

(Na,K,Cd)NbO₃ 무연 세라믹스의 압전 특성

Piezoelectric Properties of Lead Free (Na,K,Cd)NbO₃ Ceramics

노영우¹, 유영배¹, 손세모², 정수태^{1,a}

(Young-Woo No¹, Young-Bae Yoo¹, Se-Mo Son², and Su-Tae Chung^{1,a})

Abstract

Lead free (Na_{0.5}K_{0.47}Cd_x)NbO₃ ceramics (x=0.015-0.005) were prepared by the conventional mixed oxide route. The effects of CdO addition on the sintering, dielectric and piezoelectric properties of the samples were examined. The addition of CdO greatly enhanced the sinterability of ceramics and the sample has a lower dielectric loss. The k_p and Q_m of the samples with 0.02 mol CdO addition are 0.35 and 125, respectively. The (Na,K)NbO₃ ceramics show a large degradation of k_p due to the deliquescence when exposed to humidity, while the (Na,K,Cd)NbO₃ ceramics have no a significant degradation of it.

Key Words : Piezoelectric, Lead free, (Na,K)NbO₃, (Na,K,Cd)NbO₃

1. 서론

(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ [NKN이라 함] 세라믹스는 BaTiO₃[1], Bi계 화합물[2,3] 또는 alkaline niobate 화합물[4,5]계와 같이 무연계 압전 물질이다. 현재 압전재료로써 사용되고 있는 PZT계는 매우 큰 압전특성을 가지며, 그 조성의 변화에 따라서 다양한 압전특성을 얻을 수 있었다. 그러나 납을 60 wt% 이상 포함하므로 환경오염문제가 심각하여 규제 대상의 소자이다. 무연계 압전재료 중에 PZT 압전 소자의 기능을 대체할 만한 물질로써 NKN이 가장 유력한 것으로 알려져 있다[6-8]. NKN 세라믹스는 perovskite 결정구조를 가지며, 압전특성이 우수하고(hot press로 만든 시료의 압전계수 k_p=0.45), 높은 큐리온도(420 °C)를 가지고 있다[9]. 특히 Saito 등[10]은 reactive templated grain growth 방법으로 textured (K,Na)NbO₃-LiTaO₃-LiSbO₃계 세라믹

스를 만들었으며, 이것의 k_p는 PZT계와 거의 같은 0.61을 나타내었다. 그러나 일반적인 세라믹스의 제조 공정으로 만든 NKN 세라믹스는 Na와 K의 휘발성과 대기 중의 수분을 흡수하는 조해성에 의해서 양질의 세라믹스를 제조하기 어려운 단점이 있다. 그래서 NKN 세라믹스의 소결성을 향상시키고 비교적 높은 압전특성을 얻기 위해서 Ba[6], LiTaO₃[7], alkaline-earth(Mg, Ca, Sr, Ba)[11], Pb[12] 등을 첨가한 논문들이 보고되고 있으며, 이러한 재료들의 k_p는 대략 0.3-0.4를 나타내었다.

본 실험에서는 CdO를 첨가한 NKN 세라믹스의 소결 및 압전특성을 조사하였다. 그리고 CdO의 첨가량에 대한 결정구조, 유전 및 압전특성의 변화, k_p와 Q_m의 온도특성을 논의하였고, 특히 k_p의 습기에 대한 영향도 검토하였다.

1. 부경대학교 전자공학과

(부산시 남구 대연3동 559-1)

2. 부경대학교 인쇄공학과

a. Corresponding Author : chungst@pknu.ac.kr

접수일자 : 2006. 4. 25

1차 심사 : 2006. 6. 22

2차 심사 : 2006. 7. 18

심사완료 : 2006. 7. 20

2. 실험

본 실험의 조성은 (Na_{0.5}K_{0.47}Cd_x)NbO₃ (x=0.015, 0.02, 0.03, 0.05 mol)이며, 일반적인 습식혼합 방식의 세라믹공정으로 수행하였다. 출발원료는 Na₂CO₃ (Aldrich, 99.5 %), K₂CO₃(Aldrich, 99 %), CdO (Aldrich, 99.5 %) 및 Nb₂O₅(Junsei, 99.9 %)이다.

