

Electrical Conductivity Revisited in Excess BaO into BaTiO₃

Hong-Goo Yeo, Min-Ho Kuk, Myong-Ho Kim,[†] Tae-Kwon Song, Dong-Sik Bae,
Tae-Gone Park,* Soon-Il Lee,** and Clive A. Randall**

Department of Ceramics Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

*Department of Electrical Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

**Center for Dielectric Studies, Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, PA 16802, U.S.A.

(Received July 8, 2004; Accepted April 8, 2005)

BaO 과잉량에 따른 BaTiO₃의 전기전도도

여흥구 · 국민호 · 김명호[†] · 송태권 · 배동식 · 박태곤* · 이순일** · Clive A. Randall**

창원대학교 세라믹공학과

*창원대학교 전기공학과

**Center for Dielectric Studies, Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, PA 16802, U.S.A.

(2004년 7월 8일 접수; 2005년 4월 8일 승인)

ABSTRACT

In this study the electrical conductivity of excess BaO in BaTiO₃ was measured to investigate the relationship between defects and solubility in the temperature range of 900°C to 1300°C under various oxygen partial pressure. First of all, quenched BaTiO₃ powders of various Ba/Ti ratios were analysed by X-ray diffraction to confirm whether second phase is formed or not. As the results, we observed the solubility of BaO in the temperature range of 1200°C to 1400°C, and it was also found that the conductivity minima move to lower PO₂ with increasing excess BaO within solubility limit.

Key words : BaTiO₃, Conductivity, Solid solution, Ba/Ti ratio

1. 서 론

페로브스카이트 구조를 가진 BaTiO₃는 전자 세라믹스 분야에 널리 쓰여지는 전자재료로서, 대표적으로 PTC 써미스터,¹⁾ 적층 세라믹 커패시터(MLCC) 등에 사용되고 있다. 이러한 제품들 대부분은 BaTiO₃의 전기적 특성 및 유전특성을 이용한 제품들로서 이러한 특성들은 BaTiO₃의 결정구조 및 결함과 깊은 연관을 가지고 있다. 이렇게 상업적으로 중요하고 많이 연구된 재료임에도 불구하고 상, 고용도, 결함 반응 에너지의 상호관계에 있어서 여전히 논쟁이 되고 있다. 근본적인 문제 중의 하나는 체계화된 고온 고용도에 대한 연구가 평형조건하에서 이루어지지 못한데 있다고 하겠다. 특히 전기 전도도의 산소분압 의존성에 대한 많은 연구들은 낮은 온도에서 이루어졌고, 이로 인해 고온 형성 조건으로부터의 준안정성에 대한 문제가 제기된다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서 평형조건하에서 전도도에 대한 연구가 요구되어졌다. 또

한 Ba/Ti 비가 일정치 않은 비화학양론적 BaTiO₃에서 화학양론성에 벗어남에 따라 발생하는 결함의 종류라든지 결함 생성 정도에 대한 연구가 중요시되고 있으며, 지금까지 몇몇 연구자들에 의해서 연구²⁻⁴⁾가 이루어졌으나 불순물을 첨가한 BaTiO₃에서의 결함에 대한 연구에 비해 상대적으로 충분히 조사가 되고 있지 않다. 실질적으로 이런 Ba/Ti 비는 불순물이 치환되는 자리라든지 생성되는 결함 등을 결정⁵⁻⁷⁾하는 중요한 요소 중에 하나이다. 따라서 Ba/Ti 비에 따른 결함 및 각각의 양이온들에 대한 고용도 연구가 보다 더 필요한 실정이다.

그 동안 BaTiO₃에서 BaO의 고용범위에 대해서 몇몇 연구자들에 의해 보고되었다. 1955년 Rase와 Roy⁸⁾에 의해 BaO-TiO₂의 상태도가 보고된 이후, 1986년 Ritter 등과 1991년 Kirby 등에 의해서 상태도가 보고되었다.^{9,10)} 하지만 BaO에 대한 고용도 영역의 연구보고는 부족한데, Hu 등은 Ba/Ti 비가 1.001인 시편에서 이차상이 나타나는 것으로 보고하였다.¹¹⁾

그러므로 본 연구에서는 BaTiO₃ 내에 BaO의 고용한도와 전기전도도거동과 생성되는 결함형태를 규명하기 위하여 BaO 과잉량과 산소분압변화에 따라 고온전기전도도를 체계적으로 조사하였다.

