

## PZT계의 정방정상과 능면체정상의 경계조성에 대한 기계적 응력과 전기장의 영향: 열역학적 고찰

천재일 · 김호기\*  
호서대학교 재료공학과  
\*한국과학기술원 무기재료공학과  
(1993년 7월 19일 접수)

### The Effect of Mechanical Stress and Electric Field on the Morphotropic Tetragonal and Rhombohedr Phase Boundary in PZT System : Thermodynamic Consideration

Chae-Il Cheon and Ho-Gi Kim\*  
Dept. Mat. Eng., Hoseo University  
\*Dept. Inorg. Mat Eng., KAIST  
(Received July 19, 1993)

#### 요 약

Devonshire가 제안한 현상학적 열역학 이론을 이용하여 PZT의 정방정상과 능면체정상의 자유에너지를 계산하여 이들의 경계조성을 구하였으며 기계적 응력과 전계가 존재할 때의 상경계조성의 변화를 조사하였다. 기계적 응력과 전계에 의하여 각 상의 자유에너지가 변화하여 상경계조성은 이동되었다. 인장응력이나 전계의 방향과 자발변형 및 자발분극의 방향이 일치하는 상의 안정한 조성영역이 확대되었다.

#### ABSTRACT

Morphotropic tetragonal and rhombohedral phase boundary(MPB) in PZT system was calculated and the effect of mechanical stress and electric field on the MPB was examined using phenomenological thermodynamic theory proposed by Devonshire. Mechanical stress and electric field was calculated to change free energies of phases and shift MPB. The stable composition range of the phase, of which spontaneous strain and spontaneous polarization aligned to the direction of tensile stress or electric field, was expanded.

#### 1. 서 론

Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>는 PbZrO<sub>3</sub>와 PbTiO<sub>3</sub>의 고용체이며 고온에서는 입방정구조인 상유전상으로 존재하며 상온에서는 조성 비(Zr/Ti)에 따라 정방정, 능면체정, 사방정구조를 갖는다(Fig. 1)<sup>1)</sup>. Zr/Ti비가 약 1 : 1인 조성에 정방정상과 능면체정상의 경계(morphotropic phase boundary, MPB)가 존재하며 PZT는 이 조성에서 최대의 유전 및 압전특성을 나타낸다. 그러므로 MPB 근처조성의 PZT 세라믹스는 압전 트랜스듀서로 널리 응용되고 있으며 연구의 관심이 되어 왔다.

PZT 세라믹스의 상경계조성에 영향을 주는 요인으로

기계적 응력과 전계에 관한 실험적 보고가 있으나 서로 일치하지 않는 결과를 보여주고 있다<sup>2-6)</sup>. Saley 등은 modified PZT 세라믹스에 높은 전계를 인가하여 격자상수가 변화하고 전계에 의한 상전이(electric field-induced phase transition)가 일어남을 보고하였다<sup>3)</sup>. 그러나 Kakagawa 등은 wet-dry combination method로 단일상의 PZT를 제조하고 여기에 전계를 인가한 결과 전계에 의한 상전이가 전혀 발생하지 않았지만 장시간(1년)이 지나면 상전이가 발생하여 두상이 공존하는 조성 영역이 존재한다고 보고하였으며, 이러한 원인은 전계에 의하여 새로운 상의 핵이 생성되며 이 핵이 시간이 지남에 따라 분극후의 depolarization field에 의하여 성장하기 때문

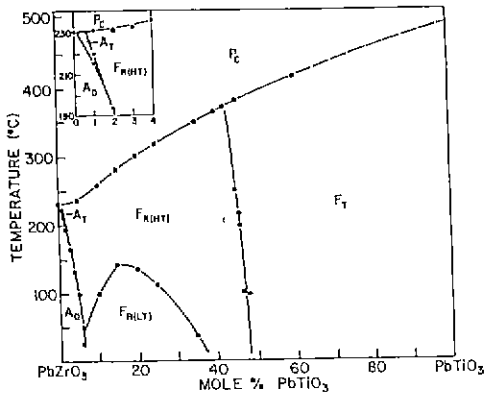


Fig. 1.  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  sub-solidus phase diagram (ref. 1).

이라고 설명하였다<sup>4)</sup>.

