

BaTiO₃-SrTiO₃ 계의 유전성

윤기현 · 이남양 · 조경화
연세대학교 요입공학과
(1984년 8월 28일 접수)

Dielectric Properties of BaTiO₃-SrTiO₃ System

K. H. Yoon, N. Y. Lee and K. H. Jo
Dept. of Ceramic Engineering Yonsei University
(Received 28 August, 1984)

ABSTRACT

BaTiO₃ and SrTiO₃ were mixed with the mole ratio of 35 : 65, 50 : 50 and 65 : 35, and heated at 1100~1200°C for 1~64 hours.

The dielectrics of BaTiO₃-SrTiO₃ system were investigated as a function of amount of solid solution formed.

The dielectric constant was increased and Curie temperature was shifted to higher temperature with increasing of heating temperature for the same composition and soaking time. Similar results were also observed with increasing of soaking time for the same composition and heating temperature. This can be explained by the homogeneous distribution of Ba²⁺ and Sr²⁺ ion in the BaTiO₃ system.

The Curie temperature was shifted to lower temperature with increasing SrTiO₃ in the BaTiO₃-SrTiO₃ system, because of decreasing the lattice constant.

1. 서 론

BaTiO₃와 다른 alkaline earth titanates와의 고용체는 capacitor, transducer, thermistor 등에 이용되는 물질로 많은 연구가^{1,2,3)} 진행되어 왔다. 특히 BaTiO₃와 SrTiO₃ 고용체는 조성 및 고용체 형성 정도에 따라 요구 목적에 맞게 물성을 변화시킬 수 있기 때문에 다른 고용체에 비해 더욱 많은 관심이 기울어져 왔다.

BaTiO₃와 SrTiO₃는 perovskite 구조를 가지는 물질로 BaTiO₃는 120°C 근처에서, cubic에서 tetragonal로의 상전이가 일어나면서 paraelectric 상태가 ferroelectric 상태로 바뀌에 따라, Curie temperature를 갖는다⁴⁾.

SrTiO₃의 경우 -160°C 근처에서 cubic에서 tetragonal로의 상전이가 일어나는데 이때 Curie temperature는 나타나지 않으며 -240°C 근처에서 Curie temperature를 갖는 것으로 알려져있다⁵⁻⁷⁾.

일반적으로, 두 물질이 치환형 고용체를 형성하기

위해서는 첫째는 결정구조가 같아야하고, 둘째는 이온의 상대적인 크기의 차이가 15% 이내이어야 하며, 셋째는 net charge neutrality가 유지되어야 한다⁸⁾. Ba²⁺와 Sr²⁺ 이온의 이온반경은 각각 1.43, 1.27Å으로 size factor가 15%보다 작기 때문에 전 조성범위에서 고용체를 형성한다^{9,10)}. BaTiO₃와 SrTiO₃가 고용체를 형성하는 주된 역할은 이온확산으로 Ba²⁺와 Sr²⁺ 이온이 간단한 상호확산을 함으로써 고용체를 형성한다¹¹⁾.

BaTiO₃와 SrTiO₃ 고용체의 조성변화에 따른 유전성의 변화에 대해서는 E. N. Bunting, G. Durst, R. H. Dungan¹²⁾ 등에 의해 보고된 바 있으며, 고용체 형성에 따른 유전성의 변화에 대해서는 1965년 Shoichiro Nomura¹³⁾에 의해 보고된 바 있는데 조성 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃로 고정되어 있으며 유전성에 영향을 주는 밀도, 입자크기의 변화에 대한 결과가 미흡하였다. 따라서 본 연구에서는 먼저 BaCO₃, SrCO₃ 그리고 TiO₂를 사용하여 고상반응으로서 BaTiO₃와 SrTiO₃를 합성하고 합

성된 BaTiO₃와 SrTiO₃를 출발물질로 하여 조성, 열처리 온도 및 유지시간을 변화시켜가면서 일반적인 소결 온도보다 비교적 낮은 온도에서 고용체 형성에 따른 유전성의 변화를 연구하였다.

2. 실험

2.1 BaTiO₃, SrTiO₃ 합성

본 실험의 출발물질은 BaTiO₃와 SrTiO₃였으며 BaTiO₃와 SrTiO₃를 합성하기 위한 시약으로는 BaCO₃ (Hayashi pure Chemical Co. 일본), SrCO₃ (Matheson Coleman and Bell Co. 미국), TiO₂ (Junsei Chemical Co. 일본) 특급 시약을 사용하였다.

BaTiO₃ 합성은 BaCO₃와 TiO₂를 몰비 1:1로 평량하여 ball mill에서 ethyl alcohol을 mixing agent로 하여 혼합하였다. 혼합된 시료를 건조기에서 건조한 후 mortar grinder에서 재 분쇄하여 siliconit 발열체를 사용한 전기로에서 백금도가니를 사용하여 1250°C에서 2시간 동안 하소하였다. 한편, SrTiO₃ 합성은 BaTiO₃ 합성과 같은 방법으로 하였으며 하소온도와 유지시간만 1200°C 6시간으로 하였다.

