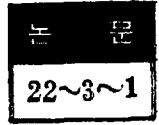


# 還元 BaTiO<sub>3</sub>半導體의 異常傳導現象



## Conduction Anomaly in Oxygen Deficient Single Crystals of BaTiO<sub>3</sub>

성 영 권\* · 장 봉 호\*\* · 신 동 열\*\*\*  
(Yung Kwon Sung, Bong Ho Chang, Dong Ryul Shin)

### Abstract

Single crystals of BaTiO<sub>3</sub> which were grown by Remeika's method were on reducing them in hydrogen atmosphere at about 400~1000°C for about 30hrs. They became light brown and seems to have an effect on their properties by oxygen deffects especially at a Curie temperature of 122°C exhibitted abnormal reducing resistivity.

These semiconducting tendency were studied experimentally by observing through several electrical properties and were discussed on the basis of the exchange semiconductor mechanism.

### 1. 序 論

근래에 와서 우리 나라에서도 새로운 强誘電體로서 脚光을 받고 있는 BaTiO<sub>3</sub>에 對해서는 理論的 또는 實驗的인 研究가 日히 行해져 왔으며 工學的으로도 誘電體 또는 壓電體로서 日히 應用되고 있다.

一種의 Ionic Crystal로 生覺되고 있는 BaTiO<sub>3</sub>은 보통 比抵抗이 10<sup>10</sup>Ω-cm 以上の 價 높은 絶緣體로서 從來의 研究나 應用이 거의 이와같은 종류의 絶緣性인 BaTiO<sub>3</sub>를 對象으로 한 것이다. 그러나 이와같은 BaTiO<sub>3</sub>에 希土類元素와 같이 이온半徑이 Ba와 近似하고 아울러 Ba보다 原子價가 큰 元素 및 Nb처럼 이온半徑이 Ti와 近似하고 原子價가 Ti보다 큰 微量의 元素를 添加하므로서 BaTiO<sub>3</sub>가 半導體化된다는 것이 確認되어 이들의 磁器에 In-Ga와 같은 舍金を 電極으로서 ohmic contact 시켜서 큰 正의 溫度係數를 갖는 抵抗器로서 利用하거나 또는 銀電極과 같은 non-ohmic 電極을 燒成하므로서 그 사이의 壤層容量을 利用하여 condenser로서 利用하고 있다.<sup>1,2,3,4</sup> 이와같은 BaTiO<sub>3</sub>半導體는

磁器 condenser와 똑 같은 方法으로 製造되며 燒成溫度는 一般的으로 空氣中에서 1350~1400°C 內外이다. 그러나 한편에서는 希土類를 dope한 BaTiO<sub>3</sub>單結晶에서는 上述한 正의 比抵抗溫度特性(略해서 PTC라고 한다)이 나타나지 않는다는 報告도 있다<sup>5</sup>. 따라서 正의 比抵抗溫度特性의 原因은 磁器에 特有的 grain boundary 또는 grain 사이의 領域의 性質에 起因하는 것 이라고 하고 있다.<sup>6</sup> 筆者는 이와같은 爭點을 감안하여 그러한 研究의 基礎로 되는 BaTiO<sub>3</sub>單結晶의 電氣傳導現象에 關하여 BaTiO<sub>3</sub>單結晶을 還元 處理하여 半導體化한 BaTiO<sub>3</sub>의 電氣傳導現象을 主로 比抵抗異常發生을 中心으로 이와 관련된 諸現象을 實驗한 結果 上述한 것과 비슷한 效果를 얻었기에 그 實驗結果에 考察을 加하여 報告하는 바이다.

### 2. 試料의 作成 및 實驗裝置

試料로서의 BaTiO<sub>3</sub>單結晶은 日히 알려진 Remeika 法<sup>5</sup>으로 育成시켰다. 즉 KF를 溶媒로 使用하여 KF와 BaTiO<sub>3</sub>粉末을 0.7 : 0.3 정도의 率로서 濕式 ball mill을 使用하여 混合한 後 白金 crucible에 담겨 約 8時間동안 1150~1200°C의 溫度를 지닌 爐內에 넣은 다음 850~900°C까지 그대로 徐冷시켜서 單結晶을 育

\* 正회원 : 고려대학교 이공대학 교수(공학박사)  
\*\* 正회원 : 동양공업전문학교 전기과 전임강사  
\*\*\* 正회원 : 고려대학교 대학원 전기과

成시켰다. 育成된 여러單結晶中에서 直角三角形의 平板狀인 것을 擇했고 最大邊은 10~15mm, 두께는 0.1~0.8mm 정도이다.

