

## Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용융염에 의한 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>의 합성

윤기현 · 조용수 · 남윤우 · 강동현\*

연세대학교 세라믹공학과

\*수원대학교 전자재료공학과

(1993년 5월 3일 접수)

### Synthesis of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> by Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Molten Salts

Ki Hyun Yoon, Yong Soo Cho, Yun Woo Nam and Dong Heon Kang\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

\*Dept. of Electronic Materials Engineering, University of Suwon

(Received May 3, 1993)

#### 요 약

Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용융염을 이용하여 합성한 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(PMN)상의 형성 및 안정성에 대하여 연구하였다. 또한 합성 온도, 시간, 염의 양 및 과량의 PbO 첨가 등의 변수를 변화하여 PMN의 분체 특성을 연구하였다. Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>염의 몰비의 변화도 염의 공융점이 변화함에 따라 생성된 PMN상에 영향을 주었으나 분체특성에는 영향을 주지 못했다. 합성된 PMN 입자는 큰 입자와 submicron 입자로 구성된 bimodal 분포를 갖는 각이 진 입자형태를 가졌다. 입자의 크기는 합성 온도보다는 유지시간 및 염의 양 증가에 따라 크게 증가하였다. 과량의 PbO를 첨가함에 따라 submicron 입자가 사라지고 등근 형태의 분체 특성을 나타내었다. 이러한 결과들을 X선 분석 및 주사전자현미경 그리고 열분석 등으로 고찰하였다.

#### ABSTRACT

Stability and formation of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PMN) phase synthesized in Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molten salts have been investigated. And powder characteristics of PMN have been studied with a variation of processing parameters such as temperature, time, amount of the salts, and excess PbO. More ratio of Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> influences the percentage of perovskite phase due to the difference of the eutectic point of the salts, but does not influence the powder characteristics. The shape of PMN particles shows faceted morphology with bimodal distribution consisting with large and submicron parts. Particle size of PMN increased greatly with increasing soaking time or amount of salts rather than temperature. The addition of excess PbO resulted in round PMN crystallites without submicron particles. These results are discussed by XRD, SEM and thermal analyses.

#### 1. 서 론

용융염 합성법은 낮은 용점을 갖는 단일 및 혼합상의 염을 이용하여 고상반응법에 비해 낮은 온도에서 상을 합성하는 방법으로서 공정이 간단하고 비용이 적게 드는 장점을 갖고 있다. 또한 분체의 분산성 증진 및 용융염의 종류에 따른 이방성 부여 등의 효과로 인해 여러 ferrite계<sup>1,2)</sup> 및 이방성 물질인 PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>3)</sup>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>에<sup>4)</sup> 대해 많은 연구가 진행되고 있다.

용융염 합성법에 의한 Pb계 화합물에 대한 연구는

Arendt 등이<sup>5)</sup> PZT 합성에 처음으로 사용된 이래로 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub><sup>6,7)</sup>, Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub><sup>8)</sup>, Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub><sup>9,10)</sup> 등 강유전체에서도 그 연구가 활발히 진행되고 있다.

용융염 합성법에서 염을 선택하는데 있어서는 다음 3가지 조건이 맞아야 한다<sup>1)</sup>. 즉, 염이 반응물이나 생성물과의 부반응(side reaction)이 없어야 하고 염의 녹는 점이 주상의 합성온도에 적당하여 상 합성을 효과적으로 촉진하며 또한 염의 용해도가 충분히 커서 간단한 수 세과정으로 제거되어야 한다는 것이다.

대개 용점을 낮추기 위해 단일상의 염보다는 혼합상의 염을 사용하게 되는데 흔히 쓰이는 염으로는  $0.5\text{NaCl}\cdot 0.5\text{KCl}$ , 그리고  $0.8\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 0.2\text{K}_2\text{SO}_4$ , 그리고  $0.635\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 0.365\text{Na}_2\text{SO}_4$  등이 있으며 각각의 용점은 약  $650^\circ\text{C}$ ,  $845^\circ\text{C}$ ,  $594^\circ\text{C}$  이다. Ferrite계에서는 sulfate염이 chloride염보다 분체 특성 조절에 효과가 더 큼을 밝힌 바 있다<sup>6)</sup>.

