

BaTiO₃ 저온 소결 및 유전성에 미치는 Bi₂O₃/Li₂CO₃의 영향

윤기현·신현민·강동현
연세대학교 공과대학 요업공학과
(1989년 11월 16일 접수)

Effect of Bi₂O₃/Li₂CO₃ on Low Temperature Sintering and Dielectrics of BaTiO₃ Ceramics

Ki Hyun Yoon, Hyun Min Shin and Dong Heon Kang
Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei Univ
(Received November 16, 1989)

요 약

BaTiO₃에 액상 소결 조제로서 50m/o Bi₂O₃+50m/o Li₂CO₃를 첨가하여 저온 소결한 시편의 유전성을 조사하였다. 소결 조제의 첨가량이 증가함에 따라 밀도 증가 및 입자 성장이 뚜렷하게 나타났으며 1.0w/o 이상 첨가시 순수한 BaTiO₃ 이론 밀도의 96%에 이르는 치밀한 소결체를 얻었다. 유전상수의 최대값은 소결조제량의 증가에 따라 증가하였으며 또한 c/a의 감소 현상과 더불어 큐리 온도가 약 79°C까지 저하하는 경향을 보였다. 이는 소결 조제의 조성인 Bi와 Li의 BaTiO₃ 격자 치환 효과 및 소결성 증진에 기인한 것으로 보여진다. 반면에 소결 조제를 1.25w/o 첨가하여 소결 유지 시간을 늘린 경우, Li의 휘발에 의하여 큐리 온도 및 시편의 c/a가 증가하였다.

ABSTRACT

Effect of Bi₂O₃/Li₂CO₃ on low temperature sintering and dielectric property of BaTiO₃ ceramics has been investigated. For the specimen sintered at 1100°C, it was densified to 96% of BaTiO₃ theoretical density by the addition of 1.0-1.25w/o Bi₂O₃/Li₂CO₃. Maximum dielectric constant increased and Curie temperature lowered with the increase of Bi₂O₃/Li₂CO₃ content, which probably can be explained by the substitution of Bi³⁺, Li¹⁺ on BaTiO₃ lattice. The volatilization of Li¹⁺, resulting from the increase of soaking time at 1100°C leads to the increase of Curie temperature and tetragonality of the specimen.

1. 서 론

전자 부품에 사용되는 세라믹 유전체는, 전자기기의 집적화와 소형화 흐름에 따라 단층형에서 적층형(MLC)으로 전환되어 연구되고 있는데, 널리 사용되는 강유전체 BaTiO₃의 경우, 소결시 1350°C 이상의 고온이 요구되어

고가의 전극재료(Pt, Pd) 사용 문제가 대두되고 있으며 그에 따라 귀금속이 아닌 저가의 전극재료를 사용하기 위하여 보다 저온에서 BaTiO₃를 소결하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다¹⁾.

지금까지의 연구 내용을 보면 주로 저온 용융 flux나 glass를 BaTiO₃에 첨가한 저온 액상 소결에 관한 것인

데, Burn 등은²⁾ CdO-Bi₂O₃-B₂O₃ glass 를, Subbarao 등은³⁾ Bi₂O₃-B₂O₃ glass 를 첨가하고 또한 Park⁴⁾은 Pb₅Ge₃O₁₁, Haussonne 등은⁵⁾ LiF 를 각각 첨가하여 1000~1100°C 온도 범위에서 치밀화를 이룰 수 있음을 보고한 바 있다. 그러나 이때 첨가된 소결 조제에 의해 BaTiO₃ 유전성이 크게 저하되거나, BaTiO₃ 격자내로의 치환등에 의한 큐리온도(Tc) 변화등의 문제점이 나타났다. 이는 BaTiO₃에 첨가된 소결 조제가 저유전성이거나, 치환시 전하 보상이 이뤄지지 않았기 때문으로 보여진다. Cheng 등⁶⁾은 Pb(Zr, Ti, Nb)O₃(PZTN)계에 Bi₂O₃/Li₂CO₃를 첨가하여 저온 소결 및 전하 보상에 의한 유전성의 향상을 pair doping 효과로 설명한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 아직 BaTiO₃계에 대해 그 응용이 미비한 저융점 Bi₂O₃/Li₂CO₃를 이용하여 pair doping 한 BaTiO₃ 시편의 소결 특성 및 유전성에 대하여 논하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시편 제조

