

PZT-PNN-PZN계 세라믹스의 물리적 성질

정수태 · 조상희* · 이우일**

부산공업대학 전자공학과

*경북대학교 재료공학과

**경북대학교 전자공학과

(1992년 2월 8일 접수)

Physical Properties of PZT-PNN-PZN Ceramics

Su-Tae Chung, Sang-Hee Cho and Wu-Il Lee**

Dept. of Electronic Eng., National Pusan University of Technology

*Dept. of Materials Science and Eng., Kyung Pook University

**Dept. of Electronic Eng., Kyung Pook University

(Received February 8, 1992)

요 약

PZN의 고용비에 대한 0.5PZT-0.5(PNN-PZN)계 압전세라믹스의 물리적 성질을 조사하였다. 압전성을 저해하는 파이로클로아상은 600~850°C 범위에서 존재하고, 안정한 페로브스카이트상은 850°C 이상에서 나타났다. 0.5PZT-0.5(PNN-PZN)계의 전기기계결합계수를 제외한 압전특성은 0.5PZT-0.5PNN계와 0.5PZT-0.5PZN계의 특성범위내에서 PZN의 고용량에 따라 거의 선형적으로 변화하였고, PZN의 고용량이 증가함에 따라 압전상수의 온도특성, 압전변위의 전계 의존성 및 굽힘파괴강도가 개선되었다.

ABSTRACT

The physical properties of 0.5PZT-0.5(PNN-PZN) ceramics have been investigated as a function of PZN content. A pyrochlore phase exists in the range of 600~850°C and a stable perovskite phase appears above 850°C. The piezoelectric properties (except electro-mechanical coupling factor) of 0.5PZT-0.5(PNN-PZN) ceramics showed almost linear relationships of PZN content within the range of 0.5PZT-0.5PNN system and 0.5PZT-0.5PZN system. The temperature dependence of piezoelectric constant, the electric field dependence of induced strain and a bend strength are improved by addition of PZN.

1. 서 론

최근 압전세라믹스의 압전특성을 개선하는 목적으로 4성분계 $Pb(Zr, Ti)O_3[PZT]$ 에 대한 연구가 행하여지고 있다. 예를들면, 높은 유전률을 가지는 $Pb(Zr, Ti)O_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3[PZT-PNN]$ 의 3성분계¹⁾에 큐리온도가 높은 복합페로브스카이트 화합물인 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3[PZN]$ ²⁾을 첨가하여 압전상수의 값을 크게 저하시키지 않고, 압전상수의 온도특성이 개선된 4성분계 $Pb(Zr, Ti)O_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3[PZT-PNN-PZN]$ 계³⁻⁷⁾가 압전액츄에이트용 재료로 개발되고 있다. 4성분계 PZT는 3성분계 PZT가 2종류 고용된 것으로서 PZT-

(PNN-PZN)계는 PZT-PNN계 및 PZT-PZN계의 각각 특성을 효과적으로 응용 조합한 것이라 사료되나, 이에 대한 학술적인 보고는 활발히 진행되고 있지 않다. 본 논문에서는 0.5PZT-0.5PNN계와 0.5PZT-0.5PZN계 및 0.5PZT-0.5(PNN-PZN)계 세라믹스의 반응상태와 PZ/PT의 조성변화에 대한 압전특성, 압전변위의 전계 의존성과 굽힘파괴강도를 조사하고, PZT-(PNN/PZN)계의 물리적 특성이 PZT-PNN계와 PZT-PZN계의 특성 사이에서 상관관계가 있음을 실험적으로 검토하고자 한다.

