

## Ammonia gas를 침전제로 이용한 PZT 미분말의 합성

현성호 · 김정환 · 이한철\* · 허유행\*\*

경민대학 소방안전관리과 · 인하대학교 생물 · 고분자 · 화학공학부\* · 서울보건대학\*\*

## The Preparation of PZT Fine Powder Using Ammonia Gas as a Precipitator

Seong-Ho Hyun · Jung-Hwan Kim · Han-Chul Lee · Yun Haeng Hur\*

*Dept. of Fire Safety Management, Kyung Min Colleg  
School of Chemical, Polymer & Biological Eng., In Ha Univ.\*  
Seoul Health College Sung Nam Korea\*\**

### Abstract

In this study, the synthesis of PZT powder by bubble column reactor was investigated at various reaction conditions. As a result, the volume % of NH<sub>3</sub> gas used as a precipitator had no effect on the synthesis, but the more research is needed to control particle size.

As a carrier gas, Ar, O<sub>2</sub> and air only increased the stirring effect but had no effect chemically on the synthesis. The calcination temperature of prepared PZT powder was about 500-600°C and the meanparticle size of synthesized PZT powder was about 0.17 μm. The grain size of sintered body is about 0.5~3 μm and this is similar with the value of commercial products.

### I. 서 론

현대 산업사회의 발달로 고기능성을 갖는 재료의 개발이 필요하게 되었으며, 특히 전기·전자적인 기능을 갖는 재료의 필요성은 크게 부각되었다. 이러한 전자재료 중에서도 기계적인 신호를 전기적 신호로 변화하거나 전기적인 신호를 기계적인 신호로 변화하는 압전 세라믹 재료로 perovskite 구조를 갖는 BaTiO<sub>3</sub>가 1947년에 최초로 발견되어 그 후 지속적인 연구로 희토류 원소나 Mn, Co, Ni 등을 일부 첨가하면 특정온도에서 저항이 급격히 상승하는 PTCR(positive Temperature Coefficient

of Resistance)을 나타낸다는 사실이 발견되었다. 이러한 압전특성이나 PTCR 특성은 Thermistor, Varistor, gas sensor 등의 응용을 가능하게 하였다. 그러나 BaTiO<sub>3</sub>의 경우 PTCR이나 압전특성이 소멸되는 curie temperature(이하 T<sub>c</sub>)가 약120°C 정도로 저온이기 때문에 실용화에 있어서 온도 안정성이 낮다. 따라서 보다 고온에서 압전성이나 PTCR 특성을 갖는 재료에 대한 연구 과정에서 BaTiO<sub>3</sub>와 동일한 구조를 갖는 PbTiO<sub>3</sub>나 PbZrO<sub>3</sub>의 경우 T<sub>c</sub>가 약 230°C 정도로 고온을 갖는 것을 발견하였으며, 특히 PbTiO<sub>3</sub>와 PbZrO<sub>3</sub>가 특정한 조성(물비로 47:53, MPB 조성)을 갖는 Pb(Zr·Ti)O<sub>3</sub>의

경우 상정이가 온도에 의존하지 않고 고 유전율, 고결합인 상태가 넓은 온도 범위에서 유지되어 압전 세라믹의 응용에 적합한 재료이다. 또한 Tc가 300°C로 높기 때문에 온도 안정성도 좋으며, 조성을 약간 변화시키거나 비량의 첨가물을 첨가하는 경우 특성을 크게 향상시켜 사용 목적에 맞는 재료를 개발할 수 있는 장점이 있다.

