

PZT 特性에 미치는 不純物의 影響 (I)

林 應 極 · 鄭 秀 鎮 · 劉 光 洙

서울대학교 工科大学 無機材料工學科

(1983年 4月 6日接受)

Effects of Impurity on Properties of PZT (II)

Eung-Keuk Lim, Su-Jin Jung and Kwang-Soo Yoo

Dept. of Inorganic Materials Eng., College of Eng., Seoul National Univ.

(Received April 6, 1983)

ABSTRACT

The dielectric and piezoelectric properties in which $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})^{+4}$ ions of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ are partially substituted for W^{+6} ions were studied.

$ZrTiO_4$ was made by coprecipitation. The specimens of disc shape were sintered respectively at 1180° to $1300^\circ C$ at an intervals of $20^\circ C$ for 1 hour. The optimum sintering temperatures were found to be between $1260^\circ C$ and $1280^\circ C$.

PZT solid solutions sintered had the tetragonal structure with $c/a = 1.025 \pm 0.005$ and theoretical densities increased from 8.02 to $8.17 g/cm^3$ with increasing the amount of the partial substitution of $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})^{+4}$ ion for W^{+6} ion.

The grain size and curie temperature decreased with increasing the amount of WO_3 , while the dielectric constant increased.

When $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})^{+4}$ ion was substituted for 1 mole% of W^{+6} ion, the planar coupling coefficient (K_p) was as high as 0.58. But, as the amount of WO_3 increased, the mechanical quality factor (Q_m) decreased considerably.

1. 序 論

壓電材料로 1983 年代初까지는 Quartz 나 Rochelle Salt 같은 單結晶材料들을 使用하였으나 近來에는 Perovskite 構造를 이루고 있는 $BaTiO_3$, $Pb(ZrTi)O_3$ (PZT) 및 $Pb[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]_3ZrTiO_3$ (CPM) 과 같은 複合強誘電體가 대부분 使用되고 있다.

E. Sawaguchi¹⁾의 $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ 系 狀態圖를 보면 反強誘電體인 $PbZrO_3$ 와 強誘電體인 $PbTiO_3$ 固溶體의 研究結果 反強誘電相의 범위는 상당히 좁으며 $PbZrO_3$ 부근에 限定되어 있다. 強誘電相은 $Zr : Ti = 52 : 48$ 成分인 位置를 경계로 하여 Tetragonal Phase 와 Rhombohedral Phase 로 나누어 진다. B. Jaffe 等²⁾이 發見한

Morphotropic Phase Boundary (MPB) 근처의 組成으로 된 PZT 가 예외적으로 높은 壓電 효과를 나타내는데 電氣機械結合係數(K_p)와 誘電常數(ϵ_r)가 最大로 된다. 이 材料는 壓電 효과가 큰 外에도 $-50^\circ C \sim 200^\circ C$ 의 溫度範圍 사이에 轉移溫度가 없기 때문에 壓電材料로 여러 나라에서 研究開發되었다³⁾.

이 ABO_3 型 PZT 壓電素子の A-site 혹은 B-site 에 同一原子價 또는 異種原子價를 갖는 ion 을 一部 置換 또는 少量 添加하여 壓電性質을 向上시켜 왔으며⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ 最近에는 두세 種類의 不純物을 동시에 添加하여 特性을 向上시키는 研究¹¹⁾와 PZT fiber 에 對한 研究等¹²⁾이 行해지고 있다.

本 實驗(II)에서는 PZT 의 B-site 를 $Zr : Ti = 52 : 48$

로 고정시키고 ion 半徑이 비슷한 異種原子價를 갖는 W^{+6} ion 을 一部 置換固溶시켰다. 여기서 ($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$) O_2 는 濕式法으로 製造한 共沈物로 이와 PbO 를 固相反應시키는 方法 卽, "Wet-Dry Combination Technique" 를 利用하여 純粹한 PZT 중의 (ZT)⁻⁴ ion 을 w^{+6} ion 으로 置換시켜 만든 合成物에 대하여 置換량이 燒結性, 微細構造, 誘電性質 및 壓電性質에 미치는 影響에 對하여 考察하였다.

2. 實驗方法

2-1. 試片의 調製

各 試料의 組成은 Table 1 과 같으며, 試藥은 모두 純度 E. P. 級인 Junsei Chem. Co. 의 PbO 와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, Kanto Chem. Co. 의 $TiCl_4$ 그리고, 純度 99.5% 인 Nakkarai Chem. Co. Ltd. 의 WO_3 를 使用하였다.

