

용융염 합성법에 의한 (Ba, Pb)TiO₃ 의 PTCR 효과

윤기현 · 이만화

연세대학교 요업공학과

(1988년 5월 26일 접수)

PTCR Effect in Molten Salt Synthesized Barium-Lead Titanate

Ki Hyun Yoon and Man Hwa Lee

Dept. of Ceramic Engineering Yonsei University

(Received May 26, 1988)

요 약

용융염 합성법으로 (Ba_{0.8}Pb_{0.2})TiO₃ 요업체를 제조하고, dopant Nb₂O₅ 와 용제 KCl 이 PTCR 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

원료 물질에 대한 KCl 의 중량비를 0.8 로 고정하였을때 상온 비저항은 첨가제인 Nb⁵⁺ 를 0.6 atom% 까지 첨가되었을때 감소하였다. 이러한 결과는 Nb⁵⁺ 의 K⁺ 이온에 의하여 생성된 전자 및 정공간의 전하보상에 의한 것으로 설명할 수 있다.

원료 물질에 대한 KCl 의 중량비가 증가함에 따라 (Ba_{0.8}Pb_{0.2})(Ti_{0.994}Nb_{0.006})O₃ 의 상온 비저항은 중량비 0.6 까지 감소하다 증가하였다. 이러한 결과는 K⁺ 이온의 영향으로 설명된다

ABSRTACT

The PTCR characteristics of (Ba_{0.8}Pb_{0.2})TiO₃ ceramics prepared by the molten salt synthesis (MSS) method have been investigated as a function of the amount of Nb₂O₅ dopant and KCl flux.

When the weight ratio of KCl to raw material is 0.8, the resistivity at room temperature decreases with increasing amount of Nb dopant up to 0.6 atom %. It can be explained by compensation for electrons due to Nb⁵⁺ ion and holes due to K⁺ ion.

The resistivity of (Ba_{0.8}Pb_{0.2})(Ti_{0.994}Nb_{0.006})O₃ ceramics at room temperature decreases with increasing the ratio of KCl to raw material up to 0.6, and then increases. These results can be explained by the effect of K⁺ ion.

1. 서 론

정 저항 온도 계수를 갖는 반도체성 BaTiO₃ 는 1955 년

Haayman 등¹⁾에 의해 처음으로 보고된 후 이 현상을 응용하여 온도 계측용 소자, 발열체, 전류 제한 소자 등 다방면에 이용되고 있다.²⁾ 강유전성 BaTiO₃ 에 적당량의

회트류 원소를 첨가하면 원자가 제어 원리⁴⁾에 의해 반도체화 되고 Curie 온도 부근에서 미저항이 급격하게 증가하게 되는데 이것을 PTCR 현상이라 한다. 이 현상에 대한 이론적인 설명은 Heywang⁵⁾의 boundary layer model이 가장 적절한 것으로 인식되어지고 있으며 이 모델에 의하면 입체 부근에서 생성되는 진위 장벽의 원인으로서는 Ba 공공의 농도가 결정립 내부에서 보다는 입체면에서 더욱 높아서 그로 인해 입체면에 전위 장벽이 형성 된다고 하였으며,⁶⁾ 혹은 결정립 사이로의 석출로 인한 n-i-n형의 접합에 의해 진위 장벽이 형성된다는 주장도 있었다.⁹⁾

한편 PTCR 효과를 증진 시키기 위한 연구도 진행되어 Matsuoka 등⁷⁾은 Mn을 첨가함으로써 Mn이 입체면에서 acceptor로 작용하여 큰 PTCR 효과를 얻을 수 있다고 보고하였다. 또 Kuwabara 등¹⁰⁾은 출발 물질을 산화물에서 oxalate로 바꾸므로써 오염체의 미세 구조를 조절하여 PTCR 효과의 증진을 가져왔다고 하였다.

BaTiO₃의 Curie 온도는 Ba 자리에 Sr이나 Pb를 치환하면 저온 혹은 고온으로 이동시킬 수 있는데,¹¹⁾ 특히 Pb가 치환된 반도체 오염체는 고온용의 정온 발열체로 이용할 수 있으며 이에 대한 연구도 많이 있었다.^{12),13)} 또 Gol'tsov 등¹⁴⁾은 PbTiO₃에 Lu₂O₃를 첨가하여 500°C 부근에서 PTCR 현상이 나타남을 보고하기도 하였다.

