

## Nd 변성 티탄산납 세라믹을 이용한 MHz대역 압전공진자 제작

임주수 · 이재신  
재료공학·금속공학부

### <요 약>

Nd의 치환량을 0~20 at.%범위로 변화시켜 제조한  $(\text{Pb}_{1-3/2x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$  세라믹의 재료적 성질과 압전특성을 살펴보았다. Nd이 첨가되지 않은  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 는 소결성이 불량하고 냉각중에 파괴되는 문제가 발생하였으나  $\text{Nd}^{3+}$ 이  $\text{Pb}^{2+}$ 를 치환함에 따라 격자이방성이 감소하였고, 소결성도 향상되어 치밀한 미세구조를 얻을 수 있었다.  $(\text{Pb}_{1-3/2x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$  세라믹의 전기기계적 이방성( $k_t/k_p$ )은  $x=0.1$ 일 때 최대를 보였으며, 이는 2가인 Pb 격자점을 3가인 Nd이 치환함에 따라 결정이방성이 감소하지만, Pb-vacancy가 생성되어 분극을 용이하게 되는 두가지 상반된 효과의 결과로 생각된다.  $(\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.1})(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$  세라믹을 이용하여 두께전단모드 공진자를 제작하였다. 공진자의 두께를 0.3, 0.5mm일 때 기본공진주파수가 각각 2.7, 4.5MHz였으며, 소재의  $k_{15}$ 는 0.33이었다. 공진자의 불요파는 전극의 중첩도에 민감한 의존성을 나타내었으며, 전극의 중첩도를 적정화함으로써 실용성이 높은 공진자를 얻을 수 있었다.

---

## Fabrication of MHz-Band Piezoelectric Resonators Using Nd-Modified $\text{PbTiO}_3$ Ceramics

Joo Soo Lim · Jae Shin Lee  
School of Materials and Metallurgical Engineering

### <Abstract>

Microstructures and piezoelectric properties of  $(\text{Pb}_{1-3/2x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$  ( $x=0\sim 0.2$ )

ceramics have been investigated.  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$  showed poor sinterability and cracking on cooling, but the substitution of  $\text{Nd}^{3+}$  into  $\text{Pb}^{2+}$  sites resulted in dense microstructures with reduced crystallographic anisotropy. Electromechanical anisotropy ( $k_t/k_p$ ) showed a maximum value of 10 when  $x=0.1$ . This result might be attributed to the counteracting effects that with increasing  $x$ , the lattice anisotropy decreases, but the poling process becomes easier due to the increase in Pb-vacancy concentration. Thickness-shear mode resonators were fabricated by using  $(\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.1})(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$  ceramics. Fundamental resonant frequencies were 4.5 and 2.7MHz for the resonators with thicknesses of 0.3 and 0.5mm, respectively. By optimizing electrode configuration, we obtained good resonant characteristics enough for practical application.

## 1. 서 론

최근 정보통신산업의 비약적인 발전에 따라 고주파 전자기기에 응용되는 전자부품의 중요성이 날로 더해가고 있다. 그 중에서 압전재료를 이용한 고주파부품은 가격과 성능상의 잇점때문에 중파 및 단파영역의 통신기와 영상기기용 공진자 및 필터로 널리 이용되고 있다.[1,2]. 대표적인 압전재료인  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 계 세라믹재료는 경방향 전기기계결합계수( $k_p$ )가 크고, 여러 가지 면에서 안정된 소재의 특성을 나타내어 100~500kHz 대역의 고주파부품에 널리 이용되고 있다. 반면에 티탄산납( $\text{PbTiO}_3$ ) 세라믹은 큐리온도가 높고, PZT에 비해 유전율이 작으며, 두께방향의 전기기계결합계수( $k_t$ )와  $k_p$ 의 비인 전기기계적 비등방성( $k_t/k_p$ )이 큰 특징을 갖고 있어서, 두께진동모드를 이용하면 보다 주파수가 높은 수MHz~수십MHz 대역의 고주파 부품에 유용하다[3]. 그러나 상온에서 정방정 구조를 가지는 순수한  $\text{PbTiO}_3$ 는 격자상수의 이방성( $c/a$ )이 매우 커서 시료의 소결과정에서 Cuire온도를 지나면서 균열이 발생하고, 전기비저항이  $10^7 \sim 10^8 \Omega\text{cm}$ 로 낮으며, 소결성이 불량한 문제가 있다. 이 문제들을 해결하기 위하여 Pb이온 자리를 Lanthan족 원소로 치환하고, Mn을 일부 첨가한  $(\text{Pb}_{1-3/2x}\text{Ln}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$ 세라믹에 대한 연구가 많이 보고되었다.[4,9]. 2가의 Pb 자리에 같은 원자가를 가진 Ba, Sr, Ca 등을 치환하거나, 3가인 La, Sm, Nd, Gd 등을 치환하면 격자이방성을 감소시키고, 소결온도를 낮추어 Pb 증발문제를 개선시킬 수 있고, 더욱이  $\text{Ti}^{4+}$  자리에  $\text{Mn}^{4+}$ 을 치환하면 전기저항을 높일 수 있다고 보고되었다. 그러나 La을 치환한  $\text{PbTiO}_3$ 에 대한 보고는 많이 되어 있으나, Nd의 치환효과에 대해서는 자세한 보고가 없는 상태이다.

