

## SrTiO<sub>3</sub>계 GBL Capacitor의 미세구조 및 유전특성

천 채일 · 김 호 기

한국과학기술원 재료공학과

(1987년 2월 14일 접수)

---

### Microstructure and Dielectric Properties of a SrTiO<sub>3</sub>-based GBL Capacitor

Chae-II Cheon and Ho-Gi Kim

Department of Materials Science & Engineering, KAIST.

(Received February 14, 1987)

#### 요 약

SrTiO<sub>3</sub>계 입계층형 커패시터의 미세구조 및 유전특성을 조사하였다. 0.6 mol % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 SrTiO<sub>3</sub>를 1450 °C, 혼합기체 (N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>) 분위기에서 3 시간동안 소결하였으며, 첨가된 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 의해 입자성장이 촉진되었고 첨가량이 증가됨에 따라 시편의 비저항은 점차 감소하였다. 환원된 시편의 양면에 산화물 혼합물 (PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 도포한 후 1000 °C ~ 1100 °C, 공기중에서 2차 열처리하였으며, 이 때 시편내부로 침투된 산화물 혼합물은 입계에 존재하고 있었다.

본 실험에서 제조된 SrTiO<sub>3</sub>계 입계층형 커패시터의 겉보기 유전상수는 약  $3.0 \times 10^4$ , 유전손실은 0.01 ~ 0.02, 절연저항은  $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 였으며, 안정된 온도계수를 가졌고  $10^7 \text{ Hz}$  이상에서 유전분산이 관찰되었다. 한편 C - V 측정으로부터 입계에 연속된 절연층이 존재함을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

The microstructure and dielectric properties of a SrTiO<sub>3</sub>-based GBL (Grain Boundary Layer) capacitor were investigated.

The 0.6 mol % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped SrTiO<sub>3</sub> was sintered for 3 hr at 1450°C in mixed gas (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) atmosphere. The Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promoted the grain growth of the SrTiO<sub>3</sub> ceramics and the resistivity of a semi-conducted SrTiO<sub>3</sub> ceramics was decreased with the amount of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

The oxide mixture (PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were painted on the reduced specimen and fired at 1000°C to 1100°C in air. The penetrated oxide mixture into specimen were located in grain boundaries.

A SrTiO<sub>3</sub>-based GBL capacitor had the apparent permittivity of about  $3.0 \times 10^4$ , the dielectric loss of 0.01-0.02, and insulating resistance of  $10^8$ - $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ . The capacitor had the stable temperature coefficient of capacitance and exhibited dielectric dispersion over  $10^7 \text{ Hz}$ .

The capacitance-voltage measurements indicated that the grain boundary was composed of the continuous insulating layers.

1. 서론

전자회로의 집적화로 인하여 소형이면서 큰 용량을 갖는 capacitor에 대한 요구가 점차 증가되었으며 이에 부응하여 ceramic capacitor의 경우 복잡한 기하학적 방법을 이용한 MLC(Multi Layer Capacitor, 적층 콘덴서), BL(Boundary Layer, 입계층) 콘덴서가 개발되었다.

BL 캐파시터에는 perovskite 구조를 갖는 유전체에 반도체성을 부여한 후 표면에 얇은 유전층을 형성시키는 SBL(Surface Boundary Layer, 표면경계층) 캐파시터와, 반도체 용액체의 입계에 유전층을 형성시키는 GBL(Grain Boundary Layer, 입계층) 캐파시터가 있으며, 처음에는 유전상수가 큰 BaTiO<sub>3</sub>를 기본물질로 한 BL 캐파시터가 주로 이용되었으나, 최근에는 큰 정전용량을 가지면서도 유전손실이 작고 정전용량의 온도 특성 및 주파수 특성이 양호한 SrTiO<sub>3</sub>계 GBL 캐파시터가 널리 이용되고 있다.<sup>1)</sup>

본 연구에서는 SrTiO<sub>3</sub>의 반도체화를 위하여 대표적인 n형 첨가제로 알려진 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하여 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 시편의 비저항 및 미세구조에 미치는 영향을 알아 보았으며, 반도체 SrTiO<sub>3</sub> 표면에 산화물 혼합물(PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 도포한 후 2차 열처리하여 제조한 GBL 캐파시터의 미세구조 및 유전특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

