

## (Pb, Ba) (Zr, Ti)O<sub>3</sub> 계의 확산된 상전이에 있어서 Strain Energy의 역할

이재찬\* · 주 응 길

한국과학기술원 재료공학과

\*삼성종합기술원 소재부품연구소

(1987년 9월 9일 접수)

---

### Role of the Strain Energy in Diffuse Phase Transition of (Pb, Ba) (Zr, Ti)O<sub>3</sub>

Jai-Chan Lee\* and Woong-Kil Choo

Dept. of Materials Science and Engineering KAIST

\*Materials Devices Research Center Samsung Advanced Institute of Technology

(Received September 9, 1987)

#### 요 약

(Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)(Zr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>)O<sub>3</sub> (0.2 ≤ x ≤ 0.4) (PBZT) 계에서 상전이에 수반되는 strain energy를 고려하여 DPT (Diffuse Phase Transition) 현상을 설명하였고 상의 안정성을 조사하였다. 이러한 PBZT 계는 상온에서 강 유전체인 Pb(Zr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>)O<sub>3</sub>와 상유전체인 Ba(Zr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>)O<sub>3</sub>의 고용체로 Pb, Ba 이온들이 무질서하게 배열되어 있다.

X선회절분석 결과 Ba 함량이 증가하면서 상온에서 tetragonality (c/a)는 감소하였다. 또한 측정주파수를 1 KHz ~ 10 MHz 범위에서 변화시키면서 유전상수의 온도특성을 측정한 결과 Ba 함량의 증가에 따라 점차 상전이 완만해지면서 측정주파수 증가에 따른 유전상수의 relaxation이 심해졌다. 그리고 hysteresis loop을 관찰할 수 있었으나 Ba 함량을 40 mol % 까지 치환시켰을 때에는 slim loop을 관찰하였고 열분석으로부터 유전상수가 최대가 되는 온도보다 낮은 온도에서 열팽창계수의 불연속적인 변화를 관찰할 수 없었다.

이상의 결과로부터 disorder가 발생하는 고용체에서 상전이에 수반되는 변형이 클 때 strain energy가 발생되어 DPT 현상이 나타나는 것이 억제됨을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

The role of the strain energy and phase stability in the diffuse phase transition have been investigated in the highly disordered solid solution, (Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)(Zr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>)O<sub>3</sub> (0.2 ≤ x ≤ 0.4).

X-ray diffraction analysis indicates that tetragonality (c/a) decreases with the increasing Ba content. Also as the Ba content increases, phase transition becomes more diffuse and at the same time dielectric relaxation as a function of measured frequencies in the 1KHz-10MHz range occurs very

pronouncedly. In the Ba content range,  $0.2 \leq x \leq 0.35$ , hysteresis loops are routinely observed and the loop is observed to narrow shape as the Ba content increases but becomes very slim at 40 mol% Ba content. Moreover thermal analysis shows that there is no abrupt change in the thermal expansion coefficient below the apparent transition temperature at which dielectric constant becomes maximum.

From the above results, it has been concluded that creation of the strain energy due to the distortion that occurred during the phase transition suppresses diffuse phase transition.

## I. 서 론

일반적으로 강유전체는 상전이온도에서 유전상수가 발산하게 되는 예리한 상전이특성을 갖는다. 이에 반해 상전이가 넓은 온도구간에 걸쳐 일어나서 유전상수, 복굴절률등이 서서히 변하는 경우가 있으며 이러한 현상은 DPT(diffuse phase transition)<sup>(1)</sup>로 불리워지고 있다.

