

## Electrical and mechanical properties of NiO doped $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ ceramics

Eun-Sang Na, Yoon-Ho Kim\* and Sung-Churl Choi

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-130, Korea

(Received March 15, 2000)

**Abstract** Dielectric properties, piezoelectric properties and mechanical properties of NiO-doped  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  ceramics were investigated. Powders, prepared by columbite precursor method, were cold pressed and sintered at temperature ranging from 1100°C to 1250°C. Dielectric constant and piezoelectric constant increased with amount of NiO up to 1mol% and then decreased with further addition of NiO. It seems that NiO acts as a sintering aid at the sintering temperatures of 1150°C. When the samples were sintered at temperature above 1200°C, however, both dielectric constant and electromechanical coupling factor decreased and mechanical quality coefficient increased with addition of NiO. Hardness and fracture toughness of PNN-PT-PZ increased with addition of NiO up to 1 mol%, and then decreased slightly with further addition of NiO. These results showed that dielectric properties, piezoelectric properties and mechanical properties of PNN-PT-PZ system seemed to be closely related with microstructural factors such as grain size, bulk density and the amount of second phase.

## NiO-Doped $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 세라믹스의 전기 및 기계적 특성에 관한 연구

나은상, 김윤호\*, 최성철

한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

\*한국과학기술연구원 세라믹스연구부, 서울, 136-130

(2000년 3월 15일 접수)

**요약**  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  세라믹스에서 NiO 첨가에 따른 유전, 압전 및 기계적 특성의 변화를 연구하였다. Columbite precursor법을 사용하여 분말을 제조 후 공기중에서 1100°C~1250°C의 온도로 2시간 소결하여 시편을 제조하였다. 1150°C 이하 온도에서 소결한 시편에서는 NiO를 1 mol% 첨가시까지 유전상수와 압전상수가 증가하였으나 첨가량이 그 이상 증가함에 따라 감소하였는데 이는 NiO가 소결조제 역할을 한 것으로 보여진다. 그러나 1200°C 이상 온도에서 소결한 시편에서는 NiO 첨가량 증가에 따라 유전상수와 전기기계결합계수가 감소하였으며, 기계적품질계수는 증가하였다. 경도 및 파괴인성은 1 mol% 첨가시 최대 값을 보이다가 그 이후 감소하였다. NiO 첨가 PNN-PT-PZ 세라믹스의 전기적 및 기계적 특성은 결정립 크기, 소결밀도 및 2차상의 양 등의 미세구조적 요소와 긴밀한 관계가 있음을 보여준다.

### 1. 서론

1954년 B. Jaffe 등에 의해 개발된 PZT계 세라믹스는 우수한 압전성과 유전성을 가지고 있지만, 소결중 PbO의 휘발로 인하여 화학 양론적 조성으로 제조하기 어려운 점이 있다. 일반적인 고상법에 있어서 PbO의 휘발을 방지하는 방법에는 첫째, 과잉 PbO를 첨가하는 방법[1], 둘째, 분위기 분말을 사용하는 방법, 셋째, 소결조제를 첨가하여

저온 소결을 유도하는 방법과 마지막으로 융점이 낮은 성분을 첨가시켜 3 성분계로 만드는 방법[2] 등이 있다. 3 성분계 PZT계 세라믹스는 2 성분계인 PZT 보다도 PbO 휘발이 적으며, 또한 임의의 성분을 첨가시킴에 따라서 그 물성을 대폭 개선시킬 수 있고[3-5], 응용목적에 따라 조성의 선택범위가 넓은 장점이 있다.

1965년 E.A. Buyanova[6] 등에 의해  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ (이후, PNN-PT-PZ)계에 대한 연구가 있

있으며, 최근에 압전 액츄에이터용 재료의 연구개발이 활발하게 진행됨에 따라 이 계에 대한 관심이 높아졌다. 특히, 후막 압전 세라믹스에서 제조단가를 절감하기 위해 Cu, Ni 등의 저가의 내부 전극에 대한 사용이 불가피하게 됨에 저온 소결 시에도 높은 유전 및 압전 상수를 갖는 재료개발에 대한 요구가 대두되었다.

