

(Pb, La)TiO₃ 세라믹스의 소결 거동 및 유전·초전 특성

최동구·최시경

한국과학기술원 무기재료공학과

(1994년 4월 22일 접수)

Sintering Behavior, Dielectric and Pyroelectric Properties of (Pb, La)TiO₃ Ceramics

Dong-Gu Choi and Si-Kyung Choi

Department of Ceramic Science and Engineering, KAIST

(Received April 22, 1994)

요 약

PbTiO₃의 낮은 소결성을 개선하기 위하여 La이 함유된 (Pb, La)TiO₃ 세라믹의 소결 거동을 관찰하였다. La양이 증가할수록 소결성이 향상되었는데 이는 결정구조의 정방성비 c/a 감소에 기인함을 확인할 수 있었다. 온도에 따른 유전상수와 초전계수 변화를 측정하였다. La양이 증가할수록 큐리 온도는 감소하고 상온에서의 유전상수는 증가하였다. 모든 조성에서 상용 초전 재료보다 다소 낮은 초전 성능지수값을 나타내었다. 결정립의 크기가 유전, 초전 특성에 미치는 영향에 관해서도 조사하였다. 결정립 크기가 변함에 따라 최대 유전상수 및 초전계수값은 변하였으나 상온에서의 초전 성능 지수값은 거의 변화를 보이지 않았다. 강유전상과 상유전상과의 상전이 온도에서의 분극 변화를 관찰한 결과 La양이 많을수록, 결정립 크기가 작아질수록 상전이 거동은 완화형으로 접근함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The sintering behavior of La-modified PbTiO₃ ceramics was investigated in order to improve the poor sinterability of PbTiO₃. Addition of La improved the sinterability. It was confirmed that this improvement was due to the decrease in tetragonality ratio c/a of crystal lattice. The variations of dielectric constant and pyroelectric coefficient were measured with temperature. It was observed that with the increase of La content, Curie temperature decreased and dielectric constant at room temperature increased. La-modified PbTiO₃ ceramics had smaller pyroelectric figure of merits than those of pyroelectric materials in use. The effects of grain size on dielectric and pyroelectric properties were also investigated. The change of grain size had effect on maximum dielectric constant and pyroelectric coefficient, but it had little effect on pyroelectric figure of merit at room temperature. The closer examination near ferro-paraelectric phase transition temperature revealed that the behavior of phase transition approached a more relaxor character with the increase of La content and the decrease of grain size.

1. 서 론

PbTiO₃는 강유전체로서 상온에서 정방정 페로브스카이트 구조(ABO₃)를 지닌다¹⁾. 이 재료는 높은 큐리 온도 (T_c=490°C)를 갖고 있으며 우수한 압전 및 초전 특성을 지닌다고 알려져 있다²⁾. 그러나 입방정상에서 정방정 상으로의 전이시에 수반되는 부피 변동으로 내부에 균열이 발생하고 이에 따라 연마나 분극 처리시에 쉽게

깨지는 제조상의 단점을 지니고 있어 공업적 응용이 제한되고 있다³⁾.

이를 개선시키기 위하여 소량의 다른 원소를 A나 B 자리에 치환시켜 소결^{3,4)}하거나 최근에는 박막 제조 기술이 발달되면서 c축으로 배향시킨 PbTiO₃박막을 제조^{5,6)}하는 연구가 진행되어 왔다.

PbO-TiO₂-La₂O₃계(이하 PLT로 약기)도 이러한 PbTiO₃의 단점을 보완할 수 있는 재료로서 연구의 대상이 되어

왔으며 압전 소자나 초전 소자로서의 응용에 대한 가능성이 제시되어 왔다³⁻⁶. 그러나 PbO-TiO₂-La₂O₃계에 대한 소결 거동 및 여러 특성에 대한 계통적인 연구 결과는 미흡하게 보고되어 있는 실정이다.

본 연구에서는 PbO-TiO₂-La₂O₃계를 초전 재료로서 응용하기 위한 기초 연구로서 먼저 La₂O₃의 첨가량에 따른 PbTiO₃의 소결 거동을 관찰하였으며, 조성 및 입경의 변화에 따른 유전 및 초전 특성을 관찰하였다. 또한 이들의 관찰 결과를 바탕으로 조성 및 입경의 변화가 강유전상과 상유전상사이의 상전이의 거동에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

99.9% 이상의 순도를 갖는 PbO, TiO₂, La₂O₃(Aldrich Chemical Company)를 원료로 사용하여 고상 반응법으로 시편을 제조하였다. 조성은 La이 Pb자리로 치환된다는 가정하에 다음과 같은 화학식을 근거로 하여 x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20으로 La양을 변화시켰다.



지르코니아(ZrO₂) 불과 아세톤을 함께 넣고 20시간 습식혼합한 후 건조하여 900°C에서 2시간 하소하였다. 하소분말에 바인더로 PVA를 0.5 wt% 첨가하여 다시 20시간 불탈한 후 오븐에서 건조하였다. 직경 1 cm의 몰드를 이용하여 처음에는 원판 형태를 유지할 정도의 낮은 압력으로 누른 후 2 ton/cm²의 압력으로 CIP(Cold Isostatic Pressing)를 행하여 성형하였다.

