

## La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>의 합성 및 고주파 유전특성

서명기 · 조서용 · 홍국선 · 박순자

서울대학교 공과대학 재료공학부

(1996년 4월 4일 접수)

### Synthesis and Microwave Dielectric Properties of La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>

Myung-Ki Seo, Seo-Yong Cho, Kug Sun Hong and Soon Ja Park

School of Mater. Sci. & Eng., Seoul Nat. Univ.

(Received April 4, 1996)

#### 요 약

B자리 복합 페로브스카이트 물질 중 A자리에 기존에 연구되던 +2가 이온이 아닌 +3가 이온이 있는 La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>를 합성하고 고주파 유전물성에 대해 조사하였다. Q\*F(품질계수×측정주파수)값은 최대 59000, 유전율은 34, 공진주파수의 온도계수는 -52 ppm/°C의 값을 갖는다. 소결체의 XRD 회절패턴에서 Zn과 Ti의 양이온 규칙(cation ordering)이 존재함을 의미하는 (111) 초격자회절선(superlattice reflection)을 발견되었다.

#### ABSTRACT

The dielectric properties at microwave frequencies of B site complex perovskite La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>, which has +3 ion in A sites, were investigated. Maximum Q\*F value of the specimens was 59000, dielectric constant 34, temperature coefficient of resonant frequency -52 ppm/°C. XRD pattern of the sintered specimen shows (111) superlattice reflection which indicates Zn and Ti cation ordering.

**Key words:** Complex perovskite, La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>, Dielectric properties, Microwave

#### 1. 서 론

고주파 영역에서 사용되는 유전체는 유전율이 크고 유전손실이 작아야 하며 안정적인 동작을 위해서 온도 변화에 따른 공진주파수의 변화가 없어야 한다<sup>1)</sup>. 이러한 세라믹 유전체는 크게 Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 등의 페로브스카이트 구조를 갖는 재료<sup>2)</sup>와 BaO-PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>와 (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub> 등의 페로브스카이트가 아닌 구조를 갖는 물질<sup>3)</sup>로 나눌 수 있다

페로브스카이트 구조를 갖는 물질은 ABO<sub>3</sub> 형의 단순 페로브스카이트와 A(B',B'')O<sub>3</sub>형 또는 (A',A'')BO<sub>3</sub>형의 복합 페로브스카이트로 나눌 수 있으며, 이온의 원자가 측면에서 A<sup>1+</sup>B<sup>5+</sup>O<sub>6</sub>, A<sup>2+</sup>B<sup>4+</sup>O<sub>6</sub>, A<sup>3+</sup>B<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>으로 분류할 수 있다. 이중 고주파 유전체로는 A 자리에 Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> 또는 Ca<sup>2+</sup>, B 자리에 Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 등의 +2가 이온과 Ta<sup>5+</sup>, Nb<sup>5+</sup> 등의 +5가 이온이 1:2의 비율로 존재하는 A<sup>2+</sup>(B<sup>2+</sup><sub>1/3</sub>B<sup>5+</sup><sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>형 물질에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다<sup>4)</sup>. 한 예로 Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>는 유전율 25, 품질계수

(Q\*F)>150,000으로 손실이 매우 작기 때문에 GHz 대역에서 응용이 가능하다<sup>5)</sup>. 이러한 복합 페로브스카이트 물질들은 A자리 이온의 종류에 따라 유전물성이 변하는 경향을 나타낸다. 즉, A 자리에 Ba<sup>2+</sup> 이온이 있는 물질들은 대부분 품질계수값이 50000 이상의 특성을 나타내지만<sup>2,6)</sup>, Ca<sup>2+</sup>가 있는 물질들은 대부분 20000 이하의 값을 나타낸다<sup>6)</sup>. 그리고 Pb<sup>2+</sup>가 있는 물질들은 강유전성 혹은 반강유전성을 갖는다<sup>7)</sup>. 또한, B 자리 양이온 중에서는 Mg<sup>2+</sup>와 Zn<sup>2+</sup> 이온을 함유하는 물질들이 작은 유전손실을 갖는다<sup>8)</sup>.

