

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 0.57Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.43PbTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 유전특성**

김창석 이능헌 지승한 김진수 이상훈 전석환  
경원대 경원대 부천대 교원대 재능대 경원대

**Dielectric Properties of 0.57Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.43PbTiO<sub>3</sub> Ceramics with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Additions**

Chang-Seok kim · Neung-Hun Lee · Seung-Han Ji · Jin-Su Kim · Sang-Hoon Lee · Seok-Hwan Jun  
KyungWon Univ. · KyungWon Univ. · PuChun Coll. · KyoWon Univ. · JeaNeung Coll. · KyungWon Univ.

**Abstract** PSN-PT 2성분계 압전세라믹스의 상도로부터 유전적, 압전적 특성이 양호한 MPB (Morphotropic phase boundary) 부근의 조성을 선택하여 도너 도펀트인 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 억셉터 도펀트인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 0~9wt% 첨가하여 유전특성을 비교, 연구해보았다. 시편모두 1250℃ 이상에서 이론밀도의 96%이상의 값을 얻을 수 있었고 상온, 1kHz에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 0.1wt% 첨가된 시편에서 ε<sub>r</sub>=2054의 최대 비유전율이 나타났으며, 0.7wt% 첨가된 시편에서는 tan δ=0.49%의 최소 유전 손실값을 얻었다. 도펀트가 첨가됨에 따라 ε<sub>r</sub>는 점점 감소하는 경향을 보였으며 큐리온도 T<sub>c</sub>는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에서 더 큰 값이 나타났다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우 도펀트의 증가에 따라 완만한 Relaxor의 형태로 나타났다.

**1. 서 론**

Pb(B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>)O<sub>3</sub> (B<sub>1</sub> = Fe, Mg, Zn, Ni, Sc, B<sub>2</sub> = Nb, Ta, W)의 perovskite 구조를 가지는 물질들은 기존의 BaTiO<sub>3</sub>에 비하여 비교적 낮은 소결온도와 높은 유전상수로 인하여, 많은 연구대상이 되고 있다.<sup>[1]</sup> 그중에서 특히 지르콘산 납(PZT) 세라믹스는 perovskite 강유전 재료중 대표적인 것으로서 MPB(Morphotropic phase boundary)부근의 조성에서 매우 큰 유전상수와 압전특성을 나타낸다.<sup>[2]</sup> 이와 유사한 특성을 갖는 2성분계로서 Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PZN-PT),<sup>[3]</sup> Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT)<sup>[4]</sup> 등에 대하여 연구가 이루어졌다.

Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> (PSN)이 90℃의 큐리온도를 가지는 전형적인 relaxor재료임이 Smolenskii 등에 의하여 연구되었고,<sup>[5]</sup> 1968년에 Tennery등은 처음으로 Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PSN-PT) 2성분계 고용체에 대한 논문을 발표하였다.<sup>[6]</sup>

ABO<sub>3</sub> 형의 페로브스카이트 재료에서 A-자리에 공격자 점을 만드는 첨가제를 넣으면 도너 도펀트라 부르고, B-자리에 공격자 점을 만드는 첨가제를 억셉터 도펀트라 부른다. 억셉터 도펀트로는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O 등이 있고, 도너 도펀트로는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등이 있다. 그런데 PZT 재료는 기본 조성에 도너나 억셉터 원소를 포함하고 있지 않으므로, 순수한 PZT 세라믹스의 성질은 극소량의 도너나 억셉터 도펀트에 의해서 큰 영향을 받는다.<sup>[7]</sup> 그리고, 기본 조성에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>나 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원소를 포함하고 있는 PSN-PT에 또다시 도너와 억셉터 도펀트를 첨가한 연구 결과가 Yamashita와 Adachi 등에 의하여 최근에 발표되었다.<sup>[8, 9, 10]</sup>

최근 많이 연구되고 있는 초음파 전동기(ultrasonic motor)나 압전 변압기(piezoelectric transformer)등에 있어 열적 경시변화로 인해 효율이 떨어지는 등의 문제점이 제기 되고 있어 그 해결책으로 고효율 high power 압전 액츄에이터 디바이스에 대한 연구가 병행되고 있다. 고효율 high power 압전 액츄에이터 디바이스를 만들기 위해서는 유전손실 tan δ 값이 작아야 되고 또한 기계적 품질계수 Q<sub>m</sub> 값이 높은 재료가 요구 된다.

