

Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 세라믹스의 유전이력 특성에 미치는 MnO₂의 영향

김종선* · 최병현** · 이종민** · 윤기현

연세대학교 요업공학과

*삼성코닝연구소

**국립공업시험원 도자기시험소

(1991년 2월 20일 접수)

Effect of MnO₂ on the Dielectric Hysteresis Loop Characteristics of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Ceramics

J.S. Kim*, B.H. Choi**, J.M. Lee** and K.H. Yoon

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

*R & D center, Samsung Corning Ltd.

**Institute of Ceramic Research

(Received February 20, 1991)

요 약

Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 세라믹스에 MnO₂를 0.0 wt%에서 5.0 wt%까지 첨가하였을 때 유전이력 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

0.5 wt%까지 MnO₂ 첨가량증가에 따라 절연과피강도와 자발분극(P_r)은 증가하였으며 aging 효과도 향상되었으나 항전계(E_c)는 감소하였다. 이는 PZT 격자내의 (Zr, Ti) site로의 MnO₂ 치환에 따른 Mn-V_o association 효과에 기인한다.

ABSTRACT

Dielectric hysteresis characteristics of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ceramics have been investigated as a function of the amount of MnO₂ addition ranged from 0.0 wt% to 5.0 wt%.

The addition of MnO₂ up to 0.5 wt% in Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ceramics enhanced the dielectric strength, aging effect and remanent polarization, while reduced the coercive field. These results could be explained by the effect of Mn-V_o association due to the substitution of Mn for the (Zr, Ti) site in PZT.

1. 서 론

Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 고용체는 상경계의 특성을 이용한 압전 재료이다. BaTiO₃의 상전이에서도 전이점에서 유전적, 압전적, 탄성적 이상 특성이 나타나지만 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃의 경우에는 PbTiO₃와 PbZrO₃가 특정한 조성에 의하여 결정계가 변화하는 상전이가 일어나며 상경계 영역에서 유전율과 전기기계 결합계수가 극대값을 가지게 된다.

정방정계와 삼방정계의 결정전이영역은 상의 공존 현상에 따른 특이한 현상을 가지고 있으며, 또한 조성 및 첨가제의 종류와 소결온도 및 시간, 그리고 제조방법 이외에 외부에서 가해주는 전기적 기계적 응력에 대해서도 상당히 민감한 특성을 나타내므로^{1,2)} 조성과 미세구조 및 구조 변화에 따른 물성변화 현상에 대한 고찰은 매우 중요하다.

첨가물들은 원자가 상태와 PZT 고용체 내로의 치환

위치 및 특성에 대한 효과에 따라 크게 hardner, softner, 그리고 stabilizer로서 구분되는데 특히 MnO₂는 Ouchi 등³⁾과 Zhnong⁴⁾이 보고한 바와 같이 stabilizer로서 작용하며 압전 성질 및 온도안정성을 향상시켜 주는 역할을 한다고 보고되고 있다. 그러나 순수한 PZT 자체에 대한 MnO₂ 첨가영향에 대해서는 체계적인 연구가 미비한 실정이다. 또한 aging에 대한 안정화 효과는 domain boundary의 내부 응력 완화를 위한 이동현상에 따른 물성의 변화에 따라 발생하므로⁵⁾ 이들 domain boundary의 이동과 내부 결함의 거동을 고찰할 필요가 있다.

따라서, 본 연구에서는 앞서 발표된 논문⁶⁾을 기본으로 하여 정방정계(Tetragonal)와 삼방정계(Rhombohedral)의 공존영역 조성인 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃를 기본조성으로 하여 MnO₂를 첨가하였을 때 X-선 분석 및 유전이력곡선 관찰을 통하여 상의 공존현상 및 안정화현상에 미치는 영향을 고찰해 보고자 한다.

2. 실험

PbO, ZrO₂, TiO₂, MnO₂를 출발물질로 모두 고순도의 특급시약을 사용하였으며 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃를 기본조성으로 하여 MnO₂를 0.0 wt%에서 5.0 wt%까지 첨가하였으며 앞서 보고한 논문⁶⁾과 동일하게 일반적인 요업체 제조공정에 의거하여 시편을 제조하였다.

