

## 불순물 첨가에 따른 $(1-x)\text{MgTiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$ 세라믹스의 マイクロウェイブ 유전특성변화

우동찬 · 이희영 · 한주환 · 김태홍\* · 최태구\*

영남대학교 금속공학 및 재료공학부

\*한국전자통신연구소 통신부품연구실

(1997년 6월 10일 접수)

## Effect of Dopants on the Microwave Dielectric Properties of $(1-x)\text{MgTiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$ Ceramics

Dong Chan Woo, Hee Young Lee, Joo-Hwan Han,  
Tae-Hong Kim\* and Tae-Goo Choy\*

School of Metallurgical and Materials Engineering, Yeungnam University.

\*Electronics and Telecommunications Research Institute.

(Received June 10, 1997)

### 요 약

GPS와 PCS의 안테나로 사용될 수 있는  $(1-x)\text{MgTiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$ 계 마이크로웨이브 유전체 공진기 소재의 유전특성에 대한 불순물 첨가효과를 격자결합의 농도변화와 미세조직의 변화관점에서 연구하였다. 그 결과 마이크로파 유전체의 품질계수는 밀도에는 비례하지만 격자결합의 농도와 입자의 크기에는 반비례한다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 불순물의 첨가는 격자결합의 농도변화 뿐만 아니라 미세조직의 변화를 동시에 유발한다는 사실로부터 마이크로파 유전체의 유전특성을 개선하기 위한 첨가물의 선정기준을 제시할 수 있다. 이를 위한 모델실험으로  $\text{MgTiO}_3$ 에  $\text{CaTiO}_3$ 를 첨가한  $(1-x)\text{MgTiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$ 계에  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 또는  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 등을 첨가하여 제조한 세라믹의 미세구조와 격자결합농도가 마이크로웨이브 유전특성에 미치는 영향 등을 살펴보았다. 또한 소결온도에 따른 미세구조의 변화와 이에 따른 마이크로웨이브 유전특성 변화를 고찰하여 보았다.

### ABSTRACT

The effect of dopant on microwave dielectric properties of  $(1-x)\text{MgTiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$  ceramics, known to be used as microwave dielectric resonators for global positioning system and personal communication system, has been analyzed in terms of variations in defect concentrations and microstructural features with its addition. The addition of dopants was revealed to result in a significant change in the microstructure as well as defect concentration of the ceramics. For instance, the quality factor is proportional to sintered density of the ceramics but inversely proportional to grain size as well as vacancy concentration. Accordingly, it is believed that the dopant effect on the microwave dielectric properties should be separately analyzed with either microstructural change or the change in vacancy concentration.

**Key words :** *Microwave, Dielectric Resonator,  $(1-x)\text{MgTiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$ , Dopant, Defect, Microstructure, Dielectric Properties*

### 1. 서 론

최근 들어 정보통신의 급속한 발전으로 인해 마이크로웨이브를 이용하는 위성통신 또는 위성방송용 통신시스템의 중요성이 크게 부각되고 있다. 이러한 통신시스템을 구성하는 중요 부품인 대역통과필터, 듀플렉서, 발

진기, 그리고 안테나 등에 사용되는 유전체공진기의 재료를 마이크로파 유전체 세라믹스라 부른다. 아울러 이 재료는 MMIC(Microwave Monolithic Integrated Circuits)용 유전체기판, 도파선로, 그리고 마이크로파 커페시터로도 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 소형화·경량화의 측면만 볼 때, 공진기 소자로서는 표면탄성파(SAW: Surface

Acoustic Wave) 필터가 훨씬 유리하지만 동작파워가 작고 삽입손실이 큰 문제로 인해 유전체공진기가 널리 사용되고 있다. 1970년대부터 개발되기 시작한 마이크로파 유전체는 높은 품질계수(Q f)와 유전율 그리고 안정된 온도특성으로 인해 현재는 공진기 재료로 널리 사용되고 있으며 아울러 고주파 수동부품의 소형화를 실현시키고 있다.<sup>2)</sup>

한편  $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$  (이하 MCT)계 세라믹재료는 주로 온도보상용 커패시터에 사용되고 있는 EIA (Electronic Industries Association) Class I 유전체로서, 다른 Class I 유전체재료들과 마찬가지로 RF (Radio Frequency) 대역에서 0.001이하의 매우 낮은 유전손실 그리고 20~25 정도의 비교적 높은 유전상수 값을 가지고 있다.<sup>2)</sup> 이같은 매우 작은 유전손실과 높은 유전율, 그리고 비교적 저온에서 소결이 용이한 점 등으로 인하여 이 재료를 PCS와 GPS용 듀플렉서와 안테나 소재로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

일메나이트(ilmenite)구조의 순수한  $\text{MgTiO}_3$ 는 높은 값의 품질계수(22,000 at 5 GHz)를 갖고는 있으나, 낮은 유전율( $\epsilon_r=17$ )과 공진주파수의 온도계수가 -45 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 로 음의 방향으로 온도에 매우 민감하다는 단점 때문에 유전체공진기로 사용하기에 부적합한 것으로 알려져 있다. 반면 페로프스카이트(perovskite)구조의  $\text{CaTiO}_3$ 는 품질계수는 낮지만(1,800 at 5 GHz), 높은 유전율( $\epsilon_r=170$ )과 공진주파수의 온도계수가 800 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 로 양의 방향으로 온도에 매우 민감한 상반된 특성을 보인다.<sup>3,4)</sup> 더욱이  $\text{CaTiO}_3$ 는  $\text{MgTiO}_3$ 에 거의 고용되지 않기 때문에 이들을 적절한 비율로 섞어 공진기 소재를 제조하면 그 재료의 유전특성이 혼합법칙에 따라 나타나게 된다. 따라서  $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ 계 재료는  $\text{MgTiO}_3$ 에  $\text{CaTiO}_3$  첨가량을 조절하여 온도계수가 0 이면서도 높은 품질계수와 유전상수값을 갖는 유전체 세라믹을 만들 수 있다는 장점을 갖고 있다.<sup>5,6)</sup>

이 MCT계 재료는 1940년대 말 Schoenberg 등에 의해 온도보상용 세라믹 커패시터 소재로의 응용이 연구되기 시작한 이후 이러한 용도로 널리 사용되어 왔으며<sup>8)</sup>, 공진기용 유전체재료로의 응용은 1970년대에 들어서 부터 본격적으로 연구되기 시작하였다.<sup>9)</sup> 이러한 연구들은 대부분 온도계수를 0 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 로 조절하였을 때 보다 높은 품질계수를 얻을 수 있는 첨가물의 종류 및 양을 찾는 방향으로 진행되어 왔다. 즉, MCT에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 품질계수를 향상시키거나<sup>10)</sup>,  $\text{MgTiO}_3$ 에 여러 종류의 첨가물을 넣어 유전특성을 개선한 연구등이 보고된 바 있다.<sup>10~13)</sup> 또한,  $\text{MgTiO}_3$ 에  $\text{CaTiO}_3$ 를 단독으로 첨가하는 경우보다  $\text{MgO}$ 와  $\text{CaO}$ 를 동시에 첨가할 때 보다 높은 품질계수가 얻어진다는 보고도 있었는데, 이는  $\text{CaTiO}_3$ 상

보다 매우 큰 품질계수값을 갖는  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ 상이 생성(공존)되었기 때문으로 해석되었다.<sup>5)</sup> 이처럼 기존의 연구들에서는 첨가물의 종류와 양에 따른 유전물성의 변화가 주로 첨가물에 의한 2차상 생성에 기인하는 것으로 해석되었다. 따라서 MCT계 유전체재료에서 불순물 첨가에 따른 격자결합의 농도변화와 미세구조변화가 유전특성에 미치는 영향에 대한 정량적인 연구가 충분히 이루어지지 못하였다. 이에 본 연구에서는 MCT 재료의 유전특성에 미치는 첨가물의 영향을 격자결합의 농도변화와 미세구조변화의 관점에서 해석하고자 하였다. 이를 위해 첨가물로는  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  등을 사용하였으며, 첨가제의 종류와 첨가량에 따른 미세구조 및 마이크로웨이브 유전특성의 변화를 고찰하고 이를 결합농도와 관련지어 설명하였다.

