

WO₃ 첨가량 변화에 따른 BaTiO₃-3{(1-x)TiO₂-xWO₃} 계의 고주파 유전특성

박찬식* · 변재등* · 김왕섭 · 김경용

*고려대학교 재료공학과

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1994년 11월 1일 접수)

The Effect of WO₃ Addition on Microwave Dielectric Properties in BaTiO₃-3{(1-x)TiO₂-xWO₃} System

Chan-Sig Park*, Jae-Dong Byun*, Wang-Sup Kim and Kyung-Yong Kim

*Dept. of Materials Science and Eng., Korea University

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

(Received November 1, 1994)

요 약

BaTiO₃-3{(1-x)TiO₂-xWO₃} 계에서 WO₃의 첨가가 고주파 유전특성에 미치는 영향을 고찰하였다. WO₃의 첨가는 동계에서 BaTi₄O₉ 상외에 BaWO₄ 상과 Ba₂Ti₉O₂₀ 상의 생성을 가져온다. 유전상수와 공진주파수의 온도계수는 WO₃의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였고, Q×f₀ 값은 WO₃의 첨가량이 x=0에서 0.0275까지는 증가하다가 그 이상에서는 감소하였다. BaTiO₃-3(0.9725TiO₂-0.0275WO₃) 조성에서 유전상수는 34, Q×f₀ 값은 53,000, 온도계수가 거의 0인 특성을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

The effect of WO₃ addition on microwave dielectric properties of BaTiO₃-3{(1-x)TiO₂-xWO₃} system was studied. Addition of WO₃ to this system resulted in the formation of BaWO₄ and Ba₂Ti₉O₂₀ phases. Both the dielectric constant (K) and the temperature coefficient of resonant frequency (T_r) were decreased with the amount of WO₃ addition. The value of Q×f₀ was increased as the amount of WO₃ was increased up to x=0.0275, and then decreased when x exceeded 0.03. At x=0.0275, this ceramic showed excellent microwave properties of K=34-35, Q×f₀=50,000-53,000, and near zero ppm/°C of T_r.

Key words: BaTiO₃-3{(1-x)TiO₂-xWO₃}, Microwave dielectric properties

1. 서 론

유전체 공진기 필터소재로서 처음으로 사용된 화합물은 TiO₂이다. 고주파 영역에서 TiO₂는 높은 유전상수를 가지나 공진주파수의 온도 의존성이 450 ppm/°C 로 매우 높아 온도 안정성의 문제가 있다¹⁾. 따라서 이의 개선을 위한 연구가 많이 진행되었는데 그 중 BaO와 TiO₂ 화합물 중의 일부는 공진주파수의 온도 의존성이 거의 0에 가까운 값을 나타내기 때문에 최근에 많은 연구가 이루어지고 있다.

Statton²⁾은 처음으로 TiO₂가 높은 조성에서 BaTi₂O₅

및 BaTi₄O₉ 화합물이 존재함을 밝히고 BaO-TiO₂ 계가 매우 복잡한 2성분계임을 지적하였다. 보다 자세한 상평형 연구는 Rase와 Roy에³⁾ 의하여 진행되었는데 이들은 BaTi₅O₇을 합성하였다. 이후 Jonker와 Kwestroo⁴⁾는 Ba₂Ti₅O₁₂와 Ba₂Ti₉O₂₀를 관찰하였고, Tillmanns^{5,6)}은 BaTi₅O₁₁, BaTi₆O₁₃, Ba₈Ti₁₇O₄₀ 및 Ba₄Ti₇O₃₀을 보고하였다. Negas와 Roth⁷⁾는 이러한 바륨 복합타이타네이트 결정상들의 상평형 영역을 조사하여 BaO와 TiO₂의 비가 6 : 17, 4 : 13, 1 : 4, 2 : 9를 지니는 결정상들이 존재함을 관찰하였다. O'Bryan과 Thomson⁸⁾은 상평형의 연구결과 이들 조성을 지니는 화합물들이 안정상임을 확인하였으

며 TiO₂가 높은 영역의 조성을 갖는 화합물에 대한 유전특성을 체계적으로 측정하여 고주파 유전체 공진기 필터의 사용 가능성을 보고하였다.