소결은 PbO 휘발을 억제하기 위하여 분위기 분말로 PbZrO₃를 사용하였으며 알루미나 도가니 속에서 1200°C와 1250°C에서 소결시간을 변화시켜 행하였다.

하소분말과 소결시편의 상분석을 위해서 Rigaku사의 X선 디프랙토미터를 사용하였으며 Cu K α 선을 이용하여 20°~60°의 2 θ 범위에서 측정하였다. 시편의 밀도는 Archimedes 원리를 이용하여(ASTM C 20-80A에 명기) 측정하였으며, 미세구조는 파단면을 형성하여 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

소결 시편의 유전, 초전 특성을 측정하기 위하여 먼저 0.5 mm 두께로 소결 시편의 양면을 연마한 후 은 전극을 부착하고 600°C에서 20분간 전극 소결하였다. 유전상수와 유전 손실값은 2°C/min의 가열 속도에서 HP 4194A Impedance Analyzer를 사용하여 측정하였으며, 초전 특성은 90~100°C로 유지된 실리콘유 내에서 2 KV/mm의 전계를 20분간 인가한 뒤 HP 3457A multime-

ter를 사용하여 2°C/min의 가열 속도하에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. La₂O₃ 첨가에 따른 PbTiO₃의 소결 거동

Fig. 1은 각 조성에 대해 900°C에서 2시간 하소한 분말에 대한 X선 회절 결과를 나타낸 것이다. 모든 조성에서 정방형의 페로브스카이트상을 형성함을 알 수 있다. 한편, x=0.05를 제외한 조성에서는 2 θ =28° 부근에서 피로클로레(pyrochlore)상이 관찰되는데 La양이 증가할수록 이 회절 피크의 강도가 증가함을 볼 수 있다. 일반적으로 PbTiO₃의 형성 반응은 500°C에서 시작되어 700°C에서 완료되는 것으로 알려져 있기 때문에⁷ 이에 대한 원인으로서는 La₂O₃의 낮은 반응성으로 생각된다.

Fig. 2는 1250°C에서 3시간 소결한 각 조성의 시편에 대해 PbO가 증발된 표면을 약간 연마한 후 측정된 X선 회절 결과를 나타낸 것이다. 하소과정에서 미량 존재하던 피로클로레상이 소결과정에서 모두 반응하여 페로브스카이트상으로 변한 것을 알 수 있다. 또한 (001)면과 (100)면 또는 (101)면과 (110)면 등의 회절선들을 주목하면 La양이 증가할수록 회절선은 점점 서로 접근하여 x=0.20인 경우에는 거의 중첩되어 있는 것을 알 수 있는데 이것은 La양이 증가할수록 정방성(tetragonality)이 감소하는 것을 나타내고 있다. 이는 Pb²⁺(r=1.32 Å)자리에 들어간 La³⁺(r=1.22 Å)의 이온 반경이 더 작고

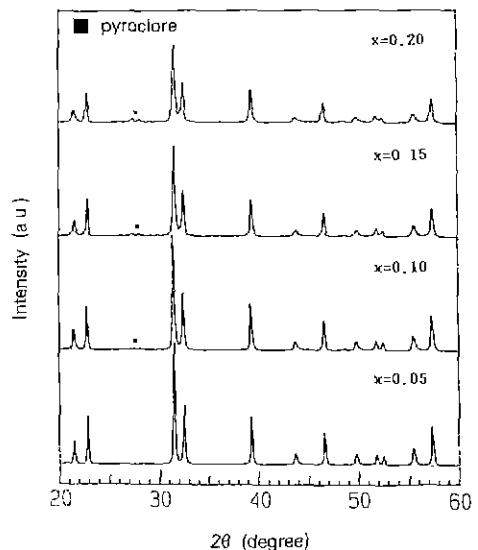


Fig. 1. XRD patterns of $(1-x)\text{PbO-TiO}_2-x\text{La}_2\text{O}_3$ powders calcined at 900°C for 2 hours.

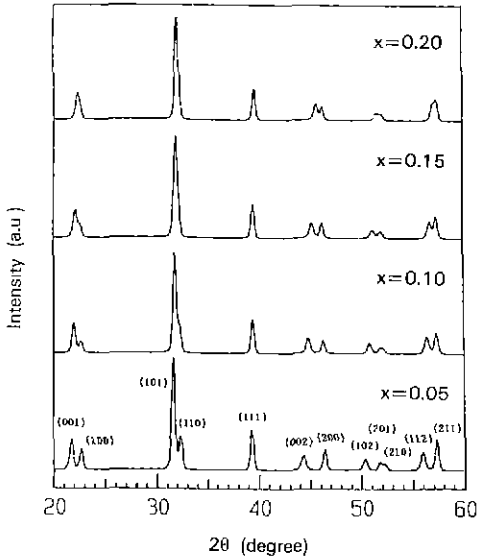


Fig. 2. XRD patterns of Pb_{1-x}La_xTiO₃ ceramics sintered at 1250°C for 3 hours.

