

Co₂O₃의 첨가량이 산화아연 바리스터의 전기적 특성에 미치는 효과

Co₂O₃Doping Effects on the Electrical Properties of ZnO Varistor

金 明 植* · 吳 明 煥**

(Myung-Sik Kim · Myung-Hwan Oh)

Abstract

Co₂O₃ additive effects on the electrical properties in ZnO varistor are investigated.

As the Co Cations being substituted and ionized normally to a divalent state for Zn in the lattice site increase, the leakage current in the prebreakdown region decreases and the so-called "upturn" point moves into the lower current region.

These phenomena may be explained by both the increase of the activation energy and the decrease of the donor density in ZnO grains, which are experimentally confirmed from the temperature dependency of V-I relationships and C-V measurements, respectively.

It is considered that the number of interstitial Zn cation (or oxygen vacancy) should be reduced by the incorporation of Co₂O₃ additive, according to the reaction of zinc interstitial (or oxygen vacancy) with residual excess oxygen formed by the substitution effects of Co cation for Zn cation.

1. 서 론

산화아연 바리스터는 매우 높은 비오염성(non-ohmic) 전압-전류특성과 우수한 써어지(surge) 흡수 능력을 가지고 있기 때문에 이상과도전압(abnormal overvoltage)에 대한 회로보호소자나 피뢰기소자로서 주목받고 있다.^{1)~3)}

산화아연 바리스터의 도전기구에 대한 다수의 다른 견해들이 제안되어졌지만^{4)~9)} 바리스터의 도전기구는 다음과 같이 요약할 수 있다.^{4), 6)~7), 9) 13)}

1) 동작개시 이전영역(prebreakdown region)에서 전류는 역방향으로 바이어스(bias)된 Schottky 전위장벽을 넘는 열적으로 여기된 전자의 흐름에 의해 지배되어진다.

2) 높은 비오염성을 갖는 동작개시영역(breakdown region)에서 전류는 Schottky 전위장벽을 터

널링(tunneling)으로 지나가는 전자의 흐름에 의해 지배되어진다.

3) 업턴(upturn) 영역에서 전류는 산화아연 결정립(grain)의 도전율에 의해 지배되어진다.

일반적으로 활성화 에너지의 크기는 결정립의 도너밀도(donor density)와 결정립과 입계층(intergranular layer) 사이의 표면상태밀도(surface state density)에 의해 지배되어진다.

한편 업턴현상은 대전류용 흡수소자의 경우 제한요소(limiter)로서 적용되므로 대전류 흡수용 바리스터는 업턴현상이 시작하는 점을 대전류 영역으로 이전시켜야 한다. 이를 위해서는 결정립의 도너밀도를 증가시켜 결정립의 도전율을 높여야 한다. 그러나 결정립의 도너밀도가 증가하면 활성화 에너지가 감소하여 누설전류가 증가하게 되므로 이를 보상하기 위해서는 표면상태밀도의 증가가 불가피하게 된다.

일반적으로 코발트(Co)나 망간(Mn)의 산화물은 실용상의 바리스터에서 비오염성을 증진하기 위해 필요불가결하게 첨가되어지고 있다. 이들 이온이 표면상태밀도를 증가시켜 전위장벽을 높인다는 학설

*正 會 員 : 韓 國 科 學 技 術 院 計 測 素 子 研 究 室 長 · 工 博
 **正 會 員 : 韓 國 科 學 技 術 院 計 測 素 子 研 究 室 研 究 員
 接受日字: 1984年 12月 14日

은 있으나, ^{91), 14), 15)} 확실한 것은 밝혀져 있지 않다.

EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 결과에 의하면 코발트이온은 산화아연 결정립과 입계층에 비교적 균일하게 분포되어 있음이 알려져 있다.¹⁵⁾ 따라서 코발트 산화물의 첨가는 표면상태밀도의 증가 뿐 아니라 결정립내의 도너밀도에도 영향을 줄 것이다. 그러나 코발트가 포함된 산화아연 바리스터에서 전압-전류 특성을 산화아연 결정립내의 도너밀도의 관점에서 설명되어진 논문은 없다.

