

MIKROSTRUKTURA IN ELEKTROMECHANISKE LASTNOSTI PZT KERAMIKE DOPIRANE Z DONORJI

Marjana Dvoršek, Marija Kosec

KLJUČNE BESEDE: piezokeramika, PZT keramika, elektronski materiali, dopiranje, donorji, mikrostruktura, dielektrične lastnosti, elektromehanske lastnosti, lastnosti materiala, eksperimentalne raziskave

POVZETEK: V prispevku so opisane mikrostrukture, dielektrične in elektromehanske lastnosti PZT keramike dopirane z donorji. Vzorci s sestavo $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ z dodatki Nb_2O_5 , oz. Sb_2O_3 kažejo podobno obnašanje ne glede na vrsto dopanta. Dopirane keramike so v določenem koncentracijskem območju le malo odvisne od množine aditiva, čeprav velikost zrn pada z vsebnostjo aditiva.

MICROSTRUCTURAL AND ELECTROMECHANICAL PROPERTIES OF DONOR DOPED PZT CERAMICS

KEY WORDS: piezoceramics, PZT ceramics, electronic materials, doping, donors, microstructure, dielectric properties, electromechanical properties, experimental research, material properties

ABSTRACT: Microstructural, dielectric and electromechanical properties of some donor doped PZT ceramics were investigated. Samples having initial compositions $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ with addition of Nb_2O_5 and Sb_2O_3 respectively show similar behaviour independent of dopant type. Over an extended concentration range certain functional properties are practically constant, whereas the grain size decreases with increasing amount of substitute ions.

1. UVOD

Piezokeramika je pomemben material sodobne elektronike. Zaradi njene sposobnosti, da pretvarja mehansko energijo v električno in obratno (direktni in obratni piezoeffekt), ima zelo širok spekter uporabe. Uporabljamo jo na primer za:

- pogonske in bimorfne elemente v mikročrpalkah, srčnih vzbujevalnikih, relejih, aktuatorjih in generatorjih zvoka,
- senzorje v merilcih pretoka, pritiska, vibracij,
- generatorje visokih napetosti v vžigalnikih,
- generatorje ultrazvoka visokih moči v sonarjih, UZ čistilcih, napravah za varenje plastike in kovin in razpršilnikih,
- akustične vodnike in resonatorje - filtri, oscilatorji, frekvenčni diskriminatorji,
- elementi za zakasnitve v zakasnitvenih linijah⁽¹⁾.

Za izdelavo elektronskih komponent, kot so npr. piezokeramični elementi za akustične aplikacije, je v rabi keramika na osnovi trdne raztopine svinčevega cirkonata titanata (PZT), dopirana z višje valentnimi ioni - donorji. Tovrstna keramika ima visok sklopitveni faktor, visoke piezoelektrične d-konstante in nizek mehanski faktor kvalitete^(1,2,3). Na omenjene lastnosti piezokera-

mike poleg kemijske sestave močno vpliva tudi homogenost, gostota in mikrostruktura keramike.

Najbolj običajen postopek priprave PZT trdne raztopine je visokotemperaturna sinteza, ki jo izvajamo iz mešanice oksidov svinca, titana in cirkonija. Težave pri homogenizaciji in variacije v sestavi ter fizikalnih lastnostih posameznih oksidov so lahko vzrok za nehomogenosti v sestavi in strukturi sintranega materiala, kar vpliva na piezoelektrične in mehanske lastnosti piezokeramike. Dodaten problem predstavlja relativno visok parni tlak PbO že pri temperaturah, kjer poteka sinteza trdne raztopine. Optimalna temperatura za sintezo je tako med 850 in 1000°C^(4,5).

Z namenom, da bi sistem čim bolje obvladovali, je bilo študiju reakcij v trdnem med PbO , TiO_2 , in ZrO_2 namenjenega veliko dela⁽⁵⁻¹³⁾. Na osnovi faznega diagrama⁽⁶⁾ so v tem sistemu možne naslednje faze PbO , TiO_2 , ZrO_2 in njihove trdne raztopine z enako strukturo ter PbTiO_3 , PbZrO_3 , ZrTiO_4 in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. Avtorji⁽⁵⁻¹³⁾ so si enotni, da najprej nastane PbTiO_3 . Nastali reakcijski sistem, PbTiO_3 , PbO in ZrO_2 , reagira v končni produkt perovskit PZT. Posamezne reakcije in homogenost perovskita pa so odvisne od temperature, časa mešanja in predvsem od zrnivosti ZrO_2 ^(9,12). Dodatki dopantov zavirajo homogenizacijo PZT. Za nastanek homogene PZT trdne raztopine dopirane z Nb_2O_5 ali Sb_2O_3 ⁽¹³⁾ ali Fe_2O_3 ⁽¹⁴⁾ je potrebna višja temperatura kot za nastanek nedopirane PZT trdne raztopine. To je nad 900°C. Prav tako je fazna

sestava PZT trdne raztopine zelo odvisna od vrste in množine tujega oksida v PbO, ZrO₂, TiO₂ mešanicah⁽¹³⁾.