BaO-TiO₂ 계에서 단상으로 존재할 수 있는 화합물 중 고주파 영역에서 유전특성이 좋은 화합물은 BaTi₄O₉ 및 Ba₂Ti₉O₂₀, BaTi₅O₁₁로 알려져 있으며, 이중 BaTi₄O₉는 4 GHz에서 유전율이 38이고, Q 값은 9000, 온도계수는 15 ppm/°C 으로 매우 우수한 유전특성을 나타내고 있어 고주파 유전체로서의 응용에 많이 연구되고 있다.

그러나 단상의 BaTi₄O₉은 유전체 공진기 필터의 소재로 사용하기에는 유전특성의 한계가 있다. 따라서 이들 화합물에 소량의 2⁺ 원소 혹은 4⁻ 원소를 첨가하여 유전특성을 개선하려는 노력이 있어 왔다⁹⁾.

본 실험에서는 6~7 GHz 대역에서 우수한 유전특성을 나타내는 BaO-TiO₂ 계 마이크로파 유전체를 제조함에 있어 Ba와 Ti의 비를 1:4로 조절하고 첨가물로는 WO₃를 선택하여 동첨가물의 첨가량 및 소성조건에 따른 밀도 및 유전특성의 변화를 고찰하였다. 또한 Ba의 기본 원료로 BaCO₃ 대신에 BaTiO₃를 사용하여 하소공정을 생략한 제조공정을 통하여 제조공정의 단순화를 이루고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 기본 원료로 순도 99% 이상인 BaTiO₃(ferro 사)와 TiO₂(MERCK 사)를 사용하였으며, 첨가물로는 고순도 화학연구소의 순도 99.9%인 WO₃를 사용하였다.

원료의 혼합은 BaTiO₃-3{(1-x)TiO₂-xWO₃}를 기본 조성으로 하여 x를 0부터 0.04 범위내에서 10⁻⁴ g까지 정확히 평량한 후 지르코니아 불과 증류수를 매체로 16시간 습식혼합하였으며 혼합완료 30분 전에 결합제로 PVA 5% 수용액을 중량비로 8% 첨가하였다.

혼합된 시료를 granule로 만들어 지름 15 mm의 금형을 이용하여 1 ton/cm²의 압력을 가하여 성형한 후 1340~1380°C의 범위에서 2시간 동안 소성하였으며, 별도의 하소과정은 실시하지 않았다.

소결시편은 표면을 잘 연마한 후에 소결체의 상변화를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 하였고, 시편의 밀도와 기공율을 측정하기 위하여 증류수에서 2시간 이상 끓여서 개기공(open pore) 내의 공기를 제거하고 물로 포화시켰다. Archimedes 법에 의하여 부유무게(W_{ss})와 포화무게(W_s)를 측정하고 150°C에서 24시간 건조시킨 후 건조무게(W_d)를 측정하여 다음 식에 의하여 겉보기 밀도

(ρ_b) 및 기공율(P_o)을 계산하였으며, 시편을 1200°C에서 15분간 열부식시킨 후 SEM을 이용하여 미세구조 및 EDX 분석을 하였다.

$$\rho_b = \frac{W_d \times \rho_l}{W_s - W_{ss}}$$

$$P_o = \frac{W_s - W_d}{W_s - W_{ss}} \times 100(\%)$$

여기서 ρ_l은 증류수의 밀도이다.

한편, 유전율은 두장의 은판 사이에서 TE₀₁₁ 공진모드를 이용한 Hakki-Coleman 방법으로 측정하였으며¹⁰⁾, 같은 지름을 갖고 높이가 3배인 유전체 2개를 만들어 TE₀₁₁과 TE₀₁₃ 그리고 은판의 표면저항(R_s)을 측정하여 Q 값을 계산하였다. 공진주파수의 온도계수는 25°C와 65°C에서의 공진주파수를 측정하여 다음 식으로부터 구하였다.

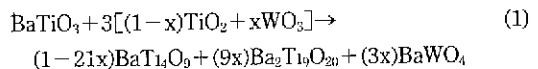
$$T_f = \Delta f_o / (f_{25} \Delta T)$$

여기서 Δf_o는 온도변화 ΔT에 의해 발생하는 공진주파수 f_o의 이동량이며, f₂₅는 25°C에서의 공진주파수이다.

