

## 에어로졸 데포지션 법을 이용하여 제조한 SiO<sub>2</sub> 후막의 구조 및 광학 특성

장찬익<sup>1</sup>, 고중혁<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 광운대학교 재료공학과

### Structural and Optical Properties of SiO<sub>2</sub> Thick Films by Aerosol Deposition Process

Chan-Ik Jang<sup>1</sup> and Jung-Hyuk Koh<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 1139-701, Korea

(Received November 28, 2012; Accepted December 3, 2012)

**Abstract:** Aerosol deposition(AD) coating that enable fabricate films at low temperature have begun to be widely researched for the integration of ceramics as well to realize high-speed deposition rates. For application of ceramic thick film by AD to display and electronic ceramic industry, fabrication of dense structure with a no cracking is required. In this study, to fabricate dense ceramic thick film, the effect of crystal phase of starting powder was investigated. For this study, amorphous and crystalline SiO<sub>2</sub> powders were used as starting powders. Two types of SiO<sub>2</sub> powders were deposited on glass substrate by AD. In the case of amorphous SiO<sub>2</sub> powder, the deposited films had extremely incompact and opaque layer, irrespective of particle size. In contrast to amorphous powder, in the case of crystalline powder, porous structure layer and dense microstructure with no cracking layer were fabricated depending on the particle size. The optimized starting powder size for dense coating layer was 1~2 μm. The transmittance of film reached a maximum of 76% at 800 nm.

**Keywords:** Aerosol deposition, SiO<sub>2</sub>, Mechanism

#### 1. 서 론

현대 기술 산업은 각종 제품에 새로운 기능이 추가 되는 것과 동시에 각 기능을 구현하는 부품들의 물리적인 크기는 최소화하고 성능은 극대화하는 것이 요

구되고 있다 [1]. 이러한 부품들의 소형화는 비단 공간적인 부분뿐만 아니라 부품 구동을 위한 필요 에너지의 저하 등 다양한 이점을 기대할 수 있다. 부품의 소형화를 이루는 소재·공정기술로는 금속, 세라믹스 코팅기술이 있다. 현재 널리 사용되는 코팅기술은 디스플레이 산업에서 ITO (indium tin oxide) 코팅을 위한 스퍼터링을 비롯한 PVD, 절삭공구의 성능과 수명 향상을 위한 CVD와 같은 마이크로미터 이내의 박막을 제조하는 박막코팅 공정과 섬유기계 부품의 내마모 내식성 코팅을 위한 용사와 같이 두꺼운 코팅

a. Corresponding author: [jhkoh@kw.ac.kr](mailto:jhkoh@kw.ac.kr)

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

층을 제조하는 공정이 있다. 종래의 박막 코팅 방법은 고진공 또는 고온처리를 해야 하며 코팅층의 두께가 수 마이크로 이상되면 균열이나 박리현상이 발생하는 것으로 알려져 있다 [2]. 반면, 용사공정은 고속으로 수백 마이크로미터 이상의 두께를 코팅 가능하나 코팅층의 기공, 균열 등 결함의 문제점이 있다 [3,4].

금속, 세라믹 입자 충돌에 의한 고화 (consolidation) 현상으로 막을 형성하는 저온 분사 코팅 방법은 다양한 기판 위에 후막을 형성할 수 있는 방법으로 저온에서 막을 형성하기 때문에 열에 의한 손상으로부터 비교적 자유로우며 고속으로 막을 제조할 수 있다는 점에서 넓은 분야에 응용이 가능하다 [5]. 대표적으로는 콜드 스프레이 (cold spray) 법과 에어로졸 데포지션 (AD) 법이 있다. 콜드 스프레이 법은 수백도 정도의 가스를 사용하여 수 마이크로미터 이상 크기의 금속 입자들을 기판 표면에 분사함으로써 코팅층을 형성하는 공정이다. 분사되는 가스 속도는 약 500~1,200 m/s 정도의 초음속으로 운반되는 입자들이 운동에너지와 가스의 열에 의해 기판에 충돌 시 소성 변형되고 표면의 온도가 상승하여 용착되는 현상으로 코팅이 이루어진다 [6-8]. 콜드 스프레이 법은 연성을 가지는 금속 또는 합금을 이용하여 치밀한 후막 성막이 가능하다는 장점이 있으나 금속과 비교하여 녹는점이 높고 취성을 가지는 세라믹의 경우 성막이 되지 않는 단점이 있다.