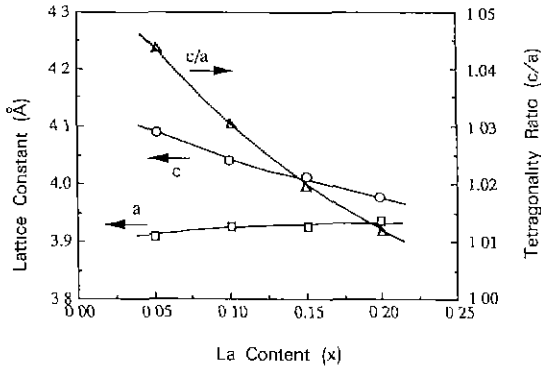


Fig. 3. Lattice constants and tetragonality ratio c/a of Pb_{1-x}La_xTiO₃ ceramics sintered at 1250°C for 3 hours as a function of composition.

또한 전하 중성을 유지하기 위해 양이온 공공(vacancy)이 생겨서 정방성이 감소되는 것이라 할 수 있다. 각 조성에서 회절 피크의 구분은 비교적 용이한 회절면 (111), (002), (200)을 사용하여 격자 상수 a 와 c , 정방성 비(tetragonality ratio, c/a)를 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보면 La 양이 증가할수록 a 값은 약간씩 증가하는 반면 c 와 c/a 는 크게 감소하고 있다. 이는 Takayama 등⁶⁾의 c 축으로 배향된 PLT 박막에 대한 연구결과와 동일한 경향을 나타내고 있다.

소결 중 +3가인 La가 +2가인 Pb자리에 들어감에

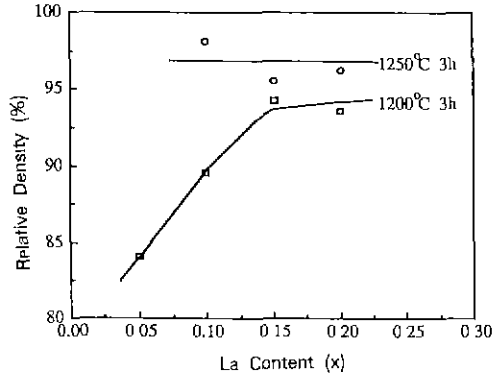
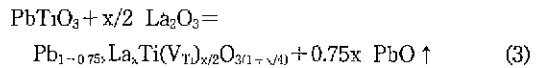
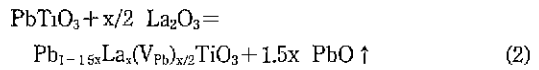


Fig. 4. Relative densities for specimens sintered at 1200°C and 1250°C for 3 hours.

따라 실제 화학식은 아래와 같은 반응식에 의해 Pb_{1-αx}-La_xTiO_{3+x(1.5-α)}와 같이 된다^{8,9)}고 알려져 있다. 여기서 α는 Pb-공공과 Ti-공공의 비를 나타내는 파라미터이다.



따라서 소결 전후의 질량 변화로부터 구한 α값으로부터 보다 정확한 이론 밀도 값을 구할 수 있다. Fig. 4는 1250°C와 1200°C에서 각각 3시간 소결한 시편들의 상대 밀도의 변화를 나타내고 있다. 1250°C에서는 모든 조성의 소결체가 95% 이상의 높은 밀도를 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 한편 x=0.05의 조성의 시편은 최소한 95% 이상의 밀도를 가질 것으로 생각되지만 작은 충격에도 쉽게 깨지기 때문에 밀도를 측정할 수 없었다. 이것은 c/a 가 PbTiO₃의 1.064⁴⁾에서 La 첨가에 의해서 1.044 정도로 감소하여도 상전이시 여전히 큰 응력이 발생하는 것을 나타낸다. 반면에 x=0.10 이상의 시편, 즉 c/a 가 1.035 이하인 시편에 대해서는 상전이시 수반되는 부피 변동으로 인한 내부 균열을 방지할 수가 있다는 것을 알 수가 있다. 반면 1200°C에서 소결한 경우에는 95%의 상대 밀도에 미치지 못하며 La 양이 적은 시편일수록 더 낮은 상대 밀도값을 보이고 있다. 여기서 x=0.05인 시편이 쉽게 부서지지 않은 것은 16%나 되는 기공율이 응력 완화의 역할을 담당하기 때문이다.

