カルシウム添加したマイクロ波誘電体 MgTiO_3 の組成分布と誘電特性

(1983 年 6 月 11 日 受理)

田中 順三*・長田 英次***・坂内 英典・堤 正幸・
月岡 正至・野村 昭一郎**

イルメナイト型誘電体 MgTiO_3 にペロブスカイト型誘電体 CaTiO_3 を少量添加するとマイクロ波帯域の共振周波数の温度係数が改善されるが、そのときの CaTiO_3 の添加の効果・分布のようすを、 $0.96 \text{ MgTiO}_3 \cdot 0.04 \text{ CaTiO}_3$ の組成をもつ焼結体・単結晶について粉末 X 線回折・SEM・EPMA を使って調べた。分析の結果から、 CaTiO_3 は MgTiO_3 に 0.2 wt%, MgTiO_3 は CaTiO_3 に 1.4 wt% 固溶するが、これらの固溶領域は非常に狭く両化合物は事実上相互に独立した相として存在していることを示した。この組成分布と誘電率のカルシウム濃度依存性から、 MgTiO_3 - CaTiO_3 系の電気応答に対するもっとも妥当な等価回路を提案して、組成の分布が誘電特性に与える効果を明らかにした。

1 緒 言

マイクロ波帯の誘電体は、共振器の小型・高性能化を目的とした誘電体共振器を始めとして各種マイクロ波デバイスに応用されようとしている¹⁾。しかし、このマイクロ波帯域誘電体には材料としての多くの厳しい条件が課せられており、中でも実用化されるためには、誘電率が高いこと ($\epsilon > 20$)、誘電損失が低いこと ($Q > 7000$)、さらには共振周波数の温度係数²⁾が低いこと ($\eta_f \sim 0 \pm 2 \text{ ppm/deg}$) の三条件が満たされる必要がある。現在までに、このような条件を満たすものとしていくつかの材料が開発研究されてきている^{3)~7)}が、本論文で報告する MgTiO_3 もまた、そのような材料の一つである⁸⁾⁹⁾。

MgTiO_3 の共振周波数の温度依存性は、 $\eta_f \sim 60 \text{ ppm/deg}$ と相当大きく、この材料を実用化するときの最大の難点となっているが、近年この難点も少量の CaTiO_3 を添加する方法によって、

$\eta_f \sim$ 数 ppm/deg とかなり改善されてきている。しかし、この少量の CaTiO_3 が MgTiO_3 の誘電特性におよぼす効果とその機構の詳細はいまのところ十分には理解されていないのが現状である。とくに、 MgTiO_3 中の CaTiO_3 の分布についてはまったく解明がなされておらず、現在つぎの三つの可能性が推察されているにすぎない。すなわち、(i) MgTiO_3 と CaTiO_3 は非平衡的な、あるいは Sub-Solidus な固溶体として固溶している¹⁰⁾、(ii) マンガン添加 BaTiO_3 境界層コンデンサー中のマンガン¹¹⁾と同じように CaTiO_3 が粒界に偏析し、電気的に特殊な効果を与えている、(iii) CaTiO_3 は MgTiO_3 の中に固溶しないで独立した相として存在する、の三つである。

このような CaTiO_3 の分布とそれが MgTiO_3 の誘電特性に与える効果を明らかにすることは、この系のマイクロ波帯域での誘電特性を向上させる上で重要であると考えられる。それゆえ、本報告では CaTiO_3 を 4 mol% 添加した MgTiO_3 の焼結体と、帯溶融法で育成した同組成の単結晶について各構成元素の分布を調べ、 CaTiO_3 の分布の仕方を明らかにした。また、得られた分析結果と誘電率の組成依存性から、この系の電気応答を表わす等価回路を決め、組成の分布と誘電特性の関係を明らかにした。

2 実 験

2.1 試料合成

単結晶育成は、帯溶融 (FZ) 法で行なった。出発原料としては、 MgO (純度 99.5%)¹²⁾、 CaCO_3 (99%)¹³⁾、 TiO_2 (99.5%)¹⁴⁾

