

Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 합성, 유전특성 및 질서배열구조

우병철*** · 김병국* · 김병호**

*한국과학기술연구원 재료연구부, **고려대학교 재료공학부

Syntheses, Dielectric Properties and Ordering Structures of Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃

Byong-Chul Woo***, Byung-Kook Kim* and Byong Ho Kim**

*Division of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

**Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

요 약

고상반응법에 의해 합성된 분말을 1100°C에서 소결함으로써 밀도가 9.3 g/cm³이고 평균입경이 5.1 ± 1.2 μm인 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃를 단일상으로 합성하였다.(공간군: Pm3m) -150~50°C에서 측정된 비유전율은 인가전압의 주파수가 1 kHz일 때 -41°C에서 비유전율이 31000으로 최대값을 가지고 유전완화(dielectric relaxation)현상 및 완만한 상전이(diffuse phase transition, DPT)가 뚜렷하게 관찰되는 전형적인 완화형 강유전특성을 보였으며 소결후 1000°C에서의 열처리 시간이 증가함에 따라 상전이의 완만화도는 감소하여 정상 강유전체화 하였다. 한편, 소결직후 Fe³⁺와 Ta⁵⁺ 이온은 투과전자현미경으로도 검출할 수 없는 정도의 단거리 영역에서 화학양론적으로 1:1 질서 배열하고 있으며 이러한 B자리 양이온의 질서배열은 열처리 시간이 증가함에 따라 강화됨을 라만분광법으로 확인하였다. 소결직후 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃에서의 완화형 강유전특성은 B자리 양이온의 화학양론적 1:1 단거리 질서배열구조와, 열처리한 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃에서의 완화형 강유전특성 감소는 열처리에 따라 강화된 화학양론적 1:1 단거리 질서배열구조와 연관지을 수 있었다.

Abstract

Single phase Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ ceramics were successfully synthesized from the powders prepared by solid state reaction (sintering temperature: 1100°C, density: 9.3 g/cm³, average grain size: 5.1 ± 1.2 μm, space group: Pm3m). Their dielectric properties measured at -150~50°C showed the maximum relative dielectric constant of 31000 at -41°C, 1 kHz, and typical relaxor ferroelectric characteristics such as diffuse phase transition and dielectric relaxation phenomena. However, the diffuseness of phase transition decreased and the dielectric properties became more normal ferroelectric as the time of annealing at 1000°C increased. By using Raman spectroscopy, it was revealed that the Fe³⁺ and Ta⁵⁺ ions in the as-sintered Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ are stoichiometrically 1:1 ordered within the short-range that can not be probed even by transmission electron microscopy, and this stoichiometric 1:1 ordering is enhanced by the annealing. The relaxor ferroelectric characteristics in the as-sintered Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ could be correlated with the stoichiometric 1:1 short-range ordering of B-site cations, and the decrease of relaxor ferroelectric characteristics in the annealed Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ could be correlated with the enhanced stoichiometric 1:1 short-range ordering of B-site cations.

1. 서 론

완화형 강유전체 (relaxor ferroelectrics)는 정상

강유전체와는 달리 넓은 온도범위에서 큰 비유전율을 가지며, 인가전압의 주파수가 증가함에 따라 최대비유전율온도 (temperature of maximum re-

lative dielectric constant)가 고온쪽으로 이동하고 최대비유전율은 감소하는 유전완화(dielectric relaxation) 현상 및 완만한 상전이(diffuse phase transition) 등과 같이 우수하고도 흥미로운 유전특성을 가지고 있어 전세계적으로 방대한 양의 학문적·산업적 연구가 진행되어 왔다.^{1,2)} 이러한 완화형 강유전특성의 발현기구는 아직 명확히 밝혀진 바 없지만, 원자의 질서-무질서 배열구조와 매우 밀접한 관계가 있는 것으로 믿어지고 있다.³⁾

