

(Ca, Sr)TiO₃ 첨가에 의한 BaTiO₃계 PTCR 물질의 전기적 특성변화에 대한 연구

주지원 · 김종환 · 김환 · 박순자

서울대학교 재료공학부

The Changes in the Electrical Properties of BaTiO₃-based PTCR Materials due to the addition of (Ca, Sr)TiO₃

Ji Won Joo, Jong-Hwan Kim, Hwan Kim and Soon Ja Park

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

(1996년 9월 4일 받음, 1997년 3월 11일 최종수정본 받음)

초 록 BaTiO₃ 물질은 뛰어난 유전체로 널리 알려져 왔으며 특히 Heywang 등이 제안한 PTCR 특성은 이 물질의 응용범위를 세라믹 필터, 회로보호소자, 온도감지소자 및 저항가열장치 등으로 확대시켰다. 이러한 특성의 발현기구는 아직까지 밝혀지지 않은 상태이지만 계 특성을 향상시키기 위한 노력은 계속되어 왔다. 특히 개발목적에 맞게 온도에 따른 정저항 특성(PTCR; Positive temperature constant of resistivity phenomena)을 설계하려는 시도가 계속되어 왔으며 그 중에서도 페로브스카이트계의 2가와 4가의 양이온 자리를 등가나 원자가가 다른 양이온으로 치환하여 특성을 개선하려는 시도가 계속되어 왔다. 특히 Ca²⁺나 Sr²⁺는 Ba²⁺ 자리를 치환할 수 있는 물질로 개별적인 첨가에 대한 연구는 많은 연구자들에 의해 진행된 상태이지만 최종적인 영향이나 해석에 대해서는 연구자들간에 이견이 많은 상태이다.

이번 실험에서는 BaTiO₃계에 합성한 (Ca, Sr)TiO₃를 Ca와 Sr의 상대적인 비율 변화시키면서 전체적인 첨가량을 변화시켜 그에 따른 전기적 특성 및 미세구조를 살펴보았다. (Ca, Sr)TiO₃의 첨가로 상온저항 및 PTCR 특성을 변화시킬 수 있었으며 이를 통해 PTCR 물질의 활용범위를 넓힐 수 있는 발판을 마련할 계기가 되었다. 특히 기존의 연구가 주로 개별적인 Ca나 Sr의 첨가에 의한 미세구조와 전기적 특성변화의 연구에 치중해 있었던 것과는 달리 Sr과 Ca를 함께 치환하여 상대적인 비가 특성에 더 중요한 영향을 끼치는 것을 확인하였으며 적절한 합성비를 선택하면 큐리온도에서의 저항변화폭을 유지하면서 상온저항을 낮출 수 있음을 확인하였다.

Abstract BaTiO₃ has been well-known for its special dielectrical properties and has a wide range of application. One of the most extraordinary characteristics of BaTiO₃-based materials is PTCR phenomena which were first proposed by Heywang, and these phenomena have broadened the range of application of BaTiO₃ system. No one can assure the exact and solid theory for the mechanism to explain these phenomena even though there have been a lot of suggestions and ideas. However, many researchers have made an effort to develop the microstructural and electrical properties of BaTiO₃-based PTCR materials, especially by adding other ions. The substitution Ca²⁺ or Sr²⁺ for Ba²⁺ site has been frequently attempted by many researchers to find out the addition effect of each ion.

However, in this experiment, rather the relative ratio of synthesizing (Ca, Sr)TiO₃ than the exact amount of addition is more critical to change the electrical properties of BaTiO₃-based PTCR materials. This is somewhat different from the results already proposed by other researchers. Also, the experimental results showed that the proper compositional ratio and the substitutional amount of (Ca, Sr)TiO₃ could improve the PTCR properties, especially lower the room temperature resistivity, of BaTiO₃ system without changing the PTCR jump characteristics.

1. 서 론

19세기 말 Peccini에 의해 최초로 합성된 BaTiO₃는 높은 유전상수 등의 뛰어난 전기적 특성으로 인해 콘덴서, 세라믹 필터, 어선탐지기용 진동자 등의 많은 분야에 이용되어 왔다. 특히 Heywang^{1,3)} 등에 의해 제안된 PTCR 현상인 큐리 온도 부근에서의 급격한 저항변화특성은 온도감지소자, 가열기, 과전압 및 과전류 방지소자, 컬러텔레비전의 degaussing 소자 및 회로보호소자 등에 널리 응용되고 있

다. 그러나 아직까지 이러한 PTCR 특성이 나타나는 정확한 기구는 밝혀지지 않은 상태이고 여러 가지 가설이 제안된 상황이다. 그 중에서 Heywang 등에 의해 제안된 입계의 전위장벽설¹⁾ 및 분역구조설²⁾, Ba 빈자리설⁴⁾ 등이 가장 유력하다.

