Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 38, No. 3, pp. 245~250 2001.

$BaO-TiO_2$계의 TiO_2-rich 조성 영역에서의 저온 상평형

박정호† · 김호기
한국과학기술원 재료공학과
(2000년 11월 27일 접수, 2001년 2월 21일 승인)

Low-temperature Phase Equilibria in TiO_2-rich Region of the System $BaO-TiO_2$

Jeong-Ho Park† and Ho-Gi Kim
Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejon, 305-701, Korea
(Received November 27, 2000, Accepted February 21, 2001)

초 록

$BaO-TiO_2$계의 TiO_2-rich 조성영역에 대한 상평형 관계를 완전 고상 반응법을 통하여 재평가하였다. 출발 시료로는 이 계의 end-member인 BaO와 TiO_2(rutile)를 이용하였다. 각 시료들은 대기 중에서 800~1200°C의 온도구간에서 선택적으로 열처리되었다. 열처리된 시편들은 상온까지 급냉 처리되었으며, 상 분석은 X-ray 회절 분석을 통하여 이루어졌다. 연구결과에서 $BaTi_2O_5$(1:2)상과 $BaTi_5O_{11}$(1:5)상이 저온에서의 고상 반응을 통해서도 쉽게 형성될 수 있음을 알 수 있었으며, 각 저온 상들의 불변 반응 온도를 열처리 온도에 따른 상 분석을 통하여 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

Phase relations in the TiO_2-rich region of the $BaO-TiO_2$ system were investigated by fully solid-state reaction below 1200°C in air. Experiments were performed with BaO and TiO_2 reagents. Every samples treated were quenched to room temperature and analyzed by X-ray diffraction method. $BaTi_2O_5$ and $BaTi_5O_{11}$ phases were easily formed by solid-state reaction and invariant reaction temperatures of low-temperature stable phases were confirmed by heat treatment at various temperatures, followed by phase analysis.

Key words* : *BaO-TiO₂ system, Phase diagram, Low temperature, Solid-state reaction, Invariant reaction

1. 서 론

$BaO-TiO_2$ 계는 $BaTiO_3$(1:1)에서의 높은 유전상수[1]와 강유전성[2]이 발견된 이래로 아주 많은 관심을 끌고 있으며, 그밖에도 $BaTi_4O_9$(1:4),[3] $Ba_2Ti_9O_{20}$(2:9)[4] 그리고 $BaTi_5O_{11}$(1:5)[5]이 마이크로파 유전체 필터와 같은 응용분야에서 우수한 특성을 보이면서 더욱 관심이 증대되었다. 지난 수십 년 동안 이 계에 대한 상태도가 여러 편 발표되었으나 화합물의 조성이나 안정성에 대해 일치되지 않는 점이 많이 발견되고 있다. 이 계에 대한 상태도는 Statton[6]에 의해 처음 발표되었는데, 그는 네 가지 화합물 즉, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4상의 존재를 보고하였다. 그 뒤 Rase와 Roy[7]에 의해 전체 계에 대한 세부적인 상태도가 연구되었는데, 거기에서 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4상의 존재를 보고하였다. 이들이 보고한 고상선이나 액상선의 온도는 아직까지 대부분 인정을 받고 있다. 반면, Jonker와 Kwestroo[8]는 2:5와 2:9상도 보고하였다. 이들 모두는 이 상들을 단결정법에 의해 결정한 것이 아닌 것이므로 X-ray 회절 결과에 대해 완벽하게 설명을 할 수가 없었다. Negas와 Roth[9]는 TiO_2-rich 영역에 대한 연구에서 6:17, 4:13, 1:4 그리고 2:9상을 관찰하였다. O'Bryan과 Thomson[10]도 안정한 화합물과 상태도의 전체적인 형상에 대해서 일치하는 결과를 얻었지만, 화합물들의 분해온도에 대해서는 다소의 차이를 보고하였다. 이들은 2:9상이 1:4상보다 마이크로파 유전체 필터에 더 유용함을 지적하였으며, 1:5 상이 단일 상으로 제조될 수 있다면 보다 우수한 유전특성(즉, 유전상수의 온도의존성, $\tau_k \approx 0$ ppm/°C)을 나타낼 것을 예상하였다. Ritter et al.[11]은 알콕사이드 전구체들을 이용한 저온 영역에서의 상태도 연구에서 1:2와 1:5상를 단일 상으로 얻을 수 있었음과 더불어 이들의 저온 안정성에 대해서도 보고하였다. 그러나 1:5상에 대해 측정된 유전 특성은 예상되었던 값과 일치되진 않았다. Javadpour와 Eror[12]는 Ritter et al.의 상평형 관계에 대한 결과를 Raman 분광법에 의해 재평가하였다. 또한, Kirby와 Wechsler[13]는 Rase와 Roy 이후에 재평가가 없었던 $BaTiO_3$ 근처영역, 액상선 그리고 여러 안정상들(6:17, 4:13, 1:4, 2:9상)의 분해온도에 대한 연구를 하여 보고하였으나, Ritter et al.과 Javadpour et al.에 의해 보고된 저온에서의 상평형 관계에 대해서는 고려하지 않았다. 본 연구에서는 $BaO-TiO_2$계의 end-member

