

공정개선을 통한 PZT 세라믹스의 합성 및 압전특성

Synthesis and Piezoelectric Properties of PZT Ceramics with Improved Process

윤철수*, 송태권*, 박태곤**, 박인용***, 김명호*

(Cheol-Su Youn*, Tae Kwon Song*, Tae-Gone Park**, In Yong Park***, Myong-Ho Kim*)

Abstract

High-density lead zirconate titanate($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$, PZT) ceramics were fabricated by a new milling-precipitation(MP) process improved from the conventional solid state process. This process was progressed by a milling impregnation through mixing ZrO_2 and TiO_2 powders with lead nitrate($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) water solution in zirconia ball media, and then milling precipitation was induced from precipitation of PbC_2O_4 by adding ammonium oxalate monohydrate($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) as a precipitant. As a result of this process, single-phase perovskite structure was formed at the calcination temperature of 750°C for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ powders. In addition, the highest density at the sintering temperature of 1100°C was obtained, because of the highly sinterable PZT powders ground through the re-milling process. Piezoelectric and dielectric properties of sintered sample were improved by MP process.

Key Words : PZT, low-temperature sintering, dielectric property, piezoelectric property, milling-precipitation

1. 서론

Lead zirconate titanate($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT) 세라믹스는 강유전성과 압전성 등의 전기적 특성에 있어서 많은 이점을 가지고 있다[1]. 특히, $x=0.53$ 부근의 morphotropic phase boundary(MPB) 영역, 즉 Ti-rich tetragonal 영역과 Zr-rich

rhombohedral 영역 사이의 경계면 조성에서 전기-기계 반응특성이 최대를 보인다[2,3].

PZT 분말은 일반적으로 PbO , ZrO_2 , TiO_2 의 산화물을 혼합시켜 고상반응법(solid-state reaction)으로 제조된다[4,5]. 이러한 고상반응법은 장범위 확산과정을 거치게 되어 ABO_3 perovskite 구조의 B-site에 대한 Zr/Ti 이온의 비가 전체적으로 동일하지 않게 되며, 조성의 불균일성을 가질 수 있다. 뿐만 아니라, 소결을 위해 1000°C 이상의 고온과 장시간의 반응을 요구하게 되어 PbO 의 휘발로 인한 조성변화와 미세구조에 영향을 끼치는 단점을 가지고 있다.

이에 반해, 알콕사이드(alkoxide)법[6], 동결 및 분무건조(freeze- and spray-drying)법[7], 수열합성

* : 창원대학교 세라믹공학과
(경남 창원시 사림동 9번지 창원대학교,
Fax : 055-262-6486

E-mail : oraburni@kebi.com)

** : 창원대학교 전기공학과

*** : 한밭대학교 신소재공학과

2001년 7월 26일 접수, 2001년 8월 22일 1차심사완료

2001년 10월 10일 2차심사완료

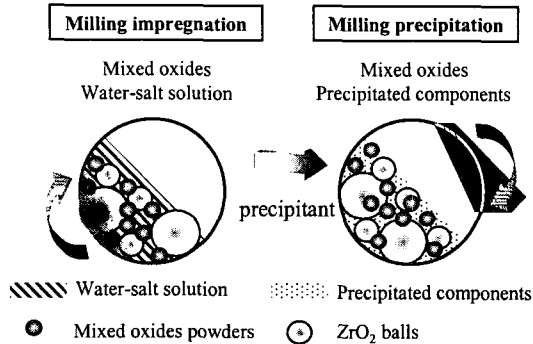


그림 1. 습식혼합단계에서 석출과정의 주요개념도.
Fig. 1. The main concept of impregnation and precipitation by milling.

(hydrothermal synthesis)법[8], 그리고 공침(coprecipitation)법[9] 등의 화학적 반응은 각 조성의 염용액(salt solution)을 사용함으로써 조성변동이 적어 저온에서 균일하면서도 미세한 입자가 얻어져 보다 나은 반응성과 소결성을 나타낸다. 하지만, 고가의 원료 및 생산성 저하, 용매 및 용질 선택에서의 제약 등의 제조공정상의 문제점을 갖고 있다.

