

## PZT 분말 제조를 위한 수열합성 조건에 관한 연구

정성택, 이기정, 서경원

아주대학교 화학공학과, 수원, 441-749

## Studies on hydrothermal synthetic conditions for preparation of PZT powders

S.T. Jung, K.J. Lee and K.W. Seo

*Department of Chemical Engineering, Ajou University, Suwon 441-749, Korea*

요 약 수열합성법을 이용하여 1~3  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기를 갖는 균일한  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT)분말을 제조하였다. 출발물질의 종류에 따라 반응조건이 다소 차이를 보였지만, 일반적으로 10 M의 KOH를 광화제로 사용하여, 180°C 이상에서 2시간 동안 반응시켜 PZT 분말을 합성할 수 있었다. 또한, 광화제의 농도, 수열반응 온도, 그리고 반응시간이 증가할수록 균일상의 분말이 형성됨을 보였다.

Abstract  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT) ceramics were prepared with uniform particle size of 1~3  $\mu\text{m}$  by hydrothermal synthesis at various conditions, such as hydrothermal reaction temperature, concentration of mineralizer and reaction time. PZT ceramics were formed above 180°C for 2 hrs reaction using 10 M KOH solution as a mineralizer, but reaction condition was slightly different by starting materials. Morphology and characterization of PZT powders were investigated by XRD and SEM. By increasing the reaction temperature, KOH concentration and reaction time, the composition of the PZT phase tended to be homogeneous phase.

### 1. 서 론

기계적 에너지를 전기적 에너지로 또는 그 역으로 변환시켜 주는 압전재료는 가스라이

터의 착화소자나 압전부저(buzzer) 등에 사용되며, 그 외에 공진자(resonator), 압전필터(filter) 등의 전자제품에 사용된다. 이러한 압전성을 나타내는 재료중 가장 널리 이용되

는 것이 페롭스카이트 구조를 갖는 PZT계 세라믹이다[1]. PZT계 세라믹의 전기적 성질은 출발물질의 특성 및 제조 조건에 많은 영향을 받으며, 조성의 변화에 의하여 물성이 크게 변한다.

특히 최대의 유전 및 압전 특성을 가지고 있는 Zr/Ti=52/48인  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  세라믹(PZT)은  $\text{BaTiO}_3$ 보다 큰 압전성을 나타내며, 퀴리온도가  $300^\circ\text{C}$  이상으로 열에 대한 안전성이 뛰어나 상업적으로 널리 사용되고 있다[2,3].

Zr/Ti=58/42인 PZT 결정은 정방정상과 능면체상의 상경계(Morphotropic Phase Boundary, MPB)가 존재한다. 이 상경계(MPB)는 특정 조성에 위치하지 않고 비교적 넓은 조성범위에 걸쳐 능면체상과 정방정상이 공존하는 영역으로 되어있으며 온도에 대해서는 독립적이다[3]. 이러한 상이 공존하는 원인으로는 열역학적 안정성, 조성의 불균일성, 내부응력 등의 여러 가지 이론들이 제시되고 있다. Isupov[4]는 상경계(MPB)가 정방정상과 능면체상이 모두 안정한 넓은 영역으로 되어 있다고 보고하였으며, 상대적 조성에 따라 열역학적으로 안정한 조성의 영역이 겹치며 이 조성 영역에서의 각 상의 물리적 성질은 조성에 따라 변한다고 주장하였다. 또한 Benguigui등[5]은 상평형도에서 두 상이 만나는 경계에서는 열역학의 상법칙에 의하여 항상 두 상이 공존하므로 PZT 세라믹스의 상경계(MPB)에서도 두 상이 공존하며, 공존하는 조성의 범위는 제한되어 있다고 보고하였다. 이때 조성의 변화에 따라 각 상의 격자상수 및 물리적 특성은 변하지 않고 단지 상대적인 양만 변한다고 보고한 바 있다. 또한 Kakegawa등[6]은 일반적으로 고상반응법으로 제조한 PZT 세라믹스는 약 10 mol%의 화학조성의

불균일에 해당하는 격자상수의 변동이 있음을 보고하였다. 따라서 그들은 이제까지 보고된 상공존의 원인을 고상반응으로 제조할 경우에는 피할 수 없는 화학조성의 불균일성이라고 주장하였다. 또한 T. Kala[7]는 상공존의 원인을 시편내의 존재하는 내부응력이라고 주장하였는데, 그는 MPB 조성을 갖는 PZT 세라믹스를 급냉하거나 외부전계 또는 응력을 가하면 X선의 회절 모양이 변한다는 사실을 알아내어 상공존의 원인을 재료 내에 발생하는 국부적인 응력이라고 보고하였다. 이와 같이 상공존의 원인에 대해서는 아직까지 논란이 많이 되고 있다.

