

# SrTiO<sub>3</sub>에 따른 (x)BaTiO<sub>3</sub>-(1-x)SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 구조적, 전기적 특성

12-6-6

## Structural and Electrical Properties of (x)BaTiO<sub>3</sub>-(1-x)SrTiO<sub>3</sub> Ceramics with SrTiO<sub>3</sub> Contents

장동환\*, 홍경진\*, 김태성\*

(Jang Dong-Hwan\*, Hong Kyung-Jin\*, Kim Tae-Sung\*)

### Abstract

This paper was presented to BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>(BST) ceramic capacitor for high voltage. Structural and electrical properties of BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> ceramic capacitor were observed according to SrTiO<sub>3</sub> contents. As the result of investigation, the 0.9BaTiO<sub>3</sub>-0.1SrTiO<sub>3</sub>(BST1) ceramic capacitor was shown to good structural properties in the shrinkage, open porosity and sintering density. Maximum relative permittivity was increased with SrTiO<sub>3</sub> contents. And the curie temperature was shifted toward a low temperature with increasing SrTiO<sub>3</sub> contents. The 0.9BaTiO<sub>3</sub>-0.1SrTiO<sub>3</sub>(BST1) ceramic capacitor was shown to stable dielectric properties in 25~85[°C]. According as supplied voltage was increased, relative permittivity of specimen was varied in 3.04~3.98 [%].

**Key Words(중요용어) :** Shrinkage(수축률), Open porosity(개기공률), Sintering density(소결밀도), Curie temperature(큐리온도), Pyrochlore phase(2차상), Relative permittivity(비유전율)

### 1. 서 론

최근 반도체·통신 산업의 급속한 발전에 따라 전기와 전자분야 등에서 부품소재로 사용되는 온도와 주파수 및 인가 전압에 따라 전기적 특성이 안정된 세라믹 캐패시터가 필요하게 되었다.

세라믹 캐패시터는 소형화, 대용량화, 박막화, 고성능화, 고신뢰화 및 고전압화 등의 방향으로 연구가 진행되고 있다.

강유전체 중에서 현재 가장 널리 사용되고 있는 것은 페로브스카이트 구조를 가진 BaTiO<sub>3</sub>이다<sup>1)</sup>.

세라믹 캐패시터가 사용되었던 초기에는 유전상수가 큰 BaTiO<sub>3</sub>계 캐패시터가 주류를 이루었으나

BaTiO<sub>3</sub>는 페로브스카이트 구조를 갖는 강유전체이기 때문에 직류의 고전압하에서는 캐패시터의 정전용량이 현저히 감소하고, 교류의 고전압하에서는 정전용량의 증가와 동시에 유전손실이 크게 나타나므로 고전압용 캐패시터 재료로는 적합하지 않는 단점을 가지고 있다<sup>2)</sup>. 또한 최대의 비유전율을 나타내는 curie 온도(T<sub>c</sub>)가 120[°C] 정도로 높기 때문에 상온에서 사용하면 낮은 유전율로 인하여 캐패시터의 용에 많은 문제점이 발생하였다<sup>3)</sup>.

그러므로 curie 온도를 상온 부근으로 내리는 shifter 물질을 개발하여 유전율을 높이는 연구<sup>4)</sup>, 고 유전율, 저전압 의존성, 교류에서의 손실감감, 소형화 등에 따라 SrTiO<sub>3</sub> 재료가 개발되었고, 개발된 SrTiO<sub>3</sub>가 BaTiO<sub>3</sub>에 비하여 유전율은 낮은 단점이 있으나 온도 특성이 양호하고, 유전손실이 적기 때문에 SrTiO<sub>3</sub> 재료의 연구가 활발히 이루어져 전기적, 유전적 특성이 우수한 (Ba Sr)TiO<sub>3</sub> 세라믹 캐패시터가 개발되었다.

