

입자배향 (Pb, Ba, La) Nb_2O_6 압전세라믹스의 제작 및 그 전기적·광학적 특성

남효덕 · 조상희* · 氷田邦裕**

영남대학교 공과대학 전자공학과

* 경북대학교 공과대학 재료공학과

**日本防衛大學校 電氣工學教室

(1988년 2월 8일 접수)

Electrical and Optical Properties of Grain-Oriented (Pb, Ba, La) Nb_2O_6 Piezoelectric Ceramics

Hyo-Duk Nam, Sang-Hee Cho* and Kunihiro Nagata **

Dept. of Electronic Eng., Yeungnam University

* Dept. of Materials Sci. and Eng., Kyungpook University

**Dept. of Electrical Eng., The National Defense Academy, Japan

(Received February 8, 1988)

요약

KCl을 사용한 용융염합성법에 의해 침상형 ($Pb_{1-x}Ba_x$)_{1-y} $La_{2y/3}$ Nb_2O_6 (PBLN) 분말을 합성하고 핵심 분말의 형상에 미치는 Ba 및 La 치환의 영향을 조사하였다. 또 이 침상형 분말을 사용하여 doctor-blade 법 및 hot-press 법에 의해 입자배향 세라믹스를 제작하고 유전적, 압전적, 광학적 성질을 조사하였다. 얻어진 PBLN 분말의 형상 및 입자배향 PBLN 세라믹스의 전기적특성은 분말합성시의 열처리조건과 Ba 및 La 치환량에 따라 현저히 달랐다. 특히 PBLN 세라믹스의 유전율 및 전기기계결합계수는 입자배향 세라믹스 제작시의 가압방향에 따라 뚜렷한 이방성을 나타내었다.

ABSTRACT

Ba or La-substituted lead niobate ($Pb_{1-x}Ba_x$)_{1-y} $La_{2y/3}$ Nb_2O_6 (PBLN), powders having needle shape are prepared by flux method using KCl and the effect of Ba or La substitution on morphology of obtained powders is examined. From these needle shape powders, grain-oriented ceramics are made by doctor-blade method and two-stage hot-pressing technique. The dielectric, piezoelectric and optical properties of the ceramics are also investigated. Heating condition and the amount of substituted Ba or La have remarkable effects on morphology of the powder and electrical properties of the ceramics. The obtained grain-oriented ceramics have large anisotropy in both permittivity and coupling factor depending on the pressing direction.

1. 서 론

Tungsten bronze형(TB형) 결성에 속하는 PbNb₂O₆는 Curie 점이 높으며 압진 재정수가 온도에 대해 안정할 뿐만 아니라 고온에서도 암전특성이 좋고 기계적 품질계수(Q_{ab})가 작은 등 새로운 암전재료로서 최근 주목을 받고 있다.¹⁾ 그러나 이 재료는 결정구조에 기인하는 큰 이방성(異方性)을 갖고 있기 때문에 결정축을 한 방향으로 배향시키지 않으면 양호한 암전특성을 기대할 수 없다. 따라서 PbNb₂O₆ 계의 암전성을 개선하기 위하여서는 어떤 방법으로 입자를 한 방향으로 배향시키거나, BaNb₂O₆나 PbTa₂O₆등의 고용체 혹은 이들 고용체에 Na, K, La 등을 첨가함으로써 결정의 이방성을 작게 한다. Yokosuka 등^{2~4)}은 PbNb₂O₆의 Pb 위치에 Ba 및 La를 치환시키고 hot-press 법으로 입자를 배향시킨 (Pb, Ba, La)Nb₂O₆ 세라믹스는 양호한 암전성을 가질뿐 아니라 PLZT에 손색이 없는 투광성을 갖는다고 발표하였다. 한편 flux 법으로 강유선체의 미분말을 합성하는 연구가 활발해짐에 따라 Kimura 등^{5~6)}은 PbNb₂O₆ 계의 침상분말을 합성하는데 성공하였고, 이와같은 침상분말을 사용하면 보다 효과적인 입자배향 세라믹스를 얻을 수 있다는 보고도 있다.^{7~10)}

필자들도 PbNb₂O₆의 Pb 위치에 Ba 및 La를 치환시킨 (Pb, Ba, La)Nb₂O₆(PBLN) 계를 택하여 KCl를 사용한 flux 법에 의해 침상형(針狀形) 분말을 합성하여, 입자의 이방성 등 분말특성에 미치는 열처리조건과 모조성의 영향을 조사 발표한 바 있다.⁹⁾ 본 연구에서는 이 PBLN 침상분말을 사용하여 doctor-blade(DB법)과 2단계 hot-press법(HP법)으로 일축성 입자배향 세라믹스를 제작하고, 얻어진 세라믹스의 미세구조 및 전기적·광학적 특성을 조사하고자 한다.