[†]Corresponding author : Myong-Ho Kim
E-mail : mhkim@changwon.ac.kr
Tel : +82-55-279-7621 Fax : +82-55-262-6486

2. 실험 방법

액상 제조법인 Pechini¹²⁾법에서 약간 변형된 citrate 공정¹³⁾을 이용하여 다양한 Ba/Ti 비의 BaTiO₃ 분말을 제조하였다. 초기원료인 고순도 BaCO₃(99.997%)와 Ti(IV) isopropoxide (Alfa Aesar, 99.995%)를 citric acid 용액에 용해시켜, Ti citrate 용액과 Ba citrate 용액을 만들었다. Ba-Ti-citrate 용액을 만들기 위해 이 두 용액을 계산된 Ba/Ti 비로 혼합하였다. 이렇게 혼합된 용액에 분산 및 분말들의 반응을 촉진하기 위해 질산을 첨가하였다. 이 용액을 100~120°C로 가열 교반시키면서 젤로 만들고 이 과정에서 일어나는 침전을 막기 위해서 수산화암모늄을 이용해서 pH를 8로 조절하였다. Citrate 젤을 180°C에서 열처리 한 후 이를 다시 950°C에서 하소하였다. 이렇게 만들어진 분말은 XRD(Scintag X₂) 분석을 통해서 페로브스카이트 BaTiO₃ 상형성 여부를 확인하였고 XRF(Philips, PW2400)분석을 통해 각각의 시편의 Ba/Ti 비를 재확인하였다. 확인된 각각의 시편들을 Fig. 1과 같은 급속냉각 장치를 이용하여 1200~1400°C 온도범위에 열처리한 후 급랭시켜 이를 X-ray 회절 분석을 통해 상분석을 하였다. 전기전도도 측정을 위해서 일부 분말을 사용해서 직사각형 형태로 성형하였으며, 이를 대기중에서 30시간 동안 1320°C에서 소결하였다. 이 시편에 Pt paste를 도포하고 Pt선을 감은 후 이들 4개의 Pt선을 통해 900~1300°C 온도범위에서 4단자법으로 전도도를 측정(HP34420A Nano volt/Micro ohm meter)하였다.¹⁴⁾ 여기서 산소분압은 H₂-Ar, CO-CO₂ 및 O₂-Ar의 가스혼합비를 사용하여 설정하였으며, 이를 안정화 ZrO₂ 산소센서를 통해 확인하였다. 전기전도도 측정은 산소분압을 10⁻¹⁷~1 atm 범위내에서 900~1300°C 온도에서 수행되었다.

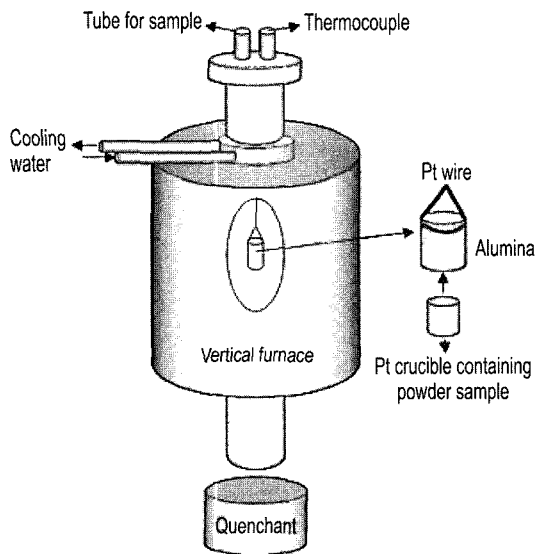


Fig. 1. Quenching system.

3. 결과 및 고찰

고용도에 대한 연구에서는 무엇보다도 BaTiO₃의 정확한 Ba/Ti 비가 중요하다. 하지만 지금까지 발표된 문헌^{2,11,15)} 대부분은 이러한 Ba/Ti 비를 중량에 의해 측정하여 Ba/Ti 비를 결정하였으며, 열처리 이후에 이들에 대한 Ba/Ti 비의 재확인이 없었던 것으로 보여진다. 본 연구에서는 이

