

(Pb,La)(Ti,Mn)O₃ 세라믹의 VHF 대역 압전특성

김명수 · 안병기 · 문남철 · 박상준* · 양성석* · 이재신

울산대학교 재료금속공학부

* (주)코아텍 개발팀

(1999년 6월 4일 접수)

Piezoelectric Properties of (Pb,La)(Ti,Mn)O₃ Ceramics at VHF Band

Myoung Soo Kim, Byung Gi An, Nam Chil Mun, Sang Joon Park*,
Seong-Seok Yang* and Jae Shin Lee

School of Materials Science and Metallurgical Eng., University of Ulsan,
Ulsan 680-749, Korea

* R&D Team, Coretech Co., Taejon 306-230, Korea

(Received June 4, 1999)

초 록

세라믹 발진자에 응용하기 위하여 (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ (PLT) 세라믹의 VHF 대역에서의 압전특성을 조사하였다. La 치환량인 x를 0.05~0.25의 범위에서 증가시킴에 따라 격자 내에 Pb-vacancy 농도가 증가하여 PLT 세라믹의 소결성이 향상되었고, 격자이방성은 감소하였다. 두께가 0.3 mm인 PLT 소재로 제작한 두께종진동모드 에너지 포획형 발진자는 8MHz 부근의 기본 공진대역 보다 24MHz 정도의 3배 고조파 공진영역에서 보다 우수한 압전특성을 나타내었다. La 치환량 x가 0.15일 때 PLT 세라믹의 c₃₃가 2.1×10¹¹ N/m²이고, 3배 고조파 기계적 품질계수(Q_m⁽³⁾)가 3400 정도로 가장 우수하였으나, Q_m⁽³⁾와 상반된 조성의존성을 나타낸 전기기계결합계수(k_t⁽³⁾)는 이 조성에서 11%로 가장 낮았다. 조성 x가 0.1~0.15일 때 10 ppm/°C 이하의 매우 낮은 공진주파수의 온도계수를 얻었다.

ABSTRACT

Piezoelectric properties of (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃(PLT) ceramics at VHF band were studied to examine their applicability as ceramic resonators. With the amount of La substitution in the range of x=0.05 to 0.25, the concentration of Pb-vacancies in the ceramics was gradually increased, resulting in improved sinterability and decreased lattice anisotropy. Thickness-longitudinal vibration mode resonators fabricated with 0.3mm thick PLT ceramics showed better piezoelectric characteristics at the 3rd overtone resonant frequency(f₃₃) of about 24 MHz than at the fundamental resonant frequency(f₀) of about 8MHz. When x=0.15, the values of elastic stiffness coefficient(c₃₃) and electromechanical quality factor(Q_m⁽³⁾) reached maximum values of 2.1×10¹¹ N/m² and 3400, respectively, while the 3rd harmonic piezoelectric coupling factor(k_t⁽³⁾) showed a minimum value of 11%. Very low temperature coefficients of f₃₃ (<10 ppm/°C) were obtained with the PLT ceramic resonators when x=0.1~0.15.

Key words : Piezoelectric ceramics, Lead titanate, Ceramic resonators, VHF components

1. 서 론

최근 정보통신 산업의 비약적인 발전에 따라 고주파용 전자부품의 중요성이 점점증하고 있다. 압전소재의 체적진동을 이용한 세라믹 발진자는 가격이 비교적 저렴하고, 양호한 발진 특성을 나타내므로 수백 kHz~수 MHz 대역의 clock 발생기용으로 여러 가지 전자기기에 널리 이용되고 있다. 두께종모드(thickness-longitudinal mode) 진동을 이용한 세라믹 발진자의 경우 소재의 두께에 반비례하여 공진주파수가 결정되므로,¹⁾ 적용하고자 하는 주

파수를 가공단계에서 조절할 수 있는 특징이 있다. Pb(Zr,Ti)O₃나 PbTiO₃(PT)계 세라믹 소재의 경우 두께가 0.15 mm일 때 약 15 MHz의 공진주파수를 얻을 수 있으며, 이 값이 두께종진동모드 기본 진동을 이용한 발진자의 실용적인 상한 주파수가 된다. 그 이유는 압전소재의 두께가 보다 얇아지면 소재의 가공 및 취급이 어려운 문제가 발생하기 때문이다. 이와 같은 문제는 PT계 압전 세라믹 소재의 고조파(high order harmonics)를 이용하면 해결할 수 있는 것으로 알려졌다.²⁾ 최근 Yamashita 등^{3,4)}은 PT계 세라믹 소재의 두께종모드 진동의 고조파를 이

