

Improvement of the Resistivity in High Field for the New Piezoelectric Compositions in the $\text{Bi}(\text{Ni}_a\text{X}_{1-a})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ($\text{X}=\text{Ti}, \text{Nb}$) System

Soon-mok Choi[†] and Won-seon Seo

Testing and Certification Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea
(Received March 25, 2008; Accepted April 2, 2008)

$\text{Bi}(\text{Ni}_a\text{X}_{1-a})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 계 압전 신조성($\text{X}=\text{Ti}, \text{Nb}$)의 내전압 특성 향상

최순목[†] · 서원선

요업기술원 시험인증본부
(2008년 3월 25일 접수; 2008년 4월 2일 승인)

ABSTRACT

Lead-free ferroelectric ceramics are widely researched today for industrial applications as sensors, actuators and transducers. Since $\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3$ (PZT) has high Curie temperature (T_C), high piezoelectric properties near its morphotropic phase boundary (MPB) composition and small temperature dependence electrical behavior, it has been used to commercial materials for wide temperature range and different application fields. According to the tolerance factor concept, since the Bi^{3+} cation with 12-fold coordinate has a smaller ionic radius than 12-fold coordinate Pb^{2+} , most bismuth based perovskites possess a smaller tolerance factor. Therefore, MPBs with a higher T_C may be expected in $\text{Bi}(\text{Me}^{3+})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions. As in lead based perovskite systems, it is clear that we need to explore more materials in simple or complex bismuth based MPB systems. The objective of this study is to investigate the $\text{Bi}(\text{Ni}_{1-a}\text{X}_a)\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ($\text{X}=\text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$) perovskite solid-solution. For improving the electronic conduction problem, the magnesium and manganese modified system was also studied.

key words : Piezoelectric, Bi_2O_3 , Resistivity, Acceptor

1. 서 론

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (이하 PZT)는 MPB (morphotropic phase boundary) 근처에서 압전 전왜 특성이 우수하고 Curie 온도가(T_C) 높으며 전기적 특성의 온도의존성이 낮아서 넓은 온도 범위에서 상용화할 수 있는 재료로서 각광을 받아왔으나 최근 환경문제 등으로 비연계(lead-free) 압전 조성에 대한 연구가 센서 액추에이터 트랜스듀서 등 많은 산업 적용 가능 분야에 대해서 활발히 진행 중이다.

페로브스카이트 구조의 tolerance factor에 대한 연구에 의하면 12배위의 Bi^{3+} 양이온은 같은 12배위의 Pb^{2+} 양이온에 비해서 반경이 작기 때문에 대부분의 bismuth 계 페로브스카이트 구조의 조성들은 작은 tolerance factor 값을 가진다. 이 작은 tolerance factor 값에 의해 PbTiO_3 와 MPB 고용체를 형성하였을 경우 높은 T_C 를 가질 것으로 예상할 수 있다.¹⁾ 이 경우 온전한 Pb-free 계는 아니며 low-Pb 계가 옳다. 이전의 bismuth 계 페로브스카이트 구조 고용체

상에 대한 연구는 $\text{Bi}(\text{Me}^{3+})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ($\text{Me}^{3+}=\text{Fe}, \text{Mn}$)인 경우에 대해서 보고된 바 있으나 이들 재료는 높은 Curie 온도에도 불구하고 전기전도도가 높고 유전 손실 값이 커서 압전 상수와 유전 상수가 낮은 관계로 상업적 적용이 불가능하였다.²⁾ 근래에 $\text{Bi}(\text{Me}^{3+})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ($\text{Me}^{3+}=\text{Sc}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) 등의 비스무스 계 페로브스카이트 조성 계가 발견되었으며 양론적으로 Me^{3+} 이온 자리에 2종류의 금속 양이온이 첨가되는 경우에는 평균 하전이 +3가를 유지하면 된다. 이들 중 $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ (BSPT) 계는 450°C 이상의 높은 전이 온도와 (PZT보다 100°C 높은) MPB에서의 더 좋은 압전 특성으로 주목 받았다. 그 이후로 BSPT 계의 이성분계와 삼성분계는 많은 주목을 받으며 연구가 활발히 진행되었다.³⁻¹³⁾ 지금까지 연구된 많은 수의 조성들이 Table 1에 요약되었다. Pb 계와 마찬가지로 이 비스무스 계 perovskite 계 MPB 조성들 역시 좀 더 다양한 조성 즉 단순 페로브스카이트 조성과 복합 페로브스카이트 조성을 모두 포함하는 다양한 가능성에 대해서 여러 가지 가능성에 대해서 연구할 필요가 있다. 이 목적을 위해서 본 연구에서는 $\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 조성과 $\text{Bi}(\text{Ni}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 조성의 비스무스 계 페로브스카이트 신조성에 대해

[†]Corresponding author : Soon-mok Choi
E-mail : smchoi@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-2449 Fax : +82-2-3282-2470

Table 1. Bi(Me_a⁺Me_{1-a}⁺)O₃-PbTiO₃ Perovskite Binary Systems

Me ⁺³	Me ⁺² , Me ⁺⁴	Me ⁺² , Me ⁺⁵	Me ⁺² , Me ⁺⁶
BiCuO ₃	Bi(Co _{1/2} Ti _{1/2})O ₃	Bi(Co _{2/3} Nb _{1/3})O ₃	
BiFeO ₃	Bi(Mg _{1/2} Sn _{1/2})O ₃	Bi(Co _{2/3} Ta _{1/3})O ₃	Bi(Co _{3/4} W _{1/4})O ₃
BiGaO ₃	Bi(Mg _{1/2} Ti _{1/2})O ₃	Bi(Mg _{2/3} Nb _{1/3})O ₃	Bi(Mg _{3/4} W _{1/4})O ₃
BiInO ₃	Bi(Mg _{1/2} Zr _{1/2})O ₃	Bi(Mg _{2/3} Ta _{1/3})O ₃	Bi(Zn _{3/4} W _{1/4})O ₃
BiMnO ₃	Bi(Zn _{1/2} Ti _{1/2})O ₃	Bi(Zn _{2/3} Nb _{1/3})O ₃	
BiScO ₃	Bi(Zn _{1/2} Zr _{1/2})O ₃	Bi(Zn _{2/3} Ta _{1/3})O ₃	
BiYbO ₃			

서 연구하였다.

먼저 구조와 전기적 특성 관계에 대해서 고찰하기 위하여 유전 특성과 압전 특성을 고찰하였으며 그 중에서도 이들 신조성의 내전압 특성에 미치는 마그네슘과 망간 산화물 첨가 효과에 대해서 주목하여 연구하였다.