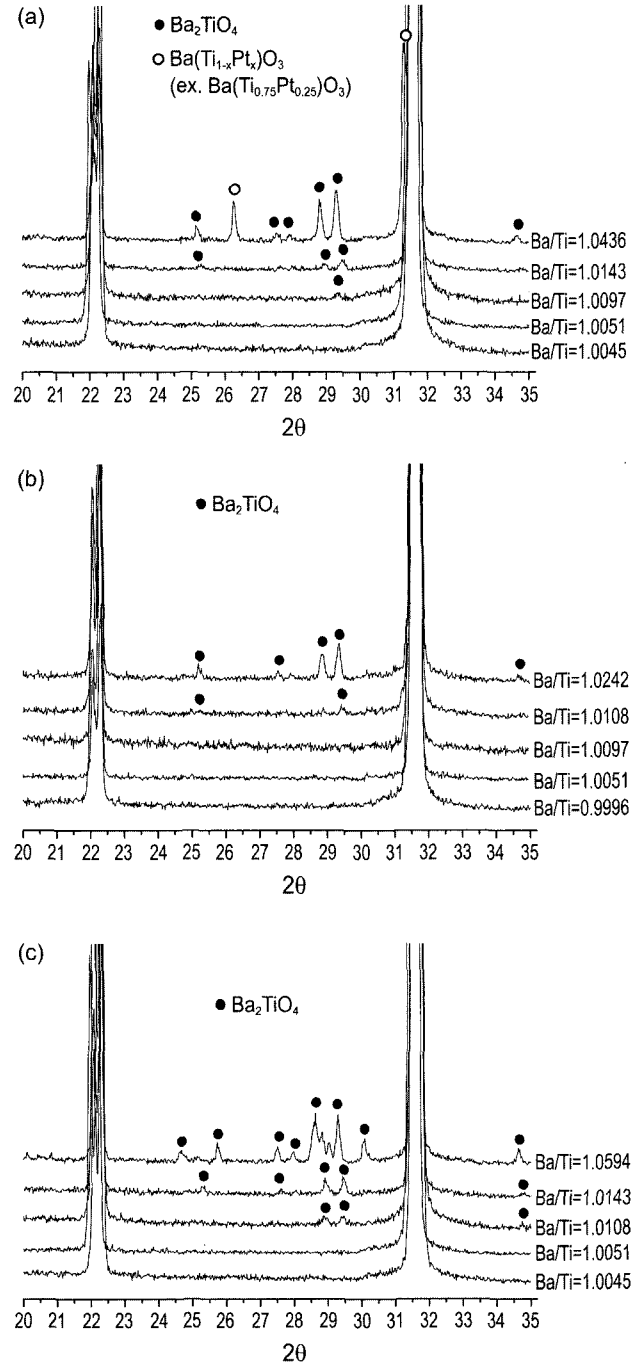


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples quenched from (a) 1200°C, (b) 1320°C, and (c) 1400°C after 30 h in air.

와 같은 문제점을 개선하기 위해 열처리된 시편들을 XRF 분석을 통해서 Ba/Ti 비를 확인하였다. 또한 본 실험에서는 1200~1400°C 온도범위에서 급랭시킨 시편들에 대해 고분해 X선 회절분석법을 통해 이차상의 생성 여부를 확인하였다.

이렇게 얻어진 XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 1400°C 인 경우 Ba/Ti=1.0108 시편부터 이차상이 발견되기 시작하였으며, 1320°C에서는 1400°C와 같이 Ba/Ti=1.0108 시편에서 이차상이 발견되었다. 1200°C에서 열처리한 Ba-rich 시편인 경우 Ba/Ti=1.0097 시편부터 이차상이 발견되었다. 1200°C의 XRD 결과에서 Pt와의 반응에 의한 hexagonal 상이 형성됨을 확인할 수 있었다. 이 같은 이차상은 결합 반응식 (3)으로부터 고려해 볼 수 있다. BaO 과잉에 의한 Ti 공공 자리에 Pt가 치환하는 형태로 이루어진다. 이렇게 1200°C에서만 볼 수 있는 것은 Ba-Ti-citrate의 반응에서 1200°C 부근에서 CO₂가 분해하는 것과 관련이 있다고 생각 되어진다. 이러한 고용도는 기존에 발표된 고용도에 비해 상당히 높다. 물론 XRD 분석에 대한 분해능을 고려해 볼 때 단정 지을 수는 없지만, DSC 분석을 통한 Ba/Ti 비에 따른 강유전체 BaTiO₃의 상전이 온도에 대한 연구결과와 잘 일치한다.¹⁶⁾ 이렇게 높은 고용도에 대한 원인은 아직 정확하게 밝혀지지 않았지만 기존의 실험과의 차이에서 찾을 수 있을 것이다. 즉 본 실험에서 사용한 시료는 고순도 분말 시료이고, 결합과 상의 평형 조건에서의 고용상을 갖기 위해서 급랭을 이용하였다.

