

논문 98-7-1-08

## PLT 박편의 구조 및 유전특성

이재만\*, 박기철\*

## Structural and Dielectric Properties of PLT Thin Plates

Jaeman Lee\*, Kicheol Park\*

## 요 약

초전형 적외선센서를 제조하기 위하여 La가 첨가된 PbTiO<sub>3</sub>(PLT)박편을 소결온도, La첨가량 및 소결시의 분위기분말의 양과 같은 제조조건을 달리하면서 제조하여 이에 따른 시편의 구조적 특성을 X-선 회절기, 전자현미경 및 상대밀도의 측정을 통하여, 유전특성을 유전상수와 큐리온도 등의 측정을 통하여 조사하였다. La 첨가량이 증가함에 따라 정방성비  $c/a$ 는 감소하였으며, 상대밀도 및 입자의 크기는 증가하였다. 이는 La 첨가량이 증가함에 따라 전하중성을 유지하기 위한 Pb공공의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 소결시 분위기분말의 증가는 La 첨가에 따른 효과에 비해 미미하지만 정방성비를 미세하게나마 증가시켜 PbO의 휘발을 감소시키는 것으로 나타났다. La 첨가량에 따른 정방성비의 감소로 상온에서의 유전상수는 증가하였으며 큐리온도는 감소하였다.

## Abstract

La-modified PbTiO<sub>3</sub>(PLT) thin plates were prepared for the fabrication of PLT pyroelectric IR sensors. The effects of the preparation parameters such as the sintering temperature, the La content, and the ambient powder quantity, on the microstructural and dielectric properties of PLT thin plates were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscope, and measurements of relative density and dielectric properties. With an increased La content, the tetragonality  $c/a$  was decreased but the densification and the grain size were increased, which is considered to be due to the increased Pb vacancy concentration to maintain charge neutrality at the increased of La content. When the quantity of the ambient powder was increased, the tetragonality was slightly increased, which is believed to be due to the reduced evaporation of PbO. But the effect is insignificant compared to that of La content. The dielectric constant at room temperature was increased and the Curie temperature was decreased in accordance with the decreased tetragonality ratio  $c/a$  with the increase of La content. The dielectric constant and  $\tan \delta$  of 500  $\mu\text{m}$  thick PLT thin plate with 10 wt% excess PbO and 10 mol% La content sintered at 1250 °C for 2 hours in ambient powder of 0.02 g/cm<sup>3</sup> were 360 and 0.02, respectively.

\* 경상대학교 전자재료공학과 및 항공기 부품기술 연구센터 (Dept. of Electronic Materials Engineering and the Research Center for Aircraft Parts Technology, Gyeongsang National Univ.)

※ 이 논문은 경상대학교 항공기 부품기술 연구센터의 지원에 의하여 연구되었음  
<접수일자 : 1997년 12월 4일>

## 1. 서 론

지구상에 존재하는 거의 모든 물체는 그의 온도에 해당하는 적외선 형태의 복사선을 방출하고 있다. 지구의 평균온도는 14 °C이며 의복을 착용한 인간의 평균온도는 24-32 °C에 해당되며 여기에 해당되는 적외선

의 파장은 각각 10.1  $\mu\text{m}$  및 9.75-9.5  $\mu\text{m}$ 이다. 적외선의 대기투과성을 고려할 때 3-5  $\mu\text{m}$ 대의 중적외선 영역과 8-14  $\mu\text{m}$ 대의 적외선 영역대가 중요 적외선 창(window)의 영역이다. 적외선센서는 동작기구에 의해 크게 양자형(photon or quantum detector)과 열형(thermal detector)으로 나눌 수 있다. 양자형은 광자에너지의 흡수에 의한 전자의 여기현상 즉 광전변환효과를 이용하는 것이라 할 수 있으며, 광도전형, 광기전력형 및 광전자방출형 등으로 세분화 될 수 있다.<sup>[1]</sup> 열형은 적외선 방사에너지의 흡수에 의한 온도변화를 이용하는 것으로 써미스터, 열전대 및 서모파일 등과 온도변화에 의해 강유전체내의 자발분극의 변화를 이용하는 초전형 등으로 구분할 수 있다.<sup>[2]</sup> 일반적으로 열형 적외선 센서라 함은 초전형 적외선 센서를 말한다. 양자형센서의 대표적인 재료들로는 진성 및 외인성의 HgCdTe, GaAs, Ge 및 Si 등의 반도체를 들 수 있으며 이들 재료가 가지는 특성에 의해 열형에 비해서는 감도와 응답속도 등은 훨씬 우수하지만 적외선 파장에 의존성이 심하고 저온에서 동작시켜야 하는 단점이 있다.<sup>[3]</sup> 이에 반해 열형은 감도와 응답속도는 양자형에 비해 떨어지나 파장의존성이 거의 없으며 상온에서 동작하며 소형, 경량 및 저가격으로 취급이 용이할 뿐만 아니라 비접촉방식으로 열원의 온도측정은 물론이고 센서들을 이차원적으로 구성하여 이미지센서를 구성, 열원의 형상과 분포까지도 정확히 나타낼 수 있다.<sup>[4-6]</sup> 단 양자형 적외선센서에 비해 감도나 응답속도가 부족하므로 개선이 요구되며, 이러한 요구에 맞추어 초전형 적외선센서는 세라믹 박편을 이용하거나 박막 형태로 제조될 수 있다. 대표적인 세라믹재료로 PT(PbTiO<sub>3</sub>)계 세라믹 재료를 들 수 있다. 일반적으로 PT는 대표적인 다결정 세라믹재료로 정방정 페로브스카이트(tetragonal perovskite)구조를 갖는 강유전체로 490 °C의 큐리온도를 갖는다. 비교적 낮은 유전상수값을 갖고 있으며, 높은 큐리온도에 기인하여 상온에서의 초전계수의 변화가 작으므로 적외선 센서에 적합한 특성을 가지는 것으로 볼수 있으나 a축과 c축 사이의 큰 열팽창계수의 이방성 때문에 소결시 냉각단계에서의 자발적인 균열(crack)이 발생하여 제조가 힘든 것으로 알려져 있다.<sup>[7,8]</sup> 불순물첨가에 의해 이러한 단점을 보완할 수 있는 것으로 최근에 보고되고 있다. 대표적인 재료는 La를 첨가한 PLT(La modified PT)를 들 수 있다. PLT는 또 다른 초전성 재료인 PZT(Zr modified PT)나