2. 실험 방법

일반적인 제조방법으로 압전 조성 bulk 시편을 제작하였다. Bi₂O₃ (MCP inc., >3 N), NiO (Alfa Aesar, >3 N), TiO₂ (Ishihara, 4 N), PbCO₃ (Hammond, reagent grade) Nb₂O₃(Ishihara, 4 N) 등 이 출발 물질로서 사용되었다. 분말 들을 혼합하여 진동 밀에서 알코올을 용매로 24시간 동안 혼합하였다. 그 후에 건조하고 750°C에서 4시간 동안 하소하여 단일 상을 얻을 수 있었다. 하소한 혼합 분말 들은 재분쇄 되었으며 그 후에 다시 건조하고 pellet 형태로 성형하였다. 또한 내전압 특성에 미치는 영향을 비교 분석하고자 시키고자 하는 경우에는 MnO₂와 MgO를 첨가한(0.2 wt%) 조성 시편을 따로 제작하여 첨가하지 않은 시편과 비교 평가하였다. CIP 후에 1000~1100°C 사이에서 1시간 동안 공기 중과 산소 분위기에서 소성되었다. 시편들의 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였으며 이론 밀도의 97% 이상 값을 나타내었다. 상분석을 위해서 Scintag VI diffractometer 설비의 Cu 선을 이용하여 단일상 여부와 격자 상수변화 등을 관찰하였다. 미세구조의 분석을 위해서 (SEM, HITACHI S3500N) 전자 현미경 설비를 이용하여 실시하였다.

소성 결과 얻어진 다결정의 시편은 0.5 mm 두께로 연마한 후, 유전 특성과 압전 특성을 측정하기 위하여 펠렛에 은 전극을 인쇄하여 850°C에서 열처리하였다. 유전율은 LCR meter (HP4284)로 측정하였으며 상온에서 750°C까지 25°C 간격으로 자동으로 측정하였다. 입방정에서 정방정으로의 전이온도는 DSC 설비로 600°C부터 10°C/분의 속도로 측정하였다. (DSC2920, TA Instrument) 상온에서 분극과 변형의 전압 의존성에 대해서 히스테리시스 측정을 Sawyer-Tower circuit and LVDT 시스템을 이용하여 측정하였다. 이후에 시편들은 150°C에서 폴링하였으며 silicon oil (Dow Corning) bath에서 40 kV/cm의 전계 하

에서 5분 동안 폴링 실시하였다. 폴링한 시편들은 Berlincourt meter, model ZJ-2(Academia Sinica) 설비를 사용하여 d₃₃를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 (1-α)BNT-αPT 계 조성과 (1-α)BNN-αPT 계 조성에 대한 XRD 상 분석 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 (1-α)BNT-αPT 계에서 0.49<α≤1.0 사이의 조성들은 tetragonal 상으로서 peak들이 분리 되어 있음을 알 수 있

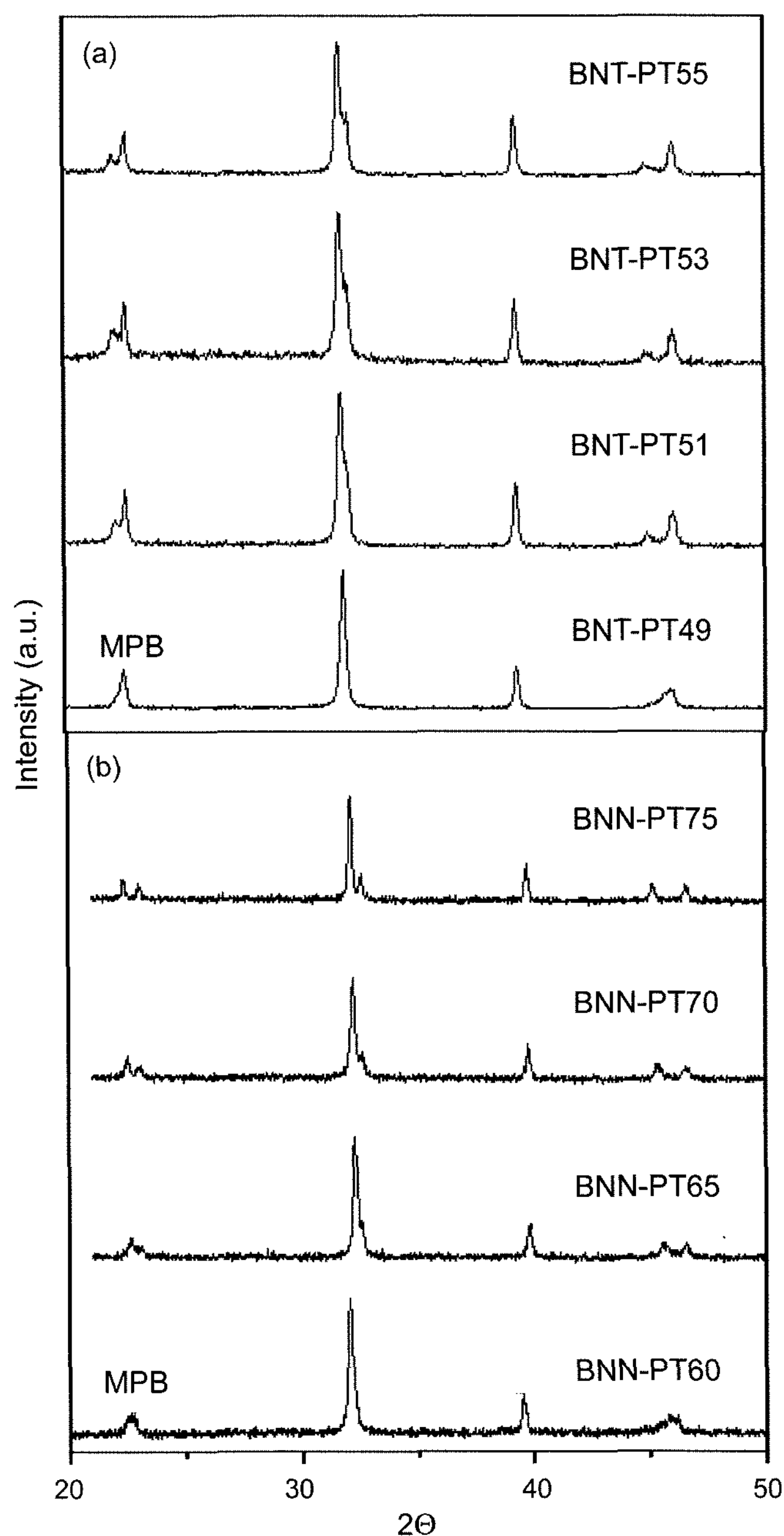


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for (a)BNT-PT, (b)BNN-PT systems with increasing PT content.

