

입자 크기가 PZT계 압전 후막의 물성에 미치는 영향

김동명 · 김정석 · 천재일[†]
호서대학교 신소재공학과
(2003년 12월 9일 접수; 2004년 2월 21일 승인)

Effects of Particle Size on Properties of PZT-Based Thick Films

Dong Myeong Kim, Jeong Seog Kim, and Chae Il Cheon[†]
Department of Materials Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea
(Received December 9, 2003; Accepted February 21, 2004)

초 록

알루미나 기판 위에 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 후막을 스크린 인쇄한 후 800~1000°C에서 소결하여 압전 후막을 제조하였다. 마모 밀과 볼 밀 분쇄법을 이용하여 입자 크기가 서로 다른 압전 분말을 제조하였으며, 압전 분말의 입자 크기가 후막의 미세구조와 전기적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 마모 밀링한 분말의 평균 입자 크기는 0.44 μm 로 볼 밀링한 분말의 평균 입자 크기, 2.87 μm 보다 훨씬 작았다. 후막을 800°C에서 소결하였을 때는 마모 밀링한 분말로 제조한 후막의 입자 크기가 볼 밀링한 분말로 제조한 후막의 입자 크기보다 더 작았으며, 소결 온도가 증가함에 따라 그 차이가 점차 감소하였다. 그리고, 전체 소결 온도 구간에서 마모 밀링한 분말로 제조한 후막이 볼 밀링한 분말로 제조한 후막보다 균일하고 치밀한 미세구조를 보였다. 소결 온도가 900°C 이상일 때, 마모 밀링한 분말로 제조한 후막이 볼 밀링한 분말로 제조한 후막보다 우수한 전기적 성질을 가졌다. 900°C에서 소결한 마모 밀링한 분말로 제조한 후막의 유전상수(ϵ_r), 잔류분극(P_r), 항전계(E_c)는 각각 559, 16.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 51.3 kV/cm 이었다.

ABSTRACT

$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ thick films were screen-printed on platinized alumina substrates and fired at 800~1000°C. Two kinds of powders with different particle size were prepared by attrition and ball milling methods. Effects of particle size of starting material on the microstructure and electrical properties of the thick films were investigated. Average particle size of attrition milled-powder (0.44 μm) was much smaller than that of ball milled-powder (2.87 μm). Average grain size of the thick film prepared from attrition-milled powder was smaller than that of the thick film prepared from ball-milled powder at the sintering temperature of 800°C. However, the difference in average particle size became smaller with increasing the sintering temperature. Thick films prepared from attrition-milled powders showed more uniform and denser microstructures at all firing temperatures. Thick films prepared from attrition-milled powders had better electrical properties at the firing temperature above 900°C than thick films prepared from ball-milled powders. Dielectric constant, remanent polarization and coercive field of the thick film prepared from attrition-milled powders and fired at 900°C were 559, 16.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, and 51.3 kV/cm , respectively.

Key words : PNN-PZT, Thick film, Screen printing, Piezoelectric, Particle size

1. 서 론

최근, 압전 박막 및 후막에 미세 가공 기술(micromachining)을 접목하여 초소형 액츄에이터, 센서 등의 제조가 가능하게 되었다.^{1,4)} 큰 변위와 발생력이 요구되는 압전 액츄에이터나 센서의 제조에는 압전 박막보다는 수에서 수십 μm 의 두께를 갖는 후막 재료가 유리하다.⁴⁾ 수십 μm 의 두께를 갖는 후막의 제조에는 스크린 인쇄법이 비

용이 저렴하고 공정이 간단한 장점이 있어 많이 이용되어 왔다.^{5,6)} 스크린 인쇄법에 의하여 압전 후막을 제조하기 위해서는 압전 분말을 결합제, 유기용매 등과 혼합하여 페이스트를 제조한 후 이를 Si 기판 위에 인쇄하여 열처리하며, 이 때 압전 후막과 기판사이에 구성 원자의 상호확산이나 계면 반응이 일어나면 압전 특성이 저하된다. 따라서 저온에서 소결이 가능한 조성의 압전 분말을 원료로 사용하여야 한다.