2. 실 험

본 실험의 조성은 다음과 같고, x의 값은 0.4~0.8의

범위(0.1씩)로 y의 값은 0, 0.5, 1로 변화시켰다.

$$0.5[xPT - (1-x)PZ] - 0.5[yPZN - (1-y)PNN] \quad (1)$$

여기서 $PT = PbTiO_3$, $PZ = PbZrO_3$, $PZN = Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $PNN = Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 이다. 세라믹스의 소결 및 압전성을 저해하는 피로클로아상($Pb_3Nb_4O_{13}$)의 혼입을 억제하기 위하여 콜롬바이트상 화합물인 $NiNb_2O_6$ ($NiO-Nb_2O_5$)와 $ZnNb_2O_6$ ($ZnO-Nb_2O_5$)을 합성한 후, 이 화합물과 PbO , ZrO_2 , TiO_2 를 조합하는 방법을 선택하였다⁸⁾. 하소는 $900^\circ C$, 소결은 $1150^\circ C$ 에서 각각 2시간 행하였고, 자세한 공정은 저자의 논문에 있다⁷⁾. 시료의 분극처리는 $80^\circ C$ 의 실리콘오일 중에서 30 kV/cm 의 전장을 30분 동안 인가하였다. 압전특성은 IRE 공진법에 준하였고, 전장에 대한 미소변위량의 측정은 비점촉 스트레인게이지(KD-2810)를 사용하였으며, 굽힘파괴특성은 3점굽힘파괴법⁹⁾을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 0.5PZT-0.5(PNN/PZN)계의 반응과 소결특성

Fig. 1은 소정의 불비로 혼합한 분말의 열시차분석과 그 반응물의 양을 나타낸 것이다. 반응물의 양은 소정의 온도에서 채취한 시료의 X선 회절분석에서 생성물질의 주 피이크에 대한 각 생성물의 주 피이크 합의 비율로 계산하였다. $600\sim 750^\circ C$ 부근에서 일어난 발열피이크는 PT의 생성(24%)과 피로클로아상, $PY[Pb_3Nb_4O_{13}]$ 의

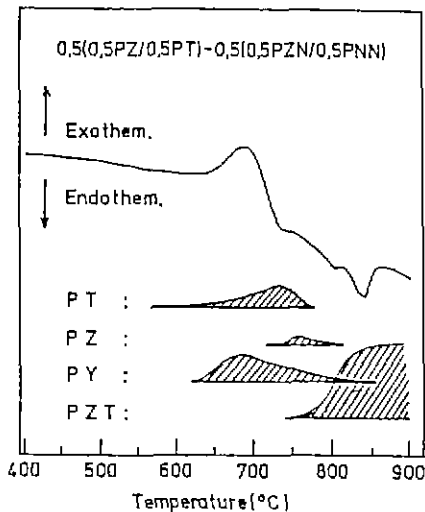


Fig. 1. DTA and quantity of detected phase in mixed powder.

생성(37%)에 기인한다. 그리고 $750\sim 800^\circ C$ 부근의 흡열피이크에서 PZ의 생성(8%)과 더불어 PZT가 생성되었으나, 아직도 PY상이 존재하였다. $850^\circ C$ 부근의 흡열피이크는 PY상이 미반응한 PbO 와 반응하여 페롭스카이트상으로 변화됨을 나타내고, $850^\circ C$ 이상에서 비로소 안정한 페롭스카이트상의 4성분계 PZT가 생성되었다(100%). 이러한 결과는 PZT-PNN계나 PZT-PZN계에서도 유사하나, PY상이 사라지는 온도가 PZT-PNN계에서 약 $20\sim 30^\circ C$ 높았다. 한편 X선 회절결과 $900^\circ C$ 에서 하소한 분말에 PZ/PT 조성에 따라 약 2~6% 정도의 PY상이 혼입되기도 하였으나¹⁰⁾(PNN의 고용량이 많은 쪽이 심함), 소결 후에는 페롭스카이트상만이 존재하였다. 그리고 소결한 시료의 밀도는 전 조성에 걸쳐 $7.9\sim 8.05\text{ g/cm}^3$ 였다.