ABO<sub>3</sub> type의 perovskite 구조에서 DPT 현상은 주로 A 혹은 B 격자위치에 존재하는 이온들의 disorder<sup>(2)</sup>로 인해 발생되며 다음의 세가지 모델로 주로 설명되어왔다. 1) compositional fluctuation model<sup>(2,3)</sup>로 조성의 미시적 불균일에 따른 상전이온도의 분포가 발생되어 DPT 현상이 일어나며 2) polarization fluctuation model은 고온상과 저온상의 열역학적 potential 차이가 적어 상전이온도 부근에서 발생하는 thermal fluctuation이 DPT 현상의 원인이라고 설명하고 있으며 3) local disorder model은 결정내에 국부적인 변형 즉 local disorder에 해당하는 영역은 서로 다른 상전이온도를 갖게되어 DPT 현상이 나타난다고 설명하고 있다<sup>(4)</sup>

본 논문에서는 이와같은 DPT 세라믹에서 Zr/Ti 비율을 0.4/0.6으로 고정시키고 Ba 이온을 치환시켜가면서 A 격자위치에 disorder를 발생시켰다. 그리고 각 조성에 대한 X선회절시험 및 유전특성을 측정하여 DPT 현상에서 strain의 역할 및 유전상수의 relaxation을 검토하였으며 DPT를 거치는 물질은 외부의 강한 전장에 의해서만 강유전체로 변하는 경우가 보고되어 있어<sup>(5)</sup> hysteresis loop 관찰 및 열분석을 통해 anisotropy와 상의 안정성과의 관계를 조사하였다.

## II. 실험

본 실험에 사용된  $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$  ( $X = 0.2, 0.3, 0.35, 0.4$ ) (PBZT)는 일반적인 제조방법을 통해 제조되었다. 즉 아세톤을 분산매로 사용하여 1wt% 과잉을 포함한 PbO, BaCO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 원료분말을 혼합한 후 950°C ~ 1000°C에서 하소하여 분쇄한 후 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 가압성형하고 산소분위

기하에서 1270°C ~ 1290°C에 걸쳐 소결하였다. 소결도중 시편으로부터의 PbO 휘발을 방지하기 위해 이중으로 알루미늄이나 도가니를 사용하였고 분위기분말로 소결 중인 조성의 분말과 PbZrO<sub>3</sub> 분말을 사용하였다. 소결된 시편의 밀도를 ASTM C20-74 따른 방법으로 측정하여 최대밀도를 나타내는 온도를 소결온도로 정의하였다. Table 1에 각 조성의 소결밀도와 이론밀도에 대한 상대밀도의 비율을 나타내었다.

유전특성은 1 ~ 100 kHz에서 capacitance bridge (General Radio 716-C)로 1 ~ 10 MHz에서는 Q-Meter (H.P. 4342A)를 사용하여 측정하였다. 측정시 시편의 온도는 분당 1°C씩 승온시켰으며 항온조까지의 lead wire 길이로 인한 오차가 보정되었다. hysteresis loop의 발생은 입력전압을 증가시켜 입력전압이 어느정도 이상 넘어서면 잔류분극과 항전계가 더이상 증가하지 않는 것으로 확인할 수 있었다. 그리고 시편의 열팽창을 TMA (Dupont, 943 Thermomechanical Analyzer)로 측정하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

### 3-1. strain effect

각 조성  $X = 0.2, 0.3, 0.35, 0.4$ 에 대한 회절시험 결과 얻어진 격자상수를 Table 2에 나타내었다. Table 2로부터  $x$ 가 증가하면서 tetragonal structure의  $c/a$ 는 감소하고  $X = 0.4$ 인 조성에서는 의사입방구조로 됨을 알 수 있었다. 고온상이 입방구조<sup>(6)</sup>이고 상온에서 tetragonality ( $c/a$ )가 감소되었다는 것은 상전이가 일어날 때 변형이 작아졌다는 것을 의미한다. Ba 함량의 증가에

Table 1. Density, relative Density of Sintered Compacts,  $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$

composition	density (g/cm <sup>3</sup> )	relative density (%)
X = 0.2	7.54	97.3
X = 0.3	7.34	97
X = 0.35	7.21	95
X = 0.4	7.16	96.3

따라 DPT 현상이 일어나는 것을 이러한 변형으로 인해 발생하는 strain energy를 고려하여 설명하고자 하였다.

