Korean J. Crystallography
Vol. 12, No. 2, pp.81~87, 2001

$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 세라믹스의 양이온 규칙구조와 유전특성: II. 국부적 규칙-불규칙 상전이와 이차상 생성 거동

김영웅 · 박재환 · 김긍호 · 김윤호 · 박재관
한국과학기술연구원 재료연구부

Cation Ordering and Microwave Dielectric Properties of $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics: II. Local Order-Disorder Phase Transition and Second Phase Formation

Yoong-Woong Kim, Jae-Hwan Park, Geung-Ho Kim, Yoonho Kim and Jae-Gwan Park

Materials Science and Technology Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

요 약

$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(BMN) 세라믹스에 있어서 소성온도 및 열처리 시간의 변화에 수반되는 국부적인 양이온 배열 구조 및 이차상 생성 거동을 투과전자현미경(TEM)에 의하여 분석하고 이러한 구조화학적 거동이 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이로부터 BMN은 기본적으로 1 : 2 양이온 규칙 배열 구조를 가지지만 소결조건에 따라 domain twinning과 core-shell 구조의 입자가 발달하고 국부적으로 불규칙 구조의 domain이 생성되는 등 매우 다양한 국부적 규칙화 거동을 가짐을 확인하였다. 불규칙 구조는 Mg 과잉의 영역에서 형성되는데, 이러한 국부적 조성 변동은 $BaNb_2O_6$로 추정되는 이차상의 생성에 따르는 것으로 밝혀졌다. 마이크로파 품질계수는 구조화학적 불균일성 및 다양성 증가에 의하여 크게 감소하였다.

Abstract

We have studied the effect of sintering temperature and time on the cation ordering and second phase formation in $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BMN) microwave ceramics by using transmission electron microscopy. The relationship between the structural-chemical behavior and microwave dielectric properties has also been investigated. It is revealed that according to the sintering conditions the BMN ceramics show very diverse local ordering behavior, such as the development of domain twinning and "core-shell"-structured grains and the formation of local disordered domains, though having 1 : 2 cation ordering structure basically. The disordered structure is found in Mg-excess region. Such local chemical variation seems to be caused by the formation of $BaNb_2O_6$-like second phase in its neighboring grain boundary. The microwave dielectric quality factor of the ceramics decreases greatly with the increase of the structural-chemical inhomogeneity and diversity.

1. 서 론

전보[1]에서는 1 : 2 규칙구조를 가지는 것으로 알려진 대표적인 복합 페로브스카이트 화합물인 $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(이하 BMN)에 대하여 열처리 조건을 변화하였을 때 수반될 것으로 예상되는 양

이온 규칙화도의 변화를 XRD 분석을 통하여 조사하였다. 그 결과 기본적으로 BMN은 1 : 2 양이온 규칙화를 갖고 있으나 그 규칙도가 열처리 조건에 따라 크게 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 XRD에 의해서는 시편 전체의 평균적 거동에 관한 정보만이 얻어지므로, 열처리 조건에 따르는 규칙화 구조의 국부적 거동에 관해서는 전혀 알 수 없다. $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ 형의 복합 페로브스카이트 화합물은 열처리 조건에 따라 소결 밀도, 입자 크기 및 장거리 규칙도 등의 시편 전체의 평균적 거동과 함께 이차상 생성이나 국부적 규칙-불규칙 상전이 등 구조화학적으로 매우 다양한 국부적 거동을 수반하는 것으로 알려져 있다.[2-9]

따라서 본고에서는 BMN에 있어서 열처리 조건의 변화에 수반되는 국부적인 양이온 배열 구조 및 조성 변동 등에 관한 투과전자현미경(TEM) 분석에 의한 결과를 다루고자 한다. 이로부터 BMN은 소결조건에 따라 다양한 국부적 규칙화 거동을 가지며 이러한 거동이 국부적 조성 불균일 및 이차상 생성 등과 밀접한 관계를 가지고 있음을 고찰하고자 한다. 또한 이러한 결정구조화학적 거동과 마이크로파 유전특성 간의 상관관계를 살펴보고자 한다.

