

Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 마이크로파 유전체에서 ZrO₂와 NiO의 비화학양론적 첨가

남경덕¹, 강성우², 김태희², 심수만³, 최선희¹, 김주선^{1,a}

¹ 한국과학기술연구원 고온에너지재료연구센터

² 안동대학교 신소재공학부 청정소재기술연구센터

³ 홍익대학교 재료공학부

Nonstoichiometric Addition of ZrO₂ and NiO to the Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Microwave Dielectrics

Kyung-Deog Nam¹, Sung-Woo Kang², Tae-Heui Kim², Soo-Man Sim³, Sun Hee Choi¹, and Joosun Kim^{1,a}

¹ High Temperature Energy Materials Research Center, KIST, Seoul 136-791 Korea

² The Center of Green Materials Technology, School of Advanced Materials Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

³ School of Material Science and Engineering, Hongik University, Sejong 339-701, Korea

(Received October 10, 2011; Revised October 25, 2011; Accepted October 28, 2011)

Abstract: We investigated the physical properties of stoichiometric and non-stoichiometric oxide doped complex perovskite, Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics and their impacts on the microwave dielectric performances using various characterization techniques such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and network analyzer. According to the measurement of lattice constant changes, anomalous lattice volume contraction of ZrO₂ doped Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ sample only showed the dielectric quality factor enhancements, which was due to the lattice volume contraction as well as the 1:2 B-site cation ordering. In addition, NiO doping was useful to the stabilization of temperature coefficient of resonance frequency.

Keywords: Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃, Microwave Dielectrics, Nonstoichiometric, NiO, ZrO₂

1. 서론

현재 사용되고 있는 고주파 유전체 조성으로는 (Zr,Sn)TiO₄ 이외에 A자리에 Ba²⁺와 Sr²⁺, B자리에 Mg²⁺와 Zn²⁺ 등의 2가 이온과 Nb⁵⁺와 Ta⁵⁺ 등의 5가 이온이 1:2 비율로 존재하는 A²⁺(B'²⁺_{1/3}B''⁵⁺_{2/3})O₃ 형태의 복합 페로브스카이트 화합물이 대표적이다. 페로브스

카이트 화합물은 마이크로파 유전체 재료 중에서 유전상수가 비교적 크고 품질계수(Q·f)가 높아 10 GHz 이상의 마이크로파 대역에서도 이용 가능한 것으로 알려져 있다. 마이크로파 대역의 우수한 유전특성은 결정 내 B자리 양이온의 규칙화에 의한 것이며 MO형의 산화물을 첨가하는 경우 이러한 규칙화의 활성화를 기대할 수 있다. Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃와 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃의 경우가 대표적인데 [1-7], ZrO₂ 및 NiO를 첨가하

a. Corresponding author; joosun@kist.re.kr

는 경우, 낮은 소결온도에서 치밀화가 가능하며 규칙화된 결정구조를 얻을 수 있어 마이크로파 대역에서 우수한 유전특성을 갖는다는 보고가 많다.

Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃에 첨가물질을 도입하는 전략은 크게 두 가지가 있다. 먼저 화학양론적 (stoichiometric) 첨가는 A자리와 B자리에 균등하게 이중 양이온을 첨가하는 방법으로서 결정 내 양이온의 조성비를 유지할 수 있어 잉여의 양이온이 존재하지 않고 이차상의 형성을 억제할 수 있다는 장점이 있다. 반면, 비화학양론적 (non-stoichiometric) 첨가는 비대칭으로 A자리를 제외한 B자리에만 이중 양이온을 첨가하는 방법으로서 격자 내에서 밀려난 양이온이 고용한계를 넘어서는 경우 소결 중 액상으로 존재하는 이차상을 형성하게 되고 경우에 따라 소결조제로 활용된다는 특징이 있다. 화학양론적으로 첨가한 연구보고에 따르면 Tamura 등 [8]은 BaZrO₃의 첨가량이 증가할수록 격자상수 증가에 따른 품질계수 향상을 논하였으며, Davies 등 [9]은 BaZrO₃의 첨가량이 일정량 이상인 경우 규칙화 전이가 일어나 품질계수에 영향을 준다고 보고하고 있다. 한편, 비화학양론적 첨가의 보고를 보면 Yang 등 [10,11]과 Kim 등 [12,13]은 품질계수 향상은 입자성장과 밀도증가 때문으로 보고하였다.

