

Effects of Sr on the Electrical Properties of PZT Ceramics Prepared by Self-propagating High-temperature Synthesis

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 September 2, 2008; Accepted October 30, 2008)

자전연소반응법에 의해 제조된 PZT의 전기적 특성에 미치는 Sr의 영향

양범석 · 신창윤 · 원창환[†]

충남대학교 급속응고신소재연구소
(2008년 9월 2일 접수 ; 2008년 10월 30일 승인)

ABSTRACT

PSZT are selected and SHS are applied to each system. 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. This remarkable contrast in dielectric properties with powder preparation methods, in this study, was not due to grain size and sintered density but rather a crystallinity and sinterability of synthesized powders, extra-supplied Pb during reaction, mol fraction of rhombohedral phase and purity of starting materials.

Key words : SHS, Piezoelectric element, PSZT

1. 서 론

압전현상에 관한 연구는 약 100년 전에 Jacques와 Pierre Curie에 의하여 천연광물인 수정으로부터 시작되었다. 이들은 결정에 일정한 방향으로 압력을 가할 경우 압력에 비례하는 전하가 표면에 발생하고 압력을 제거하였을 때 전하가 없어지는 현상을 발견하였으며, 그 후 1947년에 Robert에 의해 최초의 압전체 세라믹스인 BaTiO₃가 개발되었다.¹⁾ 하지만 BaTiO₃는 낮은 상전이 온도와 공진주파수의 온도 의존성이 떨어진다는 단점 때문에 실용화에 제한을 받아왔다. 이를 대체하여 압전 세라믹스로서 가장 광범위하게 이용되고 있는 것이 Pb(Zr,Ti)O₃계 세라믹스이다. Pb(Zr,Ti)O₃는 BaTiO₃의 2배에 해당하는 전기기계 결합계수를 가지고 있으며, 1954년 미국의 B. Jaffe²⁾ 등에 의해 개발되어 PZT라는 상품명으로 명명되었고 이후 미국과 일본을 중심으로 압전 세라믹스의 실용화가 비약적으로 발전하게 되었다. 압전 세라믹스는 고주파 전력을 인가할 때 발생하는 초음파를 이용하여 응용초기에는 SONAR에 주로 사용되었고 그 이후 초음파 진동자, 음향 pickup, 발음소자, 전기기계 transducer, wave filter, high voltage source 등으로 응용되었다.³⁻⁵⁾ 또한 최근에는 산업

의 자동화, micro화, 고기능화에 따른 미세변위소자의 필요성으로 인해 정밀한 위치제어에도 압전체가 이용되기 시작하였다. 구체적인 응용 예로는 초음파 motor, 전자현미경의 XY stage, 선반 등 동작기계의 stage, micro machine에 탑재되는 micro actuator 등이다.⁶⁻⁹⁾ 그러나 이러한 PZT계 중심의 압전재료는 전계변화에 따른 발생변위의 이력 및 시간에 따른 특성의 열화로 인해 높은 정밀도를 갖는 위치변환 조절장치에 응용하기에는 어려움이 많았다.^{10,11)} 따라서 현재는 Smolenskii 등에 의해 1960년대에 발견된 perovskite 구조의 Pb(Mg_{0.33}Nb_{0.67})O₃ 등의 완화형 강유전체(relaxor ferroelectric)¹²⁾를 제 3성분계로서 Pb(Zr,Ti)O₃와 고용시킨 PZT계 압전 세라믹스가 실용화되었다.^{13,14)} 이러한 PMN계를 중심으로 하는 완화형 강유전체는 상전이 온도영역에서의 높은 유전율로 인해 전기기계변환소자 뿐만 아니라 고유전율 유전체 특히 후막형 Multi-layer capacitor에 적용되었으며 이와 연관된 많은 연구들이 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾ Actuator 및 유전체로의 실용화와 연관된 많은 연구들이 이루어 졌는데 특히 PMN perovskite 상을 안정화시키기 위한 columbite법 등의 제조공정 및 소성에 관한 연구,^{18,19)} 첨가제에 따른 유전적성질의 개선에 관한 연구 등이 이루어져 왔으나 대부분의 연구가 고상반응법 위주로 이루어져 왔다. 고상반응법은 입자가 크고 습식법에 비하여 분말의 혼합도가 낮으며 반응온도가 높아져 열처리 과정에서 입자의 크기가 증가하므로 분쇄를 통하여 입