2. 시료 및 측정

2. 1. Flux 법에 의한 침상형 분말의 합성⁹⁾

순도 99.5% 이상의 PbO, BaCO₃, La₂O₃ 및 Nb₂O₅를 소원료로하여 모조성이 (Pb_{1-x}Ba_x)_{1-x}La_{1+y/3}Nb₂O₆되게 조합하여 ($X=100x$, $Y=100y$ 로 하여 PBLN X/Y라 약칭함) 불릴로 6시간 혼합한 후 800~900°C에서 2시간 하소시켰다. 합성된 PBLN 분말과 flux KCl이 등중량되게 평방하여 사동유발로 30분간 혼합시킨 뒤 900~1050°C에서 2~5시간 열처리 시킴으로써 침상분말을 얻었다. 사용된

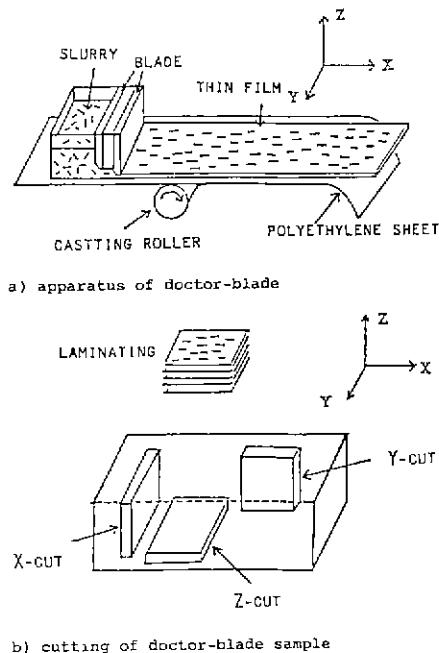


Fig. 1. Fabrication and cutting of grain-oriented ceramics by doctor-blade method.

flux는 AgNO₃ 용액으로 반응시켜 Cl⁻이온이 검출되지 않을 때까지 초음파발생기를 사용하여 머운 종류수로 씻어내는 한편, 침상형 분말에 분산제를 넣어 충분히 분산시켜 미세한 분말을 제거시킨 뒤 건조시켰다.

2. 2. Doctor-blade에 의한 입자배향 세라믹스의 제작

침장분말시킨 침상형 PBLN 분말에 PVA와 종류수를 적당량 가해 slurry를 만들고 slurry 중의 기포를 없애기 위하여 공기중에 1시간 정도 방치시켰다. 우선 그림 1-a)와 같은 doctor-blade 장치를 사용하여 0.2~0.5 mm 정도의 박막을 만들어 공기중에 건조시켰는데, 건조후의 막의 두께는 약 100 μm 정도였다. 만들어진 막을 15 mm × 25 mm 정도로 절단시킨 것을 금형에 수액매 적중(積重)시키고 binder의 압착을 좋게 하기 위하여 70°C로 가열하면서 800 kg/cm²로 기압하여 두께 10 mm 정도의 성형체를 만들었다. 소결은 대기중 1200°C에서 3시간 행하였으며 소결된 시편은 그림 1-b)와 같이 두께 약 1 mm 정도로 절단하였는데, 절단면이 X, Y, Z축에 수직한 시편을 각각 X, Y, Z-cut로 나타내었다.

2. 3. Hot-press 법에 의한 입자배향 세라믹스의 제작

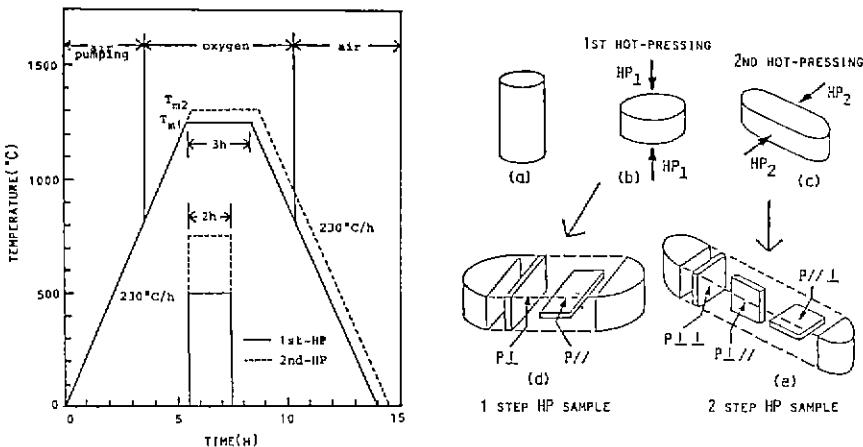


Fig. 2. Hot-pressing method and slicing of ceramic sample for electrical measurements.
a) hot-pressing program b) slicing of sample

침상분말에 PVA 용액을 가해 조립시킨 후 약 100 kg/cm²의 압력을 가해 15 mm, 높이 20~25 mm의 원통형 시료를 예비성형 시켰다. 이 예비성형체를 Al₂O₃ 자기형(磁器型)에 넣어 ZrO₂ 분말로 충전(充填) 시키고 100 kg/cm² 압력하 1200~1250 °C에서 1 단계 hot-press (1-HP)를 3시간 동안 행했다. 또 1-HP 시킨 시료를 1250~1300 °C- 150 kg/cm² 조건 하에서 1 단계의 가압방향과 평행 혹은 직자방향으로 2 단계 hot-press (2-HP)를 3시간 행했다.