합성된 BaTiO₃와 SrTiO₃는 X-ray pattern에 의하여 확인되었다.

2.2 시편제조

합성된 BaTiO₃와 SrTiO₃를 35:65, 50:50, 65:35의 몰비로 평량하여 혼합, 건조, 재 분쇄한 후 20,000 psi 압력으로 직경 14mm, 두께 4mm의 원판형 시편으로 성형하였다. 성형된 시편은 각각 1100, 1150, 1200°C에서 1~64시간 동안 열처리한 다음 양면에 상온용 silver paste를 바르고 구리선을 부착하여 최종 시편으로 하였다.

2.3 측정

1) 유전상수 측정

유전상수를 구하기 위해 LCR meter (ANDO AG 43 03)를 사용하여 capacitance를 측정하였는데 이때 측정 온도 범위는 -120~50°C로, 10°C 간격으로 측정하였으며 측정주파수는 1.02KHz로 하였다.

2) 절보기밀도 측정

절보기밀도 측정은 아르키메데스 원리를 이용한 mercury hydrometer를 사용하였으며 수분에 의한 실험오차를 줄이기 위해 시편의 무게가 일정하게 될 때까지 건조한 후 측정하였다.

3) 적자상수 측정

BaTiO₃·SrTiO₃ 고용체에서 SrTiO₃의 함량이 30% 이상일 때는 상온에서 cubic 상태로 존재한다고 보고한

Malcolm McQuarrie¹⁾의 실험결과에 의하여 X-ray 회절분석 결과로 적자상수를 구하였다.

4) 미세구조 관찰

열처리에 따른 시편의 미세구조의 변화는 시편의 일부를 절단한 후 파단면을 금으로 coating하여 SEM (JEOL Co. 35CF)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 (Ba_{0.35}Sr_{0.65})TiO₃를 1150°C에서 열처리한 경우의 (211)면에 대한 X-ray diffraction pattern을 나타내고 있는데 열처리를 하지 않은 raw material의 경우에는 SrTiO₃와 BaTiO₃ peak만이 존재하였으며 8시간 열처리한 경우에는 고용체가 형성됨에 따라 SrTiO₃와 BaTiO₃ peak는 줄어들면서 고용체의 peak가 나타나기 시작했다. 64시간 열처리한 경우에는 SrTiO₃와 BaTiO₃의 peak는 거의 없어지고 고용체의 peak만 볼 수 있었다. 이와같이 열처리시간이 길어짐에 따라 고용체 peak의 intensity가 증가하는 것으로 보아 고용체의 형성이 많아짐을 알 수 있었다. 한편, (211)면을 선택한 이유는 고용체의 peak를 확인하기에 용이하였기 때문이었다.

Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4는 각각 (Ba_{0.35}·Sr_{0.65})TiO₃, (Ba_{0.5}·Sr_{0.5})TiO₃, (Ba_{0.65}·Sr_{0.35})TiO₃ 시편을 1150°C에서 열처리한 시간의 변화에 따른 유전상수의 변화를 보여주는 것인데 열처리한 시간이 길어짐에 따라 유전상수는 증가하였으며, peak의 모양은 sharp 해지고

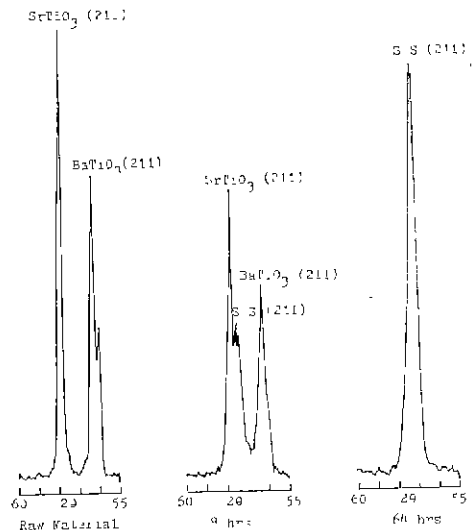


Fig. 1. X-Ray diffraction patterns of (Ba_{0.35}·Sr_{0.65})TiO₃ heated at 1150°C for 8 hrs and 64hrs and raw material.

