

## (Pb,La)TiO<sub>3</sub> 강유전체 세라믹에서 분역반전과 Acoustic Emission의 관계

최동구 · 최시경

한국과학기술원 재료공학과

(1996년 1월 20일 접수)

### The Relationship between Domain Switching and Acoustic Emission in (Pb,La)TiO<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics

Dong-Gu Choi and Si-Kyung Choi

Dept. of Mater. Sci. and Eng., KAIST

(Received January 20, 1996)

#### 요 약

(Pb,La)TiO<sub>3</sub>+0.01MnO<sub>2</sub> 정방정 강유전체 세라믹을 사용하여 분극 과정중의 분역 반전과 acoustic emission(AE)과의 관계에 관하여 조사하였다. 직류 전계의 크기가 클수록, 온도가 높을수록 AE 발생량이 증가하였으며, 이는 90° 분역의 반전량의 차이에서 기인함을 확인하였다. 10분동안의 전체 AE 발생량은 90° 분역의 반전량과 거의 비례적인 관계에 있음을 알 수 있었다. 또한, La양을 15 at%와 24 at%로 첨가하여 정방성비(c/a비)가 다른 두 시편으로부터의 AE 발생에 대하여 관찰하였다. c/a비가 1.012로서 90° 분역이 지배적인 시편이 c/a비가 1.004인 180° 분역이 지배적인 시편보다 AE 발생량 및 90° 분전 반전량이 더 많았다.

#### ABSTRACT

The relationship between domain switching and acoustic emission (AE) during poling was investigated using the tetragonal ferroelectric ceramics with composition of (Pb,La)TiO<sub>3</sub>+0.01MnO<sub>2</sub>. The amount of AE generation during poling increased with increasing dc electric field and raising temperature. It was confirmed that the change of the amount of AE generation with poling condition resulted from the difference of the amount of 90° domain switching and total amount of AE generation for 10 minutes was approximately proportional to the amount of 90° domain switching. The AE generations of two specimens which have different tetragonality ratios (c/a ratios), 15 at% and 24 at% La-doped, were also investigated. The sample with c/a ratio of 1.012 where 90° domains are dominant had larger amount of AE generation and 90° domain switching compared with the sample with c/a ratio of 1.004 where 180° domains are dominant.

**Key words:** Ferroelectric ceramics, Poling, Acoustic emission, Domain switching

#### 1. 서 론

강유전체 세라믹의 결정립들은 상유전상(paraelectric)에서 강유전상(ferroelectric)으로의 상전이시에 발생하는 탄성 스트레인을 최소화하기 위해 형성되는 많은 분역(domain) 구조로 이루어져 있다<sup>1,2</sup>. 일반적으로 정방정 강유전체 세라믹에서의 분역은 크게 두가지로 구분된다. 90° 분역과 180° 분역이 그것이다<sup>1,2</sup>. 이러한 분역들은 쌍극자(dipole)를 갖고 있기 때문에 직류 전계를 걸어 주면 인가 방향으로 재정렬하게 되는데, 이를 분극(poling) 과정이라 일컫는다. 분극 과정은 강유전체 세라믹에

압전 및 초전 특성을 발생시키는데 필수적인 과정이다. 따라서, 분극 과정에 의한 분역의 반전(domain switching)은 강유전체 세라믹의 거시적인 특성에 중요한 영향을 미치게 되므로 많은 연구<sup>2-12</sup>가 전체하에서의 분역의 동적 거동에 관하여 이루어져 왔다.

분역의 동적 거동에 관한 연구는 X-ray diffraction (XRD)<sup>5-7</sup>, strain gauge<sup>8</sup>, acoustic emission(AE)<sup>9-14</sup>와 같은 기법들을 이용하여 수행되어 왔다. XRD나 strain gauge는 회절선의 강도나 변위를 통하여 단지 90° 분역 반전의 양적 변화만을 측정하는 방법으로 알려져 있다. 한편, 강유전체 세라믹에서의 AE에 관한 연구는 주로

BaTiO<sub>3</sub><sup>9)</sup>, Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub><sup>10)</sup>, PbTiO<sub>3</sub><sup>11)</sup>, modified-PZT<sup>12~14)</sup> 등과 같은 강유전 단결정 혹은 다결정 재료를 사용하여 이루어져 왔으며 분역 반전외에도 상전이, 미세 균열에 의해 AE가 발생하는 것으로 알려져 있으나 아직은 그 연구 결과가 미비한 상태이다. 그러나, 재료의 변형이나 파괴 거동에 관한 분야에서의 AE 기법을 이용한 연구 결과들<sup>15)</sup>에 의하면, AE는 연성 재료의 전위 이동의 동적 거동이나 취성 재료의 균열 생성 및 성장을 in-situ로 관찰하는데 매우 유용한 도구로 알려져 있다. 따라서, 강유전체 세라믹으로부터 분극 과정에서 측정된 AE도 분역 반전의 동적 거동의 관찰에 매우 효과적으로 적용할 수 있으리라고 생각된다.

