

Pb(Zn, Nb)O₃-Pb(Ni, Nb)O₃-PbTiO₃-PbZrO₃계 세라믹스의 소결 및 전기적 특성

박재성 · 이기태 · 남효덕
영남대학교 공과대학 전자공학과
(1990년 7월 13일 접수)

Sintering and Electric Properties of Pb(Zn, Nb)O₃-Pb(Ni, Nb)O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ System

Jae-Sung Park, Ki-Tae Lee and Hyo-Duk Nam
Dept. of Electronic Engineering, Yeunnam University
(Received July 13, 1990)

요 약

Columbite 상 첨가법과 보통소성법으로 4성분계 세라믹스 $0.5[y\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-y)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3] - 0.5[x\text{PbTiO}_3 - (1-x)\text{PbZrO}_3]$ (PZN-PNN-PT-PZ)를 제조하고, PZN 및 PT 량과 소성온도를 달리하면서 유전 및 압전특성과 perovskite 상의 안정도에 미치는 제조방법과 조성 및 소성온도의 영향을 조사하였다.

Columbite 상 첨가법으로 제조한 시료는 PZN를 첨가하지 않은 경우 유전 및 압전 특성을 저해시키는 pyrochlore 상의 제거가 쉬웠으며, 좋은 전기적 특성이 얻어지는 소결온도도 낮출 수 있었다. PZN의 첨가량이 증가함에 따라 pyrochlore 상의 완전제거가 점차 어려워졌고 상전이점은 Zr의 조성이 큰 쪽으로 이동되었으며, Curie 점이 높아짐과 동시에 압전정수의 온도의존성 역시 작아졌다.

ABSTRACT

The quaternary system ceramics $0.5[y\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-y)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3] - 0.5[x\text{PbTiO}_3 - (1-x)\text{PbZrO}_3]$ (PZN-PNN-PT-PZ) was fabricated by the columbite precursor method to obtain a stabilized perovskite structure and by conventional method to evaluate the efficiency of the former method. Dielectric and piezoelectric properties were investigated and the stability of the perovskite phase was studied as a function of PZN and PT contents and firing temperature.

In the samples prepared by the columbite precursor method, the pyrochlore phase, which is detrimental to both the dielectric and piezoelectric properties, was not observed in the absence of PZN, and electric properties were improved even when fabricated at low temperature. By adding PZN, some pyrochlore phase appeared and the morphotropic phase boundary of the samples shifted to more Zr-rich composition. The temperature dependence of piezoelectric constant decreased with the addition of PZN, due to the rising of the Curie point.

1. 서 론

3성분계 세라믹스 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ (PZN-PNN-PT-PZ)는 실온에서 전기기계결합계수와 유전상수가 크고 큰 전외계수를 가지므로 actuator 용 재료로서 주목되고 있다^{1,2}. 그런데 이 계와 같이 Pb와 Nb를 포함하는 계는 강유전체의 perovskite 상 이외에 압전 특성을 저해시키는 입방정 구조인 pyrochlore 상 Pb₃Nb₄O₁₃의 생성이 수반되므로 지금까지 이 pyrochlore 상의 제거를 위한 여러가지 방안이 제시되고 있다. Halliyal^{3,4} 등은 perovskite 구조이며 안정성이 뛰어난 BaTiO₃, SrTiO₃ 등 강유전체 물질들 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃등에 첨가함으로써 pyrochlore 상이 효과적으로 제거될 수 있음을 보고한 바 있고, Matsuo⁵ 등은 hot-press 법에 의해 안정한 perovskite 구조를 합성하는 데 성공하였다. 한편 Swartz^{6,7} 등은 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃를 제조함에 있어서 MgO와 Nb₂O₅로부터 MgNb₂O₆를 먼저 합성하고 여기에 PbO를 반응시키는 columbite 상 첨가법에 의해 perovskite 상을 안정시킬 수 있다고 보고하였다.

본 실험에서는 PNN-PT-PZ 계에 비교적 큐리점이 높은 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃를 첨가한 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃(이하 PZN-PNN-PT-PZ) 4성분계를 택하고, pyrochlore 상의 제거를 위해 ZnNb₂O₆와 NiNb₂O₆의 columbite 상을 먼저 만들어 이 columbite 상과 PbO, TiO₂ 및 ZrO₂를 정량적으로 조합하여 반응시킨 PZN-PNN-PT-PZ 계 세라믹스를 만들었다. 또 조성비, 소결조건, 제조방법 등을 달리하면서 pyrochlore 상의 제거를 확인하는 등 상구조를 조사하였으며, 제조조건에 따른 소결특성, 유전 및 압전특성 등 전기적 제특성을 조사하였다.

