

ZnO 휘발이 0.535CaTiO₃-0.465La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃계의 고주파 유전 특성에 미치는 영향

임 옥 · 김경용* · 김병호

고려대학교 재료·금속공학부

*한국과학기술연구원 세라믹공정센터

Influence of ZnO Evaporation on Microwave Dielectric Properties of 0.535CaTiO₃-0.465La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ system

Wook Lim, Kyung Yong Kim* and Byung Ho Kim

Division of Materials and Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul 136-701

*Ceramic Processing Center, KIST, Seoul 136-791

(1997년 2월 19일 받음, 1997년 3월 20일 최종수정본 받음)

초 록 페로브스카이트 구조를 갖는 CaTiO₃-La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃계에서 소결 온도와 소결 시간의 증가에 따른 ZnO의 휘발과 이에 따른 고주파 유전 특성에 대하여 조사하였다. 시편 내부를 WDS 분석한 결과 위치에 따른 ZnO의 농도차를 관찰할 수 있었고, 시편의 두께를 달리하여 Q×f₀값을 조사한 결과 ZnO가 많이 휘발된 가장자리에서 더 높은 Q×f₀값을 얻을 수 있었다. 0.535CaTiO₃-0.465La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 몰비로 1550°C, 2시간동안 합성한 결과 소결 밀도 5.31g/cm³, 유전율 50, Q×f₀ 34,000, 온도계수 +8ppm/°C의 고주파 유전 특성을 갖는 소결체를 얻을 수 있었다.

Abstract The ZnO evaporation and the microwave dielectric properties of 0.535CaTiO₃-0.465La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ system were studied as a function of increasing temperature and sintering time. The WDS analysis revealed variable ZnO concentration, depending upon the specimen position. The result of Q×f₀ value obtained for specimens with different thickness showed higher values at the edge area of specimens. The optimum microwave properties obtained for sintered body with the mole ratio of 0.535CaTiO₃-0.465La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ synthesized at 1,550°C were apparent density of 5.31g/cm³, dielectric constant of 50, Q×f₀ value of 34,000 and temperature coefficient of +8ppm/°C.

1. 서 론

정보화 시대의 발전과 더불어 마이크로파 통신기기의 역할이 중요해지고 있다. 마이크로파는 주파수가 300MHz~30GHz 범위에 있는 전파를 말하며 UHF대(300MHz~3GHz)와 SHF대(3GHz~30GHz)로 분류된다. 최근들어 마이크로파를 이용한 민생용 기기의 이용이 활발해져 위성 방송 시스템(10~12GHz)과 휴대 전화(800MHz~1GHz) 등에 사용되는 각종 마이크로파 소자의 개발이 활발히 진행되고 있다^{1,2)}. 특히 마이크로파 기기들의 소형화, 경량화에 대한 요구와 MIC(Microwave Integrated Circuit)의 발달로 마이크로파 소자의 소형화가 활발히 진행되고 있으나 회로내 공진소자 및 필터는 분포정수 회로로서 소자의 크기가 그 공진 주파수의 파장 λ₀의 1/2에서 최소 1/4은 되어야 하므로 소형화에 한계가 있다. 그러나 어떤 매질에서는 전자기파의 파장 λ₀는 λ₀=1/√ε_r로 매질이 가지는 유전 상수의 자승근에 반비례하여 짧아지는 관계를 가지므로 마이크로파 대역에서 높은 유전 상수 및 낮은 유전 손실, 안정된 온도계수를 가지는 유전체 재료를 공진소자 및 필터의

제작에 사용함으로써 마이크로파 기기를 크게 소형화, 경량화시키는 것이 가능하게 되었다.

지금까지 보고된 대표적인 고주파용 유전체 재료는 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃³⁾와 같이 유전율이 20~30이고 높은 품질계수(Q×f₀=200,000)를 갖는 복합 페로브스카이트 구조의 고용체와 (Zr,Sn)TiO₄⁴⁾와 같이 유전율이 30~40이며 중간 정도의 품질계수(Q×f₀=50,000)를 갖는 단순 고용체, 그리고 (Ba,Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂⁵⁾와 같이 유전율은 80~90정도로 높으나 비교적 낮은 품질계수(Q×f₀=6,000)를 갖는 혼합상 재료 등이 있다.

본 실험에서는 CaTiO₃(이하 CT)와 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃(이하 LZT)를 선택하여 실험하였다. CT는 유전율은 170 정도로 높지만 Q×f₀는 3600으로 낮으며, 온도계수 또한 +800(ppm/°C)으로 매우 높기 때문에 응용에 문제가 있고⁶⁾, LZT는 유전율은 30으로 낮지만 Q×f₀값은 60,000 정도로 매우 높고 온도계수 또한 -30(ppm/°C)으로 음의 값을 가지기 때문에^{7,8,9)} 두 조성을 몰비 1:1로써 서로 고용하여 CT의 낮은 Q×f₀값과 온도 계수의 보상에 대해 연구하였다.

Table 1. Microwave dielectric properties of 0.5CT-0.5LZT system.