hot-press 한 시료는 그림 2-b)와 같이 1-HP 및 2-HP의 가압방향과 평행 혹은 수직방향으로 1~2 mm 두께로 절단 시켰는데, 그림에서 시료를 표시하는 기호의 첨자 “//”과 “⊥”는 각각 가압방향과 본극시의 전계방향이 평행 및 수직임을 표시한 것이다며, 2-HP 시료에서 두 첨자는 1-HP 및 2-HP의 가압방향을 차례로 나타낸 것이다.

2. 4. 측정

얻어진 입자배향 세라믹스의 SEM 관찰을 위해 경면연마(鏡面研磨) 시킨 시료를 본소성보다 50 °C 정도 낮은 온도에서 열에칭 시켰다. 또 전기적 저특성을 측정하기 위한 시편은 은-paste 을 소부(燒付)시키거나 금-sputtering 를 시켰으나, 분극은 80~100 °C 실리콘 오일 중에서 30 KV/cm의 전계하에서 시행하였다. 광투과율은 hot-press 한 시료양면을 두께 0.2 mm되게 광학연마하여 분광광도계(일본 島律製作所, QV-50 형)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 침상분말의 특성

그림 3의 a)와 b)는 각각 1050 °C에서 5시간 열처리 시켰을 때 Ba 혹은 La의 치환량에 따른 합성분말의 형상변화를 나타낸 것이다. 그림에서 Ba 혹은 La의 치환량이 증가할수록 침상질이가 짙어지는 동시에 크기도 작아졌는데, PBLN 40/0 및 PBLN 0/3은 침상비가 2 이하로 그 형상이 방성이 아주 작음을 볼 수 있다. 한편 앞보고서⁹⁾에 의하면 flux KC1 중의 K 이온이 Pb 위치에 치환됨에 따라 합성분말의 조성이 변하였는데, La의 치환량이 증가할수록 K의 치환량이 증가하는 반면 Ba의 치환량에 따른 K 치환량의 변화는 거의 없었다. 또 열처리온도가 달라짐에 따라서도 합성분말의 형상이 크게 변하였는데⁹⁾, 열처리 온도 T_f가 높을수록 침상입자의 질이는 길어지지만 입자의 직경 또한 커지게 되어 입자의 이방성(침상비; 입자의 직경에 대한 입자의 길이)은 T_f = 1050 °C 일때 최고였다. 따라서 본 실험에는 주로 1050 °C에서 열처리한 분말을 사용하였다.

3. 2. Doctor-blade 법에 의한 입자배향 세라믹스

(1) 미세구조

그림 4는 doctor-blade 법에 의해 제작된 입자배향 PBLN 30/4 세라믹스의 SEM 사진이다. X-cut 시편은 결정의 c축이 보이는 원형의 입자가 많은 반면, Y-cut 시편은 침상입자가 층상(層狀)으로 보여 입자

