

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃계 원화형 강유전체의 특성에 미치는 PbTiO₃ 첨가량의 영향

-II. 상전이 및 전계인가 변위특성-

박재환 · 김인태 · 김동영 · 조서용 · 홍국선 · 박순자

서울대학교 무기재료공학과

(1996년 1월 26일 접수)

Effect of PbTiO₃ Concentration on the Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Relaxor Ferroelectrics -II. Phase Transition and Electric-field-induced Strains-

Jae-Hwan Park, In-Tae Kim, Dong-Young Kim, Seo-Yong Cho, Kug Sun Hong and Soon Ja Park

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul Nat. Univ.

(Received January 26, 1996)

요 약

본 연구에서는 원화형 강유전체의 가장 대표적인 PMN계에서 첨가제의 종류와 함량, 측정 온도의 변화, 인가 전계의 형태 등에 따른 유전적 성질, 초전직 성질, 전계인가 변위특성을 광범위하게 조사하여 그 상관관계를 밝힘과 아울러 PZT계 정상 강유전체의 유전, 초전, 변위특성 등과 비교하여 강유전체에서의 전압인가 변위특성을 종합적으로 이해하는 것을 목표로 하고 있다. x(PT)=0.30~0.35의 조성에 있어서는 유전율의 peak는 rhombohedral-tetragonal transition에서는 나타나지 않고 tetragonal-cubic transition에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 그러나 T_{smax} (strain의 최대온도)는 rhombohedral-tetragonal peak과 일치된다. Tetragonal-cubic transition에서는 strain의 증가가 전혀 관찰되지 않는다. x(PT)=0.4인 경우 및 참고로 조사한 PZT와 BT의 경우 strain은 전 온도구간에서 단조 감소하였다. 이를 통해 tetragonal-cubic의 normal phase transition에서는 strain의 증가가 없고 rhombohedral에서 tetragonal 혹은 rhombohedral에서 cubic으로의 확산상전이에서만 strain의 증가가 나타남을 알 수 있다.

ABSTRACT

In order to understand the electrostrictive behavior of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) solid solutions, the dielectric constants, the electric-field-induced strains, and the pyroelectric coefficients of (1-x)PMN-xPT (x=0.1~0.4) were investigated in the temperature range -50~200°C. For x=0.1~0.35, where the phase transition is diffusive, the strain has a maxima at the temperature of maximum pyroelectric coefficient (depolarizing temperature) rather than the temperature of maximum dielectric constant. For x=0.4, where the phase transition is relatively sharp, the strain decreases monotonically as the temperature increases. Relationships among the above experimental results are discussed.

Key words: Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Electrostrictive, Relaxor, Strain, Phase transition

1. 서 론

전보(D)¹를 통하여서는 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN)에 첨가제로서 PbTiO₃(PT)를 0~40 mol% 첨가하여서 -50~200°C까지의 유전특성 및 전계인가 변위특성을 조사한 바 있다. 특히 PT 함량의 변화에 따라서 T_{max}(1 kHz에서

유전율 최대가 되는 온도)의 strain 최대온도인 T_{smax}의 변화거동을 관찰하였다. 그 결과 각 조성에서 T_{max}와 T_{smax}의 관계를 살펴보면 x(PT)=0.30~0.35의 조성에 있어서는 유전율의 peak는 tetragonal-cubic transition에서 나타나지만 T_{smax}는 rhombohedral-tetragonal transition과 일치됨을 알 수 있었다. 또한 tetragonal-cubic tra-

nsition에서는 strain의 증가가 전혀 관찰되지 않았다. 이를 통해 tetragonal-cubic의 normal phase transition에서는 strain의 증가가 없고 rhombohedral에서 tetragonal 혹은 rhombohedral에서 cubic으로의 확산상전이에서만 strain의 증가가 나타남을 추측할 수 있었는데 본보에서는 이러한 전보의 결과를 확정적으로 관찰하고 이러한 결과가 나타나는 이유를 자세히 고찰하고자 한다. 따라서 본 연구에서는 초전전류의 온도의존성을 각 조성에 대하여 조사하고 T_{cm,ax}와 T_{m,ax}의 정확한 관계를 살펴보는 것을 목표로 하고 있으며 아울러 BaTiO₃ 및 Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 등에서의 결과와 비교하여 상전이와 strain에 관하여 종합적으로 고찰하는 것을 목표로 하고 있다.

