

공기 매질에 의한 압전 세라믹스의 분극효과

김용혁^{1,a}

¹ 경원대학교 전기공학과

Poling Effect on Piezoelectric Ceramics for Air Medium

Yong-Hyuk Kim^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Kyungwon University, Gyeonggi 461-701, Korea

(Received March 29, 2010; Revised May 12, 2010; Accepted May 17, 2010)

Abstract: A new method for the poling of piezoelectric ceramics with an air insulation medium in stead of silicon oil is described. A similar variation of electromechanical coupling coefficient K_t , for an air medium is observed in comparison to that of the material poled by the conventional poling method using a silicon oil medium. Different poling parameters such as dielectric constant ϵ^T and frequency deviation Δf are studied as well as the influence on the aging effect. The required poling factors to achieve the optimal piezoelectric characteristics are electric field, 2 kV/mm, temperature 100°C, and poling time 30 Min. From this result electric field 3 kV/mm atmosphere airs there being will be able to use with the polarization insulation medium about the piezoelectric material, confirmed.

Keywords: Poling, Air insulation medium, Dielectric constant, Piezoelectric ceramics, Electromechanical coupling coefficient

1. 서론

PZT계 세라믹스를 주성분으로 하는 압전소자는 압전 및 전왜특성을 부여키 위해 반드시 분극(poling)과정을 거쳐야 한다. 분극은 다결정 세라믹스 내의 분역(domain)을 일정한 방향으로 배향(orientation)시키는 과정으로써, 인가전계의 크기, 시간, 그리고 온도에 따른 조건선택이 필요하다. 이 분극 조건은 소자의 재료적 특성(절연저항, 유전율)에 주로 의존되고 동일 재료라 할지라도 그 형상이나 크기에 따라라도 달라진다 [1,2].

이중에서 분극 시, 소자에 인가되는 전계조건은 소자내부의 전기적 특성 뿐 만아니라 소자를 둘러싸고 있는 주위매질에 따라 크게 변하기 때문에 안정된 분극을 행하기 위해서는 절연매질의 선택이 중요하다. 즉, 분극전계가 높아질수록 압전성은 향상되나 소자

의 내부 절연저항에 대응된 전계한계를 넘는 경우 내부 균열이나 절연파괴 등이 야기되므로 오히려 압전성이 저하되는 결과를 초래 하게 된다 [3-5]. 뿐만 아니라 절연매질을 소자의 절연저항보다 높은 절연체를 사용해야만 안정된 분극을 기대할 수 있다. 이 같은 관점에서 현재까지 PZT계 세라믹스 압전소자의 분극시에 사용되어온 절연매질은 온도에 안정되고 저가이면서 절연성이 우수한 실리콘 오일이 주류를 이루어 왔다.

그러나 이 실리콘 오일은 저점도 이긴 하나 어느 정도 점성을 갖고 있으므로 취급 시 어려움이 있고 특히, 분극 후 소자에 점착된 silicon oil을 세척하여 건조하여야 하는 과정을 필히 거치게 됨으로서 제조공정이 길어지고 부가적인 에너지 공급 부담을 안게 되는 등의 결점이 있다. 이와 같이 분극과정에 있어서 실리콘 오일이 절연 매질로서의 비효율성을 갖고 있음에도 불구하고 아직까지 분극매질에 대한 바람직한 개선 방안이 보고되지 않고 있다. 분극에 대한 대

a. Corresponding author: kimyh@kyungwon.ac.kr

부분의 연구는 분극효과를 높이는 방안으로서 절연매질에 대한 연구보다는 재료개발이나 세라믹스의 미세구조제어, 분극장치 구조 등에 초점이 맞추어 이루어졌다 [6-8]. 또한 전계효과 내지는 DC/AC중첩 분극으로 분극효과를 극대화시키려는 연구도 보고되었다 [9-12].