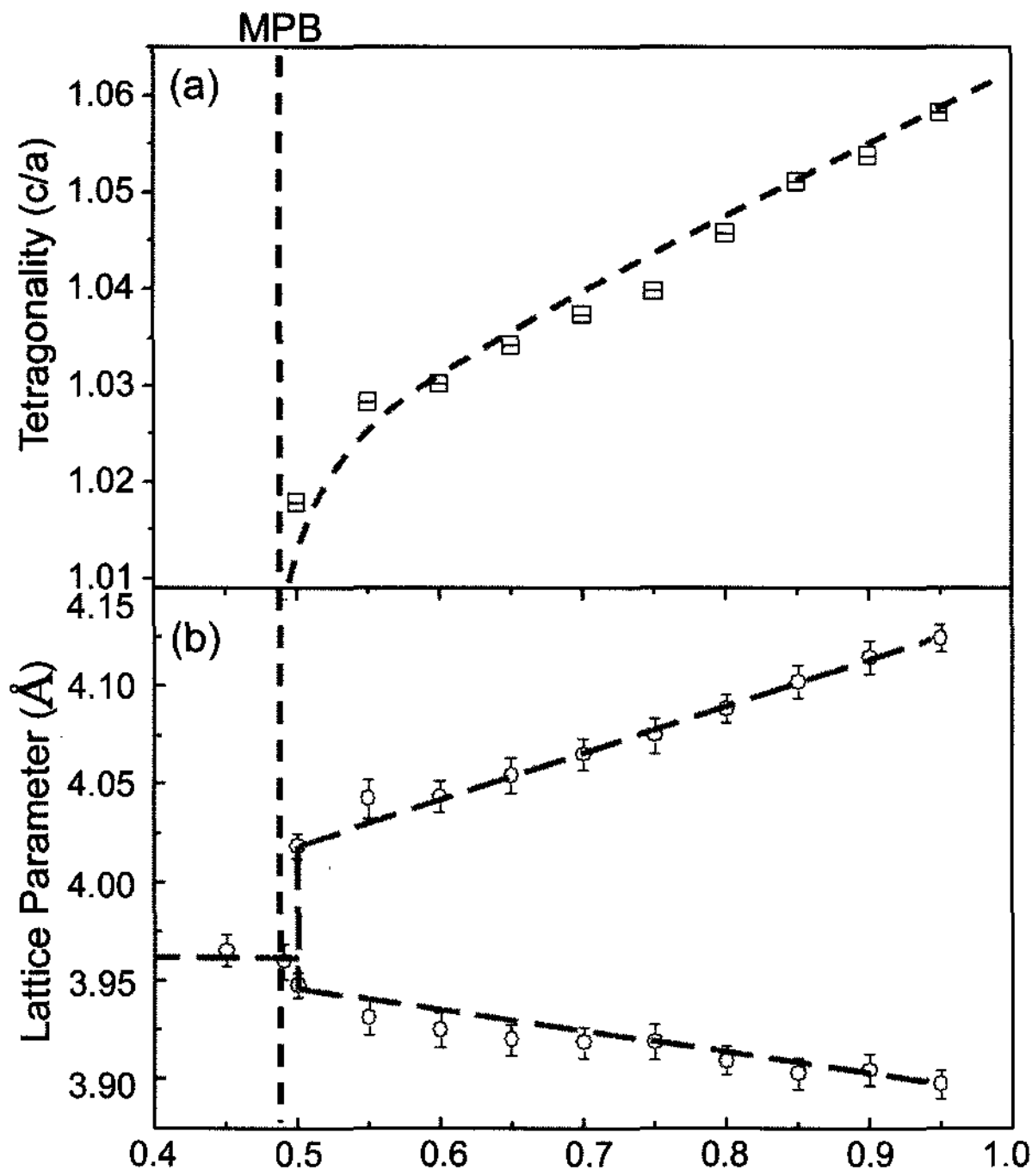


Fig. 2. The lattice parameters and c/a ratio for $(1-\alpha)\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-\alpha\text{PbTiO}_3$ system.

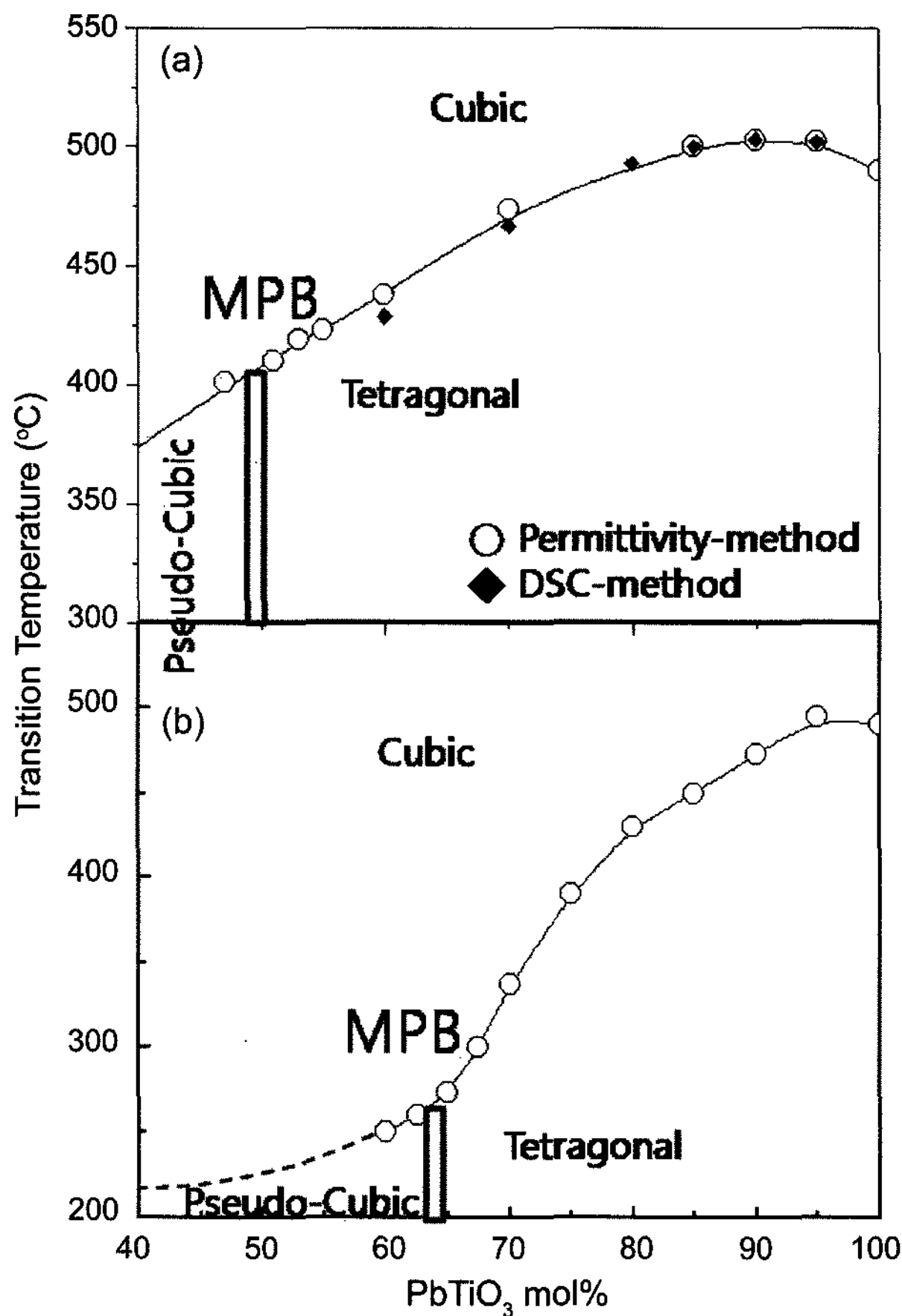


Fig. 3. Phase diagram of (a) BNT-PT, (b) BNN-PT systems showing Curie temperature.

