

Ba₃V₄O₁₃-BaV₂O₆계 초저온 동시소성 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

윤상옥¹, 홍서영², 조형환², 김 신¹

¹ 강릉원주대학교 세라믹신소재학과

² 강릉원주대학교 대학원 재료공학과

Microwave Dielectric Properties of Ultra-Low Temperature Co-firable Ba₃V₄O₁₃-BaV₂O₆ Ceramics

Sang-Ok Yoon¹, Seoyoung Hong², Hyung-Hwan Cho², and Shin Kim¹

¹ Department of Advanced Ceramic Materials Engineering, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 25457, Korea

² Department of Materials Engineering, Graduate School, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 25457, Korea

(Received June 16, 2021; Revised June 25, 2021; Accepted June 25, 2021)

Abstract: Phase evolution, sintering behavior, microstructure, and microwave dielectric properties of (1-x) mol Ba₃V₄O₁₃ - (x) mol BaV₂O₆ system were investigated. The sintered specimens of all compositions consisted of Ba₃V₄O₁₃ and BaV₂O₆, and no secondary phase was observed. As x increased, the linear shrinkage decreased to the composition of x=0.5, and then increased again, implying that Ba₃V₄O₁₃ and BaV₂O₆ phases interfered mutually with each other during sintering. All compositions showed a dense microstructure with a large grain growth. Cracks were observed in some compositions because of the relatively high sintering temperature of 620~640°C. As x increased, the dielectric constant increased, while the quality factor was maintained from about 50,000 GHz to about 70,000 GHz up to the composition of x=0.9, and then decreased to 20,987~27,180 GHz at the composition of x=1.0. As x increased, the temperature coefficient of the resonance frequency showed a (+) value from a (-) value. The dielectric constant, the quality factor, and the temperature coefficient of resonant frequency of x=0.7 composition sintered at 640°C for 4 hours were 10.61, 71,126 GHz, and -4.9 ppm/°C, respectively. This composition showed a good chemical compatibility with Al powder, indicating that the Ba₃V₄O₁₃-BaV₂O₆ ceramics are a candidate material for ULTCC (Ultra-Low Temperature Co-fired Ceramics) applications.

Keywords: ULTCC, Microwave, Dielectric constant, Quality factor, Temperature coefficient of the resonance frequency

1. 서 론

이동통신 관련 산업이 급격히 발전하고 있는 가운데 휴대전화, 무선 LAN (Local Area Network), GPS (Global Positioning System), RADAR (Radio Detecting And

✉ Sang-Ok Yoon; soyoona@gwnu.ac.kr

Copyright ©2021 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.

Ranging) 시스템, 지능교통시스템(Intelligent Transport System, ITS) 등에 응용되는 마이크로파 세라믹스에 대한 연구·개발이 활발히 이루어지고 있으며, 마이크로파 대역의 부품에 대한 소형화가 요구되면서 다층 동시소성 세라믹스가 밴드패스 필터, 오실레이터, 웨이브가이드, 안테나 등에 응용되고 있다 [1-3]. 상기 부품이 실용화되기 위해서는 적절한 유전상수 (소형화에는 높은 유전상수, 빠른 신호응답에는 낮은 유전상수), 낮은 유전손실, 유전특성의 온도 안정성, 다른 재료와의 열팽창계수 유사성, 전극물질 용접 이하의 소결온도, 전극물질과의 화학적 양립성, 높은 열

전도도, 저가, 무독성 등이 요구된다 [1]. 다층 동시소성 세라믹스는 소결온도에 따라서 HTCC (High Temperature Co-fired Ceramics, 소결온도>950°C), LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics, 소결온도 700~950°C) 및 ULTCC (Ultra-Low Temperature Co-fired Ceramics, 소결온도<700°C)으로 나눌 수 있다 [1]. 부품의 소형화 및 고성능화의 요구에 따라서 W (비저항: 5.6 μΩ·cm [1]) 전극을 대체하는 Ag (비저항: 1.6 μΩ·cm [1]) 전극을 사용하는 LTCC가 수십 년 전에 개발된 이후, 최근에는 에너지 절약, 제조시간 절약, 반도체 또는 금속과의 일체화 등을 위해서 700°C 이하에서 동시소성이 가능한 ULTCC에 대한 연구가 보고되고 있다 [1,4-6]. Valant 등이 680°C에서 소결한 Bi₁₂PbO₁₉ 세라믹스가 마이크로파 대역에서 우수한 유전특성을 나타내는 결과를 보고한 이후, ULTCC에 대한 연구는 산화바나듐계, 산화텅스텐계, 산화몰리브덴계 등에 집중되고 있다 [1,4,7].

