MEMS 소자 응용을 위한 비납계 압전체 박막 연구

DOI: 10.3938/PhiT.22.003

안창원·이해준·김일원

Research on Lead-free Piezoelectric Films for MEMS Applications

Chang Won AHN, Hai Joon LEE and Il Won KIM

Lead-based perovskite thin films, such as $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) and $\text{Pb,L a}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PLZT), have been widely used for MEMS applications due to their excellent piezoelectric properties. However, with respect to environmental concerns and legislation imposed on hazardous materials, lead is considered toxic, so its use is banned for many commercial applications. Thus, the development of lead-free ferroelectric and piezoelectric materials has become one of many worldwide research topics because lead-free ferroelectric and piezoelectric thin films are very important from the point of environmental protection and preservation.

서론

기계적 에너지를 전기적 에너지로 (direct piezoelectric effect), 전기적 에너지를 기계적 에너지로 (reverse piezoelectric effect)

저자약력

안창원 박사는 울산대학교 물리학과 이학박사(2007)로서, 한국기초과학지원연구원(2009), 전자부품연구원(2010)에서 연구원을 역임하고, 2011년부터 울산대학교 기초과학연구소, 에너지 하베스트-스토리지 연구센터에 연구교수로 재직 중이다. (cwahn74@gmail.com)

이해준 박사는 울산대학교 물리학과 이학박사(2010)로서, 미국 펜실베이니아 주립대(2011)에서 연구원을 역임하고, 2012년부터 삼성전기에 재직 중이다. (haijoon.lee@samsung.com)

김일원 교수는 부산대학교 물리학과에서 고체물리학으로 박사학위를 받고 (1988), 1994년 미국 펜실베이니아 주립대에서 1년간 연구원 동안 강유전체 박막에 관한 연구를 하였으며, 2000년부터 비납계 압전 및 강유전 세라믹과 박막에 관한 연구를 하고 있으며, 1985년부터 울산대 물리학과, 에너지 하베스트-스토리지 연구센터에서 교수로 재직 중이다. (kimiw@mail.ulsan.ac.kr)

변환시킬 수 있는 전기-기계 특성 때문에 압전 소재(piezoelectric materials)는 각종 센서와 액추에이터(actuator)로 많이 응용되고 있다. 또한 압전 소재는 온도 변화를 전기적 출력으로 변화시켜주는 초전(pyroelectric) 효과를 나타내며 이와 같은 열적 특성을 이용하여 적외선 센서로 응용되기도 한다. 압전 박막을 MEMS(Micro-electro-mechanical system)에 적용하여 압력센서, 가속도 센서, 각속도 센서(자이로스코프), 에너지 수확장치와 같은 고부가 가치를 갖는 전자 소자를 제조할 수 있기 때문에 압전 MEMS 기술이 90년대 중반부터 미국, 일본, 유럽 등과 같은 선진국을 중심으로 활발하게 연구가 진행되고 있다.

최근 출시되고 있는 신형 모바일 기기 및 게임컨트롤러를 비롯한 최신 전자제품들은 기능의 다양화 및 소형화에 따라 각종 압전 센서, 액추에이터 및 MEMS 소자를 사용하고 있다. 예를 들면, 최근 수요가 증대되고 있는 스마트폰, 울트라북, Tablet PC, PMP 등과 같은 모바일 기기들은 가속도계, RF MEMS 필터, 줌 작동기 및 자동 포커스, RF MEMS 스위치, 압력 센서, 자이로스코프, 마이크로 미러 등의 첨단소자에 사용되고 있다. 이러한 첨단 소자들은 모바일 기기뿐만 아니라 미래형 자동차 개발에 있어서 중요한 부품소재로서 차량용 전·후방 감지 센서, 네비게이션 시스템, 차량 주행안전 제어시스템 등에 사용되고 있다. 또한 미래 산업인 첨단 로봇 개발에 있어서도 반드시 필요한 원천소재 요소이다.