BaTiO₃ PTCR 물질은 Ba자리나 Ti자리를 원자가가 같거나 다른 물질을 첨가하여 특성을 개량할 수 있는 것으로 널리 알려져 있는데 대표적인 동가의 물질로는 Ba자리에 첨가되는 Pb, Ca, Sr 등이 있고 Ti자리에는 Sn, Zr 등이 있

Table 1. Reagents for this experiment.

powder	manufacturing company	purity(%)	molecular weight(g/mol)
BaTiO ₃	FUSI-TITAN	99.9	233.21
CaCO ₃	Aldrich	99.95	100.09
SrCO ₃	Aldrich	99.95	147.63
Sb ₂ O ₃	Aldrich	99.999	291.50
TiO ₂	Aldrich	99.9	79.9

Table 2. The composition and names of samples in this experiment.

	CS20	CS16	CS12	CS08	CS04	CS00	sample	composition
A Ca : Sr = 3 : 2	A6	A5	A4	A3	A2	A1	CS20	Ba _{0.8} (Ca,Sr) _{0.2} TiO ₃
							CS16	Ba _{0.84} (Ca,Sr) _{0.16} TiO ₃
B Ca : Sr = 1 : 1	B6	B5	B4	B3	B2	B1	CS12	Ba _{0.88} (Ca,Sr) _{0.12} TiO ₃
							CS08	Ba _{0.92} (Ca,Sr) _{0.08} TiO ₃
C Ca : Sr = 2 : 3	C6	C5	C4	C3	C2	C1	CS04	Ba _{0.96} (Ca,Sr) _{0.04} TiO ₃
							CS00	BaTiO ₃

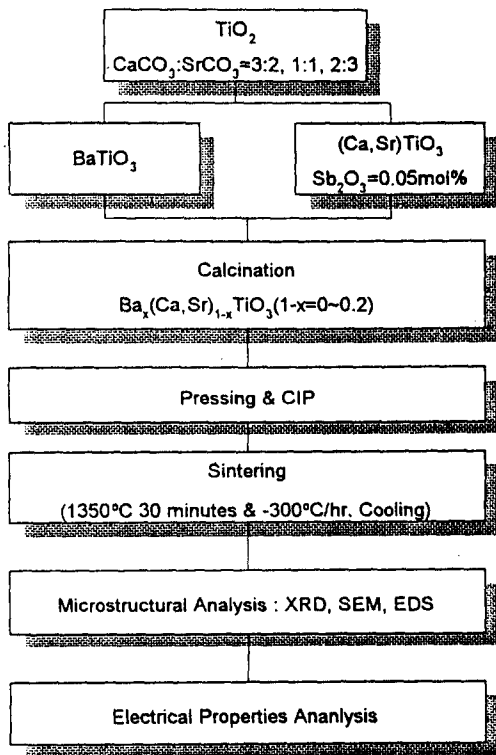


Fig. 1. The flow chart for this experiment.

다. 이 밖에도 주계나 받계의 역할을 하기 위해 Sb₂O₃, Sb₂O₅, Y₂O₃ 등이 첨가되고 소결성이나 기계적강도를 위해 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ 등이 첨가되기도 한다.

이번 실험에서는 BaTiO₃계를 바탕으로 하여 첨가물에 의한 전기적 특성, 특히 상온에서의 저항특성의 변화를 살펴보기로 하였다. 특히 상온에서의 저항저하를 통하여 BaTiO₃계 PTCR 물질의 활용범위를 넓히고 해당 첨가물의 역할을 추리함으로써 PTCR 특성의 발현기구를 유추할 수

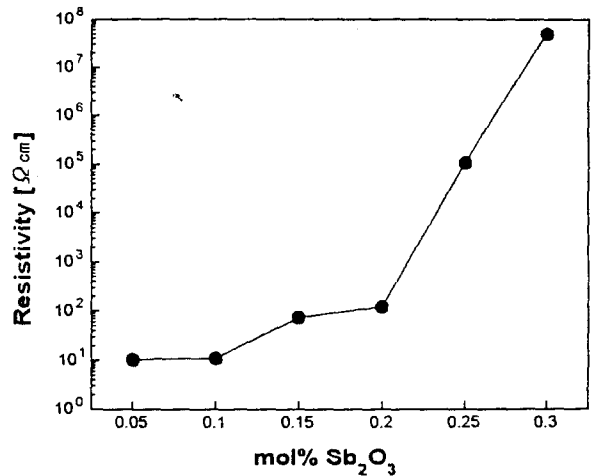


Fig. 2. Change of room temperature resistivity with the added amount of Sb₂O₃.