3.2. 유전특성과 압전정수

시료의 물리적 특성은 PZ/PT의 조성비에 따라 변화하고, PZN의 양이 증가함에 따라 상경계조성이 PZ쪽으로 이동하였으므로 이 값들을 상호 비교하는 기준이 필요하다. 본 실험에서는 PZN의 양에 대한 상경계조성의 시료에 대하여 논하였다. 소결시료의 X선 회절분석과 Table 1~3의 압전특성에서 PZT-PNN계는 $PT=0.68$, PZT-PZN-PNN계는 $PT=0.6$, PZT-PZN계는 $PT=0.525$ 조성을 각각 상경계조성으로 하였다.

Fig. 2는 상경계조성의 시료에 대한 유전률 및 유전손실의 온도특성을 나타낸 것이다. 큐리온도가 비교적 높은 $PZN(T_c=140^\circ C)$ 의 양이 증가함에 따라 시료의 큐리온도는 증가하였고, 큐리점의 최대유전률은 감소하였다. 한편 PZT-PNN계와 PZT-(PNN-PZN)계는 큐리온도에서의 유전손실이 최대값을 보였고, 그 값은 PZN의 양이 증가함에 따라 감소하였으나, PZT-PZN계는 PZN의 유

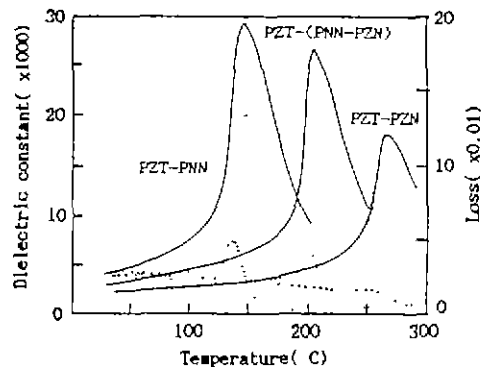


Fig. 2. Temperature dependence of dielectric constant (solid lines) and loss (dot lines).

Table 1. Piezoelectric Constant of 0.5[(1-x)PZ-xPT]-0.5PNN

PT x	ϵ_{33}	T_c °C	P_r uC/cm ²	E_c V/cm	$f_r \cdot D$ Hz m	k_p (%)	Q_m	k_{31} (%)	s_{11} 10 ⁻¹² m ² /N	d_{31} 10 ⁻¹² m/V	g_{31} 10 ⁻³ Vm/N	k_{33} (%)	s_{33} 10 ⁻¹² m ² /N	d_{33} 10 ⁻¹² m/V	g_{33} 10 ⁻³ Vm/N
0.5	1980	123	18.6	2200	2355	0.4	90	0.22	10.1	95	5.4	0.53	12	252	13
0.6	2350	139	18.6	2250	2201	0.475	63	0.26	12.6	144	6.0	0.59	14.5	354	14.4
0.65	3150	140	18.4	2500	2060	0.56	45	0.33	14.2	212	7.0	0.70	18.8	550	16.5
0.68	6200	140	17.5	3000	1920	0.625	27	0.36	17.0	360	6.5	-	-	-	-
0.7	5400	148	16.4	3300	1984	0.575	35	0.33	16.1	270	6.3	0.70	18.6	682	13.1
0.8	2640	167	16.1	5400	2304	0.445	70	0.29	11.6	152	6.4	0.59	12.7	328	13.4

Table 2. Piezoelectric Constant of 0.5[(1-x)PZ-xPT]-0.5(PNN-PZN)

