

PMN-PT-BT/Ag 복합체 제조 및 기계적, 유전적 특성

임경란[†] · 정순용* · 김창삼 · 남 산*

한국과학기술연구원 재료연구부

*고려대학교 재료공학과

(2002년 5월 20일 접수; 2002년 9월 9일 승인)

Preparation of PMN-PT-BT/Ag Composite and its Mechanical and Dielectric Properties

Kyoung R. Han[†], Soonyong Jeong*, Chang-Sam Kim and Sahn Nahm*

Division of Materials Science and Engineering, KIST, Seoul 130-650, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received May 20, 2002; Accepted September 9, 2002)

초 록

강유전체 물질인 PMN-PT-BT의 기계적 특성을 향상시키기 위한 Ag와의 복합체 제조를 MgO 졸로 분말 표면을 코팅하여 소결시 Ag의 이동을 제어하는 방법으로 시도하였다. PbO, Nb₂O₅, TiO₂, BaCO₃와 MgO 대신 Mg(NO₃)₂을 사용하여 볼 밀로 혼합한 후, 건조된 분말을 950°C/1 h 열처리하여, 단일 페로브스카이트 상을 얻었다. 이 분말에 3.0 몰%의 Ag₂O를 혼합한 후, 550°C/1 h 열처리로 Ag 입자를 생성시키고, 이 혼합 분말에 1.0 wt%의 MgO 졸을 첨가한 다음 550°C/1 h 열처리하여 표면 개질된 분말을 얻었다. 이 분말을 산소 분위기에서 1000°C/4 h 열처리한 소결체는 소결 밀도 7.84 g/cm³, 실온 유전을 18400, 유전손실 2.4%, 비저항 0.24 × 10¹² Ω · cm의 우수한 유전 특성과 굽힘강도 120.7 ± 11.26 MPa와 파괴인성 0.87 ± 0.002 MPam^{1/2}을 보여 주었다. 결정립의 크기는 ~4 μm이며, SEM과 SIMS 분석은 Ag는 ~1 μm 크기로, 과잉의 MgO는 ~0.5 μm로 분포되어 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

A PMN-PT-BT/Ag composite was prepared by surface modification with MgO sol with hoping to suppress silver's migration during sintering. The mixture of PbO, Nb₂O₅, TiO₂ with Mg(NO₃)₂ instead of MgO was ball milled, the solvent was removed and then the dried powders were calcined at 950°C/1 h. The calcined powder were treated with 3.0 mol% Ag₂O and 1.0 wt% MgO sol and calcined at 550°C/1 h. The dielectrics sintered at 1000°C/4 h under a flowing oxygen showed the density of 7.84 g/cm³, the room temperature dielectric constant of 18400, the dielectric loss of 2.4%, the specific resistivity of 0.24 × 10¹² Ω · cm. It also showed the bending strength of 120.7 ± 11.26 MPa and the fracture toughness of 0.87 ± 0.002 MPam^{1/2} which were comparable to commercial PZT. The microstructure consisted of grains of ~4 μm. SEM and SIMS analysis showed that Ag grew as ~1 μm and excess MgO as ~0.5 μm.

Key words : PMN-PT-BT, Ag₂O, Perovskite, MgO sol, Bending strength, Surface-modification

1. 서 론

PMN-PT계 페로브스카이트 화합물은 우수한 유전 특성과 전왜 특성으로 인하여 actuator, transducer 등 여러 분야에의 응용 가능성으로 각광을 받고 있으나, 취급 강도가 약하여 널리 상업화되어 있지 않은 상황이다.¹⁻¹⁰⁾ 소량의 금속 산화물 첨가제나 귀금속을 첨가하여 소결 온도, 유전 특성 및 전왜 특성에 미치는 영향을 조사한 보고는

많으나, 기계적 강도를 높이기 위하여 2차상을 도입하는 복합체 연구는 소수 연구팀에 의해 행하여져 왔다.^{11,16-26)}

PZT의 굽힘강도가 80-100 MPa에 파괴인성이 0.76-1 MPa · m^{1/2}인데 비하여, PMN-PT는 굽힘강도가 44-60 MPa이다. Niihara 등은 PZT에 Ag, Pt를 소량 첨가하여 기계적 강도, fatigue resistance를 향상시킬 수 있다고 하였다.^{11,20-22)}