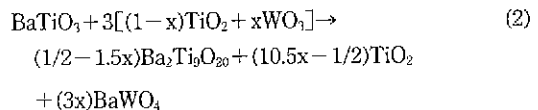
3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1360°C에서 소성한 시편의 WO₃의 첨가량에 따른 XRD pattern의 변화를 나타낸 것이다. WO₃의 첨가량이 증가함에 따라 BaTi₄O₉ peak의 intensity가 줄어들고 BaWO₄의 peak가 생성됨을 볼 수 있으며, Ba₂Ti₉O₂₀의 peak도 나타남을 볼 수 있다. 따라서 WO₃의 첨가는 BaTi₄O₉에 BaWO₄와 Ba₂Ti₉O₂₀ 상의 형성을 가져옴을 알 수 있으며, 이러한 상변화의 과정은 다음과 같은 반응식으로 표현될 수 있다¹¹⁾.

x ≤ 0.0476일 경우 :



x ≥ 0.0476일 경우 :



즉 BaTiO₃-3{(1-x)TiO₂-xWO₃} 계에서 첨가된 WO₃가 모두 Ba와 반응한다고 가정하면 x의 값이 증가함에 따

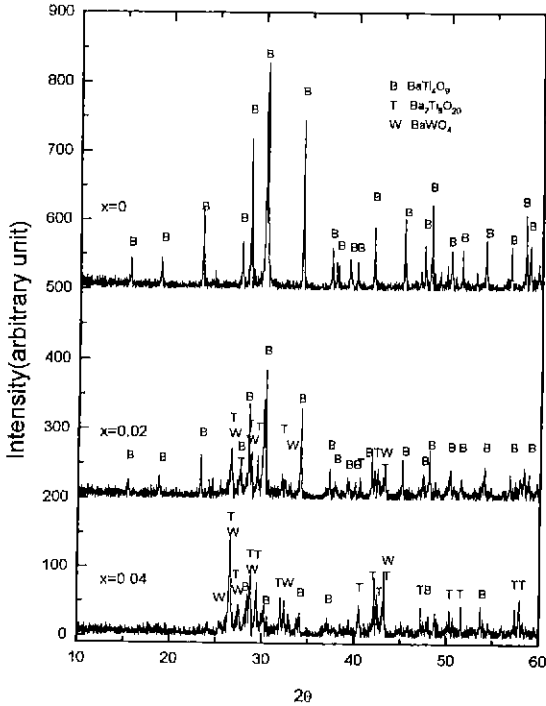


Fig. 1. Change of XRD patterns as a function of the amount of WO_3 added in $\text{BaTiO}_3\text{-}3[(1-x)\text{TiO}_2\text{-}x\text{WO}_3]$ specimens sintered at 1360°C .

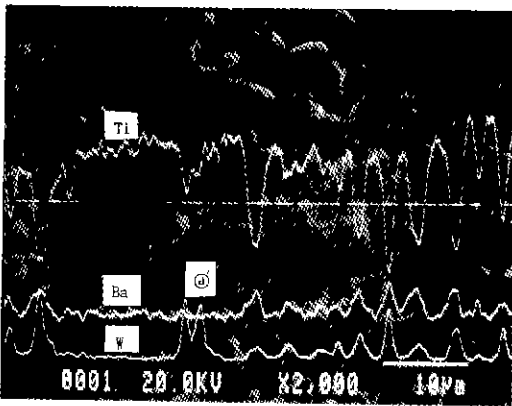


Fig. 2. EDX analysis of the $\text{BaTiO}_3\text{-}3(0.975\text{TiO}_2\text{-}0.025\text{WO}_3)$ specimen sintered at 1360°C .

라 BaTi_4O_9 상외에 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, BaWO_4 상이 생성되다가 BaWO_4 상의 형성으로 인해 Ba와 Ti의 비가 1 : 4.5보다 크게 되는 $x=0.0476$ 이상에서는 BaTi_4O_9 상이 나타나지 않으며 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, TiO_2 상 및 BaWO_4 상이 공존하게 된다. 그런데 본 실험에서는 x의 값이 0~0.04까지 변

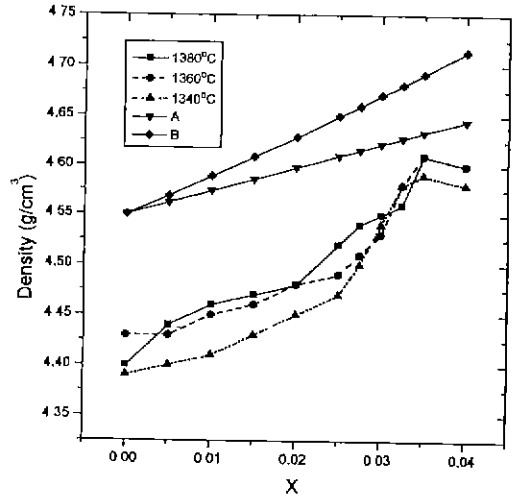


Fig. 3. Apparent densities as a function of the amount of WO_3 added in $\text{BaTiO}_3\text{-}3[(1-x)\text{TiO}_2\text{-}x\text{WO}_3]$ specimens.

