

Effects of Sr on the Characteristics of PZT Ceramics Prepared by Hydrothermal Process

Beom-Seok Yang, Chang Yun Shin, and Chang Whan Won[†]

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
(Received July 11, 2008; Revised September 2, 2008; Accepted September 2, 2008)

수열합성법에 의해 제조된 PZT의 특성에 미치는 Sr의 영향

양범석 · 신창윤 · 원창환[†]

충남대학교 급속응고신소재연구소

(2008년 7월 11일 접수 ; 2008년 9월 2일 수정 ; 2008년 9월 2일 승인)

ABSTRACT

The sintering and electrical properties of the hydrothermal PSZT powders obtained by substituting 4, 6 and 8 mol% Sr for Pb in PZT lattice structure were investigated. The lattice constant and particle size decreased in proportion to a quantity of Sr. The sintering properties of PSZT powders showed 7.754 g/cm³ of sintered density and 4 μm of grain size at sintering temperature of 1250°C. Curie temperature lowered gradually from 363.6°C to 319.2°C and relative dielectric constants increased rapidly by a quantity of Sr. In comparison to PZT, moreover, the quality factor of PSZT was increased more than three times with increase of Sr mole ratio, and piezoelectric constant (d_{31} and g_{31}) was decreased. It was found that dielectric loss of PSZT was decreased by 0.574% which was half of PZT.

Key Words : $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$, Hydrothermal process, piezoelectric element, PSZT

1. 서 론

강유전체는 전기적 광학적 특성 때문에 큰 관심을 가져왔고, thin film과 회로기판에 주로 사용되는데 특히 관심이 되는 특성은 분극 전환, 고유전율, 압전성, 광전자성, 광굴절성 효과 등이다. 이러한 특성을 이용하여 비휘발성 메모리, DRAM, thin film 콘덴서, 표면 탄성파 기판, 적외선 센서, 광도파 장치, 광메모리, 디스플레이등에 주로 사용되고 있다. 이러한 광유전체 재료 중에 $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT)은 높은 전기 기계적 특성 때문에 큰 관심을 받고 있다^{1,2)}. 여러 PZT 조성 중에서 $PbTi_{0.48}Zr_{0.52}O_3$ 조성은 능면체정계(rhombohedral)와 정방정계(tetragonal) 구조로 구분되면 이 지역에서 비이상적인 상계면 거동 때문에 높은 가치가 있다. 이를 “MPB (morphotropic phase boundary)”라고 부르는데 이 영역에서 최대의 유전 및 압전 특성을 나타낸다. 그러므로 MPB 근처의 조성을 갖는 PZT 세라믹스는 압전 트랜스듀서(piezoelectric transducer)로 널리 응용 되고 있으며 많은 연구자들의 관심이 되어 왔다. 높은 유전율을 이용하는 강유전체 세라믹과 전기 기계적 에너지의 변환을 이용한 압전 세라믹은 현 산업계에서 매

우 큰 관심을 받고 있다. 또한 압전 변압기, 초음파 모터, 압전 액추에이터 등과 같은 고출력 압전 디바이스 분야로의 응용에 관한 연구가 점점 증가되는 경향이 있으며, 이에 부응할 압전 세라믹스에 관한 연구도 계속 이루어지고 있다.

현재 압전 세라믹스 중에서 가장 많이 사용되는 PZT 세라믹스는 1951년 Shirane 등에 의해 강유전체로 알려지는 것을 시작으로 1954년에 Jaffe 등^{3,4)}에 의해 $Zr/Ti=58/42$ 인 정방정상과 능면체상의 상경계(Morphotropic Phase Boundary, MPB)에서 우수한 압전성이 발견되었다. Isupov⁵⁾는 그 원인을 상경계 영역에서는 single phase의 경우보다 polarization 과정 중에 domain의 orientation이 더 크게 일어나기 때문이라고 하였으며, 이 상경계 조성에서의 상분율 거동^{6,7)}에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다.

현재 가장 일반적으로 이용되고 있는 압전 세라믹스의 제조방법은 고상반응법⁸⁾으로써, 입자가 크고 습식법에 비하여 분말의 혼합도가 낮으며 반응온도가 높아져 열처리 과정에서 입자의 크기가 증가하므로 분쇄를 통하여 입자의 크기를 줄여야 한다. 이때 분쇄과정에 장시간이 소요되며, 이 과정에서 불순물이 유입될 가능성이 있다. 하지만 첨단제품에 응용되기 위해서는 99.9% 이상의 순도와 화학적 균질성 및 특정한 용도에 맞는 원료분말의 입자 크기, 모양, 입도분포 등이 요구되고 있기 때문에 이들의