이러한 분말에 대한 분석을 토대로 BaO 첨가에 대한 bulk 시편에 대한 전도도 특성을 조사하였다. Fig. 3은 화학양론적 조성에 가까운 두 시편을 가지고 900~1300°C 온도범위에서 산소분압에 따른 전기전도도를 측정하여 얻

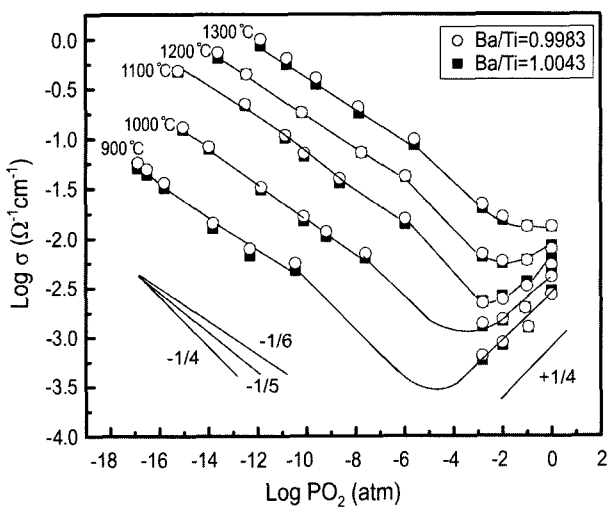
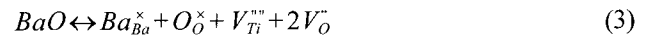
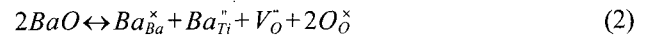


Fig. 3. Electrical conductivity of Ba/Ti = 0.9983 and 1.0043 samples around stoichiometric BaTiO₃ as a function of PO₂.

은 실험결과이다. 이렇게 측정된 결과는 크게 세 가지 영역으로 나눌 수 있는데, 고온의 낮은 산소분압에서 내인성 산소빈자리 형성에 따른 전자 전도가 일어나는 영역인 n형 영역, n형 전도도와 p형 전도도의 n-p 전이 영역, 그리고 홀 전도 영역인 p형 영역으로 나눌 수 있다. 이러한 영역들은 다음과 같이 이론적으로 설명될 수 있다.

우선적으로 BaO 첨가에 따라 생성될 수 있는 반응식을 고려해 보면 다음과 같다.



위 세 가지 반응식 중 식 (1)인 경우 페로브스카이트 구조를 가진 BaTiO₃에서 커다란 양이온의 침입은 결정화학적으로 매우 불안정한 구조이다. 식 (2)인 경우에는 치환되는 Ba 이온과 Ti 이온간의 큰 반경비 차이로 인해 일어나기 힘들 것으로 예상된다. 따라서 본 논문에서는 식 (3)과 같은 결합반응식을 고려하였으며, 식 (3)으로부터 예상되어지는 산소분압에 따른 전도도 변화는 Fig. 4와 같이 중간산소 분압 영역에서 전도도의 최소점인 n-p 전이 점이 외인성 산소빈자리가 증가함에 따라 낮은 산소분압 쪽으로 이동되는 것으로 나타낼 수 있다.¹⁷⁾

산소분압이 매우 낮은 강환원성 분위기인 경우에는 내인성 산소빈자리와 전자가 생성되는 n형 영역이 예상되며 여기서 일어나는 결합 반응은 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.



이 반응식에 질량작용 법칙을 적용하게 되면 다음과 같이 표시된다.

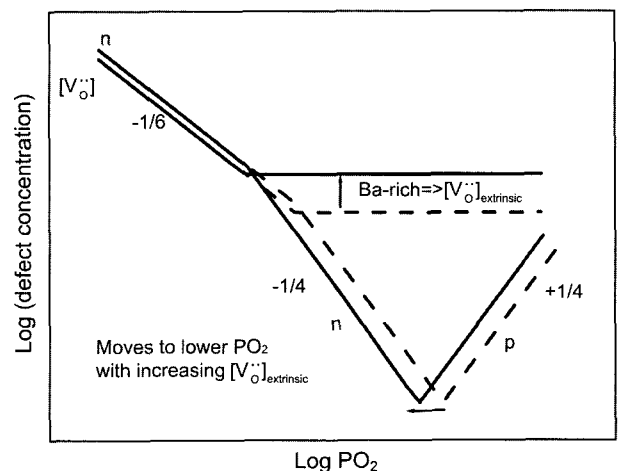


Fig. 4. Idealized defect diagram for BaTiO₃ with two different concentrations of extrinsic oxygen vacancies.