PTCR 특성은 원료 분말의 조성, 순도와 오염체의 미세 구조에 크게 의존하는데, 이미 본 실험실에서 용융염 합성법에 의한 오염체 제조시 일반적인 방법으로 제조된 오염체 보다 미세구조가 개선되었으며 PTCR 효과가 증진됨을 보고한 바 있다.^{15),16)}

따라서 본 실험에서는 KCl을 용제로 한 합성법으로 (Ba, Pb)TiO₃를 합성하여, 일반적인 방법으로 제조한 시편과 격자 상수의 차이를 조사하였다. Curie 온도가 200°C 부근으로서 고온용의 정온 발열체로 많이 이용되는 조성인 (Ba_{0.8}Pb_{0.2})TiO₃에 대해서는 Nb⁵⁺를 정량적으로 첨가하여 밀도, 미세구조, 온도-미저항 특성을 조사하였으며, 사용된 KCl의 중량비의 다소에 따른 변화도 측정하였다.

2. 실험

2-1 (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃의 제조

(Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃의 분말은 용융염 합성법(Molten Salt Synthesis; MSS)과 산화물 하소법(Calcining of Mixed Oxides; CMO)으로 합성하였다. 이 때 사용한 시약은

99% 이상의 특급 시약으로서 BaCO₃(Junsei Chem. Co. Ltd., Japan), PbO(Kanto. Chem. Co. Ltd., Japan), TiO₂(Junsei Chem. Ltd., Japan), KCl(Yakuri Pure Chem. Co. Ltd., Japan)이었다. MSS 법에서는 KCl을 원료 산화물에 대한 중량비로 0.8 첨가하였다. 시약은 Table 1의 조성과 같이 평량한 후 yttria 안정화 zirconia ball을 이용하여 ethyl alcohol을 첨가한 후 20 시간 동안 혼합하였다. 혼합된 시료는 건조 후 분쇄하여 alumina 도가니에 넣어 전기로에서 하소하였다. CMO 법에 의한 분말의 경우 900°C에서 2 시간 유지하였으며 MSS 법의 경우 800°C에서 1~6 시간 유지한 후 로냉하여 수세하였다. KCl을 완전히 제거하기 위해 수세는 이온 교환수를 이용하였으며 AgNO₃를 점적하였을 때 Cl⁻이온에 의한 침전이 생기지 않는 후까지 충분히 하였다.

합성된 분말은 2 wt%의 PVA를 첨가한 후 약 900 kg/cm²의 압력으로 직경 10 mm 두께 2 mm의 원판형으로 성형하였다. 성형된 시편은 alumina plate 위에 같은 조성의 분말을 깔 다음 올려 놓고 전기로에서 1300°C에서 30 분간 유지한 후 로냉하여 시편을 X선 회절 분석을 하였다. 이때 2θ가 90°이상이었을 때의 값으로 격자 상수를 구하였는데 데이터는 최소 자승법(least square method)으로 처리하여 a와 c 값을 구하였다

2-2 (Ba_{0.8}Pb_{0.2})(Ti_{1-x}Nb_x)O₃의 제조

2-1 절에서 사용한 시약과 Nb₂O₅(Chameleon Chem. Co. Ltd., Japan)를 사용하여 x를 0.001에서 0.010까지 즉 Nb를 0.1~1.0 at%를 Ti 자리에 치환시켜 MSS 법으로 분말을 합성하였으며 이 때 사용한 용제 KCl의 양은 원료 산화물에 대한 중량비로서 0.8로 하였으며 (Ba_{0.8}Pb_{0.2})(Ti_{0.994}Nb_{0.006})O₃를 KCl 중량비는 0.2에서 1.0까지

Table 1 Composition of Specimens.

Composition	MSS *	CMO **
(Ba _{0.9} Pb _{0.1})TiO ₃	MP-1	CP-1
(Ba _{0.8} Pb _{0.2})TiO ₃	MP-2	CP-2
(Ba _{0.7} Pb _{0.3})TiO ₃	MP-3	CP-3
(Ba _{0.6} Pb _{0.4})TiO ₃	MP-4	CP-4
(Ba _{0.5} Pb _{0.5})TiO ₃	MP-5	CP-5

*Molten Salt Synthesis.

**Calcining of Mixed Oxides.

지 변화하면서 합성되었다. 합성된 분말은 2-1 절에서와 같이 성형하여 1320°C에서 30 분간 소결하였다. 시편의 밀도는 ASTM 373-72에 의거하여 측정하였으며, 전기적 특성으로 측정하기 위해 니켈 드금¹⁷⁾을 하여 전극을 형성시킨 후 전압 강하법으로 온도-비저항 특성을 측정하였

다. 또 시편을 0.05 μm의 알루미늄 분말로 연마한 후 85%의 묽은 인산에서 15~30 초간 에칭하여 금속현미경(type 10J, Nikon, Japan)으로 미세 구조를 관찰하였다

3. 결 과

3-1 X선 회절 결과

Figure 1은 MSS 법으로 제조한 분말의 X선 회절 pattern이다. ((Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃에서 Ba 자리에서 Pb를 0.1에서 0.5 mole 치환하였을 때는 800°C에서 2시간 하소하였을 때 합성되었으며 Pb가 0.2 mole 이상인 경우 800°C에서 1시간 하소하면 합성됨을 알 수 있다. 또 Pb 치환량이 증가할 수록 (100)면, (101)면, (200)면, (210)면, (211)면 등에서 peak가 갈라지므로서 tetragonality가 증가하는 것을 보여준다.

