

# 強誘電性磁器の経時変化

土 屋 英 俊\*

信州大学工学部通信工学科  
(昭和32年 9月20日受理)

## 1 緒 言

近年 Batio<sub>3</sub> 系統の磁器に対して種々の用途が開拓されて来た。特に誘電増巾、記憶素子、パラメトロン等への利用価値は多くの将来性を有している。元来磁器は有機化合物等に比して機械、化学的に耐久力あり安定性も大きいと思われるが、この種の磁器では強誘電的な不安定性に基づく誘電定数等の変動がその実用化を妨げているのが現状の様である。之等の変動の内には経時変化及それとの関連で説明され得るものが可なりあり、かかる変動は磁器成分配合の工夫に依る温度対誘電特性の改善の如き方法でも充分には防止し得ず、むしろかく特性の改善された試料程経時変化が重要な意味を持つてくる。経時変化を大別すれば長期に渡る焼成後の変化と熱的、電気的刺戟の後の、ヒステレシスループから明瞭に観測される短時間の変化とになる。

従来強く分極された圧電振動子の経時変化は明らかにされて居るが、非直線回路素子の如く弱く分極を反復して加える場合の変化については未知の点が多い。本研究では非直線回路素子としての実用的立場より強誘電磁器の経時変化の量及特質を明らかにし、使用に際しての対策に言及している。

## 2 試 料

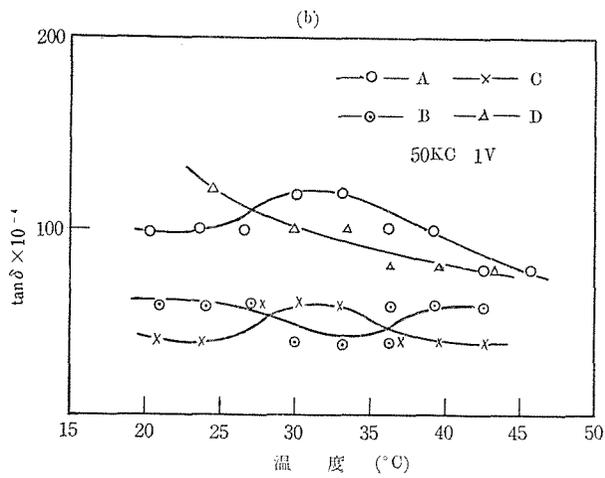
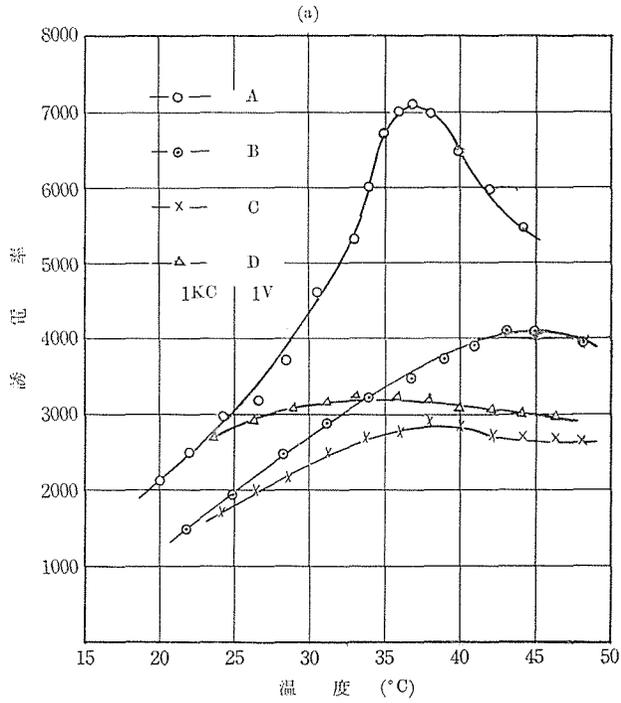
使用せる試料の成分、特性等を第1表に記す。各種類について4ヶ程同時に作製し測定結果を代表し得るものを各1ヶ選定してデーターを示し、代表し得ぬ際はヶ数を増して検討する等適宜の方法を採つた。

第 1 表

試 料	成 分	キューリー温度 (°C)
A	(Ba—Sr) Ti O <sub>3</sub>	37
B	A + Pb Zr O <sub>3</sub>	44
C	A + Ba Zr O <sub>3</sub>	40
D	(Ba—Pb) Zr O <sub>3</sub>	32

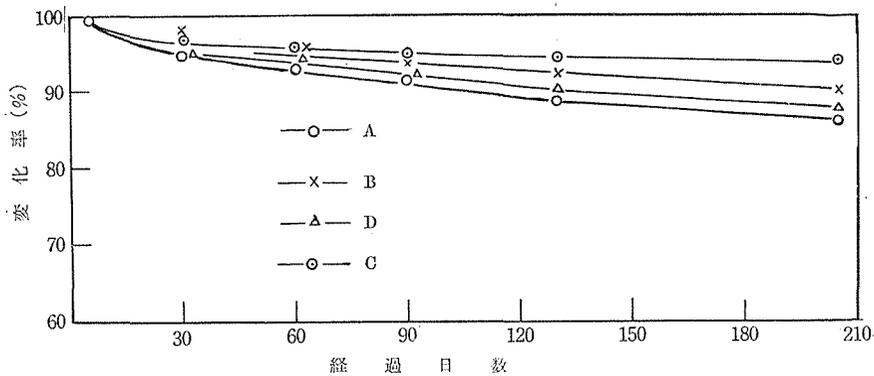
\* 信州大学助教授

第 1 図

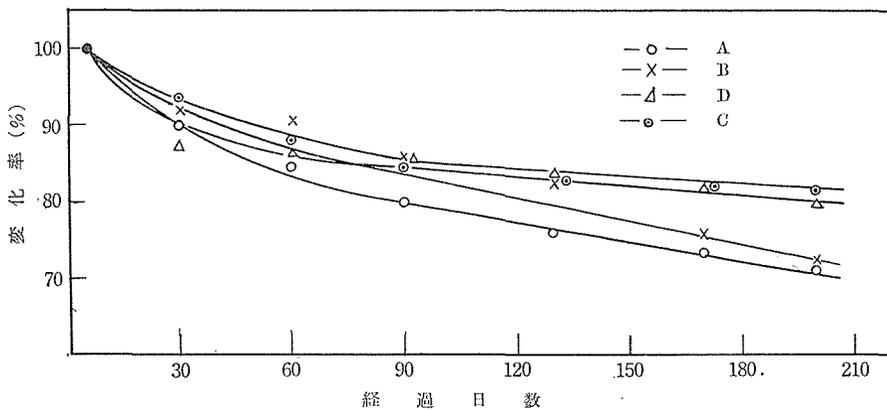


第1図は各種磁器の誘電率と  $\tan \delta$  の温度特性を示している。試料の寸法は  $0.5 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$  程度である。試料作製の手順に従う為に実験も、焼成→極付→リード付を同時に行つた場合、焼成後充分経時して極付→リード付せる場合、更にリード付のみの直後等に別けて試みた。試料はすべてパラフィンで処理し、誘電特性の測定には恒温槽を、ヒステリシスループの観察には簡単な保温槽を使用した。又通常の保存にはデシケーターを特別の保存には恒温槽を使用した。