다. PT 함량이 낮은 조성 들의 경우, 상분석 결과 peak들이 분리되지 않는 경우 {h00} 피크들이 무더짐을 발견하였다. 다만, XRD 설비 분해 능의 한계에서는 pseudo-cubic 상으로 보여진다. $(1-\alpha)\text{BNN}-\alpha\text{PT}$ 계에서도 $0.60 < \alpha \leq 1.0$ 사이의 조성들이 tetragonal 상으로서 피크들이 분리되어 있음을 알 수 있다. $(1-\alpha)\text{BNT}-\alpha\text{PT}$ 계 조성과 $(1-\alpha)\text{BNN}-\alpha\text{PT}$ 계 조성 두 계에서 모두 Tetragonal 영역과 pseudo-cubic 영역 사이의 조성에서 혼정계(morphotropic phase boundary, MPB)가 존재함을 알 수 있다. 이 MPB 조성은 이후에 압전 특성과 유전 특성 등의 전기적 특성 평가에 의해 검증되었다.

Fig. 2에서는 BNT-PT 계에 한해서 MPB 조성 존재에 대해서 좀더 자세히 고찰하기 위하여 X-ray 상 분석 결과를 이용하여 Tetragonality (c/a)와 격자 상수를 구한 결과이다. Tetragonal 영역에서는 Tetragonality (c/a)가 PT의 함량에 변화에 의존하여 변하는 결과를 얻었다.

$(1-\alpha)\text{BNT}-\alpha\text{PT}$ 계 조성과 $(1-\alpha)\text{BNN}-\alpha\text{PT}$ 계 조성들의 상유전체상과 강유전체상 사이의 상전이 점에 대해서 고찰하기 위해 온도 변화에 따른 유전 상수의 측정법과 DSC 측정법을 이용하였다. 전이 온도는 위의 두가지 방법으로 즉, DCS 측정에서 잠열이 급격하게 커지는 온도를 측정하는 법과 또한 온도변화에 따른 유전상수 변화 그래프

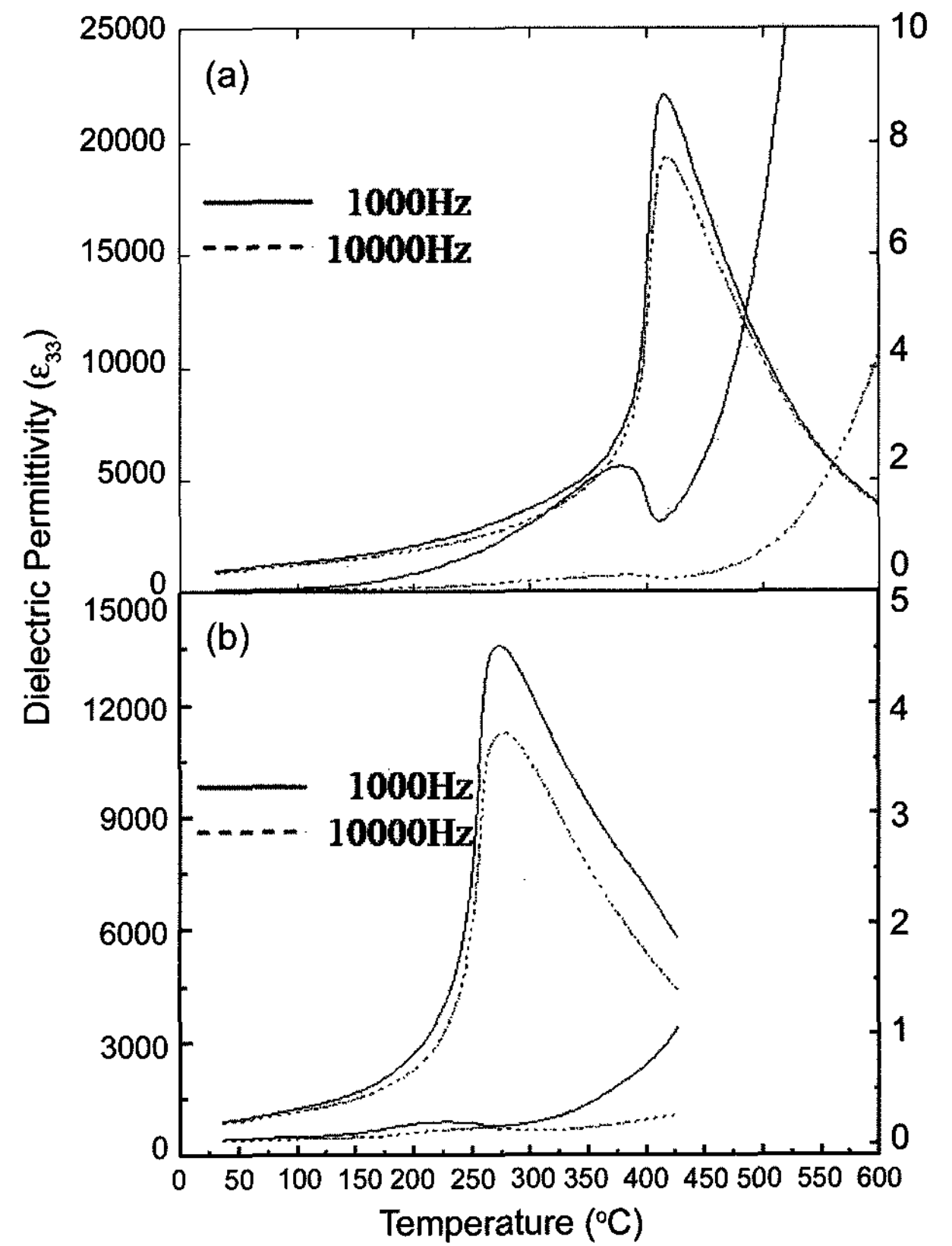


Fig. 4. Dielectric permittivity and loss as a function of temperature (a) BNT-PT, (b) BNN-PT systems.