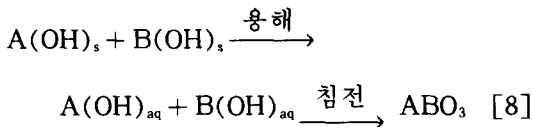
현재 산화물 세라믹 분말은 Table 1에서 나타낸 것과 같이 고상법과 액상법으로 제조하며, 액상법으로는 일반적으로 졸-겔법, 침전법, 수열합성법으로 나뉘어진다.

첨단분야에 이용되는 세라믹 소재의 원료는 99.9% 이상의 순도, 화학적 균질성, 또한 특정한 용도에 맞는 입자의 모양과 크기 등을 필요로 한다. 고상반응법에서는 입자가 크고 혼합도가 낮으며 반응온도가 높아 열처리 과정에서 입자들의 강한 화학적 결합으로 인해 분쇄가 어려운 응집체를 형성한다. 이에 반해 용액상태를 이용하는 액상법은 저온에서 분말의 합성이 가능할 뿐만 아니라 순도, 입자의 크기 및 모양, 입자의 응집현상 등의 조절도 가능하다[8].

수용액으로부터의 침전 생성에 의한 방법 중 하나인 수열합성법이란 금속염, 산화물, 수화물 혹은 금속 분말을 용액상태나, 현탁액 상태에서 합성하거나 결정을 성장시키는 방법을 말하는데 먼저 용해도가 낮은 결정을 고온 고압하에 용해시키고, 그 용액에서 9정된 새로운 결정입자를 석출시킨다.

Table 1  
Advanced oxide powder process comparison [8]

	Conventional	Sol-gel	Coprecipitation	Hydrothermal
Cost	Low-moderate	High	Moderate	Moderate
State of development	Commercial	R & D	Commercial/ demonstration	Commercial/ demonstration
Composition control	Poor	Excellent	Good	Excellent
Morphology control	Poor	Moderate	Moderate	Good
Powder reactivity	Poor	Good	Good	Good
Purity (%)	< 99.5	> 99.9	> 99.5	> 99.5
Calcination step	Yes	Yes	Yes	No
Milling step	Yes	Yes	Yes	No



용액 중에서 침전을 생성시키는데 있어서 용액 중에 용해되어 있는 이온이나 분자로부터 핵을 형성하는 것이 중요한 역할을 담당한다. 그 이유는 핵의 형성이 침전입자의 크기, 모양, 구조 등 원료분말의 특성에 크게 영향을 미치기 때문이다. 일반적으로 침전입자의 생성과정은 결정핵의 발생과 성장의 2가지 과정으로 나누어진다. 액상 중에 있는 침전성분의 농도가 용해도 이상이 되면 준 안정영역에 들어가게 되고, 또한 어느 농도에 달하면 결정핵의 발생이 일어난다. 과포화 상태는 열역학적으로 극히 불안정한 상태임에도 불구하고 일반적으로 즉시 결정이 석출되지 않는 준 안정상태에 놓이게 된다. 준 안정상태에서 안정상태로 변화하기 위해서는 자유에너지 변화가 감소되는 공정이 필요하고 이 과정에서 결정핵이 형성되어 결정이 석출된다. 즉 과포화 상태에서는 원자 또

는 이온 분자의 운동에너지가 크기 때문에 용액의 요동(fluctuation)에 의해 입자들이 충돌하게 되어 결정씨앗(embryo)이 만들어지며, 이것이 어느 크기를 넘으면 새로운 결정핵(nucleus)으로 발달하게 된다. 그래서 과포화도가 높아질수록 핵 생성에 필요한 에너지는 작아지게 된다. 과포화용액을 만들기 위해서는 온도에 따른 용해도의 변화를 이용하거나, 또한 다른 물질을 넣어 용질의 용해도를 변화시킨다[9,10].