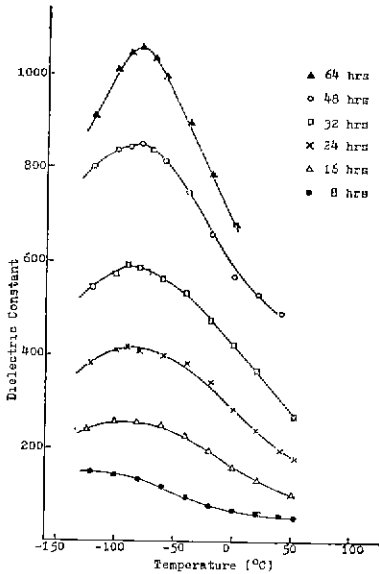


Fig. 2. Dielectric constant vs. temperature curves for $(\text{Ba}_{0.35}\cdot\text{Sr}_{0.65})\text{TiO}_3$ heated at 1150°C .

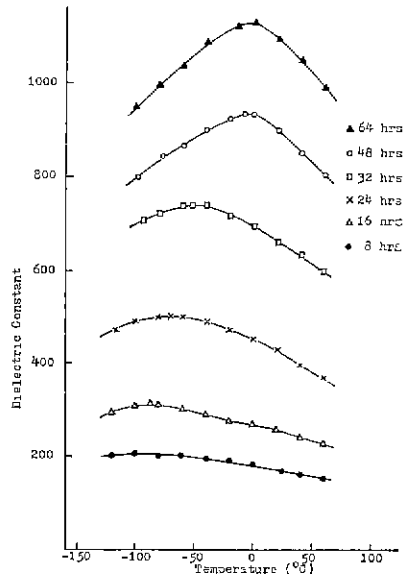


Fig. 4. Dielectric constant vs. temperature curves for $(\text{Ba}_{0.65}\cdot\text{Sr}_{0.35})\text{TiO}_3$ heated at 1150°C .

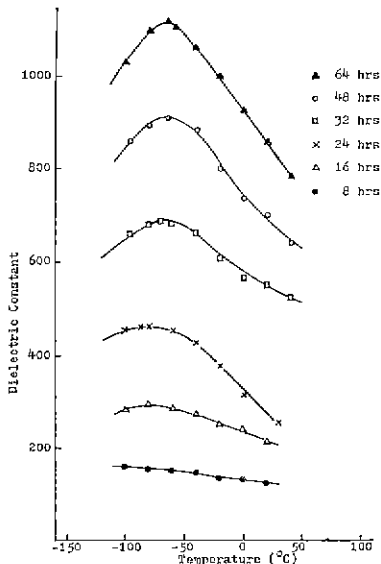


Fig. 3. Dielectric constant vs. temperature curves for $(\text{Ba}_{0.50}\cdot\text{Sr}_{0.50})\text{TiO}_3$ heated at 1150°C .

Curie temperature는 고온쪽으로 이동하는 경향을 보여주었다. 8시간 혹은 그 이하로 열처리한 시편에서는 고용체 형성이 아주 적은 관계로 고용체의 Curie point를 관찰할 수 없었다.

Nomura¹¹⁾는 $(\text{Ba}_{0.5}\cdot\text{Br}_{0.5})\text{TiO}_3$ 에 대해 열처리시간이 길어지고 열처리온도가 증가함에 따라 Curie temperature가 고온쪽으로 이동하는 현상을 입자내에 있는 이온의 균질도 때문이라고 보고한 바 있다.

본 실험의 경우 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 시편에서는 전체로 보면 Ba^{2+} 이온과 Sr^{2+} 이온의 농도는 같으나 각각의 입자르 보면 그렇지 않다. 즉 열처리하기 전에는 어떤 입자는 Ba^{2+} 이온을 또 어떤 입자는 Sr^{2+} 이온을 포함하고 있지 않는데 열처리가 진행됨에 따라 입자내의 이온분포는 이온상호확산에 의해 균질해지며 균질해지는 정도가 증가할수록 Curie temperature는 Fig.5에서 보는 바와같이 고온쪽으로 이동하였다.

Fig.6은 1150°C 에서 열처리한 세가지 조성의 유전상수를 보여주는 것으로 SrTiO_3 함량이 증가할수록 Curie temperature는 낮아졌으며 유전상수는 감소하였다.

$(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{TiO}_3$, $(\text{Ca}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ 등과 같은 BaTiO_3 계 고용체에 있어서 Curie temperature는 격자상수, electronic polarizability 및 용해도등에 의존하는 것으로 알려져있는데 격자상수의 경우 W. J. Merz¹³⁾는 BaTiO_3 단결정에 Hydrostatic pressure를 가했을 때 격자상수의 감소로 인해 Curie temperature가 저온쪽으로 이동한다고 보고한 바 있다. Pb^{2+} 를 Ba^{2+} 위치에 치환한 경우 Pb^{2+} 이온이 Ba^{2+} 이온보다 이온반경이

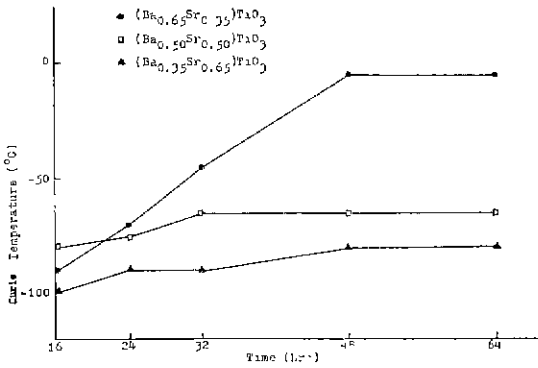


Fig. 5. Curie temperature vs. soaking times for $(Ba_{0.35}Sr_{0.65})TiO_3$, $(Ba_{0.50}Sr_{0.50})TiO_3$ and $(Ba_{0.65}Sr_{0.35})TiO_3$ heated at $1150^\circ C$.

