

# Raziskave vgrajevanja $Pb^{2+}$ v keramiko na osnovi trdnih raztopin $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$

## Studies of $Pb^{2+}$ Incorporation in $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ Solid Solutions

M. Podlipnik<sup>1</sup>, M. Valant, D. Suvorov, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Opravljenе mikrostrukturne raziskave, mikroanalize ter rentgenska difrakcijska analiza s Pb dopirane trdne raztopine  $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  so potrdile, da  $Pb^{2+}$  ioni v kristalni strukturi  $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  nadomeščajo  $Ba^{2+}$  ione. Sestava trdne raztopine ( $Ba_{1-x}Pb_x$ ) $_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  v keramiki z izhodiščno sestavo  $x=1,5$  se med sintranjem nekoliko spremeni. Zaradi izparevanja  $PbO$  iz keramičnih vzorcev se vrednosti  $x$  zvišajo, kar povzroči, da se kot sekundarna faza izloča  $TiO_2$ .

**Ključne besede:** mikrovalovna keramika, dielektriki, dopanti, barij neodim titanat

The analysis of microstructures, microanalysis and X-ray diffraction studies of Pb doped  $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  solid solution showed that  $Pb^{2+}$  substitutes for  $Ba^{2+}$  in the  $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  crystal structure. The composition of the ( $Ba_{1-x}Pb_x$ ) $_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  solid solution with starting  $x=1.5$  slightly changes during sintering. Due to the evaporation of  $PbO$  from the ceramic samples the  $x$  values increase and  $TiO_2$  appears as a secondary phase.

**Key words:** microwave ceramics, dielectrics, dopants, barium neodymium titanate

### 1 Uvod

Razvoj novih elektronskih sistemov, ki delujejo v mikrovalovnem frekvenčnem območju (od 0,4 do 30 GHz), je v veliki meri odvisen od izboljšanja in razvoja novih materialov, ki se uporabljajo za izdelavo mikrovalovnih komponent. Za take materiale so zahtevane naslednje lastnosti: primerna dielektričnost ( $20 < k' < 90$ ), nizke dielektrične izgube oz. visok faktor kvalitete ( $Q_{xf} \geq 5000$ ) ter temperaturna stabilnost resonančne frekvence ( $+15 < \tau_f < -10$  ppm/K, kontroliran na  $\pm 1$  ppm/K).

V območju frekvenc od 0,4 do 3 GHz se uporablja mikrovalovna keramika z visoko dielektrično konstanto (med 70 in 90), ki omogoča izdelavo manjših keramičnih elektronskih komponent, t. j. miniaturizacijo. Takšno dielektričnost imajo trdne raztopine v sistemu  $BaO \cdot R_2O_3 \cdot TiO_2$  ( $R =$  redka zemlja od La do Gd) s splošno formulo  $Ba_{6-x}R_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ <sup>1,2</sup>. Dielektrične lastnosti takšnih izostrukturalnih trdnih raztopin so odvisne od uporabljene redke zemlje in sestave (vrednosti  $x$  v splošni formuli trdnih raztopin). V praksi se najpogosteje uporabljajo trdne raztopine z Nd, ki imajo visoko dielektričnost ( $-85$ ) in primeren faktor kvalitete ( $-2000$  pri  $-3$ GHz),  $\tau_f$  pa je previsok ( $-80$  ppm/K) in ga je potrebno znižati<sup>2</sup>.  $\tau_f$  lahko uravnamo na različne načine:

- uporaba dopantov ( $Sr^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ , ...), ki jih vgrajujemo v kristalno strukturo  $Ba_{6-x}R_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ <sup>2-6</sup>
- kombinacija izostrukturalnih trdnih raztopin  $Ba_{6-x}R_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  s  $\tau_f$  nasprotnega predznaka<sup>2,7</sup>
- prisotnost sekundarnih faz s  $\tau_f$  nasprotnega predznaka<sup>3,8</sup>.