있는 발판을 마련하고자 하는 것이 그 목적이다. 이를 위하여 Ba자리의 일부를 Ca와 Sr로 치환하여 저항-온도 특성 및 미세구조변화와 다른 전기적 특성의 변화를 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 (Ba,Ca,Sr)TiO₃계의 PTCR시편을 제작하여 전기적 및 미세구조의 특성을 관찰하였다. 원료분말로 고순도의 BaTiO₃분말에 CaCO₃와 SrCO₃분말을 TiO₂와 합성한 (Ca,Sr)TiO₃를 원하는 조성비대로 첨가하고 주계를 첨가하여 분말을 제조하였다. 자세한 실험방법과 시약정보는 그림 1과 표 1에 나타내었다. 이때 Ca : Sr의 비와 BaTiO₃ : (Ca,Sr)TiO₃의 비를 모두 변화시켰다. 우선 Ca : Sr의 비를 3 : 2, 1 : 1, 2 : 3으로 변화시키면서 동시에 (Sr+Ca) : Ba의 비를 0, 4, 8, 12, 16, 20으로 바꾸어

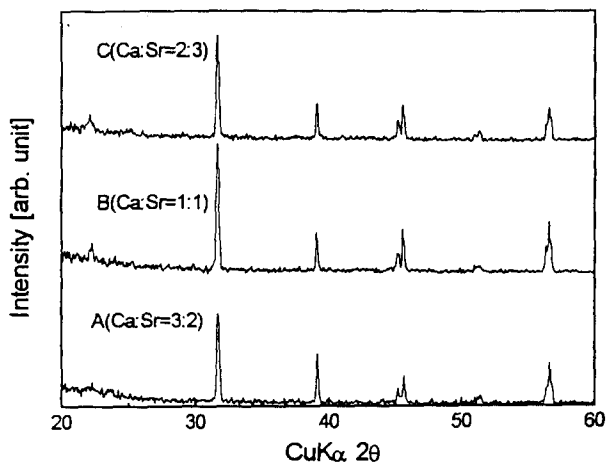


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for Samples Ba_{0.8}(Ca,Sr)_{0.2}TiO₃.

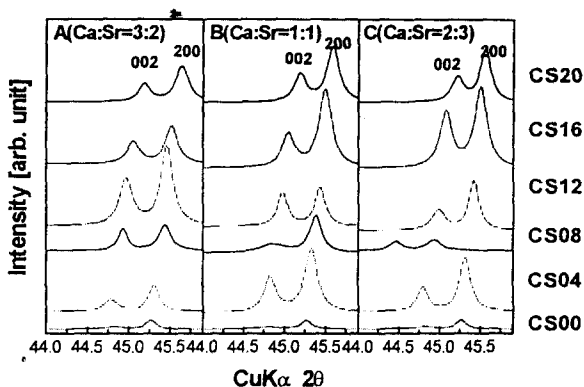


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for samples of Ba_{0.8}-(Ca,Sr)_{0.2}TiO₃ (step scan method between 44~46)°.

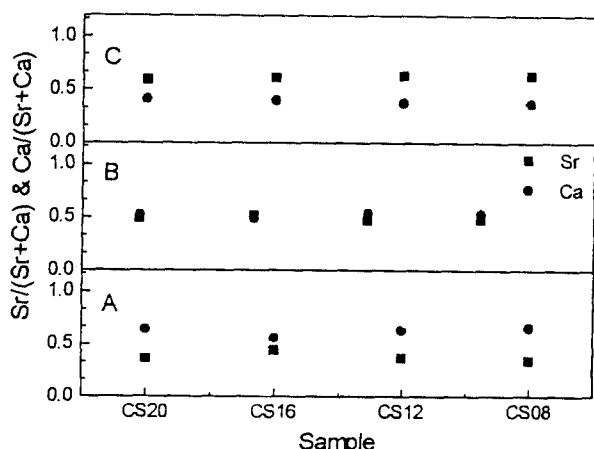


Fig. 5. EDS analysis for the samples of Ba_{0.8}(Ca,Sr)_{0.2}TiO₃.

물성을 측정하였다. 표 2에 나타난 것과 같이 Ca : Sr의 비에 따라 각각 A, B, C로 표시하였고 (Ca+Sr)와 Ba의 비에 따라 CS00, CS04, CS08, CS12, CS16, CS20으로 나타내었다. 각각의 조성을 가진 분말은 CaCO₃, TiO₂, SrCO₃, Sb₂O₃ 등을 BaTiO₃와 몰비에 따라 혼합하여 에탄올을 분산

매로 ZrO₂ ball을 이용하여 24시간 동안 혼합하였다. 분산 매를 건조시킨 후에 1100℃에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 분말을 분쇄하여 응집체가 없는 PTCR분말을 제조하였다. 이때 n-type 주계(donor)로 사용하는 Sb₂O₃의 첨가량을 변화시켜 상온 저항의 변화를 살펴보고 그림 2의 결과로부터 측정편이를 고려한 적정 첨가량을 0.05mol%로 결정하였다. 그 밖에 소결을 용이하게 하기 위한 조제로서 상온 저항에 영향을 끼치지 않는 것으로 알려져 있는 TiO₂를 0.2mol% 첨가하였다. 이렇게 합성된 분말을 냉간등압성형을 행하여 pellet형으로 제작하고 이를 1350℃에서 30분간 소결한 후에 시간당 300℃로 냉각하였다.

