

Donor 첨가량과 시편두께에 따른 PTC 세라믹스의 전류-전압 특성

한응학 · 강영석 · 박순자
서울대학교 무기재료공학과
(1991년 2월 8일 접수)

Current-voltage Characteristics of PTC Ceramics by Changing Donor Concentration and Specimen Thickness

Eung-Hak Han, Young-Seog Kang and Soon-Ja Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul University

(Received February 8, 1991)

요 약

반도성 BaTiO₃에서의 전류-전압특성을 0.01 V~100 V까지 측정하였다. 이 결과 Curie 온도 이상에서 non-ohmic 특성이 관찰되었고 이런 특성은 시편두께의 영향을 받지 않았고 반도체화가 완전히 안된 시편에서는 non-ohmic 특성이 관찰되지 않았다. 본 실험을 통해 PTC에서의 전류-전압특성은 SCLC(space charge limited current)가 아닌 Heywang model에서 제시된 potential barrier model이 적용됨을 확인하였다. 따라서 낮은 전압영역에서의 전류-전압특성은 Heywang model로 설명될 수 있다.

ABSTRACT

The current-voltage characteristics of the semiconducting BaTiO₃ ceramics are measured in the range of 0.01~100 Volt. Non ohmic behavior was observed above T_c. This behavior is not dependent on specimen thickness and is not observed at the incomplete semiconducting specimen. From this experiment, non-ohmic behavior of PTC is attributed to Heywang's potential barrier not to space charge limited current. In the low voltage range, current-voltage characteristics of PTC ceramics can be explained by Heywang model.

1. 서 론

반도성 BaTiO₃에서의 PTCR 현상이 발견된 후 PTCR 특성 향상을 위한 많은 연구와 더불어 전도기구 해석 등에서 많은 진보가 이루어져 왔다¹⁻⁴⁾. 특히 전도기구 해석에서 주로 Heywang이 제시한 potential barrier model⁵⁾이 주로 사용되어 왔으며 이를 기초로 확대 보충의 설명이 여러 실험자에 의해 이루어져 왔다^{6,7)}

Heywang model에서 전위장벽은 계면상의 deep electron trap에 의해 생기는 Schottky depletion layer로 여겨진다. 그 전위장벽의 높이는 식 (1)과 같이 주어진다.

$$V_0 = 2\pi N e x_0 \epsilon^{-1} \quad (1)$$

여기서, N는 전자의 입내밀도, 2x₀는 공핍층의 너비, ε는 유전상수로서 x₀는 trap energy level의 밀도와 trap된

전자의 밀도에 의해 결정되며 온도에 무관하다. 또한 입제의 비저항은 아래의 식 (2)에 의해 주어진다.

$$\rho_s = \alpha \rho_b \exp(V_0/kT) \quad (2)$$

α = geometric configuration

V₀ = potential barrier in barrier layer

ρ_b = grain boundary resistivity

ρ_v = bulk resistivity

Heywang model에서 ε는 고전장 유전율로 그 값은 약 10⁴ 정도이고 T_c 이하의 온도에서는 온도에 무관하며 T_c 이상에서는 Curie-Weiss 관계식에 따라 감소하게 된다. 이런 감소는 식 (1)의 V₀ 값을 증가시켜 식 (2)에서 전위장벽의 전기저항은 증가하게 된다. T_c 이하에서 유전상수가 작음에도 비저항이 작은 것은 Jonker⁸⁾가 설명한 대로 barium titanate가 강유전체이기 때문에 자

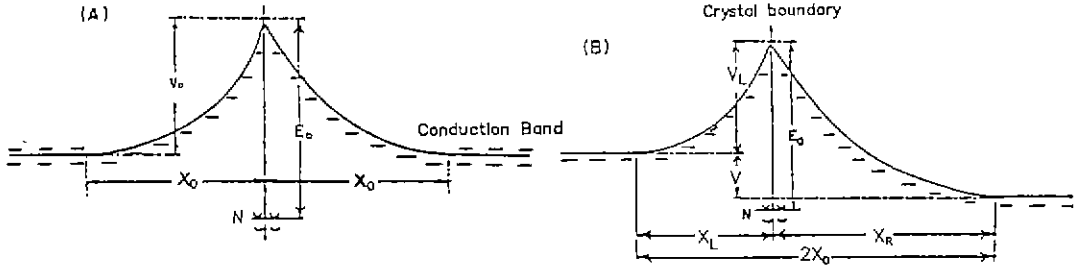


Fig. 1. Barrier-layer model of positive temperature coefficient thermistor. (A) without external voltage and (B) with external voltage where X_0 is the depletion layer width without external voltage, E_0 is the distance from conduction band to trap level, V_0 is the barrier height at zero bias condition, X_L and X_R are the left and right-side depletion width at external bias condition, V_L is the barrier at external bias condition.

