

코발트 산화물 첨가가 산화아연 바리스터의 전기적, 유전적 안정성에 미치는 영향

남춘우[†] · 유대훈
동의대학교 전기공학과

The Effect of Cobalt Oxide Addition on Electrical and Dielectric Stability of Zinc Oxide Varistors

Choon-Woo Nahm[†] and Dae-Hoon Yoo

Department of Electrical Engineering, Donggeui University, Busanjin-Gu, Busan 614-714, Korea

(2005년 9월 1일 받음, 2005년 10월 13일 최종수정본 받음)

Abstract The electrical and dielectric stability of zinc oxide-based varistors were investigated with the cobalt oxide contents in the range of 0.5~5.0 mol%. As cobalt oxide contents increased, the ceramic density increased in the range of 5.25~5.55 g/cm³ and the varistor voltage decreased in the range of 235.3~86.0 V. The varistor with on addition of cobalt oxide 1.0 mol% exhibited good nonlinearity, in which the nonlinear exponent is 66.6 and the leakage current is 1.2 μ A. Furthermore, the varistors exhibited the highest electrical and dielectric stability, with $\% \Delta V_{1mA} = -1.9\%$, $\% \Delta \alpha = -10.5\%$, $\% \Delta I_L = +275.0\%$, and $\% \Delta \tan \delta = +55.6\%$, under DC accelerated aging stress condition of 0.95 V_{1mA}/150°C/24 h.

Key words cobalt oxide, varistor voltage, stability, DC accelerated aging stress.

1. 서 론

오늘날의 첨단기술로 구성된 정보통신 및 제어 시스템들의 Hardware와 Software 구조는 산업사회에서 필요로 하는 복잡하고 전문화된 모든 기능들을 완벽하게 처리하고 있다. 하지만 종래의 장비에서 거의 없었던 씨지의 피해가 시스템 장비에서 다량 발생함에 따라 문제의 심각성이 대두되고 있으며 그 손실 또한 매우 큰 것으로 보고되어 지고 있다. 따라서 씨지의 인입을 방지하고 순간 과전압을 억제하는 이러한 문제들을 해결하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있으며, 그 중에서도 이상전압에 대한 에너지 흡수능력과 동작속도가 가장 우수한 산화아연 바리스터에 관심이 높아지고 있다.^{1,2)} 1968년 일본의 마쓰시다 전기의 마쓰야마 등에 의해 개발되어진 산화아연 바리스터는 입계와 관련된 미세구조와의 밀접한 연관성으로 인해, 첨가물의 변화, 조성비, 소결조건 등으로 미세구조를 조절함으로써 바리스터의 전기적 성질을 변화시킬 수 있다는 장점이 있다.³⁻⁵⁾ 또한 씨지 및 에너지 흡수성이 우수하여 발·변·송·배전, 전철 차량용 등의 전력 시스템을 보호하는 전력용 피뢰기의 핵심소자로도 널리 응용되어 지고 있다. 그러나 대부분의 산화아연 바

리스터는 비직선성 유발 첨가제로 Bi₂O₃를 사용하는 Bi계 산화아연 바리스터로서 액상소결에 따른 Bi₂O₃ 자체의 높은 휘발성과 반응성 때문에 몇가지 단점을 갖고 있다. 한편 Pr₆O₁₁을 바리스터 형성산화물로 첨가한 Pr계 산화아연 바리스터에서 이러한 Bi계의 단점을 개선한 우수한 특성이 보고되고 있다.⁶⁻¹²⁾ 특히 희토류 산화물이 첨가된 Pr계 산화아연 바리스터는 탁월한 비직선성을 나타내고 있으며, 최근에는 안정성 개선에 대한 연구가 첨가물을 중심으로 지속적으로 진행되고 있다. 기 보고된^{13,14)} 결과에 의하면 코발트 산화물은 Pr계 산화아연 바리스터의 비직선성 뿐만아니라 구조적 치밀성도 향상시키는 것으로 나타났다. 이는 바리스터의 응용측면에서 가장 중요하다 할 수 있는 안정성 향상에 기여할 것으로 사료된다.

본 논문에서는 코발트 산화물 첨가에 따른 산화아연 바리스터의 전기적, 유전적 특성 및 안정성을 조사하여 응용 가능성을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

순도 99.9%의 시료 산화아연, 프라세오디뮴 산화물, 코발트 산화물, 크롬 산화물 및 기타 산화물을 정확히 칭

[†]E-Mail : cwnahm@edu.ac.kr

량하여 지르코니아 불과 아세톤이 든 용기에 넣어 24시간 동안 불릴 한 후 750°C에서 2시간 하소시켰다. 시편 양만큼의 시료를 마노유발을 이용하여 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합하여 80 MPa 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 동일 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4°C/min의 상승·하강율로 1350°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편은 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척 후, 직경이 5 mm 되게 양면에 은전극을 도포하고, 600°C에서 10분간 열처리하여 오음성 접촉이 되게 하였다.