†Corresponding author : pjhqb@kaist.ac.kr

인 BaO와 TiO_2(rutile)를 출발시료로 이용한 고상 반응을 통해 60 mol% TiO_2 이상 영역에서의 저온(1200°C 미만)에서의 상평형 관계에 대한 재평가를 하고자 하였다. 단, 단일상이 존재하는 조성을 이용하지 않고 두 상이 공존하는 영역의 조성을 선택하였으며, 안정한 상으로 앞서 보고된 바 있는 상들의 존재여부를 기준으로 상평형 관계를 평가하였다.

현재, TiO_2-rich 영역에서 안정한 것으로 평가받고 있는 상들에 대한 기존의 연구 결과들을 정리하였다.

1.1. $BaTiO_2$과 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$

$BaTiO_2$(1:2) 화합물은 Rase와 Roy[7]에 의해서 1322°C에서 incongruent하게 녹으며, 1200°C 이하에서 안정하지 않은 것뿐만 아니라 고상 반응법에 의해서 단일 상이 제조되기 어렵다고 보고되었다. Jonker와 Kwestroo[8] 그리고 Negas et al.[9]는 고상 반응법에 의해서 이 화합물을 형성할 수 없었으며, melting 후에 급냉을 시킨 샘플에서만 쉽게 관찰할 수 있었다. 반면, O'Bryan과 Thomson[10]은 1:2 상이 불안정하며, 고상선 밑의 온도 영역에서 반응 중간물(reaction intermediate)로서 형성되거나 용융물(melt)로부터 결정화된다는 것을 보고하였다. Kirby와 Wechsler[13]도 이에 일치하는 결과를 발표하였다. 반면, Ritter et al.[11]은 혼합된 ethoxide 용액의 hydrolysis 및 결정화를 통하여 1:2상을 얻었으며, 이를 열처리함으로써 1:2상이 1150°C 이하에서 안정한 상으로 존재하며, 그 이상의 온도에서는 1:1상과 6:17상으로 분해됨을 보고하였다. Javadpour와 Eror[12]도 liquid mix technique에 의해 제조된 샘플을 열처리함으로써 1:2상이 저온에서 안정한 상임을 보고하였으나, 분해 온도가 1300°C 정도로 Ritter et al.의 결과보다 다소 높았다. 6:17은 O'Bryan과 Thomson[10] 그리고 Negas et al.[9]에 의해 상안정성이 발표된 바 있으며, 이들은 6:17상이 안정하게 존재하며 1:1상과 68 mol% 부근에서 eutectic reaction 그리고 그 이상의 온도에서 4:13상과 liquid로 peritectic decomposition (incongruent melting)을 일으킨다는 사실을 보고하였다. 또한, Kirby와 Wechsler[13]도 이들과 일치하는 실험 결과를 보고하였다. 그리고 Ritter et al.[11]과 Javadpour와 Eror[12]은 6:17상이 1100°C에서 형성되는 고온 안정상이라는 것을 보고하였다.

1.2. $Ba_4Ti_{13}O_{30}$과 $BaTi_4O_9$

4:13과 1:4 화합물들은 Rase와 Roy[7]에 의해서는 보고되지 않았으나, Negas et al.[9] 그리고 O'Bryan과 Thomson[10]에 의해 보고된 후 여러 연구자들에 의해 안정한 상으로 보고되고 있다. O'Bryan과 Thomson은 4:13상이 고상 반응법에 의해 형성되며, 1366°C에서 incongruent하게 녹는다고 즉, peritectic decomposition이 일어남을 발표하였다. Kirby와 Wechsler[13]도 거의 일치하는 1365°C의 반응온도를 보고하였다. 1:4상은 여러 선행 연구자들에 의해 TiO_2(rutile)와 liquid로 incongruent하게 녹는다는 것이 보고되었으나, 그 반응 온도에서는 1428~1446°C에 걸쳐 다소 차이를 보이고 있다.[10,11,13] Ritter et al.[11]은 4:13상이 1:4상보다 더 낮은 온도에서 결정화되는 아주 안정한 상이라고 보고하였으나, Javadpour와 Eror[12]는 이와 상반되는 결과로 1:4상만이 600°C에서 결정화되는 유일한 상이며, 4:13상은 1000°C에서 관찰되었다고 보고하였다.

