

## La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스의 구조 및 고주파 유전 특성 연구

여재현 · 백종후 · 남 산 · 이확주\* · 박현민\* · 변재동

고려대학교 재료공학과

\*한국표준과학연구원 물질량표준부

### Structural and Microwave Dielectric Properties of La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics

Jae-Hyun Yeo, Jong-Hu Baek, Sahn Nahm, Hwack-Joo Lee\*, Hyun-Min Park\* and Jae-dong Byun

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, 1-5 Ka, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-701, Korea

\*Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation, Korea Research Institute of Standards and Science, Taejeon 305-600 Korea

(1999년 5월 25일 받음, 1999년 8월 13일 최종수정본 받음)

**초 록** La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스의 구조 및 고주파 유전특성에 관한 연구를 하였다. La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>는 B site 양이온이 1 : 1 규칙화된 단사정 구조를 가지고 있었고 격자상수는 a = 5.5467(3) Å, b = 5.5616(3) Å, c = 7.8426(5) Å 그리고 β = 89.9589(2)° 로 밝혀졌고, P2<sub>1</sub>/n의 공간군을 가지고 있었다. La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 내부에는 산소팔면체의 동상 및 역상 기울림이 존재하고 a<sup>-</sup>a<sup>-</sup>c<sup>-</sup> 기울림 구조를 가지고 있음을 알수 있었다. 또한 A site 양이온의 역 평행이동도 발견되었다. 1600 °C 이상에서 소결된 시료는 모두 95% 이상의 상대이론 밀도를 가지고 있었고 유전상수는 대략 28 정도였다. 1630 °C에서 5시간 소결된 시료에서 최고높은 Q × f<sub>0</sub> 값, 63,000을 얻었다. LMT의 공진주파수 온도 계수는 -77 ppm/°C ~ -79 ppm/°C 였다.

**Abstract** The crystal structure and the microwave dielectric properties of La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics have been investigated. La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> has the 1 : 1 ordered monoclinic structure with the lattice parameters of a = 5.5467(3)Å, b = 5.5616(3)Å, c = 7.8426(5) Å and β = 89.9589(2)°. The spacegroup of LMT is P2<sub>1</sub>/n. Monoclinic LMT has the in-phase and anti-phase tilting of octahedra with the a<sup>-</sup>a<sup>-</sup>c<sup>-</sup> tilting system. Anti-parallel shift of A-site cations was also found in LMT. The relative density of the specimens sintered above 1600 °C was ranged between 95 % and 96 % of the theoretical density and the dielectric constant of specimens was about 28. The highest Q × f achieved in this investigation was 63,100 for the specimen sintered at 1630 °C for 5 hr. Temperature coefficient of resonance frequency ranged from -74 ppm/°C to -79 ppm/°C.

## 1. 서 론

고주파 유전체의 온도계수, 품질계수(Q 값) 등 유전특성은 유전체의 결정구조에 많은 영향을 받는다.<sup>1,2)</sup> 일반적으로 La계의 복합페로스카이트 유전체는 산소팔면체 기울림과 1 : 1 양이온 규칙구조를 가지고 있고 음의 온도계수와 높은 Q 값을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>3~5)</sup> 그러므로 La계의 복합페로스카이트 유전체는 양의 온도계수를 갖는 물질과 결합하여 영의 온도 계수와 높은 Q값을 갖는 용체를 개발하는데 이용된다.<sup>6,7)</sup> 대표적인 La계의 유전체인 La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> (LMT)도 음의 온도계수와 높은 Q 값을 갖고 있을 것으로 기대된다. 하지만 LMT의 구조와 고주파 유전특성 대한 충분한 연구는 이루어지지 않았다. 특히 LMT의 구조에 대해서는 정확히 보고된 바가 없다. 이전의 연구자들에 의하면 LMT는 1 : 1 양이온 규칙화 또는 양이온 규칙화가 없는 입방정 단순페로스카이트 구조를 가지는 것으로 보고 되어졌다.<sup>8,9)</sup> 하지만 이 구조들은 본 연구결과에 의하면 LMT의 구조와 일치하지 않다. 다른 연구자들은 의하면 Ln(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> (Ln = Nd -Gd, Tb-Yb)의 구조로써 사방정 Pbnm 또는 단사정 P2<sub>1</sub>/n 구조를