즉, 대표적인 완화형 강유전체인 $Pb(B'B'')O_3$ 로 표현되는 복합 perovskite 화합물은 B'과 B'' 이온이 단거리 영역에서 질서배열을 할 경우에만 완화형 강유전특성을 나타내며 완전 질서 또는 완전 무질서배열을 할 경우에는 정상강유전특성을 나타낸다. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 등과 같이 B'과 B'' 이온의 조성비가 1:2인 $Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ 복합 perovskite 화합물의 질서배열구조는 주게이온의 첨가 또는 이온크기와 원자량이 서로 다른 구성요소의 치환 등에 의해 조절이 가능하며 단거리 영역에서의 B'과 B'' 이온간 비화학양론적 1:1 질서배열이 강화될수록 완화형 강유전특성은 심화되는 것이 정설로 받아들여지고 있다.^{4,5)} 한편, $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 와 같이 B'과 B''이온의 조성비가 1:1인 $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 복합 perovskite 화합물의 경우에는 단거리 영역에서 B'과 B'' 이온들이 화학양론적 1:1 질서배열을 하고 있을 때 완화형 강유전성을 나타내며 소결체 합성후의 열처리에 의해 B'과 B'' 이온간 화학양론적 1:1 질서배열이 강화되고 질서배열이 강화될수록 정상 강유전체 특성이 심화되어 완전질서배열을 할 경우에는 정상 강유전특성을 보이는 것으로 보고되고 있다.^{4,6)}

하지만 $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 복합 perovskite 화합물 중에서 B' 이온이 Fe^{3+} 와 같은 값싼 천이금속인 경우 단일상의 $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 합성이 매우 힘들어 그 B 자리 양이온 질서배열구조와 유전특성간의 직접적인 상관관계에 대한 연구는 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 우선 대표적인 $Pb(Fe_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 복합 perovskite 화합물의 하나인 $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 소결체를 단일상으로 합성하고, 소결후 다양한 조건에서 열처리하여 그 B 자리 양이

온 질서배열구조를 변화시킴으로써 B 자리 양이온 질서배열구조와 유전특성간의 직접적인 상관관계를 밝히고자 한다.

2. 실험 방법

먼저 순도 99.9%의 Fe_2O_3 와 Ta_2O_5 분말을 1:1의 몰비로 칭량하여 ball-milling/건조/분쇄/체거름하고 1150°C에서 4시간 열처리함으로써 $FeTaO_4$ 분말을 합성하였다. 합성된 $FeTaO_4$ 분말에 순도 99.9%의 PbO 분말을 1:2의 몰비로 첨가하여 ball-milling/건조/분쇄/체거름하고 800~950°C에서 3시간 하소함으로써 $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 분말을 합성하였다. 합성된 $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 분말을 다시 ball-milling/건조/분쇄/체거름하고 700 Kg/cm^2 의 압력으로 일축가압성형, 1000 kg/cm^2 의 압력으로 정수압성형한 후 잘 봉합된 알루미늄(Al_2O_3) 도가니 내, 1000~1200°C에서 2시간 소결함으로써 $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 소결체를 제조하였다.

합성의 각 단계에서 얻어진 중간물질 및 최종 소결체의 상분석을 위하여 X-ray diffractometer (PW1820, Philips, Netherlands)에서 $CuK\alpha$ 선과 graphite monochromator를 사용하여 step size 0.02°, scan speed 5°/min로 XRD 패턴을 측정하였으며, 소결체의 표면을 연마하여 SEM(JSM-5600, Jeol, Japan)으로 미세구조를 관찰하였다. 소결체의 양면에 은페이스트를 도포/열처리하여 전극을 형성한 시편의 정전용량(capacitance)을 -150~50°C에서 LCR meter(4263B, Hewlett Packard, U.S.A.)로 측정하여 다음 식으로부터 비유전율(relative dielectric constant, ϵ_r)을 계산하였다.

$$\epsilon_r = \frac{Ct}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

C: 정전용량

t: 유전체의 두께

ϵ_0 : 진공의 유전상수(8.854×10^{-12} F/m)

