

ZnO계 바리스터의 입계포획준위

김명철, 박순자*

군산대학교 재료공학과, *서울대학교 무기재료공학과

Grain Boundary Trap Levels in ZnO-based Varistor

Myung Chul Kim and Soon Ja Park

Dept. of Mat. Sci. and Eng., Kunsan National University, Kunsan 473-360

*Dept. of Inorg. Mat. Eng., Seoul National University, Seoul 151-742

초록 등온용량과도분광법(Isothermal Capacitance Transient spectroscopy)을 이용하여 ZnO 바리스터의 포획준위를 결정하였다. 여기서 등온용량과도분광기는 YHP 4192A 임피던스 Analyzer와 데이터해석을 위한 개인용 컴퓨터로 구성된다. 이 실험에서 우리는 ZnO-Bi₂O₃에 MnO 및 CoO를 첨가한 계에서 -40°C~60°C 온도범위에서 0.28, 0.48, 0.50, 0.94eV 등의 입계포획준위가 존재함을 볼 수 있었다. 또한, ZnO-Bi₂O₃계는 CoO를 첨가하면 hole에 의한 emission특성을 나타내고, MnO를 첨가하면 전자에 의한 emission특성을 나타냄을 알 수 있었다. 그리고 비직선저항계수 α 는 도너농도의 감소에 직접적으로 비례하였으나, 포획준위의 밀도와는 별다른 비례관계를 발견할 수 없었다. 결론적으로 ZnO-Bi₂O₃-MnO계에 CoO를 첨가함에 따라 α 값이 증가하는 한편, 포획준위밀도는 CoO의 첨가로 감소함을 알 수 있었다.

Abstract The trap levels of ZnO-based varistor are obtained by Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy method. Here ICTS measuring system consists of YHP 4192A Impedance Analyzer and a personal computer for the data acquisition. Between -40°C and 60°C, the grain boundary trap levels of 0.48 and 0.94eV were detected for ZnO-Bi₂O₃-MnO system. The hole emission spectra are observed in the case of the addition of CoO into the ZnO-Bi₂O₃ system, while the electron emission spectra are detected in the case of the addition of MnO. The nonlinear resistance coefficient α increases with the decrease of the donor concentration. Finally, the trap level density of ZnO-Bi₂O₃-MnO system is found to decrease with the amount of CoO, while α is found to increase with the amount of CoO.

Keyword : ICTS, Trap level, ZnO varistor, Donor Concentration, Trap density

I. 서론

대표적인 입계제어형 세라믹스의 하나인 ZnO계 바리스터는 비직선적 전류전압 특성 및 큰 에너지 흡수력으로 인해 전자전력기기의 보호소자 및 피뢰기 등에 광범위하게 이용되고 있다^{1, 2)}. 이같은 바리스터특성의 메커니즘은 입계에 억셉터(acceptor)형의 계면준위가 존재하고, 그 부근에 도너(donor)형의 입내준위가 존재한다고 생각하는 이중쇼트키장벽(double Schottky barrier)의 형성으로 설명할 수 있다^{3, 4)}. 이같이 바리스터의 특성은 입계특성으로 이해할 수 있으며 이같은 입계특

성을 이해하기 위해서는 입계 및 입계부근에서의 전기적 또는 구조적 이해가 중요하다. 전기전도기구에 직접 관계되는 입계에 관해서는 투과전자현미경(TEM)에 의한 결정구조의 관찰⁵⁾ 및 X선 마이크로어널라이저(Microanalyzer)에 의한 삼중점에서의 석출상의 해석⁶⁾ 등에 관한 연구가 상세하게 이루어져 있다.

그러나, 첨가물에 따른 ZnO 바리스터의 특성에 관한 연구가 많이 이루어지고 있음에도 불구하고 이 첨가물이 입계특성에 미치는 영향에 관해서는 별다른 연구가 이루어져 있지 않다. 첨가물이 입계에 미치는 영향을 보기 위해서는 입계부근에서의 엄밀한 조성분석이

요구되는데, 아직까지는 μ -Auger⁷⁾ 혹은 SIMS⁸⁾ 등을 이용하여 대략적인 조성분석이 이루어지고 있는 형편이다. 한편, 입계에서의 조성변화와 함께 입계에서의 포획준위(grain boundary trap level)는 입계에 의한 물성변화를 연구하는 데 중요하다. 그리고, 첨가물이 입계에 미치는 영향을 이해하기 위해서는 쇼트키장벽의 형성에 관련하여 입계에서의 포획준위 및 포획준위밀도에 관한 연구가 필요하다.