에서 유전상수가 최고치를 보이는 온도를 측정하는 방법으로 측정가능하며 상호 검증될 수 있다.^{3,13)} Fig. 3에 나타내어진 결과에 의하면 BNT-PT 고용체 계에서 PT 함량 변화에 따른 상전이 온도의 변화 경향이 정확하게 나타났다. 끝단 조성인 PbTiO₃는 495°C에서 상전이 현상을 나타낸다. 그러나 BNT의 농도가 높은 고용체에서는 전이 온도가 낮아지며 결국 MPB 조성에서는 400°C 정도의 전이 온도를 나타내었다.¹⁴⁾ 이 경향은 또 다른 끝단 조성인 BNT의 상전이 온도와 유사하다. BNN 계에 대해서는 MPB 조성에서 다소 낮은 270 °C 정도의 T_c를 나타내었다. BNT 계에 비해서 BNN 계에서 MPB 조성의 T_c가 낮게 관찰된 원인 등을 비롯하여 여러 Bi 계 MPB 조성들의 T_c 변화 거동에 관한 일괄적인 설명을 위해서는 좀더 자세한 연구가 추가로 진행되어야 한다.

Fig. 4에 나타났듯이 MPB 근처 조성에 대해서 전형적인 유전상수의 온도의존성을 얻을 수 있었으며 고온에서 그리고 저주파에서는 확산 상전이(diffuse transition) 현상과 분산 등이 보인다. 이는 Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃-PbTiO₃ 계에서 보고된 바 있는 frozen polar domain clusters 현상과 연관이 있는 것으로 생각된다.¹⁰⁾ 500°C 이상의 온도에서는 저주파수(100 Hz 이하)에서 낮은 교류전압을 인가해도

고온에서는 유전손실이 전도성에 가까이 증가하는 문제가 발생하였다. 이 부분이 본 연구에서 주로 연구하여 개선하려는 부분이며 주 원인은 교류에서 분극 스위칭 시 발생하는 전기전도와 직류에서 누설전류 문제로 나누어 생각할 수 있으며 이를 해결하기 위하여 본 연구에서는 acceptor 이온들을 첨가하였다.

(1-α)BNT-αPT 계 조성과 (1-α)BNN-αPT 계 조성 시편들의 압전 특성 평가를 위해서 120°C에서 직류 ~40 kV/cm의 전압으로 폴링하였다. 이 경우에도 위에서 언급한 전기전도 문제로 인해서 폴링 시에 누설전류가 급증하였다. 하지만 압전상수는 측정 가능하였으며, a Berlincourt meter로 측정한 압전 상수 d₃₃는 MPB 조성에 PT 함량에 의존하는 경향을 볼 수 있었다. Fig. 5에서 알수있듯이 압전 상수는 MPB 근처에서 d₃₃~260 pC/N 정도 값을 얻었다. 이 MPB 조성에서 유전상수 역시 최대치를 얻었다. BNN-PT 계에서도 MPB 조성에서 최대값을 얻었으나 다소 낮은 d₃₃~150 pC/N 정도의 값을 얻었다.

Fig. 6에 나타나듯이 폴링 전압과 분극의 hysteresis 곡선에서 나타나듯이 상온에서 ~38 kV/cm의 coercive field 값을 나타내었다. Hysteresis 곡선의 모양에서도 알 수 있

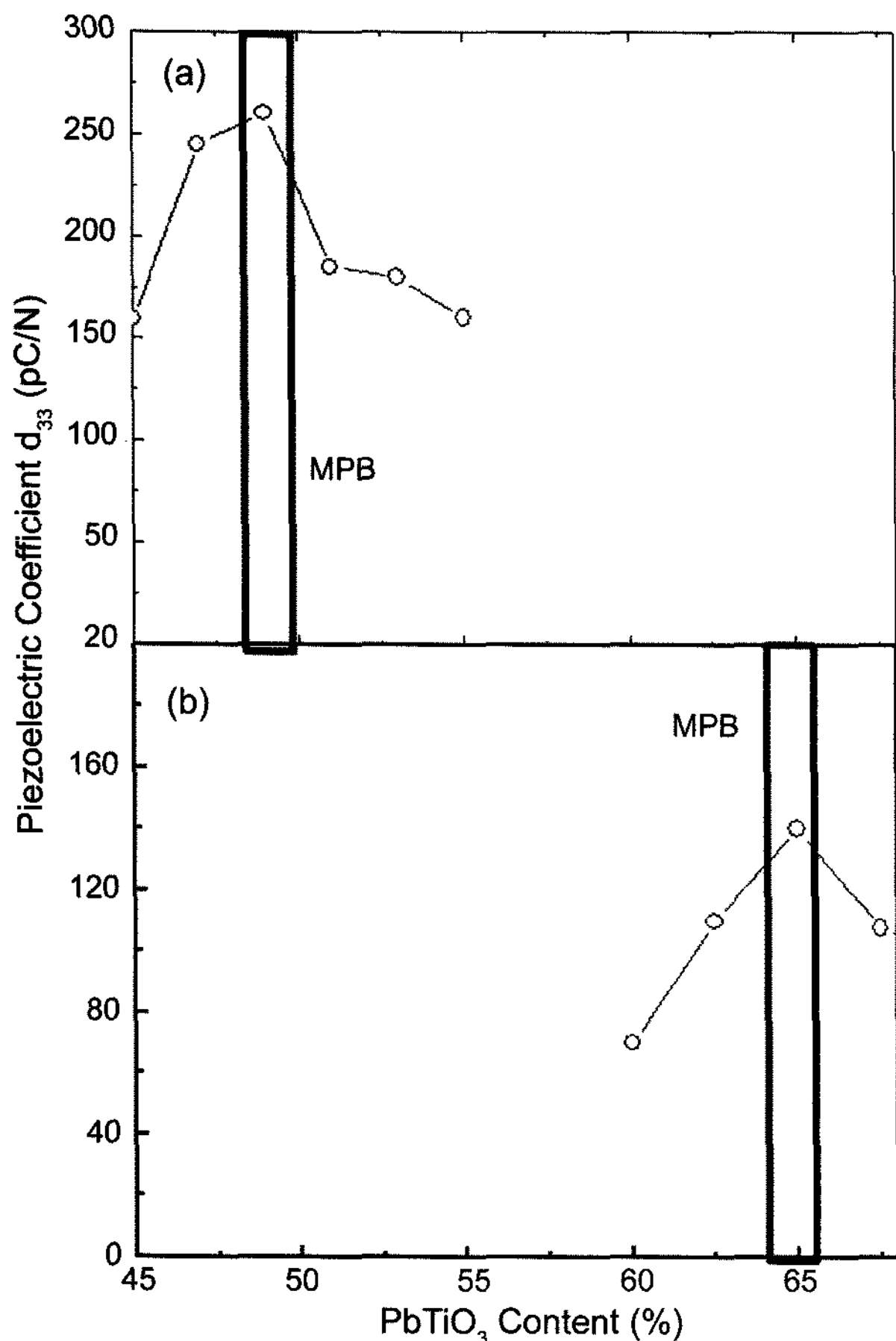


Fig. 5. d₃₃ after poling in (a)BNT-PT, (b)BNN-PT systems.