한편 Isupov는 전계와 응력이 PZT계 세라믹스의 결정구조에 미치는 영향을 이론적으로 계산하고자 하였다<sup>5)</sup>. 그의 보고에 의하면 MPB 영역에서의 정방정상과 능면체정상의 상대적 양은 무한크기의 전계(infinite electric field)가 존재할 때는 두 상의 자발분극(spontaneous polarization)의 비에 의하여 결정되며, 무한크기의 인장응력(infinite tensile stress)이 존재할 때는 두 상의 자발변형(spontaneous deformation)의 비에 의하여 결정된다. 그러므로 그는 MPB 근처 조성의 단일상(single phase) PZT 세라믹스일지라도 전계나 응력이 인가된 후에는 두상이 공존하게 된다고 주장하였다. 그러나 실제로는 시편에 무한크기의 전계나 응력을 인가하는 것은 불가능하며, 큰 응력이나 전계가 인가되면 배향 분극(orientational polarization) 이외에 전계나 응력에 의하여 유도되는 분극(field induced polarization)이 발생하고 또한 전기-기계 결합에너지(electro-mechanical coupling energy)도 고려되어야 하는데 그의 계산에는 이러한 것들이 고려되지 않았다.

또한 Amin 등은 Landau-Ginzberg-Devonshire 이론을 PZT계에 적용하여 hydrostatic pressure가 존재할 때의 정방정상과 능면체정상의 자유에너지를 계산하고, hydrostatic pressure에 의해 MPB가 변화함을 보고하였다<sup>6)</sup>. 또한 Stotz도 현상학적 열역학 이론을 이용하여 z축 방향의 응력과 전계가 존재할 때의 자유에너지를 계산하고, 응력이나 전계에 의해 MPB가 이동함을 보고한 바 있다<sup>8)</sup>. 그러나 Stotz의 계산에서는 자유에너지 함수의 여러 상수값들의 조성에 따른 변화가 무시되었으며 대부분  $BaTiO_3$ 의 data가 이용되었고 한 결정학적 방향만이 고려

되었다.

현재까지의 많은 실험적 보고와 압전재료로의 실제 응용에는 다결정체인 PZT 세라믹스가 사용되고 있으며, 다양한 조성을 가진 양질의 PZT 단결정이 얻어지지 않고 있다. 따라서 이러한 PZT 세라믹스에 대한 실험적 결과들을 해석하기 위해서는 여러가지 결정학적 방향이 고려되고 정확한 data를 이용한 단결정에 대한 이론적 결과가 필요하다. 본 연구에서는 Devonshire가 제시한 현상학적 열역학이론을 이용하여 단결정 단분역(single crystal single domain) PZT의 각 상들에 대한 자유 에너지를 계산하여 상경계조성을 결정하였으며 여러 결정학적 방향으로 인가되는 기계적 응력과 전계에 의한 상경계조성의 변화를 조사하였다.

## 2. 자유에너지 함수(Free Energy Function)

강유전체의 구조적 상전이(structural phase transition of ferroelectrics)는 order parameter의 변화로부터 상 전이를 설명하는 Landau의 생각에 기초한 거시적인 열역학적 이론으로 해석되며, Devonshire는 이러한 열역학 이론을  $BaTiO_3$ 계에 적용하였으며<sup>9-11)</sup>, 그 이후 Devonshire가 제안한 현상학적 열역학 이론(phenomenological thermodynamic theory)은  $BaTiO_3$ , PZT 등의 perovskite 결정구조를 가진 강유전체의 상전이현상 및 물리적 성질에 대한 이론적 계산에 이용되고 있다<sup>12-30)</sup>. Devonshire는 강유전상(ferroelectric phase)인 정방정(tetragonal), 사방정(orthorhombic), 그리고 능면체정(rhombohedral)상을 상유전상(paraelectric phase)인 입방정 결정(cubic crystal)의 변형된 형태(strained form)라고 가정함으로써 강유전상과 상유전상의 모든 결정(cubic, tetragonal, orthorhombic, rhombohedral)을 하나의 자유에너지 함수(free energy function)로 기술할 수 있었으며 이로부터 perovskite구조의 강유전체의 상전이 현상을 설명하였다.

강유전체의 자유에너지는 분극(polarization)과 변형(strain) 또는 분극(polarization)과 응력(stress) 등의 함수로 나타낼 수 있으며 여기에서는 실험적 관점에서 유리한 분극(polarization)과 응력(stress)을 독립변수로 하는 자유에너지 함수로 표현하고자 한다. 고온상이 m3m 대칭성을 갖는 입방정 결정구조(cubic crystal structure)인 perovskite형 강유전체의 자유에너지(Gibbs free energy)는 다음과 같이 표현된다(상유전상의 자유에너지와의 차로 표시하였다).