제시하였다.<sup>9,10)</sup> 그러므로 LMT도 입방정 구조가 아닌 Pbnm 또는 P2<sub>1</sub>/n 구조를 가지고 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>의 구조를 고분해능 투과전자현미경과 X-ray 분말회절패턴의 Rietveld 분석을 통하여 결정하였고 고주파 유전특성에 대해서도 연구하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 출발물질로 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub> 분말(순도 99% up)을 사용하였다. 전자 저울을 사용하여 원료분말을 ±0.1 mg의 오차범위에서 정밀하게 칭량한 후 이 분말을 지르코니아 불을 이용하여 습식으로 24시간 혼합하였다. 혼합된 시료는 80 °C에서 건조한 후, 1200 °C에서 3시간 하소하여 X선 회절분석을 통해 상 합성여부를 조사하였다. 하소한 분말은 지르코니아 불을 이용하여 습식으로 24시간 분쇄하였다. 이를 건조시킨 후 일축 성형하여 pallet 시편을 만들었다. 성형시편들은 1500~1630 °C의 온도 범위에서 5시간동안 소결하였다. 이때 승온 속도는 5 °C/min로 하였다.

소결된 시편의 상 합성 및 규칙-불규칙 구조등을 X선 회

절기(Rigaku D/max-RC)로 분석하였다. Rietveld 법에 사용하기 위해 Cu-K $\alpha$  radiation (=1.5418Å)을 사용하여 10~100°의 범위에서 data를 수집하였고, scan 속도는 4초당 0.02°, 40kV 300mA, DS(divergence slit)=1.0°, RS(receiving slit)=0.15°로 하였다.

결정구조를 결정하기 위해 Rietveld 정산법은 DBWS 9411을 이용하여 수행하였다.<sup>11)</sup> 척도인자(scale factor), FWHM 변수(full width at half maximum parameters : U, V, W), counter zero error, 비대칭 변수(asymmetry parameter), 단위포 변수(unit-cell parameters), 원자위치 변수(atomic positional parameters), 등방성 온도인자(isotropic thermal parameters), 원자 점유율(occupancy rate) 등을 이용하여 Rietveld 정산을 수행하였으며, LMT의 Rietveld법에 의해 계산된 R-factor 값들은 다음 함수에 의해서 최소화되었다.

$$Rp = \frac{\sum_{i=1}^N |Yoi - Yci|}{\sum_{i=1}^N |Yoi|} \quad (Rp : \text{pattern R-factor})$$

$$Rwp = \left( \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i (|Yoi - Yci|)^2}{\sum_{i=1}^N |Yoi|^2} \right)^{1/2}$$

(R<sub>wp</sub> : weighted pattern R-factor)

$$R_{exp} = \left( \frac{(N - P + C)}{\sum_{i=1}^N \omega_i |Yoi|} \right)^{1/2}$$

(R<sub>exp</sub> : expected R-factor)

여기에서 Yoi와 Yci는 i번째의 관찰된 강도(observed intensities)와 계산된 강도(calculated intensities)이고,  $\omega_i$ 는 비교 계산된 인자(weight factor :  $Yoi^{-1}$ )이다. N은 모든 점의 수, P와 C는 refined 변수와 구속변수(constraint parameters)이다.

시편의 미세구조는 고분해능 투과현미경(HRTEM)으로 분석하였다. 소결된 시편은 먼저 초음파 절단기(ultrasonic cutter)를 사용하여 직경 3mm로 절단하고, 연마지로 80 $\mu$ m까지 연마한 후 dimpling하였다. dimpling후 Ar-beam으로 적정시간동안 ion-milling하여 thinning하였다. 이러한 과정을 거쳐 준비된 시편을 투과전자현미경(Hitachi H9000-NAR)을 사용하여 회절패턴, 격자이미지를 관찰하였다. 이때 가속전압은 300kV였다.

소결된 시편의 밀도는 water immersion technique [ASTM STD (373-72)]으로 측정하였다. 고주파 영역에서 유전 특성은 Hakki-Coleman과 Courtney에 의해 제시된 post resonator 법에 의해 측정하였다.<sup>12)</sup> 공진주파수 온도계수는 약 7-8 GHz에서 25°C - 85°C 사이의 온도에서 측정되었다.