본 연구에서는 high power 압전 액츄에이터 디바이스의 효율을 높이기 위한 재료 개발을 목적으로 우선 도너 도펀트인 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 억셉터 도펀트인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 이에 따른 유전특성을 연구하여 비교 분석하였다.

**2. 본 론**

**2.1 실험 방법**

**2.1.1 시편 제조**

0.57PSN-0.43PT 조성을 갖는 시편을 제조하기 위하여 PbO(99.9%), Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99.9%), TiO<sub>2</sub>(99.9%)를 출발원료로 하여 평량한 후, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99.9%)를 도펀트로 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 wt%로 각각 첨가하였다.

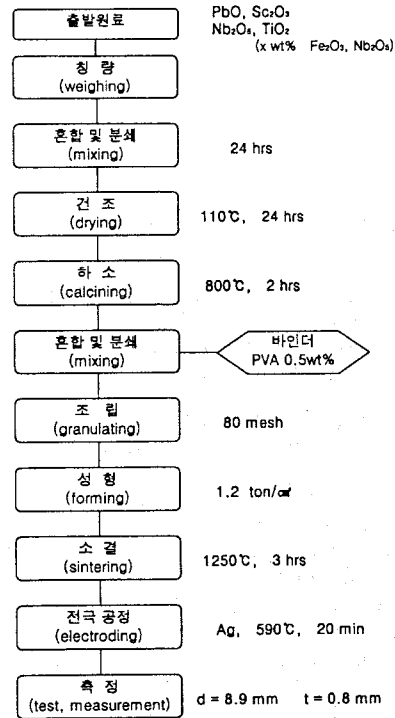


그림 1. 도펀트 첨가에 따른 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 시편제조 공정

Fig. 1 Experimental flow chart of sample preparation of 0.57PSN-0.43PT ceramics with dopant addition

분말을 평량하여 PE병 내에서 지르코니아 볼과 증류수를 사용하여 24시간 동안 혼합한 후, 110°C의 오븐 내에서 24시간 건조시킨 후, 800°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말은 유발에서 분쇄 후, 80mesh 시브를 사용하여 체가름 한 후, PVA 결합제를 0.5wt% 섞은 후, 1200kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 결합제를 600°C에서 2시간 동안 제거한 후, 1250°C에서 3시간 동안 소결 과정을 거쳤다. 소결된 시편은 400grit SIC powder를 사용하여 0.8mm의 두께로 연마한 후, 은 전극을 사용하여 590°C에서 전극 처리하여 측정하였다. 측정에 사용된 시편의 최종크기는 직경 8.9mm, 두께 0.8mm의 원판형이다. 지금까지의 실험 공정을 그림 1에 나타내었다.

### 2.1.2 측정

시편들 모두 아르키메데스 법을 이용하여 밀도를 측정하였고 SEM을 사용하여 미세구조를 측정하였다. 시편의 유전상수와 유전손실은 상온 1kHz상태에서 측정하였고, 주파수의 변화(1, 10, 100kHz)에 따른 유전상수와 유전손실의 온도 의존성을 측정하였다 이때 온도범위는 상온에서 300°C까지이다.

### 2.2 실험 결과 및 고찰

그림 2는 (1-x)PSN-xPT 조성의 온도에 따른 MPB 그림을 나타낸 것이다.<sup>[6]</sup> 그림에서 나타낸 바와 같이 x가 0.42 ~ 0.45 영역에서 rhombohedral과 tetragonal 상이 공존함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 MPB 영역의 조성을 갖는 0.57PSN-0.43PT 시스템을 택하여, 도펀트로 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.1 ~ 0.9wt% 첨가하여 유전특성을 비교, 분석하였다.

