

분말 x선 회절을 통한 $(1-x)\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 복합페로브스카이트 고용체의 양이온규칙화 및 격자비틀림 분석

윤혁준 · 고경현* · 홍국선 · 김 환

서울대학교 재료공학부, *아주대학교 재료공학과
(1997년 1월 30일 접수)

Analysis of cation ordering and lattice distortion of $(1-x)\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ complex perovskite solid solution using powder x-ray diffraction

Hyuk-Joon Youn, Kyung-Hyun Ko*, Kug-Sun Hong and Hwan Kim

School of Materials Science & Engineering, Seoul National University

*Department of Materials Science and Engineering, Ajou University

(Received January 30, 1997)

요 약

새로운 복합페로브스카이트계 고용체 $(1-x)\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ ($x=0.0-1.0$)를 설계하고 조성에 따른 고용체의 결정구조의 변화 및 MPB(Morphotropic Phase Boundary)를 분말 XRD를 이용하여 분석하였다. 초격자회절선의 변화로부터 BMT에 10 mol%의 LMT를 치환함에 따라 1:2에서 1:1로의 규칙화타입의 전이가 일어남을 알 수 있었다. 면심입방정구조 영역($0.1 < x < 0.7$)내에서 1:1규칙화를 나타내는 초격자회절선의 상대강도의 변화는 B자리 양이온인 Mg, Ta의 부분규칙화배열의 변화로부터 설명할 수 있었다. $x > 0.8$ 조성의 경우, 주회절선의 피이크분리 및 새로운 회절선들로부터 격자비틀림의 형태가 단사정임을 알 수 있었다.

ABSTRACT

In this study, new complex perovskite solid solutions, $(1-x)\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ ($x=0.0-1.0$) were designed and crystal structure with composition variation, MPB(morphotropic phase boundary) were investigated using powder XRD. It was found from superlattice reflections that ordering type was transformed from 1:2 to 1:1 type with 10 mol% LMT substitution ($x:0-0.1$). In the FCC region, $0.1 < x < 0.7$, the change of intensity of 1/2(111) superlattice reflection could be explained by the change in partial ordering configuration in B-site. For $x > 0.8$, peak split and extra reflections were found and type of lattice distortion could be discussed as monoclinic.

Key words : Complex perovskite, Solid solution, MPB, Cation ordering, Superlattice reflection, BMT, LMT

1. 서 론

일반식 ABO_3 로 표현되는 페로브스카이트(perovskite)중에서 한 자리에 두가지 이상의 양이온이 존재하는 복합페로브스카이트(complex perovskite)는 $\text{PMN}[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ 및 $\text{PST}[\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3]$ 등의 여러 Pb계 강유전체를 비롯하여, 이동통신 및 위성통신용 마이크로파 소재로서 Ba-, Sr- 및 Ca-계 복합페로브스카이트화합물 등이 활발히 연구되어왔다.¹⁻⁷⁾ 복합페로브스카이트 화합물은 각 이온자리에 다른 조합의 이

온을 치환하거나, 화합물간의 고용체를 형성하는 등의 방법으로 여러 조성이 연구 대상으로 개발되고 있다.⁷⁻⁹⁾

이들 복합페로브스카이트 화합물들은 각 자리의 이온배열상태 즉 규칙화정도에 따라 유전특성이 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 특히 마이크로파 유전체의 경우 조성 및 결정구조와 마이크로파 유전특성(유전율, 품질계수, 온도계수)간의 관계를 규명하고자 하는 시도들도 상당수 행해져 오고 있으며,¹⁰⁻¹⁶⁾ BZT[Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃]등에서 양이온규칙화정도와 유전손실간의 상관관계 관한 연구들이 그 예이다.¹⁰⁻¹²⁾ 따라서 복합

페로브스카이트의 결정구조 특히 양이온 규칙화 및 결정구조 비율림에 관한 분석은 이들 화합물에서 유전특성과의 상관관계를 규명함에 있어 선행되어야 할 중요한 주제일 것이다.

