

## 전하소법으로 합성한 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ 의 구조와 유전성질에 대한 연구

홍영식·박휴범·김 정\*·김 건·김시중

고려대학교 이과대학 화학과

\*서남대학교 화학과

(1993년 6월 19일 접수)

### Structural and Dielectric Properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ Prepared by Precalcination Method

Young-Sik Hong, Hyu-Bum Park, Jeong Kim\*, Keon Kim and Si-Joong Kim

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

\*Department of Chemistry, Seonam University, Namwon, 590-170, Korea

(Received June 19, 1993)

#### 요 약

$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  및  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  세라믹을 전하소법으로 합성하여 구조와 유전 성질에 관하여 연구하였다. 전하소법으로 합성하였을 때 페로브스카이트(perovskite) 상을 잘 형성하였으며 유전성이 좋아졌다.  $\text{PbTiO}_3$ 의 몰분율이 증가할수록 격자의 정방성( $c/a$ )이 증가하였으며, 이에 따라  $T_c$ 도 증가하였다.  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 과  $\text{PbTiO}_3$ 의 중간 조성에서는 강유전-상유전 상전이(가)가 확산되는 것을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  and  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  ceramics were prepared by the precalcination method. Their structural and dielectric properties were investigated. The amount of perovskite phase was increased by the precalcination and the dielectric properties of ceramics were improved. Additions of  $\text{PbTiO}_3$  were found to increase the tetragonality ( $c/a$ ) of crystal lattice and  $T_c$ . In the middle region of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ , diffuse phase transitions (DPT) were observed.

#### 1. 서 론

$\text{BaTiO}_3$  계의 유전체는 소결온도가 1300~1400°C 정도로 매우 높아 적층 유전체(MLC)<sup>1)</sup> 제조시 전극 물질로써 Pt나 Pd와 같은 값비싼 금속을 사용해야 하는 반면, Pb-계 복합 산화물들은 소결온도가 약 900~1000°C로 낮아 Ag나 Ni과 같은 값싼 금속을 사용할 수 있으며, 온도 계수가 작고 절연 저항이 좋<sup>2)</sup> 최근에 압전 소자<sup>3)</sup>, PTC 소자<sup>4)</sup> 그리고 전기 광학 재료<sup>5)</sup> 등의 기본 물질로 관심이 집중되고 있다.

Pb를 포함하는 페로브스카이트(perovskite) 복합산화물들, 즉,  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ <sup>6,7)</sup>,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ <sup>8)</sup>,  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ <sup>9)</sup>, Pb

$(\text{Fe}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ <sup>10)</sup> 등의 유전 성질에 관해서는 많은 연구가 이루어져 왔지만, 이와 같은 Pb-계 복합 산화물은 PbO의 휘발성, 유전성을 저하시키는 피로클로레(pyrochlore)상의 형성 및 합성 조건에 따른 재현성의 결여 등의 문제점이 있다.

피로클로레 상의 형성을 억제하기 위하여 BaO, K<sub>2</sub>O 등을 첨가하는 방법<sup>11)</sup> 등이 있으나 이는 유전 성질에 나쁜 영향을 미친다. 1982년에 Swartz 등은<sup>12)</sup>  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 를 합성할 때 MgO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 먼저 반응시키는 전하소(precalcination)법이 피로클로레 상을 억제할 수 있다고 제안하였다.

본 연구에서는  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (이후 PFN이라 부름)과  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ (이후 PT라 부름)계에 관

하여 세 단계로 실험을 하였다. 첫째,  $\text{FeNbO}_4$ 를 전하 소벌로 합성하여 이를 다시  $\text{PbO}$ 와 반응시켜 PFN을 합성하는 방법을 연구하고, 둘째,  $(1-x)\text{PFN-xPT}$ 계를 합성하여 XRD, IR 스펙트럼, 그리고 확산 반사 스펙트럼으로 구조 및 결합성의 변화를 연구하며, 셋째, 소결된 시편의 유전특성에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험

출발물질로는 Aldrich사의  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  분말을 사용하였다. 피로클로레 상의 형성을 막기 위하여  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 불밀한 후 여러 온도 조건에서 전하 소벌<sup>12)</sup>으로  $\text{FeNbO}_4$ 를 합성하였다. 1000°C에서 합성한  $\text{FeNbO}_4$  분말을 이용하여 PT의 물분율을 증가시키면서  $(1-x)\text{PFN-xPT}$ 를 칭량한 후 에탄올을 분산매로 하여 12시간 불밀로 혼합하고 800°C에서 2시간 하소하였다. 전하소벌과의 비교를 위하여  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 직접 혼합한 시료 PFN(all)도 준비하였다.

