

Metal-citrate Process를 이용한 마이크로파 유전체용 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 나노 분말의 저온 합성

이동욱[†] · 원종한 · 심광보 · 강승구* · 현부성**

한양대학교 세라믹공학과

*경기대학교 재료공학과

**요업기술원 나노세라믹센터

(2002년 10월 22일 접수; 2002년 11월 19일 승인)

Low Temperature Synthesis of the Microwave Dielectric $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ Nano Powders by the Metal-citrate Process

Dong Wook Lee[†], Jong Han Won, Kwang Bo Shim, Seung Gu Kang* and Boo Sung Hyun**

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Materials Engineering, Kyunggi University, Suwon 442-760, Korea

**Nano Ceramics Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-023, Korea

(Received October 22, 2002; Accepted November 19, 2002)

초 록

마이크로파 유전체용 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (PCFN) 나노 분말을 metal-citrate 공정을 이용하여 합성하였다. 금속 이온들과 유기 조직의 결합으로 이루어진 고분자 전구체를 형성시키고 이를 열처리하여 화학양론적 조성과 균일한 크기 분포를 갖는 PCFN 분말을 성공적으로 합성하였다. 초기 비정질상 PCFN 분말은 약 400°C에서부터 결정화가 시작되어 700°C에서 완전한 결정화를 이루었고, 900°C 이상에서는 PbO의 해리로 인한 pyrochlore상이 생성되었다. 700°C에서 열처리된 단일상의 perovskite PCFN 분말은 약 40 nm의 평균 크기와 균일한 형상으로 분포되어 있었다.

ABSTRACT

Nano sized $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (PCFN) powders with the stoichiometric composition and the uniform size distribution were successfully synthesized by the metal-citrate process through the calcination of the polymeric precursor which consisted of the metal ions and the organic network. The crystallization of the initial amorphous powders began at 400°C and completed at 700°C. The pyrochlore phase was detected caused by the dissociation of PbO above 900°C. Single phase perovskite PCFN powders with 40 nm size and uniform shape were obtained through the calcination at 700°C.

Key words : Nano sized powders, PCFN, Metal-citrate process

1. 서 론

최근의 이동 통신 및 위성 통신의 발달에 따라 정보 통신용 소자는 소형화, 고성능화, 고신뢰성화를 요구하게 되었으며, 따라서 여기에 사용되는 유전체 재료는 마이크로파 대역에서의 원활한 작동을 위해 높은 유전상수와 낮은 유전 손실, 그리고 안정된 공진 주파수의 온도계수를 갖는 것이 매우 중요하다.¹⁾ 최근 이러한 목적으로, Ag와 Cu등의 내부 전극과 저온 동시 소성이 가능한 Pb-Ca계 및 Bi계 세라믹 재료를 이용한 수동 집적 소자에 관한 연

구가 지속적으로 진행되고 있고,²⁾ 특히 이들 중 페로브스카이트 구조의 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 조성(PCFN)은 90 이상의 유전 상수와 높은 품질 계수, 그리고 0에 가까운 공진주파수의 온도계수를 가지는 것으로 보고되어 있다.³⁾

이러한 PCFN 조성의 세라믹 분말은 일반적으로 고상 반응법을 이용하여 제조되는데, 단일상의 균일한 조성을 얻기 위해서는 1000°C 이상의 고온의 합성 온도가 요구되며, 따라서 과도한 입자의 성장이 수반된다. 또한, 제조 전 초기 원료 분말의 크기 및 형상의 불균일성으로 인해 후속 공정에서 치밀한 미세조직을 가진 소결체를 제조하기가 어렵고, 반복적인 분쇄 및 혼합과정에서의 불순물의 혼입은 소결체의 전기적, 기계적 특성을 감소시킨다.^{4,5)} 한편, 이러한 고상반응 경로를 통해 제조된 PCFN 분말의 최적 소결온도는 1150°C 이상으로²⁾ 이는 유전체 내부 전

[†]Corresponding author : Dong Wook Lee

E-mail : decemary@ihanyang.ac.kr

Tel : +82-2-2290-0501 Fax : +82-2-2291-7395

극 물질인 Cu, Ag 또는 Au와의 동시 소성을 어렵게 하는 원인이 되기도 한다. 따라서, PCFN 조성이 가진 우수한 유전 특성을 유지시키며 소결 온도를 낮추기 위해서는 출발 원료의 초미립자화가 절실히 요구된다.

