

MgO변화량에 따른 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ [BMT]계 세라믹스의 미세조직변화와 마이크로파 유전특성

이정아 · 김정주 · 이희영* · 김태홍** · 최태구**

경북대학교 무기재료공학과

*영남대학교 무기재료공학과

**한국전자통신연구소 통신부품연구실

(1994년 8월 8일 접수)

Effect of MgO Content on Microstructural Evolution and Microwave Dielectric Properties of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics

Jung-A Lee, Jeong-Joo Kim, Hee-Young Lee*,

Tae-Hong Kim** and Tae-Goo Choy**

Dept. of Inorganic Materials Engineering Kyungpook National University

*Dept. of Materials Science and Engineering Yeungnam University

**Component Technology Development Section

Electronics and Telecommunication Research Institute

(Received August 8, 1994)

요 약

BMT계에서 MgO량의 변화에 따른 소결거동 및 마이크로파 유전특성을 조사하였다. MgO성분은 10 mol% 부족에서 10 mol% 과량인 경우까지 순차적으로 변화시켰다. MgO성분이 부족한 경우는 MgO과량이나 정량인 시편에 비해 입성장이 촉진되었으며, 아울러 Ba₅Ta₄O₁₅상이 BMT입자 내부에 sandwich 형태로 형성되어 입자성장의 이방성이 유발되었다. 반면에 MgO과잉인 경우는 소결체내에 MgO가 석출되어 입성장이 억제되었다. MgO성분이 부족한 BMT시편이 BMT입자속에 Ba₅Ta₄O₁₅상을 석출시켜 과잉인 경우 보다 더 낮은 Q값을 나타내었다.

ABSTRACT

Effect of MgO content on microstructural evolution and microwave dielectric properties of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ system was investigated. MgO content was varied from 10 mol% deficiency to 10 mol% excess of stoichiometric composition, respectively. It was found that MgO-deficient specimen showed faster grain growth rate than stoichiometric and MgO excess BMT system. Besides, sandwich type precipitates of Ba₅Ta₄O₁₅, which was formed within the BMT grain, might lead to the anisotropic grain growth of BMT grain. On the contrary, in MgO excess specimen, BMT grain growth rate was retarded by precipitations of MgO phase in grain boundary. Besides, the Q values of MgO-deficient showed lower than MgO-excess due to the precipitations of Ba₅Ta₄O₁₅ within BMT grain.

1. 서 론

Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ [BMT]계는 지금까지 개발된 고주파용 유전체중에서 가장 높은 Q값(6750~35000)을 가지므로¹⁻⁴⁾, 특히 높은 주파수 대역을 이용하는 위성통신용 통신시스템 구성에 필수적인 재료로 알려져 있다. 그런데 이와같이 복합 페로브스카이트형의 결정구조를

갖는 BMT계⁵⁾가 높은 Q값을 얻기 위해서는 무엇보다 B-자리에 불규칙하게 위치하는 Mg와 Ta이온을 규칙화 상태로 배열시키는 것이 관건으로 알려져 있다^{6,7)}. 이러한 B-자리 이온들의 규칙화 과정중 결정구조는 입방정에서 육방정으로 상전이하게 되는데, 이때 필히 높은 열처리 과정이 필요한 것으로 알려져 있다⁶⁻⁸⁾.

아울러 BMT계는 일반적인 산화물 혼합방법에 의한

고상반응으로 분체를 제조하는 경우 1600°C 이상의 고온에서나 치밀화가 가능할 정도의 난(難)소결성 재료로 알려져 있다²⁾. 한편 BMT계에서는 치밀화를 위해서 또한 B-자리에 존재하는 Mg-Ta이온의 규칙화(ordering)를 위해서 고온에서 장시간 열처리하는 것이 보편적인 상황이다. 물론 소량의 소결제첨가 혹은 분체제조 및 소결공정개선 등의 여러 시도가 있지만 공정 및 물성제어엔 어려움을 갖고 있다⁹⁻¹³⁾.

최근 M. Sugiyama 등³⁾은 순수한 BMT를 소결함에 있어 1600°C에서 16시간 이상 소결을 행할 경우 97% 이상의 밀도를 얻었으며 이와 동시에 임계부근에 Ba_{0.5}TaO₃상의 석출이 시작되고 있음을 지적하였다. 이와같이 고온에서 장시간 소결하는 경우 Ba_{0.5}TaO₃상이 석출한다는 사실은 높은 소결온도 및 열처리 과정에서 BMT계의 성분 원소중의 일부가 휘발등에 의하여 재료의 조성에 변화가 있을 수 있음을 암시하고 있다. 또한 이러한 조성변화가 재료의 치밀화에 영향을 미쳤을 것으로 추측할 수 있다. 최근 보고에 따르면 BMT계와 매우 유사한 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃계에서 소결도중에 ZnO의 휘발이 유발되는데 이 경우 소결에는 비록 악영향을 주지만 Q값 증진에는 매우 좋은 효과를 나타낸다고 지적한 바 있다^{14,15)}.