한편 세라믹스를 전자재료로 응용하기 위해서는 고순도, 초미립이어야 하며 화학적으로 균일한 조성을 갖아야 한다. 이러한 세라믹스의 제조방법으로는 고상법과 액상법이 개발되었다. 이 중에서 고전적인 방법인 고상법의 경우 원료물질인 산화물이나 탄산화물등을 화학조성에 맞게 혼합하여 고온반응을 통하여 세라믹스를 제조하는 방법으로서 고체상태의 분말의 균일한 혼합이 어렵고, 고온의 반응온도가 필요한 단점이 있으며<sup>18)</sup>, 이러한 혼합의 불균일성과 고온의 반응온도로 인해 화학적으로 균일한 세라믹스의 제조에 어려움이 있다. 따라서 고상법의 단점을 보완하기 위하여 개발된 액상법으로 sol gel법, 침전법, 수열합성법, 화학물 침전법등<sup>19)</sup>이 있으나, 현재까지 개발된 이러한 방법들은 대부분 고가의 반응원료, 고온의 반응온도, 긴 반응시간, 반응조건의 제어가 어려운 단점이 있으므로 대량생산이 매우 어려운 실정이다.

그러나 이상의 여러 제조공정들중에서 경제성의 측면에서 공업화의 가능성이 높은 공정은 침전법으로 볼 수 있으나 앞서 언급한 바와 같은 단점이 있으며, 특히 침전과정에 많은 시간이 소요되며 침전 조작상의 기술적인 문제로 인해 연속공정이 어렵고 침전조업시 기술상의 단점이 대두될 것으로 예견된다. 바로 이러한 점이 침전법 공정에 대한 공업화의 걸림돌이 되는 것이다.

따라서 본 연구에서는 진보<sup>13)</sup>에서 언급한 바와 같이 기존의 침전법의 문제점을 보완할 수 있는 방법으로 침전제로 직접 기상의 NH<sub>3</sub> gas를 이용하여 연속생산공정을 통해 실용화에 매우 효과적인 화학반응기인 기포탑반응기를 이용하여 고기능성을 갖는 고순도의 PZT 미분말의 제조공정을 확립하고자 하였다. 이를 위하여 반응 변수로서 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 량, NH<sub>3</sub>의 농도와 유속등을 변화하면서 기포탑 반응기를 이용하여 연속공정으로 침전

반응을 진행하여 제조된 침전물을 하소온도, 하소시간 등을 변화하면서 결정성을 갖는 PZT 미분말을 제조하였으며, 제조된 분말의 특성인 결정상, morphology, 성분 분석은 XRD, SEM, EDS등으로 조사하고자 하였다.

## II. 실험방법

### 1. 반응 원료의 제조

본 실험에서 PZT를 합성하기 위해 사용한 원료 물질과 TiCl<sub>4</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 수용액의 제조는 진보<sup>13)</sup>와 동일한 방법으로 제조 하였다.

한편, PZT ceramics를 합성하기 위한 실험장치와 공정도는 진보<sup>13)</sup>에서 언급한 기포탑 반응기를 이용하였으며, 기포탑 반응기의 크기는 내경 52mm, 높이 790mm이며, 침전제인 NH<sub>3</sub> gas와 carrier gas는 반응기의 하부로부터 도입되고 원료물질인 TiCl<sub>4</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 혼합 수용액은 반응기의 하부로부터 50mm 상부에서 도입하였다.

이때 반응조건이 생성물에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 먼저 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도변화를 변화시키면서 PZT powder를 제조하였다. 또한 NH<sub>3</sub> gas유량과 농도의 영향을 조사하기 위하여 유량과 농도를 변화시키면서 반응을 진행하였으며, carrier gas의 종류를 O<sub>2</sub>, air, N<sub>2</sub>로 변화하면서 PZT powder를 제조하였다. 이상의 조건에서 제조된 침전물의 하소온도와 하소시간이 최종 세라믹스 분말의 결정상과 morphology에 미치는 영향을 조사하기 위하여 하소온도와 시간을 변화하면서 제조된 분말의 결정상과 morphology를 XRD와 SEM을 이용하여 분석하였다. 또한 최종생성물의 성분분석은 EDS를 사용하여 조사하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

### 1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가제의 영향

진보에서 언급한 바와 같이 Pb및 Ti및 Zr의 침전 완결 pH 조건에 매우 큰 차이가 있으므로 각각의 이온을 공침시키는 것은 매우 어렵다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는

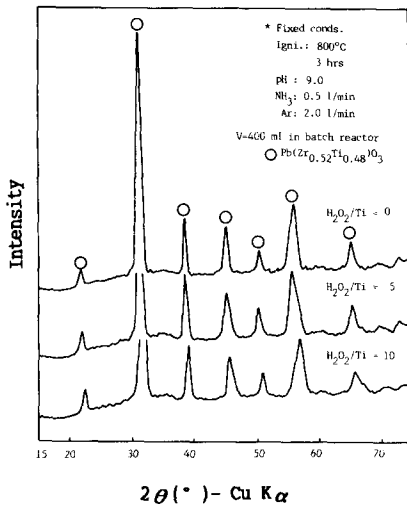


Fig. 1. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition to feed solution on the synthesis of PZT powder.