2. 실험 및 측정

2.1. 원료조합 및 columbite 상 합성

원료분말 PbO, TiO₂, ZrO₂, NiO, Nb₂O₅, ZnO를 사용하여 기본조성이 0.5[yPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(1-y)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-0.5[xPbTiO₃-(1-x)PbZrO₃](PZN-PNN-PT-PZ) 되게 하였으며, x=0.4~0.8, y=0~0.5범위로 그 값을 변화시켰는데, Table 1은 본실험에서 조합한 각 조성을 나타낸 것이다.

Columbite 상 제조공정에 있어서는 ZnO, NiO, Nb₂O₅

Table 1. Composition of the Mixture of Each Sample.

	PZN (y)	PNN (1-y)	PT x	PZ (1-x)
PZN=0 PNN=1	0	1	0.4	0.6
	0	1	0.5	0.5
	0	1	0.6	0.4
	0	1	0.65	0.35
	0	1	0.675	0.325
	0	1	0.7	0.3
PZN=0.25 PNN=0.75	0	1	0.8	0.2
	0.25	0.75	0.4	0.6
	0.25	0.75	0.5	0.5
	0.25	0.75	0.6	0.4
	0.25	0.75	0.65	0.35
	0.25	0.75	0.675	0.325
PZN=0.5 PNN=0.5	0.25	0.75	0.7	0.3
	0.25	0.75	0.8	0.2
	0.5	0.5	0.4	0.6
	0.5	0.5	0.5	0.5
	0.5	0.5	0.6	0.4
	0.5	0.5	0.65	0.35
	0.5	0.5	0.675	0.325
	0.5	0.5	0.7	0.3
	0.5	0.5	0.8	0.2
	0.5	0.5	0.8	0.2

를 사용하여 15시간 혼합한 후 ZnO+Nb₂O₅→ZnNb₂O₆, NiO+Nb₂O₅→NiNb₂O₆와 같이 1000°C에서 4시간 1차 하소하여 ZnNb₂O₆와 NiNb₂O₆를 먼저 합성한 후 이들 화합물과 PbO, ZrO₂, TiO₂를 사용하여 Tabel 1의 조성이 되도록 조합하여 2차 하소하였다.

Columbite 상 첨가법과는 별도로 보통소성법은 처음부터 Tabel 1의 조성에 따라 조합하여 불밀로 15시간 동안 혼합하고 건조 후 900°C에서 2시간 하소하였다.

2.2. 시편제조

Columbite 상 첨가법 및 보통소성법으로 하소한 분말은 5wt.% P.V.A.를 10wt% 첨가하여 100메쉬 표준망체로 조립한 후 98MPa의 압력으로 성형하여 원판형 시편을 만들었다. 성형된 시편을 마그네시아 도가니에 넣고 공기중 1050-1250°C의 온도범위에서 2시간 소결하였는데, 이 때 전기로의 상승 및 하강속도는 150°C/h로 하였다.

전기적 제특성을 측정하기 위하여 소결체의 표면을 두께 1mm 되게 연마하고 시편의 양면에 스크린 인쇄법으로 은전극을 부착하여 800°C에서 10분간 어닐링하였다.

2.3. 분석 및 측정

생성된 columbite 상과 하소분말 및 소결체의 결정구조를 조사하기 위해 회절분석(XRD)을 행하였다. 또 소결시편을 #800, #1000, #1200, #8000 SiC 연마제로 차례로 연마한 후 10% HCl+HF 수용액으로 화학에칭하고 SEM으로 결정의 미세구조를 관찰하였다. 소결특성을 알아보기 위해 소결밀도도 측정하였다.

진극을 부착시킨 시편을 160°C 실리콘오일 속에 넣고 3 kV/mm의 직류전계를 30분간 가해 분극처리하였으며, 모든 시편은 24시간 동안 공기중에 방치한 후 압전계정수를 측정하였고 비유전율의 온도특성곡선으로 부터 큐리점을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하소 및 소결특성

먼저 NiO 및 ZnO을 Nb₂O₅와 각각 1 1 몰비로 혼합하여 1000°C에서 4시간 1차하소한 NiNb₂O₆ 분말을 XRD 분석하여 columbite 상이 생겼음을 확인하였다. 한편 PZN을 고용하지 않은 조성(y=0)의 경우 PbTiO₃(이하 PT)=0.65~0.70 사이에 상방정에서 정방정으로 변하는 상전이점(MPB)이 존재함을 알았다.

