

PZT 세라믹스의 등가 정수 측정에 의한 압전열화 기구 해석

손준호 · 정우환 · 김정주 · 김진호 · 조상희

경북대학교 무기재료공학과
(1990년 7월 23일 접수)

The Analysis of Degradation Phenomena in Piezoelectric Ceramics by Equivalent Circuit Analysis Method

J.H. Shon, W.H. Jung, J.J. Kim, J.H. Kim and S.H. Cho

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University
(Received July 23, 1990)

요 약

본 연구에서는 분극처리된 PZT 세라믹스의 압전등가정수 경시변화를 조사, 열화기구를 해석하고자 하였다. 그 결과 분극처리된 시편에 기계적 충격을 인가시 열화현상은 분역재배열 현상으로 설명되며 공기 중에서 방치한 시편의 열화현상은 공간전하분극의 확산으로 설명이 가능하였다.

ABSTRACT

The analysis of degradation phenomena of poled PZT ceramics was investigated relate to piezoelectric equivalent circuit elements. As a result, in the case of impressed mechanical shock on poled specimen of degradation phenomena was explained by domain rearrangement, and in the case of left in air, degradation phenomena was explained by space charge diffusion.

1. 서 론

압전세라믹스는 압력, 진동 등의 기계적 에너지를 전기적 에너지로, 또는 그 역으로의 변환을 가능케하는 기능을 가지고 있어 현재 음향기기, 초음파기기, 계측기 등의 중요한 부품으로서의 수요가 날로 증가하고 있다¹⁻³⁾. 한편 압전체의 실제적용 문제를 고려할 때 중요한 평가 항목으로 고려되는 것이 소자의 경시변화에 따른 압전열화현상이다.

압전세라믹스는 소결 후 큐리온도 이하로 냉각하게 되면 입자내의 분역들이 무질서하게 배열하게 된다. 이 소결된 요업체의 분역은 외부전계 등에 의해 분역들이 재배열하게 된다. 즉, 외부 전계를 인가하면 분극초기의 시료는 자발분극을 가지게 되며 결과적으로 분극간의 상호에너지는 증가하게 된다. 이 상태에서 시료 내부에는 분극에 의해 인가된 응력이 존재하며, 시간의 경과에

따른 응력 해소 과정에서 전기적 특성이 저하되는 현상을 압전체의 열화현상이라 하는데⁴⁾, 광의의 열화현상이라 함은 강유전체 상태에서 상유전체 상태로 전이되거나 또는 갑작스런 열, 전기, 기계적 충격이 가해진 뒤 물리적 성질들이 변화하는 것을 말한다^{5,6)}. PZT의 경우 전기적 물성, 즉 압전 세라믹스의 중요 평가 항목인 유전율, 전기기계결합계수 및 압전상수의 변화가 관찰 보고되고 있다^{7,8)}.

그림 1은 전형적인 압전체의 전기기계결합계수(k_{33})의 경시 열화현상을 나타낸 것이다. 이는 분극처리된 압전체에서 시간의 경과에 따른 전기기계결합계수의 감소 및 주파수 상수 등 압전체만 물성의 변화에 따른 압전성을 상실하는 과정을 나타내고 있다. 이러한 압전세라믹스의 전기적 특성의 열화를 억제하기 위하여 조성의 변화, 제조공정의 개발 등의 시도가 행해지고 있으며, 아울러 경시변화기구에 대한 해석 또한 활발히 연구되고 있다.

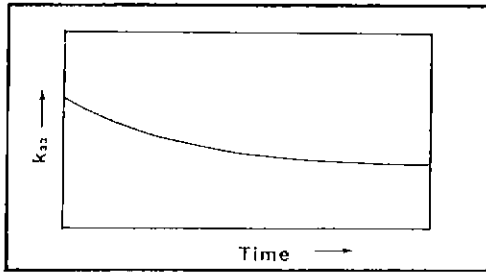


Fig. 1. Degradation in electromechanical coupling factor of piezoelectric ceramics with elapsed time.