따라서 본 논문에서는 Co_2O_3 가 산화아연 바리스터의 비오염성에 미치는 영향을 도너밀도의 관점에서 설명하고자 한다.

2. 실험 및 결과

1) 시편제조

산화코발트에서는 화학조성이 다른 세가지 화합물 (CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4)이 존재하는데, 본 실험에서는 코발트 도펀트 (Cobalt dopant)를 Co_2O_3 로 국한시켰으며, 조성은 $(99-x) \cdot ZnO + 1 \cdot Bi_2O_3 + x \cdot Co_2O_3$ 로 x 를 0에서 2까지 변화시켰다.

산화아연 바리스터의 제조공정은 그림 1에 나타내었다.

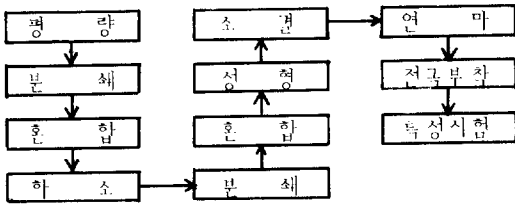


그림 1. 제조공정
Fig. 1. Manufacturing process

산화아연 바리스터에 도너로 작용할 수 있는 알루미늄 (Al_2O_3)와 같은 3가 산화물의 오염을 방지하기 위하여 모든 분쇄과정을 알루미늄 볼밀 (ball mill) 대신 아게이트 그라인더 (agate grinder)를 사용하였다.

직경이 10 (mm)인 금형속에 시료 600 (mg)을 넣고 $400 [kg/cm^2]$ 의 압력으로 가압성형하여 대기중에서 $1150 [^{\circ}C]$ 로 1시간동안 소결하였다. 이때 온도상승 및 냉각속도는 $300 [^{\circ}C/hr]$ 로 행하였다.

소결된 시편양면을 SiC 연마지로 연마한 후 7.6 (mm)의 원형내에 은액을 입혀 전극으로 사용하였다.

2) 전압-전류특성

산화아연 바리스터의 전압-전류특성은 누설 전류와 업턴현상을 알아보기 위하여 $10^{-9} [A/cm^2] \sim 10^3 [A/cm^2]$ 범위까지 측정하였다.

$10^{-9} [A/cm^2] \sim 10^{-3} [A/cm^2]$ 까지는 KEITHLEY사의 Regulated D·C power supply (model no. 70585)를 사용했으며, $10^{-3} [A/cm^2] \sim 10^3 [A/cm^2]$ 까지는 실험실에서 자체 제작한 $8 [KV] \times 1 [KA]$ 급 서어지전류발생기 (surge-current generator)로 $8 \times 20 [\mu s]$ 파형의 임펄스 시험 (impulse test)을 행하였다.

Co_2O_3 의 첨가량 변화에 대한 각각의 전압-전류특성곡선을 그림 2에 나타내었다.

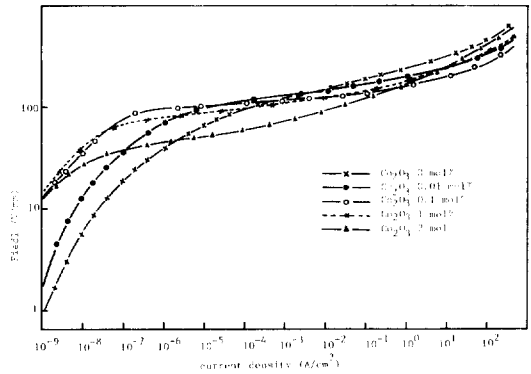


그림 2. Co_2O_3 의 첨가량에 따른 전압-전류특성곡선

Fig. 2. Effect of Co_2O_3 addition on V-I characteristics.

3) 산화아연 결정립 저항측정

산화아연 바리스터의 결정립 저항을 측정하기 위하여 HEWLETT PACKARD사의 RF벡터 임피던스 측정기 (Vector impedanc meter, model no. 4815 A)를 사용하였으며, $0.5 [MHz]$ 에서 $100 [MHz]$ 까지 주파수를 변화시키면서 임피던스의 크기와 위상을 측정하였다.

