

화학양론 변화를 통한 리튬 이온 치환 니오브산 칼륨 세라믹의 이차상 제어 연구

여태수, 이주현, 조 옥 

울산과학기술원 신소재공학과

Secondary Phase Control of Lithium Ion-Substituted Potassium Niobate Ceramics via Stoichiometry Modification

Tae Soo Yeo, Ju Hyeon Lee, and Wook Jo

Department of Materials Science Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology, Ulsan 44919, Korea

(Received June 12, 2024; Revised June 18, 2024; Accepted June 20, 2024)

Abstract: In line with the development of electronic devices and technologies, the demand for improving ferroelectric materials' performance is increasing. Since $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN), an eco-friendly ferroelectric material that does not use lead and has a high Curie temperature, it is attracting attention to its usability as a high-temperature dielectric, and various studies are being conducted to increase performance. In a KNN having a perovskite structure, there was a simulation result that the KNN has higher spontaneous polarization when the A-site in which sodium ions exist is replaced with lithium ions. If the simulation results can be proven experimentally, the application range of KNN-based ferroelectric materials will increase. To this end, we tried to manufacture a $K_{1-x}Li_xNbO_3$ (KLN) with high electrical characteristics by fabricating niobium-deficient and potassium-excessive compositions, which attempt was made to solve the stoichiometry problem by volatilization and suppress secondary phases. If KLN's secondary phase suppression and relative permittivity improvement are successful, it will contribute to meeting the demand for developing electronic devices.

Keywords: Potassium niobate, Perovskite, Lithium-ion A-site doping, Secondary phase

강유전체(ferroelectrics)는 자발 분극을 가지며 가해진 전기장 방향에 따라 분극 방향이 반전될 수 있는 성질을 가지는 물질로서 유전(dielectric), 압전(piezoelectric), 초전(pyroelectric)의 강성들을 가질 수 있다. 이러한 강성들을 활용하여 강유전체는 캐패시터, 액추에이터, 초전센서 등의 전자기기에 다양하게 활용되고 있다 [1-4]. 강유전체 중 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN)은 납을 사용하지 않는 친환경 강

유전성 페로브스카이트 소재로 무연 압전 소재로 널리 알려져 있으며 [5,6], 높은 큐리온도(curie temperature) ($T_c \sim 400^\circ\text{C}$)를 가진다는 점에서 고온 유전체로의 활용에서도 각광받는 소재이다 [7,8]. 한편, Aloysius Soon 교수 그룹의 선행연구에 따르면 KNN의 페로브스카이트 구조의 A-site에 나트륨 이온을 대체하여 같은 족에 속하는 알칼리 금속인 리튬 이온을 첨가한 조성인 $K_{1-x}Li_xNbO_3$ (KLN)은 기존의 KNN보다 높은 자발 분극 값을 나타낸다는 시뮬레이션 결과가 도출되었다 [9]. 해당 연구 결과에서 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 의 자발 분극 값은 $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 같은 비율로 리튬 이온이 치환된 $K_{0.5}Li_{0.5}NbO_3$ 의 자발 분극 값이 $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 계산된 것을 고려하면, 실험적으로 KLN이 합

✉ Wook Jo; wookjo@unist.ac.kr

Copyright ©2024 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.

성될 경우 기존 대비 높은 자발 분극 값을 가지는 새로운 강유전체로서 응용범위가 넓어질 것으로 기대된다.

이러한 기대에 부응하여 본 연구에서는 KLN을 고상 합성법으로 합성하여 시뮬레이션 결과를 실험적으로 검증하고 새로운 강유전체 소재 개발의 가능성을 탐색하고자 하였다. 그러나 KLN에서 리튬 이온 치환량을 25 mol%, 50 mol%, 75 mol%로 증가시키며 합성하였을 때, 많은 양의 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 이차상 생성과 더불어 결정구조가 $LiNbO_3$ (LN) 구조로 변화하면서 기존의 페로브스카이트 구조가 유지되지 못하였다. 이는, 리튬 이온을 10 mol%에서 90 mol%까지 치환하여 합성한 선행연구 결과와 일치하였다 [10]. KLN이 기존 KNN에 비해서 높은 자발 분극 값을 가진다는 시뮬레이션 결과를 검증하기 위해서는 단일상 KLN 합성이 필수적이므로, 본 연구자는 리튬 이온이 25 mol% 치환된 조성인 $K_{0.75}Li_{0.25}NbO_3$ 를 선택하여 두 가지 전략적 방법을 통해 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 이차상을 억제하여 단일상 페로브스카이트 구조 KLN을 만들고자 한다. 첫째로, 대부분의 $KNbO_3$ (KN) 기반 조성에서 생성되는 이차상은 칼륨의 휘발로 인한 화학양론비 깨짐 영향이 크므로 [11] 칼륨의 휘발을 보상해 주고자 칼륨의 양을 의도적으로 2 mol%, 10 mol%, 15 mol% 증가시킨 조성을 설계하였다. 둘째로, 합성 과정에서 생성된 이차상인 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 는 나이오븀이 다량 함유된 조성인 것을 고려하여 원료 분말의 칭량과정에서 나이오븀의 양을 의도적으로 2 mol%, 10 mol%, 15 mol%만큼 감소시켜 이차상 생성 억제 가능성을 분석하였다. 본 논문에서는 25 mol% 리튬 이온 치환 KN 강유전체인 KLN에서 나이오븀 이온 결핍과 칼륨 이온 과량에 의한 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 이차상 생성 변화를 관찰하고 그에 따른 결정구조, 미세구조, 전기적 특성을 분석하여 KN 기반 강유전체에서 생성되는 이차상을 효과적으로 제어할 수 있는 방법을 제안하고자 한다.