용융염 합성법은 원하는 화합물의 형성반응 및 형성된 분체의 특성으로 나누어 고찰할 수 있다. 먼저 형성반응에서는 용융염내에서의 주상반응의 안정성과 반응경로등을 고려해야 하며 혼합상의 염인 경우는 염들간의 물비의 변화에 따른 영향도 고찰해야 한다. 분체의 특성을 좌우하는 요인들로는 합성온도, 유지시간, 염의 출발물질에 대한 상대적 양 및 염의 종류, 출발물질의 초기입자크기, 그리고 Pb계의 경우 과량의 PbO 첨가 등을 들 수 있다. 특히 염의 종류에 대한 효과는 Yoon 등이 chloride와 sulfate염의 비교에서 보여준 바와 같이 염의 음이온 크기, 사용된 출발물질, 염에 대한 산화물의 용해도 그리고 염의 용점을 고려해야 한다<sup>7)</sup>.

본 연구에서는  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 간의 상평형도를 근거로 택한 용점이 약  $594^\circ\text{C}$ 로 낮은  $0.635\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 0.365\text{Na}_2\text{SO}_4$ 염 및 용점이 약  $800^\circ\text{C}$ 인  $0.14\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 0.86\text{Na}_2\text{SO}_4$  조성의 염을 사용하여 PMN 형성 반응 및 분체의 특성에 미치는 합성온도, 유지시간, 염의 양 및 염간의 비의 효과 그리고 과량의 PbO 첨가의 영향을 고찰해 보기로 하였다.

## 2. 실험방법

PbO, MgO,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 조성에 맞게  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 평량하여  $\text{ZrO}_2$  볼로서 에탄올을 매체로 하여 24시간 혼합 및 분쇄한 후 건조하였다. 이때 두 sulfate염의 상평형도를 근거로 하여 용점이  $594^\circ\text{C}$ 인  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 비가 0.635/0.365인 조성과 용점이 약  $800^\circ\text{C}$ 인 0.14/0.86 조성을 선택하였다. 15 mol% 과량의 PbO 첨가시에도 하소후에 과량분을 넣지 않고 처음 평량할 때와 같이 첨가하였다. 염의 양은 PMN 중량대 염의 중량비인 W로 나타내었으며  $W=0.5$ 에서  $W=3.0$ 까지 변화하였다. 건조한 혼합물을 알루미늄 도가니에서  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  승온속도로  $750^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  까지 하소하였다. 용융염을 제거하기 위해 가열한 이온교환수를 사용하여 수세하였으며 질산바륨수용액을 사용하여  $\text{SO}_4^{2-}$  이온이 검출되지 않을 때까지 반복한 후 건조하였다.

하소한 분말의 존재상은 X선 회절기(290612A, Rigaku)을 이용하였으며 perovskite상의 상대량을 계산하였다<sup>11)</sup>.

시차열분석 및 열중량분석으로 PMN 반응을 확인하고 레이저 입도분석기(Mastersizer, Malvern)로 평균 입경, 입도 분포 곡선 및 누적분율을 구하였다. 또한 주사전자현미경(DS-130, Akashi)으로 분체 특성을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. PMN의 형성 반응

