等価回路を用いた BaTiO₃ 微粒子の二重構造の解析

竹内友成・阿度和明・蔭山博之・本城国明・斎藤唯理亜・Christian Masquelier・中村 治

大阪工業技術研究所材料物理部, 563 大阪府池田市緑丘 1-8-31

Analysis of Double Layered Structure of Submicron BaTiO₃ Grains Using Equivalent Circuit Model

Tomonari TAKEUCHI, Kazuaki ADO, Hiroyuki KAGEYAMA, Kuniaki HONJO, Yuria SAITO, Christian MASQUELIER and Osamu NAKAMURA

Osaka National Research Institute, AIST, 1-8-31, Midorigaoka Ikeda-shi, Osaka 563

[Received April 20, 1994; Accepted October 19, 1994]

Double layered structure of submicron BaTiO₃ grains (0.1–0.6 μm), in which the grain core is covered with a surface layer, has been analyzed using the equivalent circuit model. The observed permittivity of sintered pellets increases with increasing grain diameter. This agrees with a model in which the ferroelectric tetragonal core is covered with the paraelectric cubic surface layer. The best fit of this model to the observed permittivity has shown that the permittivity of the tetragonal phase is 5900 and that of cubic phase is 90. Also the thickness of the cubic surface layer in the sintered pellet has been estimated to be approximately 2 nm, which agrees well with that estimated from the X-ray diffraction peak analysis.

Key-words : Barium titanate, Double layered structure, Sub-micron grains, Equivalent circuit

1. 緒 言

金属酸化物の表面は固体内部と異なる結晶構造及び化学組成を有し、特異な挙動を示すことが知られている¹⁾。表面の特異的構造及び非化学量論的組成はバルク結晶では見られない特性を示し、特に微粒子においては比表面積が増大するため、表面物性が材料全体の物性値に大きな影響を及ぼす。微粒子を用いたオーダーメイド材料の創製には粒子表面・界面の研究が不可欠である。

チタン酸バリウム (BaTiO₃) は粒子界面に起因するさまざまな電氣的物性を示す^{2)~7)}。この物質は室温で正方晶構造をとる強誘電体で、転移温度 (約130°C) 以上で立方晶の常誘電体となる。その焼結体の室温の誘電率は粒径依存性を示すことが報告されており、平均粒径 1 μm 近傍で最大値 (5000~6000⁸⁾) を示し、それ以上でもそれ以下の粒径でも誘電率は低下する^{4)~7)}。また結晶構造においても粒径依存性が見られ、約 0.1 μm 以下の粒子は高温相である立方晶からなる^{8)~10)}。このような BaTiO₃ 微粒子の誘電率、結晶構造の粒径依存性を説明するために Niepce は粒子内部が正方晶、表面が立方晶をとるという二重構造モデルを提唱した¹¹⁾。しかし、このモデルの定量的な議論はまだ十分なされていない。著者らは、通常の固体反応で調製した 0.3~1.2 μm の BaTiO₃ 粒子の結晶構

造の粒径依存性を粉末 X 線回折ピークの微細構造の解析から検討し¹²⁾、この粒径範囲において表面立方晶層は粒径によらず約 5 nm であることを見いだした。その後、解析精度を向上させることにより約 4 nm とした。

更に微粒のサンプルにおける結晶構造についても検討するため、Ba(OH)₂ と Ti[OCH(CH₃)₂]₄ とを化学量論比で反応させ、平均粒径 0.12 μm の BaTiO₃ を調製した¹³⁾。これを 200~1200°C で焼成することにより、平均粒径の異なる 0.13~0.63 μm のサンプルを得、正方晶/立方晶の存在比を調べた。その結果、この粒径範囲では粒径の増大とともに正方晶の存在比が増加することが分かった。著者らはこのように主として X 線回折法から BaTiO₃ 微粒子の結晶構造を考察してきた。しかしながら、その二重構造の電氣的特性、特に誘電率との関連はまだ定量的に明らかにされていない。

本研究においては、一連の BaTiO₃ 微粒子からなる焼結体の誘電率を測定し、等価回路を用いて誘電挙動の解析を行った。それをもとに表面立方晶モデルの妥当性について検討し、サブミクロン BaTiO₃ における二重構造の内容を明らかにする。更に、今回の解析から見積もられる表面層の厚みと、X 線回折法から得られる値との比較を行う。

