

## (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 PTCR 특성에 미치는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 영향

이호원 · 김영민 · 어순철\* · 김일호\*<sup>†</sup>

고려전자(주) 소재개발과

\*충주대학교 신소재공학과/나노기술연구소

## Effects of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the PTCR Properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-based Ceramics

Ho-Won Lee, Young-Min Kim, Soon-Chul Ur\* and Il-Ho Kim\*<sup>†</sup>

Dept. of Materials Development, Corea Electronics Coporation(CEC)

\*Dept. of Materials Science and Engineering/NT Lab., Chungju National University

(2003년 12월 10일 받음, 2004년 1월 13일 최종수정본 받음)

**Abstract** Perovskite barium-strontium titanate, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> was prepared and effects of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives on its PTCR properties were investigated. The (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> with 0.05~0.25 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed semiconducting PTCR behavior and anomalous grain growth was also observed when it was sintered above 1330°C. It was considered that charge compensation by doping Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as well as abnormal grain growth by sintering lead to resistivity reduction from insulating to semiconducting transition.

**Key words** PTCR, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>

### 1. 서 론

페로브스카이트(perovskite) 구조의 티탄산바륨(BaTiO<sub>3</sub>) 세라믹스는 강유전체를 대표하는 재료로서 강유전성, 초전성, 압전성 및 전기광학적 특성을 지니고 있어 콘덴서, 세라믹 필터, 압전 진동자 등 매우 넓은 범위의 산업분야에 응용되고 있으며, 최근 전자공업의 발달과 함께 전기적으로 특수한 기능을 발휘하는 전자 세라믹스 부품으로서의 응용이 점차 확대되고 있다. PTCR(positive temperature coefficient of resistivity) 현상은 반도체 BaTiO<sub>3</sub>의 중요한 물성의 하나로서 온도가 증가함에 따라 전기저항이 감소하는 일반적인 세라믹스 반도체와는 달리 큐리온도(Curie temperature, T<sub>c</sub>) 부근에서 저항이 급격하게 증가하는 현상을 지칭한다.

PTCR 현상은 Haayman<sup>1)</sup>에 의해 발표된 이래 많은 연구가 이루어져 왔다. 단결정 BaTiO<sub>3</sub>에서는 PTCR 현상이 나타나지 않는다는 것이 밝혀졌고,<sup>2)</sup> 반도체 BaTiO<sub>3</sub> 결정립 사이에 형성되는 입계의 물리·화학적 구조에 따라 전위장벽의 높이가 영향을 받으며, 이것이 PTCR 효과에 직접적으로 영향을 미친다는 결정입계 장벽층(barrier layer) 모델이 제안된 이래, PTCR 효과는 반도체 BaTiO<sub>3</sub>의 결정입계의 성질에 기인하는 것으로 이해되고 있다.<sup>3)</sup> PTCR 특성을 이용한 PTC 서미스터(thermistor)의 경우 소결온도, 소결분위기, 불순물, 첨가물 등의 제조공정상의 인자들과 기공률, 결정립 크기 등이 복합적으로 작용

해 PTCR 특성에 영향을 미치기 때문에 제조하기에 무척 까다로운 소자로 알려져 있다. 또한 PTCR 효과는 조성에 의해 크게 변동하지만 그 원인이 잘 알려져 있지 않은 첨가물(도펀트)도 많다. 상온에서 절연성 BaTiO<sub>3</sub>는 La<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup> 등과 같은 3가 도너가 Ba<sup>2+</sup>에 치환되거나, Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup> 등과 같은 5가 도너가 Ti<sup>4+</sup>에 치환되면 반도체로 변하게 된다.<sup>4,7)</sup> 그러나 PTC 서미스터를 대기 중에서 소성하면, 도펀트 원소의 종류에 따라 다르지만 0.15 mol% 정도까지는 첨가량에 따라서 강유전체 영역의 저항이 감소하고 그 이상 첨가하면 저항이 증가하여 절연화되는 원인에 대해서는 명확하게 설명되지 않고 있다. 또한 PTC 효과의 크기(저항변화폭)에 미치는 영향에 대해서도 잘 알려져 있지 않다. BaTiO<sub>3</sub>의 큐리온도는 상유전성 임방정과 강유전성 정방정상의 전이(변태) 온도를 의미한다. 큐리온도는 Ba 자리에 Sr이나 Pb를 고용함으로써 쉽게 변화시킬 수 있으며, 이때 Sr은 큐리온도를 낮추며 Pb는 큐리온도를 올리는 효과가 있다.