## 2. 실험방법

시편의 제조는 전형적인 세라믹스 제조공정에 따라 행하였는데, 이때 사용한 원료는  $\text{MgTiO}_3$  (99.9%, High Purity Chemicals, Saitama, Japan),  $\text{CaTiO}_3$  (99+, High Purity Chemicals, Saitama, Japan),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.9 %, High Purity Chemicals, Saitama, Japan),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99%, Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd., Osaka, Japan),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.9%, Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, USA) 등이다.  $\text{CaTiO}_3$  첨가량에 따른 특성 변화를 살펴보기 위하여  $\text{MgTiO}_3$ 에  $\text{CaTiO}_3$ 를 5~10 mol% 범위에서 1 mol% 간격으로 각각 첨가하였으며, 여기에 다시 원하는 첨가물을 0~2 wt%까지 0.5 wt% 간격으로 각각 첨가하여 24시간동안  $\text{ZrO}_2$ 볼을 사용하여 우레탄 자(jar)내에서 습식혼합 하였다. 이때 결합제로 농도 0.5 wt%의 PVA용액을 전체의 함량이 2 wt%가 되도록 첨가하였다. 볼밀이 끝난 후 슬리리를 건조기에 넣고 95°C에서 24시간동안 건조하였으며, 이를 알루미나 유발을 이용하여 분쇄하고 60매쉬 체로 체가름하였다.

성형은 지름 15 mm의 원통형 금형을 사용하여 1 ton/ $\text{cm}^2$ 의 압력으로 일축가압 성형하였다. 소결은 1350°C에서 2시간 동안 공기 중에서 행하였는데, 이때 승온속도는 5 °C/min였고 소결후에는 로냉하였다. 소결시편의 밀도는 아르카메데스의 원리를 이용하여 측정하였고, X-선회절분석 (D/Max-2500, Rigaku Corporation, Tokyo, Japan)을 통하여 결정상을 조사하였으며, 주사전자현미경(S-4100, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 미세구조관찰을 위해 소결시편을 1200번 사포와 1 μm 다이아몬드 연마재를 사용 연마한 후 1300°C에서 5분간 열에칭(thermal etching)하였다.

마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더

형 시편들에 대해서 Hakki-Coleman이 제안한 평행 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율( $\epsilon_r$ )을<sup>14)</sup>, 그리고 투과모드의 원통형 공진기법(open cavity resonator method)으로 무부하 Q와 공진주파수 온도계수( $\tau_f$ )값을 측정하였다. 이중에서  $\tau_f$  값은 상온에서 100°C 까지 온도를 올리면서 25°C와 85°C에서 측정된 값들의 평균값을 취하였으며,  $\epsilon_r$ 은 시편의 두께와 지름 그리고 평행 평판형 공진기법으로 측정한 공진주파수를 이용하여 이토-루도카스(Ito-Rudokas)모델에 근거한 프로그램으로 계산하였다.<sup>2)</sup> 한편 위의 값들은 TE<sub>018</sub> 공진모드에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

제조된  $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$  재료에서  $\text{CaTiO}_3$ 의 첨가량에 따른 유전특성의 변화를 Fig. 1에 나타내었으며, 기존 연구들과 비교를 위해 문헌에 보고된 MCT세라믹의 마이크로웨이브 유전특성 데이터를 같이 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )가 0인 조성은  $\text{CaTiO}_3$ 가 약 7 mol% 첨가되었을 때이고, 이 조성에서 유전율은 약 21 그리고 품질계수( $Q \cdot f$ )는 약 55,000 정도로 다른 연구들과 거의 일치하는 것을 알 수 있다.<sup>4,5)</sup> 측정값에서 보이는 약간의 차이는 출발원료의 순도 및 화학양론, 그리고 소결조건 등의 차이에 따른 미세구조와 결함구조의 변화에 기인하는 것으로 생각된다. 유전체 공진기는 사용온도범위에서 공진주파수가 허용범위이상으로 변화하지 않아야 하므로, 공진주파수가 거의 영에 가까운 조성을 사용하게 된다. 따라서

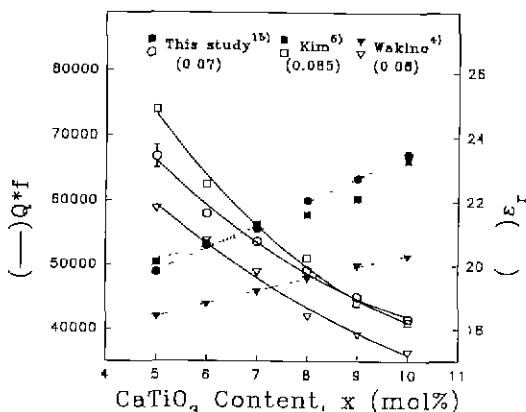


Fig. 1. Variations with content of  $\text{CaTiO}_3$  of quality factor and relative dielectric constant in  $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$  ceramics. The number in each parenthesis denotes the content of  $\text{CaTiO}_3$  for zero  $\tau_f$  in the ceramics.

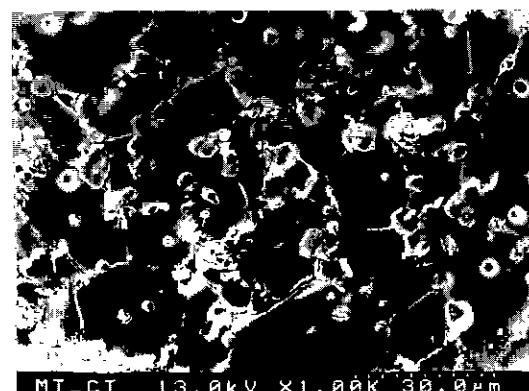


Fig. 2. Microstructure of a typical 0.93MgTiO<sub>3</sub>-0.07CaTiO<sub>3</sub> ceramic sintered at 1350°C for 2 h.

서 첨가물의 종류와 첨가량이 미치는 효과에 대한 연구는  $\text{CaTiO}_3$  첨가량이 6-7 mol%인 MCT재료에 대해서 실시하였으며, 이에 대해서는 뒤에서 다시 언급하겠다.

Fig. 2는 1350°C에서 2시간 동안 소결한 MCT세라믹( $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ ,  $x=0.07$ )의 미세구조 사진으로, 커다란 입자들은  $\text{MgTiO}_3$ 이고 그 내부에 박혀있는 작은 결정들은  $\text{CaTiO}_3$ 로 나타났다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 일메나이트구조의  $\text{MgTiO}_3$ 에 페로프스카이트구조의  $\text{CaTiO}_3$ 가 고용이 되지 않기 때문에 나타나는 현상이며<sup>6)</sup>, X-선 회절분석으로부터도 확인할 수 있었다.<sup>15)</sup>

한편, MCT재료의 유전특성에 미치는 첨가물의 종류 및 양의 효과를 알아보기 위해 온도계수가 0으로 조정된 조성의 MCT( $x=0.07$ )에  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 2 wt%까지 각각 첨가하였을 때의 밀도, 미세구조, 유전특

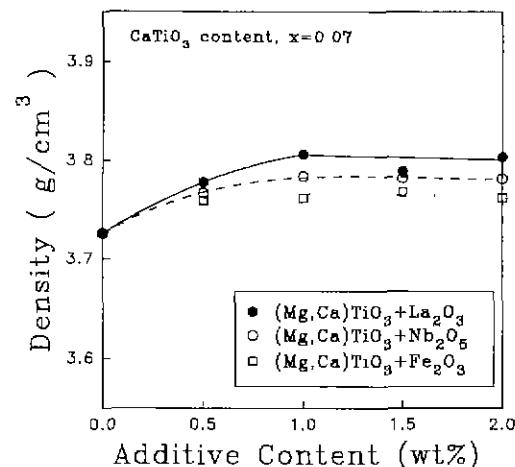


Fig. 3. Effect of dopant and its content on the density of 0.93MgTiO<sub>3</sub>-0.07CaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1350°C for 2 h.