Piezoelektrične in dielektrične konstante dopirane PZT keramike so v veliki meri odvisne od gibljivosti domen, te pa od:

- razmerja Zr^{4+}/Ti^{4+} ,
- zamenjave Pb^{2+} ali Zr^{4+} , oz. Ti^{4+} z izo-, nižje- ali višje-valentnimi ioni,
- gostote in mikrostrukture.

Začetne raziskave piezoelektričnih in dielektričnih lastnosti v PbZrO₃ - PbTiO₃ sistemu so pokazale, da ima PZT keramika s sestavo morfotropne fazne meje najboljše piezoelektrične in dielektrične lastnosti^(3,15).

Piezoelektrične in dielektrične karakteristike dopirane PZT keramike so posledica interakcij na P, oz. Z, T mestu v PZT strukturi vgrajenih tujih ionov z regularnimi ioni PZT in posledica defektne strukture z značilnimi prazninami na svinčevih ali kisikovih mestih, ki vplivajo na gibljivost domen. Vgradnja višjevalentnega iona povzroči vrzeli na Pb- mestih, ki omogočajo lažje gibanje domen^(16,17,18). Vgrajeni nižjevalentni ioni dajo vrzeli na O-mestih, ki pa zavirajo gibanje domen^(17,18).

Na piezoelektrične in dielektrične lastnosti vpliva tudi mikrostruktura, vendar je malo raziskav, ki bi obravnavale zgolj te relacije. Kot sta pokazala Okazaki⁽¹⁹⁾ in Martirena⁽²⁰⁾ vrednosti piezoelektričnih konstant in dielektrične konstant pri PZT keramiki naraščajo z velikostjo zrn. Za optimalne omenjene lastnosti je torej zaželena PZT keramika s čim bolj grobozrnato mikrostrukuro. Na drugi strani pa povečanje velikosti zrn zmanjšuje mehansko trdnost keramike⁽²¹⁾.

Da dosežemo optimalne piezoelektrične in dielektrične lastnosti, je potrebna tudi visoka gostota keramike, saj se vrednost omenjenih karakteristik povečuje z večanjem gostote⁽²²⁻²⁵⁾.

Cilj dela je bil raziskati vpliv donorjev Sb in Nb na mikrostrukturne in funkcionalne lastnosti PZT keramike ter določiti optimalne koncentracije omenjenih aditivov. Rezultati naj bi bili osnova za sestavo industrijskega vzorca PZT keramike za akustične aplikacije. Podrobnejši rezultati so opisani v magistrskem delu "Piezokeramika na osnovi PbO - ZrO₂ - TiO₂ - Sb₂O₃ - Nb₂O₅ sistemov"⁽²⁶⁾.

2. PRAKTIČNO DELO

Pri delu smo uporabljali naslednje izhodne materiale:

PbO (Ventron, 99,9%, litharge, velikost delcev okoli 5μm), TiO₂ (Fluka, 99,89%, anatas, velikost delcev okoli 1μm), ZrO₂ (Ventron, 99%, badeyelit, velikost delcev okoli 0,3μm, velikost aglomeratov okoli 5μm), Sb₂O₃ (BDH, p.a., senarmontit, velikost delcev okoli 0,5μm) in Nb₂O₅ (Merck, p.a., ortorombski, velikost delcev okoli 0,5μm).