낮은 전압에서 작동하는 PTC 서미스터를 개발하기 위해서는 상온 비저항이 보통 10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup> Ω·cm보다 낮은 값을 가져야 하며 또한 상온 저저항 PTCR 물질에서는 사용할 때의 노이즈를 감소시키기 위하여 저항기울기, 즉 온도저항 계수가 커야 한다. 상온 저저항 PTC 서미스터를 제조하기 위해서는 분위기 조절을 하지 않는 일반적인 소자 제조공정으로는 한계가 있다. 소결공정중 냉각속도는 상온 비저항 변화에 결정적인 영향을 끼치지만 상온 비저항을 작게 하면 PTCR 특성이 작아져서 내전압 등 전기적 특성이 저하된다. 따라서 우선적으로 조성설

<sup>†</sup>E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

계를 통하여 상온 저저항 소재를 제조하여야 한다. 소재의 미세구조 또한 조성에 의해 결정되고 소성공정으로는 거의 변화시킬 수 없으므로 조성이 소재의 내전압에 결정적인 영향을 끼친다. 본 연구에서는 조성설계를 통해 낮은 저항과 미세구조 제어로 높은 내전압을 갖는 상온 저저항 소재 제조에 중점을 두고, 도펀트로서 5가 원소인 Sb를 첨가하여 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 PTCR 특성에 미치는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 영향에 대해서 연구하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 시편의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. SrTiO<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub>의 양을 일정하게 하고 첨가제(도너)인 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분율을 9가지로 달리하여 시편을 제작하였다. 일반적인 BaTiO<sub>3</sub>의 큐리온도는 120~130°C이며, 전자부품에 사용되는 PTC 서미스터 소자의 큐리온도가 대부분 90~100°C인 점을 감안하여 큐리온도 조절제인 SrTiO<sub>3</sub>를 8 mol% 첨가하였다. 또한 PTCR 효과를 증대하기 위하여 가장 효과적이라고 알려진 Mn 이온을 첨가하고자 MnO<sub>2</sub>를 0.04 mol%로 고정시켰다.<sup>8)</sup>

해당 조성의 분말들을 지르코니아 불, 에틸알코올과 함께 폴리우레탄 통에 넣어서 24시간 동안 볼밀링하였다. 혼합된 분말들은 80°C의 오븐에서 건조하였고, 건조된 분말들을 분급하여 과립으로 만들었다. 이렇게 얻어진 분말들을 직경 10 mm, 두께 3 mm의 원판형의 시편을 만들고 1000 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 성형하였다. PTCR 특성분석 및 미세구조를 관찰하기 위하여 성형체들을 300°C/hr의 승온속도로 1300~1420°C에서 1시간 동안 소결하였고, 100°C/hr의 냉각속도로 1100°C까지 냉각한 후 상온까지 로냉하여 시편을 제조하였다.

시편의 전기적 특성을 측정하기 위해서 오믹 접촉용으로 Ag-In-Ga 페이스트를 사용하였고, 보호 전극용으로 Ag 페이스트를 실크 프린팅한 후 620°C에서 10분간 가열하였다. PTCR 특성은 30~300°C의 온도범위에서 DMM (HP34970A)을 이용하여 직류법으로 측정하였으며, 상온 비저항은 25°C 실리콘 항온조에서 동일 측정 장비를 이

