceramics sintered at 1000°C .

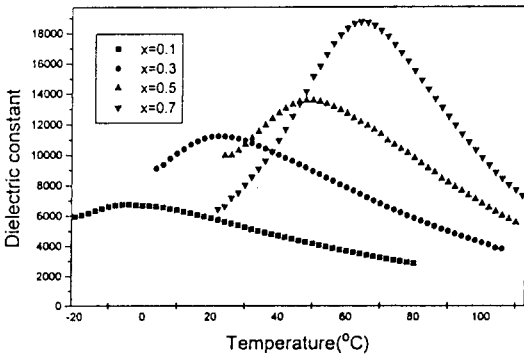


Fig. 13. Dielectric constant vs. temperature for $x\text{PFN} \cdot (1-x)\text{PMN}$ ceramics sintered at 1000°C .

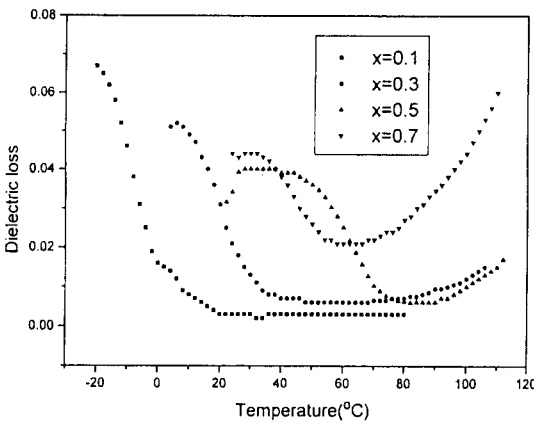


Fig. 14. Dielectric loss vs. temperature for $x\text{PFN} \cdot (1-x)\text{PMN}$ ceramics sintered at 1000°C .

수를 갖는 반면에 높은 유전 손실을 갖는 PFN의 함량 증가 때문이다. PFN-PNN($\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$)계에서의 보고에 따르면[25] PFN 양이 증가할수록 소결 온도는 낮아지는 반면에 유전 손실은 크게 증가하고 있다고 했으며 본 PFN-PMN계와 유사하다. 또한 PMN의 함량이 증가할수록 유전 상수의 최대값 부근 영역이 넓어지면서 유전 상수의 온도 의존성이 낮아지는 것을 볼 수 있

다. 이는 diffuse phase transition을 하는 것으로 보고된 PMN의 고용에 따른 것으로 볼 수 있다. Yonezawa[26]는 PFN-PMN계와 유사한 PFN-PFW계의 유전성에 대해 보고하였는데 이에 따르면 확산 전이를 하는 것으로 알려진 PFW 함량 증가에 따른 유전 상수의 온도 의존성의 약화를 보고하고 있으며 본 논문의 결과를 뒷받침하여 준다. 조성 변화에 따른 Curie 온도의 변화를 그림을 통해 보면, 앞서의 격자 상수 변화와 유사하게 Curie 온도도 선형적으로 감소하고 있으며, 이 사실도 PFN, PMN의 고용을 나타내주고 있는 것이다. 이상과 같은 실험을 통해 다음과 같은 결론을 낼 수 있다.

4. 결 론

1. 용융염 합성법에 의해 $x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 을 제조하는 서로간의 중간 반응물에 의해 700°C 까지는 고용이 일어나지 않으나 750°C 이상의 온도에서 서로간의 고용이 이루어져 800°C 에서는 전 조성범위에서 완전히 고용함을 알 수 있다.

2. 용융염 합성법에 의해 제조된 $x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 분말은 $1\mu\text{m}$ 내외의 입도를 갖고 비교적 응집이 적은 상태로 고상반응법에 비해 작고 균질한 분말 생성이 가능하였다.

3. 용융염 합성법에 의해 제조된 $x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 세라믹스는 1000°C 이하의 온도에서도 제조가 가능하며, 0.3PFN-0.7PMN 조성의 경우 11,000 이상의 유전상수를 갖는다.

감사의 글

본 연구는 교육부(학술진흥재단) 1993년 공모과제(신진교수연구) 연구비로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] H. Takamizawa, K. Usami, H. Yonezawa and T. Ohno, IEEE Trans. Comp. Hybrids. Mfg. Tech., CHMT-4 (1981) 354.
- [2] Y. Shimada, K. Utsumi, Y. Yonezawa and H. Takamizawa, Jpn. J. Appl. Phys. 20, 20-4, Suppl. (1981).
- [3] W.R. Buessem and T.I. Prokopowicz, Ferroelectrics 10 (1981) 225.
- [4] R.B. Amin, H.U. Anderson and C.E. Hodgkig, U.S. Pat., No. 4082 (1978) 906.
- [5] D. Hennings, Ber. Dt. Keram. Ges. 55 (1978) 359.
- [6] M. Lejeune and J.P. Boilot, Ceram. Int. 8 (1982) 99.
- [7] M.P. Kassarian, R.E. Newnham and J. V. Biggers, Am. Ceram. Soc. Bull. 64 (1985) 1108.
- [8] S.L. Fu and G.F. Chen, Ferroelectrics 82 (1989) 119.
- [9] A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newnham and L.E. Cross, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 119.
- [10] H.M. Quek and M.F. Yan, Ferroelectrics 74 (1980) 95.
- [11] R.H. Arendt, Mat. Res. Bull. 14 (1979) 703.
- [12] T. Kimura and T. Yamaguchi, Advances in Ceramics 21 (1987) 169.
- [13] S.H. Cho and J.V. Biggers, J. Am. Ceram. Soc. Bull. 66 (1983) 743.
- [14] Y. Hayashi, Am. Ceram. Soc. Bull. 64 (1985) 1249.
- [15] T. Kimura, M.H. Holmes and R.E. Newnham, Am. Ceram. Soc. Bull. 61 (1978) .
- [16] K.B. Park and K.H. Yoon, Ferroelectrics 133 (1992) 1.
- [17] K.B. Park and K.H. Yoon, Ferroelectrics 133 (1992) 283.
- [18] K.B. Park and K.H. Yoon, Ferroelectrics 145 (1993) 195.
- [19] A.I. Kingon and J.B. Clark, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1987) 517.
- [20] ASTM standard C373-72 (reapproved 1977).
- [21] T.R. Shrout and A. Halliyal, Am. Ceram. Soc. Bull. 66 (1987) 704.
- [22] M. Dambekaln, A. Sternberg, I. Brante, M. Antonova and A. Kapeniaks, Ferroelectrics 69 (1986) 21.
- [23] M. Inada, Jpn. Natl. Tech. Rept. 27 (1977) 95.
- [24] Phase diagram, Fig. 1258, 1259, 4749.
- [25] T.R. Shrout, S.L. Swartz and M.J. Haun, Am. Ceram. Soc. Bull. 63 (1984) 808.
- [26] H. Yonezawa, Am. Ceram. Soc. Bull. 62 (1983) 1375.
- [27] K.H. Yoon, D.H. Kang and C.K. Kwak, Ferroelectrics 116 (1991) 231.