

유전함수를 이용한 ZnO-Bi₂O₃-Mn₃O₄ 바리스터의 a.c. 특성 분석

홍연우^{1,a}, 신호순¹, 여동훈¹, 김진호²

¹ 한국세라믹기술원 바이오IT융합센터

² 경북대학교 신소재공학부

Analysis of a.c. Characteristics in ZnO-Bi₂O₃-Mn₃O₄ Varistor Using Dielectric Functions

Youn-Woo Hong^{1,a}, Hyo-Soon Shin¹, Dong-Hun Yeo¹, and Jin-Ho Kim²

¹ Bio-IT Convergence Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

² School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received September 8, 2010; Revised October 29, 2010; Accepted November 1, 2010)

Abstract: In this study, we have investigated the effects of Mn dopant on the bulk trap levels and grain boundary characteristics of Bi₂O₃-based ZnO (ZB) varistor using admittance spectroscopy and dielectric functions (such as Z^* , Y^* , M^* , ϵ^* , and $\tan\delta$). Admittance spectra and dielectric functions show two bulk traps of Zn_i^{\cdot} (0.20 eV) and V_o^{\cdot} (0.29~0.33 eV) in ZnO-Bi₂O₃-Mn₃O₄ (ZBM). The barrier of grain boundaries in ZBM could be electrochemically single type. However, its thermal stability was slightly disturbed by ambient oxygen because the apparent activation energy of grain boundaries was changed from 0.79 eV at lower temperature to 1.08 eV at higher temperature. The grain boundary capacitance C_{gb} was decreased slightly with temperature as 1.3~1.8 nF but resistance R_{gb} decreased exponentially. The relaxation time distribution can result from the heterogeneity of the barriers constituting the varistor. It is revealed that Mn dopant in ZB reduced the heterogeneity of the barrier in grain boundaries and stabilized the barrier against the ambient temperature.

Keywords: ZnO, Bi₂O₃, Mn₃O₄, Dielectric functions, a.c. Characteristics

1. 서 론

ZnO-Bi₂O₃계 바리스터는 전력계통과 전자기기의 회로 등을 과전압 및 각종 썬지 (surge)로부터 보호하는 소자로 폭 넓게 사용되는 대표적인 세라믹 부품이다 [1-3]. Bi-계 ZnO 바리스터는 입내와 입계특성이 첨가되는 도펀트 (dopant)에 따라 크게 변하는데 그 중 Mn의 첨가는 비선형성을 크게 개선하는 대표적인 첨가제로 알려져 있다 [2-4]. ZnO 바리스터의 결함은 일반적으로 Zn_i^{\cdot} 와 V_o^{\cdot} 이 대표적이다 [5,6]. 또한

ZnO 바리스터에서 확인되는 입계는 크게 두 부류로 ZnO/ZnO의 동종접합 계면과 ZnO-Bi₂O₃-ZnO의 이종접합 계면으로 분류되며, 전자는 전기적으로 활성으로 비선형 전류-전압 특성을 나타내고, 후자는 전류-전압 곡선에서 누설 전류항목과 관계되는 입계로 알려져 있다 [3,7-9]. 이러한 입계는 소량 첨가되는 도펀트에 따라 크게 달라지는 지기 때문에 각 도펀트의 역할에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다 [8-10]. 그 중 다양한 유전 함수들을 측정 주파수 대역과 측정 온도 범위에 따라서 함께 사용할 경우 결함과 입계 특성을 분석하는 도구로 그 유용성이 보고되고 있다 [7-11]. 특별히 ZnO-Bi₂O₃에 Mn을 첨가한 계에 대한

