

CaTiO₃-La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃ 계의 고주파 유전특성

박찬식, 이경호*, 김경용
한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터
*순천향대학교 신소재공학과

Microwave Dielectric Characteristics of CaTiO₃-La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃ System

Chan-Sik Park, Kyung-Ho Lee* and Kyung-Yong Kim
Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology
*Department of Materials Sci. and Eng., Soonchunhyang University

(1999년 4월 13일 접수, 1999년 5월 4일 게재승인)

초 록 : CaTiO₃의 유전적 특성의 문제점을 해결하기 위해 CaTiO₃에 복합페로브스카이트 구조를 갖는 La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃를 고용시켜 마이크로파 유전특성을 조사하였다. XRD분석을 통하여 CaTiO₃에 La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃를 첨가하면 고용체가 형성되며, 구조적으로는 Orthorhombic구조에서 La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃의 첨가량이 증가함에 따라 단사정 대칭의 고용체형으로 바뀌어 가는 것을 확인할 수 있었다. (1-x)CaTiO₃+xLa(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃에서 x값이 0.3일 때 유전율 49, 온도계수+14ppm/°C, Q×f₀ 값은 17000인 재료를 제조할 수 있었다.

Abstract : CaTiO₃-La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃ solid solutions were prepared in order to improve the microwave dielectric properties of CaTiO₃. XRD analysis revealed that the crystal structure of the solid solution changed from orthorhombic to monoclinic as the amount of La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃ increased. When x=0.3 in (1-x)CaTiO₃ + xLa(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃, the dielectric constant was 49, the temperature coefficient of resonance frequency was +14ppm/°C and Qxf₀ was 17000.

1. 서 론

고주파 유전체 재료의 특성은 유전율, 품질계수(Q), 공진주파수의 온도계수(τ_f) 등의 항목으로 평가된다. 지금까지 개발된 재료를 살펴보면 유전율이 높을 경우 Q값이 낮으며, Q값이 높으면 유전율이 낮다. 그리고 실용가능한 온도계수는 ± 10 ppm/°C 정도이나 이러한 특성을 갖는 재료는 극히 제한적인 유전율대에 한정되어 있다. 최근 정보통신의 급속한 발달에 따라 다양한 형태의 통신서비스가 생겨나고 이로 인하여 사용주파수 범위가 넓어지고 있으며, 고주파 대역으로 이동되고 있다. 따라서 이러한 추세를 만족시켜주기 위해서는 각각의 주파수 대역에 적용이 가능한 다양한 유전율 대의 고주

파 유전체 재료의 개발이 필요하다.

지금까지 개발된 고주파 유전체 재료로는 20-30 정도의 비교적 낮은 유전율을 갖지만 100,000 이상의 Q×f₀값을 갖는 Ba(M_{1/3}Ta_{2/3})O₃ (M=Mg, Zn)^{1,2)}와 유전율이 35-40이며 Q×f₀값이 40,000-50,000 정도인 BaO-TiO₂계의 BaTi₄O₉과 Ba₂Ti₁₉O₂₀³⁾ 및 ZrO₂-SnO₂-TiO₂계의 (Zr_{0.8},Sn_{0.2})TiO₄⁴⁾가 있다. 유전율이 70-90인 BaO-Ln₂O₃-TiO₂계⁵⁾ (Ln=Nd, Sn 등)와 유전율 100-250을 갖는 PbO-Nb₂O₅계가 개발 중에 있으나 온도계수 등의 해결에 어려움을 안고 있다. 이처럼 지금까지 연구개발된 고주파용 유전재료들에 대해 살펴보면 40-60 및 100 이상의 유전율을 갖는 재료의 연구개발이 미흡하다는 것을 알 수

있다.