하소된 분말을 분쇄하여 결합제로 PVA를 섞고 약 2000 kg/cm<sup>2</sup> 압력으로 원판형 시편을 준비하였다. 시편 소결 과정에서  $\text{PbO}$ 의 휘발로 인한 조성 변화를 최소화 하기 위해 동일 조성의 하소된 분말로 시편을 덮은 상태로 1000~1100°C에서 2~3시간 정도 소결하였다.

생성된 상을 확인하고 구조 및 결합성의 변화를 보기 위해 XRD(Rigaku사 DMAX-IIIb), IR(Bio-rad사 Digilab Division FTS-60) 스펙트럼, 확산 반사(Shimatzu사 2100 S) 스펙트럼을 측정하였다. PT의 분율이 큰 조성에 대한 상전이 온도는 DSC로 측정하였다. 유전특성 측정은 시편의 양면에 은전극을 부착한 후 LCR 미터(Kokuyo사 KC-536)로 10 kHz의 주파수에서 측정하였다. 소결밀도는 Archimedes 방법으로, 그리고 미세 구조는 SEM(JEOL사 JSM-35F)으로 시편의 표면을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 전구 물질 $\text{FeNbO}_4$ 와 PFN의 합성

전구물질  $\text{FeNbO}_4$ 의 적당한 합성 조건을 찾기 위하여 반응 온도를 900~1050°C의 범위에서 변화시켜 보았으며, 합성한  $\text{FeNbO}_4$ 의 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타내었다.  $\text{FeNbO}_4$ 는 1000°C에서 가장 잘 합성되었으며, 회절 패턴에 표시된 회절면들은 orthorhombic wolframite 구조<sup>13)</sup>에 따라 해석된 것이다. 900°C와 950°C에서는  $\text{FeNbO}_4$  외에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 미지의 상에 의한 회절선들이 관찰되었으며, 마찬가지로 1050°C에서도  $\text{FeNbO}_4$  외에 또 다른

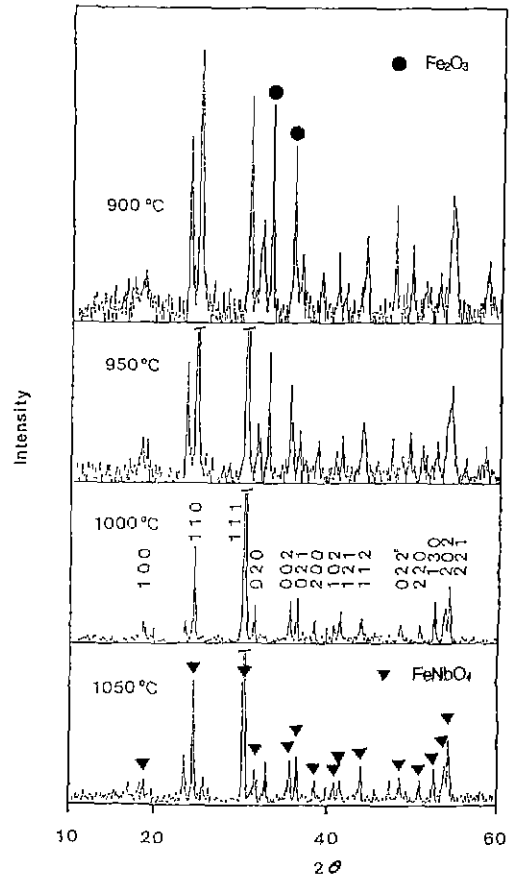


Fig. 1. XRD patterns of  $\text{FeNbO}_4$  precursor calcined at different temperature.

미지의 상에 기인하는 것으로 판단되는 회절선들이 관찰되었다.

Halliyal 등<sup>14)</sup>은 A 자리가 Pb인 페로브스카이트 상의 안정화에 대해 논의한 바 있다. 그들에 의하면 A와 B 자리 양이온과 산소 음이온 사이의 전기음성도 차가 클수록 페로브스카이트 상이 안정하며, A 자리가 Pb인 경우에는 Pb 자체의 전기음성도가 크기 때문에 산화이온과의 전기음성도 차는 작아져 완전한 페로브스카이트 상을 형성하기가 어렵다고 하였다.

