

Cr을 첨가한 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃계의 소결과 전기적 특성

홍연우^{1,a}, 신호순¹, 여동훈¹, 김진호²

¹ 한국세라믹기술원 바이오IT융합센터

² 경북대학교 신소재공학부

Sintering and Electrical Properties of Cr-doped ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃

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 15, 2010; Revised November 1, 2010; Accepted November 9, 2010)

Abstract: In this study we aims to examine the effects of 0.5 mol% Cr₂O₃ addition on the reaction, microstructure development, resultant electrical properties, and especially the bulk trap and interface state levels of ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ (Sb/Bi=0.5, 1.0, and 2.0) systems (ZBS). The samples were prepared by conventional ceramic process, and characterized by XRD, density, SEM, I-V, impedance and modulus spectroscopy (IS & MS) measurement. The sintering and electrical properties of Cr-doped ZBS (ZBSCr) systems were controlled by Sb/Bi ratio. Pyrochlore (Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄) was decomposed more than 100°C lowered on heating in ZBS (Sb/Bi=1.0) by Cr doping. The densification of ZBSCr (Sb/Bi=0.5) system was retarded to 800°C by unknown Bi-rich phase produced at 700°C. Pyrochlore on cooling was reproduced in all systems. And Zn₇Sb₂O₁₂ spinel (α -polymorph) and δ -Bi₂O₃ phase were formed by Cr doping. In ZBSCr, the varistor characteristics were not improved drastically (non-linear coefficient $\alpha = 7 \sim 12$) and independent on microstructure according to Sb/Bi ratio. Doping of Cr₂O₃ to ZBS seemed to form $Zn_i^{\bullet}$ (0.16 eV) and $V_o^{\bullet}$ (0.33 eV) as dominant defects. From IS & MS, especially the grain boundaries of Sb/Bi=0.5 systems were divided into two types, i.e. sensitive to oxygen and thus electrically active one (1.1 eV) and electrically inactive intergranular one (0.95 eV) with temperature.

Keywords: ZnO varistor, Cr₂O₃, Sintering, Electrical properties, Impedance spectroscopy

1. 서 론

ZnO 바리스터에서 액상 소결 조제인 Bi₂O₃를 사용한 Bi계 ZnO 바리스터는 ZnO의 입성장을 제어할 수 있는 Sb₂O₃를 대부분 포함하고 있어 Sb/Bi비가 계의 상발달, 치밀화, 소결성, 미세구조 및 전기적 특성을 크게 좌우한다 [1-8]. 또한 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃(ZBS)계에 소량의 첨가물들(Mn, Co, Cr, Ni, Si, Al 등)은 2차상인 파이로클로어(pyrochlore, Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄)의 생성과 분해반응 온도를 변화시켜 미세구조를 제어할

뿐 아니라 바리스터 특성을 향상시킨다 [1,4-8]. 도판트(dopant) 중 Cr₂O₃는 조성계에 따라 다양한 입계 Bi-rich상을 형성하므로 분석하기 어려운 계로 알려져 있다 [4]. ZnO 바리스터에서 나타나는 주된 결함으로는 Zn_i와 V_o이다 [9]. 또한 ZnO 바리스터에서 확인되는 계면 상태 준위는 크게 두 부류로 구분할 수 있다. 이들은 ZnO/ZnO의 동종접합 계면과 ZnO-Bi-rich 상-ZnO의 이종접합 계면으로서, 전자는 전기적으로 활성이므로 전류-전압의 비선형성을 나타내고, 후자는 전기적으로 비활성 계면으로 누설 전류와 관계된다 [3,10,11]. 복잡한 미세구조를 갖는 ZBS계 바리스터의 입내 및 입계 특성은 다양한 유전 함수들을 함께 사