Table 1 에서 $ZT(ZrTiO_4$ 酸化物)는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와 $TiCl_4$ 의 共沈物이다. 이것은 濕式方法으로 미리 重量法에 依하여 濃度を 定量한 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와 $TiCl_4$ 의 水溶液을 各各 0.52 mole/l, 0.48 mole/l 의 比率로 混合하고 이에 約 3 mole/l 의 암모니아水를 滴下시켜 Zr 과 Ti 의 수산화물을 얻었다. 이 共沈物을 암모니아水로 다시 洗滌한 다음에 2~3 차례 蒸溜水로 씻어내어 乾燥시켰다. 乾燥後 Pot 爐로 900°C 에서 1時間 煨燒하여 酸化物의 形態로 하였고, 이것을 X-線 回折分析을 하여 酸化物을 確認하였고 X-線螢光分析을 利用하여 Zr 과 Ti 의 比率를 定量하였다¹⁹⁾.

Table. 1 과 같이 秤量한 各 試料는 잘 混合하여 Pellet 로 만들어 850°C 에서 1時間 維持하여 煨燒시킨 다음에 x-線回折分析을 하여 固體의 形成 정도를 알아 보았다. 煨燒한 試料를 마노유발로 粉砕한 다음에 結合劑로 5% PVA 水溶液 1wt %. 정도를 添加한 後 2~3 mm 두께의 disc 모양으로 加壓成形하였다. 이때 加한 壓力는 700 kg/cm² 였으며, 13.2 mm φ 인 金屬 mould

Table 1. Compositions of the mixture of each sample

Sample No.	Reagents	Base Composition		Substitution
		PbO (1mole= 223.1 g)	ZT (Zr : Ti= 52 : 48)	WO ₃ (1 mole= 231.85 g)
A		1.00	1.00	—
B		1.00	0.99	0.01
C		1.00	0.98	0.02
D		1.00	0.96	0.04
E		1.00	0.93	0.07
F		1.00	0.90	0.10

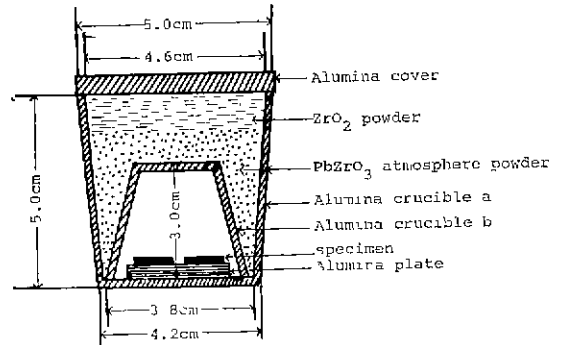


Fig. 1 Arrangement for atmosphere sintering PZT ceramics in high partial pressure of PbO.

와 oil press 를 使用하였다. 이 試片들은 Fig. 2 과 같이 試片을 넣은 Alumina Crucible Set 를 Siliconit 爐에 넣고 約 150°C/hr 의 速度로 1180°C~1300°C 까지 加熱하여 各 溫度에서 1時間씩 維持하여 燒結시켰다.

燒結한 試片의 양면을 잘 研磨한 다음에 silver paste (Du Pont Co. #1851)를 silk screening 法으로 바른 後 750°C 에서 1時間 加熱하여 부착시켰으며, 여기에 導線을 납땀하였다. 分極은 試片을 siliconeoil 속에 담그고 100°C 로 維持시킨 다음에 Yutaka Electric Co. 의 DC Power supply 를 使用하여 30 KV/mm 의 電場을 加하여 1時間동안 分極시킨 後 30 分 동안에 fan 을 利用하여 冷却시키며 電場은 계속 加하였다. 高電壓의 出力은 Tektronix Inc. 의 P6015, 1000 x, High Voltage Probe 를 使用하여 測定하였다. 試片의 諸 物性測定은 分極後 24時間이 지난 다음에 行하였다.

2-2. 物性測定

2-2-1. 燒結性 測定 및 微細構造 관찰

線收縮率은 成形한 試片과 燒結한 試片의 直徑의 差로서 求하였으며, 吸收率을 求하여 各 組成別로 溫度의 變化에 따른 燒結性을 調査하였다. 理論密度는 各 試片의 X-線回折分析으로 부터 格子常數를 求하여 다음 式으로 計算하였다.

$$d_{cal} = M/a^2 \cdot c \cdot N$$

여기서 a 와 c 는 正方形의 格子常數이고, N 은 Avogadro 數이며, M 은 化學式 $(Pb_{1-x}□_x)(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-y}W_3O_{3-x+y}$ 의 分子量이다.

