

## BaTiO<sub>3</sub>의誘電特性에 대한 Nb<sup>5+</sup> 이온의 첨가효과

황 인철\* · 주 웅길\*\* · 이 문호\*\*\*

(접수 1979. 7. 26)

## The Effect of the Nb<sup>5+</sup> ion Addition on the Dielectric Characteristics of BaTiO<sub>3</sub>

In-Cheorl Hwang\*, Woong-Kil Choo\*\* and Moon-Ho Lee\*\*\*

(Received Junly 26, 1979)

### Abstract

The effect of sintering temperature and Nb<sup>5+</sup> ion addition on the sintered density and the dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> has been investigated. The dielectric constant and its temperature dependence of BaTiO<sub>3</sub> varied with the concentration of the Nb<sup>5+</sup> ion, the sintering temperature, and the cooling rate after the sintering. Their variation was intimately related with the grain size and the internal stress, which coincided with the internal stress model.

Below the concentration of about 0.5 mole% Nb<sup>5+</sup> ion the sinterability was reduced, but above that concentration it was raised.

### 초 록

BaTiO<sub>3</sub>의 소결밀도 및 유전특성에 소결온도와 Nb<sup>5+</sup> 이온의 첨가가 미치는 영향을 고찰하였다. BaTiO<sub>3</sub>의 유전상수 및 그 온도 특성은 Nb<sup>5+</sup> 이온의 첨가량, 소결온도, 소결후 냉각속도에 따라서 변하였다. 이 결과는 grain size 및 내부응력과 밀접한 관련이 있다고 판단되며, 내부응력모델과 일치하였다.

약 0.5 mole% 이하의 Nb<sup>5+</sup> 이온을 첨가하였을 때는 소결능이 감소하는 경향을 나타냈으나, 그 이

\*현대중공업 원자력사업부

\*\*한국과학기술원 재료공학과 부교수

\*\*\*한국과학기술원 재료공학과

량을 첨가하였을 때는 소결능이 증가하였다.

## I. 서 론

BaTiO<sub>3</sub>는 1940 년대에 미국과 소련에서 각기 독자적으로 개발되었다.<sup>1)2)</sup> 순수한 BaTiO<sub>3</sub>는 상온에서 1000~3000 정도의 매우 높은 유전 상수를 갖지만 결정구조가 불안하여 온도, 전압, 시간의 경과에 따라서 유전상수의값이 크게 변하여 실제 응용면에서는 많은 제약을 받는다.<sup>3)</sup> 그러므로 BaTiO<sub>3</sub>의 전기적 특성을 향상시키기 위해서 1950년대 이후로 여러가지 미량의 첨가물(특히 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 넣었을 때 나타나는 전기적, 화학적 효과들과 결정의 미세 구조에 미치는 영향 등에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.

일반적으로 BaTiO<sub>3</sub>가 유전재료로 효과적으로 사용되기 위해서는 높은 신뢰도, 낮은 시효율, 주파수와 전압에 대한 높은 임피던스, 높은 유전율 및 유전강도, 좋은 온도특성 등의 제 조건을 만족시켜야 하는데,<sup>4)</sup> 이러한 조건들을 만족시키는 유전재료를 만드는데 중요한 변수로는 다음과 같은 것들이 있다.<sup>5)</sup>

- ① 원료의 순도
- ② 분말의 입도
- ③ 소결 조건
- ④ 소결후처리

이상의 변수들을 고려하면서 Nb<sup>5+</sup> 이온의 BaTiO<sub>3</sub> 결정 내에서의 전기적, 화학적 영향을 조사하기 위해서 다음의 네가지 점을 중점적으로 조사하였다.

- ① Ba<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>와 NbO<sub>2.5</sub>의 첨가가 소결에 미치는 영향
  - ② 소결온도의 변화에 따른 유전상수 및 온도특성
  - ③ 유전상수의 온도특성
  - ④ 냉각속도에 따른 유전 상수의 온도 특성
- 아울러 Buessem et al.의 내부 응력 모델에

대한 실험적인 증명을 시도하고자 하였다.

