

## Pb(Zr<sub>0.54</sub>Ti<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub> + 0.2 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.0 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 조성의 압전 후막을 이용한 유니몰프형 캔틸레버 발전기(UCG)의 최적화

김경범<sup>1</sup>, 김창일<sup>1</sup>, 윤지선<sup>1</sup>, 정영훈<sup>1,a</sup>, 남중희<sup>1</sup>, 조정호<sup>1</sup>, 백종후<sup>1</sup>, 남 산<sup>2</sup>, 성태현<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 전자소재융합본부 지능형전자부품팀

<sup>2</sup> 고려대학교 신소재공학과

<sup>3</sup> 한양대학교 전기공학과

## Optimization of the Unimorph Cantilever Generator (UCG) Using Pb(Zr<sub>0.54</sub>Ti<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub> + 0.2 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.0 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thick films

Kyoung-Bum Kim<sup>1</sup>, Chang-Il Kim<sup>1</sup>, Ji-Sun Yun<sup>1</sup>, Young Hun Jeong<sup>1,a</sup>, Jung Hee Nahm<sup>1</sup>, Jeong-Ho Cho<sup>1</sup>, Jong-Hoo Paik<sup>1</sup>, Sahn Nahm<sup>2</sup>, and Tae-Hyeon Seong<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Electronic and Material Ceramics Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

<sup>3</sup> Department of Electrical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 10, 2012; Revised November 5, 2012; Accepted November 14, 2012)

**Abstract:** We fabricated piezoelectric unimorph cantilever generators (UCG) using Pb(Zr<sub>0.54</sub>Ti<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub> + 0.2 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.0 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PZCN) piezoelectric thick films, which were produced by a tape casting method. The PZCN thick films were tailored with same width and thickness but different lengths from 7.7 to 57.7 mm in order to evaluate optimized UCG for energy harvesting device applications. When the length of PZCN film was increased, the resonance frequency of UCG was slightly increased from 7 Hz to 8 Hz, which could be due to enlarged area of the highly stiff piezo-ceramic film. However, the output power was proportionally increased with the length of PZCT film and it reached 4.68 mW (1.221 mW/cm<sup>3</sup>) when the film's length was 57.7 mm under 25 g of tip mass at 8 Hz, which is sufficient for micro-scale device applications.

**Keywords:** Tape casting, PZT, Energy harvesting, Unimorph cantilever

### 1. 서 론

주변의 미활용 에너지를 활용하는 압전에너지 하베스팅 (energy harvesting)은 기계적인 진동에너지를 전기적인 에너지로 효율적으로 변환하기 연구가 전 세계적으로 다양하게 연구되어 왔다 [1-5]. 최근엔 자가 발전 기반의 저전력 무선 센서 네트워크 시스템을 구현하는 연구가 많은 관심을 받고 있다. 기존에 활용되어 오던 센서노드 기반의 네트워크 환경에서는 넓은

