

بررسی سنتز پودر تک فاز Zn_2TiO_4 با استفاده از مایکروویو

کیوان اسدیان^{*}، نفیسه شاهقلی، تورج عبادزاده

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه‌هادی



keivan.asadian@gmail.com

دکتر کیوان اسدیان، نویسنده‌ی
اول مقاله، پژوهشگاه مواد و
انرژی، پژوهشکده نیمه‌هادی

چکیده: در این تحقیق سنتز ترکیب Zn_2TiO_4 با استفاده از واکنش حالت جامد از دو طریق حرارت‌دهی در مایکروویو و کوره الکتریکی بررسی شده است. نتایج آنالیز XRD نشان داده است که در حرارت‌دهی از طریق مایکروویو در دمای $1000^\circ C$ اولین پیک قوی از فاز Zn_2TiO_4 ظاهر شده است و پس از آن با افزایش بیش‌تر دما در $1200^\circ C$ تشکیل فاز کامل شده است. به عبارت دیگر در این دما هیچ فاز ثانویه یا فازهایی مربوط به مواد اولیه در نمونه دیده نشده است. لازم به ذکر است که برای سنتز کامل پودر تک فاز Zn_2TiO_4 در مایکروویو تنها ۳۶ دقیقه زمان صرف شده است. همچنین به منظور مقایسه، پودر مورد نظر در زمان‌های مختلف در دمای $1200^\circ C$ در کوره الکتریکی کلسینه شد. نتایج نشان داد که سنتز این فاز در کوره الکتریکی به ۲ ساعت نگه‌داری در دمای $1200^\circ C$ احتیاج داشت. تصاویر SEM نیز نشان داد که پودرهای سنتز شده در هر دو حالت آگلومره هستند و ذرات به هم جوش خورده‌اند. با این وجود اندازه این آگلومره‌ها در مایکروویو به دلیل سریع‌تر بودن فرآیند حرارت‌دهی بسیار کوچک‌تر است.

کلمات کلیدی: تیتانات روی، سرامیک دی‌الکتریک مایکروویو، گرمایش مایکروویو، سنتز، واکنش حالت جامد.

۱- مقدمه

در طی دو دهه گذشته، سرامیک‌های دی‌الکتریک مایکروویو به طور گسترده در مشدها، فیلترها و آنتن‌ها در سیستم‌های ارتباطی بی‌سیم استفاده می‌شوند [۱]. سرامیک‌های مورد استفاده در این زمینه باید سه شرط زیر را دارا باشند [۲]:

۱- دارای فاکتور کیفیت (Q) بالایی باشند. واژه $Q \times f$ (که در آن f فرکانس اندازه‌گیری است) معمولاً بجای Q در بیان نتایج بکار می‌رود زیرا که امکان مقایسه Q که در فرکانس‌های متفاوت اندازه‌گیری شده است را فراهم می‌آورد. یادآوری می‌شود حاصل $Q \times f$ در فرکانس‌های مایکروویو تقریباً مساوی می‌باشد.

۲- دارای ضریب دی‌الکتریک (ϵ_r) بالایی باشند؛ چرا که ضریب دی‌الکتریک با اندازه قطعه تناسب عکس دارد.

۳- دارای ضریب دمایی فرکانس رزونانس $f_r(T)$ ، نزدیک به صفر باشند. تیتانات‌های روی، گروهی از ترکیبات دی‌الکتریک با دمایی زینتر پایین هستند که می‌توان آن‌ها را بدون استفاده از کمک زینترها در دمای $1100^\circ C$ و یا با استفاده از کمک زینترها (مثل مقادیر کمی از شیشه‌ها) در دمای $900^\circ C$ زینتر کرد. تیتانات‌های روی اغلب در ساخت رنگدانه‌های رنگ و ترمیستورهای ریخته‌گری ذوبی^۳ به کار می‌روند. این ترکیبات در ابتدا به عنوان جاذب برای خارج کردن سولفور از محصولات گازی زغال سنگ به کار می‌رفت. اما امروزه با توجه به گسترش دی‌الکتریک‌های مایکروویو، از آن‌ها در مشدهای دی‌الکتریک و فیلترها در ابزارهای مایکروویو استفاده می‌شود [۳ و ۴].

