

(Ba, Sr)TiO₃계 PTCR 세라믹스의 입계산화에 대한 μ-AES 분석 및 DV-Xα 궤도에너지 계산모사

김명철 · 강영석* · 허수형* · 박순자*

군산대학교 공과대학 재료공학과

*서울대학교 공과대학 무기재료공학과

(1994년 1월 19일 접수)

Analysis of Grain Boundary Oxidation in (Ba, Sr)TiO₃-based PTCR Ceramics by μ-AES and DV-Xα Energy Simulation

M. C. Kim, Y. S. Kang*, S. H. Hur* and S. J. Park*

Department of Materials Science and Engineering, Kunsan National University

*Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

(Received January 19, 1994)

요 약

(Ba, Sr)TiO₃계 PTCR 세라믹스를 소성 후 냉각할 때 공기중에서의 냉각속도를 조절하여 여러가지의 산화 처리된 시료를 제조하였다. 입계부분과 입내부분의 조성변화 차이를 조사하기 위해 AES 조성분석을 행하였다. 결과, 전 시료에서 입내에 비해 입계에 Ba양이 부족하고, 반면 O는 상대적으로 많이 존재하였다. 입계부분의 산소결합에너지는 열처리 속도에 따라서 뚜렷한 차이를 보여주었으며, 산화시간이 길어질수록 높은 에너지 쪽으로 이동하는 현상을 확인할 수 있었다. 이는 입계에 편석되어 있는 Mn의 산화에 기인하는 것으로 판단되며, DV-Xα 분자궤도에너지 계산에 의해서도 확인하였다.

ABSTRACT

(Ba, Sr)TiO₃-based PTCR ceramics were sintered and cooled down with various cooling conditions in the air. AES was applied to investigate the composition change in the grain boundary and bulk area of oxidatively cooled samples. Ba component was deficit in grain boundary region, while oxygen was abundant than bulk region. The discrete changes of oxygen binding energies were confirmed in the grain boundary region of the heavily oxidized samples. It was supposed that the large binding energy shift resulted from the oxidation of the segregated Mn in grain boundary region and this idea was supported by the DV-Xα molecular energy simulation.

1. 서 론

PTCR 세라믹스는 대표적인 입계제어형 전자세라믹스로서 그 특성은 반도체화 특성과 강유전 특성으로 설명되어지고 있다^{1,2}. 이 PTCR 특성이라 함은 온도변화에 따라 큐리온도(T_c) 부근에서 급격한 정저항 온도계수(positive temperature coefficient of resistance)를 갖는 것을 말한다. 즉, PTCR 세라믹스는 상온 부근에서는 낮은 저항의 반도체 특성을 갖고 상유전체에서

강유전체로 바뀌는 T_c 이상의 온도에서는 높은 저항값을 나타내며, T_c 부근을 제외한 온도영역에서는 일반 세라믹스와 같은 부저항 온도특성(NTC)을 보인다. 한편 PTCR 세라믹스를 제조하는데 있어 중요한 요소는 상온저항과 T_c 부근에서의 급격한 저항변화의 제어에 있다. 일반적으로 PTCR 특성은 Heywang³에 의해 제안된 입계장벽실과, Jonker² 등에 의해 제안된 입계에서의 강유전체 domain간의 상충에 의한 억셉터 보상효과의 양이론으로 대부분의 성질을 설명하고 있다. 이밖에 여러

가지 이론이 나와 있으나 전체적인 성질을 한 가지 이론으로 설명을 하지는 못하는 상태이다⁶⁾. PTCR 현상은 BaTiO₃에 반도체화제로서 Ba위치에 3가의 원소를 혹은 Ti의 위치에 5가의 원소를 치환해 만들고 이를 고온에서 소성하여 산화성 분위기 중에서 냉각하는 동안 입계에 절연층, 즉 억셉터 층이 형성되어 입계에 고저항의 포텐셜장벽이 형성됨에 따라 전체적으로 n-i-n의 반도체-저항-반도체의 병렬회로의 연결상태가 만들어짐에 의하여 나타난다. 이 경우 일반적으로 최대저항과 최소저항의 비($\log \rho_{max}/\rho_{min}$)가 4~5이므로 PTC 소자의 성능을 개선하기 위해서 Mn 등의 원소를 첨가하고 있다. 그러나, 첨가된 Mn의 역할 및 존재 상태에 대해서는 정확히 밝혀지지 않고 있다. 본 연구에서는 Mn을 첨가한 PTCR 재료에서 산화성 열처리에서 Mn의 결합상태가 어떻게 변화하는가를 알아 보고자 AES 분석 및 분자궤도법을 이용한 결합에너지의 컴퓨터계산모사(DV-X α 법)를 행하여 이를 비교 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료의 제조