에어로졸 데포지션 법은 상온에서 다양한 기판 위에 금속뿐만 아니라 세라믹 코팅이 가능한 공정이다 [9,10]. 고속으로 코팅층을 형성할 수 있으며 파우더 혼합을 통하여 코팅층의 조성 및 화학량론비의 제어가 용이하기 때문에 다양한 분야에 응용이 용이하다. 콜드 스프레이법과는 달리 마이크로 사이즈의 파우더를 기판에 분사하며 가스의 분사속도는 500 m/s 이하로 콜드 스프레이 법과 비교하여 낮은 반면에 수십 나노미터 이내의 결정립을 갖는 치밀하고 투명한 세라믹 코팅층 제조가 가능하다 [11-13]. 에어로졸 데포지션 법은 에어로졸 챔버에 운송가스를 주입과 동시에 원료분말의 에어로졸화가 이루어지며, 에어로졸화가 이루어진 입자는 데포지션 챔버 (deposition chamber)와 에어로졸 챔버 (aerosol chamber) 간에 형성된 압력 차로 인해 챔버로 가속된 후, 노즐을 통하여 데포지션 챔버로 분사되고 기판에 충돌함으로써 코팅층을 형성하게 된다.

에어로졸 데포지션 법은 출발원료 입자의 크기와

기계적인 성질이 코팅층의 고화 및 치밀화 현상에 크게 영향을 주는 요인으로 알려져 있으며, 막의 성장 메커니즘을 규명하기 위하여 성막된 코팅층의 미세구조 및 결정구조 관찰과 시뮬레이션을 통한 연구가 진행되고 있다 [14-17]. 지금까지 나타난 여러 가지 연구 결과들을 종합해 보면, 분사된 입자들이 기판 또는 이미 형성된 코팅층과 충돌하면서 입자의 운동에너지가 변환되어 극히 미세하게 분쇄되고 이와 동시에 충돌에 의한 입자들의 소성 변형으로 인해 치밀화가 이루어진다고 생각해 볼 수 있다 [9,17]. 그러나 에어로졸 데포지션 법의 성막 메커니즘에 대한 명확한 설명은 아직 이루어지지 못하고 있으며, 상온 저진공의 분위기에서 녹는점이 높은 세라믹 입자들의 결합 메커니즘에 대해서는 설명이 불분명한 상태이다.

본 연구에서는 에어로졸 데포지션을 통한 코팅층의 성장 메커니즘을 설명하기 위하여 비정질과 결정질 SiO<sub>2</sub> 코팅층을 유리기판위에 성막하여 입자의 크기 및 출발원료의 결정상이 성막에 미치는 영향을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

에어로졸 데포지션 법의 장치는 성막이 이루어지는 데포지션 챔버와 에어로졸이 생성되는 에어로졸 챔버로 구성되어 있으며, 진공상태를 유지할 수 있도록 진공펌프가 장착되어 있다. 에어로졸 챔버 내의 분말은 에어로졸 챔버에 투입되었다. 운송가스를 흘림과 동시에 물리적인 진동을 가하여 출발원료의 에어로졸화가 이루어진 후 에어로졸 화가 이루어진 입자는 에어로졸 챔버와 데포지션 챔버 사이의 압력 차에 의하여 가속되고, 노즐을 통하여 기판으로 분사된다. 분사된 입자들은 기판에 부딪힘으로써 코팅층이 상온에서 형성되었다. 성막에 사용된 노즐 분사구는 10 × 0.2 mm<sup>2</sup>이며, 기판과 노즐 간 거리는 10 mm였다. 성막 시 기판에 부착된 XY stage를 작동시킴으로써 대면적의 막 형성이 가능하며, 본 연구에서 성막된 막의 면적은 10 × 25 mm<sup>2</sup>이다.