BMT계를 구성하는 여러 성분중 특히 MgO성분의 고온 휘발성은 MgO-doped Al₂O₃의 소결¹⁶⁾ 등의 여러 경우에서 잘 알려져 있다. 만일 BMT계에서 소결도중 MgO성분이 휘발하게 된다면 제이상, 예를 들면 Ba_{0.5}TaO₃³⁾, Ba₅Ta₄O₁₅^{9,17)} 등의 MgO가 부족한 제이상의 석출이 가능하고 그외에도 이러한 제이상 석출과 병행하여 낮은 공점점을 갖는 BaO-MgO조성의 액상출현도 기대할 수 있다^{3,9,18)}. 따라서 이러한 제이상 석출이 BMT계의 소결 거동 및 유전특성과 특이한 연관관계를 가질 것으로 예상된다.

따라서 인위적으로 BMT계에서 MgO성분을 과량 혹은 부족상태로 만들었을 경우 생성되는 제이상과 이들의 생성에 따른 소결 거동 및 마이크로파 유전특성을 검토하였다.

2. 실험방법

본 실험에서의 원료분말은 각각 시약급의 BaCO₃(Duk-san Pharmaceutical Co., Ltd.), MgO(Duksan Pharmaceutical Co., Ltd.) 그리고 Ta₂O₅(Mitsui Metallic., Ltd.)를 사용하였다.

먼저 이들 시약들을 MgO조성을 Ba(Mg_{1-x}Ta_{2x})O₃

(X = -0.1 ~ +0.1)범위로 변화시켜가며 칭량한 후 16시간 동안 습식 혼합하였다. 혼합분체는 1250°C에서 4시간 동안 하소한 다음 다시 습식으로 24시간 동안 미분쇄하였다. 혼합 및 미분쇄는 증류수를 용매로 하였으며 폴리프로필렌통에서 지르코니아볼을 이용하여 불순물의 혼입을 최대한 억제하였다. 미분쇄한 분체에 결합제로 10 wt% PVA수용액을 5 wt% 첨가한 후 100 mesh체로 체조립하였다. 성형은 지름 1 cm, 높이 1 cm의 원통형으로 140 MPa/cm²의 정수압으로 행하였으며 500°C에서 6시간 공기중에서 가열하여 성형체속에 포함된 결합제를 소각하였고 소결은 1600°C에서 1시간에서 10시간까지 공기중에서 행하였다. 이때 승온속도는 5°C/min, 그리고 냉각은 토냉을 행하였다.

또한 소결이 끝난 시편들은 밀도를 측정하고 SiC연마지로 연마후 0.3 μm 알루미나 Paste로 최종 연마한 다음 10% 염산수용액에 불산을 수방울 첨가한 수용액에서 화학부식하였다. 미세조직 관찰은 주사현미경을 이용하였다. 각각의 하소조건 및 MgO첨가량에 따른 생성 상의 분석 및 소결체내에서의 제이상 동정 그리고 규칙화도(S)의 변화는 모두 X-선 회절분석을 이용하였다. 유전상수는 Hakkil과 Coleman¹⁹⁾에 의해 제시된 평행판 관형 공진기를 사용하여 2 GHz에서 10 GHz까지의 주파수범위에서 측정한 공진주파수와 시편의 두께 및 지름을 이용하여 Itoh와 Rudokas 모델²⁰⁾에 근거한 계산 프로그램으로 계산하였다. 그리고 Q값은 원통형 공진기(Open Dielectric Resonator)방법으로 측정하였으며 각 경우 측정에 사용된 기기는 HP-8510C Network analyzer였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1250°C에서 4시간 동안 하소한 BMT분체의 X-선 회절분석을 나타낸 것이다. Fig. 1의 (a), (b), (c)는 각각 10 mol%, 5 mol%, 3 mol% MgO부족, (d)는 정량, 그리고 (e), (f), (g)는 각각 3 mol%, 5 mol%, 10 mol% MgO과량의 경우인데, X-선 회절분석상에서는 MgO부족의 경우 입방정형태의 BMT상과 제이상으로 Ba₅Ta₄O₁₅이 나타났으나 정량의 경우와 MgO과량의 경우는 BMT상만이 존재하였으며 제이상은 관찰되지 않았다.

