

Zn(NO₃)₂의 첨가공정이 부분 공침법으로 제조된 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 유전체의 특성에 미치는 영향

임경란·장진욱*·홍국선*·박순자*

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

*서울대학교 무기재료공학과

(1994년 12월 30일 접수)

The Effect of Adding Process of Zn(NO₃)₂ on the Properties of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ Dielectrics Prepared by Coprecipitation of (Zr⁴⁺, Ti⁴⁺)-Hydroxides in the Presence of SnO₂ Particles

Kyoung R. Han, J. W. Jang*, K. S. Hong* and S. J. Park*

Div. of Ceram., Korea Inst. of Sci. and Tech.

*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul Nat. Univ.

(Received December 30, 1994)

요 약

부분공침법으로 ZST 분말을 합성하였다. 소결조제로서 Zn(NO₃)₂를 사용하고, 하소전후에 첨가하여 소결특성 및 유전특성을 조사하였다. 소결밀도는 하소전에 Zn(NO₃)₂를 첨가한 것이 약간 더 높았고, 유전특성은 하소후에 첨가한 것이(1250°C/2 h 소결시; Q×f(GHz)=49,000, ε_r=41), 하소전에 첨가한 것보다(Q×f(GHz)=42,000, ε_r=39.5) 더 높았다. TEM 관찰결과 이는 Zn²⁺의 입자내부로의 확산정도 차이에 기인함이 확인되었다. 소결시간을 2시간에서 8시간으로 증가시켰을 때, 입자크기는 2배로 증가하였으며, 유전특성들은 다소 감소하였다.

ABSTRACT

ZST powders were synthesized by coprecipitation of (Zr⁴⁺, Ti⁴⁺)-hydroxide in the presence of SnO₂ particles. Zn(NO₃)₂ was used as a sintering additive, and according to the adding sequence, sintering and dielectric properties were investigated. Sintered densities of ZST prepared by adding Zn(NO₃)₂ before calcination were a little higher than those added after calcination, and dielectric properties of the specimen added by Zn(NO₃)₂ after calcination were better (sintered at 1250°C/2 h; Q×f(GHz)=49,000, ε_r=41) than before calcination (Q×f(GHz)=42,000, ε_r=39.5). Through the observation of TEM, it was identified that the cause was due to the difference of the degree of Zn²⁺ diffusion into grains. With increasing sintering time from 2 to 8 hrs, grain size was doubled and dielectric properties were somewhat deteriorated.

Key words: ZST, Calcination, Dielectric properties, Adding process

1. 서 론

ZrO₂-SnO₂-TiO₂(ZST)는 고주파 영역에서 유용한 유전 특성을 지니므로 기술적으로 매우 흥미 있는 재료이다¹⁻⁵⁾

본 연구자들은 부분공침법으로 ZST를 합성한 앞서의 논문에서 소결조제를 첨가하지 않은 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄와 소결조제로서 ZnO를 2~4 mole% 첨가한 것의 소결 특성

및 유전특성을 보고한 바 있다⁶⁾. 이때 900°C 정도의 하소를 통하여 1차 입자 크기가 0.1 μm 내외의 초미분 분말을 얻었다. 이는 Hirano⁷⁾ 등이 sol-gel 법으로 제조한 0.3 μm의 ZST 분말보다 더 미세하며 사용원료도 훨씬 저렴하다는 장점을 가진다.

한편 ZST에 ZnO와 같은 분말형태의 소결조제를 첨가할 때 요구되는 사항은 다음의 2가지이다.

첫째, matrix 분말내에 소결조제 분말이 골고루 잘

퍼져 있게 하는 분산의 문제가 있고, 둘째, 소결조제 분말이 매우 미세해야 한다는 것이다⁶⁾. 실제로 공정 중 앞의 두가지 문제를 해결하는 것은 매우 까다롭기 때문에 소결체에서 얻어지는 특성과 소결조제와의 관계를 정확하게 알기 힘들다. 또한 첨가제인 ZnO는 액상소결체의 역할을 하여 치밀화를 촉진시키는 점 이외에 열저리중 입계에서 입내로 확산되어 ZST의 조성을 변동시키며 특히 품질제수값에 큰 영향을 미치는 산소 stoichiometry를 변화시킨다⁷⁾. 따라서, 소결 조제를 첨가하는 순서에 따라라도 소결체의 제반 특성이 달라질 수 있다.