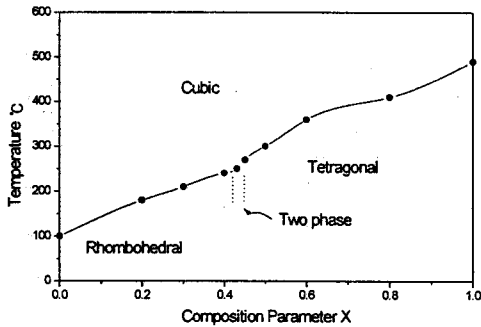
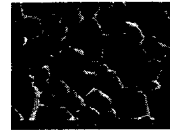


그림 2 (1-x)Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> 시스템에 있어서의 x에 대한 상전이 온도 관계  
Fig. 2 Phase transition temperature vs. x for the (1-x)Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> system

그림 4는 도펀트 첨가에 따른 시편의 미세구조 사진을 나타내고 있다. 일반적으로 강유전성 세라믹의 미세구조는 강유전성 물질인 결정립(grain), 상유전성 물질인 결정립계(grain boundary), 공결자점(Vacancy)의 집합체인 기공(pore)등으로 구성되어 있으며, 도펀트의 변화에 따라 평균입자의 크기 및 모양이 변화하는 것은 여러 논문에서 발표되고 있다. 그림 4에서 나타나는 시편들의 평균 grain size는 PSN-PT에 도펀트를 첨가하지 않았을 경우 13.85 μm로 측정되었고, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 평균 grain size가 증가하다 일정 첨가량에서 다시 감소하는 경향을 보였다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우에는 도펀트의 첨가에 따라 평균 grain size가 줄어들고 있음을 알 수 있다. 이는 0.5wt%미만에서는 결정립들이 크게 입성장을 하였으나 0.5wt%이상 첨가되면서 Nb<sup>5+</sup>이온에 의하여 오히려 입성장이 억제된 것으로 보인다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 다량 첨가된 경우 Kahn 등의 연구결과에 의하면 산소의 분압이 클 경우 고온에서 장시간 소성하여도 입성

장이 거의 일어나지 않는 것으로 보고되고 있다.<sup>[11]</sup> 본 연구에서도 입성장이 거의 일어나지 않음을 확인하였다.

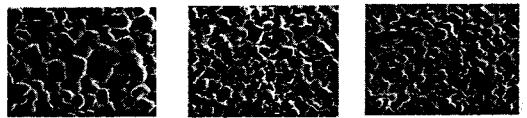
그림 5는 시편의 밀도를 소결온도에 따라 나타내고 있다. 도펀트가 첨가된 시편들은 소결온도가 1250°C 이상의 온도로 소결된 시편에서 이론밀도의 96%이상의 값이 나타났고, 도펀트가 첨가된 시편이 첨가하지 않은 시편보다 더 높은 밀도의 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 도펀트가 시편내의 결정립에 확산되어 들어가 균질한 결정립을 만드는데 기인하는 것으로 추정 된다. 또한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우가 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 경우 보다 조금 더 높은 밀도를 나타냈다.



0.57PSN-0.43PT non Dopant



0.1wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    0.5wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    0.9wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



0.1wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>    0.5wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>    0.9wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

그림 4 도펀트 첨가량에 따른 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 미세구조 사진  
Fig. 4 SEM of 0.57PSN-0.43PT ceramics as a function of dopant addition

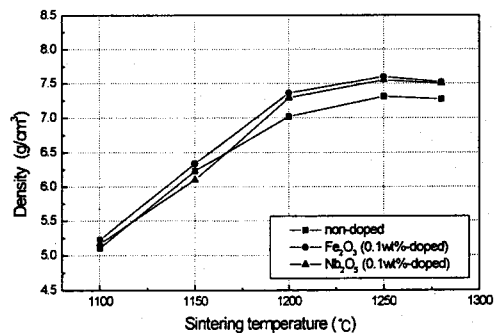


그림 5 도펀트를 첨가한 시편에 있어서의 소결온도에 따른 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 밀도  
Fig. 5 Density of 0.57PSN-0.43PT ceramics as a function of dopant addition

그림 6은 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 도펀트 첨가량에 따른 시편에서 상온 1kHz상태에서의 유전 및 유전손실을 나타내고 있다. 비유전율은 도펀트를 첨가하지 않은 순수한 0.57PSN-0.43PT시편에서는 1717로 나타났고, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 0.1wt% 첨가되었을 때 2054의 최고 비유전율값이 나타났으며, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서는 0.5wt% 첨가되었을 때 최고 비유전율이 1888로 나타났다.