압전 후막용 재료로는 대표적인 압전 재료인 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (이하 PZT)가 주로 사용되고 있다. 그러나, 순수한 PZT 세라믹스의 소결 온도는 약 1300°C로 매우 높기 때문에 소결 온도를 낮추기 위하여 과잉의 PbO와 같이 저온에서

[†]Corresponding author : Chae Il Cheon
E-mail : cicheon@office.hoseo.ac.kr
Tel : +82-41-485-5207 Fax : +82-41-548-3502

용융되는 산화물이나 유리 프리트(glass frit)를 첨가하여 PZT 페이스트를 제조하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다.^{1,5-9)} 그러나, 많은 양의 저온 용융 산화물 또는 유리 프리트를 포함한 PZT 후막은 소결 과정에서 많은 액상을 생성하며, 이 들이 Si 기판과 반응하여 계면에 압전 특성을 저하시키는 화합물을 형성한다.^{5,8)} 한편, PZT 세라믹스에 Pb계 복합 페로브스카이트 산화물을 고용시킨 3성분계 조성이 저온 소성용 압전 세라믹스 조성으로 널리 이용되고 있으며, 이러한 저온 소성용 PZT계 3성분계 조성을 이용하여 압전 후막을 제조하는 경우 소결 온도를 크게 낮출 수 있을 것이다.¹⁰⁾ 하지만, 이러한 3성분계 조성의 경우도 대부분 소결 온도가 1000°C 내외로 Si 기판 위에 제조되는 압전 후막용으로는 여전히 높은 온도이므로 소결 온도를 더욱 낮출 필요가 있다. 또한, 스크린 인쇄법으로 압전 후막을 제조한 후 다시 졸(sol)을 침투시켜 열처리함으로써 저온에서 치밀한 압전 후막을 제조하는 방법도 시도되고 있다.¹¹⁾ 이러한 방법으로 제조된 압전 후막은 스크린 인쇄만 하여 제조한 압전 후막보다 우수한 전기적 특성을 보이지만 제조 공정이 복잡해지는 단점이 있다.

한편, 초기 분말의 크기가 작을수록 압전 세라믹스의 소결 밀도가 향상되고 유전상수가 증가되며, 특히 저온에서 치밀화 속도가 증가된다고 보고된 바 있다.^{12,13)} Kong 등은 고 에너지 볼 밀링 방법을 이용하여 미립의 PZT 분말을 제조하고 이를 소결하여 1000°C의 낮은 온도에서 우수한 압전 특성을 가진 PZT 세라믹스를 제조한 바 있다.¹⁴⁾

본 연구에서는 대표적인 저온소성용 PZT계 압전 세라믹스 조성 중 하나인 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ (이하 PNN-PZ-PT), 3성분계를 기본 압전 조성으로 사용하였으며, 출발 원료인 압전 분말의 입자 크기(particle size)가 후막의 소결성, 미세구조 및 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 서로 다른 입자크기를 가진 압전 분말을 준비하기 위하여 하소한 PNN-PZ-PT 분말을 각각 마모 밀(attrition mill)과 볼 밀(ball mill)을 이용하여 분쇄하였다. 이렇게 분쇄된 분말을 이용하여 페이스트를 제조한 후 알루미늄 기판 위에 스크린 프린팅 방법으로 PNN-PZ-PT 후막을 제조하고, 미세구조, 유전, 압전 특성 등을 조사하였다.

2. 실험방법

PZT 원료 분말의 제조는 일반적인 산화물 혼합법(Mixed Oxide Process)에 의해 이루어졌다. PbO (Aldrich Chem., 99.9%), NiO (High Purity, 99%), Nb_2O_5 (Strem, 99%), ZrO_2 (Yakuri, 99.9%), TiO_2 (Junesi, 99%), CdO (High Purity, 99.9%)를 출발 원료로 사용하였다. 기본 조성은 $0.25Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.35PbZrO_3-0.40PbTiO_3$ (PNN-PZ-PT) 3성분계이며, 후

