

The effect of Dy₂O₃ addition on crystal structure, grain growth, and dielectric properties in BaTiO₃

Won-Gi Ahn, Moonhee Choi*, Minkee Kim** and Kyoung-Seok Moon†

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

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

**MLCC Advanced Development Team, Samwha Capacitor Group, Yongin 17118, Korea

(Received July 14, 2022)

(Revised July 18, 2022)

(Accepted July 26, 2022)

Abstract The crystal structure, grain growth behavior, and dielectric properties of BaTiO₃ have been studied with the addition of Dy₂O₃. The powders were synthesized at ratios of (100-x)BaTiO₃-xDy₂O₃ (mol%, x=0, 0.5, 1.0, 2.0) by a conventional solid-state synthesis, and the powder compacts were sintered at 1250°C for 2 hours in air. As the amount of added Dy₂O₃ was increased, the crystal structure of the sintered samples changed from a tetragonal to a pseudo-cubic structure, and the tetragonality decreased. In addition, a secondary phase of Ba₁₂Dy_{4.67}Ti₈O₃₅ appeared when Dy₂O₃ was added. The average grain size after sintering decreased and abnormal grains appeared as the amount of Dy₂O₃ increased. It can be explained that the grain growth behavior of the Dy₂O₃ added-BaTiO₃ occurs due to the two-dimensional nucleation and growth, and is governed by the interface reaction. Further, the correlation between crystal structure, microstructure, and dielectric properties was discussed.

Key words BaTiO₃, Perovskite, Crystal structure, Microstructure, Grain growth

BaTiO₃에서 Dy₂O₃ 첨가가 결정구조, 입자성장 및 유전특성에 미치는 영향

안원기, 최문희*, 김민기**, 문경석†

경상국립대학교 나노신소재융합공학과, 진주, 52828

*한국세라믹기술원 전자융합본부 나노소재-공정센터, 진주, 52851

** (주)삼화콘덴서공업 MLCC선행개발팀, 용인, 17118

(2022년 7월 14일 접수)

(2022년 7월 18일 심사완료)

(2022년 7월 26일 게재확정)

요약 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 BaTiO₃의 결정구조, 입자성장 거동 및 유전특성에 대해 연구하였다. 고상합성법으로 (100-x)BaTiO₃-xDy₂O₃(mol%, x=0, 0.5, 1.0, 2.0) 비율로 합성하고, 공기 중 1250°C에서 2시간 동안 소결하였다. Dy₂O₃가 첨가되면서 소결체의 결정구조는 정방정계 구조에서 입방정계 구조로 전이되어 tetragonality(c/a)가 감소하였다. 또한, Dy₂O₃가 첨가 시 Ba₁₂Dy_{4.67}Ti₈O₃₅은 이차상이 확인되었다. Dy₂O₃의 첨가량이 증가할수록 소결 후 평균입자의 크기가 감소하고 비정상 입자성장 거동을 보였다. 이를 통해 Dy₂O₃가 첨가된 BaTiO₃의 입자성장은 이차원 핵생성 및 성장에 의해 입자성장이 일어나고 계면 반응이 지배적인 것으로 판단할 수 있다. 또한, 결정구조 및 미세구조와 유전특성과의 상관관계에 대해서 고찰하였다.

1. 서론

스마트폰부터 컴퓨터, 자동차까지 전류가 흐르면서 논리회로가 작동하는 전자기기의 부품 중 전류의 공급을 제어하는 MLCC(Multi-layer Ceramic Capacitor)의 중

요성은 잘 알려져 있다[1]. 특히, BaTiO₃는 높은 유전상수, 우수한 절연특성, 환원분위기 소결 가능한 특성 등으로 MLCC의 재료로 널리 사용되고 있다[1].

BaTiO₃는 ABO₃ Perovskite 구조를 가지며, Curie 온도 이하의 환경에서 단위셀 중심의 Ti⁴⁺ 이온이 중심에서 벗어나 있어 영구적인 자발분극을 가지게 되며, 강유전체의 특성을 갖게 된다[2]. 강유전성 뿐만 아니라, 공간분극, 계면 강화, 온도에 따른 유전을 변화 감소 등 전기적 특

†Corresponding author
E-mail: ksky.moon@gnu.ac.kr

성을 조절하기 위해 다양한 원소를 첨가하고 있으며, 특히 란탄족 원소들이 대표적인 물질이다[3]. BaTiO₃는 A 자리에 Ba²⁺, B 자리에 Ti⁴⁺가 존재하며, 란탄족 희토류에서 La 원소에 가까울수록 이온반지름이 크기 때문에 Ba에 치환되기 쉽고 유전상수를 제어하는 특성이 있다[4]. 반면, Lu 원소에 가까울수록 이온반지름이 작기 때문에 Ti 자리에 치환되기 쉽고 온도 안정성을 향상시킬 수 있다고 알려져 왔다[5]. 란탄족 중간에 위치한 Dy 및 Ho의 경우에는 Ba와 Ti 자리 둘 다 치환될 가능성이 있고 양쪽 거동을 모두 나타내는 특성을 보인다[6]. Ba²⁺ 이온은 약 135 pm, Ti⁴⁺ 이온은 약 60.5 pm, Dy³⁺ 이온은 약 91.2 pm의 이온반지름을 가진다[7].