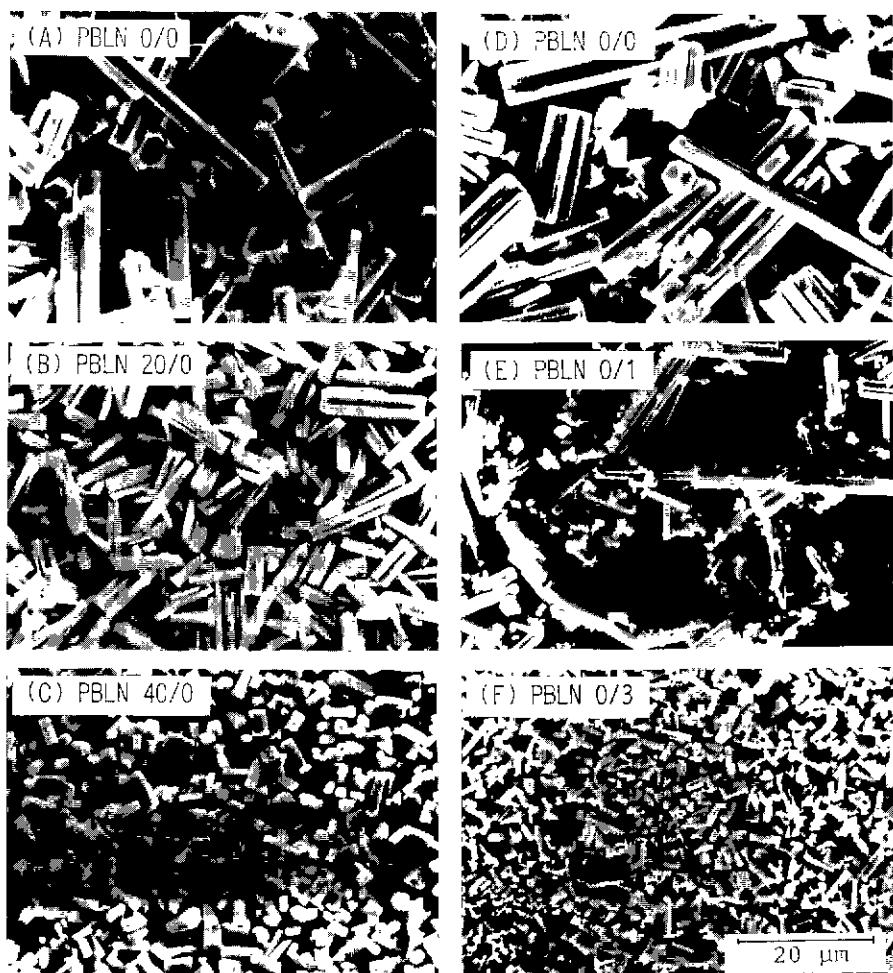


Fig. 3. SEM of La and Ba modified PbNb₂O₆ powders prepared by flux method at 1050°C for 5h.
 a) Ba modified (PBLN X/0) b) La modified (PBLN 0/Y)

가 doctor-blade에 의해 한 쪽 방향으로 많이 배향되었음을 알 수 있다. 또 Z-cut 시편은 Y-cut 보다 배향효과가 한층 더 잘 나타났는데 이는 doctor-blade에 의해 박막 제작시의 배향효과가 소결후에도 남아있을 뿐만 아니라 박막을 성층시키고 성형하는 과정에서 Z축 방향으로 가압한 영향도 함께 받았기 때문이라 사료된다.

(2) 전기적 특성

그림 5는 doctor-blade법에 의해 제작된 PBLN 30/4 시료에 대한 미유전율의 온도특성을 나타낸 것이다. 미유전율이 실온에서는 Z-cut 가 X-cut 의 약 1.9 배, Curie 온도에서는 X-cut 가 Z-cut 의 약 1.7 배였다. PBLN 30/4는 그 결정이 경방정이기 때-

문에 불규칙이 축이 c 축이고 이는 바로 침상임자의 길이방향이다. 따라서 침상임자가 X 방향으로 배향시킨 결과 Curie 점에서의 미유전율은 X-cut 가 제일 크다고 설명된다. 한편 Y-cut 시편의 미유전율은 X-와 Z-cut 의 중간값을 가지는데, 그 값이 암자폐향시키지 않은 보통소성법에 의해 제작한 시료와 유사한 값을 갖는다는 사실은 흥미롭다.

표 1는 doctor-blade 법에 의해 제작된 PBLN 30/4 시료의 암전제정수를 나타낸 것이다. 전기·기계결합계수 k_p 는 X-cut 가 0.24로서 Z-cut 값 0.14의 약 1.7 배였다. 그러나 기계적용질제수 Q_m 는 거의 비슷함을 알 수 있다.

3. 3. Hot-preess 법에 의해 제작된 임자폐향 세라믹스

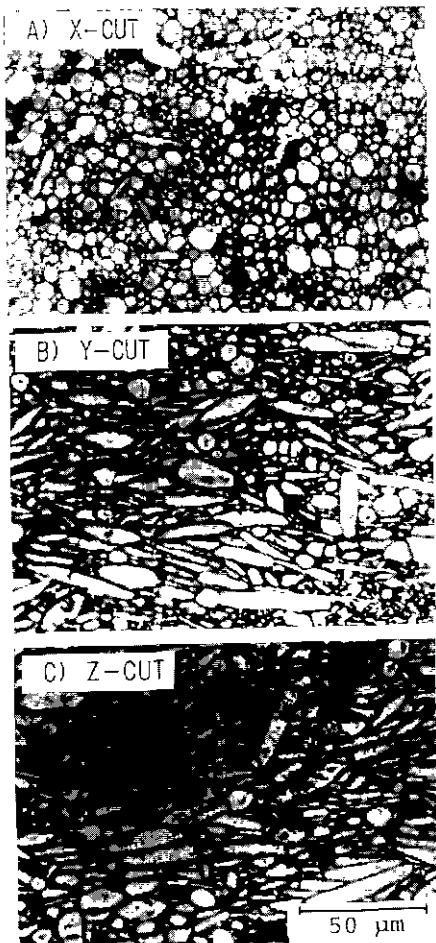


Fig. 4. SEM of grain-oriented PBLN 30/4 ceramics obtained by doctor-blade method.

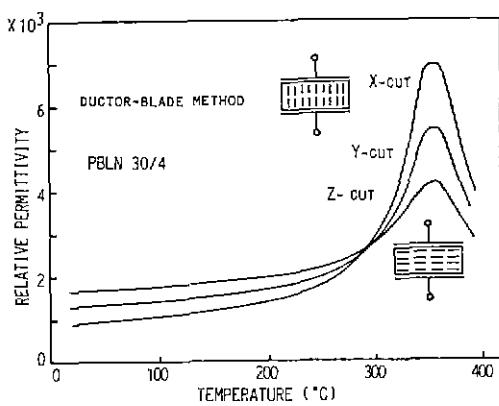


Fig. 5. Temperature dependence of the relative permittivity for doctor-blade sample.

