

고상반응법을 이용한 BaTiO₃ 합성 및 특성 평가

김용진^{1,2}, 최문희², 신호순², 주병권¹, 전명표² 

¹ 고려대학교 전기전자공학과

² 한국세라믹기술원 나노소재공정센터

Synthesis and Characterization of BaTiO₃ Powder by Solid State Method

Yong Jin Kim^{1,2}, Moon Hee Choi², Hyo Soon Shin², Byeong-Kwon Ju¹, and Myoung Pyo Chun²

¹ Department of Electrical and Electronic Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

² Nanomaterials and Nanotechnology Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

(Received August 26, 2020; Revised September 14, 2020; Accepted September 14, 2020)

Abstract: BaTiO₃ powder was synthesized by a solid-state reaction using BaCO₃ and TiO₂. Different calcination temperatures (800°C, 850°C, 900°C, and 950°C) were set to investigate their effects on the properties of BaTiO₃ powder. The synthesized BaTiO₃ phase was confirmed to be a single phase by XRD, and the tetragonality (c/a) and crystallite size were calculated. Thereafter, each calcinated BaTiO₃ was sintered at five different sintering temperatures (1,100°C, 1,150°C, 1,200°C, 1,250°C, and 1,300°C), and the tetragonality, density, porosity, dielectric constant, and grain size were measured. As the calcination temperature increased, the tetragonality and crystallite size also increased, to 1.008 and 66 nm, respectively, at 950°C. Moreover, most pellets showed increased density, dielectric constant, and tetragonality as the sintering temperature increased up to 1,250°C; the same parameters slightly decreased at 1,300°C. It is noteworthy that the tetragonality of BaTiO₃ at 1,250°C exhibits a very high c/a value of 1.0084. In addition, the grain size and dielectric constant measured near the Curie temperature increased as the sintering temperature increased.

Keywords: BaTiO₃, Calcination, Sintering, Tetragonality, Dielectric constant, Grain size

1. 서론

모바일기기의 경박단소화, 고성능화 및 자동차의 전장화와 더불어 이들 완제품에 들어가는 전자소자의 크기는 소형화 및 고신뢰성 경향이 심화되고 있다. 커패시터는 전기를 저장하거나 방출하는 축전지의 기능을 가지며 평활회로, 백업회로 및 타이머 회로 등에 활용된다. 또한, 커패시터는 직류를 잘 통과시키지 않는 성질을 이용하여 특정 주파수 성분만을 추출 또는 제거

하는 필터의 역할도 할 수 있다. 특히 적층세라믹커패시터(MLCC)는 스마트폰에는 1,000개, 전기자동차에는 10,000개 이상이 사용되는 것으로 알려져 있으며, 점점 더 사용 원수는 증가되고 있다. 따라서 커패시터의 사용 원수를 줄이고 소형화하기 위해서는 유전체의 유전율을 높이거나, 유전체층의 두께를 박층화하는 것이 필요하다. MLCC에 사용되는 유전물질로는 유전 특성이 우수한 페로브스카이트 구조의 BaTiO₃ (BT)가 주로 사용된다.

BaTiO₃ (BT)의 유전율은 입자의 크기와 결정성에 크게 의존하므로 BT의 입자크기 및 유전율 특성에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. R. Ashiri는 BaCO₃와 TiO₂를 mechanical activation을 적용한 후 고상반응법을 이용해 낮은 온도에서 나노 크기인 BaTiO₃를 만

