

저온 소결 조제에 따른 PMN-PZ-PT 후막 세라믹 특성

정명원, 전대우, 김진호, 이영진^a

한국세라믹기술원 광·디스플레이소재센터

Characteristics of PMN-PZ-PT Thick Film Ceramic by Low-Temperature Sintering Aids

Myungwon Jung, Dae-Woo Jeon, Jin-Ho Kim, and Youngjin Lee^a

Optic & Display Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

(Received June 27, 2016; Revised July 20, 2016; Accepted July 20, 2016)

Abstract: Convectional PZT based piezoelectric ceramics have to sinter at high temperature about 1,200°C for their suitable electrical properties. However, some issues: low temperature sintering piezoelectric ceramic composition and reliable internal electrode, have recently attracted a great deal of interest as a highly efficient multi-layered piezoelectric ceramics. In order to optimize low temperature sintering conditions of thick-film PMN-PZ-PT ceramic, it was investigated sintering and piezoelectric properties according to the change of LiBiO₂ contents. Thus, the superior piezoelectric properties were found at the pallet type PMN-PZ-PT optimized with low sintering processing at 925°C including 7 wt% LiBiO₂ sintering aid. Consequentially, we successfully manufactured thick-film PMN-PZ-PT ceramics, which had superior piezoelectric and dielectric properties, with 5 wt% of LiBiO₂ sintering aid at temperature of 900°C.

Keywords: PMN-PZ-PT, Low temperature sintering, Thick film, Tape casting

1. 서 론

압전세라믹은 전기·전자 분야의 다양한 응용분야에서 적용되고 있으며, 압전 액츄에이터 및 트랜스듀서, 레조네이터, 각종 정밀 센서와 계측기의 핵심 소자로 광범위하게 활용되고 있다 [1,2]. 그 중 PZT계는 낮은 단가, 우수한 소결성 및 조성 변화의 폭이 넓으며, 첨가제에 의해 요구되는 특성을 다양하게 제어하기가 용이한 장점이 있어 가장 많이 적용되고 있고, 대부분 1,200°C 근처의 고온에서 소결이 이루어지고 있다

[3-5].

최근 대변위 액츄에이터, 에너지 하베스팅 등 큰 출력을 요구하는 응용분야에서 적층구조 압전세라믹에 대한 요구가 증가하고 있으며, 이에 따라 내부전극이 포함된 후막형 압전세라믹의 조성 및 공정 기술 확보에 대한 산업계의 요구가 활발히 진행되고 있다 [1,2]. 특히 Ag/Pd 전극을 인쇄한 압전세라믹스 후막 필름을 다층구조로 적층하여 900°C 근처의 저온에서 소결하는 저온 동시소성 후막 세라믹 기술이 주목받고 있다. 하지만 적층구조 후막 세라믹 재료를 1,000°C 이상에서 소결할 때는, 1,000°C 부근에서 휘발되는 PbO에 의해 압전 특성이 낮아질 뿐만 아니라 재현성이 떨어지게 되며, 또한 내부 전극으로 사용되는 Ag/Pd 전극의 Pd 함량이 높아져 경제적인 측면에서도 문제점을 가지고 있다 [6-8]. 따라서 높은 압전 특성과 재현성을 구현하

^a Corresponding author; yjlee@kicet.re.kr

기 위해서는 용점이 낮은 유리재료 및 산화물을 첨가하여 액상을 형성시켜 저온에서의 소결을 촉진시키는 액상소결 기술(Liquid phase sintering)과 [9,10], 적층형 세라믹에서 내부 전극을 Ag만으로 구현될 수 있도록 경제적인 측면을 고려하여 950°C 이하의 온도에서 소결이 가능한 압전세라믹의 조성 기술이 매우 중요하다. 액상 소결은 1,000°C 이상에서 소결되는 세라믹의 소결 온도보다 낮은 온도에서 소량의 액상이 그레인의 경계면에 존재하며 소결에 관여하는 방법으로 잘 알려져 있다 [11].

