Journal of the Korean Ceramic Society
Vol.28, No 3, PP.179~188, 1991.

분위기 변화에 따른 반도성 $BaTiO_3$의 전기적 특성 연구

최기영·한응학·박순자
서울대학교 무기재료공학과

(1990년 6월 5일 접수)

Studies on the Electrical Properties of Semiconducting $BaTiO_3$ by Changing Sintering Atmosphere

Ki Young Choi, Eung Hak Han and Soon Ja Park
Dept. of Inorg. Mat. Eng., Seoul National University

(Received June 5, 1990)

요 약

PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity)효과는 계면에서의 저항에 의한 효과임을 예상할 수 있는 바, 환원성 분위기인 수소 분위기와 중성인 질소 분위기를 사용하여 결함농도를 바꿔 제작한 반도성 $BaTiO_3$시편들을 다시 산화성 분위기로 열처리를 한 후, 이때의 조성분석과 전기적 특성을 조사하였다.

조성분석 결과 질소 분위기로 소결한 시편들의 경우 계면부근에서의 Ba 함량이 입자 한가운데보다 훨씬 낮음을 알 수 있었고, 전기적 특성 측정 결과 이들의 PTCR 효과가 우수하게 나타났다. 계면에서의 저항과 입자내부에서의 저항을 따로 분석한 결과 PTCR 효과는 계면에서의 저항과 거의 일치함을 알 수 있었다. 또한, 각 온도에서의 capacitance 측정결과, 질소 분위기로 소결한 시편의 경우 전하공핍층의 증가로 인해 상온저항이 커지고 capacitance는 감소하는 현상이 현저하게 나타났다.

이는 조성분석 결과에서의 양이온의 감소현상과 일치함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The semiconducting $BaTiO_3$ ceramics used in this study were sintered in the reducing atmosphere(hydrogen gas) and neutral atmosphere(nitrogen gas), then were heat-treated in air to vary defect concentrations. In this experiment, the correlations between the composition analysis and electrical characteristics of these samples were investigated.

When the $BaTiO_3$ ceramics were sintered in N_2 atmosphere, it was observed that the Ba contents near the interface were lower than that of the grain center, and these samples showed superior PTCR effects. From analysis of the resistivities of grains and grain boundaries by CIRM(Complex Impedance Resonance Method), it was confirmed that the PTCR effects were caused by the resistivity of grain boundaries. And from measurement of the capacitance at each temperature, the samples sintered in N_2 atmosphere show the increase of room temperature resistance and the decrease of capacitance as a result of the increase of the charge depletion

layers.

This phenomenon agrees well with the cation deficiencies in the analytical results.

1. 서 론

강유전성 재료인 $BaTiO_3$에 +3가, +5가 등의 donor 이온을 첨가하거나 강한 환원성 분위기를 사용하면 n형 반도체가 되고, Curie Temp. 부근에서 저항이 급격히 증가하여 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity)현상을 나타낸다[1-4]. Curie Temp. 이상에서 저항의 현저한 증가는 단결정에서는 나타나지 않고[5] 주파수 의존성을 띠며[1], field strength 의존성이 나타난다고 밝혀진 바 있으므로[5] PTCR 현상은 입자사이의 계면에서의 접촉저항에 의한 효과임이 유력하다고 볼 수 있다. 이에 대한 이론으로는 Heywang[6,7] 등이 보고한 "potential barrier model"이 정설로 받아들여져 왔으며 자세한 연구들이 진행되어 왔다.

이상에서와 같이 PTCR은 계면의 효과로 인한 현상이므로, PTCR을 개선하기 위한 방법은 곧, 계면의 물리적, 화학적 변화를 필요로 하며 이에 대한 전기적 특성 연구 등이 병행되어야 한다. 이를 위해서 최근에는 단순한 공정의 개선보다는 계면에서의 결함구조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 이에 대한 이해가 더욱 필요하다고 생각된다.

본 실험에서는 J. Daniels 등이 주장한 doped $BaTiO_3$ n-type 반도체의 P_{O_2}에 대한 결함구조를 PTCR 현상과 이에 따른 전기적 물성 측정을 통하여 확인하여 보았다. 즉, 결함구조를 변화시키려고 일반적인 소결조건인 산화성 분위기를 피하고, 환원성 분위기인 수소 분위기와 중성인 질소 분위기를 사용하여 소결한 반도성 $BaTiO_3$ 시편들을 다시 산화성 분위기로 소결온도보다 낮은 온도로 열처리를 한 후, 이때 일어나는 소결특성과 전기적 특성을 비교하였다. 이때, 계면부근과 입자내부에서의 성분 차이를 EPMA로 확인하여 PTCR 현상의 진도기구를 밝혀보았고, 전기적 특성 측정에서는 계면효과를 알아보기 위하여 입자내부와 입계의 저항을 따로 구분하는 복합임피던스법(The Complex Impedance Resonance Method)으로 측정하였다[8].

2. 실험방법

2.1. 시편준비

2.1.1. 혼합 및 성형

본 실험에서 사용한 $BaTiO_3$ 분말은 TAM사의 고순도 시약이며 그 조성비와 특성은 Table 1과 같다. 반도체화시키기 위해 0.3mol% Y_2O_3를 첨가하였다. 에틸알콜을 매체로 지르코니아볼을 사용하여 24시간 습식혼합한 후, 70-80℃ oven에서 건조하고 마노 막자사발로 미분쇄하였다. 이를 1/2 inch 원형 mold로 원판형시편을 제작하고 단동식 유압프레스로 pre-mold한 후, IP(정수압 프레스)로 1 ton/cm²의 압력으로 성형하였다.