Dy₂O₃ 첨가 시 결정구조도 변화할 수 있으며, Perovskite 구조에서 각각의 자리에 원소가 치환될 때 결정구조의 변화를 Goldschmidt's tolerance factor(*t*)인 Eq. (1)과 같이 표현되는 식을 이용하여 예측할 수 있다[8].

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

여기서, R_A는 Ba²⁺ 이온 반경으로 약 135 pm, R_B는 Ti⁴⁺ 이온반경으로 약 60.5 pm, 그리고 R_O는 140 pm이다. La³⁺ 이온의 반지름은 약 103.2 pm로 Ba 자리에 치환되는 것이 tolerance factor의 변화가 작을 것이고, Lu³⁺의 이온 반지름은 약 86.1 pm로 티타늄 자리에 치환되는 것이 변화의 폭이 작을 것이다. BaTiO₃의 tolerance factor가 1로 가까워지면서 결정구조가 입방정계 구조에 가까워지고, tetragonality의 감소를 의미한다. Tetragonality가 감소하면서 영구 쌍극자 모멘트로 인한 자발분극이 줄어들고, 정방정계 구조에 비해 입방정계 구조에 가까울 때 유전상수가 감소되는 현상은 이미 보고된 바 있다[9].

입자크기 효과는 BaTiO₃의 입자크기에 따라 유전특성이 변하는 효과로, 평균입자크기가 약 1.1 μm 일 때 유전율이 가장 높았던 선행연구가 진행되었다[10]. BaTiO₃의 도메인 크기에 따라 이온분극의 정도가 달라지고, 이로 인해 평균 입자크기에 따라 최대 유전율이 달라지기 때문에 입자의 크기 또한 고려해야 할 만한 중요한 요소라고 알려져 있다[10,11]. 또한, Dy가 첨가된 BaTiO₃는 core-shell 구조를 형성하면서 core와 shell 각각 다른 유전특성을 갖게 된다. core에는 Ba, Ti로 이루어진 정방정계가, shell에는 Ba, Ti, Dy로 이루어진 입방정계로 존재함에 따라 두가지의 TCC(Temperature Coefficient of Capacitance) 특징이 합쳐져 온도에 따른 Capacitance의 변화를 줄이는 방향으로 연구가 진행되어왔다. 또한 이러한 core-shell 구조를 이루는 물질은 합성된 BaTiO₃ 분말에 Dy₂O₃ 뿐만 아니라 Mn 등 여러가지 첨가제가 함께 들어감에 따라 특성을 조절했다[12-14].

본 연구에서는 란탄족에서 양쪽성 원소인 Dy가 Ba, Ti

자리 중에 어디에 치환되는지 격자상수를 분석하여 추론하고자 Dy₂O₃를 단독으로 첨가하여 실험하였다. Dy₂O₃는 앞서 언급한 대로 core-shell 구조 형성으로 잘 알려져 있으나, 본 연구에서는 core-shell 구조가 형성되지 않은 조건에서 Dy₂O₃ 첨가의 직접적인 효과를 해석하기 위해 Dy₂O₃를 BaTiO₃ 합성단계에서부터 단독으로 첨가하고 합성한 후 소결하여, 결정구조 및 입자성장 거동과 유전특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구의 출발원료로 BaCO₃(99.98%, SIGMA-ALDRICH, USA), TiO₂(99.7%, SIGMA-ALDRICH, Anatase, China), Dy₂O₃(99.99%, SIGMA-ALDRICH, China)을 사용하였다. (100-*x*)BaTiO₃-*x*Dy₂O₃(mol%, *x* = 0, 0.5, 1.0, 2.0) 비율로 칭량하여, ZrO₂ 볼과 함께 24시간 습식 볼밀하고 건조 후 900°C에서 4시간 공기 중에서 하소하였다. 하소한 분말을 직경 8 mm, 두께 2 mm로 성형한 뒤, CIP(Cold Isostatic Pressure)로 15분간 180 MPa로 압축 성형하였다. 성형된 시편을 승온/냉각 속도를 5°C/min로 하고 1250°C에서 2시간 동안 공기 중에서 소결하였다.

