

Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ 세라믹의 유전 및 압전특성에 관한 연구

A Study on the Dielectric and Piezoelectric Properties of the Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-
Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Ceramics

박혜옥* · 이성갑* · 배선기** · 이영희*

Park, Hye Ok · Lee, Sung Gap · Bae, Seon Gi · Lee, Young Hie

요 약

본 연구에서는 $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-z\text{PbTiO}_3$ ($0.50 \leq x \leq 0.60$, $0.10 \leq y \leq 0.20$, $0.20 \leq z \leq 0.40$) 세라믹을 1050[°C]에서 2시간동안 유지시켜 일반소성법으로 제작하였다. 시편 제작시 조성은 조성변태 상경계부근을 선택하였으며, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 고용량에 따른 pyrochlore상의 억제 및 그 영향을 조사하고 구조적, 유전적 및 압전적 특성을 측정하였다.

X-선 회절분석 및 미세구조의 관찰 결과, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 고용량에 따라 pyrochlore상 및 미반응 물질등은 억제되어, 0.20[mol] 고용된 시편에서는 균질한 perovskite상이 형성되었다. Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 고용량이 증가함에 따라 유전상수는 증가하여 0.50PZN-0.20BZN-0.30PT시편의 경우 6880.9의 높은 값을 나타내었으며 정전용량의 온도계수는 감소하여 0.383[%/°C]의 양호한 값을 나타내었다.

큐리온도는 PbTiO₃의 고용량이 0.20[mol]에서 0.40[mol]로 증가함에 따라 30[°C]에서 170[°C]로 증가하였다. 전기기계 결합계수(K_p), 기계적 품질계수(Q_m) 및 압전전하 계수(d₃₃)는 조성변태 상경계 부근의 조성에서 크게 나타났으며, 0.60PZN-0.15BZN-0.25PT 시편의 경우 각각 58.8[%], 120.5, 150x10⁻¹⁴[C/N]의 값을 나타내었다.

* 광운대학교 전자재료공학과

** 인천대학교 전기공학과

ABSTRACT

In this study, xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-yBa(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-zPbTiO₃ (0.50 ≤ x ≤ 0.60, 0.10 ≤ y ≤ 0.20, 0.20 ≤ z ≤ 0.40) ceramics were fabricated by the mixed oxide method. The sintering temperature and time were 1050[°C], 2[hr], respectively. Morphotrophic phase boundary region was chosen for the composition of specimens. According to the solid solution contents of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃, the depression of pyrochlore phase and its effects were studied. Especially the structural, dielectric and piezoelectric properties were observed.

As the results of the XRD and SEM experiments, the pyrochlore and second phase were decreased with increasing the Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃. The specimens which had more than 0.20[mol] of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ had formed the homogeneous perovskite phase. Increasing the solid solution of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃, dielectric constants were increased and temperature coefficients of capacitance were decreased, the specimen, 0.50PZN-0.20BZN-0.30PT, had the good values, 6880.9 and 0.383[%/°C], respectively.

Increasing the PbTiO₃ contents from 0.20[mol] to 0.40[mol], curie temperature were increased from 30[°C] to 170[°C]. Near the morphotrophic phase boundary, electro-mechanical coupling factor (kp), mechanical quality factor(Qm) and piezoelectric charge coefficient(d₃₃)were high. In the case of 0.60PZN-0.15BZN-0.25PT specimen, these values were 58.8[%], 120.5, 150x10⁻¹²[C/N], respectively.

1. 서 론

복합 3성분계 세라믹은 종래 강유전성 세라믹의 주축이던 BaTiO₃(BT), PbTiO₃-PbZrO₃(PZT)계 세라믹과 비교하여 우수한 유전적, 압전적 특성을 나타내는 조성 변태 상경계(morphotrophic phase boundary : MPB)영역이 확대되어 원하는 재료특성의 선택폭이 넓다는 장점외에, PZT계와 마찬가지로 각종의 미량 첨가물을 가함으로써 전기기계 결합계수, 기계적 품질계수, 유전상수 등의 특성을 향상시킬 수 있다. 그러나 이러한 복합 3성분계 세라믹을 일반소성법으로 제작할 경우 완전한 고용체 제작에 어려움이 있으며, 제3성분으로서 페로브스카이트(perovskite) 상과 pyrochlore상의 혼정영역이 발생하여 유전적,