$$\begin{aligned} \Delta G = & \alpha_1^x(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{11}^x(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\ & + \alpha_{12}^x(P_1^2P_2^2 + P_2^2P_3^2 + P_3^2P_1^2) + \alpha_{111}^x(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\ & + \alpha_{112}^x(P_1^4(P_2^2 + P_3^2) + P_2^4(P_1^2 + P_3^2) \\ & + P_3^4(P_1^2 + P_2^2)) + \alpha_{123}^xP_1^2P_2^2P_3^2 \end{aligned} \quad (1)$$

여기서 P는 분극(polarization)이며,  $\alpha_n$ ,  $\alpha_{nk}$ 는 dielectric stiffness 및 higher order stiffness coefficients이다. 자유에너지를 P에 대하여 1차 편미분하면 전계(electric field, E)가 얻어진다.

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial P_i} = E_i \quad (2)$$

식 (2)의  $E_i=0$ 인 조건에서 강유전상의 자발 분극(spontaneous polarization)을 구할 수 있으며 각 결정의 자발분극과 자유에너지는 다음과 같다.

Cubic  
 $P_1^2 = P_2^2 = P_3^2 = 0$   
 $\Delta G = 0$  (3)

Tetragonal  
 $P_3^2 = \frac{-\alpha_{11}^x + [(\alpha_{11}^x)^2 - 3\alpha_{11}^x\alpha_{111}^x]^{1/2}}{3\alpha_{111}^x}, P_1^2 = P_2^2 = 0$   
 $\Delta G = \alpha_1^x P_3^2 + \alpha_{11}^x P_3^4 + \alpha_{111}^x P_3^6$  (4)

Orthorhombic  
 $P_1^2 = P_2^2 = \frac{-(2\alpha_{11}^x + \alpha_{12}^x) + [(2\alpha_{11}^x + \alpha_{12}^x)^2 - 12\alpha_{11}^x(\alpha_{111}^x + \alpha_{112}^x)]^{1/2}}{6(\alpha_{111}^x + \alpha_{112}^x)}, P_3^2 = 0$   
 $\Delta G = 2\alpha_1^x P_1^2 + 2(\alpha_{11}^x + \alpha_{12}^x)P_1^4 + 2(\alpha_{111}^x + \alpha_{112}^x)P_1^6$  (5)

Rhombohedral  
 $P_1^2 = P_2^2 = P_3^2 = \frac{-(\alpha_{11}^x + \alpha_{12}^x) + [(\alpha_{11}^x + \alpha_{12}^x)^2 - \alpha_1^x(3\alpha_{111}^x + 6\alpha_{112}^x + \alpha_{123}^x)]^{1/2}}{(3\alpha_{111}^x + 6\alpha_{112}^x + \alpha_{123}^x)}$   
 $\Delta G = 3\alpha_1^x P_1^2 + 3(\alpha_{11}^x + \alpha_{12}^x)P_3^4 + (3\alpha_{111}^x + 6\alpha_{112}^x + \alpha_{123}^x)P_3^6$  (6)

### 3. 기계적 응력 및 전계가 상경계 조성에 미치는 영향

고온상이 m3m 대칭성을 갖고 입방구조인 perovskite형 강유전체의 자유에너지(free energy)는 식 (1)과

같으며, 여기에 기계적 응력과 전계가 존재할 때의 탄성 자유에너지(elastic free energy)는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \Delta G = & \alpha_1^x(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{11}^x(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\ & + \alpha_{12}^x(P_1^2P_2^2 + P_2^2P_3^2 + P_3^2P_1^2) + \alpha_{111}^x(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\ & + \alpha_{112}^x(P_1^4(P_2^2 + P_3^2) + P_2^4(P_1^2 + P_3^2) + P_3^4(P_1^2 + P_2^2)) \\ & + \alpha_{123}^xP_1^2P_2^2P_3^2 - 1/2s_{11}^p(X_1^2 + X_2^2 + X_3^2) \\ & - s_{12}^p(X_1X_2 + X_2X_3 + X_3X_1) - 1/2s_{44}^p(X_4^2 + X_5^2 + X_6^2) \\ & - Q_{11}(X_1P_1^2 + X_2P_2^2 + X_3P_3^2) - Q_{12}(X_1(P_2^2 + P_3^2) \\ & + X_2(P_3^2 + P_1^2) + X_3(P_1^2 + P_2^2)) \\ & - Q_{44}(X_4P_2P_3 + X_5P_1P_3 + X_6P_1P_2) \\ & - (E_1P_1 + E_2P_2 + E_3P_3) \end{aligned} \quad (7)$$

여기서  $s_{ij}$ 와  $Q_{ij}$ 는 elastic compliance와 electrostrictive coefficient이다.

