

## Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 압전특성에 미치는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 영향

김미정 · 김재창\* · 김영민\* · 어순철 · 김일호†

충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환 · 저장소재 및 부품개발 연구센터  
\*고려전자(주) 소재개발과

## Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Piezoelectric Properties of Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Ceramics

Mi-Jung Kim, Jae-Chang Kim\*, Young-Min Kim\*, Soon-Chul Ur and Il-Ho Kim†

Department of Materials Sci. & Eng./ReSEM, Chungju National University,  
123 Geomdan-ri, Iryu-myeon, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

\*Department of Materials Development, Corea Electronics Corporation (CEC),  
168-16 Yongtan-dong, Chungju, Chungbuk 380-250, Korea

(2005년 5월 23일 받음, 2005년 7월 7일 최종수정본 받음)

**Abstract** Piezoelectric properties of Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ceramics were investigated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content (0.0-1.0 wt%). The constituent phases, microstructure, electromechanical coupling factor, dielectric constant, piezoelectric charge and voltage constants were analyzed. Diffraction peaks for (002) and (200) planes were identified by X-ray diffractometer for all the specimens doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicating the MPB (morphotropic phase boundary) composition of tetragonal structures. The highest sintered density of 7.8 g/cm<sup>3</sup> was obtained for 0.2 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped specimen. Grain size increased by doping Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> up to 0.3 wt%, and it decreased by more doping. Electromechanical coupling factor, dielectric constant, piezoelectric charge and voltage constants increased by doping Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> up to 0.2 wt%, and it decreased by more doping. This might result from the formation of oxygen vacancies due to defects in O<sup>2-</sup> ion sites and the substitution of Al<sup>3+</sup> ions.

**Key words** PMN-PZT, Piezoelectric, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping.

### 1. 서 론

기계적 신호와 전기적 신호를 상호 가역적으로 변환할 수 있는 압전 세라믹스는 초음파소자, 착화소자, 압전부저, 액츄에이터, 통신용 발진자, 필터 및 각종 센서로 널리 사용되고 있으며, 현재 실용화되고 있는 압전 세라믹스는 대부분 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계(PZT계)이다. 1947년 Robert<sup>1)</sup>가 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에 높은 직류 전압을 인가하여 압전현상을 발견한 이후 압전 세라믹스에 대한 많은 연구가 진행되었다. 1955년 Jaffe<sup>2,3)</sup>가 PbZrO<sub>3</sub>와 PbTiO<sub>3</sub>의 고용체인 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>를 개발하여 직류 전압을 가하면 압전체가 되고, 교류 전압을 가할 때 신축이 생겨 진동현상이 있는 것을 발견한 후 압전 세라믹스의 시대가 열렸다. 그러나 기계적 강도의 취약점, 주파수에 대한 유전성질의 강한 의존성, 최대 사용온도 이하에서의 높은 유전손실, PbO의 휘발성과 유독성 문제, 파이로로콜로어

(pyrochlore) 상으로 인한 순수 페로브스카이트(perovskite) 상 합성의 어려움 때문에 연구에 많은 제약을 받고 있다.<sup>4,6)</sup>

순수한 PZT는 소결과 분극이 어렵고 전기적인 특성도 불안정하기 때문에 첨가물로서 MnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등을 미량 첨가하는 것이 일반적이다. 또한 페로브스카이트 구조의 B-site(Zr 또는 Ti)를 2<sup>+</sup>, 3<sup>+</sup>, 5<sup>+</sup> 및 6<sup>+</sup>가의 금속이온을 조합시켜 4<sup>+</sup>가에 상당하도록 유도하여, PZT의 일부를 복합 페로브스카이트 구조 화합물로 치환한 재료가 연구되고 있다.<sup>7,8)</sup> 이러한 첨가물들은 정방정계 PbTiO<sub>3</sub>와 사방정계 PbZrO<sub>3</sub>가 완전 고용체를 이루며 유전성, 압전성 그리고 전기기계 결합계수의 변화 등이 최대가 되는 결정 구조의 상경계(MPB: morphotropic phase boundary)를 형성할 수 있는 (반)강유전체가 되고, 또한 계의 큐리점이 저하되지 않도록 가능한 한 전이점이 높은 페로브스카이트 화합물을 형성한다. 이러한 압전 세라믹스는 순수 PZT계에 비해 PbO의 휘발이 작아 소결하기 쉽고, 주성분에 각종 첨가제를 첨가함으로써 유전 및 압전 특성

†E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

이 크게 개선될 뿐만 아니라, 상경계 영역이 확대되므로 용도에 적합한 재료 선택의 폭이 넓어지는 장점이 있다.