지금까지는 Ba와 Sr을 치환시켜 미세구조 변화에

\* : 전남대학교 전기공학과  
 (광주광역시 북구 용봉동 300, Fax : 062-530-0746  
 E-mail : u9998013@chonnam.chonnam.ac.kr)  
 1999년 1월 4일 접수, 1999년 5월 18일 심사완료

다른 전기적 특성의 향상에 관한 연구<sup>2, 3)</sup>는 진행되고 있지만 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>를 각각 소결하여 2차 소성에 따른 전기적 특성의 연구는 미진한 상태이다.

본 연구에서는 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>를 1차 소결하여 고용한 후, 고전압에서 정전용량 특성이 안정되는 세라믹 캐패시터를 제작하고, 고용 물질인 SrTiO<sub>3</sub>양에 따른 세라믹 캐패시터의 구조적 및 전기적 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1. 시료제작

실험에 사용한 기본 시료는 BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>이다.

각 시료는 조성식 (x)BaTiO<sub>3</sub>-(1-x)SrTiO<sub>3</sub>에 의하여 몰비 0.7 ≤ x ≤ 1에 따라 변화시켜가면서 제조하였다.

BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>의 조성비에 따른 시료의 분류는 표 1과 같다.

표 1. 조성비에 따른 시료의 분류  
Table 1. The specimen type with composition

Specimen	Composition[mol%]	
	BaTiO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub>
BST0	100	0
BST1	90	10
BST2	80	20
BST3	70	30

BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 1 : 1로 혼합량하였다.

평량이 끝난 시료 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>를 알칼을 분산매로 하여 각각 24시간 동안 볼밀로 습식분쇄한 후 오븐에서 120[°C]로 24시간 동안 건조과정을 거친 후 900[°C]에서 2시간 동안 하소를 하였다.

하소된 분말을 분쇄하여 다시 오븐에서 120[°C]로 24시간 동안 건조한 후 BaTiO<sub>3</sub>에 SrTiO<sub>3</sub>를 표 1과 같은 몰비로 섞고 결합제로 PVA를 5[wt%] 첨가하여 금형 몰드에서 1.5[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 원반형으로 시료를 성형하였다.

소결은 승은 및 하강속도를 6[°C/min]로 하여 600[°C]에서 2시간 유지하고 1350[°C]에서 3시간

유지하였다.

소결된 시료는 두께 1[mm]정도로 다이아몬드 페이퍼로 양면을 연마하고 초음파 세척을 한 후 양면에 전극으로 은 페이스트(D-500, 麗倉化成株式会社)를 바르고 400[°C]에서 30분간 열처리하여 전극을 부착하였다.

### 2.2. 구조적 특성 측정

시료의 조성 및 소결온도에 따른 시료의 소결성을 조사하기 위하여 수축률을 고찰하였다.

수축률은 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$S = \frac{A-B}{A} \times 100[\%] \quad (1)$$

식 (1)에서 S, A, B는 각각 수축률[%], 소결 전 시료지름[mm], 소결 후 시료지름[mm]이다.

기공률은 아르키메데스 원리를 이용하여 식 (2)와 같이 계산하였다.

$$P = \frac{W-W_0}{W} \times 100[\%] \quad (2)$$

식 (2)에서 P, W, W<sub>0</sub>는 각각 기공률[%], 시료의 공기 중에서의 무게[g], 시료의 물 속에서의 무게[g]이다.

소결밀도 역시 기공률과 같은 원리로 식 (3)과 같이 계산하였다.

$$\rho = \frac{W}{W-W_0} \times \rho_0 [g/cm^3] \quad (3)$$

식 (3)에서 ρ, W, W<sub>0</sub>, ρ<sub>0</sub>은 각각 시료의 소결밀도[g/cm<sup>3</sup>], 시료의 공기 중에서의 무게[g], 시료의 물 속에서의 무게[g], 물의 밀도[g/cm<sup>3</sup>]이다.

시료의 결정립의 성장 과정과 미세구조를 관찰하기 위하여 소결된 시료를 다이아몬드 페이퍼로 연마한 후 HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 10 용액에 HF 한 두 방울 첨가한 에칭용액을 이용하여 화학적 에칭을 하였다. 그 후 전자주사현미경(JSM-5400, JEOL, Japan)으로 미세조직을 관찰하였다.