1.3. $Ba_2Ti_9O_{20}$

이 화합물은 Rase와 Roy[7]에 의해서는 관찰되지 않았었지만, Jonker와 Kwestroo[8]에 의해 나중에 확인되었다. 이들은 1300~1400°C의 온도에서 고상 반응법에 의해 2:9상이 형성됨을 확인했으나, BaO-TiO_2 이원계에서는 평형 화합물이 아니며 안정화시키기 위해 SnO_2 또는 ZrO_2가 필요하다는 결론을 내렸다. Negas et al.[9] 그리고 O'Bryan과 Thomson[10]도 고상 혼합물의 고온 열처리를 통하여 이원계에서 안정한 상으로서의 존재를 확인하였다. 그러나 이들은 2:9상의 peritctoid decomposition에 대해 다소 차이가 나는 반응 온도를 보고하였다. Negas et al.은 1300°C에서 그리고 O'Bryan과 Thomson은 1420°C에서 2:9상이 1:4상과 TiO_2 상으로 분해되는 것으로 보고하였다. 또한 O'Bryan과 Thomson[14]은 그 이후 연구에서 2:9상의 평형 상경계가 분해온도 근처의 높은 온도에서 곡률을 가진다고 보고하였다. Guha[15]는 1400°C를 약간 넘는 온도에서 분해가 일어남을 보고하였다. Kirby와 Wechsler[13]도 이와 비슷한 온도인 1393°C에서 분해 반응이 일어나는 것으로 판단하였다. Ritter et al.[11]은 ethoxide precursor들의 가수분해를 이용한 실험에서 1:5상이 해리되기 시작할 때까지 2:9상의 결정화가 시작되지 않음을 보고하였다. 그리고 완전히 reflux된 precursor 혼합물에서는 1200°C까지 이러한 현상이 일어나지 않았으나, 5분 이내의 혼합 과정을 거친 혼합물을 가수분해시킨 경우에는 900°C 정도의 낮은 온도에서 2:9상이 형성되기 시작함을 관찰할 수 있었다. 반면, Javadpour와 Eror[12]는 liquid mix technique를 이용하여 제조된 2:9 조성물을 700~1000°C(4시간) 열처리한 경우에는 1:4와 1:5상만을 관찰할 수 있었다. 1200°C에서 120시간동안 열처리한 경우에 2:9상을 관찰할 수 있었다.

1.4. $BaTi_5O_{11}$

이 화합물은 O'Bryan et al.[16]이 $Ba(NO_3)_2$와 $Ti(OC_3H_7)_4$를 혼합한 수용액을 1000°C에서 반응시킴으로써 1:5상에 해당하는 주된 X-ray 회절 패턴을 얻었다. 그 이후 Ritter et al.[11]은 단일 상을 얻고자 alkoxide 용액을 이용하여 700~1100°C 사이의 온도에서 열처리함으로써 1:5 단일 상을 얻을 수 있었다. 그러나 1100~1200°C 사이의 온도에서 TiO_2와 2:9상 또는 1:4상들로 분해가 일어남을 관찰하였고 1130°C를 1:5상의 분해온도로 예상하였다. Javadopour et al.[12]

