Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 29, No. 8, pp. 483-488 August 2016
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.8.483
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

휴대용 의료 초음파 프로브 적용을 위한 압전체 제조 및 특성

강동헌[1,a], 채미나[1], 홍세원[2]

[1] 수원대학교 전자재료공학과
[2] 디지탈에코 주식회사

Modified Piezoelectric Ceramics for Portable Ultrasonic Medical Probe Application

Dong Heon Kang[1,a], Mi Na Chae[1], and Se Won Hong[2]

[1] Department of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon, Hwaseong 18323, Korea
[2] Digital Echo Co., Ltd., Hwaseong 18385, Korea

(Received July 18, 2016; Revised July 24, 2016; Accepted July 24, 2016)

Abstract: Ultrasound imaging by using piezoelectric materials, such as lead zirconium titanate (PZT) has been one of the most preferred modes of imaging in the medical field due to its simple, low cost and non-ionizing radiation in comparison to other imaging techniques. Recently, the market demand for portable ultrasound is becoming larger with applications in developing countries, disaster area, military, and emergency purposes. However, most of ultrasound probes used is bulky and high power consumable, so unsuitable for such applications. In this study, the 3 layered ceramic specimen consisted of 128 pitches of 420 μm in width and 450 μm in thickness were prepared by using the Ti-rich PZT compositions co-fired at 1,050℃. Their electrical and ultrasound pulse-echo properties were investigated and compared to the single layer specimen. The 3 layered ultrasound probe showed 1.584 V of Vp-p, which is 3.2 times higher than single layered one, implying that it would allow effectively such a portable ultrasound probe system. The result were discussed in terms of higher capacitance, lower impedance and higher dielectric coefficient of the 3 layered ultrasound probe.

Keywords: Portable medical ultrasound probe, Layered PZT ceramics, Impedance, Piezoelectric coefficient, Pulse-echo property, Vp-p

1. 서 론

현재 X-ray, CT, MRI 등 의료 영상 분야에서 23% 이상의 높은 시장 점유율을 보유하고 있는 의료 초음파 영상 진단기는 제조 회사의 증가와 기업 간의 인수합병에 의해 더욱 그 경쟁이 치열해지고 있다. 이러한 경쟁에서 살아남기 위해서는 가격경쟁력과 더불어 품질 경쟁력이 우수해야 하는데, 초음파 진단기의 경우 그 품질은 결국 생체 영상 이미지에 의해 좌우된다. 의료진단용 초음파 프로브는 내과 및 산부인과에서 생체 내부의 진단 시에 사용되어지는 초음파 진단기에서 가장 핵심적인 부분이고, 생체 내부로 전파되는 초음파의 발신 및 수신의 역할을 담당하고 있는 조립 전자부품으로서, 전체 진단기 성능의 50%를 좌우함으로 의료용 초음파 프로브의 성능이 의료 초음파 영상 진단

a. Corresponding author; dhkang@suwon.ac.kr

Copyright ©2016 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.

기의 quality를 결정하는데 가장 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 이러한 관점에서 새로운 초음파 프로브 개발, 새로운 압전체 연구 및 개발, 초음파 프로브의 구조 및 제조공정 개선 등을 위한 다양한 연구가 진행되고 있다 [1].

의료용 초음파 프로브는 유형별로 크게 convex type, linear type, phased array type, endo-cavity type의 4가지로 나눠지며, 진단 부위 및 용도에 따라 2.5 MHz ~ 20 MHz까지 넓게 분포되어 있으며, 구조적으로는 여러 개(64, 128, 256, 512개)의 element로 나누어지는 압전세라믹 층√(piezoelectric ceramic layer), 매칭층√(matching layer), 흡음층(backing layer), 음향학적 coupler(lens)로 나눌 수 있다. 압전 PZT ceramic의 경우, 지속적인 새로운 압전소재 연구와 초음파 probe의 성능 결정 인자(주파수, 대역폭, 감도 등등)의 여러 형태의 한계점에도 불구하고, 효율성과 내구성, 생산성이 우수한 장점에 기인하여 아직까지 전 세계적으로 단층의 PZT ceramics 또는 이를 이용한 복합체인 PZT composite들이 프로브 핵심소재로 사용되고 있다 [2]. 이와 함께 단층 압전세라믹의 한계를 극복하기 위한 연구 개발의 노력은 계속 되어 단결정을 이용한 초음파 probe의 경우, 감도와 대역폭을 획기적으로 개선한 결과를 얻었지만 상품화를 위한 생산 단가가 매우 높고, 내열성이나 충격에 대한 내구성의 문제로 인해 아직은 널리 이용되고 있지는 못하고 있다 [3].

