

## Pb(Zr<sub>0.52</sub> Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>세라믹스의 유전 및 압전성에 미치는 MnO<sub>2</sub>의 영향

김종선\*·윤기현·최병현\*\*·박종옥\*\*·이종민\*\*

연세대학교 요업공학과

\*삼성코닝 연구소

\*\*도자기 시험소

(1989년 12월 19일 접수)

## Effects of MnO<sub>2</sub> on the Dielectric and Piezoelectric Properties of Pb(Zr<sub>0.52</sub> Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics

J.S. Kim\*, K.H. Yoon, B.H. Choi\*\*, J.O. Park\*\* and J.M. Lee\*\*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

\*R & D Center, Samsung Corning Ltd.

\*\*Institute of Ceramic Research

(Received December 19, 1989)

### 요 약

Pb(Zr<sub>0.52</sub> Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹에 MnO<sub>2</sub>를 0.0~5.0wt% 까지 첨가시 미세구조와 유전성 및 압전성에 미치는 영향을 연구하였다.

Pb(Zr<sub>0.52</sub> Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>에 대한 MnO<sub>2</sub>의 고용한계는 약 0.5wt%이고, MnO<sub>2</sub>는 Mn<sup>3+</sup>의 원자가 상태로 PZT 고용체내의 (Zr, Ti) 격자위치로 치환되었다.

Pb(Zr<sub>0.52</sub> Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>에 MnO<sub>2</sub>를 0.5wt% 까지 첨가시 밀도는 증가하였으나 결정립 크기와 tetragonality는 감소하였다. 유전상수는 약간 감소하였으나 전기기계 결합계수(K<sub>p</sub>)와 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)는 MnO<sub>2</sub>의 첨가로 인하여 증가하였다. 그러나 0.75wt%이상의 과량의 MnO<sub>2</sub>를 첨가하였을때 저항은 급격히 감소하였다.

유전상수와 tanδ는 이차상의 존재와 Mn 분포의 불균일로 인하여 증기하였다.

### ABSTRACT

Effects of MnO<sub>2</sub> addition ranged from 0.0wt% to 5.0wt% on the microstructure and dielectric and piezoelectric properties of the Pb(Zr<sub>0.52</sub> Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics have been investigated.

The solubility limit of MnO<sub>2</sub> in Pb(Zr<sub>0.52</sub> Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> is about 0.5wt%, and MnO<sub>2</sub> as a valence state of Mn<sup>3+</sup> is substituted for (Zr, Ti) lattice site in PZT solid-solution.

The addition of MnO<sub>2</sub> up to 0.5wt% in Pb(Zr<sub>0.52</sub> Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> brings increase of density, but decrease of grain size and tetragonality. Dielectric constant slightly decreases, but both coupling factor(K<sub>p</sub>) and mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>) increase with the addition of MnO<sub>2</sub>.

However, excess amount of MnO<sub>2</sub> addition more than 0.75wt% results in rapid decrease of resistance.

Dielectric constant and  $\tan \delta$  increase due to the second phase and inhomogeneous Mn distribution.

## 1. 서 론

압전 세라믹스는 진동, 변형, 압력 등의 기계적 에너지를 전기적 에너지로 혹은 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환시키는 소자로서의 기능을 가지며 조성의 개선 및 제조 기술의 진보가 계속되어 세라믹스의 압전 특성은 향상되어 왔다. 또한, 압전 특성의 개선에 따라 응용 분야가 넓어지게 되어 발전자, 필터, 공진기와 같이 전기적 응답을 응용한 압전 진동자와 전기 음향변성기, 절화장치, 센서 등 에너지 변환 목적에 따라 매우 폭넓게 응용되고 있다.

PZT( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ )계의 전기적 물리적 성질은 출발 물질의 특성 및 제조 조건에 많은 영향을 받으며 특히 조성 변화 및 소량 첨가물에 의하여 물성이 크게 변하므로 donor 나 acceptor 첨가 영향 및 이들의 복합적인 첨가 효과, 복합 perovskite 와의 삼상분계 등에 대한 연구가 활발히 진행 되어 왔다<sup>1,2</sup>.

첨가물들은 원자가 상태와 PZT 고음체 내로의 치환 위치 및 특성에 대한 효과에 따라 크게 hardner, softner, 그리고 stabilizer 로서 구분되는데 특히  $\text{MnO}_2$ 는 Ouchi 등<sup>3</sup>과 Zhong<sup>4</sup>이 보고한 바와 같이 stabilizer 로서 작용하며 압전 성질 및 온도안정성을 향상시켜 주는 역할을 한다고 보고되고 있다. 또한 열처리 분위기에 따라 Hagemann<sup>5</sup>의 보고와 같이 첨가 효과도 변화하게 될 것으로 본다. 그러나 순수한 PZT 자체에 대한  $\text{MnO}_2$  첨가 영향에 대해서는 체계적인 연구가 미비한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 정방정계(tetragonal)와 삼방정계(rhombohedral)의 공존영역 조성인  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 를 기본조성으로 하여  $\text{MnO}_2$ 를 첨가하였을 때 미세구조와 유전성 및 압전성에 대한 영향을 고찰해 보고자 한다.

