

PMN-PT-BT/Ag/MgO 나노복합체의 제조 및 유전 특성

정순용[†]* · 임경란 · 남 산*

한국과학기술연구원 재료연구부

*고려대학교 재료공학과

(2002년 10월 4일 접수; 2002년 11월 11일 승인)

Preparation of PMN-PT-BT/Ag/MgO Nanocomposite and Dielectric Properties

Soonyong Jeong[†]*, Kyoung Ran Han 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 October 4, 2002; Accepted November 11, 2002)

초 록

소결온도가 1200°C인 PMN-PT-BT에 소량의 AgNO₃와 MgO 졸을 첨가하여 950°C 소결로 PMN-PT-BT/Ag/MgO 나노복합체를 제조하였다. Modified mixed oxide 방법으로 제조된 저온 소결용 PMN-PT-BT/Ag 분말을 600°C/1 h 하소한 다음 MgO 졸을 0-1.0 wt% 첨가하여, 산소 분위기에서 850-950°C에서 4시간 소결하여 MgO 졸의 첨가량과 소결온도에 따른 미세구조의 발달과 유전특성을 조사하였다. MgO 졸이 0.5 wt% 첨가되고, 950°C에서 소결하여 얻은 PMN-PT-BT/Ag/MgO (0.5 wt%) 소결체는 1-3 μm의 입의 크기에 0.1-0.3 μm의 MgO가 2차상으로 입경, 삼중점, 입내에 분포되어 있음을 SEM으로 볼 수 있었으며, Ag는 SIMS로 <<1 μm로 분포되어 있음을 정성적으로 확인하였다. 상대소결밀도 99%, 실온유전율 17200, 유전손실 2.1%, 비저항 5.46 × 10¹² Ω·cm의 특성을 나타내었다. 그러나 MgO 졸이 첨가되지 않은 PMN-PT-BT/Ag/MgO(0 wt%)의 950°C 소결체는 상대 소결밀도 99.5%, 상온유전율 19500, 유전손실 2.1%, 비저항 7.30 × 10¹² Ω·cm의 좀더 높은 특성을 나타내었다.

ABSTRACT

Nanocomposite PMN-PT-BT/Ag/MgO was prepared by sintering at 950°C with addition of AgNO₃ and MgO sol to the PMN-PT-BT powder sinterable at 1200°C. The low-temperature-sinterable PMN-PT-BT/Ag powder prepared by the modified mixed oxide method was calcined at 600°C for 1 h and surface modified with the MgO sol of 0-1.0 wt% and then subjected to consolidation at 850-950°C for 4 h under a flowing oxygen. The nanocomposite PMN-PT-BT/Ag/MgO(0.5 wt%) sintered at 950°C showed the microstructure with grains of 1-3 μm, the second phase of MgO of 0.1-0.3 μm by SEM and Ag of <<1 μm qualitatively by SIMS. It showed the sintered relative density of 99%, the room temperature dielectric constant of 17200, the dielectric loss of 2.1% and the specific resistivity of 5.46 × 10¹² Ω·cm. But the PMN-PT-BT/Ag/MgO(0 wt%) nanocomposite sintered at 950°C showed a little better properties: the sintered relative density of 99.5%, the room temperature dielectric constant of 19500, the dielectric loss of 2.1% and the specific resistivity of 7.30 × 10¹² Ω·cm.

Key words: PMN-PT-BT, Perovskite, Ag, MgO sol, Nanocomposite, SIMS

1. 서 론

페로브스카이트 PMN-PT계 유전체는 우수한 유전특성과 전왜 성질로 인하여 relaxer, actuator, transducer 등 여러 분야에서 이용이 가능하여 많은 연구가 되어오고 있으나,¹⁻⁷⁾ PMN-PT계 세라믹의 약한 취급 강도로 인하여 실사용에 많은 제약을 받고 있다. 일반적으로 전자세라믹은 기계적

강도가 취약하여 실제 응용에 많은 어려움을 겪고 있다. 따라서 취급 강도를 향상시키기 위한 시도로 PZT, PMN-PT, BT계 전자세라믹에 2차상으로 Pt, Ag, Ni, Ni-Co 등의 금속을 도입하거나, MgO, Al₂O₃ 등을 첨가하는 연구가 되어왔다.⁸⁻²¹⁾ 소량 첨가시 lattice에 chemical substitution을 일으켜 curie temperature, 유전율 등에 영향을 미치나, 고용한계를 넘어가는 첨가제는 2차상으로, 입경계, 삼중점 등에 모여 입성장을 제어하여 강도를 향상시키게 된다. 2차상은 또한 입내에서도 석출된다.¹⁴⁻¹⁷⁾ 일반적으로 5-20 vol%의 많은 양을 첨가하여 micron~submicron의 2차상을 가지는 복합체로 제조된다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 그러나 PZT의 경우 0.1

[†]Corresponding author: Soonyong Jeong
E-mail: metalnoid@hanmail.net
Tel: +82-2-958-5541 Fax: +82-2-958-5548

vol% MgO나 0.5 vol% Al₂O₃를 첨가하였을 때 monolithic PZT의 ~8 μm의 입의 크기가 <1 μm로 감소하며, 굽힘강도가 69 MPa에서 각각 119 MPa, 115 MPa로 약 1.7배 증가하고, 파괴인성은 약 10% 감소하였다고 한다. 특히 MgO의 경우 K_p 값이 거의 감소되지 않은 38.1%을 나타내는 것은 주목할 점이었다. 그러나 MgO의 첨가량이 0.5, 1.0 vol%로 증가할 경우 굽힘강도는 약 90 MPa로 약 30% 향상되었으나 유전율은 약 30%, K_p 값은 50%로 감소하였다고 한다.¹⁴⁾ MgO/BaTiO₃계에서 MgO기저상에 20 vol%의 BaTiO₃가 2차상으로 첨가될 경우 굽힘강도가 410에서 530 MPa로 향상하고,¹⁵⁾ BaTiO₃ 기저상에 소량의 MgO가 첨가제로 도입될 때, 고용한계는 1-2 mole%이고, 과잉의 MgO는 2차상으로 XRD에 나타나며, T_c는 낮아지며, 유전율도 감소한다고 한다.¹⁷⁾ 이들 방법은 고상법을 사용한 것이며, 2차상 도입에 의한 소결온도 저하는 현저하게 나타나지 않았다.