2. 실험 방법

시편은 전보[1]에서 다룬 것과 동일한 방법으로 동시에 준비된 것을 사용하였다. 소결된 시편은 micropolisher(Gatan, U.S.A.)로 약 20 μm 두께까지 연삭한 후 Ar^+-beam으로 적정시간 동안 ion-milling하여 TEM 분석용 박판을 얻었다. 이렇게 준비된 박판에 대해서 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope: CM30, Philips)을 사용하여 명시야상(Bright Field Image) 및 제한시야회절(Selected Area Electron Diffraction: SAD) 패턴을 관찰하였다. 이때 사용된 가속전압은 200 kV이었으며 시편의 국부적인 조성을 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 분석하였다.

소결체의 마이크로파 유전특성을 평가하기 위하여 유전율은 Hakki-Coleman의 parallel plate method로,[10] 품질계수(Q)는 금속공진기를 사용하여 회로망분석기(Network Analyzer, HP8720C, Hewlett-Packard, U.S.A)에서 측정하였고, 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 invar cavity를 사용하여 20°C~70°C의 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 국부적 양이온 규칙 구조

먼저 1350°C-4 h 소결 시편에 대한 TEM 명시야상과 제한시야회절(SAD) 패턴을 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1(a)의 명시야상에서는 한 입자 내에 약한 경계 콘트라스트가 관찰되는데, 이는 다수의 domain이 입자 내에 존재하고 있음을 나타낸다. Fig. 1(b), (c)와 (d)의 SAD 패턴에서는 1 : 2 규칙화에 의한 $1/3(111)_{cubic}$, $2/3(111)_{cubic}$ 형의 초격자 회절점이 관찰되는데, 그 배열로부터 Fig. 1(b)의 SAD 패턴은 single domain에 의한 것이고 (c)와 (d)의 패턴은 twinned domain으로부터의 회절에 의한 것임을 알 수 있다. 이 시편에서는 이차상의 생성을 확인할 수 없었고, 10개 이상의 입자들에 대한 분석 결과 1 : 2 규칙을 갖지 않는 영역은 발견할 수 없

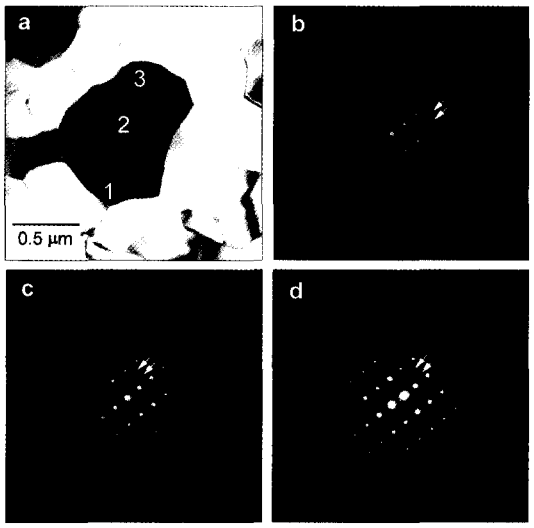

Fig. 1. Transmission electron micrographs of BMN ceramics sintered at 1350°C for 4 hr: (a) is a bright field image; (b), (c) and (d) are $[110]_{cubic}$ zone axis SAD patterns for the regions marked by 1, 2 and 3, respectively in the image. Arrows indicate 1 : 2 order superlattice spots.