본 연구에서는 (Pb,La)TiO<sub>3</sub>+0.01MnO<sub>2</sub> 정방정 강유전체 세라믹을 사용하여 분극 과정에서 발생하는 AE와 분역의 반전과의 관계에 대하여 조사하였다. 먼저 (Pb<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>+0.01MnO<sub>2</sub> 시편으로부터 온도 및 직류 전계의 크기에 따른 AE 발생량과 90° 분역 반전량을 측정하였으며, 두 값 사이의 관계를 분석하였다. 또한 La 양을 15 at%와 24 at%로 다르게 첨가하여 정방성비(c/a비)가 다른 두 조성의 시편으로부터의 동일한 인가 전계에서의 AE 발생량을 조사하였으며, 투과전자현미경(TEM)을 통하여 분역 구조의 차이를 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편준비

고순도의 PbO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> 분말을 원료로 하여 (Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>+0.01MnO<sub>2</sub>의 화학식에서 x=0.15와 0.24 (이하 PLTM15와 PLTM24라 명칭)의 두 조성으로 칭량하였다. 24시간동안 습식 불밀하여 충분히 혼합한 후 900°C에서 3시간동안 하소하였다. 하소 분말에 바인더로 PVA로 1 wt% 첨가하여 20시간동안 불밀한 후 오븐에서 건조하였다. 직경 22 mm의 디스크 모양으로 성형한 뒤, 1250°C에서 3시간동안 소결하였다. 소결한 시편에 대해 X선 회절 분석기(XRD)를 이용하여 상형성을 확인한 결과, 두 조성의 시편 모두 페로브스카이트상이 형성되었음을 알 수 있었다. 두께가 0.45 mm가 되도록 연마된 시편의 양면은 스퍼터링법에 의해 금으로 전극화되었다. 상온에서의 c/a비는 시편 PLTM15의 경우에는 1.021, PLTM24는 1.007이었다.

### 2.2. 분극과 AE 측정

먼저 분극 조건에 따른 실험에서는 시편 PLTM15를 사용하였으며 온도는 25~105°C로, 인가 전계는 1~4

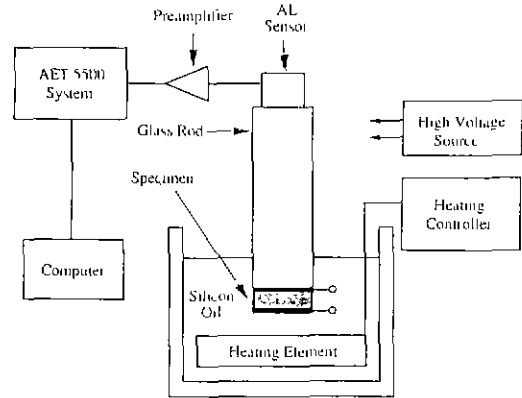


Fig. 1. A schematic of experimental set-up for the AE measurement.

kV/mm로 변화시켰다. 그리고 c/a비에 따른 실험에서는 c/a비가 다른 시편 PLTM15와 PLTM24가 각각 최대한 분극화될 수 있는 조건하에서 분극과 AE 측정을 행하였다. 시편 PLTM15( $T_c=210^\circ\text{C}$ )는  $105^\circ\text{C}$ 에서, PLTM24( $T_c=80^\circ\text{C}$ )는  $40^\circ\text{C}$ 에서 동일한 인가 전계, 4 kV/mm에서 행하였다. 분극이 행해지는 온도에서 시편 PLTM15와 PLTM24의 c/a비는 고온 XRD 측정 결과, 각각 1.012와 1.004였다.

