Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 33, No. 9 pp. 1038~1044, 1996.

BaB_2B_4 첨가에 따른 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스의 소결 및 전기적 특성

허영우 · 이준형 · 김정주 · 김남경 · 조상희
경북대학교 무기재료공학과
(1996년 5월 30일 접수)

Sintering and Electrical Characteristics of Semiconducting $BaTiO_3$ Ceramics with Addition of BaB_2O_4

Young-Woo Heo, Joon-Hyung Lee, Jeong-Joo Kim, Nam-Kyoung Kim and Sang-Hee Cho
Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook Nat. Univ.
(Received May 30, 1996)

요 약

반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스에 BN 첨가시 생성되는 중간상인 BaB_2O_4을 직접 소결조제로 사용할 경우 소결거동, 미세구조변화 및 전기적 특성을 BN 및 TiO_2 첨가의 경우와 비교 조사하였다. BaB_2O_4 첨가시 BN이나 TiO_2 첨가시보다 낮은 온도에서 입성장과 치밀화가 이루어졌고 반도체화된 $BaTiO_3$ 세라믹스를 얻을 수 있었다. 반도성 $BaTiO_3$의 온도-저항특성에서 BaB_2O_4의 첨가량이 많아질수록 저항기울기가 증가하고 최고저항값의 온도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 BaB_2O_4 첨가에 따른 입계에 존재하는 N_s(acceptor state density)의 증가에 기인한 것으로 추정된다.

ABSTRACT

The variations of sintering and electrical characteristics of semiconducting $BaTiO_3$ ceramics with sintering agents added were investigated comparing the case of BaB_2O_4 addition to BN and TiO_2 addition. When BaB_2O_4 added in $BaTiO_3$ ceramics, the densification of specimen could be acheived more easily and revealed the better PTCR characteristics than BN and TiO_2 addition. As increase of addition of BaB_2O_4 in $BaTiO_3$ spec imens, the slope of resistivity jump also increased, but the temperature of maximum resistivity decreased. It was supposed that addition of BaB_2O_4 led to increase of N_s (acceptor state density) value at grain boundaries.

Key words*: *$BaTiO_3$, PTCR, BaB_2O_4, N_s

1. 서 론

반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스의 소결에는 소결을 촉진시키기 위해서 일반적으로 액상소결이 이용되고 있는데, 이 경우 소결온도를 낮출 뿐만 아니라 반도체화 첨가제의 확산을 촉진하고 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스의 특성을 안정화하는 작용을 하는 것으로 알려져 있다[1,2]. 이에 따라 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스의 소결시 액상의 발생을 촉진시키기 위해서 여러 가지 첨가제가 이용되어 왔는데, 이들 소결조제는 크게 SiO_2[1], TiO_2[3,4], 그리고 Al_2O_3[1] 등의 산화물계와 LiF[5,6], Si_3N_4[7,8], 그리고 BN[9-11] 등의 비산화물계로 나눌 수 있다.

TiO_2를 소결조제로 첨가하였을 경우에는 $BaTiO_3$와 반응하여 1312℃ 부근에서[4] 공정 반응에 의해 액상이 형성되며, $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 등의 다양한 중간상이 형성된다. SiO_2의 경우는 보다 낮은 1260℃ 부근에서 액상을 형성하고 중간상으로 $BaTiSiO_5$이 형성될 수 있으며 이와 아울러 비정상 입자성장의 종자(seed)가 되는 쌍정판이 쉽게 형성되는 것으로 알려져 있다[12]. 그외 Al_2O_3, SiO_2, 그리고 TiO_2의 몰비가 4 : 9 : 3인 소위 AST라고 일컬어지는 혼합물을 첨가하였을 경우에는 공융온도를 약 1240℃ 이하로도 저하시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다[1,3].