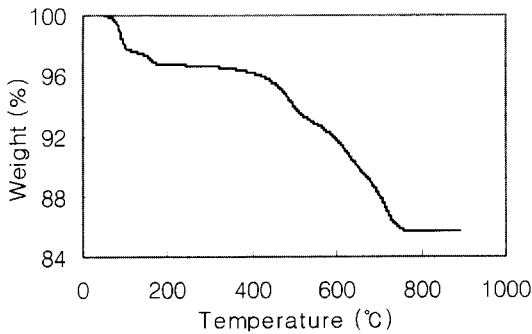


그림 1. NKN 분말의 TGA 곡선.
Fig. 1. TGA curves of NKN powder.

공기 중에서 오래 동안 방치한 시약들은 습기를 함유하고 있었다. Na_2CO_3 는 1 wt%, K_2CO_3 는 13 wt%의 중량변화가 있었고, 그 이외의 시약에서는 거의 변화가 적었다. 따라서 Na와 K의 습기에 대한 영향을 최소화하기 위해서 200 °C에서 10시간 동안 가열한 시약을 사용하였다.

습기관리가 잘된 출발원료를 조성으로 칭량한 후에 에탄올을 분산매로 사용하고 직경 5 mm의 안정화 지르코니아 불을 함께 넣어서 24시간 동안 불밀하였다. 혼합분말의 열적특성을 조사하기 위하여 열질량분석(TGA)한 것이 그림 1이다. 100 °C 부근에서 급격한 질량 감소는 알코올의 분해에 의한 것이다. 그리고 400 °C 이상에서 질량의 감소는 Na_2CO_3 와 K_2CO_3 에서 CO_2 가 방출되면서 일어나는 것으로 약 750 °C에서 더 이상의 질량의 감소는 없었다. 또한 열시차분석에서도 이 온도 부근에서 반응이 일어남을 확인할 수 있었다. 그래서 이 혼합 분말을 750 °C, 850 °C와 950 °C에서 각각 2시간 가열하여 1100 °C에서 2시간 소결한 결과 850 °C의 하소분말에서 소결상태가 가장 좋았다. 그림 2는 850 °C에서 2시간 하소한 분말의 XRD 곡선이다. 피이커의 위치와 크기로 보아서 단일상의 NKN 결정이 되었음을 확인하였다. 그러나 (002)와 (200), (102)와 (201)면의 피이커가 각각 분리되지 않고 pseudocubic 구조를 나타내었는데, 이것은 하소분말의 입자가 매우 미세하기 때문이다.

850 °C에서 2시간 하소한 분말을 다시 불밀로 24시간 혼합 분쇄하였다. 이것을 건조하여 PVA 결합제를 첨가하고 granule 상태로 만들어서 1000 kg/cm²의 압력을 가하여 원판상으로 성형하였다. 이 성형체를 1100 또는 1120 °C에서 2시간 동안 소결하였다.

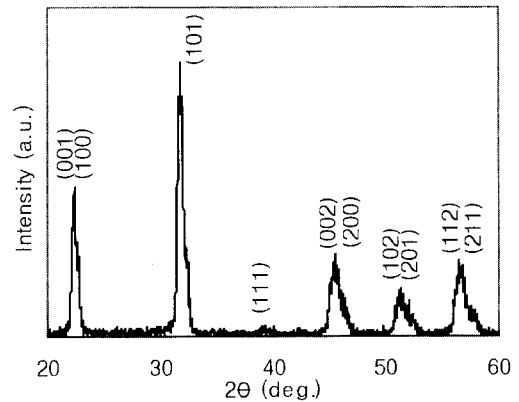


그림 2. 850 °C에서 하소한 분말의 XRD분석.
Fig. 2. XRD patterns of calcinated powder at 850 °C.

