

Crystal structure, microstructure, and low-loss dielectric property of MgO-added (Ca,Sr)(Zr,Ti)O₃

Do-Hyeok Lee and Kyoung-Seok Moon[†]

School of Materials Science & Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received October 17, 2023)

(Revised November 1, 2023)

(Accepted November 6, 2023)

Abstract Crystal structure, microstructure, and dielectric properties of the (Ca, Sr)(Zr, Ti)O₃ (CSZT) system has been studied as a function of sintering temperature and MgO addition for microwave applications. A single-phase CSZT powder with the orthorhombic crystal structure was obtained by the solid-state reaction method. The powder compacts were sintered at 1200°C, 1300°C, and 1400°C respectively. All the sintered samples had a single-phase orthorhombic crystal structure and grain size increased with sintering temperature. In the case of 1 mol% MgO addition, the orthorhombic crystal structure was the main phase; however, a secondary phase appeared during sintering at 1400°C, as determined by EDS analysis. At 1400°C, the undoped and MgO-doped CSZT had almost similar grain size distribution and densification but the grain size distribution became slightly narrow. The MgO-doped CSZT showed excellent low-loss dielectric properties: $\epsilon_r = 34.14$, $\tan\delta = 0.00047$, $\tau_e = -3.58$ ppm/°C at 1 MHz.

Key words (Ca,Sr)(Zr,Ti)O₃, Dielectric property, Microstructure, Crystal structure, Low-loss

MgO가 첨가된 (Ca,Sr)(Zr,Ti)O₃의 결정구조, 미세구조 및 저손실 유전특성

이도혁, 문경석[†]

경상국립대학교 나노·신소재공학부 세라믹공학전공, 진주, 52828

(2023년 10월 17일 접수)

(2023년 11월 1일 심사완료)

(2023년 11월 6일 게재확정)

요약 마이크로파 유전체 적용을 위해 (Ca, Sr)(Zr, Ti)O₃ (CSZT) 계에서 MgO 첨가에 따른 결정 구조, 미세 구조, 및 유전 특성을 연구하였다. 고상 반응법을 통해 합성된 CSZT 분말은 orthorhombic 단일상을 형성하였다. CSZT의 시편을 각각 1200°C, 1300°C 및 1400°C에서 소결하였고, 소결 후 모든 시편은 orthorhombic 단일상을 확인하였다. 또한 모든 소결 시편은 온도가 증가함에 따라 입자 크기가 증가하였다. 1 mol% MgO를 첨가한 시편의 경우도 소결 이후에 orthorhombic 구조를 갖는 것을 확인하였다. EDS 분석을 통해 1400°C에서 소결 중에 이차상이 형성된 것을 확인하였다. MgO 첨가된 CSZT의 입자크기분포와 치밀화는 첨가하지 않은 경우와 거의 유사했으나, 입자크기분포가 좁아지며 균일해지는 것을 확인하였다. MgO 첨가된 CSZT는 1 kHz에서 $\epsilon_r = 34.14$, $\tan\delta = 0.00047$, $\tau_e = -3.58$ ppm/°C로 우수한 저손실 유전 특성을 가졌다.

1. 서론

현대 사회는 급격한 정보 통신 기기의 발달을 동반하고 있으며, 사용하는 주파수 대역도 점차 고주파 대역으로 확장되어가고 있다. 이에 따라 고주파용 유전체 개발에 연구가 진행되고 있다[1-18]. 마이크로파란, 300 MHz~

300 GHz 대역의 주파수를 의미하며 5G 통신을 포함해 그 다음의 통신 기술인 6G에도 이용된다[11,19].

마이크로파 유전체는 고주파용 공진기[1,20], 안테나[21] 등에 이용되며, 그 특성은 낮은 유전손실, 그리고 0에 가까운 공진주파수 온도 계수(Temperature coefficient of dielectric constant, τ_e)가 요구된다[8]. 낮은 유전손실은 공진주파수의 품질 계수(quality factor, Q) 즉, 주파수의 선택성(selectivity)과 관련된다[8]. 마지막으로 0에 가까운 공진주파수 온도 계수는 부품의 온도 안정성과

[†]Corresponding author

E-mail: ksky.moon@gnu.ac.kr

크게 관련이 있다[8]. 일반적인 강유전체는 자발 분극으로 인해 매우 높은 유전상수를 가지고 있어 이에 따라 유전 손실도 높기 때문에, 마이크로파 대역에서 사용이 어렵다[8]. 뿐만 아니라 페로브스카이트(Perovskite) 구조를 갖는 강유전체는 온도에 따라 결정 구조가 변할 뿐만 아니라 상전이 온도 근처에서 온도에 따른 유전 상수의 변화가 매우 크기 때문에 공진 주파수의 온도 계수도 매우 크다[22].