a. Corresponding author; ykjeong@kicet.re.kr

Copyright ©2012 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

지역 또는 사람의 손길이 닿기 어려운 제한된 관리가 이루어지는 경우 주기적인 배터리 교환이나 센서노드의 작동 유무에 대한 관리 비용의 발생이 상당하며, 또한 폐 배터리에서 발생하는 환경오염 문제도 사회적 이슈로 떠오르고 있다 [6-8]. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 태양광 발전, 진동 에너지를 이용한 압전 발전, 기계적인 운동과 전자기적인 현상을 접목한 하이브리드형 발전, 열전 발전 등 다양한 에너지 하베스팅 기술이 부각되고 있으며 주변 환경조건에 맞게 이들이 성능을 극대화할 수 있는 응용 연구가 활발히 진행되고 있다 [9-15]. 최근 압전 세라믹을 이용한 응용 분야로는 버지니아 공대에서 연구 중인 세라믹-폴리머 압전을 이용한 2차전지에 충전하는 연구를 수행하였으며 [16], 텍사스의 알링턴 대학에서는 풍차에 압전체를 이용한 발전을 소개하였다 [17]. 또한 펜실베이니아 대학에서는 효율을 높이기 위해 에너지 하베스팅 회로 효율 개선을 위한 연구를 진행 중에 있다 [18]. 프랑스 리옹의 INSA (Institut National des Sciences Appliquées)에서는 SSHI (Synchronized Switch Harvesting on Inductor) 회로를 이용하여 에너지 하베스터 회로 연구를 진행하고 있다. 전기자동차 분야에서도 배터리 충전 시간의 단축을 위해 공회전 및 자동차엔진을 이용한 압전 발전 시스템에 대한 연구가 미국과 일본에서 진행되고 있다 [19-21]. 압전에너지 하베스터용 소재로서 다양하게 활용되고 있는 PZT계 압전세라믹은 도너, 액셉터와 같은 소량의 첨가물에 의해서 압전 특성이 크게 변화합니다. +5가의  $Nb_2O_5$ 는 도너형 치환 효과를 가지며 Pb site vacancy가 발생하여 domain wall의 이동이 용이해져 분극이 쉽고 전기기계 결합계수가 증가하여 압전 및 유전 특성을 향상시킬 수 있으며, +3가의  $Cr_2O_3$ 는 강유전체의 취약점인 aging 현상과 온도 의존성 등을 개선할 수 있는 특성을 갖고 있다 [22]. 이에 본 연구에서는  $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3 + 0.2 \text{ wt}\% Cr_2O_3 + 1.0 \text{ wt}\% Nb_2O_5$  (PZCN) 압전 세라믹 조성을 활용하였으며, 압전 캔틸레버를 이용한 하베스터의 성능을 개선하기 위해 압전 후막 세라믹의 길이 변화에 따른 유니몰프형 압전 캔틸레버 발전기 (UCG)를 제작하여 진동인가에 따른 주파수 특성과 발전 성능을 평가하였으며, 최적화된 UCG 모델을 통해 자가전원 기반의 USN 적용 가능성을 평가하고자 한다.

## 2. 실험 방법

$PbO$  (99.9%),  $ZrO_2$  (99.9%),  $TiO_2$  (99.9%),  $Cr_2O_3$

(99.9%) 그리고  $Nb_2O_5$  (99.9%)의 high purity chemical Co.(Japan) 파우더를 이용하여 실험을 진행하였다. 선택된 압전조성  $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3 + 0.2 \text{ wt}\% Cr_2O_3 + 1.0 \text{ wt}\% Nb_2O_5$  (PZCN)은 일반적인 세라믹 공정을 통해서 폴리에틸렌 병에 지르코니아 불을 이용하여 24시간 불 밀링을 하여 믹싱한 후에 850°C에서 1시간 하소 처리한 뒤 다시 72시간 동안 2차 불 밀링한 후, 100°C에서 12시간 건조시킨 파우더를 바인더 (BUTVAR, FERRO, USA), 솔벤트 (8541-4100, DAE JUNG, KOREA), 그리고 성형제 (B-73225, FERRO, USA)를 이용하여 적정 비율로 섞어 슬러리 상태로 제작한 후, 탈포 장비를 이용하여 30분 동안 슬러리 내부에 있는 기포를 제거하는 작업을 진행하였다. 슬러리 안정화 작업을 위해 24시간 동안 유지한 후에, 테일 캐스팅 장비 (TECHGEN, KOREA)를 이용하여 두께 30  $\mu\text{m}$ 의 그린시트를 제조한 후 10장의 그린시트를 라미네이터 (TECHGEN, KOREA)로 60°C에서 1분 동안 50  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가하여 적층하였다. 대략 290  $\mu\text{m}$  두께의 적층 그린시트를 절단기를 이용하여 길이를 30 mm로 고정하고 너비길이를 10~60 mm까지 10 mm 씩 증가시켜 절단한 뒤 1,100°C에서 2시간 동안 소결하였다. 소결체의 양쪽 면에 은 (Ag) 전극을 코팅한 후 670°C에서 10분 동안 안정화시켰다. 그리고 oil bath 안에서 2 kV/mm의 직류전계를 30분 동안 인가하여 소결체를 분극하였다. 분극한 시편의 압전 특성을 분석하기 위하여 압전전하상수  $d_{33}$  계측기 (PM100, PIEZOTEST, United Kingdom)를 사용하였으며, 유전 특성은 임피던스 분석기 (impedance analyzer, HP 4194A, Hewlett packard, USA)으로 측정 및 계산하였다. 분극을 마친 압전 후막 소자를 너비 30mm, 길이 70 mm SSB (stainless steel beam)에 접착제를 이용하여 부착하였다.  $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3 + 0.2 \text{ wt}\% Cr_2O_3 + 1.0 \text{ wt}\% Nb_2O_5$  후막을 이용하여 UCG로 제작하여 shaker (Bruel & Kjaer, 4809, Denmark), 고속 bipolar amplifier (NF, HSA4014, USA), functional generator (Agilent, 33220A, USA), accelerometer (ACO, 3116, Japan)를 그리고 amplifier (LeCroy, Wavejet 322, Japan)를 사용하여 진동을 1 Hz에서부터 10 Hz까지의 주파수와 시간 변화에 따른 발전 특성을 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