비산화물계의 액상소결제중에서 LiF, BN 그리고 Si_3N_4을 들 수 있는데, 이중 LiF는 소결온도를 1000℃ 이하까지 낮출 수 있지만 Li_2TiO_3라는 제2상의 생성과 동시에 반도성 $BaTiO_3$를 절연화시킴으로써 반도성을 저하시키는 단점이 있다[6]. Yamamoto등[7]과 김등[8]의 연구결

과에 의하면 Si_3N_4을 첨가한 경우 1260℃의 $BaTiSiO_5$의 중간상을 형성하며 공융반응에 의해 생성되는 액상을 통한 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스의 소결온도를 1260℃ 정도로 낮출 수 있다고 보고하였는데, 이 경우는 SiO_2의 경우와 크게 차이가 나지 않았다[12]. 한편, BN 첨가의 효과에 대해서는 Kuwabara등[9]의 BN과 Bi_2O_3을 첨가한 반도성 $Ba_{0.4}Pb_{0.6}TiO_3$의 미세구조와 저항특성에 관한 보고, 그리고 Ho등[10]의 반도성 $BaTiO_3$에 BN을 첨가한 경우에 소결특성과 PTCR 특성에 대한 연구결과 보고등이 있으며, 최근 박등[11]에 의해 BN을 첨가한 경우 950~1000℃ 부근에서 B_2O_3 액상을 형성함에 따른 치밀화와 1350℃에서 BN 첨가에 따른 PTCR 특성에 대한 실험적 보고에 초점이 주어져 있고 BN 첨가에 따른 상생성 등에 대한 고찰이 상대적으로 부족한 형편이다. 이처럼 소결조제가 B성분을 포함하고 있을 경우 나타나는 우수한 전기적 특성에도 불구하고 BN는 소결시 B 과잉의 액상의 생성때문에, 그리고 B_2O_3는 물에 용해성이 높으므로 용매로 물을 사용할 수 없다는 단점이 있어서 새로운 방법의 고안이 필요하다.

따라서 본 연구에는 $BaTiO_3$의 소결온도를 낮추면서 PTCR 특성을 개선할 수 있는 소결조제로서 BN을 첨가했을 때 생성되는 중간상을 먼저 규명하였다. 그리고 BN 첨가시 생성되는 중간상(BaB_2O_4)을 미리 합성하여 $BaTiO_3$ 세라믹스의 소결조제로서 첨가할 때의 소결거동, 미세구조변화, 및 전기적 특성을 BN 첨가 및 일반적인 소결조제인 TiO_2의 경우와 서로 비교하였다.

2. 실험방법

본 실험의 출발원료로는 시약급의 $BaCO_3$, TiO_2, 그리고 Y_2O_3 분체였으며, 반도체화 첨가제로는 Y_2O_3을 0.3 mol% 첨가하여 시편의 기본조성을 $(Ba_{0.997}Y_{0.003})TiO_3$로 하였다. 이와 같은 조성으로 혼합된 분체를 폴리에틸렌 병에 지르코니아볼과 함께 에탄올을 매체로 하여 20시간 동안 습식 혼합하였다. 건조된 혼합원료분말을 1150℃에서 1시간 하소한 다음 이들 하소분체에 BaB_2O_4을 1, 4, 8, 및 16 mol%로 첨가한 후 습식으로 20시간 동안 혼합 및 미분쇄한 후 건조하여 원료분체를 제조하였다. 이때 사용된 BaB_2O_4는 H_3BO_3와 $BaCO_3$를 2 : 1로 혼합하여 1000℃에서 1시간 유지하여 합성한 것이다. 성형을 위해 결합제로 10 wt% PVA 수용액을 사용하였으며 무게비로 5%씩 원료분말에 첨가한 다음 100메쉬 체에서 체조립하여 과립을 얻었으며 150 MPa의 압력으로 성형하여 직경 12 mm, 두께 2.5 mm의 원판형 성형체를 제조하였다.

제조된 성형체는 100℃/h의 속도로 승온시킨 후 500℃에서 3시간 유지하여 성형체중에 포함된 유기물을 제거하였으며, 500℃부터 소결온도까지 300℃/h의 속도로 승온한 다음 각 소결온도에서 1시간 소결한 후 상온까지 로냉하였다. 소결온도는 1050℃에서 1350℃까지 100℃ 단위로 변화시켰다. 이외에 이들 시편과 비교를 위해 BN 및 TiO_2등을 소결조제로 첨가된 시편을 동시에 제조하였는데 제조공정을 위와 동일하게 하였다. 소결체의 미세구조는 소결시편의 표면을 주사전자현미경으로 관찰하였고 시편의 밀도는 아르키메데스방법에 의하여 측정하였다.

시편의 치밀화거동과 소결시 동반되는 반응을 살펴보기 위하여 TMA(Thermo mechanical Analyzer)와 TG (thermogravimetry)을 사용하여 온도에 따른 선 수축률과 열중량 변화를 조사하였다. 측정용 시편은 원기둥 형태로 성형하였으며 성형밀도를 57%로 고정하여 상온에서 1350℃까지 5℃/min의 속도로 등속 승온하여 선 수축률을 측정하였다.