본 실험에서는 부분공침법으로 합성된 ZST 분말에 용액상태의 첨가형태인 $Zn(NO_3)_2$ 를 소결조제로 사용하고, 이 물질의 첨가순서에 따른 효과를 보기 위하여 하소전후에 각각 첨가하여 소결저동 및 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 부분공침법은 앞서 보고한 논문에서 기술하였다⁶⁾.

간략히 설명하면, 물비에 맞게 $ZrOCl_2$ 와 $TiCl_4$ 의 stock solution을 적정한 후, 비이커에서 교반중인 SnO_2 slurry에 암모니아 용액을 사용하여 pH 9를 유지하며 침전을 시켰다. 이와같이 얻어진 침전을 증류수로 충분히 세척하고 마지막은 이소프로판올로 세척하여 응집을 방지하였다.

합성된 ZST 분말에 다음과 같은 방법으로 $Zn(NO_3)_2$ 의 첨가공정을 달리하였다.

첫째, 하소전에 첨가할 경우는, 세척이 끝난 ZST 분말에 에탄올을 용매로 하여 3 mole%의 $Zn(NO_3)_2$ 를 첨가한 후 rotary evaporator로 용매를 제거시켜서 Zn^{2+} 가 분말에 균일하게 입혀지도록 하였다.

둘째, 하소후에 첨가할 경우는 $900^\circ C/2 h$ 으로 하소된 ZST 분말에 역시 에탄올을 용매로 하여 3 mole%의 $Zn(NO_3)_2$ 를 첨가하여 12시간 블릴 후 건조하여 분말을 얻었다. 합성된 분말은 1.2 ton/cm^2 의 압력으로 일축 성형하여 $10^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1200 \sim 1400^\circ C$ 의 온도에서 2~8시간 소결하였다. 소결특성을 조사하기 위해서 물에서 아르키메데스법으로 밀도를 측정하고, # 600, # 1000 SiC paper와 $1 \mu m$ diamond paste로 연마를 행하여 소결온도보다 $100^\circ C$ 낮은 온도에서 etching 하여 SEM으로 미세구조를 관찰하였다. 유전특성은 HP8710C를 사용하여 Hakki & Colemann의 방법으로 측정하였다. 첨가제 첨가공정에 따른 미세구조 차이를 관찰하기 위하여 TEM(JEOL, JEM200CX)촬영을 행하였다. ZST 소

결체를 $50 \mu m$ 이하로 얇게 만든 후 ion miller를 이용하여 시편을 준비하였다. 160 kV 의 가속전압에 73,000와 30,000배의 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $900^\circ C$ 에서 2시간 하소시 그 전후에 각각 3 mole%의 $Zn(NO_3)_2$ 를 첨가하여 제조한 ZST의 입도분포이다. 하소전에 첨가한 것이 후에 첨가한 것보다 약간 더 큰 입도분포를 보이고 있는데 하소후에 첨가한 것일

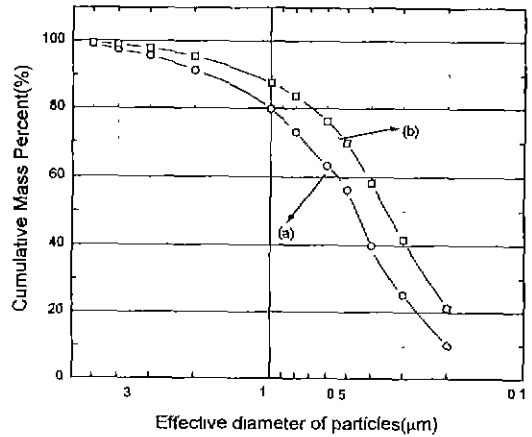


Fig. 1. Particle size distributions of prepared ZST powders calcined at $900^\circ C$ for 2 hrs, according to adding sequence of $Zn(NO_3)_2$.

(a) addition of 3 mole% $Zn(NO_3)_2$ before calcination ($d_{50}=0.46 \mu m$)

(b) addition of 3 mole% $Zn(NO_3)_2$ after calcination ($d_{50}=0.35 \mu m$)

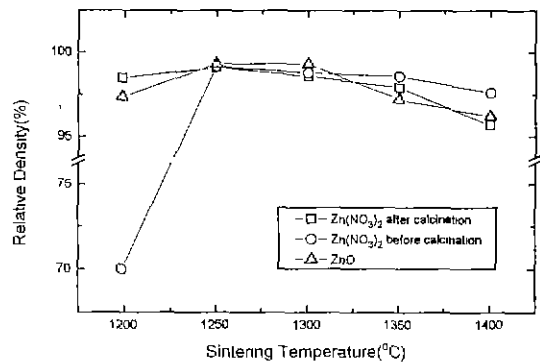


Fig. 2. Relative densities of ZST specimens sintered for 2 hrs. as a function of sintering temperature.