한편, 고정형 초음파 진단기 시장은 제품 가격의 하락, 중국 업체의 약진 등으로 인해 시장의 성장이 점차 둔화되고 있지만, 이를 대체할 수 있는 휴대용 초음파 진단기 시장은 최근에 현저하게 성장하고 있다. 휴대용 초음파 진단기는 그 특성상 사용분야가 응급진료, 제 3세계 의료 활동 등에 사용되기 때문에 낮은 제품 단가, 우수한 내구성, 효율적 이용 요건과 더불어 일반 초음파 진단기기에 준하는 진단 품질 확보도 요구된다. 노트북 정도의 크기를 가지는 portable 초음파 진단기는 예전부터 개발되어 판매되고 있었지만, 진정한 의미의 휴대용 초음파 진단기는 2010년 미국 General Electric사의 VSCAN이란 Hand held 초음파 진단기로 시장이 구체적으로 형성되면서 그 이후 지멘스 헬스케어, ㈜힐세리온 등에서 단층세라믹 및 복합체를 이용한 휴대용 및 무선기능의 초음파진단기가 개발, 판매 중이다 [4].

이러한 휴대용 초음파 진단기의 공통적인 고민은 배터리의 사용시간과 이미지의 향상 문제인데, 동일한 성능을 가지는 초음파 프로브를 사용하여 우수한 임상 이미지를 얻기 위해서는 동일한 입력전압이 필요한데, 기존의 고정형 진단기가 110 V 혹은 220 V의 고전압을 사용하는데 비해 휴대용 진단기는 배터리 전압에 의존할 수밖에 없다. 따라서 우수한 이미지를 얻기 위해 신호 증폭을 하면 배터리 수명이 너무 짧아져서 실용성이 떨어지고, 배터리 수명을 늘리기 위해서는 입력신호를 줄여야 하는데 그렇게 되면 이미지의 품질이 떨어지게 되는 어려움이 있어왔다.

이러한 문제 해결의 일환으로 본 연구에서는 양산성을 갖는 다층구조의 PZT ceramic을 이용하여 우수한 효율을 가짐으로 상대적으로 낮은 전력으로 반응성이 우수한 휴대용초음파진단기 적용가능성을 제안하고자 한다. 이때 다층구조의 경우, 단일층에 비하여 동일 두께(부피) 대비 전기적 임피던스 감소에 따른 개선된 효율과 신호대 잡음비(signal to noise ratio, SNR) 특성을 비롯한 감도 상승효과를 기대할 수 있다 [5].

다층형 세라믹의 경우, 기계적 변형특성에 기인한 소자 신뢰성문제에 기인하여 압전소자에 비하여 MLCC (multilayer ceramic capacitor)를 중심으로 유전체분야에 활발히 응용되고 있는 구조이다. 압전소자의 경우, PZT계 다층 구조를 이용한 positioning, 에너지 하베스팅, 햅틱 액츄에이터 소자 등에 대한 전기적 성능향상과 음향학적 신호증가가 보고된 바 있는데 반하여 의료용 array 구조를 가진 다층구조 프로브연구는 많지 않은 상황이다 [6,7].

또한 다층 구조를 가진 초음파 프로브의 경우, 이론적으로 층이 많아질수록 유리한 성능을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 일반적으로 효율이 높은 휴대용 의료용 초음파 제품은 적용 대상(복부, 혈관계)과 주파수범위 (2.5~5 MHz, 7~10 MHz) 및 이에 따른 소자 규격 두께 (>500~600 μm) 조건이 유지함이 필요하다고 알려져 있는데 실제 다층형 프로브의 경우, 상기 조건에 부합하고자, 다층세라믹 층과 금속 전극층, 에폭시층이 접합된 구조물에 대한 array 형성을 위하여 수직방향으로 0.4 mm 및 0.06 mm 이하 수준의 피치 및 간극 공정이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 현실적으로 공정 신뢰성이 확보될 수 있으며 동시에 효과적인 성능 개선이 기대되는 최소한(3층)의 다층구조를 도입하였다.

