

마이크로파 수열법에 의한 $PbTiO_3$, PMN 세라믹분말의 합성

배 강

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀
(1997년 11월 19일 접수)

Microwave Hydrothermal Synthesis of $PbTiO_3$ and PMN Ceramic Powders

Kang Bai

Korea Institute of Energy Research
Energy Materials Laboratory
(Received November 19, 1997)

요 약

테프론 압력용기를 이용한 마이크로파 수열합성법에 의해 $PbTiO_3$, PMN($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) 세라믹 분말을 얻고자 하였다. $PbTiO_3$ 의 출발원료로는 $Pb(NO_3)_2$ 와 TiO_2 를, PMN은 $Pb(NO_3)_2$, Nb_2O_5 , $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를, 그리고 광화제(Mineralizer)로 NaOH를 사용하여 200 psi(약198°C의 온도에서의 압력에 해당)의 압력하에서 합성하였다. $PbTiO_3$ 분말은 일반적인 수열합성법에 비해 세배이상 빨리 합성할 수 있었으며, PMN분말은 단순합성법으로는 PMN과 파이로크로(pyrochlore)가 혼합된 상을 얻었고, 이중합성법으로는 기기의 사용온도상의 제한으로 PMN상을 얻지 못하였다.

ABSTRACT

Lead titanate(PT) and lead magnesium niobate(PMN) ceramic powders were prepared by microwave hydrothermal method using teflon bomb. Raw materials were $Pb(NO_3)_2$ and TiO_2 for lead titanate and $Pb(NO_3)_2$, Nb_2O_5 , and $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ for PMN, with NaOH as mineralizer in both cases. In lead titanate synthesis, rate of microwave hydrothermal method was faster three times than one of conventional hydrothermal method. In lead magnesium niobate synthesis, the mixture of perovskite and pyrochlore phases was obtained by single step technique, and the PMN was not obtained by double step technique due to low temperature limitation of teflon bomb.

Key words : Microwave hydrothermal processing, Powder synthesis, $PbTiO_3$ Powder, PMN Powder

1. 서 론

마이크로파를 물질에 인가하면 분극현상(polarization)에 의해 자체발열이 되며, 이는 전자, 원자(혹은 이온), 쌍극자, 공간전하의 네가지의 분극기구 중 주로 쌍극자,¹⁾ 이온²⁾에 의한 현상으로 알려져 있다. 마이크로파에 의한 발열은 기존의 방법에 비해 상당히 빠른 속도를 가지고 있는데, 이에 대한 원인으로는 활성화 에너지의 감소,³⁾ 도약계수(jumping factor)의 증가⁴⁾에 기인한다고 설명하고 있으나, 여러 가지 실험상의 제약으로 직접적으로 증명된 바는 없다. 마이크로파에 의한 세라믹 분말의 제조는 1) 고상반응(solid state reaction),^{5,6)} 2) 전구체합성

(precursor synthesis),^{9,11)} 3) 열분해법(pyrolysis synthesis),¹²⁻¹⁴⁾ 4) 수열합성법(hydrothermal synthesis)^{15,16)} 등으로 나눌 수 있다.

수열합성법은 비교적 낮은 온도 및 압력(통상 100-500°C, 0.1-14 MPa)하에서의 원료성분이 함유된 수용액 혹은 현탁액을 처리하여 분말을 얻는 방법으로 미세한 크기, 높은 순도, 및 균일한 특성의 분말을 얻을 수 있고 별도의 열처리가 필요 없으므로, 여러 가지 세라믹 분말 제조에 널리 사용되고 있다.¹⁷⁾ 합성기구는 1) 고체전구체의 용해 혹은 변태, 2) 용액에서의 확산, 3) 고체-액체의 계면에서의 흡착, 4) 표면 확산, 5) 용질물질의 격자와 반응, 6) 결정성장의 차례로 일어난다고¹⁸⁾ 제한하고 있으나,

이들 반응의 순서는 매우 복잡하고 반응이 압력용기내에서 일어나기 때문에 이들에 대해 자세히 밝혀진 바가 별로 없다. 최근 Komarneni 등^{15,16)}은 마이크로파를 통과시키는 테프론 압력용기를 사용하여 마이크로파에 의한 수열법으로 세라믹 분말을 합성하였으며, 기존의 수열합성법에 비해 반응속도가 빠르고 발표한 바 있다.

