

Pyrochlore상의 입자크기에 따른 PMN-Pyrochlore 2상 혼합체의 유전율 변화

허강일 · 김정주 · 조상희
경북대학교 무기재료공학과
(1993년 3월 12일 접수)

Variation of Dielectric Constant with Grain Size of Pyrochlore Phase in the PMN-Pyrochlore Diphasic Mixtures

Kang-Il Huh, Jeong-Joo Kim and Sang-Hee Cho

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University

(Received March 12, 1993)

요 약

PMN-Pyrochlore 2상 혼합체의 유전율 변화를 pyrochlore상의 입자크기를 변수로 조사하였다. Pyrochlore상의 입자크기는 하소 횟수 및 하소분체를 용액속에서 침강시키는 방법을 동시에 이용하여 제어하였다. 소결 시편내에서 pyrochlore상의 입자크기가 클 경우, 2상혼합체의 유전율은 pyrochlore상의 양이 증가함에 따라 완만한 감소를 보였으나, 입자크기가 작을 경우에는 급격한 감소거동을 나타내었다. 이는 pyrochlore상의 입자크기가 작을수록 큰 경우에 비해 상대적으로 적은 양의 pyrochlore상이 첨가되더라도 고유전상인 PMN 입자를 쉽게 둘러쌀 수 있기 때문으로 해석되었다.

ABSTRACT

Variation of dielectric constant in PMN-Pyrochlore diphasic mixtures were investigated with grain size of pyrochlore phase. Size of pyrochlore phase was controlled by the numbers of calcining and sedimentation method during powder processing. When grain size of pyrochlore phase is large in the sintered specimen, dielectric constant slowly decreased with increase of amount of pyrochlore phase. On the contrary, grain size of pyrochlore phase is small, dielectric constant drastically decreased. It was thought that small sized pyrochlore grains more easily surrounded high dielectric phase (perovskite PMN) than large ones with addition of pyrochlore phase.

1. 서 론

Perovskite 구조를 갖는 lead magnesium niobate($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [PMN])는 50년대말 Smolenskii 등¹⁾에 의해 처음 보고된 이후로 높은 유전율 및 유전율의 온도 안정성 때문에 대표적인 Pb계 강유전체로 고려되어 적층 콘덴서(multilayer capacitor), 전쇄 액츄에이터(electrostrictive actuators), 그리고 piezoelectric transducers 등으로 다양하게 응용되고 있다^{2,3)}. 하지만 PMN 제조공정중에서 MgO 성분의 반응성이 나빠 $Pb_{2.00 \pm 1.00}(Mg_{0.25+0.01}Nb_{1.75+0.10})O_{8.625 \pm 0.36}$ 의 조성범위를 갖는 유전율이 낮은

pyrochlore상이 쉽게 생성되어 유전율에 악영향을 주는 것으로 알려져 있다⁴⁻⁹⁾. 따라서 pyrochlore상의 생성 메커니즘 규명과 이를 바탕으로 단순히 pyrochlore상의 제거 및 이에 따른 유전특성의 향상에 연구의 초점을 두어 왔었다.

한편 J. Chen 등¹⁰⁾은 고순도 PMN계에서 Nb_2O_5 의 양을 조절하여 인위적으로 pyrochlore상의 양을 변화시켰을 경우 유전율은 pyrochlore상의 양이 증가함에 따라 완만한 감소를 보임을 보고한 바 있다. 반면에 순도가 약간 낮은 원료를 사용하였을 경우에서 미량의 pyrochlore상 생성에 있어서도 소결체의 유전율은 급격히 저하되는

현상을 관찰하였는데 이는 PMN계에서 pyrochlore상 생성시 부수적으로 생기기 되는 PbO-과잉의 액상 및 불순물 등에 의해 유발되는 액상 등이 고유전상인 perovskite PMN 입자를 둘러싸며 따라 유전흐름이 방해받기 때문으로 해석하였다³⁾. 이외에도 E. Goo 등¹⁰⁾도 perovskite형 PMN 입자를 PbO 액상이 둘러싼 미세구조를 간단한 그림으로 제안한 바 있다. 이와같은 연구보고들은 PMN계에서의 유전율을 이해하기 위해서는 단순히 pyrochlore상의 양 뿐만 아니라 조직내의 상대적 위치가 동시에 고려되어야 함을 암시하고 있다.