### 3. 결과 및 토론

그림 1은 1630 °C에서 소결한 LMT의 X-선 회절패턴이다. 그림에 나타난 면지수는 단순 페로브스카이트 구조를(격자상수 = 4Å) 이용하여 indexing하였다. 그림 1을 보면 단순 페로브스카이트에서 나타나지 않는 부가회절선(extra reflection)이 1/2(111), 1/2(210), 1/2(300), 1/2(311) 위치에 나타남을 알 수 있다. 그리고 1/2(310)과 1/2(321) 위치에도 약한 부가 회절선이 존재함을 알 수 있다.

1/2(111) 부가회절선(extra reflection)은 1 : 1 양이온 규칙화(cation ordering)에 의한 것으로 LMT에는 1 : 1 양이온 규칙화가 존재한다는 것을 보여준다. 한편 1/2(210), 및 1/2(300) 부가회절선은 A site 양이온 역평행 이동(anti-parallel shift of A site cation)에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>13)</sup>

그림 1에서 보여지는 1/2(311) 부가회절선은 1 : 1 양이온규칙화에 의해서도 나타나지만 산소팔면체의 역상 기울림(anti-phase tilting)에 의해서도 나타날 수 있다. 따라서 LMT는 1 : 1 양이온규칙화 외에 산소팔면체 역상 기울림도 가질 수 있음을 예상할 수 있다.

이를 확인하기 위해 입방정구조를 가지면서 B site에 한 가지 양이온만을 가지는 SrTiO<sub>3</sub> (ST)를 LMT에 첨가하여 1/2(111)과 1/2(311) 부가회절선의 변화를 관찰하였다. ST는 B자리에 Ti<sup>4+</sup> 한가지 양이온만을 가지고 있으므로 ST의 양이 증가하면 LMT에 존재하는 1 : 1 양이온 규칙

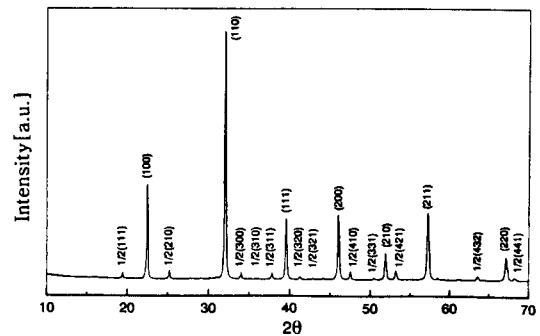


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics sintered at 1600 °C for 5 hours.

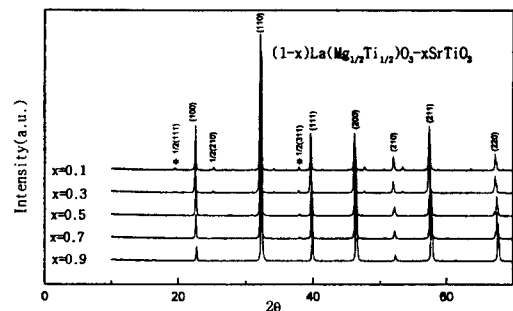


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of (1-x)La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> - xSrTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1600 °C for 5 hours.

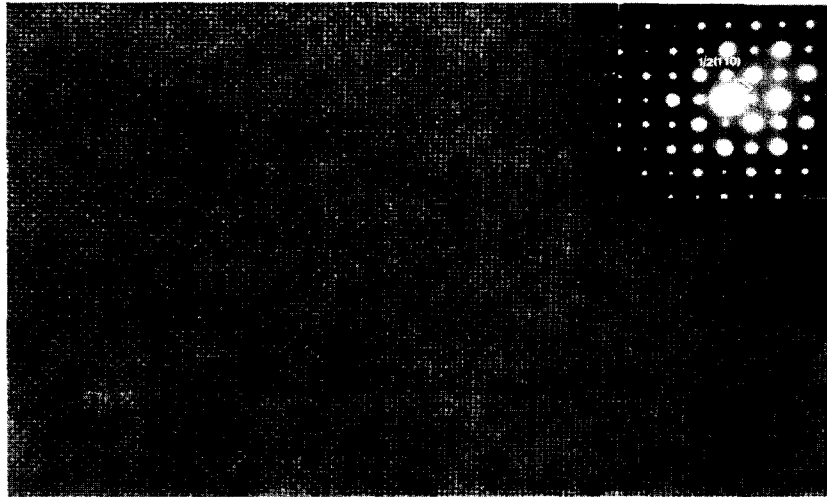


Fig. 3. [001] zone axis high resolution lattice image of La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics showing the modulation along the [110] directions with the wavelength of 0.56 nm.