발분극에 의해 표면전하가 보상되기 때문이다. 그러나 완전히 보상되는 것이 아니라 부분적으로 잔류 전위장벽이 상온에서도 남아있게 된다.

전위장벽에 전압 V 가 가해지면 공간 전하지역은 Fig. 1에서 보듯이 변한다. 전위장벽의 모양은 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} V(x) &= 2\pi N e \epsilon^{-1} (x + x_L)^2 & -x_L < x < 0 \\ V(x) &= 2\pi N e \epsilon^{-1} (x + x_R)^2 - V & 0 < x < x_R \end{aligned} \quad (3)$$

여기서 $x_L = x_0(1 - V/4V_0)$, $x_R = x_0(1 + V/4V_0)$

전기전도는 낮은 장벽에 의해 결정되므로 왼쪽의 장벽의 높이를 구하면

$$V_L = V_0(1 - V/4V_0)^2 \quad (4)$$

으로 주어진다.

전류밀도는 확산-드리프트 전류식으로부터 구해질 수 있는데 그 식들은 여러 문헌에 나타나고 있다⁸⁾.

Mallick 등이 구한 식을 사용하면

$$\begin{aligned} J &= Af(V, V_0, T) \\ \text{where, } A &= 2\sigma V_0 x^{-1} \end{aligned}$$

로 J 는 V 와 V_0 , T 의 함수로 주어지며 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} J &\approx A[1 - \exp(-eV/kT)] \exp(-V_L/kT) \\ \text{where } V &< V_0 \end{aligned} \quad (5)$$

이 식은 J 가 V/V_0 와 (eV_0/RT) 의 함수로 주어짐을 보여 준다.

한편 PTC에서 I-V 곡선의 비직선적 특성이 space charge limited current(SCLC)에 의한 것임을 주장하는 논문도 보여지는데¹⁰⁾, 그들은 trap이 없는 절연체에서 SCLC에 기대되는 $I \propto V^2$ 법칙이 non-ohmic 지역에서

맞아들어감을 보였으며, 특히 Nemoto¹¹⁾ 등은 이를 통해 PTCR 현상이 ϵ 값의 감소에 따른 장벽높이의 감소가 아닌 T_c 에서 자발분극(P_s)의 사라짐에 따라서 trap이 활성화되며 이런 trap의 활성화는 전자의 이동도를 크게 감소시키기 때문에 저항이 증가된다고 주장하였다. 일반적으로 SCLC는 진공 다이오드와 같이 carrier가 절연체로 주입될 때 나타나는데 순수한 BaTiO₃에서는 non-ohmic 현상이 SCLC로 보고되어 있다¹⁰⁾.

SCLC에서는 시편두께에 따라 전류-전압곡선의 기울기가 달라지기 때문에 같은 시편을 측정 후 연마하여 두께를 얇게 하여 같은 측정을 되풀이하였다. 즉 시편 두께를 변화시켜 I-V 특성을 조사하여 SCLC의 가능성을 조사하였다. 또한 donor 첨가량에 따른 반도체화 정도와 이에 따른 전류-전압 특성을 측정하여 전류-전압특성이 어떤 거동을 보이는가에 주목하여 전도 기구를 확인하여 보았다.

2. 실험방법

2.1. 시편준비

본 실험에 사용된 BaTiO₃ powder는 일본 Kyorix사의 고순도 BaTiO₃(순도 99.8%)이고, dopant로 Y₂O₃를 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 mol%씩 각각 첨가하였으며, 액상의 생성으로 소결을 향상시키기 위하여 과량의 TiO₂를 0.2 mol% 첨가하였다. 시편은 지름이 0.8 cm인 mold에서 약 100 kg/cm²로 premolding한 후 정수압으로 1 ton/cm²를 주어 molding하였다. molding한 시편을 1350°C, 1390°C, 1430°C로 공기 중에서 1시간 소결 후 냉각속도는 50°C/hr, 100°C/hr, 200°C/hr로 조절하였다.