## 2. 실험

$\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ 를 출발물질로 모두 고순도의 특급시약을 사용하였으며  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 를 기본 조성으로 하여  $\text{MnO}_2$ 를 0.0wt%에서 5.0wt%까지 첨가하였으며 일반적인 요업체 제조 공정에 의거하여 시편을 제조하였다.

원료를 조성에 따라 batch 20g으로 각각 칭량한 후 12

시간동안 습식혼합하였으며 ball mill후 hot magnetic stirrer를 사용하여 교반하면서 건조하였다. 건조 후 alumina 도가니를 사용하여 850°C에서 6시간 동안 하소하여 PZT를 합성하였다. 합성 후 분쇄하여 건조시킨 다음 지름 14mm의 원형 steel 몰드에서 1500kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 원판형으로 성형하였다. 이때 binder의 영향을 배제하기 위하여 심형시 binder는 첨가하지 않았다.

소결은 1200°C에서 4시간 동안 300°C/hr의 승온 속도로 열처리하여 수행하였으며  $\text{PbZrO}_3 + 5\text{wt}\% \text{ZrO}_2$ 를 분위기 분말로 사용하고 alumina 도가니를 배열하여 밀봉시키서 PbO 분위기를 유지시켰다.

소결 후 신수축율과 밀도를 측정하였다. 한편  $\text{MnO}_2$ 의 격자 치환효과를 보기 위하여 소결전(건조무게)과 소결후의 무게 변화를 전자 balance(Satorious 2434, Germany)를 이용하여 정밀하게 측정하였다. 또한 하소후의 PZT 생성 및 미반응 물질의 존재 여부 확인과 소결후 존재상과 격자 상수 변화를 보기 위하여 X-선 회절 분석(Rigaku Co., Japan)을 수행하였으며 이때 격자 상수는 least-square method를 사용하여 계산하였다.

소성 시편은 SiC 연마지(#800, 1000, 1200)를 사용하여 두께 0.5mm로 연마한 후 초음파 세척기로 잘 세척하여 표면의 오염을 잘 제거한 후 silver paste를 사용하여 700°C, 10분간 열처리하여 전극을 부착하였다.

전극 부착후 LCR meter(Ando Electric Co., AG4303)를 이용하여 유전상수와  $\tan \delta$ 를 1KHz에서 측정하였다. 또한 유전 상수의 주파수 의존성을 측정하기 위하여 LCZ meter(4192A, Hewlett Packard Co., USA)로서 5Hz에서 13MHz 사이에서 Capacitance를 측정하였다. 한편 megohm meter(IM6, Denmark)를 사용하여 상온저항을 측정하였다.

분극 처리는 100°C의 silicon oil bath에서 10-30KV/cm의 전계를 20분 동안 가하여 수행하였으며  $K_p$  및  $Q_m$ 을 IRE standard에 근거하여 공진-반공진 방법에 의하여 측정하였다.

또한 소결 시편의 결정립 크기 및 이차상의 생성 여부 등을 관찰하기 위하여 파단면과 연마면에 대하여 금속 현미경(Nikon, type 104, Japan)과 EDAX가 부착된 SEM(Jeol JXA-840A)을 이용하여 미세구조를 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

MnO<sub>2</sub>는 산소 분압 및 PbO 증기압에 따라 여러가지의 원자가 상태로 존재할 수 있으며 MnO<sub>2</sub>의 열처리 온도에 따른 열분해 반응에 의한 PZT 생성 반응이 이루어지는 하소 온도 범위에서는 3<sup>+</sup>상태로서의 치환을, 그리고 소결온도에서는 2<sup>+</sup> 및 3<sup>+</sup>로서의 치환을 예상할 수 있으며<sup>5-7)</sup> PZT 격자중 B site 로의 치환이 가능함을 이온 반경 (Pb<sup>2+</sup> : 1.21, Zr<sup>4+</sup> : 0.80, Ti<sup>4+</sup> : 0.68, O<sup>2-</sup> : 1.40, Mn<sup>4+</sup> : 0.54, Mn<sup>3+</sup> : 0.66, Mn<sup>2+</sup> : 0.80)에서 알 수 있다<sup>8)</sup>.