기계적 응력 및 전계가 존재할 때는 식 (7)과 같이 기계적 에너지, 전기적 에너지, 그리고 이들의 결합에너지가 포함된 자유에너지의 P<sub>i</sub>에 대한 1차 편미분( $\partial \Delta G / \partial P_i$ )이 "0"이 되는 분극(polarization)을 구하여 이를 다시 식 (7)에 대입하여 각 상의 자유에너지를 구할 수 있다. 자유에너지를 계산하기 위해서는 위 식에 있는 상수들의 조성 의존성을 알아야 하며 본 연구에서는 대부분 Amn

**Table 1.** Composition Dependence of Parameters in the Equation 7).

$T_c$ (°C)	$211.8 + 486.0x - 280.0x^2 + 74.42x^3$
$T_0$ (°C)	$208.2 + 489.6 - 322.8x^2 + 164.7x^3 - 63.81x^4$
$P_s(T_c)$ (C/m <sup>2</sup> )	$0.1194 + 0.2001x - 0.04854x^2 - 0.002914x^3$
C	$ae^{b(x - x_0)} + e$ $a = 6.2 \times 10^5, b = -37.2$ $d = 0.5, e = 1.5 \times 10^5$
$\alpha_1$	$\frac{T - T_0}{2\epsilon_0 C}$
$\alpha_{11}$	$\frac{2\alpha_1(T_c)}{P_s^2(T_c)}$
$\alpha_{12}$	$(-21.8x + 9.8)\alpha_{11}$
$\alpha_{111}$	$\frac{\alpha_1(T_c)}{P_s^4(T_c)}$
$\alpha_{112}$	$\frac{8000}{\epsilon_0 C}$
$\alpha_{123}$	$[-45.000(1-x) - 20,000x] / \epsilon_0 C$
$Q_{11}$	$6.6 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$
$Q_{12}$	$-3.2 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$
$Q_{44}$	$1.5 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$

x; mole fraction of PbTiO<sub>3</sub>

**Table 2.** Constants in the Equation 8).

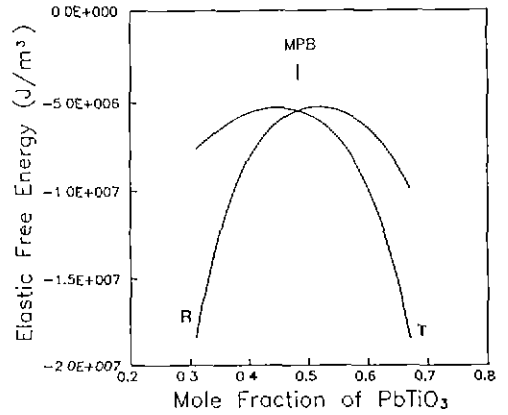
	x<0.52			x>0.52		
	S <sub>11</sub>	S <sub>12</sub>	S <sub>44</sub>	S <sub>11</sub>	S <sub>12</sub>	S <sub>44</sub>
a	4.8840	-30.680	0.7783	-1.5401	7.7407	-0.1872
b	-1.5873	13.221	0.0190	1.6512	-5.9124	0.5255

(All numbers were multiplied by 10<sup>11</sup>)

등이 보고한 값들을 이용하였으며 이를 Table 1에 나타내었다. 또한 elastic compliance의 조성의존성은 Berlincuort가 측정한 값<sup>31)</sup>을 least square method를 이용하여 식 (8)과 같이 fitting하였다. 식 (8)에서는 x는 Pb-ZrO<sub>3</sub>의 몰 분율이다. x=0.52일 때 s<sub>11</sub>, s<sub>12</sub>, s<sub>44</sub>는 각각 12.4×10<sup>-12</sup>, -5.38×10<sup>-12</sup>, 25.0×10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/N이며, x가 0.52가 아닐 때는 식 (8)로부터 계산되며 이때의 상수 a, b는 Table 2와 같다.