본 연구에서는 MHz 대역의 고주파 부품에 유용한 압전재료를 개발하기 위하여 Nd을 치환한  $\text{PbTiO}_3$  세라믹의 미세구조 및 압전특성을 살펴보았다. 또한 본 연구에서 얻은 전기기계적 이방성이 가장 좋은 소재를 이용하여 MHz 대역의 두께진단모드 압전세라믹 공진자를 제작하여 전극의 구조에 따른 공진자 특성의 변화를 살펴보았다.

## 2. 실험방법

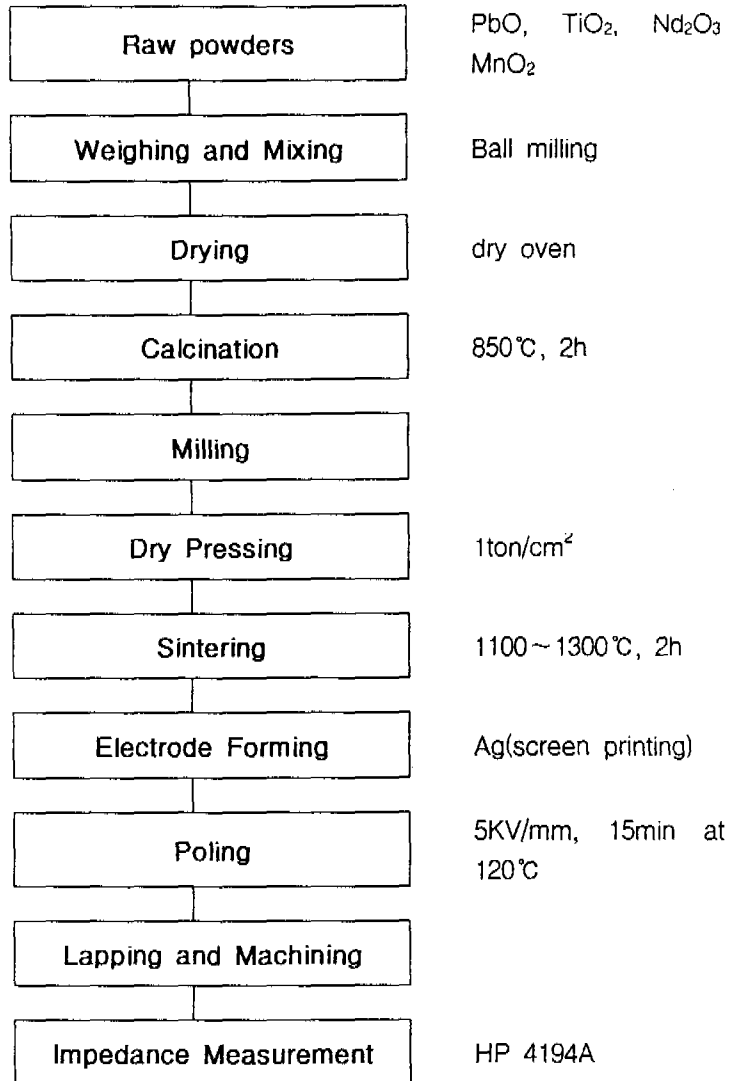


Fig. 1. Experimental procedure.

그림 1에 전체적인 실험절차를 나타내었다. 본 실험에서는 원료분말로 Cerac사의 순도가 99.85%인 PbO분말과 순도가 99.9%인 TiO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>분말을 이용하였다. (Pb<sub>1-3/2x</sub>Nd<sub>x</sub>)(Ti<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>)O<sub>3</sub>에서 화학조성이 x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2이 되도록 원료분말을 평량하여 일반적인 세라믹 공정방법으로 시료를 제작하였다. 평량된 분말과 zirconia ball을

폴리에틸렌 용기에 넣고, 탈이온수를 첨가하여 24시간 동안 ball milling 방법으로 습식 혼합하였다. 혼합된 반죽을 건조한 다음 알루미늄 용기에 넣어 850°C에서 2시간 동안 하소하여  $(\text{Pb}_{1-3/2x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 가 형성되었음을 X선회절분석법으로 확인하였다. 하소한 분말에 결합제인 PVA용액을 미량 첨가하여 원판형으로 성형하였다. 성형시 압력은  $1 \text{ ton/cm}^2$ 였고, 성형된 시편의 크기는 직경이 18mm, 두께가 약 2mm였다. 성형된 시편들을 밀폐된 알루미늄 용기에 넣어 공기분위기의 전기로를 이용하여 1100~1300°C에서 50°C 간격으로 2시간 동안 소결하였다.

소결된 시편을 1mm 두께로 연마한 다음 양면에 Ag paste (Dupont Co. #7095)로 인쇄 도포 및 열처리하여 전극을 형성하고, 5kV/mm의 전계하에서 120°C의 절연유 중에서 20분간 분극처리하고 24시간 동안 시효처리하였다. 분극처리된 시편에 대해 HP 4194A impedance analyser로 공진특성을 분석하였다. 두께진동모드 압전특성을 측정하기 위하여 분극된 시편을 다시 연마하여 두께가 0.3mm가 되도록 한 다음 양면에 직경이 2mm 정도의 은전극을 진공증착방법으로 형성하여 impedance특성을 측정하였다.  $k_p$ ,  $k_s$ , 기계적 품질계수( $Q_m$ )는 각각 IEEE 표준방법[10]에 따라 각 진동모드별로 측정된 공진주파수( $f_r$ )와 반공진주파수( $f_a$ ), 최소 임피던스값을 대입하여 계산하였고, 유전율은 1kHz에서 측정된 정전용량과 시편의 면적, 두께를 이용하여 산출하였다.