본 연구에서는 BMT[Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃]를 한쪽끝화합물로 선택하고, 다른 끝 화합물로는 LMT[La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃]를 선택함으로써 (1-x)BMT-xLMT 복합페로브스카이트 고용체 조성을 설계하였고, 이 고용체계에서의 조성 따른 결정구조의 변화 특히 양이온규칙화 타입 및 격자 비율림의 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 세라믹 시편의 제조는 일반적인 고상법에 의한 공정을 택하였고, 99.9%이상의 고순도 원료(BaCO₃, La₂O₃, MgO, Ta₂O₅)를 사용하여 (1-x)BMT-xLMT 조성의 여러 x에 대해 맞게 정량한 후, DI-water, 지르코니아볼을 사용하여 24시간 혼합하였다. 건조한 혼합 분말을 1300°C(BMT의 경우 1250°C)에서 2시간 하소한 후, 이를 역시 DI-water, 지르코니아볼을 사용하여 24시간동안 분쇄하였다. 분쇄 후 PVA수용액을 사용하여 조립하고 이를 일축 성형하여 성형체를 제조하였다. 소결은 1650°C에서 2시간 행하였고, 이 때 승온 속도는 분당 5°C로 고정하였다. 소결체를 분쇄하고 이를 홀더에 back-loading하여 XRD용 시편을 준비하였으며, 필립스사의 Bragg-Brentano diffractometer PW 1800을 사용하여 15-60°의 2범위에서 X-선 회절선들을 수집하였다. 이 때 scan속도는 0.02°당 5초로 하였고, 세밀한 분석을 위하여 특정 회절선들에 대해서는 0.005°당 20초로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합페로브스카이트 고용체 조성 설계

Table 1에 BMT와 LMT의 조성 및 결정구조를 비교하여 나타내었는데, 여기에서 BMT, LMT는 B자리 양이온 Mg/Ta의 비가 각각 1:2, 2:1이므로 고용체에서 x

즉 LMT의 양에 따라 B자리 양이온의 비가 1:2에서 2:1로 연속적으로 변화하게 됨을 알 수 있다. 조성식에서 알 수 있듯이 BLMT는 A자리 양이온 대 B자리 양이온의 비가 조성에 관계없이 1:1을 유지하므로 각 자리의 전자가는 결국 B 자리 양이온들의 비와 마찬가지로 연속적으로 변화하게 된다.

Fig. 1은 (Ba_{1-x}La_x)(Mg_{0.33(1+x)}Ta_{0.67(2-x)})O₃ 고용체(BLMT)에서의 x=0.0-1.0조성에 대한 분말 X선 회절결과들로서, 조성 즉 x에 따라 기본회절선(fundamental reflection)들의 위치가 순차적으로 이동함을 볼 수 있다. 이로부터 BMT와 LMT에서의 A, B자리의 전자가의 차이(각각 2-4, 3-3)에도 불구하고 완전 고용체(complete solid solution)를 형성함을 알 수 있다.

한편, 초격자회절선 및 주격자회절선의 피이크 분리 현상은 고용체의 조성에 따라 체계적인 변화를 나타내고 있는데, x의 증가에 따른 회절선의 변화 양상은 ① 1

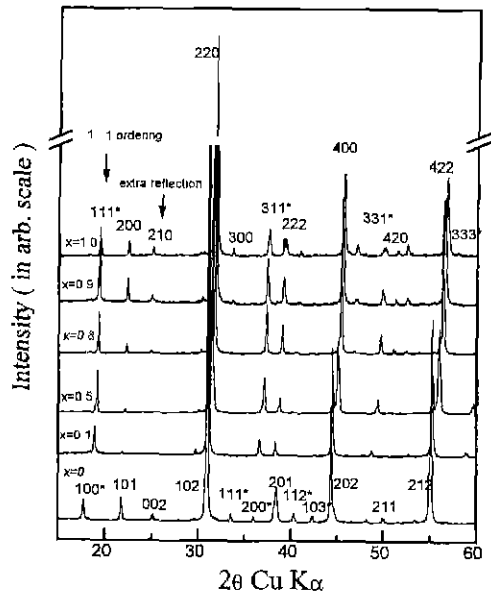


Fig. 1. X-ray powder diffraction profiles for sintered specimens with (1-x)BMT-xLMT (x:0.0-1.0) composition.