$$[V_o]n^2 = K_n P_{O_2}^{-1/2} = K_n'' e^{-\Delta H_n''/kT} P_{O_2}^{-1/2} \quad (5)$$

여기서 K_n'' 은 질량반응상수이고 $\Delta H_n''$ 은 표준변화엔탈피를 나타낸다. $[V_o]$ 은 2개로 이온화된 산소빈자리의 농도이며, n 은 전자 농도를 표시한다.

여기에 전기적 중성 조건인 $2[V_o] \approx n$ 을 대입하게 되면 다음과 같은 전기전도도와 산소분압과의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\sigma \propto n = (2K_n'')^{1/2} e^{-\Delta H_n''/2kT} P_{O_2}^{1/6} \quad (6)$$

이는 본 연구 결과 중 낮은 산소분압에서 전도도의 기울기 값인 $-1/6$ 과 일치된 결과로서 이 영역에서는 식 (4)와 같은 내인성 산소빈자리 결합 모델로 설명될 수 있다.

중간 산소분압 영역의 결합 반응에 대해서는 지금까지 많은 논란이 되고 있는 영역으로서, 순수한 화학양론적 BaTiO₃에서 받게 불순물에 의한 산소빈자리가 형성되는 반응^{2,4,18}과 이상적인 Ba/Ti 비에서 벗어남에 따른 산소빈자리가 형성되는 결합 반응¹⁹으로 설명되고 있다.

이 영역에서는 환원에 의해 생성되어진 내인성 산소빈자리 농도보다, BaO가 첨가되어 이로 인해 생성되는 외인성 산소빈자리의 농도가 훨씬 큰 영역으로서 여기서 예상되어지는 반응식 (3)인 경우 전기적 중성조건을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[V_o] = 2[V_{Ti}'''] \quad (7)$$

식 (5)와 식 (7)을 전자농도와의 관계식으로 나타내면 아래와 같다.

$$\sigma \propto n = \left\{ \frac{K_n''}{2[V_{Ti}''']} \right\}^{1/2} e^{-\Delta H_n''/2kT} P_{O_2}^{-1/4} \quad (8)$$

반면에 산소분압이 증가함에 따라 n형 전기전도도가 아닌 p형 전기전도도가 보여지는 영역에서의 전기전도도와 산소분압과의 관계식을 알아보기 위해 고유전자-홀 쌍을 생성시키는 반응에서의 평형상수를 이용한다.

$$np = K_i(T) = K_i' \exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right) \quad (9)$$

여기서 p 는 홀의 농도로서 식 (9)를 이용하여 p형 전기전도도와 산소분압과의 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma \propto p = K_i' \left\{ \frac{K_n''}{2[V_{Ti}''']} \right\}^{-1/2} e^{\Delta H_n''/2kT} P_{O_2}^{1/4} \quad (10)$$

식 (10)은 산소분압과 전기전도도의 관계가 1/4에 비례함을 나타내는 것으로서 이는 본 실험에서 높은 산소분압에서의 산소분압과 전기전도도 관계를 잘 설명해준다. Fig. 3의 전기전도도 거동은 이전에 보고 되어진 순수한

BaTiO₃에서 산소분압에 따른 전기전도도의 거동과 유사함을 보여주고 있다.^{2,4,11,15)}

중간산소 분압영역에서 Fig. 4와 같이 BaO의 첨가함에 따라 외인성 산소빈자리가 형성되어 나타나는 이상적인 n-p 전이 영역의 이동은 아래와 같은 식으로도 표현가능하다. n-p 전이점은 p형 전기전도도와 n형 전도도가 만나는 곳으로 전자와 홀의 전기전도도가 같으므로 $n\mu_n = p\mu_p$ 으로 나타낼 수 있다. 여기서 e 는 단위전하량을 표시하고 μ_n 와 μ_p 는 각각 전자와 홀의 이동도이다. 여기에 식 (8)과 (10)을 대입하게 되면 전기전도도의 최소값과 산소분압의 관계식이 다음과 같이 만들어진다.