PZT 제조시 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZrOCl<sub>2</sub> 및 TiCl<sub>4</sub>의 혼합용액에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 산화제로 첨가 하였다. 이는 전보에서 언급한 바와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가함으로써 pH=3~9의 범위에서 Ti가 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub><sup>-1</sup> 이온으로 존재하게 되어, 용액내에 존재하는 Pb<sup>2+</sup> 및 Zr<sup>4+</sup> 이온과 결합하여 복합 화합물 형태의 침전을 생성하게 되어 하소에 의해 단상의 PZT를 얻을 수 있기 때문이다. 따라서 본 연구에서도 이러한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량이 최종 생성물인 PZT의 제조에 미치는 영향을 검토하기 위하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 양을 Ti에 대한 몰비로 0.5, 10배로 변화시키면서 침전반응을 하였다.

Fig. 1은 NH<sub>3</sub> gas의 flow rate=0.5 l/min, Ar gas flow rate=2.0 l/min의 조건하에서 Ti에 대해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 전혀 넣지 않는 경우와 Ti에 대한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 몰비를 5배, 10배로 변화시키며 pH=9.0에서 얻어진 침전물을 여과 · 세척하고 건조하여 600°C에서 3hr 하소하여 얻은 분말의 X-선 회절분석도이다.

Fig. 1.에 나타난 바와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가는 기포탑반응기에서 NH<sub>3</sub>가스를 침전제로 사용하여 최종적인 PZT를 제조하는 경우에는 전혀 영향이 미치지 않는 것으로 나타났다. 또한, 기존<sup>11)</sup>의 PZT 제조시 반응중 생성되는 PbCl<sub>2</sub>를 제거키 위해 반응조기 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가후 약 12시간 정도 교반함으로써 PbCl<sub>2</sub>를 제거하였으나, 본 연구의 방법에서는

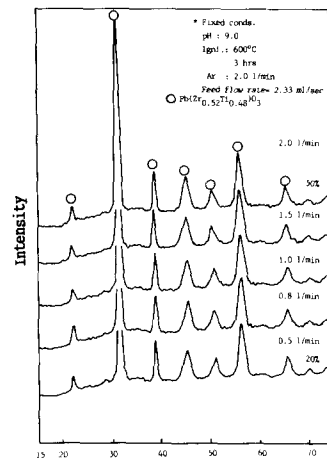


Fig. 2. X ray diffraction diagrams of the calcined powders at various NH<sub>3</sub> gas volume percentages.

이러한 선행조작이 없었음에도 그 결과는 대단히 양호하게 얻어졌다.

이러한 결과는 기포탑반응기의 경우 반응기 하부에서 기체를 주입하여 bubbling 함으로서 매우 좋은 혼합효과를 나타내기 때문에 기존 공정에서 발생할 수 있는 여러 문제점을 해소시킬 수 있는 것으로 사료된다. 한편, Pb와 Zr 및 Ti의 침전완결 pH 영역에 많은 차이가 있으나 기포탑반응기의 경우 bubbling에 의한 혼합효과로 인해 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하지 않는 경우에도 공침에 가까운 효과를 얻을 수 있었던 것으로 사료된다. 따라서 이후의 본 실험에서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하지 않는 조건에서 PZT를 합성하였다.

