

공침법에 의한 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 합성과 ZrO_2 첨가효과에 관한 연구

이병하 · 이경희 · 이현식 · 전성용

명지대학교 무기재료공학과

(1993년 8월 6일 접수)

A Study on Synthesis of $Ba_2Ti_9O_{20}$ by Coprecipitation Process and the Effect of ZrO_2 Addition

Byung-Ha Lee, Kyung Hee Lee, Hun-Sik Lee and Seong-Yong Chun

Dept. of Inorganic Materials Eng. Myong Ji Univ.

(Received August 6, 1993)

요 약

본 연구는 단일상의 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 을 증전의 다른 연구보다 저온에서 얻기 위해 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 일부 Ti에 대한 Zr의 치환에 대해 연구하였다. $Ba_2(Ti_{1-x}Zr_x)_9O_{20}$ 의 4가지 조성($x=0, 0.028, 0.048, 0.068$)의 화합물은 $BaCl_2$, $TiCl_4$ 및 $ZrOCl_2$ 의 수용액에 $(NH_4)_2CO_3$ 와 NH_4OH 를 침전제와 pH 조절제로 사용하여 공침반응법에 의해 제조하였다. 그 결과 ZrO_2 를 4.8 mol%로 치환한 경우에는 1150°C에서 단일상의 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 를 얻을 수 있었으며, 또한 높은 Q값을 나타내었다.

ABSTRACT

To obtain a single phase of $Ba_2Ti_9O_{20}$ at lower temperature than previous other researches, We investigated the effect of Zr substitution for predetermined portions of Ti in $Ba_2Ti_9O_{20}$. In this study, the four compounds ($x=0, 0.028, 0.048, 0.068$) of $Ba_2(Ti_{1-x}Zr_x)_9O_{20}$ were prepared by coprecipitation reaction of $BaCl_2$, $TiCl_4$ and $ZrOCl_2$ with $(NH_4)_2CO_3$ and NH_4OH as the coprecipitating agents and pH regulators, in aqueous solution. Owing to 4.8 mol% addition, the single phase of $Ba_2Ti_9O_{20}$ showing high Q was obtained at 1150°C which is lower by 250°C than the temperature in case of mechanical mixtures of $BaCO_3$ and TiO_2 .

1. 서 론

최근 전자공업의 비약적인 발전과 더불어 정보문명의 진전에 따라 통신정보량이 증대하여 이에 소요되는 각종 소재가 날로 소형화, 정밀화 및 고성능화되어 가고 있는 실정이다. 따라서, 수 많은 마이크로파 유전체가 개발되어지고 있지만 그 기분이 되는 것은 $BaO-TiO_2$ 계의 Ti-Rich 영역에 있는 $BaTi_4O_9$ 및 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 이다. 이 2가지 유전체 세라믹스의 유전특성¹⁾ 및 기타 여러 관점에서 수 많은 연구가 발표되었지만, 아직 해명되지 않은 점도 많다.

그 중 $BaTi_4O_9$ 는 일반적인 소성법에 의해 비교적 용이하게 단상으로 합성할 수 있지만, 보다 우수한 물성을 갖는 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 는 1952년 G.H. Jonker에 의하여²⁾ 밝혀진 화합물로서 결정구조는 Monoclinic이며, 전기적인 특성

값은 4 GHz에서 유전율 K값은 40, Q값($Q=1/\tan\delta$)은 8000, 공진 주파수의 온도계수(τ_f)가 ± 2 ppm/°C로서³⁾ 마이크로파대 유전체 세라믹으로 아주 우수한 성질을 가지고 있는 것으로 많은 연구자들에 의해서 보고되고 있다⁴⁾. 따라서 이 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 는 자동차 전화, 핸드폰 등의 마이크로파 필터 및 위성방송 수신용의 국부발진기의 공진소자 등으로 널리 이용되고 있다.

그러나 지금까지 알려진 합성법으로는 고상반응법에 의하여 단일상의 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 를 합성하고자 할 경우 Fig. 1⁵⁾에 나타난 바와 같이 1300°C 이상의 고온의 소성이 필요하며, 각 결정상의 조성이 상당히 근접하여 있기 때문에 조성을 제어한 단일상의 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 를 얻는 것은 매우 어렵고, 상평형도적으로도 분해온도가 아직 명확하지 않은 실정이다⁶⁾.

