

Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 계에서의 초전성질에 관한 연구

김정욱 · 최성철 · 이응상

한양대학교 무기재료공학과

(1995년 3월 2일 접수)

Pyroelectric Properties of Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ Ceramics

J. W. Kim, S. C. Choi and E. S. Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang Univ.

(Received March 2, 1995)

요약

초전형 적외선 센서의 사용온도에서 초전특성이 우수할 것으로 기대되는 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 계에서의 조성변동과 소결조건에 따른 초전성질과 성능지수를 조사하고, 그외의 전기적 제반 물성을 조사하였다. 본 조성계에서 pyrochlore 상의 억제는 소결온도, 유지시간, 소성분위기 등의 조성조건에 크게 의존하였으며, 동일조성물을 분위기분말로 사용하여 1050°C에서 1.5시간 동안 소결한 것이 가장 우수한 물성을 나타내었다. 암전제정수는 초전계수와 일치하는 경향을 보이고 있어 다른 인자들보다는 주로 자발분극량에 의존하고 있는 것이 확인되었고, 0.2PZN-0.8PFN 조성에서 가장 우수한 초전·암전성질을 나타내었다. 방법상에 있어서 정적인 방법과 동적인 방법의 두가지 초전측정방법은 일치된 경향성을 나타내었으며, 정적인 방법을 통해 확산전이특성에 기인하는 유전율의 상전이온도와 초전계수의 상전이온도간의 차이를 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

Pyroelectric properties, figure of merits, and the other properties of the Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ system, as expected to have excellent pyroelectric properties in the operating temperature range of pyroelectric type infrared sensor, were investigated. In the Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ system, suppression of the pyrochlore phase depended on sintering condition, as like sintering temperature, holding time, sintering atmosphere. The specimen, sintered by the same composition atmosphere powder at 1050°C for 1.5 h, possessed the best physical property. It was found that the piezoelectric parameters were mainly depended on the amount of spontaneous polarization and then the 0.2PZN-0.8PFN showed the best pyro- and piezoelectric properties. In terms of the experimental method, two pyroelectric-testing methods, i.e. static and dynamic methods, had a same tendency. Also the result of pyroelectric testing by the static method indicated that the diffuse phase transition resulted in the temperature difference of phase transition between dielectric constant and pyroelectric coefficient.

Key words: Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃, Pyroelectrics, Figure of merit, Piezoelectrics

1. 서 론

강유전체 세라믹을 이용한 초전형 적외선센서는 다른 재료를 이용한 센서들에 비하여 높은 초전계수 값을 갖고, 또한 제조공정상의 경제성이 우수하여 인체감지기 및 화재경보기 등에 활발히 사용되고 있으며, 지속적인 소재개발을 통하여 공장자동화, 로보트, 적외선 vidicon 등으로의 응용개발이 적극적으로 연구되고 있다^{1,2}.

강유전체에서 초전특성에 가장 중요한 인자인 초전계수와 직접적으로 관계되는 분극은 대부분 결정구조에 기인하기 때문에 온도변화에 의존하며 그 tensor 양이 변화하게 되고, 특히 강유전상에서 상유전상으로 변화하게 되는 상전이 온도에서는 비대칭구조에서 대칭구조로 변화하기 때문에 자발분극량이 없어진다. Fig. 1에 전형적인 강유전특성을 갖는 perovskite 구조에 있어서의 온도변화에 따른 자발분극량의 변화와 비유전율의 변화

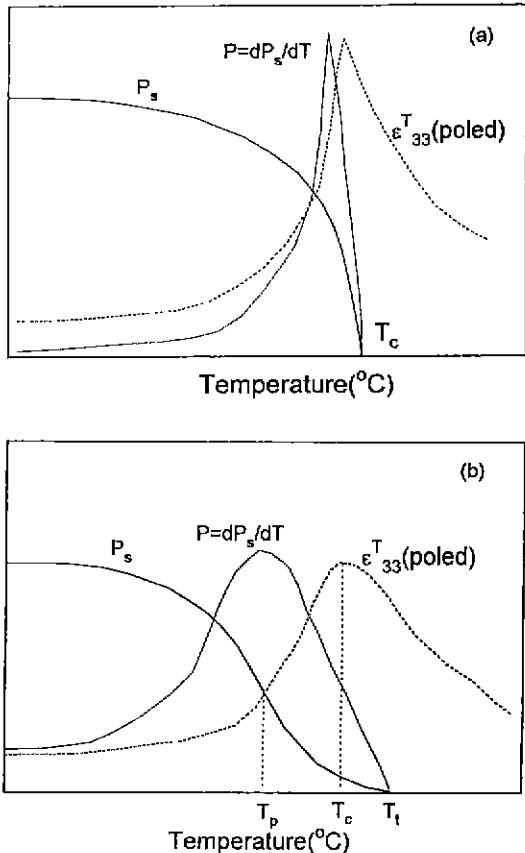


Fig. 1. The curves of spontaneous polarization, pyroelectric coefficient, and dielectric constant in case of (a) ABO_3 , (b) $(\text{A},\text{A}')(\text{B},\text{B}')\text{O}_3$ type ferroelectric materials.