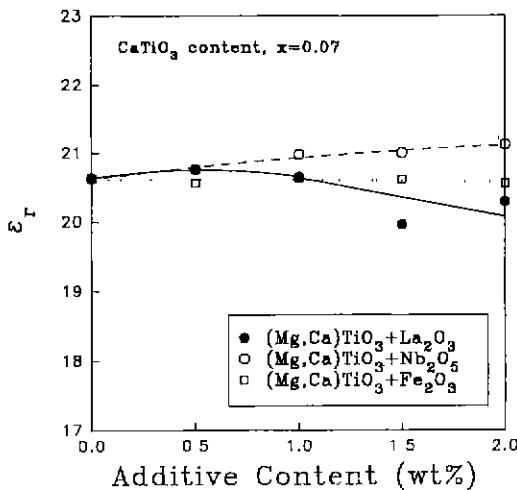


Fig. 4. Effect of dopant and its content on the relative dielectric constant of  $0.93\text{MgTiO}_3-0.07\text{CaTiO}_3$  ceramics sintered at  $1350^\circ\text{C}$  for 2 h.

성의 변화를 조사하였다. Fig. 3은 먼저 첨가량에 따른 밀도의 변화를 보여주는 그림으로 대략 La, Nb, Fe순으로 밀도증가가 일어나는 것을 볼 수 있는데 이는 첨가물들의 원자량( $\text{La}=138.91$ ,  $\text{Nb}=92.906$ ,  $\text{Fe}=55.847 \text{ g/mol}$ ) 차이에 주로 기인하는 것으로 믿어진다. 즉, 원자량이 큰 첨가물을 넣어준 경우 더 높은 밀도가 얻어졌는데, 이는 바로 밀도계산에 원자량이 반영되기 때문이다.

또한, 각 첨가물의 첨가량에 따른 MCT재료의 유전율 변화를 나타낸 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 유전율은 첨가물의 종류나 첨가량에 크게 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 유전율은 결정구조와 구성 이온의 종류에 의해 주로 결정된다는 사실로부터 Fig. 4의 결과를 다음과 같이 이해할 수 있다. 소량의 첨가물은 모상의 결정구조내로 고용될 뿐만 아니라 첨가량도 매우 적어 전체 구성이온중에 매우 소량 존재하는 것이기 때문에 동일한 결정구조를 유지하고 있는 한에는 유전율의 커다란 변화를 기대하기 어렵다. 따라서 이 첨가물에 따른 유전율의 변화는 주로 미세구조나 밀도 등의 변화와 관련지어 해석되어야 할 것으로 생각된다.

한편, 품질계수는 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 유전율과 달리 첨가물의 종류와 첨가량에 따라 매우 민감하게 변화한다는 사실을 알 수 있었는데, 예를 들면, 같은 3가 양이온 중에서도  $\text{Fe}^{3+}$  이온은 첨가량이 증가함에 따라 품질계수의 저하를 유발하는 반면  $\text{La}^{3+}$  이온은 소량의 첨가시에는 오히려 품질계수를 증가시킬 수 있다. 또한 5가 양이온  $\text{Nb}^{5+}$  이온은 첨가량의 증가에도 불구하고 품질계수의 변화가 관찰되지 않는 특징을 보여주고 있다. 이같은 첨가물의 효과들은 마이크로파 유전체의 품질계

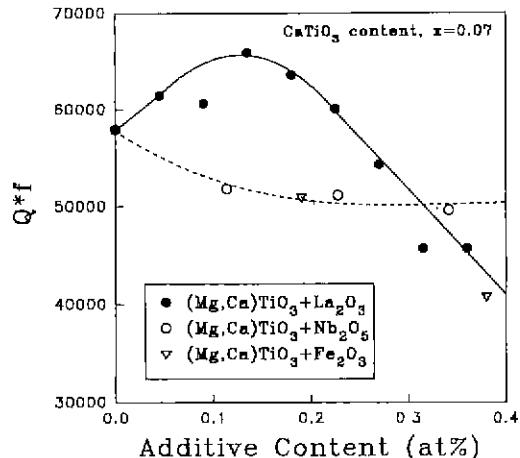


Fig. 5. Effect of the addition of dopant on the quality factor  $Q \cdot f$  in  $0.93\text{MgTiO}_3-0.07\text{CaTiO}_3$  ceramics.

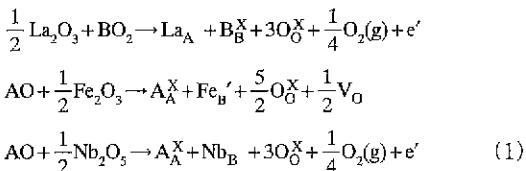
수에 영향을 미치는 인자들을 고려함으로써 해석이 가능할 것으로 생각된다. 즉, 일반적으로 유전체재료에서 품질계수는 재료 내에서 손실을 유발하는 인자들 예를 들면, 격자결합농도와 같은 결합구조 인자와 입자, 기공, 이차상 등과 같은 미세구조 인자로 대별될 수 있다.

마이크로웨이브용 유전체 공진기 소재는 대부분 이온 결합성 상유전체 물질로서 마이크로웨이브대역의 유전특성은 전자분극, 이온분극 그리고 배향분극의 합으로 나타난다. 그런데 마이크로웨이브 대역에서 전자분극이 유전율이나 유전손실에 미치는 영향은 매우 작고 주로 이온분극과 배향분극에 의하여 유전물성이 결정된다. 그리고 이들 이온분극과 배향분극은 격자내에 존재하는 전하결합(charged defects)들-예를 들면 불순물, 격자공공( $V_A$ ,  $V_B^{3+}$ ,  $V_O$ )등의 농도에 의해 결정되므로, 마이크로파 유전체의 유전율과 유전손실은 바로 이 전하결합들과 밀접한 관련을 갖고 있다.<sup>16,17)</sup> 특히 격자공공의 농도가 증가하면 유전손실이 커지게 되는 것으로 잘 알려져 있다.<sup>18)</sup> 따라서 품질계수에 대한 첨가물의 효과를 해석하기 위해서는 이같은 인자들에 미치는 첨가물의 효과를 먼저 고찰하여야 할 것으로 믿어진다. 이를 위해 본 연구에서는 첨가물의 효과를 격자결합의 형성에 미치는 영향과 미세구조에 미치는 영향으로 분리하여 해석하고자 한다.