科学技術庁 無機材質研究所, 305 茨城県新治郡桜村並木
東京工業大学工学部, 152 東京都目黒区大岡山

*** 多木化学株式会社 中央研究所, 675-01 加古川市別府町
緑町

- 1) たとえば、深沢敦司, 佐藤拓朗, “エレクトロニクス・セラミックス”, 学献社 (1979 年春号) p. 39.
- 2) 共振周波数の温度係数 η_f と比誘電率の温度係数 η_ϵ の関係は、 $\eta_f = -1/2 \eta_\epsilon - \alpha$ である。ここで、 α は試料の線膨張率である。
- 3) T. Makono, A. Hashima, *IEEE Trans., MTT-27*, 633 (1979).
- 4) S. Nomura, K. Toyama, K. Kaneta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, L 624 (1982).
- 5) 脇野喜久雄, 田村 博, 窯協, 88, 475 (1980).
- 6) H. Abe, Y. Takayama, A. Higashisaki, H. Takamizawa, *IEEE Trans., MTT-26*, 156 (1978).
- 7) K. Wakino, H. Tamura, *ibid.*, *MTT-23*, 63 (1975).
- 8) 田村 博, 特許公報, 昭和 54-138008.
- 9) W. E. Courtney, *IEEE Trans., MTT-18*, 476 (1970).

10) たとえば, E. M. Levin, C. R. Robbins, M. F. McMurdie, “Phase Diagrams for Ceramists”, The Am. Ceram. Soc., Ohio (1975) Vol. II, p. 185.

11) たとえば, 特許文献調査会編, “チタン酸バリウム系半導体材料”, 技献 (1973) p. 7.

12) 日本理化学(株)製.

13) 和光純薬工業(株)製.

14) 関東化学(株)製.

Fig.1 Image furnace for floating-zone method

A				
MgTiO ₃	MgTiO ₃	MgTiO ₃	MgTiO ₃	MgTiO ₃
MgTi ₂ O ₅	MgTi ₂ O ₅			Mg ₂ TiO ₄
CaTiO ₃				

Fig.2 Single crystal grown by the FZ method (above) and compounds identified by the powdered X-ray diffraction method (below)

を使用した。MgO と TiO₂ は空气中で、CaCO₃ は二酸化炭素中 800°C で 12 時間仮焼したのち、(Mg_{0.98}Ca_{0.02})TiO₃ になるよう秤量し、アセトン中で十分に混合した。これを空气中、1200°C で 12 時間焼成し、冷却・粉砕後ふたたびアセトン中で混合した。最後に、1 t/cm² の静水圧下で、直径 1 cm、長さ 10 cm の棒に成型し、それを酸素雰囲気中、1400°C で 2 時間焼結した。得られた焼結棒を FZ 法単結晶育成の原料棒として使用した。単結晶育成装置は、回転楕円面を反射鏡とし、一方の焦点に熱源であるハロゲンランプ (1.5 kW) を据え、その光が集光する他方の焦点で原料を加熱熔融する集光 FZ 炉¹⁵⁾であった。

図 1 に装置を示す。結晶育成はつぎのようにして行なった。原料棒を上シャフトに、種結晶 Mg₂TiO₄ を下シャフトに取り付け、上下のシャフトを 35 rpm で逆回転させ、空気を 5 l/min 流しながら、2 mm/h の成長速度で行なった (後でわかるように、種結晶に Mg₂TiO₄ を用いたことは得られた分析結果に本質的な影響を与えない)。できた結晶は図 2 に示されるように、直径 8 mm、長さ 5 cm の丸棒状で一部に酸素欠損による紫色を有しているが、透明な結晶であった。

一方、焼結体試料も単結晶の原料棒と同様な方法で合成、焼結した。そのさい、組成の分布が均一になるよう原料の粉砕、混合はとくに入念に行なった。

2.2 化学分析

試料中の Mg, Ca, Ti の平均的な組成は化学分析によって決

めた。試料は K₂S₂O₇ を用いて 850°C で熔融し、冷却後、濃硫酸と水で溶解した。つぎにその溶液を pH 7 にして加熱し、Mg + Ca の混合炉液と Ti の沈殿物に分離した。Ti の含有量は重量法で直接決定したが、Mg と Ca の方は、まず両者の合計の量を EDTA 滴定法で決め、原子吸光法により求めた Ca の値を引くことにより、それぞれの含有量を決定した。

2.3 粉末 X 線回折

試料中に生成した化合物の結晶構造の解析は粉末 X 線回折装置¹⁶⁾を用いて行なった。測定条件は以下のとおりである。

X 線：CuK_α、励起電圧；30 kV、電流；15 mA、スキャン速度；1°/min、フィルター；Ni

2.4 走査型電子顕微鏡と電子線マイクロアナライザー

試料の微小部分の分析は、走査型電子顕微鏡 (SEM)¹⁷⁾ と電子線マイクロアナライザー (EPMA)¹⁸⁾ を用いて行なった。反射 X 線の検出は Mg, Ca, Ti, O すべてについて K_α 線によって行なった。測定条件は以下のとおりである。

