

SrTiO₃의 濕式 直接 合成法

이 중근·이 경희*·이 병하*

한양대학교 무기재료공학과

*명지대학교 요업공학과

(1984년 3월 31일 접수)

A Study of SrTiO₃ Synthesis by Direct Wet Process

Chong-Keun Lee, Kyong-Hee Lee and Byung-Ha Lee

Dept. of Inorganic Materials Eng. Hanyang Univ.

Dept. of Ceramic Eng. Myunggi Univ.

(Received 31 March, 1984)

ABSTRACT

It is desirable to establish reliable synthetic methods for electro-ceramic materials. To synthesize SrTiO₃ in this study, direct solid state reactions and wet chemical processes were used.

Previous study of SrTiO₃ synthesis included oxalated-method (SrTiO(C₂O₄)₂ · 4H₂O), co-precipitation (SrCO₃ + TiO(OH)₂) and direct solid state reaction (SrCO₃+TiO₂). The methods in question lead to intermediate inclusions during the reactions and less controllable in particle sizes of SrTiO₃. To obtain highly pure SrTiO₃, so-called "direct wet process method" was added in this investigation. In the study the "direct wet process" was for the first time applied to synthesize chemically pure and fine particle SrTiO₃.

SrCl₂ and TiCl₄ at KOH solution at room temperature to 100°C precipitated SrTiO₃. The particle size increased as temperature increased.

第1節 緒論

SrCO₃와 TiO₂를 1300°C 이상의 고온에서 가열하여 SrTiO₃를 合成하는 方法은 SrTiO₃ 이의의 Strontium titanate 가 부산물로 生成될 餘려가 있으며, 高純度이며 微粒인 SrTiO₃를 合成하기는 곤란하였다. 또한 Ammonia 용액 또는 Oxalic acid 용액을 사용하여 만든 沈沈物은 粉末混合反應에 비해서 高純度이며 微粒인 SrTiO₃를 合成할 수 있었으나, 이 두가지 合成法도 800°C 이상의 소성온도를 필요로 하였으며 SrTiO₃의 粒徑 制御가 힘들었다. 그러므로 本 研究에서는 濕式 直接 合成法을 개발하여 高純度이며 微粒인 SrTiO₃를 常溫에서 收率 좋게 合成하고자 하였다.

本 研究에서의 合成方法은 純粹한 微粉末狀態의 SrTiO₃를 낮은 溫度(常溫~100°C)에서 收率 좋게 合成하는데 있다. 이 合成方法은 粒徑의 制御가 容易하고 微粉末狀態의 SrTiO₃를 얻을 수 있으며 物性上으로 큰 意義가 있을 뿐 아니라, 또 하나의 利點은 SrTiO₃ 이의의 中間生成物(Sr₂TiO₄, Sr₃Ti₂O₇ 및 Sr₄Ti₃O₁₀)이 副 生成 餘려가 없다는 것이다.

第2節 實驗 方法

2.1 KOH 水溶液에 의한 SrTiO₃의 合成

共沈法에서 考察한 것처럼 2種類의 金屬이온으로 되는 水溶液에 沈澱劑를 作用시켰을 때 兩方의 水酸化物이 沈澱하는 領域은 Titanium 이온의 경우 pH 2이

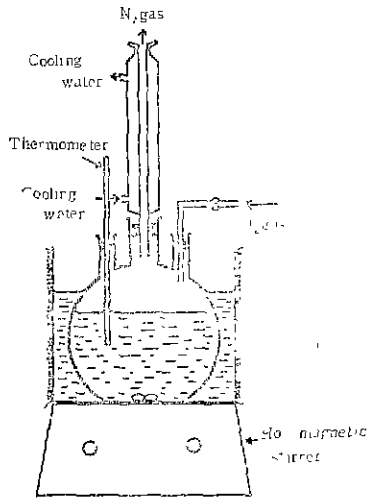


Fig. 1 Preparation of SrTiO₃ from aqueous solution.

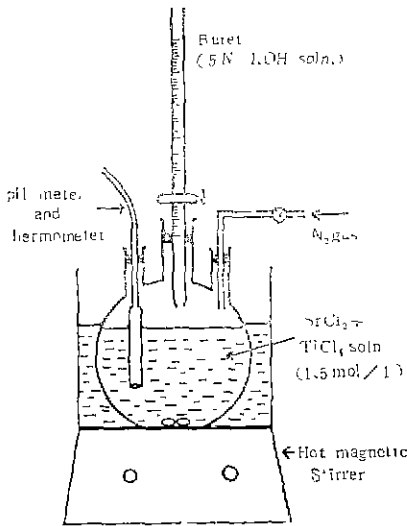


Fig. 2 Determination of pH on Precipitation.

상, Strontium 이온은 pH 13 이상에서 沈澱하기 때문에 SrCl₂와 TiCl₄ 水溶液의 混合液을 넣을 때는 pH 13 이상을 保持할 必要가 있다¹⁾.

反應은 우선 KOH 水溶液을 Fig. 1의 三口 flask 에 넣어 一定溫度(20~90°C)로 유지한다. 이때 Strontium hydroxide 는 空氣中の CO₂ gas 와 反應하여 용이하게 SrCO₃ 로 變化하므로 空氣와의 接觸을 완전히 막아야 한다. 그래서 本 實驗에서도 Strontium 과 空氣와의 接觸을 방지하기 위해 N₂ gas 露團氣에서 하였다.