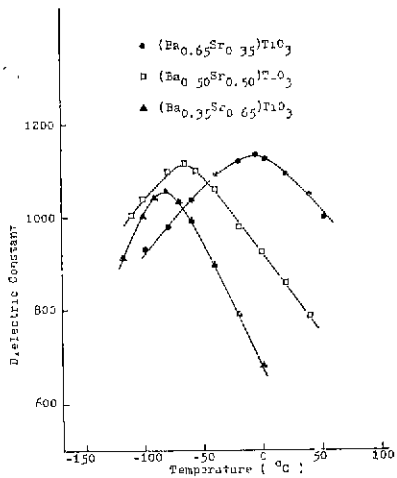


Fig. 6. Dielectric constant vs. temperature curves for $(Ba_{0.35}Sr_{0.65})TiO_3$, $(Ba_{0.50}Sr_{0.50})TiO_3$ and $(Ba_{0.65}Sr_{0.35})TiO_3$ heated at $1150^\circ C$ for 64hrs.

작기 때문에 격자상수는 감소하지만 Pb^{2+} 이온의 농도가 증가함에 따라 Curie temperature는 고온쪽으로 이동하는데 이는 Pb^{2+} 이온의 electronic polarizability가 Ba^{2+} 이온보다 상당히 크기 때문으로 설명된다³⁾.

한편, Ca^{2+} 를 Ba^{2+} 위치에 치환한 경우 Ca^{2+} 이온은 Ba^{2+} 이온에 비해 이온반경도 작고 electronic polarizability도 작으나 Curie temperature에는 거의 변화가 없는데 이는 $BaTiO_3$ 에 대한 $CaTiO_3$ 의 용해도 때문으로 설명된다⁴⁾. 즉 $BaTiO_3$ 에 대한 용해도가 작기 때문에 $(Ca, Ba)TiO_3$ 는 $CaTiO_3$ 와 $BaTiO_3$ 의 단순 혼합물과 같은 거동을 보이므로 Curie temperature는 거의 변화가 없으며 낮은 유전상수 값을 나타낸다.

본 실험의 경우 $BaTiO_3$ 에 $BaTiO_3$ 보다 격자상수가 작은 $SrTiO_3$ 를 첨가하면 부피가 감소하게 되고 그 결과 총 polarizability가 감소하게 된다. 다시 말해서 $BaTiO_3$ 구조에서 산소가 최밀충진(close packing)한다고 가정하면 Ba^{2+} 이온은 너무 크다. 여기에 Ba^{2+} 이온 대신에 이온반경이 작은 Sr^{2+} 이온을 치환했을 경우 산소는 좀더 강하게 결합하게 되고 그 결과 polarization은 일어나기 어렵게 된다. 따라서 $SrTiO_3$ 가 첨가되면 총 polarizability의 양이 적어지기 때문에 유전상수는 작아지고 Curie temperature는 저온쪽으로 이동한다¹²⁾.

Fig. 7은 $1150^\circ C$ 에서 48시간 열처리한 제조성의 격자상수를 나타내고 있는데 $SrTiO_3$ 의 함량이 많을수록 격자상수는 감소하였다. Fig. 8은 $1150^\circ C$ 에서 열처리한 시편의 유지시간의 변화에 따른 밀도변화를 나타내고 있는데 유지시간의 변화에 따라 거의 변화가 없으며 이는 열처리 온도가 $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$ 고용체의 소결

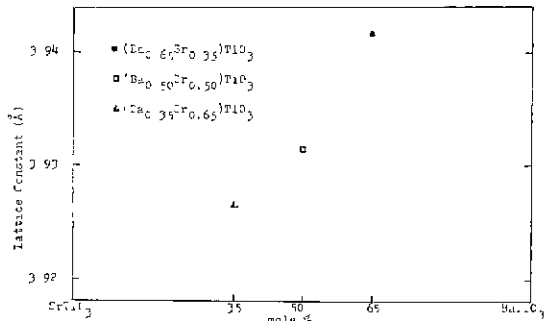


Fig. 7. Lattice constant for $(Ba_{0.35}Sr_{0.65})TiO_3$, $(Ba_{0.50}Sr_{0.50})TiO_3$ and $(Ba_{0.65}Sr_{0.35})TiO_3$ heated at $1150^\circ C$ for 48hrs.