2상 혼합체에서 각입자간의 상대적 위치를 고려하여 Newnham 등¹¹⁾은 수학적 계산을 통해 10가지의 서로 다른 연결방법이 존재함을 보이고 각 경우 물성변화를 예측한 바 있는데 이중에서도 일반적인 소결체형 2상 혼합체에서는 3-0, 3-3, 그리고 0-3 형태의 연결방법이 대표적으로 존재할 수 있다. 즉 제 2상의 분률이 작은 경우 제 2상은 기지상에 고립된 형태인 3-0의 연결방법을 가지게 되며 제 2상의 양이 증가함에 따라 두 상이 상호 연결된 3-3 연결방법, 그리고 분산상과 기지상의 배열이 바뀌는 0-3 연결방법을 가지게 된다. 이 경우 연결방법이 변화하는 단계(3-0→3-3 혹은 3-3→0-3)에서 각각의 임계부피분률이 존재하게 되며 이점을 경계로 소결체의 물성 또한 급격한 변화를 하게 된다¹²⁾. 실제로 2상의 입자크기가 비슷한 구형입자인 경우 이론적인 계산을 통해 3-0에서 3-3의 연결방법으로 전이하는 임계부피분률이 약 0.16으로 알려져 있으나 실제 소결체내에서의 임계부피분률은 2상 입자의 크기나 이방성 등의 미세조직적 요인에 의해 0.01에서 0.6 사이에서 현상론적으로 변화하게 된다^{13,17)}.

결국 PMN계의 유전율을 이해하는데 실제 존재하기 위한 PMN 및 pyrochlore상의 입자크기 및 이방성 등의 미세조직적 특성에 대한 고찰이 필수적이라고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 PMN-pyrochlore 2상 혼합체의 pyrochlore상의 입자크기를 변화시킬 경우, pyrochlore상의 첨가량에 따라 임계부피분률 즉 유전율이 급격하게 바뀌는 점의 변화를 검토하였다.

2. 실험방법

출발원료는 시약급의 PbO, MgCO₃ 및 Nb₂O₅를 사용하였다. PbO는 品川化工株式會社 제품으로 순도는 99.5% 이상이며, MgCO₃는 KANTO CHEMICAL CO. INC. 제품으로 순도는 99.9% 이상, 그리고 Nb₂O₅는 三井金屬株式會社. 제품으로 순도는 99.5% 이상이다.

Perovskite형 PMN 제조를 위해서는 columbite 방법을 이용하였다. 먼저 columbite 제조를 위해 MgCO₃와 Nb₂O₅를 몰비가 1.05 : 1이 되도록 칭량하였는데 이 경우 과잉량의 MgO 성분은 하소공정시 pyrochlore상의 생성을 억제시키는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 칭량된 분체를 지르코니아 불을 사용하여 20시간 동안 아세톤에서 습식혼합 후 1000°C로 4시간 하소하여 columbite를 합성하였다. 합성한 columbite에 다시 PbO를 혼합하여 870°C에서 4시간 하소하여 perovskite형 PMN을 제조하였다.

한편 perovskite형 PMN 소결체내에서 관찰되는 pyrochlore상은 Pb_{2.001 0.10}(Mg_{0.25±0.01}Nb_{1.75±0.10})O_{6.625±0.36} 범위에 걸쳐 다양하게 존재하는 것으로 보고되고 있지만⁴⁻⁹⁾ 본 실험에서의 pyrochlore상 조성은 최근 Chen 등¹⁴⁾이 소결시편에서 직접 조성분석을 행하여 제안한 Pb₂(Mg_{0.25}Nb_{1.75})O_{6.625}로 하였다. Pyrochlore상 분체는 perovskite형 PMN 제조시 사용한 것과 동일한 시료를 아세톤을 용매로 습식으로 혼합한 다음 870°C에서 4시간 하소하여 합성하였다.

미세한 pyrochlore 분체를 얻기 위하여 지르코니아 불 및 폴리에틸렌병을 이용하여 아세톤을 매질로 90시간 습식분쇄하였다. 분쇄 슬러리는 Stokes의 침강법칙을 이용하여 입자를 분급하였는데, 용매로는 아세톤을 사용하였으며 장시간 유지시킨 뒤 가라앉지 않은 미세한 분말을 얻었다. 두번째로 굵은 크기의 pyrochlore상 입자를 얻기 위해 하소공정을 두번 거친 후 아세톤 용매속에서 위와같은 방법을 이용하여 가라앉은 분말입자를 분급하였다. 이로써 평균적으로 입자크기가 다른 두 가지 형태의 pyrochlore상을 제작할 수 있었으며 이들의 평균입도 및 분포는 SHIMADZU사의 원심입도분석기(SA-CP3)로 조사하였다.

