

Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO₃계 세라믹스의 저온 소결 및 마이크로파 유전특성

김응수[†] · 한기문

경기대학교 재료공학과
(2003년 12월 31일 접수; 2004년 2월 9일 승인)

Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO₃ Ceramics

Eung Soo Kim[†] and Ki Moon Han

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea
(Received December 31, 2003; Accepted February 9, 2004)

초 록

Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO₃ (0.01 ≤ x ≤ 0.05) 세라믹스에 H₃BO₃를 4 wt% 첨가 후 (Li_{1/2}La_{1/2})²⁺ 치환량 변화에 따른 저온 소결 거동 및 마이크로파 유전특성을 고찰하였다. 저온 소결첨가제인 H₃BO₃를 4 wt% 첨가하여 소결온도를 1150°C에서 875°C로 낮출 수 있었으며, 치환량 변화에 따른 유전상수와 공진주파수 온도계수(TCF)의 변화는 존재상의 유전체 혼합 법칙(dielectric mixing rule)에 의존하였고, 품질계수(Qf)는 소결 시편의 밀도와 미세구조에 의존하여 변화되었다. 875°C에서 3시간 소결한 경우 x=0.03에서 K=26.5, Qf=19,030 GHz, TCF=7.5 ppm/°C를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Microwave dielectric properties and the behavior of low-temperature sintering of Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO₃ (0.01 ≤ x ≤ 0.05) with 4 wt% H₃BO₃ were investigated as a function of (Li_{1/2}La_{1/2})²⁺ content. The sintering temperature of the specimens can be reduced from 1150°C to 875°C with the addition of 4 wt% H₃BO₃ as a sintering agent. Dielectric constant (K) and Temperature Coefficient of resonant Frequency (TCF) with the substitution of (Li_{1/2}La_{1/2})²⁺ ion depended on dielectric mixing rule. Quality factor (Qf) depended on density and microstructure. Typically, K of 26.5, Qf of 19,030 GHz and TCF of 7.5 ppm/°C were obtained for the specimens with x=0.03 sintered at 875°C for 3 h.

Key words : Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO₃, H₃BO₃, Low temperature sintering, Microwave dielectric property

1. 서 론

최근 이동 통신산업의 발달과 더불어 통신부품에 사용되는 주파수가 점점 고주파화 되어가고 관련 단말기와 전자부품에서 마이크로파 대역에서 유전특성이 우수한 유전체 필터, 듀플렉서, GPS 안테나 등이 요구되고 있다. 특히 전자부품의 소형화, 경량화에 대응하기 위하여 이들 부품의 크기를 줄이고, 가격이 저렴한 Ag전극을 사용할 수 있는 저온 동시소결 세라믹스(LTCC)를 이용한 적층형 칩부품 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 마이크로파 대역의 적층형 칩부품에 응용할 수 있는 유전체 재료는 Ag전극과의 저온 동시소결을 위해서 소결온도를 900°C 이하로 낮춰야 하며, 적절한 유전상수(K, 20~50),

높은 품질계수(Qf)와 안정된 공진 주파수 온도계수(TCF, ±10 ppm/°C)가 요구된다.^{1,2)} 지금까지 보고된 높은 품질계수를 갖는 (Mg,Ca)TiO₃계, (Zr,Sn)TiO₄계 등의 마이크로파 유전체 재료는 소결온도가 1200°C 이상으로 높기 때문에 저용점 glass frit을 첨가함으로써 소결온도를 낮추려는 연구가 시도 되었으나, 900°C 이하로 낮추기도 곤란할 뿐만 아니라 우수한 마이크로파 유전특성도 크게 저하 되었다.³⁾

