

## (1-x)ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

### Microwave Dielectric Properties of (1-x)ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> Ceramics

윤상옥\*, 김대민\*, 심상흥\*\*, 강기성\*\*\*,

(Sang-Ok Yoon\*, Dai-Min Kim\*, Sang-Heung Shim\*\*, and Ki-Sung Kang\*\*\*)

#### Abstract

Microwave dielectric properties of (1-x)ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> ceramic systems were investigated with calcination temperatures and TiO<sub>2</sub> contents. The ZnWO<sub>4</sub> ceramic could be suitably sintered at 1075°C and showed the dielectric constant of 13.6, quality factor(Q×f<sub>0</sub> value) of 22,000 and temperature coefficient of resonant frequency(τ<sub>f</sub>) of -65±2ppm/°C. Increasing the amount of TiO<sub>2</sub> in the range of 0.25 to 0.45 mol, the dielectric constant and τ<sub>f</sub> increased due to the role of TiO<sub>2</sub> but the quality factor decreased due to the increase of phase boundaries. The 0.7ZnWO<sub>4</sub>-0.3TiO<sub>2</sub> ceramic showed the dielectric constant of 19.8, quality factor(Q×f<sub>0</sub>) of 20,000 and τ<sub>f</sub> of -3±1ppm/°C.

**Key Words** : Microwave dielectrics, ZnWO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>, Dielectric constant(ε<sub>r</sub>), Quality factor(GHz), Temperature coefficient of resonance frequency(τ<sub>f</sub>), Mixtures

#### 1. 서론

최근 개인 휴대용 통신단말기, 이동통신 및 위성 방송 등 고주파 정보통신기기의 급격한 발전으로 마이크로파(300MHz~300GHz)를 이용한 소자의 응용 및 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 1970년대부터 개발되기 시작한 마이크로파용 유전체 세라믹 물질은 일반적으로 높은 유전율, 낮은 유전손실 및 온도변화에 안정된 온도계수를 가지는 마이크로파용 유전체 세라믹스 재료의 개발로 마이크로파용 핵심부품들의 소형화에 크게 기여하고 있다[1,2]. 이 중 특히 이동 통신 단말기의 사용이

급증하고 있어 유전체를 이용한 세라믹 필터, 공진기 및 안테나등 마이크로파 수동 부품들의 수요가 증가되고 있다. A<sup>2+</sup>(B<sup>2+</sup><sub>1/3</sub>B<sup>5+</sup><sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>형 복합페로브스카이트(complex perovskite) 물질이 높은 Q값과 온도 안정성으로 실용성과 함께 학문적으로 많은 관심을 끌고 있다[3-8]. 그러나 이러한 물질은 소결이 힘들어 저온소결을 요구하는 소형 고밀도의 적층 부품을 제조하기가 쉽지 않다[9]. 그러므로 적층부품의 제조에 있어 가장 큰 문제점인 Ag전극과 함께 동시소성(co-firing)이 가능한 비교적 낮은 온도에서 소결이 용이하고 유전 특성이 좋은 새로운 물질의 개발이 필요하다.

이러한 목적으로 최근 TiO<sub>2</sub>와 조합이 가능한 B<sup>+2</sup>B<sup>+5</sup>O<sub>6</sub>형의 columbite 또는 α-PbO<sub>2</sub> 구조를 갖는 유전 재료가 연구 개발되었다[10].

따라서 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>와 연계성이 있으며 저온에서 제조가 가능할 것으로 사료되는 ZnWO<sub>4</sub>을 고상법으로 합성하여 TiO<sub>2</sub>와 정량적으로 조합함에 따른 결정상의 변화와 고주파 유전특성 등을 조사하였다.

\* : 강릉대학교 세라믹공학과  
(강릉시 지변동 210-702,  
Fax: 033-640-2244  
Corresponding Author : soyoan@kangnung.ac.kr)  
\*\* : 삼척대학교 전기공학과  
\*\*\* : 강원도립대학 정보통신과  
2003년 1월 17일 접수, 2003년 2월 17일 1차 심사완료,  
2003년 3월 4일 최종 심사완료

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 일반적인 고상법인 산화물 혼합법(mixed oxide method)을 이용하여 ZnWO<sub>4</sub> 분말을 합성하였다.