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

용하여 측정 주파수 대역과 온도 범위에 따라 종합적으로 분석할 수 있는 것으로 알려져 있다 [7,8,11]. 특히 Cr을 첨가한 계에 대한 소결과 결함 및 입계 특성을 종합적으로 분석하여 발표한 내용은 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 ZBS계에 Sb/Bi비를 달리한 후 Cr_2O_3 를 0.5 mol% 첨가한 4성분 계에 대하여 소결과 전기적 특성을 살펴봄으로써 Cr의 역할에 대하여 보다 상세하게 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 순도 99.9%(고순도 화학, 일본)의 ZnO, Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Cr_2O_3 를 사용하여 모상인 ZnO에 Bi_2O_3 와 Sb_2O_3 의 전체 함량을 3 mol%로 고정하고 Sb/Bi비를 0.5, 1.0, 2.0으로 하여 각 조성 0.5 mol% Cr_2O_3 를 첨가하여 일반적인 세라믹 공정으로 혼합하여 출발 원료로 사용하였다. 소결을 위하여 성형체는 출발 원료를 11 mm ϕ 의 원통형 금형에 장입하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수압 처리하여 제조하였다. 성형 시편은 700~1300°C에서 1 시간 공기 중에서 소결하였으며, 승온 시 500°C에서 Sb의 산화를 위하여 1 시간 유지하였으며, 승온 및 냉각 속도는 5°C/min.로 고정하였다. 소결 시편은 약 1.0 mm 두께로 하여 양면에 Ag 전극(ohmic contact용)을 직경이 6 mm ϕ 가 되게 실크 스크린으로 도포하여 소성로에 넣고 600°C에서 10분 열처리하여 전기적 특성 측정용 시편으로 준비하였다.

각 조성의 소결 상변화를 관찰하기 위하여 XRD (MAC Science M03X-HF, Japan)로 분석하였으며, 밀도는 Archimedes법으로 구하였다. 또한 소결 시편의 미세구조는 0.4% 초산 수용액으로 에칭하여 SEM (Hitachi S-4200, Japan)으로 관찰하였으며, 대략적인 상의 분포를 살펴보기 위하여 BEI (Backscattered Electron Image: Robinson, RBH-4200 5MC, Australia)로 관찰하였다. 전류-전압(I-V) 특성은 High voltage source meter (Keithley 237, America)를 사용하였으며, 입내 및 입계 특성을 살펴보기 위한 impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)는 Impedance/gain phase analyzer (Hewlett Packard 4194A, Japan)를 사용하여 78~780 K까지 20 K 간격으로 승온하면서 측정하였다 [7]. 전기적 특성과 관련한 보다 상세한 측정 방법과 계산 방법은 참고문헌에서 확인할 수 있으므로 여기서는 생략하기로

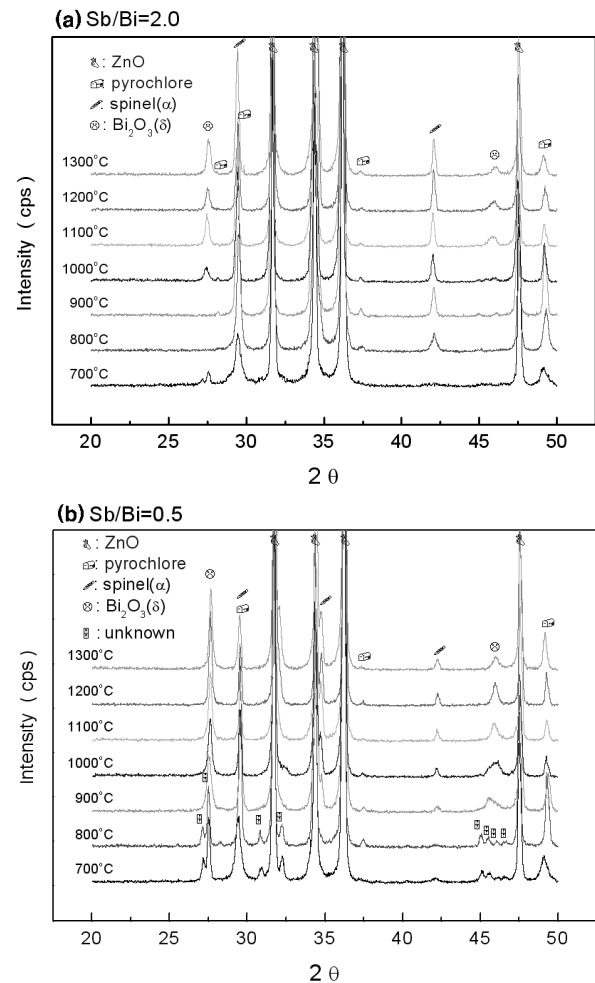


Fig. 1. XRD patterns of ZBSCr system; (a) Sb/Bi=2.0 and (b) Sb/Bi=0.5 with sintering temperatures.

