

窯業콘덴사 製造에 있어서의 誘電體와 電極物質間的 反應調查

金 昊 起
한국과학기술원 재료공학과
(1983年12月13日 接受)

Study of the Reaction between the Dielectric and the Electrode during the Manufacturing of the Ceramic Capacitor

Ho-Gi Kim
Dep. of Material Science, KAIST
(Received Dec. 13, 1983)

ABSTRACT

During the metallization in the manufacturing of the ceramic capacitor at the boundary layer between Pd or Pt electrode and BaTiO₃-dielectric, reactions were analysed.

For the study of the reaction Electron Spin Resonance (ESR) Method was used. With the aid of ESR an increase of the concentration of the paramagnetic Ti³⁺-Centers on the metallizing process could be seen.

It meant a reduction effect, although the metallization was accomplished under oxidation atmosphere. Therefore it could be regarded as a reaction at the boundary layer.

In order to investigate the reaction a double octahedral model was compared and the increase of the Ti³⁺-concentration was studied.

1. 序 論

窯業콘덴사 製造에 있어서 特히 誘電體와 電極物質이 同時에 燒結되어지는 多層콘덴사의 金屬化 과정이 高溫에서 이루어지므로, 실제 電子部品製造과정에서 電氣容量(c')의 變化나, 損失係數(tanδ)의 增加를 자주 目擊하게 된다.

이는 金屬化과정에서 유발되는 일종의 反應에 기인 한다고보며, 이의 근본원인을 추적하기위해 상당한 노력 을 기울여왔다. 誘電體에 따른 燒結溫度가 상당히 높은 반면, 使用되는 電極物質이 귀금속인 Pd 또는 Pt 이기 때문에, 사실상 反應은 微少하여 一般測定方法으로, 例로서 주사전자현미경(SEM) 또는 EDAX¹⁾ 等으

도 究明하기가 용이하지 않았다.

이같은 點에 비추어 微細한 反應調查를 爲해 Electron Spin Resonance(ESR) 方法이 利用되고 있다. 誘電體로 使用되는 BaTiO₃에 관한 ESR 研究은 Takeda와 Watanabe²⁾에 의한 例先 이외에 별로 보고된 바가 없으며, 金屬化 과정에 따른 反應관계에 관한 調査研究은 거의 보고되지 않은 실정이다.

따라서 本研究의 目的은 ESR-方法을 利用하여 BaTiO₃ 內에 존재하는 Paramagnetic Center인 Ti³⁺-Ion의 농도변화를 電極의 金屬化과정에 따라 추적하여, BaTiO₃ 誘電體와 電極物質 境界面에서 發生하는 反應관계를 調査研究함에 있다.

2. 實驗方法

2.1 原料

本實驗에서 使用한 BaTiO₃ 와 Bi₂O₃ 는 서독 MERCK Co., 의 E. P. 級 試藥을 使用하였고, SrTiO₃ 와 CaSnO₃ 그리고 Mg₂TiO₄ 는 역시 서독 Riedel de Haen Co. 의 E. P. 級 試藥을 使用하였다.

2.2 試片의 製作

誘電體로 強誘電體인 H-6000 을 Table 1. 에 따른 組成으로, 이와 비교하기 위해 순수한 BaTiO₃ 는 단독으로, 원료분말을 습식方法으로 Steatite 내장된 Ball Mill 에서 24시간 이상 충분히 粉碎 한 후, 325mesh 통과 분말을 使用하여 약 2mm 두께의 disc 모양으로 加壓成形 하였다. 이때 加한 壓力은 800kg/cm²으로 ϕ12.8 mm 인 特殊鋼 Mould 와 Oil Press 를 使用하였다.

Table 1. Batch Composition of H-6000(Wt. %)

Component Batch	BaTiO ₃	SrTiO ₃	CaSnO ₃	Bi ₂ O ₃	Mg ₂ TiO ₄
H-6000	86.4	5.8	4.6	2.2	1.0

加壓成形된 試料의 上部에 多層콘덴사 製造에서와 같이 試料燒結前 Thick Film Technology에 속하는 Screen Printing 方法으로 Pt 또는 Pd 電극을 입힌후(두께 약 10μm), 전기로에서 (強誘電體인 H-6000 試料의 燒結 狀態, 吸水率, 收縮率 그리고 誘電常數 및 損失係數에 따라) 1310±50°C 로 공기 분위기에서 1時間동안 소성 하였다. 이때 反應關係를 추적하기 위해 Soaking Time 을 10時間과 100時間으로 변화시켰다.