용하여 14~40 MHz의 VHF 대역의 발진자와 필터가 가능하다고 보고하였지만, 소재의 제조 및 특성에 대한 자세한 내용은 언급하지 않았다

상온에서 정방정구조를 가지는 PT는 격자이방성이 커서 소결시 냉각중에 490°C 부근에서 입방정에서 정방정으로의 상전이로 인한 체적변화로 큰 자발응력이 발생하기 때문에 순수한 조성으로는 세라믹 소결체를 얻기 어렵다. 그러나 Pb자리에 La으로 일부 치환한 (Pb_{1-x}La_x)TiO₃ (PLT)는 순수한 PT보다 격자이방성이 감소되어서 양호한 소결체와 더불어 우수한 두께종진동모드 압전특성을 얻을 수 있는 것으로 알려졌다.^{5,7)} 그 외에도 PLT 세라믹 소재의 기본진동에 대한 압전특성은 많은 연구들이 있었지만, 고조파 압전특성에 대한 연구는 Lee와 Wu의 보고⁸⁾ 외에는 거의 없는 상태이다. Lee와 Wu는 12m/o의 La이 치환된 PbTiO₃계에서 과잉으로 첨가된 PbO가 소재의 미세구조와 두께종진동모드의 3배 고조파 압전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

이상과 같은 배경에서 현재 PLT계의 고조파 압전특성에 대한 La의 효과에 대한 자세한 연구가 필요한 상태이다. 이에 본 연구에서는 PbTiO₃계 소재를 VHF 대역에 적용하기 위하여 Pb자리를 La으로 일부 치환한 (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃계의 고조파 압전특성을 살펴보았다. 본 연구에서 Ti 자리에 Mn을 소량 치환한 이유는 소량의 Mn이 PLT의 전기비저항을 높이고 유전손실을 감소시키는 것으로 알려졌다.⁹⁾ 본 연구에서는 특히 24 MHz 대역용 세라믹 발진자에 응용하기 위하여 박막공정으로 실용화가 가능한 에너지 트랩모드¹⁰⁾의 전극구조를 가진 발진자를 제작하여 PLT 소재의 3배 고조파 압전특성을 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료는 Cerac사 제품으로 순도가 99.8%인 PbO 분말과 순도가 99.9%인 TiO₂, La₂O₃, MnO₂ 분말이었다. (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃의 조성에서 La 치환량인 x가 0.05에서 0.25까지 변화하도록 배합한 혼합분말을 이용하여 일반적인 세라믹 공정방법으로 시료를 제작하였다. 칭량된 분말을 zirconia 불과 탈이온수를 일정비율로 함께 폴리에틸렌 병에 넣은 다음, 24시간 동안 ball milling 방법으로 습식혼합하였다. 혼합된 반죽을 24시간 건조한 다음, 알루미늄 용기에 넣어 850°C에서 2시간 동안 하소하여 (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃가 형성되었음을 X선회절분석 방법으로 확인하였다. 하소한 분말에 적정량의 PVA 수용액을 첨가하여 건식가압법으로 성형하였다. 성형시 압력은 49 MPa/cm²이었고, 성형된 시편의 크기는 25×25×2 mm였다. 성형된 시편들을 밀

폐된 알루미늄 용기에 넣어 1250°C에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편의 미세구조와 결정성을 SEM(JEOL, JSM-820)과 X-ray diffractometer(Rigaku, D/Max-B)로 분석하였으며, 얻어진 X선회절 분석결과로부터 Cohen 방법¹¹⁾으로 격자상수를 구하였다. 시편의 밀도는 Archimedes 원리를 이용하여 수중과 공기 중에서 측정된 무게로 계산하였다.

