

# PMW-PNN-PZT계 세라믹스의 유전 및 압전 특성

## Dielectric and Piezoelectric Properties of PMW-PNN-PZT System Ceramics

윤광희\*, 윤현상\*\*, 류주현\*, 박창엽\*\*\*

K-H Yoon\*, H-S Yoon\*\*, J-H Yoo\*, C-Y Park\*\*\*

### Abstract

In this paper, the structural, dielectric and piezoelectric properties of  $Pb[(Mg_{1/2}W_{1/2})_x-(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.15-x}-(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.85}]O_3$  ( $x=0.0\sim 0.10$ ) ceramics were investigated with the substitution of  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ . According to the substitution of  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ , curie temperatures were slightly decreased due to the decrease of the tetragonality of crystal structure and coercive fields were decreased. Up to the substitution of  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  3mol%, remnant polarization, dielectric constant, piezoelectric constant were increased. Dielectric constant and electromechanical coupling factor( $k_p, k_{31}$ ) were appeared the highest value of 2230, 0.64 and 0.38, and piezoelectric constant( $d_{33}, d_{31}$ ) was the largest value of 418,  $202(\times 10^{-12}C/N)$ , respectively, when the substitution amount of  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  was 3mol%.

**Key Words(중요어)** : Tetragonality(정방성), Remnant polarization(잔류 분극), Piezoelectric constant(압전상수), Electromechanical coupling factor(전기기계결합계수)

### 1. 서 론

압전 액츄에이터용 세라믹스로는 1954년 B.Jaffe 등<sup>[1]</sup>에 의해 개발된  $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)계가 대표적인 것으로 상전이점인 큐리 온도가 높고 항전계가 크지만 유전상수 및 압전상수가 작아서 전계유기왜형은 작으며 왜형의 온도 및 전계 의존성이 작고 응답속도가 빠른 것으로 알려져 있다.<sup>[2]</sup> 이러한 PZT계 압전 세라믹스에 불순물을 첨가하거나 제 3성분인  $ABO_3$  형태의 복합 페로브스카이트 화합물을 결합시켜 소결성, 유전 및 압전 특성을 향상시키려는 연구가 이루어져 왔다.<sup>[3]</sup> 압전 액츄에이터용 세라믹스는 압전상수가 큰 조성이 요구되며, 세라믹스의 기계적 변위를 이용하기 때문에 사용 온도 범위에서의 온도 안정성이 요구된다. 압전상수는 전기기

계결합계수 및 유전상수 등에 비례하는데, 전기기계결합계수를 향상시키는데는 한계가 있기 때문에 유전상수가 큰 조성이 요구되나 상대적으로 상전이 온도가 낮아져 온도 안정성에 문제가 있다. 그러므로 상전이 온도를 저하시키지 않으면서 전기기계결합계수 및 유전상수를 증가시킬 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 E. A. Buyanova 등<sup>[4]</sup>에 의해 개발된 PZT계 세라믹스에 비해 상경계 부근에서 비교적 우수한 유전 및 압전 특성을 나타내고 있는  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zr,Ti)O_3$ 계에 반강유전체로 상전이 온도가 38℃ 부근이고 결정구조는 사방정계(orthorhombic)로 질서 배열 구조를 나타내며 소결온도가 낮아 저온 소결이 가능한  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ <sup>[5]</sup>를 치환시켜 상전이 온도를 저하시키지 않으면서 전기기계결합계수와 유전상수를 증가시켜 압전특성을 향상시키고자 한다.  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zr,Ti)O_3$ 계 세라믹스 조성에서  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 조성비를 0.15로 고정시키고  $Pb(Zr,Ti)O_3$ 계의 Ti/Zr의 몰비를 변화시켜 유전 및 압전 특성이 우수한 조성을 조사한 결과, 0.15 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -0.85 $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 인 조성에서 비교적 우

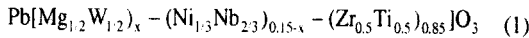
\* : 세명대학교 전기공학과  
(충북 제천시 신월동 21-1, Tel:0443-649-1301  
E-mail: juhyun57@chollian.dacom.co.kr)  
\*\* : 경운대학 전기과  
\*\*\* : 연세대학교 전기·컴퓨터공학과  
1999년 11월 25일 접수, 2000년 2월 12일 심사완료

수한 유전 및 압전 특성을 나타내었으므로, 이를 기본 조성으로 선택하여 압전 액츄에이터용 세라믹스에 요구되는 압전상수 및 전계유기왜형이 큰 재료를 개발하기 위해 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>의 몰비를 고정시키고 제 4성분인 Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 복합 페로브스카이트 화합물을 Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 대신 치환시켜 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편의 제작

본 실험에서는 다음의 조성식으로 보통 소성법으로 시편을 제조하였다.