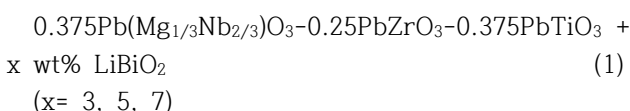
최종적으로 Ag 내부 전극만 적용하는 적층구조 압전세라믹 기술을 확보하기 위해서는 950°C 이하의 소결공정 조건이 필수적으로 해결되어야 하며, 본 연구에서는 상기 조건에 부합하는 후막형 압전세라믹 조성 및 공정조건을 도출하고자 하였다. 압전 조성은 상대적으로 저온 소결 특성이 우수한 것으로 보고된 PMN-PZ-PT(Pb(MgNb)O-PbZrO-PbTiO) 세라믹 조성으로 선정하고 [11], 다양한 소결조제 중 사전 실험을 통해 확보한 조건인 LiBiO₂ 7 wt%를 소결조제로 선정하고, 우선 벌크(bulk) 구조인 팻렛(pallet)형 시편을 소결온도 875°C, 900°C, 925°C, 950°C에서 각각 제작한 후, 압전 특성평가를 통해 저온 소결 조성으로서의 가능성 및 가장 우수한 소결온도 조건을 확보하고자 하였다. 이 결과를 바탕으로 동 조성을 후막형 압전세라믹으로 제작하였으며, 이를 위해 테이프 캐스팅(tape casting) 공정을 통해 30 μm 두께의 시트(sheet)를 제작하고 이를 적층하여 200 μm 두께의 후막 소자를 제작하였다. LiBiO₂ 소결조제 함량 및 소결 온도 변화에 따른 후막형 압전세라믹의 특성을 관찰하고 벌크형 소자와의 차이를 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 조성

2.1.1 팻렛 시편용 파우더 제조

본 실험의 기본 조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 제조하였다 [12].



순도 99% 이상인 MgO와 Nb₂O₅ 파우더를 조성식에 따라 평량하였고, 3 Φ 지르코니아 볼을 사용하여 12시간 볼밀 후 건조하였다. 건조된 파우더를 알루미늄 도가니에 넣어 1,100°C에서 4시간 하소하였다. 하소된 파우더를 분쇄한 후 조성에 따라 PbO, ZrO₂, TiO₂를 첨가하여 12시간 볼밀 후 건조하여 850°C에서 8시간 2차 하소하였다. 조성에 따라 하소된 PMN-PZ-PT 파우더를 분쇄한 후 소결 조제 LiBiO₂에 PVA (polyvinyl-acetate) 10% 수용액 1%를 첨가하여 파우더를 12시간 동안 볼밀한 후 건조시켰다.

2.1.2 후막형 시편 슬러리 제조

PMN-PZ-PT 파우더 제조는 팻렛 시편 제조와 동일하며, 1차, 2차 볼 밀링으로 나뉘어 1차 볼 밀링에는 PMN-PZ-PT파우더, 소결 조제 3 wt%, 5 wt%, 7 wt% LiBiO₂를 함량별로 넣고, 톨루엔, 에탄올과 분산제를 추가하여 24시간 동안 볼밀한 후, 2차 볼 밀링에 바인더 PVA(10% 수용액), 가소제 DBP, 톨루엔, 에탄올을 첨가한 후 만들어진 각각의 슬러리를 24시간 볼밀 하였다. 슬러리 내 기포로 인한 시트의 불균일성 및 크랙 등의 불량 방지를 위하여 탈포 및 에이징(aging) 공정을 12시간 진행하였다.

2.2 시편 성형 공정

2.2.1 팻렛형 시편 성형 공정

제조된 파우더를 직경 15 Φ 몰더(molder)로 1 ton/cm²의 압력을 가해 성형하였으며, 성형된 시편을 600°C에서 1시간 동안 PVA를 번 아웃(burn out) 시킨 뒤 875°C, 900°C, 925°C, 950°C에서 각각 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 두께 1.5 mm로 연마한 후, Ag 전극을 도포하여 600°C에서 10분 간 소부하였다. 소부가 완료된 시편을 100°C의 절연유에서 20 kV/cm의 전압으로 30분 간 유지하여 분극 처리하였다.

2.2.2 후막형 시편 성형 공정

준비된 PMN-PZ-PT 슬러리를 테이프 캐스팅 공정을 이용하여 적층 세라믹 공정을 수행 후 후막형 시편을 제작하였다. 본 연구에서는 구간별 온도 조건을 25/35/50/65°C로 하고 성형 속도를 1 m/min으로 설정하였다. 제조된 30 μm 두께의 시트 7장을 WIP

(warm isostatic press)을 이용하여 30 MPa의 압력으로 적층 성형하였다. 압축시킨 후막 세라믹 시편 외부 양면에 Ag 전극을 스크린 프린트법으로 도포, 건조시켜 600°C에서 소부 시킨 후, 각각 880°C, 900°C, 925°C의 온도에서 승하강온도 5°C/min로 제어하여 2시간 온도를 유지하며 소결을 진행하였다. 완성된 세라믹 시편은 100°C에서 30 kV/cm의 직류전계를 1시간 인가하여 분극처리를 하였다.

