

## 0.65Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>-0.35Pb(Zn<sub>1/6</sub>Ni<sub>1/6</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹의 압전 특성 및 압전 에너지 하베스터 적용

조소라<sup>1,2</sup>, 김대수<sup>1</sup>, 조유리<sup>1</sup>, 손신중<sup>1</sup>, 강형원<sup>1</sup>, 남 산<sup>2</sup>, 한승호<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 전자부품연구원 융복합전자소재연구센터

<sup>2</sup> 고려대학교 신소재공학과

### Piezoelectric Properties of 0.65Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>-0.35Pb(Zn<sub>1/6</sub>Ni<sub>1/6</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics and Their Application to Piezoelectric Energy Harvester

Sora Jo<sup>1,2</sup>, Daesu Kim<sup>1</sup>, Yuri Cho<sup>1</sup>, Sin Joong Son<sup>1</sup>, Hyung-Won Kang<sup>1</sup>, Sahn Nahm<sup>2</sup>, and Seung Ho Han<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Electronic Convergence Materials & Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 13509, Korea

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received February 12, 2018; Revised February 27, 2018; Accepted February 28, 2018)

**Abstract:** The piezoelectric properties of 0.65Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>-0.35Pb(Zn<sub>1/6</sub>Ni<sub>1/6</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PZT<sub>x</sub>-PZNN) ceramics with 0.530 ≤ x ≤ 0.555 were investigated for application to piezoelectric energy harvesters. Although a morphotropic phase boundary (MPB) was found at approximately x = 0.545, the ceramic with the highest figure of merit (FOM) (d<sub>33</sub> × g<sub>33</sub>) was observed at a composition of x = 0.540. Values of this figure of merit, d<sub>33</sub> × g<sub>33</sub>, of 19.6 pm<sup>2</sup>/N and 20.2 pm<sup>2</sup>/N were obtained from PZT<sub>0.540</sub>-PZNN ceramics sintered at 920°C and 950°C, respectively. A high output power of 937 μW and a high power density of 3.3 mW/cm<sup>3</sup> were obtained from unimorph-type piezoelectric energy harvesters fabricated using PZT<sub>0.540</sub>-PZNN ceramic sintered at 920°C for 4h.

**Keywords:** PZT-PZNN, Piezoelectric energy harvester, Piezoelectric properties, Figure of merit

### 1. 서 론

주변의 버려지는 열, 빛, 진동 등 다양한 에너지를 활용하는 에너지 하베스팅 기술이 최근 많은 관심을 받고 있다. 이러한 버려지는 에너지를 활용하여 배터리를 교체 또는 생략할 수 있어 시스템의 수명과 활용도를 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 배터리 처분에 의한 주변 환경 이슈를 해결할 수 있어 매우 획기적인 기술이

라고 할 수 있다. 다양한 주변 에너지원 중에서 기계적 에너지를 전기에너지로 전환할 수 있는 압전 에너지 하베스팅(piezoelectric energy harvesting)은 wireless sensor node와 같은 작은 전자제품의 전원을 충분히 제공할 수 있어 최근 많은 주목을 받고 있다.

압전 세라믹은 압전 에너지 하베스터 구현을 위한 중요한 구성요소로서, 압전 에너지 하베스터의 높은 출력 밀도를 얻기 위해서는 압전 세라믹의 FOM (figure of merit)이 높아야 한다고 보고되었다. FOM은 에너지 변환효율에 대한 특성 값으로 압전 전하 상수(d<sub>33</sub>)와 압전 전압 상수(g<sub>33</sub>)의 곱으로 나타내어지는데, 현재 대표적으로 상용화되어 쓰이고 있는 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) 계열의 압전 세라믹이 높은 압전 특성 및 FOM을 가지는

a. Corresponding author; shhan@keti.re.kr

**Table 1.**  $d_{33}$ ,  $\mathcal{E}_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $g_{33}$ ,  $d_{33} \times g_{33}$  values and sintering temperature of PZT-based ceramics reported in literatures.

