'94 대한전기학회 하계학술대회 논문집(1994, 7, 21~ 23)

$Pb(Sn_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$계 세라믹스의 유전 및 초전특성에 관한 연구

A Study on Dielectric and Pyroelectric Properties of $Pb(Sn_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ Ceramics

명제욱* 이능헌 경원대학교 전자공학과
김용혁 경원전문대 전기공학과
이덕출 인하대학교 전기공학과

Abstract - In this study, x PSN - y PT - z PZ ceramics doped with w MnO_2 were fabricated by the mixed oxide method at 1250 [℃] for 2[hr] and then the dieletric and pyroelectric properties were investigated.
In the 0.05 PSN - 0.4 PT - 0.55 PZ specimen with 0.5[wt.%] MnO_2, the pyroelectris coefficient was 6.6 × 10^{-8}[$C/cm^2 \cdot ℃$], respectibly.

1. 서론

결정의 초전효과가 1938년 Y.Ta[3]에 의해 전기적 결정에서 발견된 이후 많은 연구가 진행되었다. 1960년 I.M.Silvestrova[3]등은 TGS (Triglycine Sulfate) 결정을, 1968년 R.L.Abrams[3]는 SBN ($Sr_{1-x}Ba_xNb_zO_6$) 결정을 이용하여 초전형 적외선센서로서의 가능성에 대해 조사하였으나 낮은 큐리온도, 친수성등의 단점을 가지고 있었다. 1973년에 R.Lane등은 $Pb(Zr \cdot Ti)O_3$ 세라믹스에 여러 불순물을 첨가하여 조성 및 상변화에 따른 초전특성을 연구하였다. 이와같이 $Pb(Zr \cdot Ti)O_3$계 세라믹스는 큐리온도가 조성에 따라 250~450℃로 비교적 높고, 유전상수도 250~400정도로 적당하여 현재까지 압전 및 초전재료로서 많은 연구가 이루어 지고 있다.
따라서 본 연구에서는 높은 초전계수를 갖는 것으로 보고된 바 있는 PSS-PT-PZ계 세라믹스에 3가인 Sb대신 5가인 Nb를 치환하고, 안정제인 MnO_2를 첨가함으로써 초전형 적외선 센서재료로서의 유전 및 초전특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편제조

원료분말을 조성식에 따라 전자천칭(MC1 Analytic AC 210S)을 사용하여 정도 높게 평량한 후, 원료분말:증류수:ball의 비율을 1:1:1로 20[hr] Ball milling하였다. 혼합·분쇄된 시료를 건조한 후 850[℃]에서 2[hr] 유지시켜 하소하였고, Binder(PVA 용액 0.5[wt.%])를 완료 1[hr]전에 첨가해 재 Milling하였다. 재 건조, 분쇄시킨후 80 mesh sieve로 조립화한 분말을 φ 10[mm]의 원주상 몰드를 사용하여 1[ton/cm^2]의 압력으로 성형하였다. 2중 도가니 구조를 사용하여 1250[℃]에서 2[hr] 유지시켜 소결하였으며, 소결된 시편을 연마한 후 Silver Paste를 균일하게 도포하고 나서 560[℃]에서 5[min]간 유지시켜 전극이 옴 접촉이 되게 하였다. 그 후 130[℃]의 silicon oil 내에서 DC 30[kV/cm]의 전압을 30[min]간 인가하여 분극처리하고 나서 제반특성을 조사하였다.

2.2 물성측정

시편의 결정립 크기, 결정입계, 기공 및 2차상의 분포등 미세구조를 관찰하기 위해 시편을 열 에칭한 후 전자현미경으로 관찰하였다. LCR-meter를 사용하여 정전용량 C 와 유전손실 tan δ를 측정하였으며, 이를 이용하여 IRE규정에 따라 다음식으로 부터 비유전율 ε_r을 계산하였다.

$$\varepsilon_r = C \cdot d / \varepsilon_0 \cdot A \quad (1)$$

여기서 d:두께[m], ε_0:진공에서의 유전율[F/m], A:면적[m^2], C:정전용량[F]