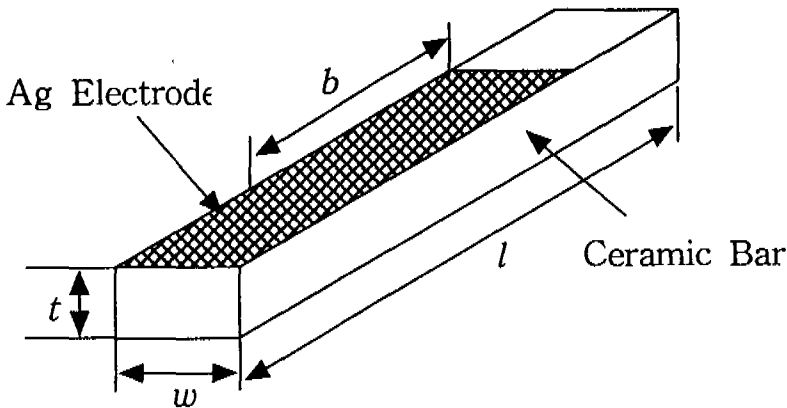


Fig. 2. Configuration of thickness-shear mode resonator.

한편, 그림 2와 같은 두께진단모드 공진자는 다음과 같은 방법으로 제작하였다. 높이가 8mm이고, 직경이 15mm정도인 원통형 세라믹을 제조하여 높이 방향으로 4kV/mm의 전계하에서 분극처리를 하였다. 분극방향으로 세라믹을 1mm 두께로 절단한 다음 다시 연마하여 두께가 0.3, 0.5mm인 판상의 세라믹을 얻고, 폭이 1mm, 길이가 8mm가 되도록 봉상의 세라믹 구조물을 가공하였다. 가공된 세라믹의 양면에 진공증착법으로 은전극을 형성한 후 식각하여 그림 2와 같은 전극구조를 완성하였다. 본 연구에서는 전극의 영향을 살펴보기 위하여 상하부 전극이 증착되는 폭  $b$ 를 1, 2, 3, 4mm로 조절하며 공진자 특성을 살펴보았다.

## 3-1. 소결성

## 3. 결과 및 고찰

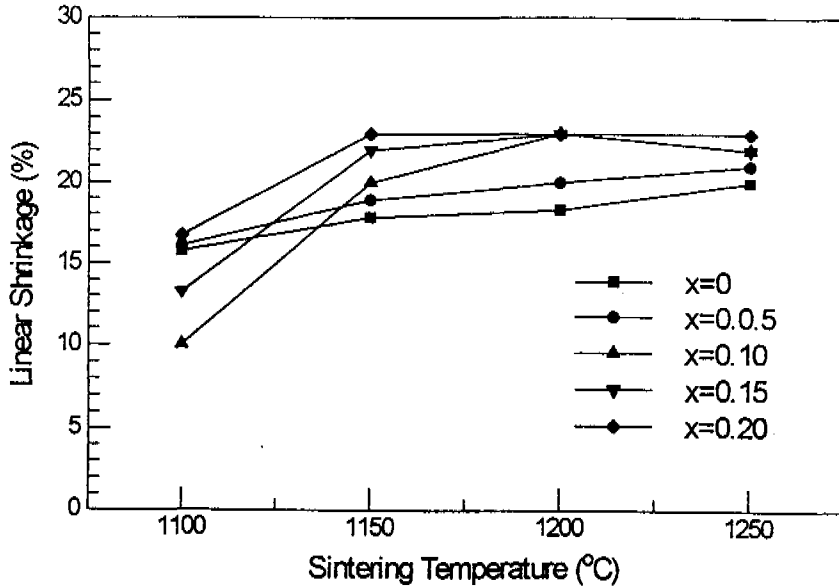


Fig. 3. Linear shrinkage as a function of sintering temperature for different compositions.

그림 3에 소결온도의 변화에 따른  $(\text{Pb}_{1-3/2x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 계 세라믹의 선수축율의 변화를 나타내었다. 전체적으로 소결온도가 증가함에 따라 수축율이 증가하나, Nd의 양이 적을수록 수축율이 낮음을 볼 수 있다. 그러나 소결온도가  $1300^\circ\text{C}$ 에 이르면 일부 시편들은 내화물 도가니와 반응이 일어나는 문제가 발생하여 더 높은 온도의 소결은 곤란하였다.

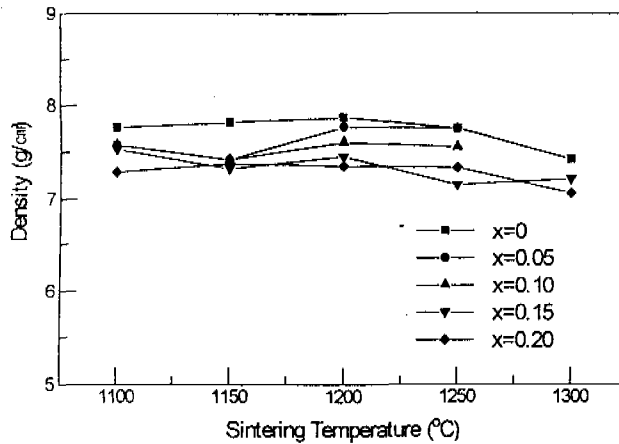


Fig. 4. Density of  $(\text{Pb}_{1.5x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$  ceramics as a function of sintering temperature.