2.3 압전 유전 특성 측정

분극된 시편을 24시간 경과 후 펠렛 및 후막형 시편에 대하여 유전 및 압전 특성을 측정하였다. 압전 변형 정수 d_{33} 는 Piezo d_{33} -meter(Berlincourt제)에서 직접 측정하였으며, 유전 및 압전 정수의 측정은 Impedance Analyzer(HP 4194A, (Hewlett Packard, United State))를 이용하여 공진-반공진법에 의해 측정하였다 [13]. 또한 소결이 완료된 세라믹상의 확인하기 위해 XRD, SEM측정을 통해 입자 크기를 확인하였고 아르키메데스의 원리를 이용하여 밀도를 산출하였다.

일반적으로 우수한 압전 특성 판단을 위하여 압전 전하상수(d_{33} , pC/N) 또는 전기기계결합계수(K_p , %)가 큰 값을 기준으로 한다. 이와는 별도로 에너지 하베스팅 등의 응용 분야에서는 발생하는 에너지를 기준으로 압전 특성을 평가하기 위하여, 압전 전하상수와 압전 전압상수(g_{33})의 곱, 즉 전압의 제곱 단위인 에너지 단위의 에너지변환지수($d_{33} \cdot g_{33}$)를 정의하여 압전 특성을 평가하며 [14], 본 연구에서는 에너지변환지수가 우수한 조건을 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 펠렛형 PMN-PZ-PT 특성

그림 1은 900°C 소결 전후의 PMN-PZ-PT 펠렛형 압전세라믹을 나타낸 것이다. LiBiO_2 소결조제로 온도 변화에 따라 소결 후 세라믹의 수축률 또한 다르게 나타나는 것을 표 1에 나타내었다. 875°C에서 950°C까지 온도 변화를 통해 소결온도에 따른 PMN-PZ-PT 특성을 관찰하였으며, 그 결과 소결 온도가 높아질수록 세라믹의 수축률은 증가하고 수축률이 평균적으로 16.0% 이상 직경이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는

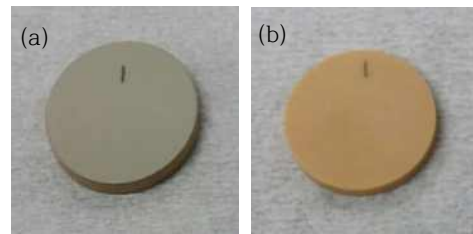


Fig. 1. PMN-PZ-PT pallet ceramics, (a) before sintering and (b) after sintering.

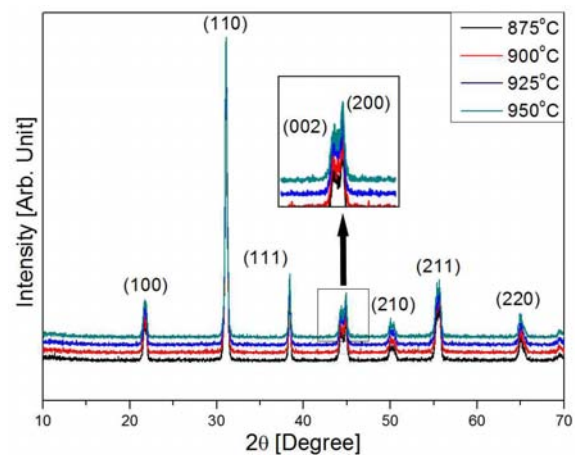


Fig. 2. XRD pattern of PMN-PZ-PT pallet ceramics with various sintering temperature (875, 900, 925, 950°C).

밀도 측정 결과에서도 확인이 되며 875°C에서 7,401 g/cm³, 950°C에서 7,601 g/cm³의 밀도 값을 나타내었다.

그림 2는 같은 온도 변화에 따른 XRD 패턴을 나타내고 있으며, 페로브스카이트 구조가 형성되었고 2θ = 45° 영역에서 (002), (200) 피크로 분리되어 상변화가 일어나 두 가지 결정 구조인 정방정체와 능면체가 공존하는 MPB 영역이 형성되었음을 확인할 수 있으며 [15], 또한 875°C의 저온에서도 LiBiO_2 는 완전히 고용된 것을 페로브스카이트 구조 피크 이외의 다른 피크는 발생하지 않음을 통해 확인하였다.