따라서 본 연구에서는 상대적으로 저온에서 동시소결이 가능한 안정된 perovskite 구조를 갖는 Ti-rich PZT 계 조성을 개발, 준비하여 3층 구조의 다층형 압전체 구조를 제조하였으며, 프로브 제작공정을 통하여

준비한 초음파 프로브의 전기적 특성 및 pulse-echo 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 준비

본 연구에서 사용한 압전체 소재는 예비실험을 통하여 Ti rich PZT 조성인 $[(Pb_{0.965}Sr_{0.035})_{1-x}La_x][(Zr_{0.4}Ti_{0.6})_{1-y}Nb_y]O_3$ (PSLZTN, x=0.004, y=0.115)를 기본조성으로 MgO (99%, Aldrich Chem. Co.), SiO_2 (99.5%, Aldrich Chem. Co.), ZnO (99%, Aldrich Chem. Co.), NiO (4 N, Aldrich Chem. Co.), CoO (4 N, Aldrich Chem. Co.)를 0.1~0.5 wt% 첨가함으로 동시소성에 대비한 소결온도 저하 및 이에 따른 압전성과 유전성이 유지된 초음파 소자를 제작하였다. 이때 주조성인 PSLZTN계 원료로는 PbO (99%, Aldrich Chem. Co.), $SrCO_3$ (3 N, Aldrich Chem. Co.), La_2O_3 (5 N, Aldrich Chem. Co.), ZrO_2 (99%, Aldrich Chem. Co.), TiO_2 (99%, Aldrich Chem. Co.), Nb_2O_5 (3 N, Aldrich Chem. Co.)를 각각 사용하였다. 압전체의 경우 이미 소결온도, 유전성, 압전성 등 다양한 관점에서 적절한 조성들이 보고되어 있지만, 실제 조성연구 결과가 제품 개발과 직접 연계하기는 쉽지 않은 상황으로 알려져 있다.

본 연구에서는 상기조성물을 이용하여 안정적인 3층 구조를 가지는 초음파프로브용 소자를 제조하였다. 일반적인 세라믹 제조공정을 기반으로, 세라믹 원료를 500 g batch로 하여, milling 및 mixing 공정을 실시하고 건조한 후, 하소공정(850℃, 2 h)을 거친 후 re-milling 및 sieving 과정을 통하여 조성원료를 준비하였다. 준비분말을 중량비 기준으로 분말/바인더 (Ferro 73225) /솔벤트(methanol, toluene)를 0.4~0.7 / 0.59~0.29 / 0.01로 각각 24 h 밀링한 후, 탈 기포 과정 및 에이징 과정(24 h)을 거쳐 최종 시트용 슬러리로 준비하였다. 테이프캐스터 (STC-14A, Hansung)를 이용하여, 압출 속도 70~80 rpm, 내부 온도 60℃에서 20 min 유지 후 roll 형태의 시트를 제작하였다. 바인더 양에 따라 제작된 시트의 안정성을 비교하여 본 연구에서는 원료/바인더/솔벤트√= 5/4.9/0.1 성분으로 제조한 시트를 최종 시편으로 선택하였다. 제조된 시트의 두께는 약 35~40 μm였고, 본 연구에서 택한 3개층 적층구조 제조 시, 한층 당 적정한 시트를 쌓는 형태로 구성하였고 내부전극은 Ag-Pd계 paste를 이용하여 스크린프린팅 (MT- 320TV. Micro-Tec)하였다. 시트적층은 금형과 laminator를 사용하여 60℃, 15 min 동안 진행하고, WIP (warm isostatic press, WL 15-25-150, Nikkisso)를 사용하여 1,000 kgf /cm^2, 85~90℃ 조건에서 2차 가압 적층하였다. 가압 후 76×13 (mm) 크기로 Cutting M/C√(G-CUT Desk6, UHT)으로 절단 후 소결하였다. 첨가한 유기물(솔벤트, 바인더)의 휘발과정을 고려하여 전체 열처리는 총 72 h 동안 진행하였으면 최종 소결 조건은 1,000~1,100℃ 범위에서 각 2 h 유지하고 로냉하였다. 이때 승온 속도는 온도 영역별로 각각 4.2℃/h (230℃), 185℃/h (600℃), 6℃/h (Ts) 범위에서 열처리하였다. 다층 시편 소결 시에는 지르코니아계 기판으로 눌러주고, 동시에 $PbZrO_3$계 시트를 위치함으로 시편의 휘어짐과 Pb 손실을 억제하고자 하였다.