현재까지 개발되고 사용되는 마이크로파 유전체는 CaTiO_3 [23], $\text{BaO-Re}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Re} = \text{Nd, Sm}$) [24], $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ [25]와 같이 페로브스카이트 구조를 기반으로 하고 있으며, MgTiO_3 [4,14,26], BaTi_4O_9 [27] 그리고 $(\text{Zn,Sn})\text{TiO}_4$ [28]와 같은 재료도 사용하고 있다. 하지만, 이러한 유전체 재료는 내환원성이 부족하여 환원분위기 소결 시 산소 공공과 같은 결함 생성으로 인해 전기전도도가 증가하여 우수한 유전 특성을 보존하기 어렵다는 단점이 존재한다 [29]. 따라서 내부 전극의 산화를 방지하기 위해서 내부 전극으로 귀금속(Pt, Pd, Au)을 채택하고 있으며, 이로 인해 제품의 단가가 높다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점은 소결 온도를 낮추기 위해 많은 연구가 진행되고 있으며, 이 중 CaZrO_3 계열 재료가 많은 관심을 받고 있다[12,15,30-33].

본 연구에서는 CaZrO_3 계 중 $(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Zr}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$ (CSZT)를 조성으로 선택하였다. ABO_3 의 perovskite 구조를 갖는 CaZrO_3 내에 Sr 과 Ti 를 일부 치환한 것으로, 약 29~32의 유전 상수, 2,000~3,000의 Q 값, 그리고 $\pm 50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이내의 유전상수 온도계수를 갖고 있어 고주파용 마이크로파 유전체로 각광받는 재료이다[34]. 본 연구에서는 5G 및 6G 환경에서도 적용할 수 있도록 CSZT의 유전 손실을 더 저감하기 위해[35], MgO 를 첨가하여 결정구조와 미세구조 및 유전특성에 대한 영향을 조사하였다. CSZT의 유전 손실을 저감하기 위한 첨가제로 MgO 를 첨가한 선행연구는 거의 이루어진 바 없다.

2. 실험 방법

$(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Zr}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$ (CSZT)를 합성하기 위해, CaCO_3 (99.99 %, Kojundo, Japan), ZrO_2 (99.9 %, Tosoh, Japan), SrCO_3 (99.9 %, Sigma-Aldrich, USA) 그리고 TiO_2 (99.7 %, Sigma-Aldrich, USA) 분말을 물 비율로 칭량 후 에탄올(99.9 %, Samchun, Korea), Zirconia ball과 함께 Polypropylene 병에 혼합하고, 120 rpm으로 24시간 동안 ball milling을 진행하였다. Ball milling이 완료된 이후 건조가 완료된 분말을 회수하여 alumina 도가니에 담아 공기 분위기에서 분당 5°C 의 승온 및 냉각

속도 설정하여 1000°C 에서 4시간 동안 하소하였다. 하소가 완료된 분말에 각각 1 mol% MgO (99.99 % Sigma-Aldrich, USA)를 첨가하여 동일한 방법으로 ball-mill 및 건조하여 분말을 수득하였다. 완전히 건조된 분말을 스테인리스 몰드로 성형 후 압축된 disk 형태의 시편은 200 MPa에서 냉간정수압성형을 진행하여 전기로에서 분당 5°C 의 승온 속도로 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ 의 온도에서 4시간 동안 각각 소결을 진행하였다.

하소가 완료된 분말과 소결체의 실온에서의 결정 구조 분석을 하기 위해 $\text{Cu K}\alpha$ 선을 사용하는 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, BRUKER, D8 Advance A25, Germany)를 사용하였다. X-선 회절 분석을 위해 회절 분석기의 설정을 $2\theta = 20\sim 80^\circ$, step: 0.01° , time/step: 0.2 s/step 로 설정하였다. 분석이 완료된 XRD Pattern은 Jade(6, MDI)을 이용하여 형성된 상 확인 및 격자 상수를 측정하였다. 격자 상수 계산에는 (200), (121) 및 (002) 회절 피크들을 사용하였다.

하소가 완료된 분말 및 소결체는 경면 연마 후 열에칭(thermal etching)을 하고, 시편의 표면을 Pt로 코팅하였다. 준비된 시편은 주사 전자 현미경(Scanning electron microscopy, SEM, JSM-7610F, JEOL, Japan)을 사용하여 단면 미세구조를 관찰하였다. SEM 이미지와 Matrox Inspector (Matrox Electronic System, 4.1) 소프트웨어를 활용하여 입자크기분포도를 측정하였다.

각 소결한 시편의 유전상수와 유전 손실을 측정하기 위해 건조된 시편의 양면에 Ag 페이스트(SJA-43-251, Han Tech Co, Korea)를 도포하여 건조 후 건조가 완료된 시편은 전기로를 이용하여 700°C 에서 10분간 열처리하였다. 열처리가 끝난 시편은 분당 5°C 의 냉각속도로 냉각하였다. 유전 특성은 LCR meter(E4980AL, Keysight, USA)를 이용하여 100~1 MHz 범위에서 Capacitance 값과 Dissipation Factor 값을 측정하였으며, 유전 상수는 식(1)을 통해 계산하였다.

$$\epsilon_r = \frac{\text{Capacitance} \times d}{\epsilon_0 \times A} \quad (1)$$

여기서, ϵ_0 은 진공의 유전율로 8.85 pF/m 이며, d 는 시편의 두께(m), A 는 시편의 면적(m^2)을 의미한다. 온도에 따른 캐패시턴스 값 변화는 $-55\sim 125^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서 LCR meter(E4980A, Keysight, USA)를 이용하여 1 kHz에서 측정하였으며, 온도에 따른 유전 상수 변화(TCC)는 식(2)를 통해 계산하였다.

$$\text{TCC (ppm)} = \frac{C - C_{25}}{C_{25}} \times 10^6 \quad (2)$$

여기서 C 는 어떤 온도에서의 전기용량(capacitance) 값이며, C_{25} 는 상온에서의 전기용량 값을 의미한다.