한편, PTCR 특성을 측정하기 위해 시편의 양쪽표면에 Ohmic contact를 형성시키기 위하여 In-Ga계 전극을 부착하였다. 전극을 부착한 시편은 상온에서 350℃까지 3℃/min로 승온시키면서, 2단자법으로 매 5℃ 간격으로 저항을 DC multimeter(model Kethley 2001)을 이용하여 측정하였으며 비저항은 측정된 저항, 전극의 면적, 그리고 시편의 두께로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $(Ba_{0.997}Y_{0.003})TiO_3$에 BN을 3.2 wt% 첨가한 시편의 열중량분석 결과를 나타낸 것이다. 이때 승온속도는 시간당 300℃로 하였는데, 약 900℃에서 질량증가가 있는 것으로 나타났다. 일반적으로 BN 분체는 900℃ 이상에서

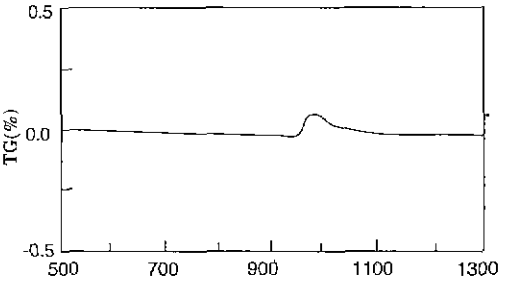

Fig. 1. TG curve of the specimen with 3.2 wt% BN.

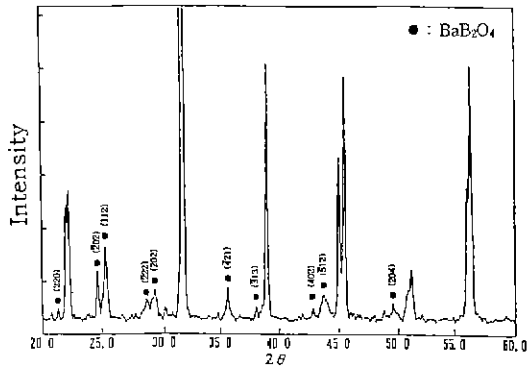

Fig. 2. XRD pattern of the Y-doped $BaTiO_3$ with 3.2 wt% BN added (sintered at 1150℃ for 1 h).

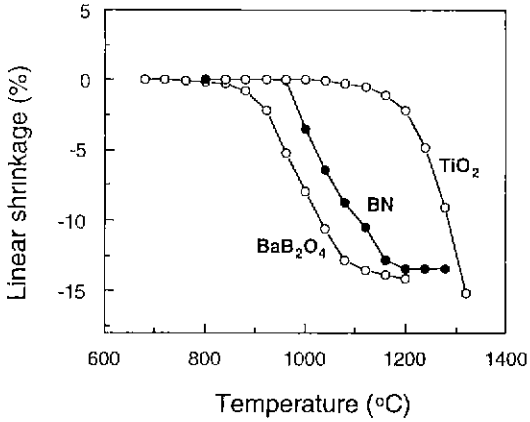

Fig. 3. Variation of linear shrinkage of the Y-doped $BaTiO_3$ specimens added with 4 mol% BaB_2O_4, 8 mol% BN, and 4 mol% TiO_2.

B_2O_3로 산화가 진행되는 것으로 알려져 있는데, 이러한 질량 증가는 BN 산화에 의한 B_2O_3의 생성에 기인한 것으로 추정된다.

한편, 생성된 B_2O_3상의 거동을 추정하기 위해 동일한 시편을, 1150℃에서 1시간 소결한 후 시편의 X-선 회절을 Fig. 2에서 나타내었다. $BaTiO_3$의 회절무늬 이외에 BaB_2O_4의 저온상의 회절 무늬가 나타나고 있었다. 결국 첨가된 BN이 고온에서 B_2O_3로 산화되며 이것은 $BaTiO_3$와 반응하여 먼저 Ba이 포함된 B_2O_3계 액상이 형성되고 냉각 도중 BaB_2O_4을 유발한 것으로 추정된다.