$K_{0.75}Li_{0.25}NbO_3$ (이하 KLN)을 만들기 위해 그림 1에 따라 100°C에서 24시간 건조된 K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99%), Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99%), 그리고 Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.9%) 원료 분말을 K:Li:Nb의 몰 비율이 0.75:0.25:1이 되도록 칭량하여 고상 합성법을 진행하였다. 그리고 이차상 억제를 위해 K의 양을 증가시킨 조성인 $K_{0.75+x}Li_{0.25}NbO_3$ ($x=0.02, 0.1, 0.15$; KLN K+100x)과, Nb의 양을 감소시킨 조성 $K_{0.75}Li_{0.25}Nb_{1-x}O_3$ ($x=0.02, 0.1, 0.15$; KLN Nb-100x)을 화학양론법에 맞게 위의 원료들을 칭량하였다. 칭량된 분말, 지르코니아 볼, 에탄올 (samchun, 99.9%)을 1:1:2 부피비로 섞고 24시간 동안 볼 밀 과정을 진행하였고, 100°C에서 24시간 동안 건조를 하여 용매를 증발시킨 후 파우더를 알루미늄 도가니에 담

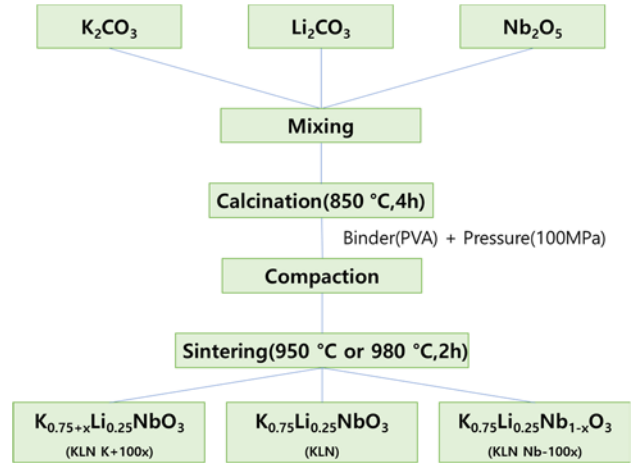


Fig. 1. Synthesis of KLN, KLN K+100x, KLN Nb-100x compositions.

아 승온 속도를 3°C/min로 하여 850°C에서 4시간 동안 하소하였다. 하소된 파우더를 바인더인 poly vinyl alcohol (PVA)과 5 wt%의 비율로 섞어서 150 μm 크기의 체로 걸러, 분말의 크기를 고르게 한 후, 조성을 100 MPa의 압력으로 직경 12 mm의 디스크 형태로 성형하였다. 성형이 완료된 디스크 형태의 샘플을 승온 속도 3°C/min로 하여 950~980°C에서 2시간 동안 소결을 진행해 본 결과, 수축률을 고려하였을 때, KLN과 KLN Nb-2는 980°C, KLN Nb-10, KLN Nb-15와 KLN K+2, KLN K+10, KLN K+15 조성은 950°C를 최적 소결 온도로 갖는 것으로 판명되었고 각각 최적 소결 온도에서 소결된 샘플들의 결정구조, 미세구조, 전기적 특성을 측정하였다.

소결이 완료된 KLN 조성 7개의 구조적 특성을 파악하기 위해 디스크 샘플을 다시 분말화한 후, 핫플레이트에서 400°C에서 30분 열처리(annealing)를 하여 분말화에 의해 발생한 변형(strain)을 제거하였다. 열처리가 끝난 샘플들을 X-Ray 회절 분석기(XRD, D/MAX2500V/PC)를 이용하여 20~80°에서 결과를 얻었다.

그림 2는 각 칼륨 이온 과량과 나이오븀 이온 결핍에 따른 KLN의 XRD 패턴이다. KLN의 경우 주된 상은 ICDD (01-071-0945)와 일치하는 사방정계(orthorhombic) 구조의 KN과 같으며 [12,13] 25~35° 부근의 피크(●)들은 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 이차상으로 [11,14] 해당 피크의 세기를 고려하면 상당히 많은 양의 이차상이 존재하는 것으로 판단된다. 그림 2(a)의 KLN K+100x 조성의 XRD 패턴 결과에서 보듯이, 칼륨 이온을 10 mol%까지 과량 첨가할 경우 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 이차상 피크의 강도가 줄어들지만 여전히 존재하며 Li_3NbO_4 로 추정되는 새로운 이차상 피크(▼)가