Composition	$d_{33}$ (pC/N)	$\mathcal{E}_{33}^T/\epsilon_0$	$g_{33}$ ( $10^{-3}$ Vm/N)	$d_{33} \times g_{33}$ ( $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	Sintering temperature (°C)	Refs.
0.69PZT-0.31PZNN	600	1,700	40	21.5	1,100	[6]
0.72PZT-0.28PZNN	484	1,500	42	20.34	1,050	[8]
0.23PZ-0.36PT-0.41PNN	750	3,500	30.2	22.60	1,150	[9]
0.23PZ-0.36PT-0.41PNN+ZnO	525	3,400	17.4	9.16	950	[10]
0.65Pb(Zr <sub>0.42</sub> Ti <sub>0.58</sub> )-0.35PNN+CuO	620	3,750	18.7	11.58	900	[11]
0.5Pb(Zr <sub>0.32</sub> Ti <sub>0.68</sub> )-0.5PNN	710	5,480	14.6	10.89	1,100	[12]

것으로 알려져 있다 [1-5]. PZT의 높은 압전 특성은 보통 상경계 영역(morphotropic phase boundary, MPB)에서 높게 나타나지만, FOM의 경우 tetragonal 영역에서의 방해된 90° 도메인에 의하여 tetragonality가 증가하기 때문에 압전 전압 상수의 감소폭이 커지게 되고 이로 인해 non-tetragonal (pseudo-cubic) 영역이 tetragonal 영역 보다 높게 나타난다고 보고되었다. [6,7].

PZT 계열의 압전 세라믹 중에서 PZT-Pb(Zn,Ni,Nb)O<sub>3</sub> (PZT-PZNN)과 PZT-Pb(Ni,Nb)O<sub>3</sub> (PZT-PNN) 세라믹은 높은 FOM 값을 갖는다고 보고되었다 [6-12]. 표 1에 PZT-PZNN과 PZT-PNN 계열의 세라믹의 압전 특성, 유전율, FOM 및 소결온도를 나타내었다. 0.41Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.36PbTiO<sub>3</sub>-0.23PbZrO<sub>3</sub> 세라믹을 1,150°C에서 소결하였을 때 FOM이 22.60 pm<sup>2</sup>/N의 값을 나타낸다고 보고하였다 [9]. 또한, 0.72Pb(Zr<sub>0.47</sub>Ti<sub>0.53</sub>)O<sub>3</sub>-0.28Pb[(Zn<sub>0.45</sub>Ni<sub>0.55</sub>)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>]O<sub>3</sub> 조성을 1,050°C에서 소결하였을 때, FOM이 20.34 pm<sup>2</sup>/N의 값을 갖는다고 보고되었고 [8], 0.69Pb(Zr<sub>0.47</sub>Ti<sub>0.53</sub>)O<sub>3</sub>-0.31Pb[(Zn<sub>0.4</sub>Ni<sub>0.6</sub>)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>]O<sub>3</sub> 조성을 1,100°C에서 소결하였을 때, FOM이 21.5 pm<sup>2</sup>/N의 값을 갖는다고 보고되었다 [6]. 비록 PZT-PNN과 PZT-PZNN 계열의 압전 세라믹이 높은 FOM을 가지고 있지만 소결온도가 1,000°C 이상으로 높은 단점을 가지고 있다. 높은 소결온도를 지닌 PZT 조성은 적층형 소자로 제조하게 될 경우, 용점이 높은 고가의 Ag/Pd 합금 내부 전극을 사용해야 하는데 이 경우, 제조 단가의 증가를 초래한다. 따라서 920°C 이하에서 저온 소결이 가능하면서도 높은 FOM을 갖는 PZT 조성을 개발하게 되면 압전 에너지 하베스터의 시장화에 유리하다고 할 수 있다.

본 논문에서는 압전 에너지 하베스터 적용을 위한 0.65Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>-0.35Pb(Zn<sub>1/6</sub>Ni<sub>1/6</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PZT-PZNN, 0.530 ≤ x ≤ 0.555) 조성에서 FOM이 최대가

되는 Ti 함량을 찾고자 하였다. FOM이 가장 높은 조성을 이용하여 유니모프 캔틸레버 타입의 energy harvester를 제작하여 전력(power)을 측정하였다.