a. Corresponding Author; hyw-kea@kicet.re.kr

전기적 특성 중 각종 유전함수를 사용하여 결합과 입계 특성을 종합적으로 분석하여 발표한 내용은 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 ZnO-Bi₂O₃-Mn₃O₄ (ZBM)의 3성분계에 대하여 admittance spectroscopy와 각종 유전함수 (dielectric functions : Z*, Y*, M*, ε*, tanδ)를 이용하여 ZnO 바리스터의 입내 및 입계 특성에 미치는 Mn의 영향에 대하여 78~780 K 온도 구간에서 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 특급 시약 (순도 99.9%, 고순도 화학, 일본)의 ZnO, Bi₂O₃ (1.0 mol%), Mn₃O₄ (0.33 mol%)을 사용하여 일반적인 세라믹 공정으로 혼합하여 출발 원료로 사용하였다. 이때 볼:슬러리 및 원료분체:에탄올의 부피비는 각각 6:4, 1:12로 하였다. 성형체는 출발 원료를 10 mm ϕ의 원통형 금형에 장입하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수압 처리하여 제조하였다. 성형 시편은 1000~1300℃에서 1 시간 공기 중에서 소결하였으며, 승온 및 냉각 속도는 5℃/min.로 고정하였다. 소결 시편은 ~1.0 mm 두께로 하여 양면에 Ag 전극 (ohmic contact용)을 직경이 6 mm ϕ가 되게 실크 스크린으로 도포하여 소성로에 넣고 600℃에서 10분 열처리하여 측정용 시편으로 준비하였다.

먼저 Mn을 첨가한 ZB계 (ZBM)의 결합을 조사하기 위하여 admittance spectroscopy (zero d.c. bias)를 사용하였다 [6]. 측정을 위한 수식과 방법은 문헌에 자세히 설명되어 있으며 이에 준하여 진행하였다 [9,10].

ZBM의 주파수 응답 특성은 각종 유전함수 (dielectric functions)를 이용하여 먼저 상온 이하에서 재료의 입내 특성에 관한 정보를 얻었으며, 상온 이상의 온도 범위에서는 입계 특성에 대한 정보를 얻었다 [8-12]. 유전함수와 impedacne and modulus spectroscopy (IS & MS) 특성 분석을 위하여 사용한 수식, 정전용량 (C)과 저항 (R)을 산출하는 방법, 구체적인 데이터 수집법 및 계산법은 다음과 같다 [7-10]. 즉, ZBM의 주파수 응답 특성은 다음과 같은 각종 유전함수를 이용하였다.

$$Y^* = Z^{*-1} = j\omega C_0 \epsilon^* = G + j\omega C = Y' + jY'' \quad (1)$$

$$Z^* = Y^{*-1} = [j\omega C_0 \epsilon^*]^{-1} = Z' + jZ'' \quad (2)$$

$$M^* = \epsilon^{*-1} = j\omega C_0 Z^* = M' + jM'' \quad (3)$$

$$\epsilon^* = M^{*-1} = [j\omega C_0 Z^*]^{-1} = Y^* [j\omega C_0]^{-1} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (4)$$

$$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon' = M''/M' = Z'/Z'' = Y'/Y'' \quad (5)$$

여기서, ω = 각주파수 (=2πf, f=주파수), C₀ = ε₀·A/t (ε₀=진공유전율, A=단면적, t=시편두께), j = √-1이다.

먼저 상온 이하에서의 입내 특성에 관한 정보는 식 (3)~ (5)의 주파수 및 온도 의존성을 조사하여 얻었으며, 상온 이상의 온도 범위에서는 식 (1)과 (2)를 이용하여 동일한 방법으로 입계 특성에 대한 정보를 얻었다. 유전함수 특성 분석을 위하여 Impedance/gain phase analyzer (Hewlett Packard, 4194A, Japan)를 이용하여 주파수는 100 Hz~15 MHz 대역에서, 측정온도는 78~780 K 범위에서 각 유전 함수 별로 복소 평면도 (complex plane plot) 또는 주파수 응답도 (frequency explicit plot)를 이용하여 각 피크의 최대값에 대한 피크 온도 T_p와 피크 주파수 f_{max}를 구하고, 특히 임피던스 (impedance)와 모듈러스 (modulus) 데이터에서 각 허수부의 최대값 Z''_{max}와 M''_{max}를 그래프 상에서 구하여 식 (6)을 이용하여 입계 저항 (R_{gb})과 정전용량 (C_{gb})을 추출하였다.

$$Z''_{\max} = \frac{R}{2}, \quad M''_{\max} = \frac{C_0}{2C} \quad (6)$$

이렇게 구한 T_p와 τ⁻¹=ω_{max}=2πf_{max}, Z''_{max}, M''_{max} 값은 아레니우스 (Arrhenius)식 (τ=τ₀exp(E_a/kT), ρ=ρ₀exp(E_a/kT), τ = 완화시간, ρ = 비저항 [Ωcm], E_a = τ 혹은 ρ에 대한 활성화 에너지, k: 볼츠만 상수 (8.62x10⁻⁵ eV/K), T = [K])을 이용하여 각각 lnτ vs. 1/T 및 lnρ vs. 1/T plot을 통하여 그 기울기로부터 상온 이하의 값에서는 결합 준위 (혹은 이온화 에너지, E_{bt})와 상온 이상에서는 계면 (입계) 활성화 에너지 (E_a)를 구하는데 사용하였다.