Fig. 1은 Mn<sup>3+</sup>의 형태로 B site 에 치환되고 또한 B site 에서의 vacancy 생성을 무시하였을 때 Atkin 등의 보고<sup>9)</sup>와 같이 이론적인 무게 증가량과 소결 전후의 무게변화 측정경치를 비교한 것이며 약 0.5-0.75wt% MnO<sub>2</sub> 첨가까지 이론값과 실험치가 잘 일치함을 볼 수가 있다. 이때 결합반응식은 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

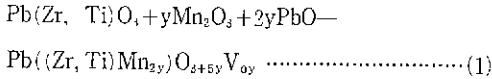


Fig. 2는 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 격자 상수 및 tetragonality 변화를 나타낸 것으로서 첨가량 증가에 따라 0.5wt% 까지 격자 상수 c 및 단위 격자 부피는 급속히 감소하며 tetragonality 는 거의 0.75wt% MnO<sub>2</sub>까지 계속적으로 감소함을 알 수가 있다. 이는 Mn의 격자 site에의 치환 효과에 기인된것<sup>10)</sup>으로 MnO<sub>2</sub>는 대부분 Mn<sup>3+</sup>의 형태로 B site 에 치환된다고 생각 할 수 있다.

Fig. 3은 첨가량에 따른 밀도, 수축률 및 기공률 변화를

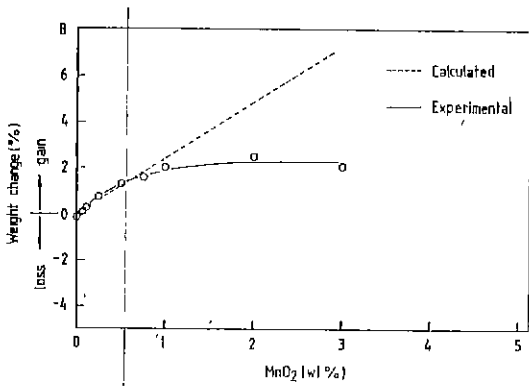


Fig. 1. Weight change after sintering for the MnO<sub>2</sub> doped Pb(Zr<sub>0.52</sub> Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics.

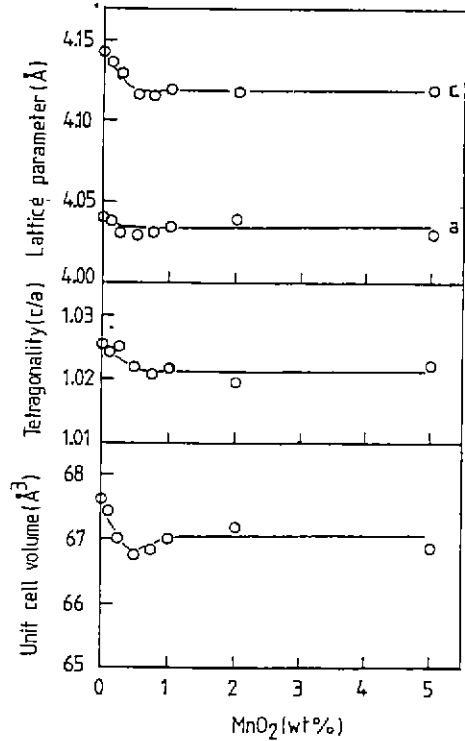


Fig. 2. Effect of MnO<sub>2</sub> on the lattice parameter, tetragonality, and unit cell volume of Pb(Zr<sub>0.52</sub> Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>.

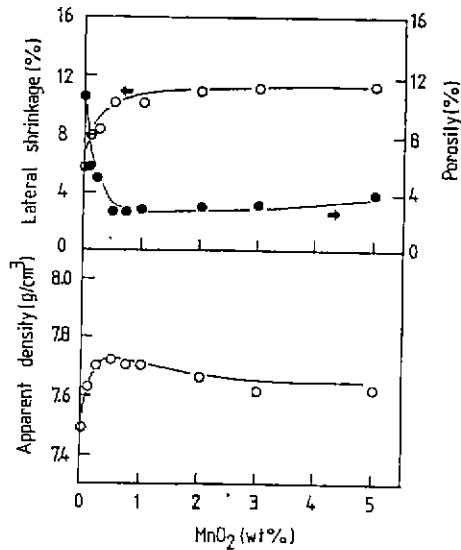


Fig. 3. Variation of apparent density, lateral shrinkage, and porosity with MnO<sub>2</sub> addition.