여기서,  $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$

조성에 따른 시료의 정확한 몰비를 10<sup>-3</sup>g까지 평량하였고, 증류수를 분산매로 16시간 동안 혼합 분쇄한 후, 오븐속에서 24시간 건조하였다. 건조가 끝난 시료는 알루미늄 도가니로 850(°C)에서 2시간 하소하여 재분쇄하고 PVA(5wt% 수용액)을 5wt% 첨가하여 1.2(ton)의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 600(°C)에서 1시간 열처리하여 PVA를 제거하고 공기중에서 승하강 온도를 300(°C/h)로 하여 1150(°C)에서 2시간 동안 소결하였다. 소결이 끝난 시편들은 1(mm) 두께로 연마하고 실버 페이스트(듀퐁, #7095)를 도포하여 600(°C)에서 10분간 열처리하여 전극을 형성시켰고, 100(°C) 실리콘유 속에서 30(kV/cm)의 전계를 30분간 인가하여 분극하였다.

### 2.2 특성 측정

Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계의 Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 치환량에 따른 결정구조를 조사하기 위해 X선 회절기(Philips, PM 8025 X-Ray Generator)로 CuKα선(λ = 1.542 Å)을 사용하여 분말법에 의해 회절각 20° ~ 70° 사이에서 측정하였다. 또한 미세구조를 관찰하기 위해 소결된 시편들의 표면을 연마하여 10% HCl 용액에 소량의 HF가 첨가된 용액내에서 화학적 에칭을 하여 SEM으로 관찰하였다. 온도에 따른 유전상수는 Impedance Analyzer(HP4192A)로 1(kHz)에서 정전용량을 측정하여 구하였고, 잔류분극(Pr) 및 항전계(Ec)를 측정하기 위해 Sawyer-tower 회로를 이용하여 P-E 이력곡선을 관찰하였다. 또한 압전 특성을 결정짓는 중요한 파라미터들인 전기기계결합계수, 압전상수, 기계적 품질계수 등을 구하기 위해

IRE 규정<sup>[6,7]</sup>에 의해 공진 및 반공진 주파수를 Impedance/Gain-Phase Analyzer(HP4194A)로 측정하여 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 치환량에 따른 X선 회절모양을 그림 1에 나타내었는데, X선 회절각의 폭이 좁고 미반응 물질에 대한 피크가 없는 것으로 보아 완전한 고상 반응이 이루어졌음을 알 수 있다. 결정구조를 분석하기 위해 X선 회절 모양에서 45° 부근에 나타나는 능면체정상의 (200)면과 정방정상의 (200)과 (002)면에 대한 피크를 고려하면, 분리된 피크가 관찰되는 것으로 보아 정방정상이 우세한 결정구조로 볼 수 있다. 그러나 분리된 피크의 폭이 작아서 정방성을 나타내는 c/a값이 크지 않으므로 정방정상에 능면체정상이 다소 혼재된 조성 변태 상경계(MPB) 영역의 조성으로 판단되며, Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>가 5mol% 이상 치환되는 경우, 분리된 피크가 점차 하나의 피크로 중첩됨에 따라 정방성이 약화되면