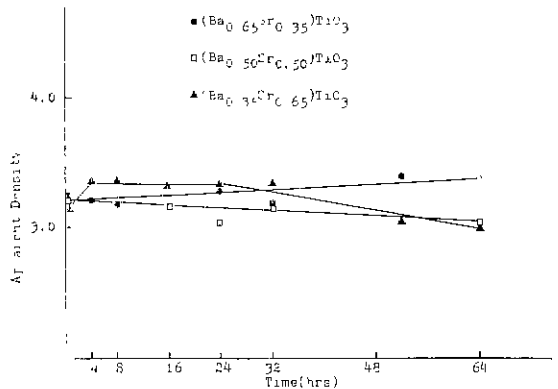


Fig. 8. The apparent density of $(Ba_{0.35}Sr_{0.65})TiO_3$, $(Ba_{0.50}Sr_{0.50})TiO_3$ and $(Ba_{0.65}Sr_{0.35})TiO_3$ heated at $1200^\circ C$.

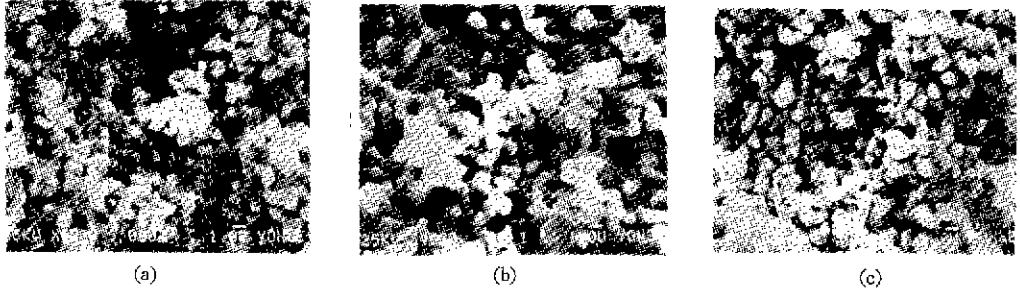


Fig. 9. Scanning electron micrographs of $(\text{Ba}_{0.35}\text{Sr}_{0.65})\text{TiO}_3$ heated at 1150°C for: a) 8 hrs. b) 32hrs. c) 64hrs

온도보다 낮기 때문에 이로 인하여 치밀화(densification)가 이루어지지 않은 결과라 하겠다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 미세구조에서도 별다른 차이점을 발견할 수 없었다. 따라서, 1150°C 에서 열처리한 경우에 시편의 유전상수의 변화는 이온확산에 의한 고용체량의 증가에 기인한다고 하겠다. Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12에서 보는 바와 같이 1200°C 에서 열처리한 경우에도 1150°C 경우와 마찬가지로 유지시간이 길어짐에 따라 유전상수는 증가하였고 Curie temperature는 고온쪽으로 이동하는 경향을 보여주는데 1150°C 의 경우보다는 큰 유전상수 값을 나타냈으며 또한 4시간 열처리한 경우에도 Curie temperature가 존재하였다.

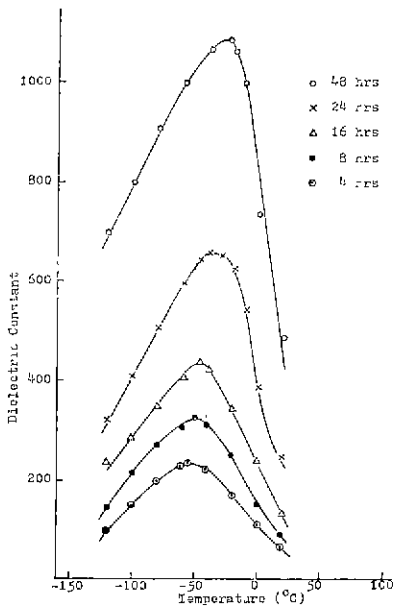


Fig. 10. Dielectric constant vs. temperature curves for $(\text{Ba}_{0.35}\text{Sr}_{0.65})\text{TiO}_3$ heated at 1200°C .

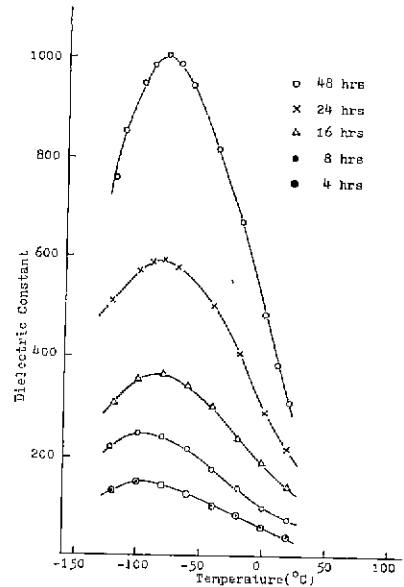


Fig. 11. Dielectric constant vs. temperature curves for $(\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})\text{TiO}_3$ heated at 1200°C .

