

SrTiO₃GBL Capacitor의 유전성에 대한 2차 열처리 조건의 효과

윤기현 · 안일석 · 이남양* · 오명환*

연세대학교 요업공학과

*한국과학기술원 계측소자실

(1989년 2월 23일 접수)

Effect of the Second Heat Treatment Condition on the Dielectric Properties of SrTiO₃GBL Capacitor

Ki Hyun Yoon, Il Seok An, Nam Yang Lee* and Myung Hwan Oh*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University *Electrical Sensors and Devices Lab., KAIST

(Received February 23, 1989)

요 약

Ta가 첨가된 반도체성 SrTiO₃의 결정립 사이의 입체에 유전층을 형성시키기 위하여 1,100°C 온도로 유지시간을 변화시키면서 공기분위기에서 2차열처리를 행하였으며, 그 유지시간의 변화가 SrTiO₃ GBL (Grain Boundary Layer) capacitor의 유전성에 미치는 영향을 연구하였다.

환원소결 후의 결정립의 크기는 Ta 첨가량의 증가에 따라 증가하다가 Ta 첨가량이 0.01 mole을 넘으면서부터 감소하였으며, 2차 열처리 후의 유전상수도 같은 경향을 나타내었다.

산화물혼합물(PbO-Bi₂O₃-B₂O₃)을 도포한 후 1,100°C의 온도로 공기분위기에서 유지시간을 변화시키면서 2차 열처리를 행했을 때 유지시간이 60분일 때까지는 유전상수가 증가하다가 시간이 이보다 더 길어질 경우 유전상수는 감소하는 경향을 나타내었다.

ABSTRACT

The dielectric properties of SrTiO₃ GBL Capacitor have been investigated as a function of the second heat treatment time and the amount of Ta.

The grain size of semiconductive SrTiO₃ after sintering at 1,460°C for 4 hours in N₂/H₂ atmosphere increased as the amount of Ta increased, and then decreased as the amount of Ta exceed 0.01 mole. Also, the dielectric constant after the second heat treatment showed the same tendency.

When the semiconductive SrTiO₃ was second heat treated at 1,100°C in air with varying time, the dielectric constant increased as the second heat treatment time increased up to 60 minutes, and then decreased as the time became longer than 60 minutes.

1. 서 론

최근 각종 전기 전자기기가 소형화 및 고성능화 되어감에 따라 이에 사용되는 세라믹 부품 또한 소형이면서 우수한 특성이 요구되고 있다. 다결정 세라믹스의 입계를 효과적으로 제어하여 제조된 GBL(Grain Boundary Layer) capacitor는 이러한 요구에 따라 개발된 재료중의 하나로서 반도체성 세라믹스의 입계에 절연층을 형성시켜 반도체성 결정립과 절연성 입계사이의 계면분극에 의해 높은 유전성을 나타내며¹⁻⁴⁾ 1961년 Glaister에 의해서 BaTiO₃를 기본물질로하여 최초로 제조되었고 그후 Waku⁵⁾에 의해서 유전상수가 20,000 이상인 GBL capacitor가 제조되었다.

Wernicke^{6,7)}에 의하면 입계에 유전층을 도입시키는 방법으로는 세라믹스를 반도체화시킨후 공기중에서 2차 열처리하여 반도체 결정립의 입계면을 선택적으로 산화시킴으로서 유전층을 형성시키거나 또는 반도체 결정립과 화학적 조성이 다른 제 2 상을 입계에 침투시켜 얇은 유전층을 입계에 형성시키는 것이 있으며 실제로는 이 두 방법을 혼용하는 것이 일반적이다.

입계층은 다시 제 2 상층(second phase layer)과 확산층(diffusion layer)로 나뉠수 있다.^{8,9)} 제 2 상층은 소결후 SrTiO₃ 결정립주위의 입계에 분포된 excess TiO₂⁹⁻¹¹⁾가 침투된 제 2 상과 반응하여 생성된 층이며, 확산층은 제 2 상의 원소가 반도체 결정립내로 확산되어 입계면이 산화된 층이다.^{12,13,14)} BaTiO₃를 GBL capacitor의 기본물질로 할 경우 온도 및 주파수 의존성과 유전손실이 크다는 단점때문에 1970년대 초부터는 이 단점을 보완한 SrTiO₃를 기본물질로 사용하여 지금까지 연구가 진행되고 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾

SrTiO₃는 상온에서 perovskite 구조를 가지고 상온에서 입방정의 상유전상이며, 110 K가 상전이 온도이다.^{18,19)}

본 연구에서는 GBL capacitor의 제조과정중 가장 중요한 입계층을 형성시키는 2차 열처리 조건의 변화가 최종 유전성에 미치는 효과를 알기 위하여 2차 열처리 온도가 1,100°C 일때 유지시간을 30분에서 480분까지 변화시키면서 이러한 조건변화가 Ta를 첨가한 SrTiO₃ GBL capacitor의 유전성에 미치는 효과에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시편제조

본 연구에 사용된 시료는 SrTiO₃ (Alfa Products, 99.5%), Ta₂O₅ (Mitsui's Pure Chemicals 99.5%) 및 SrCO₃ (Alfa Products, Gr) 분말이었다. 시편은 Fig. 1의 제조공정에 따라 제조하였고 시편을 반도체화시키기 위하여 Ta₂O₅를 0.001 mole 에서 0.02 mole 까지 변화시키면서 Doping 하였고, Burn²⁰⁾등의 보고와 같이 화학적 조성을 맞추기 위하여 SrCO₃를 각 조성에 맞게 첨가하였다. Table 1의 조성에 따라 각 시료를 평량한 후 ethyl alcohol과 함께 zirconia ball을 사용하여 24 시간 습식 혼합 분쇄하였다. 혼합된 분쇄된 시료를 충분히 건조시킨후 binder (10% PVA solution)를 적당량 혼합하여 80-mesh sieve를 통과시킴으로서 조립화시켰다. 조립화시킨 시료를 내경 10 mm인 steel mold에 넣고 2 ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다.

성형된 시편은 SrCO₃와 TiO₂의 공용온도(1,440°C)²¹⁾보

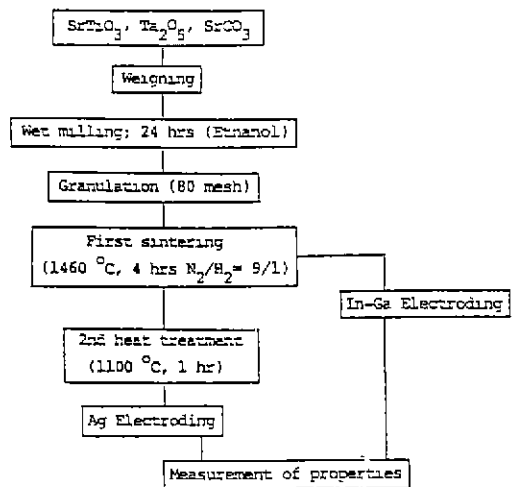


Fig. 1. Schematic diagram for specimen preparation and measurement.

Table 1. Compositions of the Raw Materials Used in This Experiment.

CO.1	SrTiO ₃ +0.001 Ta ₂ O ₅ +0.001 SrCO ₃
C 1	SrTiO ₃ +0.0025 Ta ₂ O ₅ +0.0025 SrCO ₃
C 2	SrTiO ₃ +0.005 Ta ₂ O ₅ +0.005 SrCO ₃
C 4	SrTiO ₃ +0.010 Ta ₂ O ₅ +0.010 SrCO ₃
C 8	SrTiO ₃ +0.020 Ta ₂ O ₅ +0.020 SrCO ₃

다 높은 1,460°C에서 소결하였다. 이때 승온속도는 600°C까지는 100°C/hr로 하고 600°C에서 3시간 유지하여 binder를 제거하였으며 600°C에서 1,460°C까지는 200°C/hr로 승온하여 4시간 유지시킨 후 100°C/hr로 냉각하였다.

SrTiO₃를 반도체화시키기 위해서는 환원분위기에서 소결하거나 donor dopant를 사용해야 하지만 그중 한방법으로서는 충분한 반도체성을 부여하기 어려우므로 본 연구에서는 두 방법을 같이 사용하였다. 환원분위기는 질소와 수소가 9:1의 체적비로 혼합된 기체를 흘려주어 유지하였다. Insulating paste¹⁵⁾는 PbO(Aldrich Chemical Co., 99%), Bi₂O₃(Alfa Products, 99%), 및 B₂O₃(Alfa Products, 99%)를 50:45:5의 무게비로 혼합한 후 cellulose acetate와 buthyl carbitol을 첨가하여 가열하면서 stirring 함으로써 제조하였다. 환원소결된 시편의 양면을 연마하여 표면을 평활하게 한후 이 paste를 screen printing 방법에 의해 양면에 도포하였다.