(1) 미세구조

그림 6은 2-HP 법에 의해 제작된 입자배향 PBLN 세라믹스의 SEM 사진이다. 사진에서 $P_{\perp H}$ 및 $P_{H\perp}$ 는 얇은 짐상형 결정립이 한 방향으로 배향되어 있으나 $P_{\perp\perp}$ 는 평행의 결정립이 많이 보인다. 이는 1-

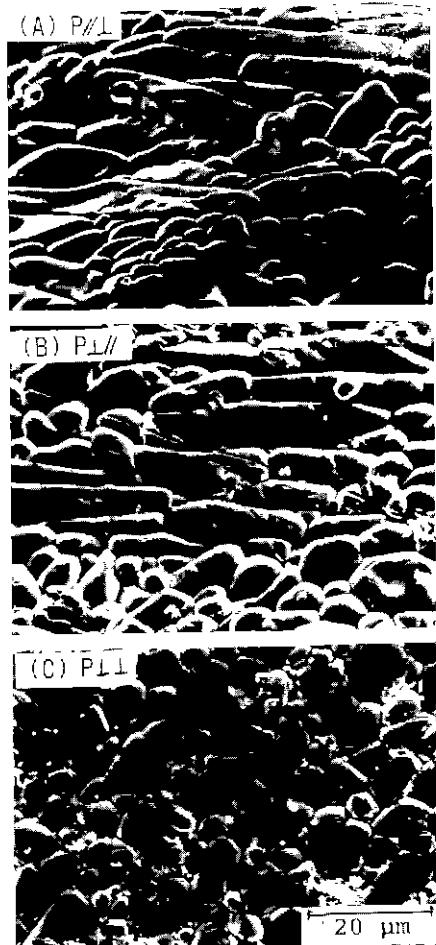


Fig. 6. SEM of grain-oriented PBLN 0/0 ceramics obtained by 2-stage hot-pressing.

Table 1. Electrical Properties of the PBLN 30/4 Ceramics Prepared by Doctor-blade Method

Sample	X-cut	Y-cut	Z-cut
ϵ_s	1010	1461	1783
ϵ_m	6950	5500	4150
$\tan \delta$	0.032	0.028	0.028
k_p	0.24	0.19	0.14
Q_m	96	108	97

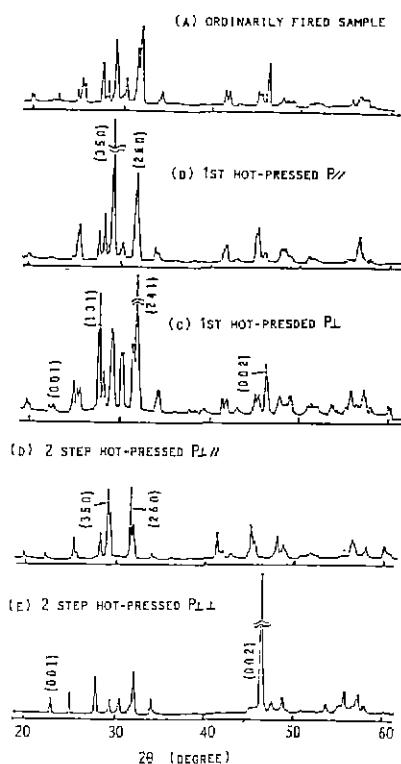


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of PBLN 0/0 ceramics obtained by 1 and 2-stage hot-pressing.

HP 혹은 2-HP 시킬 때 침상입자가 가압방향과 수직으로 배향됨에 따라 $P_{\perp\perp}$ 는 결정의 성장성이 축인 c 축이 보이는 반면, $P_{\perp H}$ 과 $P_{H\perp}$ 는 침상입자가 결정

의 a축 혹은 b축으로 나란히 배열됨에 따라 침상의 입자가 층상(層狀)으로 보이기 때문이다. $P_{\perp H}$ 과 $P_{H\perp}$ 는 SEM 사진에 나타난 미세구조가 서로 비슷할 뿐만 아니라 전기적 재특성에도 큰 차이가 없었기 때문에 본고에서는 전기적 재특성을 $P_{\perp H}$ 의 값으로 대표하기로 한다.

그림 7은 1-HP 및 2-HP 시킨 입자배향 PBLN 0/0 세라믹스의 X선회절도이다. 1-HP 시킨 시료중 P_H 는 (350)면과 (260)면의 회절강도가, P_{\perp} 는 (131)면과 (241)면의 회절강도가 강하게 나타났다. 한편 2-HP 시킨 시료중 $P_{\perp H}$ 는 (350)면 및 (260)면의 회절강도가 강한 반면, $P_{\perp\perp}$ 에는 (001)면 및 (002)면의 회절강도가 강하게 나타났다. 이것으로 보아도 c 축이 HP 시의 가압방향에 대해서 수직으로 배향되었음을 알 수 있다.