Fig. 2는 위와 동일한 각각의 분체를 성형한 후 1600°C에서 1시간동안 소결하였을 때의 BMT계 시편들의 X-선 회절분석을 나타낸 것이다. 하소분말들과 마찬가지로 MgO부족의 경우는 BMT피이크들과 제이상인 Ba₅Ta₄O₁₅상의 피이크들이 존재하였는데 하소분체에서 존재하던

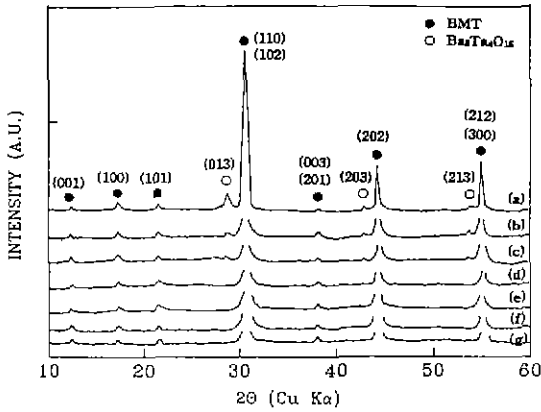


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BMT powders calcined at 1250°C for 4 hrs with variation of MgO content of (a) 10 mol%, (b) 5 mol% (c) 3 mol% deficient, and (d) stoichiometry, and (e) 3 mol% (f) 5 mol%, (g) 10 mol% excess.

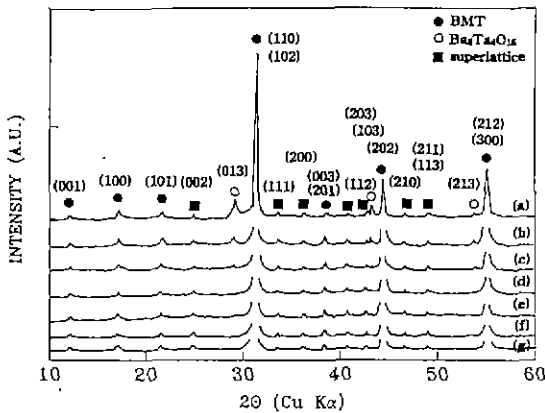


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of BMT specimens with sintered at 1600°C for 1 hr with variation of MgO content of (a) 10 mol%, (b) 5 mol%, (c) 3 mol% deficient, and (d) stoichiometry, and (e) 3 mol% (f) 5 mol%, (g) 10 mol% excess.

Ba₅Ta₄O₁₅상이 소결후에도 계속 존재하는 것은 시편조성에서 MgO성분이 부족하기 때문에 소결중 BaO-MgO 액상이 생성되기¹⁸⁾ 어렵고 이에 따라 Ba₅Ta₄O₁₅상으로 계속 존재한 것으로 추정된다. 정량과 MgO과량의 경우는 하소시와 마찬가지로 BMT상만 존재하였다. 그리고 모든 시편에서 소결과정중 BMT의 초격자 피이크들이 나타났다.

Fig. 3은 BMT계의 소결시간 및 MgO함량 변화에 따른 규칙화도 S의 변화를 나타내었다. BMT계에서 페로브

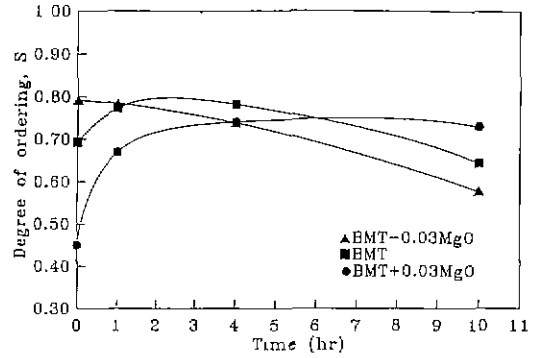


Fig. 3. Changes of ordering parameter, S, as functions of sintering time and MgO content in BMT specimens.

스카이트형 구조의 B-자리에 존재하는 Mg와 Ta이온간의 규칙화도는 다음과 같이 정의된다³⁾.

$$S = [(I_{100}/I_{110,012})_{Obs}]^{1/2} \times [(I_{100}/I_{110,012})_{Ord}]^{-1/2}$$

여기서 앞쪽항은 측정된 초격자 피이크의 세기비 그리고 뒷쪽항은 Matsumoto 등³⁾의 계산에 따르면 8.3/100이었다. MgO부족의 경우는 소결과정의 초기 단계인 0시간일 때 가장 높은 S값 0.80에 도달하였다가 소결이 진행됨에 따라 0.78(1시간)에서 0.58(10시간)로 점점 감소하였다. MgO정량의 경우, 소결시간이 0시간에서 4시간까지는 S값이 0.69에서 0.78로 증가하였으나 소결시간이 길어 질수록 S값은 감소하였다. MgO과량의 경우는 소결초기에는 0.45(0시간)의 낮은 S값을 나타내었으나 소결시간이 증가할수록 S값은 0.73(10시간)으로 증가하는 경향을 보였다.