그림 4에 소결온도에 따른 밀도의 변화를 나타내었다. 전체적으로 1200°C에서 소결할 경우 최대의 밀도를 나타내며 그 이상의 온도에서는 오히려 밀도가 감소함을 나타내었다. 그 이유는 Pb가 휘발성이 강하므로 1200°C이상의 온도에서는 Pb가 심각하게 휘발되었기 때문으로 보인다. 한편 Nd의 첨가량이 증가하면서 밀도가 감소하는 이유는 Nd가 Pb보다 원자량이 작기 때문이며, 조성이 다른 경우 밀도차이로 소결정도를 단순 비교할 수 없다.

그림 5에 1200°C에서 소결한 시편들의 미세구조를 나타내었다. Nd를 첨가하지 않은  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 는 입도가 1 $\mu\text{m}$ 정도이고 기공이 많이 존재함을 나타내고 있다. 그러나 Nd의 치환량이 증가함에 따라 소결체의 입도는 증가하고 치밀한 미세구조가 발달됨을 볼 수 있다. 즉  $\text{Nd}^{3+}$ 이  $\text{Pb}^{2+}$  자리를 치환할수록 소결성이 향상됨을 의미한다. 이는 La을 치환하면 소결성이 향상된다는 보고들[4,5]과도 일치한다.

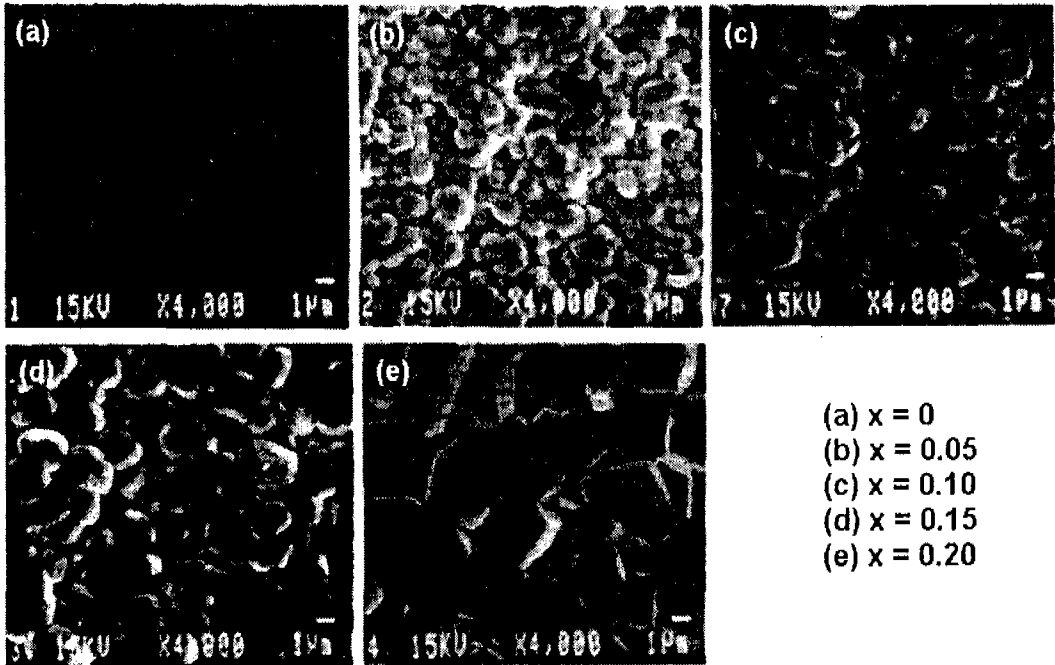


Fig. 5. Surface morphologies of  $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$  ceramics sintered at 1200°C for different compositions: (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.05$ , (c)  $x=0.1$ , (d)  $x=0.15$ , and (e)  $x=0.2$ .

## 3-2. 결정성

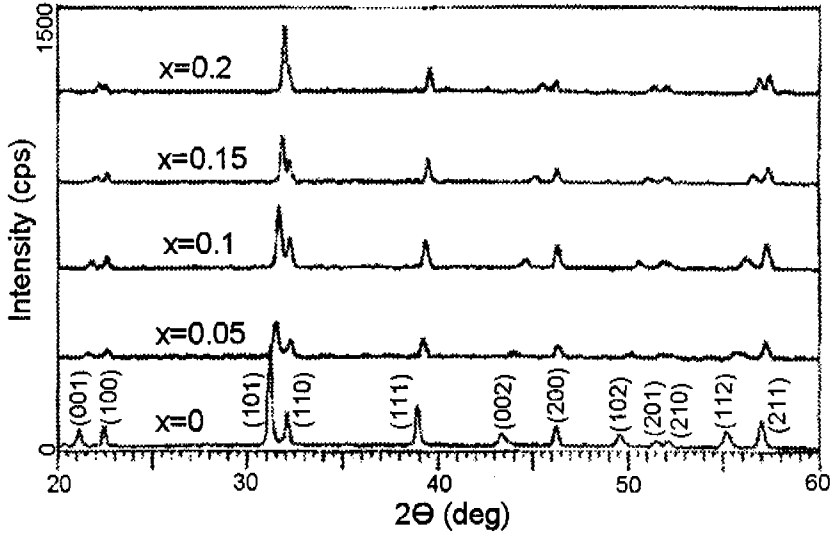


Fig. 6. XRD patterns of  $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{Nd}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$  ceramics sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for different compositions.