출발물질로 SrTiO<sub>3</sub> 화합물(TAM ceramics InC.)을 사용하였으며 여기에 시편의 반도체화를 위하여 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Fulka AG)를 0.6 mol % 첨가하였다. 결합제는 PVA를 사용하였으며 시료 및 증류수와 함께 poly vinyl 병에 넣고 zirconia ball을 이용하여 15시간 습식혼합하였다. 혼합된 slurry를 100°C 3시간 건조한 후 80 mesh 체를 이용하여 조립화하고 내경 12mm의 금형에 넣고 약 890 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 10시간 유지시켜 결합제를 휘발시켰다.

소결은 SrTiO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 공융온도(1440°C)보다 높은 온도인 1450°C에서 하였으며 200°C/hr의 속도로 승온하여 1450°C에서 3시간 유지한 후 노냉하였다. 소결시 시편의 반도체화에 필요한 환원성 분위기를 유지시켜 주기 위하여 질소와 수소가 94 : 6의 부피비로 혼합된 기체를 100 cc/min의 속도로 흘려 주었다. PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 50 : 45 : 5의 무게비로 혼합한 후 결합제와 함께 유기용매에 혼합하여 pa-

ste를 제조한 후 환원된 시편의 양면에 균일하게 도포하였다. 이 시편을 1000°C~1100°C에서 30분 유지시켜 공기중에서 2차 열처리하였다.

2.2. 물성측정 및 미세구조의 관찰

환원된 시편의 비저항은 In-Ga 전극과 digital multimeter (Iwatsu Electric Co., LTD)를 사용하여 DC 2 단자법으로 측정하였다. 2차 열처리한 시편은 Ag 전극(Dupont, No. 6320)을 도포한 후 760°C에서 전극소결하여 전기적 성질을 측정하였다. 절연저항은 mega-ohm meter (TOA Electronics Ltd.)로 10 volt 인가 후 측정하였으며, 정전용량과 유전손실은 LCR meter(ANDO AG-4303)를 이용하여 1020 Hz, 0.3 V 교류전압 하에서 측정하였고, C-V 특성은 직류전압을 인가하면서 LCR meter로 정전용량을 측정하여 알아 보았다.

한편, 소결된 시편의 미세구조는 SiC 1000 배 연마지, 0.3 μm, 0.05 μm 알루미나 분말의 순서로 연마한 시편을 80% 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 용액에 넣고 1시간 동안 증류수로 중탕하면서 etching 한 후 광학현미경과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였으며 EDAX(Energy Dispersive Analyzer of X-ray)의 spot probe mode를 이용하여 각 원소들의 함량을 비교하였다. 2차 열처리 후의 미세구조는 주사전자현미경으로 관찰하였으며 각 원소들의 분포상

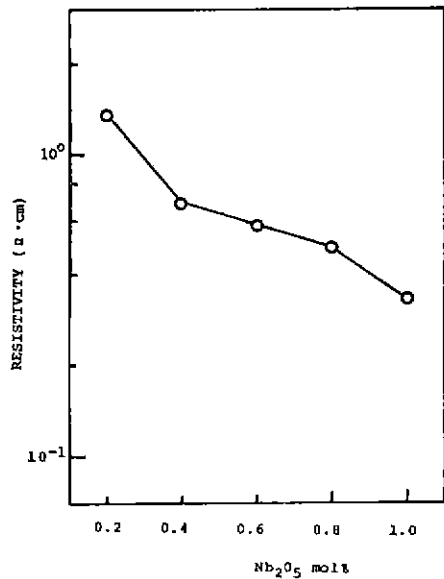


Fig. 1. Resistivity of the specimen sintered at 1450°C in N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> atmosphere as a function of the content of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