2.1.2. 소결 및 열처리

수소 대 질소 비 1 : 9인 조건과 질소만의 두가지 분위기로 지르코니아기판 위에서 1430℃로 1시간 동일한 조건으로 여러 시편을 동시에 소결한 후 그중 두 개씩 온도와 시간을 달리하여 공기 중에서 열처리하였다. PTCR 효과는 냉각중 1270℃ 근처에서 이루어진다는 보고가 있으므로[9] 열처리 후 냉각속도를 2℃/min로 일정하게 서냉하였다.

열처리온도는 1430℃에서 1130℃까지 100℃ 간격으로 나누어 행하였고, 열처리시간은 차이를 크게하고 이때의 온도는 수소 분위기로 소결했을 경우 이차상이 가장 확실하게 구별되는 1230℃로 택하였다.

본 실험에서 사용한 소결과정 및 열처리과정을 Fig. 1에

Table 1. The Composition of $BaTiO_3$ Powder Used in this Experiment.

COMPONENT	WEIGHT(%)
BaO	65 60
TiO_2	34 23
SiO_2	0 01
Al_2O_3	0.02
Fe_2O_3	0.006
Na_2O	0 01
SO_3	0.025
CO_2	0 017
SrO	0.07
SURFACE AREA	2.08 m^2/gm
AVERAGE SIZE	1.5 μM

(Certified analysis report of TAM Ceramics Inc. Lot No. 105)

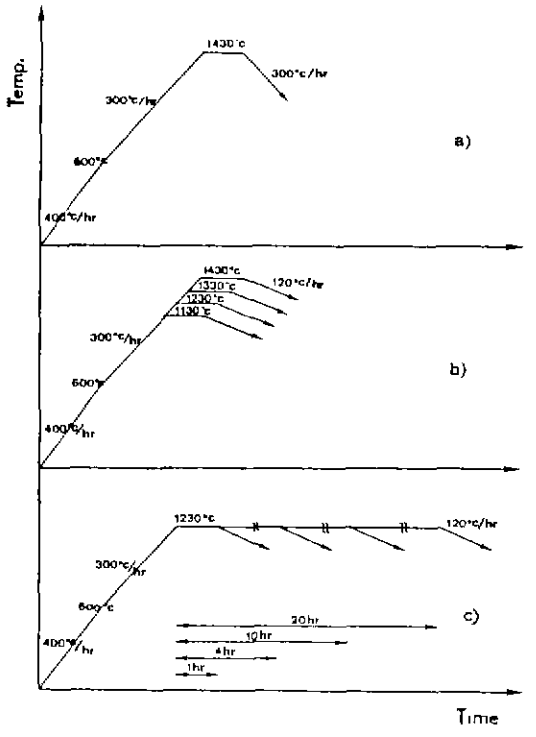

Fig.1. Sintering and heat treatment schedules. (a) Sintering in H_2/N_2 and N_2. (b) Temperature variation of heat treatment in air, (c) Time variation of heat treatment in air.

나타내었다.

2.1.3. 전극부착

소결한 시편을 1000, 1200번 sand paper로 연마하고 이를 다시 diamond paste를 사용하여 재연마하였다. 30% HCl 수용액에 HF에 소량 첨가하여 에칭용액으로 사용하였다. 이때, 같은 조성의 $BaTiO_3$ 분말을 에칭액에 소량 첨가하여 시편의 tear-out을 방지하였다.

Kanigen Co.의 Ni 무전해 도금액으로 전처리과정 등을 거쳐 도금한 후 300℃에서 30분간 소부하여 낮은 ohmic 접촉의 전극을 제조하였다.

2.2. 전기적 특성 조사

온도-저항 특성은 열전대 보호관 끝에 시편을 매달아 온도평형이 유지되는 늦은 승온속도(2℃/min)로 Hewlett-Packard제 pA meter 4140B로 측정하였다. 온도변화에 따른 각 온도에서의 저항과 고유한 capacitance 값을 측정하기 위하여 40-200℃까지 1℃/min로 승온시키며 Hewlett-Packard제 4192A LF impedance meter를 사용하여 측정하였다.

2.3. 미세구조 관찰 및 조성분석

시편을 polishing하여 에칭한 후 광학현미경으로 미세조직을 관찰하였다. 이때 polishing 매체로는 에탄올을 사용하였는데, 이는 존재 가능성이 있는 Ba_2TiO_4상이 물에 쉽게 가수분해 된다는 보고가 있었기 때문이다[10]. 입계와 입자내부의 조성을 EPMA로 분석하였다. 이때의 beam current는 10.01nA이었고, 20kV로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조

소결조건과 열처리조건을 달리한 시편들의 미세구조를 Fig.2에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 수소분위기 소결시편의 미세구조에서 계면을 따라 이차상의 넓은 분포가 보이며 열처리시간의 변화보다 온도의 변화에서 더욱 두드러짐을 알 수 있고 특히, 이 이차상은 1230℃ 이상의 온도에서 주로 생성됨을 볼 수 있다. 수소 소결시편에서 1230℃로 열처리한 경우, 전 계면영역에 걸쳐 나타난 이차상은 열처리온도 증가에 따라 입자내부로 넓게 확산되는데, 대개 수소 소결시편은 질소 소결시편에 비해 porous하고 큰 입자로 성장하고 있으며 이들은 또한 closed pore로 형성됨을 알 수 있다.

3.2. 성분 분석

Fig.3은 EPMA 분석결과를 나타낸 것이다. 계면 위에 beam을 맞춰 분석한 값과 계면에서 약간 벗어난 부근, 그리고 입자 한 가운데의 세부분으로 나누어 측정하였다.