한다 [7,8].

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 특성

그림 1에는 (a) ZBSCr (Sb/Bi=2.0)과 (b) ZBSCr (Sb/Bi=0.5) 시편을 700~1300°C로 소결한 후 서냉하였을 때 나타나는 XRD 패턴을 나타내었다. 그리고 표 1에는 ZBSCr(Sb/Bi=2.0, 1.0, 0.5)계 전체에 대한 2차상의 변화를 정리하였다.

동일한 조성일지라도 Sb/Bi비에 따라 1000°C를 기준으로 그 이하에서는 미지의 상(U), 파이로클로어, α

Table 1. Secondary phases in ZBSCr (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) sintered at various temperatures. (Py: $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$, α sp: $\alpha\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, δ : $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, U: unknown phase, (Bi): trace of Bi-rich phase).

Temp. Sb/Bi	700°C	800°C	900°C	1000~1300°C
2.0	Py+U	Py+asp		Py+asp+ δ
1.0		Py	(Bi)	
0.5				

-스피넬, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 등 생성되는 상의 종류가 다르게 나타났지만, 그 이상의 소결 온도에서는 파이로클로어와 α -스피넬 및 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 로 그 구성하고 있는 상이 동일하였다 [4,12]. Cr의 첨가에 의하여 ZBS계는 α -스피넬과 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 를 우선적으로 생성함을 알 수 있다. 이는 ZBS계, Mn를 첨가한 ZBS계, Ni를 첨가한 ZBS계의 상발달과는 다른 양상이다 [6,8]. 1000°C 이하에서 이러한 다양한 상의 생성은 Sb/Bi비에 따른 치밀화 거동이 사뭇 달라질 것이라 예상할 수 있다.

따라서 ZBS계에 Cr을 첨가할 경우, Sb/Bi비와 관계없이 파이로클로어가 생성되었으며, α -스피넬과 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 를 우선적으로 생성하였다. 1000°C 이상에서는 그 구성하는 상이 동일하였지만, 1000°C 이하에서는 Sb/Bi비에 의존하여 다양한 상이 생성되었다.

3.2 밀도 변화

그림 2는 Sb/Bi비에 따른 ZBSCr계의 소결 온도별 상대 밀도를 측정한 것이다.

1100°C 이상에서는 Sb/Bi비와 관계없이 거의 일정한 밀도를 나타내었다. 반면 700~1000°C 소결 구간에서는 Sb/Bi비에 따라 상당한 차이를 보이고 있다. 먼저 Sb/Bi=2.0의 경우 그림 1과 표 1에서 보듯이 파이로클로어와 스피넬의 생성으로 900°C까지 치밀화가 억제(상대밀도 59%)되고, 1000°C에서 파이로클로어($d=7.86 \text{ g/cm}^3$)의 분해로 생성된 Bi-rich상($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $d=8.46 \text{ g/cm}^3$)에 의해 밀도는 92%로 높아졌다. Sb/Bi=1.0은 800°C까지 치밀화가 억제되다 900°C에서 파이로클로어의 분해로 치밀화가 진행되어 81%의 상대밀도를 나타내었다. Sb/Bi=0.5는 800°C에서 65%의 상대밀도를 보이는데 이는 일반적으로 ZBS, ZBSM, ZBSN계에서 파이로클로어 생성에 참여하지 않은 잉

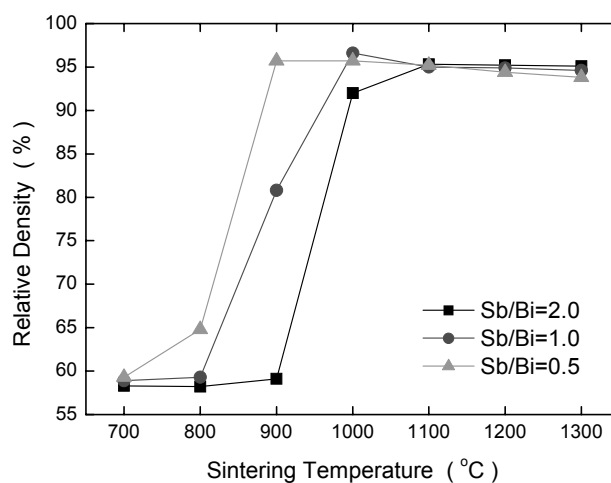


Fig. 2. Relative density of ZBSCr (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) sintered at various temperatures.