일반적인 강유전체의 상전이를 미시적인 관점에서 보면, 상전이온도에 접근하면서 격자진동모드중 특정 진동모드의 진동수가 zero로 가는 soft mode로 상전이를 설명한다. 이때 correlation length는 무한대로 되어 long ranger 성격을 나타낸다.<sup>(6)</sup> 반면 DPT 현상이 나타날 때에는 soft mode와 defect, structural disorder 등과 결합하여 mode softening이 증진되고 국부적인 상전이가 가능해진다. Lines는 defect와 soft mode와의 결합으로 mode softening이 증진되어 DPT 현상이 일어날 수 있다고 설명하였고<sup>(7)</sup> Reneicke는 local disorder와 soft mode와의 결합으로 local disorder에 해당되는 각 영역들이 서로 다른 상전이온도를 가져 DPT 현상이 발생된다고 하였다.<sup>(8)</sup> 결국 defect local disorder 등이 disorder로 간주되어 이러한 disorder가 coupling되어 DPT 현상이 나타날 수 있으며 강유전상과 상유전상이 공존할 수 있다.

국부적으로 상전이가 일어나면 변형이 발생되고 그 변형정도가 크면 상전이가 일어나는 영역은 strain field를 발생시키며 불안정하게 된다. 즉 상전이가 일어나는 부분과 일어나지 않는 부분의 경계에서 strain이 발생되어 상전이에 대한 에너지장벽을 만들고 상전이를 억제할 것이다. 국부적인 상전이가 억제된 상태에서 국부적인 상전이온도로부터 멀어질수록 이 영역들은 점차 큰 상전이의 구동력을 갖게되고 strain 효과를 극복할 수 있는 온도에 이를 때 long range 성격을 띠면서 상전이는 일시에 일어나 예리한 상전이를 보일 것이며 이때의 온도가 상전이 온도에 해당된다. 만약 상전이가 일어나는 영역에서의 변형이 적을 때는 고온상과 저온상과의 제면에서 발생하는 strain은 상전이를 방해하지 못할 것이며 이로서 국부적으로 상전이가 가능하여 DPT 현상이 일어나고 서로 다른 상전이온도를 갖는 상들이 공존할 수 있게 된다.

Table 2. Lattice Parameter and Tetragonality in  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$

composition	a (Å)	c (Å)	(c/a)
X = 0.2	4.008	4.094	1.021
X = 0.3	4.011	4.085	1.019
X = 0.35	4.021	4.060	1.010
X = 0.4	4.028	4.028	pseudo cubic

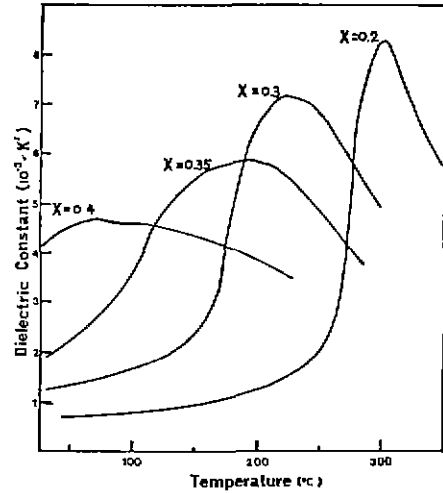


Fig. 1. Dielectric properties vs. temperature at 1KHz for  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$

Ba 이온의 치환량이 증가하면서 tetragonality가 감소되는 상전이에 수반되는 변형이 작아짐을 의미하므로 앞서 설명한대로 DPT 현상이 일어날 수 있게 된다. Fig.1로부터 Ba 이온의 치환량이 증가하면서 유전상수가 온도의 변화에 따라 완만하게 변화함을 알 수 있다.

Soft mode와 결합이 될 수 있는 defect를 살펴보면 본 실험의 조성에서 Pb 격자위치에 Ba 이온의 등가치환이 이루어져 치환에 따른 공공은 생성되지 않았을 것이다. 또한 PLZT와 PBZT와의 상전이의 유사성으로부터도 공공의 효과가 배제되었다.<sup>(9)</sup> 따라서 공공등의 defect 보다는 Ba 이온이 Pb 격자위치에 치환되면서 발생하는 disorder가 DPT 현상의 주요한 원인이 될 것이다.

