

## (Pb<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>)[(Ca<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성

김응수 · 김용현 · 김준철\* · 방규석\*

경기대학교 재료공학과  
\*고주파재료 연구센터, 전자부품 연구원

### Microwave Dielectric Properties of (Pb<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>)[(Ca<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3</sub> Ceramics

Eung Soo Kim, Yong Hyun Kim, Jun Chul Kim\* and Kyu Seok Bang\*

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760

\*High Frequency Materials Research Center, KETI, Pyungtaek 451-865

(2001년 6월 16일 받음, 2001년 8월 7일 최종수정본 받음)

**초 록** (Pb<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>)[(Ca<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3</sub> 세라믹스의 Ti<sup>4+</sup> 치환량 변화에 따른 마이크로파 유전특성을 고찰하였다. Ti<sup>4+</sup> 치환량이 증가함에 따라 x=0.05부터 x=0.15까지의 조성범위에서는 단일상의 페롭스카이트상을 얻을 수 있었으며, x=0.2이상에서는 TiO<sub>2</sub>와 CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>가 제 2상으로 존재하였고, 결정구조는 x=0.05에서 사방정 (orthorhombic) 구조가 x=0.35에서 입방정 (cubic) 구조로 전이하였다. 유전상수(K)는 Ti<sup>4+</sup> 치환량의 증가에 따라 rattling 효과의 증가로 인하여 증가되었으며, B-자리 양 이온의 평균이온반경의 세제곱에 반비례하였다. 그러나 결정립 크기의 감소와 제 2상의 존재로 인하여 Qf값은 감소하였다. Ti<sup>4+</sup> 치환량이 증가됨에 따라 tolerance factor(t)와 B-자리 결합원자의 영향으로 공진주파수의 온도계수(TCF)는 -27.36ppm/°C 값으로부터 +18ppm/°C 값으로 조절되었다. 1350°C에서 3시간 소결한 (Pb<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>)[(Ca<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>]O<sub>3</sub> 시편에서 K = 51.67, Qf = 7268 (GHz), TCF = 0 ppm/°C의 우수한 특성을 얻을 수 있었다.

**Abstract** Microwave dielectric properties of (Pb<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>)[(Ca<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3</sub> ceramics were investigated as a function of Ti<sup>4+</sup> content (0.05 ≤ x ≤ 0.35). A single perovskite phase was obtained from x=0.05 to x=0.15, and TiO<sub>2</sub> and CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> were detected as a secondary phase beyond x=0.2. The structure was changed from orthorhombic at x=0.05 to cubic at x=0.35. Dielectric constant(K) was increased with increase of Ti<sup>4+</sup> content due to increase of rattling effect, and was inversely proportional to the cube of the average radius of B-site cation, however, Qf value was decreased, which was due to the decrease of grain size and the secondary phase. With the increase of Ti<sup>4+</sup> content, the temperature coefficient of resonant frequency(TCF) was controlled from -27.36 ppm/°C value to +18.4 ppm/°C value, which was caused by the influence of tolerance factor(t) and the bond valence of B-site. Typically, K of 51.67, Qf of 7268 (GHz), TCF of 0 ppm/°C were obtained in the (Pb<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>)[(Ca<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>]O<sub>3</sub> sintered at 1350°C for 3h.

**Key words :** (Pb<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>)[(Ca<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3</sub>, secondary phase, rattling effect, tolerance factor(t), bond valence of B-site

### 1. 서 론

최근 이동 통신 및 위성 통신 시스템의 이용이 증가되면서, 마이크로파 대역을 이용하는 마이크로파 유전체 세라믹스의 산업적 중요성이 부각되고 있다. 마이크로파 유전체 세라믹스를 이용한 소자로는 유전체 공진기, 대역통과 필터, 발진기, 안테나 등이 있으며, 이러한 마이크로파 유전체 세라믹스는 부품의 소형화를 위한 높은 유전상수(K), 우수한 주파수 선택성을 위한 낮은 유전손실(tanδ), 그리고 온도변화에 따른 사용의 신뢰성을 위한 안정된 공진 주파수의 온도계수(TCF)를 가져야 하며, 마이크로파 유전체 세라믹스와 함께 응용되는 전극재료의 성능 향상과 비용 절감을 위해 비교적 낮은 온도에서 소결이 가능한 Pb-계 복합 페롭스카이트 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 페롭스카이트 구조는 ABO<sub>3</sub>의 구조가 기본 구조이며,