소결온도(°C)	소결 밀도(g/cm ³)	ϵ_r	$Q \times f_0$ (GHz)	τ_r (ppm/°C)
1400°C	4.725	37	12,600	0
1450°C	5.032	46	28,700	0.5
1500°C	5.147	48.7	35,400	-1
1550°C	5.213	49.1	38,200	-1
1600°C	5.187	49.0	32,200	-1.5
1650°C	5.136	48.2	27,100	-1.5

2. 실험 방법

99.9%의 CaCO₃, TiO₂, La₂O₃, ZnO를 출발 물질로 하여 고상법으로 상을 합성하였다. La₂O₃는 공기 중에서 수분이나 탄산가스와 반응하므로 중량 감소를 보상하여 실험하였다¹⁰⁾. 각각의 원료를 칭량하여 증류수와 지르코니아 볼을 이용하여 3시간동안 혼합 및 분쇄(Attrition milling)하였다. 하소는 1200°C에서 행하였으며, 하소된 분말을 다시 한 번 같은 조건으로 분쇄하였다. 분쇄된 분말을 바인더와 이형제, 소포제 등을 첨가하여 분무 건조한 후(Spray drying), 1.5ton/cm³의 압력으로 일축 가압 성형하였다. 성형한 시편은 1400~1650°C까지 2시간동안 소결하였으며, 특히 1500°C에서는 2~64시간까지(2ⁿ, n = 1~6) 소결하였다. 소결한 시편은 표준 규격(ASTM STDC 373-72)에 의하여 밀도를 측정하였으며, 표면과 내부로 나누어 40kV, 30mA, 0.3°/min의 조건으로 CuK α 선을 이용하여 X선 회절 분석(Philips사, PW 1710)을 하였다.

소결 시편의 내부 위치에 따른 ZnO의 휘발량을 알기 위하여 시편의 각 위치에 따라 WDS 분석을 하였으며, 이차상에 대해서도 WDS(Wave Dispersive X-ray Spectrometry) 분석을 하였다. 또한 소결된 시편의 표면관찰을 위하여 주사 전자 현미경(SEM; ISI ABT SX-40)을 이용하여 표면을 관찰하였으며, 고주파 유전 특성을 측정하기 위하여 #3000 연마지를 이용하여 연마한 후 두 평행 도체판 사이에 세라믹 유전체 공진기를 넣고 TE₀₁₁모드를 이용한 유전체 공진기법(Hakki-Coleman방법)을 사용하여 유전율, Q \times f₀값 및 온도계수를 측정하였다¹¹⁾.

3. 결과 및 고찰

CaTiO₃-La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃계에서의 ZnO의 휘발

시편 내부에서 위치에 따른 ZnO의 휘발량을 확인하기 위하여 그림 1과 같이 각각의 위치에서 WDS분석을 행하여 ZnO의 거리에 따른 서로 다른 휘발을 관찰할 수 있었다. 그림 2에 xCT-(1-x)LZT계의 조성 변화에 따른 소결 밀도 및 일반적인 고주파 유전거동을 나타내었다. LZT의 양이 증가함에 따라 소결 밀도와 Q \times f₀값은 증가하는 방향으로, 유전 상수와 온도 계수는 감소하는 방향으로 선형적으로 변화하는 것을 알 수 있다. 표 1에 0.5CT-0.5LZT계의 소결 온도 변화에 따른 소결 밀도와 고주파 유전 특성에 대해 나타내었다. 0.5CT-0.5LZT조성에서 1550°C, 2

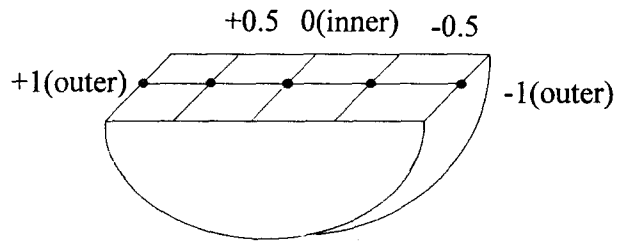


Fig. 1. Schematic plot of cutted sample in 0.535CT-0.465LZT.

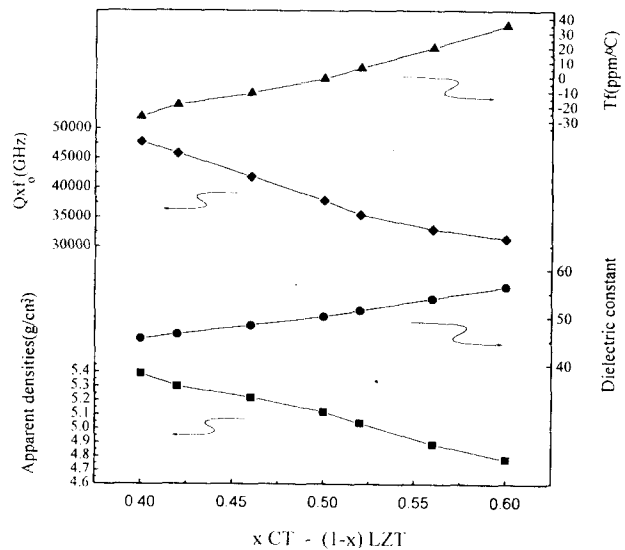


Fig. 2. Apparent density, dielectric constant, Q \times f₀ and temperature coefficient of xCT-(1-x)LZT.

시간 소결시 체적 밀도 5.213(g/cm³), 유전율 49.1, Q \times f₀(GHz)=38,200, 그리고 온도 계수는 -1(ppm/°C)를 얻었다.

