

## PNN-PT-PZ계 압전세라믹스의 전기적 특성에 미치는 Pyrochlore상의 영향

이기태 · 남효덕

영남대학교 전자공학과  
(1994년 4월 15일 접수)

### Effect of Pyrochlore Phase on Electric Properties for PNN-PT-PZ Piezoelectric Ceramics

Ki-Tae Lee and Hyo-Duk Nam

Dept. of Electronic Engineering, Yeunnam University  
(Received April 15, 1994)

#### 요 약

기본조성이  $0.5[\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-0.5[0.65\text{PbTiO}_3-0.35\text{PbZrO}_3]$ (PNN-PT-PZ)인 압전세라믹스를 고상반응법, 이중 하소법(일명 columbite상 첨가법) 및 NaCl-KCl를 사용한 flux법으로 제조하고, 각 방법으로 제조한 하소분말에 대한 pyrochlore상의 양과 소결특성, 유전 및 압전성 등의 전기적 제특성을 조사하였다. 소결온도는  $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 로 하였으며 flux법의 경우, 산화물에 대한 flux의 양은 1:1 mole비로 하였다. 본 연구에서 이중하소법 및 flux법은 고상반응법에 비해 낮은 하소온도에서 pyrochlore상을 현저히 줄일 수 있었으며, 고상반응법보다 낮은 소결온도에서 치밀화가 이루어질 뿐 아니라, 좋은 유전 및 압전특성을 나타내는 소결온도도 고상반응법에 비하여 낮출 수 있었다. 그러나 소결온도가 높아질수록 제조방법에 따른 특성의 차는 점차 줄어들었다.

#### ABSTRACT

The ceramics in the system  $0.5[\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-0.5[0.65\text{PbTiO}_3-0.35\text{PbZrO}_3]$  were prepared by conventional solid state reaction method, double calcined method (columbite precursor method) and flux method using NaCl-KCl. Amount of pyrochlore phase for the calcined powders, sintering characteristics, dielectric and piezoelectric properties were then investigated. Sintering temperature was  $1000\sim 1200^\circ\text{C}$  and in case of flux method, the amount of flux to oxide was 1:1 mole ratio. The dielectric and piezoelectric properties of ceramics prepared by double calcined method and flux method were found to be better than those by conventional method. It was also possible to lower sintering temperature and reduce the amount of pyrochlore phase either by double calcined method or flux method. But with increasing sintering temperature, the difference in characteristics due to different fabrication method gradually.

#### 1. 서 론

PZT 압전재료가 발견된 이후 PZT 세라믹스는 주로 2성분계로 만들어졌으나 2성분계 PZT 세라믹스는 상전이점이 좁기 때문에 조성변화에 의한 특성개선에는 한계가 있었다. 이에 일본의松下電氣에서 1성분을 더한 3성분계 압전세라믹스인  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 계를 발견한 것을 계기로 3성분계 이상의 다성분계 세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며

현재 많은 다성분계 세라믹스가 실용화되고 있다. 특히 3성분계 세라믹스 가운데 Buyanova 등은<sup>1)</sup>  $\text{Pb}(\text{Zr}\cdot\text{Ti})\text{O}_3$ 계에  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 를 고용시켜 만든  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 계를 만들었는데, 이 계는 실온에서의 전기기계결합계수(kp)와 비유전율( $\epsilon_r$ )이 크고 아울러 큰 전계계수를 가지므로 액츄에이터용 재료로서 주목되고 있다<sup>2)</sup>.