Fig. 1은  $0.635\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 0.365\text{Na}_2\text{SO}_4$ 에서의 PMN 형성반응에 대한 DTA/TGA 곡선이다. 1번 흡열피크는 사용한  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 결정수인  $\text{H}_2\text{O}$ 가 제거됨으로서 생긴 피크로 TG 곡선에서의 중량 감소를 관찰할 수 있다. 2번 ( $270^\circ\text{C}$  부근)과 3번( $355^\circ\text{C}$  부근) 피크는 불 밀링시 에탄올에 의해 생성된 탄산염 수화물( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ )의 분해 및 PbO의 polymeric 변화에 기인한 것이다<sup>12)</sup>. Inada 등의 보고에 의하면 4번과 5번 피크는 각각 pyrochlore상의 형성에 의한 발열 피크와 perovskite상의 형성에 의한 흡열피크에 해당한다<sup>13)</sup>.  $475^\circ\text{C}$ ,  $515^\circ\text{C}$  그리고  $594^\circ\text{C}$ 에서의 3가지 피크는 Li sulfate와 Na sulfate간의 반응으로 여겨지며  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  상평형도의 상 경계선과 잘 일치함을 알 수 있었다. 이로서 위의 세 피크는 염간의 상변화에 기인한 피크들임을 알 수 있다. 공융점인  $594^\circ\text{C}$ 에서의 피크는  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 염의 액상으로의 전이에 기인한 것이다. 위의 결과로부터 PMN상의 형성이 sulfate염간의 반응에 대해 안정함을 알 수 있다.

Fig. 2는 각 하소온도에서 5분간 유지한 후 급냉하여 분석한 perovskite상의 분율을 나타내고 있다. 염간의 비의 효과를 알아보기 위해  $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 비가 0.635/0.365인 조성 뿐 아니라 0.14/0.86 조성도 함께 연구하

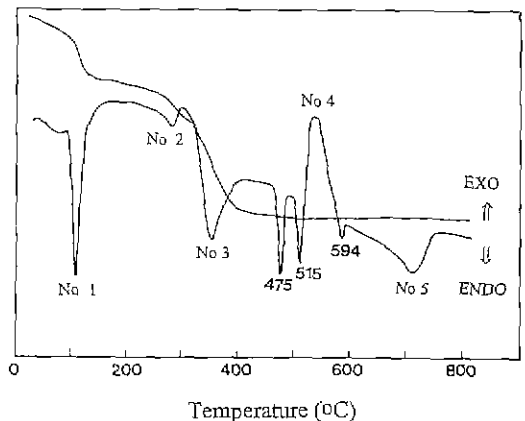


Fig. 1. DTA and TGA curves for  $0.635\text{Li}_2\text{SO}_4/0.365\text{Na}_2\text{SO}_4$ -PMN system.

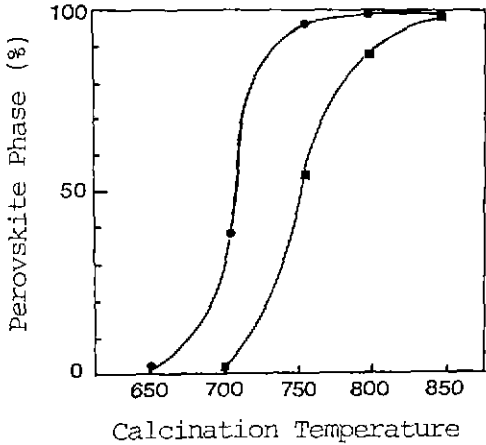


Fig. 2. Percentage of perovskite phase vs. calcination temperature for powders synthesized for 5 mm,  $W=0.5$  (●:  $0.635\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-}0.365\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ■:  $0.14\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-}0.86\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

였다. 0.635/0.365 조성의 경우 700°C 에서부터 급격히 상합성이 일어나며 750°C 에서는 97%의 매우 높은 perovskite상 함성율을 나타내었다. 이는 앞서의 열분석의 결과에서와 같이 594°C 의 저온에서 염이 용융됨에 따라 PMN상의 형성이 촉진되었기 때문이다. 고상반응법의 경우 850°C 에서 4시간 동안 하소한 경우 약 80%의 상합성율을 나타내었다<sup>6)</sup>. 용융염합성법이 합성온도의 저하뿐 아니라 유지시간도 크게 줄일 수 있음을 알 수 있다. 0.14/0.86 조성의 경우는 750°C 에서 perovskite상 합성이 일어나며 850°C 에서 98%의 상합성율을 나타내었다. 이는 염간의 비의 변화에 따라 염의 용점이 약 800°C 로 높아졌기 때문인 것으로 여겨진다.