Fig.1은 PZN의 양을 달리하면서 PT=0.65 조성에 대해 보통소성법과 columbite 상 첨가법에 의해 900°C에서 2

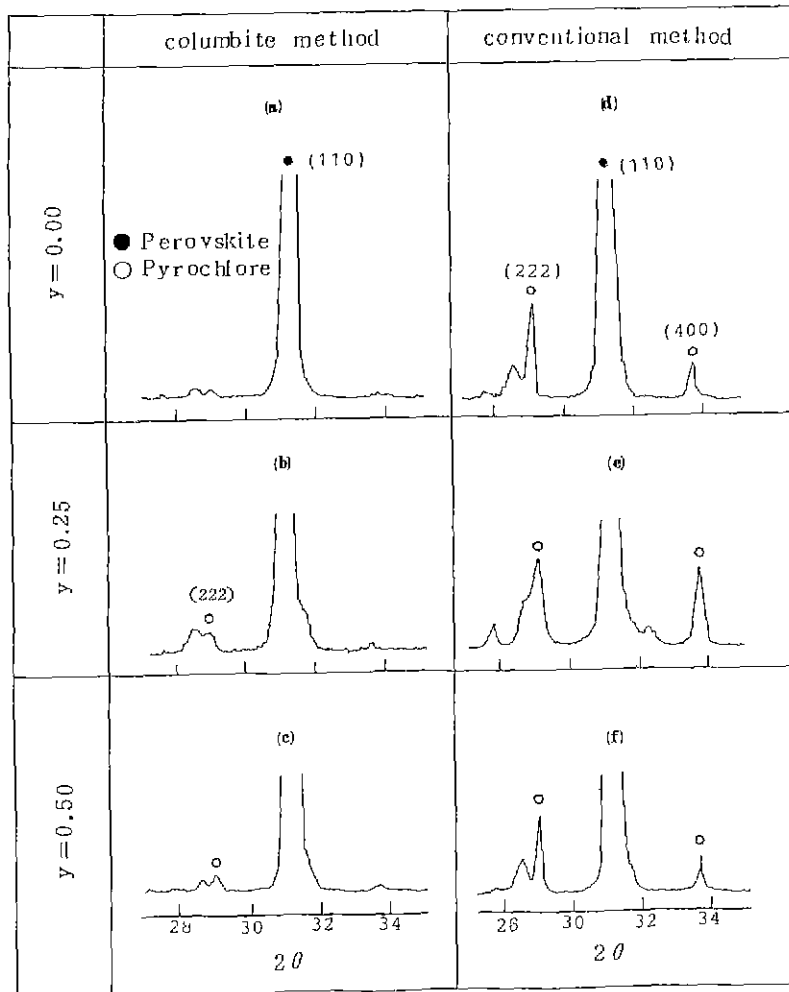


Fig.1 XRD patterns of calcined powders. (x=0.65)

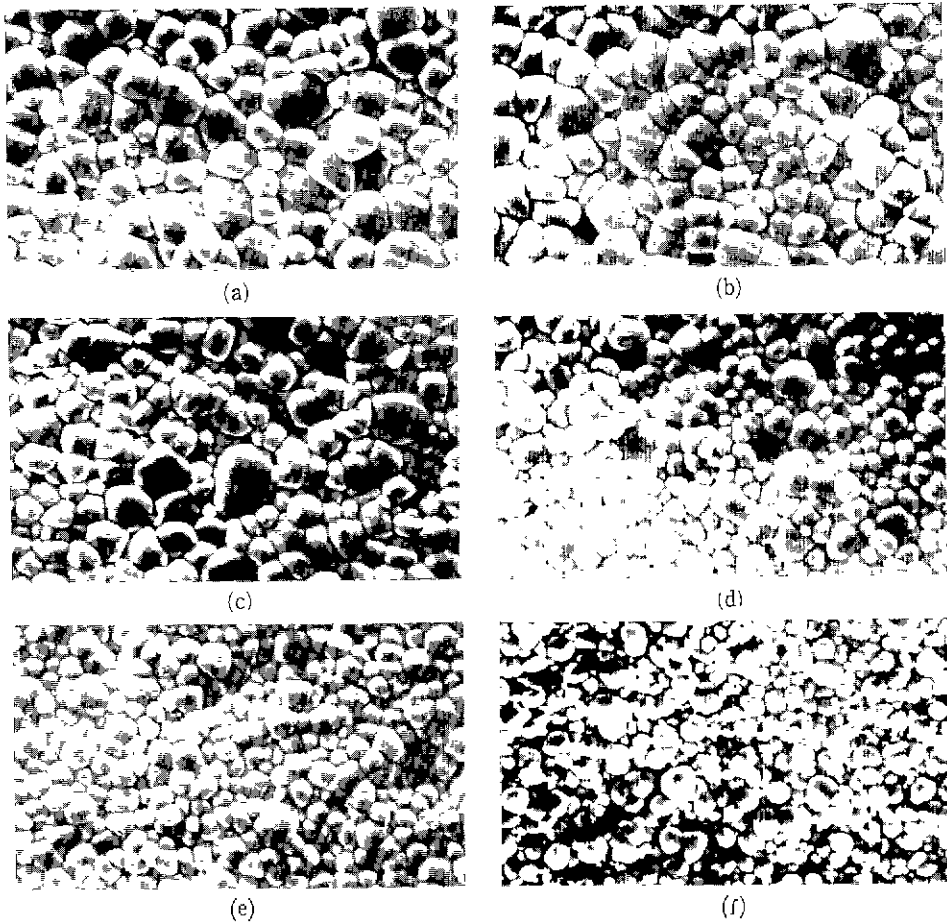


Fig. 2 Scanning electron micrographs of specimens, sintered at 1150°C for 2hrs.