수열합성법의 일반적인 방법은 금속과 무기 산화물 및 수화물을 반응용액과 결정성장에 필요한 첨가제를 혼합하여, 현탁액을 반응기인 고압반응기에 넣고 300℃와 100 MPa의 온도와 압력내에서 합성 또는 성장시키는 것이다[11,12]. 이러한 조건에서의 수열합성으로부터 고르게 조절된 모양과 균일한 10 μm 이하의 미세분말을 얻을 수 있다. 또한 PZT 제조에 있어서 하소단계가 있는 공정들은 고체의 원료들을 혼합, 분쇄하여 약 800~1000℃에서의 열처리를 통하여 미리 고상반응을 일으킨 후 다시 분쇄공정을 통하

여 분말을 얻는다[8]. 그러나 수열합성법은 하소단계와 분쇄공정이 필요 없어 공정이 단순하고 에너지면으로 공정효율이 좋으며 분쇄시 불순물이 침투하는 문제가 해결됨으로써 순도가 높다. 또한 입자간의 응집이 일어나지 않아 성형과정에서 분산이 용이한 장점이 있으며 복잡한 조성을 지닌 분말을 합성할 때 원자 규모의 화학적 균질성을 향상시킬 수 있다. 그리고 분말의 크기가  $1 \mu\text{m}$  이하의 미세분말을 제조할 수 있어 전자제품이 소형화가 되어가며 꼭 필요한 공정이다. 수열합성법은 현재 실용화 단계에 있으며 이미 상업적으로 생산되는 분말도 있다[8]. 이와 같은 수열합성법은 입도분포가 고르고, 결정상이 균일한 미세 분말을 합성할 수 있으며, 공정이 비교적 단순하다. 또한 반응조건에 따라 입자의 크기나 형태를 제어할 수 있다 [12].

본 실험은 액상법중의 하나인 수열합성법을 사용하여 PZT 분말의 합성에 영향을 주는 인자들을 찾아내고, 최적의 합성조건을 알아내는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험 방법

PZT 합성에 사용된 시약은 특급 시약인  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Shinyo社),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Junsei社),  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  (Aldrich社),  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  (Junsei社)와  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Junsei社)을 출발물질로 사용하였고,  $\text{KOH}$ (Shinyo社)를 광화제로 사용하였다. 수열합성을 위해 사용한 반응기(autoclave)는 내부의 부식 방지를 위해 테프론 라이너를 부착시킨 1000 ml용량의 고압반응기를 사용하였다.

PZT 분말의 합성조건에 대한 출발물질의 영향을 알아보기 위하여, 네 가지 유형의 조합(Table 2)으로 수열반응시켰다. 반응시약의 조제는 0.5 M의 B 수용액과 0.5 M의 C 수용액을 혼합시킨 후, 고압반응기에 이 혼합용액과 0.5 M의 A 수용액을 넣고 광화제로서 5 M과 10 M  $\text{KOH}$  용액을 첨가하여 반응시켰으며, 알콕사이드(alkoxide)계의 시약은 에탄올을 용매로 사용하였다.

또한, PZT 분말 제조시 요구되는 수열반응 온도를 알아보기 위하여 각각 130, 150, 180, 200, 220 $^\circ\text{C}$ 로 수열반응시켜 온도변화에 따른 영향을 조사하였으며, 광화제의 첨가량을 10, 20, 30, 50 vol%로 변화시켜 광화제 첨가량에 따른 영향도 확인하였다. 또한 반응시간의 변화에 따른 합성의 영향을 알아보기 위해 1, 2, 5, 10시간으로 수열반응시켰다.