2.2 미세구조 관찰

시편의 단면을 래핑하여 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 거울연마한 다음, 1100°C에서 20분간 열적 예칭한 후, SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법¹⁵⁾에 의한 식 (1)로 결정되었다.

$$d = 1.56 \cdot \frac{C_{eff}}{MN_{eff}} \quad (1)$$

여기서 C_{eff} 는 테스트 선의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff} 은 입계와 테스트 선과의 유효교차수이다. 바리스터 세라믹스의 밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자저울을 이용하여, 아르키메데스 원리에 의한 식 (2)로 구하였다.

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{W}{W - W_0} \quad (2)$$

여기서 ρ_0 는 물의 밀도, W는 공기속에서 시편의 무게, W_0 는 물속에서 시편의 무게이다.

2.3 전기적 특성 측정

전압(V)-전류(I) 특성은 고전압 전류원 측정기(Keithley 237)를 사용하여 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압이고, 누설전류(I_L)는 0.80 V_{1mA} 에서 전류로 측정되었으며, 비직선 지수(α)는 관계식 (3)으로부터 구하였다.

$$\alpha = \frac{1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (3)$$

여기서 E_1 와 E_2 는 전류밀도 1 mA/cm²와 10 mA/cm²에 각각 대응되는 전계이다.

유전특성은 100 Hz~2 MHz 범위의 주파수를 갖는 1 V_{rms} 소신호를 사용하여 RLC 미터(Quadtech 7600)로 조사하였다.

2.4 DC 가속열화 시험

안정성을 평가하기 위해서 스트레스 인가 전 V-I 특성을 측정한 소자에 다음과 같은 각각의 DC 가속열화 스트레스를 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

1차 스트레스-0.85 $V_{1mA}/115^\circ\text{C}/24\text{ h}$

2차 스트레스-0.90 $V_{1mA}/120^\circ\text{C}/24\text{ h}$

3차 스트레스-0.95 $V_{1mA}/125^\circ\text{C}/24\text{ h}$

4차 스트레스-0.95 $V_{1mA}/150^\circ\text{C}/24\text{ h}$

1차 DC 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4차 스트레스를 바리스터에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 미세구조를 나타낸 것이다. 첨가물과 무관하게 전체 바리스터는 결정립과 입계상 외에는 불필요한 상이 없는, 전형적인 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터를 나타내었다. 이것은 고상소결에서 기인하는 결과로써 미량의 한계고용량 외에 Dy₂O₃와 Pr₆O₁₁이 입계로 편석하여 생긴 것으로 사료된다. 코발트 산화물 첨가량이 증가할수록 밀도(ρ)는 5.25~5.55 g/cm³의 범위로 증가하였으며, 평균 결정립 크기(d) 또한 27.2 μm로 첨가 전(9.9 μm)에 비해 증가되었다. 따라서 코발트 산화물 첨가는 바리스터의 구조적 치밀성을 향상시킨다는 것을 알 수 있으며, 이는 나중에 언급될 안정성에 큰 영향을 미치므로 매우 중요하다고 할 수 있다.

Fig. 2는 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 전계(E)-전류밀도(J) 특성을 나타낸 것이다. 일반적으로 바리스터의 비직선성은 꺾임성이 발생하는 부분을 전·후로 각형에 가까울수록 바리스터의 비직선성이 우수하다 할 수 있다. 특성곡선에서 코발트 산화물 첨가량이 1.0 mol% 일 때 knee 부분이 각형에 확연히 가까움을 알 수 있으며, 5.0 mol%에서는 원만한 라운드 형태임을 확인할 수 있다. 따라서 코발트 산화물 첨가량이 1.0 mol% 일 때 비직선성이 가장 좋을 것으로 사료된다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 코발트 산화물 첨가량이 증가함에 따라 235.3~86.0 V/mm의 범위로 감소하였다. 이는 두께의존소자인 바리스터가 코발트 산화물 첨가의 증가로 인해 평균 결정립의 크기가 증가하여 단위 두께내에 존재하는 유효입계의 수를 감소시켰기 때문이다. 비직선 지수(α)는 전체적으로 66.6~14.4 범위에 존재하였으며, 누설전류(I_L)는 비직선 지수와는 상반된 2.0 mol%를 전후로 증가하여 0.1~45.0 μA 범위에 존재하였다. 또한 코발트 산화물 첨

