

Y₂O₃ 첨가에 따른 PZT계 세라믹의 초전특성

강정민, 조현무, 이성갑, 이상현*, 이영희**

서남대학교, 신문대학교*, 광운대학교**

Pyroelectric Properties of PZT System Ceramics with Addition of Y₂O₃

Jeong-Min Kang, Hyun-Moo Cho, Sung-Gap Lee, Sang-Heon Lee*, Young-Hie Lee**

Seonam Univ. Sunmoon Univ*. Kwangwoon Univ.**

Abstract

In this paper, 0.10Pb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O₃-0.25PbTiO₃-0.65PbZrO₃ ceramics were fabricated by the mixed-oxide method. The sintering temperature and time were 1230°C and 2[hr], respectively. The structural, dielectric and pyroelectric properties with addition of Y₂O₃ were studied. The crystal structure of a specimen was rhombohedral. As a result of SEM, the average grain size were decreased with increasing the contents of Y₂O₃. Relative dielectric constant and dielectric loss of the specimen doped with 0.2wt% Y₂O₃ were 597 and 0.022, respectively. Remanent polarization and coercive field of the specimen doped with 0.4wt% Y₂O₃ were 8.5[μC/cm²] and 10.2[kV/cm], respectively.

Key Words : Pyroelectric, Dielectric constant, remanent polarization, coercive field

1. 서 론

필터, 진동자, 액츄에이터, 초음파 모터 및 각종 센서 소자 등에 이용되는 강유전성 세라믹 재료는 다양한 응용분야와 우수한 온도특성, 경제성 등에 의해 전자재료산업의 중요한 부분을 차지하고 있다. 특히 PbTiO₃-PbZrO₃(PZT)계 세라믹재료는 제작이 용이하며, 다양한 전기적 특성을 나타내는 강유전성 재료로서 널리 이용되고 있으며, 불순물 첨가, 제조공정의 개선 등을 통한 특성향상 및 응용성 확대를 위한 많은 연구가 이루어지고 있다[1,2].

또한 최근에는 전자통신 및 정보 산업이 발전함에 따라 각종 센서소자의 필요성이 증가하고 있으며, 특히 초전형 적외선 센서는 생활공간의 온도(-30°C~80°C)에서 동작이 가능하고 파장의 의존성이 없으며 가격이 저렴하기 때문에 침입 경보기, 자동문, 공장 자동제어 및 비접촉 방사 온도계 등으로의 응용 및 수요가 증대하고 있다. 초전형 적외선 센서로의 응용을 위한 세라믹 재료에 관한 연구는 우수한 강유전 특성 및 각종 미량의 첨가물에 따라 구조적, 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 PbTiO₃ 및 PZT계 복합 3성분계 세라믹이 주류

를 이루고 있다. 1981년 X Yuhuan 등[3]은 PbTiO₃ 세라믹에 불순물을 첨가하여 유전 및 초전 특성을 조사하였으며, T. Ogawa 등은[4] PZT 세라믹에 Pb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O₃(PSS)을 고용시킨 PSS-PT-PZ 세라믹을 HIP법으로 제작한 후, SAW 필터로의 실용화 가능성과 17.9×10⁻⁸ [C/cm²K]의 높은 초전계수 특성을 보고하였으며, R. W. Whatmore는[5] Pb(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ 세라믹을, T. Takenaka 등은[6] Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ 세라믹의 초전특성을 연구하는 등 인체 감지용 적외선 검출기로의 응용을 위한 활발한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 우수한 전기적 특성을 나타내는 0.10PSS-0.25PT-0.65PZ 강유전성 세라믹을 일반 소성법으로 제작한 후, Y₂O₃ 첨가량에 구조적, 전기적 특성을 측정하였으며, 특히 초전형 적외선 검출기로의 응용 가능성을 조사하고자 한다.

2. 실험

시편의 조성식은 예비실험 결과 가장 우수한 전기적 특성을 나타내는 0.10Pb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O₃-0.25Pb

TiO₃-0.65PbZrO₃를 선택하였으며, 불순물로서 Y₂O₃를 0~0.4[wt%] 첨가하였다. 먼저 시약급의 고순도 시료를 조성식에 따라 평량한 후, 지르코니아 불과 아세톤을 이용하여 산화물 혼합법으로 24시간 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 시료를 전기오븐에서 완전히 건조시킨 후, 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 850℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 재분쇄한 후, 원통형 금형(φ 12[mm])에 1.5[gr]씩 넣어 2[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료를 PbZrO₃ 분위기에서 1230℃에서 2시간 동안 소결하였으며, 소결된 시편을 0.3[mm]의 두께로 연마한 후, 은 전극을 부착하였다. 이와 같은 방법으로 제작된 시편을 120℃의 실리콘유속에 넣고 DC 35[kV/cm]의 전압을 20분간 인가하여 분극시킨 후 유전 및 압전특성을 측정하였다.

