

비정질 $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ 결정화 피크의 컴퓨터 합성

김 남 경

경북대학교 무기재료공학과
(1994년 7월 4일 접수)

Computer Curve-Fitting of Crystallization Peak of Amorphous $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ Ceramics

Nam-Kyoung Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University
(Received July 4, 1994)

요 약

비정질 $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ 는 가열시 350°C에서 유리 전이가 일어나며 승온속도(2.5~80°C/min)에 따라 394~420°C 및 485~550와 540~571°C에서 결정화가 일어나고 680과 730°C에서 상변태를 겪으며 935°C에서 용해한다. 동역학 반응식에 기초하여 FORTRAN 언어를 사용하여 결정화 발열피크의 curve-fitting 컴퓨터 프로그램을 작성하였으며 이를 이용하여 합성한 결정화 피크는 실제의 DSC 피크와 매우 근사하여 그 평균오차는 전 승온속도 범위에 걸쳐 최대 4% 이내였다.

ABSTRACT

On heating amorphous $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ ceramics, glass transition occurred at 350°C, crystallization at 394~420, 485~550 and 540~571°C (depending on the heating rates of 2.5~80°C/min), phase transformation at 680 and 730°C, and melting at 935°C. A curve-fitting computer program was made using FORTRAN, based on a kinetic equation. Reconstructed thermograms (using the program) turned out to be very close to the measured DSC results for all the heating rates, with average deviation of only 4% at maximum.

1. 서 론

$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ (PFW)는 1950년대 후반에 구 소련에서 간단한 구조의 강유전성 물질의 범위를 복합 perovskite 조성으로 넓히는 시도과정에서 최초로 합성되었으며¹⁾ 유전상수는 상온에서 2,000(10 kHz)이고 Curie 온도(-95°C)에서는 10,000이며^{2,3)} 융점은 935°C¹⁾로 세라믹스로서는 비교적 낮다. 그 후 1970년대 중반에 들어와서 고유전율 물질이라는 면에서 새로이 각광받기 시작하였으며^{4,5)} 특히 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 와 ~1:2의 몰비로 혼합한 조성은 Curie 온도가 상온 근방이고 유전상수가 18,000으로 매우 높아 저온소결 고유전율 적층커패시터의 중요 성분으로 널리 연구되고 있다⁷⁻¹⁰⁾. PFW는 확산상전이 현상을 나타내는 relaxor 계열에 속하며 이의 Fe^{3+} 와 W^{6+} ion은 2:1의 비율로 perovskite의 B-자리를 불규칙적으로 점유하는 복합구조를 이룬다¹¹⁾.

한편 Turnbull¹²⁾은 비정질상과 결정질상을 이루는 물질이 본질적으로 구분되는 것은 아니며, 어떤 재료이거나 용융 상태에서부터 유리 전이온도 이하의 낮은 온도까지 결정화 속도보다 충분히 빠르게 냉각시키면 비정질상을 얻을 수 있다고 하였다. 즉 용체를 냉각할 때 결정상이 되는가 비정질상이 되는가는 물질이나 그 구성 원소에 따라 정해지는 것이 아니고 냉각속도라는 동역학적 인자에 의하여 결정된다는 것이다. 이에 따라, 금속의 비정질화의 시도는 이미 1950년대 말부터 시작하여 상당한 진척이 이루어진 상태이나, 세라믹스의 경우에는 금속에 비하여 상대적으로 열전도율이 낮고 융점이 높으며 취성이 크다는 등의 여러 가지 이유에 의하여 비정질화의 시도는 미미한 실정이다^{13, 15)}.

본 연구에서는 이와같은 재료의 하나로 초급냉 방법에 의하여 제조¹⁾된 비정질 PFW의 결정화 과정에 대하여 DSC를 사용한 non-isothermal 분석에 의하여 승온속도

의 변화에 따른 결정화 발열피크 온도의 변동을 관찰함으로써 결정화 과정의 동역학적 변수들을 JMA(및 개량)식에 의하여 구하였다. 그리고 작성한 curve-fitting 컴퓨터 프로그램을 사용하여 DSC 열분석 자료의 재현을 시도하였다.

