

## Ni 도핑을 통한 정방성이 높은 벌크 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹 합성

선정우, 조재현<sup>ID</sup>, 조욱<sup>ID</sup>

울산과학기술원 신소재공학과 및 JULIA 연구센터

### Fabrication of Bulk PbTiO<sub>3</sub> Ceramics with a High c/a Ratio by Ni Doping

Jeong-Woo Seon, Jae-Hyeon Cho, and Wook Jo

Jülich-UNIST Leading Institute for Advance Energy Materials & Department of Materials Science and Engineering,  
Ulsan National Institute of Science and Technology, Ulsan 44919, Korea

(Received May 13, 2022; Accepted May 23, 2022)

**Abstract:** Bulk-sized PbTiO<sub>3</sub> (PT), which is widely known as a high-performance ferroelectric oxide but cannot be fabricated into a monolithic ceramic due to its high c/a ratio, was successfully prepared with a high tetragonality by partially substituting Ni ions for Pb ions using a solid-state reaction method. We found that Ni-doped PT was well-fabricated as a bulk monolith with a significant c/a ratio of ~1.06. X-ray diffraction on as-sintered and crushed samples revealed that NiTiO<sub>3</sub> secondary phase was present at the doping level of more than 2 at.%. Scanning electron microscopic study showed that NiTiO<sub>3</sub> secondary phase grew on the surface of PT specimens regardless of the doping level possibly due to the evaporation of Pb during sintering. We demonstrated that an unconventional introduction of Ni ions into A-site plays a key role on the fabrication of bulk PT, though how Ni ion functions should be studied further. We expect that this study contributes to a further development of displacive ferroelectric oxides with a high c/a ratio.

**Keywords:** Lead titanate, Ferroelectricity/ferroelectric oxides, Piezoelectricity/piezoelectric oxides, Goldschmidt tolerance factor

강유전성(ferroelectricity)이란 자발 분극(spontaneous polarization)을 가지며, 전기장에 따라 분극이 반전될 수 있는 성질을 일컫는다 [1,2]. 이러한 분극의 유지 및 반전을 가능케 하는 성질을 기반으로 비휘발성 메모리, 광발전 등 다양한 차세대 소자 구현이 가능하기 때문에, 더 뛰어난 성능의 강유전 물질을 개발하기 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다 [3-6]. 대표적인 강유전 물질로 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)-PbTiO<sub>3</sub> 등이 널리 알려져 있으나, 학계에서

는 티탄산 납(PbTiO<sub>3</sub>, PT)이 가장 이상적인 강유전체 후보로 거론되고 있다 [7-9]. PT는 Pb와 Ti가 각각 A, B 자리에 위치한 페로브스카이트 구조(ABO<sub>3</sub>)를 가지며, Pb의 고립 전자쌍(lone pair electron)으로 인한 변위형 강유전성과 높은 상전이 온도(큐리 온도, ~490 °C)를 나타내는 물질이다 [10-12]. 페로브스카이트 구조는 Goldschmidt tolerance factor에서 정의하는 바와 같이, A와 B 자리 이온 크기 비에 따라 정방정계(tetragonal), 능면체(rhombohedral) 등의 시스템으로 세분화된다 [13,14]. PT는 Ti보다 Pb의 이온 크기가 상당히 크고 고립 전자쌍으로 인한 오비탈 혼성화가 일어나기 때문에, 상온에서 [001] 방향의 c 격자 상수와 a, b 격자 상수의 비(c/a ratio)가 매우 큰 정방정계 시스템으로 알려져 있다 [15-17]. 다른 정방형 강유전체들과 비교하여도 큰 c/a ratio를 나타내기 때문에, PT는 강유전 분극뿐만 아니라 90

✉ Jae-Hyeon Cho; [jhcho@unist.ac.kr](mailto:jhcho@unist.ac.kr)  
Wook Jo; [wookjo@unist.ac.kr](mailto:wookjo@unist.ac.kr)

Copyright ©2022 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.