하소한 분말과 소결 후 분쇄한 분말의 결정 구조분석은 X-ray Diffraction(XRD, BRUKER, D8 Advance A25)을 이용하였다. XRD 분석 조건은 두 분말 모두 2θ를 20°~80°를 측정하였고, step은 0.01°로 진행했다. 또한 소결한 시편의 파단면 미세구조를 확인하기 위해 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM JEOL, JSM-7610F)으로 파단면을 관찰하였다. 파단면의 입자크기는 Matrox inspector(4.1, Canada)를 이용하여 측정했다. 상온 유전특성은 E4980AL LCR Meter(KEYSIGHT, USA)를 이용해서 측정했으며, AC 전압은 1 V, 주파수는 100 Hz~1 MHz 범위로 측정했다. 이 때, 시편 양면에 silver paste(HAN TECH, Korea)를 도포하여 700°C에서 10분 동안 열처리하여 전극을 형성하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에 Dy₂O₃ 함량을 달리하여 1250°C에서 2시간 소결한 시편들의 XRD 패턴을 나타내었다. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 시편은 정방정계 단일상으로 나타났다. Dy₂O₃가 0.5 mol% 이상 첨가된 시편은 45° 부근에서 Splitting이 감소하면서 Peak이 하나로 합쳐지는 경향이 나타났다. Dy₂O₃가 첨가되어 격자 내에 고용됨으로써 점차 입

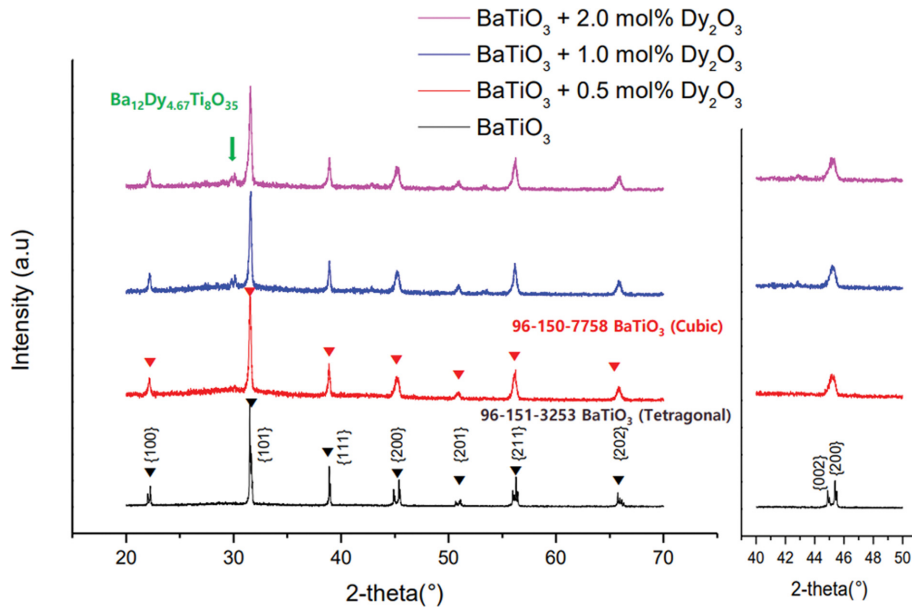


Fig. 1. XRD patterns of Dy_2O_3 -added BaTiO_3 samples sintered at 1250°C for 2 hours.

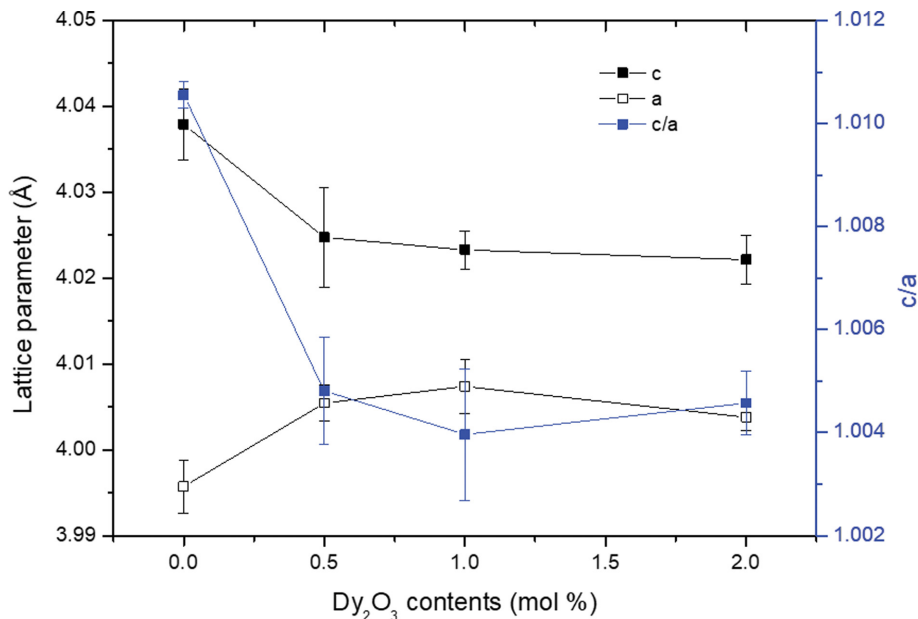


Fig. 2. Lattice parameter changes with Dy_2O_3 contents in the BaTiO_3 system sintered at 1250°C for 2 hours.