PT x	ϵ_{33}	T_c °C	P_r uC/cm ²	E_c V/cm	$f_r \cdot D$ Hz m	k_p (%)	Q_m	k_{31} (%)	s_{11} 10 ⁻¹² m ² /N	d_{31} 10 ⁻¹² m/V	g_{31} 10 ⁻³ Vm/N	k_{33} (%)	s_{33} 10 ⁻¹² m ² /N	d_{33} 10 ⁻¹² m/V	g_{33} 10 ⁻³ Vm/N
0.4	1070	188	22.5	3700	2496	0.415	105	0.24	10	50	8.2	0.57	12.1	185	22.3
0.5	1350	200	25	3750	2304	0.475	88	0.28	11.2	100	8.3	0.65	14.2	250	23.3
0.6	3100	208	24	4500	2138	0.64	35	0.38	13.8	240	9.0	0.76	22.1	580	21.6
0.62	3700	209	23.8	5000	1894	0.61	34	0.37	15.7	270	8.8	-	-	-	-
0.7	2600	231	20.5	7200	2074	0.49	65	0.3	12.6	160	6.7	0.64	14.3	380	15.8
0.8	1520	250	19	9200	2342	0.415	84	0.26	10.7	90	6.4	0.57	12.3	230	16.3

Table 3. Piezoelectric Constant of 0.5[(1-x)PZ-xPT]-0.5PZN

PT x	ϵ_{33}	T_c °C	P_r uC/cm ²	E_c V/cm	$f_r \cdot D$ Hz m	k_p (%)	Q_m	k_{31} (%)	s_{11} 10 ⁻¹² m ² /N	d_{31} 10 ⁻¹² m/V	g_{31} 10 ⁻³ Vm/N	k_{33} (%)	s_{33} 10 ⁻¹² m ² /N	d_{33} 10 ⁻¹² m/V	g_{33} 10 ⁻³ Vm/N
0.4	800	255	23.0	5900	2384	0.44	110	0.27	11.3	75	11.2	0.58	13.5	200	22.6
0.5	1300	260	23.3	6400	2040	0.56	63	0.36	13.2	137	12.3	0.67	17.3	340	23.5
0.525	1950	263	22.0	7500	1951	0.59	46	0.38	14.0	188	11.0	0.68	18.9	445	19.0
0.55	2500	264	21.7	8500	2014	0.54	57	0.35	15.1	204	8.9	0.65	16.9	420	15.2
0.6	1850	276	19.2	10500	2180	0.42	72	0.28	13.7	150	6.5	0.6	14.2	338	15.7
0.7	1150	297	18.8	12000	2321	0.33	100	0.23	11.7	76	7.2	0.52	12.2	200	17.0

전손실^{11,12)}에서 보였던 뚜렷한 최대값이 관측되지 않았으므로 disorder형이라 사료된다(disorder형은 큐리온도에서 유전손실의 최대치가 완만함¹³⁾). 그러므로 상전이가 order형인 PZT¹⁴⁾에 disorder형인 PZN¹⁵⁾의 고용량이 증가함에 따라 시료의 상전이는 order형에서 disorder형으로 변함을 알 수 있다.

Table 1~3은 PZN의 고용량에 대한 PT-PZ 조성의 압전상수(실온)를 나타낸 것이다. 0.5PZT-0.5(PNN-PZN)계의 압전성질은 0.5PZT-0.5PNN계와 0.5PZT-0.5PZN계의 범위내에서 PNN/PZN의 고용비에 거의 선형적으로 변화하였고, 압전특성의 중요한 결과를 요약하면

다음과 같다. (1) PZN의 양이 증가함에 따라 항전장이 비례적으로 증가한 반면에, 유전률은 감소하였다. 이것은 PZN의 양이 증가하면 결정의 배열 즉 A[B₁, B₂]O₃형에서 B₁, B₂가 불규칙적으로 배열되는 disorder 정도(3.2절에서 언급)가 크기 때문에 항전장이 증가하였으며¹⁶⁾, 유전률의 감소는 상전이온도가 고온쪽으로 이동하였기 때문이다. (2) 전기기계결합계수(k_p , k_{31} , k_{33})는 PZN의 양에 관계없이 상계조성에서 최대값(k_p 는 0.6 이상)을 나타내었다. (3) PZN의 양이 증가함에 따라 압전변위상수(d_{31} , d_{33})는 비례적으로 감소하였고, 압전전압상수(g_{31} , g_{33})는 증가하였다. 이것은 압전변위상수는 유전률에