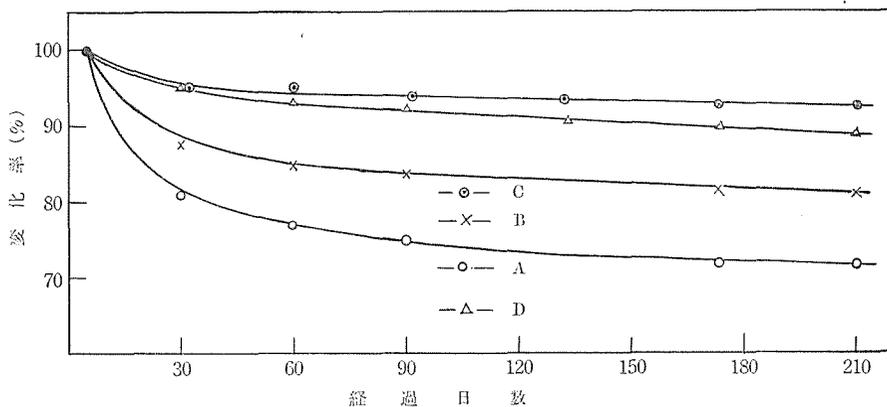
### 3 焼成後の経時変化



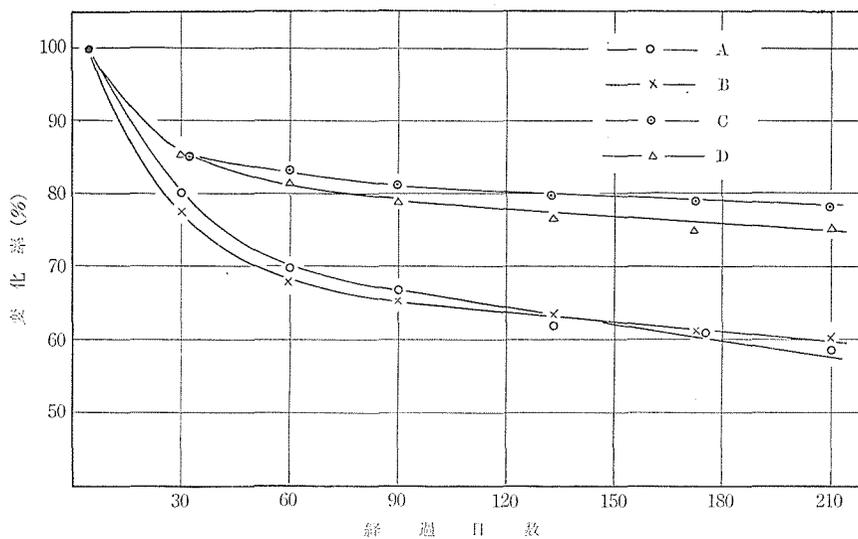
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

試料A B C D 4種類を焼成後直に極付，リード付し誘電特性の経時変化を調べるのであるが，測定温度を1点とせずある温度中について測定した。第2図及3図は約20°Cより50°Cの範囲で上昇時の30°Cにおける誘電率と $\tan \delta$ の経時変化である。第4図及5図は20°Cより30°C範囲の26°Cにおける経時変化である。但測定周波数は1KC電圧8Vである。第2図より5図までの測定値を検討すれば，50°Cまで上昇せしめた試料の方が30°Cまでのものより経時変化が少いことが判る。即キューリー点以上の加熱は経時変化に大きな影響を及ぼす様である。50°C及30°C範囲の各測定温度にお

る温度上昇時と下降時の誘電率と  $\tan \delta$  の変化率（上昇時の値に対する）を第2表と3表に示す。

第 2 表

試料	A		B		C		D	
	$\Delta\varepsilon/\varepsilon$	$\frac{\Delta \tan \delta}{\tan \delta}$						
第 1 回	0.078	0.140	0.036	0.000	0.034	0.065	0.009	0.064
" 2 "	0.081	0.174	0.040	0.000	0.044	0.060	0.006	0.068
" 3 "	0.056	0.143	0.020	0.028	0.024	0.060	0.013	0.085
" 4 "	0.071	0.130	0.030	0.030	0.038	0.090	0.003	0.063
" 5 "	0.075	0.090	0.030	0.030	0.040	0.070	0.002	0.048
" 6 "	0.085	0.080	0.035	0.030	0.035	0.070	0.004	0.050
" 7 "	0.085	0.090	0.035	0.030	0.040	0.075	0.002	0.030

第 3 表

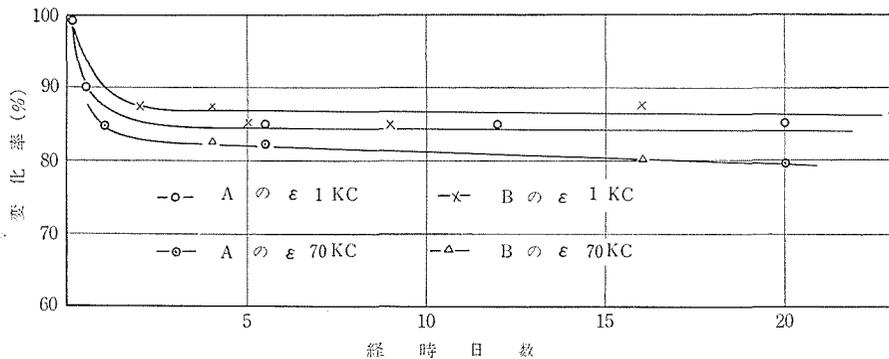
試料	A		B		C		D	
	$\Delta\varepsilon/\varepsilon$	$\frac{\Delta \tan \delta}{\tan \delta}$						
第 1 回	0.044	0.115	0.017	0.000	0.007	0.009	0.000	0.000
" 2 "	0.036	0.085	0.008	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000
" 3 "								
" 4 "	0.015	0.068	0.009	0.000	0.005	0.000	0.005	0.000
" 5 "	0.012	0.070	0.010	0.003	0.005	0.000	0.000	0.000
" 6 "	0.010	0.030	0.005	0.003	0.005	0.000	0.005	0.000
" 7 "	0.010	0.030	0.005	0.002	0.005	0.000	0.000	0.000

第2表では変化量が第3表に比して大きく且経時変化の著しいもの程大きい。しかしこの変化量自体には経時変化の傾向は無い。しかるに第3表ではこの変化量に可なり明瞭な経時変化があり次第に減少している。即時間的に充分安定せる磁器では、キューリー点以下の短時間の加熱に因る誘電特性の温度履歴は極めて少い様である。次に第2図より5図までの検討により、強誘電性の著しい磁器程経時変化が大きく且  $\tan \delta$  の方が誘電率より更に変化する。結局焼成後の経時変化は大凡半年乃至一年間に、誘電率では

A, B で 20% から 30% C, D で 10% 位,  $\tan \delta$  では A, B で 40% 前後 C, D で 25% 前後と思われる。上述の測定はキューリー点に可なり近い温度で行われたが、電圧容量変化率の最大値がキューリー点より数度低い温度で得られる故にかかる測定温度を選んだのである。保存温度については更に後述するが大凡は第 2, 3 図と第 4, 5 図の関係より推察し得る。