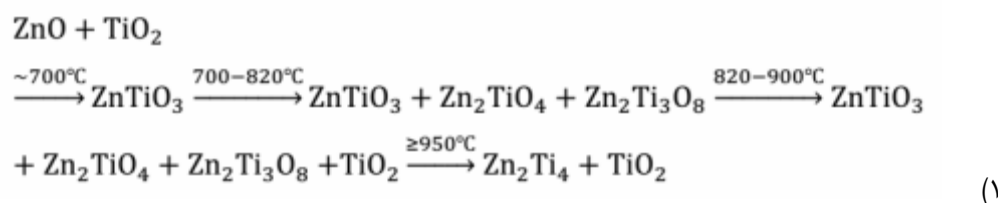
مطالعات بنیادی درباره سیستم $ZnO-TiO_2$ اولین بار توسط دولین و راس [۵] و بارترام و اسلیپتیس

¹ Quality factor

² Temperature Coefficient of Resonant Frequency

³ Fusion Cast Thermistors

[۶] در سال ۱۹۶۰ انجام گرفته است. این افراد وجود سه ترکیب $\alpha\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ (مکعبی)، ZnTiO_3 (هگزاگونال) و $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ (مکعبی) را در این سیستم گزارش کردند. استحاله‌های فاز در سیستم ZnO-TiO_2 به صورت رابطه (۱) است [۷]:



ZnTiO_3 دارای ساختار پروسکایت بوده و یک ماده با قابلیت کاربرد در مشدهای دی‌الکتریک، سنسورهای گاز (برای اتانول، CO، NO و ...) و پیگمنت‌های رنگ است [۸]. یاماگوچی و همکارانش [۹] مشخص کردند که ترکیب ZnTi_3O_8 شکل دیگری از ترکیب ZnTiO_3 در دمای پایین‌تر است. Zn_2TiO_4 به راحتی از واکنش حالت جامد ۲ مول ZnO و ۱ مول TiO_2 بدست می‌آید. برخلاف آن؛ سنتز ZnTiO_3 از ۱ مول ZnO و ۱ مول TiO_2 به علت تجزیه ZnTiO_3 به $\alpha\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ و روتایل در دماهای بالای 945°C مشکل می‌باشد. اما این ترکیب به علت کاربرد در LTCC و دارا بودن خواص مایکروویو دی‌الکتریک مناسب بیش‌تر مورد توجه است. بطور کلی خواص ZnTiO_3 سینتر شده در دمای پایین‌تر از 945°C عبارت است از: $\epsilon_r = 22$ ، $\tau_f = -60 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ و $(Q \times f) = 40,000 \text{ GHz}$ است. در حالی که خواص Zn_2TiO_4 $\epsilon_r = 21$ ، $\tau_f = -60 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ و $Q \times f = 20,000 \text{ GHz}$ است و به راحتی از سینتر $2\text{ZnO}:1\text{TiO}_2$ در دماهای بالا بدست می‌آید اما فاکتور کیفیت آن پایین‌تر است [۱۰]. البته لی و همکارانش [۱۱] تشکیل فاز مکعبی ZnTiO_3 به صورت رسوب از زمینه Zn_2TiO_4 که دارای ساختار و پارامترهای شبکه یکسان با فاز زمینه است را نیز گزارش کرده‌اند، اورتوتیتانات با ساختار اسپینلی و شبکه مکعبی، در بین سه ترکیب ذکر شده در سیستم ZnO-TiO_2 پایدارتر است و به عنوان یک شکل تیتانات دما بالا به طور گسترده بررسی شده است.

همانطور که مشخص است خواص مواد به فرآیندهای سنتز شامل شرایط سنتز کردن و خواص فیزیکی و شیمیایی مواد اولیه وابسته است. از طرفی خواص پودر سنتز شده بر روی دمای زینتر نقشی موثر و چشم‌گیر دارد. به عنوان مثال اگر تیتانات‌های روی سنتز شده دارای اندازه دانه بسیار کوچک باشند؛ می‌توان بدون افزودن کمک زینتر در دمای پایین‌تر متراکم کرد و خواص دی‌الکتریک مایکروویو مطلوب‌تری بدست آورد [۴].

