

산화구리가 피복된 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 틀입자를 이용한 BNKT 무연 압전 세라믹스의 저온소성 연구

정광휘¹, 이상섭¹, 안창원², 한형수¹, 이재신¹ 

¹ 울산대학교 첨단소재공학부

² 울산대학교 물리학과

Low Temperature Sintering of BNKT Lead-Free Piezoelectric Ceramics Using CuO-Coated $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Templates

Gwang-Hwi Jeong¹, Sang-Seop Lee¹, Chang Won Ahn², Hyoung Su Han¹, and Jae-Shin Lee¹

¹ School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

² Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received May 16, 2020; Revised July 4, 2020; Accepted July 13, 2020)

Abstract: This study investigated the low temperature sintering with various templates of Bi-based lead-free piezoelectric ceramics. The effects of using CuO-coated $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ templates on the sintering behavior as well as the dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{1/2}\text{TiO}_3$ (BNKT) ceramics have been examined. In comparison with the specimens sintered with the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ templates without CuO coating, those sintered with the CuO-coated $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ templates showed larger template sizes as well as a larger electric field induced strain ($S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$) of 422 pm/V after sintering at temperatures as low as 975°C. These results are promising for low-cost multilayer ceramic actuator applications.

Keywords: Piezoelectric, Lead-free ceramics

1. 서론

압전 소재는 전기에너지와 기계에너지를 가역적으로 변환할 수 있는 지능형 소재로서 여러 가지 센서와 액추에이터에 널리 응용되고 있다. 그러나 현재 주로 사용되는 압전 소재는 납이 함유된 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)로서 소재 합성과정이나 부품 제조 공정 상에서 납이 유출되어 인체에 유해하고 환경을 오염시키는 문제가 있

어서 유럽 연합을 중심으로 규제대상 물질이 되고 있으나 아직 무연 압전소재가 개발되지 않아서 사용금지 조치가 유예되고 있다 [1]. 이러한 배경에서 다양한 무연 압전 소재와 응용 부품에 대한 연구가 최근 활발하게 진행되고 있다 [2-4]. 여러 가지 무연 압전 소재 중에서 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT)는 4 kV/mm 이상의 고전계를 인가하면 매우 높은 전계유기 변형 특성을 나타내어 액추에이터 분야의 응용 가능성이 높은 소재로 각광받고 있다 [4].

압전 세라믹 액추에이터의 경우 구동 전압을 낮추기 위하여 후막공정을 이용하여 세라믹과 금속을 교대로 적층한 구조인 적층형 세라믹 액추에이터(multilayer ceramic actuators)가 정밀기기 산업에 널리 이용되

✉ Jae-Shin Lee; jslee@ulsan.ac.kr

고 있다 [5]. MLCA 제조 시에 세라믹의 소성온도에서 견딜 수 있는 고용점 내부 금속 전극으로 Ag-Pd 합금이나 Pt 등의 귀금속이 보편적으로 사용되고 있어서 가격적인 면에서 저가격화를 위한 노력이 다양하게 진행되고 있다. 그중 가장 용이한 방법은 세라믹 소재의 소성온도를 낮추어 고가인 Pd이나 Pt의 함량을 줄이고 Ag의 비중을 높이는 방법이다 [6,7]. 이 경우, 최종 제품에 사용되는 금속 전극에 대한 비용을 약 1/100 수준으로 낮출 수 있을 것으로 기대된다 [8].

따라서 본 연구에서는 무연 압전 소재로 많이 연구되고 있는 BNT계 압전소재의 저온 소성법에 대한 연구를 진행하였다. 저온 소성 연구에서 가장 흔히 시도하는 방법은 저용점 산화물을 모재에 첨가하는 방법이지만 본 연구에서 모재의 배향성개선 연구를 추후 수행하기 위하여 배향성을 가진 입자인 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (NBiT) 틀입자(templats)를 $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{1/2}\text{TiO}_3$ (BNKT)에 첨가하는 방법을 시도하였다. 그 이유는 방향성을 가지는 NBiT 틀입자를 BNKT에 첨가하여 테입 성형하면 우수한 배향성을 가지는 BNKT 세라믹스를 제조할 수 있다는 것이 선행연구 [9,10]에서 증명되었기 때문이다. 본 연구에서는 틀입자의 저온소성 촉진효과를 높이기 위하여 CuO를 틀입자에 피복하는 방법을 시도하였다. CuO를 소결촉진제로 선택한 이유는 CuO가 BNT계 압전소재의 저온소성에 효과가 있다는 선행 연구 [11-13]가 많이 보고되었기 때문이다. 본 연구에서는 CuO의 피복 효과를 검증하기 위하여 CuO가 피복된 틀입자와 도포되지 않은 틀입자를 첨가한 시료의 저온소성 후 유전 및 압전 특성을 비교하여 보았다.