KOH 水溶液에 SrCl₂와 TiCl₄의 等 mole 混合液을 攪拌시키면서 넣어 SrTiO₃를 合成하였다. 이데 混合液의 混合比를 바꾸어도 SrTiO₃ 이외의 組成化合物은 生成하지 않았다. 攪拌도중 一定時間 間隔으로 Pipette 을 사용하여 反應液을 採取하여 바로 여과한 후 粉末 X線 回折 裝置를 사용하여 一定溫度에서의 反應時間에 의한 SrTiO₃의 生成量을 조사하였다. SrTiO₃의 生成量이 一定하게 될때까지 攪拌한 후, 三口 flask 中の 沈澱物을 염소이온이 검출되지 않을 때까지 (AgNO₃를 써서 염소이온 檢출) 수저 여과하여 眞空乾燥하였다. 이 乾燥한 粉末을 使用하여 DTA, TG, X線分析, 化學分析, BET 比表面積測定 및 SEM·TEM 觀察을 하였다. 또 20°C 에서 만든 未反應混合물은 高溫 X-線 回折 裝置를 사용하여 燒成溫度에 의한 SrTiO₃의 生成量을 調査하였다.

2.2 濕式反應에서의 pH 影響

本 實驗은 SrCl₂와 TiCl₄ 混合水溶液의 pH 에 의한 反應機構를 究明하기 위하여 하였다.

SrCl₂, TiCl₄ 및 5N KOH 水溶液은 사용하여 30°C 와 70°C 에서 하였다. 우선 等 mole 의 混合溶液을 Fig. 2의 三口 flask 에 넣고 Buret 에는 5N KOH 溶液을 넣었다. 三口 flask 內의 混合溶液을 N₂ gas 流通下에서 一定溫度(30°C 와 70°C)로 유지한후 5N KOH 溶液을 2ml 넣기 pH 가 一定하게 유지될 후 다시 2ml 을 넣는다. 이 操作을 반복하면서 pH 를 조사하였으 며, 이때 gel 과 沈澱이 생성한 때는 Pipette 으로 沈澱物을 5ml 취하여 여과한 후 DTA, TG 및 粉末 X-線 回折 分析을 하였다.

第 3 節 結果 및 考察

3.1 DTA, TG 및 DTGA 分析과 收率

KOH 水溶液을 사용하여 90°C 에서 2時間 混合한 후 合成한 SrTiO₃의 DTA·TG 測定結果를 Fig. 3에 나타내었다. 그림으로 부터 100°C 前에서 吸着水의 脫水에 의한 Peak 만 存在하였고 그외의 Peak 는 없었다. 그러므로 이 沈澱物 안에는 未反應物質은 存在하지 않음을 알 수 있었다.

이것은 H₂O 를 媒介로하는 濕式反應에 있어서는 反應界面近方에 있어서 物質移動이 乾式反應보다 상당히 容易하기 때문에 SrTiO₃의 合成反應이 完結된 것으로 생각한다. 지금까지 濕式反應에서 SrTiO₃ 이외의 Strontium titanate 가 全然 生成되지 않은 것은 濕式反應이 乾式의 固相反應과 같은 방법으로서 進行하지는 않지만, 低溫度 범위에서 SrTiO₃ 가 迅速 쉽게 生成하여

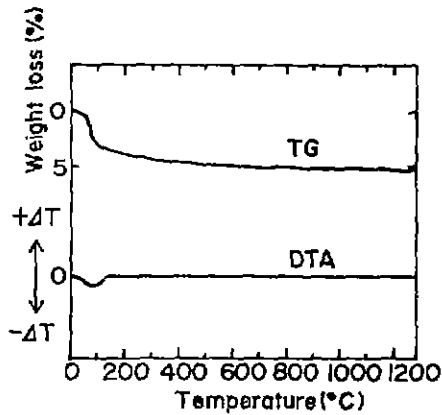


Fig. 3 TG-DTA curves of SrTiO₃ precipitated by KOH at 90°C

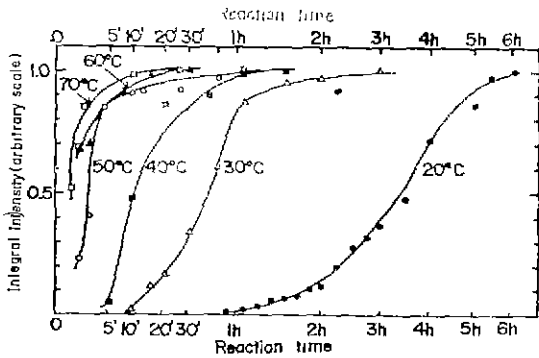


Fig. 4 Formation of SrTiO₃ in alkaline solution.

안정한化合物로存在한다는 것을 의미하였다. 乾燥한試料의 TG로 부터計算한 SrTiO₃의 收率은等 mole의 경우 거의 完全하게 이루어졌다. 이것으로도 水溶液中에서 SrTiO₃의 合成反應이 完結된 것을 알 수 있었다.