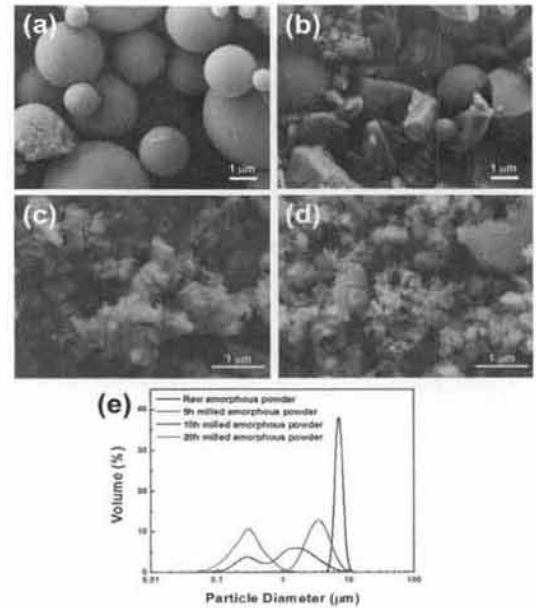
본 실험을 위하여 순도 99.6% 상용 비정질 SiO<sub>2</sub> 파우더 (SUNSIL-130NP, SUNJIN Chemical Ltd., Ansan, Korea)와 순도 99.5% 결정질 SiO<sub>2</sub> 파우더 (KS-5, 21<sup>st</sup> Century Silica Ltd., Munkyeong, Korea)를 사용하였으며, 사용한 출발 파우더들은 입자 크기

에 따른 영향을 분석하기 위하여 불밀 처리하였다. 밀링을 위하여 지르코니아 자와 볼을 사용하였고, 200 rpm 속도로 각 각 5, 10, 20시간 밀링공정을 거쳤다. 밀링공정을 거친 파우더들은 입도분석기 (LA-950V2, NDK Co., Ltd) 사용하여 입도를 분석하였다. 각 출발 파우더는 수분에 의한 흡착을 방지하기 위하여 100°C에서 24시간 처리 후 에어로졸 대포지선 법을 통하여 상온에서 유리기관 위에 성막되었다. 각 출발원료 및 성막된 코팅층은 FE-SEM (S-4700, HITACHI Co., Ltd)을 통하여 입자의 형상 및 코팅층의 미세구조를 조사하였다. 성막된 막의 조성 및 결정성은 X-ray diffractometer (X'pert PRO, PANalytical Co., Ltd)를 이용하여 X-선 회절 분석을 하였다. 코팅층의 경도 및 기관과의 부착력을 측정하기 위하여 스크래치 테스터 (CP-4, BRUCKER Co)를 사용하였고, 투과율을 측정하기 위하여 UV-Visible Spectrometer (CARY 300 Conc, VARIAN)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 비정질 SiO<sub>2</sub> 분말을 이용한 성막

에어로졸 대포지선 법은 파우더를 분사하여 막을 형성하는 공법으로 출발원료의 크기, 수송가스의 유량에 따라 코팅층의 치밀도가 크게 달라지는 것으로 알려져 있으며, 출발 원료의 종류에 따라 막을 형성하기 위한 조건은 각기 다르다. 그림 1(a)~(e)는 비정질 SiO<sub>2</sub> 코팅층을 형성하기 위하여 5시간, 10시간, 20시간 밀링 과정을 통해 제조한 비정질 SiO<sub>2</sub> 출발 파우더의 입도 크기와 형상을 관찰한 것이다. SEM을 통해 관찰된 입자는 초기상태의 구형 파우더와 달리 밀링 공정을 거친 파우더는 입자가 분쇄됨에 따라 불규칙한 형상의 무정형이며, 각 파우더의 평균 입도는 6.7 μm, 3.5 μm, 1.1 μm, 0.3 μm이다. 입자의 분산이 고른 5시간 밀링한 파우더와 달리 20시간 밀링을 거친 파우더의 경우 약 0.1~0.3 μm 크기의 입자들이 응집하여 있음을 확인하였다. 그림 2(a)~(f)는 에어로졸 대포지선 법을 통하여 유리기관 위에 성막된 코팅층의 광학 이미지와 코팅층의 단면을 SEM을 통해 관찰한 사진이다. 광학 이미지를 통하여 5시간 밀링을 거친 파우더를 사용하여 성막한 코팅층은 출발원료들이 코팅층의 양 끝으로 밀려나 있음을 볼 수 있다. 이는 분사된 입자들이 기관과의 결합을 이루지



**Fig. 1.** Shape and size change of amorphous SiO<sub>2</sub> powder with different milling duration time: (a) 0 h, (b) 5 h, (c) 10 h, (d) 20 h and (e) particle size analysis results.