분말 및 소결체의 결정구조는 XRD(X'Pert MFD, Phillips)로 분석하였다. 미세구조는 SEM (S-2700, Hitachi)으로 확인하였고, 결정크기는 대각선으로 선을 그어서 대각선 길이에 그 선에 물리는 입자수를 나눈 평균값으로 계산하였다. 그리고 분말의 성질은 TGA(TGA 7, Perkin Elmer)와 DTA(DTA 7e, Perkin Elmer)를 사용하였다.

시료의 전기적 특성을 측정하기 위하여 시편을 1 mm로 연마하고 은전극을 도포하였다. 유전특성은 1 kHz에서 측정 하였고, 강유전특성은 60 Hz에서 sawyer-tower회로를 사용하였다. 시료의 압전특성을 얻기 위하여 120 °C의 실리콘 오일 속에서 DC 25 kV/cm의 전계를 30분 동안 가하여 분극처리를 하였다. 그리고 시료의 공진주파수 및 반공진주파수를 LCZ meter(HP 4192A)로 측정하여 압전정수, k_p 및 Q_m 를 각각 계산하였다. 또한 분극처리 후 3개월 이상 된 시료의 습기에 대한 압전특성의 변화를 조사하였다. 시료의 습기에 대한 극한적인 상황을 만들기 위하여 시료의 표면에 묻혀있는 실리콘 오일(분극 과정에서 묻힌 기름)을 알코올로 깨끗이 세척하였다. 이 시료들을 증류수에 24시간 담근 후 50 °C의 건조로에서 48시간 동안 건조시켜 전술한 방법으로 k_p 를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결특성

그림 3은 CdO의 첨가량에 대한 NKN 세라믹스의 소결밀도이다. 1100 °C의 소결온도에서 CdO가

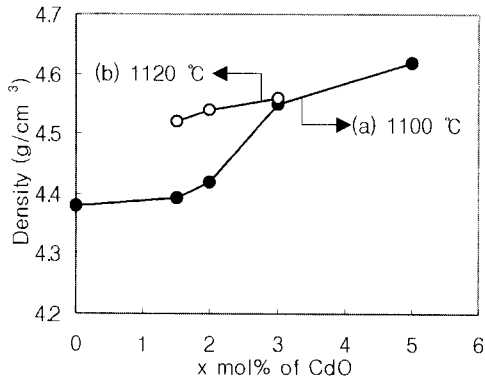


그림 3. CdO를 첨가한 NKN 세라믹스의 밀도.
 Fig. 3. Density of NKN ceramics with addition of CdO.

0.02 mol 까지 약 4.4 g/cm³ 임에 비하여, 0.03 mol에서 약 4.55 g/cm³로 크게 증가하였고 0.05 mol에서 약 4.62 g/cm³를 보였다. CdO의 첨가량이 0.03 mol 이상에서 NKN 세라믹스의 이론밀도[13]인 4.51 g/cm³ 보다 큼을 나타내었다. 이것은 밀도가 큰 CdO(8.15 g/cm³)를 첨가하였기 때문이다. 이러한 결과는 PbO를 0.03 mol 첨가한 경우에 소결 밀도가 약 4.63 g/cm³로 보고한 논문과 거의 비슷하였다[12]. 한편 소결온도를 1120 °C로 하였을 때 CdO의 첨가량이 0.03 mol 이하에서도 양호한 세라믹스를 얻을 수 있었다. 이와 같이 CdO를 첨가하므로써 K₂O의 휘발성을 억제하여 소결밀도가 높은 세라믹스를 얻을 수 있다.

그림 4는 CdO를 0.03 mol을 첨가한 NKN 세라믹스의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 하소분말(그림 2)에서는 (002)와 (200), 그리고 (102)와 (201)의 피크가 분리되지 않았으나, 그림 4의 세라믹스에서는 뚜렷하게 분리되었음을 볼 수 있었다. 이것은 하소분말에서는 pseudo-cubic 구조인 반면에 1100 °C에서 소결한 시료에서는 전형적인 NKN 세라믹스의 orthorhombic(Amm2) 구조임을 알 수 있다. 이렇게 동일 물질에서 결정구조의 변화가 일어나는 이유는 열처리 온도가 증가하면 입자의 크기가 증가하고, 이에 따라서 결정내의 응력이 완화하기 때문이다[12].