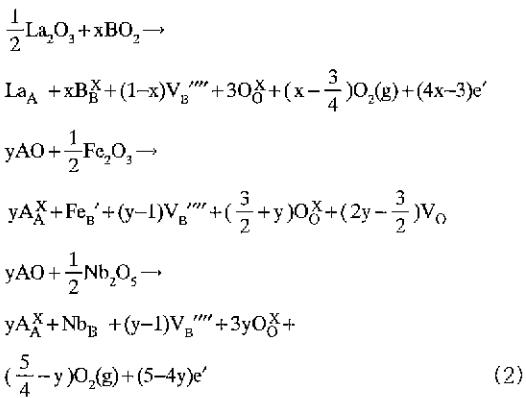
먼저 첨가물이 격자결합의 형성에 미치는 영향을 살펴보았는데, 이를 위해서는 먼저  $\text{ABO}_3$ 형 화합물에 첨가물이 치환 고용될 때의 결합반응을 고려해야 한다.  $\text{ABO}_3$ 형 화합물에는 양이온자리가 A와 B 두 종류로 존재하므로 첨가물을 가해주는 방법에 따라 양이온비 A/B가 바뀌게 되므로 이를 반드시 고려해야 한다.<sup>19,20)</sup> 즉,

아래에 보인 바와 같이 A 격자점(site) 치환형 불순물(여기서는  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 또는 B 격자점 치환형 불순물(여기서는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  또는  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )을 첨가할 때, 첨가하는 방법에 따라 양이온비가  $A/B=1$ 을 유지하면서 첨가되는 경우와  $A/B<1$  또는  $A/B>1$ 인 상태로 첨가되는 경우 등 세 가지로 분류되며 따라서 각각의 경우 결합반응식도 달라지게 된다. 이때 결합반응식은 Kröger-Vink 표기법을 따랐다.

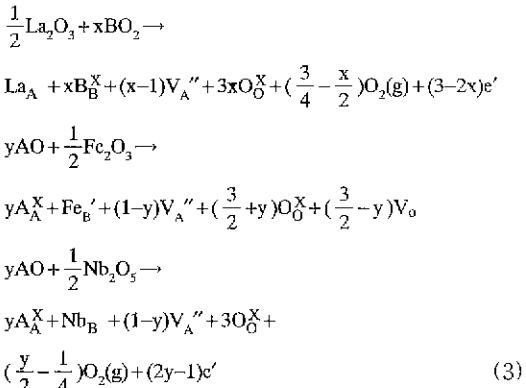
### ① $A/B=1$



### ② $A/B > 1$ ( $x < 1$ & $y > 1$ )



### ③ $A/B < 1$ ( $x > 1$ & $y < 1$ )

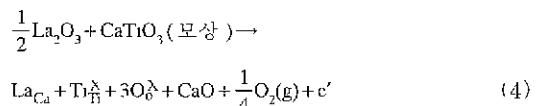


양이온비  $A/B$ 를 1로 유지하면서  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  또는  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 첨가하기 위해서는 반드시 첨가량의 2배 몰수의  $\text{TiO}_2$  또는  $\text{CaO}$ (or  $\text{MgO}$ )를 각각 함께 첨가해야 한다. 그러나 본 연구에서는 A 격자점 치환을 위해서는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 그리고 B 격자점 치환을 위해서는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와

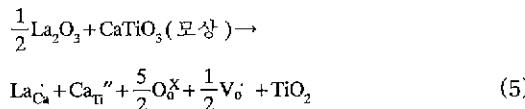
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 각각 단독으로 첨가하였기 때문에 양이온비  $A/B$ 가 1로부터 벗어나게 되는 것이다. 따라서  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 단독으로 첨가한 경우에는 식 (2)와 같은 결합방정식이 그리고  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  또는  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 단독으로 첨가한 경우에는 식 (3)과 같은 결합방정식이 예상된다.

$\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가할 경우  $\text{La}^{3+}$ 이온(이온반경=1.36Å)은  $\text{Mg}^{2+}$ 이온(0.72Å)보다 크기가 매우 크므로  $\text{Mg}$ 자리를 치환하지 못하고 크기가 비슷한  $\text{CaTiO}_3$ 의  $\text{Ca}$ 자리를 치환하여 고용되므로<sup>3)</sup> 격자결함은  $\text{CaTiO}_3$  결정 내에서만 생성되며 이때 결함의 생성은 식 (2)를 따라야 할 것이다. 그러나 페로프스카이트구조에서는  $\text{Ti}^{4+}$ 이온의 높은 하전수로 인해 일반적으로  $\text{V}_{\text{Ti}}^{'''}$ 의 생성이 매우 힘든 것으로 알려져 있다.<sup>19,21)</sup> 따라서 본 연구에서는  $\text{V}_{\text{Ti}}^{'''}$ 가 생성되는 것외의 두 가지 가능성을 생각해 보았다. 첫 번째 가능성으로는  $\text{V}_{\text{Ti}}^{'''}$  생성 대신에 격자점비(site ratio)를 유지하기 위해서는 잉여(excess)의  $\text{Ca}_{\text{Ca}}$ 와  $\text{O}_0$ 이온이 결합하여 새로운 2상인  $\text{CaO}$ 를 형성하는 경우이고, 두 번째 가능성으로는  $\text{V}_{\text{Ti}}^{'''}$  생성 대신에  $\text{Ca}^{2+}$ 이온이  $\text{Ti}^{4+}$ 자리에 치환되는 경우를 고려할 수 있다.<sup>21,22)</sup> 실제로 페로프스카이트구조인  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ 등에서  $\text{Ti}^{4+}$ 이 부족한 경우  $\text{V}_{\text{Ti}}^{'''}$ 의 형성이 매우 힘들기 때문에  $\text{CaO}$ 상이 석출하고 이들이 페로프스카이트 격자내에 규칙적인 배열의  $\text{CaO}$ 층 (ordered  $\text{CaO}$  layer)을 형성하는 것이 실험적으로 확인된 바 있다.<sup>21,22)</sup>

우선 첫 번째 가능성은  $\text{Ti}$ 공공( $\text{V}_{\text{Ti}}^{'''}$ )의 생성대신에 남는  $\text{Ca}^{2+}$ 이온과  $\text{O}^{2-}$ 이온이 결합하여 새로운 2상인  $\text{CaO}$ 를 형성하는 방법으로,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 이 A 격자점을 고용 치환하는 경우 다음과 같은 결합방정식에 의해 결함이 생성될 수 있다.<sup>21,22)</sup>

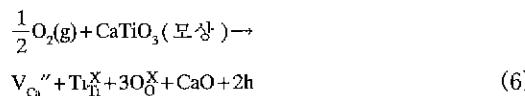


$\text{La}_2\text{O}_3$ 의 첨가는 모상내  $\text{Ti}$ 이온의 부족을 유발하여  $\text{V}_{\text{Ti}}^{'''}$ 가 생성되어야 하나 앞에서 언급한 바와 같이 그 결함의 생성에너지가 매우 커  $\text{V}_{\text{Ti}}^{'''}$ 가 생성되기 매우 힘들다. 따라서 대신에 화학양론을 만족시키기 위하여 잉여의  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{O}^{2-}$ 이온이 결합하여 새로운 제2상인  $\text{CaO}$ 를 형성하는 것이다. 즉  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가  $\text{CaTiO}_3$ 를 치환하게 되면  $\text{Ca}$ 원자와 3/20원자가 남게되어 이것들이  $\text{CaO}$ 와  $1/4\text{O}_2(\text{g})$ 가 되면서 한 개의 전자를 내어놓게 된다.<sup>21,22)</sup> 두 번째 가능성으로는  $\text{Ti}$ 공공( $\text{V}_{\text{Ti}}^{'''}$ )의 생성대신  $\text{Ca}^{2+}$ 이온이  $\text{Ti}^{4+}$ 자리에 치환되는 아래와 같은 방법이 있을 수 있으며, 실제로 이의 가능성에 대한 보고도 있었다.<sup>21)</sup>



그러나 Ca이온의 크기(1.34Å)와 Ti이온의 크기(0.605 Å)를 고려할 때  $\text{CaTiO}_3$ 격자내에서 Ti자리를 Ca이온이 치환하기는 매우 어려울 것으로 보이며 실제 실험적으로도 관찰된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 이러한 가능성을 배제하였다.