金屬化合物의 分析을 測定하기 위해 Thin Film Technology 에 속하는 Sputtering 方法으로 pt 또는 Pd 電극을 입힌後(두께약 1μm) 上記한 方法과 同一하게 소성하였다. 이때 使用된 Sputtering 장치는 Leybold & Heraeus Co., 製品으로 10⁻⁴mmHg 기압에서 Ar-plasma 에 의해 약 40°C 진후에서 이루어졌다. 電極物質을 위한 Pt, Pd-Target 는 두께 약 1mm 에 해당하는 Foil 을 직경 약 100mm 정도로 使用했으며 HF-Sputtering 方法을 택했다.

製作된 試料는 ESR 測定을 위해 金屬化된 표면에서 수직方向으로 1×1mm 면적으로 두께 약 2mm 에 해당하는 試片을 ESR Cavity 에 맞게 육면체형으로 절단하였다. 이때 各試料의 體積을 일정하거나 同一하게 유지되도록 노력했다.

2.3 測定장치 및 測定方法

本 研究에서의 ESR Spectrum 은 Varian E9-Spectrometer 를 利用하여, X-Band Frequency (9.13GHz)에서 液體 Helium 을 利用한 4.2K 에서 低溫測定을 통하여 얻어졌다.

Modulation Field 는 1~2 Gauss 토 이때의 Frequency 는 100KHz 이었다. 低溫試驗은 특히 Spin-Lattice Relaxation 에 의한 Longitudinal Relaxation Time 인 τ 를 增加시키기 위한 것으로,

$$\tau = \frac{\Delta L^6 \cdot 10^4}{\lambda^2 \cdot H^2 \cdot T^7} \tag{2.1}$$

이때 ΔL 은 Energy 가 제일 낮은 Rotation Orbits 間的 Distance 이며, λ 는 Spin-Orbit Coupling Factor, T 는 절대온도를 나타낸다²³.

이 관계에서 보듯이 ΔL 이외에 절대온도 T 가 Relaxation Time τ 에 결정적인 영향을 주고 있음을 알게 된다. 특히 ΔL 이 작아 상온에서 τ 가 상당히 작아지는 Ti³⁺, Mn³⁺ 또는 Co²⁺-Ion 등은 低溫에서 τ 를 增加시켜 Spectrum 을 얻을 수 있게 된다.

ESR 測定方法에서의 主要 Factor 는 電子의 Spin 관계이며, 外部磁場(H)에 따라 Spin 의 Splitting 현상이 일어나며, 이는 Electromagnetic Energy 관계에 따라, ΔE = hν = g · μ_B · H_{res.} \tag{2.2}

로 표시된다.

이에 Resonance 效果가 誘導되며 이에따라 Spectrum 이 얻어져 추적하려는 System 의 特征을 나타낸다. 式 (2.2)에서 g 는 g-Factor 를, μ_B 는 Bohr magneton 을 표시한다. 이때 추적되는 System 의 특징이 g-Factor 로 표시되며, Free Electron 인 경우 g=2.0023 을 나타낸다. 固體상태에 존재하는 Ion 인 경우 이값을 약간 벗어나며, 이는 Quantum Number 인 S, L 그리고 J 가 化學結合에 강하게 영향을 줌으로 인해 g-Factor 의 관계,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \tag{2.3}$$

에 기인한다.

