

이동통신 적층칩 부품용 BaTiO₃-3TiO₂ 세라믹스의 glass, BaWO₄, 및 CuO 첨가에 따른 고주파 유전 특성

논문
12-4-5

The Effect of glass, BaWO₄ and CuO Additions on Microwave Dielectrics Properties in the BaTiO₃-3TiO₂ Ceramics for Mobile Communication Multilayer Chip Component

윤중락*, 김지균*, 이현용*, 이석원**

(Jung-Rag Yoon*, Jee-Gyun Kim*, Heon-Yong Lee*, Serk-Won Lee**)

Abstract

The effect of glass addition on microwave dielectric properties of BaTiO₃-3TiO₂ modified BaWO₄ or CuO was investigated. BaTiO₃-3TiO₂ ceramics with 3wt% glass addition sintered at 1050℃ gave $\epsilon_r=35$, $Q \times f_0=6,800$ (at 5[GHz]) and $\tau_f=28$ [ppm/℃]. In order to obtain material with a nearly zero of τ_f (temperature coefficient of resonant frequency), the BaTiO₃-3TiO₂ ceramics with 3wt% glass and 6wt% BaWO₄ addition sintered at 1050℃ gave $\epsilon_r=33.8$, $Q \times f_0=7,500$ (at 5[GHz]) and $\tau_f=4.8$ [ppm/℃]. In the composition of BaTiO₃-3TiO₂ + 3wt% glass + 6 wt% BaWO₄ + 1.5wt CuO addition sintered at 960℃, we could obtain microwave dielectric properties of $\epsilon_r=31.8$, $Q \times f_0=6,200$ (at 5[GHz]) and $\tau_f=3.5$ [ppm/℃]. It is applicable to microwave multilayer chip component with Ag conductor.

Key Words(중요용어) : Microwave dielectric properties(고주파 유전 특성), BaTiO₃-3TiO₂ ceramics(BaTiO₃-3TiO₂ 세라믹스), Microwave multilayer chip component(고주파 적층 칩 부품)

1. 서 론

전자산업의 발전과 정보화 시대로의 빠른 진입으로 인하여 이동통신기기의 사용이 급증하고 있으며 이동통신기기의 소형, 경량화를 위해 전자부품의 소형화, 고성능화, SMD(Surface Mounted Devices)화가 필수적이다. 특히 이동통신기기의 핵심부품인 필터, 듀플렉서, 공진기, 안테나 등의 공진소자는 소형화가 관란했던 부품이었으나 고주파용 유전재료의 적용으로 소형화 및 성능 향상을 구현 할 수 있으며 최근에는 저온에서 소결 가능한

유전체의 green sheet에 도체 패턴을 인쇄하여 적층, 소결 시켜 회로기능을 모듈화 시킨 적층형 소자의 개념이 제시되어 공진 소자의 칩화를 실현할 수 있게 되었다¹⁾. 이동통신단말기에 이용되는 적층형 부품을 제작하기 위해서는 내부도체금속의 저항에 의한 손실이 소자의 성능에 큰 영향을 끼치므로 내부도체금속은 Ag, Cu, Au와 같은 높은 전도도를 가지는 금속을 사용하는 것이 유리하며 금속과 동시소성이 가능한 저온 소결용 유전체가 필요하다. 상용되는 고주파용 유전체의 소결 온도는 보통 1300℃로 높아 1100℃이하의 용점을 가지는 Ag, Cu, Au와 같은 높은 전도도를 가지는 금속과 동시소결이 불가능하였으나 최근에는 Bi₂O₃-Nb₂O₅계²⁾ 등의 고주파 유전재료가 950℃이하에서 소결 가능하며 고주파 특성도 우수한 것으로 보고되고 있으나 출발 원료가 고가인 단점을 가지고 있다. 일반적인 유전재료의 저온 소결을 시키기 위한 대표적인 방법으로는 낮은 용점을 갖는 glass를 첨가하거나 sol-gel 공정과 같은 화학 공정(chemical

* : 명지대학교 전기공학과
(경기도 용인시 남동 산38-2, Fax : 0335-321-0271)