Fig. 3에는 $BaTiO_3$에 소결조제로 BaB_2O_4, BN, 그리고 TiO_2를 각각 4, 8, 및 4 mol%씩 첨가한 경우의 수축률 변화를 나타내었다. 이 경우 첨가량은 밀도 등을 고려하여 생성되는 액상량의 부피가 모두 유사하도록 조정된 것이다. TiO_2를 첨가한 경우는 최종치밀화가 1300℃ 이

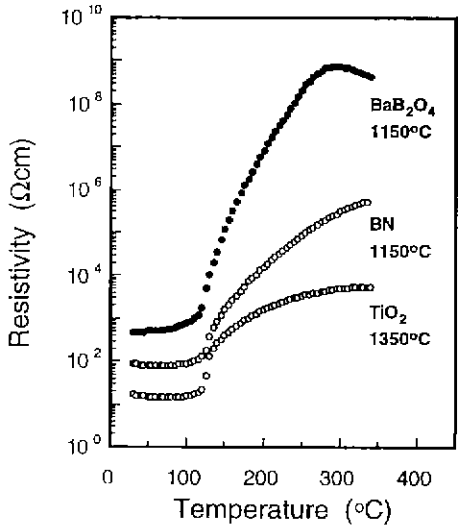

Fig. 4. Resistivity-temperature characteristics of Y-dopedc $BaTiO_3$ specimens added with 4 mol% BaB_2O_4, 8 mol% BN, and 4 mol% TiO_2.

상에서 이루어지는데 이는 $BaTiO_3$-TiO_2계의 공융점이 1312℃인 것에 기인한 것으로 믿어진다. BN을 첨가한 경우는 TiO_2을 첨가한 경우보다 약 200℃ 정도 낮은 1000℃부터 치밀화가 시작되어 1180℃ 부근에서 최종치밀화가 이루어졌다. 이는 BN의 경우 900℃ 부근에서 액상이 형성되나 B_2O_3의 점도가 상대적으로 높아서 이보다 높은 온도에서 치밀화가 유발되는 것으로 추정된다. 소결조제로서 BaB_2O_4를 첨가한 경우는 900℃ 이하에서 치밀화가 시작되어 1150℃ 부근에서 종결됨을 알 수 있다. BaB_2O_4-$BaTiO_3$ 상평형도[15]에 따르면 두 상의 공융온도는 942℃인데, 이 경우 초기 형성되는 액상은 Ba 과잉으로 추정되며 동일한 온도에서 B_2O_3보다 낮은 점도를 가져 쉽게 치밀화가 이루어진 것으로 생각된다.

액상소결조제로 TiO_2, BN, 및 BaB_2O_4를 첨가한 경우 반도성 $BaTiO_3$의 온도-비저항 특성을 Fig. 4에 나타내었다. TiO_2를 첨가한 경우는 1350℃에서, BN과 BaB_2O_4을 첨가한 경우에는 1150℃에서 1시간 소결을 하였다. TiO_2를 소결조제로 첨가한 경우보다 BN를 첨가한 경우가 200℃나 더 낮은 1150℃의 온도에서도 더 높은 ρ_{max}을 나타냈으며, 저항 증가 기울기로 보아 더 높은 T_m(최고비저항에 도달하는 온도)을 나타낼 것으로 짐작된다. 더우기 BN보다 BaB_2O_4를 첨가한 경우가 더 높은 ρ_{max}와 더 낮은 T_m(최고비저항에 도달하는 온도)의 PTCR 특성을 나타내었다.