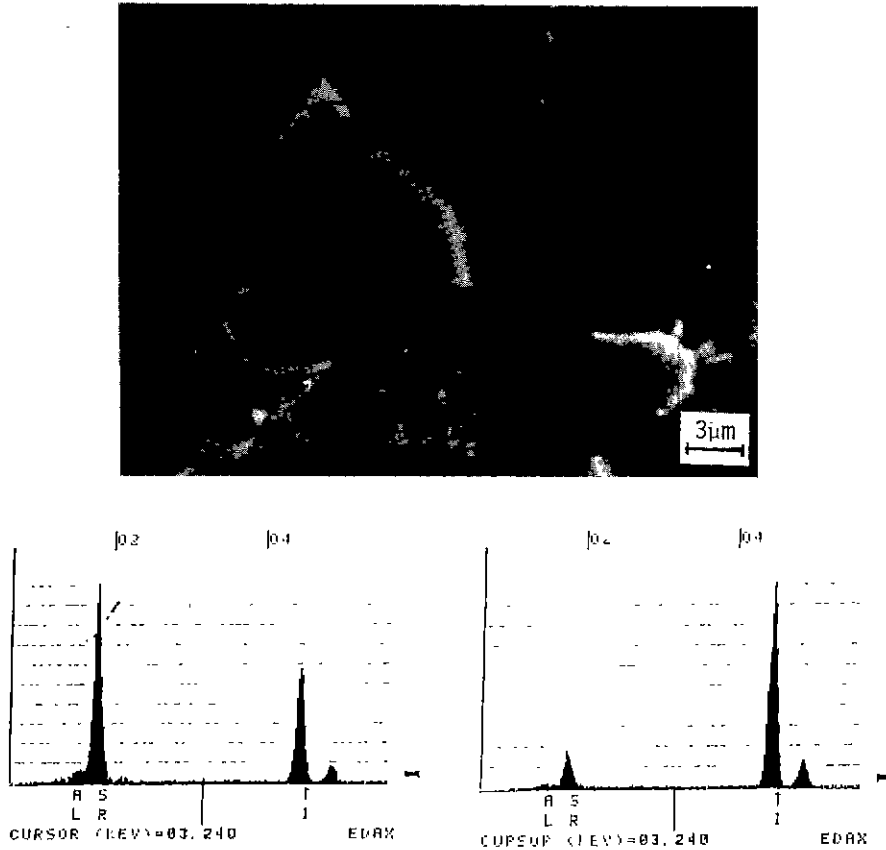


Fig. 2. Scanning electron micrograph and energy dispersive X-ray spectra of the specimen sintered at 1450°C for 3 hr

- (a) the polished and chemically etched surface
- (b) energy dispersive spectrum of A
- (c) energy dispersive spectrum of B

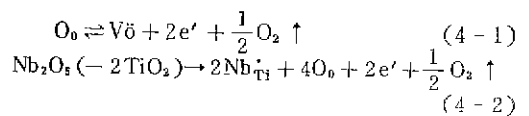
태를 알아 보기 위하여 EDAX를 이용하여 특성 X-선 분석을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 반도체 SrTiO<sub>3</sub>의 DC 전도도

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 SrTiO<sub>3</sub>를 질소와 수소의 혼합기체 분위기에서 소결했을 때의 Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 비저항의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 시편의 비저항은 10<sup>-1</sup> ~ 10<sup>0</sup> Ω·cm로 낮은 값을 가졌으며 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 비저항은 점점 감소하였다. 또한 순수한 SrTiO<sub>3</sub>를 공기중에서 소결한 시편의 비저항은 약 10<sup>12</sup> Ω·cm였으며 질소와 수소의 혼합기체 분위기에서 소결한 시편의 비저항은 약 5.0 × 10<sup>6</sup>

Ω·cm였다. 순수한 SrTiO<sub>3</sub>를 환원성 분위기에서 소결할 때는 식(4-1)과 같은 환원반응에 의하여 산소이온 공공이 형성되면서 자유전자가 생성되어 n형 전기전도도를 나타낸다고 알려져 있으며, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 같은 donor 첨가제가 첨가된 SrTiO<sub>3</sub>의 환원성 분위기에서의 전기전도도는 식(4-2)의 반응에 의해 결정되고 아주 낮은 산소분압에서는 첨가제에 무관하게 순수한 SrTiO<sub>3</sub>와 같은 식(4-1)의 반응에 의해 결정된다.<sup>2)</sup>