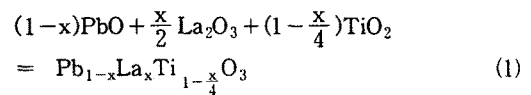
LT(LaTiO<sub>3</sub>)와 함께 큰 초전계수, 낮은 유전상수 및 낮은 유전상수의 온도계수 등을 갖고 있어서 다른 재료에 비해 우수한 장점을 가지는 것으로 알려져 있어서 최근 들어 초전형 적외선 센서로서 널리 연구되고 있는 대상이다.<sup>[8-10]</sup> 세라믹과 더불어 c축 배향성이 우수하여 별도의 분극처리가 필요 없고 이차원 적외선 화상센서로 집적하기에 용이한 PLT박막에 대한 연구가 국내외에서 집중적으로 진행되고 있다.<sup>[11,12]</sup> 이미 일본에서는 이러한 초전계료를 이용하여 박편 및 박막 형태의 적외선 센서를 제조하고 제조된 소자들을 실내용냉방기기에 응용하고 있다.<sup>[4,5]</sup>

본 연구에서는 박막 초전형 적외선센서를 제작하기 위한 기초연구로써 (Pb, La)TiO<sub>3</sub> 박편을 제조하고 박편의 소결특성과 유전특성을 조사하였다.

## II. 실험 및 측정

### I. PLT박편의 제조

PLT박편을 제조하기 위해 PbO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 분말을 소수점이하 4단위까지 칭량하여 정확한 몰 비의 조성이 이루어지도록 하였다. 조성은 La가 Pb로 치환된다는 가정하에 다음의 식(1)과 같은 화학식을 근거로 하여 x=0.05, 0.10 및 0.15로 La의 양을 변화시키면서 칭량 하였다.



시료의 혼합은 ZrO<sub>2</sub> ball과 에탄올을 1 : 1 : 1의 무게비로 넣어 24시간 동안 볼밀을 실시하였고, 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 하소는 3 °C/min의 승온율로 850 °C까지 온도를 상승시킨 후 4시간동안 온도를 유지하여 다시 상온까지 3 °C/min으로 온도를 내림으로써 완료하였다. Pb계열의 소결은 PbO의 높은 휘발성을 보상하기 위해 미리 과잉의 PbO분말을 무게비로 10 wt% 첨가하였으며 재분쇄는 동일조건의 볼밀로 실시하였다. 24시간 동안 건조한 분말에 5 wt%로 만든 PVA(polyvinyl alcohol)수용액을 시편무게의 5 wt%가 되도록 첨가한 후 과립화(granulation)를 실시하였으며 시편은 무게 1.5 g정도를 사용하여 2.26 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형을 하였다. Pb계열의 소결은 PbO의 높은 휘발성 때문에 과잉 PbO의 첨가와는 별도로 보통 분

위기분말을 두어 PbO의 분압을 일정하게 유지하여 PbO의 손실을 억제한다.<sup>8,13)</sup> 분위기분말은 도가니의 체적당 분말의 무게로 정의한 체적밀도를 0, 0.01, 0.02 및 0.03 g/cm<sup>3</sup>로 달리하였다. 소결시 PbO의 분압이 일정하게 유지되도록 도가니로 감싸고 밀봉을 하였다. 이때 체적은 밀봉된 도가니내의 부피로 한정하였다. 로 내부의 온도분포가 균일하지 못하기 때문에 내화벽돌로 보호하여 간접가열방식으로 소결이 되도록 만들어 위치에 따른 온도편차를 줄였다. 소결을 위한 로 내부의 구조도를 그림 1에 보였다. 소결온도는 1150 °C부터 1300 °C까지 변화시키며 온도에 따른 소결특성을 조사하였고 각각의 온도에서 2시간씩 유지하여 소결을 완료하였다. 소결시의 승온율은 600 °C까지는 1 °C/min으로 비교적 천천히 승온을 시키는데 이는 60~350 °C의 온도구간이 소결에 큰 영향을 미치는 구간으로 이 온도구간에서 대부분의 수분이 휘발되고 유기물들의 연소가 이루어지기 때문이다. 그리고 600 °C부터 850 °C까지는 3 °C/min으로 승온하여 2시간을 유지시키는데 이는 제 하소를 시켜주어 보다 완전한 조성을 이루도록 하고 이로 인해 조성중의 Pb가 휘발되는 현상이 줄도록 하였다. 소결이 완료된 시편은 분극처리 및 특성 측정용 위해 500 μm 두께의 박편으로 제조하였다. 시편의 연마는 SiC 연마지를 사용하였다. 600번부터 200번씩 등급을 올리면서 연마하였으며 연마후 매번 초음파 세척을 실시, 시편의 표면에 카본잔류물이 남아 발생시킬 수 있는 표면손상을 줄였다. 이러한 방법으로 1200번까지 연마를 하고 최종적으로는 2000번에 알루미늄나

분말의 희석액을 사용하여 경면처리를 하였다. 분극은 100~130 °C의 실리콘 절연유 속에서 2 kV<sub>DC</sub>/mm의 전계하에 30분간 유지시켜서 완료하였다.