Fig. 5에 4 mol%의 BaB_2O_4 첨가시 소결온도에 따른 Y-doped $BaTiO_3$ 세라믹스의 미세구조의 변화를 표면의

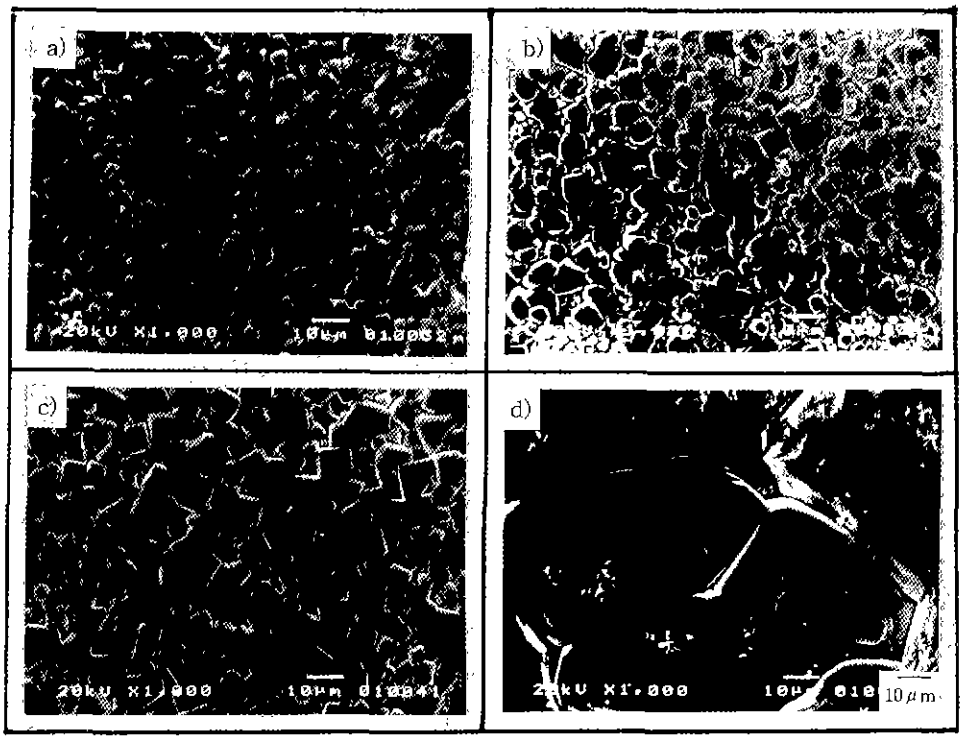

Fig. 5. Microstructures of Y-doped $BaTiO_3$ specimens with addition of 4 mol% BaB_2O_4 sintered at a) 1050℃, b) 1150℃, c) 1250℃, and d) 1350℃ for 1 hour.

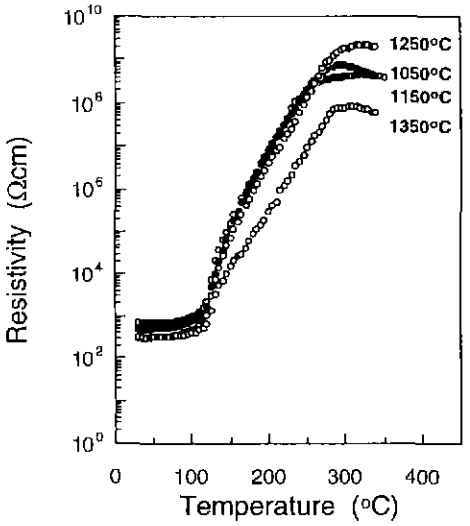

Fig. 6. Resistivity-temperature characteristics of Y-doped $BaTiO_3$ specimens with 4 mol% BaB_2O_4 added at different sintering temperatures.

SEM 사진으로 조사한 것이다. 1050℃, 1150℃, 1250℃에서는 10 μm 이하의 입자크기를 나타내었는데 이것은 1050℃의 저온에서도 입자성장과 치밀화가 일어나 소결이 진행되었음을 나타낸다. 특히 1350℃에서는 입자크기가 약 150 μm로 급격한 입성장이 유발되었다.

4 mol%의 BaB_2O_4을 첨가한 경우에 온도에 따른 PTCR 특성은 Fig. 6에서와 같다. 1050℃, 1150℃, 1250℃에서 소결한 경우의 PTCR 특성은 거의 비슷하였으며 1350℃에서 소결한 경우는 최고 저항이 상대적으로 낮게 나타났다. 이것은 미세구조와 관련하여 설명이 가능한데, Fig. 5에서 나타낸 바와 같이 1350℃에서 소결한 경우가 그 이하의 온도에서 소결한 경우보다 입자가 매우 커서 저항측정방향의 시편 단위길이당 입계장벽의 수가 작아지고 따라서 최고 저항이 낮은 것으로 믿어진다.

Fig. 7은 BaB_2O_4을 1, 2, 및 4 mol%씩 첨가했을 때 소결온도에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. 일반적으로 TiO_2 과량을 첨가할 경우는 1312℃, SiO_2는 1260℃, 그리고 Al_2O_3는 1240℃ 이상의 온도에서 소결이 이루어지는데[1-4] 반해 BaB_2O_4를 첨가한 경우에는 1150℃에서도 치밀화가 이루어져서 93% 정도의 상대밀도를 얻을 수 있었다. 1150℃ 이상의 온도에서도 밀도의 증가는 크게 나타나지 않았다. 한편, 고온에서의 B_2O_3의 증발이 기대되나 본 실험에서 각 시편의 중량감소는 미미한 것으로

측정되었다.