주파수에 대한 임피던스 실수부 크기 측정결과를 그림 3에 나타내었다.

4) 전압-정전용량측정

산화아연 바리스터에서 결정립의 도너밀도를 알기 위해서는 전압-정전용량측정을 많이 이용한다. 본 실험에서 C-V측정은 C-V plotter (사용주

파수: 1 KHZ, 사용전압: 1 Vrms)를 이용하여 직류 바이어스(D·C bias)전압을 0 [V] ~ 100 [V] 까지 변화시키면서 측정하였다.

그림 4는 바이어스전압에 따른 정전용량의 증가분을 결정립 하나에 대한 등가적인 수치로 나타낸 것이다. 즉, 산화아연 바리스터는 수 많은 정전용량(capacitor)이 직 병렬로 연결되어 있다고 볼 수 있기 때문에 (단, 각각의 정전용량 값은 동일하다고 가정함) 주사전자현미경(SEM)

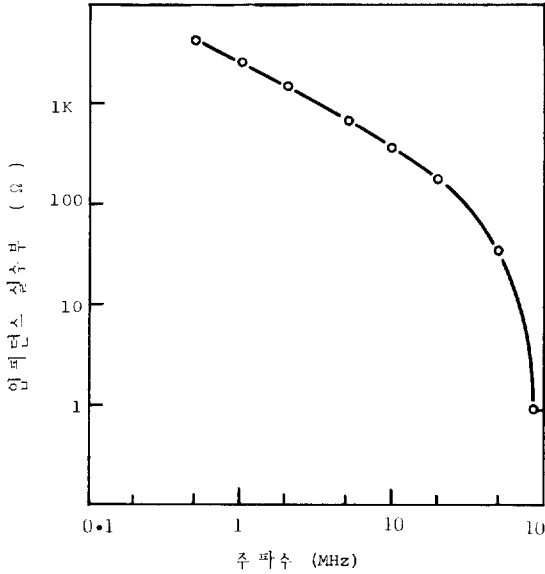


그림 3. 주파수에 따른 임피던스 실수부의 크기
Fig. 3. Real part of varistor impedance vs. frequency.

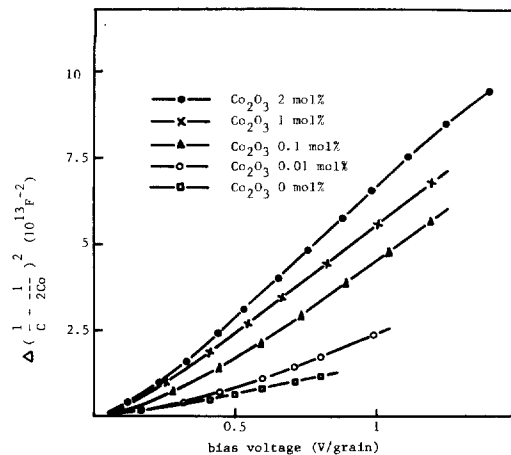


그림 4. CO₂O₃의 첨가량에 따른 C-V곡선
Fig. 4. Effect of CO₂O₃ addition on C-V characteristics.

으로 측정된 결정립 크기와 시편의 크기를 알면 하나의 결정립에 대한 정전용량값을 산출할 수 있다. 이렇게 산출한 정전용량의 증가분과 하나의 결정립에 인가된 전압과의 관계곡선을 그림 4에 나타내었다.

3. 실험결과에 대한 고찰

산화아연 바리스터의 비직선적인 전압-전류특성을 설명하기 위해 여러가지 모델이 제안되었지만 여기에서는 SIS(Schottky barrier-Intergranular barrier-Schottky barrier) 모델^{8), 9), 11)} 적용하여 실험결과를 해석하고자 한다.

