

## 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub>계 완화형 강유전체에서 전계인가에 따른 분극 및 변위의 상관관계

박재환 · 박재관 · 박순자\*

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

\*서울대학교 재료공학부

### Correlations between the Polarization and Strain Induced by Electric field in 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub> Relaxor Ferroelectrics

Jae-Hwan Park, Jae-Gwan Park and Soon Ja Park\*

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 130-650, Korea

\*School of Material Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(1998년 10월 30일 받음, 1998년 11월 26일 최종수정본 받음)

**초 록** 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub> 완화형 강유전체에서 단방향 전계 및 양방향 전계를 인가함에 따른 분극과 변위 특성을 상전이 온도를 포함하는 -50°C ~ 90°C의 온도범위에서 조사하였다. 온도변화에 따른 분극과 변위 특성을 고찰한 결과, 측정 온도가 상전이온도 이상으로부터 이하로 감소하면서 상유전성 및 전왜적인 거동으로부터 강유전성의 거동으로 전환되는 것을 알 수 있었다. 상전이 온도 이하로 온도가 내려가면서 잔류분극과 잔류변위는 모두 증가하였으나 그 크기면에서는 잔류분극이 잔류변위보다 훨씬 커지고 있음을 볼 수 있다. 또한 온도가 내려가면서 단방향 전계하에서 유기된 분극은 매우 감소한 반면 유기된 변위의 값은 그다지 감소하지 않았음을 볼 수 있다. 이와 같은 실험적 결과를 ABO<sub>3</sub> perovskite 구조가운데서 산소팔면체인 BO<sub>6</sub> octahedron 모델로서 정성적으로 해석해보고자 하였다.

**Abstract** Polarization and strain induced by unipolar electric field ( $P_{uni}$ ,  $S_{uni}$ ), those induced by bipolar electric field ( $P_b$ ,  $S_b$ ) and remanent polarization ( $P_r$ ) were investigated in 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub> relaxor ferroelectric ceramics in the temperature range of -50°C ~ 90°C. From the temperature dependence of polarization and strain, the transition from predominantly paraelectric (electrostrictive) to partially ferroelectric (piezoelectric) is visualized. Under the given temperature, the  $P_r/P_b$  is always larger than the  $S_r/S_b$  and the difference between them becomes larger as the temperature decrease. The  $S_{uni}/P_{uni}$  increases as the temperature decreases below phase transition temperature. It was suggested that these experimental results might be explained with a simple rigid ion model concentrating on BO<sub>6</sub> octahedron.

### 1. 서 론

현재까지 Pb계 완화형 강유전체에 대한 많은 연구들이 이루어지고 있는데 이는 상온 부근에서의 좋은 유전특성과 전왜특성을 이용하여 고유전율 재료 및 전왜 변위소자로 활용이 가능하기 때문이다.<sup>1~4)</sup> 이러한 완화형 강유전체는 일반 강유전체와 다른 여러가지 전기적인 특성을 보이는데 가장 대표적인 것으로서 상전이가 넓은 온도범위에 걸쳐서 일어난다는 것과 유전특성이 주파수 의존성을 갖는 것이라 할 수 있으며 이러한 원인으로서는 고용체를 이루고 있는 완화형 강유전체의 국소적인 성분변동 등 여러가지 설명들이 보고되고 있다.<sup>3)</sup> 이러한 완화형 강유전체에서는 상전이 온도영역에서의 모든 물리적인 성질들은 어떠한 특정온도에서 갑자기 변화되는 것이 아니라 일정한 온도영역에서 서서히 변화되는 양상을 나타낸다.