소결된 시편을 400번 사포로 갈아서 두께를 0.1 cm로 일정하게 한 후 1 μm alumina paste로 polishing하여

양면에 일본 Kanigen사 제품의 세라믹용 전처리 용액으로 처리한 후에 Ni도금액을 사용하여 무전해 Ni도금하고 350°C에서 30분간 열처리하여 전극을 입혔다.

2. 측정

I-V 특성의 측정에는 YHP 4140B pA meter를 사용하였다. 이 측정장치는 전류, 전압의 최고치가 10⁻² A와 100 V이므로 power는 1 W가 최고치가 된다. 그러므로 이 범위내에서는 voltage를 scanning하더라도 self-heating에 의한 온도상승 효과는 없을 것으로 생각되지만, 그래도 그런 효과를 방지하기 위해 1 V 이상에서는 0.1 초의 폭을 가지는 계단형 전압을 가하고 I를 측정한 후, 0 V로 떨어뜨려 3초 정도 경과 후 다시 전압을 가하는 방법을 사용하였다. 온도저항 특성은 YHP 4140B pA meter를 사용하여 전압을 0.01~0.05 volt까지 scanning하고 그 때의 각각의 전류값을 읽어 전류-전압곡선의 기울기를 least-square법으로 구하여 그것으로부터 저항값을 구했다. 또한 주파수에 따른 용량변화는 HP LF 4192A impedance analyzer를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 미세구조

0.1 mol%에서 0.2 mol%까지의 Y₂O₃를 첨가하면 흐린 회색에서 진한 검푸른색으로 변화하였고 0.25 mol% 첨가시는 다시 색이 열어졌으며 0.3 mol% 이상 첨가시는 색이 노란색으로 변하면서 절연체로 되었다. 1390°C에서

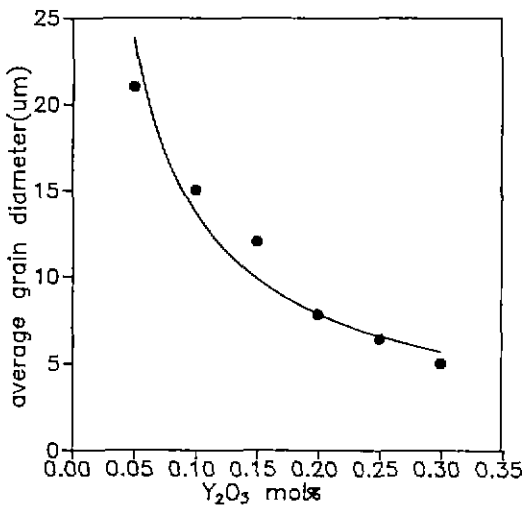


Fig. 2. The dependence of average grain diameter on the dopant concentration.

한시간 소결한 시편의 미세구조에 대한 donor 농도의 효과를 광학현미경으로 관찰하였다. 입자의 평균지름이 Fig. 2에 Y₂O₃의 농도의 함수로 주어졌다. 그림에서 보듯이 0.05 mol%에서 0.3 mol%까지 Y₂O₃를 첨가함에 따라서 입자크기가 계속 감소함을 보여주며 그 감소폭은 높은 농도로 갈수록 감소함을 보여주며 거의 일정한 값으로 근접하는 양상을 보여준다.

3.2. R-T 특성

냉각속도에 따른 R-T 특성을 Fig. 3에 나타내었다. 1390°C 1시간 소결한 후 냉각속도만 50°C/hr, 100°C/hr, 200°C/hr로 달리했을 때 냉각속도가 느릴수록 상온저항과 최고저항이 동시에 증가하였고, 50°C/hr로 냉각한 경우는 최고 저항이 나타나는 온도가 260°C 이하였으나, 200°C/hr로 냉각한 경우 265°C에서도 최고 저항 peak가 나타나지 않았다. 이는 Mn 등 다른 첨가물이 첨가되지 않은 상태에서 냉각속도만 변화시켰기 때문에, Jonker⁶⁾가 설명한 대로 표면상태의 trap level이 같기 때문에 표면준위로부터 전도대까지의 거리는 같은 반면, Daniel⁷⁾의 이론대로 느리게 냉각된 시편은 상대적으로 barium vacancy가 확산하는 시간이 증가하기 때문에 확산층이 증가되어 그 확산층이 전자가 포획된 acceptor-like한 표면상태 즉 V_{Ba}²⁻층이 되므로 N_s 즉 표면상태밀도가 다른 시편에 비해 많이 형성되므로 상온저항과 최고저항이 증가하였고, 최고저항이 나타나는 온도가 낮은 쪽으로 이동하였음을 알 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 5에 1350°C에서 30분간 소결한 시편과 1390°C에서 1시간 소결한 시편의 주파수에 따른 정전용

