

원료염의 종류가 초음파 분무 열분해법에 의해 제조된 Pb(Zr, Ti)O₃ 미분말의 특성에 미치는 영향

김희봉 · 이종훈* · 박순자

서울대학교 무기재료공학과

*삼성종합기술원 에너지환경실

Influences of the Starting Salts on the Powder Characteristics of the Pb(Zr, Ti)O₃ Powders Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Hee-Bong Kim, Jong-Heun Lee* and Soon Ja Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

*Energy/Environment Lab., Samsung Advanced Institute of Technology

초 록 초음파 분무 열분해법에 의해 합성된 Pb(Zr, Ti)O₃ 미분말의 원료염의 종류에 따른 상과 모양의 변화에 대해 조사했다. 질산염, 초산염, 알콕사이드등의 조합으로 만들어진 원료용액으로부터 합성된 미분말은 약간의 PbTiO₃를 포함하거나 포함하지 않는 Pb(Zr, Ti)O₃ 상을 나타내었다. 구형 이차입자의 표면에서 발견되는 표면 기공은 질산염의 함량증가에 따라 증가되며, 그 생성은 질산염의 열분해 특성에 기인되는 것으로 해석된다. 본 연구에서 초음파 분무 열분해법으로 합성된 미분말의 상, 모양등의 분말특성을 고려할 때, Pb의 원료로서는 acetate, Zr의 원료로서는 oxyacetate, Ti의 원료로서는 oxynitrate 혹은 (iso-propoxide + acetylacetonate)가 적합한 것으로 판단된다.

Abstract Influences of the starting salts on the phase and morphology of the Pb(Zr, Ti)O₃ powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis were studied. The phases of the powders prepared from the combination of metal nitrate(or oxynitrate), acetate(or oxyacetate), and alkoxide were the Pb(Zr, Ti)O₃ with or without minor PbTiO₃. The pores on the surface of the spherical particles increased with the nitrate content in the starting solution and their formation was thought to result from the decomposition characteristics of metal nitrate. Pb acetate, Zr oxyacetate, Ti oxynitrate, and Ti (isopropoxide + acetylacetonate) was suitable as the starting salts for the preparation of Pb(Zr, Ti)O₃ powders by ultrasonic spray pyrolysis in the viewpoint of the phase and morphology of the powders.

1. 서 론

PZT(Pb(Zr, Ti)O₃)는 페롭스카이트구조를 가지는 강유전물질로 압전성과 초진성을 이용한 초음파 진동자, 압전착화장치, 초음파 감응기등의 재료로 사용되고 있다.¹⁾ PbTiO₃의 PbZrO₃의 고용체인 PZT는 [Zr]과 [Ti]의 비가 52 : 48인 morphotropic 상경계 (morphotropic phase boundary : MPB)에서 유전상수와 압전효과가 크게 나타나기 때문에 소결체의 압전특성을 향상시키기 위해서는 PZT 미분말의 합성에서 Zr/Ti비의 정확한 조절이 요구된다.

일반적으로 PZT 미분말은 PbO, ZrO₂, TiO₂ 미분말들의 고상반응(solid state reaction)을 이용하는 고상반응법에 의해서 제조된다. 그러나 접촉점에서의 고상반응에 의해 제조된 미분말은 상의 균일성에 있어서 매우 불리한 단점을 가지고 있다.^{2,3)} 한편 공침법에 의해 미분말을 제조한 경우에는 각 양이온의 침전 형성에 필요한 pH값이 달라 용이하지 않다.

초음파 분무 열분해법은 원료용액을 미세한 액적으로 만든 후 고온의 반응로에서 열분해시켜 미분말을 얻는 방법으로 미세하고 입도 분포가 좁은 구형의 분말을 재현성있게 제조

하는데 적합한 분말제조법중의 하나이다⁴⁻⁶⁾. 원료용액의 액적이 반응용기의 역할을 하기 때문에 조성의 불균일성이 하나의 구형 이차 입자내에 국한되며, 농도변화에 따른 분말의 생성기구 변화가 없다면 농도의 변화로서 분말의 평균입경을 용이하고 재현성있게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다^{7, 6)}. 그러나 초음파 분무 열분해법에 의한 PZT 미분말의 합성에 대한 연구는 거의 없는데, 그 이유는 $PbCl_2$ 의 물에 대한 용해도가 매우 낮아 Pb, Zr, Ti의 염화물을 제외한 원료 물질로서 공통용액을 제조하기가 용이하지 않기 때문이다. 또 금속 알콕사이드 혼합용액을 초음파 분무 열분해시켜 PZT를 합성한 합성예⁹⁾에서도 순수한 상의 PZT 미분말을 얻는데 있어 부가적인 하소공정이 요구되는 단점이 보고되었다.