화학양론적 조성을 가지며 높은 순도를 가지는 나노 크기의 분말은 sol-gel법,⁶⁾ 공침법 그리고 Pechini-type 반응법⁷⁾ 등으로 제조할 수 있다. 그러나, PCFN 분말과 같이 다양한 조성의 세라믹 분말을 제조함에 있어서 sol-gel법은 금속 알콕사이드의 수화 반응량을 조절하기가 어렵고, 공침법은 각 금속 이온들의 용해도 차이에 의한 불균일한 조성의 분포가 문제시 된다.

Pechini-type의 반응을 이용하는 citrate법은 최종 산화물의 금속염들을 포함하는 유기 용액으로부터 출발하여 고분자 전구체를 통해 세라믹 분말을 제조하는 방법이다.⁸⁾ 이 방법에서는 분말의 형성과정에서 수지상을 유지하므로 각각의 성분들이 열처리과정에서 편석되는 것을 억제하여 분자 단위의 균일도를 가진 그리고 좁은 입도와 형상의 분포를 가진 미분말의 제조를 가능하게 하며, 이는 치밀하고 균일한 미세조직을 가지는 소결체의 제조뿐 아니라 소결 온도를 크게 낮춤으로써 우수한 유전 특성을 가진 마이크로파 유전체의 제조를 가능하게 할 수 있다.

본 연구에서는 citric acid를 금속 이온의 chelating제로 사용하여 금속-유기 용액을 제조하고 고분자 전구체의 열분해과정과 상변화를 통해 합성의 과정을 분석 및 평가하여 화학양론적 조성과 높은 균일도를 가지는 PCFN 나노 크기의 분말을 저온에서 합성하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말 합성

출발 원료로는 lead nitrate ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Kojundo Chemical, Japan), calcium nitrate hydrous ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Kojundo Chemical, Japan), iron nitrate hydrous ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Kojundo Chemical, Japan) 그리고 niobium penta-methoxide ($\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$, Kojundo Chemical, Japan)를 사용하였다. 금속 이온의 chelating제로서 Citric Acid mono-hydrate(CA) ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Junsei Chemical, Japan), 반응 용매로서 Ethylen Glycol(EG) ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Showa Chemical, Japan)을 각각 사용하였다. Chelating제(CA)와 용매(EG)의 몰 비는 1:4로, chelating제(CA)와 금속 이온의 몰 비는 5:1로 각각 고정하였다.^{5,9)} 먼저 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 온도에서 0.4 mol의 CA를 1.6 mol의 EG에 완전히 용해시켜 무색의 투명한 유기 용액을 준비하였다. 다음으로 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 를 증류수에 용해시킨 후 유기 용액에 첨가하였고, 이어서 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 별도의 용매 없이 직접 유기 용액에 첨가하였다. 위의 과정에서는 각 종류의 원료물질들이 유기 용액 안에서 완전한 용해를 이

루어 투명한 상태가 된 후에 그 다음의 금속원료를 첨가하였다. 3가지 금속 원소들이 모두 유기 용액 안에서 완전한 용해를 이룬 후에, $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$ 를 과산화수소수(H_2O_2)에 용해시켜 금속빛을 띄는 투명한 용액을 준비한 후 이를 유기 용액에 첨가하고 용해 속도를 높이기 위해 $80 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 승온시킨 후 전체의 용액이 붉은 빛을 띄는 투명한 상태가 될 때까지 교반하였다. 4가지의 금속원료가 모두 용해된 유기 용액이 준비된 다음, 이를 건조로에서 120°C 로 5시간동안 유지하여 수분을 증발시키고 gel 상태로 변화시킨 후, 300°C 에서 4시간 동안 연소시켜 검은색의 고분자 전구체를 제조하였다. 이와 같이 제조된 금속-고분자 전구체를 분쇄한 후 전기로를 이용하여 $400\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 열은 적갈색을 나타내는 PCFN 분말을 합성하였다.

