

MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-SrTiO₃ 复相陶瓷的显微结构与微波介电性能

龚志杰¹, 王哲飞¹, 王丽熙¹, 韩 巍², 付振晓², 张其土¹

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009; 2. 广东风华高新科技股份有限公司, 广东 肇庆 526000)

摘 要: 采用传统固相法制备了不同摩尔配比的(1-x)MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-xSrTiO₃ 微波介质复相陶瓷材料, 研究了复相陶瓷的烧结特性、显微结构和微波介电性能。结果表明: MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃ 和 SrTiO₃ 两相共存, 无固溶现象。随着 SrTiO₃ 含量的增多, (1-x)MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-xSrTiO₃ 的相对介电常数(ϵ_r)线性增大, 品质因数($Q \times f$)下降, 谐振频率温度系数(τ_f)从负值变为正值。通过调节 x 值, 可以获得近零的 τ_f 值。陶瓷的 τ_f 变化符合 Lichtenecker 混合法则。0.98MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-0.02SrTiO₃ 复相陶瓷在 1330 °C 烧结 4 h, 获得最佳的微波介电性能: $\epsilon_r = 19.32$, $Q \times f = 193.527$ THz, $\tau_f = -2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

关键词: 微波介质陶瓷; 复相陶瓷; 介电性能; 品质因数

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2013)01-

网络出版时间: 网络出版地址:

Microwave Dielectric Properties of MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-SrTiO₃ Multiphase Ceramics

GONG Zhijie, WANG Zhefei, WANG Lixi, HAN Wei, FU Zhenxiao, ZHANG Qitu

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Guangdong Fenghua Advanced Technology Company Limited, Guangdong 526020, China)

Abstract: The microwave dielectric multiphase ceramics of (1-x)MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-xSrTiO₃ were prepared by a conventional solid-state route. The sinterability, microstructures and microwave dielectric properties of the multiphase ceramics were investigated. The results show that MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃ and SrTiO₃ can co-exist as two phases without any solid solution. The relative dielectric constant (ϵ_r) linearly increased, the quality factor ($Q \times f$) decreased and the value of the temperature coefficient of resonance frequency (τ_f) varied from negative to positive with the increase of SrTiO₃ content. In addition, a near-zero τ_f value was obtained by the adjustment of the value of x . The variation in the the value of τ_f of (1-x)MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-xSrTiO₃ multiphase ceramics followed the Lichtenecker mixture rules. The multiphase ceramic 0.98MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-0.02SrTiO₃ sintered at 1330 °C for 4 h had excellent microwave dielectric properties (*i.e.*, $\epsilon_r = 19.32$, $Q \times f = 193.527$ THz, $\tau_f = -2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$).

Key words: microwave dielectric ceramic; multiphase ceramics; dielectric properties; quality factor

近年来, 微波介质陶瓷材料在手机通信、无线局域网、卫星直播、全球定位系统等通讯领域得到了广泛应用^[1]。为了提高通讯质量, 具有高品质因数的微波介质陶瓷材料日益受到人们重视^[2]。MgTiO₃ 陶瓷价格低廉、具有较高的品质因数($\epsilon_r = 16.8$, $Q \times f = 160$ THz, $\tau_f = -50 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[3], 引起了材料研究人员的关注, 因此, 对其进行了大量的研究。

Sohn 等^[4]和 Huang 等^[5]研究发现采用 Co²⁺和

Zn²⁺取代 MgTiO₃ 结构中 A 位的 Mg²⁺, 通过晶格畸变和阳离子的尺寸效应可以有效地提高 MgTiO₃ 的品质因数^[4], 当掺杂量(摩尔分数)为 5%时, 获得最佳的介电性能: Mg_{0.95}Co_{0.05}TiO₃ ($\epsilon_r = 16.8$, $Q \times f = 230$ THz, $\tau_f = -54 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$); Mg_{0.95}Zn_{0.05}TiO₃ ($\epsilon_r = 17.1$, $Q \times f = 264$ THz, $\tau_f = -40.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)。Tseng 等^[6]采用 Sn⁴⁺取代 MgTiO₃ 结构中 B 位的 Ti⁴⁺, 可以提高陶瓷的相对密度, 从而提高 MgTiO₃ 的品质因数。当掺杂量为 5%(摩尔分数)时, 最佳的介电性能为: $\epsilon_r =$

收稿日期: 2012-07-09。 修订日期: 2012-09-19。

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD); 江苏省高校自然科学基金(10KJB430008); 广东省科技计划项目; 广东省战略性新兴产业核心技术攻关(2011A091103002)。

第一作者: 龚志杰(1988—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张其土(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2012-07-09. Revised date: 2012-09-19.