2차 열처리는 공기중 1100°C에서 행하였고 유지시간을 30분에서 480분까지 변화시키면서 이러한 조건의 변화가 유전성에 미치는 효과를 연구하였다.

2.2. 물성 측정

소결된 시편의 미세구조는 시편을 SiC #1,000, #1,200 연마지, 그리고 0.05 μm alumina 분말의 순서로 연마한 후 100 ml H₂O+90 ml HNO₃+10 ml HF의 etching 용액으로 30초간 etching 하여 광학현미경 (Nikon, type 1040 Japan)으로 미세구조를 관찰하였다. 그리고 2차열처리 후의 미세구조는 주사전자현미경 (JSM 840 A, JEOL, Japan)으로 관찰하였고, 결정립과 입계에 존재하는 원소

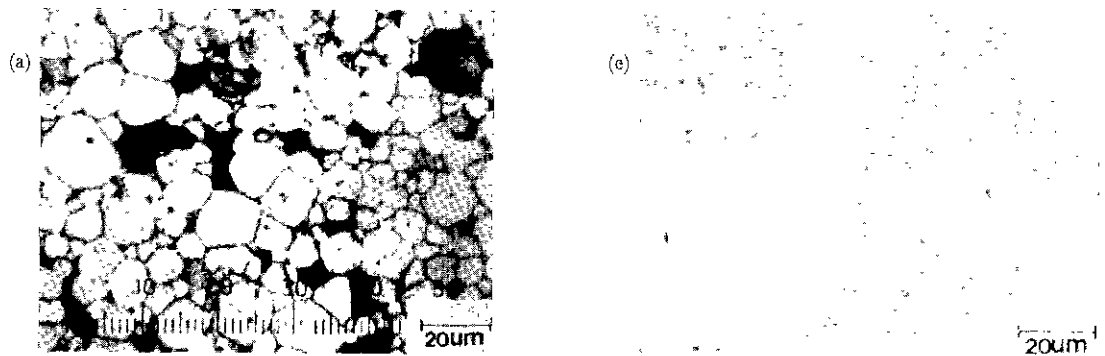


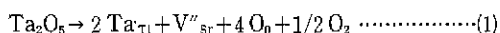
Fig.2. Microstructures of the specimens sintered at 1460°C for 4 hours with the Ta content (a) 0.002 (b) 0.005 (c) 0.010 (d) 0.020 and (e) 0.040 (mol.) (x 600).

들을 확인하기 위하여 EDS (AN 10000, Link Co., England)를 이용하였다. 환원된 시편의 비저항은 시편의 양면에 In-Ga 전극을 부착시켜 Digital Multimeter (Keithley 173 A, U.S.A)를 사용하여 그 단자법으로 측정하였다. 2차 열처리한 시편의 전기적 성질은 시편의 양면에 Ag past를 screen printing 방법에 의해 도포한 후 600°C 에서 30분간 열처리하여 측정하였다. 2차 열처리한 시편의 정전용량과 유전손실은 LF Impedance Analyzer (HP 4129 A, U.S.A)를 사용하여 0.1-1,000 kHz 범위에서 측정하였고 유전상수의 온도의존성은 Temperature Chamber (Heraeus VMT 07135, Germany)를 사용하여 -20~+110°C의 온도범위에서 측정하여 고찰하였다.

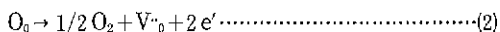
3. 결과 및 고찰

3.1. 환원소결 후의 미세구조 및 전기적 성질

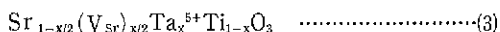
Fig.2 는 1,460°C에서 4시간 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 사진에서 보듯이 Ta 첨가량이 0.01까지는 결정립 크기가 증가하며 0.02 mole 이상에서는 감소하는 경향을 보이고 있다. SrTiO₃에 Ta₂O₅를 첨가시 Ta⁵⁺이 Ti⁴⁺자리에 치환될 때의 결합반응식은 다음과 같다. ²⁰⁻²³⁾



또한 환원분위기에서의 결합반응식은 다음과 같다.