2.2. 분말 특성 분석

금속-유기 용액을 300°C 에서 연소시켜 얻은 고분자 전구체에 대하여 열 중량 및 시차 분석기(TG/DTA, SDT-2960 TA Instrument)를 이용하여 공기중에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 1000°C 까지 승온시키며 유기 조직의 연소 및 분해, 그리고 분말의 합성 과정을 관찰하였다. 열처리된 분말은 X-선 회절 분석(D-max/2C, Rigaku Denki, Cu $K\alpha$, Ni filter)을 이용하여 40 KV, 30 mA 그리고 $5^\circ(2\theta)/\text{min}$ 의 scan speed로 열처리 온도에 따른 합성 과정과 결정상의 변화 및 pyrochlore상의 생성 여부를 관찰하였다. 합성된 분말의 입도는 Scherrer formula를 이용하여 이론적으로 계산하였다.¹⁰⁾

$$D = \frac{0.9\lambda}{B_p \cos \theta} \quad (2-1)$$

여기에서 D 는 입자의 직경이며, λ 는 X-선의 파장, B_p 는 각 회절피크의 반치폭(FWHM), θ 는 회절각도를 각각 나타낸다. 특히, 나노 결정 입자들의 평균 크기를 계산할 때 적용할 수 있는 B_p 의 계산식^{11,12)}에 의거하여

$$B_p^2 = B_7^2 - B_5^2 \quad (2-2)$$

B_7 는 본 분말시료로부터 측정된 X-선 회절피크의 반치폭이며, B_5 는 이보다 매우 큰(약 $1 \mu\text{m}$ 이상) 입자 또는 결정립을 가진 같은 조성의 시료로부터 측정된 반치폭이다. 본 식을 이용한 입도의 계산은 $20^\circ\sim 70^\circ(2\theta)$ 의 범위에서 나타난 강한 회절피크들을 종합적으로 계산하여 산출하였다.

한편 주사(JSM-5900LV, JEOL) 및 투과(JEM-200CX, JEOL)전자현미경을 통하여 분말의 크기와 형상 및 결정 구조를 분석하였으며, image analyzer(Image-Pro Plus 4.1, Mediacybernetics) 분석으로 전체적인 입도 및 형상의 분포를 관찰하였다.

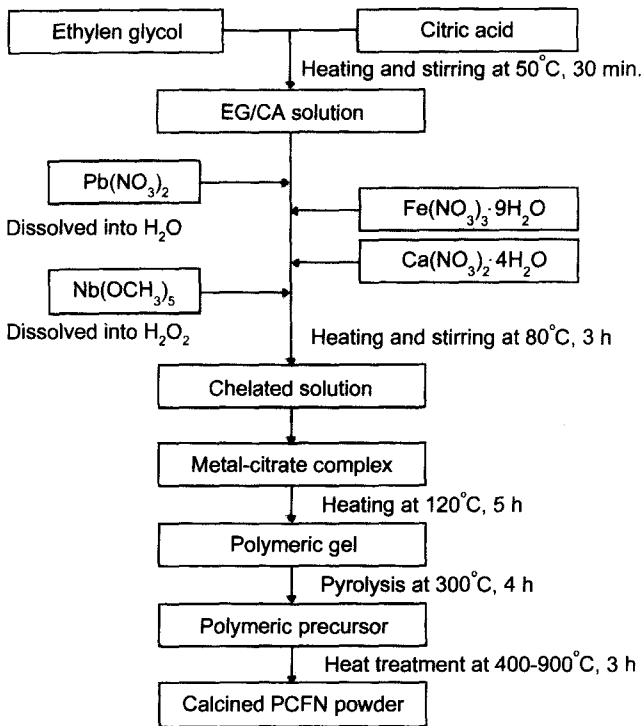


Fig. 1. Flow chart for preparing the PCFN powders by the metal-citrate process.