CaTiO₃는 고주파대역에서 유전율 170으로 높은 유전율을 가지나 공진주파수의 온도계수가 +800 ppm/°C로 높아 응용에 제한이 있다.^{6,7)} 따라서 CaTiO₃에 다른 물질을 고용시켜 유전 특성을 보완하려는 연구가 진행되어왔다.⁸⁾ 본 연구에서도 CaTiO₃의 유전적 특성의 문제점을 해결하기 위해 CaTiO₃에 복합페로브스카이트 구조를 갖는 La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃를 고용시켜 그동한 취약 유전율대로 지적되어온 유전율 40-50 대역에서 응용 가능성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 출발물질로는 순도 99.9%인 CaTiO₃와 La₂O₃, MgO, Ta₂O₅(High Purity Chemicals Co., Japan)를 사용하였다. La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃를 합성하기 위하여 La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃가 되게 정확하게 평량한 후에, 지르코니아 불과 에탄올을 함께 섞어서 폴리에틸렌 병에서 16~17시간 동안 혼합한 후 1100°C에서 3시간 하소하였다. 하소된 분말을 (1-x)CaTiO₃ + xLa(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃의 조성으로(x=0~0.5) 10⁻⁴g까지 정확히 평량한 후 지르코니아 불과 증류수를 매체로 16~17시간 습식혼합하였으며 혼합완료 30분전에 결합제로 PVA 5% 수용액을 중량비로 8% 첨가하였다. 건조된 시료를 325mesh 채로 채가름한후 이 분말을 직경 15mm 원형 금형을 이용하여 1ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 대기중에서 소결하였으며, 소결조건은 1500°C와 1550°C에서 3시간 동안 소결하였다.

소결된 시편을 KSL 3114에 의거하여 겔보 기 밀도를 측정하였고 연마된 시편을 1450°C에서 15분간 열부식시킨후 전자주사현미경을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 또한 소결체의 상변화를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 하였다.

한편, 마이크로파 유전특성을 측정하기 위해 소결된 시편을 두장의 은판사이에 넣고 Network Analyzer(HP8510A)를 사용하여 Hakki-Colemann 방법⁹⁾으로 TE₀₁₁ 공진주파수와 삽입손실 그리고 3 dB 대역폭을 측정하여

유전체의 품질계수와 유전율을 계산하였다. 공진주파수의 온도계수는 25°C와 65°C에서의 공진주파수를 측정하여 다음식으로부터 구하였다.

$$\tau_f = \frac{f_{65} - f_{25}}{f_{25}(65 - 25)} \times 10^6 \text{ (ppm/}^\circ\text{C)}$$

3. 결과 및 고찰

CaTiO₃는 대표적인 perovskite구조를 가지는 재료로서 orthorhombic의 단위정을 가지는 재료로 a=5.381, b=7.645, c=5.443Å의 격자구조를 가지며¹⁰⁾, La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃는 B 자리에 1:1규칙화가 존재하며 단사정 대칭을 나타내는 두배의 페로브스카이트 단위포를 가지는 것으로 보고되고 있다.¹¹⁾ 한편 A자리는 12배위, B자리는 6배위, O는 6배위임을 고려하여 Shanon¹²⁾이 제시한 이온반경을 기준으로 tolerance factor를 계산하면 CaTiO₃는 0.966이고, La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃는 0.932의 값을 가진다. 따라서 이렇게 유사한 구조를 가지는 CaTiO₃와 La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃는 고용체를 형성하는 것으로 판단되며, 본 실험에서 제조된 순수한 CaTiO₃의 회절곡선과 La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})

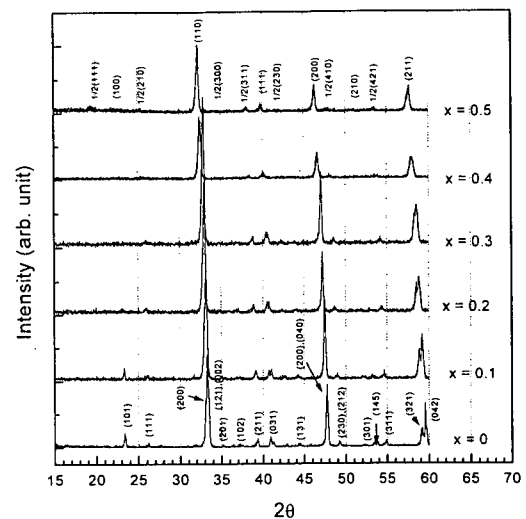


Fig. 1. XRD profiles of (1-x) CaTiO₃+xLa (Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃

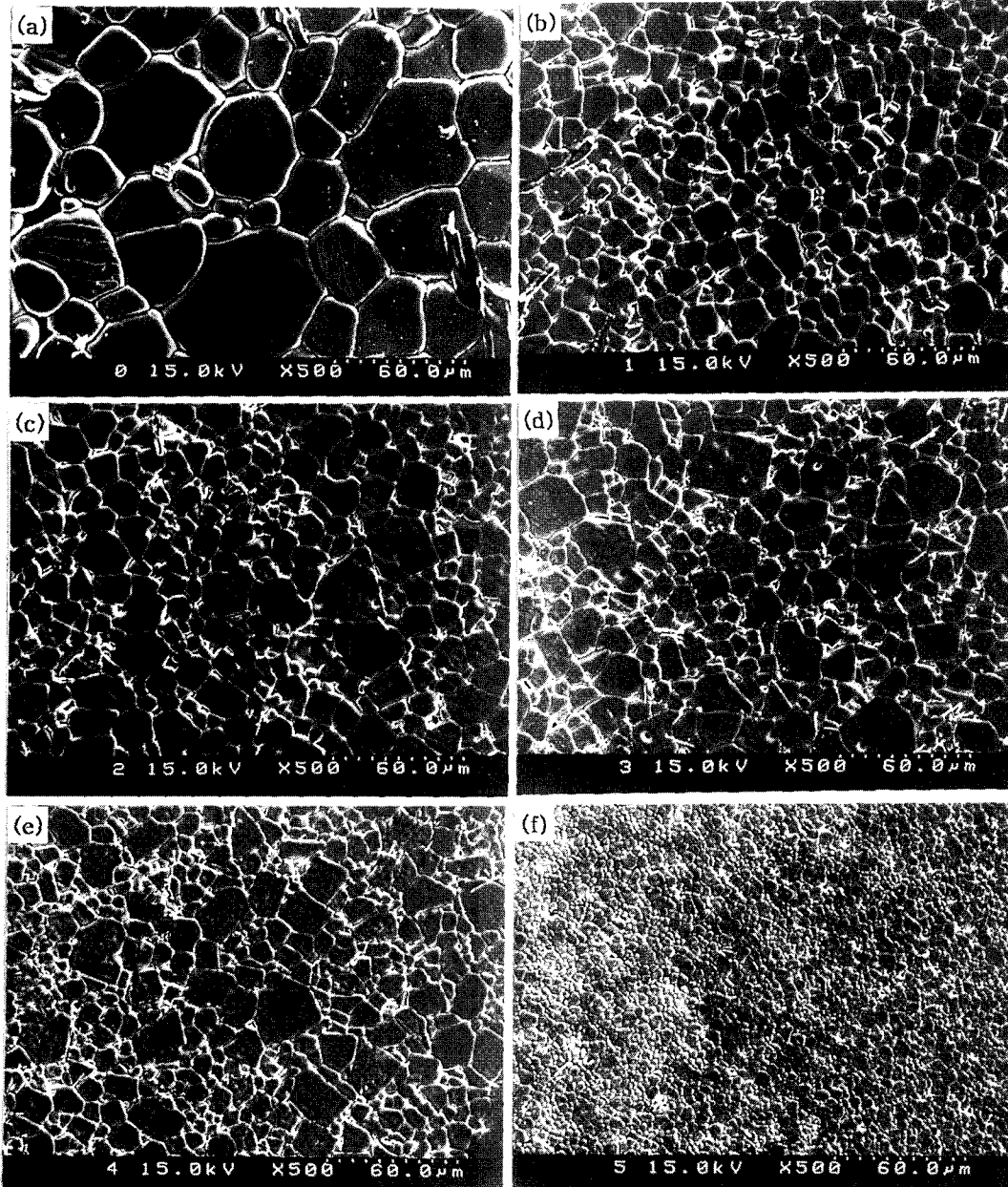


Fig. 2. Microstructures of $(1-x)\text{CaTiO}_3+x\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ ceramics sintered at 1550°C for 3 hrs: (a) $x=0$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.2$, (d) $x=0.3$ (e) $x=0.4$ and (f) $x=0.5$