소결된 시편을 연마기로 0.5 mm의 두께까지 가공한 다음, 양면에 Ag paste(Dupont, #7095)로 인쇄도포하고 열처리하여 전극을 형성한 후, 5kV/mm의 전계조건으로 120°C의 실리콘 절연유 내에서 20분간 분극처리하고 24시간동안 시효처리하였다. 분극처리된 시편을 5×5×0.3 mm의 크기로 다시 가공한 다음, 양면에 직경이 1 mm이고 두께가 0.5 μm인 Ag 박막 부분전극을 스퍼터링 방법으로 형성하여 발진자를 완성하였다. 압전특성은 HP 4194A impedance analyser를 이용하여 3배 공진점 부근에서 측정된 공진주파수와 반공진주파수 및 저항값을 아래 식 (1)과 (2)에 대입하여 IEEE 표준방법¹²⁾에 따라 계산하였다.

$$k_t^2 = \frac{\pi f_t}{2 f_a} \tan\left(\frac{\pi f_a - f_t}{f_a}\right) \quad (1)$$

$$Q_m = \left(2\pi f_i |Z_m| C_0 \frac{f_a^2 - f_t^2}{f_a^2}\right)^{-1} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)에서 k_t와 Q_m은 각각 전기기계결합계수와 기계적 품질계수, f_t와 f_a는 각각 공진주파수와 반공진주파수, Z_m은 공진주파수에서의 임피던스, C₀는 정전용량이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 1250°C에서 소결한 (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ 세라믹의 표면 미세구조를 나타내었다. La 치환량인 x가 0.05인 경우 평균입도가 1 μm 정도이지만, La 첨가량이 증가함에 따라 소재가 치밀해지고 평균입도 역시 증가함을 볼 수 있다. 위의 시료들에 대하여 X선회절법으로 격자상수를 구하여 계산한 이론밀도에 대한 상대밀도를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. La 치환량인 x가 0.05인 PLT의 밀도는 이론치의 약 94%를 나타내었지만, La 치환량이 증가함에 따라 밀도가 증가하여 x가 0.15 이상인 경우는 이론밀도의 99%에 도달함을 알 수 있다. 이러한 경향은 Fig. 1의 SEM 분석 결과와 일치하는 것으로서, La을 Pb자리에 치환하면 소재의 소결성이 향상됨을 의미한다. 이 결과들은 (Pb,La)TiO₃계에 대한 이전의 보고들^{5,7)}과 일치하며, 그 원인으로는 3가인 La이온이 2가인 Pb자리

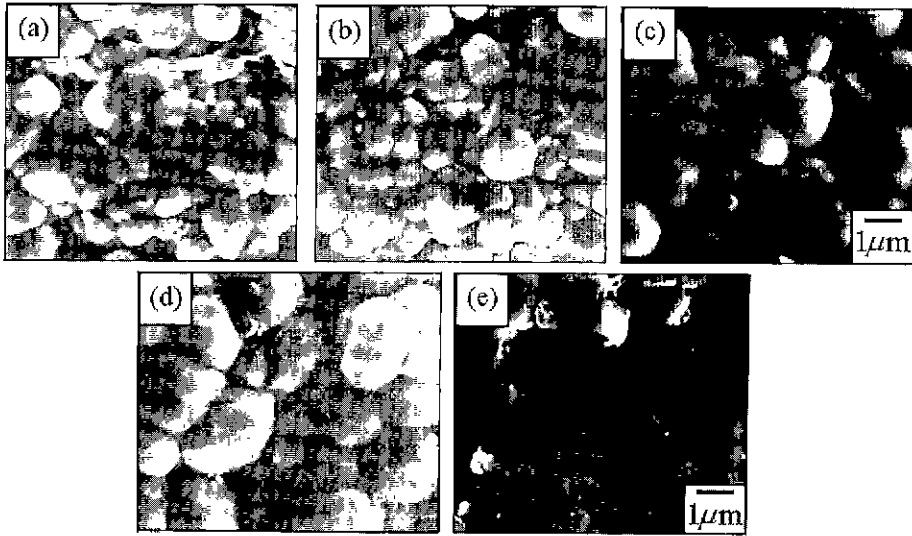


Fig. 1. Surface morphologies of (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ ceramics sintered at 1250°C for 2 h; (a) x=0.05, (b) x=0.1, (c) x=0.15, (d) x=0.2 and (e) x=0.25.