도 liquid mix technique와 Raman 분광법을 이용하여 700~1100°C 사이의 온도에서 1:5 단일상을 얻었으나 상형성에 Ritter et al. 보다는 더 긴 열처리 시간이 요구되었다. 한편, Kirby et al.[13]은 고상 반응법을 이용한 연구에서 1125~1446°C의 온도 범위의 열처리 결과에서 1:5상의 형성을 관찰할 수 없었으나, 1450°C의 부분적으로 용융된 상태의 시료를 급냉시킨 경우에 1:5상의 흔적을 관찰할 수 있었다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 조성들은 70, 75, 78, 81, 82.5, 85 mol% TiO_2이며, 각 조성물들은 BaO(>99.5%)와 TiO_2(>99.9%)를 원료 분말로 이용하여 제조하였다. BaO 분말은 수분에 아주 민감하여 Ar 분위기의 dry box 내에서 다루어졌다. 분말의 혼합은 고순도 에탄올과 마노 유발(agate motar)를 이용한 습식 혼합으로 이루어졌다. 각 혼합 분말들은 dry oven 속에서 완전 건조된 후 125 μm 구멍을 갖는 체를 이용하여 걸러졌다. 완전 건조된 이들 분말들은 700°C에서 5시간 동안의 하소 과정을 거친 후 다시 유발에서 분쇄 및 건식 혼합 과정을 거쳤다. 시료의 균일성을 높이기 위해 이 과정을 두 번 반복하였다. 최종적으로 125 μm 구멍을 갖는 채를 통하여 걸러서 각 조성 분말들을 제조하였다. 이와 같이 제조된 분말들은 mold를 통하여 원판형 pellet으로 성형된 후 Pt 캡슐(capsule) 내에서 열처리 과정을 겪었다. 열처리 온도는 800~1200°C의 구간에서 기존의 보고된 상태도들을 바탕으로 선택되었다. 이런 열처리 후 시료들은 냉각시의 상변화를 최소화하기 위해 Pt 캡슐을 상온의 물 속에 담금으로써 급냉 처리되었다. 급냉이 용이하도록 수직로(vertical furnace)를 이용하여 열처리하였으며, 수직로의 온도는 K-type 열전대를 이용하여 온도 보정을 행하였다. 열처리된 시료들의 상분석은 X-ray 회절 분석(Rigaku diffractometer, Ni filtered CuKα radiation)에 의해서 이루어졌다.

3. 결과 및 토의

3.1. $BaTiO_2$과 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$

1:2와 6:17 화합물들의 안정성을 평가하기 위해 70와 75 mol% TiO_2의 조성 분말을 800~1200°C의 온도 영역에서 열처리하였으며, 그 결과는 다음과 같다. 70 mol% TiO_2 조성을 가지는 pellet을 1200°C에서 240시간동안 열처리한 경우에 1:1과 6:17상만이 관찰되었다. 동일 조성의 pellet을 1150°C에서 96시간동안 열처리한 시료에서 6:17, 1:1, 소량의 4:13상 그리고 미량의 1:2상이 관찰되었다. 또, 1100°C에서 240시간동안 열처리한 시료에서는 4:13, 1:1 그리고 1:2상이 관찰되었는데, 이 시료를 1160°C(96시간)에서 재 열처리한 경우에 1:2상이 사라지고 6:17상이 형성되었다. Fig. 1에 이들에 대한 XRD 분석 결과가 나타나 있다. 75 mol% TiO_2 조성에 해당하는 pellet을 1120°C, 48시간 열처리한 경우는 4:13, 소량의 1:1 그리고 미량의 6:17상이 관찰되었다. 1100°C, 240시간 열처리한 경우에도 4:13상, 소량의 1:1과 미량의 6:17상을 관찰할 수 있었다. 850°C, 72시간

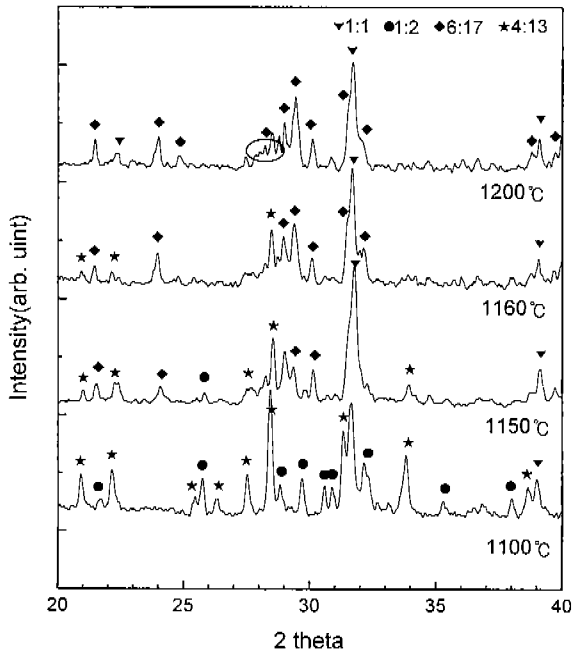

Fig. 1. XRD patterns of 70 mol% TiO_2 samples quenched from 1100(240), 1150(96), 1160(96) and 1200°C(240 h).