그림 3은 PMN-PZ-PT 시편의 SEM 이미지로서 전반적으로 균일한 크기의 입자를 갖는 것을 확인할 수 있으며, 소결 온도 900°C에서 입자 크기가 2.84 μm로 가장 작게 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 925°C에서는 입자가 다소 크게 성장하였으나 전반적으로 균일하고 치밀한 입자를 형성함을 알 수 있었다.

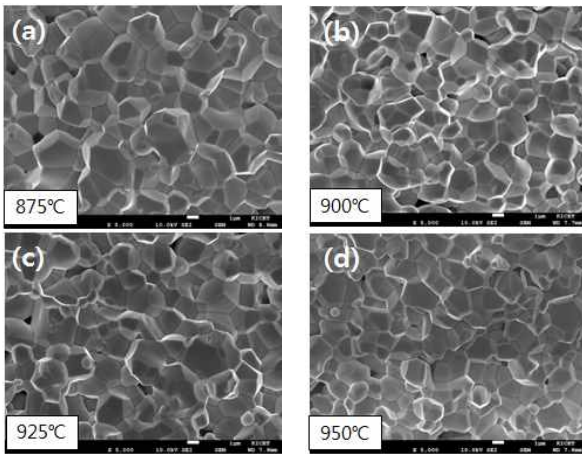


Fig 3. Surface SEM image of PMN-PZ-PT pallet ceramics sintered for 2 hour, (a) 875°C, (b) 900°C, (c) 925°C, and (d) 950°C.

Table 1. Properties of PMN-PZ-PT pallet ceramics with various sintering temperature.

Sintering temp.[°C]	Sintering aids	Density [g/cm ³]	d ₃₃ [pC/N]	d ₃₃ *g ₃₃	ε ^T ₃₃ /ε ₀	K _p [%]
875		7.401	378	10,331	1,562	55
900	LiBiO ₂	7.565	391	11,550	1,495	57
925	7 wt%	7.525	395	12,569	1,402	58
950		7.601	401	11,870	1,530	63

표 1은 소결온도 변화에 따른 PMN-PZ-PT 시편의 전기기계결합계수, 압전 전하상수, 에너지변환지수, 유전율(ε^T₃₃/ε₀, %), 밀도를 나타내었다. 925°C의 소결온도에서 전기기계결합계수 0.57, 압전 상수 395 pC/N, 에너지변환지수 12,569, 비유전율 1,402로, 가장 뛰어난 에너지변환지수를 나타내는 것을 확인하였다. 이는 소결조제로 첨가된 LiBiO₂는 억셉터(acceptor)로서 작용하여 전체 유전상수를 감소시켜 에너지변환지수가 증가한 것으로 판단된다.

이상의 결과를 통해 LiBiO₂ 7 wt%가 소결조제로 첨가된 팻렛형의 PMN-PZ-PT 압전세라믹은 925°C의 소결조건에서 가장 우수한 압전 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

3.2 후막형 PMN-PZ-PT 특성

후막형 소자는 팻렛형 소자에 비해 성형공정에서 첨가되는 바인더가 소결 시 증발하게 되는데 이러한 것들

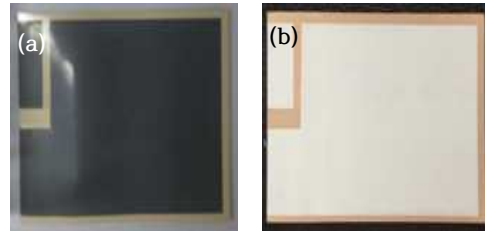


Fig. 4. PMN-PZ-PT thick film ceramics, (a) before sintering and (b) after sintering.