그런데 이와같이 Pb와 Nb를 포함하는 계에서는 고상반응법으로 제조할 경우 강유전체인 perovskite상 이

외에 압전특성을 저해시키는 것으로 알려진 입방정의 pyrochlore상의 생성이 수반되기 때문에, 현재까지 이 pyrochlore상의 제거를 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 즉 Halliyal 등은<sup>3)</sup> perovskite 구조를 갖고 안정성이 뛰어난  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  등의 가우전체 물질을  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  등에 첨가함으로써 pyrochlore상을 효과적으로 제거할 수 있음을 보고한 바 있고, Matsuo 등은<sup>4)</sup> hot press법에 의하여 안정된 perovskite 구조를 합성하는데 성공하였다. 또한 Swartz 등은<sup>5)</sup>  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 를 제조함에 있어,  $\text{MgO}$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 로부터  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ 를 먼저 합성하고, 여기에  $\text{PbO}$ 를 반응시키는 이중하소법(columbite상 첨가법)에 의해 perovskite상을 안정시킬 수 있음을 보고하였다. 또한 pyrochlore상을 현저히 감소시키며 아울러 저온소결의 실현을 위하여 용융염법(flux법)에 대한 연구가 시도되어 왔다<sup>6)</sup>. Flux법은 분체를 합성시킴에 있어서 구성 화합물간에 반응의 매개체 역할을 하는 용융염에 그 기초를 두기 때문에, 용융염내에서 각 성분 산화물간의 확산거리가 짧아지게 되고 결국 높은 이동도를 갖게 되어 반응이 쉬워지게 된다. Kimura 등의<sup>7)</sup> 발표에 의하면 flux법은 저온합성 뿐만 아니라 입자의 크기 및 morphology 조절 등에도 큰 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다. 또한 flux법은 고상반응법에 비해 제조공정상 용융염의 수세과정만 더 포함하게 되므로, 공정이 비교적 간단하면서 저온소결이 가능하므로 주목을 받고 있다. 이와같이 저온소결의 실현, 분말의 입경 및 결정립의 조절, 입자배향에의 효과 등의 장점 때문에, flux법은 PZT 등 각종 유전 및 압전체의 제조에 많이 사용되어 왔다.

따라서, 본 연구에서는 압전액츄에이터용 재료로 주목받고 있는 PNN-PT-PZ계 압전세라믹스를 고상반응법, 이중하소법 및  $\text{NaCl-KCl}$ 을 사용한 flux법으로 제조하고, 이때 pyrochlore상의 거동과 pyrochlore상이 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

원료분말  $\text{PbO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  등을 사용하여 기본조성이  $0.5[\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-0.5[0.65\text{PbTiO}_3-0.35\text{PbZrO}_3]$ 되게 조합하고, 이를 전형적인 고상반응법으로 시편을 제조하였으며 이중하소법에서의 columbite상의 제조는  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 사용하여 15시간 혼합한 후  $\text{ZnO}+\text{Nb}_2\text{O}_5\rightarrow\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NiO}+\text{Nb}_2\text{O}_5\rightarrow\text{NiNb}_2\text{O}_6$ 와 같이  $1000^\circ\text{C}$ 에서 4시간 1차 하소하여  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ 와  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ 를 먼저 합성한 후 이들 화합물과  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ 를 사

용하여 기본조성식과 같은 조성이 되도록 조합하여 2차 하소하였다. 한편 flux법의 경우는 원료분말에 대한 용융염의 몰비를 1로 하였으며 이때 사용한 용융염으로는  $\text{NaCl}$ 과  $\text{KCl}$ 을 1:1의 몰비로 하였다. 각 조성별로 조합한 시료는 지르코니아 볼로 6시간 습식혼합한 뒤, 오븐에서  $100^\circ\text{C}$ 로 건조하였다. 이 분말을  $700\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 3시간 하소한 후, 잔존하는 염은 증류수를 사용하여  $\text{AgNO}_3$ 로  $\text{Cl}^-$ 이온이 검출되지 않을 때까지 세척한 후  $100^\circ\text{C}$ 에서 건조시켰다. 제조된 각 하소분말은 98 MPa의 압력하에서 15 mmφ의 크기로 성형하였으며 이때 시편의 두께는 1.6 mm 정도였다. 이를 알루미늄나 도가니에 넣어 공기중에서  $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 로 3시간 소결하였는데 이때의 온도상승 및 하강률은  $150^\circ\text{C/hr}$ 로 하였다.