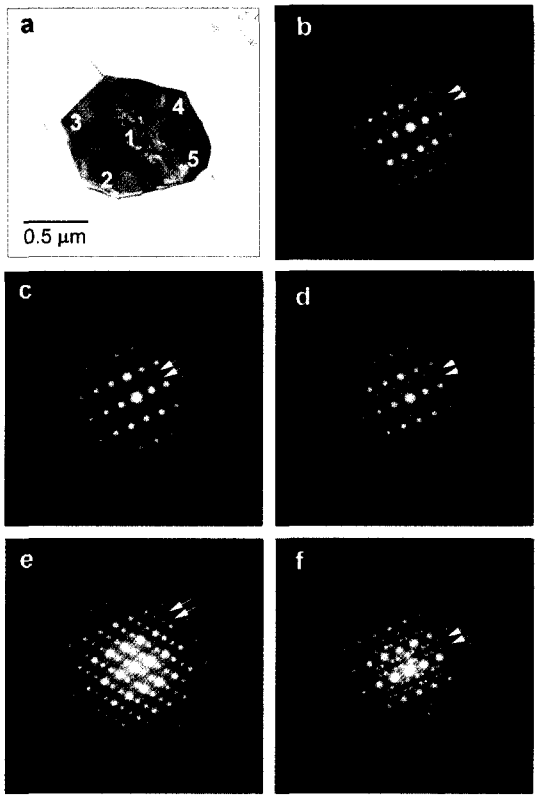

Fig. 2. Transmission electron micrographs of BMN ceramics sintered at 1500°C for 4 hr: (a) is a bright field image; (b), (c), (d), (e) and (f) are $[110]_{cubic}$ zone axis SAD patterns for the regions marked by 1, 2, 3, 4 and 5, respectively in the image. Arrows indicate 1 : 2 order superlattice spots.

었으며, 입자내의 위치에 따르는 초격자 회절점의 기본회절점에 대한 상대적 회절강도의 차이도 아래에서 논의하는 고온 및 장시간 소결 시편에서보다도 크지 않은 등, 시편 전체적으로 보다 균일한 미세구조를 가지고 있음을 확인하였다.

한편 열처리 온도가 높아진 1500°C-4 h 소결 시편에 있어서는 1350°C-4 h 소결 시편에 비하여 훨씬 다양한 국부적 구조 거동이 관찰되었는데, 그 대표적인 TEM 분석 결과는 Fig. 2와 3에 실었다. Fig. 2(a)의 명시야상에서 관찰되듯이 이와 같은 입자들은, dislocation 등의 결함이 집중되어 있는 중심부와 그렇지 않은 주변부로 확연하게 구분될 수 있는 "core-shell" 형태의 구조를 가지고 있다. Fig. 2(b)-(f)의 SAD 패턴으로부터는 이 입자의 모

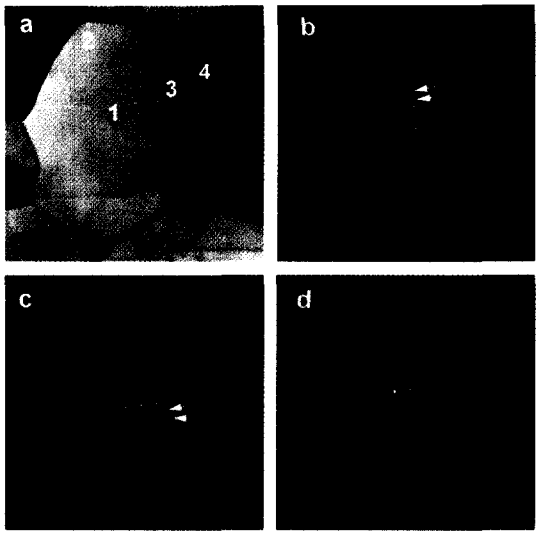

Fig. 3. Transmission electron micrographs of BMN ceramics sintered at 1500°C for 4 hr: (a) is a bright field image; (b), (c) and (d) are $[110]_{cubic}$ zone axis SAD patterns for the regions marked by 1, 2 and 3, respectively in the image. Arrows indicate 1 : 2 order superlattice spots.