식(1)을 다른 표현으로 나타내면



과 같이 된다. 즉 Ta⁵⁺이온이 Ti⁴⁺자리에 x mole 치환되면 전하보상을 이루기 위하여 V''_{Sr}이 x/2 mole 생성되고 따라서 x/2 mole의 excess TiO₂가 입계에 존재한다. 소결 온도(1,460°C)가 SrTiO₃-TiO₂계의 공용 온도(1,440°C)²¹⁾보다 높으므로 V''_{Sr}과 excess TiO₂로 인하여 액상형성이 촉진되어 Fujimoto 등¹⁶⁾의 보고와 같이 액상이 소결성과 결정립 성장을 증진시키나 Ta 첨가량이 0.01 mole을 초과해서 0.02 mole 일 때부터는 Ta⁵⁺이온이 더 이상 고용되지 못하고 입계면 부근에 석출되어 결정립 성장을 억제시켰다고 설명할 수 있다.

Fig.3 은 N₂/H₂=9/1 인 환원분위기에서 소결한 후의

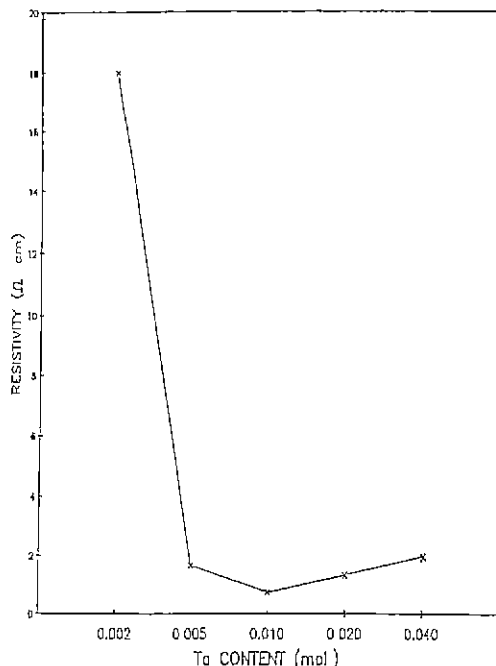


Fig.3. The resistivity of the specimens sintered at 1,460°C for 4 hours as a function of Ta content .

Ta 첨가량에 따른 상온비저항의 변화를 나타내고 있다. 순수한 SrTiO₃를 같은 조건에서 소결한 후의 상온비저항은 6.0×10⁶Ωcm이었다. 그림에서 보듯이 Ta 첨가량에 따라서 상온비저항은 감소하다가 0.01 mole 이상에서는 상온비저항이 증가하였다. 이는 0.01 mole 까지는 donor dopant에 의한 결합반응식 (1)과 환원분위기에 의한 결합반응식 (2)에 의해 상온비저항이 감소하다가 0.01 mole을 넘으면서 부터는 과량의 Ta가 입계면에 존재하여 비저항이 증가되었다고 설명할 수 있다.

3.2.2 차열처리 후의 미세구조 및 유전성

Fig.4 는 반도체성 SrTiO₃의 양면에 PbO-Bi₂O₃-B₂O₃ paste를 도포한 후 공기 분위기에서 1,100°C로 1시간과 4시간 2차열처리한 각 시편의 미세구조를 SEM과 EDS로 분석한 결과이다. 사진에서 알수있듯이 결정립사이의 입계에 유전층이 얇고 균일하게 분포하고 있고 Pb와 Bi는 이 입계층에만 존재한다는 것을 확인할 수 있었으며 열처리 시간의 증가에 따라 입계층의 두께가 증가했음을 알 수 있었다.