ZnO 바리스터의 입계특성을 이해하기 위하여 포획준위를 검출하고, 이로부터 입계부근에서의 밴드구조를 이해하는 일은 매우 중요하며, 따라서 열자극전류법(TSC)⁹⁾, DLTS(Deep Level Transient Spectroscopy)¹⁰⁾ 혹은 Admittance Spectroscopy¹¹⁾ 등을 이용하여 계면준위를 평가하는 연구가 많이 이루어져 왔다. 본 연구에서는 계면준위를 직접 측정할 수 있는 등온용량과도분광법(Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy)¹²⁾을 이용하여 ZnO계 바리스터의 입계포획준위를 검출하여 비직선 저항계수 및 도너농도^{7, 13)}와의 상호관계를 비교분석하였다.

II. 실험방법

1. ZnO 바리스터의 제조

고순도 산화아연(Aldrich, 4N)을 주원료로 사용하여 Bi₂O₃, CoO, MnCO₃ 등을 각각 0.5mol%씩 첨가하였으며, 첨가물의 조성에 따라 ZnO+Bi₂O₃(ZB), ZnO+Bi₂O₃+CoO(ZBC), ZnO+Bi₂O₃+MnO(ZBM), ZnO+Bi₂O₃+CoO+MnO(ZBCM) 등으로 나타내기로 한다. 여기서 MnO는 MnCO₃의 형태로 첨가하였다. 원료분말을 칭량한 후 나일론 불밀 중에서 에탄올을 미디어로 하여 20시간 동안 분쇄하였고, 이를 건조한 후 공기중에서 700°C로 2시간 동안 하소(Calcination)하였다. 분말을 180MPa로 성형한 후 1250°C로 1시간 동안 공기중 소성하여 소결체를 제조하였다. Bi₂O₃만을 첨가한 경우에는 1200°C에서 1시간 소성하였다. 전류전압(I-V)특성의 측정에는 두께 1.5mm의 소결체를 사용하였으며, ICTS의 측정에는 두께 0.5mm의 시편을 사용하였다. 전극으로는 연마한 소결체 표면에 알루미늄을 진공증착하였으며, 그 직경은 5mm로 하

였다. 전류전압특성의 측정에는 YHP 4140PA meter를 사용하였고, ICTS의 구성에는 YHP 4192A Impedance Analyzer와 개인용 컴퓨터를 이용하였다. 소결체의 粒徑은 鏡面 연마한 면에 대해 열에칭을 하여, 광학현미경에 의해 결정하였으며, 그 값은 표 1과 같다.

Table 1. Average grain sizes for ZnO-based varistor samples which are sintered at 1250°C for 1 hour, while ZB sample is sintered at 1200°C for 1 hour.

System	ZBCM	ZBM	ZBC	ZB
d _{avg} (μ m)	23	25	27	15

2. ICTS의 구성 및 원리

2-1. ICTS의 구성

그림 1은 ICTS의 측정 및 해석의 수순을 보여주는 것으로서, 기본원리는 시간응답이 가능한 용량계를 써서 과도용량 C(t)를 측정하여 이 데이터를 컴퓨터에 입력한 후, 수치 계산에 의해 ICTS 신호인 S(t)스펙트럼을 구하게 되며, 局在준위 밀도분포의 형태로 출력이 된다.