SEM 組成像：加速電圧 25 kV、試料電流 0.2 nA

EPMA：加速電圧 15 kV、試料電流 15 nA、ビーム径 25 μm

2.5 誘電率測定

誘電率の測定は LCR メーター¹⁹⁾を用い、周波数 100 kHz 室温で行なった。電極として、インジウム・ガリウムアマルガムを使用した。

3 結果と考察

3.1 単結晶の粉末 X 線回折と化学分析

FZ 法で育成した結晶の粉末 X 線回折を成長方向に沿って何点かとり、結晶の各成長段階で出現した相の同定を行なった。その結果、全体として四つの型の結晶構造、イルメナイト (MgTiO₃) 型、スピネル (Mg₂TiO₄) 型、擬ブルカイト (MgTi₂O₅) 型、ペロブスカイト (CaTiO₃) 型²⁰⁾ の各構造をもつ化合物が確認された。それらは結晶内でつぎのような分布をしていた。(1) 種結晶側 1 cm 以内 (図 2 : D) では MgTiO₃ 型化合物と MgTiO₄ 型化合物がほぼ等量生成している。(2) 熔融帯側 1 cm 以内 (図 2 : A) では、ほとんど MgTiO₃ 型化合物であり、わずかに (6% 程度) MgTi₂O₅ 型化合物が生成している。(3) 上記二つの中間部分 (図 2 : B, C) では、X 線的には完全に MgTiO₃ 型化合物のみである。(4) 熔融帯部分では、MgTiO₃、MgTi₂O₅、CaTiO₃ 型化合物が生成しており、その相対比は、1 : 0.3 : 0.2 である (相対生成比は、X 線の最強回折線の強度比から求めたものである)。

このような相の出現の仕方は、Rouf ら²¹⁾ によって報告された MgO-CaO-TiO₂ 系の相図から期待されるものと一致しており、相図が定性的に正しいことを示している²²⁾²³⁾。また、Rouf の相図

16) 東京芝浦電気(株)製, ADG-301 型。

17) 日本電子(株)製, JSM-50 A 型。

18) 日本電子(株)製, JXA-5 A 型。

19) 横河・ヒューレット・パッカード(株)製, 4275 A 型。

20) R. W. C. Wyckoff, "Crystal Structure", Interscience Publishers, New York, London (1965) Vol. 3, Chap. 8.

21) M. A. Rouf, A. H. Cooper, H. B. Bell, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **68**, 265 (1969).

22) FZ 法による結晶育成と相図の間の関係については、たとえば、W. G. Pfann, "Zone Melting", Krieger, Huntington (1978) 参照。

Table 1 Analysis of single crystal by EPMA

MT and CT indicate calculated values for MgTiO_3 and CaTiO_3 , respectively.

	Mg(wt%)	Ca(wt%)	Ti(wt%)	O(wt%)
a	20.15	0.06	40.85	40.53
b	0.29	29.77	34.81	32.81
MT	20.22	—	39.85	39.93
CT	—	29.48	35.23	35.30

Fig.3 Composition-image and line analysis of the middle part in the single crystal of MgTiO_3 - CaTiO_3 by SEM

Line analysis was taken along a line 1; the curves denoted by Mg and Ca show the intensity variation of scattered characteristic X-ray for Mg and Ca ions, respectively.

からは CaTiO_3 が中央部分 (B, C) で生成する可能性があるが、上述のようにX線的にはまったく観測されていない。これは CaTiO_3 の生成量が少ないため、あるいはイルメナイト型の固溶体 $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ が形成しているためのいずれかであると考えられるが、これについては次節で詳しく述べる。化学分析の結果は、結晶中央部分の組成が $\text{Mg}=19.1$, $\text{Ca}=1.20$, $\text{Ti}=39.8$ wt% であり、出発原料の組成 ($\text{Mg}=19.3$, $\text{Ca}=1.33$, $\text{Ti}=39.8$ wt%) にきわめて近い目的の組成になっていることを示している。