한편 $PbTiO_3$ 는 높은 큐리온도, 높은 초전계수(pyroelectric coefficient), 낮은 유전상수 및 높은 분극율을 가지므로,¹⁸⁾ 각종 유전체, 압전체 등의 원료로 많이 사용된다. 또한 PMN은 매우 높은 유전상수 및 전왜응력(electrostrictive strain)을 갖기 때문에 다층유전체 및 액추에이터의 원료로 좋으나, 파이로크로(pyrochlore)상이 특성을 나쁘게 만드는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ 파이로크로는 원료분말중 MgO 의 활동도(activity)가 낮기 때문에 나타나며, 이를 방지하기 위해서는 두원료간의 중간

화합물을 미리 만든 후, 나머지 한원료와 반응시키는 이중합성법(double step)을 많이 사용하며, 이에 는 Columbite ($MgNb_2O_6$)법²⁰⁾과 Wolframite($Pb_3Nb_2O_{11}$)법²¹⁾이 있다.

본실험에서는 $PbTiO_3$ 분말합성을 통해 마이크로파 수열합성에서의 실험조건을 정확히 설정하여 일반적인 수열합성법과의 합성속도와 분말특성을 비교하고자 하였으며, PMN에서 문제가 되고 있는 파이로크로의 생성에 대한 마이크로파 수열법의 억제 가능성을 살펴보기 위하여 단순합성법, Columbite법, 및 Wolframite법으로 합성을 시도하여 보았다.

2. 실험방법

2.1. 분말합성

마이크로파 수열법에 의한 $PbTiO_3$, PMN분말의 합성

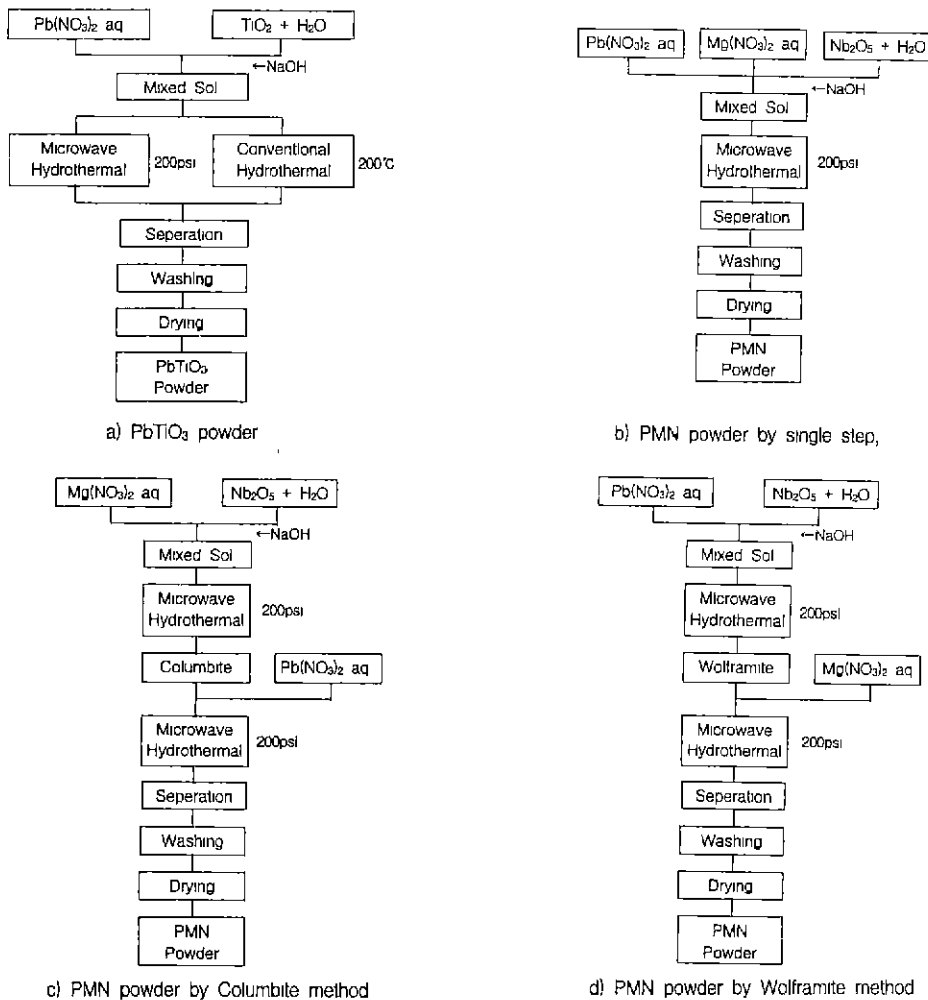


Fig. 1. Flow chart of hydrothermal synthesis for $PbTiO_3$ and PMN powder.