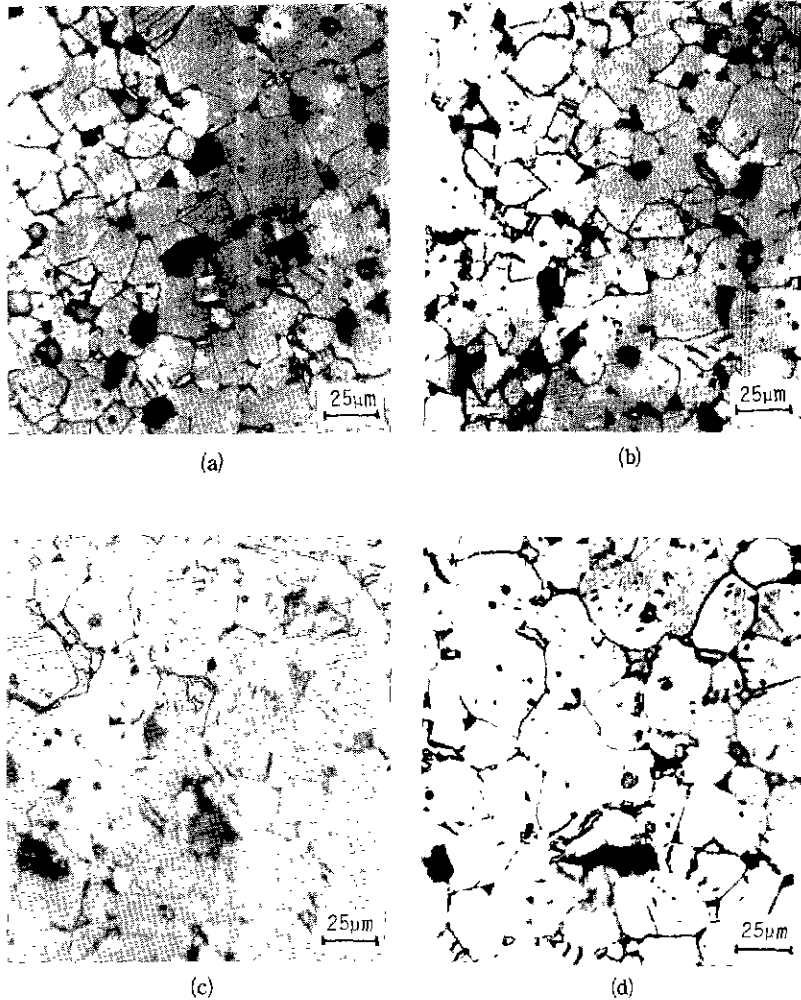


Fig. 3. Optical micrographs of undoped SrTiO<sub>3</sub> sintered at 1450 °C for 3 hr in (a) air (b) N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> atmosphere, and 0.6 mol % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped SrTiO<sub>3</sub> in (c) air (d) N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> atmosphere.

본 실험에서 사용한 환원성 분위기(N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>: 94/6)에서는 순수한 SrTiO<sub>3</sub>의 비저항은 비교적 높은 값을 가졌으며 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 SrTiO<sub>3</sub>의 비저항은 BL capacitor에 적합한 낮은 값을 가졌는데 이 때는 식(4-2)의 반응이 지배적으로 작용하여 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가할수록 비저항이 계속 감소하였다고 생각된다.

### 3.2. 미세구조의 관찰

Fig. 2는 0.6 mol % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 SrTiO<sub>3</sub>를 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 분위기에서 1450 °C의 온도로 3시간 소결한 시편의 미세구조 및 EDAX 결과이다. 그림에서 여러립자가 만나는 부분(multi-grain junction)에 입계상이 존재하며 이 입계상은 입자내부와는 조성이 다른 TiO<sub>2</sub>

상을 많이 함유한 제 2 상임을 알 수 있다. 첨가된 Nb 이온은 식(4-2)와 같이 이온반경이 비슷한 Ti 자리에 치환되므로 첨가된 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 mole 당 2 mole의 잉여 TiO<sub>2</sub> 상이 생성된다. 한편 SrTiO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 공용온도(eutectic temperature)는 1440 °C이며,<sup>32</sup> 소결온도가 이보다 높기 때문에 소결시 입계에 공용액상이 형성되고 냉각되면서 입계의 공용액상으로부터 잉여 TiO<sub>2</sub> 상이 형성되었다고 생각된다. Fujimoto 등<sup>41, 42</sup>은 이 입계상은 Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>, Magneli 상이라고 주장한 바 있으며 입계상의 정확한 조성은 고분해능투과전자현미경(High Resolution Transmission Electron Microscope)을 이용한 분석이 요구된다.