(2) 전기적·암전적 특성

그림 8은 Ba 및 La의 치환량을 달리하였을 때 2-HP 시킨 PBLN X/Y 시료들의 비유전율의 온도특성을 나타낸 것이다. 우선 그림 8-a)의 PBLN 0/Y에서 볼 때 La의 치환량이 증가할수록 Curie 점이 낮아질 뿐만 아니라 Curie 점에서의 유전율의 최대치가 작아지며 가압방향에 따른 유전율의 이방성($\epsilon_{\perp\perp}/\epsilon_{\perp\perp}$)도 줄어듬을 볼 수 있다. 이는 3.1절에서도 밝힌 바와 같이 La의 치환량이 증가할수록 합성분말의 침상비가 작아져 hot-press에 의한 입자배향 효과가 줄어들었기 때문이라 사료된다.

한편 그림 8의 a)와 b)를 비교해 볼 때 Ba의 치환량에 따라서도 가압방향에 따른 비유전율의 이방성이 현저히 다름을 알 수 있다. 예로 들면 PBLN 0/0의 경우 $P_{\perp H}$ 의 비유전율이 $P_{\perp\perp}$ 보다 약 3.4배 크

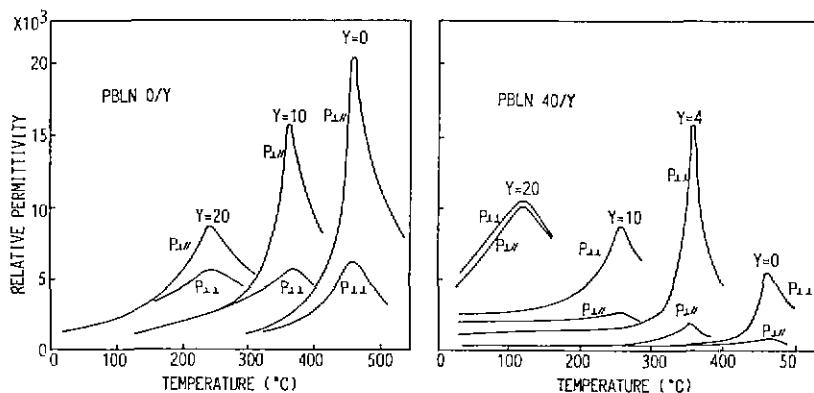


Fig. 8. Temperature dependence of the relative permittivity for 2-stage hot-pressed PBLN ceramics.
a) PBLN 0/Y ceramics b) PBLN 40/Y ceramics

지만 PBLN 40/4의 경우 $P_{\perp\perp}$ 가 $P_{\perp\parallel}$ 보다 오히려 커 그 이방성도 약 7.9 배이다. 이는 PBLN 0/0의 결정구조가 사방정(斜方晶)으로 그 분극용이축(b 축)이 가압방향과 평행으로 가지런한 반면에, PBLN 40/4의 결정구조는 정방정(正方晶)으로 분극용이축(c 축)이 가압방향과 수직으로 나란하기 때문이라고 설명할 수 있다. Ba의 치환량에 따라 결정구조가 사방정에서 정방정으로 바뀌는 PBLN 0/0의 상면태법(MPB)은 고상반응법으로 분말을 합성한 경우 $X=38$ 부근으로 알려져 있으나²⁾, KCl를 사용한 flux 법의 경우는 $X=20$ 부근임을 필자들이 조사보고한 바 있다.³⁾

표 2는 1-HP 및 2-HP 시킨 대표적인 PBLN 세라믹스의 전기적 재특성을 나타낸 것이다. Curie 온도

T_c 는 원료조성에 따라 다를뿐 가압단계나 가압방향에 큰 영향이 없었다. 이와 반면에 전기적 재특성은 가압단계 및 가압방향에 따라 크게 달랐는데, 특히 가압방향에 따른 그 이방성은 1-HP 시킨 시료보다 2-HP 시킨 시료에서 더욱 현저함을 볼 수 있다.