Fig. 1에 분극 과정에서 강유전체 세라믹으로부터 발생하는 AE를 측정하는 시스템의 개략도를 나타내었다. AET 5500 system(Hartford Stream Boiler Inspection Technologies)을 사용하여 AE를 측정하였다. 시편으로부터 도파관(waveguide)으로 사용된 유리봉을 통해 전파된 AE는 175 kHz의 공진 주파수 범위를 지닌 AE 센서와 125~1,000 kHz 범위의 band pass filter를 사용하여 검출되었다. 전체적인 증폭은 70 dB이고 문턱 전압(threshold voltage)은 0.1 V로 설정하여 잡음을 제거하였다.

### 2.3. 특성 평가

전계 인가에 따른 미세 구조의 변화는 시편을 SiC 연마지와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하여 연마한 후, 질산과 불산의 혼합 용액으로 화학 에칭한 뒤 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. c/a비 및 분극 전후의 (002)와 (200)의 회절선의 변화는 40 kV와 40 mA에서 가동하는 XRD로부터 Cu-K<sub>α</sub> 선을 이용하여 측정하였다. 분역 구조의 관찰은 각 시편을 기계적인 dimple 연마와 5 kV로 인가된 Ar 이온으로 밀링한 뒤 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 관찰하였다.

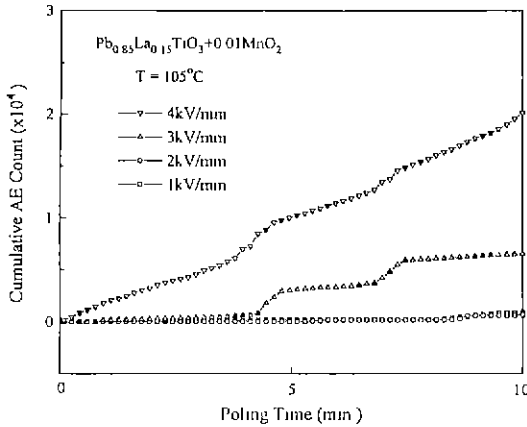


Fig. 2. Cumulative AE count with poling time for  $(\text{Pb}_{0.85}\text{La}_{0.15})\text{TiO}_3 + 0.01\text{MnO}_2$  ceramics at various electric fields at  $105^\circ\text{C}$ .

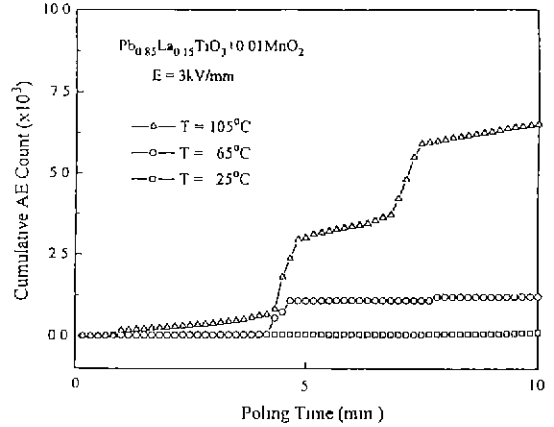


Fig. 3. Cumulative AE count with poling time for  $(\text{Pb}_{0.85}\text{La}_{0.15})\text{TiO}_3 + 0.01\text{MnO}_2$  ceramics at a electric field of  $3\text{ kV/mm}$  at various temperatures.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분극 조건에 따른 AE와 분역 반전

Fig. 2는  $105^\circ\text{C}$ 에서 직류 전계의 크기를 변화시킨 경우, 시편 PLTM15로부터 측정된 분극 시간에 따른 누적 AE 발생량을 나타낸 것이다.  $1, 2\text{ kV/mm}$ 의 낮은 전계에서는 AE 발생이 거의 나타나지 않지만,  $3\text{ kV/mm}$  이상에서는 전계의 크기가 커질수록 AE 발생량이 뚜렷하게 증가하고 있음을 볼 수 있다. 또한, 다른 온도에서 측정된 결과에서도 전계의 크기가 커질수록 AE 발생량이 증가하는 동일한 경향을 볼 수 있었다.

Fig. 3은  $3\text{ kV/mm}$ 의 일정한 전계하에서 분극 온도를 변화시킨 경우에 시편 PLTM15로부터 측정된 분극 시간에 따른 누적 AE 발생량을 나타낸 것이다. 분극 온도가 높을수록 AE 발생량은 증가함을 볼 수 있다. 다른 직류 전계의 크기에서의 결과에서도 동일한 경향이였다. 결국, 분극 과정에서 있는 강유전체 세라믹 PLTM15에서 측정된 AE 발생량은 온도 및 직류 전계의 크기에 의존함을 알 수 있다.