3.2 X-線回折 分析

KOH 水溶液을 使用하여 20°C 부터 90°C 까지 10°C 간격으로 일정 온도에서 반응시간에 의한 SrTiO₃ 生成量을 粉末 X-線回折 裝置를 使用하여 조사하였다.

粉末 X-線回折 裝置에 의한 定量分析法에는 面積計에 의한 測定, 重量測定, 三角形近似(Peak 높이×半價幅)法등이 있는데 여기서는 三角形近似法을 써서 구한積分強度와 生成時間을 Parameter로하여 生成反應을 조사하였다. 이 結果를 Fig. 4에 나타내었다. 그림으로부터 反應溫度가 높을수록 反應은 빨리 完結하였다.

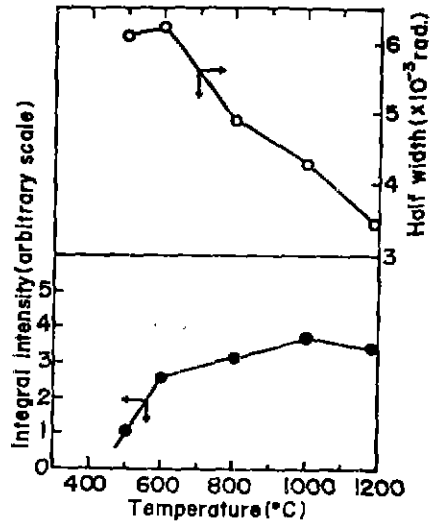


Fig. 5 Half width and integral intensity of SrTiO₃ prepared by KOH method at 20°C. (High temperature X-ray diffraction)

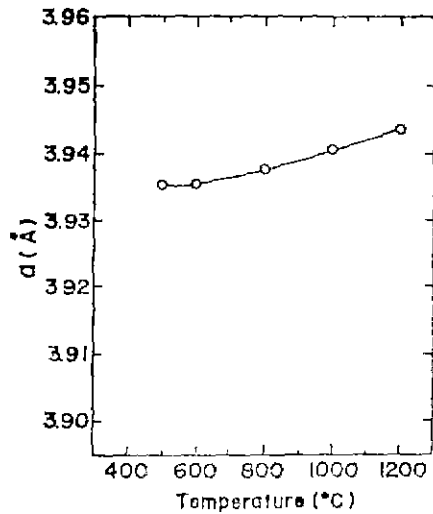


Fig. 6 Thermal expansion of SrTiO₃ prepared by KOH method at 20°C(High temperature X-ray diffraction)

즉, 20°C에서 反應이 完結하는 데는 6시간이 걸리며, 50°C에서는 한시간, 70°C에서는 30분만에 反應이 完了되었다. 80°C와 90°C에서는 反應이 너무 빨리 完結하지 않았다. 다음은 10°C로 유지한 (KOH 水溶液에 (N₂ gas 流通下) SrCl₂와 TiCl₄의 等 mole 混合液을 넣어 20°C에서 3분간 混合한 후 여과한 未反應 混合

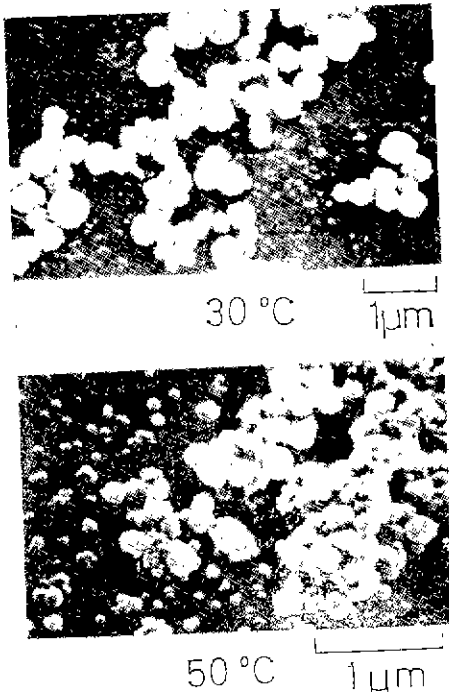


Fig. 7 SEM Microphotographs of SrTiO₃ powders prepared at 30°C and 50°C by KOH Process.

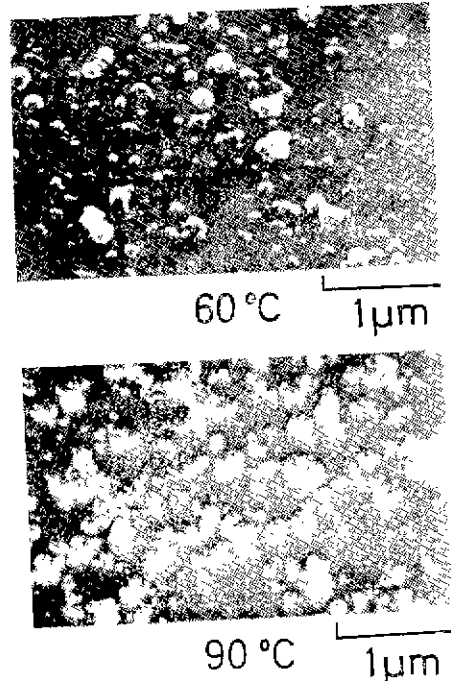


Fig. 8 SEM Microphotographs of SrTiO₃ powders prepared at 60°C and 90°C by KOH Process.

