

PLZT/PVA 복합재료의 초전특성에 관한 연구

이응상·최성철·박 현·김정욱

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

(1990년 4월 18일 접수)

A Study on Pyroelectric Properties of PLZT/PVA Composite Material

E.S. Lee, S.C. Choi, H. Park and J.W. Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang Univ.

(Received April 18, 1990)

요 약

$Pb_{1-x}La_x(Zr_y, Ti_z)_{1-x/4}O_3$ 계에서 초전성질이 우수한 것으로 보고된 바 있는 7/65/35의 조성을 선택하여 $PbZrO_3 + 8.3wt.\%PbO_2$ 분위기 분말을 이용하여 상압소결한 후, 얻어진 소결체와 Poly Vinyl Alcohol을 0-3 connectivity로 복합화시켜서 thin wafer로 제조하여 ceramic 부피비에 따라 초전성질과 기타 체반물성을 연구하였다.

용액법으로서, PVA 폴리머에 ceramic이 80Vol.%까지 함유되는 막제조가 가능하였으며, PLZT ceramic 부피비의 증가에 따라 초전계수가 현격하게 증가함을 보였다. 또한, 온도가 상승함에 따라 초전계수값에 PVA의 유리전이점(T_g)에 기인하는 완만한 변곡부가 나타났으며, PVA의 함량이 적어질수록 변곡정도가 약해짐을 알 수 있었다.

ABSTRACT

In $Pb_{1-x}La_x(Zr_y, Ti_z)_{1-x/4}O_3$ system, it selects the composition 7/65/35 ($x=7, y=65, z=35$) that was reported to have eminent Pyroelectric properties, and that is sintered with $PbZrO_3 + 0.3wt.\% PbO_2$ atmosphere powder. From the sintered ceramic and Poly Vinyl Alcohol, the thin wafers are fabricatied with 0-3 connectivity, and they are researched in Pyroelectric properties and the others according to volume ratio between ceramic and polymer.

It was possible to fabricate the film containing ceramic up to 80vol% in PVA polymer. The increment of PLZT ceramic volume fraction improve the Pyroelectric coefficient of the composite. On Pyroelectric coefficient and the figure of merit, a little inflection caused by glass point(T_g) of PVA appeared. The degree of inflection is proportioned to the amount of PVA.

1. 서 론

1971년 Haetling¹⁾ 등이 압전성이 뛰어난 PZT에 La_2O_3 를 첨가하여 산소 분위기에서 고온가압 소결시킴으로서

투명한 PLZT를 얻은 이후, PLZT는 좋은 전기 광학적 성질을 갖는 재료로서 각광을 받아왔다.

한편 1824년 Brewster²⁾에 의하여 초전기(Pyroelectricity)라는 이름이 처음 제안된 이후, 이 현상에 대한 순

수 물리학적 인공과 더불어, TGS 단결정, BaTiO₃, PZT 등에서 많은 연구가 있어왔고, 실제로 열적외선 센서로서 비접촉측정, 화재경보기, 적외선 TV 등 폭넓은 활용이 있어왔다. 또한, PLZT ceramic에서도 초전계수가 상당히 높은 것으로 보고 된 바 있으나, 실제 적외선 감지센서로 쓰일 때, 일반적으로 중요한 요인이 되는 성능지수(Figuer of Merit)가 PLZT 자체의 높은 유전율 때문에 낮은 값을 갖게 되는 단점을 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하면서 아울러 성형성을 용이하게 하고 대면적화 박막화하여 초전효과를 향상시키기 위한 방법으로, Pb_{1-x}La_x(Zr_y, Ti₂)_{1-4y/3}O₃계에서 가장 초전성질이 우수한 것으로 보고된 7/65/35조성의 ceramic과 결합도가 높은 PVA-117s를 0-3 connectivity로서 복합화하여 얇은 막으로 제조한 후, 각 부피 분율의 변화에 따른 초전계수와 성능지수의 변화를 관찰하였다.

2. 관계 이론

2.1. 초전성질의 이론

32결정군 중에서 일반적으로 자발분극을 가지고 있고, 단일한 극성축을 가지고 있어서 따로 분류될 수 있는 10가지의 결정형태가 존재한다³⁾. 이들 결정들을 종종 초전군(Pyroelectric Classes)이라 부르는데, 이들이 가지고 있는 자발분극은 보통상태에서는 그 결정자체와 주변환경에서 오는, 극성을 보상하려고 하는 자유전하의 흐름이 생기기 때문에 쉽게 결정표면으로부터 검출해 낼 수 없지만, 통상 자발분극은 온도에 의존하기 때문에 그 물질의 온도를 변화시켜주면 분극량은 변화하게 되므로 그 표면으로부터 전하의 흐름으로 검출해 낼 수 있다²⁾. 즉, 외부로부터의 빛이나 열형태의 적외선이 입사되어 초전체의 분극정도가 변하게 되면, 그 차이 만큼의 전하가 순간적으로 방전되거나, 중화되지 못하기 때문에 외부전기회로에 연결하여 검출해 낼 수 있다.