못하고 수송가스의 기류에 휩쓸려 수송가스의 흐름이 강한 코팅층 중앙의 입자들이 수송가스의 흐름이 약한 코팅층의 양 끝으로 쌓인 것으로 생각된다. 10시간, 20시간 밀링을 거친 파우더를 사용한 경우 코팅층은 기관 뒤의 문구가 보이지 않을 정도로 불투명한 막이 형성되었다. SEM을 통하여 확인한 코팅층의 두께는 5 μm 이상의 후막이 형성되었으나 입자의 크기와 관계없이 출발원료 사용한 파우더들이 막 형태의 치밀한 결합을 이루지 않고 입자들이 쌓여져 있는 다공성 구조의 막이 형성되었다. 그림 3은 성막된 각 코팅층의 경도 및 기관과의 부착력을 측정하기 위한 스크래치 테스트 결과이다. 수직하중을 증가시키며 이에 따른 마찰력과 마찰계수를 비교한 결과 각 코팅층의 인가하중에 따른 마찰계수의 변화는 0.30~0.33 내외로 유리기관과 매우 유사하며 이는 코팅층과 기관 사이의 부착력이 매우 낮은 것을 의미한다.

위의 결과를 보면 분산이 잘 된 1 μm 이하 크기의 입자를 이용하면 고밀도의 세라믹 코팅층이 형성되는 일반적인 에어로졸 대포지선을 통한 성막 결과와는 달리 비정질 SiO<sub>2</sub> 파우더의 경우 입자의 크기, 분산의 정도와 관계없이 효과적인 막의 고화와 치밀화 현

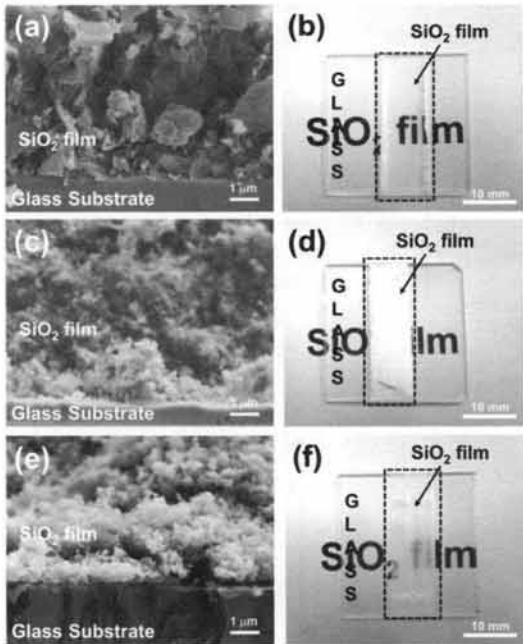


Fig. 2. Microstructural change and optical images of amorphous SiO<sub>2</sub> films on glass with different milling duration time: (a)-(b) 5 h, (c)-(d) 10 h, (e)-(f) 20 h.

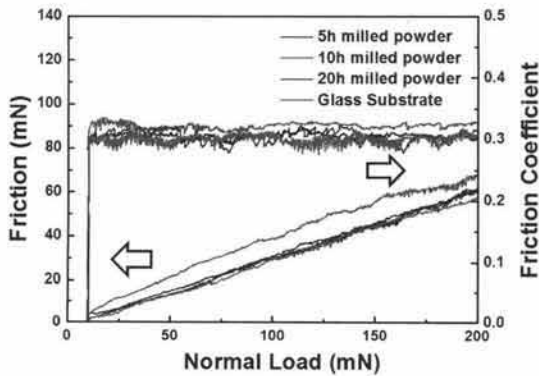


Fig. 3. The scratch test results of deposited amorphous SiO<sub>2</sub> films relation to the different milling duration time.

