

Pb(Zn_{0.6}Mg_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O₃ [PZMN]계에서 A-자리 치환에 따른 상안정화 및 유전 특성 변화

김봉철 · 김정주 · 김남경 · 조상희

경북대학교 무기재료공학과

(1996년 7월 3일 접수)

Variation of Dielectric Properties and Phase Stabilities with Substitution of A-Site in Pb(Zn_{0.6}Mg_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O₃ [PZMN] System

Bong Chull Kim, Jeong Joo Kim, Nam Kyoung Kim and Sang Hee Cho

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook Nat Univ.

(Received July 3, 1996)

요 약

Pb(Zn_{0.6}Mg_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O₃ [PZMN]계의 A-자리에 Ba, Sr 그리고 Ca을 치환하였을 때의 유전특성과 상안정성을 연구하였다. A-자리 치환에 따라 페로브스카이트의 성분이 복잡해지며 이에 따라 DPT 계수가 증가되었다. Ba 또는 Sr 이온의 첨가시, 페로브스카이트 상안정성의 증가에 기인하여 columbite 공정에 의해 페로브스카이트 단일상이 쉽게 생성되었다. 시편들의 격자상수의 변화는 Vegard 규칙을 따랐으며 큐리온도와 유전상수는 직선적으로 감소하였다. 그러나 Ca을 첨가하는 경우에는 페로브스카이트상 생성이 억제되었으며, 또한 pyrochlore 상의 생성에 따라 격자상수, 유전상수 그리고 큐리온도는 급격히 감소하였다.

ABSTRACT

The dielectric properties and phase stabilities of Pb(Zn_{0.6}Mg_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O₃ [PZMN] system were investigated into substitution of A-site with Ba, Sr and Ca ions. The A-site substitutions led to the complexity of components of perovskite phase, and then DPT coefficient increased. With substitutions of Ba or Sr ion, perovskite single phase could be easily formed by columbite process due to increase of perovskite phase stability. The variation of lattice parameters in specimen obeyed Vegard's law and curie temperature and dielectric constant of specimen decreased linearly. But Ca substitution led to perovskite phase instability. The lattice parameter, dielectric constant and curie temperature of specimens drastically decreased with formation of pyrochlore phase.

Key words: Pb(Zn_{0.6}Mg_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O₃, Perovskite, Dielectric, Phase stability

1. 서 론

Pb-함유 페로브스카이트형 유전체중에서 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ [이하 PMN]계와 Pb(Nb_{1/3}Nb_{2/3})O₃ [이하 PZN]계는 각각 높은 유전율과 확산상전이(Diffuse Phase Transition)현상에 의해 온도에 따라 완만한 유전을 변화를 보이기 때문에 높은 유전율이 필요한 소자에 응용이 많으며 그 외에 전계 특성과 전자 광학적 특성 또한 우수하여 이를 이용한 여러 전자 소자의 부품으로 응용되고 있다¹⁻⁴⁾.

이러한 PMN이나 PZN계는 일반적인 산화물 혼합공정으로는 단일상의 페로브스카이트상을 제조하기는 곤란

한 것으로 알려져 있다. PMN계의 경우는 MgO와 Nb₂O₅를 먼저 반응시켜 MgNb₂O₆ [이하 MN]를 생성시킨후 이를 다시 PbO와 반응시키는 소위 columbite 합성법으로 페로브스카이트 단일상을 합성할 수 있다⁵⁾. 그런데 PZN의 경우는 이러한 columbite 합성법으로도 합성이 어려워 고압법⁶⁾ 등 복잡한 제조공정을 통해 단일상 합성을 성공한 보고가 있는 정도이다. 이와 같이 특정한 Pb-함유 페로브스카이트형 화합물에서 합성이 상대적으로 어려운 경우는 페로브스카이트 구조에서 허용인자(tolerance factor)가 1에서 과도하게 벗어나거나 동시에 구조속에 존재하는 양이온과 산소 음이온 사이의 평균 전기음성도차이가 상대적으로 낮은 경우로 이때는 공유

결합성이 강한 pyrochlore 혹은 음이온 결핍형구조가 상대적으로 쉽게 형성되기 때문에 해석하고 있다.

따라서 페로브스카이트 구조의 A-자리 및 B-자리의 양이온을 여러종류의 서로 다른 이온으로 치환하여 허용 인자 및 양이온과 음이온 평균 전기음성도차를 제어하여 상안정화를 도모하는 여러 시도가 있어 왔다²⁷⁾. 이 중에서 Pb 함유 페로브스카이트형 화합물의 상안정화를 위해 가장 많이 사용되는 것이 BaTiO₃이다. 그런데 이 경우 Ba는 Pb의 A-자리, 그리고 Ti는 B-자리에 동시에 치환되는데, 이경우는 각각 자리에 대한 치환효과를 분리하여 평가하기에는 무리가 있었던 것은 사실이다.