** : 호서대학교 제어계측공학과
1998년 11월 26일 접수, 1999년 3월 31일 심사완료

processing)을 이용하는 방법, 출발원료의 분말크기를 미세화 시키는 방법이 있으나 이 3가지 방법 중 낮은 용점을 가지는 glass 성분을 첨가하는 것이 가장 효율적이고 경제적인 방법이나 glass 첨가에 따른 고주파 유전특성의 연구가 미비한 실정이다³⁾. 따라서 본 논문에서는 고주파 유전특성이 많이 알려진 BaTiO₃-3TiO₂에 저용점을 가지는 glass를 첨가하여 glass 함량에 따른 고주파 유전특성을 조사하며 공진주파수 온도안정화 및 저온 소결 촉진을 위하여 BaWO₄와 CuO를 첨가하여 첨가량 및 소결 온도에 따른 고주파 유전 특성을 측정하여 적층형 소자로서의 응용가능성을 검토하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 원료한 주 원료는 BaTiO₃ (USA, Ferro 社, 219-6), TiO₂(USA, Ferro 社, 203-1)이고 소결 조제로 사용한 glass는 EG 2782(USA, Ferro 社)로서 열팽창 계수가 6 ppm/℃이고 전이점이 650℃로 glass 주 조성은 CaO-SiO₂-B₂O₃이다. BaTiO₃와 TiO₂의 물비를 1 : 3이 되도록 평량한 후 증류수를 매체로하여 24시간 습식 혼합 건조한 후 900℃에서 2시간 하소하였다. 하소된 분말에 glass 및 BaWO₄, CuO를 첨가하여 증류수를 매체로하여 다시 24시간 습식 혼합 건조한 후 10wt% PVA 수용액을 5wt% 첨가하여 200 mesh 체로 체가름질을 행한 후 직경이 15 mm인 원통형 금형에서 1 ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 소결은 대기 중에서 5℃/min의 속도로 승온하여 930℃~1110℃의 범위에서 2시간 유지한 후 5℃/min의 속도로 냉각하였다. 시편의 구조적 특징을 조사하기 위한 시편의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였고 시편의 결정상을 확인하기 위하여 XRD 분석을 행하였으며 시편의 미세구조는 SEM을 이용하여 관찰하였다. 마이크로파 대역에서의 유전특성은 원주상의 시편을 평행한 두개의 도체 사이에 삽입한 다음 TE₀₁₁ 모드의 공진 특성 곡선을 얻어 유전체의 유전율과 품질계수를 계산하는 Hakki-Coleman법⁴⁾을 이용하였다. 그리고 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 세라믹에 은 코팅을 한 Cavity 공진기 내에 시편을 넣고 25℃와 85℃에서의 공진 주파수를 측정하여 다음 식으로 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_{25}} \times \frac{(f_{85} - f_{25})}{60} \times 10^6 [\text{ppm}/^\circ\text{C}] \quad (1)$$

$f_{0.25}$: 25 [℃]에서의 공진주파수
 $f_{0.85}$: 85 [℃]에서의 공진주파수

3. 결과 및 고찰

3-1. Glass 함량 및 소결온도에 따른 고주파 유전 특성

그림 1은 glass 함량 및 소결온도에 따른 밀도의 변화로서 glass 함량이 3~6wt%의 경우 소결온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하다가 1100℃에서는 감소함을 볼 수 있다. glass 함량에 따른 밀도의 변화를 보면 glass 함량이 3~5wt%인 경우 1080℃까지는 glass 함량이 증가할수록 밀도가 증가하나 그 이상의 온도에서는 반대 경향을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 glass를 첨가함으로써 1080℃ 이하에서는 치밀화에 의한 기공의 감소로 밀도가 증가되나 그 이상의 온도에서는 치밀화에 의한 영향보다는 BaTiO₃-3TiO₂로부터 생성된 BaTi₄O₉(이론밀도 4.55g/cm³)⁵⁾보다 상대적으로 밀도가 낮은 glass(이론밀도 2.98g/cm³)상 등이 공존함으로 나타나는 결과이다.

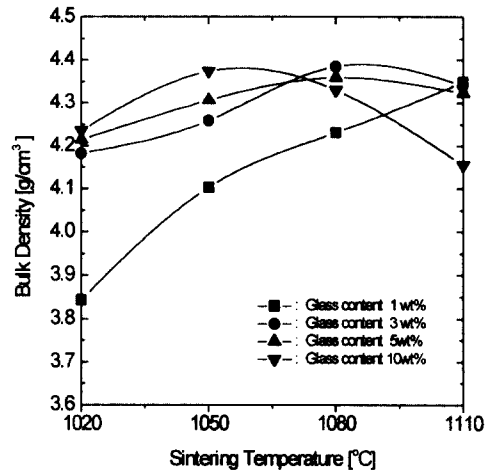


그림 1. BaTiO₃-3TiO₂ 세라믹스의 glass 함량 및 소결온도에 따른 밀도

Fig. 1. Bulk density as a function of glass content and sintering temperature BaTiO₃-3TiO₂ ceramics.