한편, BaO-V₂O₅ 2성분계에는 Ba₃V₂O₈, Ba₂V₂O₇, Ba₃V₄O₁₃ 및 BaV₂O₆ 등의 중간화합물이 존재하는 것으로 보고되고 있으며, 일부 화합물은 ULTCC로 응용이 가능할 것으로 보고되고 있다 [8,9,12,13]. Deng 등은 8 wt% Li₂CO₃를 첨가한 Ba₃V₂O₈ 세라믹스를 660°C에서 소결하고, 유전상수(ε), 품질계수(Q*f) 및 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 각각 13.07, 33,000 GHz 및 13.0 ppm/°C로 보고하였다 [9]. Ba₂V₂O₇ 세라믹스는 900°C에서 소결한 경우, ε, Q*f 및 τ_f가 각각 10.1, 51,630 GHz 및 -26.5 ppm/°C로 보고되었으며, Joung 등은 Ba₂V₂O₇에 Li₂CO₃를 첨가하여 소결온도를 750°C까지 내렸지만 ULTCC로 응용되기에는 소결온도가 다소 높다 [10,11]. Kalathil 등은 Ba₃V₄O₁₃ 세라믹스를 600°C에서 소결하고, ε, Q*f 및 τ_f를 각각 9.6, 56,100 GHz 및 -42 ppm/°C로 보고하였다 [12]. Neelakantan 등은 BaV₂O₆ 세라믹스를 550°C에서 소결하고, ε, Q*f 및 τ_f를 각각 11.2, 42,790 GHz 및 28.2 ppm/°C로 보고하였다 [13]. 본 연구에서는 BaO-V₂O₅ 2성분계 화합물인 Ba₃V₄O₁₃ 및 BaV₂O₆의 혼합물을 제조하고, 이들 혼합물의 생성상, 소결거동, 미세구조 및 마이크로파 유전특성을 평가하였다. 그리고 Al분말과의 반응성을 평가하여 ULTCC로 응용이 가능한지를 판단하였다.

2. 실험 방법

출발물질로는 BaCO₃ (순도: 99.5%, Sakai Chem. Co.) 및 V₂O₅ (99.0%, 삼전순약공업) 분말을 사용하였다. 습식 혼합 후 500°C에서 4시간 하소하여 Ba₃V₄O₁₃ 및 BaV₂O₆

를 각각 합성하였다. 합성된 화합물을 사용하여 (1-x) mol Ba₃V₄O₁₃ - (x) mol BaV₂O₆ (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, and 1.0)를 습식혼합하였다. 직경 15 mm의 원형 금속몰드를 이용하여 성형한 후 600~660°C에서 4시간 소결하였으며, 소결체의 밀도는 Archimedes법을 이용하여 측정하였다. 일부 조성은 Al 분말과 혼합하여 소결한 후 반응성을 관찰하였다. X-선 회절분석기(D/MAX-2500V/PC, Rigaku, Japan)를 이용하여 분쇄된 소결체의 생성상을 분석하였다. FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, S-4700, Hitachi, Japan)을 이용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였으며, 부착된 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 이용하여 line scan을 관찰하였다. Network Analyzer (8720ES, Agilent, U.S.A.)를 사용하여 Hakki-Colman법으로 유전상수를 그리고 cavity법으로 품질계수 및 공진주파수의 온도계수를 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 640°C에서 4시간 소결한 (1-x) mol Ba₃V₄O₁₃ -