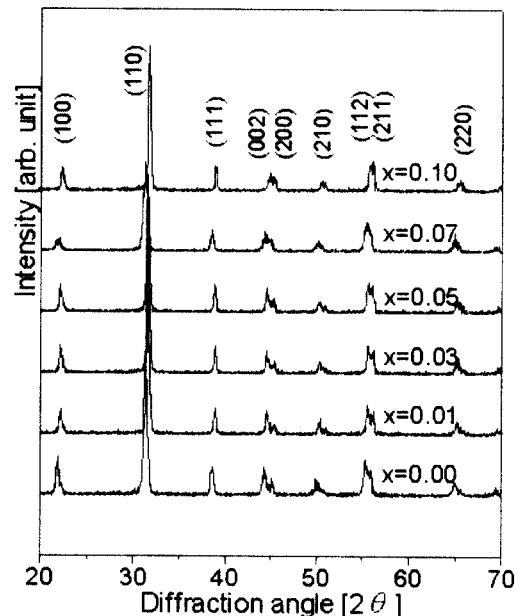


그림 1. Pb((Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>x</sub>-(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.15-x</sub>-(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)<sub>0.85</sub>)O<sub>3</sub>계의 X선 회절 모양

Fig. 1. X-Ray diffraction patterns of Pb((Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>x</sub>-(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.15-x</sub>-(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)<sub>0.85</sub>)O<sub>3</sub> system

표 1.  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  치환량에 따른 결정학적 특성  
 Table 1. Crystallographic properties with the substitution of  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$

PMW {mol}	Lattice parameter			Unit cell volume {Å <sup>3</sup> }
	a(Å)	c(Å)	c/a	
0.00	4.011	4.086	1.0187	65.729
0.01	3.991	4.065	1.0186	64.74
0.03	3.985	4.066	1.0207	64.594
0.05	3.997	4.065	1.0170	64.958
0.07	4.025	4.068	1.0152	66.194
0.10	3.989	4.053	1.0157	64.475

서 능면체정상상으로 전이되어 유전 및 압전 특성이 우수하게 나타나는 상경계 영역에서 멀어지고 있음을 알 수 있다. 표 1에  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  치환량에 따른 결정학적 특성을 나타내었다.

그림 2는  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  치환량에 따른 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 조성별로 시편들의 표면을 나타낸 SEM 사진이다.  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  치환량이 증가할수록 그레인의 크기가 점차 증가함을 알 수 있는데, 이는  $PbO-WO_3$ 의 상도<sup>18)</sup>에서 알 수 있듯이 소결 과정에서  $PbO-Pb_2WO_6$ 계의 반응에 의해 900(°C) 이하에서 액상의 형성으로 소결을 촉진시켜 그레인의 크기가 증가되는 것으로 판단된다.

$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  치환량에 따른 유전상수의 온도의존성을 그림 3에 나타내었는데, 치환량이 증가할수록 상전이 온도가 낮아짐을 알 수 있으며, 이는 반강유전체인  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ 가  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})-PbTiO_3$  고용체에서  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})$ 과  $PbTiO_3$ 의 강유전성을 약화시키고 상전이 온도를 저온측으로 이동시키는 작용을 한다는 보고<sup>9,10)</sup>와 일치함을 알 수 있다.  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ 가 3mol% 치환되었을 때 약간 높아진 것은 결정구조에서 볼 수 있듯이 정방성이 증가하였기 때문이다. 그림 4는 조성에 따른 상온에서의 유전상수를 나타낸 것이다.  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  치환량이 증가할수록 증가하다가 3mol% 치환시켰을 때 최대값을 가지는데, 이는 결정구조의 이방성이 커져 시료의 내부 변형력 증가에 따른 분극값의 증대와 유전특성이 최대가 되는 상경계 영역이기 때문으로 판단된다.<sup>11)</sup> 그러나 그 이상 치환량이 증가하는 경우, 그레인의 크기가 약간 증가하나 유전특성이 최대로 나타나는 상경계 영역에서 점차 멀어지기 때문에 유전상수는 감소하였다.

그림 2.  $Pb((Mg_{1/2}W_{1/2})_x-(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.15-x})(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.85}O_3$  계의 미세구조(SEM)

Fig. 2. Microstructure(SEM) of  $Pb((Mg_{1/2}W_{1/2})_x-(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.15-x})(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.85}O_3$  system