이러한 공정상의 문제점을 개선하면서 미세하고도 화학양론적인 PZT 분말을 얻기 위하여 최근에는 부분수산화법(partial oxalate method)[10,11], 기계화학적 합성(mechanochemical synthesis)법[12], 용융염 합성(molten salt synthesis)법[13], 그리고 2단계하소(two stage calcination)법[14] 등의 연구가 발표되고 있다.

본 실험에서는 부분수산화법과 기계화학적 합성법을 조합하여 높은 소결성과 낮은 응집성을 가지는 미세분말을 얻을 수 있다는 점에 착안하여 기존의 wet ball milling 단계와 precipitation과정을 동시에 행하는 milling-precipitation(MP) 공정이라는 개선된 공정을 통해 MPB영역의 $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ 세라믹스를 제조하고자 하였다. 즉, 그림 1과 같이 일반적인 혼합·분쇄단계에서 침전제로 $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 를 첨가함으로써 석출이 일어난다. 이와 같은 수용액에서의 화학반응을 통해 분쇄된 입자들의 표면에 PbC_2O_4 의 미세 석출물을 침전시킴으로서 확산거리가 짧아져 반응시간과 온도를 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 이러한 과정을 거친 slurry를 세척 및 건조, 그리고 하소과정을 통해 화학양론적 조성의 균일한 PZT 산화물을

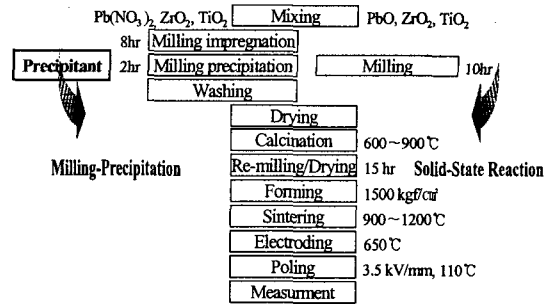


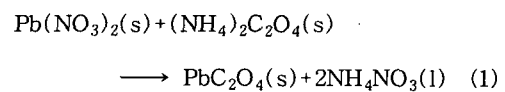
그림 2. PZT 세라믹스의 제조공정도.
Fig. 2. Processing flow diagram for the preparation of PZT ceramics.

얻을 수 있도록 하였다.

본 연구의 목적은 lead nitrate($Pb(NO_3)_2$)와 ZrO_2 , TiO_2 분말을 사용하여 고상반응법의 공정을 개선한 MP공정을 이용하여 미세한 화학양론적 PZT 분말을 얻고자 하였으며, 기존의 부분수산화법, 기계화학적 합성법 등의 장점을 최대한 살려 저온소결이 가능하면서도 밀도가 높은 PZT 세라믹스를 제조하기 위하여 그 분말특성, 소결특성, 그리고 전기적 특성을 연구함으로써 새로운 제조공정을 개발하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험의 공정도인 그림 2는 고상반응법과 비교하여 MP공정에 의한 $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ (PZT) 분말의 합성 및 소결체 제조에 대한 공정을 보여준다. MPB영역의 PZT 분말 합성을 위하여 출발원료로 lead oxide(PbO , Aldrich, 99.9%), lead nitrate($Pb(NO_3)_2$, Duksan Pure Chemicals, 99%), zirconium oxide(ZrO_2 , Yakuri Pure Chemicals, 99.9%), titanium oxide(TiO_2 , Aldrich, 99.9%)를 사용하였으며, 이와 함께 lead oxalate(PbC_2O_4)로의 석출을 위한 침전제로 ammonium oxalate monohydrate($(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, Aldrich, 99.99%)를 이용하여 다음과 같은 석출반응을 이용하고자 하였다.