도 도메인 스위칭에 영향을 받는 전기장 인가 변형률 등의 압전 특성도 매우 뛰어나다고 알려져 있다 [18,19]. 하지만 PT는  $c/a$  ratio가 너무 크기 때문에, 단독 조성의 벌크 세라믹으로 합성하지 못한다는 문제점을 가지고 있다 [20]. 이는 소결 후 냉각 과정에서 상전이 일어날 때, 시편이 상전이로 인한 변위 차이를 견디지 못하고 형체를 유지하지 못하기 때문이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 희토류 등의 Pb와 비슷한 크기의 이온을 A 자리에 도입하는 등의 시도가 있었으나, 대부분 강유전 및 압전 특성이 크게 열화되어 실제 활용이 어렵다고 알려져 있다 [21-23]. 이로 인해 PT를 다른 조성에 섞거나 박막으로 성장시켜 활용하고 있으나, 여전히 벌크 PT 합성을 위한 연구가 필요한 실정이다 [24-26].

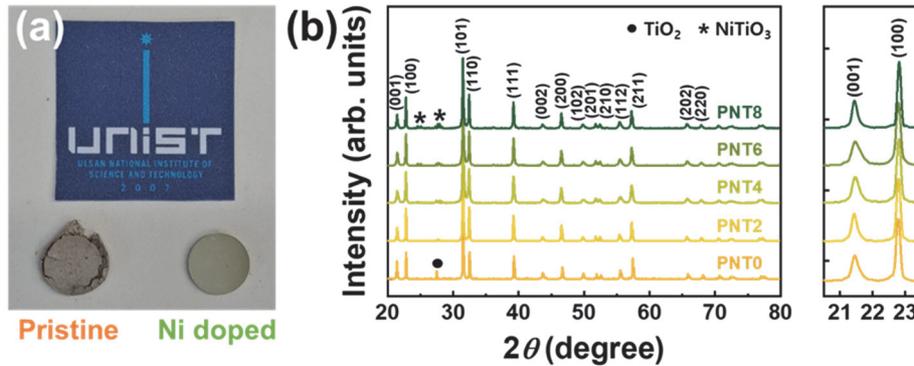
본 연구진은 전술한 문제점을 극복하고 벌크 PT를 합성하기 위해, Pb 자리에 이온 크기가 상대적으로 매우 작은 Ni을 도핑하는 방법을 제안한다. 이러한 Ni 도입을 통해, 다음과 같은 2가지 효과를 기대할 수 있다. 우선 원자 크기가 작은 Ni이 A 자리에 도입되면 국부적으로 격자변형 (lattice distortion)이 유도되기 때문에, PT의 결정구조 변화로 인한 응력을 완화될 수 있을 것이라 예상한다. 또한, 도핑 수준으로 Ni이 Pb 자리에 들어가게 된다면, 강유전 및 압전 특성의 열화를 최소화할 수 있을 것이라 판단된다. 다음으로, Pb의 높은 휘발성으로 인해 Pb가 결핍된, 열역학적으로 안정한 상이 시료 표면에 생성되면서 발생하는 압축 응력 (compressive stress)이 PT 벌크 소재의 기계적 파괴를 억제할 수 있을 것이라 기대된다 [27,28]. 티탄산 니켈 ( $\text{NiTiO}_3$ , NT)은 PT의 큐리 온도 이상에서도 안정적인 상을 유지하며, 격자상수 값이 정방정계 PT와 입방정계 PT의 사이에 존재한다고 알려져 있다 [29-32]. 즉, 표면의 NT층은 PT의 상전이 중 발생하는 응력을 완화시켜 줄 수 있을 것이라 판단된다. 이러한 방법론을 검증하기 위해, PT의 Pb 자리에 2, 4, 6, 8 at.%의 Ni을 도핑한 조성, 즉,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  (PNT100x:  $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ )를 고상합성법을 통해 준비하였다. 본 논문에서는 시편들의 결정 및 미세구조 분석을 통해, 본 연구진이 제시하는 방법론의 가능성을 검증하였다.

