

## SrTiO<sub>3</sub>계 Grain Boundary Layer Capacitor에서 2차 열처리 산화물의 Frit화가 유전적 성질에 미치는 영향

유재근 · 최성철 · 이응상

한양대학교 무기재료공학과  
(1991년 1월 5일 접수)

---

### Effect of the Frit of the 2nd Firing Oxide in SrTiO<sub>3</sub>-Based GBLC on the Dielectric Properties

Jae-Keun You, Sung-Churl Choi and Eung-Sang Lee

Dept. of Inorganic Materials Eng. Hanyang university

(Received January 5, 1991)

#### 요 약

SrTiO<sub>3</sub>계 GBL(Grain Boundary Layer) Capacitor의 입체상이 형성되는 2차 열처리 공정에서 PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 Frit를 침투시켰을 때의 유전성질의 변화와 미세구조를 관찰하였다.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 SrTiO<sub>3</sub>를 반도체성 요업체로 하기 위하여 1450°C에서 수소와 질소가 혼합된 환원분위기로 4시간 동안 소결하였다.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량을 변화시킨 SrTiO<sub>3</sub>의 환원소성에서 입자크기는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량의 증가에 따라 커지다가 0.2 mole%를 넘으면서 감소하였으며 PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 frit와 산화물을 각각 환원시편에 도포하여 온도와 유지시간을 변화시키면서 2차 열처리를 행한 결과 최적의 유전성질은 frit를 도포하여 1100°C에서 1시간 유지시킨 2차 열처리 조건에서 얻을 수 있었다.

이렇게 제조된 SrTiO<sub>3</sub> GBL Capacitor의 겉보기 유전상수는 약  $3.2 \times 10^4$  유전손실은 0.01~0.02 그리고 안정된 온도계수를 얻을 수 있었으며, 또한 frit 도포와 산화물도포에 따른 유전성질의 비교에서는 frit 적용시 더욱 안정화된 온도의존성을 볼 수 있었다.

#### ABSTRACT

The dielectric properties and microstructure of SrTiO<sub>3</sub>-based grain boundary layer (GBL) capacitor were investigated, and SrTiO<sub>3</sub> GBL capacitor was made by penetrating the Frit (PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system).

The Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics were fired for 4-hours, at 1450°C in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> atmosphere to get semiconductive ceramics.

The grain size of SrTiO<sub>3</sub> sintered at reduction atmosphere had increased as the amount of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> increases and then decreased as the amount of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> exceeded 0.2 mole%.

Insulating reagents which contained PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system frit and oxide mixture were printed on the each semiconductive ceramics and fired at varying temperature and for different holding time. The optimum dielectric properties could be obtained by second heat treatment at 1100°C for 1 hour, when frit paste was printed. A SrTiO<sub>3</sub>-based GBLC had the apparent permittivity of about  $3.2 \times 10^4$ , the dielectric loss of 0.01~0.02 and the stable temperature coefficient of capacitance.

The influence of frit paste on dielectric properties was similar to that of oxide paste but the stability of temperature property of capacitance was improved.

## 1. 서 론

최근 다결정체 ceramics의 입계를 전기적으로 이용한 소자의 연구로서 BaTiO<sub>3</sub>계의 PTCR(Positive Temperature Coefficient Resistance), ZnO계의 Varistor, BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>계의 BLC(Boundary Layer Capacitor)에 대한 연구가 활발히 진행되고<sup>1,2)</sup> 있고 이러한 electronic device 중 수동소자의 하나인 ceramic capacitor는 중요한 전자 제품소자로서 최근의 전자회로의 집적화에 따라 소형이면서 큰 정전용량을 갖는 capacitor에 대한 개발이 요구되고 있다.

BLC는 Perovskite 구조를 갖는 ceramic을 만드체로 만들고 표면층에 유전층을 형성시키는 SBLC(Surface Boundary Layer Capacitor)와<sup>3)</sup> 입계면에 얇은 유전층을 형성시키는 GBLC(Gran Boundary Layer Capacitor)로 나뉘고 있다. BaTiO<sub>3</sub>계 BLC의 제조시 정전용량의 온도 및 주파수 의존성이 좋지 못하여<sup>4)</sup> 1972년에는 Yamaji 등이 큰 정전용량을 가지며 유전손실이 작고 정전용량의 온도 및 주파수 특성이 양호한 SrTiO<sub>3</sub>를 기초로 한 GBLC를 발견한 이후 이에 대한 연구가 널리 이루어지고 있다<sup>5-7)</sup>.