2. 実 験

試料は Naka らの方法に準じて調製した^{8),13)}。すなわち、まず 0.45N Ba(OH)₂ に Ti[OCH(CH₃)₂]₄ を滴下して加水分解反応を行い、BaTiO₃ 沈殿を得た。反応は窒素雰囲気下で行い、溶液は 80°C に保った。得られた沈殿物を 200, 400, 600, 800, 1000, 1100, 1200°C, 9 時間焼成した。各サンプルの平均粒径 d は透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察から求めた。誘電率測定には、各粉末試料を 5.4 MPa で錠剤に加圧成形し、各焼成温度で 2 時間焼結したもの (直径 1.0 cm, 厚さ 0.10 cm) を用いた。その両端に金ペーストを 400°C で 20 分間焼き付けて電極とし、窒素雰囲気下、3 端子法により、測定電圧 1 V, 周波数 1 kHz の条件下、25~200°C の温度範囲で行った。なお、吸着水の影響を取り除くため各測定の前にはペレットを 300°C まで加熱した。

3. 結果及び考察

各試料の粉末 X 線回折ピークの詳細な解析から、平均粒径と正方晶/立方晶の存在比は表 1 に示すとおりであった¹³⁾。as-prepared のサンプル ($d=0.12\ \mu\text{m}$) では立方晶が 100% を占め、 $0.13\sim 0.5\ \mu\text{m}$ では正方晶及び立方晶の両相が共存し、粒径の増大とともに正方晶の存在比が増加した。 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上では正方晶が約 96% を占めた。また、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下の粒子において出発原料の有機残渣の存在が IR スペクトルにより認められた¹³⁾。これらは準安定相である立方晶を安定化している可能性がある⁸⁾。著者らは残留有機物が正方晶/立方晶存在比に及ぼす影響を通常の固体反応法で調製した同じ粒径のサンプルと比較することにより見積もった^{12),13)}。固体反応法によるサンプルは $0.3\sim 0.4\ \mu\text{m}$ において正方晶が 95~97% を占め、アルコキシド-水酸化物法によるサンプルは同じ粒径範囲で 70~80% を占めた。したがって、調製法の違いによる差、すなわち有機残渣の各結晶相の存在比に及ぼす影響は約 20% 程度と見積もられた。このような差異が生じる原因については次のとおりと考えられる。すなわち、アルコキシド-水酸化物による調製では液相からの BaTiO₃ 微粒子生成が速く、加水分解で生じるアルコール (イソプロパノール) のいくらかは粒子内に取り込まれる可能性がある。これら有機物と接触している BaTiO₃ 結晶子はその接触面において結合が切断されているため、立方晶の存在比が増加すると推察される。このように有機残渣は各結晶相の存在比に影響を及ぼすが、粒径の増大とともに正方晶存在比が増加する傾向を逆転するほどではない。更に試料の原子比 (Ba/Ti) も結晶構造の存在比 (正方晶/立方晶) に影響する可能性のある因子であるが、今回著者が用いたアルコキシド-水酸化物を出発原料とする合成反応においては、実験誤差の範囲内で出発原料の陽イオン組成比が最終生成物にまで保たれる^{14)~16)}。加えて、著者らの試料の格子定数は同じ方法で調製した Naka らの報告値⁸⁾と実験誤差の範囲内で

一致した¹³⁾。したがって、著者らのサンプルにおいても Ba/Ti=1 と考えられる。

正方晶及び立方晶の存在比が電気的特性とどのように関係づけられるかを検討するため、誘電率測定を行い等価回路を用いて解析した。熱処理条件を変化させることにより得られる平均粒径 $0.16, 0.26, 0.40, 0.63\ \mu\text{m}$ の粉末を加圧成形し焼結させて誘電率測定の試料とした。各焼結体の空隙率はそれぞれ 43, 30, 29, 24% で、いずれも加圧成形して温度を加えないもの (どの粒径においても約 53%) より低く、焼結は各温度で進行していると考えられる。図 1 に誘電率の測定結果を示す。粒径の減少に伴い、誘電率は低下し、転移温度 (T_c) 近傍のピークもブロードになる。このことは Arlt ら⁴⁾及び Hennings⁵⁾の結果と一致する。