B자리 복합 페로브스카이트 물질에서 A자리를 차지하는 이온은 위의 +2가 이온 외에도 La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 등의 +3가 이온이 있을 수 있으며 이 경우 화학식은 A<sup>3+</sup>(B',B'')O<sub>3</sub> 형태를 갖는다<sup>6)</sup>. 이러한 물질들의 유전 특성은 별로 알려져 있지 않으며 특히 고주파 영역에서의 유전물성에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 이중 La(Ni<sub>1/2</sub>Ru<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>, La(Mg<sub>1/2</sub>Ru<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>, La(Li<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>은 모두 반도체성을 나타내며<sup>7,9)</sup>, 초전도체 기판재료로 연구

되고 있는  $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 는 저주파 영역에서  $10^{-3}$  이하의 낮은 유전손실과 27의 유전율을 갖는다<sup>9)</sup>.

본 연구에서는  $\text{La}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$  복합 페로브스카이트 물질 중  $\text{B}''$  자리에  $\text{Ti}^{4+}$  이온,  $\text{B}'$  자리에 손실이 작을 것으로 예상되는  $\text{Zn}^{2+}$  이온이 있는  $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 를 합성하여 소결체의 고주파 유전특성을 조사하고 고주파 유전체로서의 사용가능성에 대해 알아보았다.

## 2. 실험방법

출발원료로  $\text{La}_2\text{O}_3$ (Aldrich, 99.9%),  $\text{ZnO}$ (Avondale Laboratories, 99.5%),  $\text{TiO}_2$ (Merck, 99%)를 사용하였다. 실험에 사용한  $\text{La}_2\text{O}_3$ 는 공기중의 수분 또는 이산화탄소와 반응하여<sup>10)</sup> 실제 무게보다 증가하므로 본 실험에서는  $\text{La}_2\text{O}_3$  분말을  $1000^\circ\text{C}$ 에서 가열하여 무게감량을 구한 후 이를 감안하여 칭량하였다. 원료를 에탄올과 지르코니아 물을 이용하여 24시간 혼합하였고 이를 건조한 뒤  $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 하소하였다. 그리고 X선 회절분석을 통해 상합성 여부를 조사하였다. 그후 하소한 분말을 다시 볼밀(ball milling)을 이용하여 24시간 분쇄한 후 정수압 성형하여  $1350\sim 1550^\circ\text{C}$ 에서 2시간 공기중에서 소결하였다.

양이온 규칙(cation ordering)을 알아보기 위해 소결체를 분쇄한 후 50 kV, 100 mA,  $0.005^\circ/\text{second}$ 의 조건으로  $\text{CuK}\alpha$  선을 이용하여 X선 회절분석(MacScience, Model M18X, Japan)을 행하였다. 소결특성을 알아보기

위해서 소결체의 밀도와 선수축률(linear shrinkage)을 측정하였다.

소결온도에 따른  $\text{ZnO}$ 의 휘발정도를 알아보기 위해 성형시편을 열처리하여 수분과 여러 유기물들을 제거한 후 무게를 측정하고, 이렇게 열처리한 시편을  $1350\sim 1550^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결한 후의 무게를 측정하여 그 차이로부터  $\text{ZnO}$  휘발량을 구하였다. 시편의 표면을 주사전자현미경(SEM, Philips XL20, The Netherlands)을 이용하여 관찰하였으며 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy, Philips XL20, The Netherlands)를 이용하여 조성을 분석했다. 소결체의 고주파 유전특성을 측정하기 위해서 소결체의 양면을 #1500 연마지로 연마한 후 Hakki-Coleman 방법용 측정치구<sup>11)</sup>와 회로망분석기(Network Analyzer, Hewlett Packard 8720C, U.S.A)를 사용하여 X-band( $8\sim 12\text{ GHz}$ )에서의 유전특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. XRD 분석 결과

$\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ 가 혼합된 분말을  $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 하소하여 X선 회절 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서  $900^\circ\text{C}$  이상에서  $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  상이 합성됨을 알 수 있고  $1200^\circ\text{C}$ 에서는 이차상이 없는 분말이 합성되었다.