✉ Myoung Pyo Chun; myoungpyo@kicet.re.kr

Copyright ©2020 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

들었다 [1]. J. L. Clabel H et al. 연구팀은 밀링시간과 열처리 온도가 BT의 표면 구조에 미치는 영향을 연구했다 [2]. T. Hoshina는 BT의 particle size가 유전율에 미치는 영향과 BT의 결정립 크기(grain size)가 유전율에 미치는 영향에 대해서 연구를 했다 [3]. 결정립 크기에 따른 유전율의 변화는 domain wall 거동으로 설명된다. 매우 작은 결정립을 갖는 다결정체는 결정입계의 응력에 의한 탄성에너지를 줄이기 위해 90° domain이 생성된다. 1 μm 보다 큰 결정립을 갖는 다결정체에서 결정립의 크기가 작아질수록 탄성에너지는 증가하게 되어 이를 감소시키기 위하여 domain wall width는 점점 줄어들게 되고, 따라서 domain wall 진동에 기인한 유전율의 증가가 가능하게 되며, 따라서 결정립 크기가 작아질수록 유전율은 증가하게 된다. 한편, 1 μm 보다 작은 결정립은 tetragonality의 감소로 자발분극의 크기가 감소되며, 결정립의 크기가 감소할수록 자발분극의 크기는 더욱 감소되어 유전율은 감소하게 된다.

한편, 소결체의 유전율은 불순물, 불순물 농도, 결정화도, 밀도, 잔류응력 그리고 결정립 크기 등의 다양한 인자에 의해 영향을 받는다. 하소 조건은 합성된 입자의 크기, 결정화도, 불순물 및 표면상태 등에 영향을 미칠 수 있으나, 다양한 하소조건 변화로 합성된 BT 분말들의 소결 및 유전특성에 대한 연구는 비교적 적은 편이다. 합성된 분말의 입도 및 결정성(tetragonality)가 소결체의 유전특성에 대한 연구는 고유전율 BT 합성을 위해서 중요하다고 사료된다.

따라서 본 연구에서는 다양한 하소 온도에서 BT 분말을 합성하고, 이들의 소결 및 유전특성을 평가하였다.

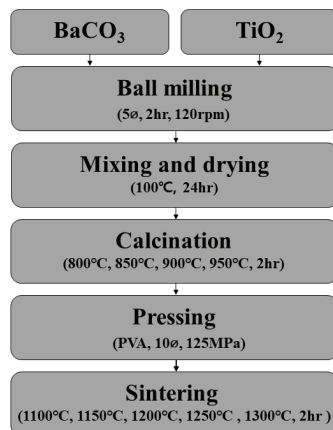


Fig. 1. Schematic diagram of solid-state reaction procedure of synthesizing BaTiO_3 from BaCO_3 and TiO_2 .

특히, 하소 온도에 따른 BT 분말의 입도 및 결정성 그리고 소결 후의 결정립(grain size) 크기와 결정성에 대해 분석하였다. 하소 온도는 $800\sim 950^\circ\text{C}$ 이며, 소결 및 유전 특성은 디스크 형태의 샘플을 제작하여 $1,100\sim 1,300^\circ\text{C}$ 에서 소결하여 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 출발 물질

본 실험의 사용 원료로는 순도 99.0%의 BaCO_3 (고순도화학)와 순도 99.9%의 TiO_2 (Degussa, P25)을 사용하여 고상반응법으로 BaTiO_3 를 합성하였다.

2.2 BT 분말 합성

출발물질인 BaCO_3 와 TiO_2 를 1:1 몰비로 칭량하여, 용매 에탄올과 5 Φ 지르코니아 볼과 날젠병에 넣어 120 rpm의 속도로 24시간 동안 볼 밀링을 하였다. 볼 밀링 후에 혼합된 분말을 100°C 에서 24시간 동안 건조 및 분쇄 시킨 후에 도가니에 넣고 800°C , 850°C , 900°C , 950°C 온도에서 2시간 동안 하소하여 BT 분말을 합성하였다. 이때 승온 속도는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였다.

2.3 BT 분말 소결 및 시편 제조

합성된 분말들을 소결시키기 위해 하소시킨 분말들과 10 wt%의 PVA를 첨가하여 분말들을 혼합시킨다. 이후 혼합된 분말들을 10 Φ 원판형 몰드에 분말을 넣고 프레스 장비로 125 MPa의 압력을 가해 pellet을 제작했고, 제작된 pellet들을 $1,100^\circ\text{C}$, $1,150^\circ\text{C}$, $1,200^\circ\text{C}$, $1,250^\circ\text{C}$, $1,300^\circ\text{C}$ 로 총 5구간을 나누어서 소결을 진행하였다. Pellet들은 대기 분위기에서 650°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 온도를 상승시키고 650°C 에서 2시간 동안 온도를 유지시켜 binder를 제거하였고 이후, 650°C 에서 해당 소결 온도까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 온도를 상승시켰고 해당 소결 온도에서 2시간 동안 소결을 실시하였다.