지금까지 제안된 경시변화기구를 조사하여 보면 다음과 같다. 그림 2에는 Okazaki^{9, 11)} 등이 보고한 경시변화기구를 단계별로 나타내었다. 여기서 P_1 은 큐리온도 이하의 온도에서 전계를 인가했을 때 이 전계와 동일한 방향으로 자발분극이 배열됨에 따라 생기는 분극을 말하며 $-P_2$ 는 P_1 에 의해 입자내의 각 결함의 이동의 역방향으로 반전계 (depolarization field)가 생긴 것으로 최초의 방향과는 역방향으로 dipole moment가 발생된 것을 의미한다. 그리고 P_3 는 입계층의 상유전체 물질에 의해 생긴 분극이다. 각 model에서 화살표로 표시한 것은 자발분극(spontaneous polarization)을 나타내며 + -로 표시한 것은 소자내의 결함의 축적으로 생긴 공간전하분극(space charge polarization)을 의미하는데, 경시변화에 따라 분극량이 줄어드는 것은 domain의 이동이 아닌 입계 부분에 공간전하분극의 축적에 기인된다고 설명하였다. 이와 달리 일반적으로 열화과정을 분역의 안정화 과정으로 해석하는 견해가 다수 보고되어 있다. 지금까지 제시된 분역안정화 기구를 예로 들면 90° 및 180° 분역들이 생성된 후 이들이 이동함에 따라서 분역구조가 평형상태를 이루는 소위 열적 활성화 기구가¹²⁾ 있다. 이 경우는 180° 분역보다는 90° 분역이 효과적이라 알려져 있다¹³⁾. 그 외에 Plessner¹⁴⁾는 경시변화에 의한 유전손실을 분역벽의 이동에 의한 것으로 설명하였으며 Stankowski 등¹⁵⁾은 이를 180° 분역의 splitting으로 설명하였다. 한편 Genter¹⁶⁾는 교류전계에 의한 분역의 진동에 의하여 유전손실이 발생함을 발견, 그 이유를 90° 분역의 damping으로 설명하였다. 이처럼 강유전체 세라믹스의 유전손실 등의 경시변화에 대하여는 아직까지 견해의 일치가 이루어지지 않고 있으며, 이들 이론을 뒷받침할 수 있는 실험결과는 아직까지 미비한 실정이다.

압전체의 전기기계적 특성의 측정방법으로 가장 보편적인 것은 공진 주파수 부근에서의 동가회로를 이용하는 방법으로서 이를 그림 3에 나타내었다^{17,18)}. 여기서 C_0 는

Condition	Model of Polarization	Symbol	P_R
(a) initial state		$P_r = \Sigma P_i = 0$	$P_R = 0$
(b) just after poling		$P_1 + P_1$	$P_R > 0$
(c) aging process		$P_1 - P_2 + P_3$	P_R gradually decrease
(d) final state		$P_1 - P_2$	$P_R = 0$

Fig. 2. Space charge model of aging of poled ferroelectric specimens. P_1 : Spontaneous Polarization P_2 : Space Charge Polarization in Side Domain P_3 : Space Charge Polarization at Boundary Layer P_R : Total Polarization Containing Space Charge Polarization

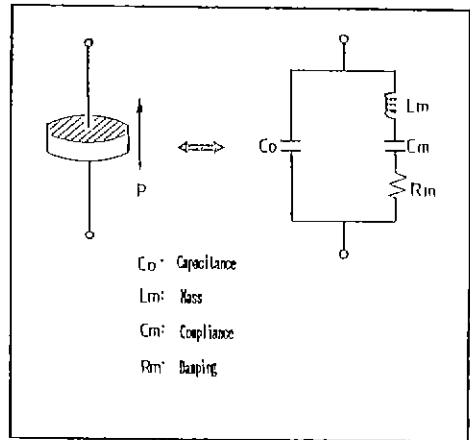


Fig. 3. The equivalent circuit of piezoelectric body.

소자 전극 사이의 용량, L_m 은 기계적 관성질량, C_m 은 Compliance 그리고 R_m 은 기계적 마찰에 대응되는 값이라 알려져 있다. 이러한 등가정수들은 소자에 인가한 전원의 주파수의 함수로서 상호복합적으로 작용하여 공진 및 반공진 현상을 일으키는데, 이때의 주파수를 측정하여 전기기계결합계수(k), 기계적 품질계수(Q_m) 등의 여러 가지 압전계수를 계산해내고 있다. 예를 들면 압전세라

믹스의 중요한 평가 기준인 에너지 변환효율을 나타내는 전기기계결합계수 k 는 공진주파수(f_r)와 반공진주파수(f_a)에 의해서 다음과 같이 근사적으로 표시된다¹⁹⁾.

$$\frac{1}{k^2} = a \frac{f_r}{f_a - f_r} + b \quad (1)$$

여기서 a 와 b 는 시편의 진동 모드에 따라 정해지는 상수이다. 공진(f_r) 및 반공진주파수(f_a)는 다음과 같은 식으로 정의된다.