한편 ZnO-TiO₂ 계는 마이크로파 유전특성이 우수할 뿐만 아니라 1200°C 이하에서 소결이 가능하므로 적층 칩부품에 응용하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. Dulin 등⁴⁾이 보고한 ZnO-TiO₂계 세라믹스의 상평형도에 따르면 ZnO와 TiO₂의 비가 1:1 조성 화합물인 육방정 ZnTiO₃는 상전이 온도인 945°C 이상에서 Zn₂TiO₄와 TiO₂(rutile)로 분해 되며, Yamaguchi 등⁵⁾은 ZnTiO₃의 저온상인 Zn₂Ti₃O₈ 상을 IR-Spectra 분석으로 확인하였다. ZnO-TiO₂계의 마이크로파 유전특성에 관한 연구는 Sugiura 등⁶⁾에 의해 처음 시도되었고, K=25, Qf=22500 GHz, TCF=0 ppm/°C의

[†]Corresponding author : Eung Soo Kim
E-mail : eskim@kyonggi.ac.kr
Tel : +82-31-249-9764 Fax : +82-31-249-9764/9775

유전특성을 얻었으며, Sohn 등⁷⁾은 $K=27$, $Q_f=40000$ GHz $TCK=-60$ ppm/ $^{\circ}C$ 의 마이크로파 유전특성을 보고하였다. 또한 $ZnTiO_3$ 와 Zn_2TiO_4 의 마이크로파 유전특성은 $K=19\sim 20$, $Q_f=30000\sim 40000$ GHz, $TCF=-55$ ppm/ $^{\circ}C$ 로 보고^{8,9)} 되었으며, $ZnTiO_3$ 를 1150 $^{\circ}C$ 소결시 Zn_2TiO_4 와 TiO_2 혼재상의 마이크로파 유전특성인 $K=29$ $Q_f=23000$ GHz, $TCF=55$ ppm/ $^{\circ}C$ 를 얻었다. 그러므로 $ZnO-TiO_2$ 세라믹스의 적층 칩부품에 적용 가능한 유전체 재료로써 활용하기 위해서는 소결온도를 900 $^{\circ}C$ 이하로 낮추고 TCF를 조절하는 것이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 기존의 재료보다 1150 $^{\circ}C$ 의 낮은 소결온도를 갖는 $ZnTiO_3$ 세라믹스를 기본조성으로 하고, 예비 실험 결과 소결온도 저하 효과가 우수하고 마이크로파 유전특성의 열화를 최소화할 수 있는 저온 소결조제인 H_3BO_3 를 4 wt% 첨가하였다. 또한 Zn의 이온반경 (0.74 Å, CN=6)¹⁰⁾보다 평균 이온반경이 큰 $(Li_{1/2}La_{1/2})^{2+}$ (0.896 Å, CN=6)¹⁰⁾의 치환에 따른 $Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO_3$ 세라믹스의 결정구조 변화 및 미세구조 변화와 마이크로파 유전특성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 출발물질로 고순도(99% 이상)의 ZnO, Li_2CO_3 , La_2O_3 , TiO_2 를 사용하였으며, 시편제조는 일반적인 산화물 혼합법으로 제조하였다. $Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$)의 조성비에 따라 칭량하였고, 증류수를 용매로 하여 지르코니아 불과 함께 24시간동안 습식혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말을 1000 $^{\circ}C$ 에서 2시간동안 하소하였다. 저온 소결을 위하여 하소한 분말에 4 wt% H_3BO_3 분말을 첨가한 후 증류수를 용매로 하여 지르코니아 불과 함께 24시간 동안 습식혼합 하여 건조하였다. 건조한 분말은 지름이 10 mm인 몰드를 사용하여 700 Kg/cm²로 1차 성형한 후 1450 Kg/cm²로 등압 성형하였고, 300 $^{\circ}C/h$ 의 승온 및 냉각속도로 875 $^{\circ}C$ 에서 3시간동안 소결하였다.

하소후의 생성물 및 미반응 물질의 존재와 소결후 결정상 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석(Rigaku Co., Japan)을 행하였고, 밀도는 ASTM C373-72¹¹⁾을 이용하여 측정하여 상대밀도를 계산하였다. 소결 시편을 SiC 연마지(#800, 1000, 1200, 1500)로 순차적으로 연마한 다음, 0.05 μm 의 $\gamma-Al_2O_3$ 분말로 최종 연마한 후 열에칭(thermal etching) 하였으며, 결정립 크기와 2차상의 생성 등을 관찰하기 위해서 연마면에 대하여 SEM(Jeol, JSM-6500F, Japan)과 EDS(Oxford 7557, England)를 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 소결시편은 8~9 GHz에서 resonant post method¹²⁾를 사용하여 K와 Q_f 를 측정하였고, TCF는 cavity 법¹³⁾으로 25~80 $^{\circ}C$ 온도 범위에서 측정하였다.