제작한 시편의 미세구조는 SEM으로 관찰하였으며, 소결특성을 조사하기 위하여 수축률과 소결밀도를 측정하였다. 이어 전기적 특성을 측정하기 위하여 소결체의 표면을 두께 1 mm되게 연마한 다음 시편의 양면에 스크린 인쇄법으로 은전극을 부착하고 이를  $800^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리하였다. 열처리한 시편을  $100^\circ\text{C}$ 의 실리콘 오일중에서 30 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리하였고, 공기중에서 24시간 동안 방치한 후, 공진 및 반공진법으로 제반 압전정수를 측정 및 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 생성반응 및 소결특성

Fig. 1은 하소온도 및 제조방법에 따른 각 하소분말의 대표적인 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 하소온도 및 제조방법에 따라 perovskite상 및 pyrochlore상인  $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$  등의 피크가 서로 다르게 나타남을 알 수 있다. Fig. 1(a)에서 고상반응법의 경우 하소온도  $700^\circ\text{C}$ 에서  $\text{PbO}$ 상 및 pyrochlore상이 뚜렷하던 것이, 하소온도가 높아짐에 따라 점차 줄어들어  $900^\circ\text{C}$ 에서는 완전히 없어짐을 볼 수 있다. Park은<sup>8)</sup> 고상반응법에 있어서  $\text{PbO}$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 포함하는 조성에서는 하소온도가  $600^\circ\text{C}$ 까지는  $3\text{PbO}+\text{Nb}_2\text{O}_5\rightarrow\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ ,  $650\sim 750^\circ\text{C}$  범위에서는  $2\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8\rightarrow\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}+3\text{PbO}$ 와 같은 반응으로  $750^\circ\text{C}$ 까지 원료물질인  $\text{PbO}$ 가 잔존한다고 보고하였는데, 본 실험의 경우에는 하소온도  $800^\circ\text{C}$ 에서도 약간의  $\text{PbO}$ 상이 잔존함을 알 수 있다. 한편 columbite상 첨가법의 경우는 하소온도  $700^\circ\text{C}$ 에서는 고상반응법의 경우보다는 다소 약하기는 하지만 역시 pyrochlore상이 나타나고 있으며 하소온도가 높아져  $900^\circ\text{C}$ 에 이르면 py-

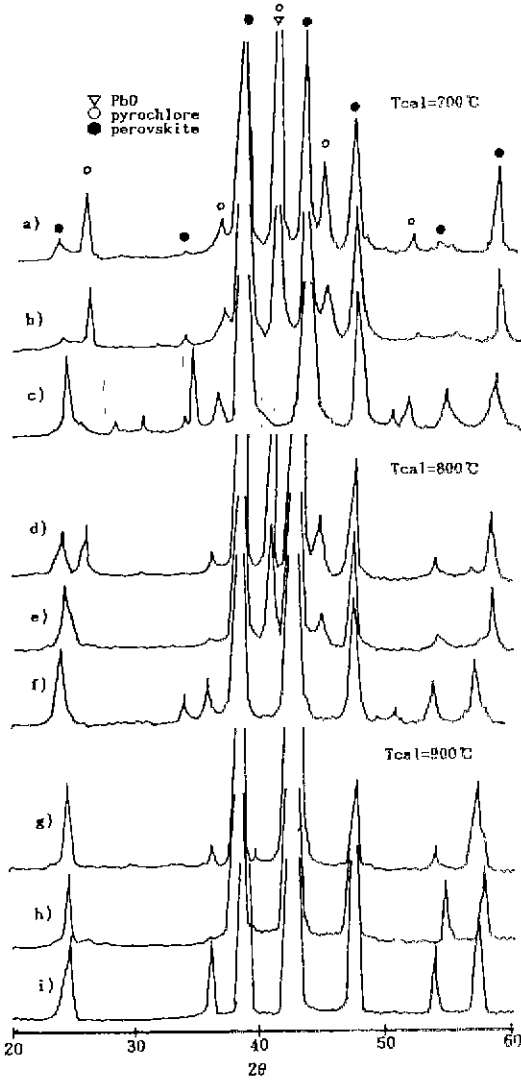


Fig. 1. XRD patterns of PNN-PT-PZ powders.  
 (a), (b), (g): conventional  
 (b), (e), (h): columbite  
 (c), (f), (i): flux

rochlore상이 점차 줄어들어 결국 고상반응법의 경우와 거의 같은 경향을 나타내고 있다. 또한 이중하소법의 경우는 700°C에서도 perovskite상이 고상반응에 비해 월등히 크게 나타남을 볼 수 있는데 이는 이중 하소에 의한 영향이라 사료된다. Flux법의 경우는 하소온도가 700°C 일 때부터 출발원료인 PbO상이 나타나지 않고 있으며 pyrochlore상 역시 현저히 줄어들었음을 볼 수 있다. 이는 flux를 첨가하므로써 원료물질의 이동도가 증가하고, 각 성분의 산화물간 확산거리가 좁아졌기 때