를 나타내었다. (a)는 BaTiO_3 나 PbTiO_3 등과 같이 A, B 각 격자점에 한 원자씩 있는 ABO_3 구조의 경우로 1, 2차 상전이를 하며 T_c 이상에서 비유전율은 Curie-Weiss 법칙을 따르며, 특히 비유전율이 불연속적으로 날카로운 변위를 갖고, 그 변위점으로부터 구한 T_c 는 다른 물성으로부터 구한 상전이 점들과 비교적 잘 일치하고 있으며, T_c 이상의 온도에서는 자발분극이 존재하지 않는 등의 특징을 갖는다. 이와는 달리 거시적으로 보아 A 격자점에 두 원자 이상이 교대로, 혹은 B 격자점에 두 원자 이상이 교대로 오는 듯한 고용형태를 갖게 되는 복합 perovskite 구조를 이루면, 이는 Fig. 1의 (b)의 경우와 같이 T_c 에서의 비유전율의 변화가 어느 정도의 온도구간에서 완만하게 변화하는 relaxator로서의 거동을 나타내며, T_c 이상의 온도에서도 자발분극이 존재하며, 다른 물성에서의 상전이 온도와 다소의 차이를 나타내

는데, 그림에서 보는 바와 같이 자발분극곡선의 변곡부에서 초전계수가 최대가 되는 온도 T_p 가 T_c 로부터 수~수십도의 아래에 존재하게 되는 특징을 갖는다. 이런 상전이 현상에 관한 분석은 주로, compositional fluctuation model과 polarization fluctuation model로써 설명하거나, local disorder model로써 설명하고 있다⁵⁾.

초전형 적외선 센서로써 응용하는데에 관계되는 주요 물질 상수들의 종합이라고 할 수 있는 성능지수(Figures of Merit)를 향상시키기 위해서는 높은 초전계수와 더불어 유전율과 유전손실, 비열 등이 낮은 재료를 개발하여야 하는 것이 주목표가 되고 있다^{6,10,13)}. 현재, 강유전체 세라믹에서는 비열이나 밀도 등은 큰 변화가 없는 상수이므로, 주로 상온에서의 유전율과 유전손실을 낮추기 위해서 T_c 가 200~300°C 이상인 재료들이 보고¹⁴⁾되고 있다. 그러나, 본 연구에서는 앞서 Fig. 6에서 설명되었던 바와 같이 DPT 특성을 갖는 복합 perovskite 세라믹스 경우의 T_p 와 T_c 간의 온도차가 발생되는 현상을 이용하여, T_p 가 적외선 검출 소자의 사용온도인 상온 근방(-20~+60°C) 가까이에 존재할 가능성이 큰 재료중 강유전특성을 갖고 있는 재료인 PZN-PFN 계를 선택하여 초전형 소자를 구성하고, 그들의 여러가지 물성을 초전특성을 중심으로 조사하여, 비접촉식 초전형 적외선 센서로써의 응용 가능성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

초전특성을 조사하기 위하여 $x\text{PZN}-(1-x)\text{PFN}$ 의 $x=0.0\sim0.8$ 조성범위에서 소결온도 변화에 따른 시편제조를 행하였다. 먼저, 순도가 모두 99.0% 이상인 ZnO , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , PbO (orthorhombic phase)를 각각, 최종적으로 화학양론적인 perovskite 구조를 이를 수 있는 물비로 칭량한 후, 폴리에틸렌 용기에 isopropyl alcohol을 분산매로 하고, Y_2O_3 로 안정화된 ZrO_2 볼($\phi 3\text{ mm}$)을 사용하여 약 117 rpm에서 20 h동안 습식 ball milling 하였다. 균일 혼합된 분말을 750°C에서 2 h동안 하소한 후, 입도분포가 균일한 미분말을 얻기 위하여 하소된 분말을 다시 iso-propyl alcohol을 분산매로 하고 Y_2O_3 로 안정화된 ZrO_2 볼($\phi 3\text{ mm}$)을 사용하여 약 600 rpm에서 2 h동안 습식 attrition milling 하였다. 미분쇄로 얻어진 미분말의 특성을 Particle Sizing System(Nicomp A-370)에 Sodium phosphate dibasic 0.2 wt.%를 분산제로하여 측정한 결과를 Table 1에 정리하였다. 미분말의 평균입경은 0.38~0.50 μm 였고, 표준편차는 0.20~0.32 μm , 최

Table 1. Particle Size Distribution Analysis of Attrition Milled xPZN-(1-x)PFN Powder at 600 rpm during 2 h.

Compo-sition x	Mean diameter (μ)	Standard deviation (μ)	100% cumulative Size (μ)
0.0	0.3839	0.2200	1.14779
0.05	0.3807	0.1947	1.01589
0.1	0.4659	0.2485	1.29356
0.2	0.5036	0.3206	1.66525
0.4	0.4008	0.2182	1.14205
0.8	0.4487	0.2654	1.38675

대입자의 입경은 1.02~1.67 μm 인 하소 미분말을 얻을 수 있었다. 이를 pellet 형태만을 유지할 정도로 가성형한 후, 160 MPa의 압력으로 냉간 등가압 성형하여 만들어진 시편들을 적정소결조건을 결정하기 위하여 여러가지 분위기 분말과 소결방법 등을 변화시켜 가면서 소결전후의 PbO와 ZnO의 휘발에 따른 질량변화와 생성상의 변화를 조사하고, 그 결과를 바탕으로 950~1100°C 범위에서 동일조성 분위기 분말을 사용하여 각각 1.5 h동안 소결한 후, 최종 소결시편들로부터 여러가지 재반물성을 측정하였다. 생성 결정상의 X선 회절분석은 Rigaku Co.의 D/MAX-IIIC로 scan speed: 4°/min. 조건하에서 측정하였으며, 실험밀도는 Archimedes의 원리를 이용하여 측정하였고, 격자상수와 이론밀도는 소결시편으로부터 (220)과 (310)면지수의 d값을 이용하여 수학용 씽 프로그램(Mathematica 2.2)을 사용하여 계산하였다.