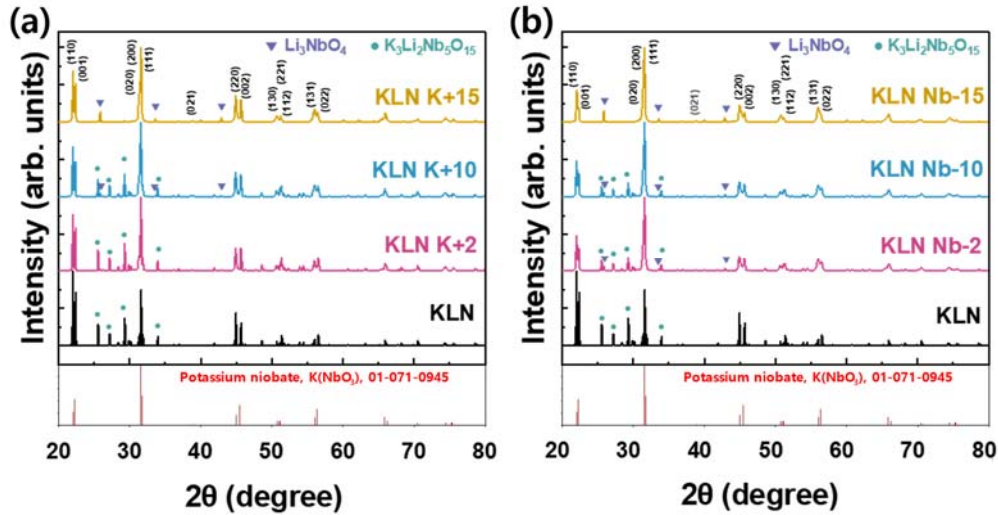


Fig. 2. (a) XRD pattern of KLN, KLN K+100x compositions and (b) XRD pattern of KLN, KLN Nb-100x compositions.

[15] 나타나기 시작한다. 15 mol%의 칼륨 이온을 첨가한 KLN K+15에서는 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 피크가 비로소 사라졌지만, Li_3NbO_4 이차상의 양은 KLN K+10보다 증가한 것을 볼 수 있다. KLN Nb-100x 조성에서도 이차상 피크의 세기는 있으나 경향성은 KLN K+100x 조성과 같다 [그림 2(b)]. 15 mol%의 칼륨 이온 과량과 나이오븀 이온 결핍으로 인해 조성이 변화하게 되면 기존의 이차상인 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 가 사라지면서 Li가 큰 비율을 차지하는 새로운 이차상인 Li_3NbO_4 를 형성하게 된다. 이런 이차상이 만들어지는 이유는, $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 에서 칼륨 이온과 나이오븀 이온의 비율이 3:5이지만 칼륨 이온 과량 또는 나이오븀 이온 결핍으로 인해 칼륨 이온과 나이오븀 이온이 1:1의 비율을 갖게 되고 이로 인해 $KNbO_3$ 를 생성하게 되기 때문이다. $KNbO_3$ 가 생성하고 남은 소량의 나이오븀 이온과 리튬 이온이 결합하여 Li_3NbO_4 라는 새로운 이차상을 생성하게 된 것이다. 화학양론비 조절을 통해 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 이차상 억제는 가능하지만 Li_3NbO_4 의 새로운 이차상을 형성하는 것을 보아 A-site 격자 자리에 25 mol%의 리튬 이온이 전부 치환되지 못하는 것으로 판단된다. 이는 리튬 이온과 칼륨 이온의 12-coordination에서의 이온 반지름이 Li^+ (0.76 Å)와 K^+ (1.38 Å)로 매우 큰 차이에 의한 구조 유지의 어려움에 의한 것이라고 사료되며 [10,16], 선행연구에서 리튬 이온이 KN의 A-site에 들어갈 수 있는 용해도 한계가 5 mol%로 추정된 바와 같이 [10] 그 이상의 리튬 이온 치환은 이차상을 생성하는 데 기여하는 것으로 보인다.

칼륨 이온 과량과 나이오븀 이온 결핍에 따른 KLN 조성의 미세구조 변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM,