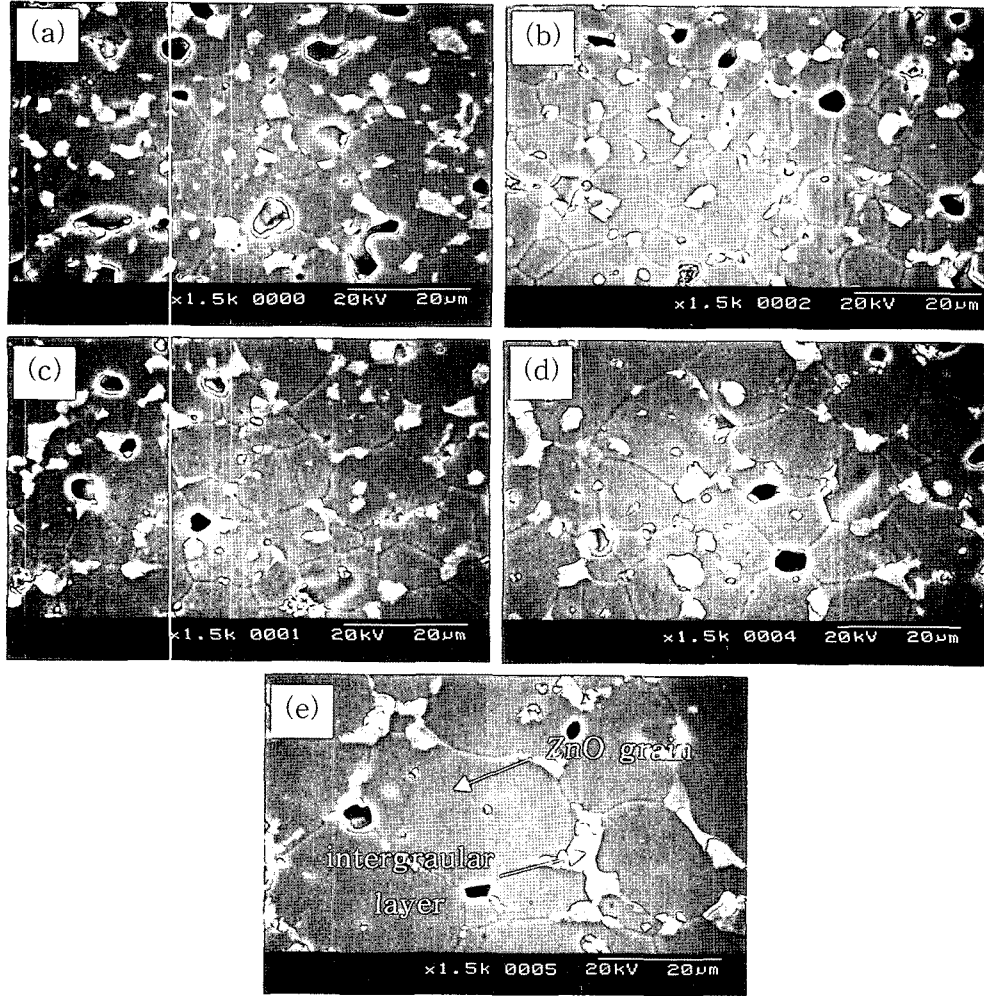


Fig. 1. SEM micrographs of the varistors with cobalt oxide contents; (a) 0.5 mol%, (b) 1.0 mol%, (c) 2.0 mol%, (d) 3.0 mol%, and (e) 5.0 mol%.

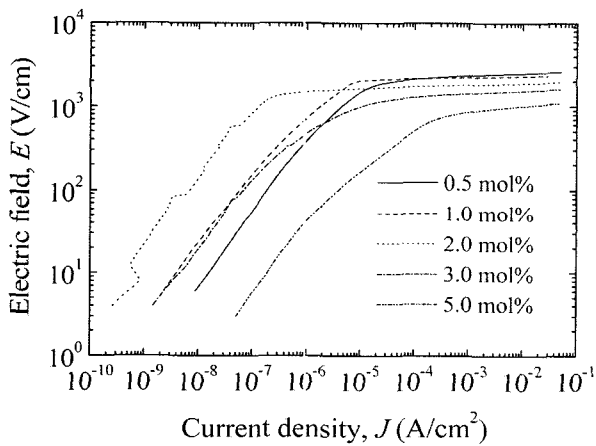


Fig. 2. E-J characteristics of the varistors with cobalt oxide contents.

가량이 5.0 mol% 에서는 14.4의 낮은 비직선 지수와 45.0 μA 의 높은 누설전류를 나타낸 반면 1.0 mol%에서

는 66.6의 높은 비직선 지수와 함께 1.2 μA 의 낮은 누설전류로 가장 우수한 특성을 나타내었다.