2. 실험 방법

NBiT ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) 틀입자를 그림 1과 같이 용융염법(molten-salt method)으로 제조하였다. NBiT 틀입자는 9 mole의 Bi_2O_3 와 1 mole의 Na_2CO_3 , 16 mole의 TiO_2 를 평량하여 혼합된 산화물 분말을 8시간 불밀을 진행한 후 1:1의 무게비로 NaCl을 첨가하고 8시간 동안 불밀을 더 진행하여 잘 혼합시킨 후 알루미늄 도가니에 넣고 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 열처리하여 생성되었다. NBiT 틀입자는 열처리 과정 동안 용융된 NaCl 속에서 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 와 TiO_2 가 결합하여 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 화합물이 형성된다. 열처리가 끝난 후 NBiT 틀입자는 NaCl 덩어리 사이에 박혀 있는 상태를 유지하기 때문에 80°C 로 가열된 증류수를 이용하여 장시간 NaCl을 녹여 내면 침전된 NBiT 틀입자를 얻을 수 있다. 그러나 NBiT 틀입자에도 NaCl이 남아 있기 때문에 이런 과정을 약 20회 이상 반복하게 되면 NaCl이 거의 제거되는데 AgNO_3 시약을 사용하여 NaCl의 잔류 여부를 확인하였다. 틀입자에 1 mol% CuO를 도포하는 과정을 그림 2에 나타내었다. 그림 1과 같은 방법으로 만들어진 NBiT 틀입자를 에탄올과 CuAc (copper acetate)의 용액에 넣어 녹인 후 5분간 자석 교반기로 잘 혼합한다. 그 후 citric acid를 첨가하여 섞어준 뒤 증류수를 첨가하여 하루의 시간 동안 100°C 에서 혼합하게 되면 연하늘색의 분말을 얻을 수 있다. 이 연하늘색의 분말을 500°C 에서 1시간 동안 열처리하여 짙은 갈색의 CuO가 도포된 NBiT 틀입자를 제조하였다.

일반적인 고상 반응법으로 $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{1/2}\text{TiO}_3$ -

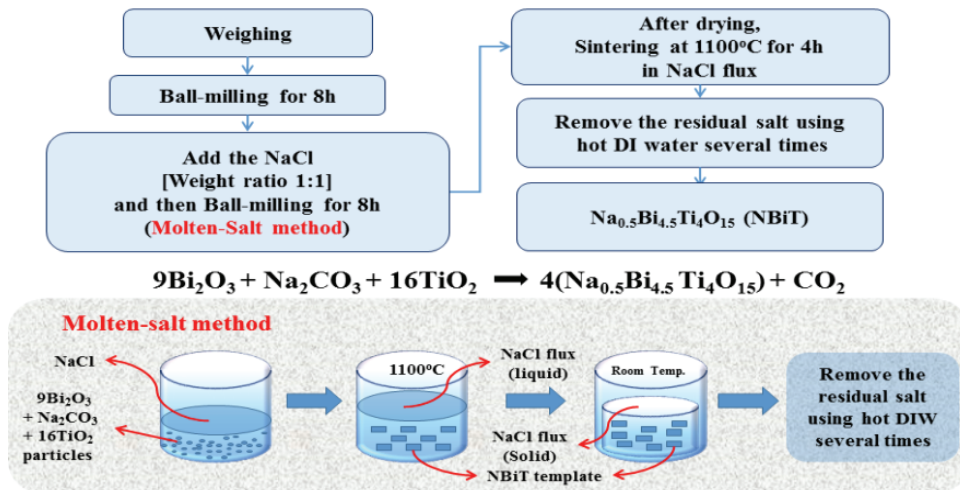


Fig. 1. Preparation procedure of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ templates.