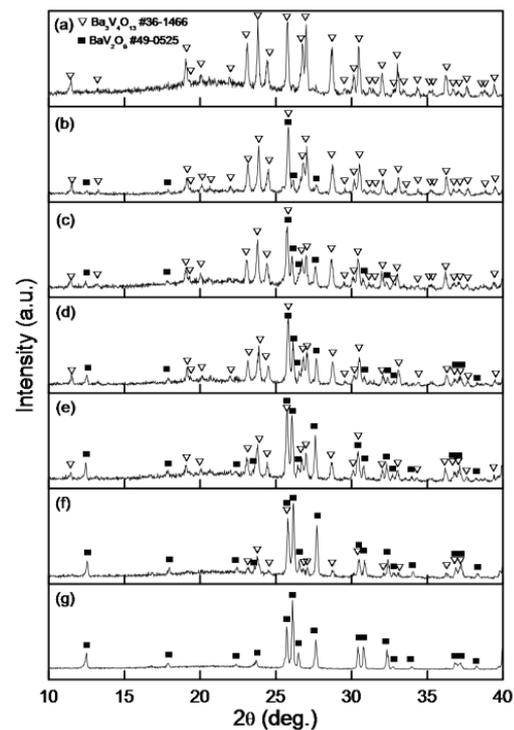


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of (1-x) mol Ba₃V₄O₁₃ - (x) mol BaV₂O₆ ceramics sintered at 640°C for 4 h; (a) x = 0.0, (b) 0.1, (c) 0.3, (d) 0.5, (e) 0.7, (f) 0.9, and (g) 1.0.

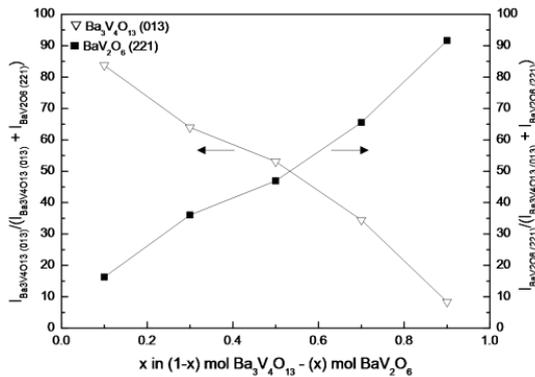


Fig. 2. Intensity ratio of (013) plane of $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ and (221) plane of BaV_2O_6 sintered at 640°C for 4 h.

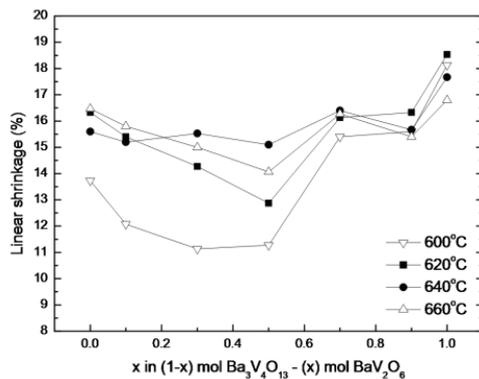


Fig. 3. Linear shrinkage of $(1-x)$ mol $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ - (x) mol BaV_2O_6 ceramics.

(x) mol BaV_2O_6 계 세라믹스의 분말 X-선 회절결과를 나타내었다. $x=0.0$ 조성인 $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ 은 monoclinic 구조를 나타내며, $x=1.0$ 조성인 BaV_2O_6 는 orthorhombic 구조를 나타낸다 [14,15]. $x=0.1$ 부터 0.9 조성은 상기 2상으로 이루어져 있으며, 다른 2차상의 피크는 관찰되지 않았다. 이 결과는 $\text{BaO-V}_2\text{O}_5$ 계 2성분계에서 상기 상들 사이에 다른 화합물이 존재하지 않는 상평형도 결과와 일치한다 [8]. x 가 증가함에 따라서 BaV_2O_6 의 회절강도가 높아지는 결과를 나타내었다. 또한 그림 1의 $2\theta \sim 28.9^\circ$ 부근의 $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ 의 (013)면과 $2\theta \sim 27.2^\circ$ 부근의 BaV_2O_6 의 (221)면의 회절 피크의 면적으로 계산한 회절강도비를 그림 2에 나타내었으며, x 가 증가함에 따라서 $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ 및 BaV_2O_6 의 회절강도비는 각각 직선적으로 감소 및 증가하는 결과를 나타내었다. 620°C 에서 소결한 경우에도 상기와 매우 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