2. 측정 및 분석

하소된 PLT분말 및 PLT박편에 대한 La의 첨가량과 제조조건에 따른 미세구조의 변화는 X-ray 회절기를 사용한 회절 스펙트럼으로 분석하였다. CuKα 선을 이용하여 30 kV, 15 mA의 조건으로 회절각 2θ를 20°에서 60°까지 10°/min의 주사속도로 스캐닝 하면서 측정하였다. 제조조건에 따른 시편의 미세구조와 표면형상은 SEM(scanning electron microscope)으로 분석하였다. 소결된 시편의 밀도는 아래의 식(2)의 관계로부터 시편에 파라핀을 입힌 후 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정하였다.

$$\text{소결밀도}(d) = \frac{D}{W-S} \tag{2}$$

여기서 D는 건조무게, W는 현수무게를, 그리고 S는 포수무게를 나타낸다. 약 2 mm의 두께로 소결된 시편을 연마하여 500 μm 정도로 가공한 후 세도우마스크를 이용하여 양면에 은전극을 진공증착 시켰으며 600 °C에서 30분간 가열하여 전극열처리를 하였다. 분극전후의 정전용량과 손실정접(tan δ)은 LCR 미터를 사용하여 1 kHz의 주파수로 측정하였다. 유전상수는 측정한 정전용량으로부터 구하였다. 측정시에 발생할 수 있는 노이즈의 영향을 줄이기 위해 시편을 저온챔버에 넣고 25 °C로 유지된 온도 아래서 측정을 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. XRD 회절분석

그림 2는 1250 °C로 2시간 동안 소결시켜 측정된 시편의 조성에 따른 X-선 회절패턴을 나타낸 것이다. 이때 각 시편은 10 wt%의 과잉 PbO를 함유하였으며, 0.02 g/cm<sup>3</sup>의 체적밀도로 분위기 분말을 둔 조건에서 소결하였다. La 조성이 증가함에 따라서 (001)과 (100), (101)과 (110) 및 (002)와 (200) 등의 회절선이 서로 접근함을 보이는데, 이는 a축의 면간거리는 미세하게 증가하고 c축의 면간 거리는 상대적으로 크게 감소하기 때문이다. 그림 3은 첨가되는 La의 조성에 따른 격자상수의 변화를 보이고 있다. 정방격자에서의 격자상수

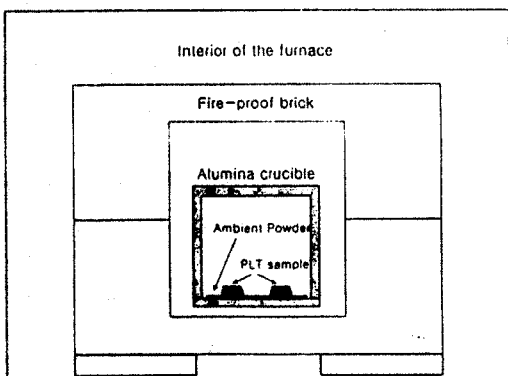


그림 1. 소결로 내의 구조도

Fig. 1. Schematic diagram of inside of sintering furnace.

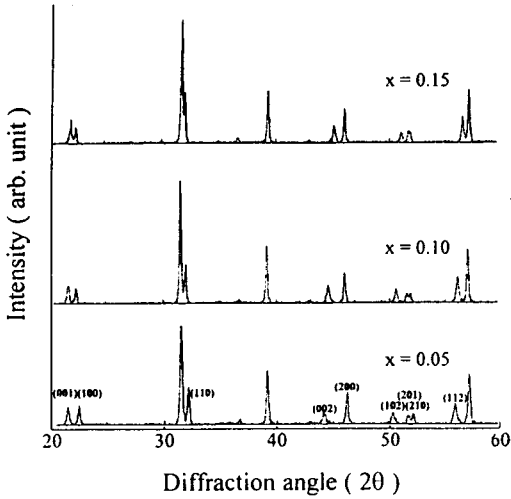


그림 2. 1250 °C에서 2시간 소결된 세라믹의 La 조성에 따른 XRD 회절 패턴

Fig. 2. XRD patterns of the ceramics sintered at 1250 °C for 2 hours as a function of La content.

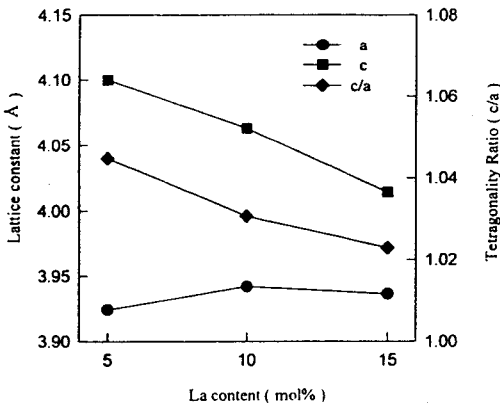


그림 3. 1250 °C에서 2시간 소결된 세라믹의 La 조성에 따른 격자상수와 정방성비 c/a

Fig. 3. Lattice constants and tetragonality ratio c/a of the ceramics sintered at 1250 °C for 2 hours as a function of La content.

를 구하는 다음의 공식에 의해 a축 및 c축의 격자상수 값을 구하고 이를 이용하여 정방성비(tetragonality) c/a를 구하였다.

$$\frac{1}{d^2} = \left( \frac{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}{a^2} \right) \quad (3)$$

여기서 d는 면간 거리를 나타내고 a와 c는 각각 축의 격자상수, 그리고 h, k 및 l은 밀러지수(Miller's index)를 나타낸다. La의 조성이 증가할수록 c축의 격자상수는 크게 감소하고 a축은 미세하게 증가하는 결과를 보인다. 이에 따라 정방성도 감소함을 보이는데 이는  $Pb^{2+}$  ( $r=1.32 \text{ \AA}$ ) 자리에 이온반경이 작은  $La^{3+}$  ( $r=1.22 \text{ \AA}$ )가 많이 차지하기 때문에 벌크 내에 전하중성을 유지하기 위해서 양이온 공공(vacancy) 또한 많이 발생되기 때문으로 판단된다. 이는 PLT 세라믹에 대한 연구결과<sup>[14,15]</sup> 뿐만 아니라 c축 배향된 PLT박막의 연구결과들<sup>[16-18]</sup>에서도 같은 결과를 나타낸다.