3. 결과 및 고찰

Metal-citrate 공정에 의한 분말의 합성과정을 Fig. 1에 모식적으로 나타내었다. 원료물질들은 유기 용액과 함께 교반되는 동안 완전히 용해되어 이산화질소와 수증기를 포함한 다량의 기체를 배출한다. 분리된 각각의 금속 이온들은 chelating제(CA)와 용매(EG)가 형성하는 유기 조직과 결합되어 수지상을 형성한다. 용액은 에스테르화 반응을 거치면서 수분을 증발시키고 carboxylate group과 금속 이온들과의 결합상태를 형성하며,^{13,14)} 이를 연소하여 다량의 유기 원소들을 분해하는 과정을 통해 고분자 전구체가 형성된다. 마지막으로 고분자 전구체의 열처리를 통해 잔여 유기물은 모두 분해되며, 각각의 금속 이온들은 중간상을 거쳐 PCFN 조성의 perovskite상을 형성하게 된다.

Fig. 2는 300°C에서 4시간동안 건조로에서 열처리된 고분자 전구체에 대한 열분석 결과이다. 345°C에 이르기까지는 미약한 발열 및 질량감소의 곡선이 보여지는데, 이는 건조로에서의 연소과정에서 분해되지 않은 이산화탄소와 수증기, 탄화수소등의 분해를 나타낸다. 345°C에서 시작되어 395°C까지 지속되는 첫번째의 발열피크는 급격한 질량감소가 시작되는 TG 곡선과도 일치하는데, 이는 고분자 전구체의 탈수화 및 탈탄화 반응과 일차적인 분해 그리고 일부 금속 이온들의 산화에 기인한 것이다.¹⁵⁾

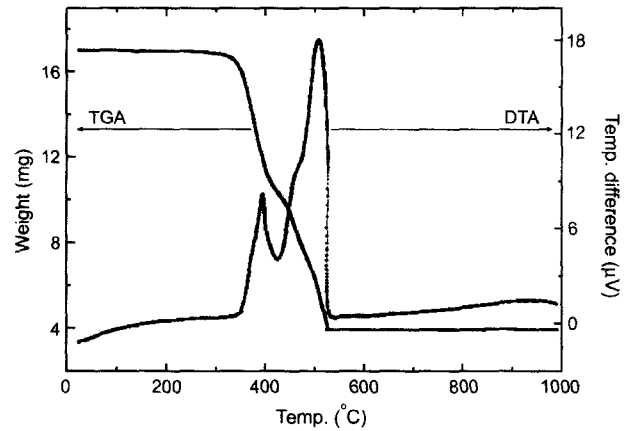


Fig. 2. TG/DTA curves of the polymeric precursor pyrolyzed at 300°C.

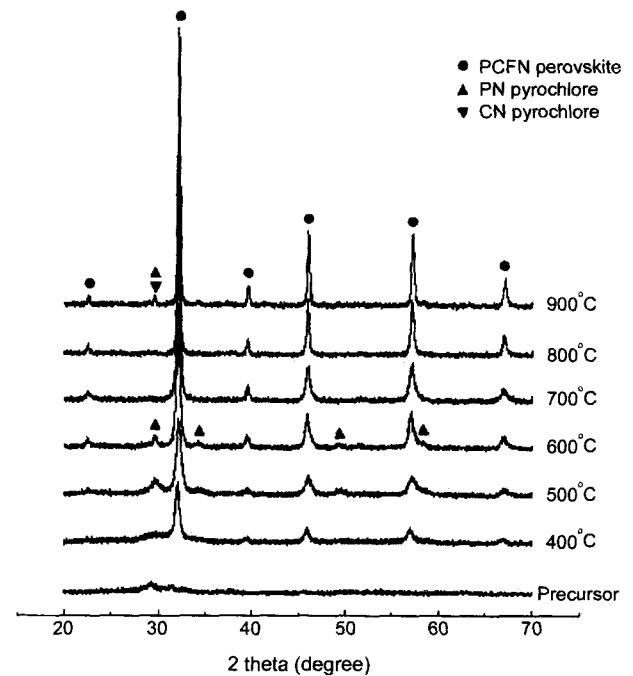


Fig. 3. XRD patterns of the PCFN powders calcined at various temperatures.