하소 처리한 시료의 소결과정중 발생하는 물리적, 화학적 변화를 관찰하기 위해 시차 열분석(DTA) 시험을 하였다. 시편의 불순물 첨가에 따른 결정성의 변화 및 미세구조의 변화를 각각 X-선 회절분석과 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 시편의 유전상수와 유전손실은 IRE 규정에 따라 LCR-메타를 사용하여 정전용량 C과 시편의 크기로부터 계산하였으며, 잔류분극 및 항전계 특성은 RT66-A를 이용하여 이력곡선으로부터 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Y₂O₃가 0.3wt% 첨가된 PSS-PT-PZ 분말의 시차열분석 곡선을 나타낸 것이다. 약 360℃ 부근에서 발생한 흡열피크는 하소된 분말을 재분쇄하는 과정에서 혼입된 유기물의 연소에 기인한 것이며, 약 890℃ 부근에서 발생한 발열피크는 단일 결정상 형성에 의한 피크로 생각된다.

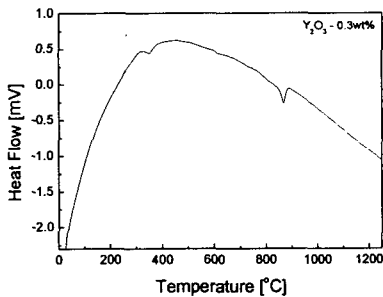


그림 1. Y₂O₃가 0.3wt% 첨가된 PSS-PT-PZ 분말의 시차 열분석.

그림 2는 Y₂O₃의 첨가량에 따른 PSS-PT-PZ 시편의 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 회절각의 폭이 좁고 미반응 물질에 대한 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 완전한 고상반응이 이루어졌음을 알 수 있으며, Y₂O₃의 첨가량에 따른 회절모양의 큰 변화를 나타내지 않았다.

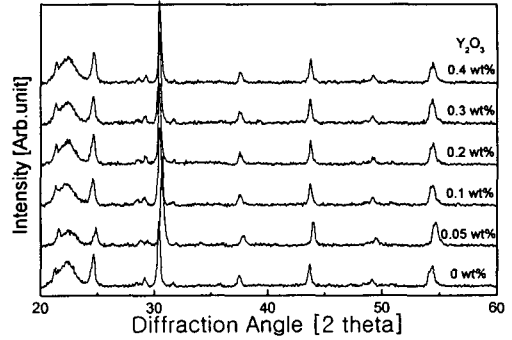
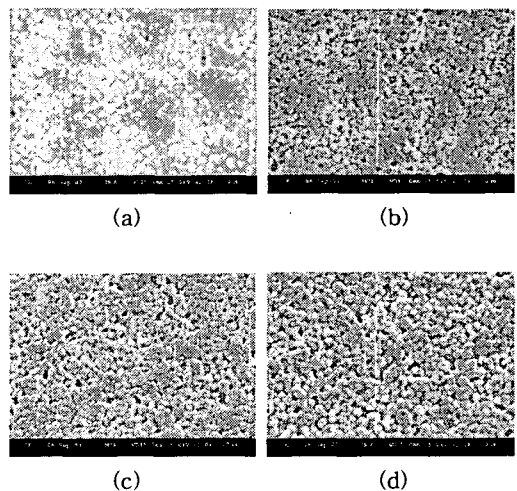
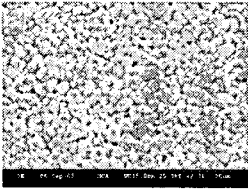


그림 2. Y₂O₃의 첨가량에 따른 PSS-PT-PZ 시편의 X-선 회절 모양.