[†]Corresponding author : Chang Whan Won
E-mail : cwwon@cnu.ac.kr
Tel : +82-42-821-7081 Fax : +82-42-822-9401

Table 1. Specifications of the Raw Materials Used in Hydrothermal Synthesis of PZT Powders

| Components | Formula | Manufacturer | Purity |
|--------------|----------------------------|---------------------------|------------|
| Pb precursor | $Pb(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ | Junsei chemical Co., Ltd | Min. 99.5% |
| Ti precursor | TiO_2 | Degussa (30~50 nm) | Min. 99.8% |
| Zr precursor | $ZrOCl_2 \cdot H_2O$ | Junsei chemical Co., Ltd | Min. 90.0% |
| Mineralizer | KOH | Samchun chemical Co., Ltd | Min. 85.0% |
| Dopant | $SrCl_2$ | Junsei chemical Co., Ltd | Min. 98.0% |

제어가 가능한 제조기술의 개발이 절대적으로 필요한 실정이다.

Jaffe와 Cook 등⁹⁾은 PZT의 기본 조성비에 Pb의 일부를 Sr 또는 Ca 등의 알칼리토류 금속으로 치환하고 Nb, Ta, Cr, La, Fe과 희토류 금속원소의 산화물을 첨가해서 압전성을 나타내는 전기-기계 결합계수(Electromechanical coupling factor, K)와 유전율(ϵ)을 높이고 전기저항을 높인 soft-PZT 재료에 관해 연구한 바 있다. 그러나 이 같은 PZT계 세라믹스는 전기적물리적 성질이 출발물질의 특성 및 제조조건에 많은 영향을 받으며 특히 조성의 변화 및 소량의 첨가물에 의하여 물성이 크게 변하기 때문에 Donor나 Acceptor 첨가에 따른 특성연구와 새로운 3성분계 페로스카이트형 압전재료 개발에 관한 지속적인 연구가 필요하다.¹⁰⁾ 따라서 본 논문에서는 수열합성법을 이용하여 Pb^{2+} 를 Sr^{2+} 로 치환한 PSZT를 제조하고 분말특성 및 전기적 특성을 상호 비교하고자 한다.

2. 실험 방법

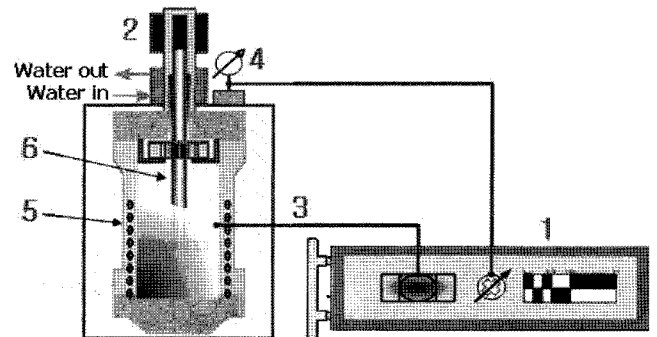
본 연구에서 사용된 원료분말은 $ZrOCl_2 \cdot H_2O$, TiO_2 , 그리고 Pb원으로 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 를 사용하였고, 광화제는 KOH를 사용하였다. TiO_2 는 입자크기 30~50 nm의 anatase형 분말을 DEGUSSA에서 구입하여 사용하였다. 본 실험에서 사용된 시료의 특성을 Table 1에 나타내었고 Alkali 토류금속인 Sr^{2+} (1.27 Å)를 Pb^{2+} (1.32 Å) 대신 일부 치환시키기 위한 시편의 조성을 Table 2에 나타내었다. 본 실험에서 사용된 수열합성반응기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 수열합성반응기의 내부 vessel은 teflon 재질을 사용하였고, impeller는 부식에 의한 불순물 혼입을 방지하기 위하여 Nickel 재질을 채용하였다. 또한 magnetic drive 방식의 impeller 구동장치를 controller에 연결하여 교반 속

Table 2. Composition for Doping Experiment

| Dopant | At% | | | |
|--------|--------|------|--------|------|
| | A site | | B site | |
| | Pb | Sr | Zr | Ti |
| Sr | 0.96 | 0.04 | | |
| | 0.94 | 0.06 | 0.52 | 0.48 |
| | 0.92 | 0.08 | | |