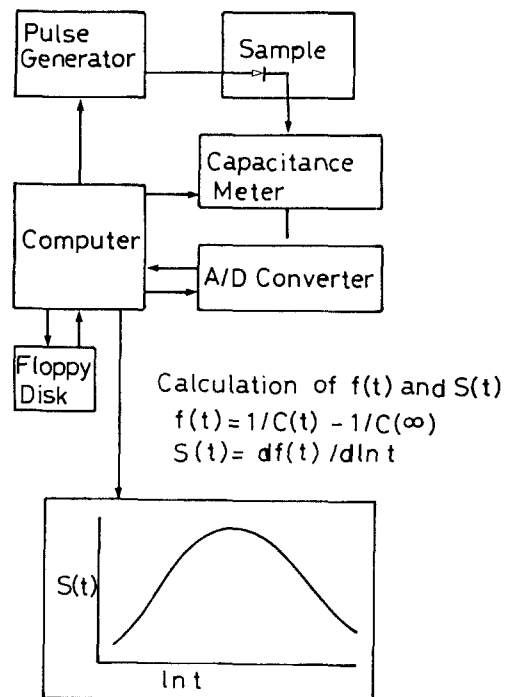


Fig. 1 Flow diagram of ICTS measurement and data analysis

시료에 펄스전압을 주어 발생하는 용량의 과도응답을 측정하는 부분은 DLTS와 같다. 용량계로는 예를 들어 측정주파수가 100kHz, 1MHz, 2MHz, 20MHz 등인 것을 사용하게 되는 데, 용량계의 주파수가 클수록 과도응답이 빠른 시정수를 측정할 수 있기 때문에 ICTS 측정용으로 바람직하지만 측정시 noise가 커지고 Noise비인 S/N 특성이 나빠지는 문제가 있다. 또한, 비교적 큰 용량(1000 pF-10000pF)의 것을 측정하는 경우에도 측정주파수가 커질수록 어렵기 때문에 비교적 저주파수의 용량계를 쓰는 것이 바람직하다. 일반적으로 100kHz, 1kHz, 2kHz, 20kHz의 주파수에 대응하는 응답속도는 S/N비를 고려하여 1ms, 10 μ s, 5 μ s, 1 μ s 등으로 된다.

p-n 접합 혹은 쇼트키접합에 인가하는 바이어스 및 중첩시키는 전압펄스는 펄스발생기를 쓰게 되지만 본 실험에서 사용한 4192A Impedance Analyzer의 경우에는 내부바이어스 및 내부펄스를 사용하였다.

ICTS신호 S(t)는 과도용량의 시간응답성 C(t)를 미분하여 얻어지는 것으로서, C(t) 커브를 깨끗하게 도출하는 점이 중요한 요소가 된다. 이를 위해 A/D컨버터에서 데이터의 평균조작을 하며, 이를 다시 폴리노미얼 5차함수로 피팅처리를 하고 이로부터 얻어진 C(t) 커브를 미분하여 깨끗한 S(t) 스펙트럼커브를 얻는다.

ICTS의 측정은 30V의 DC 바이어스를 30초 동안 가한 후, 바이어스를 끊고 시간의 함수로서 순간 Capacitance값 C(t)를 측정하였으며 C(t) 측정시의 주파수는 1MHz로 하였다.

2-2. ICTS의 원리

Okushi¹²⁾ 등에 의해 제안된 ICTS법은 일정 온도에서 인가전압을 일정시간 동안 가한 후, 바이어스를 끊은 후 부터 시간에 따른 용량변화를 측정하는 방법으로 원리적으로는 DLTS 법과 같으나, 시정수가 비교적 큰 다결정 산화물반도체에 적용하는 데 유리하며, DLTS법과 마찬가지로 입계에서의 포획준위를 검출해내는 특징을 갖고 있다¹²⁾.

ICTS신호 S(t)는 기본적으로 용량변화의 미분항으로 표현될 수 있으며, 이는 포획준위가 입내준위인가, 입계준위인가에 따라 아래와 같이 달리 표현한다^{12, 14)}.