각 온도에서 합성한  $\text{FeNbO}_4$ 와  $\text{PbO}$ 를 800°C에서 2차 하소시켜 얻은 PFN의 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 전하소벌을 사용하지 않은 PFN(all)의 경우에는 페로브스카이트 상이 잘 형성되지 않는 반면, 1000°C에서 전하소된  $\text{FeNbO}_4$ 를 이용하여 합성된 PFN(P1000)의 경우는  $2\theta = 28.3$ 과  $29.2$  부근에서 피로클로레 상의 회절선이 약하게 나타나지만 페로브스카이트 상이 가장 잘 형성

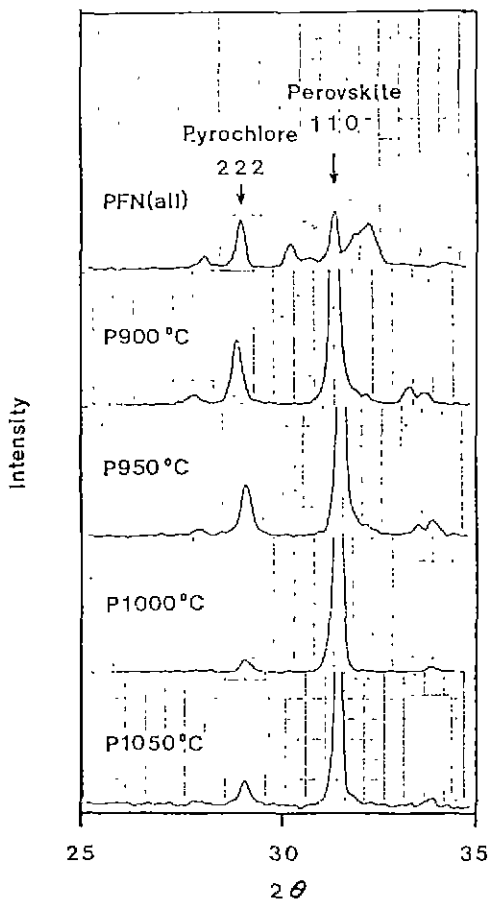


Fig. 2. XRD patterns of PFN(all) and PFN prepared by precursor calcined at different temperature.

됨을 알 수 있었다. 따라서  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 계에 적용되었던 전하소범은 본 연구의 PFN계에 대해서도 매우 유용한 합성 방법임을 알 수 있다.

$\text{PbO}$ 는  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 와 반응하여 매우 안정한 피로클로레 상을 잘 형성하기 때문에 PFN(all)과 같이 반응 물질인  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 함께 반응시키는 경우에는 피로클로레가 쉽게 형성되나, 전하소범을 사용하는 경우에는  $\text{FeNbO}_4$ 가 먼저 합성되어  $\text{PbO}$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 가 직접 반응하는 기회를 줄이며, 합성된  $\text{FeNbO}_4$ 의 wolframite 구조가 페로브스카이트와 유사하기 때문에 피로클로레의 형성이 억제되고 페로브스카이트가 잘 만들어지는 것으로 생각된다.