Table 1. Summary of Crystal Structure and Composition of BMT, LMT and their Solid Solutions.

	BMT	BLMT	LMT ¹⁷⁾
composition	Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	(Ba _{1-x} La _x)(Mg _{0.33(1+x)} Ta _{0.67(2-x)})O ₃	La(Mg _{2/3} Ta _{1/3})O ₃
B-site cation ratio	1:2		2:1
ordering type	1:2		1:1
A, B-sites average valencies	+2, +4		+3, +3
crystal structure	Trigonal		Monoclinic

: 2 초격자회절선(superlattice reflection)의 사라짐, ② 1:1 초격자 회절선의 출현, ③ 주회절선(fundamental reflection)의 피크 분리 및 새로운 회절선(extra reflection)의 출현 등으로 요약된다. 이를 바탕으로 BMT-LMT 고용체 조성은 크게 세 가지 결정구조를 가지는 영역으로 나뉘어질수 있으며, 이하에서는 각 조성 영역에 대해 특징적인 회절선의 변화로부터 결정구조의 변화를 논의하도록 하겠다.

3.2. 면심입방정계(face-centered cubic) 조성영역 및 1:1 부분규칙화(partial ordering)

BMT($x=0$)의 경우 1:2규칙화에 의한 강한 초격자회절선이 관찰되는 반면, $x=0.1$ 의 경우 1:1규칙화에 의한 초격자회절선들(단순입방정 단위포를 기준으로 $1/2(111)$, $1/2(311)$ 등)만이 나타나고 있는데, 이는 Youn 등¹⁸⁾에 의해 보고된 바와 같이 LMT 양의 증가($x:0-0.1$)에 따라 규칙화타입이 1:2에서 1:1로 전이한 것을 나타내는 결과이다. X가 0.1이상일 경우에도 회절선에는 별 변화를 보이지 않는 것으로 보아 1:1 규칙화를 가지는 면심입방정 대칭은 계속 유지되며, x가 0.8 이상일 경우 새로운 회절선의 출현 및 주회절선의 피크 분리 현상이 관찰되는 것으로 보아 비로소 새로운 대칭이 나타남을 알 수 있다. 새로운 대칭으로 인한 것으로 여겨지는 이러한 현상은 LMT조성에 가까워질수록 더욱 뚜렷하게 관찰되므로 이는 x가 증가함에 따라 면심입방정대칭에서 벗어나 LMT결정구조에 보다 근접하는 것으로 해석된다. 따라서 BMT와 LMT의 고용체계에서는 중간에 넓은 면심입방정 조성영역이 존재하며, 초격자회절선의 지수로부터 1:1규칙화가 이 영역내에선 존재함을 알 수 있다.

일반적으로 복합페로브스카이트계에서의 규칙화의 구동력은 부격자의 이온간의 이온크기, 전자가의 차이에 주로 기인하는 것으로 알려져 있는데,^{2,30} A자리의 이온들인 Ba^{2+} , La^{3+} 간의 이온크기의 차이는 B자리, Mg^{2+} , Ta^{5+} 에 비해 상대적으로 큰 반면, 전자가의 차이는 B자리의 경우가 상대적으로 큰 점을 고려하면, A, B자리의 이온들이 모두 규칙화에 기여하였을 가능성이 있다. 한편, 1:1초격자회절선의 강도는 각 자리 이온들의 원자산관계수의 차이에 의해 주어지게 되며, B자리의 경우 (Mg, Ta)가 A자리의 경우(Ba, La)에 비해 상대적으로 훨씬 큰 차이를 가지므로, 초격자 회절선의 강도변화는 B자리 규칙화의 경우가 훨씬 큰 폭일 것임을 예상할 수 있다. Fig. 2에 입방정상영역에서의 (111) 초격자회절선의 (220) 주회절선에 대한 상대강도 실험치를 나타내었는데, (111) 회절선의 상대 강도는 La 50몰% 치환시까지 증가 경향을 보이다가 50몰% 이상에서는 다시 감