시료의 제조는 건식법을 이용하였고, 사용된 분말은 일본 하야시사의 Ba_{0.76}Sr_{0.24}TiO₃계 조성으로 그 성분 구성비는, 반도체화 재료로서 Sb₂O₃(0.2 mol%), PTCR 효과를 증진시키기 위한 MnO₂(0.04 mol%)가 첨가되었고 소결촉진을 위해 AST 조성이 첨가되어 있다. 소결은 공기중에서 1320°C, 1시간 소결하고 1000°C 까지 5°C/hr, 10°C/hr, 15°C/hr, 20°C/hr, 30°C/hr, 100°C/hr, 200°C/hr, 400°C/hr 등으로 냉각한 후 상온까지 로냉하였다. 전기적 특성의 측정을 위한 전극으로는, 인듐을 포함하는 온전극(Degusa사의 DEMETRON)을 시편의 양면에 실크프린팅한 후 560°C에서 10분간 소성하여 사용하였다.

2.2. AES 분석

위의 소결체 표면을 경면 연마한 후 연마면에 대해 AES/SAM(auger electron spectroscopy/scanning auger microscopy) 분석을 시행하였다. 본 실험에서 사용한 AES/SAM은 PHI-670 제품으로 전자빔의 직경이 150 Å, S/N비가 450까지 달성될 수 있는 장비이다⁷⁾.

분석은 연마면의 임내부위 및 입계부위를 두 군데씩 선택해 표면에서의 성분분석을 행하였다. Ba 및 O의 두 원소에 대해 정량분석하여 열처리 시간에 따른 비교를 하였다. 한편 Mn에 대해서도 원소분석을 하였으나 Mn 자체의 결합에너지에 해당하는 피크는 확인할 수가 없

었다. 이는 MnO₂의 양이 0.04 mol%로서 PTCR 효과를 증진시키기에는 충분한 양이지만, 성분 분석으로는 나타나지 않는 적은 양이기 때문으로 생각된다. AES에 의한 Ba-O, Sr-O, Ti-O, Mn-O 등의 산소 결합에너지에 해당하는 부분을 확대하여 DV-X α 분석과 상호비교하였다.

2.3. DV-X α 모사⁵⁻¹⁰⁾

최근 전자 세라믹스의 물성 해석과 관련해 그 물성을 전자구조 계산방법에 의해 해석하고자 하는 시도가 많이 이루어지고 있다. 고체내의 입자운동에 대한 Schrödinger 방정식을 풀기 위해 1928년에 Hatree가 직관적인 방법에 의해 self-consistant법에 의한 해석방법을 제시한 이후에 Hatree-Fork법, LCAO법, X α 법 등의 많은 구조 해석 계산법이 나왔다. 이러한 계산법들은 매우 많은 계산량을 포함하기 때문에 컴퓨터의 발전과 함께 점차 유용해지게 되었다. 이중 X α 법에는 Johnson에 의한 multiple-scattering(MS) X α 법과 D. E. Ellis 등에 의해 개발된 discrete vibrational(DV)-X α 법⁷⁾이 많이 쓰이고 있다. 특히, DV-X α 법은 X α 근사법을 쓰기 때문에 다전자계의 분자궤도 계산에 유용한 방법으로 H. Adachi 등⁵⁾에 의해 개선되어 워크스테이션에서 충분히 짧은 시간에 원하는 궤도계산을 해낼 수 있고, 비교적 간편한 원자클러스터 모델을 쓰기 때문에 사용이 간편한 장점이 있다. 여기서 분자궤도의 계산은 원자궤도의 선형결합으로 나타나게 된다. 현재 이 방법을 이용해 금속, 산화물, 탄화물, 유기물 등에 관한 전자구조 해석이 많이 발표되고 있다. 이 방법은 반도체 및 세라믹스의 전자상태 해석 및 물성 예측, 광전자 스펙트럼, X선, 가시광선, 자외선의 흡수-방출스펙트럼의 계산, 금속촉체의 물성과 반응의 해석, 촉매계산, 금속표면의 분자흡착에서의 에너지 계산, 유기화합물의 전하분포·전자상태 등의 계산에 광범위하게 응용될 수 있다. 이 DV-X α 법은 전자간 상호작용을 통계평균적인 형태로 바꾸어 교환포텐셜을 계산하는 전자밀도 함수법을 쓰고 있다. 이 교환포텐셜에는 α 라는 인자가 들어가는데 이 X α 포텐셜에 방향이 다른 SPIN을 갖는 전자간 상호작용의 효과를 집어 넣을 수 있다. 또한, 원자번호가 50 이상인 원자의 경우 상대론적 효과를 고려할 필요가 있는데, X α 포텐셜을 써서 Dirac-Slater 분자궤도를 짧은 시간에 계산할 수 있다. 반면, 이 방법은 국소 lorentzian field가 정확하게 포함되어 있지 못하고, 격자전동의 상관효과를 고려할 수 없어 장거리 상관효과가 중요한 강유전체의 문제를 정확히 다루기는 어렵다는 단점이 있다⁹⁾.