## 2. NH<sub>3</sub> gas의 농도영향

본 연구에 사용된 기포탑 반응기와 같은 기-액 반응에서는 도입되는 혼합가스 중의 반응가스의 농도와 유량이 반응에 커다란 영향을 미칠 것으로 사료된다. 따라서 NH<sub>3</sub> gas volume flow rate가 PZT 합성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 carrier gas인 Ar gas flow rate를 2.0 l/min로 고정하고 NH<sub>3</sub> gas의 유량을 0.5-2.0 l/min로 변화시키며 침전반응을 실시하였다. 이때 NH<sub>3</sub> gas의 농도는 NH<sub>3</sub> gas

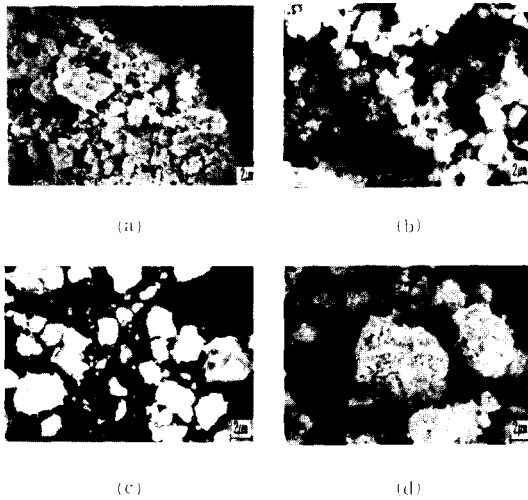


Fig. 3. SEM photographs of the calcined powders at various NH<sub>3</sub> gas flow rates.

의 volumn %로서 총 도입 혼합 gas(Ar 2.0 l/min +NH<sub>3</sub> gas)중의 20~50%에 해당한다. Fig. 2.은 0.632 mol/l의 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 수용액 25 ml에 대해 Zr과 Ti의 몰비가 0.52 : 0.48의 비가 되도록 0.105 mol의 ZrOCl<sub>2</sub>수용액 78.47 ml와 0.656 mol/l의 TiCl<sub>4</sub> 수용액 11.56 ml를 혼합하고 과량의 초순수와 함께 교반한 후 혼합가스중의 NH<sub>3</sub> gas volumn %를 20~50%로 변화시키며 반응을 실시하여 pH 9.0이 상에서 생성된 침전물을 여과·세척, 건조하고 600°C에서 3시간동안 하소하여 얻어진 분말의 X 선 회절분석 결과이다. Fig. 2.에 나타난 바와 같이 NH<sub>3</sub> gas volumn % 20~50% 전 범위에서 PZT는 잘 합성됨을 알 수 있었으며, 이때 pH 9 이상에 도달하는 반응시간은 약 5분이 소요되었으며, 이는 NH<sub>4</sub>OH를 침전제로 사용하여 공침법으로서 spray를 사용하여 분무시켜 동일량의 PZT를 제조하는 경우 반응초기에 12시간동안 교반시키야 하는 것에 비하여 극히 짧은시간이다. 따라서 PZT 합성에 있어서는 NH<sub>3</sub> gas의 농도가 20% 이상인 경우 NH<sub>3</sub> gas의 농도는 PZT 합성에 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

한편, Fig. 3.는 NH<sub>3</sub> gas flow rate가 PZT 입도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 NH<sub>3</sub> gas flow rate를 0.5~1.5 l/min로 변화하여 합성된 PZT 침전

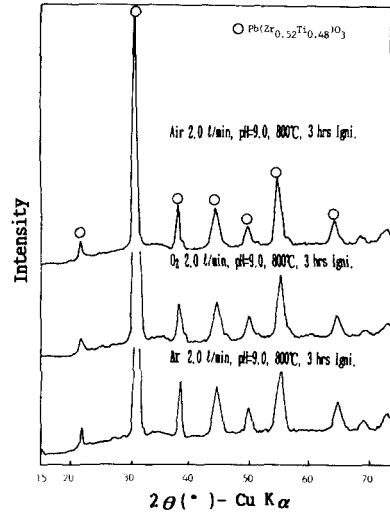


Fig. 4. X ray diffraction diagrams of the calcined PZT powders of synthesized with various carrier gases.