분극 과정에서 강유전체 세라믹으로부터의 AE 발생의 원인(source)으로는 두 가지를 들 수 있다. 미세 균열의 발생<sup>9,10,12,13</sup>이 그것이다. 먼저 분극 과정에서 미세 균열 발생의 유무를 확인하기 위하여 앞의 결과에서 AE 발생이 가장 활발한 조건인  $105^\circ\text{C}$ 와  $4\text{ kV/mm}$ 에서 분극 시간에 따른 미세 구조의 변화를 관찰하였다. 세라믹에서 발생하는 균열에는 입내 균열과 입계 균열, 두 가지가 있다. Chung등<sup>16</sup>에 의하면 강유전체 세라믹에서 전계 인가에 의해 발생하는 균열은 입계

균열이 아니라 입내 균열의 형태로 나타난다고 보고하였다. 실제로 화학 에칭전에 시편들의 미세 구조를 관찰한 결과, 입계 균열은 존재하지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서, 입내 균열의 발생 여부를 세밀하게 확인하기 위하여 분극 시간이 다른 시편들을 화학 에칭한 후 SEM으로 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. 모든 시편에서 입계 근처에 화살표로 표시한 미세한 입내 균열이 관찰됨을 알 수 있다. 이러한 입내 균열들은 (a)에서 보는 바와 같이 분극 전의 시편에서도 관찰되므로 소결후 냉각시 입장상에서 정방상으로 상전이시에 발생하는 부피 차이에 의해 발생된 균열<sup>11</sup>로 생각된다. 그러나, 그림에서 알 수 있듯이 SEM에 의한 관찰에서는 분극 과정 전후에 미세 균열의 정량적 변화를 발견할 수 없었다. 실제적으로 분극에 의한 미세 균열의 발생에 관한 보고들<sup>16-18</sup>을 살펴보면 관찰된 시편들의 결정립은  $10\text{ }\mu\text{m}$  이상의 크기를 갖는 재료들이었다. 이에 비해 본 연구에서의 시편 PLTM15는 Fig. 4에서 알 수 있듯이 결정립 크기가 대략  $3\text{ }\mu\text{m}$  정도로 작은 크기를 나타내고 있다. Nejechleb<sup>17</sup>에 의하면 정방정 PZT 세라믹에서 전계 인가에 의해 미세 균열이 발생하기 위한 임계 결정립 크기를  $10\text{ }\mu\text{m}$  이상이라고 계산하였으며 이를 실험적으로 관찰하였다. 결국, 본 연구에서 관찰된 AE는 미세 균열에 의하지 않고 분역 반전에 의해 발생한다고 할 수 있다.

Fig. 5는 각각의 온도에서 10분동안 측정된 전체 AE 발생량을 분극 전계에 대해서 나타낸 것이다. 전계의 크기가 클수록, 또한 온도가 높을수록 10분동안의 전체 AE 발생량은 증가함을 알 수 있다. 분극 중인 PZT계에서

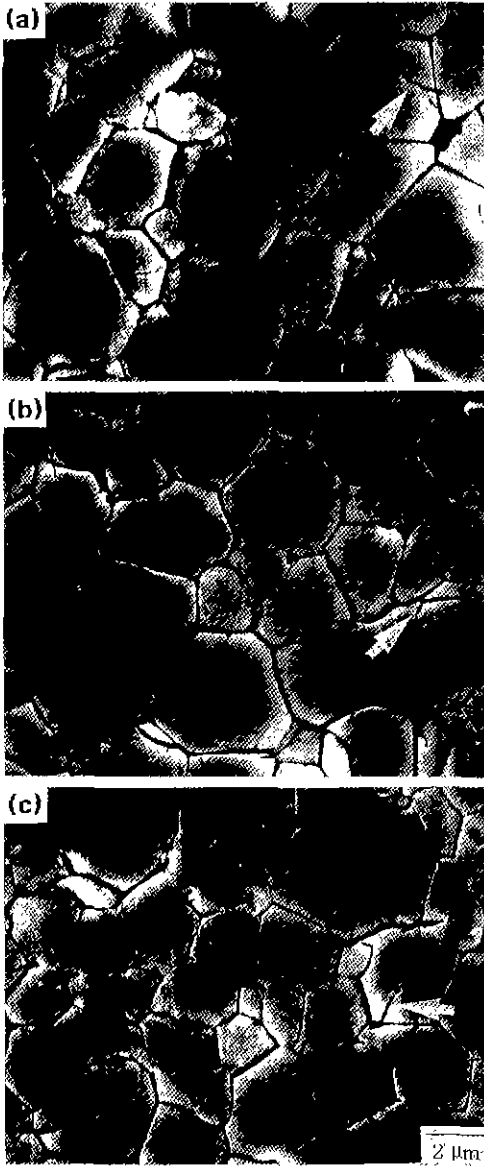


Fig. 4. SEM micrographs of (Pb<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>+0.01 MnO<sub>2</sub> ceramics poled at a electric field of 4 kV/mm at 105°C for various times: (a) 0 min., (b) 5 min. and (c) 10 min.