[†]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 this Study

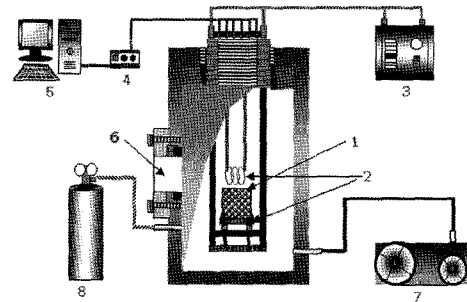
Components	Purity	Formula
Pb precursor	Min. 99.0%	Pb ₃ O ₄
Ti precursor	Min. 99.8%	TiO ₂
Zr precursor	Min. 99.9%	ZrO ₂
Dopant	Min. 99.9%	SrCO ₃

자의 크기를 줄여야 한다. 이때 분쇄과정에 장시간이 소요되며, 이 과정에서 불순물이 유입될 가능성이 있다. 하지만 고상반응법의 문제점들이 꾸준히 제기되고 있음에도 불구하고 다른 제조방법에 대한 개발 및 응용 예를 찾아 보기 힘든 이유는 고상반응법이 새로운 제조공정 개발에 따른 위험요인을 가장 최소화할 수 있는 제조방법이기 때문으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 고상반응법 중의 하나인 자전연소반응법(SHS; Selfpropagating High-temperature Synthesis)²⁰⁻²²을 적용하여 기존의 고상반응법과 대별되는 미세하고 균일한 입자특성을 확보할 수 있는 PZT계 압전 재료의 제조공정을 개발하고자 한다.

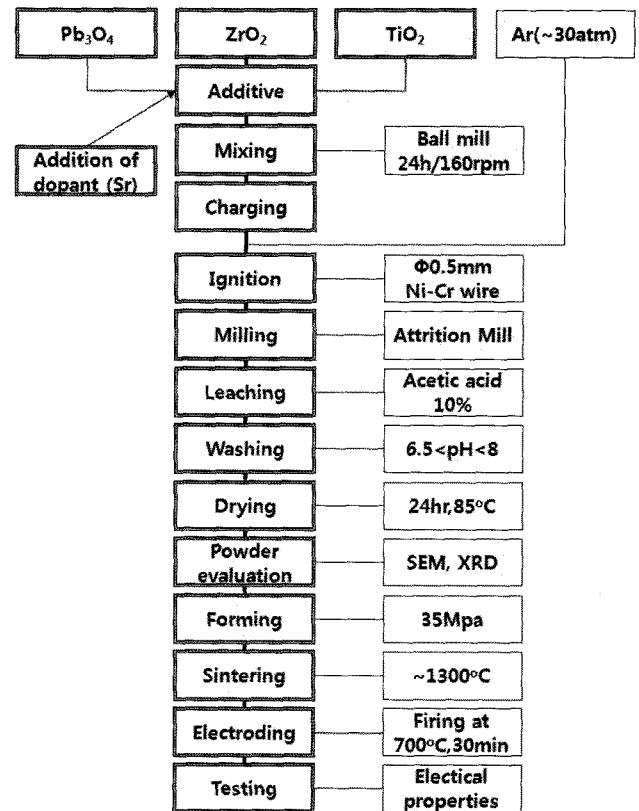
위 합성법으로 PZT에 soft dopant인 Sr을 치환하여 dopant의 종류 및 조성에 따른 전기적 특성을 비교함으로써 자전연소반응법을 통한 PSZT계 압전 세라믹스의 제조공정을 확립함과 동시에 dopant의 치환량 및 조성에 따른 전기적 특성을 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 원료분말은 Pb₃O₄, ZrO₂, TiO₂, SrCO₃이며 반응분위기 및 압력에 따른 생성물의 특성을 알아보기 위해 Ar을 사용하였다. Table 1에 사용된 시료의 특성을 나타내었다. Fig. 1에는 본 실험에 사용된 자전연소반응기의 개략도를 나타내었다. 내부에 걸리는 최대 압력은 230 atm이 되도록 제조하였고 반응기 내부는 진공과 분위기를 만들 수 있도록 vacuum pump와 in-gas valve가 장착되었고, 반응기 외부에는 반응의 진행을 관찰할 수 있도록 내열내압유리가 부착되었다. 또한 시편을 접화시키기 위하여 Ni-Cr wire를 내부에 설치하였다. 한편 연소반응기의 하부에는 3쌍의 열전대를 설치하여 데이터 수집 및 분석기가 부착된 컴퓨터와 연결함으로써 연소반응의 온도를 측정하였다. Fig. 2에 제조 공정도를 나타내었다. 원료분말들을 실험의 목적에 맞게 칭량하여 ZrO₂ ball과 함께 24시간 이상 건식 혼합하였으며 볼밀의 회전속도는 160 rpm으로 하였다. 35 MPa로 냉간 압축하여 반응기에 장입하고 접화는 Φ 0.5 mm의 Ni-Cr wire를 이용하였다. 이때 반응분위기의 영향을 알아보기 위하여 air 및 Ar분위기로 반응을 진행하였으며 제조 시 연소반응 및 연소 생성물에 미치는 반응변수의 영향을 관찰하



