

2단계하소법에 의한 미립 PZT분말의 합성과 저온소성

Preparation of Fine PZT Powder and Low Temperature Sintering by Two Stage Calcination Method

김 태 주* 남 효 덕* 최 세 곤*
Tae-Joo Kim, Hyo-Duk Nam, Se-Gon Choi

요 약

2단계하소법에 의해 낮은 하소온도에서 미세하고도 균일한 PZT분말을 합성하였다. 우선 ZrO_2 와 TiO_2 혼합분말을 1차하소하여 $(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ (ZTO) 분말을 합성하고 이 ZTO 고용분말에 PbO 와 Nb_2O_5 을 혼합한 후 $650\sim 800^\circ C$ 에서 2시간 하소하여 PZT 분말을 합성하였는데, 얻어진 분말은 고상반응법에 비해 미세할 뿐만 아니라 XRD 분석결과 $710^\circ C$ 의 낮은 하소온도에서도 PZT 단일상을 나타내었다. 2단계하소법에 의해 하소온도를 낮출 수 있는 주된 이유로는 고상반응법에서는 중간생성물인 $PbTiO_3$ 상의 생성이 수반됨으로 $850^\circ C$ 이상 되어야만 안전한 PZT가 생성될 수 있는 점을 들 수 있다. 또 2단계하소법에 의하면 $950^\circ C$ 이하의 낮은 소결온도에서도 치밀화가 미루어지는 소결이 가능함을 알 수 있었는데, 이와같이 소결온도를 낮출 수 있는 것은 고상반응법에 비해 미세한 PZT 분말을 사용하였기 때문이라 풀이된다.

Abstract

Two-stage calcination method was utilized in an attempt to synthesize fine and uniform PZT powder at low calcination temperatures. In this method, $(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_2$ powder was first prepared from the calcination of ZrO_2 and TiO_2 powder mixture. Subsequently, PbO , Nb_2O_5 and ZTO powders were mixed and reacted at $650\sim 800^\circ C$ to produce PZT powder. The powder thus obtained was finer in size compared to the conventional mixed oxide method, and revealed the single phase PZT in the XRD pattern at the calcination temperature as low as $710^\circ C$.

The decrease of calcination temperature is believed as a result of the prevention of forming the intermediate $PbTiO_3$ phase, which is often formed during the conventional mixed oxide reaction, and which is known to be stable up to $850^\circ C$. The sintering temperature was also decreased to as low as $950^\circ C$. The lowering of the sintering temperature could be attributed to the finer PZT powder than that by the conventional mixed oxide method.

* : 영남대학교 전자공학과
接受日字: 1993年 4月 21日

1. 서 론

오늘날 대표적인 압전세라믹스의 원료가 되는 PZT 분말의 합성을 위해서는 구성원소가 되는 PbO, ZrO₂, TiO₂ 등의 산화물을 조합, 혼합시킨 후 고온에서 반응시키는 고상반응법이 주로 이용되어 왔으며, 압전특성을 향상시키기 위한 최적의 제조조건 선정과 첨가물효과 등에 대한 연구 역시 고상반응법에 대해 많이 진행되어 왔다¹⁻³⁾. 그러나 산업발달에 따른 다양한 용도에 부합되는 특성을 얻고자 새로운 PZT 제조방법이 모색되어 왔는데, 그 중에서 저온소성에 관한 연구가 크게 관심을 모우고 있다.

세라믹스의 저온소성을 위해서는 분체를 미세화하고 조성의 균일성을 높이는데 역점을 두고 있는데, 그 방법으로는 화학적인 방법으로 분체를 합성하는 방법⁴⁾과 고상반응법으로 합성한 분체를 기계적으로 미분쇄하는 방법⁵⁾으로 대별할 수 있다. 화학적인 방법으로부터 얻어진 합성분말은 매우 미세할 뿐만 아니라 혼합분쇄과정을 거치지 않기 때문에 입상을 그대로 유지할 수 있고 불순물의 혼입을 막을 수 있다는 장점이 있으나 제조공정이 복잡하고 생산성이 떨어지고 있다. 또 분쇄기술의 발전으로 종래의 고상반응법에 의해 합성된 분말을 submicron 까지 분쇄가 가능하게 되었으나⁶⁾, 장시간 분쇄할 경우 불순물의 혼입이라든지 분쇄과정에서의 재응집 등 문제점이 수반되고 있다.