First author: GONG Zhijie (1988-), male, Master candidate.

E-mail: gongzhijie1988@126.com

Correspondent author: ZHANG Qitu (1962-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: njzqt@126.com

17.4, $Q \times f = 322 \text{ THz}$, $\tau_f = -54 \times 10^{-6}/$ 。虽然 A 位、B 位的离子取代可以大幅提高 MgTiO_3 的品质因数, 但是对其谐振频率温度系数没有什么改善, 仍为较大的负值。因此, 采用具有正谐振频率温度系数的材料与 MgTiO_3 复合, 以调节其谐振频率温度系数。已经实际应用的是采用 CaTiO_3 复合, 当 $n(\text{Mg}):n(\text{Ca}) = 95:5$ 时, $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{CaTiO}_3$ 的介电性能为 ϵ_r 约为 21, $Q \times f$ 约为 56 THz, τ_f 约为 $0 \times 10^{-6}/$, 但是其烧结温度过高, 需要 1400 ~ 1450, 并且 $Q \times f$ 值较低。

实验中采用 Sn 取代 B 位的 Mg 来提高 MgTiO_3 的致密度及其品质因数。 SrTiO_3 ^[7] ($\epsilon_r = 190$, $Q \times f = 4.2 \text{ THz}$, $\tau_f = 1600 \times 10^{-6}/$) 与 CaTiO_3 ($\epsilon_r = 170$, $Q \times f = 3.6 \text{ THz}$, $\tau_f = 800 \times 10^{-6}/$) 相比, 具有更高的 $Q \times f$ 值和更大的正谐振频率温度系数, 因此, 采用复合 SrTiO_3 来调节其谐振频率温度系数, 以期获得具有高品质因数和近零谐振频率温度系数的 MgTiO_3 基微波介质陶瓷材料。

1 实 验

1.1 样品制备

以高纯 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 TiO_2 、 SnO_2 和 SrCO_3 (均 > 99.9%, 质量分数) 为原料, 采用传统固相法制备 $(1-x)\text{MgSn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3-x\text{SrTiO}_3$ 复相陶瓷。

按照 $\text{MgSn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ 和 SrTiO_3 的化学计量比分别称取原料, 各自放入尼龙罐中, 加入去离子水球磨 12 h; 取出烘干后, 在 1100 预烧 4 h; 将预烧后的粉料按照 $(1-x)\text{MgSn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3-x\text{SrTiO}_3$ ($x = 0.01 \sim 0.05$, 摩尔分数) 的配比称量, 放入尼龙罐中, 加水球磨 12 h; 烘干后, 加入粉料总质量 7% 的 PVA 研磨造粒, 然后压制成 $\phi 13 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的圆柱状坯体, 在 1300 ~ 1390 烧结 4 h 制得陶瓷样品。

1.2 表 征

采用 Archimedes 法在室温下测试样品的体积密度。用 D/Max 2500 型 X 射线衍射仪分析样品的晶相组成。用 JEM-5900 型扫描电子显微镜观察样品表面形貌并用能谱仪对样品进行微区成分分析。采用 Hakki-Coleman 法^[8] 使用 Aglient 公司 8722ET 型精密网络分析仪测量样品的介电性能。谐振频率温度系数通过下式进行计算:

$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{25}}{f_{25} \times (t_{80} - t_{25})} \quad (1)$$