본 연구에서는 종래의 silicon oil을 매질로 한 분극방법을 배제하고 대신에 대기의 기체상태 절연매질을 사용하여 분극을 행함으로써 제조공정의 단축과 이에 수반되는 에너지 손실을 경감시킬 수 있는 새로운 분극 방법을 제시하고자 한다. 이를 위하여 전계, 온도, 분극시간을 변수로 한 전기기계결합계수의 변화양상을 조사하였다. 아울러 고온 분극법과 전계냉각법의 비교, 경시변화특성 등에 대해서 연구 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 분극방법

일반적으로 PZT계 세라믹스에 대한 분극방법은 실온분극법, 고온분극법, 전계냉각법, 교류중첩법 등이 있다. 이 중에서 고온분극법은 양산의 효율성 면에서 가장 유리한 분극법으로 알려져 있으나 실험실적으로는 전계냉각법이 주로 사용된다. 교류중첩법은 직류와 교류전압을 중첩시킨 방식으로 분극시간을 단축시킬 수 있는 장점을 갖고 있다.

본 실험에서는 비교적 분극효율이 우수한 전계냉각법을 적용하여 전계, 온도, 시간을 함수로 분극조건을 설정하였다. 아울러 고온분극법과의 비교특성을 제시하였다. 그림 1에 전계냉각법과 고온분극법에 의한 분극과정을 도시하였다.

분극 시 온도조절은 가열 판넬 내의 히팅 베이스를 가열시켜 일정 온도로 유지시킨 상태에서 DC전압을 서서히 증가시키면서 일정 전압에 도달하도록 하였다. 이때 시편에 가해지는 전계에 의한 충격을 완화시키기 위하여 전압을 인가한 때부터 설정전압에 도달되는 시간을 1분 정도로 하였다. 전계분극법의 경우 총 분극시간은 전계가 인가되고 있는 시간을 기준으로 한 것으로 일정 온도에 도달될 때 전계를 인가하기 시작하여 온도가 상온(30℃)에 이를 때 인가전원을 차단하였다. 냉각속도를 빠르게 하기 위하여 수냉식 파이프로 히팅 베이스 하부에 설치하여 수류에 의한 강제 냉각방식을 채택하였다. 그리고 고온분극법에서는 냉각없이 바로 히터와 인가전원을 차단하는 시간을 분극시간으로 설정하였다.

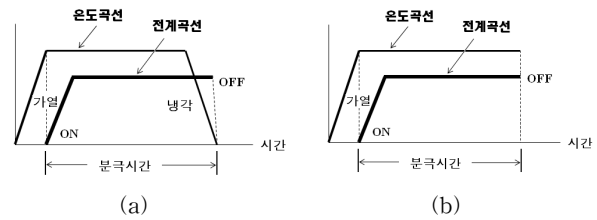


Fig. 1. Poing methode (a) Electric field methode (b) High temperature methode.

Table 1. Material constant of specimen.

내용	정수값
큐리온도(℃)	160
절연저항(MΩ)	5.5×10^4
밀도(g/cm ³)	7.9
유전상수	1180
tanδ	0.021

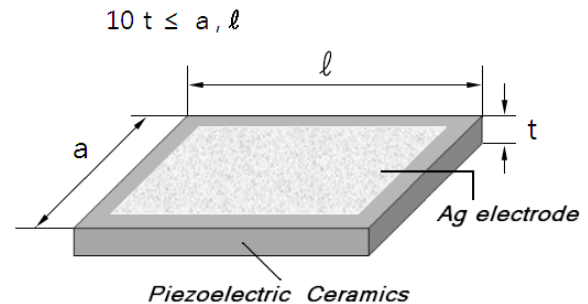


Fig. 2. Configuration of specimen.

2.2 시편제작 및 정수측정

본 실험에 사용한 시편은 조립과정을 거친 PZT계 압전세라믹스(Fujititan, TP146603) 분말을 1.2 t/cm²의 압력으로 사각 바의 형태로 프레스 성형한 후 1300℃에서 45분의 소결과정을 거쳐 일정 크기로 절단한 후 연마 가공하였다. 전극은 스크린 프린팅 방법을 이용하여 세라믹스 판 상, 하 양면에 은 페이스트를 일정하게 도포한 후 750℃ 온도에서 5분간 소성 처리하였다. 완성된 시편의 재료정수를 표 1에 나타내었다.