SIS모델은 n형 반도체인 산화아연 결정립과 결정립 사이에 주성분이 Bi₂O₃인 얇은 입계층이 존재하여, 산화아연 결정립과 입계층의 경계치에 존재하는 표면상태(surface state)에 의해 전자가 트랩핑(trapping)되어 그림 5와 같이 입계층 양쪽에 서로 대칭인 Schottky 전위장벽이 생성되어 세개의 장벽(양쪽 Schottky 장벽과 입계층장벽)에 의해 전압-전류특성을 설명하는 모델이다.

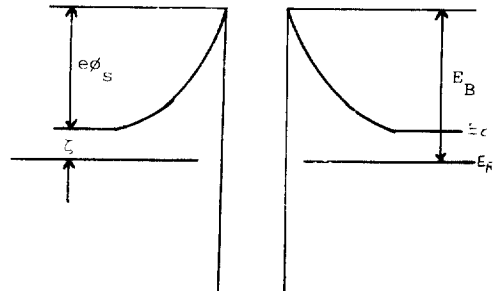


그림 5. 전압을 인가하지 않을시 산화아연 바리스터의 에너지 대 구조

Fig. 5. Energy band diagram of ZnO varistor without bias.

Poisson의 방정식으로부터 ϕ_s 를 구하면 식(1)과 같다.

$$\phi_s = Q_{ss}^2 / 8e\epsilon_s N_d \quad (1-a)$$

$$\zeta = KT \ln(N_c / N_d) \quad (1-b)$$

$$E_B = e\phi_s + \zeta \quad (1-c)$$

단, Q_{ss} : 입계층에 트랩(trap)된 총 전하량
 ζ : 산화아연 결정립에서 전도대 준위와 Fermi 준위와의 에너지 차

N_c : 산화아연 결정립의 전도대에 존재하는 상태밀도.

N_d : 산화아연 결정립의 도너밀도

K : Boltzmann 상수

ϵ_s : 산화아연 결정립의 유전상수

e : 전자의 전하량

T : 절대온도

여기서 전압을 인가할 경우 에너지 대 구조 (energy band diagram)를 그려보면 그림 6 과 같이 된다.

그림 6에서 영역(I)에 있는 장벽에 순방향이고 영역(III)에 있는 장벽은 역방향이므로 대부분의 인가전압이 영역(III)의 장벽에 걸린다고 볼 수 있으며,⁹⁾ 또한 영역(III)에 있는 장벽이 I-V 특성곡선을 지배하게 된다.⁹⁾

그림 6에서 표시한 (1)과 (2)와 같이 전자가 장벽을 통과하는 방법은 2가지가 있으며 (1)은 낮은 전압에서는 열적방출 (thermionic emission)에 의해서, (2)는 문턱전압 (threshold voltage) 이상에서 터널링에 의해 지나가는 경우이다.

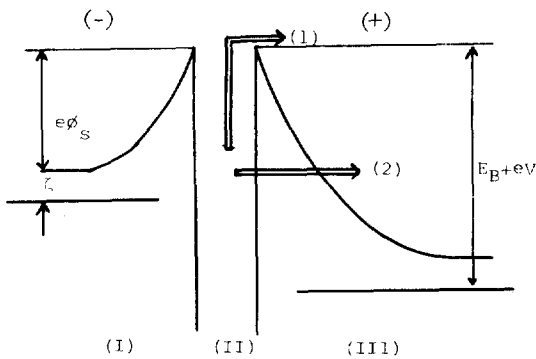


그림 6. 전압인가시 산화아연 바리스터의 에너지 대 구조

Fig. 6. Energy band diagram of ZnO varistor (with bias).

열적방출에 의해 형성되는 전압-전류관계식은 식(2)와 같다.⁹⁾

$$J = J_0 \exp(-\beta F^{1/2} / KT) \quad (2-a)$$

$$\text{단, } J_0 = A^* T^2 \exp(-E_B / KT) \quad (2-b)$$

$$\beta = (e^3 / \pi \epsilon_s)^{1/2}$$

A^* : Richardson의 상수

F : 장벽에 걸리는 전계

그림 2의 전압-전류특성곡선으로부터 비오姆계수 (non-ohmic coefficient : α) -전류곡선을 구해보면 그림 7과 같다.