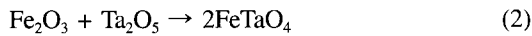
A: 전극면적

한편, B 자리 양이온 질서배열구조를 밝히기 위해 소결온도보다 약 10% 낮은 온도에서 0~36시

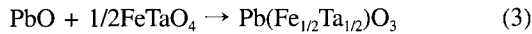
간 열처리한 시편을 이온밀링하여 TEM(CH30, Philips, Netherlands)으로 제한시야회절(Selected Area Diffraction, SAD)패턴을 측정하였으며 Ar ion laser(2017, Spectra Physics, U.S.A.) 및 triple Raman spectrometer(XY, Dilor, France)로 Raman spectrum을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

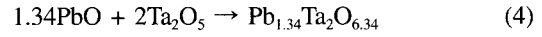
Fig. 1은 합성의 각 단계에서 얻어진 중간물질 및 최종소결체의 XRD 패턴들이다. Fe₂O₃와 Ta₂O₅ 분말을 1150°C에서 4시간 열처리함으로써 다음 반응식 (2)에 의해 공간군이 P4₂/mnm인 정방정의 FeTaO₄ 분말이 수월하게 합성되었다(Fig. 1(a)).



이 FeTaO₄ 분말에 PbO를 첨가하여 하소함으로써 다음 반응식 (3)에 의해 공간군이 Pm3m인 입방정의 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃가 합성되었지만, 이차상에 의한 회절피크도 관찰되었다(Fig. 1(b)).



이 이차상은 다음 반응식 (4)에 의해 생성되는 공간군이 Fd3m인 입방정의 pyrochlore, Pb_{1.34}Ta₂O_{6.34} (JCPDS, 36-1096)임을 직접 확인하였다.



Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ 내에 존재하는 Pb_{1.34}Ta₂O_{6.34}의 조성비는 800°C에서 하소했을 때 약 36%이며 하소온도가 증가함에 따라 감소하지만 950°C에서 하소하여도 약 6%로 완전히 제거되지는 않았다. 하지만 1100°C 이상에서 소결함으로써 단일상의 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ 소결체가 얻어졌다(Fig. 1(c)). XRD 패턴으로부터 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ 내에 존재하는 Pb_{1.34}Ta₂O_{6.34}의 조성비는 각각의 주된 회절피크, 즉 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃의 경우 (110)과 Pb_{1.34}Ta₂O_{6.34}의 경우 (222)의 회절강도로부터 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$[\text{Pb}_{1.34}\text{Ta}_2\text{O}_{6.34}] = \frac{I_{(222) - \text{Pb}_{1.34}\text{Ta}_2\text{O}_{6.34}}}{I_{(110) - \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3} + I_{(222) - \text{Pb}_{1.34}\text{Ta}_2\text{O}_{6.34}}} \times 100 (\%) \quad (5)$$