또한 ZBM계의 입계 전위 장벽의 균일성과 온도에 대한 안전성을 평가하기 위하여 완화시간의 분포 함수를 사용하였으며, 이에 대한 자세한 실험방법과 계산은 다음과 같다 [8]. 즉, 상온 이상에서의 입계 특성에 대한 분포 파라미터 (distribution parameter, α) 즉, heterogeneity factor (α-factor)는 측정된 Z''-logf plot으로부터 Cole-Cole 모델을 적용하여 식 (7)로 얻는다.

$$Z^* = R_{\infty} + \frac{\Delta R}{1 + (j\omega\tau_p)^{1-\alpha}} \quad (7)$$

$$Z'' = \frac{\Delta R}{2} \cdot \frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\cosh[(1-\alpha)(\ln(\tau/\tau_p))] + \sin(\alpha\pi/2)}$$

(단, $R_{\infty} = R_{(\omega = \infty)}$, $R_0 = R_{(\omega = 0)}$; $\Delta R = R_0 - R_{\infty}$ (real))

이 α -factor는 입계의 균질성 즉, 입계 편석이나 2차상 등의 영향 등을 해석하는 도구로 이용하거나 또는 전기적 특성에 있어서 입계 전위 장벽의 균일성 등을 파악하는데 사용된다. 일반적으로 식 (7)이 적용되면 입계 전위 장벽의 완화시간 (relaxation time, τ)에 대한 분포 함수는 다음 식으로 표현된다.

$$F(\tau) = \frac{1}{2\pi\tau} \cdot \frac{\sin(\alpha\pi)}{\cosh[(1-\alpha)(\ln(\tau/\tau_p))] - \cos(\alpha\pi)} \quad (8)$$

식 (8)을 이용하여 계산한 $F(\tau)$ 를 $\log \tau$ 에 대해 plot함으로써 구해지는 스펙트럼을 계면 특성을 분석하는 도구로 이용하게 되며, α 의 계산에는 주어진 Z'' 값에 대해 오차를 최소화하는 반복법으로 찾아내는 수치해석을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Admittance Spectroscopy (AS)

그림 1 (a)는 소결 온도를 달리한 시편을 78~350 K 구간에서 7개의 주파수에 대한 admittance spectra 중 10 kHz의 결과를 나타낸 것이며, 그림 1 (b)는 P2 피크의 온도와 주파수를 이용하여 $\ln(\omega/T_p^2)$ vs. $1000/T$ 를 나타낸 것이다.

그림 1 (a)와 같이 주어진 주파수와 온도 구간에서 conductance는 P2에서 뚜렷한 피크를 나타내지만, P1은 독립된 피크로 나타나지 않고 다소 폭넓게 나타났다. 그림 1 (b)의 그래프로부터 계산된 소결 온도별 P2의 결함 준위는 각각 0.29 eV (1000°C), 0.29 eV (1100°C), 0.30 eV (1200°C), 0.30 eV (1300°C)로 거의 일정하였으며, 이에 대한 각각의 포획 단면적도 6.7×10^{-15} , 8.6×10^{-15} , 7.5×10^{-15} , 9.3×10^{-15} cm²로 소결 온도에 대하여 다소 증가하는 경향이지만 거의 일정하였다. 즉, ZB에 Mn을 일정량 첨가할 경우 소결 온도에 영향을 받지 않는 일정한 결함 특성이 나타나는 것을 확인할 수 있다. P2 결함 준위는 일반적으로 알려진 산소공공 (V_O^{\bullet})으로 사료된다 [5,6,9,10]. P1은 본