본 연구에서는 Adachi 등¹⁰⁾에 의해 개발된 워크스테이션용 프로그램을 이용하였다. 계산용 프로그램은 FORTRAN 언어로 짜여져 있으며, 화면에 궤도모양, 전자밀도 분포, 상태밀도 분포, 에너지 준위 등을 나타내는 프로그램은 C언어로 짜여져 있다. 이 프로그램은 SUN사의 워크스테이션과 호환되는 기종에서 운용될 수 있도록 되어 있는데 본 연구에서는 IBM PC호환기종에서 운용될 수 있도록 변형하여 사용하였다.

DV-X α 법에서는 계산에 사용되는 클러스터 모델을 정확히 선택하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 BaTiO₃ 입방정 페로프스카이트에 관해서 내부에 있는 TiO₆ 클러스터, 즉 중심의 Ti원자 한 개와 입방정의 면심에 있는 6개의 산소원자로 구성되는 팔면체를 모델 클러스터로 잡고, 이 주위에 다음 층의 8개의 Ba원자, 그 다음 층의 6개의 Ti원자, 그리고 그 다음에 오는 24개의 산소원자로 이루어지는 포텐셜을 구성하였다. 이 모델 클러스터에 대한 DV-X α 계산 결과로 분자궤도에너지가 나오게 되며, 이렇게 하여 얻어진 출력 데이터 파일로부터 전자밀도 분포, 상태밀도 분포 등을 별도의 프로그램을 작동시켜 만들수 있다.

2.4. 임피던스 측정

공기중에서 냉각속도를 각각 100°C/hr, 200°C/hr, 400°C/hr 등으로 달리하여 소결한 시료에 대해 복소 임피던스 측정을 하였다. 주파수 영역이 5 Hz에서 13 MHz인 HP LF 4192A impedance analyser 써서 복소 임피던스를 구하여 이로부터 임계저항을 계산하였다. 임피던스의 측정은 0 V dc 바이어스 상태에서 1V의 osillation level로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 위의 시료들에 대한 AES/SAM에 의한 표면 조직사진이다. 사진상에서 검게 보이는 띠 모양의 부분이 입계부분(1번과 3번), 그리고 상대적으로 희게 보이는 것이 입내부분(2번과 4번)으로 각각 두 부분씩을 선택해 성분분석을 하였다. BaTiO₃계 PTCR 재료에 있어서 입계면에 전위장벽(potential barrier)층이 형성되고 이것이 T_c이상에서의 PTCR 재료의 저항변화의 원인이 되고 있다는 설명은 Heywang¹¹⁾ 등에 의해 제안되어 이제까지 가장 지지받는 이론으로 받아들여지고 있다. 그런데 이러한 전위장벽층의 형태는 입계제면에 ZnO 바리스터의 경우처럼 쇼트키 장벽의 형태로 생성되는 것으로 설명되고 있다. 그리고 PTCR 재료에 억셉터 소스인

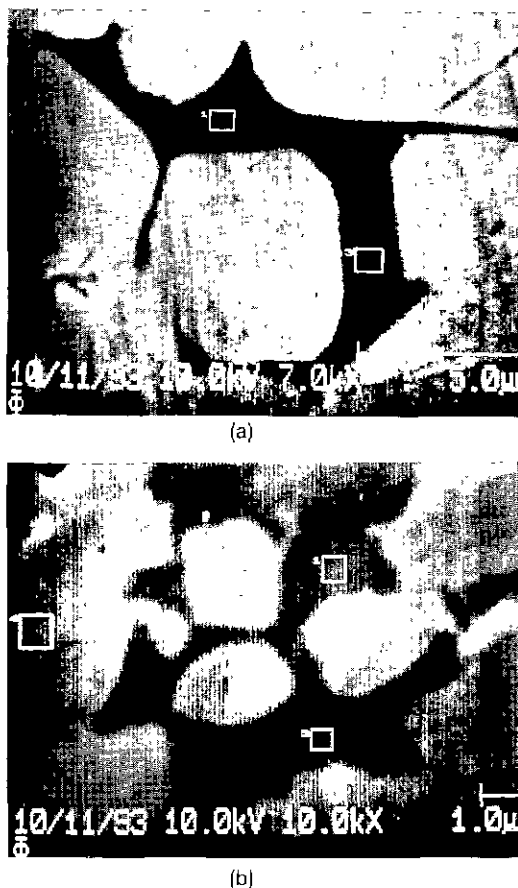


Fig. 1. Microstructures on the polished surfaces of PTC samples cooled with 100°C/hr (a) and 15°C/hr (b) by Auger Scanning Microscopy. Area 1, 3 represent the grain boundary region and area 2, 4 the bulk region.