2.2. 초전특성 측정

유전특성을 조사하기 위하여, 소결시편의 양면을 각각 약 100 μm 씩 연마한 후, 외부전극용 silver paste을 원형 Mask를 이용하여 양면 Screen printing 한 후, 550°C에서 10 min. 간 소부시키고, S & A 4220A test chamber에 HP4284A LCR meter를 연결하여 1 kHz에서 145°C로부터 -20°C까지 냉각하며 측정하였다. 한편, 분극처리는 유전특성의 조사결과에서 얻어진 각 시료의 T_c 에서 약 10°C 아래의 온도에서 30분간 유지하면서 30 kV/cm의 인가전계를 가지고, 전계를 유지하면서 상온까지 냉각하였고, 분극거동을 관찰하기 위해서 Hewlett Packard 사의 HP4194A Impedance/gain-phase analyzer와 American Piezo Cermics사의 Pennebaker Model 8000 Piezo d₃₃ Tester를 이용하여, 여러가지 압전특성을 조사하였다.

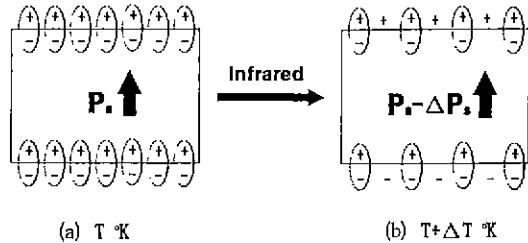


Fig. 2. The formation of free charges by infrared ray in pyroelectric system.

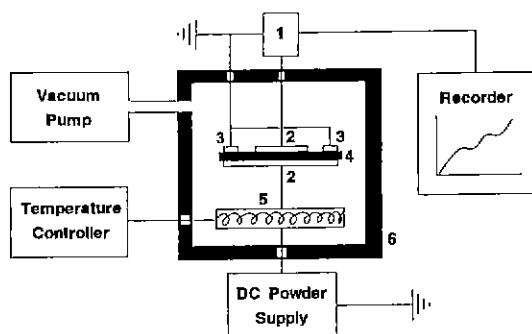


Fig. 3. Schematic representation of apparatus to measure thermally stimulated current and pyroelectric current.

1: Electrometer, 2: Main electrode, 3: Guarding electrode, 4: Specimen, 5: Heater, 6: Oven

초전특성을 정적인 방법(static method)과 동적인 방법(dynamic method)으로 각각 측정하여 비교하였다. 본 실험에서 정적인 방법으로써 Byer-Roundy 법^[10]에 정확성을 더한 개량된 형태를 취하고 있는 열자격 전류법 (Thermally stimulated current method) 장치를 이용하였으며, 이는 Fig. 2에 도시한 장유전체에서의 온도변화에 따른 초전류 발생원리를 이용한 것으로 Fig. 3에 측정장치의 모식도를 도시하였다. 이 장치는 Japan ToyoSeiki 사에서 제조된 것으로, Oyo Denshi UTP-137-340 자동 온도조절기와 Takeda Rinken TR8651 Electrometer 등으로 구성되어 있다. 두께 약 500 μm 의 pellet형 시편에 은전극을 지름 7 mm ϕ 로 증착 Mask를 사용하여 은전극을 진공증착하여 앞서와 같은 조건으로 분극처리시킨 후, 그림의 장치에 장착시켜 승온속도 5°C/min.로 승온시켜가면서 측정하였다.

동적인 방법으로써는 단속조사법을 적용하여 분극처리된 시편을 두께 150 μm , 면적 6×3 mm의 바뀐시편으로 가공한 후, 양면을 증착 Mask를 사용하여 은전극을 진공증착하여 1×2 mm dual element type으로 제작하여

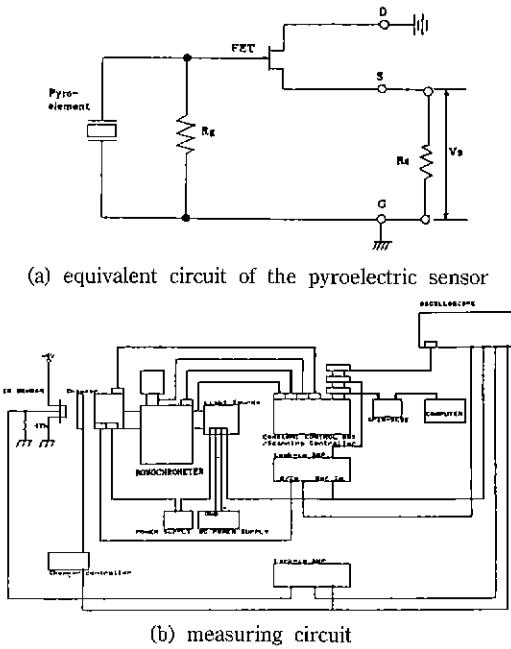


Fig. 4. Measuring system of pyroelectric infrared sensor for the voltage responsivity.