PZT(d₅₀ ≈ 1 μm)에 Ag₂O(d₅₀ ≈ 1 μm)로 3 vol% Ag가 되게 첨가하고 Ag의 융점 961°C 보다 높은 1000°C에서 소결하여 굽힘강도를 95 MPa에서 130 MPa로, 파괴인성은 1.15에서 1.35 MPam^{1/2}로 향상시킬 수 있었다. 그러나 10 vol% Ag를 첨가한 경우에도 1000°C에서 소결시 굽힘 강도는 더 이상 향상되지 않는다고 하였다. Watanabe 등은

[†]Corresponding author : Kyoung R. Han
E-mail : krlim@kist.re.kr
Tel : +82-2-958-5541 Fax : +82-2-958-5548

PZT($d_{50}=0.9\ \mu\text{m}$)에 Pt($d_{50}=3.02\ \mu\text{m}$)을 1~30 vol%로 첨가하여 1200°C 소결하여 Pt가 0.1 μm 이하도 있으나 5~10 μm 크기의 불균일한 크기로 분산된 소결체를 얻었으며 Pt의 함량이 15 vol% 이상이 되어야 기계적 강도가 향상된다고 하였다.²³⁾ 소결온도가 금속의 diffusion이 심하게 일어날 수 있는 온도가 되면 금속은 불균일한 모양과 크기로 복합체를 이룸을 알 수 있었다. Sato 등은 PMN-PT를 columbite방법으로 제조할 때 Ag, Pd, Ag/Pd을 소량 첨가하여 소결 밀도와 유전 상수를 높힐 수 있다고 보고하였다.¹⁴⁾ 보고된 문헌들로부터 가격이 상대적으로 저렴한 Ag를 소량 잘 분산하면, 소결 밀도와 유전상수를 높히며, 기계적 특성도 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

본 논문에서는 PMN-PT-BT 세라믹 분말을 Ag_2O 와 MgO 졸과 혼합하여, 열처리 과정에서 생성되는 Ag와 MgO가 소결체의 기계적 특성과 유전 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

PbO(99.2% 순도, Kanto Chem. Co., 미국), Nb_2O_5 (99.9% 순도, Aldrich Chem. Co., 미국), TiO_2 (anatase 99.9% 순도, Aldrich Chem. Co., 미국), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% 순도, Aldrich Chem. Co., 미국), BaCO_3 (99.89% 순도, Sakai Chem. Inc., 일본), Ag_2O (99.8% 순도, Aldrich Chem. Co., 미국)과 이소프로판올을 출발물질로 사용하였다.

이 실험에서의 유전체 조성은 $0.96(0.91\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.09\text{PbTiO}_3) - 0.04\text{BaTiO}_3$ 이고 간략히 PMN-PT-BT로 나타내며 다음과 같이 제조하였다. PbO(0.096 몰), Nb_2O_5 (0.0288 몰), BaCO_3 (0.004 몰)와 TiO_2 (0.0136 몰)을 폴리프로필렌 통에 넣고, 적당량의 이소프로판올과 지르코니아 불을 넣고 17시간 불밀 후, 소량의 물에 녹인 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.03024 몰) 용액을 첨가한 다음 2시간 더 불 밀링을 하였다. 이 혼합 슬러리를 플라스크에 옮긴 후, rotary evaporator을 이용하여 용매를 제거하였다. 건조된 분말을 950°C에서 1시간 하소하여 페로브스카이트 단일상이 형성되었음을 XRD로 확인하였다(이후 PBT 분말로 칭함). 하소한 분말에 1.5 몰% Ag_2O 을 넣고 알콜에서 24시간 불 밀로 분쇄 혼합후, 건조한 다음 550°C/1 h 열처리하여 Ag가 생성되고 휘발 성분을 제거하였다. 이 분말에 1.0 wt%의 MgO 졸(magnesium acetate를 butanol에서 산 가수분해 및 중합 반응으로 1.0 wt% 농도로 제조하였다.)을 첨가하고 약 한 시간 혼합 후 건조한 다음, 550°C에서 1시간 하소하여 얻은 무정형 MgO로 표면 개질된 분말(이후 PBT/Ag 분말로 칭함)을 100 메쉬 체를 이용하여 가름한 다음 약 1000 kg/cm²에서 일축 가압으로 10×~3 mm의 펠렛으로 성형하였다. 성형체는 PbZrO_3 분위기 분말을 사용하