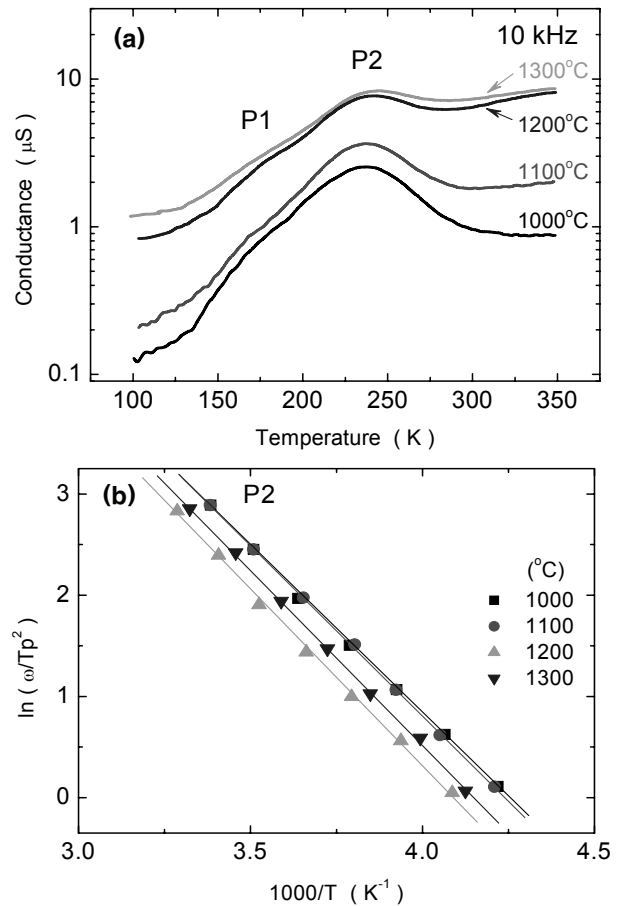


Fig. 1. (a) admittance spectra at 10 kHz as a function of temperature for ZBM sintered at 1000~1300°C, (b) $\ln(\omega/T_p^2)$ vs. $1000/T$.

실험의 주파수 영역 (10~100 kHz)과 온도 범위 (150~220 K)에서는 Z''_i 에 의한 피크가 나타날 수 있는데 그 강도가 약하여 그래프 상으로는 뚜렷한 피크를 형성하지 않기 때문에 이에 대한 보다 자세한 분석을 위하여 각종 유전함수를 적용하여 보았다.

3.2 유전함수를 이용한 결함 (defect) 분석

그림 2는 ZBM (1300°C) 시편의 주파수와 온도에 따른 각종 유전함수에 대한 특성에서 220 K에서의 값을 (a)에 나타내었으며, (b)는 M'' -logf 값에 대한 일부 측정온도 (180~220 K)에서의 주파수 응답 특성을, (c)는 각 유전함수에서 확인되는 P1과 P2에 해당하는 완화시간 (τ)에 대하여 아레니우스 (Arrhenius) 식을 이용하여 그래프로 도시한 것이다.