$\text{A}^{2+}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ 형 복합 페로브스카이트 물질들에

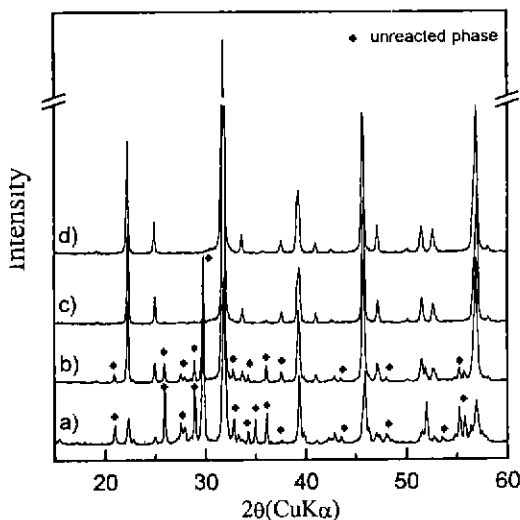


Fig. 1. XRD patterns of the powders calcined at a)  $900^\circ\text{C}$  b)  $1000^\circ\text{C}$  c)  $1100^\circ\text{C}$  d)  $1200^\circ\text{C}$ .

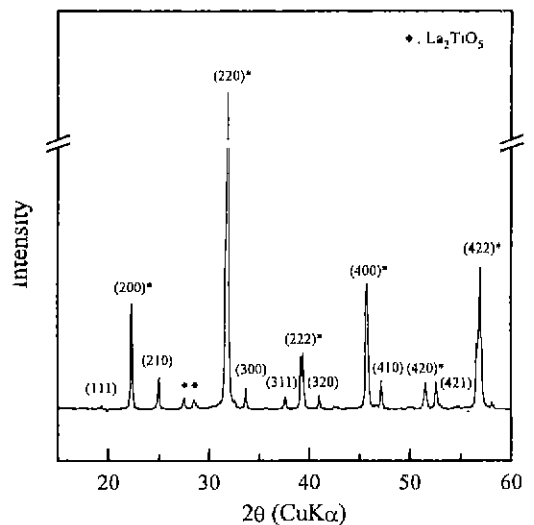


Fig. 2. XRD patterns of the sintered  $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ .

서는 B자리 양이온 규칙(order)에 따라 유전물성이 변하며 특히 고주파 영역의 품질계수(Q\*F)값은 양이온 규칙에 비례하여 증가한다<sup>2)</sup>. 따라서, 복합 페로브스카이트 물질에서 물성측정과 함께 양이온 규칙의 존재여부를 조사하는 것이 중요하다. 양이온 규칙의 존재 여부는 X선 또는 전자 회절 패턴에서 초격자 회절선(superlattice reflection)의 유무로 확인한다. 일반적으로 1:1 복합 페로브스카이트에서는 양이온 규칙에 의해 (111) 초격자 회절선이 발생한다. Fig. 2는 1550°C에서 소결한 시편의 X선 회절분석 결과이다. 그림에서 일반적인 페로브스카이트의 격자상수를 이용하던 자리매김(indexing)이 되지 않는 부가회절선(extra reflection)들이 나타나며 이들은 격자상수를 2배로 증가시키면 자리매김이 가능하였다. 즉, 그림에 나타난 면지수는 일반적인 페로브스카이트의 격자상수의 2배의 길이를 갖는 단위포를 이용한 결과이며 \* 표시된 피크들은 기본회절선(fundamental peak)이다. 부가회절선 중에서 (111) 초격자 회절선이 존재함을 볼 수 있으며 이는 La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>에서 Zn과 Ti 양이온 규칙이 존재함을 의미하는 결과이다. 복합 페로브스카이트에서는 일반적으로 양이온의 원자가 차이와 크기 차이가 클수록 양이온 규칙을 갖기 쉽다<sup>2)</sup>. 본 실험에서의 La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>와 서론에서 언급하였던 La(Ni<sub>1/2</sub>Ru<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>을 비교하면 B 자리 양이온의 원자가 차이는 같지만 크기 차이는 Ni<sup>2+</sup> : Ru<sup>4+</sup>에 비해 Zn<sup>2+</sup> : Ti<sup>4+</sup>의 경우가 더 크다. 그런데 La(Ni<sub>1/2</sub>Ru<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>의 경우 완전한 양이온 규칙을 갖는 것으로 보고되어 있으므로<sup>7)</sup> La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>가 양이온 규칙을 갖는 것은 당연한 결과로 해석된다. 한편, 기본회절선을 관찰하면 분리(split)가 있음을 볼 수 있으며 이는 La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>가 입방정 구조가 아님을 나타낸다. 이상적인 ABO<sub>3</sub> 페로브스카이트 구조는 BO<sub>6</sub> 팔면체가 모서리 연결을 이루고 있고 이들 사이의 빈 공간을 A 이온이 채우는 입방정 구조이다. 이 때 A 이온의 크기가 빈공간을 채우기에 충분하지 못한 경우에는 BO<sub>6</sub> 팔면체의 비틀림(tilting)이 일어난다. 이는 tolerance factor(t)로도 표현되는데 1가 1에 가까울수록 입방정 구조에 가깝게 된다. La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>의 tolerance factor는 0.92이므로 비입방정 구조를 가짐을 쉽게 예상할 수 있다. La(Ni<sub>1/2</sub>Ru<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>, La(Li<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>의 경우에 단사정(monoclinic) 구조를 가지는데<sup>7,8)</sup> Fig. 2에서 (400), (220), (222) 기본회절선에서 분리(split)가 발견되는 것으로부터 La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 역시 단사정 구조를 가질 가능성이 큼을 알 수 있다.

3.2. La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>의 소결 특성

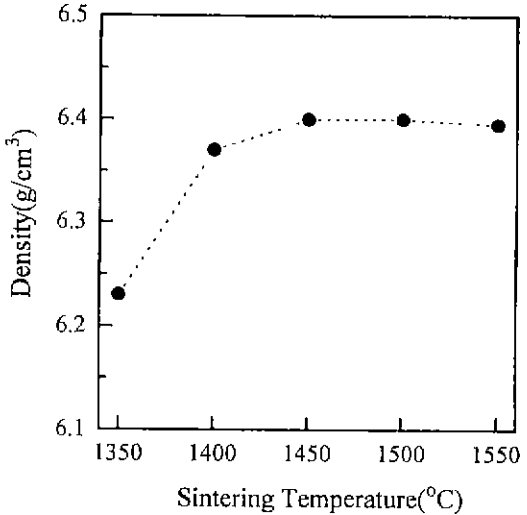


Fig. 3. Densities of the La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> sintered at various temperatures.

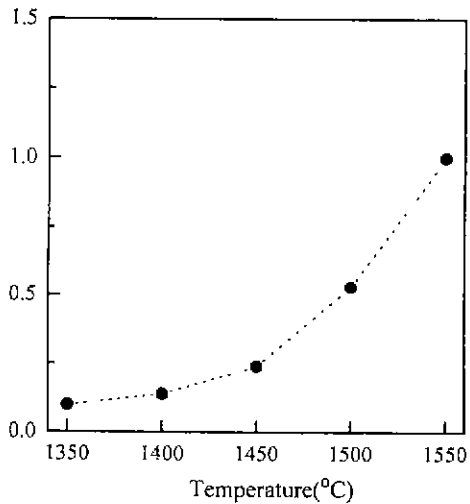


Fig. 4. Weight loss of the specimens sintered at various temperatures.