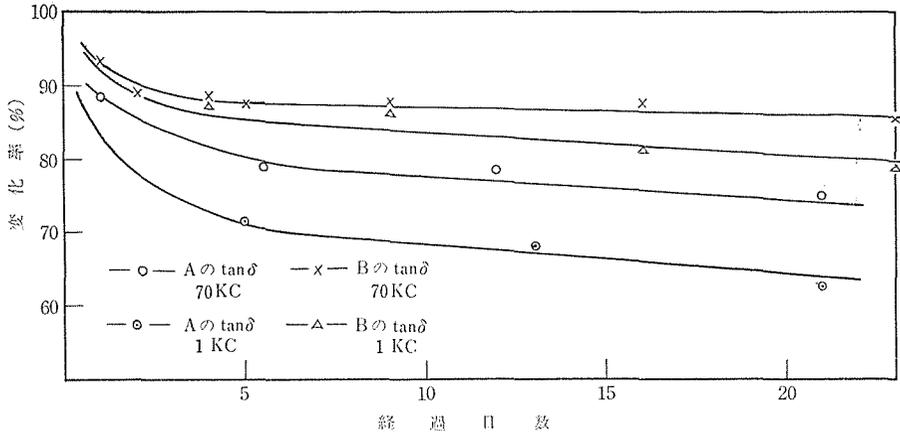
#### 4 高温処理後の経時変化

焼成後半年以上経過した A, B 両種類の磁器を極付, リード付後直ちに経時変化を測定した。第 6 図は誘電率に関して測定周波数を 70KC 及 1 KC とせる場合の比較である。A, B 両種とも 70KC では 2 乃至 3 週間程度で安定し変化量は 15% 位である。1 KC では変化量は 20% 以上となるが、何れの場合も A, B 間の差は殆ど認められない。

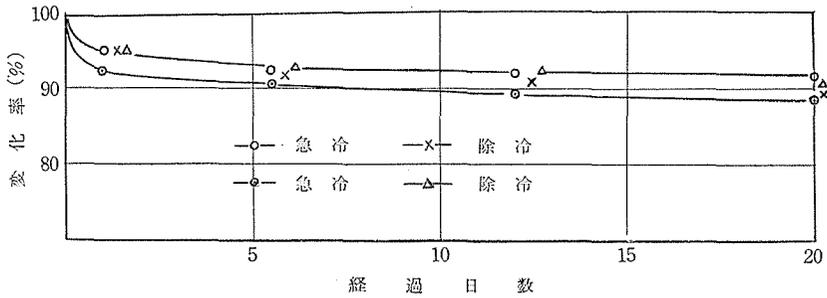


第 6 図

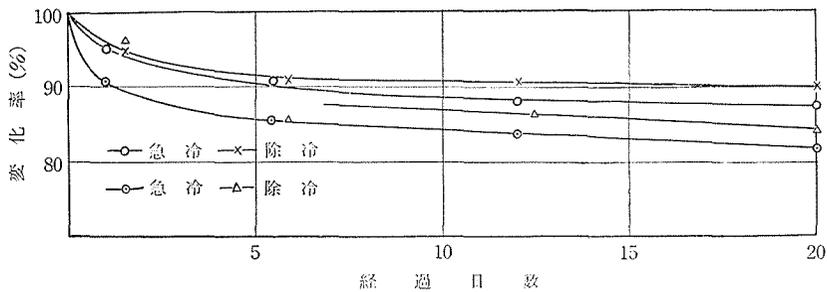
第 7 図は  $\tan \delta$  について A, B 両種の 1 KC と 70KC での比較である。安定に要する日数は誘電率の場合と差は無いが A, B 間の相異が特に 1 KC の場合に明瞭に認められる。この差は第 3 図では差程存在しなかつたのであるが、焼成後の磁器的経時変化の安定した試料を加熱した際に認められるのであるから、両磁器の強誘電性の差に起因すると思われる。付言するならば低周波での  $\tan \delta$  は強誘電性の一つの目安と為し得る。第 6, 7 図共に加熱直後の変化の割合が大きい故変化量全体の判定には測定開始時期が重要である。上述の如く加熱後に相当な経時変化が認められるのであるから冷却方法に依ても変化に差があると思われる。第 8 図は A 種の磁器を急冷（極付後直ちに雰囲気室温とする）せる場合と除冷（極付後約 3 時間程で室温とする）せる場合の 70KC での誘電率の比較である。第 9 図は A 磁器を急冷せる場合と除冷せる場合の 70KC での  $\tan \delta$  の比較である。以上の第 8, 9 図よりは急冷の場合と除冷の場合の差は殆ど認めら



第 7 図

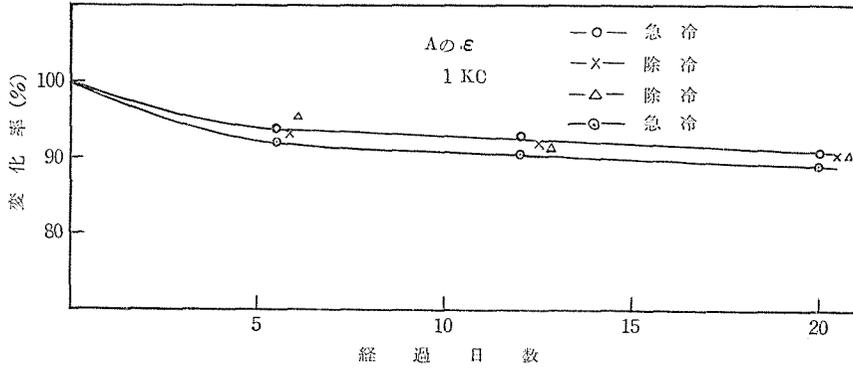


第 8 図

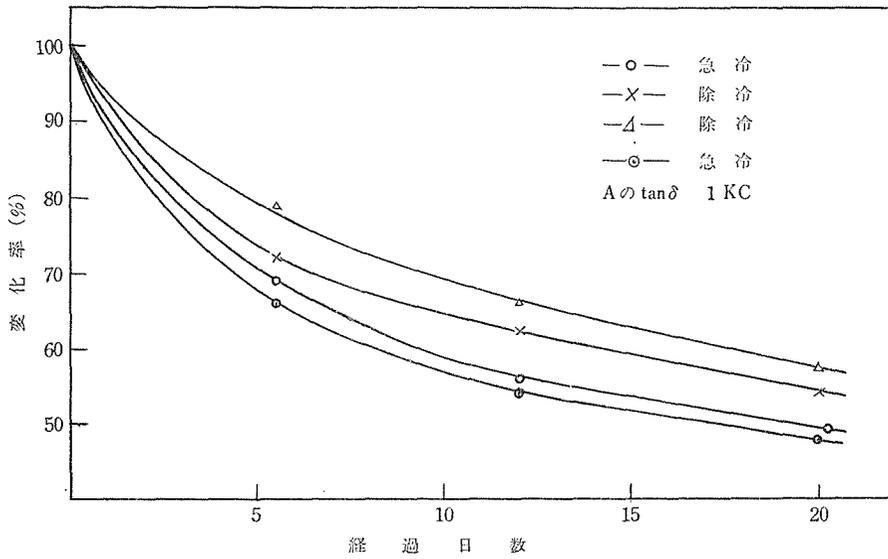


第 9 図

れない。A磁器を急冷せる試料と除冷せる試料の周波数 1 KC における誘電率の比較を第10図に、同じく 1 KC における  $\tan \delta$  の比較を第11図に示す。第10図は第8図と