압전적 특성이 감소하는 등의 문제점을 가지고 있다.¹⁾

1969년 Y.Matsuo 등²⁾은 hot-press 방법으로, 1986년 A.Bailey 등³⁾은 sol-gel방법으로 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ 세라믹을 제작하였으며, 1987년 L.E.Cross 등⁴⁾은 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-BaTiO₃-PbTiO₃세라믹의 결정 격자 안정성과 pyrochlore상의 제어에 관해 연구했으며, 1988년 J. P. Guha 등⁵⁾은 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃를 기본으로 하는 세라믹의 과잉 PbO의 첨가효과를 연구하는 등, 시편의 제작조건, 불순물 첨가 및 조성의 변화 등을 통하여 3성분계 세라믹의 특성향상을 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다.⁶⁾ 또한 많은 연구자들은 전기음성도(electronegativity)와 관용계수(tolerance factor)를 고려한 ABO₃형 페로브스카이트 화

합물의 안정성에 대해 연구하고 있다.⁷⁾

본 연구에서는 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ 세라믹에 pyrochlore상의 형성 억제 및 전기적 특성을 향상시키기 위해 $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 를 고용시킨 PZN-BZN-PT세라믹을 일반소성법으로 제작하였으며, BZN의 고용량에 따른 pyrochlore상의 억제 및 그 영향을 조사하고 유전적, 압전적 특성을 측정하여 세라믹 콘덴서, 압전 변환소자, 압전 진동자용의 다기능 소자로서의 응용가능성에 대해 조사하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시편의 제작

본 연구에서는 그림 1의 PZN-BZN-PT세라믹의 상도⁸⁾로부터 유전적, 압전적 특성이 우수한 조성 변태 상경계 부근의 조성을 선택하여 일반소성법으로 시편을 제작하였다.

각 시료를 조성식 $xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-yBa(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-zPbTiO_3$ ($0.50 \leq x \leq 0.60$, $0.10 \leq y \leq 0.20$, $0.20 \leq z \leq 0.40$)에 따라 평량한 후, 아세톤을 분산매로 하여 볼밀(ballmill)로 12시

간 습식 혼합 분쇄하였다. 혼합분쇄된 시료를 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 넣어 전기로(LINDBERG, 830984)에서 850[°C]로 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 재분쇄하고 시브(sieve, #200)를 통해 입도를 균일하게 한 후, 원통형 금형($\phi 12mm$)에 1.5[gr]씩 넣고 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료를 PbO분위기에서 1050[°C]로 2시간 동안 소결하였으며, 소결된 시편의 표면을 연마한 후 은전극을 부착하였다. 이와 같은 방법으로 제작된 시편을 상온의 절연유속에 넣고 DC30[KV/cm]의 전압을 1시간 동안 인가하여 분극시킨 후 제반특성을 측정하였다.

2-2. 측정

제작된 시편의 조성에 따른 소결성 및 반응성을 조사하기 위해 소결밀도와 X-선 회절 분석(RIGAKU, RAG-C, JAPAN)을 하였으며, 열적 예칭후 SEM(ABT, DS-130, JAPAN)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

분극처리된 시편의 상온에서의 정전용량 C와 유전손실 $\tan\delta$ 는 LCR-meter(ANDO, AG-4301B)를 사용하여 주파수1[KHz]에서 측정하였으며, 유전상수 K는 IRE규정⁹⁾에 따라 외부 변형력 $T=0$ 일때의 유전율 ϵ_{33}^T 로부터 구하였다.

$$K = \frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{C \cdot t}{s} \quad (1)$$

여기서, ϵ_{33}^T : 외부변형력 $T=0$ 일때의

유전율 [F/m]

ϵ_0 : 진공중에서의 유전율
[F/m]

C : 상온에서의 정전용량[F]

t : 시편의 두께[m]

s : 전극 면적 [m²]

시편을 고유전율 및 온도 보상용 콘덴서로

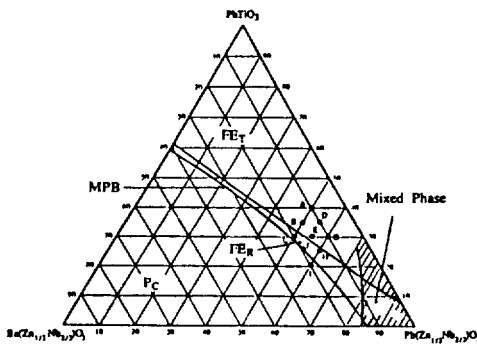


그림 1. PZN-BZN-PT세라믹의 조성 및 상도

Fig. 1. Composition and phase diagram of the PZN-BZN-PT ceramics.