한편 최근 Yamamoto 등⁷⁾은 Watanabe⁸⁾ 등이 고안한 다단계공침법을 발전시켜 합성물질의 구성원소 중 제일 용점이 낮은 요소만 화학적방법으로 합성하고 다른 요소는 종래의 고상반응법으로 합성하는 부분수산법을 제안하고, 이를 PZT제조에 적용시킨 결과 제조된 PZT분말은 미세할 뿐만 아니라 소결온도도 낮출 수 있다고 발표했다. 또 Tashiro 등⁹⁾은 (Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃의 고용체분말을 먼저 만들고 이 고용분말과 PbO분말을 출발원료로 하는 2단계하소법을 도입하여 PZT세라믹스를 제작했는데, 종래의 고상반

응법에 의한 것 보다 훨씬 낮은 소결온도에서 치밀화가 이루어졌을 뿐만 아니라 압전특성도 고상반응법에 비해 손색이 없다고 발표하였다.

본 연구에서는 PZT세라믹스의 저온소성에 관한 종합적인 연구의 일환으로 Tashiro 등⁹⁾이 제안한 2단계하소법으로 저온의 하소온도에서 미세한 PZT분말을 합성하면서 PZT생성반응의 메카니즘 및 그 합성분말의 특성을 관찰하였으며, 이 분말을 사용함으로써 저온소결로서도 소결성 및 전기적 특성이 우수한 세라믹스의 제조가능성과 좋은 특성을 얻기 위한 제조조건을 조사하였다.

2. 실험

2-1. PZT 분말의 합성과 분말특성 측정

주원료가 되는 고순도의 PbO(입경:3.63 μm), TiO₂(1.18 μm), ZrO₂(0.70 μm)와 첨가제 Nb₂O₅(0.56 μm)를 사용하여 PZT의 조성이 Pb_{1.01}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ + 0.5 mol% Nb₂O₅와 같게 했다.

2단계하소법에 의한 PZT분말의 합성을 위해서는 우선 ZrO₂와 TiO₂를 0.53 : 0.47 mol비로 평량하여 6시간 혼합하고, 1100~1300℃에서 2시간 1차하소하여 (Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₂ 고용체분말(이하 ZTO분말이라 칭함) 혹은 0.5mol%의 Nb₂O₅를 첨가한 (Zr_{0.53}Ti_{0.47})Nb_{0.01}O₂ (이하 NZTO라 칭함) 분말을 먼저 합성하였다. 이와같이 얻어진 ZTO분말에는 소정의 조성이 되게 PbO와 Nb₂O₅을, NZTO분말에는 PbO를 가하여 지르코니아 불밀로 6시간 혼합한 후 650~800℃에서 2시간 하소하여 PZT분말을 합성하였다. 예비실험해 본 결과 ZTO와 Nb₂O₅의 혼합분말을 사용한 경우와 ZNTO를 사용한 경우의 실험결과가 비슷하여 본 실험에서는 NZTO분말을 사용하였다.

한편 PbO, ZrO₂, TiO₂, Nb₂O₅를 소정의 조성이 되게 조합하여 고상반응법으로도 PZT를 합성하였으며 ZTO분말을 사용한 2

단계하소법과 그 특성을 비교해 보았다. 2 단계하소법에 의해 합성한 분말 혹은 제조한 세라믹스를 [P+ZT]로, 고상반응법으로 합성한 PZT분말 혹은 제조한 세라믹스를 [PZT]로 표기하였다.

합성된 ZTO 및 PZT 분말의 특성을 알아보기 위하여 주사형전자현미경(SEM)으로 입자의 형상과 크기를, 원심침강식 입도분석장치를 이용하여 분체의 입도분포를, X선 회절패턴(XRD)분석으로 분말의 상구조를 관찰하였다. 또 시차열분석기(DTA)를 사용하여 하소과정의 승온시 나타나는 분해, 용융 및 상형성 등을 관찰하였다.

2-2. PZT세라믹스의 제작 및 그 특성 측정

얻어진 하소분말을 유압프레스를 사용하여 98MPa의 압력으로 원판상 시편을 성형한 후 850~1150°C 온도범위에서 3시간 소결하였는데, 이 때 온도상승율과 하강율은 150 °C/hr로 하였다. 또 시편의 소결성을 조사하기 위해서 소결밀도를 조사하였으며 SEM사진으로 시편의 미세구조를 관찰하였다.