입방정 구조의 경우 A 이온은 입방정의 각 모서리에, B 이온은 입방정의 중심에, O 이온은 각 면의 중심에 위치하고 있다. Kato 등<sup>1,2)</sup>은 PbZrO<sub>3</sub>의 일부분을 Ca로 치환하여 (Pb<sub>0.62</sub>Ca<sub>0.38</sub>)ZrO<sub>3</sub> 세라믹스에서 낮은 유전손실과 함께 TCF가 0 ppm/°C에 가까우며, 110이상의 높은 유전율을 갖는다고 보고하였고, Zr대신에 Hf, (Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>), (Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>), (Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)를 치환하여도 우수한 유전특성이 나타남을 보고하였으며, Kagata 등<sup>3)</sup>은 위의 B-site에 Ti<sup>4+</sup> 치환량이 증가함에 따라 유전상수(K)는 증가하고, TCF은 음(-)의 방향에서 (+)방향으로 변화한다고 보고하였다. 또한 이러한 유전특성값의 변화를 예측하기 위해서 Park 등<sup>4)</sup>은 공진 주파수의 온도계수(TCF)와 결합원자(bond valence) 사이의 관계를 보고하였고, Reaney 등<sup>5)</sup>은 복합 페롭스카이트 구조내에 tolerance factor(t)가 octahedral tilting에 영향을 주어 TCF 값이 변화한다고 하였다.

따라서, 본 연구에서는  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 계에서 우수한 유전특성을 나타낸  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.8})(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  조성 에 대하여,  $\text{ABO}_3$  페롭스카이트의 B-자리 이온인  $\text{Ca}^{2+}$  (1 Å, C.N.=6)<sup>6)</sup>,  $\text{Nb}^{5+}$  (0.64 Å, C.N.=6)<sup>6)</sup>의 평균이온반경 (0.76 Å)<sup>6)</sup>보다 작은  $\text{Ti}^{4+}$  (0.605 Å, C.N.=6)<sup>6)</sup>의 치환량 변화에 따른 마이크로파 유전특성의 변화를 이온분극률 과 tolerance factor (t) 그리고 결합원자가 (bond valence) 를 이용하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 출발물질로 PbO (99.9%, Aldrich Chem., U.S.A.),  $\text{CaCO}_3$  (99.99%, High Purity Chem., Japan),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.9%, Aldrich Chem., U.S.A.),  $\text{TiO}_2$  (99.9%, Hayashi Pure Chem., Japan) 를 사용하였으며, 시편제조는 일반적인 산화물 혼합법으로 제조하였다. 이때 단일상의 페롭스카이트를 쉽게 얻기 위하여 columbite법<sup>7)</sup> 을 사용하여  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ 을 1100°C에서 3시간동안 2회 하소 하여 먼저 합성한 후,  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.8})(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (0.05 ≤ x ≤ 0.35)의 조성비에 따라 칭량하였고, 증류수를 용매로 하여, 지름이 10mm인 지르코니아 불을 사용하여 24시간동안 습식혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말은 알루미늄 도가니안에 넣고 밀폐 후 1100°C에서 3시간동안 2회 하소한 뒤 24시간 습식분쇄하였다. 지름이 10 mm인 몰드를 사용하여 700 Kg/cm<sup>2</sup>로 1차 성형한 후 1450 Kg/cm<sup>2</sup>로 등압성형하여, 5°C/min의 승온 및 냉각속도로 1250°C ~ 1350°C에서 소결온도를 변화시키면서 3시간동안 소결하였다. 소결과정에서 PbO 휘발을 억제하기 위해 Akbas 등<sup>8)</sup>이 제시한 것과 같이 시편을 동일한 조성의 분말 속 에 묻어 백금 호일로 밀폐한 후 다시 이것을 10wt% ZrO<sub>2</sub>가 첨가된 PbZrO<sub>3</sub>의 분위기 분말과 함께 백금 도가니 에 넣어 소결하였다.