Pb계 완화형 강유전체 가운데서 가장 널리 연구된 계는 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PMN) 계로서 이는 첨가제를 이용한

조성의 다양성을 확보할 수 있고 안정된 상의 형성 및 높은 유전율 등 좋은 특성을 얻을 수 있기 때문이다.<sup>5~8)</sup> 특히 PbTiO<sub>3</sub>가 첨가된 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub>계는 상온 근방에서 매우 우수한 유전성질과 전왜성질을 나타내기 때문에 고유전율 콘덴서 및 전왜재료로 많은 연구와 응용이 되어 왔다. 따라서 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub>계에 대하여 구조적인 특성, 유전특성, 전왜특성 등에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔다. 이 가운데 단순히 전계인가 변위나 분극 자체에 대한 특성평가는 많이 보고된 바 있으나 전계인가에 따라 발생하는 변위와 분극의 상관관계에 대해서 고찰된 바는 드물다. 따라서 본 연구에서는 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub>계에 있어서 -50°C ~ 90°C의 온도범위에서 나타나는 전계인가 변위와 분극을 조사하고 그 상관관계를 rigid ion model을 이용하여 정성적으로 해석해 보고자 한다.

### 2. 실험 방법

전형적인 고상반응방법에 의하여 분말을 준비하고 고상 소결방법에 의하여 소성하였다.<sup>9,10</sup> PMN 소결체의 제조에서는 columbite precursor 방법이나 용융염을 이용하는 방법 등으로 거의 100%에 가까운 상을 형성할 수 있는데 특히 columbite precursor 방법은 첨가제의 혼입이 없이 공정의 조절만으로 100%에 가까운 perovskite상을 형성한다는 장점이 있으므로 본 연구에서는 columbite precursor 법에 의해 시편을 제조하였다.

본 실험에서 사용된 원료분말은 고순도의 특급시약인 PbO, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 및 TiO<sub>2</sub> (모두 Aldrich Chemical Co., 99.5%)를 사용하였으며 먼저 MgO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 혼합하여 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> columbite상을 형성하였다. 이 때 MgO의 경우 5mol%를 과량 첨가하여 columbite상의 형성을 촉진하였다. 칭량된 분말을 12시간동안 ethyl alcohol (Aldrich Chemicals Co., 99.9%)과 zirconia ball을 사용하여 폴리에틸렌 용기에서 습식으로 혼합하였다. 혼합 후 건조기에서 충분히 건조하고 건조된 분말을 100 mesh체로 체거름 한 후 1000°C에서 4시간 하소하여 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> columbite상을 형성하였다. 하소 이후 최종적인 시편의 조성인 0.9PMN-0.1PT가 되도록 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> columbite와 PbO 및 TiO<sub>2</sub> 분말을 칭량하여 다시 12시간동안 습식혼합 하였다. 혼합 후 건조하고 알루미늄 도가니에서 900°C에서 2시간 하소하였고 하소한 분말을 다시 습식방법으로 분쇄한 후 건조하였다. 준비된 분말을 성형하기전 성형성을 증진시키기 위해 PVA 바인더 (#020-63165, Osaka Chemical Co., 99.5%)를 첨가하여 조립화하였다. 조립화된 분말을 지름 12mm의 mold를 이용하여 3×10<sup>7</sup> Pa의 압력으로 일축가압 성형한 후 다시 2×10<sup>8</sup> Pa의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형체는 500°C에서 2시간 유지하여 PVA 바인더를 제거하였으며 이후 300°C/hr로 1200°C까지 승온한 후 1200°C에서 2시간 소결하였다.

소결할 때 PbO의 휘발을 억제하기 위해 백금판 위에 놓여진 성형체를 알루미늄 도가니를 사용하여 이중으로 밀봉하였다. 소결한 후 최종적인 시편의 형상이 직경 10mm, 두

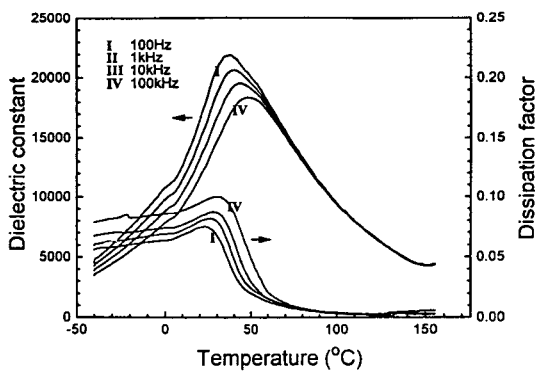


Fig. 1. Temperature dependence of the dielectric properties in 0.9PMN-0.1PT at various frequencies.