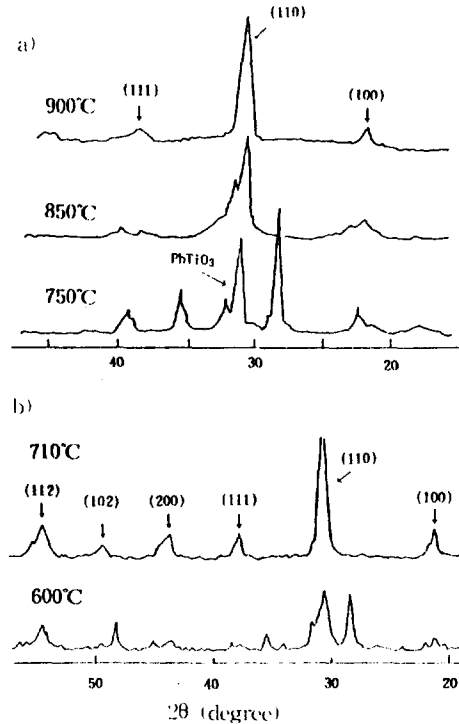
한편 소결시편의 양면에 스크린 인쇄법으로 은전극을 부착한 후 800°C에서 10분간 어닐링하였고 120°C의 실리콘 오일속에서 3kV/mm의 직류전계를 30분간 가하는 분극처리를 시켰다. 온도에 따른 정전용량을 1KHz에서 측정하여 비유전율 ϵ_r 을 계산하였으며 이로부터 얻은 온도특성곡선으로부터 큐리온도 T_c 를 구하였다. 또 LCZ 매터를 사용하여 공진-반공진법에 의한 주파수 변화에 따른 임피던스특성을 측정하여 전기기계결합계수 K_p , 기계적품질계수 Q_m , 압전정수 d_{31} 등 압전특성과 Sawyer-Tower 회로를 이용한 D-E 이력곡선으로부터 잔류분극 P_r 과 항전계 E_c 등 분극특성을 조사하였다.

3. 결과 및 토의

3-1. PZT 생성과정과 분말특성

고상반응법[PZT]과 2단계하소법[P+ZT]에

의해 여러단계의 온도에서 각각 3시간 하소한 PZT분말의 상구조를 조사하였는데, Fig.1은 대표적인 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 또 Fig.2는 PbO원료분말과 ZTO 고용체, 중간생성물 $PbTiO_3$ 및 최종생성물 PZT



(a)보통소성법 (b)2단계 하소법

그림 1. 제조방법에 따른 PZT분말의 XRD 패턴

a) conventional method

b) two stage calcination method

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of PZT powders prepared by various methods.

에 대한 XRD 패턴의 피크 높이를 상대적인 강도로 환산하여 하소온도에 따라 나타낸 것이다. Fig. 1 및 Fig. 2에서 고상반응법에서는 하소온도가 900°C 이상이 되어야 PZT perovskite 단일상이 생기는 반면에 2 단계하소법에 의하면 고상반응법보다 약 200°C 낮은 하소온도인 710°C에서도 perovskite 단일상을 나타내었는데, 이와같이 2단계하소법에 의해 PZT생성온도를 낮

출 수 있는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다.

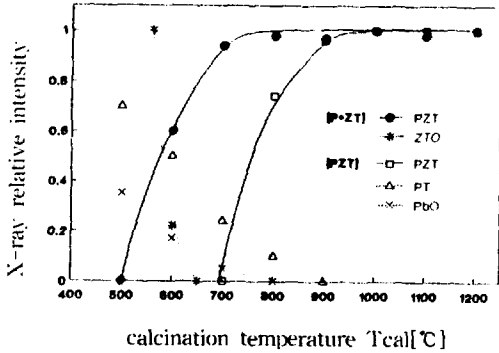


그림 2 소결온도에 따른 상대 XRD 강도

Fig. 2 Relative XRD intensity as a function of sintering temperature

고상반응법에 의하면 먼저 PbO와 TiO₂가 반응하여 중간생성물 TbTiO₃상이 생성되고 이 PbTiO₃와 ZrO₂가 다시 반응을 하여 PZT가 생성되는 반응과정을 거치기 때문에 850~900°C 이상에서 생성반응이 완료되는데 비해서, 2단계하소법의 경우 NZTO 고용체와 PbO가 직접 반응하므로 PbO에서 NZTO고용체와 PbO가 직접 반응하므로 PbO에서 NZTO고용체로의 일방향성확산(unidirectional diffusion)에 의해 중간생성물인 PbTiO₃상의 생성없이 단일상의 PZT상이 낮은 하소온도에서 형성한다는 점을 우선 들 수 있다. 또 ZrO₂와 TiO₂의 확산상수에 의해 결정되어지는 NZTO의 높은 확산상수 역시 710°C의 낮은 하소온도에서도 원료의 반응이 완료되는 한 원인으로 생각된다. 따라서 2단계하소법을 이용하면 보통 소성법에 비해 PZT 하소분말의 입도가 작고 저온소결이 가능할 것으로 예상할 수 있다.