$$P_{O_2}^0 = \left(\frac{\mu_n}{\mu_p} \right)^2 \frac{1}{4[V_{Ti}''']}^2 \left(\frac{K_n''}{K_i'} \right)^2 e^{-2\Delta H_n''/kT} \quad (11)$$

이 식(11)을 Ti 빈자리 농도에 대하여 편미분하면

$$\frac{d \log P_{O_2}^0(\min)}{d \log [V_{Ti}''']} = -2 \quad (12)$$

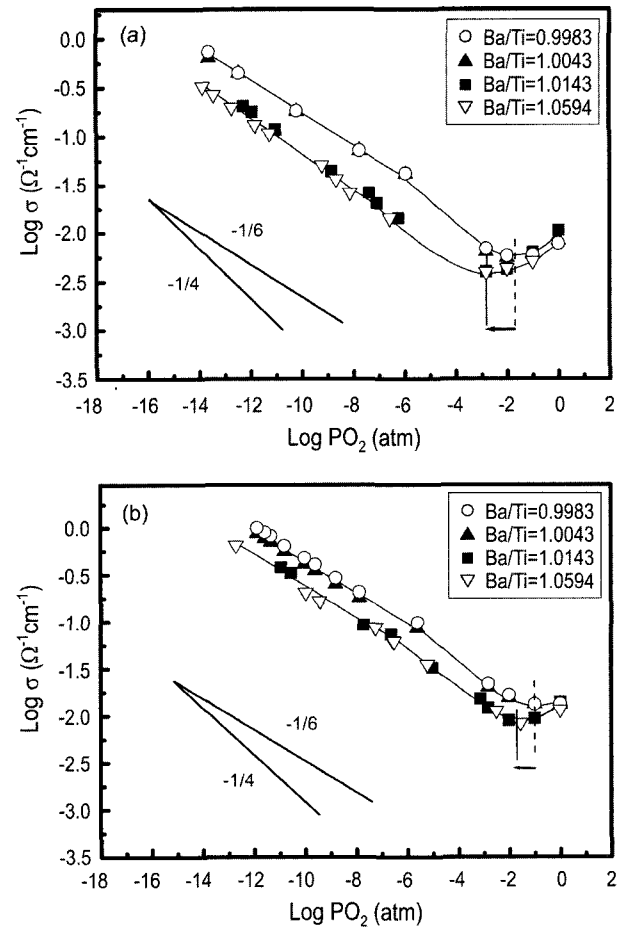


Fig. 5. Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity with various Ba/Ti ratios at (a) 1200°C and (b) 1300°C.

식 (12)와 같이 유도되어지며 이는 식 (7)과 함께 Ti 빈 자리와 더불어 산소빈자리의 농도가 증가할수록 전도도의 최소점이 낮은 산소분압쪽으로 이동됨을 나타낸다. 위와 같은 결합 모델은 BaTiO₃와 같은 결정 구조를 가진 SrTiO₃에서 이미 관찰된 바가 있다.²⁰⁾

Fig. 5는 BaO 첨가에 따른 BaTiO₃의 전기전도도를 각 온도별로 측정하여 비교한 결과이다. 기본적으로 화학양론적 조성에 가까운 BaTiO₃ 시편의 전기전도도에서 보여준 경향성과 비교해서 크게 벗어나지 않았으나, Ba-rich BaTiO₃ 시편인 경우 전기전도도가 전체적으로 낮은 산소분압쪽으로 이동됨을 전 온도에 걸쳐 확인할 수 있었다. 시편상수나 미세구조 등의 차이로 인해서 Fig. 4에서와 같이 이론적으로 낮은 산소분압에서의 내인성 결합에 의한 전도도 값의 일치점을 보이지는 않았지만 높은 산소분압에서의 전도도 최소점의 이동은 확인할 수 있었다. 이는 외인성 산소빈자리가 증가할수록 전기전도도의 최소점이 낮은 산소분압 쪽으로 이동되는 것을 설명하는 식 (12)와 일치되는 결과이다. Fig. 6은 Fig. 5(a)로부터 인위적인 조절에 의한 전도도 변화를 나타낸다. 고유영역의 전도도값이 동일하다는 가정하에 Ba/Ti=1.0143과 1.0594를 이동시켜 보면 Fig. 4와 같이 이론적인 경향과 같은 결과를 확인할 수 있다. 따라서 BaO를 첨가함에 따라 일어날 수 있는 세가지 결합 반응 중 Ti 빈자리와 외인성 산소빈자리가 생성되는 결합 반응식 (3)으로서 위와 같은 전기전도도 거동을 설명할 수 있다. 그러나 이러한 전기전도도의 이동은 Ba/Ti=1.0594와 Ba/Ti=1.0143 두 시편을 비교시 더 이상 일어나지 않았다. 이는 XRD 결과에서 확인할 수 있듯이 고용도 범위를 넘어섰기 때문에 BaO 첨가가 외인성 산소빈자리 생성에 영향을 미치지 않음을 나타내는 것으로서 과량의 BaO가 이차상의 형성에 기여함으로써 더 이상의 외인성 산소빈자리가 형성되지 않아