Fig. 5는 1250°C에서 3시간 소결한 시편들의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진으로서 La 양이 많을수록 임경이 증가하고 있음을 보여주고 있다. 밀도값과 SEM 사진으

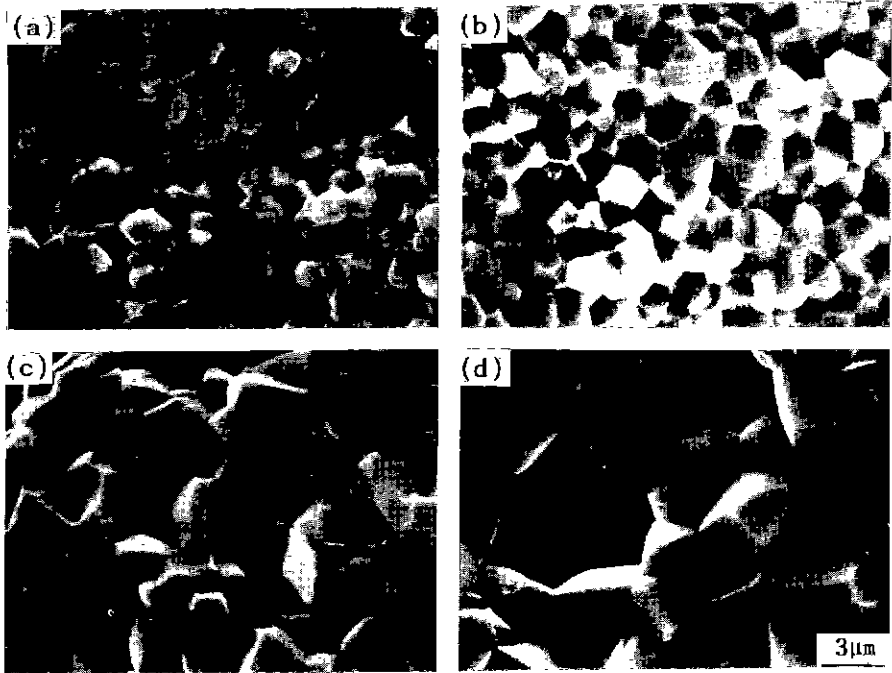


Fig. 5. SEM micrographs of fractured surfaces of $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ ceramics with (a) $x=0.05$, (b) $x=0.10$, (c) $x=0.15$, and (d) $x=0.20$ sintered at $1250^\circ C$ for 3 hours.

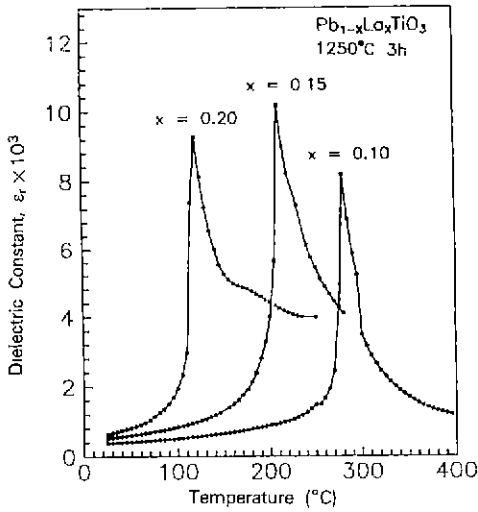


Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constant of $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ ceramics.

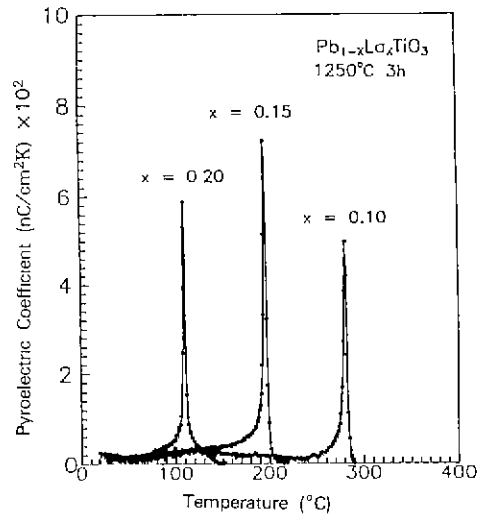


Fig. 7. Temperature dependence of pyroelectric coefficient of $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ ceramics.

로부터 La양이 많을수록 소결시 치밀화와 결정립 성장이 더 빠르게 일어남을 알 수 있는데, 이에 대한 원인으로 식 (2), (3)에서 보는 바와 같이 La^{3+} 양이 많아질수록 양이온 공공의 양이 많아져 입내 확산을 도와 소결을

촉진시키는 것으로 여겨진다.