2.4 특성 평가

합성된 BT 하소분말의 결정구조 및 상합성 상태는 XRD (Bruker, D8 Advance A25)을 이용하여 조사하였

다. Crystallite size는 가장 강도가 큰 주회절선(110)을 0.5°/min.의 속도로 정밀하게 측정하여 Scherrer 공식을 이용하여 계산하였다. 또한 (002)과 (200)의 XRD 회절선을 이용하여 tetragonality (c/a)를 얻었다. 합성된 BT 입자의 형상 및 크기 그리고 소결 시편의 미세 구조는 FE-SEM (JEOL, JSM-6700F)으로 조사하였다. 소결시편의 밀도와 기공률은 아르키메데스법을 이용해 계산하였다. 유전특성은 임피던스 분석기(HP Agilent, 4294A)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 BT 하소분말

그림 2는 여러 하소 온도에서 합성된 BT 분말의 XRD 회절선을 보여주며, 모든 하소 온도에서 BaTiO₃ 단일 상이 나타나는 것을 보아 합성이 잘 되었다고 판단된다.

그림 3은 하소 온도 변화에 따른 crystallite size 변화를 나타낸 그래프이다. 여기서 crystallite size는 Scherrer 공식을 이용하여 계산하였다 [4]. 하소 온도가 증가할수록 crystallite size는 연속적으로 증가하여 950°C에서 최대치 92 nm 크기를 보였다.

그림 4는 여러 하소 온도에서 합성된 BT 분말의 FE-SEM 미세구조를 보여준다. 하소 온도가 증가함에 따라 입자크기는 약간 증가하며, 입자의 크기분포가 불균질 해짐을 보여주며, 950°C에서 약 100 nm의 크기로 추산된다.

그림 5는 합성된 BT 분말의 2θ = 44~46° 구간을 분

당 0.5°의 스캔 속도로 측정하여 얻은 XRD 패턴을 보여준다. 하소 온도가 증가함에 따라서 800°C에서는 (200)의 한 개의 회절 Peak에서 950°C에서는 (200)과 (002)의 두 개의 회절 Peak으로 점점 더 분리되어짐을 잘 보여준다. 이는 온도가 증가함에 따라 cubic상에서 점점 tetragonal상으로 변화됨을 의미한다 [5].

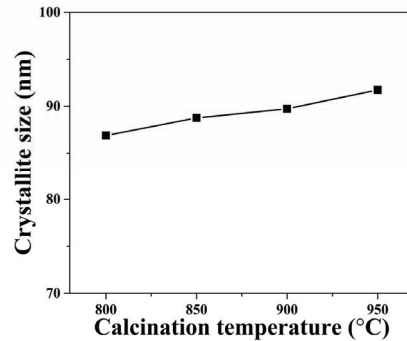


Fig. 3. Change in crystallite size as a function of calcination temperature of BaTiO₃ powders.

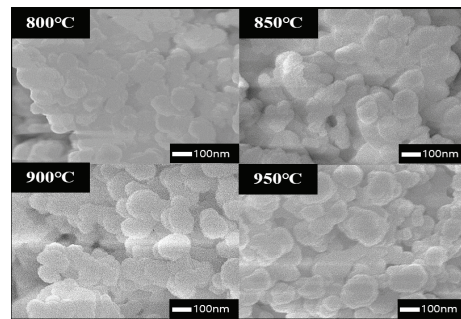


Fig. 4. FE-SEM micrographs of BaTiO₃ powder prepared from BaCO₃ and TiO₂ at different calcination temperatures.