PZCN 그린시트를 950°C-1,100°C에서 소결한 후막의  $d_{33}$  (압전전하상수),  $e_{33}^T/e_0$  (유전율),  $Q_m$  (품질계

Table 1. The piezoelectric & dielectric properties of PZT-CN ceramic sintered with various temperatures.

Sintering temperature (°C)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$d_{33}$ (pC/N)	$Q_m$	$d_{33} \cdot g_{33}$ ( $10^{-15} m^2/N$ )
950	484	162	118	6124
1000	747	277	75	11608
1050	918	306	61	11515
1100	1069	365	51	14072

Table 2. The size of PZCN ceramic (length, width, thickness).

Sample name	Green sheet size (mm <sup>2</sup> )	Thickness (mm)	Width (mm)	Length (mm)
A	30·10	0.23	23.5	7.7
B	30·20	0.23	23	17.7
C	30·30	0.23	22.6	27.6
D	30·40	0.23	22.5	37.7
E	30·50	0.23	23	47.8
F	30·60	0.23	23.1	57.7

수) 그리고  $d_{33} \cdot g_{33}$  (에너지변환 효율) 등의 압전 및 유전 특성을 측정하였다. 1,100°C에서  $d_{33}$ (pC/N)은 365으로 관찰되었으며  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $Q_m$ 값 1,069, 51으로 측정되었다. 또한  $d_{33} \cdot g_{33}$ 값은  $14,072 \cdot 10^{-15} m^2/N$ 으로 높은 특성이 확인되었다 [23]. 기존의 보고에 따르면 1,200°C에서 소결한 PZCN 벌크 세라믹의 경우,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  (1,572),  $k_p$  (59.5%),  $d_{33} \cdot g_{33}$  ( $15,180 \cdot 10^{-15} m^2/N$ )의 우수한 특성이 보고되었다 [24]. 이에 본 연구에서는 압전 후막 소재로서 PZCN 조성을 선택하였으며, 1,100°C에서 소결한 PZCN 세라믹을 UCG 제작을 위한 압전 소자로 사용하였다 [표 1 참고].

그림 1은 에너지 하베스터 적용을 위해 1,100°C에서 소결한 다양한 크기의 PZCN 세라믹이다. PZCN 그린시트의 길이를 10~60 mm로 10 mm씩 변화를 주고, 너비와 두께를 30 mm와 0.3 mm로 고정하였다.