본 실험에서는 SrTiO<sub>3</sub>계 GBLC에서 입계상의 분포와 형성방법에 대한 연구로서 대표적인 donor 첨가제인 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량을 변화시킨 후 질소와 수소가 혼합된 환원분위기에서 소성시켜 GBLC를 제조하기 위한 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량의 결정과 입계상이 형성되는 2차 열처리 공정에서 가장 널리 쓰이는 PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 산화물을 용융시킨 후 frit로 제조하여 도포시켜 열처리하였을 때 2차 열처리시의 온도와 시간에 따른 유전성질의 변화와 이때의 미세구조를 관찰하고자 하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 시편제조

출발원료로 미국 Ferro사에서 제작된 순도 99.8%의 SrTiO<sub>3</sub> 화합물을 사용하였으며 시편의 조성은 반도체화 및 입자성장을 위하여 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 0.025, 0.05, 0.2, 0.4, 0.6 mole% 첨가하였다. 각각의 조성을 Mettler사의 전자저울을 사용하여 10<sup>-4</sup>g의 정확도로 칭량하였으며 zirconia ball을 사용하여 polyvinyl통에서 20시간 동안 ethanol을 분산매로 습식혼합하였다. 분쇄 및 혼합된 시료를 충분히 건조시킨 후 100 mesh체를 이용하여 조립화시키고 이 혼합된 분말을 내경 12 mm 금형에 넣어 300 Kg/cm<sup>2</sup>으로 일차성형한 후 1020 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 정수가압성형하

였다. 이때 성형 결합제는 사용하지 않았다.

성형된 각 조성의 시편은 SrTiO<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub> 공용온도(1440℃) 이상인 1450℃에서 4시간 소결하였으며 소결시 시편의 반도체화를 위한 환원분위기를 제공하기 위하여 90 ml/(N<sub>2</sub>) + 10 ml/(H<sub>2</sub>)의 혼합가스를 분당 100 ml의 속도로 흘려주었다. 2차 열처리 도포물질로 사용되는 각 성분 PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 50 : 45 : 5의 무게비로 혼합하고, 백금도가니를 사용하여 800℃에서 30분간 용융시킨 후 증류수에 부어 급냉시키고 분쇄와 325 mesh 체가름을 하여 frit 분말을 얻어 paste 제조에 사용하였다. Paste 제조는 용질로써 ethycellulose와 용매로 α-terpineol, butyl carbitol acetate를 사용하여 각각을 45 : 45 : 10의 무게비로 정량한 후 가열하여 용액을 만들고 frit와 유기물의 무게비가 2 : 1이 되게 혼합하여 paste로 제조하였다. 또한 같은 제조방법으로 frit 세조전의 산화물 혼합물도 paste로 제조하였다.

2차 열처리는 환원소결된 시편의 양면을 0.8 mm의 두께로 SiC 연마지 #1200으로 최종 연마한 후, 위의 방법으로 제조한 paste들을 screen 인쇄 방법으로 시편 양면에 균일하게 도포시키고 행하였으며, 2차 열처리 온도는 800℃에서 1300℃까지 100℃ 간격으로 변화시켰으며, 유지시간도 30분에서 5시간까지 변화시키면서 공기분위기에서 열처리하여 각각의 paste 도포에 따른 유전성질의 변화를 관찰하였다.

### 2.2. 미세구조 관찰 및 물성측정

환원소결된 시편의 미세구조는 SiC 연마지 #1200, #1500과 alumina 분말 1 μm, 0.3 μm 순서로 시편을 연마한 후, 70 ml/(H<sub>2</sub>O) + 30 ml/(HF)의 etching 용액에서 25분 etching하여 주사전자현미경으로 관찰하였으며 2차 열처리 후의 미세구조는 주사전자현미경과 결정립의 입계에 형성되는 유전층과 그 원소를 확인하기 위하여 EDAX(Energy Dispersive Analysis of X-ray)를 이용하여 관찰하였다. 시편의 비저항 측정은 화학도금법에 의해 Ni 전극을 부착하여 digital multimeter를 사용하여 2-Probe DC method로 측정하였으며 2차 열처리된 시편의 절연저항은 은전극을 부착시켜 megaohmmeter로 직류전압 10 V 인가 후 측정하였다. 한편 2차 열처리를 마친 시편의 유전성질은 은전극을 도포한 후 590℃에서 30분 동안 전극소결하여 측정하였다. 정전용량과 유전손실은 LCR meter를 이용하여 1 KHz 교류 전압하에서 측정하였으며 정전용량의 온도계수는 시편을 -30℃까지 냉각시킨 후 10℃ 간격으로 승온시켜 100℃까지 측정된 정전용량 및 유전손실로부터 구하였다. 고주파 영역에