تاکنون سنتز ترکیبات $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ با فرآیندهای مختلف در بسیاری از مقالات گزارش شده است؛ که این فرآیندها عموماً پیچیده و هزینه‌بر هستند. ابرادویک و همکارانش [۱۲] اثر فعال سازی مکانیکی را بر روی ترکیبات تیتانات روی بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که بعد از ۳۰ دقیقه آسیاب کاری مکانیکی ۲ مول ZnO و ۱ مول TiO_2 ، پیک‌های Zn_2TiO_4 در XRD ظاهر می‌شود. ارزیابی ریزساختار نمونه‌ها در تحقیق آن‌ها نشان داده است که فعال سازی مکانیکی منجر به افزایش منطقه گردنی در مرحله زینتر و همچنین افزایش چگالی سرامیک می‌گردد. مانیک و همکارش [۱۳] نیز ترکیبات Zn_2TiO_4 و ZnTiO_3 نانوکریستال را با آسیاب کاری پراثرتری پودرهای ZnO و TiO_2 بدست آوردند. نتایج آن‌ها حاکی از آن است که پس از ۳۰ دقیقه، Zn_2TiO_4 تشکیل می‌شود در حالی که ZnTiO_3 پس از ۲ ساعت آسیاب بدست خواهد آمد. پس از ۵ دقیقه آسیاب a-TiO_2 به فاز s-TiO_2 (فشار بالا) تبدیل می‌شود. برای توجیه تشکیل Zn_2TiO_4 فرض شده است که اتم‌های Zn در شبکه ZnO با اتم‌های Ti جانشین شده و هنگامی که محلول جامد ZnO-a-TiO_2 به استوکیومتری ۲:۱ درصد مولی می‌رسد، فاز اسپینل تشکیل خواهد شد. اسپینل معکوس نیز از محلول جامد ZnO-s-TiO_2 تشکیل می‌شود. پس از ۲ ساعت آسیاب نیز ZnTiO_3 از محلول جامد با نسبت استوکیومتری ۱:۱ بدست می‌آید. یو و همکارش [۱۴] نانوذرات ZnTiO_3 را به روش سل-ژل سنتز کردند. آن‌ها با استفاده از طیف XRD نشان دادند که ZnTiO_3 در 500°C تشکیل می‌شود؛ اما در این دما فاز اصلی ZnO می‌باشد. با افزایش دما به 550°C تنها فاز موجود ZnTiO_3 است که در محدوده دمایی وسیعی پایدار بوده و در دمای 950°C به Zn_2TiO_4 و روتایل تجزیه می‌گردد. آگگل [۱۵] نیز دو ترکیب ZnTiO_3 و Zn_2TiO_4 را سنتز و خصوصیات آن‌ها را بررسی کرد. وی هدف از بررسی خود را بدست آوردن ساختارهای اتمی دقیق این دو ترکیب دانست. وی به منظور دستیابی به هدف خود مخلوط پودرهای خالص ZnO و TiO_2 را با نسبت‌های مولی

معین در آسیاب گلوله‌ای با نسبت پودر به گلوله ۱ به ۲۰ با دور ۴۰۰ rpm به مدت ۲۴ ساعت آسیاب کرد. سپس در دمای ۸۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتیگراد کلسیناسیون را به مدت ۲۴ ساعت انجام داد. نتایج بررسی‌ها و آنالیز XRD پودرهای سنتز شده نشان داد که ذرات تشکیل شده میزان تبلور بالایی داشته و اندازه ذرات بدست آمده که از طریق رابطه شرر محاسبه شد و برای $ZnTiO_3$ و Zn_2TiO_4 به ترتیب ۴۵ و ۲۰ میکرون به دست آمد.

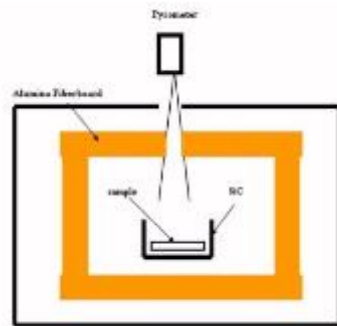
طی سال‌های اخیر گرمایش با مایکروویو به دلیل راحتی و کارایی بالا توجه عمومی زیادی را به خود جلب کرده است. گرمایش معمولی در کوره الکتریکی به طریقی است که گرما را از طریق هدایت و جابه‌جایی به جسم منتقل می‌کند در حالی که گرمایش با مایکروویو عمدتاً یک فرآیند حرارت‌دهی حجمی است که باعث گرم شدن ماده می‌گردد. با مقایسه این دو روش گرمایشی در می‌یابیم که در گرمایش با مایکروویو علاوه بر کاهش مصرف انرژی، به ریزساختارهایی ریزتر و با خواص بهتر دست خواهیم یافت [۱۶].