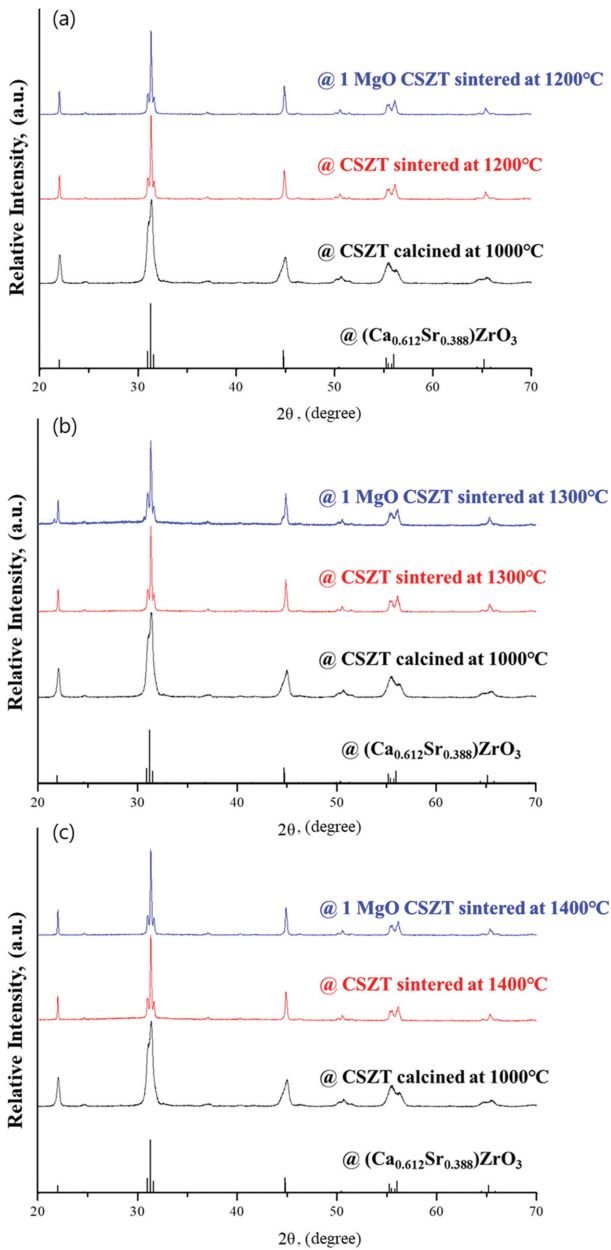


Fig. 1. Room temperature X-ray diffraction patterns of powder calcined at 1000°C, as well as undoped and 1 mol% MgO-added $(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Zr}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$ (CSZT) samples sintered at (a) 1200°C, (b) 1300°C, and (c) 1400°C for 2 hours in air.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에서 $(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Zr}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$ (CSZT) 하소 분말 및 소결했을 때의 XRD 결과를 볼 수 있다. MgO가 첨가되지 않은 CSZT를 하소 후 1200°C에서 1400°C로 소결하였을 때, 모든 온도에서 orthorhombic CaZrO_3 (PDF 35-0790)와 orthorhombic SrZrO_3 (PDF 44-0161)의 중간에 위치하는 고용상으로 확인되었으며 이차상은 검출되지 않았다. 하소 후 소결 과정을 통해 결정성이

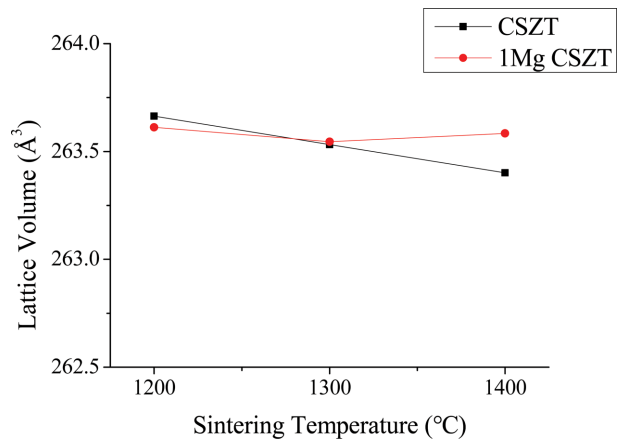


Fig. 2. Correlation between sintering temperature and lattice volume in $(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Zr}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$ (CSZT) and 1Mg-CSZT samples sintered at 1200°C to 1400°C for 2 hours in air.

