ZnO-SrO 系バリスターの電気的性質と 微細構造に及ぼす添加物効果

中野 由崇・一ノ瀬 昇

(早稲田大学理工学部材料工学科, 169 新宿区大久保 3-4-1)

Effect of Additives on the Electrical Properties and Microstructure of Ceramic Varistors in ZnO-SrO System

Yoshitaka NAKANO and Noboru ICHINOSE

(Department of Materials Science and Engineering, School of Science and Engineering, Waseda University, 4-1, Okubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

Ceramic varistors in ZnO-SrO system containing CoO and MnO as a third component were prepared, and the effect of these additives on the electrical properties and microstructure of the specimens was investigated. The barrier height and the donor concentration were calculated from the $1/C^2-V$ plot, and the nonlinearity of $V-I$ characteristics was explained by the back-to-back Schottky barrier model. The second component SrO is considered to form trap levels at the interface of ZnO grains. The barrier height increases and the donor concentration decreases with increasing CoO content, and the nonlinear exponent α increases. On the other hand, the addition of MnO only decreases the donor concentration. In this case, however, a small amount of MnO (less than SrO content) is not effective, because of the formation of conductive $SrMnO_{3-x}$ in the vicinity of grain boundaries. $SrMnO_{3-x}$ only suppresses the grain growth.

[Received May 11, 1989; Accepted July 14, 1989]

Key-words : ZnO-SrO system, Barrier height, Donor concentration, Nonlinearity, Back-to-back schottky barrier, Trap levels, $SrMnO_{3-x}$

1. 緒 言

最近の電子技術の進歩により、IC やトランジスタなどの半導体が多く応用製品に使われるようになり、これらを異常電圧から保護することが重要な問題となっている。これらの要請に対して開発されたのが SiC, ZnO, BaTiO₃, SrTiO₃ などのバリスターである。その中でも ZnO バリスターは粒界の電気的性質を積極的に利用した半導体セラミックスであり、電圧-電流特性における非直線性が優れ、大きなエネルギー吸収能力を兼備しているため、電子部品の異常電圧保護素子などに幅広く利用されている。

ZnO バリスターの非直線性発現に対する伝導機構モデルとしては種々の説^{(1)~(7)}があるが、中でも ZnO 結晶粒界に存在する界面準位により形成される二重ショットキー障壁によるとの説^{(3)~(5)}が有力である。また、その界面準位の起源については、界面に化学吸着した酸素によって形成される^{(8)~(10)}と考えられている。

ZnO バリスターを添加物で大別すると、ZnO に Bi, Co, Mn, Sb などの酸化物を添加した ZnO-Bi₂O₃ 系と ZnO に Pr, Co, K, Cr などの酸化物を添加した ZnO-Pr₆O₁₁ 系の二つに分類できる。その他にも、焼結時に液相となる BaO, SrO, PbO などを副成分として添加した場合にも、非直線性は観察されている⁽¹¹⁾。これらの多

くは高い非直線性をもつ多成分系に関するものであるが、基礎的研究においては、ZnO-Bi₂O₃ 系⁽¹²⁾、ZnO-Sb₂O₃ 系⁽¹³⁾などの二成分系のもも報告されている。したがって、ZnO バリスターの非直線性の原因解明には、できるだけ単純化した系について、粒界の電子構造を検討することが重要であると考えられる。

本研究では、研究例の少ない ZnO-SrO 系について、第三成分として CoO あるいは MnO を添加し、これらの添加物の挙動や焼結体の電気的性質、微細構造に与える影響について検討した。また、副成分である SrO の添加量を変化させることにより、電子伝導における SrO の役割についても検討した。特に、静電容量の直流バイアス電圧依存性 ($C-V$ 特性) を解析することにより、障壁の高さ、ドナー密度を算出し、二重ショットキー障壁モデルから非直線性を評価したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

本研究で用いた出発原料は ZnO と SrCO₃ である。また、第三成分として選んだ添加物は CoO, MnO の二種類である。まず、これらの粉末をポットミル (ジルコニアボール ϕ 5 mm) にて 22 時間エタノールによる湿式混合を行った。乾燥後、5 wt% ポリビニルブチラール