현재 전 세계적으로 가장 널리 사용되고 있는 대표적인 압전체는 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)계 물질이다. 최상의 압전 물질인 PZT 물질은 대부분의 전자 제품에 압전소자로 사용되고 있으나 세계적으로 전개되고 있는 친환경 정책에 의해 사용규제 대상인 Pb가 압전재료에 60 wt% 이상 함유되어 있기 때문에 PZT계 물질을 대체할 수 있는 Pb를 함유하지 않는 새로운 비납계(lead-free) 압전체 원천 소재 개발에 연구를 집중하고 있다. 본 글에서는, 압전 박막의 응용 분야 소개와 현재 진행되고 있는 비납계 압전체 박막 소재의 특성 및 중요한 연구 결과를 중심으로 소개하고자 한다.

Fig. 1. (a) Basic principle of accelerometer, (b) SEM image of MEMS accelerometer using PZT film.

압전 박막 응용

1. 가속도 센서

가속도 센서는 가속도, 진동, 충격 등의 동적 힘을 감지하여 전기적 신호로 변환시켜주는 소자이다. 가속도 센서는 물체의 운동 상태를 순간적으로 감지할 수 있으므로 자동차, 기차, 선박, 비행기 등 각종 수송수단, 공장자동화 및 로봇 등의 제어 시스템에 있어서 필수적인 소자로 그 활용분야는 대단히 넓다. 반도체 기술을 이용하여 제작하는 반도체식 가속도 센서는 기계적 신호를 전기적 신호로 바꾸어 주는 변환소자에 따라 압전식, 정전용량식 또는 압저항식(piezoresistive) 방식으로 나눌 수 있다. 가속도 센서의 변환 소자형태의 미세구조는 서로 다르나 그림 1과 같이 캔틸레버나 브리지와 같은 구조에 질량체(mass)를 미세 가공하여 제작한다. 그림 1과 같이 센서구조에 가해지는 가속도의 크기에 비례하여 질량체의 변위가 발생하면, 변위 발생 정도에 따라 전기적인 신호를 출력한다. 압전형 가속도 센서는 정전용량식과 압저항식과 비교하여 감도가 우수한 장점이 있다.

2. 각속도 센서 (자이로센서)

각속도 센서는 물체의 회전속도를 검출하는 센서이며, 자이로 센서(gyro sensor)라고 부르기도 한다. 기본 원리는 진동하고 있는 물체에 각속도가 인가되면 진동과 수직 방향으로 힘이 발생하는 Coriolis 힘을 이용한다. 그림 2(a)와 같이 질량을 가지고 있는 물체가 y 축 방향으로 v 의 속도로 진동하고 있을 때, z 축 방향으로 회전 각속도가 가해지면 Coriolis 힘은 이 두 방향에 수직인 x 축 방향으로 발생하게 된다.

각속도 센서는 차량용 내비게이션 시스템이나 차량 주행 안정 제어시스템에 사용되며 또한 디지털 카메라의 손 떨림 보정용 등에 이용되는 핵심 디바이스 중 하나이다. 최근에 전자 기기나 차량 시스템이 급속도로 발전하고 있어서, 각속도 센서도 소형화 고성능화가 요구되고 있다.

각속도 센서는 특성이 안정적이고 제조가 용이하다는 장점

Fig. 2. (a) Basic principle of gyro sensor, (b) Tuning fork gyroscope: input mode (upper panel), output mode (lower panel).

때문에 주로 압전 재료를 이용한 소리굽쇠(tuning fork)형이 가장 많이 사용된다. 일본의 Panasonic사에서는 종래의 수정 단결정 대신 Si를 이용한 Si 소리굽쇠형 각속도 센서를 개발하였는데 이것은 Si 소리굽쇠 위에 성능이 우수한 PZT 압전 박막을 증착하는 구조로 진동자의 축을 Si로 만들면 제조원가가 낮아지고 가공하기 쉬운 이점이 있다.