소결된 시편의 구조를 확인하기 위하여 우선 X-선 회절 분석을 행하였다. XRD시편으로는 하소한 분말을 소결과 똑같은 열처리를 거쳐 사용하였으며 미세구조를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 이 시편들에서 서로 다르게 나타나는 물성과 Ca : Sr비의 관계를 파악하기 위하여 EDS분석을 시행하였다. 시편의 전기적 물성을 측정하기 위하여 온도를 20~300℃까지 변화시키며 비저항을 측정하였고 입계와 입내의 저항이 물질의 상온저항 및 PTCR특성에 끼치는 영향을 알아보기 위하여 Impedance Spectroscopy를 이용하여 입계와 입내의 저항을 분리하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

생성된 상의 확인 및 조성의 분석

X선 회절분석의 결과를 그림 3에 나타내었다. 모든 조성에서 전형적인 페로브스카이트 상이 확인되었으며 2θ가 44~46°에서 회절선이 분리되는 것으로부터 상온에서 정방정상을 보임을 확인할 수 있었다. 또 2θ가 44~46°인 범위에서 step scan method를 이용하여 (200), (002)면지수에 해당하는 격자상수의 변화경향을 간접적으로 추정하였다. 그림 4에서 보듯이 (Ca,Sr)/Ba가 증가할수록 (200) 및 (002)회절선이 오른쪽으로 이동하는 것을 알 수 있으며 이로부터 (Ca,Sr)의 비가 증가할수록 격자상수가 감소함을 확인할 수 있는데 이것은 첨가된 Ca와 Sr이 Ba보다 격자상수가 작기 때문이다.

이처럼 페로브스카이트 상의 생성을 확인한 시편에 대하여 EDS분석을 실시한 결과를 그림 5에 나타내었다. 약간의 오차가 존재하기는 하지만 첨가한 Ca : Sr의 비가 시편 내에서도 유지되고 있음을 알 수 있었다. 즉, Ba자리를 치환하는 Ca와 Sr의 상대적인 비는 출발물질의 조성비의 조절로 가능하였다.

전기적 성질

기존의 연구결과에 의하면⁵⁾ Ca : Sr의 비를 3 : 2로 고정시키고 Ba자리의 치환량을 20mole%로 고정하여 소결 조제 및 Sb³⁺를 주계로 Mn²⁺를 받계로 첨가한 경우에 냉각속도와 소결조건을 조절하여 상온에서 비저항을 최소 5 Ω·cm까지 감소시켰다는 결과가 발표되어 있을 뿐이며 그 밖에 Ca와 Sr이 모두 Ba자리를 (Ca,Sr)TiO₃의 형태로 치환하는 데에 따른 전기적 특성을 측정된 결과는 보고된 바

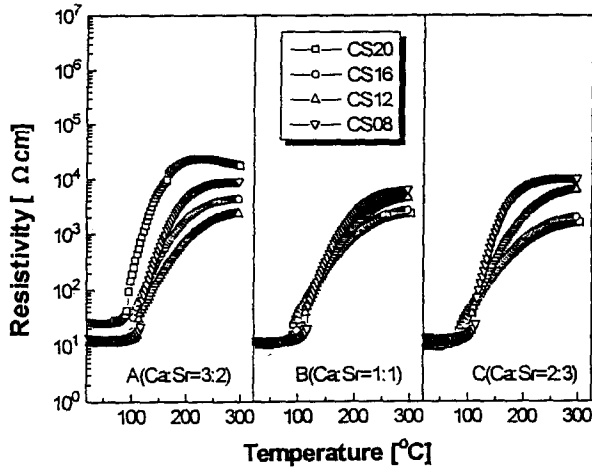


Fig. 6. Temperature-resistivity characteristics of samples due to the ratio of Ca and Sr in starting powders.

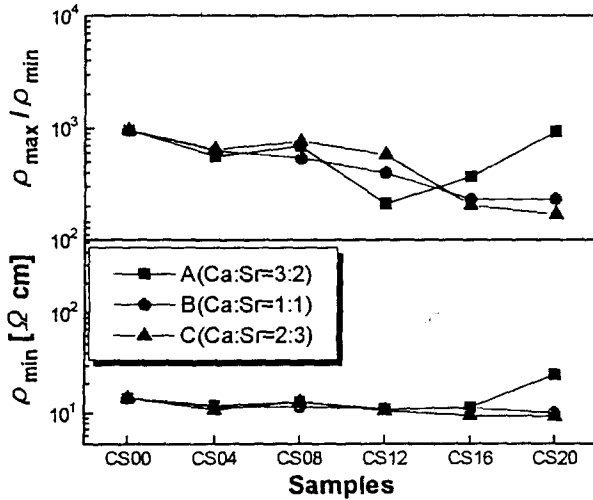


Fig. 7. The ratios between highest resistivity and lowest resistivity of samples.