Pripravili smo serijo vzorcev z naslednjimi izhodnimi sestavami:

A: $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})_{1-y}Sb_yO_{3-y/2} + yPbO$

B: $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})_{1-y}Nb_yO_{3+y/2} + yPbO$

y: 0, 0,005, 0,01, 0,025, 0,04, 0,05, 0,06 in 0,075

Komponente smo zatehtali v skladu z omenjenima formulama v cirkonski mlin s cirkonskimi krogli, kjer smo jih mešali v acetonu dve uri. Po mešanju smo material posušili. Prah smo segrevali eno uro pri 900°C. Vzorce smo zdobili in mleli tri ure v omenjenem mlinu, posušili in dodali 4% parafina raztopljenega v cikloheksanu, granulirali skozi sito 350μm in odsejali prah skozi 100μm sito. Iz granulata smo stisnili tablete premera 16mm in višine 2,5mm s pritiskom 200MPa. S segrevanjem do 700 °C in ohlajanjem smo izgnali vezivo. Tablete smo žgali v dvojno zaprtih korundnih lončkih v zasipu s sestavo $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ dve uri pri 1285 +/- 10°C v komorni sililni peči.

Fazno sestavo vzorcev po sintezi in sintranju smo določali po standardni metodi z rentgensko praškovno analizo z uporabo praškovega difraktometra Philips PW 1710, CuK_α radiacijo.

Gostote vzorcev po sintranju smo izmerili po Arhimedovi metodi z vodo.

Mikrostrukture smo preiskovali po brušenju in poliranju z diamantnimi pastami z optičnim ali z elektronskim vrstičnim mikroskopom. Nedopirane vzorce in vzorce dopirane z 1 do 2,5 at% Sb⁵⁺ oz. Nb⁵⁺ iona smo kemijsko jedkali. Vzorce z več kot 4at% aditiva smo termično jedkali. Velikost zrn smo določili z merjenjem presečnic skozi zrna po linearni metodi⁽²⁷⁾ s polavtomatsko napravo MOP/AMO 2 (Kontron). Rezultati so povprečje nad 200 meritev.

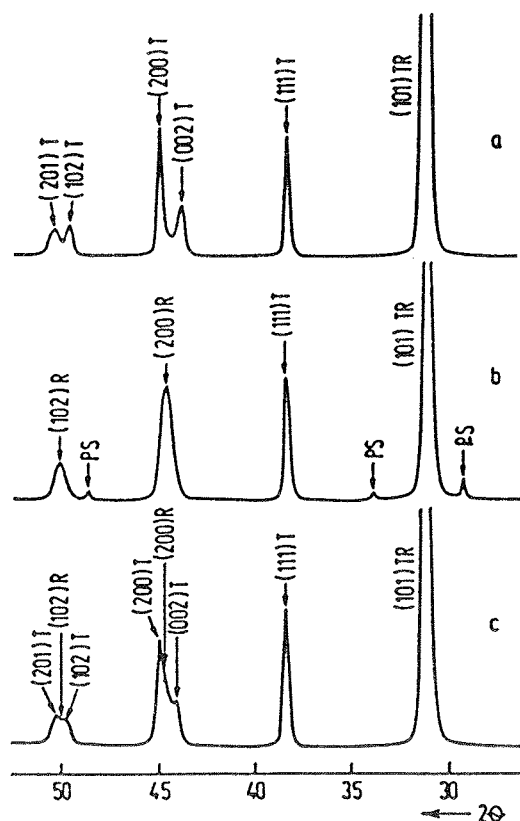
Na sintrane in 1mm debele tablete smo nanegli in žgali srebrove elektrode (DuPont 7095). Vzorcem smo določili relativno dielektrično konstanto pri 1kHz.

Tabletke smo nato polarizirali v silikonskem olju, tako da smo jih segreli na 155-160°C in nato v visokonapetostnem električnem polju (3kV/mm) ohlajali do približno 90°C.

Po 24 urah smo znova izmerili relativno dielektrično konstanto. Piezoelektrično d₃₃ konstanto smo merili z avtomatskim Berlicourt d₃₃ metrom (Chanel Products Inc.) pri frekvenci 130Hz. Ostale konstante smo izmerili po IRE standardu z resonančno metodo^(3,28).

3. REZULTATI IN DISKUSIJA

Na osnovi praškovne rentgenske analize smo pri sintranjih vzorcih, ki vsebujejo od 0 do 7,5 at% Nb⁵⁺ ali 0 do 4at% Sb⁵⁺ ugotovili samo PZT trdno raztopino. Rentgenski spektri vzorcev z nad 4 at% Sb⁵⁺ kažejo, da imamo dvofazni sistem. Značilne rentgenske spektre prikazujemo na 1. sliki.