Quanta 200, FEG, FEI company)을 통해 파단면을 촬영하였고 그림 3과 같은 후방 산란 전자 이미지 결과를 얻었다. SEM 이미지에 근거하여 KLN과 KLN K+2, KLN Nb-2의 평균 결정 크기(Average grain size)는 각각 2.3 μm, 2.3 μm, 2.1 μm로 유사하였지만 8~10 μm 크기의 결정 또한 존재하여 결정별 크기의 차이가 매우 컸다. KLN K+10과, KLN Nb-10에서는 평균 결정 크기는 0.5 μm, 0.7 μm로 작아지면서 결정 크기가 균일해졌다. 이후에 KLN K+15와 KLN Nb-15에서는 확연히 커진 8.0 μm, 9.2 μm의 결정 크기를 관찰할 수 있었다. 촬영된 SEM 이미지에서 결정 입도가 일정하지 않고 큰 결정과 작은 결정이 혼재하고 있는 사실을 통해 Nb-2와 K+2 조성에서 비정상 입성장이 진행되었다는 것을 확인하였다. 이러한 형태로 나타나는 것은 조성의 차이에 따른 결정립계에 존재하는 액상의 변화에 의한 것으로 추측된다. 칼륨 이온 과량과 나이오븀 이온 결핍이 증가하면서 소결 과정에서 2차원 표면 입성장이 일어날 때, 액상 조성이 변화하며 [17,18] 변화한 액상 조성에 따라 입성장 양상이 달라지게 되고 그림 3과 같은 양상으로 입성장이 일어난 것이다 [19]. $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ 상평형도(phase diagram)에 따르면, 본 실험과 비율에 차이는 있으나, 970°C 부근에서 K_2O 조성을 30 mol%로 고정한 상태에서 Nb_2O_5 양이 감소할수록 고용체에서 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 가 나타나게 되고, 그 후에 Li_3NbO_4 가 나타나는 것을 확인할 수 있었다 [20]. 이렇게 나타난 조성은 그림 2에서 측정된 이차상 결과와 일치한다. 그림 2와 그림 4에서 나이오븀 이온 결핍과 칼륨 이온 과량 정도가 증가하면서 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 가 나타나고 그 후에, Li_3NbO_4 이차상

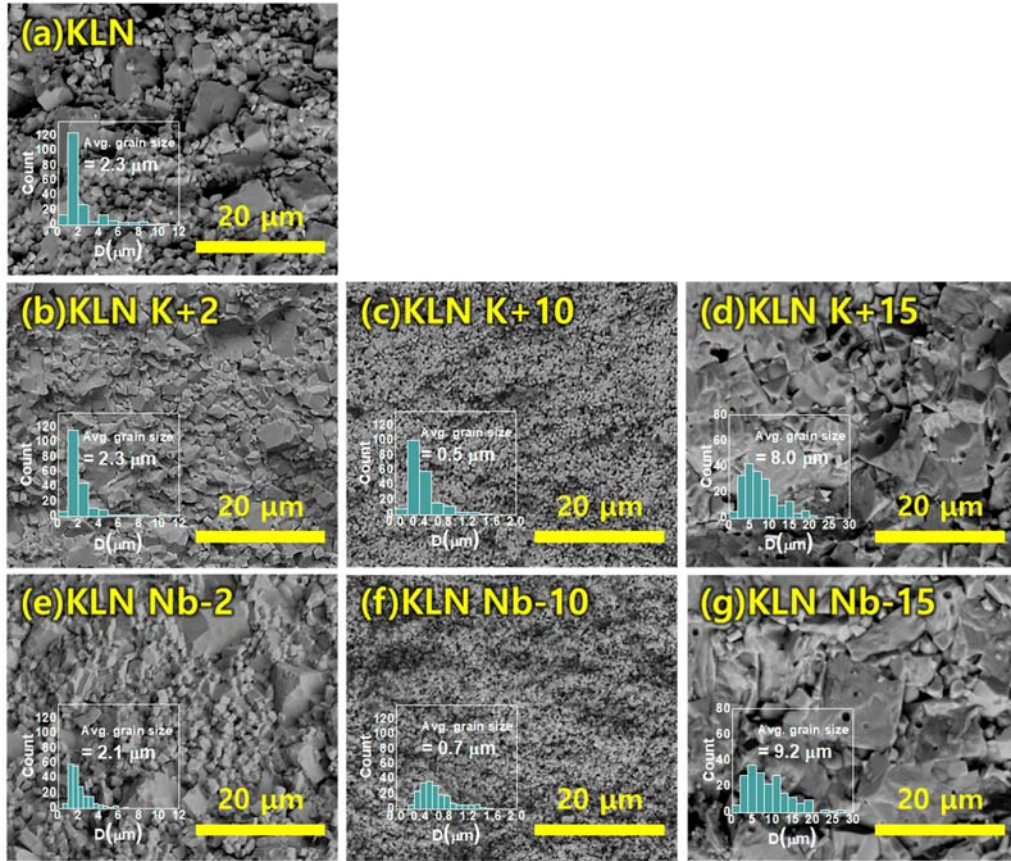


Fig. 3. Backscattered electron images of fracture surfaces of (a) KLN, (b)–(d) KLN K+100x, and (e)–(g) KLN Nb-100x samples.

이 나타나게 된다. 조성 변화에 따라 소결 과정에서의 액상 조성도 변화하며 임계 구동력과 임계 반지름이 계속 증가하여 어느 시점부터 대부분의 결정들이 임계 반지름에 도달하지 못하여 성장을 멈추고 KLN K+10, KLN Nb-10 시점에서는 대부분의 결정의 크기가 성장을 멈추고 균일해지는 것을 볼 수 있다. 하지만 조성 변화가 더 가해지면, 결정 주변에 존재하는 액상의 조성이 Li_3NbO_4 생성으로 인해 변하게 되고, 결정과 액체 사이의 고체-액체 계면 에너지가 급격하게 변화하여 임계 반지름이 현저히 감소하게 되어 이에 따라 KLN K+15와 KLN Nb-15에서는 이전에 비해 확연히 큰 결정 크기를 갖는 결정이 관찰된 것으로 추측된다.