즉, $Pb(NO_3)_2$ 분말과 함께 ZrO_2 , TiO_2 분말의 Zr/Ti 몰 비가 53/47이 되도록 평량하고, 여기에 증류수를 첨가하여 zirconia ball을 이용하여 8시간 동안 1차 습식혼합 과정을 거친 후, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 분말을 첨가하여 2시간의 2차 습식혼합을 통해 PbC_2O_4 의 석출과 함께 각각의 분말을 미세하게 분쇄하였으며, 이 slurry의 pH가 6~6.5 정도가 되도록 증류수를 사용하여 세척함으로써 NH_4NO_3 을 제거하였다. 또한, 고상반응법과의 비교를 위해 PbO , ZrO_2 , TiO_2 분말을 동일한 조건으로 10시간의 습식혼합 과정을 동시에 행하였다. 이러한 과정을 통하여 얻어진 두 분말을 80°C의 oven에서 건조시키고, 600~900°C의 온도범위에서 2시간 동안 하소하여 원하는 조성의 PZT 분말을 얻고자 하였다. 하소공정에서 발생된 응집체를 분쇄시키기 위하여 증류수와 zirconia ball을 사용하여 15시간 동안 re-milling 과정을 거쳤으며, 1 wt%의 결합제(PVA)를 첨가한 후, 건조시켜 60 mesh(250 μ m)로 체가름을 하였다. 준비된 두 시료를 1.5 g씩 평량한 후, 1500 kgf/cm²의 압력을 가해 직경 18 mm, 두께 1 mm 크기의 원판형 성형체를 일축가압 성형법으로 제조하였다. 성형된 시편들은 알루미늄 도가니 내의 백금(Pt)판 위에 적층시키고, PbO 휘발을 방지하기 위해 성형체와 조성이 같은 분말을 장입하여 5 °C/min의 승온속도로 900~1300°C의 소결 온도범위에서 2시간 유지한 후, 5 °C/min로 냉각하여 소결체를 제조하였다. 소결체의 전기적 특성 평가를 위해 시편의 양면에 은(Ag)전극을 부착한 후, 650°C의 온도에서 30분간 열처리를 행하였고, 110°C 이상의 실리콘 오일속에서 30분동안 3.5 kV/mm의 직류전계를 가하여 분극처리를 행하여 PZT 압전세라믹스를 제작하였다.

본 실험의 분말과 소결체의 특성을 관찰하기 위하여 각 단계에서 $Cu K\alpha_1$ 선($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)으로 5 °/min의 주사속도로 $2\theta=20\sim70^\circ$ 의 범위에서 X-ray 회절(X'Pert APD System, Philips)을 이용하여 상형성 여부를 조사함과 동시에, MP공정에 의한 PZT 분말 합성 과정에 대하여 5 °C/min의 승온속도로 850°C까지 TG-DTA분석(Universal V2.5H TA Instruments)을 병행하였다. 또한, 소결 온도에 따른 시편표면과 파단면의 미세구조 관찰을 위해 scanning electron microscopy(Hitachi, S-2400)를 사용하였다. 그리고, 시편의 소결밀도에 Archimedes법으로 측정하여 각각의 온도에서의 소결체에 대한 평균값을 소결밀도값으로 정하였다. 전기적 특성은 분극처리를 행한 후 24시간 이상의

시효처리를 거쳐 상온에서 Impedance Gain Phase Analyzer(HP 4194A)를 이용하여 공진 및 반공진 주파수, 공진저항, 그리고 유전율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 세라믹 분말을 제조하기 위하여 사용된 MP공정은 기존의 wet ball milling과 precipitation을 동시에 행하여 두 방법의 이점을 살리고자 하는 새로운 공정이다. 즉, milling 단계에 고상이나 수용액 상태의 침전체를 첨가함으로써 zirconia ball에 의한 염용액(salt solution) 내에서 산화물의 혼합·분쇄 과정을 포함하는 것이다. 또한, 석출은 milling 과정 중에 일어나며, 그 염의 양은 세라믹 분말의 화학적 조성에 일치되도록 조절되었다. 이 MP공정은 이른바 부분수산화법이라 불리는 공정에서 착안하였지만, 이와는 다른 중요한 점은 수-염액(water-salt solution)을 화학반응 매개체로 작용하게 한 보다 개선된 wet ball milling 공정이며, 고상반응법의 공정단계와는 별다른 차이가 없으므로 양산성에 있어서 경제적인 장점을 가질 것으로 생각된다.