상온에서 전계의 크기가 커짐에 따라 15분동안의 전체 AE 발생량은 증가한다는 보고<sup>10)</sup>는 있으나 분역의 반전과의 관계에 대해서는 명확한 논의가 없었다. 그러나, 본 연구에서의 AE 발생이 분극 반전에 의한 것으로 확인되었으므로 Fig. 5에서 관찰된 전체 AE 발생량은 각 분극 조건에서의 분역 반전의 양에 의해 결정되리라는

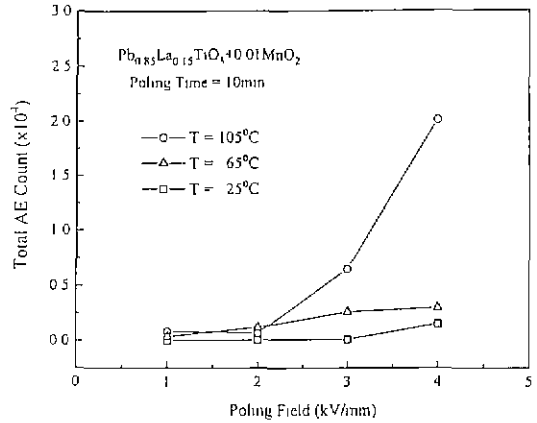


Fig. 5. Dependence of total AE count for 10 minutes on electric field and temperature for (Pb<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>+0.01MnO<sub>2</sub> ceramics.

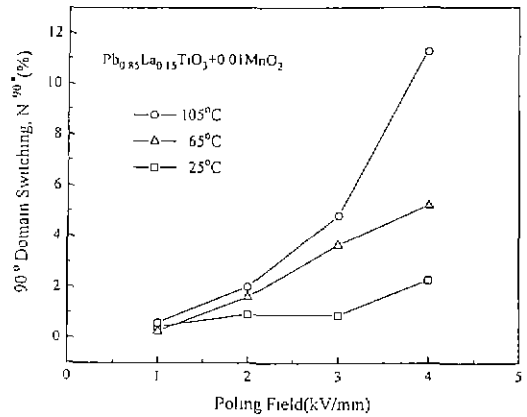


Fig. 6. Dependence of N<sup>90°</sup> value on electric field and temperatures for (Pb<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>+0.01MnO<sub>2</sub> ceramics.

것을 예상할 수 있다.

따라서, 분역 반전의 정량적 변화를 확인하기 위하여 본 연구에서는 Mendiola와 Pardo<sup>5)</sup>에 의하여 보고된 (002)와 (200) X선 회절선의 강도비의 변화로부터 계산되는 N<sup>90°</sup> 값을 구하여 분역의 반전 정도를 평가하였다. N<sup>90°</sup>는 다음과 같은 식으로 정의된다.

$$N^{90^\circ} (\%) = \frac{I_{200}/I_{002} - I'_{200}/I'_{200}}{(I_{200}/I_{002} + 1)(I'_{200}/I'_{002} + 1)} \times 100 \quad (1)$$

윗 식에서 I<sub>200</sub>/I<sub>002</sub>와 I'<sub>200</sub>/I'<sub>002</sub>는 각각 분극전과 후의 (002)와 (200) 회절선의 강도비를 나타낸다. Fig. 6은 온도 및 전계의 크기를 달리한 조건에서 10분동안 분극된 시편

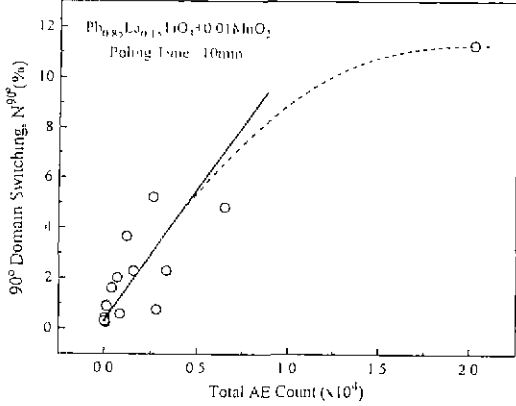


Fig. 7. Plot of  $N^{90}$  value as a function of total AE count for 10 minutes.