2.2 측정 및 분석

선택 조성에 대한 결정상과 미세구조는 각각 XRD (290621A, Rigaku Co), SEM (JSM - 5610, Jeol Co.) 및 광학현미경 (SV-55, Sometech)을 이용하여 확인하였다. 두께 0.58 mm에 맞추어 양면 연마한 시편을 전극처리 후 120℃로 유지된 실리콘 오일 베스 내에서 2 ㎸/㎜의 전계를 30 min 동안 인가, 분극 후 24 h 공기 중에서 숙성(aging)하여 전기적 특성을 측정하였다. Impedance analyzer (4192A, HP) Wide range d33 meter (APC International Ltd.)를 이용하여 유전성 및 압전 특성(d_{33}, kp, Qm) 값을 측정 계산하였다. 초음파 프로브 관련 특성을 확인하고자 128개 각각 소자로 동작하며 두께모드 중심 주파수 특성을 고려하여 다층 소결시편에 피치가공을 시행하였으며 그림 1은 본 연구의 다층프로브구조를 보여주며, 표 1에서는 해당 구조에 대한 설계 규격을 정리하였다.

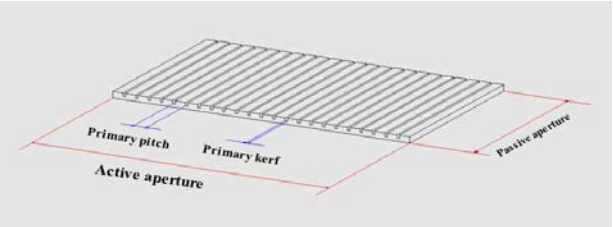

Fig. 1. Basic view of the ultrasound probe consisted of 3 layered piezo-ceramics.

Table 1. Specification of the ultrasound probe.

Item	Content
Primary element count	128
Frequency (MHz)	2.5
Primary pitch/kerf (mm)	0.48/0.06
Element passive/active aperture (mm)	11/61
Array curvature(mm)	60

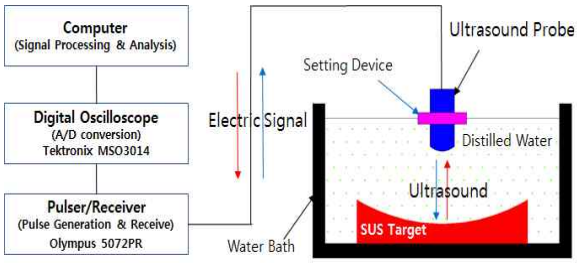

Fig. 2. Pulse-echo characteristics measurement system.

제작된 소자를 이용하여 초음파 응답 특성을 조사하고자 각 피치별 회로를 연결하여 주파수 임피던스 특성 및 pulse-ech특성을 조사하였다.

그림 2에서는 본 연구에서 수행한 pulse-echo 특성평가 장치를 보여주며 이때 사용한 타겟은 R-type sus이며 입력펄스는 145 V 조건으로 시행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3에서는 본 연구에서 제조한 소결시트의 XRD 패턴을 보인다. 전형적인 다결정성√(polycrystalline) perovskite Ti rich PZT 피크를 보여주고 있으며 XRD 피크 분석 시, 격자상수 a = 4.00 Å, c = 4.13 Å, tetragonality (c/a)= 1.03으로 확인되었다. 또한 perovskite 구조물 제조 시 Pb 휘발 등에 의하여 빈번히 나타남으로 유전성을 저하시키는 pyrochlore 이차상 피크와, PZT 저온소결을 유도하고자 함유된 첨가제에 의한 peak broadness 현상은 전체 입사 각도범위 (2 θ : 20~70°)에 걸쳐 확인되지 않았다.