MP공정의 주요단계인 석출과정에 대한 X-선 회절 분석결과를 그림 3에 나타내었다. ZrO_2 , TiO_2 분말을 혼합·분쇄하면서 $Pb(NO_3)_2$ 분말을 용해시키는 impregnation 단계에서 염용액의 pH는 약 4 정도이며, 첨가제로 미세하게 혼합·분쇄된 분말에

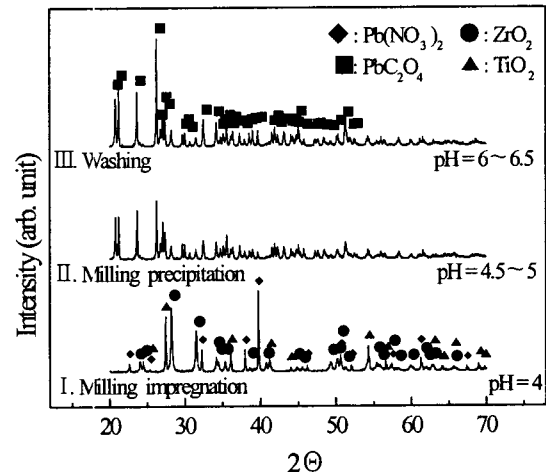
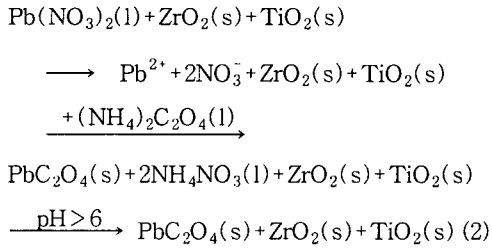


그림 3. MP공정의 주요단계에 PZT 분말의 따른 X-선 회절패턴.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of PZT powders in main stage of MP process.

PbC₂O₄를 석출시키는 precipitation 단계에서는 pH=4.5~5 정도를 나타내었다. 이 후, 세척과정을 통해 NH₄NO₃가 제거된 후에 pH는 대략 6~6.5 정도를 나타내었다. 즉, 다음과 같은 반응경로를 통해 석출이 이루어질 것으로 생각된다.



MP공정으로 혼합된 PZT 분말의 TG-DTA 분석결과는 그림 4에 나타내었으며, 하소온도에 따른 X-선 회절 분석결과는 고상반응법의 경우와 함께 그림 5에 나타내었다. MP공정에 의한 PZT 분말의 온도에 따른 반응과정을 살펴보면, 약 340℃ 부근에서 형성되는 큰 폭의 질량감소를 수반하는 발열 peak은 PbC₂O₄로부터 CO와 CO₂ 기체가 빠져나가 PbO가 생성됨을 보여주며, 이는 부분수산화법[10]에서 언급한 경우와 일치하고, 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.

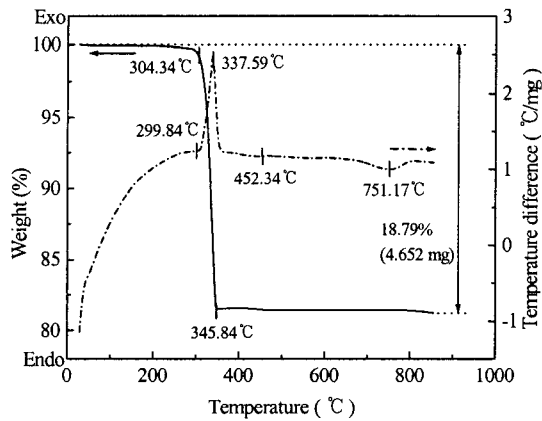
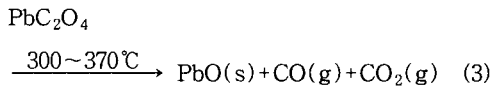


그림 4. MP공정에 의한 제조된 PZT 분말의 TG-DTA 곡선.

Fig. 4. TG-DTA curves of PZT powder prepared by MP process.

그리고, PbO 생성 이후의 온도에서 TG-DTA 곡선으로는 PZT의 상형성 과정을 명확히 확인할 수 없었으나, 그림 5의 X-선 회절 결과를 통해 살펴보면, 650℃에서 PbTiO₃, PbO, ZrO₂ 상이 관찰되었으며, 700℃에서 이들 상의 반응으로 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ perovskite 구조가 형성되기 시작하여 750℃부터는 완전한 PZT 단일상으로 형성됨을 관찰할 수 있었다. 이러한 PZT상의 생성 온도는 부분수산화법[10]의 경우와 비슷한 경향을 나타내므로 이 공정을 통해 (Zr_xTi_{1-x})O₂ 분말을 우선 제조하는 하소단계를 피할 수 있으리라 생각되며, 다음과 같은 상형성 과정을 거칠 것으로 사료된다.