(PVB) エタノール溶液をバインダーとして添加、造粒し、 $\phi 18 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ のディスク状に 1100 kg/cm^2 で成形し、 1573 K で焼成した。昇降温速度、保持時間はそれぞれ 6 K/min 、 3 時間 とした。添加量については、 SrCO_3 を $0.5 \text{ mol\%}$ に固定し、第三成分は $0, 0.1, 0.5, 1.0 \text{ mol\%}$ とした。また、第三成分である CoO あるいは MnO を $0.5 \text{ mol\%}$ に固定し、 SrCO_3 は $0, 0.1, 0.5, 1.0 \text{ mol\%}$ とした。焼結体は厚さが $1.5 \pm 0.005 \text{ mm}$ になるようにエメリー紙 (#600, #800, #1000, #1200) にて両面を研磨し、アセトンでよく洗浄後、電極としてオーミックな接触が得られる In-Ga を塗布した。

2.2 測定方法

焼結体の直流における電圧-電流特性は、直流電源を用いて二端子法で測定した。測定は印加電圧が 0 V 付近より行ったが、その上限は電圧の印加による素子の発熱に注意しながら適宜電圧を上げて行った。試料の比抵抗は、この電圧-電流特性のオーミックな領域より求めた。また、交流における電圧-電流特性はカーブトレーサーにより $\text{AC } 50 \text{ Hz}$ で測定を行った。

C-V 特性やインピーダンス、静電容量、誘電損失 ($\tan \delta$) の周波数依存性は LF インピーダンスアナライザーを用いて測定を行った。

焼結体の組織は、自由破断面と研磨面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。また、焼結体の粒内及び粒界における ZnO , SrO , CoO , MnO の元素分布状態については、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (EDX) により調べた。

3. 実験結果

3.1 オーミック領域の比抵抗

電圧-電流特性におけるオーミック領域の比抵抗に対

Fig. 1. Effect of additives on electrical resistivity for ZnO specimens containing $0.5 \text{ mol\%}$ SrO.

する第三成分の添加物効果を図 1 に示す。第三成分無添加、すなわち ZnO-SrO ($0.5 \text{ mol\%}$) のとき、 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ という通常の ZnO 半導体よりかなり高い比抵抗を示している。これは、第二成分である SrO を添加することで、粒界にエネルギー障壁が形成され、これが高抵抗領域として働いているためであると考えられる。 CoO 添加の場合、比抵抗は添加量に従って増大している。すなわち、 CoO の添加は障壁層を高抵抗化する働きがあると思われる。一方、 MnO 添加の場合、 $0.1 \text{ mol\%}$ 添加することで比抵抗は低下し、 $0.5 \text{ mol\%}$ 以下の添加では第三成分無添加のときより小さい。しかし、それ以上の添加では著しく増大している。

第三成分である CoO , MnO を $0.5 \text{ mol\%}$ に固定して、 SrO の添加量を変化させたときの比抵抗に対する SrO の添加効果を図 2 に示す。 ZnO-CoO ($0.5 \text{ mol\%}$) 系では、 SrO 無添加のとき、比抵抗が数 $\Omega \cdot \text{cm}$ の半導体となり、 $0.1 \text{ mol\%}$ 添加することで著しく増大し、それ以上の添加では増大しているものの、その変化量は小さくなっている。一方、 ZnO-MnO ($0.5 \text{ mol\%}$) 系では、 SrO 無添加のとき、 $3.7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ という通常の ZnO 半導体よりも大きな比抵抗を示している。 SrO を $0.1 \text{ mol\%}$ 添加すると著しく増大するが、 $0.5 \text{ mol\%}$ の添加ではかなり低下し、 $1.0 \text{ mol\%}$ の添加では $80 \Omega \cdot \text{cm}$ の通常の半導体となっている。

3.2 電圧-電流特性と非直線性

電圧-電流特性に及ぼす添加物の効果を検討した。非直線性の指標である非直線係数 α に対する第三成分の添加物効果を図 3 に示す。 CoO 添加の場合、添加量に従ってブレイクダウン領域の立ち上がり方が大きくなっ

Fig. 2. Effect of SrO content on electrical resistivity for ZnO specimens containing $0.5 \text{ mol\%}$ CoO and ZnO specimens containing $0.5 \text{ mol\%}$ MnO.

Fig. 3. Effect of additives on nonlinear exponent α for ZnO specimens containing 0.5 mol% SrO.