Pb조성을 가지고 있는 modified PT를 비롯한 강유전체 세라믹들의 구조적 특성과 유전 및 초전특성에 영향을 미치는 요소로 시편 내의 PbO양을 들 수 있다. Song 등<sup>[19]</sup> 및 Villies 등<sup>[20]</sup>은 시편 내의 PbO가 소결에 미치는 영향을 보고한 바 있다. 시편 내의 PbO양을 조절하는 방법으로는 미리 과잉의 PbO를 첨가해주는 방법과 소결시 분위기 분말을 사용하는 두가지 방법이 있다. 본 논문에서는 과잉 PbO의 첨가량은 10 wt%로 고정하고 분위기 분말의 체적밀도를 달리하면서 시편을 제조하였다. 이 때 사용한 분위기 분말은 10 mol%의 La조성으로 850 °C에서 4시간 하소된 분말을 사용하였다. 그림 4 및 그림 5는 1250 °C에서 2시간 동안 소결된 시편의 분위기 분말에 따른 X-선 회절패턴의 변화와 이로부터 구한 a축 및 c축의 격자상수와 정방성비의 변화를 보이고 있다. X-선 회절패턴으로부터 분위기 체적밀도의 증가에 따른 변화를 찾아보기 힘들었지만 분위기 체적밀도의 증가에 따라서 격자상수 a는 약간씩 증가하고 격자상수 c도 증가하며 정방성비도 미세하게 증가하는 경향을 알 수 있다.

사용한 분위기 분말의 체적밀도가  $0.02 \text{ g/cm}^3$ 까지는 정방성이 증가하여 벌크 내 PbO의 휘발에 대해 억제효과가 있는 것으로 생각된다. 그러나 La첨가량이 PLT시편의 구조적 특성에 미치는 효과보다는 훨씬 미미하였다. 분위기 분말을 사용하지 않은 경우, 5 mol%의 La조성을 가진 시편에서는 분위기 분말을 사용한 경우보다 훨씬 많은 균열이 시편의 표면에서 관찰되었으며 다른 조성에서는 균열이 관찰되지 않았다.

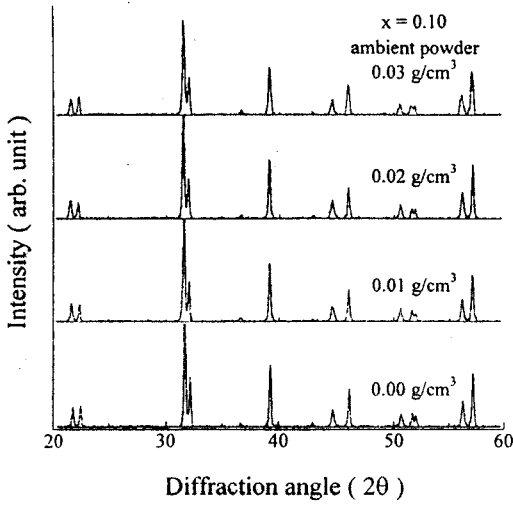


그림 4. 1250 °C에서 2시간 소결된 세라믹의 분위기 분말에 따른 XRD회절패턴

Fig. 4. XRD patterns of the ceramics sintered at 1250 °C for 2 hours as a function of ambient powder content.

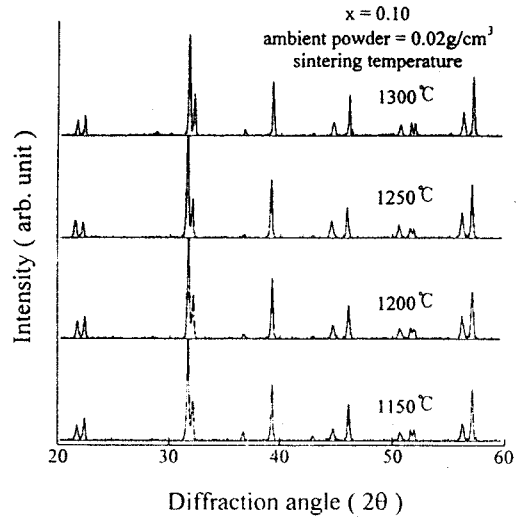


그림 6. 2시간 소결된 x=0.10 세라믹의 온도에 따른 XRD회절 패턴

Fig. 6. XRD patterns of the ceramics with x=0.10 sintered at various temperatures for 2 hours.

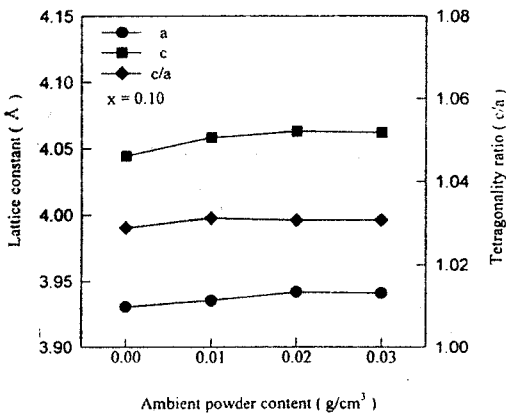


그림 5. 1250 °C에서 2시간 소결된 x=0.10 시편의 분위기분말에 따른 격자상수와 정방성비 c/a

Fig. 5. Lattice constants and tetragonality ratio c/a of the ceramics with x=0.10 sintered at 1250 °C for 2 hours as a function of ambient powder content.

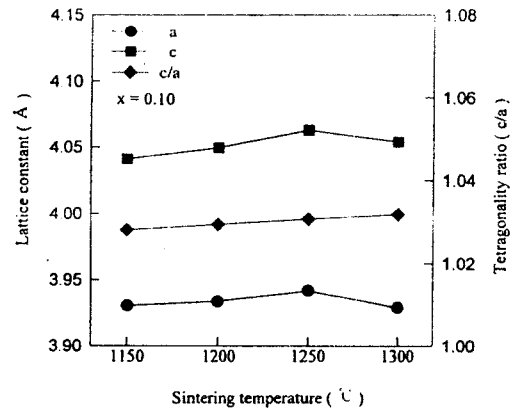


그림 7. 2시간 소결된 x=0.10 세라믹의 온도에 따른 격자상수와 정방성비 c/a

Fig. 7. Lattice constants and tetragonality ratio c/a of the ceramics with x=0.10 sintered at various temperatures for 2 hours.