께 1mm가 되도록 연마하였으며 연마 후에 은 페이스트를 시편의 양쪽 면에 바르고 600°C에서 30분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 전계인가변위의 측정을 위하여 스트레인 게이지 (B-FAE, Minebea, Japan)를 전극의 한쪽 면에 부착시켰다. 시편과 게이지를 함께 실리콘 오일에 넣어 -50°C ~ 200°C의 온도변화를 주면서 유전율과 전계인가 변위를 측정하였다. 온도는 드라이아이스 및 히터에 의하여 조절하였다.<sup>11,12)</sup>

Polarization의 측정은 기본적으로는 Sawyer-Tower 회로의 원리를 이용하였다.<sup>13)</sup> 그러나 60Hz의 교류전계 대신에 0.1 Hz의 직류 개념 (quasi-DC)의 전계를 사용하였고 strain과 polarization의 측정을 동시에 실시하였다.<sup>14)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

그림 1에 온도변화에 따른 유전특성을 나타내었다. BaTiO<sub>3</sub>나 PZT와 같은 정상강유전체와는 달리 온도변화에 따른 유전율의 변화가 완만하게 나타나고 있으며 측정주파수에 따라 유전율 최대가 되는 온도가 변화되는 양상을 나타낸다. 고찰의 편의를 위해 1kHz의 측정주파수에서 유전율이 최대가 되는 온도를 T<sub>m</sub>이라고 정한다면 그림에서 T<sub>m</sub>은 약 40°C 정도로 나타나고 있다. 최대유전율은 20000 이상으로 나타났으며 이를 통해 상합성 및 소결이 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

그림 2 (a)에서는 상전이 온도 전후의 양방향 전계인가에 따른 분극 특성 (P-E 곡선)을 나타내고 있다. 온도가 T<sub>m</sub> 이하로 내려감에 따라 항전계 및 잔류분극의 크기는 증가되고 있음을 볼 수 있다. 즉 강유전성이 증가되는 것을 볼 수 있다. 그림 2 (b)에서는 양방향 전계인가에 따른 변위 특성 (S-E 곡선)을 나타내고 있다. 온도가 T<sub>m</sub> 이하로 떨어질수록 S-E plot은 더욱 나비형의 곡선을 나타내고 있는데 이것은 전형적인 강유전체의 변형이력곡선이다. 이와 같이 양방향 전계가 인가되었을 때의 분극의 온도특성을 살펴보면 T<sub>m</sub> 이하의 온도로 내려갈수록 강유전성이 증가되고

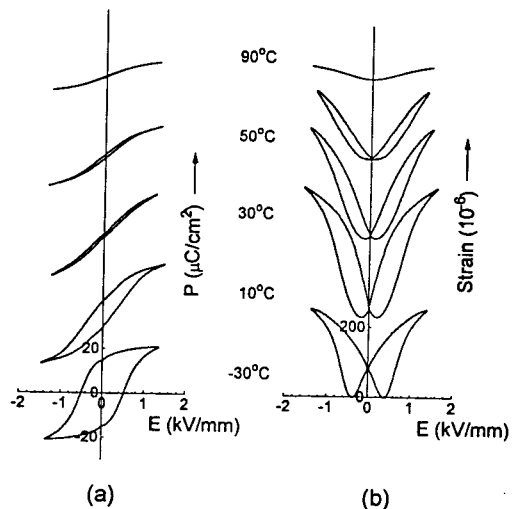


Fig. 2. Plots of (a) polarization and (b) strain vs. bipolar electric field in 0.9PMN-0.1PT at various temperatures.