그림 5는 소결체의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 입자가 뚜렷하고, perovskite 구조인 육면체를 나타내고, 또한 균일하였다. 그리고 CdO의 첨가량이 0, 0.015, 0.03, 0.05 mol일 때 입자의 크기가 각각 1.3, 1.4, 1.5, 1.8 μm로 조금씩 증가함이 관측되었다.

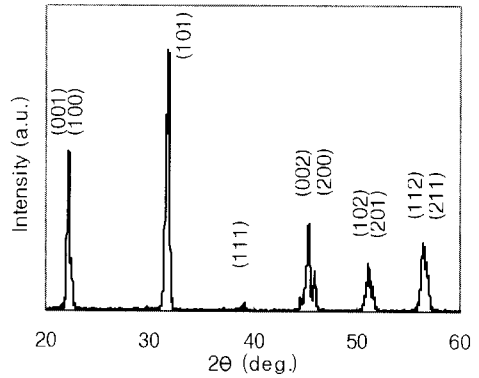


그림 4. CdO=0.03 mol을 첨가한 NKN 세라믹스의 XRD 패턴.

Fig. 4. XRD patterns of NKN ceramics with addition of CdO=0.03mol.

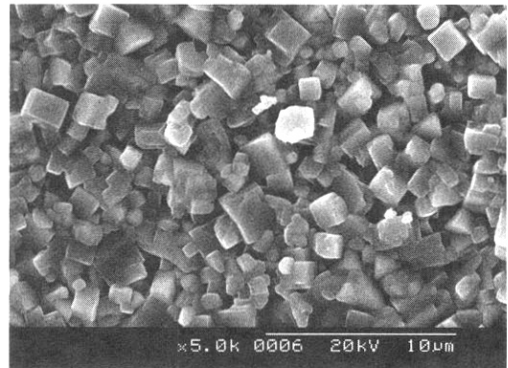


그림 5. CdO=0.015 mol을 첨가한 NKN 세라믹스의 SEM사진.

Fig. 5. Microscope of NKN ceramic with addition of CdO=0.015 mol.

3.2 유전특성

그림 6은 CdO 첨가량에 대한 유전율과 유전손실을 나타낸 것이다. 유전율은 CdO=0의 경우를 제외하고는 첨가량에 관계없이 거의 일정하였고 그 크기는 약 560을 나타내었다. 그러나 유전손실은 지속적으로 감소하였고, CdO=0.03 mol에서 그 값은 0.003이었다. 일반적으로 시료의 유전손실이 큰 경우는 전극과 소결체 사이에 나타나는 공간전하의 영향과 소결체의 기공 사이로 스며드는 전극물질의 확산에 기인하는 것으로 세라믹스의 소결상태가 불량할수록 유전손실이 크게 나타난다[14].

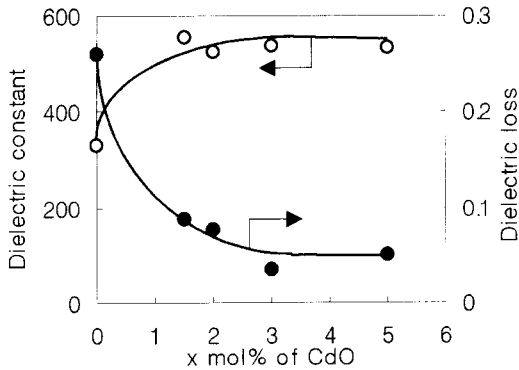


그림 6. CdO 첨가량에 따른 NKN 세라믹스의 유전상수와 유전손실.
 Fig. 6. Dielectric constant and dielectric loss of NKN ceramics with addition of CdO.