## II. 실험 방법

### 1. 시편 제조

시편제조에 사용한 시약분말은 일본 Kanto Chemical Co.의 EP grade로 순도 99.9%의 BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말이었으며, 이들 분말을 100~150°C에서 12시간 동안 건조시킨 후에 평량하였다. 평량된 분말을 습식방법으로 혼합시킨 후에 1000°C에서 3시간 동안 하소시켰다. 하소된 분말을 재분쇄한 후에 -100mesh인 분말만을 취하여 PVA 결합제와 스테아린산을 사용하여 조립하였다. 혼합 및 분쇄의 조건과 결합제와 윤활제의 첨가량은 참고문헌 6과 같이 하였으며, 재분쇄 분말의 평균 입도는 0.86 μm이었다.

조립분말은 10,000 psi의 압력으로 직경 1.5 cm, 두께 약 2 mm인 disc로 성형시켰다. 성형한 시편은 1200, 1300, 1400°C에서 1시간 동안 소결하였다. 소결시편의 양면에 은전극을 부착시켜 전기적인 특성을 조사하였다.

### 2. 특성 조사

#### 가) 소결밀도

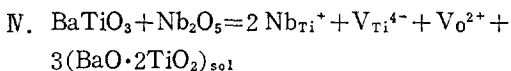
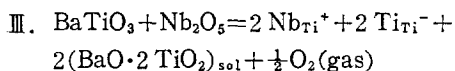
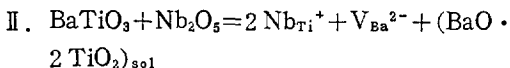
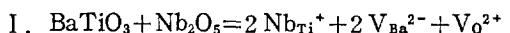
소결시편의 밀도(bulk density)는 기하학적인 방법으로 측정하였으며, 이때 시편의 무게는 ± 0.1 mg의 정확도로 측정하였다.

#### 나) 유전율

유전율과 유전 손실을 General Radio사의 716-C capacitance bridge를 사용하여 측정하였다. 이때 가한 ac signal은 주파수가 1 KHz이며 rms value로 1 V/cm의 ac field이었다. 측정시에 온도나 습도등에 따라 유전율이 변하기 때문에 실리콘유로 만든 항온조에 시편을 넣어 유전율을 측정하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

BaTiO<sub>3</sub>가 BaO:TiO<sub>2</sub>=1:1로 정확한 stoichiometry를 형성하고 다른 상이 존재하지 않는다는 가정하에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하였을 때 다음과 같은 defect의 생성을 기대할 수 있다.<sup>7)</sup>



위의 I~IV의 표기 방법은 Buessem et al.<sup>7)</sup>의 표기방법을 따른 것이다. 위의 반응들은 Nb<sup>5+</sup>이온이 B-site에 들어간다는 가정하에 세워진 것이다. Subbarao et al.은 X-선 분석과 neutron diffraction을 행하여 Nb<sup>5+</sup>이온이 B-site(Ti 위치)에 들어갈 확률이 A-site(Ba 위치)보다 훨씬 크다는 것을 보여 주었다.<sup>8)</sup> 그러므로 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 BaTiO<sub>3</sub>에 첨가하였을 때 위의 반응이 일어날 확률이 클 것으로 사료된다.

본연구에서는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가시키는 방법외에 BaO·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 같은 형태로도 첨가함으로써 이온 평형을 이루어 제 2의 상이 생기지 않도록 하는 시도도 아울러 행하였지만 다음의 결과에서 보는 바와같이 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>만 첨가하였을 때와 비슷한 결과를 얻었다.

#### 1. 소결 밀도

순수한 BaTiO<sub>3</sub>에 첨가물로 Ba<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>나 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하여 소결하였을 때 소결온도와 조성에 따른 소결밀도의 변화를 Fig. 1과 2에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 1300°C와 1400°C에서 소결하였을 때는 Ba<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>의 첨가량이 1.0 mole%에 이르기까지는 밀도의 변화가 거의 없으나, 1.0 mole% 이상이 되면 소결밀도가 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 1200°C에서 소결하였을 때는 1300°C나 1400°C에서 소결하였을 경우와는 달리 Ba<sub>0.5</sub>