그러나, 지금까지 연구는 화학양론적 첨가와 비화학양론적 첨가의 영향을 사전에 명확히 구별하여 평가하지 않고 첨가물에 의한 유전특성의 변화를 고찰한 것이 대부분이다. 따라서 품질계수 향상의 원인으로 밀도, 이차상, ZnO 휘발, 규칙화 등 다양한 요인을 거론하고 있는 실정이다. 본 연구에서는 가장 많이 선택되는 ZrO₂와 NiO를 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃에 첨가할 때 화학양론적 및 비화학양론적으로 각각 첨가한 후 유전특성 및 격자구조 변이를 비교 평가함으로써 우수한 유전특성을 확보할 수 있는 산화물의 첨가 형식을 결정하고자 하였다. 산화물의 효과적인 첨가형태가 결정되면 유전특성의 향상 원인에 대한 보다 명확한 해석이 가능하여 향후 마이크로파 유전체의 물성에 대한 이해를 높이는 데 기여할 수 있을 것이다.

2. 실험 방법

출발 물질로는 BaCO₃ (99.9%, Sakai, Japan), ZnO (99.5%, 한일아연, Korea), Ta₂O₅ (99.99%, Jiujiang, China)를 사용하였으며 첨가제로 ZrO₂ (99.8%, Tosoh,

Japan)와 NiO (99.5%, Sumitomo, Japan)를 사용하였다. 원료와 첨가제를 물 비에 맞게 칭량한 후 YSZ ball : 증류수 : 분말 = 5 : 1 : 1의 무게 비로 24 h ball milling하여 1차 혼합 및 분쇄한 후, 100°C에서 24 h 건조하였다. 건조된 분말은 1,200°C에서 하소하여 상합성하였고, 동일한 방법으로 2차 분쇄 후 건조하였다. 건조된 분말은 유발에서 분쇄한 후 체가름하였다. 분말은 150 MPa의 압력으로 일축가압 성형하였으며 1,600°C에서 2 h 소결하였다.

소결된 시편의 미세조직은 SEM (scanning electron microscopy)과 TEM (transmission electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다. TEM 관찰을 위해 소결한 시편은 FIB (dual-beam focused ion beam)로 단면을 절삭하여 제작하였다. 소결체의 결정구조 및 계면 2차상의 존재 유무를 확인하기 위해 X선 회절분석 (x-ray diffractometer, PW3830, PANalytical, Netherlands, CuK α , λ = 1.5405)을 수행하였다. 소결체의 마이크로파 유전특성은 network analyzer (R3767ca, Advantest, Japan)를 이용하여 Hakki-Coleman법을 Courtney와 Kobayashirk가 보정한 평행도체관법 (post resonator method)으로 측정하였다. 품질 계수는 TE₀₁₆ 모드가 정지할 때의 공진 주파수와 3 dB에서의 대역폭을 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 소결체에서 각각의 첨가제의 종류와 그 첨가량에 따른 밀도 변화와 결정격자의 변화를 표 1에 정리하여 나타내었다. 여기서 비화학양론적인 첨가에 의한 영향을 비교 평가하고자 첨가제로 선정된 ZrO₂와 NiO에 대하여 각각 화학양론적 첨가에 해당하는 BaZrO₃ 및 BaNiO₂를 첨가한 시편도 제작하였다. 화학양론적 첨가제인 BaZrO₃ 및 BaNiO₂를 첨가한 시편의 경우, 비화학양론적으로 첨가한 시편에 비하여 소결밀도가 낮은 것을 확인할 수 있다. 한편, 이러한 경향은 각각의 첨가제 양이 증가함에 따라 밀도가 증가하여 그 격차가 완화되는 양상을 보인다. 즉, 화학양론적 첨가의 경우 첨가제의 고용에 의하여 격자에서 밀려난 잉여의 산화물이 비화학양론적 첨가에 비하여 상대적으로 적어 소결조제로써의 역할이 매우 제한적임을 의미하는 것으로 판단된다. 그러나 첨가제의 양이 지속적으로 증가하여 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 격자 내 고용한도를 초과하여 소결 중 잉여의 이차상이 계면에 존재하게 되는 시점 이후, 소결조제로써의 기능을 발휘,

Table 1. Physical and dielectric properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ samples sintered at 1,600°C for 2 h with the various oxide addition.

