

## Sintering and dielectric properties of (Pb,La)TiO<sub>3</sub> powder prepared by hydrothermal method

Gap-Young Kim, Wan-In Hwang\*, Jong-Koen Choi\*\* and Pan-Chae Kim\*\*\*†

Sealime Tech Co., Ltd., Kwangju City, 506-503, Korea

\*KPC Tech Co., Ltd., Kwangju City, 506-253, Korea

\*\*Advanced Materials Engineering Division, DongShin University, Naju 520-714, Korea

(Received July 3, 2001)

**Abstract** The [(Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>)TiO<sub>3</sub>, X = 0.2] powder was synthesized by the hydrothermal method, and their sintering and dielectric properties according to Mn additive were examined. The relative density of sintered PLT specimen at 1150°C for 5 hrs with Mn 0.02 mol% additive was 96.7%. The dielectric properties of sintered PLT specimen were changed by content of Mn and increacement of sintering temperature. Dissipation factor was improved by increasing of measuring temperature. Curie temperature of sintered PLT specimens was decreased with increasing of Mn additive.

**Key words** Hydrothermal method, Dielectric properties, Relative density, Dissipation factor, Sintering temperature, Curie temperature

## 수열법에 의해 합성된 (Pb,La)TiO<sub>3</sub> 분말의 소결 및 유전특성

김갑영, 황완인\*, 최종건\*\*, 김판채\*\*\*†

(주) 씨라임테크, 광주, 506-503

\*(주) 케이퍼시테크, 광주, 506-503

\*\*동신대학교 신소재공학부, 나주, 520-714

(2001년 7월 3일 접수)

**요약** 수열법으로 (Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>)TiO<sub>3</sub> (PLT, X = 0.2) 분말을 합성한 후, MnO<sub>2</sub>를 0.00~0.02 mol% 첨가하여 그에 따른 소결거동 및 유전특성을 조사하였다. PLT 소결체의 상대밀도는, Mn이 0.02 mol% 첨가되고 1150°C에서 5시간 소결할 경우 96.7%이었다. PLT의 유전특성은, MnO<sub>2</sub>의 함량과 소결온도의 변화에 따라 변하였다. Mn의 첨가나 소결온도의 증가시 유전손실값은 측정온도의 증가에 따라 증가되었다. Curie 온도는 Mn 첨가량의 증가와 더불어 감소하였으며, Mn이 0.02 mol% 첨가될 경우, 첨가하지 않은 경우보다 60~70°C 감소하였다.

### 1. 서론

Perovsite 구조를 갖는 PbTiO<sub>3</sub>는 작은 유전율, 높은 상전이 온도 그리고 전기기계결합계수의 이방성, 자발분극 및 초전계수가 큰 것 등의 특징을 가지고 있기 때문에 초전형 적의 sensor 소자용 재료를 비롯해서 고온·고주파용의 안정한 압전자기 등으로서의 응용이 기대되고 있는 재

료이다. 그러나, tetragonality(c/a) 및 결정이방성이 크기 때문에 소결과정에서 curie온도(490°C)를 통과 할 때 결정 입자가 입계에서 쉽게 분리되는 현상으로 인하여 소결에 어려움을 갖고 있으며, 또한 고온에서 분극처리를 하지 않으면 충분한 결합계수가 얻어지지 않는 등의 단점을 가지고 있다. 따라서, 소결과정 중에서 일어나는 결정의 입성장을 억제하고 상변화시 결정의 체적변화를 줄이기 위해 La 이나 Mn 등의 첨가물을 소량 첨가하여 분말을 합성하는 고상법, sol-gel법, 공침법 등에 의한 PLT 분말합성의 연구[1]가 행하여져 왔으며, 그 결과 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>의 첨가 또는 Pb의 일부를 알칼리토류 원소로 치환할 경우, 소결