본 실험에 사용된 시편은 고주파 진동소자용으로 사용되는 사각형 구조로서 시편의 크기를 (20 mm × 20 mm × 1.8 mm)로 제작하였으며 외부 전극간 거리를

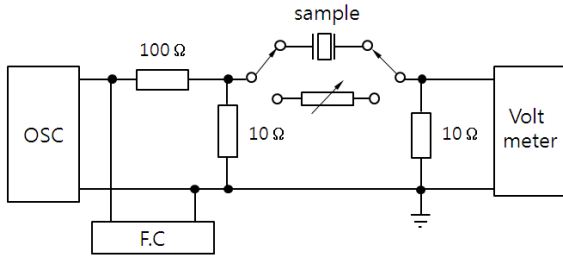
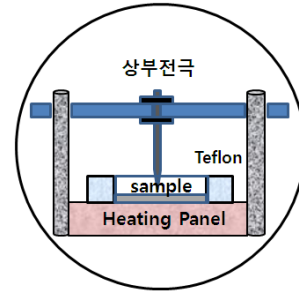


Fig. 3. Circuit of resonance frequency measurement.



전극 단면부

길게 하기 위하여 가장자리 부분을 남겨 둔 상태로 은전극을 처리하였다. 분극과정 중에 발생하게 될 연면방전에 의한 프레스오버 효과를 제거하기 위해서 시편 옆면을 내열성과 절연성이 우수한 테프론을 가공하여 지지대로 사용하였다. 그림 2에 시편의 구조를 나타내었다.

각 조건에 따라서 분극처리 된 시편을 24시간 동안 상온에서 안정화시킨 후 IRE Standard 방법으로 공진 및 반공진 주파수를 측정하였다. 이때 사용한 정전압법에 의한 공진주파수 측정회로는 그림 3과 같다.

시편의 정전용량과 유전손실값은 LF Impedance Analyzer(HP9142A)을 사용하여 1 KHz 조건에서 측정하였다. 유전상수 ϵ^T 는 측정된 정전용량 C 와 시편의 면적, 두께 (A, t)를 사용하여 다음 식으로 구하였다.

$$\epsilon^T = \frac{t}{A} C \tag{1}$$

전기기계결합계수는 압전성의 활성도를 나타내는 척도로서 전기적/기계적 입력 에너지를 기계/전기 에너지로 변환하는 표준 의미 이외에 물리적 의미로써 K 로 정의되어 다음 식과 같은 물리적 비율을 나타낸다.

$$K = \frac{\text{기계적으로 축적된 에너지 또는 (전기적으로 축적된 에너지)}}{\text{전기적 입력에너지 또는 (기계적 입력에너지)}} \tag{2}$$

전기기계결합계수 K 는 비교적 간단하게 정밀측정이 가능하기 때문에 재료의 압전특성을 판단하는 가장 일반적으로 정수로 사용된다. 따라서 전기기계결합계수 K 값은 압전정수 d 값이나 g 값의 계산에 삽입정수로 사용된다.

압전특성의 표준으로 사용되는 전기기계결합계수는 진동모드에 따라서 변화되기 때문에 진동모드를 지정해야만 정확하게 정수를 측정해 낼 수 있다. 압전체의

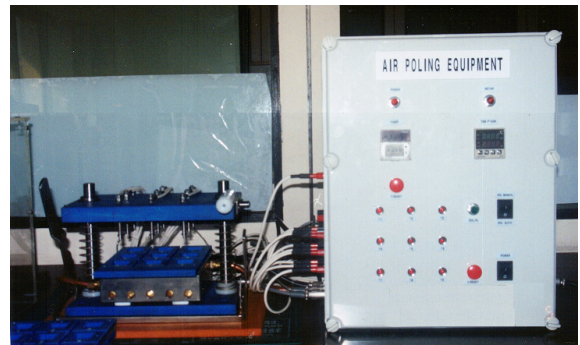


Fig. 4. Photo of poling equipment.

진동모드는 압전체 모양 및 크기에 따라서 달라지는데 이 중에서 두께방향으로 진동하는 모드는 보통 $10t \leq a, b$ 조건에서 지배적으로 작용한다.