용하여 분석하였다. 소결이 완료된 시편에 대해서 주사 전자현미경으로 미세조직을 관찰하였다. 또한 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량 및 소결조건에 따른 상변화 여부를 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 300°C/hr의 승온속도로 1360°C에서 1시간 소결하고 100°C/hr의 냉각속도로 1100°C까지 냉각한 후 상온까지 로냉한 시편에 대하여 상온 비저항을 측정한 결과이다. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 비저항이 감소하여 0.15 mol% 첨가시 2.86×10<sup>2</sup> Ω·cm로 제일 낮은 값을 나타내었다. 이는 Sr 및 Mn을 첨가하지 않은 BaTiO<sub>3</sub>계의 상온 비저항인 수~수십 Ω·cm 보다 높은 값으로, 큐리온도 조절제인 Sr과 PTCR 특성 향상제인 Mn의 첨가에 따른 상온 비저항의 증가로 생각된다. 이러한 결과는 Sr의 첨가량이 증가할 수록 이 계의 저항이 등가이온 첨가에 의한 원자가 희석원리에 의해 저항이 증가한다는 연구결과와 일치한다.<sup>9)</sup> 한편 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.30 mol% 이상 첨가하면 절연특성을 나타내었다.

반도성 BaTiO<sub>3</sub>에서의 전기 전도기구는 Ti<sup>3+</sup> ↔ Ti<sup>4+</sup> + e<sup>-</sup>의 전자 호핑(hopping)에 의한 것으로 알려져 있으며 전자들은 입계에 존재하는 몇 개의 전위장벽을 뛰어 넘어야만 전도에 기여할 수 있다.<sup>10)</sup> 입계의 전위장벽 높이는 PTCR의 상온저항과 직접적인 관련이 있으며 입계에서의 전하보상(charge compensation) 정도에 의존한다. 따라서 이러한 실험결과를 결합 방정식으로 살펴보면 다음과 같이 설명할 수 있다.<sup>11)</sup>

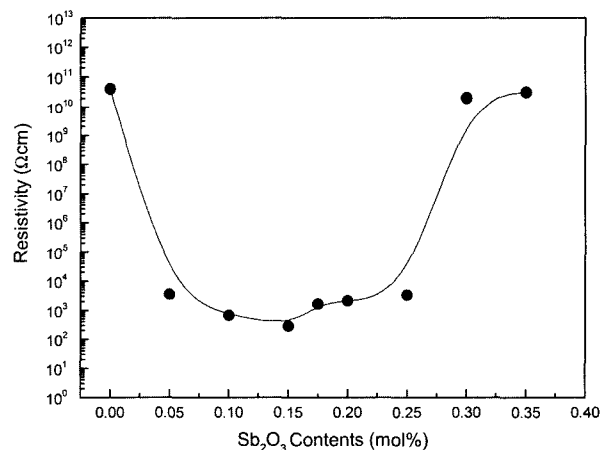
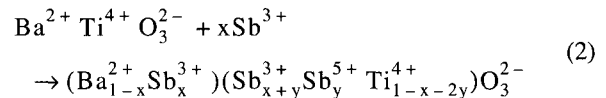
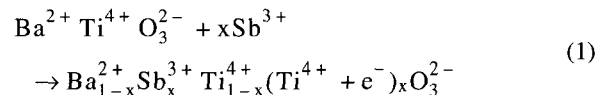


Fig. 1. Resistivity variation with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents for the (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> sintered at 1360°C for 1 hr.

Table 1. Chemical compositions of the powder mixtures used in this study.

| Sample  | Composition (mol%) |                    |                  |                                |
|---------|--------------------|--------------------|------------------|--------------------------------|
|         | BaTiO <sub>3</sub> | SrTiO <sub>3</sub> | MnO <sub>2</sub> | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| BST-Sb1 | 92.000             | 8.0                | 0.04             | 0.000                          |
| BST-Sb2 | 91.950             | 8.0                | 0.04             | 0.050                          |
| BST-Sb3 | 91.900             | 8.0                | 0.04             | 0.100                          |
| BST-Sb4 | 91.850             | 8.0                | 0.04             | 0.150                          |
| BST-Sb5 | 91.825             | 8.0                | 0.04             | 0.175                          |
| BST-Sb6 | 91.800             | 8.0                | 0.04             | 0.200                          |
| BST-Sb7 | 91.750             | 8.0                | 0.04             | 0.250                          |
| BST-Sb8 | 91.700             | 8.0                | 0.04             | 0.300                          |
| BST-Sb9 | 91.650             | 8.0                | 0.04             | 0.350                          |