즉, BMT계에서 소결시간에 따라 점차 S값이 증가하여 최대치를 가진 다음 소결시간을 더욱 증가시키면 오히려 규칙화도가 저하되는 것을 알 수 있다. 그리고 MgO함량이 증가할수록 S값이 최고치에 도달되는 소결시간 또한 연장되는 것을 알 수 있는데 이러한 사실이 MgO성분의 휘발의 간접증거로 추정된다. 즉, MgO부족과 정량의 경우는 MgO휘발에 의한 Ba₅Ta₄O₁₅상의 석출에 의해 이들의 존재에 따라 Mg-Ta의 규칙화에 영향을 주게되고 이에 따라 S값이 감소된 것으로 추측된다. 한편 이들 시편에서 소결 전후의 무게 감량 측정을 시도하였으나 BMT시편에서의 MgO성분의 무게비가 5% 정도로 워낙 작아 유의할만한 차이를 검출하지는 못하였다.

Fig. 4은 MgO함량이 서로 다른 BMT시편을 1600°C에서 1시간 소결하였을 경우의 각각의 격자상수 변화를 나타낸 것이다. 격자상수는 입방정상을 기준으로 계산한

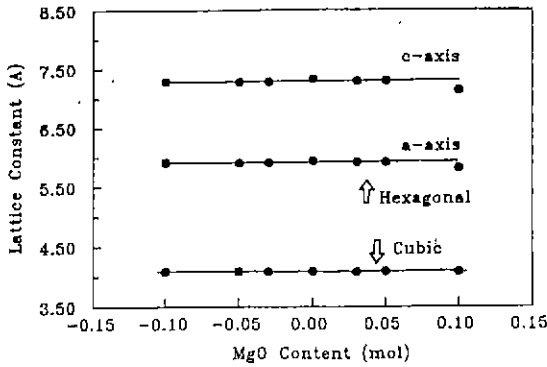


Fig. 4. Variation of lattice constant of BMT specimens with a changing of MgO content.

것과 육방정을 기준으로 계산한 것을 동시에 나타내었다. 왜냐하면 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 시편들의 규칙화도 (S)값이 1 이하로 완전히 입방정상에서 육방정상으로 상전이 되지 않았기 때문이다. 그러나 어떤 형태의 계산에서도 격자상수는 MgO량에 상관없이 일정함을 알 수 있다. 이는 MgO성분이 BMT상에 결핍이던 과잉이던 어떤 형태로도 고용될 수 없다는 것을 의미한다. 즉, X-선 회절 도형상에서 나타난 것처럼 MgO성분이 부족한 경우는 BMT상 이외에 Ba₅Ta₄O₁₅상이 제이상으로 석출되었으며 반대로 MgO과량의 경우 역시 BMT상 이외에 임의의 상이 시편내부에 생성되었음을 암시하고 있다.

Fig. 5에는 BMT에 MgO를 20 mol% 과량으로 첨가한 경우의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. MgO단일상의 경우 (200)의 주피이크는 2θ ≈ 43° 부근에서 나타나는데 20 mol% MgO과량인 경우에야 그림에서 나타난 바와 같이 미미한 피이크가 관찰되었다. 따라서 본 실험에서 첨가된 MgO의 양이 10 mol% 이하의 적은 양이기 때문에 Fig. 1과 2에 나타낸 시료의 경우 MgO의 피이크가 나타나지 않은 것으로 믿어진다. 따라서 MgO가 과량첨가된 BMT계의 경우 제이상으로 MgO가 석출하게 되지만 상당량의 석출로도 X-선 회절분석상에 두드러지게 나타나지 않는 것으로 추정된다.