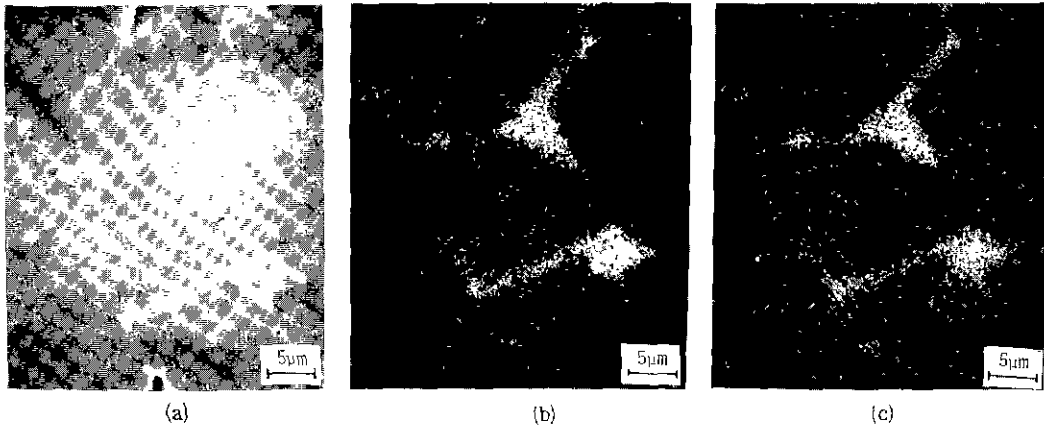


Fig. 4. Scanning electron micrograph and X-ray scans for Bi Mα and Pb Mα of the polished specimen (a) polished surface (b) Bi Mα image (c) Pb Mα image

Fig. 3은 1450°C에서 3시간 소결한 SrTiO<sub>3</sub>의 소결분위기와 첨가제에 따른 미세구조의 변화이다. 소결 분위기에 따른 평균입경의 변화는 거의 없었으며 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가할 때 평균입경이 증가하였다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>첨가로 인하여 생성되는 잉여 TiO<sub>2</sub> 상에 의해 형성되는 입계의 공용액상에 의해 입자성장이 촉진되었다고 생각된다.

반도성 SrTiO<sub>3</sub>의 양면에 산화물 혼합물(PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) paste를 도포한 후 2차 열처리한 시편의 미세구조는 Fig. 4와 같다. 입자주위에 연속적인 입계상이 존재하며, EDAX와 Pb Mα, Bi Mα X-선 분석한 결과, 시편내부로 침투된 Pb와 Bi는 입계의 제 2상을 이루고 있음을 알 수 있었다. R. Wernicke 이<sup>1)</sup> 보고한 바와 같이 2차 열처리하는 동안 산화물 혼합물의 유리상이 입계에 존재하던 잉여 TiO<sub>2</sub> 상만을 선택적으로 용해(selective melting)하면서 시편내부로 침투하여 연속적인 입계상을 이루고 있다고 생각된다.

3.3. SrTiO<sub>3</sub>계 GBL 캐패시터의 유전특성

본 실험에서 제조한 GBL 캐패시터의 절보기 유전상수는 약 3.0 × 10<sup>4</sup>, 유전손실은 0.01 ~ 0.02, 직연저항은 10<sup>6</sup> ~ 10<sup>9</sup>의 값을 가졌으며 정전용량과 유전손실의 온도 의존성은 Fig. 5와 같다. 측정온도에 따른 변화가 작은 비교적 안정된 온도특성을 보여주고 있다.