제안된 조성의 화학식을 기반으로, 다음과 같은 모분말을 건조 후 평량에 활용하였다 [PbO (Alfa Aesar, 99.9%), NiO (Sigma Aldrich, 99.99%),  $\text{TiO}_2$  (Sigma Aldrich, 99%)]. 평량한 분말은 지르코니아 볼 및 99.5% 순도의 에탄올과 함께 1:1:2 부피비로 날뼌병에 담아 24시간 동안 볼밀을 진행하였다. 볼밀을 통해 얻어진 혼합물은 오븐에 건조 후, 알루미늄 도가니에 담아  $800^\circ\text{C}$ , 1시간 조건하에 하소를 진행하였다. 하소가 끝난 분말은 PVA 바인더를 첨

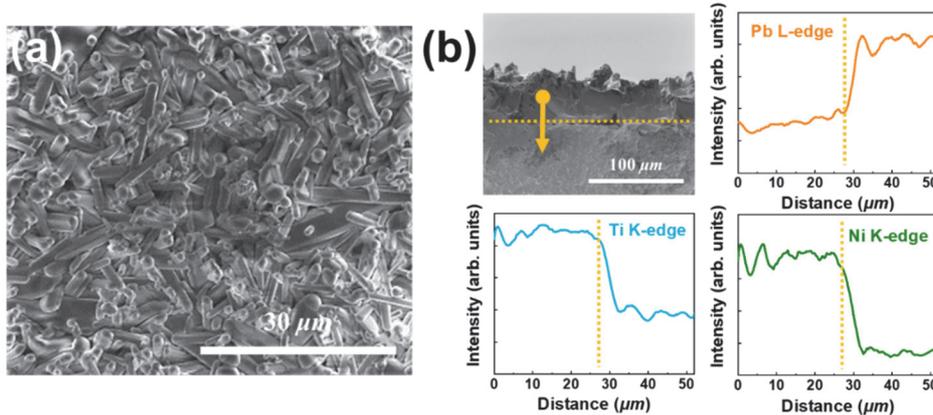
가 후,  $150\ \mu\text{m}$  규격의 체에 걸러 입자를 균질화시켰다. 얻어진 분말은 펠렛 형태로 성형하여  $1,200^\circ\text{C}$ , 2시간 조건하에 소결을 진행하였다.

제조된 시료들은 결정 구조를 분석하기 위해, 막자 사발로 고르게 분쇄하여 분말 형태로 준비되었다. 준비된 각 조성의 분말은 Cu 빔을 활용하는 X-선 회절 분석기(XRD, D8 ADVANCE, Bruker AXS, USA)를 사용하여 분석되었고,  $0.02^\circ$  간격으로  $20\sim 80^\circ$  범위의 회절 패턴을 얻었다. 격자상수는 X-선 회절 패턴을 기반으로 Fullprof 프로그램을 활용하여 Rietveld refinement를 진행하여 얻었다. 주사전자현미경(SEM, Quanta 200 FEG, FEI Company, USA)을 통해 시편의 표면과 파단면의 미세구조 이미지를 얻었고, 이때 별도의 처리가 되지 않은 소결 직후의 시편을 활용하였다. 추가적으로 에너지 분산 X-선 분광법(EDS, AMETEK-EDAX, Mahwah, USA)의 선형 스캐닝을 통해 조성 변화를 확인하였다.