여기에서 계면으로부터 입자내부로의 BaO, TiO_2의 함량분포를 살펴보면, BaO는 계면위에서 전 시편에 걸쳐 높은 함량을 나타냄을 알 수 있는데 이것으로 보아 Fig. 2에서도 나타나듯이 전 계면에 걸쳐 덮여있는 이차상은 BaO의 낮은 solubility 때문에 close-packed perovskite 구조에서 생길 수 있는 BaO excess의 상($BaO \cdot nBaTiO_3$)일 것으로 짐작할 수 있다. 그러나 성분의 무게함량비로 볼때 Ba_2TiO_4의 새로운 상은 생기지 않은 것으로 보이며, BaO excess의 연속구조인 것으로 판단된다[10].

BaO의 양은 이차상이 많은 계면에서 가장 높고 계면에서 약간 떨어진 부근에서 가장 낮은 값을 나타내며, 입자

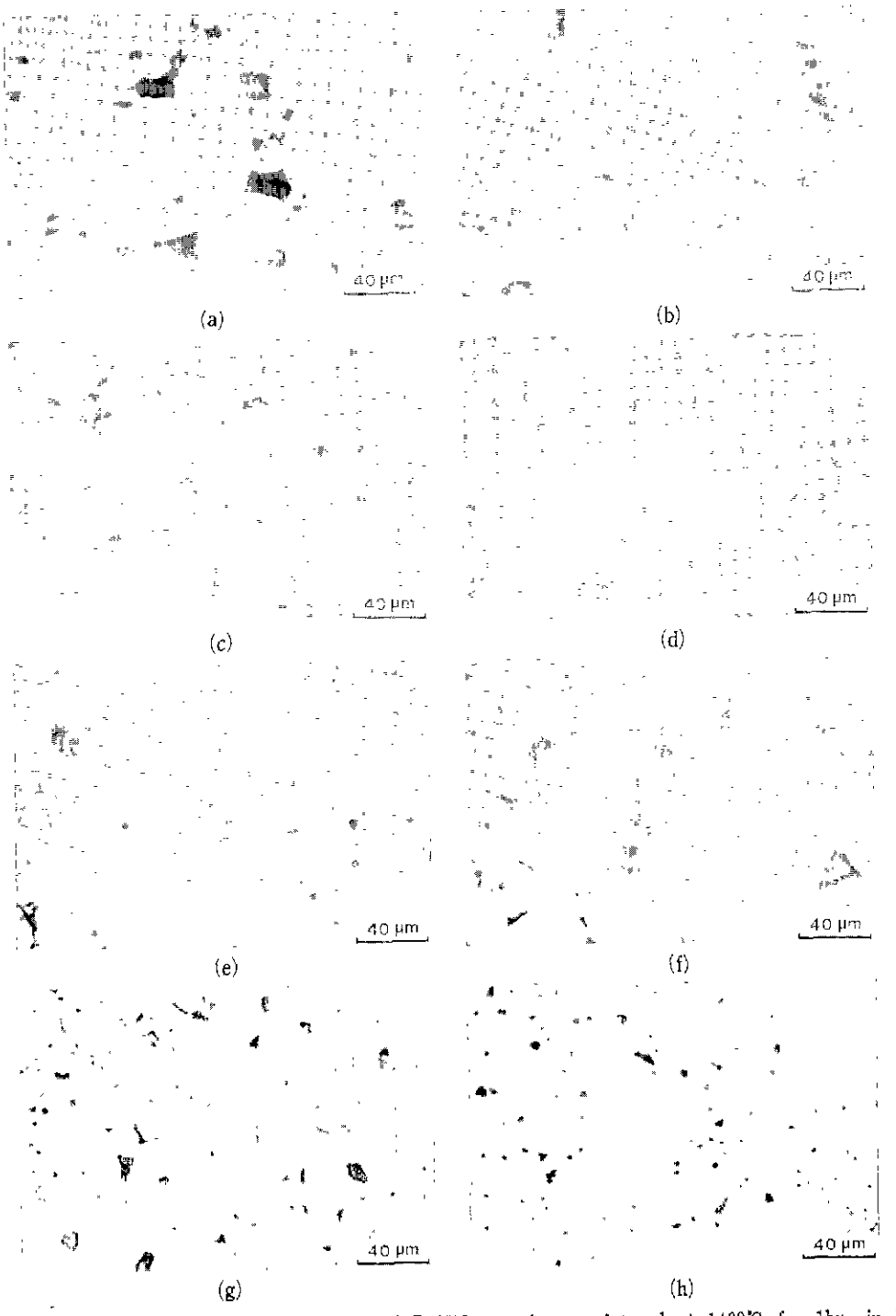

Fig.2. Microstructures of 0.3mole% Y_2O_3 doped $BaTiO_3$ specimens sintered at 1430℃ for 1hr, in H_2/N_2 atmosphere and heat treated for 1hr, in air at (a) 1430℃, (b) 1330℃, (c) 1230℃ and (d) 1130℃; and sintered at 1430℃ for 1hr, in N_2 and heat treated for 1hr, in air at (e) 1430℃, (f) 1330℃, (g) 1230℃ and (h) 1130℃.

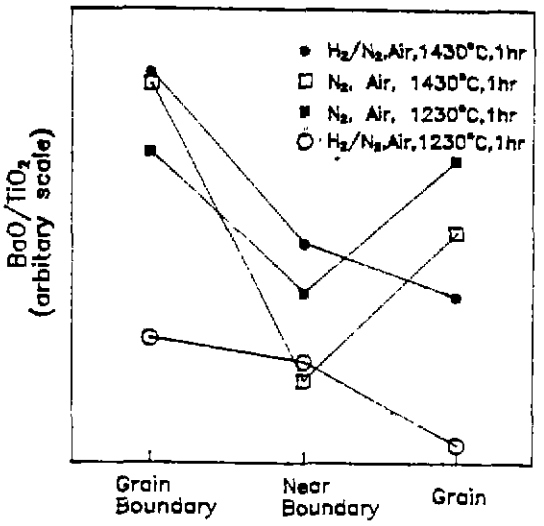

Fig.3. Distributions of BaO/TiO_2 measured by EPMA.