Fig. 13은 1200°C 에서 열처리한 시편의 Curie temperature 변화를 나타내고 있는데 1150°C 의 경우(Fig. 5)와 마찬가지로 열처리시간이 길어짐에 따라 Curie temperature는 고온쪽으로 이동하고 있으나 열처리 시간이 짧은 경우에도 1150°C 에서 장시간 열처리했을 때와 비슷한 값을 나타내고 있으며 이로써 열처리온도가 반응에 미치는 효과가 시간에 의한 것보다 크다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 14는 1200°C 에서 48시간 열처리한 제조성에 대한 유전상수와 Curie temperature의 변화를 보여주고 있는데 1150°C 의 경우(Fig. 6)와 마찬가지로 경향을 볼 수 있으며 1150°C 의 경우 보다는 측정온도에 따른 유전

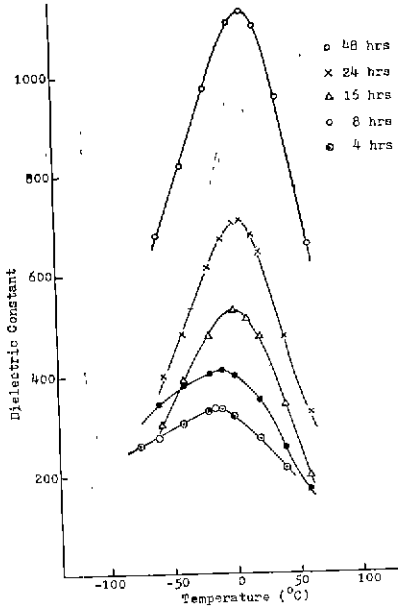


Fig. 12. Dielectric constant vs. temperature curves for $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})\text{TiO}_3$ heated at 1200°C .

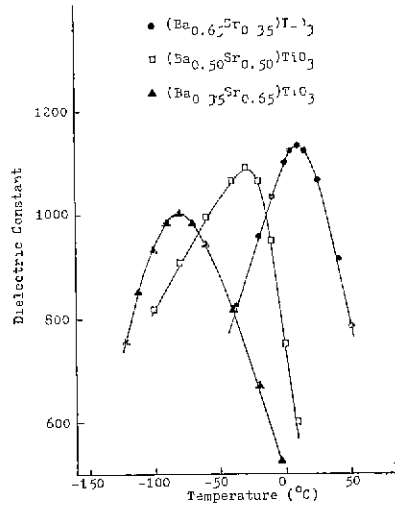


Fig. 14. Dielectric constant vs. temperature Curves for $(\text{Ba}_{0.35}\text{Sr}_{0.65})\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})\text{TiO}_3$ and $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})\text{TiO}_3$ heated at 1200°C for 48hrs.

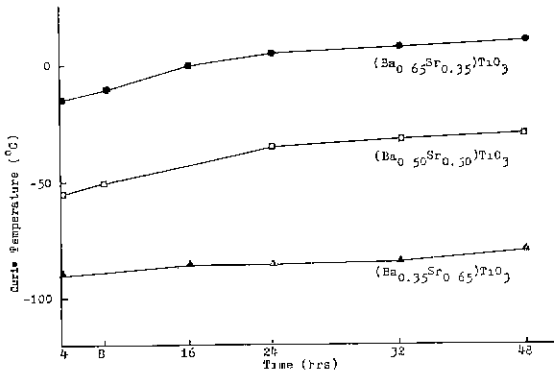


Fig. 13. Curie temperature vs. soaking times for $(\text{Ba}_{0.35}\text{Sr}_{0.65})\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})\text{TiO}_3$ and $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})\text{TiO}_3$ heated at 1200°C .

상수의 변화가 훨씬 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 15는 1200°C 에서 열처리한 시편의 유지시간에 따른 밀도변화를 나타내고 있는데 유지시간이 길어짐에 따라 밀도는 약간씩 증가하는 경향을 보였으며 이는 열처리온도 1200°C 가 $\text{BaTiO}_3 \cdot \text{SrTiO}_3$ 고용체의 일반적인 소결온도보다 낮기는 하지만 열처리시간이 길어짐에 따라 적은 양의 소결반응이 진행된 것으로 생각된다. 한편 이를 뒷받침하는 자료로 미세구조관찰 결과가 Fig. 16에 나타나었는데, 열처리시간이 길어짐

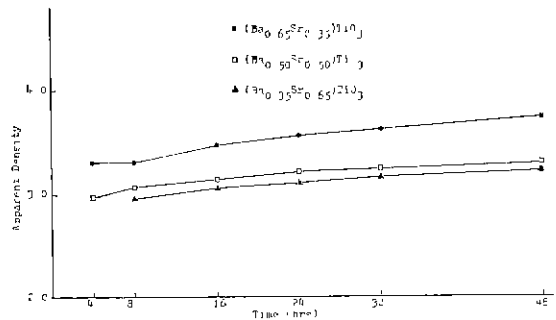


Fig. 15. The apparent density of $(\text{Ba}_{0.35}\text{Sr}_{0.65})\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})\text{TiO}_3$ and $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})\text{TiO}_3$ heated at 1200°C .