### 3.2. $(1-x)\text{PFN}-x\text{PT}$ 의 구조 및 결합성의 변화

PT의 물분율을 변화에 따른 격자 구조의 변화를 살펴 보기 위하여 XRD 패턴을 측정하였고 Fig. 3에 나타내

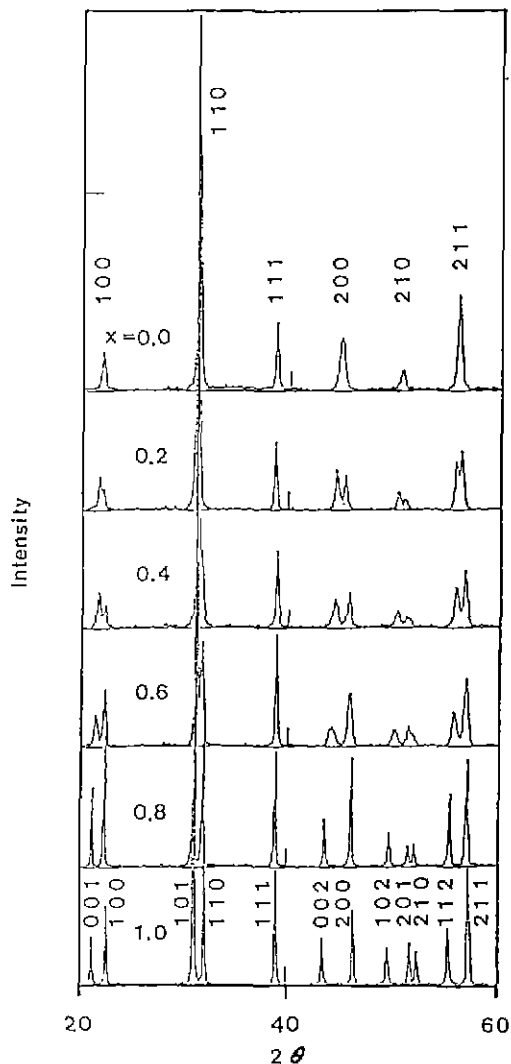


Fig. 3. XRD patterns of  $(1-x)\text{PFN}-x\text{PT}$  ceramics.

었다. PT의 물분율이 증가할수록 격자의 정방성(c/a)은 점점 커지며, 격자가 삼방정계에서 정방정계로 변하는 Morphotropic Phase Boundary(MPB)는  $x=0.08$  부근에서 나타났다. 이는  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PT}^{(8)}$ 의 경우  $x=0.04$ ,  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PT}^{(7)}$ 의 경우  $x=0.09$ 에서 MPB를 나타내는 것과 잘 일치하는 결과이다. 또한 PT가 첨가되는 경우에는 PT의 페로브스카이트 상을 안정화시키는 효과 때문에<sup>(4)</sup> 피로클로레 상이 거의 나타나지 않았다.

페로브스카이트 격자 내에 있는 이온들 간의 결합력과 B 자리 팔면체( $\text{BO}_6$ )의 구조 변화를 알아 보기 위하여 각 조성의 시료들에 대한 IR 스펙트럼을 측정하여 Fig. 4

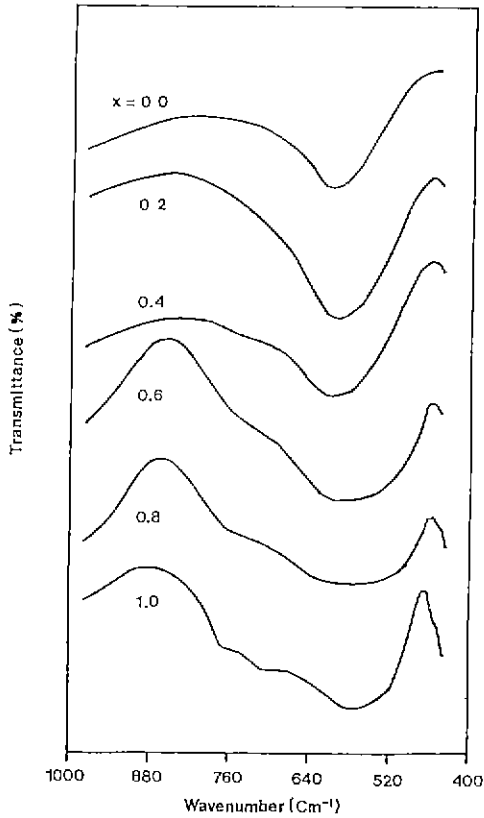


Fig. 4. IR spectra of (1-x)PFN-xPT ceramics.

에 나타내었다. Blasse 등<sup>15)</sup>은 B 자리 이온이 전하가 크고 이온 반경이 작아 강한 결합을 하고 있으므로 BO<sub>6</sub>를 격자 내에 있는 하나의 분자 단위체로 가정하여 BO<sub>6</sub> 팔면체의 결합과 대칭 현상을 IR과 Raman 스펙트럼으로 연구한 바 있다.