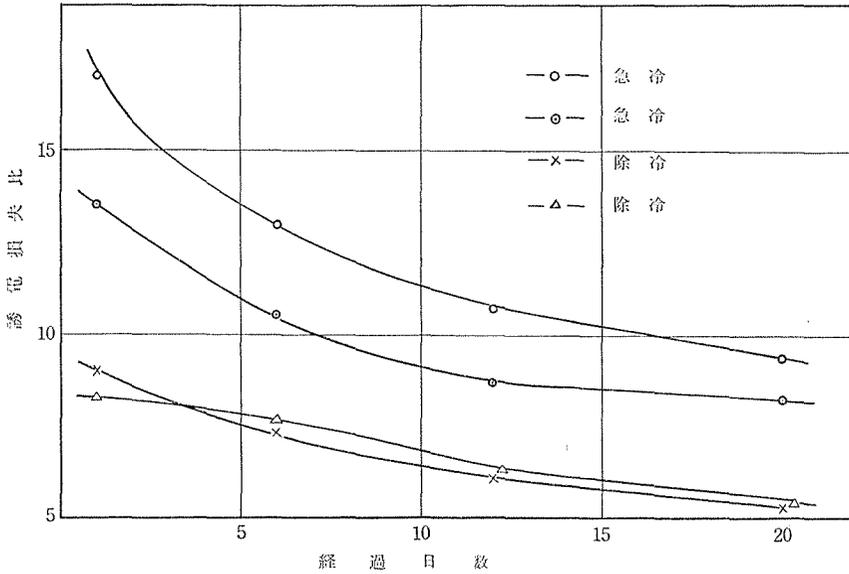


第 10 図



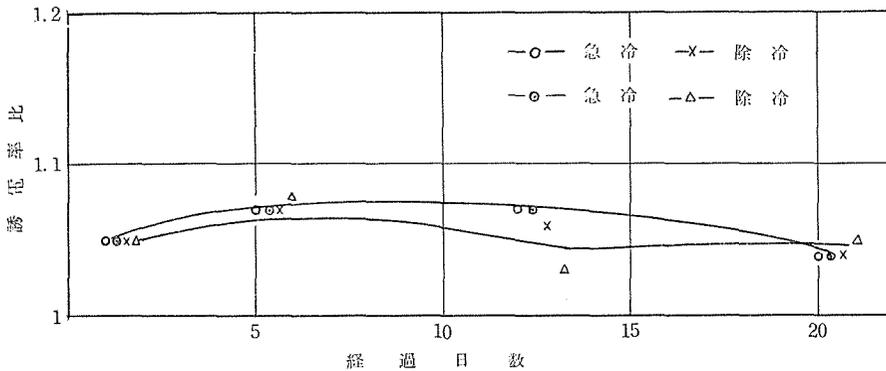
第 11 図

殆ど同様で従つて急冷，除冷間の差も存在しない。第11図では急冷せる試料の方が除冷の試料より  $\tan \delta$  の変化で5乃至10%程大きい様である。所が急冷試料の1 KCにおける  $\tan \delta$  の値は除冷試料の  $\tan \delta$  の値に比べて最初はおよそ倍位に大きい。70 KCでの  $\tan \delta$  の値は急冷試料でも除冷試料でも殆ど変らぬ。そこで1 KCでの  $\tan \delta$  対500 KCでの  $\tan \delta$  の比を急冷試料と除冷試料について記せば第12図の如くなる。低周波数で



第 12 図

の損失では強誘電的分域構造に基因する分が支配的であり、高周波数でははるかに微細な双極子が損失に主に寄与するという簡単な模型的考え方を採るならば、第12図における比の値の小さい試料程低周波での経時変化も少く且損失も小さいことになる。この様な考え方は測定温度がキューリー点に近い(5乃至10°C程低い)ことを思えば相当な真実性があると思われる。第8,10図における如く誘電率の経時変化では測定周波数に因る差が極めて小さいことは、低周波数にをける上述の分域構造の寄与が  $\tan \delta$  に対する場合より少い故と思われる。1KCでの容量対500KCでの容量の比を示せば第13図の如

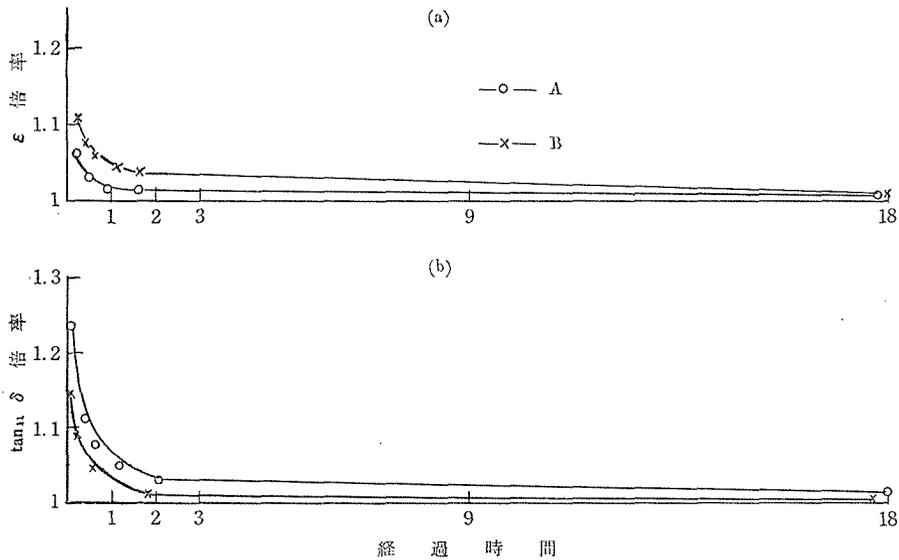


第 13 図

く、急冷と除冷の差も認められず数値も 1.1 以下である。結局焼成及極付後の冷却は慎重に行うべきである。

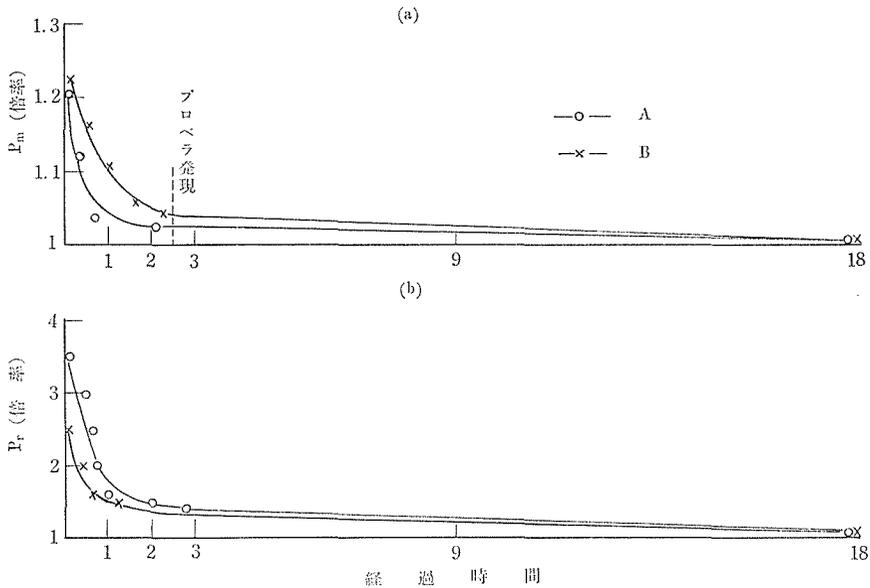
### 5 低温加熱後の経時変化

例えば第 6 図等より明かな如く経時変化の量は初めの部分に集中している様である。従つて処理後の状態を更に細く調べる必要がある。又実際に最大容量変化率の点(キューリー点より数度低い温度)で試料を使用する場合には、急激な電圧上昇に因る誘電体損等の為にキューリー点を越えて試料が加熱せられることがある。以上の二つの場合を考慮してキューリー点より僅かに高く加熱せられた直後の経時変化を検討する。なおこの場合は加熱前の状態が判明している故変化の時間、量は明らかになる。