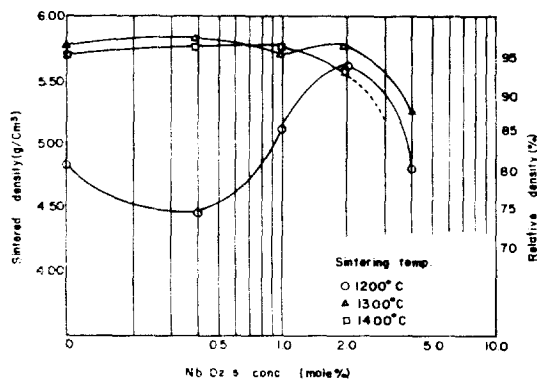


Fig. 1. Sintered density vs. various Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> conc. at different sintering temperatures

NbO<sub>3</sub>의 첨가량이 0.2 mole%일 때는 밀도가 오히려 감소하는 deterioration effect<sup>4)</sup>를 나타내었다가 다시 점차로 증가하여 1.0 mole%에서 최대를 나타내고, 1.0 mole% 이상에서는 밀도가 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 2는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우에 소결밀도의 변화를 나타낸 것이다. 이 경우도 Ba<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>를 첨가한 것과 거의 같은 결과를 나타내었다. Fig. 1과의 차이는 소결밀도가 다시 감소하기 시작하는 조성이 1.0 mole%에서 2.0 mole%로 이동한 것으로 사료된다.

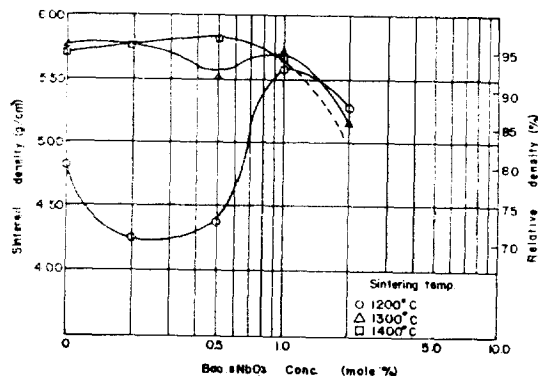


Fig. 2. Sintered density vs. various Ba<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> conc. at different sintering temperatures

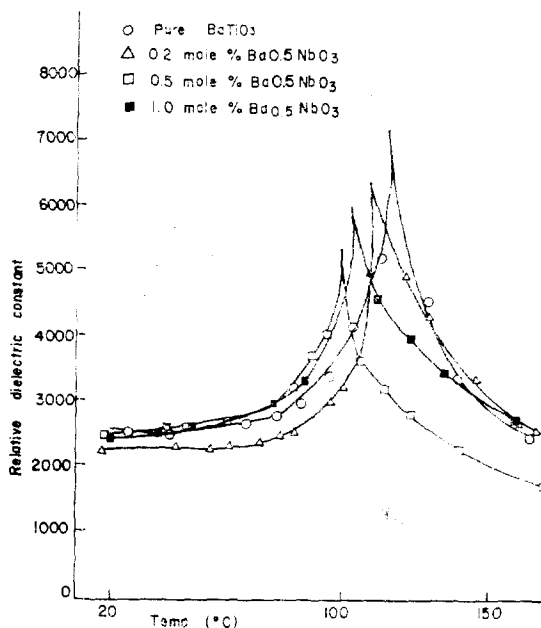


Fig. 3. The temperature dependence of relative dielectric constant on compositions in the  $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_{0.5}\text{NbO}_3$  system, sintered at  $1300^\circ\text{C}$ .

## 2. 유전상수의 온도특성

Fig. 3과 4는  $\text{BaTiO}_3$ 에  $\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_3$ 와  $\text{NbO}_{2.5}$ 를 첨가하여  $1300^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 소결하였을 때 측정 온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3과 4에서 보는 바와같이  $\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_3$ 를 첨가할 때와  $\text{NbO}_{2.5}$ 를 첨가할 때가 서로 비슷한 경향을 나타내고 있다. 두 경우 모두  $\text{Nb}^{5+}$  이온의 첨가량이 증가할수록 Curie 온도가 낮아지는 경향을 띠고 있다. 그러나 Fig. 3에서 1.0 mole%의  $\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_3$ 를 첨가한 경우가 0.5 mole%를 첨가한 경우보다 Curie 온도가 높게 나타났는데 이는 측정오차에서 기인하는 것으로 사료된다.