ZnO(99.9%,일본 고순도화학)와 WO<sub>3</sub>(99.9%, 일본고순도화학)를 조성에 맞게 칭량한후 탈이온수를 첨가하여 지르코니아볼(ZrO<sub>2</sub> ball)을 사용하여 12 시간 혼합하였다. 이를 24시간 건조한 후 유발을 사용하여 분쇄한 후 알루미늄 도가니에서 600~900°C 범위에 걸쳐 하소한 후 미분쇄 하였다. 또한, 합성된 ZnWO<sub>4</sub>분말은 TiO<sub>2</sub>(99.9% ,일본 고순도화학) 와 mol비를 각각 0.75:0.25부터 0.55:0.45사이에서 정량적으로 변화하며 탈이온수를 첨가하여 12 시간동안 ball mill로 잘 혼합한 후 완전히 건조하였다. 성형은 직경이 15mm인 원통형 mould를 사용하여 직경과 높이의 비가 2 : 1.5가 되도록 프레스를 이용하여 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였으며, 소결은 1025°C~1125°C에서 2시간 동안 공기중에서 행하였다. 이때 승온속도는 10°C/min 그리고 소결후 냉각은 로냉을 하였다.

합성분말 및 소결시편의 결정상 및 결정구조의 변화를 확인하기 위해 X-선 회절분석기(MO3XHF, MAC Science, Japan)로 Cu-K $\alpha$  target을 사용하였으며, Ni-filter를 이용하여 10° ~80° 범위를 4deg/min 로 조사하였다.

시편의 소결 특성은 선 수축율의 변화로써 측정하였으며, 시편의 미세구조는 파단면을 잘 연마한 후 열부식(thermal etching)하여 주사전사 현미경(LED420, Cambridge, UK)으로 관찰하였다.

마이크로파 유전특성은 시편을 두 개의 평행 도체판 사이에 유전체를 넣고 Hakki-Coleman법을 사용하여 network analyzer(HP 8720C)로 공진 주파수 f<sub>0</sub>, 공진 주파수 양쪽에서 3dB 떨어진 지점에서 공진폭  $\Delta f$ 와 공진주파수에서의 삽입손실을 측정하여 유전율을 계산하였다[11,12].

공진주파수의 온도계수는 invar cavity를 사용하여 공동 공진기법으로 측정하였으며,

$$\tau_f = \frac{1}{f_0} \frac{f_2 - f_1}{T_2 - T_1} \times 10^6 \text{ [ppm/}^\circ\text{C]}$$

의 식을 사용하였다.

본 실험에서는 세라믹스 유전체를 넣은 cavity 공진기를 -25°C로 냉각하였을때의 공진주파수와 85°C까지 히터로 가열하였을 때의 공진주파수를

측정하여 온도 특성을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 ZnWO<sub>4</sub>의 합성과 유전특성

고상반응으로 ZnO와 WO<sub>3</sub>가 혼합된 분말로부터 ZnWO<sub>4</sub>를 합성할 때의 적정온도를 알기 위해 600°C~900°C의 온도구간에서 2시간 동안 하소하였다.

그림 1은 하소온도를 달리 한 분말의 X-선회절 분석 결과로서 700°C까지도 출발물질인 WO<sub>3</sub>의 미반응 상이 존재하며 750°C 이상에서는 ZnWO<sub>4</sub>에 의한 회절선만이 관찰되어진다.

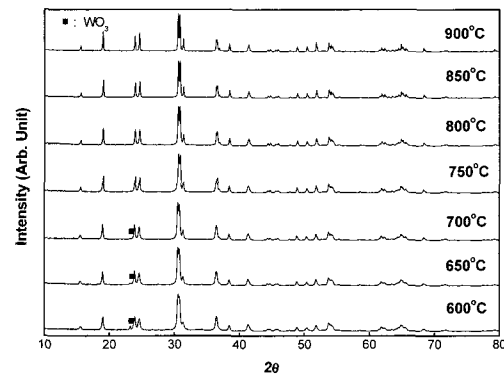


그림 1. 여러온도에서 하소시킨 ZnWO<sub>4</sub> 분말의 X-선 회절 분석.