본 연구에서는 기계적 품질계수와 항전계가 크고 큐리 온도가 높으며 유전손실이 적은 경질(hard) 압전 진동자로의 응용을 목표로, 전기기계 결합계수 및 상경계 영역의 PZT계 세라믹스와 기계적 품질계수를 향상시키기 위해  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 계<sup>9)</sup> 세라믹스를 선택하여 페로브스카이트 상의 합성률을 향상 시키기 위한 시도를 하였다. 또한 소결 후의 밀도 향상과 저온소결을 위하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가제로 선정하였고, 첨가량에 따른 전기기계 결합계수 및 기계적 품질계수, 비유전율, 압전전하상수 그리고 압전전압상수 등 압전특성의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용한 시편의 조성은 MPB조성인  $0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.45\text{PbZrO}_3\text{-}0.50\text{PbTiO}_3$ (이하 PMN-PZT)를 기본조성으로 하였다. 시약급의  $\text{PbO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$  및  $\text{TiO}_2$ 를 출발원료로 사용하였고, 소결체의 밀도 증가와 소결온도를 낮추고자  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가제로 선정하여 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 및 1.0 wt%를 첨가하였다. 또한 고온 소결시  $\text{PbO}$ 의 휘발을 고려하여 2.0 wt%의 과잉  $\text{PbO}$ 를 첨가하였다.

PMN-PZT 조성에 첨가제로 선정한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 칭량한 후, 지르코니아 불과 에틸알코올을 사용하여 폴리우레탄 포트에서 24시간 불 밀링한 후 건조하였다. 건조시킨 분말을 뚜껑이 있는 알루미늄 도가니를 이용하여  $900^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소하여 전구체(precursor)를 합성하였다. 하소시의 승온속도는  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다.  $700\sim 900^\circ\text{C}$ 까지  $50^\circ\text{C}$ 간격으로 하소한 분말의 X-선 회절분석 결과(Fig. 1)로부터 하소온도를  $900^\circ\text{C}$ 로 결정하였다. 하소한 분말을 알루

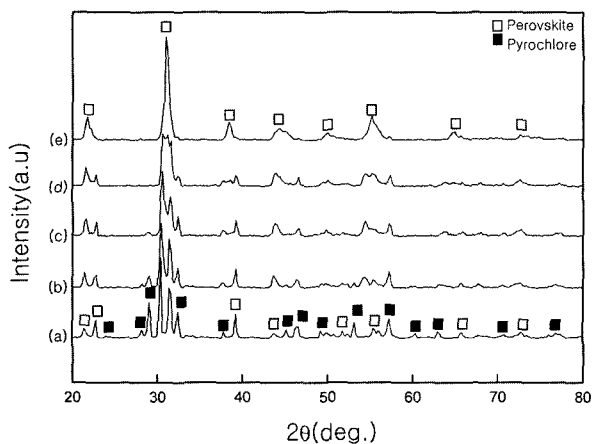
미나 유발에서 분쇄한 후 다시 24시간 불 밀링하였다. 밀링이 끝나기 2시간 전에 결합제 PVA(poly vinyl alcohol)를 1.0 wt% 첨가하였고, 결합제가 첨가된 슬러리는 분무 건조기(spray dryer)를 이용하여 과립으로 만들었다. 이렇게 얻어진 분말을 #140mesh로 분급한 후, 직경 31.7 mm 원통형 몰드에 두께 3.1 mm가 되도록  $1000\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 일축 성형하였다.

$5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 1100, 1150 및  $1200^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결하였으며, 소결 후 냉각은 로내에서 자연 냉각하였다. ASTM C373-72<sup>10)</sup>의 방법을 이용하여 소결밀도를 측정하였으며, 하소 및 소결 과정을 거쳐 제작된 시편의 존재상을 X-선 회절장치로 분석하였다. 이때 측정 조건은 40 kV-30 mA, Cu target( $\lambda=1.5405\text{Å}$ ), 주사간격  $0.02^\circ$ , 주사속도  $4^\circ/\text{min}$  이었다. 또한 소결체의 미세조직을 관찰하기 위하여 시편을 연마한 후 HF:HCl:H<sub>2</sub>O=0.5:5:94.5 용액을 이용하여 10초간 화학에칭하여 주사전자현미경으로 미세조직을 관찰하였다.