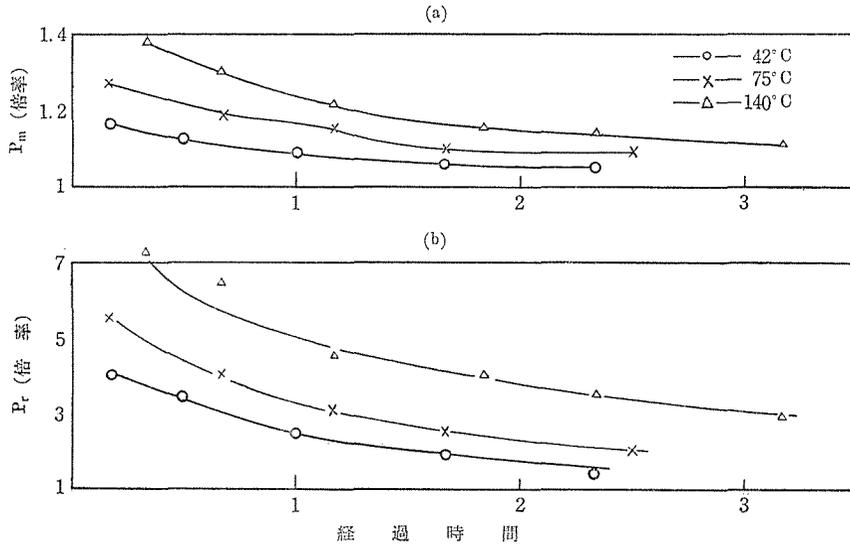
第 14 図

第14図はA磁器を 42°C で 15分、B磁器を 50°C で 20分加熱せる後 20°C、70KCにて測定せる誘電特性の経時変化を示している。14(a)図は誘電率、14(b)図は  $\tan \delta$  であるが強誘電性の強いA磁器の方がB磁器より変化量が大きいことは(b)図の方に現われている。即ち分域効果は  $\tan \delta$  の方に顕著である。変化時間は共に3時間程である。全く同処理をしたA、B両試料に 20°C で 60~、100V の電圧を加えてヒステリシスループを画かせ、最大分極  $P_{max}$  と残留分極  $P_r$  を読取りそれらの経時変化を第 15 図に示した。(a)は  $P_{max}$ 、(b)は  $P_r$  である。 $P_{max}$ 、 $P_r$  の変化は夫々第 14 図の誘電率、 $\tan \delta$  の変化によく似ている。即ち15 (b) 図で言えばA磁器の方がB磁器よりヒステリシスループが明らかに太つている。図に点線で示したのはプロペラ型の現われ始める位置である。

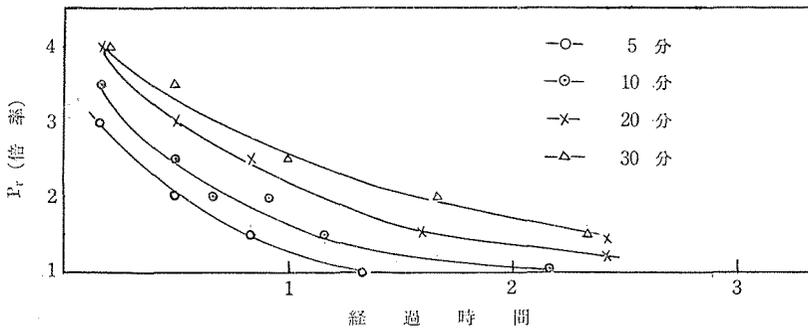


第 15 図

14及15図で縦軸の1は加熱前の状態である。15図の(a)と(b)を比較すれば最大分極の変化より残留分極の変化の方がはるかに大きい。即電界の小さい所での変化が大きいのである。従つて加熱は電界の低い所での分域効果を大きくしている。時間を経ると電界の低い部分の分域効果は次第に減少し、電界の高い部分ではそれ程分域効果が減少せぬ故にプロペラ型が現われるのであろう。A磁器の加熱時間を30分とし加熱温度を42°C 75°C 140°Cの三種とせる場合の $P_{max}$ と $P_r$ の変化状態を第16(a), (b)図に示す。測定条件は15図と同様である。この結果より加熱温度の高い程変化量が大きく、変化時間は永く、プロペラ型の発現は遅くることが判る。次に加熱温度を42°Cとして加熱時間を5, 10, 20, 30分とせる場合の $P_r$ の値を第17図に示す。加熱時間は30分以上に増しても変化量は増加せぬようである。第14図より第17図に至る実験では試料はすべて室温のデシケータ中に放置せられた。しかしキューリー温度に対する保存温度の取方は経時変化に重要な影響を持つと思われる。A磁器を42°Cで15分加熱後直ちに、12°Cの雰囲気中に保存、30°C中に保存、18°C中で交流100Vを加電しつつ保存して、この三種の試料について18°Cで100Vを加えてヒステリシスループを画かせ $P_r$ と $P_{max}$ を測定して第18(a)図と第18(b)図にそれらの経時変化を示した。この際測定時間は1乃至2分であつて経時変化には殆ど影響せぬと考えられる。18図(a)及(b)より12°C中で保存せる試料の変化量が最大で130分位でプロペラ型が現われる。30°C中で保存せるものは約60分後には $P_r, P_{max}$ 共に安定となるがプロペラ型は現われぬ。18°C中で100Vを加電し