그리고 시료의 유전손실이 크면 고전압을 가하여 분극처리를 할 때 시료를 통한 누설전류의 증가로 시편이 파괴되어 분극처리가 극히 어렵다. 그래서 시료의 절연내력과 항전계를 알기 위하여 강유전 이력곡선을 조사하였다. 그 결과 35 kV/cm의 인가 전계에서도 절연파괴가 일어나지 않았다. 이때 시료의 항전계가 12 kV/cm, 잔류분극이 18 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 였다. 따라서 NKN에 CdO를 첨가하여 유전손실이 1/10로 감소하였으므로 항전계 이상의 높은 전계인 25 kV/cm로 분극처리가 용이하게 되었다.

그림 7은 CdO=0.03 mol 시료의 유전율과 유전손실의 온도특성을 나타낸 것이다. 160 $^{\circ}\text{C}$ 는 orthorhombic에서 tetragonal 상으로, 380 $^{\circ}\text{C}$ 는 tetragonal에서 cubic 상으로 각각 변화하는 상전이 온도이다. 이 큐리온도는 순수한 NKN 세라믹스의 200 $^{\circ}\text{C}$ 와 400 $^{\circ}\text{C}$ 보다도 다소 낮은 값이다 [15,16]. 그리고 380 $^{\circ}\text{C}$ 부근의 큐리온도에서 유전율의 증가율은 전형적인 NKN 세라믹스[7,15] 보다도 다소 완만함을 보였다.

3.3 압전 특성

그림 8은 CdO의 첨가량에 대한 NKN 세라믹스의 전기기계결합계수, k_p 와 기계적품질계수, Q_m 을 나타낸 것이다. CdO를 0.015-0.03 mol을 첨가한 경우에는 k_p 및 Q_m 이 증가하였고, 그 이상의 첨가량에 대해서는 감소함을 보였다. CdO의 양이 0.02 mol 부근에서 $k_p=0.35$, $Q_m=125$ 를 나타내었는데, 이러한 값들은 산화물혼합법으로 만든 몇몇 연구자들의 결과와 비슷하거나 다소 낮은 값들이다 [6,7,11].

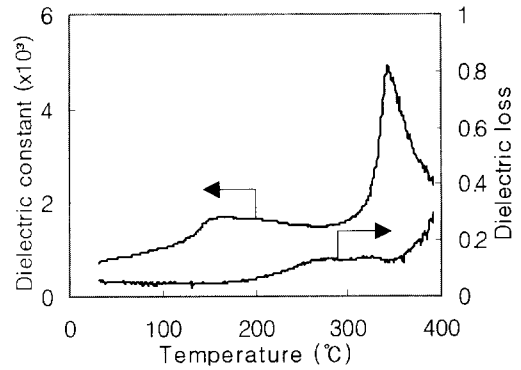


그림 7. CdO=0.03 mol을 첨가한 NKN 세라믹스의 온도에 따른 유전상수와 유전손실.
 Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss of NKN ceramic with addition of CdO=0.03 mol.

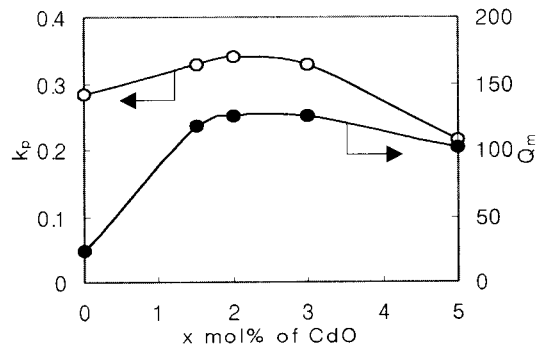


그림 8. CdO 첨가량에 대한 NKN 세라믹스의 k_p 와 Q_m .
 Fig. 8. k_p and Q_m of NKN ceramics with addition of CdO.