Additive (mol%)	Relative density (%)	Dielectric constant	Lattice constants (Å)		<i>c/a</i> ratio
			<i>a</i>	<i>c</i>	
0	92.8	30.0	5.7918±0.0006	7.0932±0.0016	1.2247
NiO					
2	97.0	30.5	5.7887±0.0008	7.0908±0.0021	1.2249
4	98.3	31.0	5.7873±0.0008	7.0874±0.0021	1.2246
8	96.9	30.6	5.7850±0.0010	7.0868±0.0025	1.2250
BaNiO ₂					
2	87.6	32.4	5.7887±0.0008	7.0906±0.002	1.2249
4	94.7	31.5	5.7866±0.0009	7.0870±0.0023	1.2247
8	96.9	33.0	5.7816±0.0005	7.0818±0.0011	1.2249
ZrO ₂					
1	97.6	29.3	5.7891±0.0009	7.0902±0.0023	1.2247
2	97.4	29.1	5.7918±0.0008	7.0936±0.0019	1.2248
3	99.6	30.4	5.7944±0.0007	7.0999±0.0016	1.2253
5	95.4	30.0	5.7978±0.0008	7.1025±0.0019	1.2250
8	95.7	30.3	5.8017±0.0008	7.1107±0.0020	1.2256
BaZrO ₃					
1	85.5	31.3	5.7936±0.0006	7.0967±0.0016	1.2249
2	87.0	30.5	5.7958±0.0009	7.0991±0.0023	1.2249
3	85.4	30.7	5.7970±0.0009	7.1007±0.0023	1.2249
5	82.3	31.3	5.8003±0.0009	7.1068±0.0022	1.2252
8	94.4	31.2	5.8042±0.0007	7.1084±0.0018	1.2247

소결밀도는 화학양론적 첨가와 비화학양론적 첨가 간의 차이가 해소되었다.

Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 소결체에서 소결조제에 의한 치밀화는 이전의 연구와 유사한 경향을 보이는데, 시편 표면을 가공하여 그 전후의 물성 변화를 평가하여 밝혀낸 ZnO의 휘발에 의한 표면 2차상 형성과 이에 따른 밀도 저하와 관련이 있는 것으로 판단된다 [14].

즉, BaZrO₃를 첨가한 시편의 경우 표면에서부터 발생하는 ZnO의 휘발로 인해 다공성의 표면이 형성되고 이로 인한 시편 내부와 외부의 밀도차이를 형성하는 것이 그 원인이다. 반면 ZrO₂를 첨가한 시편의 경우 시편의 표면에 액상이 형성되고 액상소결에 의한 열처리 초기 치밀화를 촉진하고 이로 인해 추가적인 내부 ZnO의 휘발을 억제함으로써 시편 전체의 치밀화가 빠르게 진행되어 내부와 외부의 밀도차이가 거의 나지 않기 때문이다. ZrO₂계에서 화학양론적 및 비

화학양론적으로 첨가한 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 소결체의 미세조직을 그림 1에 나타내었다. 마찬가지로 NiO계 첨가체를 화학/비화학양론적으로 첨가한 경우에도 동일한 결과를 관찰하였다.

비화학양론적 첨가가 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃의 치밀화에 유익한 전략으로 판단되나 소결 중 시편 표면에 이차상이 형성될 수 있다. X선 회절분석에 의하면 ZrO₂와 NiO를 첨가한 시편의 표면에서 Ba₅Ta₄O₁₅, Ba₃Ta₅O₁₅, BaTa₂O₆ 등의 2차상을 확인한 반면, 내부에서는 순수한 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃에 의한 피크만을 관찰하였다. 이는 이전의 연구 결과 [14]와 동일한 것으로써 ZnO의 휘발과 이차상의 생성으로 인한 표면 미세조직의 불균일을 고려하여야 함을 의미한다. 이러한 영향에 대한 평가는 시편의 표면가공 전후의 유전특성을 평가하면 확인할 수 있으며 가공 후 시편에서 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃에서 나타나는 우수한 유전 특성을 보였다. 자세한 결과는