시료의 입자크기는 선형교차기법(Linear Intercept Technique)을 이용하여 식 (4)와 같이 계산하였다<sup>4)</sup>.

$$D = 1.56 \times \frac{C}{M \times N} [\mu m] \quad (4)$$

식 (4)에서 D, C, M, N은 각각 평균 입자크기[μm], 계산된 선의 길이[μm], 광학 현미경의 배율, 선

에 의해 판공된 입자수이다.

SrTiO<sub>3</sub>의 양에 따른 시료의 결정상을 알아보기 위하여 XRD분석(D/MAX1200, RIGAKU, Japan)을 하였다.

### 2.3. 전기적 특성 측정

주파수의 변화에 의해 분극이 변화하기 때문에 유전율이 달라지므로 -20~160[°C]까지 온도를 가변시키면서 LCR미터(PM6306, Fluke, Netherlands)로 정전용량, tanδ를 측정하여 식 (5)와 같이 유전율을 계산하였다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \quad [F] \quad (5)$$

식 (5)에서 C, ε<sub>0</sub>, ε<sub>r</sub>, S, d는 각각 정전용량[F], 8.854×10<sup>-12</sup>[F/m], 비유전율, 전극의 면적[cm<sup>2</sup>], 시료의 두께[cm]이다.

온도 변화에 따른 비유전율의 안정성을 알아보기 위하여 정전용량의 온도계수(temperature coefficient of capacitance : TCC)를 측정하였다.

온도계수는 25~85[°C]의 범위에서 비유전율을 구하여 식 (6)과 같이 계산하였다.

$$TCC = \frac{\epsilon_{85} - \epsilon_{25}}{\epsilon_{25}} \times 100 [\%] \quad (6)$$

식 (6)에서 TCC, ε<sub>85</sub>, ε<sub>25</sub>는 각각 정전용량의 온도계수[%], 85[°C]에서의 비유전율, 25[°C]에서의 비유전율이다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 구조적 특성

소결된 시료의 수축률은 식 (1)과 같이 계산하였다. 소결 전에는 시료에 기공이 많이 존재하나 소결 과정 중 기공은 그 크기와 모양이 둘 다 변한다. 따라서 소결이 진행됨에 따라 기공의 크기는 작아지고 모양은 구형으로 되어가면서 시료의 수축이 발생하게 된다.

SrTiO<sub>3</sub> 양에 따른 수축률을 그림 1에 나타내었다.

SrTiO<sub>3</sub> 양이 증가함에 따라 수축률은 증가하다 감소하였는데, SrTiO<sub>3</sub>가 10[mol%] 포함된 BST1에서 수축률이 24[%]로 소결에 따른 유전 특성이 우수하게 나타났다.

그림 2는 SrTiO<sub>3</sub> 양에 따른 개기공률과 소결밀도이다.

세라믹은 소성이 진행되는 동안 결정 입자는 커지

고 기공의 모양이 변하며, 기공의 크기와 수가 변하게 되는데, 대개 소성의 진행과 더불어 기공률이 감소되고 시료가 결정립이 성장하면서 내부에 포함하고 있던 기공을 외부로 방출하지 못한 채 고용체를 형성하는 경우 소결밀도는 낮아진다.

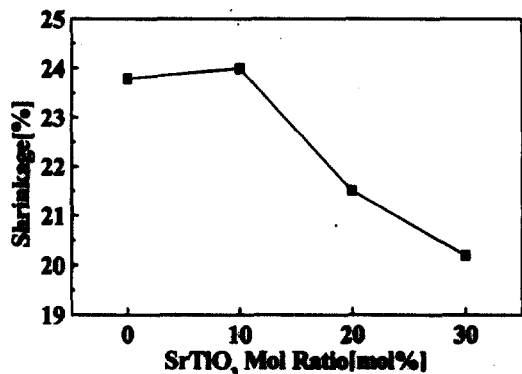


그림 1. SrTiO<sub>3</sub> 양에 따른 수축률.

Fig. 1. The shrinkage according to SrTiO<sub>3</sub> contents.