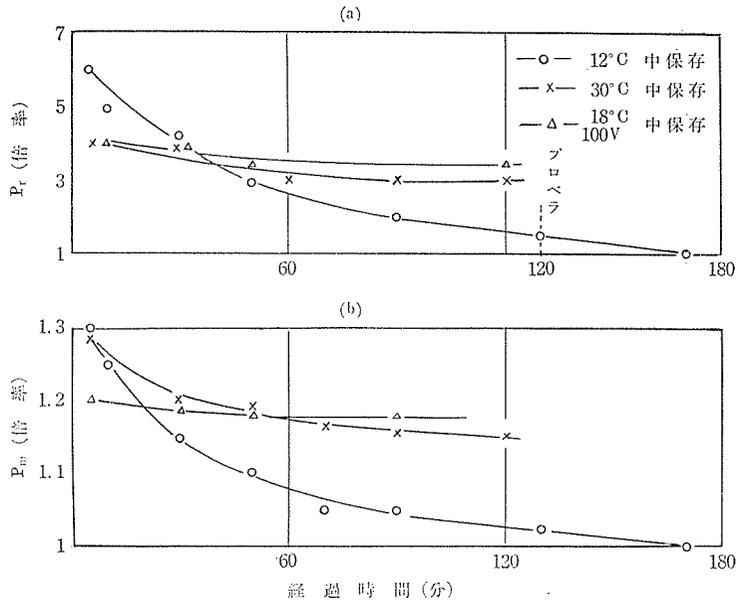
第 16 図



第 17 図

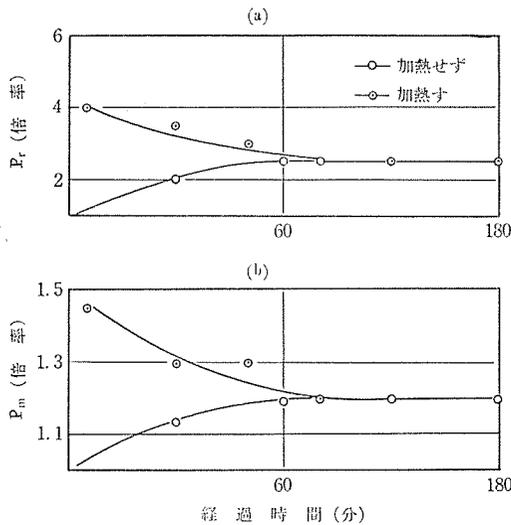
つつ保存せるものは最も速かに安定するがプロペラ型は発現せぬ。30°C 中で保存せる試料について考えれば、42°C 中で15分加熱後 30°C 固有の分域構造及分域の mobility に到達して着着するのに60分程を要するのであつて、この状態は保存温度により異り 30°C の状態ではプロペラ型は観られぬことになる。180°C 中で 100V を加電しつつ保存せる試料について言えば、上述の分域構造及分域の mobility の状態は温度のみならず電界によつても大きく影響されているのである。之等の議論はキューリー温度より10乃至 20°C 低い温度での強誘電磁器（主としてAの種類）に関してなされている。

そこで室温に永らく放置された 30°C 中に保存せる試料と 42°C で30分処理後 30°C



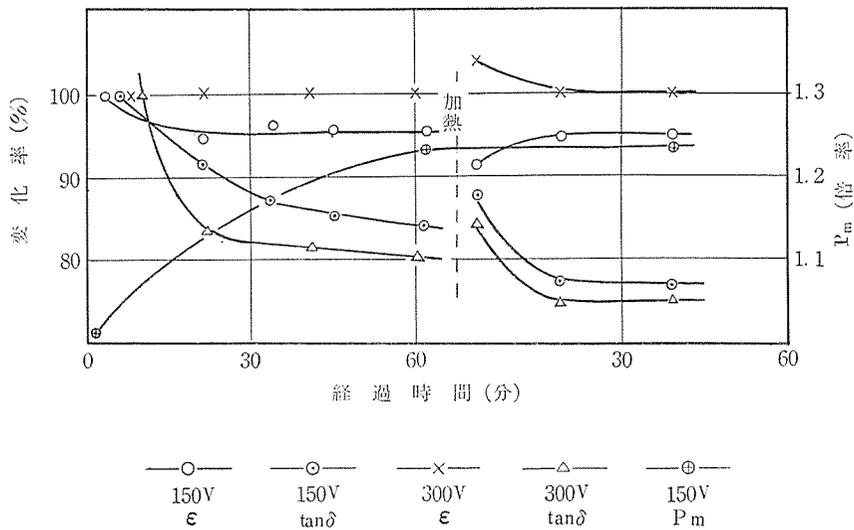
第 18 図

中に保存せる試料の経時変化を第19(a)図と19(b)図に示す。19(a)図は  $P_r$  , 19(b)図は  $P_{max}$  の経時変化である。42°C で加熱せる試料でも加熱せぬ 試料でも共に  $P_r$  ,  $P_{max}$  の何れもが約 60 分で一致して安定になっていることは上述の固有状態の存在を示している



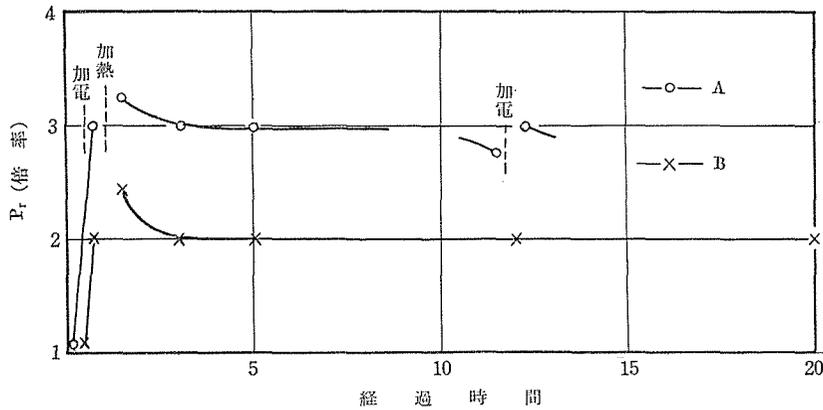
第 19 図

と思われる。この際 30°C なる温度は A 磁器で双極子の配向の極めて容易なキュリー温度と分域構造の充分成長する低温度の中間に相当し、かかる温度では安定状態でも分域易動度が大きく上述の測定方でプロペラ型が観られないことは推察出来る。A 種の磁器で温度を 30°C とし更に直流偏倚電圧を印加しつつ保存せる際の経時変化を調べると第20図の如くなる。印加電圧 150V の試料は約20分で安定になるが初めの20分間で誘電率で 5% ,  $\tan \delta$  で10%程低下している。印加電圧 300V の試料では誘電率は不変,  $\tan \delta$  は20分間に15%程低下しているが印加電圧



第 20 図

150V の試料より速かに安定している。即ち第19図との比較より、偏倚電圧は分域構造と其の易動度に対する強制力の故に安定状態への到達を促進する効果を有している。しかも偏倚電圧の高い程促進効果は大きく、又誘電率には分域よりも双極子が多く寄与するとすれば、 $\tan \delta$  は誘電率よりも安定するのに手間取るわけである。之等の試料を約70分後に  $42^\circ\text{C}$ 、15分間加熱し更に継続して測定せる値を引続き示してある。印加電圧150V の試料の誘電率の変化のみが増加する傾向を示しているが、偏倚電圧が低い故加熱直後の易動度の大きい状態では偏倚電圧効果が充分現われても後次第にこの効果が減少する故と思われる。この試料は加熱前のヒステリシスループでは殆ど偏極が存在しないが加熱後のループでは明らかに偏極が認められた。 $P_m$  は加熱前と加熱後30分以上経過した値では殆ど一致している。 $\tan \delta$  の変化が誘電率と逆であるのは、不足気味の偏倚電圧に対しては、 $\tan \delta$  を支配する分域と誘電率に寄与する構造の加熱直後における振舞が異なる故であろう。充分な偏倚電圧下に於ては、すべての構造が安定で加熱に因る易動度の増大に伴い  $\tan \delta$  も誘電率も増加するが後次第に減少すると考えられる。 $\tan \delta$  の安定値が加熱前に比して減少している故加熱後の分域構造は加熱中の偏倚電圧印加の為に加熱前の構造と異なっている様である。A, B 磁器試料の偏倚電圧特性測定前と後における  $P_r$  の変化を第21図示す。更にAを  $42^\circ\text{C}$  で15分、Bを  $50^\circ\text{C}$  で15分加熱した後でも  $P_r$  はそれ程増加しない。即ち直流加電に因ても分域の易動度はかなり増大することが窺われる。図より同じ直流厲振が繰返し加へられるならば各加電後の  $P_r$  は一定であり、加電前の  $P_r$  は若干減少している事が判る。但最初の加熱後の保持温度は