전도도 값의 변화가 나타나지 않는 것으로 생각된다.

전기전도도의 데이터와 XRD 데이터를 종합해보면 Ba-rich 영역의 고용한계 영역은 1.0051 < Ba/Ti < 1.0097 범위 내로 보여지며, 이는 이전의 보고되어진 문헌¹¹⁾에서의 고용범위보다 훨씬 넓은 결과이다. 위와 같은 차이는 크게 두가지 원인으로 고려되는데, 첫 번째로 앞서서도 언급했듯이 기존의 문헌에서는 열처리 후의 Ba/Ti 비에 대한 확인이 없었으며 단지 시편 제작시 증량을 조절하여 Ba/Ti 비를 결정하였지만, 본 실험에서는 고순도의 시료로부터 열처리한 시편을 XRF를 이용하여 Ba/Ti 비를 재확인하여 여기서 얻어진 Ba/Ti 비를 사용하였다.

두 번째로 냉각속도에 대한 부분으로서 각 온도에서의 정확한 고용도를 파악하기 위해서는 충분히 빠른 속도로 시편을 급랭하는 것이 각각의 온도에 따른 상의 형성을 알아보는데 중요한 요소 중에 하나이다. 이는 Witek 등에서 보고된 SrTiO₃인 경우에도 나타나는 결과로서 과량의 TiO₂을 첨가한 시편을 가지고 전기전도도를 측정할 결과 냉각속도가 느린 시편에 비해 냉각속도가 빠른 시편이 낮은 산소분압쪽에서의 전기전도도 이동이 관찰되었고 이를 통해 냉각속도가 빠른 시편에서 더 많은 산소 공공이 포획되었으며, 따라서 냉각속도가 빠른 시편 내에서 보다 많은 TiO₂ 용해도를 유지한다고 보고하였다.²⁰⁾

본 연구에서는 Fig. 1과 같은 수직로를 이용한 급속 냉각장치를 사용하여 아주 빠른 냉각속도(1300°C/≤1 sec)로 급랭을 함으로써 원하고자 하는 온도에서 상의 형성을 정확히 파악할 수 있었다고 생각되며, 이러한 부분들이 고용도의 차이를 가져왔을 것으로 생각된다.

전기 전도도 측정을 통해서 전도도의 최소점 이동을 확인할 수 있었지만, 고용한도내에서 여러 조성에 대한 전도도 측정이 요구되어진다.

4. 결 론

다양한 Ba/Ti 비와 열처리 온도에 따른 BaTiO₃ 시편들을 X-ray 회절 분석 및 산소분압에 따른 전기전도도를 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 1200~1400°C 온도범위에서 Ba-rich 영역에 대한 고용한계범위는 기존에 보고되어진 문헌에 비해 상대적으로 넓은 1.0051 < Ba/Ti < 1.0097 값을 가짐을 확인하였다.
2. Ba/Ti > 1인 시편의 경우 Ti 빈자리 형성에 따른 외인성 산소빈자리의 생성으로 화학 양론성의 시편에 비해 전기전도도의 최소점이 낮은 산소분압쪽으로 이동되었다.
3. 이차상이 형성된 BaO-rich 시편인 경우 BaO 첨가에 따른 더 이상의 전기전도도의 이동은 없었다.
4. BaO 고용도 확인을 통해 결합 반응식 (3)의 확인으로 BaTiO₃에서의 Schottky 결합 반응을 뒷받침할 수 있었다.