방정계에 가까워지는 것으로 판단할 수 있다. Figure 2에 Fig. 1의 XRD 패턴으로부터 Dy_2O_3 함량에 따른 lattice parameter를 구하고 tetragonality(c/a) 변화를 나타내었다. Figure 2에서 Dy_2O_3 가 증가하면 tetragonality가 감소했다가 1.0 mol%에서 2.0 mol%로 증가하는 부분에서 다소 증가하는 경향을 보였다. 이는 Dy가 Ba보다 상대적으로 이온반경 크기 차이가 작은 Ti 자리에 치환되면서 격자의 뒤틀림으로 인해 tetragonality가 증가하는 현상이라 추측된다. 또한, Dy_2O_3 가 0.5 mol% 이상 첨가된 시편은 30° 부근에서 $\text{Ba}_{12}\text{Dy}_{4.67}\text{Ti}_8\text{O}_{35}$ 상이 발견되었고,

Dy 첨가량이 증가할수록 이차상 Peak의 강도가 더 증가했다. $\text{Ba}_{12}\text{Dy}_{4.67}\text{Ti}_8\text{O}_{35}$ 은 상대적으로 Ba가 포화되어 있기 때문에 Ti 자리에 Dy가 일부 치환된 상으로 밝혀져 있다[6]. 따라서 본 연구에서 첨가되는 Dy_2O_3 양이 증가하면서 $\text{Ba}_{12}\text{Dy}_{4.67}\text{Ti}_8\text{O}_{35}$ Peak의 강도가 더 증가했다는 의미는 Ti 자리에 고용되는 Dy의 양이 증가했다는 것을 뒷받침할 수 있는 것으로 판단된다.

Figure 3는 Dy_2O_3 함량을 달리하고 1250°C 에서 2시간 소결한 시편들의 파단면을 관찰한 SEM 이미지이다. Dy_2O_3 가 첨가되면서 평균입자크기가 감소한 것을 관찰할

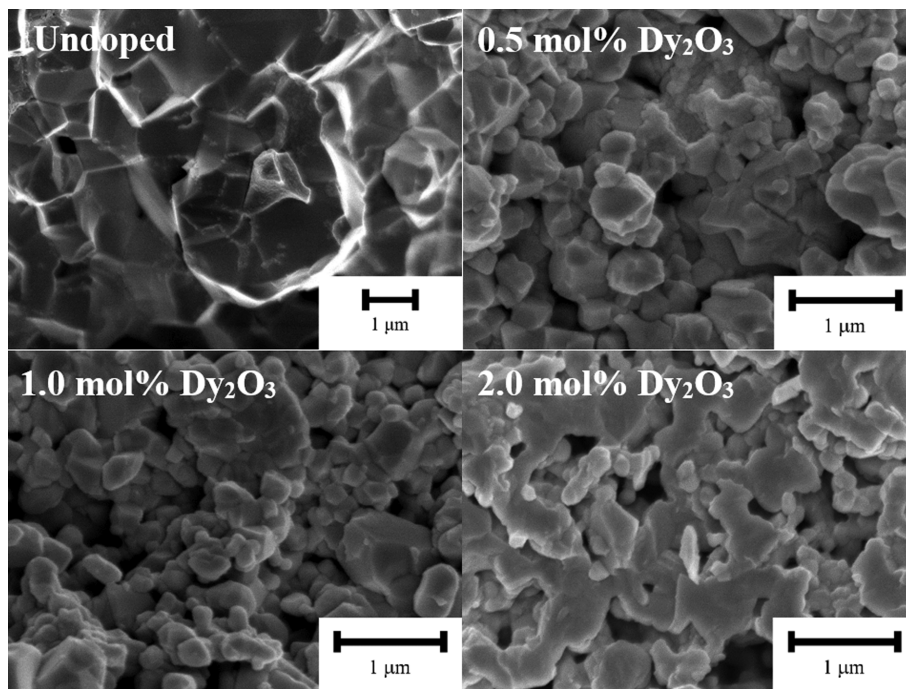


Fig. 3. SEM images of Dy₂O₃-added BaTiO₃ samples sintered at 1250°C for 2 hours.