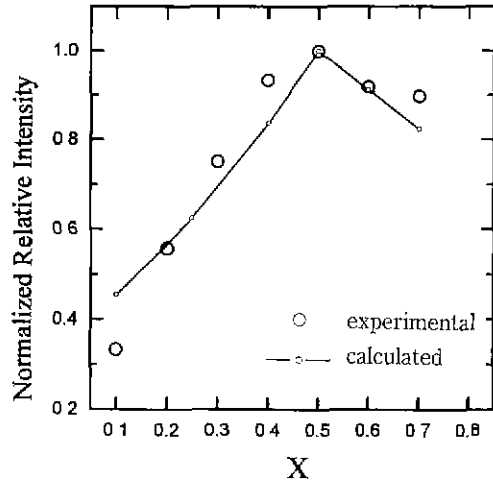


Fig. 2. Relative intensities of (111) superlattice reflection to (200) fundamental reflection: experimental and calculated values.

소 경향을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 이러한 초격자회절선 강도의 체계적인 변화는 이온들의 규칙화배열이 조성에 크게 의존하고 있음을 말해주는 결과이다.

면심입방정영역에서 $x=0.5$ 의 경우 조성식은 $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 로 표현되며, 이로부터 양이온 규칙화타입이 1:1일 것임을 쉽게 짐작할 수 있는 반면, $x=0.5$ 를 제외하고는 양이온의 비가 1:1을 벗어나 있으므로 $x=0.5$ 의 경우처럼 조성비와 규칙화타입이 동일한 화학양론적 규칙화(stoichiometric ordering)로는 1:1규칙화를 설명할 수 없다. 조성비와 규칙화타입이 동일하지 않은 경우에 대해 일찍이 Blasse 등¹⁹⁾은 B자리 양이온의 조성이 1:2인 경우 ($\text{B}'_{0.33}\text{B}''_{0.17}$)($\text{B}'_{0.5}$)와 같은 배열을 가지는 1:1 부분규칙화를 제안한 바 있다. B자리 양이온의 비가 1:2인 경우와는 달리 1:2에서 1:1까지 연속적으로 변화하는 경우($0.1 < x < 0.7$)에 대해 이러한 부분규칙화배열을 가정할 경우 B자리 양이온의 배열은 아래와 같이 표현될 수 있다.

$$[\text{Mg}_{\frac{(1+x)}{3}} \text{Ta}_{\frac{(1-2x)}{6}}][\text{Ta}_{0.5}] \quad \text{for } x \leq 0.5 \quad \text{식(1)}$$

$$[\text{Mg}_{0.5}][\text{Mg}_{\frac{(2x-1)}{6}} \text{Ta}_{\frac{(2-x)}{3}}] \quad \text{for } x \geq 0.5 \quad \text{식(2)}$$

이러한 비화학양론적 규칙화(nonstoichiometric ordering) 현상은 Cu-Au계에서 CuAu, Cu_3Au 두 조성으로부터 벗어날 경우에 대해서도 이미 알려져 있으며,²⁰⁾ LMT의 경우 제안된 바 있는 1:1부분규칙화(partial ordering)의 경우도 넓은 의미에선 이러한 비화학양론적 규칙화의 범주에 포함되게 된다.¹⁷⁾ 이러한 규칙화 배

열을 전제로 한 경우 (111) 초격자회절선 및 (220) 주회절선(회절선의 지수는 두배의 FCC 단위포를 기준으로 할때임)의 구조인자(structure factor)와 강도는 각각 아래와 같이 주어지게 된다.