Table 1. Summary of Rietveld refinement for La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics.

		XRD			
	space group	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>i</sub>	χ
LMT	R3	10.12	14.27	6.77	-
		~	~		
	Pbmn	8.8	12.8	6.77	1.89
	P2 <sub>1</sub> /n	7.97	11.82	6.75	1.75

χ : Goodness of fit, χ<sup>2</sup> = (R<sub>wp</sub>/R<sub>i</sub>)<sup>2</sup>

배열을 깨트릴 것으로 생각된다. 그러므로 만일 LMT가 1 : 1 양이온 규칙화만을 가지고 있으면 ST 첨가에 따라 1/2(111)과 1/2(311) 초격자회절선이 동시에 없어질 것이고, LMT가 역상 기울림을 가지고 있으면 ST를 첨가함에 따라 입방정으로 변화하기 때문에 1/2(111)과 1/2(311) 부가회절선이 각각 다른 변화를 나타낼 것으로 생각된다. 그림 2는 (1-x)LMT-xST의 조성에 따른 X-선 회절패턴을 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 1/2(111) 부가회절선은 x > 0.1 조성에서 완전히 없어지지만 1/2(311) 부가회절선은 x = 0.7 에서도 나타남을 알 수 있다. 그러므로 x > 0.1 조성에서 1 : 1 양이온 규칙화가 완전히 없어짐을 알 수 있으며 이 조성에서 남아있는 1/2(311) 부가회절선은 산소팔면체의 역상 기울림에 의해 나타나는 것임을 알 수 있다. 따라서 LMT는 1 : 1 양이온 규칙화뿐만 아니라 산소팔면체의 역상 기울림도 가지고 있음을 알 수 있다.

1/2(310) 및 1/2(321) 위치의 약한 부가회절선은 산소 팔면체 동상 기울림에 의해 발생하는 것으로 LMT는 산소 팔면체의 역상 기울림뿐만 아니라 동상 기울림도 가지고 있는 것으로 생각된다. 산소 팔면체의 동상 기울림의 존재를 다시 한번 확인하기 위해 TEM 분석을 수행하였다. 그림 3은 [001]을 정대축으로 하는 LMT의 고분해능 전자투과현미경의 격자이미지와 제한시야 회절패턴이다. 그림에서 볼

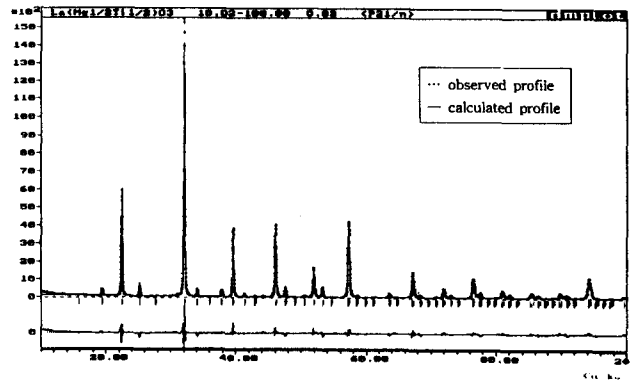


Fig. 4. Observed and refined X-ray diffraction pattern.

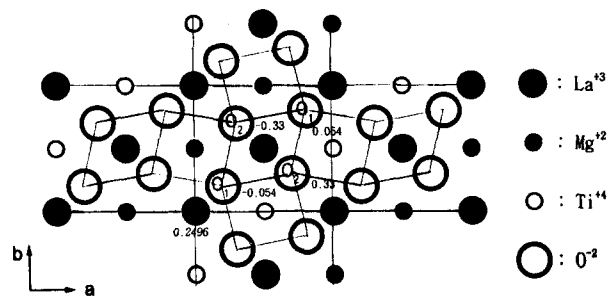


Fig. 5. The structure of La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics projected along the c-axis.

수 있듯이 X-선 회절패턴에서는 나타나지 않는 1/2(110) 초격자 회절점이 존재함을 알 수 있다. 또한 1/2(110) 초격자 회절점에 의해 격자이미지에서는 1/2[110] 방향으로 0.56 nm 주기를 갖는 변조구조(modulation structure)가 존재함을 알 수 있다. 기존의 TEM 연구결과에 의하면 1/2(110) 초격자 회절점은 산소 팔면체의 동상 기울림에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>13)</sup> 그러므로 TEM 으로 부터도 LMT는 산소팔면체의 역상 기울림뿐만 아니라 동상 기울림도 가지고 있음을 알 수 있다.