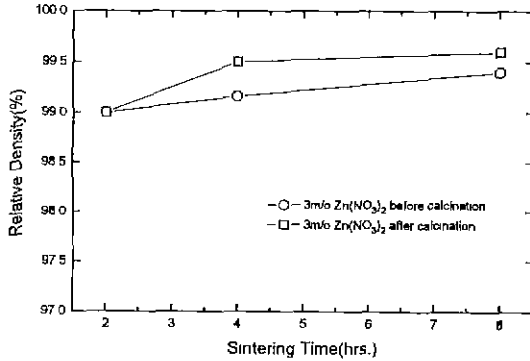


Fig. 3. Relative densities of ZST specimens sintered at 1250°C as a function of sintering time according to adding sequence of Zn(NO₃)₂.

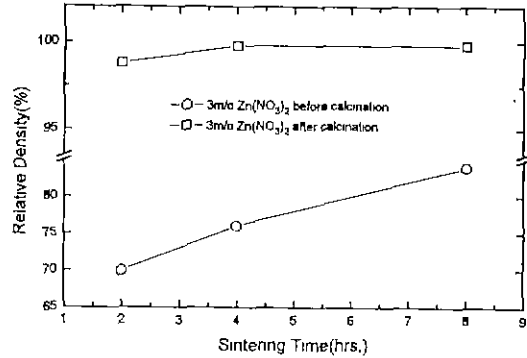


Fig. 4. Relative densities of ZST specimens sintered at 1200°C as a function of sintering time according to adding sequence of Zn(NO₃)₂.

경우 Zn(NO₃)₂를 coating 하기 위해 milling 과정을 동반하였으므로 분쇄효과에 의해 작은 입도를 보일 것이다.

Fig. 2는 하소전후에 각각 3 mole%의 Zn(NO₃)₂를 첨가하여 2시간 소결한 것의 밀도를 나타낸 것이다. 이 경우 모두 1250°C에서 최고 밀도를 보이다가 그 이상의 온도에서 밀도가 계속 감소하고 있다. 이 경향에서 특징적인 것은 Zn(NO₃)₂의 첨가의 경우 하소전에 첨가한 것이 하소후에 첨가한 것보다 밀도가 다소 높다는 것이며, ZnO를 첨가했을 때 최대밀도는 1350°C에서 나타났다는 것이다.

하소전에 Zn(NO₃)₂를 첨가할 때가 하소후에 첨가할 때보다 큰 이유는 소결중의 Zn(NO₃)₂ 형태에 원인이 있다고 생각된다. 즉 하소전 첨가의 경우 Zn(NO₃)₂는 하소중에 ZnO로 변화하고, 하소후에 첨가한 것은 Zn(NO₃)₂의 형태로 열처리가 진행될 것이다. 따라서 이 경우 열처리도중에 Zn(NO₃)₂가 ZnO로 변화하므로 다소의 NO_x gas가 방출되고 따라서 조직중에 기공이 발생할 확률이 많아지게 된다. 그러므로, 두 과정에서 소결밀도의 미세한 차이가 발생하는 것이다. 그리고, ZnO나 Zn(NO₃)₂ 첨가시 둘다 액상소결의 효과가 나타나는데⁹⁾, Zn(NO₃)₂의 경우 더 균일하게 분포되므로 결국 액상 생성이 균일하게 일어나며 ZnO보다 더 낮은 소결온도에서 최대 밀도를 나타낸다고 생각된다. ZnO와 Zn(NO₃)₂의 두 경우 모두 1400°C에서는 밀도가 급격히 감소했는데, 이는 액상 형성에 의한 치밀화보다 과소결 현상, 즉 치밀화 이후의 grain growth 단계에서 기공이 포획되어 밀도가 감소하는 현상이 지배적으로 일어난다고 생각될 수 있다.