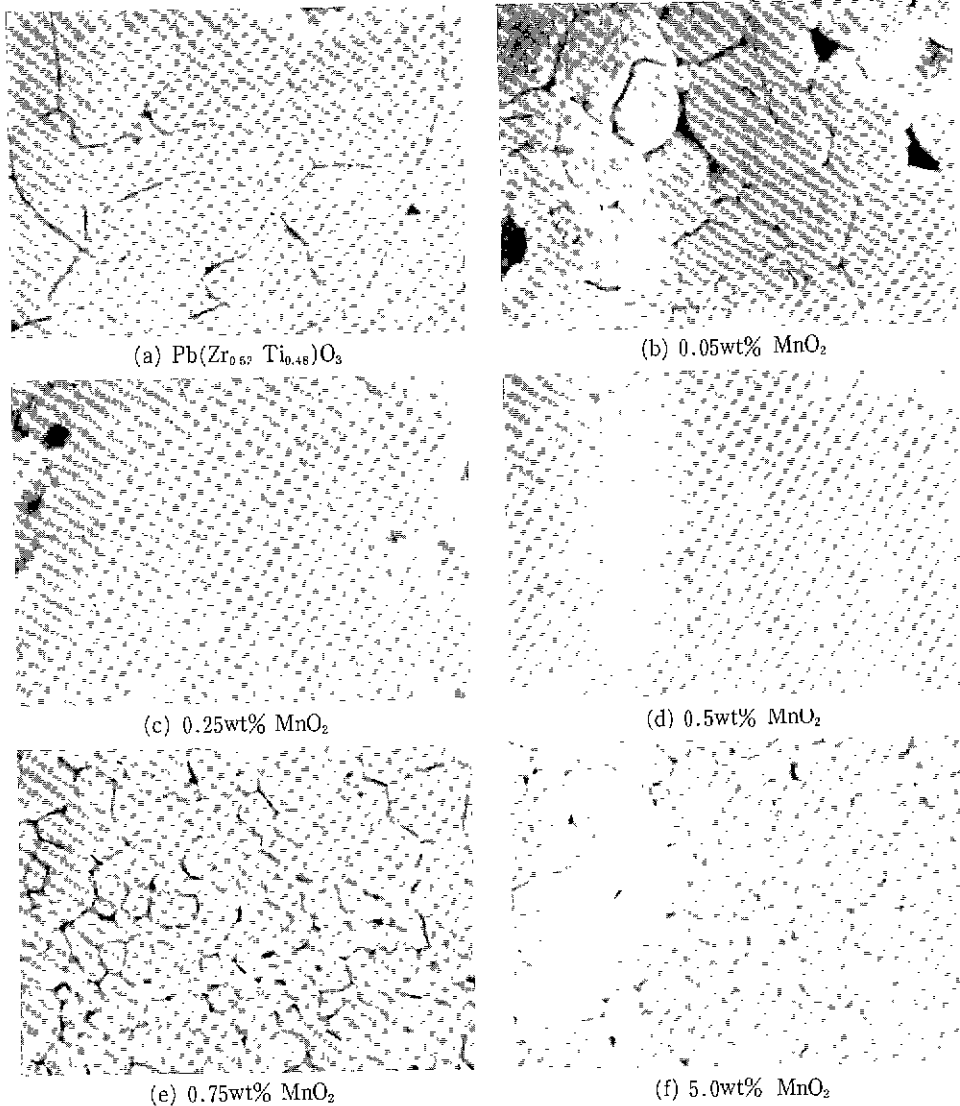


Fig. 4. Scanning electron microscopy of the etched  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  with  $\text{MnO}_2$  addition.

나타낸 것이며 Fig. 4는 etching 후의 미세 구조 변화를 보여주고 있다. 첨가량 증가에 따라 0.5wt%  $\text{MnO}_2$ 까지 밀도, 수축율은 증가하고 기공율은 감소하고 있으며 그 이상의 첨가에 대해서는 수축율과 기공율의 완만한 증가현상에 비하여 밀도는 완만한 감소현상을 보여주고 있다. 또한 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 결정립 크기는 0.25wt%  $\text{MnO}_2$  까지 급속하게 감소하여 0.5wt% 까지 감소하며 이후는 약간의 증가 현상을 나타낼을 볼 수가 있다. 급속한 수축율 증가 및 기공율 감소 현상과 결정립 크기 감소 현

상에서 미루어 볼때 0.5wt% 까지의 밀도 증가 현상은 Atkin 등의 Nb, Al을 첨가한 경우<sup>8)</sup>에서와 같이 식 (1)의 결합 반응식에서 볼 수 있듯이 Mn 첨가에 따라 생성된 산소 공위(oxygen vacancy)에 기인되어 치밀화가 촉진된 결과로 생각한다 한편 Fig. 4의 미세구조 사진에서  $\text{MnO}_2$  첨가량이 많아지면 입계면에서 액상을 볼 수가 있으며 이 액상이 달는 입자는 둥그렇게 자란 것을 볼 수가 있다.