Fig.5 는 환원소결한 시편의 양면에 PbO-Bi₂O₃-B₂O₃ 혼합물을 도포한 후 공기중에서 1,100°C의 온도로 1시간

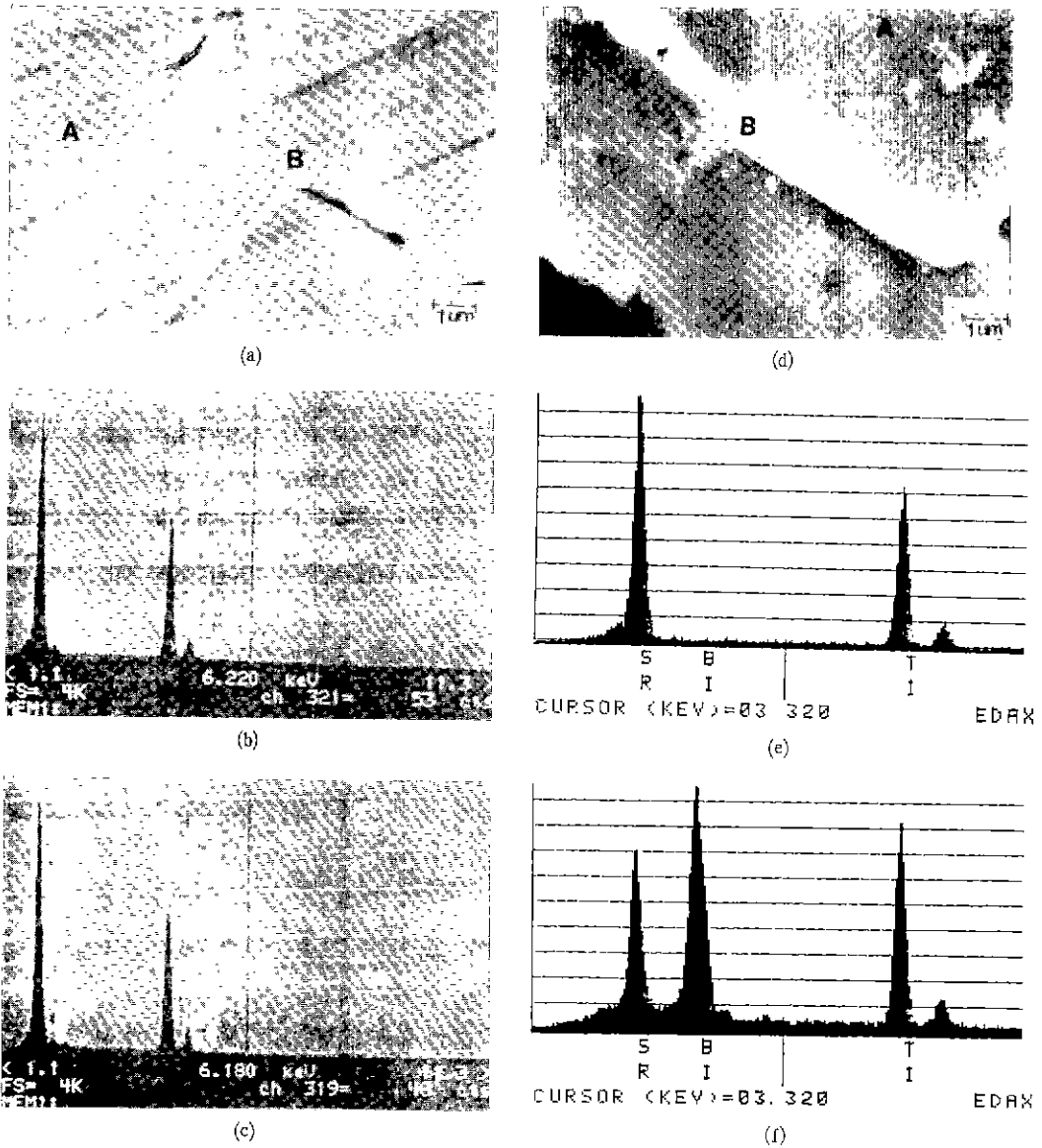


Fig.4. Scanning electron micrograph and energy dispersive X-ray spectra of the specimens second heat-treated at 1,100°C for 1 hour (a, b, and c) and 4 hours (d, e, and f)
 (a) and (d) the polished and chemically etched surface
 (b) and (e) energy dispersive spectra of A
 (c) and (f) energy dispersive spectra of B

열처리했을때의 유전상수와 유전손실을 Ta 첨가량에 따라 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 Ta 첨가량 증가에 따라서 유전상수도 증가하다가 Ta 첨가량이 0.01 mole 을 넘 으면서부터 유전상수는 감소하였다. Fig.2의 미세구조에

서 볼 수 있듯이 Ta 첨가량이 0.01 mole 일 때까지는 결정립크기가 증가하므로 입계층의 수가 적어져서 Wernicke의 model⁷⁾에 의하여 유전상수가 증가한다고 설명할 수 있으며 0.01 mole 보다 많을 때 결정립크기가 감소되므로 입

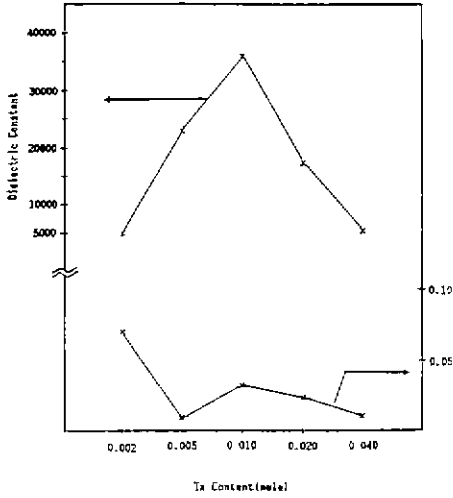


Fig. 5. Dielectric constant and dielectric loss of the SrTiO₃ GBL capacitor heat treated at 1,100°C for 60 minutes as a function of Ta content.