제조된 단일상의 perovskite형 PMN 및 입자크기가 다른 각각의 pyrochlore상 분체를 서로 부피분률이 다르게 배합한 다음 4시간 아세톤을 용매로 습식으로 혼합 후 건조하였다. 각각의 혼합체에 결합제로 10 wt% PVA 수용액을 5 wt% 첨가한 다음 100 mesh 크기로 체조립하여 원료분체로 하였다. 먼저 조립분체들은 직경 10 mm 두께 5 mm의 원통형으로 가성형한 다음 120 MPa의 정수압으로 성형하였다. 성형체는 570°C에서 4시간 유지시켜 결합제를 소각하였고 소결은 1200°C에서 2시간 동안 행하였다. 소결도중 PbO 휘발을 억제하기 위해 시편을 백금판으로 둘러싼 다음 주위에 시편과 동일한 조성의 분체들을 분위기 분말로 배치하고 알루미늄도 가니로 밀폐하였다.

시편의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 밀도를

측정하였고, X-선 회절분석을 통해 소결 후 존재하는 pyrochlore상의 부피분율을 아래 (1)식을 이용하여 정하였다¹⁾.

$$\text{Vol\% of perovskite PMN} = \frac{I_{\text{perovskite}(110)}}{I_{\text{perovskite}(110)} + I_{\text{pyrochlore}(222)}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 I는 피이크의 강도를 하첨자들은 각각의 회절면을 의미한다. 미세조직을 관찰하기 위해 소결시편을 1000# SiC 연마지로 연마 후 이를 다시 2µm 다이아몬드 분말로써 최종 연마하였다. 연마된 시편은 5% HCl 100 ml에 수 방울의 플루오르화 수소를 첨가한 부식 용액 속에서 시편에 따라 1분에서 5분까지 부식시킨 후 부식면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 입자크

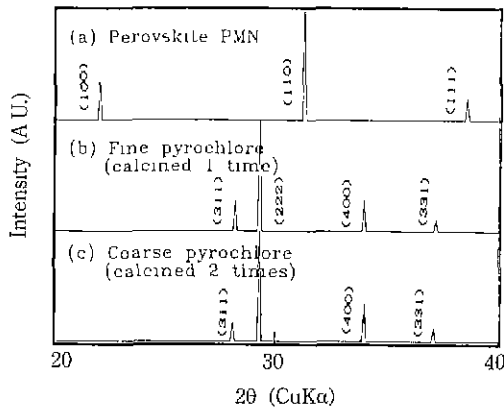


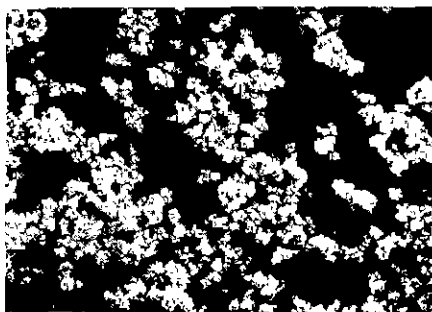
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) perovskite PMN powder (b) pyrochlore powder calcined one time and (c) two times.

기는 사진상에서 단선분석방법으로 측정하였는데, 총입자갯수가 400개 이상이 되도록 하였고 그 평균 단선길이에 1.5를 곱해 평균입자크기로 하였다¹⁰⁾. 유전율은 각각의 시편에 은전극을 600°C에서 10분간 소부한 후 Impedance gain phase analyzer(HP4194A)를 사용하여 1 kHz의 주파수대에서 -150°C에서 150°C의 온도범위에서 각각 측정하여 각 시편의 큐리 최대치를 유전상수로 하였다.

3. 결과 및 토의

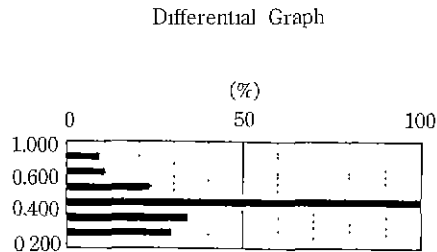
Fig. 1의 (a)는 columbite 공정으로 제조된 순수한 perovskite형 PMN 하소분체, (b)는 한번 하소한 다음 침강법으로 분리한 미세한 pyrochlore 분체 그리고 (c)는 두번 하소한 후 역시 침강법으로 분급한 굵은 pyrochlore 분체의 X-선 회절 결과를 나타낸 것이다. Perovskite형 PMN 및 각각의 pyrochlore 분체들에서 제 2상의 회절 피이크가 관찰되지 않는 단일상으로 나타났다.