여 Bi_2O_3 에 의해 상대적으로 85% 이상의 높은 상대 밀도를 나타내는 현상과는 사뭇 다른 거동이다 [6,8]. 이와 같은 치밀화 거동은 $\text{Sb/Bi} \leq 1.0$ 에서 나타나는 미지의 상(unknown phase; U, 그림 1과 표 1 참고)에 의한 것으로 판단된다.

3.3 미세구조

그림 3은 ZBSCr(Sb/Bi=2.0, 1.0, 0.5)계를 1000°C에서 1 시간 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. ZnO 결정립은 짙은 회색, Bi-rich 상은 흰색, 파이로클로어와 스피넬은 ZnO 보다 옅은 회색으로 보이며 각각 부정형과 각진 작은 입자형으로 구분할 수 있다 [5].

그림 3에서 보듯이 Cr의 첨가로 계의 미세구조는 그림 1과 표 1의 결과와 같이 동일한 2차상으로 구성되기 때문에 초기 치밀화가 우선적으로 진행된 Sb/Bi비가 낮은 계의 ZnO 평균입경이 크게 나타났다. 즉, 그림 3에서 선형 교차법으로 계산된 ZnO의 평균입경은 각각 $3.8 \mu\text{m}$ (Sb/Bi=2.0), $7.7 \mu\text{m}$ (Sb/Bi=2.0), $14.5 \mu\text{m}$ (Sb/Bi=2.0)이다. α -스피넬에 의한 미세구조 균일화 효과는 Mn과 Ni를 첨가한 ZBS계와 일치한다 [6,8]. 따라서 ZnO 바리스터 조성을 개발하는 단계에서 Cr_2O_3 를 첨가제로 사용할 경우 Sb/Bi비에 관계없이 미세구조의 균일화를 확보할 수 있을 것으로 판단된다.

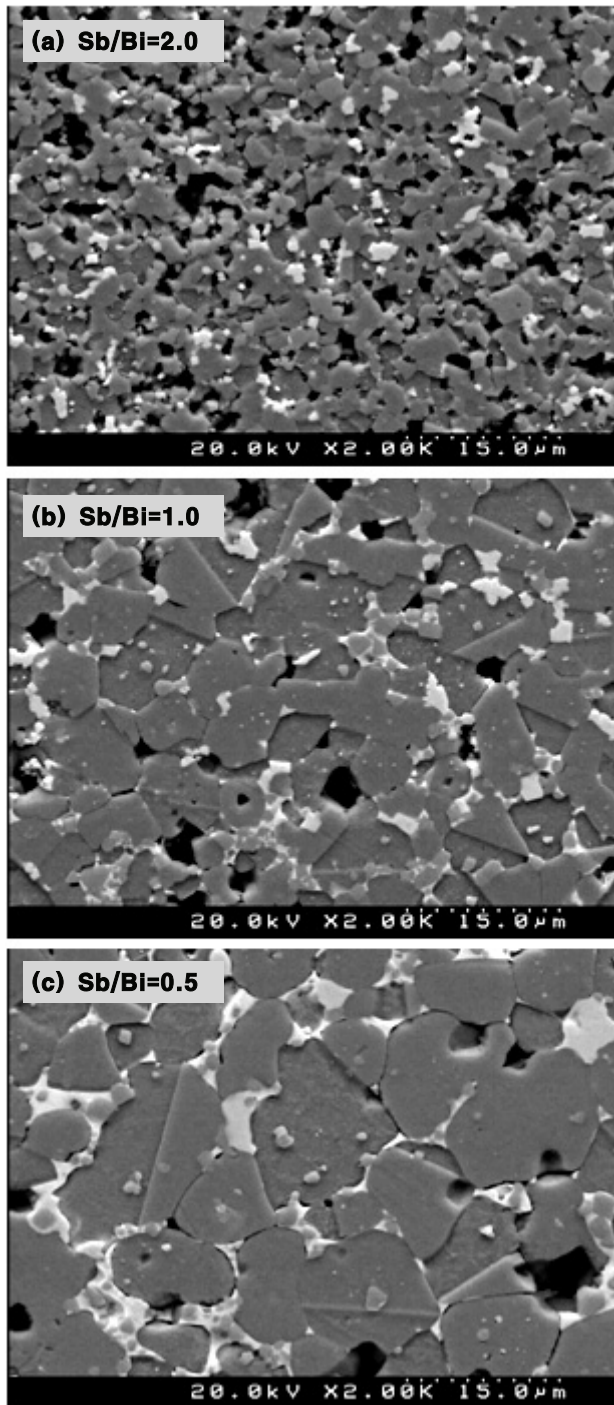


Fig. 3. Microstructure of ZBSCr (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) systems sintered at 1000°C.