425°C에서 508°C까지에 이르는 두번째의 급격한 발열피크는 일차적으로 분해된 고분자 전구체에 잔존하는 모든 유기원소의 열분해로 인한 것이며, 이 과정에서 전구체 내에서 결합상태를 유지하며 남아있던 carboxylate group과 금속 이온들의 결합이 완전히 분해되는 것으로 추측된다. 이처럼 유기물의 분해 과정이 두 단계로 나누어지는 것은 전구체 내의 질산염이 제거될 때 생성되는 중간 단계의 안정한 고분자 화합물 상태가 존재하기 때문이다.¹⁶⁾

하소온도에 따른 결정상 생성의 변화에 대한 X-선 회

절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 300°C에서 연소된 비정질 상태의 고분자 전구체(precursor)에서부터 $\text{PN}(\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 혹은 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$)의 pyrochlore상과 PCFN perovskite상이 매우 미약하게 관찰되었다. 이 두가지의 결정상은 유기원소의 열분해와 함께 거의 동시에 생성되기 시작한다. 400°C로 가면서 PCFN perovskite상은 본격적으로 결정화되기 시작하며, 500°C에서는 미량의 PN pyrochlore상과 함께 공존한다. 유기원소의 열분해와 함께 생성된 일부의 CaCO_3 , Fe_2O_3 및 PbO 는 온도의 증가와 함께 PN pyrochlore상과 결합하여 PCFN의 perovskite 결정상을 형성한다. 전구체 상태에서 500°C까지의 범위에서 발견되는 perovskite 결정상 피크의 고각으로의 미세한 이동은 격자 내부로 확산되어 들어가는 Ca^{2+} 이온의 반경이 Pb^{2+} 이온보다 작기 때문에 발생하는 현상이다.⁷⁾ 600°C에서 PN pyrochlore상은 매우 미약한 피크로 관찰되며, 700°C에서는 완전히 소멸된다. PCFN perovskite 결정상은 고분자 전구체 상태에서 서부터 미약하게 존재하여 약한 X-선 회절 피크로 관찰되며, 온도 증가에 따라 피크의 강도는 크게 증가하여 700°C에 이르러서는 어떠한 불균일 혼합상도 존재하지 않는 단일상의 피크를 나타낸다. 한편, 900°C에 이르러서는 600°C 이하의 온도에서 관찰되었던 pyrochlore상과 거의 같은 각도에서의 피크가 다시 관찰되는데, 이는 PbO 의 분리로 인해 발생하는 CaNb_2O_6 (CN pyrochlore)의 생성과 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 및 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ (PN pyrochlore)등의 재생성에 기인되는 것으로 추측된다.

Citrate 공정을 이용한 이전의 보고⁷⁾에서 PCFN 조성의 합성 온도는 850°C로 발표된 바 있는데, 이는 안정화된 고분자 전구체 상태를 거치지 않고 수지상 용액을 겔 상태로 건조시킨 후 곧바로 최종 열처리함으로써 3차원적으로 강하게 결합된 유기 조직^{5,9)}을 완전히 열분해하는데에 보다 높은 온도를 필요로 하게 되며, 따라서 단일상의 결정화가 완료되는 시점 역시 보다 고온으로 이동하기 때문인 것으로 추측된다. 본 실험에서는 금속 이온들을 포함한 겔 상태의 고분자 화합물을 300°C에서 일차적으로 열분해하여 다량의 NO_2 , CH , CO_2 및 수증기등을 제거시키고 안정된 상태의 고분자 전구체를 형성시킨 후 다시 이를 최종 열처리함으로써 금속 이온들이 EG-CA와 함께 형성하는 유기 조직의 분해를 촉진하여 carboxylate group과 금속 이온들의 결합을 보다 저온에서 분리시키고, 결과적으로 결정화가 완료되는 온도를 100°C 이상 낮출 수 있음을 확인하였다. 이러한 결과로서 보다 경제적이고 효율적인 공정을 통해 분말의 성장과 응집을 억제하고, 보다 미세하고 균일한 크기로 분포된 양질의 분말을 제조할 수 있었다.

