

소결온도와 B₂O₃ 첨가량에 따른 Mn 첨가 PMN-PZT의 유전 및 압전특성의 변화

신 효 순[†]

삼성전기주식회사 중앙연구소
(2004년 7월 13일 접수; 2004년 9월 6일 승인)

Dielectric/Piezoelectric Properties of Mn-Doped PMN-PZT with Variations of the Sintering Temperature and Addition of B₂O₃

Hyo-Soon Shin[†]

Central R&D Institute, Samsung Electro-Mechanics Co. Ltd., Suwon 443-743, Korea
(Received July 13, 2004; Accepted September 6, 2004)

초 록

우수한 압전 특성을 나타내는 것으로 알려진 Mn 첨가 PMN-PZT의 저온소결 첨가제가 실험되었다. 저온소결 첨가제로는 B₂O₃가 사용되었고 소결온도와 B₂O₃ 첨가량의 변화가 소결성과 유전 및 압전특성의 변화에 미치는 영향을 조사하였다. B₂O₃ 첨가량과 소결온도를 변화시킨 결과 B₂O₃ 첨가량 2 wt% 이하 1000°C 이하 조건에서 소결밀도가 증가하여 B₂O₃가 저온소결제로 작용하였다. 그러나 1050°C 이상에서는 주조성인 PMN-PZT 보다 낮은 소결밀도를 나타내었다. B₂O₃ 첨가에 따른 유전상수(ϵ_{33}^T)의 변화를 확인할 결과 B₂O₃ 2 wt% 1000°C 조건에서 1000의 유전율을 나타내었다. B₂O₃ 첨가량이 전기-기계 결합계수(k_p)와 압전상수(d_{33})에 큰 저하를 가져오지 않는 B₂O₃ 첨가 한계는 2 wt% 이하로 나타났다. 이때, k_p 는 약 50%, d_{33} 는 약 $300(\times 10^{-12} \text{ C/N})$ 정도의 값을 얻을 수 있었다. B₂O₃ 첨가는 기계적 품질계수(Q_m)의 증가를 가져왔으며 0.5 wt% B₂O₃ 첨가 1100°C 소결 조건에서 1700의 품질계수를 나타내었다. 유전손실은 B₂O₃ 첨가에 따라 큰 변화 없이 0.5% 이하의 값으로 나타났다.

ABSTRACT

The additive of low temperature sintering in Mn-doped PMN-PZT known as high piezoelectric materials was studied in this experiment. B₂O₃ was used for the additive of low temperature sintering. The effects of sintering temperature in dielectric, and piezoelectric properties were investigated with the amounts of B₂O₃. Sintered density was increased in comparison with no addition and under 2 wt% B₂O₃ and lower sintering temperature than 1000°C. Therefore, in the low sintering temperature, the densification was improved by the addition of the B₂O₃. However, the sintering density was lower than that of the main composition in the case of the sintered at over 1050°C. Dielectric constant with the addition of B₂O₃ was evaluated. The dielectric constant was 1000 2 wt% of B₂O₃ and sintered at 1000°C. Under 2 wt% of B₂O₃, the electromechanical coupling factor and the piezoelectric constant were not so much decreased. The electromechanical coupling factor and the piezoelectric constant were 50% and $300(\times 10^{-12} \text{ C/N})$, respectively. The mechanical quality factor was increased with B₂O₃. The mechanical quality factor was 1700 at 0.5 wt% B₂O₃ and sintered at 1100°C. Dielectric loss was less than 0.5% regardless of the amount of B₂O₃.

Key words : Piezoelectric, PMN-PZT, B₂O₃, Low temperature sintering

1. 서 론

다양한 압전 재료의 응용에 따라 대표적인 압전 재료로 알려진 PZT계 세라믹스에 많은 관심이 집중되었으며, 다양한 재료와 특성들이 보고되었다.¹⁻³⁾ 그 과정에서 압전재료의 주된 조성이 되는 Pb의 휘발억제와 소결온도의 저하에 따른 제조단가를 줄이기 위한 목적으로 PZT계 압

전 세라믹스의 저온소결은 80년대에 이미 중요한 문제로 대두되었다.⁴⁻⁸⁾

한편, 전자부품의 적층화와 박막화 경향에 따라 압전 세라믹스와 이를 디바이스 화하는데 필요한 전극을 동시에 열처리해야하는 공정상의 문제로 인하여 최근 저온소결에 대한 필요성이 다시 증가되고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 적층공정은 세라믹스 테입에 전극을 도포한 후 이를 교대로 적층하여 동시에 열처리되는 공정으로 세라믹스의 소결온도에서 전극의 열처리가 가능한 Ag-Pd 합금을 사용하고 있으나 단가가 매우 높다는 문제가 있으며 실리콘 기판 위에서 이루어지는 후막 공정에서는 세라믹스의 열처리온도

[†]Corresponding author : Hyo-Soon Shin
E-mail : hyosoon.shin@samsung.com
Tel : +82-31-210-6496 Fax : +82-31-210-3868

가 높은 경우 실리콘 기판의 안정성이 문제가 된다.