Fig. 8에서는 BaB_2O_4을 1, 4, 8, 및 16 mol%씩 첨가했을 때 미세조직의 변화를 나타내었는데, BaB_2O_4 양이 증가할수록 입자성장이 커진 것으로 나타나고 있다. 일반적으로 액상량에 따른 입성장 거동에서는 고상입자의 성장이 확산지배로 이루어지는 경우 액상량이 증가하면 입성장이 억제되고, 반대로 반응지배인 경우에는 입자성장은 액상량에 관계없이 일정해야 하는 것이 일정해야 하는 것이 통례이다. 그런데 본 실험의 결과 액상증가에 따라 입자크기의 증가가 이루어졌는데 이러한 경향은 액상량의 증가와 더불어 소결초기에 상대적으로 빠른 기공소멸이 이루어져 입성장에 방해되는 요인이 제거된 것으로 해석할 수 있다.

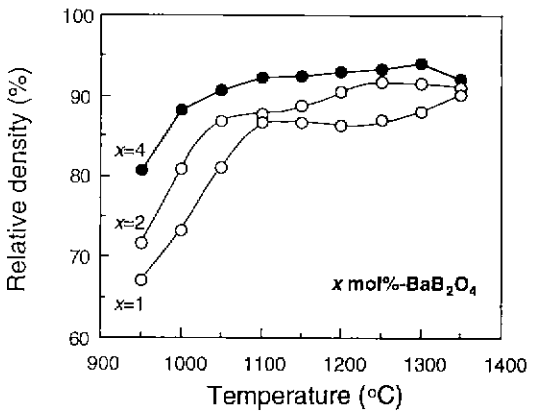

Fig. 7. Change in sintering density of Y-doped $BaTiO_3$ specimens with addition of BaB_2O_4.

Fig. 9에는 1150℃에서 소결소결된 시편의 BaB_2O_4 첨가량에 따른 PTCR 특성을 나타내었다. BaB_2O_4 첨가량이 1, 4, 8, 및 16 mol%로 증가함에 따라 온도-저항특성의 기울기와 최고 저항값이 증가함을 보였고 최고 저항값에 도달하는 온도는 감소함을 보였다. Jonker[16]는 acceptor의 에너지 준위가 일정할 경우에 저항기울기가 증가하고 최고저항값의 온도(즉, 전자포획준위가 Fermi 준위에 도달할 때의 온도)가 감소하는 것은 N_s(acceptor state density)의 증가 때문임을 수식을 통해 증명하였다. 따라서 비저항기울기가 증가하는 것과 최대 비저항치의 온도가 감소하는 현상을 BaB_2O_4 첨가량의 증가에 따른 N_s(acceptor state density)의 증가로 설명할 수 있다.