군론에 의하면 정팔면체에는 15개의 기준 진동방식(normal modes of vibration)이 있으며 선택 규칙을 고려하면 A<sub>1g</sub>+E<sub>g</sub>+2T<sub>1u</sub>+T<sub>2g</sub>+T<sub>2u</sub>의 전이가 가능하다. 이들 중 A<sub>1g</sub>, E<sub>g</sub>, T<sub>2g</sub>는 Raman 스펙트럼에서 나타나며, 두 개의 T<sub>1u</sub>가 IR 스펙트럼에서 나타난다. 그러나, BO<sub>6</sub>의 구조가 정팔면체로부터 일그러짐이 일어날 때는 흡광 봉우리의 락스너움 혹은 락스너움 현상이 일어나는 데 락스너움의 정도로부터 BO<sub>6</sub>의 대칭성을 알 수 있다. (1-x)PFN-xPT계는 PT의 분율이 증가할수록 락스너움 현상이 강하게 일어나며 x=0.80 이상일 경우에는 락스너움 현상까지도 나타난다. 이는 XRD 패턴에서 관찰된 결정 격자의 정방성 증가와 잘 일치하는 현상이며, x=0.80 이상의 락스너움 현상은 PT의 결정 구조로 설명할 수 있다. PT 단결정의 X-선 연구에 의하면 Ti<sup>4+</sup>이온의 위치는 TiO<sub>6</sub>

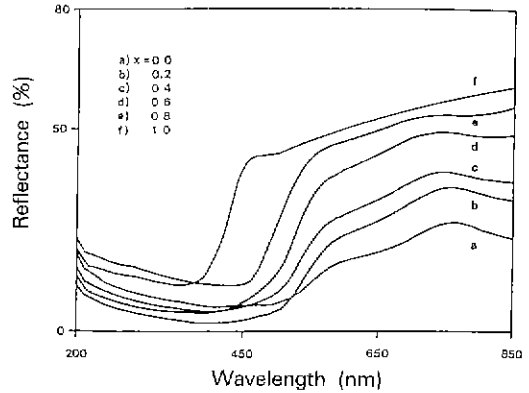


Fig. 5. Diffuse reflection spectra of (1-x)PFN-xPT ceramics.

팔면체의 중심에 있지 않고 z축 방향으로 약간 이동한 구조를 가진다고 보고되었다<sup>16)</sup>. 따라서 Ti-O 결합의 길이가 다른 일그러진 TiO<sub>6</sub> 팔면체를 형성하기 때문에 락스너움 현상이 일어나는 것으로 판단된다.

이온성 고체에서 나타날 수 있는 전자 전이는 대개 락스너움(band gap) 전이가 있으며, 전이금속을 포함하는 경우에는 d-d 전이도 일어날 수 있다. 이러한 전이들은 주로 자외선-가시선 영역에서 나타나며 이를 조사하기 위해 확산반사 스펙트럼을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. PT의 분율이 증가할수록 락스너움은 550 nm(18000 cm<sup>-1</sup>)에서 400 nm(25000 cm<sup>-1</sup>)로 점점 넓어지는 것을 알 수 있으며, PFN에서 나타났던 650 nm 부근과 800 nm 이상에서의 흡광 봉우리가 감소하는 것을 볼 수 있다. 자외선-가시선 영역에서 가능한 전자 전이가 많기 때문에 확산반사 스펙트럼에 대한 정확한 해석은 어려우나 락스너움 전이의 에너지는 B-O(B=Fe, Nb, Ti) 결합의 전하이동 전이(O이온의 채워진 준위에서 B이온의 비어있는 준위로의 전이)에 영향받는 것으로 판단되며, 가시선 영역의 흡광 봉우리들은 Fe<sup>3+</sup>의 d-d 전이에 기인하는 것으로 추측된다.

### 3.3. (1-x)PFN-xPT의 유전 특성의 변화

유전상수와 유전손실의 온도 특성을 알아보기 위하여 1100°C에서 소결시킨 PFN과 PFN(all) 시편의 유전상수를 측정하여 Fig. 6에 나타냈다. 110°C 부근에서 삼방정계에서 입방정계로 변할 때 강유전에서 상유전으로의 상전이가 일어난다. XRD 결과에 의하면 두 시편에서 형성된 페로브스카이트 상의 양은 비슷하였으나, 110°C에서 PFN의 유전상수는 15000 정도로 PFN(all)의 3400에 비해 매우 큰 값을 나타내고 유전손실도 PFN(all)보다