BaTiO₃를 합성하기 위해 Hayash 사의 GR 급 BaCO₃와 TiO₂분말을 몰비 1:1로 칭량하여 볼밀로써 에탄올을 매체로 하여 24시간 동안 분쇄 혼합하였다. 혼합시료는 잘 건조하여 알루미늄이나 도가니 내에서 1100°C, 2시간 동안 하소한 후 XRD 분석을 통하여 BaTiO₃가 합성된 것을 확인하였다. flux 로 택한 GR 급 Bi₂O₃(Jassen Chemical Co), Li₂CO₃(E.Merck Co.)를 각각 50m/o씩 칭량, 혼합하여 Table 1에 나타난 조성에 따라, 앞서의 시료 혼합 방법으로 합성된 BaTiO₃ 분말과 혼합, 건조한 후 직경 10 mm 정도의 원판형 시편을 예비 성형후 20000psi 압력으로 등압 성형하였다. 성형 시편은 백금판 위에서 300°C/

hr 승온 속도로 소결을 행하였다. 이때 각각 900~1200°C 온도 범위내에서 40분간 소결한 결과, 첨가량의 전 조성 범위에 걸쳐 BaTiO₃이론 밀도대비 90%이상의 치밀함을 보였던 1100°C에서 소결한 시편을 본 실험에서의 측정 시편으로 사용하였다. Table 1에는 1100°C에서 40분간 소결한 시편의 소결성을 보여준다. 또한 소결 시간 변화에 따른 유전성을 조사하기 위하여 Bi₂O₃/Li₂CO₃를 1.25w/o 첨가한 시편의 소결 유지 시간을 각각 40분, 120분, 240분으로 변화시켰다. 시편의 유전성 측정을 위해서 소결 시편의 양면을 잘 연마하여 Ag paste 를 도포한 후 470°C에서 열처리하여 측정용 시편으로 사용하였다.

2.2. 측정

시편의 밀도는 Pycnometer 를 사용하여 측정하였고 소결체 조성에 따른 결정 구조의 변화는 (002), (200)면의 XRD 회절 피크로서 확인하였다. 시편의 미세구조의 경우, 입자크기, 제2상 생성여부 및 기공변화를 관찰하기 위하여 EDX 가 부착된 SEM 을 이용하여 파단면을 조사하였다. 또한 연마면에 대한 미세구조는 SiC 연마지와 γ -Al₂O₃분말(0.05 μ m)로 시편 표면을 잘 연마하고 끓는 85% H₃PO₄용액중에서 1~5분 정도 부식한 후 SEM 으로 관찰하였다. 유전 특성의 경우, 시편을 실리콘 오일 내에 담근 후 10~150°C 온도 범위에서 LCR meter 를 이용하여 유전 상수 및 손실의 온도 의존성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결 특성

본 실험에서 택한 1100°C에서 40분간 소결한 시편의 상대 밀도와 선수축율은 앞의 Table 1과 같다. Bi₂O₃/Li₂CO₃량이 증가함에 따라 밀도가 증가하다가 1.0w/o 이상 첨가시 부터 이론 밀도의 96% 정도의 치밀화를 보이고 더 이상 첨가시 거의 유지되며 선수축율도 유사한 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 일반적으로 보고된 액상 소결 효과를 나타내며⁷⁾ 이는 flux 로 사용된 상대적으로 낮은 융점을 갖는 Bi₂O₃(817°C)와 Li₂CO₃(618°C)가 소결시 reactive liquid phase 를 형성하여 보다 저온에서 입자간의 소결 반응을 촉진한 것으로 생각된다⁸⁾. 이때 1100°C 소결 온도에서도 0.5, 0.75w/o 첨가한 조성의 밀도가 상대적으로 낮은 것은 Bi₂O₃/Li₂CO₃(B/L)량이 적음으로 인하여 생성되는 액상량이 적기 때문이다⁹⁾. 특히 Fu 등은¹⁰⁾ PLZT 소결시, Li₂CO₃와 Bi₂O₃간의 화학적 반응이 없다

Table 1. Composition, Relative Density and Linear Shrinkage of Specimens.