지금까지 보고된 저온소결의 접근법은 미세한 원료분체를 이용하는 방법,¹²⁾ 핫프레스에 의한 방법¹³⁾ 및 소결 첨가제에 의한 방법^{4,8)} 등이었다. 첨가제 및 조성의 제어를 통한 PZT계 세라믹스의 저온소결 개념은 압전 세라믹스 입계에 액상을 생성시킴으로써 액상소결을 유발한다는 것이다. 액상의 생성은 보다 낮은 온도에서도 물질의 확산을 용이하게 하기 때문에 낮은 온도에서 소결을 가능하게 할 수 있다. 이 방법의 접근법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째, 산화물, 불화물, 탄화물 형태의 첨가제를 PZT계 페로브스카이트 화합물에 첨가하는 방법^{4,8)}과 둘째, 다른 페로브스카이트 화합물을 이용하여 고용상의 복합페로브스카이트 화합물을 만드는 방법^{9,11)}이 그것이다. 그러나 실제 실험에서는 이들 첨가제가 복합적으로 사용되고 있으며 이들의 역할에 대한 규명은 아직 미흡한 실정이다.

강유전체 세라믹스에 B₂O₃ 첨가에 따른 저온소성 효과에 관한 보고는 여러 곳에서 이미 실험되어졌다. 임성민¹⁴⁾ 등은 BST계에서 B₂O₃를 액상 소결용 첨가제로 0.5 wt% 첨가하여 1350°C에서 1150°C로 소결온도를 낮추었다고 보고하였다. 그리고 PTCR 재료로 사용되어지는 BaTiO₃계에서도 입계 modifier로서 BN을 첨가하여 저온에서 소결이 이루어진다고 보고되었는데 그 원인은 BN에 포함된 B 이온이 B₂O₃를 주성분으로 한 액상형성으로 인하여 저온에서의 급격한 치밀화가 관찰된다고 보고한 바 있다.¹⁵⁾ 이러한 첨가제로써의 역할도 많이 보고되었지만 B₂O₃는 PbO와 유리 조성을 쉽게 형성하는 것으로 많이 알려진 재료이다.¹⁶⁾ 그러나 액상의 생성과 저온소성 첨가제로써의 역할은 조성계에 따라 각각 다른데 PZT를 주 성분으로 하는 압전세라믹스 조성에서는 B₂O₃의 첨가에 따른 저온소성효과에 대한 연구가 많이 보고되지 않았다.

본 실험에서는 Ouchi¹⁷⁾ 등이 보고한 PMN-PZT를 주 조성으로 선택하였다. 소결온도와 B₂O₃의 첨가량을 변화시킴에 따른 소결밀도의 변화를 조사하고 압전특성을 측정하였다. 이 과정에서 소결첨가제 B₂O₃와 소결온도가 소결과 압전특성의 변화에 미치는 영향을 설명하고자 하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 원료는 모두 Aldrich 시약급의 산화물을 사용하였다. 단지 PbO는 High purity chemical의 고순도급을 사용하였다. 이들 원료 분체를 이용하여 산화물 혼합법으로 압전체 분체를 제조하고 각 조성에서 제조된 분체를 이용하여 시편을 제작한 후 그 특성을 평가하였다.

정확한 조성의 원료분체를 제조하기 위해 전자저울을 이용하여 10⁻⁴ g까지 평량한 시료를 에탄올을 분산매로 지르코니아 불과 함께 플라스틱 용기에 주입한 후 24시

간 습식 혼합, 분쇄하였다. 혼합된 원료는 완전히 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 850°C에서 2시간 하소하여 0.375 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.25PbZrO₃-0.375PbTiO₃+0.5 wt%MnO₂ (PMN-PZT)을 합성하였다. 이때 MnO₂의량은 선행 기초 연구를 통하여 유전 및 압전특성이 최적으로 나타나는 첨가량으로 선택되어졌다. 합성된 PMN-PZT는 저온소결을 위한 첨가제 B₂O₃를 0.5에서 8 wt% 첨가한 후 24시간 불 밀링하였다.