Fig. 3은 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 유전특성을 나타낸 것이다. 코발트 산화물 첨가량이 1.0 mol% 이상에서는 주파수가 증가함에 따라 겔보기 비유전율(ϵ_{APP})은 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 전계인가 시 정, 부 전하가 역 방향으로 변위하는 즉 전기쌍극자를 형성하고, 주파수의 증가에 따라 쌍극자 분자간의 충돌 및 주위 분자로부터 상호작용으로 인한 점성저항으로 교류전계의 주파수에 추종할 수 있는 공간전하 캐리어가 감소하는 유전분산현상으로 볼 수 있다. 유전상수는 식 (4)로부터 평균 결정립 크기(d)와 공핍층 폭(t)에 의해서 결정된다.

$$\epsilon_{\text{APP}}' = \epsilon_g \frac{d}{t} \tag{4}$$

여기서 ϵ_g 는 ZnO 유전상수⁶⁾이다. 1 kHz에서 측정된

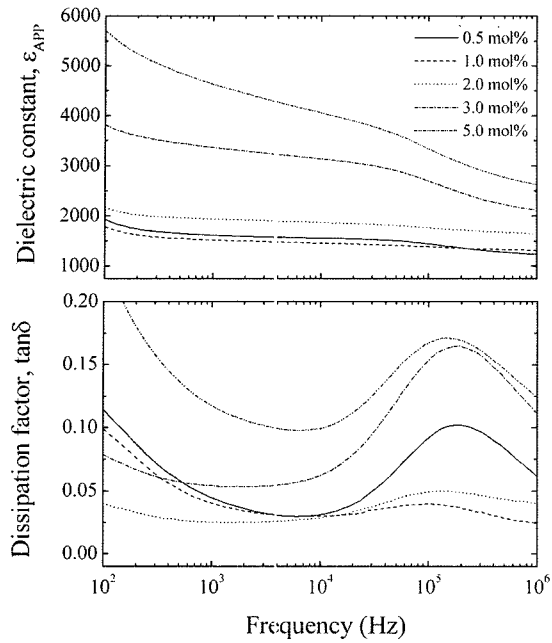


Fig. 3. Dielectric characteristics of the varistors with cobalt oxide contents.

손실계수($\tan\delta$)는 ϵ_{APP} 와 달리 보다 복잡한 양상을 나타내고 있다. 손실계수는 누설전류에 의한 주열 손실과 여러 가지 쌍극자 회전에 의한 마찰손으로 구성되어 있으며 전 주파수 범위에 걸쳐 누설전류 변화경향과 거의 일치함을 보였다. 즉, 누설전류의 영향이 마찰손보다 큰 것으로 나타났다. 코발트 산화물 첨가량에 따라 1 kHz에서의 $\tan\delta$ 는 0.0453~0.1183의 범위로 나타났으며, 2.0 mol%에서 최소인 0.0228의 매우 낮은 손실을 나타내었으며, 그 이후에는 점점 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 4는 코발트 첨가량에 따른 바리스터의 연속적인 DC 가속열화 스트레스에 따른 누설전류의 변화추이를 나타낸 것이다. 코발트 산화물 첨가량이 0.5 mol%에서는 3차 스트레스를 견디지 못하고 단시간에 열폭주(Thermal runaway) 현상이 발생하여 낮은 안정성을 나타냄을 알 수 있다. 이는 이론밀도 (TD, 5.78 g/cm³)의 90%인 저밀도에 기인하는 것으로써, 입계 수의 감소와 기공의 증가로 인해 치밀성이 저하되어 전도경로가 편중되었기 때문이다. 반면 코발트 산화물 첨가량이 1.0 mol% 이상에서는 열폭주 현상이 발생되지 않아, DC 스트레스에 대한 안