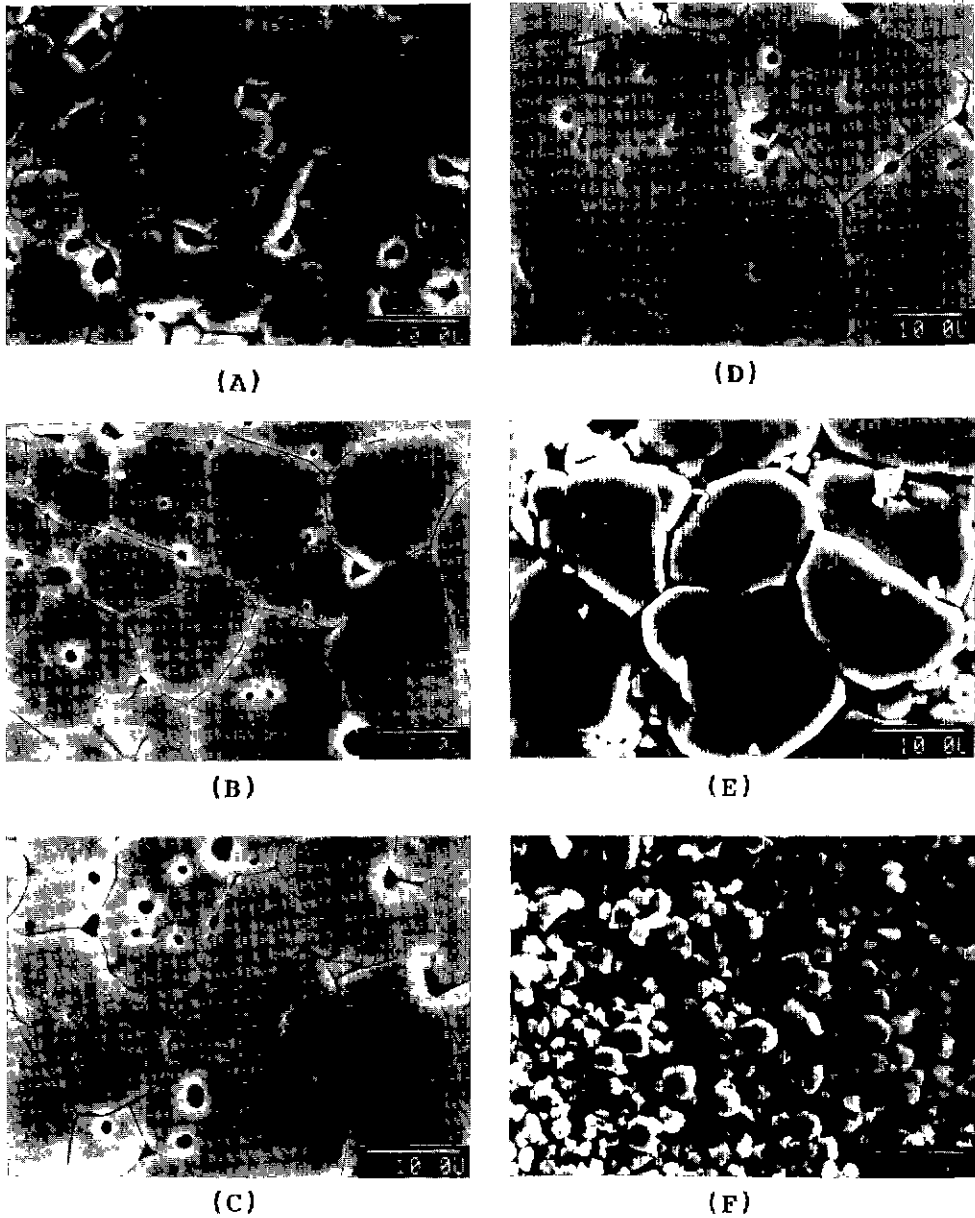


Fig. 1. Microstructure of the samples sintered at 1450°C for 4 hrs with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content (A) 0.025, (B) 0.05, (C) 0.1, (D) 0.2, (E) 0.4, (F) 0.6 (mol.%).