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_m C_m}} \quad (2)$$

$$f_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C_n + C_m}{C_m L_m C_n}} \quad (3)$$

이 경우 소자의 전 정전용량은 C_n 은 C_m 의 합으로 주어진다.

상기한 제 정수들은 소결체의 조성, 미세조직 및 진극의 형태 등에 따라 크게 달라지게 된다. 이들 요소들이 압전 제 정수에 미치는 영향에 관해서는 많은 연구 결과가 보고되고 있으나^{17,18)} 소자의 사용시간 및 빈도의 증가에 따라 일어나는 PZT 압전세라믹스의 열화 과정을 등가정수의 변화와 연관해 해석한 예는 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 PZT 압전세라믹스를 분극처리 후 상온에서 방치할 경우 일어나는 C_n 과 C_m 의 경시변화와 기계적 충격에 의해 발생하는 이들 정수의 변화를 각각 조사하여, 이들 상이한 열화 요인에 의한 열화현상을 공진전하분극 및 분역이동 기구를 적용하여 비교 설명하고자 한다.

2. 실험방법

원료 분체로는 상용으로 시판되고 있는 Sr이 첨가된

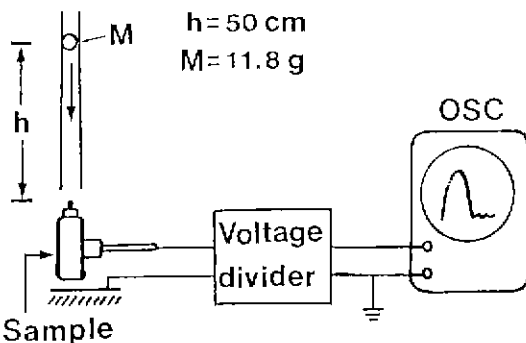


Fig. 4. Mechanical shocking system and resultant output voltage measuring circuit.

PZT 하소분말 [$Pb_{0.96}Sr_{0.01}(Zr_{0.51}Ti_{0.49})O_3$]을 사용하였다. 하소분말에 결합제로 PVA를 2%, 분산제 1%, 윤활제 1%를 첨가한 후 분무 건조기를 사용 평균 입경이 80 μm 인 과립을 제작하였다. 성형압력을 2000 kg/cm^2 인가하여 각각 6 $mm\phi \times 12$ mm t 및 2.6 $mm \times 5$ mm t의 원주형 성형체를 제작하였다. 성형체는 500 $^{\circ}C$ 에서 6시간 열처리하여 binder를 제거 후 PbO 분위기 속에서 1300 $^{\circ}C$ 2시간 소결하였다. 소결체를 각각 5.0 $mm\phi \times 10$ mm t 및 2.0 $mm\phi \times 4.5$ mm t의 원주형으로 연마 후 양면에 은전극을 부착하였다. 분극처리는 130 $^{\circ}C$ silicone oil 속에서 3 kV/mm 의 직류전계를 8분간 인가하였다.

소결체의 밀도는 아르키메데스법으로, 미세구조는 시편을 연마 후 시료와 동일 조건의 분위기 분말속에서 1200 $^{\circ}C$ 로 열에칭 후 SEM으로 관찰하였다 결정립의 크기는 선형 교차법을 이용하였다²⁰⁾. 분극 시료의 열화처리 후 상온에서 1000시간까지 유지시키는 방법과 그림 4와 같은 낙구식 기구를 사용하여 5000회까지 기계적 응력을 반복 인가하는 방법을 이용하였으며 이때 인가된 응력은 30 kg/mm^2 이었다. 기계적 응력을 인가한 시료는 2.0 $mm\phi \times 4.5$ mm t 것이었다. 열화처리 압전 제정수는 Impedance Gain phase analyzer(HP4194)를 사용하여 측정하였으며, 이때 온도는 상온이었다.

3. 결과 및 고찰

그림 5에 1300 $^{\circ}C$ 에서 2시간 소결한 PZT 시편의 미세구조를 나타내었다. 소결체는 입도의 분포가 비교적 고르며 치밀한 구조를 이루고 있음을 알 수 있다. 평균 입자경은 6.5 μm 이었으며 소결밀도는 7.5 g/cm^3 이었다.