2. 실험방법

시편준비과정과 측정방법은 전보(I)에서의 내용과 동일하며 다만 초전특성은 가장 표준적으로 채택되고 있는 Byer와 Roundy 등에 의한 방법으로 측정하였다²⁾. 이는 시편을 상전이 온도보다 충분히 낮은 저온에서 충분히 분극된 상태로 만든 후 승온시킬 때 시편의 자발분극의 크기가 변화되면서 시편의 전극에 나타나는 초전전류를 측정하는 방법이다. 모든 시편을 -50°C의 온도에서 10분 이상 시편의 항전계(0.6PMN-0.4PT의 경우 700 V/mm¹⁾) 보다 충분히 높은 1.5 kV/mm의 전계를 인가하여 시편을 분극시켰다. 분극시간을 10분 이상 길게 하거나 분극전계를 더 증가하여도 발생하는 초전전류의 크기의 변화가 없는 것으로부터 소결체에서 충분한 분극이 이루어졌다는 것을 확인하였다. 분극 후 승온속도를 6°C/min으로 하여 실리콘 오일 중에서 승온하였다. 이 때 자발분극의 크기가 감소하면서 이에 비례하는 초전전류가 발생하는데 이 때 초전계수 p는 승온속도와 시편의 형상에 무관한 물질상수로 얻어지게 된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PT함량에 따른 유전특성 및 초전특성

Fig. 1에 PT함량이 10~40 mol%까지 변화됨에 따른 초전특성의 변화를 나타내었다. BaTiO₃(BT)나 Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃(PZT)와 같은 정상 강유전체의 경우는 상전이가 일어나는 Curie 온도에서 잔류분극의 크기가 불연속적으로 급속히 변화되므로 초전전류는 날카로운 peak을 보이게 되며 이는 Curie 온도에 일치하게 된다³⁾. 그러나 PMN-PT계에서는 그림에서 보는 것과 같이 전반적으로

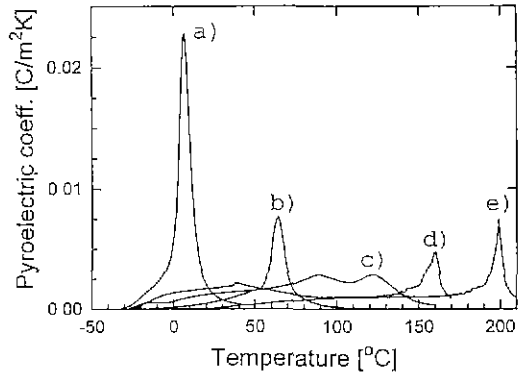


Fig. 1. Temperature dependence of the pyroelectric coefficients measured at 1 kHz in (1-x)PMN-xPT, where x=0.10 (a), x=0.20 (b), x=0.30 (c), x=0.35 (d) and x=0.40 (e).

완만한 peak이 관찰되며 x(PT)=0.30~0.35까지의 조성에서는 두개의 peak이 관찰되고 있다. 또한 초전전류의 peak은 BT나 PZT와는 달리 T_{cm,ax}와 일치하지 않는데 이는 PMN계가 아닌 다른 완화형 강유전체에서도 관찰된 바 있다³⁾. 예를 들면 x(PT)=0.1 조성의 시편의 경우 T_{m,ax}는 40°C이지만¹⁾ 초전전류의 peak는 약 10°C 정도에서 나타남을 볼 수 있다.

Choi 등의 결과^{6,7)}와 비교하여 볼 때 x(PT)=0.1~0.2 조성인 (a)와 (b)에서의 sharp 하게 나타나는 하나의 peak은 rhombohedral에서 cubic으로의 전이에 해당하는 peak으로 생각된다. 또한 x(PT)=0.3~0.35에서의 두개의 peak 가운데서 왼쪽 저온부에 나타나는 것은 rhombohedral-tetragonal의 전이에 해당하며 오른쪽 고온부에서 나타나는 것은 tetragonal-cubic의 전이에 해당한다고 생각된다. 전보(I)에서 보고된 유전율 결과와 비교하여 보면 모든 조성에서 유전율 최대의 온도(T_{em,ax})와 초전전류 최대온도(polarization이 없어지는 온도라는 의미로 T_{depol}로 표시한다.)는 일치하지 않는 것을 알 수 있다¹⁾. x(PT)=0.1, 0.2일 때 T_{em,ax}=40, 65°C이고 T_{depol}=10, 30°C로서 각각 약 30°C 정도의 차이가 나는 것을 볼 수 있다. x(PT)=0.30~0.35의 조성에 있어서는 유전율의 peak가 rhombohedral-tetragonal 전이에 해당하는 초전 peak에서는 나타나지 않고 tetragonal-cubic 전이에 해당하는 초전 peak에서는 나타나는 것을 볼 수 있다.