## 2. 실험 방법

본 논문에서는 PZTx-PZNN 압전 세라믹 조성을 전통적인 세라믹스 합성법에 의하여 합성하였다. 출발 원료인 PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, NiO 그리고 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (고순도화학, 99% 이상)을 분자량에 맞게 평량한 후, 나일론 자(nylon jar)에 넣고 지르코니아 볼 및 에탄올과 함께 24시간 분쇄 및 혼합하였다. 혼합된 분말을 오븐에서 24시간 건조한 후 880°C에서 4시간 동안 하소를 진행하였다. 하소된 분말을 균질하게 분쇄하기 위하여 48시간 동안 분쇄하고 오븐에서 건조하여 파우더를 준비하였다. 준비된 파우더는 약 12 mm의 지름을 가지는 원판형 시료로 1축 성형한 후 알루미늄 도가니에서 920~950°C의 온도로 4시간 동안 소결을 진행하였다. 소결된 시편의 X-선 회절(XRD) 패턴을 분석하여 상을 확인하였고, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 소결된 시편의 소결도를 확인하기 위하여 아르키메데스법으로 소결밀도를 측정하였다. 소결된 시편의 양면을 균질하게 연마한 후 Ag 전극을 도포하고 550°C에서 10분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 이 시편을 120°C로 유지시킨 실리콘 오일에 넣고 3.5 kV/mm의 전기장으로 30분 동안 분극(poling)을 시행하였다. 시편의  $d_{33}$ 는  $d_{33}$  meter (PM-100, Piezotest Inc., UK)로 직접 측정하였고, 유전상수( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )는 LCR meter (HP4192A, Yokogawa-Hewlett Packard LTD, Japan)를 사용하여 capacitance를 측정한 후 계산식으로 얻었다.  $G_{33}$ 는  $d_{33}$ 에 유전상수를 나누어서 측정하였다. 전기기계결합계수( $k_p$ )와 기계적 품질계수( $Q_m$ )는 임피

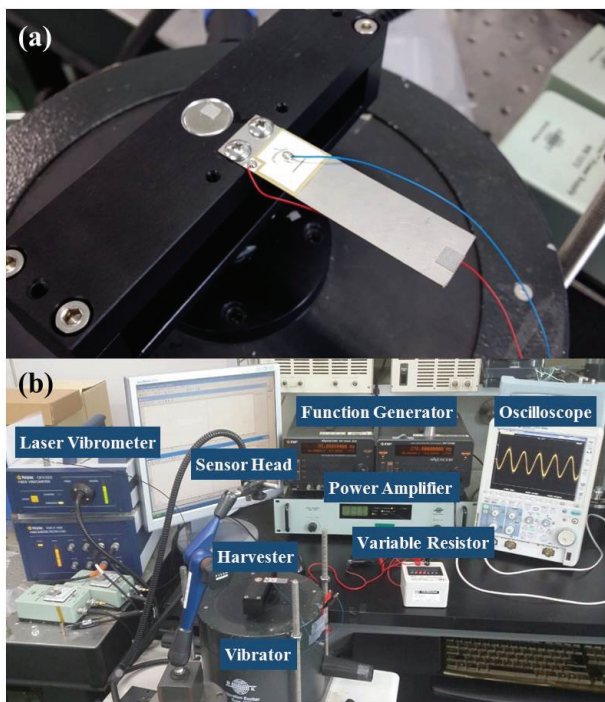
던스 분석기(HP 4294A, Agilent Technologies, USA)를 이용하여 공진 및 반공진 주파수를 측정한 후 JEITA EM-4501을 이용하여 계산하였다. 유니모프 캔틸레버 형태의 압전 에너지 하베스터 제작을 위하여 PZT-PZNN 세라믹을  $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ 로 가공한 후 외부 Ag 전극을 도포하고 디스크 타입 샘플과 같은 조건으로 분극을 진행한 후 이액형 에폭시를 사용하여  $0.4\text{ mm}$  두께의 스테인리스스틸(SUS304) 플레이트에 접착하였다. 압전 에너지 하베스터의 전력 측정을 위하여 파워 앰프(Type 2719, Brüel & Kjær, Bremen, Germany)가 연결된 가진기(Type 4808, Brüel & Kjær, Bremen, Germany)를 사용하였다. 압전 에너지 하베스터에 하모닉 신호 인가를 위하여 함수 발생기(Wave Factory, WF 1946, NF Corporation, Yokohama, Japan)로 공진 주파수에서 진동 가속도  $0.7\text{ g}$  과  $1.0\text{ g}$  ( $g = 9.8\text{ m/s}^2$ )의 신호를 인가하였으며, 가변저항기의 저항을 바꿔 가면서 출력전압을 디지털 오실로스코프(DPO3034, Tektronix, USA)로 측정하여 전력을 측정하였다. 압전 에너지 하베스터의 공진주파수를 찾기 위하여 함수 발생기로 주파수를 바꿔 가면서 캔틸레버