내부로 갈수록 다시 증가함이 PTCR 현상이 우수한 시편에서 일반적으로 나타나는 현상이었다. 특히, 질소 소결시편에서 온도변화를 주어 열처리한 경우 이러한 현상이 가장 두드러졌는데, 이는 열처리온도 변화에 민감하게 Ba 이온의 확산이 이루어졌으리라 예상된다. 또한, TiO_2양의 분포는 전 시편에 걸쳐서 BaO의 분포와 반대일 것이므로 이차상이 TiO_2 과잉의 조성이라고는 보기 힘들것 같다.

이상에서 PTCR 현상이 좋게 나타난 질소 소결시편의 경우에서 특히 계면부근에서의 Ba 함량이 낮게 나타나는 것으로 볼때, PTCR 현상의 전도기구는 열처리나 냉각과정 중에서 형성되는 V_{Ba}'' 보상층일 것이라고 생각된다. 그러나 Fig.4에서 생각할 수 있듯이 수소분위기 소결시에는 질소분위기 소결시보다 그림상의 더 왼쪽으로 결함농도가 주어질 것이므로 동일한 조건으로 산화시킬 때 충분한 핑형상태에 도달하지 않는 한 소결상태에서 빠져나온 산소 등이 다시 제자리로 들아가기 어렵다고 생각된다. 그러므로 수소 소결시편의 defect 농도는 질소시편보다 X 축상의 왼쪽에 있으리라고 생각된다. 실제 실험중에도 수소 소결시편은 질소 소결시편에 비해 소결후 검은 빛깔을 띠며 porous 한 모양을 하고 있었고 상은전기 저항값도 상당히 낮은 상태였다. 산화과정으로 열처리한 후에도 두 시

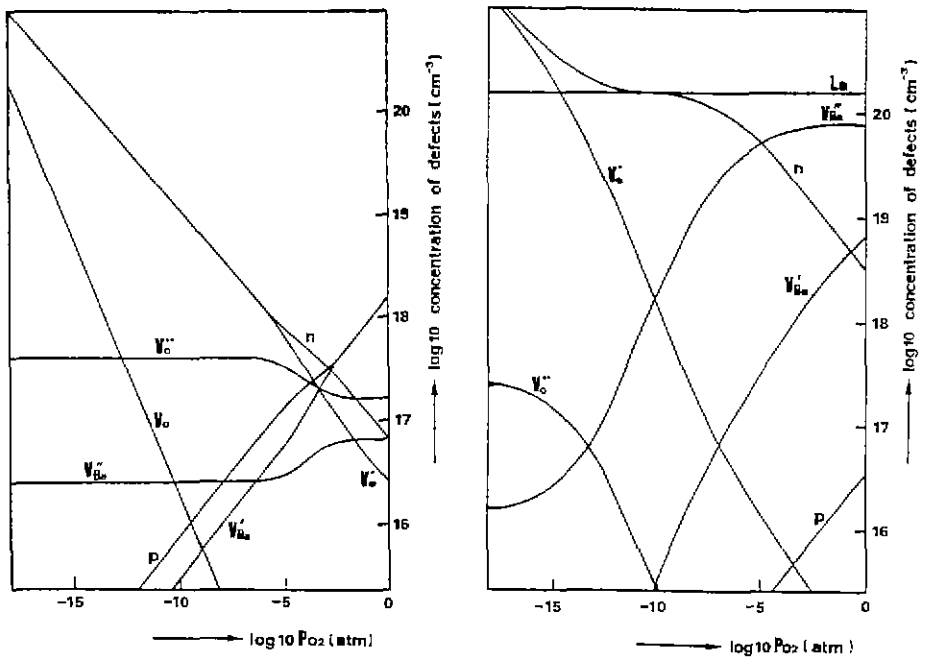

Fig.4. Defect distribution of undoped $BaTiO_3$ and 1 mole% doped $BaTiO_3$ at high temperature. (a) at 1200℃, undoped, (b) at 1200℃, doped (after J. Daniels[20])

편간에는 외관상의 차이와 저항의 차이도 역시 나타났다. 그러므로 수소 소결한 시편은 질소 소결시편에 비해 PTCR 효과가 크게 나타나지 않았다고 생각된다. 본 실험에서 질소와 수소분위기를 사용하고 동일한 조건으로 재산화시킨 것은 근본적으로 산소 양의 차이를 일으키므로 소결 분위기에서 모든 시편들은 낮은 Po_2로서 n-type 영역에 들어있게 되고, 이를 대기 중에서 열처리를 함에 따라 Po_2가 증가하며 $[V_{Ba}'']$가 증가하는 p-type 영역으로 들게된다[11,12]. 이때, 질소 소결시편의 $[V_{Ba}'']$농도가 더욱 증가하게 되며, 산소의 흡착은 선택적으로 불안정한 상태인 계면에 우선적으로 흡착되므로 $[V_{Ba}'']$농도를 비교해 보면 수소 분위기 소결시편 입자내부, 수소 분위기 소결시편 입계, 질소 분위기 소결시편 입자내부, 질소 분위기 소결시편 입계의 순으로 커진다고 볼 수 있다.