이들 각 조건의 분체들은 결합제를 polyvinyl alcohol (217-C) 5 wt% 수용액을 5 wt% 첨가하여 균일하게 섞은 후 Φ18 mm 금형으로 80 MPa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편들은 600°C에서 3시간 열처리하여 결합제를 연소하였으며 이 시편들은 PbO의 휘발을 억제하기 위해 PbZrO₃ 분위기 분말을 사용하여 2중 알루미늄 도가니에서 소결하였다. 소결조건은 승하강 속도를 5°C/min으로 900에서 1150°C까지 50°C 간격으로 소결하였다. 소결이 끝난 시편은 양면 연마기를 이용하여 두께가 1 mm가 되도록 연마한 다음 은 페이스트(Dupont #7095)를 도포하고 600°C에서 10분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 전극이 형성된 시편은 분역의 방향성을 부여하기 위하여 120°C의 실리콘 오일 속에서 3.5 kV/mm의 직류전계를 25분간 가하여 분극을 하였으며 분극 후 24시간이 경과한 후 시편의 특성을 측정하였다. 각 조건의 시편은 치수 법으로 성형밀도를 측정하였고 아르키메데스 법으로 소결밀도를 측정하였다. 유전율은 LF 임피던스 분석기(HP4192A)를 사용하여 1 kHz에서의 정전용량 C를 측정하여 다음 식으로 계산하였다.

$$C = \frac{\epsilon_{33}^T \cdot \epsilon_0 \cdot S}{t}$$

압전특성은 EMAS(Electronic Material Manufacture Association Standard)-6003에 근거한 공진-반공진법에 의해서 Piezometer(Model CPDP 3300, Channel Products Inc.), Network Analyzer(HP3577A)와 LF 임피던스 분석기를 사용하여 압전상수 d_{33} , 전기-기계 결합계수 k_p 와 기계적 품질계수 Q_m 을 다음과 같이 구하였다.

$$\frac{1}{k_p} = 0.395 \frac{f_r}{\Delta f} + 0.574$$

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r (1 - f_r^2/f_a^2) RC}$$

이때, C와 R은 각각 1 kHz에서 소자의 정전용량과 공진 시 소자의 저항 값이다.

3. 결과 및 고찰

B₂O₃ 첨가에 따른 소결밀도 변화는 Fig. 1(a)에 소결 온

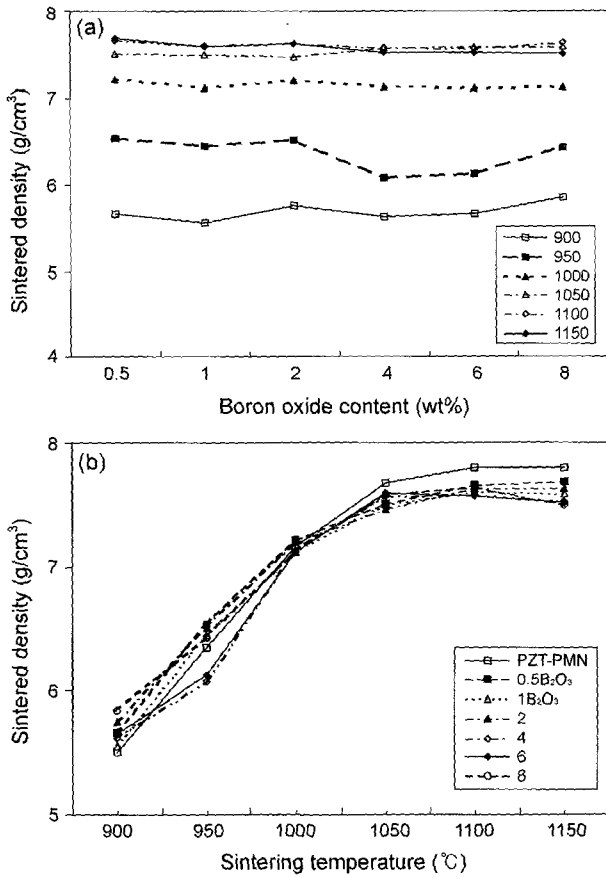


Fig. 1. Sintered densities of PMN-PZT with (a) the amounts of B₂O₃ and (b) sintering temperature.

도의 변화에 따른 소결밀도 변화는 Fig. 1(b)에 각각 나타내었다. Fig. 1(a)에서 B₂O₃의 첨가량이 변화함에 따라 소결밀도의 변화는 크게 나타나지 않았다. 즉 B₂O₃의 증가는 소결성의 향상에 크게 기여하지 않는다고 할 수 있다. 그러나 PMN-PZT에 비하여 900°C, 950°C, 1000°C에서 소결한 경우 소결밀도가 조금 증가함을 알 수 있어서 B₂O₃의 첨가는 저온에서 소결성을 향상시키는 것으로 볼 수 있다. B₂O₃의 첨가에 따라 액상이 형성되고 그 액상은 소결을 촉진시키지만 B₂O₃ 량의 증가, 즉, 액상 량의 증가에 따라 치밀화 속도의 변화는 크게 나타나지 않는다는 것이다.