위와 같은 현상을 수식적으로 생각해 보면, 임의의 물질에 직류전계를 인가한 경우, 유전변위 D와 인가전계 E 사이의 관계식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$D = \epsilon E + P \dots\dots\dots (1)$$

ϵ : Dielectric Constant

P , Polarization

여기서 외부로부터 전제를 인가하지 않은 상태에서 분

극된 시료 양면을 단락하고, 온도를 변화시켜 주면 분극 P의 변화는 식(1)로 부터 다음과 같이 될 수 있다.

$$\frac{\partial D}{\partial T} = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{Q}{A} \right) = \frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial T} \dots\dots\dots (2)$$

Q : Electric Charge.

T : Temperature.

A : Electrode Area.

한편, 전류는 시간에 따른 전하량이므로,

$$I_p = \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = A p \frac{dT}{dt} = A p \beta \dots\dots\dots (3)$$

I_p : Pyro-current of a Closed Circuit

p : Pyroelectric Coefficient

β : Heating Rate

이다. 위의 식에서 볼 수 있듯이, 초전계수는 온도변화에 따른 분극량의 변화로서 정의될 수 있으며, 실제에 있어서는 초전류를 검출하므로써 다음 식으로 구할 수 있다⁴⁾.

$$P = \frac{I_p}{A \cdot \beta} \dots\dots\dots (4)$$

2.2. 초전체의 성능지수

초전체의 성능지수는 초전성질에 영향을 주는 여러가지 요인들에 따라서 다양한 식으로 정의될 수 있다. 크게 초전체로 자체의 특성에 기인하는 것과 그 초전체료를 회로로 구성했을 때, 고려하는 것으로 나눌 수 있는데, 본 연구에서는 전압응답성에 따른 FM_v와 전류응답성에 따른 FM_i를 고려하였다. 시료는 두 전극면에 수직하도록 분극이 배향된 회로소자로서 평행판 Capacitor를 형성하게 된다. 이러한 용량성 임피던스를 갖는 검출소자의 등가회로 표시법은 소자를 전압원으로 취하여 적용하는 경우도 있으나, 본 연구에서는 전류원으로 적용하였다. 초전소자 양단에 정현파로 가정한 방사선이 조사되고, 초전소자가 온도구배를 무시할 정도로 충분히 얇으면, 입사파에 대한 응답은 AC Bolometer 방정식을 이용하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$C \cdot b \cdot A \frac{d\Delta T}{dt} + g_r \cdot A \cdot \Delta T = \eta \{ U_0 + U_1 \exp(j\omega t) \} \dots\dots\dots (5)$$

A : 전극의 면적 (cm²)

b : 초전소자의 두께 (cm)

C : 비열 (J/g · °C)

ΔT : 온도변화 (°C)

t : 시간 (sec)

g_r : 단위면적당 Radiative Loss Conductance(W/cm²°C).

η : 입사파의 열변환 효율

σ : Stefan-Boltzmann 상수
 $= 5.67 \times 10^{-12}$ (W/cm²°C)

U : 입사파

ω : 변조 각 주파수

위 식의 정상 상태의 해는 다음과 같고,

$$\Delta T(\omega, t) = \frac{\eta \cdot U_i}{C \cdot b \cdot A} \cdot \frac{\tau}{1 + j\omega\tau} \cdot \exp(j\omega t) \dots\dots\dots(6)$$

여기서 $\tau = C \cdot b/g_r$ 는 열적시정수이다.

위와 같은 입사파에 따른 온도변화는 검출소자 표면에 표면전하의 변화를 생성시키므로

$$\Delta T(\omega, t) = A \cdot \Delta P = p \cdot A \cdot \Delta T(\omega, t) \dots\dots\dots(7)$$

로 된다.