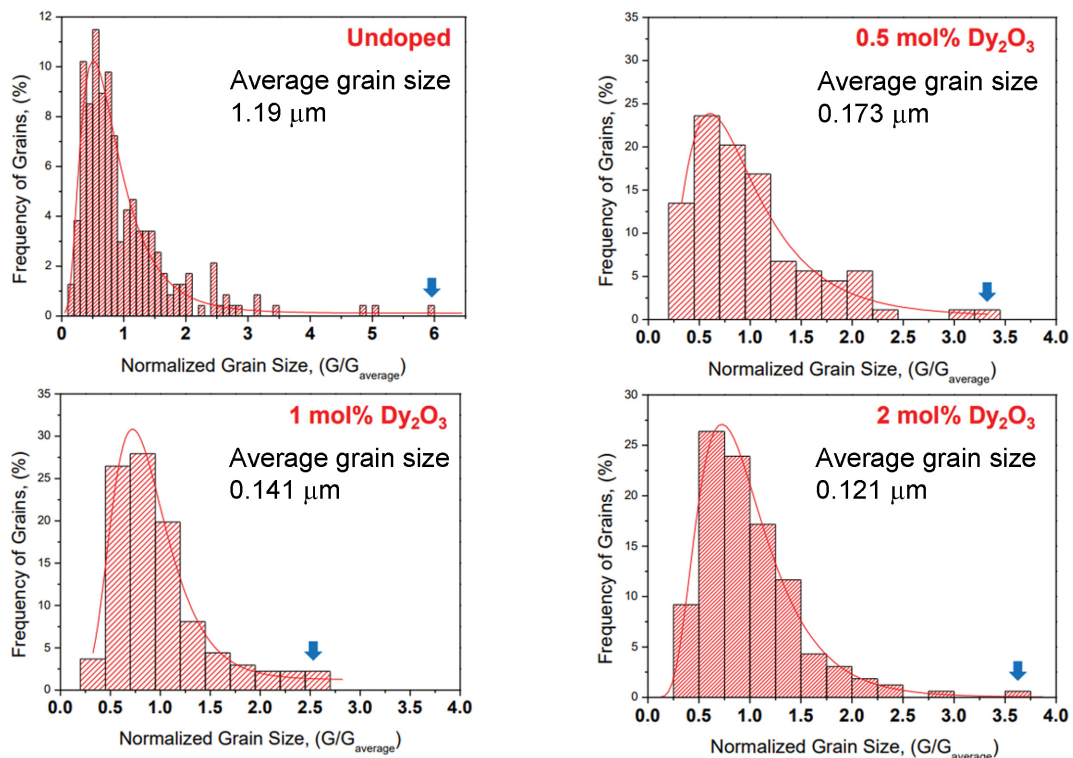


Fig. 4. Normalized grain size distributions and average grain sizes of Dy₂O₃-added BaTiO₃ samples sintered at 1250°C for 2 hours.

수 있었지만, XRD 분석에서 나타났던 Ba₁₂Dy_{4.67}Ti₈O₃₅는 SEM 이미지 상에서는 구분하기 어려웠다. Figure 1의 XRD 결과에서 확인된 Dy₂O₃ 첨가로 나타난 이차상이 소결 중 계면의 이동을 방해하여 입자성장을 억제하

여[15] Dy₂O₃ 첨가로 평균입자크기가 감소한 것으로 설명할 수 있다. 입자성장 거동을 보다 명확히 분석하기 위해, Fig. 4에 정규화된 입자크기 분포도를 나타내었다. 즉, SEM 이미지로부터 입자크기를 측정하고, 평균입자

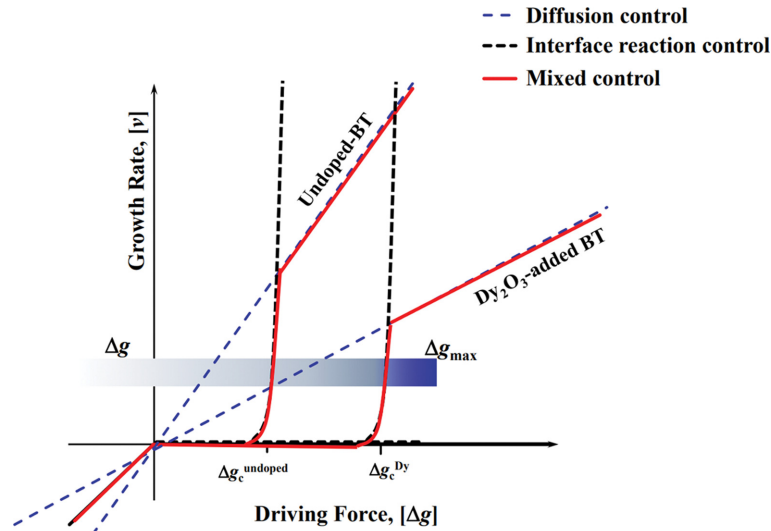


Fig. 5. Schematic representation showing the grain growth rate as a function of the driving force for diffusion (dashed blue line), interface reaction control (dashed black line) and mixed control (solid red lines) mechanisms. For mixed control, two curves are plotted for undoped and Dy_2O_3 -added BaTiO_3 .