여기서 α 의 정의는 식(3)과 같다.

$$\alpha \equiv \log(I_2 / I_1) / \log(V_2 / V_1) \quad (3)$$

(단, 시편에 흐르는 전류가 I_1, I_2 일때 시편에 걸리는 전압이 V_1, V_2 이다.)

그림 7의 낮은 전류영역에서 Co_2O_3 의 첨가량이 증가하면 α 값이 증가하는 것을 알 수 있다.

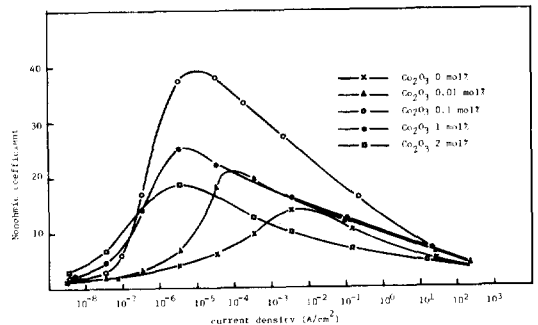


그림 7. Co_2O_3 의 첨가량에 따른 α -I 곡선
Fig. 7. Effect of Co_2O_3 addition on α -I characteristics.

식(2)에서 열적방출에 의해 흐르는 전류는 오姆 (ohmic)한 특성을 나타내지만 터널링으로 인해 흐르는 전류는 난오姆 (non-ohmic)한 특성을 나타낸다.

즉 α 값이 증가한다는 것은 열적방출에 의해 형성되는 전류에 비해 터널링에 의해 흐르는 전류가 증가한다는 의미이므로 같은 전류값에서 α 값이 크다는 것은 열적방출에 의해 흐르는 전류가 작다는 것과 동일하다.

식(2)에서 E_B 값이 증가하면 J_0 값이 감소하게 되므로, 같은 전류에서 α 값이 크다는 것은 E_B 가 크다는 것과 같은 의미이다. 그러므로 Co_2O_3 의 첨가량이 증가하면 E_B 의 값이 증가한다는 것을 예측할 수 있다.

한편 열적방출로 전자가 장벽을 넘을 수 있는 평균에너지인 활성화 에너지인 E_A 값은 식(3)과 같이 구해진다.¹⁰⁾

$$E_A = -Kd (\ln J_0 / T^2) / d(1/T) \quad (3)$$

$$\approx E_B \quad (4)$$

식(3)으로 E_A의 값을 구하여 Co₂O₃의 첨가량과의 관계가 그림 8에 나타내었다.

그림 8에서 Co₂O₃의 첨가량이 증가할수록 E_A의 값이 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 식(4)에 의해 E_B가 증가한다는 것과 같으며 앞에서 예측한 것과 동일한 결과가 나온 것을 알 수 있다.

그림 2에서 Co₂O₃의 첨가량이 증가할수록 업턴현상이 보다 작은 전류에서 일어나는 것을 알 수 있다.

장벽에 터널링으로 전류가 흐를 경우 전류의 증가에 따라 장벽에 걸리는 전압은 증가하지 않지만 산화아연 결정립의 저항율로 인해 결정립에 걸리는 전압은 증가하게 된다. 또한 결정립에 걸리는 전압이 증가하게 되면 α값은 감소함으로 결정립의 저항율이 크면 보다 작은 전류에서 업턴이 일어나게 되며 이는 그림 7에서 최대 α값을 나타내는 전류밀도값이 보다 작은 값이 되는 것과 동

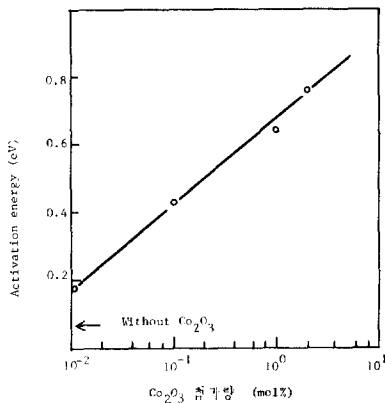


그림 8. Co₂O₃의 첨가량에 따른 활성화 에너지의 변화

Fig. 8. Calculated activation energy vs. Co₂O₃ content.