그림 9는 2 단계 hot-press 한 PBLN 30/Y의 La 치환량에 따른 전기·기계 결합계수 k_p , k_t 및 기계적 품질계수 Q_m 값을 나타낸 것이다. k_p 의 경우, $Y=4$ 이하일 때 $P_{\perp\perp}$ 시료는 0.3 이상인 반면 $P_{\perp\parallel}$ 시료는 그 값이 극히 작아서 가압방향에 따른 k_p 의 이방성은 대단히 커졌다. 그러나 La의 치환량이 증가함에 따라 $P_{\perp\perp}$ 시료의 k_p 의 값이 작아지는 반면 $P_{\perp\parallel}$ 시료의 k_p 값이 커지게 되어 가압방향에 따른 이방성은 현저히 줄어들었다. k_t 의 경우, $P_{\perp\parallel}$ 시료는 그 값이 측정되지 않았으며 $P_{\perp\perp}$ 시료는 k_p 의 경우와 같이 La 치환량이 증가함에 따라 그 값이 작아졌다. Q_m 의 경우, $P_{\perp\perp}$ 시료는 $Y=4$ 일 때, $P_{\perp\parallel}$ 시료는 $Y=10$ 일

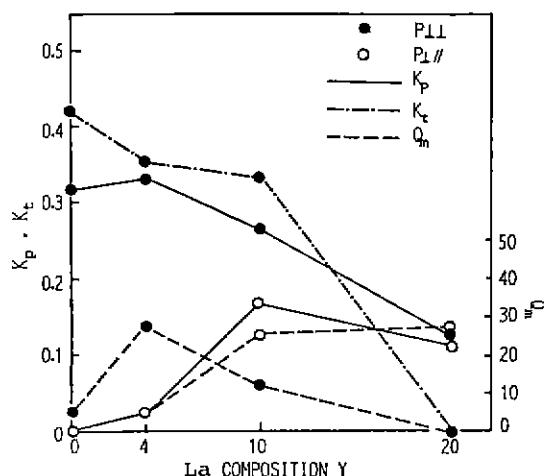


Fig. 9. k_p , k_t and Q_m as a function of X for 2-stage hot-pressed PBLN 30/Y ceramics.

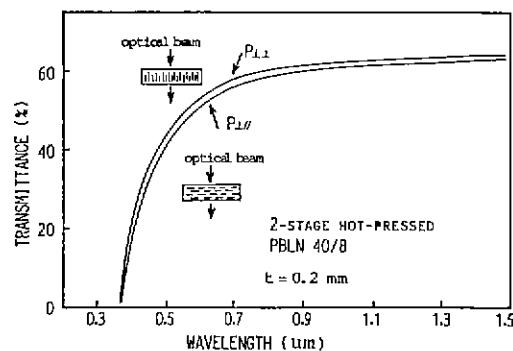


Fig. 10. Optical transmittance as a function of wavelength for 2-stage hot-pressed PBLN 40/8 ceramics.

Table 2. Electrical Properties of the 1 and 2-stage Hot-pressed PBLN ceramics.

	PBLN 0/0				PBLN 60/4			
	1 - HP		2 - HP		1 - HP		2 - HP	
	$P_{\perp\parallel}$	$P_{\perp\perp}$	$P_{\perp\perp}$	$P_{\perp\perp}$	$P_{\perp\perp}$	$P_{\perp\parallel}$	$P_{\perp\perp}$	$(^{\circ}\text{C})$
T_c	462		460		328		325	
ε_s	920	1050	670	890	1390	920	250	310
ε_m	13520	8530	20070	5920	3710	2850	9530	1270
K_t	0.32	0.17	0.36	0.09	0.12	0.10	0.34	0.05
K_p	0.21	0.13	0.14		0.07			
Q_m	40	55	35	100	85	95	30	570

poled ; 110 °C - 20 KV/cm - 20 min .

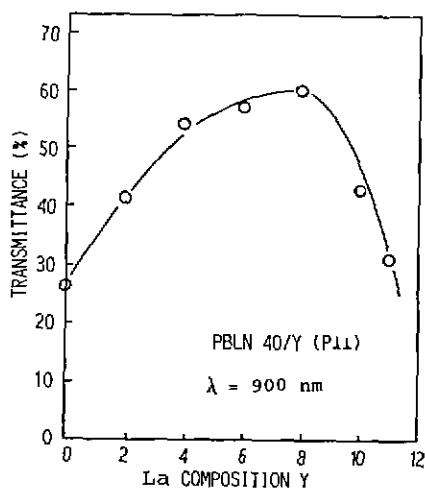


Fig. 11. Optical transmittances as a function of La composition Y for 2-stage hot-pressed PBLN 40/Y ceramics.

때 가장 컸으며 그 값은 30 전후였다. Y=0 일 때 Q_m 의 값이 극히 작은 것은 La 를 치환시키지 않으면 소결이 잘 되지 않아 그 밀도가 작기 때문이다. 사료된다.

(3) 광학적 성질

TB 형 결정은 주로 침상입자이기 때문에 세라믹스의 제작시 일축방향으로 입자배향시키지 않으면 양호한 투광성을 기대할 수 없으며, 투명화의 효과를 더욱 크게 하기 위해서는 PLZT 의 경우와 마찬가지로 결정의 광학적 이방성을 작게 할 필요가 있다. 그 방법의 하나로서 La 의 량을 적당량까지 증가시켜 Curie 온도를 져온 쪽으로 이동시킴으로써 실온에서 결정의 이방성을 작게 한다. 그림 10 은 hot-press 한 PBLN 40/8 세라믹스의 가시광선영역에서 광투과율의 파장특성을 나타낸 것이다. PBLN 40/8 은 결정의 이방성이 작기 때문에 가압방향에 따른 광투과율의 차 (즉 광투과율의 이방성) 은 약 2~5 % 로서 비교적 작았으며 0.7 μm 이상의 파장에서 광투과율이 약 60 % 로서 이는 PLZT 에 그다지 손색이 없는 값이다.