증가하였고, 상합성된 것을 확인하였다. CSZT에 1 mol% MgO를 첨가한 시편(1Mg-CSZT)의 경우에는 XRD 분석 결과 모든 소결온도에서 단일상 형성된 것을 확인하였다.

Figure 1의 XRD 분석 결과로부터 (200), (121), 그리고 (002) 회절 peak를 통해 CSZT와 1Mg-CSZT의 단위포(unit cell)의 부피를 계산한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 1200°C에서 소결한 1Mg-CSZT의 단위포 부피는 CSZT보다 상대적으로 작은 것으로 확인되었다. 소결 온도를 1300°C와 1400°C로 증가할 경우, 모든 시편은 소결 온도가 증가할수록 단위포 부피가 계속 감소하였으나, 1Mg-CSZT 단위포 부피 감소율이 상대적으로 적었다. 소결 온도가 증가할수록 단위포 부피가 감소하는 것은 소결온도가 증가할수록 각 원소의 격자내 확산이 용이하여, 고용체가 형성되는 과정으로 판단된다. 다만, MgO가 첨가된 경우, 감소율이 상대적으로 낮은 원인은 각 원소의 확산에 Mg가 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그러나, 정확한 원인을 파악하기 위해서는 투과전자 현미경 분석 등의 방법으로 각 원소의 격자 위치를 정확히 판단할 필요가 있다.

Figure 3은 1300°C와 1400°C에서 소결한 시편들의 SEM 이미지와 1400°C에서 소결한 시편의 입자크기분포도를 측정된 결과이다. 입자크기분포도는 평균입자크기로 각 입자의 크기를 나눈 값의 분포도(정규화된 입자크기분포)이다. CSZT는 소결온도가 1300°C와 1400°C로 증가함에 따라 평균입자크기는 각각 0.37 μm에서 0.60 μm로 증가하였고, 기공율은 1300°C 소결한 시편은 18.7%, 1400°C에서 소결한 시편은 2.0%의 기공율을 가지며 소결 온도가 증가할수록 기공율은 감소하였다. CSZT의 1400°C에서 소결한 시편의 정규화된 입자크기분포도를 측정된 결과 평균입자크기보다 3배 이상 큰 비정상입자가 존재하였다. 1Mg-CSZT도 비정상입자가 존재하였고 소