에 의하여 표면에 기공이 형성시킴에 되며, 이러한 구멍과 입자 크기는 재료특성에 영향을 끼쳐 밀도, 전기적 특성, 그리고 압전 특성을 감소시키고 입자 크기가 크고 구멍이 적으면 폴링에 영향을 주고 특성에 영향을 준다고 알려져 있다 [16-19]. 따라서 팻렛형 압전소자에 비해 다소 압전 특성이 낮으며 또한, 최적의 소결조건 및 소결조제의 함량도 달라질 수 있다. 따라서 후막형 소자의 최적 공정조건을 확보하기 위하여 LiBiO₂ 함량을 3~7 wt%로 증가시키고, 소결온도 구간을 880에서 920°C 조건으로 설정하였으며, 이는 향후 적층형 구조의 내부전극으로 적용할 Ag의 용융점이 순수 Ag 961°C, 일반적 글래스 플릿(flit)이 첨가된 Ag 페이스트(paste)가 930°C 전 후이기 때문이다.

그림 4는 5 wt%의 소결조제가 포함된 PMN-PZ-PT 후막형 압전세라믹을 900°C의 온도에서 2시간 동안 소결한 시편을 나타내고 있다. 소결로 인한 수축률은 920°C의 조건에서 최대 18%까지 수축이 발생하였으며, 소결조제 함량이 클수록, 소결온도가 높을수록 수축률은 큼을 확인하였으며, 상대적으로 팻렛 구조에 비해 다소 수축률이 높게 발생한 것은 바인더, 분산제, 가소제 등의 영향 및 성형밀도의 차이에 기인한 것으로 판단된다.

그림 5에 나타난 바와 같이 제작된 시편은 모두 2θ=25~30° 영역에서 파이로클로 상의 (222)면에 대한 회절 피크와 Bi가 포함된 2차상이 관찰되며, 이로 부터 PMN-PZ-PT에 의한 이차상과 LiBiO₂ 함량이 3~5 wt% 첨가된 시편에서 과잉된 Bi³⁺에 의하여 새로운 2차상이 생성됨을 확인할 수 있다.

그림 6은 소결 온도변화에 따른 5 wt% LiBiO₂ 소결조제가 첨가된 후막형 시편의 미세구조를 나타내고 있다. 소결 온도 880°C, 900°C, 920°C일 때 평균 결정립 크기는 1.30, 1.47, 1.42 μm이며, 소결 온도가 900°C일 때 가장 입자 사이즈가 균일하게 성장하고 치밀화됨을 확인할 수 있다.

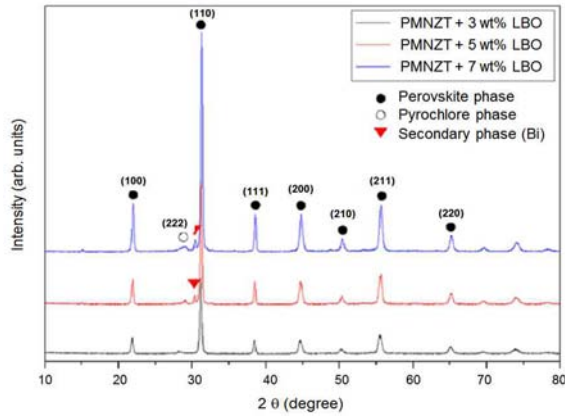


Fig. 5. XRD pattern of PMN-PZ-PT thick film ceramics with various sintering aid concentration (3, 5, 7 wt%).

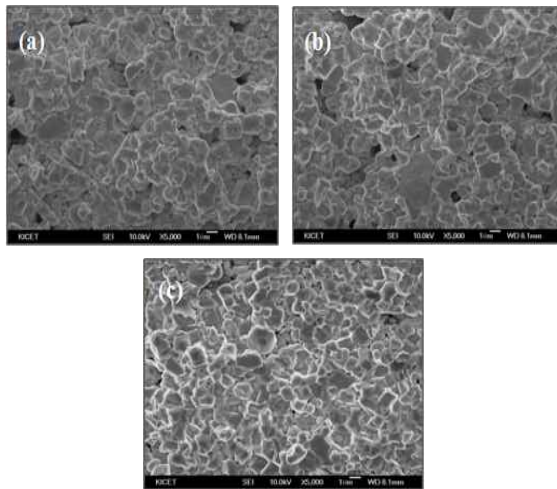


Fig. 6. Surface SEM image of 5 wt% LiBiO₂ PMN-PZ-PT thick film ceramics with sintering temperature, (a) 880°C, (b) 900°C, and (c) 920°C.