시편의 상전이 온도인 큐리온도는 항온조내에서 4[℃/min]의 승온속도로 시편을 가열하면서 정전용량의 변화로 관찰하였다. 시편을 Silicon oil내에서 2[℃/min]의 승온속도로 가열하면서 시편에서 온도변화에 의해 유기되는 자발분극의 변화량인 초전류를 electrometer로 측정하였고, 측정된 초전류로 부터 초전계수 P_λ는 식(2)를 이용하여 계산하였다[3),4)].

$$P_\lambda = I/A \ (dT/dt) \quad (2)$$

여기서 I:초전류[A], A:전극면적[cm^2], dT/dt:승온속도[℃/min]

초전체의 고유한 특성값으로 표현되는 초전류, 전압 및 비검출율에 대한 평가지수 F_i, F_v, F_D는 다음식들로 부터 계산하였다[3]. 여기서 C_p는 시편의 체적비열[J/Cm^3.K]이다.

$$F_i = P_\lambda / C_p \ [C \cdot cm/J] \quad (3)$$

$$F_v = P_\lambda / \varepsilon_r C_p \ [C \cdot cm/J] \quad (4)$$

$$F_D = P_y/C_p(\varepsilon_r \cdot \tan\delta)^{1/2} \quad [C \cdot cm/J] \qquad (5)$$

3. 결과 및 고찰

3. 1 소결밀도

소결온도를 1250℃로 고정하였을때 소결밀도는 7.7~7.8로 일정하였으며, 조성변화에 의해서는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

3. 2 시편의 조성변화에 따른 유전 및 초전특성

표 1은 x PSN - y PT - z PZ(0.5[wt.%] MnO_2) 시편의 조성변화에 따른 유전 및 초전특성을 나타낸것이다.

각 조성의 시편에 대해 PT의 첨가량이 증가할수록 유전상수가 높아지는 경향을 나타내었는데, 이는 결정격자의 이방성이 큰 PT의 증가에 따라 시편의 내부변형력 증가에 따른 분극값의 증대와 조성 변태 상경계 영역으로의 근접함에 따른 것으로 생각된다.

유전손실면에서 조성변화에 따른 의존성은 관찰되지 않았으며, 0.1 PSN-0.3 PT-0.6 PZ (0.5[wt.%] MnO_2)인 시편에서 0.4[%]로 가장 낮은 값을 나타내었다.

중요한 성능지수인 초전계수는 0.05 PSN-0.4 PT-0.55 PZ(0.5[wt.%] MnO_2)인 시편에서 6.6×10^{-8}[C/cm^2·℃]라는 양호한 값을 나타내었고, PSN의 증가에 따라 점차 감소하였다.

조성	유전상수	초전계수	평가지수		
			F_i	F_v	F_D
5/25/70	446	0.34×10^{-8}	1.4×10^{-5}	3.3×10^{-12}	0.08×10^{-5}
5/30/65	463	0.3×10^{-8}	1.2×10^{-5}	2.6×10^{-12}	0.06×10^{-5}
5/35/60	524	0.66×10^{-8}	2.7×10^{-5}	5.3×10^{-12}	0.1×10^{-5}
5/40/55	586	6.6×10^{-8}	27×10^{-5}	45×10^{-12}	1.3×10^{-5}
10/25/65	557	5.9×10^{-8}	24×10^{-5}	43×10^{-12}	1.4×10^{-5}
10/30/60	601	2.7×10^{-8}	11×10^{-5}	18×10^{-12}	0.7×10^{-5}
10/35/55	661	1.7×10^{-8}	7×10^{-5}	11×10^{-12}	0.4×10^{-5}
10/40/50	841	2.5×10^{-8}	10×10^{-5}	12×10^{-12}	0.5×10^{-5}
20/25/55	505	1.3×10^{-8}	5.4×10^{-5}	10×10^{-12}	0.2×10^{-5}
20/30/50	610	0.99×10^{-8}	4.1×10^{-5}	6.6×10^{-12}	0.3×10^{-5}
20/35/45	726	0.12×10^{-8}	0.5×10^{-5}	0.7×10^{-12}	0.02×10^{-5}