과정을 Fig. 1에 나타내었다. 마이크로파 장비로는 Microwave Digestion System(CEM사, MDS-200)과 테프론제의 압력용기(CEM사, ACV)를 사용하였는데, 이는 용기내의 압력에 따라 마이크로파 출력이 조절되며 최고 200°C의 온도와 200 psi의 압력까지 사용할 수 있다. 비교의 목적으로 행한 일반적인 수열합성법에서는 ±1°C의 온도편차를 갖는 PID온도조절기능을 갖는 전기오븐(Lab Line사, Imperial IV)과 테프론 라이닝이 부착된 스테인레스 재질의 압력용기(Parr사, #4744)를 사용하였다.

PbTiO₃분말의 출발원료로는 Pb(NO₃)₂(Aldrich사, 99%), TiO₂(Degussa사, 99.5%) 및 광화제(Mineralizer)로 NaOH를 사용하였고, 칭량된 원료를 약 61 ml의 순수한 물에 용해한 후, 100 l의 테프론제의 압력용기에 넣어 반응시켰다. 이때 Pb(NO₃)₂와 TiO₂의 농도는 각각 0.5 mol이었으며, 5 mol농도의 NaOH를 6 ml 넣어 예비실험결과로 얻은 광화제의 효과가 우수한 pH 10이 되게 하였다. 혼합된 용액을 넣은 압력용기는 잘 밀폐한 후, 테프론 튜브를 연결하고 Microwave Digestion System에 장착하여 200 psi의 압력하에서 반응시간을 조절하였다. 얻어진 분말은 원심분리기를 사용하여 분리하고 순수한 물로 충분히 세척한 후, 80°C의 전기오븐에서 건조하였다. 한편 일반 수열합성법에서는 45 ml의 스테인레스 용기에 같은 원료를 같은 비율로 넣고 200°C에서 반응시간을 조절하였다.

PMN분말의 경우에는 단순합성법, Columbite법 및 Wolframite법의 세가지의 방법으로 실험을 행하였다. 출발원료로는 Pb(NO₃)₂(Aldrich사, 99%), Mg(NO₃)₂·6H₂O(Aldrich사, 99%), Nb₂O₅(Cabot사, 99.9%) 및 NaOH를 사용하였고, 이때 0.6 mol농도의 Pb(NO₃)₂, 0.2 mol의 Mg(NO₃)₂·6H₂O, 0.4 mol의 Nb₂O₅ 원료를 같은 테프론 용기에 넣고 200 psi의 압력하에서 10시간 이상 반응시킨 후, 같은 처리과정을 거쳤다.

2.2. 온도, 압력 측정실험

마이크로파에 의해 가열된 압력용기내의 용액의 온도

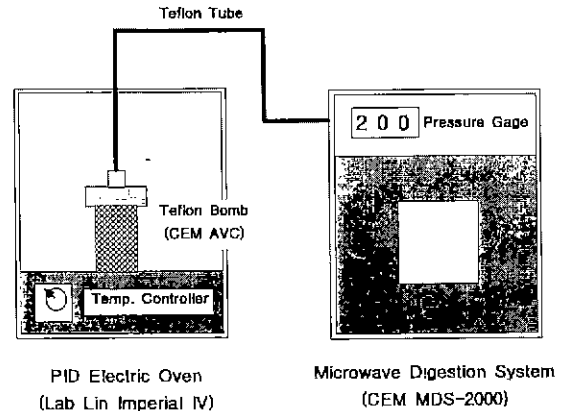


Fig. 2. Schematic diagram for temperature-pressure measurement in the closed teflon vessel.

에 따른 압력의 변화를 알기 위하여, Fig. 2와 같이 용액을 넣은 테프론 압력용기를 일반수열법에서 사용한 전기오븐에 넣고 테프론 튜브로 Microwave Digestion System의 압력계기에 연결한 후, 전기오븐을 원하는 온도로 조절하고 충분한 시간을 주어 안정화 되는 압력값을 얻었다. 이때 같은 조성의 용액을 같은 양을 사용하고 테프론 튜브를 충분히 단열처리하여 실험의 정확도를 높이고자 하였다.