Table 2. Refined lattice parameters, fractional atomic coordinates and thermal parameters and occupancy of La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics.

Lattice parameter ( Å )					
a = 5.5467(3) b = 5.5616(3) c = 7.8426(5) β = 89.9589 (2)					
Positional and Thermal displace parameters					
Atoms	x	y	z	B	Occup.
La	0.4942(5)	0.5296(1)	0.2496(9)	0.9268(1)	1.00
Mg	0.0000	0.5000	0.0000	1.2811(6)	0.50
Ti	0.5000	0.0000	0.0000	-.1961(0)	0.50
O1	0.2793(8)	0.2621(6)	0.0552(7)	0.7008(9)	1.00
O2	0.2295(9)	0.7987(1)	0.0328(7)	0.7008(9)	1.00
O3	0.5737(6)	0.9864(0)	0.2444(6)	0.7008(9)	1.00

Table 3. Selected atomic distances ( Å ) of La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics.

MgO <sub>6</sub> -octahedron		LaO <sub>6</sub> -polyhedron	
Mg-O1 × 2	2.0846	La-O1 × 1	2.9371
Mg-O2 × 2	2.1103	La-O1 × 1	2.5122
Mg-O3 × 2	2.0455	La-O1 × 1	2.4429
mean	2.0801	La-O2 × 1	2.6993
Shannon	2.07	La-O2 × 1	2.7494
		La-O2 × 1	2.4666
		La-O3 × 1	2.5790
TiO <sub>6</sub> -octahedron		La-O3 × 1	2.4112
Ti-O1 × 2	1.9491	mean	2.5997
Ti-O2 × 2	1.8887	Shannon	2.71
Ti-O3 × 2	1.9630		
mean	1.9336		
Shannon	1.955		

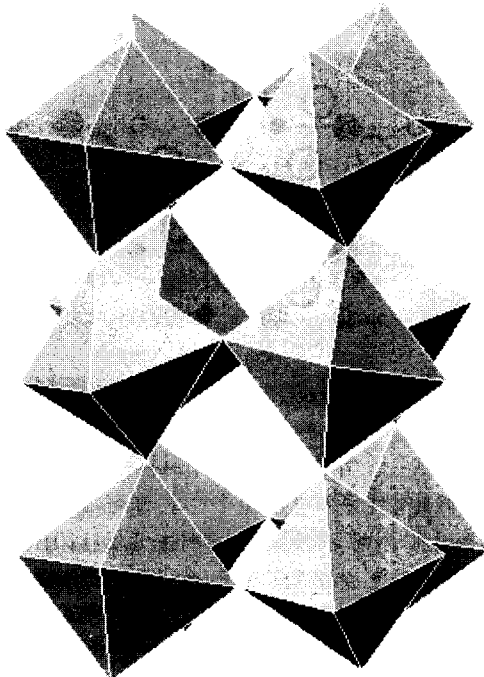


Fig. 6. Stereo-photograph of the twelve octahedra in arrangement.

LMT의 결정구조를 결정하기 위해 X-선 분말회절 패턴을 이용하여 Rietveld 정산을 수행하였다. 능면정 R $\bar{3}$ , 사방정 Pbnm 그리고 단사정 P2<sub>1</sub>/n 구조를 이용하여 Rietveld 정산 수행하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 능면정 R $\bar{3}$ 의 경우 R<sub>w</sub>값이 14.27~16.49 으로 변화가 심하였다. 그러므로 능면정 R $\bar{3}$ 는 LMT에 적당하지 않음을 알수 있다. 사방정 Pbnm의 경우에는 낮은 R<sub>w</sub> 값을 보여 준다. 하지만 이 구조내에는 1 : 1 양이온 규칙화의 존재가 허용되지 않는다. 그러므로 LMT에서 관찰되는 1/2 (111) 초격자 회절선은 홀수-홀수-홀수 지수를 가지므로, 산소팔면체의 역상 기울림으로 설명되어야 한다.<sup>15,16)</sup> 그런데, Glazer에 의하면 산소팔면체의 역상 기울림에 의한 가장 낮은 차수의 부가회절선은 1/2 (311)이다.<sup>15,16)</sup> 또한 그림 2에서 볼수 있듯이 1/2 (111) 부가회절선은 산소팔면체의 역상 기울림에 의한 부가회절선인 1/2 (311)과 다르게 저동한다. 그러므로 LMT에서 발견되는 1/2 (111) 부가회절선은 1 : 1 양이온 규칙화에 의해서만 설명될수 있다. 나아가 1 : 1 규칙화가 허용되지 않는 사방정 Pbnm는 LMT 구조로 적절하지 않음을 알수 있다.