이 方法으로 얻어진 結晶을 白金 boat에 실려 約 1 氣壓의 水素雰圍氣에서 5時間 熱處理를 시행한 다음 400, 500, 600, 800, 1000°C의 各 溫度에서 還元處理를 했다. 還元處理된 BaTiO<sub>3</sub>單結晶은 어느 것이나 半導體의 獨特한 黑青色을 띠고 있었다. 이들의 試料表面을 各各 130°C 溫度에서 磷酸으로 etching한 다음 ohmic contact 하기 위하여 In-Ga合金을 비벼 부쳐서 이들 試料의 C軸方向에 印加한 直流下에서의 電壓-電流特性 및 從來의 幾何學的인 關係로부터 抵抗을 測定하고 그림 2 및 그림 3에 나타난 實驗裝置에依해 Hall 效果等을 實測했다. 이를 使用한 試料의 外形 및 電極의 附着狀態는 그림 1과 같다. 實測에 使用한 實驗裝置로서는 그림 2 및 그림 3에 나타난 電氣傳導 및 Hall 效果裝置等을 利用했다.

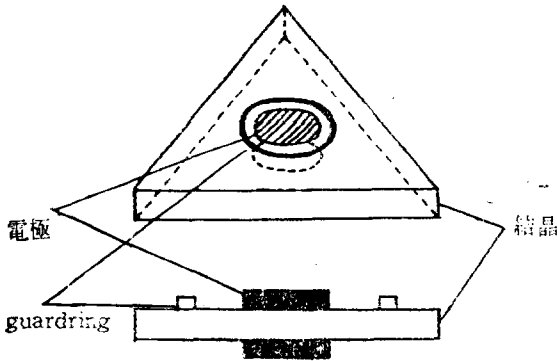


그림 1. BaTiO<sub>3</sub> 單結晶의 外形 및 電極의 附着狀態  
Fig. 1. The shape and attachment of electrode in BaTiO<sub>3</sub> single crystals

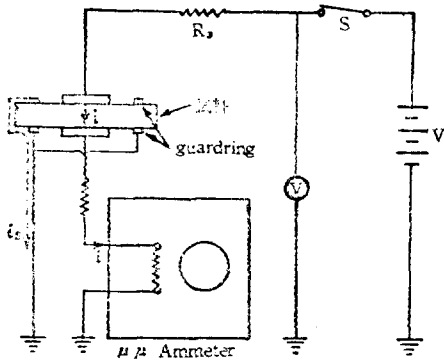


그림 2. 電氣傳導測定裝置  
Fig. 2. Schematic diagram of the conduction measuring set

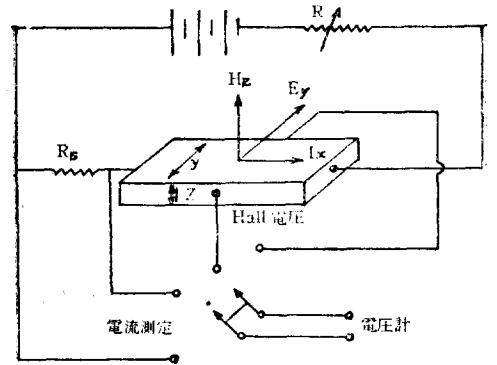


그림 3. Hall 效果測定回路  
Fig. 3. Schematic diagram of the hall effect measuring set

### 3. 實驗結果 및 그 考察

#### (1) 比抵抗의 溫度特性과 光學的性質

우선 600°C에서 還元한 BaTiO<sub>3</sub>單結晶을 조금만 磷酸으로 etching하여 比較的 内部까지 均一하다고 生覺되는 單結晶 試料에 對해서 그 比抵抗의 溫度特性을 實測한 結果는 그림 4와 같이 curie點 附近(變態點)에서 急激히 變化한다. 그러나 그 變化率의 크기는 10~10<sup>2</sup> 정도로서 活性化에너지는 電氣傳導度  $\sigma$ 가  $\sigma = \sigma_0 \exp(-W/kT)$ 의 形으로 變化한다고 假定하면 常誘電相에서 0.8eV, 強誘電相에서는 0.7eV 정도가 된다. 이와같은 正의 比抵抗溫度特性(PTC)效果는 같은 條件에서