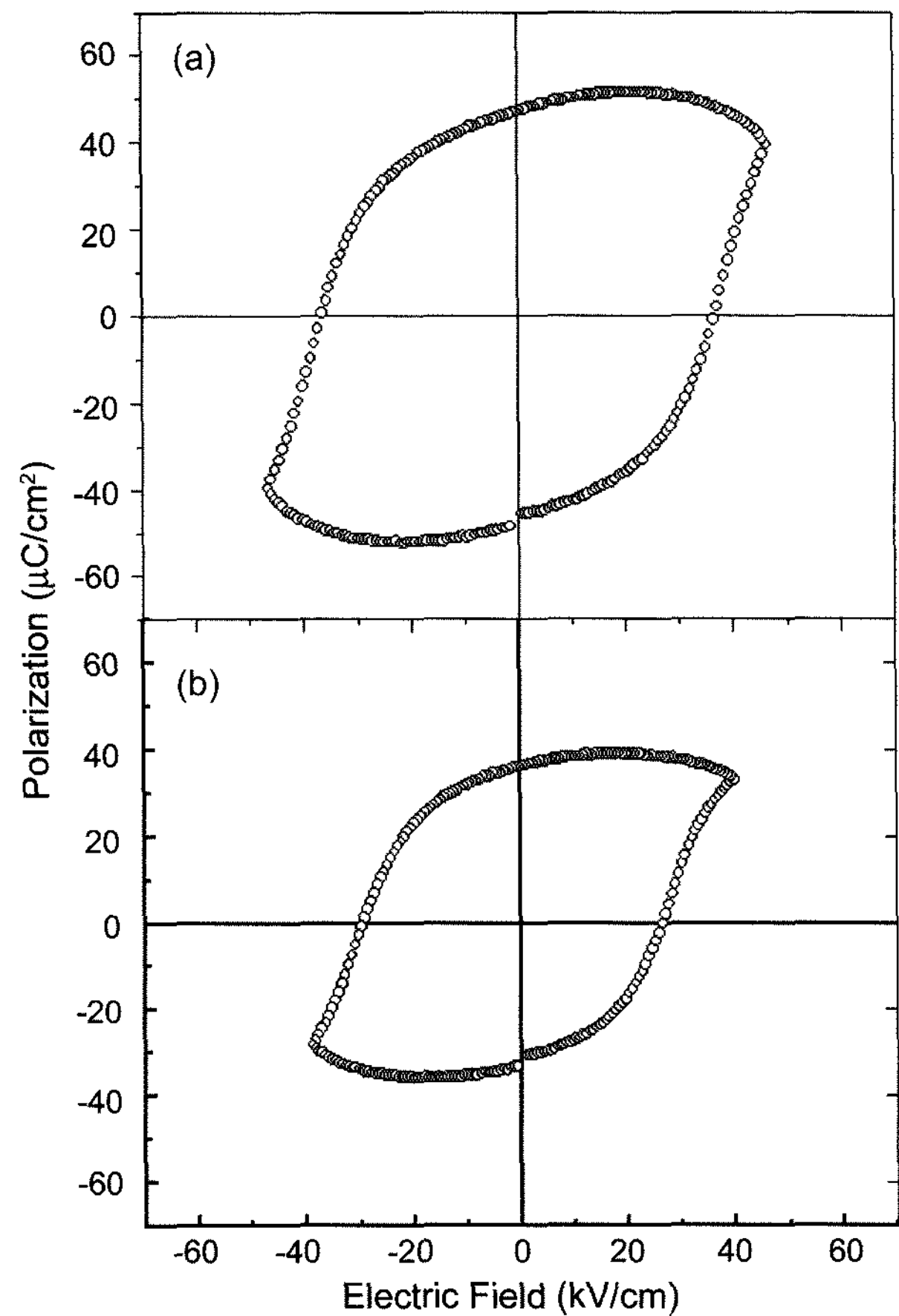


Fig. 6. Typical room temperature polarization-electrical field behavior for (a)BNT-PT, (b)BNN-PT systems.