Specimen Number	Amounts of (50m/o Bi ₂ O ₃ + 50m/o Li ₂ CO ₃) (w/o)	Relative density (%)	Linear shrinkage (%)
BL-1	0.5	91	12
BL-2	0.75	94	15.2
BL-3	1.0	96	16.2
BL-4	1.25	97	16.8
BL-5	1.5	96.4	16.8

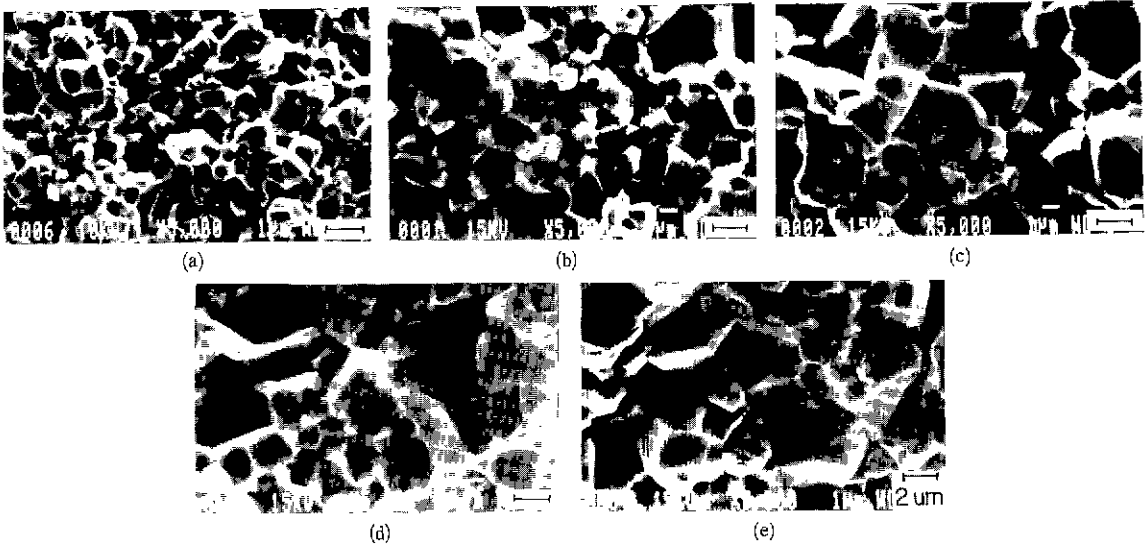


Fig.1. SEM photographs of fractured surface for BaTiO₃ ceramics with Bi₂O₃/Li₂CO₃ ; (a) 0.5w/o, (b) 0.75w/o, (c) 1.0w/o, (d) 1.25w/o and (e) 1.5w/o.

