

# Validierung der Synthesewege von ferroelektrischem Barium-Strontium-Titanat für potenzielle Anwendungen in der Mikrosystemtechnik

## Validation of Synthesis Routes for Ferroelectric Barium Strontium Titanate for Potential Applications in Microsystem Technology

Kirsten Honnief<sup>1</sup>, Martin Ade<sup>3</sup>, Emine Cimen<sup>1</sup>, Ines Ketterer<sup>1</sup>, Julia Schönfelder<sup>1</sup>, Thomas Hanemann<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Microsystems Engineering, University of Freiburg, Georges-Koehler-Allee 102, D-79110 Freiburg, Germany; kirsten.honnief@imtek.uni-freiburg.de; ines.ketterer@imtek.uni-freiburg.de

<sup>2</sup> Institute for Applied Materials, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

<sup>3</sup> Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Freiburg, Albertstraße 21, D-79104 Freiburg, Germany

### Kurzfassung

Als mögliche Alternative zum bleihaltigen Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) kann Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) als Ferro- und Piezoelektrikum eingesetzt werden. Um den Einsatzbereich von  $\text{BaTiO}_3$  zu erweitern, können die physikalischen Eigenschaften durch den Einbau anderer Elemente, wie beispielsweise Strontium, in die Kristallstruktur maßgeschneidert werden. Dies erlaubt insbesondere die Variation der Curie-Temperatur ( $T_C$ ) in Abhängigkeit des Strontiumgehalts. Die hier vorgestellte Arbeit vergleicht die Herstellung von Barium-Strontium-Titanat-Keramiken (BST,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ) über die einfach zu realisierende Festkörperreaktion (SSR: Solid State Reaction) mit dem material- und kostenaufwendigeren Sol-Gel-Prozess (SGP) im Hinblick auf die erzielten Pulverpartikelgrößen, die Kristallstruktur sowie die dielektrischen Eigenschaften für unterschiedliche Strontiumanteile. Aus den so hergestellten Pulvern gelang bereits die Herstellung dünner Schichten durch elektrophoretische Abscheidung (EPD).

### Abstract

As a possible alternative to lead-containing lead zirconate titanate (PZT), barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) can be used as a ferroelectric and piezoelectric material. To expand the range of applications for  $\text{BaTiO}_3$ , the physical properties can be tailored by incorporating other elements, such as strontium, into the crystal structure of  $\text{BaTiO}_3$ . In particular, this allows the Curie temperature ( $T_C$ ) to be varied depending on the strontium content. The work presented here compares the production of barium strontium titanate ceramics (BST,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ) using the easy-to-implement Solid State Reaction (SSR) with the more material- and cost-intensive Sol-Gel Process (SGP) in terms of the powder particle sizes achieved, the crystal structure, and the dielectric properties for different strontium contents. These powders have already been used to produce thin layers by electrophoretic deposition (EPD).

## 1 Einleitung

Perowskite werden seit vielen Jahren hinsichtlich ihrer herausragenden ferroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften untersucht und kommen als Elektrokeramiken unter anderem in Kondensatoren, Sensoren oder Aktoren zum Einsatz [1-3]. Zu den wichtigsten kommerziell verwendeten Materialien gehören auch bleihaltige Verbindungen, wie beispielsweise Blei-Zirkonat-Titanat (PZT), das aus Umweltgründen nicht mehr verwendet werden sollte. Als mögliche bleifreie Alternative steht  $\text{BaTiO}_3$  zur Verfügung. Die Perowskitstruktur mit der allgemeinen Formel  $\text{ABO}_3$  erlaubt sowohl eine Dotierung als auch teilweise Substitution der A(II+)- oder B(IV+)-Position, was eine Anpassung von Eigenschaften wie der Permittivität, der Piezoelektrizität oder der Curie-Temperatur für spezielle Anwendungen in Kondensatoren, Aktoren oder Sensoren ermöglicht [4-7]. Die teilweise Substitution von  $\text{Ba}^{2+}$  durch  $\text{Sr}^{2+}$  in  $\text{BaTiO}_3$  führt zur Bildung von Barium-Strontium-