하소후의 생성물 및 미반응 물질의 존재와 소결 후 결정 상 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석 (Rigaku Co., Japan) 을 하였으며, 또한 정확한 격자상수의 계산<sup>9)</sup>을 위하여 표준시료 Si 분말을 균일하게 혼합한 후 1°/min의 주사속도로 회절각 (2θ) 20° ~ 120°의 범위에서 X-선 회절 분석을 하였다. 밀도는 ASTM C373-72<sup>10)</sup>을 이용하여 측정하여 상대밀도를 계산하였으며, 소결 시편을 SiC 연마지 (#800, 1000, 1200, 1500)로 순차적으로 연마한 다음, 0.05µm의 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 최종 연마하고, 초음파 세척기로 세척한 후 시편의 분해를 막기 위하여 백금호일로 시편을 밀폐한 후 1050°C에서 10분 동안 열에칭 (thermal etching) 하였으며, 소결시편의 결정립 크기와 2차상의 생성 등을 관찰하기 위해서 연마면에 대하여 SEM (Jeol, JSM 820, Japan) 을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. Hakki 와 Coleman에 의해 제시되고, Kabayashi와 Tanaka가 보정한 resonant post method<sup>11)</sup>를 사용하여 7GHz에서 마이크로파 유전특성을 측정하였고, cavity법<sup>12)</sup>을 이용하여 25°C ~ 80°C 온도 범위에서 공진 주파수 온도계수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.8})(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PCCNT) 계에  $\text{Ti}^{4+}$  치환량 변화 (0.05 ≤ x ≤ 0.35) 에 따른 1350°C에서 3시간 소결한 시편의 X-선 회절분석결과이다.  $\text{Ti}^{4+}$  치환량이 증가함에 따라 x=0.05~0.15의 조성에서는 단일 상에  $\text{CaTiO}_3$ -type<sup>13)</sup>의 사방정 (orthorhombic) 구조를 갖고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, x=0.2 이상에서는 고용한계 이상의  $\text{Ti}^{4+}$  치환으로 인해 제 2상인  $\text{TiO}_2$ 가 형성되고, 치환량의 증가와 함께 점점 성장하였으며, x=0.35에서는  $\text{TiO}_2$ 이외에도  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ 가 제 2상으로 관찰되었다. 또한 사방정 (orthorhombic) 구조의 2θ=30.68°, 31.32°, 31.68°의 (200)면, (121)면, (002)면 및 2θ=55.28°, 56.48°의 (321)면, (123)면으로 분리되어 있던 피크들이  $\text{Ti}^{4+}$  치환량이 증가함에 따라 x=0.35 조성에서는 입방정 (cubic) 구조의 (110)면 및 (211)면으로 각각 합쳐지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한  $\text{Ti}^{4+}$  치환량이 증가함에 따라 겉보기 밀도는 증가하였으며, 90~95%의

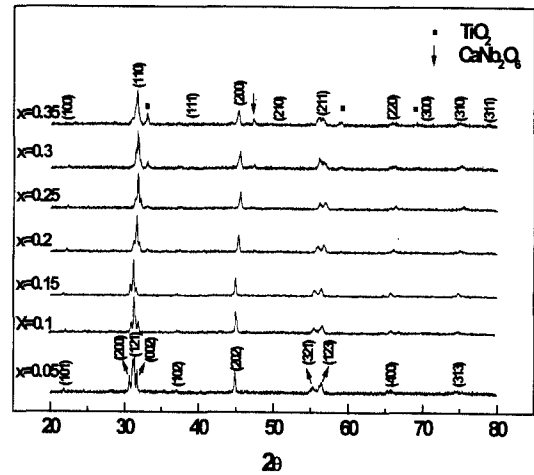


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.8})(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  specimens sintered at 1350°C for 3h.

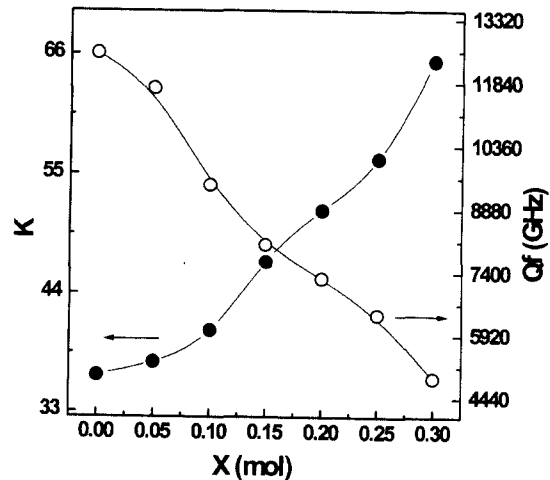


Fig. 2. Microwave dielectric properties of  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.8})(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  specimens sintered at 1350°C for 3h.