$$F_{111} = S \left[\frac{1}{2} f_{Ta} - \left(\frac{1+x}{3} \cdot f_{Mg} + \frac{1-2x}{6} \cdot f_{Ta} \right) \right] \quad \text{for } x \leq 0.5 \quad \text{식(3)}$$

$$F_{111} = S \left[\left(\frac{2x-1}{6} \cdot f_{Mg} + \frac{2-x}{3} \cdot f_{Ta} \right) - \frac{1}{2} f_{Mg} \right] \quad \text{for } x \geq 0.5 \quad \text{식(4)}$$

$$F_{220} = f_A^* + f_B^* - f_O \quad \text{식(5)}$$

$$I_{111} = 8 |F_{111}|^2 L(\theta) \quad \text{식(6)}$$

$$I_{220} = 12 |F_{220}|^2 L(\theta) \quad \text{식(7)}$$

where, f_{Mg} , f_{Ta} , f_O : atomic scattering factors of Mb, Ta, and O

f_A^* , f_B^* : average atomic scattering factors for A and B-site

$L(\theta)$: Lorentz-polarization factor

8, 12: multiplicity factors for (111) and (220) reflections

Fig. 2에 입방정상영역에서의 (111)초격자회절선의 (220)주회절선에 대한 상대강도를 계산한 결과를 실험치와 함께 나타내었다. 계산치는 실험치와 거의 일치하는 경향을 보이며, $x=0.5$ 즉 화학양론조성의 규칙화의 경우 초격자회절선이 최대 강도를 나타내고 있다. (111) 회절선의 상대강도는 (111)과 (220)회절선들의 구조인자의 비에 의해 결정되고, (111)의 구조인자는 장거리규칙도(long range order parameter)와 규칙화가 일어난 부격자(sublattice)에 존재하는 이온들이 원자산란계수(atomic scattering factor)에 의해 주어지므로,²¹⁾ 장거리규칙도의 변화가 없음을 가정할 경우 (111)회절선의 상대강도변화는 조성에 따른 구조인자의 변화와 직접적인 연관을 가지게 된다. 따라서 조성변화에 따른 (111) 초격자회절선의 상대강도 변화는 부분규칙화배열을 가지는 B자리 양이온의 비화학양론 규칙화를 반영하고 있는 것으로 결론지을 수 있다.

Fig. 3에 면심입방정영역의 여러 조성에 대한 (422)회절선들의 변화를 나타내었다. 그림에서 주회절선의 선폭이 조성에 따라 일정한 경향을 나타내고 있음을 볼 수 있는데, $x=0.5$ 에서 가장 넓은 선폭을 가지며, 이 조성에서 벗어남에 따라 점차 선폭이 좁아짐을 확인할 수 있다. 일반적으로 회절선폭의 넓어짐(peak broadening)은 결정립의 크기, 결정내의 잔류응력 등에 기인한 것으로 알려져 있으나,²²⁾ 모든 시편들에 제조공정이 동일한 점

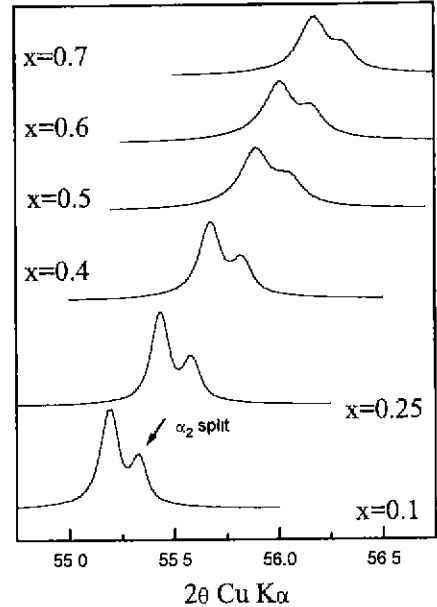


Fig. 3. The profiles of (422) reflection for (1-x)BMT-xLMT ($x: 0.1-0.7$) compositions.