본 실험에서는 기존의 Pb, Zr, Ti의 알콕사이드보다 경제적인 초산염(acetate), 질산염(nitrate, oxynitrate)등의 수용액을 원료용액으로 하고 초음파 분무 열분해법에 의해 PZT 미분말을 부가적인 하소공정 없이 제조하였다. 초음파 분무 열분해법에 의해 구형의 산화물 미분말을 제조할 때 분말의 모양(morphology)은 원료염의 종류에 크게 영향을 받는다고 보고되고 있다^{10, 11)}. 그러므로 본 실험에서는 원료염의 종류변화가 제조된 미분말의 상(phase), 모양등의 분말특성에 미치는 영향을 조사하여, 초음파 분무 열분해법으로 PZT 미분말을 합성하는데 적합한 원료염을 찾아내고자 한다.

2. 실험 방법

분무열분해

초음파 분무 열분해시켜 구형의 PZT 미분말을 제조하기 위해 Pb^{2+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} 를 포함하는 용액을 출발용액으로 사용했다. 수송가스로서는 압축공기를 사용했으며, 수송가스의 유량은 0.8 l/min , 반응온도는 900°C 로 고정했다. 용매로서는 증류수를, 반응관으로서는 quartz tube(내경 30mm)를 사용했으며, 실험장치는 Fig. 1에 나타나 있다. 그림에서 액적은 공진주파수 1.67MHz인 초음파 진동자에 의해 발생되었으며 수송가스에 의해 고온의 반응로에 이동, 열분해되었다. 반응대를 지나

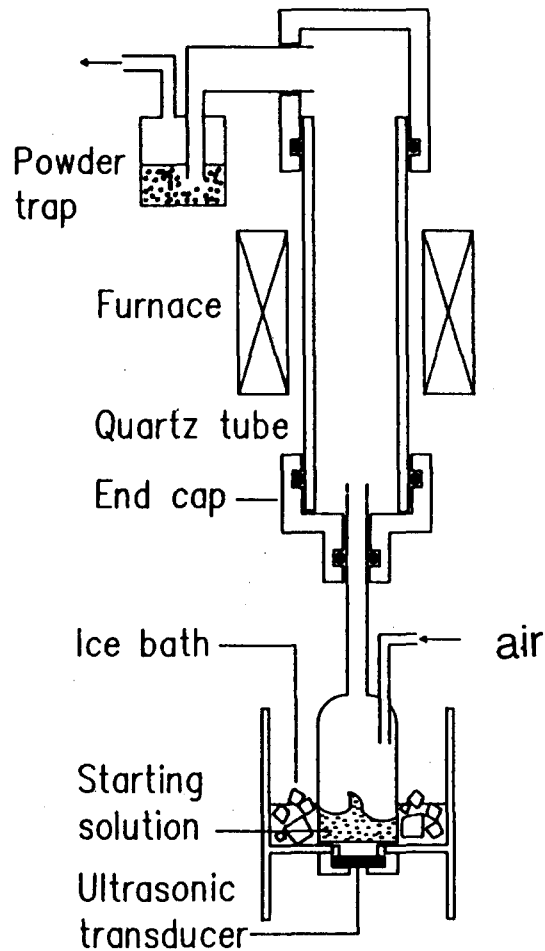


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

는 시간은 약 15초였다. 제조된 미분말은 water trap에 의해 수거되었으며 100°C 에서 24시간 건조한 후에 분말특성을 조사하였다.

출발용액

출발용액의 조성은 $[Pb^{2+}] : [Zr^{4+}] : [Ti^{4+}] = 1.15 : 0.52 : 0.48$ 로 정하였다. Zr^{4+} 과 Ti^{4+} 의 비는 MPB 조성으로서 유지하려 하였기 때문이며, 이 때 Pb^{2+} 의 조성이 15% 과량으로 정해진 것은 고온에서의 분무 열분해 반응시 휘발되는 것을 고려했기 때문이다. 원료물질의 종류와 반응온도의 영향을 중점적으로 알아보기 위해서 원료용액의 전체 농도는 0.43 mol/l 로 고정되었다.

여러 가지 원료 용액이 사용될 수 있지만 $PbCl_2$ 의 경우 물용매에서의 용해도가 지극히

Table 1. Various source materials for the preparation of PZT powders by ultrasonic spray pyrolysis used in this study.