상이 일어나지 않는 것으로 생각된다. 이러한 결과의 원인은 에어로졸 테포지션을 통한 코팅층의 성장 과정을 살펴봄으로써 설명이 가능하다. 현재까지 에어로졸 테포지션의 성막 메커니즘에 대한 연구를 살펴보면 충돌에 의한 입자의 분쇄 (fracture)와 소성 변형이 막의 성장에 가장 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있으며, 결정구조 내의 전위 (dislocation)가

소성 변형을 발생을 위한 중요 요인이기 때문에 출발 원료의 결정상이 에어로졸 테포지션을 통한 코팅층 형성에 중요한 요인이라고 생각할 수 있다. 즉 비정질 SiO<sub>2</sub>의 경우 전위 (dislocation)와 같은 결함과 결정립계가 존재하지 않기 때문에 결정질과 달리 입자의 크기, 분산 정도와 관계없이 막의 치밀화 현상을 발생시키는 요인이 존재하지 않기 때문에 고밀도의 코팅층을 형성하기 어렵다는 사실을 유추할 수 있다. 이러한 고찰은 치밀화 메커니즘의 중요 요인인 소성 변형을 발생시킬 수 있는 결정질 SiO<sub>2</sub> 파우더를 사용하여 치밀한 세라믹 코팅층을 성막한 다음의 실험 결과로써 설명이 가능하다.

### 3.2 결정질 SiO<sub>2</sub> 분말을 이용한 성막

결정상이 에어로졸 테포지션 법에 미치는 효과를 알아보기 위하여 결정질 SiO<sub>2</sub> 파우더를 사용하여 출발원료의 에어로졸 테포지션을 통하여 치밀한 코팅층 제조 시도를 하였다.

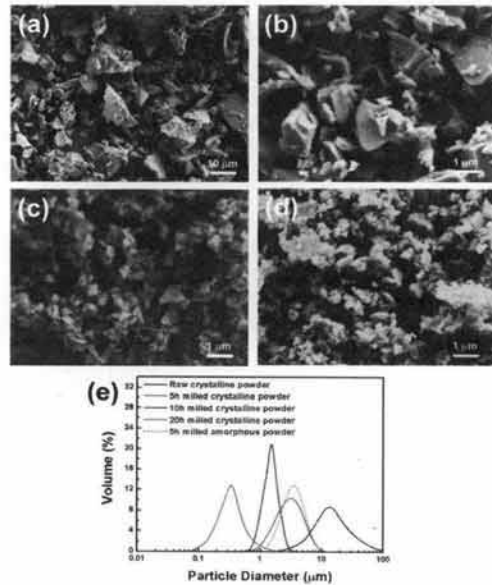


Fig. 4. Shape and size change of crystalline SiO<sub>2</sub> powder with different milling duration time: (a) 0 h, (b) 5 h, (c) 10 h, (d) 20 h, and (e) particle size analysis results.

그림 4 (a)~(e)는 5시간, 10시간, 20시간 밀링 과정 거친 제조한 결정질 SiO<sub>2</sub> 출발 파우더의 SEM 이미지와 입도 분포를 보여주고 있다.

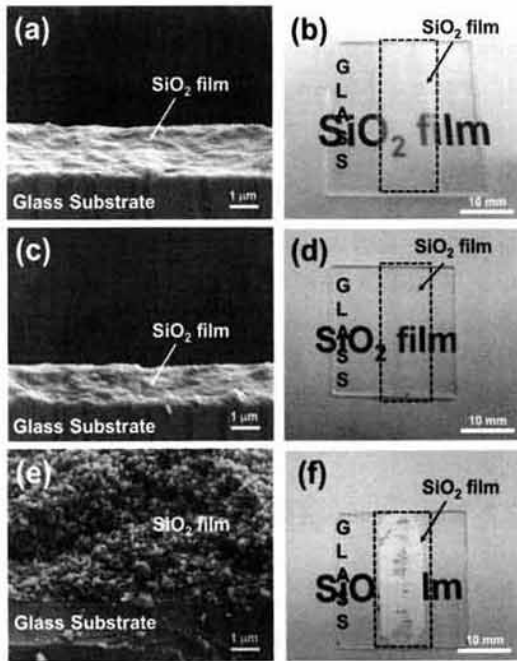


Fig. 5. Microstructural change and optical images of crystalline  $\text{SiO}_2$  films on glass with different milling duration time: (a)-(b) 5 h, (c)-(d) 10 h, (e)-(f) 20 h.