한편, 微細構造는 煨燒한 試料의 경우는 微細한 粉末로 하여 JEOL 社, JSM-35/FCS 走査電子顯微鏡(SEM)으로 加速電壓은 25 KV, 倍率은 12,000 倍로 觀察하였으며, 燒結한 試片의 경우는 abrasive paper 로 잘 研

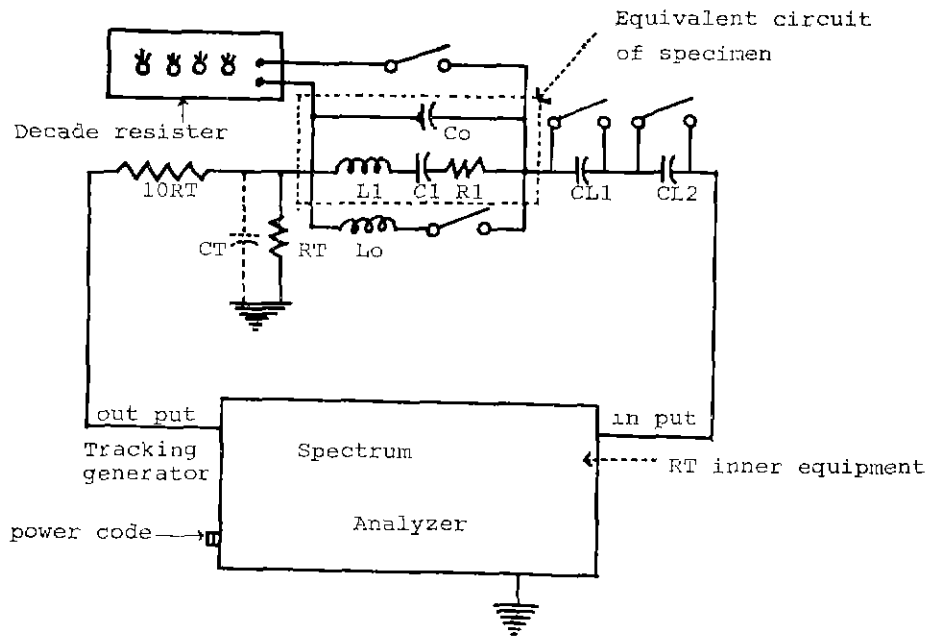


Fig. 2 Circuit for measuring frequency by resonance method.

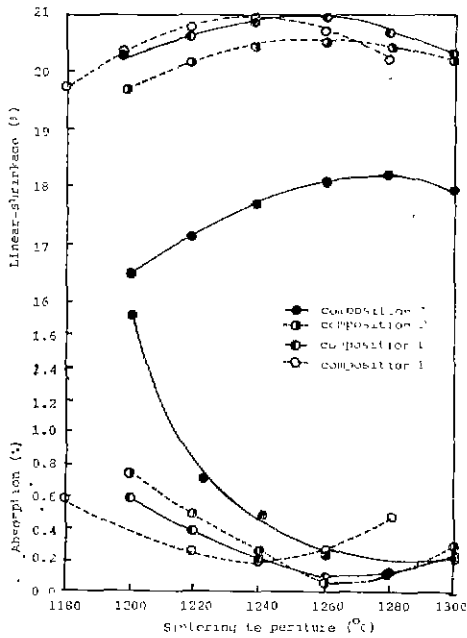


Fig. 3 Linear-shrinkage (%) and absorption (%) as a function of each temperature soaked for 1 hr.

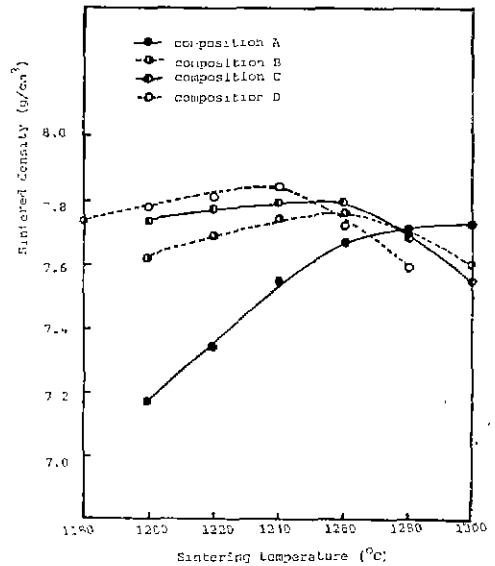


Fig. 4 Densities of composition A, B, C & D sintered at each temperature for 1 hr.