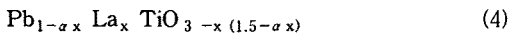
그림 6과 그림 7은 각각 1150 °C부터 1300 °C까지 소결온도를 변화시키면서 제조된 시편들의 x-선회절패턴과 이로부터 구한 격자상수 및 정방성비를 나타낸 것이다. 이때 시편은 La의 조성을 x=0.10, 과잉 PbO를

10 wt% 첨가한 시편으로 0.02 g/cm<sup>3</sup>의 분위기에서 2 시간동안 소결되었다. 모든 소결온도에서 pyrochlore상은 나타나지 않았으며 1250 °C에서 소결된 시편의 경우 (001)면과 (100)면의 x-선 회절피크의 비가 가장 큰 값을 보였다. 1150 °C부터 온도가 증가함에 따라 a축과

c축 모두 격자상수값의 증가를 보이는데, 1250 °C까지는 a축 보다 c축 격자상수값이 높은 증가율을 보였다. 1300°C에서 a축 및 c축의 격자상수값이 감소하는 것은 너무 높은 소결온도로 인하여 PbO성분의 휘발이 증가하였기 때문으로 생각된다. 하지만 이 온도에서 a축이 c축보다 큰 감소를 하기 때문에 정방성비는 약간 증가하였다. 그림 3, 그림 5 및 그림 7에서 소결특성에 가장 큰 영향을 미치는 요소는 시편 내의 La의 조성이며, 온도의 영향이나 분위기 분말의 효과는 La의 영향에 비해 미미한 것으로 판단된다.

2. 제조조건에 따른 밀도분석

과잉 PbO가 10 wt%첨가된 시편을 1150~1300 °C까지의 온도범위에서 2시간 소결시켜 제조한 시편들의 La첨가량에 따른 상대밀도를 그림 8에 나타내었다. 이때 분위기 분말의 체적밀도는 0.02 g/cm<sup>3</sup>이었다. 본 논문에서는 Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub>의 화학식을 이용하여 Pb<sup>2+</sup>의 자리에 La<sup>3+</sup>가 들어간다고 가정하고 La조성에 따른 이론밀도를 구하였다. Hennings 등<sup>[21]</sup>은 PbTiO<sub>3</sub>에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가될 경우 소결 중에 Pb<sup>2+</sup>(r=1.32 Å)의 자리에 La<sup>3+</sup>(r=1.22 Å)가 들어가는 구조로 완전한 원자식이 아래의 식 (4)와 같이 됨을 보였다.



이때 α는 La<sup>3+</sup>가 첨가됨에 따라서 Pb<sup>2+</sup>가 제거되는 정도를 나타내는 인자이다. α값을 실험적으로 측정하고 격자상수값을 이용하여 계산하면 정확한 이론밀도값을 구할 수 있다. α는 소결온도, 조성 및 소결분위기 등에 따라서 바뀌는 인자로써 Kim 등<sup>[13]</sup>은 La 조성에 따른 이론밀도값을 구하였다.

그림 8은 La조성과 소결온도를 달리하면서 구한 이론밀도에 대한 측정된 밀도의 비를 %로 나타낸 상대밀도를 나타낸 것이다. 이때 분위기분말의 체적밀도를 0.02 g/cm<sup>3</sup>로, 과잉PbO를 10 wt% 첨가하여 시편을 제조하였다. 1250 °C까지는 온도증가에 따라서 상대밀도가 증가하는 경향을 나타내었다. La조성이 증가함에 따라 1200 °C까지는 상대밀도가 증가하는 경향을 나타내었으나 1250 °C에서는 상대밀도의 변화가 La조성의 변화에 무관하게 거의 일정한 것으로 나타났다. Choi 등<sup>[13]</sup>도 이와 같은 결과를 보고하였다. La의 조성이 증가함에 따라 소결시 치밀화되는 것은 Pb<sup>2+</sup>의 자리에 들어간 La<sup>3+</sup>에 의해 생기는 양이온 공공이 전하중성을

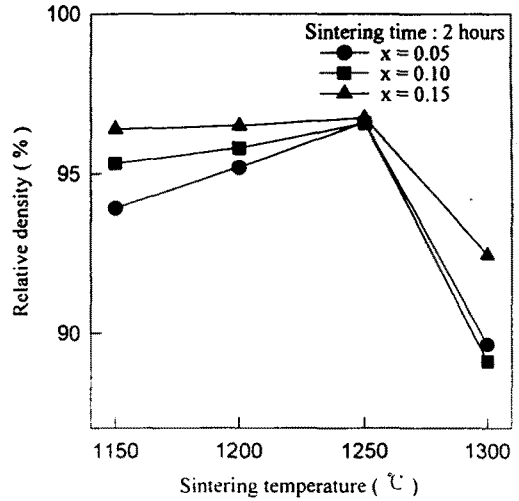


그림 8. 소결온도와 La 조성에 따른 상대밀도

Fig. 8. Relative densities of the ceramics containing various La contents as a function of sintering temperature.

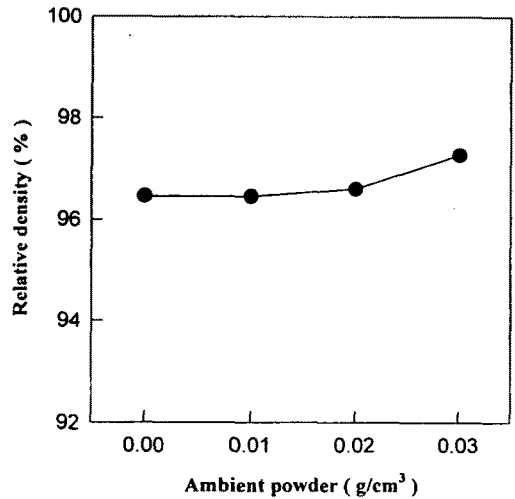


그림 9. 1250°C에서 2시간 소결된 x=0.10 세라믹의 분위기분말에 따른 상대밀도

Fig. 9. Relative densities of the ceramics with x = 0.10 sintered at 1250°C for 2 hours as a function of ambient powder content.