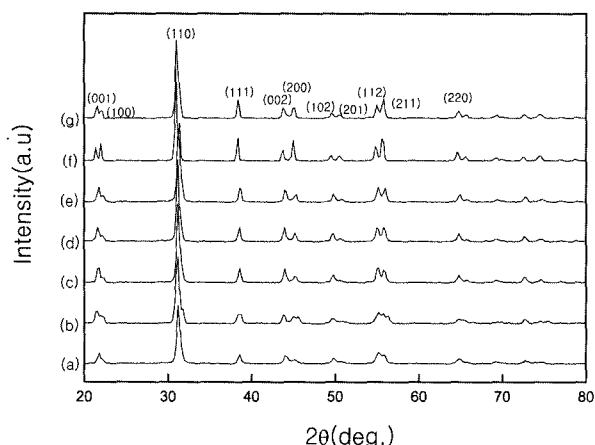
소결 시편의 양쪽 면을 다이아몬드 연마기에서 두께 2 mm가 되도록 연마하고, 초음파 세척기를 이용하여 에틸알코올로 세척한 후, 은전극(silver conductive paste: #3288, Metech Inc.)을 도포하여  $600^\circ\text{C}$ 에서 20분간 열처리하여 소부하였다. 전극이 소부된 시편을  $120^\circ\text{C}$ 로 유지한 실리콘 오일 항온조에서 3 kV/mm의 전계를 인가하여 20분간 분극처리하였으며, 분극처리된 시편을 내부 응력의 이완 과정을 고려하여 분극시와 동일한 분위기에서 24시간 시효처리하여 압전 특성을 측정하기 위한 시편을 제조하였다. 시효처리 과정을 거친 시편의 비유전율( $\epsilon$ ) 및 전기기계 결합계수 ( $k_p$ ), 기계적 품질계수( $Q_m$ )는 임피던스 분석기를 사용하여 IRE표준<sup>11)</sup>에 근거한 공진-반공진 방법에 따라 측정된 공진주파수( $f_r$ )와 반공진주파수( $f_a$ ) 그리고 공진저항( $R$ )을 이용하여 구하였다. 정전용량은 1 kHz의 주파수에서 측정하였으며, 첫번째 공진-반공진 대역의 공진 주파수와 반공진주파수는 1 kHz~2 MHz의 주파수 대역에서 임피던스 값을 측정하여 결정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

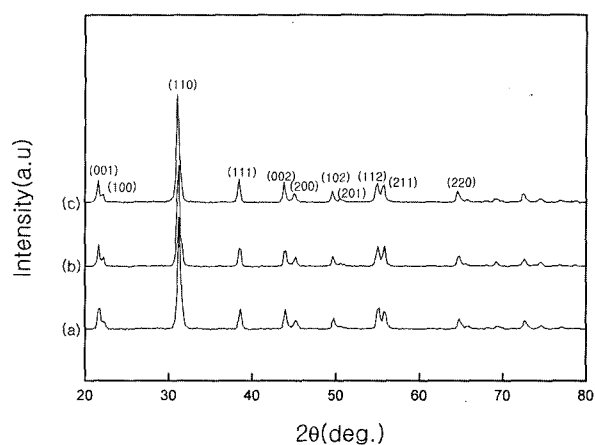
Fig. 2는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 원료분말을  $1100^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결한 후 X-선 회절 분석을 한 결과이다. 회절각  $2\theta=42\sim 46^\circ$ 범위에서 (002)면과 (200)면의 존재는 정방정(tetragonal) 혹은 능면정(rhombohedral)과 정방정의 공존(즉, 상경계 조성)을 의미하고, (200)면만의 존재는 능면정임을 의미한다. 따라서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 첨가되지 않은 조성과 1.0 wt%까지 첨가된 조성에서 모두 (002)면과 (200)면이 공존하므로 정방정 구조이거나 상경계 영역의 조성임을 확인할 수 있다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 모든 조성에서  $\text{Al}^{3+}$  이온이 첨가됨에 따라 회절각과 상대강도가 조금씩 변화하



**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of undoped PMN-PZT ceramics with calcination temperature: (a)  $700^\circ\text{C}$ , (b)  $750^\circ\text{C}$ , (c)  $800^\circ\text{C}$ , (d)  $850^\circ\text{C}$  and (e)  $900^\circ\text{C}$ .