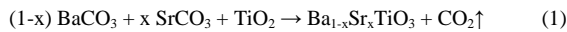
Titanaten (BST) der Summenformel  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  im Bereich  $0 \leq x \leq 1$ . Ausgehend von  $\text{BaTiO}_3$ , welches eine tetragonale Kristallstruktur mit  $T_C = 123^\circ\text{C}$  [8] aufweist, führt der Einbau von  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen zu einer Erniedrigung von  $T_C$ . Für hohe Strontiumgehalte ( $x > 0,3$ ) liegt bereits bei Raumtemperatur die kubische, paraelektrische Phase vor [9]. BST-Keramiken können unter anderem mittels SSR sowie via SGP synthetisiert werden. Das Ziel dieser Arbeit ist es nun, BSTs mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, die sowohl durch Festkörperreaktion als auch durch Sol-Gel-Synthese hergestellt wurden, hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Eigenschaften und ihres Verhaltens bei der Dünnschichtbildung mittels elektrophoretischer Abscheidung zu vergleichen. Es soll nachgewiesen werden, dass BSTs, die aus der weniger komplizierten SSR gewonnen werden, gleichwertige Eigenschaften aufweisen wie Materialien, die durch den SGP gewonnen werden. Somit kann der Aufwand für die BST-Synthese für verschiedene Anwendungen in der Zukunft vereinfacht werden.

## 2 Experimentaltteil

### 2.1 Syntheserouten

#### 2.1.1 Festkörperreaktion (SSR)

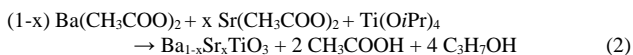
Zur Herstellung von BaTiO<sub>3</sub> (x=0) und BST (x=0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25) wurden Bariumcarbonat (BaCO<sub>3</sub>) (VWR, Darmstadt, DE) und Strontiumcarbonat (SrCO<sub>3</sub>) (Merck, Darmstadt, DE) im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis bei erhöhten Temperaturen mit Titan(IV)-oxid (TiO<sub>2</sub>) (Merck, Darmstadt, DE) entsprechend (1) umgesetzt:



Die Edukte wurden über Nacht bei 120 °C getrocknet, anschließend in einer kleinen Menge Aceton (Carl Roth, Karlsruhe, DE) suspendiert und 10 min in einem Mörser zerstoßen. Das Eduktgemisch wurde 30 min bei 120 °C getrocknet und für 2 h bei 1000 °C kalziniert. Das kalzinierte Pulver wurde unter Zugabe von 2 Gew.-% Polymethymethacrylat (PMMA) (Merck, Darmstadt, DE) als Bindemittel zu Tabletten gepresst (1 g Pulver, Druck 0,3 GPa, Durchmesser 10 mm, 25 °C, PW 20, P.O. Weber Maschinen- und Apparatebau GmbH, Remshalden, DE). Die Tabletten wurden bei 1300 °C für 2 h gesintert.

#### 2.1.2 Sol-Gel-Prozess (SGP)

Die BST-Synthese für x=0,05, 0,15 und 0,25 via SGP erfolgte entsprechend Gleichung (2) in Essigsäure (Carl Roth, Karlsruhe, DE):



Die Synthese wurde gemäß der Beschreibung von Gatea et al. [9] durchgeführt. Eine Lösung von Bariumacetat (Alfa Aesar, Schwerte, DE) und Strontiumacetat (Merck, Darmstadt, DE) in Essigsäure wurde tropfenweise zu einem Gemisch von Tetraisopropyltitanat (Merck, Darmstadt, DE) und 2-Methoxyethanol (Fluka, Seelze, DE) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur Gelbildung unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde destilliertes Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch im Becherglas bei 60 °C unter Rühren bis zur erneuten Gelbildung erhitzt. Das Gel wurde für 2 h bei 200 °C getrocknet und anschließend für 2 h bei 700 °C kalziniert. Das erhaltene Pulver wurde wie unter 2.1.1 beschrieben zu Tabletten gepresst und bei 1000 °C für 3 h gesintert.