(a) $y=0$, (b) $y=0.25$, (c) $y=0.50$: columbite method

(d) $y=0$, (e) $y=0.25$, (f) $y=0.25$: conventional method

시간 하소한 하소분말의 X-선 회절분석결과이다. PZN을 첨가하지 않은 $y=0$ 인 조성에서는 보통소성법이 pyrochlore 상이 많이 존재하는 것에 비하여, columbite 상 첨가법은 pyrochlore 상이 거의 제거되었음을 알 수 있다. 한편 PZN이 증가함에 따라 약간이긴 하지만 pyrochlore 상이 점차 많아짐을 알 수 있는데, 이는 PZN의 columbite 상 첨가법에 관한 연구에서 PZN 조성에서는 안정한 perovskite 상을 얻기가 어렵다는 Hallal¹⁾의 발표 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 2는 PT량을 0.65로 고정시켰을 때 columbite 상첨가법과 보통소성법에 의해 1150°C에서 2시간 소결한 소결체의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 제조법에 따른 소결체

의 입경을 비교해볼 때 columbite 상을 첨가한 경우가 보통소성법에 비해 입경이 커졌다. 한편 열팽창 계수가 낮은 것으로 알려진^{6,9)} PZN량이 많아짐에 따라 입경의 크기가 작아짐을 볼 수 있다. 이는 Zn-O의 강한 공유결합으로 기인하여 각 이온의 확산이 억제됨에 따라 결정입경의 감소가 일어났다고도 생각할 수 있는데, 이와는 별도로 열팽창계수와 결정입경과의 관계는 앞으로 더 검토되어야 할 것으로 사료된다.

Fig. 3은 PT량을 0.675로 고정시키고 PZN의 양을 달리했을 때 소결온도에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. PT 및 PZN의 양에 관계없이 소결온도가 높아짐에 따라 소결밀도가 커지다가 1150-1250°C에서 포화치에 이르는

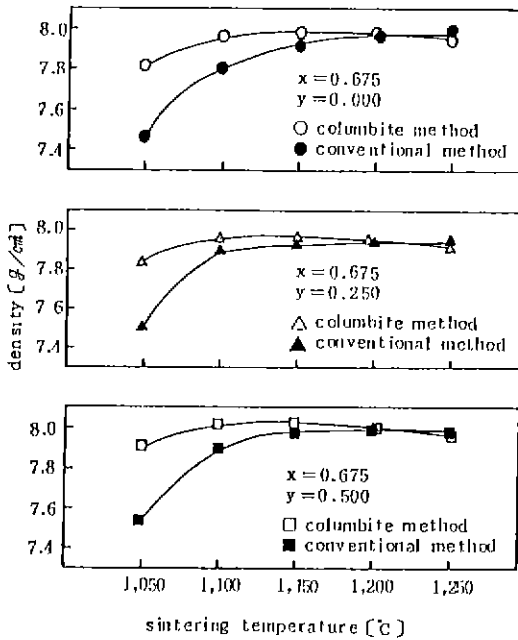


Fig.3 Fired density vs. sintering temperature for samples.

볼 수 있다. 한편 제조방법 별로 살펴 볼 때 columbite 상 첨가법은 소결온도가 약 1100°C일 때 소결밀도가 최대값에 이르렀으나, 보통소성법에서는 소결온도가 1150-1200°C일 때 소결밀도가 최대가 되었다. 한편 소결온도가 1200°C 이상에서는 보통소성법에 비해 columbite 상 첨가법에 의한 것이 오히려 소결밀도가 떨어짐을 볼 수 있는데, 이는 columbite 상 첨가법은 조합 및 하소공정이 늘어남에 따라 화학양론적 조성에서 벗어날 가능성이 커졌기 때문이라고 생각할 수 있겠다.