을 고려하면 이러한 가능성은 이 경우엔 적합치 않은 것으로 배제될 수 있다. 또다른 가능성으로는 상공존에 의한 것과 화학적 조성 불균일성에 의한 것들을 생각할 수 있는데, 전자의 경우라면 상공존에 기인한 격자 부정합(mismatch)에 의한 회절선의 split이 관찰될 수 있으나 격자상수의 차이가 극히 미미할 경우 발견이 거의 불가능할 것이다. 후자의 경우에 대해서는 회절선들에 대한 분석을 통해 그 가능성을 알아볼 수 있는데 이 경우의 선폭의 증가정도는 다른 연구자에 의해 보고된 화학적 불균일성에 의한 선폭의 증가의 정도에 비해 매우 큰 값을 나타내는 점을 볼 때 극단적인 불균일성이 존재하지 않고는 나타날 수 없는 현상에 해당한다.^{23,24)} 면심입방정 영역에서의 이러한 선폭변화의 경향성의 올바른 해석을 위해서는 결정내 국부적 대칭(local symmetry)에 대한 연구가 추가적으로 필요하며, 이에 관한 연구는 현재 진행중에 있다.

3.3 단사정계(monoclinic)로의 격자비틀림

La 70몰% 이상 치환될 경우의 (422)회절선의 변화와 새로운 회절선의 출현을 보여주는 x선 회절결과를 Fig. 4에 나타내었는데, 이는 이미 언급한 바와 같이 면심입방정 대칭으로부터 벗어난 새로운 대칭이 $x=0.7-0.8$ 부근에서부터 생겨남을 확인해주는 것이다. 먼저 extra peak의 경우 $x=0.8$ 에서부터 그 존재가 분명히 관찰되며, 두배의 단위포를 기준으로 (210), (320)등의 면지수

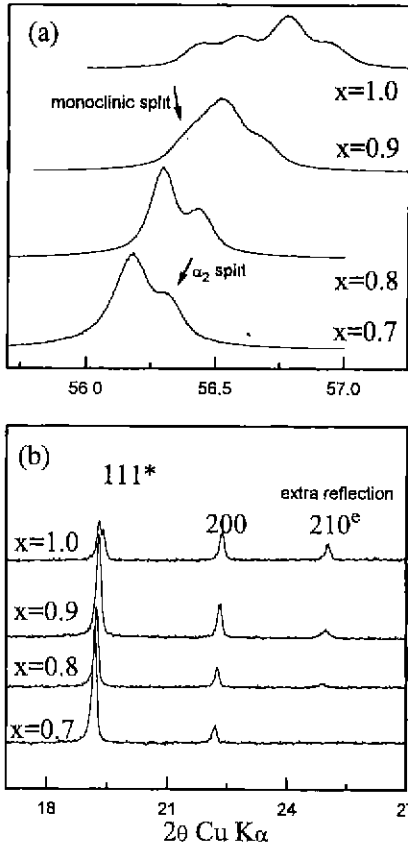


Fig. 4. The profiles of (422) and (210) reflectons for $(1-x)\text{BMT}-x\text{LMT}$ ($x:0.7-1.0$) compositions.

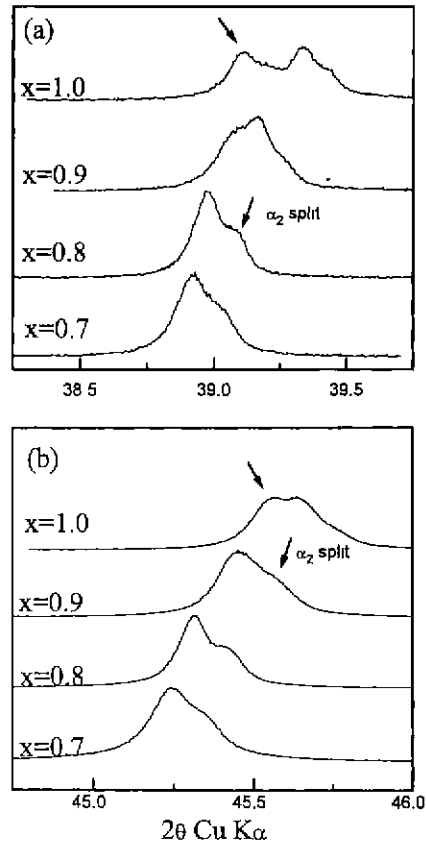


Fig. 5. The profiles of (222) and (400) reflectons for $(1-x)\text{BMT}-x\text{LMT}$ ($x:0.7-1.0$) compositions.