	Pb	Zr	Ti
NNN	$Pb(NO_3)_2$	$ZrO(NO_3)_2$	$TiO(NO_3)_2$
ANN	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	$ZrO(NO_3)_2$	$TiO(NO_3)_2$
AAN	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	$ZrO-(CH_3COO)_2$	$TiO(NO_3)_2$
AAA	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	$ZrO-(CH_3COO)_2$	$Ti(OCH(CH_3)_2)_4 + CH_3COCH_2COCH_3$

작아서 출발물질로서 Pb, Zr, Ti의 염화물을 배제하였다. Table 1은 사용되는 출발용액 네 가지를 나타낸다. 여기에서 $Pb(NO_3)_2$ (Junsei Chemical Co.Ltd, Japan), $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (Aldrich Chemical Co., U.S.A.), $ZrO(NO_3)_2$ (High Purity Chemicals, Japan), $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ ($Ti(i-Pr)_4$: Aldrich Chemical Co., U.S.A.), $CH_3COCH_2COCH_3$ (Kokusen Chemical Co., Japan)는 시판의 시약을 사용했으며, Ti-oxynitrate, Zr-oxynitrate는 본 실험실에서 제조하여 사용했다. Ti와 Zr의 oxynitrate를 제조하는 방법은 다음과 같다. $TiCl_4$ 또는 $ZrOCl_2$ 의 수용액에 14.8M NH_4OH 를 가해 수화물로 침전시킨 뒤, 0.1N $AgNO_3$ 로 Cl^- 이온이 검출되지 않을 때까지 세척한 다음 침전물을 15M 질산을 서서히 가하면서 녹였으며 정량분석을 통해 농도를 결정하였다. 이렇게 제조된 용액은 약 50°C 이상에서 침전발생이 일어나는데, 이는 oxynitrate 수용액이 meta-stable하여 열에너지에 의한 hydrolysis반응이 일어나기 때문으로 판단된다. 그러므로 원료 용액은 저온에서(약 0°C)보관되었으며, 제조한 후 가능한 한 빨리 사용되었다. 또한 초음파 진동에 의해 원료 용액에 열이 발생하는 것을 막기 위해서 원료 용액의 주변에 ice bath를 장착하였다.

AAA로 나타낸 수용액은 다음과 같은 과정에 의해 제조되었다. $Ti(i-Pr)_4$ 에 acetylaceton을 1 : 2의 몰비로 첨가한 다음 $Ti(i-Pr)_4$ acetylaceton의 반응이 끝날 때까지 충분히 교반한다. 여기에 Pb-acetate와 Zr-oxyacetate의 혼합수용액에 넣고 4시간 정도 교반한다. acetylaceton은 Ti alkoxide와 몰비로 2 : 1까지 반응하며, 이 반응은 금속 알콕사이드의 침전(precipitation) 또는 겔화(gellation)을 방지한다고 보고되고 있다²⁾. 그러므로 이 $Ti(i-$

$Pr)_4$ 와 졸 안정화제로 사용된 acetylaceton의 혼합물에 증류수가 첨가되었을 때 수화반응이 단시간 내에 이루어지지 않는다. 이와 같은 과정으로 제조된 AAA용액은 약 0°C에서 수개월간 안정했다.

소결

소결연구를 행하기 위해서 원료 분말을 건식 성형한 후 100MPa의 압력으로 정수압 성형하였다. 이들 성형체를 1100, 1200°C에서 3시간동안 소결하였으며 소결온도까지의 승온속도는 10°C/min으로 고정하였고 소결후에는 상온까지 로냉하였다. PZT를 공기중에서 소결하면 고온에서의 PbO휘발이 심각한 문제가 되는 것으로 알려져 있는데 이를 억제하기 위해 알루미늄 용기 속에 $PbZrO_3$ 분말로 시편을 싼 후에 ZrO_2 분말을 덮어 소결하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2은 NNN 수용액과 ANN 수용액으로부터 900°C에서 제조한 미분말의 X-선 회절도형을 나타낸다. 원료용액이 NNN일 경우에는 약간의 $PbTiO_3$ 상을 포함하는 PZT분말이, 원료용액이 ANN일 경우에는 단일상의 PZT 미분말이 생성되었음을 알 수 있다. 그리고, PZT상을 나타내는 peak의 분리가 일어나지 않은 것으로 보아 제조된 미분말은 rhombohebral상으로 판단된다.