한편,  $\text{CaTiO}_3$ 은 소결온도인 1350°C, 공기중에서 p형 비화학양론 특성을 나타내는 것으로 잘 알려져 있다.<sup>19-21,23-25)</sup> 따라서  $\text{V}_{\text{Ti}}^{'''}$ 가 생성되기 힘들다는 점을 고려하면 다음과 같은 결합 방정식을 예상할 수 있다.



이는  $\text{V}_{\text{Ti}}^{'''}$ 의 생성대신  $\text{CaO}$ 의 생성을 고려하였을 때의 p형 비화학양론 반응식이며, 이 식에서 알 수 있는 바와 같이 순수한  $\text{CaTiO}_3$ 는 소결하였을 때  $\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ 의 비화학양론 조성을 갖게될 것임을 알 수 있다. 따라서 Ca자리를 치환하는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 을 첨가하면 첨가량의 증가에 따라  $\text{Ca}$  공공의 농도는 감소하는 반면 쇼트키(Schottky)법칙에 따라 O 공공의 농도는 증가하게 된다. 이를 Fig. 6에

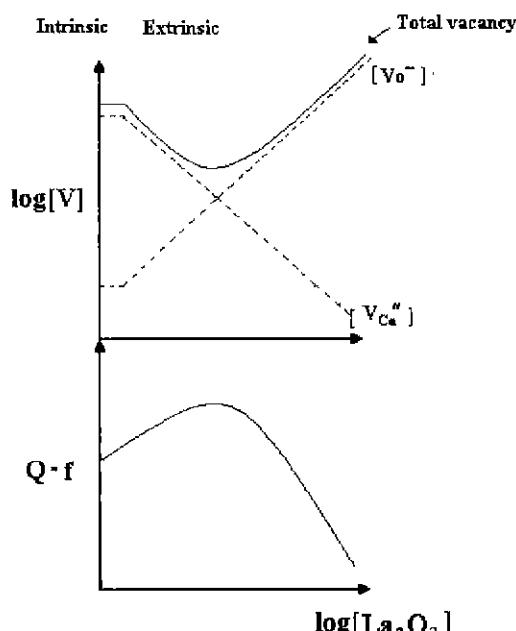
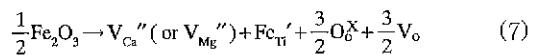


Fig. 6. Schematic illustrating the variations of defect concentration and resultant  $Q \cdot f$  in  $(1-x)\text{MgTiO}_3 - x\text{CaTiO}_3$  ceramics with addition of  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

도식적으로 나타내었는데, 여기서 알 수 있는 바와 같이 격자내 전체 공공의 농도는  $\text{La}$ 의 첨가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보이게 된다. 그런데 격자내에 존재하는 이같은 공공은 마이크로파 유전체의 손실과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있는데<sup>18)</sup>, 즉 공공의 전체농도가 증가하면 유전손실 또한 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 Fig. 6으로부터  $\text{La}$ 의 첨가에 따라 유전손실이 감소하다가 다시 증가(품질계수는 증가하다가 다시 감소)하게 될 것을 예상할 수 있다.

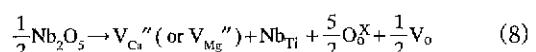
$\text{La}_2\text{O}_3$  첨가에 따른 MCT재료의 품질계수 변화를 나타낸 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 품질계수는 Fig. 6의 예측과 잘 일치한다. 즉  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 0.135 at%(0.75 wt%) 첨가할 때까지는 품질계수 값이 증가하다가 그 이후에 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 0.135 at%에서의 품질계수는 66,000으로 측정되었으며 이를  $\text{La}$ 을 전혀 첨가하지 않은 경우와 비교하면 품질계수가 약 10% 향상되었음을 알 수 있다.

반면, Ti자리를 치환하는 것으로 알려진<sup>19-21,23-25)</sup>  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가하는 경우에도 단독( $y=0$ )으로 첨가하였기 때문에 식 (3)에 따른 결합반응식에 의해 아래와 같이 격자내에 결합이 생성된다.



그러나 여기에서는 앞의 경우와 달리  $\text{VCa}^{'''}(\text{VMg})$  뿐만 아니라  $\text{V}_6'$ 도 동시에 생성되므로 전체 격자공공의 양은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  첨가에 따라 항상 증가하게 되며, 따라서 품질계수의 값이 저하될 것을 예상할 수 있다. 이 결합식으로부터  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 결합농도 변화와 그에 따른 품질계수의 변화를 도식적으로 그려보면 Fig. 7과 같이 나타낼 수 있으며 이러한 경향은 Fig. 5에서 확인할 수 있다.

또한, 역시 Ti자리를 치환하는 것으로 알려진<sup>19-21,23-25)</sup>  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 경우에도 단독으로 첨가되었기 때문에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 유사한 다음과 같은 결합반응에 의해 격자결합이 생성된다.



이때에도  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 을 첨가할 때와 마찬가지로  $\text{V}_{\text{Ca}}^{'''}(\text{V}_{\text{Mg}}^{'''})$  뿐만 아니라  $\text{V}_6'$ 도 동시에 생성되므로 전체 격자공공의 양은 첨가량에 따라 항상 증가하게 되며, 따라서 품질계수의 값이 저하될 것으로 예상된다. 이때  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 보다  $\text{V}_6'$ 이 적게 생성되므로 첨가량에 따른 품질계수 저하가  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 보다는 작을 것으로 기대되며 이는 Fig. 5에서 확인할 수 있다. 그런데 Fig. 5를 보면  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 경우에는 품

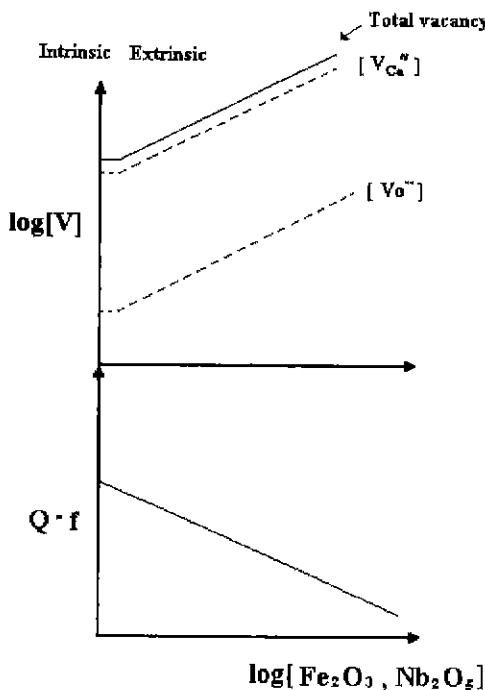


Fig. 7. Schematic illustrating the variations of defect concentration and resultant  $Q \cdot f$  in  $(1-x)\text{MgTiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$  ceramics with addition of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  or  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

질계수가 저하되다가 일정하게 유지되는 듯 한데 이는 미세조직의 영향을 고려하지 않았기 때문으로 믿어지며 미세조직의 영향은 뒤에서 언급할 예정이다. 아무튼 이와 같이 격자결합 농도와 품질계수는 밀접한 관계를 갖고 있음을 알 수 있었으며,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  또는  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 와  $\text{MgO}$  또는  $\text{CaO}$ 를 함께 첨가함으로써 양이온비  $A/B = 1$ 을 유지하면서 첨가물의 효과를 살펴보면 결합농도가 유전손실에 미치는 영향을 좀 더 정량적으로 해석할 수 있을 것으로 생각된다.