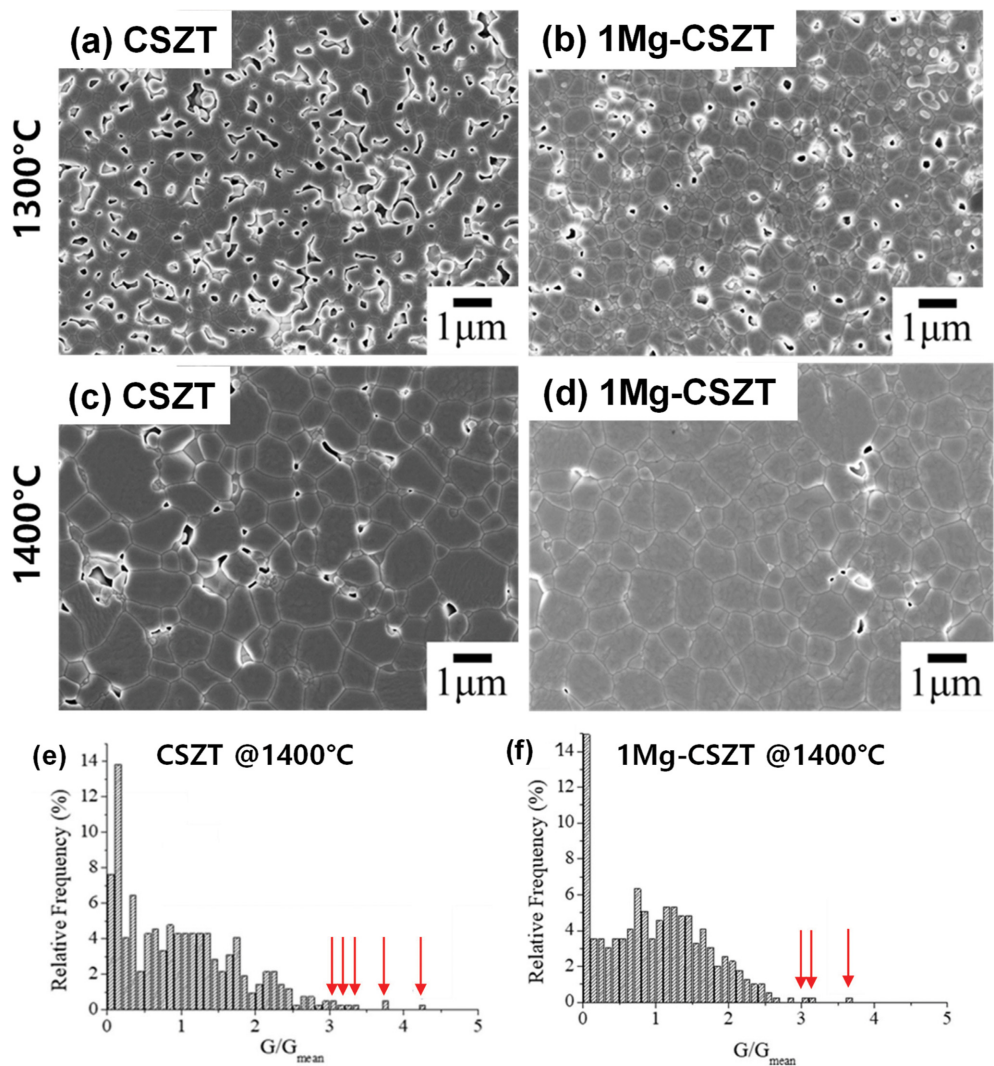


Fig. 3. SEM micrographs of (a) $(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Zr}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$ CSZT and (b) 1Mg-CSZT samples sintered at 1300°C, (c) $(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Zr}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$ CSZT and (d) 1Mg-CSZT samples sintered at 1400°C, along with grain size distributions of (e) CSZT and (f) 1Mg-CSZT sintered at 1400°C.

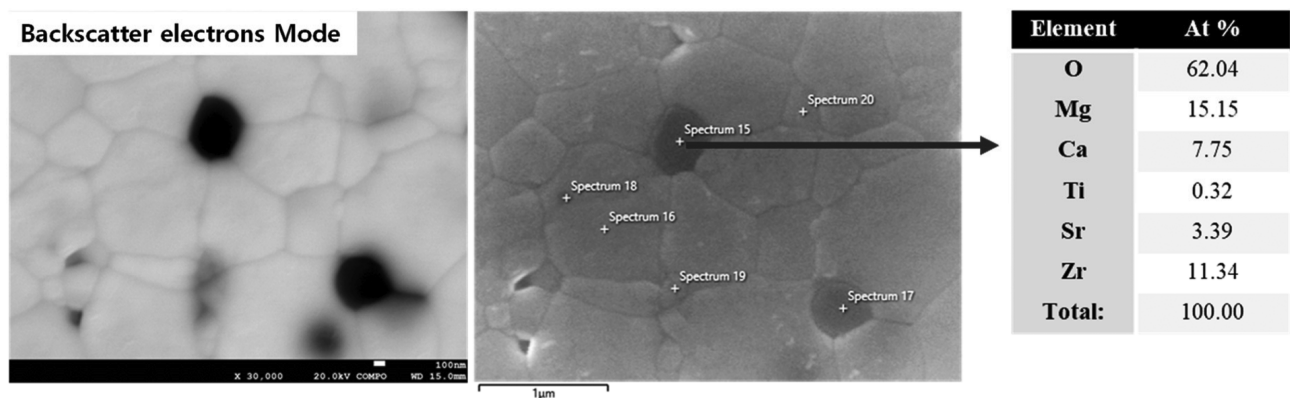


Fig. 4. EDS analysis of 1Mg-CSZT samples sintered at 1400°C.

결 온도가 증가할수록 평균입자크기가 증가하며, 기공율은 감소하였다. 1Mg-CSZT를 1400°C에서 소결한 CSZT의 미세구조와 비교하였을 때, 평균입자크기는 0.60 μm에서 0.63 μm로 큰 변화는 없었으며, 기공율 역시 2.01 %