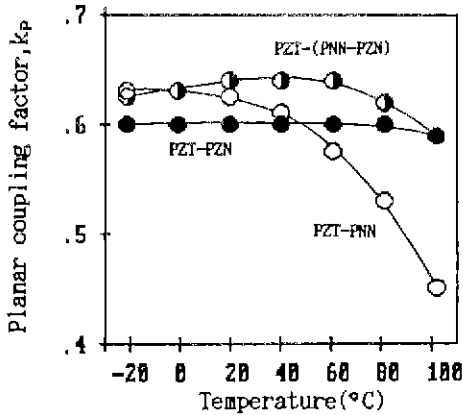


Fig. 3. Temperature dependence of planar coupling factor.

반비례하고 압전전압상수는 유전률에 비례하기 때문이다.

3.3. 압전상수의 온도의존성

Fig. 3은 상경계조성의 시료에 대한 전기기계결합계수, k_p 의 온도의존성을 나타낸 것이다. 큐리온도가 약 140°C인 PZT-PNN 시료는 60°C 이상의 온도에서 k_p 의 값이 급격히 저하하였고, 큐리온도가 비교적 높은 PZT-(PNN-PZN)계와 PZT-PZN계는 분극처리온도인 80°C 이상에서 k_p 의 값이 저하함을 보였다. k_p 의 값이 온도의 증가에 따라 감소함은 열적분극풀림 현상에 기인하는 것으로 시료의 큐리온도나 분극처리온도가 낮을수록 이러한 현상이 크게 일어난다¹⁶⁾. 따라서 k_p 가 온도영향을 적게 받기 위해서는 가능한 시료의 큐리온도가 높고, 분극처리온도가 높을수록 좋다.

상경계조성의 시료에 대한 압전변위상수, d_{31} 의 온도 특성을 나타낸 것이 Fig. 4이다. PZT-PNN 시료는 60°C 이상에서 d_{31} 이 급격히 저하하였는데, 이것은 Fig. 3에서와 같이 k_p 의 열적분극풀림 현상이 이 온도에서 급격히 일어났기 때문이다. PZT-(PNN-PZN) 시료는 온도증가와 함께 d_{31} 이 증가하였다. 이것은 60°C 이상의 온도에서 k_p 가 다소 저하하더라도 유전률이 증가하였기 때문이다. PZT-PZN 시료는 비교적 넓은 온도범위에 걸쳐 d_{31} 의 변화가 적었다. 이것은 k_p 와 유전률의 온도변화가 적기 때문이다. 따라서 시료의 큐리온도가 높을수록 k_p 와 유전률의 온도특성이 양호하므로 압전변위상수의 온도의존성이 개선됨을 알 수 있다.

3.4. 압전변위의 전장의존성

강유전체에 전압을 인가하면 결정내부의 분역배열

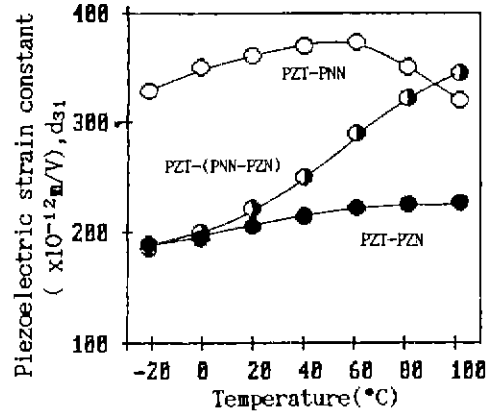


Fig. 4. Temperature dependence of piezoelectric strain constant.