도를 제어하였다. 내부 vessel의 용량은 1 liter이고 vessel 외부에는 oil bath 방식의 heater를 장착하였다. Fig. 2에 PZT계 분말의 제조 공정도를 나타내었다. 우선 증류수에 Pb와 Zr, Ti 성분의 출발물질을 미리 계산된 결과에 따라 칭량한 후 증류수에 넣고 1시간 이상 격렬하게 교반하여 각각의 수용액 및 혼탁액을 제조하였다. 제조된 TiO_2 의 혼탁액과 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 의 수용액을 먼저 혼합하여 혼합용액을 제조하고 이 혼합용액을 lead성분 출발물질의 수용액에 서서히 적하하였으며, 이때 실험의 목적에 따라 필요한 dopant의 수용액을 함께 혼합하여 최종 혼합용액을 제조하였다. 이 혼합용액은 강알칼리에 의한 불순물 혼입을 방지하기 위하여 teflon beaker에 옮겨 담아 KOH를 실험 목적에 맞게 첨가하였으며, 이때 KOH 첨가에 따른 급격한 pH 변화를 방지하기 위하여 수용액 상태로 서서히 적하하였다.¹¹⁾ 광화제 투입이 완료된 혼합수용액을 수열합성반응기에 장입하고 실험의 목적에 따라 반응시간, 반응온도 및 유지시간 등의 제반 변수를 조절하여 반응을 진행시켰다. 반응 완료 후 vessel 내부의 온도가 80°C 이하로 떨어져 내부압력이 상압상태가 되었을 때 반응물을 수거하였으며 pH 7.5 이하가 될 때까지 수세를 실시하고 진공건조기에서 24시간 이상 건조하여 최종 분말을 얻었다.

각 실험에서 얻은 생성물의 결정구조 분석은 XRD (SIEMENS사, Model:D5000)를 이용하였다. X-ray 분석시



1. Process controller 2. Magnetic drive
3. Thermocouple 4. Pressure gauge
5. Heating vessel 6. Impeller

Fig. 1. Schematic diagram of hydrothermal reactor.

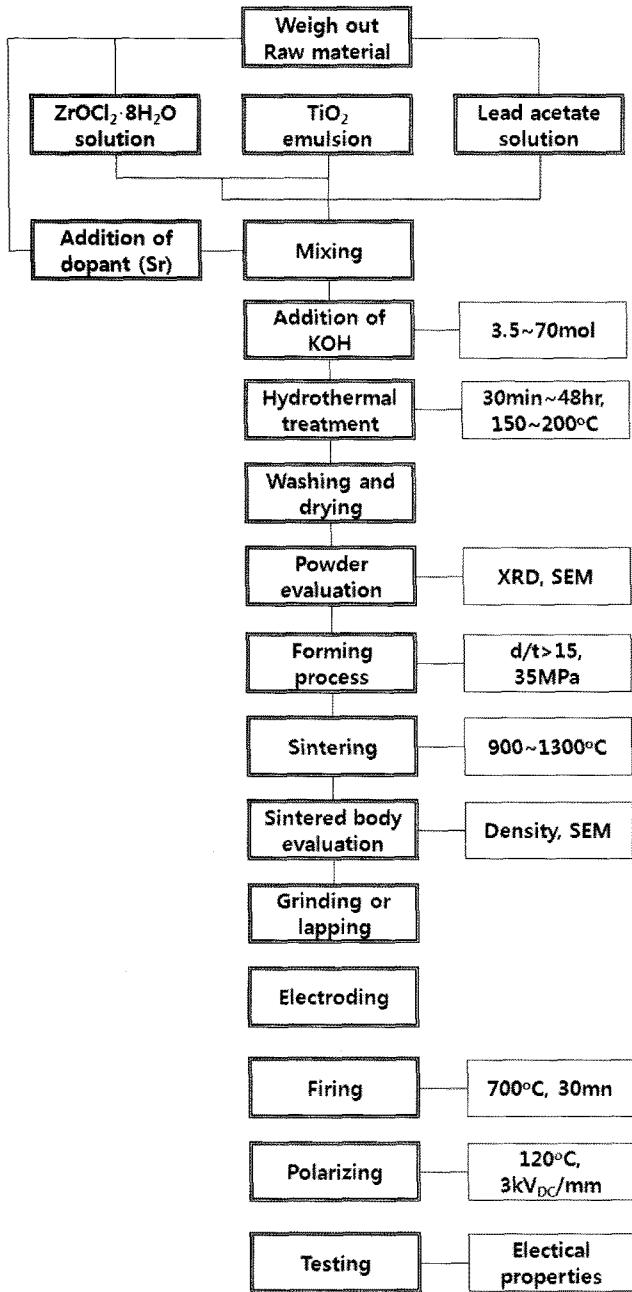


Fig. 2. Flow chart of experimental procedure of hydrothermal synthesis.