Zn(NO₃)₂ 첨가의 경우 1200°C와 1250°C 두 경우에 소결시간을 달리하였을 때의 밀도를 Fig. 3 및 Fig. 4에

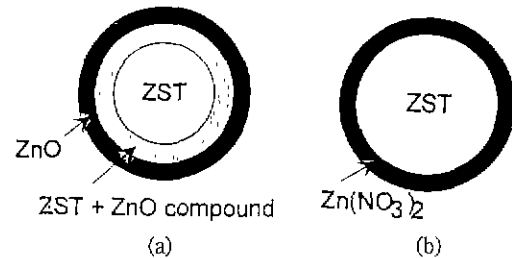


Fig. 5. Schematic diagrams for ZST powder structures before sintering according to sequence of Zn(NO₃)₂ addition. (a) before calcination, (b) after calcination,

나타내었다. 1250°C의 경우 4h, 8h으로 소결온도가 증대될수록 밀도가 조금씩 증가하고 있으며, 이는 기공의 소멸이 계속되고 있음을 보여준다. 1200°C의 경우 매우 특징적인 결과가 나타났는데(Fig. 4), 하소후에 Zn(NO₃)₂를 투입한 경우는 여전히 높은 소결밀도를 보였으나, 하소전에 첨가한 경우는 8hr을 소결하더라도 치밀화가 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이와 같이 소결현상의 명백한 차이는 다음의 Fig. 5의 도식적인 표현으로서 이해할 수 있다. Fig. 5는 소결이 시작되기 전의 두 가지 하소분말의 상태를 도식적으로 나타낸 것이다. Fig. 5(a)는 하소전에 Zn(NO₃)₂를 투입한 경우이고 Fig. 5(b)는 하소후에 투입한 경우를 나타낸 것이다. 하소전에 투입한 경우는 900°C라는 열처리를 겪었으므로 Fig. 5(a)에서와 같이 Zn²⁺의 일부분이 ZST와 반응하여 표면에 ZST + ZnO의 혼합상을 형성하고 있을 것이다. 반면 하소후에 Zn(NO₃)₂를 첨가한 경우는 ZST와 Zn(NO₃)₂가 서로 완전하게 분리되어 있다. 따라서 이 두 종류의 입자를 소