이 표면전하는 손실을 무시한 Capacitor 양단에 개방회로 전압을 다음과 같이 형성한다.

$$\Delta V(\omega, t) = \frac{\Delta Q(\omega, t)}{C_d} = \frac{p \cdot b}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} \Delta T(\omega, t) \dots\dots\dots(8)$$

단, $C_d = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A/b$ 는 검출소자의 정전용량이다. 이 때, 위 식의 실효값은 간단하게,

$$V_{rms} = R_v \cdot U' \dots\dots\dots(9)$$

로 나타낼 수 있으며, 여기서

$$R_v = \frac{p}{C \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A} \cdot \frac{\eta \cdot \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}} \dots\dots\dots(10)$$

= 전압 응답성

$$U' = U_i / \sqrt{2}$$

= 입사파의 실효치

따라서, 전압에 대한 초전 성능지수를 재료정수로만 표현할 때, 성능지수는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$FM_v = \frac{P}{C \cdot \epsilon_r} \dots\dots\dots(11)$$

또한, 페회로를 흐르는 초전류의 실효값은 식(9)를 이

용하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$I_{rms} = \omega \cdot C_d \cdot V_{rms} = \omega \cdot C_d \cdot R_v \cdot U' = R_i \cdot U' \dots\dots\dots(12)$$

여기서, R_i 는

$$R_i = \frac{P}{C} \cdot \frac{\eta}{b} \left[\frac{\omega \cdot \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}} \right] = \text{전류 응답성} \dots\dots\dots(13)$$

따라서 전 응답에 대한 성능지수 FM_i 는

$$FM_i = \frac{P}{C} \dots\dots\dots(14)$$

로 정의될 수 있다⁵⁻⁷⁾

3. 실험방법

3.1. 시편 제작

$Pb_{1-x}La_x(Zr_y, Ti_z)_{1-x/4}O_3$ 계의 각 조성에서 이미 초전 성질이 매우 우수한 것으로 보고된 바^{8,9)} 있는 7/65/35(x/y/z)의 조성으로 각각의 원시료를 10⁻⁴g 까지 정확하게 평량한 후, 지르코니아 볼(직경: 0.5cm, 1.0cm)을 사용하여 Iso-Propanol을 분산매로 습식혼합시켰고, 이때 혼합시간은 20시간이었다. 혼합시킨 시료를 충분히 건조시킨 후, 알루미늄 도가니에 넣고 뚜껑을 덮어서 950°C에서 2시간 동안 하소하고, 이를 다시 마녀유발과 지르코니아 볼을 이용하여 미분쇄한 후 분말상태의 하소물을 1350°C에서 2시간동안 소결하였다. 이때, PbO 휘발방지를 위하여 조성에 대하여 6mol%의 과잉 PbO를 첨가하였고, 분위기분말로서 PbZrO₃+8.3wt.% PbO₂를 사용하였다. 위의 방법으로 얻어진 소결체를 마녀유발과 지르코니아 볼을 사용하여 30시간 동안 분쇄하여 미분말 상태로 만든 후 325mesh를 이용하여 체가름하므로서 보다 균일한 입도를 갖는 소결체분말을 얻었다.

위의 과정을 거쳐 얻어진 소결체의 진비중은 헬륨 피크노미터를 이용해 측정할 결과, 7.765로서 높은 밀도의 값을 가지고 있었으며 Fig.1은 1350°C에서 2시간동안 소결한 7/65/35 PLZT ceramics의 XRD 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 PLZT 결정면에 해당하는 회절 Peak들이 잘 나타나 있는 것을 알 수 있다.

이론적으로 상이 다른 물질들을 복합화하는 데는 상의

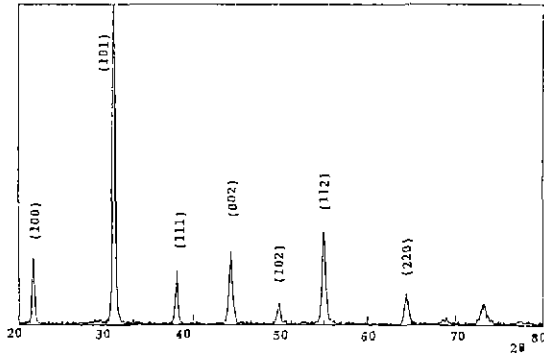


Fig.1. XRD pattern of 7/65/35 PLZT ceramic sintered at 1350°C.