일반적인 산화물에서 고용체의 생성은 유사 이온(비

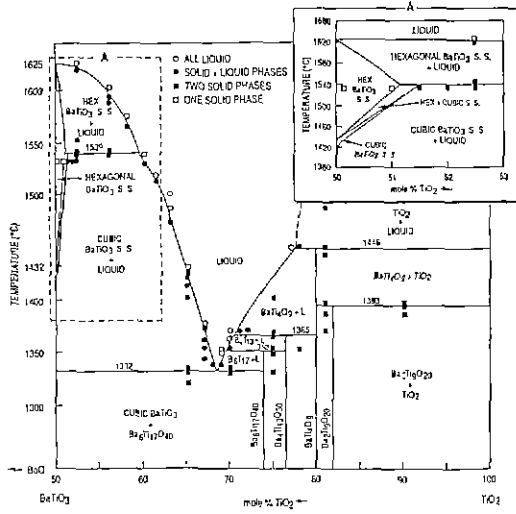


Fig. 1. BaTiO₃-TiO₂ equilibrium phase diagram. Composition is given in terms of the component BaO and TiO₂¹⁾.

슷한 원자가 크기)의 특징이온에 대한 전이로 이뤄져 있으므로, 화합물에서 안정성 관계는 고용체의 생성에 관계된 다른 에너지에 의해 변화한다. 따라서 어떤 화합물이 상평형도에서 사라지고 보다 안정성을 지닌 화합물이 나타난다¹²⁾.

따라서 본 연구에서는 균일 조성의 불용성 침전을 얻을 수 있으며 임도가 균일한 미립자 상태의 재료분말을 얻을 수 있는 공침합성 방법으로¹³⁾ Ba₂Ti₉O₂₀의 일부 Ti를 Zr로 치환하여 고순도이며, 미립인 단일상의 Ba₂Ti₉O₂₀를 보다 넓은 온도범위에서 재현성있게 합성하고자 하는데 그 목적을 두었고, 이때 유전특성의 관계도 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 연구에서 사용한 출발원료의 종류와 순도는 Table 1과 같다. 공침반응 출발원료로는 BaCl₂, TiCl₄, ZrOCl₂의 수용액을 사용하였으며 침전제와 pH 조절제로는 (NH₄)₂CO₃, NH₄OH의 혼합액을 사용하였다.

2.2. Ba₂Ti₉O₂₀ 분말의 합성

공침반응체의 혼합비는 BaCl₂, TiCl₄, ZrOCl₂ 수용액의 몰비에 따라 Table 2와 같이 4가지로 정하였다.

각각의 수용액을 조성비에 맞게 일정량을 채취하여 혼합한 후 가정용믹서에 넣어 강력 교반시키면서 침

Table 1. Starting Materials and Grade

Material	Manufacture Co.	Grade
BaCl ₂ ·2H ₂ O	Yakuri Pure Chem. Co., Ltd.	E.P
TiCl ₄	Merck Chem. Co., Ltd.	E.P
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	Junsei Chem. Co., Ltd.	E.P
(NH ₄) ₂ CO ₃	Yakuri Pure Chem. Co., Ltd.	E.P
NH ₄ OH	Oriental Chem. Co., Ltd.	E.P

Table 2. Composition of Material

Sample No.	Composition (mole%)		
	BaO	TiO ₂	ZrO ₂
1	18.2	81.8	
2	18.2	79.0	2.8
3	18.2	77.0	4.8
4	18.2	75.0	6.8

전제를 넣어 공침전물을 합성하였다. 이와같이 얻어진 공침물을 Cl⁻이온이 검출되지 않을 때까지 충분히 수세여과한 후 건조하였다. 이 경우 여과 수세의 정도는 AgNO₃를 사용하여 Cl⁻이온의 유무를 확인하였다. 이때 건조된 분말의 온도의 증가에 따른 열시차변화를 조사하기 위하여 DT-TG 분석을 행하였으며, 이때 DT-TG 분석과 XRD 분석 결과로부터 BaCO₃와 TiO(OH)₂의 분해가 완전히 끝나 Ba-Ti-O 화합물로 존재하는 온도인 800°C에서 2시간 동안 하소하여 주었다. 이 경우 하소된 분말내에 생성된 결정상을 알아보기 위하여 XRD 분석을 행하였다.