표 2를 통해서 소결 전의 길이 변화를 준 PZCN 그린시트를 크기와 1,100°C에서 소결한 green sheet 크기를 나타내었다. 또한, 표 3을 통해 모든 샘플에서 대략 21~23%의 소결 후 수축률을 확인할 수 있었으며, 소결을 마친 PZCN 세라믹을 Ag 전극 처리 후 폴링

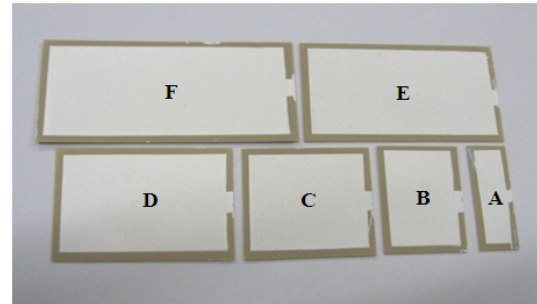


Fig. 1. PZCN ceramic are sintered at 1,100°C with differential ceramic's geometry.

Table 3. The percentage of contraction of PZCN ceramic (length, width, thickness).

Sample name	Thickness contraction (%)	Length contraction (%)	Width contraction (%)
A	23.1	21.6	23.1
B	22.9	23.3	23
C	23	23.2	24
D	23.2	23.1	23
E	23	22.8	22
F	22.9	23.1	22.8

을 마친 압전 후막세라믹을 그림 1과 같이 A, B, C, D, E, 그리고 F로 나타내었다.

그림 2는 길이변화에 따른 출력 전력 값을 관찰하기 위해 그림 1의 폴링을 마친 PZCN 세라믹을 SSB ( $70 \cdot 30 \cdot 0.25 \text{ mm}^3$ ) 위에 부착하였고, SSB의 끝부분에 Tip Mass (질량체) 25 g을 연결하여 UCG로 제작하였다. SSB의 공진 주파수를 계산하기 위해 식 1을 이용하였다.

$$f_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3EI}{(0.2235 \rho l + m)l^3}} \quad (1)$$

E, I,  $\rho$ , l과 m은 탄성계수, 관성 모멘트, 밀도, SSB의 길이 그리고 질량체의 무게 이다. 식 1에 따라 그림 2의 SSB와 질량체의 특성을 이용하여  $f_r$ 을 계산한 결과 6.6 Hz에서 공진주파수로 계산되어, 실제 1 Hz에서 10 Hz까지 주파수 변화에 따라서 전압을 측정 한 결과 A 샘플의 공진주파수는 7 Hz로 계산 값과

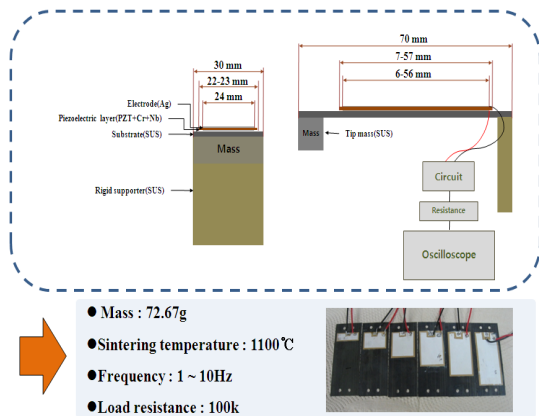


Fig. 2. UCGs with a different length using PZCN thick films sintered at 1,100°C for 2 h.

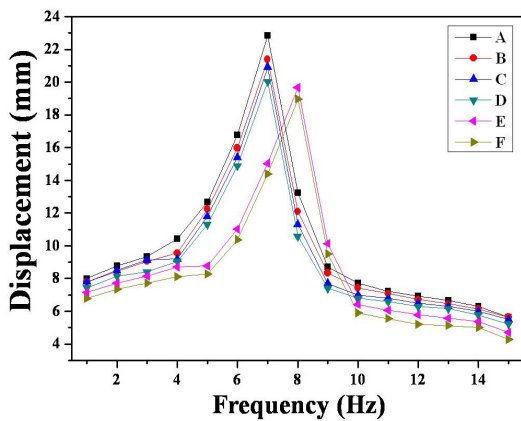


Fig. 3. The displacement of A, B, C, D, E, and F UCGs samples with various frequencies.

비슷한 결과를 관찰할 수 있었다.