일반적으로 고상 반응법으로 PCFN 분말을 합성할 경우, 약 600°C에서 800°C까지의 온도 대역에서 PN pyrochlore상이 형성되며, 그 이상의 온도에서부터 Ca와 Fe가 PN

상 안으로 확산되기 시작하여 약 1050°C에 이르러 PCFN 조성의 결정화가 완료된다.⁷⁾ 이에 반해 metal-citrate 공정은 PCFN 분말의 합성 온도를 350°C 이상 낮출 수 있었으며, 따라서 고온에서의 합성에 따른 PbO 의 해리와 과도한 입자의 성장을 제어하여 매우 순수하고 균일한 나노 크기의 분말을 얻을 수 있었다고 판단된다.

700°C에서 하소된 단일상 PCFN 분말에 대해 Scherrer formula를 적용하여 평균 입도를 계산한 결과 약 32 nm임을 확인하였다. 계산시 XRD 회절 피크 중 가장 강한 3개의 지점, 즉 32.082° , 46.054° , $57.156^\circ(2\theta)$ 에서의 반치폭(FWHM)을 이용하였다. 이때의 측정은 columbite법으로 제조되어 2~3 μm 의 평균 입도를 가진 같은 조성의 분말을 표준 시료로서 사용하였다.

Fig. 4에 나타낸 것처럼 주사 전자현미경으로 관찰한 결과 이 PCFN 분말은 약 20~80 nm 범위의 크기와 둥근 형상으로 매우 균일하게 분포되어 있는 것으로 확인되었고, 투과 전자현미경으로 정밀하게 관찰한 결과(Fig. 5), 입자는 각이 지지 않은 구형으로 약 40~50 nm의 크



Fig. 4. SEM micrographs of the PCFN powders calcined at 700°C.



Fig. 5. TEM diffraction patterns and micrographs of the PCFN powders calcined at 700°C.

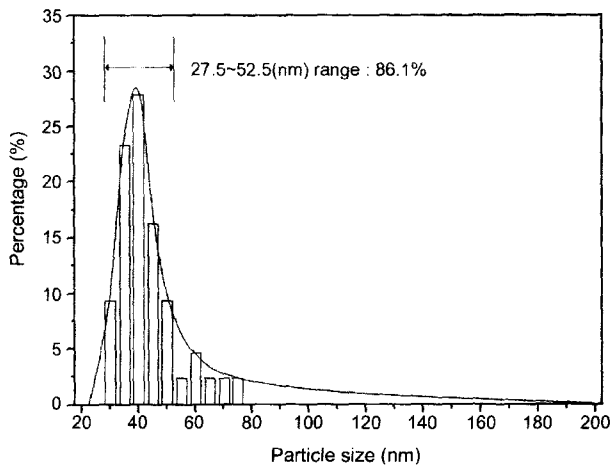


Fig. 6. Particle size distribution of the PCFN powders calcined at 700°C.

Table 1. Particle Size Analysis of the PCFN Powders Calcined at 700°C

Stats	Diameter (nm)	Radius (nm)	Roundness (ratio)	Length (nm)	Width (nm)
Min.	29.5104	12.2217	1	32.5302	27.5497
Max.	75.3807	30.7894	1.1509	91.2231	70.2820
Range	45.8704	18.5676	0.1509	58.6929	42.7322
Mean	42.7074	18.0605	1.0487	47.7887	39.9896

기로 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다. 분말의 전자 회절에 의한 링패턴을 분석한 결과, 합성된 PCFN 분말은 다른 어떠한 상도 포함하지 않는 순수한 조성으로, perovskite 구조를 가지는 우수한 결정임을 확인할 수 있었다. Fig. 6과 Table 1은 image analyzer로 산출한 입도 분포를 보여주는데, 약 30nm에서 75nm까지의 범위로 분포되어 있으며 평균 직경은 약 43nm로 확인되었다. 도시화된 바와 같이 약 30~50nm 영역의 비율이 전체의 86.1%를 차지하는 매우 좁은 분포폭을 나타내었다. 분말 원형도의 이방성은 약 5% 이내로 매우 균일한 구형을 유지하고 있는 것으로 확인되었으며, 이러한 분말의 특성은 후속 소결 공정에서 보다 치밀하고 균일한 미세조직을 가지는 양질의 소결체를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