### 2.2 Charakterisierungsmethoden

Die **Partikelgrößenverteilung (PSD)** der synthetisierten Pulver wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (LS 230, Beckman Coulter Inc., Brea, CA, USA) bestimmt. Für die Messung wurde 0,1 g gemörseretes Pulver in 7 ml 2-Propanol (Carl Roth, Karlsruhe, DE) suspendiert und für 15 min im Ultraschallbad (Sonorex Super RK103H, Bandelin electronic GmbH, Berlin, DE) homogenisiert. Die **spezifische Oberfläche (SSA: Specific Surface Area)** der Pulver wurde mittels der Brunauer-Emmett-Teller-Methode (Gemini VII 2390, Micromeritics Instr. Corp., Norcross, GA, USA) gemessen. **Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

wurde zur Untersuchung der Pulvermorphologie angewendet (MAIA 3, TESCAN GmbH, Dortmund, DE). Die Beschleunigungsspannung betrug 5 kV. Alle synthetisierten Proben wurden nach dem Sintern mittels **Röntgendiffraktometrie (XRD)** zur Bestimmung der kristallographischen Phase analysiert. Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem D8 Discovery-Diffraktometer (Bruker Corporation, Billerica, MA, USA) mit Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung (1,54 Å) gemessen. Die **temperaturabhängige relative Permittivität  $\epsilon_r$**  wurde durch Kapazitätsmessungen gemäß der bekannten Kondensatorgleichung (3) ermittelt:

$$\epsilon_r = \frac{C d}{\epsilon_0 A} \quad (3)$$

(C: Kapazität, d: Elektrodenabstand,  $\epsilon_0$ : Vakuumpermittivität, A: Oberfläche). Hierzu wurden gesinterte Tabletten (0,4 g Pulver, Presskraft 25 - 30 kN, Durchmesser 10 mm, 25 °C, PW20, P.O. Weber GmbH, Remshalden, DE) mit einem leitfähigen Klebstoff (Heraeus PC 3001 Thermosetting Polymer Silver Conductive Adhesive) mit je zwei Aluminiumblechen beklebt (**Bild 1**).



**Bild 1** Probenaufbau für die Kapazitätsmessung

Die Kapazität wurde bei verschiedenen Frequenzen (100 Hz, 1000 Hz, 10000 Hz, 100000 Hz) mit einem LCR-Messgerät (Fluke und Philips, T8M Alliance, PM6304 RCL-meter) bei verschiedenen Temperaturen zwischen 40 °C und 140 °C im Ofen gemessen, um  $T_C$  zu schätzen.

### 2.3 Elektrophoretische Abscheidung (EPD)

EPD wurde für die BST-Pulver x = 0,25 durchgeführt, die via SSR als auch SGP synthetisiert wurden.

#### 2.3.1 Suspensionsherstellung

Das SSR-Pulver wurde vor der Verwendung in einer Planetenmühle (PM400, Retsch GmbH, Haan, DE) gemahlen. Es wurden Suspensionen hergestellt, die 1 Vol.-% der verschiedenen BST-Pulver in 2-Propanol und Aceton (Volumenverhältnis 65:35) enthielten. Als Dispergator zur Verhinderung von Agglomeration und Sedimentation wurde 3,6,9-Trioxadecansäure (Merck, Darmstadt, DE) verwendet. Als Bindemittel wurde in Aceton gelöstes PMMA zugesetzt.