Fig. 5는 etching 시핀의 금속 현미경 사진으로서 0.75 wt%  $\text{MnO}_2$  이상부터는 이차상이 존재하고 있음을 보여주

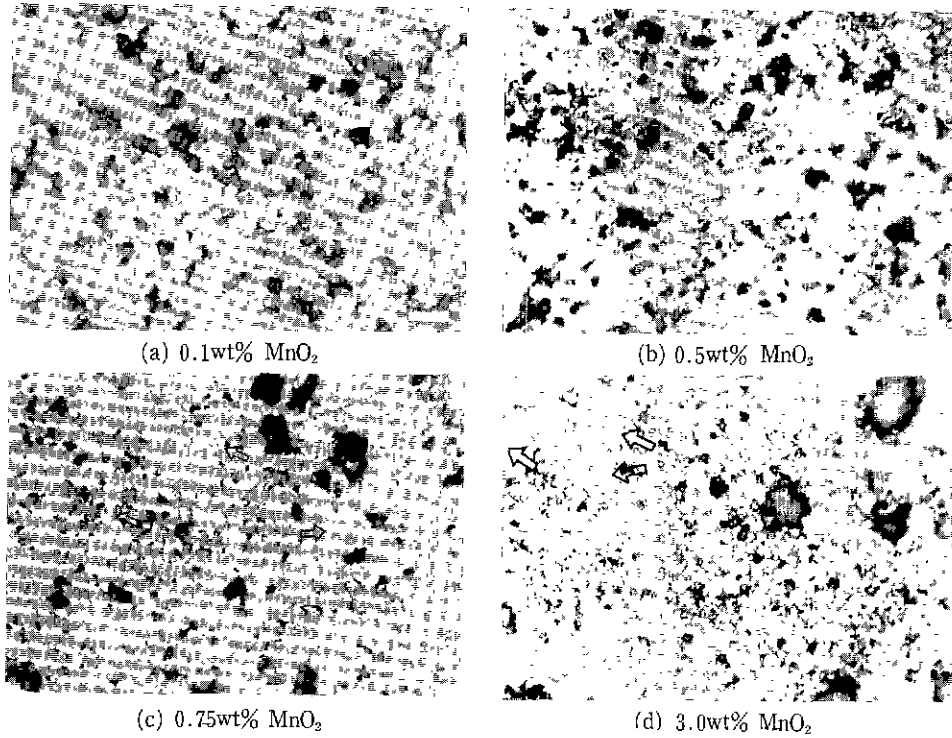


Fig. 5. Optical micrographs of the Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> with MnO<sub>2</sub> addition. (bar : 10µm)

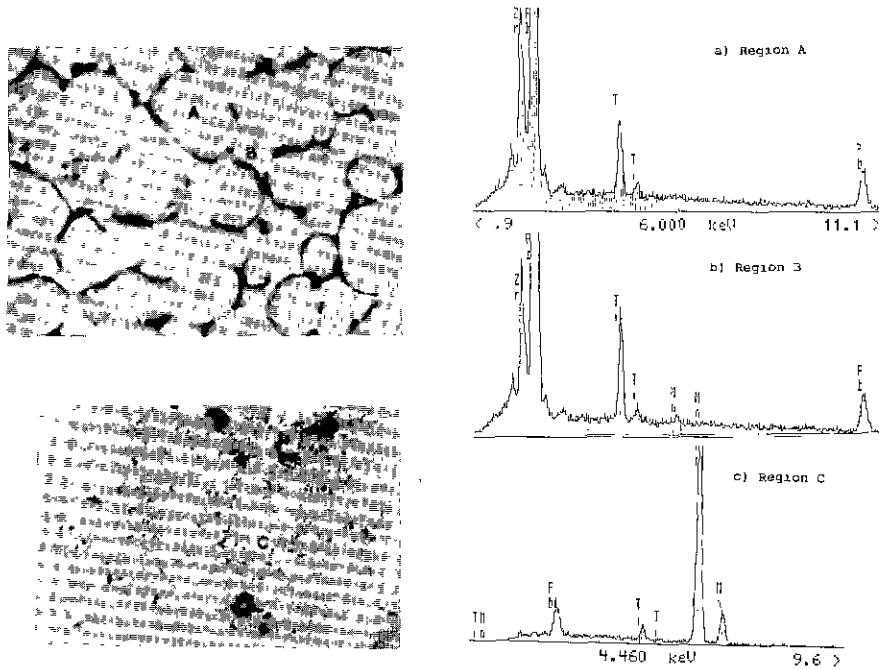


Fig. 6. EDAX analysis of the 5.0wt% MnO<sub>2</sub> doped PZT ceramics.

고 있으며 첨가량 증가에 따라 이들 phase의 양은 점차적으로 증가하고 있다. 이는 고용한계 밖에서의 Mn의 불균질한 분포에 따른 현상<sup>9)</sup>으로 생각한다. 한편 Mn의 고용한계는 약 2.5mol% (0.677wt%) 정도로서 보고<sup>10)</sup>되고 있다.