사용할 경우, 온도 변화에 따른 소자의 안정성을 나타내는 정전용량의 온도계수(temperature coefficient of capacitance : TCC)는 식 (2)로부터 계산하였다.

$$TCC = \frac{C(t^{\circ}C) - C(20^{\circ}C)}{C(20^{\circ}C)} \times 100[\%] \quad (2)$$

여기서, TCC : 정전용량의 온도계수 [%]

C(20°C) : 20[°C]에서의 정전용량 [F]

C(t°C) : t[°C]에서의 정전용량 [F]

온도와 주파수에 따른 유전상수의 변화는 LCR-meter(LCR-Bridge, NF-Circuit Block M-10)를 사용하여 측정하였으며, 주파수 및 온도범위는 각각 100~100K[Hz], 0~180[°C]로 하였다.

전기기계 결합계수(electro-mechanical coupling factor : K_p)는 IRE규정¹⁰⁾에 따라 정전압 회로를 이용하여 공진 주파수(fr)와 반공진 주파수(fa)를 측정된 후 尾上¹¹⁾이 제시한 근사식을 이용하여 계산하였다.

분역운동(domain motion)에 대한 내부저항의 역수를 나타내는 기계적 품질계수(mechanical quality factor : Q_m)는 식(3)을 이용하여 구하였다.

$$Q_m = \frac{1}{2\pi fr(1 - fr^2/fa^2)RC} \quad (3)$$

여기서, fr : 시편의 공진주파수[Hz]

fa : 시편의 반공진 주파수[Hz]

C : 1[KHz]에서의 정전용량[F]

R' : 공진시 시편의 저항[Ω]

공진시 시편의 저항은 공진주파수에서의 출력전압을 측정된 후, 시편 대신 무유도성 저항을 연결하고 공진주파수에서의 출력전압

과 일치하도록 저항을 조절하여 이때의 저항값을 R'로 하였다.

종방향 압전 전하계수(longitudinal piezoelectric charge coefficient : d₃₃)는 d₃₃-meter(Belincourt)를 사용하여 주파수 100[Hz]에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PZN-BZN-PT시편의 구조적 특성

각 조성에 따른 소결밀도와 평균 결정립의 크기는 표 1과 같다. BZN의 고용량이 증가함에 따라 시편의 소결밀도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 0.60PZN-0.15BZN-0.25PT시편

표 1. 시편의 밀도, 평균결정립 크기, 유전상수 및 유전손실

Table 1. Sintered density(ρ), average grain size(Gs), dielectric constant(K) and dielectric loss(tanδ) of specimens.

조 성 (PZN-BZN-PT)	ρ [g/cm ³]	G _s [μm]	K [at 20°C]	tan δ
0.50/0.10/0.40	7.50	1.23	3585.16	0.036
0.50/0.15/0.35	7.52	1.47	5019.23	0.019
0.50/0.20/0.30	7.68	1.52	6880.91	0.011
0.55/0.10/0.35	7.54	1.25	4015.38	0.030
0.55/0.15/0.30	7.55	1.42	6137.80	0.019
0.55/0.20/0.25	7.69	1.58	5401.65	0.016
0.60/0.10/0.30	7.76	1.37	4636.81	0.012
0.60/0.15/0.25	7.80	1.47	6543.74	0.009
0.60/0.20/0.20	7.50	1.52	4907.60	0.006