측정 회로로부터 구한 공진주파수 f_r , 반공진주파수 f_a 값을 이용하여 IRE Standard 근사식으로 전기기계 결합계수 K_t 를 계산하였다

$$\frac{1}{K_t^2} = 0.405 \times \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.595 \tag{3}$$

여기서 공진주파수(f_r)는 임피던스가 최소로 되는 주파수이며 반공진주파수(f_a)는 임피던스가 최대가 되는 주파수이다. 시편내부의 절연상태를 조사하기 위하여 Megaohm Meter(TOA Electronics, Model SM-10E)를 사용하여 절연저항을 측정하였다. 이때 절연저항측정을 위해 시편에 인가한 전압은 D.C 250 V이다. 그림 4에 공기매질을 사용한 분극장치의 사진을 나타내었다. 동일 조건에서 시편 9개를 동시에 분극할 수 있는 구조로 제작하였다.

공기매질에서의 분극에 대한 성능을 비교 평가하기 위하여 동일 구조의 시편을 실리콘 오일 내에서 분극

Table 2. Pizeoelectric constant of poling using silicon oil.

내용	정수값
f_r (kHz)	76.6
f_a (kHz)	82.4
Z_r (Ω)	4.2
K_t (%)	41
d_{31} ($\times 10^{-12} N/m$)	140

하였다. 이 때 분극은 전계 2 kV/mm, 온도 150°C, 분극시간 30분의 조건으로 행하였다. 실리콘 오일 분극에 의한 압전정수값을 표 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분극조건(전계, 온도, 시간)에 따른 압전특성

건조한 공기의 절연파괴전계는 대략 3 kV/mm 정도로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 시편에 인가되는 전계조건을 최대 2.5 kV/mm로 설정하여 분극의 안정성을 기하였다. 그림 5에 전계 2.0 kV/mm의 조건에서 분극시간을 10 ~ 60분 까지 변화시켰을 때의 전기기계결합계수 K_t 의 변화를 분극온도의 함수로 나타내었다.

상온분극(30°C)의 경우 대체적으로 K_t 값은 낮지만 분극시간이 증가함에 따라서 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 60분 정도 분극 하였을 때 8(%) 정도가 되었다. 이와 같이 저온에서 전기기계결합계수가 낮게 나타 난 것은 분극작용이 일어나기 위해서는 세라

믹스 결정구조 내에 존재하는 결정립(grain)이 이동할 만큼의 열에너지를 공급해주어야 하는데 30°C 정도의 낮은 온도에서는 에너지 공급이 충분히 못하기 때문에 결정립의 이동이 원활하게 활성화되지 못했기 때문으로 생각된다.

100°C 분극의 경우는 K_t 값이 40(%) 정도로 매우 높게 나타났으며 분극시간의 증가에 대해서 38(%)로 약간 낮아지는 경향을 보이고 있지만 큰 변화 없이 매우 안정된 상태를 나타내었다.

분극의 온도를 150°C 정도로 높게 올린 경우, 10분 정도에서는 K_t 값이 42(%) 정도로 매우 높았으나 분극시간이 증가될수록 현저하게 낮아지는 특성을 나타내었다. 분극시간 60분 에서는 35(%) 정도로 낮은 값을 나타내었다. 이와 같은 현상은 고온에서 고 전계를 인가하는 경우 시편내부의 전하 캐리어가 증가하여 절연저항을 감소시킴으로서 세라믹스 내부 전류가 증가함으로 해서 결정에 걸리게 되는 분극전계가 감소되어 분극효율이 떨어지는 것으로 생각된다.

그림 6에 분극시간 30분을 유지한 조건에서 분극전계 크기에 따른 K_t (%)의 변화를 온도에 따라 나타내었다.

상온에서는 전계의 크기와 관계없이 분극효과가 매우 미비하게 나타났다. 분극온도가 높은 영역일수록 K_t 의 전계효과는 현저하게 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 전계가 2 kV/mm 이상이 되면 오히려 전계효과가 떨어지는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 고온 상태에서 시편의 내부 절연저항값이 저하되는 현상에 기인된 것으로 볼 수 있다. 이 상태를 확인하기 위하여 30 ~ 200°C 사이의 절연저항 변화 특성을 그림 7에 나타내었다.