2.3. 특성분석

각기 다른 조건에서 합성된 분말의 상변화를 관찰하기 위하여 X선 회절분석기(Rigaku사 Geigerflex 2028)를 사용하였으며, DTA 및 DSC(TA사 2910)의 열분석을 행하여 반응의 완료 여부를 확인하였다. 또한 합성된 PbTiO₃분말의 형상 및 입경을 TEM(Philips사 CM12)을 통하여 관찰하였으며, 비표면적을 측정하기 위하여 BET(Quantachome사 Quantasorb)분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 압력용기내의 온도와 압력

Table 1. Vapor Pressure Change in Teflon Vessel with Temperature(66.7% Filling)

Temp[°C]	100	120	140	160	170	180	185	190	195	200
Press[psi]	10	20	35	64	94	121	140	157	177	198

Table 2. Calculation of Temperature with Pressure by Mathematical Functions

Function	Formula	50 psi	100 psi	150 psi	200 psi
Power	T=60.857 P ^{0.225}	147.3°C	172.3°C	188.8°C	201.5°C
Logarithm	T=76.5 log(P)+21.7	151.7°C	174.8°C	188.2°C	197.8°C

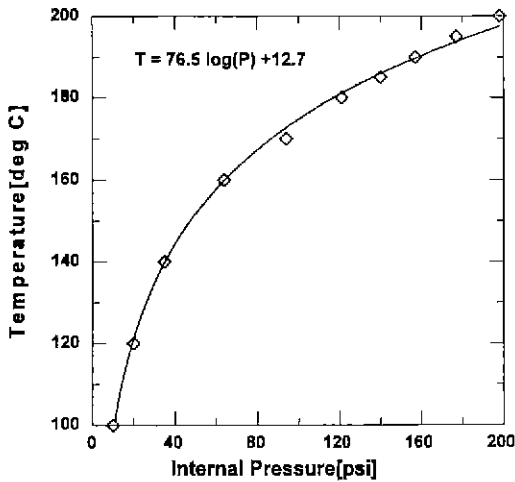


Fig. 3. Relationship between temperature and pressure in the closed teflon vessel.

Table 1은 원료용액을 테프론 압력용기용량의 66.7% 채웠을 때의 용기내의 온도에 따른 압력의 변화를 실측한 결과이며, 이를 토대로 압력에 따른 온도의 변화를 지수(power) 및 대수(logarithm)의 수학적인 수식으로 보정한 결과를 Table 2에 수록하였다. 이들에 대한 오차 분석을 행한 결과, 대수의 관계가 잘 맞는 것으로 나타나, Fig. 3에 이들 실측치와 보정치의 관계를 그래프화하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 용기내의 압력은 온도에 따라 급격히 증가하다 기울기가 점점 감소하여 마이크로파 수열합성법의 실험조건인 200 psi는 198°C일 때의 압력에 해당함을 알 수 있다.

3.2. PbTiO₃ 분말의 합성

Fig. 4에는 일반적인 수열합성법에 의해 합성된 PbTiO₃분말의 X선 회절분석의 결과를, Fig. 5에는 마이크로파 수열합성법에 의한 결과를 수록하였다. Fig. 4의

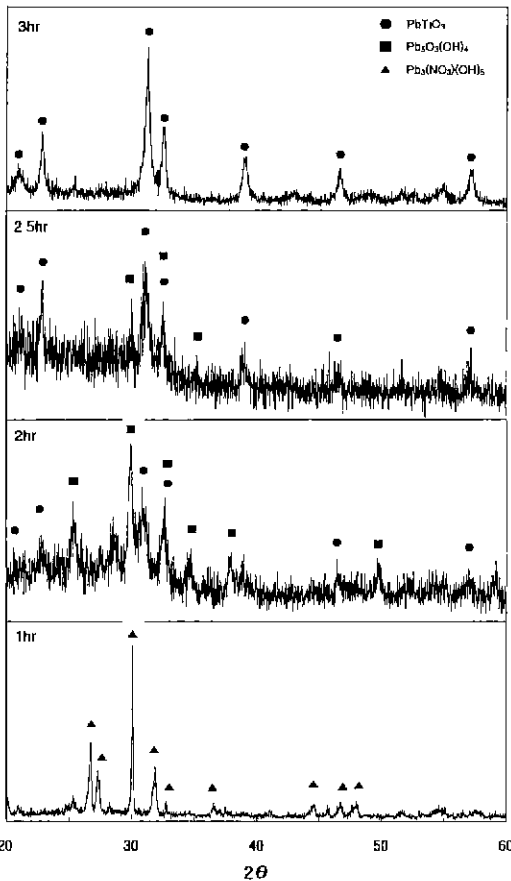


Fig. 4. XRD patterns of PbTiO₃ powders synthesized by the conventional hydrothermal method at 200°C for various times.