문이라 생각되는데 이는 flux의 영향으로 하소분말의 입경이 현저히 줄어들어 구형입자가 미세해졌으며 이로 인해 활성화에너지의 증대로 말미암아 낮은 소결온도에서도 쉽게 반응이 일어난 것으로 여겨진다. 그러므로 이중하소법이나 flux법을 이용하면 낮은 하소온도에서 pyrochlore상의 제거가 용이하며 따라서 저온소결이 가능하리라 예상할 수 있다. 한편 고상반응법의 경우도 하소온도가 900°C 에 이르면 pyrochlore상은 현저히 감소함을 확인할 수 있었는데 이러한 현상은 이미 발표된 사실과 잘 일치하였다.

Fig. 2는 각 방법으로 제작한 시편에 대하여 소결온도를 달리하면서 각 온도에서 3시간 소결한 시편의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 소결온도가 높아짐에 따라 입성장이 이루어지는 경향은 제조방법에 따라 현저히 다를 수 있다. 즉, 고상반응법의 경우, 소결온도가 1100°C 이상에서부터 결정입 성장 및 치밀화가 이루어지고 있는 반면, 이중하소법 및 flux법의 경우는 첨가한 columbite상 및 flux로 인해 유동성과 이동도에 영향을 받아 1000°C 에서부터 이미 입성장이 활발하게 이루어지고 있으며 flux법의 경우는 그 현상이 더욱 현저하였다. 아울러 이러한 현상은 flux의 첨가량이 많을수록 더욱 현저하여 flux의 양이 5 mole인 경우 소결온도를 1200°C 로 하였을 때는 오히려 과대성장이 일어남을 확인할 수 있었고 이 경우 치밀화는 오히려 떨어지는 것을 확인하였다.

Fig. 3은 각 방법으로 제작한 시편에 대하여 측정된 소결밀도의 온도의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 고상반응법인 경우는, 소결온도가 1100°C 까지는 밀도의 증가율이 완만하다가, 1150°C 정도가 되어 시야 비로소 입성장 및 치밀화가 이루어짐을 볼 수 있는데 이는 Fig. 2의 (SEM) 관찰로도 확인할 수 있었다. 한편 이중하소법의 경우는 1050°C 부터 밀도가 증가하여 소결온도가 1100°C 일 때 소결밀도가 최대값에 이르렀으나 1200°C 이상에서는 고상반응법에 비해 이중하소법에 의한 것이 오히려 소결밀도가 떨어짐을 볼 수 있는데 이는 이중하소법은 원료분체의 조밀 및 하소공정이 늘어남에 따라 회색양론적 조성에서 벗어날 가능성이 컸기 때문이라고 생각할 수 있겠다. 한편 flux를 첨가하였을 경우는 소결온도가 1050°C 에서부터 밀도가 거의 포화기에 이르렀으며 특히 소결온도 1200°C 부근에서는 이중하소법과 마찬가지로 소결밀도가 다소 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 소결온도가 높아짐에 따라 과대입자성장에 따른 기공의 증가와 PbO의 증발에 기인한 것으로 사료된다. 한편 본인의 이전 실험에서