Table 2  
Combination of starting materials for the hydrothermal reactions

Type	Starting materials			Mineralizer
	A	B	C	
I	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{KOH}$
II	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{KOH}$
III	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{KOH}$
IV	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{KOH}$

생성된 물질은 먼저 10% 초산 수용액과 에탄올로 세척하고 증류수로 충분히 반복 세척해서 여과시킨 후 건조시켰다. 완전히 건조된 시료를 XRD와 SEM을 이용해서 물성의 특성을 비교·분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 수열반응 온도에 따른 합성물의 XRD 결과이다. 10 M의 KOH 용액을 20 vol% 첨가했을 때, Type I과 Type II의 조합으로 수열합성한 경우, 모두 150°C에서는 결정상이 미약한 무정형의 형태가 되는 반면에 180°C에서는 결정상이 나타남으로서 안정된 PZT결정이 수열반응을 통해 합성됐음을 보여준다. 이같은 결과는 광화제로 10 M KOH 20 vol%를 첨가한 경우 출발물질과는 관계없이 180°C의 수열반응 온도가 필요함을 알 수 있다. Type I의 조합으로 수열반응시키는 경우 PZT합성의 반응 메카니즘은  $\text{PbTiO}_3$ 의  $\text{Ti}^{4+}$ 가  $\text{Zr}^{4+}$ 로 치환되며 형성되는

것이 아니라, 바로 PZT가 형성되는 것으로 알려져 있다. 같은 조건에서  $\text{PbTiO}_3$ 나  $\text{PbZrO}_3$ 의 합성보다 낮은 온도에서 이루어지며, 그 이유는 PZT의 고상액(solid solution) 중에서  $\text{Zr}^{4+}$ 와  $\text{Ti}^{4+}$ 의 통계적 분포로 인해 PZT계의 엔트로피는 증가하게 되어 결국  $\Delta G$ 가 감소하기 때문이라고 보고된 바 있다 [12].

Fig. 2는 광화제의 첨가량에 따른 수열합성물의 XRD 결과이다. Type III의 조합으로 수열합성시켰으며, 반응조건은  $\text{Pb}/(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}) = 1.2$ 이고 180°C에서 수열합성시킨 경우이다. 광화제로서 10 M KOH 용액을 10 vol% 첨가하여 반응시켰을 때 합성물은 완전 무정형의 형태로 나타나며, 20 vol%를 첨가하여 반응시켰을 때는 PbO의 결정상이 미약하게 발달된 무정형의 형태이다. 또한, 광화제를 30 vol%와 50 vol%를 첨가했을 때는 안정된 PZT의 결정상을 얻을 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 180°C에서 2시간 동안 수열합성시켰을 때 안정된 PZT의 결정상을 얻기 위해서 광화제로 10 M의 KOH 용액이

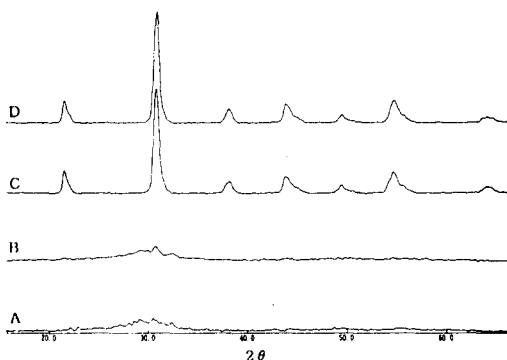


Fig. 1. XRD patterns of products formed at different temperature (A : 150°C Type I, B : 150°C Type II, C : 180°C Type I and D : 180°C Type II, reaction time : 2 hrs, 10 M KOH 20 vol% ).

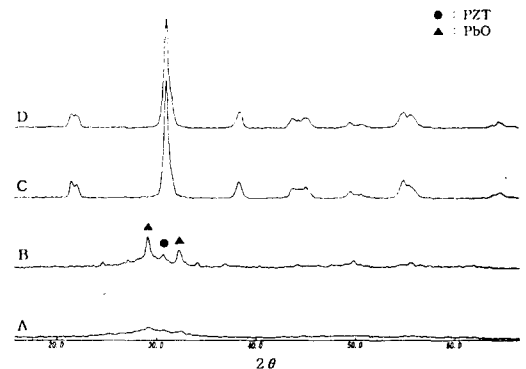


Fig. 2. XRD patterns of products formed with different adding amount of 10 M KOH (A : 10 vol%, B : 20 vol%, C : 30 vol% and D : 50 vol%, using Type III, reaction time : 2 hrs, at 150°C ).

30 vol% 이상 요구됨을 알 수 있다.