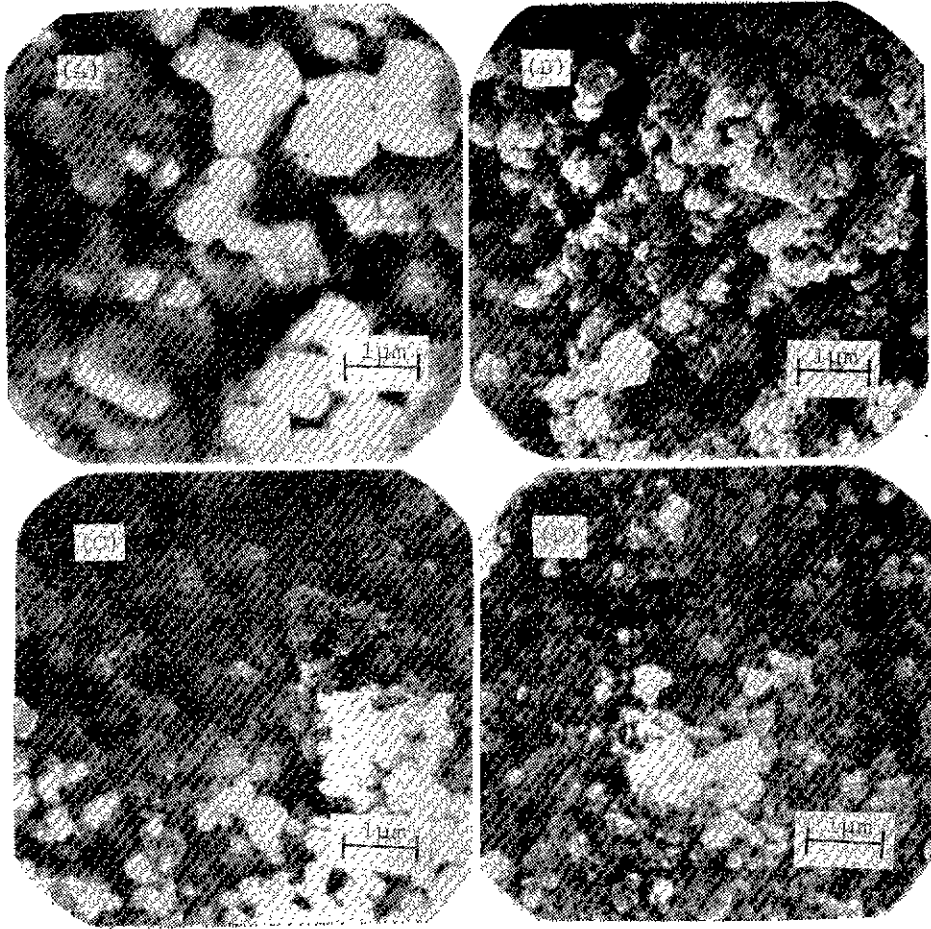


Fig. 5 EMS photographs of each composition calcined at 850°C for 1 hr.

(A)=composition A, (B)=composition B
(C)=composition C, (D)=composition D

磨한 後에 ultrasonic cleaner로 表面을 세척하여 Etchant로는 5% HCl 100 cc에 4~5 방울의 HF를 加하여 만든 다음에 grain size와 grain boundary에서의 2次相 生成等을 관찰하기 위하여 30秒以上으로 over etching한 後 3,000倍로 관찰하였다.

2-2-2. 誘電性質 測定

各 試片을 分極시키기 後과 後에 Meguro Denpa Sokki社의 MQ-160, Q-meter와 YHP社의 4332 A, LCR meter를 使用하여 1 KHz下에서 Q-값과 capacitance를 測定하여 相對誘電常數와 dissipation factor를 計算하였다. 또한 curie temperature는 室溫에서 450°C까지 서서히 加熱하여가면서 C값을 測定하여 相對誘電常數를 計算하고 Curie temperature를 求하였다.

2-2-3. 壓電性 測定

本 實驗에서는 IRE standard에 따라 resonance method로 variable frequency oscillator와 detector의 機能을 동시에 遂行할 수 있는 Hewlett Packard社의 3585A spectrum analyzer를 使用하여 測定하였으며 使用한 回路는 Fig. 2와 같다¹⁵⁾. 여기서 f_s , R_1 , C_1 과 L_1 을 測定하여 mechanical quality factor(Q_m)과 planar coupling coefficient(K_p)를 다음 式으로 計算하였다¹⁶⁾.