식 (1)은 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.15 mol%까지 첨가한 경우의 결합 방정식으로 첨가한 Sb<sup>3+</sup>이온이 Ba<sup>2+</sup> 자리에 치환되고 전하보상을 위하여 Ti<sup>4+</sup>가 Ti<sup>3+</sup>으로 변하게 되어 전도전자를 생성하기 때문에 반도체화되어 상온 비저항이 감소하게 된다. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.15 mol% 이상으로 첨가한 경우 식 (2)와 같이 Sb<sup>3+</sup>가 Ba<sup>2+</sup> 자리뿐만 아니라 Ti<sup>4+</sup> 자리에도 들어가 Ti<sup>3+</sup> 이온의 형성을 방해하여 상온 비저항이 증가하게 되고 결국 절연특성을 나타내게 된다.

소결온도 및 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>의 절연성-반도성 전이영역을 Fig. 2에 나타내었다. 소결시간을 1시간으로 일정하게 하고 소결온도를 1300°C부터 1420°C까지 30°C 간격으로 변화시켰을 경우, 1300°C에서 소결한 시편은 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 관계없이 전부 상온 비저항이 10<sup>8</sup> Ω·cm 이상의 높은 값을 나타내어 반도체화되지 않았다. 1330°C 이상에서 소결한 시편은 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.30 mol% 이하로 첨가한 경우 반도체화되었고, 0.30 mol% 이상에서는 상온 비저항이 10<sup>8</sup> Ω·cm 이상을 나타내어 절연체로 확인되었다. 소결온도 및 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 전기적 특성 변화를 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내

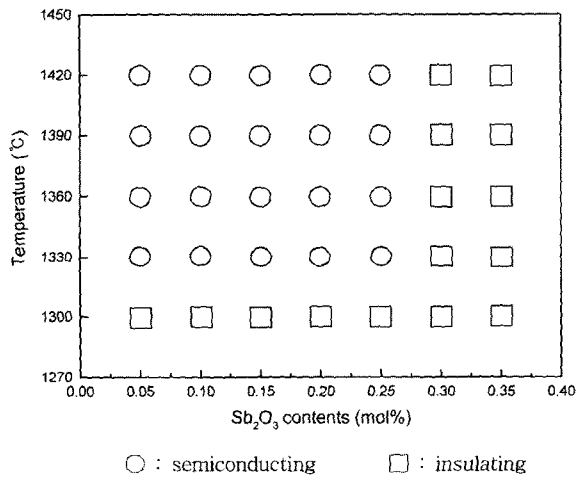


Fig. 2. Electrical conduction transition in the (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents and sintering temperature.

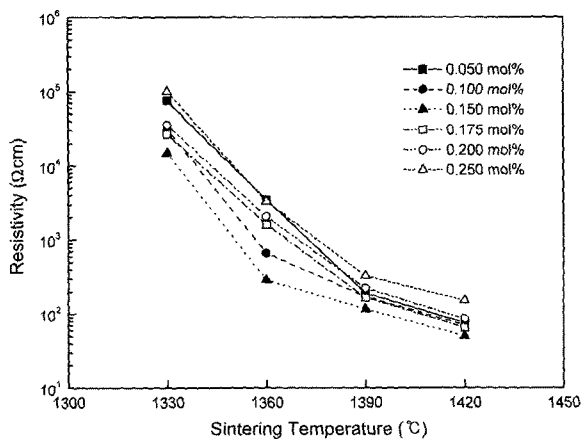


Fig. 3. Resistivity variation of the (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> with sintering temperature.

었다. 소결온도를 상승시킴에 따라 상온 비저항이 감소하였고, 1360°C 이하에서 소결할 경우 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 증가에 따른 상온 비저항의 변화폭이 증가하였다. 한편 1390°C 이상에서 소결할 경우 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 상온 비저항의 변화가 거의 없었다. 또한 소결체의 외관적 특징은 절연체의 경우 황백색을 나타내었고 반도체화된 시편의 경우 흑청색을 나타내었다.