출발용액에서 15mol%가 과량으로 첨가된 Pb성분의 PbO peak가 나타나지 않았다. Sakurai등은⁹⁾ $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, $Zr(OC_2H_5)_4$, and $Ti(iso-OC_2H_5)_4$ 의 혼합알콜용액을 초음파 분무 열분해시켜 PZT 미분말을 합성하였다. 그들은 반응온도가 500°C에서 900°C로 증가하면서 $Zr/(Pb+Zr+Ti)$ 비는 일정하게 유지된 반면 $Pb/(Pb+Zr+Ti)$ 비는 감소했음을 보고했다. 그리고 분말의 $Zr/(Pb+Zr+$

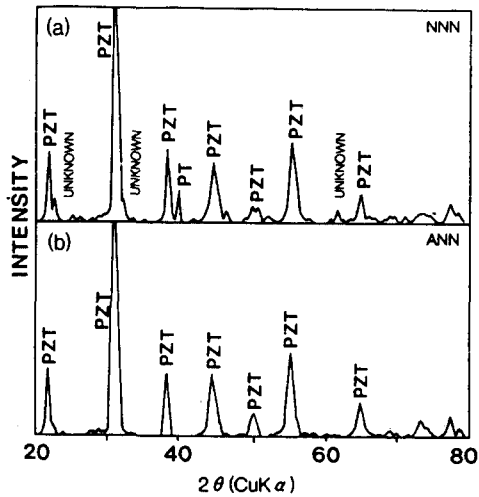


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the powders prepared from NNN and ANN source solutions at 900°C

Ti)비 보다 Pb/(Pb+Zr+Ti)비의 분포가 크게 나타남을 보고했는데, 이는 PbO가 약 900°C의 반응온도에서 휘발함을 보여준다. 그리고 PZT상에서의 PbO의 용해한계는 본 실험에서의 15mol% 과량에 비해 매우 작으므로, 본 실험에서 PbO peak가 나타나지 않은 것은 분무열분해 반응동안에 PbO성분이 휘발된 것 때문으로 판단된다.

Fig. 3은 AAN 수용액과 AAA 수용액으로부터 900°C에서 제조한 미분말의 X-선 회절도형을 나타낸다. NNN, ANN의 경우와 유사하게 대부분의 상이 PZT로 구성되어 있었는데, 원료용액이 AAN일 때는 약간의 PbTiO₃ 상을 포함하는 PZT분말이, 원료용액이 AAA일 경우에는 단일상의 PZT 미분말이 각각 생성된 것으로 나타났다.

Fig. 2와 Fig. 3으로부터 출발용액이 NNN, AAN일 경우에 PbTiO₃ 상이 나타나 있음을 알 수 있다. 일반적으로 고상반응을 통해 PZT를 합성할 때는 PZT의 생성전에 중간화합물로 PbTiO₃를 생성한 후 PbTiO₃와 PbO 및 ZrO₂가 반응하여 PZT를 형성한다고 알려져 있다^{2,3,13}. 그리고 Matsuo와 Sasaki는 PZT의 생성과정으로 다음과 같은 반응을 제안하였다¹⁴. 먼저 PbO와 TiO₂가 반응하여 PbTiO₃를 생성한 후 PbTiO₃의 일부분이 미반응 PbO, ZrO₂와 반응하여 ZrO₂ rich-PZT를

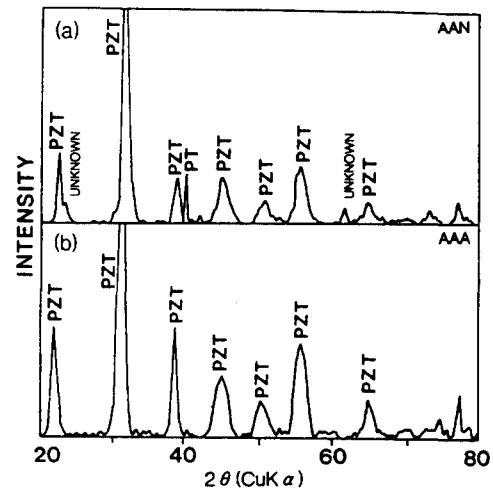


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the powders prepared from AAN and AAA source solutions at 900°C

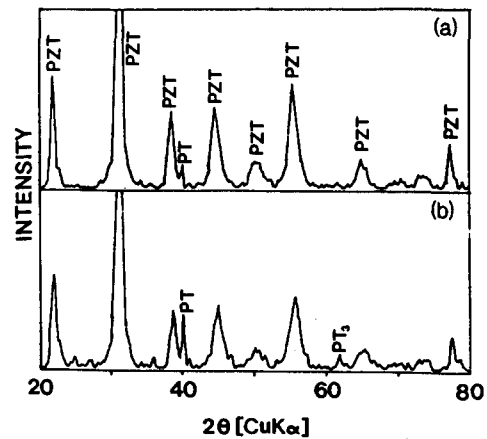


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the powders prepared from AAA source solutions at (a) 700 and (b) 800°C