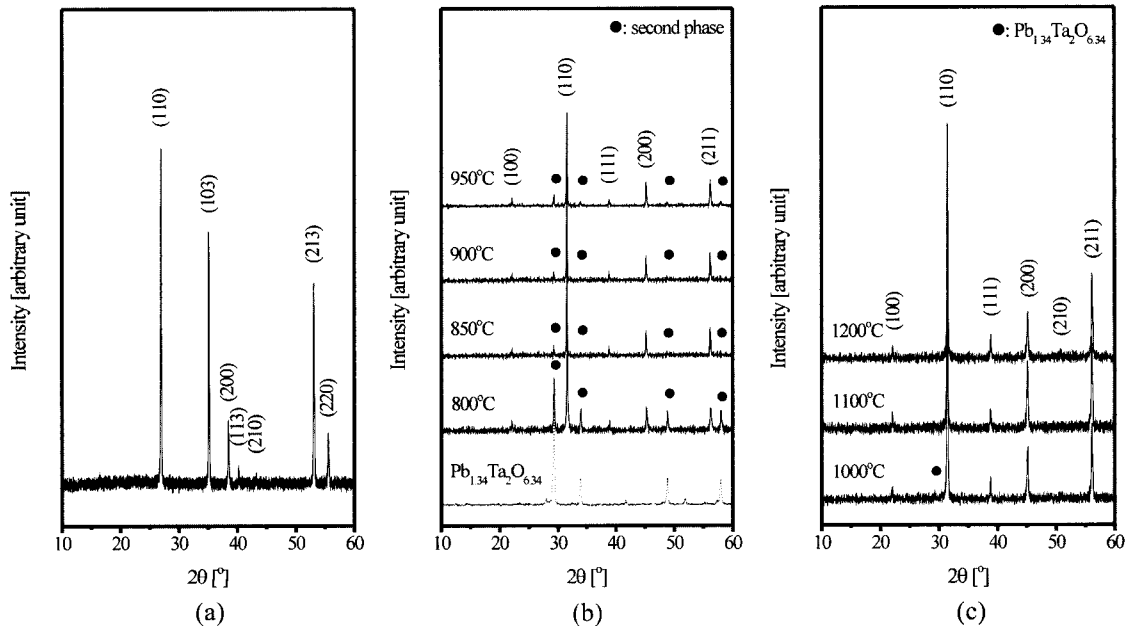


Fig. 1. XRD patterns of (a) FeTaO₄ powder heat-treated at 1150°C for 4 hrs, (b) Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ powders calcined at 800~950°C for 3 hrs and (c) Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ ceramics sintered at 1000~1200°C for 2 hrs.

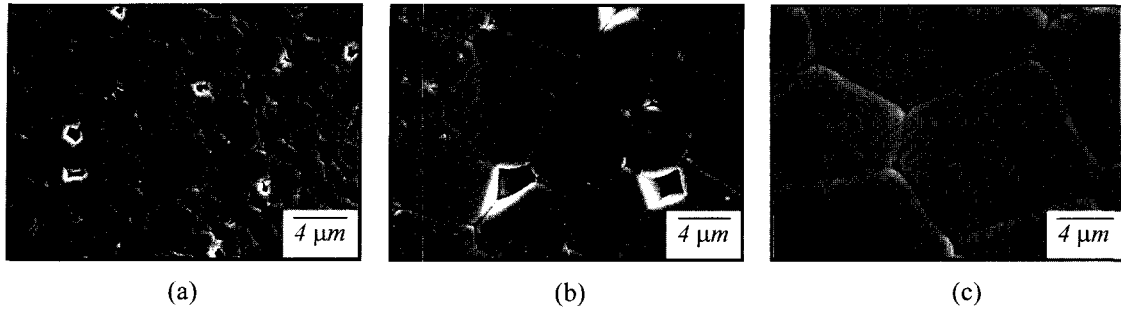


Fig. 2. SEM micrographs of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics sintered at (a) 1000°C, (b) 1100°C and (c) 1200°C for 2 hrs.

Fig. 2는 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 소결체의 미세구조이다. 1000°C에서 소결했을 때 평균입경은 $2.7 \pm 1.2 \mu\text{m}$, 밀도는 9.4 g/cm^3 였고, 1100°C에서 소결했을 때 평균입경은 $5.1 \pm 1.2 \mu\text{m}$, 밀도는 9.3 g/cm^3 였으며, 1200°C에서 소결했을 때 평균입경은 $8.8 \pm 1.8 \mu\text{m}$, 밀도는 9.2 g/cm^3 로 소결온도가 증가함에 따라 급격한 입성장이 일어나 평균입경은 증가하지만 소결밀도는 다소 감소하는 양상을 보였다.

Fig. 3과 Fig. 4는 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 소결체의 유전 특성이다. 1100°C에서 소결한 경우 인가전압의 주파수가 1 kHz 일 때 -41°C 에서 비유전율이 30600으로 최대값을 가지며 인가전압의 주파수가 증가할수록 최대비유전율($\epsilon_{r, \text{max}}$)은 감소하고 최대비유전율온도($T_{\epsilon_{r, \text{max}}}$)는 증가하는 유전완화(dielectric relaxation) 현상 및 완만한 상전이(diffuse phase transition, DPT)를 특징으로 하는 전형적인 완화형 강유전체의 특성을 보였다(Fig. 3). 이러한 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 소결체의 완화형 강유전특성은 정

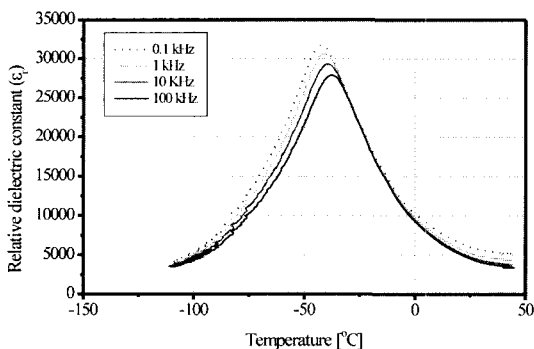


Fig. 3. Dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics sintered at 1100°C for 2 hrs.