3.2. PT함량에 따른 S-E plot의 변화

Fig. 2(a)에는 x(PT)=0.1 경우의 온도에 따른 전계유기변형의 크기를 초전계수와 유전율의 변화와 함께 나

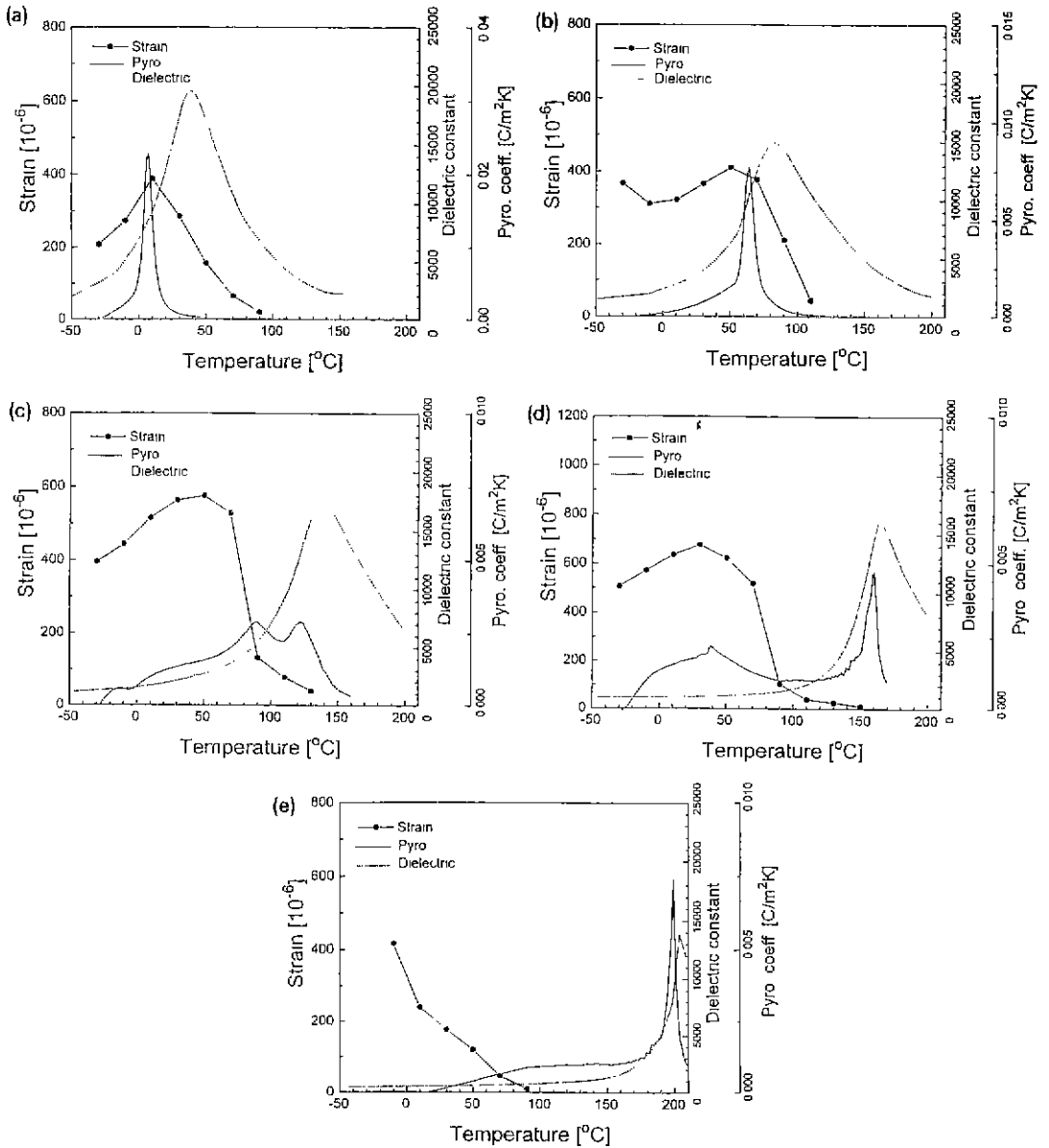


Fig. 2. (a) Temperature dependence of the pyroelectric coefficients, dielectric constants and the strains induced by the bipolar electric field of 1.5 kV/mm in (1-x)PMN-xPT, where x=0.10. (b) Temperature dependence of the pyroelectric coefficients, dielectric constants and the strains induced by the bipolar electric field of 1.5 kV/mm in (1-x)PMN-xPT, where x=0.20. (c) Temperature dependence of the pyroelectric coefficients, dielectric constants and the strains induced by the bipolar electric field of 1.5 kV/mm in (1-x)PMN-xPT, where x=0.30. (d) Temperature dependence of the pyroelectric coefficients, dielectric constants and the strains induced by the bipolar electric field of 1.5 kV/mm in (1-x)PMN-xPT, where x=0.35. (e) Temperature dependence of the pyroelectric coefficients, dielectric constants and the strains induced by the bipolar electric field of 1.5 kV/mm in (1-x)PMN-xPT, where x=0.40.