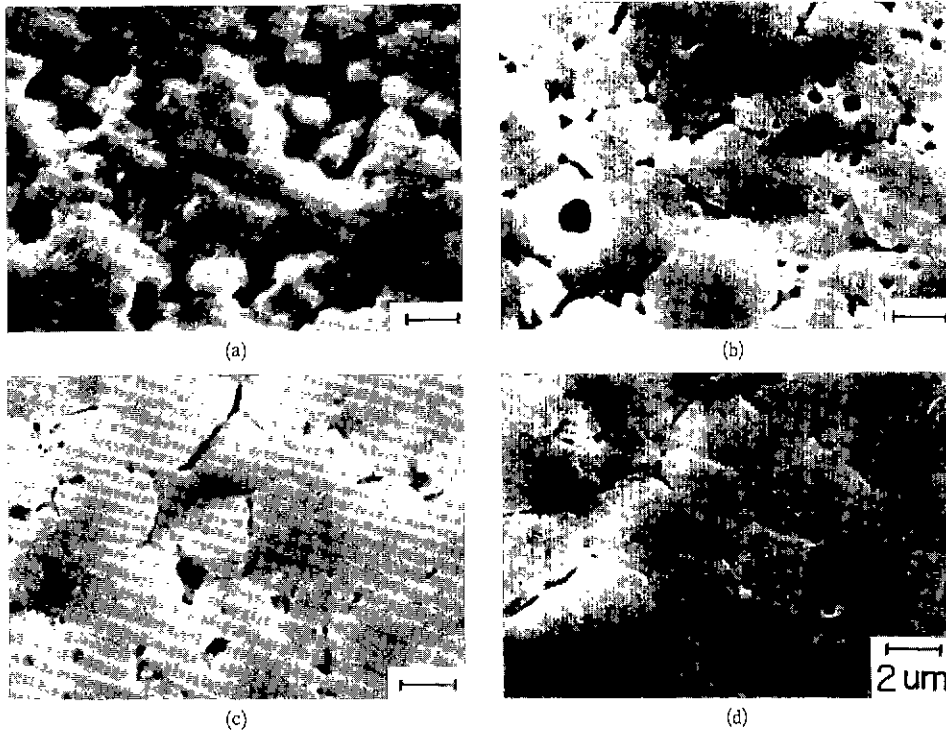


Fig.2. SEM photographs of polished surface for BaTiO₃ ceramics with Bi₂O₃/Li₂CO₃ ; (a) 0.5w/o, (b) 1.0w/o, (c) 1.25w/o and (d) 1.5w/o.

면, 약 773°C에서 pair doping 된 Bi₂O₃와 Li₂CO₃간에 생

성되는 액상효과에 의해 1050°C에서 이온 밀도 95%정도

의 치밀한 PLZT 시편을 얻을 수 있음을 보고한 바 있다.

위와 같은 B/L 첨가량 변화에 따른 소결성은 Fig.1, 2에서의 미세구조 사진에서도 잘 보여 준다. Fig.1에서는 조성에 따른 시편의 파단면을 보여주며 Fig.2는 얼마하고 부식한 시편의 미세구조이다. B/L 양이 증가함에 따라 기공이 감소하고 입자 크기가 증가하고 있으며 특히 초기 조성에서의 변화가 현저한데 이는 앞의 밀도 변화에서도 확인한 바 있다. 또한 소결과정을 통한 제2상의 석출 여부는 XRD, EDX 분석에 의해서 확인되지 않았는데 이는 본 실험조성 범위내에서 첨가한 높은 용해도를 갖는 Bi₂O₃/Li₂CO₃가 액상 소결과정을 통하여 BaTiO₃ 입자내로 거의 흡수된 것으로 생각된다⁹⁾.

3.2. 유전 특성

Fig.3은 본 실험의 조성에 따른 유전 상수의 온도 의존성이다. 그림에서 볼 수 있듯이 첨가량의 증가에 따라 유전 상수는 증가하며 큐리온도(Tc)의 저하 현상이 뚜렷하다. Fig.4에서는 이러한 Tc 변화 및 XRD peak에서 구한 각 조성 시편의 tetragonality(c/a), unit cell volume의 변화를 보여주는데 첨가량의 증가에 따라 Tc 저하와 더불어 c/a, cell volume이 점진적으로 감소하고 있음을 알 수 있다.

Skanavi 등은⁹⁾ BaTiO₃의 Tc가 Ba²⁺(1.34 Å)자리에 치환된 Bi³⁺(1.02 Å)에 의해 저하됨을 보고하였으며 Haussonne⁵⁾등은 Li염을 첨가한 BaTiO₃의 경우, Li⁺(0.68 Å) 이온이 Ti⁴⁺(0.68 Å)자리에 치환되어 Tc를 낮추고, 이는 Li⁺과 Ti⁴⁺ 치환시 전하 보상을 위해 생성된

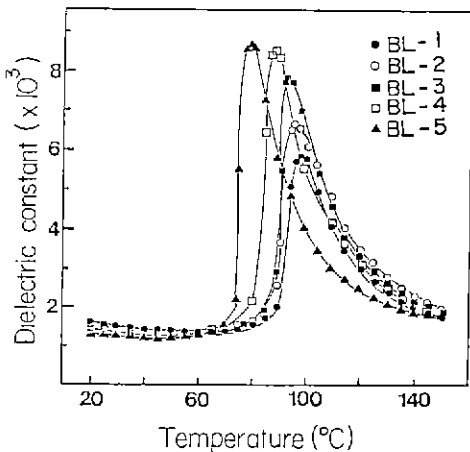


Fig.3. Dielectric constant vs. temperature for BaTiO₃ ceramics with Bi₂O₃/Li₂CO₃ at 1KHz