상 강유전특성을 갖는다고 보고된 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 소결체^{7,8)}와는 확연히 구분된다. 최대비유전율은 온도는 기존의 보고^{7,9)}보다 약 10°C 낮으며 최대비유전율은 기존의 보고보다 50% 이상 높은 값이다.

한편, 1000°C에서 소결한 경우 최대비유전율은 1100°C에서 소결한 경우에 비해 약 50% 감소하였으며 최대비유전율온도보다 높은 온도에서, 즉 상유전영역에서 인가전압의 주파수가 낮을수록 비유전율이 비정상적으로 증가하는 유전이상(dielectric anomaly)현상이 관찰되었다(Fig. 4(a)). 이는 1000°C에서 소결한 경우 유전특성에 악영향을 미치는 이차상($\text{Pb}_{1.34}\text{Ta}_2\text{O}_{6.34}$)이 잔존하고 있으며 유전율이 상대적으로 낮은 입계의 면적이 증가했음에 기인하는 것으로 사료된다. 1200°C에서 소결한 경우에도 유전이상현상이 관찰되었는데, 1000°C에서 소결한 경우와는 달리 최대비유전율온도를 포함한 넓은 온도 범위에서 인가전압의 주파수가 낮을수록 유전이상현상이 심화되었다(Fig. 4(b)). 이는 고온에서 소결함에 따라 Fe^{2+} 에서 환원된 Fe^{2+} 이온과 Fe^{3+} 이온간의 electron-hopping에 의한 전도에 기인하는 것으로 사료된다.⁷⁾

Fig. 5는 1100°C에서 소결한 후 1000°C에서 0~36시간 열처리한 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 의 유전특성이다. $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 에 대한 기존의 보고¹⁰⁾와 유사하게 열처리시간이 증가함에 따라 최대비유전율과 최대비유전율온도가 모두 증가하였다($31000 \rightarrow 39000$, $-41 \rightarrow -28^\circ\text{C}$)(Fig. 5(a)). 또한 상전이의 완만한 정도를 나타내는 완만화도(diffuseness, δ)는 열처리시간이 증가함에 따라 감소하였다(Fig. 5(b)). 이는 열처리시간이 증가함에 따라 최대비유