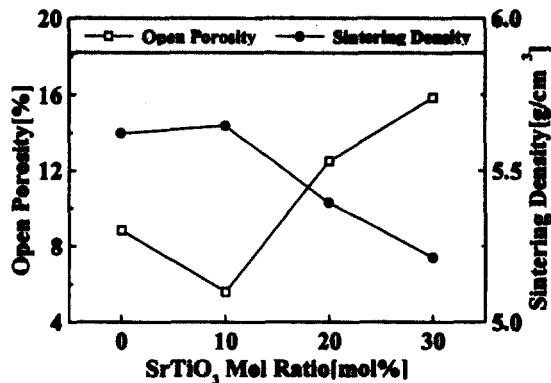


그림 2. SrTiO<sub>3</sub> 양에 따른 개기공률과 소결밀도.

Fig. 2. The open porosity and sintering density according to SrTiO<sub>3</sub> contents.

SrTiO<sub>3</sub>의 양에 따른 각 시료의 소결밀도는 이론밀도의 93.5, 95.4, 92.5, 90.8[%]였다.

그 중에서 BST1이 기공률은 5[%]정도, 소결밀도는 이론밀도의 95[%]정도가 되는 치밀한 구조적 특

성을 보였다. 구조적 특성을 종합하여 볼 때 BST1이 가장 우수한 특성을 보였다.

각 시료의 SEM 사진을 그림 3에 나타내었다.

소결 말기에는 입자크기가 작고 입체의 이동 원동력이 낮아서 대개 기공은 계면에 부착되어 계면과 같이 이동하면서 입자의 성장을 억제시키는데 입자의 성장률은 기공률이 작은 SrTiO<sub>3</sub>를 10[mol%] 첨가시킨 (b)까지는 증가하다가 기공률이 큰 SrTiO<sub>3</sub>가 20[mol%]인 (c)부터는 성장률이 둔화하면서 입자크기가 작아졌다.

이것은 앞에서 설명한 수축률, 기공률, 소결밀도와 일치된 결과를 보였다.

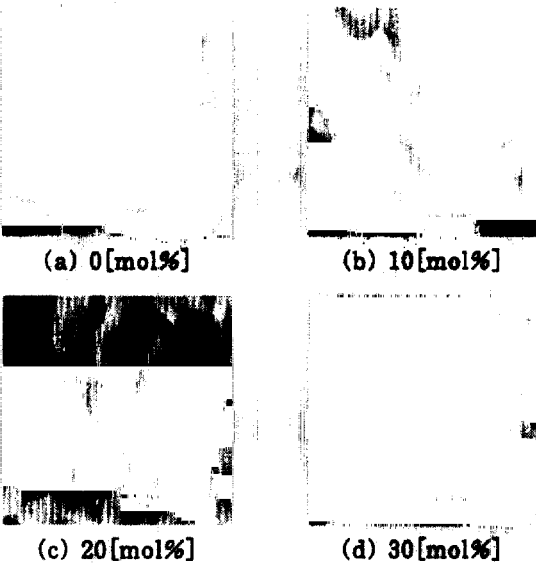


그림 3. 전자현미경사진.  
Fig. 3. The SEM photograph of specimen.

그림 4는 전자현미경사진상에서 선행교차기법을 이용하여 측정한 입자의 크기이다.

입자의 크기는 각각 7.66, 12.40, 6.30 그리고 2.23[ $\mu$ m]이었다. 전자현미경사진에서 나타났던 것처럼 SrTiO<sub>3</sub>를 10[mol%] 첨가한 BST1에서 입자크기가 12.40[ $\mu$ m]로 다른 시료에 비해서 입자성장이 잘 된 우수한 소결성을 알 수 있었다.

그림 5는 각 시료의 XRD 패턴이다.

SrTiO<sub>3</sub> 양의 증가에 따라 45, 51, 56 그리고 66[ $^{\circ}$ ]의 피크들이 옆 피크와 단일화되는 경향을 보였다. 그리고, SrTiO<sub>3</sub> 양의 증가에 따라 격자정수도

증가하였다.