Fig. 6의 (a), (b), 그리고 (c)는 모두 MgO성분이 부족한 BMT의 미세조직 사진이다. 이 경우 이방성이 있는 모상 입자위에 특정한 방향을 가진 제이상이 석출되어 있음을 알 수 있다. 여기에 Fig. 2에 나타낸 X-선 회절분석 결과를 참고하면 모상은 BMT 그리고 석출물은 Ba₅Ta₄O₁₅ 상으로 추정되고 있다. 이러한 입자형태는 BaTiO₃계에서 BaTiO₃입자의 (111) 쌍정(twin)형태, 즉 BaTiO₃계 입자내부에 topotactic으로 자란 Ba₆Ti₁₇O₄₀상이 샌드위치처럼

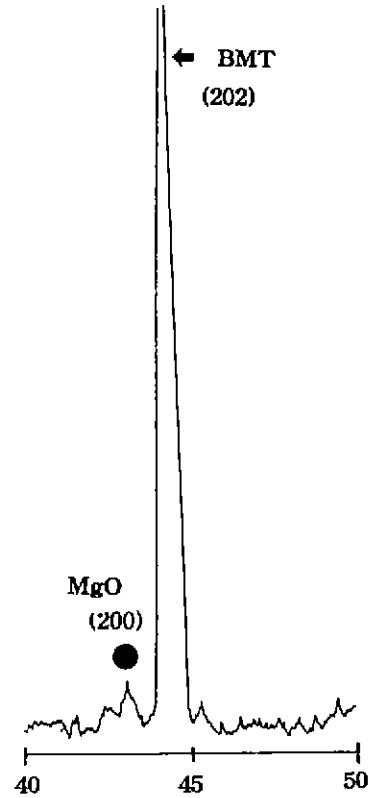


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of 20 mol% MgO excess BMT specimen sintered at 1600°C for 1 hr.

끼어있는 topotactic 쌍정형태²¹⁻²³)와 유사한 형상을 가지고 있다. 특히 이러한 twin lamellae의 형성은 입자를 비정상적으로 성장시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다²⁴). 따라서 BMT계에서도 BMT 입자내부에 Ba₅Ta₄O₁₅상이 topotactic으로 성장한 쌍정을 이루는 것이 아닐까 하고 추측하고 있다. 또한, Fig. 6의 (d)에서 (g)까지의 MgO가 과량으로 첨가된 BMT시편의 미세조직에서는 MgO첨가량이 증가함에 따라 입자크기가 작아지고 있는데 이는 여분의 MgO가 입계에 존재하여 입성장을 억제시켜 미세한 입자크기로 나타내는 것으로 추정되고 있다. 한편 M. Sugiyama³)는 순수한 BMT를 고온에서 장시간 소결하는 경우 입계에 Ba₅TaO₃상이 석출하였다고 보고하였는데 본 실험에서와 같이 인위적으로 MgO성분을 부족하게 한 경우, 하소 도중 생성된 Ba₅Ta₄O₁₅상이 BMT 입자내부에 샌드위치형태로 존재하는 것이 차이로 할 수 있다.