2.3 시편제작

앞의 2.2에 의해 준비된 하소분말을 분쇄한 후 특수 강으로 제작된 disk형 mold에 넣어 0.8 ton/cm²의 압력으로 직경 10 mm, 두께 3 mm의 시편으로 1차 성형하였다. 1차 성형한 시편의 성형성 및 소결성을 좋게하기 위하여 cold isostatic press를 사용하여 3 ton/cm²의 압력으로 2차 성형하였다.

위와 같이 제작된 시편을 950~1350°C 까지 50°C 간격으로 각각의 최고온도에서 2시간씩 소성하여 각 생성 화합물의 생성, 소멸 상황을 알아보기 위하여 XRD 분석을 행하였다. 또한 1350°C에서 소성된 시편의 열적, 전기적 특성등을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DT-TG 분석

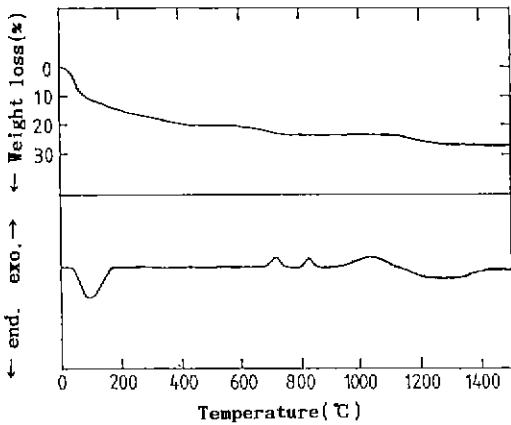


Fig. 2. DT-TG curves of BaCO₃-TiO(OH)₂ powder prepared by coprecipitation method.

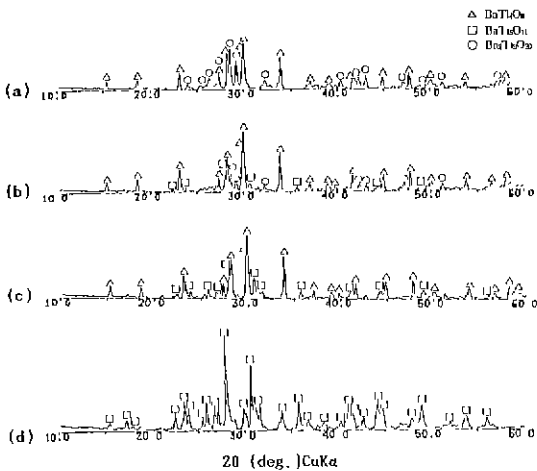


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ba₂Ti₉O₂₀ powder prepared by coprecipitation (in air, 2 hr).

- (a) Heat treated powder at 1300°C
- (b) Heat treated powder at 1150°C
- (c) Heat treated powder at 1000°C
- (d) Heat treated powder at 800°C

mole%비가 BaO : TiO₂ = 18.2 : 81.8로 합성한 공침전물을 충분히 수세여과한 후 DT-TG 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 715°C에서의 발열 peak는 BaTi₅O₁₁ 생성에 따른 peak이며 820°C에서의 발열 peak는 미반응 BaCO₃가 사방정계에서 입방정계의 전이에 따른 peak이다. 1000°C 부근의 폭넓은 발열 peak는 앞서 생성된 BaTi₅O₁₁이 BaTi₄O₉과 TiO₂로의 분해에 따른 peak이며 1150°C 부근의 흡열 peak는 Ba₂Ti₉O₂₀의 생성