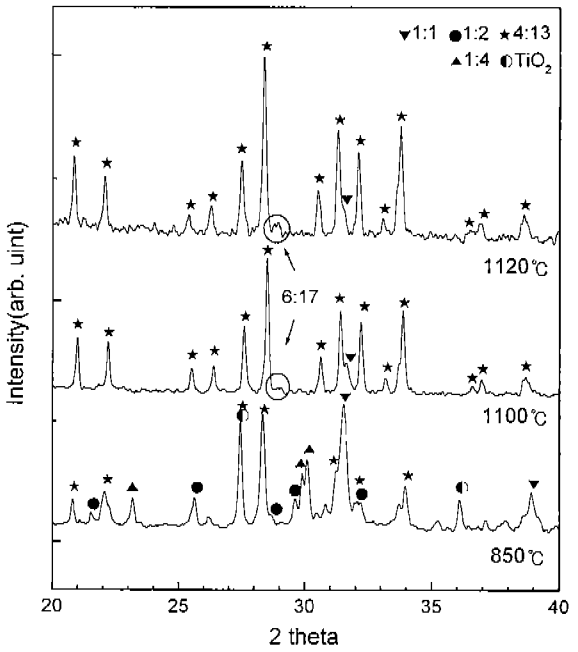

Fig. 2. XRD patterns of 75 mol% TiO_2 samples quenched from 850(72), 1100(240) and 1120°C(48 h).

열처리한 시료에서는 4:13, 1:4, 1:1, TiO_2(rutile)과 더불어 1:2상이 관찰되었다(Fig. 2). 이러한 결과들로부터 1:2상은 ~1150°C 이하의 온도에서 안정한 상이며, 그 이상의 온도에서 1:1와 6:17상으로 peritectoid decomposition이 일어나는 것으로 판단되었다. 그리고 6:17상은 ~1100°C 이상에서 안정한 상으로 판단되며, 그 이하의 온도에서 1:2와 4:13상으로 eutectoid decomposition이 일어나는 것으로 확인되었다. 이론상 나타나지 않아야 하는 1:1상이 관찰된 것은 상평형 반응이 완결되지 않고 진행되는 과정이기 때문으로 사료된다. 고상 내에서의 핵생성과 확산을 통한 상의 성장이 상평형 반응의 기본 기구이므로 반응 속도론적인 면에서 상당히 느리게 반응이 일어날 것임은 분명하다. 그리고 1:1상은 저온에서 쉽게 형성되는 아주 안정한 화합물로서 열처리 과정에서 미리 생성된 뒤 점점 소모되면서 상평형에 접근하는 것으로 판단된다. 700°C에서 하소를 거친 분말에서도 1:1상이 다량 형성되었음이 관찰되었다. 이와 유사한 이유로 인하여 본 연구에서는 3가지 이상의 상들이 공존하는 XRD 분석 결과가 쉽게 관찰된다.

3.2. $Ba_4Ti_{13}O_{30}$과 $BaTi_4O_9$

이 상들의 peritectic reaction에 대한 실험은 하지 않았고 저온에서의 상형성에 대한 실험을 행하였다. 75 mol% TiO_2의 조성을 가지는 시료의 1120°C(48시간)와 850°C(72시간) 열처리 실험에서 4:13상을 주된 상으로 관찰할 수 있었으며, 850°C에서 열처리한 시료에서는 1:4, 1:1, TiO_2 그리고 1:2상들이 공존하고 있음이 관찰되었다(Fig. 2). 78 mol% TiO_2의 조성을 갖는 시료를 1000°C(48시간), 910°C(72시간) 및 800°C(72시간) 열처리한 결과, 4:13상과 1:4상이 공존하고 있었다(Fig. 3). Ritter et al.과 Javadpour et al.의 연구에서 의견 차이로 나타났던 4:13상과 1:4상 중 어느 상이 더 낮은 온도에서 안정한 화합물인지에 대한 해답은 850°C 열처리 시료(75 mol% TiO_2)의 상형성 특성에서 간접적으로 구할 수 있다(Fig. 2). 이 조성에서 만약 4:13상이 더 낮은 온도에서 형성되는 안정한 화합물이라면 1:4상이 형성되지 않는 것이 바람직한데 상분석 결과 1:4상이 관찰되었다. 이로부터 1:4상이 더 낮은 온도에서 형성되는 안정한 상임을 알 수 있다.

3.3. $Ba_2Ti_9O_{20}$

고온에서의 peritectic decomposition에 대한 실험은 하지 않았으며, 81 그리고 82.5 mol% TiO_2 조성물을 970, 1080, 1100 그리고 1150°C에서 열처리하여 1:4상 또는 1:5상과의 상평형 관계를 평가하였다. Fig. 4 및 5에 이에 대한 XRD 분석 결과가 나타나 있으며, 결과는 다음과 같다. 970°C, 48시간 열처리를 거친 82.5 mol% TiO_2 조성의 시편은 1:4상, 1:5상 그리고 미량의 TiO_2상을, 그리고 1080°C에서 72시간 열처리를 거친 82.5 mol% TiO_2 조성의 시료에서는 1:4상과 1:5상만을 관찰할 수 있었으며, 1100°C에서 240시간 열처리를 거친 81과 82.5 mol% TiO_2 조성의 시료에서는 1:4상, 1:5상과 더불어 미량의 2:9상의 흔적을 관찰할 수 있었다. 그리고 1150°C(96시간)에서 열처리를 한 81과 82.5 mol% TiO_2 시편에서 각기 1:4상과 2:9상 그리고 2:9상과 TiO_2를 관찰할 수 있었다. 이러한 결과로서 2:9상이 ~1100°C 이상에서 안정한 상이며, 그 이하에서는 1:4상과