막의 소결성과 압전 특성의 향상을 위하여 Pb자리에 Cd를 2 mole% 치환하였고, 여기에 0.1 wt% MnO , 0.5 wt% SiO_2 , 1 wt% PbO 를 첨가하였다. PNN-PZ-PT 3성분계는 페로브스카이트 상과 함께 파이로크로어(pyrochlore) 상이 공존하기 쉬운 조성으로 알려져 있으므로, 먼저 NiO 와 Nb_2O_5 를 혼합한 후 1300°C에서 1시간 하소하여 $NiNb_2O_6$ 상을 합성하였다. 이들 원료들을 원하는 몰 비가 되도록 칭량하여 플라스틱 통에 넣고 지르코니아 볼과 에틸 알콜과 함께 24시간 동안 볼 밀링하여 혼합하였다. 혼합된 분말을 건조한 후 800°C에서 3시간동안 하소하였다. 하소 분말의 X선 회절 분석으로부터 하소에 의하여 페로브스카이트 단일 상이 합성되었음을 확인하였다. 하소한 분말을 각각 볼 밀(ball mill)과 마모 밀(attrition mill)을 이용하여 분쇄하였다. 볼 밀링은 하소 전과 동일한 조건으로 하였고, 500 cc의 jar에 직경 3.5 mm의 지르코니아 볼과 분말을 넣고 약 300 rpm에서 5시간동안 마모 밀링하였다. 분쇄된 분말의 입자 크기(particle size) 분포를 입도 분석기(Mastersizer S, Malvern Instruments Ltd.)를 이용하여 조사하였다.

후막용 페이스트를 제조하기 위해 EC (Ethyl Cellulose)와 α -Terpineol 그리고 BCA (n-Butyle Carbitol Acetate)를 10 : 67.5 : 22.5의 무게 비로 혼합하여 유기 용매(vehicle)를 제조하였다. 이렇게 제조된 유기 용매에 볼 밀링한 분말과 마모 밀링한 분말을 첨가한 후 3롤 믹서(3-roll mixer)로 혼합하여 입자 크기가 서로 다른 2가지 종류의 압전 페이스트(paste)를 제조하였다. 알루미늄 기판을 아세톤과 에탄올로 세척한 후 건조하여 백금 페이스트(Pt paste)를 스크린 인쇄기(screen printer)를 이용하여 2회 인쇄한 후 1050°C에서 1시간 열처리하여 하부전극으로 사용하였다. 그 위에 다시 압전 페이스트를 스크린 인쇄하였다. 인쇄 후 상온에서 10분 동안 평탄화(leveling)한 후 핫 플레이트(hot plate)에서 150°C의 온도로 15분간 건조하고 다시 인쇄하는 과정을 3회 반복하였다. 500°C에서 1시간동안 열처리하여 결합제와 유기물을 휘발시킨 후 800~1000°C에서 1시간 열처리하여 공기 중에서 소결하였다. 승온 속도는 유기물 휘발 온도까지는 5°C/min, 소결 온도까지는 10°C/min으로 하였다. 이렇게 제조된 압전 후막의 전기적 성질을 측정하기 위하여 새도우 마스크를 이용하여 압전 후막 위에 DC 마그네트론 스퍼터링 방법으로 백금 상부 전극을 증착하였다. 하소 및 소결 후 X선 회절기(Shimadzu, XD-D1)를 이용하여 형성된 상을 확인하였고, 주사전자현미경(RJ Lee Instrument, PSM-75)을 이용하여 후막의 표면, 단면의 미세구조를 관찰하였다. 임피던스 어널라이저(Impedance Analyzer, HP4192A)를 사용하여 유전율을 측정하였고, 강유전 측정기(Radiant Technologies, Inc., RT66A)와 고전압 증폭기(Radiant Technologies, Inc., RT6000 HVA)를 사용하여 P-E 이력곡선을 측정하였다.