형성하고 반응의 마지막 단계로 ZrO₂ rich-PZT와 PbTiO₃가 반응하여 단일상의 PZT를 형성하는 것이다. 그러므로 본 실험에서 제조된 미분말에서의 PbTiO₃상 역시 분무열분해 과정중의 중간화합물로 판단된다. 이를 확인하기 위해서 AAA 원료용액으로부터 700, 800°C에서 미분말을 합성했으며, Fig. 4에 그 X-선 회절도형을 나타내었다. 그림에서 분말

들의 상은 대부분 PZT로 이루어져 있지만, 반응온도가 700, 800°C에서 $PbTiO_3$ 상이 나타나고 온도가 700°C에서 900°C로 증가함에 따라 그 양은 감소함을 알 수 있다. (Fig. 3(b), Fig. 4 참조) 이는 $PbTiO_3$ 가 혼재하는 NNN, AAN의 경우에도 반응온도를 좀 더 높일 경우 순수한 상의 PZT 미분말을 제조할 수 있음을 간접적으로 시사한다. 이 가능성을 확인하기 위해서 NNN, AAN로부터 제조된 분말을 하소처리 했으며, 하소처리에 의해 $PbTiO_3$ 상이 없어지는 현상을 관찰하였다.

Fig. 5는 NNN, ANN, AAN, AAA등의 원료용액을 900°C에서 초음파 분무 열분해시켜 제조한 분말의 주사전자현미경사진이다. 그림에서 원료용액이 종류에 상관없이 분말은 구형의 모양을 가지고 있음을 알 수 있다. 분말의 입도분포를 알아보기 위해서 AAA 원료용액에서 제조된 약 300개의 미분말의 크기를 투과전자현미경사진으로부터 직접 측정하였으며, 그 분석 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 분말의 평균입경이 약 $1\mu m$ 이고, 최대분말의 크

기가 $3\mu m$ 를 넘지 않는 비교적 좁은 입도분포를 나타낸다. 원료물질이 NNN, ANN일 때 구형 이차입자의 표면에 표면기공이 다수 존재하는 반면 AAN, AAA의 경우에는 표면기공이 없음을 볼 수 있다.

일반적으로 초음파 분무 열분해법으로 제조된 분말의 모양은 원료염의 종류에 의해 크게 지배된다고 보고되고 있는데, 이는 원료염들의 온도증가에 따른 용해도변화, 고온에서 열분해반응의 급격한 정도, 석출된 염들의 물리 화학적 성질등이 최종분말의 모양에 큰 영향을 주기 때문이다.^{4), 15)} 금속이온의 종류에 따라 용해도와 열분해특성이 약간씩 다르기는 하지만, 보고된 바의 주된 공통점을 찾아보면 금속 알콕사이드나 금속 염화물인 경우 비교적 표면이 매끈하고 중공구조(hollow structure)가 적은 미분말이 합성되며 금속 질산염의 경우는 중공와 표면 기공을 가진 미분말이 자주 합성됨을 알 수 있다. 본 연구자는 Ba(NO)₃와 TiCl₄의 혼합수용액을 초음파 분무 열분해시켜 BaTiO₃ 구형미분말을 제조한 바