ている。第三成分無添加で非直線係数 $\alpha=4$ であったものが、1.0 mol% の CoO 添加で $\alpha=16$ となり、測定範囲内では、非直線性は CoO の添加に従って向上している。また、CoO 添加の場合、全般にプレブレイクダウン領域の漏れ電流が少ないが、添加量に従って漏れ電流は更に少なくなっているのが分かった。これは、図 1 に示すように、オーミック領域の比抵抗が、CoO の添加に従って増大しているためである。このように、電圧-電流特性は CoO の添加に従って改善されている。一方、MnO 添加の場合、非直線係数 α は、0.1 mol% の添加では低下し、0.5 mol% 以上の添加では著しく向上している。また、CoO 添加の場合と比較すると、漏れ電流がかなり大きいことが分かった。これも、図 1 に示すように、MnO 添加の場合は、CoO 添加の場合よりオーミック領域の比抵抗が小さいためである。

第三成分である CoO、MnO の添加量を 0.5 mol% と固定して、第二成分である SrO の添加量を変化させたときの非直線係数 α に対する SrO の添加効果を図 4 に示す。ZnO-CoO (0.5 mol%) 系では、SrO 無添加のとき、通常の ZnO 半導体となるが、SrO を 0.1 mol% 添加するとかなり大きな非直線性が得られている。これは、SrO の存在により界面準位が形成されるためであると思われる。また、SrO の添加に従って、わずかながら非直線性は向上している。一方、ZnO-MnO (0.5 mol%) 系では、SrO 無添加のとき、わずかながら非直線性が得られている。SrO を 0.1 mol% 添加すると非直線係数 α は著しく増大するが、0.5 mol% 添加するとかなり低下し、1.0 mol% の添加では通常の ZnO 半導体となり非直線性は得られていない。このように、

Fig. 4. Effect of additives on nonlinear exponent α for ZnO specimens containing 0.5 mol% CoO and ZnO specimens containing 0.5 mol% MnO.

この系では、非直線性は SrO の添加量に著しく影響を受けている。

3.3 障壁の高さとドナー密度、空乏層の幅

静電容量の周波数依存性より、静電容量が粒界の影響をあまり受けていないと思われる 100 kHz において、 C - V 特性の測定を行った。その結果、静電容量は $1/C^2$ が直流バイアス電圧に比例するというショットキー障壁の性質を示していることが分かった。

また、 C - V 特性に及ぼす添加物効果については、CoO 添加の場合、添加量に従って $1/C^2$ - V プロットの直線の傾き及び $1/C^2$ 軸の切片が大きくなっていることが分かった。しかし、MnO 添加の場合、必ずしもそうならなかった。その原因として、添加物の種類及びその添加量により、障壁の大きさに違いがあること他に、素子の単位厚さ当たりの障壁数、すなわち粒界数に違いがあることが考えられた。これを評価するために、試料のエッチング面の SEM 写真より素子の平均粒径を求めた。その結果を図 5 に示す。平均粒径は、CoO 添加の場合、添加量に従ってわずかに大きくなっているのに対し、MnO 添加の場合、添加量に従って著しく小さくなっている。特に、MnO を 0.5 mol% 添加した試料は、第三成分無添加の試料より、平均粒径が $1/6$ 程度に小さくなっている。更に、1.0 mol% 添加の時の平均粒径は、0.5 mol% 添加のときとほとんど変わっていない。

次に、二重ショットキー障壁の状態に及ぼす添加物の効果を調べるために、 C - V 特性における $1/C^2$ - V プロットの直線の傾き、電圧軸との交点及び素子の平均粒径から、一粒界当たりの二重ショットキー障壁の高さと ZnO 結晶粒のドナー密度を算出した^{14)~16)}。また、二重

Fig. 5. Effect of additives on average grain size for ZnO specimens containing 0.5 mol% SrO.