CT-LZT계에서 La₂O₃는 공기 중에서 물(H₂O), 탄산가스(CO₂)와 결합하는 성질을 가지고 있어 La₂O₃·x(CO₂)·y(H₂O)(x<<y) 화합물을 형성하게 된다. 따라서 순수한 La₂O₃만을 정량하여 실험하기 위해서 TG를 이용하여 중량 손실을 계산하였다. 그림 3에 La₂O₃에 관한 TG 그래프를 나타내었다. 크게 3차례에 걸쳐 중량 감소가 발견되는데 첫 번째는 단순히 La₂O₃ 주위의 수분의 증발이고, 두 번째는 CO₂ 가스의 분리에 의한 것이며, 마지막의 경우가 화학적으

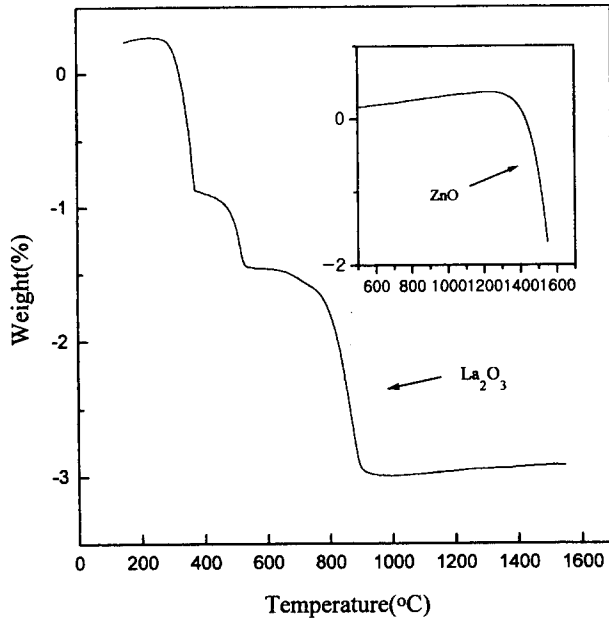


Fig. 3. TG curves as a function of temperature in La_2O_3 and ZnO .

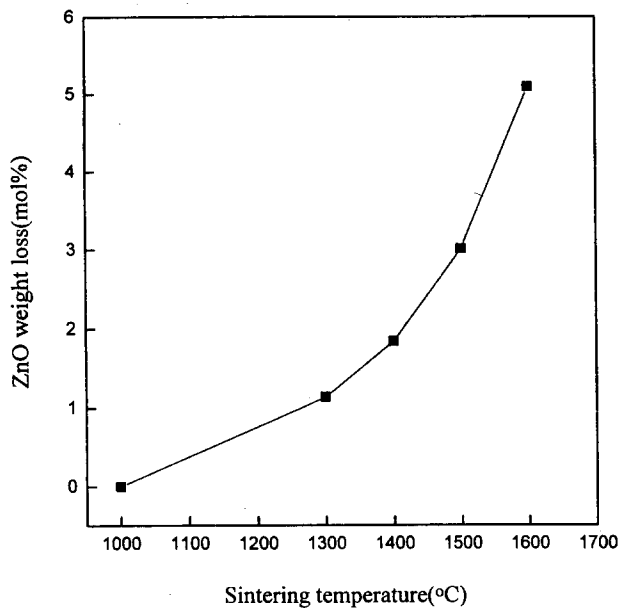


Fig. 4. ZnO weight loss as a function of sintering temperature in $0.535\text{CT}-0.465\text{LZT}$.

로 결합되어 있던 H_2O 가 분리되는 경우이다. 결과적으로 La_2O_3 와 결합되어 있던 물질들은 900°C 부근에서 모두 없어짐으로써 1000°C 부터는 순수한 La_2O_3 만을 기대할 수 있다. 또한 그림 내부에는 ZnO 에 관한 TG 그래프도 함께 나타냈는데, Desu 등에 의하면 ZnO 는 약 1300°C 근처에서부터 휘발되기 시작한다고 하였다¹²⁾. 그림에서도 이와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 또한 실제 제작한 시편을 노 내부에서 열처리하였을때의 시편의 중량 감소를 그림 4에 나타내었다. 그림 3의 La_2O_3 는 약 950°C 이상에서부터 단독으로 존재하므로 1000°C 이상의 온도에서 일어나는 중량 감소는 ZnO 에 의한 것이라 할 수 있다. 따라서 1600°C 에

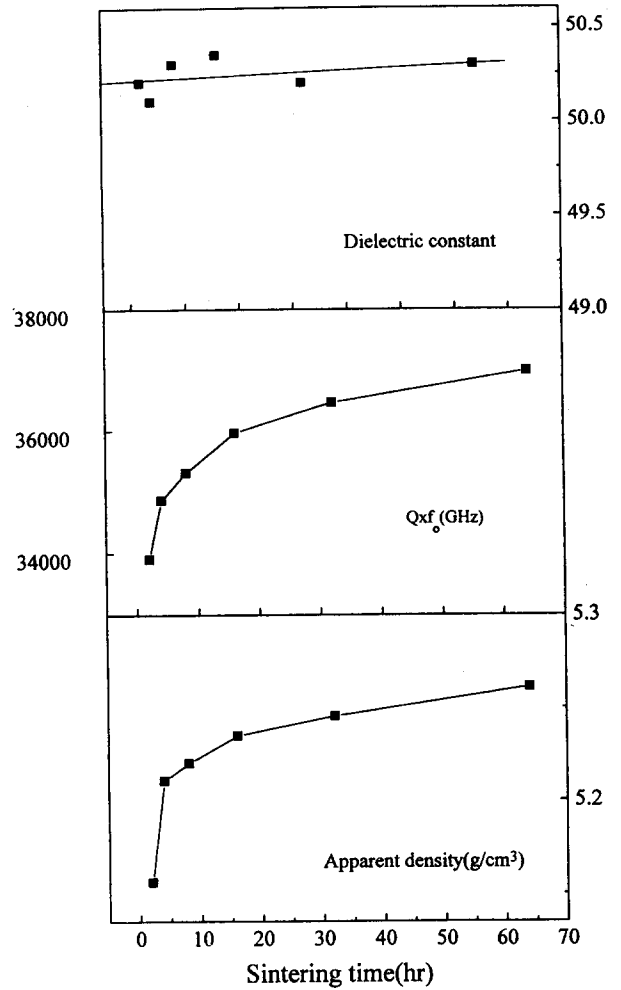


Fig. 5. Apparent density, dielectric constant and $Q \times f_0$ as a function of sintering time in $0.535\text{CT}-0.465\text{LZT}$.