式中: f_{80} 为样品在 80 的谐振频率; f_{25} 为样品在 25 的谐振频率。

2 结果与分析

2.1 物相分析

图 1 为 $(1-x)\text{MgSn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3-x\text{SrTiO}_3$ ($x = 0.01 \sim 0.05$) 陶瓷在 1330 烧结的 X 射线衍射 (XRD) 谱。从图 1 中可见: 样品的主晶相为 MgTiO_3 (JCPDS 06-0494), 次晶相为 SrTiO_3 (JCPDS 35-0724), 另外还有少量的 MgTi_2O_5 (JCPDS 35-0792)。随着 x 的增加, SrTiO_3 的衍射峰在逐渐增强。 MgTiO_3 为菱方晶系, 钛铁矿结构, 而 SrTiO_3 为立方晶系, 钙钛矿结构, 并且 Mg^{2+} 的离子半径为 0.072 nm, Sr^{2+} 的离子半径为 0.144 nm^[9], 两者相差较大, 根据形成固溶体的离子半径比原则, MgTiO_3 和 SrTiO_3 两相不能形成固溶体。由于二者在高温下也不发生反应, 故能够很好地复合。 MgTi_2O_5 介电性能较差 ($\epsilon_r = 17.4$, $Q \times f = 47 \text{ THz}$, $\tau_f = -66 \times 10^{-6}/$)^[10]。 MgTi_2O_5 制备过程中不希望获得的相, 但是, 通过固相法合成 MgTiO_3 时, 该相很难被完全消除^[11]。

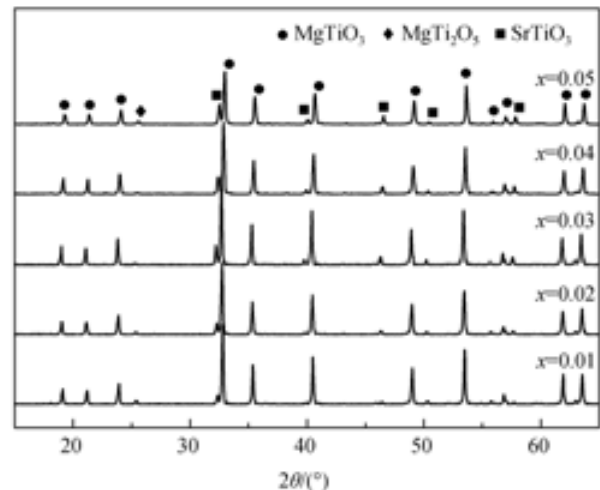


图 1 在 1330 烧结 $(1-x)\text{MgSn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3-x\text{SrTiO}_3$ 陶瓷的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $(1-x)\text{MgSn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3-x\text{SrTiO}_3$ ceramics sintered at 1330

2.2 显微结构分析

图 2 为 $(1-x)\text{MgSn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3-x\text{SrTiO}_3$ ($x = 0.01 \sim 0.05$) 陶瓷在 1330 烧结的 SEM 照片。从图 2 中可以看出: 不同 SrTiO_3 掺杂量的样品均已高度致密, 几乎没有气孔, 大晶粒呈多边形紧密排列, 晶界清晰, 大晶粒尺寸较均一, 另有一些小晶粒较均匀地分布在样品中。随着 SrTiO_3 掺杂量的增加, 样品的大晶粒尺寸没有发生明显的变化, 小晶粒的数量在逐渐增多, 因此, 这些小晶粒很有可能是 SrTiO_3 。