이러한 PNN-PT-PZ의 특성을 향상시키기 위해서 1988년 전[7] 등은 삼방정, 정방정 및 상경계 조성에  $MnO_2$ 를 첨가하여 유전 및 특성을 비교하여 기계적품질계수와 Curie 온도 및 유전 손실을 향상시킬 수 있다고 보고하였다. 1994년 이[8] 등은 제조 방법을 달리하여 pyrochlore 상을 줄이는 방법으로 이중 하소법, flux법, 고상 반응법으로 각각 제조하여 전기적 특성을 고찰하였다. 또한 J.C. Shaw[9] 등은 1995년  $Pb(Mg, Nb)_2O_3$ - $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  삼성분계에  $MgO$  및  $Nb_2O_5$ 를 과잉 첨가하여 압전성과의 연관성을 살펴보았다.  $Nb_2O_5$  첨가의 경우 tetragonality의 증가, 미세하고 균일한 미세구조를 얻어  $K_p$ 의 증가를 얻었고,  $MgO$  경우 삼방정에서 입방정으로의 변화, 큰 미세구조를 얻어 4 mol% 첨가하여 기계적 품질 계수를 증가시켰다. 또한  $MgO$ 의 첨가시 압전성을 저해하는 pyrochlore 상을 억제시켰다는 보고를 하였다.

따라서 본 연구에서는 PZT계 세라믹스 중에서 액츄에이터용 재료로의 응용이 기대되는 MPB 영역의  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ 계의 조성을 선택하여 등가의 NiO 첨가량에 따른 소결 특성, 전기적 특성 및 기계적 특성을 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는  $PbO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $NiO$ ,  $Nb_2O_5$  시약급 원료를 사용하였다. 먼저  $NiO$ 와  $Nb_2O_5$ 를 고속행성 밀(planetary mill)에서 1시간 혼합한 후  $NiNb_2O_6$  columbite를 합성하기 위해  $1000^\circ C$ 에서 5시간 열처리하였다. 이들 화합물과  $PbO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $NiO$ 를 사용하여 기본조성이  $0.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $0.36PbTiO_3$ - $0.14PbZrO_3$ - $xNiO$  ( $x = 0 \sim 8$  mol%)이 되도록 조합하였다. 이와 같은 조성에  $PbO$ 의 휘발을 보상하기 위해서  $PbO$ 를 2 mol% 과잉 첨가한 후 다시 고속행성 밀에서 2시간 혼합하고  $800^\circ C$ 에서 2시간 동안 2차 하소하였다. 제조된 하소분말은 98 MPa의 압력 하에서 지름 10 mm, 두께는 1.0~1.2 mm 크기로 성형하였다. 성형체를 알루미늄이나 도가니에 넣어  $PbZrO_3$  분위기 분말과 이중 도가니 법으로 밀봉하였으며 공기중  $1100 \sim 1250^\circ C$  범위에서  $50^\circ C$  간격으로 2시간 소결하였다. 소결시의 승온속도 및 냉각속도는  $300^\circ C/hr$ 로 하였다.

소결체의 미세구조는 SEM, EDS로 관찰하였으며, 소결 특성을 고찰하기 위하여 수축률과 소결밀도를 측정하였다.

전기적 특성을 측정하기 위하여 소결체의 표면을 두께 0.5 mm로 연마한 다음 시편의 양면에 스크린 인쇄법으로 은 전극을 부착하고 이를  $600^\circ C$ 에서 10분간 열처리하였다. 열처리한 시편을  $80^\circ C$ 의 실리콘오일 중에서  $30$  kV/cm의 직류전계를 10분간 인가하여 분극 처리하고 공기중에 24시간 동안 방치한 후, IRE standard에 근거하여[10] Impedance Analyser HP4194A(Hewlett Packard Co. USA)를 이용하여 공진 및 반공진법으로 제반 압전정수를 측정 및 계산하였다. 경도와 파괴인성을 측정하기 위해 1 m급의 diamond polishing paste로 소결체의 표면을 경면 연마하였다. 연마한 시편은 비커스 경도계(model DVKH-1, Japan)를 사용하여 압자 압입을 시행하였다. 기하준 부하는  $1.0$  kg/mm<sup>2</sup>, 부하 시간은 15sec, 부하 속도는 15 m/sec 이었다. 압자 압입의 결과 나타난 압흔 및 micro-crack으로부터 Charles & Evans가 제안한 다음 식[11]을 이용하여 경도 H와 파괴 인성  $K_{IC}$ 을 구하였다.

$$H = 0.47 \times P/a^2 \quad (1)$$

$$K_{IC} = 0.0496 \times 0.47 \times P/(c \times 10^{-3})^{3/2} \quad (2)$$

여기서, P: 하중

a: 압흔의 대각선 길이

c: 균열의 길이

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 소결밀도 및 미세구조

Fig. 1에  $0.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $0.36PbTiO_3$ - $0.14PbZrO_3$ -