수물 n 이라 하였을 때, $(n+3)!/(3n!)$ 가지만큼의 가능성이 있을 수 있다. 본 연구에서는 용액법을 이용하여 PLZT를 0차원, PVA를 3차원으로 하는 0-3 connectivity로써 복합화시켰다. 즉, PVA Matrix에 PLZT 소결체가 0차원 점으로 들어가는 방법으로서, 먼저 여러가지 PVA

들 중에서 실험의 정확도를 높이기 위하여 검화도가 98-99mol%에 이르는 PVA-117s를 선택하여 PLZT를 각각의 부피비로 혼합시켰다. ceramic과 폴리머를 용액법으로 복합화시키는 데 있어서 크게 문제가 되는 두가지는 두 상간의 큰 비중 차이와 폴리머의 점성으로 이 때문에 균일하게 분포하는 복합체를 얻기가 무척 어려우며, 또한 ceramic의 부피비가 증가하면 폴리머의 함량이 감소하여 복합체의 인성이 저하하게 되어 더욱 어려워지고 막으로 제작하는 데에도 난점으로 작용한다. 이런 난점을 해결하고 보다 균일하게 입자들이 분포한 막을 제조하기 위하여 PVA를 증류수에 용해하는 동시에 PLZT를 다른 증류수 속에 강제로 분산시킨 후, 이 두 재료를 합쳐서 일정한 점도를 가질 때까지 70°C 이하로 가열해 가며 장시간 혼합시켰다. 이 혼합물 속에 존재한 미세기포를 진공장치를 이용하여 단시간 동안 제거하고 이를 후막으로 제조했다. 본 실험에서는 ceramic과 폴리머의 부피비가 20:80, 40:60, 60:40, 80:20인 막상의 복합체를 얻을 수 있었으며, 얻어진 막의 두께는 50-80 μ m였고, Fig.2는 위 방법

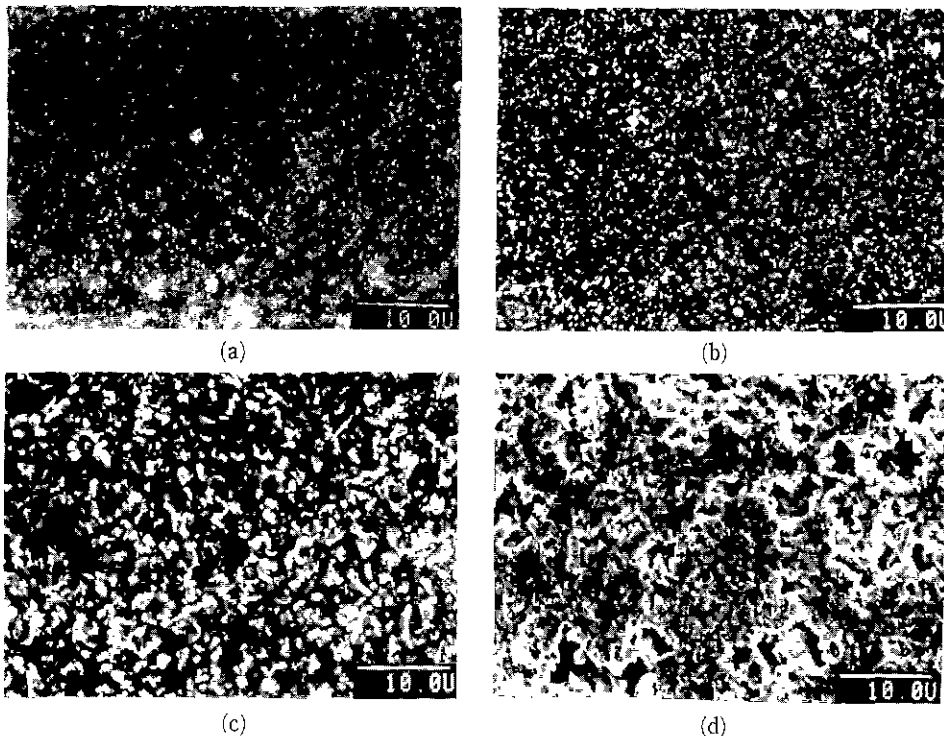


Fig.2. Scanning electron micrographs of PLZT/PVA composites with (a) PLZT 20Vol.%, (b) PLZT 40Vol.%, (c) PLZT 60Vol.%, (d) PLZT 80Vol.%.