3.2. 유전 및 초전 특성

La_2O_3 첨가량에 따른 유전 특성 및 초전 특성 변화는

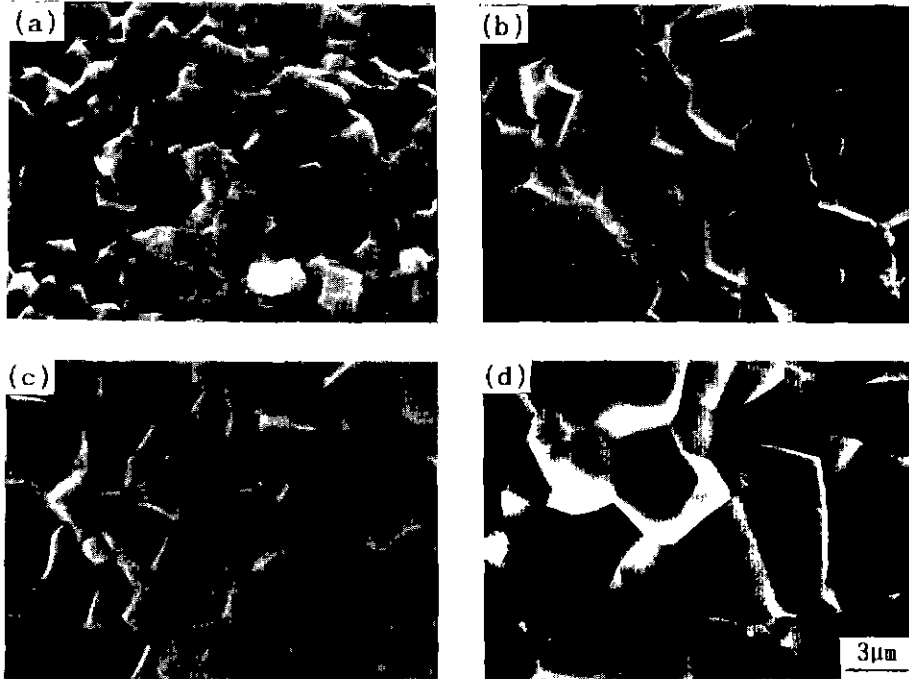


Fig. 8. SEM micrographs of fractured surfaces of Pb_{1-x}La_xTiO₃ (x=0.15) ceramics sintered at 1250°C for (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 3 h, and (d) 7 h.

95% 이상의 밀도를 보이는 1250°C에서 3시간 소결한 시편들을 사용하여 관찰하였다. Fig. 6은 이들 시편들에 대한 유전상수의 온도 변화 특성을 10 kHz에서 측정된 결과를 비교한 것이다. La양이 증가할수록 큐리 온도가 감소하며 상온에서의 유전상수값이 증가함을 볼 수 있다. 이는 Garcia 등¹⁰⁾이 얻은 결과와 동일하다. 이와 같은 La양 증가에 따른 큐리 온도의 감소는 La양 증가에 따른 c/a 의 감소에 기인한 것이다.

또한 최대 유전상수 값은 La양이 증가할수록 증가후 감소하는 것을 볼 수 있다. 이에 대한 원인으로는 조성의 차이 및 Fig. 5에서 나타내고 있는 입경의 차이를 생각할 수 있는데 이는 입경에 따른 유전 특성의 변화를 관찰한 후에 다시 논의하도록 하겠다.

동일한 시편들의 온도 변화에 따른 초전 특성을 Fig. 7에 나타내었다. 초전 계수의 최대값을 나타내는 온도는 유전상수에서 구한 온도와 거의 같거나 약간 낮은 값을 보이고 있다. 상온에서의 초전계수값은 조성 변화에는 거의 무관하게 일정하다.

초전 성능 지수 F_D 는 아래와 같은 관계식에 의해 정의된다.^{10,11)}

$$F_D = \frac{p}{c_v(\epsilon_r \tan\delta)^{1/2}} \quad (4)$$

이 식에서 p 는 초전계수, c_v 는 정적 열용량(=3.2 J/cm³K for PLT⁶⁾), ϵ_r 은 유전상수, 그리고 $\tan\delta$ 는 유전 손실을 나타낸다. 본 연구에서 얻어진 상온 물성값들에 대하여 (4)식을 이용하여 초전 성능 지수 F_D 를 계산한 결과 1.3~2.2×10⁻⁹ C·cm/J을 나타내었다. 실제 초전 재료로 응용되고 있는 bulk 재료는 10~20×10⁻⁹ C·cm/J의 값을 갖고 있다¹¹⁾. Takayama 등⁶⁾은 RF sputtering으로 제조한 c 축 배향 PLT 박막에 대해서 최고 12×10⁻⁹ C·cm/J의 F_D 값을 보고하였다. 이에 비해 본 실험에서 얻은 값들이 낮은 것은 낮은 초전계수와 높은 유전상수를 나타내고 있는데서 기인한다. 그 이유는 분극 처리시 c 축으로의 배열이 불완전하게 이루어지기 때문으로 해석된다.

입경에 따른 특성 변화를 관찰하기 위해 가장 높은 F_D 값을 갖는 $x=0.15$ 의 조성(이하 PLT15로 약기)에 대해 1250°C에서 소결시간을 0.5, 1, 3, 7시간으로 변화시켜 시편을 제조하였다. 각 시편에 대한 소결 밀도의 측정 결과 94%~98%의 상대밀도를 갖는 것으로 나타났으며, X선 회절에 의한 상분석 결과 모두 순수한 페로브스카이트상임을 확인하였다. Fig. 8은 이들의 파단면 사진으로 소결 시간에 따라 입경이 증가하는 것을 나타내고 있다.