반면 PZT 고용체의 경우 Zr과 Ti 이온이 무질서한 배열을 가짐에도 불구하고 예리한 상전이를 보이는 것은 tetragonal 혹은 rhombohedral structure의 변형이 크므로( $c/a \geq 1.02$ <sup>(10)</sup>) 상전이에 수반되는 strain energy의 발생이 커서 DPT 현상이 억제된 것으로 생각된다.

DPT 현상을 나타낸다고 보고되어 있는  $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ 는 disordered state이고 Sn 함량이 많아질수록 저온상의 c/a가 작아지고 상전이가 완만해져가며<sup>(11)</sup> PLZT 역시  $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ 와 유사한 경향을 보여준다.<sup>(12)</sup> 결국 고용체에서 disordered state가 발생될 때 soft mode와 결합을 하게되고 이때 발생하는 strain이 DPT 현상에 있어서 중요한 변수로 작용할 것이다. 더우기

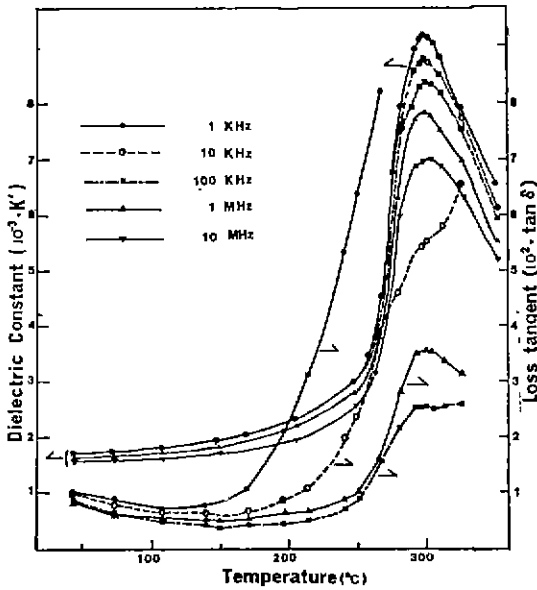


Fig. 2. Temperature dependence of  $K'$  and  $\tan \delta$  for  $(\text{Pb}_{0.8} \text{Ba}_{0.2})(\text{Zr}_{0.4} \text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$

복합산화물 (complex perovskite)로서 DPT 현상을 보여주는 물질들은 체심격자에 위치하는 이온들의 배열이 무질서하고 또한 저온상의 결정구조가 입방정구조로부터의 변형이 적은 구조임<sup>(23)</sup>을 관찰할 수 있다.

Compositional fluctuation도 역시 disorder를 발생시키는 원인으로 생각될 수 있다. PBZT에서 1 mol %의 Ba 함량증가는 평균적으로 10°C 정도 상전이온도의 감소를 가져오므로<sup>(9)</sup> 수습도의 상전이온도구간을 가지려면 최소한 수 mol %의 조성변동이 발생되어야 하나 실제로 일어나기 극히 힘들다. 즉 조성변동만으로 각 미소영역이 서로 다른 상전이온도를 갖고 분포되었다는 것은 넓은 온도구간에 걸친 상전이현상을 설명하기 힘들다. 따라서 DPT의 원인을 compositional fluctuation model 만으로 해석하기 힘들고 조성의 미세 변동은 soft mode와 결합이 되는 localized disorder로 해석하여야 옳다고 본다.

### 3-2 유전특성

온도에 따른 유전상수와 유전손실계수 ( $\tan \delta$ )를 1 kHz로부터 10 MHz에 걸쳐 온도에 따라 측정한 결과를 Fig. 2, 3, 4, 5에 나타내었다.