그림 3은 질량체 25 g이 연결된 캔틸레버의 A, B, C, D, E, 그리고 F 샘플의 주파수 변화에 따른 레이저 변위 센서를 이용하여 질량체의 변위를 관찰해 보았다. A, B, C, D, E, 그리고 F 샘플의 압전 캔틸레버의 변위는 대략 18 mm~24 mm로 측정되었으며 세라믹의 길이가 증가될수록 변위는 조금씩 감소되는 것으로 확인되었다. 또한 A-D 샘플은 7 Hz에서, E-F 샘플은 8 Hz에서 공진주파수를 확인할 수 있었다. 세라믹의 길이가 SSB의 공진주파수에 영향을 줄 수 있으며 변위에도 변화를 주는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 현상은 SSB와 세라믹소자 각각의 stiffness의 차이로 인해 관찰된 것으로 여겨진다.

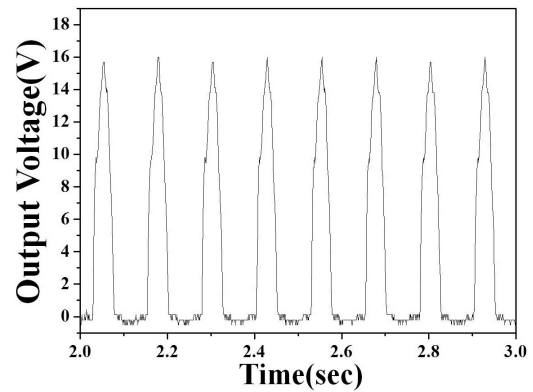


Fig. 4. The output voltage of F sample with time.

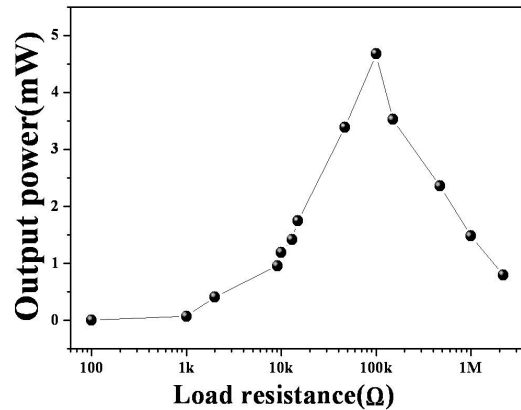


Fig. 5. The output power of F sample with various resistance.

그림 5는 F 세라믹 캔틸레버의 시간 변화에 따른 출력 전압 값을 나타내었다. 부하 저항을 100 kΩ과 연결하고 25 g의 질량체를 연결 하여 최대 공진 주파수를 8 Hz로 가하였을 때 peak 전압은 15.7 V인 것을 확인할 수 있었다.

그림 5를 통하여 F세라믹의 캔틸레버를 8 Hz로 일정하게 진동을 가한 조건에서 임피던스 매칭을 통한 UCG의 성능 최적화를 위해 저항 변화에 따른 출력 전력 값을 측정해 보았다. 모든 내부 임피던스값의 출력 전력 값이 변화되는 경우를 고정하고 임피던스 매칭 저항 값을 찾기 위하여 100 Ω에서 10 MΩ까지 변화시켜 본 결과 100 kΩ에서 가장 높은 4.68 mW 출력 전력을 관찰할 수 있었다. 식 (2)를 이용하여 시간 변화에 대한 출력 전력 값을 계산하였다.

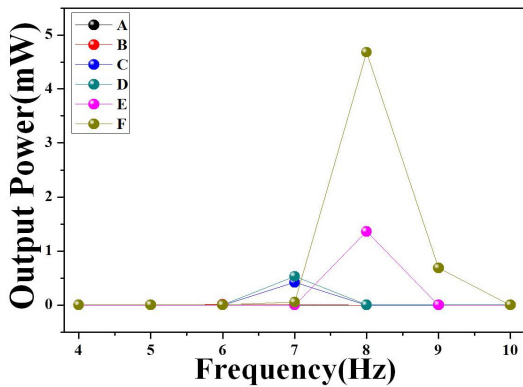


Fig. 6. The output power of PZCN ceramic with various lengths.