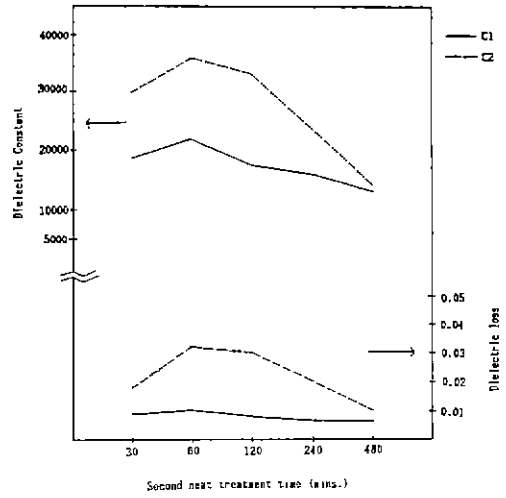


Fig. 6. Dielectric constant and dielectric loss of the SrTiO₃ GBL capacitor as a function of the second heat treatment time (at 1,100°C).

계층의 수가 많아져서 유전상수가 감소한다고 설명할 수 있다.

또한 유전손실에 있어서 일반적으로 유전상수 증가에 따라 유전손실도 증가하는 것이 대부분인데 Ta 첨가량이 0.002 mole 인 조성에서 유전손실이 크게 나타난 이유는 이 조성에서의 환원소결 후 비저항이 다른 조성에 비하여 현저히 크기 때문이라고 설명할 수 있다.⁶⁾

Fig. 6 은 2 차 열처리온도가 1,100°C 일때 그 유지시간 변화에 따라서 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. 각 조성에서 유지시간이 60 분일 때 유전상수가 최대치를 나타내었으며 시간이 60 분을 초과하면서 유전상수가 감소하였다. 유지시간이 60 분일 때 입계에 충분히 얇은 입계층이 형성되어 정전용량이 최대였고 시간증가에 따라 결정립의 입계면이 산화됨으로서 확산층의 두께가 증가하여 결과적으로 전체입계층의 두께가 증가하기 때문에 정전용량이 감소한다고 설명할 수 있다. 유전손실도 같은 경향을 나타내었다

Fig. 7 은 1,100°C에서 2 차열처리한 시편의 각 조성에서의 유전상수와 유전손실을 0.1~1,000 kHz 범위의 주파수 변화에 따라서 나타낸 것이다. 유전상수가 높은 조성인 Ta 첨가량이 0.005, 0.01 및 0.02 mole 인 조성에서는 주파수 증가에 따라서 유전상수가 감소되다가 100~1,000 kHz 사이에서 약간 증가되는 경향을 보이고 있으나

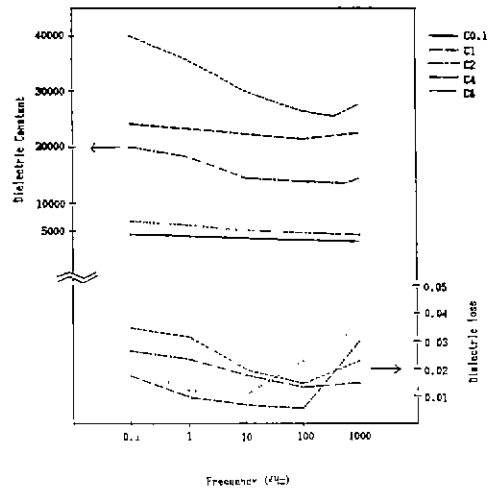


Fig. 7. Dielectric constant and dielectric loss of the GBL capacitor heat treated at 1,100°C for 60 minutes as a function of frequency.