**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped PMN-PZT ceramics sintered at 1100 for 1 hour: (a) 0.0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.2 wt%, (d) 0.3 wt%, (e) 0.4 wt%, (f) 0.5 wt% and (g) 1.0 wt%.



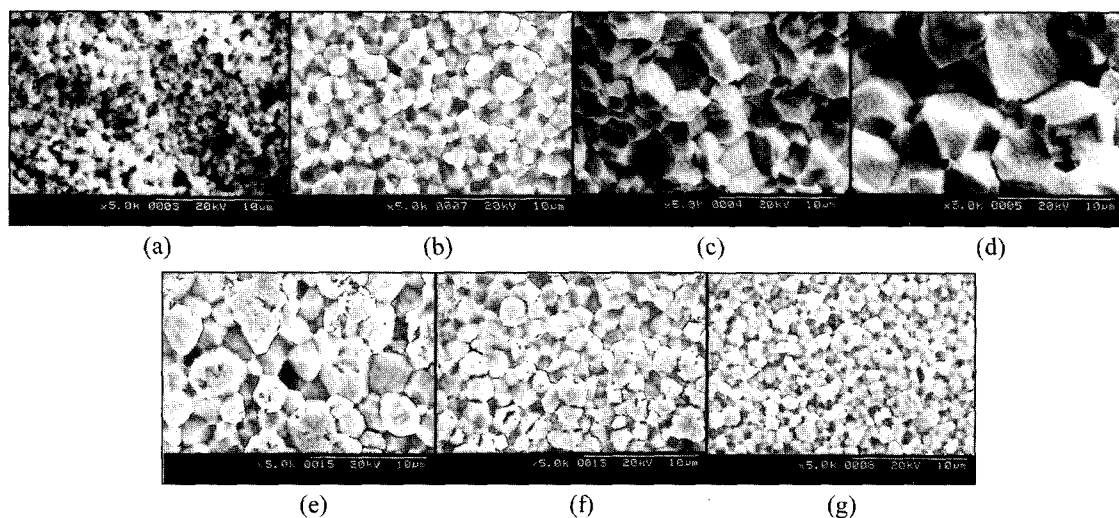
**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of 0.2 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped PMN-PZT ceramics with sintering temperature: (a) 1100°C, (b) 1150°C and (c) 1200°C.

는 것으로 보아 Al<sup>3+</sup> 이온이 PZT 격자 내로 치환(고용) 되고 있음을 알 수 있다. 첨가된 Al<sup>3+</sup> 이온은 페로브스카이트 구조 내 B-site로 치환될 것으로 예상되며, 이는 Al<sup>3+</sup>(이온 반경=0.57Å)가 Pb<sup>2+</sup>(이온반경=1.32Å)보다는 Zr<sup>4+</sup>(이온반경=0.79Å) 또는 Ti<sup>4+</sup>(이온반경=0.68Å)에 더 가깝기 때문이다.

Fig. 3은 0.2 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 조성의 소결온도에 따른 X-선 회절분석 결과 이다. 소결온도 변화에 따른 상이한 피크는 검출되지 않았으며, 이것은 첨가제로 선정된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 PMN-PZT 복합 산화물에서의 고용체 생성과 저온에서 소결조제로 작용하였기 때문이다. 1100°C에서 1시간 소결하여도 페로브스카이트 상이 합성되었고, 소결밀도 또한 충분히 높았기 때문에, 이후의 실험은 1100°C에서 1시간 소결한 시편에 대해서만 특성평가가 이

루어 졌다. 1100°C에서 1시간 소결한 시편에 대하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 소결밀도의 변화를 조사한 결과, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지 않을 경우 6.9 g/cm<sup>3</sup>의 소결밀도를 나타내었으나, 0.2 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가시 7.8 g/cm<sup>3</sup>의 높은 소결밀도를 나타내었다. 이것은 Al<sup>3+</sup>과 PbO의 공정반응에 의해 소결이 촉진된 것으로 사료된다.

Fig. 4는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가함에 따른 1100Å에서 1시간 소결한 시편의 미세조직을 관찰한 것이다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가됨에 따라 입자가 점차적으로 성장하여, 0.3 wt% 첨가시 최대의 입자성장을 보였고, 그 이상 첨가하면 오히려 입자의 크기가 감소하였다. 이것은 Al<sup>3+</sup> 이온의 치환으로 격자상수와 단위격자의 부피가 증가된 것으로 사료되며, 0.3 wt% 이상에서는 부분적으로 치환되지 못한 Al<sup>3+</sup> 이온이 입계에 존재하여 입자성장을 억제시킨 것으로 판단된다.