따라서 본 실험에서는 모델계를 Pb(Zn_{0.6}Mg_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O₃ [PZMN]로 하고 Pb자리 즉 A-자리를 알칼리 토금속족인 Ba, Sr, 그리고 Ca로 각각 치환할 경우의 페로브스카이트상의 안정화 거동을 살펴보고 또한 이들 치환에 따른 유전특성변화를 검토하였다. 특히 본 실험에서 모델제로 택한 Pb(Zn_{0.6}Mg_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O₃계는 PZN과 PMN을 각각 6 : 4로 혼합한 것으로 개량된 colmbite 공정으로 페로브스카이트 단일상이 합성가능한 조성중 PZN 분율이 가장 높은 계로 알려져 있다.

2. 실험방법

본 실험의 제조공정은 일반적인 산화물 혼합법을 따랐으며 실험에 사용된 원료 분말은 Table 1에 나타내었다.

사용된 기본시편의 조성은 Pb(Zn_{0.6}Mg_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O₃였고 여기에 A-자리의 Pb 대신 Ba, Sr, 그리고 Ca를 각각 5, 10, 15 mole%로 치환한 조성을 제조하였다. 단일상 페로브스카이트상을 제조하기 위해서 columbite법을 이용하였는데 먼저 B-자리에 들어가는 MgO, ZnO와 Nb₂O₅를 지르코니아 분과 아세톤 용매를 이용하여 16시간 동안 습식혼합한 후 이들 혼합분말을 알루미늄 도가니에 담아 1000°C에서 6시간 하소하여 Mg_{0.1}Zn_{0.6}Nb₂O₆ [이하 MZN]을 단일상으로 합성하였다. 여기에 PbO 및 치환된

분말(BaCO₃, SrCO₃, 그리고 CaCO₃)을 각각 조성별로 혼합하여 850°C에서 4시간 하소하여 페로브스카이트상을 합성하였다. 하소분말을 형상이 유지될 정도의 낮은 압력으로 1차 성형후 100 MPa로 정수압 성형(Cold isostatic press)하였고 시편의 형태는 지름 10 mmφ 높이 2 mm의 원통형이었다. 소결은 각각 1100°C에서 1시간 공기중에서 행하였으며 시편은 백금판위에 두었고 삼중의 알루미늄 도가니를 넣어 PbO 휘발을 억제하였다.

하소분말 및 소결후에 존재하는 페로브스카이트상과 pyrochlore상의 상대 부피 분율은 페로브스카이트 (110)면 피크 강도(I₁₁₀)와 pyrochlore상의 (222)면 피크의 강도(I₂₂₂)를 이용하여 (1), (2)식으로 구하였다¹¹⁾.

$$\%Perovskite = \frac{I_{PbO-Skate(110)}}{I_{PbO(20)} + I_{Perovskite(110)} + I_{Pyrochlore(222)}} \quad (1)$$

$$\%Pyrochlore = \frac{I_{Pyrochlore(222)}}{I_{PbO(20)} + I_{PbO-Skate(110)} + I_{Pyrochlore(222)}} \quad (2)$$

그리고 격자 상수 측정은 교각의 (220), (310) 그리고 (321) 면의 2θ 값을 얻어, Cohen의 최소자승법²⁸⁾으로 구하였다. 한편 시편의 파단면은 주사 전자 현미경(JEOL, Japan)으로 관찰하였다.

소결 시편은 SiC 연마지, #1000과 2 μm 다이아몬드 paste로 순차적으로 연마한 후 590°C에서 10분간 은전 극을 소부하였다. 시편의 유전특성은 impedance gain phase analyzer(HP 4194A)와 multimeter(HP 3440A)를 사용하여 온도를 변화시키며 측정하였다. 이때 주파수는 1 KHz로 하였고 측정온도는 분당 3°C로 150°C까지 일단 승온시킨 후 분당 3°C로 냉각시키면서 유전율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 순수한 PZMN과 Pb 대신에 Ba, Sr, 그리고 Ca를 각각 치환한 다음 1100°C에서 1시간 소결하였을 경우 소결체의 X-선 회절 도형을 나타내었다. (a)는 순수 PZMN의 경우로서 columbite 세조공정을 사용하였음에도 불구하고 pyrochlore상의 주 피크인 (222)면의 피크가 미세하게 나타나고 있다. Ba 및 Sr은 치환한 경우에는 pyrochlore의 피크가 사라지고 페로브스카이트 피크만 존재하고 있음을 알 수 있다. 반면 Ca를 치환한 경우는 치환량이 증가할수록 pyrochlore상의 회절 피크가 뚜렷하게 나타나고 있다. (b)에는 치환량에 따른 페로브스카이트상의 양변화를 나타내었다. 순수한 PZMN계의 경우 98% 정도의 페로브스카이트상이 합성되었는데 이는 장