PTCR 특성을 조사하기 위해 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 비저항의 온도 의존성을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0.05~0.25 mol%인 경우 100°C 근방의 큐리온도에서 비저항이 급격히 증가하는 PTCR 특성을 나타내었으며, 상온 비저항이 10<sup>8</sup> Ω·cm 이상의 절연체로 확인된 조성 및 온도 범위에서는 PTCR 특성이 나타나지 않았다. 또한 소결체의 PTCR 특성은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 소결온도가 높을수록 양호하였다. 이러한 현상은 결합 방정식인 식 (1) 및 식 (2)와 같이 첨가원소의 증가에 따른 전자의 증가 및 원자가 보상 효과만으로는 설명이 불가능하기 때문에, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 및 소

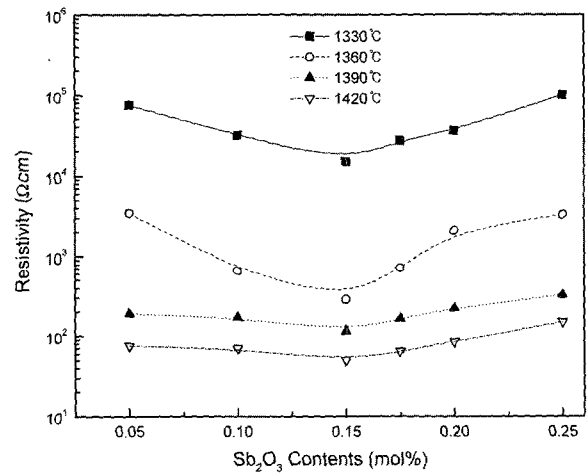


Fig. 4. Resistivity variation of the (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents.

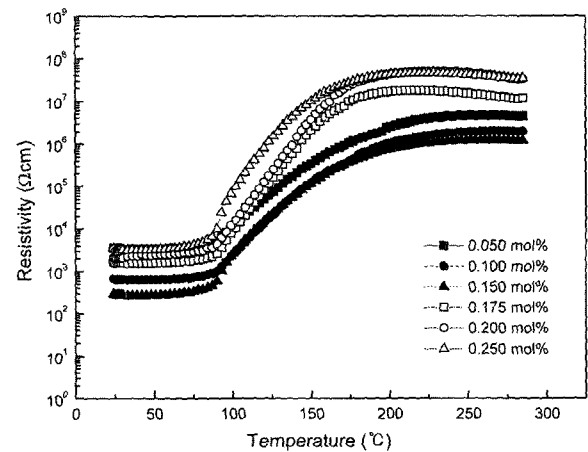
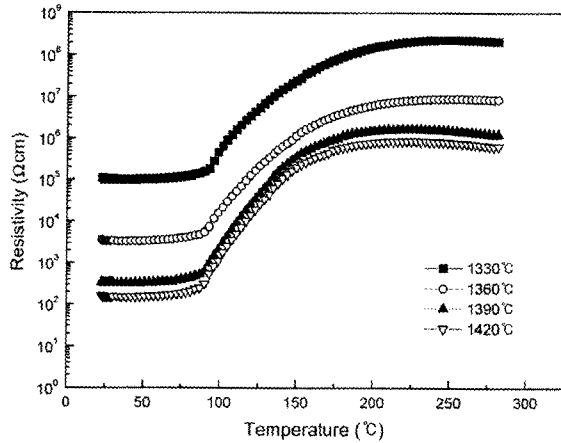


Fig. 5. Temperature dependence of resistivity for the Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> sintered at 1360°C for 1 hr.

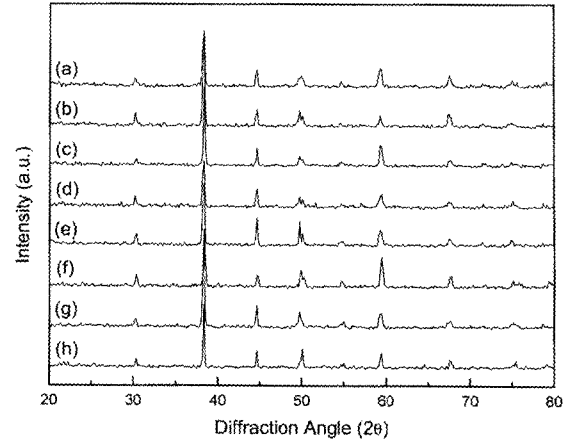


**Fig. 6.** Temperature dependence of resistivity for the 0.25 mol%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -doped  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  sintered at different sintering temperatures.