온도변화에 따른 소결밀도의 변화를 나타낸 Fig. 1(b)에서는 전체적으로 1050°C 이상에서 밀도가 포화되는 경향을 나타내고 있으며 900°C의 경우 PMN-PZT에 비해 모두 높은 밀도를 나타내고 있으나 그 차이가 크지 않음을 알 수 있다. 특히, B₂O₃ 첨가량이 0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt%, 4 wt%인 경우 온도 증가에 따라 PMN-PZT와 비슷한 밀도증가를 나타내었다. 6 wt%와 8 wt%의 경우 950°C에서 밀도가 PMN-PZT 보다 오히려 낮고 1000°C에서 다시 비슷해지는 경향을 나타내었다. 전체적으로 1050°C 이상의

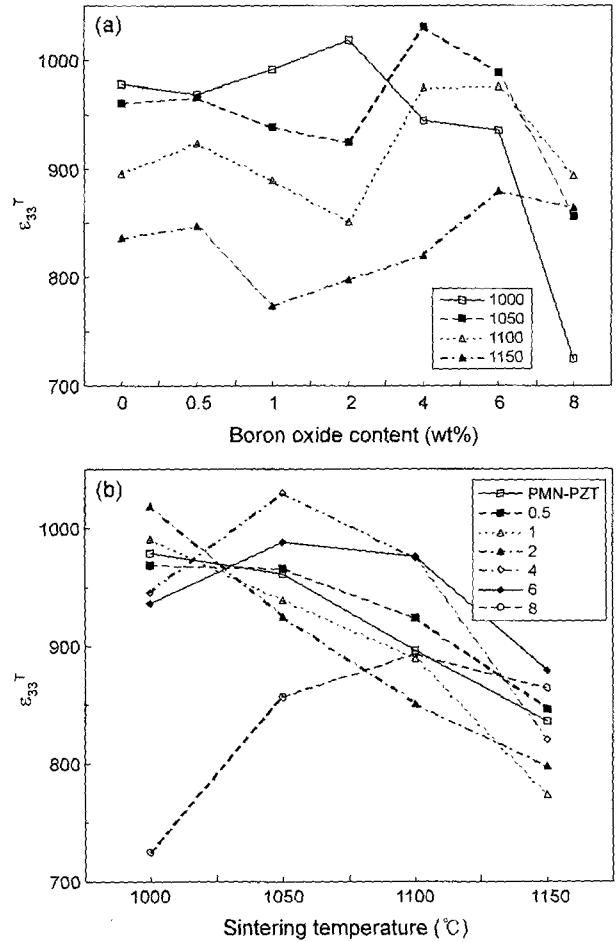


Fig. 2. Dielectric constants of PMN-PZT with (a) the amounts of B₂O₃ and (b) sintering temperature.

온도에서 소결이 이루어진 시편들의 소결밀도는 PMN-PZT와 비교하면 조금 낮은 소결밀도를 나타내었다. 이것은 밀도가 상대적으로 낮을 것으로 예상되는 액상이 첨가됨에 따라 전체 밀도의 저하를 가져온 것으로 생각된다.

Fig. 2는 B₂O₃ 첨가량과 소결온도에 따른 유전상수의 변화를 보여준다. Fig. 2(a)에서 B₂O₃ 첨가에 따라 1050°C, 1100°C, 1150°C 소결의 경우가 비슷한 경향을 나타내었는데 온도의 증가에 따라 유전상수가 낮아짐을 알 수 있다. 그러나 1000°C 소결의 경우, 1 wt%와 2 wt% B₂O₃ 첨가에 따라 유전상수는 증가하여 1000 이상의 값을 나타내었고, 4 wt%, 6 wt%, 8 wt% B₂O₃ 첨가에 따른 유전상수는 크게 감소하였다. 소결온도에 따른 유전상수의 변화는 Fig. 2(b)에 나타내었다. 전체적으로 소결온도의 증가에 따라 유전상수는 감소하는 경향을 나타내었는데 0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt% B₂O₃ 첨가의 경우 PMN-PZT와 일치하는 경향을 나타내었다. B₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 4 wt%와 6 wt%의 경우 1050°C에서 가장 높은 유전상수를 나타내었고, 8 wt%의 경우 1100°C에서 소결한 시편이 가장 높은 유전