0.01 CuO 조성을 가지는 세라믹 분말을 합성하였다. 순도가 99.5% 이상인 시약급의 Bi_2O_3 , TiO_2 , CuO , Na_2CO_3 , K_2CO_3 분말을 출발원료로 사용하였다. 원료를 상기 식과 같이 평량한 다음 에탄올과 지르코니아 볼을 분산매체로 사용하여 24시간 동안 볼밀링 방법으로 분산하고 건조한 후 850°C 에서 2시간 동안 하소하여 고상분말을 합성하였다. 분말의 균일도를 높이기 위하여 분산과 하소과정을 다시 반복하였다. 하소한 분말에 NBiT 틀입자를 중량비로 10%를 첨가한 다음 유기결합제 역할을 하는 PVA와 혼합하였다. 이때 CuO가 도포된 틀입자를 첨가한 시료와 CuO가 도포되지 않은 틀입자를 첨가한 두 종류의 시료를 준비하였다. 혼합 분말을 12 mm 직경의 금형을 이용하여 196 MPa의 압력 하에서 일축가압법으로 건식 성형하였다. 성형한 시료를 알루미늄 내화물에 담아 $950\sim 1,025^\circ\text{C}$ 소성온도에서 2시간 동안 소결하였다.

X-선 회절분석기(XRD RAD III, Rigaku, Japan)를 이용하여 소결 후 시료들의 결정구조를 분석하였고, 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL, JSM-650FF, Japan)으로 미세조직을 관찰하였다. 온도 및 주파수 변화에 따른 유전율은 정밀 LCR 미터기 (KEYSIGHT-E4980AL Precision LCR Meter, USA)를 이용하여 측정하였다. 그리고 모든 시편에 대해서 전계에 따른 변형을 곡선과 분극이력곡선은 aixACCT (aixPES, aixACCT, Germany)를 이용하여 1 Hz의 주파수 영역에서 측정하였다.

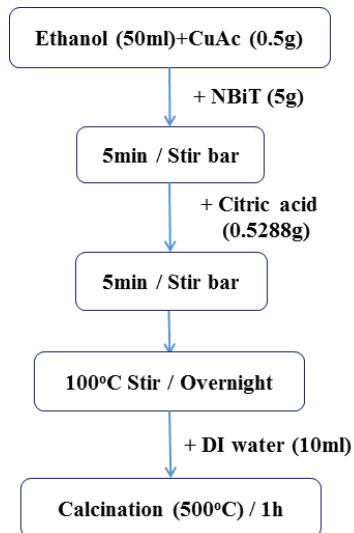


Fig. 2. Procedure for CuO coating on NBiT templates.

3. 결과 및 고찰

CuO 피복 전과 후의 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (NBiT) 틀입자의 미세구조를 관찰한 전자현미경 사진을 그림 3에 나타내었다. 틀입자는 편상형으로 잘 성장하였으며, 두께는 약 $0.5\ \mu\text{m}$ 이고 넓이 방향의 크기는 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 이었다. 이러한 결과는 NBiT 성장에 대한 이전의 연구 결과[9]와 잘 일치한다. 그림 3(b)와 같이 CuO를 도포한 다음에도 형상의 변화는 관찰되지 않아서 CuO 층의 두께는 무시할 수 있을 정도로 매우 얇다는 것을 알 수 있다. NBiT 틀입자를 첨가하여 여러 가지 온도에서 소성한 BNKT 세라믹스 연마면의 전자현미경 사진을 그림 4에 나타내었다. 상단의 사진들은 산화구리가 피복되지 않은 틀입자를 첨가한 경우이고, 하단의 사진들은 산화구리를 피복한 틀입자를 첨가한 경우이다.

전체적으로 치밀한 미세조직을 나타내었으나 틀입자의 형상 면에서는 상당한 차이를 나타내었다. 산화구리가 피복되지 않은 틀입자를 첨가한 경우에는 소결 후에 틀입자의 형상이 거의 관찰되지 않았는데, 이것은 모재에 첨가한 CuO는 모재 자체의 소결온도 감소를 기대할 수 있으나, NBiT 틀입자 주위에서 입성장하여 거대 입도를 형성하려면 약 $1,025^\circ\text{C}$ 이상의 소결 온도 조건에서 소결해야 함을 알 수 있다. 반면에 CuO가 피복된 틀입자를 첨가한 경우에는 950°C 의 비교적 낮은 소결온도에서 소결한 시료에서도 틀입자를 기반으로 거대 입도가 형성되었으며 소결온도가 높아질수록 거대 입도 형성이 더 활발해 짐을 볼 수 있다. $1,025^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시료의 경우에는 크기가 약 $40\ \mu\text{m}$ 에 이르는 것도 관찰된다. 이 결과로부터 모재에 첨가한 CuO는 모재의 소성온도를 낮추고, CuO가 도포된 NBiT 틀입자를 활용하면 상대적으로 낮은 소결온도에서 NBiT 틀입자 주위를 기반으로 BNKT 모재의 입성장을 유도시킬 수 있음을 의미한다.