유전상수가 낮은 조성인 Ta 첨가량이 0.002 및 0.04 mole 인 조성에서는 1,000 kHz 까지 주파수 증가에 따라 계속 완만히 감소하는 경향을 보이고 있으며 이보다 고주파영역에서 증가되는 경향을 나타낼 것이라고 예상할 수 있다. 그 이유는 분산주파수 (dispersion frequency) 가 정전용량과 결정립비저항의 곱에 반비례하기 때문¹⁾이라고 설명

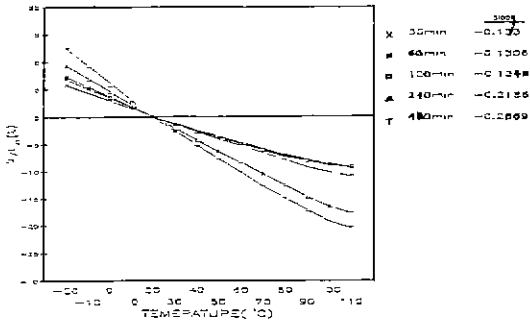


Fig. 8. Temperature dependence of the capacitance of SrTiO₃ GBL capacitor with the second heat treatment time.

할 수 있다. 유전손실은 Ta 첨가량이 0.005, 0.01 및 0.02 mole 인 조성에서는 그 경향이 Fig. 9.의 유전상수의 주파수의존성과 유사하나 Ta 첨가량이 0.04 mole 인 조성에서는 10 kHz 이상에서 급격히 증가되는 경향을 보이고 있다.

Fig. 8 은 Ta 첨가량이 0.01 mole 인 조성의 시편을 공기 분위기에서 1,100°C의 온도를 유지시간을 30, 60, 120, 240 및 480 분으로 2차열처리한 후 -20~+110°C의 온도범위에서 10°C 간격으로 측정된 정전용량을 20°C에서의 정전용량을 기준으로 하여 온도에 따른 정전용량의 변화량(ΔC)을 계산하여 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 온도감소에 따라 정전용량은 거의 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있으며, 2차열처리 시간이 30, 60, 120, 240 및 480 분일때 각 직선에 대해 최소 자승법에 의해서 계산된 기울기는 각각 -0.133, -0.131, -0.135, -0.219 및 -0.267 이었다. 유지시간이 30 분인 경우가 60 분인 경우보다 기울기의 절대값이 큰 이유는, 시간이 30 분인 경우에 있어서는 액상으로서의 산화물 혼합물(PbO-Bi₂O₃-B₂O₃)이 입자에 존재하는 excess TiO₂와 반응하여 Wernicke의 model⁷⁾에서 볼 수 있는 제 2 상층을 이루어야 하지만 30 분이라는 짧은 시간에는 완전한 반응이 이루어지지 않아 제 2 상층의 수가 많지않다. 따라서 전체정전용량에 대한 기여도는 제 2 상층보다는 확산층에 의한 것이 더 크다고 할 수 있다. 그런데 확산층의 정전용량은 음의 온도계수를 가지며 제 2 상층의 정전용량은 약간의 양의 온도계수를 가지므로⁷⁾ 시간이 30 분인 경우에 있어서는 주로 확산층의 특성인 음의 온도계수가 두드러진다. 시간이 60 분인 경우에 있어서는 결정립 주위에 비교적 균일한

제 2 상층이 생성되면서 이 층의 전체정전용량에 대한 기여도가 커지게되어 확산층의 음의 온도계수특성을 다소 상쇄시킴으로서 기울기의 절대값이 감소한 것이라고 설명할 수 있다. 그러나 시간이 이보다 더 증가될 경우 음의 온도특성이 다소 커지게 되는데 그 이유는 시간증가에 따라 확산층의 두께가 증가됨으로서 전체정전용량에 대한 이 층의 기여도가 커지기 때문이다.

4. 결 론

1. Ta가 첨가된 SrTiO₃를 환원소결한 후의 결정립크기는 Ta 첨가량 증가에 따라 증가하다가 0.01 mole 을 넘으면서 부터 감소하였으며 2차열처리후의 유전상수도 같은 경향을 나타내었다.
2. 산화물혼합물을 도포한 후 1,100°C의 온도로 공기분위기에서 유지시간을 변화시키면서 2차열처리를 행했을 때 유지시간이 60 분일 때까지는 유전상수가 증가하다가 시간이 이보다 더 증가될 경우 유전상수는 감소하는 경향을 나타내었다.
3. 2차열처리의 유지시간에 따른 유전상수의 온도의존성은 유지시간이 60 분일때까지는 감소하다가 시간이 이보다 더 증가될 경우 증가되는 경향을 나타내었다.