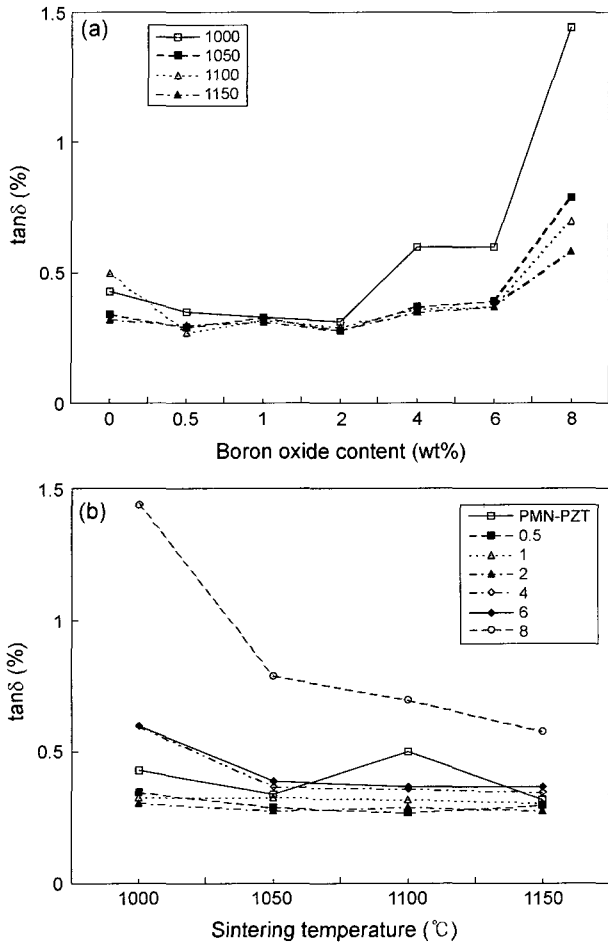


Fig. 3. Dielectric losses of PMN-PZT with (a) the amounts of B₂O₃ and (b) sintering temperature.

상수를 나타내었다. 즉, 이 결과는 소결온도가 증가하면 같은 소결온도에서 B₂O₃ 첨가량이 점차 증가하는 조성에서 유전율이 최고로 나타남을 보여준다. 그러나 그 원인을 확실히 설명하기는 어렵다. 하지만 Fig. 2의 결과는 B₂O₃ 첨가가 몇몇 조성에서 PMN-PZT의 유전상수를 증가시킬 수 있음을 보여준다.

Fig. 3(a)는 B₂O₃ 첨가에 따른 유전손실의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 1000°C의 경우 B₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 유전손실은 점차적으로 증가하여 1.5%까지 나타내었다. 유전율이 높은 경우 손실이 대체로 크게 나타나지만 B₂O₃ 첨가량이 적은 영역에서 Fig. 2(a) 유전율 결과에서는 유전율이 높게 나타났으나 Fig. 2(a)에서 유전손실은 그리 크게 나타나지 않고 오히려 B₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 큰 폭으로 증가하여 이차상 등의 생성을 의심하게 한다. 그러나 XRD 분석 등의 상분석 결과로는 어떤 변화를 관찰 할 수 없었다. 또한, 소결온도 1050°C, 1100°C, 1150°C의 경우 6 wt% B₂O₃ 첨가 시까지 유전손실의 큰 변화는 나타나지 않았다. 그러나 8 wt% B₂O₃ 첨

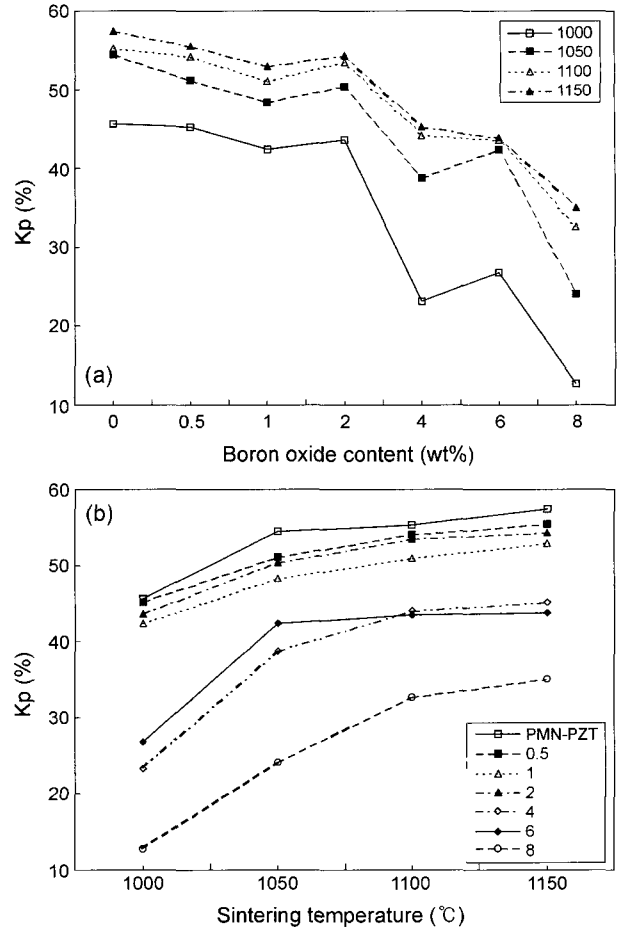


Fig. 4. Electromechanical coupling factors of PMN-PZT with (a) the amounts of B₂O₃ and (b) sintering temperature.