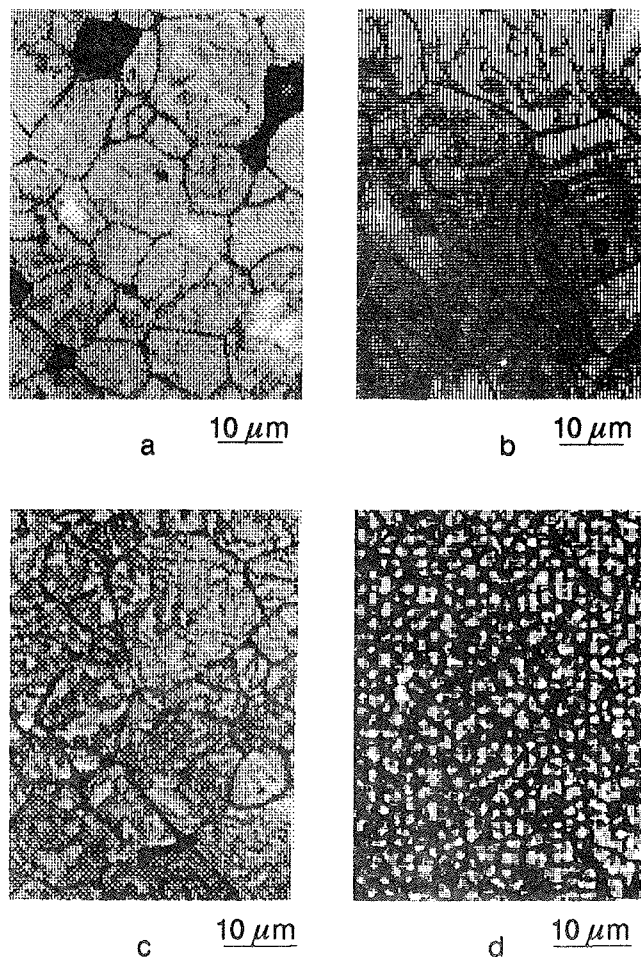
Slika 1: Značilni rentgenski spektri:
 a) $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$,
 b) $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ dopirano z 6 at% Sb^{5+} in
 c) $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$, dopirano z 6 at% Nb^{5+} . (T-tetragonalna in R-romboedrična PZT faza, PS-svinčev antimonat).

$Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ ima čisto tetragonalno strukturo (1. a sl.). Tetragonalnost (razmerje c/a) se zmanjšuje z dodatkom Nb^{5+} oz. Sb^{5+} . Pri vzorcih, ki vsebujejo več kot 2,5 at% Nb^{5+} ali nad 1 at% Sb^{5+} , smo ugotovili poleg tetragonalne PZT trdne raztopine še romboedrično PZT trdno raztopino, katere intenzitete rentgenskih refleksov se večajo z množino aditiva.

Pri vzorcih z nad 4 at% Sb^{5+} , kjer imamo dvofazni sistem, je poleg PZT trdnih raztopin prisotna tudi piroklorna faza svinčevega antimonata (PS), katere intenziteta rentgenskih refleksov tudi narašča z množino antimona (1. b sl.). Pri vzorcih z dodatkom donorjev nimamo izrazitih (200) in (002) refleksov, značilnih za tetragonalno fazo. Neizraziti široki refleksi (1. c sl.) kažejo, da imamo spekter PZT faz, ki se med seboj nekoliko razlikujejo v razmerju Zr/Ti, kar kaže na slabšo homogenizacijo.

Na osnovi praškovne rentgenske analize smo ugotovili, da je pri 1285°C možno vgraditi več kot 7,5 at% Nb^{5+} in manj kot 5 at% Sb^{5+} .

Dodatek donorja v PZT trdno raztopino običajno pospešujejo zgoščevanje^(14,29). V tabeli I so zbrani rezultati meritev gostot vzorcev dopiranih z antimonom ali niobijem sintranih dve uri pri 1285°C v odvisnosti od koncentracije posameznega aditiva.



Slika 2: Mikrostrukture PZT vzorcev dopiranih a) 0, b) 0,5, c) 1 in d) 2,5 at% Sb^{5+} po sintranju 2 uri pri 1285°C, x 1188.

Tabela I kaže, da je gostota dopirane keramike višja kot nedopirane. V območju med 1 in 7,5 at% dopanta se gostota vzorcev zelo malo spreminja in je med 97 in 98% TG (TG je $8,0 \times 10^3 \text{ kg/m}^{3(30)}$). Gostote vzorcev dopiranih z Nb^{5+} so nekoliko nižje kot gostote vzorcev substituiranih z Sb^{5+} , kar je lahko posledica nižje atomske mase Nb^{5+} . Odvisnost med gostoto in koncentracijo aditiva lahko razložimo na osnovi mikrostrukturnih preiskav. 2. slika prikazuje značilne mikrostrukture vzorcev z 0, 0,5, 1 in 2,5 at% Sb^{5+} .