들에 대하여 측정된  $N^{90}$ 의 변화를 나타낸 것이다. 25°C에서는 전계가 3 kV/mm에 이르러도 90° 분역의 반전이 거의 일어나지 않다가 4 kV/mm로 증가하면 90° 분역의 반전이 약간 일어남을 알 수 있다. 즉, 어느 일계 조건 이상에서 강유전체 세라믹내의 90° 분역이 움직임을 알 수 있다. 다른 분극 조건에서는 전계의 크기가 증가함에 따라, 또한 온도가 높을수록 90° 분역의 반전량이 더 많음을 볼 수 있다. Fig. 6을 Fig. 5와 비교하면 매우 유사한 경향을 나타내고 있다는 것을 알 수 있으며 이는 전체 AE 발생량과 90° 분역 반전량 사이에 밀접한 관계가 있다는 것을 시사한다.

이를 확인하기 위하여 각각의 분극조건에서 측정된 10분동안의 전체 AE 발생량과 90° 분역 반전량 사이의 관계를 정리하여 Fig. 7에 나타내었다. AE 발생량과 90° 분역의 반전량은 오차가 있지만 전체적으로 비례적인 관계에 있음을 알 수 있다. 특히 분극이 많이 일어난 곳에서는 직선 관계에서 크게 벗어나 있으며 90° 분역 반전량에 비해 AE 발생량이 많음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 분극과정중의 AE 신호가 단순히 분극방향으로 움직이는 분역의 반전에 의해서만 발생하는 것이 아니라 많은 분역 반전에 의한 탄성 에너지 축적에 의해 역으로 제자리의 위치로 돌아가는 분역의 반전에 의해서도 발생한다<sup>10,19)</sup>는 사실에 의해 설명된다. 이상의 결과에서 Fig. 7과 같은 임의의 강유전체 세라믹의 일정한 분극 시간 동안의 AE 발생량과 90° 분역 반전량의 관계를 나타내는 보정 곡선으로부터 분극 과정중의 90° 분역의 반전량을 AE 기법에 의해서 직접 평가할 수 있을 것으로 생각된다. 그러나, AE 발생량과 90° 분역 반전량 사이의 관계는 재료의 조성이나 c/a비, 결정립의 크기에 의해

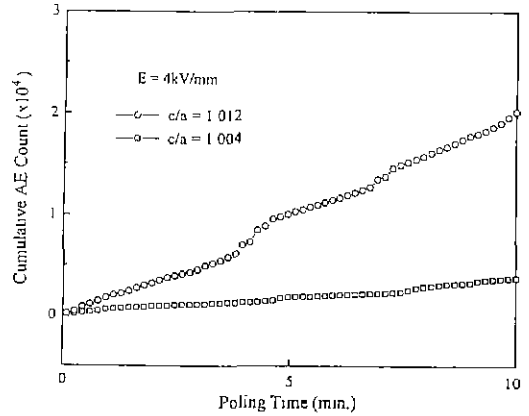


Fig. 8. Cumulative AE count with poling time for the two  $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3 + 0.01\text{MnO}_2$  ceramics with different tetragonalities at the same electric field of 4 kV/mm.

영향을 받을 것으로 생각되며 좀 더 체계적인 연구가 요구된다.

### 3.2. c/a비에 따른 AE와 분역 반전

정방정 구조의 강유전체 세라믹 내에서 전계 인가에 의한 분역의 반전에는 90° 분역 반전 이외에도 180° 분역 반전이 함께 일어난다<sup>1)</sup>. 그러나, 앞의 결과에서는 90° 분역의 반전만을 다루었다. King과 Go<sup>20)</sup>에 의하면  $(\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x})\text{TiO}_3$  세라믹에서 Ca 양의 변화로 정방성비를 조정하여 그 비가 거의 1이 되는 조성에서는 90° 분역 구조가 거의 나타나지 않고 180° 분역만이 있음을 TEM으로 관찰하였으며, 이는 낮은 정방성비에 의하여 상전이시에 발생하는 스트레인이 매우 작기 때문이라고 하였다. 이를 바탕으로 본 연구에서는 180° 분역 반전이 AE 발생에 어떠한 영향을 미치는 가를 알아보기 위하여 정방성비가 거의 1이 되는 조성의 시편 PLTM24(c/a=1.004)에서의 AE 발생을 직류 전계, 4 kV/mm 하에서 측정하여 시편 PLTM15(c/a=1.012)의 경우와 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보듯이 분극 시간 전체에 걸쳐 c/a비가 큰 시편이 작은 시편보다 분극 과정중에 발생하는 AE 양이 많음을 알 수 있다. XRD 측정 결과, c/a비가 큰 시편이 작은 시편보다 90° 분역의 반전이 훨씬 활발하게 일어났음을 확인할 수 있었다.