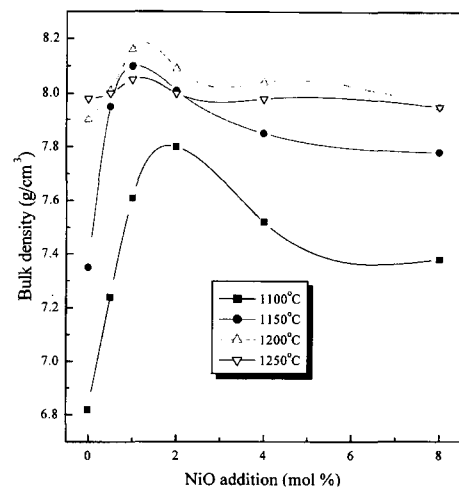


Fig. 1. The variations of bulk densities with NiO addition in PNN-PT-PZ specimens.

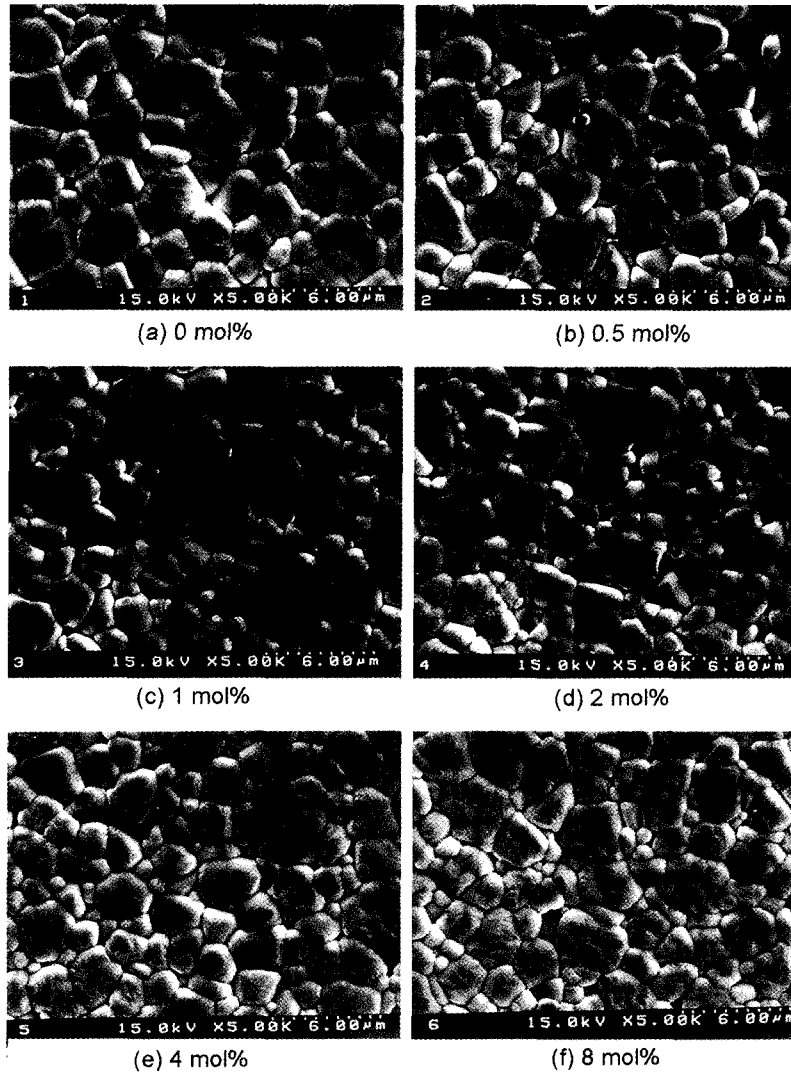


Fig. 2. SEM photographs of NiO-doped PNN-PT-PZ specimens; (a) 0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1 mol%, (d) 2 mol%, (e) 4 mol% and (f) 8 mol%.