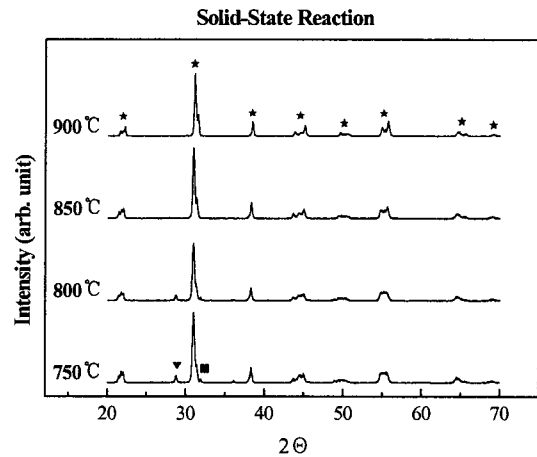
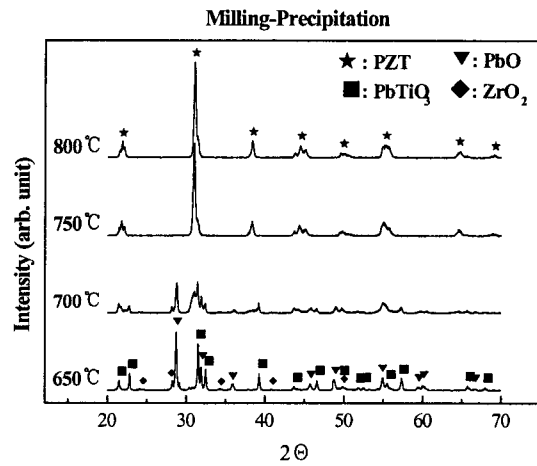
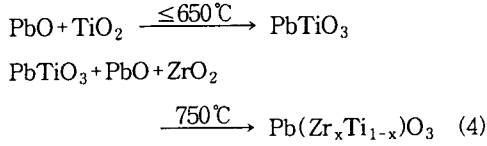


그림 5. PZT 분말의 하소온도에 따른 X-선 회절 패턴.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of calcined PZT powders.



그러나, 고상반응법의 경우에는 MP공정과 동일한 조건임에도 불구하고 PZT 분말을 하소한 결과, 800°C까지 PbO가 잔존하며, 850°C 이상의 온도에서 perovskite 구조의 완전한 PZT 단일상이 형성되었다. 그러므로, 본 실험에서 MP공정의 하소조건은 고상반응법에 비해 약 100°C 정도 낮출 수 있었으며, 부분수산화법의 경우와 비슷한 온도조건을 보여주고 있다. 즉, MP공정에서의 impregnation 단계와 precipitation 단계에서 미세하게 혼합·분쇄된 입자들 표면에 PbC₂O₄의 미세 석출물이 침전되어 입자들 사이의 확산거리를 단축시키게 되므로 반응시간과 온도를 낮추며, 이러한 기계화학적 방법을 거치는 두 단계가 균일한 상형성의 중요한 역할을 하는 것으로 사료된다.

MP공정에 의한 PZT 분말의 하소와 re-milling 공정 이후의 SEM 사진을 그림 6에 나타내었다. 하소로 인해 응집된 분말은 침전법에서 나타나는 균일하면서도 미세한 입자의 응집현상을 보이고 있으며, re-milling 이후에는 미세하게 분쇄되어 평균 0.2~0.3 μm의 입자크기를 보이고 있다. 이렇게

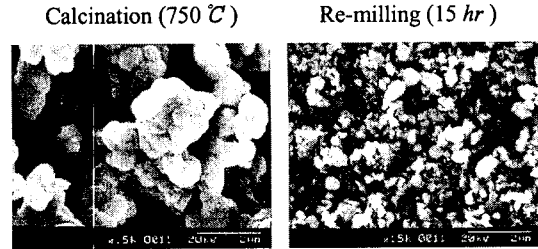


그림 6. 하소와 re-milling 이후의 PZT 분말의 전자현미경 사진.

Fig. 6. SEM micrographs of PZT powders after calcination and re-milling.