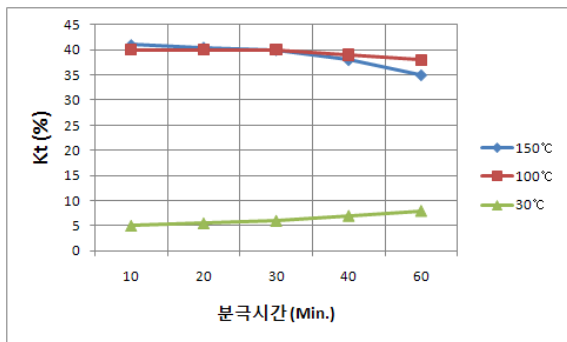


Fig. 5. K_t (%) according to poling time.

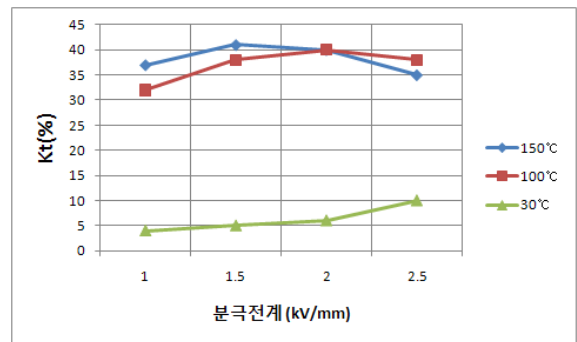


Fig. 6. K_t (%) according to poling electric field.

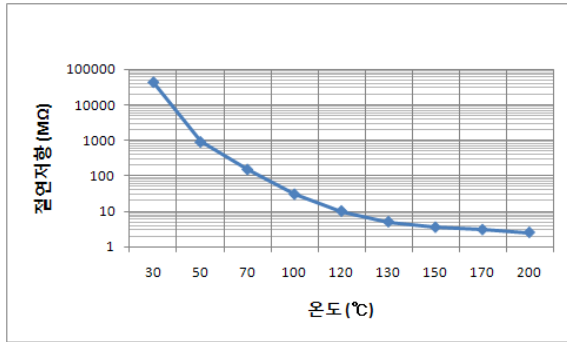


Fig. 7. Temperature dependence of insulation resistance.

100°C 부근에서의 절연저항은 30 MΩ 정도가 되었으나 150°C로 온도가 증가하게 되면 절연저항이 3MΩ 정도로 급격하게 떨어지는 현상을 나타내었다. 이와 같이 절연저항의 저하로 인해 세라믹스 결정내부에 걸리는 전계가 낮아짐으로 해서 분극효과가 떨어지는 것으로 볼 수 있다.

분극상태를 나타내는 척도로서 가장 보편적인 방법이 전기기계결합계수에 의한 평가이지만 이 외에 공진주파수 f_r 와 반공진주파수 f_a 의 차를 나타내는 대역폭 $\Delta f = f_a - f_r$ 의 평가로부터도 알 수 있다.

전기기계결합계수는 식 (3)에서와 같이 $k_t \propto \Delta f (= f_a - f_r)$ 에 비례하여 변한다. 따라서 대역폭 Δf 의 변화를 통해서도 분극정도나 전기기계결합계수의 변화 양상을 정확하게 추론하는 척도로 사용할 수 있다. 그림 8에 분극시간을 30분으로 한 시편의 경우, 분극전계 변화에 따른 Δf 의 변화를 분극온도의 함수로 나타내었다.

그림 8의 Δf 에 대한 전계효과 특성이 그림 6의 K_t 특성과 동일한 변화 양상을 나타내었다. 분극온도 30°C

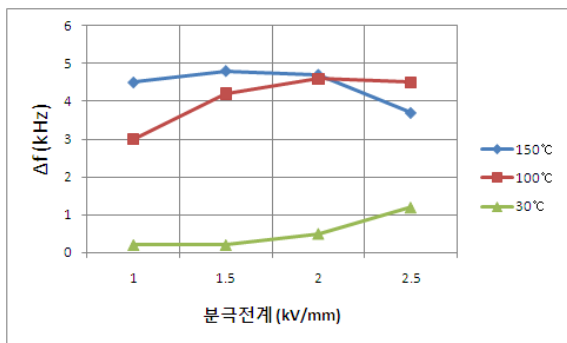


Fig. 8. Δf according to poling electric field.