본 연구진이 제안한 Ni 도핑의 효과는 그림 1(a)에 나타난 소결 직후 시편들의 실사에서 명확하게 나타난다. 전술한 바와 같이, 순수한 PT의 벌크 시편은 소결 과정이 끝난 후 형체를 유지하지 못하였다. 반면, Ni이 도핑된 PT 벌크 시편의 경우는 상당한 밀도를 가진 상태로 소결이 잘 된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 가시적인 성과는 X-선 회절 분석을 활용한 구조분석을 통해 명확히 검증할 수 있었다 [그림 1(b)]. 순수한 PT의 경우, 기존에 알려진 바와 같이 정방정계 페로브스카이트 구조를 나타냈다. 하지만 페로브스카이트 상뿐만 아니라  $\text{TiO}_2$ 로 확인된 상 또한 관측되었는데, 이는 소결 중 필연적으로 발생하는 Pb 휘발에 기인한 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 얻어진 격자상수는  $a = 3.90$  (3) Å,  $c = 4.15$  (1) Å로,  $c/a$  ratio가 이상적인 값인 1.06 (4)에 가깝게 확인되었다 [33]. 흥미롭게도, Ni이 도핑된 PT의 경우에도  $c/a$  ratio가 이상적인 값에 가까운 1.06 (2)으로 확인되었으며, 정방정계 페로브스카이트 구조가 주된 상으로 합성되었음을 확인할 수 있었다: 이는 (001)과 (100) 피크들을 확대한 그림에서도 가시적으로 확인 가능하다. 순수 PT와는 달리 Ni이 도핑된 PT에는 이차상으로  $\text{TiO}_2$ 가 아닌 상대적으로 적은 양의 NT가 관찰되었는데, 이는 NT의 형성이 Pb 휘발을 억제하는 형태로 일어날 수 있다는 것을 암시하고, 이후 논의될 주사전자현미경(SEM) 결과(그림 2)에서 검증할 예정이다. Ni이 Pb보다 이온 크기가 매우 작음에도 불구하고, Ni이 도핑된 PT 조성의 격자상수 값은 순수한 PT와 비교하여 오차범위 내로 작은 것으로 계산되었다 [ $a = 3.90$  (4) Å,  $c = 4.14$  (6)]. 또한, Ni이 도핑된 조성들의 격자상수는 서로 큰 차이가 없는 것으로 확인되었다. PNT2 조성은 장비 분해능 내에서



**Fig. 1.** (a) Photograph of as-sintered specimens of pristine and Ni doped PT for comparison and (b) X-ray diffraction patterns of PNT100x system with a magnified view of (001) and (100) peaks to present the *c/a* ratio (the peaks associated with the secondary phases, i.e., TiO<sub>2</sub> and NiTiO<sub>3</sub>, were indicated).

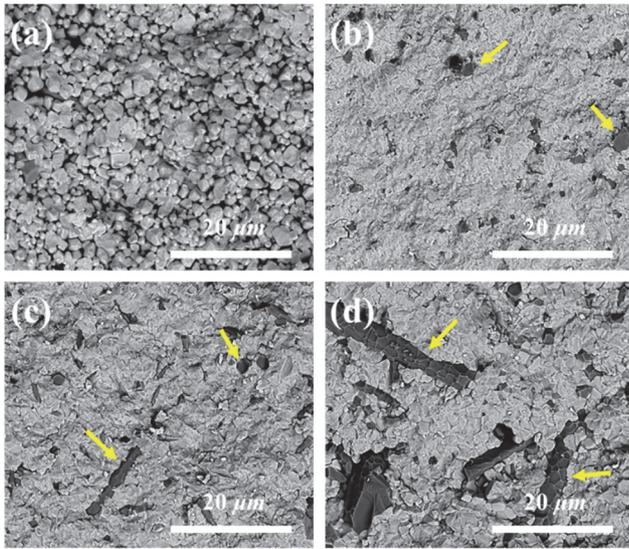


**Fig. 2.** Represented (a) surface and (b) fractured surface images of as-sintered PNT100x specimen, obtained using scanning electron microscopy (SEM), as well as energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) line scanning profiles.

이차상이 거의 관측되지 않았다는 점에서, 이러한 예상 밖의 결과는 격자상수 값을 상승시킬 수 있는 격자 변형과 NT 이차상의 존재로 설명 가능하다. 즉, PT에 고용 가능한 Ni는 2 at.% 미만이며, Ni이 Pb 자리에 도입되며 야기된 국부적 격자변형은 다른 결함과 비슷하게 작용하여 격자상수 값을 증가시키는 요인이 될 수 있다 [34,35]. 그리고 4 at.% 이상으로 도핑된 Ni는 잔류하여 Ti와 반응하기 때문에, 각 조성의 격자상수가 비슷하게 관측된 것으로 판단된다. 이는 X-선 흡수 분광학 등의 추가 분석을 통해 검증할 예정이다.