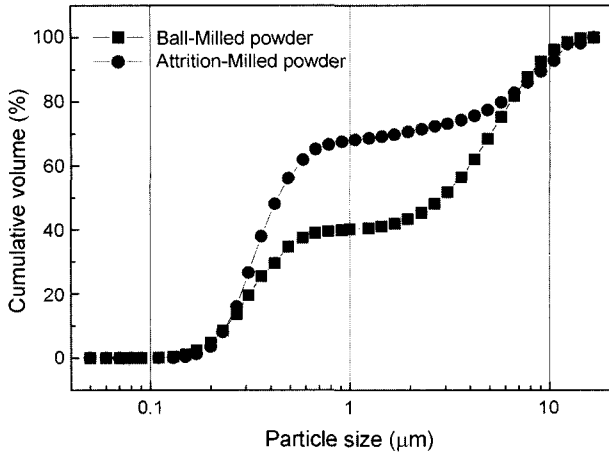


Fig. 1. Particle size distribution of the PNN-PZ-PT powder after milling.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 하소한 PNN-PZ-PT 분말을 각각 마모 밀과 볼 밀을 이용하여 분쇄한 후 측정된 입자 크기 (particle size)의 누적 분포도이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 마모 밀로 분쇄한 분말이 볼 밀링한 분말보다 더 작은 입도 분포를 보이고 있다. 마모 밀링한 분말의 평균입자크기는 $0.44 \mu\text{m}$ 였으며, 볼 밀링한 분말의 평균입자크기는 $2.87 \mu\text{m}$ 로 마모 밀링한 분말의 입자 크기가 훨씬 작았다.

Fig. 2는 압전 후막의 소결 온도에 따른 X선 회절 패턴의 변화이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 마모 밀링 (attrition milling)한 분말로 제조한 후막(이하 A/M 후막)과 볼 밀링(ball milling)한 분말로 제조한 후막(이하 B/M 후막) 모두 800°C 에서 1000°C 까지의 온도범위에서 페로브스카이트(perovskite) 단일 상을 형성하고 있다. 또한 소결 온도가 900°C 이상으로 증가함에 따라 {200} 면에 대한 X선 회절 피크가 분리되어 확실한 정방정상을 보여주고 있다. 800°C 에서 소결한 PZT 후막에서는 정방정상을 보여주는 회절 피크의 분리가 일어나지 않았는데, 이는 소결 온도가 낮기 때문에 화학 조성의 균일성이 완전하지 않으며, Fig. 3의 전자 현미경 사진으로부터 볼 수 있듯이 800°C 에서 소결한 후막의 입자 크기 (grain size)가 $1 \mu\text{m}$ 이하로 매우 작기 때문이라고 생각된다.

소결된 압전 후막의 표면 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. A/M 후막과 B/M 후막 모두 소결 온도가 증가함에 따라 입자 크기가 증가하였다. 또한, B/M 후막은 입자크기가 균일하지 않고 응집이 심한 미세구조를 보여 주고 있는 반면, A/M 후막은 훨씬 균일한 입자 분포와 치밀한 미세구조를 보여주고 있다. 이러한 미세구조로부터 볼 밀링한 분말은 넓은 입도 분포를 가졌으나, 마모 밀링한 분말은 매우 좁은 입도 분포를 가졌음을 알 수 있다. 한편,