가 없다. 반면 이번 실험에서는 (Ca,Sr)TiO₃의 합성 및 BaTiO₃에의 첨가를 통해 PTCR의 특성변화를 살펴보고 그 경향으로부터 PTCR의 특성을 지배하는 기구를 유추하고 사용목적에 따라 특성을 변화시킬 수 있는 방법에 대한 연구를 통해 BaTiO₃계 PTCR물질의 응용범위를 넓히고자 하였다.

그림 6에 제조한 시편의 온도-저항 곡선을 나타내었다. 모든 시편에서 전형적인 PTCR 특성을 나타내고 있다. 상온저항의 경우는 B와 C시편의 경우는 (Ca,Sr)TiO₃의 첨가량에 관계없이 약 10Ω·cm 부근의 값을 나타내는 반면 A시편의 경우는 상온저항이 다른 두 계와는 다른 변화양상을 보이고 있다. 그림 6에서 이러한 사실을 확인할 수 있는데 B와 C계에서는 상온저항이 전 조성영역에서 큰 변화를 보이지 않는 반면에 A에서는 CS20시편의 경우 상온저항이 크게 증가하고 있다. max/min.의 비를 나타낸 그림 7을 통해 이러한 경향을 확인할 수 있는데 A계는 최대저항과 상온저항의 비가 B와 C계와는 달리 CS20에서 최대값을

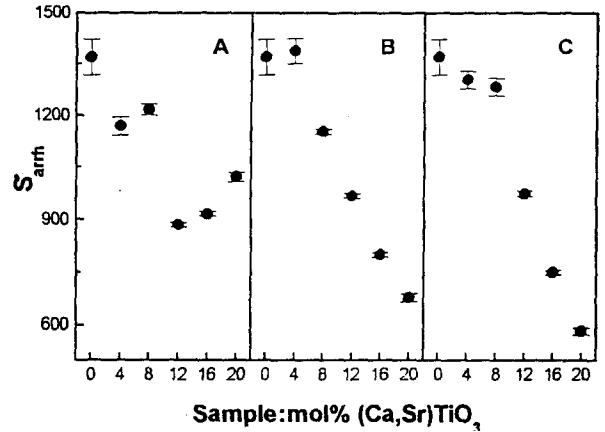


Fig. 8. S_{amb} dependence on the amount of (Ca,Sr)TiO₃.

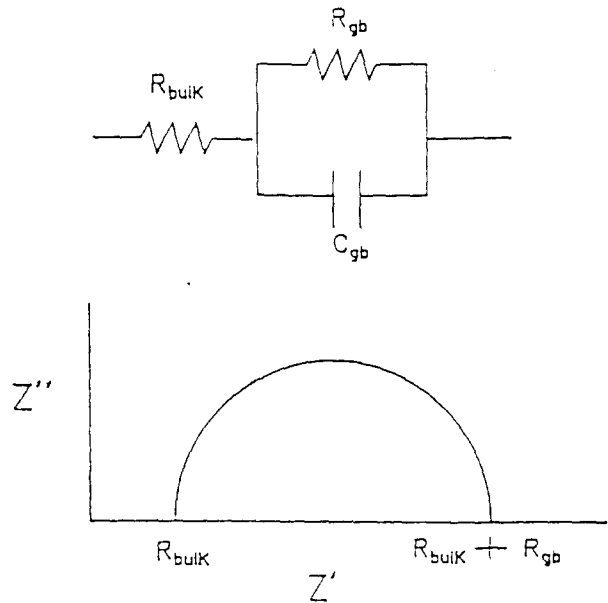


Fig. 9. Equilibrium circuit of semiconductive BaTiO₃.

나타내고 있다. 또 A계는 CS12에서 최소값의 상온저항을 나타내고 있다. 이처럼 A, B, C계는 서로 다른 전기적 물성을 나타내는데 이를 통해 PTCR특성과 Ba자리를 치환한 (Ca,Sr)의 역할을 추정해 볼 수 있다. A, B와 C는 성분이나 제조방법에 있어서는 동일하며 Ba자리를 치환한 Ca와 Sr의 비와 절대량에 있어서만 차이를 보이고 있으므로 이러한 점이 PTCR특성의 차이를 가져온 것이라고 추정할 수 있다.