Dokazano je, da se  $Bi^{3+}$  vgrajuje v kristalno mrežo trdne raztopine  $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  tako, da nadomešča  $Nd^{3+}$ . Različni avtorji poročajo<sup>2,9,10</sup>, da  $Bi^{3+}$  lahko zamenja le omejeno količino  $Nd^{3+}$  ionov.

Tudi vgrajevanje  $Pb^{2+}$  v trdno raztopino  $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  znižuje  $\tau_f$ , vendar natančen mehanizem vgrajevanja  $Pb^{2+}$  še ni bil opisan. Wakino et al.<sup>3</sup> in Negas et al.<sup>2</sup> poročajo, da  $Pb^{2+}$  zamenja  $Ba^{2+}$ . V literaturi nismo zasledili eksperimentalnih dokazov o tej predpostavki ter podatkov o mejah trdne topnosti  $Pb^{2+}$  v  $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ .

Namen našega dela je ugotoviti, kako se  $Pb^{2+}$  vgrajuje v kristalno strukturo trdne raztopine  $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ . Za uspešno uravnavanje mikrovalovnih dielektričnih lastnosti je namreč potrebno natančno poznati mehanizem vgrajevanja ionov dopanta v keramiko.

### 2 Priprava in analiza vzorcev

Keramiko s sestavo  $Ba_{4,5}Nd_9Ti_{18}O_{54}$  in s Pb dopirano keramiko smo pripravili iz kemijsko čistih ( $>99,8\%$ ) reagentov.  $BaTiO_3$  (Transelco 219-1, Lot 910140),  $Nd_2O_3 \cdot 2,48TiO_2$  (Transelco 222-x, Lot 950312),  $TiO_2$  (Transelco 203-1A, Lot 950206) in  $PbTiO_3$  (Kyorix, Lot 7979) smo zatehtali v ustreznem razmerju, homogenizirali in nato 10 ur kalcinirali (nedopirano keramiko pri temperaturi  $1200^\circ C$ , dopirano pri  $900-1270^\circ C$ ). Kalcinate smo zdobili, kot vezivo dodali 4% acetonsko raztopino kafe in zatem sintrali pri temperaturi  $1400^\circ C$  (nedopirano keramiko 20 ur, dopirano 2 uri).

Mikrostrukturne raziskave in mikroanalize (EDS in WDS) so bile opravljene z vrstičnim elektronskim mikroskopom (JEOL JXA 840A z analiznim sistemom Tra-

<sup>1</sup> Mojca PODLIPNIK, dipl.inž.kem.  
Inštitut Jožef Stefan  
1000 Ljubljana, Jamova 39

cor Series II). Uprašene vzorce smo analizirali z rentgensko praškovno difrakcijo (difraktometer Philips PW 1710).