#### 2.3.2 Abscheidung

Der EPD-Prozess wurde mithilfe eines automatisierten Aufbaus bestehend aus Spannungsquelle, CNC-Controller, Computer und EPD-Dip Coater durchgeführt. Es wurde bei Spannungen von 100 V (SGP) und 25 V (SSR) mit Zeiten von 30 – 300 s abgeschieden. Die Abscheidung der Keramik erfolgte auf Graphitelektroden auf einer Fläche von 26 x 26 mm<sup>2</sup> mit Platin als Gegenelektrode. Graphit wurde ausgewählt, weil nach der Abscheidung durch sorgfältige

Verbrennung des Graphits freistehende dünne Keramikfilme entstehen können [10]. Nach der Abscheidung wurden die beschichteten Elektroden unter Umgebungsbedingungen getrocknet.

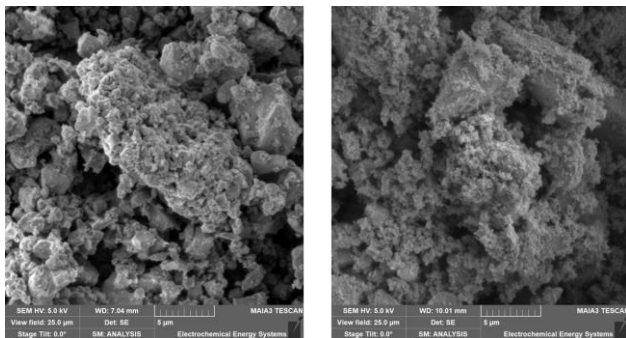
### 3 Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 1** gibt einen Überblick über alle via SSR und SGP synthetisierten Pulver sowie deren mittlere Partikelgröße ( $d_{50}$ ) und spezifische Oberfläche.

Bezeichnung	Mittlere Partikelgröße ( $\mu\text{m}$ )	Spezifische Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Bezeichnung	Mittlere Partikelgröße ( $\mu\text{m}$ )	Spezifische Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
BST-SSR-000	3.7	0.9	-	-	-
BST-SSR-005	2.2	0.5	BST-SGP-005	1.2	2.7
BST-SSR-010	2.5	0.8	-	-	-
BST-SSR-015	4.2	0.7	BST-SGP-015	1.9	3.2
BST-SSR-020	4.4	0.6	-	-	-
BST-SSR-025	2.4	1.4	BST-SGP-025	1.8	5.9

**Tabelle 1** Mittlere Partikelgröße und spezifische Oberfläche der synthetisierten Pulver

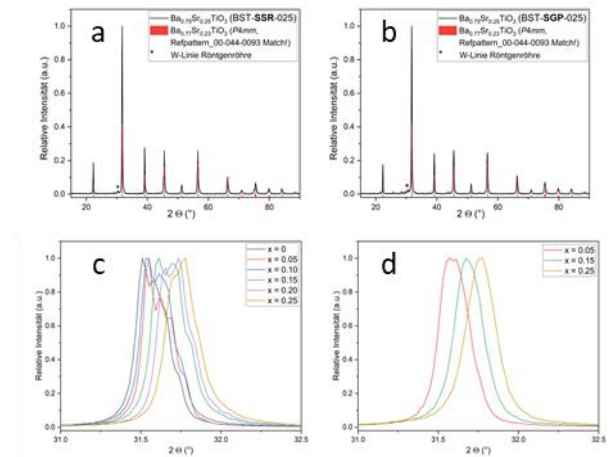
Bei den SSR-basierten Keramiken liegen die  $d_{50}$ -Werte im Bereich 2,2 - 4,4  $\mu\text{m}$ . Ebenso liegen die SSA-Werte nahe beieinander zwischen 0,5 und 1,4  $\text{m}^2/\text{g}$ . Auch für die SGP-Pulver liegen die  $d_{50}$ - und SSA-Werte in einem ähnlichen Bereich und streuen kaum. Ein systematischer Trend in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist nicht erkennbar. Tendenziell werden für SSR-Pulver geringfügig höhere  $d_{50}$ -Werte und gleichzeitig geringere SSA-Werte im Vergleich zu den SGP-Keramiken beobachtet. Dass die SSR gegenüber dem SGP, wie zu erwarten, etwas größere Partikel liefert, bestätigt sich auch anhand der REM-Aufnahmen in **Bild 2**. Für die SSR (links) zeigen sich unregelmäßig geformte Partikel mit großen harten Agglomeraten sowie kleinen Partikeln, die an der Oberfläche der größeren Partikel haften. Im REM-Bild des aus SGP gewonnenen BST (rechts) ist dagegen eine große Menge sehr kleiner, kugelförmiger Partikel zu sehen, die an Partikel mit einer unregelmäßigeren Form gebunden sind. Eine ähnliche Morphologie wurde von Gatea und Naji unter denselben Kalzinierungs- und Sinterbedingungen gezeigt [9]. Um zu zeigen, dass die gewünschte Perowskitphase gebildet wird, wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen.