1. Pellet 2. Ignition system 3. Power supply 4. Data acquisition
5. Data analysis 6. Glass 7. Vacuum pump 8. Ar gas

Fig. 1. Schematic diagram of SHS reactor.**Fig. 2.** Experimental procedure of SHS process.

고자 일정한 간격으로 시편에 2, 3쌍의 열전대(C-type, W-5%Re vs W-20%Re, Φ 0.3 mm)를 삽입하여 연소온도를 측정하였다. 반응 생성물은 실험진행에 필요한 경우 10% acetic acid에 침출하여 불순물로 존재하는 PbO를 제거하였다.

각 실험에서 얻은 생성물의 결정구조 분석은 XRD (SIEMENS사, Model:D5000)를 이용하였다. X-ray 분석시 가속전압은 40 kV, 30 mA이었다. 주사 속도는 0.05°/sec이었고, X-선의 target으로는 Cu를 사용하였다. 또한 생성물의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(JEOL사, Model:JSM-

5410)을 사용하였으며, EDX(OXFORD사, model:LINK ISIS)로 성분분석을 하였다. 그리고 최종 생성물은 입도분석기(SYMPATEC GmbH사, HELOS/RODOS)를 이용하여 입도 분포를 분석하였다. 또한 열적거동과 안정성은 METTLER Co.의 TGA(Thermogravimetric analyzer, TG 50)를 사용하여 분당 10°C로 온도를 증가 시키면서 측정하였다. 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 30분간 유지 후 750°C에서 30분간 열처리하였다. 압전특성 측정을 위한 분극은 120°C 절연유 속에서 3 kV_{DC}/mm로 15분간 실시하였다. 유전특성 및 압전특성은 Digital LCR multi-meter(TERASYSTEM사, MIT1216A)와 Impedance/gain phase analyzer(HP사, HP4194A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

유전율은 전계 E와 전속밀도 D의 선형관계를 나타내는 물질정수로서 유전체에 전극을 형성해 capacitor(콘덴서)