한편, 공진주파수의 온도계수( $\tau_i$ )에 미치는 첨가물의 영향을 Fig. 8에 나타내었는데, 첨가물이 유전손실 뿐만 아니라 온도계수에도 영향을 끼치고 있음을 알 수 있다. 즉,  $(1-x)\text{MgTiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$  재료의 Ca 자리를 치환하는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 0.5 wt% 첨가하였을 경우에는  $\tau_i$  가 음의 방향으로 이동하였고, 반면에 Ti 자리에 치환하는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  또는  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 동일량 첨가하면 양의 방향으로 이동하였다. 이로부터  $\tau_i=0$ 인 조성은 전자의 경우  $\text{CaTiO}_3$ 의 양이 증가하는 쪽으로, 후자의 경우에는  $\text{CaTiO}_3$ 의 양이 감소하는 쪽으로 이동할 것으로 예상된다.

첨가물이 미세조직에 미치는 영향을 알아보기 위하여  $\tau_i=0$ 인 조성의 MCT 재료에  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 그리고  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

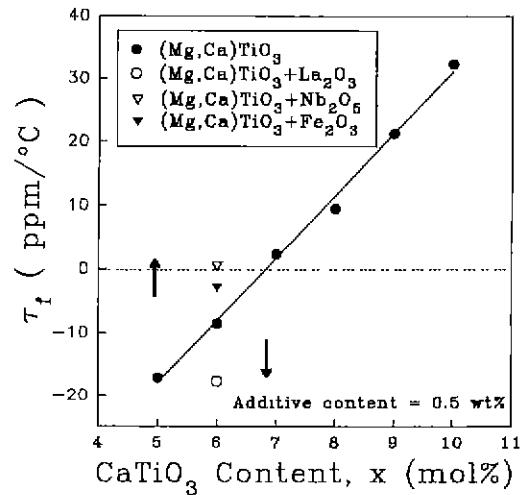


Fig. 8. Effect of addition of dopants on  $\tau_i$  in  $(1-x)\text{MgTiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$  ( $x=0.07$ ) ceramics. Note that the  $\text{CaTiO}_3$  content  $x$  for zero  $\tau_i$  is affected by the addition.

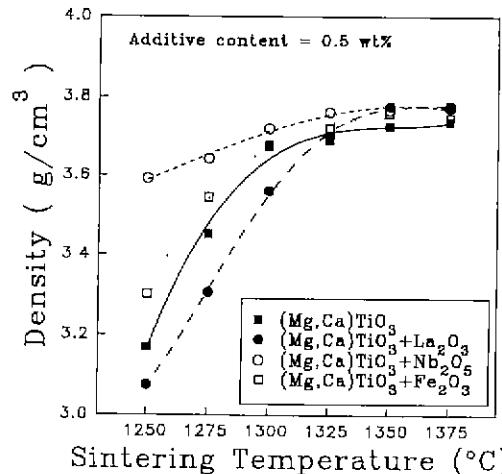


Fig. 9. Variations of the sintered density with sintering temperature for 0.93 $\text{MgTiO}_3\text{-}0.07\text{CaTiO}_3$  ceramics.

를 각각 0.5 wt% 첨가한 시편의 밀도를 Fig. 9에 나타내었다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 가해진 첨가물 중에서  $\text{La}_2\text{O}_3$ 는 치밀화를 저해하는 반면  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 나  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 는 치밀화를 증진시키는 효과를 나타내었다. 그런데 이같은 밀도에 대한 첨가물의 효과를 Fig. 10의 유전율에 대한 첨가물의 효과와 비교해보면 그 경향이 매우 유사함을 알 수 있다. 즉,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가하면 소결밀도의 저하뿐만 아니라 유전율 또한 감소하는 반면,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 나  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 는 소결밀도의 증진과 아울러 유전율의 증가를 야기함을 알 수 있다. 또한 순수한 MCT재료에서도 소결온도의 증가에

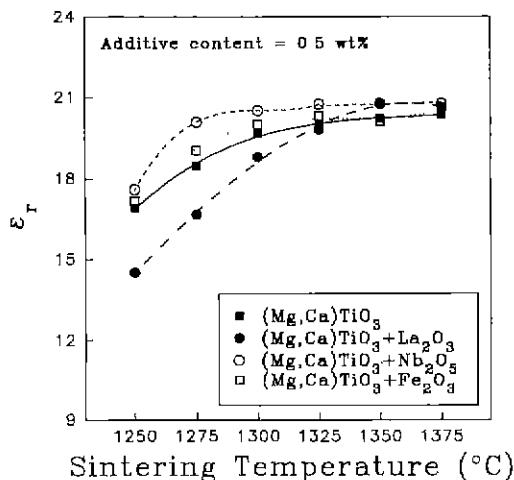


Fig. 10 Variations of the relative dielectric constant with sintering temperature for the doped 0.93MgTiO<sub>3</sub>-0.07CaTiO<sub>3</sub> ceramics.

따라 밀도와 유전율이 동시에 증가하는 것으로부터 유전율은 재료의 밀도에 비례함을 알 수 있다. 따라서 Fig. 10에서 관찰된 유전율에 대한 첨가물의 효과는 단순히 미세조직의 변화(밀도변화)에 기인할 뿐 결정내부의 유전율변화에 직접적인 영향을 끼치는 것으로는 생각되지 않는다.

또한, 미세조직변화가 품질계수에 미치는 영향을 알아보기 위해 소결온도에 따른 MCT 재료의 품질계수 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 순수한 MCT의 경우 소결온도의 증가에 따라 품질계수가 증가하다가 1325°C에서 66,000으로 최대 값을 나타내며 그보다 높은 온도

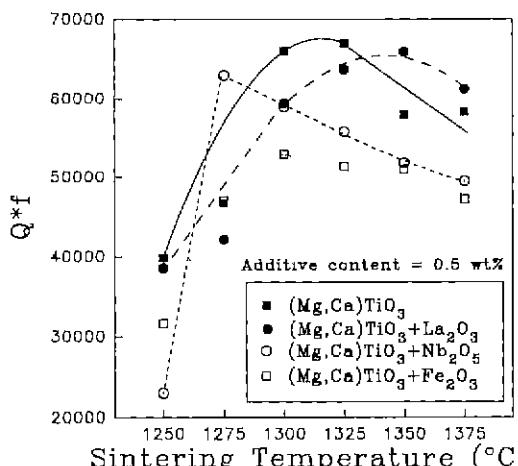
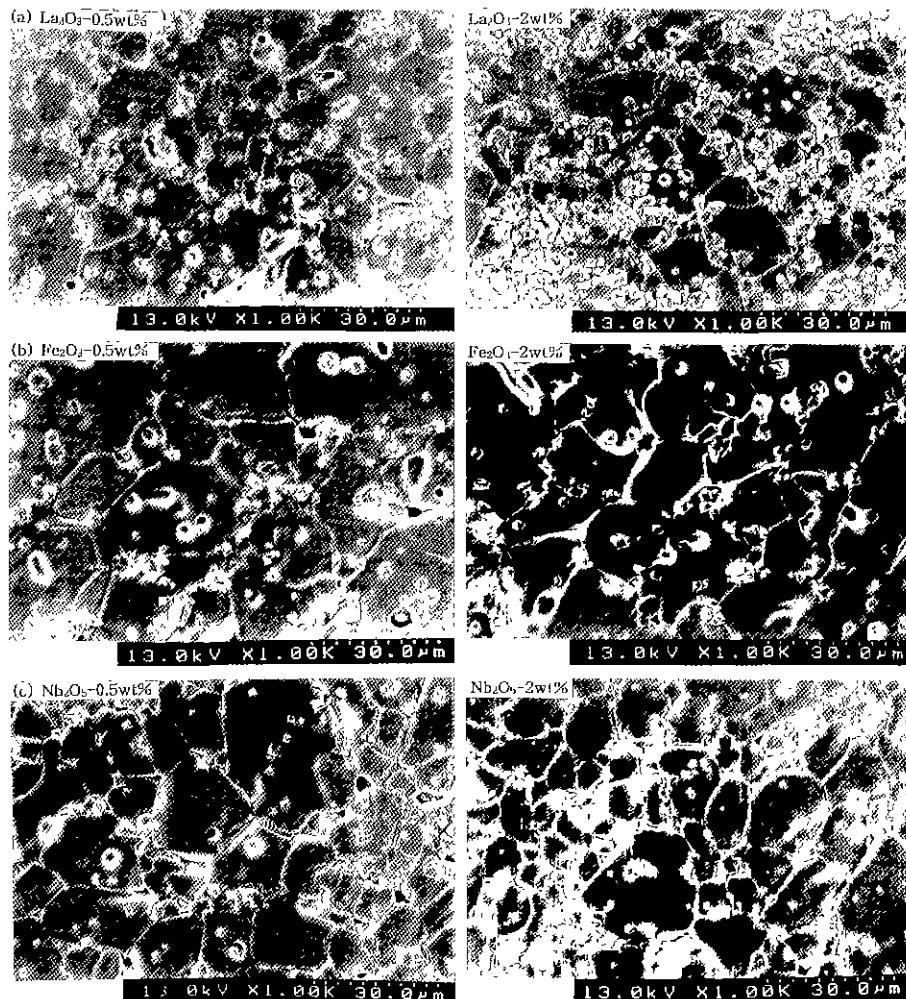