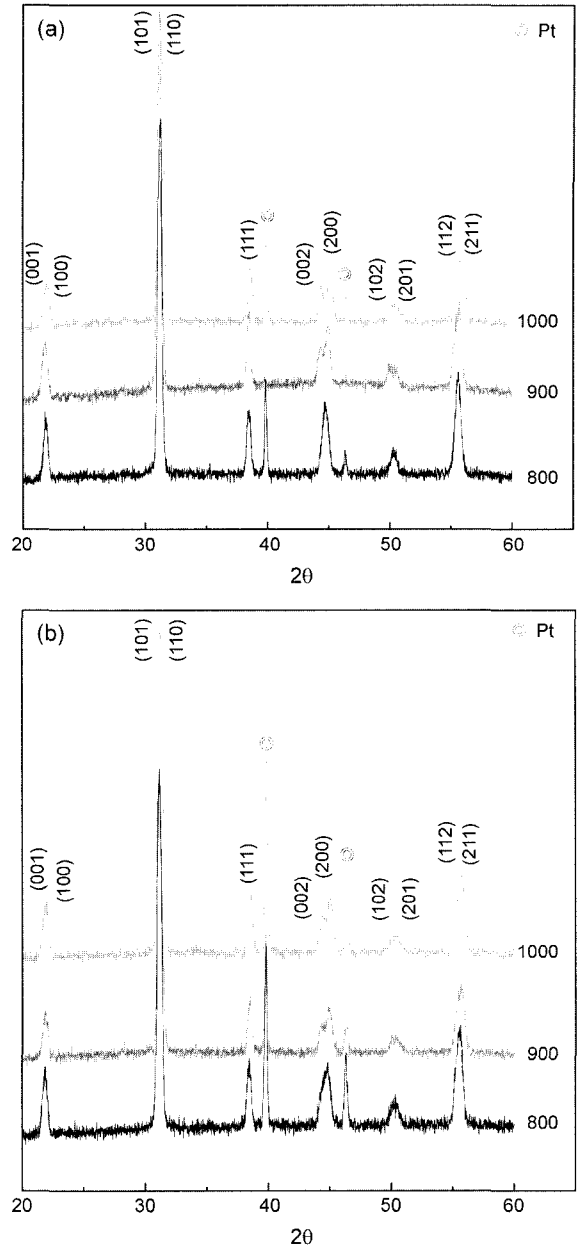


Fig. 2. XRD patterns of the thick films fired at various temperatures: thick films prepared from (a) attrition-milled powder and (b) ball-milled powder.

Fig. 1에서 분말의 입도 분포도가 이중적인 모양을 보이고 있는데 이는 미세한 입자들과 함께 크기가 수 μm 에서 수십 μm 에 이르는 응집체들이 존재하기 때문이며, 마모 밀링한 분말의 경우는 결합력이 약한 응집체들이 존재하여 소결시 별 영향을 주지 않았기 때문에 Fig. 3과 같은 균일한 입자 분포를 보인 것으로 판단된다. 또한 소결 온도가 800°C 일 때는 A/M 후막의 입자 크기가 B/M 후막의 입자 크기보다 더 작으며, 소결온도가 증가함에 따라 그 차이가 감소함을 알 수 있다. 마모 밀링한 분말

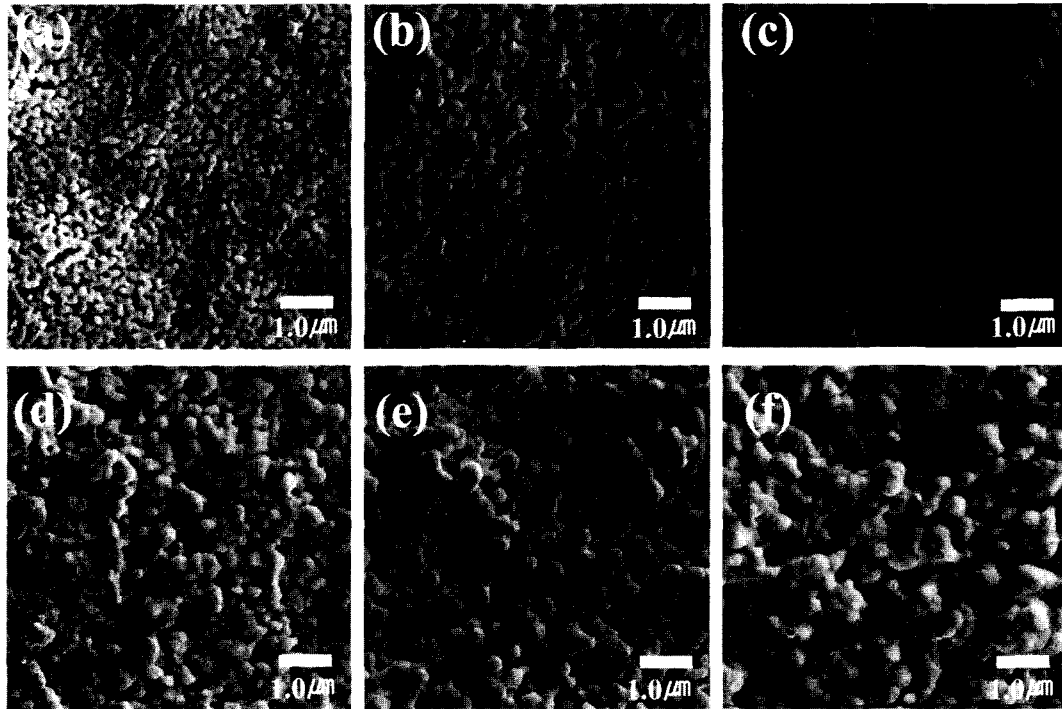


Fig. 3. Surface morphologies of the A/M thick films fired at (a) 800°C, (b) 900°C, and (c) 1000°C and the B/M thick films fired at (d) 800°C, (e) 900°C, and (f) 1000°C.