3.4 I-V 특성

그림 4는 1000°C에서 소결한 시편의 J-E 특성과

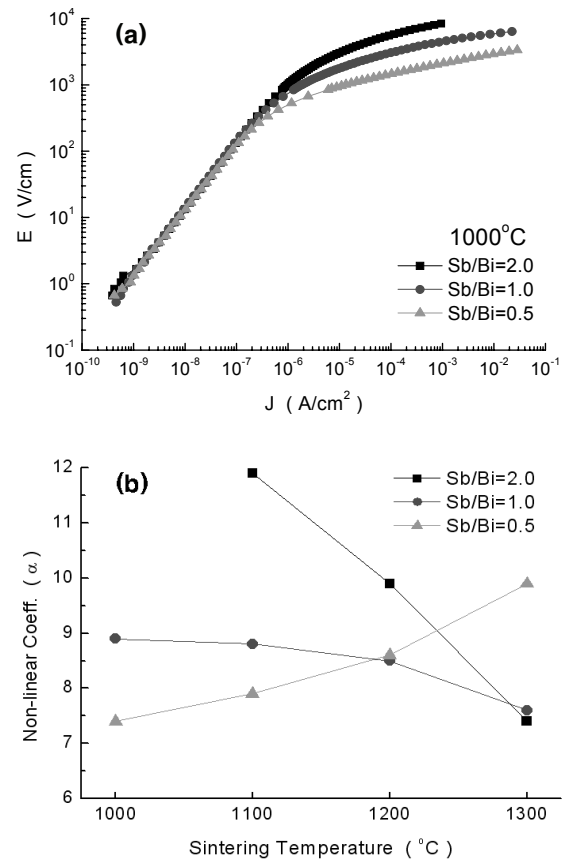


Fig. 4. (a) J-E characteristics of ZBSCr (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) sintered at 1000°C, (b) Non-linear coefficient α with sintering temperature.

각 소결 온도별 J-E 곡선으로부터 계산한 비선형 계수(α)를 Sb/Bi비에 따라 그래프로 나타낸 것이다.

그림 4(a)에서 보듯이 $\sim 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하의 pre-breakdown 영역의 입계 저항은 $\sim 1.3 \times 10^9 \Omega\text{cm}$ 로 거의 일정하다. 이는 ZBS계와 ZBSN계의 Sb/Bi비가 높아질수록 감소하는 경향과는 차이가 나는 것으로 Cr의 첨가로 ZBS계의 입계 절연저항은 Sb/Bi비와 관계없이 일정하게 유지하는 것을 알 수 있다. 또한 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 에서의 항복전압(V_{bk})은 Sb/Bi비가 낮아질수록 즉, 계에 액상 소결 첨가제인 Bi_2O_3 의 상대적인 함량 증가로 인하여 그림 3과 같이 ZnO의 입성장에 따른 단위 두께당 입계 수의 감소로 낮아졌다. 또한 그림 4(a)와 같이 누설전류(J_L , $0.8V_{\text{bk}}$ 에서의 J)는 Sb/Bi 비가 낮아짐에 따라 각각 248, 247, $234 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 낮아지는 경향이지만 전체적으로 높은 값을 가졌다.