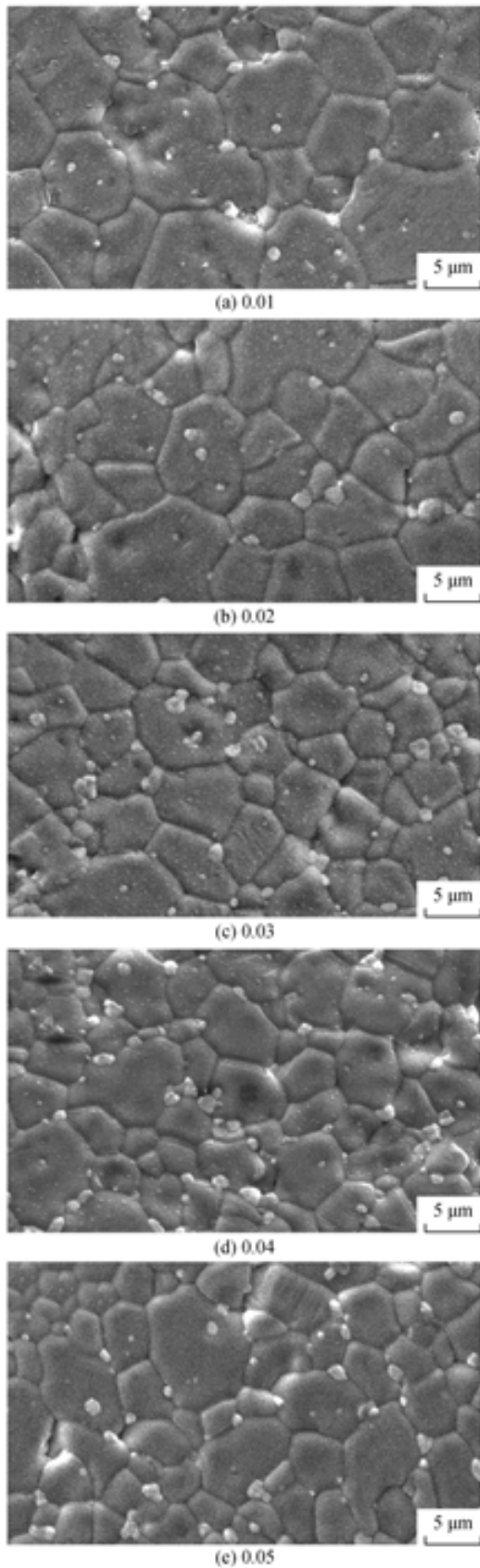


图 2 1330 烧结(1-x)MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-xSrTiO₃ 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of (1-x)MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-xSrTiO₃ ceramics sintered at 1330

图 3 为掺杂 4%SrTiO₃ 的 MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃ 陶瓷在 1330 烧结的 EDS 谱，可以看到：小晶粒中含有 Mg、Ti、Sr、Sn 4 种元素，而大晶粒中则只含有 Mg、Ti、Sn 3 种元素，未检测到 Sr 元素。结合图 1 中的 XRD 谱可知，小晶粒很有可能是由少量的固

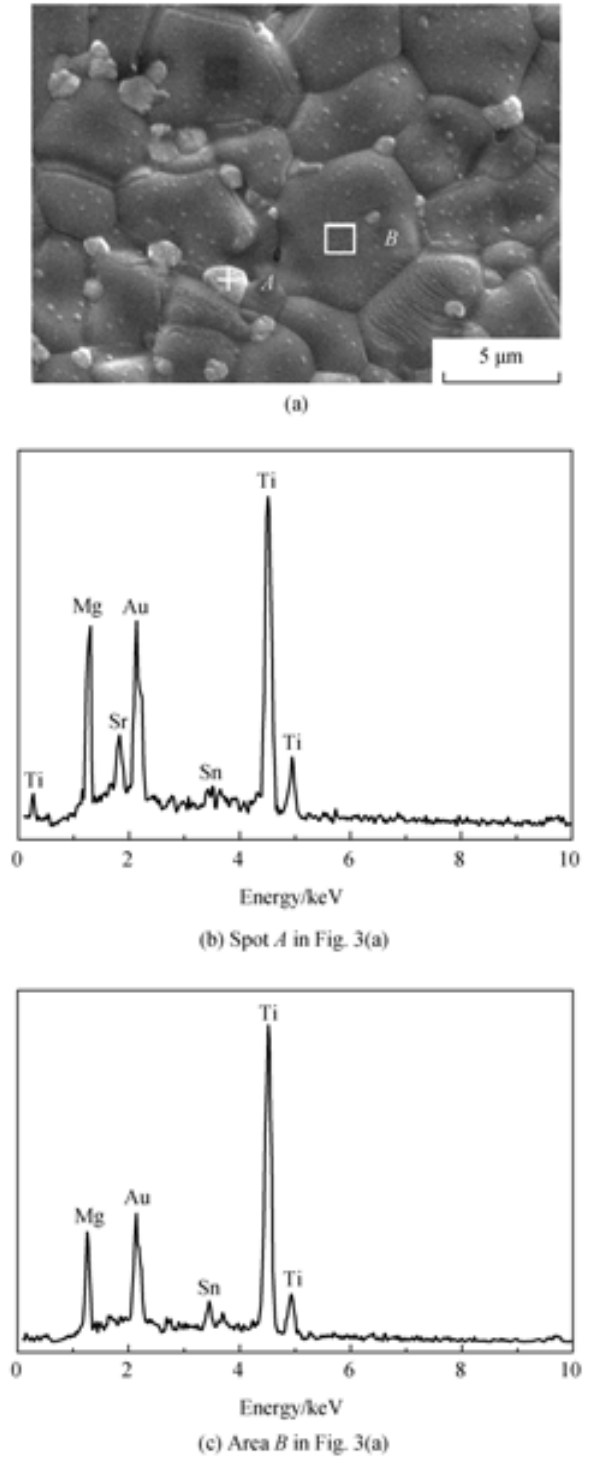


图 3 在 1330 烧结 MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-0.04SrTiO₃ 陶瓷的显微 EDS 谱