†Corresponding author

Tel: 82-61-330-3241

Fax: 82-61-330-3251

E-mail: pckim@white.dongshinu.ac.kr

및 분극처리가 용이하다는 결과가 보고 되었다[2-3]. 그러나, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> 등의 첨가물을 첨가시켜 소결 시킬 경우, 출발물질의 조성에 어려움이 있어 부분적으로 이차상이 형성되는 등의 결점이 있어서 공업화에는 실효를 거두지 못하고 있다. 따라서, 최근에는 스퍼터링법이나 CVD법을 이용한 thin-film 제작에 관한 연구[4-7]가 진행되고 있으나, 이 방법 역시 실용화에는 아직 이르지 못하고 있는 실정이다. 한편, 수열법은 밀폐용기내에 수용액이 존재하고 고온·고압하에서 일어나는 반응을 이용하는 방법으로써 열처리가 필요없을 뿐만아니라, 보다 낮은 온도에서 초미립의 분말을 합성할 수 있다는 등의 이점을 가지고 있다. 그러나, 이제까지 수열법을 이용한 연구는 충분히 이루어지지 않고 있는 실정이다. 더욱이 수열법으로 합성된 PLT 분말의 유전특성에 관한 연구는 거의 이루어지고 있지 않다. 본 연구에서는 기체의 침투성이나 용액의 반응성 등과 같은 장점을 이용하여 미분말을 합성할 수 있을 뿐만아니라, host-guest적인 반응에 의해 소결시의 반응성이나 전기적특성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각되는 수열법 이용하여 PLT 분말을 합성하고, 소결조제로서 MnO<sub>2</sub>를 첨가하여, Mn 첨가량에 따른 소결거동과 소결온도 변화에 따른 유전적 특성에 대해서 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. PLT[(Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>)TiO<sub>3</sub>]의 수열합성

본 실험에서는 출발물질로 PbO(Yakuri, 98.0%), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Kanto, 98.0%), TiO<sub>2</sub>(Junsei, 98.5%) 그리고 MnO<sub>2</sub>(Shinyo, 98.5%)를 사용하였다. PLT의 합성은 (Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>)

TiO<sub>3</sub>(X = 0.2)의 조성식을 기준으로 하여, 각각의 몰비에 따라 원료를 혼합한 후, 8 M-KOH 용매와 함께 12시간 교반하여 균질한 혼합물을 만들고 이 혼합물을 수열 용기에 넣어 밀봉한 후 280°C에서 48시간 동안 증진을 60% 하에서 수열반응을 실시하였다.

수열반응이 끝난 반응물은 수세·여과하여 100°C의 온도에서 24시간 동안 건조 시켰다. 건조되어 얻어진 분말은 X선 회절장치(XRD)를 이용하여 상의 구조와 격자 상수를 조사하였고, 입자의 모양이나 크기는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

### 2.2. 소결 및 특성조사

PLT의 소결특성을 조사하기 위하여 소결 조제로써 MnO<sub>2</sub>를 0.00 mol%, 0.01, 0.02 mol% 첨가하여 비교·검토하였다. 성형체는, 10 mmΦ의 몰드로 시편이 깨지지 않을 정도로 예비성형하고 45,000 psi의 압력으로 CIP(Cold Isostatic Press)를 행하여 만들었다. 소결은, 산화분위기중 1050~1150°C의 온도범위에서 2시간 동안 행하였으며, 소결시 PbO의 휘발을 억제하기 위해서 PbZrO<sub>3</sub> 분말을 시편의 주변에 놓고 Pt도가니로 덮고, Pt도가니 주변을 ZrO<sub>2</sub> 분말과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 이용해 밀폐하였다. 소결된 시편의 미세조직은 시편을 파쇄한 후, 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하였으며, 밀도의 측정은 Archimedes 원리를 이용하여 구하였다. 유전상수와 유전손실을 측정하기 위한 시편은 양면을 연마한 후 silver paste를 시편의 표면에 바르고 600°C에서 10분간 열처리하여 전극을 형성시켰다. 그리고, Impedance Analyzer(HP4194A)를 이용하여 1 kHz의 주파수로 100~300°C의 온도범위에서 측정하였다.