물을 여과·세척 및 건조후 800°C에서 3시간 하소 한 분말의 주사 전자 현미경 사진 이다. Fig. 3.에 서 볼 수 있는 바와 같이 NH<sub>3</sub> gas flow rate가 증가함에 따라 PZT 입자는 점차 응집현상을 나타내고 있으며, 이는 NH<sub>3</sub> gas flow rate 가 지나치게 빠를 경우 합성에는 별 문제가 없지만 입경의 제어가 용이치 않으므로 본 기포탑 반응장치에서는 NH<sub>3</sub> gas flow rate를 0.5 l/min로 함이 적절할 것으로 사료된다.

### 3. Carrier gas의 영향

본 기포탑 반응장치에서 carrier gas로 사용되는 Ar gas는 inert 분위기 조성외에 교반효과를 증가시키기 때문에 본 반응에 미치는 영향이 클 것으로 생각된다. 따라서 carrier gas의 종류가 PZT 합성에 미치는 영향을 조사하고자 NH<sub>3</sub> gas flow rate 0.5l/min, 하소온도 600°C, 하소시간 3 hr의 조건하에 carrier gas를 Air, O<sub>2</sub> 및 Ar으로 변화시키며 얻어진 분말의 X 선 회절분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 4.에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 carrier gas로서 불순물을 제거한 순수한 Air, O<sub>2</sub> 및 Ar은 PZT의 결정상에 영향을 미치지 않았다. 이러한 결과로부터 본 연구와 같은 기포탑

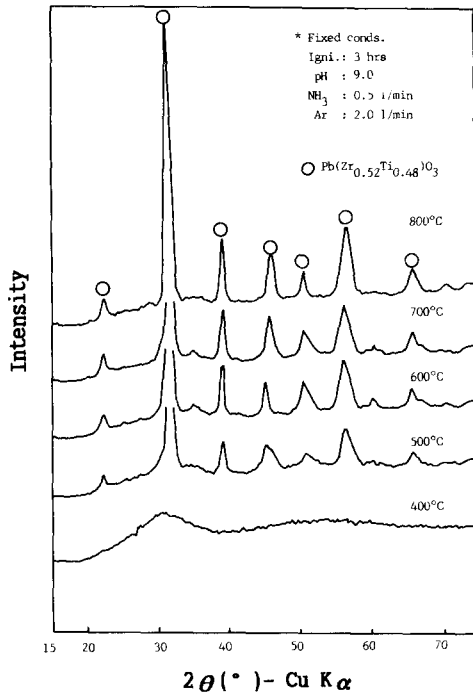


Fig. 5. X ray diffraction diagrams of the powders at various calcination temperatures.

반응기에서 carrier gas는 화학적 영향은 미치지 않고 단지 교반 효과만을 상승시키는 것으로 사료된다.

#### 4. 하소온도와 하소시간의 영향

기존 연구논문에서 압전 ceramics의 particle size가 전기적 특성에 많은 영향을 미친다는 연구결과가 보고된 바 있으며<sup>[2,15]</sup>, 이러한 particle size는 하소시간과 하소온도에 상당히 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 하소온도와 하소 시간이 제조된 PZT 분말의 결정상과 morphology에 미치는 영향을 조사하기 위하여 침전반응 후 얻어진 침전물을 여과·세척하고 건조하여 제조된 분말을 하소온도와 하소시간을 변화시키며 PZT의 합성여부를 XRD를 이용하여 조사하였으며, morphology는 SEM으로 관찰하였다. 먼저, Fig. 5.은 소성온도가 PZT의 결정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 NH<sub>3</sub> gas flow rate 0.5l/min, Ar gas flow rate 2.0 l/min 조건하에서 얻어진 건조

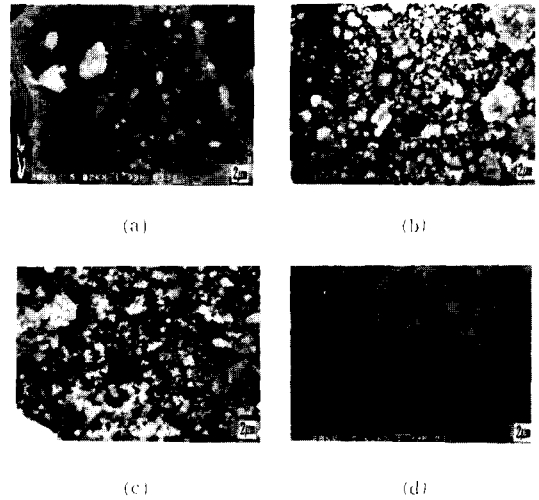


Fig. 6. SEM photographs of the PZT powders at various calcination temperatures.