3-2 격자 상수

Figure 2는 MSS 법과 CMO 법으로 제조한 분말을 성형하여 1300°C에서 30 분간 소결하여 제조한 시편의 조성에 따른 격자 상수를 표시한 것이다. Pb 고용량이 증가할 수록 c 축은 길어지고 a 축은 짧아진다. 그림 상의 점선은 Vegard 법칙을 나타내는 선인데 c 축에서 negative

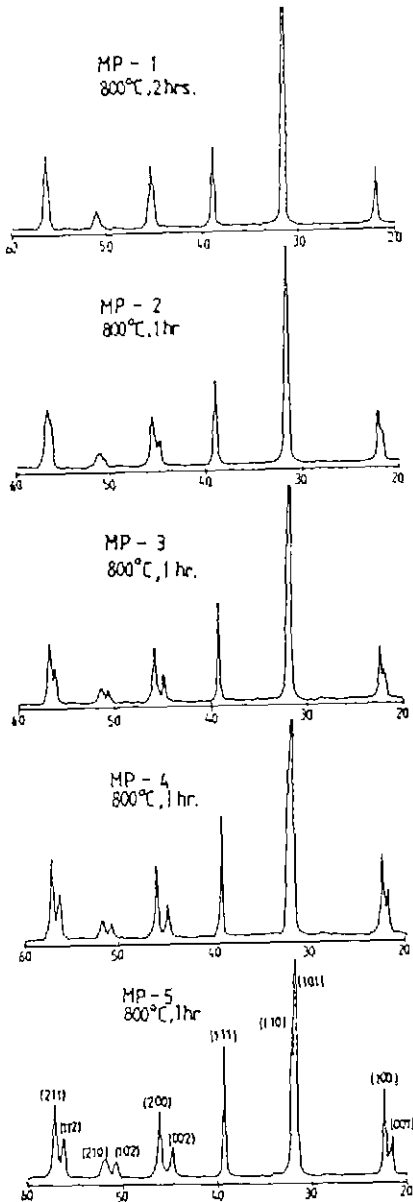


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the calcined powders as a function of Pb content for KCl weight ratio 0.8.

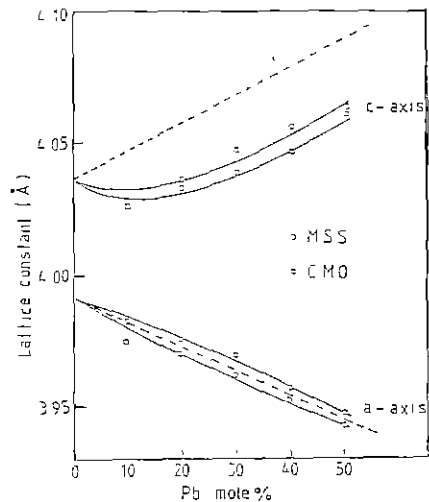


Fig. 2. Lattice constants of MSS and CMO specimens sintered at 1300°C for 30 min, as a function of Pb content in (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃.

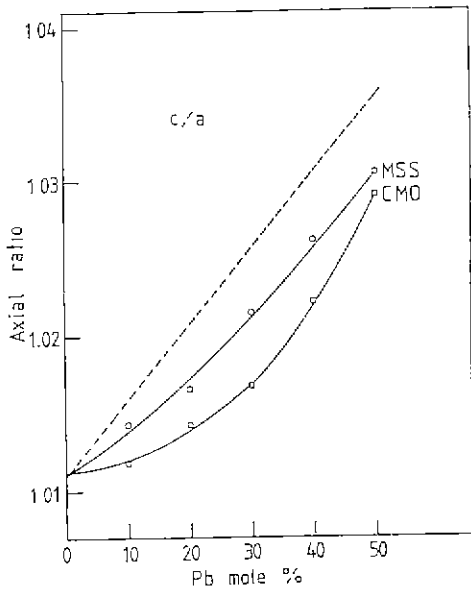


Fig. 3. Axial ratio vs. composition curves of MSS and CMO specimens.

deviation 이 생겼다. Shebanov 등¹⁶⁾에 의하면 (Ba, Pb)TiO₃ 계의 경우 고용체의 구조인자 간의 상호 작용이 대단히 복잡하고 즉 높은 분극율과 Pb²⁺ 이온의 unfilled electron core의 특이성이 구조 성분의 물성에 영향을 주는 동시에 Pb²⁺가 Ba²⁺에 치환되면 acoustic 과 optical vibration mode 간의 상호 작용 정도가 달라지게 되어 압축율의 증가를 가져오게 되므로 negative deviation 이 생긴다고 하였다.