여 분당 5°C로 승온하여 1100°C에서 2시간 열처리하여 유전특성 측정을 위한 소결체를 얻었다. 소결온도 1000°C에서의 유전특성 측정용 펠렛과 굽힘 강도를 측정하기 위한 시편은 성형체를 백금판으로 싼 후 PbZrO_3 를 분위기 분말로 사용하여 산소 분위기에서 분당 20°C로 승온하여 4시간 소결하여, 색깔이 고른 소결체를 얻었다. 이를 2 mm×3 mm×35 mm 크기로 MOR 시편을 가공하고 ~5 μm 알루미늄 슬러리로 연마하였다. 시편을 span 30 mm의 3점 지지대를 사용하여 cross head 속도 2 mm/min로 파괴하여 굽힘 강도를 측정하였다. 소결 밀도는 물에서 알키메데스 방법으로 측정하였다. 유전 특성을 측정하기 위하여 소결체의 양면을 평편하게 연마한 후, 은전극을 screen printing으로 입혔다. 실온에서의 유전 상수와 손실은 1 kHz에서 Impedance-Gain Phase Analyzer(Model 4194A, Hewlett-Packard Inc., 미국)을 사용하여 측정하였다. 실온에서의 전기저항은 25 V에서 picoammeter(Model 4339A, Hewlett-Packard Inc., 미국)을 사용하여 측정하였다.

분말의 모양과 소결체의 미세구조는 Scanning Electron Microscope(Model L-240, Hitachi Co., 일본)을 통해서 측정하였다. 소결체의 미세구조는 파단면과 다이아몬드 3 μm , 1 μm 페이스트로 표면 연마 후, 850°C/1 h thermal etching한 표면을 관측하였다. Ag¹⁰⁷ image는 SIMS(Model PHI-7200 TOF SIMS/SALI System, Perkin-Elmer Co. 미국)로 관측하였다.

3. 실험 결과 및 논의

페로브스카이트 단일상 PBT 분말에 1.5 몰% Ag_2O 와 1.0 wt%의 MgO에 해당하는 MgO 졸을 첨가한 다음 약 30분 교반 후 건조한 분말을 550°C/1 h 열처리하여 Ag_2O 의 분해로 Ag가 생성되며, MgO도 결정화가 이루어지고, 유기성분도 제거되어 소결과정에서 일어날 질량 감소를

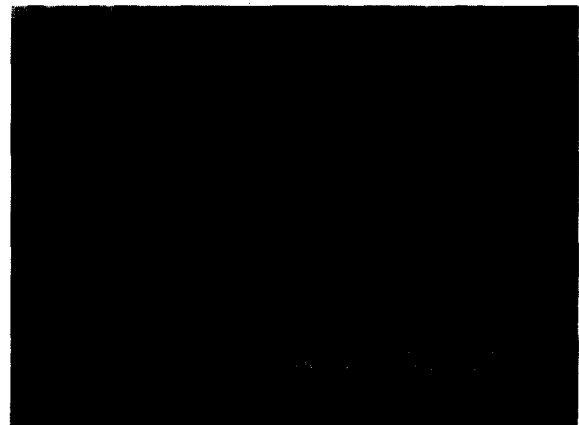
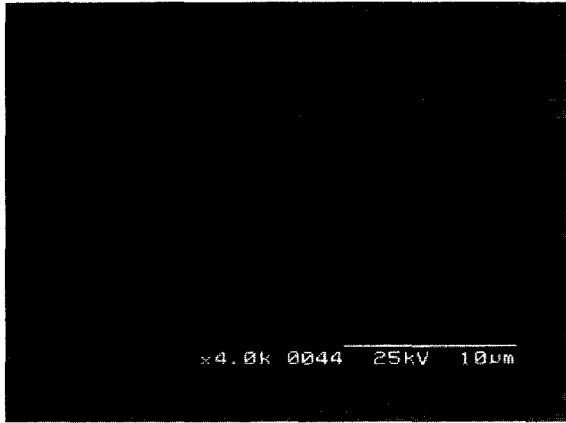


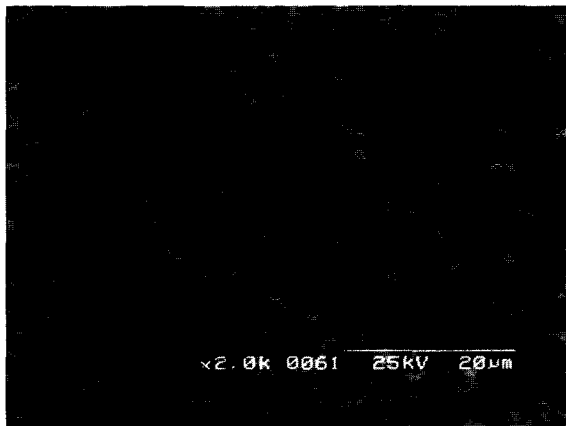
Fig. 1. SEM micrographs of PBT powders calcined at 950°C/1 h and ball-milled for 24 h.