각 파우더의 평균 입도는  $13.3 \mu\text{m}$ ,  $3.2 \mu\text{m}$ ,  $1.5 \mu\text{m}$ ,  $0.3 \mu\text{m}$ 으로 같은 시간 밀링과정을 거친 비정질 파우더와 유사한 입도분포를 가지는 것으로 확인되었다. 각 출발원료는 에어로졸 테포지션 법을 통하여 유리기판 위에 성막되었으며 그림 5(a)-(f)는 성막된 코팅층의 광학 이미지와 SEM 이미지를 보여주고 있다. 비정질 파우더와 비교하여 5시간, 10시간 밀링한 파우더의 경우 매우 투명하며 균열이 없는 치밀한 막이 성막되었고, 20시간 밀링한 파우더를 사용하여 성막한 막은 불투명한 다공성 막이 형성되었다. 출발원료의 크기에 따라 성막 경향성이 다른 원인은 입자의 운동 에너지가 충격 에너지로 충분히 전달되는 경우와 달리 약  $0.3 \mu\text{m}$  이하 크기의 극미세 입자는 질량이 작아 입자 운동에너지가 충분하지 않으며, 입자의 크기가 매우 작을 경우 기판부근 역기류의 영향을 쉽게 받기 때문에 기판수직 방향 속도가 크게 감소되어 고화과 치밀화 현상을 발생시키기 매우 어려운 것이 원인으로 생각된다.

그림 6(a),(b)는 성막된  $\text{SiO}_2$ 층의 결정구조 분석을 하기 위하여 XRD를 사용하여 측정된 결과이다. 유리 기판 위에 제조한  $\text{SiO}_2$ 층의 경우 유리 기판의 영향으로

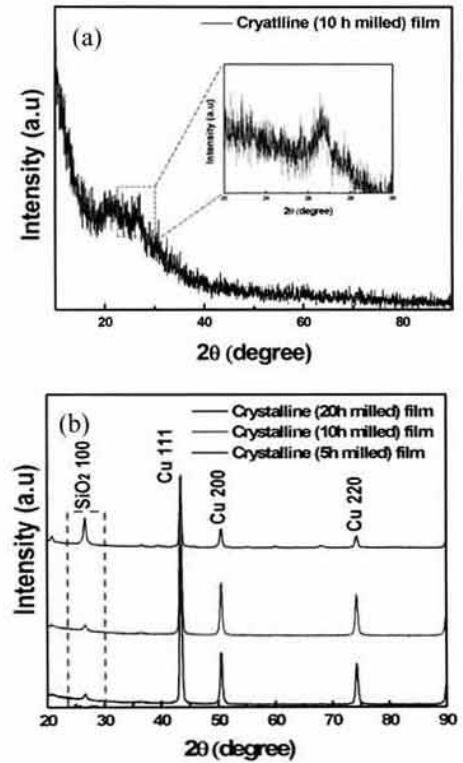


Fig. 6. X-ray diffraction analysis of (a) crystalline  $\text{SiO}_2$  (10 h milling) film on glass substrate and (b) crystalline  $\text{SiO}_2$  films on Cu substrates.

인하여  $\text{SiO}_2$  피크를 정확히 확인할 수 없었으나, 유리 기판 위에 제조한 코팅층에서는  $26^\circ$  부근에서 결정질  $\text{SiO}_2$ 의 피크를 확인할 수 있었으며 Scherrer equation를 사용하여 5시간, 10시간 밀링하여 제조한 코팅층의 결정자 크기를 분석한 결과 각각  $24.2 \text{ nm}$ ,  $13.1 \text{ nm}$ 로 약  $1.45 \mu\text{m}$  크기를 가지는 10시간 밀링한 경우 고밀도의 막을 제조하는데 적절하다고 판단된다.

그림 7(a)와 (b)는  $\text{SiO}_2$  코팅층의 경도 및 기판과의 부착력을 측정하기 위한 스크래치 테스트 결과와 약  $1.5 \mu\text{m}$  두께로 성막된  $\text{SiO}_2$  코팅층의 광투과율의 파장 의존성을 나타낸 것이다. 스크래치 테스트 결과 다공성 막이 형성된 20시간 밀링한 파우더를 사용한 막의 경우 마찰계수의 변화 없이 일정하였으나, 고밀도로 성막된 10시간 밀링한 파우더를 사용한 코팅층의 경우  $70 \text{ mN}$ 에서 마찰계수의 변화가 측정되어  $30 \text{ mN}$ 에서 마찰계수의 변화가 측정된 5시간 밀링한 파우더를 사용한 경우보다 2배 이상의 차이를 보였다.