Tipična mikrostruktura z velikimi zrni in s porami v zrnih, kot je v nedopirani in z 0,5 at% Sb^{5+} dopirani PZT keramiki (2. a in 2. b sl.), preprečuje, da bi dosegli visoko gostoto keramike, kar je prikazal že Jorgensen s sodelavci na primeru Al_2O_3 ⁽³¹⁾ in Y_2O_3 keramike⁽³²⁾.

3. slika prikazuje odvisnost povprečne velikosti zrn PZT keramike po sintranju pri 1285°C dve uri od koncentracije Sb^{5+} in Nb^{5+} . 0,5 at% Sb^{5+} oziroma Nb^{5+} pospešita rast zrn. Povečanje koncentracije aditiva od 0,5 do 2,5 at% drastično zavre rast zrn. Povprečna velikost zrn se spremeni od 21 na 3 μm. Nadaljno povečevanje koncentracije dopanta bistveno ne vpliva na velikost zrn; povprečna velikost zrn je 1,5 μm za vse vzorce, ki vsebujejo več kot 2,5 at% aditiva. Na osnovi študija kinetike rasti zrn smo pokazali, da je grobo zrnata mikrostruktura v

Tabela I: Odvisnost gostote $\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ od koncentracije Sb^{5+} ali Nb^{5+} iona (at.%)

Količina Dopant	0	0,5	1,0	2,5	4,0	5,0	6,0	7,5
Sb^{5+}	7,58	7,68	7,76	7,80	7,85	7,84	7,86	7,82
Nb^{5+}	7,58	7,65	7,77	7,74	7,80	7,81	7,82	7,83

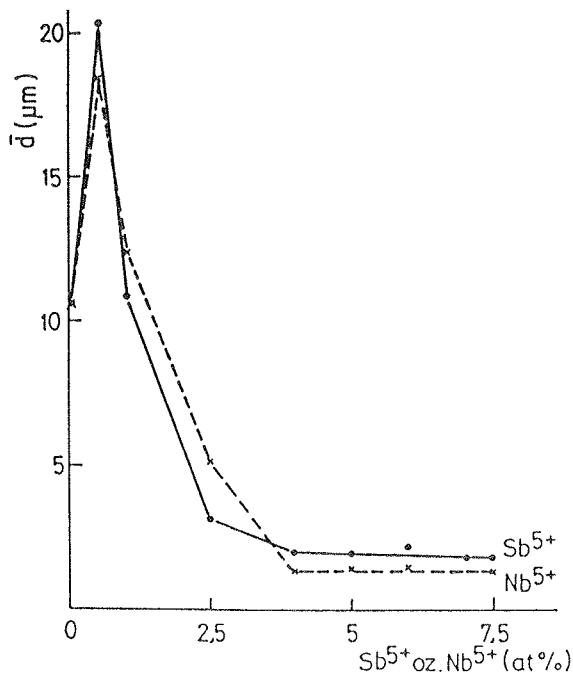
PZT keramiki, ki vsebuje 0,5 at% Sb^{5+} , posledica nenormalne rasti zrn pod običajno temperaturo sintranja⁽³³⁾.

Dielektrične in piezoelektrične lastnosti PZT keramike so v splošnem močno odvisne od koncentracije dopantov (4. in 5. slika). Glede na spremembe karakteristik v odvisnosti od spremembe koncentracije aditiva lahko opredelimo tri koncentracijska področja:

1) PZT keramika, ki vsebuje od 0 do 1 at% aditiva, kaže velike spremembe v ϵ_r , ϵ_{33}^T , k_p , d_{33} in Q_M glede na koncentracijo Sb^{5+} ali Nb^{5+} .

2) PZT keramiki z 1 - 4 at% Sb^{5+} , oz. Nb^{5+} se piezoelektrična d_{33} konstanta, k_p , Q_M in ϵ_r nič ali zelo malo spreminjajo. Relativna dielektrična konstanta ϵ_r vzorcev dopiranih z Nb^{5+} se s koncentracijo aditiva močneje spreminja kot pri vzorcih dopiranih z Sb^{5+} . Dielektrična konstanta po polarizaciji se z večanjem količine dopanta zmanjšuje.