하여 얻어진 미세한 분말은 반응성이 매우 높고 화학적인 경로를 거친 균일한 분말이므로 고상반응법에 비하여 비교적 저온소결을 가능하게 하는 것으로 사료된다. 두 가지 방법으로 각각의 온도에서 제조된 소결체의 표면 및 파단면의 미세조직 사진과 부피밀도는 그림 7~8에 나타내었다. 1000°C에서 비슷한 미세구조를 나타내고 있지만, 1100°C에서는 MP공정의 경우 결정립의 조대화가 일어났으나 거의 균일한 크기의 입자들에 의해 치밀화를 이루어 고상반응법에 비해 낮은 온도에서도 소결이 잘 이루어진 것으로 생각된다. 또한, MP공정에 의하면 1050°C부터 7.61 g/cm³ 이상의 밀도를

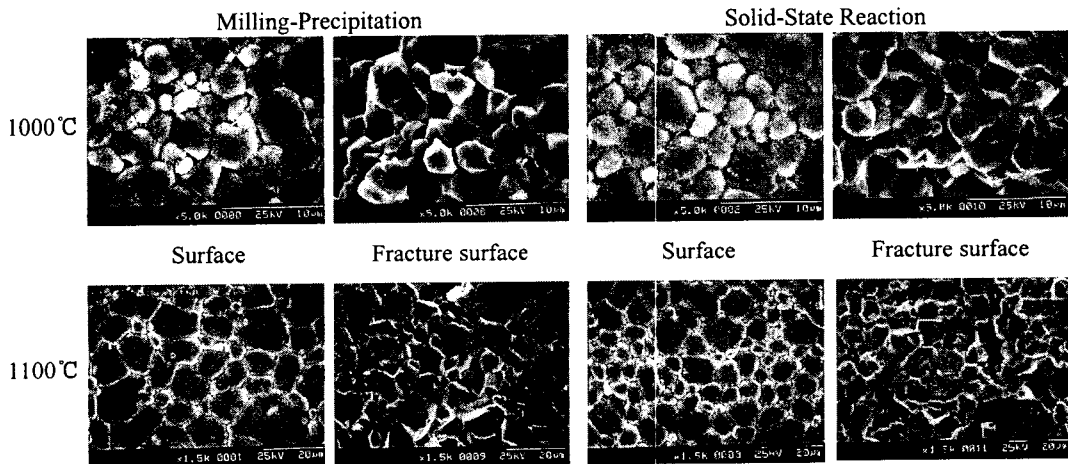


그림 7. 소결된 PZT 세라믹스의 전자현미경 사진.

Fig. 7. SEM micrographs of Sintered PZT ceramics.

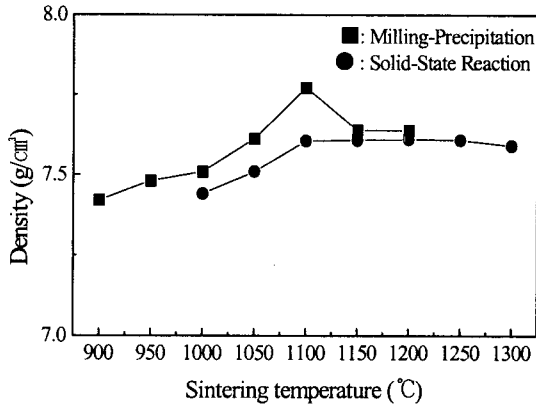


그림 8. PZT 세라믹스의 부피밀도.
Fig. 8. Density of PZT ceramics.

나타내면서, 1100°C에서 7.77 g/cm³의 매우 높은 밀도값을 나타내고 있으나, 고상반응법의 경우는 1100°C~1250°C까지는 7.60 g/cm³로 거의 변화가 없으며, 1250°C 이상의 소결온도에서는 육안으로 구분될 정도로 PbO의 휘발현상이 시편표면에 나타났다.

전기기계결합계수(Kp)와 유전율(ϵ_{33})값은 각각 그림 9와 10에 각각 두 공정을 비교하여 나타내었으며, 전기기계결합계수는 공진·반공진 주파수로부터 계산되었다. MP공정의 경우는 소결온도에 따라 Kp값이 1050°C까지는 일정한 값을 나타내다가 1100°C부터는 점차 감소하는 경향을 보였다.