$x\text{NiO}$ 에서  $x$ 를 0~8 mol% 첨가한 후 온도에 따른 소결밀도를 나타내었다. 소결온도  $1100^\circ\text{C}$ (■)과  $1150^\circ\text{C}$ (●)의 경우에는 NiO의 첨가량이 1~2 mol% 부근에서 소결밀도가 급격히 증가하였고, 그 이상 첨가될 경우 소결밀도가 감소하였다.  $1200^\circ\text{C}$ (△) 및  $1250^\circ\text{C}$ (▽)에서는 NiO 첨가량이 1 mol%에서 약간 증가하였으나 전반적으로 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 소결온도  $1150^\circ\text{C}$  이하에서는 NiO가  $\text{PbO}$ 와의 공용 반응으로 액상을 형성하여 소결을 촉진하는 역할을 하여 1~2 mol% 부근에서 급격히 증가하였다. 그러나 2 mol% 이상 첨가한 경우는 이차상의 증대로 오히려 소결밀도가 다소 감소하였다. 소결온도  $1200^\circ\text{C}$  이상의 경우에는 급격한  $\text{PbO}$ (g)의 휘발로 인해 미 반응한 NiO가

입계에 석출됨에 따라 기지의 밀도보다 상대적으로 낮은 밀도를 갖는 NiO로 인해 소결밀도가 낮아지는 것으로 보인다.

Fig. 2는  $1200^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편의 미세구조 사진이다. 평균 입경은 NiO의 양이 증가함에 따라 감소하였는데(각각 4.4, 3.5, 3.4, 3.3, 3.4,  $3.4\ \mu\text{m}$ ), 이는 소결 시에 2차상의 생성으로 입자 성장을 억제하기 때문이라 생각되며, 특히 입계부근에 NiO excess 영역이 나타났다. 이를 Fig. 3에서 보인 바와 같이 Ni의 elemental mapping에 의해 확인할 수 있었다. (a)의 “α” 부분을 Ni mapping한 그림이 (b)이며 흰 부분이 거의 Ni이라는 것을 (c) EDS Spectrum에 의해 확인할 수 있었다. 이는  $1200^\circ\text{C}$  이상의

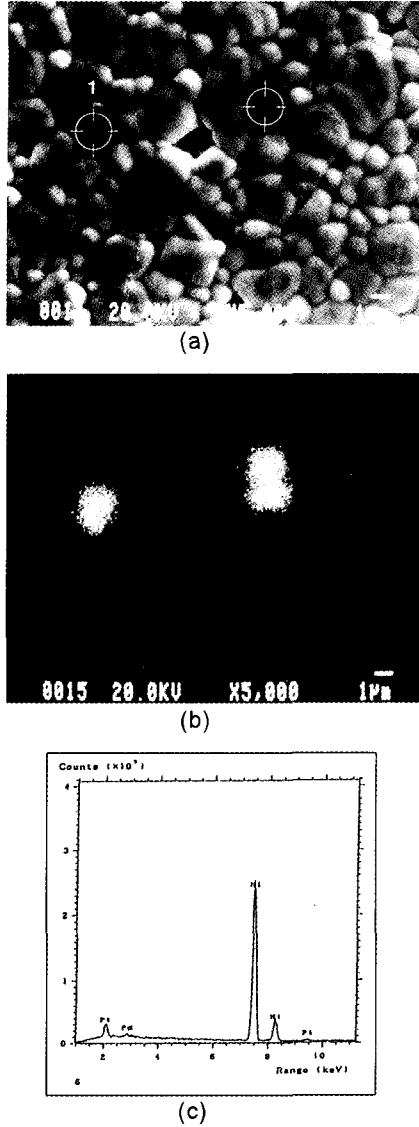


Fig. 3. (a) SEM photograph (b) elemental mapping (c) EDS spectrum of 2.0 mol% NiO doped PNN-PT-PZ; sintered at 1200°C for 2 h.

온도에서는 미반응한 NiO가 입계 편석됨을 나타내며 이로 인한 전기적 특성의 저하가 예상되었다.

Fig. 4는 각 조성의 X선 회절도이다. X선 회절 결과 PNN-PT-PZ가 perovskite 구조를 가지며 조성이 MPB 영역임을 알 수 있다. 삼방정 및 정방정 구조를 나타내는 X선 회절 피크는  $2\theta = 43\sim 46^\circ$  범위에서 존재하며, 정방정구조는 (002)면과 (200)면이 공존하며 삼방정 구조에서는 (200)면만이 존재하므로, 이들 피크의 강도비에 의하여 상경계지점을 판단할 수 있다[12]. 1100°C에서 소결한

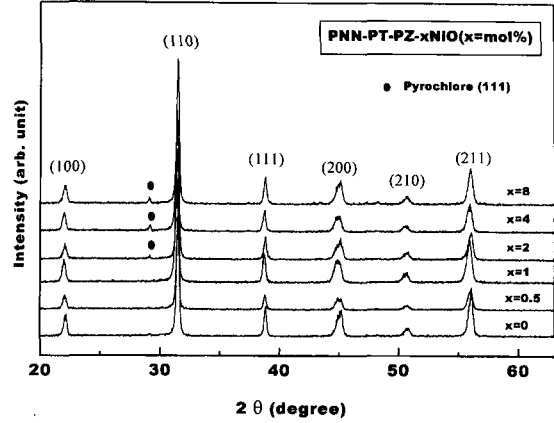


Fig. 4. X-ray patterns of PNN-PT-PZ specimens with the amount of NiO; sintered at 1100°C for 2 h (a) and 1250°C for 2 h (b).