근래에 본 연구실에서는 modified oxide method으로 우수한 유전특성을 나타내는 PMN-PT와 PMN-PT-BT/Ag의 저온 소결용 분말을 소개한 적이 있다.^{7,12)} Ag를 입자가 큰 Ag 금속 분말 대신 600°C 이하에서 분해되어 나노크기의 Ag 금속 분말을 생성하는 Ag₂O로 첨가하고 산소분위기에서 1000°C/4h 소결로 기계적 특성이 크게 향상되어, 굽힘강도 120.7±11.26 MPa와 파괴인성 0.87±0.02 MPam^{1/2}를 나타내는 PBT/Ag 유전체를 소개한 적이 있다. SEM 사진에서 Ag는 보이지 않고, MgO만 0.8-1.5 μm 크기로 나타났다.¹³⁾

본 논문에서는 소결온도를 Ag의 용점이하로 낮추어, Ag와 MgO가 2차상으로 존재하는 나노 복합체의 제조를 시도하고, MgO 졸이 복합체의 소결밀도 및 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서는 0.96[0.91Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.09PbTiO₃]-0.04BaTiO₃의 조성을 택하였으며 이후로는 PMN-PT-BT로 나타내고자 한다. PbO(99.9% 순도, Aldrich Chem. Co., 미국), Nb₂O₅(99.9% 순도, Aldrich Chem. Co., 미국), Ti(OC₃H₇)₄ (97% 순도, Alfa Chem. Co., 미국), Mg(NO₃)₂·6H₂O(99% 순도, Fluka Chem. Co., 스위스), BaCO₃(99.86% 순도, Sakai Chem. Inc., 일본), AgNO₃(99.8% 순도, Junsei Chem. Co., 일본)과 이소프로판올을 구입한 상태로 사용하였다.

PbO(0.096 몰), Nb₂O₅(0.0288 몰), BaCO₃(0.004 몰)을 폴리프로필렌 통에 넣고, 적당량의 이소프로판올과 지르코니아 볼을 넣고 17시간 불밀 후 Ti(OC₃H₇)₄ (0.01264 몰)을 첨가하고 한 시간 후에 정량의 물을 첨가하여 가수분해를 시켰다. 이 슬러리를 1시간 불밀 후에 소량의 물

에 녹인 Mg(NO₃)₂·6H₂O(0.03024 몰) 용액을 첨가한 다음 2시간 더 불밀을 하였다. 여기에 물에 녹인 3 몰% AgNO₃를 첨가하고 2시간 불밀한 다음에 혼합 슬러리를 플라스크에 옮겨 rotary evaporator을 이용하여 용매를 제거하였다(이후 PBT/Ag 분말로 칭함). 이 분말을 600°C에서 1시간 하소하여 Ag를 생성시키며 유기물질들을 제거하였다. 이 분말에 0.1, 0.5, 1.0 wt%의 MgO 졸(Magnesium acetate를 산 가수분해 및 중합 반응으로 1.87 wt% 농도로 제조하였다.)을 첨가하고 약 30분 혼합 후 건조하였다. 이 분말 약 10 mg을 Pt/Rh 도가니에 넣고 공기를 40 cc/분으로 흘리면서 분당 10°C로 승온하여 TG/DSC(STA409, Netzsch Co., 독일)를 측정하였다. 건조된 MgO 졸의 TG 곡선에서 볼 때 400°C 이상에서는 질량 감소가 더 이상 일어나지 않으므로, 건조한 분말을 400°C/1h 하소한 후 100 메쉬 체를 이용하여 가름한 다음, 약 500 kg/cm²에서 일축 가압으로 10×~3 mm의 페렛으로 가성형 하였다. 가성형체를 다시 25,000 psi에서 CIP한 다음, 백금으로 싸서 도가니에 넣고 PbZrO₃ 분위기 분말로 덮은 후 튜브로에 넣고, 산소를 흘려주며 분당 15°C로 승온하여 850-950°C에서 4시간 유지한 후 노냉하였다. 소결 밀도는 물에서 알키메데스 방법으로 측정하였다. 유전 특성을 측정하기 위하여 소결체의 양면을 평편하게 연마한 후 은 전극을 screen printing으로 입혔다. 실온에서의 유전 상수와 손실은 1 KHz에서 Impedance-Gain Phase Analyzer (Model 4194A, Hewlett-Packard Inc., 미국)을 사용하여 측정하였으며, 전기저항은 25 V에서 picoammeter(4339A, Hewlett-Packard Inc., 미국)를 사용하여 측정하였다. 소결체의 미세구조는 다이아몬드 3 μm, 1 μm 페이스트로 표면 연마 후 800°C에서 30분 thermal etching한 표면을 SEM (Model S-2400, Hitachi Co., 일본)으로 관측하였다. XRD (Model D/Max-3A, Rigaku Co., 일본)와 SEM에서는 Ag가 나타나지 않아 SIMS(Model PHI-7200 TOF SIMS/SALI system, Perkin-Elmer Co., 미국)로 관측하였다. SIMS의 분해능이 1 μm 이어서 1 μm 이하의 입자는 정성적으로만 확인이 가능하다.