한편 이제까지 알려진 입계의 구조와 등가회로를 Fig. 6에 나타내었다.<sup>1)</sup> 입계에 제 2상이 존재하며 이와 인접한 절연 SrTiO<sub>3</sub> (SrTiO<sub>3</sub>, 산화층)이 존재하고 있다고 알려져 있으며 이 두 층에 의하여 전체 정전용

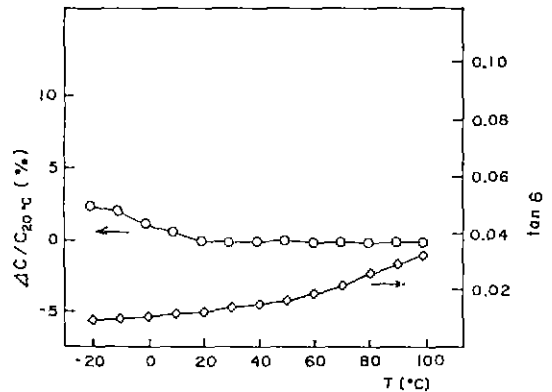


Fig. 5. The temperature dependence of capacitance and dissipation factor.

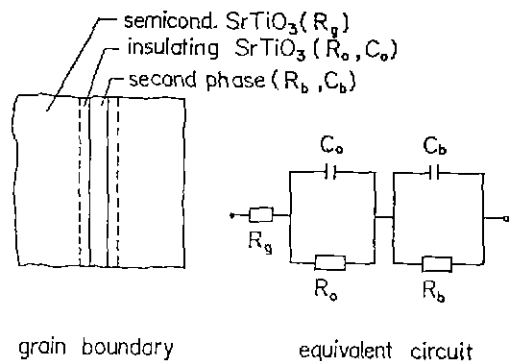


Fig. 6. Structure and equivalent circuit of a grain boundary. (ref. 6)

량이 결정된다. 순수한 SrTiO<sub>3</sub>는 110 K 이상에서 상 유전상(paraelectric phase)이며 이 온도 이상에서의 유전상수 curie-weiss 변칙에 의하여 온도증가에 따라 직선적으로 감소하는 음의 온도계수(negative temperature coefficient)를 가지며<sup>11)</sup> 입체의 제 2 상은 양의 온도계수(positive temperature coefficient)를 갖는다고 알려져 있다.<sup>6)</sup> 따라서 측정온도에 따른 정전용량의 변화는 양의 온도계수를 갖는 입체의 제 2 상과 이와 인접하고 있는 음의 온도계수를 갖는 SrTiO<sub>3</sub> 산화층의 온도특성이 서로 보상되어 거의 일정한 값을 가졌다고 생각된다.

Fig. 7은 측정주파수에 따른 정전용량의 변화이다. 10<sup>7</sup> Hz 이상에서 정전용량의 분산(dispersion)이 일어남을 알 수 있으며 이는 여러물질로 이루어진 다층 유전체에 대한 Maxwell-Wagner 이론에 의하여 설명되어진다.<sup>6)</sup> Fig. 6에서 반도체성 SrTiO<sub>3</sub> 입자와 SrTiO<sub>3</sub> 산화층이 서로 인접하고 있음을 알 수 있으며 이 두층 사이의 dielectric dispersion에 대한 relaxation time( $\tau$ )은 다음과 같다.

$$\tau = \frac{K_g \epsilon_0 d_0 + K_0 \epsilon_0 d_g}{\sigma_g d_0 + \sigma_0 d_g} \quad (4-3)$$

여기서  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 유전율,  $K_g$ ,  $\sigma_g$ ,  $d_g$ 와  $K_0$ ,  $\sigma_0$ ,  $d_0$ 는 각각 반도체성 SrTiO<sub>3</sub> 입자와 SrTiO<sub>3</sub> 산화층의 유전상수, 전기전도도, 두께이다. 그런데  $\sigma_g/\sigma_0 \gg 1$ ,  $\sigma_g/\sigma_0 \gg K_g/K_0$  이므로 식(4-3)을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\tau = K_0 \epsilon_0 \rho_g \cdot \frac{d_g}{d_0} \quad (4-4)$$

여기서  $\rho_g$ 는 SrTiO<sub>3</sub> 입자의 비저항으로  $1/\sigma_g$ 이다. 따라서 분산주파수(dispersion frequency)는 다음과 같다.