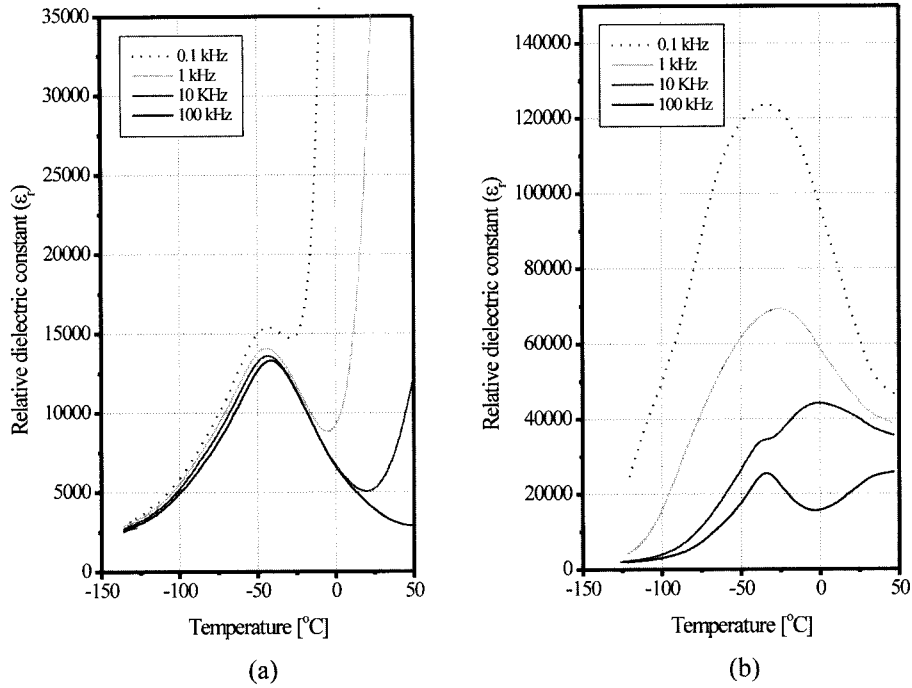


Fig. 4. Dielectric properties of Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ ceramics sintered at (a) 1000°C and (b) 1200°C for 2 hrs.

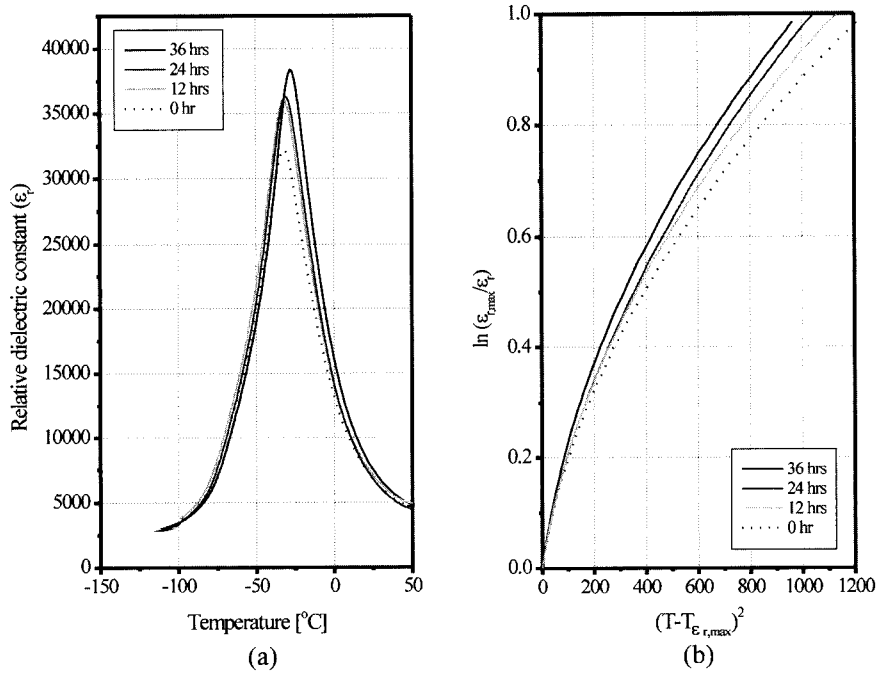


Fig. 5. Dielectric properties of Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ ceramics sintered at 1100°C for 2 hrs and annealed at 1000°C for 0-36 hrs. (a) relative dielectric constants measured at 1 kHz and (b) $\ln(\epsilon_{r,max}/\epsilon_r)$ vs. $(T - T_{\epsilon_r,max})^2$ plot the slope of which is $1/\delta$.

전율온도를 전후한 영역에서의 비유전율변화가 보다 급격해졌음을 의미하는 것으로 이러한 경향은 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 에 대한 기존의 보고⁶⁾와 일치한다. 상전이의 완만화도, δ 는 다음 식 (6)으로 정의된다.

$$\frac{\epsilon_r}{\epsilon_{r,max}} = \exp\left[\frac{-(T - T_{\epsilon_r,max})^2}{\delta}\right] \quad (6)$$

ϵ_r : 비유전율

$\epsilon_{r,max}$: 최대비유전율

T: 온도

$T_{\epsilon_r,max}$: 최대비유전율온도

δ : 완만화도

Fig. 6은 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 소결체 및 소결 후 열처리한 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 의 제한시야회절패턴이다. 두