3. 실험결과 및 논의

PBT/Ag의 전구체의 질량 감소는 Fig. 1의 TG/DSC에서 보듯이 530°C 이상에서는 더 이상 일어나지 않았다. 400-600°C에서 DSC 곡선이 복잡한 것은 PMN-PT 경우의 파이로크로 중간 상이 생성되는 경우와 흡사하며 600-800°C의 broad한 흡열 피크는 페로브스카이트 상 형성에 기인하는 것으로 사료된다.⁷⁾ 질량의 감소가 더 이상 일어나지 않는 600°C에서 1시간 하소한 PBT/Ag 분말에 MgO 졸을 첨가한 후 DSC의 변화를 측정한 Fig. 2의 DSC 곡선에서 MgO 졸의 첨가량이 증가함에 따라서 300°C 부근의 발열

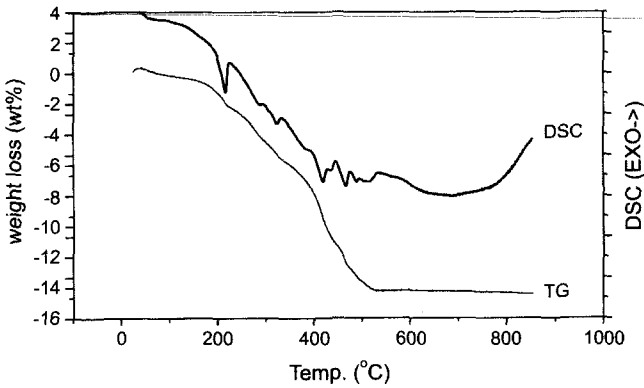


Fig. 1. TG/DSC curves of the PMN-PT-BT/Ag precursor heated at a rate of 10°C/min under flowing air.

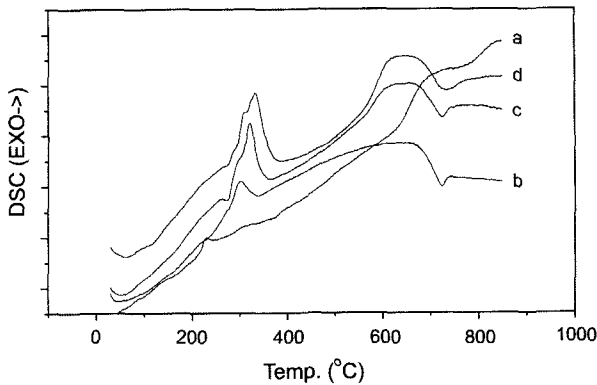


Fig. 2. DSC curves of the PBT/Ag precursors heated at 600°C/1 h and treated with various amount of the Magnesia sol. : (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, 0.5 wt% and (d) 1.0 wt%.

피크가 강해지는데, 이는 MgO 졸 첨가로 인한 유기물의 연소에 기인한 것이다. 페로브스카이트 상형성에 기여하는 Fig. 2(a)의 약 790°C의 흡열 피크는 MgO 졸이 첨가량이 0.1 wt%, 0.5 wt%, 1.0 wt%로 증가함에 따라 약 724°C로 낮아짐을 볼 수 있었다. 흡열 피크의 위치가 MgO 졸의 양에 거의 영향을 받지 않는 것은 페로브스카이트 상 형성에 쓰이는 MgO의 양은 0.1 wt%는 좀 넘고, 0.5 wt%는 안됨을 알 수 있었다. 이런 현상은 하소온도에 따른 상발달을 나타낸 Fig. 3의 XRD에서도 볼 수 있었다. MgO 졸이 0.5 wt%, 1.0 wt% 첨가된 경우는 870°C 열처리에서도 페로브스카이트 단일상을 얻을 수 있었다. 그러나 MgO 졸이 첨가되지 않은 분말은 950°C 열처리에서야 파이코크로 상이 나타나지 않았다. XRD 피크의 위치가 변하지 않은 것은 과잉의 MgO가 고용체를 형성하지 않고 2차상으로 남아있기 때문이라고 사료된다. 그러나 XRD 상에서는 MgO(2θ=43°)의 주 피크가 나타나지 않음은 MgO의 양이 적기 때문으로 사료된다.