Fig. 2로부터  $X=0.2$ 인 조성은 예리한 상전이를 겪음을 알 수 있었고 상온에서 측정주파수 (1 kHz~10 MHz)의 증가에 따라 유전상수가 감소하며 유전손실계수 ( $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ )도 감소하였다. 반면에  $X=0.35$

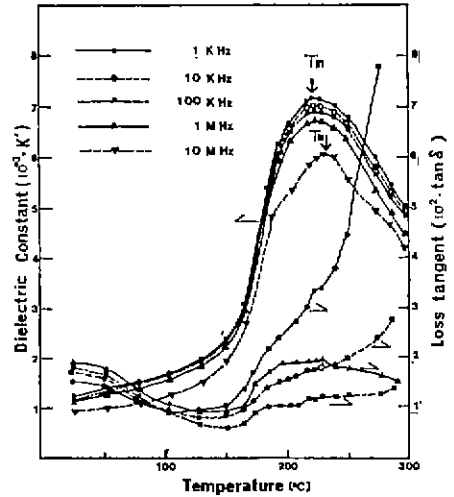


Fig. 3. Temperature dependence of  $K'$  and  $\tan \delta$  for  $(\text{Pb}_{0.7} \text{Ba}_{0.3})(\text{Zr}_{0.4} \text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$

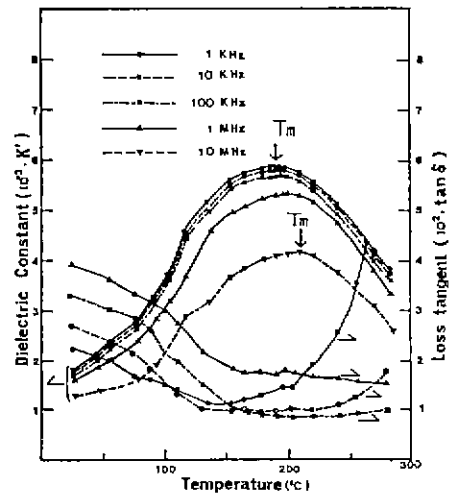


Fig. 4. Temperature dependence of  $K'$  and  $\tan \delta$  for  $(\text{Pb}_{0.65} \text{Ba}_{0.35})(\text{Zr}_{0.4} \text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$

인 조성부터 유전상수의 peak가 완만해져 Ba 함량이 증가할수록 완만해지는 정도가 심해지는 것을 볼 수 있었다. 또한 측정주파수가 증가함에 따라 유전상수가 최대로 되는 온도 ( $T_m$ )가 상승하는 DPT 현상의 전형적인 특징을 보여주었다. 그리고 상온에서 주파수증가에 따라 유전상수의 감소가 있어났으며  $\tan \delta$ 는 증가하는 경향을 나타내었다.

Debye relation<sup>(14)</sup>을 통해 측정결과는 다음과 같이 해석된다.

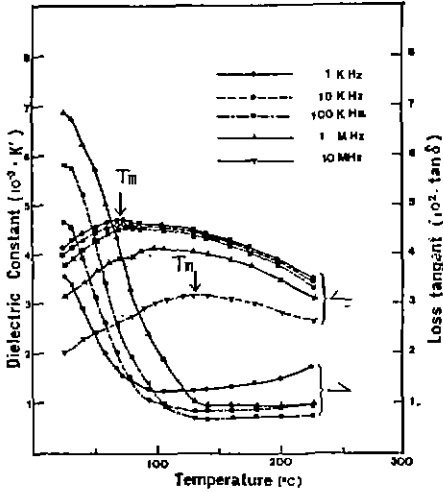


Fig. 5. Temperature dependence of  $K'$  and  $\tan \delta$  for  $(\text{Pb}_{0.4} \text{Ba}_{0.4}) (\text{Zr}_{0.4} \text{Ti}_{0.6}) \text{O}_3$

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - \frac{\sigma}{\omega} \quad (1)$$

$$\omega\tau \ll 1 \text{ 일 때 } \epsilon'' = \sigma / \omega \quad (2)$$

$$\omega\tau \gg 1 \text{ 일 때 } \epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / \omega\tau \quad (3)$$

$$\omega\tau \approx 1 \text{ 일 때 } \epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau / 2 + \sigma\tau \quad (4)$$