3. 액추에이터

압전체에 전기적 신호를 인가하면 시료의 변형이 발생하는 점을 이용하여 압전 액추에이터로 활용하고 있다. 특히 압전체 후막(thick film)을 이용하여 제작된 다층박막 액추에이터(multi-layer actuator)는 기존의 모터(coil motor)형 액추에이터와 비교하면 소비전력이 적고, 소형화할 수 있는 장점 때문에 최근에 소형 디지털 카메라, 휴대폰, 스마트폰의 카메라 모듈의 자동초점기능 및 줌 기능을 위한 액추에이터로 활용하고 있다. 또한 압전 후막 액추에이터는 스마트폰, Tablet PC, 게임 컨트롤러 등과 같은 멀티미디어 기기의 햅틱(진동반응 소자) 기능을 위한 소자로 활용되고 있다.

4. 박막형 스피커

압전체에 교류 신호를 인가하면 시료에 진동을 발생시킬 수 있으므로 압전 박막을 이용하여 박막형 스피커를 제조할 수 있다.

최근 디스플레이 기술이 LED/LCD TV 등의 얇은 평판 형태로 진화하고 있고, Tablet PC, 스마트폰, 울트라북(slim laptop) 등과 같은 기기에 다양한 기능을 가지면서 얇은 첨단 모바일 소자들의 개발이 요구됨에 따라 박막형 스피커에 대한 요구가 급증하고 있다.

압전 박막 스피커 기술은 기존의 VCM(voice coil motor) 스피커의 두께 한계를 극복하고 두께가 1 mm 이하인 박막형으로 구현이 가능하기 때문에 스마트폰, 슬림 LED/LCD TV, slim laptop, Tablet PC 등과 같은 얇은 멀티미디어 기기에 활용하고 있다.

Fig. 3. Piezoelectric PZT thin film actuation. (a) Top view of lateral actuator on a silicon wafer and (b) side view of actuator operating principle.

5. 초음파 센서

인간의 귀로 감지할 수 없는 초음파는 압전 세라믹스를 이용한 초음파 센서로 감지할 수 있다. 압전 재료는 동시에 초음파를 발생시킬 수 있기 때문에 의료용 초음파 영상장치에 응용되고 있는데 이것은 초음파가 매질에 따라 속도와 방향이 달라지고 매질 경계면에서 일부는 반사하고 일부는 굴절하여 통과하는 성질을 이용한 것이다. 즉 압전 재료에서 발생된 초음파가 어떤 물질에 반사되어 되돌아오는 시간을 측정하여 거리측정, 물체감지, 자동차 전·후방센서 등에 사용하고 있다. 레이더에 쓰이는 전자기와는 물속에서는 감쇄효과가 크기 때문에 사용하기 어렵지만 초음파는 감쇄효과가 작아서 수심측정 및 어군 탐지기 등에 사용된다.

압전체 박막을 이용하여 제작되는 MEMS 초음파 트랜스듀서(transducer)는 소형화할 수 있고 높은 분해능을 구현할 수 있는 장점이 있다. 기존의 압전체 벌크 재료를 바탕으로 평면에 2차원적으로 트랜스듀서를 배열하여 어레이(array)를 구성할 경우 각각의 트랜스듀서를 연결하기 위한 배선이 힘들기 때문에 트랜스듀서 어레이 제작에 제약이 있으나 2차원 압전 박막 트랜스듀서 어레이는 MEMS 공정을 이용하여 쉽게 고밀도로 제작할 수 있다.

6. 질량센서

미량의 질량을 측정할 수 있는 센서는 유해환경 감시, 군사 및 테러 예방 목적의 생화학 무기 감시, 질병 진단 등의 목적으로 활용될 수 있어 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 압전체를 이용한 질량센서는 기본적으로 공진주파수의 변화를 감지하여 질량의 변화를 측정한다. 예를 들면 전자시계에 사용되는 수정진동자와 같은 압전소자는 규칙적인 진동을 발생한

Fig. 4. (a) Operating principle of piezoelectric thin film speaker and (b) commercial piezo speaker device (thickness: 0.9 mm).