**Bild 2** REM-Bilder der Pulver für  $x = 0,25$  nach Kalzinierung und Sintern. Links: SSR, rechts: SGP

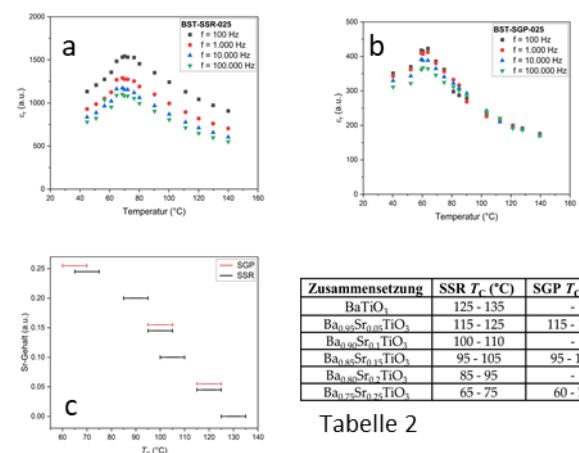
Die **Bilder 3a** und **3b** zeigen beispielhaft die Diffraktogramme für  $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$  ( $x = 0,25$ ) für SSR und SGP. Die Anzahl und Lage der Reflexe stimmt gut mit den Referenzdaten überein, zudem werden keine zusätzlichen Reflexe beobachtet. Somit kann für SSR und SGP von der

phasenreinen Bildung der gewünschten Produkte ausgegangen werden. Unabhängig von der Syntheseroute zeigen alle Proben eine tetragonale Symmetrie mit der Raumgruppe  $P4mm$ . Mit steigendem Strontiumgehalt ist eine leichte Verschiebung der Reflexe zu höheren  $2\theta$ -Werten zu beobachten. Dies ist in den **Bild 3c** und **3d** jeweils für den intensivsten Reflex 101 im Bereich  $31,0 - 32,5^\circ$  zu sehen und bestätigt die erfolgreiche Synthese der BST-Keramiken verschiedener Zusammensetzung.



**Bild 3** Röntgendiffraktogramme von  $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$  ( $x = 0,25$ ) synthetisiert via (a) SSR und (b) SGP. Shift des intensivsten Reflexes zu höheren  $2\theta$ -Werten mit steigendem Sr-Gehalt für (c) SSR- und (d) SGP-Keramiken

Die **Bilder 4a** und **4b** zeigen exemplarisch für  $x = 0,25$  aus SSR und SGP gewonnene BSTs die Permittivitätsmessungen. Wie erwartet, nehmen die Werte der relativen Permittivität mit steigender Messfrequenz ab. Ein steigender Sr-Gehalt führt ebenfalls zu einem Abfall der relativen Permittivität. Aus der Literatur ist bekannt, dass  $\epsilon_r$  sein Maximum bei  $T_C$  hat [1]. **Bild 4c** fasst für alle aus SSR und SGP gewonnenen BST-Keramiken den geschätzten Bereich der Curie-Temperatur als Funktion des Strontiumgehalts zusammen. In **Tabelle 2** sind die aus den Permittivitätsmessungen ermittelten Curie-Temperaturen ebenfalls wiedergegeben. Als allgemeiner Trend führt ein höherer Strontiumanteil zu einem Abfall von  $T_C$ .