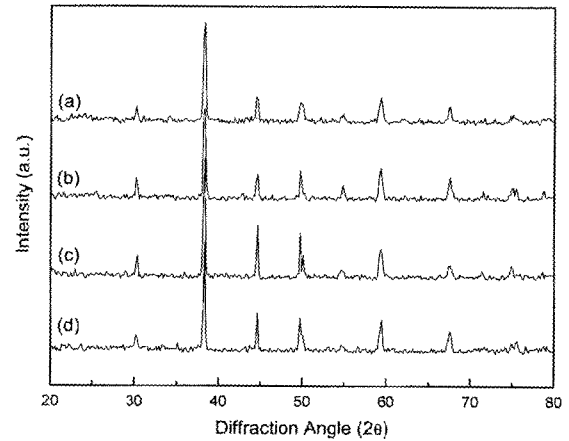
결온도 변화에 따른 미세구조의 변화와 전기적 특성과의 관계를 조사하였다.

Fig. 7은  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 첨가량을 변화시켜  $1390^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결한 시편에 대한 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 또한 Fig. 8은  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 를 0.25 mol% 첨가한 경우인 소결온도에 따른 상분석 결과를 나타낸 것이다. 상온에서  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 는 정방정상이며, 입자크기가  $1\ \mu\text{m}$  이하일 때는 격자내 응력에 의하여 고온 안정상인 입방정상을 유지한다고 발표된 바 있다.<sup>12)</sup> 본 연구에서 제작된 모든 시편에 있어서  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 첨가량 및 소결온도의 변화에 의해 정방정상 이외의 어떠한 상의 회절선도 검출되지 않았다. 이는  $\text{SrTiO}_3$ 가  $\text{BaTiO}_3$ 와 완전 고용체를 형성한 것을 의미한다.

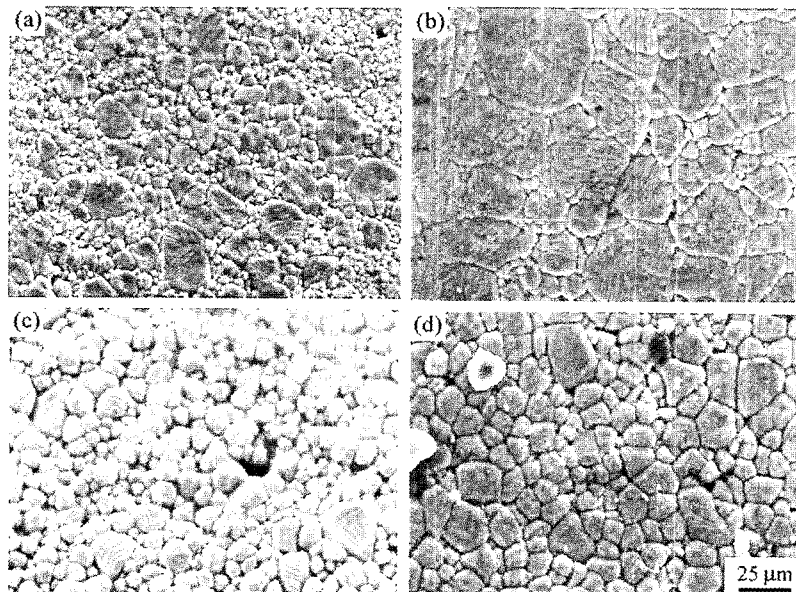
소결온도의 변화에 따른 시편의 미세구조를 Fig. 9에 나타내었다.  $1360^\circ\text{C}$ 에서 소결한 경우 비정상 입자성장 (anomalous grain growth)이 관찰되었고, 이는 열처리 과



**Fig. 7.** X-ray diffraction patterns of the  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -doped  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  sintered at  $1390^\circ\text{C}$  for 1 hr: (a) 0.05 mol%, (b) 0.10 mol%, (c) 0.15 mol%, (d) 0.175 mol%, (e) 0.20 mol%, (f) 0.25 mol%, (g) 0.30 mol% and (h) 0.35 mol%.



**Fig. 8.** X-ray diffraction patterns of the 0.25 mol%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -doped  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  sintered at (a)  $1330^\circ\text{C}$ , (b)  $1360^\circ\text{C}$ , (c)  $1390^\circ\text{C}$  and (d)  $1420^\circ\text{C}$ .