그림 2는 glass 함량 및 소결온도에 따른 유전율

의 변화로서 소결온도의 증가에 따라 유전율이 증가함을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 소결온도의 증가에 따라 소결 구동력이 증가하여 유전율이 1인 기공의 감소와 소결온도에 따른 결정상의 변화에 의한 것으로서 glass 함량에 따른 유전율의 변화를 보면 glass 함량이 3wt%인 경우가 전 소결온도 구간에서 33~35로 양호한 값을 나타내고 있으며 glass 함량의 증가에 따라 유전율이 감소함을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 일반적으로 유전체의 유전율의 경우 식(2)와 같은 경향을 따르는 것으로 알려져 있으며 본 실험의 경우도 저 유전율을 가지는 glass의 체적비에 의해 유전율이 감소하는 것으로 예상된다⁶⁾.

$$\frac{k-1}{3k} = \sum \frac{(V_i(k_i-1))}{(k_i+2k)} \quad (2)$$

k : 조성의 유전율, k_i : i 번째상의 유전율,
 V_i : i 번째상의 체적비

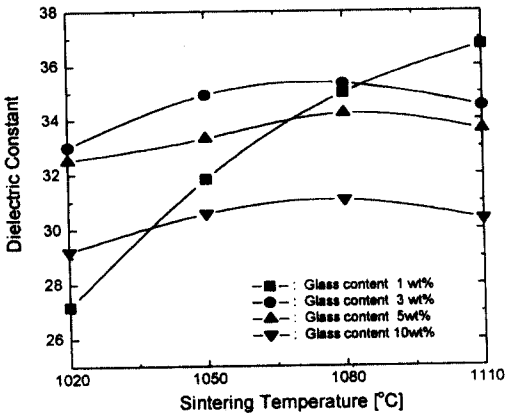


그림 2. BaTiO₃-3TiO₂ 세라믹스의 glass 함량 및 소결 온도에 따른 유전율

Fig. 2. Dielectric constant as a function of glass content and sintering temperature BaTiO₃-3TiO₂ ceramics.

그림 3은 glass 함량 및 소결온도에 따른 품질계수의 변화로서 소결온도에 따른 영향보다는 glass 함량에 따른 영향이 크게 나타남을 볼 수 있으며 glass 함량이 증가할수록 품질계수가 크게 감소함을 볼 수 있다. BaTiO₃-3TiO₂에 glass를 첨가하지 않고 1360℃에서 소결한 경우 유전율 36.3, 품

질계수 ($Q \times f_0$) 38,000 (at 5 GHz)의 결과를 얻었으나 glass 첨가로 인하여 품질계수가 급격히 감소하는 것은 다결정 세라믹 유전체의 경우 격자의 비조화 진동, 격자 결합, 결정립계 불순물의 존재 등이 복합적으로 감쇄정수를 크게하기 때문에 어느 한가지 요인으로 나타내기 어렵지만 본 실험의 경우 용점이 낮은 glass에 의한 액상이 시편내의 불순물로 존재하는 손실인자로 작용하기 때문으로 판단된다.

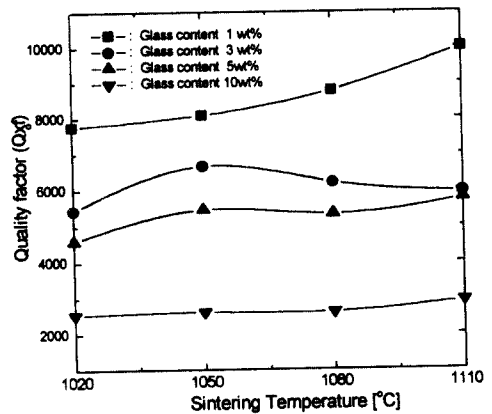


그림 3. BaTiO₃-3TiO₂ 세라믹스의 glass 함량 및 소결 온도에 따른 품질계수

Fig. 3. Quality factor as a function of glass content and sintering temperature BaTiO₃-3TiO₂ ceramics.