Table 1. Specification of Used Powders

Raw powder	Purity	Company
BaCO ₃	99.9%	Rare Metallic Co. LTD, Japan
PbO	99.5%	品川Chem., Japan
Nb ₂ O ₅	99.9%	高純度Chem., Japan
MgO	99.9%	高純度Chem., Japan
ZnO	99.87%	正東Chem., Japan

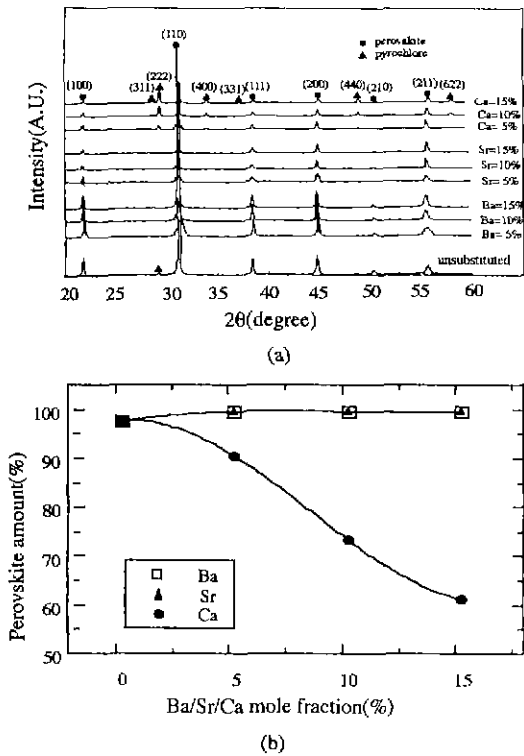


Fig. 1. (a) X-ray diffraction patterns and (b) relative amounts of perovskite phase as a function of mole fraction of Ba/Sr/Ca in PZMN specimens sintered at 1100°C for 1 hr.

등¹⁰⁾의 실험에서 보여준 페로브스카이트상 형성 정도와 일치하였다. 장 등은 PZMN에서 B-자리 원자들을 MN + ZN으로 분리하여 합성하는 columbite 공정을 도입한 경우에는 페로브스카이트 단일상을 생성하였다고 보고하였다. 그런데 본 실험에서 나타난 바와 같이 A-자리에 Ba이나 Sr을 치환하는 경우에는 일반적인 columbite 방법으로 쉽게 페로브스카이트 단일상이 합성되었다. Sr이나 Ba의 경우는 전기 음성도차이가 각각 2.5, 2.6으로 증가되며, 이온 반경도 Sr은 1.44 Å로 Pb의 1.49 Å와 비슷하지만 Ba은 1.61 Å로 오히려 커지기 때문에 페로브스카이트 상안정화에 유리한 것으로 판단된다. 반면 Ca의 경우 치환량이 5, 10, 그리고 15 mole%로 증가함에 따라 페로브스카이트상은 90, 73, 그리고 60%로 오히려 감소하였다. 이는 Ca과 산소의 전기 음성도차이는 Pb와 산소의 1.7보다 큰 2.6이지만, 이온반경이 1.34 Å로 Pb의 1.49 Å보다 상당히 작기 때문에 Pb를 Ca으로 치환할 경우, 전기 음성도차의 증가에도 불구하고 허용인자 값은 급격히 감소하여 페로브스카이트상의 안정성이 저

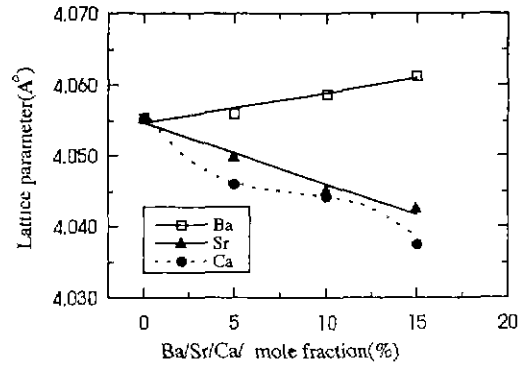


Fig. 2. Variations of lattice parameter with Ba/Sr/Ca mole fraction in PZMN specimens sintered at 1100°C for 1 hr.