$v(t)$  : the voltage of the load resistance  
 $R$  : the load resistance  
 $T$  : the period of  $v(t)$

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{v(t)^2}{R} dt \tag{2}$$

그림 6은 길이가 변화된 세라믹의 주파수 변화에 따른 출력 전력 특성을 나타내었다. 4 Hz에서 10 Hz 까지 주파수 변화를 주었을 때 A, B, C 그리고 D 샘플에서는 7 Hz에서 가장 높은 출력 전력 값이 관찰되었으며, 그 값은 1 mW 이내인 것으로 관찰되었다. 그리고 E와 F 샘플에서는 8 Hz에서 가장 높은 파워 출력 값이 관찰되었으며 특히 F 샘플에서 가장 높은 4.6 mW 값이 관찰된 것으로 보아 PZCN 세라믹의 길이가 길어질수록 출력 전력 값은 증가됨을 확인할 수 있었다. 또한 최대 출력 전력 값의 주파수 대역은 A-D 샘플 7 Hz 그리고 E-F 샘플 8 Hz로 1 Hz 증가 되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 그림 3의 D와 F 샘플에서 관찰된 주파수 변화에 따른 변위 크기 결과를 통하여 관찰하였듯이, SSB와 PZCN 세라믹이 SSB보다 stiffness 높기 때문에 길이가 증가할수록 SSB와 접합하는 면적의 증가하므로 공진 주파수가 높아지는 것으로 예상된다.

표 4는 소자의 길이 변화에 따른 A-F 샘플의 peak voltage, 출력 전력 그리고 전력 밀도 값을 나타내었다. 소자 길이가 증가될수록 peak voltage와 출력 전력 그리고 전력 밀도가 증가됨을 확인할 수 있었으며, 특히 F 샘플에서 가장 높은 4.68 mW (1.221 mW/cm<sup>3</sup>)

Table 4. The output properties(voltage, power, density) of PZCN ceramic with various lengths.

Sample name	Peak Voltage (V)	Output Power (mW)	Power density of material (mW/cm <sup>2</sup> )
A	0.1	0.00004	0.000021
B	1	0.01	0.0029
C	4	0.42	0.079
D	6.2	0.53	0.069
E	7.2	1.36	0.14
F	16	4.68	0.4

출력 전력이 관찰되었다.

전력 밀도를 측정하기 위해서 출력 전력을 부피 (세라믹+캔틸레버)로 나누어 전력 밀도를 계산하였다. 압전 세라믹의 길이 변화는 출력 전력의 변화에 영향을 끼치는 것으로 확인되었다. M. J. Ramsay, H. W. Kim의 연구에 따르면 마이크로 소자를 동작시키기 위해서는 0.3 mW/cm<sup>3</sup> 이상의 전력밀도가 필요하다고 한다 [26]. 그러므로 본 연구 결과에 따른 PZCN 후막의 높은 전력밀도를 고려하면 에너지 하베스팅 소자에 응용이 가능하리라 판단된다.

#### 4. 결론

Pb(Zr<sub>0.54</sub>Ti<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub> + 0.2 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.0 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PZCN) 후막은 테일 캐스팅 방법으로 성공적으로 제조하였다. 1,100°C에서 소결한 압전 소자를 통해 d<sub>33</sub>(pC/N)은 365으로 관찰되었으며 e<sup>T</sup><sub>33</sub>/e<sub>0</sub>, Q<sub>m</sub>값 1,069, 51 d<sub>33</sub>=365 pC/N, e<sup>T</sup><sub>33</sub>/e<sub>0</sub>= 1,069, Q<sub>m</sub>=51, 그리고 d<sub>33</sub>·g<sub>33</sub>= 14,072·10<sup>-15</sup> m<sup>2</sup>/N의 우수한 압전 및 유전 특성을 관찰할 수 있었으며, 이러한 압전 소자를 이용하여 길이를 변화시켜 출력 전력 특성을 관찰한 결과 F 샘플 (57.7 mm)에서 가장 높은 4.68 mW (1.221 mW/cm<sup>3</sup>)로 관찰되었다. 길이가 증가될수록 출력 전력 값은 증가되었으며, E-F 샘플에서 급격히 증가되었다.