ショットキー障壁の大きさを評価する目的で、障壁の高さとドナー密度から空乏層の幅を理論値として求めた。これらの第三成分の添加物効果を図 6, 7 に示す。第三成分無添加の場合でも、わずかではあるが障壁を形成していることから、第二成分である SrO の添加は界面準位の形成に寄与していると思われる。CoO 添加の場合、障壁の高さは添加量に従って増大し、0.5 mol% の添加で最大値に達し、それ以上の添加ではほぼ飽和している。ドナー密度は添加量に従って減少している。空乏層の幅は添加量に従って単調に増加している。すなわち、エネルギー障壁は CoO の添加に従って大きくなっている。一方、MnO 添加の場合、障壁の高さは、添加量が 0.5 mol% 以下の時には第三成分無添加のときより若干増大するが、添加量に従って低下し、それ以上の添加では第三成分無添加のときとほとんど変わっていない。しかし、CoO 添加の場合と比較すると、障壁の高さの変化量は非常に小さい。ドナー密度は、MnO 添加量が 0.5 mol% 以下のときには第三成分無添加のときより増加し、それ以上の添加では著しく減少している。このように、MnO 添加の場合、添加量が SrO の量より多いか少ないかにより、全く異なった挙動を示している。空乏層の幅も、添加量が 0.5 mol% 以下のときは第三成分無添加のときより若干減少し、それ以上の添加では著しく増大している。

第三成分である CoO, MnO の添加量を 0.5 mol% と固定して、第二成分である SrO の添加量を変化させたときの障壁の高さ、ドナー密度、空乏層の幅に対する SrO の添加効果を図 8, 9 に示す。ZnO-CoO (0.5 mol%) 系では、SrO 無添加のとき、通常の ZnO 半導体となり

Fig. 6. Effect of additives on barrier height and donor concentration for ZnO specimens containing 0.5 mol% SrO.

Fig. 7. Effect of additives on depletion layer width for ZnO specimens containing 0.5 mol% SrO.

バリスター特性を示さなかった。しかし、焼成温度を下げることでバリスター特性が得られたことから、この組成は焼成温度の影響をかなり受けると思われる。また、SrO を 0.1 mol% 添加することで障壁の高さが著しく増大していることから、SrO の添加は界面準位の形成に寄与していることは明らかであると思われる。この系に SrO を添加するに従って、障壁の高さは前述の CoO 添加の場合ほどではないが少しずつ増大している。ドナー密度も SrO の添加に従って少しずつ減少し、空乏層の幅も少しずつ増加している。しかし、いずれも SrO の添加による変化量はわずかで、CoO 添加の場合と比較すると、ほとんど変わらないと言える。一方、ZnO-MnO (0.5 mol%) 系では、障壁の高さは、SrO 無添加のとき、非常に小さい値を示し、0.1 mol% の添加で 0.32 eV まで増大するが、0.5 mol% の添加では低下し、1.0 mol% の添加では通常の ZnO 半導体となりエネルギー障壁を形成していない。ドナー密度も、0.1 mol% の添加で著しく減少し、0.5 mol% の添加では著しく増加している。空乏層の幅も、0.1 mol% の添加で著しく

Fig. 8. Effect of SrO content on barrier height and donor concentration for ZnO specimens containing 0.5 mol% CoO and ZnO specimens containing 0.5 mol% MnO.

Fig. 9. Effect of SrO content on depletion layer width for ZnO specimens containing 0.5 mol% CoO and ZnO specimens containing 0.5 mol% MnO.

増大し、0.5 mol% の添加では著しく低下している。しかし、この系においても、SrO を 0.1 mol% 添加することで、障壁の高さが増大し、ドナー密度が減少して、エネルギー障壁が大きくなることから、SrO 添加は界面準位の形成に寄与していると思われる。

3.4 EDX による元素分布状態

EDX によるマッピング及び点分析の結果、図 10～12 に示すように、次のことが分かった。

第三成分無添加及び CoO 添加の ZnO-SrO 系においては、Sr 原子は ZnO 粒内には存在せず、粒界や気孔内表面に、特に、三重点に多く偏析している (図 10)。Co 原子は ZnO 粒内及び粒界の両方に均一に固溶している (図 10)。

MnO 添加の ZnO-SrO 系では、MnO 添加量が SrO の量より多いか少ないかで、異なった結果が得られた。MnO 添加量が SrO の量より少ないときには、Sr 原子及び Mn 原子は、 SrMnO_{3-x} という複合体を形成し、粒界の一部や気孔内表面に析出している (図 11)。また、

Fig. 10. Spot profile by EDX for ZnO specimens containing 0.5 mol% SrO and 0.5 mol% CoO.