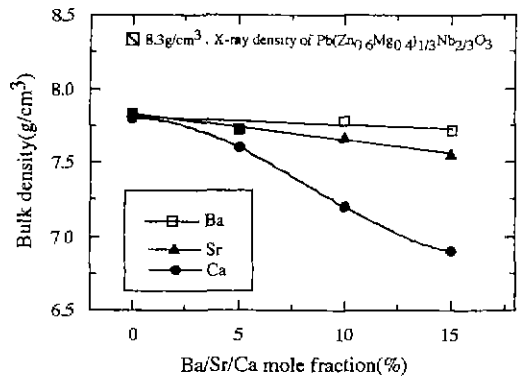


Fig. 3. Variations of the bulk density with Ba/Sr/Ca mole fraction in PZMN specimens sintered at 1100°C for 1 hr.

하되고 이에 따라 pyrochlore상이 합성된 것으로 생각된다¹¹⁻¹⁴⁾.

Fig. 2는 PZMN에서 Pb 대신 A자리에 Ba, Sr 그리고 Ca을 치환했을 경우 나타나는 격자상수의 변화를 나타내었다. 순수한 PZMN의 격자상수 값은 4.055 Å으로 측정되었으며 Pb(1.49 Å)보다 이온반경이 큰 Ba(1.61 Å)을 치환할 경우에는 격자상수는 증가하였고 Pb보다 이온반경이 작은 Sr(1.44 Å)과 Ca(1.34 Å)을 치환할 때는 감소하였다. 또한 Sr과 Ba의 경우에는 치환량의 변화에 따라 직선적으로 격자상수가 변하는 Vegard 규칙이 잘 적용됨을 볼 수 있다. 그런데 Ca의 경우에는 격자 상수 변화가 직선에서 벗어남을 볼 수 있는데, 이는 pyrochlore상 석출에 의해 페로브스카이트상 조성에 변화가 유발되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 3은 Ba, Sr, 그리고 Ca을 치환한 PZMN 소결시

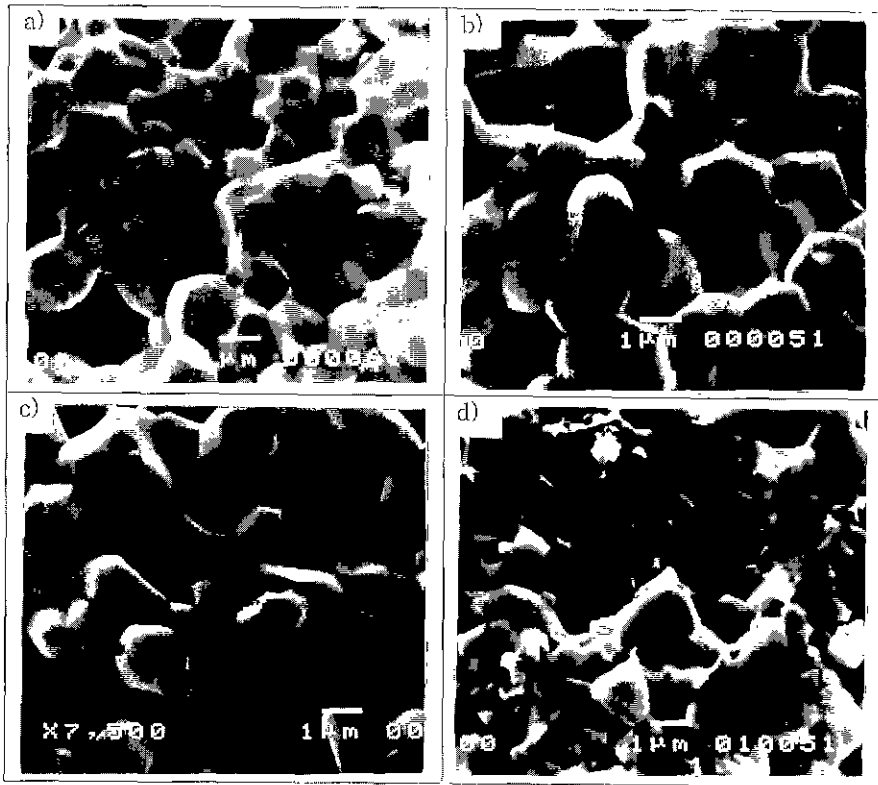


Fig. 4. Microstructure of (a) PZMN, (b) PZMN+10 mol% Ba, (c) PZMN+10 mol% Sr, (d) PZMN+10 mol% Ca specimens sintered 1100°C for 1 hr.