(180° 분역과 90° 분역)에 기인하는 변위가 발생한다. 분극처리한 시료에 항전장 이하의 전압을 인가하면 180° 분역은 전장의존성이 거의 없는 반면에 90° 분역은 전장의존성이 크다¹⁷⁾. 그러므로 시료의 변위는 180° 분역 배열에 기인하는 압전효과의 항($d_{31} \cdot E$)과 90° 분역 배열에 기인하는 전왜효과의 항($M \cdot E^2$)으로 구분된다. 따라서 압전체의 미소변위 $\Delta l/l$ 는 다음 식과 같다.

$$\begin{aligned} \Delta l/l &= d_{31} \cdot E + M \cdot E^2 \\ &= (d_{31} + M \cdot E)E \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 M 은 전왜계수이고, E 는 전장이다. (2)식의 양변을 E 로 나누면, 전장의존성을 갖는 압전변위상수로서 다음 식과 같이 표현된다¹⁸⁾.

$$D_{31}(E) = \Delta l/(l \cdot E) = d_{31} + M \cdot E \quad (3)$$

식 (3)은 전장에 대한 직선의 식이 되며, 기울기 M 이 클수록 전장의존성이 큼을 나타낸다. Fig. 5는 상경계조성시료에 대한 $\Delta l/(l \cdot E)$ 을 나타낸 것으로서 PZN의 양이 증가할수록 그 기울기가 감소하였다. 그런데 PZT-PNN 시료는 약 2500 V/cm 이상의 전장에서 기울기가 다름을 보였는데, 이는 인가전장이 시료의 항전장 이상에서 자발분극의 비선형적 증가가 급격히 일어났기 때문이다.

Fig. 6은 Ti/(Zr+Ti) 조성에 대한 전왜계수 M 을 나타낸 것이다. 전왜계수 M 은 상경계조성이 가장 높고, 그 다음에 삼방정, 정방정조성의 순으로 적었다. 이러한 이유는 전압인가시에 분극반전량이 결정상에 따라 다르기 때문이다. 즉 삼방정의 분극반전량은 정방정보다 크고, 상경계조성은 삼방정과 정방정의 혼합이므로 분극반전의 회전량이 가장 크다^{19,20)}. 그리고 PZN의 양이 증가함에 따라 전왜계수가 선형적으로 감소하였는데, 이것은 시

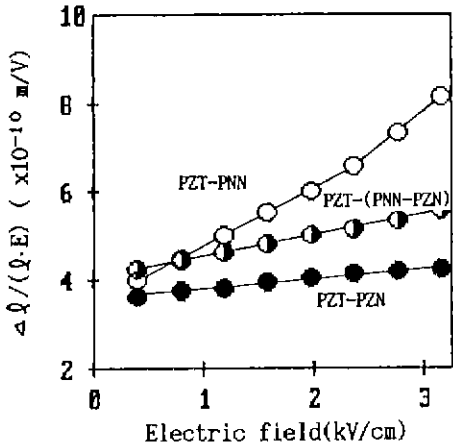


Fig. 5. Electric field dependence of $\Delta l/(l \cdot E)$.

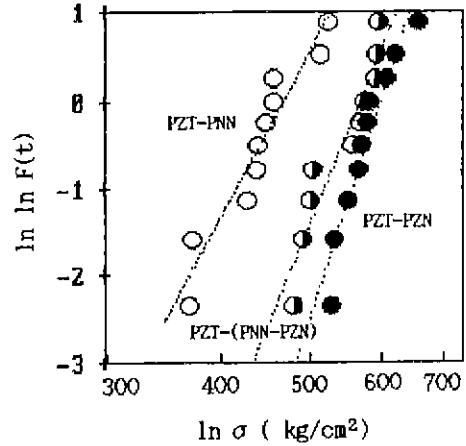


Fig. 7. Weibull diagram of bend strength.