이러한 가정을 확인하기 위하여 비저항-온도 특성곡선에서 기울기를 통해 받개(acceptor)의 에너지 준위 밀도를 A, B, C 및 각 조성간에 있어서 살펴보았다. log1/T의 곡선에서 구한 기울기로부터 다음과 같은 S_{amb} 라는 값을 정의할 수 있다고 보고되어 있는데⁶⁾ 이 S_{amb} 는 다음과 같이 acceptor의 에너지 준위 밀도와와의 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$S_{amb} = \left[\frac{e^2 T_c}{8 K \epsilon_0 C \ln 10} \right] \frac{N_s^2}{N_a} \quad (1)$$

이 식에 의하면 acceptor의 에너지 준위밀도를 뜻하는 N_s와 주계의 농도를 뜻하는 N_d만이 S_{arrh}를 결정하는 변수로 작용하는데 이 실험에서 N_d는 첨가한 주계의 농도로 고정되어 있다고 가정할 수 있으므로 S_{arrh}는 acceptor 준위밀도의 제곱에 비례하는 관계를 가지게 된다. 그림 8에 (Ca, Sr)의 Ba에 대한 상대적인 양이 증가함에 따른 S_{arrh}의 변화상을 나타내었다. 그림 8에서 알 수 있듯이 B와 C가 나타내는 경향이 유사한 반면 A는 전혀 다른 특성 경향을 보이고 있다. B와 C에서는 S_{arrh}의 값이 점차 감소하는 반면에 A에서는 CS12에서 최소값을 보인 후에 다시 증가하는 양상을 보이고 있다. 그런데 S_{arrh}는 N_s와 관계가 있으므로 이러한 실험결과로부터 Ca의 첨가량에 의한 N_s의 변화 양상을 유추할 수 있다. B와 C에서는 지속적으로 감소하던 S_{arrh}가 Ca의 상대비가 더욱 커진 A계에서는 CS12라는 임계상태를 지난 후에 증가하고 있으며 이것은 어떠한 형태로든지 상쇄되지 못하고 남은 받개(acceptor) 준위밀도인 N_s가 증가한다는 것을 뜻한다. 이러한 현상은 저항-온도 곡선 및 상온저항과 최고저항의 비로부터도 알 수 있는데 두 경우 모두 A에서는 CS12이후에 그 값이 증가하고 있다. 이것으로부터 자발분극에 의해 상쇄되지 못한 엑셉터 준위들이 전위장벽을 형성하기 시작했다는 것을 유추할 수 있다.

다음에는 복소임피던스법을 이용하여 입내저항과 입계저항의 거동을 살펴보았다. PTCR 특성을 보이는 반도체 BaTiO₃의 경우 입내와 입계에서의 저항과 캐패시턴스 값으로부터 그림 9와 같은 등가회로를 구성할 수 있는데, 이때 이 회로의 복소임피던스값은 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$Z = R_g + \frac{1}{\frac{1}{R_{gb}} + j\omega C_{gb}} \quad (2)$$

이때 잘 알려진 바와 같이 주파수 영역에 따라 $Z = R_g + R_{gb}$ 또는 $Z = R_g$ 로 나타난다. A, B, C에 대한 실험결과를 다음 그림 10에 나타내었다. 특이한 것은 B, C 전 영역과 A에서 CS12이하까지는 입계저항이 거의 변하지 않으면서 입내저항만 감소하고 있다는 것이다. 이것은 어떤 임계값 이하로 CaSr의 첨가비가 유지될 경우 입계의 엑셉터 준위 밀도는 크게 변화시키지 않고 주계의 농도를 증가시킬 수 있다는 것으로, 다시 말하면 상온저항을 낮출 수 있다는 것을 뜻한다. 이런 현상에 관해 언급한 결과는 현재까지 없으며 정확한 기구규명을 위해서는 더 넓은 성분계에서의 실험이 필요한 것으로 보인다.

입계저항과 입내저항을 분리해내기 위해 입계를 캐패시터와 저항의 병렬연결체로 반도체인 입내를 단순저항체로 나타낸 등가회로를 사용하였다. 그러나 실제로 이번 실험에 사용된 것과 같이 복잡한 산화물인 복합페로브스카이트계 화합물에서는 입계성분을 정확히 캐패시턴스와 저항의 병렬연결로 보기에는 이상적인 등가회로의 임피던스곡선과 크게 다른 형태의 곡선이 구해지는데 따라서 이때 입계성분을 CPE(constant phase element)와 저항의 병렬연결로 파악한다. CPE는 고체산화물의 임피던스에서는 언제나 존

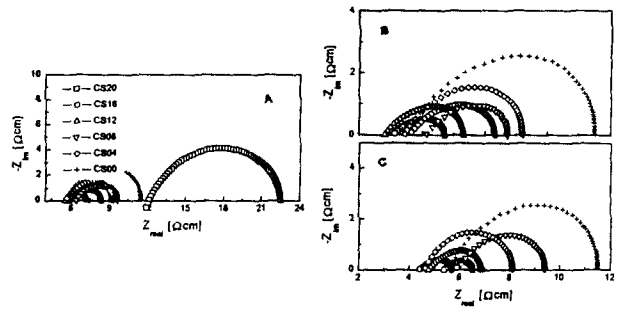


Fig. 10. Impedance plot for the samples of Ba_{1-x}(Ca,Sr)_xTiO₃.