최소화하였다. Fig. 1의 SEM 사진에서 보듯이 PBT는 불
 밀 과정에서 주로 생긴 $\sim 0.3 \mu\text{m}$ 의 미분과 약 $\sim 2 \mu\text{m}$ 의 분
 말에 주를 이루고 있다. 둥근 모양과 각진 모양의 분말이
 섞여 있어 페로브스카이트 상을 형성하는 solid solution
 반응이 같은 속도로 이루어지지 않았음을 알 수 있었다.

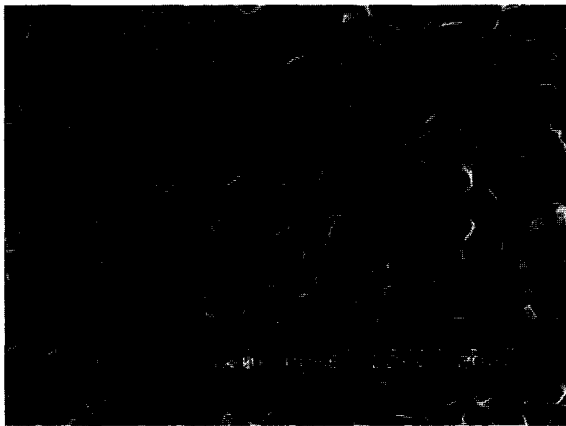
이 분말을 $1100^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ 공기 중에서 소결한 시편과 $1000^\circ\text{C}/$
 4 h 산소 분위기에서 소결한 시편의 미세구조를 보여주는
 Fig. 2의 SEM을 보면, 소결 온도가 1100°C 로 Ag의 용점
 인 961°C 보다 140°C 나 높아 용융 Ag의 이동으로 Ag가
 크게 뭉쳐 있을 것으로 예상되었으나 이런 현상은 잘 보
 이지 않고 Ag는 잘 관측할 수 없었다. 그러나 Fig. 2(a)에
 서 보듯이 $\sim 4 \mu\text{m}$ 입의 비교적 균일한 미세구조에 $\sim 0.5 \mu\text{m}$
 이하의 구형의 MgO가 결정립 경계, junction에 주로 분포



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. SEM micrographs of the polished or fractured surface of PBT/Ag composites sintered : (a), (b) $1100^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ in air and (c) $1000^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ in oxygen.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SIMS micrographs of the PBT/Ag composite bar sintered at $1000^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ in oxygen : (a) surface polished with $5 \mu\text{m}$ alumina slurry, (b) image of Ag^{107} and (c) image of Mg.