Fig. 1. XRD patterns of calcined ZnWO<sub>4</sub> powder with various temperature.

즉, 다른 중간화합물의 생성 없이 ZnW<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>가 미반응 WO<sub>3</sub>와 함께 완전히 단사정의 ZnWO<sub>4</sub>가 합성되며 이러한 결과로 인해 온도가 올라감에 따라 회절peak가 뚜렷해짐을 볼 수 있다.

일반적으로 부적절한 하소공정중에 발생하는 제 2상 또는 미반응 물질이 분체속에 존재하게 되면 실제 소결공정 후에 미세조직에서 결함으로 작용할 수 있으며 상대적으로 하소온도가 높아질수록 합성된 분말의 입경이 증가하게 되므로 표면에너지의 감소로 인한 치밀화가 어렵기 때문에 적당한 하소조건을 찾는 것이 중요하다.

한편 최적의 합성조건을 확립하기 위해 여러온도에서 소성한 ZnWO<sub>4</sub> 시편의 유전율을 그림 2에

나타내었다. 유전율은 800℃를 제외한 모든 하소온도대에서 소결온도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하고 있다.

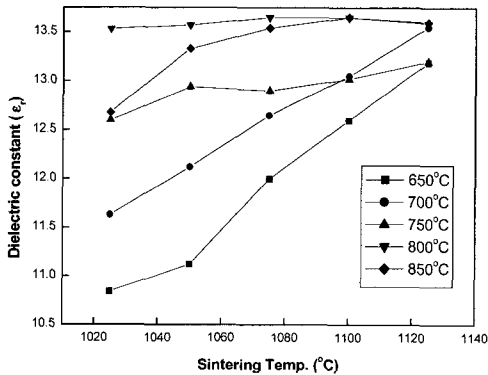


그림 2. 소결온도에 따른 ZnWO<sub>4</sub> 세라믹스의 유전율.

Fig. 2. Dielectric constant of ZnWO<sub>4</sub> as a function of sintering temperature.

일반적으로 유전체의 유전상수는 그 재료 자체의 조성에 의하여 결정되나 같은 조성에서는 재료 내부에 있는 기공의 유전율이 1이기 때문에 기공이 소멸되고 밀도가 증가하면 유전율은 높아지게 된다. 또한 결정립의 크기 및 2차상의 존재 유무가 영향을 미치는데 여기서는 X-선 회절분석결과에서처럼 2차상은 발견되지 않았으며, 소결온도에 따른 결정립 크기와 밀도의 증가로 유전율 또한 증가함을 알 수 있었다. 그림 1의 결과와 비교해선 750℃ 미만의 하소온도의 성형체의 유전율이 낮은 이유는 미반응물에 의한 것으로 사료되며 충분한 반응과 결정립의 성장을 위하여 상대적으로 높은 소결온도가 필요함을 보여준다. 또한 850℃ 이상의 합성온도는 분말의 입경을 증가시켜 소결성을 저하시킴으로 ZnWO<sub>4</sub>의 경우 최적의 합성온도가 800℃임을 알 수 있다. Shannon의 보고에 의하면 수백~수백㎍범위에서 텅스텐 화합물의 유전율은 10에서 30정도로 알려져 있다[13]. 그리고 주파수가 높아지면 유전율 값이 떨어지는 경향이 있으므로 본 연구에서와 같이 13.6정도의 유전율과 잘 일치한다고 할 수 있다.

그림 3에 하소 온도를 변화시킨 ZnWO<sub>4</sub>시편의 Q × f<sub>0</sub> 값을 나타내었다. 합성온도에 따라서 품질계

수가 크게 변화함을 볼 수 있었으며, 최적의 합성온도인 800℃의 경우 소결온도가 증가하면서 품질계수가 다소 감소함을 알 수 있다. 재료의 유전손실( $\tan \delta = 1/Q$ )을 결정하는 감쇄정수 기본적으로 결정의 내재적 특징인 부조화 격자진동(anharmonic lattice vibration)에 의한 phonon 산란, 결정내에 존재하는 점결함(point defect), 전위(dislocation), 입경계(grain boundary)의 결함, 기공(pore), 2차상의 존재 등이다[6].