를 가지는 것으로 나타나고 있다. 이러한 회절선들은 면심입방정에서는 회절이 금지된 면지수를 가지는 것들로서, PMN-LMN계에서도 Lin 등²⁵⁾에 의해서 유사한 결과가 관찰된 바 있다. 그들은 이러한 peak의 출현으로부터 Fm3m에서 입방정구조의 P2/a3로의 전이를 제안하였으나, 본 연구의 경우 동시에 관찰되는 피이크 분리의 존재가 그들의 경우와 다를 것임을 말해 주고 있다. 이들 결정구조의 변화는 90몰%이상의 치환에서 그 성격이 보다 뚜렷하게 관찰할 수 있는데, (422)회절선 이외의 회절선 즉 (222)와 (400)회절선 등에서의 피이크분리양상을 Fig. 5에 나타내었다. 이 두 회절선에서의 split이 동시에 관찰됨은 면심입방정 격자로부터의 격자 비틀림의 성격을 말해 주는 것으로서, 일반적으로 (222) 회절선의 split은 능면정계로의 비틀림을, (400)는 정방정 또는 사방정계로의 비틀림을 의미하는데 이들이 동시에 존재하는 것은 두 가지 성격의 비틀림이 동시에 진행되는 것을 의미한다. 따라서 이 영역에서의 격자비틀림은 단사정계로의 격자대칭의 변화를 보여주는 것이

다. 이는 LMT의 결정구조를 감안할 때¹⁷⁾ x가 0.8이상일 경우 면심입방정 구조에서 벗어나 단사정 구조로 전이하며, 규칙화에 관계되는 (111)초격자 회절선이 여전히 존재하는 점은 규칙화 타입에 있어서는 1:1규칙화를 유지함을 의미하는 것이다.

4. 결 론

이상의 X선회절을 통한 고용체에 대한 결정구조 분석 결과를 요약하면 다음과 같다. $(1-x)\text{BMT}-x\text{LMT}$ 고용체에서의 MPB 조성은 X선회절의 초격자 및 주회절선의 변화로부터 $x=0.1$, $x=0.8$ 부근에 존재함을 알 수 있었으며, 전자는 삼방정계로부터 면심입방정계로의 전이 즉 1:2규칙화로부터 1:1규칙화로의 전이에 해당하는 경계이고, 후자는 면심입방정계로부터 단사정계로의 전이에 해당하는 경계인 것으로 해석되었다. 면심입방정구조 영역($x:0.1-0.7$)내에서는 1:1규칙화에 의한 초격자 회절선의 감도변화는 B자리 양이온인 Mg, Ta의 규칙화배열을 부

분규칙화(partial ordering)로 고려함으로써 계산된 이론 강도의 경향과 일치함을 확인할 수 있었다. 단사정계로의 전이는 주회절선의 피이크분리 및 extra peak들의 출현으로부터 판단할 수 있었으며, 규칙화 타입은 1:1 규칙화를 유지하는 것으로 결론지을 수 있었다.