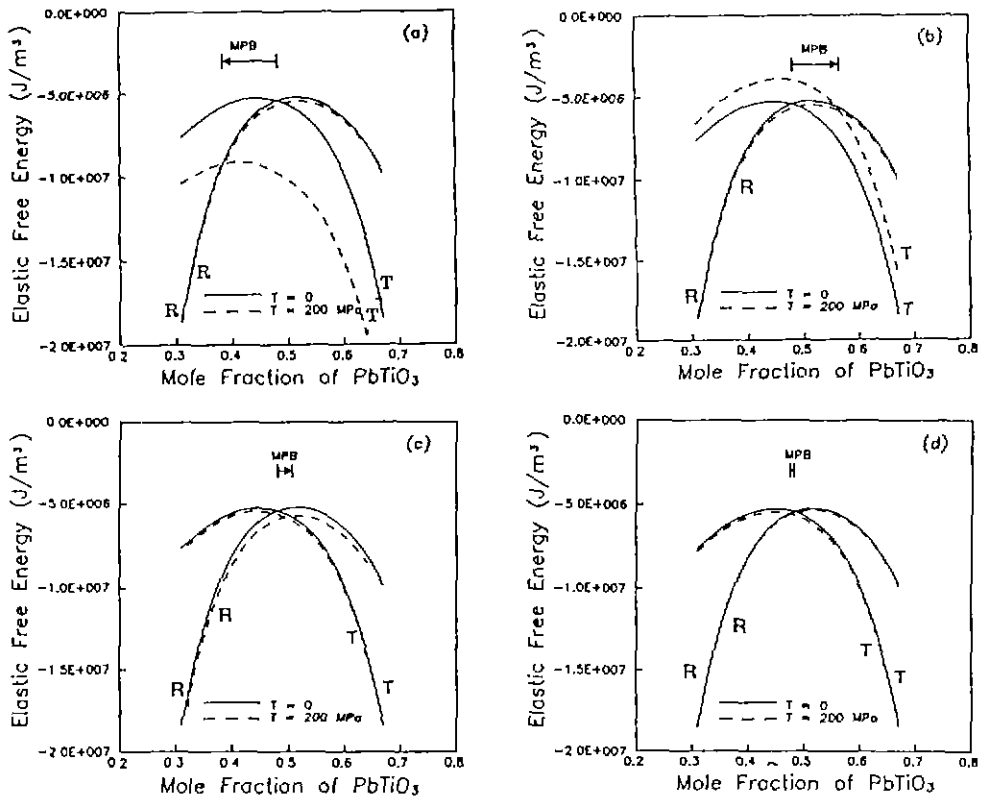
$$1/s_{ij} = ax + b \quad (8)$$

각 상들의 안정성(phase stability)은 인가되는 응력과



**Fig. 2.** Elastic free energies of tetragonal and rhombohedral phase in the PZT system.

전계의 방향에 따라 달라질 수 있으며, 정방정상의 자발변형(spontaneous strain) 및 자발분극(spontaneous polarization) 방향인 <001>방향과 능면체정상의 자발변



**Fig. 3.** Elastic free energies under tensile stress along (a) [001], (b) [100], (c) [111] and (d)  $[\bar{1}11]$  direction at 25°C in PZT system.