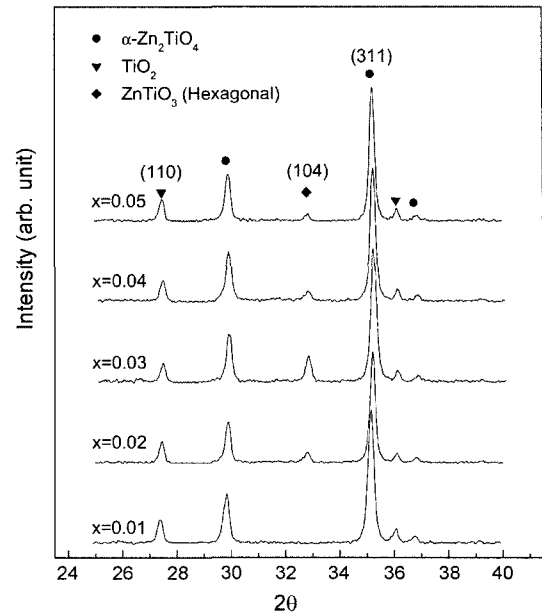


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO_3$ with 4 wt% H_3BO_3 specimens sintered at 875 $^{\circ}C$ for 3 h.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 4 wt% H_3BO_3 를 첨가하고 $Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO_3$ 에 $(Li_{1/2}La_{1/2})^{2+}$ 치환량($0.01 \leq x \leq 0.05$) 변화에 대하여 875 $^{\circ}C$ 에서 3시간 소결한 시편의 X-선 회절분석결과이다. 전조성 범위에서 입방정(cubic) $\alpha-Zn_2TiO_4$ 와 TiO_2 상이 형성되었으며, $(Li_{1/2}La_{1/2})^{2+}$ 치환량이 증가함에 따라 $x=0.03$ 까지는 육방정(hexagonal) $ZnTiO_3$ 상의 존재량이 증가되었고, 그 이상에서부터 감소되는 것을 확인할 수 있었다. $Zn_{1-x}Mg_xTiO_3$ 세라믹스의 경우 Zn^{2+} (0.74 Å, CN=6)¹⁰⁾보다 이온반경이 작은 Mg^{2+} (0.72 Å, CN=6)¹⁰⁾의 치환량 증가에 따라 975 $^{\circ}C$ 에서 육방정 구조의 상대적 존재량이 증가되었고, $x=0.10$ 의 Mg^{2+} 치환에 의해 단일상의 육방정 구조를 형성하였으며, 순수한 육방정 $ZnTiO_3$ 의 상전이 온도(945 $^{\circ}C$)보다 높은 975 $^{\circ}C$ 에서도 육방정 구조의 열적 안정화가 증가된다고 보고⁹⁾되었다. 본 실험의 경우에는 소결온도(875 $^{\circ}C$)가 육방정 $ZnTiO_3$ 의 상전이 온도(945 $^{\circ}C$)보다는 낮으나, Zn^{2+} 보다 평균 이온반경이 큰 $(Li_{1/2}La_{1/2})^{2+}$ (0.896 Å, CN=6)¹⁰⁾ 치환에 의해 열적 안정화를 저하시켜 Fig. 1과 같이 고용한계 조성 $x=0.03$ 까지 형성된 육방정 $ZnTiO_3$ 는 입방정 Zn_2TiO_4 와 TiO_2 로 분해되어 혼재상으로 존재하는 것으로 판단된다.