A: Theoretical density calculated from equation (1), B: Theoretical density assumed no phase change.

화한 값으로 식 (1)의 과정을 따른다고 판단되며, 따라서 Fig. 1에서 보는 바와 같이 BaTi_4O_9 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, BaWO_4 상이 공존하게 됨을 알 수 있다.

이는 Fig. 2의 EDX 분석을 통하여서도 확인할 수 있었는데 그림에서 볼 수 있는 것처럼 결정립들이 Ti-rich phase를 형성하고 있는데 큰 결정립 사이사이에 Ba와 W-rich phase가 존재함을 볼 수 있다. 따라서 이러한 각 성분의 분포를 볼 때 본 계에서는 W가 Ti 자리에 치환된다고 보다는 Ba와의 반응에 의하여 새로운 상을 형성하여 BaTi_4O_9 , BaWO_4 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 상이 공존하는 혼합상의 결과를 가져온다고 판단된다. 그러나 그림에서 W의 분포를 통해서 볼 때 첨가된 WO_3 가 모두 Ba와 반응하는 것이 아니라 일부는 입계에 석출되는 것을 알 수 있다(Fig. 2의 a peak)

Fig. 3은 WO_3 의 첨가량에 따른 소결밀도의 변화를 나타낸 것으로 그림에서 A는 식 (1)을 이용하여 계산한 이론밀도이고, B는 상변화가 일어나지 않았다고 가정하였을 경우의 이론밀도이다. $\text{BaTiO}_3\text{-}3[(1-x)\text{TiO}_2\text{-}x\text{WO}_3]$ 계에서 첨가된 WO_3 가 Ba와 모두 반응하여 완전한 상변화가 일어난다면 동계의 이론밀도는 Fig. 3의 A와 같이 나타낼 수 있으나, Fig. 2의 관찰에서 살펴보았던 것처럼 WO_3 의 일부가 입계에 석출되어 완전한 상변화가 일어나지 않으므로 상변화는 식 (1)에서 벗어나게 된다. 따라서 동계의 이론밀도는 WO_3 의 첨가량이 적을 경우는

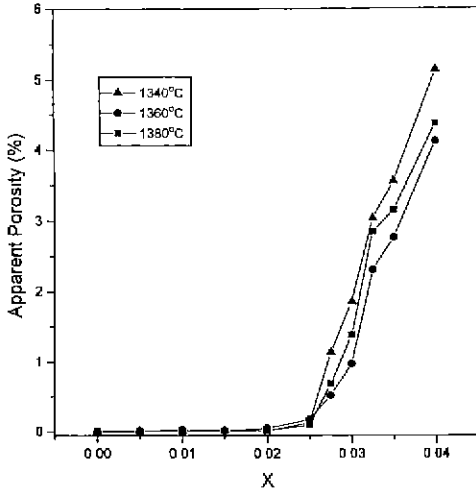


Fig. 4. Apparent porosities as a function of the amount of WO₃ added in BaTiO₃-3[(1-x)TiO₂-xWO₃].

A에 접근하지만 첨가량이 증가함에 따라 A에서 벗어나게 되고 A와 B의 사이값을 갖게 된다고 생각된다. WO₃의 첨가량에 따른 소결밀도의 변화는 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 WO₃의 첨가량이 x=0.035까지는 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도가 증가하나, x의 값이 0.035 이상에서는 감소하였다. 이러한 경향은 BaWO₄ 상의 생성과 소결성에 기인한다고 생각된다. 즉, WO₃의 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도가 증가하는 것은 BaTi₄O₉ (이론밀도: 4.55 g/cm³)¹²⁾ 상에서 BaTi₄O₉ 상과 상대적으로 밀도가 큰 Ba₂Ti₆O₂₀(4.61 g/cm³)¹²⁾, BaWO₄(5.04 g/cm³)¹³⁾ 상등이 공존하는 복합상으로 변화되기 때문이라고 생각되며, x=0.025 이상에서의 더 큰 증가율은 WO₃ (7.16 g/cm³)¹⁴⁾의 석출에 기인한다고 생각된다.