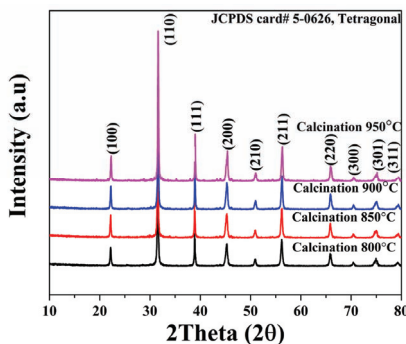


Fig. 2. XRD pattern of BaTiO₃ powders synthesized by solid-state reaction at different calcination temperatures (800°C, 850°C, 900°C, and 950°C).

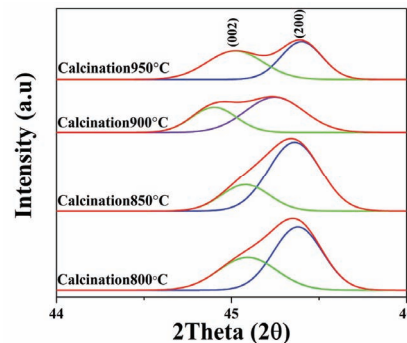


Fig. 5. XRD patterns of BaTiO₃ powders showing peak splitting of (200) and (002) planes at 2θ = 44~46°.

그림 6은 그림 5의 2개의 회절 peak (200)와 (002)를 이용하여 계산된 tetragonality (c/a)를 나타낸 그림이다. 여기서, c 와 a 는 격자상수를 나타낸다. 하소 온도가 증가함에 따라 tetragonality는 증가함을 보이며, 800°C에서는 $c/a = 1.006$ 이며, 950°C에서는 $c/a = 1.008$ 의 값을 갖는다. 그림 5와 그림 6의 결과를 함께 분석해 보면, 하소 온도가 증가할수록 cubic상의 비율이 줄어들고 tetragonal상의 비율이 늘어난다는 것을 알 수 있었다 [5]. 그림 3과 그림 6에서 보여주듯이 하소 온도가 증가함에 따라 crystallite size와 tetragonality는 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 하소 온도를 증가시킴으로써 tetragonality를 향상시킬 수 있다는 것을 보여주며 [6], 이는 crystallite size 크기와 밀접히 관련됨을 알 수 있다.

강유전체가 안정성을 가질 수 있는 임계 크기는 박막의 경우에는 임계 두께 이하의 경우에 강유전성을 잃어버리고, 나노결정체의 경우 임계크기(critical size) 이하에서 강유전성을 잃어버려 상유전체가 된다. BaTiO₃의 임계크기는 약 100 nm로 보고되고 있으며 [7], 좀 더 최근에는 40 nm, 26 nm에서도 tetragonal의 강유전성이 보고되고 있다 [8,9], 즉 강유전성은 극히 작은 크기까지 유지가 가능하나 자발분극의 크기가 극도로 줄어들게 된다. BaTiO₃ 강유전체 세라믹스에서는 일반적으로 90°와 180° domain이 존재하며, 각각 strain energy와 depolarization field를 줄이는 역할을 한다. 결정립 크기(grain size)가 줄어들면 90° domain의 크기는 줄어들며, 180° domain의 분극길이는 줄어들게 된다. 결정립 크기가 더욱 줄어들게 되면, coulomb 인력이 증가하여 결정립은 single domain 상태로 된다. 결정립 크기가 임계치 이하로 줄어들게 되면 강유전체 상태가 불안정해지고 cubic상으로 변화하게 된다 [9-13].

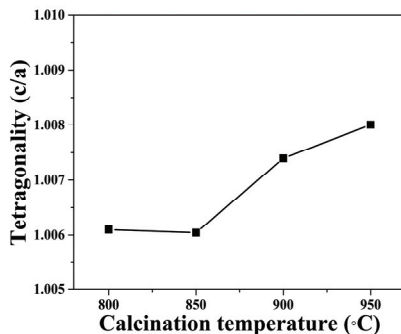


Fig. 6. Change in tetragonality as a function of calcination temperature of BaTiO₃ powders.