편의 결보기 밀도의 변화를 나타내었다. Ba 또는 Sr으로 치환한 경우에는 결보기 밀도가 직선적으로 감소하였는데 이는 이들 치환된 원자들이 Pb보다 상대적으로 질량이 가벼운 물질이기 때문으로 생각되었다. 반면, Ca을 치환한 경우에는 그림에 나타난 바와 같이 치환량이 증가할수록 밀도의 기울기가 급격히 감소함을 보이는데 이 경우는 저밀도의 pyrochlore상이 다량으로 생성되었기 때문으로 추정된다. 한편 이들 밀도를 상대밀도로 환산하는 경우는 모두 94에서 96% 사이의 값을 나타내어 A-자리 치환에 따른 치밀화 정도는 크게 바뀌지 않는 것으로 평가되었다.

Fig. 4는 순수한 PZMN, Ba, Sr, 그리고 Ca을 각각 10 mole% 치환된 소결 시편의 파단면 사진이다. 순수한 PZMN에서는 큰 입자와 작은 입자가 존재하고 있음을 알 수 있다. 이때 큰 입자는 페로브스카이트상이고 작은 입자는 pyrochlore상으로 평가되었다. 반면 Ba과 Sr이 첨가된 시편의 경우에는 제 이상이 없는 전형적인 단일상의 소결체 파단면을 나타내었다. 이들의 평균 단선 길이는 각각 $1.57 \pm 0.02 \mu\text{m}$, $1.37 \pm 0.03 \mu\text{m}$, 그리고 1.51

$\pm 0.24 \mu\text{m}$ 로 나타났다. 한편 Ca이 치환된 경우는 큰 입자들 사이에 다량의 pyrochlore상이 존재하였다.

Fig. 5에서는 순수 PZMN과 Ba, Sr 그리고 Ca의 치환양에 따른 유전상수와 유전손실 변화를 나타내었는데 측정주파수는 1 kHz였다. 모든 시편들은 온도가 증가함에 따라 유전율이 완만하게 증가하는 즉, 상유전체에서 강유전체로의 상전이(Phase Transition)현상을 나타내고 있다. 또한 Ba과 Sr의 경우에는 치환량과 상관없이 상전이 온도부근에서 유전손실이 크게 증가하는 전형적인 강유전 특성을 나타내었다. Ca의 경우 치환양이 증가하여 15 mole%가 되면 상전이온도에서 유전손실의 증가폭이 상당히 감소할 뿐만 아니라 그 기울기도 완만해지고 있는데 이는 pyrochlore 석출에 따른 강유전상인 페로브스카이트의 양이 감소했기 때문으로 생각된다. 특히 (b)와 (c)에 나타난 Sr 및 Ca을 치환한 경우의 고온 유전손실 값을 보면 Ba을 치환했을 때와는 다르게 유리 온도 이상에서 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 Pb보다 이온반경이 작은 물질이 A-자리에 치환됨으로써 유리온도

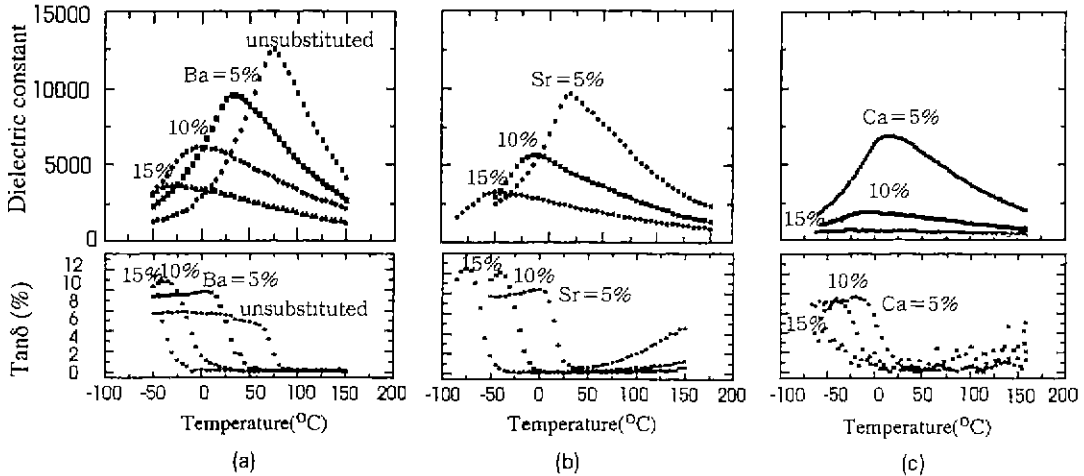


Fig. 5. Variations of dielectric constant and tangent loss (at 1 KHz) as a function of temperature in (a) Ba, (b) Sr and (c) Ca substituted PZMN specimens sintered at 1100°C for 1 hr.