3.2 単結晶の微視的分析

中央部分 B と C において、Ca が微視的にどのように分布しているかを調べるために、SEM と EPMA を用いて詳細に分析した。図 3 に、SEM の組成像と Mg, Ca の線分析の典型的な結果を示す。結晶はおもに二つの領域からできているが、大部分は暗い領域 a であり、成長方向に沿ってわずかに島状に白く光っている領域 b が分布している。直線 1 に沿った線分析の結果は、Mg と Ca の濃度がこの 2 領域で急激に変動していることを示している。すなわち、Mg の濃度は領域 a で大きく、領域 b で非常に小さくなっているが、逆に Ca の濃度は領域 a で非常に小さく、領

23) 結晶中央部には相図から予測されない相 MgTi_2O_5 がきわめて少量ではあるが、EPMA で観測される。これは MgO に吸湿性があるため秤量した出発原料の組成がごくわずかに TiO_2 過剰になっているためである。領域 A で MgTi_2O_5 が X 線的に観測されるのもこの理由によっている。

Fig.4 Composition-image of the sintered specimen, $0.96 \text{MgTiO}_3 \cdot 0.04 \text{CaTiO}_3$ by SEM

There exist two domains, dark one (a) and light one (b). Black domains are pores.

Fig.5 Equivalent electric circuit (①) for the system of MgTiO_3 - CaTiO_3 and dielectric composites (② ~ ④) corresponding approximately to the circuit

Hatched parts indicate CaTiO_3 , white ones MgTiO_3 and black ones electrodes. y denotes a ratio of the volume of CaTiO_3 in the total volume.

域 b で大きくなっている。一方、同様な線分析を Ti について行なうと、Ti の量は領域 b より領域 a の方でわずかに多く存在しているが、Ti が両領域いづれにおいても同程度含有されている主成分の一つであることがわかる。この結果と 3.1 節で述べた X 線回折の結果を比較すると、領域 a が MgTiO_3 であり、領域 b が CaTiO_3 であると予想される。

この二つの領域 a と b の正確な組成を明らかにするために 4 成分 Mg, Ca, Ti, O の定量分析を EPMA を利用して行なった。結果を表 1 に示す。予想されたように、領域 a, b の分析結果はそれぞれ、 MgTiO_3 , CaTiO_3 の計算結果とほぼ一致しているが、各領域の組成をさらに詳しく調べると、 MgTiO_3 (領域 a) には CaTiO_3 が 0.2 wt% 程度、 CaTiO_3 (領域 b) には MgTiO_3 が 1.4 wt% 程度固溶していることがわかる。これは、Rouf らの相図²⁰⁾では示されていない MgTiO_3 あるいは CaTiO_3 のごく近傍の組成領域に、おたがいの固溶体が存在していることを示している。しかし、この二つの固溶領域は非常に狭く、その上粉末 X 線回折から求めた格子定数は固溶していないものの格子

定数にはほとんど一致していること²⁴⁾から, MgTiO₃ と CaTiO₃ の物理的性質は, 上記程度の固溶ではほとんど影響を受けないと考えられる。したがって, 本系は, 両化合物が事実上相互に独立した相として存在している複合誘電体材料 (2 相からなる誘電コンポジット²⁵⁾) であると結論される。

3.3 焼結体の分析

図 4 に 4 mol% の CaTiO₃ を添加した MgTiO₃ 焼結体の SEM 組成像を示す。図から, CaTiO₃ が「MgTiO₃ と完全に固溶している」 (= 緒言の分布 (i)), あるいは「MgTiO₃ 粒の粒界に多く存在している」 (= 分布 (ii)) のような特殊な分布をしていいるのではなく, 単結晶同様「MgTiO₃ とは独立した結晶粒として存在している」 (= 分布 (iii)) ことがわかる。すなわち, 図 3 の単結晶中の領域 b と図 4 の焼結体中の結晶粒 b とでは大きさ・形は異なるが, 両者の Mg と Ca の線分析の結果は大よそ一致している。CaTiO₃ の分布が両者で定性的に同じであることを示している。それゆえ, 本報告では以後, 焼結体も単結晶同様, 2 相からなる複合誘電体材料であるとして取り扱うことにする。