그림 6에  $1200^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 소결한 시편들의 X선 분말회절분석결과를 나타내었다. 회절 패턴은 전형적인 정방정 perovskite 화합물의 패턴을 나타내고 있다. 그러나 조성 x가 증가함에 따라 (101)피크와 (110) 피크, (112)피크와 (211)피크의 간격이 좁아짐을 볼 수 있으며, 이는 정방성이 감소함을 의미한다. Cohen 방법[11]으로 격자상수를 구하여 그림 7에 나타내었다.

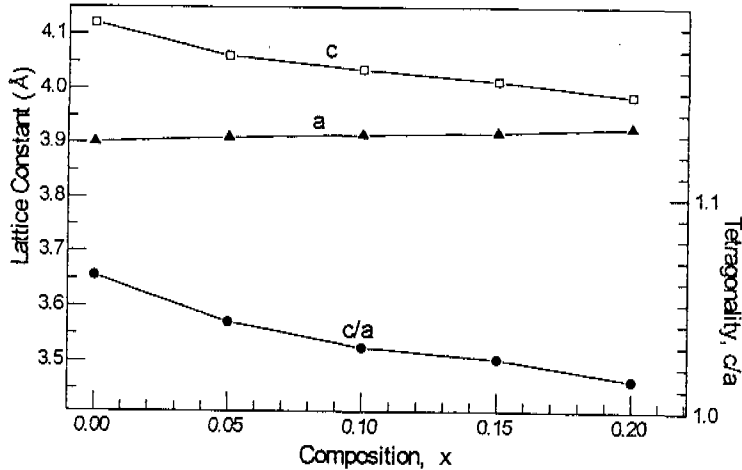


Fig. 7. Lattice parameters and tetragonality as a function of composition(x).

Nd이 첨가되지 않은  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 는 격자상수가  $a=4.023\text{\AA}$ ,  $c=4.121\text{\AA}$ 으로 격자이방성이 매우 크울 알 수 있다. 이러한 문제로 본 실험에서도 Nd가 첨가되지 않은  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 는 소결과정에서 시편이 저절로 파괴되는 문제가 발생하였다. Nd가 치환됨에 따라 격자이방성이 감소하는 것은 본 연구에서 치환제로 이용한 Nd가 다른 Lanthan족 원소들과 마찬가지로  $\text{PbTiO}_3$  내부에 Pb-vacancy을 형성시켜서, 자발분극이 약해지기 때문[12]으로 생각된다.

### 3-3. 압전특성

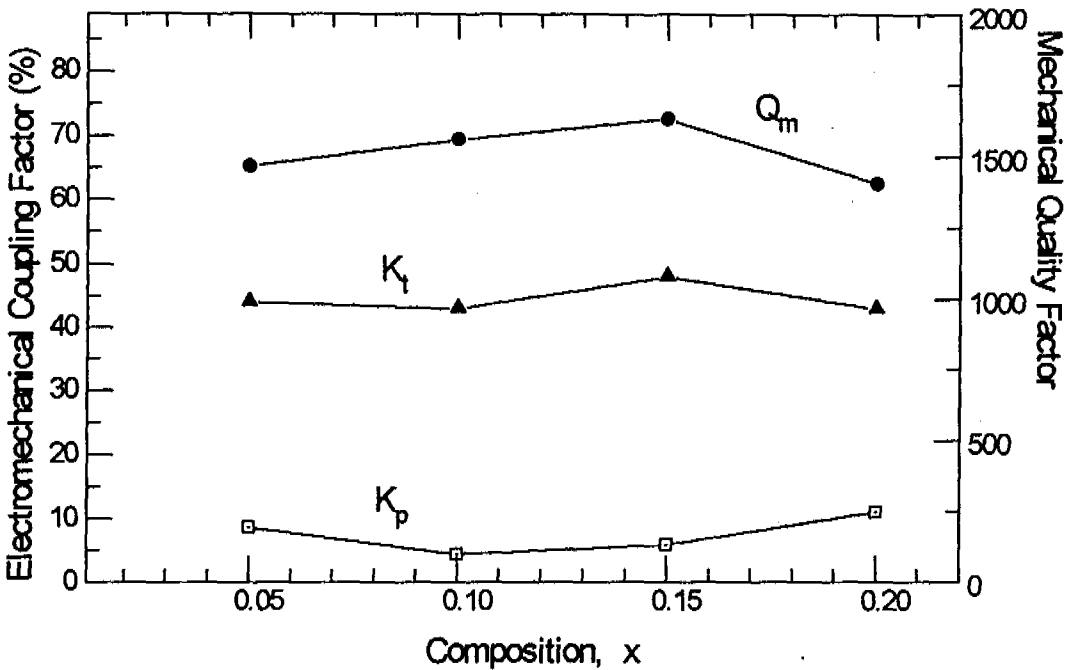


Fig. 8. Composition dependence of electromechanical coupling factors and mechanical quality factor.

그림 8에 임피던스특성을 측정하여 구한 전기기계결합계수와 기계적품질계수의 조성의 존성을 나타내었다.  $k_t$ 는 전반적으로 40% 이상의 높은 값을 나타내었지만,  $k_p$ 는 PZT계와 달리 단지 5~12% 정도의 낮은 값을 나타내었다. 전기기계적 비등방성인  $k_t/k_p$ 를 계산하여 그림 9에 나타내었다.