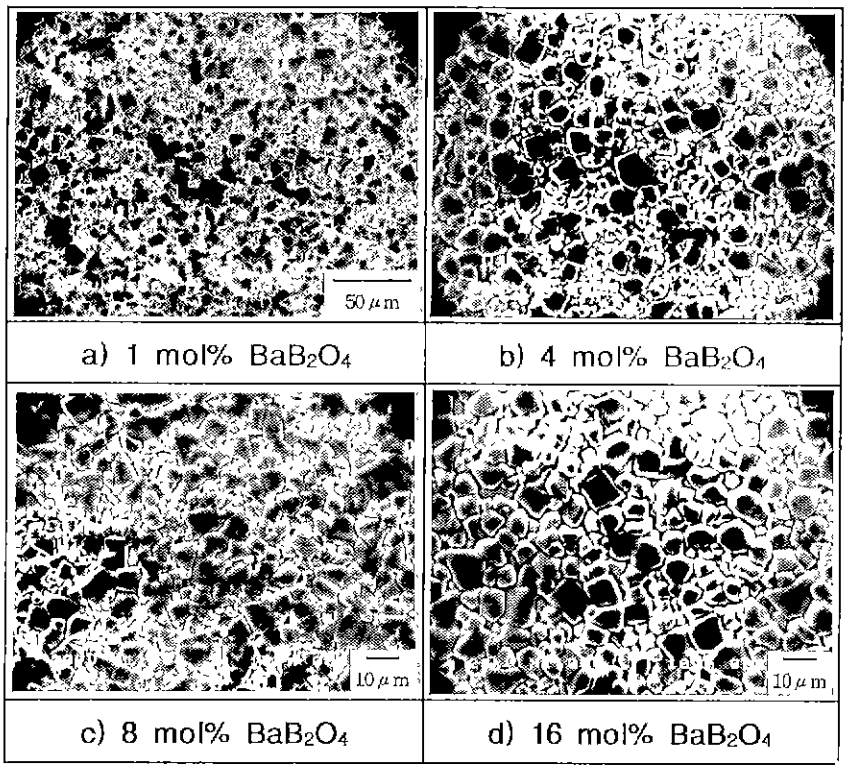

Fig. 8. Microstructures of Y-doped $BaTiO_3$ specimens sintered at 1150℃ for 1 h with addition of a) 1 mol%, b) 4 mol%, c) 8 mol%, d) 16 mol%.

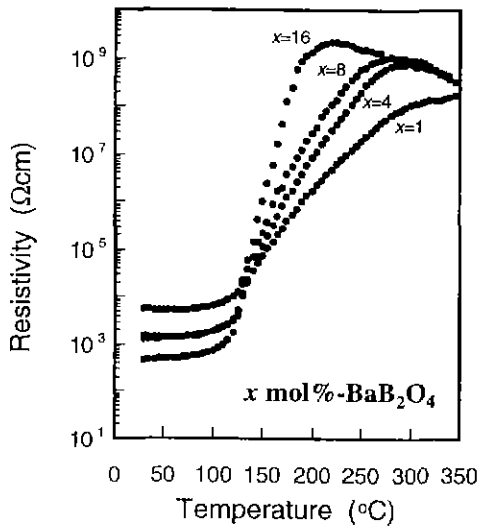

Fig. 9. Resistivity-temperature characteristics of Y-doped $BaTiO_3$ specimens with addition of BaB_2O_4 sintered at 1150℃ for 1 h.

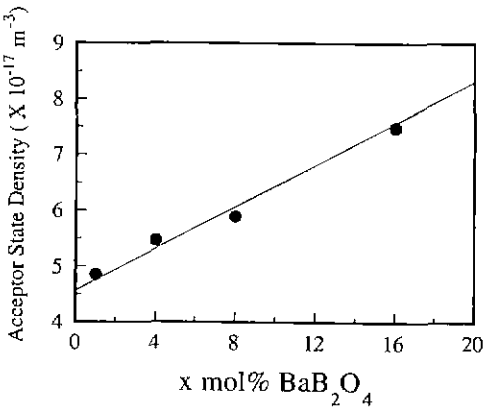

Fig. 10. Variation of acceptor state density of Y-doped $BaTiO_3$ specimens as a function of BaB_2O_4 contents.

그리고 N_s(acceptor state density)의 증가에 기여하는 인자는 일반적으로 입계에서의 바륨공공, 티타늄공공, 흡착가스, 그리고 3d 원소로 알려져 있으나 본 실험에서 어느 인자가 지배적인지는 앞으로 해결해야 할 과제이다[16].

한편, Jonker[16]가 제안한 다음 식들을 이용하여 BaB_2O_4 첨가량에 따른 $BaTiO_3$의 N_s(acceptor state density)를 $\log\rho - 1/T$의 기울기의 음의 값, S_{arrh}[17]로부터 구하여 Fig. 10에 나타내었다. 여기서 N_d(Dorner Concentration)은 복소 임피던스 측정법으로 부터 입자 비저항(ρ_g)을 얻어서 (3-2)식에 의해 구할 수 있다.

$$N_s = \left[\frac{8 \ln 10 \cdot K \varepsilon_o C}{e^2 \theta} \times S_{arrh} \times Nd \right]^{1/2} \quad (3\text{-}1)$$

$$N_d = 1/e \mu \rho_g \quad (3\text{-}2)$$

C; Curie-Weiss constant, 1.5×10^5K

θ; Curie-Weiss temperature, 383K

N_d; Donor concentration

μ; Electron mobility of $BaTiO_3$, 0.5 $cm^2 V^{-1}S^{-1}$

ρ_g; 입자의 비저항

BaB_2O_4 첨가량에 따라 N_s(acceptor state density)가 직선적으로 증가하는 것으로 나타났다

4. 결 론

BN을 첨가한 $BaTiO_3$의 소결시에 BaB_2O_4 상을 관찰하였고 여기서 생성된 BaB_2O_4을 직접 소결조제로 첨가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

BaB_2O_4 첨가시 940℃ 부근에서 치밀화가 시작되고 1150℃의 낮은 온도에서 반도체화된 $BaTiO_3$ 세라믹스를 얻을 수 있었다. 또한 다른 첨가제 즉 BN 및 TiO_2 등을 사용한 경우와 비교해 볼 때 BaB_2O_4 첨가가 상대적으로 우수한 소결거동과 온도-비저항 특성을 나타내었다.