PMN상 형성시 중간상으로 존재하는 pyrochlore상을 각 하소온도에 따라 분석한 결과 Yoon 등<sup>6)</sup>이 KCl염을 이용한 용융염합성법에서 PMN을 합성한 결과와 같이 PMN상 형성시 중간상으로 존재하는 pyrochlore상을 각 하소온도에 따라 분석한 결과 주로  $\text{P}_3\text{N}(\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_9)$ 의 pyrochlore상이 MgO와 잔존하는 PbO와 반응하여 점차 PMN상을 형성함을 알 수 있었으며 Lejeune 등<sup>11)</sup>이 PMN 합성반응에서 보고하였듯이 750°C 이상의 온도에서는  $\text{P}_3\text{N}_2(\text{Pb}_3\text{Nb}_1\text{O}_{13})$ 의 pyrochlore상만이 존재하였다.

### 3.2 PMN의 분체 특성

Fig. 3은  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 비가 0.635/0.365 조성의 경우 각각 800°C 와 900°C 에서  $W=0.5$ 시 2시간 동안 하소한 분체의 SEM 사진이다. 온도의 증가에 따른 약

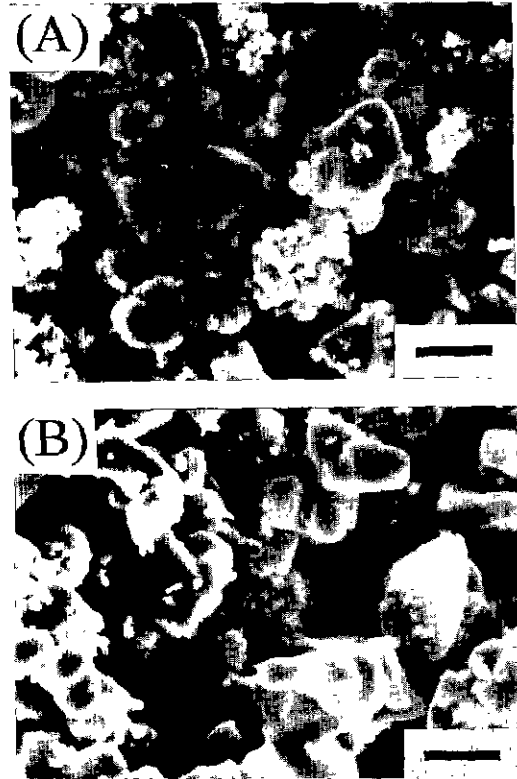


Fig. 3. SEM photographs of PMN powders synthesized at (A) 800°C and (B) 900°C for 2 hr in  $0.635\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-}0.365\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $W=0.5$ . (bar=2  $\mu\text{m}$ )

간의 입자크기의 증가를 관찰할 수 있었으나 형태의 변화는 관찰할 수 없었다. 반면 Fig. 4에서 유지시간이 5분에서 4시간으로 증가함에 따라 입자의 크기가 급격히 커졌음을 알 수 있었다. 이는 온도보다 유지시간이 입자의 크기를 변화시키는데 더 효과적인 변수임을 알 수 있다. 그러나 1시간(Fig. 4(B)) 이상부터 4시간(Fig. 4(C))까지의 유지시간변화에서는 입자크기의 큰 변화를 관찰할 수 없었는데 이로써 용융염내에서 perovskite상이 급격히 형성될 뿐 아니라 입자성장도 단시간내에 진행됨을 알 수 있다.