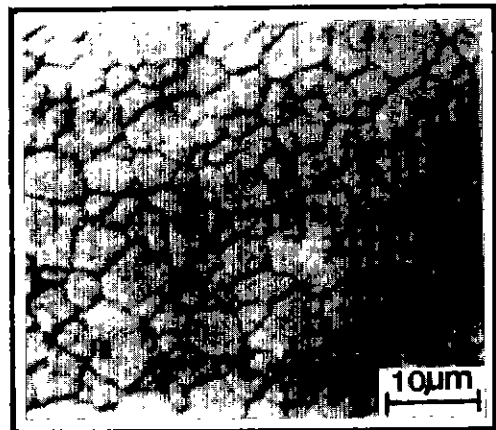


Fig. 5. Microstructure of PZT specimen sintered at 1300 $^{\circ}C$ for 2 h.

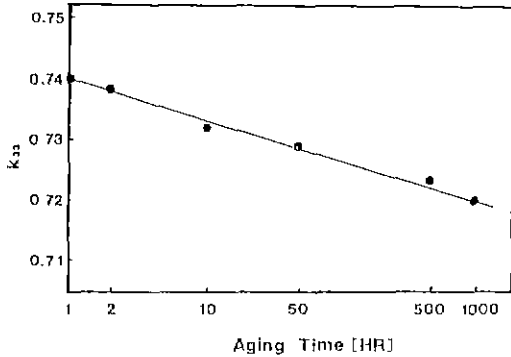


Fig. 6. Variation of electromechanical coupling factor with aging time in PZT specimen.

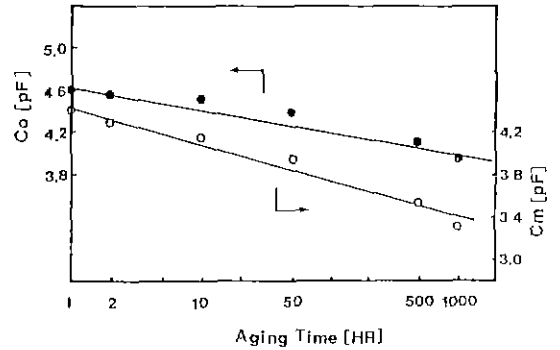


Fig. 8. Variation of C_o , C_m with aging time in PZT specimen.

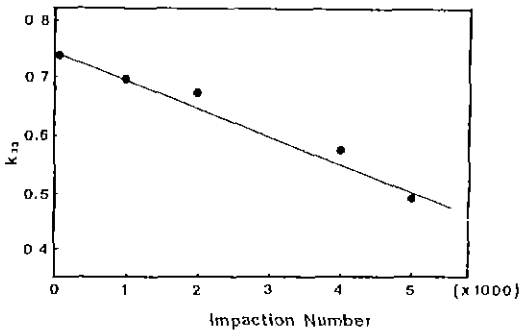


Fig. 7. Variation of electromechanical coupling factor with impactation number in PZT specimen.

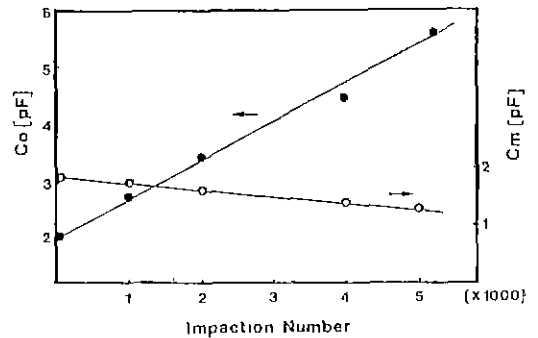


Fig. 9. Variation of C_o and C_m with impactation number in PZT specimen.

그림 6은 소결체를 분극처리 후 상온에서 1000시간 까지 방치하였을 때 전기기계결합계수 k_{33} 의 변화를 나타낸 것이다. k_{33} 는 시간이 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 측정결과에 의하면 공진주파수와 반공진주파수는 경시시간이 증가함에 따라 증가하였으며 증가속도는 공진주파수의 경우가 반공진주파수의 경우보다 큼을 알 수 있었다.