$\epsilon_s$  : static dielectric constant

$\epsilon_\infty$  : clamped dielectric constant

$\sigma$  : electric conductivity

$\tau$  : relaxation time

X = 0.2 인 조성에서 온도가 증가하면서 1 KHz에서 측정된  $\tan \delta$  가 급격히 증가하는 것은 ohmic conduction에 의한 것이며 상온에서 측정주파수가 증가되면서  $\epsilon''$  ( $= \epsilon' \tan \delta$ )는 감소되므로 식 2)에 해당된다고 볼 수 있다. 즉 relaxation time 이 측정주파수 (1 KHz ~ 10 MHz)에 비해 매우 작음을 의미하므로 relaxation frequency가 700 MHz 정도에 이르는 PZT<sup>(15)</sup>와 유사하게 relaxation은 높은 주파수에서 일어날 것이다. 한편 Ba 함량이 증가하면서 주파수증가에 따른 상온에서의 유전상수는 감소하며  $\epsilon''$ 는 커지므로 측정주파수 범위내에서 relaxation이 일어남을 알 수 있었다(식 4) 이와같은 현상은 ohmic conduction이 크지 않을 때 일어나며  $\tau$ 는 특정한 값이 아니고 어느범위를 갖고 분포되어 있을 것이나 정성적으로 relaxation을 확인할 수 있었다. 즉 DPT 현상이 나타나면서 relaxation은 낮은 주파수에서 일어나게 된다.

원만한 상전이를 거치는 조성에서 낮은 낮은 측정주

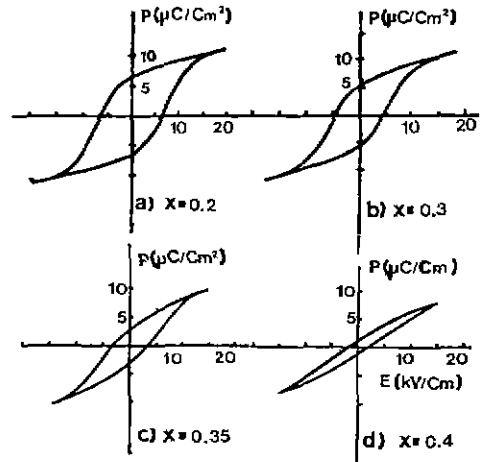


Fig. 6. E-P hysteresis loop for  $(\text{Pb}_{1-x} \text{Ba}_x) (\text{Zr}_{0.4} \text{Ti}_{0.6}) \text{O}_3$

파수에서 일어나는 relaxation은 kánzig region boundary<sup>(15)</sup>에 의하거나 microdomain<sup>(16)</sup>에 의한 것으로 보고되어 있다. 따라서 X = 0.35, 0.4 인 조성에서의 relaxation은 상전이온도가 다른 고온상과 저온상들의 공존에 기인하는 것으로 온도의 감소만으로 상온에서 완전히 강유전체로 상전이가 일어나지 않았다는 증거가 될 수 있다. 반면 X = 0.2 인 조성은 상온에서 PZT와 유사한 relaxation을 보이므로 상온에서 강유전체로 존재할 것이다.

모든 조성에서  $T_m$  부근 이상의 고온에서 측정주파수 증가에 따라  $\tan \delta$ 가 감소하는 경향을 보이다 1 MHz에서 다시 증가하는 것은 시편의 전기적인 등가회로에서 결정된 공진에 의한 것으로 생각된다.

### 3-3. E-P Hysteresis Loop & Thermal Expansion

X = 0.2, 0.3, 0.35 인 조성에서 Fig.6과 같이 hysteresis loop가 나타났으며 Ba 함량이 증가하면서 자발분극, 잔류분극, 항전계가 감소하였다. DPT 현상을 나타내는 조성에서 hysteresis loop는 강유전체와 상유전체의 혼합상태에서 강한 전장에 의해 강유전체로 상전이(irreversible field induced transition)<sup>(6)</sup>가 일어나 나타난 것이며 dipole이 회전할 때 anisotropy로 인한 strain이 발생되어 강유전체로 상전이가 일어난 것으로 생각된다.