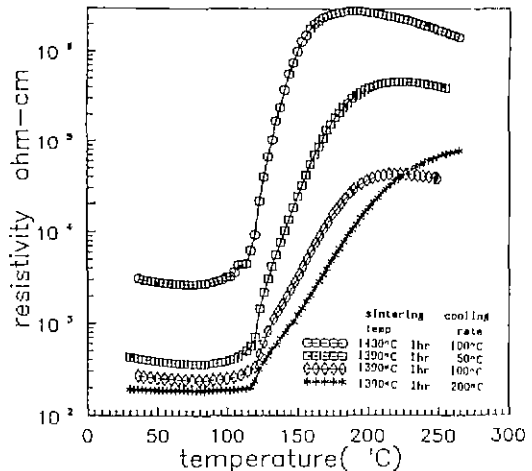


Fig. 3. R-T curve of 0.2 mol% Y₂O₃ doped specimen.

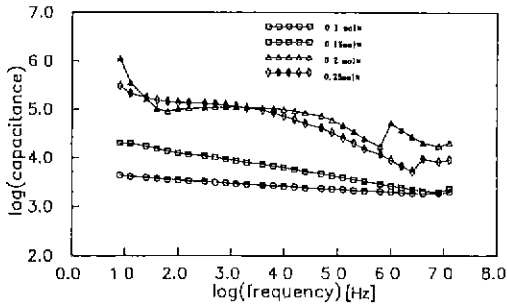


Fig. 4. F-C characteristics of Y_2O_3 doped specimen sintered at $1350^\circ C$ for 30 min.

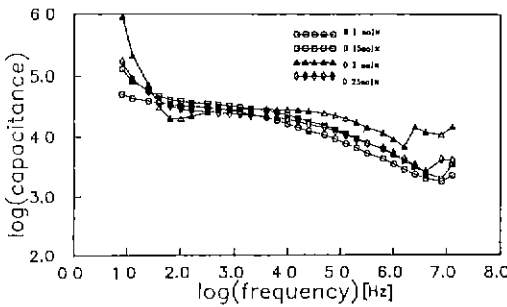


Fig. 5. F-C characteristics of Y_2O_3 doped specimen sintered at $1390^\circ C$ for 1 hr.

량의 변화를 나타내었다. 같은 양의 Y_2O_3 를 donor로 첨가한 경우를 비교해 보면 $1390^\circ C$ 로 소결한 시편의 경우 낮은 주파수 영역에서 공간 전하분극의 사라짐에 의한 정전용량의 급격한 감소를 보여주고 있다. 반면, $1350^\circ C$ 30분 소결한 시편의 경우는 그 변화의 정도가 작았다. 따라서 소결온도와 시간의 증가는 입계의 trap density를 증가시켜 주파수 증가에 따른 용량의 감소를 급격하게 하였다. donor 첨가에 따른 변화를 살펴보면 반도체화가 완전히 일어나서 상온저항이 가장 작은 0.2 mol% Y_2O_3 첨가시편은 낮은 주파수 영역에서의 용량의 급격한 변화가 관찰되나 상온저항이 증가할수록 그 변화는 감소되었으며 0.1 mol% Y_2O_3 첨가시편은 급격한 변화가 거의 없었다. 이는 입계에 포획된 전자의 양만큼 이를 보상해 주기 위하여 donor가 이온화되어 양이온이 형성되는데 donor 농도가 클수록 좁은 폭에서 이온화가 일어나므로 공핍층의 두께는 감소하고 낮은 주파수영역에서 급격한 용량의 감소가 관찰되었다. 그러나 donor가 0.3 mol% 첨가된 경우는 오히려 전자보상이 아닌 양이온 보상형태로 되기에 이온화된 donor의 밀도가 떨어져서 급격한 용량의 변화가 관찰되지 않았다. 따라서 낮은