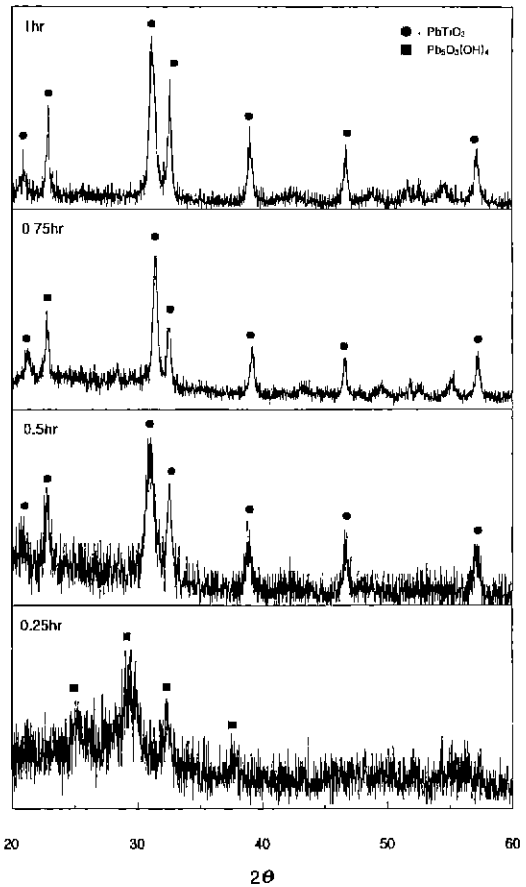


Fig. 5. XRD patterns of PbTiO₃ powders synthesized by the microwave hydrothermal method at 198°C for various times.

결과를 살펴보면, 수열반응이 진행됨에 따라 Pb₃(NO₃)(OH)₅, Pb₅O₃(OH)₄ 및 PbTiO₃의 순서로 분말이 합성됨을 알 수 있으며, 상온에서 난용성인 TiO₂의 피크가 수열반응중 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이는 분실험에서 일정시간 수열반응을 시킨 후, 수용액을 제거하고 합성된 분말만을 X선 회절분석을 행한 관계로, 출발원료인 Pb(NO₃)₂는 상온에서 물에 용해되었다가 수열반응이 진행됨에 따라 난용성 분말인 Pb₃(NO₃)(OH)₅를 거쳐 Pb₅O₃(OH)₄이 되며, TiO₂는 수열반응중 물에 용해되어 Pb₅O₃(OH)₄와 반응하여 PbTiO₃를 형성함을 알 수 있다. 또한 200°C에서 약 2시간의 수열반응이 진행되면 PbTiO₃상이 나타나기 시작하여 2.5시간 이후에 반응이 종료되며, 약 3시간이 지난 후에는 결정도가 높은 PbTiO₃분말이 합성됨을 알 수 있으며, 이 사실은 별도의 열분석을 통하여서도 확인 되었다. 또한 별도의 30시간의 실험에서도 3시간의 실험과 비슷한 결과를 얻었다. Fig. 5에 의하면 마이크로파 수열법은 거의 같은 온도에서 0.5시간이면 순수한 PbTiO₃상이 되며, 계속 결정도가 증가하여 1시간 이상에서 완전한 PbTiO₃상을 얻을

수 있음을 알 수 있다. 한편 마이크로파 수열법에서는 반응속도가 일반적인 수열법보다 빠른 관계로, 일반적인 수열법과 거의 같은 조건인 200 psi(198°C에 해당)에서의 실험에서는 Pb₃(NO₃)(OH)₅의 존재 및 Pb₃(NO₃)(OH)₅와 Pb₅O₃(OH)₄ 혹은 Pb₅O₃(OH)₄와 PbTiO₃의 두 가지의 분말이 공존하고 있는 피크를 얻기 힘들었고, 별도의 150 psi의 실험에서 이들이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이들 결과로 두방법에 의한 PbTiO₃의 합성 경로는 동일하나, 마이크로파에 의한 수열반응의 속도가 최소 3배이상 빠르게 진행된다고 할 수 있다.