Table 1

The Amount of Pyrochlore Phase in the PNN-PT-PZ specimens

NiO Phase	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
$I_{(110)}$	234.40	195.55	189.63	188.63	181.41	221.86
$I_{(pyro)}$	0	0	0	2.06	5.28	7.62
Pyrochlore (vol%)	0	0	0	1.08	2.82	3.32
$2\theta = 29.2^\circ$						

경우 1 mol%까지는 완전한 페로브스카이트 구조를 가진 반면 2 mol% 이상일 경우에는 페로브스카이트 상 외에 2차상이 발생하여 그 양은 NiO 첨가량에 따라 점점 증가함을 알 수 있다(Table1). 이는 시편 소결시의 PbO의 강한 공유결합에 의해 산소 팔면체의 페로브스카이트 구조보다도 배위하는 산소의 수가 적은 파이로클로르상의 구조가 안정하기 때문에  $AB_2O_6$ 나 또는  $A_2B_2O_7$  형태를 갖는다[13]. 이러한 2차상의 존재는 시편내의 조성 및 결정구조의 불균일성을 초래하여 소결특성 및 여러 가지 특성에 영향을 미침을 알 수 있다(Figs. 6, 7, 8).

### 3.2. 유전 및 압전 특성

Fig. 5는 PNN-PT-PZ 압전세라믹스의 NiO첨가량에 따른 P-E hysteresis loop를 나타낸 것이다. 이로서 PNN-PT-PZ-xNiO 조성이 강 유전체 상임을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 Fig. 5의 hysteresis loop로부터 구한  $P_r$ 과  $E_c$  값을 나타낸 것이다.  $P_r$ ,  $E_c$ 는 1150°C 이하에서는 첨가량이 0.5~1 mol%에서 급격히 증가한 후 차츰 감소하였으며 1200°C 이상의 경우에는 NiO 첨가량이 증가함에 따

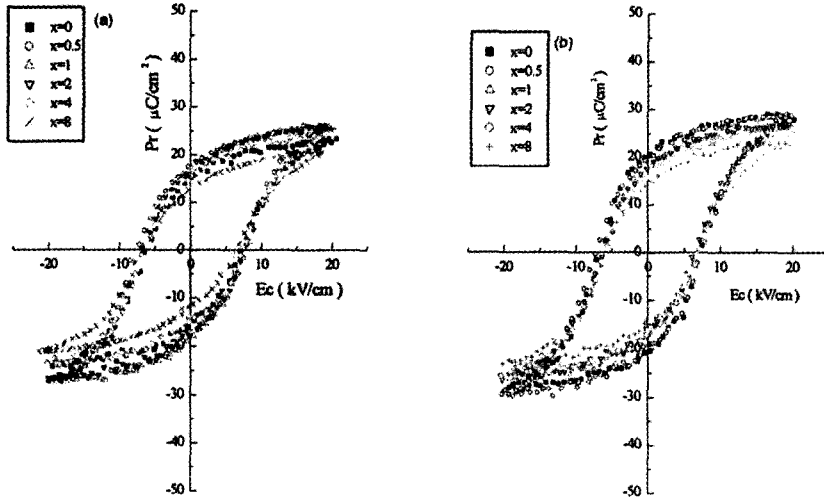


Fig. 5. The variations P-E hysteresis loops of sintered PNN-PT-PZ specimens with the amount of NiO. (a) sintered at 1100°C, (b) 1200°C for 2 h.

라 2차상의 증가로 Pr은 급격히 감소하였고  $E_c$ 는 0.5 mol%에서 최대 값을 보인 후 감소함을 나타내고 있다. 이는 미 반응된 NiO의 영향이라 생각된다.