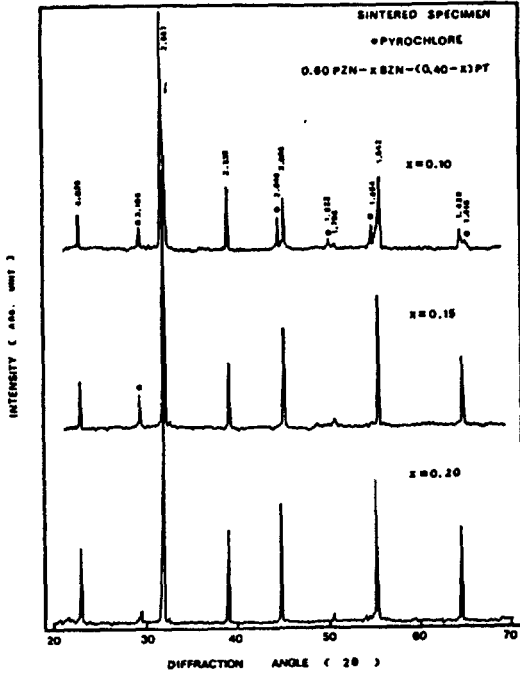


그림 2. 0.60PZN-xBZN-(0.40-x)PT 시편의 X-선 회절 모양(1050°C, 2hr)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the 0.60PZN-xBZN-(0.40-x)PT specimens(1050°C, 2hr).

의 경우 소결밀도는 7.80[g/cm³]의 최대값을 나타내었다.

평균 결정립의 크기는 BZN의 고용량이 증가함에 따라 다소 증가하였으며, 1.23~1.58[μm]범위에 존재하는 미세한 크기를 나타내었다.

1050[°C]에서 2시간 동안 소결시킨 0.60 PZN-xBZN-(0.40-x)PT시편에 대해 각 입자간의 고상반응과 pyrochlore상 및 2차상등의 존재 여부를 관찰하기 위해 BZN고용량에 따른 X선 회절분석을 하였으며, 그 결과는 그림 2와 같다.

그림 2에서와 같이 BZN의 고용량이 0.10 [mol]인 시편에서는 입방정계의 Pb₃Nb₅O₁₃ 및 능면체정계의 Pb₂Nb₂O₇ pyrochlore상이 존재하



0.50PZN - 0.10BZN - 0.40PT



0.50PZN - 0.15BZN - 0.35PT



0.50PZN - 0.20BZN - 0.30PT

사진 1. 0.50PZN-xBZN-(0.50-x)PT시편의 미세구조(1050°C, 2hr)

photo 1. Microstructure of the 0.50PZN-xBZN-(0.50-x)PT specimens(1050°C, 2hr).

였으나 고용량이 증가할수록 감소하여 0.20 [mol]인 경우에는 pyrochlore상이 완전히 억제되어 순수한 페로브스카이트상의 PZN-BZN-PT시편이 형성되었음을 알 수 있었다. 이와같이 BZN의 고용량이 증가할수록 pyroch-

lore상이 억제되는 것은 Pb이온보다 이온반경이 크며, 산소이온과의 전기음성도차가 큰 Ba이온이 단위 격자구조의 A-자리에 치환됨에 따라 소결시 PbO의 휘발을 억제시키며, 이온결합이 증가되어 안정한 ABO₃형 페로브스카이트 결정이 형성되었기 때문이라 생각된다.¹²⁾

사진1은 BZN의 고용량에 따른 미세구조의 변화를 나타낸 것이다. BZN의 고용량이 0.10 [mol]인 시편의 경우 결정립 내부와 입계층에 pyrochlore상이 존재(O내부)하고 있으나, 0.20[mol]인 시편의 경우는 균질한 강유전성 결정립 내부를 이루고 있다. 따라서 완전한

페로브스카이트형 강유전성 시편을 얻기 위한 BZN의 고용량은 0.20[mol]이상으로 사료되며, X-선 회절실험 결과와 잘 일치하고 있다.

3-2. PZN-BZN-PT 시편의 전기적 성질

그림 3은 PZN-BZN-PT시편의 온도 및 조성변화에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. BZN의 고용량이 증가할수록 유전적, 압전적 특성을 저하시키는 pyrochlore상등이 억제됨에 따라 고유전율상의 균질한 결정립이 형성되어 유전상수는 증가하는 경향을 나타낸 것으로 사료되며, 온도변화에 따른 유전상수는 상전이 온도부근에서 완만하게 변화하는 확산형 상전이특성을 나타내었다. 그러나 0.60 PZN-xBZN-(0.40-x)PT시편에서 x=0.20 [mol]의 경우 x=0.15[mol]보다 낮은 유전상수를 나타내었으며, 이는 조성의 불균일성이 최대가 됨에 따른 BZN의 고용효과가 감소하였기 때문으로 생각된다.