Fig. 6에는 마이크로파 수열법에 의해 완전한 PbTiO₃상이라고 판단되는 1시간과 그의 10배인 10시간의 분말을, 일반 수열합성법에 의한 3시간과 30시간의 분말에 대한 TEM 사진을 보였다. 이들은 모두 30-40 μm의 비슷한 입자크기를 가지고 있으며, BET치도 마이크로파 수열법에 의한 분말은 28.59-29.96 m²/g, 일반 수열합성법에 의한 분말은 21.30-28.21 m²/g로 나타나, 그 변화가 크지 않은 것으로 보아 재결정에 의한 PbTiO₃상의 입자생성 후 성장의 속도는 그리 크지 않다고 판단된다.

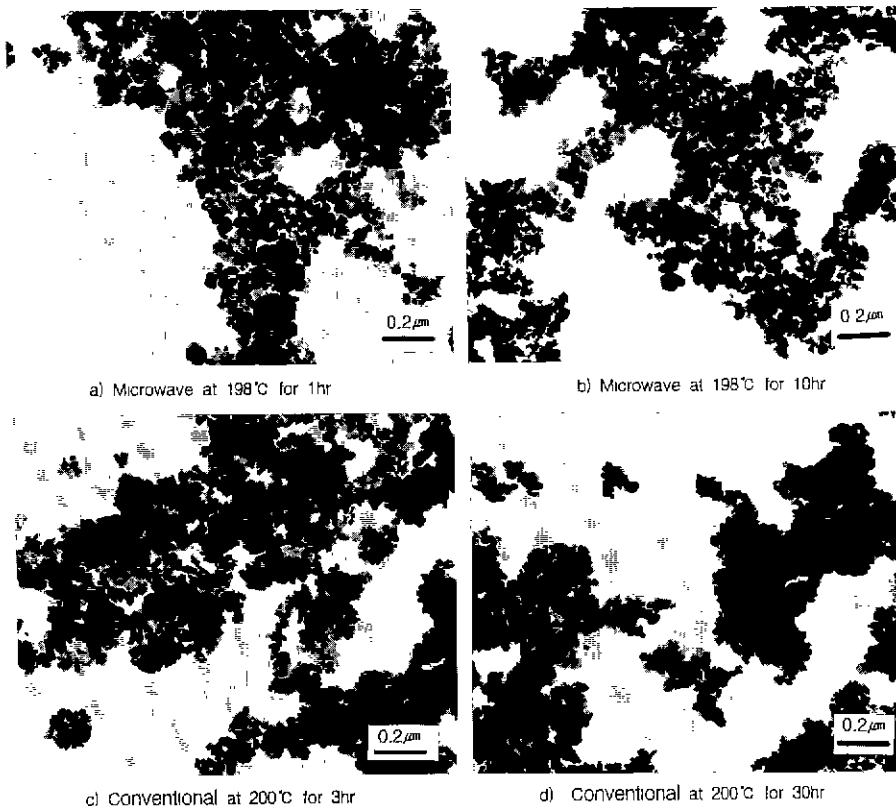


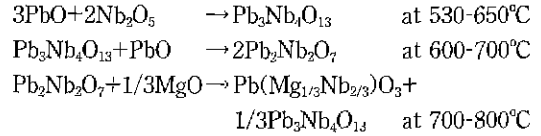
Fig. 6. TEM photographs of PbTiO₃ powders synthesized by the microwave- and the conventional hydrothermal methods.

그러나 마이크로파 수열합성법에 의한 분말은 응집현상 (agglomeration)이 적음을 알 수 있다. 이에 대한 원인은 자세히는 알 수 없으나, 이들 모두 동일한 원료를 사용하고 동일한 후처리를 거쳤으므로 수열반응 중 마이크로파에 의한 $PbTiO_3$ 분말의 분극현상과 같은 전자기적인 작용이 응집현상을 방지하였다고 추측할 수 있다.

3.3. PMN 분말의 합성

Fig. 7에는 세가지 방법에 의해 합성된 PMN 분말에 대한 X선 회절분석의 결과를 수록하였다. Fig. 7 a)의 단순합성법에서는 PMN상과 파이로크로상이 동시에 존재함을 알 수 있으며, 이는 일반 수열합성법에 의한 Chaput의 연구결과²²⁾와 같은 것으로, 마이크로파에 의해 승온속도가 빠르더라도 Swartz 등¹⁹⁾이 주장한 다음

반응식에서 파이로크로($Pb_3Nb_4O_{13}$)의 생성을 피할수 없는 것으로 판단된다.