타내었다. T_{cmax} 는 40°C이지만 strain의 최대가 되는 온도인 T_{smax} 는 10°C로서 T_{cmax} (40°C)와 일치하는 것이 아니라 초전전류의 최대온도인 T_{depol} (10°C)과 일치하는 것을 볼 수 있다. 각각의 온도에서의 S-E plot들은 전보(I)에서 자세히 제시된 바 있는데¹⁾ T_{depol} 이하에서는 항전계와 residual strain이 존재하는 ferroelectric type의 나비형 변위특성을 보이고 있고 T_{depol} 이상으로 온도가 증가할 때는 변위의 이력이 없으면서 인가전계의 제곱에 비례하는 electrostrictive한 변위곡선이 얻어지는 것을 볼 수 있다. 최대 strain은 10°C 부근에서 얻어졌으며 100°C 이상의 온도에서는 측정이 거의 불가능할 정도로 작은 strain이 검출되고 있다.

Fig. 2(b)에는 $x(\text{PT})=0.2$ 인 경우의 결과를 나타내었다. $x(\text{PT})=0.1$ 의 결과와 비슷하게 T_{cmax} 와 T_{depol} 은 약 30°C의 차이를 보이고 있고 strain이 최대가 되는 온도(T_{smax})와 T_{depol} 은 거의 일치함을 볼 수 있다. 온도가 T_{smax} 아래로 내려갈 때의 온도변화에 따른 strain의 변화가 $x(\text{PT})=0.1$ 경우보다 완만하며 -10°C 이하에서 strain은 다시 증가함을 볼 수 있다. 전체적인 발생 strain의 크기는 $x(\text{PT})=0.1$ 의 경우보다 약간 큰 400×10^{-6} 정도의 값을 보임을 알 수 있다. T_{depol} 이상으로 온도가 증가하면 발생 strain은 급속히 감소한다.

Fig. 2(c)에서 $x(\text{PT})=0.3$ 의 경우 T_{smax} 는 첫 번째의 pyroelectric peak 즉 rhombohedral-tetragonal peak의 부근에서 나타나는 것을 알 수 있다. Pyroelectric peak들의 온도에 따른 변화가 상당히 broad한 양상을 보이는데 이는 상전이이 diffusive한 것임을 보여주는 것으로 판단된다. 주목할 만한 것으로서 두 번째의 pyroelectric peak에서는 strain의 증가가 전혀 관찰되지 않고 첫 번째의 peak에서부터 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 유전율에 관해서는 tetragonal-cubic transition 즉 두 번째 pyroelectric peak에서 최대값이 얻어지는 것과 매우 대조적이다. 최대 strain은 600×10^{-6} 정도의 값을 보이고 있다.