Mn 또는 Fe 등이 첨가될 때 이들은 계면의 아주 얇은 층(수십 Å)에 편석되어 장벽층의 높이를 더욱 높게 하는 역할을 하는 것으로 알려져 왔다¹¹⁻¹⁴⁾. 즉, 입자와 입자가 마주치는 아주 얇은 부분에 전기적으로 전위장벽이 형성되고 이의 원인으로서 Mn 또는 Fe 등의 억셉터 소스가 공핍층에 편석되어 존재한다고 믿어져 왔다. Chiang 등¹¹⁾은 분석전자현미경(STEM)으로 Mn과 Nb가 함께 도핑된 BaTi_{1.004}Nb_{0.020}Mn_{0.020}O₃를 1350°C에서 공기중 소성 후 급냉한 시료에 대한 입계면 부근에서의 Mn 성분의 분석결과를 보여주고 있는데, 이를 보면 실제로 계면 중심에서 10 Å 부근에 Mn이 편석되어 있음을 알 수 있다. 그리고 Chiang의 시편은 위의 조성식에서 알 수 있듯이 Ti가 과잉인 조성으로 입자간 영역에 Ti 과잉의 액상

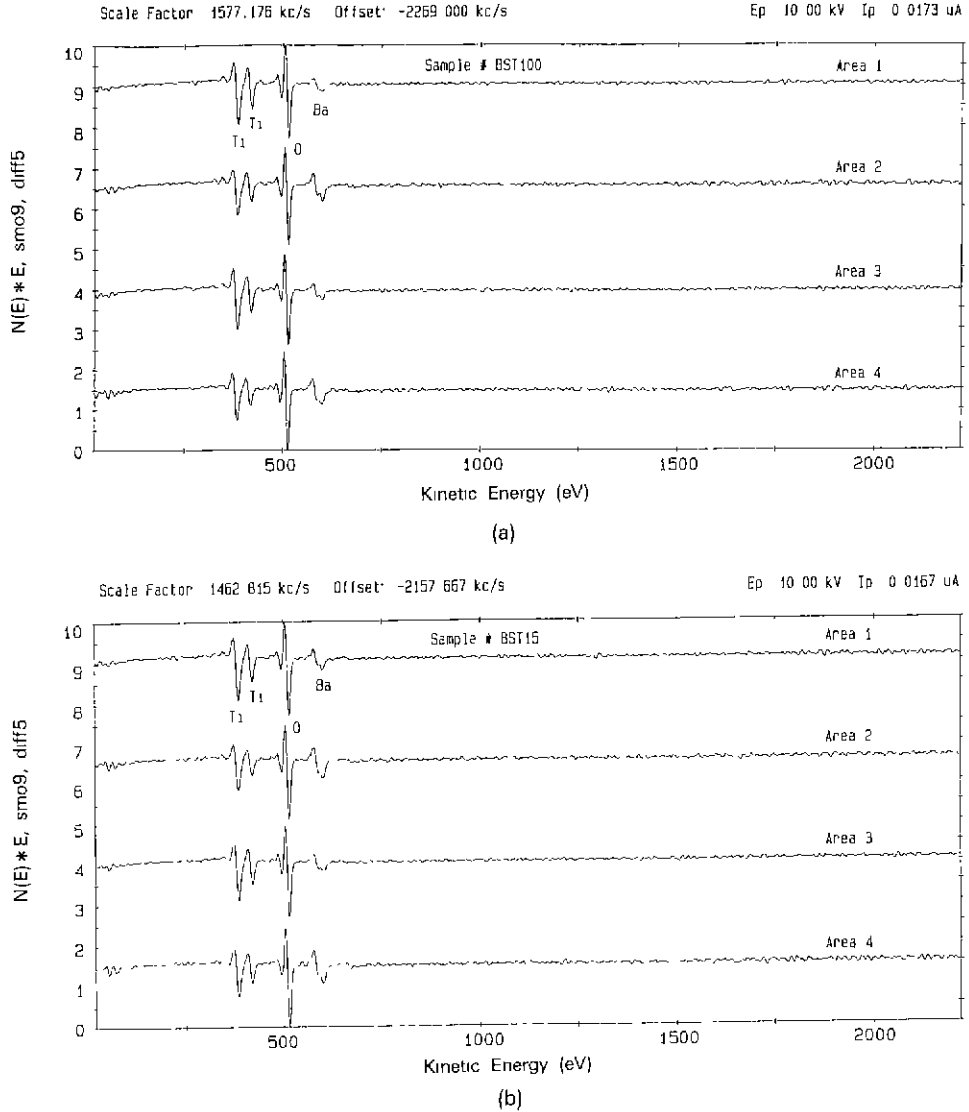


Fig. 2. Energy spectra for the 100°C/hr (a) and 15°C/hr (b) samples by AES analysis.

