

# Mn Oxide의 첨가에 따른 PSS-PT-PZ 세라믹의 초전특성

## Pyroelectric Properties of Modified PZT Ceramics with MnO<sub>2</sub> Addition

신상현\*, 김영훈\*, 박기운\*, 강동현\*\*, 김영호\*\*, 김상근\*\*

(Sang-Hyun Shin\*, Young-Hun Kim\*, Ki-Woon Park\*, Dong-Heon Kang\*\*, Young-Ho Kim\*\*, Sang-kun Kil\*\*)

### Abstract

The effect of MnO<sub>2</sub> addition in 0.05Pb(Sn<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-0.8PbZrO<sub>3</sub>-0.15PbTiO<sub>3</sub> (0.05PSS-0.8PZ-0.15PT) ceramics on crystal structure and electrical properties were studied. The sintering temperature and time were 1230°C~1270°C and 2hr, respectively. Then crystal structure, dielectric and pyroelectric properties were investigated. All the poled specimens showed the lower dielectric constant and tanδ than the unpoled specimens. Dielectric constant at 1kHz of the 0.05PSS-0.8PZ-0.15PT(MnO<sub>2</sub> 0.3wt%) system specimen sintered at 1250°C for 2hr were 270 and showed the lowest tanδ of 0.2% after poling of 2kV<sub>DC</sub>/mm at 150°C for 30 minutes. Pyroelectric coefficient was maximum value of 50nC/cm<sup>2</sup>K and Curie temperature was 224°C

**Key Words** : MnO<sub>2</sub> addition, Dielectric properties, Pyroelectric properties

### 1. 서론

초전형 적외선 센서는 인체감지, 자동제어장치, 비접촉식 온도계, 의료용, 군사용등 폭넓게 사용되고 있다. 최근에는 이러한 단순한 동작의 센서뿐만 아니라 2차원 어레이 센서까지 개발 상용화 되고 있으며, 응용분야와 시장은 점차 확대되고 있다.[1,2]

이렇게 온도가 변화에 따라 자발분극의 변화에 기인하여 전류가 발생하는 초전재료로는 PVDF, SBN, PbTiO<sub>3</sub>, PZT등이[3,4] 있으며, 이러한 초전형 적외선 센서 응용 재료의 연구는 우수한 강유전 특성과 미량 첨가제에 의한 전기적, 구조적 특성을 개선할 수 있는 PZT계 복합 3성분계 재료가 많이 연구되고 있다.[5-9]

본 연구에서는 PZT계 복합 3성분계중 Zr rich 계 0.05Pb(Sn<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-0.8PbZrO<sub>3</sub>-0.15PbTiO<sub>3</sub> 조성에서 각각 MnO<sub>2</sub>를 0~0.3wt% 과잉첨가 방법으로 시편을 제작한 후 시편의 소결조건 및 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 미세구조, 유전특성을 분석하였으며, 제조된 소결체는 분극공정 후에 초전특성을 평가하여 초전형 적외선 센서로의 응용에 대해 알아보았다.

### 2. 실험

#### 2.1 시편 제작

0.05Pb(Sn<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-0.8PbZrO<sub>3</sub>-0.15PbTiO<sub>3</sub>의 기본조성에 MnO<sub>2</sub>를 0~0.3wt% 과잉첨가한 조성을 전자저울을 사용하여 평량 한 후, IPA를 용매로 하여 Ø3mm의 지르코니아 볼을 사용하여 1일간 1차 분쇄 시켰다. 이렇게 혼합된 원료는 800°C에서 2시간 하소 시킨 후, 다시 3일간 2차 분쇄 시켰다. 하소된 원료의 크기는 1µm이하로 제어되었으며, 이

\* : (주) 하주테크  
(경기도 화성시 봉담읍 와우리 산 2-2,  
Fax: 031-222-0162  
E-mail : feelsogood@ticem.re.kr)  
\*\* : 수원대학교 전자재료공학과

렇게 제조된 원료는  $\phi 12\text{mm}$ 의 금형으로  $1\text{ton/cm}^2$ 으로 가성형 한 후 CIP를 이용하여 등압성형하였다. 성형된 시편은  $1230^\circ\text{C} \sim 1270^\circ\text{C}$ 온도에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편은  $1\text{mm}$ 의 두께로 가공하여 양면에 silver paste로 전극을 screen printing 한 후  $600^\circ\text{C}$ 에서 10분간 전극 열처리 하였다. 이렇게 제작된 시편은  $150^\circ\text{C}$ 의 실리콘 오일에서  $2\text{kV/mm}$ 로 분극 처리하였다.