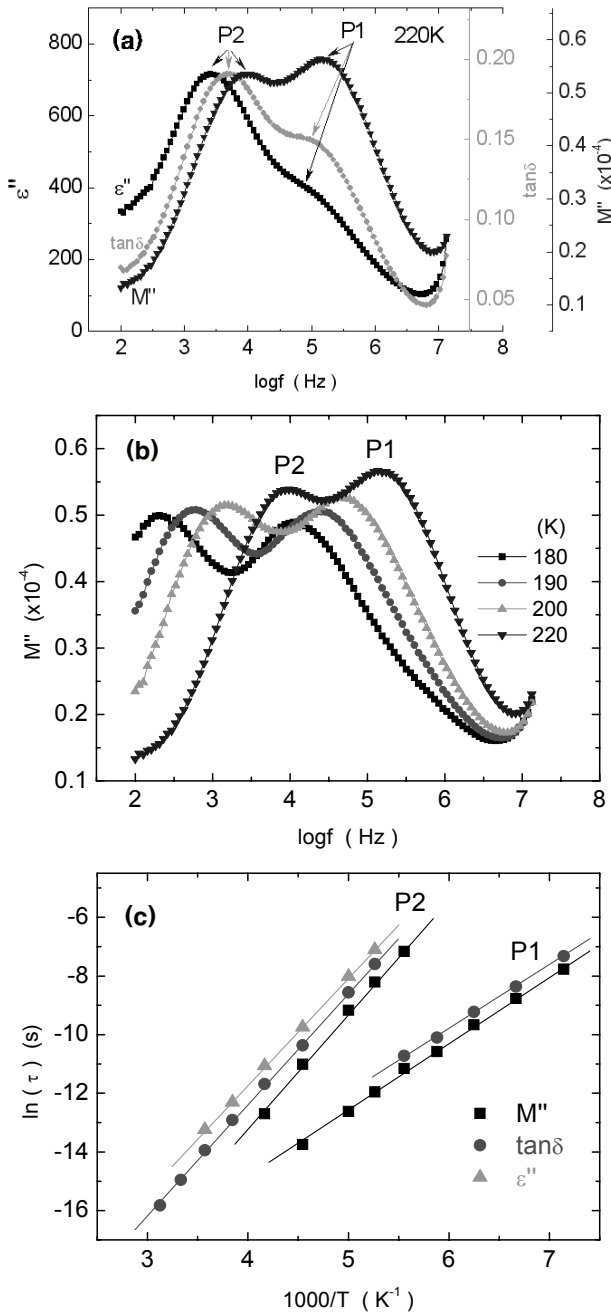


Fig. 2. Characteristics of each dielectric functions by frequency and temperature for ZBM sintered at 1300°C; (a) 220 K, (b) M''-logf-T (180~220 K), and (c) lnτ vs. 1000/T.

또한 표 1에는 그림 2에서 추출한 결함 준위를 요약한 것으로 AS에서 구한 결함 준위를 비교를 목적으로 함께 제시하였다. 그림 2 (a)는 220 K에서의 각

Table 1. Summary of defect levels of ZBM.

Method	P1 (eV)	P2 (eV)	σ (cm ²)
AS	-	0.29~0.30	7~9×10 ⁻¹⁵
M''-logf	0.20	0.33	-
tanδ-logf	-	0.33	-
ε''-logf	-	0.31	-

유전함수의 주파수 응답도를 나타낸 것으로 P1은 M''-logf에서 뚜렷이 구분되며, P2는 ε''-logf, tanδ-logf, M''-logf에서 명확하게 나타났다. 모든 피크는 M''-logf에서 보다 명확하게 확인 가능한 것으로 볼 때 사용하는 각 유전함수에 따라서 명확히 구별되게 나타날 수도 있지만 그렇지 않을 수도 있음을 확인할 수 있다. 또한 각 유전함수에서 나타나는 피크의 위치는 $\tau_{\epsilon''} \geq \tau_{Y''} > \tau_{\tan\delta} > \tau_{Z''} \geq \tau_{M''}$ (즉, 주파수에 대한 피크의 위치는 $f_{\epsilon''} \leq f_{Y''} < f_{\tan\delta} < f_{Z''} \leq f_{M''}$ 순서를 따른다)의 순서로 특정 결함에 대응해서 나타나게 되며 [10,12], 그림 2 (a)의 P2에 대하여 정확히 적용됨을 알 수 있다. 그림 2와 같이 각 유전함수에 의한 P1 결함 준위는 0.20 eV (M''-logf)로 AS에서는 계산되지 않았지만 Zn_i^{\cdot} 결함으로 사료된다 [5,6,9,10]. P2는 0.30 eV (AS), 0.33 eV (M''-logf), 0.33 eV (tanδ-logf), 0.31 eV (ε''-logf)로 다소 차이를 나타내지만 일반적으로 ZnO 바리스터에서 발견되는 V_o^{\cdot} 로 사료된다 [5,9,10].

결함 준위를 분석할 때 사용하는 각 함수에 따라서 동일한 결함이더라도 각 준위의 크기는 조금씩 차이가 나는 것을 확인하였으며, 또한 다양한 유전함수를 함께 사용하여 분석하는 것이 정확하게 분석하는 방법임을 알 수 있다.