그림 3은 Y₂O₃의 첨가량에 따른 PSS-PT-PZ 시편의 표면 미세구조를 나타낸 것이다. Y₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기와 기공이 약간 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 첨가된 Y 이온의 일부는 단위 격자의 B-자리에 치환됨에 따라 결정립의 치밀화를 촉진시키며, 일부는 결정 입계층에 분포하여 결정립의 성장을 억제시키기 때문으로 생각된다.





(e)

그림 3. Y₂O₃의 첨가량에 따른 PSS-PT-PZ 시편의 미세구조; (a) 0.05wt%, (b) 0.1wt%, (c) 0.2wt%, (d) 0.3wt%, (e) 0.4wt%.

그림 4는 Y₂O₃가 0.4wt% 첨가된 PSS-PT-PZ 시편의 이력곡선을 나타낸 것이다. 항전계는 음의 전계방향으로 이동하여 나타났으며, 이는 분극시 시편 내부에 형성된 공간전하의 영향으로 생각된다. 항전계와 잔류분극의 평균값은 각각 10.2[kV/cm]와 8.5[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]의 특성을 나타내었다.

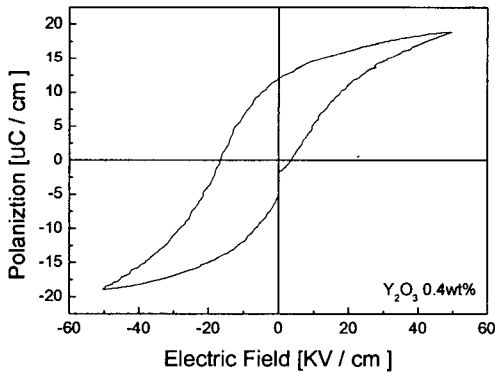


그림 4. Y₂O₃가 0.4wt% 첨가된 0.10PSS-0.25PT-0.65PZ 시편의 이력곡선.

4. 결론

본 실험에서는 0.10Pb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O₃-0.25PbTiO₃-0.65PbZrO₃ 세라믹을 일반 산화물 혼합법으로 제작하였으며, 초전형 적외선 검출기로의 응용을 위해 Y₂O₃ 불순물 첨가량에 따른 구조적, 유전적 특성을 측정하였다. X-선 회절 분석결과, 제작된 시편의 결정구조는 능면체정계를 나타내었으며, 2차 상 또는 미반응 물질 등은 검출되지 않았다. 전자현미경 관찰 결과, Y₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 감소하는 경향을 나타내었

다. Y₂O₃가 0.2wt% 첨가된 시편의 비유전상수 및 유전손실은 각각 597과 0.022를 나타내었으며, 0.4wt% 첨가된 시편의 잔류분극과 항전계는 8.5[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$] and 10.2[kV/cm] 각각 이었다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 산학연 공동기술개발 지역 컨소시엄사업의 지원으로 수행되었음을 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 김경태, 김창일, 이철인, 김태형, "Tunable 소자 응용을 위한 솔-겔법으로 제작한 PST 박막의 유전특성", 2002년도 한국전기전자재료학회 추계학술대회, p. 284, 2002.
- [2] S. Takahashi, "Internal Bias Field Effects in Lead Zirconate Titanate Ceramics Doped with Multiple Impurities", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 20, p. 95, 1981.
- [3] X. Yuhuan, L. Xhngyung and Z. Xiujuan, "Dielectric and Pyroelectric Properties of a PbTiO₃ Ceramics Series Modified by Mn, Nb and Ce", Ferroelectrics, Vol. 37, p. 615, 1981.
- [4] T. Ogawa and K. Wakino, "Pore Free Piezoelectric Ceramics of Mn Modified Pb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ for Surface Acoustic Wave Filters', 窯業協會誌, Vol. 92, p. 510, 1985.
- [5] R. W. Whatmore, "High Performance Conducting Pyroelectric Ceramics", Ferroelectrics, Vol. 49, p. 201, 1983.
- [6] T. Takenaka, A. S. Bhalla, L. E. Cross and K. Sakata, "Dielectric, Piezoelectric and Pyroelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Zinc Niobate Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, p. 1016, 1989.
- [7] T. W. Choi, C. S. Lee, and S. C. Yoo, "Electrical and mechanical properties of ceramics", Trans. on EEM, Vol. 15, No. 1, p. 10, 2001.
- [8] T. W. Choi and S. C. Yoo, "Electrical and mechanical properties of ceramics", J. Mater. Sci., Vol. 15, No. 1, p. 10, 2001.