XRD 데이터 결과에서 논의되었던 칼륨 이온 과량과 나이오븀 이온 결핍에 따른 이차상 변화를 미세구조상에서도 관찰하고자 에너지 분산 X선 분광법(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)을 통해 원소 분석을 진행하였다. 사용한 EDS 장비는 리튬 원소의 검출한계가 존재하

므로 불가피하게 칼륨과 나이오븀의 성분비를 분석하여 이차상을 판별하였다. 그림 4에서 보듯이, KLN K+2와 KLN Nb-2, KLN K+15와 KLN Nb-15 조성 모두에서 주된 상을 이루고 있는 성분인 지점 1 (point 1)은 칼륨과 나이오븀 원소의 비율이 약 1:1로 비슷하지만, 지점 2 (point 2)의 경우 KLN K+2와 KLN Nb-2는 칼륨과 나이오븀 원소 비율이 약 3:5로 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 이차상으로 예측되며, KLN K+15와 KLN Nb-15에서는 칼륨이 매우 적은 상으로 XRD에서 검출되었던 Li_3NbO_4 이차상으로 추정된다.

유전율과 유전 손실을 온도의 변화에 따라 나타낸 그래프인 그림 5에서, KLN 조성들은 유전율이 150°C, 450°C 근처에서 갑작스럽게 변하는 것으로 나타났다. 이는 사방정계(orthorhombic)에서 정방정계(tetragonal)로, 정방정계에서 입방정계(cubic)로 일어나는 상변화에 의한 것임을 알 수 있다 [21]. 사방정계에서 정방정계로 바뀌는 상변화 온도(T_{O-T})와 정방정계에서 입방정계로 바뀌는 상변화 온도(T_C)는 모든 조성에서 유사하게 나타났으나, KLN