서 2시간동안 소결한 시편에서 일어나는 ZnO 의 휘발은 약 5mol%라 할 수 있다.

그림 5는 $0.535\text{CT}-0.465\text{LZT}$ 계의 소결 시간 변화에 따른 소결 밀도 및 유전 거동에 관한 그래프이다. 유전율은 시간 증가에 따라 거의 변화가 없지만, 소결 밀도와 $Q \times f_0$ 값은 변화를 나타내는데 시간 증가에 따라 포물선적으로 증가하는 경향을 보인다. 그러나 Kawashima 등에 의해 보고된 바에 의하면 $Q \times f_0$ 값의 증가는 소결 시간에 주로 의존하는 요소로서, 8~120시간 사이에서 주로 일어나고, 소결 온도 변화에 따라서는 일정한 값을 유지하는 것을 보여주고 있다¹³⁾. 하지만 CT-LZT 계에서는 소결 시간의 변화에 그리 민감하지 않고, 주로 소결 온도의 증가에 따라 높은 $Q \times f_0$ 값이 나타나고 있다.

그림 6에 $0.535\text{CT}-0.465\text{LZT}$ 계의 XRD 분석을 나타내었다. $1400 \sim 1650^\circ\text{C}$ 까지 잔여상의 생성이나 소멸은 관찰할 수 없었다. 하지만 그림 6의 $67.5 \sim 69.0^\circ(2\theta)$ 까지를 확대한 그림 7를 보면 그림에서 알 수 있는 바와 같이 1400°C 에서는 볼 수 없었던 피크 분리가 온도가 올라갈수록 관찰되어 1650°C 에서는 $K\alpha_2$ 를 포함, 4가지의 회절선으로 분리되는 것이 관찰되었다. 이와 같은 회절선의 분리를 Kawa-

Table 2. WDS analysis of 2nd phase of 0.535CT-0.465LZT system.

1600°C		1650°C	
Element	ATOM%	Element	ATOM%
Ca	59.788	Ca	60.276
Ti	14.910	Ti	14.928
Zn	2.009	Zn	1.326
La	23.293	La	23.47

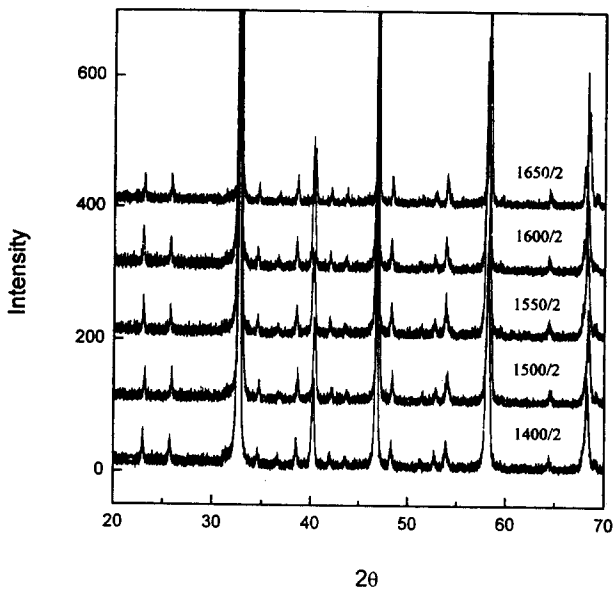


Fig. 6. XRD patterns as a function of sintering temperature in 0.535CT-0.465LZT.

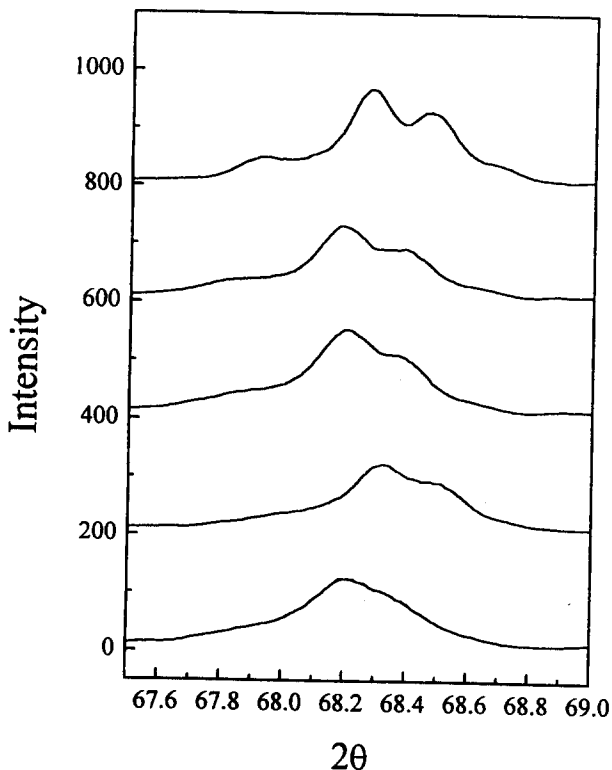


Fig. 7. The patterns as in Fig. 6. with peak separation appeared.