본 실험에 나타난 결과도 Shebanov 등¹⁶⁾이나 Shirane 등¹⁹⁾이 보고한 결과와 일치하나, CMO 법의 경우와 MSS 법에 의한 시편의 격자 상수가 약간 다를 수 있다. 이러한 결과는 CMO 법으로 분말 합성시 PbO의 용점(880°C)보다 높은 온도에서 합성한데서 기인한 PbO의 손실을 암시해 주는 것이며, 반면 800°C에서 합성하는 MSS 법에서는 그 정도가 약하여 c축 및 a축의 증가 및 감소가 CMO에서보다 뚜렷하게 된 것으로 생각할 수 있다.

Figure 3은 MSS 법에 의한 시편과 CMO 법에 의한 시편의 조성에 따른 c/a를 나타낸 것이다. MSS 법에서나 CMO 법에서 모두 Pb 고용량이 증가함에 따라 tetragonality(c/a)가 증가하나 합성 온도가 낮았던 MSS 법으로 제조한 분말로 만든 시편의 tetragonality가 더 크다는 것을

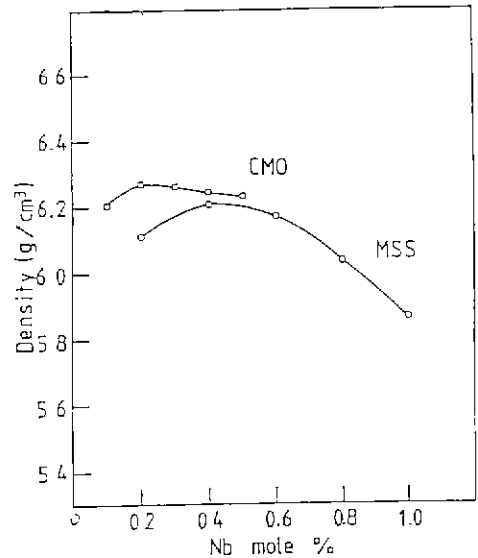


Fig. 4. The apparent density vs. Nb mole % of MSS and CMO specimens.

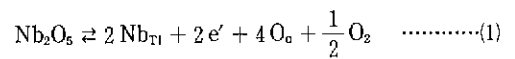
알 수 있다.

3-3 Nb⁵⁺ 첨가량에 따른 밀도의 변화

Figure 4는 (Ba_{0.8}Pb_{0.2})TiO₃의 Ti 자리에 Nb⁵⁺를 첨가하여 첨가량에 따른 밀도 변화를 나타낸 것이다. CMO 법으로 제조한 시편은 Nb⁵⁺의 양이 증가함에 따라 밀도가 증가하여 0.2 mole% 첨가할 때 최대가 되었다가 점차 감소하였고 MSS 법으로 제조한 시편에서는 Nb⁵⁺ 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 증가하다가 0.4 mole%를 정점으로 그 이상에서는 조금씩 감소하는 경향을 보였다.

밀도의 절대값을 비교했을 때 CMO 법으로 제조한 시편의 밀도가 MSS 법의 경우 보다 크다는 것을 알 수 있는데 이것은 CMO 법으로 분말 제조시 Pb의 손실에 의한 Ba 자리의 공공에 의해 소결이 촉진되어 밀도가 MSS에서 보다 커진 것으로 생각할 수 있다

Swilam 등²⁰⁾은 BaTiO₃ 계의 소결성에 영향을 주는 것은 Ba²⁺ 이온의 확산이라고 하였으며, La³⁺과 같은 3가 이온이 Ba 자리로 치환되면 Ba 공공이 형성되어 소결이 증진된다고 하였다. 마찬가지로 Chan 등²¹⁾의 보고에 의하면 Ti 자리에 5가 이온인 Nb⁵⁺가 치환된 경우 다음 식에 의해 전자가 생성되고,