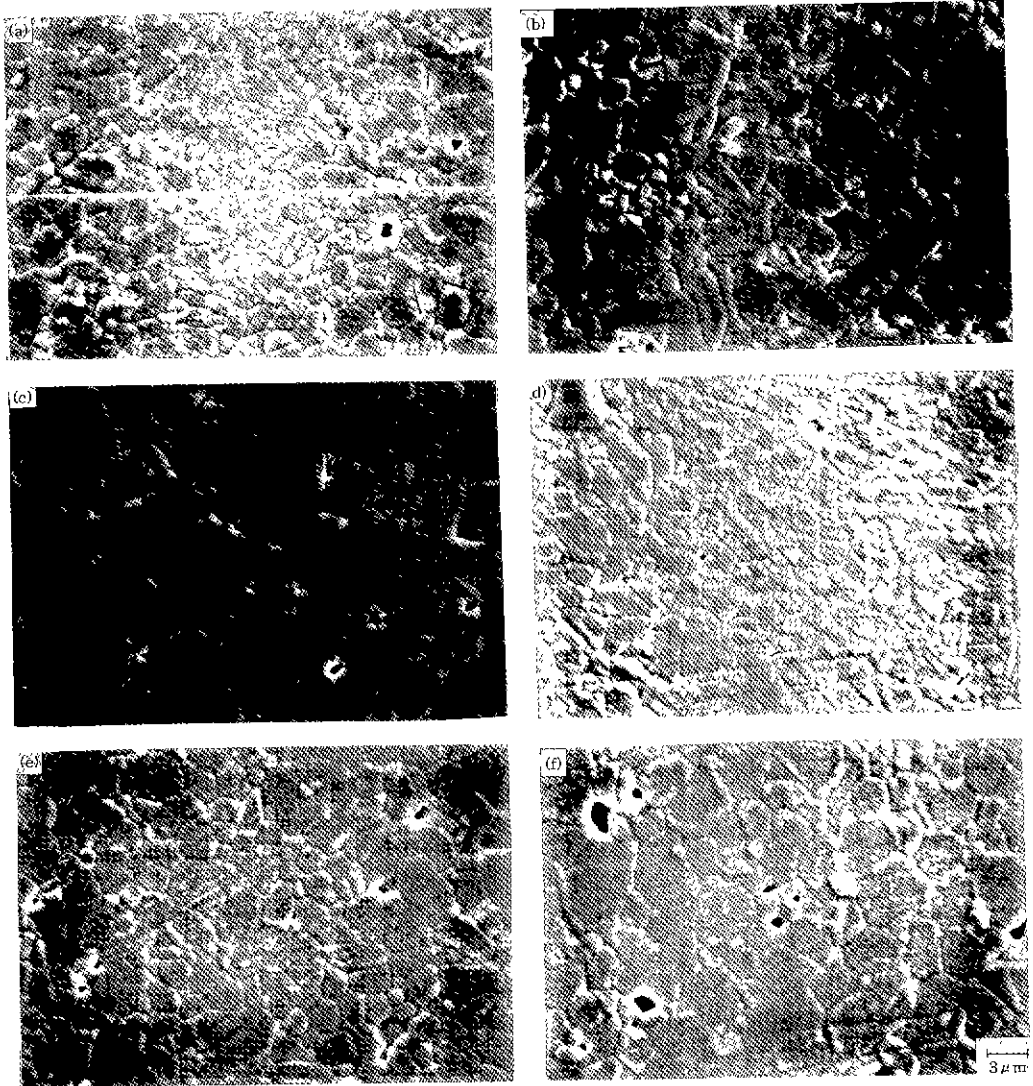


Fig. 6. SEM microstructures of ZST specimens sintered at 1250°C according to adding sequence of $Zn(NO_3)_2$ and sintering time.

(a) before calcination, sintering time: 2 hr. (b) before calcination, sintering time: 4 hr. (c) before calcination, sintering time: 8 hr. (d) after calcination, sintering time: 2 hr. (e) after calcination, sintering time: 4 hr. (f) after calcination, sintering time: 8 hr.

결합 경우 Fig. 5(b)는 ZST 분말의 표면에서 액상소결에 필요한 만큼의 액상이 생성되어 소결 중 치밀화가 진행되는 반면, Fig. 5(a)와 같이 이미 열처리를 겪은 경우는 ZnO의 일부가 이미 반응을 하였을 것이므로, 소결을 한다 하더라도 소결을 달성하기 위한 충분한 액상이 생성되지 않으므로 소결밀도의 큰 차이가 나타난 것이다. 1250°C로 소결온도를 올릴 때는 두 경우 모두 소결이 필요한 액상이 충분히 생성된다고 생각할 수 있다.

Fig. 6에 1250°C에서 소결시간을 바꾸어 가면서 제조한 시편의 미세구조를 나타내고 있다. 사진에서 알 수 있듯이 $Zn(NO_3)_2$ 를 하소전후에 넣을 때 grain size의 큰 차이는 발견되지 않는다. 2시간 소결의 경우는 모두 1~2 μm 정도로서 상당히 작으며 submicron grain도 상당수 관찰되는데, 전체적으로 미세구조는 상당히 균일하며, 치밀한 양상을 보여주고 있다. 소결시간이 4시간으로 증가하면 submicron 크기의 grain은 사라지고, 2 μm 정

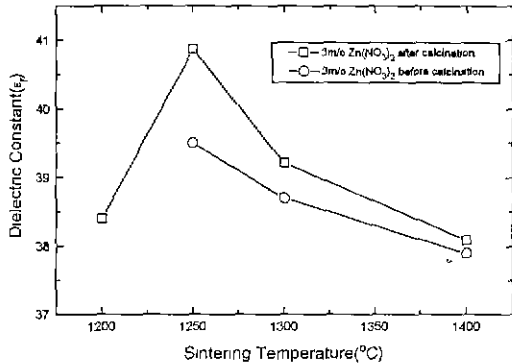


Fig. 7. Dielectric constant of ZST specimens sintered for 2 hrs. as a function of sintering temperature according to adding sequence of Zn(NO₃)₂.

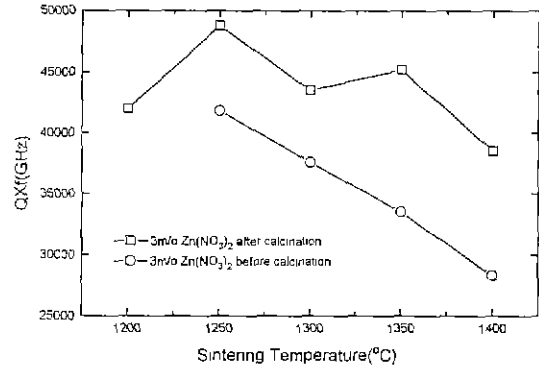


Fig. 8. Quality factor of ZST specimens sintered for 2 hrs. as a function of sintering temperature according to adding sequence of Zn(NO₃)₂.

도의 grain에 4~5 μm의 큰 grain이 다소 발견되나, 8시간으로 소결시에는 2 μm의 grain 숫자는 작아지고 큰 grain이 많은 부분을 차지하고 있다. 전체적으로는 미세 구조상에서 2차상은 발견되지 않았으며, 소결 시간이 2시간에서 8시간으로 증대됨에 따라 2배 정도의 입성장이 일어남을 알 수 있다.