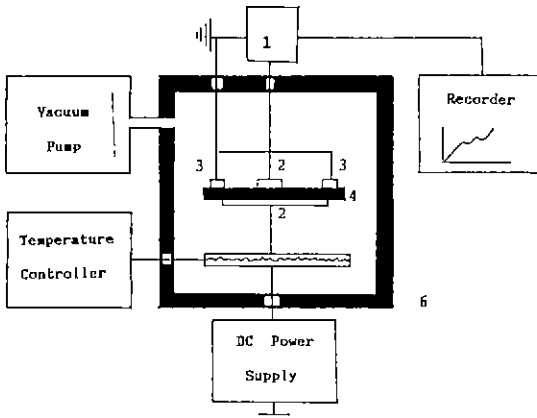


Fig.3. Schematic diagram of pyroelectric current measuring system.
 1) electrometer, 2) main electrode, 3) guarding electrode, 4) specimen, 5) heater, 6) oven

으로 얻은 각 시료의 미세분포를 관찰한 사진이다.

3.2. 물성 측정

초전계수를 평가하는 방법에는 일반적으로 두가지가 있다. 즉, 강도변조광을 조사하여 얻은 광검출 감도로 부터 계산하는 방법(광검출법)과 등속승온시킬 때에 흐르는 단락전류로부터 구하는 방법(TSC 법)⁷⁾이 있는데, 본 연구에서는 실험과정이 보다 간략하고, 여타 오차를 줄일 수 있는 TSC 법을 이용하여 측정하였다. Fig.3은 본 실험에서 초전류를 측정하기 위하여 사용한 TSC(Thermally Stimulated Current) 장치를 도시한 것이다. 본 장치는 일본 Toyoseiki Co.에서 제작된 것으로 온도조절장치(Oyodenshi, UPT-137-340), X-Y Recorder(New 3036), Electrometer(Takeda Rincken, TR-8651) 그리고, 직류 전압발생장치와 측정부 본체로 구성되어 있다. TSC 성분에 영향을 받지 않는 순수한 초전류를 구했고 승온속도는 5°C/min.와 2°C/min.로 나누어 측정하였으며 승온속도를 정확히 하기 위하여 온도의 Analogue Data에서 직접 기울기값으로 얻었다. 또한 비유전율은 Adex사의 AX-221 Digital LCR Meter로써 1kHz에서 측정하였다. 이렇게 얻은 실험치들은 다시 각각의 성능지수를 구하는 데 적용시켰다.

4. 결과 및 고찰

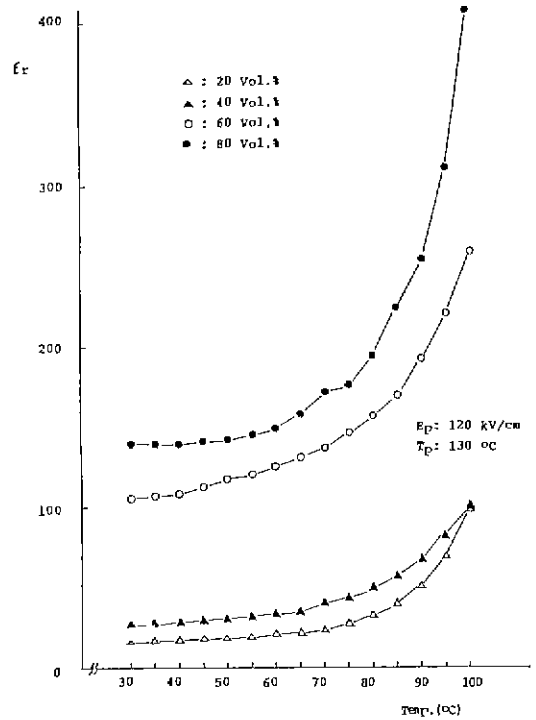


Fig.4. Temperature dependence of dielectric constants varied with ceramic volume percentage of PLZT/PVA composites.

4.1. 복합체의 유전성질

복합체의 비유전율은 130°C에서 분극시킨 시료를 가지고 1kHz에서 측정하였고 그 결과를 Fig.4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 각각의 유전율은 온도상승에 따라 현저한 증가를 보이고 있고, 7/65/35 PLZT의 Tc가 약 150°C로 알려진 것을 고려해 볼 때, 각 복합체에서의 유전율의 변화는 PVA 보다는 ceramic의 강유전 성질에 주로 영향을 받는 것으로 여겨지며 이는 부피비의 변화에 따른 비유전율의 변화에서도 동일하다. 즉 PLZT ceramic의 부피비가 증가하고, 상대적으로 PVA 폴리머의 부피비가 감소해감에 따라서, 각 온도에서 공히 비유전율이 상승하고 있는 것을 볼 수 있다. 결국, 강유전체를 유전율이 매우 작은 PVA 등과 복합화시킨 경우 PVA 등의 유기물은 유전율을 전반적으로 하락시키는 작용을 하게 되고, 이런 복합화 효과를 얻으므로써 초전체의 성능지수는 4.3에서 의논한 바와 같이 좋은 기여를 하게 된다.