2. 실험방법

일반적으로 결정화 과정의 동역학적 변수들은 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 또는 DTA(Differential Thermal Analysis)를 사용한 열분석 자료에 의하여 구하는데, 이에는 크게 나누어 두가지 방법이 있다. 그 하나는 일정한 온도를 유지하면서 시간에 따른 결정화 반응을 보는 isothermal(또는 static)법이고 다른 하나는 일정한 속도로 승온시키면서 그에 따른 결정화 발열피크의 이동을 관찰하는 non-isothermal(또는 dynamic)법이다. 일반적으로 isothermal법이 분석절차가 간단함에도 불구하고 승온 직후의 온도유지 과정에서 temperature overshoot을 피하기가 어렵다는 등의 실제적인 문제 때문에 본 연구에서는 non-isothermal법을 채택하였다.

반응차수(order of reaction), 주파수 인자(frequency factor 또는 pre-exponential factor) 및 activation energy의 동역학적 변수들은 열분석 자료에 Johnson-Mehl-Avrami(JMA)식¹⁶⁻¹⁹⁾ 및 그의 개량식^{20,21)}을 적용하여 구하는데 이 계산과정에 상당히 많은 시간이 소요될 뿐만 아니라 발열피크 넓이의 측정시 오차가 개입될 가능성이 상당히 크다. 이에 curve-fitting 프로그램을 작성하여 이에 의하여 최적화된 변수들을 구하였다. 컴퓨터 프로그램은 α (승온속도), B (반응차수), ν (주파수 인자) 및 ΔE (activation energy)를 사용하여 다음 식²⁰⁾에 기초하여 작성하였다.

$$(B-1) \frac{\nu}{\alpha} \cdot \int_{T_0}^{T_m} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) dT + 1 = \frac{\nu B k T_m^2}{\alpha \Delta E} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT_m}\right) \quad (1)$$

위의 식에서 α 는 승온속도로 본 연구에서는 2.5, 5, 10, 20, 30, 40, 60 및 $80^\circ\text{C}/\text{min}$ 를 택하였으며 T_0 및 T_m 은 결정화 발열피크의 시작 및 최고 온도이고 k 는 Boltzmann 상수이다. 식 (1)에 α , B , ν 및 ΔE 의 값들을 대입하면 결정화 피크의 모양을 예측할 수 있게 되며, 역으로 피크의 모양으로부터 B , ν 및 ΔE 를 구하는 것도 가능하다. 본 연구에서는 먼저 후자의 방법에 의하여 변수들을 구한 후에 이를 전자의 방법에 적용하여 결정화

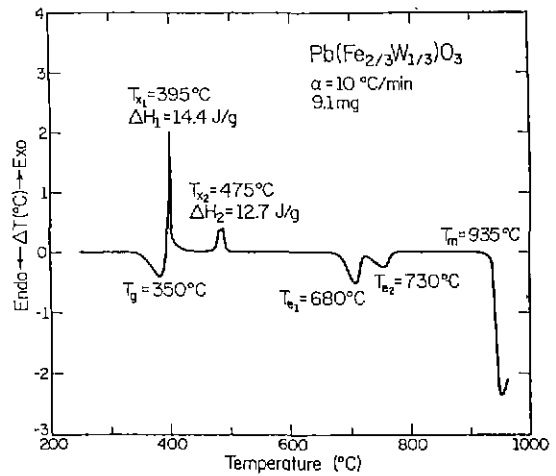


Fig. 1. DTA analysis of amorphous PFW.