소결한 시편을 분쇄하여 400°C 에서 30분간 열처리

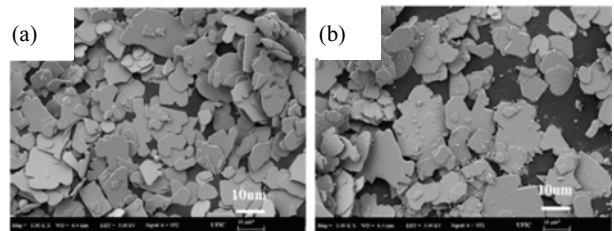


Fig. 3. FESEM micrographs of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ templates (a) before and (b) after CuO coating.

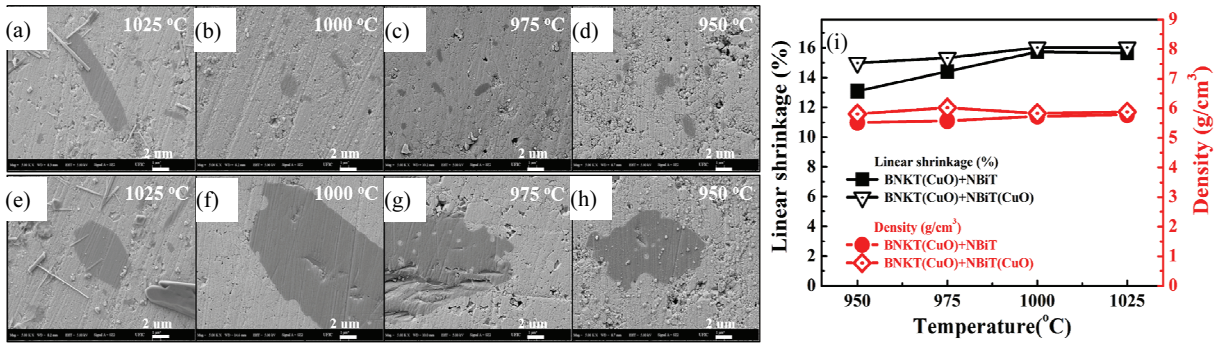


Fig. 4. FESEM micrographs of polished and thermally etched surface of CuO-doped BNKT ceramics sintered with $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ templates at different temperatures.

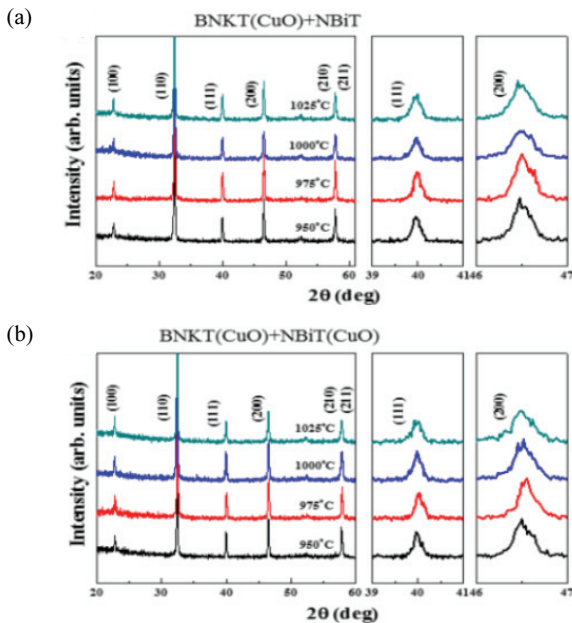


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of CuO-doped BNKT ceramics sintered with $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ templates (a) without and (b) with CuO coating. The sintering temperature is indicated on the figure.