Fig. 9는 분극 후의 두 시편으로부터 얻은 전형적인 TEM 사진으로 분역 구조의 차이를 나타내고 있다. (a)에서 보는 바와 같이 c/a비가 큰 시편 PLTM15에서는 전체적으로 강유전체 세라믹에서 널리 알려져 있는 90°

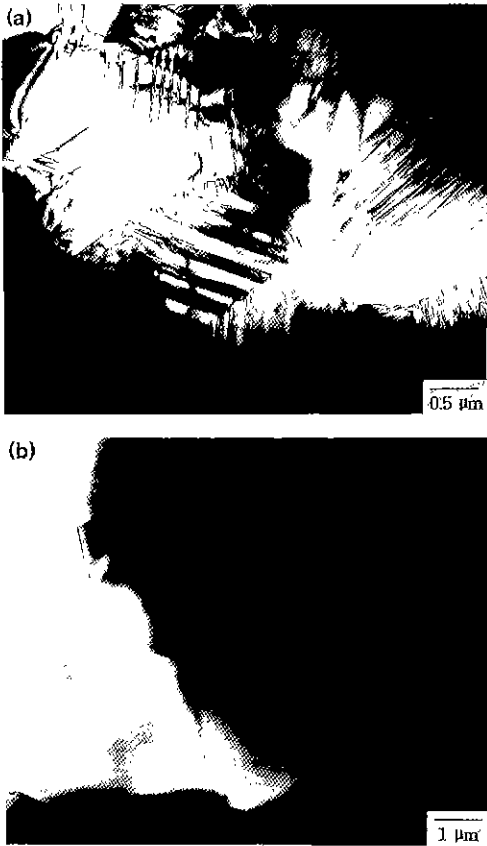


Fig. 9. TEM images of the two (Pb,La)TiO<sub>3</sub>+0.01MnO<sub>2</sub> ceramics with different tetragonality ratios: (a) 15 mol%-doped ceramics with c/a ratio of 1.021 and (b) 24 mol%-doped ceramics with c/a ratio of 1.007.

분역의 쌍정(twin) 구조를 보여주고 있다<sup>3,30)</sup>. 이는 Fig. 9 (b)에 나타난 c/a비가 거의 1인 시편 PLTM24에서 얻은 사진과 명백히 구별된다. 시편 PLTM24에서는 결정립 내에서 90° 분역을 나타내는 쌍정 구조가 없고 단지 명암 차이를 관찰할 수 있는데, 이는 180° 분역에 의한 영향<sup>20)</sup> 이라고 생각된다. 그런데, 실제로 TEM을 통해 c/a비가 거의 1인 시편 PLTM24를 전체적으로 관찰하면 몇몇 결정립내에서 매우 가는 두께의 90° 분역을 관찰할 수 있었는데, 그 이유는 낮은 정방성비에 기인해서 상전이 시에 매우 작은 스트레인 에너지가 생성되므로 시편 내의 몇몇의 결정립에만 집중되어서 나타나는 것이라 생각된다. 결국 TEM 관찰로부터 c/a비가 큰 시편은 90° 분역이 지배적이고 c/a비가 거의 1인 시편은 180° 분역이 지배적인 구조임을 확인할 수 있다.

따라서, Fig. 8에서 90° 분역이 지배적인 시편이 180°

분역이 지배적인 시편보다 일정한 전계 인가시에 AE 발생량 및 90° 분역 반전량이 더 크다는 사실은 분극 과정에서의 AE의 발생은 180° 분역 반전에는 거의 영향을 받지 않고, 대부분 90° 분역의 반전에 의해 나타난다는 것을 반영해 주고 있다.