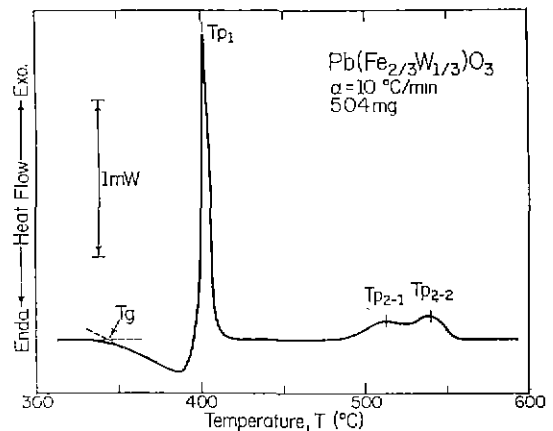


Fig. 2. DSC analysis of amorphous PFW, showing splitting of the second crystallization exotherm.

피크를 재합성하였으며, 이들을 서로 비교하여 식 (1)의 유효성을 검토하였다.

3. 결과 및 토론

DTA를 사용하여 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 조사한 열분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이에 의하면 350°C 에서 유리 전이가 관찰되며 395°C 및 475°C 에서 각각 14.4 및 12.7 J/g 의 열을 방출하여 결정화가 일어나고 있다. 680°C 과 730°C 의 흡열피크는 결정화된 상의 상변태에 의한 반응임이 X선 회절분석에 의하여 확인되었다. 그리고 최종적으로 935°C 에서는 강한 흡열반응과 함께 PFW의

Table 1. Kinetic Parameters Determined from Non-isothermal DSC Analysis of the Crystallization Exotherm

α ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	T_{P1} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_1 (J/g)	x_p (%)	T_{P2-1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{P2-2} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_{P2}^a ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_2 (J/g)	PHR ^b
2.5	394	10.5	42					
5	398	11.1	58	485			10.5	
10	402	12.5	53	513	540	27	8.4	1.4
20	408	12.8	47	522	549	27	9.0	1.3
30	410	12.8	46	530	556	26	8.5	1.6
40	413	13.5	43	538	563	25	9.9	1.7
60	416	13.7	40	548	571	23	10.3	1.8
80	420	14.5	37	550	571	21	10.0	1.9
	(avg. 12.7 ± 2.9)			(avg. 9.5 ± 0.8)				

a: $\Delta T_{P2} = T_{P2-2} - T_{P2-1}$.

b: Peak Height Ratio = $\frac{P_{2-2}}{P_{2-1}}$

용해가 일어났다.

결정화 과정에 대한 좀 더 자세한 열분석 결과를 얻기 위하여 DSC를 사용하여 2개의 결정화 발열피크를 포함하는 300~600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 재조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. DTA 분석 결과(Fig. 1)에서는 475 $^{\circ}\text{C}$ 에서 결정화 발열피크가 1개 나타났으나 DSC 결과에 의하면 이 피크가 2개로 분리되는 현상을 볼 수 있다. 그 결과로 DSC의 열분석 자료에서는 결정화 발열피크가 모두 3개가 되는데 이들의 온도를 각각 T_{P1} , T_{P2-1} 및 T_{P2-2} 라 하기로 한다. 승온속도 변화에 따른 T_{P1} 과 T_{P2-1} 및 T_{P2-2} 결정화 발열피크의 변화를 그에 수반되는 열역학적 자료와 함께 Table 1에 종합적으로 나타내었는데 승온속도의 증가에 따라 피크 온도가 증가하는 일반적인 경향을 잘 보여주고 있다. 제 1 피크(T_{P1})은 승온속도에 따라 394~420 $^{\circ}\text{C}$ 에 나타났으며 발열량(ΔH_1)은 평균 12.7 J/g이었다. 2개로 분리된 제 2 피크(T_{P2-1} 및 T_{P2-2})는 485~550 및 540~571 $^{\circ}\text{C}$ 에 나타났으며 두 피크의 온도차(ΔT_{P2})는 승온속도가 증가함에 따라 감소하였고 발열량(ΔH_2)은 평균 9.5 J/g이었다. 그리고 2개의 제 2피크의 높이비(PHR)는 승온속도가 증가함에 따라 같이 증가하는 경향을 나타내어, 석출되는 결정의 종류는 불분명하지만 서로 다른 결정화 과정이 경쟁하고 있음을 보여준다.