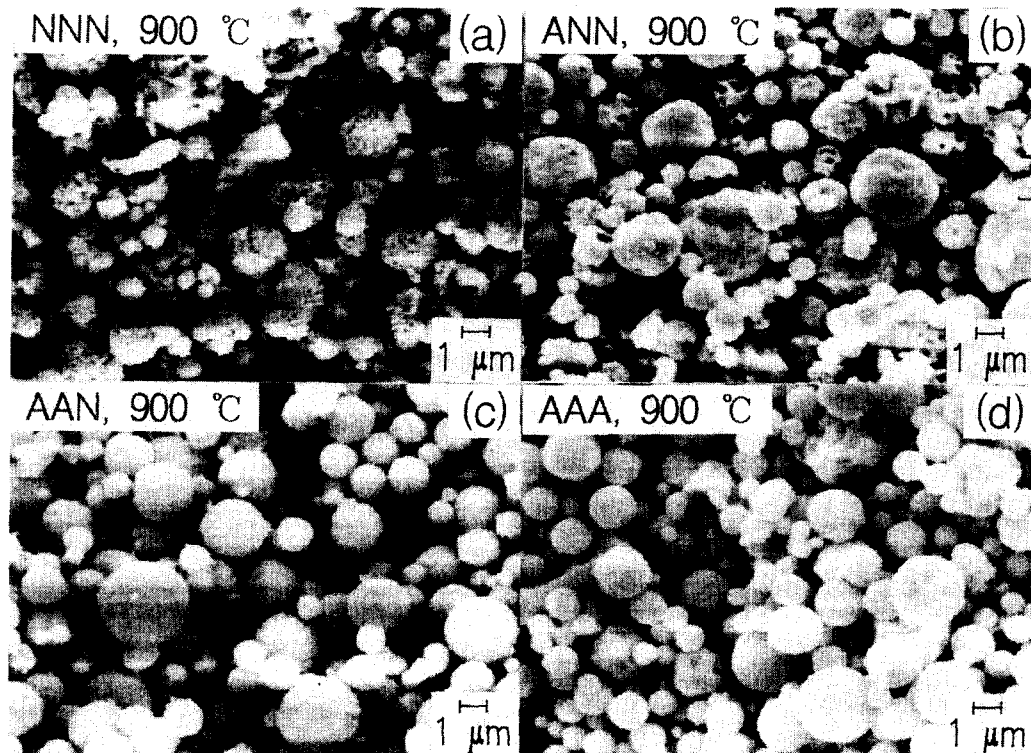


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the powders prepared from NNN, ANN, AAN, and AAA source solutions at 900°C

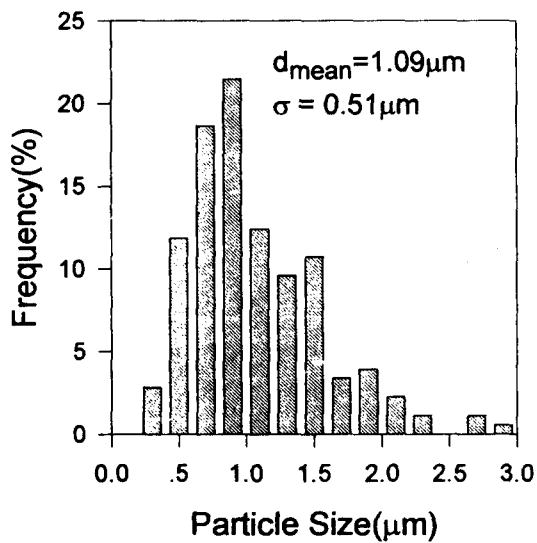


Fig. 6. Particle size distribution of the powders prepared from AAA source solution at 900°C. (d_{mean} and σ are arithmetic mean diameter and standard deviation of the particle diameters, respectively.)

있으며, 제조된 미분말이 본 실험에서의 매우 유사한 모양의 표면 기공을 가지고 있음을 관찰했다. 그리고 이 표면 기공은 Ba의 원료를 BaCl_2 로 바꾸었을 경우 거의 나타나지 않음을 관찰했다¹⁶⁾. 이는 BaTiO_3 구형미분말에서의 표면기공이 질산염의 분해에 의해 발생된 것이라는 것을 간접적으로 보여준다.

분무 열분해법에 의한 세라믹 미분말의 생성은 다음의 과정을 거친다. 우선 금속염 용액이 고온으로 이동되면서 용매의 증발이 일어나며, 용매의 증발 또는 수화반응에 의해 금속염이 석출되거나 수화물 침전층이 생성된다. 잔류용매의 증발과 함께 석출된 중간화합물의 열분해가 일어나 세라믹 미분말의 생성되고, 이후에는 생성입자끼리의 고상반응이 일어난다. 금속염의 용해도가 낮거나 온도의 증가에 따라 용해도의 증가가 크지 않으면 액적외로부터의 핵생성이 빨리 일어나 중공의 생성이 촉진된다. 한편, 액적외부에 생성된 중간화합물의 가스투과성과 가소성이 좋지 못할 경우에는 열분해 반응에 의한 gas와 잔류 용매의 방출에 의해 입자의 파괴 또는 표면기공의 생성등이 유발될 수 있다¹⁷⁾.