Fig. 3은 소결온도 변화에 따른 밀도변화를 나타낸 그림이다. 1450°C까지는 소결온도가 높아질수록 소결밀도가 증가하여 최대 6.4 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 나타내었으며 이후 1550°C까지 소결밀도가 거의 변하지 않았다. XRD 회절결과로부터 계산된 값(입방정으로 가정할 때 6.5 g/cm<sup>3</sup>)을 이용하면 상대밀도는 최대 98.5%이고 이 때의 선수축율(linear shrinkage)은 14.4%이었다.

ZnO는 고온에서 비교적 휘발하기 쉬운 물질이고, Zn을 함유한 B자리 복합 페로브스카이트 물질인 Ba(Zn<sub>1/3</sub>

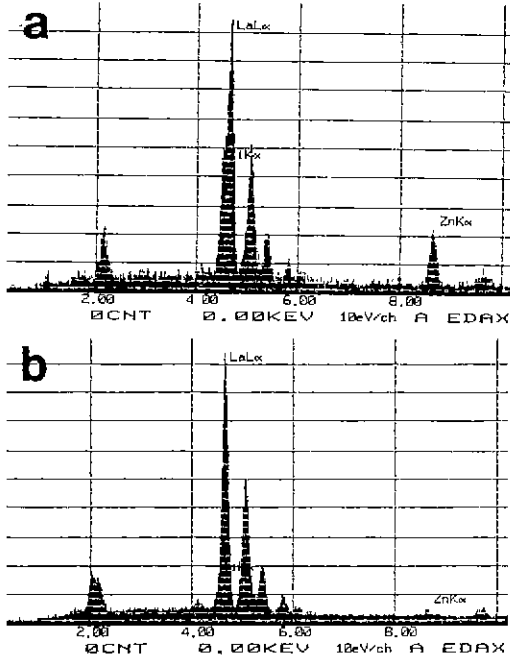


Fig. 5. EDAX spectrum taken from surface of  $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  sintered at a) 1400°C b) 1550°C.

$\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ 의 경우 1300°C 이상에서 ZnO 휘발이 일어남이 보고되어 있다<sup>13)</sup>. 따라서,  $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 에서도 ZnO 휘발이 발생할 것으로 예상되며, ZnO 휘발이 발생하는지 여부와 휘발이 일어날 경우 휘발량을 알기 위해 소결체의 무게감량과 표면조성 변화를 조사하였다. Fig. 4는 소결온도에 따른 시편의 무게감량을 측정된 결과로서 1350°C에서 약간의 무게감량이 발생하며 1550°C에서는 약 1 wt% 감소함을 볼 수 있다.  $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 구성 원소를 고려할 때 La와 Ti가 휘발한다고 보기는 어렵고, 또한 표면조성 분석을 한 결과 1550°C에서 소결한 시편이 1400°C의 경우에 비해 Zn의 함량이 1/10 정도로 감소하였으므로 무게감량은 Zn에 의한 것임을 알 수 있다 (Fig. 5).

위의 조성분석 결과에서 소결온도가 증가함에 따라 시편의 표면 부위에서 Zn의 양이 감소하므로 이로 인해 이차상이 발생할 것으로 예측할 수 있으며, 시편표면을 관찰한 결과 1450°C부터 표면에 막대 모양의 이차상이 발생하고 소결온도가 올라가면 이들의 양이 증가하여 1550°C에서의 거의 전 표면을 차지하여 표면에 이차상에 의한 층(second phase layer)이 생성되었다(Fig. 6). 이들 이차상을 조성분석한 결과 Zn이 거의 없는 La과 Ti의 화합물이었고 Fig. 2에서도  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  피크가 검출됨을 볼