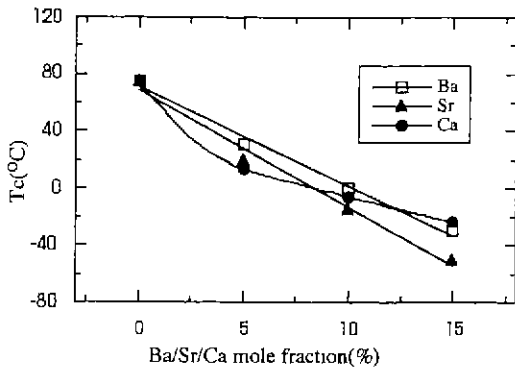


Fig. 6. Variations of Curie temperature (T_c) of PZMN specimens with Ba/Sr/Ca mole fraction.

이상의 높은 온도에서는 이들 이온의 열적인 요동등으로 유발된 현상으로 추측하고 있지만 현재로서는 분명하지 않다

Fig. 6은 치환에 따른 상전이 온도(T_c)의 변화를 나타내었다. 순수한 PZMN의 큐리온도는 75°C로 평가되었다. 이는 PZN의 큐리온도가 140°C 그리고 PMN의 경우 -10°C를 나타내는 것을 고려할 때 이들 두 물질의 큐리온도가 두 물질의 혼합비에 직선적으로 따른다고 가정할 경우의 80°C와 비슷한 값으로 믿어진다. 또한 PZMN계에 Ba과 Sr을 각각 치환할 경우에 mole%당 각각 6.9°C, 8.2°C 정도로 감소하고 있다. Yamashita등¹⁷⁾에 따르면 순수한 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃계에서는 Ba과 Sr을 각각 치환하는 경우 큐리온도가 mole%당 10°C(Ba), 11°C(Sr) 정도로 감소하는 것으로 보고하였는데 PZN계가 PZMN

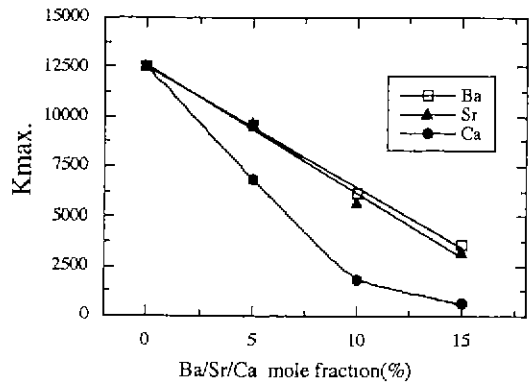


Fig. 7. Variations of dielectric maxima (at 1 KHz) of PZMN specimen sintered at 1100°C for 1 h with Ba/Sr/Ca mole fraction.

계 보다 A-자리 치환에 따른 큐리온도 감소폭이 큰 것으로 평가되었다.

일반적으로 상전이온도에 영향을 주는 인자는 이온들 간의 결합성과 격자상수의 크기이며, H. Thomann¹⁶⁾와 Igarashi등¹⁷⁾은 실제 Pb-Nb계와 Pb-Ta계를 예를 들면 공유결합성이 클수록 그리고 격자상수가 큰 물질이 큐리온도가 큰 경향이 있음을 제안하였다. 본 실험의 경우 A-자리 치환에 따라 모든 경우에 상전이온도가 감소하고 있는데 이는 Ba, Sr의 전기음성도가 Pb보다 훨씬 크기 때문에 공유결합성을 감소시키기 때문으로 생각된다. 특히 Ca과 Sr은 Ba를 치환한 경우와 달리 격자상수까지 감소하기 때문에 더욱 급격한 큐리온도 저하를 가져온 것으로 생각된다. 반면 Ba을 치환하는 경우는 상대적으로

격자상수가 증가하기 때문에 Ca이나 Sr에 비하여 큐리 온도가 저하 폭이 감소하게 된다. 한편 Ca 치환의 경우는 치환량이 적은 경우 큐리온도가 급격히 감소하다가 pyrochlore상의 급격한 석출과 더불어 완만한 감소경향을 보이고 있다.