در این تحقیق سنتز ترکیب Zn_2TiO_4 با استفاده از واکنش حالت جامد از دو طریق حرارت دهی در مایکروویو و کوره الکتریکی انجام شد و پودرهای تهیه شده با استفاده از آنالیزهای XRD، SEM، STA مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

در گام اول پودرهای ZnO (Merk، ۹۹/۹٪) و TiO_2 (Merk، ۹۹/۹٪) با نسبت استوکیومتری مشخص که قبلاً در خشک کن در دمای $150^\circ C$ به مدت ۲ ساعت برای خروج آب‌های اضافی و رطوبت احتمالی، خشک شده بود را توزین و با آب مقطر با نسبت جرم پودر به جرم آب ۱۵ به ۱۳ و نسبت جرم پودر به جرم گلوله ۱ به ۷ و فرکانس ۵۰ هرتز به منظور مخلوط‌شدن به مدت ۳۰ ساعت در آسیاب لرزشی آسیاب شد. سپس مخلوط بدست آمده در خشک کن با دمای $120^\circ C$ به مدت ۲ ساعت خشک شد. پس از مخلوط شدن و به منظور بررسی و ارزیابی رفتار حرارتی مواد مورد استفاده، مخلوط بدست آمده با آنالیز STA مورد بررسی قرار گرفت. این آنالیز از دمای محیط تا $1200^\circ C$ با سرعت گرمایش $10^\circ C/min$ و در اتمسفر هوا انجام شد. کلسیناسیون به دو صورت زیر انجام شد:

الف) کلسیناسیون در مایکروویو: دستگاه مورد استفاده یک اجاق مایکروویو معمولی با فرکانس $2/45 GHz$ و توان $900 W$ بود. برای اندازه‌گیری دما از یک پیرومتر (RAYR312MSCL2G) استفاده شد. شکل ۱ چگونگی قرارگیری پیرومتر را نشان می‌دهد.

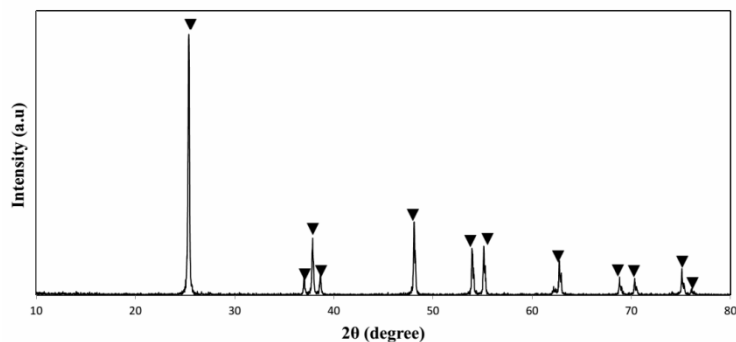


شکل ۱- نمایش دستگاه مایکروویو و چگونگی قرارگیری پیرومتر

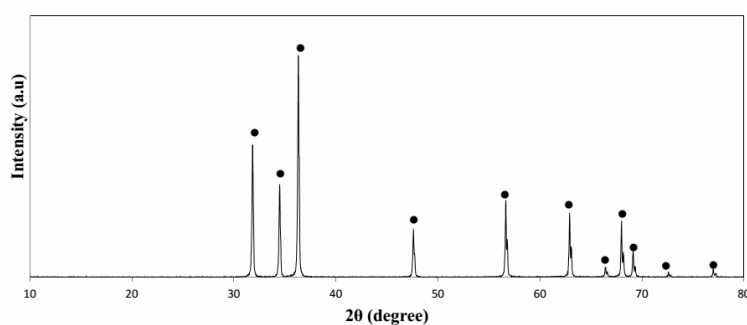
ب) کلسیناسیون در کوره الکتریکی: پودر خشک شده در بوتله آلومینایی قرار داده شد و در کوره الکتریکی در دماهای مختلف با زمان نگهداری ۰، ۳۰ min، ۶۰ min و ۱۲۰ min حرارت داده شدند. سرعت گرم کردن کوره $10^\circ C/min$ و پس از حرارت دهی در دمای ماکزیمم، کوره در آن دما خاموش شد تا بطور طبیعی سرد گردد. برای بررسی فازهای تشکیل شده پودرهای سنتز شده؛ از دستگاه XRD (Philips (Netherlands) مدل ۳۷۱۰) با مشخصات $I=30$ mA، $V=40 kV$ و اشعه بکار رفته $CuK\alpha$ با طول موج $\lambda=1.5404 \text{ \AA}$ استفاده شد. برای تشخیص فازی، طیف در رنج ۸۰-۱۰ درجه با مشخصات $step\ size=0.02^\circ$ و $time\ per\ step=1\ Sec$ جمع آوری شد. همچنین بررسی مورفولوژی و اندازه دانه‌های پودر سنتز شده در هر دو روش با استفاده از SEM مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

همانگونه که گفته شد؛ به منظور اطمینان از خلوص مواد اولیه، بررسی فازی بر روی آن‌ها انجام شد. شکل ۲ و شکل ۳ به ترتیب الگوی تفرق اشعه‌ی X مربوط به اکسید تیتانیوم و اکسید روی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که هر دو ماده تک فاز هستند و فاز ثانویه‌ای در آن‌ها دیده نمی‌شود.