원료를 조성에 따라 batch 20g으로 각각 칭량한 후 12시간 동안 습식 혼합하였으며 ball mill 후 hot magnetic stirrer를 사용하여 교반하면서 건조하였다. 건조 후 alumina 도가니를 사용하여 850°C에서 6시간 동안 하소하여 PZT를 합성하였다. 합성 후 분쇄하여 건조시킨 다음 지름 14 mm의 원형 steel 몰드에서 1.53 MPa의 압력을 가하여 원판형으로 성형하였다. 이 때 binder의 영향을 배제하기 위하여 성형시 binder는 첨가하지 않았다. 소결은 1200°C에서 4시간 동안 300°C/h의 승온속도로 열처리하여 수행하였으며 PbZrO₃+5 wt% ZrO₂를 분위기 분말로 사용하고 alumina 도가니를 배열하여 밀봉시켜서 PbO 분위기를 유지시켰다.

소성 시편은 SiC 연마지(#800, 1000, 1200)를 사용하여 두께 0.5 mm로 연마한 후 초음파 세척기로 잘 세척하여 표면의 오염을 잘 제거한 후 silver paste를 사용하여 700°C, 10분간 열처리하여 전극을 부착하였다. 분극 처리는 100°C의 실리콘 오일 bath에서 30 KV/cm의 전계를 20분 동안 가하여 수행하였다. 또한 소결 시편의 결정립 크기 및 이차상의 생성여부 등을 관찰하기 위하여 파단면과 연마면에 대하여 금속현미경(Nikon, type 104,

Japan)과 EDAX가 부착된 SEM(Jeol JXA-840A)을 이용하여 미세구조를 조사하였다.

MnO₂ 첨가량에 따라 그리고 상경계 영역의 존재상 변화 및 aging에 따른 유전이력 곡선(D-E Hysteresis loop) 형태변화를 관찰하기 위하여 Sawyer-Tower 회로를 이용하였다. 이때 가하여 주는 전계는 60 Hz의 고전압 발생기를 사용하였으며 oscilloscope(Hitachi V-302, Japan)로서 유전이력 곡선을 측정하였다.

한편, 소결 후 존재상과 격자상수의 변화를 보기 위하여 X-선 회절분석(Rigaku Co., Japan)을 2θ=10°-70° 범위에서 분석하였으며 이 때 격자상수는 least-square method를 사용하여 계산하였다. 또한 perovskite형 구조를 갖는 물질들에서 Hahn 등⁷⁾과 Mabud⁸⁾가 보고한 바와 같이 구조 민감성을 보여주며 peak intensity가 크고 peak 분리가 잘 나타나는 (200)면을 선택하여 상경계 영역에서의 삼방정계의 상대적 존재량을 식 (1)에 의하여 구하였다

$$\text{Relative amount of rhombohedral phase} = \frac{I_{(200)_r}}{I_{(200)_t} + I_{(200)_r} + I_{(002)_t}} \quad (1)$$

여기서, I_{(200)_t}와 I_{(002)_t}는 정방정계에 대한 각각의 (200)면과 (002)면의 회절강도이며 I_{(200)_r}은 삼방정계에 대한 (200)면의 회절강도이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 MnO₂ 첨가량에 따른 (200)면의 X-선 회절 pattern 변화를 나타낸 것이며 첨가량 증가에 따라 점차 broad한 단일 peak로 이동하는 경향을 볼 수가 있다. 이는 첨가량 증가에 따라 Weston 등⁹⁾이 보고한 바와 같이 정방정계와 삼방정계의 공존상태가 달라짐을 의미하며 Ouchi 등³⁾도 MnO₂의 첨가에 따라 상경계가 정방정계상 쪽으로 이동함을 보고한 바 있다.

Fig. 2는 Hahn 등⁷⁾과 Mabud⁸⁾의 보고와 같이 (200) group에 대하여 I₍₂₀₀₎ / (I₍₀₀₂₎ + I_{(200)_r} + I_{(200)_t}) ratio 변화를 나타낸 것으로서 이는 삼방정계의 상대적 존재량을 의미하며 MnO₂의 첨가량 증가에 따라 삼방정계상의 공존량이 초기 급속히 증가를 보여주다가 0.5 wt% 이상부터는 완만한 증가현상을 나타내고 있다. 이는 Mn이 PZT내의 (Zr, Ti) 격자 site에 치환되어 삼방정계를 안정화시켜줌에 따른 효과⁶⁾로 보이며 Weston 등⁹⁾이 Fe³⁺를 첨가하였을 때의 보고와 일치한다.