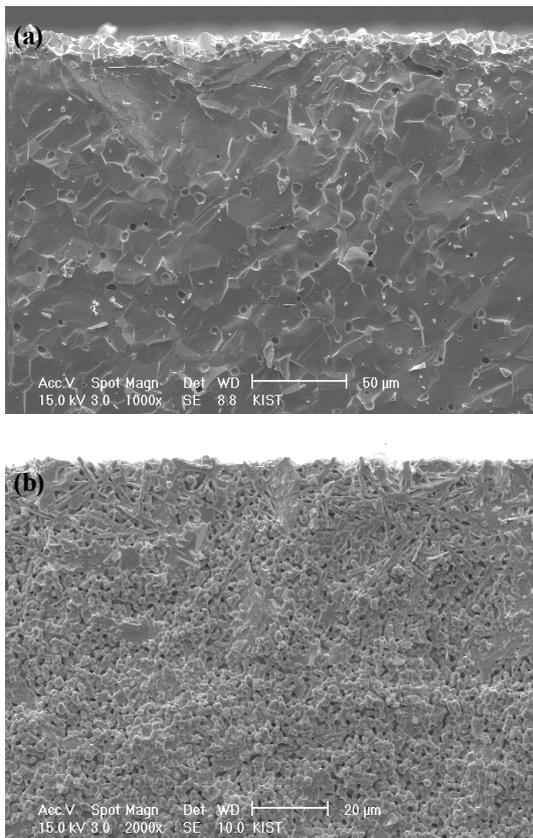


Fig. 1. Microstructures of the 2 mol% (a) ZrO_2 and (b) $BaZrO_3$ added $Ba(Zr_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ samples sintered at $1,600^\circ C$ for 2 h.

이전의 보고 [14]에서 논의하였다.

첨가제의 종류와 양에 따른 유전상수의 변화는 모든 조성에서 29~33 정도로 크게 변화하지 않았다. 이는 최대 8% 변화에 해당하는 것이며 X선 회절 분석에 의한 이차상과 $Ba(Zr_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 상의 피크 강도 비에 의한 부피 분율은 13% 인 것을 고려할 때 시편 내 이차상이 차지하는 분율에 비해 그 영향이 크지 않다는 것을 알 수 있다. 유전상수의 경우 소결 밀도의 변화와 표면에 존재하는 이차상의 영향을 모두 고려하여야 함에도 불구하고 실제로는 큰 변화가 없었던 것은 2차상으로 나타나는 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 의 유전율이 28 [15] 정도로 $Ba(Zr_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 와 유사하기 때문으로 판단된다. 이는 화학양론적으로 첨가한 시편의 밀도에 비해 상대적으로 낮은 비화학양론적으로 첨가한 시편에서 나타나는 높은 유전상수가 이차상의 영향임을 확인할 수 있는 결과이기도 하다.

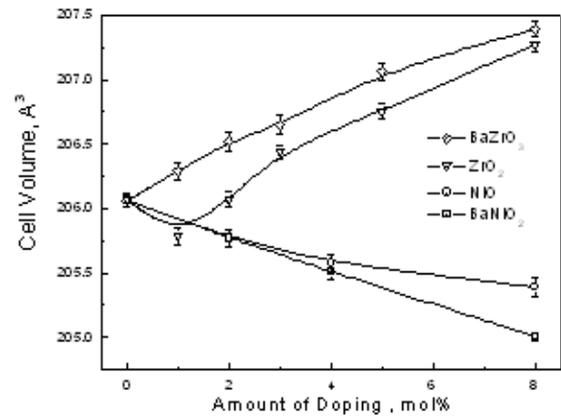


Fig. 2. Changes in the cell volumes of $Ba(Zr_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ samples doped with stoichiometric and nonstoichiometric oxides.