그림 3에 $600 \sim 660^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결한 $(1-x)$ mol $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ - (x) mol BaV_2O_6 계 세라믹스의 선수축률을 나타내었다. 모든 소결온도에서 x 가 증가함에 따라서 선수축

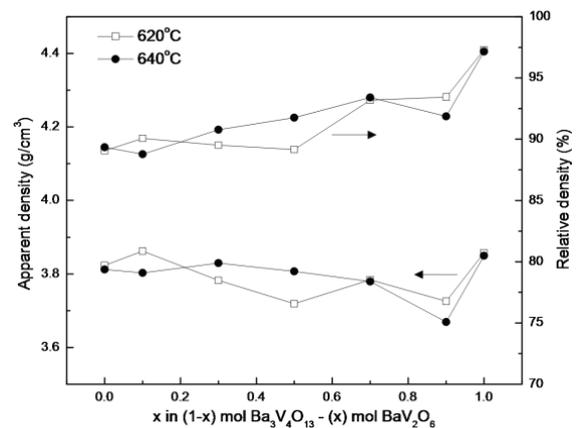


Fig. 4. Apparent density and relative density of $(1-x)$ mol $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ - (x) mol BaV_2O_6 ceramics sintered at 620°C and 640°C for 4 h.

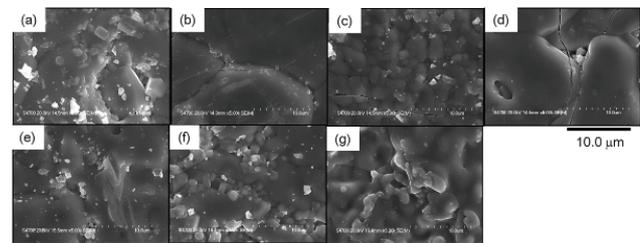


Fig. 5. FE-SEM images of $(1-x)$ mol $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ - (x) mol BaV_2O_6 ceramics sintered at 640°C for 4 h; (a) $x=0.0$, (b) 0.1, (c) 0.3, (d) 0.5, (e) 0.7, (f) 0.9, and (g) 1.0.

률이 감소하여 $x=0.5$ 조성에서 최솟값을 나타낸 후 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 그림 1 및 2에 나타난 바와 같이, 2상이 공존하기 때문에 서로 소결을 방해하였기 때문으로 판단된다. 640°C 까지는 소결온도가 증가함에 따라서 선수축률이 증가하는 경향을 나타내며, 660°C 에서는 다시 감소하는 경향을 나타낸다. Kalathil 등은 $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ 의 소결온도를 600°C 로 보고하였으며, Neelakantan 등은 BaV_2O_6 의 소결온도를 550°C 로 보고하였다 [12,13]. 그러나 그림 3에 나타난 바와 같이 600°C 에서는 중간 조성의 선수축률이 낮고 660°C 에서는 수축률이 다시 감소하기 때문에 향후 연구는 620°C 및 640°C 에서만 진행하였다. 620°C 및 640°C 에서 4시간 소결한 소결체의 겉보기 밀도 및 상대 밀도를 그림 4에 나타내었다. x 가 증가함에 따라서 겉보기 밀도는 낮아지는 경향을 나타내며, 이는 BaV_2O_6 의 밀도(3.945 g/cm^3 , [14])가 $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ 의 밀도(4.108 g/cm^3 [15])보다 낮기 때문으로 생각된다. $x=1.0$ 조성 (BaV_2O_6)의 겉보기 밀도가 높아진 결과는 상대적으로 높은 선수축률(그림 3)에 기인하는 것으로 판단된다. 상대밀