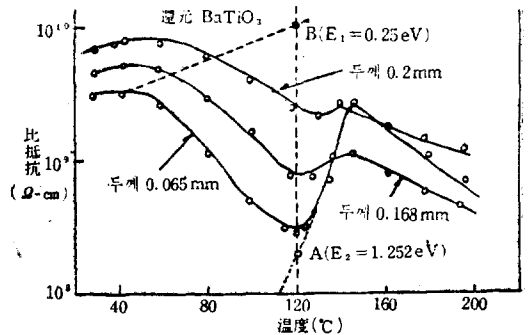
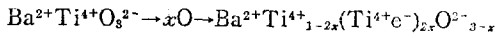


그림 4. 600°C에서의 還元된 結晶의 比抵抗溫度特性  
Fig. 4. Temperature dependency of the specific resistivity in the deoxidization of BaTiO<sub>3</sub> at 600°C

還元한 것으로서는 두께가 얇을수록 顯著하다. 即 두께가 두꺼울수록 周圍溫度의 變化에 對한 抵抗值變化는 완만하여진다. 이와같은 實驗事實에 미루어 보아

還元된 BaTiO<sub>3</sub>單結晶에는 酸素缺陷이 생기어 여기에 trap된 電子가 比抵抗異常發生에 기여한다고 볼 수 있다. 即 強制的으로 絶緣性 BaTiO<sub>3</sub>를 還元 시켰을 때의 舉動은 다음 式과 같이 나타낼 수가 있다.



따라서 後述하는 Hall移動度 및 carrier濃度の 實測結果로 부터도 미루어 보아 還元됨으로써 생기는 과잉 電子가 Ti에 trap되고 있다가 酸素의 仲介에 의해 傳導帶와의 電子交換에 의한 carrier로서 舉動을 取하리라고 生覺된다.

그림 5는 파괴電界強度의 溫度依存性を 나타낸 것이나 그림 4에 나타낸 比抵抗의 溫度依存성과 類似的한 傾向을 나타낸 것으로 보아서 確實히 파괴가 이온電流에

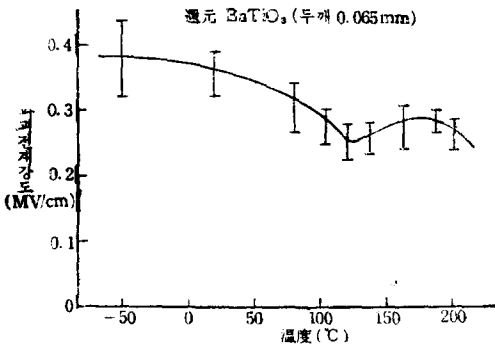


그림 5. 600°C에서의 還元된 結晶의 파괴전계 온도 특성

Fig. 5. Temperature dependency of the breakdown field in the deoxidization of BaTiO<sub>3</sub> at 600°C

의한 joule熱에 의거한 것이 아니라 電子의인 과정에 의해 遂行되고 있음을 暗示하고 있다. 또 두께가 두꺼울수록 比抵抗의 異常發生이 鈍化되는 것은 두께가 두껍게 되면 内部까지 均一하게 還元되지 않기 때문에 酸素缺陷이 적은 内部의 性質이 重疊되기 때문이라고 生覺된다.

이들 試料의 比抵抗의 電壓依存성은 그림 6처럼 強誘電相에서는 그렇게 顯著하게 나타나지 않으나 常誘電相에서는 10V/cm附近부터 顯著하게 나타난다.

이들 試料의 比抵抗이 減少하기 始作하는 電壓은 試料에 따라 多小 다르나 大體로 10kV/cm内外이다.