REFERENCES

1. S. Waku, A. Nishimura, T. Murakami, A. Yamaji, T. Edahiro, and M. Uchidate, "Classification and Dielectric Properties of the Boundary Layer Ceramic Dielectrics", *Rev. Elect. Commun. Lab*, **19** (5-6) 665-679 (1971).
2. S. Waku, M. Uchidate, and K. Kiuchi, "Studies on the (Ba, Sr) TiO₃ Boundary Layer Ceramic Dielectrics", *ibid*, **18** (9-10) 681-694 (1970).
3. A. Yamaji and S. Waku, "Studies on the SrTiO₃ Boundary Layer Dielectrics", *ibid*, **20** (7-8) 747-763 (1972).
4. S. Waku, "Studies on the Boundary Layer Ceramic Dielectrics", *ibid*, **15** (9-10) 689-715 (1967).
5. S. Waku, U.S. Patent, 3,473,958. Oct. 21, 1969

6. R. Wernicke, "Formation of Second Phase Layers in SrTiO₃ Boundary Layer Capacitors", *Advances in Ceramics*, **1**, 261-271, Edited by L.M. Levinson and D.C.Hill (1981).
7. R. Wernicke, "Two-Layer Model Explaining the Properties of SrTiO₃ Boundary Layer Capacitors", *ibid.*, 272-281.
8. P.E.C.Franken, M.P.A Vieggers, and A.P. Gehring, "Microstructure of SrTiO₃ Boundary Layer Capacitor Material", *J. Am. Ceram.Soc.*, **64** (12) 687-690 (1981).
9. M.Fujimoto and W.D. Kingery, "Microstructures of SrTiO₃ Internal Boundary Layer Capacitors During and After Processing and Resultant Electrical Properties", *J.Am.Ceram.Soc.*, **68** (4) 169-173 (1985).
10. S.Witek, D.M. Smith, and H. Pickup, "Variability of the Sr/Ti Ratio in SrTiO₃", *J. Am. Ceram.Soc.*, **67** (5) 372-375 (1984).
11. M.Fujimoto and M. Watanabe, "Ti_nO_{2n-1}Magneli Phase Formation in SrTiO₃ Dielectrics", *J. Mat. Sci.*, **20**, 3683-3690 (1985).
12. N.Stenton and M.P.Harmer, "Electron Microscopy Studies of a Strontium Titanate Based Boundary Layer Material", *Advances in Ceramics*, **7**, 156-165, Edited by M.F. Yan and A.H.Heuer (1982).
13. H.D.Park and D.A.Payne, "Characterization of Internal Boundary Layer Capacitors", *Advances in Ceramics*, **1**, 242-253, Edited by L.M.Levinson and D.C.Hill (1981).
14. M.P.A.Vieggers, "TEM Work on the Grain Boundaries", *Science of Ceramics*, **12**, 242-256, Edited by P.Vincenzini (1983).
15. N.Yamaoka and T.Matsui, "Properties of SrTiO₃-Based Boundary Layer Capacitors", *Advances in Ceramics*, **1**, 232-241, Edited by L.M. Levinson and D.C.Hill (1981).
16. N. Yamaoka, M. Masuyama, and M. Fukui, "SrTiO₃-Based Boundary Layer Capacitor Having Varistor Characteristics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62** (6) 698-700, 703 (1983).
17. J.Klerk and P.J.H.Sanders, "SrTiO₃ Boundary Layer Capacitor: Influence of Additives and Stoichiometry", *Advances in Ceramics*, **1**, 282-289, Edited by L.M. Levinson and D.C.Hill (1981).
18. H.E.Weaver, "Dielectric Properties of Single Crystals of SrTiO₃ at Low Temperatures", *J. Phys. Chem. Solids*, **11**, 274-277 (1959).
19. W.N. Lawless and H. Gränicher, "Temperature-Dependent Polarizabilities in Paraelectric BaTiO₃ and SrTiO₃", *Phys. Rev.*, **157**, (2) 440-447 (1967).
20. I. Burn and S. Neirman, "Dielectric Properties of Donor-Doped Polycrystalline SrTiO₃", *J. Mat. Sci.*, **17**, 3510-3524 (1982).
21. E.M. Levin, C.R. Robbins, and H.F.Murdie, "Phase Diagrams for Ceramists", Am.Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1967).
22. U. Balachandran and N.G.Eror, "Solubility of Lanthanum in Strontium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (4) C-75-C-76 (1981).
23. N.H. Chan, R.K. Scharma, and O.M.Smyth, "Nonstoichiometry in SrTiO₃", *J. Electrochem. Soc.*, **128** (6) 1762-1769 (1981).