Fig. 2(d)의 $x(\text{PT})=0.35$ 의 경우는 Choi 등의 상도^{6,7)}에서의 결과와 마찬가지로 tetragonal 영역(두개의 초전 peak 사이의 온도영역)이 확대되어 나타나고 있다. 역시 첫 번째의 pyroelectric peak에서 strain은 최대값을 보이고 있고 그 이상으로 온도가 증가하면서 strain은 급속히 감소하기 시작하고 있다. 발생 strain의 크기는 최고 700×10^{-6} 정도로서 전 조성 가운데 가장 큰 값을 보이고 있다. 첫 번째의 pyroelectric peak의 양상이 상당히 diffusive한 양상을 보이는데 strain 역시 비슷한 broad한 크기변화를 보이고 있다. Strain은 첫 번째의 peak을

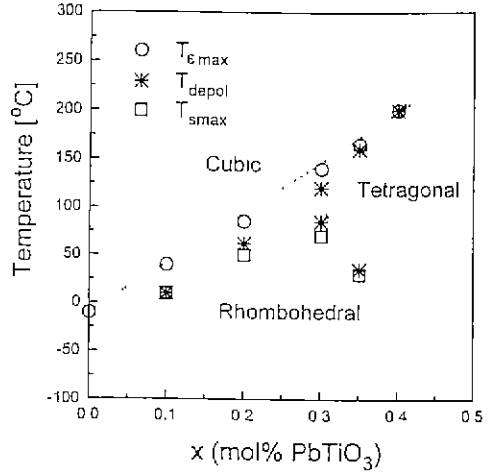


Fig. 3. The temperature of maximum dielectric constants ($T_{\text{εmax}}$), the temperature of maximum strains (T_{smax}), the temperature of maximum pyroelectric coefficients (T_{depol}) in $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ($x=0.1\sim 0.4$). The phase relationships by Choi *et al* are also shown by the dotted lines^{6,7)}.

지나면서 급격히 감소하고 있고 두 번째의 peak에서는 증가하는 경향이 없을 뿐 아니라 측정조차 불가능할 정도로 작은 값을 보이고 있다. 유전율의 최대값은 $T_{\text{εmax}}$ (160°C)에서 얻어짐을 고려할 때 이를 통해서 유전율 최대온도와 발생 strain의 최대온도와는 직접적인 연관성이 없음을 볼 수 있다. 전보(I)에 보고한 S-E plot을 관찰해 보면 항전계와 residual strain은 두 번째 pyroelectric peak(tetragonal-cubic transition)까지 계속 감소하는 경향임을 볼 수 있는데 이를 통해서 결정구조면에서는 rhombohedral, tetragonal 구조가 계속 유지되면서 다만 발생 strain만이 감소하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2(e)에는 $x(\text{PT})=0.4$ 인 경우에 해당하는 결과를 나타내었다. strain은 전 온도구간에서 단조감소하고 있음을 알 수 있다. 200°C 이하의 전 온도영역이 tetragonal-상인데 온도증가에 따라 계속 항전계와 residual strain, 발생 strain의 크기가 단조감소하고 있음을 전보에서 확인한 바 있다¹⁾. $T_{\text{εmax}}$ (200°C)에서 strain은 증가하지 않을 뿐 아니라 측정할 수 없을 정도의 양이었다. 결국 단순히 유전율이 높은 온도에서 strain이 최대가 되는 것은 아니라는 것을 알 수 있다.

3.3. 상관계와 strain maximum 온도

Fig. 3에 유전율 최대온도인 $T_{\text{εmax}}$, 초전전류의 최대온도인 T_{depol} , strain의 최대온도인 T_{smax} 를 기준에 보고된

상관계와 함께 나타내었다. 점선으로 표시한 것이 기존의 문헌상에 보고된 상관계이다^{6,7)}. T_{emax} 는 기존의 보고와 서로 잘 일치하는 경향을 보이고 있으며 T_{depol} 은 확산 상전이기가 일어나는 조성에서는 항상 T_{emax} 보다 낮으며 sharp한 상전이기가 일어나는 $x(\text{PT})=0.4$ 에 가까워지면 T_{emax} 와 일치하는 것을 알 수 있다. 몇몇 relaxor system에서도 이러한 T_{depol} 이 $T_{\text{cm,ix}}$ 보다 낮은 현상이 나타났으며⁸⁻¹⁰⁾ 이는 macrodomain에서 microdomain으로의 분역구조의 변화가 $T_{\text{cm,ix}}$ 보다 낮은 온도에서 발생하는데 기인하는 것으로 보고된 바 있다⁸⁾. $x(\text{PT})=0.4$ 의 조성에서 T_{emax} 와 T_{depol} 이 일치하는 것은 BT나 PZT와 같은 정상강유전체에서는 두 값이 잘 일치하는 것을 고려할 때 normal phase transition에 가까워지면서 이 같은 결과가 나온 것이라고 볼 수 있다.