에서 Δf 는 전계 2.5 kV/mm 이하에서는 1 kHz 이하로 매우 낮게 나타났다. 이 결과는 그림 5의 K_t 값 10(%) 이하인 점을 감안하면 거의 같은 양상을 나타냈다고 볼 수 있다. 이와 같이 Δf 가 낮아진 원인은 분극이 완전하게 이루어지지 않은 결과에 기인된다고 할 수 있다. 따라서 상온에서는 분극효과에 대한 실험효성이 거의 없다고 볼 수 있다.

분극온도 100°C와 150°C에 대한 Δf 의 특성도 그림 6의 K_t 의 특성과 동일한 변화 양상을 나타내고 있다. 이와 같은 결과로서 전기기계결합계수가 분극효과를 평가하는 척도로서의 효율성을 갖고 있음을 확인할 수 있다.

3.2 분극조건(전계, 온도, 시간)에 따른 유전특성

일정한 응력이 압전세라믹스 시편에 가해진 경우 두 전극 사이에 생성된 전계 E 에 의해서 생겨나는 전속밀도 D 와의 비율 $\epsilon^T = D/E$ 가 유전상수이다. 따라서 유전상수가 크다는 것은 그 만큼 전기에너지를 보유할 수 있는 능력이 크다는 것을 의미한다.

대부분의 PZT계 세라믹스 재료의 경우 분극 후에 유전상수가 증가되는 것으로 보고되고 있다. 유전상수 ϵ^T 는 공진주파수 점에서 기계적 진동의 첨예도를 나타내는 기계적 품질계수인 Q_m 이나 압전체에 전계가 인가되었을 때 기계적 변형량을 나타내는 압전 변형정수 $d_{31} (= K_t \sqrt{\epsilon^T / Y_E})$ 을 결정하는 요소로 작용한다. 특히 d_{31} 은 전기기계결합계수 K_t 와 함께 압전체의 압전기 수행능력을 평가하는 지표로 사용되기 때문에 압전변형량이 커지려면 어느 정도 일정량의 유전상수 값을 가져야 한다.

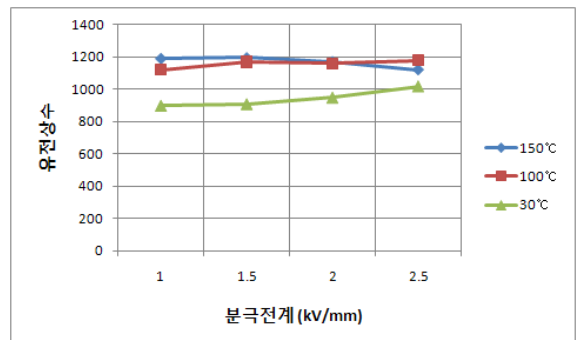


Fig. 9. Dielectric constant according to poling electric field.

그림 9에 분극전계에 따른 유전상수값의 변화를 각 온도에 따라 나타내었다. 분극 전의 유전상수값은 1180으로서 고온 분극에서는 분극 전계나 온도에 큰 영향을 받지 않고 1150 ~ 1200 사이를 유지하였다. 상온(30℃) 분극의 경우 분극전계가 증가함에 따라서 약간 증가하는 경향을 보이고 있으나 전반적으로 분극 전의 유전상수값 1180 보다 낮아진 800 ~ 100 정도를 나타내었다. 이 결과는 그림 5의 $K_t - E$ 의 관계와 일치되는 경향을 나타내었다.

3.3 전계냉각 분극법에 의한 aging 효과

분극 후에 전기적 특성을 안정화시키는 수단으로서 에이징 과정이 요구된다. 에이징은 상온보다 충분히 높은 온도에서 일정시간 유지시키는 일종의 강제적 숙성과정이다. 그림 10에 전계 1.5 kV/mm, 온도 100℃, 시간 30분의 분극조건으로 전계냉각법으로 분극한 시편에 대해 온도 100 ~ 200℃, 시간 10 ~ 60분의 에이징 조건에 따른 K_t 의 변화를 나타내었다.