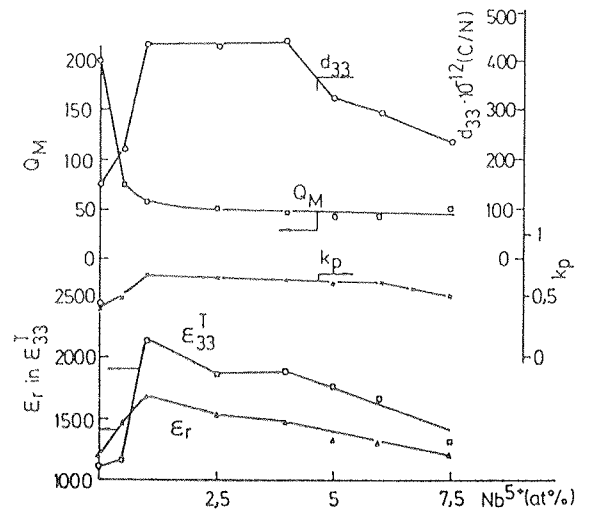
3) PZT keramika, ki vsebuje od 4 - 7,5 at% Sb^{5+} ali Nb^{5+} , kaže več ali manj neprestano zmanjševanje dielektričnih in piezoelektričnih lastnosti z naraščanjem koncentracije dopanta.



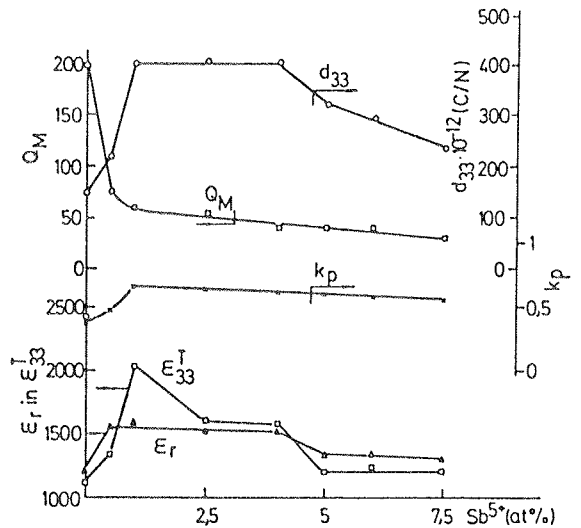
Slika 3: Odvisnost premera zrn od koncentracije Sb^{5+} ali Nb^{5+} iona v PZT keramiki sintrani 2 uri pri 1285°C

Rezultate lahko kvalitativno razložimo na osnovi predlaganega modela defektne strukture donorsko dopirane PZT keramike^(30,34). Pri tem moramo upoštevati še velikost zrn in fazno sestavo.

Medtem ko donorji povečajo gibljivost domen in s tem povečajo dielektrično konstanto in piezoelektrične las-



Slika 4: Odvisnost dielektrične konstante pred polarizacijo ϵ_r in po polarizaciji ϵ_{33}^T , piezoelektrične d_{33} konstante in klopitvenega faktorja Q_M od koncentracije Nb^{5+} iona



Slika 5: Odvisnost dielektrične konstante pred polarizacijo ϵ_r in po polarizaciji ϵ_{33}^T , piezoelektrične d_{33} konstante in klopitvenega faktorja Q_M od koncentracije Sb^{5+} iona

tnosti^(16,35), je vpliv manjše velikosti zrn prav obratno^(19,20).

Vzrok hitrega spreminjanja lastnosti pri nizkih koncentracijah (1. koncentracijsko področje) je povečanje koncentracije defektov s povečanjem koncentracije ionov dopanta. Grobozrnata struktura (2.b in 3.sl.) pozitivno vpliva na lastnosti^(19,20), medtem ko ima povečana poroznost pri nizkih koncentracijah (2.b sl. in tab.I) negativen vpliv⁽¹⁹⁾.

Povečanje množine dopanta nad 1 at% (2. koncentracijsko področje) povzroči tudi povečanje gibljivosti domen in s tem višje vrednosti ϵ_{33} , k_p , d_{33} in nižje vrednosti Q_M . Zanimiva je ugotovitev, da ima velikost zrn, čeprav se spremeni pri vzorcih dopiranih z 1 in 4 at% Sb^{5+} , oz. Nb^{5+} od 10,9 do 2 μm pri Sb^{5+} oz. 12,4 do 1,4 μm pri Nb^{5+} (3.sl.), tako majhen vpliv na piezoelektrične in dielektrične lastnosti (4. in 5. slika) v nasprotju s prejšnjo odvisnostjo teh lastnosti od velikosti zrn v podobno donorsko substituirani PLZT keramiki. S spremembo velikosti zrn od 1 μm do 7 μm v PLZT keramiki se lastnosti spremenijo tudi za 100 %. Enostavna kvalitativna razlaga je v kompenzaciji negativnega učinka, ki ga ima zmanjševanje velikosti zrn s povečanjem množine dopanta in s povečanjem gibljivosti domen zaradi praznin na A-mestih.