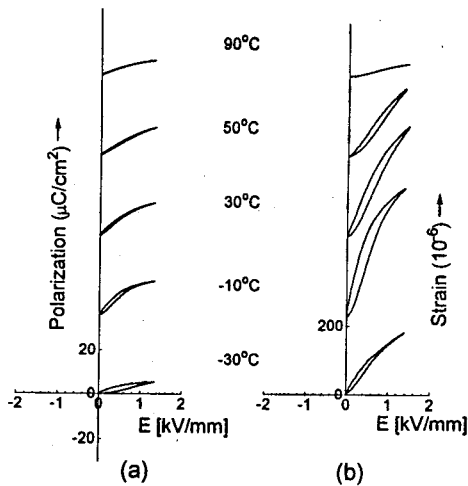


Fig. 3. Plots of (a) polarization and (b) strain vs. unipolar electric field in 0.9PMN-0.1PT at various temperatures.

있으며  $T_m$  이상의 온도로 올라갈수록 상유전성을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 변위의 측면에서 보면 온도가 증가됨에 따라 압전성의 거동에서 전왜적인 거동으로 변화되고 있음을 볼 수 있다. 그림 3은 단방향 전계가 인가되었을 때의 P-E와 S-E 곡선을 몇몇 온도에서 나타내고 있다.

그림 2-3에서 측정된 P-E 및 S-E 곡선에서 1.5kV/mm의 전계가 인가되는 조건에서의 변위와 분극의 값을 정리하여 그림 4-5에 나타내었다. 그림 4에서  $P_{bi}$ 와  $P_{uni}$ 는 1.5kV/mm의 양방향 전계 및 단방향 전계가 인가된 상태에서 발생한 분극의 크기이며 그림 5에서  $S_{bi}$ 와  $S_{uni}$ 는 1.5kV/mm의 양방향 전계 및 단방향 전계가 인가된 상태에서 발생한 변위의 크기를 나타낸다. 그림 4-5의 결과를 보면  $T_m$  이하로 온도가 내려가면서  $P_r$ 과  $S_r$ 이 모두 증가하는 경향은 동일하게 나타나지만 그 크기면에서  $P_r$ 이  $S_r$ 보다 훨씬 커지고 있음을 볼 수 있다. 또한 온도가 내려가면서  $P_{uni}$ 의 값은 매우 감소한 반면  $S_{uni}$ 의 값은 그다지 감소하지 않았음을 볼 수 있다. 이와 같은 실험적 결과를 다음과 같은 모델로 설명하고자 한다.

ABO<sub>3</sub> perovskite 구조에서 전계인가에 따라 발생하는 분극과 변위는 모든 음이온과 양이온들의 움직임을 통해 결정이 된다. 그러나 효과적인 토의를 위해 그림 6에서 나타난 바와 같이 산소팔면체인 BO<sub>6</sub> octahedron의 모델을 통해 전계인가에 따라 발생하는 변위와 분극간의 상관관계를 살펴보고자 한다. 즉, 외부에서 전계가 인가될 때 모든 양이온과 음이온들은 전계방향에 따라 각각 변위를 일으키게 되지만 편의상 다른 이온들은 움직이지 않는 것으로 가정하고 B site 이온만이 움직인다고 가정하도록 한다.

$T_m$  이상의 온도영역에서는 0.9PMN-0.1PT의 결정학적인 구조는 cubic이므로 BO<sub>6</sub> octahedron의 구조는 그림 6(a)와 같이 단순화하여 나타낼 수 있다. 그림에서 점 O는 산소이온의 열역학적 평형위치이며 점 B는 B site 양이온의 열역학적인 위치를 표시하고 있다. 만약 외부전계가 인가된다면 이러한 평형위치는 변화를 보이게 되는데 외부에

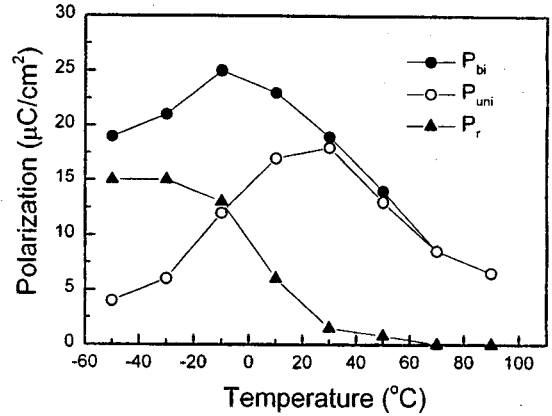


Fig. 4. Temperature dependence of the peak polarization under the bipolar electric field of 1.5kV/mm ( $P_{bi}$ ), the remanent polarization ( $P_r$ ), and the peak polarization under the unipolar electric field of 1.5kV/mm ( $P_{uni}$ ) in 0.9PMN-0.1PT.