Table 1은 종래의 고상반응법[PZT]과 2단계하소법[P+ZT]에 의해 PZT를 합성할 경우 단일상의 perovskite상이 나타날 때의 하소온도와 그 온도에서 하소한 PZT 분말의 평균입경을 입도분석에 의해 얻어진 값으로 나타낸 것이다. 표에서 볼 수 있는 바와 같이 2단계하소법에 의해 PZT를 합성함

Table 1 Average particle sizes of calcined PZT powders.

Preparation Method	Mark	Calcined Temp. (Perovskite)	Average Particle Size
Conventional Mixed Oxide Method	[PZT]	900°C	1.69µm
Two Stage Calcination Method	[P+ZT]	710°C	0.84µm

으로써 고상반응법에 비해 훨씬 낮은 온도에서 하소할 수 있을 뿐만 아니라 얻어진 PZT분말의 평균입경 역시 훨씬 미세하였다.

3-2. PZT 세라믹스의 저온소성과 소결 특성

Fig. 3은 고상반응법[PZT]과 2단계하소법[P+ZT]에 의해 제조된 PZT세라믹스의 소결온도에 따른 소결밀도를 나타낸 것인데, 전체적으로 소결밀도는 소결온도가 높아짐에 따라 증가하다가 일정 온도에서 포화치에 이르는 것을 알 수 있다. 이를 분말 제조방법에 따라 살펴보면 보통소성법에 의하면 1050°C 이하에서는 치밀화가 되지 않는데 반하여 2단계하소법의 경우 950°C에서도 소결밀도가 포화치에 이르며 그 값은 7.7g/cm³ 이상이었다.

이와같이 2단계하소법에 의해 낮은 소결온도에서 치밀화가 효과적으로 이루어지는 이유는 [P+ZT]하소분말의 입경보다 작고 입도분포도 균일하기 때문이라 생각된다. 즉, 하소분말의 입경이 작을수록 비표면적은 커지고 합성반응에서의 원자의 이동거리가 짧아져 반응에 필요한 에너지가 작게 되어 보다 낮은 소결온도에서 치밀화가 이루어지게 된다. 그러나 소결온도를 1100°C 이상으로 높이면 고상반응법에 의한 소결체의 밀도도 2단계하소법에 의한 값과 거의 같이 나타났다.

Fig. 4는 1000~1150°C범위에서 소결한 소결체표면의 SEM 사진을 고상반응법[PZT]에 의한 것과 2단계하소법[P+ZT]에 의한 것을 비교한 것이며, Fig. 5는 Fig. 4

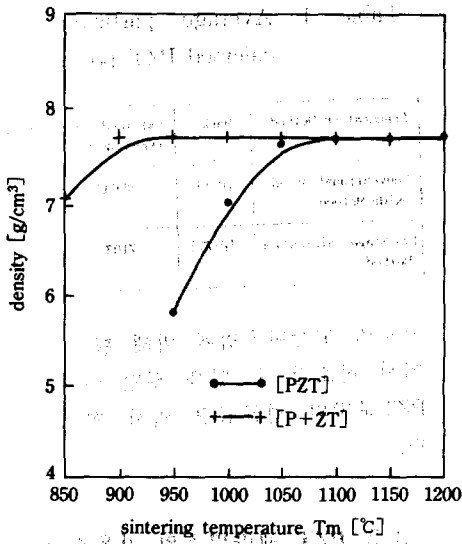


그림 3 소결온도에 따른 소결밀도
Fig. 3 Density as a function of sintering temperature.

로부터 구한 소결온도에 따른 소결체의 입경변화를 나타낸 것이다.

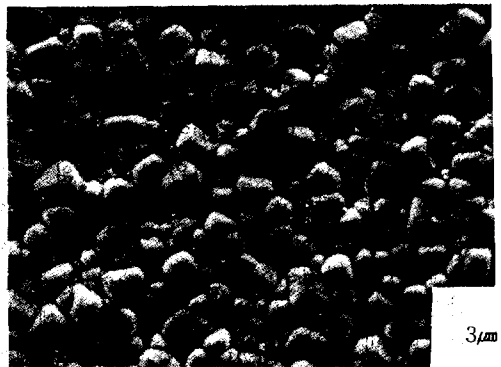
Fig. 3의 소결밀도와 Fig. 5의 결정입경을 살펴보면, 고상반응법으로 제조된[PZT]세라믹스의 경우 소결밀도가 계속 증가하는 950 ~ 1100°C 소결온도 범위에서 입성장이 꾸준하게 진행되었음을 볼 수 있고 이로부터 입성장이 치밀화에 의존함을 알 수 있다. 반면 2단계 하소법으로 합성한[P+ZT]세라믹스의 경우, 입성장은 치밀화에 의존하지 않으며, 평균입경은 치밀화가 이루어진 950°C 보다 높은 소결온도인 1050°C까지는 거의