그림 4에서는 본 연구의 시편조성에 대하여 950℃ ~ 1,100℃ 범위에서 소결한 시편의 밀도와 수축률을 보이는데, 1,050℃ 소결 조건에서 상대적으로 안정된 소결성 (밀도 : ~7.45 g/cm^3, 수축률 : ~17.2%)을 보임을 알 수 있다.

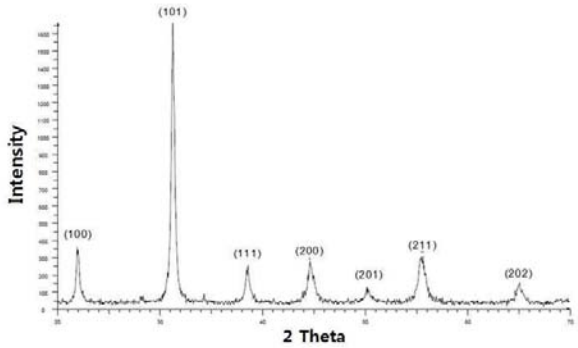

Fig. 3. XRD pattern of the sheet specimen.

본 연구에서는 실험부에서 밝힌 바 해당 조성시료를 이용하여 다층형 구조의 초음파 소자를 제작하였다.

그림 5에서는 소결한 시트의 단면사진(a)과 내부전극과 동시 소성한 시편의 단면사진(b)을 보여준다. 실험부에서 밝혔듯이 950℃ ~ 1,100℃ 범위에서 가장 안정된 소결성을 보인 조건(1,050℃, 2 h)에서 시트 다층 시편을 제조하였다. 그림 5(a) 미세구조는 전체적으로 균일한 입도 분포가 확인된다. 동시에 일반적인 PZT에 비하여 상대적으로 낮은 소결온도 및 La, Nb 등의 첨가제에 의하여 약 1.5~2 μm 수준의 다소 억제된 평균 입경을 보이고 있으며, 내부전극을 나타내는 다층구조(b)의 경우 상대적으로 잘 구분된 전극과 세라믹 층을 나타냄을 알 수 있다.

앞서 언급한 바, 본 연구에서는 3층 구조의 다층소자를 선택하였는데 이러한 시편에 대하여 전기적 성질을 측정한 결과를 표 2에 나타내었다. 상대적 비교를 위하여 동일 두께를 가진 단층시편에 대한 결과를 비교하였다. 3층 적층조건은, 서론부에서 밝혔듯이, 내부 금속 전극층과 세라믹층 더불어 2종의 에폭시층이 결합된 소자를 array 형태 (수직) 가공 시, 상대적으로 고신뢰성 제작공정 및 효율적인 물성 향상이 기대됨에 따라 선택, 진행하였다.

Table 2. Piezoelectric properties of the sheet specimen.

	Multi-layer	Single-layer
Capacitance (pF)	427	80.6
tan δ	0.03	0.01
Impedance (Ω)	11.9	108
d_{33} (pC/N)	1,550	461
kp	0.52	0.49

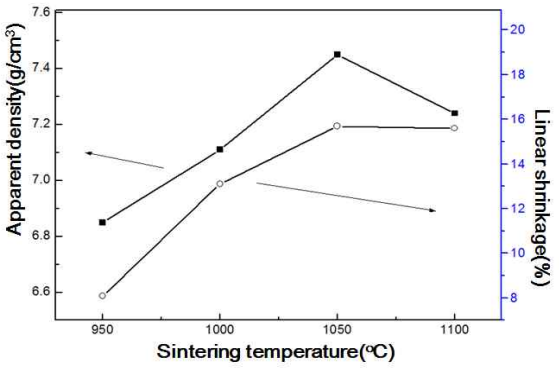

Fig. 4. Apparent density and linear shrinkage of the specimens sintered at various temperatures.