**Fig. 4.** SEM photographs of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped PMN-PZT ceramics sintered at 1100°C for 1 hour: (a) 0.0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.2 wt%, (d) 0.3 wt%, (e) 0.4 wt%, (f) 0.5 wt% and (g) 1.0 wt%.

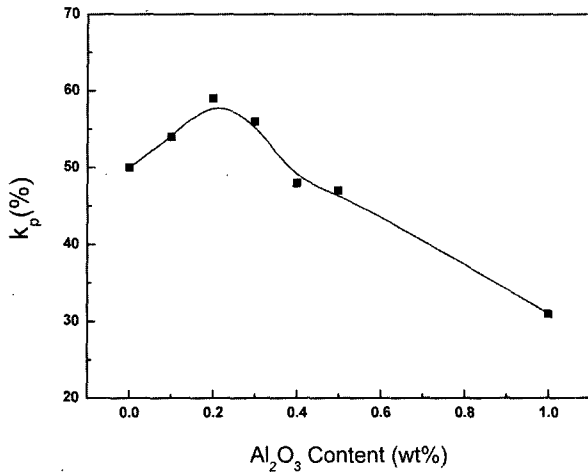


Fig. 5. Variation of electromechanical coupling factor ( $k_p$ ) with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content in PMN-PZT ceramics sintered at  $1100^\circ\text{C}$  for 1 hr.

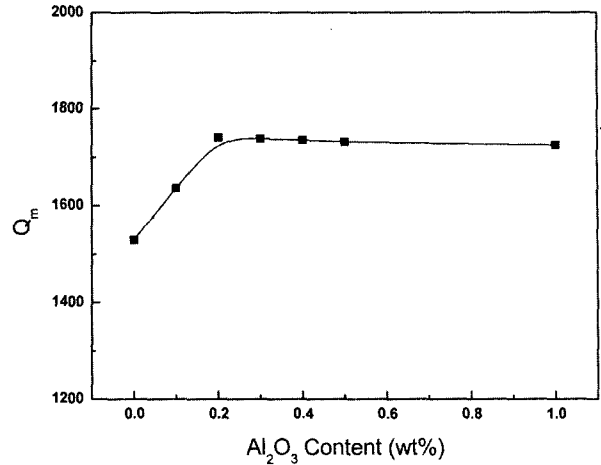


Fig. 6. Variation of mechanical quality factor ( $Q_m$ ) with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content in PMN-PZT ceramics sintered at  $1100^\circ\text{C}$  for 1 hr.

이러한 결과는  $0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.45\text{PbZrO}_3-0.50\text{PbTiO}_3$  세라믹스에 ZnO를 첨가한 연구결과<sup>12)</sup>와 유사하며, Atkin 등<sup>13)</sup>은 이온이 입계에 집중되고 입계가 이동할 때 확산 효과에 의하여 과잉 불순물을 끌어들이며, 이로 인해 입계의 이동도와 입경이 감소하게 된다고 해석하고 있다.

$1100^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결한 PMN-PZT의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 전기기계 결합계수의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 전기기계 결합계수는 첨가량이 증가함에 따라 점차 증가하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 0.2 wt% 첨가된 조성에서 최대값을 나타낸 후 그 이상 첨가되면 다시 감소하였다. PMN-PZT에 대한  $\text{Al}^{3+}$  이온의 고용한계라 판단되는 0.3 wt%까지만 최대값의 90% 이상의 전기기계 결합계수를 유지하였고, 1.0 wt% 첨가된 조성에서는 불과 52%에 미치는 전기기계 결합계수를 나타내었다.

Fig. 6은  $1100^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결한 PMN-PZT의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 기계적 품질계수의 변화를 나타낸 것이다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가량의 증가에 따라 기계적 품질계수도 증가하였고, 0.3 wt% 이상 첨가하면 큰 변화가 없었다. 이처럼 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수의 변화 원인에 대하여 Jaffe 등<sup>3)</sup>과 Kulcsar 등<sup>4)</sup>은 PZT계 페로브스카이트 구조의 B-site에 3가의 양이온을 치환시키는 경우에, 고용한계 이후 전하 중성도에 의해서 산소 공공(vacancy)이 형성되어 전기기계 결합계수와 비유전율 및 저항률이 감소하고, 기계적 품질계수와 항전계가 증가한다고 보고한 바 있다.