일한 의미이다.

그러므로 그림 7에서 Co₂O₃의 첨가량이 증가할수록 최대 α값을 나타내는 전류밀도값이 감소하는 것에 의해 결정립의 저항율이 Co₂O₃의 첨가량에 따라 증가하는 것을 예상할 수 있다.

그림 9는 산화아연 바리스터의 등가회로를 그린 것이다.

저주파수영역에서는 입계층과 공핍영역 (depletion region)의 전체저항 (R_i)이 임피던스실수

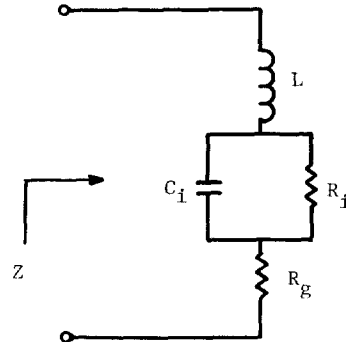


그림 9. 산화아연 바리스터의 등가회로
Fig. 9. Equivalent circuit of ZnO varistor.

부의 크기와 같아지며 공진주파수 (f₀) 이상에서는 결정립의 저항(R_g)이 임피던스실수부의 크기와 같게 된다.

이를 식으로 표시하면 식(5)와 같다.

$$Z = j2\pi fL + R_g + R_i / (1 + j2\pi f C_i R_i) \quad (5-a)$$

$$f_0 = 1 / (2\pi \sqrt{L C_i}) \quad (5-b)$$

$$f < f_0 \text{ 일때 } \text{Real}(Z) \cong R_i \quad (5-c)$$

$$f \geq f_0 \text{ 일때 } \text{Real}(Z) \cong R_g \quad (5-d)$$

식(5-c)와 (5-d)는 R_i ≫ R_g이기 때문이다.

그림 3에서 공진주파수(f₀) 이상에서는 임피던스의 실수부크기가 변하지 않는 것을 알 수 있는데 이 값은 결정립 저항을 나타낸다!

Co₂O₃의 첨가량이 따른 저항율(ρ_s)의 변화를 그림 10에 나타냈으며, 그림 10에서 보는 바와 같이 Co₂O₃의 첨가량이 증가할수록 결정립의 저항율이 증가 하는데 이는 앞에서 예상한 것과 잘 일치하고 있다.

한편, 그림 4에서 Co₂O₃의 첨가량이 증가할수록 기울기가 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 식(6)으로부터 도너밀도가 감소하는 것을 의미한다.

$$(1/C - 1/2C_0)^2 = 2(\phi_s + V) / e \epsilon_s N_d \quad (6)$$

단, C: 하나의 결정립에 대한 정전용량

C₀: 인가전압이 없을시 C의 값

V: 결정립 하나에 걸리는 인가전압

Co₂O₃의 첨가량에 따른 도너밀도의 변화를 그림 11에 나타내었다.

식(1)에서 보는 E_B(≈E_A)는 도너밀도에 반비례한다. 그러나 도너밀도가 감소하게 되면, 같은 표면 상태에서 Q_{ss}의 값이 감소하게 되므로 식(1)에서 보는 그대로 E_B가 증가하지는 않을 것이다.

앞에서 측정된 E_A의 증가는 도너밀도의 감소 뿐만 아니라 표면상태의 변화로 Q_{ss}도 증가하여 생

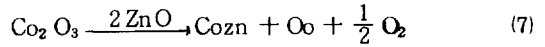
긴 결과로 생각 할 수 있다.

즉, Co_2O_3 의 첨가량이 증가할 수록 Q_{ss} 는 증가하고, 도너밀도는 감소하여 E_A ($\approx E_B$)가 증가한 것으로 해석할 수 있다.

그리고 결정립의 저항율은 전자이동율과 도너밀도에 의해 지배되어진다.