**Fig. 9.** SEM images of the 0.25 mol%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -doped  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  sintered at (a)  $1330^\circ\text{C}$ , (b)  $1360^\circ\text{C}$ , (c)  $1390^\circ\text{C}$  and (d)  $1420^\circ\text{C}$  for 1 hr.

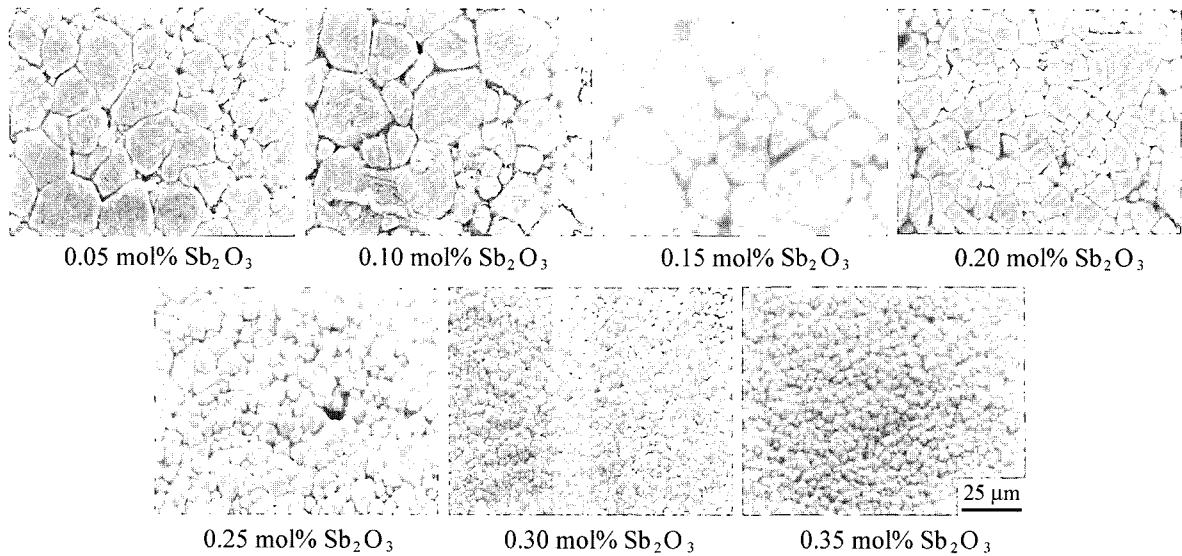


Fig. 10. SEM images of the Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> sintered at 1390°C for 1 hr.

정에서 커다란 입자들이 생성되어 비정상 입자성장이 일어나며 소결온도를 상승시킴에 따라 급격히 증가한다는 보고와 일치한다.<sup>13)</sup> 그러나 1390°C에서 소결한 경우 비정상 입자는 관찰되지 않았으며 평균입자 크기가 수  $\mu\text{m}$  이하의 미세구조가 얻어졌고, 1420°C에서 소결한 경우 정상적으로 입자가 성장하여 평균입자 크기가 10  $\mu\text{m}$  정도의 미세구조를 얻을 수 있었다. 소결온도에 따른 미세구조 변화는 온도에 따른 핵생성 속도의 차이에 따른 현상으로 설명할 수 있다. 즉 소결온도가 증가하면 입자성장의 활성화 에너지가 공급되지만 핵생성 속도가 매우 증가하여 많은 핵이 동시에 핵생성됨으로써 주위의 핵과 서로 마주쳐 더 이상 성장할 수 없게 되고 Fig. 9(c)와 같이 균일한 미세구조가 얻어진 것으로 생각된다.