에 따라 결정립의 크기가 증가하는 경향을 보였다.

따라서 1200°C 에서의 유전상수의 변화는 고용체 양의 증가와 결정립의 성장에 따른 밀도증가 두 가지 요인의 복합적인 결과로 생각된다.

Fig. 17은 $(\text{Ba}_{0.5} \text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 를 각각 1100 , 1150 그리고 1200°C 에서 48시간 열처리한 경우의 유전상수 변화를 나타내는 것으로 열처리온도가 증가함에 따라 유전상수는 증가하고 peak의 모양은 sharp 해 졌으며 Curie temperature는 고온쪽으로 이동하였다.

1100°C 의 경우 Curie point가 나타나지 않았으며 상당히 작은 유전상수값을 보였는데 이는 1100°C 가 고용체를 형성하기에 너무 낮은 온도였기 때문으로 생각

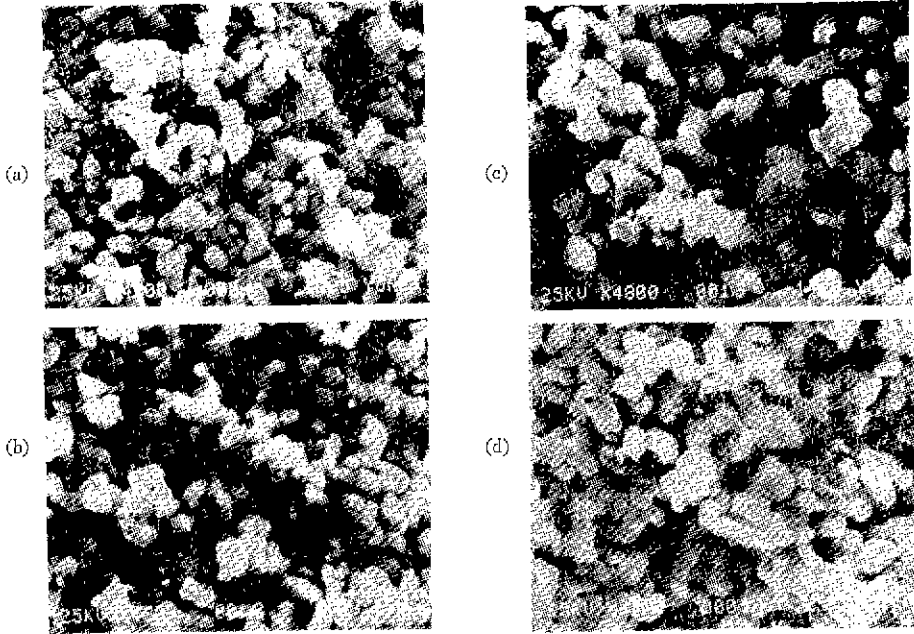


Fig. 16. Scanning electron micrographs of (Ba_{0.35}Sr_{0.65})TiO₃ heated at 1200°C for a) 8 hrs. b) 16hrs. c) 32hrs. d) 64hrs.

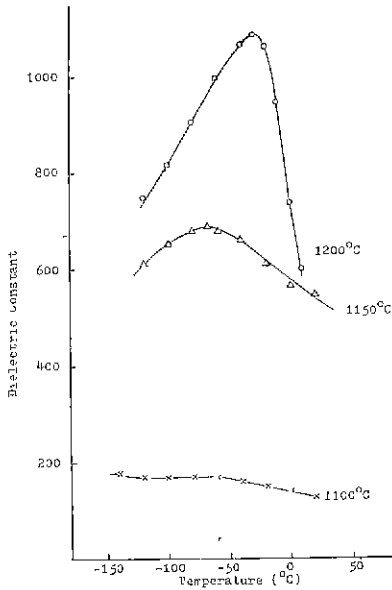


Fig. 17. Dielectric constant vs. temperature curves for (Ba_{0.50}Sr_{0.50})TiO₃ heated at 1100°C, 1150°C and 1200°C for 48hrs.

된다.