물을 高温 X-線回折 裝置를 사용하여 N₂ gas 분위기에서 昇溫速度 25°C/min 로 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 800°C, 1000°C 및 1200°C에서 각각 30분씩 유지한 후 前과 같은 조건으로 高温 X-線 回折 分析 하여 SrTiO₃의 生成量과 熱膨脹을 구하였다. 이 結果를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5로부터 SrTiO₃ Peak는 昇沈反應體와 같이 500°C부터 검출되었으며 生成량은 1000°C까지 증가하다가 그 후는 變化가 없었다. Fig. 6은 格子定數로부터 구한 熱膨脹으로, SrTiO₃ 生成時 그 構造中에 칼륨이온의 存在 또는 산소이온이 수산이온(OH⁻)으로 置換에 의해 커진 格子의 收縮과 熱膨脹이 同時에 일어나 그 變化는 적은 것으로 생각되었다.

3.3 SEM, TEM 및 BET 分析

KOH 水溶液을 使用하여 30°C, 50°C, 60°C 및 90°C에서 各 1시간 混合한 試料의 SEM 사진을 Fig. 7과 8에 나타내었다. 그림으로부터 低溫에서 合成한 SrTiO₃는 球와 立方體狀의 形이 대부분이며, 高温일수록 대부분의 微粒자가 凝集體를 이루고 있었다. 이는 高温에서는 SrTiO₃ 合成反應이 빨리 完結하기 때문

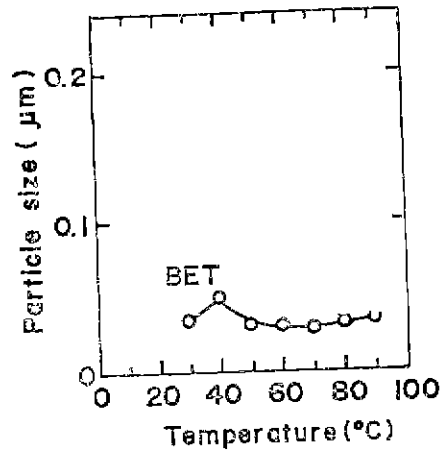


Fig. 9 Effect of precipitation temperature by KOH on particle sizes (by BET methods) of SrTiO₃

으로 생각된다. 다음은 BET 比表面積을 利用하여 計算한 平均粒徑을 Fig. 9에 나타내었다.

BET 比表面積으로 구한 30°C의 粒子徑이 40°C보다 작은 것은, 混合時間 한시간에서는 40°C보다 30°C에서 未反應物質이 많이 존재하기 때문이었다. 그리고

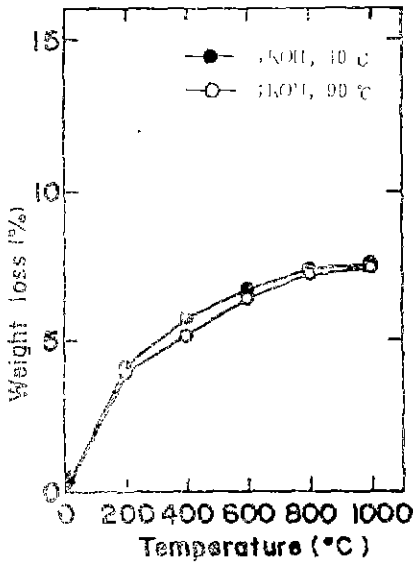


Fig. 10 Change of weight loss with firing temperature. (in air, 2hrs)

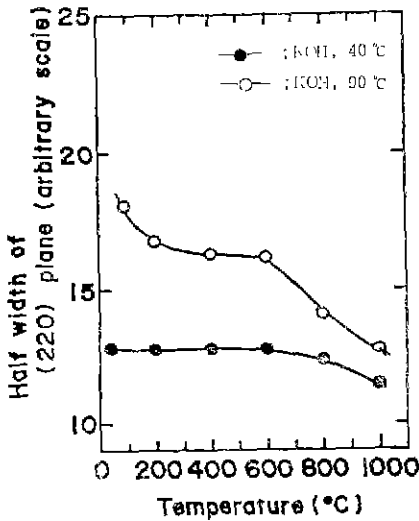


Fig. 11 Change of half width with firing temperature. (in air, 2hrs)

混合時間 1 시간으로 反應이 거의 끝나는(Fig. 4) 50°C 以上の 合成溫度 試料에서는 粒子徑의 變化는 매우 작았다.

3.4 SrTiO₃의 燒成溫度에 의한 影響

KOH 水溶液을 사용하여 40°C와 90°C에서 合成한 SrTiO₃ 燒成溫度에 의한 結晶相, 粒形 및 粒徑을 測定하기 위하여 200°C, 400°C, 600°C, 800°C 및 1000°C

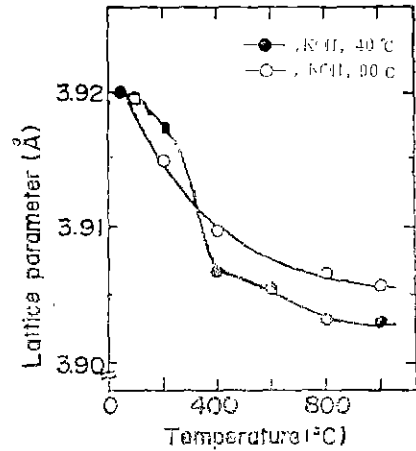


Fig. 12 Change of lattice parameter of SrTiO₃ with firing temperature.