Fig. 4는 WO₃ 첨가량에 따른 겉보기 기공율(개기공율)의 변화를 나타낸 것으로 1340~1380°C 범위의 소성온도에서 겉보기 기공율의 변화는 소성온도보다는 WO₃의

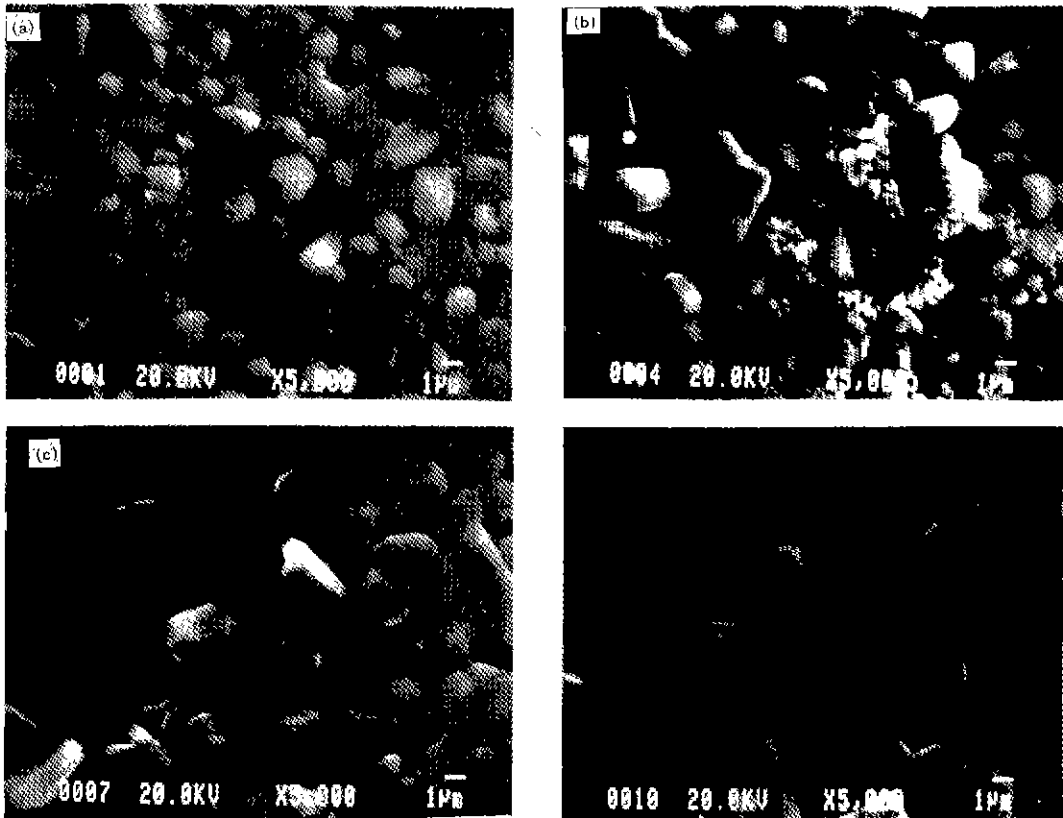


Fig. 5. Microstructural changes as a function of the amount of WO₃ added in BaTiO₃-3[(1-x)TiO₂-xWO₃] specimens sintered at 1360°C.

(a) x=0, (b) x=0.015, (c) x=0.03 and (d) x=0.04

Table 1. Results of WDX Quantitative Analysis of BaTiO₃·3(0.975TiO₂·0.025WO₃) Specimens Sintered at 1360°C.

Elements	Grain (small)	Grain (large)
	atomic (%)	atomic (%)
Ba	21.379	18.410
Ti	75.188	81.471
W	3.433	0.120
Ti/Ba	3.52	4.43
Expected Phase	BaTi ₄ O ₉	Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀

첨가량에 영향을 받음을 볼 수 있다. 즉 WO₃의 첨가량이 0.02까지는 기공률의 변화가 거의 없으나 0.025 이상에서 겔보기 기공률이 증가하기 시작하여 x=0.04일 때 겔보기 기공률이 4% 이상으로 매우 높게 나타났다. 이러한 경향은 앞에서 고찰한 바와 같이 WO₃가 입계에 석출되어 소결을 억제하기 때문이라고 생각되며, 이로 인하여 Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 x=0.04에서 오히려 밀도가 감소하는 결과를 초래한다고 생각된다.