분말을 400~800°C까지 소성온도를 변화하며 얻어진 분말의 X 선 회절분석도이다. Fig. 5.에 나타난 바와 같이 소성온도 400°C에서는 무정형이 나타나고, 500°C에서는 약간의 혼상이 나타나고 있으나, 600°C, 3 hr에서는 결정성이 좋은 PZT가 생성되며 하소온도가 증가함에 따라 그 결정성이 매우 좋아짐을 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서와 같은 조건에서는 PbO 휘발이 발생하지 않고 단상의 PZT가 제조되는 600°C가 가장 좋은 하소 온도인 것으로 사료된다.

한편 Fig. 6.는 하소온도가 PZT의 입도 분포에 미치는 영향을 조사하기 위하여 하소온도를 400°C~800°C로 변화하며 제조된 분말의 주사 현미경 사진이다. Fig. 6.에서 나타난 바와 같이 600°C까지는 하소온도 증가함에 따라 점차 입자가 미세해 짐을 알 수 있다. 이는 수분 등의 휘발과 결정화가 일어나면서 응집되어 있던 입자가 미세해 지는 것으로 사료되며, 600°C이상에서는 결정화된 미세한 입자가 고온의 하소온도로 인해 다시 응집을 시작하기 때문에 입도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 미립의 균일한 PZT 분말을 얻기 위한 최적의 하소온도는 600°C인 것으로 사료된다.

한편 Fig. 7.은 소성시간이 PZT의 합성에 미치는 영향을 조사하고자 NH<sub>3</sub> gas flow rate 0.5 l/min,

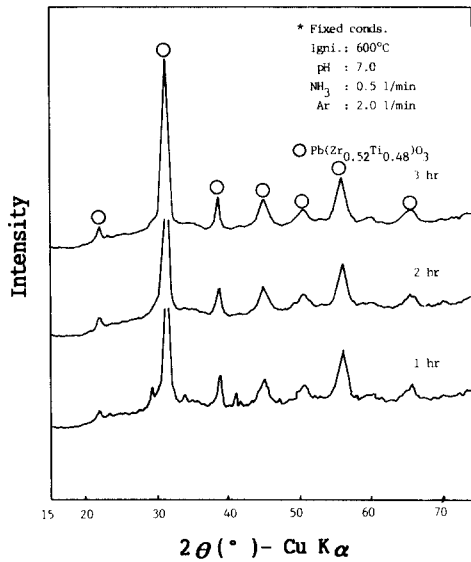


Fig. 7. X-ray diffraction diagrams of the powders at various periods of calcination time.

Ar gas flow rate 2.0 l/min의 조건하에서 얻어진 건조분말을 소성온도 600°C에서 하소시간을 1시간에서 3시간까지 변화하며 얻어진 분말의 X 선 회절분석도이다. Fig. 7에서 나타난 바와 같이 하소시간 1 hr의 경우 많은 혼상이 보이고 있으며 2시간의 경우로 부분적으로 다상이 나타나고 있다. 그러나 하소시간 3시간의 경우는 PZT만의 단독상이 형성되고 있기에 본 연구에서는 하소시간을 3시간으로 하는 것이 적절한 것으로 사료된다.