ICTS신호 S(t)는 다음식과 같이 표현된다.

$$S(t) = t \, df(t)/dt = df(t)/d(\ln t) \quad (1)$$

여기서,

$$\begin{aligned} f(t) &= C^2(t) - C^2(\infty) && \text{입내준위의 경우} \quad (2) \\ f(t) &= 1/C(t) - 1/C(\infty) && \text{입계준위의 경우} \quad (3) \end{aligned}$$

그리고, f(t)는 다음식에 따라

$$f(t) \propto \exp(-t/\tau) \quad (4)$$

로 표현되며, 여기서 τ 는 포획준위에서의 전자의 열방출에 따른 시정수로 방출속도의 역수 $\tau = 1/e_n$ 이다. 식 (1)에서 (4)의 관계로부터 S(t)는 $\tau = t$ 에서 최고치 혹은 최대치를 갖는다. 방출속도는

$$e_n = N_n \sigma_n v_{th} \exp(-E_c/kT) \quad (5)$$

이며, N_c 는 전도대에서의 유효상태밀도이고, σ_n 은 포획단면적, v_{th} 는 열적속도, E_c 는 전도대 아래로의 포획에너지준위, k 는 볼츠만상수, T 는 절대온도이다.

N_c 가 $T^{3/2}$ 에 비례하고, v_{th} 가 $T^{1/2}$ 에 비례하기 때문에 포획준위의 활성화에너지는 $\ln(\tau T^2)$ 와 $1/T$ 의 아레니우스관계도에서의 기울기로부터 유도된다. 즉, 등은 조건하에서 순간용량의 변화를 측정하여, 이로부터 S(t) 스펙트럼을 구하고 이를 온도에 따라 스캐닝하면 포획준위가 구해진다.

III. 실험결과 및 토론

ZnO 바리스터 혹은 TPC써미스터에서와 같이 입계에서 이중쇼트키장벽을 이루고 있는 구조에 바이어스를 걸어주면, 포획준위의 종류가 입내준위(bulk trap)이나, 혹은 입계준위(grain boundary trap)나에 따라 과도용량의 바이어스의존성이 전혀 달라진다¹⁴⁾. 즉, 그림 2는 ZnO 바리스터에 대한 -40°C 에서의 과도용량의 바이어스의존성으로, 바이어스를 일정시간 걸어주고 끊은 후의 과도용량의 시간의존성인 C(t)특성과 계속 바이어스를 걸어주면서 측정한 C(t)특성을 나타내고 있다. 두 과도특성이 정반대로 나타나고 있어 이는 입계포획준위에 의한 것임을 뜻한다. 입계포획준위의 경우에는 바이어스를 걸어주면 접합면에 전자가 주입(filling)되어 공핍층 폭이 늘어나고, 이에 따라 C값이 적어진다. 반면, 바이어스를 끊으면 전자가 방출되면서 공핍층 폭이 줄면서 C값이 늘게된다. 입내포획준위의 경우에는 입자의 양쪽에 있는 입계에서, 한

쪽에서 전자가 들어오게 되면 다른 쪽으로 빠져나가게 되어 바이어스의 방향에 관계없이 일정한 과도용량의 시간응답특성을 보이게 된다. 이와같이 본 실험의 측정온도영역(-40°C에서 60°C)에서는 모두 이상에서와 같은 입계준위에 의한 바이어스존성을 보여주었다.

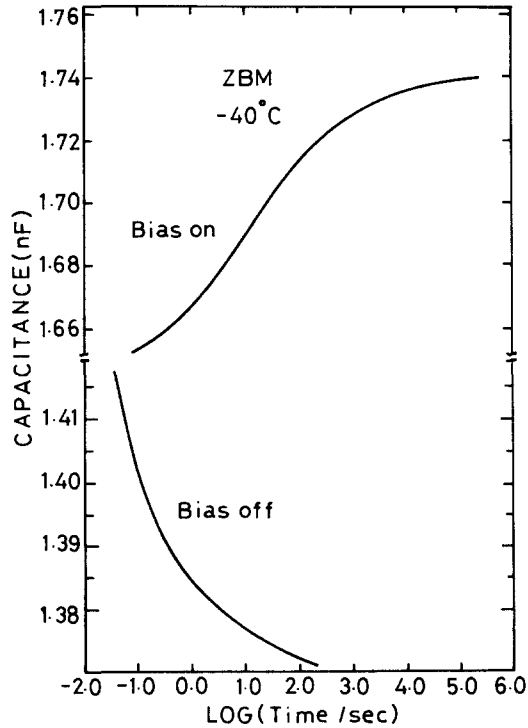


Fig. 2 Bias dependence of transient capacitance $C(t)$ at -40°C for ZBM sample, indicating the existence of grain boundary traps.