$(Li_{1/2}La_{1/2})^{2+}$ 치환량 변화에 따른 $Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO_3$ 세라믹스의 상대밀도 변화를 Table 1에 나타내었다. 소결시편의 X-선 회절분석으로 확인한 존재상인 Zn_2TiO_4 (311), TiO_2 (110), $ZnTiO_3$ (104)의 특성 피크의 면적으로부터 각상의 상대적인 양과 이론밀도를 이용하여 상대밀도를 계산하였다. $x=0.03$ 까지는 육방정 $ZnTiO_3$ (5.165 g/cm³)의 증가에 따른

Table 1. Relative Density of Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO₃ with 4 wt% H₃BO₃ Specimen Sintered at 875°C for 3 h

x	Area fraction of phases			Apparent density (g/cm ³)	Theoretical density (g/cm ³)	Relative density (%)
	Zn ₂ TiO ₄ (311)	TiO ₂ (110)	ZnTiO ₃ (104)			
0.01	0.8652	0.1348	0	4.9088	5.2144	94.1402
0.02	0.8003	0.1256	0.0741	4.9357	5.2101	94.7341
0.03	0.7678	0.1012	0.1310	4.9759	5.2207	95.3103
0.04	0.8112	0.1227	0.0661	4.9332	5.2137	94.6207
0.05	0.8297	0.1286	0.0417	4.9304	5.2128	94.5833

Density : Zn₂TiO₄(JCPDS 25-1164) : 5.323 g/cm³, TiO₂(JCPDS 26-1500) : 4.517 g/cm³, ZnTiO₃(JCPDS 88-1175) : 5.165 g/cm³