Fig. 3은 MnO₂ 첨가량 증가에 따른 breakdown field 변화를 나타낸 것으로서 0.5 wt%까지 breakdown field는

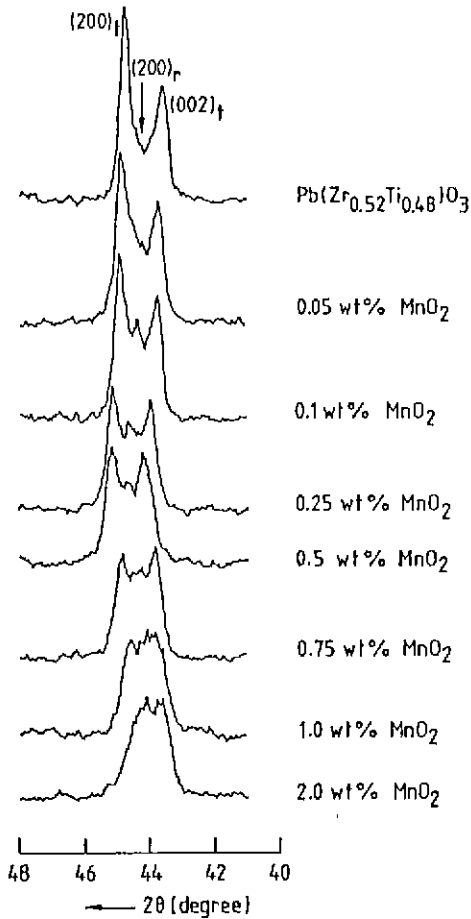


Fig. 1. Profile of the diffraction lines (200)_t, (200)_r, (002)_t for the Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ceramics with MnO₂ additions.

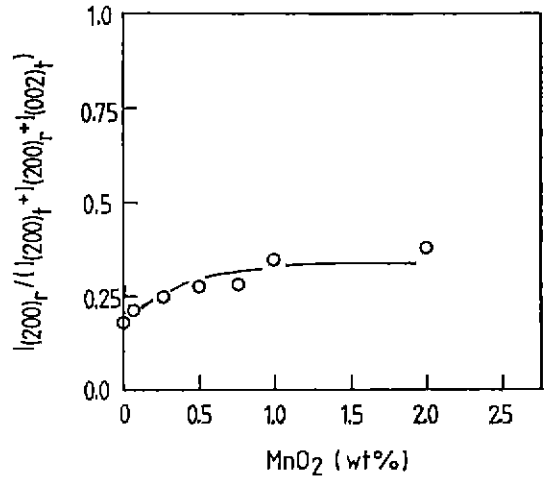


Fig. 2. $I_{(200)r} / (I_{(200)t} + I_{(200)r} + I_{(002)t})$ variations with MnO₂ addition for the Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ceramics.

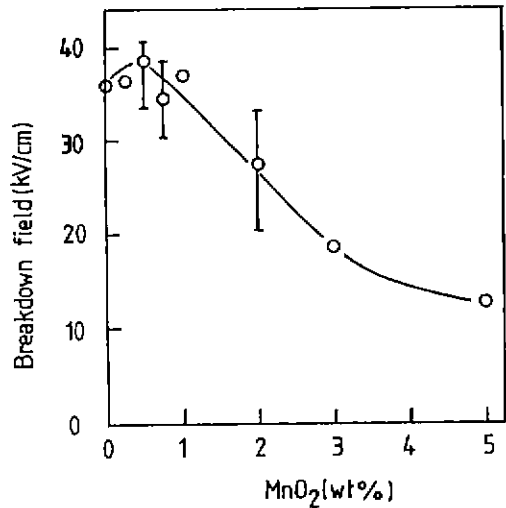


Fig. 3. Variation of breakdown field with MnO₂ addition.

증가하다 그 이상의 첨가에 대하여서는 급속하게 감소하는 경향을 보여주고 있다. 또한 Fig. 4는 파단면의 미세구조 사진이며 순수한 PZT의 경우 intergranular type에서 MnO₂ 증가량에 따라 transgranular type으로 파괴기구가 이동됨을 보여주고 있다.