든 영역에서 twinned domain에 의한 1 : 2 초격자 회절점이 발견되지만, 일반적으로 그 상대적 회절강도가 1350°C-4 h 시편에서보다도 더 강하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 1500°C-4 h 소결 시편에서의 또 다른 입자에 대한 TEM 분석 결과를 나타내는데, 이 입자의 대부분의 영역에서는 1 : 2 규칙 구조를 가지지만 [Fig. 3(b), (c)], 입자 중심부위는 twinned domain에 의한 패턴을 입자 가장자리에서는 single domain 패턴을 나타내는 core-shell 형태를 가지며, 특히 입자 가장자리의 국부적인 영역 [Fig. 3(a)의 "3" 영역]에서는 초격자 회절점이 전혀 없는 단순 입방정 회절 패턴을 가지고 있음을 알 수 있다. 이러한 단순 입방정 페로브스카이트 패턴은 이 영역이 불규칙(disordered) 구조를 갖고 있음을 알 수 있다. 또한 이 시편에서는 기지상과는 다른 이차상이 입계의 삼중점에서 간혹 발견되었는데, Fig. 3(a)의 "4"로 표시된 입자가 바로 그 전형적인 것이다. 여기서 한가지 주목할 것은 불규칙 구조를 갖는 영역이 이차상과 인접하고 있는 것인데, 이 점은 나중에 TEM-EDS 분석 결과와 함께

논의하고자 한다.

이와 같이, 1500°C-4 h의 고온에서 소결한 경우, 일부 이차상이 생성되고 기지상 입자의 core-shell 구조와 국부적인 불규칙 구조가 형성되지만, 1350°C-4 h 소결의 경우에 비하여 기지상의 규칙구조 domain 내의 1 : 2 양이온 배열이 강화되는 것으로 나타났다. 이러한 상대적인 1 : 2 초격자 회절 강도의 증가는, 전보에서[1] XRD 회절 강도로부터 구한 장거리 규칙도가 1350°C-4 h 시편에서의 0.82에서 1500°C-4 h 시편에서의 0.94로 증가한 것을 설명하는 것으로 볼 수 있다. 이는 또한 국부적인 구조화학적 균일성의 감소에도 불구하고 규칙구조 domain 내의 규칙성이 강화됨으로써 시편전체에서의 규칙화도가 증가될 수 있음을 의미한다.

1350°C에서 40시간의 장시간 동안 소결한 경우에도 1350°C-4 h 소결 시편에서와는 상당히 다른 미세구조와 규칙화 거동을 보여주고 있는데, 1500°C-4 h 시편에서처럼 대부분의 입자들이 1 : 2 규칙의 twinned domain으로 이루어진 중심부와 1 : 2 규칙 또는 불규칙 구조의 domain으로 이루어진 주변부로 이루어진 core-shell 구조를 가지고 있는 것으로 나타났으며, 이차상의 생성도 확인되었다.

1350°C-40 h 소결 시편에 대한 대표적인 TEM 분석 결과를 Fig. 4와 5에 실었다. Fig. 4의 명시야상과 SAD 패턴으로부터, 이 입자의 중심부는 1 : 2 규칙의 twinned domain으로 이루어져 있고, 입자 가장자리의 대부분은 1 : 2 규칙의 single domain으로 나타나지만 일부 국부 영역 [Fig. 4(a)의 "2" 영역]은 불규칙 구조를 갖고 있음을 알 수 있다. 또한 입자 가장자리의 1 : 2 초격자 회절점의 상대적 강도에 상당한 편차가 있음을 알 수 있다. 1350°C-40 h 소결 시편에서의 또 다른 입자에 대한 TEM 분석 결과가 Fig. 5인데, 여기서도 1 : 2 규칙을 나타내는 $1/3(111)_{cubic}$ 초격자 회절점이 관찰되며 입자의 중심부는 twinned domain 패턴을 입자의 가장자리는 single domain 패턴을 나타냈다. Fig. 5(a)의 "3" 영역의 입자는 기지상과는 다