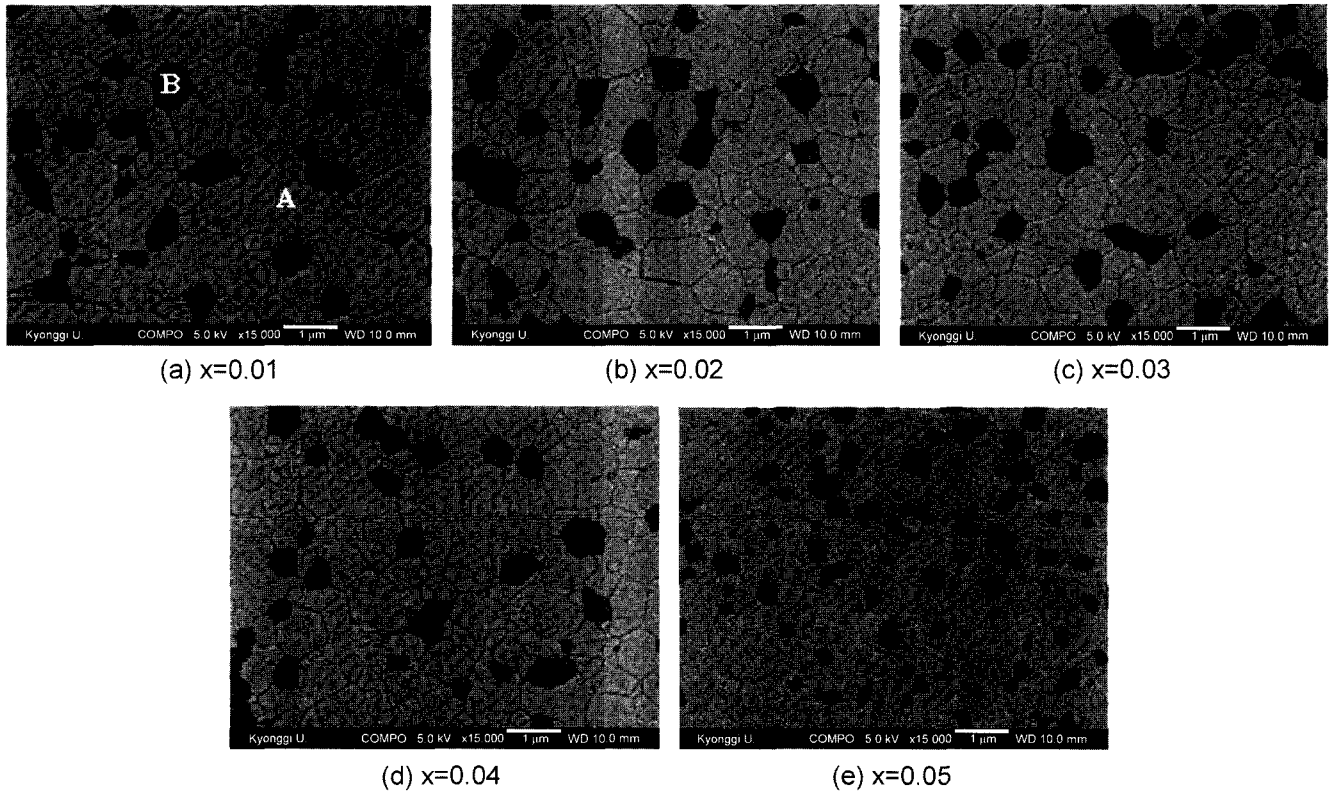


Fig. 2. SEM photographs of Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO₃ with 4 wt% H₃BO₃ specimens sintered at 875°C for 3 h.

TiO₂(4.523 g/cm³)의 감소로 상대밀도는 증가되었고, 그 이상에서는 (Li_{1/2}La_{1/2})²⁺ 치환량 증가에 의해 육방정 ZnTiO₃ 상의 감소와 TiO₂ 증가에 의존하여 상대밀도는 감소되었다.

Fig. 2는 Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO₃ 세라믹스의 조성변화에 따른 미세구조의 변화를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 나타낸 것으로 x=0.03까지 (Li_{1/2}La_{1/2})²⁺ 치환량 증가에 따라 입자크기의 커다란 변화 없이 치밀한 미세구조를 나타내고 있으나 x=0.04에서 부터는 결정립크기가 작고 불균일한 결정립 분포를 나타내었다. 또한 x=0.01 조성에 대하여 BSEI(Back-Scattered Electron Image) 모드를 통해 관찰한 미세구조에서 서로 다른 종류의 결정립이 존재하는 것을 확인하였고, 관찰된 상들에 대한 EDS 분석 결과를 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다. Table 2에

Table 2. EDS Results of Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO₃ with 4 wt% H₃BO₃ Specimen Sintered at 875°C for 3 h

Element	(a) Grain A		(b) Grain B	
	Element (%)	Atomic (%)	Element (%)	Atomic (%)
O	37.46	68.56	51.13	75.97
Zn	41.56	18.63	1.68	0.61
Ti	20.96	12.81	47.18	23.41

나타낸 바와 같이 EDS 분석결과 결정립 A (Fig. 2(a))에서는 Zn, Ti, O 원소의 비율(element (%))이 약 2 : 1 : 2의 비율로서 α-Zn₂TiO₄ 상임을 확인할 수 있으며, 결정립 B (Fig. 2(a))에서는 Zn이 미량 존재 하지만, Ti, O 원소의 비율이 약 1 : 1로서 TiO₂ 상이 주상임을 확인할 수 있었다.

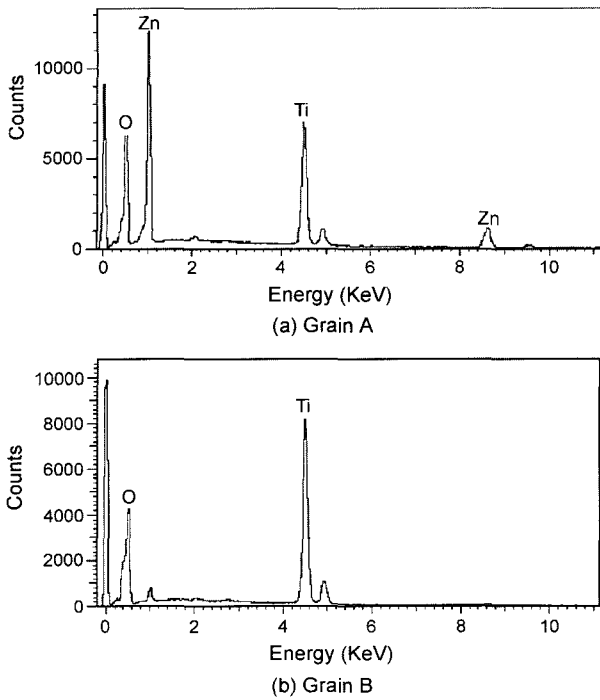


Fig. 3. EDS analysis of $Zn_{0.99}(Li_{1/2}La_{1/2})_{0.01}TiO_3$ with 4 wt% H_3BO_3 specimens sintered at $875^\circ C$ for 3 h.