3.2. 유전특성

Fig.4는 PT 량을 0.675로 고정하고 PZN을 변화시켰을 때 columbite 상첨가법과 보통소성법에 의해 얻어진 소결체의 소결온도에 따른 비유전율을 나타낸 것이다. 그림 전체적으로 볼 때 PZN의 첨가량이 많을수록 비유전율이 감소함을 알 수 있다. 한편 소결온도에 따른 비유전율을 살펴볼 때, 낮은 소결온도에서는 columbite 상첨가법이 보통소성법에 비해 비유전율 값이 높게 나타났다가 소결온도가 높아짐에 따라 그 차이가 줄어들었다. 이러한 사실은 Fig.3의 소결밀도의 경우와 같은 현상으로 columbite 상 첨가법은 하소단계에서 pyrochlore 상이 제

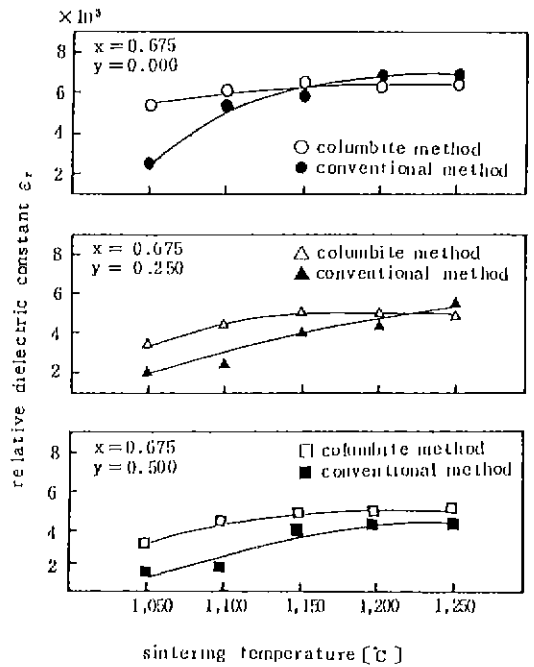


Fig.4 Relative dielectric constant vs. sintering temperature.

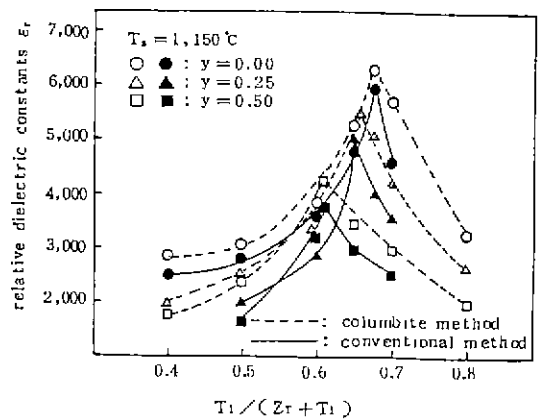


Fig.5 Relative dielectric constant vs. PbTiO₃ contents.

거됨으로써 낮은 온도에서도 소결성이 좋은 반면에, 보통소성법은 소결온도가 높아야만 pyrochlore 상이 없어지기 때문이라 생각되는데, 이와 같은 사실은 XRD 분석에서도 확인되었다.

Fig.5는 1150°C에서 2시간 소결한 소결체의 PT 양 변화

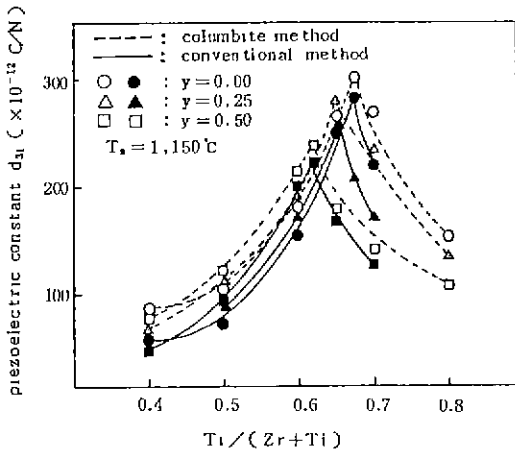


Fig. 6 Piezoelectric constant vs. PbTiO₃ contents.

에 따른 비유전율의 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 columbite 상 첨가법이 보통소성법에 비해 비유전율이 높았다. 한편 PZN 량이 0, 0.25, 0.5로 증가함에 따라 PT=0.675, 0.65, 0.62에서 최대값을 나타내었는데 이 PT의 조성이 상전이점임을 짐작할 수 있으며, 특히 삼방정구조를 가진 PZN 량이 증가함에 따라 비유전율의 최대값은 PT 량이 작은 쪽으로 옮겨감을 알 수 있다.

한편 Fig.5와 같은 PT 량에 따른 비유전율의 특성곡선으로 부터, PZN을 파라미터로 한 PT 량 변화에 따른 소결체의 큐리점을 조사해 본 결과 PZN 량에 관계없이 PT 량이 증가할수록 큐리점은 높았는데, 이러한 결과는 2성분계 PZT의 경우와 일치하는 것이다¹⁰⁾. 또 PZN 량이 증가함에 따라 큐리점이 높아지는 것을 볼 수 있었는데, 이는 큐리점이 낮은 PNN(T_c=-120°C)이 큐리점이 높은 PZN(T_c=140°C)에 의해 치환되었기 때문이다⁹⁾.