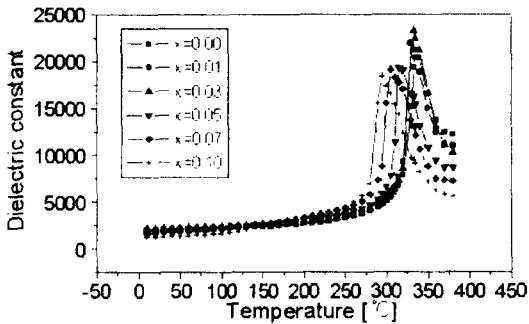


그림 3.  $Pb((Mg_{1/2}W_{1/2})_x-(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.15-x}-(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.85})O_3$  계의 유전상수의 온도의존성  
 Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constant of  $Pb((Mg_{1/2}W_{1/2})_x-(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.15-x}-(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.85})O_3$  system

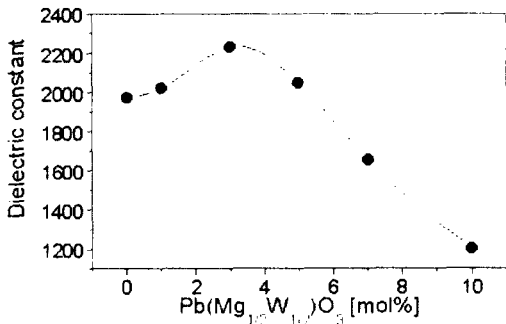


그림 4.  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  치환량에 따른 상온에서의 유전상수  
 Fig. 4. Dielectric constant at room temperature with the substitution of  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$

그림 5는  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  치환량에 따른 항전계를 나타낸 것으로, 치환량이 증가할수록 항전계는 감소하였다. 이는  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  치환량이 증가할수록 결정의 정방성이 감소하였기 때문이며, 3mol% 치환시 항전계가 감소한 것은 그레인의 크기가 커져서 그레인 경계가 줄어들어 공간전하 분극이 감소함에 따라 도메인의 속박작용이 작아지게 되어 도메인 스위칭이 쉬워졌기 때문이다.<sup>12</sup>

그림 6은  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  치환량에 따른 잔류분극의 변화를 나타낸 것으로, 3mol% 치환시 최대값을 나타내었다. 그 이상 치환량이 증가할 때 잔류분극이 계속 감소하였는데, 이는 결정구조의 정방성이 감소하여 상경계 영역에서 멀어지기 때문이다. 정방정상에서의 분극 가능한 축방향은 6개이

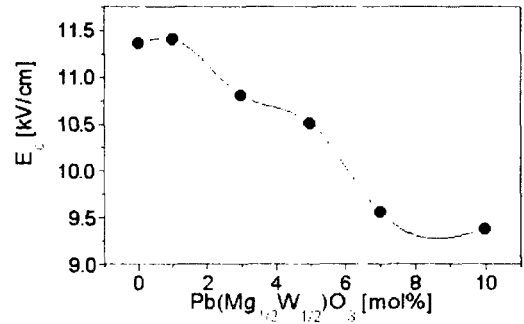


그림 5.  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  치환량에 따른 항전계  
 Fig. 5. Coercive field with the substitution of  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$

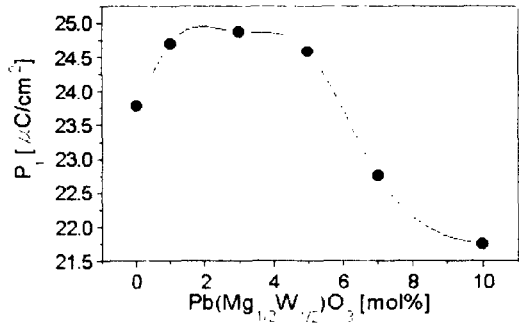
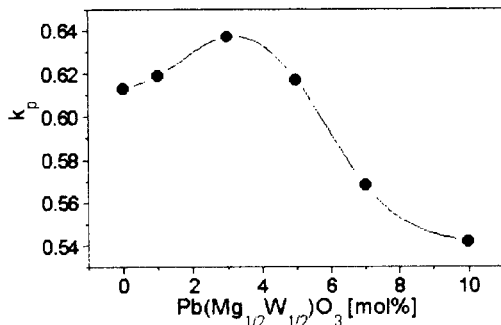