서의 정전용량의 주파수특성과 분산주파수는 Hewlett Packard Impedance/Gain Phase Analyzer로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 환원소결 특성 및 미세구조

1450°C에서 4시간 환원소결시킨 시편의 미세구조를

Fig. 1에 나타내었다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 Nb의 이온반경이 Ti의 이온반경과 비슷하여 Ti 자리에 치환되어 첨가된 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 mole당 2 mole의 과잉 TiO<sub>2</sub>가 생성되고<sup>9)</sup> 이 TiO<sub>2</sub>는 SrTiO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 공융온도인 1440°C보다<sup>9)</sup> 고온에서 소결되었으므로 1450°C의 소결시 액상을 형성시켜 이 액상이 구조의 치밀화와 입자성장을 촉진시켰다<sup>10)</sup>. 또한 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.2 mole% 이상의 첨가시에는

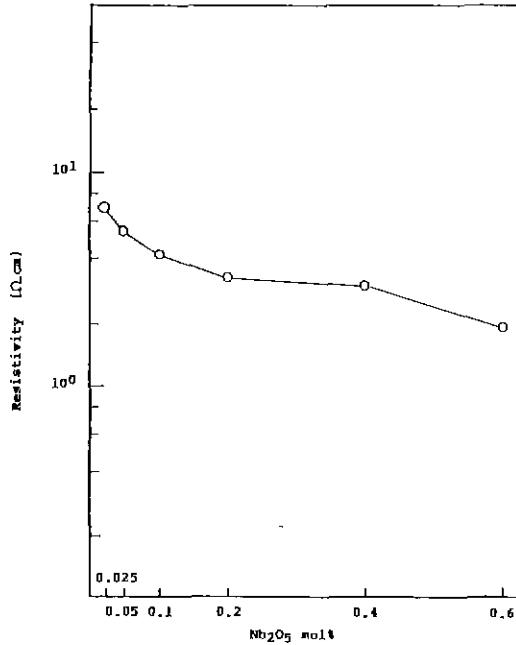


Fig. 2. Resistivity of the specimens sintered at 1450°C for 4 hrs with the amount of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents.

다이상 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 고용되지 못하고 입계부근에 산화물 형태로 존재하여 입자의 성장을 억제시킴을 알 수 있다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.2 mole%의 첨가소결시 평균입경은 30 μm이었으며 소결밀도는 KSL-3114에 의해 측정된 결과 이론밀도의 97.7%와 흡수율 0.13%의 치밀한 소지를 얻을 수 있었다.

Fig. 2는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량의 변화에 따른 1450°C에서 환원소결시킨 시편의 비저항을 나타낸 것이다. 이때의 시편의 비저항값은 10<sup>1</sup>~10<sup>0</sup> Ωcm 범위로 아주 낮은 값을 가졌으며 첨가량이 증가함에 따라 비저항값은 점차로 감소함을 나타내었다. 첨가제를 넣지않은 SrTiO<sub>3</sub>를 환원분위기에서 소결하는 경우 산소 vacancy와 전도전자의 생성에 의해 전기전도도가 증가되며 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가시키면서 환원분위기에서 소결한 경우에는 5가의 Nb가 4가의 Ti에 치환되면서 전하보상을 이루기 위해 생성된 전자가 환원반응에 의해 산소 vacancy로부터 생성된 전자와 함께 Ti에 약하게 trap되어 있다가 전기나 열에너지에 의해 쉽게 자유전자로 작동하여 전기전도도가 더욱 증가하게 된다<sup>11)</sup>. 따라서 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량 변화에 따른 SrTiO<sub>3</sub>의 환원소결시 GBLC의 형성조건인 평균입경과 비저항값에 의한 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량의 조건은 0.2 mole%임을 알 수 있다.

### 3.2. 2차 열처리 후의 미세구조 및 유전성질

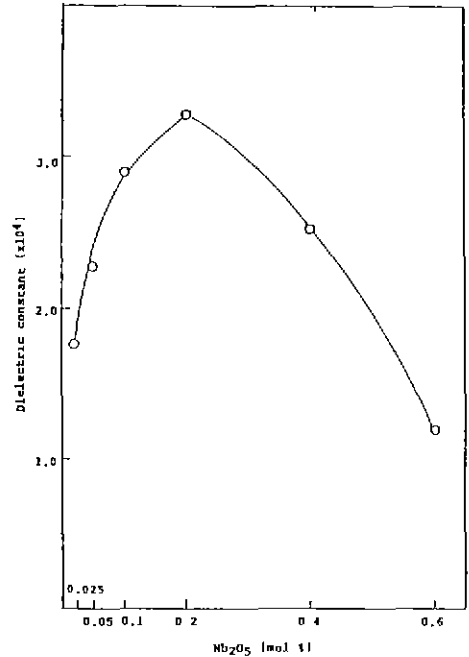


Fig. 3. Dielectric constant second fired 1100°C 1 hr. as a function of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content (Frit screened).