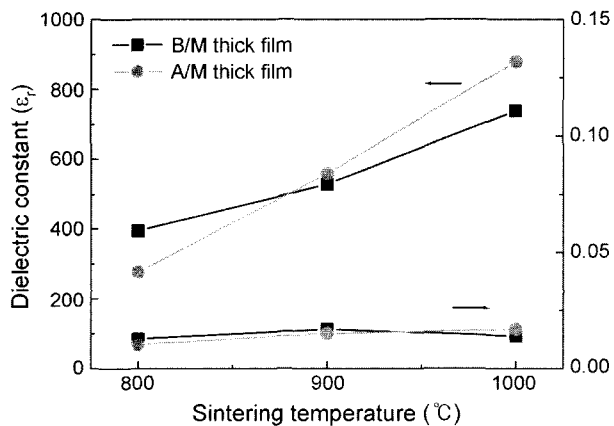


Fig. 4. Effects of the sintering temperature on the dielectric properties of the PNN-PZ-PT thick film.

의 평균 입자 크기가 0.44 μm 으로 볼 밀링한 분말의 평균입자 크기(2.87 μm)보다 훨씬 작았으며, 하소온도와 동일한 온도인 800°C에서 소결하였을 때는 입자 성장이 거의 일어나지 않았고, 소결 온도가 800°C 이상으로 증가함에 따라 A/M 후막의 입자 성장(grain growth)이 B/M 후막보다 더욱 빠른 속도로 진행되었다.

Fig. 4는 소결 온도 증가에 따른 압전 후막의 유전상수와 유전손실의 변화이다. 800°C의 소결 온도에서는 A/M 후막의 유전상수가 B/M 후막 보다 작으며, 이는 Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 800°C의 소결 온도에서는 A/M 후

막의 입자 크기가 매우 작기 때문이라고 판단된다. 그러나, 소결 온도가 증가함에 따라 A/M 후막의 유전상수가 더욱 빨리 증가하여 900°C 이상에서는 A/M 후막의 유전상수가 B/M 후막보다 더 큰 값을 보이고 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 소결 온도 증가에 따른 입자 성장과 치밀화 속도가 B/M 후막보다 A/M 후막이 더욱 크기 때문이다. 한편, 유전 손실은 모든 시편에서 2% 이내로 양호한 값을 보이고 있다.

압전 후막의 P-E 이력곡선(polarization-electric field hysteresis curve)을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. B/M 후막과 A/M 후막 모두 전형적인 강유전 이력곡선을 보이고 있으며, 소결 온도가 증가함에 따라 잔류분극(remanent polarization, P_r)은 증가하고 항전계(coercive field, E_c)는 감소하였다. 이는 소결 온도 증가에 따른 밀도의 증가와 입자 크기의 증가 때문이라고 판단된다. 또한 그림에서 볼 수 있는 것처럼 소결 온도가 800°C일 때는 A/M 후막의 잔류분극이 B/M 후막보다 작고, 항전계는 더욱 크다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 소결 온도가 800°C일 때는 A/M 후막의 입자 크기가 매우 작기 때문에 분역 벽의 이동에 의한 쌍극자의 재배열이 어려워 잔류분극이 작고 항전계는 크다고 판단된다. 그러나, 900°C 이상의 소결 온도에서는 A/M 후막이 B/M 후막보다 잔류분극이 크고 항전계가 더 작은 값을 보이고 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 A/M 후막이 B/M 후막보다 소결 온도 증가에 따른 입자 성장과 치밀화 속도가 더욱 크기 때문이