Fig. 3는 DSC thermogram의 모양으로부터 B, v 및 ΔE 를 구하는 curve-fitting 프로그램의 전체 구성을 간단히 보인 흐름도로 전체 프로그램은 1개의 주프로그램과 이를 보조하는 6개의 부프로그램으로 이루어져 있다. 이 프로그램이 주어진 만족도에 도달하기까지 최적의

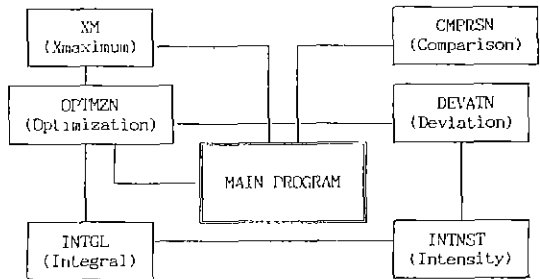


Fig. 3. Flow chart of the curve-fitting program.

변수들을 찾아나가는 과정(특정의 온도에서 이론적으로 계산한 값과 실제 측정값과의 차이를 나타내는 SIGMA를 최소화하는 과정)의 한 예로 $\alpha = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 결과를 Table 2에 나타내었는데 여기서 B, E, S는 각각 반응차수, activation energy 및 주파수 인자에 해당된다. Table 2의 과정을 설명하면 먼저 B=1에 대하여 각각 3가지의 연속된 E값을 설정하고 나서 주어진 B 및 E를 만족시키면서 SIGMA를 최소화시킬 수 있는 S의 값을 구한다. 이 절차를 B=2 및 B=3에 대하여 반복한 후 각각의 B값에 대한 SIGMA의 결과로부터 B의 유효수자를 한 자리 증가시킨 다음 단계의 B를 구한 후에 위의 절차를 반복하면서 점차 유효수자를 늘려가는 것이다.

Table 3에는 모든 승온속도에 대하여 얻은 최종적인 결과를 정리하여 종합적으로 나타내었는데 반응차수, activation energy 및 주파수 인자는 각각 1~4, 2000~3000 kJ/mol과 $10^{160-220}/\text{s}$ 의 값을 갖는 것으로 계산되었다 여기서 반응차수는 반응의 종류에 따라 1, 2 및 3의

Table 2. Iteration Result of Optimizing Parameters for $\alpha=20^\circ\text{C}/\text{min}$