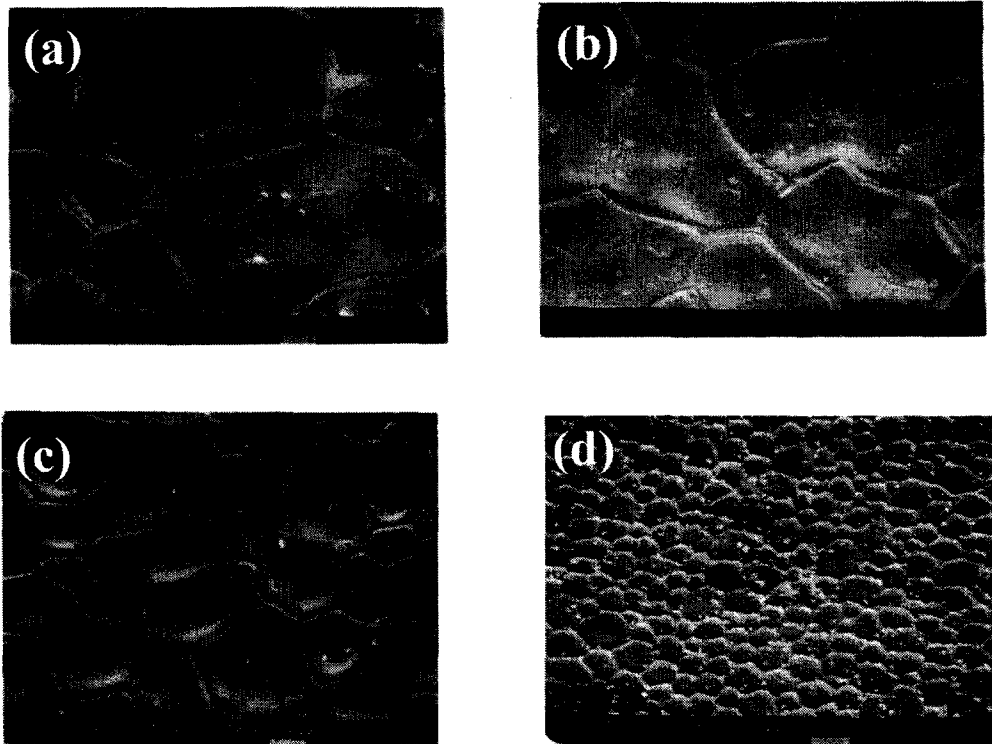


Fig. 3. SEM photographs of the  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.8})[(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$  specimens sintered at  $1350^\circ\text{C}$  for 3h; (a)  $x=0.0$ , (b)  $x=0.1$ , (c)  $x=0.2$  and (d)  $x=0.3$ .

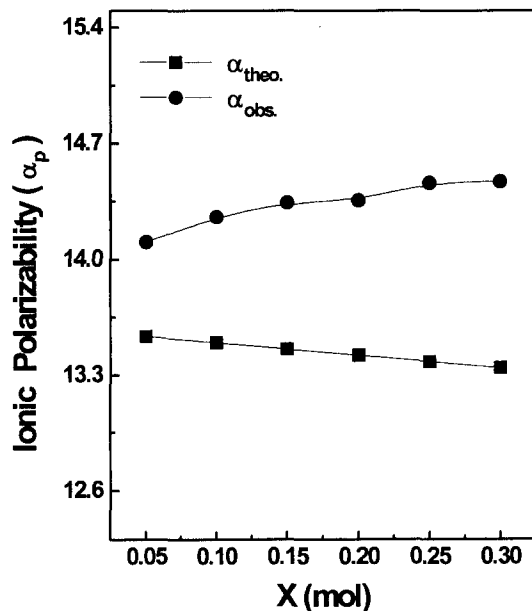


Fig. 4. Variation of ionic polarizabilities in  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.8})[(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$  specimens sintered at  $1350^\circ\text{C}$  for 3h.