$$Q_m = \frac{2\pi f_s L_1}{R_1}$$

where, f_s =motional (series) resonance frequency

L_1 =motional inductance

R_1 =motional resistance

$$K_p \approx 1.125 \sqrt{\frac{f_p^2 - f_s^2}{f_p^2}}$$

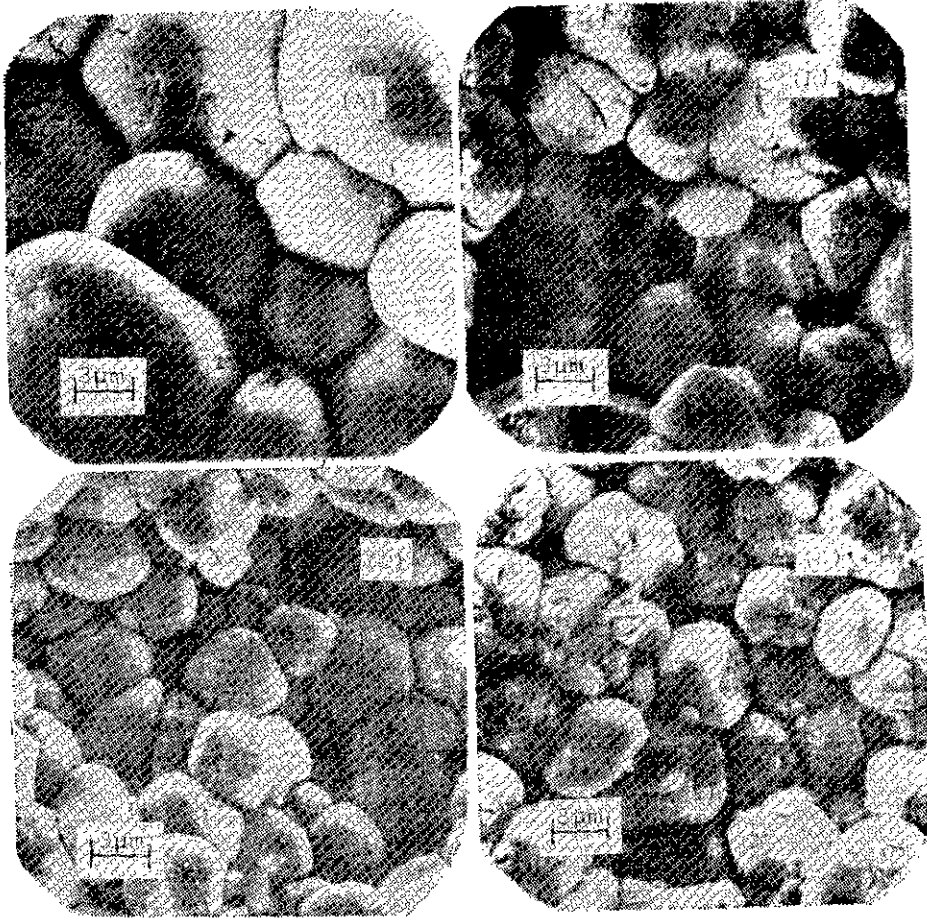


Fig. 6 SEM photographs of each composition sintered at 1,260°C for 1 hr. (over etched)
 (A)=composition A, (B)=composition B
 (C)=composition C, (D)=composition D

where, f_p (parallel resonance frequency)

$$= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{L_1 C_1} \left(1 + \frac{1}{r}\right)}$$

r (capacitance ratio) = c_0/c_1

3. 結果 및 考察

3-1. 燒結性 및 微細構造 觀察

各 組成에서의 燒結溫度에 따른 線收縮率과 吸收率의 變化를 Fig. 3에 나타내었다. 組成 A의 경우에 線收縮率は 約 11~18% 인 반면에, 組成 B, C, D에서는 18~21% 정도가 되었고, 吸收率は 組成 A의 경우는 1260°C부터 1300°C 사이에서 燒結이 잘 되었으나 組成 B, C, D로 갈수록 燒結溫度는 낮아져서, 1220°C부터 1280°C 사이에서 가장 잘 燒結되었다.

燒結密度는 組成 A의 경우에 1280°C와 1300°C에서 가장 높았으며, 組成 B, C, D의 경우에 各各 1260°C, 1260°C, 1240°C에서 가장 높은 값을 나타내고 있으며 그 이상이 온도에서는 減少하는 傾向을 보이고 있다. 또한 組成 A에서 組成 D로 갈수록 全般적으로 增加하고 있는데 置換量이 많아질수록 약간씩 낮은 溫度에서 높은 燒結密度를 갖는 것은 WO_3 가 固溶體를 이루어 酸化劑의 役割을 하고 있기 때문인 것으로 看做된다. 한편, 理論密度는 8.02에서 8.17 g/cm³ 사이로 Fig. 4와 같이 燒結密度는 理論密度의 96~98% 값을 갖는다.

그리고 燒結한 試片의 X-線回折分析 結果 tetragonal 構造를 확인할 수 있었으며, 이는 Zr:Ti=52:48일 때에 tetragonal 構造를 이룬다는 研究結果와 일치한다.

Table 2. Dielectric and piezoelectric properties of each composition depending on firing temperatures