첨가제 종류와 양에 따라 $Ba(Zr_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 소결체의 격자상수 또한 변화하였다. 표 1에 보인 것과 같이 $BaZrO_3$ 와 ZrO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 a축과 c축의 격자상수는 점차 증가하는 경향을 보였다. 반대로 $BaNiO_2$ 와 NiO 의 첨가량이 증가함에 따라 a축과 c축의 격자상수는 점차 감소하였다. 일반적으로 유전 특성의 크기는 격자변형의 정도를 반영하는 c/a 비에서 $Ba(Zr_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 의 이론값인 1.2247과의 편차와 비례하는 것으로 알려져 있으나 본 연구에서는 명확한 관계를 가지지 않았으며 오히려 단위격자 부피변화의 비정상적 변화와 관련되는 것으로 판명되었다. 이는 그림 2에 보인 것과 같이 $Ba(Zr_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 단위격자의 부피변화로 환산하면 명확하게 검토할 수 있다. 결합이 방향성을 가지지 않고 무질서하게 분포한다고 가정하면 결합의 형성에 따른 세라믹 결정 단위격자의 부피 변화는 하나의 결합 생성에 의한 부피변화로 생각할 수 있다 [16]. 즉 하나의 결합이 생겨 부피가 증가하는 경우 ($\Delta V > 0$) 결합의 농도가 증가함에 따라 격자 상수는 증가하게 된다. 순수한 이온 결합 물질에서 공공이 형성되면 공공 주위의 원자들의 정전기적 반발력에 의하여 ΔV 가 양의 값을 가진다. 산화물에서 Zr 이온은 이온 결합성이 큰 것으로 알려져 있으므로 [16] ΔV 의 부호가 양이고 공공의 농도가 증가하면 격자 상수가 증가한다는 사실을 예측할 수 있다. 즉, 첨가제의 양이 증가함에 따라 공공의 농도 또한 증가하여 단위격자 값인 a, c값이 증가한 것으로 판단된다. 그러나, 비화학양론적으로 1~2 mol%의 ZrO_2 를

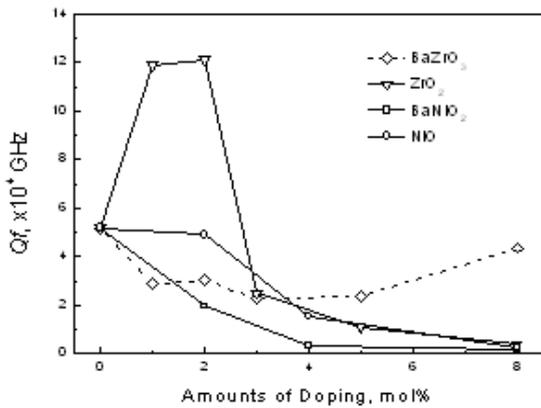


Fig. 3. Dielectric quality factors at 10 GHz of the Ba(Zr_{1/3}Ta_{2/3})O₃ samples doped with stoichiometric and non-stoichiometric oxides.

첨가한 시편에서는 격자 부피가 급격히 감소하는 비정상적 구간이 존재하는 것을 확인할 수 있는데 이 경우는 뒤에 품질계수의 변화와 연결하여 논의할 필요가 있다고 판단된다. 반면, BaNiO₂와 NiO가 첨가된 조성에서는 BaZrO₃와 ZrO₂가 첨가된 경우와 반대로 첨가량이 증가할수록 단위격자 a와 c의 값이 점점 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 Ni-O가 이온결합성 또한 크지 않아 공유결합에 가까워 ΔV가 음의 값을 가지고 따라서 격자상수는 감소하는 것이다.

그림 3에 첨가제의 종류와 양에 따른 품질계수의 변화를 표시하였다. 화학양론적 첨가제인 BaZrO₃를 함유한 시편의 경우 첨가량에 따른 품질계수의 큰 변화는 없는 것으로 판정하였다. 반면, 비화학양론적 첨가제인 ZrO₂를 함유한 시편의 경우 단위격자의 비정상적 감소를 보이는 1~2 mol% ZrO₂를 첨가한 구간에서 급격한 품질계수의 향상을 관찰할 수 있었다. 이러한 급격한 품질계수의 변화는 이전의 연구결과에서도 공통되게 관찰되는 결과이나 비화학양론적 첨가의 경우에만 구현이 가능하고 BaZrO₃와 같이 화학양론적 첨가의 경우에는 나타나지 않는다는 것은 보고된 바가 없다. 즉, 단위격자 부피의 비정상적 감소가 일어나는 경우에만 급격한 품질계수의 향상을 기대할 수 있다는 것이다. 현재까지 높은 품질계수는 ABO₃형 격자의 B 자리 양이온인 Zn과 Ta 이온의 1:2 규칙화에 의한 것으로 알려져 있으며 [17] 이러한 규칙화에 의한 결과로 단위격자 부피의 비정상적 감소를 야기한 것으로 판단된다.