O₃의 첨가량에 따른 회절곡선의 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig.1에서 CaTiO₃의 면지수는 orthorhombic에 근거하여 나타낸 것이고, CaTiO₃-La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃ 고용체의 면지수는 cubic perovskite unit cell에 근거하여 나타낸 것이

다. La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃의 첨가량이 증가함에 따라 CaTiO₃에서 보이던 (101)피크(고용체의 (100)회절곡선에 해당)의 회절강도가 감소하고, La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃의 첨가량이 0.5mol인 경우에 1/2(111)의 초격자회절선이 19°근처에서 나타나는 것을 볼 수 있다. (101)피크의 회

절강도가 감소하는 것은 치환량이 증가함에 따라 atomic scattering factor가 감소하기 때문이다.

Fig.1에서 1/2(111)면은 입방정 단순 페로브스카이트를 기준으로 페로브스카이트의 단위포가 두배가 되었음을 의미하는 것으로 이는 B자리의 양이온이 1:1 규칙화된 구조를 의미하며, 1/2(210)과 1/2(300)는 cubic에서 monoclinic으로 전이될 때 일어나는 양이온 변위에 의한 결과이다.¹³⁾ 그리고 1/2(311)은 anti-phase tilt에 의해 나타나는 면으로 이는 CaTiO_3 - $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 고용체가 anti-phase tilt의 구조를 갖는다는 것을 의미한다.^{13,14)}

따라서 CaTiO_3 에 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 를 첨가하면 La는 Ca자리를 치환하고, Ti자리에 Mg와 Ta가 치환되면서 규칙화의 구조를 가지는 고용체가 형성되며, 구조적으로는 orthorhombic구조에서 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 anti-phase tilting을 갖는 단사정 대칭의 고용체형으로 바뀌어 가는 것으로 보여진다.

이러한 고용체의 형성은 미세구조에 있어서도 거의 균일한 미세구조를 형성하고 있는데 조성 변화에 따른 미세구조의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2는 1550°C에서 3시간 소결한 시편의 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 함량에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 것으로 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 가 첨가되지 않은 CaTiO_3 의 경우에는 결정입자의 크기가 30 μm 이상으로 매우크나 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 가 첨가됨에 따라 10 μm 정도로 감소하는 것을 볼 수 있으며, 특히 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 의 첨가량이 0.5 mol로 증가하면 2~3 μm 이하로 매우 작아짐을 볼 수 있다.

보통 CaTiO_3 의 소결온도는 1450°C이하이며, $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 는 1600°C이상에서 충분한 소결밀도를 갖는 재료로 CaTiO_3 의 큰 결정입자는 높은 소결온도에 의한 결정립 성장에 기인하는 것으로 생각되며, $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 의 첨가량에 따라 감소하는 것은 소결온도가 높은 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 1500°C와 1550°C에서 소결한 시편의 겉보기 밀도의 변화를 나타낸 것으로

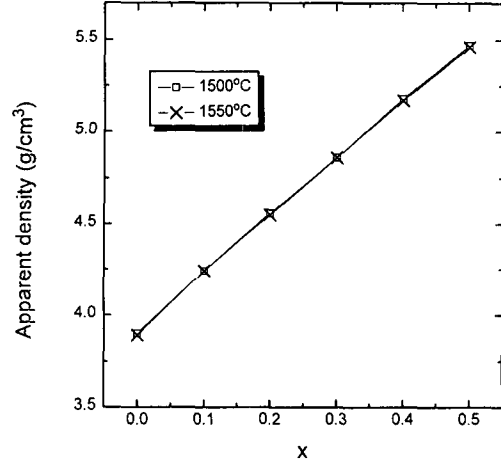


Fig. 3. Apparent density of $(1-x)\text{CaTiO}_3 + x\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ ceramics