도펀트를 첨가하였을 때 비유전율값이 증가하는 원인은 perovskite 구조에서 Pyrochlore 상이 적을수록 유전상수 값이 커지게 되는데, 도펀트가 첨가됨에 따라 Pyrochlore 상이 줄었기 때문이다.<sup>[12]</sup> 그러나 특정 첨가량 이상 첨가될 때는 비유전율이 감소하는 데, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 경우에는 0.5 wt%를 기준으로 그 이상에서는 입성장이 되질 않아 유전율이 감소한 것으로 생각된다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 0.3wt% 이상으로 증가하면서 유전상수가 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 Pb를 포함하는 perovskite 구조에서 Fe 원자의 첨가에 의한 억셉터 효과 때문으로 생각되며 X. Wang과<sup>[13]</sup> J.H.Moon의<sup>[14]</sup> 연구결과에서도 도펀트의 양에 따라 유전상수 값이 감소하는 것으로 보고되고 있다. 유전손실은 도펀트가 첨가되었을 때가 도펀트가 첨가되지 않았을 때의 경우에 비하여 작게 나타났다.

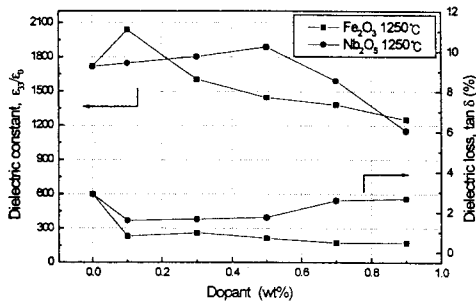


그림 6 도펀트 첨가량에 따른 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 유전 상수 및 유전 손실

Fig. 6 Dielectric constant and dielectric loss of 0.57PSN-0.43PT ceramics as a function of dopant addition

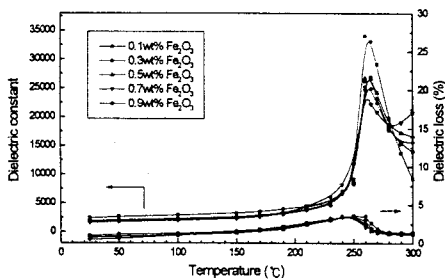
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 경우 1.0%보다 작게 나타났으며 특히 0.7wt% 첨가된 시편에서 0.49%로 매우 작게 나타났다. 그리고 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우 첨가량이 0.5wt% 까지는 1.3% 정도로 낮게 나타났으나 0.5wt% 이상에서 증가를 하게 되는데, 이는 Y. Yamashita의 연구결과와도 일치하고 있다.<sup>[9]</sup>

그림 7 (a), (b)는 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 도펀트 첨가량에 따른 온도에 의한 유전상수와 유전손실의 변화값을 측정된 것이다. 먼저 유전 특성을 살펴보면 도펀트를 첨가하지 않은 순수한 0.57PSN-0.43PT의 T<sub>c</sub>는 271.5°C로 나타났고 큐리 온도에서의 최대 유전율은 32680으로 나타났다.<sup>[12]</sup> 또한 Maruyama 등이 발표한 0.575PSN-0.425PT 시편에서는 T<sub>c</sub>가 260°C로 측정되었고, 이때 최대 유전율은 33000으로 측정되었다.<sup>[15]</sup>

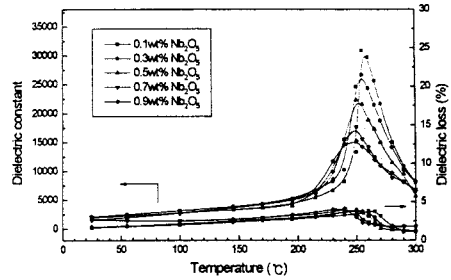
도펀트가 첨가된 시편의 경우 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.1wt% 첨가한 시편에서 T<sub>c</sub>는 265°C에서 나타났고, 큐리점에서의 최대 비유전율은 34039로 나타났다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우에는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 0.1wt% 첨가했을 때 큐리온도인 260°C에서 30806의 최대 비유전율이 나타났다. 각각의 도펀트의 양에 대하여 유전상수의 최대값들은 도펀트가 증가함에 따라 감소하고 있고, T<sub>c</sub>의 경우도 도펀트 증가에 따라 약간씩 감소를 보이고 있다. 특히 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 보다 첨가량이 증가함에 따라 큐리온도 T<sub>c</sub>가 저온쪽으로 이동하고 있음을 보여주고 있다.

유전손실은 유전특성과 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 계속 증가를 하다가 T<sub>c</sub> 부근에서 최대치를 이루고 T<sub>c</sub> 점 이상에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이는 유전손실이 최대가 되는 온도가 강유전상과 상유전상의 전이 (transition)점으로서 강유전상과 상유전상이 서로 혼재하여 있기 때문이다.