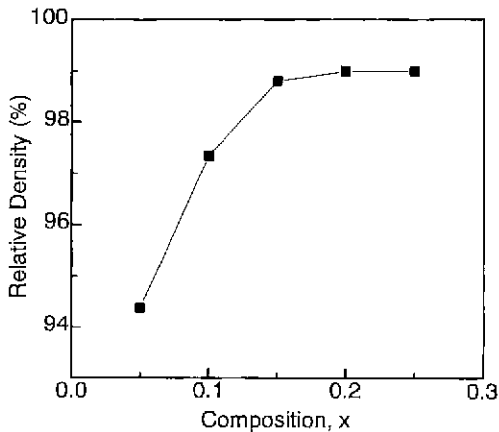


Fig. 2. Density of (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ ceramics sintered at 1250°C for 2 h as a function of the composition x

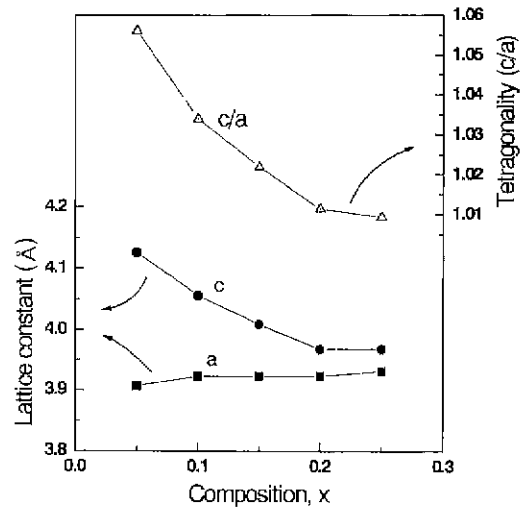


Fig. 3. Composition dependence of lattice constants and tetragonality(c/a) for (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ ceramics sintered at 1250°C for 2 h.

를 치환하면 전하중성을 유지하기 위해 Pb-vacancy가 형성되어 고상확산이 용이해지기 때문이다.

Fig. 3에 X선회절분석 방법으로 구한 PLT 세라믹의 격자상수를 나타내었다. La 치환량인 x가 0.05인 경우 격자상수는 a=3.91Å, c=4.13Å으로 격자 이방성이 큼을 알 수 있다. 그러나 조성 x가 증가함에 따라 격자이방성 (c/a)이 점점 감소함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 La이 첨가됨에 따라 PT 내부에 Pb-vacancy가 형성되어 격자가 이완되기 때문으로 생각된다.

두께가 0.3 mm인 판상의 PLT 세라믹의 양면에 은(Ag) 전극을 형성한 다음 발진자의 임피던스 특성을 분석한 결과 기본 공진주파수에 해당하는 약 8 MHz 대역에서는

불요파에 의한 간섭으로 공진 및 반공진 피크를 구분하기 어려웠다. 그러나 3배 고조파에 해당하는 약 24 MHz 부근에서는 불요파에 의한 간섭현상이 훨씬 감소되었다. 그 이유는 본 연구에서 직경이 약 1 mm인 부분 전극구조를 적용하였고, PbTiO₃계 소재의 격자이방성이 큰 관계로 전기기계적 이방성이 커서 면진동모드 등의 다른 불요파가 제거되었기 때문으로 생각된다 Fig. 4에 PLT 세라믹의 두께중진동모드의 3배파 공진특성을 나타내었다. 발진자의 공진점이 La 첨가량에 따라 변화함을 볼 수 있다. 두께중진동모드의 반공진주파수는 아래의 식 (3)

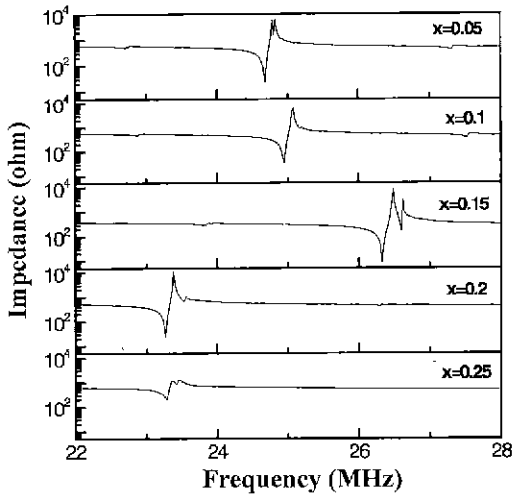


Fig. 4. Impedance characteristics of thickness-longitudinal vibration mode resonators fabricated with $(\text{Pb}_{1-5x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ ceramics.