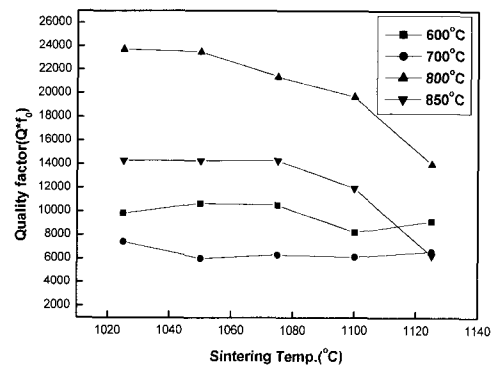


그림 3. 소결온도에 따른 ZnWO<sub>4</sub> 세라믹스의 품질계수.

Fig. 3. Q × f<sub>0</sub> value of ZnWO<sub>4</sub> as a function of sintering temperature.

따라서 합성이 완전히 이루어지지 않은 750℃ 미만에서 하소시킨 시편의 경우 미반응물이 소결후에도 내부 결함(defect)으로 존재하여 유전손실을 크게 증가시키며 850℃에서 하소시킨 시편은 함유된 기공(pore)에 의한 계면손실의 증가로 인해 품질계수가 감소하는 것으로 사료된다.

그림 4에 800℃에서 합성시킨 분말의 소결온도에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타내었는데 1100℃까지는 결정구조의 변화가 거의 없으나 1125℃의 소결시편의 경우 회절면 peak가 (020)면에서 (111)면 방향으로 크게 증가함을 볼 수 있으며 다른 2차상의 생성은 관찰되지 않는다. 그림 3에서 ZnWO<sub>4</sub>의 경우 소결온도가 증가함에 따라 품질계수가 감소하는 것은 온도가 증가하면서 나타난 이러한 결정의 배향에 기인한 것으로 높은 소결온도에서 발생하는 ZnO의 휘발에 의한 Zn분자의 생성으로 결정의 배향과 품질계수가 감소가 일어나는 것으로 사료된다[3].

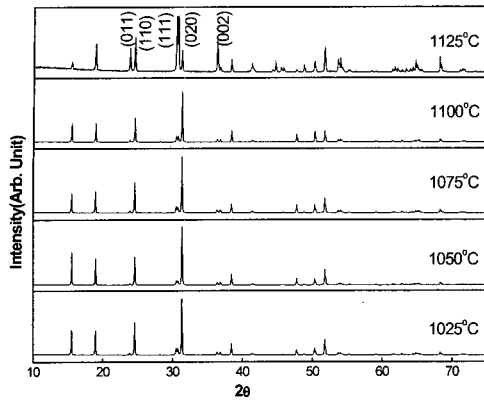


그림 4. 여러 온도에서 소결시킨 ZnWO<sub>4</sub> 세라믹스의 X-선 회절분석.

Fig. 4. XRD patterns of sintered ZnWO<sub>4</sub> specimens with various sintering temperature.

모든 소결시편에 대한 공진주파수의 온도계수는  $-65 \pm 2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  범위를 가졌다. 이와 같이 ZnWO<sub>4</sub>는 공진주파수의 온도계수  $\tau_f$ 가 음(-)으로 큰 값을 가지므로 이 재료 자체로는 유전체 공진기 재료로 사용할 수 없지만 800°C에서 하소한 분체를 1075°C에서 2시간 소결했을 때  $\epsilon_r=13.6$ ,  $Q \times f_0 = 22,010$ 로써 매우 우수한 유전특성을 갖고 있기 때문에 양(+)의  $\tau_f$ 값을 갖는 유전체 세라믹스와 일정한 비율로 혼합한다면 온도계수도 안정화시킬 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.2 ZnWO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>의 유전특성

ZnWO<sub>4</sub>에 공진주파수의 온도계수를 개선하기 위하여 TiO<sub>2</sub>를 0.25mol부터 0.45mol 사이에 정량적으로 첨가하여 1075°C에서 소결시킨 시편의 유전율 변화를 그림 5에 나타내었다.