## 2.2 측정

조성 변화와 소결온도에 따른 시편의 미세구조는 SEM(Personal SEM, JPN)을 이용하여 관찰하였으며, 결정구조는  $2\theta=10^\circ \sim 70^\circ$  범위에서  $2^\circ/\text{min}$  속도로 XRD 분석을 하였다. 유전특성은 Impedance Analyser(HP4294A, USA)를 사용하여  $1\text{kHz}$ 에서의 유전상수와  $\tan\delta$ 를 측정하였다. 이력곡선의 측정은 Precision Pro(Radiant, USA)를 사용하여  $4\text{kV}$ , bipolar pulse  $500\text{msec}$ 로 측정하였으며, 초전특성은 함온 챔버(Delta 9023)와 HP4141B를 이용하여  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$0.05\text{PSS}-0.8\text{PZ}-0.15\text{PT}$  기본조성과 이 조성에  $\text{MnO}_2$ 를  $0.3\text{wt}\%$  과잉첨가한 조성을  $1230^\circ\text{C}$ ,  $1250^\circ\text{C}$  그리고  $1270^\circ\text{C}$ 로 소결한 XRD를 그림 1에 나타내었다.

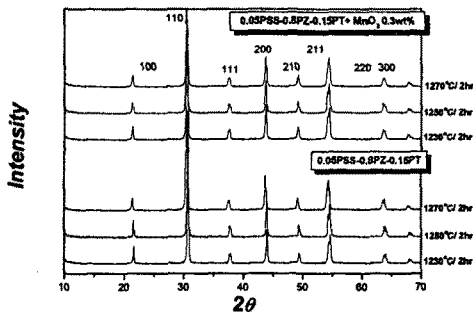


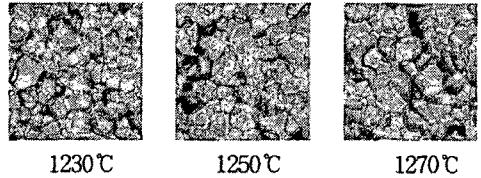
그림 1.  $\text{MnO}_2$  첨가에 따른 X 선 회절 패턴.  
Fig. 1. X-ray diffraction pattern with contents of  $\text{MnO}_2$

전 조성에서 파이로클로상이 생성되지 않은 안정된 합성을 볼 수 있었다.

그림 2는 각 조성의 소결 온도에 따른 미세구조

이다. 두 조성 모두 소결온도가 증가함에 따라 미세구조의 크기가 증가됨을 볼 수 있으며,  $0.3\text{wt}\%$  과잉첨가한 조성에서 보다 큰  $4 \sim 8\mu\text{m}$  정도의 미세구조를 볼 수 있다.

### 0.05-PSS-0.8PZ-0.15PT



### 0.05-PSS-0.8PZ-0.15PT(MnO2 0.3wt%)

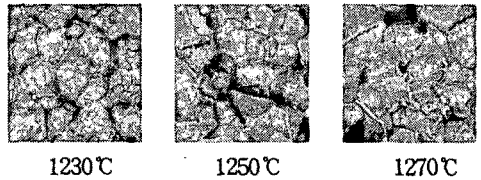


그림 2. 소결 온도에 따른 SEM 사진.

Fig. 2. SEM micrograph with the sintering temperature ( bar: $5\mu\text{m}$ )

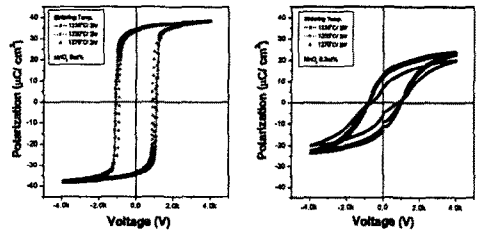


그림 3. 소결온도에 따른 이력곡선

Fig. 3. P-E hysteresys loops with the sintering temperature

그림 3은  $\text{MnO}_2$ 의 첨가와 소결 온도에 따른 이력곡선을 나타낸 것이다.  $\text{MnO}_2$ 를 첨가하지 않은 조성에서는 소결온도에 따른 잔류분극값의 변화가 없었으며,  $35\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 일정하였다.  $\text{MnO}_2$ 를 첨가한 시편에서는  $1230^\circ\text{C}$ 에서  $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $1250^\circ\text{C}$ 와  $1270^\circ\text{C}$ 에서 소결된 시편은  $15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도로 현저하게  $\text{MnO}_2$ 가 첨가되지 않은 조성의 잔류분극 값보다 감소함을 볼 수 있다.