MgO 졸의 첨가량과 소결밀도와의 관계를 나타낸 Fig. 4

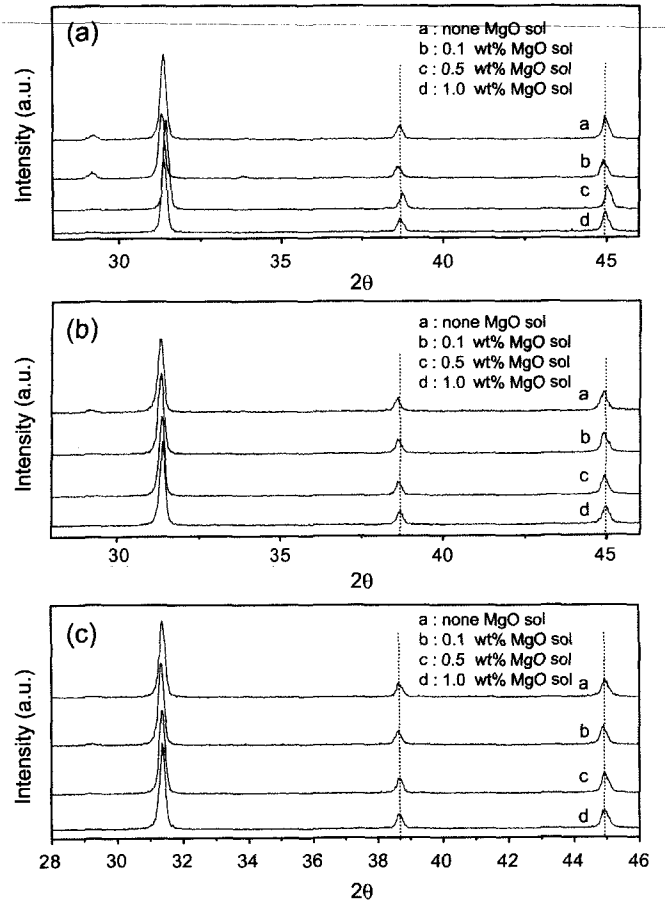


Fig. 3. XRD patterns of various PBT/Ag powders obtained by calcination for 2 h at : (a) 870°C, (b) 900°C and (c) 950°C.

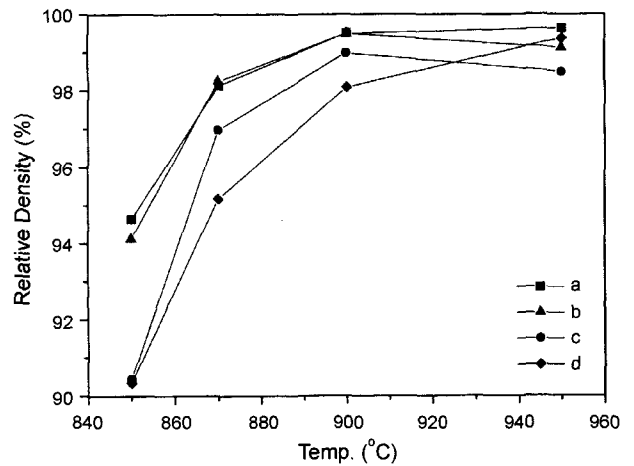


Fig. 4. Densities of the PBT/Ag/MgO nanocomposites treated with various amount of MgO sol as a function of sintering temperature : (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.5 wt% and (d) 1.0 wt%.