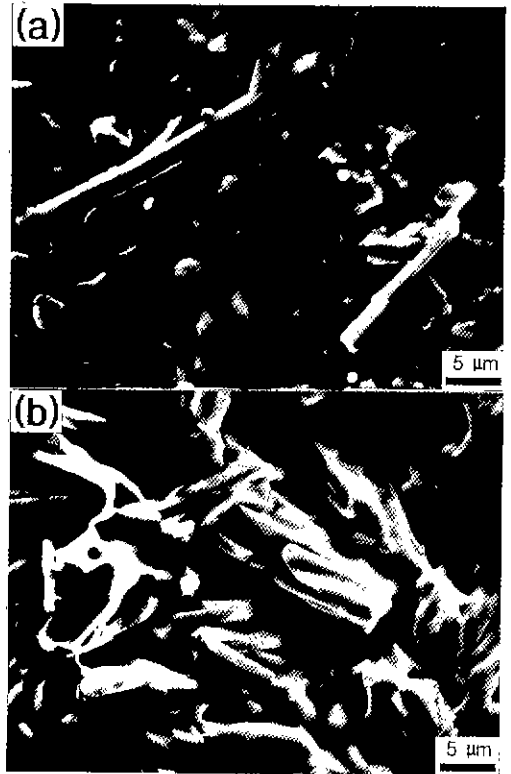


Fig. 6. SEM micrographs of the as-sintered surface a) at 1450°C b) at 1550°C.

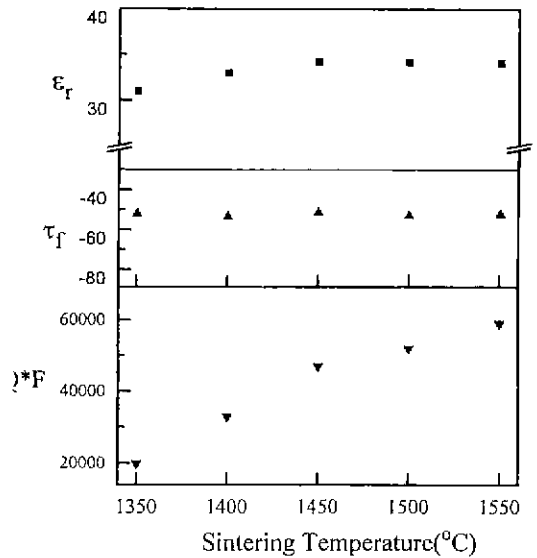


Fig. 7. Microwave dielectric properties of the sintered  $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ .

수 있다. 시편의 단면을 조성분석한 결과 이차상층의 두께는 100 μm 이하였다.

### 3.3. 고주파 유전물성

Fig. 7은 1350~1550°C에서 소결한 시편의 고주파 영역의 유전율( $\epsilon_r$ ), 품질계수값과 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )를 측정할 결과이다. 먼저 유전율의 변화를 살펴보면 1450°C까지는 유전율이 약간 증가하고 그 이후에서는 거의 일정한 값을 나타내었으며, 이는 앞의 소결밀도 변화와 유사한 경향을 나타낸다. 품질계수값의 변화를 살펴보면 1550°C까지는 계속 증가하여 최대 59000을 나타낸다.  $\tau_f$ 는 음의 값을 가지며 크기는 -52 ppm/°C이다. 유전체 공진기(resonator)에 이용되는 고주파용 유전재료는 높은 유전율과 작은 유전손실(=높은 품질계수값), 0에 가까운  $\tau_f$  값을 가져야 하는데 이중 유전율은 장치의 소형화와 관계되는 성질이며 주파수 특성에는 품질계수값과  $\tau_f$  값이 중요하다. La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>의 물성을 Ba계 복합 페로브스카이트인 Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> [유전율 30, 품질계수>80000,  $\tau_f = \pm 2$  ppm/°C]<sup>[13]</sup>와 비교하면 유전율이 10% 정도 높아서 소형화에는 유리하지만  $\tau_f$  값이 다소 크다. 앞의 미세구조 관찰에서 1550°C 소결체는 표면에 이차상층이 형성되었는데, 이차상층을 제거하여 유전물성을 측정할 때와 소결체 그대로 측정할 때 유전율, 품질계수값과  $\tau_f$  모두 변화가 관찰되지 않았다. 즉, 이차상층은 유전물성에 별 다른 영향을 주지 않는다고 볼 수 있다.