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량을 달리하여 1390°C에서 1시간 소결한 시편의 미세조직을 Fig. 10에 나타내었다. 도펀트의 종류에 관계없이 도너 도펀트의 농도가 높을 경우 BaTiO<sub>3</sub>의 재결정화는 일어나지 않지만, BaTiO<sub>3</sub>는 소결시 비정상 입자성장을 보이며, 특히 비정상 입자성장에 대한 n형 첨가제(도너)의 영향이 큰 것으로 알려져 있다. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 0.30 mol% 이상인 시편의 입자크기는 수  $\mu\text{m}$  정도로 매우 작아짐을 알 수 있었다. 도펀트 첨가에 따른 입자크기의 급격한 변화는 전기전도도와 입자크기 사이에 일정한 관계가 있는 것으로 생각된다.<sup>14)</sup> 도너 농도가 낮을 때에는 전하보상에 의해 전기전도도가 증가하지만, 도너농도가 너무 높으면 도펀트가 입계의 이동을 저지하여 입자크기가 미세해지고, 입자계면 근처에서 전위장벽을 형성시키는 입자계면 장벽층이 증가·중첩되며, 또한 작은 입자에서는 장벽층을 상쇄시키는 전계구조가 생기지 않기 때문에 매우 큰 저항을 나타내게 된다.

#### 4. 결 론

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 도핑된 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>의 PTCR 특성을 조사하

여 다음과 같은 결론을 얻었다. 반도체화 및 PTCR 특성을 나타내는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량의 범위는 0.05~0.25 mol%이었으며, 소결온도는 1330°C 이상이었다. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 0.30 mol% 이상인 시편의 경우, 소결온도에 관계없이 입자가 미세화되어 절연체로 되었고, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 0.25 mol% 이하인 시편의 경우, 반도체화되어 1330°C 이상으로 소결온도가 상승함에 따라 상온 비저항이 감소하였다. 소결온도가 1360°C 이하인 경우 비정상 입자성장이 관찰되었으며, 이 보다 높은 온도에서 소결할 경우 비정상 입자는 관찰되지 않았고 수십  $\mu\text{m}$  정도의 균일한 미세조직을 얻을 수 있었다. 한편 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 0.25 mol% 이하인 시편의 경우 비정상 입자성장을 확인할 수 있었으며, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 0.30 mol% 이상인 시편의 경우 입자크기가 매우 작았고 비정상 입자성장은 일어나지 않았다. (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 세라믹스의 미세조직에 미치는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가효과는 아직 명확하지는 않지만, 전기전도도와 입자크기 사이에 관계가 있으며, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 미량 첨가함에 의해 전하보상 및 비정상 입자성장한 거대입자의 존재에 의해서 반도체화에 기여하는 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 과제(결과물)는 산업자원부의 출연금 등으로 수행한 지역전략산업 석박사 연구인력 양성사업의 연구결과입니다.

#### 참 고 문 헌

1. P. W. Haayman, R. D. Dam and H. A. Klasen, German Patent 929350 (1955).
2. G. Goodmann, J. Am. Ceram. Soc., **46**, 48 (1963).
3. E. Brzozowski and M. S. Castro, Ceram. Int'l., **26**, 265 (2000).
4. M.-H. Lin and H.-Y. Lu, Mater. Sci. Eng. A, **323**, 167 (2002).

5. X. X. Wang, H. L. W. Chan, G. K. H. Pang and C. L. Choy, *Mater. Sci. Eng. B*, **100**, 286 (2003).
6. R. Varatharajana, R. Jayavel, C. Subramaniana and P. Ramasamy, *Mater. Res. Bull.*, **35**, 603 (2000).
7. Y. Sasaki, I. Fujii, K. Morii and T. Matsui, *Mater. Lett.*, **26**, 265 (1996).
8. H. T. Langhammer, A. Polity, K.-H. Felgner, T. Muller and H.-P. Abicht, *Mater. Lett.*, **26**, 205 (1996).
9. H.-Y. Chang, K.-S. Liu and I.-N. Lin, *J. European Ceram. Soc.*, **16**, 63 (1996).
10. L. Zhang, W. L. Zhong, C. L. Wang, P. L. Zhang and Y. G. Wang, *Solid State Comm.*, **107**, 769 (1998).
11. M. V. Raymond and D. M. Smyth, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1507 (1996).
12. J. C. Niepce, *Electroceramics*, **4**, 29 (1994).
13. S. Urek and M. Drofenik, *J. European Ceram. Soc.*, **19**, 913 (1999).
14. H. T. Langhammer, T. Muller, R. Bottcher and H.-P. Abicht, *Solid State Sci.*, **5**, 965 (2003).