$x(\text{PT})=0.30\sim 0.35$ 의 조성범위에서는 이미 제시된 바와 같이 rhombohedral-tetragonal 전이에서만 strain의 최대($T_{\text{sm,ax}}$)가 관찰되었고 tetragonal-cubic 전이에서는 strain의 증가경향이 없었다. $x(\text{PT})=0.4$ 의 경우에도 tetragonal-cubic의 상전이만이 나타나는데 이 전이에서도 strain의 증가는 관찰되지 않는다. 즉 이 경우는 strain의 최대값이 나타나지 않았다. 따라서 strain의 최대값은 확산 상전이 온도 영역에서만 나타나며 유전율의 최대값과는 관련되는 것이 아님을 알 수 있다. 종래의 조성 및 온도에 따른 상관계의 작성은 고온 XRD등에 의한 방법으로 상 diagram을 작성하였으나 PMN과 같이 XRD 등과 같은 구조해석방법으로는 상변화를 알 수 없는 system의 경우에는 물성의 변화로서 온도에 따른 상변화를 알 수밖에 없다. 이 경우 종래에는 유전율의 변화만으로 상경계를 확인하였으나 본 연구결과를 통하여 유전율 maximum, pyroelectric peak, polarization maximum, strain maximum등으로 상경계를 더욱 확실하게 파악할 수 있는 가능성이 제시되었다.

3.4. BT 및 PZT계와의 비교

Fig. 4에는 BT와 PZT의 strain 크기변화를 온도변화에 대해 나타내었다. BT는 보통의 고상소결방법으로 준비된 시편으로서 첨가제가 없는 순수한 것이며 PZT는 Nb_2O_5 가 첨가된 soft PZT 시편이다¹¹⁾. BT의 경우는 많은 문헌에서 보고된 바와 같이 120°C에 유전율의 최대값을 보이고 있다²⁾. 이 온도는 tetragonal-cubic의 sharp한 상전이에 해당하는 것이며 초전전류의 최대값도 역시 120°C 부근에서 얻어지는 것이 확인되고 있다³⁾. BT와 같은 보통의 강유전체는 이와 같이 명확히 정의되는 sharp한 상전이온도가 있으며 T_c 로 정의된다. BT에 있

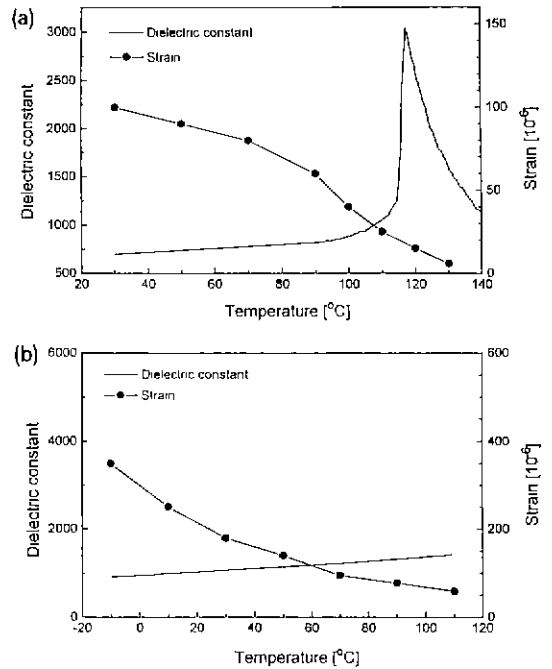


Fig. 4. Temperature dependence of the dielectric constant and the strains induced by the bipolar electric field of 1.5 kV/mm in BaTiO₃ (a) and PZT (b).