3. 結果 및 考察

3.1 BaTiO₃ 內的 Paramagnetic Centers

Fig. 1 에서 H-6000 誘電體의 Spectrum 을 보여준다. 이때의 試料는 純粹한 BaTiO₃ 에 Table 1 組成에 따라 doped 된 BaTiO₃ 인 H-6000 을 金屬化 없이 誘電體 단독으로 1310°C 전후 ±5°C 에서 1時間동안 燒結시켰다. 이의 測定條件은;

Modulation Amplitude 0.8 Gauss
Microwave Power 0.01 mw

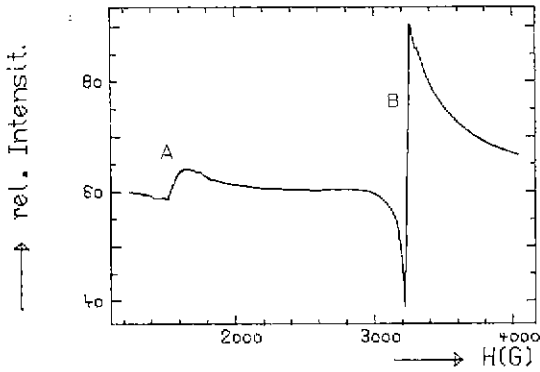


Fig. 1 ESR Spectrum of H-6000 Dielectric without Metallization Sintered at 1310°C for 1hr.

Time Constant	0.1
Amplifier	1600
Measure Temperature	4.2K
Measure Frequency	9.12GHz

Fig. 1 에서 보여준 Spectrum 이 어디에서 오는가를 추적하기 위해 Spectrum A 와 B 를 좀더 자세히 관찰할 필요가 있다.

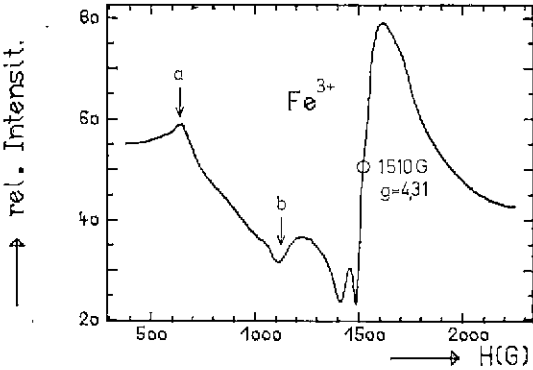


Fig. 2 ESR Spectrum of A from Fig. 1 with Different Measure Condition; Modulation 2, Microwave 0.05mw, Time Constant 0.1, Amplifier 1600

우선 Spectrum A 를 확장해서 표시한 결과를 Fig. 2 서 보여준다. g-Factor 를 계산하기 위해 다음식을 이용했고,

$$g = 0.714 \cdot \frac{\nu(\text{GHz})}{H(\text{KG})} \quad (3.1)$$

이때 $\mu_B = 0.9274 \cdot 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ (Giorgimie) 을 대입했다. Fig. 2 에서 얻어진 g-Factor 는;

Resonance Field (G)	g-Factor
1510	: 4.31
660(a)	: 9.87
1140(b)	: 5.71

g-Factor 4.31 은 다른 System 에서도 완전히 Fe³⁺-Ion³⁾ 을 나타내는 특성임을 알 수 있다.

공명磁場 660 Gauss 와 1140 Gauss 에 해당하는 a 와 b 의 Signal 역시 Fe³⁺ 가 가지는 외곽전자각 3d⁵ 에 따른 Spin S=5/2 의 Splitting 현상에서 오는 Fe³⁺-Ion 의 특성임을 또한 參考文獻(3)에서 알게된다. 이에 g-Factor 약 2,000에 해당하는 Signal C (Fig. 3) 로 포함된다(參考文獻(1)).

이 Spectrum 은 Kedzie⁴⁾에 의해 CaSO₄ Crystall 에서, Böhm 과 Bayer⁵⁾에 의해 Fe³⁺-Signal 이 입증되었다. 나아가 이 Fe³⁺-Ion 은 誘電體의 化學組成에 따라 不純物로 포함되어 있음을 알게 된다.

이는 H-6000 誘電體 製造時, 配合, 成形, 燒結 그리고, 粉碎되는 窯業工程에서 流入된 不純物로 간주된다.

Fig. 1 에서의 Spectrum B 를 A 와같이 확장해서 표시한 결과를 Fig. 3 에서 보여준다.