가의 경우 0.5% 이상으로 증가함을 보여준다. 유전손실의 소결온도의 변화에 따른 결과는 Fig. 3(b)에 나타내었다. 소결온도에 따른 유전손실은 소결온도가 증가함에 따라 점차 감소하고 있다. 그리고 0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt% B₂O₃ 첨가의 경우 온도 변화와 상관없이 유전손실은 일정하게 나타났다. 특히 8 wt%의 경우 확실한 유전손실의 증가를 보여 B₂O₃ 과량 첨가의 문제점을 제시해 준다.

전기-기계 결합계수(k_p) 값의 변화는 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 B₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 전기-기계 결합계수는 점차 감소함을 보여준다. 그러나 소결온도 1050°C, 1100°C, 1150°C의 경우 2 wt% B₂O₃ 첨가 시까지 약 50%의 k_p 값을 나타내고 있어서 B₂O₃가 소량 첨가될 경우 전기-기계 결합계수에는 큰 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다. 1000°C 소결 시편의 경우 B₂O₃ 첨가량에 따른 전기-기계 결합계수의 변화 경향은 다른 온도와 비슷하였으나 시편이 충분히 소결되지 않아서 그 값은 다른 소결온도의 시편에 비하여 현격히 떨어짐을 볼 수 있다. 소결온도에 따른 전기-기계 결합계수의 변화를

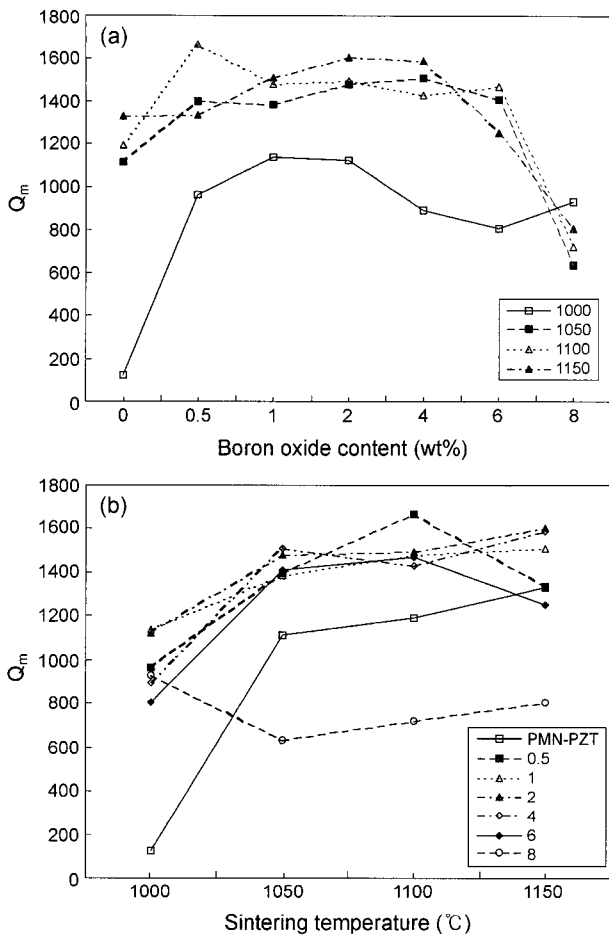


Fig. 5. Mechanical quality factors of PMN-PZT with (a) the amounts of B₂O₃ and (b) sintering temperature.

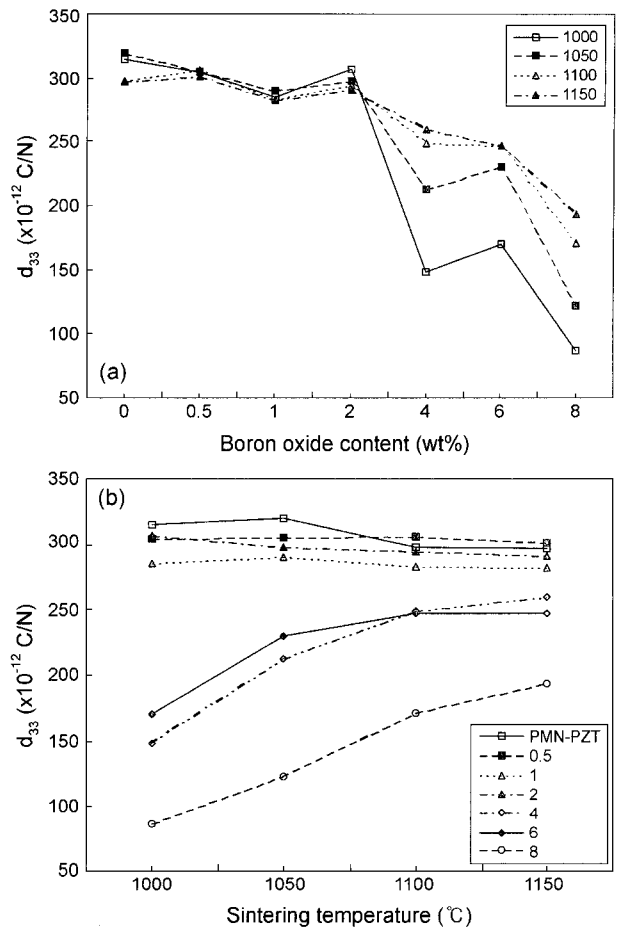


Fig. 6. Piezoelectric constants of PMN-PZT with (a) the amounts of B₂O₃ and (b) sintering temperature.