각 조성변화에 따른 유전상수는 조성변태

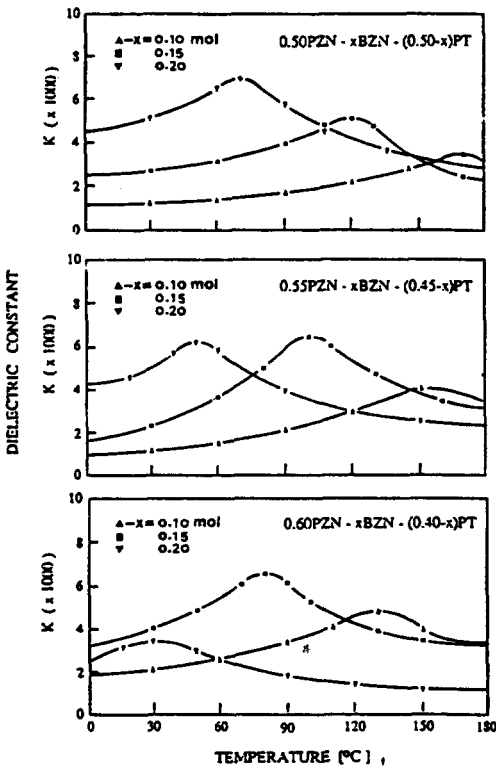


그림 3 PZN-BZN-PT 시편의 온도 및 조성변화에 따른 유전상수

Fig. 3. Dielectric constant with temperature and composition in the PZN-BZN-PT specimens.

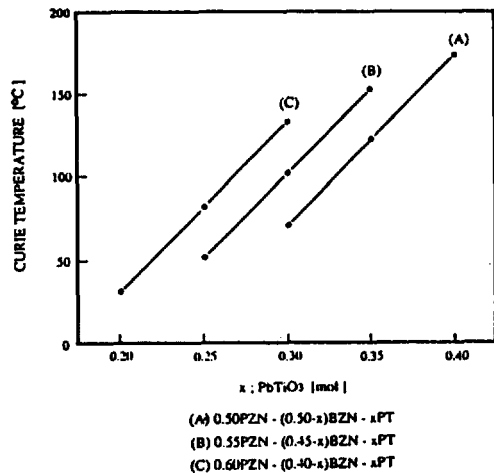


그림 4. PZN-BZN-PT 시편의 PbTiO₃ 고용량에 따른 큐리온도

Fig. 4. Curie temperature with mole fraction of PbTiO₃ in the PZN-BZN-PT specimens.