환원소결된 시편의 양면에 PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frit paste를 도포한 후 공기 중에서 1100°C로 1시간 2차 열처리 하였을 때의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 유전상수의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 첨가량이 증가함에 따라 유전상수도 증가하다가 0.2 mole%에서 최대의 값을 보이며 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따라 평균결정립의 크기가 변화하고 가장 큰 결정립을 갖는 0.2 mole% 조성에서 다른 조성에 비하여 입계층의 수가 적어짐에 의해 유전상수가 증가한 것이라 설명할 수가 있다<sup>12)</sup>. Fig. 4는 0.2 mole%의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가시킨 SrTiO<sub>3</sub>에 frit paste를 도포시켜 1100°C에서 1시간 2차 열처리한 시편의 미세구조를 SEM과 EDAX로 관찰한 것이다. 그림에서와 같이 결정립 사이의 입계에 연속적이고 얇은 유전층이 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있고 Bi Mα X선 mapping 결과 Bi는 grain에는 존재하지 않고 입계상에만 존재함을 알 수 있었다.

실제의 GBLC에 있어 Fig. 5처럼 입계층은 다시 제 2상층과 확산층으로 나뉘고 있다<sup>13,14)</sup>. 제 2상층은 소결 후 SrTiO<sub>3</sub> 결정립 주위의 입계에 분포된 과잉의 TiO<sub>2</sub>가 외부에서 침투된 제 2상과 반응하여 형성된 층이며<sup>15)</sup> 확산층은 Sr vacancy가 입계로부터 grain으로 확산되면서 얇은 반도체 grain이 절연층으로 바뀐 층이다. 이때의 등가회로를 보면 한입계에서의 정전용량 C와 절보기

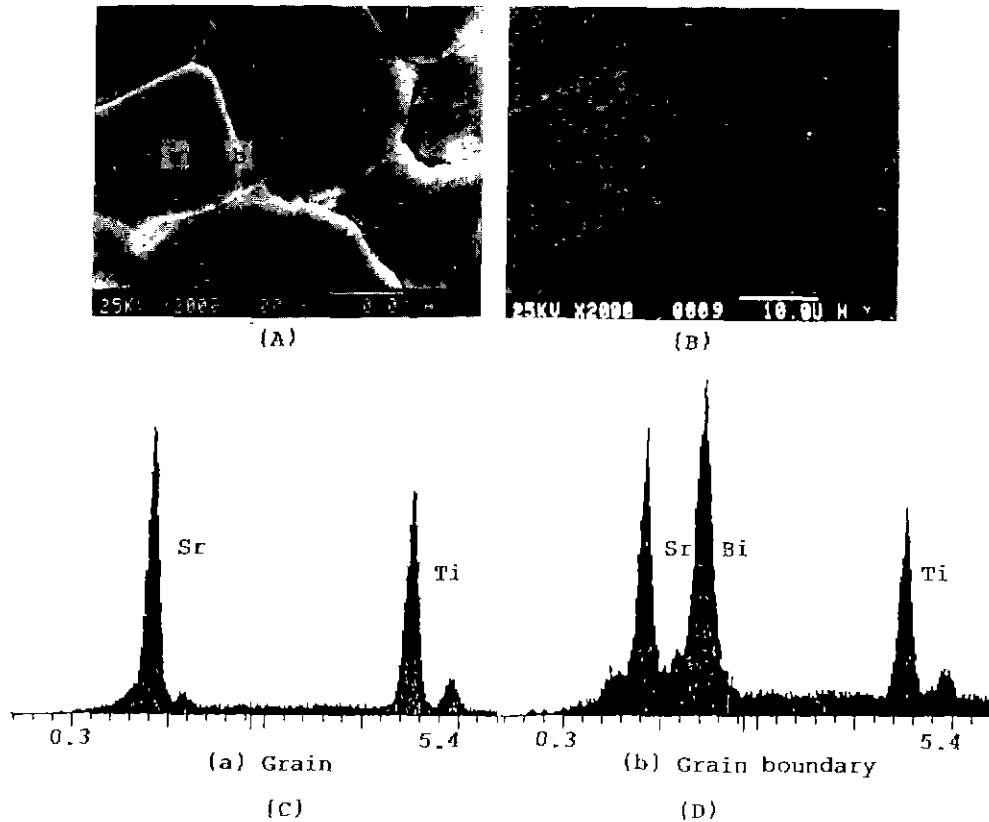


Fig. 4. Scanning electron micrograph and energy dispersive X-ray spectra of the frit paste screened specimen second fired 1100°C for 1 hr.

- (A) SEM of polished surface
- (B) X-ray dot mapping of Bismuth
- (C) Energy dispersive spectra of (a)
- (D) Energy dispersive spectra of (b)

유전상수  $K_{eff}$ 는 다음 식과 같다<sup>16)</sup>.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{d_g} \left( \frac{d_1}{k_1} + \frac{d_2}{k_2} \right)$$

따라서 정전용량은 입자크기와 입계에 형성된 유전상수에 비례하며 유전층의 두께에 반비례함을 알 수 있다.