Fig. 2의 (a)는 제조된 perovskite형 PMN 하소분체의 SEM 사진이며 (b)는 입도분석결과를 각각 나타낸 것이다. 이들 분체는 하소 후 4시간 동안 볼밀링을 시킨 후 구한 것으로 이는 perovskite형 PMN과 pyrochlore상의 혼합시 4시간 동안 혼합과정을 거치는 바 이와 동일한 조건에서의 분체특성을 고려하고자 함이다. Perovskite형 PMN 분체는 Fig. 2(a) 사진에서 나타난 바와 같이 전반적으로 응집체의 크기가 작으며 비교적 잘 분산된 상태를 보여준다. 입도분석 결과는 (b)에서 나타난 바와 같이 가우시안분포를 갖고 있으며 perovskite형 PMN의 평균입자 반경은 0.4 µm으로 측정되었다.



5 µm

(a)



Mean Diam. 0.41 µm

(b)

Fig. 2. (a) SEM micrographs and (b) particle size distribution of a calcined perovskite PMN powder.

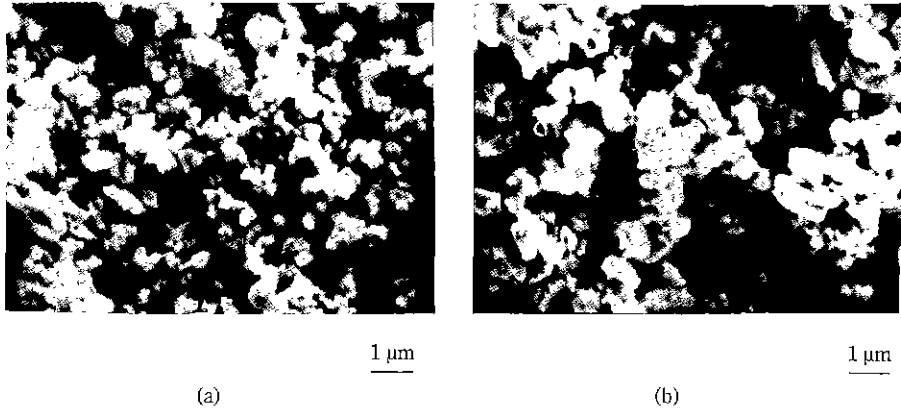


Fig. 3. SEM micrographs of a pyrochlore powder calcined (a) one time and (b) two times.

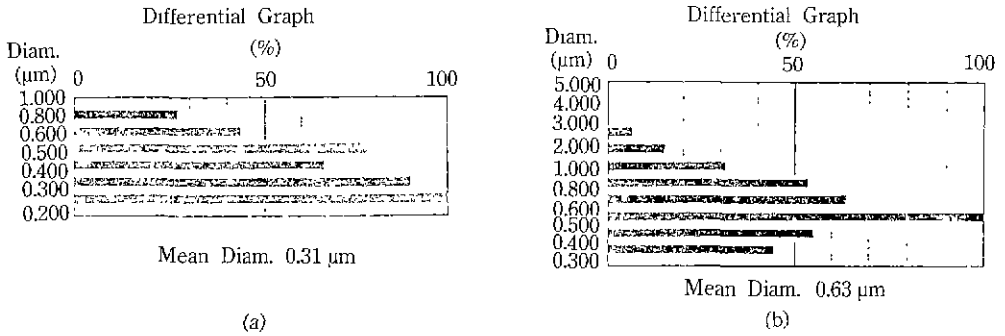


Fig. 4. Particle size distributions of a pyrochlore powder calcined (a) one time and (b) two times.

Fig. 3의 (a)에는 한번 하소를 행한 후 침강법으로 미세한 분말만 취한 경우, (b)에는 두번 하소한 다음 역시 침강법을 이용하여 굵은 분말만 택했을 경우, 각각의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 또한 Fig. 4에는 동일한 분체의 회전식 입도분석기로 분석한 후의 입도 분포와 평균 입경을 동시에 나타내었는데 한번 하소한 분체의 경우는 평균 입경이 0.31 μm 이었고 두번 하소한 분체는 0.63 μm 을 나타내어 하소 및 침강에 의한 입도 분급으로 평균 입경에 있어서 2배 정도의 차이를 낼 수 있었다. 한편 이들에 있어서는 두번 하소한 분말의 경우가우시안 분포 형태를 나타내는데 반하여 한번 하소한 분말은 이와는 상이하였는데 이는 입도분석기 특성상 0.2 μm 이하의 분체를 감지할 수 없었기 때문으로 믿어지며 이들이 검출되면 이들 양자간에는 큰 차이가 없을 것으로 추정된다.

Fig. 5에는 위에서 취급한 동일한 분체들의 저배율 주사현미경 사진을 나타내었다. 한번 하소하여 미세한 입경을 나타내는 Pyrochlore상의 경우는 평균적으로 20

micron의 큰 응집체를 형성한 반면에, 두번 하소하여 조대한 입경을 나타낸 경우에는 상대적으로 잘 분산된 상태로 나타났다. 이는 미세한 입자일수록 건조하는 과정에서 쉽게 응집이 일어나기 때문으로 추정하였다¹⁹⁾. 이후부터는 분체를 편이상 한번 하소와 두번 하소를 거친 pyrochlore상을 각각 응집체와 분산된 상태의 pyrochlore로 칭하였다.