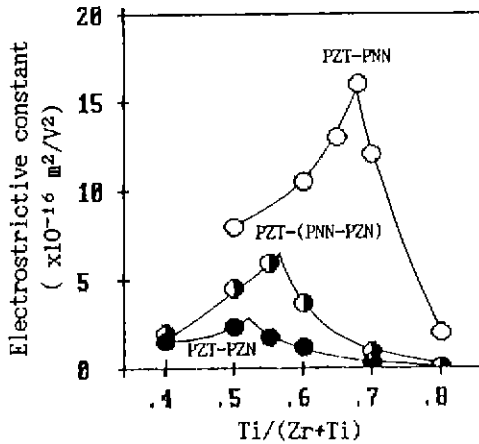


Fig. 6. Electrostrictive constant as a function of Ti contents.

료의 항전장이 증가하였기 때문이다. 따라서 압전변위 상수의 전장의존성은 항전장이 높은 시료일수록 적음을 알 수 있다.

3.5. 굽힘파괴강도

본 실험에서는 압전변위상수가 큰 상경계조성의 시료에 대하여 굽힘파괴강도 시험을 하였고, 굽힘파괴강도는 다음 식으로 계산하였다⁹⁾.

$$\sigma = \frac{3}{2} \frac{P \cdot l}{w \cdot t^2} \text{ [kg/cm}^2\text{]} \quad (4)$$

여기서 P [kg]은 최대파괴하중, l [cm]는 시편지간격, w [cm]는 시편의 폭, t [cm]는 파괴점의 두께이다. 각

Table 4. Weibull Parameter and Bend Strength

System	Weibull parameter	bend strength [kg/cm ²]
0.5PZT-0.5PNN	6.15	469
0.5PZT-0.5(PNN-PZN)	6.34	567
0.5PZT-0.5PZN	6.40	602

조성에 대한 굽힘파괴강도를 계산한 값을 Weibull 확률지에 나타낸 것이 Fig. 7이다. 직선의 기울기는 Weibull 계수로써, 이 값이 클수록 파괴되는 강도의 균일성이 높아진다. 또한 종축 $\ln \ln F(t) = 0$ 와 직선이 만나는 점에 대한 횡축의 값은 특성파괴강도를 나타낸다.

Table 4는 PZT-(PNN/PZN)계에 대한 Weibull 계수와 특성파괴강도를 나타낸 것이다. PZT-PNN계보다 PZN이 고용된 PZT-(PNN-PZN)계 및 PZT-PZN계는 파괴강도의 특성이 비슷하고(파괴값에 대한 분산이 적다), 특성파괴강도가 각각 약 1.2배와 1.3배 증가하였다. 따라서 PZT-PNN계에 PZN을 고용시킴으로써 굽힘파괴강도를 향상시킬 수 있고, 파괴강도의 균일성을 높일 수 있다.

4. 결 론

0.5PZT-0.5(PNN-PZN)계의 물리적 성질은 0.5PZT-0.5PNN계와 0.5PZT-0.5PZN계의 특성범위내에 존재하고, 그 물리적 특성은 복합페로스카이트 화합물인 PNN과 PZN의 고용비에 거의 선형적으로 변화하였다. 따라서 PZT-(PNN/PZN)계의 물리적 특성은 PZT-PNN계와 PZT-PZN계의 각각 특성이 조합된 것임을 알 수 있다. 한편 PZT-(PNN/PZN)계의 반응메카니즘은 PZT-PNN계

또는 PZT-PZN계와 유사하였고, 파이로클로아상은 600~850°C 범위에서 존재하고 안정한 페롭스카이트상은 850°C 이상에서 나타났다. 본 실험의 결과 PZN의 고용량이 증가함에 따라 그 물리적 특성변화는 다음과 같이 요약된다.