를 제작했을 때 전극 사이를 진공으로 할 경우 모이는 전하량(단위 F)에 대해서 몇 배의 전하 Q가 축적되는가의 기준이다. 즉, 비유전율이 3000이면 같은 크기의 콘덴서에 진공중의 3000배의 전하 Q가 모이는 것을 의미한다. 따라서 비유전율이 큰 재료는 소형·대용량의 콘덴서 제작이 가능하다. 일반적으로 유전율은 grain size와 A-site vacancy에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.^{23,24)} 따라서 비유전율이 높은 압전재료를 제조하려면 grain size를 제어하거나 격자 내의 Pb를 Ca, Sr, Mg, Ba 등으로 치환함으로써 가능하다. 자전연소반응에 의해 제조한 PSZT 조성은 Table 2에 나타난 조성과 같으며 Fig. 3에 Sr을 4 mol%, 6 mol% 그리고 8 mol%몰씩 치환하여 제조한 PSZT분말의 XRD patterns을 나타내었다. Sr 치환량이 증가할수록 intensity가 감소하였고 XRD patterns의 2θ 위치가 오른쪽으로 이동하였다. 또한 상분석 결과를 바탕으로 계산한 상분율을 Table 3에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 치환량이 늘어날수록 격자상수는 감소하며, 능면정상의 분율이 소폭 상승하였다. Haertling²⁵⁾은 유전상수는 grain size가 증가하면 감소한다고 하였으며, 밀도와는 비례관계가 있음을 보고하였다. 그러나 1970년대에 Okazaki 등²⁶⁾은 space charge 이론을 이용해 grain size와 상온 유전상수가 비례 관계에 있다고 제안하였는데 충분히 작은 입자크기(10 μm 이하)의 PZT인 경우 grain size가 감소할수록 공간전하의 부피와 관련이 있는 grain boundary가 증가하여 유전상수가 감소한다고 발표하였다. 이와 비슷한 연구결과를 Martirena²⁷⁾ 등도 발표하였다. 이처럼 PZT에 있어서 grain size와 유전특성의 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

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		

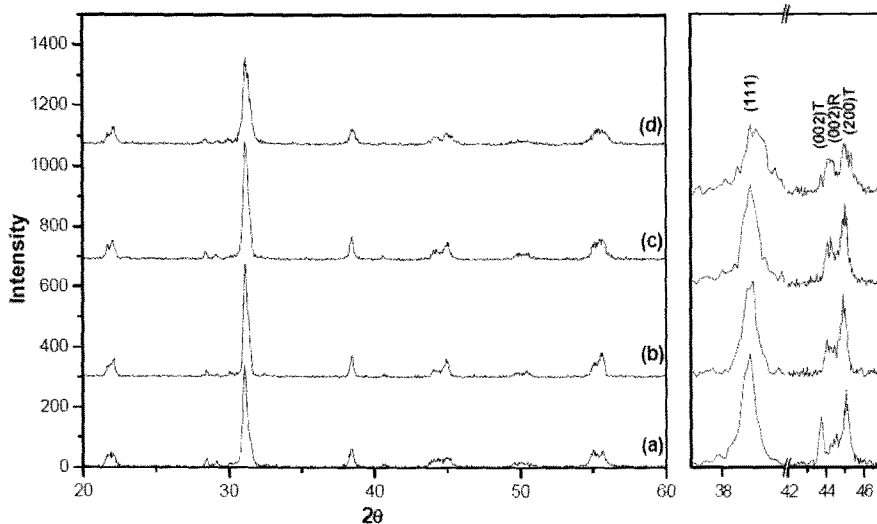


Fig. 3. XRD patterns of PSZT as a function of Sr contents. (a) 0 mol%, (b) 4 mol%, (c) 6 mol%, (d) 8 mol%

Table 3. Phase Fraction of PSZT Powders Synthesized by Various Sr Contents

Sr contents	Rhombohedral phase (%)	Tetragonal phase (%)	Lattice anisotropy (c/a)
4 mol%	20.3	79.7	1.0260
6 mol%	27.7	72.3	1.0193
8 mol%	34.1	65.9	1.0183

있다는 것이 정설로 받아들여지고 있다. 다른 연구결과들과 동일한 결과로써 Lee 등²⁸⁾은 PZT의 전기적인 특성들이 grain boundary에 축적된 space charge의 생성에 의해 영향을 받는다고 하였으며 그 mechanism을 다음과 같이 설명하였다.