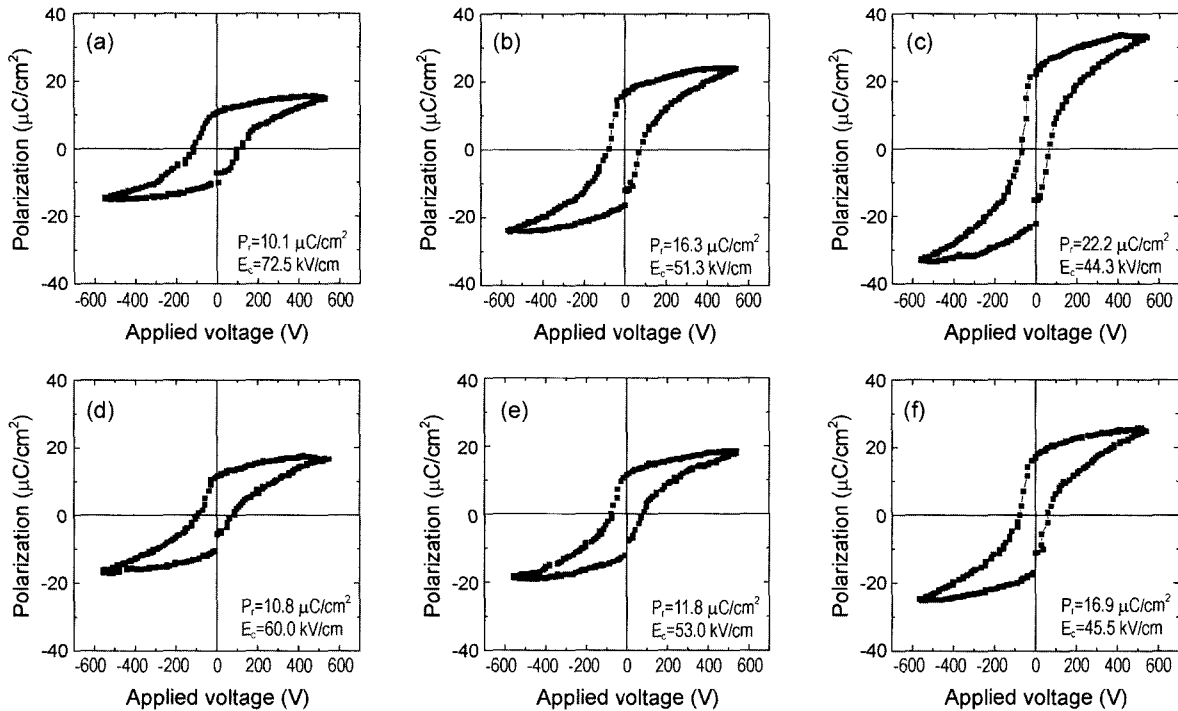


Fig. 5. P-E hysteresis of the A/M thick films fired at (a) 800°C, (b) 900°C, and (c) 1000°C and the B/M thick films fired at (d) 800°C, (e) 900°C, and (f) 1000°C.

다. 한편, 압전 MEMS 소자의 제작을 위해서는 Si 기판 위에 압전 후막을 제조하여야 하므로 900°C 내외의 낮은 온도에서 압전 후막이 소결 되어야 한다. Figs. 4와 5에서 볼 수 있는 것처럼 900°C의 소결 온도에서 A/M 후막이 B/M 후막보다 우수한 전기적 특성을 보이고 있다. 900°C에서 소결한 A/M 후막의 유전상수, 잔류분극, 항전계는 각각 559, 16.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 51.3 kV/cm였다.

4. 결 론

불 밀과 마모 밀 분쇄를 이용하여 입자크기 (particle size)가 서로 다른 2가지 종류의 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 압전 분말 준비하였다. 이 분말들을 이용하여 페이스트를 만든 후 스크린 프린팅 방법으로 백금 전극이 형성된 알루미늄 기판 위에 압전 후막을 제조하였다. 마모 밀링 (attrition milling)한 분말의 평균입자크기는 0.44 μm 였으며, 불 밀링 (ball milling)한 분말의 평균입자크기는 2.87 μm 로 마모 밀링한 분말의 입자 크기가 훨씬 작았다. 후막을 800°C에서 소결하였을 때는 마모 밀링한 분말로 제조한 후막의 입자크기 (grain size)가 불 밀링한 분말로 제조한 후막의 입자크기 보다 더 작았으며, 소결 온도가 800°C에서 1000°C로 증가함에 따라 마모 밀링한 분말로 제조한 후막의 입자 성장 (grain growth)이 더욱 빠른 속도로 진행되었다. 그리고, 전체 소결 온도 구간에서 마모 밀링한 분말로 제조한 후막이 불 밀링한 분말로 제조한 후막보다