에서 MgO 졸이 첨가되지 않은 (a)의 경우 상대 소결밀도가 가장 높아 900°C, 950°C 소결에서 99.5% 이상을 보여

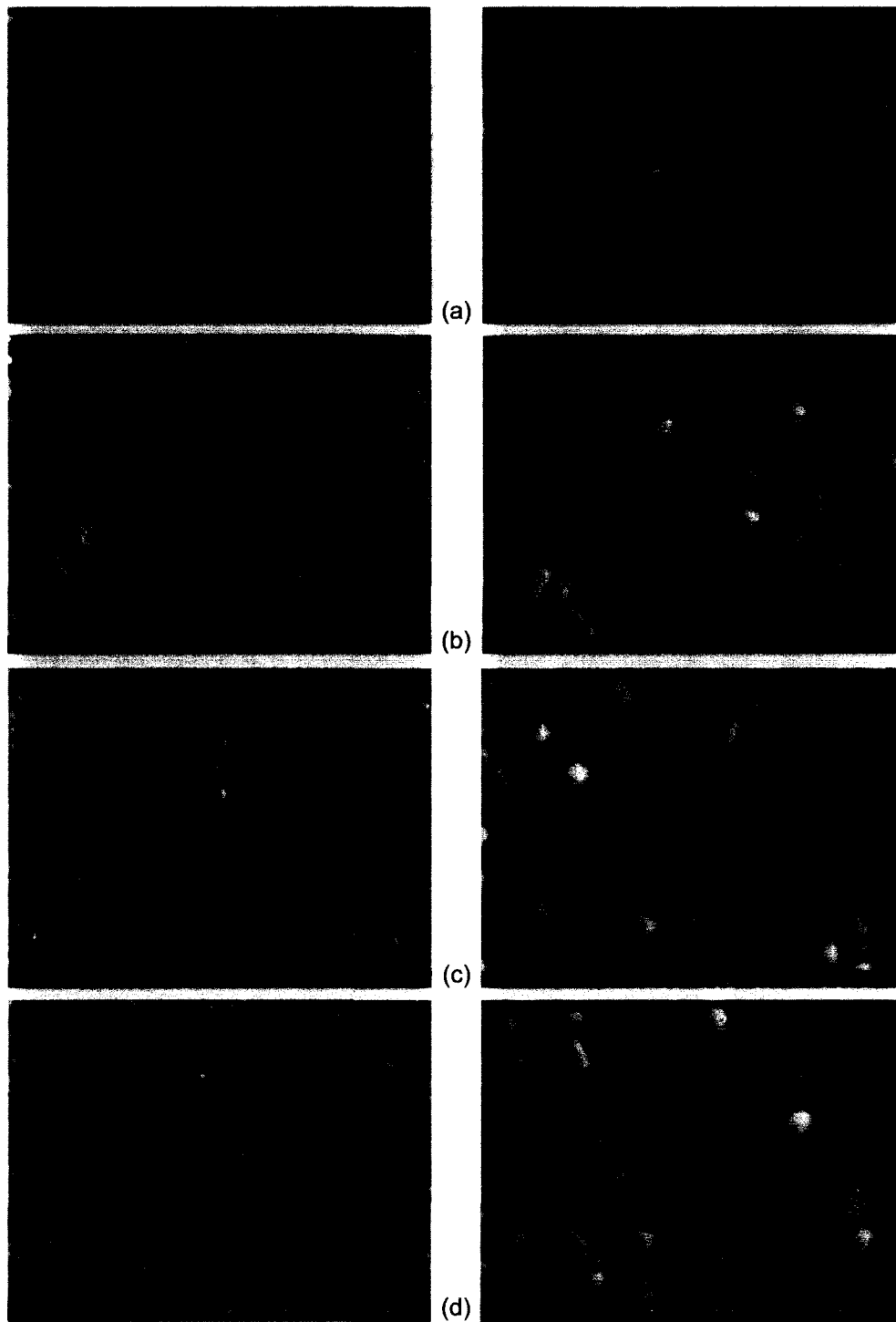


Fig. 5. SEM pictures of the polished and thermally etched surfaces of the PMN-PT-BT/Ag/MgO nanocomposites treated with various amount of the MgO sol and sintered at 900°C/4 h in oxygen : (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.5 wt% and (d) 1.0 wt%.

주었다. 이는 *in situ*에서 생성된 나노크기의 TiO_2 와 Ag 입자의 향상된 반응성에 기인하였다고 사료된다. 0.1 wt% MgO 졸이 첨가된 (b)의 경우도 거의 (a)와 같은 소결성을 보여 주었다. 그러나, 0.5 wt% MgO 졸(c)과 1.0 wt%

MgO 졸(d)이 첨가된 경우는 소결성이 약간 떨어져 900°C 경우 각각 98.9%, 98.1%를 나타냈으나, 그러나 (d)의 950°C 소결에서는 99.4%로 증가하였다. 즉 900–950°C 소결로 전자세라믹으로서는 만족할 만한 소결밀도를 얻을

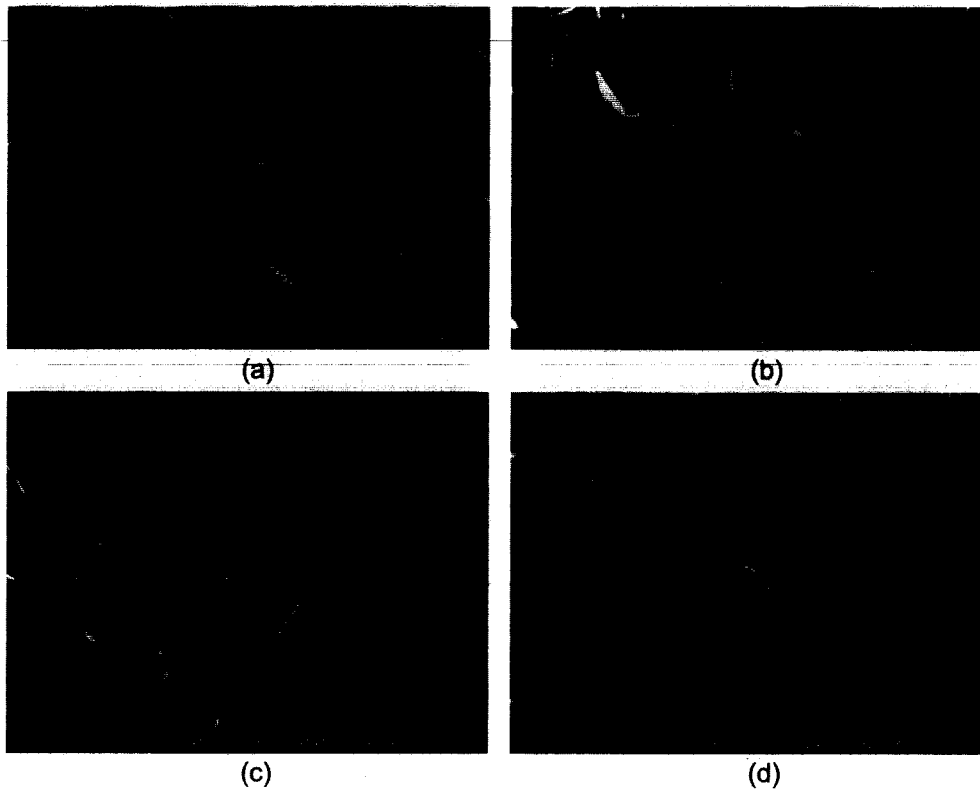


Fig. 6. SEM pictures of the fractured surfaces of the PMN-PT-BT/Ag/MgO nanocomposites treated with various amount of the MgO sol and sintered at 900°C/4 h in oxygen : (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.5 wt% and (d) 1.0 wt%.

수 있었다.

이들 900°C 소결체의 미세구조를 보여주는 Fig. 5를 보면 입의 크기가 1–3 μm로 대체로 균일하며, 기공도 거의 보이지 않는다. MgO 졸이 증가하면, 2차상이 눈에 띄게 증가함을 볼 수 있다. 0.1–0.3 μm의 MgO가 입체, 삼중점, 입내에 둥글고 검게 나타나고, (d)의 경우 흰 사각형의 ~0.2 μm의 입자와 코팅된 ~0.3 μm의 구형의 입자가 보인다. 이들은 주로 MgO 2차상으로 간주되었으며, 왜 다른 색깔로 나타나며 사각으로 석출되는 현상을 설명하기 위한 후속 실험이 진행되고 있다. Fig. 6의 파단면 SEM 사진은, MgO 졸의 첨가량이 증가함에 따라 파단시 떨어져 나간 MgO의 작은 빈 구멍이 눈에 띄게 많아짐을 볼 수 있다. 이는 Fig. 5의 SEM 사진과 잘 일치하며 나노복합체가 형성되었음을 말해준다. 그러나 Ag는 SEM에서 잘 나타나지 않아 해상도가 ~1 μm의 SIMS로 정성적으로 관측하였다. Figs. 7과 8의 PMN-PT-BT/Ag/MgO(0 wt%)와 PMN-PT-BT/Ag/MgO(0.5 wt%)의 Ag¹⁰⁷ image를 보면 Ag가 엉키지 않고 고르게 분포되어 있음을 볼 수 있다. 또한 MgO 졸이 첨가되지 않은 경우는 870°C에서 950°C로 소결 온도가 증가함에 따라 Ag¹⁰⁷ 점들이 더 명확하고 크게 나타남을 볼 수 있다. 0.5 wt% MgO 졸이 첨가된 경우인 Fig. 8를 보면 Ag가 870°C 소결체에서는 보이지 않고