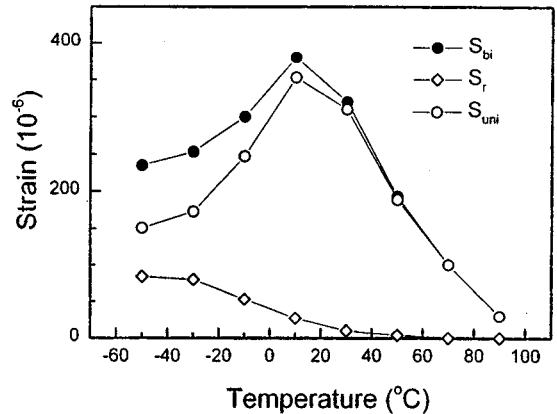


Fig. 5. Temperature dependence of the peak strain under the bipolar electric field of 1.5kV/mm ( $S_{bi}$ ), the residual strain ( $S_r$ ), and the peak strain under the unipolar electric field of 1.5kV/mm ( $S_{uni}$ ) in 0.9PMN-0.1PT.

서 인가된 전계에 따라 B site에 있던 양이온은 B' 위치로 움직이게 된다. 그림에서 명백히 보이는 바와 같이 단방향 전계가 인가되었는지 양방향 전계가 인가되었는지 B site 이온의 움직임에는 차이가 없다. 따라서  $T_m$  이상의 온도에서는  $P_{bi}$  및  $P_{uni}$ 의 크기는 동일하고  $S_{bi}$ 와  $S_{uni}$ 의 크기는 동일하게 되며 이는 그림 4-5에 나타나 있는 바와 같다.

한편  $T_m$  이하의 온도에서 0.9PMN-0.1PT의 결정학적인 구조는 rhombohedral이며 강유전 상이다. 따라서 P-E 곡선은 그림 2에서 나타난 바와 같이 명확한 이력곡선으로 나타난다. 이 때 외부전계가 인가되면 ABO<sub>3</sub> 구조를 이루는 모든 양이온과 음이온들은 움직여져서 격자구조의 변화를 가져오게 된다. 그러나 BO<sub>6</sub> octahedron에 국한하여 관찰해 본다면 그림 6(b)와 같이 나타낼 수 있다. 그림에서 B<sub>0</sub>는 단순한 기하학적인 중심이며 B<sub>1</sub> 또는 B<sub>2</sub>는 B site 양이온들의 열역학적 평형위치를 나타낸다. BaTiO<sub>3</sub>의 구조에 관한 연구에서 tetragonal 구조에서 온도가 내려갈수록 자발분극이 증가하고 격자상수 c와 a의 차이가 커지는 예를 통해서 추측해 볼 때<sup>13)</sup> 그림 6(b)에서 B<sub>0</sub>-B<sub>1</sub> 사이의 거리 또는 B<sub>0</sub>-B<sub>2</sub>사이의 거리는 강유전체의 자발분극

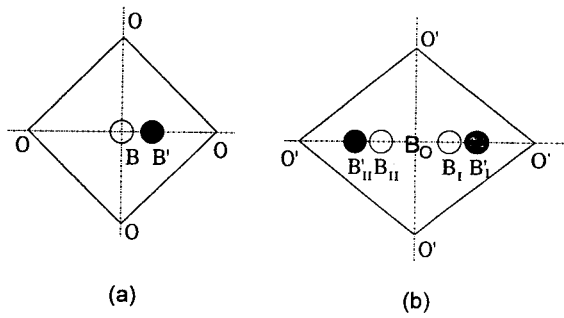


Fig. 6. Schematic diagram of the rigid ion model of the  $BO_6$  octahedron (a) above and (b) below  $T_m$ .