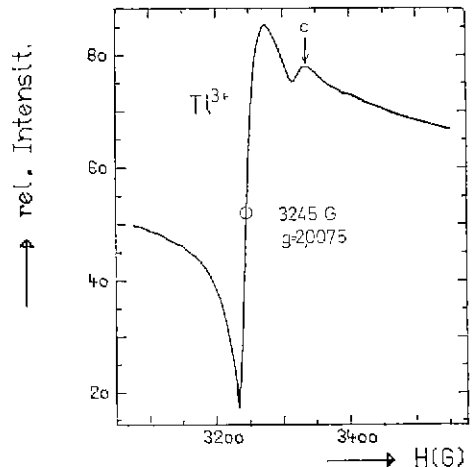
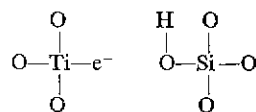


Fig. 3 ESR Spectrum of B from Fig. 1

Böhm⁵⁾은 TiO₂가 포함된 Glass 를 H₂-Gas 로 환원시켜 조사한 결과 이와 同一한 Spectrum 을 보고하였다. TiO₂ 가 포함된 규산염 유리로 환원시키면 다음과같은 Network 관계를 생각할 수 있으므로,



Ti³⁺-Ion 에 의한 것으로 짐작하게 된다. Fig. 3 에서 보여 주는 Spectrum 은 Octahedral Symmetry (Oh)의 변형을 나타내며, 이는 나아가 Jahn-Teller Effect^{6),7)}에 기인됨을 추정하게 된다.

BaTiO₃ 에 있어서의 ESR 연구조사는 많이 진행되지 않아 비교연구가 힘들다. 더구나 Ti³⁺ 에 관한 추적은 거의 없기 때문에 더욱 어려움을 주고 있다. Takeda 와 Watanabe⁸⁾에 의해 이와 비슷한 研究가 보고되었고, 이제까지 알려진 文獻^{9),10),11),12)}에 의하여 고찰한 결과 Fig. 3의 Spectrum 이 g-Factor 는 물론 Signal 의 모양과 대칭도를 比較 검토한 結果에 따라 Ti³⁺ 에 의한 것임을 알 수 있게 된다.

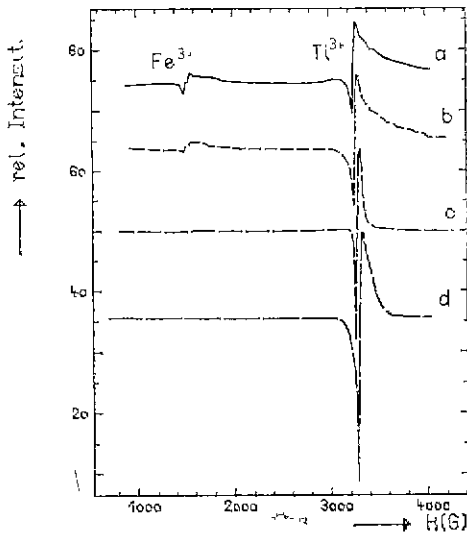


Fig. 4 ESR Spectra of H-6000 Dielectric as a Function of Different Atmosphere
 a : Oxygen
 b : Nitrogen
 c : Mixed gas (70/30)
 (=Nitrogen/Hydrogen)
 d : Hydrogen

이 추정을 좀 더 뒷받침하기 위해 본 연구에선 H-6000 誘電體를 여러 Gas-분위기 내에서 燒結하여 測定한 스펙트럼을 Fig. 4 에서 보여준다. Fig. 4 에서 Fe³⁺-Signal 의 Intensity 는 분위기가 환원됨에 따라 감소됨을 보여주며 Ti³⁺ 는 반대로 증가됨을 보여준다.

환원분위기 內에서의 산화물은 결정격자속의 산소원자를 밖으로 내보내어 Vacancy 로 형성하게 되며, 이 Vacancy 에 존재하는 電子는 쉽게 自由 狀態로 된다. 이에따라 다음과같은 환원효과를 유발하게 되며,



이때 Fe²⁺-Ion 은 Electron Configuration 3d⁶ 상태로 ESR-Spectrum 을 나타내지 않으므로, 환원분위기가 진행됨에 따라 스펙트럼이 사라진다.