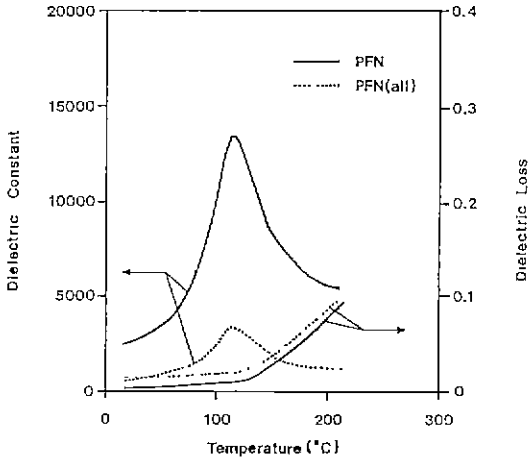


Fig. 6. Dielectric constants and losses of PFN and PFN (all).

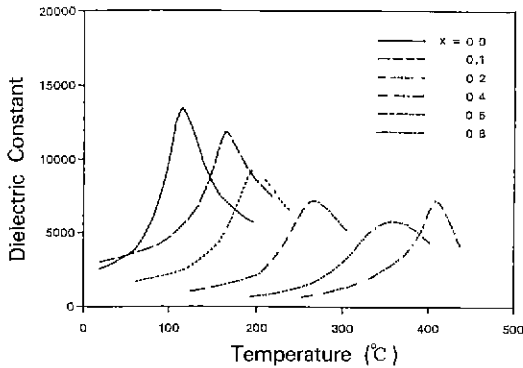


Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constants of  $(1-x)\text{PFN}-x\text{PT}$  at 10 kHz.

작다. SEM으로 관찰된 PFN(all)과 PFN의 그레인 크기는 2~3  $\mu\text{m}$  정도로 비슷하지만 PFN(all)의 경우는 그레인 모양이 불균일하고 기공이 관찰되었다. 또한 소결 밀도를 측정해 본 결과 PFN은 이론 밀도의 96%인데 반해 PFN(all)은 82%로 매우 낮았다. PFN(all)과 PFN에 대한 유전상수의 큰 차이는 소결 정도에 큰 영향을 받는 것으로 판단된다. 따라서 전하소 법은 페로브스카이트 상의 형성 뿐만 아니라 소결에도 좋은 영향을 주어 유전특성을 향상시키는 유용한 합성 방법임을 알 수 있었다.

PT의 몰분율이 증가할 때의 유전 특성의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 상온에서의 유전상수 값은 MPB 조성인  $x=0.08$  부근에서 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 MPB 조성에서 가장 큰 유전상수와 전기기계 결합상수를 나타낸다고 보고된 것과 일치하는 결과이다<sup>7,8)</sup>. 또한 PT의

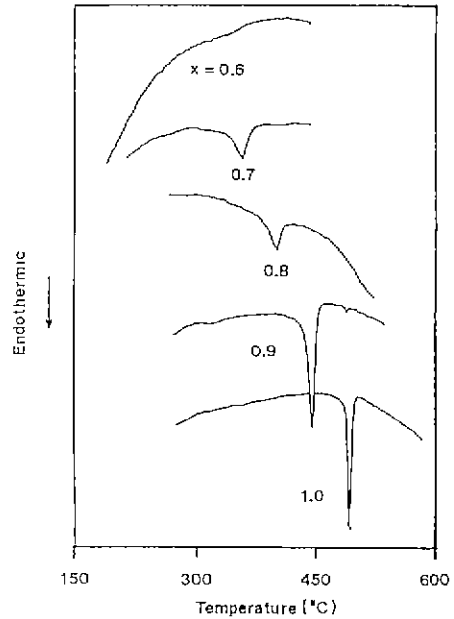


Fig. 8. DSC curves of  $(1-x)\text{PFN}-x\text{PT}$  for tetragonal-to-cubic phase transition.

몰분율이 증가하면 정방정이 안정화되기 때문에  $T_c$ 가 직선적으로 증가<sup>17)</sup>하며, 이는 PT의  $T_c$ 가 490°C이고 PFN의  $T_c$ 가 110°C인 점을 고려한다면 설명될 수 있다. 그리고 중간 부분의 몰분율, 즉,  $x=0.4$ 와 0.6인 경우는 다른 조성들보다 유전상수의 봉우리가 넓어지는 확산 상전이기가 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.