그림 3은 ZBM시료에 대한 온도에 따른 $C(t)$ 커브로서, 시정수 값이 온도가 올라감에 따라 짧아지는 특성이 있음을 보여주고 있으며, 용량 값은 온도의 증가에 따라 커지고 있다. 이 $C(t)$ 커브를 시간에 대하여 미분하면 ICTS 스펙트럼인 $S(t)$ 커브가 얻어지며, 그림 4에 온도에 따른 $S(t)$ 스펙트럼을 보여주고 있다.

그림 3에서 과도용량이 측정시간에 따라 증가하는 모양을 보이고 있음은 ZBM 시스템에 있어, 과도용량 측정시 전자에 의한 emission이 일어나고 있음을 뜻한다. 즉, 전자에 의한 emission이 일어나면 $S(t)$ 커브의 극성이

양으로 나타난다. 그리고, 온도가 올라감에 따라 포획준위의 밀도에 상당하는 $S(t)$ 값이 점점 작아지고 있음을 보여주고 있다.

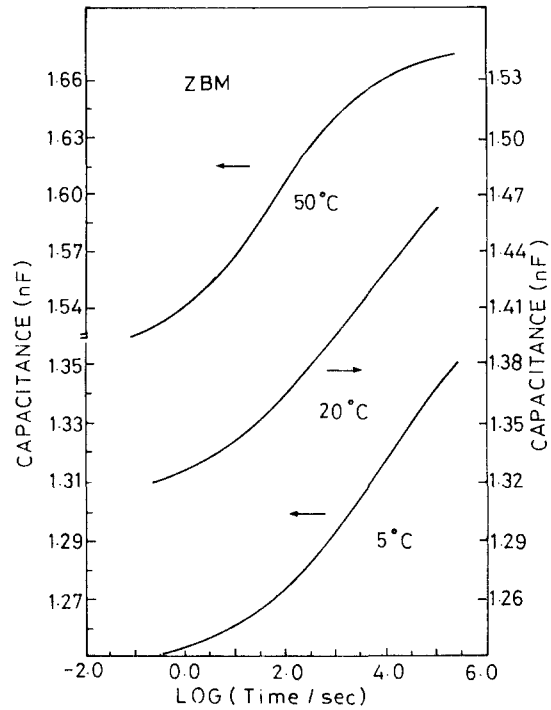


Fig. 3 $C(t)$ curves which are measured at the temperatures range between -40°C and 60°C for the ZBM samples.

$S(t)$ 스펙트럼의 극치에서의 시정수 값이 포획준위의 시정수에 해당하게 되며¹²⁾, 온도에 따라 구한 시정수를 아레니우스관계로 그린 것이 그림 5이다. 이 그림에서의 기울기로부터 포획준위의 에너지준위를 구하게 되는데, 그 값이 0.48eV와 0.94eV이다. 이 값은 전도대로 부터 밀으로 측정 한 에너지준위로서 입계계면 (grain boundary interface state)에서의 acceptor형태의 깊은 에너지준위 (deep trap level)가 된다. Maeda¹⁴⁾ 등은 1150°C에서 2시간 동안 소성한 ZBM시스템에 대해 140K이하의 온도에서 0.19 및 0.29eV의 벌크포획준위를 구해놓고 있으며, 상온역에서 0.60eV의 계면준위 (grain boundary interface level)를 구하였다. 한편, Tsuda 등¹⁰⁾에 의한 Bi계 ZnO 바리스터에 대한 DLTS분석에 의하면 0.28eV의 벌크준위 및 0.94eV의 계면준위 (grain