그림 7, 8, 표 2에 이상의 조건을 통해 제작된 PMN-PZ-PT 후막형 소자의 압전 및 유전 특성 결과를 나타내었다. LiBiO₂ 함량 및 소결 온도 변화에 따라 세 종류 시편 모두 900°C일 때 가장 높은 압전 특성을 보였으며, 그 중 5 wt% 함량에 900°C 조건에서 압전 전하상수 값이 416 pC/N, 에너지변환지수가 15.612로 최댓값을 나타내었다. 일반적으로 억셉터(accepter)가 첨가되면 유전상수를 감소시키게 되지만 본 연구에서는 소결의 증대 및 그레인 사이즈의 증가

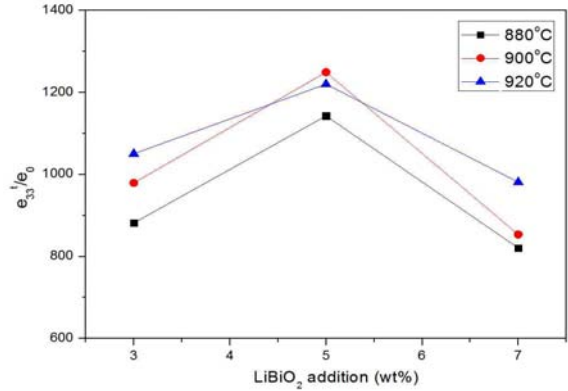


Fig. 7. Effect of the concentration of LiBiO₂ sintering aid to the dielectric constant.

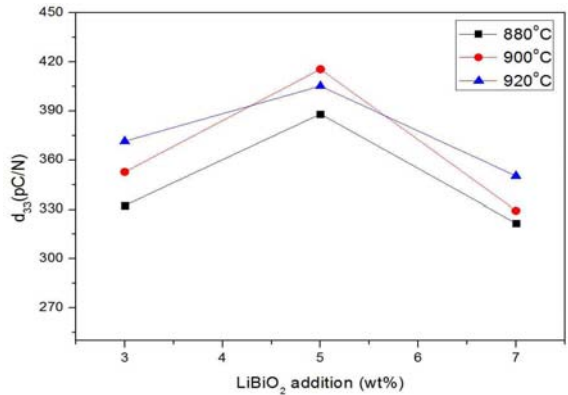


Fig. 8. Effect of the concentration of LiBiO₂ sintering aid to the piezoelectric charge constant(d_{33}).

로 인해 유전상수가 증가하는 경향을 나타낸 것으로 사료되며, 7 wt%의 소결조제 조건에서 다시 압전 특성이 감소한 원인은 LiBiO₂의 과잉첨가에 의한 미반응물의 생성이 불순물로 작용하여 분극효율을 감소시킨 것으로 사료된다. LiBiO₂ 5 wt% 함량에 900°C의 소결 조건에서 최대 에너지변환지수가 15.612, 압전 전하상수 416 pC/N의 특성을 확보할 수 있었다.

이상의 결과를 바탕으로, LiBiO₂는 벌크형 및 후막형 저온 소결용 PMN-PZ-PT 세라믹의 소결조제로 적합함을 확인할 수 있었다. 압전 및 유전특성 결과 펠렛형은 7 wt%의 함량에서, 후막형은 5 wt% 조건일 때 가장 우수한 에너지변환지수를 나타내었으며, 소결 온도는 펠렛형은 925°C, 후막형은 900°C의 조건이 가장 우수함을 확인할 수 있었다.

Table 2. Properties of PMN-PZ-PT thick film ceramics with various sintering temperature and concentration of LiBiO₂ addition aid.

Sintering temp.[°C]	LiBiO ₂ [wt%]	Density [g/cm ³]	d ₃₃	d ₃₃ *g ₃₃	ε ^T ₃₃ /ε ₀
880	3	7.286	332	14,151	882
	5	7.175	388	14,888	1,142
	7	7.327	321	14,236	821
900	3	7.369	352	14,351	979
	5	7.325	416	15,612	1,249
	7	7.317	329	14,349	854
920	3	7.744	371	14,838	1,050
	5	7.593	405	15,200	1,220
	7	7.587	350	14,128	981