Fig. 11. Spot profile by EDX for ZnO specimens containing 1.0 mol% SrO and 0.5 mol% MnO.

Fig. 12. Spot profile by EDX for ZnO specimens containing 0.5 mol% SrO and 1.0 mol% MnO sintered at 1523 K.

余剰の Sr 原子は粒界に偏析している。MnO 添加量が SrO の量より多いときには、 SrMnO_{3-x} のほかに、余剰の Mn 原子は粒内及び粒界にも固溶している (図 12)。

4. 考 察

ZnO-SrO 系バリスターの非直線性発現において、第

三成分無添加の場合でも、障壁がわずかながら存在すること (図 6), ZnO-CoO 系, ZnO-MnO 系では, SrO を微量添加することで空乏層の幅が増加すること (図 9), 及び, EDX による点分析から, 粒界付近には常に Sr 原子の偏析が認められることから, ZnO 結晶粒の粒界におけるエネルギー障壁の形成に, Sr 原子が直接関与していると考えられる. すなわち, Sr 原子は Zn 原子に比べてイオン半径が大きい ($\text{Sr}^{2+}=1.34 \text{ \AA}$, $\text{Zn}^{2+}=0.88 \text{ \AA}$) ため, SrO が ZnO 粒界面に偏析すると格子欠陥濃度が増大し, 界面準位の形成に寄与していると考えられる.

CoO 添加の場合, 添加量に従って, 障壁の高さは増大しドナー密度は減少すること (図 6) で, 空乏層の幅も増大していること (図 7), 及び, EDX による Co 原子の分布状態から, 粒界に存在する Co 原子は, SrO の添加により形成される界面準位のトラップ密度をより大きくし, より多くの電子をトラップする働きがあると考えられる. また, 粒内に固溶する Co 原子は, 局在準位を形成し¹⁷⁾, ドナー密度を減少させるなど, 電気的に寄与していると考えられる.

一般に, オーミック領域の電子伝導は熱励起によるものと考えられているから, ある一つのエネルギー障壁において, 障壁の高さが大きくドナー密度が小さくなるほど, 電子が障壁を乗り越える確率は小さくなる. つまり, オーミック領域の比抵抗は, 障壁の高さ, ドナー密度, エネルギー障壁の数, すなわち粒界数に大きく依存することになる. CoO 添加の場合, 図 5 より単位厚さ当たりの粒界数は添加量にほとんどよらないことから, 比抵抗は障壁の高さとドナー密度の大小, すなわち空乏層の幅の大きさによって評価できると考えられる. ここで, 図 1 に示す比抵抗と図 7 に示す空乏層の幅の CoO 添加量依存性を対応させると, よく一致していると言える. また, 図 3 に示すように非直線性が CoO の添加に従って良くなっているのは, 図 6 に示す障壁の高さの増大及びドナー密度の減少, 界面準位のトラップ密度の増加により, トンネル電流が急増するためであると考えられる.

MnO 添加の場合, 図 6 に示すように障壁の高さの改善効果はなく, 添加量が SrO の量より多いときのみ, ドナー密度が著しく減少している. これには, 二次相 SrMnO_{3-x} の生成が, 電気的性質に大きく関与していると思われる. すなわち, 添加量が SrO の量より少量のとき, Sr 原子が Mn 原子と, 二次相 SrMnO_{3-x} を生成し, 粒界の一部に析出している. 一方, 余剰の Sr 原子は界面準位を形成している. これは一見実験結果と矛盾しているように思えるが, 実際には, 二次相 SrMnO_{3-x} が導電性であるため, 伝導電子は粒界において Sr 原子により形成される障壁を避け, SrMnO_{3-x} を伝導していると考えられる. よって, 図 6 に示す障壁の高さは見掛け