TiO<sub>2</sub>의 양이 증가함에 따라 유전율은 비례적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 TiO<sub>2</sub>의 유전율 ( $\epsilon_r=104$ )특성에 의한 것으로 TiO<sub>2</sub>와 연계된 혼합물 소결체에서 유전특성은 구성상의 체적비에 의존하여 대수 혼합법칙(logarithmic mixing rule)에 따라 변화된다는 보고와 잘 일치하는 결과이다[14-17].

그림 6은 ZnWO<sub>4</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 존재 상태를 알아보기 위한 소결시편의 X선 회절 분석결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 ZnWO<sub>4</sub>의 경우 단사정의

wolframite구조를 가지며 TiO<sub>2</sub>는 정방정의 rutile구조로써 서로 고용되지 않고 분리되어 존재하고 있다[18].

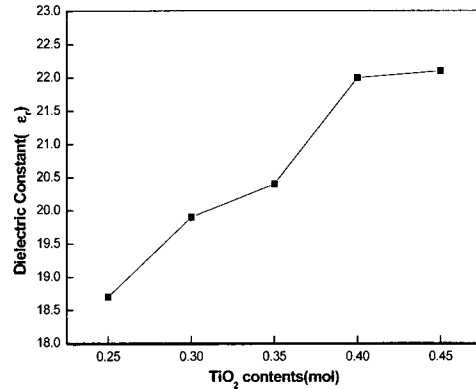


그림 5. TiO<sub>2</sub>함량에 따른 (1-x)ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> 세라믹스의 유전율.

Fig. 5. Dielectric constant of (1-x)ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> as a function of x mols.

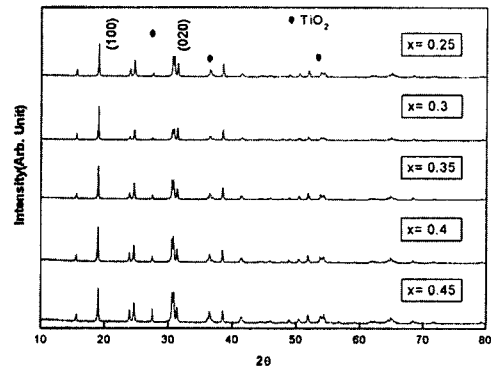


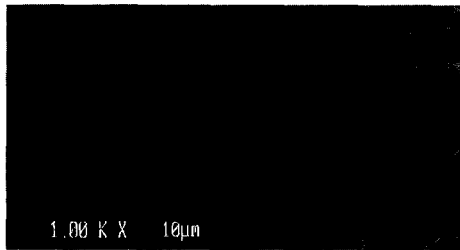
그림 6. TiO<sub>2</sub>첨가량에 따른 (1-x)ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> 세라믹스의 X-선 회절분석.

Fig. 6. XRD patterns of (1-x)ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> as a function of x mols.

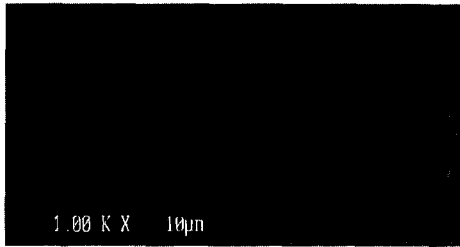
한편, ZnWO<sub>4</sub>의 경우 (020)면에서 (100)면 방향으로 배향되어 큰 회절 peak를 나타냄을 알 수 있으며, 이러한 결과는 첨가된 TiO<sub>2</sub>의 일부가 ZnWO<sub>4</sub>에 고용되면서 나타난 것으로 생각되며 실질적으로



(a) x=0



(b) x=0.25



(c) x=0.45

그림 7. (1-x)ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> 세라믹스의 SEM 사진.  
Fig. 7. SEM photographs of the (1-x) ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> ceramics.