shima 등도 관찰하였는데, ZnO의 휘발에 따른 회절선의 분리로 설명하고 격자의 왜곡과 A-자리 물질(Ba²⁺)의 B-자리로의 이동에 따른 Q×f₀값의 증가로서 설명하였다. 그러므로 이 것을 CT-LZT계에 적용하여 보면, A-자리를 차지하고 있는 Ca²⁺와 La³⁺ 이온의 경우 이온 반경이 각각 99(pm)와 106(pm)으로서 Ba²⁺의 134(pm)보다는 훨씬 작기 때문에 용이하게 확산이 이루어질 것이 예상된다¹⁴⁾. 또한 Ba²⁺이온의 확산 근거로서 Ba/Ta비를 제시하였는데, Ba/Ta비가 1.0이하로 되는 영역은 시편 가장자리로서 약 50μm 정도로 국한되어 있다. 또한 소결 시편 내부를 관찰한 주사 전자 현미경 사진에 의하면(그림 8), 1600°C 이상에서부터 2차상이 석출되고 있음을 알 수 있다. 이 2차상을 WDS 분석한 결과에 의하면(표 2), Ca²⁺와 La³⁺를 다량 함유한 물질이 얻어졌음을 알 수 있다. 즉, Ca²⁺, La³⁺ 이온은 B-자리로 이동하기 보다는 온도의 증가에 따른 ZnO 휘발량이 증가함에 따라 전하 중성을 유지하려는 내부적인 힘에 의해서 2차상으로 석출된다고 할 수 있다. 따라서 소결 시간의 증가에 따른 Q×f₀값의 상승이 일어나는 BZT와는 조금 다른 양상을 띤다고 할 수 있다. 이상에서 알 수 있는 바와 같이 소결체 내부에서 ZnO의 휘발은 구조 변화에 영향을 미치며 이는 Q×f₀값의 변화에도 많은 영향을 미치는 것으로 판단된다.

ZnO의 휘발과 마이크로파 유전 특성

앞의 설명과 같이 소결체 내부에서 일어나는 ZnO의 휘발과 관련하여 ZnO의 양을 excess와 deficiency로 조절하여 이에 따른 Q×f₀값의 변화를 조사하였는데 이에 대한 결과를 그림 9에 나타내었다. 대체로 화학량론에 가까운 조성들이 높은 값을 나타내었고, 먼 조성일수록 낮은 값을 보였다. 그러나 1mol% excess의 경우는 화학량론적인 조성보다 더 높은 Q×f₀값을 나타내었다. 우선 deficiency의 경우부터 살펴보면, 소결 온도가 증가할수록 화학량론에서 벗어나게 되는데 이것이 deficiency의 경우에는 더욱 심화되어 Q×f₀값의 저하를 가져온다 할 수 있다. excess의 경우는 1mol%의 경우 Q×f₀값은 더욱 증가하였다가 2mol%부터는 급격히 감소해 5mol%의 경우에는 아주 낮은 값을 보인다. 따라서 5mol%를 excess로 첨가해 준 경우를 통해서, 이것은 그림 4에서 알 수 있었던 ZnO의 중량 감소분에 해당하는 양이기도 한데, 과량의 ZnO는 시편 가장 자리로의 자기 확산을 방해하며 따라서 격자 왜곡을 방해하여 낮은 Q×f₀값을 나타내는 원인이 된다. 또한 1400°C의 경우 5mol%의 경우가 1mol%의 경우보다 Q×f₀값