3.2 BT 소결 특성

그림 7(a)는 소결 온도에 따른 BT 소결 시편의 아르키메데스법을 이용해 얻어진 상대밀도를 나타낸다. BaTiO₃의 이론 밀도는 6.02 g/cm³이다 [14]. 소결 온도가 증가할수록 상대밀도는 증가하였으며, 1,250°C에서 최댓값 92%를 나타내었으며, 1,300°C에서 상대밀도가 약간 감소하는 모습을 보였다. G. Picht 등 [15]도 비슷한 경향을 관찰하였으며, 상대밀도가 최댓값을 가진 후 소결 온도가 더 증가하게 되면 상대밀도가 다시 줄어드는 경향은 기공에 갇혀있는 가스가 온도가 증가함에 따라서 팽창하여 기공이 커지기 때문으로 사료된다 [16]. 그림 7(b)의 소결 온도에 따른 기공률 변화곡선으로 부터 1,250°C보다 소결 온도가 높은 1,300°C에서 기공률이 증가함을 알 수 있다. 따라서 적절한 소결 온도는 1,250°C로 사료된다.

그림 8은 BT 소결 시편의 tetragonality를 나타낸다. 소결 온도가 증가할수록 tetragonality가 증가하는 경향을 보였으며, 900°C에서 하소하여 합성된 BT 분말을 이용하여 1,250°C에서 소결된 BT 시편이 가장 큰

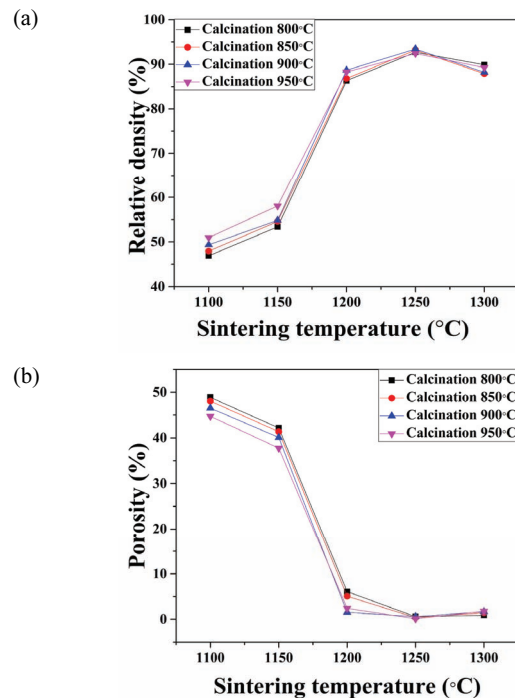


Fig. 7. (a) Density of BaTiO₃ pellets according to sintering temperature change and (b) porosity of BaTiO₃ pellets according to sintering temperature change.

tetragonality = 1.0084를 나타내었다. 한편, 소결 온도가 1,300°C로 더 증가하게 되면 tetragonality가 약간 감소하였다.

그림 9(a)는 900°C에서 하소하여 합성된 BT 분말을 이용하여 소결된 BT 소결 시편의 온도에 따른 1 KHz에서 측정된 유전율 변화 곡선을 보여준다. 그림 9(a)에서 보이듯이 소결 온도가 1,100°C에서 1,250°C까지 증가할 때 상온(25°C)에서 유전율은 연속적으로 증가함

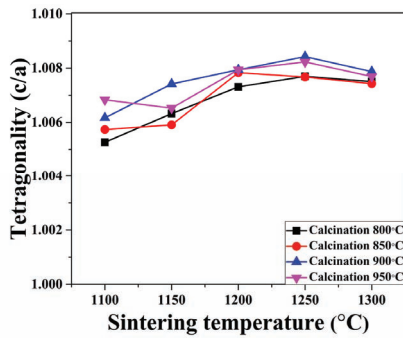


Fig. 8. Change in tetragonality as a function of sintering temperature of BaTiO₃ pellets.