그림 2(a)는 Ni이 도핑된 PT 조성 시편들의 대표적인 표면 이미지이다. 시편 표면은 원기둥 형태의 성장물들이 대다수를 구성하고 있는 것으로 관측되었는데, 이러한 형상은 일메나이트(ilmenite) 결정 구조의 NT와 일치한다 [36]. 표면을 구성하고 있는 층은 시편의 파단면[그림 2(b)]에서 더 뚜렷하게 구별이 가능하며, 층간 접촉면에 결함이 적고 서로 밀접하게 이어지며 성장했음을 확인할 수 있었다. 각

영역에 해당하는 조성을 좀더 명확하게 하기 위해, 해당 파단면은 에너지 분산 X-선 분광법(EDS)을 활용하여 추가적인 분석을 진행하였다. 에너지 분산 X-선 분광법은 표면층부터 내부층까지 선형 스캐닝 방법을 통해 진행하였으며, 층의 경계를 기준으로 Pb 원소가 급증하였고 Ti와 Ni 원소는 급감하였다. 이때 내부층에서 Ni의 질량비는 0으로 수렴하지 않고, 2 at.%보다 낮은 선으로 측정되었다. 이는 2at.% 이하의 Ni이 PT에 고용되었음을 암시한다. 하지만 각 조성에 따라 Ni 질량비 변화가 일정하지 않게 관측되었기 때문에, 재현성 검증을 위한 추가적인 실험이 예정되어 있다. 해당 분석 결과를 통해 예상과 같이 Pb 휘발로 인한 NT층이 표면에 성장함을 확인할 수 있었으며, 이러한 NT층은 추가적인 Pb 휘발을 방지하고 내부 PT에 압축 응력을 가해줄 수 있음을 뒷받침 해준다. NT 이차상이 시편 표면에 집중적으로 성장하였다는 점에서, PbO 과잉 첨가 등과 같은 방법을 활용해 Pb 휘발을 억제해 주거나, lapping 공정을 통해 이차상 제거가 손쉽게 가능하기 때문에 실사



**Fig. 3.** Scanning electron microscopy (SEM) images of fractured surfaces of Ni doped PT (a) PNT2, (b) PNT4, (c) PNT6, and (d) PNT8. The yellow arrow indicates the secondary phase, which is determined to be  $\text{NiTiO}_3$  phase.

용 측면에서 전혀 문제가 없을 것으로 사료된다. 이와 관련된 실험을 추가로 진행하여, NT 표면층이 벌크 PT 합성을 위한 기여에 차지하는 비중을 조사할 예정이다.

그림 3은 주사전자현미경의 후방산란 전자 모드를 이용하여 얻어진 파단면의 미세구조를 보여준다. X-선 회절 분석에서 언급한 바와 같이, PNT2에서는 NT 이차상이 확인되지 않았으나 Ni 함량이 증가할수록 시편 내부에도 NT 상이 확연히 생성되는 경향을 확인하였다. Ni이 도핑된 모든 PT 시편이 벌크 형태로 잘 소결되었다는 점에서, 내부에 존재하는 NT 상은 벌크 합성에 큰 기여를 하지 않았을 것으로 판단된다. PNT2 시편은 그레인 경계에서 단층이 일어났지만, 이 외의 조성에서는 그레인을 가로지르며 단층이 진행된 것을 확인했다. 이와 함께, PNT2는 그레인 사이에 공간이 상당히 존재하여 다른 시편에 비해 밀도가 상대적으로 낮다는 것을 확인하였다. 이러한 차이는 소결 조건이 최적화되지 않아서 생길 수도 있지만, NT 표면층이 두꺼워짐에 따라 압축 응력이 더 커지면서 좀 더 밀도 있는 시편으로 소결되었다는 가능성을 시사한다. 이러한 가능성은 추가적인 공정 최적화 실험을 통해 검증할 예정이다.