Fig.6은 5.0wt% MnO<sub>2</sub>를 첨가한 경우 결정립과 결정입계 그리고 이차상에 대한 EDAX 분석 결과이다. 결정립 내에서는 EDAX 정확도 내에서는 Mn의 존재를 감지할 수 없었으나 Zr/Ti비는 52/48과 근사적인 조성을 보여주고 있으며 결정입계에서는 Mn의 존재 및 Ti-rich 상태의 PZT (Zr/Ti=37/63의 조성비를 나타냄)의 존재를 보여주고 있다. 한편 이차상은 Mn이 주된 상을 이루며 Pb와 Ti가 미량 존재하고 있음을 EDAX 결과에서 알 수가 있다. 그러므로 고용한계 밖에서는 시편내에서 Mn의 존재 상태는 불균질하게 분포되어 있음을 Fig.5와 Fig.6에서 볼 수가 있다. 또한 Fig.5에서 볼 수 있듯이 Mn의 불균질한 분포를 나타내는 현상과 MnO<sub>2</sub>가 주된 상을 이루는 부분들이 0.75wt% MnO<sub>2</sub> 이상부터 그 존재량이 증가하고 있으므로 Fig.3에서 0.5wt% MnO<sub>2</sub> 이상에서 완만한 수축을 증가현상에 대한 밀도의 감소현상은 PZT보다 비중이 작은 MnO<sub>2</sub>(비중=5.026)의 존재량이 늘어남에 따른 효과일 것으로 생각한다.

Fig.7은 MnO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 상온 저항률 변화를 나타낸 것으로서 0.5wt% MnO<sub>2</sub>까지 약간의 저항 감소 현상을 보여주고 그 이상부터는 급격한 저항 감소 현상을 보여주고 있다. PZT는 Pb site vacancy에 기인되어 p-type 특성을 보여 주는데<sup>11)</sup> 식(1)의 결합 반응식에서 볼 수 있듯이 Mn<sup>3+</sup>로 (Zr, Ti) 격자 site에 치환되어 들어감에 따라 산소 공위의 농도는 증가하나 전도가 hole에

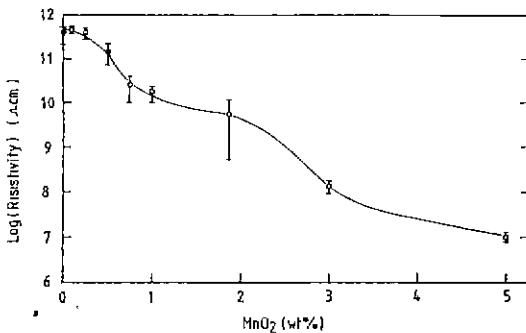


Fig.7. Variation of resistivity at room temperature with MnO<sub>2</sub> addition.

하여 일어나며 Mn<sup>3+</sup>가 acceptor로 작용함에 따라 저항률이 감소<sup>11)</sup>한다고 볼 수 있다. 그러나 0.5wt% 이상부터의 급속한 저항 감소 현상은 Takahashi가 보고<sup>12)</sup>한 바와 같이 결정입계에 저항률이 작은 불순물 Layer가 형성됨에 따른 효과로서 생각한다.

Fig.8은 유전상수 및 tanδ 변화를 나타낸 것이다. 0.5 wt% MnO<sub>2</sub> 까지 유전 상수 및 tanδ는 완만한 감소를 보여 주다가 그 이상 부터는 급속하게 증가하고 있다. Fig.9와 Fig.10은 주파수에 따른 capacitance 및 tanδ의 변화를 나타낸 것이다.

0.5wt% MnO<sub>2</sub> 까지의 유전 상수 및 tanδ가 밀도 증가와 결정립 크기의 감소에도 불구하고 감소하는 현상은 MnO<sub>2</sub> 첨가량 증가에 따라 전하 보상을 위하여 생성된 산

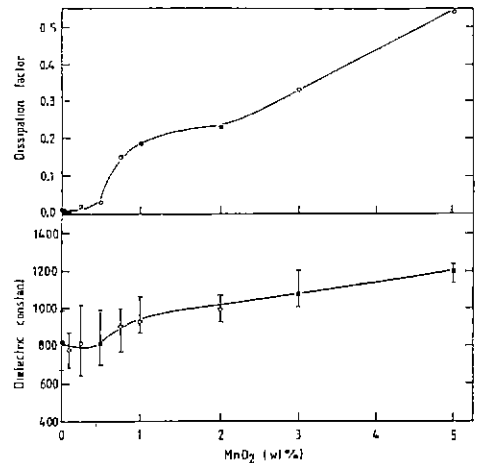


Fig.8. Variation of dielectric constant and tanδ with MnO<sub>2</sub> addition.