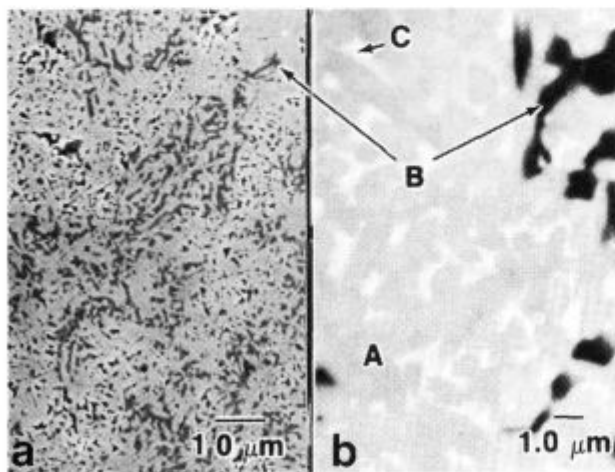
### 3 Rezultati in diskusija

V kristalno strukturo Ba<sub>4,5</sub>Nd<sub>9</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>54</sub> (BNT4) se Pb<sup>2+</sup> ioni teoretično lahko vgradijo na tri različna mesta: Pb<sup>2+</sup> ioni bi lahko zamenjali Ba<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup> ali Ti<sup>4+</sup> ione. Glede na velikosti ionov (ionski radiji in koordinacijsko število: Ba<sup>2+</sup> 17,5 nm (XII), Nd<sup>3+</sup> 14,1 nm (XII), Ti<sup>4+</sup> 7,45 nm (VI) in Pb<sup>2+</sup> 16,3 nm (XII) ter 13,3 nm (VI))<sup>11</sup> je bolj verjetno, da se Pb<sup>2+</sup> ioni vgrajujejo na mesta Ba<sup>2+</sup> ali Nd<sup>3+</sup>, glede na valenco ionov pa lahko pričakujemo vgrajevanje Pb<sup>2+</sup> ionov na mesta Ba<sup>2+</sup>, saj bi se v nasprotnem primeru moral naboj zaradi nevtralizacije kompenzirati. Z eksperimenti smo preverili vse tri teoretične možnosti. Pripravili smo vzorce, pri katerih smo 20% posameznih kationov (Ba<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup> ali Ti<sup>4+</sup>) v BNT4 zamenjali s Pb<sup>2+</sup> ioni.

V vzorcu, v katerem smo 20% Nd<sup>3+</sup> nadomestili s Pb<sup>2+</sup>, smo z mikroanalizo ugotovili prisotnost najmanj treh faz: BNT4, Ba-polititanata (BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ali Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>) in s Pb bogate faze na mejah med zrni BNT4 (slika 1). V faznem diagramu BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> smo se torej premaknili od področja trdnih raztopin

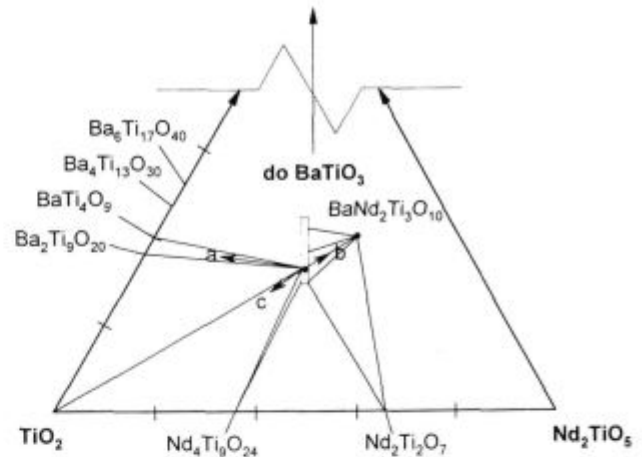
Ba<sub>6-x</sub>Nd<sub>8+2/3x</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>54</sub> v smer proti barijevim polititanatom (slika 2, a). Premik fazne sestave je posledica manjše vsebnosti Nd<sup>3+</sup>, ki na ustreznih mestih v kristalni strukturi ni bil nadomeščen s Pb<sup>2+</sup>. Nastanek večfazne keramike potrjuje, da se Pb<sup>2+</sup> ne vgrajuje na mesta Nd<sup>3+</sup>, saj bi sicer keramika bila enofazna.

V vzorcu, v katerem smo 20% Ti<sup>4+</sup> nadomestili s Pb<sup>2+</sup>, smo z rentgensko difrakcijsko analizo ugotovili prisotnost najmanj dveh faz: BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (BNT3) in s



Slika 1: Posnetek SEM mikrostrukture vzorca BNT4 (a - sekundarni elektroni, b - odbiti elektroni), pri katerem je del Nd<sup>3+</sup> ionov zamenjanih s Pb<sup>2+</sup> ioni (faza A: BNT4, faza B: Ba-polititanat, faza C: s Pb bogata faza), (T<sub>s</sub> = 1400°C, 2 uri)

Figure 1: SEM micrograph of BNT4 sample (a - secondary electrons, b - back-scattered electrons) in which Nd<sup>3+</sup> is partially replaced by Pb<sup>2+</sup> (phase A: BNT4, phase B: Ba-polititanate, phase C: s Pb phase), (T<sub>s</sub> = 1400°C, 2 hours)