그림 7에는 낙구식 시험기에 의해 5000회까지 연속적으로 낙하실험을 행하였을 때 k_{33} 의 변화율을 나타낸 것이다. 충격회수가 증가할수록 k_{33} 는 초기 0.74에서 5000회인까지 0.49로 저하, 상온에서 방치하였을 때보다 큰 경시변화를 보여주고 있었다. 그러나 공진주파수와 반공진주파수의 변화율은 상온에서 방치했을 때와는 다른 경향을 나타내고 있다. 즉 그림에는 나타내지 않았지만 충격회수가 증가할수록 공진주파수는 증가하였으나 반공진주파수는 감소하였다.

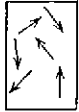
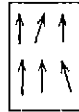
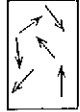
그림 8에는 분극 처리 시료를 방치시 시간의 경과에 따른 C_m , C_o 두 등가정수의 변화를 나타낸 것이다. 시간의

경과에 따라 C_o 와 C_m 은 모두 감소하였다. 따라서 C_o 와 C_m 의 합인 정전용량(C_{it})도 시간이 증가함에 따라 감소하였다.

그림 9에는 기계적 충격을 인가시 C_m 과 C_o 의 변화를 나타낸 것이다. 상온에서의 경시변화와는 달리, 충격횟수의 증가에 따라 C_m 은 감소하였으나 C_o 는 증가하였다. 만약 기계적 충격에 의하여 시편의 내부에 미세균열이 발생하였다면 전체적인 정전용량은 감소하여야 하나 정전용량이 증가하였으므로 소자의 내부에 미세균열은 거의 발생하지 않았다고 결론지을 수 있다. 또한 시편을 연다 전자현미경으로 관찰한 결과 미세 균열은 발견할 수 없었다.

표 1에는 5 mm \times 10 mm 소자를 분극 전후 및 분극 후 600 $^{\circ}$ C에서 4시간 열처리한 시료에서의 등가정수 C_o 와 C_m 의 측정치를 나타낸 것이다. 각각의 경우의 분극의 형태를 도식적으로 나타내었다. 분극처리 전 시편의 분극 구조는 무질서한 배열을 하고 있는 것으로 생각되며, 등가정수 C_o 와 C_m 은 각각 8-9 pF, 0.33~0.55 pF이었다.

Table 1. Variation of C_o , C_m and Schematics of Domain Moving During Poling and Depoling.

	before poling	after poling	Aging (de-poling)
Domain moving effect			
Data	C_o : 8-9 pF C_m : 0.33-0.55 pF	C_o : 5-6 pF C_m : 4-5 pF	C_o : 8-9 pF C_m : 0.33-0.55 pF

분극처리를 한 시료의 C_o 의 값은 5~6 pF으로 분극 전보다 감소하지만 C_m 의 값은 4~5 pF으로 크게 증가하였다. 분극된 시료를 큐리온도(본 실험에 사용된 재료는 350°C)까지 열처리하면서 C_o 와 C_m 의 측정결과 C_o 는 증가, C_m 은 감소하는 경향으로 나타났으며 최종 분극처리 직후의 시료를 600°C에서 4시간 열처리한 결과 분극 전과 동일한 C_o 와 C_m 을 가지게 되어 분극이 제거됨을 확인할 수 있었다. 이 분극해소 과정에서 C_o 는 증가하였고 C_m 은 감소하여, 결과적으로 기계적 충격 인가시의 열화 과정에서의 C_o , C_m 의 증감과 동일한 경향을 나타내었다.

일반적으로 분극처리된 시편을 큐리온도 이상에서 열처리하면 분역들의 이동에 의해 그 배열이 무질서하게 되는데 이를 열화기구와 연관시켜 보면 분역의 이동에 의한 상호에너지의 감소가 C_o , C_m 의 증감현상과 밀접한 관계를 갖는 것으로 추정할 수 있다. 강전계를 인가하여 분극시킨 시료에서는 시편의 수평과 수직방향으로 발생된 인장 및 압축 내부 응력 즉 비등방성 내부응력(internal stress)이 시간이 지남에 따라 서서히 감소하게 된다. 이 현상은 경시변화가 내부응력해소 과정 즉 분역 재배열(rearrangement)을 포함하고 있음을 나타낸다²¹⁾. 그러나 그림 8에 나타난 것과 같이 상온에서 방치하였을 경우 시간이 증가함에 따라 C_o 와 C_m 이 모두 감소하여 열처리에 의해 단시간내에 인위적으로 분역구조를 무질서화시켰을 때의 C_o , C_m 의 변화와는 차이가 있음을 알 수 있다. 이로부터 분극처리된 압전체를 상온 방치시의 열화 기구는 분역 이동기구 이외의 또다른 기구를 부가하여 해석함이 바람직하리라 생각된다.