Pechini법에 기초한 metal-citrate 공정을 이용하여 나노 세라믹 분말을 합성하는 공정중, 유기 용액을 최종적으로 열처리하기 전에 비정질 상태의 고분자 전구체를 형성함으로써, 700°C의 저온에서 순수한 PCFN 나노 분말을 합성하였다. 전구체의 형성과정에서 발생하는 유기 조직의

일차적인 분해는 분말의 결정화를 촉진시켜 보다 낮은 온도에서의 합성을 가능케 하여 30~75nm 크기와 구형으로 매우 균일하게 분포된 양질의 PCFN 분말을 얻을 수 있었다. 따라서 금속 내부 전극과의 저온 동시 소성을 통한 우수한 특성의 마이크로파 소자의 제조를 가능하게 할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2001-000-00262-0) 지원으로 수행하였음.

REFERENCES

1. E. S. Kim, H. S. Park and K. H. Yoon, "Porosity Dependence of Microwave Dielectric Properties of Complex Perovskite $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ Ceramics," *Mater. Sci. Eng.*, **B00** 1-4 (2002).
2. W. Wersing, "Microwave Ceramics for Resonators and Filters," *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1** 715-31 (1996).
3. J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, "Dielectric Properties of $(\text{PbCa})(\text{MeNb})\text{O}_3$ at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** 3144-47 (1992).
4. P. P. Phule and S. H. Risbud, "Low-temperature Synthesis and Processing of Electronic Materials in the BaO-TiO₂ System," *J. Mater. Sci.*, **25** 1169-83 (1990).
5. M. Arina, M. Kakihana, Y. Nakamura, M. Yashima and M. Yoshimura, "Polymerized Complex Route to Barium Titanate Powders Using Barium-titanium Mixed-metal Citric Acid Complex," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [11] 2847-56 (1996).
6. Y. S. Cho, S. M. Pilgrim and H. Giesche, "Dielectric and Electrochemical Properties of Chemically Modified PMN-PT-BT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [10] 2473-80 (2000).
7. B. Jianjiang, W. Xiaowu, Z. Yonggui and W. Hong, "Preparation and Microwave Dielectric Properties of $(\text{Pb}_{0.45}\text{Ca}_{0.55})(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ Ceramics by Citrate-gel Processing Route," *J. Mater. Sci.: Materials in electronics* **13** 125-29 (2002).
8. M. P. Pechini, United States Patent, 3,330,676, July (1967).
9. C. P. Udawatte, M. Kakihana and M. Yoshimura, "Low Temperature Synthesis of Pure SrSnO_3 and the $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{SnO}_3$ Solid Solution by the Polymerized Complex Method," *Solid State Ionics*, **128** 217-26 (2000).
10. B. D. Cullity, *Element of X-ray Diffraction* 2nd ed., Addison-Wesley, Ch.3 (1978).
11. Y. Arai, *Chemistry of Powder Production*, Chapman & Hall, Ch.5 (1996).
12. H. C. Kao and W. C. Wei, "Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogeneous Transformation of θ -alumina to α -alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [2] 362-68 (2000).
13. J. D. Tsay and T. T. Fang, "Effects of Molar Ratio of Citric Acid to Cations and of pH Value on the Formation and

- Thermal-decomposition Behavior of Barium Titanium Citrate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [6] 1409-15 (1999).
14. J. D. Tsay and T. T. Fang, "Evolution of the Formation of Barium Titanate in the Citrate Process: The Effect of the pH and the Molar Ratio of Barium Ion and Citric Acid," *J. Mater. Sci.*, **33** 3721-27 (1998).
15. P. Duran, C. Moure, M. Villegas, J. Tartaj, A. C. Caballero and J. F. Fernandez, "Low-temperature Synthesis of Bismuth Titanate Niobate ($\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$) Nanoparticles from a Metal-organic Polymeric Precursor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [5] 1029-32 (2000).
16. M. T. Hernandez and M. Gonzalez, "Synthesis of Resins as Alpha-alumina Precursors by the Pechini Method Using Microwave and Infrared Heating," *J. Eur. Ceram. Soc.*, (in press).