4.2. 복합체의 초전성질

상온에서 부터 100°C 사이의 온도변화에 따른 초전계수

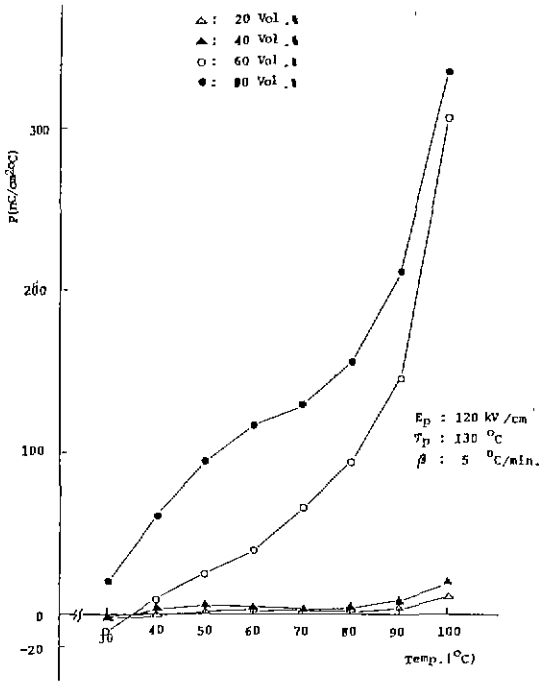


Fig. 5. Temperature dependence of the pyroelectric coefficient varied with ceramic volume percentage of PLZT/PVA composites.

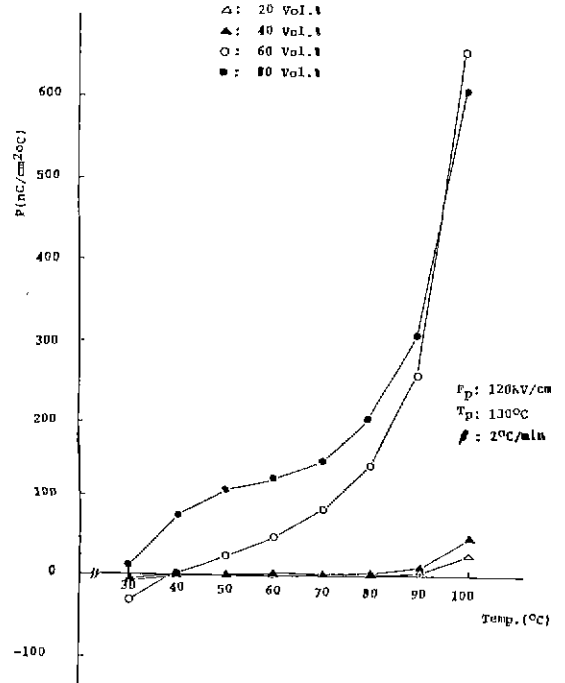


Fig. 6. Temperature dependence of the pyroelectric coefficient varied with ceramic volume percentage of PLZT/PVA composites.

의 변화를 각 부피비에 따라서 Fig. 5와 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 5는 승온속도가 5°C/min, 일 때이고 Fig. 6은 승온속도가 2°C/min 이며, 그림들에서 알 수 있듯이 각 복합체의 초전계수는 완만한 S자 형태를 이루고 있으며, 전반적으로 온도상승에 따라서 증가하고 있다. 온도상승에 따른 초전계수의 증가는 상온근방에서의 일반적인 초전체의 경우의 분역(Domain) 거동에 따른 결과와 잘 일치하는 것이며, 약 60-70°C 사이에서의 변곡은 완전히 순수한 PVA의 T_g(유리전이점)가 약 84°C 근방인 것을 고려할 때, PVA-117s에 섞여 있을 미량의 Poly Acetate와 제조과정 중에 섞인 수분의 영향 등으로 복합체에서의 T_g가 정상적인 온도보다 낮은 온도에서 영향을 주어서 생긴 것으로 생각된다. 실제로 각각의 복합체시료를 가지고 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 곡선을 측정해 본 결과, 모든 시료는 64.0-65.4°C 사이에서 T_g값을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 변곡점 이상에서의 초전계수의 상승은 PVA가 유리화하면서, PVA Matrix 내에 각각의 0차원 점으로 위치한 PLZT 입자들이 온도상승에