그림 9는 CdO=0.02 mol 첨가한 NKN 세라믹스에 대한 k_p 와 Q_m 의 온도특성을 나타낸 것이다. k_p 의 값은 실온에서 150 $^{\circ}\text{C}$ (1차 상전이 온도: 160 $^{\circ}\text{C}$)까지는 큰 변화가 없었다[9]. 그러나 이 온도이상에서 서서히 감소한 후에 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.1로 되었다가 2차 상전이온도에서 사라짐을 보였다. 그리고 Q_m 은 150 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 거의 일정하고, 그 이상의 온도에서 증가하다가 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 430의 최대값을 보이고 2차 상전이온도에서 사라짐을 보였다. 그러므로 NKN 세라믹스는 1차 상전이온도까지는 압전특성의 변화는 거의 없고, 1차와 2차 상전이 온도의

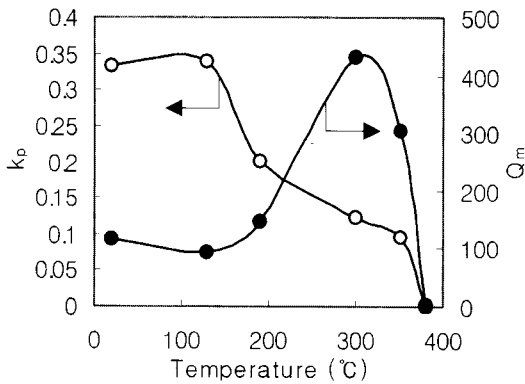


그림 9. CdO=0.02 mol 첨가한 NKN 세라믹스의 k_p 와 Q_m 의 온도의존성.

Fig. 9. Temperature dependence of the k_p and Q_m of NKN ceramic with addition of CdO=0.02 mol.

구간에서 압전특성은 다소 감소하지만 상대적으로 기계적 품질계수가 증가하므로 탄성적 손실이 적은 좋은 탄성체이다. 압전소자에서 k_p 값이 감소하는 현상은 분극 방향으로 배향된 쌍극자가 열적에너지에 의해서 그 배열이 흐트러지기 때문이다. 한편 실온에서 $k_p=0.63$ 을 갖는 PZT세라믹스는 온도의 증가에 따라서 서서히 감소하다가 200 °C에서 $k_p=0.5$ 를 나타내었으며, 이 값은 실온에서 측정된 값의 약 80 %이다[17]. 그러나 그림 9에서 NKN 세라믹스는 1차 상전이온도(160 °C) 부근까지 오히려 k_p 가 약간 증가하였으나, 그 이상에서는 급격히 감소하여 200 °C에서 $k_p=0.2$ 를 나타내었다. 이 값은 실온에서 측정된 값($k_p=0.35$)의 약 60%에 해당된다. 그러므로 NKN 세라믹스가 환경친화적인 압전물질이기는 하지만 PZT계보다 적은 k_p 값을 가질 뿐만 아니라 k_p 의 온도특성도 나쁨을 알 수 있다.

3.4 습기의 영향

압전세라믹스의 분극처리 과정에서 외부의 강한 직류전계로 domain wall을 강제로 배열시킬 때 결정의 스트레스가 일어나고, 이 스트레스가 완화되는 것이 열화현상이다. 시료의 열화현상은 압전소자의 응용에 있어서 매우 중요하다. 보통 압전재료의 열화현상은 강한 기계적 또는 전기적 압력에 기인하는 것이 주종을 이룬다. 그러나 NKN 세라믹스는 Na와 K 물질의 이온성이 매우 강하므로 실온에서도 습기와 반응하여 그 압전특성이 심각

표 1. 침수 전후에서 시료의 k_p .

Table 1. k_p of samples on before and after immersion into water.

sample	k_p		infiltration of oil
	before	after	
(Na,K)NbO ₃ I	0.25	0	no
(Na,K)NbO ₃ II	0.28	0.19	yes
(Na,K,Cd)NbO ₃	0.34	0.335	yes

하게 저하될 수도 있다. NKN 시료는 습기에 대하여 유전손실이 크게 영향을 받고, 또한 시료를 공기 중에서 방치하였을 때 두께 방향의 결합계수 k_t 가 0.45에서 0.39로 약 13 % 감소함을 보고하였다[15]. 심지어 소결이 잘 못된 KNbO₃세라믹스(소결 밀도가 이론 밀도의 90 %)를 물속에 넣으면 곧 분해되기도 하였다[18].