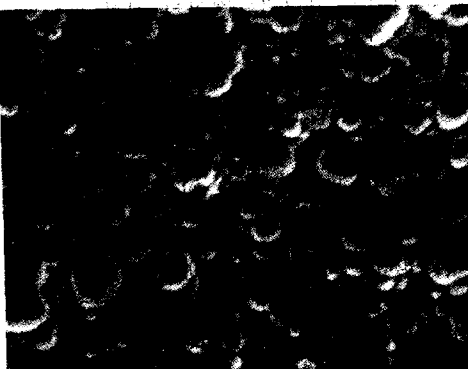
(c) $T_m=1150^\circ\text{C}$



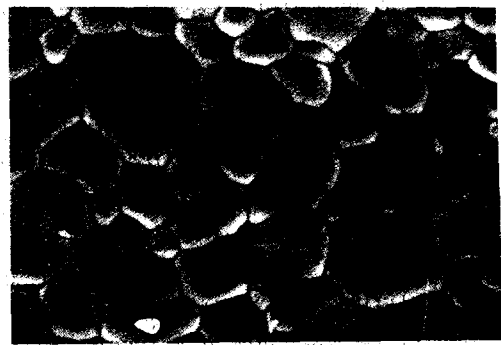
(a) $T_m=1000^\circ\text{C}$



(d) $T_m=1000^\circ\text{C}$



(b) $T_m=1100^\circ\text{C}$



(e) $T_m=1100^\circ\text{C}$



(f) $T_m=1150^\circ\text{C}$

a)~ c) 보통소성법
d)~ f) 2단계 하소법

그림 4 제조방법 및 합성온도에 대한 PZT 세라믹스의 SEM 사진

a)-c) conventional method,
d)-f) two stage calcination method

Fig. 4 SEM micrographs of PZT ceramics sintered at different temperatures for powders synthesized by conventional method and two stage calcination method.

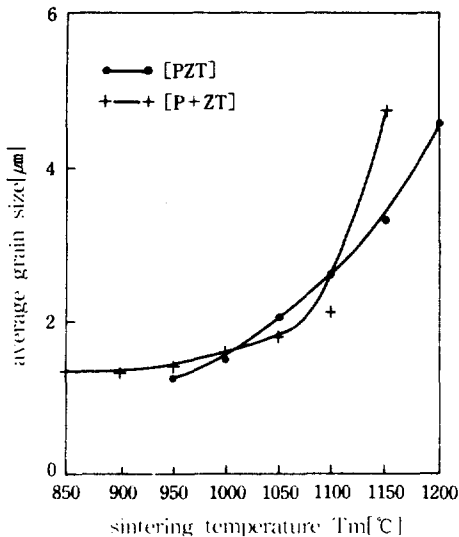


그림 5 소결온도에 따른 PZT 세라믹의 입경

Fig. 5 Grain sizes of PZT ceramics as a function of sintering temperature.

일정하여 1.3~1.8 μm 의 입경을 유지하다가 1100 $^\circ\text{C}$ 이상에서는 그 입경이 급격히 커졌다. 이와같은 결과를 볼 때 출발원료를

NZTO분말로 사용한 2단계 하소법은 낮은 소결온도에서 결정입경이 작고 치밀한 PZT 세라믹스를 얻는데 효과적인 방법임을 알 수 있다.

3-3. PZT세라믹스의 유전 및 압전특성

Fig. 6은 소결온도에 따른 상온에서의 비유전율을 PZT 제조방법에 따라 나타낸 것이다. 2단계하소법에 의해 제조한[P+ZT]세라믹스가 보통소성법에 의한[PZT]세라믹스보다 약 100~150 $^\circ\text{C}$ 낮은 소결온도에서 비유전율 값이 포화치에 이르는 것을 알 수 있는데, 이 사실 역시 2단계하소법을 이용함으로써 소결온도를 현저히 낮출 수 있음을 보여준다. 그러나 소결온도가 높아졌을 때 유