3.3. 압전특성

Fig.6은 1150°C에서 2시간 소결한 소결체에 대해 PT 량 변화에 따른 압전 actuator 용 재료의 중요한 값인 압전정수 d₃₁값을 나타낸 것이다. Fig.5의 비유전율의 경우와 같이 압전정수 d₃₁ 역시 PZN 량이 0, 0.25, 0.5일 때 PT가 0.675, 0.65, 0.62인 조성에서 최대값을 나타내었는데, 이는 별도로 조사해 본 전기기계결합계수와도 같은 경향을 나타내었다. 그림에서 d₃₁의 최대값은 columbite 상 첨가법으로 제조한 PZN=0, PT=0.675인 조성의 경우이며, 그 값은 305×10⁻¹²C/N으로 나타났다.

한편 PT 량을 0.675로 고정하였을 때 소결온도에 따른

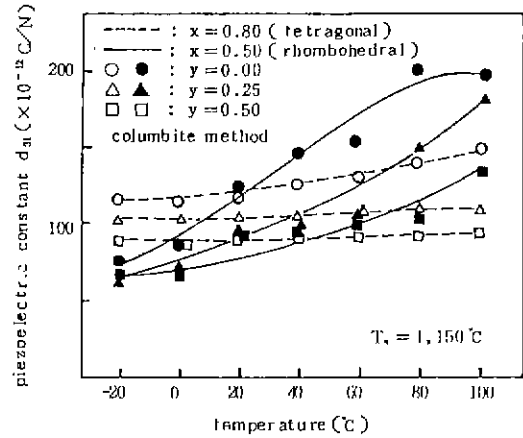


Fig. 7 Temperature dependence of piezoelectric constant as a function of PZN contents.

압전정수 d₃₁값을 조사해 본 결과, d₃₁ 역시 Fig.3의 소결 밀도와 Fig.4의 비유전율의 경우와 같이 낮은 소결온도에서는 columbite 상 첨가법이 보통소성법에 비해 높은 값을 나타내었으며, 소결온도가 높아짐에 따라 그 차이는 줄어들었다.

Fig.7은 압전정수 d₃₁의 온도의존성을 나타낸 것이다. 온도변화에 따른 d₃₁의 값은 삼방정조성에서는 불안정한 반면 정방정조성에서는 비교적 안정함을 알 수 있으며, 특히 d₃₁값은 PZN 량이 증가함에 따라 온도의존성이 작음을 알 수 있는데 이는 PT 량과 PZN 량이 증가할수록 큐리점이 높기 때문이다. 특히 PZN이 고용되지 않은 y=0인 조성(T_c=125)에서는 90°C 이상에서 열적분극폴링의 결과로 d₃₁값이 오히려 감소하였다. Fig.7의 결과를 참고하여 적당한 조성을 택하여 재료의 큐리점을 높여 온도특성을 개선하는 것은 중요한 일이다.

3.4. 분극특성

Fig.8은 PT 량을 0.675로 고정했을 때 소결온도에 따른 D-E 히스테리시스곡선을 columbite 상 첨가법과 보통소성법 별로 나타낸 것이며, 이 곡선으로 부터 구한 소결온도에 따른 잔류분극 Pr 및 항전계 Ec의 관계를 Fig.9에 각각 나타내었다.

Fig.9에서 보는 바와 같이 columbite 상 첨가법에 의하여 제조된 시료는 소결온도가 증가함에 따라 잔류분극이 증가하다가 1150°C에서 최대치를 나타낸 후 그 이상의 온도에서는 감소하는 반면 보통소성법으로 제조된 시료는