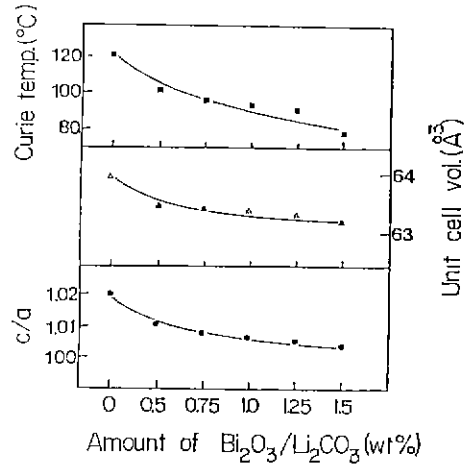
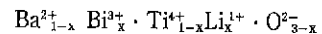


Fig.4. Curie temperature (Tc), unit cell volume and c/a for BaTiO₃ ceramics with Bi₂O₃/Li₂CO₃.

산소 공위에 의한 unit cell의 부피 감소에 따른 tetragonal에서 cubic 상으로의 cell distortion에 기인하며, 치환량의 증가에 따라 c/a가 감소함을 보고한 바 있다. 또한 이러한 perovskite 구조의 octahedral B 자리에 대한 Li⁺의 치환 효과는 Pb계 perovskite 복합 산화물계인 PFN-PFT 계에서도 밝혀진 바 있다¹⁰⁾. 따라서 본 실험에서의 첨가량의 변화에 따른 Tc의 저하 현상은, 첨가량의 증가에 따라 BaTiO₃의 Ba와 Ti 자리에 각각 Bi³⁺와 Li⁺의 치환량이 증가하므로 BaTiO₃의 tetragonality가 감소하고 그에 따라 더 낮은 온도에서 상전이(tetragonal-cubic)가 발생하는 것으로 생각된다. 또한 일반적으로 ABO₃ perovskite 구조의 A 자리에 +3가 이온 치환시 결정내의 결합 생성 역할을 위해서는 B 자리에 Li⁺등 낮은 원자가의 이온을 점진적으로 첨가해야 한다고 보고되어 있는데¹⁰⁾ 이로서 본 실험의 경우 ABO₃의 A, B 자리에 각각 Bi³⁺와 Li⁺를 치환하여 전하 보상을 위해 생성되는 과잉 산소와 산소 공위가 서로 상쇄되는 효과를 얻을 수 있을 것이다^{10,11)}. 본 실험 조성에서는 이 경우에 Bi₂O₃와 Li₂CO₃가 동일 몰량이므로 다음과 같은 결합식에 의해 BaTiO₃내에 산소 공위가 존재할 것으로 예상된다.



이에 따라 첨가량 증가에 의해 cell volume이 감소한 것으로 생각할 수 있으며 또한 작은 이온 반경을 갖는 Li⁺ 이온의 BaTiO₃의 interstitial 침입 가능성에 대한 Cheng 등의 보고⁷⁾를 참고한다면 Li interstitial 효과에 의해 생성

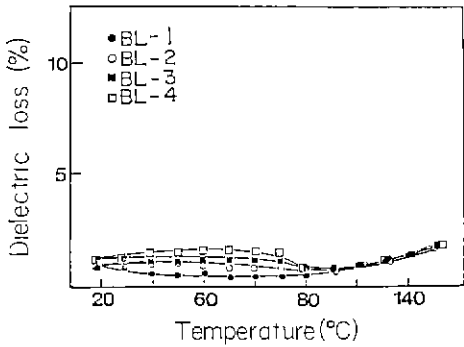


Fig. 5. Dielectric loss vs. temperature for BaTiO₃ ceramics with Bi₂O₃/Li₂CO₃ at 1KHz.

산소 공위는 줄어들 수도 있을 것이다. 이러한 B/L의 pair doping에 의해서 일반적으로 BaTiO₃ 소결시 첨가되는 Li염에 의해 생성되는 결함 농도를 줄어줄 수 있으며 이로서 저온 소결로 제조된 BaTiO₃의 유전 특성 형태가 Tc 부근에서도 9000정도의 높은 유전 상수를 나타냈으며, 또한 Bi 단독으로 첨가된 BaTiO₃의 유전 특성이, 확산 속도가 느리고 조성분포가 불균질함으로서 매우 broad한 확산 상전이(DPT) 형태를 보인 반면, pair doping의 경우 입계 및 void 등을 통하여 확산 속도가 빠른 Li¹⁰⁾이 Bi와 상호 작용하여 유전특성의 DPT 현상을 크게 억제한 것으로 생각된다.