에서 각각 2時間씩 燒成한 후 燒成溫度에 따른 重量減少, 半價幅, 格子定數 및 粒徑을 구하였다. 이 結果를 Fig. 10~13에 各各 나타내었다. Fig. 10에서 400°C까지 試料에 吸着된 水의 脫水에 의한 큰 重量減少를 보이며 그 후는 산소이온 위치에 치환된 OH 이온의 分解에 의한 減少로 생각되었다. Fig. 11에서 試料가 800°C부터 結晶粒子의 큰 變化를 나타냈다. 이것은 結晶粒子가 不均-strain으로 부터 均-strain으로 되기도하고 結晶粒子가 점점 커지는 것을 의미하기도 한다. 그러나 出發試料의 結晶粒子가 가장 큰 40°C의 試

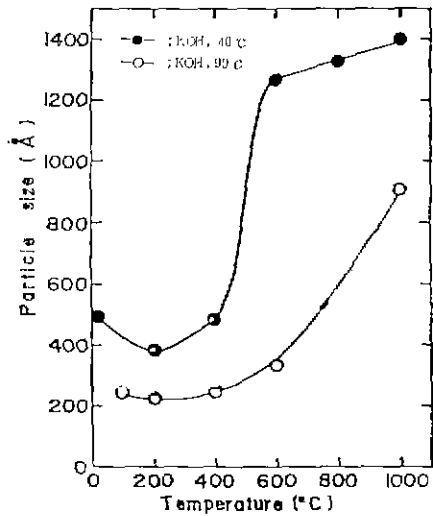


Fig. 13 Change of particle size (BET method) with firing temperature. (in air, 2hrs)

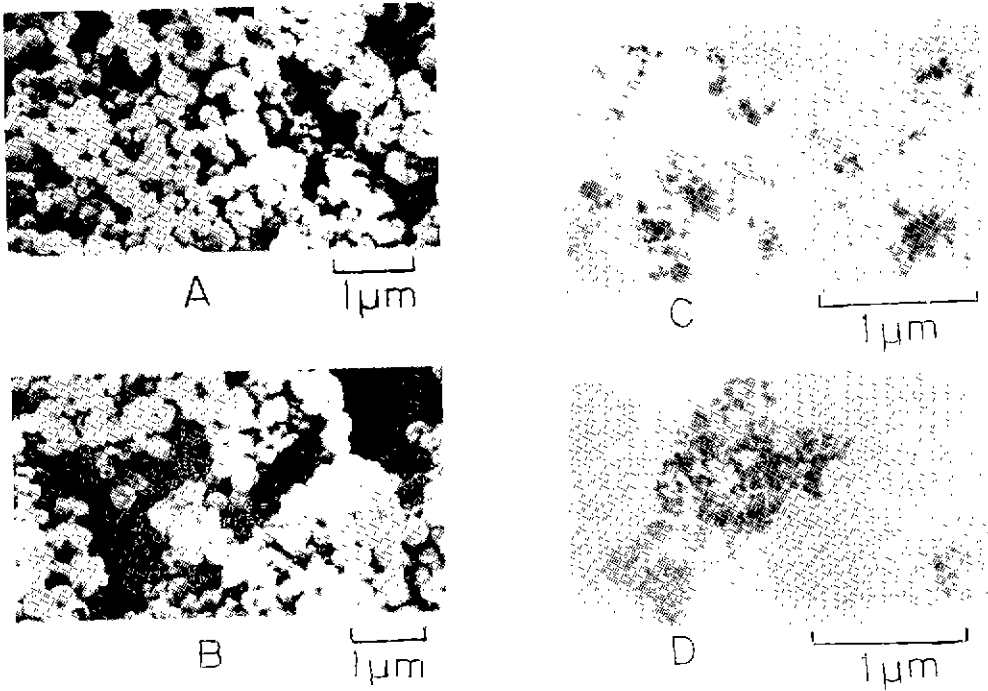


Fig. 14 Electron Microphotographs of SrTiO_3 prepared at low Temperature.
 A (SEM) : 40°C, KOH, after drying C (TEM) : 90°C, KOH, after drying
 B (SEM) : 40°C, KOH, fired at 800°C D (TEM) : 90°C, KOH, fired at 800°C

료에서는 큰 변화가 없었다.

Fig. 12에서 SrTiO_3 의 格子定數는 400°C까지는變化를 보이다가 그 後는 작은 減少만을 보였다. 이를 Fig. 11과 비교하여 보면 이 變化는 粒子間에 吸着하고 있는 물에 의한 것으로 생각되며, 그 後의 變化는 結晶粒子가 不均一 strain에서 均一 strain으로 變化, 또는 산소이온의 치환 때문에 생각된다. Fig. 13의 粒徑은 SEM 및 TEM 사진처럼 (Fig. 14) 出發試料의 경우 40°C에서 合成한 試料의 粒徑이 제일크며 그외는 비슷하였다. 200°C에서 燒成한 各各의 試料는 吸着水 脫離에 의한 粒徑의 減少를 보이다가 그 以上の 溫度에서는 燒成溫度가 높을수록 粒徑은 증가하였다. 다음은 出發試料와 800°C에서 燒成한 試料의 SEM 또는 TEM 사진을 Fig. 14에 나타내었다. Fig. 14에서 40°C에서 合成한 試料의 사진에서는 0.068 μm ~0.33 μm 의 큰 粒徑差를 가진 粒子들이 存在하였으며, 이것을 800°C에서 熱處理한 試料에서는 0.09 μm ~0.34 μm 로 큰 粒子보다 작은 粒子들의 粒子成長임을 알