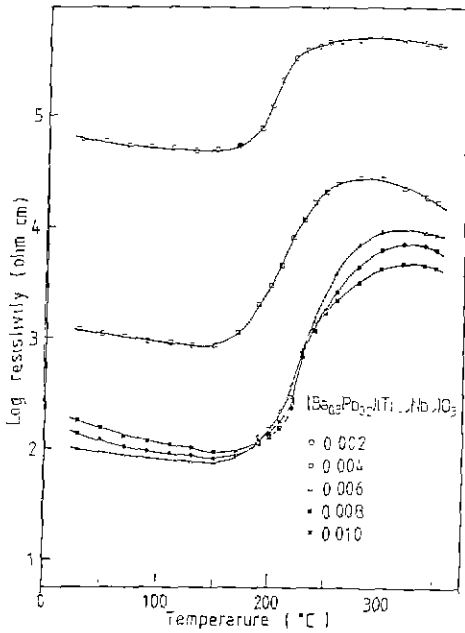
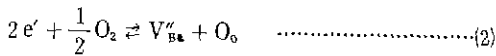


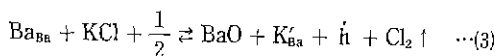
Fig. 5. Resistivity-temperature characteristics with the variation of Nb content KCl weight ratio 0.8.

이 때 생성되는 전자는 냉각시 입계에서 산화가 이루어져 아래의 식에 의해 Ba 공공을 생성시킨다고 하였다.



따라서 Nb⁵⁺가 Ti 자리에 치환된 경우도 2 차적으로 V_{Ba}''에 의해 소결이 촉진되어 밀도가 증가된다고 할 수 있다.

본 실험에서도 CMO 법에 의한 시편의 밀도는 첨가제의 고용 한계까지는 (1)식과 (2)식에 따른 Ba 자리에 공공에 의해 소결이 증대되어 0.2 mole%까지는 밀도가 증가하였고, 그 이상 첨가시 Nb가 산화물 형태로 입계에 석출되어 소결을 억제하여 결과적으로 밀도가 감소한 것으로 볼 수 있다. 그러나 MSS 법으로 제조한 시편에 있어서의 밀도의 경향은 조금 다른데 이러한 결과는 분말합성시 사용된 KCl의 영향으로 생긴 현상이라고 생각된다. 수세과정에서 완전히 제거되지 않은 미량의 KCl은 결정내로 치환이 가능하다. 즉 Ba²⁺의 이온반경이 비슷한 K⁺이온은 Ba 자리로 치환되고 Cl은 기체로서 증발하게 된다.



이 때 생성된 정공은 (1)식에 따라 생성된 전자를 보상하

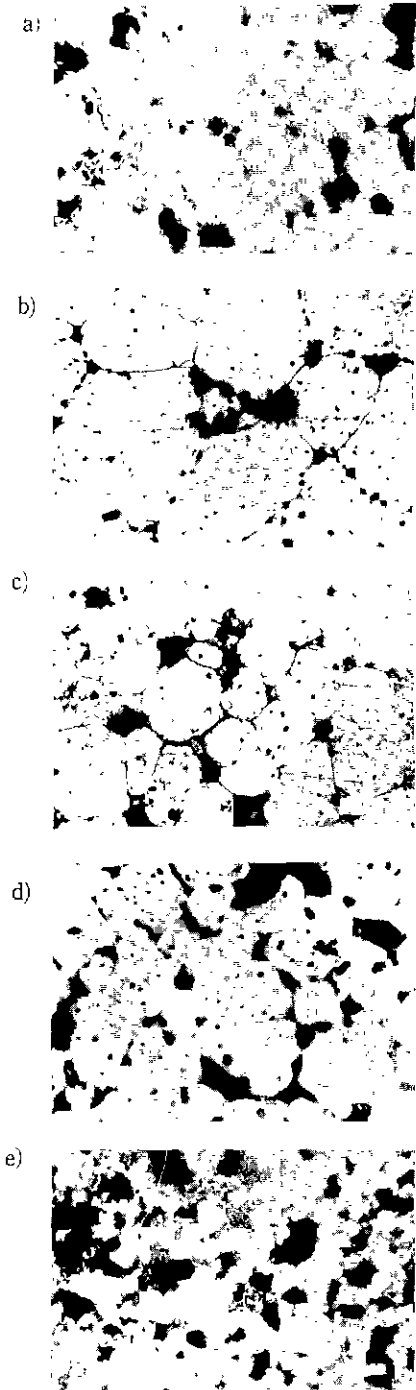


Fig. 6. Microstructure of (Ba_{0.3}Pb_{0.2})TiO₃ with the change of Nb content for KCl weight ratio 0.8, a) Nb 0.2, b) 0.4, c) 0.6, d) 0.8, e) 1.0 mole% (bar=10 μm)

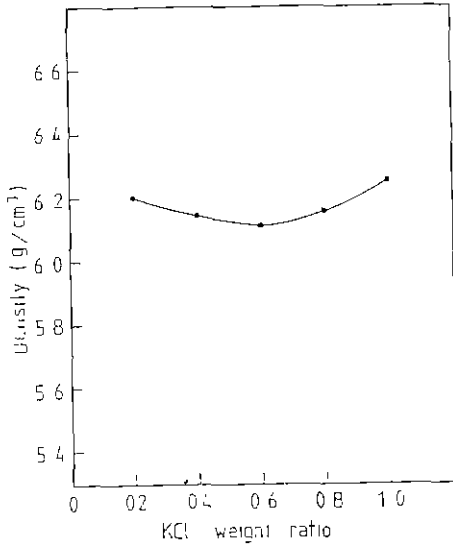


Fig.7. The apparent density vs. KCl weight ratio curve of MSS specimens.