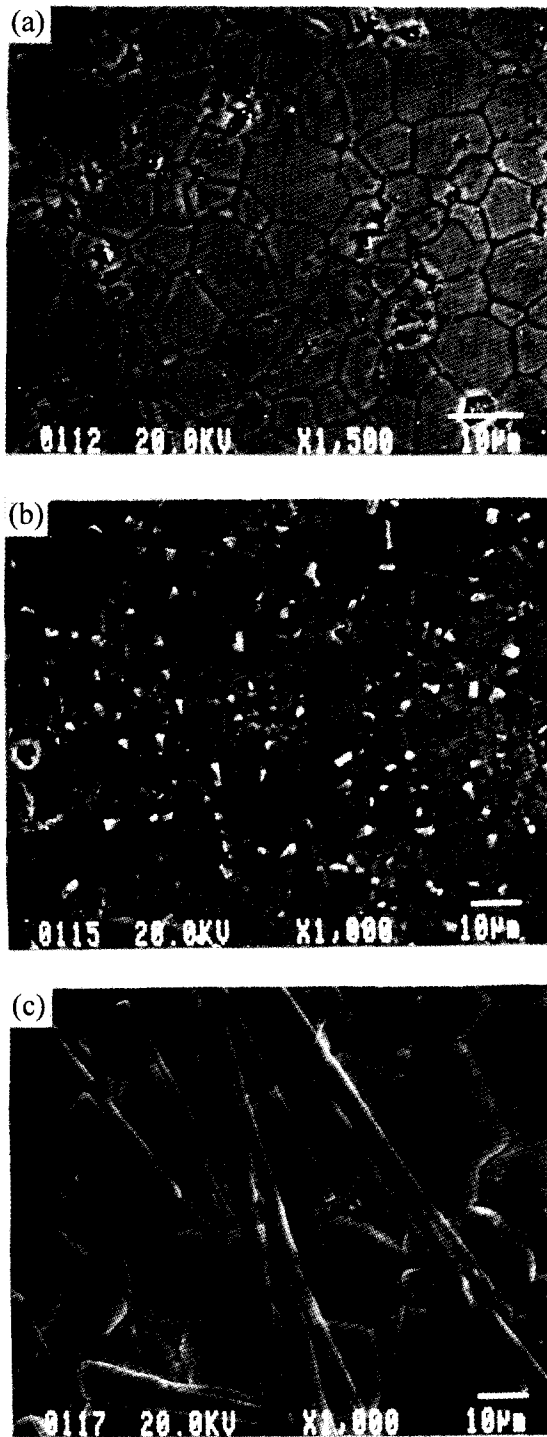


Fig. 8. SEM photographs of 0.535CT-0.465LZT system as a function of sintering temperature. (a) 1500°C, (b) 1600°C, (c) 1650°C.

이 높는데 이것은 과량의 ZnO가 소결온도를 낮추었기 때문으로 생각된다.

ZnO의 휘발이 거리에 의존하는 것에 착안하여 소결체 내부의 위치에 따른 ZnO의 양을 조사하기 위하여 원통형 시편을 앞서 그림 1과 같이 절단하여 각각의 위치에서 WDS 분석을 행하였다. 이것의 결과를 그림 10에 나타내었는데, 소결 시간이 증가하고 온도가 증가할수록 ZnO의 양

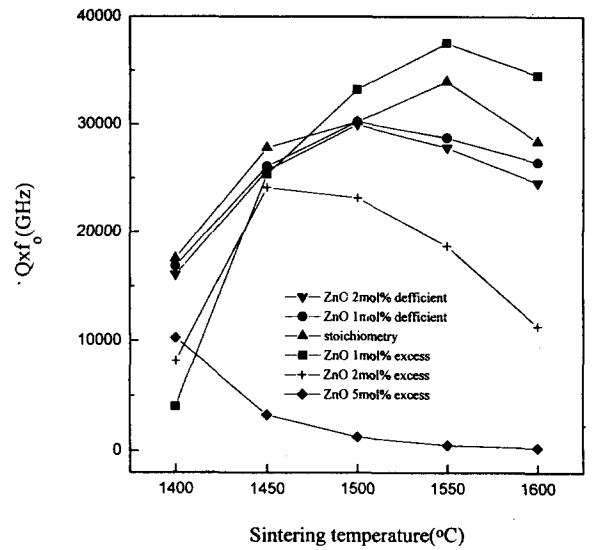


Fig. 9. $Q \times f_0$ of stoichiometry (or non-stoi.) composition as a function of sintering temperature in 0.535CT-0.465LZT.

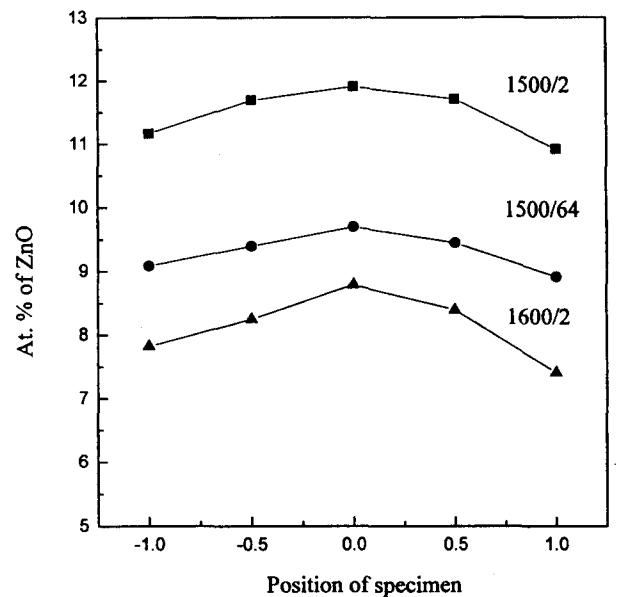


Fig. 10. Atomic % of ZnO as a function of specimen position in 0.535CT-0.465LZT.

은 감소하였으며 소결체 내부보다 외부에서 많은 휘발이 일어났음을 알 수 있다. 그리고 CT-LZT계에서의 WDS 분석은 실제 공진이 시편 전체에서 일어남을 감안하여 소결체의 표면 뿐만 아니라 소결체 대부분을 형성하는 내부에서도 고려되어야 할 것이다.

ZnO는 페로브스카이트 구조에서 B자리를 갖게 되므로 0.535CT-0.465LZT의 소결 온도와 시간 변화에 따른 A 자리/B자리(이하 A/B)비를 조사하여 그림 11에 나타내었다. 그림 10과 같은 경향으로 A/B비가 순전히 ZnO의 휘발에 의존하게 됨을 알 수 있다. 1500°C에서는 B자리 물질이 오히려 더 많은 양을 차지하고 있는 것으로 나타나는데 이 것은 La_2O_3 의 질량 감소를 예상하여 실험을 하였