표 1은 물속에서 24시간 담근 시료를 공기중에서 48시간 건조한 시료의 k_p 를 조사한 것이다. 여기서 (Na,K)NbO₃ II와 (Na,K,Cd)NbO₃ 시료는 분극처리 전에 실리콘 oil을 침투시킨 것이고, (Na,K)NbO₃ I 시료는 oil을 침투시키지 않고 분극 처리한 것이다. 시료에 oil을 침투시키는 목적은 시료의 내부에 잔존하는 기공 속의 공기를 제거하고 oil을 충전 시킴으로써 절연내력을 향상시켜 분극 처리시에 가해지는 높은 전계에서 시료의 파손을 막기 위한 방법이다.

(Na,K,Cd)NbO₃ 시료는 물속에 담근 전 후에 있어서 k_p 의 변화가 거의 없었으나, CdO가 첨가되지 않은 (Na,K)NbO₃ I 시료는 k_p 값이 거의 0으로 변화하였고, (Na,K)NbO₃ II 시료는 25 %나 감소하였다. 여기서 k_p 가 저하 또는 0으로 감소한 이유를 알기 위해서 (Na,K)NbO₃ I 시료의 표면 전극을 제거하고 XRD 회절분석을 한 것이 그림 10이다. XRD 결과에서 NKN 세라믹스의 소결체에서 관찰되지 않았던 피이커가 보였는데, 이 피이커는 JCPDS(27-1348)와 비교해 본 결과 K₂CO₃의 피이커로 판명이 났다. 따라서 조성의 변화가 일어남으로 인하여 k_p 의 값이 저하 또는 급격히 감소한 이유이다. 특히 시료 속에 oil을 충전하지 않은 (Na,K)NbO₃ I 시료는 세라믹스 내부로 물의 침투가 용이하게 될 것이고, oil을 충전한 (Na,K)NbO₃ II 시료는 시료의 표면만이 물과 접촉하여 극히 일부분만 조성변화가 일어난 것으로 생각한다. 그러므로 (Na,K)NbO₃ 세라믹스는 Na와 K, 특히 K의

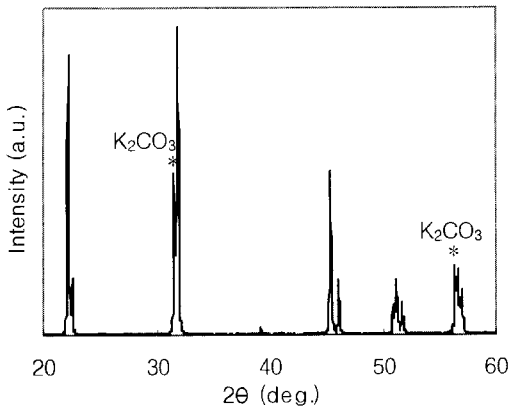


그림 10. 물속에 담근 (Na,K)NbO₃ I 시료의 XRD 곡선.

Fig. 10. XRD patterns of (Na,K)NbO₃ I sample after immersion into water.

수분에 대한 영향이 매우 큼으로 조해성에 대한 엄밀한 관리가 필요하다. 이상의 실험에서 NKN 세라믹스에 약간의 CdO를 첨가함으로써 세라믹스의 소결성을 향상시키고, 습기에 대한 k_p 의 경년변화가 매우 적음을 알 수 있다.

4. 결론

(Na_{0.5}K_{0.47}Cd_x)NbO₃ 세라믹스(x=0.015-0.05)를 일반적인 분말 혼합법으로 만들고, CdO의 첨가량에 대한 소결성, 유전특성 및 압전특성을 조사하였다. CdO를 첨가함으로써 소결이 잘되고, 입경(약 1.5 μm)이 균일하였다. CdO의 첨가량이 증가함에 따라서 유전율(560)은 영향이 적었으나, 유전손실(0.003)은 크게 감소하였다. CdO=0.02 mol일 때 $k_p=0.35$ Q_m=125였으며, k_p 는 약 350 °C까지 넓은 온도범위에 걸쳐 압전특성을 나타내었다. 그리고 (Na,K)NbO₃ 세라믹스는 조해성으로 인하여 압전특성의 저하가 매우 큰 반면에 (Na,K,Cd)NbO₃ 세라믹스는 습기의 영향이 거의 없었다.