Fig. 11. Variations of the quality factor  $Q_f$  with sintering temperature for the doped 0.93MgTiO<sub>3</sub>-0.07CaTiO<sub>3</sub> ceramics.

에서는 다시 감소함을 볼 수 있다. 또한 첨가물이 가해진 경우에도 품질계수값이 최대가 되는 온도는 다르지만 전체적으로 소결온도에 대한 품질계수의 변화가 유사한 경향을 보임을 알 수 있다. 그런데 여기서 주목해야 할 것은 최대 품질계수값이 얻어지는 온도가 첨가물의 종류와 양에 따라 변화한다는 사실이다. 즉, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우에는 최대치가 얻어지는 온도가 감소하는 반면, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에는 온도가 증가한다는 점이다. 이를 앞에서의 밀도에 대한 첨가물의 효과(Fig. 9)-즉, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 치밀화 온도를 감소시키는 반면 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 증가시킨다는 점과 비교해 보면 Fig. 11에서 관찰된 소결온도의 증가에 따른 품질계수의 증가는 미세조직상의 밀도증가로 설명될 수 있다. 그러나 충분히 치밀화가 이루어진 이후에는 소결온도가 증가하면 할수록 미세조직상의 입자크기 증가가 일어나게 되는데, 이같은 입경의 증가는 Fig. 11에서 관찰된 최대치 이후에서 소결온도의 증가에 따른 품질계수의 감소와 밀접한 관련이 있는 것으로 믿어진다.

실제로 Fig. 11에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 시편에서 치밀화가 이루어진 이후인 1350°C의 데이터를 살펴보면 품질계수의 값이 La > MCT > Nb > Fe순으로 커짐을 볼 수 있는데, 이를 미세구조(Fig. 12)와 연관시켜보면 La를 첨가한 경우에 입자크기가 제일 작고 균일하고 Fe를 첨가한 경우에는 입자크기도 크고 미세구조가 매우 불균일함을 알 수 있다. 따라서 미세구조 역시 품질계수에 영향 미치며, 미세구조가 균일할수록, 그리고 결정립의 크기가 작을수록 품질계수는 높아짐을 알 수 있다. 결국, 품질계수는 소결필드에 의존할 뿐만 아니라, 미세구조의 변화에 따라서도 달라질 수 있다는 사실을 간접적으로 확인할 수 있다.; Fig. 12는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 각각 0.5~2 wt% 첨가하여 1350°C에서 소결한 시편의 미세구조로, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하면 입자의 크기가 작아지고 그 분포 또한 균일해지는 반면, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에는 입성장이 크게 일어난 것을 볼 수 있으며 아울러 미세조직도 매우 불균일해지는 것을 관찰할 수 있다. 또한 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우에는 첨가량의 증가에 따라 입자의 크기가 감소하는 경향을 보인다. 따라서 첨가물에 의한 품질계수의 변화는 가해진 첨가물이 격자이온들을 치환하므로써 격자내 결합농도의 변화를 유발하기 때문만이 아니라 재료내의 물질이동에 영향을 끼치므로써 미세조직의 변화를 유발하고 이들이 다시 품질계수에 영향을 미치기 때문으로 해석할 수 있다.

한편, 첨가물이 미세조직에 미치는 영향으로 고용한 계를 아울러 고려해야 할 것으로 믿어지는데, 그 이유는 고용한계 이상의 첨가물은 입계부근에 석출되어 입계이동을 방해함으로써 입성장을 억제할 수 있기 때문이다.



**Fig. 12.** Microstructures of the doped  $0.93\text{MgTiO}_3-0.07\text{CaTiO}_3$  ceramics. (a)  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and (c)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -doped samples

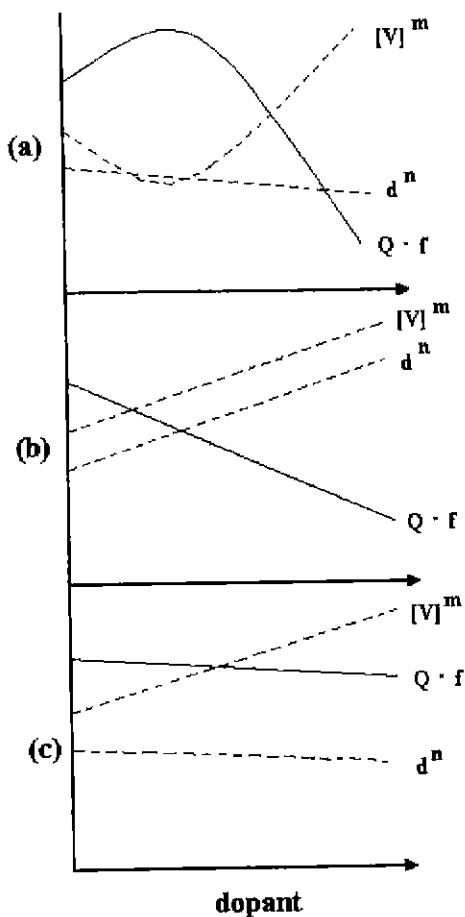
실제로 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  또는  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 고용한계가 알려져 있지 않아 정확한 예측은 할 수 없으나)  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 2 wt% 첨가하였을 때 입자에 많은 이차상이 나타나는 것을 관찰할 수 있었으며 이로 인한 입성장의 억제는 품질 계수의 향상을 가져옴을 알 수 있었다.

결국, 첨가물의 효과를 격자결합의 농도에 미치는 효과와 미세구조에 미치는 효과로 분리해서 생각해야 하며, 이들 두 가지 인자가 모두 마이크로파 유전체의 특성에 지대한 영향을 끼치고 있음을 알 수 있었다. 즉 격자공공의 농도가 작을수록, 밀도가 높을수록, 입자의 크기가 작고 균일할수록 품질계수는 증가함을 알 수 있었다. 이는 다음과 같은 관계식으로 표현될 수 있을 것으로 생각되며, Fig. 13에 입자크기와 격자공공의 농도가  $Q \cdot f$  값에 미치는 영향을 도식적으로 나타내었다.

$$Q \cdot f \propto [V]^{-m} \times d^{-n} \quad (m, n > 0) \quad (9)$$

여기에서  $d$ 는 입자의 평균크기를 나타내며, 결국 품질계수는 격자공공의 농도와 입자크기의 곱에 반비례함을 알 수 있다.