또한 Columbite법에 의한 결과인 Fig. 7 b)에서는 원료분말인 Nb_2O_5 상을 보이고 있어 Mg이온과 전혀 반응이 일어나지 않았음을 알 수 있는데, 이는 Columbite의 생성온도가 대기압하에서 1000°C 이상²⁰⁾인 점을 고려하면, 본실험의 조건인 200 psi, 198°C 에서는 그 온도가 너무 낮아 합성이 불가능한 것으로 판단된다. 또한 Wolframite법의 첫단계인 Fig. 7 c)에서는 Wolframite상을 얻지 못하고 $Na_2Nb_2O_5$, $Na_2Nb_6O_{21}$, PbO 및 알 수 없는 물질을 얻었으며, 이를 다시 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 반응시켰으나 Fig. 7 d)에서 보는 바와 같이 이들의 상대적인 양이 약간 변화하였음을 알 수 있다. 이는 광화제로 사용한 NaOH에서 용해된 반응성이 좋은 Na이온이 Nb_2O_5 와 반응하여 이들의 산화물을 만들고, 용액중의 Pb이온은 PbO를 생성한 것으로 판단된다. 본실험에서 사용한 테프론 압력용기의 경우, 재질상 낮은 사용온도 및 압력을 가지나 좀더 높은 압력 및 온도에 견딜 수 있는 용기를 사용한다면 Columbite법이 가능하며, 반응성이 약한 광화제를 사용할 경우 Wolframite법도 가능할 것으로 판단된다. 또한 실제품에 사용할 경우에는 순수한 PMN상 보다는 파이로크로의 생성을 억제할 수 있는 PMN- $PbTiO_3$ 계²³⁾ 혹은 PMN-PFN($Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$)²⁴⁾ 계를 사용하는 것이 바람직하다고 생각된다.

4. 결 론

마이크로파를 가열원으로 테프론 압력용기를 사용하여 $PbTiO_3$, PMN세라믹 분말을 수열법에 의해 합성하였다. $PbTiO_3$ 분말은 일반적인 수열법과 동일한 합성경로를 거치나 같은 온도에서 3배 이상 빨리 합성할 수 있었고, 응집현상이 적은 분말을 얻을 수 있었다. 또한 단순합성법에 의한 PMN 분말은 파이로크로(pyrochlore)가 혼합된 상을 얻었고, Columbite법에서는 기기의 사용온도가 낮은 관계로, Wolframite법으로는 광화제로 사용한 Na이온이 Nb_2O_5 와 먼저 반응하여 PMN상을 얻지 못하였다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단의 1994년도 국가전략분야 해외방문연구사업의 지원으로 미국 University of Illinois

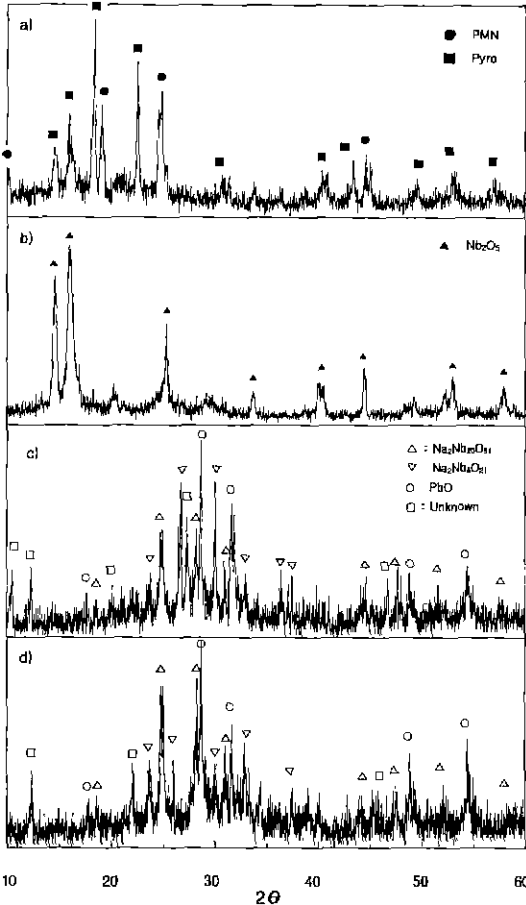


Fig. 7. XRD patterns of PMN powders synthesized (a) by the single step, (b) in the first step by Columbite method, (c) in the first step by Wolframite method and (d) in the final step by Wolframite method.