900°C 소결체에서도 서너개의 작은 흰 점외에는 거의 보이지 않으나, 950°C 소결체에서는 명확하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 Ag가 점점 커져감을 나타낸다. Mg image를 보면 MgO가 전체적으로 분포되어 있으며, (0.5 wt%)의 경우가 (0 wt%) 보다 더 많이 나타남은 950°C 소결체들에서는 명확하다. 그러나 (0.5 wt%)의 900°C 소결체에서는 Mg image가 거의 나타나지 않음은 Mg 입자가 매우 작음을 의미한다. 또한 MgO 졸이 첨가된 소결체에서는 intrafracture가 일부에서 일어남을 볼 수 있다. 이는 기계적 강도가 향상되었을 것을 예측하게 한다.

이러한 관측으로부터 MgO 졸을 이용하여 PBT/Ag 분말 표면을 개질함으로써 Ag, MgO 입자의 크기를 900°C 이하에서 나노 크기로 분포시킬 수 있을 것으로 사료된다. 위의 실험 결과로부터 표면 개질 방법으로 입 크기를 작게 하며, intrafracture가 주로 일어나게 한다면 기계적 강도가 크게 향상될 것으로 기대되어 이에 관한 연구가 진행 중이다.

이들 나노복합체의 유전 특성을 보여주는 Fig. 9에서 900°C 소결체의 경우, MgO 졸의 첨가량이 0.1, 0.5, 1.0 wt%로 증가함에 따라 상온 유전율이 21600에서 21000, 20100, 16400으로 감소하며, 유전손실은 약 5.5% 정도로 비슷하

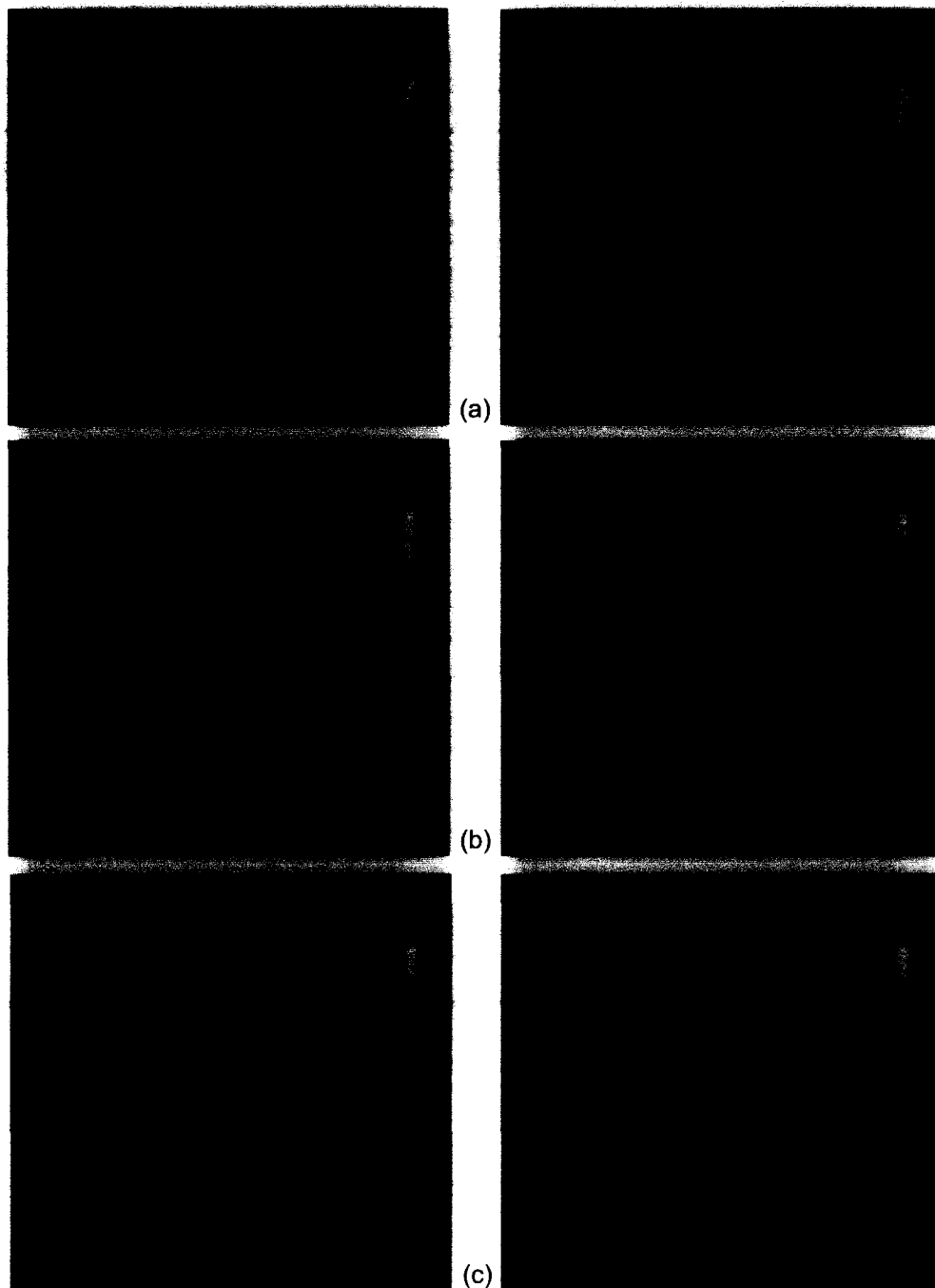


Fig. 7. SIMS micrographs of the images of Ag^{107} and Mg of the PBT/Ag/MgO(0 wt%) nanocomposites sintered at various temperatures for 4 h in oxygen at : (a) 870°C , (b) 900°C and (c) 950°C .