$\text{La}_2\text{O}_3$ 을 첨가하였을 때는 (Fig. 13 (a)) 그 첨가량에 따라 격자공공의 농도는 감소하였다가 증가하고 입자크기는 점차 감소한다. 따라서 결국 품질계수는 증가하였다가 감소하게되는 포물선을 그리게 된다. 그러나  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우에는 (Fig. 13 (b)) 격자공공의 농도와 입자크기가 다함께 증가함으로써 품질계수는 감소하게 되고,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 경우에는 (Fig. 13 (c)) 격자공공의 농도는 증가하나 입자의 크기가 점차 감소하므로 품질계수의 값이 거의 일정하게 유지됨을 유추할 수 있고 이는 Fig. 5의



**Fig. 13.** A model for describing the effect of dopant on the quality factor in  $(1-x)\text{MgTiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$  ceramics in the view point of the change in both defect concentration and grain size.  
(a)  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and (c)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -doped samples

결과와 잘 일치한다.

#### 4. 결 론

$(1-x)\text{MgTiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$ 계 유전체 공진기 소재의 마이크로파 유전특성에 미치는 첨가물의 영향을 알아보기 위하여,  $\text{La}_2\text{O}_3$ (Ca이온자리 치환),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Ti이온자리 치환), 또는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ti이온자리 치환)를 첨가제로 선택하여 이들 첨가제의 종류와 첨가량에 따른 마이크로웨이브 유전특성의 변화를 고찰하였으며 이를 결합농도와 미세구조의 변화와 관련지어 해석하였다. 그 결과  $(1-x)\text{MgTiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$ 계 세라믹스에서 마이크로파 유전특성에 대한 첨가물의 효과는 격자결합의 농도에 미치는 효

과와 미세구조에 미치는 효과로 각각 분리해서 고려되어야 하며, 이들 두 가지 인자가 모두 마이크로파 유전체의 특성에 지대한 영향을 끼치고 있음을 알 수 있었다. 즉, 유전율은 주로 재료의 밀도변화에 민감한 반면, 품질계수는 밀도뿐만 아니라 입자크기와 격자결합 농도에 의해서도 크게 영향을 받는다는 사실을 알 수 있었다. 그리고 이같은 사실은 가해진 첨가물이 격자이온들을 치환하므로써 격자내 결합농도의 변화를 유발하기 때문만이 아니라 재료내의 물질이동에 영향을 끼치므로써 미세조직의 변화를 유발하고 이들이 다시 품질계수에 영향을 미치기 때문에 해석할 수 있다. 아울러 첨가물이 미세조직에 미치는 영향으로 고용한계를 고려해야 할 것으로 믿어진다. 즉, 고용한계 이상의 첨가물은 입계부근에 석출되어 입계이동을 방해함으로써 입성장을 억제할 수 있기 때문이다. 실제로  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 2 wt% 첨가하였을 때 입계에 많은 이차상이 나타나는 것을 관찰할 수 있었으며 이로 인한 입성장의 억제는 품질계수의 향상을 가져옴을 알 수 있었다.

#### REFERENCES

1. 박창엽, “강유전체를 이용한 이동통신용 마이크로파 소자의 개발동향,” *The Electronic Parts & Components Monthly*, **94**(4), 100-09 (1994)
2. 이재신 등, “유전체 공진기를 이용한 고주파 통신부품 기술동향,” DRF-T-92010 (1992).
3. 深尺 敦司, 佐藤 拓郎, “チタン酸 バリウム 實用化研究年報,” **29**, XXIX-159-1015 (1980).
4. K. Wakino, “Recent Development of Dielectric Resonator Materials and Filters in Japan,” *Ferroelectrics*, **91**, 69-86 (1989).
5. 김왕섭, 김경용, “ $\text{MgTiO}_3$ 계 세라믹스의 고주파 유전 특성,” *한국재료학회지*, **5**(2), 246-50 (1995).
6. S. J. Schneider, Jr. (Ed.), *Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, pp.1114, ASM, 1991.
7. K. Tatsuki, “Dielectric Properties of  $\text{PbO-ZrO}_2\text{-ReO}_X$  Ceramics at Microwave Frequency,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(Suppl. 26-2), 80-82 (1987).
8. 岡崎 清, 세라믹 유전체공학, pp. 341-46, 이경희 역, 대광출판사, 서울 (1991).
9. K. Wakino et al., “Dielectric Materials for Dielectric Resonator,” in *1976 Joint Convention Record of Four Institute of Electrical Engineers*, No. **235**, Japan (1976).
10. V. M. Ferreira, F. Azough, J. L. Baptista and R. Freer, “Magnesium Titanate Microwave Dielectric Ceramics,” *Ferroelectrics*, **133**, 127-32 (1992).
11. V. M. Ferreira, J. L. Baptista, S. Kamba and J. Petzelt, “Dielectric Spectroscopy of  $\text{MgTiO}_3$ -Based Ceramics in the 109-1014 Hz Region,” *J. Mater. Sci.*, **28**, 5894-5900 (1993).

12. V. M. Ferreira and J. L. Baptista, "Preparation and Microwave Dielectric Properties of Pure and Doped Magnesium Titanate Ceramics," *Mater. Res. Bull.*, **29**(10), 1017-23 (1994).
13. V. M. Ferreira, J. L. Baptista, J. Petzelt, G. A. Komandin and V. V. Voitsekhovskii, "Loss Spectra of Pure and La-Doped  $\text{MgTiO}_3$  Microwave Ceramics," *J. Mater. Res.*, **10**(9), 2301-05 (1995).
14. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-8*, 402-10 (1960).
15. D. C. Woo et al., "Microwave Dielectric Properties of MCT Ceramics," presented at the *Pacific Rim Ceramic Societies Meeting*, Cairns, Australia, July 14-17 (1996).
16. W. Cochran, 格子振動, pp. 109-23, 丸善, Tokyo (1975).
17. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Second edition, pp. 937-45, John Wiley & Sons, New York (1976).
18. 平原誠一郎 et al., "チタン酸鹽系誘電體 のマイクロ波特性," pp. 66-69, in 第11回 電子材料部會セミナー, Tokyo, Japan (1993)
19. N. -H. Chan and D. M. Smyth, "Defect Chemistry of Donor-Doped  $\text{BaTiO}_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 285-88 (1984).
20. Helen M. Chan, Martin P. Harmer and Donald M. Smyth, "Compensating Defects in Highly Donor-Doped  $\text{BaTiO}_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(6), 507-10 (1986)
21. 한영호, "CaTiO<sub>3</sub>에서 양이온 비화학양론," *한국재료학회지*, **2**(3), 207-12 (1992).
22. M. Cet and D. Kolar, "Solubility of CaO in CaTiO<sub>3</sub>," *J. Mater. Sci.*, **29**, 6295-6300 (1994).
23. W. L. George and R. E. Grace, "Diffusion of Point Defects in Calcium Titanate," *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 889-92 (1969).
24. W. L. George and R. E. Grace, "Formation of Point Defects in Calcium Titanate," *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 881-87 (1969).
25. 정재호, 한영호, 박순자, "Ca와 Nb가 첨가된 BaTiO<sub>3</sub>의 결합 화학," *한국재료학회지*, **4**(7), 798-807 (1994).