- (a) equivalent circuit of the pyroelectric sensor,
- (b) measuring circuit

앞서 Fig. 4의 (a)에서와 같은 형태로 TO-5 package에 실장하였다. 본 연구에서의 측정조건은 FET drain에 Hewlett Packard사의 DC power supply(E3610A)로 DC 5V를 인가하고, R_s 는 37 k Ω 이었고, 소자의 window로는 silicon wafer로 제조된 5~14 μm 의 bandpass 특성을 갖는 cut-on filter를 사용하였다. 구성소자로부터의 전압특성을 측정한 측정기기는 앞서 Fig. 2~7의 (b)와 같으며, 본 연구에서는 SiC 발열체를 light source로 하여 여기서 발생되는 파를 Optronic Lab. 사의 monochrometer(OL 705-M)를 통해 인체(309.5°K)에서 나오는 적외선의 주파장이 9.36 μm 인 것을 감안하여 2~20 μm 의 파장만을 선택하였고, Stanford Research Systems 사의 chopper controller(SR 540)에 의해 chopper 주파수는 인간의 평균 동작 주파수인 0.6 Hz로 하여 검출소자에 입사시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결특성

xPZN-(1-x)PFN 계에서 $x=0.0\sim0.8$ 사이에서 조성변

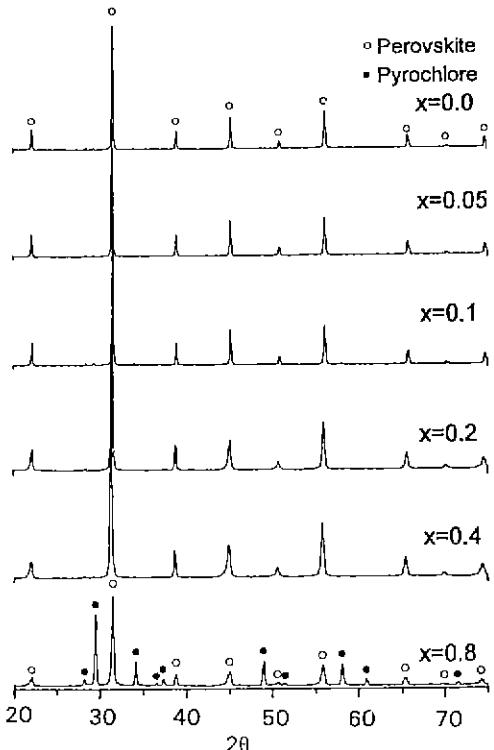


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of xPZN-(1-x)PFN sintered at 1000°C for 1.5 h.

화를 시켜가며, 각각 같은 조성분말을 분위기 분말로 사용하여 950~1100°C 범위에서 소결시켰다. 그중 1000°C에서 1.5 h동안 소성시킨 소결체의 X선 회절분석결과를 Fig. 5에 도시하였다. PZN, PMN, PFN 등은 보통의 세라믹 소결방법으로는 완전한 perovskite phase의 소결체를 얻는 것이 불가능한 것으로 보고되어 온 재료들이다. 본 연구에서는 단지 분위기 분말만을 이용하여 보통의 소결방법에 의해서 pyrochlore상을 억제시켜 보았다. Fig. 5에서 보듯이 $x=0.0\sim0.4$ 까지의 조성에서는 분위기분말을 이용하여 휘발성분을 억제시켜 주므로써, 전 소성온도범위에서 완전한 perovskite상으로 이루어진 PZN-PFN 고용체를 얻을 수 있었다. 그러나, PZN의 함량이 $x=0.8$ 인 조성에서는 분위기제어만으로는 pyrochlore상을 완전히 억제시킬 수 없었다. Fig. 6의 (a)에 pyrochlore상이 가장 많이 생성된 $x=0.8$ 조성물을 동일조성물의 분위기 분말을 써서 각 소성온도에서 1.5 h동안 소성시킨 결과를 나타내었다. 950°C에서는 perovskite상보다 오히려 pyrochlore상이 더 많이 생성되어 있으나, 소결온도가 증가함에 따라 점차 PZN-PFN 조성

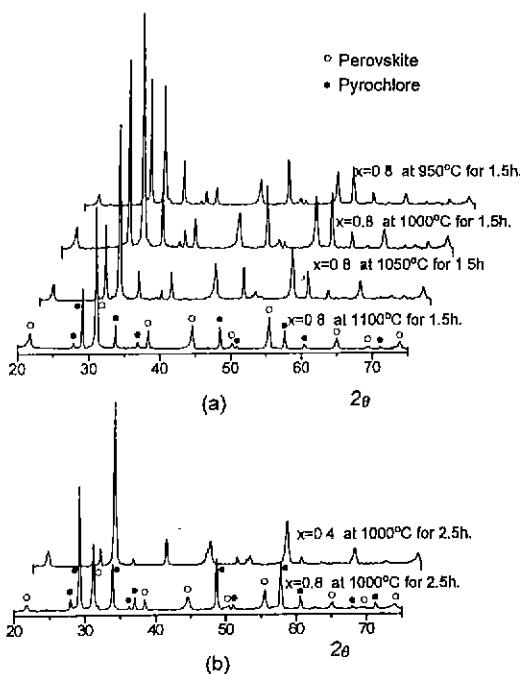


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $x\text{PZN}-(1-x)\text{PFN}$ sintered by (a) same composition, and (b) Pb ZrO_3 atmosphere powder.