3.4 混合系の誘電特性

前の 2 節で, 0.96 MgTiO₃-0.04 CaTiO₃ の単結晶と焼結体中の CaTiO₃ の分布について解明したが, それではその誘電的特性はどのような形式で表わせるであろうか。本系では二つの化合物はほとんど固溶せず独立な相として存在しているから, 系全体の誘電率 ϵ は MgTiO₃ と CaTiO₃ そのものの誘電率を適当に組み合わせることによって表わせるであろう。また, 両化合物はともに誘電体であり, $wC \gg 1/R$, $1/wL$ (w : マイクロ波角振動数) と仮定できるから, 系の抵抗 R とインダクタンス L の効果は近似的に無視できるであろう。したがって, 前述の MgTiO₃ 中の CaTiO₃ の分布と矛盾せず, しかも本系にもっとも妥当と思われる

る等価回路は図 5 のように表わせる。本節では以下, この回路を実際に MgTiO₃-CaTiO₃ 系に適用し, その可否を調べて見ることにする。

簡単な計算により, 系全体の誘電率 ϵ は, つぎのように表わすことができる。

$$\epsilon/\epsilon_1 = 1 + \frac{y(1-r)}{1-y^{1/3}(1-r)} \quad (1)$$

ここで, r は $r = \epsilon_1/\epsilon_2$ であり, ϵ_1 , ϵ_2 はそれぞれ MgTiO₃, CaTiO₃ の誘電率である。 y は全体積の中で CaTiO₃ の体積が占める割合であり, CaTiO₃ のモル濃度比 x にはほぼ等しい。式 (1) に $\epsilon_1 = 16.1$, $18.5^{26)}$, $\epsilon_2 = 16.9^{27)}$, $r = 0.109$ の各値を代入し, 系全体の ϵ の組成依存性を計算すると図 6 のようになる。図には, 焼結体試料を用いて得た測定結果 ($x = 0.04$: $\epsilon = 17.7$, $x = 0.00$: $\epsilon = 17.0$), いままでに報告されている焼結体の実験結果, さらに混合系によく使われる経験式 (2) を用いた計算結果も示してある⁸⁾²⁷⁾²⁸⁾。

$$\ln \epsilon/\epsilon_1 = -y \ln r \quad (2)$$

経験式 (2) は, 本系の実験値の振舞を定性的によく説明しているが, 実験値との一致は必ずしも十分とはいえない。これに対して, 式 (1) を用いた計算結果は, 図 6 に示されるように実験値とかなりよく一致している。したがって, 図 5 に示された等価回路は, MgTiO₃-CaTiO₃ 系 (ただし, $x, y \ll 1$) の誘電率の組成依存性をよく近似している回路であるといえる。

さて, つぎに, この等価回路を用いて比誘電率の温度係数が 0 になるような MgTiO₃ と CaTiO₃ の混合比を評価して見よう。式 (1) の対数を取り, 温度について微分すると

$$\eta_s \equiv \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial T} = \eta_{s1} + \frac{yr(\eta_{s2} - \eta_{s1})}{\{1 - y^{1/3}(1-r)\} \{1 + (y - y^{1/3})(1-r)\}} \quad (3)$$

が得られる。ここで, $\eta_{si} = (1/\epsilon_i) \cdot (\partial \epsilon_i / \partial T)$ ($i = 1, 2$) である。文献によれば, $\eta_{s2}/\eta_{s1} \sim -40^{8)26)}$ であるから, $\eta_s = 0$ になる y を求めると, $y \sim 9\%$ となる。一方, 従来報告されている実験値は, 共振周波数の温度係数 η_f が 0 になる組成値 x で, 文献⁸⁾によれば $x \sim 4-6\%$ である。 y を計算するのに用いた値が, 線膨張係数 α を考慮していない比誘電率の温度係数 η_s であることを考える²⁾ と, この y と x の一致はかなり満足すべきものであるといえる。さきの ϵ の組成依存性の一致に加えて, この η_f の実験値と計算値の一致は, この等価回路が ϵ の y 依存性のみならず温度 (T) 依存性もかなりよく近似していることを示している。したがって, 誘電率 ϵ が一般的に, $\epsilon = f(y, T)$ と表わせることから, 図 5 の等価回路は図 3, 4 のような組成の幾何学的分布を示す複合材料 MgTiO₃-CaTiO₃ 系の誘電的性質を全体的によく表わしているものと結論される。

26) 文献 8), 27), 28) で値が少しばらついている。式 (1) は平均値 $\epsilon_1 = 17.3$ を用いて計算した。

27) G. Rupprecht, R. O. Bell, *Phys. Rev. A*, **135**, 748 (1964)。

28) T. Sato, R. Miyamoto, A. Fukusawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 151 (1981)。

Fig. 6 Composition-dependence of dielectric constant in the system MgTiO₃-CaTiO₃

Dielectric constants are normalized with respect to that of MgTiO₃ (ϵ_1).