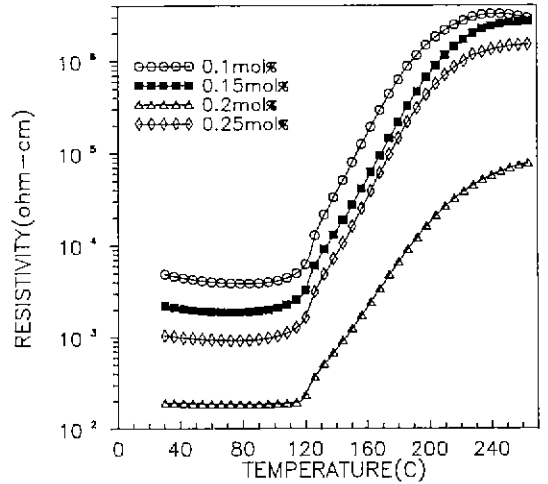
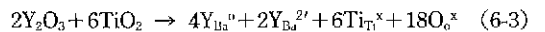
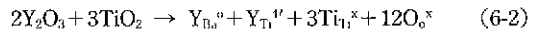
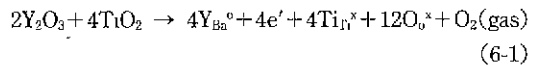


Fig. 6. R-T curve of Y_2O_3 doped specimen sintered at $1390^\circ C$ 1 hr cooling rate is $200^\circ C$.

주파수에서의 급격한 용량변화는 공핍층의 전하밀도의 크기가 좌우함을 알 수 있다.

Fig. 6에 Y_2O_3 첨가에 따른 R-T 특성을 나타내었다. Y_2O_3 가 증가함에 따라서 상온저항이 감소하다가 0.25 mol%가 되면 다시 증가함을 보여준다. 이는 낮은 양의 donor가 첨가될 때는 식 (6-1)과 같이 전기적 중성을 유지하기 위해 2가 barium을 치환한 3가 yttrium의 양만큼 전자가 형성되어 잉여 양전하를 보상시켜주나 많은 양의 donor가 첨가될 때는 식 (6-2)나 (6-3)처럼 양이온 vacancy가 형성되어 잉여 양전하를 보상시켜 주므로 전기전도도를 떨어뜨리기 때문이라고 생각된다.



3.3. I-V 특성

Fig. 7에 $1390^\circ C$ 에서 1시간 소결한 시편의 두께 변화에 따른 I-V 곡선의 기울기 변화를 나타내었다. 두께가 3 mm인 시편을 제작하여 측정 후 그 시편을 갈아서 1 mm로 하여 측정하였는데 같은 측정온도인 $265^\circ C$ 에서 두께가 1 mm인 시편과 두께가 세배인 3 mm인 시편의 특성을 나타내고 있다. 모든 경우에 낮은 전압영역에서는 기울기가 1인 ohmic 특성을 보여주고 있으며 1 mm 두께시편은 5 V 근처에서, 두께가 3 mm인 시편의 경우는 10 V 근처에서 non-ohmic 특성이 나타나기 시작하지만,

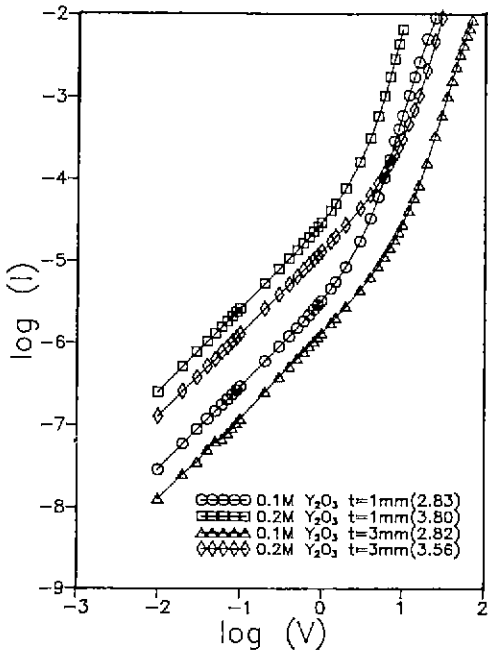


Fig. 7. I-V curves of Y_2O_3 doped specimen sintered at $1390^\circ C$ 1 hr. cooling rate is $50^\circ C/hr$ thickness are 1 mm and 3 mm the number in parenthesis is the slope of non-ohmic region.