그림 4는 1050℃에서 소결한 시편의 glass 함량에 따른 공진주파수 온도계수 변화이다. BaTiO₃-3TiO₂에 glass를 첨가하지 않고 1360℃에서 소결한 경우 공진주파수 온도계수는 16.8[ppm/℃]이 있으며 glass를 첨가량이 증가함에 따라 공진주파수 온도계수가 22[ppm/℃]에서 47[ppm/℃]로 증가함을 볼 수 있다. 공진주파수 온도계수는 $\tau_f = -(\tau_c/2 + \alpha_f)$ 로 표현되며 일반적으로 고주파 유전체에서 세라믹의 열팽창계수 α_f 은 대략 10[ppm/℃]로서 본 실험에서 사용한 glass의 열팽창계수인 6[ppm/℃]보다 큰 값이므로 공진주파수 온도계수도 유전율의 온도계수 τ_c 이 일정하다면 (-)의 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 일반적으로 공진주파수 온도계수도 유전율의 경우와 같이 부피 분율 혼합 법칙에 따르는 것으로 알려져 있다^{6, 7)}. 따라서 glass

함량이 증가할수록 공진주파수 온도계수를 (+)로 증가시키는 것은 열팽창계수 α₁의 작은 glass의 부피 분율이 증가하기 때문이다.

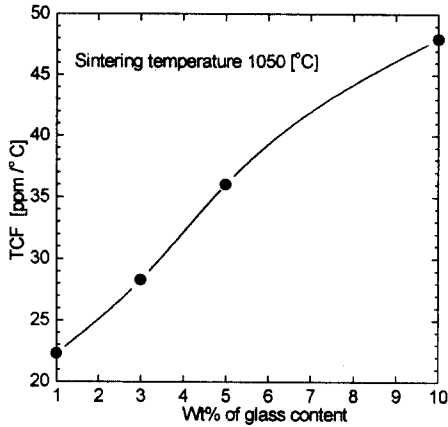


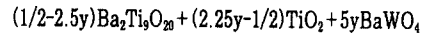
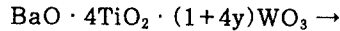
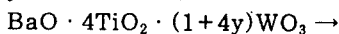
그림 4. BaTiO₃-3TiO₂ 세라믹스의 glass 함량에 따른 공진주파수 온도계수

Fig. 4. Temperature coefficient of resonant frequency as a function of glass content BaTiO₃-3TiO₂ ceramics.

3-2. BaWO₄ 함량 및 소결온도에 따른 고주파 특성

glass함량 및 소결온도에 따른 특성 실험을 통하여 얻은 결과로부터 보다 안정된 공진주파수 온도계수를 얻기 위하여 BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt% 조성에 BaWO₄를 첨가하였다. 그림 5는 BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt% 조성에 BaWO₄ 첨가량 및 소결온도에 따른 유전율의 변화이다. 소결 온도 1080℃까지는 소결온도가 증가함에 따라 유전율이 증가하나 1100℃에서는 감소함을 볼 수 있다. BaWO₄ 첨가량에 따른 유전율의 경향을 보면 BaWO₄ 첨가량이 증가할수록 유전율이 감소함을 볼 수 있다. Nishigaki, et al⁸⁾ 따르면 BaO · 4TiO₂ · (1+4y)WO₃에서 y의 증가에 따라 BaTi₄O₉와 BaWO₄, Ba₂Ti₉O₂₀상의 형성이 나타나고 이러한 상변화는 다음과 같은 반응식으로 표현될 수 있다.

y ≤ 0.022인 경우



즉 BaO · 4TiO₂ · (1+4y)WO₃계에서 첨가된 WO₃에 의하여 여러 가지 상이 나타나며 위의 반응식에서와 같이 BaWO₄상이 형성되어 고주파 유전 특성에 영향을 나타내며 BaWO₄의 고주파 유전특성이 ε=8, Q=2250(at 8 GHz), τ_f=-33[ppm/℃]임을 보고하였다. 본 조성의 경우도 BaWO₄ 증가에 따른 유전율의 저하는 식 (2)와 같이 저유전율의 BaWO₄ 증가에 따른 것으로 판단된다.