Fig. 7에 3 mol%의 Zn(NO₃)₂를 첨가하여 2시간 소결한 것의 유전상수를 나타내었다. 전체적인 경향은 1250°C에서 유전상수가 모두 가장 높게 나타났으며, 이는 소결밀도의 경향성에도 비슷하며, Maxwell eq'n이 이를 입증해 준다¹⁰⁾. 첨가순서에 따른 경향성을 보면 하소후에 첨가할 때가 더 높은 유전상수값을 나타내 주고 있다. 이는 결국 Zn²⁺가 grain 내에 얼마만큼 확산해 들어가는가를 설명해 줄 것이며, 이 차이가 유전특성의 차를 결정짓는다. Fig. 8의 품질 계수의 graph를 관찰하면 이 차이를 더욱 명백히 알 수 있다. Zn(NO₃)₂ 첨가순서에 따라 확인한 차이를 보여 주었는데, 하소후에 Zn(NO₃)₂를 첨가했을 때, 1250°C에서 Q×f=49,000의 값을 보여주었고, 하소전에 첨가한 경우는 Q×f=42,000 정도의 값을 나타내었다. Q×f=49,000의 값은 앞 논문⁹⁾에서 3 mole% ZnO를 첨가하여 소결시 얻은 Q×f=40,050의 값보다 훨씬 높으며, Hirano⁷⁾가 sol-gel 법으로 제조하여 1600°C에서 소결후 여러 종류의 annealing을 거친 시편 중 최고치인 Q×f=50,000과 거의 대등한 값을 보여주고 있다. 그리고 본 실험의 경우 최고 유전율은 41 정도로서 Hirano⁷⁾가 보고한 41과 비슷한 값을 나타내었다.

본 실험결과들에서 발견할 수 있는 점은 2가지이다. 첫째, ZnO보다 Zn(NO₃)₂를 첨가한 경우가 더 높은 품질계수치를 나타냈는데 이는 분말의 형태보다 용액의

형태가 더 골고루 첨가되므로 더욱 균일한 구조를 지니게 되어 좋은 특성을 지니게 된다고 생각할 수 있다. 둘째, Zn(NO₃)₂는 하소후에 첨가한 것이 전에 첨가한 것보다 소결온도 전 영역에서 더 높은 품질계수 값을 나타내었다. 이 이유는 Fig. 5의 도움으로 이해될 수 있는데, Zn²⁺가 받는 열처리의 횟수와 Zn²⁺가 grain 내로의 확산정도를 고려함으로써 이해될 수 있다. 하소전에 첨가할 경우는 Zn²⁺이 받는 열처리는 2회(하소, 소결)이며 하소후에 첨가할 경우는 1회(소결)이다. 따라서 Zn²⁺의 grain 내로의 확산정도는 전자가 훨씬 클 것이다. 그러므로, grain 내에 조성변동의 양은 전자의 경우가 더 클 것이며, Q 값에 큰 영향을 미치는 산소 stoichiometry가 변화되어 특성이 더 저하된다고 생각된다. 또한 Zn(NO₃)₂ 첨가의 경우 1250°C에서 가장 높은 값을 나타내며 온도가 올라갈수록 점차로 감소한다. 이는 Fig. 2의 밀도치와 걸부시켜 생각할 수 있는데, 밀도의 경우도 1250°C에서 최대를 나타내었다. 즉 1300°C 이상에서는 액상의 과다 석출로 과소결이 시작된다고 예상되는데, 과소결에 의해 조직의 균일성이 저하될 것이므로 이에 민감한 영향을 받는 Q 값도 저하된다.

Fig. 9의 (a), (b)는 Zn(NO₃)₂를 하소전후에 각각 첨가하여 1250°C에서 2시간 소결한 것의 TEM 사진이다. Fig. 7(a)는 하소전에 첨가하여 소결한 것으로서 통상의 미세구조와 비슷한 모습을 보여주고 있다. 즉 입계에 편석된 특정 물질이나, 액상 pocket과 같은 것은 관찰되지 않았다 반면 Fig. 9(b)는 (a)와는 달리 전혀 다른 미세구조를 보여준다. 즉 편석물들이 대부분의 입계에 존재하고 있으며, 입계의 두께도 위치마다 다른 경향을 보여주고 있다. Fig. 9(c)는 입계에 편석물들이 많은 경우를