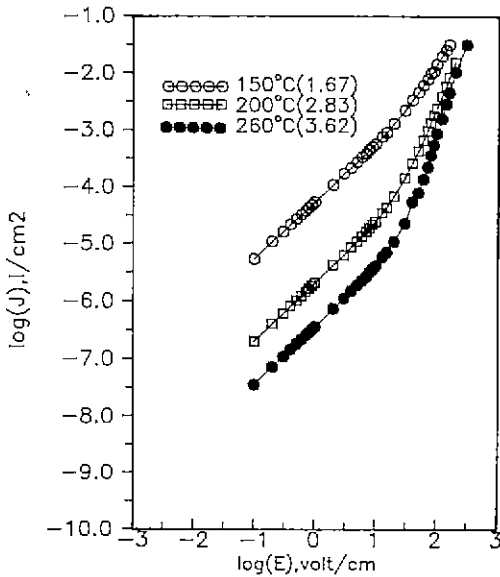


Fig. 8. J-E curve of 0.15 mol% Y_2O_3 doped specimen sintered at $1390^\circ C$ for 1 hr. cooling rate is $200^\circ C/h$ (0.15 mol% y_2O_3). The number in parenthesis is the slope in the non-ohmic region.

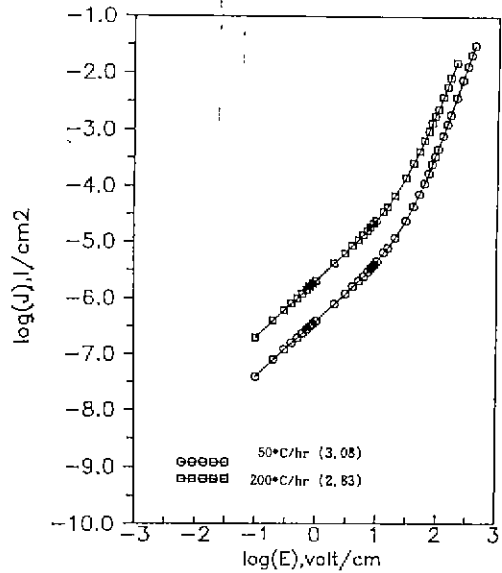


Fig. 9. J-E curves of 0.15 mol% Y_2O_3 doped specimens sintered at $1390^\circ C$ for 1 hr. Measuring temperature is $200^\circ C$. The number in parenthesis is the slope in the non-ohmic region.

두께에 따른 기울기의 변화는 없음을 보여주고 있다. 또한 carrier인 전자의 농도가 작아 주입의 가능성이 있는 0.1 mol% Y_2O_3 시편의 경우도 두께에 따른 곡선기울기의 차이가 없었다. 이러한 결과는 전류-전압곡선의 비직선화 현상이 space charge limited current가 아님을 보여주고 있다. 왜냐하면 space charge limited current의 경우는¹⁾

$$I \propto V^2/L^3 \quad (7)$$

와 같이 전류 I가 ohmic 이상의 영역에서 두께 L에 영향을 받기 때문이다. 그러므로 PTC에서 non-linear I-V 특성을 설명하는데 있어서 SCLC는 제외될 수 있다.

Fig. 8에 $1390^\circ C$ 에서 1시간 소결하고 $200^\circ C/hr$ 의 냉각 속도로 제조한 시편의 $J(A/cm^2)$ - $E(V/cm)$ 특성을 세가지 측정온도 150, 200, $260^\circ C$ 에서 구하여 나타내었다. Fig. 3의 R-T 곡선의 최고저항을 나타내는 온도가 약 $265^\circ C$ 이었기에 R값의 크기는 $260^\circ C > 200^\circ C > 150^\circ C$ 의 순서이다. 이러한 것은 각 온도에서의 전위장벽의 높이 V_0 의 크기가 $260^\circ C > 200^\circ C > 150^\circ C$ 임을 보여준다. 또한 곡선의 기울기를 보면 $150^\circ C$ 에서는 완만하고 $260^\circ C$ 경우가 가장 큼을 알 수 있다. 즉 V_0 값이 커질수록 기울기가 증가됨을 알 수 있다.

Fig. 9은 $1390^\circ C$ 에서 1시간 소결한 후 $50^\circ C/hr$ 와 $200^\circ C/hr$ 로 냉각한 시편의 J-E 특성을 $200^\circ C$ 에서 측정한 것이다. 냉각속도에 따라 barium vacancy에 의한 전하

Table 1. Parameter Relevant to this Work. 0.15 mol% Y_2O_3 Doped Specimen Sintered at 1390°C for 1 hr and Cooling Rate is 50°C/hr.