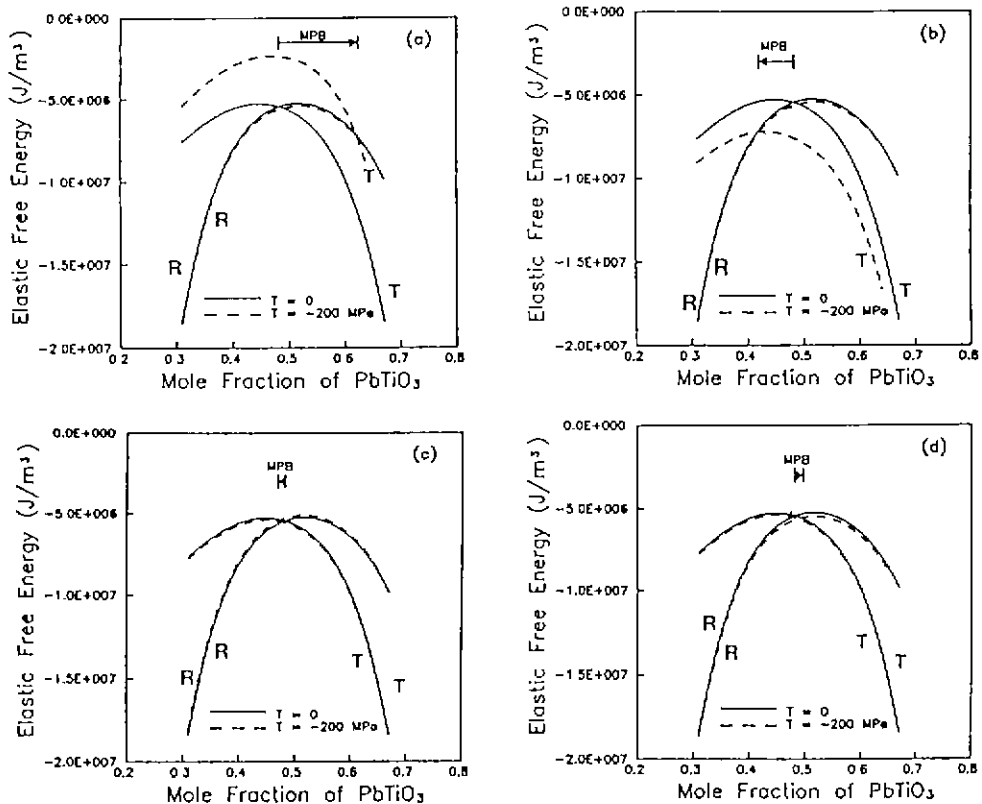


Fig. 4. Elastic free energies under compressive stress along (a) [001], (b) [100], (c) [111] and (d)  $\bar{[111]}$  direction at 25°C in PZT system.

형 및 자발분극 방향인  $\langle 111 \rangle$  방향으로 외부응력과 전계가 작용될 때 자유에너지의 변화가 가장 클 것으로 예상되므로 이 방향으로 작용하는 응력과 전계가 존재할 때의 각 상들의 자유에너지를 계산하였다. 여기서 결정 방향은 고온상인 입방정상에서의 방향을 의미한다.

Fig. 2는 외부응력과 전계가 존재하지 않을 때의 자유에너지이다. T로 표시한 곡선이 정방정상의 자유에너지이고 R로 표시한 부분이 능면체정상의 자유에너지이다. 사방정상(orthorhombic phase)은 계산된 조성 범위에서 항상 불안정하므로 그림에서 제외하였으며, 응력 및 전계가 존재할 때도 같은 이유로 사방정상의 자유에너지는 표시하지 않았다. Fig. 2에서 두 곡선이 만나는 교차점이 두상의 경계조성(MPB composition)이다.

Fig. 3(a)~(d)는 각각 [001], [100], [111],  $\bar{[111]}$  방향의 인장응력이 존재할 때의 자유에너지의 변화를 나타낸 것이다. 정방정상의 자발변형(spontaneous strain) 방향인 [001] 방향으로 인장응력이 인가되면 정방정상의 자유에너지가 크게 감소하여 MPB가  $\text{PbTiO}_3$  몰 분율이

작은 쪽( $\text{PbZrO}_3$  쪽)으로 이동함으로써 정방정상이 안정한 조성영역이 확대되었다. [100] 방향의 인장응력이 존재할 때는 이와 반대로 정방정상의 자유에너지가 크게 증가하며 MPB는  $\text{PbTiO}_3$  몰 분율이 큰 쪽( $\text{PbTiO}_3$  쪽)으로 이동하였다. 또한 능면체정상의 자발변형 방향인 [111] 방향으로 인장응력이 인가되면  $\text{PbTiO}_3$  쪽으로 MPB가 이동하여 능면체정상이 안정한 조성영역이 확대되며,  $\bar{[111]}$  방향의 인장응력이 존재할 때는 MPB가  $\text{PbZrO}_3$  쪽으로 이동하였다. MPB가 이동된 거리는  $\langle 111 \rangle$  방향으로 응력이 작용할 때가  $\langle 001 \rangle$  방향보다 훨씬 작았다.

한편, Fig. 4(a)~(d)는 압축응력이 존재할 때의 자유에너지의 변화를 보여주고 있다. 인장응력의 경우와 반대방향으로 MPB가 이동하였다. 즉 정방정상의 자발변형(spontaneous strain) 방향인 [001] 방향으로 압축응력이 인가될 때는 정방정상의 자유에너지가 크게 증가하여 MPB가  $\text{PbTiO}_3$  몰 분율이 큰 쪽으로 이동하였으며, 능면체정상의 자발변형인 [111] 방향으로 압축응력이 인가되면 능면체정상의 자유에너지가 증가하여 MPB가 Pb-