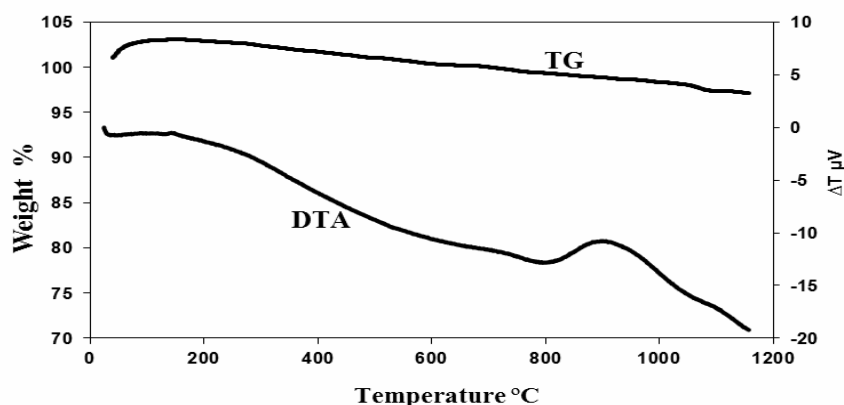


شکل ۲- الگوی تفرق اشعه‌ی X مربوط به ماده اولیه TiO_2 (▼)



شکل ۳- الگوی تفرق اشعه‌ی X مربوط به ماده اولیه ZnO (●)

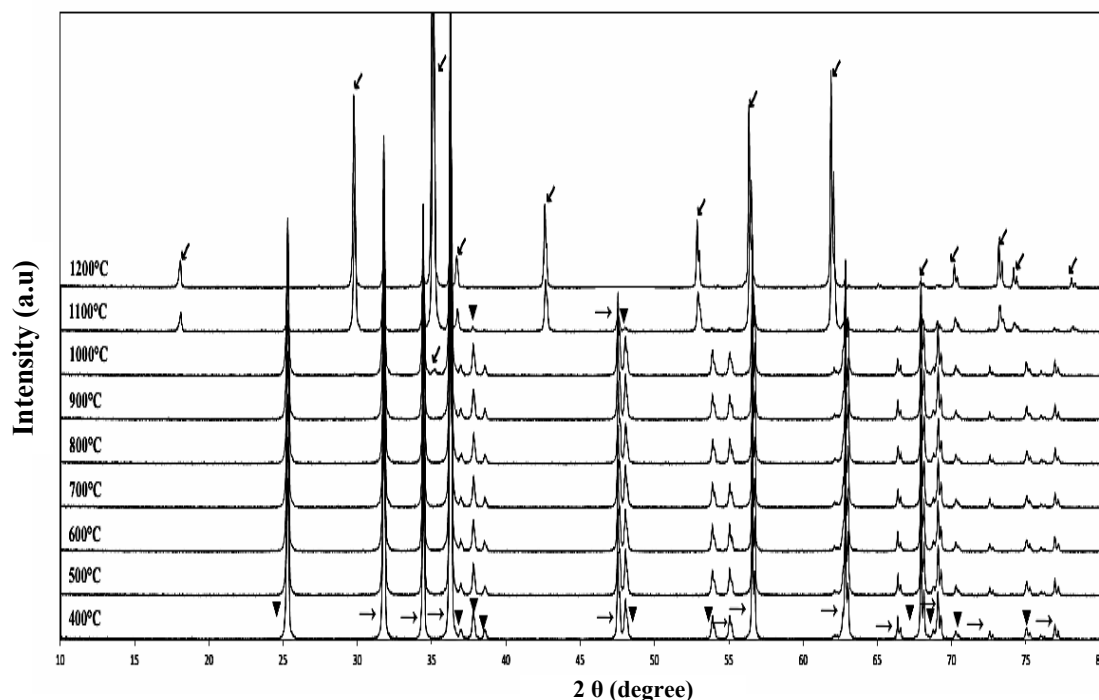
نمودار STA برای مخلوط پودرهای اکسید روی و اکسید تیتانیوم در شکل ۴ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در منحنی TG این نمودار تغییر محسوسی دیده نمی‌شود. به عبارت دیگر در ترکیب مورد نظر تغییر وزن محسوسی وجود ندارد. همچنین در منحنی DTA این نمودار یک پیک پهن گرمازا در حدود 950°C دیده می‌شود که می‌توان به آغاز تشکیل ترکیب Zn_2TiO_4 و گرمازا بودن واکنش آن نسبت داد.