온도(°C)	$\rho_s(\Omega\text{-cm})$	$\rho_v(\Omega\text{-cm})$	$V_o(\text{eV})$	N_b	A
27	2.4	0.019	0.23	1500	314
150	22	0.032	0.38	1820	424
240	2000	0.041	0.65	2100	510

보상층이 증가하고 이에 따라 처음에 얇은 층으로 존재하던 전하공핍층이 점점 증가하게 되고 이에 따라 전위장벽도 함께 증가하는 것을 다음의 식으로 설명할 수 있다. 즉

$$l_b = \frac{2\epsilon_s}{qN_D} \phi \quad (8)$$

여기서 l_b 는 전하보상층의 두께, ϵ_s 는 유전상수, N_D 는 dope한 donor의 농도, ϕ 는 접합전위를 나타낸다.

위 식에서 알 수 있듯이 냉각속도가 느릴수록 l_b 가 증가하고 이에 따라 전위장벽이 더 형성되어 전위장벽 에너지는 증가한다. 따라서 50°C/h로 소결된 시편의 기울기가 더 커짐을 알 수 있으며 본 실험결과와 일치한다. 본 실험에서는 Heywang이 제시한 식 (2)을 이용하여 V_o 를 구해서 식 (5)에 넣어 전개하여 실제의 J-E 측정값과 비교하여 보았다. 이것을 위해 우선 ρ_s , ρ_v 를 구하여 V_o 값을 구하고 이 값을 식 (5)에 대입하고 J-E data의 몇 점을 대입하여 소형 컴퓨터로 simulation하여 barrier의 개수, N_b 의 상수, A를 구하여 simulated J-E 곡선을 그려보았다. 여기서 $\alpha=1/50$ 로 Heywang이 제시한 값을 사용했고 ρ_s , ρ_v 는 complex impedance법을 통해 분리해서 얻어진다. 이 작업에서 얻어진 상수들을 표 1에 정리하여 나타내었다. 이 곡선과 1390°C에서 1시간 소결하고 50°C/hr로 냉각한 시편의 실제 J-E 측정값을 Fig. 10에 함께 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 simulated된 값과 실제 측정치가 잘 일치하고 있음을 보여준다. 이는 낮은 전압영역에서 전류-전압곡선특성이 전위장벽 모델로 설명될 수 있음을 의미한다. 식 (5)의 simulation 과정에서 기울기를 결정짓는 것은 V_o 의 크기이며 barrier의 개수 N_b 는 non-ohmic 현상이 시작되는 전압을 결정함을 알 수 있었다. 상수 A는 J-E 곡선의 y축의 위치를 결정하였다. Fig. 11은 donor인 Y_2O_3 의 첨가량에 따른 J-E 곡선을 나타내는데 이중 0.05 mol% Y_2O_3 를 첨가한 시편의 경우는 100 V까지의 영역에서 거의 직선적인 ohmic 현상만 보이는데 이는 이 시편에 전위장벽이 거의 생기지 않았음을 보여주는 예이며 실제로 dopant의 양이 적을수록 반도체화 정도가 떨어져서 상온저항은

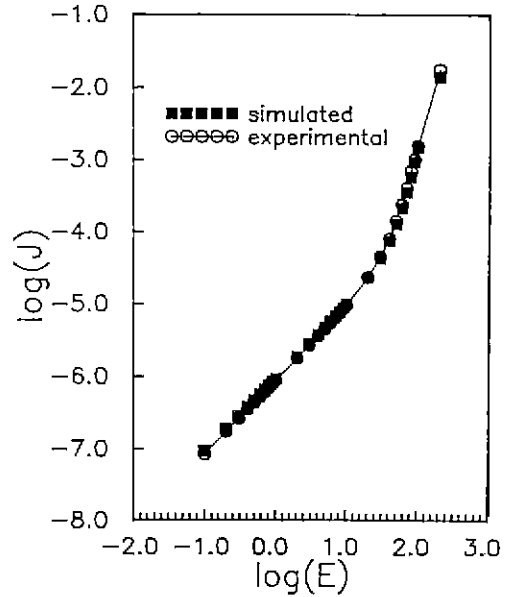


Fig. 10. Comparison between the observed J-E curve and the simulated one. 0.15 mol% Y_2O_3 doped specimen at 1390°C for 1 hr and cooling rate is 50°C/hr.