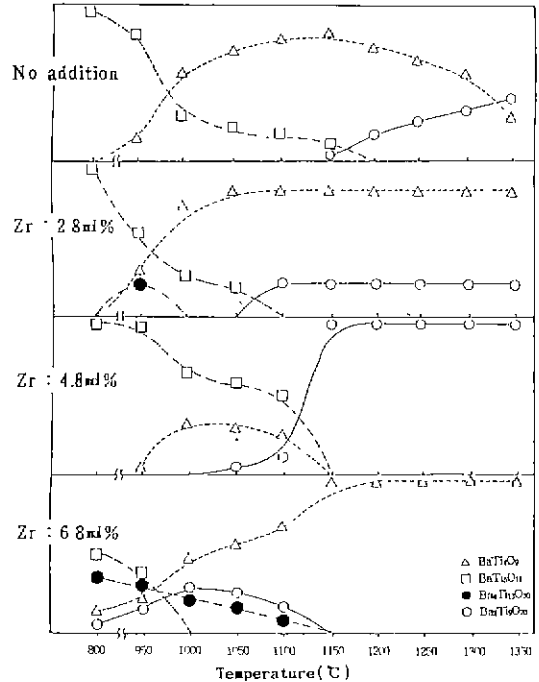


Fig. 4. Reaction between TiO(OH)₂, Zr(OH)₄ and BaCO₃ precipitates.

BaTi₅(230) BaTi₆(221) Ba₂Ti₉(413) BaTi₆(040)

에 따른 peak이다 이 경우 TG에서도 미반응 BaCO₃와의 반응으로 인한 중량 감소를 보이고 있다. 따라서 공침법에 의하여 Ba₂Ti₉O₂₀를 합성할 경우 초기에는 BaTi₅O₁₁이 생성되었다가, 이것이 분해하여 BaTi₄O₉으로된 후 1150°C 이후에서 Ba₂Ti₉O₂₀이 생성되기 시작함을 알 수 있다.

3.2. XRD 분석

Fig. 3는 ZrO₂를 첨가하지 않고 화학양론적인 Ba₂Ti₉O₂₀ 공침물 조성으로 합성한 800°C, 1000°C, 1150°C 및 1300°C에서 각각 2시간 동안 소성하여 얻은 시료들의 XRD 분석 결과이다. 800°C에서 소성한 경우 BaTi₅O₁₁ 단일 상만이 존재하였으며, 1000°C에서 소성한 경우 BaTi₅O₁₁과 BaTi₆O₉의 두상이 공존하였고, 1150°C에서 소성한 경우는 BaTi₅O₁₁, BaTi₄O₉과 Ba₂Ti₉O₂₀의 세상이 공존하였으며 1300°C에서 소성한 경우는 BaTi₄O₉과 Ba₂Ti₉O₂₀의 두상이 공존하였다. 이것은 앞의 DT-TG 분석 결과와도 잘 일치하고 있다.

Fig. 4는 4가지 조성의 공침물을 각각 800°C ~ 1350°C에서 50°C 간격으로 2시간 동안 소성한 시편의 XRD 분석 결과이다. 이 경우 세로축의 값은 분말 X-선 회절도형에

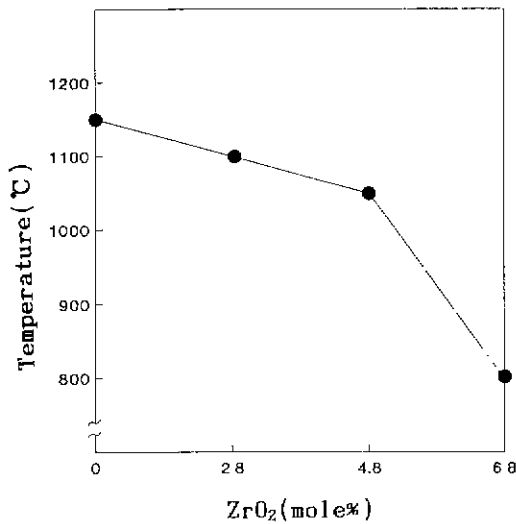


Fig. 5. Formation temperature change of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ according to ZrO_2 addition.