순수한 PZT 세라믹스에서는 Fig. 4(a)에서와 같이 breakdown은 분극 처리 동안 결정립계를 따라 발생한다고 보고¹⁰⁾되고 있다. 또한, Takahashi 등¹⁰⁾은 Cr₂O₃를 첨가하였을 때 fine grain structure를 얻을 수 있었으며 이 때 불순물들은 결정립(grain)간의 결합 강도를 증가시킴으로서 breakdown의 발생을 억제하며 breakdown은 결정립을 통과하여 발생한다고 보고하였다. 그러므로 Fig. 3에서 보는 바와 같이 0.5 wt% MnO₂의 첨가까지의 breakdown field의 증가현상은 Fig. 4의 미세구조 사진

에서도 볼 수 있듯이 결정립 크기가 감소됨에 따라 fine-grain structure를 가지므로 Mastsuo 등¹¹⁾의 보고와 같이 결정립계(grain boundary)의 결합강도가 증가됨에 따른 효과로 생각한다. 한편, 앞서 발표된 논문⁶⁾에서 볼 수 있듯이 MnO₂의 첨가량 증가에 따른 밀도증가 및 기공률 감소에 따른 breakdown field의 증가효과^{12,13)}도 고려할 수 있다. 0.5 wt% MnO₂ 이상의 첨가경우 breakdown field의 감소현상은 결정립계에 낮은 비저항을 갖는 이차상들이 존재하게 됨에 따라 저항감소에 기인된 것^{6,14)}으로 생각한다.

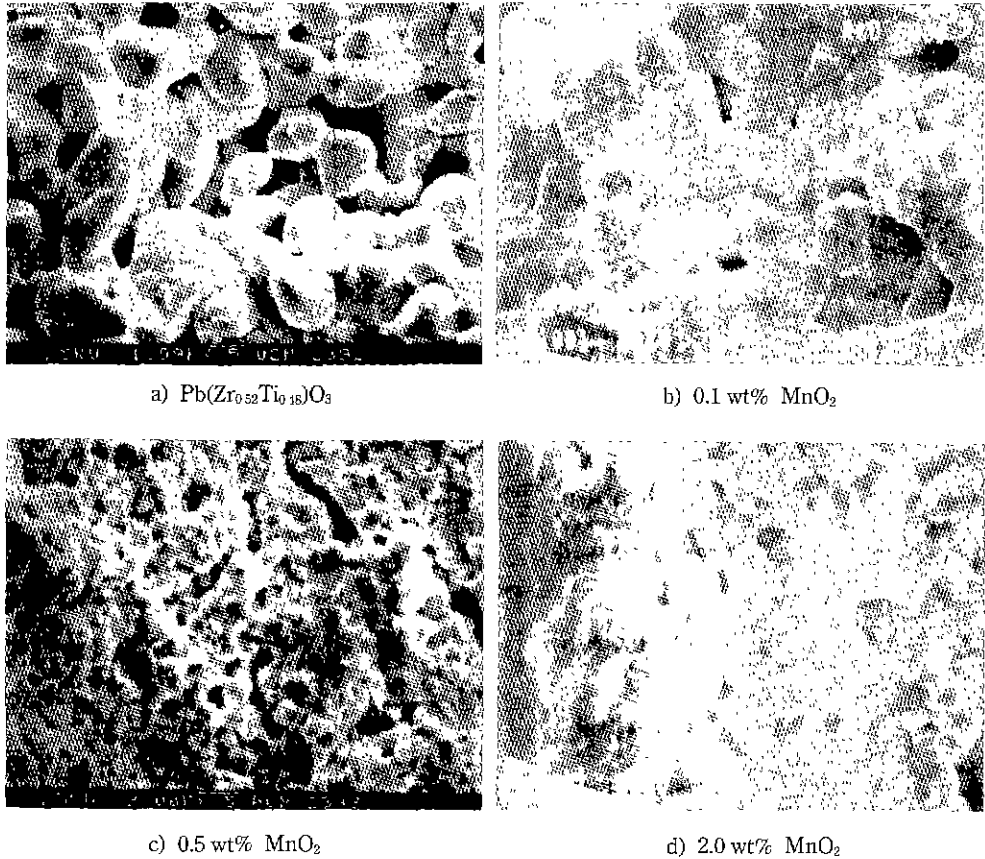


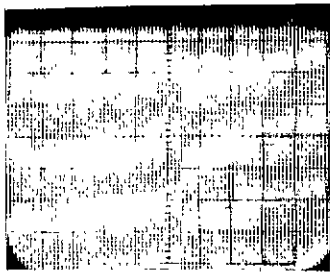
Fig. 4. Scanning electron micrographs of fractured PZT ceramics with MnO₂ additions.