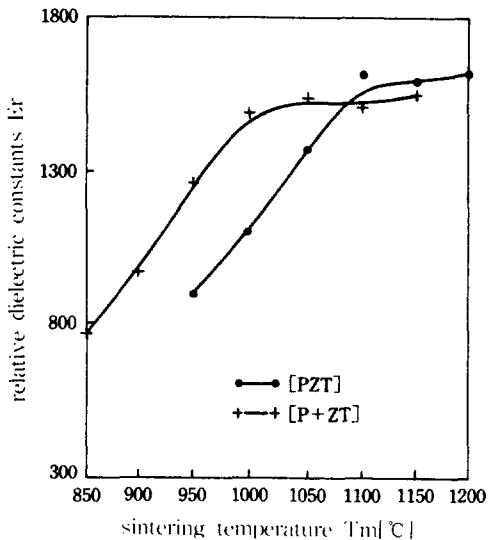


그림 6 소결온도에 따른 비유전율

Fig. 6 Relative dielectric constant as a function of sintering temperature.

전율의 값은 2단계하소법[P+ZT]이 고상반응법 [PZT]보다 결코 크지않음을 알 수 있다. 따라서 2단계하소법으로는 유전특성을 특별히 향상시킨다는 사실보다 소성온도를 낮출 수 있다는 점에서 의의가 크다고 할 수 있다.

Fig. 7은 소결온도의 변화에 따른 경방향 진동 전기기계결합계수 k_p 를 나타낸 것이다. 그림에서 고상반응법으로 제작한[PZT]의

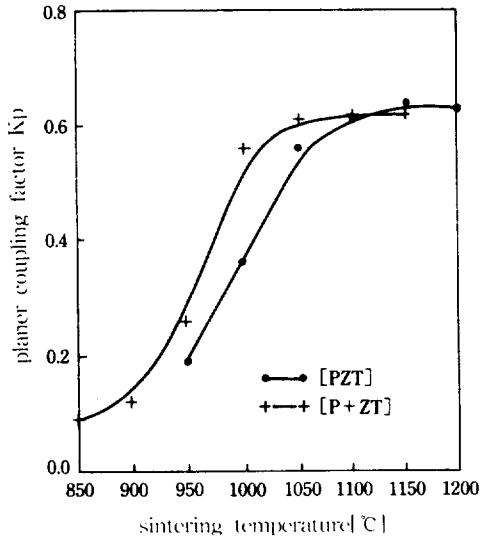


그림 7 소결온도에 따른 전기기계 결합 계수

Fig. 7 Planar coupling factor as a function of sintering temperature

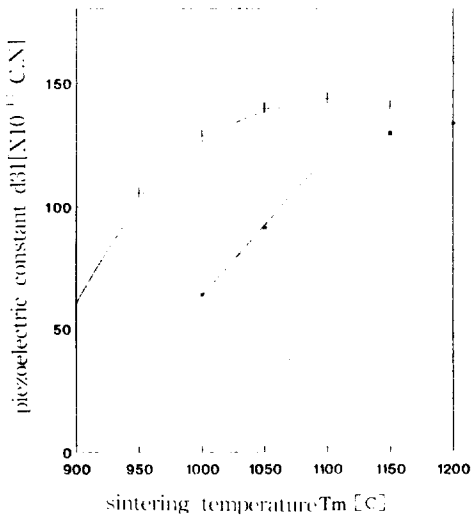


그림 8 소결온도에 따른 압전정수

Fig. 8 Piezoelectric constant as a function of sintering temperature.

경우 전기기계결합계수의 소결온도의존성은 소결밀도의 소결온도의존성을 보여준 Fig. 3의 곡선과 비슷한 경향을 나타냈으며, 1100 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 소결된 소결체의 k_p 값은 0.55 이상이었다. 그러나 2단계하소법에 제조된 [P+ZT]의 경우 전기기계결합계

수의 소결온도의존성은 치밀화 곡선과 일치하지 않는다. 다시 말하면 [P+ZT]의 소결밀도의 경우 소결온도가 900 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 포화치에 이르렀으나 전기기계결합계수는 950 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 극히 낮은 값을 나타내다가 1000 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 거의 포화치를 나타내었다. 전반적으로 볼 때 [PZT]에 비해 [P+ZT] 세라믹스가 100 $^{\circ}\text{C}$ 정도 낮은 소결온도에서 k_p 값이 최고치에 이르렀다.

Fig. 8은 소결온도에 따른 압전정수 d_{31} 값을 나타낸 것으로 이 압전정수 d_{31} 값은 압전 액츄에이터용 재료의 중요한 값으로써 일정한 응력이 가해졌을 때 발생하는 전하량의 척도이며, 역으로 일정한 전계를 가했을 때의 압전체의 변형율을 나타내는 계수이다. 전체적으로 볼 때 소결온도가 높아짐에 따라 압전정수는 커졌으며 2단계하소법 [P+ZT]의 경우가 고상반응법 [PZT]에 비해 전반적으로 압전정수 d_{31} 값이 높게 나타났을 뿐만 아니라 낮은 소결온도에서 압전정수가 포화치에 이르는 경향을 보였다.