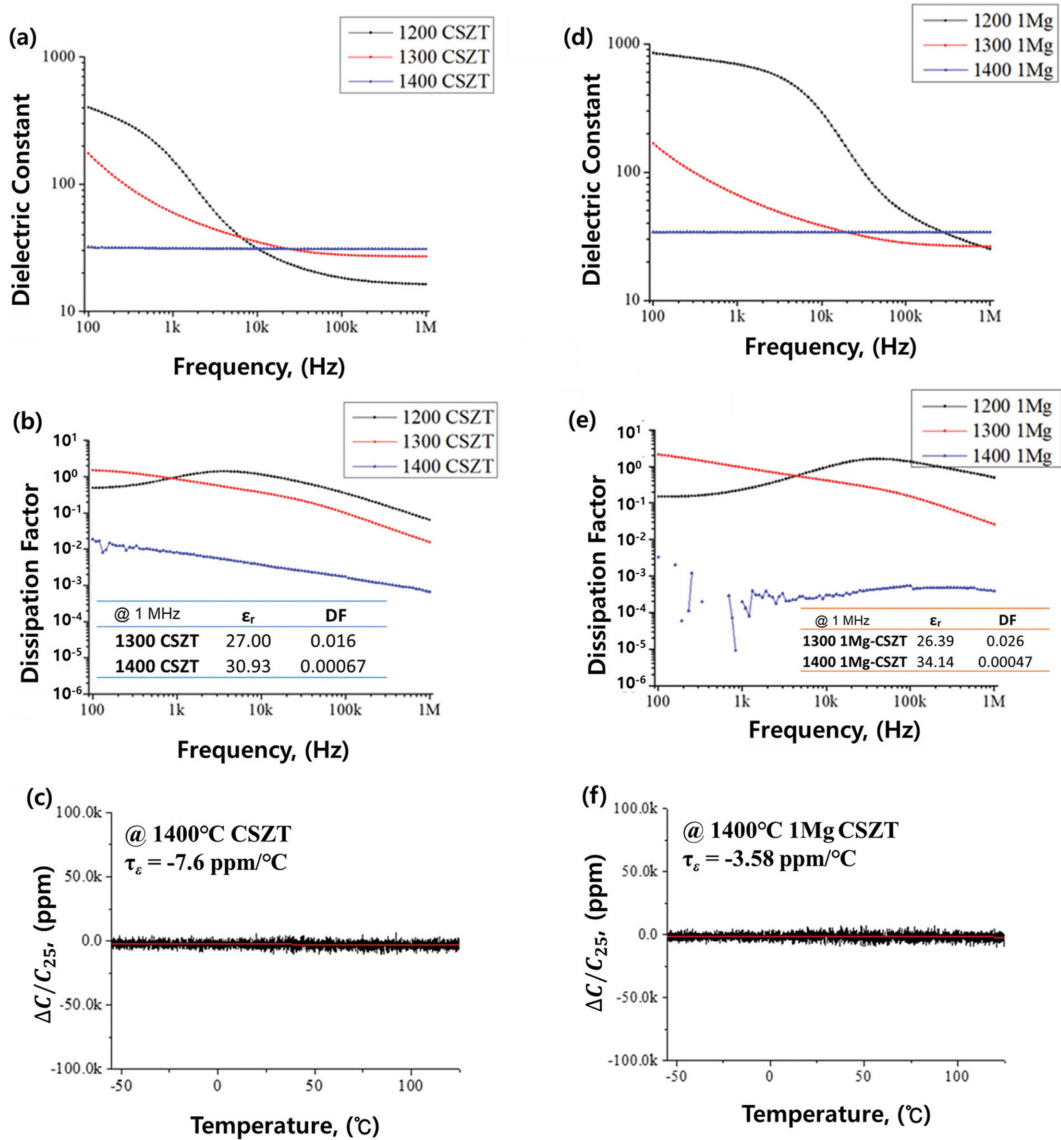


Fig. 5. (a) Dielectric constant, (b) dissipation factor, and (c) dielectric constant change as functions of temperature in (Ca_{0.7}Sr_{0.3})(Zr_{0.97}Ti_{0.03})O₃ CSZT samples sintered at 1200°C to 1400°C for 2 hours; (d) Dielectric constant, (e) dissipation factor, and (f) dielectric constant change as functions of temperature in 1Mg-CSZT samples sintered at 1200°C to 1400°C for 2 hours.

에서 1.67 %으로 미소하게 감소한 것을 확인하였다. 즉, MgO를 첨가하더라도 1400°C에서 소결하면 기공율과 평균입자크기의 변화가 미미하였다. 입자크기분포도를 비교하면, MgO를 첨가한 경우 입자크기분포도의 폭이 다소 감소한 것을 볼 수 있다. 또한, Fig. 4에서 보는 바와 같이, MgO가 첨가된 CSZT의 경우는 SEM 이미지 및 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석 결과, XRD 분석에서는 분석 한계로 확인되지 않았던 Mg-rich 이차상이 확인되었다. 즉, MgO를 첨가하여 형성된 이차상이 계면의 이동을 방해하여 입자성장을 억제함으로써 입자크기분포도의 폭이 감소한 효과가 있는 것으로 판단된다 [36,37].

Figure 5는 CSZT 및 1Mg-CSZT 유전체의 유전 특성

을 측정한 것이다. CSZT는 소결 온도가 증가함에 따라 유전 상수의 주파수 안정성이 높아지는 것이 확인되었다. 이는 소결 온도 증가에 따른 Fig. 2에서 확인된 바와 같이 원소들의 격자내 확산이 진행되어 단위포의 부피가 감소하는 것으로 보아, 공공(vacancy) 등의 defect가 감소하고, 또한 기공율의 감소에 기인한 것으로 판단된다. 결정 내에 defect가 형성되어 생긴 전도성 입자로 공간 전하가 있어, 상대적으로 낮은 저주파 대역(10 kHz 이하)에서 높은 유전상수를 갖지만, 공간 전하 분극 메커니즘이 지배적일 경우 유전 손실이 커질 수 있다. 또한 기공율이 감소할수록 기상과 고상 간 표면의 전체 면적이 감소하게 되고 저주파 대역(10 kHz 이하)에서 지배적인 분극 기구인 공간 전하 분극의 영향이 급격히 감소할 수 있다.

1400°C 소결 CSZT는 30.93의 유전 상수, 0.00067의 유전 손실 그리고 약 $-7.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 온도 계수(Temperature coefficient of dielectric constant, τ_e) 값을 갖는 것으로 나타났다. 1Mg-CSZT를 1400°C 소결 기준으로 CSZT와 비교했을 때, 유전 상수가 30.93에서 34.14로 증가하고, 유전 손실은 0.00067에서 0.00047로 감소한 것이 확인되었다. 또한, 유전 상수의 온도계수 역시 $-7.6 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 에서 $-3.58 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로 향상된 것이 확인되었다. 유전 상수의 증가는 치밀화로 인한 것일 수도 있으나, 유전 손실은 치밀도가 90 % 이상일 경우 기공율과 큰 관련이 없다는 선행 연구 결과[5]에 따라 유전 손실과 온도 계수(τ_e)의 변화는 격자구조의 차이와 이차상 및 입자크기 분포도가 다소 균일해지는 것에 기인한 것으로 분석된다.