필름이 형성되게 된다. 한편, Desu 등¹²⁾에 따르면 BaTiO₃에서의 계면석출에 관해 공핍층의 두께를 온도의 함수로서의 계산식으로 표현하고 이를 계산해 놓고 있는데, 이에 의하면 순수한 BaTiO₃ 단결정에서 온도가 오를수록 공핍층 두께가 감소하고 있고, 온도가 300°C 정도로 낮을 때는 계면에서의 공핍층 두께가 10⁻²~10⁻³ cm에 이르고 있다. 1000°C에서의 경우 일반적으로 알려져 있는 10~20 Å의 공핍 층이 존재한다는 결과를 보여주고 있다. 그들은 Fe가 첨가된 BaTiO₃ 시료에 대한 입내 및 입계영역에 대한 AES에너지 분석치를 제시하고 있는데,

이 때의 전자빔의 크기는 직경이 1~2 μm 정도였다. 이들은 본 실험에서와 같은 공기중 서냉시료의 경우 입계계면에 두터운 층의 비평형적인 석출층의 존재 가능성을 시사하고 있다¹⁴⁾.

본 실험에서의 시료는 산화성 분위기에서 매우 천천히 냉각한 것으로서 첨가된 금속원소의 산화 내지는 산소의 흡착에 의한 공핍층 형성의 경향이 극대화되어 있는 경우이다. 성분 분석 결과는 Fig. 2와 같다. 성분은 Ba 및 O, Ti 그리고 Mn에 관해 분석하였으며, Mn의 경우에는 해당하는 에너지에 대한 피크는 검출되지 않았다.

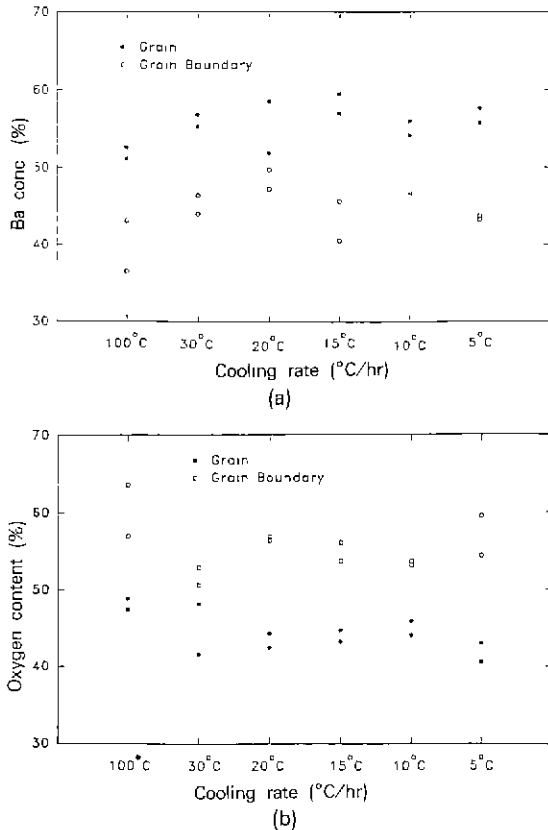


Fig. 3. Ba (a) and oxygen (b) content variation in the grain boundary and the bulk region for the samples cooled with 5~100°C/hr.

Fig. 2(a)는 100°C/hr, Fig. 2(b)는 15°C/hr의 시료에 대한 결과로서 두 경우 모두 입계(area 1, 3)에 비해 입내(area 2, 4)에 Ba의 양이 많고, 반면 O는 입계에 많은 양으로 분포함을 보여주고 있다. Fig. 3에서는 냉각속도를 5~100°C/hr로 달리한 6개 시료에 대해 Ba(a) 및 O(b)에 대한 AES 성분분석치를 보여주는 것으로서 입계 및 입내를 구분해 보여주는데 전체적으로 뚜렷한 차이를 알 수 있다. 즉, 이는 Daniels 등¹³⁾에 의해 제안된 PTC의 소성 후 산소분위기 중 냉각할 때 입계에 Ba이 부족하게 되고 산소가 많이 흡착된다는 설명과 잘 일치하고 있다. 즉, 산소에 의해 입계계면에 엑셉터 층이 형성되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 위의 Fig. 2에서 산소부결자의 결합에너지에 해당하는 부분을 확대하여 보여주고 있다. 이를 보면 Fig. 4(a) 보다 서냉시료의 결과인 Fig. 4(b)에서 입내에 비해 입계에 해당하는 에너지의 분리가 더욱 커져 있음을 알