대한 각 화합물의 특징 회절선 [BaTi_4O_9 (230), $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ (221), $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ (413) 및 $\text{Ba}_1\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ (040)]의 적분 강도이며 가로축은 소성온도이다. ZrO_2 가 함유되지 않은 화학양론적인 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 조성의 공침물은 800°C 에서 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ 의 단일상만 존재하다가 소성온도 950°C 부터 BaTi_4O_9 로 분해하기 시작하여 $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ 이 생성되기 시작하는 1150°C 까지는 이 두상이 공존하였다. 1150°C 부터 BaTi_4O_9 상과 미반응 TiO_2 가 반응하여 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 이 생성되기 시작하면서 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ 상은 완전히 소멸되었으며 아울러 BaTi_4O_9 상도 점점 감소됨을 알 수 있다. 반면에 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 상은 소성온도의 증가에 따라 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 그러나, 분말혼합법보다 조성의 제어가 용이하고 반응체 양 성분간의 상호분산이 보다 균일한 공침 반응법으로도 1350°C 에서 단일상의 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 합성의 어려움을 알 수 있다. $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ 의 화학양론적인 조성에서 TiO_2 2.8 mol%를 ZrO_2 로 치환한 공침물의 경우 800°C 에서는 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ 상만 존재하다가 950°C 에서 BaTi_4O_9 및 $\text{Ba}_1\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 으로 분해되었다. 이것은 ZrO_2 가 치환된 공침물보다 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ 은 100°C 낮은 1100°C 에서 소멸되었으며 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 의 생성도 50°C 낮은 1100°C 에서 생성되기 시작하였다. 1100°C 이상의 온도에서는 BaTi_4O_9 과 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 이외의 다른상의 생성없이 1350°C 까지 일정하게 유지되었다. ZrO_2 가 4.8 mol% 치환된 공침물도 800°C 에서는 단일상의 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ 상만 존재하였다. 950°C 에서는 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ 의 일부가 BaTi_4O_9 로 분해하여 두상이 존재하다 1150°C 에서는 이들 두상은 완전히 소멸되었다.

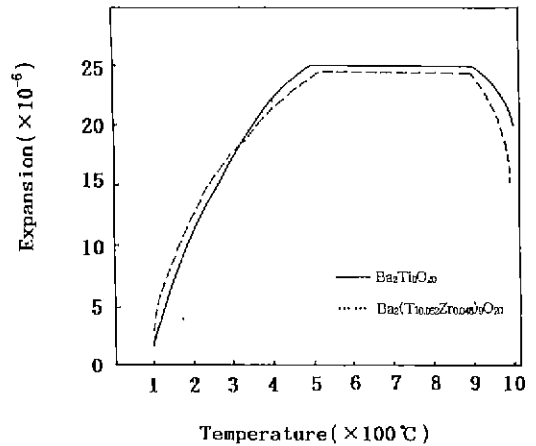


Fig. 6. Thermal expansion of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ and $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.952}\text{Zr}_{0.048})\text{O}_{20}$.

$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 의 생성은 ZrO_2 가 치환되지 않은 공침물보다도 100°C 낮은 1050°C 부터 생성되기 시작하여 1150°C 에서 단일상으로 존재하였다. 그 후 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 은 1350°C 까지 분해없이 단일상으로 존재함을 알 수 있었다.

ZrO_2 가 6.8 mol% 치환된 공침물은 800°C 에서 소성하여 XRD 분석한 결과 주결정상은 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ 이며, 그의 $\text{Ba}_1\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, BaTi_4O_9 및 $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ 상이 공존하였다. 이 경우 BaTi_4O_9 , $\text{Ba}_1\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 및 $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ 의 생성온도는 위의 세 조성보다도 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 정도 낮은 온도에서 생성됨을 알 수 있었다. 그러나 이 중 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ 은 1000°C 에서 소멸되고 $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ 및 $\text{Ba}_1\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 은 1150°C 에서 소멸되어 1200°C 이후에서는 BaTi_4O_9 의 단일상만이 존재함을 알 수 있다. 이것으로부터 화학양론적인 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 조성 중 Ti의 일부를 Ti이온보다 이온반경이 큰 Zr로 치환할 경우 ZrO_2 가 광화제로 작용하여 보다 낮은 온도에서 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 의 결정을 생성시킬 수 있으며, 또한 적당량(4.8 mol%)을 치환하였을 경우는 단일상의 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 을 1150°C 에서 1350°C 까지 넓은 온도범위에 걸쳐서 분해없이 합성할 수가 있었다. 이는 monoclinic 구조의 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 결정구조에 Ti이온 대신 이온반경이 큰 Zr이온이 적당량 치환되므로서 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 의 구조를 안정시킬 수 있기 때문으로 생각된다¹⁴⁾. 따라서 본 연구에서는 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 의 조성에 TiO_2 의 4.8 mol%를 ZrO_2 로 치환하므로서 소결된 시편(1300°C 이상)내에 단일상의 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 만이 존재할 수 있는 분말을 합성할 수 있었다.