Fig. 7은 NiO가 첨가된 PNN-PT-PZ세라믹스의 조성 변화에 따른 유전 및 압전 특성이다. 조성에 가장 큰 영향을 받는 분극 처리 후의 비유전율은 소결온도 1100°C와 1150°C에서는 0.5~1 mol%에서 최대 값을 얻을 수 있었으며 이후 유전 및 압전 성질을 저해하는 파이로클로르상

의 생성으로 인한 비유전율과 압전상수의 감소를 볼 수 있으며 1200°C 이상의 온도에서는 NiO의 첨가량이 증가함에 따라 미 반응된 NiO의 함량이 증가하여 특성이 감소하는 경향을 보였다. 또한 이 현상은 NiO의 첨가량이 증가함에 따른 입자크기의 감소에 의한 것으로 생각된다. 강 유전상 분역이 입내에 발생하게 되면 동일한 전계에 대해 strain의 절대치가 작게되고 입자 크기 감소에 대해 90° 분역의 회

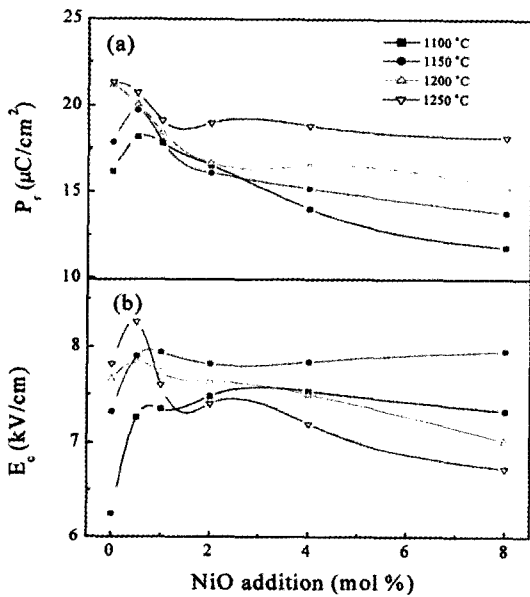


Fig. 6. (a) The remanent polarization ( $P_r$ ) and (b) coercive field ( $E_c$ ) of PNN-PT-PZ with NiO addition.

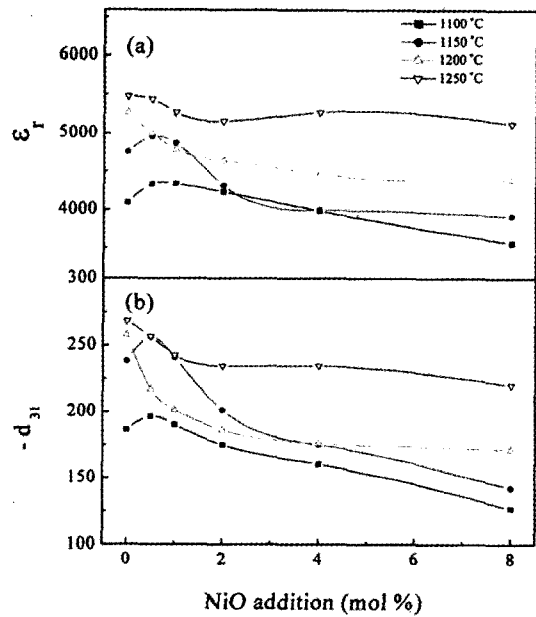


Fig. 7. (a) The dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and (b) piezoelectric constant ( $d_{31}$ ) of PNN-PT-PZ with NiO addition.

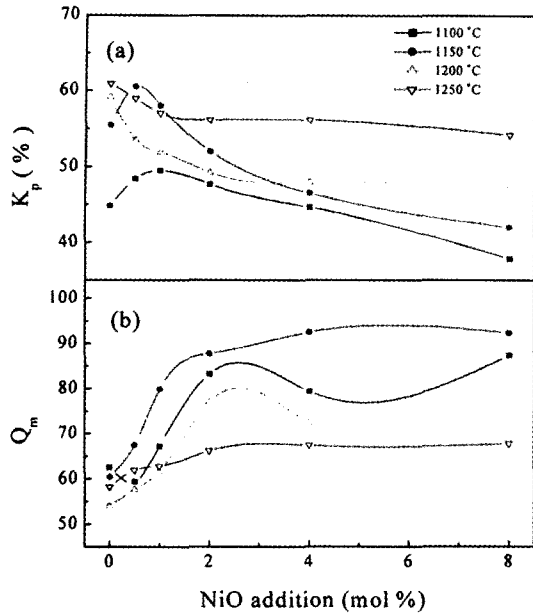


Fig. 8. (a) The planer coupling factor ( $K_p$ ) and (b) mechanical quality factor ( $Q_m$ ) of PNN-PT-PZ with NiO addition.

전의 항전계가 크게 되기 때문이다. 유전율의 결정립 크기에 따른 다른 실험의 보고와 잘 일치하고 있다[14].