이와반대로 Ti⁴⁺-Ion 은 Ti³⁺ 으로 환원효과를 다음과같이 나타내고,



Ti³⁺-ion 은 Electron Configuration 3d¹ 상태로 Paramagnetic Center 를 나타내어, 환원분위기에 따라 Signal 이 강해진다.

本研究에서 얻어진 Ti³⁺의 g-Factor 2.007 은 文獻^{13),14)}에서의 값과 거의 一致하며, 이때의 Absorption 은 21000cm⁻¹에서 이루어진다.

3.2 Ti³⁺-Center 의 금속화에 따른변화

이제 조사해야 할 점은 과연 이 Ti³⁺-Signal 이 金屬化 과정에 따라 어떻게 변화되는가에 있다. 이 시험을 위해 H-6000 誘電體에 Pd 금속을, 금속과 誘電體의 Sharp 한 境界面을 얻기위해 Sputtering하여 입힌후, 同一한 燒結溫度 1310°C 에서, 燒結時間을 1hr, 10hr, 100hr로 變換시켜 測定한 結果를 Fig. 5 에서 보여 준다. 이같은 燒結時間에 따른 效果를 분명히 하기위해 10hr,

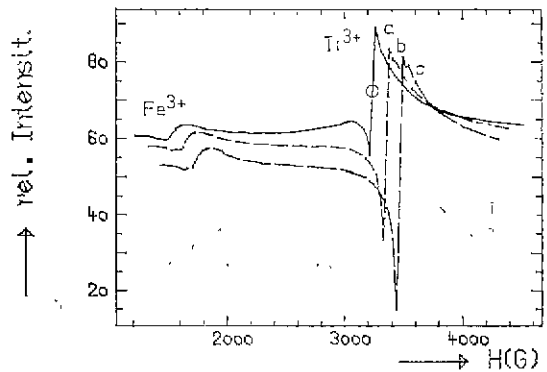


Fig. 5 ESR-Spectra of H-6000 with Metallization (Pd-Sputtering) as a Function of Soaking Time,
 a : 1hr, b : 10hr, c : 100hr

100hr 에 變換한 스펙트럼을 임의로 오른쪽으로 옮겨서 표시했다.

이에 燒結時間의 增加에 따라 Ti³⁺-Signal 이 현저히 증가됨을 보게되며, 이에 반하여 Fe³⁺-Signal 은 그대로 유지되고 있음을 보여준다. Ti³⁺-Signal 의 증가는 우선적으로 Ti³⁺-Center 의 농도증가를 의미하며, 이는 또한 金屬化과정과 관계됨을 짐작할 수 있다. 이를 좀

더 정확히 究明하기 위해 H-6000 誘電體를 同一한 條件에서 금속을 입혀서 않고 단독으로 燒結하여 測定한 結果를 Fig. 6에서 보여주며, 금속을 입혀 燒結한 後

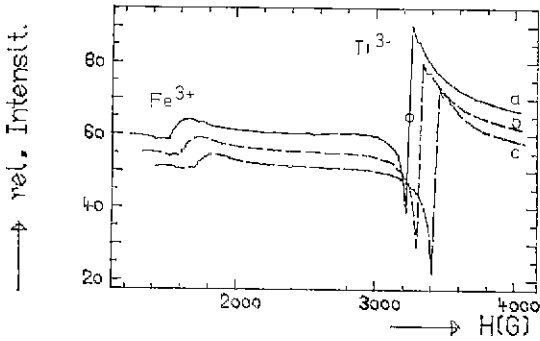


Fig. 6 ESR-Spectra of H-6000 Dielectric (alone) without Metallization as a Function of Soaking Time, a : 1hr, b : 10hr, c : 100hr

測定된 Spectra와 달리, 燒結時間의 變化에 따라 各峰의 變化를 주지 않고 있음을 보게 된다.