과 같이 주어진다.¹⁾

$$f_a = \frac{n}{2t} \left(\frac{c_{33}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

식 (3)에서 n 은 고조파의 차수, t 는 시편의 두께, ρ 는 밀도, 그리고 c_{33} 는 두께방향의 탄성계수이다. 식 (3)에 측정된 반공진 주파수와 밀도를 대입하여 탄성계수 c_{33} 를 구하여 Fig. 5에 나타내었다. PLT 세라믹의 c_{33} 는 $1.5 \sim 2.1 \times 10^{11} \text{N/m}^2$ 의 범위를 나타내었으며, La이 1.25 mol% 치환된 PbTiO_3 세라믹에 대해 보고된 값¹³⁾인 $1.66 \times 10^{11} \text{N/m}^2$ 와 거의 일치하는 것이다. 본 연구에서는 La을 15at.% 치환하였을 때 가장 높은 c_{33} 값을 나타내었다 이는 본 연구에서 얻은 소재의 미세구조와 격자이방성에 연관된 것으로 사료된다. 즉 Fig. 1과 Fig. 2에서 보았듯이 La 치환량이 적을 경우 기공이 많아서 밀도가 낮기 때문에 탄성계수가 낮은 것으로 보인다. 세라믹 재료에서 기공율이 증가할수록 탄성계수가 감소한다는 사실은 잘 알려져 있다.¹⁴⁾ 한편 La 치환량인 x 가 0.15 이상인 경우에 탄성계수가 다시 감소하는 이유는 격자 내에 Pb-vacancy의 농도가 증가로 인해 격자간 결합력이 감소¹⁵⁾하기 때문으로 보인다.

Fig. 4에 나타낸 공진특성 측정결과로부터 PLT 세라믹의 두께종모드 3배 고조파 진동의 전기기계결합계수($k_t^{(3)}$)와 기계적 품질계수($Q_m^{(3)}$)를 구하여 Fig. 6에 나타내었다. $Q_m^{(3)}$ 는 조성 x 가 0.05인 경우 약 2300을 나타내었으나, x 가 증가함에 따라 증가하여 x 가 0.15에서 약 3400의 최대치를 나타내었고, La 치환량이 그 이상 증가함에 따

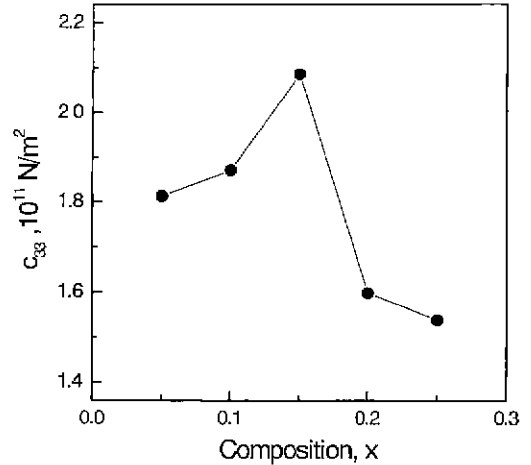


Fig. 5. Elastic stiffness coefficient c_{33} vs composition x for $(\text{Pb}_{1-5x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ ceramics.

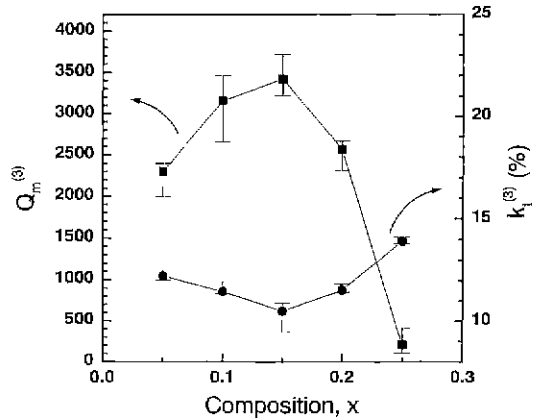


Fig. 6. Piezoelectric coupling coefficient($k_t^{(3)}$) and electromechanical coefficient($Q_m^{(3)}$) of $(\text{Pb}_{1-5x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ ceramics as a function of the composition x .