한 다음 분석한 X선 회절 패턴을 그림 5에 나타내었다. 모든 시료들이 페로브스카이트 구조에 해당하는 피크를 나타내었으며 [13,14], 이 외의 다른 피크는 관찰되지 않았다. 이를 통해 본 연구에서 제작된 시편은 2차 상을 가지지 않는 단일 상의 페로브스카이트 구조를 가지는 물질임을 알 수 있다.

모든 시료들에 대한 유전특성의 온도의존성을 측정하여 그림 6에 나타내었다. 모든 시료는 300°C 부근에서 유전율의 최대점을 나타내었으나, 완만한 피크를 나타내었으며, 측정 주파수가 변화하면 최대유전율의 변

화가 관찰되었다. 이러한 현상은 완화형 강유전체의 전형적인 특징으로서 많은 BNT계 무연 압전소재에서 관찰된다 [13-17]. 또한 온도가 낮아지면서 에르고딕 릴랙서에서 비에르고딕 릴랙서로 전이하는 T_{F-R} 이 관찰되었다. NBiT 투입자가 첨가되지 않은 BNKT22의 T_{F-R} 과 최대유전율은 150°C와 6,891로 나타났으며, NBiT 투입자를 첨가한 BNKT의 경우에는 66°C와 4,670을 나타내며 BNKT의 값에 비해 감소했음을 볼 수 있었다. 저온 소성된 세라믹스의 경우 950°C에서부터 1,025°C까지 완화형 강유전체(relaxors) 물질의 전형적인 특징인 주파수 분산특성과 완만한 최대 유전율 피크를 보이고 있다. 975°C와 950°C에서 소결한 시료들의 유전손실은 1,025°C와 1,000°C에서 소결한 시료들과 비슷하였지만 유전율의 경우에는 1,000°C 이상에서 높았고, T_{F-R} 값 역시 소결 온도가 낮아짐에 따라 낮아져서 975°C 이하에서 소결한 시료들의 T_{F-R} 은 상온 이하로 나타났다. 이와 같이 CuO가 첨가되거나 소성온도가 낮아질 경우 T_{F-R} 이 저온으로 이동하는 현상은 CuO를 첨가하여 소결한 다른 BNT계 압전 소재에 대해서도 보고된 바 있다 [16-18]. 이러한 원인에 대해서는 현재 뚜렷하게 규명된 바는 없지만 소성온도 변화로 인하여 원자 확산에 의한 장범위 정렬 규칙(long-range ordering)에 관여하는 조건 변화와 Cu^{2+} 반개원소의 도핑효과로 산소공공발생 등에 의한 무질서장의 척도(degree of random field)의 변화 등에 영향을 주어 relaxor상이 안정화되는 것으로 제안할 수 있다 [16,17].

모든 시료들에 대한 유전분극-전계($P-E$) 이력곡선을 측정하여 그림 7에 나타내었다. 소결 온도가 1,000°C 이상일 경우 분극 이력곡선은 전형적인 강유전상의 이력곡선을 나타내었다. 1,025°C에서 소결한 BNKT+CuO/NBiT 시료의 잔류분극과 항전계는 $34.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 2.5