또한 순수한  $\text{BaTiO}_3$ 의 Curie 온도는  $128^\circ\text{C}$ 로 보고되어 있으나<sup>9)</sup> 본연구에서는  $115^\circ\sim 120^\circ\text{C}$ 의 범위에 있는 것으로 나타났다. 그 원인은 측정상의 오차로 사료되며, 여러 연구자들의 결과에

도 각각 다르게 나타나 있다.<sup>10~12)</sup> 그러나 다정질  $\text{BaTiO}_3$ 의 분극, 온도 그리고 상전이응력의 상호관계를 나타낸 Devonshire의 free energy function<sup>13,14)</sup>으로 부터 Goswami가 계산한 결과에 의하면  $1\mu\text{m}$  정도의 작은 grain의 내부에는  $640\text{ kg/cm}^2$ 의 응력이 상온에서 존재한다고 보고된 바 있다.<sup>11)</sup> 또한 이 결과에 의하면  $1\mu\text{m}$ 의 grain을 가졌을 때는 Curie 온도가  $5^\circ\text{C}$  정도 감소한다고 한다.<sup>15)</sup> 따라서 본 연구에서 Curie 온도가  $115\sim 120^\circ\text{C}$ 로 나타난 것은 측정상의 오차와 함께 grain의 크기가  $1\sim 3\mu\text{m}$  정도로 미세하게 나타나는 Curie 온도의 감소도 주요한 원인의 하나로 사료된다.

## 3. 소결온도에 따른 유전상수의 변화

소결온도를  $1200, 1300, 1400^\circ\text{C}$ 의 세가지로 정하여 소결을 행하였으며, data의 확실성을 기하기 위하여 일부 조성은  $1250^\circ\text{C}$ 나  $1350^\circ\text{C}$ 에서도 소결을 행하였다. 본연구에서는 소결시간을 모두 1시간으로 고정하였으므로 grain의 크

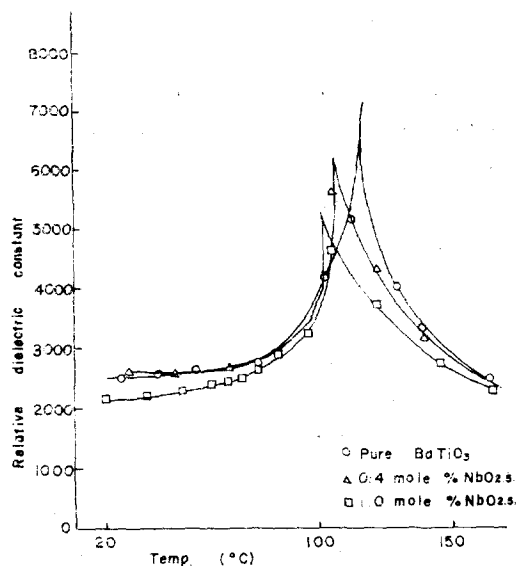


Fig. 4. The temperature dependence of relative dielectric constant on compositions in the  $\text{BaTiO}_3\text{-NbO}_{2.5}$  system, sintered at  $1300^\circ\text{C}$ .

기에 따른 유전상수와 온도특성을 관찰하기에는 다소 미흡하다. 그러나 소결시간을 고정시키고 위에 열거한 온도에서 소결하였을 때 소결온도가 높을수록 grain의 크기가 커질 것이므로 소결온도가 유전상수의 온도특성에 미치는 영향은 주로 grain의 크기에 기인하는 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 4는 순수한 BaTiO<sub>3</sub>를 1300°C와 1400°C에서 소결하여 만든 시편에 대한 측정온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 상변화를 하는 Curie 온도 부근에서의 peak는 1400°C의 경우가 더 높은 값을 가지고, 상온에서는 1300°C의 경우가 더 높은 유전상수를 나타내고 있다. 이와 비슷한 경향을 나타내는 것들로는 0.5 mole%의 Ba<sub>0.9</sub>NbO<sub>3</sub>를 첨가하여 1200°C와 1300°C에서 각각 소결하였을 경우를 포함하여 거의 대부분을 차지하고 있다. 소결된 시편이 점차 냉각되어 상변화 온도인 Curie 온도 이하로 되면 결정구조가 입방정계에서 정방정계로 바뀌고 각각의 이온들이 약간씩 이동하게 된다. 이때 c축의 격자상수는 입방정계 일때의 격자상수 보다 큰 값을 가지고, a축의 격자상수는 입방정계일 때