팁의 변위를 레이저 바이브로미터(OFV-552, Polytec)로 측정하였고 이때 변위가 최대가 되는 주파수를 공진 주파수로 설정하였다. 제작된 압전 에너지 하베스터와 전력을 측정하기 위한 셋업은 그림 1에 도시하였다.

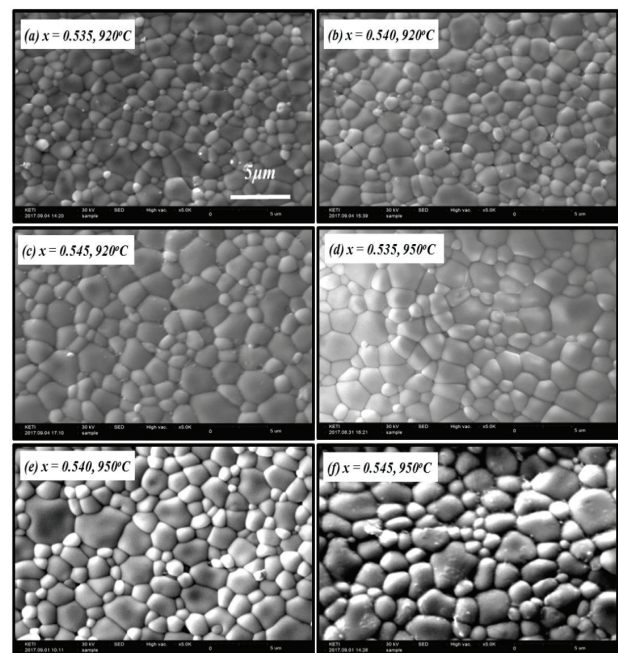
### 3. 결과 및 고찰

그림 2는  $\text{PZT}_x\text{-PZNN}$  ( $x = 0.535, 0.540, 0.545$ ) 세라믹을  $920^\circ\text{C}$ 와  $950^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결한 샘플의 표면 SEM 이미지를 나타내었다. 그림 2(a)~(c)에서 나타났듯이,  $920^\circ\text{C}$ 의 매우 낮은 온도에서도 grain 크기가  $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 이고 기공이 없는 치밀한 미세구조를 갖는 것으로 나타났다. 소결 온도를  $950^\circ\text{C}$ 로 증가하게 되면, grain 크기가 약간 증가하게 되고 역시 치밀한 미세구조를 갖는 것을 그림 2(d)~(f)를 통하여 알 수 있다.

그림 3은  $\text{PZT}_x\text{-PZNN}$  ( $0.530 \leq x \leq 0.555$ ) 세라믹을  $920^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결한 샘플의 XRD 패턴이다. 모든 조성의 세라믹에서 2차상이 없는 균질한 페로브스카이트(Perovskite) 결정구조를 가지는 것을 확인하였다.  $X = 0.530$  조성일 때 능면체(rhombohedral) 구조를 나타내다가 Ti의 함량이 증가한  $x = 0.545$  조성에서는



**Fig. 1.** (a) Piezoelectric energy harvester fabricated by  $\text{PZT}_{0.540}\text{-PZNN}$  ceramics sintered at  $920^\circ\text{C}$  for 4 h and (b) experimental setup for measuring electric power of the piezoelectric energy harvester.