한편 그림 4(b)와 같이 소결 온도에 따른 비선형 계수의 변화는 Sb/Bi의 비에 따라 사뭇 다르게 나타

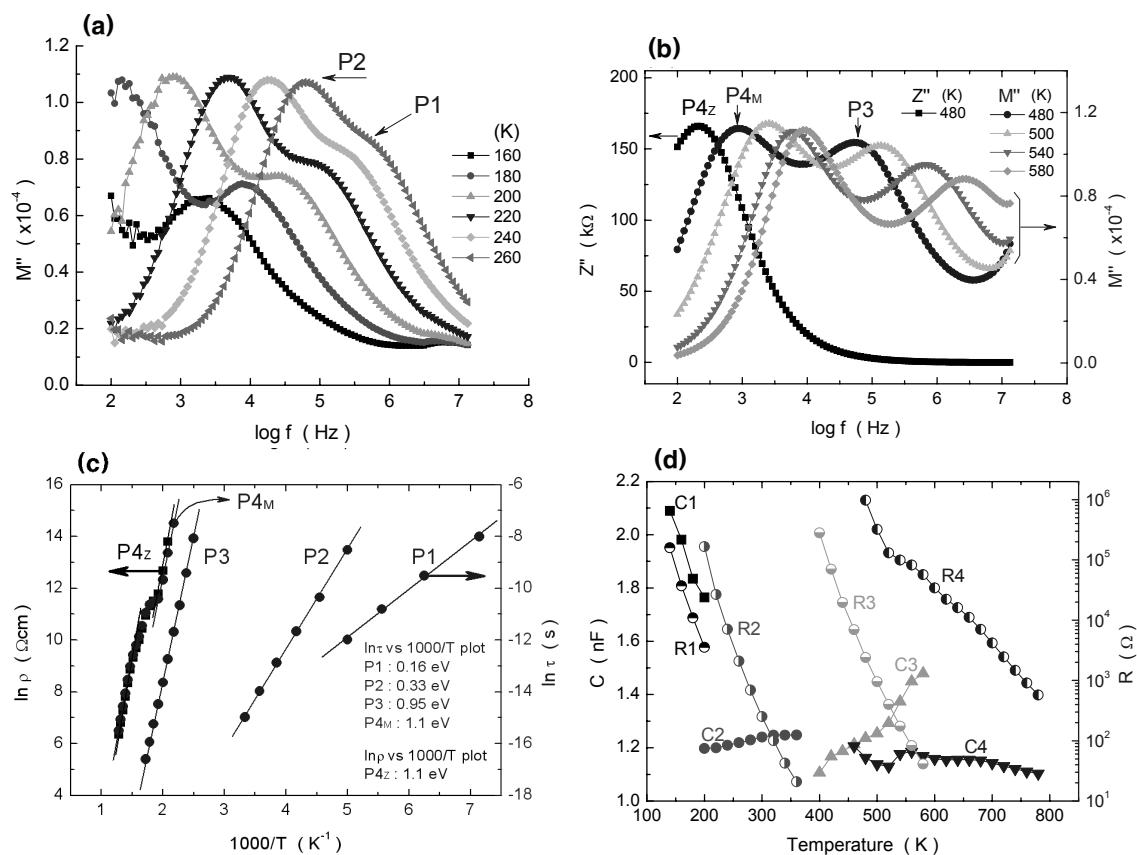


Fig. 5. Impedance and modulus spectroscopy of ZBSCr (Sb/Bi=0.5) sintered at 1300°C; (a) M'' -logf (160~260 K), (b) Z'' -, M'' -logf (480~580 K), (c) $\ln \rho$ and $\ln \tau$ vs. $1000/T$ plot, and (d) resistance (R_{1-4}) and capacitance (C_{1-4}) with temperature.

났다. 먼저 Sb/Bi=2.0과 1.0은 소결 온도에 따라 각각 12→7, 9→8로 감소하는 경향이지만, 0.5의 경우는 7→10으로 증가하였다. Sb/Bi≥1.0의 소결 온도에 대한 α 의 감소 경향은 Bi-rich 상의 고온 휘발로 입계에서의 역할이 축소되었기 때문으로 판단되지만 [8], Sb/Bi=0.5의 경우는 고온까지 충분한 Bi-rich 상의 잔류로 인한 바리스터 특성의 향상을 설명할 수 있겠다. 반면 그림 1과 표 1의 내용과 같이 모든 계가 1000°C 이상에서 동일한 2차상들이 존재하는 것을 감안해 볼 때, 1200°C 이하의 Sb/Bi≥1.0 시편에서 보다 높은 비선형성을 보이는 것은 소결체 내에는 적정한 소량의 Bi-rich 상만 잔류할 때 바리스터 특성이 우수하다는 것을 알 수 있다 [7,8].

따라서 Cr의 첨가는 Sb/Bi 비와는 무관하게 계의 비선형성을 크게 높일 수 없고($\alpha < 12$) 누설전류를 높이지만, 입계 절연저항을 일정하게 하는 역할을 하였다.