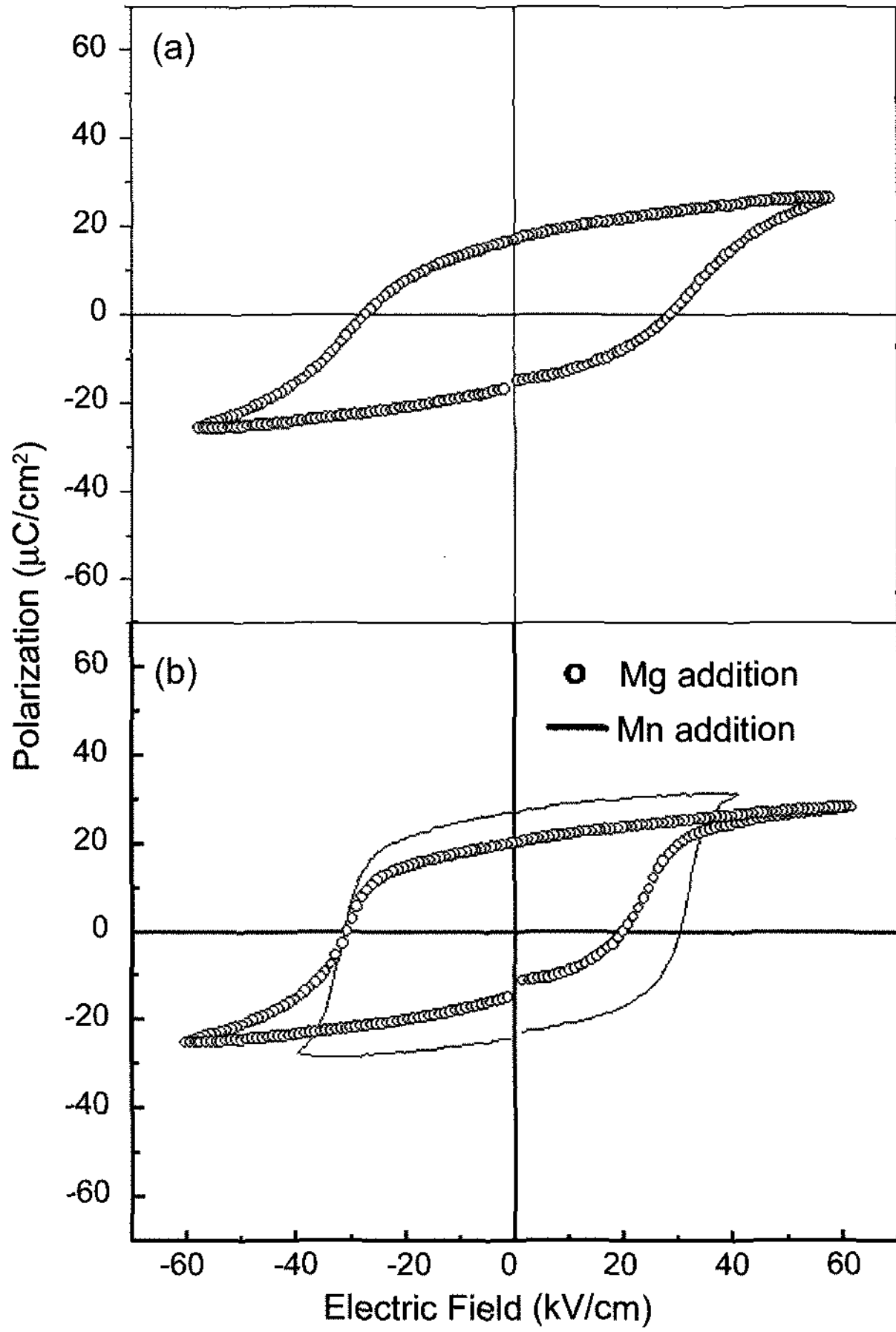


Fig. 7. Typical room temperature polarization-electrical field behavior for (a) 0.2 wt% MnO₂ doped 0.51BNT-0.49PT specimen and (b) 0.2 wt% MnO₂, MgO doped 0.35BNN-0.65PT specimen.

듯이 높은 폴링 전압 아래에서도 분극은 포화되지 않았다. 이 역시 위에서 언급한 높은 전기전도도에 기인한 문제이며 이 전기전도는 분극 스위칭 시 발생하는 전기전도 때문이다. 앞서 언급하였듯이 전기전도 문제를 해결하기 위해 BNT-PT 조성에는 MnO₂를 BNN-PT 조성에는 MnO₂와 MgO를 각각 0.2 wt% 첨가하였다.

Fig. 7의 P-E hysteresis 커브 에서 보이듯이 0.2 wt%의 MnO₂와 MgO가 첨가된 계에서 분극과 스위칭 때 발생하는 전기 전도 문제가 향상되는 결과가 얻어졌다. 분극 스위칭 시 발생하는 전기전도 문제가 개선된 원인은 첨가된 acceptor 이온 들 때문이며 이들 acceptor 이온들의 역할에 대해서 본 논문에서 충분히 고찰되지는 못하였으나 다음과 같은 두 가지의 기구(mechanism)를 생각해 볼 수 있다. 우선 전기전도 문제의 원인으로 구조 내 결함(산소 빈자리 등) 들을 생각할 수 있으며, 이때 첨가된 acceptor 이온 들이 전극/압전체 계면이나 압전체 grain boundary에 Schottky barrier 혹은 double Schottky barrier 를 생성시켜 전기전도를 억제시킨다고 볼 수 있다.^{15,16)} 이

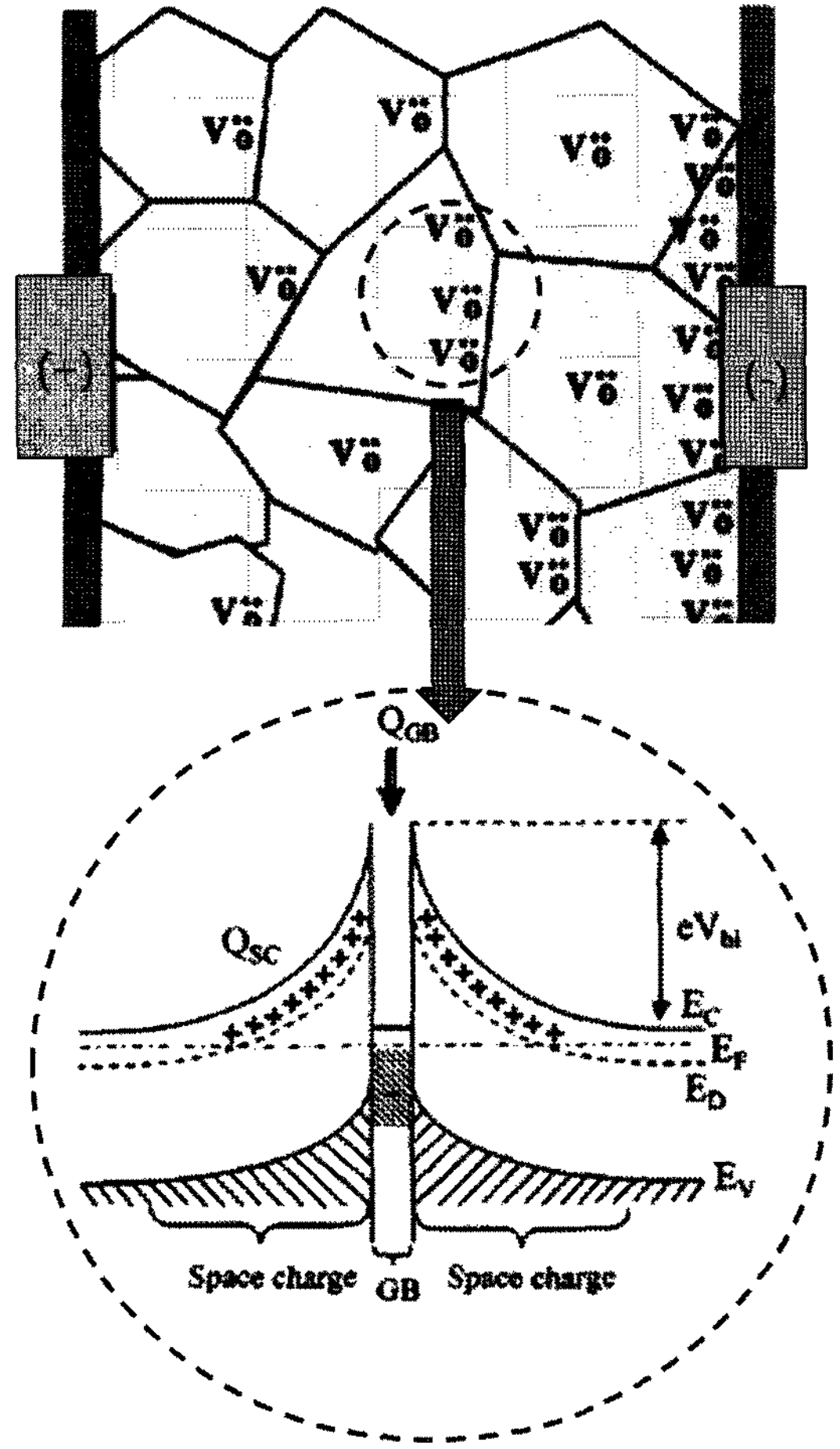


Fig. 8. Schottky barrier and double Schottky barrier built up at grain boundary of piezoelectric ceramics.