또한 공진주파수는 A-D 샘플에서는 7 Hz, E-F 샘플에서는 8 Hz로 관찰되어 소자의 크기에 따라 SSB의 공진주파수에 영향을 주는 것을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 신재생에너지기술개발사업 연구 과제입니다. (No. 2010T100101097)

### REFERENCES

- [1] X. Gao, W. H. Shih, and W. Y. Shih, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 233503 (2010).
- [2] H. Shen, J. Qiu, and M. Balsi, *Sensor. Actuat.*, **A169**, 178 (2011).
- [3] W. G. Li and S. He, *IEEE Trans. Ind. Electron.*, **57**, 868 (2010).
- [4] X. Chen, S. Xu, N. Yao, and Y. Shi, *Nano Lett.*, **10**, 2133 (2010).
- [5] L. Mateu and F. Moll, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **16**, 835 (2005).
- [6] R. J. M. Vullers, R. V. Schaijk, I. Coms, C. V. Hoof, and R. Mertens, *Solid-State Electron.*, **53**, 684 (2009).
- [7] E. Lefeuvre, A. Badel, C. Richard, and D. Guyomar, *J. Electroceram.*, **19**, 349 (2007).
- [8] E. Lefeuvre, G. Sebald, D. Guyomar, M. Lallart, and C. Richard, *J. Electroceram.*, **22**, 171 (2009).
- [9] R. A. Islam and S. Priya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 3147 (2006).
- [10] I. T. Seo, Y. J. Cha, I. Y. Kang, J. H. Choi, S. Nahm, T. H. Seung, and J. H. Paik, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 1 (2011).
- [11] S. Priya, *IEEE Trans. Ultra. Ferroelec. Freq. Cont.*, **57**, 2610 (2010).
- [12] C. Cheon and J. S. Park, *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 2043 (1997).
- [13] L. X. He, M. Gao, C. E. Li, W. M. Zhu, and H. X. Yan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 703 (2001).
- [14] S. Y. Chu, T. Y. Chen, I. T. Tsai, and W. Water, *Sensor. Actuat.*, **A113**, 198 (2004).
- [15] P. Ketsuwan, A. Prasatkhetragarn, S. Ananta, C. C. Huang, D. P. Cann, and R. Yimnirun, *Key Eng. Mat.*, **421**, 385 (2010).
- [16] D. M. Stein, M. R. Suchomel, and P. K. Davies, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 132907 (2006).
- [17] H. L. Anderson, *AIP 50th Anniversary Physics Vade Mecum*. (A.I.P., New York, 1981)
- [18] M. J. Ramsay and W. W. Clark, *Proc. SPIE 8th Annual Smart Materials and Structures Conference*, (Newport Beach, 2001) p. 429.
- [19] H. W. Kim, A. Batra, S. Priya, K. Uchino, D. Markley, R. E. Newnham, and H. F. Hofmann, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 6178 (2004).
- [20] H. C. Song, H. C. Kim, C. Y. Kang, H. J. Kim, S. J. Yoon, and D. Y. Jeong, *J. Electroceram.*, **23**, 301 (2009).
- [21] Priya, *IEEE Trans. Ultra. Ferroelec. Freq. Cont.*, **57**, 2610 (2010).
- [22] P. Moetaker and Z. A. Nemat, *Sensor. Actuat.*, **A141**, 463 (2008).
- [23] K. B. Kim, C. I. Kim, Y. H. Jeong, Y. J. Lee, J. H. Cho, J. H. Paik, and S. Nahm, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33**, 305 (2013).
- [24] C. M. Kim, *Master Thesis*, p. 95-110, Yonsei University, Seoul (2010).
- [25] H. W. Kim, A. Batra, S. Priya, K. Uchino, D. Markley, R. E. Newnham, and H. F. Hofmann, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 6178 (2004).