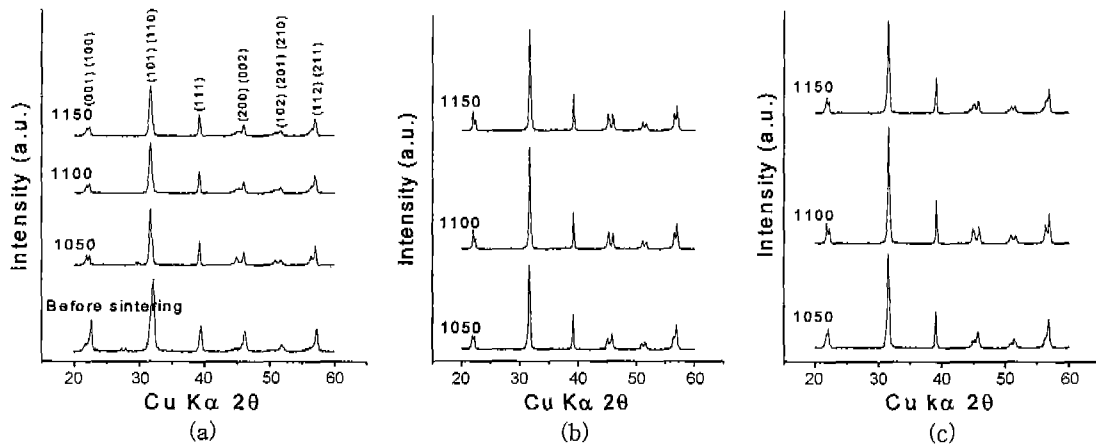


Fig. 1. XRD patterns of sintered PLT specimens with Mn additives. (a) Mn: 0.00 mol%, (b) Mn: 0.01 mol%, and (c) Mn: 0.02 mol%.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Mn 첨가에 따른 PLT의 소결거동

상기의 PLT 조성식에서  $X = 0.2$ 로 고정하여 수열합성된 분말은 SEM 분석 결과, 100~200 nm의 미립을 이루고 있었으며, 전보에서 보고한 결과와 거의 일치하였다[8].

Fig. 1에는 이들을 각각의 온도(1050, 1100, 1150°C)에서 소결한 시편의 XRD pattern들을 나타내었다. Fig. 1(a)는 수열합성 후 건조해서 얻은 소결전의 분말과 각각의 온도에서 Mn을 첨가하지 않고 소결한 다음 표면연마 해서 얻은 시편의 XRD pattern들이고, (b)와 (c)는 MnO<sub>2</sub>를 0.01과 0.02 mol%씩 각각 첨가해 소결한 시편의 XRD pattern들을 나타내고 있다.

Fig. 1(a)에 나타내고 있는 소결전의 XRD pattern들에서는 (100), (200)면의 회절강도가 작았으나, 소결한 시편에서는 소결온도에 관계없이 (100), (200)면의 회절강도가 증가되었다. 이것은, 수열법에 의해 합성된 PLT 분말의 입자표면에 존재하는 hydroxyl group([OH])이 페로브스카이트 격자에 영향을 주어 [100]면이 distortion 되었기 때문으로 생각되며, 이는 전보[8]에서 보고한 PLT의 XRD pattern들과도 잘 일치하고 있다. 또한, 수열법에 의해 합성되는 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 경우에도 합성되는 cubic상으로 형성되나 소결에 의하여 tetragonal 상으로 상전이 되는 현상이 있으며, 이것도 미립자의 표면에 존재하는 [OH]기의 영향인 것으로 생각되어지고 있다. 한편, Fig. 1(b), (c)에 나타내고 있는 MnO<sub>2</sub>를 첨가하여 소결시킨 시편의 XRD pattern들도 첨가하지 않았던 결과[Fig. 1(a)]와 유사한 pattern들을 보여주고 있으며, 미반응물이나 2차상의 생성이 없는 단일상의 소결체가 얻어졌음을 알 수 있다. Fig. 2에는 1150°C에서 2시간 소결한 시편에 있어서 Mn의 첨가량과 tetragonality(c/a)와의 관계를 나타내었다. Tetragonality의 값은 상기의 XRD pattern들로부터 구하였다.