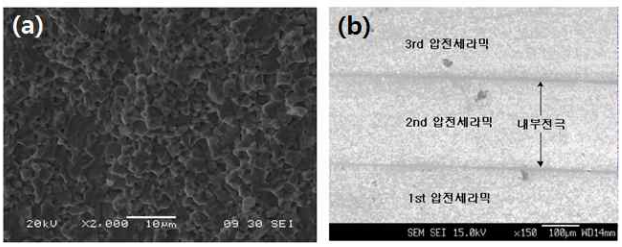

Fig. 5. SEM photographs of (a) fractured-bulk, (b) cross -sectional view of the sheet specimen.

표 2에 나타난 전기적성질의 변화를 살펴보면, 다층형의 경우 정전용량(capacitance, C)의 증가 및 압전계수 (d_{33}) 증가현상이 두드러졌고, 임피던스 감소현상도 매우 분명하게 나타나고 있다. 이러한 다층구조의 경우, 두께가 얇아지고, 면적이 증가함에 따른 영향으로 생각되는데, PZT ceramic 액츄에이터 제조에 관한 D. J. Shin 등의 보고 [6]에서도 압전체 stack 증가에 따른 정전용량의 증가가 보고되었고, R. L. Goldberg 등은 2D 구조의 압전체 array transducer에서 N층의 다층구조의 경우, 단층구조에 비하여 정전용량은 N^2 (N=층수)에 비례하며, 임피던스의 경우 $1/N^2$에 따라 감소함에 따라 높은 값의 SNR값을 유도할 수 있음을 보고한 바 있다 [5]. 다층구조에 의하여 이러한 정전용량의 증가와 임피던스 감소와 함께 압전계수의 증가현상도 나타났으며 이는 다층 분극 영향과 더불어 상대적으로 본 연구시편의 작은 입자 크기(그림 5(a))에 따른 작아진 도메인(domain)과 도메인 장벽(domain wall)에 대하여 보다 효과적으로 작용하는 전위√(external electrical signal) 효과와도 관련 있을 것으로 사료된다 [8].

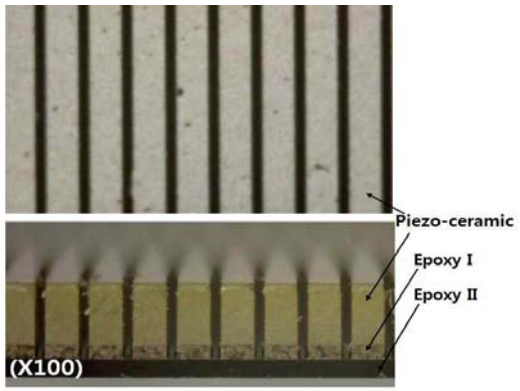

Fig. 6. Microscopic top and front view of the ultrasound probe structure.

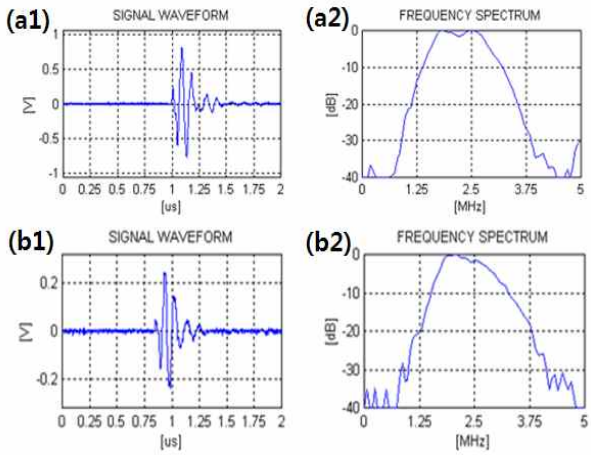

Fig. 7. Receiving pulse signal characteristics for 3-layered (a1, a2) and mono-layered (b1, b2) probe specimens.

Table 3. Comparison of received signal properties for 3- and 1-layered piezoelectric ultrasound probes.

No. of array	Center freq. [MHz]	Vp-p [V]	Pulse width [us]	BW(-6 dB) [%]
3-array	2.23	1.584	2.068	63.01
1-array	2.29	0.488	1.764	56

일반적으로 행하여지는 초음파 프로브 성능평가를 위하여 3층 압전세라믹 층 / 2종 에폭시 층 프로브 구조물에 대하여 실험부에서 밝힌 대로 128개의 피치를 생성하고 피치별 전극 및 리드형성 작업을 통하여 개별신호 구조를 가지는 형태의 초음파 프로브를 제작하였다.