반면 X = 0.4 인 조성에서는 slim loop를 볼 수 있으며 잔류분극과 항전계가 매우 작음을 알 수 있었다. PLZT에서 slim loop를 보여주는 조성에서 광학적으로는 등방성이며 전장이 가해지면 birefringence를 보여준다.<sup>(17)</sup> 또한 전장이 가해질 때에만 강유전체로 상

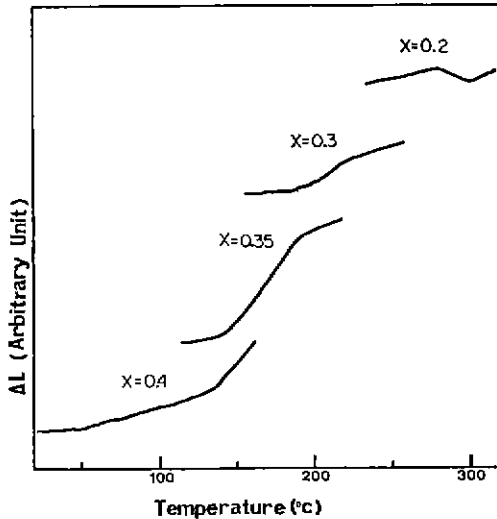


Fig. 7. T. M. A. measurement result for  $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$

전이이 일어난다고 보고되어 있다.<sup>(18)</sup> Ba 함량이 증가하면서 tetragonality와 자발분극이 감소되므로 강유전상과 상유전상이 혼합된 상태의 계면에서 strain은 작아질 것이며 이에 따라 강유전상은 보다 작은 미소영역으로 나누어져<sup>(20)</sup> 상유전상과 공존할 수 있게 된다. Ba 함량이 40 mol %에 이르렀을 때 pseudocubic이 되어 강유전상과 상유전상의 계면에서 strain은 매우 작을 것이므로 강유전상은 매우 작은 미소영역으로 존재할 수 있고 anisotropy의 감소로 미소영역들은 polarization을 갖고 임의의 방향으로 분포될 수 있으므로 이 상태는 glassy polarization state<sup>(20)</sup>에 해당된 것으로 생각된다.

Fig. 7에 각 조성의 열팽창 측정결과를 나타내었다. DPT 현상이 나타나는 조성중에  $X = 0.3, 0.35$ 의 조성은 상전이온도구간에서  $\Delta I$ 의 기울기(열팽창계수)가 커졌으며 상전이의 시작과 종료온도를 명확히 알 수 있었다. 따라서 이 조성들에 있어서는 앞서 설명하였듯이 상온에서 고온상과 저온상의 공존상태로부터 강한 전장에 의해 강유전체로 상전이가 유도되어 hysteresis loop가 발생된다. 반면에  $X = 0.4$ 인 조성에서는 130°C 부근에서 상전이가 시작되어 낮은 온도에서  $\Delta I$ 의 기울기변화를 찾기 어려웠다. 이 조성은 상전이에 수반되는 변형이 매우 작고 더우기 유전특성으로부터 알 수 있듯이 상전이가 넓은 온도에 걸쳐 일어나기 때문에 온도에 따른  $\Delta I$ 의 기울기변화는 매우 작을 것으로 생각된다.

## VI. 결 론

1) Ba 이온의 함량이 증가하면서 tetragonality가 감소하고 DPT 현상이 나타났다.

2) 고용체에서 disordered state가 발생될 때 상전이이 수반되는 변형(tetragonality)이 작아질수록 strain energy가 작아져 DPT 현상이 나타난다.

3) 일반적인 예리한 상전이를 거치는 조성( $X = 0.2$ )에서 relaxation time은 측정주파수(1 KHz ~ 10 MHz)에 비해 매우 작으며 DPT 현상을 뚜렷이 나타내는 조성( $X = 0.35, 0.4$ )에서는 측정주파수범위에서 relaxation 현상을 보여준다.