Zusammensetzung	SSR $T_C$ (°C)	SGP $T_C$ (°C)
$\text{BaTiO}_3$	125 - 135	-
$\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3$	115 - 125	115 - 125
$\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$	100 - 110	-
$\text{Ba}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{TiO}_3$	95 - 105	95 - 105
$\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$	85 - 95	-
$\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$	65 - 75	60 - 70

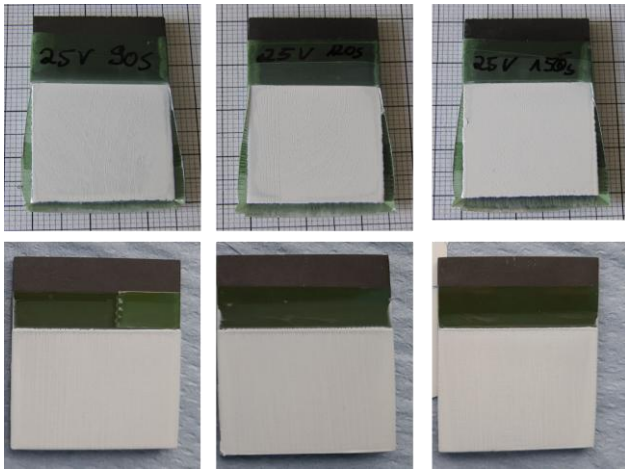
Tabelle 2

**Bild 4** Relative Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen für  $x = 0,25$  für (a) SSR und (b) SGP. (c)  $T_C$  als Funktion des Sr-Gehalts und (d) tabellarische Darstellung (**Tabelle 2**).

Für die EPD wurden BST-SSR-025 und BST-SGP-025 ausgewählt. Gemäß der empirischen Hamaker-Gleichung (4) führt eine Verlängerung der Abscheidungszeit  $t$  bei konstant angelegter Spannung zu einer erhöhten Menge an abgeschiedenen Keramikpartikeln:

$$m = \int_0^t (a * A * c * \mu * E) dt \quad (4)$$

( $m$ : abgeschiedene Masse,  $a$ : Konstante;  $A$ : Elektrodenoberfläche,  $c$ : Feststoffkonzentration,  $\mu$ : elektrophoretische Mobilität,  $E$ : elektrische Feldstärke) [11]. **Bild 5** zeigt Fotos der abgeschiedenen Keramikschichten. Für längere Abscheidungszeiten erhöhte sich die abgeschiedene Masse  $m$  an BST auf den verwendeten Graphitelektroden. Unabhängig vom Syntheseweg der Keramikpulver konnten mittels EPD sehr glatte Oberflächen ohne sichtbare Defekte erzielt werden.



**Bild 5** Oben von links nach rechts: Abscheidung von BST-SSR-025 bei 25V und 90 s, 120 s, 150 s. Unten von links nach rechts: Abscheidung von BST-SGP-025 bei 100V und 180 s, 240 s, 300 s

## 4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden BST-Keramiken  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  mittels Festkörperreaktion ( $x = 0, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25$ ) und Sol-Gel-Verfahren ( $x = 0,05, 0,15, 0,25$ ) synthetisiert und umfassend via REM, Röntgendiffraktometrie sowie temperatur- und frequenzabhängigen Messungen der relativen Permittivität charakterisiert, um den Curie-Temperaturbereich zu bestimmen. Unabhängig von der gewählten Syntheseroute wurden die BST-Keramiken jeweils in der gewünschten Zusammensetzung phasenrein erhalten. Es bestätigte sich zudem der Trend, dass mit zunehmendem Sr-Gehalt  $T_C$  sinkt und somit durch eine Variation des Ba/Sr-Verhältnisses  $T_C$  angepasst werden kann. Schließlich wurden via SSR und SGP gewonnene feine Partikel mittels elektrophoretischer Abscheidung auf Graphitelektroden als dünne Schichten abgeschieden. In allen untersuchten Punkten wurden für die beiden angewandten Syntheserouten vergleichbare Eigenschaften der Keramiken festgestellt. Die Festkörperreaktion ist gegenüber der Sol-Gel-Synthese wesentlich weniger aufwendig, insbesondere da nicht nasschemisch gearbeitet wird, und stellt somit eine einfachere, umweltfreundlichere und kostengünstigere Methode zur Herstellung ferroelektrischer Keramiken vom