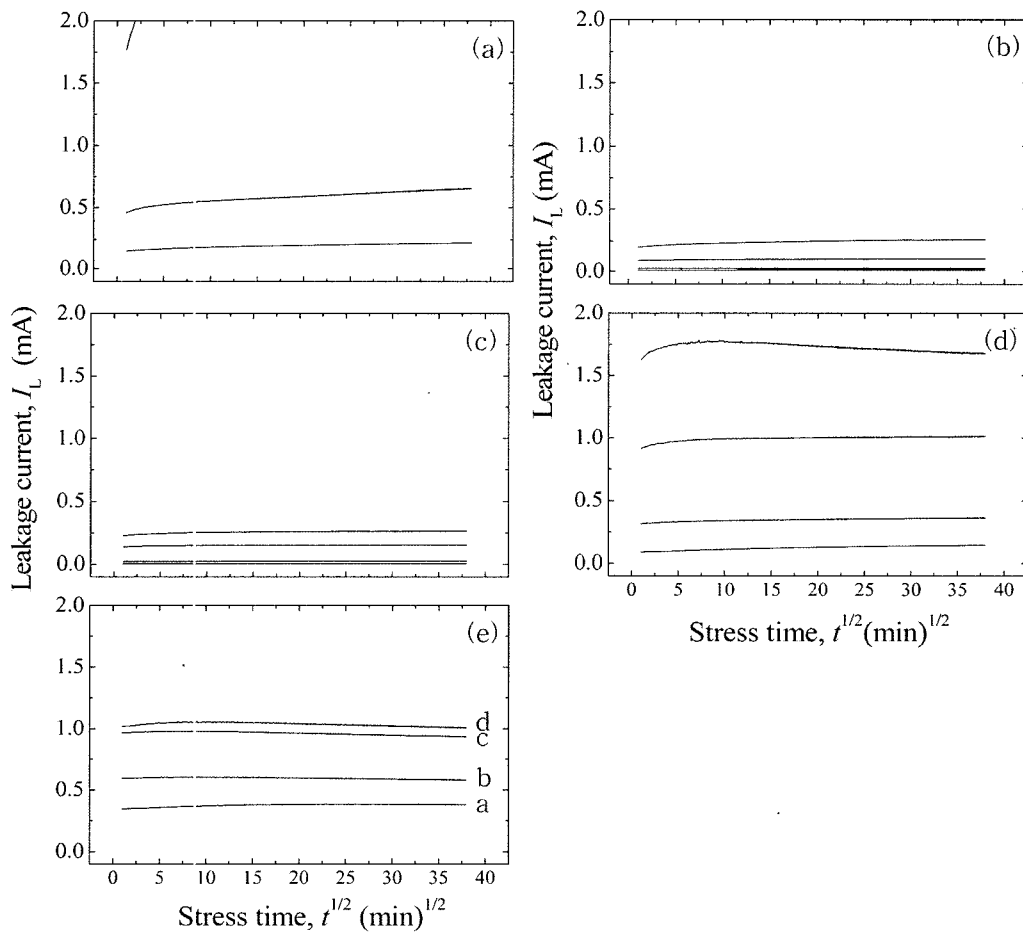


Fig. 4. Leakage current of the varistors with cobalt oxide contents during DC accelerated aging stress; (a) 0.5 mol%, (b) 1.0 mol%, (c) 2.0 mol%, (d) 3.0 mol%, (e) 5.0 mol%, a: 1st, b: 2nd, c: 3rd, and d: 4th.

Table 1. V-I characteristic and dielectric parameters of the varistors with cobalt oxide contents.

CoO Content (mol%)	V_{1mA} (V/mm)	α	I_L (μA)	ϵ_{APP}'	$\tan \delta$
0.5	235.3	35.5	4.9	1616.9	0.0453
1.0	223.8	66.6	1.2	1477.5	0.0302
2.0	181.9	55.3	0.1	1933.9	0.0228
3.0	143.4	30.7	4.8	3371.1	0.0540
5.0	86.0	14.4	45.0	4646.9	0.1183

정성이 크게 개선되었음을 알 수 있다. 이는 Table 1에서 나타낸 바와 같이 코발트 산화물 첨가량이 증가할수록 밀도가 최대 5.55 g/cm^3 으로 치밀성이 증가하는데 그 원인이 있다 할 수 있다. 특히 코발트 산화물 첨가량이 1.0 mol%에서는 높은 비직선성과 낮은 누설전류를 보임으로써 4차 스트레스까지도 매우 안정된 가속열화 특성을 나타내었음을 알 수 있다. 결과적으로 가속열화 특성은 누설전류보다는 치밀성에 더 큰 영향을 받는 것으로 나타났으며 낮은 구조적 치밀성으로 인해 안정성이 결여된다면 그 실용 가능성 측면에서 매우 어렵다고 할 수 있다.

Fig. 5는 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 스트레스 인가 전·후의 E-J 특성곡선 변화를 나타낸 것이다. 스트레스에 따른 특성곡선들 간의 변화폭은 바리스터의 안정성과 직접적으로 관계되며, 특히 예비항복영

역인 누설전류영역에서 스트레스전의 특성곡선을 기준으로 누설전류 증가방향의 곡선간의 폭이 바로 노화와 관련된다. 그림에서 스트레스 차수가 증가함에 따라 곡선이 위쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있으며, 이것은 누설전류가 증가하여 점차적으로 열화가 진행됨을 의미한다.

안정성 평가적도에 중요한 요소인 V-I 특성 파라미터의 변화율을 Table 2에 나타내었다. 특히 열화와 직접적인 관련이 있는 바리스터 전압 변화율($\% \Delta V_{1mA}$)은 안정성 평가에 매우 중요한 요소이며 통상적으로 $\% \Delta V_{1mA}$ 은 $0.85 V_{1mA}/85^\circ\text{C}/1000 \text{ h}$ 조건의 스트레스 동안 10% 이내로 규정하고 있다. Table 2에 기록한 바와 같이 코발트 산화물이 1.0 mol% 첨가된 바리스터의 경우 4차 스트레스에서 바리스터 전압이 -1.9%의 매우 낮은 변화율을 나타내었으며, 비직선 지수는 -10.5%, 누설전류는