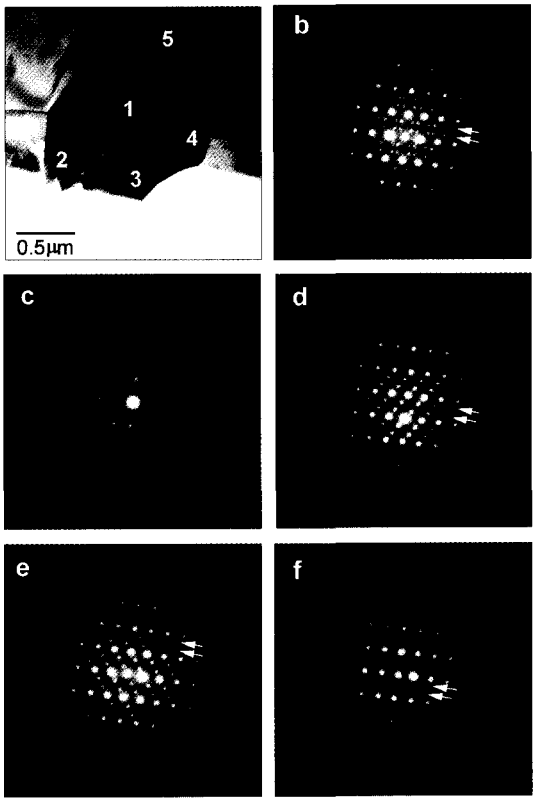

Fig. 4. Transmission electron micrographs of BMN ceramics sintered at 1350°C for 40 hr: (a) is a bright field image; (b), (c), (d), (e) and (f) are $[110]_{cubic}$ zone axis SAD patterns for the regions marked by 1, 2, 3, 4 and 5, respectively in the image.

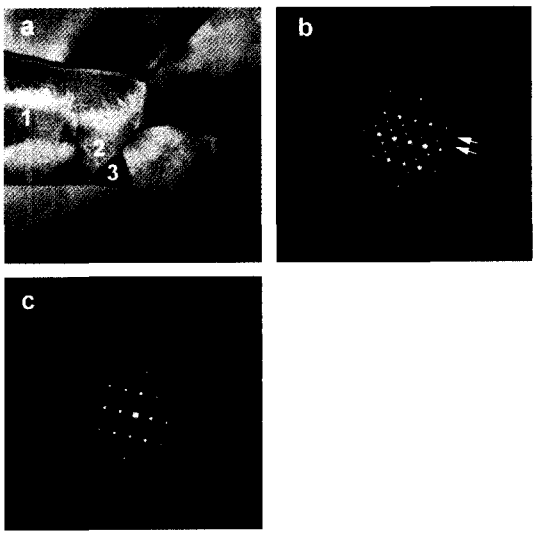

Fig. 5. Transmission electron micrographs of BMN ceramics sintered at 1350°C for 40 hr: (a) is a bright field image; (b) and (c) are $[110]_{cubic}$ zone axis SAD patterns for the regions marked by 1 and 2, respectively in the image. Region 3 is a second phase.

른 이차상으로서 그 인접 부위에서의 초격자 회절 강도가 약해지고 있음을 알 수 있다.

전보에서[1] XRD 결과로부터 얻은 시편 전체의 장거리 규칙도가 1350°C-4 h 시편에서의 0.82에서 1350°C-40 h 시편에서의 0.67로 크게 감소한 것은, 장시간 소결에 의하여 입자크기의 상당한 증가에도 불구하고 이차상의 생성과 국부적인 1 : 2 규칙화의 감소 내지는 완전 불규칙 구조의 생성 등에 의한 미세 구조와 규칙구조의 불균일성이 시편 전체적으로 크게 증가한 결과로 해석된다.

결론적으로, BMN의 양이온 배열 구조는 한 입자 내에서도 위치에 따라 달라질 수 있는 등 국부적으로 다양한 거동을 나타내며, 열처리 조건에 따라 크게 영향을 받음을 알 수 있다. 그리고, 이와 같은 구조적 거동은 국부적인 화학적 불균일성과도 밀접하게 연계되어 있음이 TEM-EDS 분석 결과 확인되었는데, 다음 절에서는 이를 다룬다.