3.3 입계 특성 분석 (IS & MS)

유전함수 중 상온 이상의 온도에서 impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)는 입계의 활성화 에너지와 저항 및 정전용량 성분을 분석할 수 있을 뿐 아니라 입계의 온도 안정성이나 입계 전위 장벽의 균일성까지 분석할 수 있는 강력한 도구로 알려져 있다 [7,8]. 그림 3에는 ZBM (1300°C) 시편에 대하여 (a) Z'', M''-logf (560 K), (b) M''-logf (440~760 K), (c) lnρ vs. 1000/T plot, (d) 입계 저항 R_{gb} 및 입계 정전용량 C_{gb}를 나타내었다.

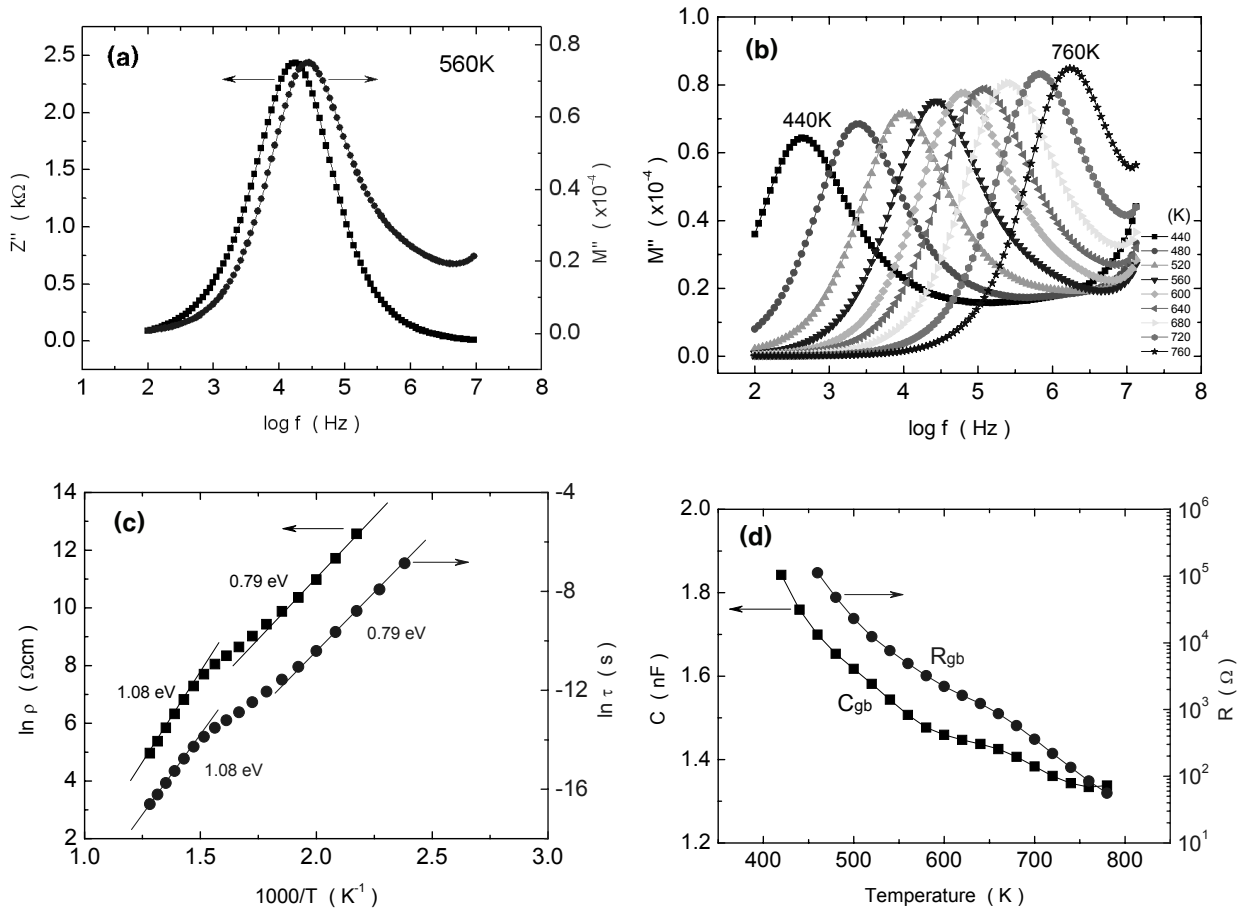


Fig. 3. IS and MS for ZBM sintered at 1300°C; (a) Z'' , M'' -logf (560 K), (b) M'' -logf (440~760 K), (c) $\ln \rho$, $\ln \tau$ vs. $1000/T$ plot, and (d) resistance (R_{gb}) and capacitance (C_{gb}) of grain boundaries.