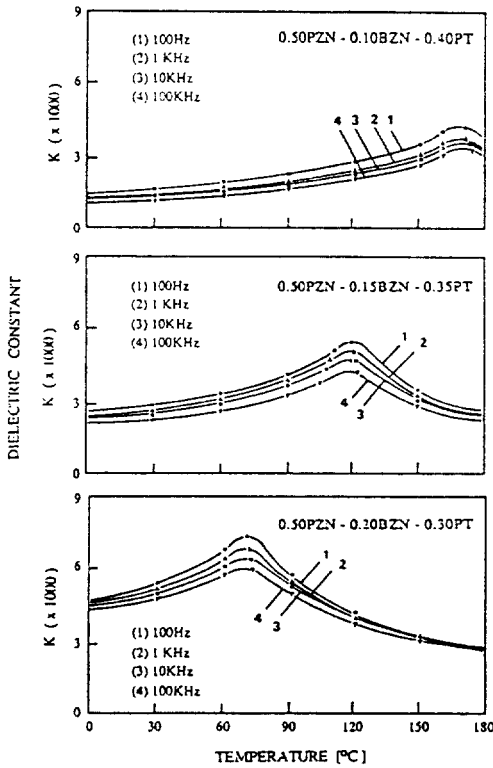


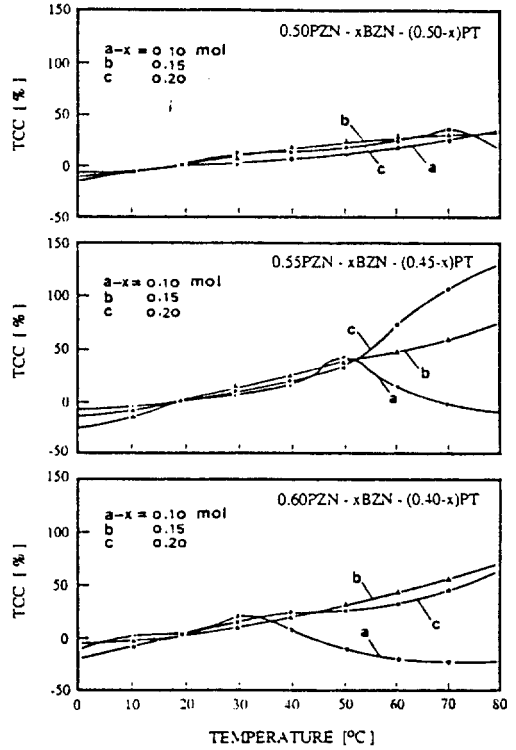
그림 5. 0.50PZN-xBZN-(0.50-x)PT 시편의 온도와 주파수에 따른 유전상수

Fig. 5. Dielectric constant with temperature and frequency in the 0.50PZN-xBZN-(0.50-x)PT specimens.

상경계 영역에서 최대값을 나타내었으며, 조성변태상경계 영역에서는 정방정계와 능면체정계의 혼재에 의한 결정구조의 불안정성에 의해 내부응력이 증가하기 때문으로 사료된다.¹³⁾

그림 4는 PT고용량에 따른 큐리온도를 나타낸 것이다. PT고용량이 0.20[mol]에서 0.40[mol]로 증가함에 따라 큐리온도는 30[°C]에서 170[°C]로 증가하였으며, 이는 PT의 큐리온도가 490[°C]로 PZN, BZN보다 높기 때문이다.

그림 5는 온도와 주파수에 대한 0.50PZN-



$$TCC = \frac{C(t^{\circ}C) - C(20^{\circ}C)}{C(20^{\circ}C)} \times 100 [\%]$$

그림 6. PZN-BZN-PT 시편의 정전용량의 온도계수(1KHz)

Fig. 6. Temperature coefficient of capacitance in the PZN-BZN-PT specimens(1KHz).

xBZN-(0.50-x)PT시편의 유전상수를 나타낸 것이다. 주파수가 증가할수록 유전상수는 감소하였으며, 큐리온도는 고온측으로 이동하였다. 이는 주파수가 증가함에 따라 결정 격자 내의 자발분극의 감소에 기인하며, 쌍극자 회전시 마찰력이 증가하여 도메인의 회전을 억제시키는 clamping효과에 의한 것으로 사료된다.¹⁴⁾

그림 6은 온도 및 조성변화에 따른 정전용량의 온도계수를 나타낸 것이다. 온도변화에 대한 안정성을 나타내는 정전용량의 온도계

수는 BZN의 고용량이 증가할수록 감소하였다. 특히 0.50PZN-0.20BZN-0.30PT시편의 경우 0~80[°C] 온도범위에서 정전용량의 온도계수는 0.383[%/°C]의 양호한 값을 나타내었다.

표2는 시편의 전기기계 결합계수(K_p), 기계적 품질계수(Q_m) 및 압전전하계수(d₃₃)를 나타낸 것이다.

전기기계 결합계수, 기계적 품질계수 및 압전 전하계수는 각 시편의 조성변태 상경계 영역에서 최대값을 가지며, 이 영역에서 멀어질수록 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 조성 변태 상경계 영역에서는 분극 가능한 방향이 6개인 정방정계와 8개인 능면체 정계가 공존하기 때문에 분극가능한 방향이

14로 증가하여 도메인의 재배열이 용이하고 분극효율이 증대함에 따른 우수한 압전 특성이 나타난다.¹⁵⁾ 시편 0.60PZN-0.15BZN-0.25PT의 경우 전기기계 결합계수, 기계적 품질계수 및 압전전하계수는 각각 58.8[%], 120.5, 150 × 10⁻¹²[C/N]의 우수한 특성을 나타내었다. 그러나 0.60PZN-0.20BZN-0.20PT 시편은 결정구조가 입장정계의 상유전체이기 때문에 낮은 압전특성을 나타내었다.