그림 4는 각 조성별 소결 온도별 초전계수를 나타내었다. 상온에서의 초전계수는  $\text{MnO}_2$ 를  $0.3\text{wt}\%$

과잉첨가한 조성에서  $50\text{nC}/\text{cm}^2\text{K}$  가장 우수한 특성을 보였다. 각 시편별 유전 및 초전특성을 표 1에 정리하였다.

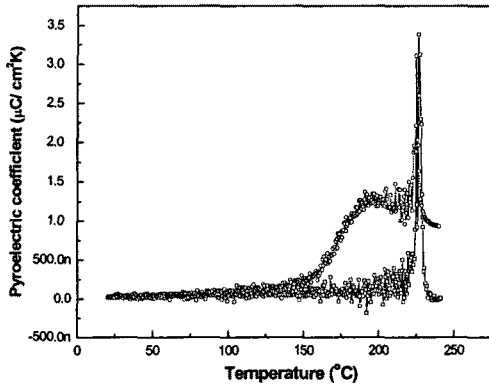


그림 4. 1250°C/ 2hr 소결한 시편의 초전특성  
Fig. 4. Pyroelectric properties of specimen sintered at 1250°C for 2hr

표 1. 분극후 유전 및 초전특성  
Table 1. Dielectric and pyroelectric properties after poling

		1230°C	1250°C	1270°C
MnO <sub>2</sub> 0wt%	$\epsilon_r$	264	270	300
	$\tan\delta$ (%)	2.2	2.3	2.5
	$P$ (nC/cm <sup>2</sup> K)	25	13	16
MnO <sub>2</sub> 0.3wt%	$\epsilon_r$	192	180	176
	$\tan\delta$ (%)	0.22	0.2	0.24
	$P$ (nC/cm <sup>2</sup> K)	12	52	37

#### 4. 결론

0.05PSS-0.8PZ-0.15PT조성에 MnO<sub>2</sub>를 첨가함으로써 Grain size의 성장을 유도 할 수 있었다.

MnO<sub>2</sub>를 과잉첨가한 조성을 1250°C에서 2시간 소결한 시편에서 유전상수 270, 유전손실 0.2%이하의 우수한 유전특성과 4~6 $\mu\text{m}$  정도의 Grain size를 관찰할 수 있었다.

1250°C에서 2시간 소결한 MnO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 조성의 잔류분극은  $35\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었으며, 0.3wt% 과잉첨가한 조성의 잔류분극은  $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 잔류

분극 값이 감소함을 볼 수 있었다.

초전계수의 경우 1250°C에서 2시간 소결한 MnO<sub>2</sub> 과잉첨가 조성에서  $50\text{nC}/\text{cm}^2\text{K}$ 로 가장 우수한 값을 관찰 할 수 있었다. 또한 잔류분극이 감소함에 따른 초전계수값의 감소는 확인 할 수 없었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2001년 과기부 지역기술개발 용역사업비로 수행되었기에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] K.K. Deb, "Pyroelectric Characteristics of (Pb<sub>0.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>)TiO<sub>3</sub> Ceramics," *Ferroelectrics*, 82, 45-53 (1988).
- [2] S.E. Stokowski, J.D. Venables, N.E. Byer and T.C. Ensign, "Ion-beam Milled, High Detectivity Pyroelectric Detectors," *Infrared Phys.*, 16, 331-334 (1976).
- [3] K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita and I. Ueda, "Epitaxial Growth and The Crystallographic, Dielectric and Pyroelectric Properties of Lanthanum-modified Lead Titanate Thin Film," *J. Appl. Phys.*, 60, 2914-2919 (1986).
- [4] E.C. Galgoczi, D.C. Schreffler, B.P. Devlin and J. Runt, "Pyroelectricity 1-3PZT/Polymer Composites," *Ferroelectrics*, 75(8), 109-114 (1986).
- [5] R.W. Whatmore, et al., "Ferroelectric Materials for Thermal IR Detectors," *Ferroelectrics*, 76, 351 (1987).
- [6] H.S. Lee, "Pyroelectricity of Homo- and Co-polymeric vinylidene fluoride and blends", Ph. D. Dissertation, Temple University, (19788).
- [7] R.G.F. Taylor and H. A. H. Boot, "Pyroelectric Image Tubes", *Contemp. Phys.*, 14 (1), 55-87 (1973).
- [8] L.E. Garn, and E.J. Sharp, "Pyroelectric Vidicon Target Materials", *IEEE Trans.*, Vol. PHP-10 (4), 208-21 (1974).
- [9] T. Ogawa and K. Wakino, "Pore-Free Piezoelectric Ceramics of Mn Modified xPb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-(1-x)Pb(Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> for Surface Acoustic Wave Filters.", *J. Ceram. Soc. Japan*, 92(9), 510 (1984).