以上과 같은 酸素缺陷性에 의한 起因을 確認하기 위하여 還元處理를 받은 BaTiO<sub>3</sub>單結晶板의 光學的 透過率을 實測한 結果 그림 7과 같은 結果가 나타났다. 그림 7은 한장의 單結晶을 順次로 높은 온도로서 處理한 다음, 그 透過率을 測定한 것으로 育成된 그대로의 結晶에 比較하여 還元處理를 받은 것은 BaTiO<sub>3</sub>의 光學的 吸收端(0.4μ) 附近에 吸收現象이 보임과 同時에 2.3μ

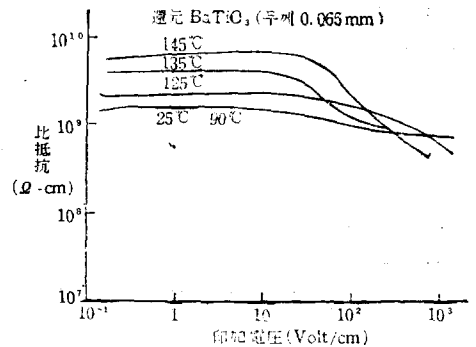


그림 6. 還元 BaTiO<sub>3</sub> 比抵抗의 電壓依存性  
Fig. 6. Voltage dependency of the specific resistivity in the deoxidization of BaTiO<sub>3</sub>

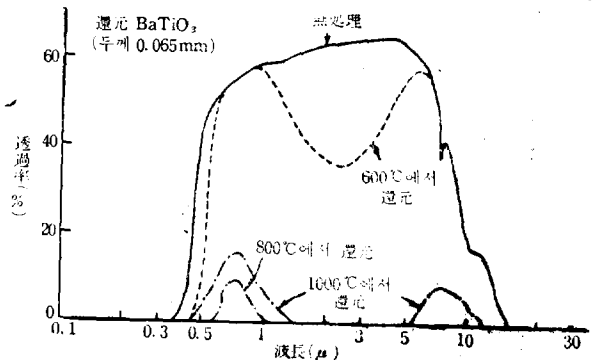


그림 7. 還元처리 BaTiO<sub>3</sub>單結晶의 光學的 透過率  
Fig. 7. Optical transparency of the deoxidized BaTiO<sub>3</sub>

를 中心으로한 赤外線部에도 吸收現象이 나타난다. 이들의 可視 및 赤外部에서 光學吸收과 前述한 電氣傳導度의 增加는 還元處理에 의해 나타나고 空氣中에서 加熱에 의해 消失되고 可逆的이며 BaTiO<sub>3</sub>單結晶內의 酸素不足性에 起因하고 있음을 推察할 수 있다.

### (2) Hall 效果 및 電子濃度

위의 試料들의 Hall效果를 測定하여 carrier濃度 및 Hall移動도가 어떻게 變化하는가를 알아보기 위하여 9500 Gauss의 磁界內에서 實測한 結果 Hall效果가 大端히 적어서 正確한 測定이 곤란하였으나 實測된 Hall係數 R<sub>H</sub>(cm<sup>2</sup>/coulomb)의 符號는 모두 負로서 이들로부터 測定精度가 낮기 때문에 定量的인 解析은 어려우나 通常의인 drift型 半導體인 傾向을 나타내는 것 같으며 同時에 還元된 BaTiO<sub>3</sub>는 n型 半導體임을 알 수 있다. 室溫에서 Hall係數는 大體로 -1.0cm<sup>2</sup>/coul로서 이들 Hall係數 R<sub>H</sub>의 測定結果를 通常의인 drift型 半導體에 適用시키고 있는 關係로부터 考察해 보면 drift型 半導體에서는 carrier濃도를 n<sub>c</sub>라고 하면 R<sub>H</sub>가

$$R_H = \left( \frac{\mu_H}{\mu} \right) \frac{1}{(-e)n_c} = -6.8 \times 10^{18} \frac{\mu_H}{\mu} \frac{1}{n_c} \quad (1)$$

$$\sigma = n_c e \mu \quad (2)$$

로서 나타낼 수 있다.