3-2. 이차상 생성 및 국부적 규칙-불규칙 상전이

한편 1500°C-4 h와 1350°C-40 h 소결 시편의 명시야상에서 관찰된 이차상에 대한 TEM-EDS 분석 결과를 Table 1에 일부 기지상의 SAD 패턴을 얻은 영역에 대한 결과와 함께 실었다.

Table 1에서 보듯이 EDS 분석 결과 모든 소결 조건에서 기지상의 조성은 대체적으로 이상적인 화학양론비에서 크게 벗어나고 있지 않은 반면에, 1500°C-4 h와 1350°C-40 h의 소결 시편에서 관찰되는 이차상은 기지상에 비하여 크게 Nb 과잉이며 Mg 부족인 조성을 갖고 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 3(a) "4"의 이차상에 인접한 불규칙 구조를 갖는 Fig. 3(a) "3" 영역은 1 : 2 구조를 갖는 영역에 비하여 상대적으로 Mg 과잉의 조성으로 나타나고 있는데, Fig. 4(a) "2"의 불규칙 구조 영역에서도 마찬가지임을 알 수 있다. 이로부터 입계 삼중점에 존재하는 이차상은 기지상에서 Ba와 Nb가 빠져 나와 형성되고, 이에 따라 이차상에 인접한 부분의 기지상이 Mg 과잉이 되면서 불규칙상으로 변화하는 것으로 추정할 수 있다. 즉 Nb 과잉의 이차상이 형성되면서 [111] 방향의 -(Mg-Nb-Nb)-(Mg-Nb-Nb)- 1 : 2 규칙 배열에서 Nb의 이탈이 일어나고 이에 따라 불규칙 구조로 전이된다고 할 수 있다. 또한 불규칙화는 (Mg + Nb)/Ba의 비율에 상당한 편차가 있더라도 Nb/Mg의 비율이 1.8 이하로 낮아진 경우에 일어나고 있음에 주목할 필요가 있다.

한편 조성분석에 있어서 EDS의 분해능에 의한 기지상으로부터의 중복 효과를 고려할 때, 이차상은 $BaNb_2O_6$(또는 $Ba_3Nb_5O_{15.5}$)로 판단된다. $Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BNN)의 경우와[8] $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT)의 경우에[7] 있어서도 고온의 장시간 소결에 의하여 각각 $BaNb_2O_6$와 $BaTa_2O_6$와 같은 이차상의 생성이 보고된 바 있는데, 본 연구의 $BaNb_2O_6$ 생성과 그 맥락을 같이 하는 것으로 볼 수 있다.

결론적으로 BMN에서의 고온 또는 장시간 열처리에 의한 국부적인 불규칙화는 $BaNb_2O_6$와 같은 이차상의 생성에 수반되는 화학양론의 변화에 따

Table 1. Typical TEM-EDS results on chemical composition of matrix grains and second phase present in the sintered BMN samples

Sintering condition	Analysis region	Structural feature	Atomic %			Atomic ratio	
			Ba	Mg	Nb	Nb/Mg	(Mg + Nb)/Ba
Ideal BMN			50.0	16.7	33.3	2	1
1350°C-4 h	Fig. 1(a) "1"	Matrix 1 : 2	49.6	15.5	34.9	2.25	1.02
1500°C-4 h	Fig. 3(a) "1"	Matrix 1 : 2	52.8	14.4	32.8	2.28	0.89
	Fig. 3(a) "3"	Matrix Disorder	44.4	20.0	35.7	1.79	1.25
	Fig. 3(a) "4"	Second phase	37.3	3.6	59.1	16.42	1.68
	Fig. 2(a) "1"	Matrix 1 : 2	52.2	15.2	32.6	2.14	0.92
1350°C-40 h	Fig. 5(a) "3"	Second phase	38.5	7.3	54.2	7.42	1.60
	Fig. 4(a) "1"	Matrix 1 : 2	56.4	15.1	28.5	1.89	0.77
	Fig. 4(a) "2"	Matrix Disorder	50.6	19.1	30.3	1.59	0.98

라 일어나는 상전이임을 확인하였다.