- 1) PZ/PT의 상경계조성이 PZ쪽으로 이동하였다.
- 2) 시료의 상전이는 order형에서 disorder형으로 변하였다.
- 3) 유전률이 감소하므로 압전변위상수는 감소하고, 압전전압상수는 증가하였다. 그러나 전기기계결합계수는 PZN의 고용량에 관계없이 상경계부근의 조성에서 최대값($k_p=0.6$ 이상)을 나타내었다.
- 4) 큐리온도가 높아지고 항전장이 증가되므로, 압전변위상수의 온도의존성 및 압전변위의 전장의존성이 개선되었다(전왜계수가 감소).
- 5) 굽힘파괴강도는 증가하였고, 파괴값에 대한 분산은 감소하였다.

REFERENCES

1. E.A. Buyanova *et al.*, "Ferroelectric Properties of Pb-TiO₃-PbZrO₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Solid Solutions," *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.*, **29**, 1877-1879 (1965)
2. V.A. Bokov and I.E. Myl'nikova, "Ferroelectric Properties of Monocrystals of New Perovskite Compound," *Soviet Phys. Solid State*, **2**, 2428-2432 (1961).
3. T. Kitamura *et al.*, "A Piezoelectric Ceramic Material and a Bimorph for Auto-tracking in VTR," *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.* **20-4**, 97-100 (1981).
4. 정형진 *et al.*, "PZN-PNN-PZT계 세라믹스의 유전 및 압전특성." 한국요업학회지 **27(6)**, 713-720 (1990).
5. 박재성 *et al.*, "PZN-PNN-PZ-PT계 세라믹스의 소결 및 전기적 특성," 한국요업학회지. **27(7)**, 934-942 (1990).
6. 정수태, "PZN 첨가에 대한 PZT-PNN계의 전기적 성질," 논문집(30), 부산공업대학, 543-553 (1988).
7. S.T. Chung *et al.*, "Piezoelectric and Dielectric Properties of Pb(Ni, Nb)O₃-Pb(Zn, Nb)O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ System Ceramics," *Ferroelectrics*, **94**, 243-247 (1989).
8. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mat. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
9. David, W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering," Dekker, New York, pp. 86-87 (1982).
10. 정수태, 이우일, "0.5(PZ-PT)-0.5PNN계 세라믹스에 대한 소결특성과 압전상수의 온도의존성," 논문집(33), 부산공업대학, 177-192 (1991).
11. J.R. Belsic *et al.*, "Phase Relations and Dielectric Properties of Ceramics in the System Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-SrTiO₃-PbTiO₃," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66(4)**, 664-667 (1987).
12. A. Halliyal *et al.*, "Stabilization of the Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-BaTiO₃ System," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66(4)**, 671-676 (1987).
13. N. Setter and L.E. Cross, "The Contribution of Structural Disorder to Diffuse Transitions in Ferroelectrics," *J. Mat. Sci.*, **15**, 2478-2482 (1980).
14. J.C. Burfoot and G.W. Taylor, "Polar Dielectrics and their Application," Macmillan Press, London, pp. 40-41 (1979).
15. N. Setter and L.E. Cross, "The role of B-site Cation Disorder in Diffuse Phase Transition Behavior of Perovskite Ferroelectrics," *J. Appl. Phys.*, **51(8)**, 4356-4360 (1980).
16. 정수태, "Pb site에 Sr을 부분적으로 치환한 PT-PZ-PNN 세라믹스의 압전성질," 부산공업대학 산업기술연구논문집(5), 143-154 (1990).
17. 정수태, "PZT 세라믹스에 있어서 강유전성 분역 배열의 전계의존성," 연구논문집(32), 부산공업대학, 211-220 (1990).
18. 정수태, 남효덕, 조상희, "PNN-PZ-PT계 세라믹스의 압전변위특성," 한국요업학회지, **26(6)**, 802-810 (1989).
19. 中村哲朗, "PZT의芽(相境界의 中心)," *セラミック*, **14** (10), 894-900 (1979).
20. 内野研二, "壓電/電歪 アクチュエータ," 森北出版社, 東京, pp. 36-40 (1986).