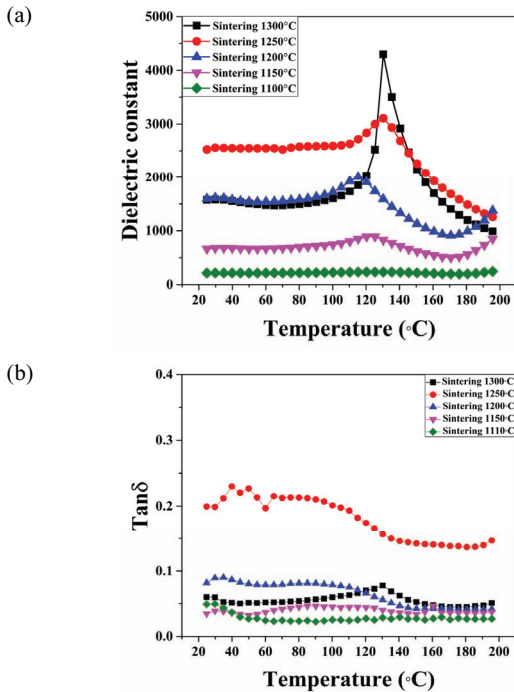


Fig. 9. (a) Temperature dependence of dielectric constant and (b) dielectric loss of BaTiO₃ pellets sintered at different temperatures at 1 kHz.

을 알 수 있다. 그러나 1,300°C 소결 시편에서는 T_c (curie 온도)에서 가장 sharp한 유전율 peak을 보이며 상온 유전율은 상대적으로 감소하고 있다. BT 소결 시편의 큐리 온도는 120~130°C 사이에 위치한다. 소결 온도가 증가할수록 큐리 온도에서 유전율 peak이 sharp해짐을 알 수 있으며, 이러한 경향은 grain size와 관련이 있는 것으로 판단된다 [17]. 온도에 따른 유전율 변화곡선이 curie 온도에서 매우 sharp한 상전이 peak을 보이게 되면 온도 변화에 따라 유전율 변화가 매우 크게 되어 상온(25°C)에서의 유전율은 상당히 낮아질 수 있다. 따라서 1,300°C 소결 시편에서 매우 낮은 유전율 값을 sharp한 유전율 곡선으로 설명될 수 있을 듯하다.

그림 9(b)는 대기온도 변화에 따른 각 소결 온도에서의 유전 손실을 나타낸다. 1,250°C 소결 시편이 가장 큰 유전손실 약 0.2를 나타낸다. 다른 소결 온도 시편의 0.1미만의 유전 손실을 보여 준다.

그림 9(a)에서 소결 온도가 증가할수록 큐리 온도에서 유전율의 peak이 좀 더 sharp해지는 경향을 관찰하였으며, 이러한 온도에 따른 유전율 변화는 grain size와 관련이 있을 것으로 사료된다.

그림 10은 900°C에서 하소된 BT 분말을 이용하여 소결된 BT 소결 시편의 FE-SEM 이미지이다. 소결 온도가 증가함에 따라 grain size가 조금씩 증가하는 경향을 보이고 있으며, grain size가 커지는 경향을 수치적으로 나타내기 위해 해당 이미지들을 intercept method를 적용하여 평균 grain size를 계산하여 그림 11에 나타내었다. 그림 11에서 보이듯이, 소결 온도가 증가함에 따라 grain의 크기는 연속적으로 증가하며 1,300°C에서 최대치 0.5 μm을 나타내고 있다.

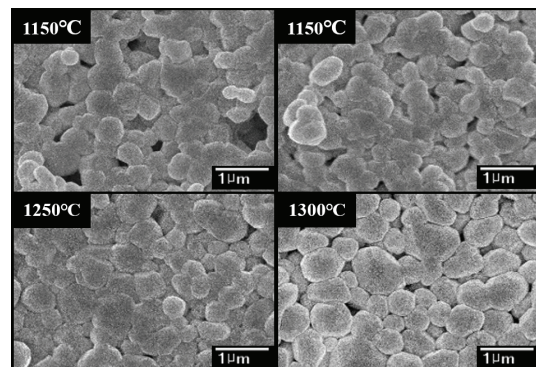


Fig. 10. FE-SEM micrographs of BaTiO₃ pellets according to sintering temperature change.