단사정 P2<sub>1</sub>/n의 경우 LMT의 시험모델로 (x, y, z) 자리에 La, O1, O2, O3를 넣었고 1 : 1 양이온 규칙화를 고려하여 Mg<sup>2+</sup>과 Ti<sup>4+</sup>이온을 각각 (0 0.5 0)과 (0.5 0 0) 자리에 넣고 33개 변수를 고려하여 Rietveld 정산을 실시하였으며 그 결과 가장 좋은 R<sub>w</sub>값을 나타냈다.(표 1) 그림 4는 관찰된 X-선 회절패턴과 계산된 X-선 회절패턴을 비교해 놓은 것이다. 그림 5는 c축을 따라 투영된 LMT의 구조를 보여준다. 표 2와 3에 LMT의 정산된 격자상수, 원자 위치, 온도인자 및 원자간 거리를 정리해 놓았다. 정산된 LMT의 격자상수는 a = 5.5467(3) Å, b = 5.5616(3) Å, c = 7.8426(5) Å 그리고 β = 89.9589(2)°이다. 원자간의 평균거리는 Shannon 이온반경으로 계산한 값과 거의 일치함을 알 수 있다.<sup>17)</sup>

단사정 P2<sub>1</sub>/n은 a<sup>-</sup>a<sup>-</sup>c<sup>-</sup> 또는 a<sup>-</sup>a<sup>-</sup>a<sup>-</sup> 산소팔면체의 기울림 구조(tilting system)을 가지고 있다.<sup>18)</sup> LMT의 경우 유사 입방단위정 부격자의 길이(pseudocubic subcell length)가 각각 a<sub>p</sub> = b<sub>p</sub> = 3.927 Å, c<sub>p</sub> = 3.921 Å 이므로 LMT의 기울림 방식은 a<sup>-</sup>a<sup>-</sup>c<sup>-</sup>임을 알 수 있다.<sup>15)</sup> 그림 6

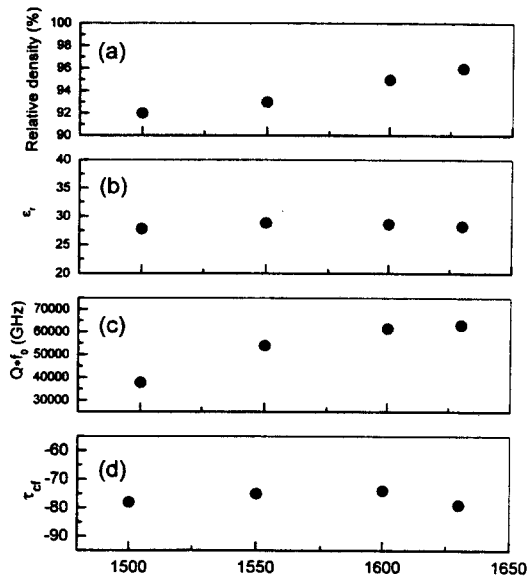


Fig. 7. The variations of (a) relative density, (b)  $\epsilon_r$ , (c) Q-value and (d)  $\tau_Q$  of La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics with sintering temperatures.

은 LMT의 산소 팔면체 구조를 보여주는 그림이다. 산소팔면체의 기울림의 원인을 허용인자 (tolerance factor)를 계산함으로써 추측할 수 있다. LMT의 허용인자는 0.95로 La<sup>3+</sup>이온의 이온반경이 산소팔면체 사이의 공간을 다 채우기에는 작아서 산소팔면체의 기울림이 발생하게 되는 것으로 생각된다.