Fig. 4(b)에 나타내었다. 그림에서 온도에 따른 경향은 B₂O₃ 첨가와 무관하게 단조증가의 형태를 나타내고 있다. 이것은 소결온도 증가에 따라 Fig. 2의 결과와 같이 유전율은 뚜렷이 감소되는 경향을 나타내지만 전기-기계 결합계수는 Fig. 1의 밀도증가에 따라 연속적으로 증가됨을 알 수 있다. 그리고 PMN-PZT, 0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt% B₂O₃ 첨가의 경우 값의 큰 차이가 없이 같은 경향으로 증가하고 4 wt%와 6 wt%의 경우가 비슷한 값을 나타내었으며, 8 wt% B₂O₃ 첨가의 경우 k_p 값의 큰 감소를 보였다. 이 결과에 따라 B₂O₃의 소량 첨가는 압전특성에 큰 감소를 가져오지 않을 것임을 예상할 수 있다.

Fig. 5(a)는 기계적 품질계수(Q_m) 값의 변화를 B₂O₃ 첨가량의 변화에 따라 나타내었다. 그림에서 기계적 품질계수는 B₂O₃의 첨가에 따라 증가하였다가 B₂O₃가 8 wt% 첨가된 조건에서 급격하게 떨어졌다. 1050°C, 1100°C, 1150°C의 온도에서 소결한 시편의 경우 B₂O₃가 첨가됨에 따라 PMN-PZT 보다 높은 값인 1500 정도의 기계적 품질계수를 나타내었다. 특히, 소결온도 1100°C 0.5 wt% B₂O₃의 경우 약 1700 정도의 높은 값을 나타내었다. 소결밀도가

약 7 g/cm³ 정도인 1000°C 소결시편의 경우 B₂O₃의 첨가에 따라 높은 기계적 품질계수의 증가를 보였으나 시편의 소결이 충분히 이루어지지 않아 1000 정도의 값을 나타내었다. 이 값은 다른 소결온도의 기계적 품질계수와 크게 차이가 났다. 소결온도에 따른 기계적 품질계수의 변화를 표시한 Fig. 5(b)에서는 8 wt%를 제외하고 B₂O₃가 첨가된 조건들이 PMN-PZT 보다 높은 기계적 품질계수를 나타내고 있다. 그리고 소결온도에 따른 기계적 품질계수의 변화는 비슷한 양상을 나타내었고 1300 이상의 높은 값을 나타내었다. 이 결과로부터 B₂O₃ 첨가는 기계적 품질계수의 증가를 가져옴을 알 수 있다.

Fig. 6(a)는 B₂O₃ 첨가에 따른 압전상수(d_{33})의 변화를 나타낸 그림이다. 압전상수는 B₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소함을 알 수 있다. 특히, B₂O₃ 4 wt% 첨가시에 급격한 감소가 나타나고 있음을 볼 수 있다. 즉, 소량의 B₂O₃ 첨가는 압전상수의 큰 저하를 가져오지 않음을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 Fig. 4(a)의 전기-기계 결합계수의 결과와 비슷하게 나타났다. 그러나 1000°C에서 소결한 시편의 경우 전기-기계 결합계수에서는 다른 온도에 비해 낮

은 값을 나타냈지만 압전상수에서는 다른 온도와 큰 차이가 없이 나타났다. 그리고 1000°C 4 wt%에서부터 급격한 감소가 생겨 다른 온도에 비해 낮은 값을 나타내었다. 2 wt% 이하의 B₂O₃ 첨가는 소결온도에 상관없이 압전상수의 큰 저하가 나타나지 않았고 약 300($\times 10^{-12}$ C/N)에 가까운 압전상수를 나타내었다. 한편, 소결온도의 증가에 따른 압전상수의 변화는 Fig. 6(b)에 나타내었다. 그림에서 온도 증가에 따라 PMN-PZT, 0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt% B₂O₃ 첨가의 경우 큰 변화없이 300($\times 10^{-12}$ C/N) 정도의 값을 보임을 확인할 수 있다. 그리고 4 wt%와 6 wt% B₂O₃ 첨가시 소결온도의 증가에 따라 비슷한 경향으로 점차 증가하고 있으며, 8 wt% 첨가 시에는 전체적으로 200($\times 10^{-12}$ C/N) 이하의 낮은 값을 나타내지만 소결온도 증가에 따라 점차 증가하였다. 이들 압전상수는 Fig. 4(b)의 전기-기계 결합계수와 전체적으로 일치하는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