3.3. 전기적 특성

이들 시편의 전기적 특성 측정결과, Fig.5-7에 나타나듯이 질소시편이 가장 높은 PTCR 효과를 나타내며, PTCR 현상은 계면의 전위장벽에서 일어나는 현상이 유력하므로, PTCR 효과는 결국 산소의 선택적 흡착에 의한 $[V_{Ba}'']$형성과 그 농도에 비례한다고 생각할 수 있다. 또한 $BaTiO_3$에서 Tc 이하 온도에서 낮은 저항이 나타나는 것은 자발분극으로 인해 c축 방향으로 응력-변형이 생기며, 이로 인한 strain으로 인해 전하가 발생되어 보상층의 acceptor 준위를 상쇄시키는 것으로 설명되며, Tc 이상의 온도에서는 tetragonal에서 cubic으로의 전이에서 자발분극이 사라지며 Heywang 등의 모델에 의해 전위장벽이 증가하는 것으로 설명된다[7,13,14].

이상에서 알 수 있듯이 Tc를 전후하여 입계 뿐만 아니라 입자내부에도 어떤 전이가 일어날 것을 예상할 수 있

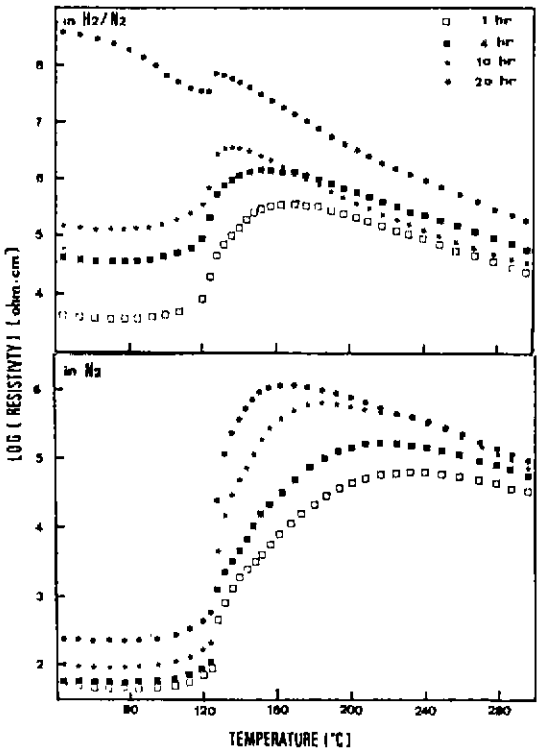

Fig.5. Resistivity vs. temperature curve with heat treatment time in air, sintered at 1430℃ for 1 hr. in H_2/N_2 and N_2.

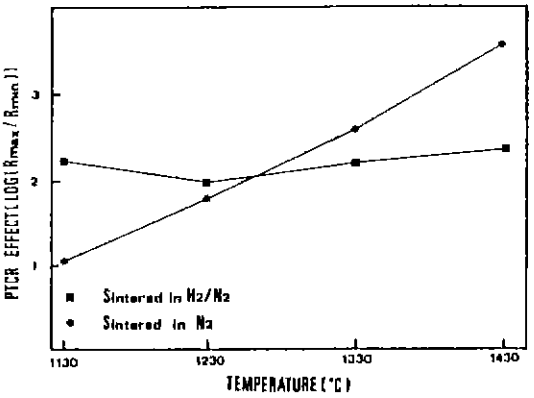

Fig.6. PTCR effect with heat treatment temperature in air, sintered in H_2/N_2 and N_2.

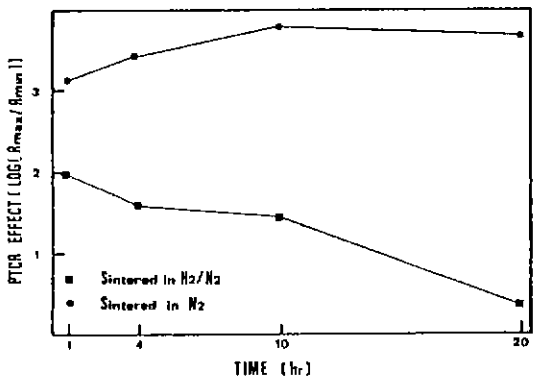

Fig.7. PTCR effect with heat treatment time in air, sintered in H_2/N_2 and N_2.

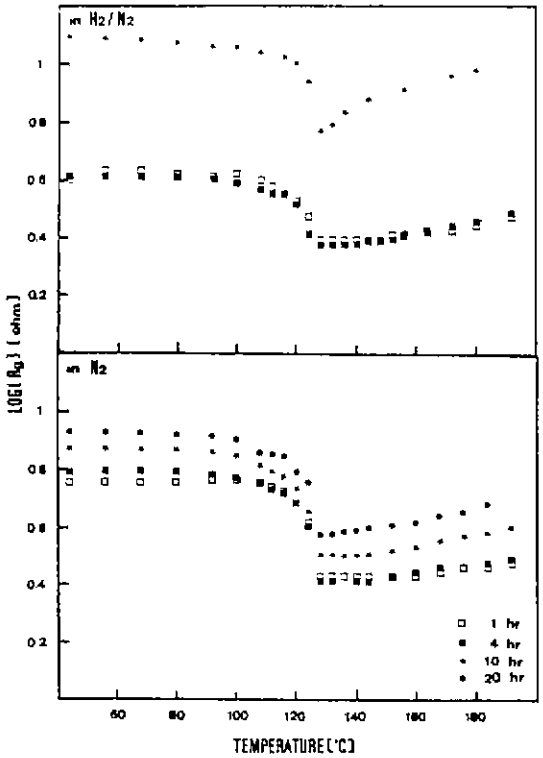

Fig.8. Resistance of grain vs. temperature curve with heat treatment time in air, sintered in H_2/N_2 and N_2.
(by complex impedance resonance method)