Fig. 5은 화학양론적인 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 의 조성 중 TiO_2 의 일부를 ZrO_2 로 치환하였을 경우 ZrO_2 의 치환량에 따른 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 의 생성개시온도를 나타낸 것이다. 그 결과,

Table 3. Specific Heat of Ba₂(Ti_{1-x}Zr_x)₉O₂₀

Temperature(°C) Composition	300	700	1100
Ba ₂ (Ti _{0.952} Zr _{0.048}) ₉ O ₂₀	0.14065	0.18515	0.19127
Ba ₂ (Ti _{0.932} Zr _{0.068}) ₉ O ₂₀	0.14674	0.19128	0.20000

Table 4. Conductivity of Ba₂(Ti_{1-x}Zr_x)₉O₂₀

Temperature(°C) Composition	300	700	1100
Ba ₂ (Ti _{0.952} Zr _{0.048}) ₉ O ₂₀	1.54653	1.81900	1.93085
Ba ₂ (Ti _{0.932} Zr _{0.068}) ₉ O ₂₀	1.80127	2.14621	2.28514

ZrO₂의 치환량이 증가함에 따라서 Ba₂Ti₉O₂₀의 생성개시온도도 직선적으로 감소함을 알 수 있다. 이것으로부터 ZrO₂는 Ba₂Ti₉O₂₀ 생성의 광화제로서 작용함을 알 수 있다.

3.3. 물성 측정

1350°C 에서 2시간 동안 소성후 단일상의 Ba₂Ti₉O₂₀만이 존재했던 sample no.3 조성의 공침전물의 소성온도에 따른 열팽창 결과를 Fig.6에 나타내었다. 그 결과 Ba₂Ti₉O₂₀의 열팽창은 100°C 부터 500°C 까지는 거의 일정한 길이로 팽창을 하다가 500°C -900°C 까지는 거의 변화가 없음을 알 수 있었고, 그 후 900°C 이후에서는 급격한 수축을 보여주고 있다.

1350°C 에서 소성한 시편을 XRD 분석시 단일상으로 나타나는 ZrO₂가 4.8 mol% 및 6.8 mol% 치환된 시편의 비열과 열전도도의 측정결과를 Table 3과 Table 4에 각각 나타내었다. XRD 분석시 Ba₂Ti₉O₂₀상만 존재하는 ZrO₂가 4.8 mol% 치환된 시편의 300°C 에서의 비열값은 0.14015로 BaTi₄O₉상으로 이루어진 ZrO₂가 6.8 mol% 치환된 시편보다 다소 작음을 알 수 있다. 또한 이들의 열전도도도 300°C 에서 각각 1.54653과 1.80127로서 Al₂O₃나 AlN보다도 더 높아 열적인 면에서도 마이크로파에서의 유전재료로서의 이용이 유용하다고 생각된다.

3.4. 유전 특성

1350°C 에서 소성한 각 조성별 시편을 XRD 분석시 단일상의 Ba₂Ti₉O₂₀와 BaTi₄O₉으로 이루어져 있는 ZrO₂가 4.8 mol% 및 6.8 mol% 치환된 시편을 Network Analyzer를 이용하여 4.5 GHz에서 측정된 유전율 및 Q값을 Table 5에 나타내었다. 그 결과 ZrO₂가 4.8 mol% 치환되어 Ba₂Ti₉O₂₀가 단일상으로 존재하는 시편의 경우 유전율은 35, Q값은 4600 및 F·Q값은 20700이다. 또한

Table 5. Dielectric Properties of Ba₂(Ti_{1-x}Zr_x)₉O₂₀

Composition	F ₀ (GHz)	K	Q	F·Q
Ba ₂ (Ti _{0.932} Zr _{0.068}) ₉ O ₂₀	4.5	35	4600	20700
Ba ₂ (Ti _{0.912} Zr _{0.088}) ₉ O ₂₀	4.5	34	4200	18966

단일상의 BaTi₄O₉이 존재하는 ZrO₂가 6.8 mol% 치환된 시편의 유전율은 34, Q값은 4200 및 F·Q값은 18900이다.