Data ■ and ○ show experimental results reported for some ceramic specimens⁸⁾²⁷⁾²⁸⁾ and for the present specimens, respectively.

Notation 1 and 2 indicate the respective results calculated from equations (1) and (2) described in the text.

24) ただし, CaTiO₃ 側の固溶体の X 線回折は, 熔融帯に生成しているものについて行なった。

25) R. E. Newnham, D. P. Skinner, L. E. Cross, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 525 (1978)。

4 結 論

イルメナイト型化合物 MgTiO_3 とプロプスカイト型化合物 CaTiO_3 の混合系の単結晶、あるいは焼結体中の組成の分布を粉末 X 線回折・SEM・EPMA を使って分析した。その結果、 MgTiO_3 と CaTiO_3 は事実上固溶せず、後者は前者の中に島状の分布をしていることを明らかにした。つぎに、この組成の幾何学的分布の解析から、本系の誘電的性質を表わすと予想される等価回路を提案し、それを用いて誘電率の組成依存性、ならびに比誘電率の温度係数が 0 になるときの MgTiO_3 と CaTiO_3 の混合比を計算した。それぞれの計算値は実験値とかなりよく一致しており、この等価回路が本系の誘電特性を十分うまく近似していることを示している。

以上のことから、 MgTiO_3 - CaTiO_3 系の誘電特性について、つ

ぎのような結論を得ることができる。すなわち、 MgTiO_3 に少量の CaTiO_3 を添加することによって、マイクロ波帯域の共振周波数の温度係数 η_f が改善されるが、これは $\eta_f \sim 0$ の固溶体が生ずるためではなく、 η_f の符号がたがいに逆な CaTiO_3 と MgTiO_3 が混合系内で独立した相として存在し、ある組成で相補的に η_f を 0 にするためであると結論される。一方、この MgTiO_3 - CaTiO_3 系の解析から得られた等価回路は、イルメナイト型化合物-プロプスカイト型化合物系を始めとしてその他多くの固溶しない複合誘電体材料²⁹⁾に適用できるものと期待される。

本研究を進めるにあたり、有意義な御意見をいただいた進藤勇博士と化学分析を行なっていただいた小林美智子、竹之内 智阿氏に感謝の意を表します。

29) そのような複合材料の例は、たとえば文献 10) に多く見られる。

Relation between Distribution of Constituents and Dielectric Properties in Microwave Dielectric Materials (Mg, CaTiO_3)

Junzo TANAKA*, Eiji NAGATA**, Eisuke BANNAI, Masayuki TSUTSUMI,
Masayuki TSUKIOKA and Shoichiro NOMURA***

*National Institute for Research in Inorganic Materials;
Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaragi 305 Japan*

*** Central Research Center, Taki Chemical Co.; Midorimachi,
Befu-cho, Kakogawa-shi 675-01 Japan*

**** Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology;
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan*

A single crystal of the system MgTiO_3 - CaTiO_3 was grown by the floating zone method (Figs. 1 and 2) and the distribution of constituents was analyzed by powdered X-ray diffraction, SEM and EPMA (Figs. 3 and 4, and Table 1). The experimental results showed that CaTiO_3 did not form solid solutions effectively with MgTiO_3 and was present independently as an island. A sintered specimen which had the same composition as the single crystal was also analyzed by SEM; the distribution of CaTiO_3 in both materials was qualitatively identical. A proposed equivalent electric circuit (Fig. 5) is consistent with the geometric distribution of CaTiO_3 in MgTiO_3 and explains fairly well the composition-dependence of dielectric constants (Fig. 6). In the present system, addition of a small amount of CaTiO_3 improved the temperature coefficient (η_f) of resonant frequency of MgTiO_3 . This improvement does not result from the formation of solid solutions with $\eta_f \sim 0$, but is ascribed to the fact that η_f s for both materials have mutually opposite signs, η_f for the mixed system becoming complementarily zero. The ratio where η_f became zero was $r(\text{CaTiO}_3/\text{MgTiO}_3) \sim 4-6\%$, while the calculation from the equivalent electric circuit gave the ratio of $\text{CaTiO}_3/\text{MgTiO}_3 \sim 9\%$. The agreement between both ratios is acceptable, supporting that the equivalent electric circuit adequately approximates the dielectric properties of the present system.