소결온도와 B₂O₃ 첨가에 따른 PMN-PZT의 소결성과 압전특성 변화를 실험한 결과 저온에서 약간의 소결성 증진이 나타났고 1050°C 정도에서 소결이 이루어지지만 소결밀도는 PMN-PZT 보다 낮게 나타났다. 유전상수의 변화를 실험한 결과 B₂O₃ 첨가에 따라 PMN-PZT 보다 높은 값을 나타내는 조건이 다수 존재하였다. B₂O₃ 첨가량이 2 wt% 이하 조건에서 전기-기계 결합계수와 압전상수는 큰 저하가 나타나지 않았고 k_p 약 50% d_{33} 약 300($\times 10^{-12}$ C/N) 정도의 값을 나타내었다. B₂O₃ 첨가에 따라 기계적 품질계수 변화를 확인한 결과 품질계수가 1700을 나타내는 조건이 확인되었고 유전손실은 B₂O₃ 첨가에 따라 큰 변화 없이 0.5% 이하의 값으로 나타났다. 하지만 전체적으로 B₂O₃ 첨가량이 많은 경우 압전특성이 전체적으로 나쁘게 나타났다.

REFERENCES

- O. Babushkin, T. Lindback, J. C. Luc, and J. Y. M. Leblais, "Reaction Sequence in the Formation of Perovskite Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃-Pb(Nb_{2/3}Ni_{1/3})O₃ Solid Solution: Dynamic Heat-Treatment," *J. European Ceram. Soc.*, **18** 737-44 (1998).
- T. Sakai and H. Kawamoto, "Improvement in Displacement and Durability of PZT Ceramics by Addition of Acceptor Elements and Pulverizing Process," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **106** [8] 792-97 (1998).
- T. Ota, T. Fukaya, N. Ikeda, Y. Hikichi, H. Unuma, M. Takahashi, and H. Suzuki, "Preparation and Electrical Properties of PZT Ceramics with Gradient Compositions," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **106** [1] 119-23 (1998).
- S. Y. Cheng, S. L. Fu, and C. C. Wei, "Low-Temperature Sintering of PZT Ceramics," *Ceram. Int.*, **13** 223-31 (1987).
- D. E. Wittmer and R. C. Buchanan, "Low-Temperature Densification of Lead Zirconate-Titanate with Vanadium Pentoxide Additive," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [8] 485-90 (1981).
- S. Y. Cheng, S. L. Fu, C. C. Wei, and G. M. Ke, "The Properties of Low-Temperature Fired Piezoelectric Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **21** 571-76 (1986).
- G. Zhilun, L. Longtu, G. Suhua, and Z. Xiaowen, "Low-Temperature Sintering of Lead-Based Piezoelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [3] 486-91 (1989).
- S. Takahashi, "Sintering Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics at Low Temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19** [4] 771-72 (1980).
- K. Murakami, D. Dong, H. Suzuki, and S. Kaneko, "Microanalysis of Grain Boundary on Low-Temperature Sintered Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics with Complex Oxide Additives," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** Part1 [9B] 5457-61 (1995).
- D. Dong, K. Murakami, N. Okada, and S. Kaneko, "Behavior of Morphotropic Phase Boundary in Low-Temperature Sintered Lead Zirconate Ceramics with BiFeO₃ and Ba(Cu_{0.5}W_{0.5})O₃," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** Part1 [9B] 5529-32 (1994).
- S. Kaneko, D. Dong, and K. Murakami, "Effect of Simultaneous Addition of BiFeO₃ and Ba(Cu_{0.5}W_{0.5})O₃ on Lowering of Sintering Temperature of Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [4] 1013-18 (1998).
- E. Nieto, J. F. Fernandez, C. Moure, and P. Duran, "Multilayer Piezoelectric Devices Based on PZT," *J. Mater. Sci. Mater. Elec.*, **7** 55-60 (1996).
- N. D. Patel and P. S. Nicholson, "Comparison of Piezoelectric Properties of Hot-Pressed and Sintered PZT," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** [5] 783-87 (1986).
- S. M. Rhim, S. M. Hong, H. J. Bak, and O. K. Kim, "Effect of B₂O₃ Addition on the Sintering Behavior, Dielectric and Ferroelectric Properties of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [7] 767-72 (1999).
- J. H. Lee and S. H. Cho, "The Role of Grain Boundary Modifier in BaTiO₃ System for PTCR Device," *Kor. J. Mater. Res.*, **3** [5] 553-61 (1993).
- C. S. Lee and C. Y. Kim, "Structure and Properties in the PbO-B₂O₃ Glass System with Addition of Divalent Metallic Oxides," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **20** [3] 236-42 (1983).
- H. Ouchi, M. Nishida, and S. Hayakawa, "Piezoelectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Ceramics Modified with Certain Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** [11] 577-82 (1966).