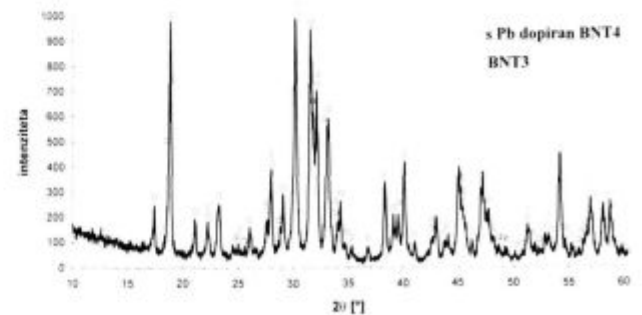


Slika 2: Shematski prikaz sprememb v fazni sestavi keramike v sistemu BaTiO<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> v primeru, ko je bilo a) 20% Nd<sup>3+</sup> zamenjanega s Pb<sup>2+</sup>; b) 20% Ti<sup>4+</sup> zamenjanega s Pb<sup>2+</sup> in c) 20% Ba<sup>2+</sup> zamenjanega s Pb<sup>2+</sup>

Figure 2: Schematic representation of phase changes of ceramics in the system BaTiO<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>, when a) 20% of Nd<sup>3+</sup> was replaced by Pb<sup>2+</sup>; b) 20% of Ti<sup>4+</sup> was replaced by Pb<sup>2+</sup> and c) 20% of Ba<sup>2+</sup> was replaced by Pb<sup>2+</sup>

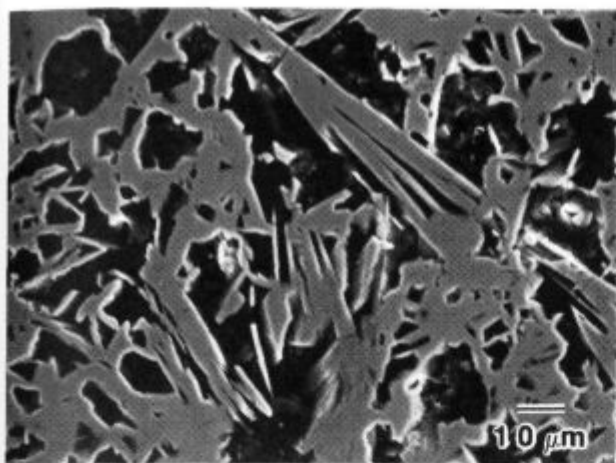
Pb dopirano BNT4 (slika 3). Znano je, da se keramika, ki vsebuje BNT3 fazo, sintra pri višjih temperaturah<sup>12</sup>. Tudi pri našem vzorcu smo v primerjavi z drugimi opazili slabšo sinterabilnost, saj se vzorec pri sintranju (1400°C, 2h) ni zgostil (slika 4). Na osnovi pridobljenih spoznanj lahko ugotovimo, da se ob predpostavljene vgrajevanju Pb<sup>2+</sup> namesto Ti<sup>4+</sup> v faznem diagramu BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> s področja trdnih raztopin Ba<sub>6-x</sub>Nd<sub>8+2/3x</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>54</sub> pomaknemo proti BNT3 (slika 2, b). Ta premik je posledica manjše vsebnosti Ti<sup>4+</sup> in kaže, da Pb<sup>2+</sup> v kristalni strukturi ne nadomešča Ti<sup>4+</sup>.

Tudi v vzorcu, v katerem smo 20% Ba<sup>2+</sup> nadomestili s Pb<sup>2+</sup>, smo z mikrostrukturno in rentgensko difrakcijsko analizo ob matrični BNT4 opazili sledove sekundarne faze (slika 5). Z mikroanalizo EDS smo poskusili določiti sestavo submikrometrске sekundarne faze, ki se



Slika 3: Rentgenski difrakcijski posnetek vzorca BNT4, pri katerem je del Ti<sup>4+</sup> zamenjan s Pb<sup>2+</sup>

Figure 3: XRD pattern of BNT4 sample in which Ti<sup>4+</sup> is partially replaced by Pb<sup>2+</sup>