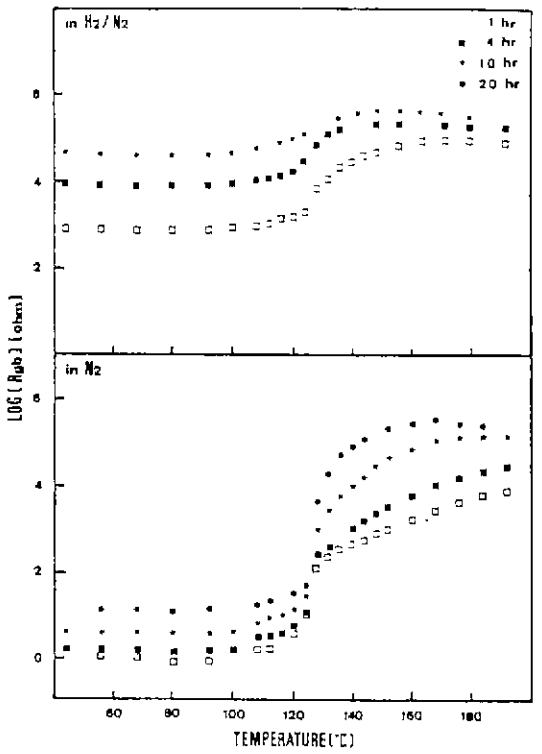

Fig.9. Resistance of grain boundary vs. temperature curve with heat treatment time in air, sintered in H_2/N_2 and N_2(by C.I.R.M).

으며 실제 입자내부와 입계저항을 따로 분리해 낼 수 있는 임피던스법으로 입자내부의 저항변화를 알아본 결과, 모든 경우에 걸쳐 Fig.8과 같이 Tc 근처에서 저항의 변화가 나타남을 알 수 있었다. 이에 대한 명확한 설명은 할 수 없지만, bulk 자체의 저항이 NTC-PTC-NTC 현상으로 바뀌는 것처럼, 입자내부도 Tc 근처에서 NTC에서 PTC로의 전이가 일어난다고 예측할 수 있으며, 이는 $BaTiO_3$ 고유의 성질인 Tc를 전후한 입자내의 구조적 변화에 기인한다고 볼 수 있다. 임피던스 법에 의해 계면의 효과를 분리하여 온도에 대해 plot한 Fig.9에서 나타나듯이 bulk 전체의 PTCR효과는 계면의 효과에 거의 의존함을 알 수 있다.

40℃에서 200℃사이의 온도변화에 따라 주파수를 변화시켜 가며 임피던스법에 의해 각 저항을 분석한 결과, Tc 온도 부근에서 갑자기 capacitance는 감소하게 되며 이 현상은 PTCR효과와 일치함을 알 수 있다(Fig.10).

일반적으로

$$Q=CV \quad \cdots\cdots (1)$$

의 식에 의해 일정한 인가전압하에 capacitance는 전하량에 비례하게 되는데 dopant로 첨가한 Y^{3+}가 Ba^{2+}자리에 치환되어 모두 이온화되었다고 가정한다면 이들이 전자 source로 작용하게 되고 이에 따라 전하량은 일정하다고 볼 수 있다. 이때, 계면에서 생기는 양이온 빈자리에 의한 전하보상층이나 절연층 등은 전도전자에 대한 trap으로서의 역할을 하는 acceptor 상태를 만들게 되고, 이로 인하여 n-type 반도체인 입자내부와는 별개의 에너지준위를 갖게 된다. 이러한 표면상태(surface states)를 Fig.11에 나타내었다[15].

그림에서 나타나듯이 계면부근에 접해있는 n-type 영역에서의 전도전자들이 표면상태로 떨어지게 되고 그들의 에너지준위가 낮아지므로 계면에서의 Fermi 에너지는 낮

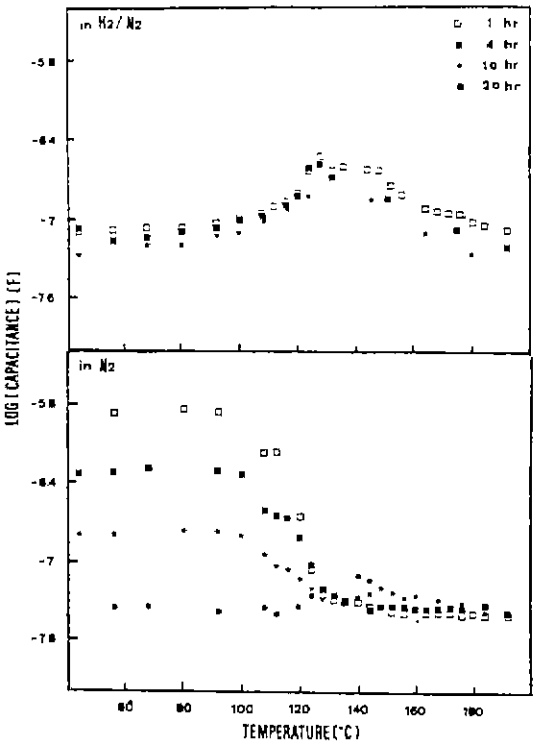

Fig.10. Capacitance vs temperature with heat treatment time in air, sintered in H_2/N_2 and N_2 (using the C.I.R.M.).