4. 결 론

본 연구는 공침합성법으로 안정제인 ZrO₂의 첨가량 변화에 따른 고순도이며, 미립의 단일상 Ba₂Ti₉O₂₀의 생성관계를 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) TiO₂ 대신에 치환된 ZrO₂의 양이 증가함에 따라 Ba₂Ti₉O₂₀상의 생성온도가 거의 직선적으로 낮아짐을 알 수 있었다

(2) 4.8 mol%의 ZrO₂가 치환된 경우 1150°C 에서부터 1350°C 까지 넓은 온도범위에 걸쳐 단일상의 Ba₂Ti₉O₂₀를 합성될 수 있었다.

(3) 2.8 mol%의 ZrO₂가 치환된 경우 1150°C 부터 BaTi₄O₉과 Ba₂Ti₉O₂₀의 두 상이 공존하였으며 6.8 mol% 치환된 경우는 1150°C 부터 단일상의 BaTi₄O₉만이 존재하였다.

(4) 단일상의 Ba₂Ti₉O₂₀이 존재하는 시편의 열팽창 계수는 100~500°C 에서 0.58×10⁻⁶/°C 의 값을 나타내었다. 또한 전기적 특성값은 4.5 GHz에서 유전율값은 35, Q 값은 4600, Q·F값은 20700으로 마이크로파에서의 유전체 료로 사용가능한 재료이다.

감사의 글

이 논문은 1992년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대 학육성) 과제 학술연구조성비에 의하여 수행된 것입니다. 이에 감사사를 드립니다.

REFERENCES

1. T. Negas, G. Ycager, S Bell and R Amren, "Chemistry and Properties of Temperature Compensated Microwave Dielectrics," *NIST Special Publication*, **804**, 21-34 (1991).
2. H.M. O'Bryan and J. Thomson, "Ba₂Ti₉O₂₀ Phase Equilibria," *J. Am Ceram Soc.*, **66**(1), 66-68 (1983).
3. T Negas, R.S Roth, H.S. Parker and D Minor, "Subsolidus Phase Relation in the BaTiO₃-TiO₂ System," *J Solid State Chem.*, **9**(3), 297-307 (1974).

4. K.W. Kerby and B.A. Wechsler, "Phase Relation in the Barium Titanite-Titanium Oxide System," *J Am Ceram. Soc.*, **74**(8), 1841-47 (1991).
5. G.H. Jonker, "Keramische Materialen Voor de Electro-technick," *Chem. Weekblad*, **49**(49), 923-36 (1953).
6. H.M. O'Bryan and J Thomson, "A New BaO-TiO₂ Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss," *J. Am Ceram Soc.*, **51**(10), 450-453 (1974).
7. J.K. Plourde, D.F. Linn, H.M. O'Bryan and J. Thomson, "Ba₂Ti₉O₂₀ as Microwave Dielectric Resonator," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(9-10), 450-453 (1975).
8. Naumann, J., Plotner, W. and Stellenberger, K., "Dielektrische Eigenschaften Von Zusammensetzungen im System BaO-TiO₂," *Hermsdorfer Technische Mitteilungen*, Heft 30, 947-950 (1970).
9. Deepak Singh, D.K. Chatterjee and E Bhagiratha Rao, "A Stabilised X-band MIC Gunn Oscillator using a Dielectric Resonator." *INT. J. Electronics*, **51**(3), 263-268 (1986).
10. S. Nomura, K. Tomaya, K. Kaneta, "Effect of Mn Doping on the Dielectric Properties of Ba₂Ti₉O₂₀ Ceramics at Microwave Frequency," *Japanese J Appl. Physics*, **22**(7), 1125-1128 (1983).
11. G.B. Morgan and G.O. Obe, "MIC Impatt Diode Oscillator Stabilised by Temperature Compensated Dielectric Resonator" *Electronics Letters* *22nd January*, **17**(2), 72-74 (1981).
12. G.H. Jonker and W. Kwestroo, "The Ternary System BaO-TiO₂-SnO₂ and BaO-TiO₂-ZrO₂," *J. Am. Ceram Soc*, **41**(10), 390-394 (1958).
13. Teruicho Kubo et al., "酸化チタンと炭酸バリウムとの固相反應," *工業化學紙*, **70**(6), 847-853 (1967).
14. Michelle M. Hedges, "The Ba(Ti, Zr)O₂-(Zr, Ti)O₂ Field in the Phase System BaO-TiO₂-ZrO₂," *J. Am Ceram Soc.*, **74**(9), 2318-2320 (1991).