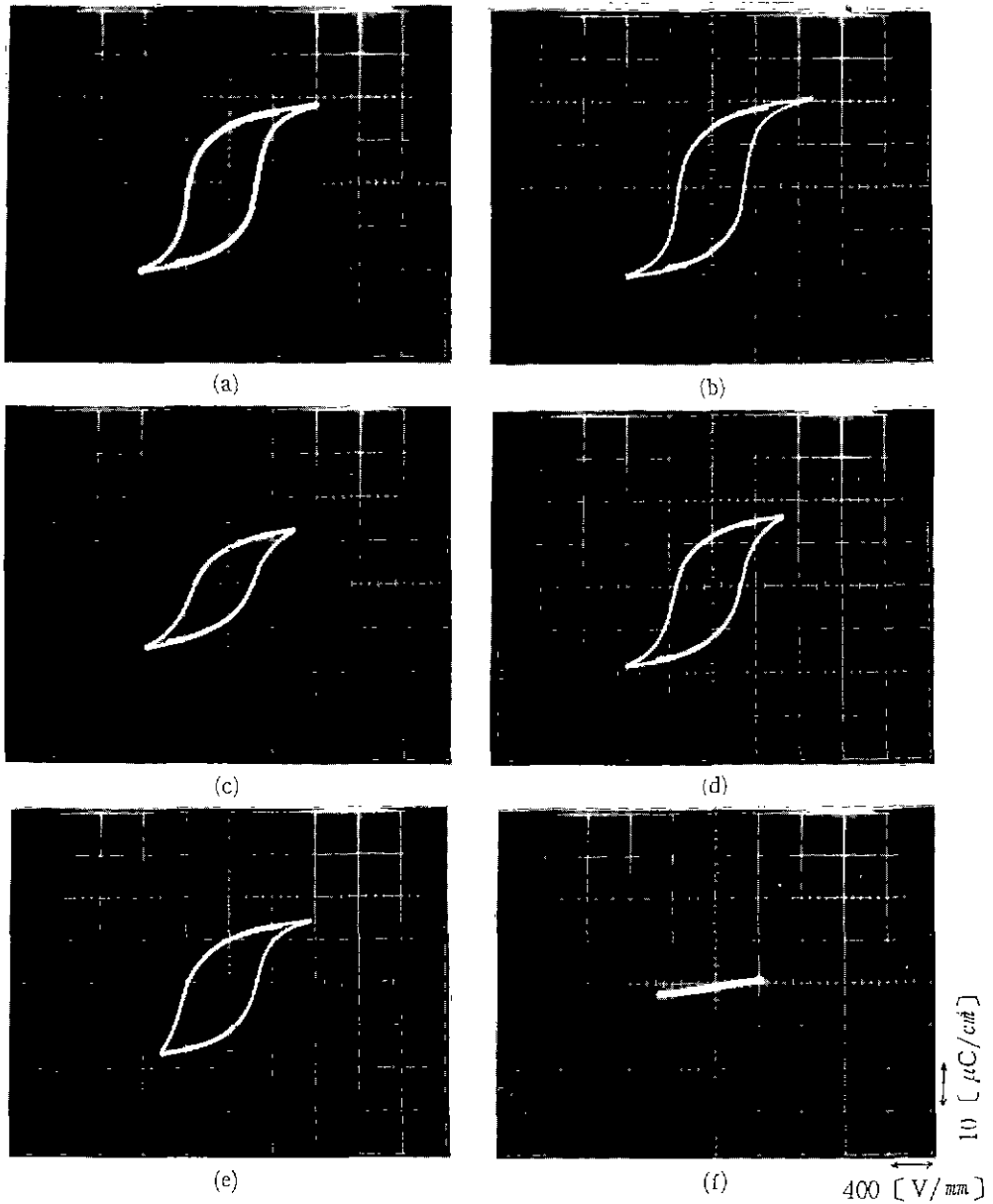


Fig.8 Hysteresis loops for samples prepared at various sintering temperature by columbite method and conventional method($y=0$, $x=0.675$).

전류분극이 1200°C에 가서야 비로서 포화치에 이르며, 전반적으로 columbite 상 첨가법에 비해 그 값이 낮음을 볼 수 있다. 이와 같이 전류분극은 columbite 상첨가법이 보통소성법에 비해 비교적 낮은 온도에서 최대치를 나타내는 경향을 보이는데, 이런 형상은 비유전율 및 압전정수

에서와 비슷한 경향이였다.

한편 항전계는 보통소성법에 의한 시료가 소결온도 1200°C까지는 현저하게 증가하다가 그 이상의 온도에서는 포화치에 이른 반면, columbite 상 첨가법에 의하여 제조된 시료는 항전계가 1150°C까지는 서서히 증가하다가 그

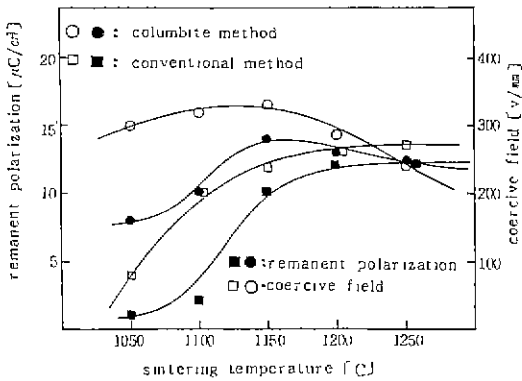


Fig. 9 Remanent polarization and coercive field vs. sintering temperature (y=0, x=0.675).