를 Fig. 8에 개략도로 나타내었다. 하지만 구체적인 결함의 종류와 생성 원인 등에 대한 고찰은 아직까지 부족하여 이후 연구를 통해서 보완되어야 한다. 두 번째로 전기전도 문제의 원인으로 본 연구에서 perovskite 구조의 B 자리에 전이금속인 Ni이 첨가된 원인을 생각할 수 있다. 전이금속 Ni에 의한 전기전도 문제가 acceptor의 첨가로 개선된 것도 원인일 수 있다. 이상과 같은 이유에 의해 본 연구의 BNX-PT 계에서는 acceptor 첨가 결과 전기전도 문제를 일부 해결할 수 있었다. 한편 본 연구에서는 시편과 Ag 전극 간의 반응 및 확산 부분에 대한 고찰이 부족하며 추가 실험이 필요하다.

Acceptor 첨가제 의해 전기전도 문제는 향상시킬 수 있었으나 압전상수와 잔류 분극은 감소되었으며 이 감소된 압전 특성은 $d_{33} \sim 150$ to 180 pc/N 정도로 줄어들었다. 그러므로 압전특성 향상과 전기전도 문제 해결을 동시에 얻기위해서 좀더 미세 조절이 필요할 것이다. BNN 계의 경우에 첨가 전후에 d_{33} 값의 변화가 없었으나 값 자체가 작아서($d_{33} \sim 150$) 유효한 결과를 얻지 못하였다.

4. 결 론

Bi(Ni_{1/2}Ti_{1/2})O₃-PbTiO₃ 계와 Bi(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O₃-PbTiO₃ 계의 새로운 페롭스카이트 조성이 기존의 고상법으로 합성되었다. 결정구조와 전기특성의 측정결과 강유전체 상태도가 설정되었다. 두 계에서 모두 MPB 조성이 발견되었으며 상전이 온도는 각각 T_c~400°C, 270°C 였다. Bi(Ni_{1/2}Ti_{1/2})O₃-PbTiO₃ 계의 경우, MPB 조성 시편을 약 40 kV/cm의 전압으로 폴링하였을 때 압전 상수는 d₃₃~250 pc/N 값을 얻었으나 전기전도 문제가 발생하였다. 전기전도도 문제를 해결하기 위해 MnO₂를 첨가하여 개선은 가능하였으나 d₃₃ 값이 ~180 pc/N로 줄었다.

Acknowledgment

본 연구는 미국 Penn. State. Univ.의 CDS(Center for Dielectric Study)와 센터장인 C. A. Randall 교수의 도움과 지도로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, P. W. Rehrig, W. Hackenberger, and S. E. Park, "New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on Bi(Me)O₃-PbTiO₃ Ceramics" *J. J. Appl. Phys.*, **40** 5999-6002 (2001).
2. Nicola A. Hill and Karin M. Rabe, "First-principles Investigation of Ferromagnetism and Ferroelectricity in Bismuth Manganite," *Phys. Rev., B* **59** 8759-69 (1999).
3. R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, and S. E. Park, "Preparation and Characterization of High Temperature Perovskite Ferroelectrics in the Solid-Solution (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃," *J. J. Appl. Phys.*, **41** 2099-104 (2002).
4. R. E. Eitel, S. J. Zhang, T. R. Shrout, C. A. Randall, and I. Levin, "Phase Diagram of the Perovskite System (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃," *J. Appl. Phys.*, **96** 2828-31 (2004).
5. C. A. Randall, R. E. Eitel, C. Stringer, T. H. Song, S. J. Zhang, and T. R. Shrout, "High Performance, High Temperature Perovskite Piezoelectric Ceramics in Piezoelectric Single Crystals," (S. Trolier-McKinstry, Ed. 2004).
6. M. R. Suchomel and P. K. Davies, "Predicting the Position of the Morphotropic Phase Boundary in High Temperature PbTiO₃-Bi(B' B'')O₃ Based Dielectric Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **96** [8] 4405-10 (2004).
7. Y. Shimojo, R. Wang, T. Sekiya, T. Nakamura, and L.E. Cross, "MPB Phase Diagram and Ferroelectric Properties in the PbTiO₃-BiScO₃ System," *Ferroelectrics*, **284** 121-28 (2003).
8. T. Song, R. E. Eitel, T. R. Shrout, C. A. Randall, and W. Hackenberger, "Piezoelectric Properties in the Perovskite BiScO₃-PbTiO₃-(Ba,Sr)TiO₃ Ternary System," *J. J. Appl. Phys.*, **42** 5181-84 (2003).
9. Y. Inaguma, A. Miyaguchi, M. Yoshida, and T. Katsumata, "High-pressure Synthesis and Ferroelectric Properties in Perovskite-type BiScO₃-PbTiO₃ Solid Solution," *J. Appl. Phys.*, **95** [1] 231-35 (2004).
10. C. A. Randall, R. Eitel, B. Jones, T. R. Shrout, D. I. Woodward, and I. M. Reaney, "Investigation of a High-T_C Piezoelectric System: (1-x)Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃-(x)PbTiO₃," *J. Appl. Phys.*, **95** [7] 3633-39 (2004).
11. D. K. Kwon, C. A. Randall, T. R. Shrout, and M. T. Langan, "Dielectric Properties and Relaxation in (1-x)BiScO₃-xBa(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [6] 1088-92 (2004).
12. R. R. Duan, R. F. Speyer, E. Alberta, and T. R. Shrout, "High Curie Temperature Perovskite BiInO₃-PbTiO₃ Ceramics," *J. Mat. Res.*, **19** [7] 2185-93 (2004).
13. C. J. Stringer, R. E. Eitel, T. R. Shrout, C. A. Randall, and I. M. Reaney, "Phase Transition and Chemical Order in the Ferroelectric Perovskite (1-x)Bi(Mg_{3/4}W_{1/4})O₃-xPbTiO₃ Solid Solution System," *J. Appl. Phys.*, **97** 024101 (2005).
14. Y. Inaguma, A. Miyaguchi, and T. Katsumata, "Synthesis and Lattice Distortion of Ferroelectric/antiferroelectric Bi(III)-containing Perovskites," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **755** 471-76 (2003).
15. G. Y. Yang, G. D. Lian, E. C. Dickey, C. A. Randall, D.E. Barber, P. Pinceloup, M. A. Henderson, R. A. Hill, J. J. Besson, and D. J. Skamser, "Oxygen Nonstoichiometry and Dielectric Evolution of BaTiO₃. Part II Insulation Resistance Degradation under Applied dc Bias" *J. Applied Physics*, **96** 7500-508 (2004).
16. G. Y. Yang, G. D. Lian, E. C. Dickey, C. A. Randall, D.E. Barber, P. Pinceloup, M. A. Henderson, R. A. Hill, J. J. Besson, and D. J. Skamser, "Oxygen Nonstoichiometry and Dielectric Evolution of BaTiO₃. Part I Improvement of Insulation Resistance with Reoxidation," *J. Applied Physics*, **96** 7492-99 (2004).