Fig. 3 EDS spectra of MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-0.04SrTiO₃ ceramics sintered at 1330

溶了 Sn 离子的 MgTi₂O₅ 和大量的 SrTiO₃ 组成的小颗粒^[12]，而大晶粒则为固溶了 Sn 离子的 MgTiO₃。为了进一步确定晶粒的组成，对点 A 和区域 B 进行了元素的定量分析，结果如表 1。从表 1 中可见：在点 A 中，主要组分为 n(Sr):n(Ti) 1:1 的 SrTiO₃，同时含有少量固溶了 Sn 离子的 n(Mg):n(Ti) 1:2 的 MgTi₂O₅；区域 B 为 n(Mg):n(Ti) 1:1 的 MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃。因此，小颗粒主要由 SrTiO₃ 组成，同时也说明 SrTiO₃ 和 MgTiO₃ 不发生固溶，这与 XRD 谱得出的结论一致。

表 1 MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-0.04SrTiO₃ 陶瓷中点 A 和区域 B(图 1 中显示的)EDS 结果

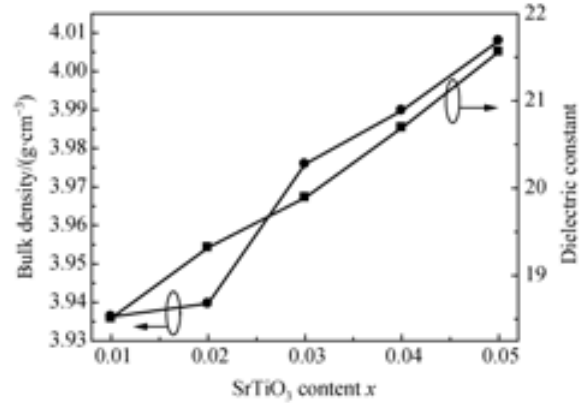
Table 1 EDS date of MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-0.04SrTiO₃ for spot A and area B in Fig. 3a

Spot A		Area B	
Atom	Mole fraction/%	Atom	Mole fraction/%
Mg K	3.41	Mg K	28.95
Sn K	0.76	Sn K	1.42
Ti K	36.52	Ti K	27.56
Sr L	30.01	Sr L	0
O K	29.30	O K	42.08

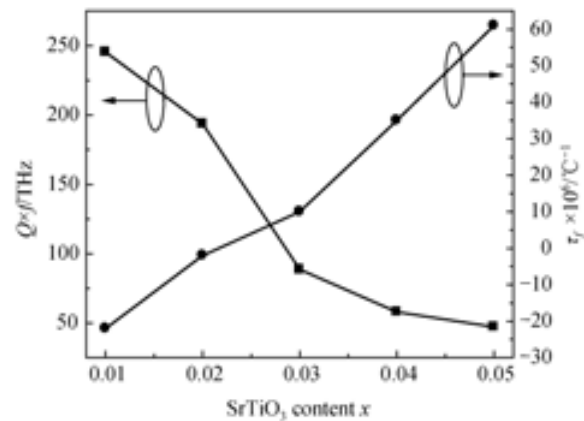
2.3 微波介电性能分析

图 4a 为(1-x)MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-xSrTiO₃ (x=0.01~0.05)复相陶瓷在 1330 °C 烧结的体积密度和介电常数(ε_r)图。随着 SrTiO₃ 含量的增加，样品的体积密度在逐渐增加。从 SEM 照片中可见，样品已高度致密，气孔对致密度的影响很小，因此，样品体积密度的增加，主要是由于 SrTiO₃ 含量的增加，因为 SrTiO₃ 的密度(5.119 g/cm³)大于 MgTiO₃ 的密度(3.894 g/cm³)。样品的介电常数随着 SrTiO₃ 含量的增加呈线性增加，从 18.51 增加到 21.56。根据 Clausius-Mossotti 公式，单位体积内的离子极化率增加将提高样品的介电常数。由于 Sr²⁺ 具有较大的离子极化率，使得样品总的离子极化率在增加，从而使样品的介电常数一直增大。