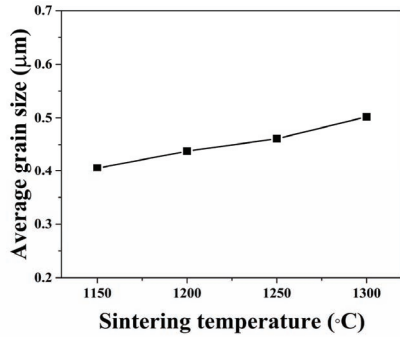


Fig. 11. Change in average grain size as a function of sintering temperature of BaTiO₃ pellets.

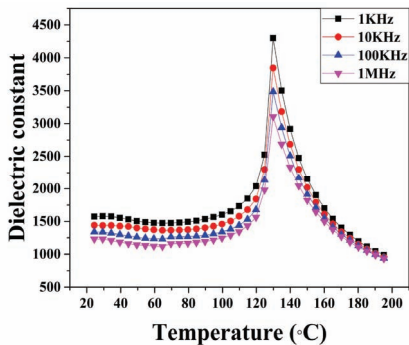


Fig. 12. Temperature dependence of dielectric constant of BaTiO₃ pellets sintered at 1,300°C according to frequency change.

일반적으로 BT 소결체의 유전율은 grain size에 크게 의존하며 grain size가 1 μm에 접근할수록 유전율은 증가되어 1 μm 근처에서 최대값을 갖는 것으로 Tsurumi 등은 보고하고 있다 [18-20]. 그림 9(a)의 1,100°C에서 1,250°C로 소결 온도가 증가할수록 상온 유전율의 증가 경향은 Tsurumi 등의 grain size에 따른 유전율 변화로 설명이 가능하다. 그림 12는 900°C에서 하소된 BT 분말을 1,300°C에서 소결시켜 제조된 소결 시편의 온도에 따른 유전율 그래프를 보여준다. 주파수가 1 KHz에서 1 MHz로 증가할수록 유전율은 감소하는 경향을 보이며, 큐리 온도는 주파수에 따라 거의 변화되지 않고 약 125°C로 일정하며 sharp한 강유전 상전이를 보임을 알 수 있다. 따라서 1,300°C에서 상온 유전율이 1,250°C에 비하여 급격히 감소하는 것은 grain size 증가에 의한 큐리 온도에서 sharp 강유전 상전이를 하기 때문으로 사료된다.

4. 결론

BaCO₃와 TiO₂를 출발원료로 고상반응법으로 BaTiO₃ 분말을 합성하고, 이들 분말을 이용하여 소결 시편을 제조하였다. 또한 합성된 BT 분말이 소결에 미치는 영향을 pellet 시편을 이용하여 조사하였다.

- 1) 하소 온도가 증가할수록 합성된 BT 분말의 tetragonality (c/a)는 연속적으로 증가하며 800°C, $c/a = 1.006$ 이고, 950°C, $c/a = 1.008$ 의 값을 보인다. 또한, crystallite size 및 FE-SEM으로 관찰된 입자 크기도 하소 온도가 증가함에 따라 연속적으로 증가하였으며 950°C일 때에 각각 약 92 nm, 100 nm의 값을 나타내었다.
- 2) 소결 온도가 증가함에 따라 밀도, tetragonality, 상온에서의 유전율은 증가하는 경향을 보여주고, 1,200°C 이상에서 상대적 밀도는 약 90% 이상의 값을 나타내었으며, 1,250°C에서 최대치를 나타내고, 1,300°C에서는 다시 약간 감소하는 경향을 확인했다. 최적의 하소 및 소결상태는 900°C 하소, 1,250°C에서 소결시킨 pellet에서 얻어졌으며 소결 밀도, c/a 및 상온유전율은 각각 93.4%, 1.0084 및 2,550이었다.
- 3) 유전율은 큐리 온도 근처에서 가장 큰 값을 보였다. 소결 온도가 높아짐에 따라서 큐리 온도 근처에서의 유전율은 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 최대 크기의 유전율은 900°C에서 하소하고 1,300°C에서 소결시킨 pellet이 4,300의 크기를 갖는다. 또한 주파수가 높아짐에 따라서 유전율의 값을 감소하는 경향을 확인할 수 있었다.
- 4) 소결 온도가 증가할수록 상온 유전율은 증가하는 경향을 보였으며, 900°C 하소 및 1,250°C 소결 시편에서 가장 좋은 유전율을 나타내었다. 한편 1,300°C에서 소결시킨 시편은 큐리 온도 근처에서 sharp한 온도에 따른 유전율 곡선을 보이며, 따라서 상온 유전율은 다른 시편들에 비하여 낮은 값을 보여주었다. 또한 주파수의 크기가 증가함에 따라 유전율이 감소하는 경향을 알 수 있었다.