유전 상수의 최대값의 변화를 보면, 첨가량의 증가에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 미세구조 및 밀도 변화에서 확인한 바 첨가량 증가에 따른 치밀화 증진, 입성장 효과와 기공의 감소에 따른 기공을 통한 discharge 억제 효과에 의한 것으로 볼 수 있겠다^{10,12,13)}. 이는 PFTN 계에서 Li₂CO₃ 량의 증가에 따라 치밀화가 촉진되어 유전 상수가 증가하였다는 Halmi 등의 보고¹⁰⁾와 Pb(Fe·W·Nb·Ti)O₃계에서 Bi₂O/Li₂O 첨가량의 증가에 따라 유전 상수 증가 및 Tc의 저하 현상을 보고한 Fu 등¹⁴⁾의 실험결과들이 잘 뒷받침해 준다고 볼 수 있겠다. 첨가량을 1w/o 이상으로 늘린 경우 유전 상수의 증가치가 약간 둔화된 것은 치밀화가 어느정도 이뤄진 영향으로 생각된다⁷⁾. 또한 상온 부근에서의 유전 상수는 첨가량 증가에 따라 감소하는 경향을 보이는데, 이는 입자 크기가 domain wall이 형성되는 0.8~1.0μm 크기를 넘어서면 domain wall 이동에 의하여 내부 응력이 상쇄되어 유전 상수가 저하된다는 Alt 등¹⁵⁾의 보고와 일치하고 있다.

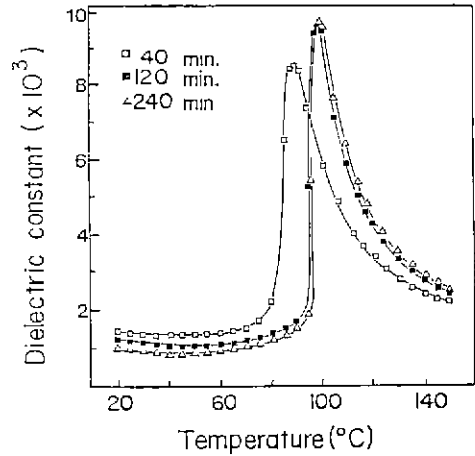


Fig. 6. Dielectric constant vs. temperature for the 1.25w/o Bi₂O₃/Li₂CO₃ added BaTiO₃ ceramics as a function of soaking time at 1100°C.

Fig 5는 조성에 따른 유전 손실의 온도 의존성이다. 전체적으로 0.002이하의 안정된 손실값을 보여주고 있으며 Tc 부근에서 강유전성이 사라짐으로 인한 감소 현상을 보인다. 상온 부근에서 첨가량이 많을수록 손실이 약간 높아진 것은, 첨가량의 증가에 따른 domain wall의 이동도가 높은 이유로 생각되며¹⁶⁾ donor 형태인 Bi가 단독으로 BaTiO₃에 첨가한 BaTiO₃의 손실값이 0.08~0.1 정도로 보고된 내용⁹⁾과 비교해 본다면 Bi₂O₃와 Li₂CO₃가 동시에

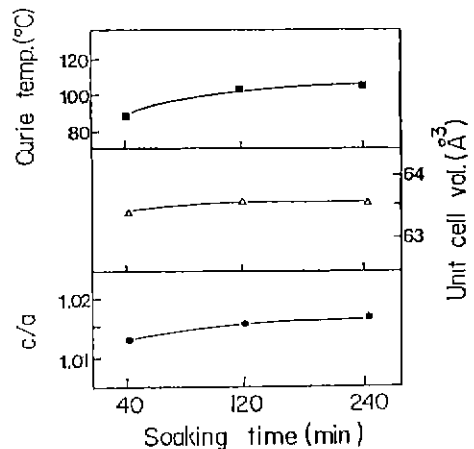


Fig. 7. Curie temperature(Tc), unit cell volume and c/a for the 1.25w/o Bi₂O₃/Li₂CO₃ added BaTiO₃ as a function of soaking time at 1100°C.