Fig. 5는 MnO₂ 첨가량에 따른 유전이력 곡선 변화를 보여주고 있다. 순수한 PZT의 경우는 시험시 가한 field 범위내에서 완전한 saturation 형태를 보여주고 있지는 않다. 그러나 MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 점차적으로 saturation되는 형태를 나타내고 있으며 field에 대한 response가 증가함을 볼 수가 있다. 이는 MnO₂ 첨가시 0.5 wt% MnO₂까지 첨가량 증가에 따라 전하 보상을 위하여 생성되는 산소 공위와 Mn과의 associates의 작용으로 이들이 domain 안정화 역할 즉, domain 이동을 억제하는 역할을 하므로 polarizability가 감소되어 유전 상수의 감소효과를 보여주었으니⁶⁾ 이와는 상반되게 field에 따른 response가 증가하게 되는 이유는 전계방향에 따라 분극 반전이 일어날 확률은 잠재적으로 분극가능한 방향의 수에 비례하므로 정방정상에서는 6, 삼방정상에서는 8개의 방향으로 각각 용이하게 전계에 대하여 분극 반전이 일어날 것이다¹²⁾. 그러므로 Fig. 2에서 보는 바와

같이 MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 정방정계의 공존량이 증가하므로 Benguigui¹⁵⁾와 ShROUT¹⁶⁾가 보고한 바와 같이 분극 효율의 증가 즉, field에 따른 domain 배열이 용이하게 됨에 따른 효과로 생각한다.

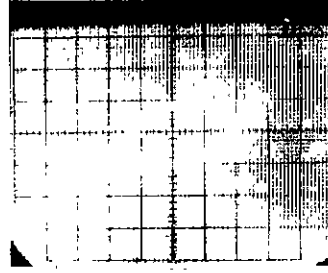
Fig. 6은 P_r(Remanent polarization)과 E_c(Coercive field)의 변화를 나타낸 것이며 첨가량 증가에 따라 P_r과 E_c는 0.5 wt%까지 각각 증가 및 감소현상을 보여주다 그 이상의 첨가에 대해서는 완전한 변화 경향을 보여주며 Fig. 2와 잘 일치함을 볼 수 있다.

Fig. 7은 PZT 시편 제조 후 2주일 경과한 뒤에 MnO₂ 첨가량에 따른 유전 hysteresis 변화를 나타낸 것으로서 낮은 field를 가한 상태에서 측정된 것이며 Jonker가¹⁷⁾ 보고한 바와 같이 순수한 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ceramics에서는 double hysteresis loop를 나타내나 MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 이러한 double 이력 곡선형태는 나타나지 않음을 볼 수가 있다. 이는 aging 특성에 대한



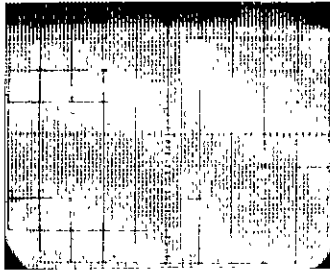
Y: 4.17 uC/cm²/div.

a) Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃



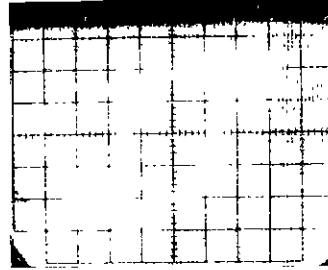
Y: 8.21 uC/cm²/div.

b) 0.05 wt% MnO₂



Y: 8.21 uC/cm²/div.

c) 0.1 wt% MnO₂



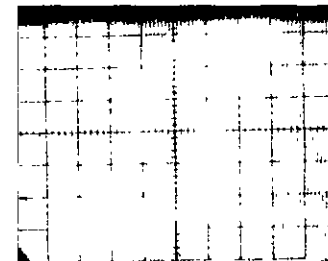
Y: 8.08 uC/cm²/div.

d) 0.25 wt% MnO₂



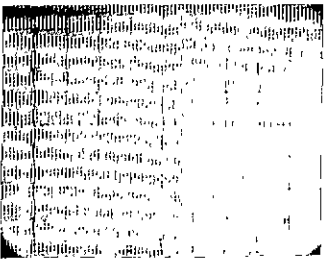
Y: 8.15 uC/cm²/div.

e) 0.5 wt% MnO₂



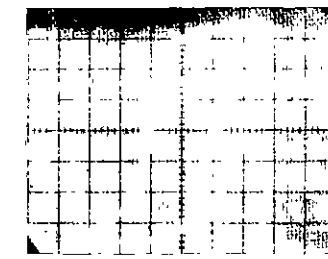
Y: 8.35 uC/cm²/div.

f) 0.75 wt% MnO₂



Y: 8.35 uC/cm²/div.

g) 1.0 wt% MnO₂



Y: 8.28 uC/cm²/div.

h) 2.0 wt% MnO₂

Fig. 5. Hysteresis loop patterns with MnO₂ addition (X axis: 8.0 kV/cm/div.).