Fig. 7은 BMT계 시편을 1600°C 에서 소결했을 때, 소결시간 증가에 따른 치밀화거동을 나타내었다. MgO부

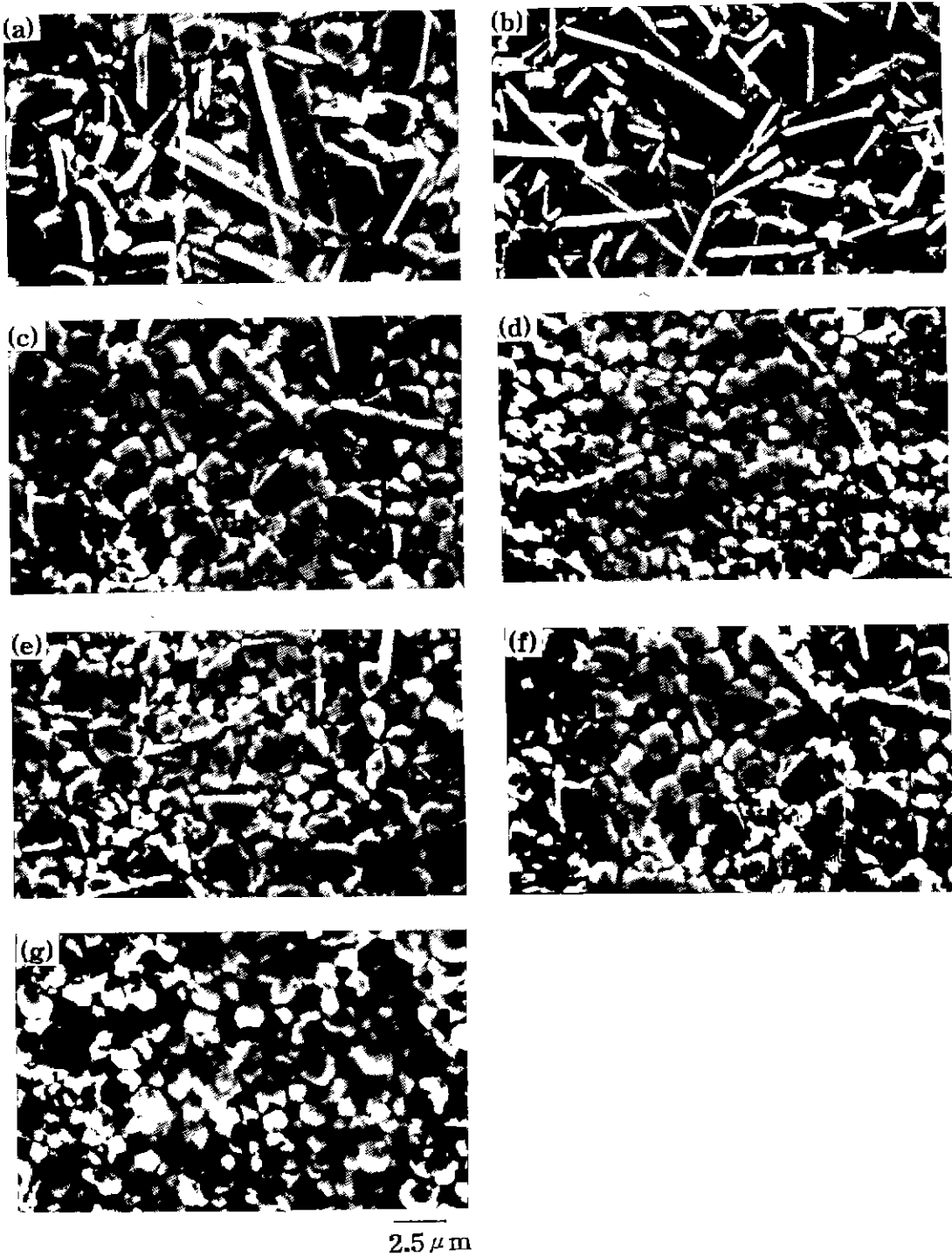


Fig. 6. Microstructures of BMT specimens sintered at 1600°C for 1hr with variation of MgO content of (a) 10 mol%, (b) 5 mol%, (c) 3 mol% deficient, and (d) stoichiometry, and (e) 3 mol%, (f) 5 mol%, (g) 10 mol% MgO excess.

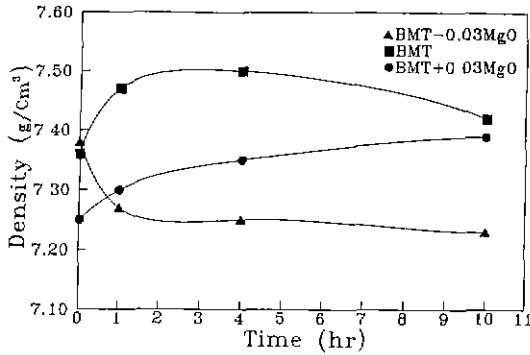


Fig. 7. Variations of density of BMT specimens sintered at 1600°C as functions of sintering time and MgO content.

족의 경우는 소결초기에 이미 소결밀도는 7.38 g/cm³ (0시간)을 나타내어 최고치를 나타내었고 소결시간이 증가할수록 7.27 g/cm³(1시간), 7.23 g/cm³(10시간)으로 점점 감소하였다. 한편, MgO정량의 경우는 소결시간 4시간일때 최대밀도 7.50 g/cm³을 보이고 증가된 소결시간에서는 밀도가 감소하였다. 그리고 MgO과량의 경우는 소결 초기에는 낮은 밀도인 7.26 g/cm³(0시간)을 보였으나 소결이 진행될수록 계속적으로 증가하였다. 이 경우 모든 시편에서 밀도의 편차는 0.03 g/cm³ 이하였다.

일반적으로 분말성형체를 소결할 때 소결이 진행됨에 따라 소결체의 밀도가 증가하고 기공률이 감소하게 되지만 대부분의 경우 소결밀도의 증가에 한계가 있게 되며 소결시간이 길어지면 오히려 밀도가 떨어지게 된다. 즉, 소결밀도를 최대로 하는 최적조건이 있어서 장시간 소결한다든지 또는 필요이상으로 높은 온도에서 소결하는 경우 소결이 진행되면서 밀도가 떨어지고 기공률이 증가하는데 이를 보통 과소결²⁵⁾이라 칭한다. 이러한 과소결 현상의 원인은 재료의 분해, 휘발 등 여러가지 이유가 있지만 일반적으로 입성장과 상당한 연관 관계를 가지고 있는 것으로 알려져 있다²⁶⁾. 만일 고상입자의 삼중점에 기공이 존재하게 될 때 이 기공속에 기체가 시편 바깥 쪽으로 확산이 매우 늦은 경우에는 음의 곡률 방향으로 주변의 입자들이 성장하게 될 때 기공도 일체를 따라 이동하게 될 수 있다. 이 경우 중간의 입자가 완전히 소멸하면 삼중점의 기공들은 모두 모여 하나로 합체하게 된다. 이 경우 기공속의 기체량은 합체 전후에 일정하게 유지되지만 합체후 기공의 곡률반경이 크게 되면 기공 내부의 기체압력이 낮아지게 되고 이에 따라 기공팽창이 유발되어 밀도가 저하되게 된다. 따라서 MgO 부족인 BMT계는 다른 시편보다 상대적으로 입성장이 빠르기