수 있다. 두 시료가 같은 원료조성에서 출발하고 산화성 열처리 조건만이 다른 점을 고려해보면 Fig. 4(b)의 경우 입계가 산소에 의해 더욱 산화되었기 때문에 나타난 결과임을 알 수 있다. 한편, PTCR 재료에서 MnO₂ 첨가물은 고온에서 고용된 후 냉각시 입계에 선택적으로 편석됨이 알려져 있고¹⁰⁾, 따라서 산화성 열처리 시간을 길게 잡으면 입계에 편석해 있는 Mn이 높은 산화상태로 바뀌게 된다. Fig. 4에서의 산소결합에너지에 해당하는 500 eV 주위의 결합에너지는 Ba-O, Sr-O, Mn-O, Sb-O 등의 산소결합에너지의 기여를 합해 나타난 결과이다. Fig. 4(a)에 비해 Fig. 4(b)의 경우가 강한 에너지 shoulder, 즉 결합에너지의 화학이동(chemical shift)을 보여 주고 있으며, 이는 Mn의 산화에 따른 강한 결합에너지로의 이동으로 추측된다. 따라서 이를 확인키 위해 분자궤도법에 의한 결합에너지의 분석을 행하였다.

DV-X α 법에 의해 위의 TiO₆ 클러스터 및 포텐셜 원자에 대한 분석결과로서 스핀전자밀도의 합에 대한 분포를 보면 Fig. 5와 같다. TiO₆ 클러스터의 Ti위치를 Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺ 등으로 치환하여 같은 계산을 한 후, 산소의 결합에너지에 해당하는 부분을 상호 비교한 것이 Fig. 6이다. 이를 보면 Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Ti⁴⁺ 순으로 산소와의 결합에너지가 증가함을 알 수 있다. 즉, Mn-O의 결합에너지에 비해 Ti-O의 결합에너지가 강하고, Mn-O의 결합에너지 중에서도 산화상태가 높을수록 높은 결합에너지를 보여주고 있다. 즉, 이를 AES 분석에 의한 Fig. 4의 결과와 비교해 볼 때 상대적으로 천천히 냉각한 시편의 경우가 강한 결합에너지를 갖는 에너지 shoulder가 나타나고 이는 Mn의 산화상태와 밀접한 연관을 맺고 있음을 나타내주고 있다. Fig. 7은 위의 PTCR 조성에 대해 100°C/hr, 200°C/hr, 400°C/hr 등으로 냉각속도를 달리한 시료에 대한 복소 임피던스 측정의 결과이다. 이를 보면 위의 세 가지 시료 모두 입내저항이 약 4 Ω 정도로서 거의 같은 값을 보여주고 있으며 입계저항은 공기중 냉각속도가 늦어짐에 따라서 18 Ω , 24 Ω , 34 Ω 등으로 커지고 있다. 즉, 본 연구에서 사용된 PTCR 재료에서는 전기적으로 거의 완전한 입계특성을 보여주고 있고 입내특성은 산화처리에 의해 거의 영향을 받지 않았음을 알 수 있다.

본 실험에서는 반도체화제인 Sb를 약 0.2 mol%가 첨가하여 Sb_{6n}와 같은 반도체화제로서의 역할이 충분히 발휘되었을 것으로 판단되나, 공기중 서냉에 따른 계면에서의 비평형적 도너의 석출, 입계표면에 존재하는 Ti_{6n} 등에 의한 영향이 있을 수 있다고 보여진다. 한편, 시료 자체의 저항을 낮추어 제조할 경우 Mn의 함량을