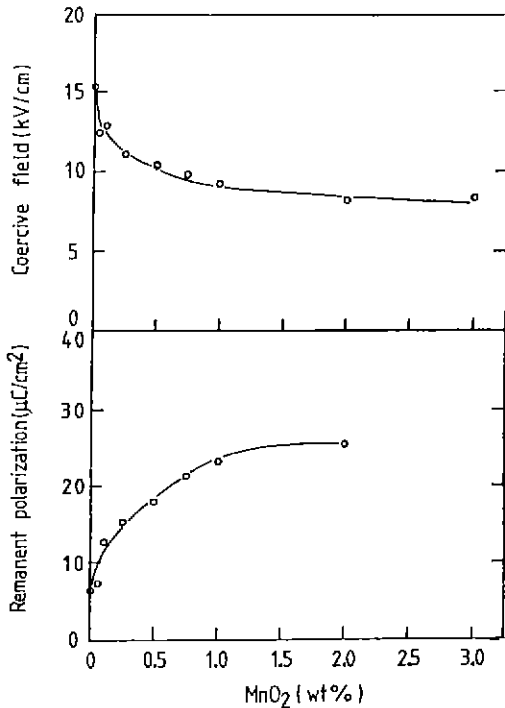


Fig. 6. Variation of remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c).

MnO₂의 영향을 보여주는 것으로 강유전체에서 일반적으로 알려져 있는 loss factor와 유전 및 압전상수의 점차적인 감소현상과 D-E 유전이력 곡선 형태가 field 축을 따라 점진적으로 변위하거나 loop의 폭이 점차적으로 좁아지는 현상이 존재하며 이 때 높은 교류 전압을 가하거나 Curie 온도 위로 가열함에 의해 다시 원상태로 복귀하게 된다. 이러한 aging 현상은 존재하는 강유전성 domain 구조가 점차적으로 안정화되면서 발생하는 것으로 Bradt 등⁵⁾의 보고와 같이 시간에 따른 residual stress(internal stress)를 감소시키는 즉, domain 구조가 안정화되려는 방향으로 domain wall 이동이 일어남으로 인하여 유전 및 압전상수(K_m , Q_m)는 aging 시간 증가에 따라 변화하게 되며 double 이력 곡선이 나타나게 된다.

따라서, Fig. 7에서 볼 수 있듯이 MnO₂를 첨가한 경우 Mn³⁺-V_o associates를 형성하여 residual stress를 감소시키는 방향으로의 domain wall의 이동현상을 억제함에 따라 double 이력 곡선의 형태가 점차적으로 감소되는 것으로 생각한다. 이러한 double 이력 곡선 형태는 field가 증가하거나 field를 가하여 주는 시간이 증가하면 점차적으로 분극만전현상에 의하여 normal 형태로 유전이력 곡선이 변화한다. 한편, Fig. 7(d)의 1.0 wt% MnO₂

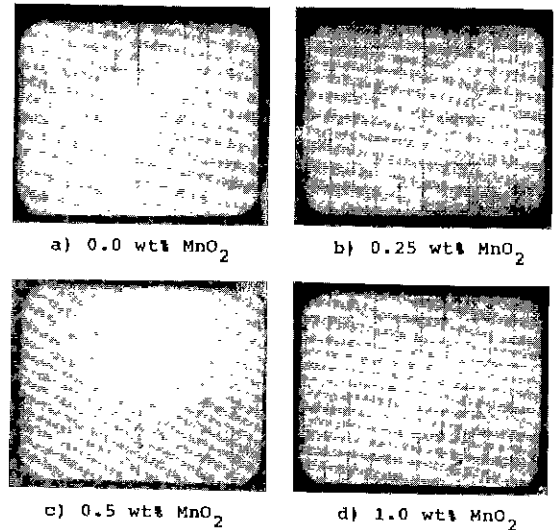


Fig. 7. Hysteresis loop patterns for the 2 weeks aged PZT ceramics with MnO₂ addition at low field.

의 첨가 경우는 유전이력 곡선 측정시 double hysteresis loop의 존재 현상은 확인할 수 없었으며 saturation 형태를 나타내었다.