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 산소 공공과 같은 공간전하들이 축적되게 되며, grain boundary의 전위장벽이 높아지게 된다. 이때 축적된 공간전하들로 인해 전자 전도를 위한 활성화에너지가 낮아져 grain boundary로 전류가 더 쉽게 흐르게 되며 누설전류는 grain boundary의 수가 증가함에 따라 증가하게 된다고 설명하였다. 즉 누설전류 특성은 가장 취약한 부분에 의해 결정되고 grain boundary는 grain 내부에 비해 월등히 많은 결

함의 집합체이므로 grain boundary에 의해 전기적인 특성이 좌우된다고 설명하였다. 한편 nano scale의 유전특성 관련 연구결과를 보면 Huang²⁹⁾은 5.6 nm의 grain size에서 강유전상인 정방정상에서 상유전상인 pseudo-cubic상으로 상변태가 일어난다고 하였으며 상유전상수의 변화는 상변태에 기인한다고 제안하였다.

Fig. 4에 소결온도 변화 시 $\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 분말로 제작된 소결체의 미세구조를 나타내었다. 1200°C에서 grain size가 2~3 μm이고 소결밀도가 7.805 g/cm³인 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. Fig. 5에 온도에 따른 유전특성 측정결과를 나타내었고 Table 4에 제반 유전특성을 나타내었다. 상전이온도는 Sr 치환량 증가에 따라 점차 저온영역으로 이동하였으며 유전손실은 Sr의 치환에 의해 개선되는 효과가 있었으나 치환량에 따른 경향성은 보이지 않았다. 하지만 비유전율은 높게 나타났으며, Sr의 치환량이 증가할수록 격차가 커져서 8 mol% 치환되었을 경우 22403.14의 값을 보였다. 유전체의 경우 상대밀도가 90% 이상이면 소결체 내에 존재하는 pore에 의해 받는 유전특성의 영향은 거의 없다는 보고가 발표된 바 있다.³⁰⁾ 순수 PZT의 이론밀도가 8.14 g/cm³이므로 자전연소반응에 의해 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

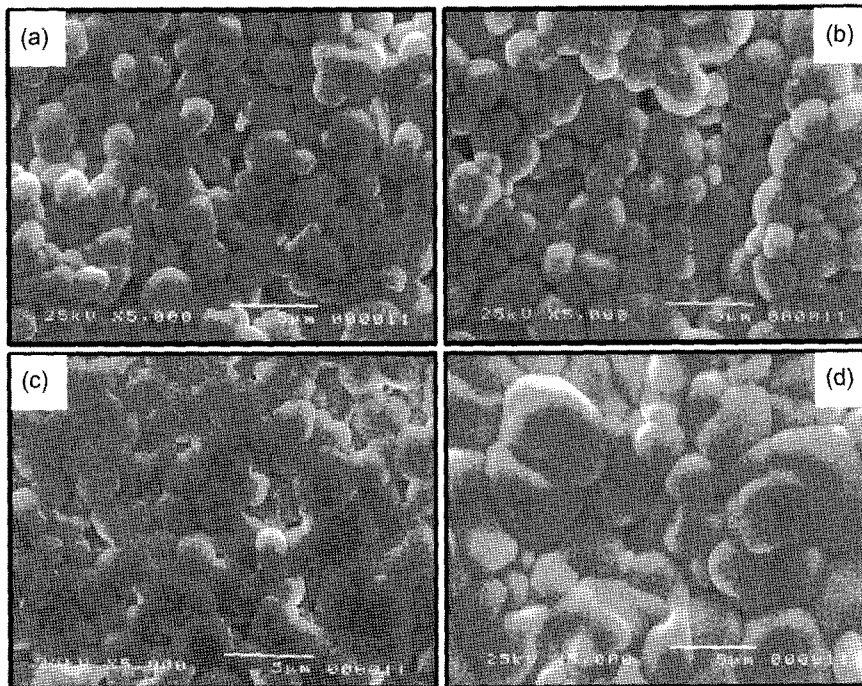


Fig. 4. SEM photographs of 6 mol% Sr doped PSZT sintered body at various sintering temperatures. (a) 1100°C, (b) 1150°C, (c) 1200°C, (d) 1250°C