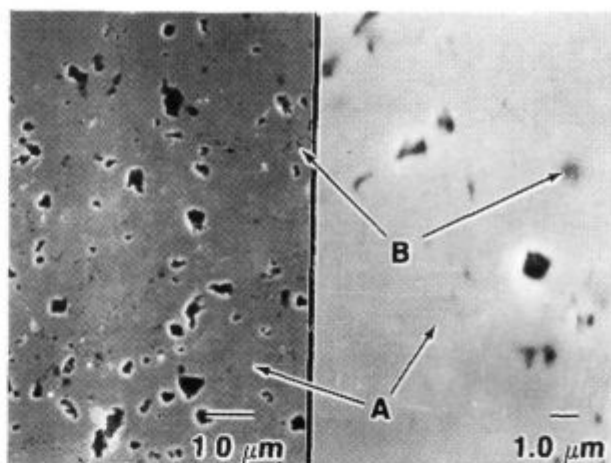


**Slika 4:** Posnetek SEM mikrostrukture vzorca BNT4, pri katerem je del  $Ti^{4+}$  zamenjan s  $Pb^{2+}$  ( $T_s = 1400^\circ C$ , 2 uri)

**Figure 4:** SEM micrograph of BNT4 sample in which  $Ti^{4+}$  is partially replaced by  $Pb^{2+}$  ( $T_s = 1400^\circ C$ , 2 hours)

pojavlja na mejah med zrni. Natančnejših kvantitativnih oz. semikvantitativnih analiz nismo mogli opraviti, saj smo v analiziran volumen vzorca zajeli poleg sekundarne faze še matrično. S primerjalno analizo EDS matrične in sekundarne faze smo lahko ugotovili, da je sekundarna faza najverjetneje  $TiO_2$ . Nastanek  $TiO_2$  je posledica izparevanja  $PbO$  iz keramičnih vzorcev, saj ima pri visokih temperaturah kalciniranja in sintranja  $PbO$  visok parni tlak. S tehtanjem vzorcev, ki so imeli izhodiščno sestavo  $(Ba_{1-z}Pb_z)_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  ( $x=1,5$  ter  $z=0,28$ ), pred kalcinacijo in po njej oz. pred sintranjem in po njem smo ocenili količino izparelega  $PbO$ . Ugotovili smo, da sintrani vzorec izgubi od 15 do 30% vsega  $PbO$  (slika 6). Če upoštevamo mejne vrednosti, torej da izhlapi 15 oz. 30% vsega  $PbO$ , in nato izračunamo sestavo trdne raztopine  $(Ba_{1-z}Pb_z)_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$ , dobimo vrednosti  $x=1,64$  oz. 1,79 ter 4 oz. 8 mol.% prebitne faze  $TiO_2$ . Zaradi izparevanja  $PbO$  se množinsko razmerje med  $Ba+Pb$  ter  $Nd$  zmanjša in se vrednost  $x$  v trdni raztopini  $(Ba_{1-z}Pb_z)_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  zviša. Hkrati ostane tudi nekaj  $Ti$  v prebitku in se izloči kot sekundarna faza  $TiO_2$ . V faznem diagramu  $BaTiO_3-TiO_2-Nd_2Ti_2O_7$  smo se odmaknili od področja trdnih raztopin  $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  proti  $TiO_2$  (slika 2, c). Tudi z mikroanalizami WDS smo potrdili, da se sestava trdne raztopine

$(Ba_{1-z}Pb_z)_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  v keramiki z izhodiščno sestavo  $x=1,5$  med procesom termične obdelave spremeni. Vrednosti  $x$ , določene z analizo WDS, so višje od 1,5 in odvisne od temperature kalcinacije. S statistično obdelavo rezultatov analize WDS lahko ocenimo, da je v primeru višjih temperatur kalcinacije  $x$  opazno višji ( $x=1,6 (\pm 0,2)$  pri temperaturi kalcinacije  $1170^\circ C$ ,  $x=1,8 (\pm 0,2)$  pri temperaturi kalcinacije  $1270^\circ C$ ). Natančnejših analiznih podatkov tako o sestavi trdne raztopine  $(Ba_{1-z}Pb_z)_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  kakor tudi o vsebnosti  $Pb$  v njej nam ni uspelo dobiti, saj je mikrostruktura dopiranih