환원소결된 시편의 양면에 PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물 혼합물 paste와 frit paste를 도포시킨 후 2차 열처리온도를 변화시켰을 때의 유전상수와 유전손실에 대한 결과는 Fig. 6과 같다. 2차 열처리온도가 증가함에 따라 유전상수와 유전손실이 증가하다가 1100°C보다 높은 온도에서는 다시 감소하는 경향을 보인다. 이것은 2차 열처리 온도가 증가할수록 시편에 도포한 glass상과 입계에 존재하는 TiO<sub>2</sub>와의 반응이 활발하게 진행되어 입자 주위에 균일한 액상막이 형성되면서 제 2상에 의한 정전용량의

기여가 증가하게 되어 유전상수가 커지게 된다. 1100°C 이상의 온도에서는 침투량이 일정하므로 더이상의 제 2상 형성은 진행되지 않고 SrTiO<sub>3</sub> 산화층의 확산이 급속하게 진행되어 유전층의 두께가 증가하면서 유전상수는 점차적으로 감소하게 된다.

가장 양호한 열처리온도인 1100°C에서 유지시간을 변화시켰을 때의 유전상수와 유전손실의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 유지시간이 1시간일 때 가장 좋은 유전성질을 보이며 유지시간이 길어질수록 SrTiO<sub>3</sub> 확산층의 거리가 증가하여 유전성질이 저하하는 것을 볼 수 있다. 이것은 frit의 특성인 반응의 종결에 따른 안정화에<sup>17)</sup> 기인한 것이라 생각된다. 일반적으로 순수한 SrTiO<sub>3</sub>는 상유전상이며 유전상수는 온도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하는 음의 온도계수를 가지며<sup>18, 20)</sup> 외부에서의 도포에 의해 형성되는 제 2상층은 온도에 따라 유전상

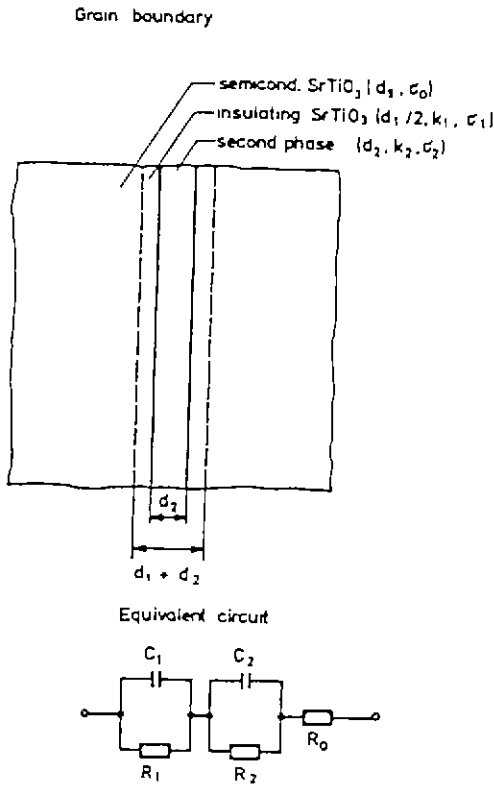


Fig. 5. Structure and equivalent circuit of a grain boundary<sup>13)</sup>.

수가 증가하는 양의 온도계수를 갖는다고 알려져 있다<sup>13)</sup>. 이 두 성질의 상쇄효과에 의해 SrTiO<sub>3</sub>계 GBLC는 온도에 대하여 안정화되는 성질을 갖는다. Fig. 8에서 1100°C와 1300°C에서 열처리한 시편의 유전상수의 온도의존성을 보여준다. 2차 열처리온도가 높은 경우 제 2상의 기여보다는 SrTiO<sub>3</sub> 확산층의 기여가 더 발휘하여 전체적으로 SrTiO<sub>3</sub>의 유전상수의 온도특성인 음의 온도계수를 가지나 1100°C의 열처리에서는 제 2상층과 확산층의 보상효과로 보다 안정된 온도의존성을 보인다. 또한 frit paste 도포 시편이 산화물 paste 도포 시편보다 더 균일한 제 2상층을 형성하여 더욱 안정된 온도의존성을 보이고 있다. Fig. 9는 Fig. 8에서의 유전상수를 갖는 시편에서의 유전손실에 대한 온도의존성 결과이다. 대체적으로 안정된 온도의존성을 보이고 있으며 온도가 높아짐에 따라 유전손실값이 커짐을 알 수 있다. 2차 열처리시 형성되는 확산층은 절연층 SrTiO<sub>3</sub>로서 온도가 높아짐에 따라 이 확산층의 저항이 감소하게 되어 손실계수가 증가된다고 생각된다.