물로 이루어진 pyrochlore 상이 perovskite 상으로 상전이해가는 것을 알 수 있다. 즉, 이것은 소결온도가 고온으로 갈수록 perovskite 상의 형성이 촉진되는 것을 나타내고, 한편으로는 고온열처리에 따른 pyrochlore 상의 억제효과를 나타내준다. Fig. 6의 (b)는 $x\text{PZN}-(1-x)\text{PFN}$ 계의 조성을 PbZrO_3 분위기 분말을 사용하여 1000°C에서 소성한 결과, $x=0.8$ 인 조성에서 pyrochlore 상이 perovskite 상보다 오히려 많았다. 더욱이 $x=0.4$ 의 조성에서 조차 완전한 perovskite 상만의 소결체를 얻을 수 없었다. 이는 첫째, 단지 PbO 의 휘발만을 억제시켜 주는 PbZrO_3 분위기 분말에 비해 동일 조성 분위기 분말의 경우에는 Pb 의 휘발뿐만 아니라 Zn 의 휘발도 억제시켜 주었기 때문이며 둘째, 소결시간을 보다 단축시켜 주므로 해서 각 성분들의 휘발할 수 있는 시간을 억제시켜 주었기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 실제로 소결온도 1050°C에서 소결조건을 변화시켜가며 소결전후의 질량변화를 측정해 본 결과를 Fig. 7에 도시하였다. PbZrO_3 분위기 분말의 경우보다는 동일 조성 분위기 분말의 경우에서, 또한 유지시간이 짧을수록 소결후의 질량손실이 적었다. Fig. 8에 1050°C에서 1.5h동안 소성

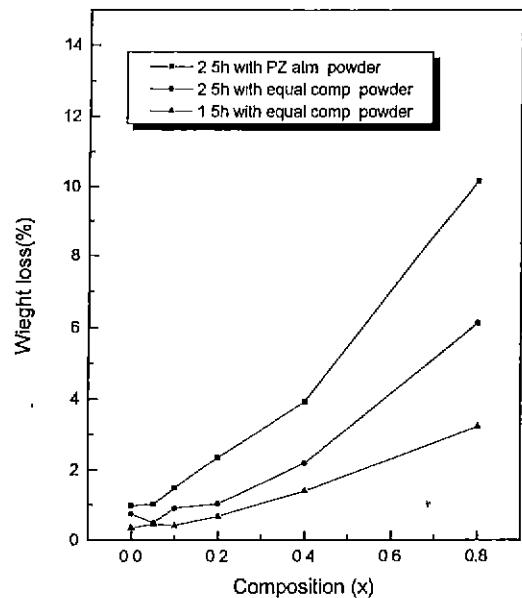


Fig. 7. Variation of weight loss with sintering conditions in the $x\text{PZN}-(1-x)\text{PFN}$ sintered at 1050°C.

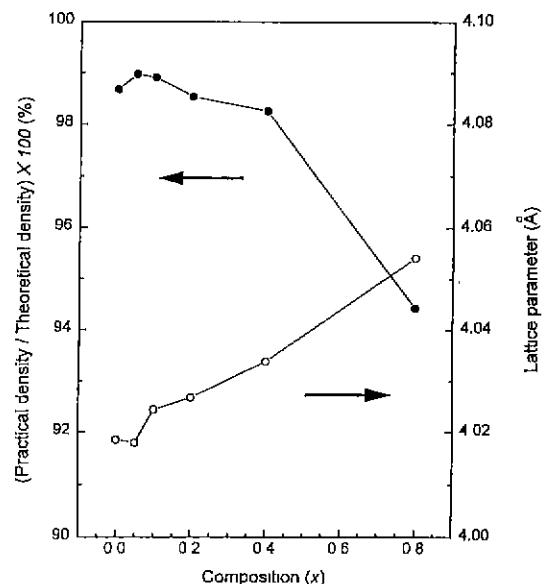


Fig. 8. A plot of lattice parameter and density vs. composition (x) of $x\text{PZN}-(1-x)\text{PFN}$ sintered at 1050°C for 1.5 h.

후의 각 소결체의 실험밀도에 대한 이론밀도의 비의 결과와 격자상수의 조성변동에 따른 결과를 도시하였다. $x=0.05$ 인 조성에서 가장 높은 밀도값을 보여주고 $x=$