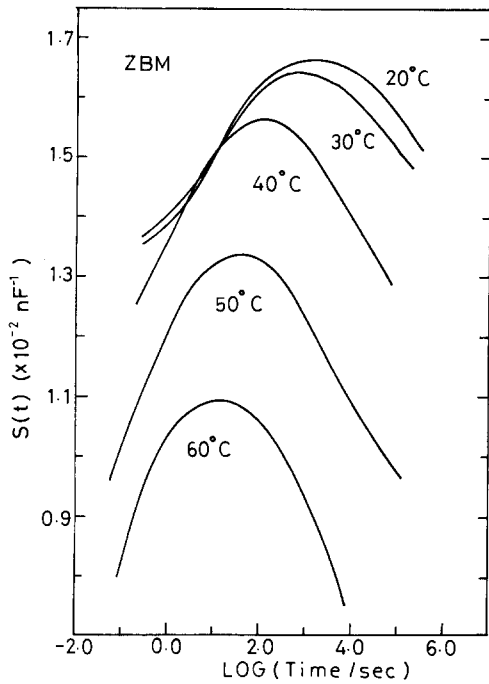


Fig. 4 Typical ICTS spectra $S(t)$ which are evaluated from $C(t)$ curves of Fig. 3. The positive curve means the emission by major electrons.

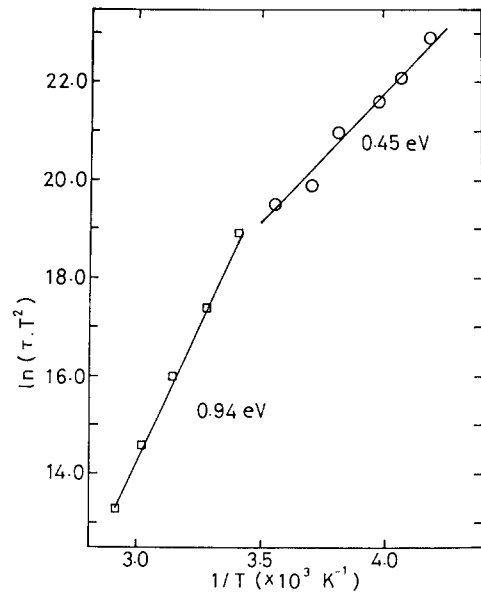
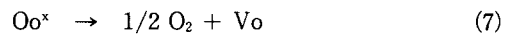
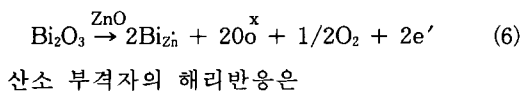


Fig. 5 The Arrhenius plot of $\ln(\tau T^2)$ and $1/T$ which are derived from Fig. 4. The time constant τ is determined from time at maximum $S(t)$. The slopes give the trap levels such as 0.94 eV and 0.48 eV in ZBM system.

boundary interface level)를 검출하고 있다. 본 연구에 의하면 ZBM시스템에 대하여 0.48 및 0.94eV의 계면준위를 구하였는 바, 여기서 구한 0.94 및 0.48eV의 에너지준위는 입계계면(grain boundary interface state)에서의 깊은 에너지준위임이 확실시 된다.

그림 6은 ZBCM 시료에 대한 $\ln(\tau T^2)$ 와 $1/T$ 의 관계로서 그 기울기로 부터 0.28eV 및 0.50eV의 깊은 계면포획준위가 구해지며, emission타입은 electron임을 나타내고 있다.

도너농도 N_D 와 비직선저항계수 α 와의 관계에서, 도너농도는 ZnO에 Bi_2O_3 , CoO, MnO 등의 첨가에 따라 감소하며⁷⁾, 이는 과잉의 Zn에 Bi가 치환하고 엑셉터로서 CoO 및 MnO가 작용하기 때문이다. 여기서, 고온반응시 Bi_2O_3 가 입계근처의 ZnO격자에 치환하는 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



과 같이 일어나며, 입계근처에 많은 산소결함이 형성된다. 공기중 냉각시 입계면에 산소가 흡착되어 보상층을 형성하게 된다. 즉, 흡착산소에 의한 에너지준위가 원자가에 따라 0.8-1.1eV정도로 여기서 결정된 0.94eV의 에너지준위는 흡착산소에 의한 에너지준위임이 확실시 된다. Bi_2O_3 의 첨가만으로도 비직선적전기 저항 특성이 나타나는 데, Bi가 Zn위치에 들어가는 반응으로 볼 때 도너농도 감소와는 상이한 결과를 보여주게 된다. Bi가 어느정도 입계 偏析되는 것은 TEM혹은 Auger 분석등에 의해 밝혀져 있다. 그리고, Bi_2O_3 의 첨가로 인한 입계부근에서의 엑셉터 층의 형성은 원자반경이 큰 Bi에 의한 Zn격자점의 치환이 입계부근 격자구조의 규칙성을 상당부분 허물

어뜨려 입계에 절연층을 형성시키게 되기 때문이다.