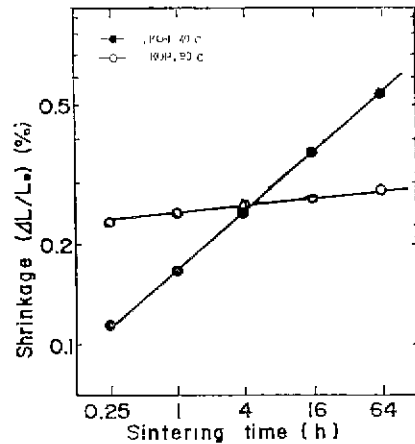


Fig. 15 Isothermal shrinkage of SrTiO_3 prepared by several processes.

수 있었다. 그외의 시료에서도 소성에 따른 입경변화를 볼 수 있었다.

다음은 合成한 SrTiO_3 粉末을 600°C에서 2시간 熱

處理한 후, Tungsten 製 金型을 사용하여 700kg/cm²의 壓力으로 10mmφ×2~3mm의 錠劑로 成形하였다. 이때 成形密度는 理論密度의 33~38%이었다. 燒結은 SiC 發熱體의 垂直形 管狀 電氣爐를 사용하여 1200°C에서 所定時間 加熱한 試料에 대해서 micrometer로서 두께를 測定하였다. 2가지 試料에 있어서 1200°C에서 等溫燒結한 때의 線收縮率($\Delta L/L_0$)과 燒結時間 t와의 關係를 兩對數 그래프를 써서 나타내었다(Fig. 15). 그림에서 燒結速度(直線의 기울기)의 變化를 보면 90°C에서 合成한 試料은 40°C에서 合成한 試料보다 경사가 완만함을 볼 수 있었다.

收縮을 동반하는 初期燒結의 機構에 대해서는 粒界擴散, 體積擴散, 粘性流動 및 塑性流動이 있으며 여러 가지 model을 이용한 速度式이 提案되어 있다. 이것들의 速度式에 의하면, $\log(\Delta L/L_0) - \log$ 그래프에서 1963년 D. L. Johnson^{2,3)}과 1958년 R. L. Coble⁴⁾은 각각 기울기가 0.31과 0.33인 경우는 粒界擴散 機構에 의한 것이며, 1955년 W. D. Kingery⁵⁾은 기울기가 0.40~0.50인 경우는 體積擴散 機構에 의한 것으로 보고 하였다. 또 1945년 J. Frenkel은 기울기가 1.0인 경우는 粘性 및 塑性流動 機構에 의한 것으로 보고 하였다.

Fig. 15에서 KOH를 사용하여 40°C에서 合成한 試料만이 粒界擴散 機構에 의한 收縮임을 알 수 있었다. 그의 試料은 매우 작은 기울기 값을 나타냈는데 이는 90°C~100°C에서 合成한 SrTiO₃는 凝集體를 形成하기 때문에 收縮이 작은 것으로 생각된다. 1200°C에서 32시간 熱處理한 試料의 燒成密度는, 40°C에서 合成한 경우 理論密度의 92%, 그의 試料은 85~90%이었다. 이는 40°C에서 合成한 試料은 粒徑分布가 0.068~0.33μm로 넓으며, 또한 粒子는 一次構造를 構成하고 있으므로, 成形時에 最密充填이 용이하지만 그의 試料은 粒徑分布가 비슷하며 凝集體를 形成하고 있기 때문에 收縮과 密度가 작았다.

3.5 30°C에서의 pH 影響

SrCl₂와 TiCl₄ 混水溶液에 KOH를 2mℓ씩 넣을 때 KOH 량에 의한 pH의 變化를 Fig. 16에 나타내었다. 最初로 gel의 生成은 pH 0.17일 때 나타나지만 교환을 계속하므로서 消失하였다. pH 0.3에서 溶液의 色이 污濁으로 變하였다. pH 0.54에서 gel이 많이 生成하였다. 이때부터 pH 3.5까지는 KOH를 넣을 때는 pH는 올라가지만 교환을 계속하므로서 pH는 떨어졌을 수 있었다. 이는 TiO(OH)₂ gel의 生成때문으로 생각되었다. pH 3.33부터 沈澱이 시작하는데 이때는

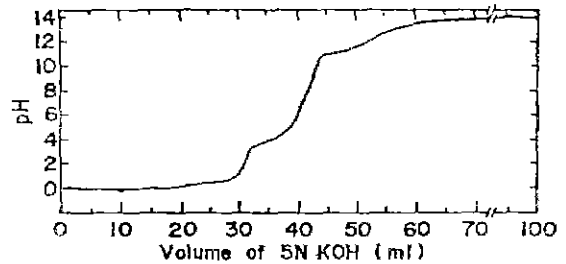


Fig. 16 Change of pH with volume of KOH at 30°C (in N₂ gas)