본 연구진은 Ni 도핑을 통해  $\text{PbTiO}_3$  (PT) 조성의 벌크 합성이 가능하다는 것을 실험적으로 증명하였다. X-선 회절 분석 및 에너지 분산 X-선 분광법을 사용하여, PT에 Ni를 2 at.% 미만으로 고용 가능성을 확인하였다. 또한, 주사전자현미경으로 얻은 표면 및 파단면 이미지를 통해 표면층

에  $\text{NiTiO}_3$  (NT) 상이 집중적으로 성장한 것을 검증하였다. 도핑량이 증가함에 따라 시편 내부에도 NT로 확인된 이차상이 생성되었지만, PT 벌크 합성에 기여하는 영향은 미미할 것으로 판단하였다. 이러한 결과들을 통해 Ni 도핑이 벌크 PT 합성을 가능케 하는 핵심적인 역할을 수행한다는 것을 확인하였지만, 본 연구진이 제안한 가능성 높은 두 가지 Ni 도핑의 효과(즉, A 자리 치환 및 NT 형성으로 인한 압축 응력 형성) 중에서 어떤 경우인지는 아직 분명치 않다. 따라서 Ni 도핑량 조절 및  $\text{PbO}$  과잉 첨가 등의 실험과 X-선 흡수 분광법 등의 측정을 통한 추가적인 검증을 진행할 예정이다.

#### ORCID

Jae-Hyeon Cho

<https://orcid.org/0000-0003-4114-4361>

Wook Jo

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

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부가 지원하는 한국연구재단의 해외우수연구기관유치사업(2017K1A4A3015437)의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

#### REFERENCES

- [1] D. Damjanovic, *Rep. Prog. Phys.*, **61**, 1267 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/61/9/002>]
- [2] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford University Press, New York, 2001) p. 8.
- [3] I. Grinberg, D. V. West, M. Torres, G. Gou, D. M. Stein, L. Wu, G. Chen, E. M. Gallo, A. R. Akbashev, P. K. Davies, J. E. Spanier, and A. M. Rappe, *Nature*, **503**, 509 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature12622>]
- [4] H. Nakamoto, D. Yamazaki, T. Yamamoto, H. Kurata, S. Yamada, K. Mukaida, T. Ninomiya, T. Ohkawa, S. Masui, and K. Gotoh, *IEEE J. Solid-State Circuits*, **42**, 101 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1109/JSSC.2006.886523>]
- [5] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, *Science*, **246**, 1400 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.246.4936.1400>]
- [6] S. Y. Yang, J. Seidel, S. J. Byrnes, P. Shafer, C. H. Yang, M. D. Rossell, P. Yu, Y. H. Chu, J. F. Scott, J. W. Ager III, L. W. Martin, and R. Ramesh, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 143 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.451>]
- [7] S. V. Kalinin, A. N. Morozovska, L. Q. Chen, and B. J. Rodriguez, *Rep. Prog. Phys.*, **73**, 056502 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1088>]