위의 두식에서부터

$$\mu_H = -\sigma R_H \quad (3)$$

로 되고  $\mu = \mu_H$ 라고 가정하면

$$n_c = \sigma / e \mu_H \quad (4)$$

로 된다.

(3), (4)식에  $R_H$  및  $\sigma$ 의 實測值를 代入해서  $\mu_H$  및  $n_c$ 의 濃度特性을 求한 結果는 그림 8과 같다.

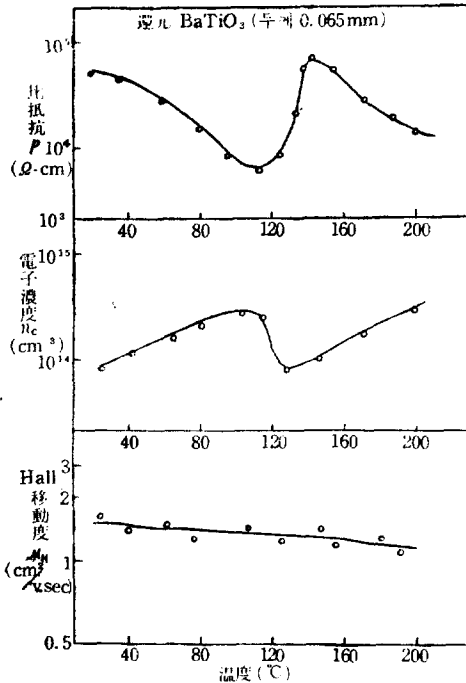


그림 8. 700°C還元BaTiO<sub>3</sub>의  $\rho, n_c$  및  $\mu_H$ 의 온도의존성  
Fig. 8. Temperature dependency of  $\rho, n_c$  and  $\mu_H$  in the deoxidization of BaTiO<sub>3</sub> at 700°C

그림 8에서 아는 바와 같이 高溫側에서는 測定誤差가 크나 大體로 carrier濃度는  $10^{14} \text{cm}^{-3}$ , Hall 移動度는  $1 \sim 2 \text{cm}^2/\text{sec}$ 로 curie點 附近의 變化는 誤差의 범위를 훨씬 離脫한 것으로 보아 curie點에서는 急激히 carrier濃度가 變化하고 아울러 Hall移動도 약간 變化함을 알 수 있으나 Yt를 조금 添加한 BaTiO<sub>3</sub>磁器에서의 結果<sup>4)</sup>와 定性的으로 一致하고 있다.

還元된 BaTiO<sub>3</sub> 單結晶에는 既述한바와 같이 酸素缺陷이 있어서 여기에 trap된 電子가 傳導帶에 올라가 carrier behavior를 取하여 120°C附近에서는 酸素缺陷에 trap된 電子數가 急激히 增加하여 free carrier數와 移動도가 減少해서 이들의 重疊된 效果에 起因하는 것 같다.

더욱 還元度가 많아지면 더욱 增加하나 溫度依存性이 적어진다. 그림 9는 850°C에서 還元한 試料의 比抵抗을 나타내는 것이나 역시 120°C에서 PTC는 存在한다. 이와같은 結晶에서는 酸素缺陷數가 大端히 많아져서 缺陷에 trap된 電子의 波動函數의 重疊이 많아짐으로서 이들에 依한 傳導에 寄與도가 크게되는 것 같다.

(3) 比抵抗異常發生機構에 對한 一推論

以上 實驗結果 및 考察에서 還元된 BaTiO<sub>3</sub>單結晶은 N型半導體인 동시에 傳導機構는 電子의인 過程이 干與함을 알 수 있다. 그러나 還元된 BaTiO<sub>3</sub>單結晶의 比抵抗異常發生機構에 關해서는 容易하게 物性論的인 解析을 加할 수는 없는 것 같다. 이와같은 BaTiO<sub>3</sub>系 半導體의 比抵抗異常發生機構에 對해서는 2.3의 推論이 提案되고 있으나<sup>6,7)</sup> 여기서는 還元된 BaTiO<sub>3</sub>를 exchange型 半導體라는 前提로 간단한 model을 生覺하여 比抵抗異常發生機構에 關한 推論을 行하기로 한다.