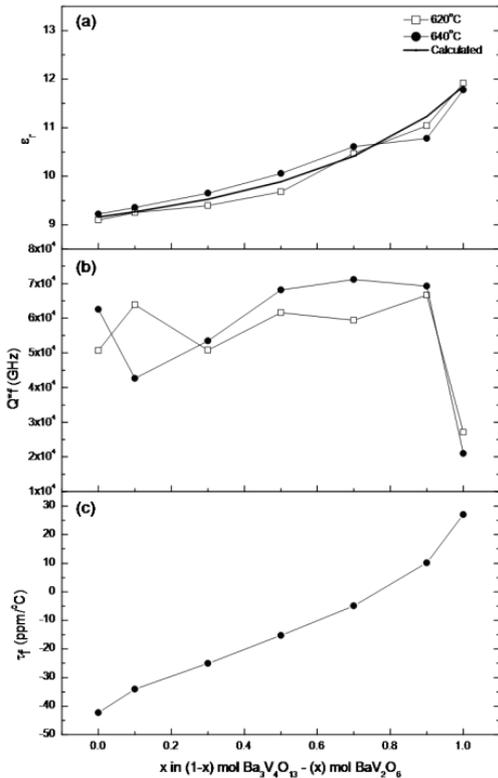


Fig. 6. Microwave dielectric properties of (1-x) mol Ba₃V₄O₁₃ - (x) mol BaV₂O₆ ceramics; (a) dielectric constant, (b) quality factor, and (c) temperature coefficient of resonant frequency.

도는 x가 증가함에 따라서 서서히 높아지는 결과를 나타내었으며, BaV₂O₆의 소결성이 Ba₃V₄O₁₃보다 우수한 것으로 판단된다.

그림 5에 640°C에서 4시간 소결한 (1-x) mol Ba₃V₄O₁₃ - (x) mol BaV₂O₆계 세라믹스의 표면 사진을 나타내었다. 모든 조성이 치밀한 미세구조를 나타내었으나, 높은 소결온도로 인하여 과도하게 입자 성장이 일어난 조성이 관찰되었다. 또한, x=0.1 조성 및 0.5 조성에서는 균열이 관찰되었다.

그림 6에 620°C 및 640°C에서 4시간 소결한 (1-x) mol Ba₃V₄O₁₃ - (x) mol BaV₂O₆계 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 나타내었다. Ba₃V₄O₁₃ 및 BaV₂O₆의 유전상수는 각각 9.10~9.22 및 11.78~11.92로 측정되었으며, 이는 보고된 Ba₃V₄O₁₃의 유전상수 9.6 및 BaV₂O₆의 유전상수 11.2~11.5와 유사한 값이다. x가 증가함에 따라서 유전상수는 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 식 (1)을 사용하여 대수 혼합법칙(logarithmic mixing rule)으로 계산한 유전상수(ε)를 그림 6(a)에 실선으로 나타내었다 [16].