따라서 전계방향으로 배향됐던 상태에서 임의적인 상태로 움직이는 것을 방해하는 PVA의 작용이 훨씬 약화되기 때문인 것으로 여겨진다. 한편, 그림에서 볼 수 있듯이 비유전물질에서의 경우와 비슷하게 ceramic의 부피비가 증가함에 따라서 초전계수가 현격하게 증가하고 있으며 변곡 정도에 있어서도 훨씬 완만해짐을 알 수 있다. 이는 PVA의 부피비가 감소해가면서 상대적으로 PVA의 T_g가 복합체에 적게 영향을 주기 때문인 것으로 여겨지며, 각 부피비의 변화에 따른 초전계수의 변화를 Fig. 7에 도시하였다. 이 그림의 결과를 복합체의 초전계수가

$$\lambda_e = G(\beta) \cdot \alpha(\beta) \cdot \beta \cdot \lambda \dots\dots\dots (15)$$

단, λ_e : The Pyroelectric coefficient of the composite

$$G(\beta) : 3\epsilon_r / (2\epsilon_r + \epsilon_2)$$

$\alpha(\beta)$: Polarization ratio of the Power

β : Content of the ferroelectric power

λ : the pyroelectric coefficient of the power

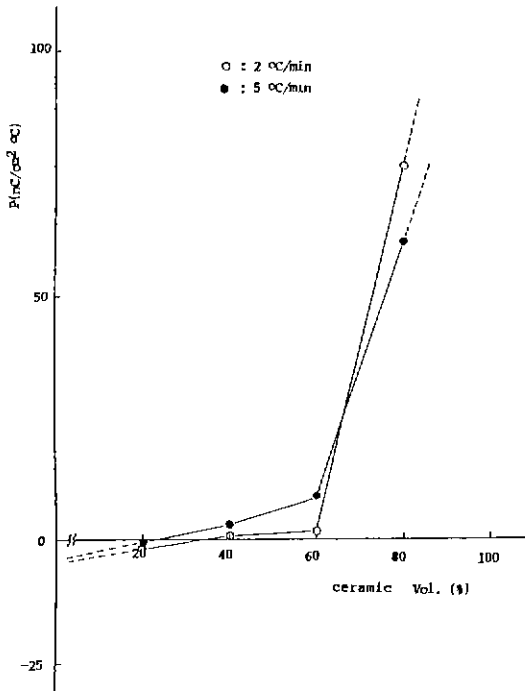


Fig.7. The variation of pyroelectric coefficient according to ceramic volume percentage (measured at 313°K).

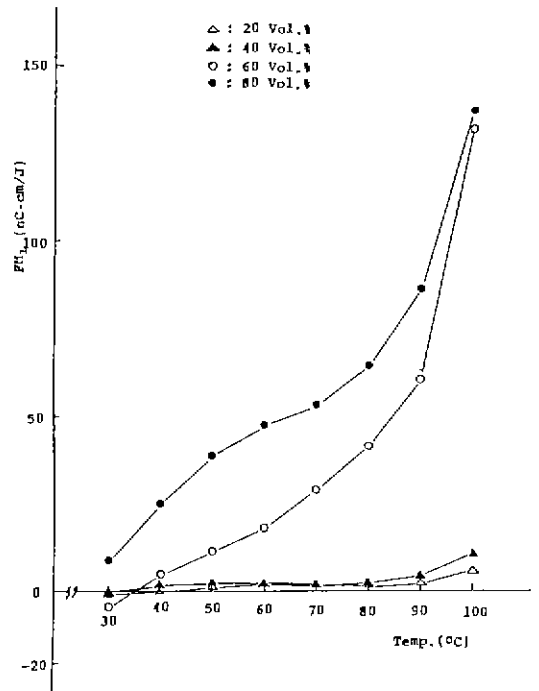


Fig.8. Figure of merit(FM₁) as a function of temperature at various PLZT contents.

ϵ_r : Dielectric constant of the composite

의 식에 따른 경향을 보인다고 제안한 Yamazaki 등의 보고¹²⁾와 매우 유사함을 알 수 있다.