또는 항전계와 비례적인 관계가 있으며 그 크기는 온도가  $T_m$  이하로 감소할수록 비례적으로 커질 것으로 판단된다. 그림에서 B site 양이온의 움직이는 형태는  $T_m$  이상의 온도에서의 경우와는 달리 인가되는 전계의 형태에 따라서 다르게 나타난다. 만약 단방향 전계가 인가된다면 자발분극의 방향전환이 없으므로 B site 양이온은  $B_1-B_1'$  또는  $B_2-B_2'$  구간을 움직일 것이다. 그러나 항전계보다 큰 양방향 전계가 인가된다면 B site 양이온은  $B_1'-B_1-B_0-B_2-B_2'$  구간을 움직일 것이다.

단방향 전계를 인가한 경우와 양방향 전계를 인가한 경우를 종합해 본다면  $P_{uni}$ 의 크기는  $B_1-B_1'$  또는  $B_2-B_2'$  구간을 움직이는 양이온의 움직임과 관련되어 있고  $P_{bi}$ 는  $B_1-B_1'$  또는  $B_2-B_2'$  구간에서의 움직임과 아울러서  $B_1-B_0$  및  $B_2-B_0$  사이에서의 움직임이 모두 반영된 것으로 볼 수 있다. 이것은 그림 4에서  $P_{bi}$ 의 크기가  $P_{uni}$ 와  $P_r$ 의 크기의 합과 같은 것과도 상호 일치되는 결과이다. 이와 비슷한 분석을  $S_{uni}$ ,  $S_{bi}$ ,  $S_r$  등에 대해서도 동일하게 할 수 있다.

그림 4-5에서 측정이 이루어진 각각의 온도에서  $P_r/P_{bi}$  및  $S_r/S_{bi}$ 의 크기를 비교하여 보면  $P_r/P_{bi}$ 의 크기가  $S_r/S_{bi}$ 의 크기에 비해 항상 큰 값을 나타내고 있으며 온도가  $T_m$  이하로 내려갈수록 그 차이는 심해지는 것을 볼 수 있는데 이러한 결과는 그림 6의 모델을 기초로 다음과 같이 해석될 수 있다. 강유전체에 전계가 인가될 때 유기되는 분극의 크기는 구조를 이루고 있는 이온들이 전계에 의해 변위되는 크기와 직접적인 관계가 있을 것이다. 그러나 전계가 인가될 때 발생하는 변위는 이온들이 전계에 의해 변위되는 정도와 직접적인 관계가 있는 것이 아니라 이온들의 변위가 격자의 변형에 미치는 영향에 의해 결정될 것이다.  $T_m$  이하의 온도에서 항전계보다 큰 양방향 전계가 인가된다면 B site 이온은  $B_1'-B_1-B_0-B_2-B_2'$  구간을 움직일 것이다.  $P_r$ 은 B site 양이온이  $B_1-B_0-B_2$ 의 구간을 움직임에 따라 발생하는 것이라 볼 수 있다.  $S_r$ 은 B site 양이온이  $B_1-B_0-B_2$ 의 구간을 움직이면서 격자를 왜곡시키는 정도라고 볼 수 있다. 그런데  $B_1-B_0-B_2$ 의 구간에서는  $B_0$ 를 중심으로 이온들의 밀도가 낮으므로 rattling space가 넓다. 따라서 전계에 의해 이온들이 움직이는 거리는 큰 것에 비해 격자의 왜곡을 덜 일어나게 된다. 이러한 결과, 그림 4-5에서 보는 바와 같이  $T_m$  이하로 온도가 내려갈수록  $P_r$ 은

급격히 증가되는 것에 비해  $S_r$ 은 그다지 증가되지 않는 이유로 사료된다. 결국 그림 4-5에서 나타난 바와 같이  $P_r/P_{bi}$ 의 크기가  $S_r/S_{bi}$ 의 크기에 비해 항상 큰 값을 나타내며 온도가  $T_m$  이하로 내려갈수록 그 차이는 심해지는 것은  $B_0$ 를 중심으로 이온의 rattling space가 증대되는 것에 기인한다고 볼 수 있다.