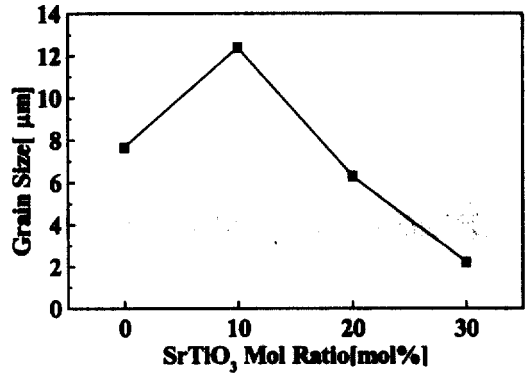
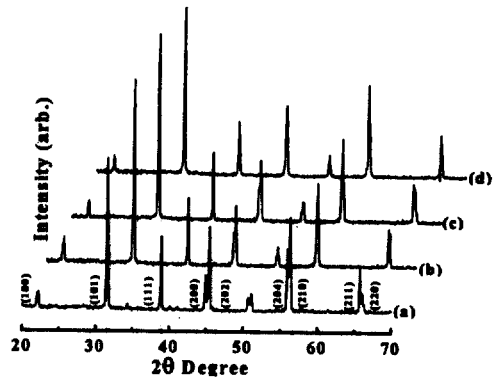


그림 4. SrTiO<sub>3</sub> 양에 따른 입자크기.  
Fig. 4. The grain size with SrTiO<sub>3</sub> contents.



(a) BST0 (b) BST1 (c) BST2 (d) BST3

그림 5. X-ray 회절 패턴.  
Fig. 5. The X-ray diffraction pattern.

### 3.2. 전기적 특성

그림 6은 1[ms]에서 SrTiO<sub>3</sub> 양에 따른 비유전율의 온도의존성이다.

측정은온도범위는 -20~160[ $^{\circ}$ C]이다.

SrTiO<sub>3</sub>의 첨가에 따라 큐리온도가 120[ $^{\circ}$ C]에서 저온쪽으로 이동하였고, 큐리온도에서 나타나는 최대 비유전율값도 SrTiO<sub>3</sub>의 양에 따라 대체로 증가하였다. SrTiO<sub>3</sub> 첨가량이 20[mol%] 이상이 되면 큐리온도가 저온쪽으로 이동을 하여서 실온부근이 되었

다.

따라서 BST2, BST3은 캐패시터의 사용온도범위인 25~85[°C]에서 비유전율이 크지만, 불안정한 특성을 보였다.

이에 반해 BST1은 큐리온도가 92[°C]로서 사용온도범위에서는 안정된 유전 특성을 보였다.

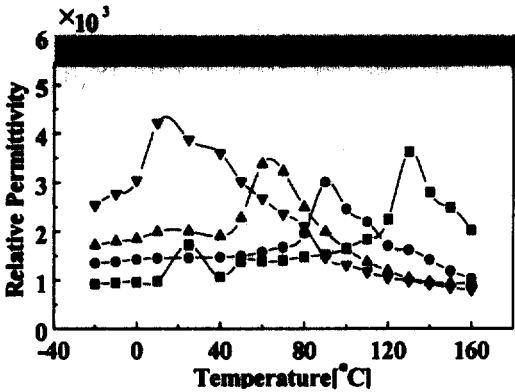


그림 6. SrTiO<sub>3</sub> 양에 따른 비유전율의 온도의존성.  
Fig. 6. The temperature dependence of relative permittivity with SrTiO<sub>3</sub> contents at 1[μm].

그림 7은 식 (6)에 의한 정전용량의 온도계수이다. 정전용량의 온도계수는 주위온도 85[°C]에서 비유전율이 큰 경우 작게 나타난다. 이런 온도계수는 큐리온도가 고온측에 존재하면 비유전율의 대소와 관련이 있기 때문에 온도변화와 비유전율은 밀접한 관련이 있다<sup>9)</sup>.