상대밀도를 나타내어 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

Fig. 2는 PCCNT계의  $\text{Ti}^{4+}$  치환량 변화에 따른  $1350^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편의 마이크로와 유전특성의 변화를 나타낸 것이다.  $Q_f$ 는  $\text{Ti}^{4+}$  치환량의 증가에 따라 감소하는 것을 알

수 있는데, 일반적으로,  $Q_f$ 는 기공율, 결정립의 크기, 미량의 불순물, 입계석출물 등에 의해서 영향<sup>14)</sup>을 받는다. 따라서, Fig 1.의 X-선 회절분석에서 확인할 수 있듯이  $\text{Ti}^{4+}$  치환량의 증가와 함께 제 2상이 형성되었으며, 결정립의 크기가 Fig. 3과 같이 감소하였으므로  $Q_f$ 는 감소하였다. 그리고, 유전상수(K)는 B-자리의  $\text{Ca}^{2+}$  ( $3.16\text{\AA}$ )<sup>15)</sup>,  $\text{Nb}^{5+}$  ( $3.97\text{\AA}$ )<sup>15)</sup>의 평균이온분극률( $3.7\text{\AA}$ )<sup>15)</sup>보다 작은  $\text{Ti}^{4+}$  ( $2.93\text{\AA}$ )<sup>15)</sup> 치환량이 증가함에도 불구하고 증가하였다. 이러한 원인을 규명하기 위해  $\text{Ti}^{4+}$  치환량 변화에 따른 PCCNT계의 이온 분극의 분자 가산 법칙<sup>15)</sup>으로 이론적으로 계산한 이온 분극률( $\alpha_{\text{theo}}$ )과 Fig. 2의 측정된 유전상수(K)로부터 Clausius-Mosotti 식으로 계산한 이온 분극률( $\alpha_{\text{obs}}$ )을 Fig. 4에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 이온 분극의 분자 가산 법칙<sup>15)</sup>에 의해서 이론적으로 계산한 이온 분극률( $\alpha_{\text{theo}}$ )은  $\text{Ti}^{4+}$  치환량의 증가와 함께 감소하였으나 측정된 유전상수(K)로부터 Clausius-Mosotti 식으로 계산한 이온 분극률( $\alpha_{\text{obs}}$ )은 증가하였다. 또한 분자 가산 법칙으로 계산한 이론적인 이온 분극률( $\alpha_{\text{theo}}$ )과 측정된 유전상수(K) 값으로부터 계산한 이온분극률( $\alpha_{\text{obs}}$ )의 편차가 Fig. 4와 같이  $\text{Ti}^{4+}$  치환량이 증가함에 따라 증가하였는데, 이것은 B-자리의 결합원자가(bond valence)에 기인하며, Fig. 5에서 확인할 수 있듯이  $\text{Ti}^{4+}$  치환량의 증가에 따라 B-자리 결합원자가( $V_B$ )의 감소로 인해 B-자리의 이온과 산소 이온사이의 결합강도가 감소하였기 때문이다.

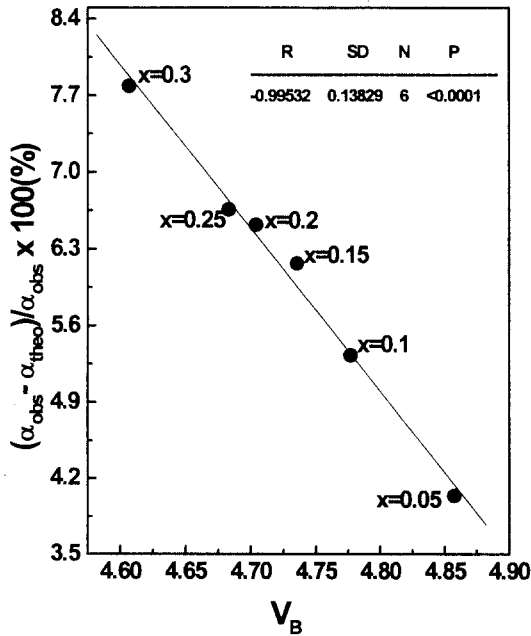


Fig. 5. Dependence of ionic polarizabilities on B-site bond valence of (Pb<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>)[(Ca<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3</sub> specimens sintered at 1350°C for 3h.