Način spreminjanja lastnosti v odvisnosti od koncentracije Sb^{5+} v 3. koncentracijskem področju lahko razložimo s prisotnostjo sekundarne faze, ki ovira gibanje domen⁽³⁶⁾ in s spremembo fazne sestave. Dodatek Sb^{5+} namreč povzroči, da se fazna sestava vzorcev premakne iz morfotropne fazne meje, za katero je značilna največja piezoaktivnost v romboedrično področje⁽³⁾. Podobne lastnosti, ki jih dobimo pri Nb^{5+} dopirani keramiki, ne moremo razložiti na enak način, ker nimamo sekundarne faze in imamo tetragonalno in romboedrično perovskitno PZT fazo, kar pomeni, da smo v bližini morfotropne fazne meje. Možna razlaga je v drugačni vgradnji Nb^{5+} iona v kristalno mrežo PZT. Velika koncentracija tujega iona z različnim ionskim radijem lahko povzroči dodatne napetosti v kristalni mreži. Znano je, da notranje napetosti ovirajo gibanje domen⁽³⁷⁾.

4. SKLEPI

Količina Nb^{5+} ali Sb^{5+} iona, ki jo je možno vgraditi v trdno raztopino $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$, je odvisna od temperature. Pri 1285°C je možno vgraditi več kot 7,5 at% Nb^{5+} in manj kot 5 at% Sb^{5+} predvidoma na Zr^{4+} , oz. Ti^{4+} mesta v PZT strukturi.

Gostote dopirane PZT keramike so po dveh urah sintanja pri 1285°C višje kot gostote nedopirane PZT keramike. PZT keramika z dodatkom antimona ima nekoliko višjo gostoto kot PZT keramika dopirana z ekvivalentno množino niobija. Odvisnost med gostoto in koncentracijo aditiva lahko razložimo na osnovi mikrostrukturnih preiskav. Mikrostruktura z velikimi zrni in s porami v zrnih, kot je v nedopirani in z 0,5 at% Sb^{5+}

dopirani PZT keramiki, preprečuje, da bi dosegli visoko gostoto keramike.

Dodatek 0,5 at% Sb^{5+} in Nb^{5+} pospešita rast zrn v PZT keramiki. Večanje koncentracije aditiva od 0,5 do 2,5 at% drastično zavre rast zrn, večanje nad 2,5 at% ne vpliva več na velikost zrn.

Dielektrične in piezoelektrične lastnosti PZT keramike modificirane s Sb^{5+} ali Nb^{5+} so pri obeh dopantih na podoben način odvisne od koncentracije. Vrednosti d_{33} , ϵ_r in k_p s povečanjem množine aditiva najprej naraščajo, nato ostajajo konstantne in šele pri koncentraciji med 4 in 7,5 at% aditiva začnejo padati. ϵ_{33} narašča nato pa pada s koncentracijo aditiva. Q_M je v okviru napak merjenj neodvisen od koncentracije aditiva.

Optimalni dodatek tako Sb^{5+} kot Nb^{5+} je okrog 1 at%, kjer dobimo najvišjo d_{33} konstanto, najvišji ϵ_r in ϵ_{33} .

Z omenjenima donorjema modificirana PZT keramika ima za tehnologijo izdelave zelo pomembno lastnost, namreč, da sta dielektrična konstanta in d_{33} konstanta malo odvisni od koncentracije Sb^{5+} in Nb^{5+} v območju med 1 in 4 at% dodatka.