PT의 몰분율이 약 0.7 이상일 때는 구조적 이방성이 매우 커 소결 후 냉각시 임방정계에서 정방정계로 변할 때 일어나는 구조 변화를 견디지 못하기 때문에 단단한 소결체를 얻기가 어려웠다. 따라서  $T_c$ 와 확산 상전이 현상을 정확하게 조사하기 위하여 DSC를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.  $x=1.0$ (PT)의 경우 B 자리 이온으로  $\text{Ti}^{4+}$  양이온만 존재하기 때문에 날카로운 흡열 봉우리를 보이나, PT의 몰분율이 감소함에 따라 결정 내부의 구조적 무질서(structural disorder)와 화학적 조성의 요동(compositional fluctuation)이 증가하여 흡열 봉우리가 무디어지는 것을 확인할 수 있었다. 즉, PT에 PFN이 첨가되면서 1차 상전이가 확산되는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

1. PFN을 합성할 때 전구 물질  $\text{FeNbO}_4$ 를 전하소하는

과정을 거쳐 합성하면 전하소하지 않은 경우보다 페로브스카이트 상이 잘 형성되었다.

2.  $(1-x)$ PFN- $x$ PT계의 XRD 패턴과 적외선 스펙트럼으로부터 PT의 분율이 증가함에 따라 결정 격자의 정방성과  $BO_6$  팔면체의 일그러짐이 증가함을 알았다.

3.  $(1-x)$ PFN- $x$ PT계의 삼방정계에서 정방정계로 변하는 MPB 조성은  $x=0.08$  부근이며,  $T_c$ 는 격자의 정방성 증가에 따라 증가하였다.

4.  $(1-x)$ PFN- $x$ PT 계의 강유전-상유전 상전이에는 PFN과 PT의 중간 영역에서 확산되는 현상이 관찰되었다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 1992~1993년 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. M. Yonezawa, "Low-Firing Multilayer Capacitor Materials," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 1375 (1983).
2. G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds," *Sov. Phys. Solid State*, **1**, 1429 (1960).
3. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press, 1971.
4. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 484 (1964).
5. J.Y. Kim, "Studies on Fabrication of Translucent Electro-Optic Ceramics," *J. Kor Ceram. Soc.*, **22**, 71 (1988).
6. S. Nomura, T. Takahashi and Y. Yokomizo, "Ferroelectric Properties in the System  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ ," *J. Phys. Soc. Japan*, **27**, 262 (1969).
7. T.R. Gururaja, A. Safari, and A. Halliyal, "Preparation of Perovskite PZN-PT Ceramic Powder Near the Morphotropic Phase Boundary," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1601 (1986).
8. S.W. Choi, T.R. Shrout, S.J. Tang and A.S. Bhalla, "Dielectric and Pyroelectric Properties in the  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  System," *Ferroelectrics*, **100**, 29 (1989).
9. T.R. Shrout, S.L. Swartz and M.J. Haun, "Dielectric Properties in the  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  Solid Solution System," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, 808 (1984).
10. G.F. Chen, S.L. Fu, "Fabrication of Perovskite  $Pb(Fe_{2/3}Nb_{1/3})_x(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_{0.9-x}Ti_{0.1}O_3$  by Double Calcination Process," *J. Mat. Sci.*, **23**, 3258 (1988).
11. L. Hanh and S. Nomura, "Ferroelectric and Piezoelectric Properties of  $xPb_{1-y}K_y(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $y/2(1-x)PbTiO_3$  Solid Solution," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 1059 (1976).
12. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite PMN," *Mater Res Bull.*, **17**, 1245 (1985).
13. F. Laves, "On the High Pressure Form of  $FeVO_4$ ," *Acta Cryst.*, **17**, 1476 (1964).
14. A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newnham and L.E. Cross, "Stabilization of the Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  System," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 671 (1987).
15. G. Blasse and A.F. Corstmit, "Electronic and Vibrational Spectra of Ordered Perovskite," *J Solid State Chem.*, **6**, 513 (1973)
16. G. Shirane, R. Pepinsky and B.C. Frazer, "X-ray and Neutron Diffraction Study of Ferroelectric  $PbTiO_3$ ," *Acta Cryst.*, **9**, 131 (1956).
17. K. Igrashi, K. Koumato, H. Yanagida and M. Shirasaki, "Curie Point of Perovskite-type Oxides Containing Bivalent Ions of the 4th Period in the B-site," *J. Mater Sci.*, **23**, 2517 (1988).