Fig. 8은 전기기계 결합계수와 기계적품질계수를 나타낸 것이다.  $K_p$  값은 에너지 변환의 척도로서 소결온도 1150°C 이하일 경우  $x$ 가 0.5~1 mol% 조성에서 최대 값을 나타낸 후 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며, 1200°C 이상에서는 선형에 따라 감소하고 있음을 보여준다. 압전상수 ( $d_{31}$ )는  $K_p$  값과 잘 일치하는 경향을 보였다. 반면  $Q_m$  값은 NiO의 첨가량이 증가하면서 증가함을 나타낸다.

기계적품질계수는 분역이동(domain motion)에 대한 내부 응력(internal stress)에 반비례하므로 기계적품질계수의 증가는 결정 내에서의 분역 이동이 어려워짐을 의미한다[15].

압전특성과 유전특성의 변화는 조성에 의한 영향으로 생각된다. Webster[1] 등에 의하면 PbO 휘발에 의해 조성상에 발생하는 불균형에 의해  $K_p$ ,  $\epsilon_r$ 은 감소하고  $Q_m$ 은 증가한다고 보고하고 있으며 특히,  $K_p$  값은 Okazaki[16] 등에 의해 기공율에 반비례하고 입경에 비례한다고 보고되어 있는 결과로 볼 때 본 실험에서의 유전 및 압전특성이 소결온도와 NiO의 고용에 의해 전기적 특성이 변화되는 것을 알 수 있다. NiO의 고용한계 이전에서는 3 성분계 세라믹스의 특징인 PbO의 휘발이 억제되거나 고용한계 이후에서는 전기적 특성의 변화가 일어나는 것으로 생각된다.

이와 같은 유전 및 압전 성질을 살펴보면 NiO doped PNN-PT-PZ 세라믹스에서는 소결온도에 따라서 두 가지

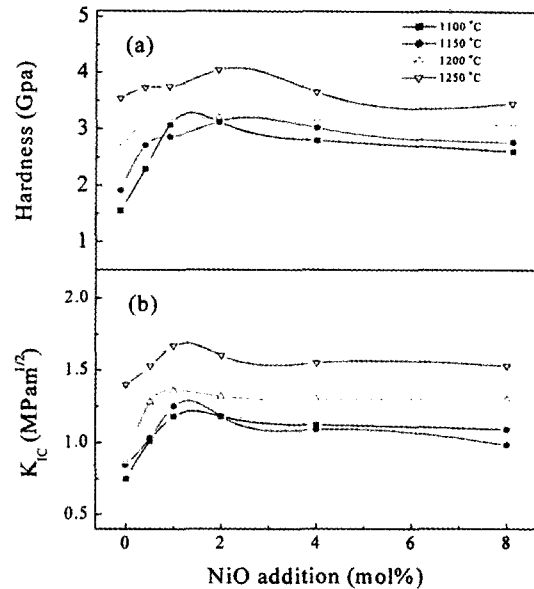


Fig. 9. (a) Hardness(Hv) and (b) fracture toughness ( $K_{IC}$ ) of PNN-PT-PZ with NiO addition.

경향을 나타내는데, 1150°C 이하에서는 2 mol%까지는 소결 조제로서 작용하여 밀도의 증가와 더불어 유전 및 압전 특성이 NiO가 2 mol%에서 급격히 증가되었으며, 1200°C 이상에서는 PbO(g)의 휘발이 급격히 발생되어 NiO 첨가량에 따라 결정립 크기의 감소와 함께 유전율과  $K_p$ ,  $d_{31}$ 은 감소하지만  $Q_m$ 과  $E_c$ 의 증가가 발생된다. 이는 PbO(g)의 휘발에 의한 조성상의 불 균일 때문이라 사료된다.

### 3.3. 기계적 특성

Fig. 9는 각 조성에서의 경도와 파괴인성을 나타낸다. Fig. 9(a)에서 경도 값은 NiO의 첨가량이 1 mol%일 때 최대 값을 나타낸 후 2 mol% 이상 첨가한 조성에서는 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. Fig. 9(b)는 NiO 첨가량이 증가함에 따른  $K_{IC}$  값이다. 파괴인성은 1~2 mol%일 때 최대치로 증가하였다가 다소 감소됨을 보였다. 이는 앞서 소결밀도와 결정립의 크기 결과와 일치되는 경향을 보인다. 즉, NiO량이 2 mol%까지 증가함에 따른 치밀화가 증진되어 경도와 파괴인성 등 기계적 특성은 증가하였다[17]. 그러나 4 mol% 이상의 경우에는 더 이상 증가되지 않았다.