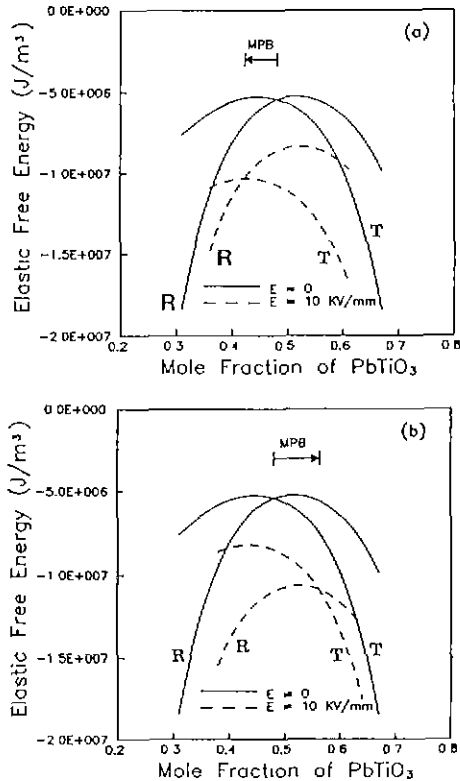


Fig. 5. Elastic free energies under dc electric field along (a) [001] and (b) [111] direction at 25°C in PZT system.

TiO<sub>3</sub> 몰 분율이 작은 쪽으로 이동하였다. 또한 분극축 (polar axis)이 아닌 [100] 방향과 [111]방향으로 압축 응력이 인가되었을 때 각각 정방정상과 능면체정상의 자유에너지가 감소하여 그 상이 안정한 조성영역이 확대 되는 방향으로 MPB가 이동하였다.

Fig. 5는 전계가 인가될 때의 자유에너지의 변화와 그로 인한 MPB의 이동을 나타낸 그림이다. 정방정상의 자발분극(spontaneous polarization) 방향인 [001]방향으로 전계가 인가되었을 때는 정방정상의 자유에너지의 감소 폭이 능면체정상의 자유에너지의 감소보다 커 MPB가 PbTiO<sub>3</sub> 몰 분율이 작은 쪽으로 이동함으로써 정방정상이 안정한 조성영역이 확대되었다. 또한 능면체정상의 자발분극 방향인 [111]방향으로 전계가 인가되면 MPB가 PbTiO<sub>3</sub> 몰 분율이 큰 쪽으로 이동하여 능면체정상이 안정한 조성영역이 증가하였다.

[001]방향으로 작용하는 기계적 응력과 전계에 의한 상경계조성의 변화에 대한 이러한 열역학적 계산 결과는 Stotz의 보고의<sup>8)</sup> 이동방향은 일치하지만 절대값은 다르

며, 이는 앞서 지적한 바와 같이 Stotz의 계산에서는 자유에너지함수의 상수값들의 조성에 따른 변화를 무시 하였으며 대부분 BaTiO<sub>3</sub> data를 대신 사용하였기 때문이다.

#### 4. 결 론

기계적 응력과 전계에 의하여 PZT의 정방정상과 능면체정상의 자유에너지가 변화하여 이들의 상경계조성이 이동하였다. 인장응력이나 전계가 시편에 인가되면 이들의 방향과 자발변형(spontaneous strain) 및 자발분극(spontaneous polarization)의 방향이 일치되는 상(phase)의 자유에너지가 크게 감소하며 그 상이 안정한 조성 영역이 확대되는 방향으로 MPB가 이동하고 압축응력의 경우 이와 반대의 경향을 보인다.

#### REFERENCES

1. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe. Piezoelectric Ceramics, p.136, Academic Press. London & NewYork, 1971.
2. M. Pisarski, "The Influence of Hydrostatic Pressure on the Dielectric Properties of Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> Solutions from the Morphotropic Region," *Ferroelectrics*, **81**, 297-300 (1988).
3. V.A. Saley, Yu.A. Ponomaryev, V.V. Klimov, and Yu M. Poplavko, "X-ray Study of PZT Solid Solutions in the Tetragonal-Rhombohedral Phase Transition Composition Area," *Ferroelectrics*, **22**, 805-807 (1978)
4. K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki and K. Takahashi, "Sluggish Transition Between Tetragonal and Rhombohedral Phases Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Prepared by Application of Electric Field," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(10), 515-519 (1982).
5. A. Amin, N.E. Newnham and L.E. Cross, "Effect of Elastic Boundary Conditions on Morphotropic Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Piezoelectrics," *Phys. Rev B*, **34**(3), 1595-1598 (1986).
6. Jong-In Im, M.S. Thesis, Dept. Mat. Sci. & Eng., KAIST, 1989.
7. V.A. Isupov, "Some Aspect of the Physics of Piezoelectric Ceramics," *Ferroelectrics*, **46**, 217-225 (1983).
8. S. Stotz, "Shift of Morphotropic Phase Boundary in the PZT System under the Influence of Electric Field and Uniaxial Stress," *Ferroelectrics*, **76**, 123-132 (1987).
9. A.F. Devonshire, "Theory of Barium Titanate-Part I," *Phil. Mag.*, **40**, 1040-1063 (1949).
10. A.F. Devonshire, "Theory of Barium Titanate-Part II," *Phil Mag.*, **42**, 1065-1079 (1951).