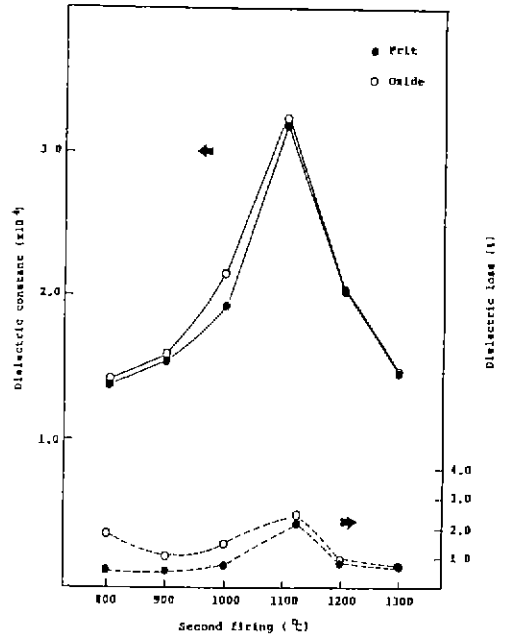


Fig. 6. Dielectric constant and dissipation factor as a function of second firing temperature (holding time 1 hr).

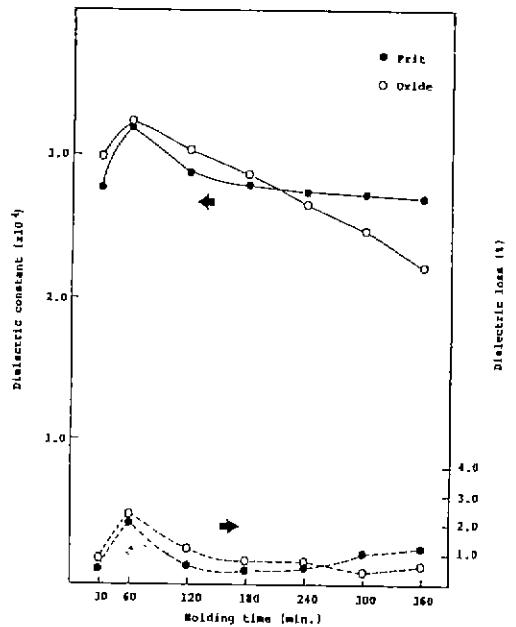


Fig. 7. Dielectric constant and dissipation factor as a function of second firing time (at 1100°C).

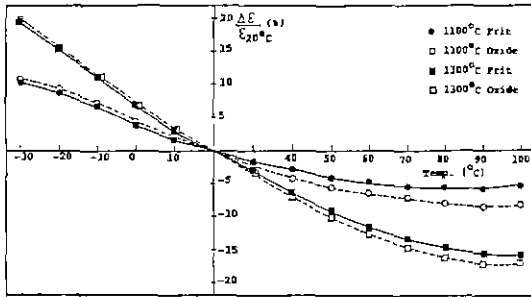


Fig. 8. Temperature dependences of apparent dielectric constant vs. second firing temperature.

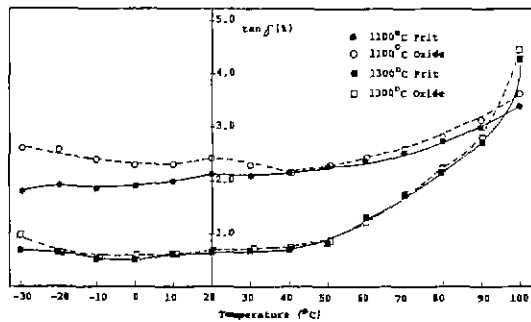


Fig. 9. Temperature dependences of dielectric loss factor vs. second firing temperature.

GBLC에서의 주파수 특성의 주원인은 자기 다른 유전층에서의 dielectric relaxation에 의한 것으로 설명할 수 있다. n형 반도체와 절연층으로 구성된 BLC에서 relaxation 주파수( $f_m$ : Hz)는 다음식과 같이 반도체부의 비저항과 저주파에서의 유전상수의 함수로 나타난다<sup>2)</sup>.

$$f_m = \frac{1.8 \times 10^{12}}{\epsilon \cdot \rho}$$

바뀌말하면 반도체부의 비저항이 증가하면 분산주파수는 감소하게 된다. 따라서 Fig. 10에서와 같이 2차 열처리에서의 유지시간에 따른 분산주파수의 변화를 보면 유지시간이 길수록 반도체부의 비저항이 증가하게 되어 분산주파수가 감소됨을 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

이상과 같은 실험을 토대로 하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량을 변화시킨 SrTiO<sub>3</sub>의 환원조성에서

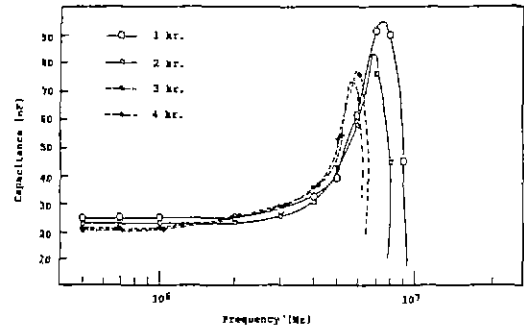


Fig. 10. Frequency dependence of capacitance vs. second firing holding time at 1100°C.