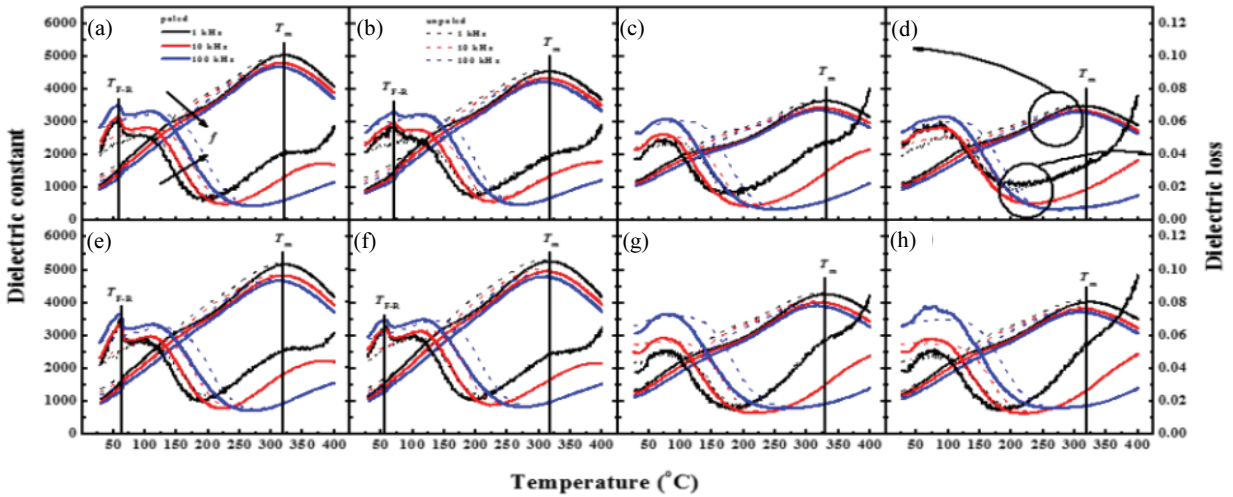


Fig. 6. Temperature dependent dielectric properties of CuO-doped BNKT ceramics sintered with $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ templates. The samples were sintered with templates without CuO coating for (a), (b), (c), and (d). Instead, the samples were sintered with CuO-coated templates for (e), (f), (g), and (h). The sintering temperature was 1,025°C for (a) and (e), 1,000°C for (b) and (f), 975°C for (c) and (g), and 950°C for (d) and (h), respectively.

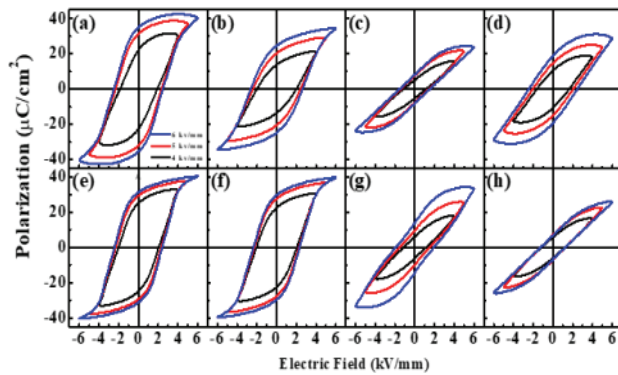


Fig. 7. Polarization vs. electric field hysteresis loops of CuO-doped BNKT ceramics sintered with $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ templates. The samples were sintered with templates without CuO coating for (a), (b), (c), and (d). Instead, the samples were sintered with CuO-coated templates for (e), (f), (g), and (h). The sintering temperature was 1,025°C for (a) and (e), 1,000°C for (b) and (f), 975°C for (c) and (g), and 950°C for (d) and (h).

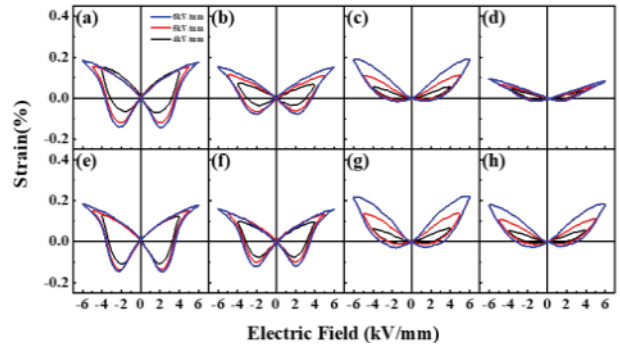


Fig. 8. Strain vs. bipolar electric field hysteresis loops of CuO-doped BNKT ceramics sintered with $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ templates. The samples were sintered with templates without CuO coating for (a), (b), (c), and (d). Instead, the samples were sintered with CuO-coated templates for (e), (f), (g), and (h). The sintering temperature was 1,025°C for (a) and (e), 1,000°C for (b) and (f), 975°C for (c) and (g), and 950°C for (d) and (h).

kV/mm였다. 그러나 소결온도가 975°C 이하인 경우에는 잔류 분극과 항전계가 줄어들어서 완화형 강유전성을 나타내는 것으로 보인다.

950°C에서 CuO가 도포된 틀입자를 넣고 소결한 시료의 잔류분극과 항전계는 6.95 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 1.25 kV/mm였다. 이러한 변화는 그림 6의 유전특성의 소결온도의존성과도 일치하는 것이다. 즉, 소결온도가 낮을수록 상

온에서 비에르고딕 릴랙서에서 에르고딕 릴랙서로 상전이 일어나기 때문으로 판단된다.