**Slika 5:** Posnetek SEM mikrostrukture vzorca BNT4 (sekundarni elektroni), pri katerem je del  $Ba^{2+}$  zamenjan s  $Pb^{2+}$  (faza A: BNT4, faza B:  $TiO_2$ ). ( $T_s = 1400^\circ C$ , 2 uri)

**Figure 5:** SEM micrograph of BNT4 sample (secondary electrons) in which  $Ba^{2+}$  is partially replaced by  $Pb^{2+}$  (phase A: BNT4, phase B:  $TiO_2$ ). ( $T_s = 1400^\circ C$ , 2 hours)

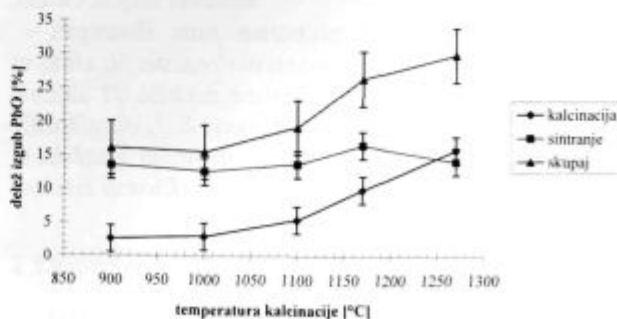
vzorcev zaradi izparevanja  $PbO$  nehomogena (slika 7), kar je znatno povečalo standardno napako meritev (do 20%).

V primeru, ko  $Pb^{2+}$  v trdni raztopini

$Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  ne bi nadomeščal niti  $Ba^{2+}$  ionov, bi ob BNT4 fazi morali nastati še dve Nd-titanatni fazi:  $Nd_4Ti_9O_{24}$  in  $Nd_2Ti_2O_7$ . Le-teh z mikrostrukturno analizo v naših vzorcih nismo zaznali.

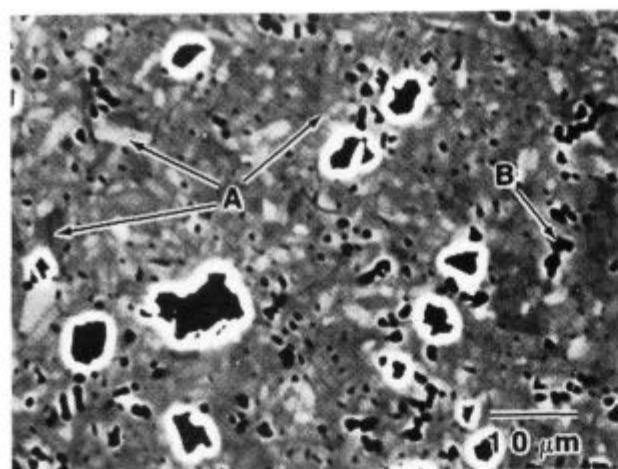
#### 4 Sklepi

Mikrostrukturne in mikroanalizne raziskave s  $Pb$  dopirane trdne raztopine  $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  dokazujejo, da  $Pb^{2+}$  ioni v kristalni strukturi  $Ba_{6-x}Nd_{8+2/3x}Ti_{18}O_{54}$  nadomeščajo  $Ba^{2+}$  ione. Zamenjava  $Nd^{3+}$  ali  $Ti^{4+}$  ionov s  $Pb^{2+}$  ioni vodi do nastanka večfazne



**Slika 6:** Delež izgub  $PbO$  zaradi izparevanja v odvisnosti od temperature kalcinacije med procesom kalcinacije (10 ur) in sintranja ( $T_s=1400^\circ C$ , 2 uri) keramike z izhodiščno sestavo  $Ba_{3,24}Pb_{1,26}Nd_9Ti_{18}O_{54}$

**Figure 6:** The portion of  $PbO$  loss, due to the evaporation, versus calcination temperature during calcination (10 hours) and sintering ( $T_s=1400^\circ C$ , 2 hours) of ceramics with starting composition  $Ba_{3,24}Pb_{1,26}Nd_9Ti_{18}O_{54}$