크기로 각각의 입자크기를 나눈 값(G/G_{average})의 분포도이다. 모든 시편에서 평균입자크기보다 세 배가 큰 입자들이 확인되어 비정상 입자들이 존재하는 것[16]을 확인할 수 있었다. 모든 시편에서 비정상 입자가 존재하므로, 이는 이차원 핵생성 및 성장 기구에 의해 입자성장이 일어난 것으로 설명할 수 있다[15,17-19]. 소결 중 입자성장구동력과 계면의 이동을 위한 성장구동력(Δg)은 모세관력으로써 $2\gamma V_m(1/r^* - 1/r)$ [15]에 비례한다. 여기에서 γ 는 계면 에너지, V_m 은 몰부피, r 은 입자의 반경, r^* 는 성장하지도 수축하지도 않는 임계입자의 반경이다[15,17,19]. 그러므로, 입자성장구동력은 입자크기분포와 같이 분포를 갖게 되고, 입자크기분포도에서 가장 큰 입자가 최대성장구동력(Δg_{max})을 갖게 되는 것이다. 계면에서의 원자의 흡착 및 탈착과 같은 계면 반응을 무시할 수 있고 원자의 확산 과정만 성장속도에 관여한다고 가정한다면 입자성장 속도(v_D)는 성장구동력에 선형 비례한다. ($v_D = M \cdot \Delta g$) 이 때, 이동도(M , mobility)는 상수가 된다. 반면, 계면에서의 원자 흡착 및 탈착 반응(계면 반응)이 무시되지 않는 경우, 이차원 핵생성 및 성장에 의해 입자성장이 일어나며, 이 때 입자성장속도(v_R)는 지수 함수에 비례하게 된다($v_R \propto \exp(-C \frac{\Delta g_c}{\Delta g})$)고 알려져 있다[15,17]. 이 때, C 는 상수이고, Δg_c 인 임계성장구동력이 존재하게 된다. 이 임계성장구동력 이하의 성장구동력을 갖는 입자들은 성장하지 않고, 그 이상의 성장구동력에서 입자가 성장할 수 있게 되므로 일부 입자만 성장할 수 있는 비정상 입자성장 거동

이 나타나게 된다. 소결 중 전체적인 물질 이동 현상을 고려한다면, 확산 과정과 계면 반응은 직렬 관계로 확산 반응지배에 의한 입자성장(diffusion-controlled growth) 속도(v_D)와 계면반응지배에 의한 입자성장(interface-reaction-controlled growth) 속도(v_R)간의 혼합된 형태로 나타나고 (mixed control), 상대적으로 느린 과정이 전체 입자성장 속도를 결정하는 유효속($v = v_D v_R / (v_D + v_R)$) 관계로 나타나게 된다[15,17,19]. 이러한 이론을 바탕으로 입자성장구동력과 입자성장 속도와의 관계에 대해 Fig. 5와 같이 모식적으로 나타낼 수 있다. Dy_2O_3 첨가로 형성된 $\text{Ba}_{12}\text{Dy}_{4.67}\text{Ti}_8\text{O}_{35}$ 로 전반적인 입자성장속도가 감소하여, 입자성장구동력과 입자성장속도와의 관계 그래프에서 선형 비례하는 기울기가 Dy_2O_3 첨가되면 감소하는 것으로 본 연구의 결과에서 나타난 현상을 설명할 수 있다. 또한 Dy_2O_3 첨가되면 다시 입자크기 분포가 넓어지는 것은 임계성장구동력이 증가한 것으로 설명할 수 있다. 즉, 임계성장구동력이 증가할 경우, 성장할 수 있는 입자의 수는 감소하지만, 그 크기는 상대적으로 더 커질 수 있다.

Figure. 6의 (a)는 주파수와 Dy_2O_3 함량에 따른 유전상수 그래프이다. 그 결과에 따르면, Dy_2O_3 가 첨가되면 전반적으로 유전상수가 Dy_2O_3 0.5 mol%까지 증가하다가 1.0 mol% 이상에서 다시 감소하고, 주파수에 따른 유전손실의 변화폭이 크게 증가한 것을 알 수 있었다. 이는 Fig. 1과 2에서 같이 정방정계 구조에서 입방정계 구조에 가까워지면서 tetragonality가 감소하는 결정구조의 전이로 인해 자발분극의 크기가 감소하여 Dy 다량첨가시 유전상수가 감소한 원인 중 하나로 생각할 수 있다.