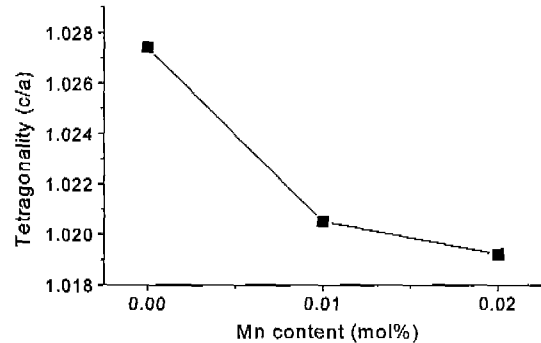


Fig. 2. Effect of Mn contents on the tetragonality of PLT specimens sintered at 1150°C for 5 hrs.

이 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 Mn 첨가량의 증가와 더불어 tetragonality는 급격하게 감소하였다. 이것은 La가 Pb와 치환되는 것처럼 Mn도 일부 고용체로서 치환되어 c축의 격자상수 값이 감소되었기 때문으로 생각되며, 뒷절에서 설명할 Mn의 첨가에 따른 Curie 온도의 변화가 그 원인으로 생각된다.

Fig. 3에는 1150°C에서 2시간 소결한 시편의 SEM 사진을 나타내었다. Mn이 첨가되지 않은 경우는, grain boundary 부근에 기공이 많이 존재하여 소결이 잘 이루어지지 못하였지만, Mn이 증가할수록 grain boundary 부근에 존재하던 기공들이 작아져 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

Fig. 4에는 Mn의 첨가에 따른 시편의 상대밀도의 변화를 나타내었다. 이 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 Mn의 첨가에 의해 소결온도의 증가와 더불어 상대밀도가 거의 직선적으로 증가하고 있다. 이것은, 소결속진제로 첨가한 Mn이 Pb와 치환하여 공공을 만들고 diffusion flux로 작용했기 때문으로 생각된다[9].

한편, Mn이 첨가되지 않은 경우의 상대밀도는 95% 미만의 값을 나타내었다. 이 상대밀도 값은, 기존의 고상법이나 sol-gel법에 의해서 합성된 분말을 1200~1280°C에

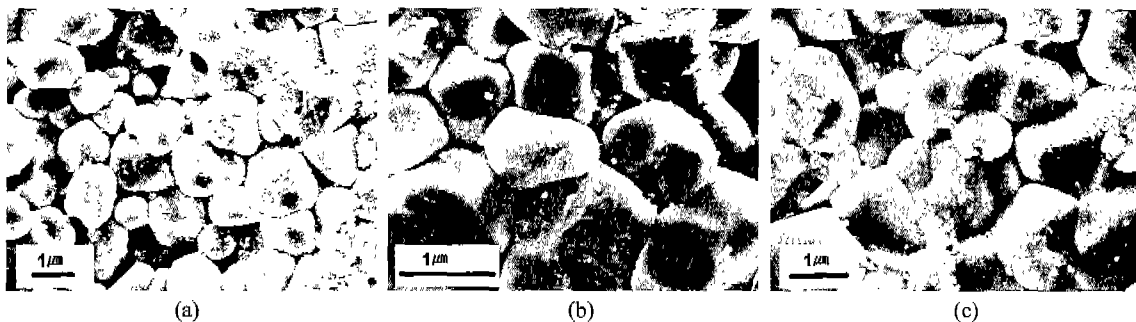


Fig. 3. SEM images of PLT specimens sintered at 1150°C for 2 hrs with various. Mn contents. (a) Mn; 0.00 mol%, (b) Mn; 0.01 mol%, (c) Mn; 0.02 mol%.