Fig. 7은 각 조성의 소결시편의 K_{max} 값의 변화를 나타내었다. PZMN계에서 Ba 및 Sr의 치환시 mole%당 각각 607 그리고 640 정도씩 직선적으로 감소함을 나타내고 있다. 반면 Ca의 치환시 위의 경우보다 더 급하게 감소하는 경향을 보이며, 치환량이 증가함에 따라 직선

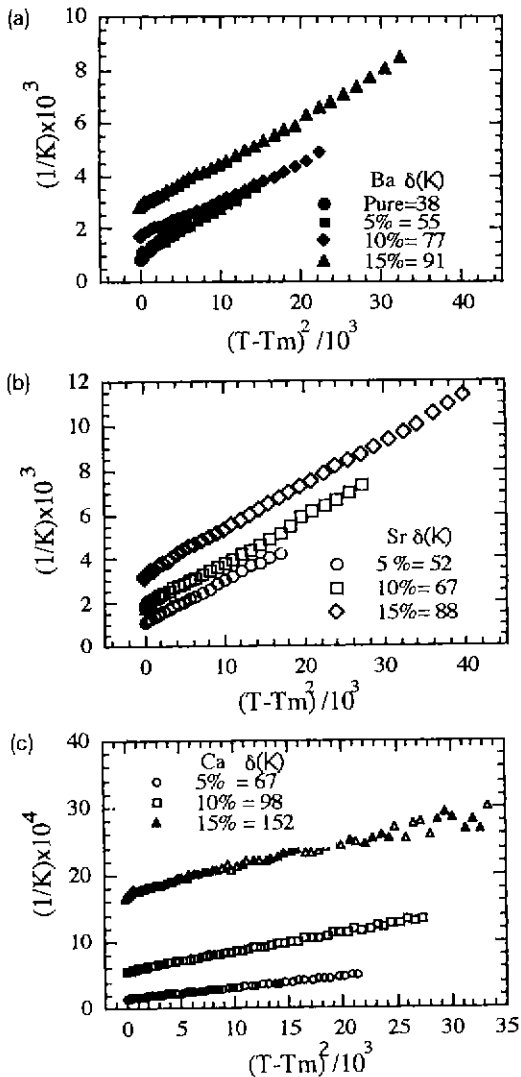


Fig. 8. Gaussian diffuseness plot for (a) Ba, (b) Sr and (c) Ca doped PZMN specimens (at 1 KHz) sintered at 1100°C for 1 hr.

성에서 벗어나고 있다. 이는 Ba과 Sr을 치환하는 경우에는 제 이상인 pyrochlore상의 생성없이 모두 고용된 단일상이 형성된 반면 Ca의 경우에는 치환하면서 유전율에 악영향을 주는 pyrochlore상(상온에서 유전상수값 130 정도)이 동시에 형성되기 때문에¹⁰⁾ 유전상수의 감소경향이 직선성에서 벗어나게 되었다고 생각된다.

Fig. 8은 $1/\epsilon$ 과 $(T-T_m)^2$ 를 plot한 값이다. 모든 경우에 기울기는 차이가 있지만, 직선적으로 증가하는 것으로 보아 모두 첨가량이 증가함에 따라 확산상전이 계수가 증가하고 있다. 순수한 PZMN의 확산계수는 38K으로 계산되었는데 장 등¹⁰⁾이 본 실험과 동일한 조성에서 구한 값 35K와 거의 일치함을 볼 수 있다. PMN계에서 확산상전이 계수는 47K인 것을 고려하면 PZMN계가 오히려 확산상전이 계수가 낮은 것을 알 수 있다¹⁰⁾. 한편 PZMN계에서 Ba과 Sr을 치환하는 경우는 첨가량이 증가할수록 확산상전이 계수가 직선적으로 증가하였다. 특히 Ca 치환의 경우에 Ba, Sr을 치환한 경우보다 더 급한 기울기를 보이는 것은 A-자리 치환효과 뿐만 아니라 유전율이 낮고, 온도 변화에 따른 유전을 변화가 작은 pyrochlore상의 생성이 함께 일어났기 때문으로 추정된다.