3-3. 마이크로파 유전특성

Table 2에는 열처리 조건에 따른 BMN의 마이크로파 유전특성을 소결 밀도 및 장거리 규칙도와[1] 함께 나타내었다. 먼저 밀도의 변화를 보면, 1350°C-4 h 소결 시편보다 1500°C-4 h나 1350°C-40 h 소결 시편의 밀도가 다소 감소하는 것을 볼 수 있다. BMN과 여러 면에서 비슷한 거동을 보이는 BMT의 경우에 소결 시간이 길어지면 $BaTa_2O_6$ 상의 생성과 더불어 소결밀도가 감소하는 것이 보고된 바 있다. 본 연구에서도 마찬가지로 장시간이나 고온 소결에 의하여 시편의 밀도가 소량이나마 낮아지는 것은 $BaNb_2O_6$와 같은 이차상의 생성에 의한 것으로 여겨진다.

$A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ 형의 복합 페로브스카이트 화합물에서의 고주파 유전 특성, 특히 품질계수에 영향을 미치는 요인으로서 소결밀도, 장거리 규칙도, 화학양론, 격자 결함 및 미세구조 등에 관한 다수의 연구가 수행된 바 있다.[2-8] Matsumoto 등은[6] BMT에서의 규칙화와 품질계수와의 관계를 조사하여 소결밀도와 장거리 규칙도가 클수록 높은 품질계수를 갖는다고 보고한 바 있으며, Sugiyama 등은[7] 입자 내의 규칙상의 도메인 크기가 품질계수에 큰 영향을 미친다고 하였다.

본 연구에서의 BMN의 마이크로파 유전특성은 Table 2에 나타난 바와 같이 열처리 조건에 따라서 유전율과 공진 주파수의 온도계수는 그다지 많은 변화를 보이지 않았으나, 품질계수는 크게 변화하였다. 즉 품질계수가 1350°C-4 h 소결 시편의 경우에 46000의 높은 값을 나타내었으나 1500°C-4 h나 1350°C-40 h 소결 시편에서는 크게 감소하였다. 특히 주목해야 할 것은 가장 높은 장거리규칙도를 가지는 1500°C-4 h 소결 시편에서 가장 낮은 품질계수가 얻어지고 있는 점이다. 이는 복합 페로브스카이트 화합물에서 일반적으로 장거리규칙도가 높을수록 품질계수가 높아지는 것과는 상반된 것으로, 그 시편에서는 장거리규칙도에 의한 품질계수 증가 효과보다도 훨씬 더 큰 감소 효과를 가지는 요인이 있다는 것을 의미한다. 그 요인으로서 1500°C-4 h 소결 시편에서 이차상 생성 및 국부적인 불규칙구조화가 일어나고, dislocation이 집중된 defective core 및 twinned domain이 발달하는 등 구조화학적 불균일화가 가장 현저하게 진행된 점을 들 수 있다. 즉, 1500°C-4 h 소결 시편에서는 규칙구조 domain 내의 규칙화 강화에 의해 장거리규칙도가 증가하지만 국부적인 구조화학적 불균일화에 의하여 품질계수가 크게 감소한 것으로 볼 수 있다. 이와 같은 관점에서 1350°C-40 h 소결 시편이 가장 높은 품질계수를 가지는 것은 구조화학적 균일성이 가장 높다는 것으로 설명될 수 있다.

따라서 본 실험에 있어서의 고온 및 장시간 열처리에 수반되는 품질계수의 감소는 $BaNb_2O_6$ 이차상의 생성 및 이에 따르는 기지상 내에서의 국부적 불규칙구조화와 domain 경계의 발달 등의 구조화학적 불균일성과 다양성의 증가에 의한 것으로 판단된다. 한편 이차상으로 추정되는 $BaNb_2O_6$의 경우 품질계수가 2900 정도로 아주 낮은 것으로 보고된 바 있다.[8]