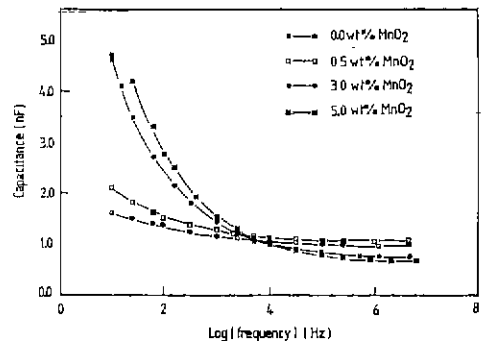


Fig.9. Frequency dependence of capacitance for the MnO<sub>2</sub> doped PZT ceramic

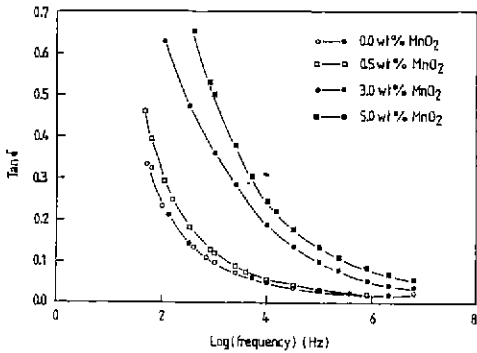


Fig. 10. Frequency dependence of  $\tan\delta$  for the MnO<sub>2</sub> doped PZT ceramics.

소 공위가 Mn-V<sub>o</sub> associate 를 형성<sup>8)</sup>하여 이들이 domain 안정화 역할 즉, domain 이동을 억제하는 역할을 하므로 polarizability 가 감소하게 되어 유전 상수가 감소하게 되는 것으로 본다. 그러나, 첨가량에 따른 유전상수 및  $\tan\delta$ 의 감소가 적은 이유는 Fig.3에서 볼 수 있듯이 기공률 차이에 따른 영향으로 생각한다<sup>1,2)</sup>.

한편 0.5wt% MnO<sub>2</sub> 이상에서는 미세구조상의 커다란 변화가 없음에도 급속한 유전 상수 및  $\tan\delta$ 의 증가 현상을 보여주는 것은 Fig.7에서 설명한 바와같이 낮은 저항을 갖는 impurity layer 가 형성되어 Takahashi의 보고<sup>12)</sup>와 같이 저항 감소를 초래하여  $\tan\delta$ 의 급속한 증가현상을 나타내며 또 이들 impurity layer 가 interfacial polarization 을 증가시켜서 유전 상수의 급속한 증가를 보여준다고 생각한다. 이는 Fig.9 및 Fig.10의 capacitance 및  $\tan\delta$ 의 주파수 의존성에서 0.5wt%까지는 주파수에 따른 유전 상수 및  $\tan\delta$ 의 변화가 거의 없으나 과잉의 MnO<sub>2</sub>가 첨가되었을 때는 주파수 증가에 따른 유전 상수 및  $\tan\delta$ 의 변화율이 큰 현상에서 예상할 수가 있으며 낮은 주파수 범위에서 유전 상수는 시편의 결정 결함 혹은 불순물에 의한 interfacial polarization 에 크게 의존하게 된다. Kahn<sup>13)</sup>도 Nb-doped BaTiO<sub>3</sub>에서 높은 유전 상수와  $\tan\delta$  값이 나타나며 또한 이 경우 주파수 의존성이 매우 크다고 보고하였으며 Coelho<sup>14)</sup>는 second phase의 존재를 통하여 interfacial polarization 이 발생한다고 하였으며 유전체 내부에서 서로 다른 유전율과 전도도를 갖는 부분들의 값의 차이에 기인되어 field 를 걸었을 때 Charge 들은 서로 다른 부분들 사이의 boundary 에 축적되므로서 발생하게 된다고 보고하고 있다<sup>14)</sup>. 그러므로

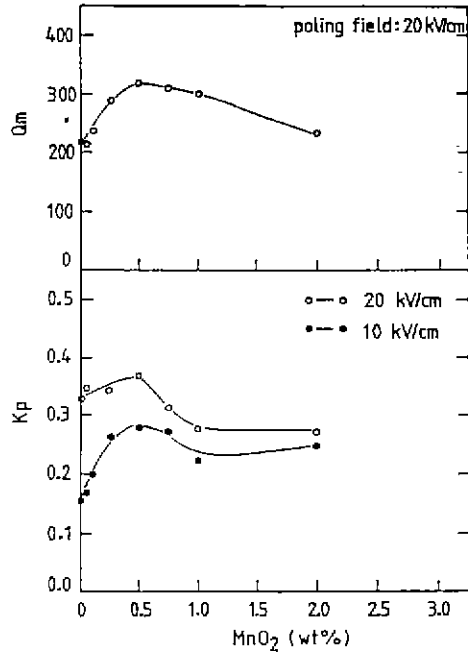


Fig.11. Variation of  $K_p$  and  $Q_m$  with MnO<sub>2</sub> addition.