Fig. 5에 나타난 바와 같이, 표면기공은 원료염 용액에 질산염의 함량이 많을 수록 증가

함을 알 수 있다. 그리고 금속질산염을 원료 물질로 사용할 경우 표면기공이 자주 관찰된다는 사실로부터 본 실험에서의 표면기공은 질산염의 열분해특성에 기인한 것이라 해석된다. 즉 본 실험에서 질산염을 다량 포함하는 용액으로부터 석출된 중간화합물층은 가스투과성과 가소성이 좋지 않으며, 석출된 중간화합물의 분해반응이 급격히 일어나면서 구형 이차입자의 표면에 기공층이 생긴 것으로 판단된다.

전술한 바와 같이 원료용액의 종류에 따라 분말의 생성기구는 차이를 나타냄을 알 수 있다. 이중에서 비교적 분말의 상과 모양이 우수한 AAA 원료용액으로부터의 분말 생성 기구는 다음과 같이 판단된다. X-선 회절에서 나타난 PbTiO_3 상은 비교적 반응의 초기에 액적의 외부에서부터 생성될 것으로 볼 수 있다. 반응의 온도가 증가함에 따라 PbTiO_3 생성에 소모되고 남은 원료물질로부터 Zr-rich PZT상이 발생하고, 이후에는 Zr-rich PZT와 PbTiO_3 의 고상반응에 의해 순수한 PZT상이 형성될 것으로 판단된다. 그리고 이는 원료용액이 AAA 일 때, 반응온도의 증가에 따른 X-선 회절도형에 의해 뒷받침된다.

Fig. 7은 AAA를 원료용액으로 900°C에서 합성한 분말을 성형하여 1100, 1200°C에서 3시간 소결한 소결체의 미세구조이다. 치밀한 PZT 소결체의 미세조직을 보여주고 있고, 입자의 크기는 약 1~2 μm 이다. 비정상 입자성장이 관찰되지 않으며 비교적 균일한 입도분포를 가짐을 관찰할 수 있다. 이는 초음파 분무 열분해법에 의해 제조된 구형 이차입자의 입도분포가 좁아서 비정상 입자 성장이 억제되었기 때문으로 판단된다.

본 연구에서 분말의 상(phase)과 모양을 종합해서 고찰해보면, PbTiO_3 상이 없고 분말 모양이 균일하고 둥근 AAA의 경우가 분말특성이 우수하다. 한편, AAN으로 900°C에서 합성된 분말에서 나타나는 소량의 PbTiO_3 는 반응온도의 증가나 반응분위기의 변화에 의해 제거될 수 있을 것으로 판단되므로, 본 실험에서 초음파 분무 열분해법에 의한 PZT 미분말의 제조에 적합한 원료용액은 AAN과 AAA라고 판단된다.

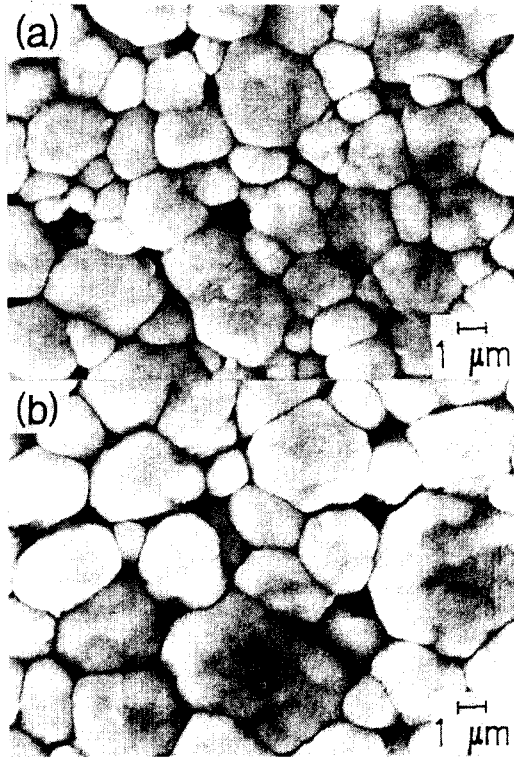


Fig. 7. Scanning electron micrographs of PZT sintered at (a) 1100 and (b) 1200°C for 3 hrs. (the powders prepared from AAA source solutions at 900°C.