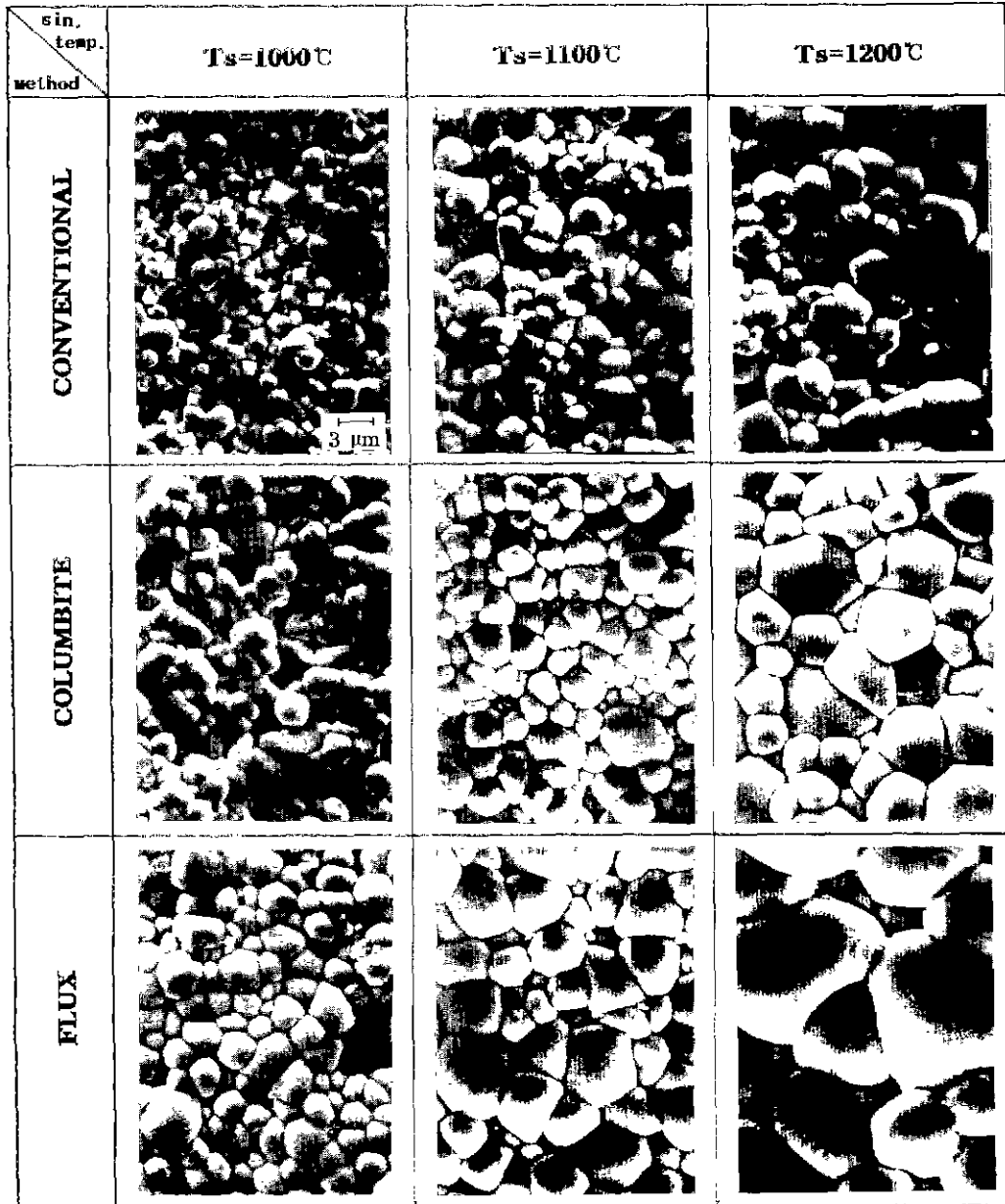


Fig. 2. Schanning electron micrographs as sintered surface of specimens.

확인한 바에 의하면<sup>6)</sup> flux의 양이 많을수록 밀도는 오히려 낮게 나타났는데 이러한 현상은 과도한 flux의 첨가로 인하여 입자의 과대성장이 일어나므로 기공률이 증가하기 때문이라 생각된다. 또 flux의 양에 따른 소결밀도의 차이는, 소결온도가 낮을 때는 현저하다가 소결온도가 높아짐에 따라 그 차이가 줄어들었다.