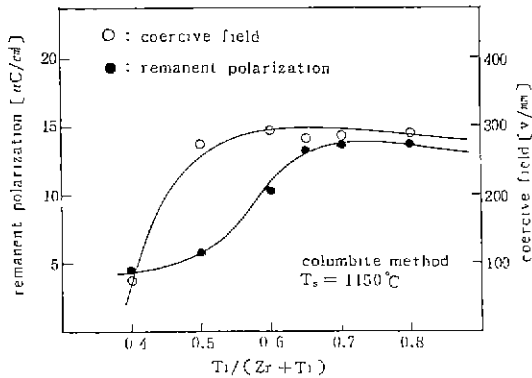


Fig. 10 Remanent polarization and coercive field vs. PbTiO₃ contents (y=0).

이상의 온도에서는 감소하였으며, 항전계의 최대값은 보통소성법에 의한 것보다 높은 값을 나타내고 있다.

이와 같이 잔류분극 및 항전계의 값이 columbite 상 첨가법이 보통소성법에 비해 낮은 소결온도에서 최대치가 되는 현상은 columbite 상 첨가법에 의한 pyrochlore 상의 제거로 인하여 낮은 소결온도에서도 결정의 치밀화와 균일화가 용이해진 결과에 기인한다고 생각된다

Fig. 10은 PZN 을 포함하지 않았을 때 (y=0일 때) 1150°C에서 소결한 시료의 PT 량에 따른 잔류분극과 항전계를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 잔류분극과 항전계 모두 PT의 양이 0.65 부근까지는 급격히 증가하다가 그 이상에서는 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다. 즉 잔류분극 및 항전계 모두 PT 량이 0.65 부근에서

최대치를 나타내었는데, 이러한 현상은 비유전율, 전기기계결합계수, 압전정수 등 전기적 세특성이 PT=0.65 부근에서 가장 우수함을 나타내는 결과와 잘 일치하고 있다.

4. 결론

0.5 [yPb (Zn_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ - (1-y) Pb (Ni_{1/3}Nb_{2/3}) O₃] - 0.5 [xPbTiO₃ - (1-x)PbZrO₃] 4성분계 세라믹스를 columbite 상 첨가법과 보통소성법에 의해 제조하고 조성 및 소결온도에 따른 유전 및 압전특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 보통소성법에 비해 columbite 상 첨가법이 pyrochlore 의 제거가 쉬웠으며 좋은 유전 및 압전특성을 얻을 수 있는 소결온도도 낮출 수 있었다.

2) PZN 량과 PT의 양을 변화시켰을 때 y=0일 경우는 x=0.675에서, y=0.25일 경우 x=0.65에서, y=0.5일 경우 x=0.62에서 상전이점(MPB)으로 나타났으며 이 조성에서 비유전율 ε_r, 전기기계결합계수 K_p, 압전정수 d₃₁ 등 유전 및 압전특성이 가장 좋았다.

3) PZN 이나 PT의 양이 증가할수록 수축율은 증가하였으며 PZN 량이 증가함에 따라 결정입경은 작아졌다.

4) PZN 및 PT의 양이 증가할수록 큐리온도는 높아졌고, 압전정수 d₃₁의 온도의존성이 작았다.

「감사의 글」

이 논문은 1989년도 문교부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음을 알려드리며, 이에 당국에 감사드립니다

REFERENCES

1. E.A. Buyanova, P.L. Strelers, I.A. Serova and V.A. Isupov, "Ferroelectric Properties of Pb (Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Solid Solution," USSR, Phys. Ser 29, 1877-1880 (1965).
2. 손정호, 남효덕, 조상희 "Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ 계의 유전 및 압전특성," 한국유압학회지, 25 (5) 523-531 (1988).
3. A. Hallial, T.R. Gururaja, U. Kumar and A. Safari, "Stability of Perovskite Phase in Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and other A(B'B'')O₃ Perovskites,"

- IEEE., 2358 : 437-441 (1986).
4. J.R. Belsick, A. Hallial, U. Kumar and R.E. Newham, "Phase Relations and Dielectric Properties of Ceramics in the System $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** (4) 664-667 (1987).
 5. Y. Matsuo, H. Sasaki, S. Hayakawa, F. Kanamaru and M. Koizumi, "High Pressure Synthesis of Perovskite Type $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **52**, 516 (1969).
 6. S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 311-15 (1984).
 7. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Pe-
"Thermal Expansion of Ceramics in $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Based Solid Solution Systems," *Mat. rovskite Lead Magnesium Niobate," Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-50 (1982).
 8. D.K. Agrawal, A. Halliyal and J. Belsick, *Res. Bull.*, **23**, 159-164 (1988).
 9. Y. Yokomizo, T. Takahashi and S. Nomura, "Ferroelectric Properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**, 1278 (1970).
 10. Z.Y. Meng, U. Kumar and L.E. Cross, "Electrostriction in Lead Lanthanum Zirconate Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (8), 459-460 (1985).
 11. B. Jaffe : "Piezoelectric Ceramics," Academic Press, 33-35 (1971).