شکل ۴- منحنی STA مخلوط پودرهای ZnO و TiO_2 حرارت داده شده از دمای محیط تا 1200°C

شکل ۵ الگوی تفرق نمونه‌های سنتز شده در دماهای 400°C تا 1200°C در کوره میکروویو را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در دمای 400°C فقط پیک‌های مواد اولیه دیده می‌شود و در این دما فاز جدیدی تشکیل نشده است. این موضوع تا

دمای 900°C وجود دارد و با افزایش دما از شدت این پیک‌ها کاسته می‌شود. با افزایش بیش‌تر دما در 1000°C اولین پیک از فاز Zn_2TiO_4 ظاهر شده است که در شکل مشخص شده است. در دمای 1100°C علی‌رغم ظاهر شدن پیک‌های دیگر از این فاز، چند پیک کوچک از ماده‌ی اولیه TiO_2 دیده می‌شود که در دمای 1200°C ناپدید می‌شود. در این دما کلیه پیک‌ها مربوط به فاز مورد نظر است و هیچ پیک اضافی دیده نمی‌شود.



شکل ۵- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه‌های سنتز شده در میکروویو در دماهای مختلف؛ ▼: TiO_2 ، →: ZnO ، ▲: Zn_2TiO_4

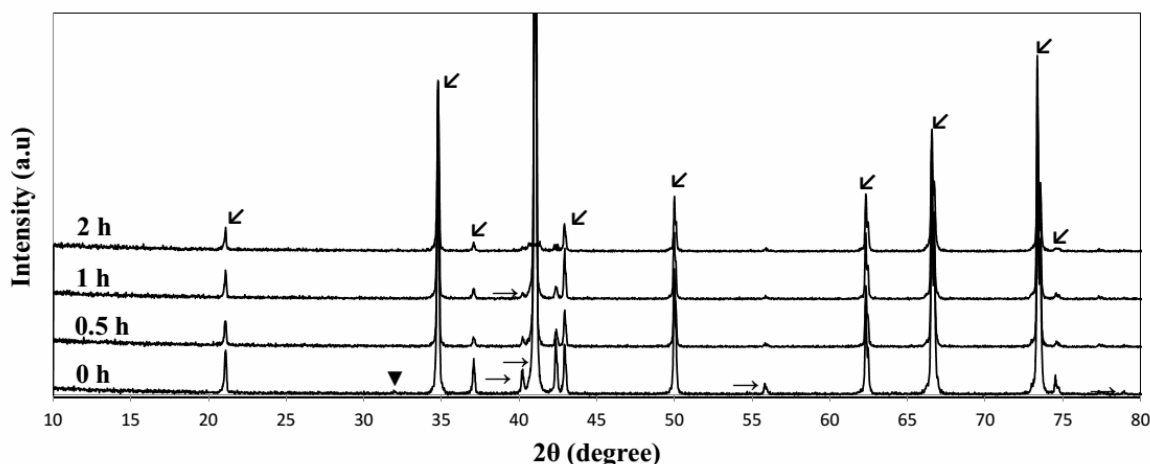
در جدول ۱ زمان لازم برای رسیدن به دماهای مورد نظر در کوره میکروویو آورده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود زمان لازم برای رسیدن به دمای 1200°C ، ۳۶ دقیقه است. به عبارت دیگر برای سنتز پودر Zn_2TiO_4 خالص این زمان کافی است. کوتاه بودن زمان سنتز در کوره میکروویو، کم هزینه بودن و به صرفه بودن این روش را برای سنتز این ماده نشان می‌دهد.

جدول ۱- زمان لازم برای رسیدن به دماهای مورد نظر در کوره میکروویو

دما ($^{\circ}\text{C}$)	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰	۹۰۰	۱۰۰۰	۱۱۰۰	۱۲۰۰
زمان (min)	۵	۶	۷	۶	۹	۱۱	۱۸	۱۹	۳۶