가속전압은 40 kV, 30 mA이었다. 주사 속도는 0.05°/sec이었고, X-선의 target으로는 Cu를 사용하였다. 생성물의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM (JEOL사, Model:JSM-5410)을 사용하였다. 전기적 특성을 측정하기 위한 소결체 제조를 위해 약 350 Mpa의 압력으로 성형하여 10 mmΦ의 원판형 시편을 제조하였으며, 얻어진 소결체는 #1200 SiC 연마지로 두께가 동일하도록 연마하였다. 소결체의 전기적 특성측정을 위한 전극처리는 시편의 양쪽표면에 Ag cover paste (DS-7178TR)를 silk screen하여 400°C에서 30분

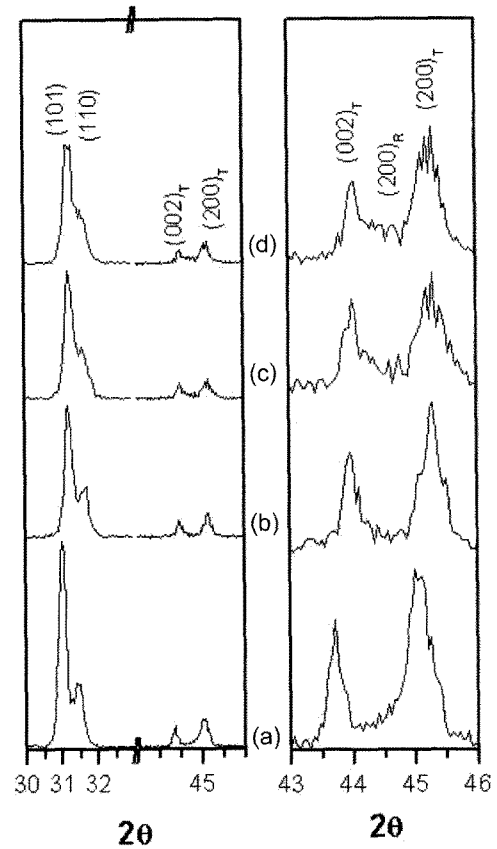


Fig. 3. XRD patterns of Sr doped PZT powders at various Sr mol ratio.

(a) 0 mol%, (b) 4 mol%, (c) 6 mol%, (d) 8 mol%

간 유지 후 750°C에서 30분간 열처리하였다. 압전특성 측정을 위한 분극은 120°C 절연유 속에서 3 kVDC/mm로 15분간 실시하였다. 유전특성 및 압전특성은 Digital LCR multimeter (TERASYSTEM사, MIT1216A)와 Impedance/gain phase analyzer (HP사, HP4194A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에 위의 실험 조성식에 따라 Sr의 몰비를 4, 6 그리고 8 mole%씩 치환하여 제조한 PSZT분말의 XRD patterns를 나타내었다. Sr을 도핑하지 않은 (a)의 PZT peak와 비교해 보면 주 peak인 (101), (110)면의 intensity는 Sr의 치환량이 늘어날수록 감소하였고 Sr이 도핑된 후 오른쪽으로 이동한 것을 알 수 있다. 그리고 (002)T, (200)T 및 (200)R면을 확대하여 나타낸 (b)를 보면, Sr의 치환량 증가에 따라 서서히 (200)R면의 intensity가 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 정방정상과 능면정상의 분율이 Sr의 도핑에 의해 변화하고 있음을 나타내며 Sr의 도핑에 의해 상경계영역의 위치변화가 가능함을 의미한다. Zheng

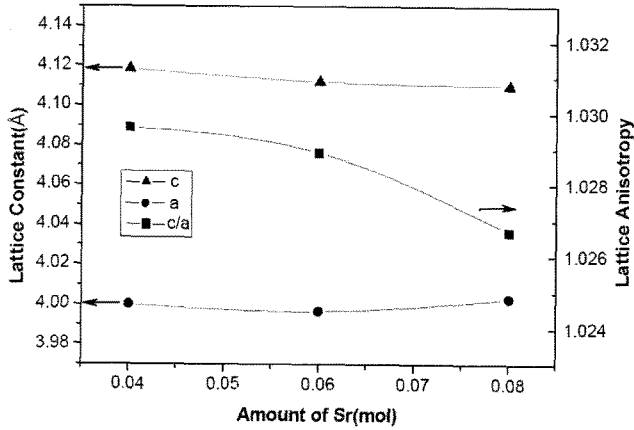


Fig. 4. Dependence of the lattice constant and lattice anisotropy of $Pb_{1-x}Sr_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ceramics on the amount of Sr additives.