Co_2O_3 의 첨가량에 따라 전자이동율이 다소 변하겠지만 도너밀도의 감소로 저항율이 증가했다고 볼 수 있다

한편, 산화아연은 격자사이의 아연(Zinc interstitial: Zn_i)이나 혹은 산소공격자(Oxygen vacancy: V_o)가 도너역활을 하기 때문에 n형반도체가 된다. 그리고 Zn_i 나 V_o 가 산소와 결합하기 때문에 산화 아



연 결정립의 도너밀도는 소결시 산소분압(oxygen partial pressure)에 의해 결정된다.^{12), 19), 20)}

Co_2O_3 의 첨가로 인해 산화아연 결정립내의 도너밀도에 미치는 영향을 두가지로 나누어 생각해 볼 수 있다.

첫째 Co가 3가로 작용하는 경우로 식(7)과 같이 1 [mol]의 Co_2O_3 가 2 [mol]의 산화아연과 치환반응이 일어나면 0.5 [mol]의 여분의 산소가 발생하게 된다.

단, $Co_{2zn} : Zn$ 자리에 치환된 Co

$O_o : O$ 자리에 치환된 O

여기서 Co는 3가로 도너구실을 하여 산화아연 결정립의 도너밀도를 증가시키지만 발생한 여분의 산소는 산소분압을 증가시켜 도너밀도를 감소시킨다. 그러나 발생한 산소 전부가 Zn_i 나 V_o 와 반응하지 않기 때문에 전체적으로 도너밀도가 증가하게 될 것이다.

둘째로 Co가 2가로 작용하게 되면 Co는 도너역활을 하지 못하기 때문에 산소분압에 의해 도너밀도는 감소하게 된다.

제작된 시편의 색을 살펴보면 녹색임을 알 수 있는데 이는 Co가 2가로 작용하는 것을 알 수 있다.²⁵⁾

그러므로 Co_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 도너밀도는 감소하게 될 것이며, 이는 앞에서 측정한 결과와 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

Co_2O_3 의 첨가에 따른 산화아연 바리스터의 전기적 특성에 미치는 영향을 I - V, C - V, Z - f (주파수)의 관점에서 연구한 결과 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) Co_2O_3 의 첨가량이 증가할 수록 E_A 의 값이 증가하여 저전류영역에서 비오姆계수(non-ohmic coefficient)가 증가한다.

2) Co_2O_3 의 첨가량이 증가할 수록 결정립 저항율이 증가하여 대전류영역에서 업턴현상이 일어나는 전류밀도값이 감소한다.

3) Co_2O_3 의 첨가량이 증가할 수록 E_A 가 증가하고, 저항율이 증가하여, 저전류영역에서는 누설전류가 감소하여 특성이 좋아지나, 대전류영역에서는 업턴현상이 보다 작은 전류에서 나타나게 되어 특성이 나빠지므로 Co_2O_3 의 첨가량을 최적화시킬 필요가 있다.

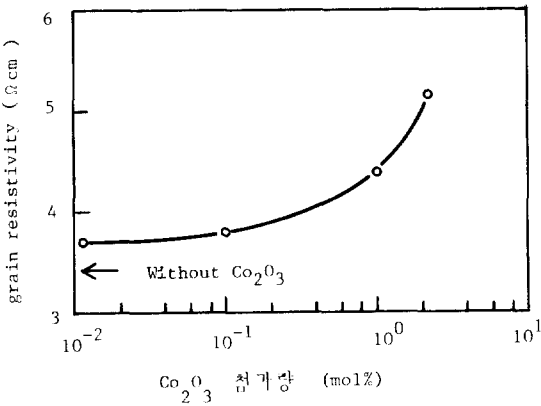


그림 10. Co_2O_3 의 첨가량에 따른 결정립 저항율의 변화

Fig. 10. Grain resistivity vs. Co_2O_3 content.