1 粒子中に正方晶と立方晶が共存していることから^{12),13)}、図 2 (a) に示すとおり粒子の中心を正方晶が占め、表皮部分が立方晶であるモデル (A) と、これとは逆に立方晶が正方晶に覆われているモデル (B) の二とおりが考えられる。これらの粒子を焼結したとき、正方晶/立方晶存在比は変わらないと仮定し、計算の簡単化のため各相の立方体が均等に分布する状態を考えた。このような Cubes Model は Banno¹⁷⁾、Lee と Kim¹⁸⁾、Yang ら¹⁹⁾によって提唱されている。Lee はその等価回路を定式化して比較的大きな粒子 ($2\ \mu\text{m}$ 以上) からなる強誘電材料及び圧電材料等に適用し、粒子の表面効果が現れない粒径範囲を探索した¹⁸⁾。著者らは同じ手法を用い、サブミクロンの微粒子に適用して粒子内の二重構造と誘電特性の関係を調べた。すなわち、焼結体全体の電気的物性を図 2 (b) に示す単位立方体のそれで議論する。モデル (A) では、単位立方体は三つのインピーダンス部分 (Z_1, Z_2, Z_3) から構成されていると見なせる。すなわち、その等価回路は直列に接続した Z_1 (正方晶) 及び Z_2 (立方晶)、更にこれらと並列に接続した Z_3 (立方晶) から成る。各構成部分 Z は一般に抵抗 R と容量 C の並列回路で表される。一般に BaTiO₃ は酸素欠損を生じると電子伝導性を示して半導体化するが、今回のサンプルの損失係数 ($\tan \delta$) は粒径及

Table 1. Fraction of Tetragonal Phase, $[t]/\%$, and Cubic Phase, $[c]/\%$, and Average Particle Diameter, $d/\mu\text{m}$, for Different Firing Temperatures¹³⁾

firing temperature /°C	Fraction		$d/\mu\text{m}$
	$[t]/\%$	$[c]/\%$	
80(precipitate)	0	100	0.12
200	20	80	0.13
400	27	73	0.16
600	57	43	0.20
800	65	35	0.26
1000	82	18	0.40
1100	96	4	0.52
1200	96	4	0.63

Fig. 1. Dielectric constants (ϵ) of BaTiO₃ samples with average grain size of $0.16, 0.26, 0.40$ and $0.63\ \mu\text{m}$ as a function of temperature.

Fig. 2 (a) Two possible models of sintered samples. The grains are composed of (A) tetragonal core covered with cubic shell and (B) cubic core covered with tetragonal shell. For simplicity, both models are composed of ordered unit cube. (b) Unit cube, in which cubic and tetragonal parts are represented, and its equivalent circuits (see text).

び $[t]/[c]$ に依存せず、いずれも 0.06 以下と低かった。このため、酸素欠損による導電性の影響は小さいと考え、抵抗成分 R_1, R_2, R_3 は ∞ とした。そこで、容量部分 C_1, C_2, C_3 の直列・並列接続のみを考え、全誘電率を高誘電率部分 (C_1) 及び低誘電率部分 (C_2, C_3) の組み合わせにより求めた。単位立方体の一边を r とし、立方晶中に分布する正方晶の立方体の一边を l とする。このとき 2 相の存在比 $[t]/[c]$ は、

$$\frac{[t]}{[c]} = \frac{l^3}{r^3 - l^3} \quad (1)$$

と表せる。(1)式を l について解くと、

$$l = r \left(\frac{[t]}{[t] + [c]} \right)^{1/3} = rf \quad (2)$$

となる。ただし、 $f = ([t]/([t] + [c]))^{1/3}$ である。容量 C_1, C_2, C_3 は、各体積素片を平板に挟まれたコンデンサーと見なし、その断面積と平板間距離を用いて次のとおりに表せる。

$$C_1 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_t l^2}{l} = \epsilon_0 \epsilon_t l = \epsilon_0 \epsilon_t rf \quad (3)$$

$$C_2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_c l^2}{r - l} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_c r^2 f^2}{r - rf} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_c r f^2}{1 - f} \quad (4)$$

$$C_3 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_c (r^2 - l^2)}{r} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_c (r^2 - r^2 f^2)}{r} = \epsilon_0 \epsilon_c r (1 - f^2) \quad (5)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の、 ϵ_t は正方晶の、 ϵ_c は立方晶の誘電率で、式の導出には (2) 式を用いた。 C_s を C_1, C_2 直列部分の容量とすると、