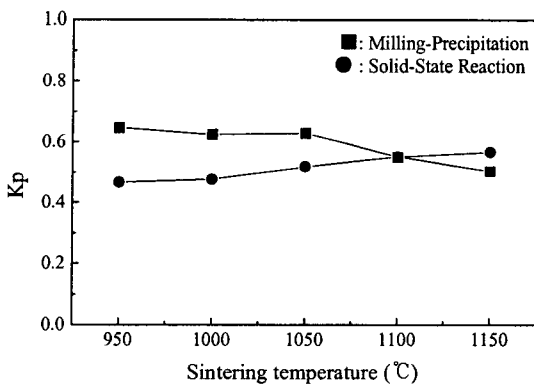


그림 9. PZT 세라믹스의 전기기계결합계수.
Fig. 9. Electromechanical coupling coefficient of PZT ceramics.

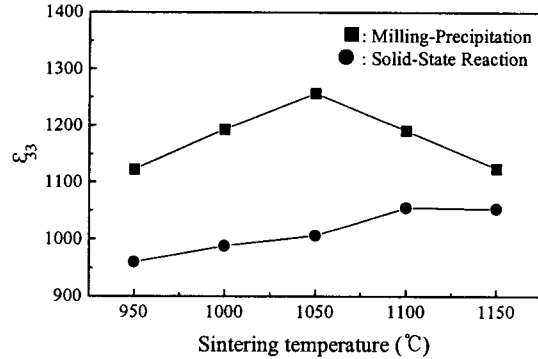


그림 10. PZT 세라믹스의 유전상수.
Fig. 10. Dielectric constant of PZT ceramics.

이와 같은 온도에 따른 Kp값의 거동은 치밀화 과정 이외에도 부분수산화법[10]에서 언급한 상변화로 설명되어질 수 있다. 즉, MP 공정 및 부분수산화법에서는 저온에서 tetragonal과 rhombohedral의 두 상이 공존하다가 고온으로 갈수록 tetragonal상의 단일결정구조를 나타내는 현상을 보이므로 두 상이 공존하는 저온의 소결온도에서는 낮은 밀도값에서도 불구하고 높은 Kp를 유지하다가 온도의 증가에 따른 tetragonal의 PZT 단일상을 형성하여 Kp값이 점차 감소되는 것으로 생각된다. 하지만, 고상반응법의 경우는 900°C의 하소온도에서 이미 tetragonal의 PZT 단일상을 형성하였으므로 소결온도의 증가에 따라 치밀화의 진행으로 Kp값이 점차 증가하는 경향을 보이는 것으로 사료된다. 즉, MP공정의 경우에는 1050°C에서 Kp가 가장 높은 0.63을 나타내며, 이는 Jaffe[2]의 실험결과보다도 상당히 높은 값이고, 본 실험에서 동일 조건의 고상반응법보다도 높게 나타났다. 또한, 유전율의 경우는 전반적으로 고상반응법보다도 큰 값을 가지는데, MP 공정에서는 일차적으로 치밀화의 진행에 따라 유전율이 증가하다가 1100°C부터 상변화의 영향으로 최대밀도에서도 유전율이 감소하는 것으로 생각되며, 고상반응법에서는 치밀화의 진행으로 Kp의 증가와 함께 유전율이 점차적으로 증대되는 것으로 생각된다. 따라서, MP 공정에서는 치밀화, 결정립의 크기와 공간전하의 분포[15] 등 전기적특성에 영향을 미치는 여러 인자뿐만 아니라 소결온도에 따른 상변화에 대해서도 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

이상의 실험결과를 토대로 MP공정에 관하여 살펴보면, 일반적인 고상반응법의 공정단계 중 일부

과정을 개선시켜 기존의 milling과 화학적 반응의 석출과정을 동시에 행함으로써 반응식 (2)의 경로로 미세한 분말의 석출을 유도하고 이러한 과정을 통해 입자표면에 형성된 PbC_2O_4 는 하소과정 중에 반응식 (3), (4)와 같은 과정을 거쳐 입자의 균일화를 향상시키면서 PZT분말을 생성한다. 이렇게 개선된 공정으로 고상반응법에 비해 소결온도를 상당히 낮춤과 동시에 전기적 특성을 향상시킬 수 있었다.