되어 있고, 입내에도 소량 분포되어 있음을 볼 수 있었다. 이는 과잉의 MgO가 입내에 구형의 inclusion으로 존재한다는²⁷⁾ 보고와는 차이가 있으며, 이는 MgO가 분말이 아닌 졸로 첨가되어 나노크기의 입자로 도입된 것에 기인한다고 생각된다. Fig. 2(b)의 파단면의 SEM에서 파단이 intergranular로 진행되었음을 알 수 있었다. 이는 Ag, Pt 또는 금속 산화물이 첨가된 소결체의 파단 현상이 transgranular에서 intergranular로 변하는 현상과 같다. 이런 현상은 Ag^+ 이온이 Pb^{2+} 이온과 크기가 비슷하여 PMN-PT 구조의 격자상수를 거의 변화시키지 않으면서 어느 정도는 치환되어 들어갈 수 있으므로 밀려나온 Pb가 입계에 머무르게 되어 입계가 약하여져 파단이 입계를 따라 진행하게 됨으로 일어나는 현상으로 설명될 수 있다.²⁰⁾ PBT/Ag의 1100°C/2 h 소결체의 소결 밀도는 7.72 g/cm³, 실온 유전상수는 20400, 유전 손실은 1.9%, 비저항은 $2.01 \times 10^{12} \Omega \cdot cm$ 이었다. 소결 밀도를 높이기 위하여 공기 대신 PbO의 확산이 용이한 산소 분위기에서 굽힘 강도용 시편을 소결하였다. 산소 흐름에서 1000°C/4 h 열처리로 얻은 소결체의 소결밀도는 7.85 g/cm³로 향상되었으나 유전 상수는 18500으로 감소하고, 유전 손실은 2.5%로 증가하고, 비저항도 $0.25 \times 10^{12} \Omega \cdot cm$ 으로 감소하였다. SEM의 관찰로는 Ag가 보이지 않아 MOR 막대를 산에 녹여 Ag를 Atomic Absorption(AA)로 정량한 분석한 결과 0.97 wt%로 이론치 1.02 wt%의 95%로 1000°C/4 h 열처리에서도 Ag의 손실은 5%이었다. 이는 0.9PMN-0.1PT계에서 Ag의 도핑 효과를 조사한 논문¹⁴⁾에서 1100°C/2 h 소결시 2 몰% Ag가 첨가되었을 때 35%만 남아 있고, 5 몰% Ag 첨가시는 73%만 남아 있었다고 한 결과와 비교할 때 100°C의 온도 차이를 감안한다하여도 소결 시간이 2시간 길고, 산소 흐름이 많았다는 점을 감안하면 MgO가 Ag의 휘발을 억제하였다고 생각된다. Fig. 3은 MOR 시편의 SIMS로 SEM에서는 보이지 않던 Ag가 (b)에서 ~1 μm 이하로, (c)에서 Mg는 미세하게 분포된 것 외에 ~0.5 μm의 MgO로 크게 엉킨 것 없이 분포되어 있음을 볼 수 있었다. 이 복합체는 예상외로 좋은 기계적 특성을 보여 주었다. 굽힘 강도는 120.7±11.26 MPa, 파괴 인성은 0.87±0.002 MPa^{1/2}로 상용 PZT에 충분히 상응하는 취급 강도를 보여 주었다. MgO 졸에 의한 분말의 표면 처리가 기계적 물성을 향상시켰음을 알 수 있었으며, 이에 관한 체계적인 연구는 진행 중이다. 소결 밀도가 이론 밀도의 약 98%이지만 PBT 분말이 <0.3 μm의 미분과 ~2 μm 크기의 분말이 섞여있음을 감안하면, PBT 분말을 좀 더 작고, 균일하게 제조할 경우 물성이 더 향상될 것으로 기대된다.

4. 결 론

PbO, Nb₂O₅, TiO₂, BaCO₃와 MgO 대신 Mg(NO₃)₂을

사용하여 modified 고상법 공정으로 제조한 혼합 분말을 950°C/1 h 열처리로 얻어진 페로브스카이트 단일상의 분말에 1.5 몰% Ag₂O와 1.0 wt% MgO 졸을 첨가하여 유전 특성을 유지하면서 취급 강도를 줄 수 있는 PMN-PT-BT/Ag 복합체 제조를 시도하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 페로브스카이트 단일상 분말에 Ag₂O와 MgO 졸을 첨가하여 분말 표면을 modify하여 소결온도를 고상법의 1200°C에서 1000°C로 낮출 수 있었다.
2. 산소 분위기에서 1000°C/4 h 소결로 얻어진 PMN-PT-BT/Ag 복합체의 굽힘 강도는 120.7±11.26 MPa, 파괴 인성은 0.87±0.002 MPa·m^{1/2}로 상용 PZT에 상응하였으며, 소결 밀도 7.84 g/cm³, 실온 유전율 18500, 실온 유전 손실 2.4%에 실온 비저항은 $0.25 \times 10^{12} \Omega \cdot cm$ 이었다.
3. 소결체의 경면 연마면의 SEM과 SIMS 분석으로부터 ~4 μm 결정립의 미세구조에 Ag는 ~1 μm 이하로, 과잉의 MgO는 ~0.5 μm로 분포되어 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 기관고유사업비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, **76** 241-67 (1987).
2. S. Nomura and K. Uchino, "Electrostrictive Effect in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-type Materials," *Ferroelectrics*, **41** 117-32 (1982).
3. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials and Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** [4] 647-56 (1986).
4. S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17** 1245-50 (1982).
5. Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla and L. E. Cross, "Electrostrictive and Dielectric Response in Lead Magnesium Niobate-lead Titanate (0.9PMN0.1PT) and Lead Lanthanum Zirconate Titanate (PLZT 9.5/65/35) under Variation of Temperature and Electric Field," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [4] 599-604 (1989).
6. V. A. Isupov and E. P. Smirnova, "Electrostriction in Various Ferroelectric Ceramics with Diffuse Phase Transition," *Ferroelectrics*, **90** 141-45 (1989).
7. S. Chen, S. Cheng and C. Wang, "Effect of Barium Titanate on Microstructural Evolution and Properties of Lead Zinc Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [2] 400-05 (1991).
8. H. Wang and W. A. Schulze, "The Role of Excess Magnesium Oxide or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [4] 825-32 (1990).
9. M. F. Yan, H. C. Ling and W. W. Rhodes, "Preparation and