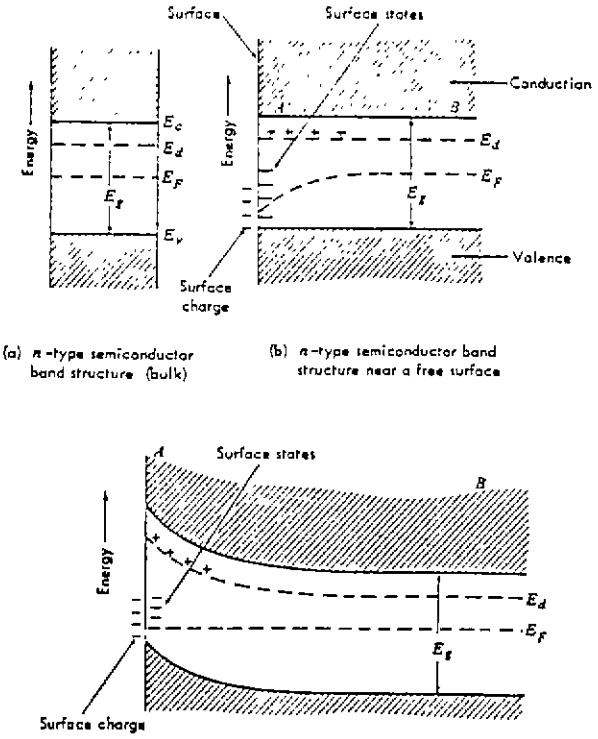

Fig.11. Energy band diagram of $BaTiO_3$ at a grain boundary (after C.R Barrett[22]).

아지게 된다. 이때, 입자내부의 전자들이 Fermi 에너지의 기울기 감소에 따라 계면으로 모이게 되고 그 영역에서 늘어난 음의 전하들에 의해 다시 에너지 준위는 올라가게 된다. 즉, 입자의 모든 부분에서 Fermi 에너지가 같아질 때까지 전자들은 계면으로 이동하게 되고 계면에서의 에너지 띠(energy band)는 휘어지게 된다. 이로 인하여 계면 부근에는 많은 양과 음의 전하들이 같은 수만큼 쌓이게 되고 이들이 계면에서의 capacitance에 영향을 주게 된다. capacitor는 계면에만 존재한다고 생각할 수 있으므로

$$C=\varepsilon_0\varepsilon\frac{A}{d} \quad \cdots\cdots(2)$$

와

$$\frac{1}{\varepsilon_{eff}}=\frac{1}{d_g}\left(\frac{d_i}{\varepsilon_i}+\frac{d_c}{\varepsilon_c}\right) \quad \cdots\cdots(3)$$

의 식에서 capacitance는 절연층이나 보상층의 두께에 의존함을 알 수 있다. 이때 ε_0는 진공중의 유전상수, A와 d는 전극면적과 거리를 나타낸다. 또한 ε_{eff}는 effective dielectric constant, d_g는 입자크기, d_i, d_c, ε_i, ε_c는 각각 절연층과 보상층의 두께와 유전상수를 나타낸다[16].

열처리시간의 증가는 V_{Ba}''층의 형성을 더욱 유발시키고, 이에 따라 입자내부에서의 전자들이 입계의 acceptor 준위로 모여들어, 두개의 전하공핍층(depletion layer)의 두께는 더욱 증가할 것이라고 생각된다. Fig.12에 이 현상을 나타내었는데, 그림에서 l_D는 양이온 빈자리로 인한 층을 의미하며 전하공핍층(depletion layer)의 길이는 l_R로 나타내었다. 열처리 또는 냉각과정 중에서 l_D가 증가함에 따라 처음에 얇은 층으로 존재하던 전하공핍층이 점점 증가하게 되고 이에 따라 전위장벽도 함께 증가함을 알 수 있다.

즉,

$$l_D=\sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{qN_{deff}}}\,\phi \quad \cdots\cdots(4)$$

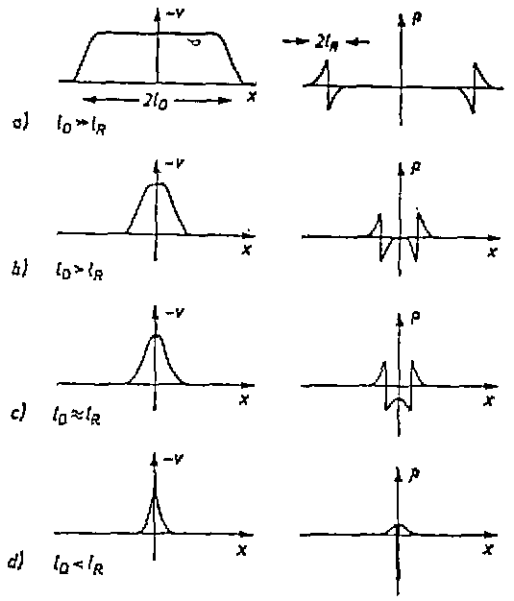

Fig.12. Potential barrier and space charge of n-i-n layers at different values of vacancy compensation layer thickness(after J. Daniels[21]).

의 식으로 쓸 수 있다. 여기에서 ε_s는 유전상수, Nd_{eff}는 dope 한 donor의 농도, ϕ 는 접합전위를 나타낸다[12].

식 (3)에서 보상층의 두께가 두꺼워질수록 ε_{eff}의 크기는 감소하게 되고 식 (2)에서 실제 d값은 계면에서의 전하공핍층의 두께로 생각되므로 열처리시간 증가에 따라 capacitance 값이 감소하는 현상을 설명할 수 있다. 그러나, 수소 소결시편의 capacitance 값 변화는 열처리시간 증가에 관계없이 거의 일정한 값을 갖게 되는데(Fig.10) 이는 조성분석 결과에서도 밝혀진 바와 같이 입자내부와 입계에서의 Ba 양이 거의 변화가 없으므로 보상층의 두께 변화에 별다른 변화가 없음을 알 수 있다.