生成된 gel이 많아 교환이 어려웠다. pH 3.5 이후부터는 KOH 溶液을 넣으면 pH는 올라가지만 pH 6 이상부터 pH 10.67까지는 KOH 溶液을 넣은 후 pH가 安定될 때까지 30분 이상 걸렸다. 이것은 이때 Sr(OH)₂ 沈澱이 생기면서 TiO(OH)₂ gel과의 反應이 徐徐히 일어나기 때문으로 생각되었다. 反應途中 pH 3.33, 5.62, 13.39 및 14에서 취한 溶液을 여과한 후 粉末 X線回折分析 및 DTA, TG를 하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다. 熱分析 結果 pH 3.33에서는 SrCO₃의 분해 Peak, pH 5.62에서는 Sr(OH)₂의 분해 Peak가 나타났다. 그러나 pH 13.39 이상에서는 SrTiO₃ 生成反應이 完結되었기 때문에 Peak는 存在하지 않았다. 1280°C까지 DTA 測定한 후의 試料로서 粉末 X線回折分析을 한 結果 pH 3.33부터 SrTiO₃ peak가 存在하였다. 이것은 未反應 混合物이 高溫에서 反應하였기 때문으로 생각되며, 그 후의 SrTiO₃ Peak는 Sr(OH)₂ 沈澱物과의 反應產物의 증가로 생각되었다. X線 Peak로부터 SrTiO₃의 (110)面, Rutile의 (110)面の 積分強度를 비교한 結果 pH 13.39 이상에서는 SrTiO₃가 거의 전부 生成되었음을 알 수 있었다.

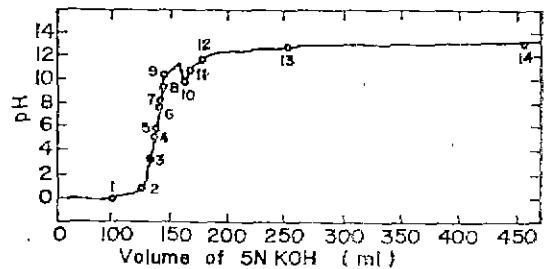


Fig. 17 Change of pH with volume of KOH at 70°C (in N₂ gas)

Table 1 Properties of precipitants by adding KOH solution at 30°C

pH of KOH solution	X-ray analysis of precipitant	DTA analysis	X-ray analysis after DTA
3.33	no peak	Endo-thermal peak at 896-908°C	rutile ≫ SrTiO ₃
5.62	tr. SrCO ₃	Endo-thermal peak at 656-680°C	rutile ≫ SrTiO ₃
13.39	SrTiO ₃ and tr. SrCO ₃	no peak	SrTiO ₃ ≫ rutile
14.00	SrTiO ₃ and tr. SrCO ₃	no peak	SrTiO ₃ and tr. rutile

Table 2 Properties of precipitants by adding KOH solution at 70°C

Sample No.	pH	After drying at 25°C		After firing at 900°C	
		Colour of Sample	X-ray analysis	Colour of Sample	X-ray analysis
1	0.10	white	poor rutile	white	rutile
2	0.60	pale yellow	poor rutile	white	rutile = anatase
3	3.09	pale yellow	poor rutile and anatase	white	rutile
4	5.11	yellow	poor rutile and anatase	yellow	rutile
5	6.23	yellow	poor rutile and anatase	yellow	rutile > anatase > SrTiO ₃
6	7.03	yellow	poor rutile and anatase	yellow	rutile = anatase > SrTiO ₃
7	8.02	yellow	poor rutile and anatase	yellow	rutile > anatase > SrTiO ₃
8	9.00	yellow	poor rutile and anatase	yellow	rutile > anatase > SrTiO ₃
9	10.00	pale yellow	poor rutile and anatase	yellow	rutile > anatase > SrTiO ₃
10	9.49	pale yellow	SrTiO ₃ and tr. SrCO ₃	yellow	SrTiO ₃ ≫ rutile
11	10.34	pale yellow	SrTiO ₃ and tr. SrCO ₃	yellow	SrTiO ₃ ≫ rutile
12	11.27	white	SrTiO ₃ and tr. SrCO ₃	yellow	SrTiO ₃ ≫ rutile
13	12.23	white	SrTiO ₃ and tr. SrCO ₃	pale yellow	SrTiO ₃ ≫ rutile
14	12.50	white	SrTiO ₃	white	SrTiO ₃ and tr. rutile

3.6 70°C에서의 pH 影響

SrCl₂와 TiCl₄ 混合水溶液에 KOH를 5ml씩 넣을때 KOH 량에 의한 pH 변화들 Fig. 17에 나타내었다.