라 감소함을 나타내었다. 그러나 $k_t^{(3)}$ 는 $Q_m^{(3)}$ 의 변화 양상과 상반된 경향을 나타내어 x 가 0.15일 때 최소치를 나타냄을 알 수 있다. 전기기계결합계수는 소재의 자발분극의 크기에 비례한다. 정방정 구조를 가진 PLT는 격자이방성이 클수록 단위분자당 분극의 크기도 증가한다. Fig. 2에 나타내었듯이 La 치환량이 증가할수록 PLT의 격자이방성이 감소하므로 전기기계결합계수도 감소한 것으로 생각된다. 그러나 La 치환량인 x 가 0.15 이상일 때 다시 $k_t^{(3)}$ 가 증가한 이유는 Pb-vacancy 농도가 증가하여 분극처리 공정에서 domain wall의 이동이 용이했기¹⁶⁾ 때문으로 보인다. 한편 압전재료에서 $Q_m^{(3)}$ 은 공진시 기계적 진동의 효율성을 의미한다. 본 연구에서 $x=0.15$ 일 때 $Q_m^{(3)}$ 가 가장 높았던 이유는 이 조성에서 기계적 강도가 가장 컸던 Fig. 5의 탄성계수의 조성 의존성과도 연관

된 것으로 보인다. 재료내부에 vacancy나 기공 등의 결함은 공진시 기계적 손실과 복합적으로 연관되며, 본 연구에서는 조성 x 가 증가할수록 기공이 감소하는 반면에 Pb-vacancy의 농도는 증가하는 상반된 효과로 인하여 $x=0.15$ 일 때 가장 높은 전기기계적 품질계수를 나타낸 것으로 생각된다. 참고로 세라믹 발진자는 소재의 $k_t^{(3)}$ 보다 $Q_m^{(3)}$ 이 중요한 인자이며, 그 이유는 $Q_m^{(3)}$ 가 클수록 회로의 발진 안정성이 향상되기 때문이다.¹¹⁾

세라믹 발진자를 실용화하기 위해서는 공진주파수의 온도안정성이 매우 중요하다.¹⁷⁾ 그 이유는 고주파 전자부품은 주변 환경의 변화에 무관하게 일정한 동작 주파수를 유지하여야 하기 때문이다. 온도를 -20°C 에서 80°C 까지 변화시키면서 PLT 세라믹 발진자의 3배 고조파 공진주파수의 온도의존성을 측정한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 온도변화에 대하여 모든 시편들의 공진주파수가 직선적으로 변화하는 경향을 나타내었다. 그러나 온도계수는 조성 x 가 0.05일 때 $-400 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 를 나타낸 반면에 x 가 0.25일 때 $+700 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 였으며, 조성에 따라 점진적인 변화를 나타내었다. 본 연구에서는 La 치환량인 x 가 0.1일 때 온도계수가 거의 $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 에 가까운 우수한 특성을 얻을 수 있었다. 세라믹 발진자의 경우 반공진주파수의 온도의존성은 식 (3)에서 알 수 있듯이 소재의 탄성계수 c_{33} 의 온도계수와 열팽창계수에 관련된다. 따라서 이 두 가지 재료상수의 온도의존성이 서로 상쇄되는 조건을 PLT 세라믹은 가지고 있기 때문에 공진특성면에서 우수한 온도안정성을 나타낸 것으로 생각된다. 온도계수의 기울기 또한 탄성계수의 온도계수와 밀접한 관련이 있으며, 이는 밀도, 열팽창계수 이외에 grain size, poling field 등에도¹⁸⁾ 영향을 받게되므로, Fig. 7의 결과를 이해하기 위해서는 더 자세한 연구가 필

요한 상태이다.