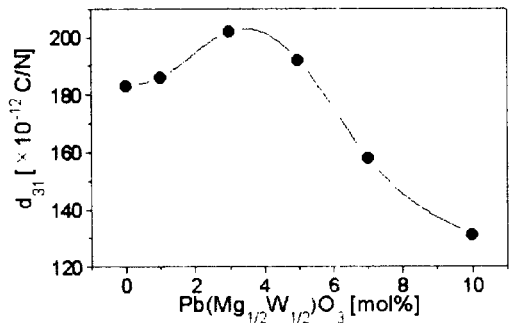
그림 6.  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  치환량에 따른 잔류분극  
 Fig. 6. Remnant polarization with the substitution of  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$

고, 능면체정상에서의 분극 가능한 축방향은 8개이며, 정방정상과 능면체정상이 공존하는 조성 변태 상경계 영역에서 분극 가능한 축방향이 많아지기 때문에 분극효율이 최대가 되므로 결정구조가 상경계 영역에서 멀어질수록 잔류분극은 감소하게 된다.<sup>13</sup>

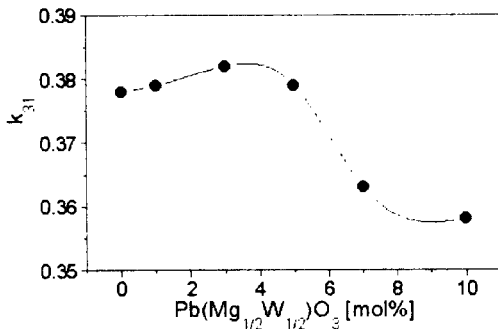
압전 세라믹스에 기계적 에너지를 인가할 때 발생하는 전기적 에너지 또는 전기적 에너지를 인가 할 때 발생하는 기계적 에너지의 변환효율을 나타내는 전기기계결합계수가 크면 압전상수가 크게 나타난다. 따라서 그림 7에  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  치환량에 따른 전기기계결합계수  $k_p$ ,  $k_{31}$ 를 나타내었다.  $k_p$  및  $k_{31}$ 은  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  치환량이 증가할수록 증가하다가 3mol% 치환시 최대값을 나타내었고, 그 이상 치환시 감소하였다. 이는 결정구조의 분석 결과에서 알 수 있듯이 분극 가능한 축이 6개인 정방정상과 8개인 능면체정상



(a) k<sub>p</sub>

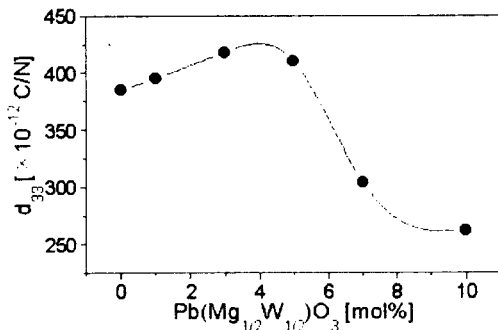


(b) d<sub>31</sub>



(b) k<sub>31</sub>

그림 7. Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 치환량에 따른 전기기계 결합계수 k<sub>p</sub>, k<sub>31</sub>  
 Fig. 7. Electromechanical coupling factor k<sub>p</sub>, k<sub>31</sub> with the substitution of Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>



(a) d<sub>33</sub>

그림 8. Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 치환량에 따른 압전상수 d<sub>33</sub>, d<sub>31</sub>  
 Fig. 8. Piezoelectric constant d<sub>33</sub>, d<sub>31</sub> with the substitution of Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>

표 2. Pb((Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>0.03</sub>-(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.12</sub>-(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)<sub>0.85</sub>)O<sub>3</sub> 조성의 유전, 압전 및 재료 특성  
 Table 2. Dielectric, piezoelectric and material properties of Pb((Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>0.03</sub>-(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.12</sub>-(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)<sub>0.85</sub>)O<sub>3</sub> composition

Parameters (unit)		Pb(Mg <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub> 0.03(mol)
Dielectric constant ε' <sub>i</sub> /ε <sub>i</sub>		2230
Loss factor tanδ[%]		0.7
Electromechanical coupling factor	k <sub>p</sub>	0.64
	k <sub>31</sub>	0.38
	k <sub>33</sub>	0.70
Elastic constant	s' <sub>11</sub> [×10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /N]	15.2
	s' <sub>11</sub> [×10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /N]	18.5
Piezoelectric constant	d <sub>31</sub> [×10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /V]	202
	d <sub>31</sub> [×10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /V]	418
Poisson ratio σ		0.36
Mechanical quality factor Q <sub>m</sub>		228
Curie temperature T <sub>c</sub> [°C]		333
Density ρ[g/cm <sup>3</sup> ]		7.82

이 공존하는 조성 변태 상경계 영역에서 분극효율의 증가에 따라 압전 효과가 최대가 되기 때문이다.