### 3.2. 유전특성

Fig. 4는 각 방법으로 제작한 시편에 대하여 측정한 시편의 소결온도에 따른 비유전율  $\epsilon_r$ 의 변화를 나타낸 것이다. 비유전율은 1 kHz에서 측정하였으며 전반적인 경향은 소결밀도의 온도 의존성과 비슷하였는데, 이로 미루어 보아 소결밀도와 비유전율은 밀접한 관계가 있

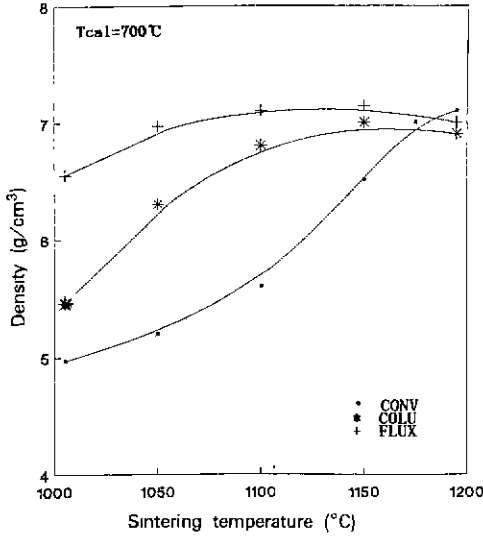


Fig. 3. Fired density vs. sintering temperature for samples calcined at 700°C.

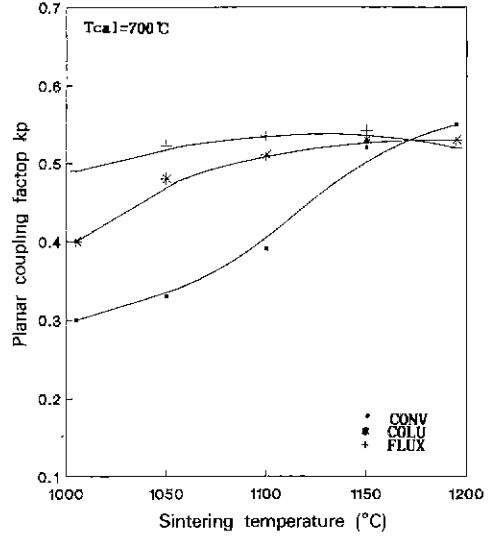


Fig. 5. Planar coupling factor vs. sintering temperature for various method.

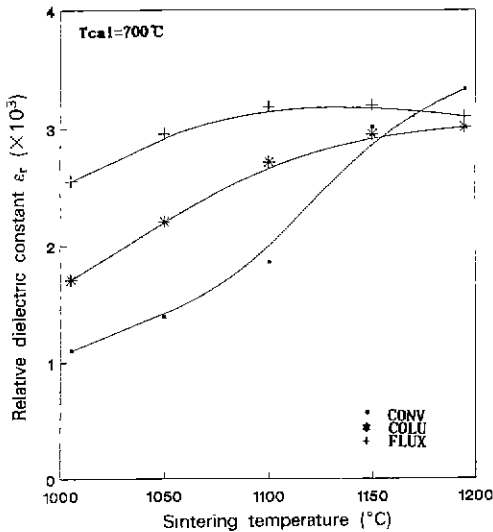


Fig. 4. Relative dielectric constant vs. sintering temperature for various method.

음을 알 수 있다. 고상반응법의 경우, 소결온도 1100°C까지는 비유전율의 증가가 완만하다가, 그 이상의 온도에서부터는 비유전율이 급격히 증가하는 현상을 나타내어 소결온도가 1200°C 이상에서는 flux법보다 오히려 더 큰 비유전율을 나타내고 있는데, 이상의 결과로 보아 고상반응법으로도 소결온도를 높히면 pyrochlore상이 효과적으로 제거되어 유전특성을 향상시킬 수 있다는 사실을 알 수 있다.

한편, 이중하소법 및 flux법에서는 소결온도 1100°C에서 비유전율의 값이 거의 포화치에 이를 뿐만 아니라, 이 온도 이하에서는 고상반응법의 경우 보다 비유전율의 값이 큼을 볼 수 있으며 이중하소법에 비해 flux법의 경우가 전반적으로 더 큰 비유전율을 나타냈다. 이로써 flux법을 이용함으로써 소결온도를 현저히 낮출 수 있음을 알 수 있음을 확인할 수 있었다.