보다 작은 값을 가진다. 이러한 격자상수의 변화를 외력으로 억제시키면 내부 응력이 생성된다. 이때 생성된 내부응력을 감소시키고 격자상수의 변화를 크게하기 위하여 결정내부에 90° twinning이 일어난다. 90° twinning이 일어나면 유전율이 감소하게 되지만, grain이 1 μm 정도의 작은 크기로 되면 90° twinning이 어렵게 되어 결정의 c축으로는 compressional stress가 a축으로는 tensional stress가 걸리게 되므로 유전율은 증가하게 된다. 이와 같은 Buessem et al.이 제시한 내부응력 모델<sup>11,12</sup>로 Fig. 5에 나타난 결과를 설명할 수 있을 것으로 판단된다. Fig. 5에서 1300°C에서 소결한 경우는 1400°C에서 소결한 경우보다 더 작은 grain size를 가지는 것으로 확인되었으며, 이로 인하여 grain size가 큰 1400°C에서 소결한 경우는 1300°C에서 소결한 경우보다 90° twinning이 훨씬 용이하게 일어날 수 있다. 90° twinning이 훨씬 용이하게 일어나는 경우는 90° twinning이 어려운 경우보다 상온에서의 유전상수는 더 작은 값을 가지게 되고, 온도에 따른 유전상수의 변화도 더욱 심하게 되어 1400°C에서 소결한 경우가 1300°C에서 소결한 경우보다 더 예리한 Curie peak를 나타내게 된다. 그러므로 Curie 온도 부근에서는 1400°C가 더 높은 유전상수를 나타내고, 상온에서는 1300°C의 경우가 더 높은 유전상수를 나타내게 된다. 즉 grain의 크기가 작아지게 되면 큰 grain을 가질 때보다 더 큰 응력을 받게 되고, 각 grain들이 원래의 입방정계의 결정구조로 되돌아 가려는 응력을 받을 때 모든 grain들의 내부에 존재하는 응력의 합이 최소가 될 것이므로, 아주 작은 grain일 경우에는 상온에서 c-축으로는 compressive stress가, a-축으로는 tensional stress가 생성되는 것으로 사료된다. 그런데 Fig. 6의 결과는 내부응력모델로 설명하기 어려운 것으로 판단된다. 1300°C와 1400°C에서 소결하였을 때 grain의 크기는 1~3 μm의 fine grain 영역을 벗어나 4~30 μm의 조대결정이 되었으며, 이로 인하여 grain내부에 90° twinning이 용이하게 일어날 수 있을 것으로 사료된다. 이와같은 조대결정으로 인하여 나