상기한 두 열화과정에서의 기구를 비교, 분석하기 위하여 아래에 설명된 일련의 시료를 이용, C_o 및 C_m 을 측정하였다. 먼저 2.0 mmφ×4.5 mmt용 소자를 분극 후 1000시간 상온에서 유지한 뒤 5000회 연속적으로 기계적 응력을 인가하였다. 상온에서 경시열화된 시편의 C_o 는

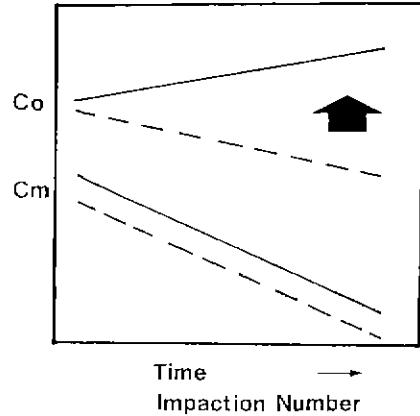


Fig. 10. Schematics of Variation of C_o , C_m with aging time and impaction number in PZT ceramics.
---: In Air, —: Mechanical Stress

2 pF, C_m 은 1.8 pF로 감소하였다. 그러나 이 시편에 기계적 응력을 인가 후의 C_o 는 3.2 pF으로 증가하였으나 C_m 은 1.0 pF 이하로 계속 감소하였다. 아울러 시편 전극과 시편 사이에 발생할지 모르는 결함에 의해 생성되었을 표면전하의 영향을 배제하기 위하여 분극 후 상온에서 1000시간 유지시킨 뒤 기계적 충격을 5000회 인가한 시편을 절단기를 사용하여 두께가 3.5 mm가 되게 양전극면 부위를 절단 면마하여 상온 전극을 부착한 뒤 같은 방법으로 C_o 및 C_m 을 측정하였다. 동일한 치수를 갖는 분극초기 시편의 C_o 는 1.9 pF C_m 은 1.6 pF이었으나 1000시간 경과 후 C_o 와 C_m 은 각각 1.6 pF 및 1.4 pF으로 감소하였다. 그러나 1000시간 유지한 시편을 5000회 기계적 충격을 인가시 C_o 는 3 pF으로 증가하였으나 C_m 은 1.0 pF 이하로 역시 감소하였다. 이상의 결과로부터 기계적 충격 인가시의 압전 열화기구는 표면전하 및 공간전하분극의 영향과는 무관함을 알 수 있었다. 또한 C_o 와 C_m 의 증감현상은 상온에서 방치한 시편의 C_o , C_m 의 감소현상과 다른 경향을 나타냄으로부터 상온에서 방치한 열화기구는 기계적 응력 인가시 열화기구와는 차이가 있음을 나타낸다 이상의 결과를 그림 10에 나타내었다.

한편 분극처리를 행한 시료를 방치하여 두면 D-E 히스테리시스 곡선은 서서히 비대칭으로 이동하게 되는데(그림 2, C 과정) 이 과정을 Okazaki²²⁾는 공간전하분극 -P₂의 효과라 설명하고 있다. -P₂는 강유전성분역 내부에 바이어스 전계(internal Bias ; Esp)를 발생시키는 것으로 알려져 있다. Okazaki²³⁾ 등은 분극 반전시 전기기계결합계수(k)의 측정에 의한 내부 바이어스 전계

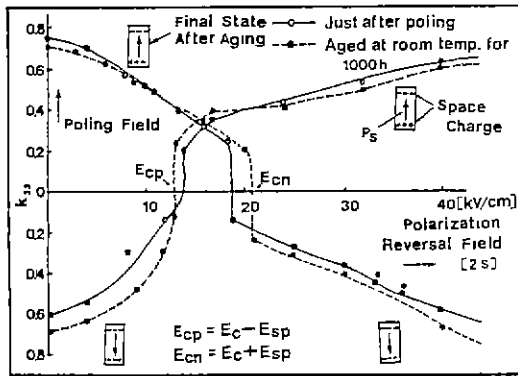


Fig. 11. Polarization reversal in poled PZT specimens just after poling and aged at room temperature for 1000 h.