며 따라서 Ba 자리의 공공 생성은 억제되고, 또한 (3)식에서 생성된 미량의 BaO는 Jonker²²⁾가 보고한 바 있는 BaO-Nb₂O₅ 계의 고용체를 형성할 가능성이 있다고 볼 수 있다.

그러므로 K⁻ 이온의 치환에 의해 생긴 정공을 충분히 보상하고 소결에 필요한 Ba 공공을 형성하기 위해서는 CMO에서 보다 많은 양의 Nb⁵⁺가 필요하기 때문에 Nb⁵⁺가 0.4 mole% 첨가되었을 때 밀도가 최대가 되었다고 생각된다. 그 이상 첨가되었을 때는 과량의 Nb가 입계에서 산화물로 존재하여 밀도가 감소한 것으로 보인다.

3-4 Nb⁵⁺ 첨가량에 따른 온도-비저항 특성

Figure 5는 사용된 KCl의 중량비가 0.8인 경우 Nb⁵⁺ 첨가량의 변화에 따른 온도-비저항 특성이다. Nb⁵⁺가 0.2 mole% 첨가되었을 때는 생성되는 전자가 K⁺ 이온으로 인한 정공에 의해 보상되어 상온에서의 비저항이 높으나, Nb⁵⁺가 0.4 mole% 이상 첨가되면 상온 비저항은 점차 감소하여 0.6 mole% 첨가했을 때 가장 낮은 비저항값을 보였다. Nb⁵⁺가 그 이상 첨가되면 산화물 형태로 입계로 석출되어 상온 비저항을 약간씩 높인 것으로 생각된다. 또한 입계면에서 존재하는 산화물은 결정립 성장을 억제하고 입계에서의 산소 흡착을 방해하여 결과적으로 전위 장벽 형성의 방해 요인이 되어 PTCR 효과를 조금씩 감소시킨 것으로 보인다

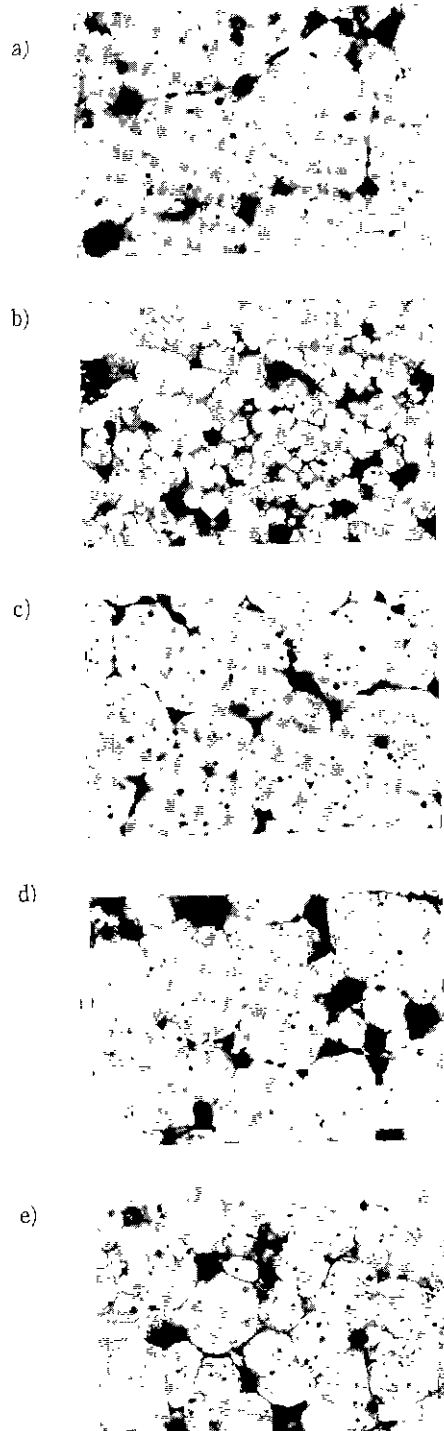


Fig.8. Microstructure of (Ba_{0.8}Pb_{0.2})(Ti_{0.994}Nb_{0.006})O₃ with KCl weight ratio. a) 0.2, b) 0.4, c) 0.6, d) 0.8, e) 1.0 (bar=10μm)