등¹²⁾과 Costa 등¹³⁾은 Sr을 각각 32 mole%와 30 mole%까지 치환시킨 결과 정방정상에서 pseudocubic상으로의 상변화가 관찰되었다고 하였으나, 본 실험의 치환 몰비 범위에서는 이러한 상변화는 관찰되지 않았으며, 근소하게 능면정상의 분율이 높아지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4에 Sr의 치환량에 따른 격자상수를 계산하여 그림으로 나타내었으며 치환량이 늘어남에 따라 c/a가 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 여기에서 a값은 거의 변화가 없거나 오히려 Sr 치환량 증가에 따라 약간 증가하였으나 c값의 감소로 인하여 c/a가 감소하는 결과를 나타내었다. 그 이유는 Pb^{2+} 의 이온반경이 1.32 Å이고 Sr^{2+} 의 이온

반경이 1.27 Å으로써 가장 큰 원인은 이온반경 차이인 것으로 사료된다. 이처럼 PZT계에 있어서 grain size와 유전 특성의 상관관계에 대한 연구결과가 특정시점(1970년대)을 기준으로 상이한 이유는 사용된 시약의 정제기술의 차이에 의해 일어나는 실험적인 오차 때문인 것으로 판단된다. 압전재료의 전기적 특성은 grain size 1~10 μm의 범위에서는 grain size와 비례관계에 있다는 것이 정설로 받아들여지고 있다. 다른 연구결과들과 동일한 결과로써 PZT의 전기적인 특성들이 grain boundary에 축적된 space charge의 생성에 의해 영향을 받는다. 유전재료의 경우 grain boundary는 내부에 비해 낮은 저항을 가지게 되어 동일한 직류전계 하에서 높은 누설전류를 보이고, 국부적인 항복(local breakdown) 또는 고착된 charge carrier에 의한 field-assisted emission이 잘 일어나게 된다. 그러므로 상변태 도중 grain boundary로 산소공공과 같은 공간전하들이 축적되게 되며, grain boundary의 전위장벽이 높아지게 된다. 이때 축적된 공간전하들로 인해 전자 전도를 위한 활성화 에너지가 낮아져 grain boundary로 전류가 더 쉽게 흐르게 되며 누설전류는 grain boundary의 수가 증가함에 따라 증가하게 된다.

Fig. 5에 Sr의 치환 몰비에 따라 제조된 PSZT 분말의 SEM 사진을 나타내었다. Sr의 치환량이 4 mole%일 경우 입자크기 2 μm~4 μm의 분산된 분말을 얻을 수 있었고 6 mole%와 8 mole%로 Sr의 치환량이 늘어나면서 근소하게 입자크기가 작아지는 경향을 보였다. 도핑 몰비의 증가에 따라 입자의 크기가 작아지는 현상은 PZT에 몇 가

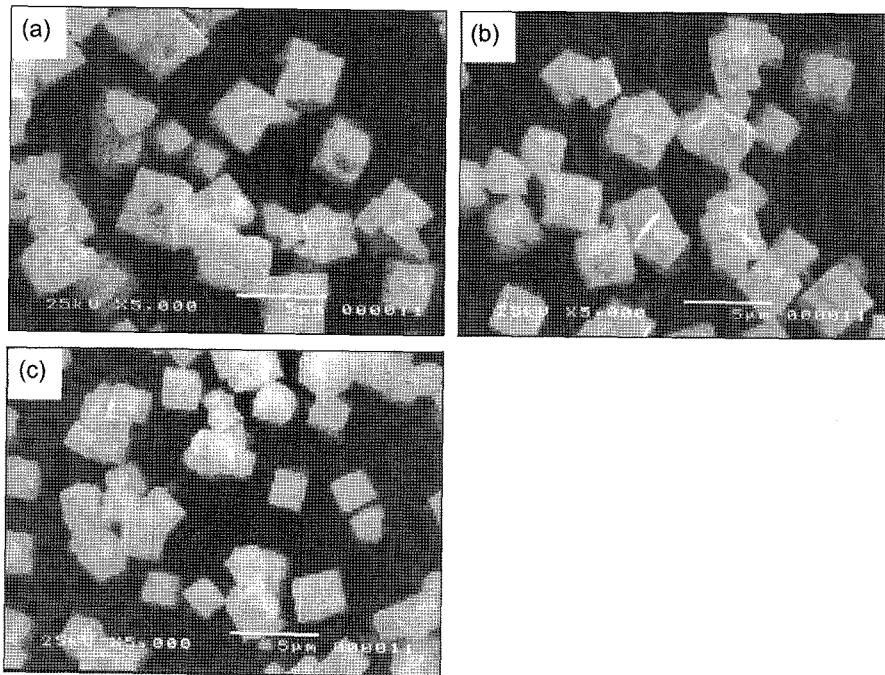


Fig. 5. SEM photographs of Sr doped PZT powders synthesized by hydrothermal process at various Sr mol ratio. (a) 4 mol%, (b) 6 mol%, (c) 8 mol%