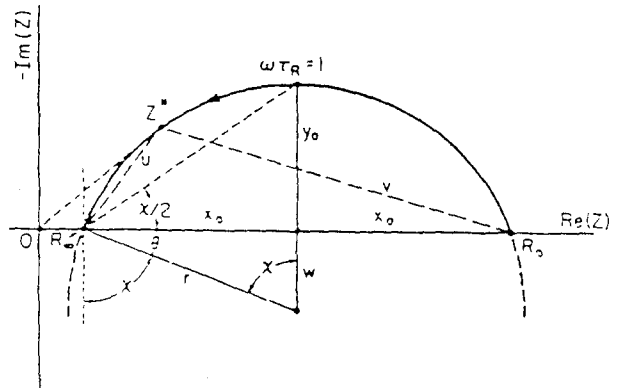


Fig. 11. Impedance plane plot for a depressed circular arc.⁹⁾

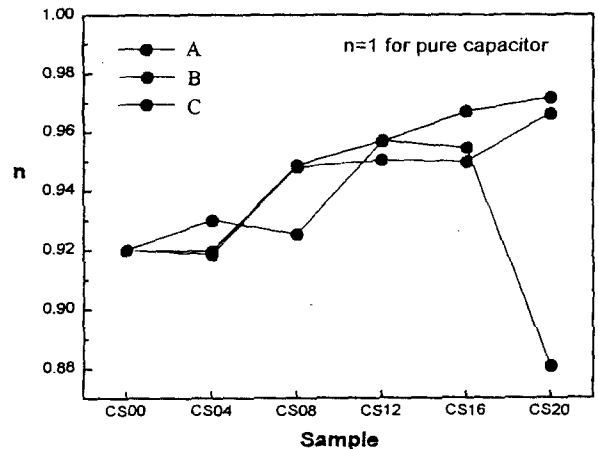


Fig. 12. Calculation of n in CPE with variable amount of Ca and Sr.

재하는 것으로⁷⁾ 이상적인 등가회로가 반원으로 나타나는데 비해 저항과 CPE의 병렬회로는 그 중심이 임피던스평면에서 실수축 아래쪽에 존재하는 가라앉은 반원으로 나타난다. 다음 그림 11에 CPE성분에 의한 임피던스 곡선을 나타내었으며 이때의 복소임피던스값을 다음 식으로 나타내었다.

$$Z = R_g + \frac{R_{gb}}{1 + (j\omega \tau)^n} \quad (3)$$

이때 n=1이면 완전한 캐패시턴스이며 n=0이면 입계에는 저항만이 존재한다고 볼 수 있다. 실제의 경우는 n이 0

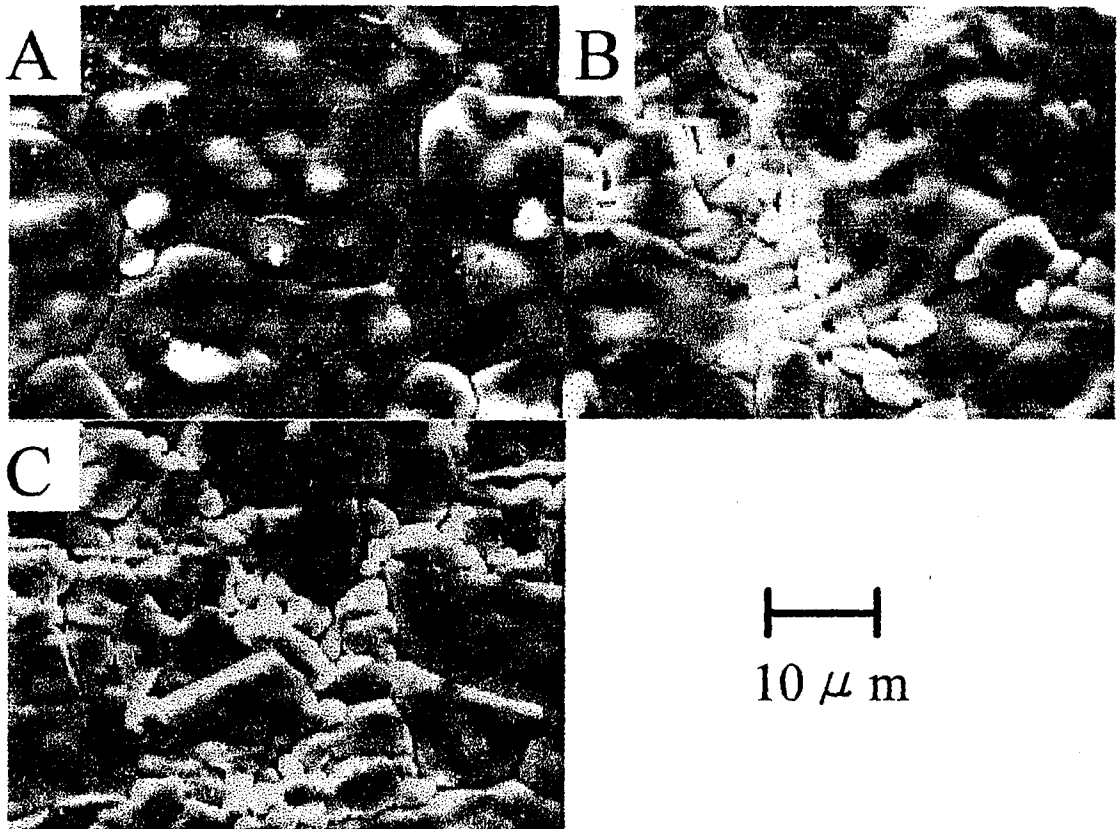


Fig. 13. Microstructure of samples $Ba_{0.8}(Ca,Sr)_{0.2}TiO_3$ with 0.2mol% excess TiO_2 .