5. 제조된 PZT의 성분분석 및 소결조건

제조된 PZT분말의 화학성분을 조사하기 위하여 NH<sub>3</sub> gas flow rate 0.5 l/min, Ar gas flow rate 2.0 l/min에서 제조된 침전을 여과, 수세, 건조하고 600°C에서 3시간 하소한 시료의 EDS 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 불순물이 거의 없는 매우 순수한 PZT가 합성되었음을 보여준다. 한편, 일반적으로 소결체를 제조하기 위하여 가장 중요한 조건중에 하나는 particle size이며, particle size는 하소온도나 시간에 상당히 큰 영향을 받는 것을 알려져 있다. 따라서 제조된 분말의 입도가 소결체에

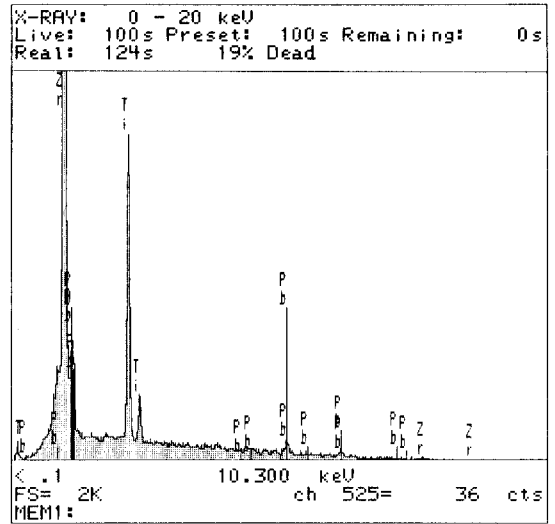


Fig. 8. Energy dispersive spectrometer of the calcined PZT powder of synthesized with NH<sub>3</sub>.

미치는 영향을 조사하기 위하여 여러 가지 하소온도에서 얻어진 분말을 성형하고 소결하여 얻어진 소결체의 특성을 조사하였다. 먼저 Fig. 9은 하소시간 3시간을 기준으로 하소온도를 600°C~900°C까지 변화시켜 제조된 분말을 성형하여 1270°C에서 3시간동안 소결시켜 얻어진 시편의 전자현미경 사진이며 Fig. 10은 하소온도 600°C를 기준으로 하소시간 3~48시간 변화시켜 얻어진 분말을 성형하여 1270°C에서 3시간 소결시켜 얻어진 시편의 전자현미경 사진이다.

Fig. 9와 10에서 볼 수 있는 바와 같이 전체적으로 뚜렷한 경향을 단정지을 수는 없으나 대체적으로 하소온도가 높은 경우 비교적 균일한 크기의 grain이 생성되나, 하소시간이 길어질수록 grain의 입경이 크게 나타나고 있다. 이는 하소시간이 증가하는 경우 입자의 크기가 증가하기 때문에 발생하는 현상으로 사료된다. 한편, 전체적으로 소결체의 grain size는 0.5~3μm사이의 크기의 분포를 나타내고 있어 상용화된 것의 경우와 비슷한 size를 나타낸다. 그러나 현재까지 조사된 결과로는 grain의 성장이 뚜렷하지 못하므로 소결조건에 대해서는 앞으로 보다 더 연구가 진행되어야 할 것으로 사

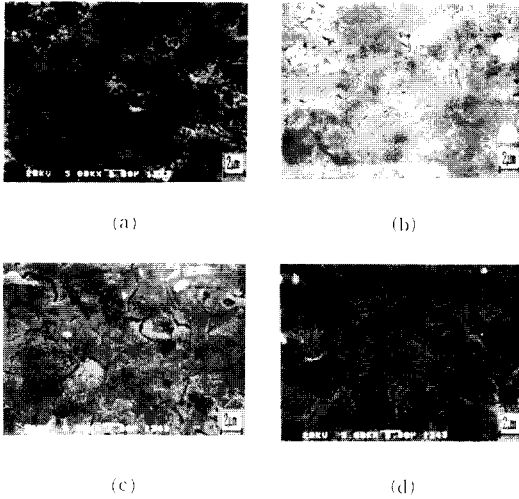


Fig. 9. Microstructures of PZT at various sintered.   
 로된다.

### IV. 결 론

이상의 기포담반응기에서 기상의 기상의  $NH_3$  gas 를 침진제로 사용하는 PZT ceramics의 합성 방법을 통해 고순도, 초미립의 PZT 분말은 성공적으로 합성할 수 있었으며 합성반응과 제조된 분말의 소결 적정조건은 다음과 같다.