4. 결 론

Pb, Zr, Ti의 질산염, 초산염, 알콕사이드 등의 조합으로 만들어진 혼합 수용액들을 초음파 분무 열분해시켜 구형의 Pb(Zr, Ti)O₃ 미분말을 합성하고, 원료 용액의 종류가 합성된 미분말의 상과 모양에 미치는 영향을 조사하였다. 합성된 미분말은 약간의 PbTiO₃를 포함하거나 포함하지 않는 Pb(Zr, Ti)O₃ 상을 나타내었으며, 원료염의 종류에 관계없이 구형의 모양을 나타내었다. 구형 이차입자의 표면에 표면기공이 발견되었는데, 원료용액의 질산염함량에 따라 그 수가 증가하는 것으로 보아 질산염의 열분해 특성에 기인되는 것으로 해석된다. 본 연구에서 초음파 분무 열분해법에 합성된 미분말의 상, 모양등이 분말특성을 고려할 때, Pb의 원료로서는 acetate, Zr의 원료로서는 oxyacetate, Ti의 원료로서는 oxynitrate 혹은 (isopropoxide + acetylacetonate)가 적합

한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. B. Jaffe, W.R. Cook Jr. and H. Jaffe, in "Piezoelectric Ceramics"(Academic Press, New York, 1971)
2. S.S. Chandratreya, R.H. Fulrath and J.A. Pask, "Reaction Mechanisms in the Formation of PZT Solid Solutions," J. Am. Ceram. Soc., 64(7), 422(1983)
3. B.V. Hiremath, A.I. Kolar, and J.V. Biggers, "Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate solid Solution," J. Am. Ceram. Soc., 66(11), 790-793(1983)
4. D.W. Sproson and G.L. Messing, "Ceramic Powder Synthesis by Thermal Reaction of Atomized Solutions"; pp. 99-108 in Advances in Ceramics, Vol. 21, Ceramic Powder Science, Edited by G.L. Messing, K.S. Mazdhyasni, J.M. McCauley and R.A. Haber, American Ceramic Society, Westerville, OH, (1986)
5. Jong-Heun Lee and Soon-Ja Park, "Preparation of Spherical TiO₂/SnO₂ Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis and its Spinodal Decomposition," J. Mater. Sci.; Materials in Electronics, 4, 254-258(1993)
6. H. Anderson, T.T. Kodas and D.M. Smith, "Vapor Phase Processing of Powders : Plasma Synthesis and Aerosol Decomposition," Am. Ceram. Soc. Bull. 68(5), 996-1000(1989)
7. Jong-Heun Lee and Soon-Ja Park, "Preparation of Spherical SnO₂ Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis," J. Am. Ceram. Soc., 76(3), 777-780. (1993)
8. Jong-Heun Lee, Hyung-Jin Cho, and Soon-Ja Park, "Preparation of Spherical TiO₂ Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis," Ceramic Transactions Vol. 22.: Ceramic Powder Science IV edited by G.L. Messing, S. Hirano, and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville.

- OH, pp 39-44 (1991)
9. O.Sakurai, M.Miyauchi, N.Mizutani, and M.Kato, "Preparation of Pb(Zr, Ti)O₃ Spherical Particles and Their Compositional Fluctuation by Spray Pyrolysis," J. Ceram. Soc. Jpn., 97(4), 407-412(1989)
 10. T.J. Gardner, D.W. Sproson, and G.L. Messing, "Precursor Chemistry Effects on Development of Particulate Morphology During Evaporative Decomposition of Solutions," Mater. Res. Symp. Proc, Vol. 32, 227-232(1984)
 11. S.C. Zhang and G.L. Messing, "Synthesis of Solid, Spherical Zirconia Particles By Spray Pyrolysis," J.Am. Ceram. Soc. 73 (1), 61-67(1990)
 12. A. Yamamoto and S.Kamakawa, "Structure of the Reaction Products of Tetraalkoxytitanium with Acetylacetone and Ethyl Acetoacetate," J.Am. Ceram. Soc., 79, 4344(1957)
 13. D.L. Hankey and J.V. Biggers, "Solid-State Reactions in the System PbO-TiO₂-ZrO₂" J.Am. Ceram. Soc., 64, 172-173 (1981)
 14. Y. Matsuo and H. Sasaki, "Formation of Lead Titanate-Lead Zirconate Solid Solution," J.Am. Ceram. Soc., 48(6), 289-291(1965)
 15. Hyoung-Jin Cho, Jong-Heun Lee, and Soon-Ja Park, "Preparation of BaTiO₃ Fine Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis," Ceramic Transactions Vol 22.: Ceramic Powder Science IV edited by G.L. Messing, S. Hirano, and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, pp51-56(1991)
 16. 한국과학재단 목적기초 보고서, KOSEF 89-04-03-10, "페로브스카이트형 화합물의 합성연구," 1992.10, pp137-234
 17. D.H. Charlesworth and W.R. Marshall, Jr., "Evaporation from Drops Containing Dissolved Solids," J. Am. Inst. Chem. Eng., 6(1), 9-23(1960)