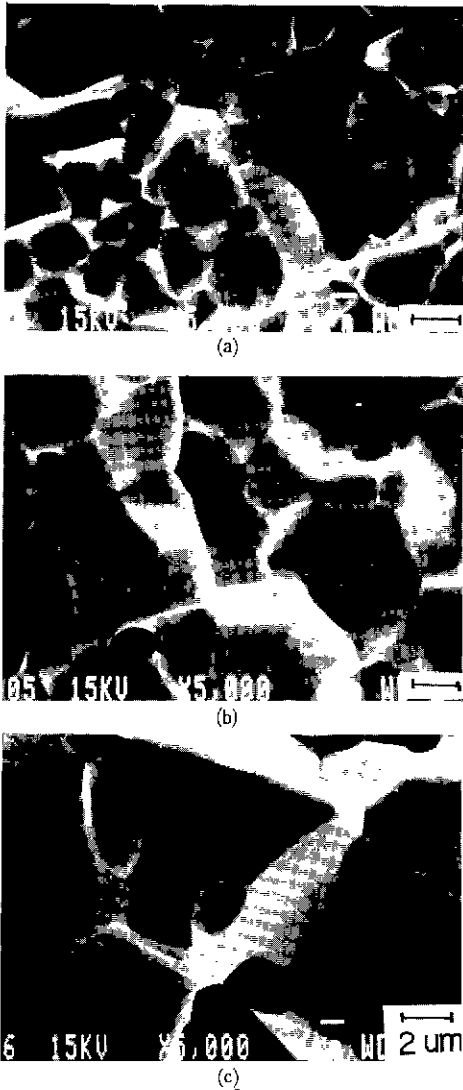


Fig. 8. SEM photographs of fractured surface for the 1.25w/o $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ added BaTiO_3 as a function of soaking time at 1100°C : (a) 40min, (b) 120min and (c) 240min.

침가됨으로 인하여 안정된 유전 손실을 보이는 것으로 생각된다.

Fig.6은 앞에서 소결성, 유전성의 관찰을 통해 비교적 치밀하고 안정된 특성을 보였던 1.25w/o의 B/L을 첨가한 시편의 소결시간 변화에 따른 유전상수의 온도 의존성을 보여 주고 있으며 Fig.7에서는 소결시간 변화에 따른 Tc의 변화와 c/a, unit cell volume의 변화를 보여 준다. 소결 유지 시간이 길어짐에 따라 유전 상수는 약간 증가

하고, Tc는 상승하고 있음을 알 수 있다. 이러한 변화는 미세 구조 및 결정구조의 변화로써 이해할 수 있겠다.

Haussone 등¹⁶⁾은 BaTiO_3 에 1~2w/o LiF를 첨가하여 각 소결온도에서 유지 시간 변화에 따른 Li의 휘발 정도와 결정 구조에 관해 보고한 바 있는데, 그에 따르면 1100°C 에서 2~3시간 정도 유지함에 따라 잔존 Li량은 초기량의 20~25% 정도로서, 1000°C 경우 동일 유지 시간에서 50%정도임에 비교했을 때 훨씬 많은 양의 Li이 휘발되었으며 또한 Tc는 고온으로 이동하고 24시간 동안 유지한 결과 순수한 BaTiO_3 의 유전 특성 곡선을 나타내었다. 그리고 유지 시간이 늘어남에 따라 즉 Li의 휘발 정도가 커짐에 따라 BaTiO_3 의 tetragonality가 증가함을 보고 하였다. 또한 Henning 등¹⁷⁾은 BaTiO_3 격자 내로 들어간 Bi가 1320°C 정도의 고온에서 휘발됨을 보고한 바 있으며, Li의 휘발은 1100°C 이상에서 크게 증가한다는 Presto 등의 보고¹⁸⁾를 통해 보면, 본 실험 결과, 소결 유지 시간 증가에 따라서 BaTiO_3 격자내의 Li의 휘발 현상에 의하여 BaTiO_3 의 c/a 값의 증가와 그에 연관된 Tc의 증가 현상이 나타난 것으로 설명할 수 있겠다. 소결시간 증가에 따른 Tc 부근에서의 약간의 유전 상수의 증가 현상은 Fig.8에서 나타난 미세 구조에서 볼 수 있듯이 입자 성장 효과에 기인한 것으로, 상온 부근에서 유지 시간이 늘어남에 따라 유전 상수가 감소하는 것은 앞서 설명한 바와 같이 입자 성장에 따른 내부 응력 감소 효과에 기인한 것으로 볼 수 있겠다¹⁹⁾.