4. 결 론

PZMN계에서 Pb 자리에 Ba, Sr, 그리고 Ca을 치환한 경우의 유전 및 상안정화 거동을 조사하였다. PZMN계에 Ba과 Sr을 치환했을 경우에는 케로브스카이트상의 안정화가 증가되었으며 Ca을 치환할 경우는 도리어 안정성이 저하되어 불성에 악영향을 주는 pyrochlore 상이 함성되었다. 격자상수는 PZMN계에 Ba 치환의 경우에는 증가하였고 Sr, Ca 치환의 경우에는 감소하였다. 큐리 온도는 PZMN계에 Ba과 Sr 치환할 경우 각각 6.9°C/mole%, 8.2°C/mole% 감소하였고 반면에, Ca 치환에 따라 pyrochlore상 생성으로 직선성에서 벗어나게 감소하였다. 유전상수의 최대치는 PZMN계에 Ba과 Sr 치환할 경우 직선성으로 감소하나 Ca 치환의 경우 pyrochlore상 생성으로 더 급격한 감소경향을 보였다. 확산 상전이 계수는 PZMN계에 Ba, Sr 그리고 Ca의 치환에 경우에 증가함을 보였다. 한편 유전손실은 Sr과 Ca을 치환의 경우에 큐리 온도 이상에서 유전손실이 증가함을 관찰하였는데, 이것은 Pb(1.49 Å)보다 이온반경이 작은 Sr(1.44 Å)과 Ca(1.34 Å) 이온으로 치환되어서 열적 요동을 야기시켰기 때문으로 생각된다.

PZMN계에서 A-자리 치환효과가 Ba, Sr 그리고 Ca

중에서 Ba이 상대적으로 좋을 것으로 확인되었으며 이는 Ba의 경우가 비교적 미소량으로도 페로브스카이트상을 안정화시킬 수 있었고 또한 Sr이나 Ca처럼 규리온도 이상에서도 유전손실이 증가하지 않았으며 전반적으로 첨가에 따라 확산 상전이계수를 증가시켜 유전율의 온도변화를 작게 하 있기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 관계 제위에게 감사드립니다.

REFERENCES

1. S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze and L.E. Cross, "Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *J Am Ceram Soc.* **67**(5), 311-15 (1984)
2. Y. Yokomizo, T. Takahashi and S. Nomura, "Ferroelectric Properties of Pb(Zn_{1-x}Nb_{2x})O₃," *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**(5), 1287-84 (1970).
3. S. Nomura and J. Kuwata, "Electrostriction in Pb(Zn_{1-x}Nb_{2x})O₃," *Mater Res Bull.* **14**(6), 769-74 (1979).
4. S. Nomura, H. Arima and F. Kojima, "Quadratic Electro-optic Effect in the System Pb(Zn_{1-x}Nb_{2x})O₃," *Jpn J. Appl. Phys.*, **12**(4), 531-35 (1973).
5. T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *J Am Ceram. Soc. Bull.* **66**(1), 704-11 (1987).
6. Y. Matsuo, H. Sasaki, S. Hayakawa, F. Nakamura and M. Koizumi, "High Pressure Synthesis of Perovskite Type Pb(Zn_{1-x}Nb_{2x})O₃," *J Am Ceram Soc.* **52**(9), 516-17 (1969)
7. 조상희, 백종삼, 손성호, 김정주, 김남경, "A-자리 치환에 따른 PZN 세라믹스의 유전특성," *J Kor. Ceram Soc.* **32**(5), 635-41 (1995).
8. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovs-

9. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., pp. 363-367, Addison-Wesley Pub.Company INC., Korea, 1984.
10. H.M. Jang, S.R. Cho. and K.M. Lee, "Mechanisms of Formation of Perovskite Phase and Dielectric Properties of Pb(Zn,Mg)_{1/3}Nb_{2/3}O₃ Ceramics Prepared by Columbite Precursor Routes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(2), 297-304 (1995).
11. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., pp. 131, John Wiley & Son Inc., New York, 1976.
12. V.V. Kirillov and V.A. Isupov, "Relaxation Polarization of PMN-Ferroelectric with a Diffused Phase Transition," *Ferroelectrics*, **5**, 3-9 (1973).
13. R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta. Crystallogr.*, **A32**, 751-67 (1976)
14. L. Pauling, "The Nature of Chemical Bonds," Cornell University, New York, 1960.
15. Y. Yamashita, "PZN-Based Relaxors for MLCCS," *Am Ceram Soc Bull.* **73**(8), 74-80 (1994).
16. H. Thomann, "A Covalency Model of Ferroelectric Phase Transition in Perovskite," *Ferroelectrics*, **73**, 187-199 (1987).
17. K. Igarashi, K. Koumoto and H. Yanagida, "A Factor Correlating with Curie-Weiss Temperatures of Displacive-type Ferroelectrics and Antiferroelectrics," *Yogyo-Kyokashu*, **95**(7), 710-714 (1987)
18. T.R. Shout and S.L. Swartz, "Dielectric Properties of Pyrochlore Lead Magnesium Niobate," *Mat Res. Bull.*, **18**, 663-667 (1983).
19. J. Chen, H.M. Chan and M.P. Harmer, "OStructure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na Doped Pb(Mg_{1-x}Nb_{2x})O₃," *J Am Ceram. Soc.* **72**(4), 593-98 (1989)