- Properties of PbO-MgO-Nb₂O₅ Ceramics Near the Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Composition," *J. Mater. Res.*, **4** 930-44 (1989).
10. M. F. Yan, H. C. Ling and W. W. Rhodes, "Effects of Dopants on PbO-MgO-Nb₂O₅ Ceramics Near the Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Composition," *J. Mater. Res.*, **4** 945-66 (1989).
 11. H. J. Hwang, T. Nagai, T. Ohji, M. Sando, M. Toriyama and K. Niihara, "Curie Temperature Anomaly in Lead Zirconate Titanate/Silver Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [3] 709-12 (1998).
 12. Y. S. Cho, S. M. Pilgrim and H. Giesche, "Dielectric and Electromechanical Properties of Chemically modified PMN-PT-BT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [10] 2473-80 (2000).
 13. U. Syamaprasad, A. R. Sheeja Nair, M. S. Sarma, P. Guruswamy, P. S. Mukherjee, L. Krishnamurthy, M. Achuthan and A. D. Damodaran, "Multilayer Capacitor Ceramics in the PMN-PT-BT System : Effect of MgO and 4PbOB₂O₃ Addition," *J. Mater. Sci.,: Materials in Electronics*, **8** 199-205 (1997).
 14. Y. Sato, H. Kanai and Y. Yamashita, "Effects of Silver and Palladium Doping on the Dielectric Properties of 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [1] 261-65 (1996).
 15. Y. Chen, D. Viehland and K. Uchino, "Substituent Effects in 0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃ Piezoelectric Ceramics," *J. Electro-ceramics*, **6** [1] 13-9 (2001).
 16. K. R. Han, S. Kim and H. J. Koo, "New Preparation Method of Low-temperature-sinterable Perovskite 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ Powder and its Dielectric Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [11] 2998-3000 (1998).
 17. K. R. Han, S. Jeong and C. S. Kim, "Preparation of PMN-PT-BT Powder by Modified Mixed Oxide Method and Effect of Ag on Dielectric Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [2] 159-63 (2002).
 18. M. R. Winter, S. M. Pilgrim and M. Lejeune, "Study on the Effect of Lanthanum Doping on the Microstructure and Dielectric Properties of 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [2] 314-20 (2001).
 19. G. H. Maher, "Effect of Silver Doping on the Physical and Electrical Properties of PLZT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [6] 408-13 (1983).
 20. K. Niihara, H. J. Hwang, M. Yasuoka, M. Sando and M. Toriyama, "Fabrication, Sinterability and Mechanical Properties of Lead Zirconate Titanate/Silver Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [9] 2417-22 (1999).
 21. K. Niihara, H. J. Hwang, K. Tajima, M. Sando and M. Toriyama, "Fatigue Behavior of PZT-Based Nanocomposites with Fine Platinum Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [12] 3325-28 (1998).
 22. K. Niihara, H. J. Hwang, K. Watari, M. Sando and M. Toriyama, "Low-temperature Sintering and High-strength Pb(Zr,Ti)O₃-matrix Composites Incorporating Silver Particle," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [3] 791-93 (1997).
 23. J. Li, K. Takagi, N. Terakubo and R. Watanabe, "Electrical and Mechanical Properties of Piezoelectric Ceramic/Metal Composites in the Pb(Zr,Ti)O₃/Pt System," *Appl. Phys. Lett.*, **79** [15] 2441-43 (2001).
 24. T. K. Kundu and D. Chakravorty, "Nanocomposites of Lead-zirconate-titanate Glass Ceramics and Metallic Silver," *Appl. Phys. Lett.*, **67** [18] 2732-34 (1995).
 25. R. Zuo, L. Li, R. Chen and Z. Gui, "Sintering Characteristics and Dielectric Properties of Silver-doped PMN-PZT-PT Relaxer Ferroelectric Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **35** 5433-36 (2000).
 26. M. V. Silnkina, G. I. Dontsov and V. M. Zhukovsky, "Diffusional Penetration of Silver from Electrodes into PZT Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **28** 5189-92 (1993).
 27. E. Goo, T. Yamamoto and K. Okazaki, "Microstructure of Lead-magnesium-niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, C188-C190 (1986).