Fig.9와 Fig.10에서 과잉의 MnO<sub>2</sub>가 첨가된 경우 유전 상수의  $\tan\delta$ 의 주파수 의존성이 매우 큰 것으로 보아 저 저항의 impurity layer(second phase)의 존재에 따른 interfacial polarization 효과<sup>13,14)</sup>에 의해 0.5wt% MnO<sub>2</sub> 이상에서 유전 상수 및  $\tan\delta$ 가 급격히 증가하게 되는 것으로 생각한다.

Fig.11은 첨가량에 따른  $K_p$ 와  $Q_m$ 변화를 나타낸 것이며 0.5wt% MnO<sub>2</sub> 까지 증가하다가 감소하는 경향을 보여주고 있다.  $K_p$ 는 분극조건, 결정립 크기, 밀도 등에 의존하는데<sup>1,15)</sup> 결정립 크기의 감소에도 불구하고  $K_p$ 가 증가하는 이유는 Fig.3에서 보는 바와 같이 밀도 증가 및 기공률 감소에 기인되는 것으로 생각한다 한편  $Q_m$ 은 첨가량 증가에 따라 Fig 8에서 논의한 바와 같이 Mn-V<sub>o</sub> associates 에 의하여 domain wall 의 이동이 억제됨<sup>8)</sup>에 따라 0.5 wt% MnO<sub>2</sub> 까지 증가하다 감소하는 것으로 생각한다.

#### 4. 결론

1) MnO<sub>2</sub>는 Mn<sup>3+</sup>의 형태로 PZT 내의 (Zr, Ti) 위치로 치환되는 것으로 고려되며 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>에 대한 MnO<sub>2</sub>의 고용한계는 약 0.5wt% MnO<sub>2</sub>로서 첨가량 증가에

따라 밀도증가 및 결정립 크기와 tetragonality 감소효과를 보여 주었다. 또한 유전상수는 약간 감소하였으나  $K_p$ 와  $Q_m$ 은 증가하였다.

2) 0.75wt% 이상의  $MnO_2$  첨가의 경우  $MnO_2$ 의 분포는 불균질하였으며 급속한 저항감소와 유전상수의 증가 및  $\tan\delta$ 의 증가현상을 나타내었다.

### REFERENCE

1. 岡崎 清, "Ceramic 誘電體 工學" 學獻社 (1983).
2. 田中哲郎, 岡崎清, 一昇, "壓電 Ceramic 材料" 學獻社 (1973).
3. Hiromu Ouchi, Masamitsu Nishida and Shigeru Hayakawa, "Piezoelectric Properties of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  Ceramics Modified with Certain Additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (11) 577-582 (1966).
4. W.L. Zhong, "Stabilization Effects of Manganese and Cerium on the Properties of PZT Ceramics", *Ferroelectrics Letters*, **2**, 13-16 (1984).
5. H.J. Hagemann, "Loss Mechanism and Domain Stabilization in Doped  $BaTiO_3$ ", *J Phys. C. Solid State Phys.*, **11** (15) 3333-3344 (1978).
6. W.R. Cook Jr., Discussion of "Evaluation of Lattice Site and Valence of Mn and Fe in Polycrystalline  $PbTiO_3$  by Electron Spin Resonance and Thermogravimetry", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 151 (1975).
7. K. H. Härdtl, "Defect Structure of PLZT Doped with Mn, Fe, and Al", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (5) 283-288 (1981).
8. R. B. Atkin and R M. Fulrath, "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate-Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (5) 265-270 (1971).
9. P.V. Lambeck and G.H. Jonker, "The Nature of Domain Stabilization in Ferroelectric Perovskites", *J. Phys. Chem. Solids*, **47** (5) 453-461 (1971).
10. H. Thomann and W. Wersing, "Principles of Piezoelectric Ceramics for Mechanical Filters", *Ferroelectrics*, **40**, 189-202 (1982).
11. J.J. Dih and R M. Fulrath, "Electrical Conductivity in Lead Zirconate-Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (9-10) 448-451 (1978).
12. Masao Takahashi, "Electrical Resistivity of Lead Zirconate-Titanate Ceramics Containing Impurities", *Jpn. J. Appl. Phys*, **10** (5) 453-651 (1971).
13. M. Kahn, "Influence of Grain Growth on Dielectric Properties of Nb-doped  $BaTiO_3$ " *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (9) 455-457 (1971).
14. Roland Coelho, "Physics of Dielectrics for the Engineer", Elsevier Scientific Publishing Co., p. 88-93, (1979).
15. S.S. Chiang, R.M. Fulrath and J. A. Pask, "Influence of Microcracking and Slow Crack Growth on the Planar Coupling Coefficient in PZT", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, c-141 (1981).