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_s} &= \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \\ &= \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_t r f} + \frac{1 - f}{\epsilon_0 \epsilon_c r f^2} \\ &= \frac{\epsilon_c f + \epsilon_t (1 - f)}{\epsilon_0 \epsilon_t \epsilon_c r f^2} \end{aligned} \quad (6)$$

となる。全容量 C_{total} は C_3, C_s 並列部分の和であるから、

$$C_{total} = C_3 + C_s = \epsilon_0 \epsilon_c r (1 - f^2) + \frac{\epsilon_0 \epsilon_t \epsilon_c r f^2}{\epsilon_c f + \epsilon_t (1 - f)} \quad (7)$$

である。単位立方体の誘電率を ϵ_A とすると、

$$C_{total} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_A r^3}{r} = \epsilon_0 \epsilon_A r^2 \quad (8)$$

と書け、(7), (8) 式より、

$$\epsilon_A = \epsilon_c (1 - f^2) + \frac{\epsilon_t \epsilon_c f^2}{\epsilon_c f + \epsilon_t (1 - f)} \quad (9)$$

を得る。(9) 式の ϵ_A は実測値 ϵ と比較すべきものであるが、三つの変数 ($f, \epsilon_t, \epsilon_c$) を含んでいるため、この目的のためにはこれら 3 変数を決定しなければならない。 f は $[t]/[c]$ の関数であり、ここでは $[t]/[c]$ に X 線回折結

Fig. 3 Dielectric constants of BaTiO₃ observed at room temperature (ϵ , closed circle) as a function of average grain size, together with calculated values on the basis of the model (A): ϵ_A (i) for $\epsilon_t = 5000, \epsilon_c = 50$ (closed triangle); ϵ_A (ii) for $\epsilon_t = 3900, \epsilon_c = 46$ (open circle); ϵ_A (iii) for $\epsilon_t = 5900, \epsilon_c = 90$ (open square); and model (B): ϵ_B for $\epsilon_t = 5000, \epsilon_c = 50$ (open triangle). The values ϵ_p , which are estimated by assuming no porosity in the sintered samples, are also shown as closed squares (see text).

果から得られる値(表1)を用いた。 ϵ_t , ϵ_c の値として、微粒 BaTiO₃(1 μm)の値 $\epsilon_t=5000$ 、及びその高温域での漸近値 $\epsilon_c=50^{5)}$ の数値を代入した。この計算による $\epsilon_A(i)$ の粒径依存性を実測値 ϵ とともに図3に示す。 $\epsilon_A(i)$ は d の増加とともに増大しており、実測値と同じ単調増加の粒径依存性を示した。また、測定値 ϵ を最も良く再現する ϵ_t , ϵ_c は、それぞれ $\epsilon_t=3900$, $\epsilon_c=46$ で(図3 $\epsilon_A(ii)$)、これは単結晶及び多結晶で報告されている値^{4),20)}に近く、図2のモデル(A)が妥当なものであると言える。これらは粒子内部が正方晶、表面が立方晶の二重構造モデルを支持するものである。

逆に粒子の中心を立方晶が占め、表皮部分が正方晶であるとき、モデル(A)の場合と同様に図2のモデル(B)に示す等価回路が考えられる。その全誘電率を ϵ_B とすると(9)式の導出と同様の方法で、

$$\epsilon_B = \epsilon_t(1-f^2) + \frac{\epsilon_c \epsilon_t f^2}{\epsilon_t f + \epsilon_c(1-f)} \quad (10)$$

を得る。図3には $\epsilon_t=5000$, $\epsilon_c=50$ を用いて計算した ϵ_B の値が示されている。 d の増加とともに ϵ_B は低下し、実測値 ϵ と全く逆の粒径依存性を示す。したがって、表面が正方晶であるモデル(B)は誘電率の粒径依存性を説明し得ず、実際の粒子は表面が立方晶であると結論づけられる。これは以前著者らが提唱したサブミクロン域における BaTiO₃ 微粒子内の結晶構造モデル(粒径の増大に伴い、粒子中心部の正方晶領域が増加し、それを覆う立方晶層が減少する)¹³⁾を支持するものである。