에이징 온도 150℃와 200℃에서의 K_t 값이 100℃에 비해서 현저하게 감소되는 특성을 나타내었다. 그리고 에이징 시간이 증가할수록 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 고온 측에서 K_t 가 감소하는 현상은 분극온도 100℃에 비해 에이징 온도가 과도하게 높기 때문에 분극과정에 의해 전계방향으로 배열된 도메인이 다시 원위치로 배열된 결과로 생각된다. 이에 비해서 100℃ 에이징의 경우에는 상대적으로 배향분극의 풀림작용이 미비하기 때문에 분극 시의 K_t 값을 유지한 것으로 볼 수 있다. 그리고 에이징 시간이 증가됨에 따라 점차 풀림작용이 일어남으로서 K_t 가 저하되는 것으로 생각된다. 특히 고온 측에서 에이징 시간에

따라서 감소되어가는 기울기가 빠르게 나타났고 반면에 100℃에서는 거의 완만하게 감소하는 특성을 보였다.

3.4 전계냉각법과 고온분극법에 의한 K_t 의 경시변화 비교특성

세라믹스 내부 이온들은 분극이 완료된 직 후에는 매우 불안정하기 때문에 어느 정도의 시간 경과를 거쳐서 안정 상태로 돌아가게 되는 경시변화를 거치게 된다. 따라서 정수값을 정확하게 측정하기 위해서는 일정 시간이 지난 다음에 측정하는 것이 바람직하다. 전기기계결합계수 K_t 의 경시변화특성을 통해서 분극상태의 안정성을 확인할 수 있다. 또한 분극방법에 따른 K_t 값과 경시특성을 통해서 보다 안정된 분극방법을 모색할 수가 있다.

그림 11에서와 같이 고온분극법은 시편을 상온까지 냉각하지 않기 때문에 전계냉각법에 비해서 분극시간을 단축할 수 있는 잇점을 갖고 있다. 그러나 시편이 가열된 상태에서 전계를 차단하기 때문에 분극배열이 흐트러질 우려가 있다. 이와 반대로 전계냉각법은 가열상태의 시편을 상온까지 냉각시킨 다음 전계를 차단하기 때문에 분극시간이 길어지는 단점이 있지만 가열상태의 분극배열을 상온상태까지 유지시킬 수 있기 때문에 분극효과면에서 고온분극법에 비해 다소 우수할 것으로 생각된다.

그림 11에 전계 1.5 kV/mm, 온도 100℃, 분극시간 30분의 조건 하에서 전계냉각법과 고온분극법으로 분극한 시편에 대한 K_t 의 경시변화를 나타내었다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 분극 직후에 있어서 K_t 값은 고온분극법과 전계냉각법 모두 크게 나타

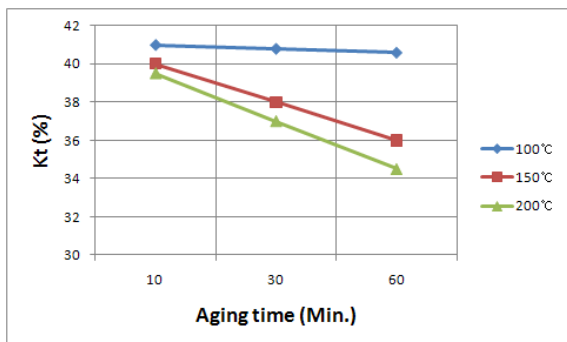


Fig. 10. K_t according to aging effect.

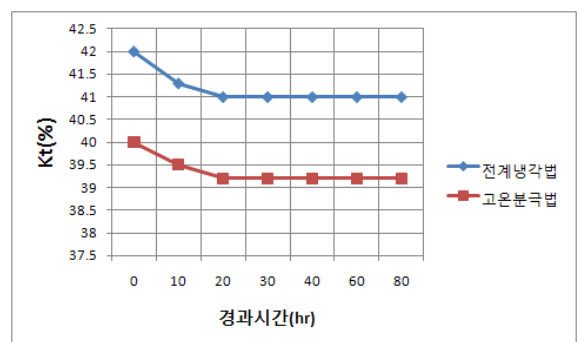


Fig. 11. K_t according to leaving alone time.