균일하고 치밀한 미세구조를 보였다. 소결 온도가 800°C 일 때는 마모 밀링한 분말로 제조한 압전 후막이 불 밀링한 분말로 제조한 압전 후막보다 유전상수와 잔류분극이 작고 항전계는 높은 값을 가졌으나, 900°C 이상의 소결 온도에서는 마모 밀링한 분말로 제조한 후막이 불 밀링한 분말로 제조한 후막보다 우수한 유전 및 압전 특성을 가졌다. 900°C에서 소결한 마모 밀링한 분말로 제조한 후막의 유전상수, 잔류분극 (remnant polarization, P_r), 항전계 (coercive field, E_c)는 각각 559, 16.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 51.3 kV/cm였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2003-000-11734-0)지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. M. Koch, N. Harris, R. Maas, A. G. R. Evans, N. M. White, and A. Brunnshweiler, "A Novel Micropump Design with Thick-Film Piezoelectric Actuation," *Meas. Sci. Tech.*, **8** 49-57 (1997).
2. C. Lee, T. Itoh, R. Maeda, and T. Suga, "Characterization of Mocomachined Piezoelectric PZT Force Sensors for Dynamic Scanning Force Microscopy," *Rev. Sci. Instrum.*, **68** [5] 2091-100 (1997).

3. R. Maeda, Z. Wang, J. Chu, J. Akedo, M. Ichiki, and S. Yonekubo, "Deposition and Patterning Technique for Realization of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Thick Film Micro Actuator," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** 7116-19 (1998).
4. J. Akedo and M. Lebedev, "Piezoelectric Properties and Poling Effect of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thick Films Prepared for Micro-actuators by Aerosol Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **77** [11] 1710-12 (2000).
5. C. Lucat, F. Menil, and R. Von Der Muhll, "Thick-Film Densification for Pyroelectric Sensors," *Meas. Sci., Tech.*, **8** 38-41 (1997).
6. Y. Jeon, J. Chung, and K. No, "Fabrication of PZT Thick Films on Silicon Substrates for Piezoelectric Actuator," *J. Electroceram.*, **4** : **1** 195-99 (2000).
7. V. Ferrari, D. Marioli, and A. Taroni, "Thick-Film Resonant Piezo-Layers as New Gravimetric Sensors," *Meas. Sci. Tech.*, **8** 42-8 (1997).
8. T. Kubota, K. Tanaka, and Y. Sakabe, "Formation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn,Nb})\text{O}_3$ System Piezoelectric Thick Films in Low-Temperature Firing Process," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** 5535-38 (1999).
9. P. G. Jones, S. P. Beeby, P. Dargie, T. Papakostas, and N. M. White, "An Investigation into the Effect of Modified Firing Profiles on the Piezoelectric Properties of Thick-Film PZT Layers on Silicon," *Meas. Sci. Tech.*, **11** 526-31 (2000).
10. B. Y. Lee, C. I. Cheon, J. S. Kim, J. C. Kim, K. S. Bang, and H. G. Lee, "Effect of Sintering Conditions on Properties of PZT-Based Thick Films Prepared by Screen Printing," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [10] 948-52 (2001).
11. Y. B. Kim, D. J. Choi, S. J. Yoon, H. J. Jung, and T. S. Kim, "Preparation of PZT(52/48) Piezoelectric Thick Film by Screen Printing Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [8] 724-31 (2001).
12. K. B. Park, T. H. Kim, and K. H. Yoon, "Initial Particle Size Effects on Sintering and Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [9] 711-18 (1992).
13. P. W. Lu and W. R. Xue, "A Study of the Sintering Mechanism of PZT-Based Piezoceramics," *Proceedings of the 9th International Symposium on Applications of Ferroelectrics, IEEE*, 122-25 (1995).
14. L. B. Kong, J. Ma, H. T. Huang, W. Zhu, and O. K. Tan, "Lead Zirconate Titanate Ceramics Derived from Oxide Mixture Treated by a High-Energy Ball Milling Process," *Mater. Lett.*, **50** 129-33 (2001).