5. VIRI

1. Diekstatt, Elektronik, **6** (1982) 79 - 83
2. J. Kuwabara, H. Li, N. Yoshida, Y. Suzuki, JEE (nov.1979) 50 - 53
3. B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, London, Academic Press, 1971
4. D. A. Buckner, P. D. Wilcox, Am. Ceram. Soc. Bull., **51** (1972) 218 - 222
5. M.Kosec, D. Kolar, La Ceramica, (1985) 26 - 32
6. T. Ikeda, T. Okano, M. Watanabe, Jap. Appl. Phys., **1** (1962) 218 - 222
7. Y. Matsuo, H. Sasaki, J. Am. Ceram. Soc., **48** (1965) 289 - 291
8. D. L. Hankey, J. v. Biggers, J. A. Ceram. Soc., **64** (1981) C172 - C173
9. S. Venkataramani, J.V. Biggers, Cer. Bull., **59** (1980) 462 - 466
10. S. S. Chandratreya, R. M. Fulrath, J. A. Pask, J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981) 422 - 425
11. A.I. Kingon, P.J. Terblanche, J.B. Clark, Ceram. Inter., **8** (1982) 108 - 113
12. B. V. Hiremath, A. I. Kingon and J. V. Biggers, J. Am. Ceram., **66** (1983) 790 - 793
13. M. Dvoršek, M. Kosec, Zbornik XXXIII jug. konf. ETAN-a, Novi Sad, 12-17. junija 1989, XI.19 - 26
14. S.Y. Chen, C.M. Wang, C.C. Kuo, J. Austral. Ceram. Soc., **23** (1987) 95 - 96
15. B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo, J. Appl. Phys., **25** (1954) 809 - 810
16. R. Gerson, J. Appl. Phys., **31** (1960) 188 - 194
17. L. Wu, C. C. Wei, T. S. Wu, C. C. Teng, J. Phys. C, **16** (1983) 2803 - 2812
18. S. Takahashi, Ferroelect., **41** (1982) 143 - 156
19. K. Okazaki, K. Nagata, J. Am. Ceram. Soc., **56** (1973) 82 - 86
20. H. T. Martirena, J. C. Burfoot, J. Phys. C, **7** (1974) 3182 - 3192

21. K. Nejezchleb, F. Kroupa, Silikaty, **31** (1987) 289 - 298
22. S. T. Chung, W. L. Lee, P. D. Cho, Jap. J. Appl. Phys., **24** (1985) 436 - 438
23. M. Kahn, R. W. Rice, D. Shadwell, Adv. Ceram. Mat., **1** (1986) 55 - 56
24. K. Mohring, H. Schichl, Feinwerktechnik Messtechnik, **84** (1976) 322 - 325
25. K. Hikita, K. Yamada, M. Nishioka, M. Ono, Ferroelect., **49** (1983) 265 - 272
26. M. Dvoršek, Mag. delo Piezokeramika na osnovi PbO-ZrO₂-TiO₂-Sb₂O₃-Nb₂O₅ sistemov, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Ljubljana 1989
27. E. E. Underwood, Quantitative Stereology, Addison Wesley Publ. Comp., Reading 1970
28. Brush Clevite Comp. Limited Bull., 66017/A (1967) 1 - 6
29. M. Kosec, M. Dvoršek, Zbor. stat. konf. Keramika pro elektroniku I. del, Pardubice, 6-8. sept. 1988, 58 - 68
30. R. B. Atkin, R. M. Fulrath, J. Am. Ceram. Soc., **54** (1971) 265 - 270
31. P. J. Jorgensen, J. Am. Ceram. Soc., **48** (1965) 207 - 210
32. P. J. Jorgensen, R. C. Anderson, J. Am. Ceram. Soc., **50** (1967) 553 - 55
33. M. Kosec, M. Dvoršek, D. Kolar, Proc. Int. Conf. Electronic components and material, Beijing, 7-10 nov. 1989, 16 - 19
34. S. S. Chiang, M. Nishioka, R. M. Fulrath, J. A. Pask, Am. Ceram. Soc. Bull., **60** (1981) 484 - 489
35. F. Kulcsar, J. Am. Ceram. Soc., **42** (1959) 343 - 349
36. K. Carl, K. H. Hardtl, Ferroelectr., **17** (1978) 473 - 486
37. S. Takahashi, Ferroelectr., **41** (1982) 277 - 290

Najlepše se zahvaljujemo ga. Jani Cilenšek in g. Silvu Drnovšek za pomoč pri eksperimentalnem delu in Razis kovalni skupnosti R Slovenije za finančno pomoč.

mag. Marjana Dvoršek, dipl. ing
ISKRA Zaščite
Stegne 35
61000 Ljubljana

dr. Marija Kosec, dipl. ing
Institut Jožef Stefan
Jamova 39
61000 Ljubljana

Prispelo: 20.6.91

Sprejeto: 2.9.91