#### 4. 결 론

(Pb,La)TiO<sub>3</sub>+0.01MnO<sub>2</sub> 정방정 강유전체 세라믹의 분극 과정에서의 acoustic emission(AE) 및 분역 반전을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. (Pb<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>+0.01MnO<sub>2</sub>에서 분극시 직류 전계의 크기가 크고 온도가 높을수록 AE 발생량이 증가하였으며, 이는 90° 분역의 반전량 차이에서 기인함을 알 수 있었다. 10분 동안의 전체 AE 발생량은 90° 분역의 반전량과 거의 비례적인 관계에 있음을 알 수 있었다.
2. 90° 분역이 지배적인 시편이 180° 분역이 지배적인 시편보다 AE 발생량 및 90° 분역 반전량이 더 많았다. 이로부터 분극에 의한 AE 발생이 대부분 90° 분역 반전에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

#### REFERENCES

1. Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, pp. 101-215, University of California, 1990.
2. D. Berlincourt and H.H.A. Hrueger, "Domain Processes in Lead Titanate Zirconate and Barium Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **30**, 1804-1808 (1959).
3. L. Wu, Y.Y. Lee and J.S. Chang, "Domain Structure in Modified Lead Titanate Ceramics," *Ferroelectrics*, **157**, 153-158 (1994).
4. E.A. Little, "Dynamic Behavior of Domain Walls in Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **98**(4), 978-984 (1955).
5. J. Mandiola and L. Pardo, "A XRD Study of 90° Domains in Tetragonal PLZT under Poling," *Ferroelectrics*, **54**, 199-202 (1984).
6. S. Li, C.Y. Huang, A.S. Bhalla and L.E. Cross, "90° Domain Reversal in Pb(Zr,Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics," *Ferroelectrics Lett.*, **16**, 7-19 (1993).
7. C.C. Li, "The Measurement of Space Distribution of Domains in Polarized PZT Ceramics," *Ferroelectrics*, **37**, 623-626 (1981).
8. E.C. Subbarao, M.C. McQuarrie and W.R. Buessem, "Domain Effects in Polycrystalline Barium Titanate," *J. Appl. Phys.*, **28**(10), 1194-1200 (1957).
9. P. Buchman, "On Acoustic Emission from Ferroelectric Crystals," *Solid-State Electron.*, **15**, 142-144 (1972).
10. H. Iwasaki and M. Izumi, "Acoustic Emission and Pie-

- zoactivity during Poling in PZT-like Ferroelectric Ceramics," *Ferroelectrics*, **37**, 563-566 (1981).
11. V. Spikanta and E.C. Subbarao, "Acoustic Emission in Ferroelectric Lead Titanate Ceramics: Origin and Recombination of Microcracks," *Acta Metall. Mater.*, **40**(5), 1091-1100 (1992).
  12. I.J. Mohamed, E.F. Lambson, A.J. Miller and G.A. Saunders, "A Threshold Electric Field for Acoustic Emission from Ferroelectric  $Pb_3Ge_3O_{11}$ ," *Phys. Lett.*, **71A**(1), 115-118 (1979).
  13. K. Uchino, T. Hirose and A.M. Varaprasad, "Acoustic Emission in Piezoelectric/Electrostrictive Actuators," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(Supplement 26-2), 167-170 (1987).
  14. W. Pan and H. Cao, "Acoustic Emission during Polarization Switching in Ferroelectric Ceramics," *Ferroelectrics*, **129**, 119-126 (1992).
  15. R.G. Liptai, D.O. Harris and C.A. Tatro, Acoustic Emission, pp. 3-40, American Society for Testing and Materials, 1972.
  16. H.T. Chung, B.C. Shin and H.G. Kim, "Grain-Size Dependence of Electrically Induced Microcracking in Ferroelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(2), 327-329 (1989).
  17. K. Nejezchleb, F. Kroupa, M. Boudys and J. Zelenka, "Poling Process, Microcracks, and Mechanical Quality of PZT Ceramics," *Ferroelectrics*, **81**, 339-342 (1988).
  18. S.S. Ching, R.M. Fulrath and J.A. Pask, "Influence of Microcracking and Slow Crack Growth on the Planar Coupling Coefficient in PZT," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(10), C141-143 (1981).
  19. D.G. Choi and S.K. Choi, "Dynamical Behavior of Domains During Poling by AE Measurement in La-modified  $PbTiO_3$  Ferroelectric Ceramics," *J. Mat. Sci.*, submitted.
  20. G. King and E.K. Goo, "Effect of the  $c/a$  Ratio on the Domain Structure in  $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6), 1534-1539 (1990)