$\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 겉보기 밀도도 거의 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. CaTiO_3 는 이론밀도가 4.03g/cm³이며, $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 는 6.7g/cm³(1600°C에서 소결밀도 6.76g/cm³)이상의 밀도를 가지는 재료로서 두물질의 고용체의 경우 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 당연히 증가하는 것으로 볼 수 있으며, 상기 조건에서 소결한 CaTiO_3 의 밀도는 상대밀도 96.8%이며 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 가 첨가된 시편의 경우에도 미세구조 분석상 95%이상의 상대밀도를 갖는 것으로 추정되므로 충분히 소결된 것으로 판단된다.

이상에서 CaTiO_3 에 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 를 첨가하면 고용체가 형성되고, 또한 1500°C와 1550°C에서 충분히 소결됨을 알 수 있었다. 따라서 CaTiO_3 - $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 계의 유전특성의 변화는 일반적인 고용체형의 변화와 같은 경향을 보일 것으로 기대된다. Fig. 4는 1500°C와 1550°C에서 소결한 시편의 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 의 첨가량에 따른 유전율의 변화를 나타낸 것으로 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 유전율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 170이상의 유전율을 가지는 CaTiO_3 에 25정도¹¹⁾의 유전율을 가지는 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 가 첨가되어 유전율이 감소

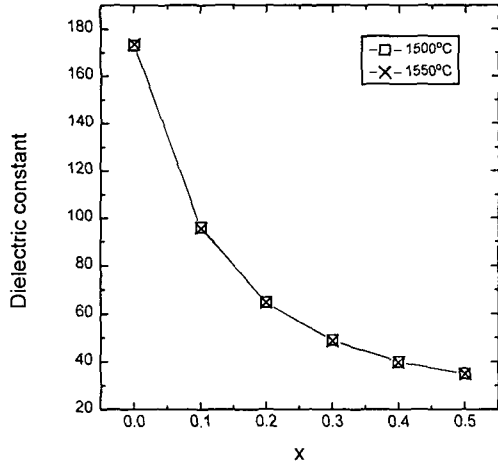


Fig. 4. Dielectric constant of (1-x)CaTiO₃ + xLa(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃ ceramics

하는 것이며, La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃의 첨가량이 증가함에 따라 유전율의 감소폭은 둔화되는 경향을 보인다.

한편 고용체에서 공진주파수의 온도의존성도 유전율의 변화와 마찬가지로 온도계수가 +800ppm/°C 이상으로 매우 큰 CaTiO₃에 온도계수가 -65ppm/°C¹¹⁾으로 음의 값을 갖는 La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃를 첨가하면 Fig. 5에서 보는바와 같이 La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃의 첨가량이 증

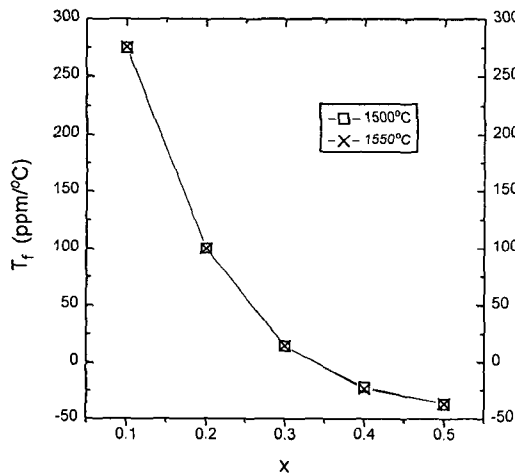


Fig. 5. Temperature coefficient of resonance frequency of (1-x)CaTiO₃+xLa(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃ ceramics