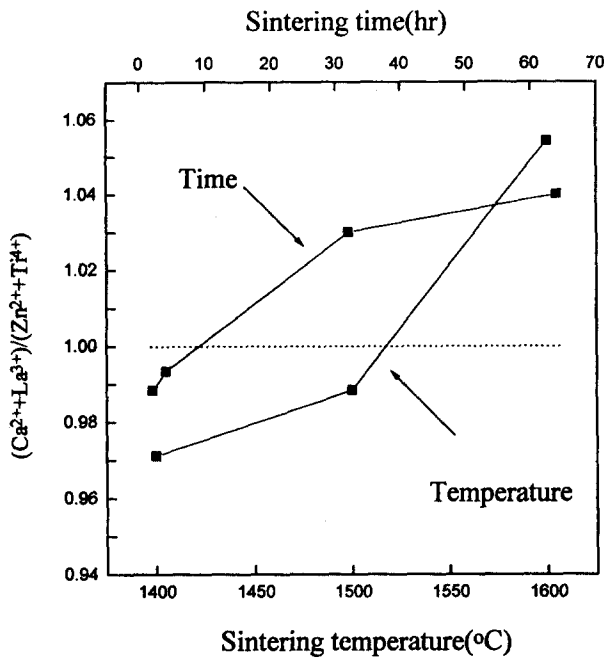


Fig. 11. $(Ca^{2+} + La^{3+})/(Zn^{2+} + Ti^{4+})$ ratio as a function of sintering temperature and sintering time in 0.535CT-0.465LZT.

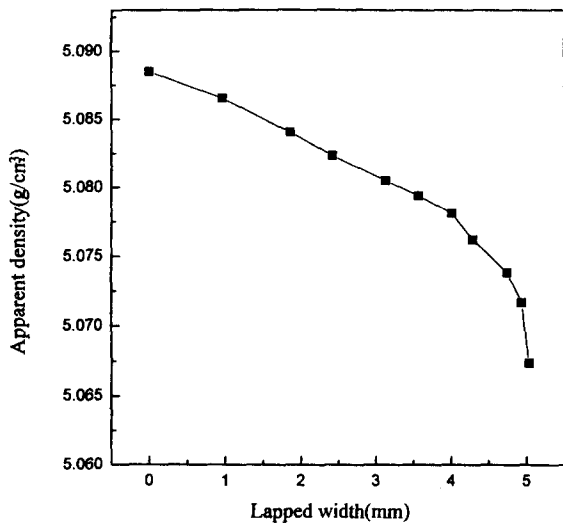


Fig. 12. Apparent density as a function of lapped width in 0.535CT-0.465LZT.

으나 칭량시 La₂O₃가 수분과 결합하여 중량 감소 형태로 나타났기 때문이다. 그림 10을 통해서 화학량론적 조성을 나타내는 A/B=1인 조성에서 대부분의 특성이 얻어짐을 알 수 있다. 즉 A/B=1에 가까운 조성이 높은 Q×f₀값을 나타낸다.

아래에는 1600°C에서 소결된 시편을 양면 연마하여 동일 시편의 두께를 변화시켜가며 유전 특성을 조사하였다. 이에 대한 결과를 그림 12~13까지 나타내었는데 유전율은 거의 변화가 없고, 소결 밀도와 Q×f₀ 그리고 온도 계수는 0.3mm(시편의 총두께=0.9mm)를 기점으로 감소하는 경향이 커짐을 알 수 있다. 따라서 0~0.3mm까지의 영역

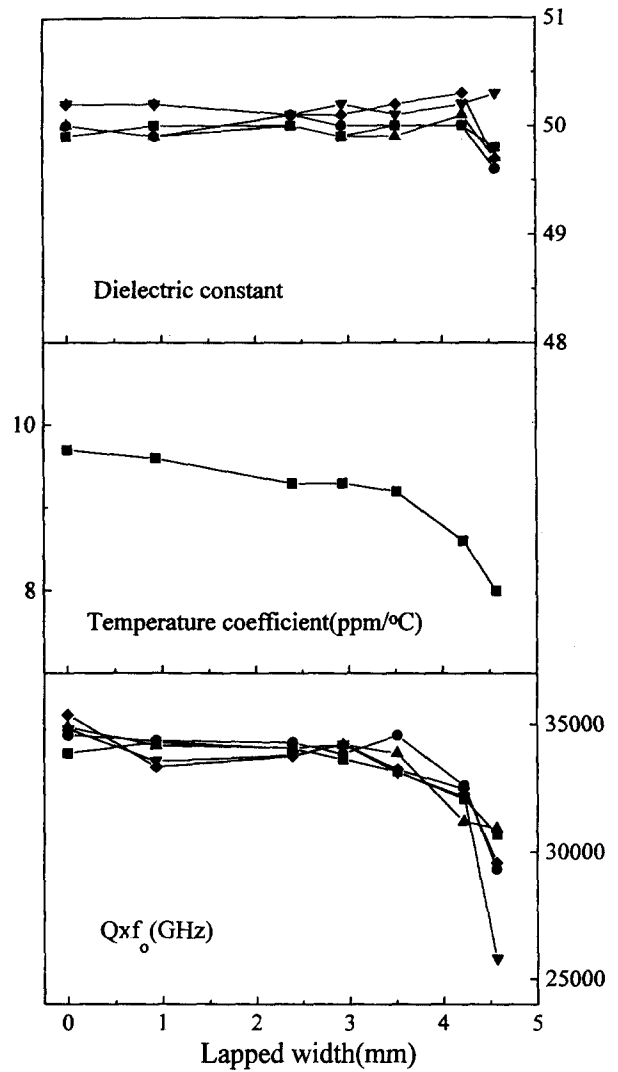


Fig. 13. Dielectric constant, $Q \times f_0$, temperature coefficient as a function of lapped width at 1600°C in 0.535CT-0.465LZT.