Fig. 6은 응집체와 분산된 pyrochlore상을 섞은 2상 혼합체의 소결 전과 소결 후의 pyrochlore상의 양의 변화를 나타낸 것이다. 소결 전 동일한 양의 pyrochlore가 첨가된 경우에도 소결 후에는 분산된 상태가 응집된 경우보다 전반적으로 pyrochlore 분율이 약간씩 많게 나타났는데 이는 두번 하소과정을 거치는 도중 유발된 PbO 손실에 의해 소결도중 일부의 perovskite PMN이 pyrochlore상으로 변화하였기 때문으로 추정되고 있다²⁰⁾. 그러나 전반적으로 소결 전의 양과 비슷하게 소결 후의 pyrochlore상의 양이 선형적으로 비례하고 있음을 알 수 있다.

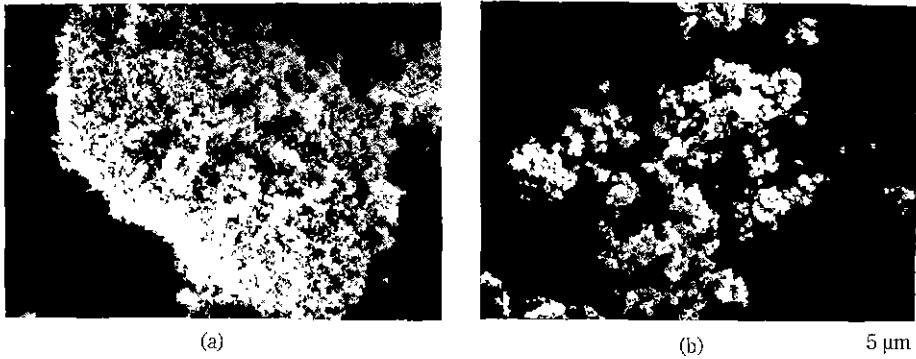


Fig. 5. SEM micrographs of a pyrochlore powder calcined (a) one time and (b) two times (low magnification).

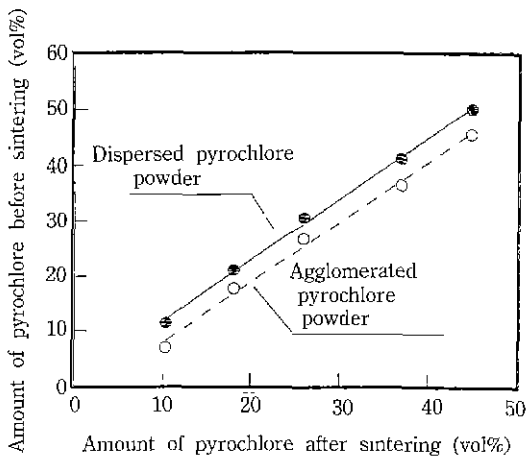


Fig. 6. Comparison with amount of pyrochlore phase before and after sintering in the PMN-pyrochlore diphasic mixtures. Dispersed and agglomerated pyrochlore powder were obtained by two times and one time calcining process, respectively.

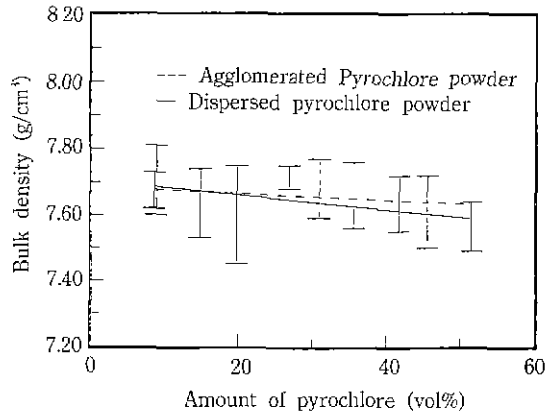


Fig. 7. Bulk density of the sintered specimen with volume fraction (V_{pyro}) of pyrochlore phase.

Fig. 7은 pyrochlore상의 부피분율에 대한 2가지 형태의 2상 혼합소결체의 부피밀도이며 이 경우 밀도변화는 최소자승법으로 도사하였다. 두 경우의 밀도는 첨가된 pyrochlore 상태에 따라 커다란 차이를 보이지 않았으며 2가지 경우 모두 pyrochlore량의 증가에 따라 선형적으로 완만한 감소를 보이고 있는데 이는 저밀도 pyrochlore량의 증가 때문으로 여겨진다⁴⁾. 이를 상대밀도로 환산할 경우 평균적으로 95% 이상의 소결밀도를 보여 pyrochlore상의 양에 관계없이 5% 정도의 기공률을 함유하고 있는 것으로 나타난다.