Specimen No.	Sintering Temp. C	Sintered density (g/cm ³)	ϵ_r		$\tan \delta$		Kp	Qm	Curie Temp (°C)
			U*	P**	U*	P**			
A	1200	7.18	1019	851	1.35	1.23	0.31	143	380
	1200	7.35	1094	945	0.95	0.90	0.38	156	
	1240	7.56	1133	970	0.96	0.81	0.42	210	
	1260	7.68	1189	1010	0.80	0.79	0.45	226	
	1280	7.72	1166	1053	0.84	0.80	0.46	240	
	1300	7.73	1124	1002	0.92	0.88	0.43	241	
B	1200	7.61	1354	1191	2.78	2.70	0.41	45	365
	1220	7.90	1441	1345	2.32	2.29	0.46	101	
	1240	7.75	1480	1327	2.11	1.95	0.53	120	
	1260	7.77	1398	1280	2.02	1.81	0.58	116	
	1220	7.71	1317	1133	1.96	1.76	0.54	104	
	1300	7.61	1202	990	1.69	1.65	0.41	79	
C	1200	7.75	1550	1508	2.69	2.53	0.36	44	360
	1220	7.78	1489	1438	2.41	2.12	0.43	56	
	1240	7.80	1451	1325	2.54	2.20	0.54	83	
	1260	7.81	1427	1340	2.38	2.04	0.55	88	
	1280	6.69	1305	1179	2.17	1.92	0.45	101	
	1300	7.57	1247	1065	2.04	1.85	0.35	87	
D	1180	7.75	1457	1390	2.39	2.32	0.29	63	345
	1200	7.79	1321	1460	2.46	2.38	0.36	64	
	1220	7.82	1556	1513	3.46	3.20	0.40	72	
	1240	7.86	1655	1541	3.81	3.57	0.44	91	
	1260	7.31	1573	1349	3.35	3.17	0.41	84	
	1280	7.60	1341	1208	3.10	2.79	0.35	65	

*: unpoled,
 **: poled

다¹⁶⁾. 格子常數의 比 a/c는 WO₃의 함량에 따라 크게 변화하지 않았으며 a/c=1.025±0.005이었다.

Fig. 5는 850°C로 煨燒한 試料粉末의 SEM 사진인데 純粹한 PZT는 粒徑이 約 0.5~1 μm程度인데 비하여 組成 B, C, D는 約 0.2~0.3 μm이었다. 이는 WO₃가 添加됨에 따라 WO₃가 粒子의 成長을 抑制하는 役割을 했다고 생각되는데 Fig. 6을 보면 더욱 확실해진다. Fig. 6은 燒結한 試片으로 組成 A보다 組成 B, C, D가 粒子의 크기가 작고 緻密하나 精確한 固溶限界와 2次相등을 관찰하기는 곤란하였다.

3-2. 誘電性質

Table 2에 各組成의 溫度變化에 따른 分極 前과 後의 誘電常數 및 dissipation factor의 變化와 各 組成別로 性質이 가장 우수한 試片의 curie temperature를 나

타냈는데 各 組成에서는 燒結이 가장 잘 된 試片이 높은 誘電常數를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 純粹한 PZT보다 組成 B, C, D로 갈수록 誘電常數는 증가하고 있으며 Curie temperature는 감소하고 있는데 이는 粒子의 크기 및 燒結密度와 관계가 있는 것으로 생각된다. 粒子의 크기와 誘電常數와의 函數關係에 대해서는 여러 사람들이 研究하였는데^{17,18)} Buessem 등¹⁹⁾은 粒子의 크기가 1μm以下로 작고 緻密한 BaTiO₃에서는 90°twin의 發生이 대단히 減少되어 Curie temperature 이하에서 粒子의 크기가 큰 것보다 internal stress가 증가하게 되며 이 internal stress의 증가로 因하여 粒子가 큰 것보다 작은 것이 높은 誘電常數를 갖는다고 하였다. Fig. 6의 SEM 사진을 보면 組成 A에서 組成 D로 갈수록 粒子의 크기는 점점 작아지고 있으며 誘電

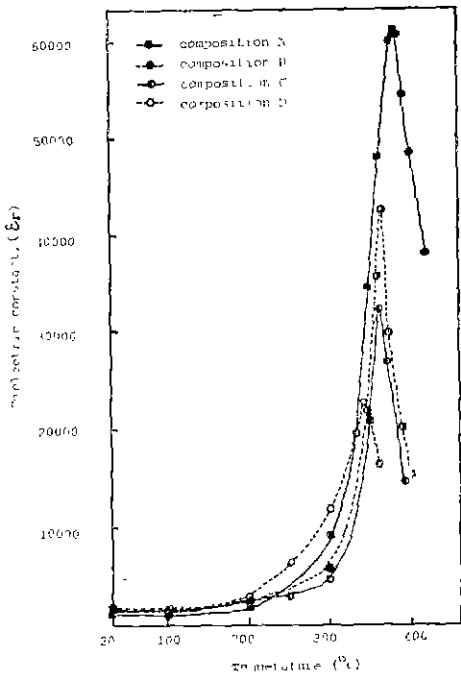


Fig. 7 Temperature dependence of dielectric constant.

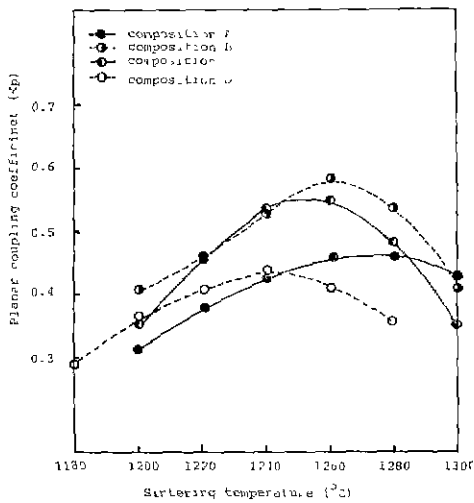


Fig. 8 Variation of planar coupling coefficient by each temperature.