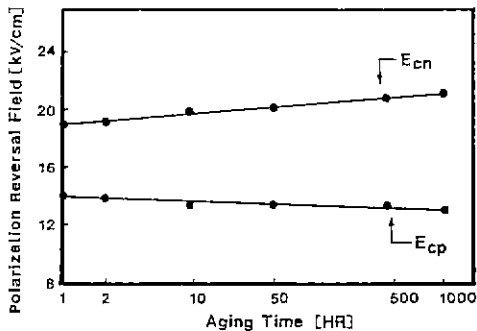


Fig. 12. Polarization reversal field as a function of aging time at room temperature.

(E_{sp})를 측정하는 방법을 다음과 같이 제시하였다. 최초로 분극 방향과 반대 방향으로 반분극 전계를 인가하면 전기기계결합계수(k)는 극소화된 후 다시 상승하게 된다. 이 전기기계결합계수 k 가 극소화되는 과정은 분극이 반전되는 과정을 나타낸다. 분극반전 후 다시 원래 방향으로 반분극전계를 인가하면 다시 분극반전이 발생하게 되는데 이때 절보기 항전계 E_{cn} 와 E_{cp} 의 차이는 내부 바이어스 전계의 2배에 해당하게 된다. 이 절보기 항전계는 경시변화에 따라 발생하는 실효 내부전계(effective internal field) 때문에 달라지게 된다.

그림 11은 전술한 방법에 의하여 분극처리 직후와 공기 중에서 1000시간까지 경시변화시킨 시편의 분극반전특성을 측정한 결과의 대표적인 예를 나타내었다. 그림 12는 내부 바이어스 전계와 경시변화시간과의 관계를 나타낸 것이다. 시간이 증가함에 따라 내부 바이어스 전계는 증가함을 알 수 있었다. 내부 바이어스 전계는 Okazaki²²⁾의 보고에 의하면 분극처리온도, 조성 및 tetra-

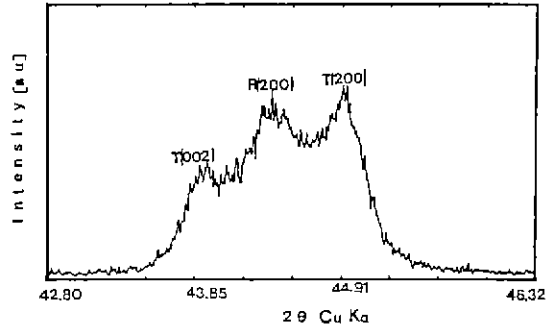


Fig. 13. X-ray diffraction pattern of $Pb_{0.96}Sr_{0.04}(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$ Sintered at $1300^{\circ}C$.

gonality c/a 등에 따라 달라지게 된다. 내부 바이어스 전계는 분극온도가 상승하면 분극이 포화상태에 이르기 가 쉽기 때문에 감소하게 되는데 이 현상은 재료의 tetragonality와 깊은 관계가 있다. 충분히 분극처리가 된 상태에서 일정시간 경시변화시킨 재료의 내부 바이어스 전계는 tetragonality에 관계없이 일정하지만 분극이 충분히 행하여지지 않은 상태에서 경시변화시킨 재료의 내부 바이어스 전계는 tetragonality가 증가함에 따라 증가하게 된다. 이 사실로 볼 때 내부 바이어스 전계는 강유전성 자발분극 P_s 의 배열에 따라 발생한 반전계에 의해 불순물 등의 공간전하의 이동이 발생, 각 분역에 있는 정전에너지를 최소화시키는 효과, 즉 공간전하확산(space charge diffusion)과 분극처리에 의해 유기된 내부 스트레스가 시간이 경과함에 따라 탄성에너지를 최소화시키는 방향으로 분극재배열이 발생하는 과정, 즉 내부 스트레스 효과(internal stress effect)를 포함하게 된다. 그러나 내부 스트레스 효과에 따른 내부 바이어스 전계는 tetragonality가 작은 재료에서 무시할 수 있다. 따라서 본 실험에서 사용한 재료는 조성이 Sr 치환에 의해²⁴⁾ 상경계조성으로 이동, tetragonality가 작은 상경계 부근 조성이므로 내부 스트레스 효과는 무시할 수 있으며 X선 분석결과를 그림 13에 나타내었다. 따라서 본 실험에서 사용한 재료를 분극 후 공기 중에 방치하였을 때 열화현상의 해석기구는 공간전하의 확산에 의한 것으로 결론지을 수 있다.