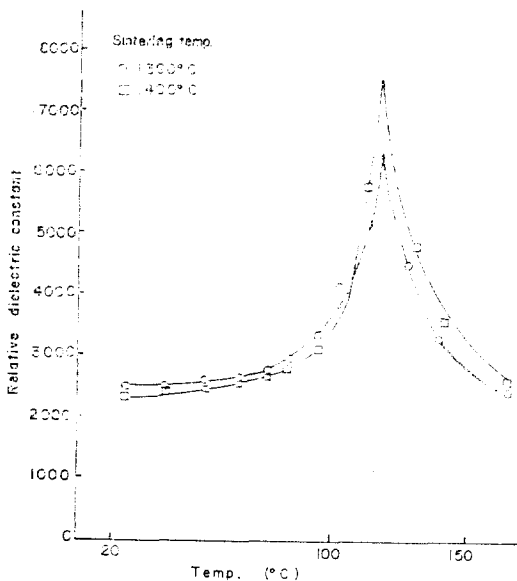


Fig. 5. Relative dielectric constant vs. temperature of pure BaTiO<sub>3</sub>

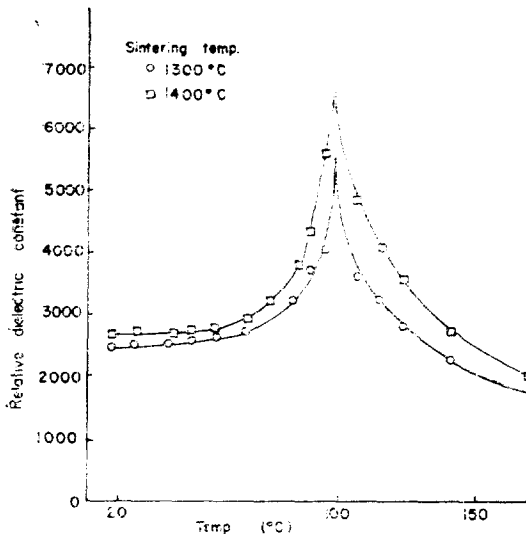


Fig. 6. Relative dielectric constant vs. temperature of  $\text{BaTiO}_3$  containing 0.5 mole%  $\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_3$

타난 Fig. 6 과 같은 현상은 Buesssem et al.이 제시한 결정의 경계면과 내부의 전기전도도가 다른 것으로 부터 기인하는 interfacial polarization<sup>7)</sup>으로 설명이 가능할 것으로 사료된다. Fig. 7 과 Fig. 8 은 각각 2.0 mole%  $\text{Ba}_{0.5}\text{NaO}_3$  와 2.0 mole%  $\text{NbO}_{2.5}$  를 첨가하여 1200°C 와 1300°C 에서 소결한 시편의 유전특성을 나타낸 것이다.

이들은 앞의 Fig. 3~6 에서와는 달리 15000~20000 정도의 대단히 높은 유전율을 나타내고 있으며, 유전손실도 0.10~0.50 의 매우 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 일부 다른 연구자들에 의해서도 보고된바 있는데,<sup>15,16,17)</sup> 이러한 결과는 앞서 말한 interfacial polarization 으로 설명이 가능할 것으로 사료된다. 즉  $\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_3$  나  $\text{NbO}_{2.5}$  등을 첨가하게 되면  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  나  $\text{BaTi}_3\text{O}_7$  등과 같은 제 2 의 相이 형성되고 아울러 anion vacancy 나  $\text{Ti}^{3+}$  등의 이온들이 동시에 형성된다.

grain boundary 에는 전기전도도가 낮은 제 2 의 相이 형성되고, grain 의 내부에는 전기전도도가 높아지게 된다. 이와 같이 전기전도도가 다른 grain 내부와 경계면이 형성되면 다층 캐패

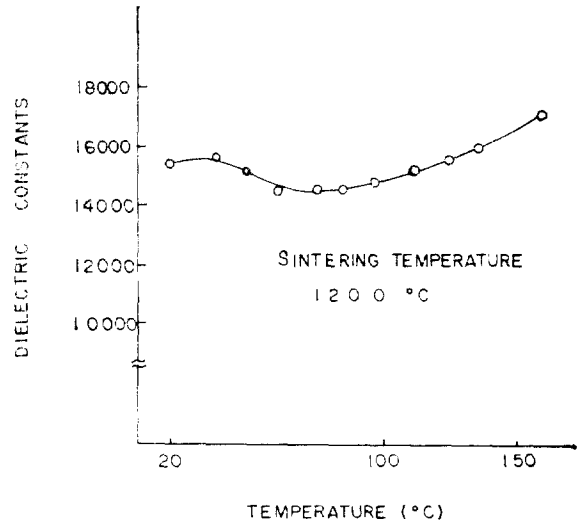


Fig. 7. Relative dielectric constant vs. temperature of  $\text{BaTiO}_3$  containing 2.0 mole%  $\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_3$