염의 양의 증가에 따른 분체 특성의 변화를 알아보기 위해 Fig. 5에서 보는 바와 같이 0.635/0.365 조성시 750°C 에서 2시간 동안 하소한 경우 염의 양을  $W=0.5$ 에서  $W=3.0$ 으로 변화하였다. 입도 분포곡선으로부터 염의 양 차이에도 불구하고 PMN 분체는 bimodal 형태의 분포를 하고 있음을 알 수 있다. 반면에 염의 양의 증가와 함께 평균 입자크기는 1.53  $\mu\text{m}$ 에서 3.03  $\mu\text{m}$ 로 커졌다. 이는

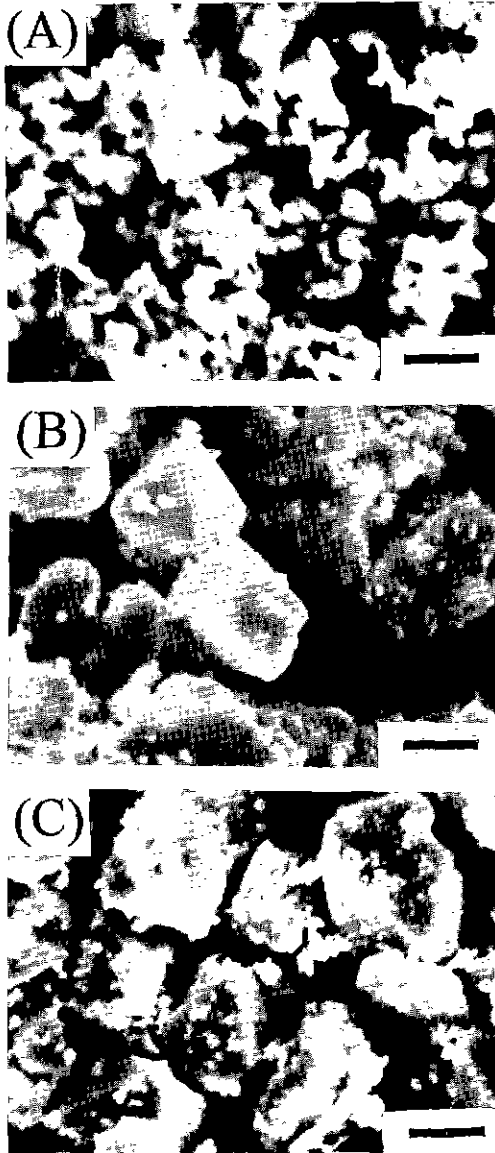


Fig. 4. SEM photographs of PMN powders synthesized at 750°C for (A) 5 min and (B) 1 hr and (C) 4 hr in  $0.635\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-}0.365\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $W=0.5$ . (bar = 2  $\mu\text{m}$ )

염의 양의 증가에 따른 PMN상 형성의 촉진 및 성장하고 있는 입자들의 분리현상에 따른 성장공간의 증대에 기인한 것이다<sup>15,16)</sup>. 이러한 입도 분포 특성은 Fig. 3와 Fig. 4의 SEM 사진에서도 큰 입자와 submicron의 미세한 입자들이 존재하는 것으로 확인할 수 있었다. Fig. 5(A)의 분체의 경우 XRD상으로 98%의 perovskite상을 나타내었으므로 submicron 입자의 채적분율을 고려할 때 이

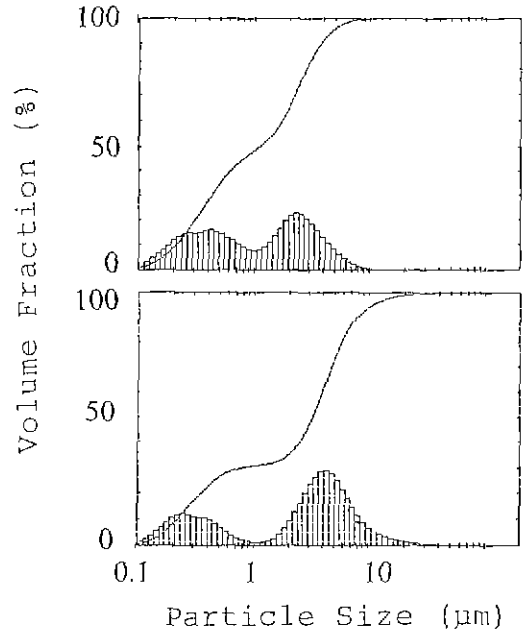


Fig. 5. Particle size distribution and volume fraction curve of PMN powders for (A)  $W=0.5$  and (B)  $W=3.0$ , synthesized at 750°C for 2 hr in  $0.635\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-}0.365\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (bar = 2  $\mu\text{m}$ )