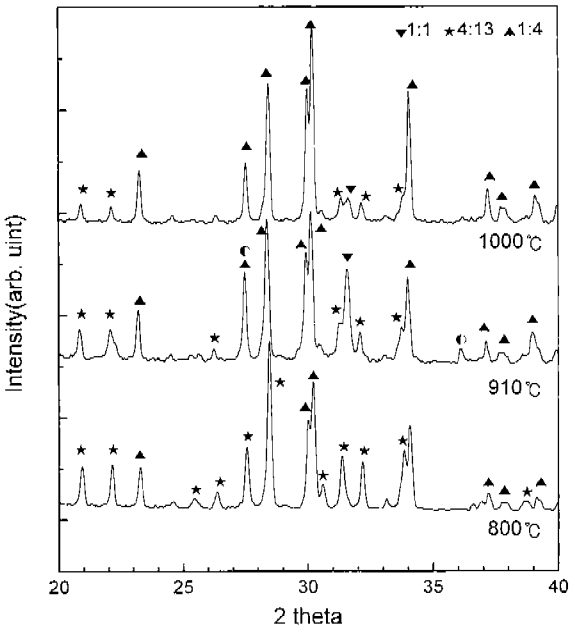

Fig. 3. XRD patterns of 78 mol% TiO_2 samples quenched from 800(72), 910(72) and 1000°C(48 h).

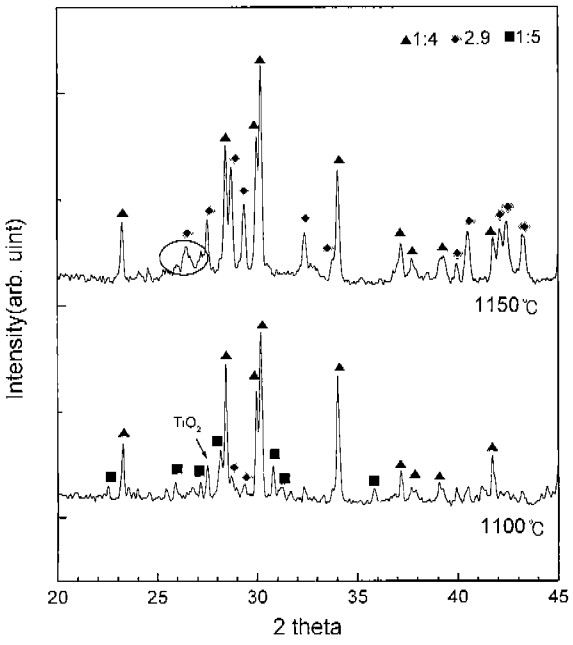

Fig. 4. XRD patterns of 81 mol% TiO_2 samples quenched from 1100(240) and 1150°C(96 h).

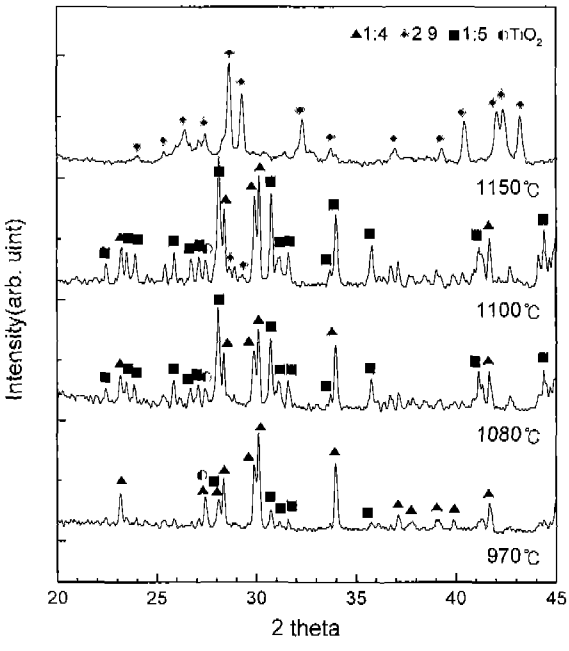

Fig. 5. XRD patterns of 82.5 mol% TiO_2 samples quenched from 970(48), 1080(72), 1100(240) and 1150°C(96 h).