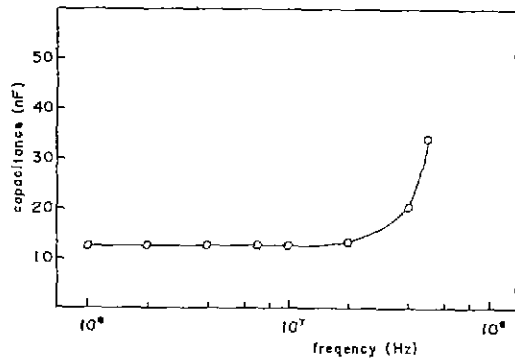


Fig. 7. Frequency dependence of the capacitance of a SrTiO<sub>3</sub>-based GBL capacitor.

$$f_d = \frac{1}{K_0 \epsilon_0 \rho_g} \cdot \frac{d_0}{d_g} \quad (4-5)$$

한편 SrTiO<sub>3</sub> 산화층에는 입체의 제 2 상으로부터 확산된 Bi가 소량(2 atom% 이하) 포함되어 있으며 이 층의 두께는 2차 열처리조건에 따라 다르나 0.1  $\mu$ m 내외이고 SrTiO<sub>3</sub>에 Bi가 첨가되면 유전상수가 증가한다고 알려져 있다.<sup>4), 7), 9), 10)</sup> SrTiO<sub>3</sub>에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1 mol% 첨가하고 공기중에서 소결한 시편의 유전상수를 측정하여 약 2000의 값을 얻었으며 반도체성 SrTiO<sub>3</sub> 입자의 평균입경은 약 20  $\mu$ m(Fig. 3), 환도성 SrTiO<sub>3</sub> 요연체의 비저항은 약 0.5  $\Omega \cdot$  cm였으므로 이를 각각 식(4-5)의  $k_0$ ,  $d_g$ ,  $\rho_g$ 에 대입하고 계산하면  $f_d$ 는 약  $5.6 \times 10^7$  Hz이며 이는 Fig. 7의 분산을 보이는 주파수와 잘 일치하며 이로부터 Fig. 7의 정전용량의 분산은 반도체성 SrTiO<sub>3</sub> 입자와 SrTiO<sub>3</sub> 산화층 사이의 dielectric relaxation 현상임을 알 수 있다.

Fig. 8은 SrTiO<sub>3</sub>계 GBL 캐패시터의 C-V 특성이다. 인가전압이 증가하여도 정전용량은 거의 변하지 않았으며 이는 입체에 연속적으로 분포된 절연층이 존재하기 때문이라고 생각된다.

BL 캐패시터의 유전특성을 설명하기 위하여 많은 입체모델이 제안된 바 있으며, 입체에 제 2 상을 형성시킨 SrTiO<sub>3</sub>계 GBL 캐패시터는 입체에 두 종류의 절연층(제 2 상의 입체층과 SrTiO<sub>3</sub> 산화층)이 존재하는 n-i-n band model이 가장 적합하다고 생각되며, 이들 층에는 electron trap center로 작용하는 불순물이나 격자결함등이 존재할 것으로 생각되므로 Fig. 9와 같은 band model을 생각할 수 있다. Fig. 9로부터 제 2 장입 입체층, SrTiO<sub>3</sub> 산화층, 전하공핍층(de-

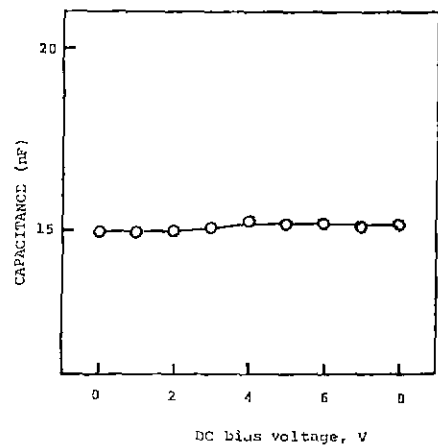


Fig. 8. C-V characteristics of a SrTiO<sub>3</sub>-based GBL capacitor.