Fig. 9는 소결온도에 따른 기계적품질계수 Q_m 의 변화를 나타낸 것인데, 전체적으로 볼 때 소결온도가 높아짐에 따라 즉 입

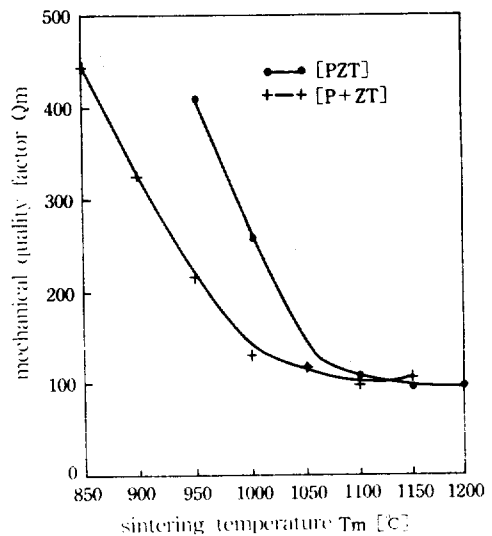


그림 9 소결온도에 따른 기계적 품질계수

Fig. 9 Mechanical quality factor as a function of sintering temperature.

경이 커질수록 기계적품질계수가 감소하는 경향을 보였는데, 이를 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 분극과정에서 분역이동이 일어날 때 큰 입경을 가진 시편은 분역반전에 따르는 큰 변형이 생겨 이러한 전계유기변형의 결과로 내부응력이 발생하는 반면에 작은 입경을 가진 시편은 분극에 의해 수반되는 내부응력이 입계에 흡수되어 내부응력은 분극처리 후에도 남아있지 않기 때문이라 풀이된다. 한편 제조방법에 따른 기계적 품질계수 Q_m 을 비교하면, 2단계하소법으로 제작한 [P+ZT] 세라믹스는 고상반응법에 의한 [PZT] 세라믹스에 비하여 그 값이 전반적으로 작을 뿐만 아니라 약 100°C 낮은 소결온도에서 기계적 품질계수가 최저치에 이르는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 고상반응법 [PZT] 및 2단계하소법[P+ZT]의 소결온도에 따른 D-E 히스테리시스 곡선을 나타낸 것이며, Fig. 11은 이 곡선으로부터 구한 잔류분극 P_r 을 소결 온도 변화에 따라 나타낸 것이다. 전반적으로 잔류분극은 소결온도의 상승에 따라 커짐을 볼 수 있는데, 2단계하소법에 의해 제

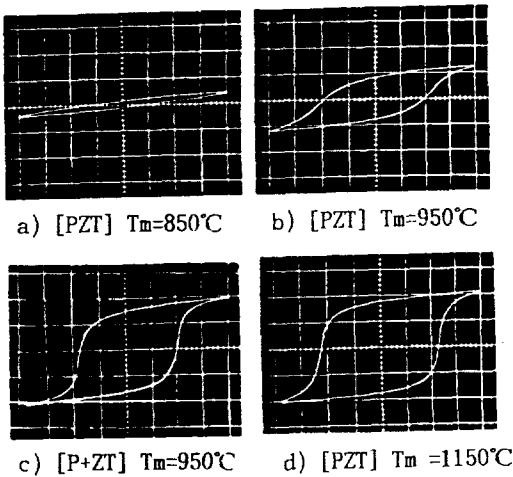


그림 10 제조방법에 따른 PZT와 D-E 히스테리시스 곡선

Fig. 10 D-E hysteresis loops of PZT fabricated by two stage calcination method and conventional method.

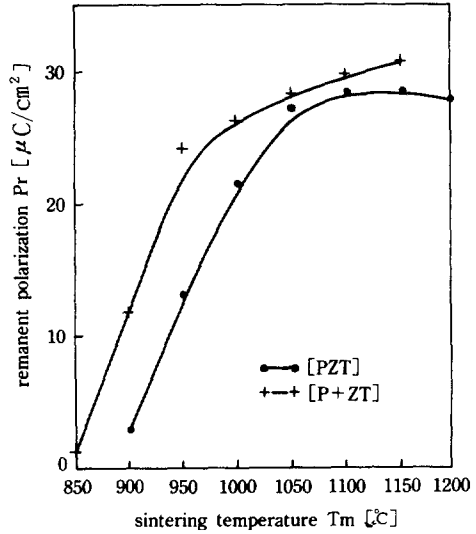


그림 11 소결온도에 따른 잔류분극

Fig. 11 Remanent polarization as a function of sintering temperature.