常數는 增加하고 있으므로 위의 說明과 일치한다. Fig. 7은 分極前 試片의 溫度變化에 따른 誘電常數의 變化를 나타내고 있다. 純粹한 PZT의 Curie temperature

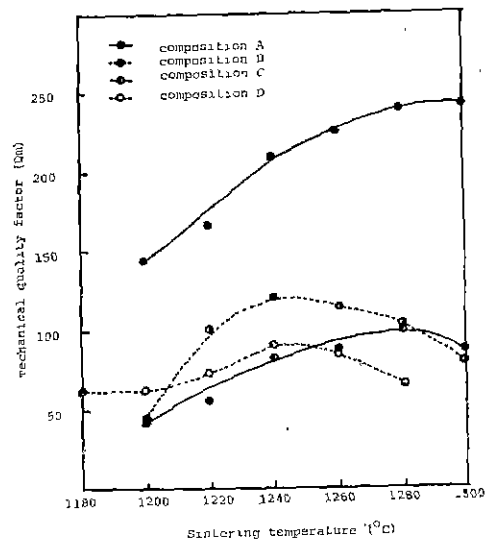


Fig. 9 Variation of mechanical quality factor by each temperature.

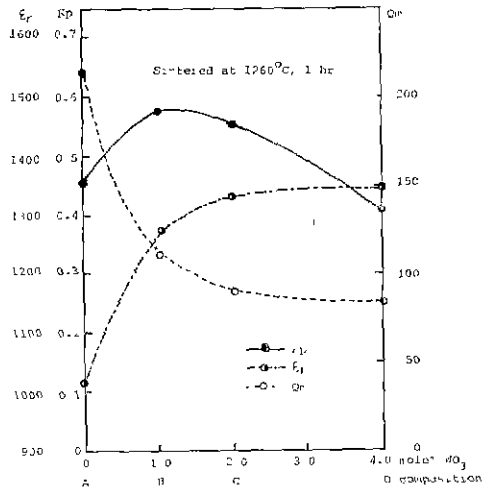


Fig. 10 Variation of dielectric constant (poled), planar coupling coefficient and mechanical quality factor on the substituted amount of WO for B-site of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$

는 380°C 이었고 組成 B, C, D에서는 365°C, 360°C, 345°C 정도로 점점 減少하였고 曲線도 完滿해지는 傾向이 있다.

3-3. 壓電性質

Table 2에 試片을 分極시킨 후 24時間이 지난 다음에 測定한 planar coupling coefficient t(kp)와 Mechanical quality factor(Qm)의 變化를 나타냈다.

Fig. 8에서 kp 값을 各 組成別로 가장 높은 값을 比較하여 보면 純粹한 PZT의 경우에는 1220°C에서 0.46을 나타냈으며 組成 B에서는 1220°C에서 0.58로 最大값을 갖다가 組成 C에서는 1260°C에서 0.55로 약간 減少하였으며 組成 D에서는 1240°C에서 0.44로 현저히 減少하였다. Fig. 9에서 Qm은 純粹한 PZT에 比較하여 組成 B, C, D의 경우에는 대단히 작은 값을 갖는데 그 이유는 分極處理가 용이하게 되어 kp 값을 增加시키나 Qm은 低下시키는 소위 soft material로서 作用한 것으로 생각된다⁴⁾.

R. Gerson⁷⁾과 S. Takahashi 등²⁰⁾의 說明에 依하면 La₂O₃, Nb₂O₅, Ta₂O₅, WO₃와 ThO₂ 등의 不純物은 Qm을 低下시키는데 그 原因은 이러한 不純物들은 Pb-site에 vacancy를 形成하여 domain motion이 잘 일어나게 하여 internal friction을 증가시킨다고 하였다. 따라서 Qm은 internal friction의 逆數로 定義되므로 減少한다. Fig. 10은 네 組成 모두 비교적 燒結性이 양호한 1260°C에서 燒結시킨 試片의 WO₃의 置換量에 따른 ε_r(poled), Kp와 Qm의 變化를 比較하였다. 誘電常數는 組成 A의 경우 1010을 나타냈다가 組成 B에서 급격한 增加를 하여 1280을 나타냈으며, Kp값은 完만한 포물선을 그리며 組成 B에서 0.58로 最大값을 가지며 置換量이 많은 組成 D에서는 오히려 純粹한 PZT보다 낮은 값을 나타냈다. 또한 Qm은 組成 A에서 200을 넘었다가 組成 B, C, D에서는 100 정도 낮은 값을 나타냈다.