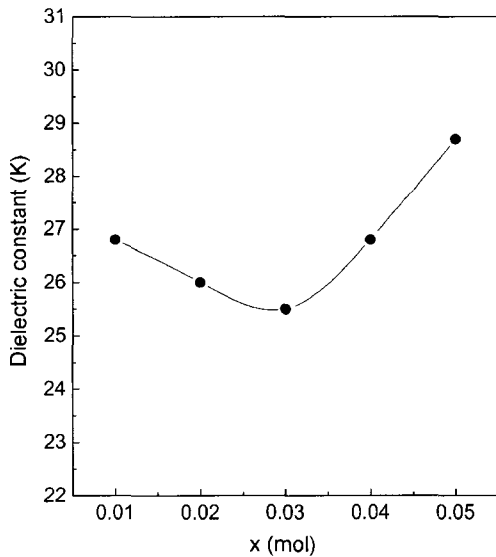


Fig. 4. Dielectric constant (K) of $Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO_3$ with 4 wt% H_3BO_3 specimens sintered at $875^\circ C$ for 3 h.

4 wt% H_3BO_3 가 첨가된 $Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO_3$ 세라믹스의 조성변화에 따른 유전상수(K) 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 여러 가지 혼재상이 존재하는 경우 유전특성은 유전체 혼합법칙(dielectric mixing rule)에 따라 각상의 고유 유전특성과 그 상대 존재량에 의존한다.¹⁴⁾ X-선 회절분석 결과로부터 관찰된 $\alpha-Zn_2TiO_4$ ($K=21$),⁸⁾ $ZnTiO_3$ ($K=19$),⁹⁾ TiO_2 ($K=100$)¹⁴⁾의 상대적 존재량과 유전상수로부터 각 조

성의 유전상수의 변화를 확인할 수 있으며, $x=0.03$ 에서의 유전상수의 변화는 존재상의 상대적인 양에 의해 변화되었으며 이러한 관계를 Table 1에서 살펴보면, $x=0.03$ 까지는 육방정 $ZnTiO_3$ 상의 증가에 따라 TiO_2 감소에 기인하여 유전상수는 감소되었다. 그 이상의 치환량 증가에서는 육방정 $ZnTiO_3$ 상의 감소와 더불어 TiO_2 의 상대적 비율이 증가되어 유전상수는 증가되었다.

소결시편의 품질계수(Qf)는 밀도, 결정립의 크기, 미량의 불순물, 입계 석출물 등에 의해서 영향을 받는다.^{2,15)} Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 $x=0.03$ 까지 Qf는 증가되었고, 그 이상에서는 감소되었다. $x=0.03$ 까지 Qf 증가는 Fig. 2의 미세구조와 같이 균일한 결정립 분포와 상대밀도 증

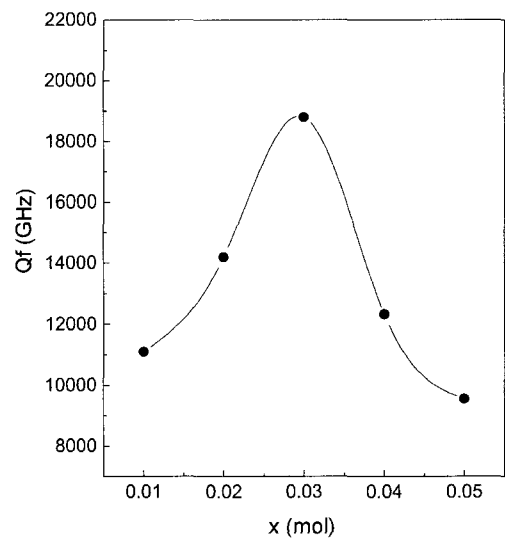


Fig. 5. Qf value of $Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO_3$ with 4 wt% H_3BO_3 specimens sintered at $875^\circ C$ for 3 h.