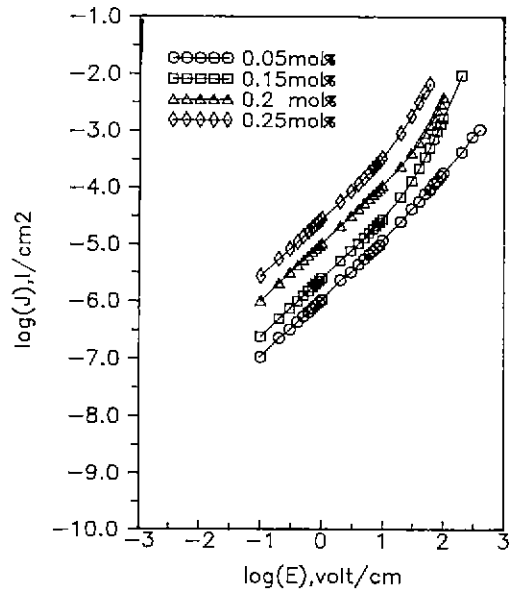


Fig. 11. J-E curve of Y_2O_3 doped specimen sintered at 1390°C 1 hr ($t=0.1$) cooling rate is 50°C/hr.

증가하나 식 (1)에서 전위장벽높이 V_o 는 donor 밀도 N 의 값에 좌우하므로 V_o 가 작아짐을 알 수 있다. 따라서 Curie 온도 이상에서도 전위장벽의 형성이 미약하여 전압에

다른 non-ohmic 현상이 보이지 않고 ohmic한 특성을 보이고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험을 통하여 PTC에서의 전류-전압 특성에서의 non-ohmic 특성은 Heywang 모델로 이해될 수 있음을 알 수 있다.

(1) T_c 이상의 온도에서 측정온도가 최고저항을 나타내는 온도에 가까와 질수록 non-ohmic 지역의 기울기는 커졌다.

(2) 냉각속도를 달리하여 소결한 시편의 경우 느린 냉각속도로 소결된 시편이 빠르게 냉각된 시편보다 같은 측정온도에서 J-E 곡선의 non-ohmic 지역의 기울기가 컸다.

(3) dopant의 양에 따라서 반도체화의 정도가 바뀌었으며 양이 적을 경우 전위장벽이 형성되지 않아 non-ohmic 현상이 100 V까지의 전압영역에서는 발견되지 않았다. 이는 I-V 특성이 전위장벽에 의해 생기는 것을 보여준다.

(4) 시편 두께에 따른 non-ohmic 지역의 전류-전압 곡선의 기울기는 거의 변화가 없었다. 이는 낮은 전압 영역에서의 non-ohmic 현상이 SCLC가 아님을 보여준다.

감사의 글

이 연구는 89년도 문교부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. Heywang, "Barium Titanate as a Semiconductor

with Blocking Layer," *Solid, States Electr.*, **3**(1), 51-58 (1961).

2. H. Ihrig and W. Puschert, "A Systematic Experimental and Theoretical Investigation of the Grain Boundary Resistivities of n-Doped BaTiO₃," *J. App. Phys.*, **48**(7), 3081-3088 (1977).

3. W. Heywang, "Semiconducting Barium Titanate," *J. Mat. Sci.*, **6**, 1214-1226 (1971).

4. H.M. Al-Allak and J. Illingsworth, "Current Voltage Characteristics of Donor-Doped BaTiO₃ Semiconducting Ceramics," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **22**, 1393-1397 (1989).

5. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Cer. Soc.*, **47**(10), 484-490 (1964).

6. G.H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate," *Sol. State, Electr.*, **7**, 897-903 (1964).

7. J. Daniel, "New Aspects of an Improved PTC Model," *Philips Res. Rep.*, **31**(6), 544-559 (1976).

8. D.Y. Wang and K. Umeya, "Depletion Layer Dielectric Properties of Positive Temperature Coefficient of Resistance Barium Titanate," *J. Am. Cer. Soc.*, **73**(6), 1574-1781 (1990).

9. G.T. Mallick and P.R. Emtage, "Current-Voltage Characteristics of Semiconducting Barium Titanate Ceramic," *J. App. Phys.*, **39**, 3088-3094 (1968).

10. H.Y. Lee, K.C. Lee, J.N. Schunke and L.C. Burton, "Leakage Current in Multilayer Ceramic Capacitors," *IEEE Trans. on Components and Manu. Tech. Vol. CHMT-7*, No. 4, 443-453 (1984).

11. H. Nemoto and I. Oda, "Direct Examination of Electrical Properties of Single Grain Boundaries in BaTiO₃ PTC Ceramics," *Advanced in Ceramics Vol. 1*, 167-169.