로 회절각의 이동과 결정립의 모양변화를 관찰할 수 있었다. 이러한 결정배향의 변화는 그림 7의 미세구조 관찰과도 잘 일치하는 것으로 TiO<sub>2</sub>를 첨가할 경우 결정립의 크기는 감소하고 결정의 모양은 기둥 모양의 큰 입자와 사이의 작은 입자들로 구성된다. 성분을 개략적으로 분석하면 큰 입자는 ZnWO<sub>4</sub>상이며 작은 입자는 TiO<sub>2</sub>상으로 TiO<sub>2</sub>의 량이 늘어나면 작은 입자들이 증가함을 볼 수 있다.

그림 8은 TiO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 (1-x)ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> 소결시편에 대한 공진주파수의 온도계수의 변화를 나타낸 것으로 TiO<sub>2</sub>가 증가함에 따라 음(-)에서 양(+)으로 비례적으로 변화됨을 알 수 있다. 앞에서 설명한 바와 같이 +450ppm/°C의 큰 값

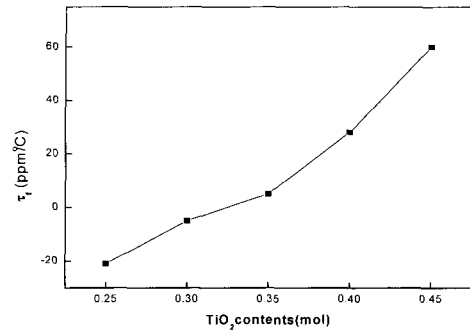


그림 8. TiO<sub>2</sub>첨가량에 따른 (1-x)ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> 세라믹스의 공진주파수의 온도계수.  
Fig. 8. Temperature coeff. of resonant frequency of (1-x)ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> as a function of x mols.

을 갖는 TiO<sub>2</sub>에 의한 결과로 ZnWO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> 혼합물에서 TiO<sub>2</sub>상의 체적비가 증가하면서 대수 혼합법칙에 따라 증가하는 것으로 판단된다[14-17].

TiO<sub>2</sub>가 0.3mol 첨가되는 조성에서 -3±1ppm/°C의 우수한 공진주파수의 온도계수를 나타냄을 알 수 있다.

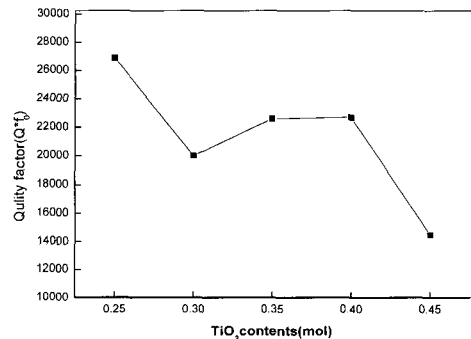


그림 9. TiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 (1-x)ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> 세라믹스의 품질계수.  
Fig. 9. Q×f<sub>0</sub> value of (1-x)ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> as a function of x mols.

그림 9는 TiO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 (1-x)ZnWO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> 소결시편의 품질계수(Q×f<sub>0</sub>)의 변화를 보여주는 것으로 TiO<sub>2</sub>가 증가함에 따라 품질계수는 서서히 감소하다가 0.45mol 첨가시 급격히 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 그림 6.과 그림 7에서

볼 수 있듯이 ZnWO<sub>4</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 두상으로 이루어진 혼합물에서 상계면(phase interface)이 증가하면서 부조화 진동(anharmonic vibration)에 의한 계면 손실이 증가하게 되고 품질계수가 감소하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