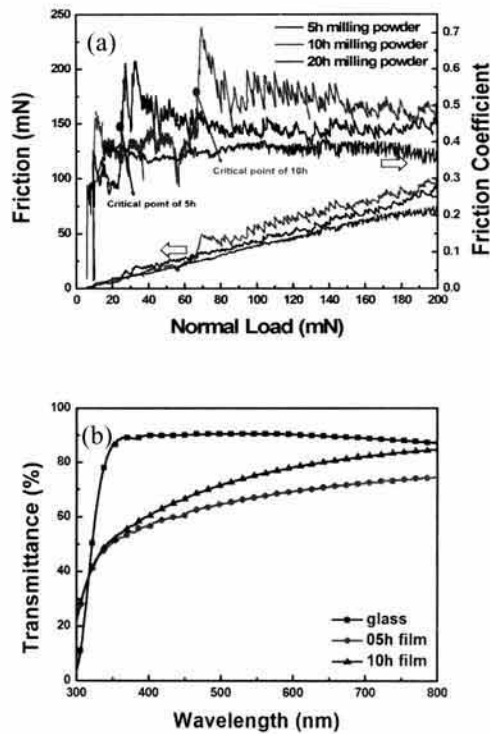


Fig. 7. (a) Scratch test results and (b) transmittance of crystalline SiO<sub>2</sub> films deposited on glass substrates relation to the different milling duration time.

광투과도는 치밀하게 코팅된 층은 파장이 감소함에 따라 투과율이 감소하는 경향을 보였다. 5시간 밀링한 파우더를 사용한 코팅층은 800 nm 파장 범위에서 72%의 투과율을 보였으며, 10시간 밀링한 파우더의 경우 성막된 코팅층은 800 nm 범위에서 80% 이상의 높은 값이 측정되었고, 이는 위의 X-선 회절분석을 통한 결정자 크기를 비교한 결과와 일치한다.

위의 결과를 종합해 보면 비정질 SiO<sub>2</sub> 파우더와 달리 결정질 SiO<sub>2</sub>의 경우 출발원료의 크기에 의존성을 보이며, 약 1~2 μm의 크기의 적절히 분산된 결정질 파우더를 사용하여 코팅층을 제조할 경우 고밀도의 세라믹 막을 형성할 수 있었다. 비정질과 비교하여 이러한 차이를 보이는 원인으로서는 출발 원료의 결정상이 에어로졸을 통한 코팅층 형성에 영향을 주는 것으로 생각해 볼 수 있으며, 이는 그림 8을 통하여 설명이 가능하다. 일반적으로 결정질을 출발원료로 사용할 경우 입자는 운송가스를 통하여 기관으로 가속된다. 이 후 기관과의 충돌로 인하여 충격 에너지

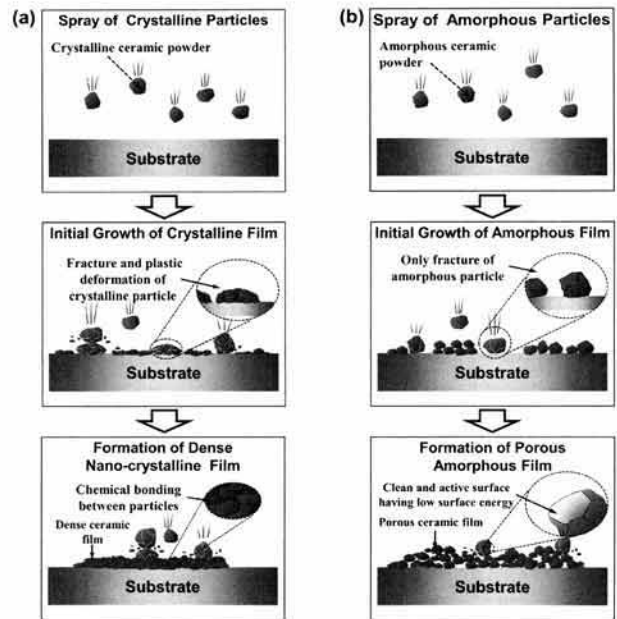


Fig. 8. Schematic diagrams presenting (a) growth process of crystalline film (b) growth process amorphous film by AD.