3-5 미세 구조

Figure 6은 Nb⁵⁺ 첨가량에 따른 미세 구조의 변화를 보여 주고 있다. 밀도변화에서 예측할 수 있듯이 Nb⁵⁺가 0.4 mole% 첨가 될 때까지 결정립의 크기가 증가하였다가 0.6 mole%일 때 약간 줄어들며 0.8 mole% 첨가되었을 때는 결정립의 크기는 상당히 줄어들고 기공도 많아졌다. Nb⁵⁺가 1.0 mole% 첨가된 시편은 결정립의 크기가 가장 작고 기공도 상당히 많이 존재하였다. 이러한 결과는 입체로 석출된 산화물이 입자 성장을 억제하고 기공 소멸이 덜 되어 생긴 현상으로 생각된다.

3-6 KCl 중량비에 따른 변화

Figure 7은 (Ba_{0.8}Pb_{0.2})(Ti_{0.994}Nb_{0.006})O₃의 분말 합성시 사용된 KCl 중량비가 증가함에 따라 밀도는 KCl 중량비 0.6 까지 조금씩 감소하다가 증가한다. 이것은 미세구조의 변화에서 기인한 것으로 볼 수 있으며 Figure 8의 금속현미경 사진을 보면 사용된 KCl의 중량비가 증가함에 따라 결정립의 크기는 점차 감소하여 0.6이었을 때 가장 작아졌다가 조금씩 증가하였다.

Figure 9는 MSS 법에 의한 (Ba_{0.8}Pb_{0.2})(Ti_{0.992}Nb_{0.006})O₃ 제조시 사용된 용재 KCl 사용량이 적은 경우 Ba 자리에 치환되는 K⁺이온의 양이 적으므로 0.6 mole% 첨가된 Nb는 고용한계 이상이어서 입체면으로 일부가 산화물 형태로 고저항 층을 형성할 것으로 예상되며 그 결과 상은 비저항이 높아진 것으로 볼 수 있다. 사용한 KCl의 양이 증가하여 중량비가 0.6이 되면 상은 비저항은 가장 낮아지고 0.8이나 1.0이 되면 많은 양의 K⁺이온이 Ba 자리에 치환되어 (3)식에 의해 정공이 생성되어 Nb⁵⁺의 Ti 자리 치환에 의해 생성된 donor 전자를 보상하여 상은 비저항이 증가하였다. 한편 PTCR 효과는 KCl 중량비가 0.8이었을 때 컸다. 이것은 입체의 전위 장벽이 충분히 형성되어 비록 상은 비저항은 KCl 중량비가 0.6일 때 보다 크지만 Curie 온도 이상에서의 비저항을 높이므로서 PTCR 효과가 증가하였다.

4. 결 론

1. 용융염 합성법에 의해 (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃를 비교적 낮은 온도인 800°C에서 합성하였다. Pb가 0.1 mole 치환된 조성의 경우에는 800°C에서 2시간 유지하면 합성되었으며 0.2 mole 이상 치환된 경우에는 800°C에서 1시간 하소하면 합성되었다

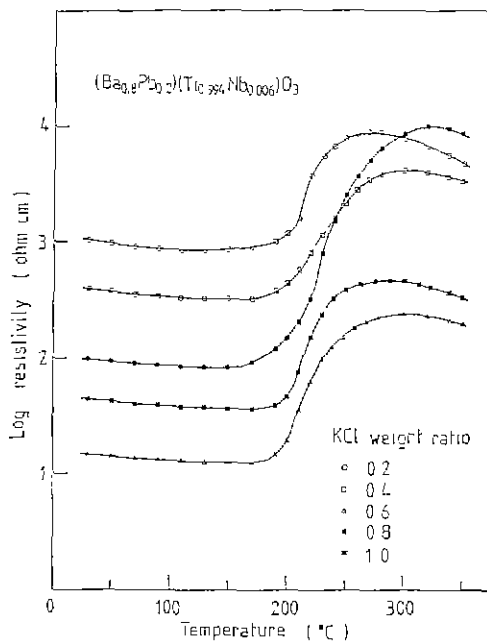


Fig.9. Resistivity-temperature characteristics with the variation of KCl weight ratio.

2. CMO 법에 의한 시편과 MSS 법에 의한 시편의 격자 상수를 비교해 본 결과 MSS 법의 경우에는 Vegard 법칙으로 부터의 편차도 작았으며 tetragonality도 보다 컸다. 이것은 보다 낮은 합성온도를 가진 용융염 합성법에서는 PbO의 손실이 적은 것에 기인한 것으로 볼 수 있다.