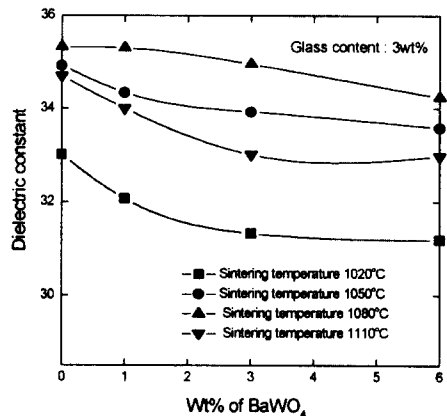


그림 5. BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt% 세라믹스의 BaWO₄ 함량 및 소결 온도에 따른 유전율

Fig. 5. Dielectric constant as a function of BaWO₄ content and sintering temperature BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt% ceramics.

그림 6은 BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt% 조성에 BaWO₄ 첨가량 및 소결 온도에 따른 품질계수의 변화로서 소결 온도 및 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여주고 있다. 특히 BaWO₄를 첨가함으로써 품질계수가 무첨가의 경우 보다 대략 1500이상 증가함을 볼 수 있는 데 이와 같은 결과는 결정상의 변화나 미세구조의 변화 등에 의한 것으로 예상되지만 더 많은 연구가 요구된다.

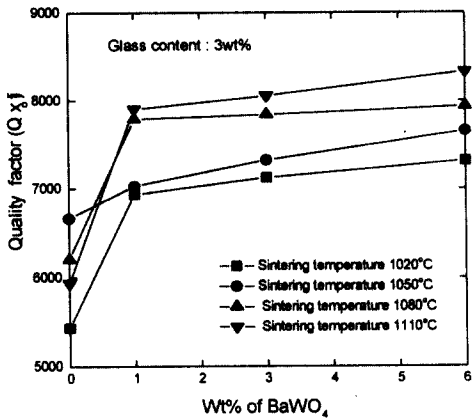


그림 6. BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt% 세라믹스의 BaWO₄ 함량 및 소결 온도에 따른 품질계수

Fig. 6. Quality factor as a function of glass BaWO₄ and sintering temperature BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt% ceramics.

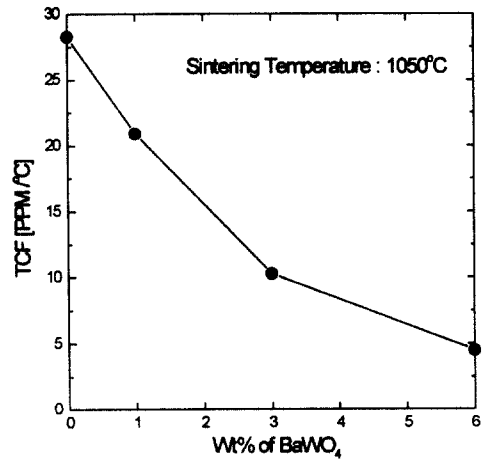


그림 7. BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt% 세라믹스의 BaWO₄ 함량에 따른 공진주파수 온도계수

Fig. 7. Temperature coefficient of resonant frequency as a function of BaWO₄ content BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt% ceramics.

그림 7은 BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt% 조성에 BaWO₄ 첨가량 및 소결온도에 따른 공진주파수 온도계수의 변화로서 첨가량이 증가함에 따라 공진주파수 온도계수가 거의 직선적으로 감소함을 볼 수 있다. BaWO₄의 따른 공진주파수 온도계수의 변화는 BaWO₄의 첨가에 의해 -33[ppm/°C] 공진주파수 온도계수를 가지는 BaWO₄상이나 Ba₂Ti₂O₂₀ 상의 생성에 의한 체적비 혼합법칙에 의한 것으로

판단된다.

3-3. CuO 함량 및 소결 온도에 따른 고주파 특성

그림 8은 990°C에서 소결한 BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt%+BaWO₄ 6wt% 조성의 CuO 첨가량에 따른 미세구조로서 CuO 함량이 증가할수록 침상의 균일한 입자성장을 볼 수 있으며 치밀화 정도가 증가함을 볼 수

있다. 이러한 결정입자의 변화는 CuO의 첨가로 인하여 예상되는 BaO-CuO의 반응에 의해 약 900℃에서 액상인 BaCuO₂상이 형성된다. 따라서, 이로 인하여 BaTi₄O₉ 일부상이 Ba₂Ti₉O₂₀ 상으로 변화되면서 나타나는 결과이다⁹⁾.