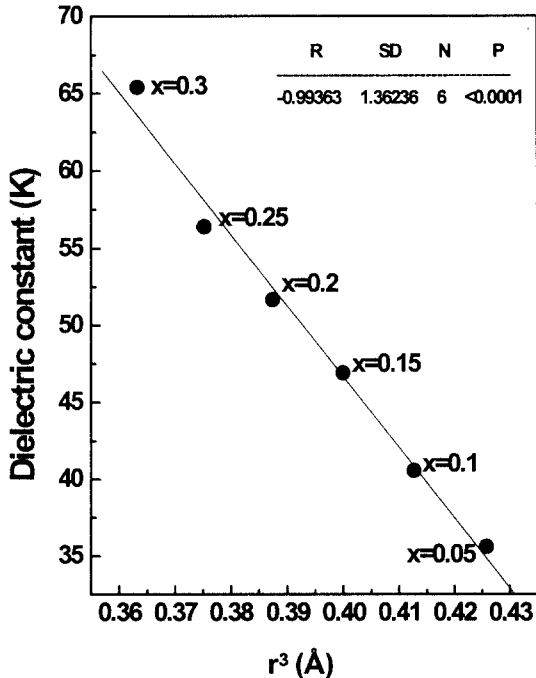


Fig. 6. Dependence of dielectric constant on the cube of the radius of B-site cation, r of (Pb<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>)[(Ca<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3</sub> specimens sintered at 1350°C for 3h.

ABO<sub>3</sub> 페롭스카이트 구조인 PCCNT의 B-자리 이온인 Ca<sup>2+</sup> (1 Å, C.N.=6)<sup>6)</sup>, Nb<sup>5+</sup> (0.64 Å, C.N.=6)<sup>6)</sup>의 평균이온반경 (0.76 Å)<sup>6)</sup>보다 작은 Ti<sup>4+</sup> (0.605 Å, C.N.=6)<sup>6)</sup>가 치환됨에 따라 B-자리 이온들의 결합원자가 (V<sub>B</sub>)가 감소되어 rattling 효과가 증가하였기 때문에 이온분극률이 이론적으로 계산한 값 (α<sub>theo</sub>)보다 측정된 유전상수(K)로부터 계산

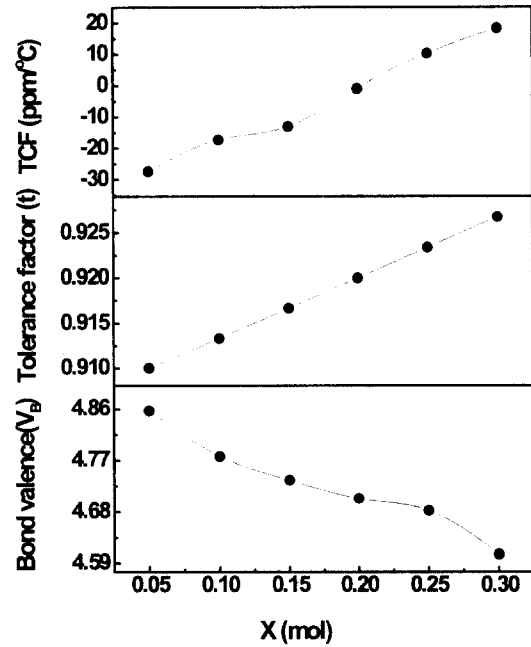


Fig. 7. Variation of bond valence, tolerance factor, and TCF in (Pb<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>)[(Ca<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3</sub> specimens sintered at 1350°C for 3h.

한 값 (α<sub>obs</sub>)이 높게 나타났다. 이와 같은 결과는 Pb-계 페롭스카이트 화합물에서 B-자리의 이온반경보다 상대적으로 작은 이온을 치환한 경우 rattling 효과의 증가로 유전상수(K)는 증가하였다는 Kato 등<sup>2)</sup>의 보고와도 일치하였으며, Fig. 6에 나타난 바와 같이 PCCNT계에서 Ti<sup>4+</sup> 치환량이 증가함에 따라 B-자리의 평균이온반경은 감소하였고, 유전상수(K)는 B-자리의 평균이온반경의 세제곱에 반비례하였다. 따라서 ABO<sub>3</sub> 페롭스카이트 화합물에서 유전특성을 향상시키기 위해서는 동일한 이온분극률을 갖는 경우 B-자리의 평균이온반경보다 상대적으로 작은 이온을 치환하여야 한다.