*** HEATING RATE = 20.0 C/min ***

*** B= 1.0000	E= 15.0000 eV	S=0.1234783769+111 /s	SIGMA= 11.19948434
<O> B= 1.0000	E= 16.0000 eV	S=0.3305666745+118 /s	SIGMA= 11.13216190
<O> B= 1.0000	E= 17.0000 eV	S=0.8814570678+125 /s	SIGMA= 11.40974665
*** B= 1.0000	E= 15.6952 eV	S=0.1800580781+116 /s	SIGMA= 11.11613938
*** B= 2.0000	E= 23.0000 eV	S=0.2965129955+170 /s	SIGMA= 2.052808885
<O> B= 2.0000	E= 24.0000 eV	S=0.7766833094+177 /s	SIGMA= 2.352746315
<O> B= 2.0000	E= 22.0000 eV	S=0.1129831290+163 /s	SIGMA= 2.760503851
*** B= 2.0000	E= 23.2023 eV	S=0.9398661240+171 /s	SIGMA= 2.032183033
*** B= 3.0000	E= 29.0000 eV	S=0.9315049516+214 /s	SIGMA= 3.663554898
<O> B= 3.0000	E= 30.0000 eV	S=0.2419076597+222 /s	SIGMA= 3.584285342
<O> B= 3.0000	E= 31.0000 eV	S=0.6275147097+229 /s	SIGMA= 3.854277743
*** B= 3.0000	E= 29.7270 eV	S=0.2287056192+220 /s	SIGMA= 3.571266745
<M> B= 2.3551	E= 23.2023 eV		SIGMA= 2.032183033
*** B= 2.3000	E= 23.2023 eV	S=0.9384595604+171 /s	SIGMA= 3.103257333
*** B= 2.3000	E= 25.2107 eV	S=0.7405783670+186 /s	SIGMA=0.9418030342
*** B= 2.4000	E= 25.2107 eV	S=0.7402381365+186 /s	SIGMA= 1.426808165
*** B= 2.4000	E= 25.8684 eV	S=0.5590265085+191 /s	SIGMA= 1.103510818
*** B= 2.2000	E= 25.8684 eV	S=0.5595267131+191 /s	SIGMA= 2.115710148
*** B= 2.2000	E= 24.5461 eV	S=0.8717044349+181 /s	SIGMA= 1.092749064
*** B= 2.2900	E= 24.5461 eV	S=0.8713341931+181 /s	SIGMA= 1.266571282
*** B= 2.2900	E= 25.1445 eV	S=0.2393586983+186 /s	SIGMA=0.9420856232
*** B= 2.3000	E= 25.1445 eV	S=0.2393476683+186 /s	SIGMA=0.9462707329
*** B= 2.3000	E= 25.2107 eV	S=0.7405783697+186 /s	SIGMA=0.9418030342
*** B= 2.3100	E= 25.2107 eV	S=0.7405443326+186 /s	SIGMA=0.9493151171
*** B= 2.3100	E= 25.2767 eV	S=0.2288652823+187 /s	SIGMA=0.9448952212
*** B= 2.2950	E= 25.2767 eV	S=0.2288810207+187 /s	SIGMA=0.9514599815
*** B= 2.2950	E= 25.1776 eV	S=0.4210896480+186 /s	SIGMA=0.9415188649
*** B= 2.2960	E= 25.1776 eV	S=0.4210877101+186 /s	SIGMA=0.9415525381
*** B= 2.2960	E= 25.1842 eV	S=0.4714375243+186 /s	SIGMA=0.9415078063
*** B= 2.2970	E= 25.1842 eV	S=0.4714353552+186 /s	SIGMA=0.9415754428
*** B= 2.2970	E= 25.1908 eV	S=0.5277990201+186 /s	SIGMA=0.9415307457
*** B= 2.2958	E= 25.1908 eV	S=0.5278018721+186 /s	SIGMA=0.9415689577
*** B= 2.2958	E= 25.1831 eV	S=0.4622258344+186 /s	SIGMA=0.9415072859
<M> B= 2.2958	E= 25.1831 eV	S=0.4622258344+186 /s	SIGMA=0.9415072859
	2429.758 kJ/mol		

Table 3. Summarized Result of Curve-Fitting for Various Heating Rates

H. RATE (°C/min)	MAX. T RAW(°C)	PEAK HT RAW(μW)	PEAK HT CACL(μW)	TL (°C)	TP (°C)	TR (°C)	FF	FWHM (°C)
2.5	394.3	365.370	365.373	391.97	394.30	397.75	0.5963	5.79
5.0	398.1	838.756	838.780	395.29	398.11	400.09	0.4127	4.79
10.0	402.1	1973.399	1973.428	399.59	402.11	404.14	0.4459	4.55
20.0	408.0	3084.667	3086.551	405.06	407.93	411.08	0.5231	6.02
30.0	410.2	4771.736	4772.191	407.39	410.23	413.13	0.5052	5.74
40.0	412.6	5928.366	5928.781	409.61	412.63	416.11	0.5358	6.50
60.0	416.0	7841.512	7845.351	412.70	415.90	420.22	0.5743	7.52
80.0	419.5	8947.918	8948.390	415.92	419.48	424.78	0.5986	8.86