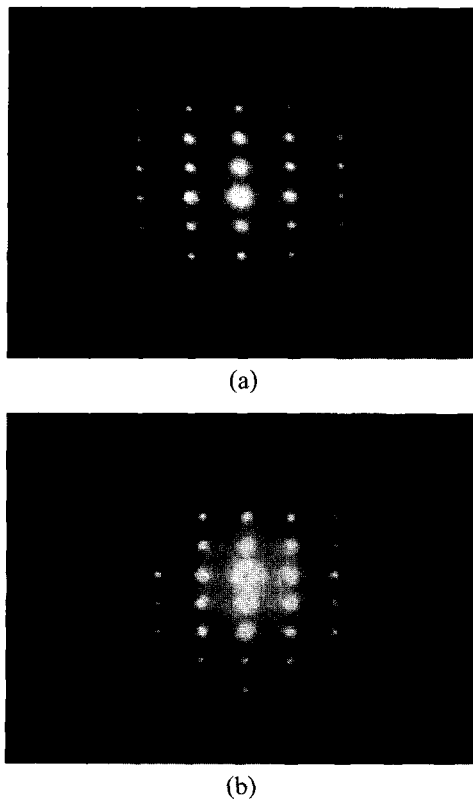


Fig. 6. TEM (110) reciprocal lattice plane selected area diffraction patterns of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics sintered at 1100°C for 2 hrs and annealed at 1000°C for (a) 0 hr and (b) 36 hrs.

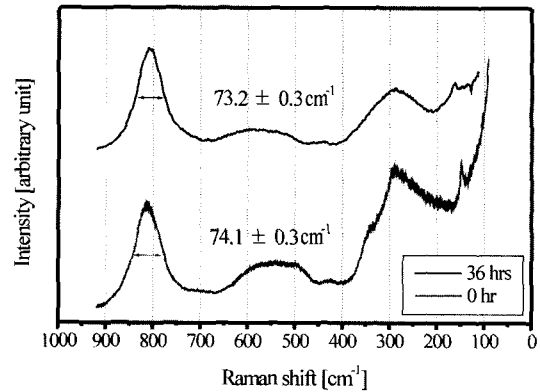


Fig. 7. Raman spectra of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics sintered at 1100°C for 2 hrs and annealed at 1000°C for 0 hr and 36 hrs.

경우 모두 공간군 $\text{Pm}3\text{m}$ 에 해당하는 fundamental reflection spot들만이 관찰되지만 회절강도가 가장 강한 spot 주위로 링(satellite ring)패턴이 관찰되고 있어 미세한 영역에서 B 자리 양이온 즉, Fe^{3+} 이온과 Ta^{5+} 이온이 1:1로 질서배열하고 있음을 시사한다. 단, 열처리에 따른 B 자리 양이온 질서배열구조의 뚜렷한 변화는 관찰되지 않았다.

Fig. 7은 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 소결체 및 소결 후 열처리한 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 소결체의 Raman spectrum이다. 공간군이 $\text{Pm}3\text{m}$ 인 이상적인 입방정의 $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 화합물은 Raman 활성모드(Raman-active mode)가 존재하지 않는다. 하지만 두 경우 모두 800 cm^{-1} 부근에서 매우 강한 피크가, 그리고 700 cm^{-1} 이하에서 완만한 피크들이 다수 관찰되었다. 이 800 cm^{-1} 라만피크는 $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 화합물의 B' 및 B'' 이온이 공간군 $\text{Fm}3\text{m}$ 으로 1:1 질서배열을 하였을 때의 전대칭인 A_{1g} 모드, 즉 BO_6 팔면체를 구성하는 산소이온들이 숨쉬는 모드(breathing mode)이고 이 피크의 FWHM(Full Width at Half Maximum)은 1:1 질서배열의 정도를 나타내는 척도로 사용될 수 있음이 밝혀졌다.¹¹⁾ 또한 700 cm^{-1} 이하의 완만한 피크들은 $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 의 B-site sublattice에서의 무질서로 인하여 Raman 산란에 대한 선택칙(selection rule)이 깨어짐에 의한 것으로 밝혀졌다. 열처리를 하지 않은 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 의 경우 800 cm^{-1} 라만피크의 FWHM은 $74.1 \pm 0.3\text{ cm}^{-1}$ 이었으나 36시간 열처리함으로써 73.2 ± 0.3

cm⁻¹까지 감소하였고 700 cm⁻¹ 이하의 완만한 피크들은 열처리에 의해 그 강도가 현저히 약화되었다. 이러한 사실로부터 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ 소결체는 XRD는 물론 제한시야회절패턴으로도 검출할 수 없는 10 nm 이하의 영역에서 B자리 양이온이 1:1 질서배열을 하고 있고, 이 B자리 양이온의 질서배열은 열처리를 통해 강화됨을 확인하였다.