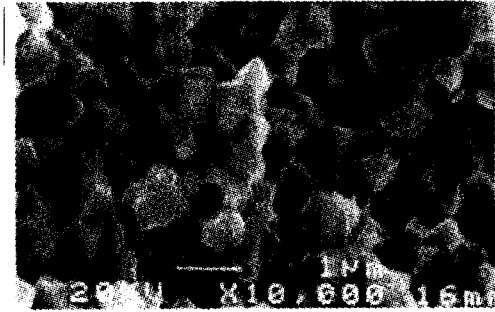
위해 증가되므로 입자내 확산이 촉진되기 때문이다. 소결 후 La가 5 mol%인 경우 시편에 작은 균열이 발생하였는데 이는 입자가 성장되는 동안 c/a의 정방정비가 높아 내부응력이 작용하기 때문에 일어나는 현상

로 생각된다. 1300 °C에서 소결된 시편은 급격한 상대 밀도의 감소와 함께 워핑(warping)현상이 심하게 나타나며 소결후 다른 온도에서 소결된 시편보다 질량감소가 현저하였다. 이는 시편에서 많은 양의 PbO 휘발 때문으로 판단된다.

그림 9는 5 mol% La조성에 10 wt%의 과잉 PbO가 첨가된 시편의 분위기 분말의 양에 따른 상대밀도의 변화를 나타낸 것이다. 이때 시편은 1250 °C에서 2시간 소결되었다. 분위기 체적밀도가 증가할수록 상대밀도도 증가하여 0.03 g/cm<sup>3</sup>의 경우는 모두 97 % 이상의 상대 밀도를 나타내었다. 이는 분위기 분말에 의해 소결시편 내의 PbO 휘발이 억제되기 때문인 것으로 생각된다.

3. 제조조건에 따른 SEM분석

그림 10은 0.02 g/cm<sup>3</sup>의 체적밀도로 1250 °C에서 2 시간 소결된 시편의 La첨가량에 따른 파단면 SEM사진을 보여주고 있다. 이 시편도 10 wt%의 과잉 PbO가 함유되어 있다. 5 mol%에서 15 mol%로 La의 조성을 증가함에 따라 입자의 크기는 증가하였다. 이는 La첨가량이 증가함에 따라 Pb<sup>2+</sup>의 자리를 차지하는 La<sup>3+</sup>가 많아져 양이온 공공의 증가와 내부응력이 완화되는 등



(c)

그림 10. 1250°C에서 2시간 소결된 세라믹의 파단면 SEM사진 (a) x=0.05, (b) x=0.10 및 (c) x=0.15

Fig. 10. SEM micrographs of fractured surfaces of the ceramics with (a) x=0.05, (b) x=0.10, and (c) x=0.15 sintered at 1250 °C for 2 hours.



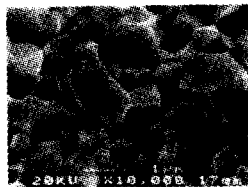
(a)



(a)



(b)



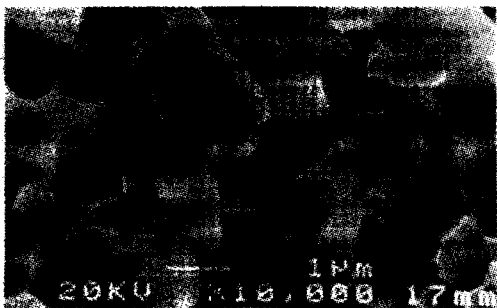
(c)



(d)

그림 11. 1250 °C에서 2시간 소결된 x=0.10 세라믹의 분위기분말에 따른 파단면 SEM사진 : (a) 0 g/cm<sup>3</sup>, (b) 0.01 g/cm<sup>3</sup>, (c) 0.02 g/cm<sup>3</sup> 및 (d) 0.03 g/cm<sup>3</sup>

Fig. 11. SEM micrographs of fractured surfaces of the ceramics with x=0.10 sintered at 1250 °C for 2 hours with ambient powder contents of (a) 0 g/cm<sup>3</sup>, (b) 0.01 g/cm<sup>3</sup>, (c) 0.02 g/cm<sup>3</sup>, and (d) 0.03 g/cm<sup>3</sup>.



(b)

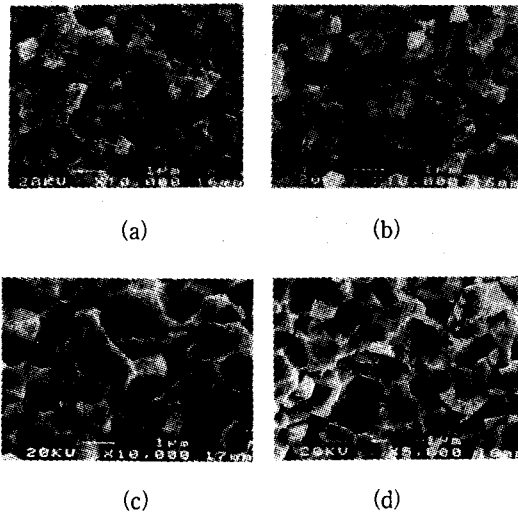


그림 12.  $x=0.10$  세라믹의 소결온도에 따른 파단면 SEM사진 : (a) 1150 °C, (b) 1200 °C, (c) 1250 °C 및 (d) 1300 °C

Fig. 12. SEM micrographs of fractured surfaces of the ceramics with  $x = 0.10$  sintered at (a) 1150 °C, (b) 1200 °C, (c) 1250 °C, and (d) 1300 °C for 2 hours.

소결이 촉진되는 것으로 보인다. 이와는 반대로 PZT나 PLZT 등에서  $Ag^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Nb^{5+}$  및  $Bi^{3+}$  등의 불순물 이온이 격자내에 도핑되면 입자크기는 감소하는 것으로 알려져 있으며, Atkin 등<sup>[22]</sup>은 입자크기의 감소를 도핑된 이온들이 입계 근처에 집중되어 입계의 이동을 막기 때문으로 설명하고 있다.