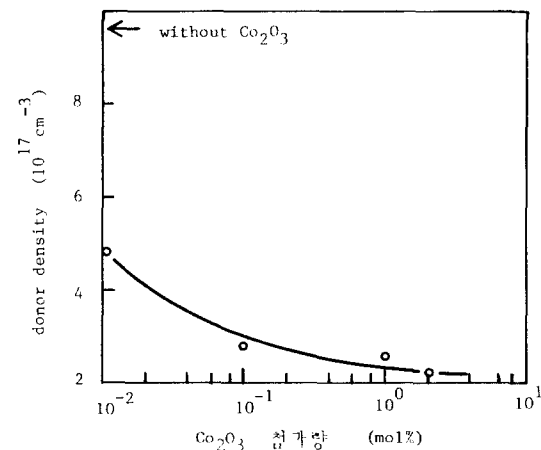


그림 11. Co_2O_3 의 첨가량에 따른 도너밀도의 변화

Fig. 11. Donor density vs. Co_2O_3 content

参 考 文 献

- 1) M. Matsuoka, "Non Ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics". Jpn. J. Appl. Phys., 10(6), 736, June (1971).
- 2) E.C. Sakshaug, J.S. Krege, and S.A. Mike Jr., "A New Concept in Station Arrester Design". IEEE Trans. Power App. Syst., PAS-96(2), 647, March (1977).
- 3) J.D. Harden, Jr., F.D. Marzloff, W.G. Morris, and F.D. Golden, "Metal-oxide Varistor a New way to Suppress Transients". Electronics, 45, 91 October (1972).
- 4) W.G. Morris, "Physical Properties of the Electrical Barriers in Varistors". J. Voc. Sci. Technol., 13(4), 926, Aug. (1976).
- 5) K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Non-ohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide Co₂O₃ Ceramics". Jpn. J. Appl. Phys., 16(8), 1361, Aug. (1977).
- 6) P.R. Emtage, "The Physics of Zinc Oxide Varistor". J. Appl. Phys., 48(10), 4372, Oct. (1977).
- 7) L.M. Levinson and H.R. Philipp, "The Physics of Metal-oxide Varistors". J. Appl. Phys., 46(3), 1332, March (1975).
- 8) D.R. Clarke, "The Microstructural Location of the Inter Granular Metal-oxide Phase in a Zinc Oxide Varistor". J. Appl. Phys., 49(4), 2407, April (1978).
- 9) K. Eda, "Conduction Mechanism of Non-ohmic Zinc Oxide Ceramics". J. Appl. Phys., 49(5), 2964, May (1978).
- 10) G.D. Mahan, L.M. Levinson, and H.R. Philipp, "Theory of Conduction in ZnO Varistors". J. Appl. Phys., 50(4), 2798, April (1979).
- 11) P.L. Hower and T.K. Gupta, "A Barrier Model for ZnO Varistors". J. Appl. Phys., 50(7), 4847, July (1979).
- 12) G.D. Mahan, "Intrinsic Defects in ZnO Varistors". J. Appl. Phys., 54(7), 3825, July (1983).
- 13) G.E. Pike and C.H. Seager, "The dc Voltage Dependence of Semiconductor Grain-Boundary Resistance." J. Appl. Phys., 50(5), 3414, May (1979).
- 14) K. Eda, "Transient Conduction Phenomena in Non-ohmic Zinc Oxide Ceramics". J. Appl. Phys., 50(6), 4336, June (1979).
- 15) J. Wong, "Microstructure and Phase Transformation in a Highly Non-ohmic Metal Oxide Varistor Ceramic". J. Appl. Phys., 46(4), 1653, April (1975).
- 16) L.M. Levinson, "Advances in Ceramics". Volume 1, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, pp. 53-59, 1981.
- 17) L.M. Levinson and H.R. Philipp, "Highfrequency and High-current Studies of Metal Oxide Varistors". J. Appl. Phys., 47(7), 3116, July (1976).
- 18) K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-Vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistors". J. Appl. Phys., 50(6), 4475, June (1979).
- 19) W.O. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics." 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, Chapter 4, 1976.
- 20) F.A. Kröger, "The Chemistry of Imperfect Crystals". North-Holland, Amsterdam, Vol. 2, p. 743, 1974.