다. 진동자의 전극면에 물질이 부착되면 그 물질의 질량 증가 때문에 수정진동자의 공진주파수가 낮아진다. 압전 재료의 표면에 항체를 도포하고 여기에 항원항체 반응을 시키면, 반응한 항원의 질량만큼 공진주파수가 변하는 원리를 이용하여 바이오센서로 이용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

압전 박막을 이용하여 마이크로 캔틸레버를 제작하여 질량 센서로 사용하는 경우 대략 펨토그램(10^{-15} g) 수준의 미소 질량을 측정할 수 있다. 특히 압전박막을 사용한 캔틸레버는 센서에서 감지되는 질량변화를 전기적 신호로 쉽게 출력할 수 있다는 것이 장점이다. 압전 박막을 사용한 MEMS 소자는 휴대용 바이오센서 시스템을 구현하기 쉽고 센서시스템의 크기가 작기 때문에 시료를 채취해서 실험실로 시료를 운반하는 과정 없이 현장에서 즉시 바이오 물질을 감지하고 결과를 확인할 수 있다. 최근에는 바이오센서 기술과 IT 기술이 융합하여 실시간 건강 및 환경 모니터링 기술 개발에도 힘쓰고 있다.

7. 압전 에너지 수확 소자

진동을 이용하여 전기에너지를 수집하는 방식으로는 압전 소자를 이용하는 방식이 있다. 압전 소자는 mW 이하의 아주 작은 양의 전력만을 생산할 수 있어서 사용이 아주 제한적이었다. 그러나 최근에 저전력 소자의 설계 및 제작 기술이 개발되면서 군사 목적의 센서, 환경오염 측정기 및 몸에 부착하는 건강검진 센서 등 유비쿼터스 센서 분야에 압전 소자를 이용하여 전력을 공급하려는 연구 및 시도가 진행되고 있다.

최근 연구 중인 이식형 생의학 소자(Implantable biomedical devices)에 지속적이고 안정적인 전력을 공급하는 것은 어려운 과제이나 인체의 움직임으로부터 발생하는 운동에너지를 MEMS 기반의 압전 에너지 수확 소자를 이용하여 전기에너지로 전환함으로써 인체 내부에서 지속적으로 전원을 자체적으로 공급받을 수 있는 시스템이 연구되고 있다. 이런 경우 인체에 무해하고 생체적합성(bio-compatible)이 우수한 압전체가 필수적으로 개발되어야 한다.

Fig. 5. Operating principle of bio-mass sensor.

비납계 압전 박막 소재

현재 활발히 연구되고 있는 비납계 압전 재료로는 대표적으로 BaTiO_3 (barium titanate), $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (potassium sodium niobate), $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (bismuth sodium titanate) 계가 있다. 이 절에서는 대표적인 비납계 물질인 BaTiO_3 , $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 계 소재 박막의 연구현황 및 문제점을 간략하게 소개한다.

1. BaTiO_3 계

BaTiO_3 는 PZT와 같이 A-자리에 2가 원소, B-자리에 4가 원소로 구성되어 있는 재료로 가장 널리 연구되고 있는 페로브스카이트 강유전체 중 하나이다. 1950년대부터 오랜 기간 동안 연구되어 왔기 때문에 다양한 원소들과 물질들을 이용한 치환 및 고용효과에 대한 연구 결과들이 많이 알려져 있다. 또한 박막에 대한 연구도 많은 연구자들에 의해 연구되었기 때문에 물리적 증착법 및 화학적 증착법 등과 같은 다양한 박막 성장법이 알려져 있다. BaTiO_3 계 물질 중에는 실온에서 압전계수가 600 pC/N 이상의 높은 압전 특성을 나타내는 물질이 알려져 있다.^[1] 그러나 대부분의 BaTiO_3 계 물질은 강유전 및 압전 특성을 잃어버리는 온도, 즉 큐리온도 (강유전상에서 상유전상으로의 상전이 온도)가 130 °C 정도밖에 되지 않아 온도변화에 대한 압전특성의 안정성 문제 때문에 연구자들은 BaTiO_3 계 비납계 압전체의 큐리온도를 증가시킬 수 있는 방법에 연구를 집중하고 있다.