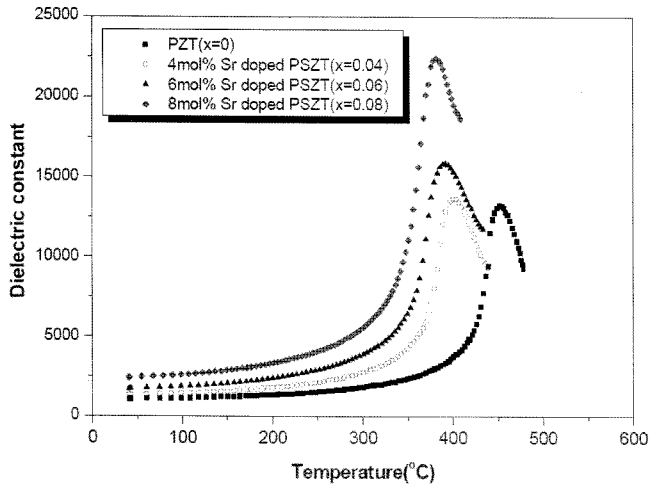


Fig. 5. Temperature dependence of the dielectric constant of $Pb_{1-x}Sr_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ synthesized by SHS on the amount of Sr additives.

없는 것으로 판단된다. 그리고 전술한 것처럼 유전율이 grain boundary에 존재하는 space charge에 의해 크게 영향을 받는 것으로 알려졌다으므로 더 중요한 원인은 제조 공정상의 차이점과 생성물 즉, 1차입자의 특성에 의해 발생하는 소결체 내의 결함 그리고 출발물질의 순도 등에 그 원인이 있는 것으로 판단된다. 따라서 단일상의 PSZT 제조가 가능하였으므로 과잉의 Pb는 첨가되지 않았다. 자전연소반응법의 소결온도가 1250°C와 1200°C로써 소결과정 중 Pb 휘발량의 차이가 발생할 것으로 판단된다. 즉 과잉 Pb의 첨가 및 Pb 휘발의 억제가 최적의 유전·압전 특성을 나타내는 상경계영역의 조성비를 소결 완료시점까지 유지시키는데 영향을 미치는 것으로 판단된다. Isupov의 연구결과³⁴⁾에 따르면 상경계영역은 단일상의 경우보다 polarization 과정 중에 domain의 orientation이 더 크게 일어난다고 하였으며 이로 인해 유전·압전특성이 최대값을 갖는다고 하였다. 따라서 Isupov의 연구결과에 근거하여 자전연소반응법으로 제조된 PSZT 분말의 상분율을 계산하여 유전특성과의 상관관계를 고찰하였다.

Fig. 6에 제조된 PSZT의 상분율을 계산하여 그림으로 도시하였다. PSZT의 경우 Isupov의 연구결과와 일치하는 경향을 보여 정방정상과 능면정상의 분율이 50:50에 근

Table 4. Dielectric Properties of $Pb_{1-x}Sr_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ Ceramics Synthesized by SHS and Hydrothermal Reaction

x	Density (g/cm ³)	Dielectric constant	tan δ	Tc (°C)
0	8.304	13272.96	1.574	453.6
0.04	7.774	13657.33	0.927	399.8
0.06	7.805	15844.83	0.975	390.8
0.08	7.785	22403.14	0.874	380.8