第 21 図

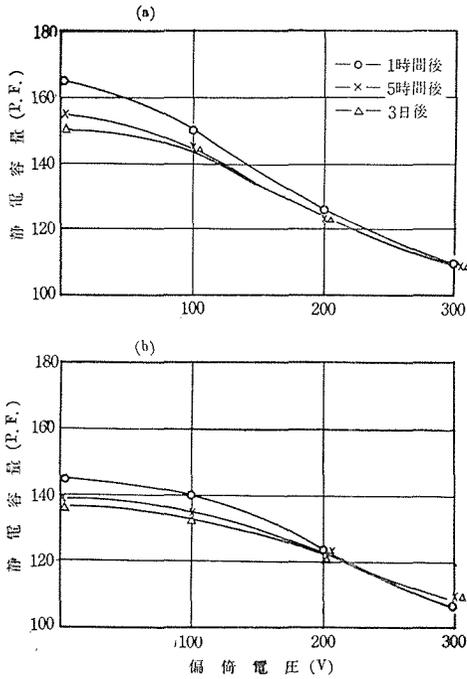
30°C, 測定温度は約18°C (室温) である。実用的にはキュリー温度よりわずかに低い温度では, 電圧印加により特性安定に要する時間を相当に短縮し得る。又短時間の直流加電に対しても, 加熱とは関係なしに, 其後の経時変化を考えねばならぬ。

## 6 電圧容量特性の経時変化

偏倚電圧に対して容量の変化する様子を第22図より24図に示す。22(a)図はA磁器試料を42°C, 15分加熱して直後, 5時間後, 3日後で測定した値を示す。測定及び保持温度は30°C, 測定周波数は70KCである。22(b)図はB磁器試料を60°C, 15分加熱後同様条件で測定した容量値を示している。(a), (b)両図を検討すれば電圧容量変化率の経時変化は明らかに認められるが, 変化率を最大にする偏倚電圧の値は各試料については不変であることが判る。A, B両試料を600°Cで40分加熱して5時間後, 1日後, 5日後, 22日後に測定した電圧容量曲線を第23及び24図に示す。測定条件は第22図と同様である。第23図と24図より, 容量変化率を最大にする偏倚電圧値も次第に高い方へ移っている。電圧容量変化率は次式で示される。

$$\delta = \frac{\Delta C}{C} / \Delta E$$

$\delta$  の経時変化を第25図に示す。高温加熱後の $\delta$ 値は低温加熱後の値よりも大きい。しかし前者も2週間程経てば大体安定していると思われる。熱的取扱に於て全く同様であった2ケの試料(A磁器)を低温及び高温加熱して後安定状態で誘電率を計算すれば高温加熱(約600°C)せる試料の方が10%程大きい様である。即ち600°C程度の加熱でも磁器の安定状態における内部構造に間接的な影響を与えるものと思われる。第25図で高温加熱後の $\delta$ が低温加熱後の値よりも数%程大きいこともかかる理由に因ると思

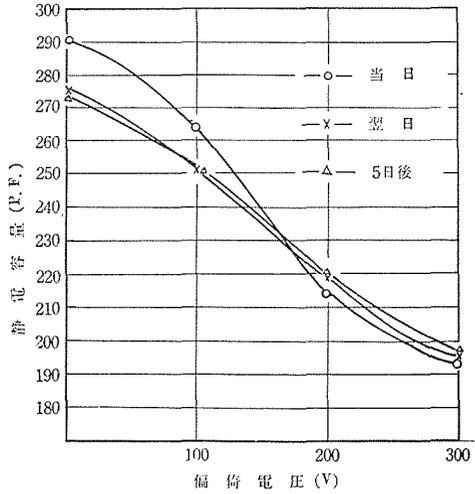


第 22 図

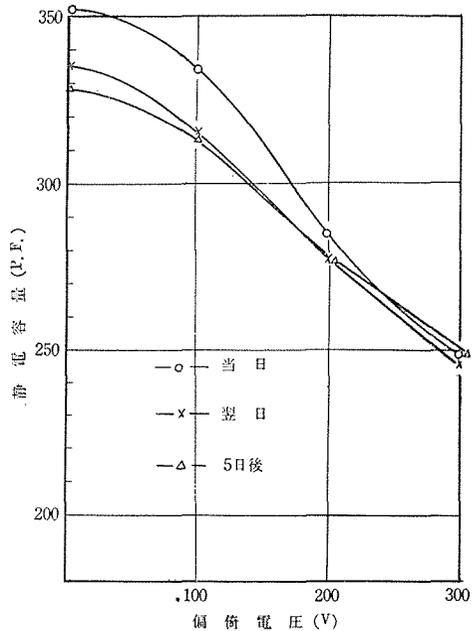
われる。

### 7 高温加熱後の経時変化と キュリー温度について

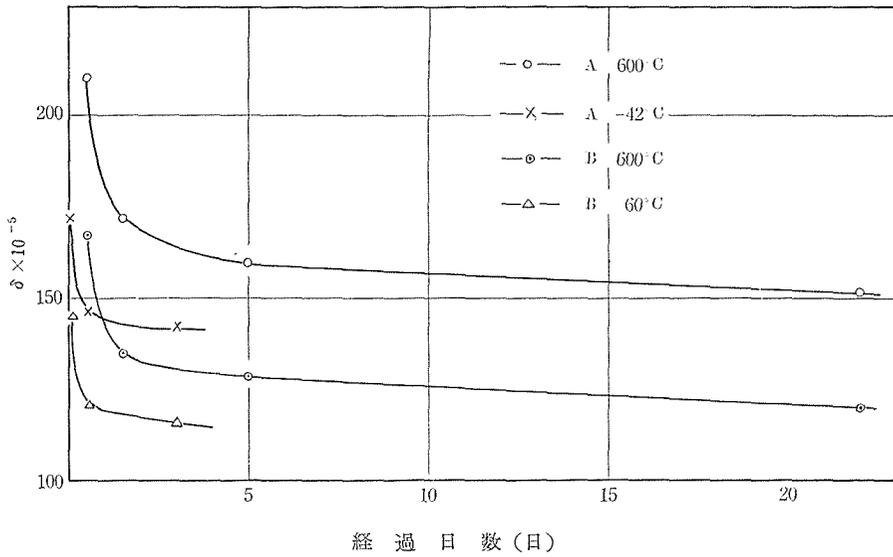
第 4 表に示される 6 種類の磁器試料の誘電率の経時変化を第 26 図に記す。この図の始めの約 40 日間は春より夏に至る期間であるから、デシケーター中の温度は平均して 20°C 位と看做し得る。各試料の加熱温度は 800°C 位、冷却時間 3 時間、測定温度 25°C 周波数 73KC なる条件である。E、G 磁器試料は保存温度が殆どキュリー点以上であるにも係わらずかなりの経時変化を示している。H 試料はキュリー点程度に保存されたと思われる。この三種の磁器では経時変化は