가 입자 내부로 전해지면서 분쇄와 소성 변형이 발생되고, 뒤따르는 입자들이 충돌로 인해 입자들 사이의 결합이 형성되어 균열이 없는 치밀한 세라믹 후막에 에어로졸 데포지션을 통해 형성된다. 반면에 비정질 파우더는 결정질과 비교하여 코팅층의 성장 메커니즘은 다르다. 비정질 파우더는 기관으로 가속되고 기관과 충돌하나 그 결정상으로 인하여 막의 치밀화 현상 중 하나인 소성 변형이 발생되지 않고 입자들은 단지 분쇄되면서 쌓이게 되면서, 치밀화 현상이 이루어지지 않기 때문에 다공성 막이 형성된다. 추가적으로 SiO<sub>2</sub>의 경우 비정질 상은 입자의 표면 에너지가 결정질과 비교하여 매우 낮기 때문에 입자의 분쇄에 의한 신생면 (clean and active surface) 사이의 결합이 이루어지기 위해서는 더 높은 충격 에너지가 필요하다 고 생각된다 [18].

#### 4. 결론

본 연구에서는 출발 원료의 결정상이 에어로졸 데포지션에 미치는 영향을 파악하기 위하여 비정질과 결정질 SiO<sub>2</sub> 코팅층을 에어로졸 데포지션 법을 이용

하여 유리기관 위에 제조하였다. 비정질 SiO<sub>2</sub> 코팅층은 파우더의 입자 크기와 관계없이 출발원료로 사용한 파우더들이 치밀한 막 형태의 결합을 이루지 않고 입자들의 기관 위에 쌓여져 있는 다공성 막이 형성되었으나, 결정질 SiO<sub>2</sub> 분말의 경우 1~2 μm 내외의 파우더를 사용하여 제조한 코팅층은 막 내부의 결합 및 균열이 없는 고밀도의 치밀한 막을 제조할 수 있었다. 이와 같이 결정상에 따른 차이를 보이는 원인으로 에어로졸 데포지션을 통한 치밀화 및 고화 현상의 중요한 요인이 되는 소성 변형의 발생 유무에 의한 차이로 고찰되었다.

### REFERENCES

- [1] P. S. Peercy, *Nature*, 406, 1023 (2000).
- [2] B. T. Lee, S. Hayashi, T. Hirai, and K. Hiraga, *Mater. Trans.*, 34, 573 (1993).
- [3] T. W. Clyne and S. C. Gill, *J. Therm. Spray Technol.*, 5, 401 (1996).
- [4] J. Rodriguez, A. Martin, R. Fernandez, and J. E. Fernandez, *Wear.*, 255, 950 (2003).
- [5] G. Frank, S. Thorsten, S. Tobias, and K. Heinrich, *J. Therm. Spray Technol.*, 15, 223 (2006).
- [6] F. Gartner, T. Stoltenhoff, T. Schmidt, and H. Kreye, *J. Therm. Spray Technol.*, 15, 223 (2006).
- [7] H. Assadi, F. Gartner, T. Stoltenhoff, and H. Kreye, *Acta Mater.*, 51, 4379 (2003).
- [8] C. J. Li and W. Y. Li, *J. Surf. Coat. Technol.*, 167, 278 (2003).
- [9] J. Akedo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 1834 (2006).
- [10] J. Akedo, *J. Therm. Spray Technol.*, 17, 181 (2008).
- [11] S. M. Nam, N. Mori, H. Kakemoto, and S. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, 5414 (2004).
- [12] M. Lebedev and S. Krumdieck, *Curr. Appl. Phys.*, 8, 233 (2008).
- [13] M. Lebedev, J. Akedo, and T. Ito, *J. Cryst.*, 275, 1301 (2004).
- [14] J. Akedo and M. Lebedev, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 6980 (2002).
- [15] D. W. Lee, H. J. Kim, and S. M. Nam, *J. Korean Phys. Soc.*, 57, 1115 (2010).
- [16] D. M. Chun and S. H. Ahn, *Acta Mater.*, 59, 2693 (2011).
- [17] D. W. Lee, H. J. Kim, Y. H. Kim, Y. H. Yun, and S. M. Nam, *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, 1551 (2011).
- [18] P. Staszczuk, B. Janczuk, and E. Chibowski, *Mater. Chem. Phys.*, 12, 5 (1985).