그림 11은 과잉PbO가 10 wt% 함유된  $x=0.10$ 의 시편을 분위기 체적밀도에 따라 1250 °C 에서 2시간 소결시킨 파단면 SEM사진을 보여주고 있다. 입자의 크기변화는 관찰할 수 없었다. 분위기 분말이 미세구조에 미치는 영향은 미미함을 알수 있었다. 그림 12는 0.02 g/cm<sup>3</sup>의 분위기에서 10 wt% 과잉 PbO를 함유한 La조성이  $x=0.10$ 인 시편의 소결온도에 따른 입자크기의 변화를 보인다. 소결온도가 증가함에 따라서 입자의 현저한 성장을 관찰할 수 있었다. 이는 PLT에 있어서 온도가 소결에 영향을 미치는 중요한 요소임을 나타내고 있다. 상대밀도의 결과로 볼 때 입자크기의 변화와 상대밀도의 변화는 일치하지 않았다.

4. 유전특성

시편을 100~120 °C 온도의 실리콘 절연유속에서

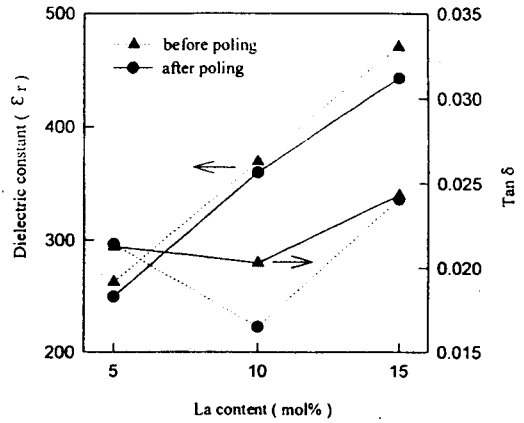


그림 13. 1250 °C에서 2시간 소결된 세라믹의 La 조성에 따른 유전상수와 손실정점

Fig. 13. Dielectric constant and dissipation factor of the ceramics sintered at 1250 °C for 2 hours as a function of La content.

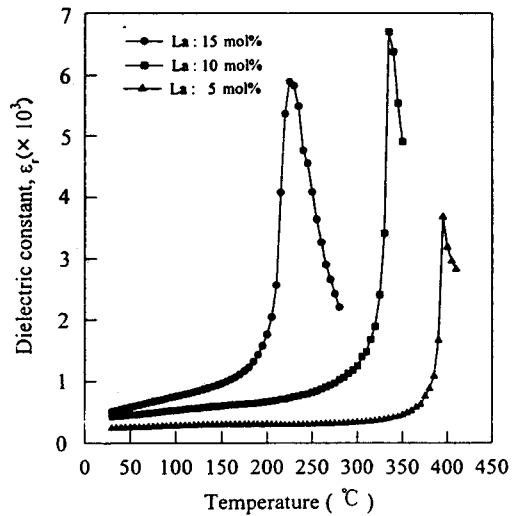


그림 14. 1250 °C에서 2시간 소결된 세라믹의 온도에 따른 유전상수 변화

Fig. 14. Dielectric constant of the ceramics sintered at 1250 °C for 2hours as a function of temperature.

2 kV<sub>DC</sub>/mm의 전계를 30분동안 가하여 분극을 완료하였다. 그리고 유전상수의 측정은 1 kHz의 주파수에서 측정하였다. 그림 13은 10 wt%의 과잉 PbO, 0.02 g/cm<sup>3</sup> 및



1250 °C에서 2시간 소결된 시편의 분극처리 전후의 조성에 따른 유전상수 및 손실정점의 변화를 나타낸다. 5 mol%의 La조성에서 유전율이 낮고 15 mol%로 높아질수록 유전율이 증가하였다. La조성의 증가에 따른 유전상수의 증가는 결정방향에 따른 유전상수의 이방성에 기인한다. 즉, c축을 따른 유전상수가 a축을 따른 유전상수에 비해 작아서 La가 증가하면 격자상수 c는 감소하고 a는 증가하는 경향과 같이 유전상수가 변하기 때문이다. 손실정점( $\tan \delta$ )는 La의 조성에 무관하게 0.02 정도의 일정한 값을 나타내었다. 분극후, 유전상수는 수십씩 감소 하였으나 손실계수는 거의 일정하였다. 그림 14는 분극처리 후 조성에 따른 시편의 온도변화에 대한 유전상수 변화를 나타낸 것이다. 정방정에서 입방정으로의 상변화를 일으키는 큐리 온도는 5 mol%의 경우 395 °C 부근에서 일어났으며, 10 mol%는 335 °C, 그리고 15 mol%는 230 °C에서 일어났다. 이로부터 La의 조성이 증가할수록 큐리 온도는 감소함을 알 수 있다. Choi<sup>[13]</sup> 등은 조성에 따른 큐리 온도의 감소를 La 조성 증가에 따른 c/a의 감소로 설명하고 있다.

#### IV. 결 론

PLT 초전형 적외선 센서를 개발하기 위한 기초연구로 PLT박편을 제조하고 La조성비, 과잉 PbO의 량, 분위기 분말의 량, 소결온도와 같은 제조조건에 따른 구조 및 유전특성을 조사하였다.

과잉 PbO를 10 wt%, 분위기 분말의 양을 0.02 g/cm<sup>3</sup>으로 고정시키고, 1250 °C에서 2시간 소결한 시편들에서 La의 조성이 증가함에 따라 정방성비는 감소하였으며, 입자의 크기는 증가함을 나타내었다. 이것은 Pb<sup>2+</sup>의 자리에 La<sup>3+</sup>가 들어감으로써, 조성이 증가할수록 전하중성을 유지하기 위해 양이온 공공이 많아지게 된다. 이로 인해 입내확산도 촉진되고 내부응력도 완화되어 소결도 촉진되게 된다. 상대밀도는 La의 조성에 무관하게 96 %이상으로 나타났으나 5 mol%의 La조성에서는 결정면에 따른 열팽창계수의 이방성이 나타나 표면에 많은 균열이 관찰되었다. 또 La첨가량이 증가함에 따라 유전상수도 증가하였다. 이러한 경향은 La의 조성이 증가함에 따라 정방성비의 감소와 일치하여 유전상수가 증가하기 때문이다. PLT박편 제조에서 소결시 높은 PbO의 휘발의 보상과 역제를 위해 소결시 분위기 분말의 양을 달리하면서 소결하여 구조적 및