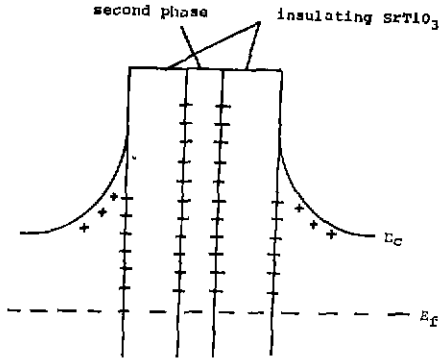


Fig. 9. A proposed band model for a SrTiO<sub>3</sub>-based GBL capacitor.

pletion layer)의 정전용량을 각각 C<sub>b</sub>, C<sub>o</sub>, C<sub>d</sub>라 하면, 입체당 전전용량은 다음 식과 같다.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_b} + \frac{2}{C_o} + \frac{2}{C_d} \quad (4-6)$$

위 식에서 전체정전용량은 작은 정전용량을 갖는 층에 의해 지배됨을 알 수 있으며, C-V 특성으로부터 전압의존성을 갖는 전하공핍층의 정전용량은 전체 정전용량에 기여하지 못했음을 알 수 있는데 이는 공핍층의 두께가 입체의 두 절연층에 비해 매우 작기 때문이라고 생각된다.

#### 4. 결 론

SrTiO<sub>3</sub>계 GBL 캐파시터를 제조하고 이 들의 미세 구조와 유전특성을 측정하여 다음의 결론을 얻었다.

1) SrTiO<sub>3</sub> 소결시 첨가된 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 의해 입자성장이 촉진되었으며, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가함에 따라 시편의 비저항은 점차 감소하였다.

2) 본 실험에서 제조한 SrTiO<sub>3</sub>계 GBL capacitor의 절보기 유전상수는 약 3.0 × 10<sup>4</sup>, 유전손실은 0.01 ~ 0.02, 절연저항은 10<sup>8</sup> ~ 10<sup>9</sup> Ω · cm였으며 비교적 안정된 온도특성을 보였고 약 5.0 × 10<sup>7</sup> Hz에서 dielectric dispersion이 관찰되었다.

3) C-V 특성으로부터 입체에 연속적인 절연층이 존재하며, 전하공핍층은 입체의 절연층에 비해 두께가 매우 작아 전체 정전용량에 거의 기여하지 못함을 알 수 있었다.

#### References

1. R. Wernicke, "Formation of Second Phase

Layers in SrTiO<sub>3</sub> Boundary Layer Capacitors," *Advances in Ceramics*, Vol. 1, p. 261, Edited by L.M. Levinson and D.C. Hill (1981).

2. N.H. Chan, R.K. Sharma and O.M. Smyth, "Nonstoichiometry in SrTiO<sub>3</sub>," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 8, p. 1762 (1981).

3. E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*, Am. Ceram. Soc., Columbus Ohio (1967).

4. Masayuki Fujimoto and W.D. Kingery, "Micro-structures 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).

5. Masayuki Fujimoto and Mamoru Watanabe, "TiO<sub>2n-1</sub> Magneli Phase formation in SrTiO<sub>3</sub> Dielectrics," *J. Mat. Sci.*, 20, 3683-3690 (1985).

6. R. Wernicke, "Two-layer Model Explaining the Properties of SrTiO<sub>3</sub> Boundary Layer Capacitors," *Advances in Ceramics*, Vol. 1, p. 272, Edited by L.M. Levinson and D.C. Hill (1981).

7. U. Balachandran and N.G. Eror, "Solubility of Lanthanum in Strontium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, (4), c-75 (1983).

8. A.R. von Hippel, *Dielectrics and Waves*, John Wiley & Sons Inc., New York, p. 228 (1954).

9. P.E.C. Franken, M.P.A. Vieggers and A.P. Gehring, "Microstructure of SrTiO<sub>3</sub> Boundary Layer Capacitor Material," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, (12), p. 687 (1981).

10. M.P.A. Vieggers, "TEM works on a Grain Boundaries," *Science of Ceramics*, 12, p. 245-256, Edited by P. Vincenzini (1983).

11. H.E. Weaver, "Dielectric Properties of Single Crystals of SrTiO<sub>3</sub> at Low Temperatures," *J. Phys. Chem. Solids*, 11, p. 274 (1959).