1. 고순도의 ZnO, WO<sub>3</sub>를 원료분말을 이용하여 750°C 이상에서 ZnWO<sub>4</sub> 단일상의 분말을 합성할 수 있었으며 유전특성이 우수한 최적의 최적합성온도는 800°C였다.
2. 유전율은 소결온도에 비례하여 증가하였으며 1075°C에서 소결한 ZnWO<sub>4</sub>는 마이크로파 영역에서  $\epsilon_r=13.6$ ,  $Q \times f_0=22,000$ ,  $\tau_f=-65 \pm 2 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 의 값을 나타내었다.
3. TiO<sub>2</sub>량이 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub>의 역할에 의해 유전율이 증가하고 공진주파수의 온도계수가 음에서 양으로 변화하며 증가하는 반면 품질계수는 감소하였다.
4. 0.7ZnWO<sub>4</sub>-0.3TiO<sub>2</sub>의 마이크로파 유전특성은  $\epsilon_r=19.8$ ,  $Q \times f_0=20,000$ ,  $\tau_f=-3 \pm 1 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 의 값을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 ZnWO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>세라믹스는 1075°C의 낮은 소결온도에서 우수한 품질계수와 안정한 공진주파수의 온도계수를 가짐으로써 약간의 소결조제와 함께 적층용 부품소재로서의 응용성이 크게 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 강릉대학교 2001~2002년도 연구과제로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] K. Wakino, T. Nishikawa, Y. Ishikawa, and H. Tamura, "Dielectric resonator materials and their application for mobile communication system", Br. Ceram. Trans. J., Vol. 89, p. 39, 1990.
- [2] 김응수, 이형규, 윤기현, "고주파 유전체 재료", 한국전기전자재료학회지, Vol. 11, No. 5, p. 394, 1998.
- [3] S. B. Desu and H.M. O'bryan, "Microwave loss quality of BaZn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 68, No. 10, p. 546, 1985.
- [4] M. Onoda, "Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Sr(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> solid solution ceramics with temperature-stable high dielectric constant and low microwave loss", Jpn. J. Appl., Vol. 21, No. 12, p. 1707, 1982.
- [5] K. Endo, K. Fujimoto, and K. Murakawa, "Dielectric properties of ceramics in Ba(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> solid solution", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 70, No. 9, p. C-215, 1987.
- [6] M. Takata and K. Kageyama, "Microwave characteristics of A(B<sup>3+</sup><sub>1/2</sub>B<sup>5+</sup><sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics (A=Ba, Ca, Sr; B<sup>3+</sup>=La, Nd, Sm, Yb; B<sup>5+</sup>=Nb, Ta)", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 10, p. 1955, 1989.
- [7] 황태광, 최의선, 임인호, 이영희, "(1-x)Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xBa(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (x=0.25~0.5), 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성", 한국전기전자재료논문지, Vol. 14, No. 3, p. 197, 2001.
- [8] 심상홍, 강기성, 윤상욱, "소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성", 한국전기전자재료논문지, Vol. 16, No. 6, 2003. (계재예정).
- [9] H. Shimdoda, N. Ishitobi, K. Kawamura, and M. Kobayashi, "Development of high-Q multilayer ceramic resonators", Jpn. J. Apply. Phys., Vol. 31, No. 9B, p. 3160, 1992.
- [10] H. J. Lee, I. T. Kim, and K. S. Hong, "Dielectric properties of AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> compounds at microwave frequencies(A =Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Zn, and B=Nb, Ta)", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, No. 10A, p. L1318, 1997.
- [11] B. W. Hakki and P. D. Coleman "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter ranger", IRE. Trans. on Microwave Theory and Tech., Vol. MTT-8, p. 402, 1960.
- [12] Y. Kobayashi, "Microwave measurement of dielectric properties of low-loss materials by the dielectric resonator method", IEEE

- Trans. on Microwave Theory and Tech.,  
Vol. MTT-33, No. 7, p. 586, 1985.
- [13] R. D. Shannon, "Dielectric polarizabilities of ionics in oxides and fluorides", J. Appl. Phys., Vol. 73, No. 1, p. 348, 1993.
- [14] K. Hapa, T. Ishii, J. Mashiuyama and T. Ikeda, "Dielectric properties of two-phase mixture ceramics composed of rutile and its compounds", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, No. 9B, p. 3156, 1992.
- [15] K. Wakino, "Relations between microwave dielectric losses and micro structure on (Zn, Sn)/TiO<sub>4</sub> dielectirc ceramics", J. Jpn. Ceram., Vol. 88, No. 8, p. 475, 1980.
- [16] J. M. Wu, M. C. Chang and P. C. Yao, "Reaction sequence and effects of calcination and sintering on microwave properties of [Ba, Sr]O-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 6, p. 1599, 1990.
- [17] A. Yamada, Y. Utsumi and H. Watarai, "The effect of Mn addition on dielectric BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B, p. 2350, 1991.
- [18] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 4th. p. 487, Clarendon Press, Oxford, 1975.