나아가 ESR 測定時 特有한 현상의 하나인, 금속재료에 따른 電磁波의 Intensity가 감쇠되는 현상이 Fig. 6과 비교하여 Fig. 5에 나타남을 보게 된다. 誘電體의 金屬化效果를 좀더 면밀히 관찰하기 위해, 실제 部品製造工程에서와 같이 금속 Paste (Pd, Pt)를 Screen Printing 하여 同一한 條件에서 燒結한 後 ESR-Spectrum을 測定한 結果는 上記한 測定범위下에서 표시하기 힘든 정도로 Ti^{3+} -Signal의 多大한 增加를 보였다. 이는 Paste 內에 존재하는 금속의 Powder가 微細한 粒子로 구성되어, Sinter Activity가 Sputtering한 경우보다 월등히 높아, 금속화 효과가 상대적으로 증가한 데 있다고 본다.

이같은 效果는 Doping 하지 않은 純粹한 $BaTiO_3$ 에서도 發見할 수 있었고 (Fig. 7), 이에 금속화한 試料에서도 역시 同一한 結果를 보여주었다 (Fig. 8).

또한 금속화된 H-6000 (Fig. 5)에서 처럼 금속화 재료에 의한 ESR-Intensity의 감쇠현상을 Fig. 7과 비교하여 Fig. 8a 에에서도 관찰할 수 있게 된다.

純粹한 $BaTiO_3$ 에서의 特異한 點은 H-6000 誘電體와 달리 Fe^{3+} 의 不純物이 포함되어 있지 않음을 보여준다. 나아가 Pt 금속의 H-6000 誘電體와의 交互作用을 Fig. 9에서 다음과 같이 보여준다.

上記한 結果를 綜合하면;

a) Ti^{3+} -Spectrum의 Intensity가 금속화과정後 산화분

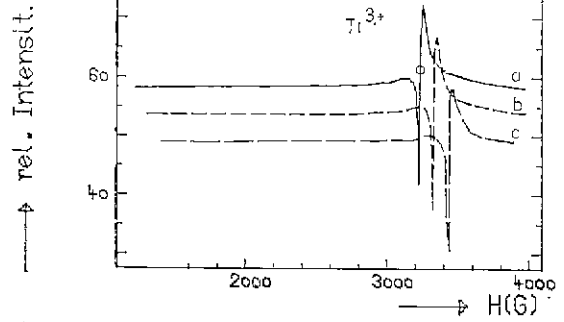


Fig. 7 ESR-Spectra of undoped $BaTiO_3$ (alone) without Metallization, a : 1hr, b : 10hr, c : 100hr

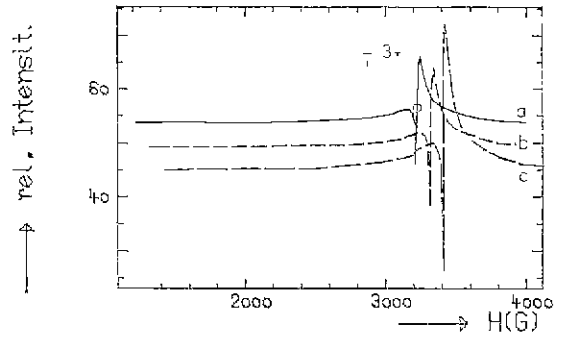


Fig. 8 ESR-Spectra of undoped $BaTiO_3$ with Metallization (Pd-Sputtering), a : 1hr, b : 10hr, c : 100hr

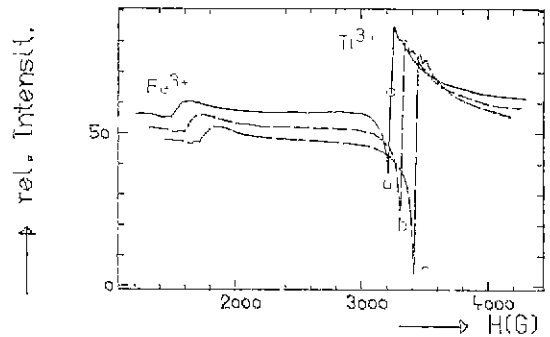


Fig. 9 ESR-Spectra of H-6000 with Metallization (Pt-Sputtering) as Function of Soaking Time, a : 1hr b : 10hr c : 100hr