앞서 설명에서와 같이 후막형이 상대적으로 펠렛형 세라믹에 비해 밀도가 낮은 것은 바인더로 사용한 PVA, 가소제인 DBP 등의 첨가 및 성형밀도의 차이와 첨가된 소결조제의 첨가량 등에 기인한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 900°C 인근에서 저온 소결이 가능하도록 PMN-PZ-PT계 압전세라믹 조성을 선정하고, 소결조제로 LiBiO₂를 적용하여 벌크 및 후막형 압전세라믹에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 벌크구조인 펠렛형 소자에서는 소결조제의 농도가 7 wt%인 조성을 925°C에서 2시간 동안 소결하였을 때 가장 우수한 에너지변환지수를 확보할 수 있었으며, 슬러리 제작을 통한 테이프 캐스팅 공정으로 제작한 후막형 소자는 이보다 소결온도가 낮은 900°C, 5 wt%의 소결조제 농도에서 가장 뛰어난 특성이 나타남을 확인하였다. 펠렛형 PMN-PZ-PT 소자는 압전 전하상수 395 pC/N, 에너지변환지수 12,569, 비유전을 1,402의 특성을 보였으며, 후막형 소자는 압전 전하상수 416 pC/N, 에너지변환지수가 15,612, 비유전을 1,249의 특성을 나타내었다.

이상의 결과를 통해 확보한 저온 소결 특성은 향후 순수 내부전극을 Ag로 적용한 적층형 후막 압전소자로 활용이 가능하며, 액츄에이터, 에너지 하베스팅 등 다양한 분야에 고출력 소자로 활용이 가능하다. 또한 추후 열처리 등과 같은 후처리 공정을 적용한다면 압전 특성을 보다 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

The authors acknowledge the financial support of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning by the Ministry of Knowledge Economy (KETEP-20142020103970).

REFERENCES

- [1] J. Hu, Y. Fuda, M. Katsuno, and T. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 3208 (1999).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.38.3208>]
- [2] F. S. Essam, W. M. Robert, and J. H. Lawrence, *J. Sound Vib.*, **292**, 854 (2006).
- [3] S. D. Park, H. G. Kang, Y. H. Park, and J. D. Mun, *J. Microelectronic & Packaging Soc.*, **6**, 25 (1999).
- [4] H. T. Sawhill, *Ceram. Tram.*, **26**, 307 (1987).
- [5] W. H. Jung, J. H. Sohn, Y. Inaguma and M. Itoh, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **2**, 111 (1996).
- [6] C. Y. Chen and H. L. Lin, *Ceramic. Inst.*, **30**, 2075 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.11.010>]
- [7] D. Dong, K. Murakami, S. Kaneko, and M. Xiong, *J. Ceramic Society. Jpn.*, **101**, 1090 (1993).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj.101.1090>]
- [8] J. S. Lee, M. S. Choi, H. S. Han, Y. M. Kong, S. J. Kim, I. W. Kim, M. S. Kim, and S. J. Jeong, *Sens. Actuators A. Phys.*, **154**, 97 (2009).
- [9] K. Murakami, D. Mabuchi, T. Kurita, Y. Niwa, and S. Kaneko, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5188 (1996).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.35.5188>]
- [10] G. Feng, H. Rongzi, L. Jiaji, L. Zhen, and T. C. Sheng, *Ceramic. Inst.*, **35**, 1863 (2009).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.029>]
- [11] T. Hayashi, T. Hasegawa, and Y. Akiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 6683 (2004).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.43.6683>]
- [12] G. Jeremy, C. J. Fabien, C. P. Jean, and L. Mickael, *Sens. Actuators A. Phys.*, **211**, 1 (2014).
- [13] J. K. Hong, J. S. Lee, H. I. Chee, M. S. Yoon, and S. H. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **14**, 455 (2001).
- [14] S. Priya and D. J. Inman, *Energy Harvesting Technologies* (Springer, New York, 2009).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-76464-1>]
- [15] E. R. Leite, A. M. Scotch, A. Khan, T. Li, H. M. Chan, M. P. Harmer, S. F. Liu, and S. E. park, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3018 (2002).

- [16] V. R. Cooper, I. Grinberg, N. R. Martin, and A. M. Rappe, *Fundamental Physics of Ferroelectrics* (eds. R. E. Cohen) *American Institute of Physics*, **26** (2002).
- [17] J. A. Perez, M. R. Soares, P. Q. Mantas, and A.M.R. Senos, *J. Eur Ceram. Soc.*, **25**, 2207 (2005).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.031>]
- [18] J. F. Tressler, S. Alkoy, and R. E. Newnham, *Journal of Electroceramics*, **2:4**, 257-272 (1998).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1009926623551>]
- [19] C. I. Cheon and J. S. Park, *Journal of Materials Science Letters*, **16**, 2043 (1997).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1018560717278>]