입자크기는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량의 증가에 따라 커지다가 0.2 mole%를 넘으면서 작아졌다.

2) 가장 좋은 유전성질은 frit를 도포하여 1100°C에서 1시간 유지시켜 2차 열처리한 조건에서 얻을 수 있었다.

3) frit 도포와 산화물 도포에 따른 유전성질의 비교에서 frit 적용시 뚜렷한 유전성질의 변화는 없었으나, 안정화된 온도의존성을 볼 수 있었다.

#### REFERENCES

1. Nobutatsu Yamaoka, "エレクトロニクス用セラミックス," CMC Technical Report, No. 13, 81-138 (1981).
2. Shigeru wake *et al*, "Classification and Dielectrics of the Boundary Layer Ceramic Dielectrics," Review of the Electrical Communication Laboratory, 19, 665-679 (1971).
3. Kikuo Wakino, "Properties of Surface Barrier Layer Formed on a Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 472-473 (1974).
4. Osamu Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanate." *J. Phy. Soc. Jap.*, 14, 1159-1174 (1959).
5. N. Yamaoka and T. Matsui, "Properties of SrTiO<sub>3</sub> Based Boundary Layer Capacitors," *Advances in Ceramics*, Vol. 1, 232-241, Edited by L.M. Levinson and D.C. Hill (1981).
6. N. Yamaoka, M. Masuyama and M. Fukui, "SrTiO<sub>3</sub>-Based Boundary Layer Capacitor Having Varistor Characteristics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 62(6), 698-700, 703 (1983).
7. J. Klerk and P.J.H. Sanders, "SrTiO<sub>3</sub> Boundary La-

- yer Capacitor: Influence of Additive and Stoichiometry," *Advances in Ceramics*, Vol. 1, 282, 289. Edited by L.M. Levinson and D.C. Hill (1981).
8. I. Burn and S. Neirman, "Dielectric Properties of Donor-doped Polycrystalline SrTiO<sub>3</sub>," *J. Mat. Sci.*, **17**, 3510-3524 (1982).
  9. E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. Murdie, *Phase Diagrams for Ceramists*, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1967).
  10. Masayuki Fujimoto and W. David Kingery, "Microstructure of SrTiO<sub>3</sub> Internal Boundary Layer Capacitors During and After Processing and Resultant Electrical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(4), 169 (1985).
  11. N.G. Error and U. Balachandran, "High-Temperature Defect Structure of Acceptor-Doped Strontium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(9), 428 (1982).
  12. Ian Burn, U.S. Patent, 4, 419, 310, Dec. 6 (1983).
  13. R. Wernicke, "Two-Layer Model Explaining the Properties of SrTiO<sub>3</sub> Boundary Layer Capacitor," *Advances in Ceramics*, Vol. 1, 272-281, Edited by L.M. Levinson and D.C. Hill (1981).
  14. P.E.C. Franken and M.P.A. Vigers, "The Grain Boundary of SrTiO<sub>3</sub> Boundary Layer Capacitor Material," *J. of Mat. Sci.*, **16**, Letters, 2003-2004 (1981).
  15. M.P.A. Vieggers, "TEM Work on the Grain Boundaries," *Science of Ceramics*, Vol. 12, 242-256, Edited by P. Vincenzini (1983).
  16. L.C. Walters and R.E. Grace, "Formation of Point Defects in Strontium Titanate," *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. **28**, 239 (1967).
  17. 大午克吉, "グレース・フリット," *Ceramic Japan*, **5** (9), 743 (1970).
  18. U. Balachandran and N.G. Error, "Solubility of Lanthanum in Strontium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(4), C-75 (1983).
  19. H.E. Weaver, "Dielectric properties of Single Crystals of SrTiO<sub>3</sub> at Low Temperature," *J. Phys. Chem. Solids*, **11**, 274 (1959).
  20. W.N. Lawless and H. Grannicher, "Temperature Dependent Polarizabilities in Paraelectric BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> at Low Temperature," *Phys. Rev.*, **157** (2), 157 (1967).