Fig. 9는 이들의 유전상수값의 온도 특성을 나타낸 것이다. 상온에서의 유전상수와 큐리 온도(T_C)값은 거의

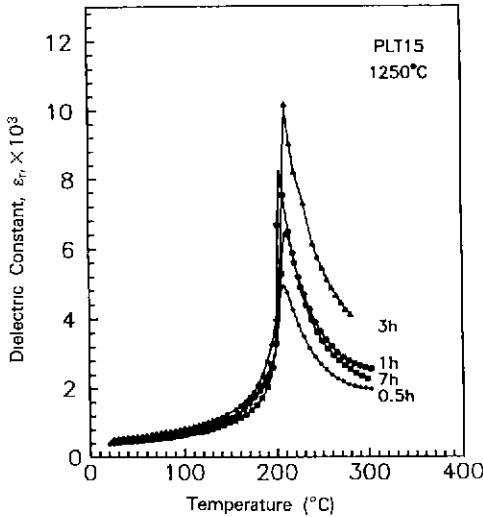


Fig. 9. Temperature dependence of dielectric constant for $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ ($x=0.15$) ceramics sintered at 1250°C for various time.

변화가 없는 반면 최대 유전상수값(ϵ_{max})은 소결 시간에 따라 차이를 보이고 있다. 비록 3시간 소결한 시편이 7시간 소결한 시편보다 더 높은 피크를 나타내지만 소결시간이 짧은 1시간과 0.5시간으로 갈수록 ϵ_{max} 이 감소하고 있다.

강유전체에 있어서 입경은 유전 특성에 커다란 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. Burggraaf 등¹³⁾에 의하면 PLT와 PLZT의 경우에 입경이 작아질수록 최대 유전상수 및 큐리 온도가 감소한다고 하였는데, 이 현상을 입경에 따른 내부 압축 응력의 크기 변화로 설명하였다. 한편 BaTiO₃와 PZT의 경우에는 입경이 작아질수록 최대 유전 상수는 감소하고 큐리 온도는 증가한다는 보고¹⁴⁾도 있다. 이 보고에서는 입계에 의한 분역벽(domain wall)의 clamping효과로 설명하였는데 즉, 입경이 작아질수록 분벽의 이동을 더욱 저지함으로 낮은 유전상수값을 보인다는 것이다. 또한 Diamond¹⁵⁾는 이러한 현상을 설명하기 위해 결정립들이 Gaussian분포를 하는 Tc를 가진다는 분포 모델을 제안하였다. 한편 DPT(Diffuse Phase Transition)현상을 보이는 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 경우에는 입경이 커질수록 상전이 온도 부근에서의 유전상수가 전체적으로 증가하는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾. 이에 대한 해석으로는 입경이 커질수록 유전상수값을 저하시키는 입계의 단면적이 감소하므로 유전상수가 커진다고 하였다. 결국 Fig. 9의 소결 시간에 따른 ϵ_{max} 의 변화는 입경 변화에 의한 영향으로 설명된다.

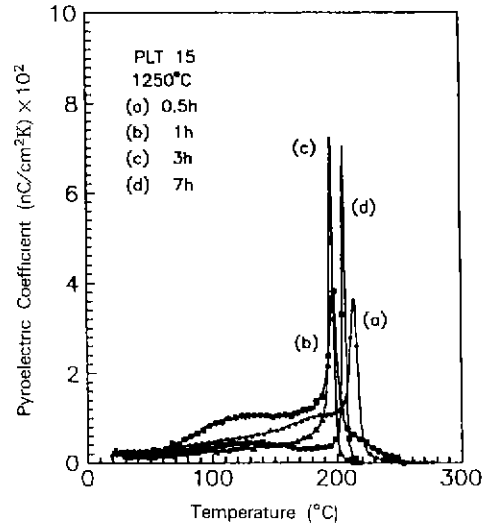


Fig. 10. Temperature dependence of pyroelectric coefficient for $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ ($x=0.15$) ceramics sintered at 1250°C for various times.

본 실험의 경우 동일 소결 조건하에서 La양의 증가에 따라 결정립의 크기도 동시에 커지므로 Fig. 6의 최대 유전상수 변화는 조성과 결정립 크기의 두 인자에 의해서 영향을 받게 된다. 앞서 논의한 바와 같이 동일 조성에서 결정립의 크기가 증가하면 최대 유전상수 ϵ_{max} 도 증가한다. 그러므로, Fig. 6의 최대 유전상수의 변화는 결정립 크기의 변화에 따른 ϵ_{max} 증가의 효과를 제거하면, 동일 결정립 크기에서는 La양의 증가에 따라서 ϵ_{max} 는 감소하는 것을 나타내고 있다.

Fig. 10은 소결 시간에 따른 초전 특성을 보여주고 있다. 상온에서의 초전 계수값에는 거의 변화가 없고 상전이 온도에서의 최대 초전계수값은 3시간과 7시간 소결한 시편에 비해 소결 시간이 짧은 0.5시간과 1시간의 시편이 훨씬 낮은 경향을 보여주고 있다. 한편 상온에서의 물성값들을 이용해 초전 성능 지수를 계산한 결과 입경의 변화에는 무관하게 거의 일정한 값을 나타내었다.