미세조직의 변화는 동일 조성일 경우에는 1340°C ~ 1380°C의 소성온도 범위에서는 별로 변화가 없었으나 WO₃의 첨가량에 따라서는 매우 큰 변화를 보였다. 따라서 여기서는 WO₃의 첨가량에 따른 미세조직의 변화만을 고찰하였으며, Fig. 5에 1360°C에서 소성한 시편의 WO₃의 첨가량에 따른 미세조직의 변화를 나타내었다. 동일 소성온도에서 WO₃가 첨가되지 않았을 경우에는 첨상의 균일한 결정입자를 가지나 WO₃의 첨가량이 증가함에 따라 결정입자들이 불균일하게 성장함을 볼 수 있으며 치밀화의 정도가 떨어짐을 알 수 있다. 이러한 결정입자의 변화는 BaTi₄O₉ 상에서 Ba₂Ti₉O₂₀ 상으로의 변화에 기인하는 것으로 판단되며, 작은 결정입자와 큰 결정입자의 WDX 분석결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있는 것처럼 작은 결정입자의 경우 Ti/Ba 비가 3.52 정도로 몇 개의 작은 결정입자가 동시에 분석됨을 고려하고, 입계의 영향 및 검출된 WO₃의 양을 고려할 때 작은 결정입자는 BaTi₄O₉ 상이라 판단되며, 큰 결정입자의 경우에는 Ti/Ba의 비가 4.43 정도로 Ba₂Ti₉O₂₀ 상이라 판단된다. 따라서 WO₃가 첨가되지 않았을 경우에는 BaTi₄O₉ 상으로 균일하고 작은 결정입자의 형태를 가지나, WO₃가 첨가됨에 따라 Ba₂Ti₉O₂₀ 상이 생성되기 시작하여 작은 결정입자의 BaTi₄O₉ 상과 큰 결정입자의 Ba₂Ti₉O₂₀ 상이 공존하는 매우 불균일한 복합상의 미세조직을 갖게 된다고 생각된다.

Fig. 6은 각기 다른 소성온도에서 WO₃의 첨가량에 따

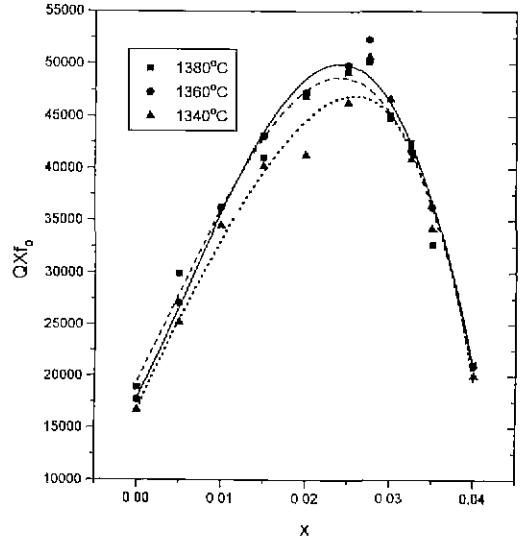


Fig. 6. $Q \times f_0$ values as a function of the amount of WO₃ added in BaTiO₃·3[(1-x)TiO₂·xWO₃] system.

른 $Q \times f_0$ 의 변화를 나타낸 그림으로 x의 값이 증가함에 따라 0.0275까지는 증가하다가 그 이상에서는 감소하였다. $Q \times f_0$ 의 변화는 밀도 및 입계에 석출되는 WO₃와 기공 등에 의해 영향을 받는다고 생각된다. x=0.02 이하에서 $Q \times f_0$ 의 증가는 밀도의 증가에 기인한다고 생각되며 이러한 경향은 동일 조성범위에서 상대적으로 밀도가 낮은 1340°C에서 소성한 시편의 $Q \times f_0$ 값이 낮게 나타나는 결과와도 일치한다. 그러나 첨가량이 0.025 이상에서는 WO₃의 석출과 기공의 증가로 인하여 $Q \times f_0$ 의 증가폭이 둔화되다가 0.03부터는 감소하기 시작하였으며, 기공률이 4% 이상으로 높게 나타나는 0.04에서는 급격히 저하되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 7은 WO₃의 첨가량에 따른 유전율의 변화를 나타낸 그림으로 첨가량이 증가함에 따라 유전율이 감소함을 보여주며, x의 값이 0.025 이상에서는 유전율의 변화가 더 크게 감소함을 볼 수 있다. 이는 유전율이 낮은 BaWO₄ 상이 생성되기 때문이며 x 값이 0.025 이상에서는 기공률의 증가와 WO₃의 석출로 유전율의 감소현상이 더 심해진다고 생각된다.