감사의 글

“이 논문은 2005학년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었음”

참고 문헌

- [1] 정수태, 조상희, “하소온도가 BaTiO₃ 세라믹의 k_p 와 공진특성에 미치는 영향”, 한국세라믹학회논문지, 23권, 6호, p. 66, 1986.
- [2] L. B. Kong, J. Ma, W. Zhu, and O. K. Tan, “Preparation of Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics via a high energy ball milling process”, J. Mater. Lett., Vol. 51, p. 108, 2001.
- [3] H. Nagata and T. Takenaka, “Additive effects on electrical properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ferroelectric ceramics”, J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 21, p. 1229, 2001.
- [4] A. Z. Simoes, A. Ries, C. S. Riccardi, A. H. Gonzalez, M. A. Zaghete, B. D. Stojanovic, M. Cilense, and J. A. Varela, “Potassium niobate thin films prepared through polymeric precursor method”, Materials Letters, Vol. 58, p. 2537, 2004.
- [5] A. Castro, B. Jimenez, T. hungria, A. Moure, and L. pardo, “Sodium niobate ceramics prepared by mechanical activation assisted methods”, J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 24, p. 941, 2004.
- [6] Z. S. Ahn and W. A. Schulze, “Conventionally sintered (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ with barium additions”, J. Am. Ceram, Vol. 70, No. 1, p. C-18-C21, 1987.
- [7] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, “(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics”, J. Mater. Lett., Vol. 59, p. 241, 2005.
- [8] 류성림, 장광현, 류주현, 이병률, 정영호, “하소온도변화에 따른 (Na,K)NbO₃계의 무연 압전세라믹스의 압전 및 유전특성”, 전기전자재료학회논문지, 18권, 9호, p. 821, 2005.
- [9] R. E. Jaeger and L. Egerton, “Hot pressing of potassium-sodium niobates”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 45, No. 6, p. 209, 1962.
- [10] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Nagayama, and M. Nakamura, “Lead-free piezoceramics”, Nature, Vol. 43214, p. 84, 2004.
- [11] B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, and M. Kosec, “Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO₃ based piezoceramics”, J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 25, p. 2707, 2005.

- [12] S. Tashiro, H. Nagamatsu, and K. Nagata, "Sinterability and piezoelectric properties of KNbO_3 ceramics after substituting Pb and Na for K", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, p. 7113, 2002.
- [13] M. Matubara, T. I. Yamaguchi, K. Kikuta, and S. I. Hirano, "Sintering and piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics with newly developed sintering aid", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 1A, p. 258, 2005.
- [14] 김재윤, 김부근, 김강연, 정수태, 조상희, "Ba(Mg_{1/3}(Nb,Ta)_{2/3})O₃ 세라믹스의 밀도가 유전특성에 미치는 영향", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 6호, p. 485, 2000.
- [15] H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter, "Preparation and characterization of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 26, p. 865, 2006.
- [16] L. Egerton and D. M. Dillon, "Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system Potassium-sodium Niobate", *J. Amer. Ceram Soc.*, Vol. 42, No. 9, p. 438, 1959.
- [17] S. T. Chung, W. I. Lee, and S. H. Cho, "Effects of calcining temperature on resonance characteristics of PZT", proceedings of the sixth international meeting on ferroelectricity, Kobe 1985, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 24, Supplement 24-2, p. 436, 1985.
- [18] K. Kakimoto, I. Masuda, and H. Ohsato, "Lead-free KNbO_3 piezoceramics synthesized by pressure-less sintering", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 25, p. 2720, 2005.