유전특성에 미치는 영향을 관찰하였으나 La의 첨가량에 따른 효과보다는 미미하였다. 격자상수의 변화와 정방성의 변화로부터 분위기 분말의 첨가량이 증가함에 따라 미미하나마 PbO휘발에 대한 보상효과를 보였다. 분위기분말의 첨가량에 따른 결정성과 입자의 크기는 관찰되지 않았으며 유전상수의 변화도 적은 것으로 나타났다. 분극처리 후 각 조성에 따른 유전상수는 수십 정도 감소했으며, 유전손실은 La의 조성에 무관하게 0.02정도로 거의 일정한 값을 보였다. 10 wt%의 과잉 PbO가 첨가된 La의 조성이 5 mol%의 경우 큐리온도는 395 °C였다.

#### 참 고 문 헌

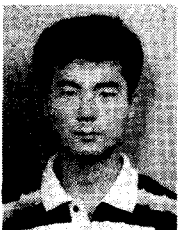
- [1] W. Göpel, Hesse and J. N. Zenel, *Optical Sensors*. VCH, pp. 193-232, 1991.
- [2] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*. Chapman & Hall, pp. 318 - 337, 1990.
- [3] W. Nunley and J. S. Bechtel, *Infrared Optoelectronics*, Morcel Dekker Inc. pp. 69-123, 1987.
- [4] R. Takayama, Y. Tomita and S. Fujii, "Pyroelectric Infrared Image Sensor," National Technical Report, Vol. 39, No. 4, pp. 474 - 482, 1993.
- [5] 出口隆, "エアユン用赤外線畫像センサシステム ヒンサ技術," Vol. 13, No. 4, pp. 43-46, 1993.
- [6] A. Mansinghand and A. K. Arora, "Pyroelectric Films for Infrared Applications," *Indian J. Pure & Applied Physics*, Vol. 29, pp. 657 - 664, 1991.
- [7] D. Garcia and J. A. Eiras, "Piezoelectric and Dielectric Properties of some La, Mn modified PbLaTiO<sub>3</sub> ceramics," *Ferroelectrics*, Vol. 123, pp. 51-59, 1991.
- [8] B. Jaffe, W. R. JR, Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, pp. 253 - 269, 1971.
- [9] S. T. Liu, "Critical Assessment of Pyroelectric Detectors," *Ferroelectrics*, Vol. 10, pp. 83 - 89, 1976.
- [10] R. W. Whatmore, "Pyroelectric Devices and Materials," *Rep. Pro. Phys.*, Vol. 49, pp. 1335 - 1386, 1986.
- [11] R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima and I. Ueda, "Pyroelectric Properties and Application to Infrared

- Sensors of  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbLaTiO}_3$ , and  $\text{PbZrTiO}_3$  Ferroelectric Thin Films," Vol. 118, pp. 325 - 342, 1991.
- [12] Don Hee Lee, Jeong Soo Lee, Hyo Jin Nam, Jue Haeng Lee, Jun Rim Choi, Kwang Young Kim, Sung Tae Kim and Masanori Okuyama, "Microstructures and Electrical Properties of (Pb, La) $\text{TiO}_3$  Thin Films Grown on the Pt Electrodes with a Percolating Network Structure," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34 pp. 2453-2458, 1995.
- [13] G. S. Snow, "Fabrication of transparent electrooptic PLZT ceramics by atmosphere sintering," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 56(2), pp. 230-231, 1976.
- [14] D. G. Choi and S. K. Choi, "Sintering Behavior Dielectric and Pyroelectric Properties of (Pb, La) $\text{TiO}_3$  Ceramics," J. Kor. Ceram. Soc., No. 8, pp.841 - 848, 1994.
- [15] 김종희외, 적외선 감지용 초전센서 및 array제조, 과학기술처 2, 3년도차 보고서, 1997.
- [16] R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima and I. Ueda, "Preparation and characteristics of pyroelectric infrared sensors made of c-axis oriented La-modified  $\text{PbTiO}_3$  thin films," J. Appl. Phys., Vol. 61, pp. 411-415, 1986.
- [17] K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita and I. Ueda, "Epitaxial growth and the crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties of lanthanum-modified lead titanate thin films," J. Appl. Phys., Vol. 60, pp. 2914 - 2919, 1986.
- [18] K. Komaki, T. Kamada, S. Hayashui, M. Kitagawa, R. Takayama and T. Hirao, "Preparation of Pyroelectric  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  thin films from ceramic target by RF magnetron sputtering," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, pp. 443-446, 1994.
- [19] B. M. Song, D. Y. Kim, S. I. Shirasaki and H. Yamamura, "Effect of excess PbO on the densification of PLZT ceramics," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72(5), pp. 833-836, 1989.
- [20] D. R. De Villies and P. W. Richter, "The effect of PbO content on a Modified Lead Titanate ceramics," J. Mater. Sci., Vol. 25, pp. 4140-4142, 1990.
- [21] D. Hennings and K. H. Haratl, "The distribution of vacancies in Lanthana-doped Lead Titanate", Phys. Stat. Sol., Vol. (a)3, pp. 465-474, 1970.
- [22] R. M. Atkin and Fulrath, "Point defects and sintering of Lead Zirconate -Titanate", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 54(5), pp. 265-270, 1971.

---

 著 者 紹 介
 

---



## 이재만

1969년 6월 23일 출생. 1996년 경상대학교 전자재료공학과 졸업(공학사), 1998년 경상대학교 대학원 전자재료공학과 졸업예정(공학석사), 현재 CTI 근무. 주관심분야 : 박막 제조 및 공정, MMIC, 적외선센서

## 박기철

「센서학회지 제6권 2호」 논문 97-6-2-11 p. 171 참조  
현재 경상대학교 공과대학 전자재료공학과 부교수.