4) Ba 이온이 35 mol % 까지 치환될 때는 상온에서 강한 전장에 의해 강유전상과 상유전상이 혼합된 상은 강유전상으로 유도되어 hysteresis loop가 나타나며 Ba 함량이 40 mol %로 될 때에는 유도된 강유전상은 불안정하여 slim loop가 나타난다.

## REFERENCES

1. G. A. Smolenskii, "Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffused Phase Transition", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**, (Suppl.), 26-36 (1970).
2. V. A. Isupov, "Causes of Phase Transition Broadening and the Nature of Dielectric Polarization Relaxation in some Ferroelectrics", *Sov. Phys., Solid State*, **5**(1), 136-140 (1963).
3. B. N. Rolov, "Effect of compositional Fluctuations on Unsharp Ferroelectric Phase Transitions", *Sov. Phys., Solid State*, **6**(7), 1676-1678 (1965).
4. V. Ya. Fritsberg, "Role of Phase Fluctuations in Ferroelectric Phase Transitions in Solid Solutions with Perovskite-Type Structure", *Sov. Phys., Solid State*, **10**(2), 304-307 (1968).
5. T. L. Reinecke and K. L. Ngai, "Disorder in Ferroelectrics", *Solid State Comm.*, **18**, 1543-1547 (1976).
6. A. J. Burggraaf and C. Stanger, "On Diffuse Phase Transitions", *Ferroelectrics*, **20**, 185-

- 187 (1978).
7. M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials, pp.285-292, Clarendon Press, Oxford, 1977.
  8. R. Blinc and B. Zeks, Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics, pp.34-36, Elsevier Pub. Co., New York, 1974.
  9. G. H. Jonker, R. Juarez, A. J. Burggraaf and C. G. F. Stenger, "Diffuse Phase Transition in (Pb, Ba) (Zr, Ti)O<sub>3</sub> (P B Z T) and (Pb, La) (Zr, Ti)O<sub>3</sub> (P L Z T)", *Ferroelectrics*, **24**, 293-296 (1980).
  10. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, p137, Academic Press, Oxford, 1977.
  11. M. Lopuszko, M. Pawelczyk, M. Urbanska and Z. Surowiak, "Diffuse Phase Transitions in the Ferroelectric Ba(Tix Sn<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> Films of Perovskite-Type Structure", *Thin Solid Films*, **69**, 339-345 (1980).
  12. C.G.F. Strenger and A. J. Burggraaf, "Study of Phase Transition and Properties of Tetragonal (Pb, La) (Zr, Ti)O<sub>3</sub> Ceramics-I", *J. Phys. Chem. Solids*, **41**, 17-23 (1980).
  13. T. Mitsui and S. Nomura, Landolt-Bornstein, Ferroelektrika und verwandte Substanzen, Teilband 16a: Oxide, pp89-105, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
  14. R. Coelho, Physics of Dielectrics for the Engineer, pp.77-79, Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam, 1979.
  15. Otto Kersten and Gunther Schmidt, "Dielectric Dispersion in PZT Ceramics", *Ferroelectrics*, **67**, 191-197 (1986).
  16. Yuji Yokomizo, Takashi Takahashi and Shoichiro Nomura, "Ferroelectric Properties of Pb(Zn<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**(5), 1278-1284 (1970).
  17. M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials, pp540-544, Clarendon Press, Oxford, 1977.
  18. G. Schmidt, H. Arndt, G. Borchhardt, J. Von Cieminski, T. Petzsche, K. Borman, A. Sternberg, A. Zirnit, and V.A. Isupov, "Induced Phase Transitions in Ferroelectrics with Diffuse Phase Transitions", *Phys. Stat. Sol. (I)*, **63**, 501-510 (1981).
  19. C.G.F. Stenger and A.J. Burggraaf, "Order-Disorder Reactions in the Ferroelectric Perovskites Pb(Sc<sub>1/2</sub> Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> and Pb(Sc<sub>1/2</sub> Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>", *Phys. Stat. Sol. (a)*, **61**, 653-664 (1980).
  20. Masaru Yokosuka and Masakazu Marutake, "Properties of Tetragonal P L Z T with Reference to its Diffuse Phase Transition.", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(7), 981-992 (1986)