Fig. 8은 1360°C에서 소성한 시편의 WO₃ 첨가량에 따른 T_r의 변화를 나타낸 것이다. 1340°C ~ 1380°C 범위의 소성온도에서 T_r의 변화는 소성온도에 큰 영향을 받지 않았으나 WO₃의 첨가량에는 그림과 같이 WO₃의 첨가량이 증가함에 따라 T_r의 값이 거의 선형적으로 감소하였다. 따라서 여기서는 1360°C에서 소성한 시편의

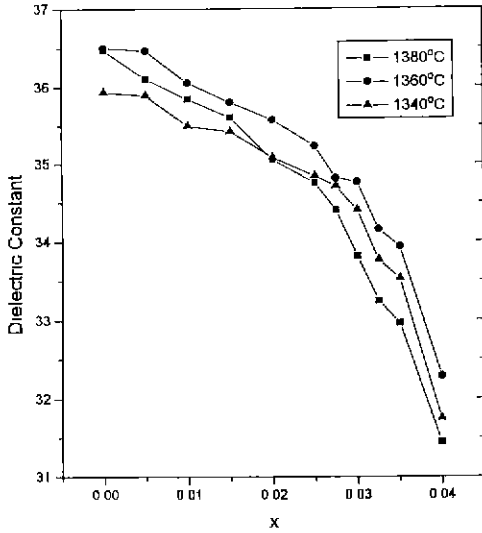


Fig. 7. Dielectric Constants as a function of the amount of WO₃ added in BaTiO₃-3[(1-x)TiO₂-xWO₃].

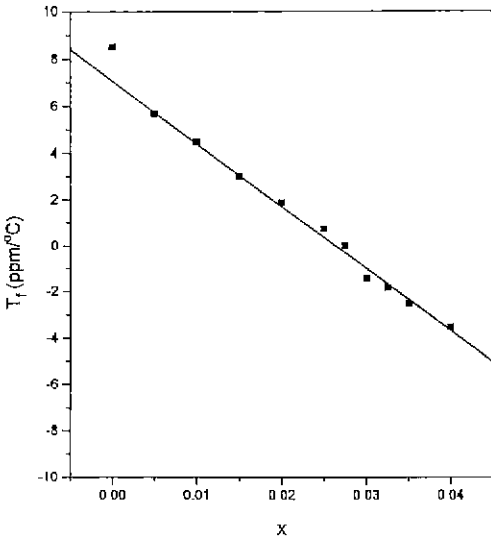


Fig. 8. Temperature coefficient of resonance frequency as a function of the amount of WO₃ added in BaTiO₃-3[(1-x)TiO₂-xWO₃] systems sintered at 1360°C.

T_f 만을 고찰하였으며 다른 온도에서 소성한 시편의 T_f 는 생략하였다. WO₃의 첨가량에 따른 T_f의 변화는 WO₃의 첨가에 의해 야기되는 Ba₂Ti₉O₂₀ 상과 BaWO₄ 상의 생성에 기인한다고 생각된다. 즉, Fig. 1의 XRD pattern 에서 볼 수 있는 것처럼 2 ppm/°C 의 온도계수를 갖는

Ba₂Ti₉O₂₀ 상과 -33 ppm/°C 의 온도계수¹¹⁾를 가지는 BaWO₄ 상의 생성량이 WO₃의 첨가량이 증가함에 따라 증가하는데 이로 인하여 T_f가 감소한다고 생각된다.

이상에서 볼 때 WO₃ 첨가에 따른 고주파 유전특성의 변화는 WO₃의 첨가에 의한 새로운 상의 형성과 소결성에 기인한다고 할 수 있다. 즉, WO₃가 x의 값으로 0.0275 첨가될 때까지의 Q×f₀ 증가는 밀도의 증가에 기인하며 0.03 이상에서의 감소는 WO₃의 석출로 인한 소결성 저하로 기공이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 유전율의 변화는 결정입자의 크기보다는 결정립의 특성에 더 큰 영향을 받는다고 생각된다. 즉, WO₃가 첨가될 경우 결정입자는 커지나 결정립 크기가 매우 불균일하고 또한 WO₃가 BaO와의 반응을 통하여 8 GHz에서 8.2 정도¹¹⁾ 낮은 유전율을 갖는 BaWO₄ 상을 생성하게 되어 유전율의 감소를 가져온다고 생각되며 기공의 증가도 유전율의 감소를 초래한다고 생각된다.