Slika 7: Posnetek SEM mikrostrukture vzorca BNT4 (odbiti elektroni), pri katerem je del  $Ba^{2+}$  zamenjan s  $Pb^{2+}$  (faza A: s Pb dopiran BNT4-nehomogenost zaradi izparevanja PbO), faza B:  $TiO_2$ )  
**Figure 7:** SEM micrograph of BNT4 sample (back-scattered electrons) in which a portion of  $Ba^{2+}$  is replaced by  $Pb^{2+}$  (phase A: Pb-doped BNT4-inhomogeneity due to evaporation of PbO), phase B:  $TiO_2$ )

keramike. Le v primeru, ko s  $Pb^{2+}$  nadomestimo  $Ba^{2+}$ , se tvori enofazna keramika s sledovi sekundarne faze, ki smo jo identificirali kot  $TiO_2$ . Sledovi  $TiO_2$  se v keramičnih vzorcih pojavijo kot posledica odparevanja PbO med kalcinacijo in sintranjem.

## 5 Literatura

<sup>1</sup> D. Kolar, D. Suvorov, High Permittivity Microwave Ceramics, *Eur. J. Solid State Chem.*, 32, 1995, 751-760

- <sup>2</sup> T. Negas, P. K. Davies, Influence of Chemistry and Processing on the Electrical Properties of  $Ba_{6-3x}Ln_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$  Solid Solutions, *Ceram. Trans.*, 53, 1995, 179-196
- <sup>3</sup> K. Wakino, K. Minai, H. Tamura, Microwave Characteristics of  $(Zr, Sn)TiO_4$  and  $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$  Dielectric Resonators, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 1984, 4, 278-281
- <sup>4</sup> D. Kolar, S. Gaberšček, Z. Stadler, D. Suvorov, High Stability, Low Loss Dielectrics in the System  $BaO-Nd_2O_3-TiO_2-Bi_2O_3$ , *Ferroelectrics*, 27, 1980, 269-272
- <sup>5</sup> J. M. Durand, J. P. Boilot, Microwave Characteristics of  $BaO-Bi_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$  Dielectric Resonators, *J. Mat. Sci. Letters*, 6, 1987, 134-136
- <sup>6</sup> S. Nishigaki, H. Kato, S. Yano, R. Kamimura, Microwave Dielectric Properties of  $(Ba, Sr)O-Sm_2O_3-TiO_2$  Ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 1987, 9, 1405-1410
- <sup>7</sup> M. Valant, D. Suvorov, D. Kolar, High Permittivity Microwave Ceramics - The Influence of  $Ba_{4.5}Gd_9Ti_{18}O_{54}$  Addition on the Temperature Stability of Dielectric Properties, *Electroceramics IV, Proceedings of 4th International Conference on Electronic Ceramics & Applications*, Aachen, Germany, 1994, 69-72
- <sup>8</sup> T. Negas, G. Yeager, S. Bell, R. Amren, Chemistry and Properties of Temperature Compensated Microwave Dielectrics, NIST Spec. Pub. 804, Chemistry of Electronic Ceramic Materials, *Proceedings of the International Conference*, Jackson, USA, 1990, 17-22
- <sup>9</sup> D. Suvorov, M. Valant, D. Kolar, Chemistry and Microwave Properties of  $Bi_2O_3$ -Doped  $Ba_{4.5}Nd_9Ti_{18}O_{54}$ -Based Ceramics, *Ceram. Trans.*, 53, 1995, 197-207
- <sup>10</sup> M. Valant, D. Suvorov, D. Kolar, Role of  $Bi_2O_3$  in Optimizing the Dielectric Properties of  $Ba_{4.5}Nd_9Ti_{18}O_{54}$  Based Microwave Ceramics, *J. Mater. Res.*, 11, 1996, 928-931
- <sup>11</sup> R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.*, A32, 1976, 751-767
- <sup>12</sup> D. Kolar, Z. Stadler, S. Gaberšček, D. Suvorov, Ceramic and Dielectric Properties of Selected Compositions in the  $BaO-TiO_2-Nd_2O_3$  System, *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 55, 1978, 7, 346-348