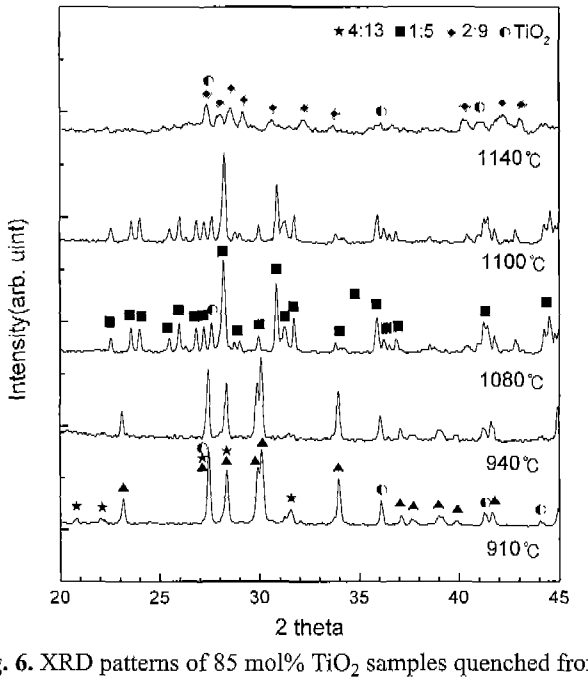

Fig. 6. XRD patterns of 85 mol% TiO_2 samples quenched from 910(72), 945(72), 1080(216), 1100(120) and 1140(72 h).

1:5상으로 eutectiod decomposition을 겪는 것으로 판단하였다.

3.4. $BaTi_5O_{11}$

85 mol% TiO_2의 조성을 갖는 시편을 910~1140°C의 온도 구간에 걸쳐 열처리한 결과, 910 및 945°C(72시간)에서

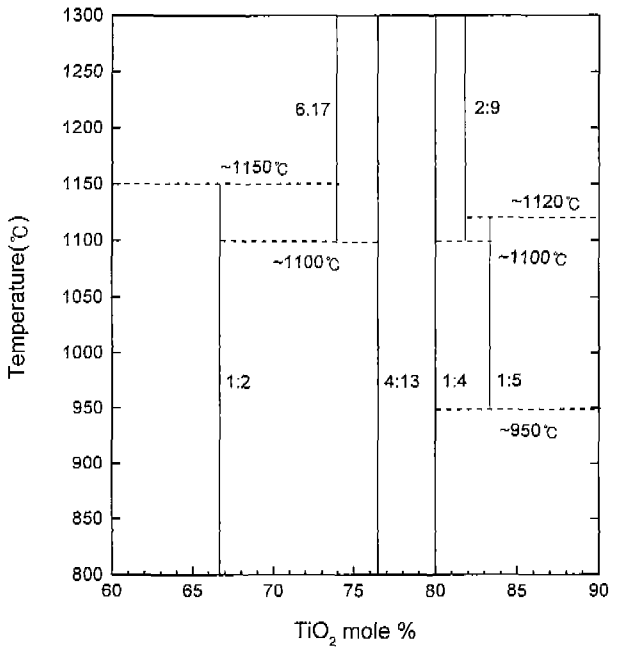

Fig. 7. Phase diagram in the TiO_2-rich region of the BaO-TiO_2 system below 1300°C.

열처리된 경우에 1:4, TiO_2 그리고 소량의 4:13상, 1080°C (216시간) 및 1100°C(120시간)에서 열처리된 경우는 1:5상과 TiO_2 상만이 관찰되었다. 1140°C(72시간) 열처리 시료에서는 1:5상, TiO_2상과 더불어 다량의 2:9상이 관찰되었다 (Fig. 6). 앞서 언급한 바 있는 82.5 mol% TiO_2 조성시편의 970°C 열처리 결과에서도 1:5상을 관찰할 수 있었다. 이런 결과들로부터 1:5상의 상안정 영역은 대략 950~1120°C의 온도 구간으로 비교적 좁은 상안정 영역을 가지는 것으로 판단된다.

위의 결과들을 종합하여 BaO-TiO_2계의 TiO_2-rich 영역에 대한 상태도를 재구성하여 Fig. 7에 나타내었다.