pH 0.1부터 gel이 생성되면서 溶液의 색이 우유빛으로 변하였다. 그림中的 번호는 溶液 5ml을 채취한 번호이다. pH 0.6부터 沈澱物이 大量生成되었으며, pH 3.09에서 溶液의 색이 옅은 황색을 띠었고, 이때 채취한 溶液을 여과할 때 여과지의 구멍이 막혀 여과가 매우 느렸으며 試料는 粘性이 없었다. pH 4.92부터 沈澱速度가 빨라지며 溶液의 색이 황색으로 되었으며, 이 溶液을 취하여 여과한 結果 粘性이 있었다. pH 10 부근에서 pH가徐徐히 저하하는 현상이 나타났으며 이때 溶液의 색은 백색으로 변하였다. 채취한 試料와 그것을 900°C에서 2시간 燒成한 試料의 粉末 X線回折 分析 結果를 표 2에 나타내었다. 표에서 채취한 試料는 pH 9.49부터 SrTiO₃ Peak가 나타났지만 Sr(OH)₂ 沈澱은 30°C에서와 같이 pH 6 부근에서 생겼다. pH 12.5에서 채취한 시료에는 아직 未反應의

TiO(OH)₂ gel이 存在하였다. 이로부터 KOH를 사용하여 SrTiO₃를 合成할 때는 pH 13 이상이 필요함을 알 수 있었다. 지금까지 조사한 KOH 량에 의한 pH 변화와 沈澱關係로 부터 다음 사항을 알 수 있었다. SrCl₂ 水溶液만으로는 pH 13 이상에서 沈澱이 생기지만, SrCl₂와 TiCl₄의 混合溶液에서는 pH 10 이상부터 SrTiO₃가 生成되었다. 이것은 混合效果의 影響도 조금은 있지만 Fig. 17에서 보여주듯이 pH가 10이 된후 5N KOH를 넣으면 30분 이상 pH가 계속하여 저하하는 것으로 부터, 이때 Sr(OH)₂의 沈澱이 생기면서 TiO(OH)₂ gel과 Strontium 이온과의 反應이 大部分 일어나는 것으로 생각되었다.

第 4 節 結 論

濕式 直接 合成法에 의한 SrTiO₃의 生成反應에 影響을 주는 因子 및 合成된 SrTiO₃의 性質에 關해서 研究한 結果는 다음과 같았다.

1) KOH 수용액중의 合成方法은 大量生産 및 粒徑

制御가 가능하여 공업적인 合成方法으로 적당하지만, 合成할때 칼륨이온과 염소이온이 沈澱物中에 混入되기 쉽기 때문에 수거할 때 충분한 주의가 필요하다.

2) 本 研究에서 使用한 濕式 直接 合成法은 加熱 合成法의 결한인 중간 생성물이 부산물로 생성되지 않으며 SrTiO₃의 粒徑 制御가 가능하다는 큰이점이 있다.

3) H₂O 를 媒介로 하는 濕式反應은 物質移動이 乾式反應에 비하여 훨씬 容易하다. 또 SrTiO₃는 低溫度 범위에서도 反應 쉽게 生成하는 安정한 化合物이기 때문에 20~100°C에서도 合成이 된다고 생각된다.

4) 合成된 SrTiO₃는 0.05μm 이하로서 燒成하지 않아도 상당히 좋은 結晶性을 갖고 있다.

5) 60°C 이상에서 合成한 SrTiO₃는 凝集體를 形成 하지만 50°C 이하에서 合成한 SrTiO₃는 一次構造를 形成한다. 그러므로 燒結性은 50°C 이하에서 合成한 SrTiO₃가 좋았다.

6) SrCl₂ 水溶液만으로는 pH 13 이상에서 Sr(OH)₂의 沈澱이 생기지만 SrCl₂와 TiCl₄의 混合溶液에서는 pH 10 부터 SrTiO₃의 生成이 시작되었다.

※ 本 연구는 1983 년도 한국 과학재단 연구비에 의한

것으로 감사드리며 本 연구 수행에 많은 도움을 주신 일본 東工大의 加藤·水谷 研究室에 깊은 감사를 드린다.

參 考 支 獻

- 1) 이종근 이명하 “공침법과(Sr-Ti) 수산화물을 사용한 SrTiO₃의 합성”, 한국요업학회지, 20(2), 117~125 (1983)
- 2) D. L. Johnson I. B. Cutler, “Diffusion Sintering I” Initial Stage Sintering model and their Application to Shrinkage of Powder Compacts”, *J. Am. Ceram* 46(11), 541~3(1963)
- 3) D. L. Johnson I. B. Cutler “Diffusion Sintering II, Initial Sintering Kinetics of Alumina”, *ibid* 46(11) 545~549 (1963)
- 4) R. L. Coble, “Initial Sintering of Alumina and Hematite”, *ibid*, 41, 55~62 (1958)
- 5) W. D. Kingery and M. Berg “Study of initial Stages of and Self-Diffusion”, 3. *Appl. phys*, 26(10) 1205~12 (1955)

Ion Implanatation Shifts Absorption Range.

PLZT 감광 물질을 10¹²~10¹⁷의 밀도를 가진 이온소스(ion source)에 쏘이면 이물질의 감광 주파수가 변화된다. 100~500KeV의 에너지를 가진 Fe, Cr, Al 등의 화학적인 반응성 이온과 H⁺, He⁺, Ne⁺, Ar⁺와 같은 이온이 PLZT의 표면과 반응하여 감광성을 증가시킨다. 자외선 감광성에서 가시광선 감광성으로 바뀌기 때문에 태양광선, 형광, 백열등을 감지할 수 있게 한다. 이와 같이 개선될 수 있는 조성의 범위는 La가 5~10 mol%, PbZrO₃가 62~70mol%, PbTiO₃가 30~38 mol%이다.