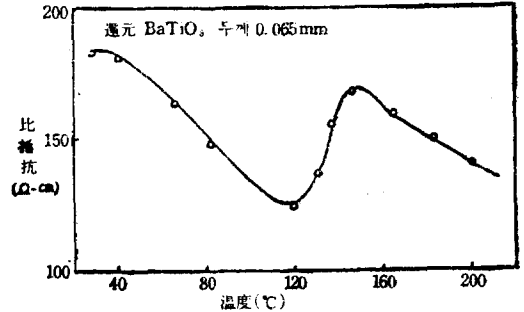


그림 9. 850°C還元 BaTiO<sub>3</sub>의 比抵抗溫度特性  
Fig. 9. Temperature dependency of resistivity in the deoxidization of BaTiO<sub>3</sub> at 850°C

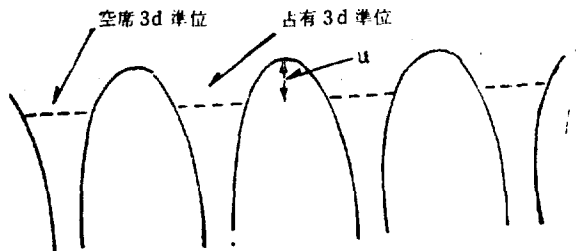


그림 10. Exchange型 半導體의 energy band.  
Fig. 10. Energy band of exchange type semiconductor

그림 10과 같이 周期的인 電界에서 3d電子에 許容된 energy level이 있고 그 中의 一部分이 3d電子로서 占有되어 있다고 하자. 電子가 인접의 空席에 옮겨 갈때 넘어가야 할 potential barrier를  $U$ 라고하면 電子가 potential barrier를 넘는 確率  $P$ 는  $\nu$ 를 電子의 振動數( $\text{sec}^{-1}$ )라고하면

$$P \sim \nu \exp(U/kT) \quad (5)$$

로 된다.

이 경우의 結晶內의 이온傳導와 똑같이 하여 다음과 같은 關係式이 誘導된다.<sup>8)</sup> 即 外部에서 電界 E를 加했을 경우의 移越確率 P<sub>E</sub>는 隣接하고 있는 格子點間의 거리를 a(cm)라고 하면

$$P_E = P \cdot 2 \sinh \frac{Eea}{kT} \quad (6)$$

로 된다.

윗式에서 보통 Eea < kT이기 때문에

$$P_E = P \frac{Eea}{2kT} \quad (7)$$

로 되고 trap된 電子濃度를 n<sub>t</sub>라고 하면 傳導度 σ, 電子移動度 μ는 다음 式으로 주어진다.

$$\sigma = n_t \cdot P \cdot \frac{e^2 a^2}{kT} \quad (8)$$

$$\mu = P \cdot \frac{e^2 a^2}{kT} \quad (9)$$

여기서 위의 確率은 電界의 次元에서 나타내는 一定한 factor E<sub>0</sub>에 의해 增加하여 上式으로 되었다고 하자.

$$P_{E_0} = P \cdot \sinh \frac{(E_0 + E)}{kT} \quad (10)$$

이 경우의 σ, μ는 各各

$$\sigma = 2n_t e a P \frac{1}{E} \sinh \frac{(E_0 + E)ea}{2kT} \quad (11)$$

$$\mu = 2a P \frac{1}{E} \sin \frac{(E_0 + E)ea}{2kT} \quad (12)$$

로 되고 E<sub>0</sub>가 없는 경우에 비해 어느 것이나

$$S = P_{E_0} / P_E$$

만큼 增加하게 된다. 따라서 Eea < kT라던

$$S = \frac{2kT}{Eea} \sinh \frac{E_0 ea}{2kT} + \cosh \frac{E_0 ea}{2kT} \quad (13)$$

로 된다.

E<sub>0</sub>가 存在하는 경우의 σ를

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= 2n_t e a v \exp(-\Delta U/kT) \\ \Delta U &= U - U_{E_0} \\ (U_{E_0}: E_0가 存在하는 경우의 potential \text{ barrier 높이}) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

로 나타내고 一部를 省略 計算하면

$$\Delta U = kT \log \frac{kT}{Eea} + (E_0 + E)ea \quad (15)$$

로 된다.