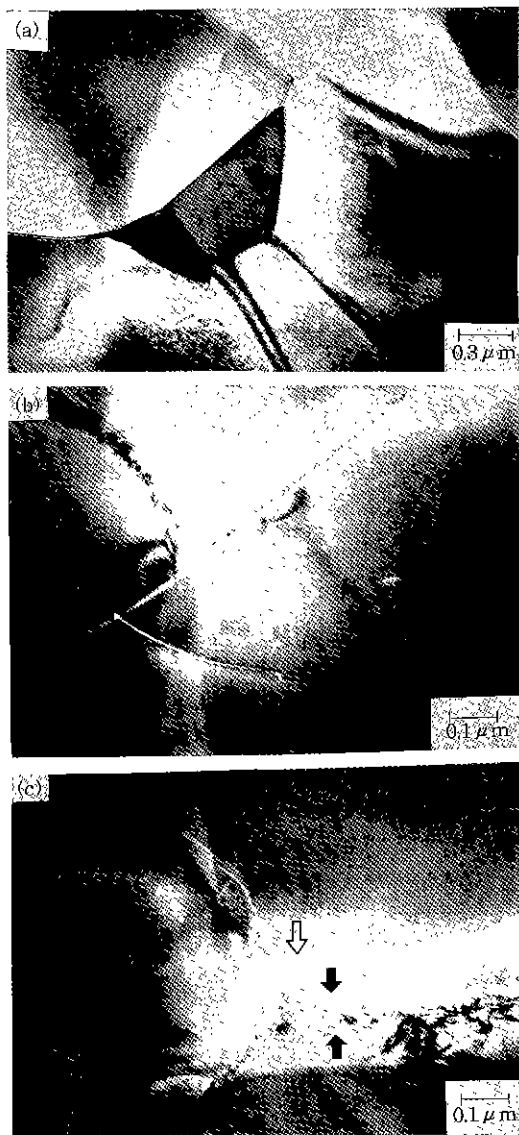


Fig. 9. TEM photographs of ZST specimens sintered at 1250°C for 2 hrs. according to adding sequence of $Zn(NO_3)_2$. (a) before calcination, (b). (c) after calcination

보여주고 있는데, 수십 nm의 편석물이 존재하고 있음을 보여주고 있으며, 80 nm 두께의 입계(↔)와 소결 직전 particle에 coating 되어 있던 Zn^{2+} 의 입자내로의 확산 층이라고 생각되는 0.3 μm 정도의 층(↔)을 볼 수가 있다. 이로부터 앞서 언급하였던 $Zn(NO_3)_2$ 의 첨가공정에 따른 미세구조의 변화와 그에 따른 유전특성의 변화의 근원이 확연하게 설명된다. 즉 소결조제 첨가공정에 따른

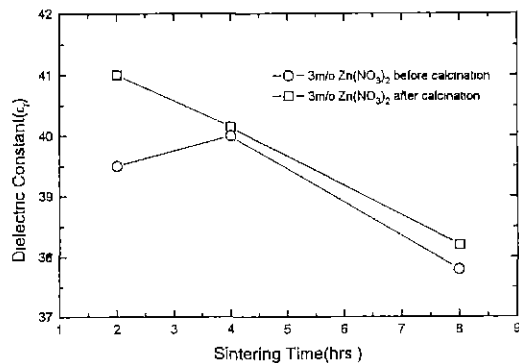


Fig. 10. Dielectric constants of ZST specimens sintered at 1250°C as a function of sintering time according to adding sequence of $Zn(NO_3)_2$.

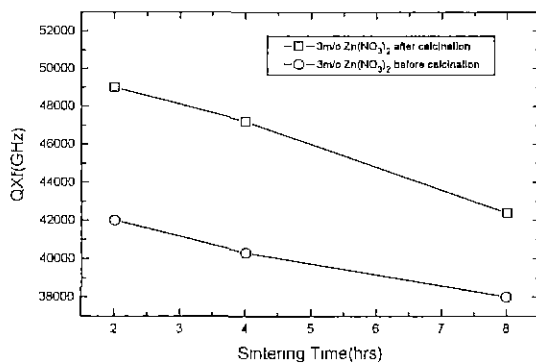


Fig. 11. Quality factor of ZST specimens sintered at 1250°C as a function of sintering time according to adding sequence of $Zn(NO_3)_2$.

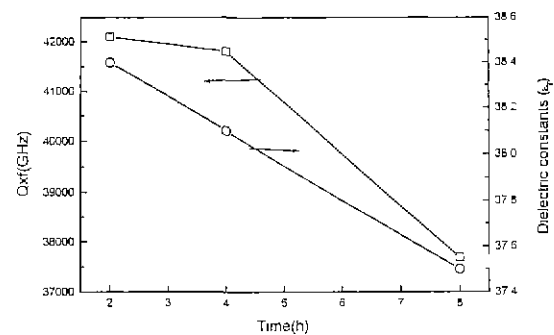


Fig. 12. Dielectric properties of ZST specimens sintered at 1200°C as a function of sintering time.