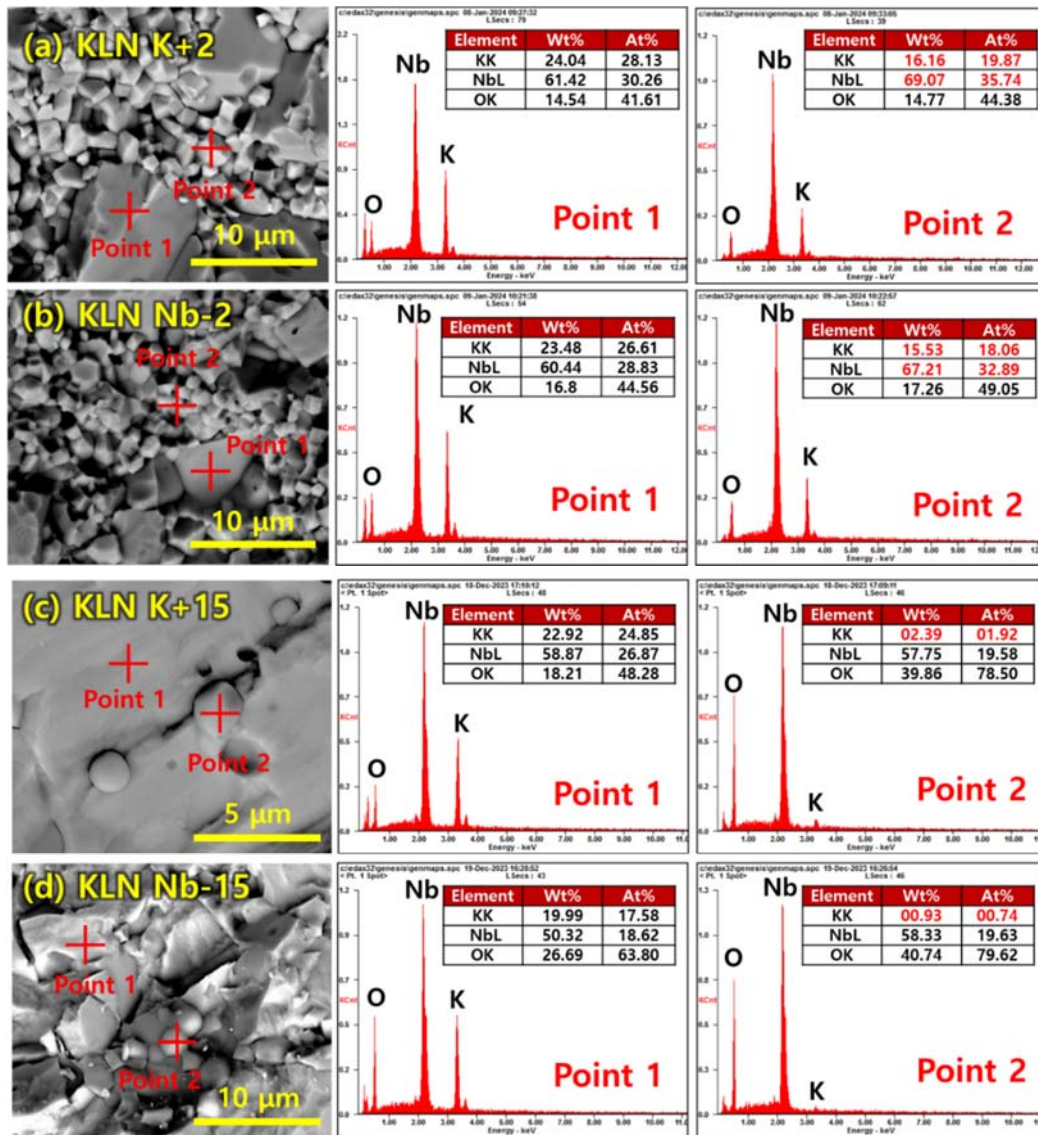


Fig. 4. Results of energy-dispersive X-ray spectroscopy of (a) KLN K+2, (b) KLN Nb-2, (c) KLN K+15, and (d) KLN Nb-15 samples.

K+10, KLN Nb-10의 T_c 는 10°C 가량 감소한 것이 관찰되었다. 그림 3에서 측정된 대로, 결정 크기의 감소로 인하여 온도 증가에 의한 자발 분극의 변화가 용이해지고 그에 따라 T_c 의 감소가 발생했다고 추측된다. KLN Nb-2와 KLN K+2는 T_c 이후에도 유전율이 계속해서 증가하고 있는데, 이것은 KLN 합성 시에 발생한 이차상인 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 의 큐리 온도 때문인 것으로 추정된다 [22,23]. 나머지 조성의 유전율 양상은 위에서 설명한 대로 나이오븀의 감소와 칼륨의 증가에 따라 이차상 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 이 감소하고 KN과 유사한 유전율 양상이 나타나게 된다 [24].

그림 6은 KLN의 분극 정도를 알아보기 위해 전압을 가하여 전기장(electric field)의 세기에 따른 분극 값(polarization)을 측정하여 분극-전기장의 그래프(PE curve)로 나타낸 것이다. KLN Nb-15와 KLN K+15를 제외하고는 모두 누설 전류가 굉장히 크게 나타났다. 분극 그래프를 보면 알 수 있듯이, 포화 분극(saturation polarization) 이상으로 잔류 분극(remnant polarization)이 올라가는 모습을 볼 수 있는데, 이것은 이차상과 KLN이 공존하기 때문에 나타나는 것으로 추측된다. 칼륨과 나이오븀의 함량 변화로 인해 이차상이 발생하게 되고 이로 인해

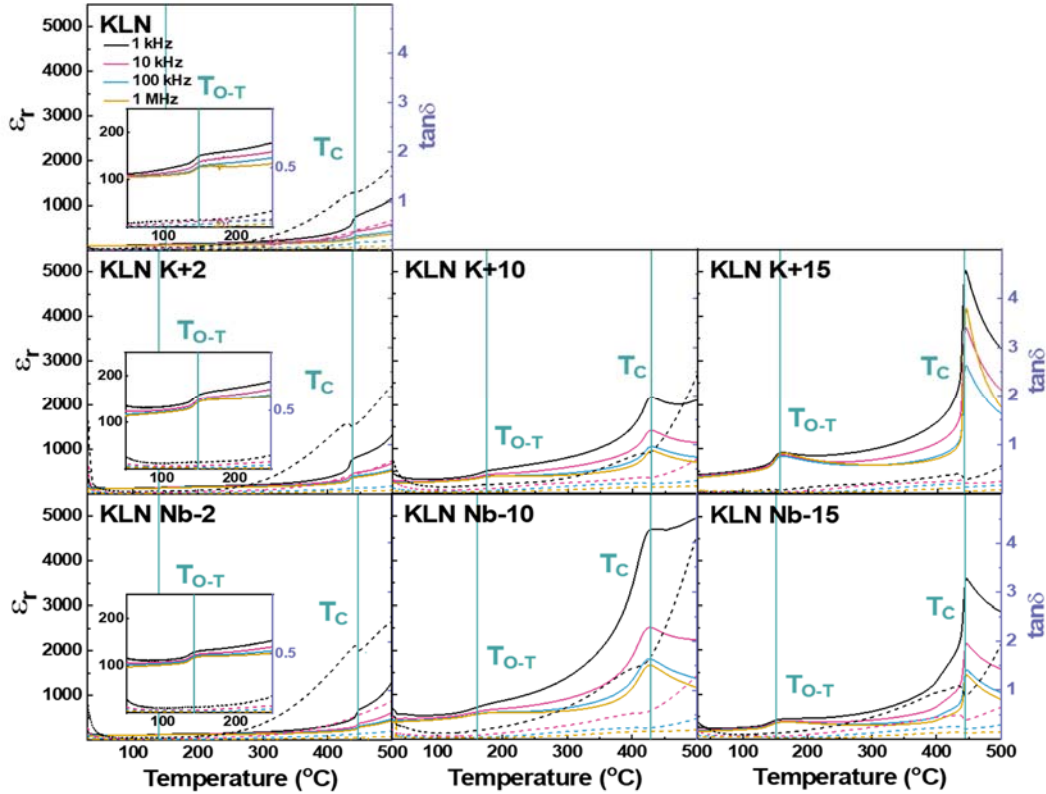


Fig. 5. Relative permittivity (solid line) and dielectric loss (dotted line) graphs according to the temperature of the entire composition of KLN, KLN K+100x, and KLN Nb-100x.