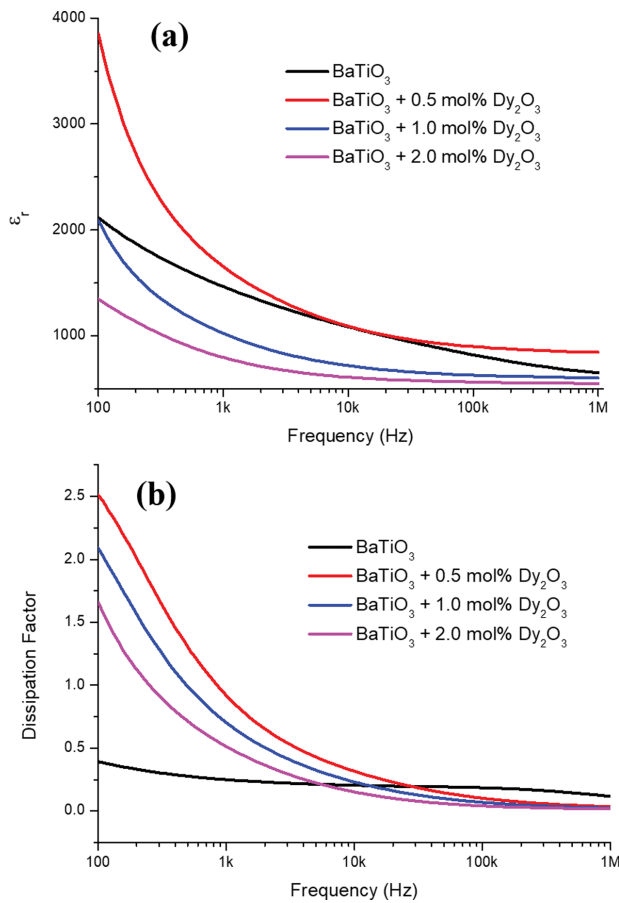


Fig. 6. Frequency-dependent (a) dielectric constant and (b) loss value of Dy₂O₃-added BaTiO₃ sintered at 1250°C for 2 hours.

Figure 6의 (b)는 주파수와 Dy₂O₃ 함량에 따른 유전 손실 그래프이다. 그 결과에 따르면 Dy₂O₃ 0.5 mol% 이상에서 유전손실이 증가했다가 첨가량이 증가할수록 다시 감소하는 경향을 보였다. 이는 Dy³⁺가 Ba²⁺ 자리에만 치환이 된다면 전기적 중성이 맞지 않아 발생하는 누설 전류로 인해 유전손실이 증가하는 것으로 판단할 수 있다. 또한, Dy³⁺ 함량이 늘어날수록 Ba²⁺ 자리뿐만 아니라 Ti⁴⁺ 자리에도 치환될 수 있고, Ba²⁺ 자리에 치환되면서 생기는 자유전자는 Ti⁴⁺ 자리에 부족한 전자로 받아들여질 수 있기 때문에 다시 유전손실이 감소할 수 있었던 것으로 판단된다. 또한, 유전손실이 주파수에 따라 변화폭이 커지고, 특히 10 kHz 미만의 저주파에서 손실이 커지는 경우는 전기적 중성이 맞지 않아서 공간 전하 분극 기구가 지배적이기 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있다.

4. 결론

Dy가 첨가된 BaTiO₃를 합성하기 위해 BaCO₃, TiO₂

와 몰 함량을 다르게 계산한 Dy₂O₃를 고상합성법으로 합성한 다음 900°C에서 4시간 하소한 뒤, 공용점 이하의 온도인 1250°C에서 2시간 동안 공기분위기에서 소결을 진행하였다. XRD 분석결과에 따르면, Dy₂O₃가 첨가되지 않은 BaTiO₃는 정방정계 단일상이 나타났지만 Dy₂O₃ 첨가되면서 입방정계에 가까운 상으로 전이되었다. 또한, Dy₂O₃ 첨가량이 증가할수록 tetragonality(c/a)가 감소하면서 Dy³⁺가 Ti⁴⁺ 자리에 치환되는 경향을 보였고, 검출되는 이차상이 많아졌다. SEM 분석에서는 Dy₂O₃ 첨가량이 증가하면서 평균 입자크기가 감소하고, 모든 시편에서 비정상입자들이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 입자성장을 결정하는 이차원 핵생성과 입자성장 거동이 임계성장구동력과 Dy 첨가량에 따라 달라지면서 Dy가 첨가될수록 임계성장구동력이 높아져, 성장할 수 있는 입자들은 적어지기 때문에 일부만 성장하게 되어 비정상 입자성장(Non-stationary grain growth)이 생길 수 있다고 설명될 수 있다. 또한 Dy₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 높아졌다가 다시 낮아지는 경향을 보였고, 유전손실은 Dy₂O₃가 첨가되는 순간 높아졌다가 10 kHz 이상에서 다시 낮아지는 거동을 보였다. 이는 Dy³⁺가 치환되는 자리에 따라 생기는 누설전류에 따라 생기는 변화로 판단된다.