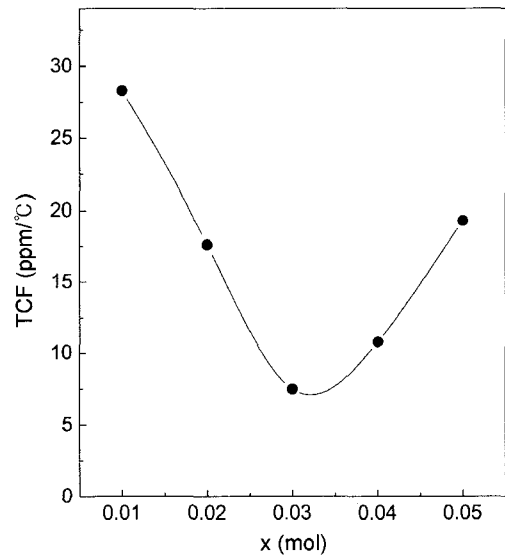


Fig. 6. TCF of $Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO_3$ with 4 wt% H_3BO_3 specimens sintered at $875^\circ C$ for 3 h.

가에 기인하여 Qf가 증가된 것으로 판단된다. 또한 Zn₂TiO₄와 TiO₂에 비해 높은 Qf를 가지고 있는 육방정 ZnTiO₃의 형성 증가에 영향을 받은 것으로 판단된다. x=0.04부터 Qf 감소는 불균일한 결정립의 증가에 기인하여 감소되었다.

4 wt% H₃BO₃가 첨가된 Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO₃ 세라믹스의 조성 변화에 따른 공진 주파수 온도계수(TCF)의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. TCF는 x=0.03까지 감소되었으며, 그 이상의 치환량에서는 증가 되었다. ABO₃ 페로스카이트 화합물의 경우 구조의 안정성은 허용계수(tolerance factor, t)로 설명할 수 있으며 t=1일 때 비틀림이 없는 가장 이상적인 산소팔면체(oxygen octahedral, BO₆)구조를 이루고 있으며, BO₆의 B 자리 이온보다 큰 이온이 치환되면 산소팔면체의 비틀림이 증가하여 TCF는 감소된다고 보고¹⁶⁾하였다. 본 계에서도 80% 이상을 차지하고 있는 Zn₂TiO₄ (-55 ppm/°C) 스피넬(spinel) 구조는 Zn 이온 사면체(tetrahedral) 자리에 1/2 BO₆ 자리에 1/2을 공유하게 된다. 따라서 Zn (0.74 Å, CN=6)¹⁰⁾보다 평균 이온반경이 큰 (Li_{1/2}La_{1/2})²⁺ (0.896 Å, CN=6)¹⁰⁾ 치환량 증가에 기인하여 BO₆ 비틀림의 증가에 의존하여 x=0.03까지의 TCF의 급격한 감소에 영향을 주었을 것으로 판단되며, 또한 유전체 재료의 TCF는 유전체 혼합법칙에 따라 존재상의 상대량과 존재상의 TCF에 의존하므로 x=0.03까지의 TCF 변화는 존재상인 육방정 ZnTiO₃ (-55 ppm/°C) 보다 높은 TCF값을 갖는 TiO₂ (400 ppm/°C) 감소에 기인하여 감소되었으며, x=0.04에서부터 TCF의 증가는 육방정 ZnTiO₃의 감소에 따른 TiO₂ 증가 때문이다.