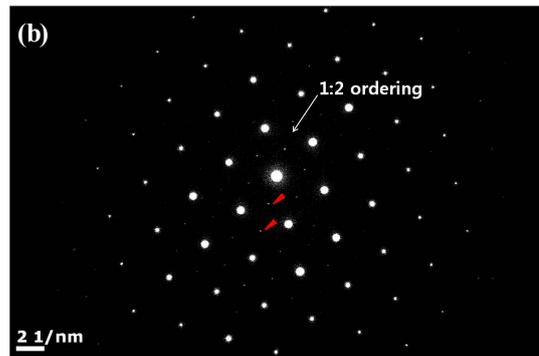
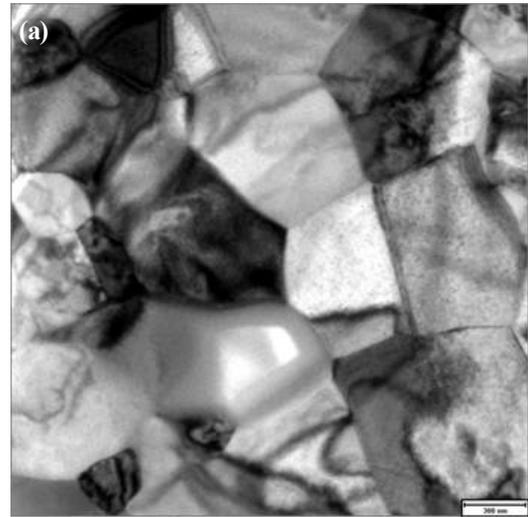


Fig. 4. (a) TEM microstructure and (b) electron diffraction pattern of the 1 mol% ZrO₂ added Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ samples sintered at 1,600°C for 2 h. Pattern shows the 1:2 B-site cation ordering.

그림 4에 ZrO₂를 첨가한 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 소결체의 TEM 미세조직과 격자회절 패턴을 나타내었다. 특히, 1,600°C에서 2 h 소결하였음에도 불구하고 Zn과 Ta 이온의 1:2 규칙화가 잘 발달하였음을 알 수 있다. X선 회절 결과에 의하면 이러한 1:2 규칙화는 조성 관계없이 모든 시편에서 관찰할 수 있었으며 이로부터 규칙화가 마이크로파 유전특성의 향상에 필요한 필요조건이나 충분조건은 될 수 없는 것으로 생각할 수 있다. 즉 비화학 양론적 첨가에 의한 격자의 비정상적 감소가 추가되어야만 유전특성의 향상이 가능함을 확인할 수 있었다.

반면, NiO와 BaNiO₂가 첨가된 시편에서 그 첨가량이 증가할수록 품질계수가 감소하는 경향을 나타내었다.

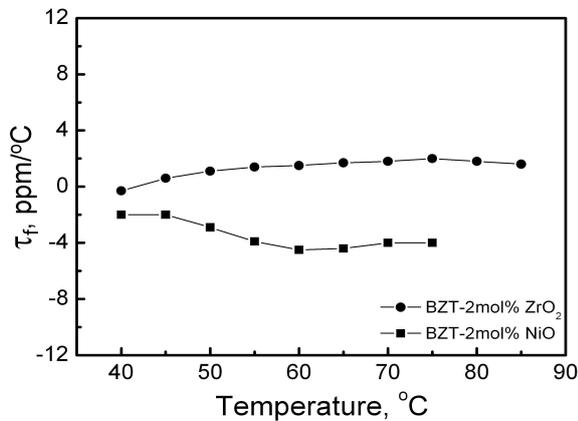


Fig. 5. Temperature coefficient of the resonance frequency, τ_f , of 2 mol% ZrO₂- and NiO-added Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ samples sintered at 1,600°C for 2 h.

이러한 경향은 표 1에 보인 바와 같은 격자 부피의 감소 경향과 일치하고 있으며 NiO 계열의 소결조제가 유전 특성의 향상에 기여하지 않음을 의미한다.