1.  $Pb(NO_3)_2$ - $ZrOCl_2$ - $TiCl_4$  system 에 bubble column reactor에서 직접 기상의  $NH_3$  gas를 침진제로 사용하는 본 연구의 합성방법을 통해 화학양분적 균일한 초미립의 PZT분말을 성공적으로 합성할 수 있었다.
2. 제조된 침진물로부터 단상의 PZT 분말을 제조하기 위한 하소조건은  $600^\circ C$ , 3시간이었다.
3. 침진제로 사용한  $NH_3$  gas 의 volumn %는 20% 이상에서 합성에 아무런 영향을 미치지 않았으나 particle size를 제어하기 위한 더 많은 연구가 필요하다.
4. Carrier gas 로서 Ar,  $O_2$  및 Air는 교환효과를 증대시킬 뿐 합성에는 화학적으로 아무런 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.
5. 합성된 PZT powder는 평균입경  $0.17 \mu m$ 이며, 분산도가 좋다.

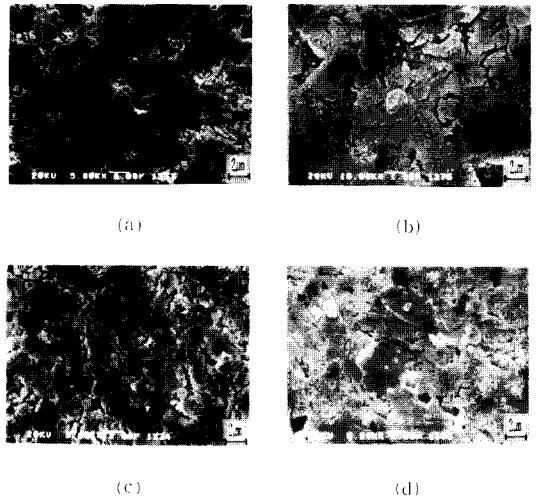


Fig. 10. Microstructures of PZT at various periods temperatures, of sintering time.

6.  $1270$  에소 소결한 소결체의 평균 grain size 는 약  $0.5 \sim 3 \mu m$ 사이의 크기를 갖는다.

### 참 고 문 헌

1. 현영창 : 신소재해트북, 도서출판 세영, 527-541, 1990.
2. T. Tanaka : Ferroelectrics, 40, 167, 1982.
3. L. E. Cross : Am. Ceram. Soc. Bull., 63(4), 586, 1984.
4. B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo : Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution Ceramics, J. Appl. Phys., 25, 809-810, 1954.
5. E. Sawaguchi : Ferroelectric versus anti-ferroelectric in the solid solution of  $PbZrO_3$ , Phys. Soc. Japan 8(5) 615-629, 1953.
6. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe : Piezoelectric Ceramics, Academic Press Inc., New York, 135-183, 1971.
7. V. A. Isupov : Properties of  $Pb(Zr,Ti)O_3$  Piezoelectric ceramics and nature of their orientational dielectric polarization, Soviet Phys Solid states, 10(4), 989-991, 1968.

8. 剛岐清 :セラシワ 誘電體工学 :日本, 學獻社, pp330-339, 491-497, 1978.
9. 田中哲郎, 剛岐清, ノゾ頼昇 : 壓電セラシワ材料 :日本, 學南社, pp37-38, 1973.
10. A.N. Christensen : Mat. Res. Bull., 6, 1971.
11. Larry. L. Hench and Donald. R. Ulrich, Ultrastructure process of Ceramics, Glasses and Composite, John Wiley & Son, p152, 1984.
12. B. J. Mulder :Preparation of BaTiO<sub>3</sub> and other Ceramic Powders by Coprecipitation of Citrates in Alcohol, Ceram. Bull., 49(11), 1970.
13. 현성호외 2인 : 기포탑 반응기에서 연속공정을 이용한 PZT 분말의 합성, 대한위생학회지1998.
14. 안영권외 3인 : J. Kor. Ceram. Soc., 25(1), 54, 1988.
15. R. C. Buchanan, J. Boy : J. Electrochem. Soc. 132(7), 1671, 1985.