Fig. 18에서 보는 바와 같이 1150°C에서 1시간, 8시간 열처리한 (Ba_{0.5}·Sr_{0.35})TiO₃에 대해 BaTiO₃의

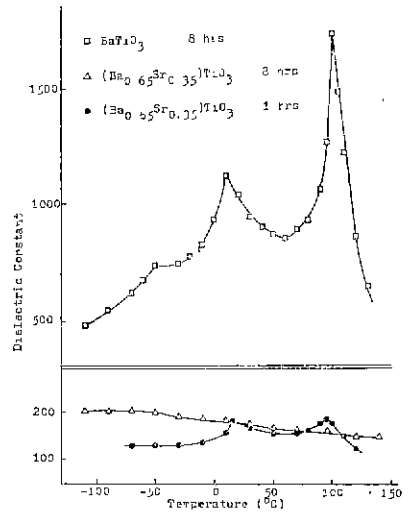


Fig. 18. Dielectric constant vs. temperature curves for pure BaTiO₃ and (Ba_{0.65}Sr_{0.35})TiO₃ heated at 1150°C.

Curie temperature 부근에서의 유전상수의 변화를 관찰하였는데 열처리 시간이 짧아 거의 고용체 형성이 되지 않았다고 생각되는 1시간의 경우 유전상수값이 작기는 했지만 peak가 존재했으나 그보다 열처리시간이 긴 8시간의 경우에는 peak가 존재하지 않았다.

이는 1시간 열처리할 경우, 상온 혹은 그 이상의

온도에서 낮은 유전상수 값을 나타내는 SrTiO₃가 BaTiO₃에 대해 second phase 로 존재하기 때문에 작은 값이기는 하지만 BaTiO₃에 의한 peak 가 나타났으며, 8 시간 열처리한 경우는 고용체의 양이 증가함에 따라 상대적으로 BaTiO₃의 양이 줄어들어 BaTiO₃에 의한 peak 가 나타나지 않았다.

4. 결 론

① 조성과 열처리온도가 같은 경우에는 유지시간이 길어짐에 따라 유전상수는 증가하였으며 Curie temperature 는 고온쪽으로 이동하였다.

② 열처리온도와 유지시간이 같은 경우에는 SrTiO₃의 함량이 증가할수록 유전상수는 감소하였으며 Curie temperature 는 저온쪽으로 이동하였다.

③ 유전율의 변화는 BaTiO₃ · SrTiO₃ 고용체의 양의 증가에 기인하며, 1200°C 의 경우는 고용체의 양의 증가와 소결반응이 진행됨에 따른 결정립 성장과 밀도 증가에 기인한다.

Reference

1. Malcolm McQuarrie, "Structural Behavior in the System(Ba, Ca, Sr)TiO₃ and Its Relation to Certain Dielectric Characteristics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(12), 444-9(1955)
2. E. N. Bunting, G. R. Shelton and A. S. Creamer, "Properties of Barium-Strontium Titanate Dielectrics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**(4), 114-125 (1961).
3. T. Mitsui and W. B. Westphal, "Dielectric and X-ray Study of Ca_xBa_{1-x}TiO₃ and Ca_xSr_{1-x}TiO₃", *Phys. Rev.*, **124**(5), 1354-9(1961).
4. Kyoichi Kinoshita and Akihiko Yamaji, "Grain-size Effect on Dielectric Properties in Barium Titanate Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **47**(1), 371-3 (1976).
5. G. Rupprecht and R. O. Bell, "Microwave Losses in Strontium Titanate above the Phase Transition", *Phys. Rev.*, **125**(6), 1915-20(1962)
6. R. C. Neville and B. Hoeneisen, "Anomalous Capacitance of Schottky Barriers on Strontium Titanate", *J. Appl. Phys.*, **46**(1), 2124-31 (1975).
7. H. E. Weaver, "Dielectric Properties of Single Crystals of SrTiO₃ at Low Temperatures", *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 274-7(1959).
8. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, New York, pp. 134, 1976.
9. J. A. Basmajian and R. C. DeVries, "Phase Equilibria in the System BaTiO₃-SrTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**(11), 373-6 (1957).
10. G. Durst, M. Grotenhuis and A. G. Barkow, "Solid Solubility of Barium, Strontium and Calcium Titanates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**(4), 133-9 (1950).
11. Shoichiro Nomura, "Solid State Relation between Barium Titanate and Strontium Titanate", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **11**(9), 924-9 (1956).
12. R. H. Dungan, D. F. Kane and L. R. Bickford, "Lattice Constants and Dielectric Properties of Barium Titanate-Barium Stannate-Strontium Titanate Bodies", *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**(12), 318-21 (1952).
13. W. J. Merz, "The Effect of Hydrostatic Pressure on the Curie Point of Barium Titanate Single Crystals", *Phys. Rev.*, **77**(7), 52-4(1950).
14. W. Kwestroo and H. A. M. Paping, "The Systems BaO-SrO-TiO₂, BaO-CaO-TiO₂ and SrO-CaO-TiO₂", *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(6), 292-9(1959).
15. J. C. Slater, "Lorentz Correction in Barium Titanate", *Phys. Rev.*, **78**, 748-61(1950).