이상의 결과에서 capacitance 값의 변화는 열처리과정 중 형성된 V_{Ba}''층에 의해 민감한 반응을 나타내는 것을 알 수 있다. 그러나, Tc 이상에서는 수소 소결시편, 질소 소결시편 모두에 결처 포화상태를 갖게되어 capacitance 값 역시 온도의 영향을 받음을 알 수 있게한다.

또한, bias 전압의 인가는 저주파영역에서 효과가 크게

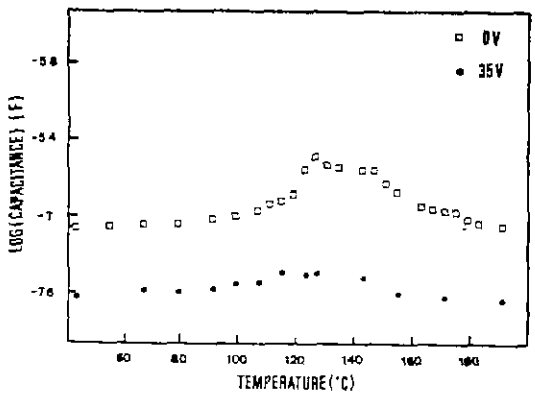

Fig.13. Capacitance vs. temperature curve with bias voltage, sintered in H_2/N_2, heat treated at 1230℃ for 1hr. in air(by C.I.R.M.).

나타나므로 space charge polarization에 기인하는 공핍층의 폭이 전압에 영향을 받게 된다. 이러한 공핍층의 감소는 결과적으로 capacitance 값의 변화를 초래하여 Fig. 13에 나타나듯이 전체 capacitance 값이 아래로 이동하게 된다. 이는 전압 인가에 의해 전자들이 입계의 trap energy level로 trap되어 reverse bias 쪽의 공핍층 폭이 증가하는 것으로 설명될 수 있다.

4. 결 론

1) PTCR 특성이 질소 분위기로 소결한 경우, 열처리 시간과 온도에 비례하여 우수하게 나타나는 것은 PTCR 현상을 일으키는 acceptor 준위가 [V_{Ba}'']에 의한 것이며, 수소 분위기로 소결한 경우에 생기는 절연층보다 [V_{Ba}'']의 농도에 의한 전하보상층이 PTCR 효과나 특성등에 주요한 인자인 것으로 생각된다.

2) 각 온도에서의 capacitance 측정결과, capactitance는 전하축적의 정도를 나타내고 그 두께에 의존하므로, 질소 소결시편에서는 열처리시간이 길어짐에 따라 V_{Ba}'' 보상층 두께의 증가로 인한 전하공핍층의 증가로 상온저항이 커지고, capacitance는 감소함을 알 수 있었다 그러나, 수소 소결시편에서는 전체적인 capacitance가 감소하여 열처리시간 변화에도 거의 일정한 값을 나타내는데 이는 절연층의 효과가 우세하여 나타난 결과라고 생각된다.

3) 인가전압에 의한 capacitance 측정에서 인가된 전압은 계면의 전위장벽을 상당한 양 낮추었으며, 이 효과는

큰 저항일 경우 현저히 나타났다.

4) EPMA 측정 결과, 질소 소결시편에서 입자내부와 입계 사이의 Ba 이온 농도차가 크게 나타났는데, 이는 위의 측정 결과들과 잘 일치하며 PTCR 전도기구는 [V_{Ba}'']가 주된 영향임을 알 수 있었다.

5) 이상의 결과에서 PTCR 현상과 그에 따른 전기적 특성들은 Daniels 등이 주장한 V_{Ba}''에 의한 전하보상층의 이론과 잘 일치함을 알 수 있었다.

「감사의 글」

이 연구는 88년도 문교부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanate," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14** (9) 1159 (1959).
2. Verwey, Haaijman, "Controlled Valency Semiconductors," *Philips Res. Rep.*, **5** (6) 173 (1950).
3. I. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19** (2) 159 (1964).
4. P.W. Haayman, Cerman Patent, 929, 350 (1955).
5. G. Goodman, "Electrical Conduction Anomaly in Samarium-Doped Barium Titanate," *J. Am. Cer. Soc.* **46**, 48 (1963).
6. W. Heywang, "Barium Titanate als Sperrschichthalbleiter," *Solid State Electron.*, **3**, 50(1961).
7. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Cer. Soc.*, **47** (10) 484(1964).
8. 윤상옥, "반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스의 저온소결과 전기적 성질 및 복합 임피던스의 공진법에 의한 계면해석," 연세대학교 박사학위 논문 (1987).
9. M. Kahn, *Am. Cer. Soc. Bull.*, **50** (8) 676 (1971).
10. Y.H. Hu, D.M. Smyth, "Solubility of BaO in $BaTiO_3$," *J. Am. Cer. Soc.*, **68** (7) 372 (1985).
11. J. Daniels, K.H. Hardtl, "Electrical Conductivity at High Temp. of Donor-Doped Barium Titanate Ceramics," *Philips Res. Rep.*, **31**, 487 (1976).
12. J. Daniels, et. al., *Philips Res. Rep.*, **31**, 544 (1976).
13. G.H. Jonker, "Equilibrium Barriers in PTC Thermistors," Advances in Cer., Vol.1, p.155, (1981).
14. G.H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate," *Solid State Electron.*, **7**, 895 (1964).
15. C.R. Barrett, et. al., The Principles of Eng. Mat. p.428(PRENTICE HALL).
16. R. Wernicke, "The Kinetics of Equilibrium Restoration in Barium Titanate Ceramics," *Philips Res. Rep.*, **31**, 526 (1976).