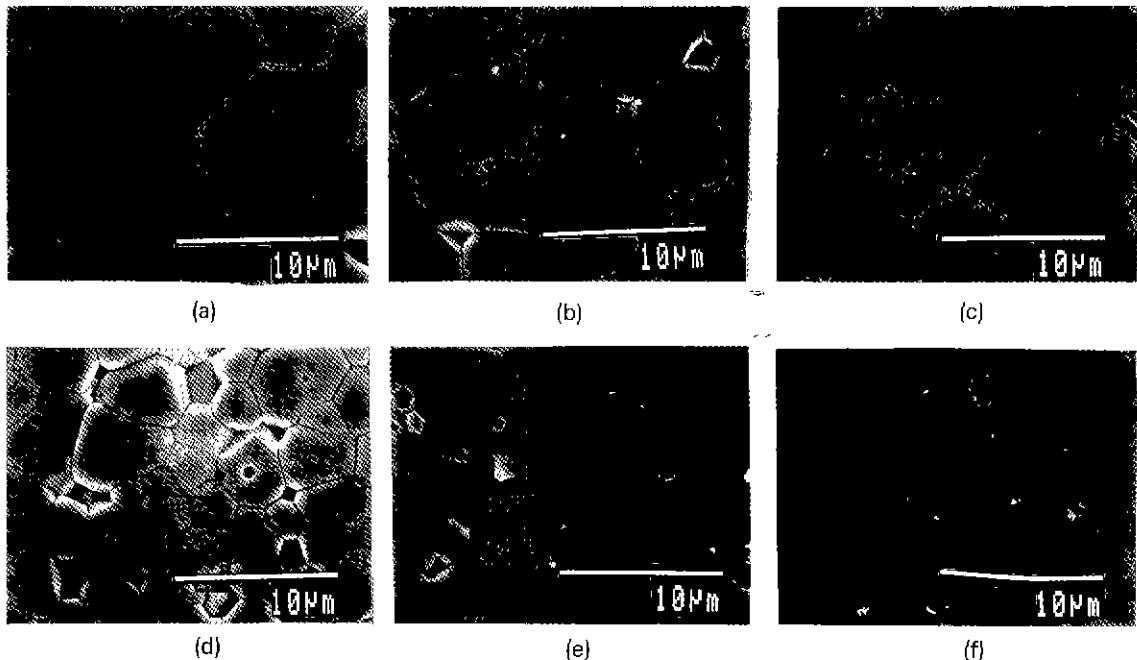


Fig. 9. Microstructure of xPZN-(1-x)PFN (a) $x=0.0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$, (d) $x=0.2$, (e) $x=0.4$, and (f) $x=0.8$ sintered at 1050°C for 1.5 h.

0.0~0.4의 범위에서는 모두 이론밀도의 약 98.25% 이상의 높은 소결밀도를 갖는 치밀한 소결체들을 얻을 수 있었으며, PZN의 함량이 증가하면서 전반적으로 밀도 값이 감소하고 있음을 알 수 있는데 $x=0.8$ 의 조성에서는 perovskite 싱보다 낮은 밀도값을 갖는 pyrochlore 상이 이상(secondary phase)으로 다양한 공존함이 따라 더욱 급격한 밀도의 감소를 나타낸다.

격자상수에서 있어서는 각 원자들이 열차리에 의해 perovskite 구조의 고용체로 될 때, B자리에 Fe 이온(이온반경 : 0.64 Å) 대신 Zn 이온(이온반경 : 0.74 Å)이 대치되어 함에 따라 격자상수가 증가하고 있는데, $x=0.8$ 의 조성의 경우 소결체내에 pyrochlore 상이 상당량 공존하는 경우이므로 만약 모든 Zn 이온이 완전히 perovskite 구조의 B자리로 고용된다면 격자상수는 더 증가 하리라 예측할 수 있다. 실제로 본 연구와는 별도로 $x=0.8$ 인 조성에서 perovskite 상으로 완전고용된 thick layer를 만들어 XRD 분석한 결과를 가지고 격자상수를 계산해 본 결과 $a=4.0585$ Å로 약간 증가한 값을 가졌다. 그러나, 그 차이는 pyrochlore 상이 상당량 공존하는 시료의 격자상수 $a=4.0504$ Å에 비하여 그다지 크지 않았는데 그 이유는 PZN-PFN 계의 고온생성 pyrochlore 상인 stable cubic-type pyrochlore phase Pb₃Nb₄O₁₃은

단지 Pb와 Nb 금속이온만의 상이 아니라 Pb₃Nb₄O₁₃에 Zn과 Fe 이온이 부록고용되어 있는 상으로 보아야 할 것이기 때문이다¹⁷⁻²⁰⁾.

xPZN-(1-X)PFN 계에서 x의 조성변동에 따른 소결체의 미세구조사진을 Fig. 9와 10에 도시하였다. Fig. 9은 1050°C에서 1.5 h, Fig. 10은 1100°C에서 1.5 h동안 각각 소성시킨 결과이다. PZN의 함량이 증가할수록 입경이 감소하고 균일해지고 있으며, 1050°C에 비해 1100°C의 경우에는 더 큰 입성장이 일어나고 있고 전조성에서 입경의 미세기공과 더불어 입자내에도 기공의 흔적이 관찰된다. 입자의 크기와 형태로 보아 PFN의 함량이 많은 쪽의 조성물들은 이미 어느 정도의 정상적 입성장(normal grain growth)을 이루고 있는 것으로 판단되는 데, 이는 PFN의 함량이 많은 쪽의 조성물의 적정조결온도가 PZN의 함량이 많은 쪽의 조성물들보다 저온인 것에 기인하는 것으로 여겨진다. 소결온도의 증가에 따른 입성장의 효과를 관찰하기 위하여 Fig. 11에 0.2PZN-0.8PFN 조성물의 소결온도변화에 따른 미세구조사진을 보였다. 950°C에는 비록 입경이 균일하지만 약간의 기공이 관찰되고 경연마가 어려울 정도로 brittle 하였으며 입자의 pull-out 현상도 심하였다. 그러나, 1000°C에서는 어느 정도의 치밀화가 진행되면서 입자의 성장이 관찰