3.3. 상전이 거동

강유전체 세라믹은 큐리 온도에서 몇가지 상전이 경향을 가지는 것으로 알려져 있다. 이는 온도에 따른 유전상수나 자발 분극의 변화를 통해 판별할 수 있는데 1차 상전이는 큐리 온도에서 물성의 급격한 변화를 보여주고 2차 상전이는 점진적인 변화를 거친다. 반면에 완화형(relaxor) 상전이는 뚜렷한 상전이 온도가 없고 어느 일정 온도 범위에 걸쳐서 변화한다¹⁰⁾.

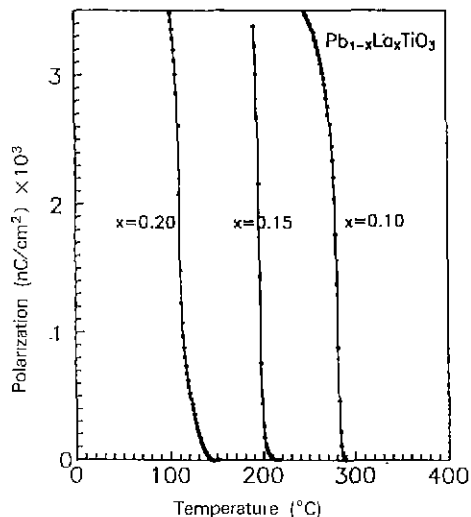


Fig. 11. Temperature dependence of polarization for Pb_{1-x}La_xTiO₃ ceramics sintered at 1250°C for 3 hours.

La양에 따른 초전 특성의 변화를 나타내는 Fig. 7에서 초전계수가 0이 되는 온도에서부터 다음 식¹²⁾을 이용하여 상전이 온도 부근에서의 분극값을 구하여 Fig. 11에 나타내었다.

$$[P]_{T_1}^{1/2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta P}{\delta T} \Delta T \quad (5)$$

x=0.10인 경우에는 1차 상전이와 같이 280°C 부근에서 급격한 분극의 변화를 보이는 반면 x=0.20인 경우에는 110°C에서 160°C까지 길다란 꼬리를 보이며 변하고 있다. 결국 La양이 많을수록 상전이 거동이 완화형으로 변하고 있다고 할 수 있다.

한편, PLT15에 대하여 임경의 변화에 따른 초전계수의 변화를 나타내는 Fig. 10으로부터 최대 초전계수값을 나타내는 온도(T_{max}) 이상에 대해 계산한 분극값은 Fig. 12와 같이 나타난다. 7시간 소결한 경우에는 T_{max}에서 자발 분극이 급격히 감소하지만 0.5시간 소결한 경우에는 ΔT(T-T_{max})=64°C의 꼬리를 나타내며 완만하게 감소함을 알 수 있다. 이로부터 소결 시간이 작을수록 상전이 경향이 완화형으로 접근한다고 말할 수 있다.

Chen 등¹⁷⁾은 완화형 유전체로 알려져 있는 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 상전이의 경향을 투과전자현미경(TEM)을 통하여 미시적인 조성의 균일화 측면에서 관찰하였다. 그들은 소결이 진행되면서 미시적으로 B자리가 규칙화된 상이 증가하여 유전상수의 피크 모양이 변하고 이에 상전이 경향도 변한다고 설명하고 있다. 따라서 (Pb, La)

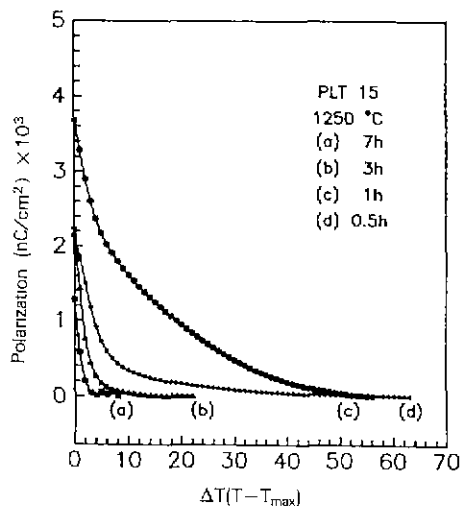


Fig. 12. Temperature dependence of polarization for Pb_{1-x}La_xTiO₃ (x=0.15) ceramics sintered at 1250°C for various time.

TiO₃에서의 상전이 거동의 변화도 미시적인 조성의 불균일성 즉, ABO₃ 페로브스카이트 구조에서의 La와 Pb의 A자리 차지, 그리고 Pb-공공과 Ti-공공의 형성에 의해 미시적으로 발생하는 지역적인 조성의 분포에 의해 나타나는 것이라 할 수 있다. 이는 La양이 많을수록 미시적으로 조성이 불균일한 지역이 크게 발생하여 일정 온도 범위의 상전이 온도 영역을 가지게 되고, 또한 같은 조성인 경우 소결이 충분한 시간 동안 진행되면 지역적인 조성의 불균일성도 줄어들고 미시적으로 안정한 규칙상도 형성함으로써 상전이 온도 폭이 좁은 1차 상전이에 가까운 거동을 하는 것이라 할 수 있다.