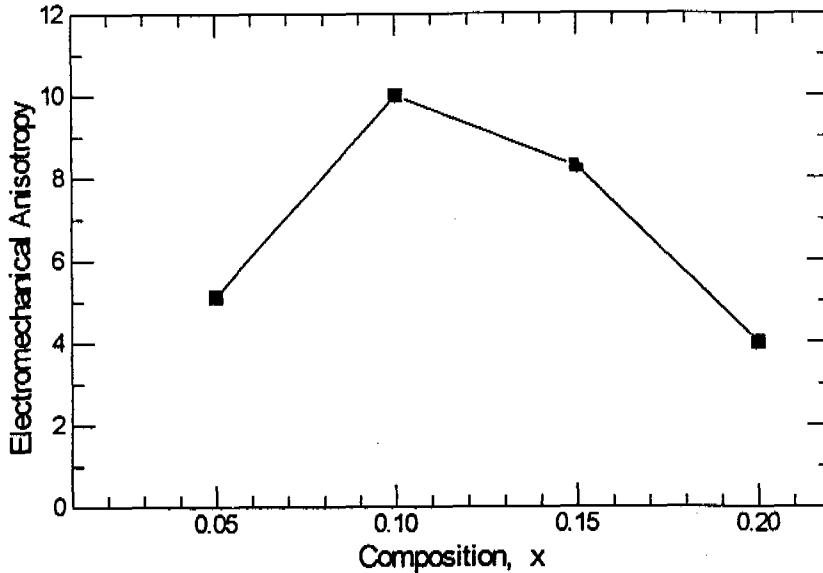


Fig. 9. Composition dependence of electromechanical anisotropy ( $k_t/k_p$ ).

본 연구에서는 Nd의 치환량이 0.1일 때 10정도의 가장 큰 전기기계적 비등방성을 얻었다. 이와 같이 전기기계적 비등방성이 클수록 두께진동을 이용한 고주파부품에 유용하다.  $k_p$ 가 낮을수록 길이진동이나 면적진동으로 인한 고조파의 불요파의 간섭이 줄어들기 때문이다. 조성  $x$ 가 0.1일 때 최대의  $k_t/k_p$ 를 보인 것은 Nd의 치환량이 증가함에 따라 Pb-vacancy의 생성으로 domain wall이 용이하게 이동할 수 있어서 분극이 용이해지는 반면에, XRD 분석결과에서 알 수 있었듯이 결정학적 비등방성은 Nd가 치환됨에 따라 감소하는 두가지 효과의 상반된 작용의 결과로 생각된다.

#### 3-4. 두께전단모드 공진자 시제품

본 연구에서 얻어진 압전이방성이 가장 큰  $(\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.1})(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 를 이용하여 그림 2와 같은 모양의 두께전단진동모드 공진자를 제작하였다. 시편의 길이와 폭은 각각 7mm, 1mm였으며, 두께는 0.3, 0.5mm의 두가지로 가공하였다. 그림 10에 두께전단모드 공진자의 공진특성을 나타내었다. 두께가 0.3, 0.5mm인 경우 각각 4.5MHz, 2.7MHz에 기본공진을 보이고 3, 5, 7...배파에 해당하는 고조파를 보임을 알 수 있다.

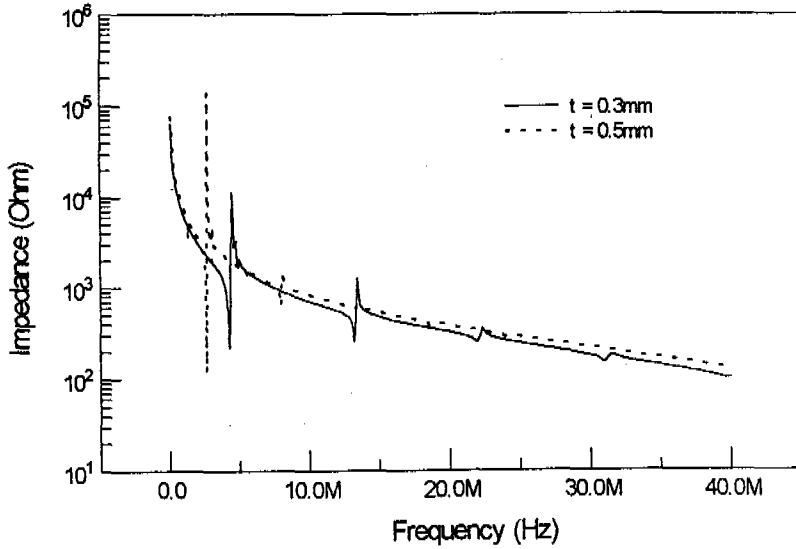
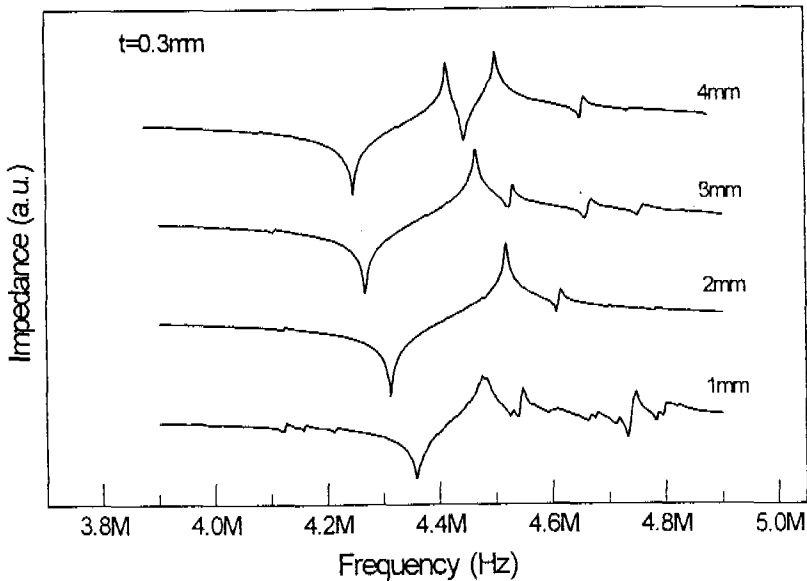


Fig. 10. Impedance characteristics of thickness-shear mode resonators.