났으나 그 이후로 점차 감소되는 특성을 보이고 있다. 전계냉각법으로 분극한 시편이 고온분극법에 의한 것 보다 다소 증가한 값을 나타냈으며 20시간이 경과하면서부터 편차 없이 거의 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있다.

이와 같이 전계냉각법이 고온분극법에 비하여 K_f 값이 약간 증가한 것은 전계에 의해서 강제적으로 배열된 결정내부의 쌍극자들이 온도의 영향을 받지 않는 상온까지 그대로 유지되면서 냉각되었기 때문에 분극능률면에서 매우 안정되기 때문으로 생각된다. 반면에 고온분극법은 높은 온도가 유지되고 있는 상태에서 전계가 제거되기 때문에 결정의 쌍극자들이 열에너지에 의해 불안정한 운동을 하게 되므로 본래의 자기 위치로 복귀할 확률이 증가하여 분극된 쌍극자의 일부는 전계방향으로부터 본래방향으로 배향됨으로서 분극효율이 떨어지는 현상에 기인된다고 볼 수 있다. 결과적으로 전계냉각법과 고온분극법에 의한 K_f 의 차이는 불과 1 ~ 2% 정도로 매우 근사한 값을 나타내므로 양산화 공정면에서 검토해 볼 때 냉각 하는데 시간이 소요되는 전계냉각법 보다는 신속한 분극처리를 위해서는 고온 분극법이 유리함을 알 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 실리콘 오일을 사용하는 기존의 분극방법을 개선할 목적으로 기체 상태의 대기공기를 절연매질로 사용하여 전계, 시간, 온도 조건에 따른 특성변화를 조사하여 실리콘 오일을 절연매질로 한 분극특성과 비교한 결과 전기기계결합계수 K_f 의 특성면에서 거의 일치된 결과를 얻었다. 에이징의 최적 조건은 100°C에서 10분 이었으며 전계냉각법과 고온분극법을 비교한 결과 압전특성면에서는 전계냉각법이 우수한 것으로 나타났다. 대기공기를 절연매질로 사용하는 경우 가장 이상적인 분극조건은 전계 2 kV/mm,

온도 100°C, 시간 30분으로 평가되었다. 이 결과로부터 절연강도 3 kV/mm의 대기 공기를 압전체 분극용 절연매질로 사용할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2010년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.

REFERENCES

- [1] V. N. Bindal and J. Singh, *Ferroelectrics* **41**, 179 (1982).
- [2] K. Nejezchleb, F. Kroupa M. Boundys, and J. Zelenka, *Ferroelectrics* **81**, 339 (1988).
- [3] E. C. Subbarao, V. Srikanth, W. Cao, and L. E. Cross, *Ferroelectrics* **145**, 271 (1993).
- [4] T. Tanimoto and K. Okazaki, *Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* (IEEE, New York, USA, 1992) p. 504.
- [5] J. Mendiola, *Ferroelectrics* **81**, 285 (1988).
- [6] J. D. Frutos, M. L. Calzada, and C. Menendez, *Ferroelectrics* **126**, 347 (1992).
- [7] J. Mendiola, C. Alemany, and P. Ramos, *Phys. Stat. Sol. (a)* **141**, 239 (1994).
- [8] H. W. Wang, S. Y. Cheng, and C. M. Wang, *Proceedings of IEEE/CHMT '89 Japan International Electronic Manufacturing Technology Symposium*, (IEEE, New York, USA, 1989) p. 263.
- [9] M. Sayer, B. A. Judd, K. EL-Assal, and E. Prasad, *J. Can. Ceram. Soc.* **50**, 23 (1981).
- [10] J. S. Kim, *J. Kor. Phys. Soc.* **23**, 504 (1990).
- [11] C. A. Gallo, *J. Am. ceram. Soc.* **70**, C-33 (1987).
- [12] T. R. Shrout, A. Safari, and W. A. Schulze, *Ferroelectr., Lett. Sect.* **44**, 227 (1983).