Fig. 8은 30 KV/cm의 전계에서 분극 처리하고 일주일 간 aging한 후 시간에 따른 유전이력 곡선의 형태 변화를 고려한 것으로서 Okazaki 등¹⁸⁾과 Thomann 등¹⁹⁾이 보고한 바와 같이 비대칭 형태의 유전이력 곡선을 보여주고 있다. 시간 증가에 따라 순수한 경우와 0.05 wt% MnO₂의 경우는 그 변화율이 매우 크지만 0.5 wt%와 0.75 wt%의 경우는 거의 안정된 loop 형태를 보여주고 있다. 또한 첨가량 증가에 대하여 유전이력 곡선의 비대칭 정도가 0.5 wt% MnO₂까지 증가하다가 감소하고 있다. 이 변위 정도는 internal bias field^{19,20)}를 나타내는 것으로 Table 1은 측정치를 보여주고 있다.

Internal bias field는 domain wall motion에 영향을 주어 분극 처리과정 및 Q_m , aging 현상 등과 관계가 있다. Internal bias field의 본질은 산소 vacancy의 생성 때문이라고 보고되고 있으며 acceptor 이온과 생성된 산소 vacancy간에 형성된 complex에 기인되는 것으로 보고^{20,21)}되고 있다. 따라서, Lambeck²²⁾의 보고와 같이 Mn 첨가에 따라 생성된 산소 공위가 Mn과 associates를 형성하여 domain boundary의 이동을 억제하므로써 0.5 wt% MnO₂의 경우 생성된 Internal bias field에 의하여 시간변화에 대한 안정성도 증가하게 되는 것으로 생각한다. 그러므로 Fig. 7과 Fig. 8로부터 MnO₂가 안정화제로 작용하여 Ouchi 등³⁾의 보고와 같이 시간에 따른 유전

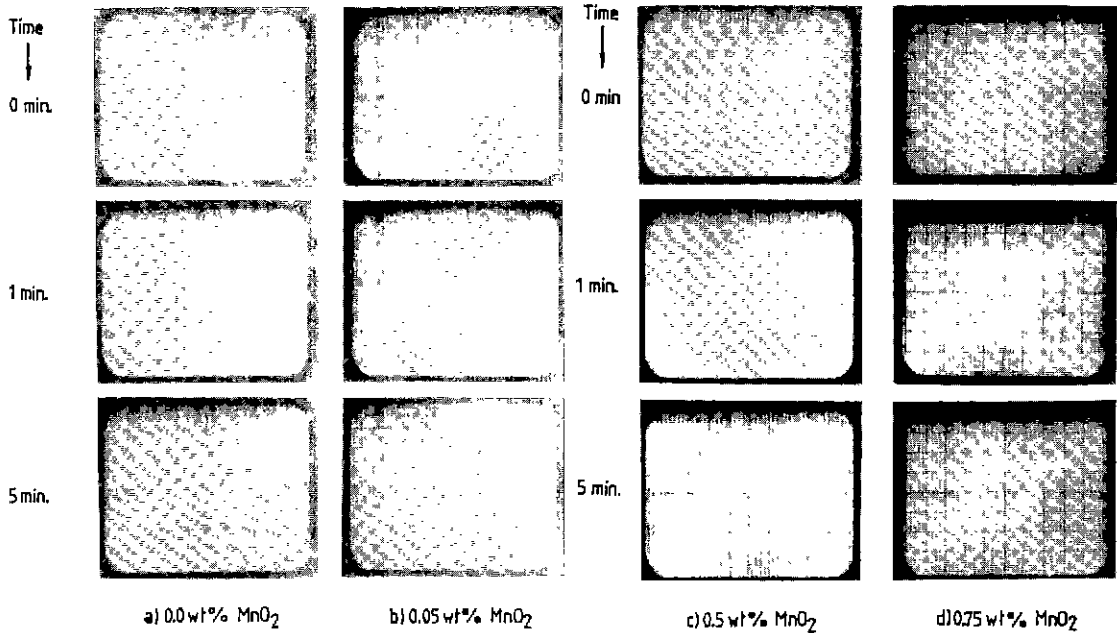


Fig. 8. Variation in loop characteristics with time for the samples poled at 30 kV/cm and aged for 1 week (X axis: 8.0 kV/cm/div. (all), Y axis: a) 8.15, b) 8.28, c) 8.21. d) 12.36 $\mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{div.}$).

Table 1. Internal Bias Field (E_i) with MnO₂ Addition After Poled and Aged.