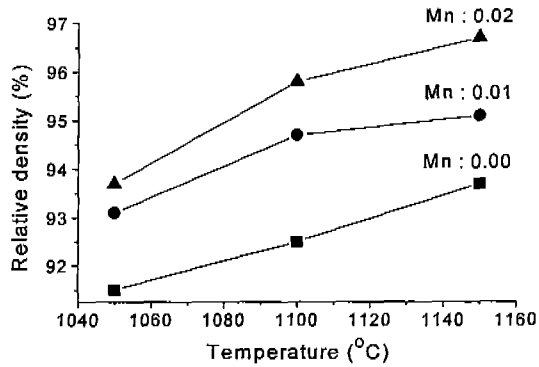


Fig. 4. Effect of Mn contents on the relative densities of PLT specimens sintered at 1050, 1100 and 1150°C for 5 hrs.

서 소결하여 얻는 소결체의 상대밀도(약 96%)와 유사한 것을 알 수 있다. 이것은 본 연구에서 얻어진 분말의 입경이 100~200 nm의 미립이며, 비교적 낮은 온도에서 소결을 행하였기 때문에 Pb의 휘발을 억제시킬 수 있었던 것으로 생각되며, 이러한 factor들에 의해서 상대밀도의 값이 간접적으로 증가된 것으로 생각된다. 일반적으로 입성장은 입경의 2~3승에 반비례하며, 치밀화는 입경의 3~4승에 반비례한다. 즉, Fig. 3의 SEM 사진의 결과로부터도 알 수 있듯이 본 연구에서 얻어진 분말의 입경은 수십 nm 크기이기 때문에 고온에서 소결할 때 입성장보다는 치밀화가

우선적으로 일어난 결과, 상대밀도 값이 증가한 것으로 생각된다. 한편, Mn의 함량이 0.01 mol% 보다 0.02 mol% 첨가하였을 때 높은 상대밀도의 값을 나타내었는데, 이것은 기존의 연구결과(약 96%) 보다 약간 높은 값을 알 수 있다[10].

### 3.2. 소결된 PLT 시편의 유전적성질

Fig. 5에는 각각의 온도에서 소결되어 얻어진 PLT 시편에 있어서 유전율의 온도의존성을 나타내었다. Mn을 첨가하지 않고 소결한 경우는, curie 온도가 238~242°C 부근으로 PbTiO<sub>3</sub>의 온도(490°C) 보다 낮았으며 각각의 소결 온도에 대해서는 그 변동의 폭이 크지 않음을 알 수 있다. 그리고 Mn이 첨가된 경우는 Mn 첨가를 하지 않은 경우 보다 curie 온도가 약 60~70°C 정도로 감소하였다. 이것은 Mn의 첨가에 의해 결정구조가 변화되었기 때문으로 생각된다. Hennings[11] 등은 O<sub>2</sub>나 PbO의 분압이 낮을 경우 ABO<sub>3</sub>의 perovskite 구조중에서 Mn<sup>2+</sup>(ionic radius  $r = 0.80 \text{ \AA}$ )는 A자리로 치환되어 들어가고 Mn<sup>3+</sup>( $r = 0.66 \text{ \AA}$ )는 A나 B의 자리에 들어갈 수 있게 되나, 이와 반대로 PbO의 분압이 높은 경우는 Mn<sup>4+</sup>가 B자리에 형성된다는 연구결과를 발표하였다. 즉, 본 연구에서는 수열반응에 의해 높은 PbO 분압을 형성 시켰으나 산소분위기를 사용하지 않았고, 또한 소결과정중 분압의 차이로 인하여 Mn<sup>2+</sup>나 Mn<sup>3+</sup>이 Pb 자리나 Ti 자리에 고용된 결과 curie 온도가