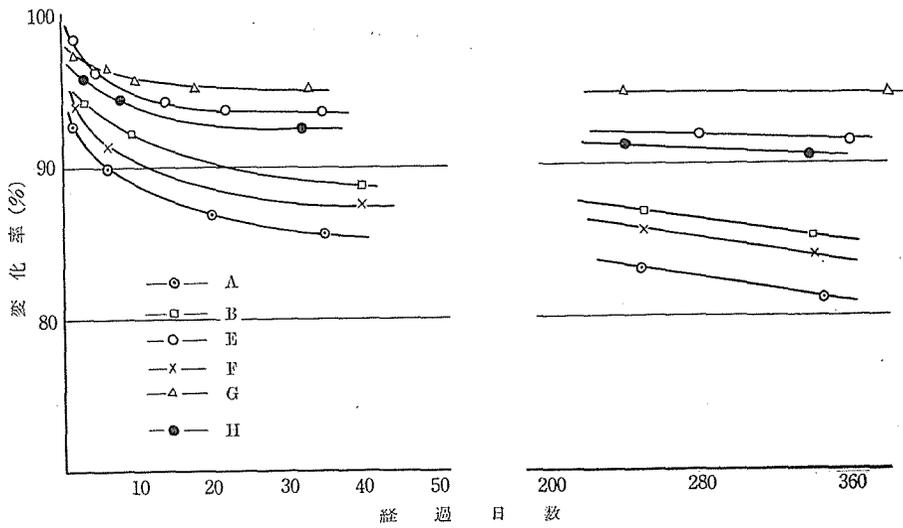
第 23 図



第 24 図



第 25 図



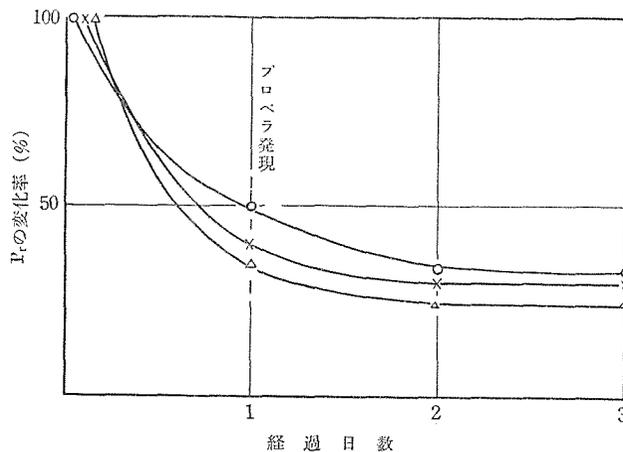
第 26 図

大体 exponential の傾向を示す。A, B, F の各試料では保存も測定もキューリー点以下であり其の経時変化は exponential より急に低下する。この両群の差は  $\tan \delta$  に関

しては一層著しい。

第 4 表

試料	成分	キュリー温度 (°C)
A	(Ba-Sr) TiO <sub>3</sub>	37
B	A + Pb Zr O <sub>3</sub>	43
E	(Ba - Sr) Ti O <sub>3</sub>	9
F	同上	45
G	(Ba-Sr) Ti O <sub>3</sub> + Pb Zr O <sub>3</sub>	8
H	同上	20



第 27 図

第27図にはんだ付後の経時変化を示す。試料は総てA磁器で 20°C でのヒステレシスループより  $P_r$  を求めた。何れも約1日後にはプロペラ型が発現して安定する様である。

## 8 経時変化に関する一般的考察

第26図で E, G 等の磁器がキュリー温度以上でもかなりの経時変化を示す理由は、磁器的経時変化の存在がキュリー点付近において磁器の誘電的構造に直接的影響を与えている為と思われる。次に低温加熱の場合プロペラ型の消失と出現は、キュリー点を中心としての加熱及経過時間で問題となるのであるから、磁器的性質の時間に伴う変化の結果ではなくて強誘電磁器内部の分域構造の本質的特性と看做すべきである。而してこの変化の安定した状態で存在する抵抗が所謂磁器的拘束なのであろう。この低温加

熱の際の分域易動度を  $\phi_1(t)$  と置く。高温加熱の際は磁器内部の構造其のものが変化するのであるが  $\phi_1(t)$  は一定と見て易動度は

$$m = \phi_1(t) + \phi_2(f)$$

と考えられる。 $f$  は経時変化する磁器的要素であり第26図の E, G 等の磁器試料の変化と同傾向を有すると考えられる故、実験式として次式が適すると思われる。

$$f = -k \log_{10} t + K$$

ここで  $\phi_2$  は  $f$  よりも急な変化を示し、 $f$  の内容としては機械的歪、磁器質の不均一性、遊離イオンの存在等が考えられる。

## 9 結 言

(1) 強誘電磁器の誘電特性等は焼成後半年乃至1年を経て安定化する。この際の変化率は強誘電性の強い磁器程大きく、A磁器では誘電率で30%、 $\tan \delta$  で45%程度減少し、B磁器では誘電率で20%、 $\tan \delta$  で30%程度減少する。キューリー温度を超えぬ範囲では誘電特性の温度履歴は小さくて而も経時的に減少する。(2) 極付に相当する高温加熱後の経時変化は約2~3週間で安定化する。同一試料で言えば変化率の最大なのは低周波で測定せる  $\tan \delta$  の値で、加熱後の急冷と除冷の差もこの  $\tan \delta$  の比較に依て認め得る。しかし急冷せる試料では  $\tan \delta$  の変化も又  $\tan \delta$  自身も大きい故焼成後、極付後の冷却は慎重に行うべきである。(3) 試料をキューリー温度よりやや低い電圧容量変化率最大の温度で使用する場合は先ず偏倚電圧を加えて次いで所要の温度になして約30分経れば充分安定化する。ヒステレンスループより求められる  $P_r$ ,  $P_m$  の経時変化は誘電特性の変化と合致する故安定状態はヒステレンスループで判断すれば便利である。使用中キューリー温度以上に加熱された際も30分程で安定化する。ハンダ付後は約1日で安定化する。(4) 加熱後の電圧容量変化率  $\delta$  も大体誘電特性と同程度の経過時間で安定化している。しかし高温加熱後の方が数%高い値を示した。(5) 強誘電磁器はキューリー温度以上でもかなりの経時変化を示し exponential の傾向を示すことが明らかにされた。高温加熱後の分域易動度を時間  $t$  の函数形に導びく為に、低温加熱後の易動度と exponential な経時変化をする磁器的要素の函数で表現される易動度の和として示した。かくしてキューリー点加熱と焼成又は高温加熱後の経時変化の差を検討した。焼成又は高温加熱後の安定を速めるには機械的歪を減らし磁器質の均一性を増し、遊離イオン等を減らすことが効果あると思われる。終りに臨み終始御指導を戴いた東京工業大学教授齋藤幸男博士並に研究全般に御援助御協力下さった同学山中俊一教官に深甚なる謝意を表する次第である。

## 文 献

- (1) 土屋・山中：電学誌75, 803 (昭30)
- (2) 斎藤・土屋・山中：昭31電学会連大論文集
- (3) 田中：BaTiO<sub>3</sub> と其の応用 (昭30) オーム社
- (4) Malcolm : J. App. phys. 24, 1334—5 (1953)
- (5) W. P. Mason : J. A. S. A. 27, 73 (1955)

## Summary

### Time Variations of the Ferroelectric Ceramics

Hidetoshi TSUCHIYA

(Department of Communication Engineering, Faculty of Engineering)

Time effects of ferroelectric ceramics have been reported for the uses of nonlinearity circuits retained near the Curie point.

Time variations of the ceramic hysteresis loop are consistent with dielectric constant and loss variations after being heated. Experiments were made on time variations after being sintered and heated at high or low temperatures.

Under suitable bias voltage and other conditions, ceramic elements work stably on the steep slope just below the Curie temperature.

Time effects after being heated at high temperatures are influenced strongly by time variations of the ceramic factors which continue for the period ranging from several weeks to several months. From this view point, the difference between time variations after being heated at high (electrode baking) or low (about the Curie point) temperatures are discussed.