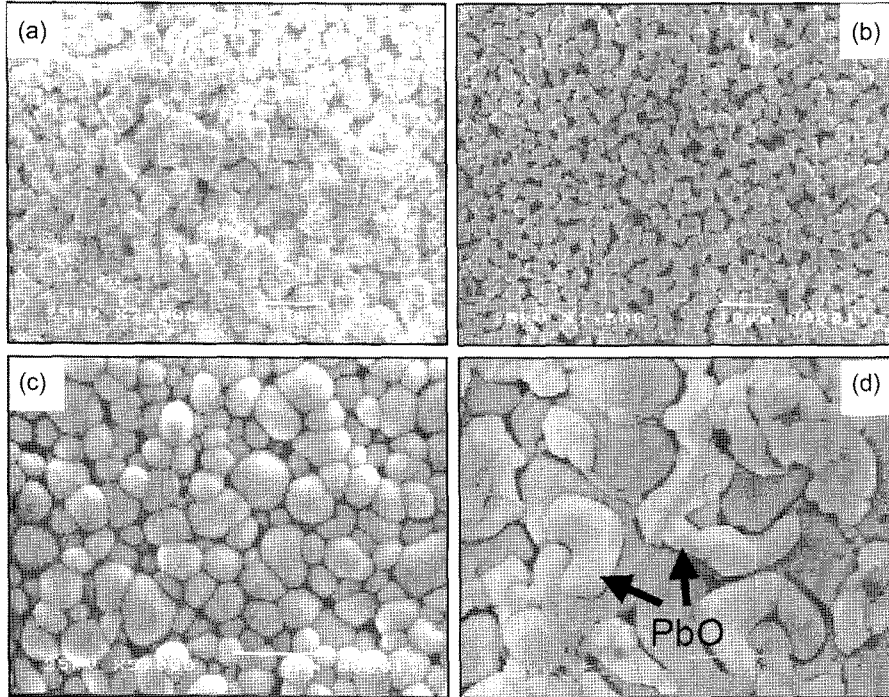


Fig. 6. SEM photographs of 6 mol% Sr doped PZT sintered body at various sintering temperature. (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1250°C, (d) 1300°C

지 다른 금속산화물이 혼입될 때에도 관찰되는 현상¹⁴⁾이며 이는 격자 내에 크기가 다른 이온이 혼입됨에 따라 입자의 성장이 억제되기 때문이라고 사료된다.

Fig. 6에 $Pb_{0.94}Sr_{0.06}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 분말을 온도별로 소결하여 관찰한 SEM 사진을 나타내었고, Fig. 7에는 각각의 Sr 치환량에 따른 소결체의 밀도 및 소결체의 두께 변화를 온도별로 나타내었다. SEM 사진으로부터 1250°C에서 소결 시 grain size는 1~4 μm의 크기로 불균일하나 기공이 없는 소결체를 얻을 수 있었다. 1300°C에서는 PbO가

소결체 내부로부터 휘발하여 소결체의 표면에 응고된 것을 관찰할 수 있다. 이는 같은 온도로 소결한 PZT에서는 관찰되지 않던 현상으로 치환된 Sr이 소결 조제의 역할을 일부 수행함으로써 도핑 되지 않았을 때 보다 Pb의 휘발이 더욱 가속화되었기 때문이라고 사료된다. 그러나 8 mole%까지의 Sr 치환에 의한 저온소결 즉, PZT보다 상대적으로 낮은 온도에서의 소결은 이루어지지 않았다. Fig. 8에 나타난 온도에 따른 밀도의 변화에 따르면 Sr의 치환량 변화에 따른 밀도의 큰 변화는 관찰되지 않았으며

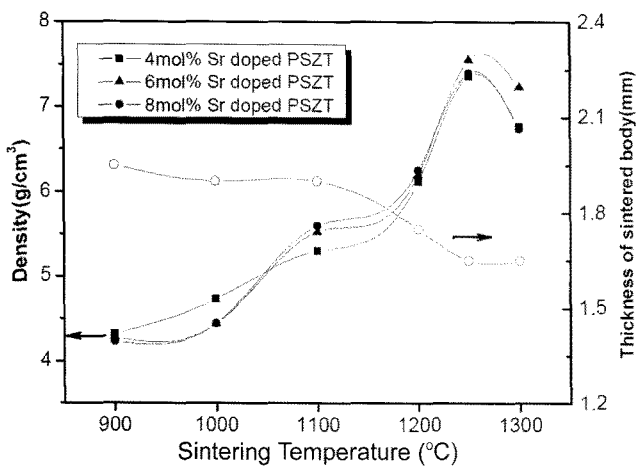


Fig. 7. Temperature dependence of the density and thickness of sintered body of the hydrothermal PSZT with various Sr contents.