본 연구에서는 전극형상을 적정화하기 위하여 상하부 전극이 중첩되는 길이를 변화시키면서 공진자의 특성변화를 살펴보았다. 그림 11에 전극중첩도  $b$ 의 변화에 따른 공진자의 임피던스 특성변화를 나타내었다. 두께가 0.3, 0.5mm일 때 중첩도  $b$ 가 각각 2, 3mm일 때 가장 양호한 임피던스 특성을 보이고 있다. 그 이유는 정확하게 규명하기는 어렵지만 압전 진동자의 진동은 두께진동 외에도 폭진동, 길이진동, 면진동 등의 기본진동과 3, 5, 7... 배수로 나타나는 고조파의 영향을 받을 수 있다. 본 연구에서는 폭을 1mm로 고정하고 길이 방향의 전극패턴을 변화시켰으므로 길이진동모드에 가장 큰 영향을 미쳤을 것으로 보이며, 본 실험에서 보이는 불요파들은 길이방향의 진동에서 기인된 것으로 생각한다.



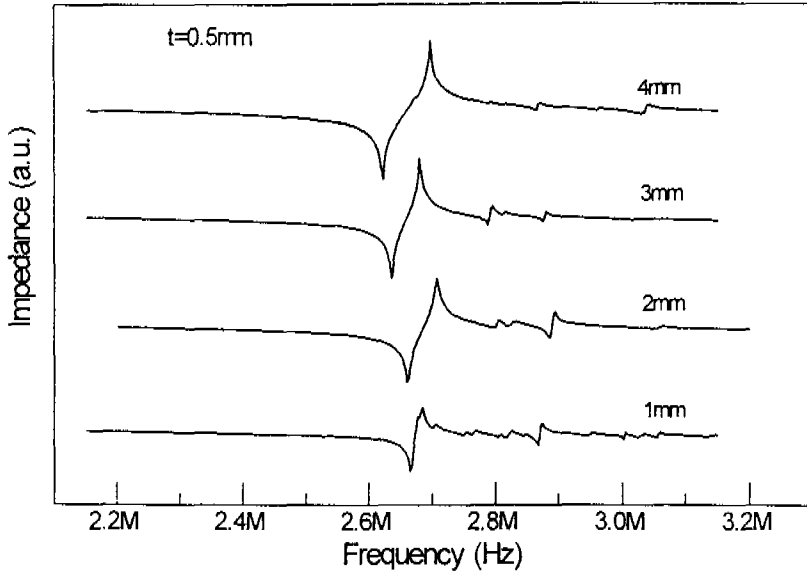


Fig. 11. Impedance characteristics of thickness-shear mode resonators for different electrode lengths.

한편 두께전단모드 진동의 이론적인 임피던스[13]와 전기기계결합계수[14]는 다음식들로 나타낼 수 있다.

$$Z = \frac{1 - k_{15}^2 (\tan X)/X}{j\omega C_0}, \quad X = \frac{\pi ft}{v}, \quad v = \sqrt{c_{55}/\rho} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$k_{15}^2 = \frac{\pi}{2} \frac{f_s}{f_p} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_p - f_s}{f_p}\right) \quad \dots\dots\dots (2)$$

위 식에서  $k_{15}$ 는 두께전단모드의 전기기계결합계수,  $C_0$ 는 공진자의 정전용량,  $f$ 는 주파수,  $v$ 는 음속,  $c_{55}$ 는 elastic compliance,  $\rho$ 는 밀도,  $f_s$ 는 직렬공진주파수로 공진주파수  $f_r$ 과 거의 같으며,  $f_p$ 는 병렬공진주파수로 반공진주파수  $f_a$ 와 거의 같다. 따라서 그림 11에서 측정된 공진주파수와 반공진주파수로와 식(2)를 이용하여 본 연구에서 얻은  $(\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.1})(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$  소재의  $k_{15}$ 를 계산하면 0.33이 된다. 한편 위 식에서 이론적으로 반파장주파수일 때 반공진이 일어나며 그 조건은  $X = \pi/2$ 일 경우이다. 따라서 주파수정수  $tf_a$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$tf_a = \frac{1}{2v} = \frac{1}{2} \sqrt{c_{55}/\rho} \quad \dots\dots\dots (3)$$

본 연구에서는 공진자의 두께가 0.3mm인 경우 반공진주파수가 4.5MHz정도고, 두께가 0.5mm인 경우 반공진주파수가 2.7MHz정도이다. 따라서 소재의 주파수정수  $tf_a$ 는 약

$1.35 \times 10^6 \text{ mmHz}$ 이다. 이 값과 측정된 밀도  $7.6 \text{ g/cm}^3$ 를 식(3)에 대입하면 본 소재의  $C_{33}$ 는  $5.54 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ 임을 알 수 있다.