4. 결 론

BaTiO_3 에 1.0~1.25w/o의 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 첨가하여 1100°C 정도에서 이론 밀도 대비 96% 정도의 치밀한 시편을 얻었다. B/L 첨가량이 증가함에 따라 밀도 증가 및 입자 성장에 기인하여 유전 상수 최대값은 증가하였으며, 첨가제의 치환 효과에 의해 Tc는 저온으로 이동하였다. 또한 소결 유지 시간이 늘어남에 따라 Li 휘발에 기인하여 tetragonality가 증가하고 Tc는 상승하였다. 위와 같은 현상은 Bi^{3+} 와 Li^{+} 의 pair doping에 의한 전하 보상 효과 및 소결 특성으로써 설명할 수 있겠다.

[감사의 말]

본 연구는 1989년도 문교부 첨단공학(신소재분야) 학술 연구 조성비에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J.M. Herbert, Ceramic Dielectrics and Capacitors, Gordon and Breach Sci. Pub., (1985).
2. I. Burn, "Flux Sintered BaTiO₃ Dielectrics", *J. Mater. Sci.*, **17**, 1398-1408 (1982).
3. E.C. Subbarao, "Liquid Phase Sintered BaTiO₃", *Ferroelectrics*, **37**, 689-692 (1981).
4. S.M. Park, "Liquid Phase Sintering of Heterophasic Dielectric in System Barium Titanate-Lead(5) Germanium (3) Oxygen (11)", Ph. D Thesis, Univ. of Illinois (1977).
5. J.M. Haussonne, G. Desgardin, PH. Bajolet and B. Raveau, "Barium Titanate Perovskite Sintered with Lithium Fluoride", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (11) 801-807 (1983)
6. S.Y. Cheng, S.L. Fu, C.C. Wei, G.M. Ke, "The Properties of Low-Temperature Fired Piezoelectric Ceramics", *J. Mater. Sci.*, **21**, 571-76 (1986).
7. S.Y. Cheng and S.L. Fu, "Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Ceramics Sintered with Li₂CO₃ and Na₂CO₃: Improvement of Characteristics", *J. Mater. Sci.*, **21**, 3941-3946 (1986).
8. S.L. Fu, S.Y. Cheng and C.C. Wei, "Effects of Doping Pairs on the Preparation and Dielectricity of PLZT Ceramics", *Ferroelectrics*, **67**, 93-102 (1986).
9. G.I. Skanavi, "Relaxation Polarization and Losses in Non-Ferroelectric Dielectrics with High Dielectric Constant", *J. Eksp. Teor. Phys.*, **2** (8) 320-334 (1957).
10. M. Halmi, G. Desgardin and B. Raveau, "Improved Lead Perovskite Compounds (PFN-PFT) for Z5U Capacitor Applications", *Advanced Ceramic Mater.*, **3** (1) 32-37 (1988).
11. J.M. Haussonne, O. Regreny, J. Lostec, G. Desgardin, M. Halmi and B. Raveau, "Sintering of Various Perovskites with Lithium Salts", High Tech Ceramics, *Elsevier Sci. Pub.*, 1515-1524 (1987).
12. G. Desgardin, B. Raveau and J.M. Haussonne, "Low Temperature Sintering of BaTiO₃ in a Slightly Reducing Atmosphere", High Tech Ceramics, *Elsevier Sci. Pub.*, 1503-1514 (1987).
13. T. Murakami, "Dy-doped BaTiO₃ Ceramics for High Voltage Capacitor Use", *Ceram. Bull.*, **55** (6) 572 (1976).
14. S.L. Fu and G.F. Chen, "Low Firing Thick Film Dielectrics in the System Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})_x(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_{0.86-x}Ti_{0.14}O₃-Bi₂O₃/Li₂O", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** (9) 1397-1400 (1987).
15. G. Alt, D. Hennings and G. de With, "Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **58** (4) 1619-1625 (1985).
16. K.H. Hardtl, "Electrical and Mechanical Losses in Ferroelectric Ceramics", *Ceram. Inter.*, **8** (24) 121-127 (1982)
17. D. Hennings and G. Rosenstein, "Temperature-Stable Dielectrics Based on Chemically Inhomogeneous BaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (4) 249-254 (1984).
18. M.B. Volf, Chemical Approach to Glass, p.221 *Elsevier Sci. Pub.*, (1984).