3.5 IS & MS 분석

그림 5는 ZBSCr(Sb/Bi=0.5) 시편을 1300°C에서 소결한 후 주파수와 온도에 따른 IS & MS 측정결과를 나타낸 것으로 (a) 160~260 K 영역에서의 M'' -logf를, (b) 160~260 K 영역에서의 값을 나타내었으며, (c)는 $\ln \rho$, $\ln \tau$ vs. $1000/T$ plot을, (d)는 입계 저항(R_{1-4})과 입계 정전용량(C_{1-4})을 계산하여 나타낸 것이다.

그림 5(a)와 같이 상온 이하의 온도에서 측정된 M'' -logf 그래프는 특정 결함에 해당하는 P1과 P2가 확인되었고, 각 피크에 대하여 아레니우스 플롯하여 그 활성화 에너지를 계산한 결과 0.16 eV와 0.33 eV (그림 5(c) 참고)로 나타났는데 이는 각각 $Zn_i^{\bullet}$ 와 $V_o^{\bullet}$ 로 사료된다 [8,9,11,13]. 또한 주된 결함으로 확인된 $Zn_i^{\bullet}$ 와 $V_o^{\bullet}$ 의 저항과 정전용량은 각각 R1, C1 및 R2, C2로 그림 5(d)와 같이 계산되었다. 각 결함이 갖는

저항(R_1 , R_2)은 온도에 따라 지수적으로 감소하지만 정전용량은 $C_1(2.1 \rightarrow 1.8 \text{ nF})$ 이 온도가 높아짐에 따라 감소하는 반면, $C_2(1.20 \rightarrow 1.25 \text{ nF})$ 는 거의 일정하지만 온도에 대하여 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

이와 같이 결함의 온도에 대한 저항과 정전용량의 변화는 고유한 성질로 판단되지만 보다 정확한 해석을 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

그림 5(b)에는 상온 이상의 온도에서 측정된 $Z''\text{-logf}(480 \text{ K})$ 와 $M''\text{-logf}(480 \sim 580 \text{ K})$ 의 입계 특성을 나타내고 있다. 여기서 P_3 , P_{4M} , P_{4Z} 의 3 종류의 피크를 볼 수 있는데 2 종류의 입계가 존재함을 알 수 있다. 각 피크에 대한 저항과 시정수에 대하여 아레니우스 플롯을 통하여 각 입계의 활성화 에너지를 계산한 결과, P_3 는 0.95 eV 를, P_4 는 $Z''\text{-logf}$ 나 $M''\text{-logf}$ 에 관계없이 일정한 1.1 eV 를 나타내었다(그림 5(c) 참고). 480 K 에서 P_3 의 저항과 정전용량은 각각 $2.4 \text{ k}\Omega$ 과 1.23 nF 을, P_4 는 각각 $1 \text{ M}\Omega$ 과 1.16 nF 으로 저항은 약 400배의 차이를 보이지만 정전용량은 거의 동일한 값을 가지고 있다. 이는 일반적으로 알려진 ZnO 바리스터의 입계가 등가회로적으로 R_3C_3 (병렬)과 R_4C_4 (병렬)가 서로 직렬로 연결된 것과 일치한다 [3,10,11]. 따라서 그림 5(b,c,d)와 같이 P_3 는 온도에 대하여 일정하게 변하는 M'' 피크의 위치와 저항(R_3) 및 정전용량(C_3)을 통해 볼 때 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3(\text{Cr})\text{-ZnO}$ 입계로, P_4 는 P_3 과 비교하여 동일 온도에서 저항(R_4)이 최대 $\sim 10^3$ 배(580 K) 이상 높고 온도에 대하여 저항과 정전용량(C_4)에 있어 이상구간이 나타나는 것으로 판단할 때 전기적으로 활성인 ZnO-ZnO 입계로 볼 수 있겠다 [3,10,11]. 또한 P_3 의 C_3 는 온도가 높아짐에 따라 1.1 nF 에서 1.5 nF 으로 증가하지만, C_4 는 1.2 nF 에서 1.1 nF 으로 500 K 전후의 이상구간 즉, 주위 산소의 흡탈착과 관련된 영향을 포함하여 온도가 증가함에 따라 거의 일정하지만 다소 감소하는 독특한 경향을 나타내었다. 이와 같은 현상은 기 발표된 ZBS계 [7]와 여기에 Ni와 Mn을 첨가한 ZBS계 [8,13]와도 차이가 나는 현상이다. 특히 P_3 는 ZBSN($\text{Sb/Bi}=0.5$)계와 동일한 0.95 eV 의 활성화 에너지를 가졌지만, ZBS($\text{Sb/Bi}=0.5$)의 1.02 eV 보다는 낮고, ZBSM($\text{Sb/Bi}=0.5$)의 0.4 eV 보다 높은 값을 가졌다 [7,8,13]. 즉, ZnO 바리스터에서 누설전류와 관계되는 입계는 첨가하는 도펀트의 종류에 따라 그 활성화 에너지가 달라짐을 확인할 수 있다.