4. 결 론

Ritter et al.[11]이나 Javadopour et al.[12]가 alkoxide precursor synthesis이나 *liquid mix technique*에 의해 각각 1300°C 이하의 상평형에 대해 연구한 바 있다. 안정한 화합물들의 종류에 있어서 일치를 보이지만 화합물들의 안정영역에 있어서는 다소의 차이를 보이고 있다. 본 연구에서는 BaO와 TiO_2를 이용한 고상 반응법을 통하여 저온(1200°C 이하)에서의 TiO_2-rich 영역의 BaO-TiO_2 계에 대한 상태도가 재평가되었다. 1:2, 6:17, 4:13, 1:4, 1:5 그리고 2:9 화합물들이 안정한 상으로 존재하며, 저온에서 1:2 및 1:5상이 고상 반응법을 통하여 쉽게 형성될 수 있음을 알 수 있었다. 그리고 각 화합물들의 안정한 영역을 정리하면 다음과 같다.

1. 1:2상은 1150°C 이하에서 안정하며, 그 이상의 온도에서 1:1와 6:17상으로 분해가 일어난다.

2. 6:17상은 1100°C 이상에서 안정하며, 그 이하의 온도에서 1:2와 4:13상으로 분해가 일어난다.

3. 4:13상과 1:4상은 800°C 이상의 온도에서 관찰되었으며, 1:4상이 4:13상보다 더 낮은 온도에서 형성되는 화합물이다.

4. 2:9상은 1100°C 이상의 온도에서 안정한 상이며, 그 이하의 온도에서는 1:4와 1:5상으로 분해된다.

5. 1:5상은 대략 950~1120°C 정도의 안정한 영역을 가진다.

감사의 글

본 연구는 1999년 과학기술부의 국제공동연구과제(과제번호 I-03-063) 그리고 2000년도 두뇌한국사업에 의해 지원을 통해 이루어졌다.

REFERENCES

1. B. M. Wul and I. M. Goldman, "Dielectric Constants of Titanates of Metals of the Second Group," *Compt. Rend. Acad. Sci. U.R.S.S.*, **46**, 139-42 (1945).
2. A. Von Hippel, "Ferroelectricity, Domain Structure and Phase Transitions of $BaTiO_3$," *Rev. Mod. Phys.*, **22**(3), 221-37 (1950).
3. D. J. Masse, R. A. Purcel, D. W. Readey, E. A. Maguire and C. P. Hartwig, "A New Low Loss High-K Temperature Compensated for Microwave Application," *Proc. IEEE*, **59**(11), 1628-29 (1971).
4. H. M. O'Bryan, Jr., J. K. Plourde, J. Thomson, Jr. and D. F. Linn, "A New BaO-TiO_2 Compound with Temperature Stable High Permittivity and Low Microwave Loss," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(10), 450-53 (1974).
5. J. J. Ritter, R. S. Roth and J. E. Blendell, "Alkoxide Precursor Sythesis and Characterization of Phase in the Barium-titanium Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(2), 155-62 (1986).
6. W. O. Statton, "The Phase Diagram of the BaO-TiO_2 System," *J. Chem. Phys.*, **19**(1), 33-40 (1951).
7. D. E. Rase and R. Roy, "Phase Equilibria in the System BaO-TiO_2," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(3), 102-03 (1955).
8. G. H. Jonker and W. Kwestroo, "The Ternary Systems BaO-TiO_2-SnO_2 and BaO-TiO_2-ZrO_2," *J. Am. Ceram. Soc.*, **41** (10), 390-94 (1958).
9. T. Negas, R. S. Roth, H. S. Paker and D. Minor, "Subsolidus Phase Relations in the $BaTiO_3$-TiO_2 System," *J. Solid State Chem.*, **9**, 297-307 (1974).
10. H. M. O'Bryan, Jr. and J. Thomson, Jr., "Phase Equilibria in the TiO_2-rich Region of the System BaO-TiO_2," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(12), 522-26 (1974).
11. J. J. Ritter, R. S. Roth and J. E. Blendall, "Alkoxide Precursor Synthesis and Characterization of Phases in eh Barium-titanium Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(2), 155-162 (1986).
12. J. Javadpour and N. G. Eror, "Raman Spectroscopy of Higher Titanate Phases in the $BaTiO_3$-TiO_2 System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(4), 206-13 (1988).
13. K. W. Kirby and B. A. Wechsler, "Phase Relations in the Barium Titanate-titanium Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1841-47 (1991).
14. H. M. O'Bryan and J. Thomson, "$Ba_2Ti_9O_{20}$ Phase Equilibria," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(1), 66-68 (1983).
15. J. P. Guha, "Subsolidus Equilibria in the System BaO-TiO_2-GeO_2," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(5-6), 246 (1977).
16. H. M. O'Bryan and J. Thomson, "Preperation of $BaTi_5O_{11}$ by Solid-state Reaction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(9-10), 454 (1975).