图 4b 为(1-x)MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-xSrTiO₃ (x=0.01~0.05)复相陶瓷在 1330 °C 烧结的 Q×f 值和谐振频率温度系数(τ_f)图。材料的微波介电损耗(1/Q)包含材料本征损耗和非本征损耗，本征损耗取决于晶体本身^[13]，而非本征损耗则与材料中的缺陷有关，如：气孔、第二相、晶粒的均一性、晶体缺陷等^[14]。随着 SrTiO₃ 含量的增加，Q×f 值呈明显下降趋势(从 245.451 THz 降到 47.113 THz)，这是由于 SrTiO₃ 的晶粒尺寸较小，复合后使得样品的晶粒尺



(a) Bulk density and ε_r



(b) Q×f and τ_f

图 4 (1-x)MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-xSrTiO₃ 陶瓷的体积密度与介电常数 ε_r 和 Q×f 与 τ_f

Fig. 4 Bulk density and dielectric constant ε_r and Q×f and τ_f of (1-x)MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-xSrTiO₃ ceramics as a function of SrTiO₃ content (x)

寸不均匀，两相晶界处产生大量缺陷，增加了样品中的非本征损耗，使得 Q×f 值下降；谐振频率温度系数主要与材料的组成和第二相有关^[15]。样品的 τ_f 值随着 SrTiO₃ 含量的增加呈线性增加，τ_f 值由 -22 × 10⁻⁶/°C 变为 61 × 10⁻⁶/°C。这是由于 SrTiO₃ 的 τ_f 值为较大的正值 1600 × 10⁻⁶/°C，MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃ 的 τ_f 值为 -54 × 10⁻⁶/°C，根据 Lichtenecker 混合定律^[16]：

$$\tau_f = v_1 \tau_{f1} + v_2 \tau_{f2} \quad (2)$$

式中：τ_{f1}，τ_{f2} 为相应系统的介电常数；v₁，v₂ 为原系统在复合系统中的体积分数，v₁+v₂ = 1。少量的 SrTiO₃ 复合也会引起 τ_f 值的较大变化，使得样品的 τ_f 值变为正值。说明 SrTiO₃ 复合可以有效调节 MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃ 的 τ_f 值，在复合 2% SrTiO₃ 时，样品的 τ_f 值为 -2 × 10⁻⁶/°C。

根据以上研究，0.98MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-0.02SrTiO₃ 复相陶瓷具有最佳的微波介电性能：ε_r = 19.32，Q×

$f=193.527\text{ THz}$, $\tau_f=-2\times 10^{-6}/$ 。为了研究温度对 0.98MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-0.02SrTiO₃ 陶瓷介电性能的影响,表 2 给出了 0.98MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-0.02SrTiO₃ 陶瓷在不同温度下烧结的介电性能。随着温度的升高,样品的 τ_f 值变化不大,说明温度对样品 τ_f 值的影响很小。而样品的介电常数和 $Q\times f$ 值均呈现出先增大后减小的趋势,这与样品体积密度的变化趋势一致,且三者均在 1330 时达到极值。当烧结温度为 1390 时,导致部分晶粒生长过快,使得 MgTiO₃ 和 SrTiO₃ 2 相不能很好地复合,形成大量气孔,从而使样品体积密度迅速下降,介电常数和 $Q\times f$ 值严重恶化。因此 0.98MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-0.02SrTiO₃ 复相陶瓷的致密度是影响其介电常数和 $Q\times f$ 值的主要因素。

表 2 在不同烧结温度 0.98MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-0.02SrTiO₃ 陶瓷的介电性能

Table 2 Dielectric properties of 0.98MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-0.02SrTiO₃ ceramics sintered at different temperatures

Sintering temperature/ perature/	Bulk density/ (g·cm ⁻³)	Porosity/%	ϵ_r	$Q\times f$ value/ THz	$\tau_f\times 10^6/-1$
1300	3.89	5.4	18.96	141.103	-3
1330	3.94	3.9	19.32	193.527	-2
1360	3.92	4.2	19.06	111.816	-2
1390	3.83	11.2	18.18	39.166	-6