$$\log \epsilon = v_1 \log \epsilon_1 + v_2 \log \epsilon_2 \quad (1)$$

여기서, 1 및 2는 각 상을 그리고 v는 각 상의 분율을 나타낸다. 식 (1)로 계산한 유전상수는 측정값과 매우 유사한 값을 나타내었다. (1-x) mol Ba₃V₄O₁₃ - (x) mol BaV₂O₆계 세라믹스의 품질계수(Q*f)를 그림 6(b)에 나타내었다. x가 증가함에 따라서 x=0.9 조성까지는 약 50,000 GHz에서 약 70,000 GHz를 유지하다가 x=1.0 조성에서 20,987~27,180 GHz로 감소하는 결과를 나타내었다. Ba₃V₄O₁₃ 및 BaV₂O₆의 품질계수는 각각 56,100 GHz 및 42,790 GHz로 보고되었다 [12,13]. BaV₂O₆의 품질계수가 보고된 값보다 낮은 이유는 상대적으로 높은 소결온도에 기인하는 것으로 생각된다. 상대적으로 낮은 품질계수를 나타내는 BaV₂O₆의 함량이 증가함에도 x=0.9 조성까지 약 70,000 GHz대의 높은 품질계수를 유지하는 결과는 그림 4에서 나타내었듯이 소결성이 향상되어 상대밀도가 증가하였기 때문으로 판단된다. 품질계수의 역수인 유전손실은 본질적 요인과 외적 요인으로 크게 나눌 수 있다 [17-19]. Alford 등은 본질적 요인은 결정구조에 의존하며, 외적 요인으로는 불순물, 결함, 입계, 기공, 미세균열, 전자전도도, 응력 등이 있다고 보고하였다 [18]. 또한 Reaney 등은 외적 요인이 본질적 요인보다 유전 손실에 보다 큰 영향을 미친다고 보고하였다 [20]. 640°C에서 4시간 소결한 (1-x) mol Ba₃V₄O₁₃ - (x) mol BaV₂O₆계 세라믹스의 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 그림 6(c)에 나타내었다. Ba₃V₄O₁₃의 τ_f는 -42.3 ppm/°C로 측정되었으며, 이 값은 보고된 -42 ppm/°C와 유사한 값이다 [12]. x가 증가함에 따라서 +방향으로 이동하며, BaV₂O₆의 τ_f는 +27.0 ppm/°C로 측정되었으며, 이 값은 보고된 값 28.2 ppm/°C와 유사하다 [13]. 640°C에서 4시간 소결한 x=0.7 조성의 ε, Q*f 및 τ_f는 각각 10.61, 71,126 GHz 및 -4.9 ppm/°C를 나타내었다.

그림 7에 x=0.7 조성 80 wt%와 Al 분말 20 wt%를 혼합하고 640°C에서 4시간 소결한 소결체의 분말 X-선 회절 결과와 EDS line scan 결과를 나타내었다. 그림 7(a)에서 Ba₃V₄O₁₃, BaV₂O₆ 및 혼합된 Al 분말의 회절피크만 관찰되었으며, 다른 2차상의 피크는 관찰되지 않은 결과로부터 혼합된 Al 분말은 Ba₃V₄O₁₃, -BaV₂O₆계 세라믹스와 반응하지 않는 결과를 확인하였다. 따라서 용점이 660°C인 Al을 전극으로 사용할 수 있을 것으로 판단된다. 단, Al을 혼합하지 않고 소결한 x=0.7 조성의 분말 X-선 회절 결과[그림 1(e)]보다 Ba₃V₄O₁₃의 회절강도가 약해진 결과를 나타냈으며, 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다. 한편, 그림

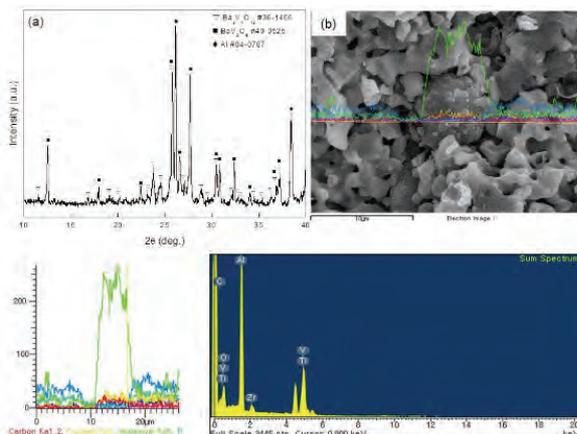


Fig. 7. Powder X-ray diffraction pattern and EDS line scan image of the composition $x=0.7$ and Al powder sintered at 640°C for 4 h.

7(b)에 나타난 것과 같이 EDS line scan 결과에서도 Al이 명확하게 관찰되었다. 이상의 결과로부터 $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ - BaV_2O_6 계는 초저온 동시소성용 세라믹스(ULTCC)로 응용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결론

($1-x$) mol $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ - (x) mol BaV_2O_6 계 세라믹스에 대한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 620°C 및 640°C 에서 소결한 $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ - BaV_2O_6 계는 2성분의 혼합물로 이루어져 있으며, 다른 2차상은 관찰되지 않았다.