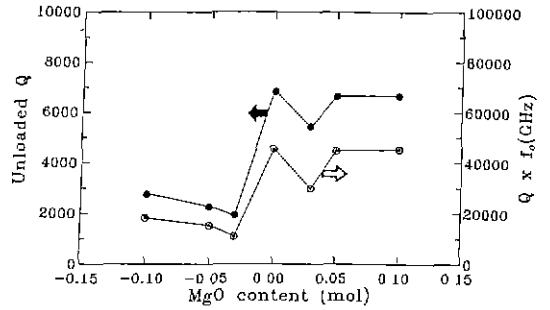


Fig. 8. Variation of Q and Q·f values with MgO content in BMT specimens sintered at 1600°C for 1 hr.

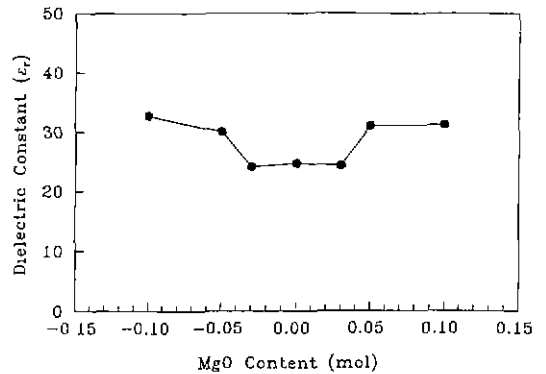


Fig. 9. Variation of ϵ_r values with MgO content in BMT specimens sintered at 1600°C for 1 hr.

때문에 최고밀도 도달 시간이 빠르지만 이후의 소결과정에서는 오히려 밀도저하가 유발된 것으로 추정된다.

Fig. 8은 MgO첨가량에 따른 BMT 시편의 Q값과 Q·f값의 변화를 동시에 나타내었다. 이때의 시편들은 모두 1600°C에서 1시간 소결한 시편들로 각 시편중의 공진 주파수는 모두 5~7 GHz 사이였다. 정량 BMT 시편의 경우가 Q값이 약 6900의 가장 높은 값을 나타내었으며 MgO부족의 경우는 2800 이하의 낮은 값을 그리고 MgO과량의 경우는 정량보다는 낮지만 5400에서 6700 정도의 높은 값을 보였다. 한편, 다른 연구자들의 보고값인 15000~30000¹⁻⁴⁾에 미치지 못하고 있음을 알 수 있는데 이는 물성 측정시 유발될 수 있는 여러가지 이유, 즉, 측정시의 습도문제, 공진기의 크기와 시편 크기의 불일치문제 등의 측정상의 오차문제로 귀결될 수 있겠다.

Fig. 9에는 1시간 동안 1600°C에서 소결한 MgO첨가량에 따른 유전율(ϵ_r)값의 변화를 나타내었다. 3 mol%

MgO부족에서 3 mol% MgO과량 범위에서는 약 25 정도의 값을 나타내고 있어 일반적인 BMT계의 유전율과 비슷하지만 5 mol% 이상의 MgO양을 변화시킨 경우는 오히려 30 이상의 높은 유전율을 나타내어 제이상 석출의 영향을 간접적으로 암시하고있다.

4. 결 론

BMT계에서 MgO첨가량을 변화시켰을 때의 소결거동 및 마이크로파 유전특성을 고찰하였다. MgO가 부족한 시편에서는 제이상인 Ba₅Ta₄O₁₅상이 BMT입자 내부에 생성되었으며 입성장의 이방성을 유발시켰다. 또한 MgO부족인 시편의 경우가 상대적으로 입성장이 매우 빨랐으며 매우 빠른 시간에 치밀화에 도달하지만 과도한 소결조건, 예를들면 장시간 소결에서 밀도가 저하되는 파소결 현상이 쉽게 유발되었다. 그리고 MgO양이 증가할수록 입성장속도는 감소하였으며 이는 과량의 MgO 성분이 입계에 석출되어 입계의 이동속도를 저하시켰다고 추측된다. 한편 MgO성분이 부족한 경우 BMT입자 내부에 Ba₅Ta₄O₁₅상이 석출되어 정량이나 MgO가 과량인 경우에 비하여 Q값 저하가 심하였다.