그림 8에 Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 치환량에 따른 압전상수 d<sub>33</sub>와 d<sub>31</sub>를 나타내었다. 압전상수는 전계를 인가할 때 발생되는

변위의 크기를 나타내는데, 압전상수  $d_{33}$ 와  $d_{31}$ 는 전기기계 결합계수와 비슷한 경향을 나타내고 있다.

이는 압전 특성을 나타내는 파라미터인 압전상수와 전기기계 결합계수가 유전상수와 잔류분극에 비례한다고 Fesenko<sup>[14]</sup>가 보고한 수식  $\sqrt{\epsilon^T} \cdot P_r$ ,  $d = \epsilon^T \cdot P_r$ 에서도 나타나듯이 잔류분극과 유전상수가 클수록 압전 특성이 향상됨을 알 수 있다.

표 2는 유전 및 압전 특성이 가장 우수한  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  3mol% 치환된 조성의 유전, 압전 및 재료 특성을 나타낸 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1)  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  치환량에 따른 결정구조는 정방성이 약화되었으며, 미세구조에서 볼 수 있듯이 그레인 크기는 점차 증가하였다.
- (2)  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  치환량에 따른 상전이 온도는 결정구조의 정방성이 감소함에 따라 저온측으로 낮아졌으며, 3mol% 치환시 정방성이 약간 증가하여 상전이 온도가 높아졌으며, 상온에서의 유전상수도 2230으로 최대값을 나타내었다.
- (3)  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  치환량에 따라 항전계는 감소하였고, 잔류분극은 증가하다가 3mol% 치환시 최대값을 나타내었고 그 이상 치환시 감소하였다.
- (4)  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  치환량에 따른 전기기계결합계수 및 압전상수도 3mol% 치환시 최대값을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Mazullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramic", J. Appl. Phys., Vol. 25, No. 6, pp. 809-810, 1954.
- [2] K. Uchino, "Piezoelectric and Electrostrictive Actuator", Proc. the 6th IEEE ISAF, pp. 610-618, 1986.
- [3] F. Kulcsar, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics with Lead Partially Replaced by Calcium and Strontium", J. Am. Ceram. Soc. 42, No. 1, pp. 49-51, 1959.
- [4] E. A. Buyanova, P. L. Strelets, I. A. Serova and V. A. Isupov, "Ferroelectric Properties of  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni},\text{Nb})\text{O}_3$  Solid Solution", Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. Vol. 29, p. 1877, 1965.
- [5] L. A. Shuvalov and K. A. Minaeva, Dokl Akad. Nauk SSSR Vol. 146, p. 808, 1962.
- [6] EMAS-6001, 日本 電子材料 工業會, 1977.
- [7] EMAS-6001, 日本 電子材料 工業會, 1977.
- [8] L. L. Y. Chang, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 54, No. 7, p. 357, 1971.
- [9] M. Yonezawa, "New Low-Firing Materials for Multilayer Capacitors", Ferroelectrics, Vol. 68, pp. 181-189, 1986.
- [10] M. Furuya, T. Mori, A. Ochi, S. Saito and S. Takahashi, "Dielectric Properties and Crystal Structures in Ternary System  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31, No. 9B, pp. 3139-3143, 1992.
- [11] E. Sagaguchi, "Ferroelectricity and Antiferroelectricity in the Solid Solution of  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$ ", J. Phys. Soc. Jap., Vol. 8, pp. 615-629, 1953.
- [12] H. Heiden, "The Effects of Porosity Grain Size on Hysteresis Curves in the Piezoelectric  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  Ceramics", Japan Insti. Electric Eng. Vol. 100, no. 8, 1984.
- [13] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, pp. 160-162, 1971.
- [14] E. G. Fesenko, Ferroelectrics, Vol. 41, pp. 137-142, 1982.