양극성 전계 유기 변형률(bipolar $S-E$)에 대한 이력곡선을 측정하여 그림 8에 나타내었다. 1,000°C 이상에서 소결한 시료는 강유전체의 특징인 나비 모양의 변형곡선을 나타내었다. 그러나 소결온도가 975°C 이하인 경우에는 나비 모양 곡선의 꼭짓점에 해당하는 음의 변형률이 없어지면서 완화형 강유전체의 특징인 새싹 모

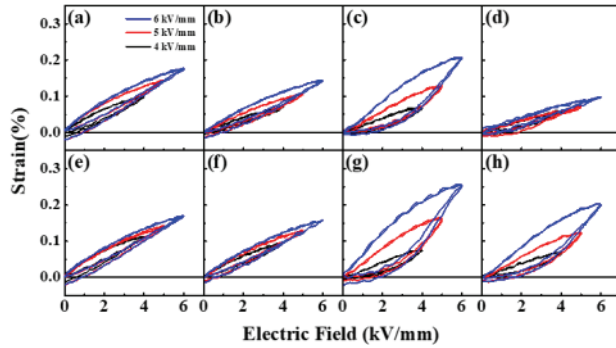


Fig. 9. Strain vs. unipolar electric field hysteresis loops of CuO-doped BNKT ceramics sintered with $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ templates. The samples were sintered with templates without CuO coating for (a), (b), (c), and (d). Instead, the samples were sintered with CuO-coated templates for (e), (f), (g), and (h). The sintering temperature was 1,025°C for (a) and (e), 1,000°C for (b) and (f), 975°C for (c) and (g), and 950°C for (d) and (h).

양의 S - E 곡선을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상도 소결온도가 낮을수록 상온에서 비에르고딕 릴랙서에서 에르고딕 릴랙서로 상전이가 일어나기 때문으로 여겨진다.

단극성 전계 유기 변형률(unipolar S - E)에 대한 이력곡선을 측정하여 그림 9에 나타내었다. 1,000°C 이상의 온도에서 소결한 시료들은 이력률이 작은 이력곡선을 나타내었지만 975°C 이하의 소결한 시료들은 완화형 강유전상의 특징인 큰 이력률을 나타내었다. 그림 9의 단극성 S - E 이력곡선으로부터 측정한 $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ 와 d_{33} 으로 측정된 압전 상수(d_{33}) 값들에 대한 소결온도 의존성을 그림 10에 나타내었다. 우선 온도 변화에 따른 $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ 와 d_{33} 는 1,150°C의 두 가지 조성에서 292.25 pm/V와 317.67 pm/V, 179 pC/N와 127 pC/N으로 관찰되었으며, 다른 조성을 살펴보면 950°C와 975°C의 값에 비해 1,025°C와 1,000°C의 값이 낮았으며, d_{33} 는 온도가 높아짐에 따라 값이 증가하는 것을 볼 수 있었고, 1,150°C에서 소결된 BNKT세라믹스의 d_{33} 인 179에 근접하게 1,025°C에서 164의 d_{33} 값을 관찰할 수 있었다.

압전 액추에이터의 경우 대부분 단극성 모드에서 동작하기 때문에 단극성 S - E 이력곡선에서의 $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ 값은 가장 중요한 성능지수이다. 본 연구에서는 CuO가 도포된 NBiT 틀입자를 첨가하여 975°C에서 소결한 시료에서 가장 큰 422 pm/V를 얻었다. 이러한 결과는 향후 테이프주입법 등으로 일정방향 틀입자를 배향하여 소결하면 낮은 온도에서도 비교적 우수한 변형특성

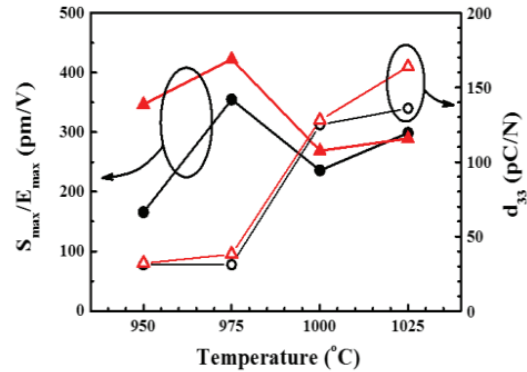


Fig. 10. The normalized strain ($S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$) and piezoelectric constant d_{33} values of CuO-doped BNKT ceramics sintered with $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ templates as a function of sintering temperature. Two kinds of templates were used: templates without CuO coating for samples denoted by triangular symbols, and CuO-coated templates for samples denoted by circular symbols.