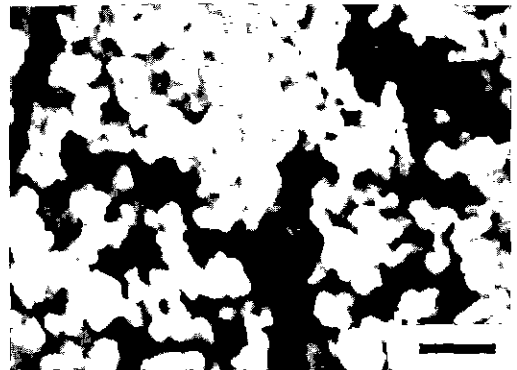


Fig. 6. SEM photographs of PMN powders synthesized at 750°C for 5 min in  $0.14\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-}0.86\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $W=0.5$  (bar = 2  $\mu\text{m}$ )

입자들을 perovskite성으로 간주할 수 있으며 이 미세 입자의 형성은 용융염내에서의 각 출발물질의 용해도에 관련된 것으로 생각된다<sup>7)</sup>. 즉 사용된 산화물중 용융염에 용해된 일부가 조해과정을 통해 submicron의 미세한 PMN 결정립을 형성한 것으로 생각된다. Yoon 등은 염에 대해 산화물의 용해도가 더 큰 sulfate염의 경우 chloride에 비해 submicron 입자가 더 많이 관찰됨을 보고한

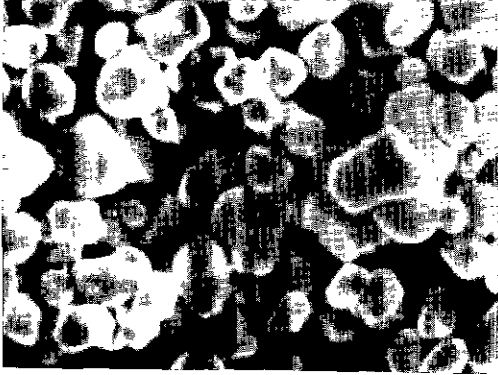


Fig. 7. SEM photographs of PMN powders synthesized at 750°C for 2 hr with the addition of 15 mol% excess PbO, W=0.5. (bar=2 μm)

마 있다<sup>7)</sup>.

두 sulfate염간의 비의 변화에 따른 perovskite상 합성을 뿐 아니라 분체특성도 고찰해 보았다. Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 비가 0.635/0.365인 조성의 입자 형태(Fig. 4(A))는 Fig. 6의 0.14/0.86 조성의 SEM 사진을 비교해 볼 때 앞서의 합성율의 차이와는 달리 입자 형태와 크기에서 변화를 관찰할 수 없었다.

PMN의 상합성율과 유전특성을 크게 좌우하는 요인으로 과량의 PbO 첨가를 들 수 있다<sup>7)17)</sup>. Fig. 7은 15 mol% 과량의 PbO를 첨가한 경우 750°C에서 2시간 하소한 PMN 분체의 SEM 사진을 보여준다. Fig. 4(B)와 Fig. 7을 비교해 볼 때 과량의 PbO를 넣지 않은 PMN 분체의 입자 형태는 작아졌으나 과량의 PbO를 첨가함으로써 입자형태가 등골체껍과 동시에 입자 크기도 작아졌다. 또한 submicron의 미세한 입자들이 사라졌음을 알 수 있다. 이는 PMN 입자가 과량의 PbO에 용해되기 때문이다<sup>2)</sup>.

#### 4. 결 론

Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>염을 사용하여 PMN상을 합성한 경우 염간의 반응에 대해 perovskite상이 안정함을 알 수 있었으며 공융조성인 0.635Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-0.365Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>염을 사용하였을 때 5분간의 짧은 유지시간에도 750°C의 저온에서 98%의 PMN상이 효과적으로 합성되었다. 0.14Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-0.86Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 사용시는 용점이 약 800°C로 증가함에 따라 98%의 PMN상이 850°C에서 합성되었다.