광화제 첨가량이 많을수록 더 낮은 온도에서 합성이 일어남을 확인할 수 있는데 그 이유는 광화제가 용매와 같은 역할을 하여 순간적으로 온도를 올리는 역할과 동일하게 용질의 용해도를 증가시켜준다. 따라서 낮은 온도에서도 용질을 포화시켜 줄 수 있기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 3은 수열합성의 반응시간에 따른 수열합성물의 XRD 결과이다. 출발물질은 Type IV로 조합했으며, 10 M의 KOH 용액을 20 vol% 첨가하여 150°C에서 수열반응시켰다. 1시간 반응시켰을 때 합성물은 PbO의 결정상이 미약하게 생성된 무정형의 형태를 나타내며, 2시간 반응시켰을 때는 PbO의 결정상은 사라지며 PZT의 결정상이 발달된 상태를 보이고 있다. 반응시간을 길게 하여 5시간, 10시간을 반응시켰을 때는 모두 안정된 PZT의 결정상을 얻을 수 있었다. 시간의 변화에 따른 PZT 결정의 (101) 면에 대한 회절강도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 5는 10 M의 KOH 용액을 30 vol%

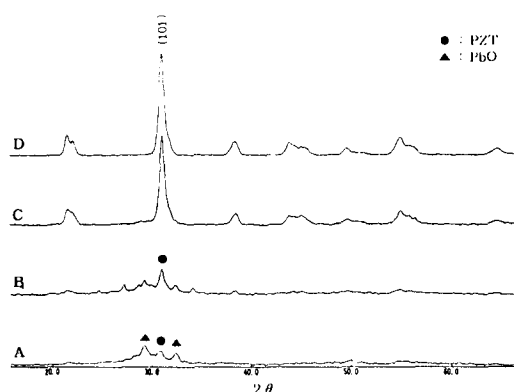


Fig. 3. XRD patterns of products formed with reaction time (A : 1 hr, B : 2 hrs, C : 5 hrs and D : 10 hrs, using Type IV, 10 M KOH 20 vol%, at 150°C ).

첨가하여 150°C에서 수열합성시켰을 때 출발시료의 조합에 따른 합성물의 XRD 결과이다. Type I의 조합으로 반응시켰을 때는 무정형의 형태를 나타내 보이지만, Type II, Type III과 Type IV를 출발물질의 조합으로 반응시킨 합성물은 안정된 PZT의 결정상을 얻을 수 있었다. Fig. 5에서 PZT 결정의

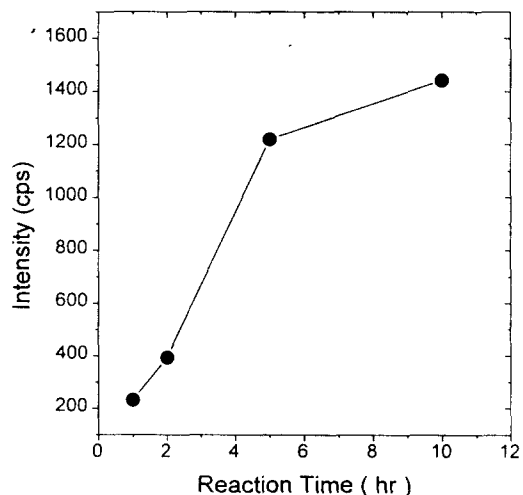


Fig. 4. Intensity changes of (101) phase with reaction time.

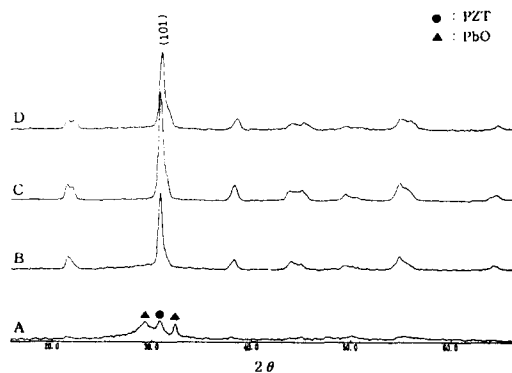
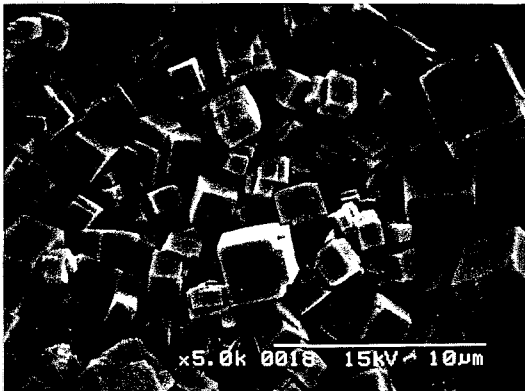


Fig. 5. XRD patterns of products formed by using various starting materials (A : Type I, B : Type II, C : Type III and D : Type IV, reaction time : 2 hrs, 10 M KOH 30 vol %, at 150°C ).