조한 [P+ZT] 세라믹스의 경우가 고상반응법으로 제조한 [PZT] 세라믹스의 경우보다 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 낮은 소결온도에서 잔류분극이 급격히 상승하는 경향을 보였다. 한편 Fig. 7과 Fig. 11로부터 2단계하소법 역시 고상반응법에서와 같이 잔류분극 P_r 이 전기기계 결합계수 k_p 와 비례한다는 사실을 알 수 있다.

4. 결론

ZrO_2 와 TiO_2 로부터 $(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_2$ (ZTO) 분말을 먼저 합성하고 이 ZTO고용분말과 PbO 분말로부터 PZT분말을 합성하는 2단계하소법에 의해 PZT를 제조하여 얻은 결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 2단계하소법은 ZTO고용체와 PbO 가 직접 반응하므로 고상반응법에서 생기는 중간생성물인 PbTiO_3 상의 생성없이 고상반응법보다 훨씬 낮은 710°C 의 하소온도에서도 단일상의 PZT상이 생성될 뿐만 아니라 합성한 PZT분말역시 고상반응법에 비해 미세하였다.
2. 2단계하소법에 의해 합성한 분말로부터

PZT를 제작할 경우 900℃이하의 낮은 소결온도에서 치밀화가 이루어지고 소결체의 결정입경이 작을 뿐만 아니라 소결온도 1000℃ 이하에서도 전기적 특성이 양호한 PZT 세라믹스를 얻을 수 있었다.

- 고온에서 소결할 경우 2단계하소법에 의해 제조한[P+ZT] 세라믹스가 고상반응법에 의한[PZT]에 비해 뚜렷한 특성개선이 없었다는 결과를 생각할 때 2단계하소법은 PZT 세라믹스의 특성개선보다는 소성온도를 현저하게 낮출 수 있는데 그 장점이 있다고 하겠으며, ZTO를 합성하는 공정을 개선하면 산업화의 저온 소성에 그 응용이 기대된다.

※ 감사의 글

본 연구는 1991년도 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 지원과제 연구비에 의해 이루어진 것의 일부임을 밝히며 재단당국에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- Jaffe B., Roth R.S. and Marzullo S.: "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution Ceramics", J. Appl. Phys. 25, 809-810 (1954)
- Chandaratreya S. S., Fulath R. M. and Pask J. A.: "Reaction mechanism in the formation of PZT solid solution", J. Amer. Ceram. Soc., 48, 289-296 (1989)
- Kulcsar, F.: "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate

ceramics with Lead Partially replaced by calcium or strontium", J. Amer. Ceram. Soc., 42, 49-51,(1959)

- H. Yamamura, S. Kuramoto, H. Hanada, A. Watanabe and S.S. Hirasaki: "Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ by Oxalate Method in Ethanol Solution", J. Ceram. Soc. Jpn., 94, 470-74(1986)
- S. Tashiro, Y. Tsuji and H. Igarashi: "Sintering of Submicron Pb(Zn, Nb, Fe, W)O₃ Powders and Dielectric Properties of the Ceramics Fabricated Therefrom", J. Ceram. Soc. Jpn., 96(5) 579-84(1988)
- Kenji Tanaka, Kichi Minai, Kikuo Wskino and Isao Uei: "Submicron Grinding of BaTiO₃ by Ball Milling", 日本 材料, 35, 54-58(1985)
- T. Yamamoto, R. Tanaka, K. Okazaki and T. Ueyama: "Microstructure of Pb(Zr_{0.53} Ti_{0.47})O₃ Ceramics Synthesized by Partial Oxalate Method(Using Zr_{0.53} Ti_{0.47}O₂ Hydrothermal Produced Powders as a Core of Jpn. J. Appl. Phys., 28 Supplement 67-70(1987)
- A. Watanabe, S. Kyamoto, H. Yamamura, H. Haneda and S. Shirasaki: "Synthesis of Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O₃ by Coprecipitation Method", in Proc. 25th Meeting Basic Ceram., 3E04, (1987)
- S. Tashiro, Y. Kotani, K. Fukai and H. Igarashi: "Fabrication of PZT Ceramics from Zr_{0.53}Ti_{0.47}O₂ Solid Solution", Jpn. J. Appl. Phys., 28 (Supplement 28-2), 80-82 (1989)