BaTiO_3 박막의 경우 기판과 BaTiO_3 박막의 격자상수 차이에 의한 압축응력이 BaTiO_3 박막의 큐리온도를 획기적으로 상승시킬 수 있다는 연구 결과가 2004년 Science지에 보고되었다.^[2] 최근에는 BaTiO_3 물질과 Sm_2O_3 나노기둥을 이용한

Fig. 6. (a) Operating principle of piezoelectric energy harvesting and (b) commercial device.

나노복합소재(nanocomposite)로 후막(thick film)을 성장시키는 경우 BaTiO_3 박막이 Sm_2O_3 나노기둥으로부터 압축응력을 받아서 약 330 °C까지 안정된 강유전 특성을 나타내고 큐리온도를 800 °C 이상까지 상승시킬 수 있다는 실험결과가 2011년 Nature Nanotechnology에 보고되었다.^[3]

2. $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 계

현재 연구되고 있는 여러 종류의 비납계 압전 소재 중에 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) 계 세라믹 소재는 상대적으로 높은 압전 특성과 온도 안정성, 그리고 생체적합성 때문에 여러 연구자들에 의해 활발하게 연구되어지고 있다. 입자배향(textured)된 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) 계 세라믹의 압전 특성이 PZT 계 세라믹의 압전 특성과 유사하며, 온도변화에 따른 압전 특성의 안정성 또한 우수하다는 결과가 2004년에 Nature지^[4]에 발표된 이후로 PZT를 대체하기 위한 비납계 압전 재료로서 가장 많은 연구가 진행되고 있으나, KNN 계 박막은 A-자리를 차지하고 있는 K와 Na가 조해성이 높고 고온증착 및 열처리 과정에서 휘발성이 높기 때문에 제작이 쉽지 않다. 스퍼터링 방법을 이용하여 KNN 계 박막을 증착할 경우 K와 Na의 손실을 보상해주기 위해 K와 Na가 200% 과잉 첨가된 세라믹 타겟을 제작하여 사용하기도 하고,^[5] 정량비의 세라믹 타겟을 이용하여 박막을 증착한 후 Na와 K 분위기 속에서 후열처리공정을 거치기도 한다.^[6] 이 경우 증착된 박막의 정확한 조성비를 조절하기 힘들고 200% 과잉첨가된 세라믹 타겟의 경우 K와 Na가 공

REFERENCES

- [1] W. Liu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 257602 (2009).
- [2] K. J. Choi *et al.*, Science **306**, 1005 (2004).
- [3] S. A. Harrington *et al.*, Nature Nanotechnology **3**, 491 (2011).
- [4] Y. Saito *et al.*, Nature **432**, 84 (2004).
- [5] H. J. Lee *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 092902 (2009).
- [6] L. S. Kang *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. **94**, 1970 (2011).

Fig. 7. (a) Pacemaker, (b) The schematic diagram of CMES structure and piezoelectric d_{33} values of the $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ films immersed in an insulating liquid like the body fluids.

기 중의 수분을 흡수하므로 세라믹 타겟을 장기간 보관하기 힘들기 때문에 KNN 박막을 재현성 있게 증착하기 어렵다.

현재 발표되고 있는 KNN계 박막의 연구논문은 대부분 조성 조절이 용이한 sol-gel 방법을 이용하여 증착하고 있다. Sol-gel 방법을 이용하여 KNN계 박막을 증착하는 경우에도 K와 Na를 10–20 mol% 과잉첨가하여 sol을 합성하는 경우에만 비교적 정량비에 가까운 KNN 박막을 성장시킬 수 있다.^[7] 그러나 이와 같은 A-자리 보상에도 불구하고 벌크 세라믹에서와 같은 우수한 압전 특성을 얻을 수 없었으며, 다양한 이온들을 K, Na, Nb 자리에 도핑함으로써 압전 특성을 향상시키려는 연구들이 진행되고 있다. 지금까지 연구된 결과 중에는 Nb 자리에 Mn을 0.005 mol% 치환한 $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.995}Mn_{0.005}O_3$ 박막에서 우수한 압전 특성을 나타내고 있다.^[8] 현재까지 KNN계 박막에 관한 연구는 초기 단계에 있기 때문에 박막의 응용성에 관한 측면보다는 주로 우수한 박막 성장 조건에 관한 연구, 박막 내부결함을 감소시키기 위한 치환 효과에 대한 연구에 초점이 맞추어지고 있다.