Fig. 7은  $1100^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결한 PMN-PZT의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 비유전율의 변화를 나타낸 것이다. 첨가량이 증가함에 따라 비유전율이 증가하여 0.2 wt% 이상 첨가되면 다시 감소하였고, 이에 대한 원인은 앞에서 언급한 바와 같이  $\text{Al}^{3+}$  이온의 고용한계 이후  $\text{O}^{2-}$  위치의

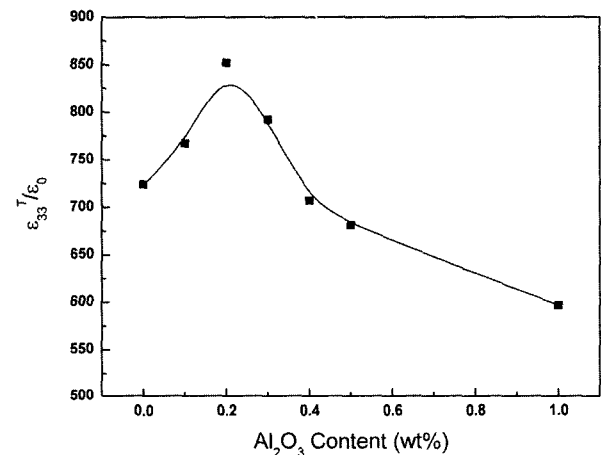


Fig. 7. Variation of relative dielectric constant ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ) with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content in PMN-PZT ceramics sintered at  $1100^\circ\text{C}$  for 1 hr.

결합에 의해 생성된 산소 공공때문으로 판단된다.

Fig. 8과 9는 각각  $1100^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결한 PMN-PZT의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 압전전하상수와 압전전압상수의 변화를 나타낸 것이다. 압전전하상수는 일정한 응력을 가했을 때 발생하는 전하량의 크기 또는 일정한 전계를 가했을 때 발생하는 변형률을 나타내는 척도로서 본 연구에서는 첨가량에 따른  $d_{33}$ 의 변화를 측정하였다. 한편, 압전전압상수는 일정한 응력을 가했을 때 발생하는 전압의 크기를 나타내는 척도로서 본 연구에서는  $g_{33}$ 을 측정하였다. 압전전하상수와 압전전압상수의 경우도 다른 압전 특성과 마찬가지로 첨가량이 증가함에 따라 그 값이 증가하여 0.2 wt%에서 최대값을 보였고, 그 이상 첨가하면 다시 감소하였다. 일반적으로 PZT구조의 A-site에 치환된 원자는 격자상수  $a$ 축 길이를 변화시키고, B-site에 치환된 원자는  $c$ 축 길이를 변화시킨다. 이로 인해

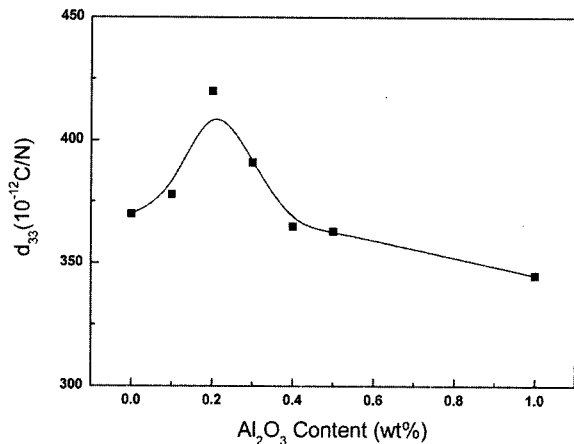


Fig. 8. Variation of piezoelectric charge constant ( $d_{33}$ ) with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in PMN-PZT ceramics sintered at 1100°C for 1 hr.