감사의 글

이 연구는 한국 전자통신 연구소의 연구비 지원으로 수행된 것으로 관계 제위에게 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. Matsumoto, H. Tamura, and K. Wakino, "Ba(Mg, Ta)O₃-BaSnO₃ High-Q Dielectric Resonator," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2347-2349 (1991).
2. K. Wakino, and H. Tamura, "Microwave Dielectric Materials," *Ceramic Transition* 8, edited by K.M. Nair etc., pp. 305-314 The American Ceramic Society, Inc. Westerville, Ohio., 1989.
3. M. Sugiyama, T. Inuzuka, and H. Kubo, "Effects of Processing on Microstructure and Dielectric Properties in Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics," *Ceramic Transition* 15, edited by K.M. Nair etc., pp. 153-166 The American Ceramic Society, Inc. Westerville, Ohio., 1989.
4. S. Nomura, K. Toyama, and K. Kaneta, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(10), L624-L626 (1982).
5. K. Matsumoto, T. Hiuga, K. Takada, and H. Ichimura,

- "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Ultra-Low Loss At Microwave Frequencies," *Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectric.*, 6th. 118-1121 (1986).
6. F.S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds.*, pp. 13-15 Pergmon Press 1969.
7. S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, and H. Ouchi, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 421-423 (1983).
8. E.S. Kim, and K.H. Yoon, "Microwave Dielectric Properties of Complex Perovskite Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃," *Ferroelectrics*, **133**, 187-192 (1992).
9. T. Hiuga, K. Takata, and K. Matsumoto, "Fast Heating Effect on Sintering of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃," *Sintering* 87., pp. 914-919 Elsevier Applied Science London, New York and Tokyo 1988.
10. Y. Ikuma, M. Nakayama, Y. Harada, and T. Hiuga, "Effect of Heating Rate on the Shrinkage of Isothermal Sintering." *J. Ceram. Soc. Jap.*, **99**(6), 479-482 (1991).
11. S. Nomura, "Ceramics for Microwave Dielectric Resonator," *Ferroelectrics*, **49**, 61-70 (1983).
12. O. Renoult, J. Boilot, and F. Chaput, "Sol-Gel Processing and Microwave Characteristics of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(12), 3337-3340 (1992).
13. K. Kakegawa, T. Wakabayashi, and Y. Sasaki, "Preparation of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ by Using Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(4), c82-c83 (1986).
14. S. Kawashima, "Influence of ZnO Evaporation on Microwave Dielectric Loss and Sinterability of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**(5), 120-126 (1993).
15. S.B. Desu and H.M. O'Bryan, "Microwave Loss Quality of BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10), 546-551 (1985).
16. T. Sata and T. Sasamoto, "Vaporization from Magnesia and Alumina Materials," pp. 541-552 in *Advanced in Ceramics Vol. 10* edited by W.D. Kingery. The American Ceramic Society, Ohio, 1984.
17. F. Galasso and J. Pyle, "Ordering in Compounds of the A(B_{0.33}Ta_{0.67})O₃ Type," *Inorg. Chem.*, **2**, 482-484 (1963).
18. H. Von Wartenberg and E.A. Prophet, in *Phase Diagram for Ceramist Fig. 274*, pp. 113, edited by E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie and M.K. Reser The American Ceramic Society, Ohio (1964).
19. B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Rønger," *IRE. Trans. on Microwave Theory Tech.*, **MTT-8**, 402-410 (1960).

20. 이재신 등, "마이크로웨이브 유전체소재 측정방법 및 측정기구물 설계," DRF-T-92013 (1992).
21. V. Krasevec, M. Drogenik, and D. Kolar, "Topotaxy between BaTiO_3 and $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(8), C193-C195 (1987).
22. O. Eibl, P. Pongratz, and P. Skalicky, "Formation of (111) Twins in BaTiO_3 Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(8), C195-C197 (1987).
23. V. Krasevec, M. Drogenik, and D. Kolar, "Genesis of the (111) Twin in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 856-860 (1990).
24. H. Schmelz and E. Scheuchenpflug, "Investigation on the Correlation Between Anomalous Grain Growth and Twinning in BaTiO_3 Ceramics," *cfi/Ber. DKG* 61 (1984) Nr. 4/5.
25. W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., pp. 507 John Wiley & Son, Inc., New York (1976).
26. T.K. Gupta and R.L. Coble, "Sintering of ZnO : II, Density Decrease and Pore Growth During the Final Stage of the Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(9), 525-528 (1968).