고유전율 캐패시터의 사용에 적합한 온도계수는 -70~30[%]이내인데<sup>9)</sup>, SrTiO<sub>3</sub> 첨가량이 10[mol%]인 BST1의 경우에 가장 작은 온도계수를 나타내다가 20[mol%] 이상이 되자 다시 온도계수가 증가하였다.

온도계수가 큰 것은 SEM사진에서 보는 바와 같이 시료에 많은 기공을 포함하고 있고, 비유전율의 온도 특성이 저온부의 curie점 부근에서 급격한 변화를 나타내기 때문이다.

그림 8은 1[μm]에서 SrTiO<sub>3</sub>의 양에 따른 tanδ의 온도의존성이다.

tanδ는 각 시료마다 큐리점 이하에서는 0.03이내로 고유전율 캐패시터의 사용온도범위에서 적합한 안정된 특성을 보이나 큐리점을 기준으로 큐리점 이상

에서 다소 커졌다.

일반적으로 tanδ는 입자의 결정성, 불순물의 양, 격자결함 또는 세라믹의 입계나 기공, 석출물 등에 크게 영향을 받는데 여기에서 tanδ가 상승하는 것은 결정립 내의 기공과 큐리온도에 근접함에 따른 결정구조의 불균일성에 의한 것이라고 생각된다.

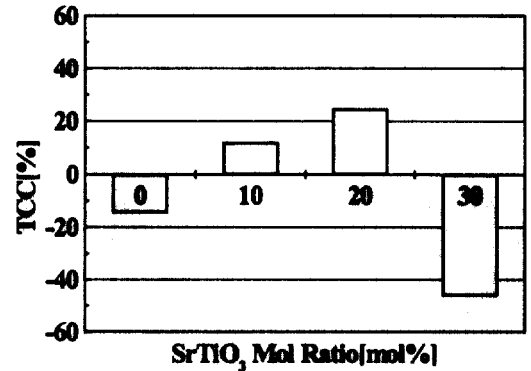


그림 7. SrTiO<sub>3</sub> 양에 따른 정전용량의 온도계수.  
Fig. 7. The temperature coefficient of capacitance with SrTiO<sub>3</sub> contents at 1[μm].

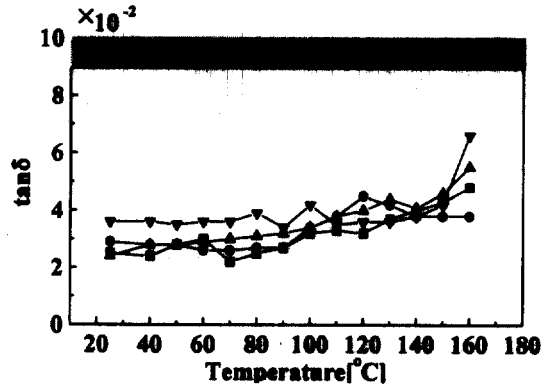


그림 8. SrTiO<sub>3</sub> 양에 따른 tanδ의 온도의존성.  
Fig. 8. The temperature dependence of tanδ with SrTiO<sub>3</sub> contents at 1[μm].

그림 9는 각 시료의 비유전율의 주파수 특성이다.

각 시료는 주파수 증가에 따라서 비유전율이 감소되는 현상을 보였다. 이것은 인가주파수 증가에 따라 결정격자내부에 존재하는 자발분극이 감소하기 때

문이었다. 그리고 쌍극자 회전시 마찰력이 증가하여 도메인의 회전을 억제시키는 clamping 효과에 따라서 비유전율이 감소하게 되었다<sup>10)</sup>.

또한 저주파 영역에서 비교적 안정된 특성을 나타내는 것은 불순물이나 미반응 물질 또는 이온이나 공격자점 등의 완만한 이동에 의한 공간전하분극의 영향을 받을 수 있었지만 너무 작았기 때문에 이 영향을 받지 않은 것으로 생각되었다.

주파수 변화에 따른 유전 특성은 다른 시료에 비해 BST1에서 안정된 특성을 보였다.