Perowskittyp dar. Dies erleichtert die potentielle zukünftige Anwendung von BST-Keramiken beispielsweise als Aktoren, Kondensatoren oder Sensoren.

## 5 Literatur

1. Moulson, A.J.; Herbert, J.M. *Electroceramics*, 2<sup>nd</sup> ed.; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, UK, 2003.
2. Pandiyan, A.; Veeramuthu, L.; Yan, Z.-L.; Lin, Y.-C.; Tsai, C.-H.; Chang, S.-T.; Chiang, W.-H.; Xu, S.; Zhou, T.; Kuo, C.-C. A comprehensive review on perovskite and its functional composites in smart textiles: Progress, challenges, opportunities, and future directions. *Prog. Mat. Sci.* **2023**, *140*, 101206, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101206.
3. Pradeesh, E. L.; Udhayakumar, S.; Vasundhara, M. G.; Kalavathi, G. K. A review on piezoelectric energy harvesting. *Microsyst. Technol.* **2022**, *28*(8), 1797-1830, DOI: 10.1007/s00542-022-05334-4.
4. Wang, B.; Liu, W.; Zhao, T.; Peng, W.; Ci, P.; Dong, S. Promising Lead-Free  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  Ferroelectric Ceramics: Optimization Strategies and Diverse Device Applications. *Prog. Mat. Sci.* **146**, 101333, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2024.101333.
5. Varade, P.; Pandey, A. H.; Selvamani, R.; Venkataramani, N.; Kulkarni, A. R. Tuning structural, dielectric, and ferroelectric properties of BTO-based ceramics through dual-site substitution. *Mater. Chem Phys.* **319**, 129381, DOI:10.1016/j.matchemphys.2024.129381.
6. Coondoo, I.; Pullar, R. C.; Miranda, G. Multifunctional lead-free piezoelectric  $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  compounds: From energy harvesting to electrocaloric cooling and energy storage applications. *Mater. Res. Bull.* **2024**, *179*, DOI: 10.1016/j.materresbull.2024.112924.
7. Li, Z.; Yu, J.; Hao, S.; Janolin, P.-E. Enhancing properties of lead-free ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$  through doping. *J. Europ. Ceram. Soc.* **2002**, *42*(12), 4396-4701, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.023.
8. K. Sakayori, Y. Matsui, H. Abe, et al. Curie Temperature of  $\text{BaTiO}_3$ . *Japanese Journal of Applied Physics*; vol. 34; 5443; 1995.
9. Gatea, H.A.; Naji, I. S. The effect of Ba/Sr ratio on the Curie temperature for ferroelectric barium strontium titanate ceramics. *J. Adv. Dielec.* **2020**, *10*(05), 2050021, DOI: 10.1142/s2010135x20500216.
10. Ketterer, I.; Yang, C.-K.; Frey, M.; Wapler, M.; Hane-mann, T. Lead-free barium titanate piezoceramics prepared by electrophoretic deposition on graphite electrodes. In Proceedings of the MikroSystemTechnik Kongress, Ludwigsburg, Germany, 08.-10.11.2021, pp388-391.
11. Hamaker, H. C. Formation of a Deposit by Electrophoresis. *Trans. Faraday Soc.* **1940**, *36*, 279-287, DOI: 10.1039/TF9403500279.