REFERENCES

1. N.Setter, L.E.Cross, "The contribution of structural disorder to diffuse phase transitions in ferroelectrics," *J. Mater. Sci.*, **15**, (1980) 2478-2482.
2. N.Setter, L.E Cross, "The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics," *J. Appl. Phys.*, **51**(8), (1980) 4356-4360.
3. P.Groves, "Structural phase transitions and long-range order in ferroelectric perovskite lead indium niobate," *J. Phys. C : Solid State Physics*, **19** (1986) 111-128.
4. T.R.Sturout, A Halliyal, "Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4) (1987) 704-711
5. I.M.Reaney, E.L Colla, N Setter, "Dielectric and structural characteristics of Ba- and Sr-based complex perovskite as function of tolerance factor," *Jpn J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 3984-3990.
6. H Kakata, J. Kato, "Dielectric properties of Ca-based complex perovskite at microwave frequencies," *Jpn J. Appl Phys.*, **33** (1994) 5463-5465.
7. S.Nomura, "Ceramics for microwave dielectric resonator," *Ferroelec.* **49** (1983) 61-70
8. H.Matsumoto, H.Tamura, K.Wakino, "Ba(Mg, Ta)O₃-BaSnO₃ dielectric resonator," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B) (1991) 2347-2349
9. M.Onoda, J.Kuwada, K.kaneta, K.Toyoma, S.Nomura, "Ba(Zn_{1-x}Nb_{2x})O₃-Sr(Zn_{1-x}Nb_{2x})O₃ solid solution ceramics with temperature-stable high dielectric constant and low microwave loss," *Jpn. J. Appl Phys.*, **21**(12) (1982) 1707-1710.
10. S B.Desu, H M.O'Bryan, "Microwave loss quality of BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O₃ ceramics," *J Am Ceram. Soc.*, **68**(10) (1985) 546-551.
11. S Kawashima, M.Nishida, I.Ueda, H.Ouchi, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with low dielectric loss at microwave frequencies," *J Am. Ceram. Soc.*, **66**(6) (1983) 421-423.
12. D.A.Sagala, S.Nambu, "Microscopic calculation of dielectric loss at microwave frequencies for complex perovskite Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9) (1992) 2573-2575.
13. E L Colla, I.M.Reaney, N.Setter, "Effect of structural changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity," *J. Appl. Phys.*, **74**(5) (1993) 3414-3425.
14. N.Setter, E.Colla, I.Reaney, R.Zurmuehlen, D.Dube, J Petzelt, "Structural aspects in ceramics for microwave resonators," *Ferroelec.*, (1994) 231-235.
15. J.Petzelt, S.Pacesova, J.Fousck, S.Kamba, V.Zelezny, "Dielectric spectra of some ceramics for microwave applications in the range of 10¹⁰-10¹¹ Hz," *Ferroelec.*, **93** (1989) 77-85.
16. D.A.Sagala, S Koyasu, "Infrared reflection of Ba(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃ ceramics," *J Am. Ceram. Soc.*, **76**(10) (1993) 2433-2436.
17. H. J. Youn, I. T. Kim, K. S. Hong and H. Kim, "Crystal structure and Microwave dielectric properties of La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃ ceramics," *Ferroelec.*, in press.
18. H. J. Youn, K. S. Hong and H. Kim, "Coexistence of 1 : 2 and 1 : 1 long-range ordering types in La-modified Ba(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃ ceramics," *J Mat. Res.*, in press.
19. G. Blasse, "New compounds with perovskite-like structures," *J Inorg Nucl Chem.*, **27** (1965) 993-1003.
20. *Phase transformations in metals and alloys* edited by D A.Porter, K.E.Eastering, Van Norstrand reinhold Company Ltd., New York, 1981
21. *X-Ray Diffraction* ed B E.Wilson, chap. 12. Addison-Wesley pub (1969) New York
22. *ibid* chap. 13.
23. K.Kakegawa, I Mohri, T.takahashi, H.Yamamura, S. Shirasaki, "A compositional fluctuation and properties of Pb(Zr,Ti)O₃," *Solid State Commun.* **24** (1977) 769-772.
24. K Kakegawa, J.Mohri, "Synthesis of (Ba,Pb)(Zr,Ti)O₃ solid solution having no compositional fluctuations," *J Am. Ceram. Soc.*, **68**(8) (1985) c204-205
25. L.Lin, T.Wu, "Structural evolution from Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ to La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃," *J Am. Ceram. Soc.*, **74**(6) (1991) 1360-1363