표 1 시편의 조성변화에 따른 유전 및 초전특성

Table 1 Dielectric and pyroelectric properties with composition of the specimens

초전류 및 전압에 대한 평가지수 F_i, F_v 역시 초전계수와 비례해서 0.05 PSN-0.4 PT-0.55 PZ(0.5[wt.%] MnO_2)인 시편에서 27×10^{-5}[C·cm/J], 45×10^{-12}[C·cm/J]로 나타났고, 평가지수 F_D는 전 조성의 시편보다 유전상수가 작은 0.1 PSN-0.25 PT-0.6 PZ(0.5[wt.%] MnO_2)인 시편에서 1.4×10^{-5}[C·cm/J]의 값을 나타내었다.

3. 3 MnO_2 첨가량에 따른 유전특성

그림 1은 MnO_2 첨가량에 따른 시편 0.05 PSN-0.4 PT-0.55 PZ의 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다.

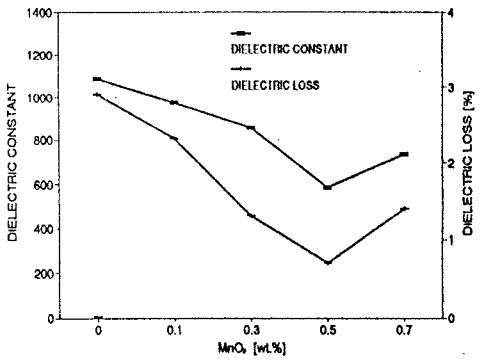

그림 1 MnO_2 첨가량에 따른 시편 0.05 PSN-0.4 PT-0.55 PZ의 유전상수 및 유전손실

Fig. 1 Dielectric constant and dielectric loss with content of MnO_2 in the 0.05 PSN-0.4 PT-0.55 PZ specimens

MnO_2 첨가량이 증가함에 따라 유전상수 및 유전손실은 감소되어 0.5[wt.%] 첨가된 시편에서 유전상수는 586, 유전손실은 0.7[%]로 가장 낮은 값을 나타내었으며, 0.7[wt.%]에서 다시 증가하였다. 시편의 상전이 온도인 퓨리온도는 MnO_2 첨가량에 변화없이 250℃로 일정하였으며, 퓨리온도 부근에서의 유전상수는 MnO_2의 양이 증가할수록 증가하였다. 그림 2에 MnO_2 첨가량에 따른 퓨리온도와 유전상수를 나타내었다.

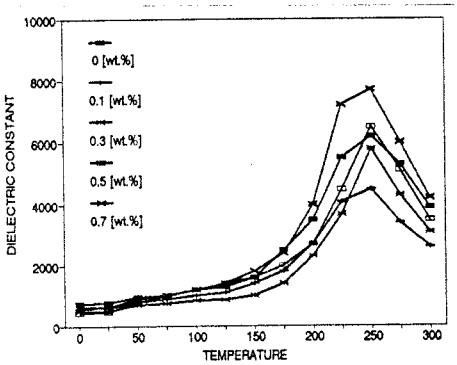

그림 2 온도 및 MnO_2 첨가량에 따른 유전상수

Fig. 2 Dielectric constant with temperature and content of MnO_2

3. 4 MnO_2 첨가량에 따른 초전특성

그림 3은 MnO_2 첨가량에 따른 시편의 초전계수 P_i를 나타낸 것이다.