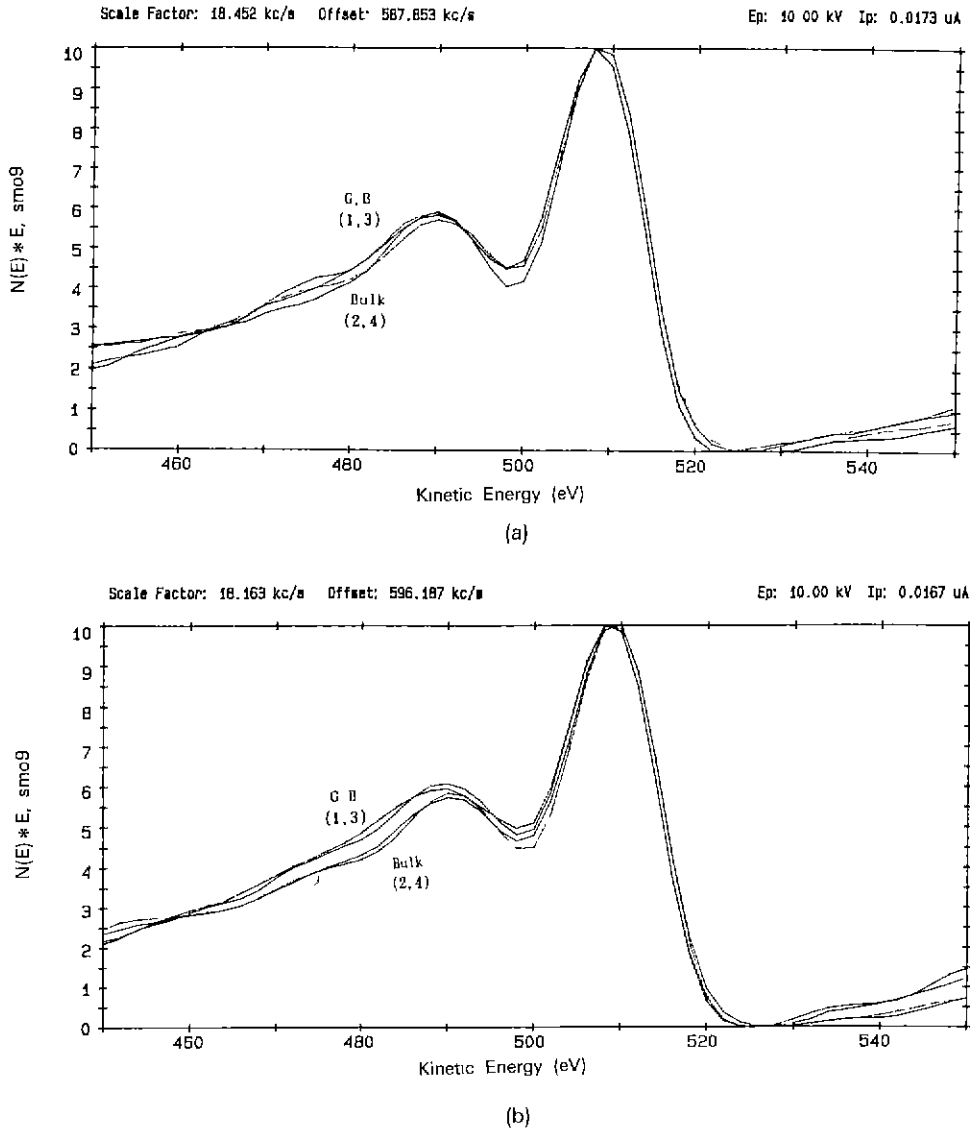


Fig. 4. AES Energy spectra of oxygen binding energy for the 100°C/hr (a) and 15°C/hr (b) cooled samples.

1~2 mol%까지 늘릴 수 있어 AES 분석에 의한 데이터의 정확성을 한층 높일 수 있을 것으로 생각된다. 향후, Mn을 다량 고용하는 PTCR 시료의 합성기술의 발전과 함께 정방정에 해당하는 D_{4h} 대칭 격도를 구성하여 세밀한 격도에너지 계산을 행하면 Mn 또는 기타 여러 원소의 첨가 효과를 좀 더 정확하게 분석해낼 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

이상과 같이 PTCR 세라믹스에서 입계산화 현상에 대한 AES 분석 및 DV-X α 모사의 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) PTCR 세라믹스의 입계산화에 대해 AES 분석으로 입내에 비해 입계에서의 Ba 성분의 부족과 O의 과잉 분포변화를 확인할 수 있었다.

(2) PTCR 세라믹스에서 양이온 분석이 어려운 미량 성분인 Mn에 의한 입계기여를 AES에 의한 산소에너지 분석 및 DV-X α 모사로 어느정도 평가할 수 있었다.

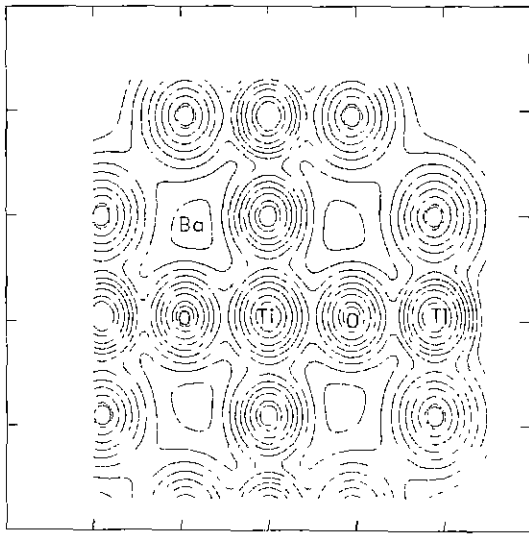


Fig. 5. Summation of electron spin density in TiO₆ cluster by the DV-X α calculation.