열처리 횟수의 차가 미세조직 및 유전특성에 큰 영향을 끼치는 것이다.

Fig. 10, 11에 1250°C에서 소결시간을 달리했을 때의 유전특성을 나타내고 있다. 전체적인 경향은 시간이 증대될수록 유전특성이 약간씩 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 역시 시간에 따라 grain 내부로 Zn²⁺의 확산이 증대됨에 따른 결과로 보여진다.

Fig. 12에 하소후에 Zn(NO₃)₂를 첨가하여 1200°C 소결 시 소결시간의 변화에 따른 특성변화를 나타낸 것이다. 2시간 소결의 경우 Q×f(GHz)=42,000, ε_r=38.4의 비교적 우수한 특성을 나타내었으며, 1250°C와 마찬가지로 소결시간이 증대될수록 특성값이 다소 감소하는 경향을 보여주고 있다.

4. 결 론

부분 공침법으로 ZST 분말을 합성하여 소결조제로서 Zn(NO₃)₂의 첨가순서와 소결시간을 변수로 하여 유전 특성 및 소결 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 하소후에 Zn(NO₃)₂를 첨가한 것이 전에 첨가한 것보다 더 높은 유전특성(1250°C 소결시 Q×f(GHz)=49,000, ε_r=41)을 나타내었으며 이는 Zn²⁺의 입자 내부로의 확산 정도에 기인한다.
2. 1250~1400°C 소결의 경우 하소후에 Zn(NO₃)₂를 첨가한 것보다 전에 첨가한 것이 소결밀도가 약간 더 높았으며 이는 소결중 NO_x 기체의 발생에 의한 것이다. 한편 1200°C 소결의 경우, 하소전에 첨가한 것은 소결 자체가 일어나지 않았다. 그 이유는 하소전 첨가시에 일부 Zn²⁺의 반응에 의해 소결이 되기 위한 만큼의 액상이 생성되지 않음에 기인한다.
3. 소결시간을 2시간에서 8시간으로 증가시켰을 때 grain size는 2배로 증가했으며 유전특성들은 다소 감소하였다.
4. 미세구조의 TEM 관찰결과 하소전에 Zn(NO₃)₂를 첨가하였을 때는 Zn²⁺가 matrix 내로 대부분 확산되어 깨끗한 입계가 관찰되었으나, 하소 후 첨가한 것은 입계

에 ZnO로 생각되는 물질이 존재하였다. 이로서 Zn(NO₃)₂ 첨가공정에 따른 유전특성의 변화가 설명되었다.

REFERENCES

1. Y.C. Heiao, L. Wu and C.C. Wei, "Microwave Dielectric Properties of (ZrSn)TiO₄ Ceramics," *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1687-1692 (1988).
2. O. Renoult, *et al.*, "Sol-Gel Powders for Microwave Dielectric Resonators," in *Ceramic Today-Tomorrow's Ceramic* pp. 1991-98. Edited by P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers, B.V., 1991.
3. G. Wolfram and H.E. Gobel, "Existence Range, Structural and Dielectric Properties of Zr_xTi_ySn_zO₄ Ceramics (x+y+z=2)," *Mat. Res. Bull.*, **18**, 1455-63 (1981).
4. K. Wakino, T. Nishikawa, Y. Ishikawa and H. Tamura, "Dielectric Resonator Materials and Their Application for Mobile Communication Systems," *Br. Ceram. Trans. J.*, **89**, 39-43 (1990).
5. H. Kobayashi and Y. Hosokawa, "Dielectric Constant Characteristics of a New Composite Dielectric Material," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6), 1774-76 (1990).
6. Kyoung R. Han and J.W. Jang, "Preparations of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ Dielectric Powders by Coprecipitation of (Zr⁴⁺, Ti⁴⁺)-Hydroxides in the Presence of SnO₂ Particles," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(11), 1293-98 (1994).
7. S. Hirano, T. Hayashi and A. Tattari, "Chemical Processing and Microwave Characteristics of (Zr, Sn)TiO₄ Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1320-24 (1991).
8. J.S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, Chap. 16, 17, John Wiley & Sons, New York, 1988.
9. F. Azough and R. Freer, "The Microstructure and Low frequency Dielectric Properties of Some Zirconium Titanium Stannate (ZTS) Ceramics," *Br. Ceram. Proc.*, **36**, 225-33 (1986).
10. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Chap. 18, John Wiley & Sons, New York, 1976.