## 4. 결 론

A<sup>3+</sup>(B<sup>2+</sup><sub>1/2</sub>B<sup>4+</sup><sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>형 복합 페로브스카이트 물질인 La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>를 합성하여 XRD 회절분석을 통한 양이온 규칙 및 고주파 유전특성을 조사하였다.

1. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>를 원료분말로 이용하여 La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 단일상의 분말을 합성할 수 있었으며 소결체는 Zn과 Ti의 양이온 규칙(cation ordering)을 갖는다.

2. 시편의 무게감량을 측정할 결과 소결과정 중 ZnO 휘발이 발생함을 알 수 있었으며 소결밀도는 1450°C에서 최대 6.4 cm/g<sup>1</sup>의 값을 나타내었다.

3. 품질계수(Q\*F)는 소결온도에 비례하여 증가하였으며 1550°C에서 소결한 시편은 x-band 영역에서  $\epsilon_r = 34$ , Q\*F=59000,  $\tau_f = -52$  ppm/°C의 값을 나타내었다.

## REFERENCES

1. K. Wakino, T. Nishikawa, Y. Ishikawa and H. Tamura, "Dielectric Resonator Materials and Their Applications for Mobile Communication Systems," *Br. Ceram. Trans. J.*, **89**, 39-43 (1990)
2. H. Tamura, T. Konoike, Y. Sakabe and K. Wakino, "Improved High-Q Dielectric Resonator with Complex Perovskite Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), C59-61 (1984).
3. H. Kagata and J. Kato, "Dielectric Properties of Ca-Based Complex Perovskite at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5463-63 (1994).
4. M. Takata and K. Kageyama, "Microwave Characteristics of A(B<sup>3+</sup><sub>1/2</sub>B<sup>3+</sup><sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics (A=Ba, Ca, Sr; B<sup>3+</sup>=La, Nd, Sm, Yb; B<sup>3+</sup>=Nb, Ta)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(10), 1955-59 (1989).
5. T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 704-11 (1987).
6. F.S. Galasso, Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds, Oxford: Pergamon Press, 1969.
7. F. Galasso and W. Darby, "Preparation of Single Crystals of Complex Perovskite Ferroelectric and Semiconducting Compounds," *Inorganic Chemistry*, **4**(1), 71-73 (1965).
8. M.L. Lopez, M.L. Veiga, J. Rodriguez, F. Fernandez, A. Jerez and C. Pico, "The Monoclinic Perovskite La<sub>2</sub>LiSbO<sub>6</sub>. A Rietveld Refinement of Neutron Powder Diffraction Data," *Mat. Res. Bull.*, **27**, 647-54 (1992)
9. G. Harshe, A.S. Bhalla, and L.E. Cross, "Synthesis and Dielectric Properties of a Cubic Perovskite: La(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>," *Mater. Lett.*, **18**, 173-75 (1994).
10. The Merck Index, Edited by S. Budavari, pp. 5234, Merck & Co., Rahway, U.S.A., 1989.
11. B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory and Tech.*, **MITT-8**, 402-10 (1960).
12. N. Setter and L.E. Cross, "The Role of B-site Cation Disorder in Diffuse Phase Transition Behavior of Perovskite Ferroelectrics," *J. Appl. Phys.*, **51**(8), 4356-60 (1980)
13. S.B. Desu and H.M. O'bryan, "Microwave Loss Quality of BaZn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10), 546-51 (1985)