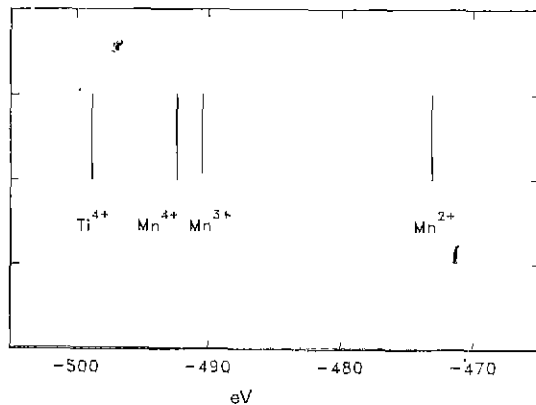


Fig. 6. Comparison of oxygen binding energy among Ti⁴⁺-O, Mn⁴⁺-O, Mn³⁺-O and Mn²⁺-O by the DV-X α energy calculation.

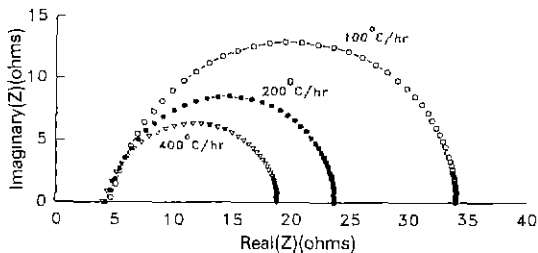


Fig. 7. Cole-Cole plot for the samples which are cooled down in air as 100°C/hr, 200°C/hr and 400°C/hr.

(3) 산화물계에 대한 DV-X α 모사가 개인용 컴퓨터로도 충분히 짧은 시간에 정확한 계산이 가능함을 보여주었다.

감사의 글

DV-X α 궤도에너지 계산 모사를 위한 프로그램을 제공해주신 일본 교토대학 금속공학과와 아다치 교수, 프로그램의 운용과 관련된 조언을 아끼지 않은 일본 무기재료연구소의 다나카 준조 박사, 동경공업대학 재료공학과와 오하시 박사 등에 감사한다. 그리고 μ -AES 분석과 관련하여 KIST 분석실의 한송희 박사께도 감사한다.

REFERENCES

1. W. Heywang, "Barium Titanate as Semiconductor with Blocking Layers," *Solid-State Electronics*, 3(1), 51-58 (1961).
2. G.H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate." *Mat Res Bull.*, 2(4), 401-407 (1967).
3. B. Kulwicki, "PTC materials Technology, 1955-1980," pp. 138-54 in *Advances in Ceramics*, Vol.1, edited by L. M. Levinson, American Ceramic Society, Ohio, 1981.
4. S. H. Han, "Surface Analysis by AES/SAM.," pp.15-53, KAIST, (1992)(Korean).
5. H. Adachi, "DV-X α Molecular Orbital Method -Introduction to Quantum Materials Chemistry- Approach from DV-X α method," pp 24-53 edited by H. Adachi (1991) (Japanese).
6. H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, "Discrete Variational X α Calculations. I -IV," *J of Phys Soc Jpn.*, 45(3), 875-835 (1978), 45(4), 1333-1340 (1978), 47(5), 1528-1537 (1979), 49(5), 1944-1953 (1980).
7. D.E. Ellis, J. Guo and D. Lam. "Cluster Models for Electronic Structure of Oxide Ceramics," *J Am. Ceram. Soc.*, 73(11), 3231-37 (1990).
8. W.Y. Chung, "Theoretical Studies of the Electronic Properties of Ceramic Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(11), 3135-3160 (1990).
9. M.F.C. Ladd, "Elements of Group Theory," pp. 209-231 in *Symmetry in Molecules and Crystals*, Ellis Horwood (1989).
10. H. Adachi, "User manual of DV-X α Cluster Molecular Orbital Simulation Program," *News of Osaka University Computer Center*, 19(2), 85-92 (1989).
11. Y.M. Chang and T. Takagi, "Grain-Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(11), 3278-91 (1990)

12. S.B. Desu and D.A. Payne, "Interfacial Segregation in Perovskites: I. Theory, II. Experimental Evidence, III. Microstructure and Electrical Properties, IV. Internal Boundary Layer Devices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (11), 3391-3421 (1990).
13. Y.M. Chiang and T. Takagi, "Comment on 'interfacial Segregation in Perovskites: I-IV'," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7), 2017-19 (1992).
14. S.B. Desu and D.A. Payne, "Reply to "Comment on 'interfacial Segregation in Perovskites: I-IV''," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7), 2020-24 (1992).
15. J. Daniels and R. Wernicke, "New Aspects of an Improved PTC Model," *Philips Res. Repts.*, **31**, 544-59 (1976).
16. J. Illingsworth, H.A. Al-Allak, A.W. Brinkman and J. Woods, "The Influence of Mn on the Grain-Boundary Potential Barrier Characteristics of Donor-Doped Ba-TiO₃ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **67**(4), 2088-92 (1981).