Fig. 8은 응집체와 분산된 pyrochlore상을 각각 섞은

후 소결한 2상 혼합체의 미세조직 사진으로 X-ray 회절 분석으로 확인한 pyrochlore상의 부피분율은 각각 27%와 31%였다. 사진상에서 상대적으로 내부식성이 강한 pyrochlore상은 perovskite형 PMN 기지상내에서 돌출된 입자를 나타내고 있다. Fig. 8(a)에서처럼 pyrochlore상 분체를 응집체상태로 첨가한 경우 $20.0 \pm 5.0 \mu\text{m}$ 크기의 판면체 형태의 pyrochlore상이 고립된 상으로 존재하고 있다. 이는 perovskite형 PMN과 pyrochlore상의 혼합시 Fig. 5(a)에 나타낸 바와 같이 pyrochlore상이 응집된 형태로 존재하다가 소결시에 인근 입자들끼리 우선적으로 소결되어 커다란 크기의 pyrochlore상 입자를 이루는 것으로 추정된다. 반면에 Fig. 8(b)는 분산된 상을 섞은 경우 pyrochlore상의 입자크기 $3.2 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 으로 perovskite형 PMN 입자크기 $2.7 \pm 0.7 \mu\text{m}$ 와 비슷한 크기를 나타내었다. 특히 Fig. 8(a)에 나타낸 바와 같이 pyrochlore

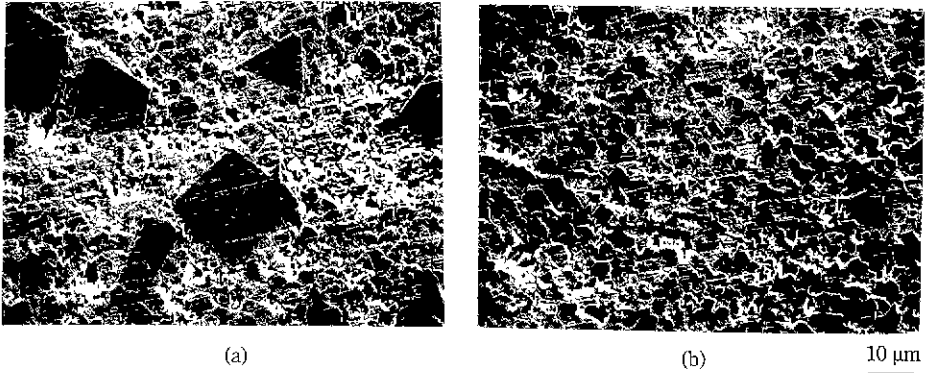


Fig. 8. Microstructures of the diphasic sintered PMN-pyrochlore specimen using (a) agglomerated and (b) dispersed pyrochlore powder.

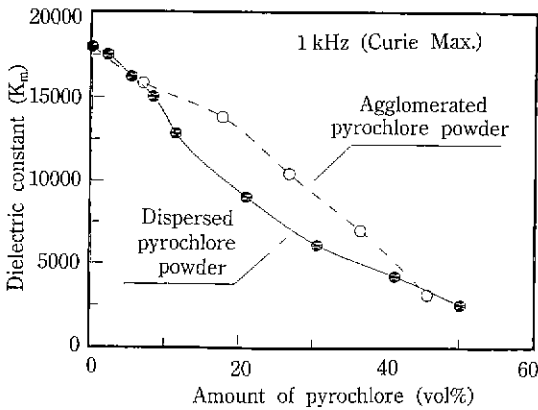


Fig. 9. Dielectric constant of sintered PMN-pyrochlore specimens as a function of volume fraction (V_{pyro}) of pyrochlore phase.

분체를 응집체 상태로 첨가했을 때는 커다란 pyrochlore상이 고립된 형태(3-0 connectivity)로 분산되어 존재하고 있는 반면 하소 입자가 분산된 경우의 2상 혼합체에서는 작은 입자의 pyrochlore상이 상호연결된 형태(3-3 connectivity)를 유지하고 있다

Fig. 9은 2가지 형태의 2상 혼합소결체에서 pyrochlore상의 양이 늘어남에 대한 유전율의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 언급한 바와 같이 기공률은 전 조성에 걸쳐 5% 정도로 동일하기 때문에 기공영향을 배제할 수 있었다. 응집된 경우는 유전율이 pyrochlore의 분률이 20% 이상까지 완만한 변화를 보이며 감소하는데 반해 분산된 경우 5%부터 급격한 감소를 보인다.