그림 3 (a)와 같이 ZBM계의 입계는 단일 입계로 확인되며, 560 K에서의 C_{gb} 와 R_{gb} 는 각각 1.5 nF와 4.9 k Ω 으로 계산되었다 (그림 3 (d) 참고). 그리고 C_{gb} 는 측정 온도가 높아짐에 따라 1.3 \rightarrow 1.8 nF으로 소폭 낮아지는 경향을 보였으며, R_{gb} 는 112 k Ω \rightarrow 56 Ω 으로 지속적으로 감소하였다 (그림 3 (b,d) 참고). 특별히 C_{gb} 와 관련하여 각 조성에 따른 차이를 살펴 보면, ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃계는 Sb/Bi 비에 따라 측정 온도에 대하여 다양한 C_{gb} 거동을 보이면서 0.2~0.8 nF (440~780 K)[8]을 가지며, ZnO-Bi₂O₃-Cr₂O₃계는 2.4~3.2 nF (400~780 K) 범위에서 증감을 나타내고 있으며 [9], Cr을 첨가한 ZnO는 36~38 pF (460~640 K) [10]을, ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Mn₃O₄계는 0.9~1.2 nF (400~560 K) [11]을, ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-NiO계는 0.5~1.1 nF [13] 범위에서 증감을 나타내고 있다. 따라

서 ZnO-Bi₂O₃계는 대략 1 nF 정도의 입계 정전용량을 보이며 여기에 소량 첨가되는 도펀트에 따라 그 값은 측정 온도가 높아짐에 따라 다양한 입계 거동 (감소 혹은 증감)을 나타내는 것을 알 수 있다.

입계 활성화 에너지는 그림 3 (c)와 같이 낮은 온도에서 0.79 eV, 보다 높은 온도에서는 1.08 eV로 소위 ZnO 바리스터에서 주위 산소의 흡탈착에 의해 발현하는 이상구간을 전후로 입계 활성화 에너지가 변하는 현상을 나타내었다 [8]. 이와 같은 현상은 Cr을 첨가한 ZB계가 낮은 온도에서 0.67 eV와 온도가 높아짐에 따라 두 개의 입계로 분리되면서 1.2 eV로 거의 동일한 입계 활성화 에너지를 갖는 것과 차이가 나는 현상이다 [9]. 뿐만 아니라 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃계 [8]에서 Sb/Bi 비에 따라 다양한 활성화 에너지를 갖는 결과와 사뭇 차이가 있을 뿐 아니라 ZBS계에 Mn

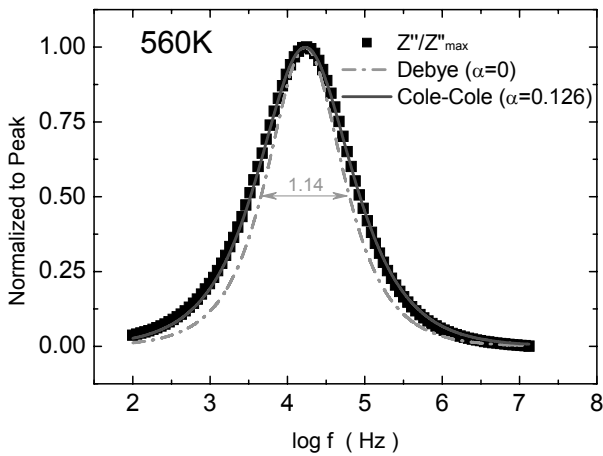


Fig. 4. Experimental and simulated data of normalized Z''/Z''_{\max} - $\log f$ (Debye model $\alpha=0$, Cole-Cole model $\alpha=0.126$) plots of ZBM at 560 K, sintered at 1300°C.

을 첨가한 ZBSM (Sb/Bi=0.5)계 [11]의 0.4 eV와 0.75 ~ 0.87 eV, ZBS계에 Ni를 첨가한 ZBSN (Sb/Bi=0.5)계 [13]의 저온에서의 1.3 eV와 고온에서 0.95 eV와 1.3 eV로 두 입계로 분리되는 현상과도 차이를 갖는 것이다. 따라서 ZnO-Bi₂O₃계에 각종 도펀트를 소량 첨가할 경우 그 입계는 다양하게 변한다는 사실을 확인할 수 있다.