전기적 에너지를 입력에너지로 하고 기계적 변위(strain)을 이용하는 압전 액츄에이터에서는 에너지 변환 척도인 높은 전기기계결합계수와 작은 전압에서도 delivering power를 높이기 위한 높은 유전율이 요구된다. 또한 경도와 파괴인성은 지속적인 소자의 작동시의 신뢰성이 요구되므로 높은

값을 가져야 한다. 본 연구에서도 2 mol% 이상의 NiO를 첨가의 경우 가장 높은 값을 나타내었다.

#### 4. 요약 및 결론

columbite precursor로 제조된  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  세라믹스에 NiO를 첨가하여 유전 및 압전 등의 전기적 특성과 기계적 성질에 대한 연구를 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 소결온도가 1150°C 이하 일 경우는 NiO가 소결조제 역할을 함으로써 치밀화가 촉진되었고, 1 mol% 첨가시에 유전 및 압전특성이 급격히 향상되었다( $\epsilon_p$ ,  $d_{31}$ ,  $K_p$ ,  $Q_m$ 은 각각 4950, 255, 57, 80의 값을 얻었다.).

2) 소결온도 1200°C 이상에서는 NiO 첨가에 따라 결정립 크기가 감소하며, 유전율과 전기기계결합계수는 다소 감소하였고, 기계적품질계수와 항전력은 증가하였다. 이것은 PbO의 휘발에 의한 조성의 불 균일 때문이라고 생각된다.

3) NiO의 첨가로  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  세라믹스의 경도와 파괴인성이 증가하였으며, 특히, NiO가 1~2 mol% 첨가시에 최대 값을 보였으며, 이것은 NiO 첨가로 치밀화를 유도하였으며, 과잉 첨가시에 액상 량의 증가로 인해 다소 기계적 특성이 감소되었다.

4) PNN-PZT 조성은 1150°C에서 소결할 경우 높은 유전율(4500 이상)과 전기기계결합계수(55 % 이상)와 낮은 기계적품질계수가 요구되는 압전 액츄에이터 특히, electroacoustic material(microphone transducer, telephone receivers, loudspeaker vibrator, pick-up transducer 등)에 응용될 수 있는[18] 가장 적절한 조성이라고 생각된다.

#### 참 고 문 헌

[ 1 ] A.H. Webster, T.B. Weston and M.J.H. Bright, J. Am.

- Ceram. Soc. 50(9) (1967) 490.  
 [ 2 ] 전자재료공업회, 전파신문사 (1974) 104.  
 [ 3 ] G.H. Heartling and C.E. Lard, J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971) 1.  
 [ 4 ] F. Kulscar, J. Am. Ceram. Soc. 42(1) (1959) 49.  
 [ 5 ] B. Jaffe, R. Spoth and S. Morzullo, J. Res. Mat. Std. 55(5) (1955) 239.  
 [ 6 ] E.A. Buyanova, P.L. Strelets, I.A. Serova and V.A. Isupov, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. 29 (1965) 1877.  
 [ 7 ] 전구락, 손정호, 김정주, 조상희, 한국요업학회지 25(5) (1988) 488.  
 [ 8 ] 이기태, 남효덕, 한국요업학회지 31(9) (1994) 1030.  
 [ 9 ] J.C. Chen, K.S. Liu and I.N. Lin, J. Am. Ceram. Soc. 78(1) (1995) 78.  
 [ 10 ] R. Bechmann and I.E. Fair, IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Determination of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric-Constants-The Electromechanical Coupling Factor, Proceedings of the IRE 14 (1958) 764.  
 [ 11 ] A.G. Evance and E.A. Charles, J. Am. Ceram. Soc. 59(7) (1976)371.  
 [ 12 ] K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki and K. Takahashi, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 515.  
 [ 13 ] F.S. Galasso, Structure and Properties of Inorganic Solid, Pergamon Press (1970).  
 [ 14 ] 内野研二, 壓電 / 電歪 ceramics, 森北出版 (1986).  
 [ 15 ] B. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press (1971) 33.  
 [ 16 ] K. Okazaki and K. Nagata, J. Am. Ceram. Soc. 56(2) (1973) 82.  
 [ 17 ] S.K. Nag and D.C. Agrawal, J. Mat. Sci. 27 (1992) 4125.  
 [ 18 ] Yuhuan Xu., Ferroelectric Materials and Their Applications, North-Holland (1991) 145.