図2のモデルは実際の系を単純化しているため、(9)式の ϵ_A は実測値 ϵ を忠実に反映していない。モデル化の過程で簡略した以下の4項目を考慮することにより、解析精度の向上を図り、二重構造における各結晶相の誘電率及び表面層の厚みについて考える。

(1) d 及び $[t]/[c]$ の分布 モデル計算ではすべての粒子が同一の大きさで同じ $[t]/[c]$ を持つと仮定したが、実際には粒径分布が存在し、それに伴い、粒子ごとに $[t]/[c]$ が異なる。 $[t]/[c]$ が d に関して指数関数的な変化をするため(表1)、粒径の増加により $[t]/[c]$ は急激に増大する。したがって、今回の BaTiO₃の粒径範囲においては平均粒径より大きい部分が全体の誘電率を大幅に押し上げ、この効果は平均粒径より小さい部分が全誘電率を下げる効果よりも大きい。 $d=0.40 \mu\text{m}$ のサンプルを例にとると、これは粒度分布において0.16 μm の標準偏差を持つ。 $d=0.32 \mu\text{m}$, $d=0.48 \mu\text{m}$ のサンプルの室温での誘電率を図1の値から見積もるとそれぞれ約360, 870となり、その平均615は $d=0.40 \mu\text{m}$ における560よりも大きくなる。このように粒度分布の存在は全誘電率を増加させるが、その影響は高々2倍程度であり、それが ϵ_t , ϵ_c に及ぼす影響は数十%程度である。

(2) 単位立方体の形態 モデルは単純化して立方体の規則正しい繰り返しであるとしたが、実際の粒子はTEM観察より不定形であり、表面の立方晶も均等な厚みで層を形成しているとは限らない。著者らは図2の立方体モデ

ルを柱状及び平板状モデルにした場合についても誘電率の計算を試みた。その結果、形状の不規則性が誘電率に与える影響は数十%程度と小さいものであることが分かった。

(3) 焼結体の空隙 モデルでは焼結体は理論密度と同じ空間充填率であるとしたが、実際の焼結体は空隙が20~40%程度存在する。空気の誘電率は1.0であるため、空隙の存在は全誘電率を大幅に低下させる。Otaらと同様の方法で²¹⁾図2の Cubes Modelを用いて空隙率が誘電率に及ぼす影響を見積もると、空隙率20~40%のとき全誘電率は空隙率0%の場合に比べ1/2~2/3となる。著者らのサンプルでは、微粒子(低温焼成)サンプルの方が空隙率が高いため空隙の影響を排除することを試みると、図3の ϵ_p に示すとおり粒径に対する単調増加の傾向が急になる。しかし、粒径に対して右上がりの傾向が逆転して単調減少することはない。したがって、空隙は理論密度における誘電率からのずれを生じるが、それらを考慮に入れてもモデル(A)は実験結果を説明しうる。

また、porosityによる補正を加えた ϵ_p を最も良く再現するのは $\epsilon_t=5900$, $\epsilon_c=90$ で(図3 $\epsilon_A(iii)$)、これは報告されている BaTiO₃粒子の室温における誘電率の最大値(5000~6000⁵⁾)に近い。報告値はporosityによる補正を行っていないため、正味の誘電率はこれよりも高いと考えられる。したがって、この解析値も妥当なものであると言える。

(4) 焼結時の $[t]/[c]$ 変化 上記の議論においては、 $[t]/[c]$ としてX線回折結果から得られる値を用いて ϵ_t , ϵ_c を検討したが、逆に適切な ϵ_t , ϵ_c を仮定することにより $[t]/[c]$ を求めるを試みる。 ϵ_t として微粒 BaTiO₃(1 μm)の誘電率の値5000, ϵ_c としてその高温域での漸近値50⁵⁾を用いると、 $d=0.63 \mu\text{m}$ のサンプルにおいて $[t]/[c]=49$ を得る。粒子を球形と仮定すると、表面立方晶層の厚みは2 nmと計算された。これは、粉末X線回折結果から得られる値4 nm¹²⁾と良い一致を示しており、モデル(A)が妥当なものと考えられる。X線回折結果から得られる値よりも小さい理由として、焼結体を構成する微粒子は隣接粒子と融合しているため、接触部分で正方晶の存在比が高いことが推察される。このような粒子界面における正方晶存在比の増加は誘電率を増加させるが、その影響は立方晶存在比の減少量から見積もると数十%程度である。