LMT의 상대밀도와 유전특성을 그림 7(a-d)에 나타내었다. 그림 7(a)에서 볼수 있듯이 상대밀도는 소결온도가 증가할수록 높아졌으며, 1600°C 이상으로 소결된 시편은 이론밀도의 95% ~ 96%로 거의 이론밀도에 가까웠다. 그림 7(b)에는 유전상수( $\epsilon_r$ )의 변화를 나타내었다. 시편의 유전상수는 소결온도에 거의 영향을 받지 않았으며 약 28 정도였다. 그림 7(c)는 소결온도에 따른 Q값의 변화를 보여주고 있다. Q값의 변화는 소결온도에 따른 밀도의 변화와 비슷한 경향을 나타냈으며, Q값의 증가는 소결온도의 증가로 인한 시편의 밀도증가로 설명할 수 있다. 본 실험에서는 1630°C로 5시간 소결한 시편에서 가장 높은 Q×f<sub>0</sub> 값, 63,100을 얻을 수 있었다. 그림 7(d)는 소결온도에 따른 공진 주파수의 온도계수( $\tau_Q$ )의 변화를 나타냈다. 공진 주파수의 온도계수는 소결온도에 거의 영향을 받지 않고 그 범위는 -74 ppm/°C ~ -79 ppm/°C로 나타났다.

#### 4. 결 론

La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>의 구조를 고분해능 투과전자현미경과 분말 X-선 회절패턴의 Rietveld 정산을 통하여 결정하였으며 고주파 유전특성을 조사하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) LMT는 단사정 P2<sub>1</sub>/n 구조를 가지고 있으며 격자상수는 a = 5.5467(3) Å, b = 5.5616(3) Å, c = 7.8426

(5) Å 그리고  $\beta = 89.9589(2)^\circ$ 이다.

2) LMT 내부에는 산소팔면체의 역상 및 동상 기울림이 존재하고 있었으며 a<sup>-</sup>a<sup>+</sup>c<sup>-</sup> 기울림 구조를 가지고 있었다. 또한 양이온의 역평행 이동도 존재하고 있음을 알수 있었다.

3) 1600 °C 이상에서 소결된 시료는 모두 95% 이상의 상대 이론밀도를 가지고 있었고 유전상수는 대략 28 정도였다.

4) 1630 °C에서 5시간 소결된 시료에서 최고 높은 Q×f<sub>0</sub> 값인 63,000을 얻었다.

5) LMT의 공진주파수 온도 계수는 -77 ppm/°C ~ -79 ppm/°C 였다.

#### 참 고 문 헌

1. W. Wersing: Electronic Ceramics, ed. B. C. H. Steele (Elsevier Science, New York, 1991) Chap. 4, p. 69.
2. K. Wakino: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 2347.
3. S. Y. Cho, M. K. Seo, K. S. Hong and S. J. Park: Mater. Res. Bull. **32** (1997) 725.
4. J. H. Paik, C. H. Choi, S. Nahm, H. J. Lee and Jae-Dong Byun, J. Mater. Sci. Letts., Vol. **18** (1999) 663.
5. H. J. Youn, I. T. Kim, K. S. Hong, and H. Kim, Ferroelectrics, Vol **193**, (1997) 167.
6. D. H. Yeo, J. B. Kim, J. H. Moon, S. J. Yoon and H. J. Kim: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 663.
7. M. A. Akbas and P. K. Davies, J. Am. Ceram. Soc. **81** [8] (1998) 2205.
8. G. Harshe, A. S. Bhalla and L. E. Cross, Mater. Lett. **18** (1994) 173.
9. M. German and L. M. Kovba, Russ. J. Inorg. Chem., **28** (1983) 586.
10. W. A. Groen, F. P. F. Van Berkel and D. J. W. Ijdo, Acta Cryst., **C42** (1986) 1472.
11. R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, C. O. Paiva-Santos, User's guide to program DBWS-9411, School of Physics, Georgia Institute of Technology (1995).
12. B. W. Hakki, and P. D. Coleman: IRE Trans. Microwave Theory & Tech. **8** (1960) 402.
13. I. M. Reaney, E. L. Colla and N. Setter, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 3984.
14. E. L. Colla, I. M. Reaney, and N. Setter, J. Appl. Phys. **74** (1993) 3414.
15. A. M. Glazer, Acta Cryst. **A31** (1975) 756.
16. A. M. Glazer, Acta Cryst. **B28** (1972) 3384.
17. R. D. Shannon, Acta Cryst. **A32**, (1976) 751.
18. P. M. Woodward, Acta Cryst. **B53** (1997) 44.