어서 상전이온도를 전후하여 전계인가변위를 측정된 문헌이 없는데 본 연구를 통해서도 그림에서 보는 바와 같이 발생 strain의 특이점이 없이 단조감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 PMN-PT계에서 $x(\text{PT})=0.4$ 의 결과와 일관되는 결과로서 normal phase transition에서는 strain의 증가가 나타나지 않음을 다시 한번 보여주는 것이다. 발생변위의 크기 면에서는 PMN계보다 훨씬 작은 100×10^{-6} 이하의 값을 보여주었다. Fig. 4(b)에는 PZT의 경우에 유전율과 발생 strain의 온도존성을 나타내었다. PZT는 BT와 같이 명확히 정의되는 sharp한 상전이온도인 T_c 가 존재한다³⁾. 이 온도는 tetragonal-cubic의 상전이에 해당하는 것으로서 380°C 부근에 존재한다. PZT의 경우 역시 120°C까지의 구간에서 측정하였을 때 발생 strain은 단조감소하는 경향을 보이고 있으며 BT의 경우를 참조할 때 T_c 에서도 strain이 증가하지는 않을 것으로 추측된다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 tetragonal-cubic의 normal phase transition에서는 strain의 증가가 없고 rhombohedral에서 tetragonal 혹은 rhombohedral에서 cubic으로의 확산상전이가 일어나는 온도에서만 strain의 증가가 나타남을 알 수 있다.

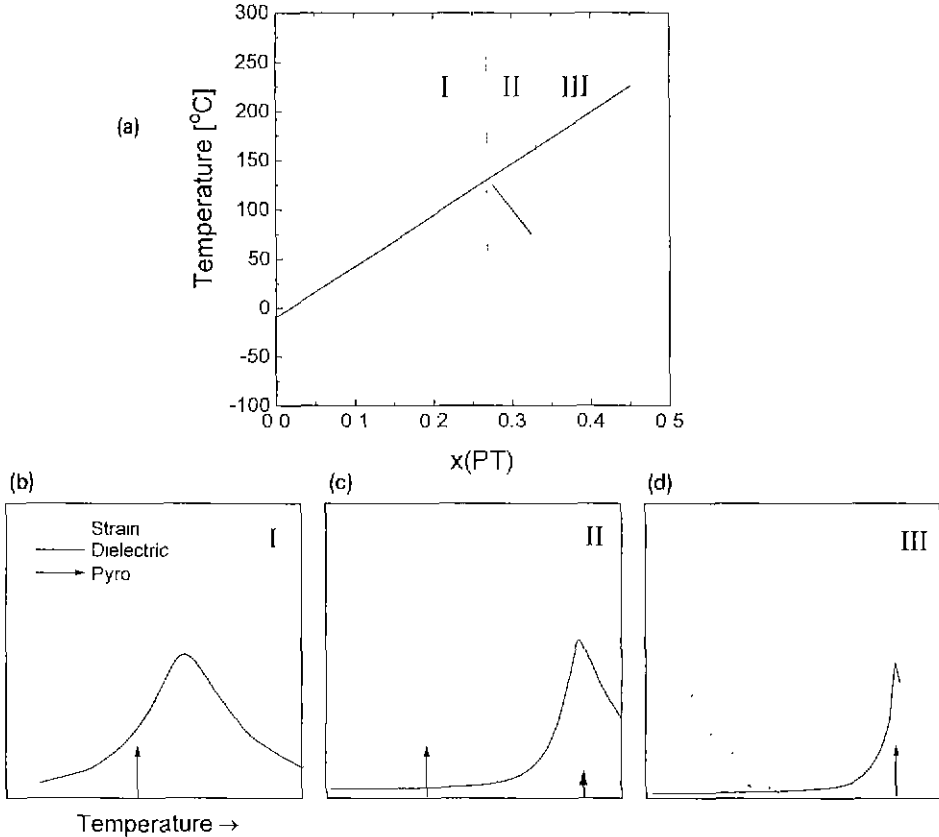


Fig. 5. Three types of the temperature dependence of strain in (1-x)PMN-xPT system. Phase relationship (a), Type I (b), Type II (c), and Type III (d).