4. 結 論

1. "Wet-Dry combination technique"의 依하여 製造된 純粹한 PZT에서 B-site에 W⁶⁺ ion이 置換됨으로써 置換量을 增加시킬수록 燒結溫度는 低下하였다.
2. 純粹한 PZT의 경우에 燒結密度가 7.73 g/cm³인 반면, 置換量이 增加함에 따라 7.77, 7.81, 7.86 g/cm³로 燒結密度가 增加하였으며 grain size는 작아졌다.
3. WO₃의 量이 增加함에 따라 誘電常數와 dissipation factor가 增加하였으며, Curie temperature는 減少하였다.
4. 置換量이 增加함에 따라 Kp값은 점차 增加하다가 다시 減少하는 傾向을 보이고 있으며, Qm은 현저히 작은 값을 나타냈다.
5. 위 結果로부터 알 수 있듯이 PZT의 B-site에

WO₃를 1~2 mole % 정도 置換시켰을 때, 純粹한 PZT에 比較하여 높은 誘電常數와 Kp값을 갖는 壓電體를 얻을 수 있었다.

"감사의 글"

本 研究 (I), (II)는 1981년도 1기분 및 1982년도 2기분을 나타내는 것으로 한국과학재단의 연구비 지원으로 수행되었으며, 한국과학재단에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

- 1) E. Sawaguchi, "Ferroelectric versus anti-ferroelectric in the solid solution of PbTiO₃ and PbZrO₃," *J. Phys. Soc. Japan*, **8**(5) 615-629 (1953)
- 2) B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*; pp. 135-183, Academic Press Inc., New York (1971).
- 3) B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzuello, "Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics," *J. Appl. Phys.* **25**(6) 809-810 (1954).
- 4) 岡崎清, *セラミック誘電體工學*: PP330-337, 491~497, 日本, 學獻社 (1978)
- 5) 田中哲郎, 岡崎清, *一ノ瀬昇, 壓電セラミック材料*: pp. 37: 88, 日本, 學獻社 (1973)
- 6) F. Kulcsar, "Electromechanical properties of lead titanate zirconate ceramics with lead partially replaced by calcium or strontium," *J. Am. Ceram. Soc.* **42**(1) 49-51 (1959).
- 7) R. Gerson, "Variation in ferroelectric characteristic of lead zirconate titanate ceramics due to minor chemical modifications," *J. Appl. Phys.*, **31**(1) 188-194 (1960).
- 8) T. B. Weston, A. H. Webster and V. M. McNamara, "Lead zirconate-lead titanate piezoelectric ceramics with iron-oxide additions," *J. Am. Ceram. Soc.* **52**(5)
- 9) T. Akashi, M. Takahashi, N. Tsubouchi, T. Ohno and F. Yamauchi, *US Patent* 3461071 (1969)
- 10) R. Lane, K. R. Brown, D. P. Elias and H. J. Marshallsay, "The effect of low-level substitution into the lead zirconate titanate system" *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **74**(7) 245-250 (1974).
- 11) S. Takahashi, "Internal bias field effects in lead zirconate-lead titanate ceramics doped with multip-

- le impurities," *Japan J. Appl. Phys.* **20**(1) 95-101 (1981)
- 12) T. R. Gururaja, L. E. Cross and R. E. Newnham, "Continuous poling technique for PZT fibers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1) C-8-9 (1981).
- 13) K. Kakegawa, S. Shirasaki, J. Mohri, K. Takahashi and H. Yamamura, "Preparation and dielectric properties of $(\text{Pb}_{1-x}\text{K}_y\text{□}_{x-y})(\text{Zr}_{0.3}\text{Tii}_{0.7})\text{O}_{3-x+y/2}$," *J. Chem. Soc. Japan*, (3) 297-301 (1977).
- 14) 林應極, 窯業學基礎實驗 : PP 41~58. 韓國窯業學會, (1979)
- 15) E. A. Gerber and L. F. Koerner, "Methods of measurement of the parameters of piezoelectric vibrators," *Proceedings of the IRE*, **46**(10) 1731-1737 (1958).
- 16) S. Fushimi and T. Ikeda, "Phase equilibrium in the system $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$," *ibid*, **50**(3) 129-132 (1967)
- 17) G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, "Dielectric polarization of a number of complex compounds," *Soviet phys.-solid State*, **1**(10) 1429-1437 (1960)
- 18) K. Okazaki and K. Nagata, "Effects of grain size and porosity of electrical and optical properties of PLZT cermics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(2) 82-86 (1973)
- 19) W. R. Buessem, L. E. Cross and A. K. Goswami, "Phenomenological theory of high permittivity in fine grained barium titanate," *ibid*, **49**(1) 33-36 (1966).
- 20) S. Takahashi and M. Takahashi, "Effects of impurities on the mechanical quality factor of lead zirconate titanate ceramics" *Japan J. Appl. Phys.* **11** (1) 31-35 (1972)