입자성장거동이 핵생성과 입자 확산의 관계로 설명을 뒷받침하기 위해서, 소결 시편의 입자 계면을 분석하기 위해 TEM 분석 등 추가적인 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 소재부품패키지형기술개발사업의 지원(Grant No. 20010938)을 받아 수행된 연구 결과로 이에 감사드립니다.

References

- [1] K. Hong, T.H. Lee, J.M. Suh, S.-H. Yoon and H.W. Jang, "Perspectives and challenges in multilayer ceramic capacitors for next generation electronics", *J. Mater. Chem. C* 7(32) (2019) 9782.
- [2] B. Luo, X. Wang, E. Tian, G. Li and L. Li, "Electronic structure, optical and dielectric properties of BaTiO₃/CaTiO₃/SrTiO₃ ferroelectric superlattices from first-principles calculations", *J. Mater. Chem. C* 3(33) (2015) 8625.
- [3] Y.-X. Li, X. Yao, X.-S. Wang and Y.-B. Hao, "Studies of dielectric properties of rare earth (Dy, Tb, Eu) doped barium titanate sintered in pure nitrogen", *Ceram. Int.* 38 (2012) S29.

- [4] F.D. Morrison, D.C. Sinclair and A.R. West, "Doping mechanisms and electrical properties of La-doped BaTiO₃ ceramics", *Int. J. Inorg. Mater.* 3(8) (2001) 1205.
- [5] Y.-S. Jung, E.-S. Na, U. Paik, J. Lee and J. Kim, "A study on the phase transition and characteristics of rare earth elements doped BaTiO₃", *Mater. Res. Bull.* 37(9) (2002) 1633.
- [6] Q. Sun, Q. Gu, K. Zhu, J. Wang and J. Qiu, "Stabilized temperature-dependent dielectric properties of Dy-doped BaTiO₃ ceramics derived from sol-hydrothermally synthesized nanopowders", *Ceram. Int.* 42(2, Part B) (2016) 3170.
- [7] R. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallogr. A.* 32(5) (1976) 751.
- [8] V.M. Goldschmidt, "Geochemische verteilungsgesetze der elemente", In *Kommission bei J. Dybwad* (1923).
- [9] W. Zhu, S.A. Akbar, R. Asiaie and P.K. Dutta, "Sintering and dielectric properties of hydrothermally synthesized cubic and tetragonal BaTiO₃ powders", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36(Part 1, No. 1A) (1997) 214.
- [10] T. Hoshina, "Size effect of barium titanate: fine particles and ceramics", *J. Ceram. Soc. Japan* 121(1410) (2013) 156.
- [11] T. Hoshina, K. Takizawa, J. Li, T. Kasama, H. Kakemoto and T. Tsurumi, "Domain size effect on dielectric properties of barium titanate ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* 47(9S) (2008) 7607.
- [12] K.-J. Park, C.-H. Kim, Y.-J. Yoon, S.-M. Song, Y.-T. Kim and K.-H. Hur, "Doping behaviors of dysprosium, yttrium and holmium in BaTiO₃ ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 29(9) (2009) 1735.
- [13] S.-C. Jeon and S.-J.L. Kang, "Coherency strain enhanced dielectric-temperature property of rare-earth doped BaTiO₃", *Appl. Phys. Lett.* 102(11) (2013) 112915.
- [14] V. Paunovic, V. Mitic, Z. Prijic and L. Zivkovic, "Microstructure and dielectric properties of Dy/Mn doped BaTiO₃ ceramics", *Ceram. Int.* 40(3) (2014) 4277.
- [15] S.-J.L. Kang, "Sintering: densification, grain growth and microstructure", Elsevier 2004.
- [16] K.S. Moon and S.-J.L. Kang, "Coarsening behavior of round-edged cubic grains in the Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-BaTiO₃ system", *J. Am. Ceram. Soc.* 91(10) (2008) 3191.
- [17] Y.-I. Jung, D.Y. Yoon and S.-J.L. Kang, "Coarsening of polyhedral grains in a liquid matrix", *J. Mater. Res.* 24(9) (2009) 2949.
- [18] W.-J. Choi and K.-S. Moon, "Microstructure and dielectric properties in the La₂O₃-doped BaTiO₃ system", *J. Korean Cryst. Growth Technol.* 30(3) (2020) 103.
- [19] W.-J. Choi, D. Yang, S.-C. Jeon and K.-S. Moon, "Effect of charge compensation change on the crystal structure, grain growth behavior, and dielectric properties in the La₂O₃-doped BaTiO₃ system with MnCO₃ addition", *J. Alloys Compd.* (2022) 165388.