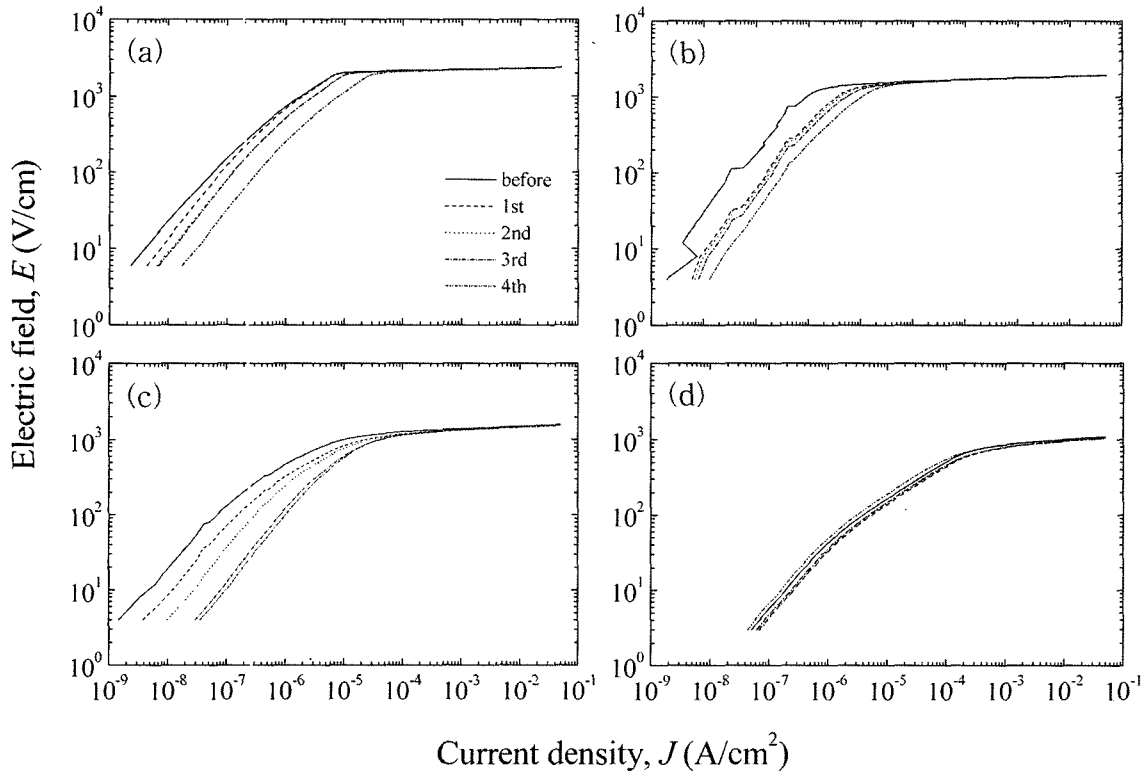


Fig. 5. E-J characteristics of the varistors with cobalt oxide contents before and after DC accelerated aging stress; (a) 1.0 mol%, (b) 2.0 mol%, (c) 3.0 mol%, and (d) 5.0 mol%.(a)(b)(c)(d)

Table 2. Variation of V-I characteristic parameters of the varistors with cobalt oxide contents before and after DC accelerated aging stress.

CoO Content (mol%)	Stress Condition	V_{1mA}	$\% \Delta V_{1mA}$	α	$\% \Delta \alpha$	$I_L (\mu A)$	$\% \Delta I_L$
0.5	before	235.3	0	35.5	0	4.9	0
	1st	228.2	-3.0	27.6	-22.3	25.4	418.4
	2nd	222.9	-5.3	23.3	-34.4	39.3	702.0
	3rd	Thermal runaway					
1.0	before	223.8	0	66.6	0	1.2	0
	1st	223.0	-0.4	67.1	0.8	1.2	0
	2nd	222.1	-0.8	66.0	-0.9	1.7	41.7
	3rd	221.2	-1.2	63.9	-4.1	1.7	41.7
	4th	219.5	-1.9	59.6	-10.5	4.5	275.0
2.0	before	181.9	0	55.3	0	0.1	0
	1st	180.1	-1.0	53.4	-3.4	0.3	200.0
	2nd	179.6	-1.3	52.9	-4.3	0.3	200.0
	3rd	179.0	-1.6	51.8	-6.3	0.4	300.0
	4th	180.4	-0.8	47.4	-14.3	0.7	600.0
3.0	before	143.4	0	30.7	0	4.8	0
	1st	138.4	-3.5	27.0	-12.1	8.7	81.3
	2nd	137.1	-4.7	25.9	-15.6	10.3	114.6
	3rd	135.7	-5.4	24.6	-19.9	13.3	177.1
	4th	140.6	-1.9	24.8	-19.2	14.4	200.0
5.0	before	86.0	0	14.4	0	45.0	0
	1st	79.3	-7.8	12.3	-14.6	53.0	17.8
	2nd	79.4	-7.7	12.6	-12.5	50.7	12.7
	3rd	79.6	-7.4	12.7	-11.8	49.5	10.0
	4th	85.0	-1.2	14.5	0.7	39.3	-12.7

+275.0%의 변화율을 나타내었다. 특히 4차 스트레스 후에도 59.6의 여전히 높은 비직선 지수와 4.5 μA 의 수 μA 대의 낮은 누설전류를 유지함으로써, 그 실용가능성이 충분하다고 사료되어진다. 또한 코발트 산화물이 2.0 mol% 첨가된 바리스터의 경우에서도 -0.8과 -14.3의 낮은 $\% \Delta V_{1mA}$ 과 $\% \Delta \alpha$ 를 나타냄으로써 높은 안정성을 확인 할 수 있었다.