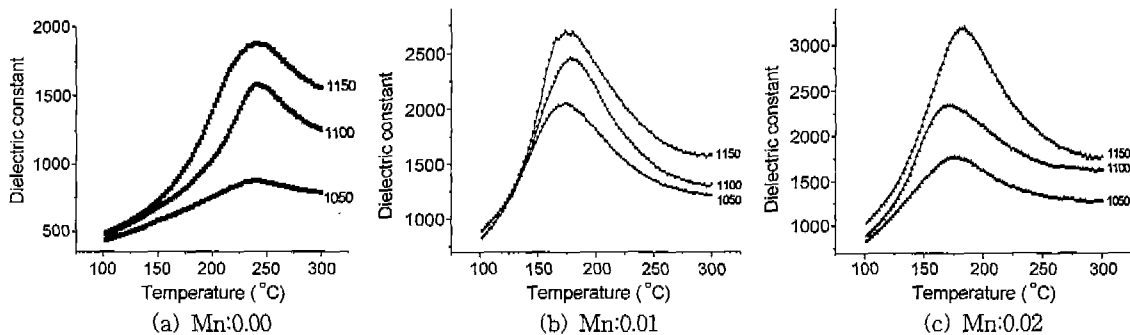


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant of PLT specimens sintered as a function of Mn content. (a) 0.00 mol%, (b) 0.01 mol%, (c) 0.02 mol%.

Table 1  
Dielectric properties of PLT specimens measured at 1 kHz

Mn content (mol%)	Curie temperature (°C)	Dielectric constant at curie temperature (1050°C)	Dielectric constant at curie temperature (1100°C)	Dielectric constant at curie temperature (1150°C)
0.00	238~242	883	1583	1880
0.01	174~178	2047	2454	2693
0.02	170~184	1767	2343	3184

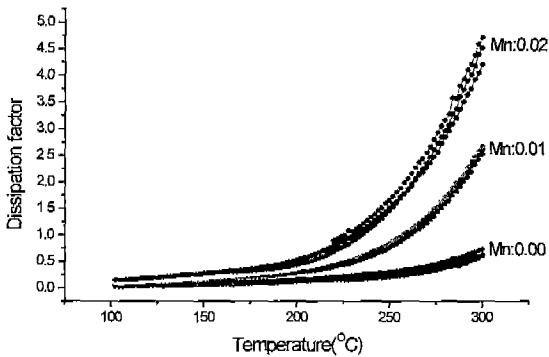


Fig. 6. Temperature dependence of dissipation factor of sintered PLT specimens as a function of Mn contents.

저하 된 것으로 생각된다.

Table 1은 Mn의 첨가량에 따른 curie 온도의 변화 및 curie 온도에서의 유전율을 나타내었다. 이 결과로부터 알 수 있는 것처럼 Mn을 첨가(0.01, 0.02 mol%)하면 첨가하지 않은 경우보다 curie온도가 미소하게 감소하였다. 그리고, Mn 첨가량이 동일한 조성에서는 소결온도의 증가와 더불어 유전율이 향상되었다. 이것은, 大島賢司[12] 등에 의해 보고 된 바와 같이 소결온도의 상승으로 입자의 크기가 증가하여 단위면적당 입체가 감소하고 입자의 전용량이 증가했기 때문으로 생각된다.

일반적으로 PLT계에 있어서 유전특성의 입경의존성은, 입경의 증가 저항을 감소시켜 용량을 증가시키며, 그 결과 유전상수는 소결온도의 증가에 따라 증가한다.

즉, 본 연구에서 얻어진 PLT 분말이 매우 미세하여 첨가제로 투입한 Mn과의 반응성이 향상되어 치밀한 소결체를 얻은 결과, 온도 상승시 전기 전도도의 향상으로 인해 유전율이 상승했다고 생각된다.

Fig. 6에는 Mn첨가량의 변화에 따른 유전손실의 온도의존성을 나타내었다. 여기서, dissipation factor는 전류의 ohmic 성분과 reactiv e성분과의 비에 의해 구하였으며, 100~300°C의 온도범위에서 온도를 상승시키면서 측정하였다. 일반적으로, 실온에서 Mn을 첨가하면 전류의 전도를 막는 역할을 하여 유전손실 값을 저하시킨다. 그러나, 본 연구의 측정결과는 Fig. 6에 나타내고 있는 것과 같이 100~200°C에서는 거의 변화가 없었으나, 200°C 이상의 온도에서는 Mn의 첨가량이 증가하면 할수록 급격하게 증가하였다. 이것은 Mn 이온이 Pb 또는 Ti와 치환하여 발생한 산소공공이나 과잉전자가 온도상승에 따라서 전도도의 증가를 유도하여 유전손실 값이 증가된 것으로 생각된다.