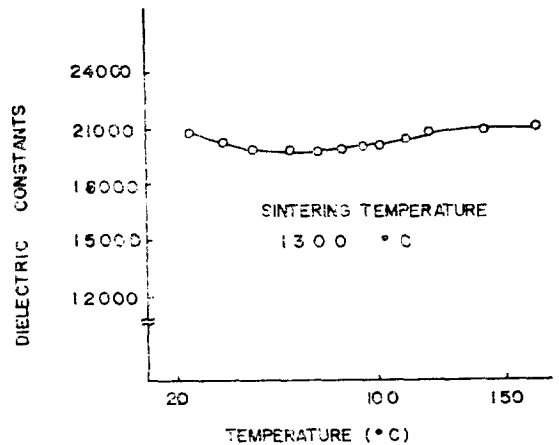


Fig. 8. Relative dielectric constant vs. temperature of  $\text{BaTiO}_3$  containing 2.0 mole%  $\text{NbO}_{2.5}$

시터 (multi-layer capacitor)와 같은 작용을 하게 되어 유전상수는 증가하게 되고, 유전손실도 아울러 증가하게 된다. 또한 boundary 의 두께가 두꺼워지면 curie peak 가 선명하게 나타나지 않게 되므로 Fig. 7 과 Fig. 8 과 같은 flat 한 유

전상수의 온도특성을 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 그런데 Mazdiyasni et al.에 의하면 0.2 mole% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 doping 하였을 때 Fig. 8과 같은 현상이 나타났으나, grain 내부나 경계면 상에 제 2의 相은 존재하지 않았으나 grain의 크기가 아주 작고 균일한 분포를 나타내었다고 보고된 바 있다.<sup>16)</sup>

#### 4. 냉각속도에 따른 유전상수의 변화

Fig. 9는 0.5 mole%의 Ba<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>를 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>를 1300°C에서 소결하여 11.7°C/min와 65°C/min의 냉각속도로 각각 냉각시켰을 때 유전상수의 온도에 따른 변화를 나타내고 있다. 냉각속도가 빠를 경우 상온에서 높은 유전상수를 나타내고, 유전상수의 온도에 따른 변화도 더 완만하게 나타났다.

Fig. 10은 1.0 mole%의 Ba<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>를 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>를 1300°C에서 소결하여 11.7°C/min와 65°C/min의 냉각속도로 각각 냉각시켰을 경우이다. Fig. 10에서는 Fig. 9에서 보다 더욱더 뚜렷한 효과를 나타내고 있다.

이러한 현상은 grain size가 2~10 μm 정도일

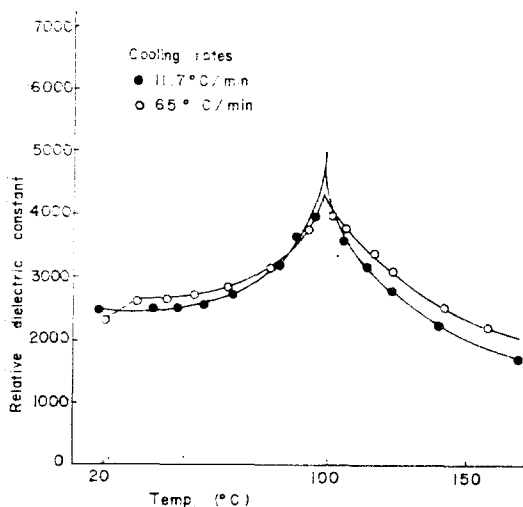


Fig. 9. The effect of cooling rate on the relative dielectric constant vs. temperature of BaTiO<sub>3</sub> containing 0.5 mole% Ba<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>, sintered at 1300°C