었다. 그러나 소결온도가 950°C 로 증가하면 유전율은 감소하는 대신 유전손실은 2.2%로 줄어들었다. 비저항은 $>10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 나타나며, 950°C 소결체의 경우 $5-7 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 높은 값들을 보여 주었다.

위의 실험 결과로부터 1200°C 에서야 소결이 가능한 PMN-PT-BT 유전체에 소량의 Ag와 MgO을 2차상으로 침

가하여 나노 복합분말을 만듦으로서 $900-950^\circ\text{C}$ 의 저온 소결로 우수한 유전 특성을 가지는 PMN-PT-BT/Ag/MgO 나노복합체를 얻을 수 있었다. 이러한 2차상 MgO와 Ag를 가지는 나노복합체의 기계적 강도의 향상이 예상되므로 나노복합체의 기계적 특성과 유전특성과의 관계에 관한 연구가 본 실험실에서 진행 중이다.

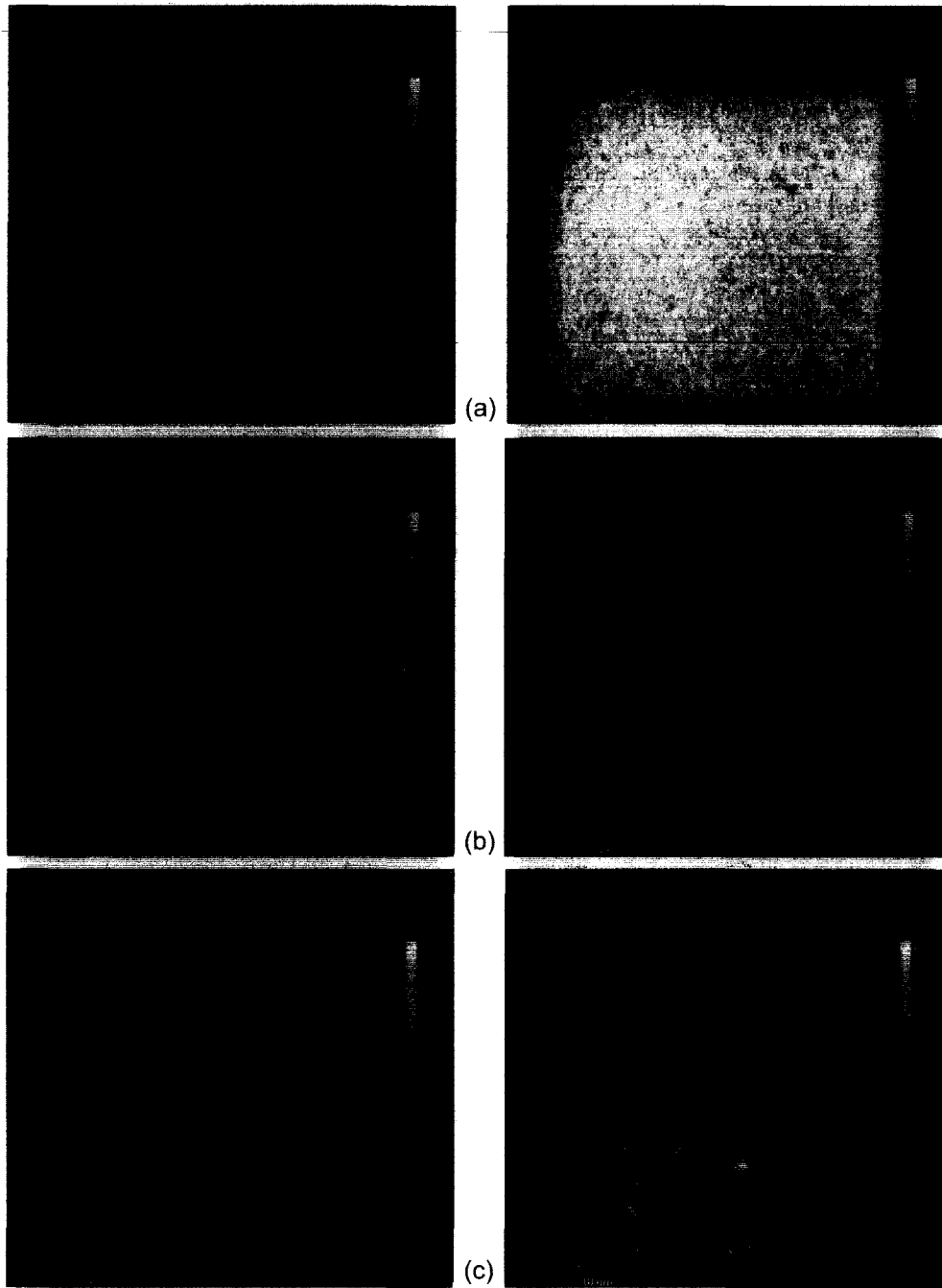


Fig. 8. SIMS micrographs of the image of Ag^{107} and image of Mg of the PBT/Ag/MgO(0.5 wt%) nanocomposites sintered at various temperatures for 4 h in oxygen at : (a) 870°C, (b) 900°C and (c) 950°C.