한편, 일정하게 Mn을 첨가하여 소결온도만을 변화시켜 측정한 결과는 유전손실값의 차가 아주 적게 나타났다. 이것은 유전손실이 소결성 보다는 이온들의 전도성에 의존하

기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 과

(Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>)TiO<sub>3</sub>에 X = 2인 조성으로 8 M-KOH의 수열용매와 함께 혼합한 후, 280°C에서 48시간 동안 수열반응하여 PLT 분말을 합성하였다. 그리고, 얻어진 PLT 분말에 소결조제로서 MnO<sub>2</sub>를 0.00~0.02 mol% 첨가하여, Mn의 첨가량에 따른 소결거동 및 유전적성질에 대해서 검토하였다.

1) Mn을 첨가하지 않고 수열법에 의해 합성된 PLT 분말의 입경은 100~200 nm이었다.

2) PLT 소결체의 이론밀도는 Mn의 첨가량에 관계없이 거의 직선적으로 증가하였으며, Mn을 0.02 mol% 첨가하고 1150°C에서 5시간 소결해서 96.7%의 상대밀도값을 얻을 수 있었다.

3) 유전율은, Mn의 첨가량에 관계없이 소결온도의 증가와 더불어 증가하였으며, dissipation factor의 경우도 Mn의 첨가량이 증가하면 할수록 소결온도에 관계없이 증가하였다.

4) Curie 온도는 Mn 첨가량의 증가와 더불어 감소하였으며, Mn을 첨가하지 않았을 경우와 비교해서 약 60~70°C 감소하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] M.J. Kim and E. Matijevic, Crystallographic characterization of tetragonal (Pb, La)TiO<sub>3</sub> epitaxial thin films grown by pulsed laser deposition., Chem. Mater. 1 (1989) 363.
- [2] Y. Matsuo and H. Sasaki, Ferroelectric properties and fatigue of PbZr<sub>0.51</sub>Ti<sub>0.49</sub>O<sub>3</sub> thin films of varying thickness; Blocking layer model, ibid. 49 (1966) 229.
- [3] I. Ueda and S. Ikegami, Preparation and pyroelectric properties of (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>(PLZT) thin films, Jpn. J. Appl. Phys. 7 (1968) 236.
- [4] M. Hirosh and I. Noboru, Dielectric properties of (Pb, La)TiO<sub>3</sub> thin films by multiple-cathode sputtering and its application to dynamic random access memory capacitors, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 4976.
- [5] S.J. Kang and Y.S. Yoon, Optical and electrical properties of lanthanum-modified lead titanate thin films with various lanthanum concentrations, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 4459.
- [6] Y.M. Kang and S. Baik, In situ high temperature x-ray diffraction study on domain evolution in ferroelectric (Pb, La)TiO<sub>3</sub> epitaxial thin film, J. Appl. Phys. 82 (1997) 2532.
- [7] S.J. Lee, K.Y. Kang, S.K. Han and M.S. Jang, Phase

- formation and ferroelectricity of sol-gel derived PbLaTiO<sub>3</sub> thin films, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 299.
- [ 8 ] 김판채, 최종건, 수열법에 의한 PLT[(Pb,La)TiO<sub>3</sub>] 분말의 합성, 한국결정성장학회 8 (1998) 42.
- [ 9 ] 맹성재, 정형진, (Pb<sub>1-1.5x</sub>La<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> 계의 유전 및 압전성질, 요업학회 25 (1988) 321.
- [10] 강병성, 최시경, MnO<sub>2</sub>가 테일캐스팅법에 의해 제조된 Pb<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> 세라믹스의 초전 특성에 미치는 영향, 요업학회, 33 (1996) 883.
- [11] D. Hinnings and H. Pomplun, Ferroelectric properties of mono crystals of new perovskite compounds, J. Am. Cer. Soc. 57 (1974) 527.
- [12] 大島賢司, 高橋誠治, 桑原 誠, (Pb, La) TiO<sub>3</sub> 系セラミックスにおける高温誘電の粒径依存性, 日本セラミックス協會學術論文誌 100 (1992) 1172.