4. 결 론

Zn_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_xTiO₃계에 4 wt% H₃BO₃ 첨가하여 소결 온도를 1150°C에서 875°C로 낮출 수 있었으며, 전조성 범위에서 Zn₂TiO₄가 주상으로 존재하였고, (Li_{1/2}La_{1/2})²⁺ 치환량 변화에 따라 TiO₂와 ZnTiO₃의 상대 존재량이 변하였다. (Li_{1/2}La_{1/2})²⁺ 치환량이 증가함에 따라 x=0.03까지 ZnTiO₃의 형성으로 유전상수는 감소하였으나, 그 이상에서는 TiO₂의 증가로 유전상수는 증가하였다. 품질계수(Qf)는 소결시편의 밀도와 미세구조의 변화에 의존하여 상대 밀도가 최대이며, 균질한 미세구조를 나타낸 x=0.03에서 최대값 19,030 GHz 를 얻을 수 있었다. 공진주파수의 온도계수는 Zn²⁺ (0.74 Å, CN=6) 보다 이온반경이 큰 (Li_{1/2}La_{1/2})²⁺ (0.896 Å, CN=6) 치환량 증가에 기인한 산소팔면체의 비틀림 정도와 존재상(Zn₂TiO₄, TiO₂, ZnTiO₃)의 상대 존재량의 변화에 의존하였다.

감사의 글

본 연구는 경기대학교의 교내 연구비 지원으로 이루어

진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectric and their Applications for Microwave Components," in *Electronic Ceramics*, Ed. by B. C. H. steel, Elsevier Science Pub. Ltd., Ch. 4, 67-119 (1991).
2. J. Plourde and C. L. Ren, "Application of Dielectric Resonators in Microwave Components," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, **MTT 754-70** (1981).
3. E. S. Kim, B. S. Chun, J. D. Kim, and K. H. Yoon, "Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of [Ca_{0.6}(Li_{0.5}Nd_{0.5})_{0.4}]_{0.45}Zn_{0.55}TiO₃ Ceramics," *Mater. Sci. Eng. B.*, **99** 243-46 (2003).
4. F. H. Dulin and D. E. Rase, "Phase Equilibria in the System ZnO-TiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** [3] 125-31 (1960).
5. O. Yamaguchi, M. Morimi, H. Kawabata, and K. Shimizu, "Formation and Transformation of ZnTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [5] C97-8 (1987).
6. M. Sugiura and K. Ikeda, "Studies on Dielectrics of the TiO₂-ZnO System," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **55** [2] 62-6 (1947).
7. J. H. Sohn, Y. Inaguma, S. O. Yoon, M. Itoh, T. Nakamura, S. J. Yoon, and H. J. Kim, "Microwave Dielectric Characteristics of Ilmenite-Type Titanates with High Q Values," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** [9B] 5466-70 (1994).
8. H. T. Kim, Y. H. Kim, and J. D. Byun, "Microwave and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanates (I)," *Mater. Res. Bull.*, **33** [6] 963-73 (1998).
9. H. T. Kim, S. Nahm, and J. D. Byun, "Low-Fired (Zn,Mg) TiO₃ Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [12] 3476-80 (1999).
10. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interaomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta. Cryst.*, **A32** 751 (1976).
11. ASTM C 373-72, "Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products," (1982).
12. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **8** 402-10 (1960).
13. T. Nishikawa, K. Wakino, H. Tanaka, and Y. Ishikawa, "Precise Measurement Method for Temperature Coefficient of Microwave Dielectric Resonator Material," *IEEE MTT-S Digest.*, 277-80 (1987).
14. D. W. Kim, B. W. Park, J. H. Chung, and K. S. Hong, "Mixture behavior and Microwave Dielectric Properties in the Low-Fired TiO₂-CuO System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** 2696-700 (2000).
15. W. S. Kim, E. S. Kim, and K. Y. Yoon, "Effects of Sm³⁺ Substitution on Dielectric Properties of Ca_{1-x}Sm_{2x/3}TiO₃ Ceramics at Microwave Frequencies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [8] 2111-15 (1999).
16. E. L. Colla, I. M. Reaney, and N. Setter, "Effect of Structural Changes in Complex Perovskites on the Temperature Coefficient of the Relative Permittivity," *J. Appl. Phys.*, **74** [5] 3414 (1993).