은 ZnO가 휘발되어 격자 왜곡을 일으킨 영역으로부터 화학량론이 일치하는 조성까지로 볼 수 있다. 또한 0.3mm 이상의 영역은 ZnO가 상대적으로 많이 포함되어 낮은 Q×f₀ 값을 형성한다고 할 수 있다. 그리고 ZnO의 휘발에 있어 유전율값은 별다른 변화가 없지만 다른 경우는 모두 영향을 받는 것을 알 수 있다. 소결 밀도의 경우는 내부로 향할수록 밀도가 낮은 ZnO의 양이 증가하므로 소결 밀도가 감소하고, Q×f₀의 경우는 0.3mm까지 높은 Q×f₀값을 유지하는 영역과 0.3mm 이상의 낮은 Q×f₀값을 갖는 영역으로 분리되며 ZnO의 양에 따라 Q×f₀값의 기울기가 서로 달라짐을 알 수 있다. 즉 높은 Q×f₀값을 얻기 위해서는 출발 조성으로서 화학량론을 갖는 CT-LZT를 합성하고, ZnO의 휘발을 통해 격자 왜곡을 일으켜 A-자리 이온과 산소 이온간의 간격을 좁혀 줌으로써 높은 Q×f₀값을 피해야 할 것이다. 또한 소결 온도가 높아짐에 따라 A/B비가 1에서 멀어짐을 방지하기 위하여 ZnO를 첨가시켜 Ca²⁺ 이온과 La³⁺ 이온의 석출을 방지하여야 한다.

4. 결 론

1) 페로브스카이트 구조를 갖는 CaTiO_3 와 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 를 0.535 : 0.465의 몰비로 1550°C, 2시간 소결한 결과 소결 밀도 5.31(g/cm^3), 유전율 50, $Q \times f_0$ 34,000, 온도 계수 +8($\text{ppm}/^\circ\text{C}$)의 고주파 유전특성을 갖는 소결체를 얻을 수 있었다.

2) 1300°C 이상에서부터 시편 내부 전체에서 ZnO의 휘발을 관찰할 수 있었으며, ZnO의 휘발이 격자 내부에 왜곡 현상을 일으켜 $Q \times f_0$ 값의 서로 다른 기울기 형성에 많은 영향을 끼치고 화학량론이 일치하는 조성으로부터 ZnO에 의한 격자 왜곡이 일어나는 조성까지 높은 $Q \times f_0$ 값을 나타내었다.

3) 1600°C 이상에서부터 A-자리 이온을 다량 함유한 물질이 석출되었고 WDS 분석 결과 이것은 $\text{Ca}^{2+} \cong 60$ (atomic%), $\text{La}^{3+} \cong 23$ (atomic%), $\text{Ti}^{4+} \cong 15$ (atomic%), $\text{Zn}^{2+} \cong 2$ (atomic%)를 가지는 물질로 밝혀졌으며, 이것은 B-자리 이온인 Zn^{2+} 의 다량 휘발에 의한 결과로 이상의 온도에서부터 $Q \times f_0$ 값의 감소가 나타났다.

4) 한 시편의 두께를 달리하여 유전 특성을 측정한 결과 유전율에는 별다른 변화가 없었지만 소결 밀도, $Q \times f_0$, 온도 계수는 일정 영역(0.3mm) 이후부터 물성의 감소가 나타났다으며 특히 $Q \times f_0$ 의 경우 많은 감소를 보였다.

참 고 문 헌

1. K. Wakino, T. Nishikawa, Y. Ishikawa and H. Tamura, Br. Ceram. Trans. J., **89**, 39-43 (1990).
2. P.P. Phule and S. H. Risbud, Mat. Res. Soc. Symp. Vol **121** 275-80 (1988).
3. S. Nomura, K. Toyama, K. Kaneta, Jpn. J. Appl. Phys., **21**(10) L624-L626 (1982)
4. Wang Sup Kim, Hwan Choi, Myung Lib Moon, and Kyung Yong Kim, Journal of Korean Ceramic Society, Vol. **32**, No.5, pp. 535-542, (1995)
5. Sang-Ok Yoon, Whan Choi and Kyung-Yong Kim, Journal of Korean Ceramic Society, Vol. **30**, No.2, pp. 101-106, (1995)
6. H. Kagata and J. Kato, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 5463-63 (1994).
7. M. K. Seo, S. Y. Cho, K. S. Hong and S. J. Park, J. Kor. Ceram. Soc., Vol. **33**, No. 9, pp. 1019-1023, (1996).
8. D. H. Yeo, J. B. Kim, J. H. Moon, S. J. Yoon and H. J. Kim, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **35** Part1, No. 2A pp. 663-667 (1996).
9. S. Kucheiko, H. J. Kim, D. H. Yeo and H. J. Jung, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **35** Part1, No. 2A pp. 668-672 (1996).
10. The Merck Index, Edited by S. Budavari, pp.5234, Merck & Co., Rahway, U.S.A., 1989.
11. B. W. Hakki, P. D. Coleman, IRE Trans. Microwave Theory & Tech., MT-8 402-410 (1960).
12. S. B. Desu and H.M. O'bryan, J. Am Ceram. Soc., **68**(10), 546-581 (1985).
13. S. Kawashima, Am. Ceram. Soc. Bull., **72**(5) 120-126 (1993).
14. F. S. Galasso, Gordon and Breach Science Publishers.