4. 결 론

5G 통신을 포함해 그 다음의 통신 기술인 6G에 대응하기 위한 마이크로파 대역의 주파수(300 MHz~300 GHz)에 적용되는 유전체 모조성으로 $(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Zr}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$ (CSZT)를 선택하고, MgO 첨가(1Mg-CSZT)에 따른 결정구조, 미세구조 및 유전특성에 대해 기본적인 연구를 진행하였다. CSZT와 1Mg-CSZT는 1200°C에서 1400°C까지의 소결 과정을 통해 안정한 orthorhombic 고용체 단일상 형태를 유지하였다. 1400°C에서 소결한 CSZT 및 1Mg-CSZT 소결체에서 평균입자 크기보다 3배 이상 큰 비정상 입자가 존재한다. MgO 첨가는 치밀화 및 입자크기분포에는 미미한 영향을 미치지만, XRD 분석에서는 검출되지 않은 Mg-rich 이차상이 형성되며, 비정상 입자 성장을 억제하는 효과가 있었다. 1Mg-CSZT는 CSZT에 비해 더 큰 유전 상수, 낮은 유전 손실 및 유전 상수의 온도 계수 개선에 효과가 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 소재부품패키지형기술개발사업(Grant No. 20010938) 및 과학기술정보통신부의 정보통신기획평가원(IITP) 과제(Grant No. 2021-0-00793)의 지원을 받아 수행된 연구 결과로 이에 감사드립니다.

References

- [1] S. Nomura, "Ceramics for microwave dielectric resonator", *Ferroelectrics* 49 (1983) 61.
- [2] T. Negas, G. Yeager, S. Bell, N. Coats and I. Minis, "BaTi₄O₉/Ba₂Ti₉O₂₀-based ceramics resurrected for modern microwave applications", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 72 (1993) 80.
- [3] C.-L. Huang, M.-H. Weng and G.-M. Shan, "Effect of V₂O₅ and CuO additives on sintering behavior and microwave dielectric properties of BiNbO₄ ceramics", *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 5443.
- [4] C.-L. Huang, C.-L. Pan and S.-J. Shium, "Liquid phase sintering of MgTiO₃-CaTiO₃ microwave dielectric ceramics", *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 111.
- [5] X. Chen, D. Liu, R. Hou, X. Hu and X. Liu, "Microstructures and microwave dielectric characteristics of Ca(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ complex perovskite ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 2208.
- [6] M.-H. Kim, Y.-H. Jeong, S. Nahm, H.-T. Kim and H.-J. Lee, "Effect of B₂O₃ and CuO additives on the sintering temperature and microwave dielectric properties of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 2139.
- [7] S. George and M. T. Sebastian, "Synthesis and microwave dielectric properties of novel temperature stable high Q, Li₂ATi₃O₈ (A=Mg, Zn) ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2164.
- [8] S.B. Narang and S. Bahel, "Low loss dielectric ceramics for microwave applications: a review", *J. Ceram. Process. Res.* 11 (2010) 316.
- [9] R. Bhuyan, T.S. Kumar and D. Pamu, "Liquid phase effect of Bi₂O₃ additive on densification, microstructure and microwave dielectric properties of Mg₂TiO₄ ceramics", *Ferroelectrics* 516 (2017) 173.
- [10] J. Guo, A.L. Baker, H. Guo, M. Lanagan and C.A. Randall, "Cold sintering process: a new era for ceramic packaging and microwave device development", *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 669.
- [11] D. Zhou, L.-X. Pang, D.-W. Wang, C. Li, B.-B. Jin and I.M. Reaney, "High permittivity and low loss microwave dielectrics suitable for 5G resonators and low temperature co-fired ceramic architecture", *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 10094.
- [12] M. Pollet, S. Marinel and G. Desgardin, "CaZrO₃, a Ni-co-sinterable dielectric material for base metal-multilayer ceramic capacitor applications", *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 119.
- [13] H. Shin, S.W. Lee and H.S. Jung, "Sintering and dielectric properties of Li₂O-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glass-added (Ca_{0.7}Sr_{0.3}O)_{1.03}(Ti_{0.1}Zr_{0.9})O₂ for copper electrode", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 716.
- [14] S.K. Thatikonda, D. Goswami and P. Dobbidi, "Effects of CeO₂ nanoparticles and annealing temperature on the microwave dielectric properties of MgTiO₃ ceramics", *Ceram. Int.* 40 (2014) 1125.
- [15] J.-M. C. Y.-D. Li and Y.-C. Lee, "Dielectric properties and microstructures of (Ca_xSr_{1-x})ZrO₃ ceramics", *J. Ceram. Process. Res.* 19 (2018) 461.
- [16] D. Wang, D. Zhou, K. Song, A. Feteira, C.A. Randall and I.M. Reaney, "Cold-sintered C0G multilayer ceramic capacitors", *Adv. Electronic Mater.* 5 (2019) 1900025.
- [17] H. Ohsato, J. Varghese, A. Kan, J.S. Kim, I. Kagomiya, H. Ogawa, M.T. Sebastian and H. Jantunen, "Volume crystallization and microwave dielectric properties of indialite/cordierite glass by TiO₂ addition", *Ceram. Int.*