### 3.3. 압전특성

Fig. 5는 각 방법으로 제작한 시편에 대하여 측정된 시편의 소결온도에 따른 경방향 전기기계결합계수  $k_p$ 를 나타낸 것이다. 전기기계결합계수 역시 이중하소법과 flux법이 고상반응법에 비해 낮은 소결온도에서 더 큰 값을 얻을 수 있음을 볼 수 있다. 비유전율의 경우와 마찬가지로 낮은 소결온도에서는 flux법의 경우가 훨씬 높은 전기기계결합계수를 나타내다가 소결온도가 높아짐에 따라 그 차가 점차 줄어들고 있음을 확인할 수 있었다. 즉 flux법의 경우 소결온도가 1050°C까지는 서서히 증가하나 그 이상의 온도에서는 거의 포화치에 이르는 값을 볼 수 있고, 소결온도가 1200°C 이상으로 되면 고상반응법의 경우가 flux법의 경우에 오히려 전기기계결합계수의 값이 커지고 있는데, 이는 고상반응법으로도 소결온도가 높아지면 pyrochlore상이 제거되고 치밀화가 이루어지는데 따른 결과로 사료된다.

Fig. 6은 각 방법으로 제작한 시편에 대하여 측정된 시편의 소결온도에 따른 기계적 품질계수  $Q_m$ 를 나타낸

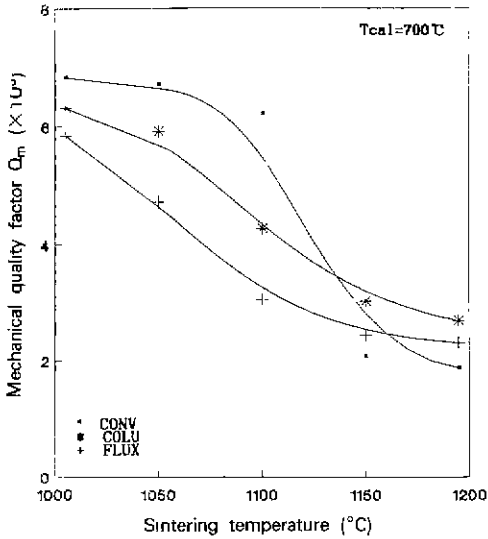


Fig. 6. Mechanical quality factor vs. sintering temperature for various method.

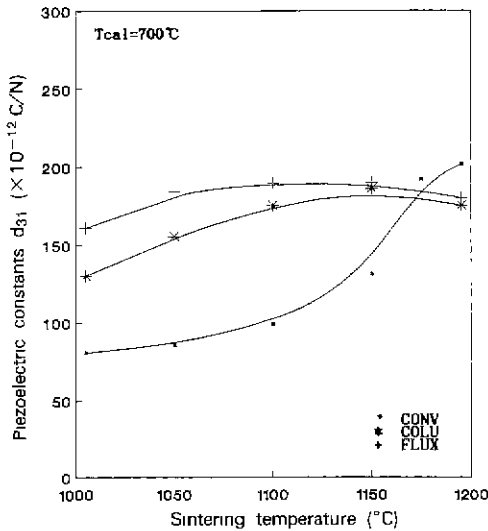


Fig. 7. Piezoelectric constant vs. sintering temperature for various method.

것이다. 기계적 품질계수는 분역운동(domain motion)에 대한 내부응력(internal stress)의 역수이므로, 기계적 품질계수의 감소는 결정내에서의 분역운동이 용이함을 의미한다<sup>10)</sup>. 그림에서 보는 바와 같이 고상반응법의 경우 소결온도가 높아짐에 따라 기계적 품질계수 Qm 값이 극히 완만하게 감소하다가 1100°C에서 급격히 감소하는 반면, 이중하소법 및 flux법의 경우는 기계적 품질계수의

소결온도의존성이 작게 나타나고 있는데, 이는 이중하소법 및 flux를 첨가한 경우 pyrochlore상이 효과적으로 제거되어 낮은 소결온도에서부터 이미 결정의 성장 및 치밀화가 이루어진 까닭이라 사료된다.