- 0034-4885/73/5/056502]
- [8] G. Shirane and S. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **6**, 265 (1951). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.6.265>]
- [9] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications* ((Elsevier, Amsterdam, 2013) p. 101.
- [10] R. E. Cohen, *Nature*, **358**, 136 (1992). [DOI: <https://doi.org/10.1038/358136a0>]
- [11] M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang, H. A. McKinstry, and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **62**, 3331 (1987). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.339293>]
- [12] G. Shirane, R. Pepinsky, and B. C. Frazer, *Acta Cryst.*, **9**, 131 (1956). [DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X56000309>]
- [13] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, **14**, 477 (1926). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01507527>]
- [14] R. S. Roth, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **58**, 75 (1957). [DOI: <https://doi.org/10.6028/jres.058.010>]
- [15] D. Y. Cho, J. Y. Kim, B. G. Park, K. J. Rho, J. H. Park, H. J. Noh, B. Kim, S. J. Oh, H. M. Park, J. S. Ahn, H. Ishibashi, S. W. Cheong, J. H. Lee, P. Murugavel, T. W. Noh, A. Tanaka, and T. Jo, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 217601 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.217601>]
- [16] R. E. Cohen and H. Krakauer, *Ferroelectrics*, **136**, 65 (1992). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199208016067>]
- [17] Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 217601 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.217601>]
- [18] A. R. Damodaran, S. Pandya, J. C. Agar, Y. Cao, R. K. Vasudevan, R. Xu, S. Saremi, Q. Li, J. Kim, M. R. McCarter, L. R. Dedon, T. Angsten, N. Balke, S. Jesse, M. Asta, S. V. Kalinin, and L. W. Martin, *Adv. Mater.*, **29**, 1702069 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201702069>]
- [19] H. Jaffe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 494 (1958). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb12903.x>]
- [20] A. Safari, R. K. Panda, and V. F. Janas, *Key Eng. Mater.*, **122**, 35 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.122-124.35>]
- [21] E. C. Paris, M.F.C. Gurgel, T. M. Boschi, M. R. Joya, P. S. Pizani, A. G. Souza, E. R. Leite, J. A. Varela, and E. Longo, *J. Alloys Compd.*, **462**, 157 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.107>]
- [22] A. Peláiz-Barranco, Y. Méndez-González, D. C. Arnold, P. Saint-Grégoire, and D. J. Keeble, *J. Mater. Sci.*, **47**, 1094 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5900-2>]
- [23] H. Takeuchi, S. Jyomura, E. Yamamoto, and Y. Ito, *J. Acoust. Soc. Am.*, **72**, 1114 (1982). [DOI: <https://doi.org/10.1121/1.388319>]
- [24] D. D. Fong, A. M. Kolpak, J. A. Eastman, S. K. Streiffer, P. H. Fuoss, G. B. Stephenson, C. Thompson, D. M. Kim, K. J. Choi, C. B. Eom, I. Grinberg, and A. M. Rappe, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 127601 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.127601>]
- [25] T. Leist, J. Chen, W. Jo, E. Aulbach, J. Suffner, and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 711 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04848.x>]
- [26] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, S. E. Park, L. E. Cross, and Z. Zhong, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 3891 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3891>]
- [27] R. Lakshminarayanan, D. K. Shetty, and R. A. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 79 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb07883.x>]
- [28] A. V. Virkar, J. L. Huang, and R. A. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 164 (1987). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04952.x>]
- [29] J. B. Bellam, M. A. Ruiz-Preciado, M. Edely, J. Szade, A. Jouanneaux, and A. H. Kassiba, *RSC Adv.*, **5**, 10551 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c4ra12516a>]
- [30] A. T. Qiu, L. J. Liu, W. Pang, X. G. Lu, and C. H. Li, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **21**, 1808 (2011). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60935-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60935-7)]
- [31] M. Sepiarsky, Z. Wu, A. Asthagiri, and R. E. Cohen, *Ferroelectrics*, **301**, 55 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150190490454882>]
- [32] H. M. Zhang, M. An, X. Y. Yao, and S. Dong, *Front. Phys.*, **10**, 107701 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11467-015-0512-y>]
- [33] G. Shirane, S. Hoshino, and K. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **5**, 453 (1950). [DOI: <https://doi.org/10.1143/Jpsj.5.453>]
- [34] J. H. Cho, J. H. Lee, H. Jang, N. J. Lee, W. S. Kang, G. T. Hwang, S. Kim, M. G. Kim, and W. Jo, *J. Appl. Phys.*, **130**, 094101 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0058823>]
- [35] J. H. Cho, S. Cho, J. H. Lee, H. Palneedi, J. H. Lee, H. P. Kim, N. J. Lee, S. Tigunta, S. Pojprapai, S. Kim, J. Ryu, Y. S. Oh, S. Hong, and W. Jo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **104**, 6384 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.18012>]
- [36] J. Xu, W. Ding, W. Zhao, W. Zhao, Z. Hong, and F. Huang, *ACS Energy Lett.*, **2**, 659 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00018>]