11. A.F. Devonshire, "Theory of Ferroelectrics," *Advances in Physics*, **3**(10), 85-130 (1954).
12. V.A. Isupov, "Dielectric Polarization of  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  Solid Solutions," *Sov. Phys Solid State*, **12**(5), 1084-1088 (1970).
13. W.R. Buessem, L.E. Cross and A.K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate," *J Am Ceram. Soc.*, **49**(1), 33-36 (1966).
14. W.R. Buessem, L.E. Cross and A.K. Goswami, "Effect of Two-Dimensional Pressure on the Permittivity of Fine- and Coarse-Grained Barium Titanate," *J. Am Ceram Soc.*, **49**(1) 36-39 (1966).
15. A.J. Bell, A.J. Moulson and L.E. Cross. "The Effect of Grain Size on the Permittivity of  $\text{BaTiO}_3$ ," *Ferroelectrics*, **54**, 147-150 (1984).
16. W. Wersing, "Temperature Coefficient of Resonance Frequencies and Permittivity in PZT Ceramic near the Morphotropic Phase Boundary," *Ferroelectrics*, **37**, 611-614 (1981)
17. A.J Bell and L.E. Cross, "A Phenomenological Gibbs Function for  $\text{BaTiO}_3$  Giving Correct E Field Dependence of All Ferroelectric Phase Changes," *Ferroelectrics*, **59**, 197-203 (1984).
18. A. Amin, "Phenomenological Description of Stress Related Grain Boundary Properties in Semiconducting Perovskites," *Ferroelectrics*, **87**, 41-53 (1988).
19. A. Amin, "Piezoresistivity in Semiconducting Positive Temperature Coefficient Ceramics," *J. Am. Ceram Soc.*, **72**(3), 369-376 (1989).
20. W. Wersing, "Ferroelectric Phase Transitions in Substituted Barium Titanate and Lead Zirconate Titanate," *Ferroelectrics*, **54**, 207-210 (1984).
21. K. Carl and K.H. Hardtle, "On the Origin of the Maximum in the Electromechanical Activity in  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{-Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Ceramics near the Morphotropic Phase Boundary," *Phys Stat. Sol. (a)*, **8**, 87-98 (1971).
22. L. Benguigui, "Thermodynamic Theory of the Morphotropic Phase Transition Tetragonal-Rhombohedral in the Perovskite Ferroelectrics," *Solid State Commun.*, **11**, 825-828 (1972).
- 23 V.A. Isupov, "Thermodynamic Analysis of Conditions of the Morphotropic Phase Boundary Existence in the Lead Zirconate Titanate Solid Solutions," *Ferroelectrics*, **31**, 19-22 (1981)
24. A. Amin, M.J. Haun, B. Badger, H. Mckinstry and L.E. Cross, "A Phenomenological Gibbs Function for Single Cell Region of the  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  Solid Solution System," *Ferroelectrics*, **65**, 107-130 (1985)
25. M.J. Haun, E. Furman, S.J. Jang and L.E. Cross, "Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part I: Phenomenology," *Ferroelectrics*, **99**, 13-25 (1989).
- 26 M.J. Haun, E. Furman, H.A. Mckinstry and L.E. Cross, "Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part II: Tricritical Behavior," *Ferroelectrics*, **99**, 27-44 (1989).
27. M.J. Haun, Z.Q. Zhuang, E. Furman, S.J. Jang and L.E. Cross, "Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part III: Curie Constant and Sixth-Order Polarization Interaction Dielectric Stiffness Coefficients," *Ferroelectrics*, **99**, 45-54 (1989).
28. M.J. Haun, E. Furman, T.R. Halemane and L.E. Cross, "Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part IV : Tilting of the Oxygen Octahedra," *Ferroelectrics*, **99**, 55-62 (1989).
29. M.J. Haun, E. Furman, S.J. Jang and L.E. Cross. "Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part V: Theoretical Calculations," *Ferroelectrics*, **99**, 63-86 (1989).
30. K. Abe, O. Furukawa and H. Imagawa, "Calculations Concerning the Phase Diagram, Dielectric Constant and Lattice Parameters for the  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  Solid Solution," *Ferroelectrics*, **87**, 55-64 (1988).
31. D.A. Berlincourt, C. Cmolik and H. Jaffe, "Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate Zirconate Compositions," *Proc. IRE*, **48**(2), 220-229 (1960).