強誘電相에서는 BaTiO<sub>3</sub>內의 酸素缺陷이나 Ti에 강한 局部電界가 걸리고 있으나 酸素缺陷이나 Ti에 trap된 3d電子는 마땅히 이 電界의 影響을 받을 것이며 반면에 常誘電相에서는 自發分極의 소멸에 수반하여 局部電界가 顯著하게 적어진다.

이와같이 局部電界가 (10)式의 E<sub>0</sub>로서 作用한다고 生覺하면 (13)式으로 나타낸 S가 強誘電相에서는 顯著하게 크게되고 常誘電相에서는 急激하게 減少하기 때문에 比抵抗의 異常이 나타난다고 볼 수 있다. 還元됨으로서 生じた 酸素缺陷이나 Ti에 作用하는 電界 E<sub>0</sub>는

Kinase等<sup>9,10)</sup>에 의해 다음과 같이 求해지고 있다.

$$E_0 = 1.27 \times 10^6 \text{ cgs} = 3.8 \times 10^8 \text{ V/cm}$$

이 電界는 Ti의 아주 가까운 곳에서 作用한다고 生覺해야 할 것이나 지금 BaTiO<sub>3</sub>를 構成하는 各이온을 剛性球로 生覺하고 그림 11과 같은 配置로 두어 아래 側의 酸素 O<sub>1B</sub>와 Ti와의 間격 g 사이에 이 電界가 存在한다고 하고 Shirane에<sup>11)</sup> 의해 求해진 O 및 Ti의 偏位 δ<sub>ZO1</sub> = 0.09 Å, δ<sub>ZTi</sub> = 0.06 Å를 使用하면

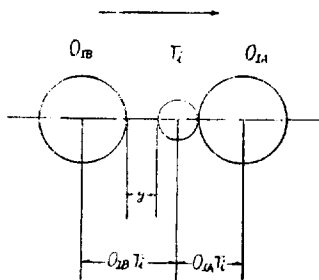


그림 11. BaTiO<sub>3</sub>의 單位格子內의 Ti의 偏移  
Fig. 11. Transition of Ti in the unit cell of BaTiO<sub>3</sub>

$g = \overline{O_{1B} \cdot Ti} - \overline{O_{1A} \cdot Ti} = 2(\delta_{ZO1} + \delta_{ZTi}) = 0.30 \text{ Å}$ 로 된다.

따라서 (13)式의 a代身에 g를 使用하여 E<sub>0</sub> = E<sub>0</sub>, E = 10 V/cm, T = 400°K라고 하면

$$S = 1.9 \times 10^{13}$$

을 얻는다.

그림 4에 對해서 生覺하여 보면 A點의 比抵抗이 E<sub>0</sub>의 存在 때문에 B點까지 降下하였다고 보아야 하나 그 變化率은 10<sup>3</sup> 정도 로써 計算值처럼 크지는 않다. 이것은 아마 實際로는 上述한 簡單한 model外에 여분으로 들어간 3d電子에 依한 局部電界의 난잡성이나 polycrystal 効果 또는 酸素缺陷의 aggregation 效果等이 겹쳐서 그러한 큰 誤差가 生진다고 볼 수 있다.

그림 4의 實驗值에 依해 ΔE<sub>1</sub> = 0.25 eV, ΔE<sub>2</sub> = 1.25 eV로 두고 ΔE<sub>2</sub> - ΔE<sub>1</sub> (= 1.0 eV)이 2ΔU과 같다고 하면 (15)式에 依해

$$a \approx 0.05 \text{ Å}$$

따라서

$$S \approx 10^3$$

로 되어 이 S值는 實驗值와 잘 一致한다. 即 E<sub>0</sub>의 有效거리를 0.05 Å로 取하면 實驗에 依해 얻어진 ΔE<sub>1</sub>, ΔE<sub>2</sub> 및 S值는 위에서 設定한 model이 보다 適確하게 說明된다. 더욱이 model에 의하면 常誘電相에서 μ가 急減하는 것과 μ의 變化에 의해 일어나고 아울러 n<sub>t</sub>의 變化가 重疊된다고도 說明할 수가 있다.