ORCID

Myoung Pyo Chun

<https://orcid.org/0000-0001-8857-6837>

감사의 글

본 연구는 산업 통상 자원부(MOTIE, Sejong City, Korea)가 자금을 지원하는 기술혁신(No.20010938, Development of 630 V high capacity MLCC array module for power train)의 지원을 받아 수행된 연구임.

REFERENCES

- [1] R. Ashiri, *RSC Adv.*, **6**, 17138 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ra22942a>]
- [2] J. L. Clabel H, I. T. Awan, A. H. Pinto, I. C. Nogueira, V.D.N. Bezzon, E. R. Leite, D. T. Balogh, V. R. Mastelaro, S. O. Ferreira, and E. Marega Jr, *Ceram. Int.*, **46**, 2987 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.296>]
- [3] T. Hoshina, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121**, 156 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.156>]
- [4] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedure For Polycrystalline and Amorphous Materials* (Wiley, New York, 1974) p. 687.
- [5] W. Maison, R. Kleeborg, R. B. Heimann, and S. Phanichphant, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 127 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00071-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00071-7)]
- [6] N. M. Zali, C. S. Mahmood, S. M. Mohamad, C. T. Foo, and J. A. Murshidi, *AIP Conf. Proc.*, **1584**, 160 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4866124>]
- [7] K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1555 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb07706.x>]
- [8] M. Yashima, T. Hoshina, D. Ishimura, S. Kobayashi, W. Nakamura, T. Tsurumi, and S. Wada, *J. Appl. Phys.*, **98**, 014313 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1935132>]
- [9] M. B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L. E. Brus, and M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6955 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0758436>]
- [10] C. Fang, L. Y. Chen, and D. X. Zhou, *Phys. B*, **409**, 83 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.10.016>]
- [11] Y. Shi, Y. Pu, Y. Cui, and Y. Luo, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**, 13229 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7158-1>]
- [12] J. F. Ihlefeld, D. T. Harris, R. Keech, J. L. Jones, J. P. Maria, and S. Trolrier-McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 2537 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14387>]
- [13] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, and P. Nanni, *Phys. Rev. B*, **70**, 024107 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.024107>]
- [14] A. A. Kholodkova, M. N. Danchevskaya, Y. D. Ivakin, A. D. Smirnov, S. G. Ponomarev, A. S. Fionov, and V. V. Kolesov, *Ceram. Int.*, **45**, 23050 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.353>]
- [15] G. Picht, H. Kungl, M. Bäurer, and M. J. Hoffmann, *Funct. Mater. Lett.*, **3**, 59 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1142/S1793604710000889>]
- [16] K. R. Kambale, A. R. Kulkarni, and N. Venkataramani, *Ceram. Int.*, **40**, 667 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.053>]
- [17] W. Luan, L. Gao, and J. Guo, *Ceram. Int.*, **25**, 727 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(99\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(99)00009-7)]
- [18] Y. Tan, J. Zhang, Y. Wu, C. Wang, V. Koval, B. Shi, H. Ye, R. McKinnon, G. Viola, and H. Yan, *Sci. Rep.*, **5**, 9953 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep09953>]
- [19] K. Kinoshita and A. Yamaji, *J. Appl. Phys.*, **47**, 371 (1976). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.322330>]
- [20] T. Tsurumi, T. Hoshina, K. Takizawa, and H. Kakemoto, *Proc. 2008 17th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics* (Santa Fe, New Mexico, USA, 2008) p. 1. [DOI: <https://doi.org/10.1109/ISAF.2008.4693883>]