**Fig. 2.** SEM surface images of  $\text{PZT}_x\text{-PZNN}$  ( $x = 0.535, 0.540, 0.545$ ) ceramics sintered at  $920^\circ\text{C}$  and  $950^\circ\text{C}$  for 4 h.

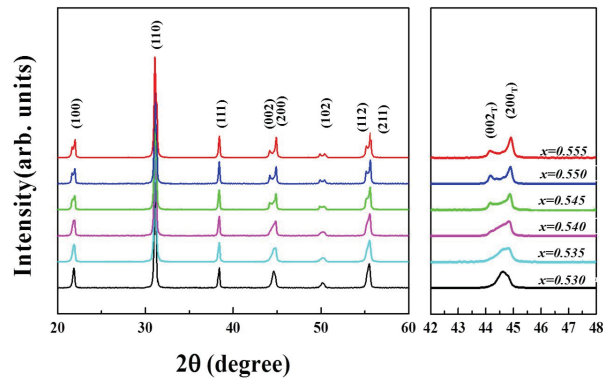


Fig. 3. XRD patterns of PZT<sub>x</sub>-PZNN (0.530 ≤ x ≤ 0.555) ceramics sintered at 920°C for 4 h.

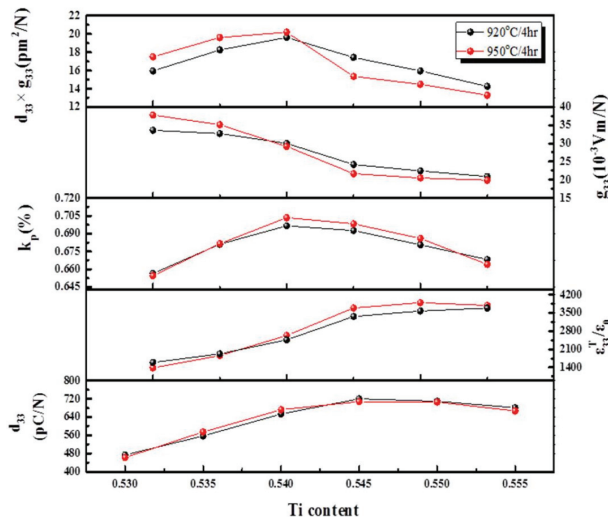


Fig. 4.  $D_{33} \times g_{33}$ ,  $g_{33}$ ,  $k_p$ ,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $d_{33}$  of the PZT<sub>x</sub>-PZNN (0.530 ≤ x ≤ 0.555) ceramics sintered at 920°C and 950°C for 4 h.

2θ = 45° 피크에서 (002)와 (200) 피크가 분리되며 능면체 구조에서 정방정계(tetragonal) 구조로 상이 변하기 시작했으며, x = 0.555일 때 완전한 정방정계 구조를 가지는 것을 확인하였다. 이로써 능면체 구조에서 정방정계 구조를 동시에 가지는 0.540 ≤ x ≤ 0.550 조성이 MPB 영역으로 높은 압전 특성과 유전 특성을 보일 것으로 판단하였다.

그림 4는 920°C와 950°C에서 4시간 소결한 PZT<sub>x</sub>-PZNN (0.530 ≤ x ≤ 0.555) 세라믹의 Ti 함량에 따른  $d_{33} \times g_{33}$ ,  $g_{33}$ ,  $k_p$ ,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $d_{33}$ 의 변화를 나타낸 그래프이다.  $k_p$ 는 x = 0.540에서 최댓값을 나타내었고,  $d_{33}$ 는 x = 0.545에서 최댓값을 나타내는 것으로 보아 0.540 ≤