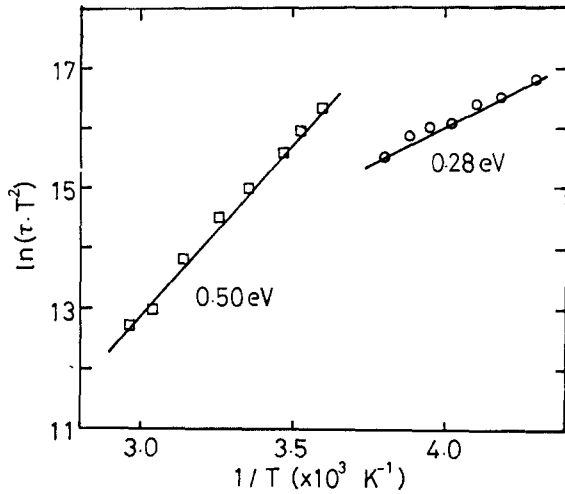


Fig. 6 The Arrhenius plot of $\ln(\tau T^2)$ and $1/T$ for ZBCM sample.

Pike는 계면준위(grain boundary interface level) 분포형태에 따라 α 가 어떻게 바뀌는가를 이론적으로 제시하고 있다³⁾. 이에 따르면 α 가 계면준위의 농도에 비례하며, 계면준위가 균일하게 분포할때 α 값이 가장 낮고 δ 함수적으로 분포할때 가장 높은 α 값을 보인다. Pike의 계산이 열방출모델에 기초를 두고 있지만, 이 개념은 터널모델에도 적용할수 있는 것으로 생각된다. 즉, α 는 도너농도 N_D , 장벽의 높이 ϕ 이외에 계면준위의 농도 및 분포가 중요한 요소가 된다.

한편, ZB, ZBC, ZBM, ZBCM 등의 각 시스템에 대한 $S(t)$ 스펙트럼을 보면 그림 7과 같이 나타나는 데, ZB 및 ZBC 시스템은 hole emission을 나타내고, ZBM 및 ZBCM은 electron emission을 나타내고 있다. 한편, $S(t)$ 값은 ZB시스템에 비해 ZBC시스템이 높고, 특히할만 한 점은 ZBCM 시스템보다 ZBM시스템이 높은 $S(t)$ 값을 보이고 있는 점이다. 기존의 입계부근에 대한 성분분포에 대한 결과가 대부분의 Co 및 Mn같은 양이온이 입내에 주로 분포하고, 입계에는 소량만이 존재하며⁶⁾, 입계에는 Bi의 편석층이 존재한다고 되어있다. 그런데, 그림 7의 결과는 Mn의 첨가가

emission carrier의 타입을 근본적으로 바꾸어 주고 있으며, 또한 이에 Co를 첨가하면 포획준위의 밀도가 저하하는 현상을 보이고 있다. 이상의 결과를 종합해보면 비직선저항계수 α 가 단순이중쇼트키모델에 따라 계면(grain boundary interface)에서의 포획준위의 크기 및 밀도에 직접적으로 비례하는 경향이 있는 것으로 보이는 한편, 이밖에 입계부근(near grain boundary)에 형성되는 공핍층에서의 포획준위 및 밀도도 전체적으로 ZnO바리스터의 비직선저항특성의 발현에 관여하고 있는 것으로 믿어진다.