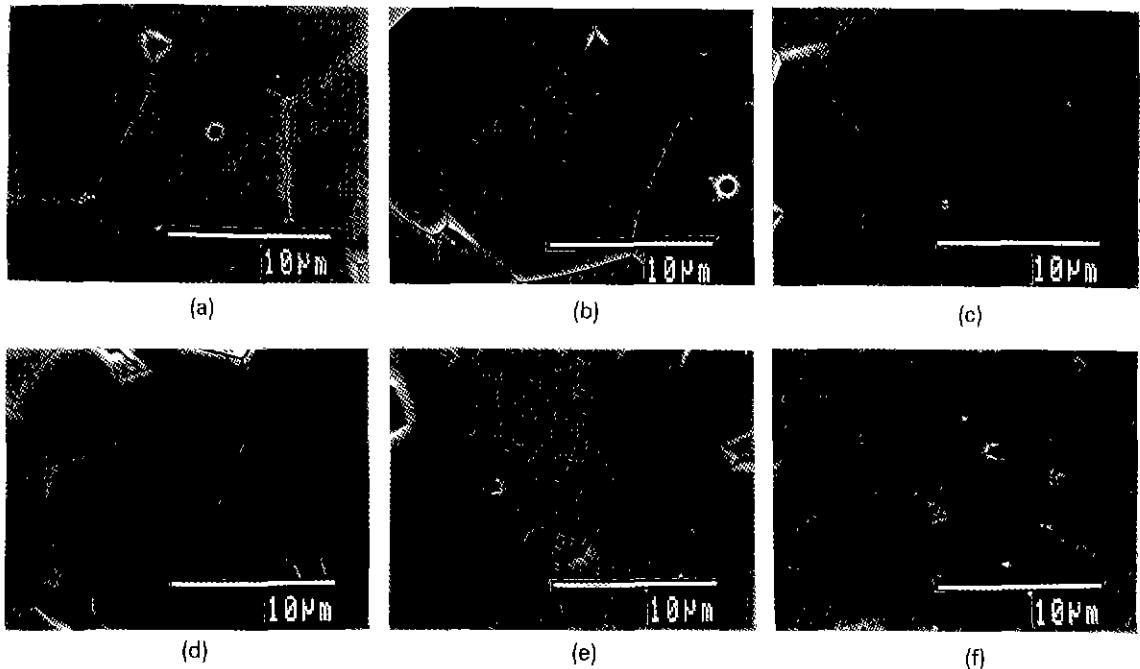


Fig. 10. Microstructure of x PZN-(1- x)PFN (a) $x=0.0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$, (d) $x=0.2$, (e) $x=0.4$, and (f) $x=0.8$ sintered at 1100°C for 1.5 h.

되고, 그 후 1050°C와 1100°C로 소결온도가 상승해감에 따라 입자가 급격히 입성장한 입자분포를 보여주고 있다. 한편, Fig. 9와 10의 (f) $x=0.8$ 의 조성에서 큰 입자들이 입경계에 많은 작은 입자들이 관찰되는데 이는 pyrochlore 상으로 판단되며 이들이 perochlore 입자간의 관계를 보다 자세히 관찰하기 위해 Fig. 12에 0.8PZN-0.2 PFN 조성물의 소결온도 변화에 따른 미세구조사진을 나타내었다. 지금까지 PMN, PZN 등을 basis로 하는 계를 다루었던 몇몇 논문들^{20,21)}에서 pyrochlore 상이 perovskite 상으로 이루어진 결정립의 내부에 존재하는가, 혹은 주로 입경에 존재하는가를 규명하고자 하는 논의가 있어 왔는데 Fig. 12에서 소결온도가 점차 상승되어 감에 따라 큰 입경계에 몰려 있는 작은 입자들이 감소해가고 있는 결과를 Fig. 6의 (a)에서의 X선 회절분석 결과와 비교해 볼 때, 단결정육성법이나, 열간가입성형같은 특이소성법이 아닌 보통의 열처리 소성법에 의해서 제조된 경우에서 pyrochlore 상의 입자는 perovskite 상이 이루는 큰 입자의 내부가 아닌 입경에 존재하는 것으로 생각된다.

3.2. 전기적 특성

유전상수와 입자크기의 관계를 살펴보면 K. Okazaki와

Nagata의 보고²²⁾에 의하면 PZT계에서는 입자크기가 증가할 때, 실온에서는 유전상수가 증가한다고 했으며, T_c 에서의 유전상수가 감소한다고 보고한 바 있고, 또 Buessem 등²³⁾은 BaTiO₃에서는 입경이 1 μm에서 유전율이 최대가 되고 입경이 증가할 때, T_c 에서의 상변태시 생성되는 입자내부의 stress를 90°twin의 생성으로 감소시키기 때문에 유전상수가 감소한다고 했다. 그러나 Swartz 등²⁴⁾에 따르면 PMN 계에서는 입자크기가 증가할 때 유전상수가 증가하는데, 이는 domain나 stress 효과가 아니라 낮은 유전율을 갖는 입계의 부피가 감소하여 전체적으로 높은 유전율을 갖는 입자의 부피증가에 의해 증가한다는 견해를 피력한 바 있다. Fig. 13에 0.2PZN-0.8 PFN 조성에서 소결온도의 증가에 따른 (a) 유전율의 변화와 (b) 유전손실의 변화를 도시하였다. 소결온도의 증가에 따라 T_c 에서의 유전율의 증가가 관찰되는데 이는 유전체의 미세구조와 친밀한 연관성이 있다고 생각된다. 즉, 앞서 언급했던 바와같이 소결온도의 증가와 함께 입자들이 비교적 균일한 정상 입성장을 하여서 유전율이 낮은 입계층 등이 적어짐에 따라 T_c 에서의 유전율이 증가하는 것으로 보여진다. 유전손실값도 유전율의 증가와 같이 증가하는데 1100°C에서 소결한 경우는 그 값이 15.21%에 이르는 높은 값을 나타낸다. 통상 PFN계는