Fig. 7는 PCCNT의 Ti<sup>4+</sup> 치환량 변화에 따른 결합원자가 (bond valence), tolerance factor (t), TCF 변화를 나타내었다. TCF와 tolerance factor (t)는 Ti<sup>4+</sup>의 치환량 증가와 함께 비례관계를 나타냈으며, Reaney 등<sup>5)</sup>은 페롭스카이트구조의 산소팔면체가 tilting된 영역 (t<1.0)에서 t가 증가함에 따라 TCF는 양의 방향으로 증가한다고 보고하였다. 따라서 PCCNT에서 Ti<sup>4+</sup> 치환량의 증가와 함께 tolerance factor (t)는 x=0.05일 때 t=0.91006에서 x=0.3일 때 t=0.92675로 증가하였고, TCF가 양(+)의 방향으로 증가하였다. 또한 Ti<sup>4+</sup> 치환량의 증가와 함께 B-자리의 결합원자가 (V<sub>B</sub>)가 감소할수록 TCF는 양(+)의 방향으로 증가하였는데, 이는 산소팔면체가 tilting된 영역 (t<1.0)에서는 B-자리의 결합원자가가 감소하면 산소팔면체의 tilting 정도가 더욱 작아져 TCF는 양(+)의 방향으로 증가한다는 Park 등<sup>4)</sup>의 보고와 일치한 결과였다.

#### 4. 결 론

- 1) (Pb<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>)[(Ca<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3</sub> (0.05 ≤ x ≤ 0.35)

(PCCNT)에서  $x=0.05\sim 0.15$ 의 조성 범위에서는 단일상의 페롭스카이트상을 얻을 수 있었으며,  $x=0.2$ 이상에서는  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ 가 제 2상으로 존재하였고, 결정구조는  $x=0.05$ 에서 사방정(orthorhombic) 구조가  $x=0.35$ 에서 입방정(cubic) 구조로 전이하였다.

2)  $\text{Ti}^{4+}$  치환량의 증가에 따라 유전상수(K)는 증가하였으며, B-자리의 평균이온 반경의 세제곱에 반비례하였고, 결정립 크기의 감소와 제 2상의 존재로 Qf는 감소하였다.  $x=0.2$ 일 때  $1350^\circ\text{C}$  3시간 소결시  $K = 51.67$ ,  $Q_f = 7268$  (GHz) 및  $\text{TCF} = 0$  ppm/ $^\circ\text{C}$ 을 갖는 마이크로파 유전체를 얻을 수 있었다.

3) PCCNT 계의 마이크로파 유전특성은 이온 분극률 뿐만 아니라 B-자리의 결 합원자가( $V_B$ )에 의존하며, B-자리 결합원자가( $V_B$ ) 감소함에 따라 실제로 측정 된 유전 상수(K) 값으로부터 계산한 이온 분극률( $\alpha_{\text{obs}}$ )이 분자 가 산 법칙에 의 해서 이론적으로 계산한 이온 분극률( $\alpha_{\text{theo}}$ ) 보다 높은 값을 나타내었다. 공진 주파수의 온도계수(TCF)는 tolerance factor(t)와 비례하였고, B-자리 결 합원 자가( $V_B$ )에 반비례하였다.

#### 참 고 문 헌

1. J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, Jpn. J. Appl. Phys., **30** (9B), 2343 (1991).
2. J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, Jpn. J. Appl. Phys., **31**, 3144 (1992).
3. H. Kagata, J. Kato, K. Nishimoto and T. Inoue, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 4332 (1993).
4. H.S. Park, K.H. Yoon and E.S. Kim, J. Am. Ceram. Soc., **84** (1), 99 (2001).
5. I.M. Reaney, E.L. Colla and N. Setter, Jpn. J. Appl. Phys., **33** (7A), 3984 (1994).
6. R.D. Shannon, Acta Cryst., **A32**, 751 (1976).
7. S.L. Swartz and T.R. Shrout, Mater. Res. Bull., **17**, 1245 (1982).
8. M.A. Akabas and P.K. Davis, J. Mater. Res., **12** (10), 2617 (1997).
9. M.U. Cohen, Rev. Sci. Instrum., **6**, 68 (1935).
10. ASTM C373-72, 313 (1982).
11. B.W. Hakki and P.D. Coleman, IRE Trans. Microwave Theory Tech., **8**, 402 (1960).
12. T. Nishikawa, K. Wakino, H. Tanaka and Y. Ishikawa, IEEE MTT-S Digest, 277 (1987).
13. H.F. Kay and P.C. Bailey, Acta Cryst., **10**, 219 (1957).
14. W.S. Kim, E.S. Kim and K.H. Yoon, J. Am. Ceram. Soc., **82** (8), 2111 (1999).
15. R.D. Shannon, J. Appl. Phys., **73** (1), 348 (1993).