3. KCl 중량비를 0.8로 하고 (Ba_{0.8}Pb_{0.2})TiO₃에 Nb⁵⁺를 0.2 mole% 첨가했을 때는 K⁺이온의 영향으로 전자가 정공에 의해 보충되어 상은 비저항이 높았으나 첨가량이 증가함에 따라 비저항은 점차 감소하여 0.6 mole%일 때 가장 낮았으며 그 이상 첨가시 조금씩 증가하였다.

4. (Ba_{0.8}Pb_{0.2})(Ti_{0.994}Nb_{0.006})O₃ 제조시 사용된 KCl의 중량비가 증가함에 따라 상은 비저항은 감소하다 증가하는 경향을 보였다. 이것은 K⁺이온의 Ba²⁺ 자리 치환에 의해 생성된 정공과 고용 한계 이상 과량 첨가된 donor Nb⁵⁺ 간의 상호 작용에 의한 것이다

감사의 말씀

본 연구는 한국과학재단 연구비로 이루어진 것으로 한국과학재단에 감사드립니다

REFERENCES

1. P. W. Haayman, R. W. Dam and H. A. Klasems, "Method of Preparation of Semiconducting Materials", German Patent 929, 350, June 23, 1955.
2. E. Andrich, "Properties and Application of PTC Thermistors", *Electronic Applications*, **26**(3) 123(1965).
3. P. D. Levett, "Properties and Application of PTC Thermistors", *Ceramic Age*, May 44-47(1967)
4. E. J. W. Verwey, P. W. Haaijman, F. C. Romeijn and G. W. Van Oosterhout, "Controlled Valency Semiconductors", *Philips Res Rpts.*, **5**(6) 73(1950).
5. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(10) 484(1964).
6. G. H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanates", *Solid State Electron.*, **7**(12) 895(1964).
7. J. Daniel, K. H. Hardtl and R. Wernicke, "The PTC Effect of Barium Titanates," *Philips Tech. Rev.*, **38**(3) 73(1978/79).
8. G. V. Lewis, C. R. A. Catlow and R. E. W. Casselton, "PTCR Effect in BaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10) 555(1985).
9. T. Matsuoka, Y. Matsuo, H. Sasaki, and S. Hayakawa, "PTCR Behavior of BaTiO₃ with Nb₂O₅ and MnO₂ Additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2) 108(1972).
10. M. Kuwabara, "Effect of Microstructure on the PTCR Effect in Semiconducting Barium Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(11) 639(1981).
11. O. Saburi, "Semiconducting Bodies in The Family of Barium Titanates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(2) 54(1961).
12. Y. Ichikawa and W. G. Calson, "Yttrium Doped Ferroelectric Solid Solutions with Positive Temperature Coefficient of Resistivity", *Ceram. Bull.* **42**(5) 312(1969).
13. M. Kuwabara and K. Kumamoto, "PTCR Characteristics in Barium Titanate Ceramics With Curie Point Between 60°C and 360°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(11) C-214(1983).
14. Yu. I. Goltsov, O. I. Prokopalo and L. A. Belova, "Positive Temperature Coefficient of Resistivity in Doped Lead Titanate", *Sov. Phys. Solid State*, **14**(3) 805(1972)
15. K. H. Yoon, K. Y. Oh and S. O. Yoon, "Influence of Synthesis Methods of the RTCR Effect in Semiconductive BaTiO₃", *Mat. Res. Bull.*, **21**(12) 1429(1986).
16. K. H. Yoon and E. H. Lee, "PTCR Effect in Semiconductive BaTiO₃ Prepared in Molten KCl", *High Tech Ceramics*, edited by P Vincenzini, pp. 1973(1987).
17. D. R. Turner and H. A. Sauer, "Ohmic Contacts to Semiconducting Ceramics", *J. Electro-chemical Soc.*, **107**(3) 250(1960).
18. L. A. Shebanov, V. Ya. Fritsberg, and M. Zh. Freimane, "Validity of Vegard's Law in Ferroelectric Solid Solutions Based on BaTiO₃ and SrTiO₃", *Sov. Phys. Solid State*, **23**(3) 373(1981)
19. G. Shirane and K. Suzuki, "On the Phase Transition in Barium-Lead Titanate", *J. Phys. Soc.*, **6**(4) 274(1951)
20. M. N. Swilam and A. M. Gudalla, "Effect of Addition on the Sinterability of Barium Titanate", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **74**(5) 165(1975).
21. N. H. Chan and D. M. Smyth, "Defect Chemistry of Donor Doped BaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4) 285(1984).
22. G. H. Jonker and E. E. Havinga, "The Influence of Foreign Ions on the Crystal Lattice of Barium Titanate", *Mat. Res. Bull.*, **17**(3) 345(1982).