한편, 공진주파수의 온도의존성(T_f)은 BaTiO₃에 WO₃의 첨가에 의해 생성된 BaWO₄ 상과 Ba₂Ti₉O₂₀ 상에 의해 영향을 받으며 음의 온도계수를 가지는 BaWO₄ 상에 의하여 양에서 음으로 감소한다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 6~7 GHz 대역 고주파 유전체로 사용되는 BaTiO₃-3[(1-x)TiO₂-xWO₃] 계를 기본 system으로 하여 조성의 변화가 미세구조 및 유전특성에 미치는 영향을 SEM, XRD 분석과 유전율, Q×f₀, 소결밀도 등의 측정을 통하여 규명하였으며 결론은 다음과 같다.

1. BaTiO₃-TiO₂ 계에 WO₃를 첨가할 경우 BaTiO₃ 상외에 Ba₂Ti₉O₂₀ 상과 BaWO₄ 상이 형성되며, WO₃의 첨가량이 증가함에 따라 유전율은 감소하지만 Q×f₀의 값은 x의 값이 0.0275까지 증가하다가 0.03 이상에서는 감소하였다. 또한 T_f의 변화는 WO₃의 첨가량이 증가함에 따라 +에서 -로 변화하였으며 x의 값이 0.0275 근처에서 0의 값을 가졌다.

2. 본 실험결과 BaTiO₃-3[0.9725TiO₂-0.0275WO₃]의 조성을 하소공정을 거치지 않고 1360°C 에서 2시간 소성함으로써 유전상수 34~35, Q×f₀ 값이 50000~53000, T_f 가 거의 0을 갖는 우수한 특성을 지니는 고주파 유전체 재료를 개발할 수 있었다.

REFERENCES

1. A. Okaya, "The Rutile Microwave Resonators," *Proc.*

- IRE*, **48**, 1921 (1960).
2. W.O. Statton, "Phase Diagram of the BaO-TiO₂ System," *J. Chem. Phys.*, **19**, 33-40 (1951).
 3. D.E. Rase and Rustum Roy, "Phase Equilibria in the System BaO-TiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(3), 102-113 (1955).
 4. G.H. Jonker and W. Kwestroo, "The Tenary Systems BaO-TiO₂-SnO₂ and BaO-TiO₂-ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**(10), 390-394 (1958).
 5. E. Tillmanns, "Crystal Structure of Barium Titanium Oxide (BaTi₅O₁₁)," *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25**(Pt.8), 1444-52 (1966).
 6. E. Tillmanns, "Barium Hexatitanate, BaTi₆O₁₃," *Cryst. Struct. Commun.*, **1**(1), 1-4 (1972).
 7. T. Negas, R.S. Roth, H.S. Parker and D. Minor, "Subsolidus Phase Relations in the BaTiO₃-TiO₂ System," *J. Solid State Chem.*, **9**, 297-307 (1974).
 8. H.M. O'Bryan, JR., and J. Thomson, JR., J.K. Plourde, "A New BaO-TiO₂ Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(10), 450-53 (1974).
 9. S.G. Mhaisalkar, D.W. Readey and S.A. Akbar, "Microwave Dielectric Properties of Doped BaTi₄O₉," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1894-98 (1991).
 10. B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. on Microwave Theory and Techniques*, **MTT-8**, 402-410 (1960).
 11. S. Nishigaki, S. Yano, H. Kato, T. Hirai and T. Nonomura, "BaO-TiO₂-WO₃ Microwave Ceramics and Crystalline BaWO₄," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1), C-11-0-17 (1988).
 12. Jenn-Ming Wu and Hong-Wen Wang, "Factors Affecting the Formation of Ba₂Ti₉O₂₀," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 869-75 (1988).
 13. Handbook of Chemistry and Physics 68th edition, CRC Press, B-75 (1987).
 14. Handbook of Chemistry and Physics 68th edition, CRC Press, B-141 (1987).