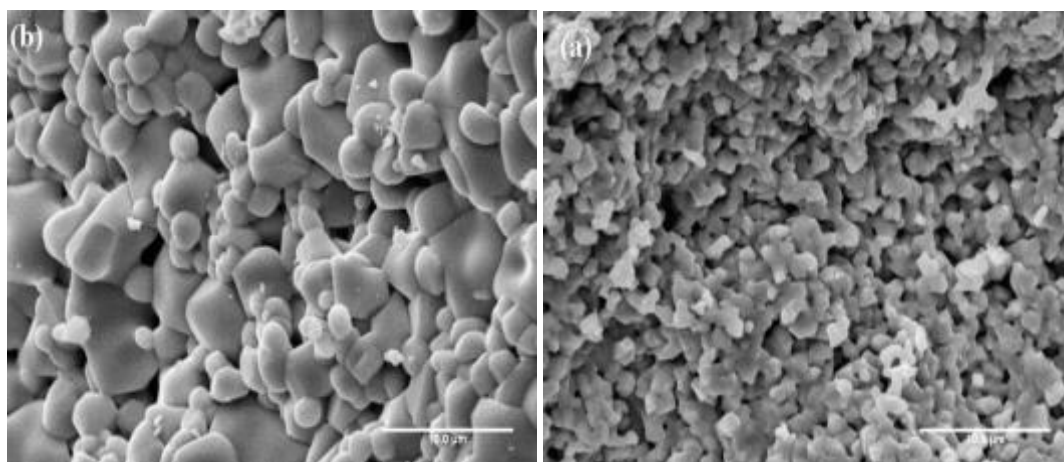
برای مقایسه روش حرارت‌دهی میکروویو با حرارت‌دهی مرسوم در کوره الکتریکی، نمونه‌هایی نیز در دمای 1200°C با زمان نگهداری ۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه در کوره الکتریکی حرارت داده شدند (سرعت گرم کردن کوره $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بود و بعد از نگهداری در دمای ماکزیمم کوره به طور طبیعی سرد گردید).

شکل ۶ الگوی پراش اشعه X نمونه‌های سنتز شده در کوره الکتریکی در دمای 1200°C آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در این دما بدون زمان نگهداری نیز فاز Zn_2TiO_4 تشکیل شده است و پیک‌های اصلی این فاز وجود دارد. اما نکته‌ای که در این نمودارها دیده می‌شود پیک‌های کوچکی مربوط به مواد اولیه است که اثبات می‌کند سنتز فاز Zn_2TiO_4 هنوز کامل نشده است. با افزایش زمان نگهداری تا ۲ ساعت سنتز فاز مورد نظر انجام شده است و هیچ گونه پیک‌ی مربوط به مواد اولیه و یا فازهای ثانویه در الگوی پراش اشعه X آن دیده نمی‌شود.



شکل ۶- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه‌های سنتز شده در کوره الکتریکی در دمای 1200°C در زمان‌های مختلف: ▼: TiO_2 ، Zn_2TiO_4 :K، ZnO :→

تصاویر SEM پودرهای سنتز شده از طریق حرارت‌دهی در میکروویو و کوره الکتریکی در دمای 1200°C در شکل ۷ آورده شده است. این تصاویر نشان می‌دهد که پودرهای سنتز شده با هر دو روش تا حد زیادی آگلومره هستند. به عبارت دیگر ذرات کوچک‌تر به هم جوش خورده‌اند و ذرات بزرگتری را تشکیل داده‌اند. همچنین مشاهده می‌شود که ذرات پودر سنتز شده در میکروویو کوچک‌تر و کم‌تر آگلومره شده است. این موضوع را می‌توان به سریع بودن حرارت دهی در میکروویو مربوط دانست که باعث می‌شود ذرات فرصت به هم پیوستن و تشکیل آگلومره‌های بزرگ‌تر را نداشته باشند. در حقیقت علیرغم اینکه سنتز از طریق واکنش‌های حالت جامد از نظر قیمت محصول روش مفیدی است اما آگلومره شدن شدید و کنترل سخت شکل ذرات از مشکلات عمده‌ی آن است. آگلومره‌ها سبب غیریکنواختی فشردگی در بدنه خام می‌شود و همین غیریکنواختی سبب متغیر بودن زینتر نمونه می‌شود. متغیر بودن زینتر شدن هنگامی رخ می‌دهد که نواحی مختلف قطعه با سرعت‌های مختلف منقبض شود. این حالت مشکلات جدی مثل، گسترش تخلخل و حفره‌های ترک مانند در بدنه‌ی زینتر شده را ایجاد می‌کند؛ بنابراین در این روش به یک مرحله آسیاب پس از سنتز هم نیاز است.



شکل ۷- تصویر SEM ترکیب Zn_2TiO_4 سنتز شده در دمای 1200°C (a) میکروویو (b) کوره الکتریکی

۴- نتیجه‌گیری

- با استفاده از حرارت دهی میکروویو امکان سنتز فاز Zn_2TiO_4 در دمای 1200°C وجود دارد. زمان کل حرارت دهی از دمای اتاق به این دما ۳۶ دقیقه می‌باشد. سنتز فاز فوق بدون تشکیل فاز ثانویه بود و یا اینکه میزان فاز ثانویه بسیار ناچیز بود. این در حالی است که با استفاده از حرارت دهی در کوره الکتریکی این فاز در 1200°C بعد از ۱۲۰ دقیقه حرارت دهی در این دما