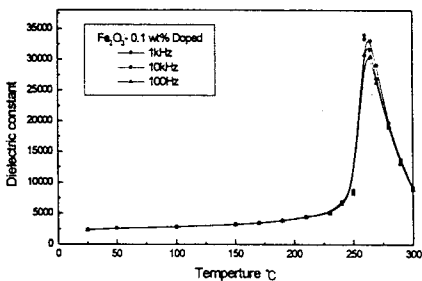
그림 7 (c), (d)는 1250°C로 소결된 0.57PSN-0.43PT 세라믹스에 도펀트가 0.1wt% 첨가된 시편에 있어서의 주파수에 따른 온도별 유전특성을 나타내고 있다. 각각의 도펀트 첨가량에 대하여 유전상수 특성은 전형적인 강유



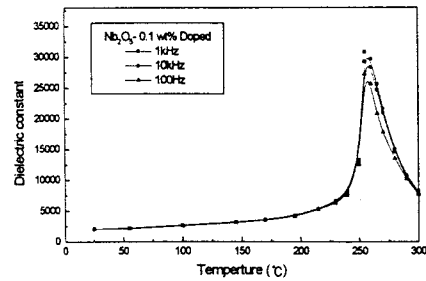
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 7 0.57PSN-0.43PT + xwt% Dopant 시편에 있어서의 x값과 주파수에 따른 유전상수와 유전손실의 온도의존성

Fig. 7 Temperature dependence of the dielectric constant and dielectric loss as a function of frequency and xwt% Dopant

전 특성을 나타내고 있으며, 유전상수의 최대값들은 측정 주파수가 증가함에 따라 감소하고 있다.<sup>(16)</sup> 특히 Smolenskii 등은  $Pb(B_1, B_2)O_3$ 형의 perovskite 합성에 의한 relaxor 재료를 처음 발견했는데,  $B_1$ 은 2가나 3가의 양이온으로  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$  이고,  $B_2$ 는 4가나 5가의 양이온으로  $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ 가 차지한다. L. E Cross는 최근에  $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ , PMN 등 relaxor형 재료의 특징을 자세히 설명하였는데, 최대 유전상수를 나타내는 큐리온도는 주파수 의존성을 갖는다고 하였다. PSN은 큐리온도가 90°C인 relaxor 재료의 하나인데, 최근에는 큐리온도를 높이기 위하여  $PbTiO_3$ 를 고용시킨 PSN-PT의 2성분체에 대한 M. Adachi등의 연구<sup>(10)</sup>에서도 마찬가지로 주파수에 대한 유전이완현상은 아주 작게 나타난 것으로 보고되었는데, 이 부분에 대한 연구가 추후에 이루어져야 할 것으로 생각한다.

끝으로  $Fe_2O_3$ 와  $Nb_2O_5$ 를 첨가하여 0.57PSN-0.43PT 세라믹스의 유전특성을 알아보았다. 추후 이들 세라믹스의 압전특성에 대한 연구도 필요할 것이며 특히 현재 활발히 진행되고 있는 high power 압전 액츄에이터의 실용화를 위한 특성 연구도 필요할 것이다.

### 3. 결 론

2성분계 MPB 영역의 0.57Pb( $Sc_{1/2}Nb_{1/2}$ ) $O_3$ -0.43PbTiO<sub>3</sub> 조성을 갖는 세라믹스에  $Fe_2O_3$ 와  $Nb_2O_5$ 를 0~0.9wt% 까지 첨가하였을 때의 유전특성에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 시편의 밀도는 소결온도가 증가할수록 증가하였으며 1250°C에서 이온 밀도의 96%이상의 값을 얻었다.
- (2) 상온, 1kHz의 유전상수는 일정 도펀트 이상에서 감소 하였으며, 0.1wt%  $Fe_2O_3$ 를 첨가하였을 때 최대 유전상수값은 2054로 나타났다.
- (3) 상온, 1kHz의 유전손실은  $Fe_2O_3$ 는 최대 0.98% 이하,  $Nb_2O_5$ 는 최대 2.68%이하로 도펀트를 첨가하지 않은 시편보다 낮게 나타났으며, 0.7wt%의  $Fe_2O_3$ 가 첨가되었을 때 유전손실값은 최저로 0.49%가 되었다.
- (4) 상온에서 300까지의 온도변화에 대한 유전상수와 유전손실의 값을 측정 한 결과 도펀트를 첨가하지 않은 0.57PSN-0.43PT 시편은 271.5°C로 나타났고,  $Fe_2O_3$ 를 첨가한 시편은 265°C,  $Nb_2O_5$ 의 경우는 260°C로 나타났다.
- (5) 주파수에 따른 유전상수의 온도의존성에서는 주파수가 증가할수록 유전상수의 최대값은 감소하였으며  $Nb_2O_5$ 를 첨가하였을 때  $Fe_2O_3$ 를 첨가한 경우보다 좀더 relaxor한 형태를 얻었다.