가함에 따라 온도계수가 감소하는 것을 볼 수 있으며, x값이 0.4이상에서는 온도계수가 음의 값으로 바뀌고 x값이 0.3과 0.4근처에서 0ppm/°C의 온도계수를 얻을 수 있다. 유전율과 온도계수의 이러한 변화는 tolerance factor와 관련이 있는 것으로 알려져 있는데¹⁵⁾ CaTiO₃-La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃계의 La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃ 첨가량에 따른 tolerance factor의 변화를 Shannon이 제시한 이온반경을 기준으로 계산한 값을 Table 1에 나타내었으며 tolerance factor에 따른 유전율과 공진주파수의 온도의존성의 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

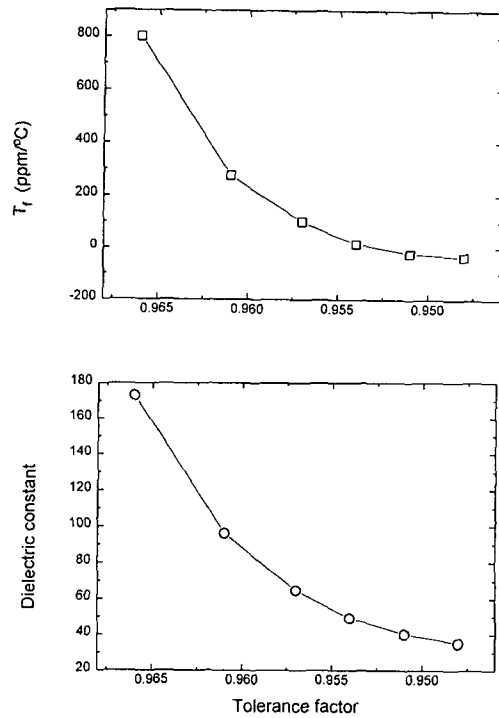


Fig. 6. Dielectric constant and Temperature Coefficient of Resonance Frequency as a function of Tolerance Factor.

CaTiO₃-La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃계에서 La(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃의 첨가량이 증가하면 tolerance factor는 감소하며, tolerance factor가 감소함에 따라 유전율과 공진주파수의 온도계수가 감소하는 것을 볼 수 있으며, tolera-

Table 1. Tolerance factor of $(1-x)\text{CaTiO}_3 + x\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ system as a function of x value.

x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Tolerance factor	0.966	0.961	0.957	0.954	0.951	0.948

tolerance factor가 0.954와 0.951사이에서 온도계수가 양에서 음으로 변화되는 것을 알 수 있다. V. Sivasubramanian¹⁶⁾ 등은 CaTiO_3 - CaZrO_3 계 고용체 연구에서 CaTiO_3 에 CaZrO_3 를 첨가할 경우 CaZrO_3 의 첨가량이 증가함에 따라 tolerance factor는 감소하며 이에 따라 유전율과 공진주파수의 온도계수도 감소한다고 보고하였는데 CaTiO_3 - $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 계에 대한 본 연구에서도 같은 경향을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

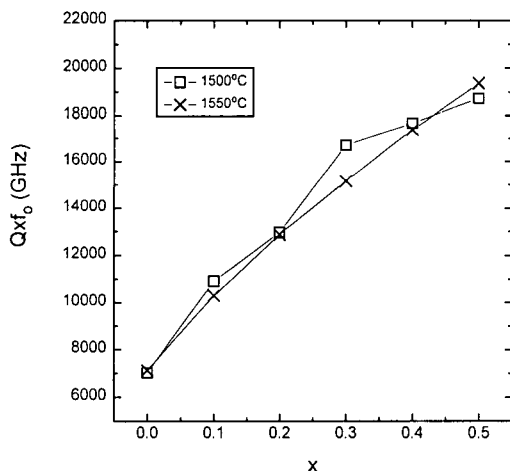


Fig. 7. $Q \times f_0$ values of $(1-x)\text{CaTiO}_3 + x\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ ceramics

Fig. 7은 1500°C와 1550°C에서 소결한 시편의 $Q \times f_0$ 값의 변화를 나타낸 것으로 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 $Q \times f_0$ 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. CaTiO_3 의 경우 $Q \times f_0$ 값이 3600 정도로 보고되었으나¹⁷⁾ 본 실험에서 99.9%의 순도를 갖는 고순도