4. 결 론

(Pb, La)TiO₃ 세라믹스를 고상 반응법으로 제조한 뒤 소결 거동 및 유전 특성과 초전 특성을 조사하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. (1-x)PbO-TiO₂-xLa₂O₃에서 x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20로 변화시켜 소결하였다. 1250°C에서 3시간 소결시 x=0.05인 경우에는 여전히 큰 정방성비 c/a 때문에 큰 응력을 가져 매우 취약하였다. 나머지는 95% 이상의 밀도를 갖는 순수한 페로브스카이트상의 소결체를 얻을 수 있었다. 또한 La양이 증가할수록 더 많은 양이온 공공에 의해 치밀화와 결정립성장이 더 빠르게 진행됨을 관찰하였다

2. La양이 많을수록 큐리 온도가 감소하였으며 상온

에서의 유전상수는 증가하였다. 한편, 초전 성능 지수는 모든 조성에서 기존의 초전 재료의 값에 비해 다소 떨어진 값을 나타내었다.

3. 결정립의 크기는 최대 유전상수 및 초전 계수에는 영향을 미치나 상온에서의 초전 성능 지수에는 거의 영향을 주지 않았다.

4. 강유전상과 상유전상간의 상전이 거동은 La양이 많을수록 점차 완화형 상전리로 변화하였다. 또한 소결시간이 증가함에 따라 상전이는 완화형에서 점차 1차 상전이처럼 급격히 일어났다.

REFERENCES

- M.L. Calzada and L. Del Olmo, "Piezoelectric Behaviour of Pure PbTiO_3 Ceramics," *Ferroelectrics*, **123**, 233-241 (1991).
- V.G. Gavrilachenko, R.I. Spinko, M.A. Martynenko and E.G. Fesenko, "Spontaneous Polarization and Coercive Field of Lead Titanate," *Sov. Phys.-Solid State* **12**, 1203-1204 (1970).
- Y. Ito, K. Nagatsuma, H. Takeuchi and S. Jyomura, "Surface Acoustic Wave and Piezoelectric Properties of $(\text{Pb}, \text{Ln})(\text{Ti}, \text{Mn})\text{O}_3$ Ceramics (Ln=rare earths)," *J. Appl. Phys.*, **52**(7), 4479-4486 (1981).
- D. Garcia and J.A. Eiras, "Piezoelectric and Dielectric Properties of Some La,Mn modified PbTiO_3 Ceramics," *Ferroelectrics*, **123**, 51-59 (1991).
- K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita and I. Ueda, "Epitaxial Growth and the Crystallographic, Dielectric, and Pyroelectric Properties of Lanthanum-modified Lead Titanate Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **60**(8), 2914-2919 (1986).
- R. Takayama and Y. Tomita, "Pyroelectric Properties and Application to Infrared Sensors of PbTiO_3 , PbLaTiO_3 and PbZrTiO_3 Ferroelectric Thin Films," *Ferroelectrics*, **118**, 325-342 (1991).
- Y. Matsuo and H. Sasaki, "Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 289-294 (1965).
- D. Hennings and K.H. Hardtl, "The Distribution of Vacancies in Lanthana-Doped Lead Titanate," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **3**, 465-474 (1970).
- D. Hennings, "The Range of Existence of Perovskite Phase in the System $\text{PbO-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$," *Mat. Res. Bull.*, **6**, 329-340 (1971).
- A.J. Moulson and J.M. Herbert, "Electroceramics," University Press, Cambridge, 318-337 (1990).
- B.M. Kulwicki, A. Amin, H.R. Beratan and C.M. Hanson, "Pyroelectric Imaging," *Proc. 8th Int. Symp. Appl. Ferroelectrics*, IEEE, 1-10 (1992).
- Yuhuan Xu, "Ferroelectric Materials and their Applications," University of California, 68-72 (1990).
- A.J. Burggraaf and K. Keizer, "Effects of Microstructure on the Dielectric Properties of Lanthana Substituted PbTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Ceramics," *Mat. Res. Bull.*, **10**, 521-528 (1975).
- H.T. Marturena and J.C. Burfoot, "Grain-Size Effects on Properties of Some Ferroelectric Ceramics," *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 3182-3192 (1974).
- H. Diamond, "Variation of Permittivity with Electric Field in Perovskite-Like Ferroelectrics," *J. Appl. Phys.*, **32**(5), 909-915 (1961).
- T.R. Shrout, U. Kumar, M. Megheri, N. Yang and S.J. Jang, "Grain Size Dependence of Dielectric and Electrostriction of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -Based Ceramics," *Ferroelectrics* **76**, 479-487 (1987).
- J. Chen, H.M. Chan, and M.P. Harmer, "Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 593-598 (1989).