4. 결 론

1) X선 회절 실험 및 미세구조의 관찰 결과 BZN의 고용량이 증가할수록 pyrochlore상 및 2차상등은 억제되었으며, 0.20[mol] 고용되었을 경우 균질한 페로브스카이트상의 결정립이 형성되었다.

2) 유전상수는 BZN의 고용량에 따라 증가하였으며, 0.50PZN-0.20BZN-0.30PT시편의 경우 6880.9의 최대값을 나타내었다. 그러나 0.60PZN-0.20BZN-0.20PT시편의 경우 조성의 불균일성이 최대가 됨에 따라 0.60PZN-0.15BZN-0.25PT 시편보다 낮은 유전상수를 나타내었다.

3) 주파수가 증가함에 따라 유전상수는 감소하였으며, 큐리온도는 고온측으로 이동하였다.

4) 큐리온도는 PT의 고용량이 0.20[mol]에서 0.40[mol]로 증가함에 따라 30[°C]에서 170[°C]로 증가하였다.

5) 정전용량의 온도계수는 BZN의 고용량이 증가함에 따라 감소하였으며, 0.50PZN-0.20BZN-0.30PT시편의 경우 0.383[%/°C]의 양호한 값을 나타내었다.

6) 전기기계 결합계수, 기계적 품질계수 및 압전전하계수는 조성 변태상경계 부근의 조

표 2. 조성에 따른 압전특성(k_p, Q_m, d₃₃)
Table 2. Piezoelectric properties(k_p, Q_m, d₃₃) with composition.

조성 (PZN-BZN-PT)	K _p [%]	Q _m	d ₃₃ (x10 ⁻¹² C/N)
0.50/0.10/0.40	55.3	92.5	116
0.50/0.15/0.45	55.9	95.8	125
0.50/0.20/0.30	56.3	100.8	132
0.55/0.10/0.35	54.3	84.7	103
0.55/0.15/0.30	57.2	109.3	142
0.55/0.20/0.25	52.4	79.9	93
0.60/0.10/0.30	52.7	80.8	97
0.60/0.15/0.25	58.8	120.5	150
0.60/0.20/0.20	0	0	15

성인 0.60PZN-0.15BZN-0.25PT시편에서 각각 58.8[%], 120.5, 150×10^{-12} [C/N]의 최대값을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 PZN-BZN-PT세라믹에서 BZN의 고용량이 증가함에 따라 유전적, 압전적 특성이 향상되었으며, 0.50PZN-0.20BZN-0.30PT 시편의 경우 유전상수는 6880.9로 세라믹 콘덴서로, 0.60PZN-0.15BZN-0.25PT시편의 경우 전기기계 결합계수는 58.8[%]를 나타내어 압전 변환소자 및 압전 진동자 등으로의 응용이 가능하리라 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) V. A. Bokov and I. E. Myl'nikova; *Sov. Phys-Solid State*, **2**, 2428~32(1961)
- 2) Y. Matsuo et al.; *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 516~517(1969)
- 3) A. E. Bailey and S. R. Winzer; *Proc. 6th IEEE ISAF*, 383~387(1986)
- 4) L. E. Cross et al; *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 119~124(1987)
- 5) J. P. Guha, D. J. Hong and H. U. Anderson; *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 152~154(1988)
- 6) T. Ogawa and K. Wakino; *窯業協會誌*, **92**, 510~519(1984)
- 7) K. Okazaki and K. Nagata; *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 82~86(1973)
- 8) S. Nomura and H. Arima; *Jap. J. Appl. Phys.*, **11**, 358~364(1972)
- 9) IRE Standard on Piezoelectric Crystals, *Proc. IRE.*, **46**, 764~778(1958)
- 10) 배선키; 박사학위논문, 광운대(1988)
- 11) IRE Standard on Piezoelectric Crystals, *Proc. IRE.*, **49**, 1161~1169(1961)
- 12) E. Ouchi; *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 169~176(1968)
- 13) E. Goo; *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 188~190(1986)
- 14) R. B. Atkin and R. M. Fulrath; *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 265~270(1971)
- 15) Ichinose; *Piezoelectric Ceramics Materials*, Kakkansha,(1978)
(1990년 3월 30일 접수)