以上の4項目を考慮することにより解析精度の向上が図られるが、個々の因子が $[t]/[c]$ 及び ϵ_t , ϵ_c に及ぼす影響は数十%である。またこれらの因子は互いに相殺するものもあるため、 $[t]/[c]$ 及び ϵ_t , ϵ_c は補正を加える前に比べて数十%変動する程度である。また前述した残留有機物、及び局所的な組成ずれ、欠陥等が特に粒子表面に多く存在して、これらが解析値に影響を及ぼす可能性がある。しかしながら、これらは誘電率の粒径に対する単調増加の依存性を逆転するほど大きくはない。すなわち、上記モデル(図2(A))は単純化しすぎているきらいがあるにもかかわらず、実測値 ϵ とよく合い、これはこのモデルの妥当性を更に高めるものである。

4. 結 論

BaTiO₃ 微粒子 (0.1~0.6 μm) の焼結体において、これを構成する粒子の径の減少とともに立方晶の存在比は増加し誘電率は減少した。これは粒子の中心が正方晶、表面が立方晶である二重構造モデル(A)で説明できた。空隙率で補正した誘電率の測定結果を最も良く再現するときの各結晶相の誘電率は正方晶が5900、立方晶が90であった。また、このモデルにおける等価回路の解析から、焼結体における表面立方晶層の厚みは約2 nm であると見積もられ、これは粉末X線回折結果から得られる値と良い一致を示した。

文 献

- 1) J. Nowotny, *Solid State Ionics*, **49**, 119-28 (1991), 及び同論文中的引用文献.
- 2) W. Heywang, *Solid State Electron.*, **3**, 51-58 (1961).
- 3) W. Heywang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 484-90 (1964).
- 4) G. Arlt, D. Hennings and G. de With, *J. Appl. Phys.*, **58**, 1619-25 (1985).
- 5) D. Hennings, *Int. J. High Technology Ceramics*, **3**, 91-111 (1987).
- 6) G. Caboche and J. C. Niepce, "Ceramics Transactions, Vol. 32", Am. Ceram. Soc. (1993) pp. 339-45.
- 7) P. Perriat, J. C. Niepce and G. Caboche, *J. Thermal Anal.*, 印刷中.
- 8) S. Naka, F. Nakakita, Y. Suwa and M. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1168-71 (1974).
- 9) K. Uchino, E. Sadanaka and T. Hirose, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1555-58 (1989).
- 10) K. Fukai, K. Hidaka, M. Aoki and K. Abe, *Ceram. Int'l*, **16**, 285-90 (1990).
- 11) J. C. Niepce, "Surface and Interface of Ceramic Materials", Ed. by L. C. Dufour, C. Monty and G. Petot-Ervas, Kluwer, Dordrecht (1989) pp. 521-33.
- 12) T. Takeuchi, K. Ado, T. Asai, H. Kageyama, Y. Saito, C. Masquelier and O. Nakamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1665-68 (1994).
- 13) T. Takeuchi, K. Ado, T. Asai, H. Kageyama, Y. Saito, C. Masquelier and O. Nakamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 投稿中.
- 14) K. Kiss, J. Magdar, M. S. Vukasovich and R. J. Lockhart, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 291-95 (1966).
- 15) F. Chaput and J. P. Boilot, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 942-48 (1990).
- 16) A. D. Hilton and R. Frost, *Key Engineering Materials*, **66/67**, 145-84 (1992).
- 17) H. Banno, *Ferroelectrics*, **50**, 3-12 (1983).
- 18) H. G. Lee and H. G. Kim, *J. Appl. Phys.*, **67**, 2024-28 (1990).
- 19) C. F. Yang, L. Wu and T. S. Wu, *J. Mater. Sci.*, **27**, 6573-78 (1992).
- 20) J. Nowotny and M. Rekas, *Key Engineering Materials*, **66/67**, 45-144 (1992).
- 21) T. Ota, J. Takahashi and I. Yamai, *Key Engineering Materials*, **66/67**, 185-246 (1992).