그림 9, 10은 BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt%+BaWO₄ 6wt% 조성의 CuO 첨가량 및 소결 온도에 따른 유전율 및 품질계수의 변화이다. 유전율의 경우 CuO 첨가량 및 소결 온도가 증가함에 따라 유전율이 증가함을 볼 수 있으나 소결 온도가 1020℃ 경우 소결온도의 증가에 따라 유전율이 감소함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 그림 8의 미세구조에서 보듯이 CuO 함량이 증가할수록 결정립의 치밀화 정도가 증가하기 때문에 유전율이 증가되는 것으로 판단되며 소결 온도가 1020℃인 경우 유전율의 감소는 BaO-CuO 액상반응에 의한 저 유전율의 2차상의 증가 의한 영향이다. CuO 첨가에 따른 품질계수는 CuO 1.5wt% 첨가까지는 첨가량 및 소결 온도가 증가함에 따라 품질계수가 증가하는 양상을 보이지만 CuO 첨가량이 2.0wt% 이고 소결 온도가 1020℃인 경우 품질계수가 급격히 감소하는 경향을 보이는 데 이와 같은 결과는 CuO에 의한 액상 및 과잉 소결에 의해 나타나는 결과이다. 소결 온도에 따른 유전율 및 품질계수를 보면 소결 온도의 증가에 따라 유전율 및 품질계수

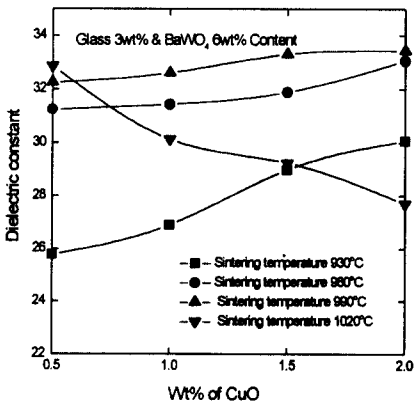


그림 9. BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt%+BaWO₄ 6wt% 세라믹스의 CuO 함량 및 소결온도에 따른 유전율

Fig. 9. Dielectric constant as a function of CuO content and sintering temperature BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt%+BaWO₄ 6wt% ceramics.

가 증가함을 볼 수 있는 데 이와 같은 결과는 소결 온도의 증가에 따라 치밀화 정도가 증가되어 나타나는 결과이다.

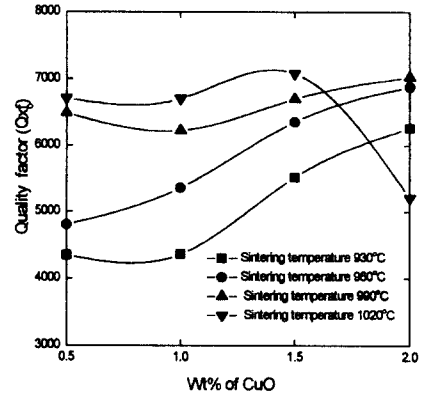


그림 10. BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt%+BaWO₄ 6wt% 세라믹스의 CuO 함량 및 소결온도에 따른 품질계수

Fig. 10. Quality factor as a function of CuO content and sintering temperature BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt%+BaWO₄ 6wt% ceramics.

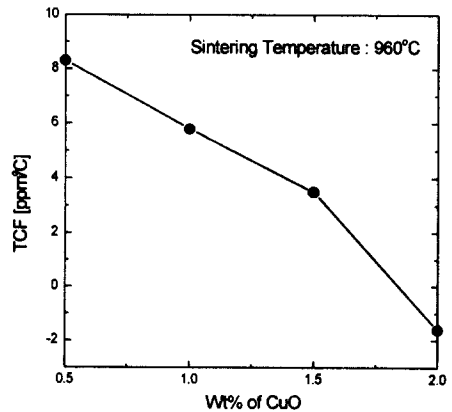


그림 11. BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt%+BaWO₄ 6wt% 세라믹스의 CuO 함량에 따른 공진 주파수 온도계수

Fig. 11. Temperature coefficient of resonant frequency as a function of CuO content BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt%+BaWO₄ 6wt% ceramics.