4. 결 론

BMN 분말을 Columbite precursor 법으로 합성하고 이를 1350°C-4 h, 1350°C-40 h 및 1500°C-4 h의 조건으로 소결한 다음 양이온 규칙화, 이차상

Table 2. Microwave dielectric properties of BMN ceramics sintered with various sintering conditions. Sintered densities and long-range order parameters[1] are also included

Sintering condition	Dielectric constant	Quality factor (Qxf: GHz)	Temperature coefficient of resonant frequency (ppm/°C)	Sintered density (%)	Long-range order parameter
1350°C-4 h	31.2	46000	+18	96.9	0.82
1500°C-4 h	31.5	15300	+20	96.0	0.94
1350°C-40 h	31.0	28600	+18	96.0	0.67

생성, 상전이 및 마이크로파 유전특성에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 1350°C-4 h 소결 시편에서는 모든 입자들이 1 : 2 규칙 구조를 가졌으며, 이차상의 생성을 확인할 수 없었다.

3) 1500°C-4 h나 1350°C-40 h 소결시에는 입자들이 일반적으로 dislocation 등의 결함이 집중되어 있는 중심부와 domain의 크기가 큰 가장자리 부분으로 구분될 수 있는 "core-shell" 형태의 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 특히 입자의 중심부에는 1 : 2 규칙구조의 twinned domain이 많으며 가장자리에는 크기가 큰 1 : 2 규칙 구조나 불규칙 구조의 domain이 분포하는 양상을 나타냈다. 1 : 2 초격자 회절점의 강도는 입자의 중심부에서 강하고, 가장자리에서 약해지는 경향을 보였다.

4) 1500°C-4 h나 1350°C-40 h 소결시에 일부 입자들의 국부 영역에서 불규칙 상전이가 일어나는데, 불규칙 구조를 갖는 영역은 Nb/Mg의 비율이 1.8 이하인 Mg 과잉 영역으로 밝혀졌다.

5) 1500°C-4 h나 1350°C-40 h 소결시에는 BMN 기지상 입계의 삼중점에 $BaNb_2O_6$로 추정되는 이차상이 생성되었다. 이러한 이차상의 생성이 인접한 기지상의 화학양론을 변화시켜 BMN의 양이온 규칙구조의 변화를 일으키는 것으로 밝혀졌다.

6) 소결 조건에 따라 유전율과 공진주파수 온도계수는 크게 변화하지 않았으나, 품질계수는 크게 변화하였다. 품질계수는 장거리 규칙도와는 특별한 관계가 없고, $BaNb_2O_6$ 이차상의 생성과 이에 따르는 기지상 내에서의 국부적 불규칙 구조화 및 twinned domain의 발달 등 구조화학적 불균일성 및 다양성 증가에 의하여 크게 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 특정연구개발사업의 지원에 의하여 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1) Kim, Y.-W., Park, J.-H., Kim, Y.-H. and Park, J.-G., *Kor. J. Crystallogr.*, **12**, 76 (2001).
2) Desu, S. B. and O'Bryan, H. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 546 (1985).
3) Tamura, H., Sagala, D. A. and Wakino, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 787 (1986).
4) Endo, K., Fujimoto, K. and Murakawa, K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C215 (1987).
5) Kawashima, S., Nishida, M., Ueda, I. and Ouchi, H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 421 (1983).
6) Matsumoto, H., Tamura, H. and Wakino, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2347 (1991).
7) Sugiyama, M, Inuzuka, T. and Kubo, H., pp. 153-166 in Ceramic Transactions, Vol. 15, Materials and Processes for Microelectronic Systems. Edited by Nair, K. M., Pohanka, R. and Buchanan, R. C., American Ceramic Society, Westerville, OH, USA (1990).
8) Kim, I.-T., Kim, Y.-H. and Chung, S. J., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 4096 (1995).
9) Hong, K. S., Kim, I.-T. and Kim, C.-D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 3218 (1996).
10) Hakki, B. W. and Coleman, P. D., *IRE Trans. Microwave Theory & Technol.*, **8**, 402 (1960).