한편, 반도성 $BaTiO_3$의 온도-저항특성에서 BaB_2O_4의 첨가량이 많아질수록 저항기울기가 증가하고 최고저항값의 온도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 BaB_2O_4의 첨가에 의한 입계에 존재하는 N_s(acceptor state density)의 증가에 기인한 것으로 믿어진다.

REFERENCES

1. Y. Matsuo, M. Fujimura, H. Sasaki, K. Nagase and S. Hayakawa, "Semiconducting $BaTiO_3$ with Additives of Al_2O_3, SiO_2 and TiO_2," *Ceram. Bull.*, **47**(3), 292-297 (1968).
2. H.F. Cheng, "Effect of Sintering Aids on the Electrical Properties of Positive Temperature Coefficient of Resistivity $BaTiO_3$ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **66**, 3, 1382 (1989).
3. V. Ravi, and T.R.N. Kutty, "A Novel Method for the Uniform Incorporation of Grain Boundary Layer Modifiers in Positive Temperature Coefficient of Resistivity Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 203-205 (1992).
4. D.F.K. Hennings, R. Janssen, and P.J.L. Reynen, "Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain

Growth in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), 23-27 (1987).

5. D.A. Tolino and J.B. Blum, "Effect of Ba:Ti Ratio on Densification of LiF-Fluxed $BaTiO_3$," *J. Am. Ceram. Soc*, **68**(11), C292-C294 (1985).
6. J.P. Guha and H.U. Anderson, "Reaction During of Barium Titanate with Lithium Fluoride," *J. Am. Cerm. Soc.*, **69**(8), C193-C194 (1986).
7. N. Yamamoto and O. Kamigaito, "Sintering of Semiconducting $BaTiO_3$ Doped with Si_3N_4," *Yogyo-Kyokai-shi*, **93**(5), 237-243 (1985).
8. 김준수, 정윤해, 이병하, "반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스의 미세구조 및 PTCR 특성에 미치는 Si_3N_4 첨가효과," *J Kor. Ceram. Soc.*, **31**(10), 1089-1098 (1994).
9. Y. Kato, M. Takeo, R.T. Liang and M. Kuwabara, "Influence of the Addition of BN and Bi_2O_3 on the Microstructure and the PTCR Effect in High-Curie-Point Barium-Lead Titanate Ceramic," *J. Jap. Ceram. Soc.*, **97**(10), 1239-1244 (1989).
10. In-Chyuan Ho, "Semiconducting Barium Titanate Ceramics Prepared by Boron-Containing Liquid-Phase Sintering," *J. Am. Ceram. Soc*, 77(3), 829-832 (1994).
11. Seh-Jin Park, Joon-Hyung Lee, and Sang-Hee Cho, "Effect of BN addition on the Sintering and Electrical Properties of Y-doped $BaTiO_3$ Ceramics," *Ceramic Transactions, Grain-boundary-Controlled Properties of Fine Ceramics*, 145-149 (1994)
12. D.E. Rose and R. Roy, "$BaTiO_3$-SiO_2 Phase Diagram," *J. Am. Cerm. Soc.*, **38**(11), 393 (1955).
13. Y. Matsuo, and H. Sasaki, "Exaggerated Grain Growth in Liquid-Phase Sintering of $BaTiO_3$," *J. Am. Ceram Soc.*, **54**(9), 471 (1971).
14. Powder Diffraction File, Card No. 24-86, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA.
15. Y. Goto and L.E. Cross, "BaB_2O_4-$BaTiO_3$ Phase Diagram," *Phase Diagrams for Ceramists*, **3**, Fig. 4545 (1975).
16. G.H. Jonker, "Halogen Treatment of Barium Titanate Semiconductors," *Mater. Res. Bull.*, **2**, 401-407 (1967).
17. B. Huybrechts, K. Ishizaki and M. Takata, "Experimental Evaluation of the Acceptor States Compensation in Positive Temperature Coefficient Type Barium Titanate," *J. Am. Cerm. Soc.*, **75**(3), 722-724 (1992).