4. 결 론

1) 고상반응법에 의해 합성된 분말을 1100°C에서 소결함으로써 밀도가 9.3 g/cm³이고 평균입경이 5.1±1.2 μm인 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃를 단일상으로 합성하였다(공간군: Pm3m).

2) -150~50°C에서 측정된 비유전율은 인가전압의 주파수가 1 kHz일 때 -41°C에서 비유전율이 31000으로 최대값을 가지고 유전완화(dielectric relaxation)현상 및 완만한 상전이(diffuse phase transition, DPT)가 뚜렷하게 관찰되는 전형적인 완화형 강유전특성을 보였으며 소결후 1000°C에서의 열처리 시간이 증가함에 따라 상전이의 완만화도는 감소하여 정상 강유전체화 하였다.

3) 소결직후 Fe³⁺와 Ta⁵⁺ 이온은 투과전자현미경으로도 검출할 수 없는 정도의 단거리 영역에서 화학양론적으로 1:1 질서배열하고 있으며 이러한 B자리 양이온의 질서배열은 열처리 시간이 증가함에 따라 강화됨을 라만분광법으로 확인하였다.

4) 소결직후 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃에서의 완화형 강유전특성은 B자리 양이온의 화학양론적 1:1 단거리 질서배열구조와, 열처리한 Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃에서의 완화형 강유전특성 감소는 열처리에 따라 강화된 화학양론적 1:1 단거리 질서배열구조와 연관지을 수 있었다.

Ferroelectrics with Diffused Phase Transition", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**, 26-37 (1970).

2) L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics", *Ferroelectrics*, **76**, 241-267 (1987).

3) C. A. Randall and A. S. Bhalla, "Nanostructural-Property Relation in Complex Lead Perovskites", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 327-333 (1990).

4) N. Setter and L. E. Cross, "The Role of B-site Cation Disorder in Diffuse Phase Transition Behavior of Perovskite Ferroelectrics", *J. Appl. Phys.*, **51**, 4356-4360 (1980).

5) J. Chen, H. M. Chan and M. P. Harmer, "Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 593-598 (1989).

6) N. Setter and L. E. Cross, "The Contribution of Structural Disorder to Diffuse Phase Transitions in Ferroelectrics", *J. Mater. Sci.*, **15**, 2478-2482 (1960).

7) S. Ananta and N. W. Thomas, "Relationships between Sintering Conditions, Microstructure and Dielectric Properties of Lead Iron Niobate", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1873-1881 (1999).

8) S. Ananta and N. W. Thomas, "Fabrication of PMN and PFN Ceramics by a Two-stage Sintering Technique", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 2917-2930 (1999).

9) B.-H. Lee, N.-K. Kim, J.-J. Kim and S.-H. Cho, "Dielectric Characteristics of Pb[Fe_{1/2}(Ta,Nb)_{1/2}]O₃ Perovskite Ceramic System", *J. Kor. Phys. Soc.*, **32**, S978-S980 (1998).

10) D. Mohan, R. Prasad and S. Banerjee, "Effect of Post Sinter Annealing of the Dielectric Constants of PMN and PFN", *Ceram. International*, **27**, 243-246 (2001).

11) B.-K. Kim, "Probing of Nanoscaled Nonstoichiometric 1:1 ordering in PMN-Based Relaxor Ferroelectrics by Raman Spectroscopy", *Mater. Sci. Eng. B*, **94**, 102-105 (2002).

참고문헌

- 1) G. A. Smolenskii, "Physical Phenomena in