4. 결 과

분극 처리된 PZT 세라믹스의 압전동가정수의 경시변화를 조사하여 열화기구에 대하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 분극처리된 시편에 기계적 충격 인가시 열화현상은 분극 재배열 현상으로 설명된다.
2. 분극처리된 시편은 공기 중에 방치시 일어나는 열화현상은 공간 전하분극의 확산으로 설명이 가능하다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 88목적기초 연구비에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Yamashita, "Piezoelectric Pile," *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, **20**, 93 (1981).
2. S. Takahashi, A. Ohi, M. Yonezawa, T. Yano, T. Hamatsuki and I.F. Fukui, "Internal electrode Piezoelectric Ceramic actuator," *Ferroelectrics*, **50**, 181 (1983).
3. N. Ichinose, Y. Hirao, M. Nakamoto and Y. Yamashita, "Pyroelectric Infrared Sensor Using Modified PbTiO₃ and its Applications," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, suppl., 24-3, 178-180 (1985).
4. E.A. Lattle, "Dynamic Behavior of Domain Walls in Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **98**(4), 978-984 (1955).
5. B. Jaffe, J.R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press, 83-86 (1971).
6. R.C. Bradt and G.S. Ansell, "Aging in tetragonal Ferroelectric Barium titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(1), 57-58 (1972).
7. E.A. Lattle, "Dynamic Behavior of Domain Walls in Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **98**(4), 978-984 (1955).
8. 岡崎 清, "チタンバリウム 磁器中の空間電荷," *電氣學會誌*, **79**, 850 (1950).
9. K. Okazaki and K. Sakata, "Spacecharge Polarization and Aging of Barium Titanate Ceramics," *EJT of Japan.*, **7**(1), 13-18 (1962).
10. 岡崎 清, "セラミックス 誘電體工學," 第3版 學叢社, 東京 180-190 (1983).
11. 坂田好一郎, 岡崎 清, "BaTiO₃ 磁器の空間電荷分極とエーソング," *電氣學會紙*, **80**, 865. 1460-1466 (1960).
12. S. Ikegami and I. Ueda, "Mechanism of Aging in polycrystalline BaTiO₃," *J. Phys. Soc. Japan.*, **22**(3), 725-734 (1967).
13. P.V. Lambeck and G.H. Jonker, "The Nature of Domain Stabilization in Ferroelectric Perovskite," *J. Phys Chem. Solids.*, **47**(5), 453-461 (1986).
14. K.W. Plessner, "Aging of Dielectric properties of Barium Titanate Ceramics." *Proc. Phys. Soc. (London)* **69**(4446), 1261-1268 (1956).
15. J. Stankowska and J. Stankowski, "Aging Process in Triglycerine Sulfate," *Proc. Phys. Soc. (London)* **75**, 455-456 (1960).
16. J.O. Genter, P. Gerthsen, N.A. Schmidt and R.E. Send, "Dielectric loss in Ferroelectric Ceramics Produced by Domain Wall Motion," *J. Appl. Phys.* **49**(8), 4485-4488 (1978).
17. 尾上, "高結合壓電 セラミックス 測定法解説," *エレクトロニク セラミックス* **2**(7), 1971.
18. 류영대, 조상희, "소결체 및 전극의 크기와 조성이 PMN계 압전 세라믹스의 공진 특성에 미치는 영향," *한국요업학회지*, **23**(1), 61-66 (1986).
19. 電子材料工學會 壓電 セラミックス 技術委員會編 EMAS-6002, 1979.
20. R.F. Fullmann, "Measurement of Particle Size in Opaque Bodies," *Trans. AIME* **3**, 447-452 (1953).
21. K. Okazaki, "Mechanical Behavior of Ferroelectric Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(9), 1150-1157 (1984).
22. 岡崎 清, "セラミックス 誘電體工學," 第3版. 學叢社, 東京 557-560 (1983).
23. K. Okazaki and K. Nagata, "Effects of Grain Size and Porosity Electrical and Opical Properties of PLZT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(2), 82-86 (1973).
24. 민병성, "MPB 영역에서의 PZT 세라믹스의 균열 성장과 파괴인성에 관한 연구," *포항공과대학 석사학위논문*, 1991.