그럼에도 불구하고 비화학양론적 첨가제인 NiO를 사용한 경우가 BaNiO₂를 사용한 경우에 비하여 상대적으로 높은 품질계수를 나타내었다. NiO를 첨가하는 경우 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 유전체에서 공진주파수의 온도 안정성에 기여하는 것으로 알려져 있다. ZrO₂와 NiO를 비화학양론적으로 첨가한 시편의 온도에 따른 공진주파수의 온도계수(τ_f) 변화를 그림 5에 나타냈다. ZrO₂가 첨가된 시편의 경우 고온에서 온도계수가 증가하는 것을 알 수 있으며, NiO가 첨가된 시편의 경우 고온에서 음의 값을 갖는다. 즉 두 첨가제의 적절한 혼합비를 결정하는 경우 온도계수를 0에 가까운 상태로 제어 가능하다는 것을 알 수 있다. 이전의 연구에서 두 첨가제의 혼합에 의하여 0에 가까운 우수한 공진주파수의 온도계수를 얻은 원인을 확인할 수 있는 결과이다.

4. 결론

화학양론 및 비화학양론적 첨가가 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 마이크로파 유전체의 미세 조직, 품질계수, 그리고 온도 특성에 미치는 영향을 평가한 결과, 비화학양론적 첨가가 화학양론적 첨가에 비하여 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃의 소결 밀도 및 유전 특성 향상에 효과적이었다. 특히,

첨가제에 따른 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 소결체의 격자상수 변화를 측정하여 1~2 mol%의 ZrO₂를 첨가한 경우 단위 셀의 비정상적 부피 감소 구간이 존재함을 확인하였으며 이 때 10 GHz에서 측정된 품질계수가 급격히 향상되었다. 따라서 이러한 유전 특성의 향상은 Zn과 Ta 양이온의 1:2 규칙화뿐만 아니라 단위 셀 부피의 비정상적 감소에 기인하는 것으로 판단된다.

한편 NiO 계열의 첨가제는 품질계수의 향상효과는 없었으나 공진주파수의 온도계수를 안정화시키는데 기여하였다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원기술개발사업과 한국과학기술연구원 기관고유사업의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] K. H. Yoon, S. J. Yoo, W. S. Kim, J. B. Kim, and E. S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5616 (1999).
- [2] T. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5637 (2000).
- [3] A. Ioachim, M. I. Toacsan, M. G. Banciu, L. Nedelcu, C. A. Dutu, M. Feder, C. Plapcianu, F. Lifei, and P. Nita, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1117 (2007).
- [4] C. J. Lee, G. Pezzotti, S. H. Kang, D. J. Kim, and K. S. Hong, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 1385 (2006).
- [5] S. Nomura, K. Yoyama, and K. Kaneta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L624 (1982).
- [6] S. B. Desu and H. M. O'Bryan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 546 (1985).
- [7] E. Koga, Y. Yamagishi, H. Moriwake, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 1961 (2006).
- [8] H. Tamura, T. Konoike, Y. Sakabe, and K. Wakino, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C59 (1984).
- [9] P. K. Davies and J. Tong, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1727 (1997).
- [10] J. I. Yang, S. Nahm, C. H. Choi, H. J. Lee, and H. M. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 165 (2002).
- [11] J. I. Yang, S. Nahm, C. H. Choi, H. J. Lee, J. C. Kim, and H. M. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 702 (2002).
- [12] M. H. Kim, S. Nahm, W. S. Lee, M. J. Yoo, N. G. Gang and H. J. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 3547 (2004).

- [13] M. H. Kim, S. Nahm, W. S. Lee, M. J. Yoo, J. C. Park, and H. J. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 1438 (2004).
- [14] S. W. Kang, T. H. Kim, J. H. Moon, S. Y. Kim, J. Y. Park, S. H. Choi, and J. S. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45**, 701 (2008).
- [15] S. Kamba, J. Petzelt, E. Buixaderas, D. Haubrich, and P. Vanek, *J. Appl. Phys.*, **89**, 3900 (2001).
- [16] A. S. Nowick and B. S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (Academic Press, 1972) p. 156.
- [17] M. T. Sebastian, *Dielectric materials for wireless communication* (Oxford University Press, 2008) p. 275.