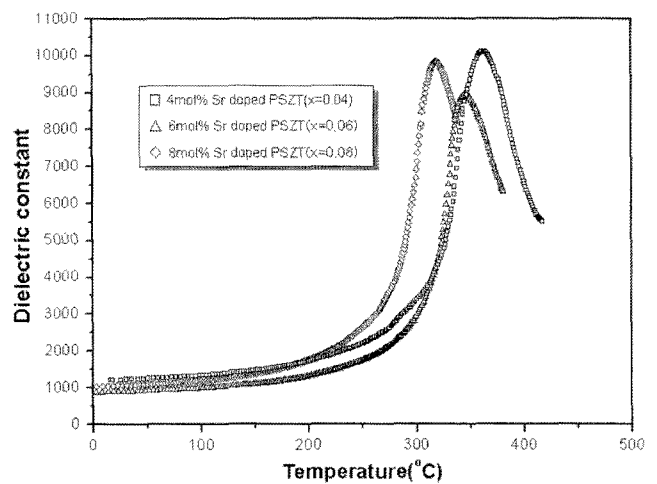


Fig. 8. Temperature dependence of the dielectric constant of the hydrothermal $Pb_{1-x}Sr_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ with various Sr contents.

Table 3. Variation of Properties in the Hydrothermal PZT with Sr Replacing a Portion of Pb

| Composition | Sintering Density (g/cm ³) | Dielectric constant | tan δ | k _p (%) | d ₃₁ (10 ⁻¹² C/N) | g ₃₁ (10 ⁻³ Vm/N) | Q _m | T _c (°C) |
|--|--|---------------------|--------------|--------------------|---|---|----------------|---------------------|
| Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ | 7.987 | 989.00 | 1.202 | 40 | -71 | 14.7 | 147 | 455.2 |
| Pb _{0.96} Sr _{0.04} (Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ | 7.360 | 10109.51 | 0.837 | 41 | -75 | 14.5 | 490 | 363.6 |
| Pb _{0.94} Sr _{0.06} (Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ | 7.554 | 8946.92 | 0.608 | 42 | -101 | 11.4 | 513 | 336.0 |
| Pb _{0.92} Sr _{0.08} (Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ | 7.401 | 9837.38 | 0.574 | 40 | -103 | 10.3 | 487 | 319.2 |

6 mole%일 때 7.554로 가장 높은 값을 보였다. 유전체의 경우 상대밀도가 90% 이상이면 소결체 내에 존재하는 pore에 의해 받는 유전특성의 영향은 거의 없다는 것이 지금까지의 이론이다. 순수 PZT의 이론밀도가 8.14 g/cm³이므로 제조된 소결체의 경우 98.69%의 상대밀도를 나타내어 소결체 내에 존재하는 기공의 영향은 없는 것으로 판단되며 밀도와 유전율과의 상관관계에도 큰 의미를 부여할 수 없었다. 따라서 본 연구의 범위에서 밀도와 grain size에 의한 유전율의 변화는 미미하거나 거의 없는 것으로 판단된다. 그리고 전술한 것처럼 유전율이 grain boundary에 존재하는 space charge에 의해 크게 영향을 받는 것으로 알려졌으므로 더 중요한 원인은 제조공정상의 차이점과 생성물 즉, 1차입자의 특성에 의해 발생하는 소결체 내의 결합 그리고 출발물질의 순도 등에 그 원인이 있는 것으로 판단된다. 따라서 단일상의 PSZT 제조가 가능하였으므로 과잉의 Pb는 첨가되지 않았다. 소결온도가 1250°C와 1300°C로써 소결과정 중 Pb 휘발량의 차이가 발생할 것으로 판단된다. 즉 과잉 Pb의 첨가 및 Pb 휘발의 억제가 최적의 유전·압전특성을 나타내는 상경계영역의 조성비를 소결 완료시점까지 유지시키는데 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 온도변화 시 Sr의 치환량에 따라 유전특성을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 상전이온도는 Sr 몰비 증가에 따라 363.6°C, 346°C 그리고 319.2°C로 점차적으로 낮아졌으며, 상전이온도에서의 비유전율은 Sr의 치환량 증가에 따라 각각 10109.50, 8946.92, 9837.38이었다. Sr이 치환되지 않은 PZT의 상전이온도 455.2°C 및 비유전율 989와 비교하면 Sr의 치환이 상전이온도를 큰 폭으로 저하시키고 비유전율은 크게 높이는 효과가 있음을 알 수 있다. 또한 PZT와 비교하여 Sr의 치환 몰비의 증가에 따라 기계적 품질계수는 3배 이상 증가하였으며 압전계수 d₃₁과 g₃₁은 감소하였다. 한편 유전손실율(tan δ)은 치환 몰비의 증가와 더불어 8 mole%일 경우 0.574%까지 감소하는 효과가 있었으며 전기기계결합계수는 Sr의 치환에 의해 큰 변동을 보이지 않았다. PZT와 PSZT의 유전특성 및 압전특성을 Table 3에 비교하여 나타내었다.