(101) 면에 대한 회절강도를 살펴보면 Type III의 강도가 가장 크게 나타내진다. 이것으로 같은 조건에서의 PZT 합성은 Type III의 조합이 용이함을 알 수 있었다.

수열합성공정을 통해 제조한 PZT 분말은 입자의 크기가  $3\ \mu\text{m}$ 이하로 비교적 결정상이 균일한 입방체의 분말로 확인됐다. Fig. 6은 Type II 조합으로 수열합성한 결정분말의 SEM 사진이다. (a)는  $180^\circ\text{C}$ 에서 반응시켰으며  $2\sim 3\ \mu\text{m}$  정도의 입자 크기를 보여주고 있다. (b)는 동일한 조건에서  $200^\circ\text{C}$ 로

반응시켰으며  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 의 입자 크기를 보이며  $1\ \mu\text{m}$ 이하의 크기를 가진 결정들도 다수 보인다. 이같은 결과는 같은 조건에서 합성 온도가 높을수록 더 작은 입자가 생성된다는 사실을 보여주고 있다. Fig. 7는 Type I의 조합으로 광화제를 달리하여 수열합성시킨 분말의 SEM 사진이다. 광화제 10 M의 KOH를 20 vol% 첨가하여 반응시킨 (a)는 주된 입자의 크기가  $3\ \mu\text{m}$ 인데 반해, 50 vol% 첨가하여 반응시킨 (b)는  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 의 크기를 갖으며, 응집현상이 관찰되었다. 이와

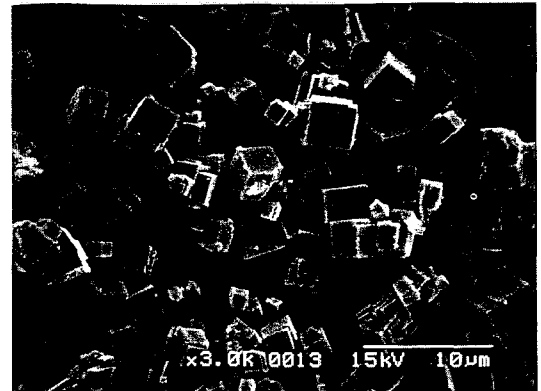


A

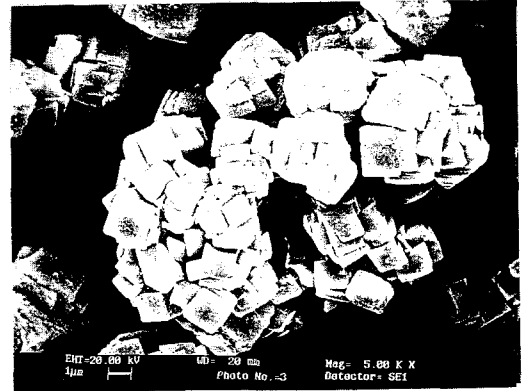


B

Fig. 6. SEM micrographs of PZT powders formed by the hydrothermal reaction (A :  $180^\circ\text{C}$  and B :  $200^\circ\text{C}$ , Type II, 2 hrs, 10 M KOH 20 vol%).



A

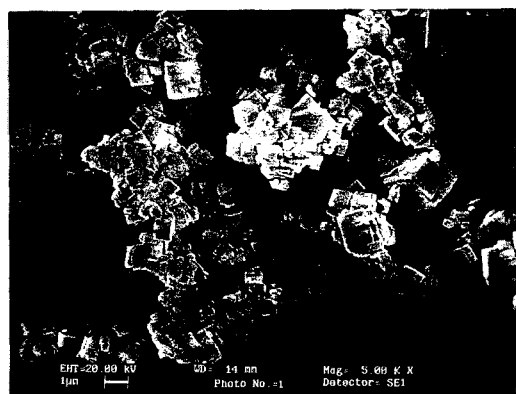


B

Fig. 7. SEM micrographs of PZT powders formed by the hydrothermal reaction (A : 10 M KOH 20 vol% and B : 10 M KOH 50 vol% , using Type I , 2 hrs, at  $180^\circ\text{C}$ ).