따라서 ZBSCr계에서 입계의 온도에 대한 저항과 정전용량 및 활성화 에너지를 종합적으로 판단할 때,

P_3 입계는 누설전류와 연관되는 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3(\text{Cr})\text{-ZnO}$ 계면의 비활성 입계로 할당할 수 있으며, P_4 입계는 바리스터 특성이 발현되는 주위 산소에 민감하게 반응하는 ZnO-ZnO 계면의 활성 입계로 볼 수 있겠다 [3,10,11].

4. 결 론

ZBS계에 Cr_2O_3 를 $0.5 \text{ mol}\%$ 첨가한 ZBSCr계에서 나타나는 소결 및 전기적 특성에 대하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Cr을 첨가한 ZBS(ZBSCr)계의 소결과 전기적 특성은 Sb/Bi비에 의해 제어되었다. Sb/Bi=2.0인 계는 파이로클로어와 스피넬의 생성으로 900°C 까지 치밀화가 억제되었으며, Sb/Bi=1.0인 계는 파이로클로어가 가열될 때 ZBS(Sb/Bi=1.0)계보다 $\sim 100^\circ\text{C}$ 낮은 900°C 에서 분해되어 계의 치밀화를 촉진하였다. Sb/Bi=0.5인 계는 700°C 에서 생성된 미지의 상(unknown phase)에 의해 800°C 까지 치밀화가 억제되었다. 모든 계는 파이로클로어가 냉각 시 재생성되었으며, α -스피넬과 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 로 구성되었다. Cr의 첨가에 따라 바리스터 특성(비선형 계수, $\alpha=7\sim 12$)은 크게 개선되지 않았으며, $Zn_i^\cdot$ (0.16 eV)와 $V_o^\cdot$ (0.33 eV)이 주된 결함으로 확인되었으며, 각 결함이 갖는 정전용량은 측정 온도에 따라 다른 거동을 나타내었다. 입계는 전기적으로 비활성인 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3(\text{Cr})\text{-ZnO}$ (0.95 eV)와 바리스터 거동을 나타내는 전기적으로 활성인 ZnO-ZnO (1.1 eV)로 뚜렷이 구분되었으며, 비활성인 입계의 정전용량은 온도가 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보였다.

REFERENCES

- [1] D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 485 (1999).
- [2] L. M. Levinson and H. R. Philipp, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65**, 639 (1986).
- [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. Kim, T. K. Kimura, and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1390 (1989).
- [6] Y. W. Hong and J. H. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.* **37**, 651 (2000).

- [7] Y.-W. Hong, H.-S. Shin, D.-H. Yeo, J.-H. Kim, and J.-H. Kim, *J. KIEEME* **21**, 738 (2008).
- [8] Y.-W. Hong, H.-S. Shin, D.-H. Yeo, J.-H. Kim, and J.-H. Kim, *J. KIEEME* **22**, 941 (2009).
- [9] J. Han, P. Q. Mantas, and A. M. R. Senos, *J. Euro. Ceram. Soc.* **22**, 49 (2002).
- [10] M. Andres-Verges and A. R. West, *J. Electroceram.* **1**, 125 (1997).
- [11] Y.-W. Hong, H.-S. Shin, D.-H. Yeo, and J.-H. Kim, *J. KIEEME* **23**, 368 (2010).
- [12] H. Kanai and M. Imai, *J. Mater. Sci.* **23**, 4379 (1988).
- [13] Y. W. Hong and J. H. Kim, *Ceram. Int.* **30**, 1307 (2004).