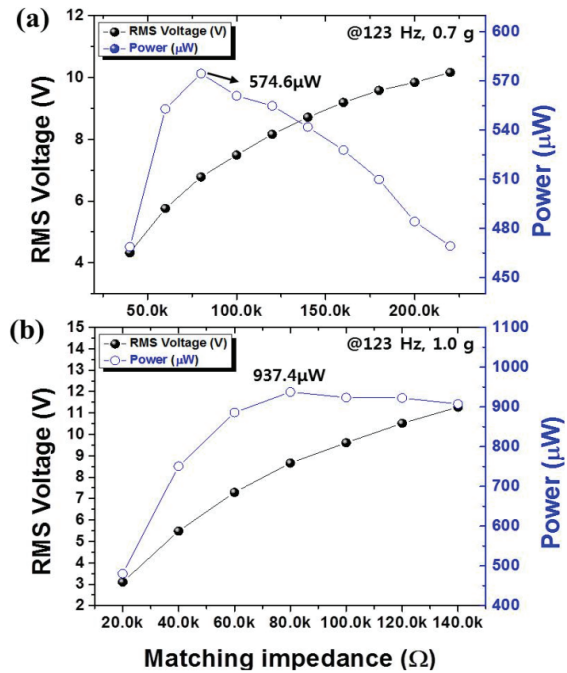


Fig. 5. RMS voltage and output power of a unimorph cantilever-type piezoelectric energy harvester with PZT<sub>0.540</sub>-PZNN ceramics sintered at 920°C for 4 h as a function of the resistive load at a resonance frequency of 123 Hz.

x ≤ 0.545가 MPB 영역으로 판단되었고, 이는 XRD 패턴 결과와 유사하였다. 920°C와 950°C에서 소결한 PZT<sub>0.545</sub>-PZNN의 경우,  $d_{33}$  값이 각각 720 pC/N과 707 pC/N으로 매우 높은 압전 특성을 갖는 것으로 나타났다. 비록 x = 0.545 조성에서 높은 압전 특성을 나타내었지만, x ≥ 0.545 조성에서는  $d_{33}$ 는 감소하고 유전율이 비슷하게 유지되면서  $g_{33}$ 의 급격한 감소가 유도되고, 그로 인해  $d_{33} \times g_{33}$ 도 감소하는 것으로 나타났다. 기존 보고에 의하면 정방정계에 가까운 MPB 영역에서는 전기장을 제거하게 되면 남아 있는 90° 도메인 벽(domain wall)이 높은 분극 변화를 유도하기 때문에 유전율이 높게 나타난다고 보고되었다 [9]. 그로 인해 능면체에 가까운 MPB 영역에서  $g_{33}$  값이 크게 나타난다고 보고되었고, 이는 본 연구 결과와 일치한다. 920°C와 950°C에서 소결한 PZT<sub>0.540</sub>-PZNN 세라믹에서  $d_{33} \times g_{33}$ 는 각각 19.6 pm<sup>2</sup>/N과 20.2 pm<sup>2</sup>/N으로 매우 높은 값을 나타내었다. 이 결과는 950°C 이하의 저온에서 소결된 PZT 조성에서 지금까지 보고된 값 중에서 가장 높은 값이다 [7].

그림 5는 가장 높은  $d_{33} \times g_{33}$  값을 가지는 PZT<sub>0.540</sub>-PZNN 조성을 920°C에서 4시간 소성한 세라믹으로 압

전 에너지 하베스터를 제작하여 전력을 측정하는 결과를 다. 레이저 센서 헤드를 캔틸레버 팁 끝에 위치시키고 함수 발생기로 주파수를 바꿔 가면서 캔틸레버 팁 변위를 측정하였을 때 변위가 최대가 되는 주파수는 0.7 g, 1.0 g 모두 123 Hz인 것으로 확인되었다. 압전 에너지 하베스터의 고유 저항이 부하 저항(load resistance)과 일치하여야 임피던스 정합(impedance matching)이 이루어져 최대 전력 전달이 되므로, 123 Hz 공진주파수에서 매칭 저항을 변화하여 제곱평균제곱근(root mean square, RMS) 전압을 측정하였고, 저항과 RMS 전압 결과로부터 전력을 측정하였다. 0.7 g과 1.0 g의 가속도 조건에서 80 k $\Omega$  매칭 저항일 때 각각 574.6  $\mu$ W와 937.4  $\mu$ W의 높은 전력이 얻어졌다. 이를 하베스터(세라믹 + SUS 플레이트)의 부피로 나눈 전력 밀도의 경우 2.0 mW/cm<sup>3</sup>과 3.3 mW/cm<sup>3</sup>로 차세대 무선 센서 네트워크(wireless sensor network, WSN)에서 요구하는 최소 전력인 300  $\mu$ W/cm<sup>3</sup>을 훨씬 상회하는 결과라고 할 수 있다.