### (참 고 문 헌)

[1] Y. Yamashita et al., "Effect of B-site Ions on the Electromechanical Coupling Factors of  $Pb(B'B'')O_3$ - $PbTiO_3$  Piezoelectric Material". Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37, pp. 5288-5291 1998.

[2] B. Jaffe et al., "Properties of Piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead zirconate-lead oxide : Tin oxide and lead titanate-lead hafnate", J. Res. Nat'l Bur. Stand., Vol. 55, No.5, pp. 239-254, 1955.

[3] S. Nomura et al., "Ferroelectric properties in the system  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ " J. Phys. Soc. Jpn.,

Vol. 27, pp.262, 1969.

[4] H. Ouchi et al., "piezoelectric Properties of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  solid solution ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 48, No.12, pp.630-635, 1965.

[5] G. A. Smolenskii et al., "New ferroelectric of complex composition of the type type  $A_2(B_1B_2)O_6$ ", Soviet Phys.-Solid State(English Transl.), Vol. 1, No. 1, pp150-151, 1959.

[6] V. J. Tenney et al., "Ferroelectric and structure properties of the  $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_xO_3$  system", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 51, No. 12, pp. 671-674, 1968.

[7] R. B. Atkin et al., "Point defects and sintering of lead zirconate-titanate", J. Am. ceram. Soc., Vol. 54, No. 5, pp.265-270, 1971.

[8] Y. Yamashita, "Piezoelectric properties of niobium -doped  $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_xO_3$  ceramic material near the morphotropic phase boundary". Jpn. J. Appl., Phys., Vol. 33, No. 8, pp. 4652-4656, 1994.

[9] Y. Yamashita, "Improved ferroelectric properties of niobium-doped  $Pb((Sc_{1/2}Nb_{1/2})Ti)_xO_3$  ceramic material". Jpn. J. Appl., Phys., Vol. 32, No. 11A, pp. 5036-5040, 1993.

[10] M. Adachi et al., "Preparation and properties of  $Pb((Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{0.575}Ti_{0.425})O_3$  ceramics". Jpn. J. Appl., Phys., Vol. 33, No. 9B, pp. 5420-5422, 1994.

[11] M. Kahn, "Influence of Grain Growth on Dielectric Properties of Nb-Doped  $BaTiO_3$ ". J. Am. Ceram. Soc, 54(9), 455-457 1971.

[12] J. S. Kim et al., "Piezoelectric and Dielectric Properties of  $Fe_2O_3$ -doped 0.57Pb( $Sc_{1/2}Nb_{1/2}$ ) $O_3$ -0.43  $PbTiO_3$  ceramic Materials". Jpn. J. Appl., Phys., Vol. 38, No. 3A, pp. 1433-1437, 1999.

[13] X Wang et al., "Dielectric properties of  $MnO_2$  doped  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $BaTiO_3$  ceramics", Ferroelectrics Vol. 154, pp. 307-312, 1994.

[14] J. H. Moon et al., "Densification Behaviors and piezoelectric properties of  $MnO_2$ ,  $SiO_2$ -doped  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  ceramics", J. Mat Res., Vol. 8, No. 12, pp.3184-3191, 1993.

[15] K. Maruyama et al., "Phase Diagram in La-modified  $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$  Binary Ceramics System", Jpn. J. Appl., Phys., Vol. 36, No. 12A, pp. 7272-7274, 1997.

[16] W. R. Xue et al., " Effect of calcia additions on the electromechanical properties of samarium-modified lead titanate ceramics", Proc. of IEEE, pp. 101-104, 1995.