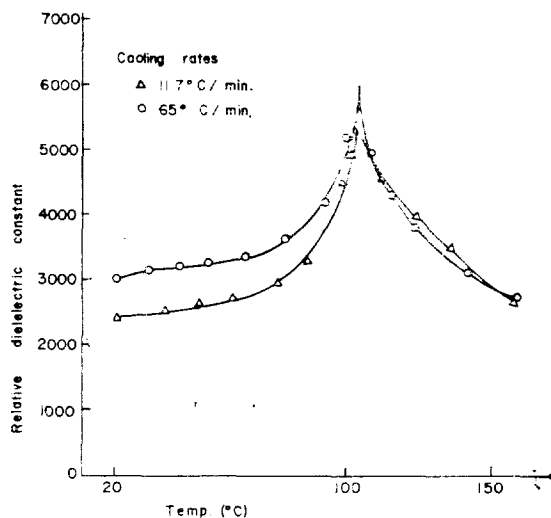


Fig. 10. The effect of cooling rate on the relative dielectric constant vs. temperature of BaTiO<sub>3</sub> containing 1.0 mole% Ba<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>, sintered at 1300°C

때 나타난 것이며, 조대결정을 가질 경우에는 이러한 현상이 나타나지 않을 것으로 사료된다. 왜냐하면 냉각속도가 빠를수록 내부에 응력이 많이 생성될 것으로 판단되므로, 1~3 μm의 미세 결정일 경우에는 이러한 내부 잔류응력으로 인하여 격자상수비(c/a ratio)가 감소하여 입방정계에 가까운 결정구조를 갖게 되므로 유전상수가 증가하지만 10~50 μm의 조대결정일 경우에는 결정내부에서 90° twin을 형성하여 이러한 내부 잔류응력을 완화시키고, 격자상수비(c/a ratio)에도 큰 변화가 없기 때문에 냉각속도가 빨라도 유전상수의 변화가 거의 없을 것으로 Buessem et al.의 내부 응력모델을 통하여 추측되기 때문이다.

## IV. 결 론

1. 소결온도의 변화에 따른 유전상수의 변화와, 냉각속도에 따른 유전상수의 변화는 Buessem et al.의 내부응력모델을 통하여 예측할 수 있었다. 즉 내부응력이 증가하면 강유전체 BaTiO<sub>3</sub>

의 상온에서의 유전상수가 증가하였다.

2. 유전상수의 온도에 대한 특성 및 소결밀도의 변화는  $Ba_{0.5}NbO_3$ 를 첨가하였을 때와  $NbO_{2.5}$ 를 첨가하였을 때가 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

3.  $Ba_{0.5}NaO_3$ 나  $NbO_{2.5}$ 를 0.5mole% 이하로 첨가하였을 경우에는 시편의 순도가 낮아지는 효과에 의하여 순수한  $BaTiO_3$ 보다 소결능(sinterability)이 떨어지지만, 0.5 mole% 이상 1~2 mole%까지는 소결능이 다시 증가하였다.

### 참 고 문 헌

1. B.M. Vul and I.M. Gol'dman, *Dan USSR*, **46**, 4(1945).
2. H. Thurnauer and J. Deaderick, *U.S. Pat.* 2,429,588 Oct. 21, 1947.
3. W.R. Buessem and T.I. Prokowiez, *Ferroelectrics*, **10**, 225~30(1976).
4. E.P. Hyatt and H.R. Laird, *Ceram. Bull.*, **45**(5), 541~4(1966).
5. Márta Déri, *Ferroelectric Ceramics*, Gordon and Breach Sci. Pub. Inc., New York, 1969.
6. 이 문호, 주 웅길, 전기학회지, **28**(5), 367~71(1979).
7. W.R. Buessem et al., *1st Quarterly Report*, Contract No. DA-36-039-SC-78912, U.S. Army Signal Corps. Engr. Lab., Fort Mon Mouth, N.J., April 1960.
8. E.C. Subbarao and G. Shirane, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(6), 279~84(1959).
9. H.C. Graham et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(11), 548~53(1971).
10. J. Paletto et al., *Appl. Phys.*, **7**, 78~84(1974).
11. W.R. Buessem et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(1), 33~6(1966).
12. W.R. Buessem et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(1), 36~8(1966).
13. A.F. Devonshire, *Phil. Mag.*, **40**(309), 1040~63(1949).
14. A.F. Devonshire, *ibid*, **42**(333), 1065~79(1951).
15. M. Kahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(9), 455~7(1971).
16. K.S. Mazdhyasni and L.M. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(12), 633~4(1972).
17. J.P. Bonsack, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**(5), 488~92(1971).