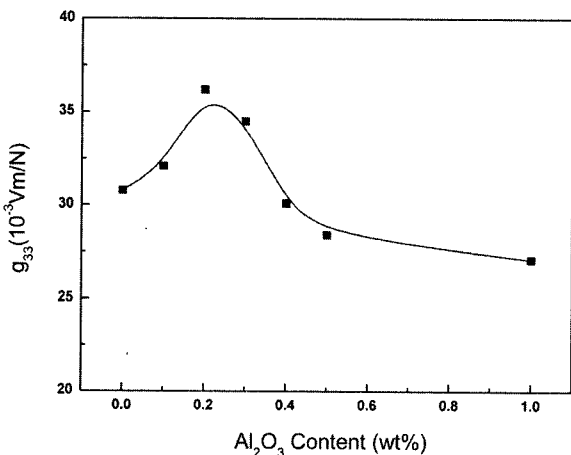


Fig. 9. Variation of piezoelectric voltage constant ( $g_{33}$ ) with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in PMN-PZT ceramics sintered at 1100°C for 1 hr.

c/a 축비(정방성)가 변화하며, c/a축비가 증가할 경우 단위정의 쌍극자 모멘트가 증가되어 유전 및 압전특성이 향상된다. 첨가된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 Al<sup>3+</sup> 이온은 B-site를 치환할 가능성이 높아 치환(고용)한계까지 첨가되면 유전 및 압전특성이 향상된다. 따라서 PMN-PZT에서 Al<sup>3+</sup> 이온의 고용한계로 추측되는 0.2~0.3 wt% 범위에서 최대값을 보이고, 그 이상 첨가하면 산소 공공에 의한 기공율이 증가하여 압전전하상수와 압전전압상수가 감소하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 계 세라믹스 소결체의 미세조직 변화와 유전 및 압전 특성의 변화를 조사하였다. 1.0 wt%까지 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 모든 조성에서 회절각 2θ=42~46° 범위에 (002)면과 (200)

면이 공존하는 것을 확인하였다. 이것은 본 조성이 정방 정구조의 상경계 조성임을 의미한다. 소결시 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 PbO의 공정반응에 의해 소결밀도가 급증하였고, 0.2 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시 최대 7.8g/cm<sup>3</sup>를 나타내었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 입자성장이 점차적으로 증가하여 0.3 wt%에서 최대를 나타내었고, 그 이상 첨가할 경우 입자 크기가 감소하였다. 이것은 부분적으로 치환되지 못한 Al<sup>3+</sup> 이온이 입계에 존재하여 입자성장을 억제시킨 것으로 판단된다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가됨에 따라 유전 및 압전특성이 점차 증가하여 0.2 wt%를 첨가한 조성에서 최대값을 나타낸 후, 그 이상 첨가하면 다시 감소하였다. 이것은 PMN-PZT에서 Al<sup>3+</sup>의 고용한계라고 추측되는 0.2~0.3 wt% 범위에서 최대값을 나타내고, 그 이상 첨가하면 전하 중성도에 의해서 O<sup>2-</sup> 자리에 결함이 발생하여 산소공공이 생성되었기 때문이라고 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역전략산업 석·박사연구인력 양성사업 및 지역협력연구센터육성사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Robert, Phys. Rev., **71**, 890 (1947).
2. B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, J. Appl. Phys., **25**(26), 809 (1954).
3. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press Inc., London & New York(1971).
4. R. F. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, Y. Z. Chen and T. S. Zhang, Mater. Lett., **55**(6), 388 (2002).
5. C. O. Paiva-Santos, C. F. Oliveira, W. C. Las, M. A. Zaghete, J. A. Varela and M. Silense, Mater. Res. Bull., **35**(1), 15 (2000).
6. Z. Brankavi, G. Brankovic, C. Jovalekic, Y. Maniette, M. Cilense and J. A. Varela, Mater. Sci. Eng., **A.345**(1-2), 243 (2003).
7. S. Y. Chu, T. Y. Chen and I. T. Tsai, Mater. Lett., **58**(5), 752 (2004).
8. W. L. Zhang, Y. G. Wang, S. B. Yue and P. L. Zhang, Solid State Comm., **90**(6), 383 (1994).
9. N. Wakiya, B. H. Kim, K. Shinozaki, N. Mizutani, J. Ceram. Soc. of Jpn., **102**(6), 612 (1994).
10. ASTM C373-72, Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products (1994).
11. IRE Standards, Proc. IRE, **49**, 1161 (1961).
12. Y. J. Son, D. Y. Hwang, J. C. Kim, K. W. Cho, Y. M. Kim, S. C. Ur and I. H. Kim, Kor. J. Mater. Res., **14**(11), 764 (2004).
13. R. B. Atkim and R. M. Fulrath, J. Am. Ceram. Soc., **54**(5), 265 (1971).
14. F. Kulcsar, J. Am. Ceram. Soc., **42**(7), 343 (1959).