4. 결 론

Modified mixed oxide method을 이용하여 저온 소결이 가능한 PMN-PT-BT/Ag 분말에 MgO 졸을 0, 0.1, 0.5, 1.0 wt% 첨가하여 산소분위기에서 850–950°C에서 4시간 소결로 MgO와 Ag가 이차상으로 존재하는 PMN-PT-BT/Ag/MgO 나노복합체를 제조하였다. 이 공정 연구에서 다

음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. PMN-PT-BT/Ag 분말은 900–950°C 소결에서 상대소결밀도 99.5%와 우수한 유전특성을 보여 주었으며, 1–3 μm 입에 $\ll 1 \mu\text{m}$ 의 Ag가 2차상으로 분산되어 있는 나노복합체를 얻을 수 있었다.

2. PMN-PT-BT/Ag 분말을 600°C에서 1시간 하소한 분말을 0.1–1.0 wt%의 MgO 졸로 표면 개질하여 900–950°C

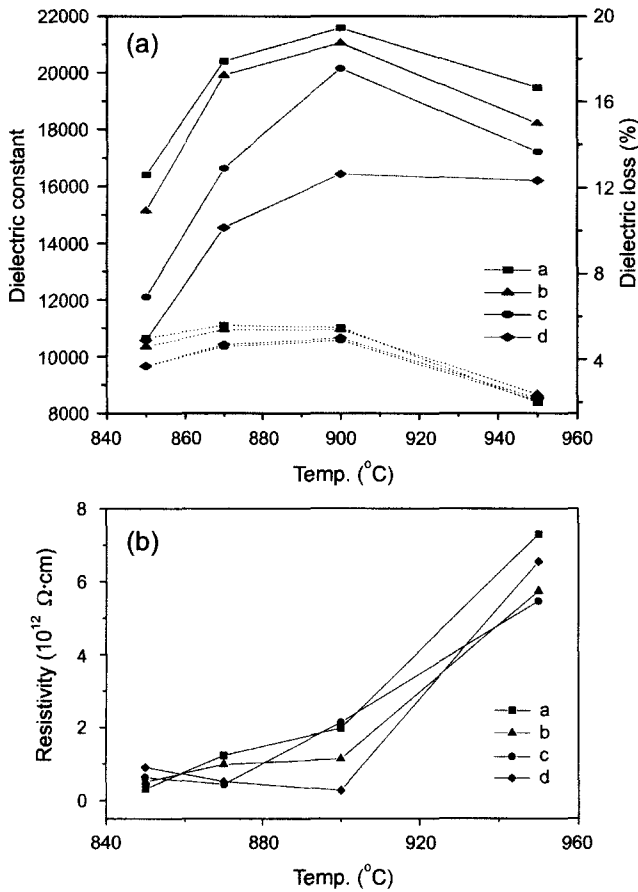


Fig. 9. Dielectric properties and resistivity of the PMN-PT-BT/Ag/MgO nanocomposites treated with various amount of the MgO sol and sintered at various temperatures for 4 h in oxygen : (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.5 wt% and (d) 1.0 wt%.

소결로 PMN-PT-BT/Ag/MgO 나노복합체를 상대 소결밀도 >98%로 제조하였으며, 미세구조는 1-3 μm 입내에 0.1-0.3 μm의 MgO와 <<1 μm의 Ag의 2차상으로 이루어져 있었다.

3. MgO 졸의 첨가량이 증가할수록 MgO 2차상의 양이 증가하였으며, 소결밀도는 감소하였으며, 유전율은 낮아지고, 유전손실도 낮아졌다.

4. 나노복합체의 유전손실이 ~2%로 낮고, 비저항은 >5×10¹²으로 높은 유전특성을 주는 950°C가 적합한 소결온도로 사료되었다..

5. MgO 졸에 의한 표면 개질시 과잉으로 들어간 MgO가 나노입자의 2차상을 형성하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 기관고유사업비(2E17413)의 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. 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).
6. Y. S. Cho, S. M. Pilgrim and H. Giesche, "Dielectric and Electro-mechanical Properties of Chemically Modified PMN-PT-BT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [10] 2473-80 (2000).
7. 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).
8. 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 4PbO B₂O₃ Addition," *J. Mater. Sci., : Materials in Electronics*, **8** 199-205 (1997).
9. 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).
10. 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] (1998).
11. 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).
12. 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).
13. K. R. Han, S. Jeong and C. S. Kim, "Preparation of PMN-PT-BT/Ag Composite and its Mechanical and Dielectric Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, Accepted.
14. K. Niihara, H. J. Hwang, K. Tajima and M. Sando, "PZT Nanocomposites Reinforced by Small Amount of Oxides," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19** 1179-82 (1999).
15. T. Nagai, H. J. Hwang, M. Yasuoka, M. Sando and K. Niihara, "Preparation of a Barium Titanate-dispersed-magnesia Nanocomposite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [2] 425-28 (1998).
16. H. J. Hwang, T. Nagai, M. Yasuoka, M. Sando and K. Niihara, "Fabrication of Piezoelectric Particle-dispersed Ceramic Nanocomposite," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19** 993-97 (1999).

17. T. Nagai, K. Iijima, H. J. Hwang, M. Sando, T. Sekino and K. Niihara, "Effect of MgO Doping on the Phase Transformations of BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [1] 107-12 (2000).
18. 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).
19. 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).
20. 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).
21. 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).