at Urbana-Champaign에서 행하여진 결과의 일부로, 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W.H. Sutton, "Microwave Processing of Ceramic Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(2) 376-386 (1989).
2. J. H. Booske, R.F. Cooper and Ian Dobson, "Mechnisms for nonthermal Effects on Ionic Mobility during Microwave Processing of Crystalline Solids," *J. Mat. Res.*, **7**(2), 495- 501 (1992).
3. M.A Janney, H.D. Kimrey, "Diffusion-Controlled Processes in Microwave-Fired Oxide Ceramics," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 189, "Microwaves Processing of Materials (IV)," *Mat. Res. Soc.*, 215-228 (1990).
4. J.D. Katz, R.D. Blake and V.M. Kenkre, "Microwave Enhanced Diffusion," *Ceram. Trans.* Vol. 21. "Microwaves: Theory and Application in Materials Processing," *Am. Ceram. Soc.*, 95-105 (1991).
5. D.R. Baghurst and D.M.P. Mingos. "Application of Microwave Heating Techniques for the Synthesis of Solid State Inorganic Compounds," *J. Chem. Soc. Chem. Commun* , 829 -830 (1988).
6. D.R. Baghurst, A.M. Chippindale and D M.P. Mingos, "Microwave Syntheses for Superconducting Ceramics," *Nature*, **332**(24), 331 (1989).
7. A.G. Whittaker and D.M.P. Mingos, "Microwave-assisted Solid-state Reactions involving Metal Powders," *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 2751-2752 (1992).
8. A.G. Whittaker and D.M.P. Mingos, "Microwave-assisted Solid-state Reactions involving Metal Powders and Gases," *J. Chem. Soc. Dalton. Trans* , 2541-2543 (1993).
9. D.M.P. Mingos, "Microwave Synthesis of Materials and their Precursors," in "Chemical Processing of Advanced Materials," eds. L.M. Hench and J.K. West, Wiley, 717-725 (1992).
10. K. Chatakondur, M.L.H Green, D.M.P. Mingos and S. M. Reynolds, "Application of Microwave Dielectric Loss Heating Effects for the Rapid and Convenient Synthesis of Intercalation Compounds." *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1515-1517 (1989).
11. D.R. Baghurst, D.M.P. Mingos and M.J. Watson, "Application of Microwave Dielectric Loss Heating Effects for the Rapid and Convenient Synthesis of Organometallic Compounds," *J. Organ. Chem.*, C43-C45 (1989).
12. W. F. Kladnig and J. E. Horn, "Submicron Oxide Powder Preparation by Microwave Processing," *Ceram. Inter.*, **16**, 99-106 (1990).
13. M.A. Willert-Porada, S. Denhofer and D. Hachmeister, "Microwave Pyrolysis of Emulsified Ceramic Precursor Compounds," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **347**, "Micro- waves Processing of Materials(IV)," *Mat. Res. Soc.* , 571-578 (1994).
14. M.A. Willert-Porada, T. Gedcs and S. Vodegel, "Metallorganic and Microwave- processing of Ceramets," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **269**, "Microwaves Processing of Materials(III)," *Mat. Res. Soc.*, 205-210 (1992).
15. S. Komarneni, R. Roy and Q.H. Li, "Microwave-Hydrothermal Synthesis Processing for Synthesis of Electroceramic Powders," *J. Mater. Res.*, **8**(12), 3176-3183 (1993).
16. S. Komarneni. Z. Li, K.M. Stefansson and R. Roy, "Microwave-Hydrothermal of Ceramic Powders," *Mater. Res. Bull.*, **27**, 1393-1405 (1992)
17. S. Hirano, "Hydrothermal Processing of Advanced Ceramic Powders." *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(9), 1342-1344 (1987).
18. G.A. Rossetti, Jr., D.J. Watson, R.E. Newnham and J. H. Adair, "Kinetics of the Hydrothermal Crystallization of the Perovskite Lead Titanate," *J. Cryst. Growth*, **116**, 251-259 (1992)
19. S.L. Swartz and T.R. Shrout. "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
20. H.C Wang and W.A. Schulze. "The Role of Excess Magnesium Oxide or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 825-32 (1990).
21. 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), C287-C288 (1986).
22. F Chaput and J.P Boilot. "Low-Temperature Route to Lead Magnesium Niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1335-57 (1989)
23. S. Fujiawara, K. Furukawa, N. Kikachi, O. Iizawa and H. Tanaka, "High Dielectric Constant Type Ceramic Composition" .U.S. Pat 4 265 668 (1981).
24. K. Furukawa, S. Fujiawara, N. Kikachi, O. Iizawa, H. Tanaka and H. Ueaka, "High Dielectric Constant Type Ceramic Composition Consisting Essentially of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ " :U.S. Pat 4 216 102 (1980).