PMN 입자의 크기는 합성온도보다는 유지시간의 증가에 따라 더 크게 커졌으며 일정시간이 경과한 후에는

더이상의 성장이 일어나지 않았음을 관찰하였다. 또한 출발물질에 대해 염의 양이 증가함에 따라 평균입자크기가 커졌으나 입도분포는 변화하지 않았다. 15 mol% 과량의 PbO를 첨가함에 따라 입자크기가 점점 등근형태로 작아짐을 관찰할 수 있었다.

#### 감사의 말씀

본 연구는 한국과학기술원 재료계면공학연구센터의 도움으로 이루어진 것입니다.

#### REFERENCES

1. Y. Hayashi, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Preparation of Acicular NiZn Ferrite Powders," *J. Mater. Sci.*, **21**(8), 2876-2880 (1986).
2. R.H. Arendt, "The Molten Salt Synthesis of Single Magnetic Domain BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Crystal," *J. Solid State Chem.*, **8**(4), 339-347 (1973).
3. C.C. Li, C.C. Chu and S.B. Desu, "Formation of Lead Niobates in Molten Salt Synthesis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 42-47 (1991).
4. T. Kimura, T. Kanazawa and T. Yamaguchi, "Preparation of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Powders in the Presence of Molten Salt Containing LiCl," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(8), 597-600 (1983).
5. R.H. Arendt, J.H. Rosolasku and J.W. Szmazsek, "Lead Zirconate Titanate Ceramics from Molten Salt Solvent Synthesized Powders," *Mater. Res. Bull.*, **14**(5), 703-709 (1979).
6. K.H. Yoon, C.K. Kwak and D.H. Kang, "Dielectric Properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics Prepared by KCl Molten Salt Synthesis," *Ferroelectrics*, **116**, 231-239 (1991).
7. K.H. Yoon, Y.S. Cho, D.H. Lee and D.H. Kang, "Powder Characteristics of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Prepared by Molten Salt Synthesis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(5), 1373-1376 (1993).
8. K.H. Yoon, J.H. Chung and D.H. Kang, "Effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on Dielectric Properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Ceramics," *Ferroelectrics*, **133**, 227-282 (1992).
9. C.C. Chu, C.C. Li and S.B. Desu, "Molten Salt Synthesis of a Complex Perovskite, Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 38-41 (1991).
10. K.B. Park and K.H. Yoon, "Reaction Mechanisms in the Formation of Perovskite Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> by Molten Salt Synthesis Method," *Ferroelectrics*, **132**, 1-8 (1992).
11. D.H. Kang and K.H. Yoon, "Dielectric Properties due to Excess PbO and MgO in Lead Magnesium Niobate

- Ceramics," *Ferroelectrics*, **87**, 255-264 (1988).
12. M. Dambekalne, A. Sternberg, I. Brante, M. Antonova and A. Kapenieks. *Ferroelectrics*, **69**, 21 (1986).
  13. M. Inada, "Analysis of the Formation Process of the Piezoelectric PCM Ceramics," *Nat Tech. Rep.*, **23**(1), 95-102 (1977).
  14. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Optimization of Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics." *Am. Ceram. Soc.*, **65**(4), 679-682 (1986).
  15. T. Kimura, T. Takahashi, T Yamaguchi, "Preparation and Characteristics of Ni-Ferrite Powders Obtained in the Presence of Fused Salts," *J. Mater Sci.*, **15**(6), 1491-1497 (1980).
  16. K.H. Yoon, Y.S. Cho, D.H. Kang, K. Uchino and K.Y. Oh, "Effect of Eutectic Lithium Sulfate-Sodium Sulfate Flux on the Synthesis of Lead Magnesium Niobate," *Ferroelectrics* (in print).
  17. H.C. Wang and W.A. Schulze, "The Role of Excess Magnesium Oxides or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate," *J. Am Ceram. Soc.*, **73**(4), 825-832 (1990).