그림 11 은 Ba 의 치환량 X 를 40 으로 일정하게 하고 La 의 치환량 Y 를 변화시킨, 즉 PBLN 40/Y 에서 La 의 치환량에 따른 광투과율의 변화를 나타낸 것인데, 이 때 시료는 P11 를 태하였으며 측정한 광파장은 0.9 μm 였다. 그림에서 La 의 치환량이 8 mol % 까지는 La 의 량이 증가함에 따라 투과율이 커지지만 La 량이 그 이상이 되면 투과율이 저하됨을 볼 수 있다. 이와같이 La 의 치환량에 따라 투과율이 변

하는 이유를 다음과같이 설명하고자 한다. La 량이 증가함에 따라 Curie 온도가 낮아지며 실온에서 결정의 이방성이 작게 된다. 따라서 결정축의 방향에 따른 줄절률의 이방성이 작아져 이로 인해 산란이 감소하게 되며 광투과율이 증대된다. 한편 La 의 치환량이 8 mol % 이상이 되면 이 계의 허용량이 초과되거나 때문에 제 2 의 상이 생기고 이로 인한 산란이 투과율을 저하시킨다고 추측된다.

4. 결 론

KCl 를 사용한 flux 법으로 침상형 PBLN 분말을 합성하고 이 분말을 사용하여 doctor-blade 법 및 hot-press 법에 의해 일축성 입자배향 세라믹스를 제작한 본실험의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. flux 법에 의해 형상이 빙성인 큰 침상입자를 합성할 수 있었으며 합성분말의 형상은 Ba 혹은 La 의 치환량에 따라 크게 달랐는데, Ba 혹은 La 의 치환량이 증가할수록 침상질이 가깝고 입자의 크기도 미소하였다.

2. 침상분말을 사용하고 doctor-blade 법 혹은 hot-press 법을 이용함으로써 가압방향에 따라 미세구조 및 전기적 제특성의 이방성이 끈 뿐만아니라 암전성이 우수한 입자배향 세라믹스를 제작할 수 있었다.

3. Ba 및 La 의 치환량에 따라 PBLN 세라믹스의 전기적 제특성의 이방성도 크게 달랐는데, Ba 의 치환량이 30~40 mol %, La 의 치환량이 4~10 mol % 일때 비유전율 및 전기기계결합계수의 이방성이 크게 나타났다.

4. Ba 및 La 를 적당량 치환시키고 hot-press 법으로 입자를 배향시키므로써 PLZT 에 손색이 없는 투광성 암전세라믹스를 만들 수 있었는데, PBLN 40/8 의 경우 광투과율이 가장 크고 그 값은 약 60 % 였다.

“감사의 글”

본 연구는 1986~1987년도 한국과학재단 지원 연구비에 의하여 수행된 것의 일부로서 한국과학재단에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

- Jaffe, B., Cook, W.R. Jr. and Jaffe, H., "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, New York, 213-225 (1971).

2. Yokosuka, M., "Dielectric and Piezoelectric Properties of Hot-pressed $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ Ceramics", Proc. FMA-4, 43-46 (1983).
3. Granahan, M., Holmes, M., Schulze, W.A. and Newnham, R.R. E., "Grain-oriented $PbNb_2O_6$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(4), C-68-69 (1981).
4. Yokosuka, M., "A New Transparent Ferroelectric Ceramics, Lanthanum Modified Lead-barium Metaniobate (PBLN)", *Jpn. Appl. Phys.*, **16**, 379-380 (1977).
5. Kimura, T., Machida, M., Yamaguchi, T. and Newnham, R.E., "Products of Reaction between PbO and Nb_2O_5 in Molten KCl or NaCl", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, c-195-197 (1983).
6. Kimura, T. and Yamaguchi, T., "Phase and Morphology of $PbNb_2O_6$ Obtained by Molten Salt Synthesis", *Particulate Science and Technology*, **1**, 357-364 (1983).
7. Nagada, K., Kawatani, Y. and Okazaki, K., "Anisotropies of Hot-pressed Transparent (Pb, Ba, La) Nb_2O_6 Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**(9), 1353-1356 (1983).
8. Nagata, K., Uchida, Y., Okazaki, K. and Nam, H.D., "Electrical Properties of Grain-oriented Ba and La Modified Lead Niobate Ceramics from Molten Salt Synthesized Powders", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, Suppl., **24**-3, 100-102 (1985).
9. Nam, H.D., "Preparation of Needle Shape (Pb, Ba, La) Nb_2O_6 Powders by Molten Solt Synthesis", Report of Institute of Industrial Technology, *Yeungnam Univ.*, **15**(1), 77-84 (1987).