또한 그림 4-5에서  $T_m$  이하로 온도가 내려가면서  $P_{uni}$ 의 값은 매우 감소한 반면  $S_{uni}$ 의 값은 그다지 감소하지 않았음을 볼 수 있다. 즉,  $S_{uni}/P_{uni}$ 의 비율이 급격히 증가되는 것을 볼 수 있는데 이것은 온도가 내려가면서 이온이 상대적으로 변위를 일으키는 정도에 비해 격자의 변형은 많이 일어난다는 것을 의미한다. 그림 6의 모델을 가지고 좀 더 자세히 고찰해보면 다음과 같이 추론할 수 있다. 만약 단방향 전계가 인가된다면 B site 양이온은  $B_1-B_1'$  구간 또는  $B_2-B_2'$  구간을 움직일 것이다. 이러한  $BO_6$  octahedron의 edge 부분에는 이온들의 밀도가 높으므로 rattling space는 줄어들게 되어  $B_1-B_1'$  구간 또는  $B_2-B_2'$  구간에서 단위전계의 인가에 대하여 유기되는 분극에 비해 발생하는 변형이 더욱 크게 나타나게 된다. 즉, 이온의 rattling space가 작아지게 될 때 외부전계에 의해서 이온들이 변위를 일으킬 때 격자의 변형에 큰 영향을 미치게 되는 것이다. 이러한 정도는 온도가 내려갈수록 심해지는데 이는 B site 이온의 열역학적 offset 위치가 더  $B_0$  위치에서 멀어지게 되어 단위전계의 인가에 대한 이온이 움직이기는 더욱 힘들어지는 반면 이에 따른 격자의 왜곡은 심해지기 때문이다.

#### 4. 결 론

$0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.1PbTiO_3$  완화형 강유전체에서 단방향 전계 및 양방향 전계를 인가함에 따른 분극과 변위 특성을 상전이 온도를 포함하는  $-50^\circ C \sim 90^\circ C$ 의 온도범위에서 조사한 결과 측정 온도가 상전이온도 이상으로부터 이하로 감소하면서 상유전성 및 전축적인 거동으로부터 강유전성의 거동으로 전환되는 것을 확인할 수 있었다. 상전이 온도 이하로 온도가 내려가면서 잔류분극과 잔류변위는 모두 증가하였으나 그 크기면에서는 잔류분극이 잔류변위보다 훨씬 커지고 있음을 볼 수 있었으며 또한 온도가 내려가면서 단방향 전계하에서 유기된 분극은 매우 감소한 반면 유기된 변위의 값은 그다지 감소하지 않았음을 볼 수 있었다. 이와 같은 실험적 결과를  $ABO_3$  perovskite 구조가운데서 산소팔면체인  $BO_6$  octahedron 모델로서 정성적으로 이해하였다.

#### 감사의 글

이 연구는 98년도 교육부 신소재분야 연구비지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. K. Uchino, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65**, 647 (1986)
2. K. Uchino, *Piezoelectric/Electrostrictive Actuators*, Morikita Press, Tokyo (1986)

3. S. Nomura and K. Uchino, *Ferroelectrics* **41**, 117 (1982)
4. T. R. Shrout and A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 704 (1987)
5. Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla, and L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 599 (1989)
6. S. M. Pilgrim, M. Massuda, J. D. Prodey, and A. P. Ritter, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1964 (1992)
7. S. M. Pilgrim, M. Massuda, and A. E. Sutherland, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1970 (1992)
8. S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang, and A. S. Bhalla, *Mater. Lett.* **8**, 253 (1989)
9. S. L. Swartz and T. R. Shrout, *Mater. Res. Bull.* **17**, 1245 (1982)
10. S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze, and L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 311 (1984)
11. K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, S. J. Jang, and R. E. Newnham, *J. Appl. Phys.* **51**, 1142 (1980)
12. J. H. Park, B. K. Kim, K. H. Song, S. J. Park, *Mater. Res. Bull.* **30**, 435 (1995)
13. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London (1971)
14. 박재환, 홍국선, 박순자, *한국재료학회지*, Vol.6, No.2, 221 (1996.2)