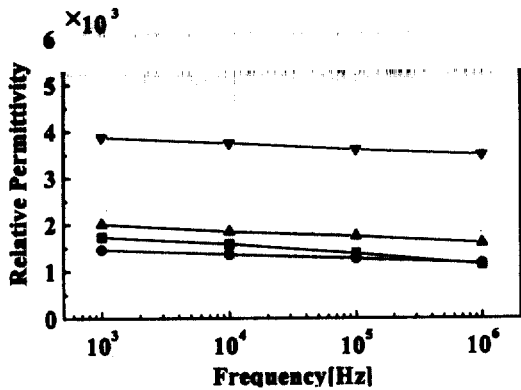


그림 9. SrTiO<sub>3</sub> 양에 따른 비유전율의 주파수 특성.  
Fig. 9. The frequency characteristic of relative permittivity with SrTiO<sub>3</sub> contents.

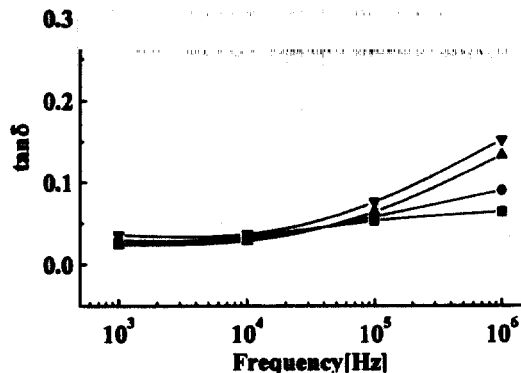


그림 10. 주파수에 따른 tanδ 특성.  
Fig. 10. The tanδ characteristics with frequency at 25[°C].

주파수에 따른 tanδ 특성을 그림 10에 나타내었다.

tanδ는 10<sup>6</sup>[Hz]이하에서는 큰 변화가 없이 안정한 특성을 보이다가 주파수가 10<sup>6</sup>[Hz]이상에서 급격히 증가하였다. 10<sup>6</sup>[Hz]이상에서 tanδ가 급격히 증가하는 것은 시료 내부의 이온이나 공격자점 또는 미반응 물질 등의 충돌마찰에 의한 열적변동에 따른 것이라고 생각된다<sup>11)</sup>.

그림 11은 주파수 1[MHz]에서 직류 전압을 40[V]까지 인가한 경우 비유전율의 전압 의존성이다.

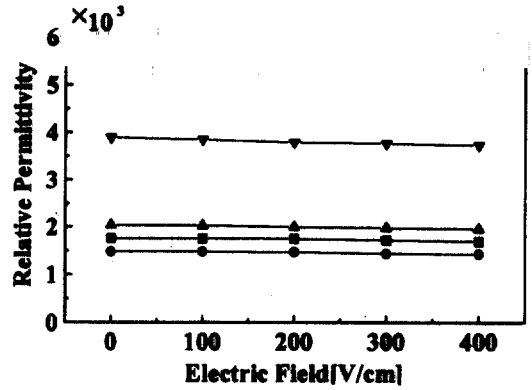


그림 11. 비유전율의 전압 의존성.  
Fig. 11. The applied voltage dependence of relative permittivity at 25[°C].

전압의 증가에 따라 비유전율의 감소율이 3.04~3.98[%]로 되는데 이것은 입계에 연속적으로 분포된 결연층이 존재하기 때문이고, 제 2상의 입계층에는 전자포획중심으로 작용하는 불순물이나 격자결함이 존재할 것으로 생각된다.

제 2상의 입계층에는 전자포획중심으로 작용하는 불순물이나 격자결함이 존재할 것으로 생각되므로 밴드모델(band model)을 생각할 수 있다<sup>12)</sup>.

제 2상의 입계층, (Ba Sr)TiO<sub>3</sub> 결연층, 공핍 이온층(deplete ion layer)의 정전용량을 각각 C<sub>b</sub>, C<sub>o</sub>, C<sub>d</sub>라고 하면 입계당 정전용량은 다음 식으로 표시된다<sup>13)</sup>.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_b} + \frac{2}{C_o} + \frac{2}{C_d} \quad (7)$$

식 (7)에서 전체 정전용량은 작은 정전용량을 갖는 층들에 의해 지배됨을 알 수 있다.