Fig. 6은 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 DC 가속열화 스트레스 전·후의 유전특성을 나타낸 것이다. 그림에서 코발트 산화물 첨가량이 증가할수록 주파수 전 범위에 걸친 유전 파라미터의 변화의 폭이 커짐을 알 수 있는데, 코발트 산화물 첨가량이 1.0 mol% 첨가된 바리스터의 경우 그 변화의 폭이 거의 없어 안정성이 매우 우수하다는 것을 알 수 있다. 이는 Table 3에 나타낸 상세한 유전 파라미터 변화에서도 알 수 있다. 전체적으로 V-I 특성에 대한 안정성과 동일한 경향이 유전특성에서도 나타났다. 특히 $\% \Delta \epsilon_{API}'$ 와 $\% \Delta \tan \delta$ 는 각각 -0.3%, +55.6%로 상대적으로 매우 낮은 변화를 보임으로써 전

체 바리스터 중 가장 안정된 유전특성을 나타냈음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 코발트 산화물 첨가량에 따른 바리스터의 전기적, 유전적 특성 및 안정성을 조사하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 코발트 산화물 첨가는 바리스터의 구조적 치밀성을 향상시켰다.
2. 바리스터 전압은 코발트 산화물 첨가량이 증가함에 따라 235.3~86.0 V/mm의 범위로 감소하였다.
3. 1.0 mol% 첨가된 바리스터에서 66.6의 가장 높은 비직선성을 나타내었다.
4. 2.0 mol% 첨가된 바리스터에서 가장 낮은 손실을 나타내었으며, 그 이후에는 점점 증가하는 경향을 나타내었다.
5. 1.0 mol% 첨가된 바리스터에서 $\% \Delta V_{1mA} = -1.9\%$,