4.3. 복합체의 성능지수

앞의 관계이론에서 전제하였듯이, 성능지수를 나타내는 표현식은 여러가지일 수 있으며, 영향을 미치는 인자로는 초전계수, T_c , 비열, 비유전율, 유전손실, S/N 비 등을 들 수 있다⁷⁾. 그러나, 본 연구에서는 전압응답성에 따른 FM_v 와 전류응답성에 따른 FM_i 를 구하여 Fig.8과 Fig.9에 도시하였다. 실제 FM_i 는 초전계수를 비열로 나눈 값이기 때문에 주로 초전계수의 경우와 유사한 경향을 보이고 있으며, 초전계수를 비열과 비유전율의 곱으로 나눈 FM_v 는 FM_i 에 비해서 다소 불규칙적인 값을 취하고 있다. 그러나, 이러한 경향보다는 실제에 초전체물 적용하는 데 있어서의 평가기준이 될 수 있는 것을 성능지수라 보았을 때, 순수한 PLZT ceramic에 비하여 PVA와의 복합화 효과에 따른 현저한 성능지수의 증가율을 알 수 있다. 즉, PLZT ceramic을 PVA와 복합화시키므로서

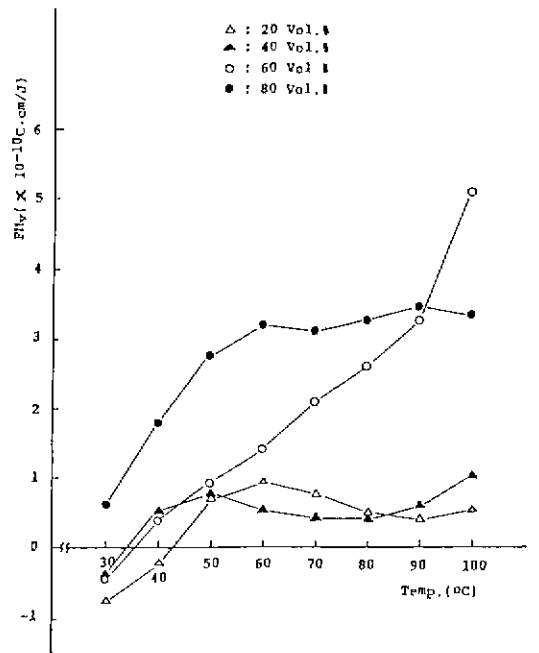


Fig.9. Figure of merit(FM_v) as a function of temperature at various PLZT contents.

생길 수 있는 초전계수의 감소보다 비유전율의 감소량이 더욱 크기 때문에, 최종적으로 성능지수가 현저하게 상승한 복합초전체를 얻을 수 있었다.

5. 결 론

이상과 같은 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 용액법으로, PVA 폴리머에 ceramic 이 80Vol.%까지 함유되어 있는 막의 제조가 가능하였다.
- 2) PLZT ceramic 의 부피비의 증가가 현저한 초전계수의 증가를 가져왔으며, 이는 복합체에 있어서 폴리머보다 ceramic 이 초전성질에 우선적으로 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.
- 3) 초전계수, 성능지수에 있어서, 온도를 상승시켜감에 따라 PVA 의 유리전이점 (T_g)에 기인하는 완만한 변곡부가 나타났으며, PVA 의 함량이 적어질수록 변곡정도가 약해짐을 알 수 있었다.
- 4) 순수한 PLZT ceramic 에 비하여 PVA 의 복합화에 따른 유전율의 감소에 의하여 복합체의 성능지수가 현저하게 증가함을 보였다.

REFERENCES

1. G.H. Haertling and C.E. Land, "Hot-Pressed (Pb, La)(Zr, Ti) O_3 Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54** (1) 1-11 (1971).
2. D. Brewster, "Observation of the Pyroelectricity of Minerals," *Edinburgh J. Sci.*, **1**, (1824).
3. M.E. Lines et al., "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials," Oxford, (1977).
4. 오명환 외, "초전형적외선검출기와 그 응용," 전기학회지, **35** (1) 6-13 (1987).
5. S.T. Liu, "Pyroelectric Detectors and Materials," *IEEE*, **66** (1) 14 (1978).
6. 齋崎 忠, "焦電材料の測定法," *エレクトロニクスセラミクス*, 50-55 (1982).
7. 김봉흡외, "전기재료종합연구," 한국전기연구소, 481-577 (1987).
8. S.T. Liu et al., "The Pyroelectric Properties of the Lanthanum-Doped Ferroelectric PLZT Ceramics," *Ferroelectrics*, **7**, 167-169 (1974).
9. S.T. Liu et al., "Further Study of the Pyroelectric Properties of Lanthanum-Modified PZT Ferroelectric Ceramics," *Ferroelectrics*, **7**, 167-169 (1974).
10. E.C. Galgoci et al., "Pyroelectricity in 1-3 PZT/Polymer Composites," *Ferroelectrics*, **68**, 109-114 (1986).
11. Yamazaki et al., "Pyroelectric Properties of Polymer Ferroelectric Composites," *Ferroelectrics*, **33**, 147-153 (1981).