페로브스카이트 구조 자체가 불완전해지면서 전류가 유전체 내부를 통과하기 쉽도록 전기적 불균형이 발생하였기 때문이다. KLN Nb-15와 KLN K+15은 이런 이차상 ($K_3Li_2Nb_5O_{15}$)이 상당히 감소했기 때문에 페로브스카이트 구조인 KN의 강유전성에 의해 히스테리시스의 형태가 나타난 것으로 사료된다.

시뮬레이션 결과를 실험적으로 검증하기 위해 높은 유전율을 갖는 KLN을 합성하는 과정에서 나이오븀의 양을 감소시키거나, 칼륨의 양을 증가시켜 화학양론을 변화시킴으로써, 이차상 감소 효과는 확인할 수 있었다. 그러나 이전의 선행연구 결과와 같이 Li (0.76 Å)과 K (1.38 Å) 사이의 이온 반지름 차이, Li의 KN에 대한 용해도 한계(~5 mol%) 등의 이유로 단일상 페로브스카이트 구조의 KLN 합성이 잘 이루어지지 않았다 [10,16]. 또한 칼륨 이온과 리튬 이온 모두 합성 과정에서의 증발로 인해 상의 안정성 측면에서 매우 불안정하여 시뮬레이션과 같은 높은 유전분극 값을 갖는 유전체인 KLN의 실현은 상당히 어렵다는 사실을 확인할 수 있었다 [25]. KLN의 안정적인 합성을 위

해서는 본 실험에서 사용된 고상 합성법 이외에도 KLN의 공차계수(tolerance factor)나 나이오븀 계열의 이차상 생성을 막기 위하여 리튬 이온의 나이오븀 이온과의 결합력 등을 고려하며 리튬 이온이 페로브스카이트 A-site에 들어갈 수 있도록 하는 다양한 합성 방법에 대한 연구가 추가적으로 필요할 것이다. 본 연구를 통해 실험적인 합성 결과와, 시뮬레이션을 통한 합성 결과에서의 특성이 다르게 나타나는 것을 확인하였다. 리튬 이온 이외에도 알칼리 금속이 KN에 들어가면 분극이 증가하는 시뮬레이션 결과가 있었는데, 시뮬레이션을 시행할 때, 알칼리 금속과 칼륨 이온 사이의 이온 반지름 크기 차이, 전자 껍질 차이로 인한 결합력 차이의 요소 등의 다양한 변수를 고려하여 실제로 KN의 페로브스카이트 구조의 A-site에 첨가 가능 여부 및 A-site 도핑 한계에 대한 선행실험을 병행하여 시뮬레이션 실험을 진행하는 것이 요구된다. 이를 바탕으로 실제 합성 메커니즘 분석이 이루어지고 실험적으로 증명하면 성공적인 KNN 계열 조성의 특성 증강이 성취될 것이다.

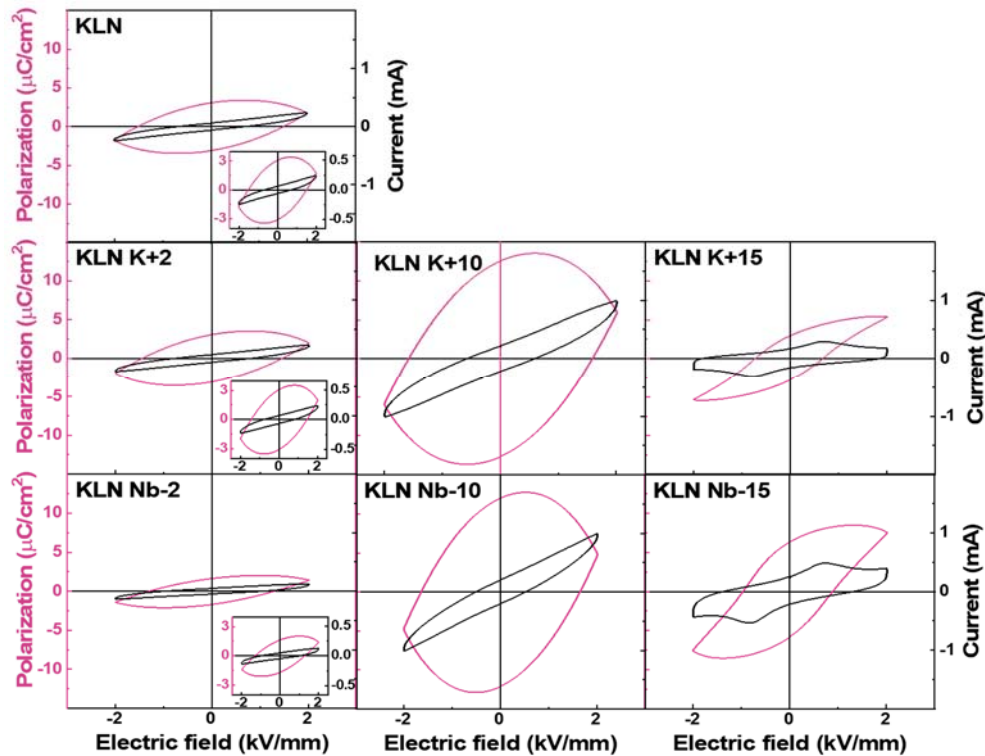


Fig. 6. Polarized hysteresis and switching current graphs according to the electric field of KLN, KLN K+100x, and KLN Nb-100x entire composition.