4. 결 론

수열합성을 이용하여 PSZT를 제조하고 그 특성을 평가하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

수열합성으로 Sr을 각각 4, 6, 8 mol%씩 PZT 내에 치환하여 PSZT를 제조하고 소결특성을 조사하였으며 전기적 특성을 측정하였다. Sr의 치환에 의하여 격자상수 및 입자크기가 감소하였다. 1250°C에서 grain size가 4 μ m이고 소결밀도가 7.754 g/cm³인 소결체를 얻을 수 있었으며, 상전이온도는 치환량 증가에 따라 363.6°C에서 319.2°C로 낮아지고 비유전율은 급격히 증가하였다. 또한 PZT와 비교하여 Sr의 치환 몰비의 증가에 따라 기계적 품질계수는 3배 이상 증가하였으며 압전계수 d₃₁과 g₃₁은 감소하였다. 한편 유전손실율(tan δ)은 치환 몰비의 증가와 더불어 8 mole%일 경우 0.574%까지 감소하는 효과가 있었으며 전기기계결합계수는 Sr의 치환에 의해 큰 변동을 보이지 않았다.

REFERENCES

1. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [4] 797-1088 (1999).
2. E. K. Akdogan, M. R. Leonard, and A. Safari, "Size Effects in Ferroelectric Ceramics," pp. 61-112, *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications* Academic Press, London, New York, and San Diego, 1999.
3. D. Berlincourt, H. H. A. Krueger, and B. Jaffe, "Stability of Phases in Modified Lead Zirconate with Variation in Pressure, Electric Field, Temperature, and Composition," *J. of Physics and Chemistry of Solids*, **25** [7] 659-74 (1964).
4. B. D. Dianov and A. G. Kuzmenko, "Investigation of the Possibilities for Broadening the Transmission Band of Cylindrical Piezoelectric Ceramic Transducers," *Ultrasonics*, **9** [2] 123 (1971).
5. V. A. Isupov, "Comments on the paper 'X-ray Study of the PZT Solid Solutions Near the Morphotropic Phase Transition,'" *Solid State Communications*, **17** [11] 1331-33 (1975).
6. C. I. Cheon and H. G. Kim, "Effects of Chemical Inho-

- mogeneity on Phase Coexistence in Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics at Morphotropic Tetragonal and Rhombohedral Phase Boundary(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [8] 1027-33 (1990).
7. B. B. Kim, B. S. Yang, K. S. Yun, and C. W. Won, "The Effect of Reaction Parameters in the Characteristic of PZT Powders Synthesized by SHS(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [5] 314-18 (2005).
 8. M. H. Lee, I. C. Wang, W. K. Choo, and B. H. Lee, "Study on the Development of Piezoelectric Ceramics(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **15** [3] 141-48 (1978).
 9. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," *J. Sound and Vibration*, **20** [4] 562-63 (1972).
 10. E. A. Delikouras and D. D. Perlmutter, " ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [12] (1994).
 11. Y. Deng, L. Liu, Y. Cheng, C. Nan, and S. Zhao, "Hydrothermal Synthesis and Characteristics of Nanocrystalline PZT Powders," *Materials Letters*, **57** 1675-78 (2003).
 12. H. Zheng, I. M. Reaney, W. E. Lee, N. Jones, and H. Thomas, "Effects of Strontium Ssubstitution in Nb-doped PZT Ceramics," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21** 1371-75 (2001).
 13. C. E. F. Costa, F. M. Pontes, A. G. Souza, E. R. Leite, P. S. Pizani, and E. Longo, "Influence of Sstrontium Concentration on the Structural, Morphological, and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate Thin Films," *Appl. Phys.*, **A79** 593-97 (2004).
 14. P. Roy-Chowdhury and S. B. Dwshpande, "Effect of Dopants on the Microstructure and Lattice Parameters of Lead Zirconate-Titanate Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **22** 71-9 (1985).