#### 4. 결론

압전 에너지 하베스터 적용을 위하여 PZT<sub>x</sub>-PZNN (0.530 ≤ x ≤ 0.555) 세라믹에서  $d_{33} \times g_{33}$ 가 최대가 되는 조성을 찾고자 하였다. 920°C와 950°C에서 소결한 PZT<sub>0.545</sub>-PZNN의 경우,  $d_{33}$  값이 각각 720 pC/N와 707 pC/N으로 매우 높은 압전 특성을 갖는 것으로 나타났지만,  $d_{33} \times g_{33}$ 의 경우 PZT<sub>0.540</sub>-PZNN 조성에서 각각 19.6 pm<sup>2</sup>/N과 20.2 pm<sup>2</sup>/N으로 가장 높은 값을 나타내었다.  $D_{33} \times g_{33}$ 가 가장 높은 PZT<sub>0.540</sub>-PZNN 조성을 920°C에서 4시간 소성한 세라믹을 이용하여 유니모프 캔틸레버 타입의 energy harvester를 제작하여 전력을 측정하는 결과, 0.7 g와 1.0 g의 가속도 조건에서 각각 574.6  $\mu$ W와 937.4  $\mu$ W의 전력이 얻어졌다. 이를 전력 밀도로 환산하면 각각 2.0 mW/cm<sup>3</sup>과 3.3 mW/cm<sup>3</sup>로 WSN에 적용 가능한 수준임을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No.20158510060040, No.20152020104960).

#### REFERENCES

- [1] S. Priya, *IEEE Trans. Ultrason. Eng.*, **57**, 2610 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2010.1734>]
- [2] I. T. Seo, Y. J. Cha, I. Y. Kang, J. H. Choi, S. Nahm, T. H. Seung, and J. H. Paik, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3629 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04817.x>]
- [3] R. A. Islam and S. Priya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 3147 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01205.x>]
- [4] Y. J. Cha, I. T. Seo, I. Y. Kang, S. B. Shin, J. H. Choi, S. Nahm, T. H. Seung, and J. H. Paik, *J. Appl. Phys.*, **110**, 084111 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3653274>]
- [5] R. A. Islam and S. Priya, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 032903 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2166201>]
- [6] C. H. Choi, I. T. Seo, D. Song, M. S. Jang, B. Y. Kim, S. Nahm, T. H. Sung, and H. C. Song, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33**, 1343 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.011>]
- [7] T. G. Lee, H. J. Lee, S. W. Kim, D. H. Kim, S. H. Han, H. W. Kang, C. Y. Kang, and S. Nahm, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37**, 3935 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.029>]
- [8] C. J. Jeon, H. N. Hwang, Y. H. Jeong, J. S. Yun, J. H. Nam, J. H. Cho, J. H. Paik, J. B. Lim, S. Nahm, and E. S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **63**, 1772 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.63.1772>]
- [9] T. G. Lee, H. J. Lee, D. H. Kim, H. B. Xu, S. J. Park, J. S. Park, S. Nahm, C. Y. Yoon, and S. J. Yoon, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**, 4049 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.014>]
- [10] C. W. Ahn, S. Y. Noh, S. Nahm, J. Ryu, K. Uchino, S. J. Yoon, and J. S. Song, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 5676 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.5676>]
- [11] C. H. Nam, H. Y. Park, I. T. Seo, J. H. Choi, M. R. Joung, S. Nahm, H. J. Lee, Y. H. Kim, and T. H. Sung, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3442 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04538.x>]
- [12] S. Mahajan, C. Prakash, and O. P. Thakur, *J. Alloys Compd.*, **471**, 507 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.046>]