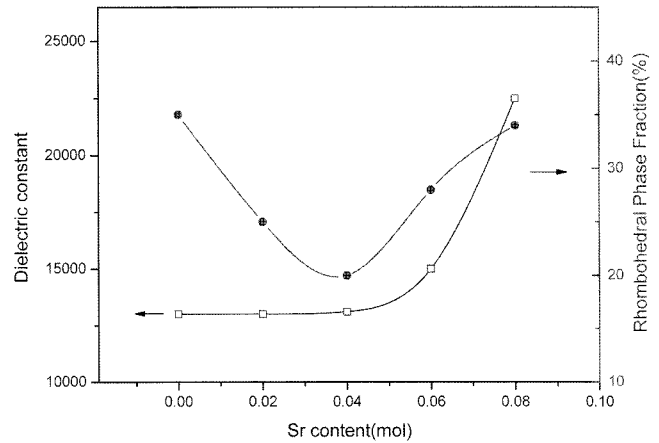


Fig. 6. Dielectric properties and rhombohedral phase fraction of $Pb_{1-x}Sr_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ceramics synthesized by SHS.

접한 비율이 될수록 유전상수가 증가하였으나 순수 PZT인 경우에는 상관관계를 발견할 수 없었다. 자전연소반응법으로 제조된 PSZT의 경우 소결에 필요한 에너지가 더 작을 뿐 아니라 용점이 낮은 Pb가 과잉으로 첨가되어 있어 상대적으로 균일한 소결이 이루어질 것으로 판단되며 결과적으로 1차입자의 결정성이 우수할 경우 유전특성에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

4. 결 론

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

1. 자전연소반응으로 Sr을 각각 4, 6, 8 mol%씩 PZT 내에 치환하여 PSZT를 제조하고 소결특성을 조사하였으며 전기적 특성을 측정하였다. Sr의 치환에 의하여 격자상수가 감소하였고 치환량이 늘어날수록 능면정상의 분율이 증가하였다.

2. 제조된 소결체는 grain 크기가 2~3 μm이었으며 1200°C에서 소결이 가능하였고 소결밀도는 7.805 g/cm³이었다. Sr 치환량 증가에 따라 상전이온도는 점차 저온영역으로 이동하였고 비유전율은 급격한 상승은 없었다.

3. 본 연구에서 이와 같은 제조법에 따른 유전특성의 차이는 grain size나 소결체의 밀도보다는 제조된 입자의 결정화도, 소결성, 반응 중 충분한 Pb의 공급, 능면정상의 상분율 그리고 출발물질의 순도 등에 기인하는 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. W. G. Cady, "Piezoelectricity: An Introduction to the Theory and Applications of Electromechanical Phenomena in Crystals," p. 806, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1946.