A



B

Fig. 8. SEM micrographs of PZT powders formed by the hydrothermal reaction (A : Type III, 10 M KOH 20 vol%, 2 hrs, at 180 °C and B : Type IV, 10 M KOH 20 vol%, 10 hrs, at 150 °C).

같은 결과로부터 수열합성시에는 반응온도가 높을수록 안정된 결정형을 얻을 수 있었고, 광화제의 양이 많이 첨가될수록 입자의 크기가 작아지는 경향이 있음을 알 수 있었는데, 그 이유는 입자의 생성 속도가 상대 과포화에 크게 의존하기 때문에 반응온도와 광화제 첨가량이 증가할수록 상대 과포화도가 증가해서 급격하게 많은 핵이 생성되어 입자의 크기가 작아진 것으로 사료된다. Fig. 8은

Type III의 조합으로 (A)는 Fig. 6 (A), Fig. 7 (A)와 같은 반응조건으로 수열합성시켜 얻은 분말로서 다른 Type I, Type II와 동일하게 입방체의 결정형태를 가지며, 3  $\mu\text{m}$ 의 입자크기를 가지고 있다. (B)는 Type IV의 조합으로 150 °C에서 10시간 동안 수열합성시켜 얻은 분말이다. 동일하게 입방체의 형태를 가지고 있으며 입자의 크기는 1  $\mu\text{m}$  이하의 크기를 갖은 매우 미세한 분말이다.

#### 4. 결 론

수열합성법으로 입자의 크기가 1~3  $\mu\text{m}$  정도인 PZT의 결정분말을 제조 할 수 있었으며, 수열합성은 수열반응 온도, 광화제의 첨가량과 반응시간에 크게 영향을 받았다. 또한, 합성조건은 출발물질의 종류에 따라 다소 차이를 보였다. 수열반응 온도가 고온일수록, 광화제의 첨가량이 많아질수록 안정된 균일상의 PZT 결정분말을 제조할 수 있었으며, 보다 더 미세한 입자들을 얻을 수 있었다. 또한 광화제의 첨가량을 증가시켜서 분말제조에 필요한 수열합성의 온도를 낮출 수 있었다. PZT 분말을 제조하기 위해서는 수열 반응 온도가 180 °C일 때 2시간 이상의 수열반응 시간이 요구됐고 수열반응 온도가 150 °C에서는 5시간 이상의 수열반응 시간이 요구됐다.

출발물질의 조합에 따라 PZT 분말의 합성 조건에 차이를 보였는데  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 과  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 을 출발물질로 사용했을 때, 수열합성 온도를 낮출 수 있었고 광화제의 첨가량을 줄일 수 있었다.

감사의 글



본 연구수행에 많은 조언을 주신 아주대 재료공학과 최승철 교수님께 진심으로 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] 김종선, 월간세라믹스 3(21) (1990) 78.
- [ 2 ] D. Dong, K. Murakami, S. Kaneko and M. Xiong, J. Ceram. Soc. Jpn. 101(10) (1993) 1090.
- [ 3 ] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, Academic Press, (1917).
- [ 4 ] V.A. Isupov, Sov. Phys. Solid State 12 (1970) 1084.
- [ 5 ] P. Ari-Gur and Benguigui, Solid State Commun. 15 (1974) 1077.
- [ 6 ] K. Kakegawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura and S. Shirasaki, Solid State Commun. 24 (1997) 769.
- [ 7 ] T. Kala, Ferroelectric Lett. 7 (1987) 131.
- [ 8 ] 이종근, 무기재료원료공학 (반도출판사, 서울, 1990) pp. 374-387.
- [ 9 ] A.A. Chernov, Modern Crystallography III : Crystal Growth (Springer-Verlag, Berlin, 1984) pp. 353-414.
- [10] W.J. Dawson, Ceram. Bull. 67(10) (1988) 1673.
- [11] 김문영, 신홍자, 요업재료의 과학과 기술 9(3) (1994) 258.
- [12] H. Cheng, J. Ma, B. Zhu and Y. Cui, J. Am. Ceram. Soc. 76(3) (1993) 625.