2) $600\sim 660^{\circ}\text{C}$ 의 모든 소결온도에서 x 가 증가함에 따라서 선수축률이 감소하여 $x=0.5$ 조성에서 최솟값을 나타낸 후 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 2상이 공존하기 때문에 서로 소결을 방해하였기 때문으로 판단된다.

3) 모든 조성이 치밀한 미세구조를 나타내었으나, 높은 소결온도로 인하여 과도하게 입자 성장이 일어난 조성이 관찰되었다. 또한, $x=0.1$ 조성 및 0.5 조성에서는 균열이 관찰되었다.

4) x 가 증가함에 따라서 유전상수는 증가하였으며, 품질계수는 $x=0.9$ 조성까지는 약 50,000 GHz에서 약 70,000 GHz를 유지하다가 $x=1.0$ 조성에서 20,987~27,180 GHz로 감소하는 결과를 나타내었다. 공진주파수의 온도계수는 x 가 증가함에 따라서 (-)값에서 (+)값을 나타내었다. 640°C 에서 4시간 소결한 $x=0.7$ 조성의 유전상수, 품질계

수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 10.61, 71,126 GHz 및 -4.9 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었다.

5) $x=0.7$ 조성 80 wt%와 Al분말 20 wt%를 혼합하고 640°C 에서 4시간 소결한 경우, Al과 반응하지 않았으며, 이에 따라서 $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$ - BaV_2O_6 계는 초저온 동시소성용 세라믹스(ULTCC)로 응용이 가능할 것으로 판단된다.

ORCID

Sang-Ok Yoon

<https://orcid.org/0000-0002-1175-3994>

REFERENCES

- [1] M. T. Sebastian and H. Jantunen, *Microwave Materials and Applications* (Wiley, UK, 2017), pp. 355-425. [DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119208549.ch8>]
- [2] W. Wersing, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1**, 715 (1996). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80056-8](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80056-8)]
- [3] H. Ohsato, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113**, 703 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj.113.703>]
- [4] H. Yu, J. Liu, W. Zhang, and S. Zhang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **26**, 9414 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3282-y>]
- [5] M. T. Sebastian, H. Wang, and H. Jantunen, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **20**, 151 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.02.004>]
- [6] J. Varhese, T. Siponkoski, M. Sobocinski, T. Vahera, and H. Jantunen, *Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 11048 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00978>]
- [7] M. Valant and D. Suvorov, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2900 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01112.x>]
- [8] Phase Diagrams for Ceramist, Fig. 93-018 (The American Ceramic Society, 1969).
- [9] Y. Deng, P. Yao, and B. Li, *Mater. Lett.*, **285**, 129125 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129125>]
- [10] M. R. Joung, J. S. Kim, M. E. Song, S. Nahm, and J. H. Paik, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 3092 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03324.x>]
- [11] M. R. Joung, J. S. Kim, M. E. Song, S. Nahm, and J. H. Paik, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 934 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03504.x>]
- [12] S. E. Kalathil, U. A. Neelakantan, and R. Ratheesh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 1530 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12802>]
- [13] U. A. Neelakantan, S. E. Kalathil, and R. Ratheesh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 305 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201402844>]
- [14] ICDD (International Centre for Diffraction Data) #36-1466.

- [15] ICDD (International Centre for Diffraction Data) #49-0525. [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.363584>]
- [16] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics, 2nd edn.* (Wiley, New York, USA, 1976), p. 913.
- [17] V. L. Gurevich and A. K. Tagantsev, *Adv. Phys.*, **40**, 719 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00018739100101552>]
- [18] N. M. Alford and S. J. Penn, *J. Appl. Phys.*, **80**, 5895 (1996).
- [19] S. J. Penn, N. M. Alford, A. Templeton, X. Wang, M. Xu, M. Reece, and K. Schrapel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1885 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03066.x>]
- [20] I. M. Reaney and D. Iddles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2063 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01025.x>]