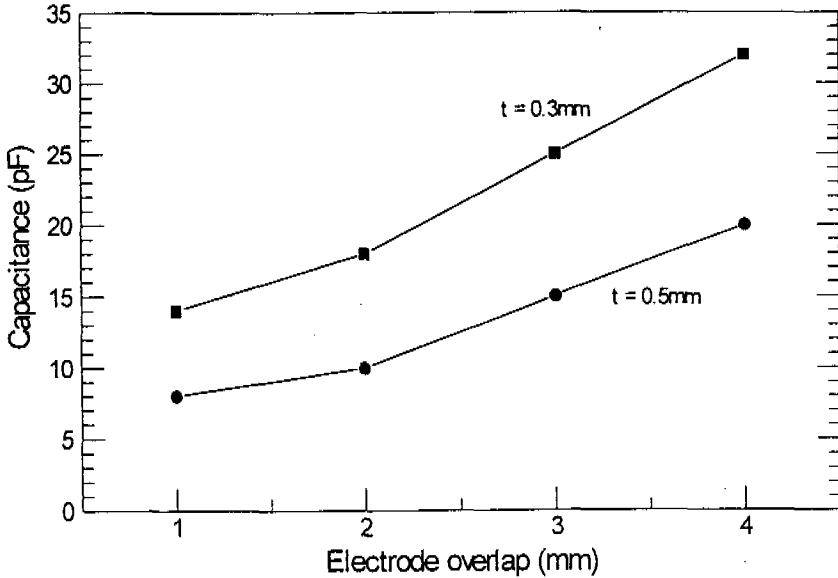


Fig. 12. Capacitance versus overlapped electrode length.

그림 12에 전극의 중첩도에 따른 공진자의 정전용량이 변화를 나타내었다. 전극의 중첩도에 따라 정전용량은 거의 직선적으로 변화하나 중첩도가 작은 경우 직선성에서 벗어남을 보이고 있다. 이는 전극의 경계면에서도 전계가 형성되는 경계효과(edge effect)때문이며, 전극의 면적이 클수록 경계효과가 작아지기 때문이다. 정전용량  $C_o$ 는  $\epsilon_o \epsilon_{11}^T A/t$  이므로 직선영역의 정전용량으로부터 소재의 상대유전율  $\epsilon_{11}^T$  를 계산하면 282임을 알 수 있다. 이상으로부터  $(\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.1})(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$  세라믹의 물성상수를 정리하면 표 1과 같다.

표 1.  $(\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.1})(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$  세라믹의 유전 및 압전상수

Material Parameter	Value
$\epsilon_{11}^T$	282
$C_{33}$	$5.54 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$
$k_p$	0.043
$k_t$	0.43
$k_{15}$	0.33

## 4. 결 론

PbTiO<sub>3</sub>의 Pb<sup>2+</sup>자리에 Nd<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>자리에 Mn<sup>4+</sup> 이온을 치환하여 미세구조가 치밀하고, 유전율과 유전손실이 작으며, 전기기계적 비등방성이 큰 (Pb<sub>1-3/2x</sub>Nd<sub>x</sub>)(Ti<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>)O<sub>3</sub>계 세라믹을 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 Nd 치환량이 0.1일 때 전기기계적 이방성이 10으로 가장 높았으며, 이 결과는 Nd 치환량이 증가함에 따라 Pb-vacancy 농도의 증가로 분극이 용이해지는 반면 결정학적 이방성은 감소하였기 때문으로 생각된다. 한편 본 연구에서는 (Pb<sub>0.85</sub>Nd<sub>0.1</sub>)(Ti<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹을 이용하여 MHz 대역의 고주파 부품에 응용가능한 두께전단모드의 공진자를 제작한 결과 2.7, 4.5MHz 대역에서 양호한 공진특성을 나타내었다. 공진자의 임피던스특성은 공진자 상하부전극의 중첩도에 민감한 영향을 받았으며, 전극의 중첩길이가 적정할 때 불요파가 억제됨을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. S. Ohta, *JEE*, Mar. 1993. pp. 39-42.
2. K. Goto, *JEE*, May 1992, pp. 68-70.
3. 鹽기 忠, "新壓電材料의 製造와 應用", CMC, 1987.
4. 맹성재, 정형진, *요업학회지*, **25**(4), 321 (1987).
5. S. Ikegami, I. Ueda, and T. Nagata, *J. Acoust. Soc. Am.* **50**, 1060 (1971).
6. T. Suwannasiri and A. Safari, *J. Am. Cer. Soc.* **76**, 3155 (1993).
7. H. Takeuchi, S. Jyomura, E. Yamamoto, and Y. Ito, *J. Acoust. Soc. Am.* **72**, 1114 (1982).
8. T. Takahashi, *Am. Cer. Soc. Bull.*, **69**, 691 (1990).
9. D. Damjanovic, T. R. Gururaja, and L. E. Cross, *Am. Cer. Soc. Bull.*, **66**, 669 (1987).
10. IEEE Standard on Piezoelectricity, *IEEE*, New York, 1987.
11. B. D. Culity, "Elements of X-ray Diffraction, 2nd Ed," Addison-Wesley, Reading, MA, pp.363-367, 1978.
12. J. C. Slater, "Lorentz correction in BaTiO<sub>3</sub>," *Phy. Rev.*, **78**(6) 748-761(1950).
13. T. Ikeda, "Fundamentals of Piezoelectricity," Oxford University Express, Oxford, Chap. 5, 1990.
14. 電子材料工業會(日), "Electronic Materials Manufacturers Association Standard" EMAS-6005, 1983.