H. RATE (°C/min)	ORDER	ACT. E (eV)	ACT. E (kJ/mol)	PREEXP. FACTOR (/s)	SIGMA (%)
2.5	2.8740	30.3869	2931.841	0.9064928235 + 228	3.981215038
5.0	1.2117	21.5023	2074.627	0.1262263736 + 161	2.300872505
10.0	1.5566	25.5162	2461.896	0.2959373275 + 190	2.549807565
20.0	2.2958	25.1831	2429.758	0.4622258344 + 186	0.941507286
30.0	2.2749	25.7570	2485.130	0.2834132290 + 190	1.697407885
40.0	2.6971	25.4617	2456.638	0.5434304101 + 187	1.193588019
60.0	3.4245	25.7400	2483.492	0.1137921874 + 189	0.989751283
80.0	4.0203	24.3312	2347.567	0.8486629784 + 177	0.882339823

값을 갖는 것이 일반적이나 $\alpha=60$ 과 $80^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 경우에는 3.4와 4.0이 되어 반응속도론적으로 볼 때에는 현실적 의미와 거리가 있다고 생각된다. 또한 주파수 인자는 결정핵 생성시의 원자진동 주파수와 관련된 변수로 본 결과는 일반적으로 보고되는 값과 큰 차이를 보이고 있는데, 이는 합성된 피크가 실제의 피크와 비슷하도록 하기 위하여 각 변수들을 최적화하는 과정에서 얻어진 값이기 때문이다.

한편 반응의 차수에 크게 영향을 받는 변수²³⁾라고 알려진 "FWHM(Full Width at Half Maximum, 반치폭)"은 $4\sim 9^\circ\text{C}$ 의 범위에 걸쳐 있음을 알 수 있는데, 이는 일반적인 방법(초급냉법보다 훨씬 낮은 범위의 냉각속도)에 의하여 제조된 비정질 재료나 또는 보편적인 thermally stimulated process에서 관찰되는 발열피크의 반치폭에 비하면 매우 작은 값으로²³⁾ 이에 대하여는 좀 더 깊은 연구가 필요하리라겠다. "TL" 및 "TR"은 반치(Half Maximum)에 해당되는 피크의 저온쪽 및 고온쪽 온도이며 "TP"는 피크온도이다. FF는 고온쪽 반치온도와 피크온도와의 차이(TR-TP)와 전체 반치폭(FWHM = TR - TL)과의 비율을 나타낸 것으로 thermogram의 피크온도를 중심으로 한 대칭성을 나타내는 변수이다.

Table 3의 최적화된 변수를 curve-fitting 프로그램에

재입력시켜 결정화 제 1 피크를 합성한 결과($\alpha=20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 예)를 실제의 DSC 피크와 대비시켜 Fig.4에 나타내었다. 여기서 "CALC" 및 "RAW"는 각 온도에서의 합성된 피크의 높이 및 실제 피크의 높이를 최대 높이에 대한 비율로 나타낸 것이며 "C-R"은 그 차이를 나타낸 것이다. Fig. 4의 그래프 부분에는 DSC 피크의 값을 "R (aw)"로 나타내고 합성된 피크의 값을 "C(aic)"로 나타내었는데 전반적으로 잘 일치가 됨을 알 수 있다. 또한 "*"는 DSC 측정값과 합성값과의 차이를 나타낸 것으로 scale은 승온속도가 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 까지는 $\pm 10\%$ 이며 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 이상의 승온속도에서는 $\pm 5\%$ 이다 전체적으로 보면 20, 60 및 $80^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도의 경우에는 합성된 결정화 피크의 모양이 실제의 경우와 매우 근사하여 그 차이는 1% 이내이며, 나머지의 경우에도 그 차이는 4%를 넘지 않는데 이 결과가 Table 3의 제일 마지막 부분에 나타나 있다. 이로써 식 (1)의 유효성은 입증되었으나 일부 변수의 값이 보고된 값과 어느 정도 거리가 있는 것으로 판명되어 이에 대한 검토가 필요하리라겠다.