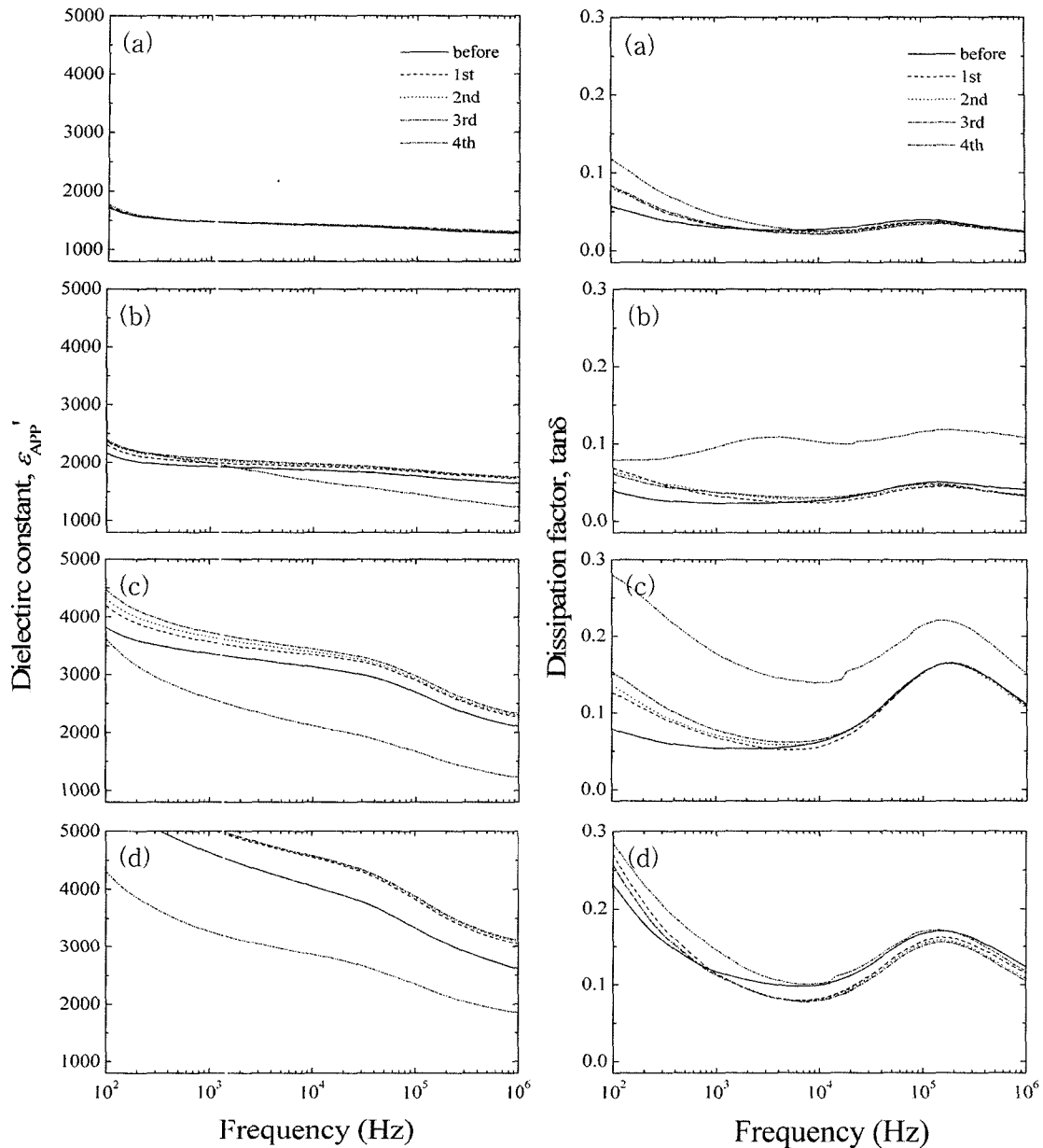


Fig. 6. Dielectric characteristic of the varistors with cobalt oxide contents before and after DC accelerated aging stress; (a) 1.0 mol%, (b) 2.0 mol%, (c) 3.0 mol%, and (d) 5.0 mol%.

$\% \Delta \alpha = -10.5\%$, $\% \Delta I_L = +275.0\%$, $\% \Delta \tan \delta = +55.6\%$ 의 가장 우수한 전기적, 유전적 안정성을 나타내었다.

참고 문헌

1. A. B. Alles and L. Burdick, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6883 (1991).
2. Y. S. Lee and T. Y. Tseng, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **75**, 1636 (1992).
3. A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan and V. L. Burdick, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **76**, 2098 (1993).
4. T. K. Gupta, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **73**, 1817 (1990).
5. L. M. Levinson and H. R. Philipp, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 639 (1986).
6. D. R. Clarke, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **82**, 485, (1999).
7. C. W. Nahm and C. H. Park, *J. Mater. Sci.*, **35**, 3037 (2000).
8. C. W. Nahm, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 445, (2001).
9. C. W. Nahm and H. S. Kim, *Mater. Lett.*, **56**, 379 (2002).
10. C. W. Nahm, J. A. Park, B. C. Shin and I. S. Kim, *J. Ceram. Inter.*, **30**, 1009 (2004).
11. C. W. Nahm, J. A. Park and M. J. Kim, *J. Mater. Sci.*, **39**, 307 (2004).
12. C. W. Nahm and J. A. Park, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41**, 464 (2004).

Table 3. Dielectric characteristic parameters of the varistors with cobalt oxide contents before and after DC accelerated aging stress.

CoO Content (mol%)	Stress Condition	ϵ_{APP}	$\% \Delta \epsilon_{APP}$	$\tan \delta$	$\% \Delta \tan \delta$
0.5	before	1616.9	0	0.0453	0
	1st	1734.6	7.3	0.1006	122.1
	2nd	1785.8	10.4	0.1173	158.9
	3rd	Thermal runaway			
1.0	before	1477.5	0	0.0302	0
	1st	1472.8	-0.3	0.0332	9.9
	2nd	1473.7	-0.3	0.0329	8.9
	3rd	1479.8	0.2	0.0344	13.9
	4th	1472.5	-0.3	0.0470	55.6
2.0	before	1933.9	0	0.0228	0
	1st	2000.6	3.4	0.0332	45.6
	2nd	2043.2	5.65	0.0378	65.8
	3rd	2071.9	7.1	0.0374	64.0
	4th	1994.1	3.1	0.0947	315.4
3.0	before	3371.1	0	0.0540	0
	1st	3575.2	6.1	0.0685	26.9
	2nd	3663.8	8.7	0.0715	32.4
	3rd	3742.0	11.0	0.0786	45.6
	4th	2603.8	-22.8	0.1790	231.5
5.0	before	4646.9	0	0.1183	0
	1st	5060.4	8.9	0.1166	-1.4
	2nd	5094.5	9.6	0.1151	-2.70
	3rd	5100.2	9.8	0.1139	-3.7
	4th	3289.3	-29.2	0.1467	24.0

13. C. W. Nahm, Mater. Chem. Phys., **88**, 318 (2004).14. H. H. Hng and K. M. Knowles, J. Mater. Sci., **37**, 1143 (2002).15. J. C. Wurst and J. A. Nelson, J. Amer. Ceram. Soc., **97**, 109 (1972).