- 워기 內에서도 燒結時間에 따라 增加되며,
- b) Ti^{3+} -Spectrum 이 금속화後에 asymmetric 하게 변형됨을 볼수있고,
- c) 이때의 g-Factor 가 2.0131 (Pd 금속화) (Fig. 5), 2.0132 (Pt 금속화) (Fig. 9)도 본래의 g-Factor 2.0075 (Fig. 3)에 비하여 약간의 차이를 나타내며,
- d) 電極物質 (Pd, Pt)와 電誘體와의 交互作用이 현저하고, 특히 Pd-금속의 反應정도가 (Fig. 5) Pt의 그것보다 (Fig. 9) 약간 큰것을 發見할수 있었다.

3.3 電極物質의 (Pd, Pt) 확산에 의한 BaTiO₃의 Micro Structure Model

Pd 이나 Pt 의 BaTiO₃ 結晶格子에로의 확산이 高溫에서 가능하다고 보며, 이는 Ion 半徑과 Polarization Effect에 따라 Ti^{4+} -格子에 우선순위를 받게 된다.

나아가 에너지 관계에 따라 Ti^{4+} 格子의 Vacancy 가 生成되어야 할 Defect Chemistry 에 따라 알 수 있다. 生成조건과 Ti^{4+} -Vacancy 는 BaTiO₃ 結晶成長時 이미 존재함을 SCANIR-方法¹²⁾으로 測定가능하며, 이에 따라 Pd 또는 Pt 의 확산을 추정할 수 있다.

Pd 이나 Pt 이 Ti^{4+} 格子에 투입되면, $Ba^{2+}-O^{2-}$ 관계가 자연적으로 변형되며, 이에 따라 Perovskite 結晶構造內에서 TiO_6 -Octahedron Symmetry 가 아울러 변형하게 된다. 이 Asymmetry 현상에 따라 Electrostatic Repulsion 현상이 誘發되어 일종의 Double Octahedron 格子가 形成될 수 있음을 다음 Model 에서 보게 된다.

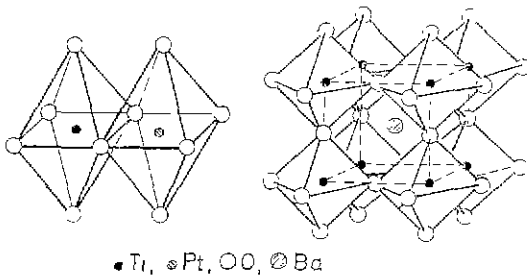


Fig. 10 Double Octahedral Model with Pt-Diffusion Fig. 11. Ideal Perovskite Structure of BaTiO₃

Blattner¹³⁾의 제안과 달리 能선을 共有하는 Double Octahedron 이, 확산되는 금속의 (Pd, Pt) 에너지 관계에 따라, 形成될 가능성이 크다고 보며, 이는 Fig. 11에서 보여주는 이상적인 Perovskite 구조에서 꼭지점을 통해 연결된 구조와 대조를 이룬다.

이같은 結晶構造관계는 상당한 複雜性을 수반하며, TiO_6-TiO_6 Octahedron 의 Repulsion 관계 이외에도, PtO_6 와의 Affinity 관계가 수반됨을 알 수 있어, 이에 따라 Perovskite 구조內에 Hexagonal Structure 형성¹⁰⁾을 보게된다. 이같은 Hexagonal Structure 의 轉移관계는 BaTiO₃ 結晶자체內에서 온도가 증가함에 따라 1400°C 전후에서 보여주는 Intrinsic 相轉移¹¹⁾와 또한 一致된다.

Dickinson 과 Ward¹⁰⁾의 研究調査에 따라 Rh, Co, Fe, Ir, Ru 등의 첨투가 Perovskite 格子內에서 Hexagonal Structure 가 유발됨을 알 수 있음은, 本研究에서 고찰된 Pt 과 Pd 에 의한 확산관계가 Ti 과 O 의 Symmetry 관계를 변형시킨과 거의 비슷한 mechanism 으로 說明할 수 있게 된다. 이때 Stoichiometry 관계가 "(Ti, Pt)O₁₀" 또는 "(TiO₅)"로 成立됨을 Fig. 10 model 에서 알 수 있고, 이때 Coordination Number 가 6에서 5로 바뀌어, "(Ba²⁺O·Ti³⁺O_{3/2})" 관계가 成立됨을 알 수 있게 된다.