한편 그림 4는 ZBM (1300°C)계의 입계 전위 장벽의 균일성과 온도 안정성에 대하여 입계 완화 시간 (τ)에 대한 분포함수를 이용하여 Z'' - $\log f$ 그래프로부터 Cole-Cole 모델을 적용하여 입계 분포 파라미터 즉, heterogeneity factor (α -factor $0 \leq \alpha < 1$)를 구하여 그래프로 도시한 것이다. α -factor값이 낮을수록 입계는 균일하다고 말할 수 있으며, 측정 온도에 대하여 그 값이 일정할 때 안정하다고 판단할 수 있다 [8].

비교를 목적으로 재료의 입계가 이상적인 거동을 할 경우를 나타내는 Debye 모델 ($\alpha=0$)도 함께 제시하였다. ZBM계는 α -factor가 온도에 대하여 0.126으로 일정한 값을 유지하였다. 이는 Cr을 첨가한 ZnO계 [10]의 0.14 보다 낮으며, ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃계 [8]에서 Sb/Bi 비에 따라 다양 (0.07~0.28)하게 나타나는 것과 차이를 보이는 것이다. 따라서 ZnO-Bi₂O₃계에서 Mn의 첨가는 입계 전위 장벽을 균일하게 하며, 온도에 대한 안정성을 확보할 수 있는 첨가제라는 것을 알 수 있다.

4. 결론

ZB계에 Mn₃O₄를 1/3 mol% 첨가한 ZBM계에서 나타나는 결함과 입계 특성에 대하여 각종 유전함수를 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZBM계에서 발견되는 결함은 AS와 유전함수를 함께 이용할 경우 각 함수의 종류에 따라 선택적으로 결함 준위들이 확인되었으며, $Zn_i^{\cdot\cdot}$ (0.20 eV)와 V_o^{\cdot} (0.29~0.33 eV)이 주결함으로 나타났다. 또한 Mn의 첨가에 의해 결함의 종류는 소결 온도와 관계없이 결정되었다. Mn의 소량 첨가에 의해 단일 입계가 형성되었지만 측정 온도 구간에 따라 0.79 eV와 1.08 eV의 입계 활성화 에너지를 가졌다. 입계 정전용량 C_{gb} 는 1.3~1.8 nF로 측정 온도 증가에 따라 소폭 낮아졌고, R_{gb} 는 지속적으로 감소하였다. 뿐만 아니라 Mn의 첨가로 인하여 ZB계는 α -factor가 0.126으로 보다 균일한 입계를 형성하고 온도 안정성도 확보됨을 확인하였다.

REFERENCES

- [1] L. M. Levinson and H. R. Philipp, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65**, 639 (1986).
- [2] T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1817 (1990).
- [3] R. Einzinger, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **17**, 299 (1987).
- [4] M. Inada and M. Matsuoka, *Advances in Ceramics, Vol. 7* (Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1983) p. 91.
- [5] J. Han, P. Q. Mantas, and A. M. R. Senos, *J. Euro. Ceram. Soc.* **22**, 49 (2002).
- [6] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 111 (1990).
- [7] M. Andres-Verges and A. R. West, *J. Electroceram.* **1**, 125 (1997).
- [8] Y.-W. Hong, H.-S. Shin, D.-H. Yeo, J.-H. Kim, and J.-H. Kim, *J. KIEEME* **21**, 738 (2008).
- [9] Y.-W. Hong, H.-S. Shin, D.-H. Yeo, J.-H. Kim, and J.-H. Kim, *J. KIEEME* **23**, 368 (2010).
- [10] Y.-W. Hong, H.-S. Shin, D.-H. Yeo, J.-H. Kim, and J.-H. Kim, *J. KIEEME* **22**, 949 (2009).
- [11] Y. W. Hong and J. H. Kim, *Ceram. Int.* **30**, 1307 (2004).
- [12] R. Gerhardt, *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 1491 (1994).
- [13] Y.-W. Hong, H.-S. Shin, D.-H. Yeo, J.-H. Kim, and J.-H. Kim, *J. KIEEME* **22**, 941 (2009).