그림 6에서는 해당 프로브 소재부에 대한 윗면과 앞면 현미경 사진인데 정교하게 dicing되어 있는 세라믹 다층 구조물과 깊이 방향으로 세라믹이 각각 분리된 형태의 에폭시 층에 결합되어 있음으로 각 피치별로 신호반응이 가능한 구조임을 확인할 수 있겠다. 이 초음파 프로브를 이용하여, 실험부에서 보여준 장치(그림 2)에 따라 파형 특성 및 반사신호에 대한 평가를 실시하였다.

그림 7에서는 다층형 초음파 프로브 및 비교를 위한 단층형 프로브에 대한 pulse-echo 특성을 보여주고 있으며 표 3에서는 관찰된 데이터를 비교하여 정리하였다. 다층형의 경우 단층형과 중심 주파수가 거의 유사하게 관찰되었으나 peak to peak (Vp-p)의 경우 단층구조에 비하여 약 3.2배 정도 크게 증가되어 나타남을 알 수 있다. 이로써 압전소자구조 개선에 의하여 높은 감도 응답성, 즉 현재 고정형 초음파 프로브와 비교 시 유사한 이미지 영상에 대한 상대적으로 낮은 전압 소모를 기대할 수 있을 것이다.

4. 결 론

$[(Pb_{0.965}Sr_{0.035})_{1-x}La_x][(Zr_{0.4}Ti_{0.6})_{1-y}Nb_y]O_3$ (x=0.004, y=0.115) 압전소재 조성을 이용하여 1,050℃에서 동시소결공정을 통해 제조한 다층형 초음파 소재용 압전체를 이용하여 두께 450 μm 그리고 유닛 당 420 μm 폭의 총 128개 피치를 갖춘 프로브를 제조하고 관련 특성을 연구하였다. 3층형 압전소재의 경우, 동일 두께의 단층소재에 비하여 정전용량과 압전계수의 증가현상이 뚜렷하였고 임피던스가 약 90% 이상의 감소하였다. 3층 구조를 이루는 초음파 프로브의 pulse-echo wave 특성의 경우, Vp-p값이 동일 두께 단층구조에 비하여 3.2배 정도 증가함으로 보다 효율적인 휴대용 초음파 진단자 적용 가능성을 보였다.

이는 다층구조 형상을 가짐에 따른 정전용량 증가, 임피던스 감소, 압전계수 증가 등의 영향에 기인한 것으로 이해된다.

감사의 글

This work (Grants No. C0329117) was supported by Business for Cooperative R&D between Industry, Academy, and Research Institute funded Korea Small and Medium Business Administration in 2015.

REFERENCES

[1] K. Tanaka, Y. Tanaka, H. Shiomi, Y. Kurumi, and T. Tani, *Procedia Engineering*, **47**, 366 (2012). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.159]

[2] W. A. Smith, *Conference Application of Ferroelectrics, Sixth IEEE International Symposium*, 249 (1986).

[3] Q. Zhou, K. H. Lam, H. Zheng, W. Qiu, and K. Shung, *Prog. in Materials Science*, **66**, 87 (2014). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.001]

[4] J. M. Baran and J. G. Webster, *Annual IEEE Engineering in Medicine and Biology Society,* 792 (2009).

[5] R. L. Goldberg, and S. W. Smith, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **4**, 5 (1994).

[6] D. J. Shin, S. J. Jeong, C. E. Seo, K. H. Cho, and J. H. Koh, *Ceramics International*, **41**, S686 (2015). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.180]

[7] I. T. Seo, T. G. Lee, D. H. Kim, J. Hur. J. H. Kim, S. Nahm, J. Ryu, and B. Y. Choi, *Sensors and Actuators A*, **238**, 71 (2016). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2015.12.012]

[8] L. F. Zhu, B. P. Zhang, and W. G. Yang, *Materials Research Bulletin*, **52**, 158 (2014). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.01.018]