Specimen	E _i (kV/cm)
Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃	2.377
0.05 wt% MnO ₂	5.706
0.5 wt% MnO ₂	6.181
0.75 wt% MnO ₂	3.566

및 압전 성질의 변화를 감소시키는 현상을 나타내주는 것을 확인할 수가 있다.

4. 결 론

MnO₂ 첨가량 증가에 따라 삼방정계의 상대적 존재량이 증가하였으며 자발분극(P_r)의 증가효과 및 항전계(E_c)의 감소효과를 보여주었다. 또한 절연 파괴 강도를 증가시켜 주었으며 aging 효과도 향상시켜줄을 유전이력 곡선 변화 관찰에서 확인할 수 있었다. 이는 PZT 격자 내에서 (Zr, Ti) site로의 MnO₂의 치환에 따른 Mn-V_o associate 형성에 의한 것이다.

REFERENCES

1. K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki and K. Taka-

hashi, "Sluggish transition between tetragonal and Rhombohedral Phases of Pb(Zr, Ti)O₃ Prepared by Application of Electric Field," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(10), 515-519 (1982).

2. V.A. Isupov, "Some aspects of the physics of Piezoelectric Ceramics," *Ferroelectrics*, **46**, 217-225 (1983).

3. H. Ouchi, M. Nishida and S. Hayakawa, "Piezoelectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Ceramics Modified with Certain Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(11), 577-582 (1966).

4. W.L. Zhong, "Stabilization Effects of Manganese and Cerium on the Properties of PZT Ceramics," *Ferroelectrics Letters*, **2**, 13-16 (1984).

5. R.C. Bradt and G.S. Ansell, "Aging in Tetragonal Ferroelectric Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(4), 192-199 (1969).

6. J.S. Kim, K.H. Yoon, B.H. Choi, J.O. Park and J.M. Lee, "Effects of MnO₂ on the Dielectric and Piezoelectric Properties of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(2), 187-194 (1990).

7. L. Hahn, K. Uchino and S. Nomura, "On the Phenomenon of Morphotropic Tetragonal-rhombohedral"

- ral Phase Boundary in the Ferroelectric Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**(4), 637-641 (1978).
8. S.A. Mabud, "The Morphotropic Phase Boundary in PZT Solid Solutions," *J. Appl. Cryst.*, **13**, 211-216 (1980)
 9. T.B. Weston, A.H. Webster and V.M. McNamara, "Lead zirconate-Lead titanate piezoelectric ceramics with iron oxide additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(5), 253-257(1969).
 10. M. Takahashi, S. Takahashi, T. Ohno and Tsuibouch, "Breakdown of Lead Zirconate Titanate Ceramics Caused by the Application of Electric Field," *粉體および粉末冶金*, **20**(7), 268-273 (1974).
 11. Y. Matsuo and H. Sasaki, "Effect of Grain Size on Microcracking in Lead Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(4), 229-230 (1966).
 12. R. Gerson and T.C. Marshall, "Dielectric Breakdown of Porous Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **30**(11), 1650-1653 (1959).
 13. W.R. Bratschun, "Barium Zirconate-Lead Titanate Ferroelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(3), 141-144 (1963).
 14. M. Takahashi, "Electrical Resistivity of Lead Zirconate Titanate Ceramics Containing Impurities," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**(5), 643-651 (1971).
 15. L. Benguigui, "Thermodynamic Theory of the Morphotropic Phase Transition Tetragonal-rhombohedral in the Perovskite Ferroelectrics," *Sol. State Comm.*, **11**, 825-828 (1972).
 16. T.R. Shrout, A. Safari and W.A. Schulze, "Low Field Poling of Soft PZT's," *Ferroelectrics Letters*, **44**, 227-233 (1983).
 17. G.H. Jonker, "Nature Aging in Ferroelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(1), 57-58 (1972).
 18. K. Okazaki and K. Nagata, "Effects of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(2), 82-86 (1973).
 19. H. Thomann and W. Wersing, "Principles of Piezoelectric Ceramics for Mechanical Filters," *Ferroelectrics*, **40**, 189-202 (1982).
 20. S. Takahashi, "Internal Bias Field Effects in Lead Zirconate Titanate Ceramics Doped with Multiple Impurities," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**(1), 95-101 (1981).
 21. S. Takahashi, "Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate-titanate Ceramics," *Ferroelectrics*, **41**, 143-156 (1982).
 22. P.V. Lambeck and G.H. Jonker, "The Nature of Domain Stabilization in Ferroelectric Perovskites," *J. Phys. Chem. Solids*, **47**(5), 453-461 (1986).