과 1 사이의 값을 가지고 반원의 중심은 임피던스 평면의 양의 실수축과 $n/2$ 의 각을 가진다. 따라서 이때 n 의 값의 변화는 성분간의 임계특성의 변화를 간접적으로 나타내다고 볼 수 있다.

그림 12에서 EQUIVCRT program을 이용하여 계산한 (Ca,Sr)의 첨가에 따른 n 값의 변화를 나타내었다. 그 결과로부터 CPE의 특성과 (Ca,Sr)첨가량이 상관관계를 가짐을 알 수 있다. B와 C에서는 첨가량이 증가할수록 n 값이 증가하였는데 이것은 임계특성을 캐패시턴스화하고 있다는 것을 뜻한다. 반면에 A에서는 이전의 결과와 마찬가지로 CS12를 임계값으로 가지며 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와 같이 임계성분의 특성을 나타내는 것으로 보이는 n 값이 (Ca,Sr)의 첨가에 따라 달라지는 사실을 밝혀내었지만 정확히 어떤 기구에 의해 이러한 현상이 나타나는 것인지는 아직 해석하지 못하고 있는 실정이다.

미세구조의 영향

다음 그림 13에 CS20시편들에 대한 미세구조를 나타내었다. 사진에서 보듯이 Ca : Sr의 비가 3 : 2, 1 : 1, 2 : 3인 경우 입자들의 큰 입자의 크기는 세 경우에서 모두 비슷하지만 특히 3 : 2시편의 경우는 입자의 크기가 균일한 것을 알 수 있다. 이러한 미세구조의 차이를 그림의 비저항-온도곡선에서의 특성과 연결하면 다른 성분계보다 3 : 2시편의 상온저항이 특히 크게 나타나는 것으로부터 균일한 미세구조보다는 비정상 입성장이 어느 정도 일어난 경우가 상온저항을 낮추는데 유리하다 결론을 내릴 수 있다. 즉 입

자크기의 절대값보다는 입자간의 크기 균일성이 전기적 특성과 더 밀접한 관계를 가진 것으로 보인다.

4. 결 론

이제까지 기존의 연구결과⁸⁾에 의하면 Ba자리를 치환하는 원소 중에서 Ca는 전기적 특성에 크게 기여하지 못하며 Sr만이 비저항의 값을 조절한다고 알려져 있었다. 그러나 이번 실험결과로부터 볼 때 Sr과 Ca가 함께 첨가되는 경우에 중요한 것은 어떤 한 원소의 절대적인 첨가량이 아니라 원소간의 상대적인 첨가비라는 것을 알 수 있었고 PTCR의 특성인 저항-온도곡선에서 큐리온도근처에서의 저항변화정도를 유지하면서 상온저항값만을 변화시킬 수 있는 가능성을 찾았다. Sr과 Ca가 $BaTiO_3$ 계 PTCR물질의 특성 변화에 미치는 영향의 상세한 추이와 그 기구는 상대적인 조성비와 $BaTiO_3$ 에 대한 첨가비를 변화시키며 그 경향을 좀더 관찰해야 할 것으로 여겨진다.

감사의 글

이 논문은 1994년도 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate", *J. Am. Cer. Soc.*, **47**[10] 484-90 (1964).

2. G. G. Jonker, "Some Aspect of Semiconducting Barium Titanate", *Solid State Electron.*, **7**, 895-903 (1964).
3. W. Heywang, "Semiconducting Barium Titanate", *J. Mat. Sci.*, **6**[5] 1214-24 (1971).
4. J. Daniels, K. H. Hartle, and R. Wernicke, "The PTCR Effect of Barium Titanate", *Philips Technical Review*, **38**[3] 544-59 (1978).
5. M.Kuwabara, private communication (1993)
6. B.Huybrechts, K.Ishizaki, and M.Takata, "Experimental Evaluation of the Acceptor-States Compensation in Positive-Temperature-Coefficient-Type Barium Titanate," *J.Am.Ceram.Soc.*, **75**[3] 722~24 (1992)
7. Chap 1 and Chap 2 in "Impedance Spectroscopy", edited by J. R. Macdonald, John Wiley & Sons, New York, (1987)
8. O. Saburi, "Semiconduction Bodies in the Family of Barium Titanates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(2) 54~63 (1961).
9. J. R. Macdonald and W. B. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(2) p.1 (1961).