3. $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ 계

$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT)계 물질은 높은 잔류분극 값($P_r \approx 38 \mu C/cm^2$)과 다른 비납계 물질과 비교하여 상대적으로 높은 압전계수($d_{33} \approx 200$ pC/N)를 나타내기 때문에 세라믹 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다. BNT는 항전기장이 높기 때문에 주로 $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ (BKT)와 고용해서 항전기장을 감소시키고 두 물질 사이의 상경계영역 조성에서 압전 특성을 향상시키는 연구가 진행되었다. 특히 $BiAlO_3$, $SrTiO_3$, KNN 등과 고용시키거나 Nb, Ta 등을 치환시키면 전기장 인가에 따른 변형(electric field-induced strain)이 매우 큰 조성 물질을 제조할 수 있기 때문에 액추에이터로 응용할 목적으로 많은 연구가

진행되고 있다.^[9]

그러나 BNT계 박막 연구는 아직 활발하게 이루어지지 않고 있으며 KNN계와 마찬가지로 Na와 K를 포함하고 있기 때문에 정확한 정량비 조성의 BNT계 박막을 성장하기 어렵다. 최근에 BNT-BKT계 박막이 PZT계와 유사한 높은 압전특성을 보인다는 결과가 발표되고 있으나 양질의 비납계 압전 박막을 제조하기 위해서 우수한 박막 성장 조건에 관한 연구, 박막 내부결함을 감소시키기 위한 치환 효과에 대한 연구가 더 이루어져야 될 것이다.^[10]

비납계 압전 박막 최근 연구 결과

최근 미국 Brown 대학의 김승현 교수 연구팀은 인체에 이식 가능한 압전 의료 센서에 활용될 수 있는 KNN 박막을 개발하였다. 생체적 합성이 우수한 KNN 박막을 이용하여 심장의 움직임과 압력을 모니터링할 수 있는 cardio-mechanical electric sensor(CMES) 시제품을 제조하여 특성을 평가하였다. 체액과 유사한 환경속에 KNN 압전 박막소재로 만든 CMES 소자를 넣고 심장박동과 유사한 압력(0.04 MPa)을 인가하면서 테스트한 결과 안정적인 신호를 검출하였다. 이 연구 결과는 인체에 이식 가능한 의료 센서에 KNN계 비납 압전 박막의 활용 가능성을 보여주었다.^[11]

결론

압전 소자 시장에 일본 제품이 전체 시장의 60% 이상을 차지하고 있으며 대부분 벌크 제품(세라믹)이 주류를 이루고 있다. 벌크 압전 세라믹과 비교하면 비납계 압전 박막을 이용한 센서 제품은 아직 초기 단계라 할 수 있으며 특히 비납계 압전 박막의 경우 소재연구뿐만 아니라 제조공정도 병행해서 개발하여야 하므로 체계적인 연구가 필요하다. 최근 유럽, 일본, 미국에서는 압전 재료와 MEMS 기술을 이용하여 미세 정밀 소자 구현을 위한 기술 개발 및 이를 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 미래의 센서소자는 소형화, 지능화, 복합화를 통하여 초소형 다기능 센서 구현을 이루는 방향으로 진행되므로 정부 차원에서 압전 박막과 같은 다기능 재료에 관한 체계적인 연구와 기업의 투자로 새로운 시장 및 원천 기술의 확보가 필수적이라 할 수 있다.

REFERENCES

- [7] C. W. Ahn *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 215304 (2009).
- [8] S. Y. Lee *et al.*, Curr. Appl. Phys. **11**, S266 (2011).
- [9] A. Ullah *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. **94**, 3915 (2011).
- [10] C. W. Ahn *et al.*, Curr. Appl. Phys. **12**, 903 (2012).
- [11] J. Kwak, A. I. Kingon and S. H. Kim, Mater. Lett. **82**, 130 (2012).