4. 결 론

본 연구에서 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

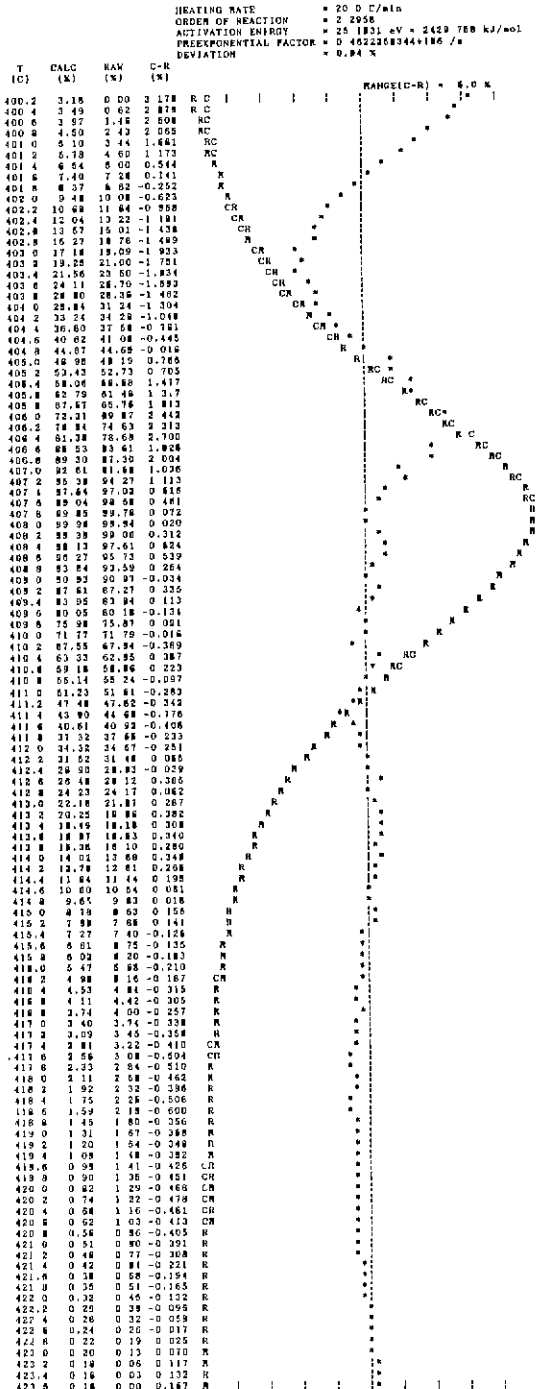


Fig. 4. Graphical representation of raw and fitted curve for $\alpha = 20^\circ\text{C}/\text{min}$.

1. 비정질 PFW는 350°C 에서 유리 전이가 관찰되며 395 및 475°C 에서 결정화가 일어나고 680 과 730°C 에서 상변태를 겪으며 935°C 에서 용해한다. 결정화 피크는 승온속도에 따라 제 1 및 제 2피크가 각각 $394\sim 420^\circ\text{C}$ 및 $485\sim 550$ 와 $540\sim 571^\circ\text{C}$ 에 나타났다.

2. 합성된 결정화 피크의 모양은 DSC에 의한 실제의 피크와 매우 근사하여 그 차이는 $2.5\sim 80^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 전 승온속도 범위에 걸쳐 최대 4% 이내이다.