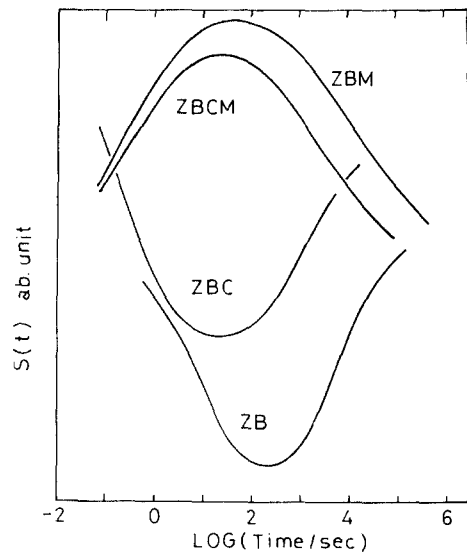


Fig. 7 ICTS spectra $S(t)$ at room temperature for the samples of ZB, ZBC, ZBM and ZBCM show the hole emission spectra of $S(t)$, whereas ZBM and ZBCM show the electron emission spectra of $S(t)$.

IV. 결 론

이상과 같이 ICTS법에 의해 ZnO 바리스터의 입계에 관한 포획준위를 구한 결과 각 조성물의 도너농도 및 비직선저항계수 α 에 관련하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 도너농도는 첨가물의 종류 및 양에 비례하여 줄어드는 경향을 보였으며, 비직선저항계수 α 는 도너농도가 감소함에 따라 커지고 있다.

2) 본 Bi계 ZnO 바리스터에 대한 과도용량의 바이어스전압 의존성은 -40°C 이상에서

60°C까지의 온도범위에서 입계포획준위에 해당하는 특성을 보여주고 있다.

3) ZBM 및 ZBCM 시스템에 대한 ICTS 측정결과, 전자에 의한 emission 특성을 보이고 있으며, 0.28eV, 0.48eV, 0.50eV 및 0.94eV 등의 입계에서의 깊은 포획준위를 나타내었다.

4) ZnO+Bi₂O₃에 CoO, MnO 등의 첨가에 따른 S(t) 스펙트럼에서 CoO의 첨가는 hole emission 특성을 보이고, MnO의 첨가는 electron emission의 특성을 보였다. CoO 및 MnO의 첨가는 포획준위의 밀도에 대응하는 극치에서의 S(t) 값을 전반적으로 높여주는 한편, ZBM 시스템에 대해 CoO를 첨가하면 포획준위의 밀도가 오히려 감소하고 있음을 보여주고 있다. 즉, 비직선저항계수 α 값이 포획준위 밀도의 증가에 따라 단순증가하는 것이 아님을 의미하고 있다.

References

1. M. Matsuoka, T. Masuyama and Y. Iida, Suppl. J. Jpn. Soc. Appl. Phys., 39, 94-1019(1970)
2. K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, Jpn. J. Appl. Phys., 16, 1361-68(1977)
3. G. E. Pike and C. H. Seager, J. Appl. Phys., 50, 3414-22(1979)
4. G. E. Pike, S. R. Kurtz, P. L. Grouley, H. R. Philipp and L. M. Levinson, J. Appl. Phys., 57, 5512-18(1985)
5. D. R. Clarke, J. Appl. Phys., 49, 2407-11(1978)
6. M. Inada, Jpn. J. Appl. Phys., 17, 1-10(1978)
7. K. Sato, J. Tanaka, H. Haneda, A. Watanabe and S. Shirasaki, Nippon seramikusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, 97(10), 1129-33(1989)
8. Ying-Chung Chen, Chi-yen Shen, Hone-Zern Chen, Yin-Fang Wei and Long Wu, Jpn. J. Appl. Phys., 30(8), 1746-52(1991)
9. K. Eda and M. Matsuoka, Jpn. J. Appl. Phys., 16, 195-96(1977)
10. K. Tsuda and K. Mukae, Nippon Seramikusu Kyokai Gakujutsu Gakujutsu Ronbunshi, 97(10), 1211-18(1989)
11. N. Shohata, T. Matsumura, K. Utsumi and T. Ohno, "Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics", Advances in Ceramics, Vol. 1, Am. Ceram. Soc. (1981) pp. 349-58.
12. H. Okushi, "Localized States in Semiconductors studied by Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy"(in Japan), Electrochemical Laboratory research report No 867, 3-43(1986)
13. K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, J. Appl. Phys., 50, 4575-76(1976)
14. T. Maeda and M. Takata, Nippon Seramikusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, 97(10), 1129-33(1989)