4. 결 론

기존의 고상반응법의 제조공정 중 일부 단계를 개선한 MP공정에 의하여 소결특성과 전기적특성이 향상된 PZT 압전세라믹스를 제조할 수 있었다. 즉, 이 방법은 ZrO_2 , TiO_2 분말과 함께 $Pb(NO_3)_2$ 분말을 혼합하여 milling 과정 중 침전제의 첨가에 의하여 미세하게 혼합·분쇄된 산화물 입자 표면에 PbC_2O_4 의 석출을 유도한 공정이며, 이렇게 제조된 PZT 압전세라믹스의 특성을 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 기존의 wet ball milling 공정을 개선시킴으로써 균일한 PZT 분말을 고상반응법보다 낮은 $750^\circ C$ 의 온도에서 얻을 수 있었다.
2. 소결된 시편의 최고 밀도는 $1100^\circ C$ 의 소결온도에서 7.77 g/cm^3 으로 고상반응법보다 약 $10 \sim 150^\circ C$ 정도의 낮은 온도에서도 향상된 소결 특성을 나타내었다.
3. 전기기계결합계수 및 유전상수의 경우, $105^\circ C$ 에서 소결된 시편의 특성이 우수하였으며, 그 값은 $K_p=0.63$, $\epsilon_{33}=1257$ 로 비교적 향상된 전기적특성을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음. (KRF-2000-055-Y00070)

참고 문헌

- [1] S. S. Chandatraya, R. M. Filrath, and J. A. Pask, "Reaction Mechanism in the Formation of PZT Solid Solutions", *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 64, No. 7, pp. 422-425, 1981.
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press: London and New York, pp.135-183, 1971.
- [3] K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki, and K. Takahashi, "Sluggish Transition Between Tetragonal and Rhombohedral Phases of $Pb(Zr,Ti)O_3$ Prepared by Application of Electric Field", *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 65, No. 10, pp. 515-519, 1982.
- [4] S. Venkataramani and J. V. Biggers, "Reactivity of Zirconia in Calcining of Lead Zirconate - Lead Titanate Compositions Prepared from Mixed Oxides", *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 59, No. 4, pp. 462-468, 1980.
- [5] D. L. Griscom, "ESR Studies of an Intrinsic Trapped-Electron Center in X-Irradiated Alkali Borate Glasses", *J. Chem. Phys.*, Vol. 55, No. 3, pp. 1113-1122, 1971.
- [6] R. C. Buchannan and J. Boy, "Effect of Powder Characteristics on Microstructure and Properties in Alkoxide-Prepared PAT Ceramics", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 132, No. 7, pp. 1671-1677, 1985.
- [7] D. W. Johnson, JR, "Nonconventional Powder Preparation Techniques", *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 60, No. 2, pp. 221-224, 1981.
- [8] K. Kakegawa, K. Arai, Y. Sasaki, and T. Tomizawa, "Homogeneity and Properties of Lead Zirconate Titanate Prepared by a Combination of Thermal Spray Decomposition Method with Solid-State Reaction", *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 71, No. 1, C49-C52, 1988.
- [9] T. Yamamoto, "Optimum Preparation Method for Piezoelectric Ceramics and Their Evaluation", *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 71, No. 6, pp. 978-985, 1992.
- [10] E. R. Leite, M. Cerqueira, L. A. Perazoli, R. S. Nasar, E. Longo, and J. A. Varela, "Mechanism of Phase Formation in $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Synthesized by a Partial Oxalate Method", *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 79, No. 6, pp. 1563-1568, 1996.
- [11] 남효덕, 이희영, "부분수산화법에 의한 PZT 세라믹스의 저온소성과 전기적 제특성", 전기전자재료학회지, 6권 2호, pp. 168-174, 1993.

- [12] J. Xue, D. Wan, S. E. Lee, and J. Wang, "Mechanochemical Synthesis of Lead Zirconate Titanate from Mixed Oxides", *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 82, No. 7, pp. 1687-1692, 1999.
- [13] 이수호, 조현철, 류주현, 사공건, "용융염 합성법에 의해 제조된 압전 세라믹(PZT)의 미세구조 및 첨가물의 효과", 전기전자재료학회논문지, 11권 5호, pp. 378-383, 1998.
- [14] 김태주, 남효덕, 최세곤, "2단계하소법에 의한 미립 PZT분말의 합성과 저온소성", 전기전자재료학회지, 6권 5호, pp. 436-445, 1993.
- [15] W. Känzig, "Space Charge Layer Near Surface of a Ferroelectric", *Phys. Rev.*, Vol. 98, No. 2, pp. 549-550, 1955.