3 结 论

利用固相法制备了不同配比的(1-x)MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-xSrTiO₃ 复相陶瓷,通过调节 x 值,获得谐振温度频率系数 τ_f 近零的介质材料。SrTiO₃ 和 MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃ 在 1330 能很好地复合,当 $x=0.2$ 时,获得最佳的介电性能: $\epsilon_r=19.32$, $Q\times f=193.527\text{ THz}$, $\tau_f=-2\times 10^{-6}/$ 。相对于 0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃ 复相陶瓷,0.98MgSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃-0.02SrTiO₃ 复相陶瓷烧结温度更低,具有较高的品质因数,将其作为一种微波介质陶瓷材料具有很好的应用前景。

参考文献:

[1] 杨辉,张启龙,王家邦,等.微波介质陶瓷及器件研究进展[J].硅酸盐学报,2003,31(10):965-973,980.

- YANG Hui, ZHANG Qilong, WANG Jiabang, et al. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(10): 965-973, 980.
- [2] 彭森,吴孟强,肖勇,等. SrCO₃ 掺杂对 BMT 陶瓷结构及介电性能的影响[J]. 硅酸盐学报,2012,39(12):1947-1952.
- PENG Sen, WU Mengqiang, XIAO Yong, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 39(12): 1947-1952.
- [3] FERREIRA V M, AZOUGH F, BAPTISTA J L, et al. Dic 12: Magnesium titanate microwave dielectric ceramics [J]. Ferroelectrics, 1992, 133(1): 127-132.
- [4] SOHN J H, INAGUMA Y, YOON S O, et al. Microwave dielectric characteristics of ilmenite-type titanates with high Q values [J]. Jpn J Appl Phys, 1994, 33(9B): 5466-5470.
- [5] HUANG C L, LIU S S. Characterization of extremely low loss dielectrics (Mg_{0.95}Zn_{0.05})TiO₃ at microwave frequency [J]. Jpn J Appl Phys, 2007, 46(1): 283.
- [6] TSENG Ching-Fang, HSU Cheng-Hsing. A new compound with ultra low dielectric loss at microwave frequencies [J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(5): 1149-1152.
- [7] BALL C J, BEGG B D, COOKSON D J, et al. Structures in the system CaTiO₃/SrTiO₃ [J]. J Solid State Chem, 1998, 139(2): 238-247.
- [8] HAKKI B W, COLEMAN P D. A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range [J]. Microwave Theory and Techniques, IRE Transactions on, 1960, 8(4): 402-410.
- [9] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, 1976, 32(5): 751-767.
- [10] SHIN H K, SHIN H, CHO SY, et al. Phase evolution and dielectric properties of MgTiO₃-CaTiO₃ based ceramic sintered with lithium borosilicate glass for application to low temperature co-fired ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(9): 2461-2465.
- [11] HUANG C L, PAN C L. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of (1-x)MgTiO₃-xCaTiO₃ ceramics using bismuth addition [J]. Jpn J Appl Phys, 2002, 41(2A): 707-711.
- [12] CHO W W, KAKIMOTO K, OHSATO H. High-Q microwave dielectric SrTiO₃ doped MgTiO₃ materials with near-zero temperature coefficient of resonant frequency [J]. Jpn J Appl Phys, 2004, 43(9): 6221-6224.
- [13] 石峰. Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 微波介质陶瓷介电性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- SHI Feng. The study of dielectric properties of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ microwave dielectric ceramics [Dissertation, in Chinese]. Hangzhou: Zhejiang University, 2003.
- [14] FREER R, AZOUGH F. Microstructural engineering of microwave dielectric ceramics [J]. J Euro Ceram Soc, 2008, 28(7): 1433-1441.
- [15] HUANG C L, WANG J J, CHANG Y P. Dielectric properties of low loss (1-x)(Mg_{0.95}Zn_{0.05})TiO₃-xSrTiO₃ ceramic system at microwave frequency [J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(3): 858-862.
- [16] LICHTENECKER K. Dielectric constant of natural and synthetic mixtures [J]. Physics (Z), 1926, 27: 115.