2. B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **25** [6] 809-10 (1954).
3. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," p. 317, Academic Press, London, 1971.
4. K. Okazaki, "Developments in Fabrication of Piezoelectric Ceramics," *Ferroelectrics*, **41** [1] 77-96 (1982).
5. T. Tanaka, "Piezoelectric Devices in Japan," *Ferroelectrics*, **40** [1] 167-87 (1982).
6. K. Uchino, "Recent Topics of Ceramic Actuators - How to develop New Ceramic Devices," *Ferroelectrics*, **91** 281-92 (1989).
7. K. M. Rittenmyer, "Electrostrictive Ceramics for Underwater Transducer Applications," *J. Acous. Soc. Am.*, **95** [2] 849-56 (1994).
8. P. Duran and C. Moure, "Piezoelectric Ceramics," *Materials Chemistry on Physics*, **15** [3-4] 193-211 (1986).
9. R. E. Newnham, "The Golden Age of Electroceramics," *Adv. Ceram. Mat.*, **3** [1] 12-6 (1988).
10. N. Okada, K. Ishikawa, T. Nomura, K. Murakami, S. Fukuoka, N. Nishino, and U. Kihara, "Low-Hysteresis Actuator of Alkoxide-Prepared $Pb_{0.96}Sr_{0.04}(Zr_{0.51}Ti_{0.49})O_3$," *Jpn. J. Appl. Phys. I*, **30** [9B] 2267-70 (1991).
11. N. Y. Kudo and T. Ono, "Temperature-Dependence of a Bimorph-Type Actuator Using Lead Zinc Niobate-Based Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys. I*, **31** [9B] 3081-84 (1992).
12. G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskayas, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds," *Sov. Phys. Solid State*, **1** 1473-92 (1960).
13. T. Ikeda, "Fundamentals of Piezoelectricity," pp. 1-4, Oxford University Press, Oxford, 1990.
14. G. H. Haertling, "Ceramic Materials for Electronic," pp. 129-55, ed. Relva C. Buchanon, 2, Marcel Dekker Inc., New York, 1991.
15. Keith G. Brooks, Ian M. Reaney, R. Klissurska, Y. Huang, L. Bursill, and N. Setter, "Orientation of Rapid Thermally Annealed Lead Zirconate Titanate thin Films on (111) Pt Substrates," *J. Mater. Res.*, **9** [10] 2540 (1994).
16. K. Okuwada, M. Imai, and K. Kakuno, "Preparation of $Pb(Mg_{0.33}Nb_{2/3})O_3$ Thin Film by Sol-Gel Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** L1271-3 (1989).
17. S. Hirano, T. Yugo, K. Kikuta, Y. Araki, M. Saitoh, and S. Ogasahara, "Synthesis of Highly Oriented Lead Zirconate-Lead Titanate Film Using Metallo-organics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [10] 2785-89 (1992).
18. S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang, and A. S. Bhalla, "Dielectric and Pyroelectric Properties in The $Pb(Mg_{0.33}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ System," *Ferroelectrics*, **100** [1] 29-38 (1989).
19. J. S. Zhu, X. M. Lu, P. Li, W. Jiang, and Y. N. Wang, "Stress Effects in Ferroelectric Thin Films," *Solid State Communications*, **101** [4] 263-66 (1997).
20. J. F. Crider, "Self-Propagation High Temperature Synthesis-A Soviet Method for Producing Ceramic Materials," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3** [9-10] 519 (1982).
21. A. P. Hardt and P. V. Phung, "Propagation of Gasless Reactions in Solids-I. Analytical Study of Exothermic Intermetallic Reaction Rates," *Combustion and Flame*, **21** [1] 77-89 (1973).
22. J. Kiser and R. M. Spriggs, "Soviet SHS Technology: A potential U.S. Advantage in Ceramics," *Ceramic Bulletin*, **68** 61165-7 (1989).
23. F. Kulscar, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain Three-or Five-Valent Additions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** [7] 343-49 (1959).
24. H. Banno and T. Tsunooka, "Piezoelectric Properties and Temperature Dependences of Resonant Frequency of WO_3 - MnO_2 -Modified Ceramics of $Pb(Zr-Ti)O_3$," *Japan J. Appl. Phys.*, **6** 954-62 (1967).
25. G. H. Haertling, "Grain Growth and Densification of Hot-Pressed Lead Zirconate-Lead Titanate Ceramics Containing Bismuth," *Am. Ceram. Soc.*, **49** [3] 113-18 (1966).
26. K. Okazaki, and K. Nagata, "Effects of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** [2] 82-6 (1973).
27. H. T. Martirena and J. C. Burfoot, "Grain-size Effects on Properties of Some Ferroelectric Ceramics," *J. Phys. C: Solid State Physics*, **7** [17] 3182-92 (1974).
28. J.-S. Lee, E.-C. Park, J.-H. Park, B.-I. Lee, and S.-K. Joo, "Effects of Grain Boundaries on the Ferroelectric Properties of the PZT Thin Films," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [12] 1316-21, (1999).
29. H. Huang, C. Q. Sun, Z. Tianshu, and P. Hing, "Grain-size Effect on Ferroelectric $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ Solid Solutions Induced by Surface Bond Contraction," *J. Am. Phys. Soc., Physical Review B*, **63** 184112-8 (2001).
30. T. T. Fang, H. L. Hsieh, and F. S. Shiau, "Effects of Pore Morphology and Grain Size on the Dielectric Properties and Tetragonal-Cubic Phase Transition of High-Purity Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [5] 1205-11 (1993).