4. 결 론

PbTiO₃의 Pb²⁺ 자리에 La³⁺, Ti⁴⁺ 자리에 Mn⁴⁺ 이온을 각각 치환하여 치밀한 미세구조를 가진 (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃계 세라믹을 얻을 수 있었다. La의 치환량인 x 를 0.05에서 0.25까지 변화시켜 본 결과, 조성 x 가 증가함에 따라 소결성은 향상되지만 결정학적 이방성은 감소함을 알 수 있었다. 이 결과는 La의 치환량이 증가함에 따라 격자내의 Pb-vacancy의 농도가 증가하기 때문으로 보인다. (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃계 세라믹을 이용하여 에너지 포획형 두께종모드 세라믹 발진자를 제조하였다. 제작된 발진자는 기본 공진주파수 대역보다 3배 고조파 대역에서 보다 우수한 공진특성을 나타내었다. 소재에 있어서 La 치환량인 x 가 0.1~0.15일 때 c_{33} 와 $Q_m^{(3)}$ 이 가장 크고 공진주파수의 온도계수가 가장 낮아서 실용성이 가장 높은 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 지원하에 산·학·연 공동기술 개발사업의 일환으로 진행되었으며, 또한 울산대학교 지역협력연구센터(RRC)의 논문게재비 지원을 받아 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T. Ikeda, Fundamentals of Piezoelectricity, pp. 116, Oxford Univ. Press, New York, 1990.
2. S. Fujishima, J. Merlina and J. Miyazaki, "Piezo Electric Ceramic Resonators and Filters," pp. 184-189, 38th Annual Frequency Control Symposium, 1994.
3. Y. Yamashita, S. Sakano and I. Toha, "TE Harmonic Overtone Mode Energy-Trapped Ceramic Filter with Narrow Frequency Tolerance," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6096-6102 (1997)
4. Y. Yamashita, Y. Oikawa and M. Sugimoto, "Inharmonic Overtone Spurious Mode Suppression by Partial Mass-Loading onto the Electrode Energy-Trapped-Type Thickness-Extensional-Mode Piezoelectric Ceramic Resonators" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5318-5321 (1998).
5. S. Ikegami, I. Ueda and T. Nagata, "Electromechanical of PbTiO₃ Ceramics Containing La and Mn," *J. Acoust Soc. Am.*, **50**(4), 1060-1066 (1971).
6. T. Yamamoto, H. Igarashi and K. Okazaki, "Dielectric, Electromechanical, Optical and Mechanical Properties of Lanthanum-modified Lead Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(5), 363-366 (1983).

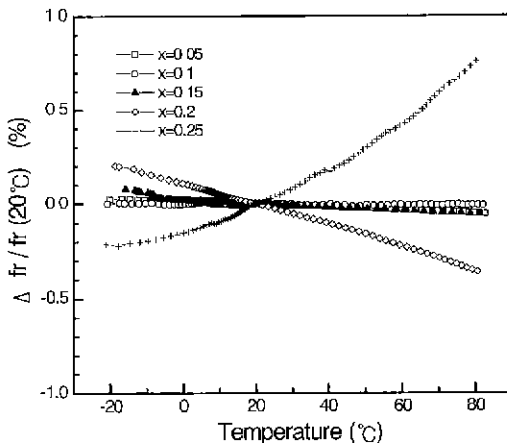


Fig. 7. Temperature dependence of the 3rd harmonic resonant frequency of (Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃ ceramic resonators.

7. T. Suwannasiri and A. Safari, "Effect of Rare-Earth Additives on Electromechanical Properties of Modified Lead Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(12), 3155-3158 (1993).
8. Y. Y. Lee and L. Wu, "The Effect of PbO Content on the Properties of Modified Lead Titanate Ceramic Resonator," *Ferroelectrics Letters*, **16**, 105-111 (1993)
9. J. Zelenka, *Piezoelectric Resonators and their Application*, pp. 239-41, Elsevier, New York, 1986.
10. 맹성재, 정형진, "(Pb_{1-1.5x}La_x)(Ti_{1-y}Mny)O₃계의 유전 및 압전성질," *요업학회지* **25**(4), 324-328(1988).
11. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd Ed., pp. 363-367, Addison-Wesley, MA, 1978.
12. ANSI/IEEE Standard, "IEEE Standard on Piezoelectricity," *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, **SU-27**(1), 8-55 (1980).
13. T. Mitsu and S. Nomura, "L-B Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology," pp. 80, New Series Group III, Vol. 16, 1981.
14. W. D. Kingery, H. W. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd Ed., pp. 776, John Wiley & Sons, New York, 1976.
15. W. F. Smith, *Foundation of Materials Science and Engineering*, 2nd Ed, pp. 139, McGraw-Hill, New York, 1993.
16. J. M. Heibert, *Ceramic Dielectrics and Capacitor*, pp. 145, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1985.
17. B. C. H. Steele, *Electronic Ceramics*, pp. 69, Elsevier Applied Science, London, 1991.
18. L. Wu and Y-Y Lee, "Piezoelectric HF Resonator with Zero Temperature Coefficient," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 5024-5028 (1993).