以上과 같이 生覺하면 比抵抗은 Curie 點 以上에서는 不連續的으로 增加할 것 같으나 實際로는 200°C 附近까지 連續的으로 上昇을 계속하는 것을 고던 Känzig 等이<sup>12)</sup> 報告한 바와 같이 BaTiO<sub>3</sub> 結晶의 表面에서는 200°C 附近까지 tetragonality가 유지된다는 것을 감안하면 說明이 可能하다.

以上을 要컨데 自發分極을 수반하는 強한 局部電界가 存在하는 強誘電相에서는 BaTiO<sub>3</sub> 內의 酸素缺陷이나 Ti에 trap된 電子의 交換確率이 大端히 커지나 自發分極이 없어지는 常誘電相에서는 局部電界가 적어져서 電子交換確率이 急減한다. 그 結果 比抵抗異常이 觀測된다는 推論이 成立한다.

以上은 하나의 speculation의 段階로서 앞으로 誘電率의 溫度特性에 基因하는 境界層 potential 變化로서의 考察이나 磁氣의 性質, ESR, 熱傳導度, 比熱, 比抵抗의 異方性等에 對한 實驗等을 勘案하여 詳細한 理論的인 考察을 加하고자 한다.

#### 4. 結 論

以上의 實驗 및 考察結果를 要約하면 다음과 같다.

- (1) BaTiO<sub>3</sub> 單結晶은 水素中 450°C 以上의 高溫에서 그 格子中에 酸素가 不足한 領域이 生진다. 이 領域은 可視 및 赤外線部 吸收을 수반한다.
- (2) 酸素 不足이 生진 領域은 希土類元素를 添加한 경우처럼 n型 半導體로 간주할 수 있으며 電氣傳導률 비롯한 여러 現象에 干與하는 機構은 電子의 過程임을 알 수 있다.
- (3) 均一하게 酸素不足이 生진 結晶의 電氣傳導률은 Curie 點에서 急變하나 그 變化率은 1階數程度이다.
- (4) 還元된 BaTiO<sub>3</sub> 單結晶의 carrier 濃度는 約 10<sup>14</sup>

cm<sup>-3</sup> hall 移動度는 1.5cm<sup>2</sup>/V·S 程度이다.

(5) 還元된 BaTiO<sub>3</sub> 單結晶에서 보이는 여러 現象은 還元處理에 의해 BaTiO<sub>3</sub> 格子中에 生진 酸素缺陷과 그것에 trap된 電子를 가정하므로써 說明되는 것 같다. 특히 比抵抗異常發生에 對해서는 還元된 BaTiO<sub>3</sub>를 exchange型 半導體라는 前提로 간단한 周期 potential model로서 局部電界와 關聯시켜서 電子交換確率說로서 說明이 可能한 것 같다.

#### 參 考 文 獻

- 1) H.A.Sauer & J.A.Fisher; J. Am. Ceram. Soc. **43**, 247 (1960)
- 2) O.Saburi; *ibid*, **44**, 54(1961)
- 3) V.J.Tennery et al; *ibid*. **44**, 187 (1961)
- 4) F.M.Ryan et al; J. Appl. Phys. Lett. **1**, 69 (1962)
- 5) J.P.Remeika; J. Am. Chem. Soc. **76**, 940(1954)
- 6) W.Heywang; Solid State Physics in Electronics and Telecommunication **4**, Part 2, Academic Press, London 877 (1960)
- 7) W.T.Peria, et al; J. Am. Ceram. Soc. **44**, 249 (1961)
- 8) N.F.Mott & R.W.Gurney; Electronic Processes in Ionic Crystals, Clarendon Press Oxford (1940) p.40
- 9) W.Kinase & H. Takahashi; J. Phys. Soc. Japan, **10** 942 (1955)
- 10) *ibid*, **12**, 464 (1957)
- 11) G.Shirane et al; Proc. IRE, **43**, 1738 (1955)
- 12) M.Anliker et al; Helv. Phys. Acta **27**, 99 (1954)