のものであり, 実際の障壁の高さは, 図 8 に示す ZnO-CoO 系と同様に SrO の量に関係なく, かなり大きなものであると考えられる. また, Mn 原子はすべて SrMnO_{3-x} として粒界付近に存在するため, Co 原子のように粒内に固溶して局在準位を形成することができず, ドナー密度を減少させることはない. 逆に, 導電性 SrMnO_{3-x} を生成したため, 図 6 に示すようにドナー密度を増加させたと思われる. このように, 二次相 SrMnO_{3-x} はバリスター特性に寄与しないが, 添加量に従って平均粒径が著しく小さくなっていること (図 5) から粒成長を抑制する働きがあると考えられる. 一方, 添加量が SrO の量より多いときには, SrMnO_{3-x} の生成で余った Mn 原子が ZnO 粒内及び粒界に固溶していることから, 粒内では局在準位を形成しドナー密度を減少させ, 粒界では界面準位を形成し障壁の形成に寄与していると考えられる. しかし, ここでも, SrMnO_{3-x} が粒界の一部に析出しているため, この障壁は電子伝導には寄与していないと思われる. したがって, 障壁の高さは, 図 6 に示すように, 0.5 mol% 以上の MnO 添加量に対して, 見掛け上, 変化していないと考えられる. その結果, 図 5~7 に示すように, 添加量が SrO の量より少ないとき, 空乏層の幅は変わらないが粒界数が増加するため, 比抵抗は増加し, それ以上の添加では, 粒界数は変わらないがドナー密度が著しく減少するため, 比抵抗は著しく増大していると考えられる. また, 非直線性は, 障壁の高さが変わらないことから, ドナー密度の影響を強く受けていると思われる. 実際, 図 3 に示す非直線係数 α と図 6 に示すドナー密度の MnO 添加量依存性に対する挙動はよく一致していると言える.

5. 結 言

ZnO-SrO 系バリスターに第三成分として CoO あるいは MnO を添加し, これらの添加物の挙動や焼結体の電気的性質, 微細構造に与える影響について検討した. その結果, 次のような結論を得た.

(1) Sr 原子は常に粒界に偏析し, 界面準位の形成に寄与している.

(2) Co 原子は粒界及び粒内に均一に固溶し, 粒界では SrO の添加により形成される界面準位のトラップ密度をより大きくし, 粒内では局在準位の形成に寄与している. これらが障壁の高さを増大させ, ドナー密度を減少させ, その結果として非直線性を向上させる.

(3) MnO 添加量が SrO の量より少量のとき, Sr 原子と Mn 原子は二次相 SrMnO_{3-x} となって, 粒界の一部に析出する. 余剰の Sr 原子は粒界に偏析し界面準位を形成するが, SrMnO_{3-x} の存在のため, バリスター特性に寄与しない. それ以上の添加のときは, 余剰の Mn 原子が粒内に固溶し局在準位を形成し, ドナー密度を減

少させ、その結果として非直線性を向上させる。

(4) MnO 添加の場合に生成される二次相 SrMnO_{3-x} は、バリスター特性に寄与しないが、粒成長を抑制する効果がある。

文 献

- 1) M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 736-46 (1971).
- 2) L. M. Levinson and H. R. Philipp, *J. Appl. Phys.*, **46**, 1332-41 (1975).
- 3) K. Mukae, T. Tsuda and I. Nagasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 1361-68 (1977).
- 4) K. Eda, *J. Appl. Phys.*, **49**, 2964-72 (1978).
- 5) J. Bernasconi, S. Strässler, B. Knecht, H. P. Klein and A. Menth, *Solid State Commun.*, **21**, 867-70 (1977).
- 6) G. E. Pike and C. H. Seager, *J. Appl. Phys.*, **50**, 3414-22 (1979).
- 7) R. Einzinger, *Appl. Surf. Sci.*, **3**, 340-408 (1979).
- 8) 津田孝一, 向江和郎, 信学技報, CPM 86-29, 27-34 (1986).
- 9) S. Fujitsu, H. Toyoda and H. Yanagida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C71-72 (1987).
- 10) 藤津 悟, 豊田 啓, 柳田博明, セラミックス論文誌, **96**, 119-23 (1988).
- 11) K. Eda and M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 999-1000 (1979).
- 12) J. Wong, *J. Appl. Phys.*, **46**, 1653-59 (1975).
- 13) S. R. Sainkar, S. Badrinarayanan and A. P. B. Shinha, *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 65-66 (1981).
- 14) K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, *J. Appl. Phys.*, **50**, 4475-76 (1979).
- 15) 向江和郎, セラミックス, **16**, 473-80 (1981).
- 16) 向江和郎, セラミックス, **18**, 935-41 (1983).
- 17) 田中順三, 菱田俊一, 羽田 肇, 渡辺明男, 白崎信一, 第8回電子材料研究討論会予稿集, 44-45 (1988).