전압-용량 특성으로부터 전하 의존성을 갖는 전하 공핍층의 정전용량은 전체 정전용량에 기여하지 못함을 알 수 있는데 이는 공핍층의 두께가 입체의 두 절연층에 비해 매우 얇기 때문이라고 생각된다.

#### 4. 결 론

강유전물질인 BaTiO<sub>3</sub>에 SrTiO<sub>3</sub>를 몰비  $0.7 \leq x \leq 1$ 에 따라 첨가하여 (x)BaTiO<sub>3</sub>-(1-x)SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 캐패시터를 제조한 후 구조적, 유전적, 전기적 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BST 세라믹 캐패시터의 수축률, 기공률, 소결밀도는 SrTiO<sub>3</sub>가 10[mol%]인 BST1에서 가장 우수하였고, 입자크기도 BST1에서 12.40[ $\mu$ m]로 나타났다.
2. SrTiO<sub>3</sub> 양에 따라 최대 유전상수는 커졌고, SrTiO<sub>3</sub> 양이 10[mol%]인 BST1이 캐패시터 사용 온도 범위인 25~85[ $^{\circ}$ C]에서 유전 특성이 가장 안정되었다.  $\tan\delta$ 는 각 시료마다 결정립 내의 공공과 큐리온도에 근접함에 따라서 결정구조가 불균일해지기 때문에 큐리온도 이상에서 다소 증가하였다.
3. 주파수 증가에 따라 내부 자발분극의 감소로 인하여 비유전율이 감소하였는데, SrTiO<sub>3</sub>를 10 [mol%] 첨가시켰을 때 가장 안정된 유전 특성을 보였다.
4. BST 세라믹 캐패시터는 SrTiO<sub>3</sub> 양에 따라서 인가전압에 따른 비유전율의 변화율이 3.04~3.98 [%]로 전압변화에 대해 안정된 비유전율 특성을 얻었다.

#### 참 고 문 헌

1. D. E. Rase and R. Roy, "Phase Equilibrium in the System BaO-TiO<sub>2</sub>", J. Am. Ceram. Soc., 38[3], p. 102, 1949.
2. 小笠原 正, "チタン酸ストロンチウム베이스의

- 高誘電率セラミックコンデンサ", エレクトロニク-セラミクス, pp. 9~15, 1987.
3. 坂部行雄, "コンデンサ用セラミクス", 電子材料, 11, pp. 42~47, p. 115, 1982.
4. 岡崎清, 栢原茂, "高誘電率磁器微細構造と誘電特性, Microstructure and Dielectric Properties of High Permittivity Ceramics", J. Ceramic Assoc. Japan, 73, 3~1, pp. 60~66, 1965.
5. 山本博孝, 藤原 忍, "セラミクス", 20, pp. 488~495, 1985.
6. 山本博孝, "セラミクス", 18, pp. 268~269, 1983.
7. J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Linear Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two Phase Polycrystalline Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 2, p. 109, 1972.
8. Xiukai Cai, "The Structure and Dielectric Properties of New Oxyfluorides", ISAF94, pp. 604~606, 1994.
9. 岡崎清, "세라믹誘電體工學", 大光出版社, pp. 364~365, 1994.
10. R. B. Atkin and R. M. Fulrath, J. Am. Ceram. Soc., 54, pp. 265~270, 1971.
11. N. Setter and L. E. Cross, "The Role of B-site Caution Disorder in Diffuse Phase Transition Behavior of Perovskite Ferroelectrics", J. Appl. Phys. 51, 8, pp. 4356~4360, 1980.
12. H. Nemoto and I. Oda, "Direct Examination of PTC Action of Single Grain Boundaries in Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Ceramic", J. Am. Ceramic. Soc., Vol. 63, No. 7~8, pp. 398~401, 1980.
13. L. C. Walter & R. C. Grace, "Formation of Point Defects in Strontium Titanate", J. Phys., Chem., Solids, Vol. 28, p. 239, 1967.