Fig. 10은 조직내에서 두상의 입자크기비(R_{PEROV}/R_{PYRO})가 변화할때의 두상 상호간의 연결방법의 connectivity의

변화과정을 도식적으로 나타낸 것이다¹⁷. Perovskite PMN 기지상이 적은 양의 pyrochlore상이 혼합되어 있을 경우는 이들 pyrochlore상들은 PMN 입자들의 입체에 Fig. 8(a), (c)에 나타난 바와 같이 고립된 형태(3-0 connectivity)로 존재하게 되지만 pyrochlore상의 부피분율이 증가함에 따라 Fig. 8(b), (d)에 나타난 것과 같이 PMN 및 pyrochlore상들이 서로 연결된 상태(3-3 connectivity)로 변화된다.

만약 더 이상의 첨가가 이루어지면 오히려 pyrochlore상이 기지가 되고 PMN상이 고립된 상태(0-3 connectivity)로 변화하게 될 것이다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 perovskite상의 입자크기를 고정시키고 제 2상 즉 pyrochlore상의 입자크기를 변화시켰을 때의 제 2상 첨가량에 따른 연결방법 변화시점을 고찰해 보면 PMN-pyrochlore 2상 혼합체에서 pyrochlore상의 입자크기가 perovskite형 PMN의 입자크기에 비해 클 경우 즉 입자크기비(P_{perov}/R_{pyro})가 큰 경우 연결방법의 전이를 일으키기 위해선 많은 양의 pyrochlore상이 필요하다. 반대로 pyrochlore상의 입자크기가 perovskite형 PMN의 입자크기와 비슷한 경우 상대적으로 적은 부피분율에서도 쉽게 전이를 일으킬 수 있다는 것을 알 수 있다. 왜냐하면 pyrochlore의 입자크기가 미세할수록 동일한 부피분율이라 할지라도 PMN 입자들의 체면에 존재할 확률이 크기 때문이다. 한편 A. Malliaris 등¹⁵⁾은 폴리비닐클로라이드와 니켈이나 구리의 입자크기비인 $R_{POLYMER}/R_{METAL}$ 가 약 30(Fig. 1(c)와 (d)) 정도로 혼합되었을 때 입체부피분율이 거의 6% 정도로 감소됨을 보인 바 있다. 이외에도 F. Carmona 등¹³⁾은 흑연분말에 파이버를 혼합하였을 때 파이버의 길이/파이버 반경이 커질수록 적은 양의 파이버가 혼합되더라도 연결방법이 바뀌는 것을 지적하였는

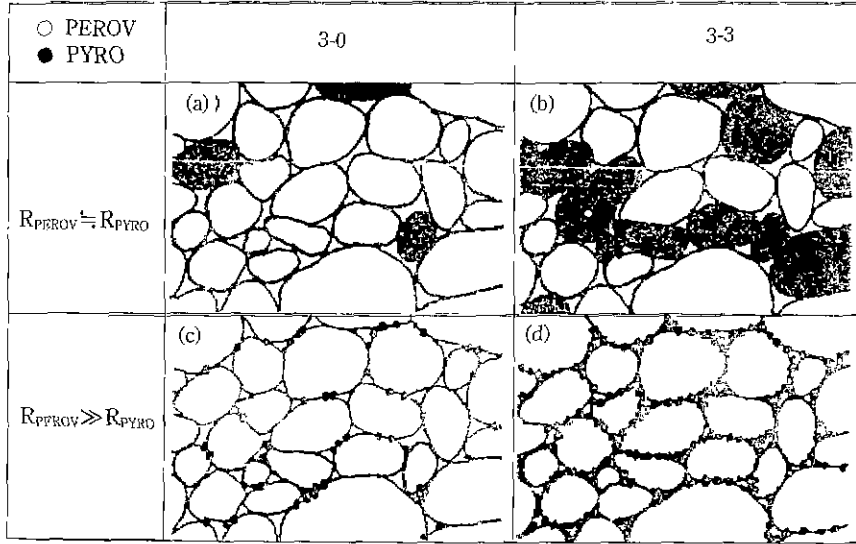


Fig. 10. Schematic diagrams of microstructure of diphasic system with particle size ratio R_{PEROV}/R_{PYRO} and volume fraction of dispersed phase (V)¹⁷⁾.

네 이도 위와 동일한 개념으로 추정된다.