그림 11은 $\text{BaTiO}_3\text{-}3\text{TiO}_2\text{+glass 3wt%+BaWO}_4$, 6wt% 조성의 CuO 첨가량에 따른 공진 주파수 온도계수의 변화로서 CuO 첨가량이 증가할수록 공진 주파수 온도계수가 감소함을 볼 수 있다. 이러한 공진 주파수 온도계수의 변화는 CuO 첨가에 따른 2차상에 의한 영향도 예상되지만 이보다는 BaTiO_3 계 유전체의 경우 Cu^{2+} 이온이 페로브스카이트 구조의 팔면체 장내에서 Jahn-Teller 일그러짐을 일으키는 이온으로서 CuO_6 팔면체를 한축이 늘어난 형태(elongated octahedron)로 안정화 시키는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 이러한 일그러진 CuO_6 는 그 주위에 있는 단위세포들을 안정화시키고 이에 따라 상전이 온도가 달라지고 공진주파수 온도계수가 감소된다.

4. 결 론

$\text{BaTiO}_3\text{-}3\text{TiO}_2$ 세라믹스에 glass, BaWO_4 및 CuO 를 첨가시 첨가량 및 소결 온도에 따른 고주파 유전 특성을 다음과 같이 얻었다.

- 1) $\text{BaTiO}_3\text{-}3\text{TiO}_2$ 세라믹스에 glass 첨가함에 따라 소결온도가 낮아짐을 볼 수 있었으며 glass를 3wt% 첨가하고 1050℃에서 소결시 $\epsilon_r=35$, $Q \times f_0=6,800$ (at 5[GHz]), $\tau_f=28$ [ppm/℃]의 고주파 특성을 나타내었다.
- 2) $\text{BaTiO}_3\text{-}3\text{TiO}_2\text{+}3\text{wt% glass}$ 조성에 BaWO_4 를 첨가시 공진주파수 온도계수의 조절이 가능하였으며 BaWO_4 를 6wt% 첨가하고 1050℃에서 소결시 $\epsilon_r=33.8$, $Q \times f_0=7,500$ (at 5[GHz]), $\tau_f=[4.8\text{ppm/℃}]$ 의 고주파 특성을 나타내었다.
- 3) $\text{BaTiO}_3\text{-}3\text{TiO}_2\text{+}3\text{wt% glass+}6\text{ wt% BaWO}_4$ 조성에 CuO 를 첨가시 BaO-CuO 의 액상에 의해 소결 온도를 낮출 수 있었으며 CuO 를 1.5wt% 첨가하고 960℃에서 소결시 $\epsilon_r=31.8$, $Q \times f_0=6,200$ (at 5[GHz]), $\tau_f=[3.5\text{ppm/℃}]$ 의 고주파 특성을 나타내었다.

이상의 연구결과 이동 통신용 적층 칩 부품의 제작을 위하여 내부전극과 동시 소결이 가능한 저온 소결 고주파 유전체를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Toshio Ishizaki, Mitsuhiro, Hiroshi Kagata, Tomoki Uwano and Hideyuki Miyake. "A

very Small Dielectric Planar Filter for Portable Telephones", IEEE Trans. Microwave Theory Tech., vol. 42[11] pp. 2017-2022, 1994.

2. H. Kagata, T. Inoue and J. Kato, "Low-Fire Bismuth-Based Dielectric Ceramics for Microwave use", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 3152-3155, 1992.
3. Takahiro Takada, "Effect of Glass Additions on $\text{BaO-TiO}_2\text{-WO}_3$ Microwave Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol, 77[7], pp. 1909-1916, 1994.
4. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. Microwave Theory and Techniques, MTT-8, pp. 402-410, 1960.
5. H. M. O'Bryan, J. Thomson and J. K. Plourde, "A New BaO-TiO_2 Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 57[12], pp. 522-526, 1974.
6. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, Second edition, pp. 937-945, 1976.
7. 윤중락, 이현용, 김경용, 이석원, "이동통신부품에 이용되는 $\text{BaO-(Nd,Bi)}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계 마이크로파 유전체의 유전특성", Vol. 11, No. 11, pp. 947-953, 1998.
8. S. Nishigaki, S. Yano, H. Kato, T. Hirai and T. Nonomura, " $\text{BaO-TiO}_2\text{-WO}_3$ Microwave Ceramics and Crystalline BaWO_4 ", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71(1), c-11-0-17, 1988.
9. Cheng-Fu Yang, Long Wu, Tien-Shou Wu, "A new sintering agent for BaTiO_3 : the binary BaO-CuO system", Journal of materials science letter, Vol. 11, pp. 1246-1248, 1992.
10. T. Sakudo, "Effect of Iron Group Ions on the Dielectric Properties of BaTiO_3 Ceramics," J. Phys. Soc. Japan, 12, pp. 1050-56, 1957.