Fig. 7은 각 방법으로 제작한 시편에 대하여 측정된 시편의 소결온도에 따른 압전정수 d<sub>31</sub>을 나타낸 것인데 이 압전정수는 액츄에이터 응용시의 중요한 인자가 된다. 그림에서 보는 바와 같이 압전정수 역시 전기기계결합계수와 비슷한 경향으로 소결온도 1150°C까지는 이중하소법 및 flux법이 고상반응법의 경우보다 더 큰 압전정수를 나타내므로 이들 방법이 저온소결에 유용한 방법임을 알 수 있다. 그러나, 소결온도 1200°C의 경우, 고상반응법에 의한 것이 오히려 큰 압전정수를 나타내고 있는데, 이로써 이미 밝힌 바와 같이 고상반응법으로도 소결온도를 1200°C 이상으로 높이면 pyrochlore상을 현저히 줄이고 치밀화를 이룰 수 있어서 압전 제특성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

0.5Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.5[0.65PbTiO<sub>3</sub>-0.35PbZrO<sub>3</sub>]인 압전세라믹스를 고상반응법, 이중하소법 및 NaCl-KCl을 사용한 flux법으로 제조하고, 이들 방법에 따른 pyrochlore상의 제거 정도와 소결온도에 따른 생성반응, 유전 및 압전특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고상반응법에서는 하소온도가 800°C에서도 출발원료물질인 PbO가 잔존하는 반면, 이중하소법의 경우는 고상반응법에 비해 다소 줄어든 경향을 나타냈으며 flux법의 경우는 700°C에서 이미 PbO가 나타나지 않을 뿐만 아니라, 전반적으로 flux법이 고상반응법에 비해 낮은 하소온도에서 pyrochlore상을 현저히 줄일 수 있었다.

2. 이중하소법 및 flux법은 고상반응법보다 100°C 정도 낮은 1100°C의 소결온도로도 치밀화가 잘 이루어질 뿐 아니라, 좋은 유전 및 압전특성을 얻을 수 있는 소결온도도 고상반응법에 비해 현저히 낮을 수 있었다.

3. Flux법의 경우가 이중하소법보다 낮은 소결온도에서는 제반 특성이 다소 높게 나타났으나 소결온도가 높아짐에 따라 그 차는 줄어들었다.

4. 소결온도가 높아지면 고상반응법으로도 제반 유전 및 압전특성이 이중하소법 및 flux법보다 더 크게 나타났는데 이는 고상반응법으로도 소결온도를 높이면 pyrochlore상이 제거됨을 확인할 수 있었다.

## REFERENCES

1. Buyanova, E.A., Strelers, P.L., Serova, I.A. and Isupov, V.A., "Ferroelectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  Solid Solution," *USSR. Phys. Ser.*, **29**, 1877-1880 (1965).
2. Sohn, J.H., Nam, H.D. and Cho, S.H., "Dielectric and Piezoelectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  Solid Solution Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**(5), 523-531 (1988).
3. Halliyal, A., Gururaja, T.R., Kumar, U. and Safari, A., "Stability of Perovskite Phase in  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and Other  $\text{A}(\text{B}'\text{B}')\text{O}_3$  Perovskites," *IEEE.*, **2358**, 437-441 (1986).
4. Matsuo, Y., Sasaki, H., Hayakawa, S., Kanamaru, F. and Koizumi, M., "High Pressure Synthesis of Perovskite Type  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **52**, 516 (1969).
5. Swartz, S.L., ShROUT, T.R., Schulze, W.A. and Cross, L.E., "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **67**, 311-315 (1984).
6. Park, K.B., "Preparation and Dielectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  System by Molten Salt Synthesis Method," Ph.D. Thesis, Yonsei Univ., pp. 41-42 (1991).
7. Kimura, T. and Yamaguchi, T., *Advances in Ceramics*, **21**, 169 (1987).
8. Lee, K.T. and Nam, H.D., "Effect of Flux on Low Temperature Sintering for PNN-PT-PZ Piezoelectric Ceramic," *J. Kor. T. IEEME.*, **6**(6), 47-54 (1993).
9. Park, J.S., Lee, K.T. and Nam, H.D., "Sintering and Electric Properties of  $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(7), 934-942 (1990).
10. Jaffe, B., *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, pp. 33-35 (1971).