3. 일부 변수의 어느 정도 비현실적인 값을 제외하면 식 (1)의 유효성은 충분히 입증되었다 할 수 있겠다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 진행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, and V.A. Isupov, "New Ferroelectrics of Complex Composition, III. Pb_2MgWO_6 , $Pb_3Fe_2WO_6$, and Pb_2FeTaO_6 ," *Sov. Phys.-Solid State*, **1**(6), 907-908 (1959).
- V.A. Bokov, I.E. Myl'nikova, and G.A. Smolenskii, "Ferroelectric Antiferromagnetics," *Sov. Phys. JETP*, **15**(2), 447-449 (1962).
- G.A. Smolenskii and V.A. Bokov, "Coexistence of Magnetic and Electric Ordering in Crystals," *J Appl. Phys.*, **35**(3), 915-918 (1964).
- N.K. Kim and D.A. Payne, "Amorphous Lead Iron Tungstate Prepared by Twin-Roller Quenching," *J. Mater. Res.*, **5**(10), 2045-2048 (1990).
- M. Yonezawa, K. Utsumi, and T. Ohno, "Properties of $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ Ceramics," Proc. 1st FMA, F-7, 297-301 (1977).
- M. Yonezawa, K. Utsumi, and T. Ohno, "Properties of the Multilayer Capacitor $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ Ternary System." Proc. 2nd FMA, F-4, 215-220 (1979).
- Y. Shimada, K. Utsumi, M. Yonezawa, and H. Takamizawa, "Properties of the Large-Capacitance Multilayer Ceramic Capacitor," Proc. 3rd FMA: *Jpn. J. Appl. Phys.*, Suppl. 20-4, 143-146 (1981).
- H. Takamizawa, K. Utsumi, M. Yonezawa, and T. Ohno, "Large Capacitance Multilayer Ceramic Capacitor," *IEEE Trans. CHMT*, **CHMT-4**(4), 345-349 (1981).

9. M. Yonezawa, "Low-Firing Multilayer Capacitor Materials," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **62**(12), 1375-1378 & 1383 (1983).
10. M. Yonezawa, K. Utsumi, A. Ochi, and T. Mori, "Research and Development of Relaxor Ferroelectric Ceramics at NEC," Proc. 7th IEEE ISAF, pp 159-164 (1990).
11. I.G. Ismailzade, "An X-Ray Study of the $Pb_3NiNb_2O_4$ - $Pb_3MgNb_2O_9$ System," *Sov. Phys. Cryst.*, **5**(2), 292-293 (1960).
12. D. Turnbull, "Under What Conditions can a Glass be Formed?" *Contemp. Phys.*, **10**(5), 473-488 (1969).
13. N.K. Kim, L. Drozdyk, D.A. Payne, T.A. Friedmann, W.H. Wright, and D. M. Ginsberg, "Preparation, Crystallization and Properties of Rapidly Solidified $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$," *Mater Lett.*, **5**(10), 387-390 (1987).
14. M. Tatsumisago, I. Sakono, T. Minami, and M. Tanaka, "Preparation and Characterization of Rapidly Quenched Glasses in the Systems R_2O-WO_3 (R=Li, Na, K)," *J Mater Sci.*, **17**(12), 3593-3597 (1982).
15. K. Nassau, A.M. Glass, M. Grasso, and D.H. Olson, "Rapidly Quenched Tungstate and Molybdate Composition Containing Lithium: Glass Formation and Ionic Conductivity," *J. Electrochem. Soc.*, **127**(12), 2743-2747 (1980)
16. W.A. Johnson and R.F. Mehl, "Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth," *Trans AIME*, **135**(None), 416-458 (1939).
17. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I: General Theory," *J Chem Phys.*, **7**(12), 1103-1112 (1939).
18. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II: Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei," *J Chem Phys.*, **8**(2), 212-224 (1940).
19. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. III: Granulation, Phase Change, and Microstructure," *J. Chem. Phys.*, **9**(2), 177-184 (1941).
20. H.E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Anal. Chem.*, **29**(11), 1702-1706 (1957).
21. H.E. Kissinger, "Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis," *J. Res. NBS.*, **57**(4), 217-221 (1956).
22. R. Chen and Y Kirsh, *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, Pergamon Press, 1981.
23. 이동환, 우 용, 강희동, 김도성, " $Li_2B_4O_7:Mn$ TLD를 이용한 방사선 선량 측정," 센서기술학술대회 논문집, 제 1권 제 1호, 112-117 (1990).