즉 시편속에 동일한 pyrochlore의 부피분율이 존재한다고 하더라도 pyrochlore상의 입자크기가 미세할수록 이들 저유전상들이 고유전상인 perovskite PMN 입자를 쉽게 둘러쌀 수 있기 때문에 상대적으로 유전률은 입자크기를 경우보다 낮게 되며 pyrochlore량의 증가에 따라 급격히 저하되게 된다. 단순히 제 2상 pyrochlore의 부피분율 뿐만 아니라 각상의 입자크기비가 매우 중요한 요소가 됨을 알 수 있다. 특히 동일한 연결방법을 가질 때에는 재료의 물성은 점진적으로 변화하지만 연결방법이 바뀔 때는 물성도 아울러 급격한 변화를 하게 됨을 고려할 때 연결방법이 변화하는 제 2상 부피분율이 중요한 의미를 갖는다.

4. 결 론

한편 하소한 pyrochlore상은 두번 하소한 것에 비해 1차 입자의 크기는 작았지만 제조공정중 쉽게 응집체를 이루기 때문에 소결 후에는 응집체간의 우선적인 소결로 오히려 커다란 입자를 형성하였다. 특히 소결체내에서 pyrochlore상의 입자크기가 perovskite PMN상보다 클 경우에는 pyrochlore 입자가 PMN 입자로 둘러쌓기가 상대적으로 어려워 상당량의 pyrochlore상이 첨가될 때까지 시편의 유전율의 변화는 완만하였다. 이와는 반대로 pyrochlore상의 입자크기가 미세할 때는 적은 양의 pyro-

chlore상의 첨가에도 PMN 입자로 쉽게 둘러싸고 이에 따라 유전효율을 방해하게 되어 유전율의 저하가 심하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산하 재료계면공학연구센터의 지원으로 이루어진 것으로 관계제위 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. G.A. Smolenski and A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds," *Sov Phys Solid State*, **1**, 1429-1437 (1959).
2. Thomas R ShROUT and Arvind Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 704-711 (1987).
3. Martine Lejeune and J.P. Boilot, "Optimization of Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(4), 679-682 (1895).
4. Jie Chen and M.P. Harmer, "Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate-Pyrochlore Diphasic Mixtures," *J Am. Ceram Soc.*, **73**(1), 68-73 (1990).
5. T.R. ShROUT and S.L Swartz, "Dielectric Properties of Pyrochlore Lead Magnesium Niobates," *Mater. Res.*

- Bull.*, **18**, 663-667 (1983).
6. O. Bouquin and M. Lejeune, "Formation of the Perovskite Phase in the $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ System," *J Am Ceram Soc.*, **74**(5), 1152-1156 (1991).
 7. J.P. Guha and H.U. Anderson, "Preparation of Perovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Using $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ and MgO ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(11), c-287-88 (1986).
 8. Jie Chen, A. Gordon, H.M Chan and M.P. Harmer, "Effect of Powder Purity and Second Phases on the Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am Ceram Soc.*, **69**(12), C-303-305 (1986).
 9. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobates," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
 10. E. Goo, T. Yamamoto and K. Okazaki, "Microstructure of Lead-Magnesium-Niobate Ceramics," *J Am Ceram Soc.*, **69**(8), c-188-90 (1986).
 11. R.E. Newnham, D.P. Skinner and L.E. Cross, "Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites," *Mater. Res Bull.*, **13**, 525-536 (1978).
 12. D.A Payne and L.E. Cross, "Microstructure-Property Relations for Dielectric Ceramics: I. Mixing of Isotropic Homogeneous Linear Dielectrics," pp. 584-597 in *Ceramic Microstructure 76*. Ed. by R.M. Fulrath and J.A. Pask. Westview Press, Boulder, Co., 1977.
 13. D.S. McLachlan, M. Blaszkiewics and R.E. Newnham, "Electrical Resistivity of Composites," *J Am. Ceram. Soc.*, **73**(8), 2187-2203 (1990).
 14. R. Zallen. *The Physics of Amorphous Solids*; Ch. 4. Wiley, New York, 1983.
 15. A. Malliaris and D.T. Turner, "Influence of particle Size on the Electrical Resistivity of Compacted Mixtures of Polymeric and metallic Powders," *J. Appl. Phys.*, **42**, 614-618 (1971).
 16. R.P. Kusy, "Influence of Particle Size Ratio on the Continuity of Aggregates," *J. Appl Phys*, **46**(12), 5301-5305 (1977).
 17. F. Carmona, F. Barreau, P. Delhaes and R. Conet, "Experimental Model for Studying the Effect of Anisotropy and Percolation Conduction," *J. Phys Lett.*, **41**, L531-L534 (1980).
 18. R.L. Fullman, "Measurement of Particle Size in Opaque Bodies," *Trans Metall. Soc. AIME*, **3**, 447-452 (1953).
 19. J.S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*; ch. 7. Wiley, New York 1988.