화학연구소제품의 CaTiO_3 분말을 이용하여 1500°C에서 소결한 결과 $Q \times f_0$ 값은 7000 정도의 값을 가지며, $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 의 경우 65000이상의 값으로 보고되었는데 이렇게 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 $Q \times f_0$ 값이 증가하는 경향은 다른 고용체에서와 마찬가지로 $Q \times f_0$ 값이 높은 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 의 분율이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 CaTiO_3 에 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 를 첨가하여 상변화와 유전특성에 관한 고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) XRD분석을 통하여 CaTiO_3 에 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 를 첨가하면 고용체가 형성되며, 구조적으로는 orthorhombic구조에서 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 단사정 대칭의 고용체형으로 바뀌어 가는 것을 확인할 수 있었다.

2) $(1-x)\text{CaTiO}_3 + x\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 에서 x 값이 0.3일 때 유전율 49, 온도계수 +14ppm/°C, $Q \times f_0$ 값이 17000인 재료를 얻을 수 있었다.

참고 문헌

1. H. Matsumoto, H. Tamura, and K. Wakino, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-BaSnO₃ Dielectric Resonator," Jpn. J. Appl. Phys., 30(9B) pp.2347-2349 (1991)
2. S.B. Desu and H.M. O'bryan, "Microwave Loss Quality of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 68 (10) pp.546-551 (1985)
3. S. Nishigaki, S. Yono, and H. Kato, "BaO-TiO₂-WO₃ Microwave Ceramics and Crystalline BaWO₄," J. Am. Ceram. Soc., 71(1), c-11-17 (1988)
4. K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr, Sn) TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators," J. Am. Ceram. Soc., 67(4) pp.278-281 (1984)

5. H.Kobayashi and Y.Hosokawa, "Dielectric Constant Characteristics of a New Composite Dielectric Material," *J.Am. Ceram. Soc.*, 73(6) pp.1774-1776 (1990)
6. F.S.Galasso, *Perovskite and High T_c Superconductors*, Gordon and Breach Science Publishers, New York.
7. J.H. Shon, 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) pp.5466-5470 (1994)
8. S.Kucheiko, J.W.Choi, H.J.Kim, and H.J.Jung, "Microwave Dielectric Properties of CaTiO₃-Ca(Al_{1/2}Ta_{1/2})O₃ ceramics," *J.Am. Ceram. Soc.*, 79 (10), pp.2739-2743 (1996)
9. B.W.Hakki, P.Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring inductive Capacitivities in the Millimeter Range," *IRE Trans. on Microwave Theory and Tech.* MTT-8, pp.402-410 (1960)
10. F.S.Galaso, "Perovskites and High T_c Superconductors", Gordon and Breach Science Publishers.
11. 윤혁준, "(1-x)Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xLa(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃ 고용체에서의 MPB(Morphotropic phase boundary)와 마이크로파 유전특성", 서울대학교 박사학위논문 (1996)
12. R.D.Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst.*, A32, pp.751-767 (1976)
13. A.M.Glazer, "Simple Ways of Determining Perovskite Structures," *Acta Cryst.* A31 756-763 (1975).
14. A. M. Glazer, "The Classification of Tilted Octahedra in Perovskite," *Acta Cryst.* B28, 3384-3392 (1972).
15. I.M.Reaney, E.L.Colla and N.Setter, "Dielectric and Structural Characteristics of Ba- and Sr-based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor", *Jpn. J. Appl. Phys.* 33(7A), p.3984-3990 (1994)
16. V.Sivasubramanian, V.R.K.Murthy and B.Viswanathan, "Microwave Dielectric Properties of Certain Simple Alkaline Earth Perovskite Compounds as a Function of Tolerance Factor", *Jpn. J.Appl. Phys.* 36(1A), pp.194-197 (1997)
17. R.C.Kell, A.C.Greenham and G.C. E.Olds, "High-Permittivity Temperature-Stable Ceramic Dielectrics with Low Microwave Loss", *J.Am. Ceram. Soc.*, 56(7), pp.352-355 (1973)