을 가지는 무연 압전소재를 제조할 수 있다는 점을 시사하는 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 CuO를 도포한 NBiT 틀입자를 첨가하여 BNKT계 무연 압전소재의 저온소성 연구를 진행하였다. NBiT 틀입자에 CuO를 도포하지 않은 경우보다 CuO 도포는 BNKT 세라믹스의 소결 중에 틀입자의 성장을 크게 향상시켰으며, 975°C의 비교적 낮은 온도에서도 422 pm/V의 $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ 값을 나타내었다. 이러한 결과는 향후 테이프주입법 등으로 일정방향 틀입자를 배향하여 소결하면 낮은 온도에서도 결정 배향성과 전계 유기 변형특성이 우수한 적층형 무연 압전 액추에이터의 제조 가능성을 시사한다고 생각한다.

ORCID

Jae-Shin Lee

<https://orcid.org/0000-0001-9907-2650>

감사의 글

이 논문은 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지역 대학우수과학자지원사업 지원을 받아 수행된 것임(과제 번호: 2016R1D1A3B01008169).

REFERENCES

- [1] A. J. Bell and O. Deubzer, *MRS Bull.*, **43**, 581 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.154>]
- [2] J. Rödel and J. F. Li, *MRS Bull.*, **43**, 576 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.181>]
- [3] S. T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, H. Ehrenberg, and J. Rödel, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 112906 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2783200>]
- [4] C. W. Ahn, C. H. Hong, B. Y. Choi, H. P. Kim, H. S. Han, Y. Hwang, W. Jo, K. Wang, J. F. Li, J. S. Lee, and I. W. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **68**, 1481 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.68.1481>]
- [5] K. Uchino, *Acta Mater.*, **46**, 3745 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00102-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00102-5)]
- [6] H. S. Han, E. C. Park, J. S. Lee, and K. K. Ahn, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **12**, 249 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.4313/TEEM.2011.12.6.249>]
- [7] J. K. Kang and J. S. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 702 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.11.702>]
- [8] L. Gao, H. Guo, S. Zhang, and C. A. Randall, *Actuators.*, **5**, 8 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.3390/act5010008>]
- [9] C. W. Ahn, G. Choi, I. W. Kim, J. S. Lee, K. Wang, Y. Hwang, and W. Jo, *NPG Asia Mater.*, **9**, e346 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1038/am.2016.210>]
- [10] H. P. Kim, C. W. Ahn, Y. Huang, H. Y. Lee, and W. Jo, *J. Korean Ceram. Soc.*, **54**, 86 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.4191/kcers.2017.54.2.12>]
- [11] J. K. Kang, D. J. Heo, V. Q. Nguyen, H. S. Han, J. S. Lee, and K. K. Ahn, *J. Korean Phys. Soc.*, **61**, 899 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.61.899>]
- [12] I. T. Seo, T. G. Lee, D. H. Kim, J. Hur, J. H. Kim, S. Nahm, J. Ryu, and B. Y. Choi, *Sens. Actuators, A*, **238**, 71 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.12.012>]
- [13] C. W. Ahn, H. S. Kim, W. S. Woo, S. S. Won, H. J. Seog, S. A. Chae, B. C. Park, K. B. Jang, Y. P. Ok, H. H. Chong, and I. W. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 1877 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13564>]
- [14] A. Hussain, C. W. Ahn, A. Ullah, J. S. Lee, and I. W. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 041504 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.49.041504>]
- [15] A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah, and I. W. Kim, *Sens. Actuators, A*, **158**, 84 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2009.12.027>]
- [16] C. H. Lee, H. S. Han, T. A. Duong, T. H. Dinh, C. W. Ahn, and J. S. Lee, *Ceram. Int.*, **43**, 11071 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.152>]
- [17] C. H. Lee, H. S. Han, S. H. Kim, T. H. Dinh, C. W. Ahn, and J. S. Lee, *J. Electroceram.*, **41**, 43 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10832-018-0151-0>]
- [18] Z. H. Zhao, R. F. Ge, and Y. Dai, *J. Adv. Dielectr.*, **9**, 1950022 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1142/S2010135X1950022X>]