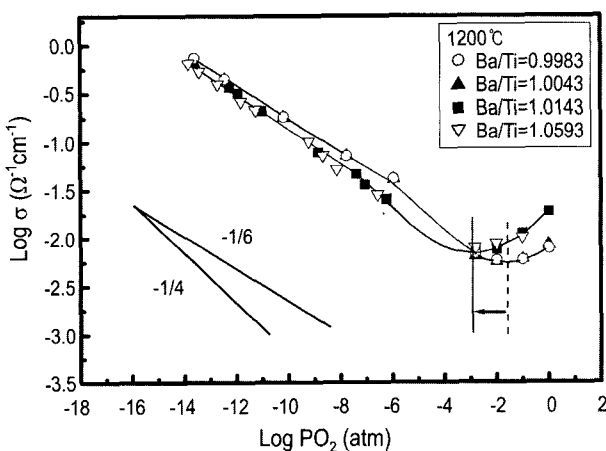


Fig. 6. Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity modified from the data in Fig. 5(a).

감사의 글

본 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 대학부설 중점 연구소 지원(KRF-2004-005-D00099)에 의하여 수행된 것이며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. Daniels, K. H. Hardtl, and R. Wernicke, "The PTC Effect of Barium Titanate," *Philips Tech. Rev.*, **38** 73-82 (1978).
2. S. A. Long and R. N. Blumenthal, "Ti-Rich Nonstoichiometric BaTiO₃ : II, Analysis of Defect Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** [11] 577-83 (1971).
3. N. G. Eror and D. M. Smyth, "Nonstoichiometric Disorder in Single-Crystalline BaTiO₃ at Elevated Temperatures," *J. Solid State Chem.*, **34** 235-44 (1978).
4. N.-H. Chan, R. K. Sharma, and D. M. Smyth, "Nonstoichiometry in Undoped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [9] 556-62 (1981).
5. K. Takada, E. Chang, and D. M. Smyth, "Rare Earth Additions to BaTiO₃," *Adv. in Ceram.*, **19** 147-52 (1987). Multilayer Ceramic Devices, eds. J. B. Blum and W. R. Cannon. Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio.
6. N. H. Chan and D. M. Smyth, "Defect Chemistry of Donor-Doped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [4] 286-88 (1984).
7. Y. Tsur, A. Hitomi, I. Scrymgeour, and C. A. Randall, "Site Occupancy of Rare-Earth Cations in BaTiO₃," *J. Appl. Phys.*, **40** 255-58 (2001).
8. D. E. Rase and R. Roy, "Phase Equilibria in the System BaO-TiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** [3] 102-13 (1955).
9. J. J. Ritter, R. S. Roth, and J. E. Blendell, "Alkoxide Precursor Synthesis and Characterization of Phases in the Barium-Titanium Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [2] 155-62 (1986).
10. K. W. Kirby and B. A. Wechsler, "Phase Relations in the Barium Titanate-Titanium Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [8] 1841-47 (1991).
11. Y. H. Hu, M. P. Harmer, and D. M. Smyth, "Solubility of BaO in BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [7] 372-76 (1985).
12. M. Pechini, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coatings Using the Same to Form a Capacitor," U. S. Pat. 3 330 697 (1967).
13. D. S. Filimonov, Z. K. Liu, and C. A. Randall, "An Oxygen Nonstoichiometry Study of Barium Poly titanates with Hollandite Structure," *Mater. Res. Bull.*, **37** 2373-82 (2002).
14. S. I. Lee, S. B. Baek, and M. H. Kim, "Electrical Properties and Defect Types of Nb-Doped TiO₂(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [12] 1335-41 (1999).
15. J. H. Hwang and Y. H. Han, "Defect Chemistry of BaTiO₃ under Nonstoichiometric Ba/Ti Ratio," *Electrochemistry*, **68** [6] 423-26 (2000).
16. S. I. Lee, S. Filimonov, Z. K. Liu, M. H. Kim, and C. A. Randall, "Investigation of Solubility Regime of Non-Stoichiometric BaTiO₃ under Ambient Conditions," in press.
17. N. H. Chan, R. K. Sharma, and D. M. Smyth, "Nonstoichiometry in Acceptor-Doped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [3] 167-70 (1982).
18. H. I. Yoo, C. R. Song, and D. K. Lee, "BaTiO_{3-δ} : Defect Structure, Electrical Conductivity, Chemical Diffusivity, Thermoelectric Power, and Oxygen Nonstoichiometry," *J. Electroceramics*, **8** 5-36 (2002).
19. A. M. J. H. Seuter, "Defect Chemistry and Electrical Transport Properties of Barium Titanate," *Phil. Res. Reps. Suppl.*, **3** 1-84 (1974).
20. S. Witek, D. M. Smyth, and H. Pickup, "Variability of the Sr/Ti Ratio in SrTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [5] 372-75 (1984).