- تشکیل گردید. با توجه به سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، در کل 240 دقیقه زمان برای تشکیل فاز در کوره الکتریکی لازم است. این نتیجه برتری حرارت دهی میکروویو نسبت به حرارت دهی در کوره الکتریکی را نشان می‌دهد.
- با توجه به نتایج پراش اشعه X، در حرارت دهی توسط امواج مایکروویو تشکیل فاز Zn_2TiO_4 از دمای 1000°C آغاز و در دمای 1200°C تکمیل می‌گردد.
 - آنالیز STA نشان داد که در دمای حدود 950°C یک پیک گرمازا وجود دارد که می‌توان به تشکیل فاز Zn_2TiO_4 مربوط دانست.
 - آنالیز SEM نشان داد که در هر دو روش حرارت دهی میکروویو و حرارت دهی در کوره الکتریکی ذرات سنتز شده از ذرات کوچک‌تر به هم جوش خورده تشکیل گردیده‌اند. به عبارت دیگر پودرهای بدست آمده در هر دو روش شدیداً آگلومره بودند اما آگلومره‌های تشکیل شده با حرارت دهی در میکروویو بسیار کوچک‌تر از کوره الکتریکی بودند که می‌توان به سریع بودن فرآیند حرارت دهی در میکروویو اشاره کرد که سبب می‌شود آگلومره‌ها فرصت بزرگ شدن و رشد نداشته باشند.

مراجع

- [1] R. Freer, F. Azough; "Microstructural engineering of microwave dielectric ceramics" Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 1433–1441.
- [2] H. BarzegarBafrooei, E. TaheriNassaj, C.F. Hu, Q. Huang, T. Ebadzadeh; "Microwave sintering of nanopowder ZnNb_2O_6 : Densification, microstructure and microwave dielectric properties" Physica B 454 (2014), 35–4.
- [3] M. T. Sebastian, Dielectric Materials for Wireless Communication Elsevier, 2008.
- [4] S. Ghanbarnezhad, A. Nemat, R. Naghizadeh; "Low Temperature Synthesis of Zinc-Titanate Ultra Fine Powders" APCBEE Procedia 5 (2013) 6–10.
- [5] F. H. Dullin and D. E. Rase, "Phase Equilibria in the System $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ ", Journal of the American Ceramic Society, 43 (1960) 125-131.
- [6] S. F. Bartram and R. A. Slepety, "Compound Formation and Crystal Structure in the System $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ ", Journal of the American Ceramic Society, 44 (1961) 493-499.
- [7] X. Liu, M. Zhao, F. Gao, L. Zhao, and C. Tian, "Effects of WO_3 additions on the phase structure and transition of zinc titanate ceramics", Journal of Alloys and Compounds, 450 (2008) 440-445.
- [8] H. Obayashi, Y. Sakurai, and T. Gejo, "Perovskite-type oxides as ethanol sensors", Journal of Solid State Chemistry, 17 (1976) 299-303.
- [9] O. Yamaguchi, M. Morimi, H. Kawabata, and K. Shimizu, "Formation and Transformation of ZnTiO_3 ", Journal of the American Ceramic Society, 70 (1987), C-97-C-98.
- [10] C.-F. Shih, W.-M. Li, M.-M. Lin, C.-Y. Hsiao, and K.-T. Hung, "Low-temperature sintered $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{TiO}_2$ with near-zero temperature coefficient of resonant frequency at microwave frequency", Journal of Alloys and Compounds, 485 (2009) 408-412.
- [11] C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, and H. Kito, "Precipitate within the spinel-type Zn_2TiO_4 matrix studied by high-resolution analytical transmission electron microscopy", Materials Research Bulletin, 35 (2000) 351-358.
- [12] N. Obradovic, N. Mitrovic, and V. Pavlovic, "Structural and electrical properties of sintered zinc-titanate ceramics", Ceramics International, 35 (2009) 35-37.
- [13] S. K. Manik and S. K. Pradhan, "Preparation of nanocrystalline microwave dielectric Zn_2TiO_4 and ZnTiO_3 mixture and X-ray microstructure characterization by Rietveld method", Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 33 (2006) 69-76.
- [14] Y.H. Yu and M. Xia, "Preparation and characterization of ZnTiO_3 powders by sol-gel process", Materials Letters, 77 (2012) 10-12.
- [15] G. Akgül, "Synthesis and structural characterization of zinc titanates", Journal of Molecular Structure, 1037 (2013) 35–39.
- [16] S. Das, A. K. Mukhopadhyay, S. Datta, and D. Basu, "Prospects of microwave processing: An overview", Bulletin of Materials Science, 32 (2009) 1-13.