이 관계에 따라 金屬化後에 산화분위기 內에서 이루어진 환원效果를 구명할 수 있게 된다. 이때 特記할 점은 Ti^{4+} -Vacancy 에 Pt 또는 Pd 금속이 높은 ion化 에너지에 따라 Pd²⁺ 또는 Pt²⁺ 형태로 첨부될 확률이 높아, 電氣中性도에 의거 結晶構造의 變形을 초래하는데 근본원인이 있다고 본다. 이와 類似한 Mechanism 을 이미 기술한 Rh, Co, Fe²⁺ 등에 의한 Perovskite 格子 첨부시, Ion 半徑에 따라 Ti^{4+} -Vacancy 에 확산될 확률이 높으며, Ion 化 정도가 Ti^{4+} 보다 낮은 +2價, 또는 +3價에서 비롯되는, 電氣中性도에 따라 結晶構造역시 變形되는 것과 같이 考察할 수 있게 된다.

4. 結 論

本研究에선 窯素誘電體와 電極物質間의 境界面에서 이루어지는 微少한 反應관계를, ESR-方法을 利用하여 研究調査했다.

Ti^{3+} -Signal 의 強度가 金屬化 과정에 따라 현저히 증가됨을 發見할 수 있었고, 이같은 산화분위기 內에서의 환원효과를 구명하고자, Double Octahedral Micro structure Model 을 比較 考察하였다.

電極物質인 Pt 이나 Pd 이 Ti-格子 Vacancy 에 확산부인되는 Ion 의 상태가, 높은 Ion 化 에너지에 따라 Ti 과 같은 4價의 Ion 을 이루지 못하므로, 電氣中性도 원칙에 따라, Perovskite Structure 본래의 TiO_6 -Symmetry 가 변형되므로 유발되는 환원效果임을 說明할 수 있게 되었다.

參 考 文 獻

- 1) H. G. Kim and G. Tomandl, : "Dissertation von WWIII", Universität Erlangen-Nürnberg, (1979)
- 2) G. Schoffa, : "Elektronen Spinresonanz in der Biologie", Verlag G. Braun, Karlsruhe(1964)
- 3) B. Camara, : "Die Elektroneuspinresonanz und ihre Anwendungen in der Keramik", WWIII, Universität Erlangen-Nürnberg, (1980)
- 4) R. W. Kedzie, D.H. Lyong and M. Kestigian, : "Paramagnetic Resonance of the Fe^{3+} Ion im $CaWO_4$ ", *Phys. Rev.*, **138** 3A A918~A924(1965)
- 5) H. Böhm and G. Bayer, : "ESR Spectra of Sodium-Titanium-Silicate Glasses and of Titanium-Containing Oxide Compounds", *J. Phys. Chem. Solids* **31** 2125~2137 (1970)
- 6) A. Paul, : "Optical and ESR Spectra of titanium (III) in $Na_2O-B_2O_3$ and $Na_2O-P_2O_5$ Glasses", *J. Mat. Sci.*, **10** 692~696(1975)
- 7) S. Arafa, : "The titanium Centre induced in irradiated alkali diborate", *Phys. and Chem.* **15** 42~46(1974)
- 8) T. Takeda and A. Watanabe, : "Electron Spin Resonance in reduced $BaTiO_3$ ", *J. Phys. Soc., Japan* **21** 267~274(1966)
- 9) H. Blattner, : "Die Kristallstruktur des hexagonalen und rhombischen Barium-Platinat-Titanats", *Helvetica Physica Acta* **21** 341~354(1948)
- 10) J. G. Dickinson and R. Ward, : "Some new Compounds Having the hexagonal Barium Titanate Structure", *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** 4109~(1959)
- 11) D. E. Rase and R. Roy, : "Phase Equilibria in the System $BaO-TiO_2$ ", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **38** 102~113(1955)