이를 PMN계에 있어서 세 가지 모델로서 Fig. 5에 나타내었다. 즉 PT의 함량이 증가하면서 상변화의 경향은 type I에서 type III까지의 형태로 나타나며 이에 따른 strain 거동도 세 가지로 나누어 볼 수 있다. 즉 PMN-PT계에서 $x(\text{PT})=0.1\sim 0.2$ 는 type I에 해당하며 $x(\text{PT})=0.3\sim 0.35$ 는 type II에 해당한다. $x(\text{PT})=0.4$ 및 BT와 PZT의 경우는 type III에 해당한다. Type II 영역의 존재여부는 MPB를 형성하는 조성이 온도변화에 따라 얼마나 변화하는가 하는 여부에 달려 있다. 이러한 분류와 strain 거동은 PMN-PT계 외에 PZN-PT, PMN-BT, PZN-BT등과 같은 계에서도 확인될 필요가 있으며 추후의 연구과제이다.

4. 요약 및 결론

모든 조성에서 유전율 최대의 온도(T_{emax})와 초전전류

최대온도(T_{depol})는 일치하지 않는 것을 알 수 있다. $x(\text{PT})=0.1, 0.2$ 일 때 $T_{\text{emax}}=40, 65^\circ\text{C}$ 이고 $T_{\text{depol}}=10, 30^\circ\text{C}$ 로서 각각 약 30°C 정도의 차이가 나는 것을 볼 수 있다. $x(\text{PT})=0.30\sim 0.35$ 의 조성에 있어서는 유전율의 peak는 rhombohedral-tetragonal transition에서는 나타나지 않고 tetragonal-cubic transition에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 그러나 T_{smax} 는 rhombohedral-tetragonal peak와 일치된다. Tetragonal-cubic transition에서는 strain의 증가가 전혀 관찰되지 않는다. $x(\text{PT})=0.4$ 인 경우 및 BT의 경우 strain은 전 온도구간에서 단조감소하였고 유전율 최대인 tetragonal-cubic 전이 온도에서 strain은 증가하지 않을 뿐 아니라 측정할 수 없을 정도의 양이었다. 이를 통해 tetragonal-cubic의 normal phase transition에서는 strain의 증가가 없고 rhombohedral에서 tetragonal 혹은 rhombohedral에서 cubic으로의 확산상전이에서만 strain의 증가가 나타남을 알 수 있다.

REFERENCES

1. 박재환, 홍국선, 박순자, "Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃계 완화형 강유전체에서의 PbTiO₃ 첨가량에 따른 초전, 유전, 전왜특성의 상호관계; I 전왜특성 및 유전특성." 한국요업학회지 33(4), 391-98 (1996).
2. R.L. Byer and C.B. Roundy, "Pyroelectric Coefficient Direct Measurement Technique and Applications to a NSEC Response Time Detector," *Ferroelectrics*, 3, 333-38 (1972).
3. B. Jaffe, W.R. Cook, Jr., and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London (1971).
4. W. Pan, L.E. Cross, G.O. Dayton, and E. Furman, "Dielectric Aging Effects in Doped Lead Magnesium Niobate Lead Titanate Relaxor Ferroelectric Ceramics," *J Mat. Sci. Lett.*, 5(6), 647-49 (1986).
5. E.T. Keve and A.D. Annis, "Studies of Phases, Phase Transitions and Properties of Some PLZT Ceramics," *Ferroelectrics*, 5, 77-89 (1973).
6. S.W. Choi, T.R. Shrout, S.J. Jang, and A.S. Bhalla, "Dielectric and Pyroelectric Properties in the Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ System," *Ferroelectrics*, 100, 29-38 (1989).
7. S.W. Choi, T.R. Shrout, S.J. Jang, and A.S. Bhalla, "Morphotropic Phase Boundary in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ system," *Mater. Lett.*, 8(6,7), 253-55 (1989).
8. U. Kumar, L.E. Cross, and A. Halliyal, "Pyroelectric and Electrostrictive Properties of (1-x-y)PZN·xBT·yPT Ceramic Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(8), 2155-64 (1992).
9. A.M. Glass, "Investigation of the Electrical Properties of Sr_{1-x}Ba_xNb₂O₆ with Special Reference to Pyroelectric Detection," *J Appl. Phys.*, 40(12), 4699-71.
10. A.S. Bhalla and L.E. Cross, "Primary and Secondary Pyroelectricity in Proper and Improper Ferroelectricity," *Ferroelectrics*, 38, 953-38 (1981).
11. Jae-Hwan Park, Byung-Kook Kim, Kug-Hyun Song, and Soon Ja Park, "Piezoelectric Properties of Nb₂O₅ Doped and MnO₂-Nb₂O₅, Co-Doped Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ Ceramics," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 6, 97-101 (1995).