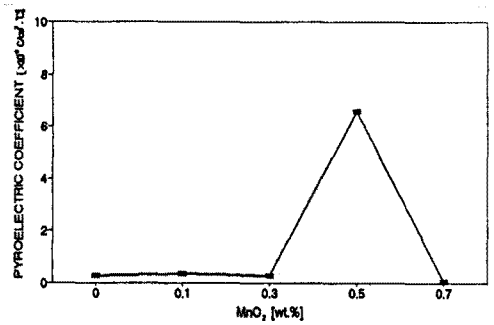

그림 3 MnO_2 첨가량에 따른 초전계수

Fig. 3 Pyroelectric coefficient with content of MnO_2

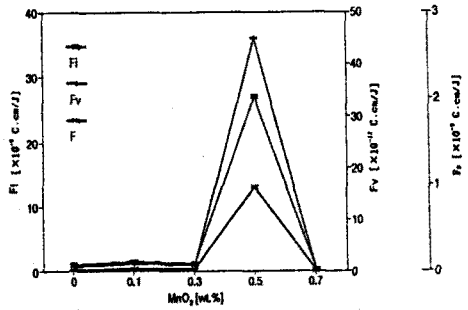

그림 4 MnO_2 첨가량에 따른 평가지수

Fig. 4 Figure of merit with content of MnO_2

MnO_2가 0.5[wt.%] 첨가된 시편에서 초전계수는 6.6×10^{-8}[C/cm^2·℃]로 증가하였고, 0.7[wt.%]에서 다시 감소하였다. 그림 4는 MnO_2 첨가량에 따른 시편의 초전류, 전압 및 비검출율에 대한 평가지수로 MnO_2가 0.5[wt.%] 첨가된 시편에서 27×10^{-9}[C·cm/J], 45×10^{-12}[C·cm/J], 1.3×10^{-9}[C·cm/J]로 나타났다.

4. 결론

x $Pb(Sn_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - y $PbTiO_3$ - z $PbZrO_3$ - w MnO_2 ($0.05\le x\le0.2$, $0.25\le y\le0.4$, $0.45\le z\le0.7$, $0\le w\le0.7$[wt.%]) 3성분계 세라믹스의 조성 및 MnO_2 첨가량에 따른 유전 및 초전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 각 시편의 결정립 크기는 $Pb(Sn_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 및 MnO_2 첨가량에 따라 증가하였고, $PbTiO_3$ 고용량의 증가에 따라서 감소하였다.
2) 유전상수는 $PbTiO_3$ 첨가량에 따라 증가하였고, MnO_2 첨가량에 따라서는 감소하였으며, 0.05 PSN - 0.25 PT - 0.7 PZ (0.5[wt.%] MnO_2)인 시편에서 446으로 최소값을 나타내었다. 유전손실은 MnO_2 첨가량에 따라서 감소하였으며, 0.1 PSN - 0.3 PT - 0.6 PZ(0.5[wt.%] MnO_2)인 시편에서 0.4[%]로 가장 낮은 값을 나타내었다.
3) 초전계수는 MnO_2 0.5[wt.%] 첨가된 시편 0.05 PSN - 0.4 PT - 0.55 PZ에서 6.6×10^{-8}[C/cm^2·℃]로 양호한 값을 나타내었다.
4) 초전류, 전압에 대한 평가지수는 MnO_2 0.5[wt.%] 첨가된 시편 0.05 PSN - 0.4 PT - 0.55 PZ에서 각각 27×10^{-9}[C·cm/J], 45×10^{-12}[C·cm/J], 로 나타났으며, 비검출율에 대한 평가지수는 0.1 PSN - 0.25 PT - 0.65 PZ (0.5wt% MnO_2)의 시편에서 1.4×10^{-9}[C·Cm/J]으로 나타났다.

이상과 같은 결론으로 0.05 PSN - 0.4 PT - 0.55 PZ(0.5[wt.%] MnO_2) 조성의 세라믹스는 초전형 적외선 센서 재료로서의 가능성이 기대된다.

참 고 문 헌

[1] B. Jaffe, W.R. Cook, Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic Press, London and NY,(1971)

[2] 平尾洋在, "焦電形 赤外線 センサと その應用", 照明學會誌, 第 37 券, 第 1 號, 11-16(1989)

[3] ニューケラスシリース"編輯委員會, "セラミックセンサ 應用技術", 學獻社, 6-32

[4] 中本正幸, 山下洋八, 平尾洋在, 岩瀨 男, "$PbTiO_3$系 焦電形 赤外線 センサ", 照明學會誌, 第 68 券, 第 10 號, 36-41(1984)

[5] R.L.Byer and C.B.Roundy, "Pyroelectric coefficient direct measurement technique and application to a NSNC response time detector", Ferroelectrics Vol.3 333-338(1972)