ORCID

Wook Jo

<https://orcid.org/0000-0002-7726-3154>

감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부가 지원하는 X9R 초과 MLCC용 원천 소재 기술개발 사업(2020M3D1A2102915)의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

[1] A. Singh, S. Monga, N. Sharma, K. Sreenivas, and R. S. Katiyar, *J. Asian Ceram. Soc.*, **10**, 275 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1080/21870764.2022.2075618>

[2] T. Mikolajick, S. Slesazek, H. Mulaosmanovic, M. H. Park, S. Fichtner, P. D. Lomenzo, M. Hoffmann, and U. Schroeder, *J. Appl. Phys.*, **129**, 100901 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1063/5.0037617>

[3] S. J. Fiedziuszko, I. C. Hunter, T. Itoh, Y. Kobayashi, T. Nishikawa, S. N. Stitzer, and K. Wakino, *IEEE Trans.*

Microwave Theory Tech., **50**, 706 (2002).

doi: <https://doi.org/10.1109/22.989956>

[4] M. C. Sekhar, E. Veena, N. S. Kumar, K.C.B. Naidu, A. Mallikarjuna, and D. B. Basha, *Cryst. Res. Technol.*, **58**, 2200130 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1002/crat.202200130>

[5] R. López-Juárez, O. Novelo-Peralta, F. González-García, F. Rubio-Marcos, and M. E. Villafuerte-Castrejón, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 1861 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.031>

[6] J. Wu, D. Xiao, and J. Zhu, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **26**, 9297 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3084-2>

[7] M. Ichiki, L. Zhang, M. Tanaka, and R. Maeda, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1693 (2004).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00475-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00475-8)

[8] L. Karacasulu, M. Karakaya, U. Adem, V. M. Sglavo, M. Biesuz, and C. Vakifahmetoglu, *Open Ceram.*, **17**, 100541 (2024).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100541>

[9] S.H.V. Oh, W. Hwang, K. Kim, J. H. Lee, and A. Soon, *Adv. Sci.*, **9**, 2104569 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1002/adv.202104569>

[10] S. Y. Chu, W. Water, Y. D. Juang, J. T. Liaw, and S. B. Dai, *Ferroelectrics*, **297**, 11 (2003).

- doi: <https://doi.org/10.1080/713642469>
- [11] D. Agustinawati, N. L. Isnaini, and S. Suasromo, *AIP Conf. Proc.*, **1788**, 030129 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.4968382>
- [12] N. Chaiyo, A. Ruangphanit, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, B. Boonchom, and N. Vittayakorn, *J. Mater. Sci.*, **46**, 1585 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4967-5>
- [13] B. Sundarakannan, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *J. Appl. Phys.*, **94**, 5182 (2003).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.1610260>
- [14] C. Chen, Y. Huang, Y. Tan, and Y. Sheng, *J. Alloys Compd.*, **663**, 46 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.106>
- [15] K. A. Kurilenko, D. V. Gorbunov, and O. A. Shlyakhtin, *Ionics*, **22**, 601 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1581-1>
- [16] Y. Sugiura, Y. Saito, T. Endo, and Y. Makita, *Cryst. Growth Des.*, **19**, 4162 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00656>
- [17] H. Kimura and S. Uda, *J. Cryst. Growth*, **311**, 4094 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.06.038>
- [18] M. Ferriol, M. Cochez, and M. Aillerie, *J. Cryst. Growth*, **311**, 4343 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.07.026>
- [19] W. Jo, D. Y. Kim, and N. M. Hwang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2369 (2006).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01160.x>
- [20] M. Ferriol, M. Cochez, and M. Aillerie, *J. Cryst. Growth*, **311**, 4343 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.07.026>
- [21] P. Kumar, M. Pattanaik, and Sonia, *Ceram. Int.*, **39**, 65 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.093>
- [22] Á. Péter, I. Hajdara, K. Lengyel, G. Dravecz, L. Kovács, and M. Tóth, *J. Alloys Compd.*, **463**, 398 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.038>
- [23] B. A. Scott, E. A. Giess, B. L. Olson, G. Burns, A. W. Smith, and D. F. O'Kane, *Mater. Res. Bull.*, **5**, 47 (1970).
doi: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(70\)90072-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(70)90072-3)
- [24] K. I. Kakimoto, I. Masuda, and H. Ohsato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 6102 (2003).
doi: <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.6102>
- [25] H. C. Song, K. H. Cho, H. Y. Park, C. W. Ahn, S. Nahm, K. Uchino, S. H. Park, and H. G. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1812 (2007).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01698.x>