- 47 (2021) 2735.
- [18] W. Lou, M. Mao, K. Song, K. Xu, B. Liu, W. Li, B. Yang, Z. Qi, J. Zhao and S. Sun, "Low permittivity cordierite-based microwave dielectric ceramics for 5G/6G telecommunications", *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 2820.
- [19] Z. Tan, K. Song, H.B. Bafrooei, B. Liu, J. Wu, J. Xu, H. Lin and D. Wang, "The effects of TiO₂ addition on microwave dielectric properties of Y₃MgAl₃SiO₁₂ ceramic for 5G application", *Ceram. Int.* 46 (2020) 15665.
- [20] J. Plourde, D. Linn, H. O'Bryan Jr and J. Thomson Jr, "Ba₂Ti₉O₂₀ as a microwave dielectric resonator", *J. Am. Ceram. Soc.* 58 (1975) 418.
- [21] D. Zhou, L.-X. Pang, D.-W. Wang, Z.-M. Qi and I.M. Reaney, "High quality factor, ultralow sintering temperature Li₆B₄O₉ microwave dielectric ceramics with ultralow density for antenna substrates", *ACS Sust. Chem. Eng.* 6 (2018) 11138.
- [22] Z.-Y. Zou, X.-K. Lan, W.-Z. Lu, G.-F. Fan, X.-H. Wang, X.-C. Wang, P. Fu and W. Lei, "Novel high Curie temperature Ba₂ZnSi₂O₇ ferroelectrics with low-permittivity microwave dielectric properties", *Ceram. Int.* 42 (2016) 16387.
- [23] H. Zheng, G.C. De Györgyfalva, R. Quimby, H. Bagshaw, R. Ubbelohde, I. Reaney and J. Yarwood, "Raman spectroscopy of B-site order-disorder in CaTiO₃-based microwave ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 2653.
- [24] M.-H. Kim, J.-B. Lim, S. Nahm, J.-H. Paik and H.-J. Lee, "Low temperature sintering of BaCu (B₂O₃)-added BaO-Re₂O₃-TiO₂ (Re=Sm, Nd) ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3033.
- [25] S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneta, "Ba (Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with temperature-stable high dielectric constant and low microwave loss", *Jpn. J. Appl. Phys.* 21 (1982) L624.
- [26] H.J. Jo, J.S. Kim and E.S. Kim, "Microwave dielectric properties of MgTiO₃-based ceramics", *Ceram. Int.* 41 (2015) S530.
- [27] M.Z. Jhou and J.H. Jean, "Low-fire processing of microwave BaTi₄O₉ dielectric with BaO-ZnO-B₂O₃ glass", *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 786.
- [28] T. Takada, S.F. Wang, S. Yoshikawa, S.J. Jang and R.E. Newnham, "Effects of glass additions on (Zr, Sn)TiO₄ for microwave applications", *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 2485.
- [29] D.F. Hennings, "Dielectric materials for sintering in reducing atmospheres", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1637.
- [30] W.-J. Lee, A. Wakahara and B.-H. Kim, "Decreasing of CaZrO₃ sintering temperature with glass frit addition", *Ceram. Int.* 31 (2005) 521.
- [31] M. Pollet, S. Marinel and F. Roulland, "High decrease in CaZrO₃ sintering temperature using complex fluoride fluxes", *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2773.
- [32] C. Prasanth, H.P. Kumar, R. Pazhani, S. Solomon and J. Thomas, "Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO₃ ceramics", *J. Alloys Compd.* 464 (2008) 306.
- [33] H. Lee, J.R. Kim, M.J. Lanagan, S. Trolier-McKinstry and C.A. Randall, "High-energy density dielectrics and capacitors for elevated temperatures: Ca (Zr, Ti)O₃", *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1209.
- [34] T. Yamaguchi, Y. Komatsu, T. Ootobe and Y. Murakami, "Newly developed ternary (Ca, Sr, Ba) zirconate ceramic system for microwave resonators", *Ferroelectrics* 27 (1980) 273.
- [35] M.D. Hill, D.B. Cruickshank and I.A. MacFarlane, "Perspective on ceramic materials for 5G wireless communication systems", *Appl. Phys. Lett.* 118 (2021).
- [36] S.-J.L. Kang, M.G. Lee and S.M. An, "Microstructural evolution during sintering with control of the interface structure", *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1464.
- [37] W.-J. Choi and K.-S. Moon, "Microstructure and dielectric properties in the La₂O₃-doped BaTiO₃ system", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 30 (2020) 103.