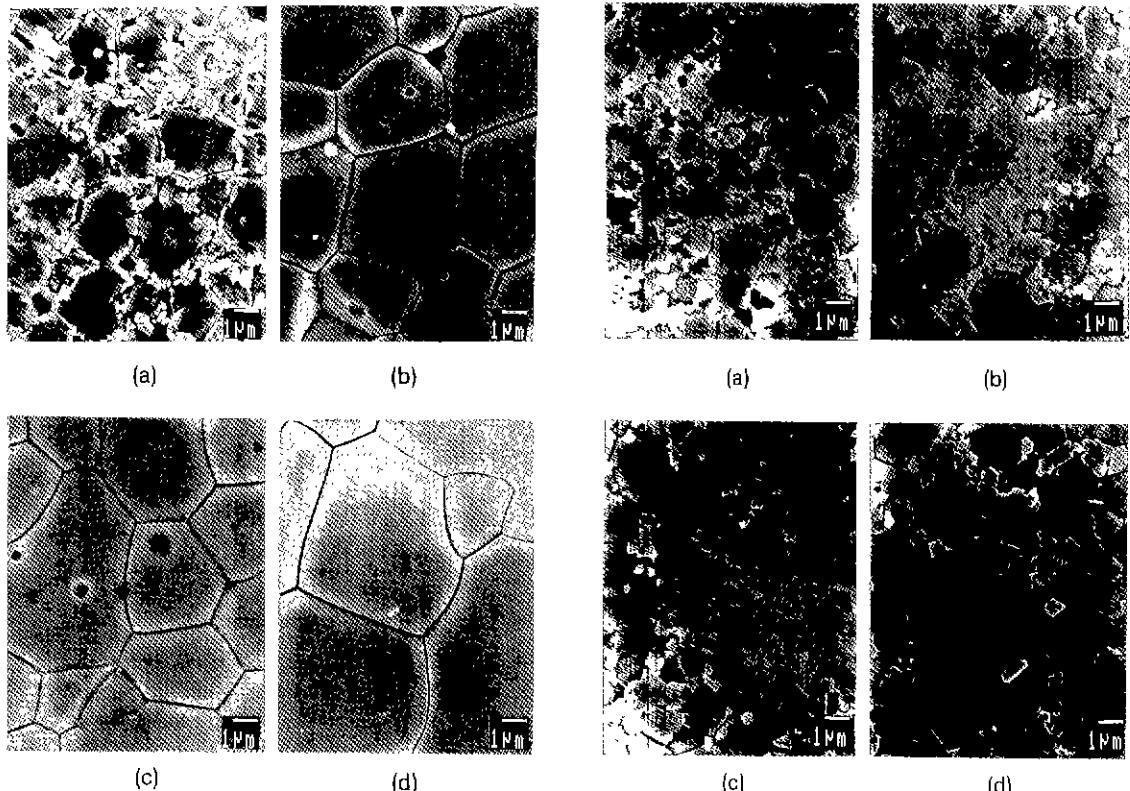


Fig. 11. Microstructure of 0.2PZN-0.8PFN sintered at (a) 950°C, (b) 1000°C, (c) 1050°C, and (d) 1100°C for 1.5 h.

유전손실이 매우 높은 것이 최대 결함으로 보고되어 왔다^{25,26)}. 그 이유는 소결시 Fe³⁺ 이온이 부분적으로 Fe²⁺ 이온으로 환원됨에 따라 electron-hole 전도도가 증가함에 따라 conduction loss에 의해 유전손실값이 증가하기 때문이다며, 이를 줄이기 위한 방법으로는 소결조건의 조정에 의해 Fe 이온의 환원을 억제하거나, Mn 이온같은 첨가제를 넣어 Fe 이온을 치환시켜 주므로 carrier의 농도를 감소시켜 유전손실을 낮추는 방법을 적용하는데 후자보다는 전자의 방법이 우선적이다. Fig. 13과 같은 결과는 $x=0.0 \sim 0.4$ 조성범위에서 공통적으로 나타나며 소결분위기의 조절과 승온속도, 유지시간 등의 조건에 따라 손실값이 밀접하게 변화하는데 심한 경우에는 손실값이 약 80% 가까이에 이르는 경우도 있었다. 때문에 본 실험조건에서는 소결온도 1050°C 이하에서 소결한 것이 초전체 소자로써 적당하리라 판단된다. Fig. 14에 1050°C에서 1.5 h동안 소결한 조성물들의 분극 전후간의 유전특성을

Fig. 12. Microstructure of 0.8PZN-0.2PFN sintered at (a) 950°C, (b) 1000°C, (c) 1050°C, and (d) 1100°C for 1.5 h.

나타내었다. PFN은 B자리에 거시적으로 두원자가 교대로 오는 조성을 중에서 드물게 DPT 특성을 갖지 않는 조성으로 알려져 있다²⁵⁾. PZN의 함량이 증가함에 따라 상전이 온도가 증가하고 있는 것을 알 수 있으며, 아울러 상전이 점에서의 유전율의 변화도 완만해지는, 전형적인 DPT 특성을 나타내주고 있다. T_c 에서의 유전최대값은 $x=0.05$ 인 조성에서 가장 높고 PZN의 조성이 증가해짐에 따라 즉, DPT 특성이 강해짐에 따라 점차 낮아지고 있다. $x=0.8$ 인 조성에서 아주 낮은 값을 갖는 것은 pyrochlore 상이 상당량 존재하는 것에도 원인이 있다고 생각된다. 한편, Fig. 14에서 보듯이 분극후의 유전율의 T_c 가 고온쪽으로 미소 이동하고, 또한 T_c 에서의 유전율의 값도 분극후에 감소하고 있다. 이런 결과는, 강유전체에 강한 DC 전류(30 kV/mm)를 가하여 분극시키면 tetragonal 상인 경우에는 암전전효과에 의해서 전계의 수직방향으로 미소인장되어 두께 d 가 감소하게 됨에 따라 T_c 에서의 유전율이 다소 증가하고, rhombohedral

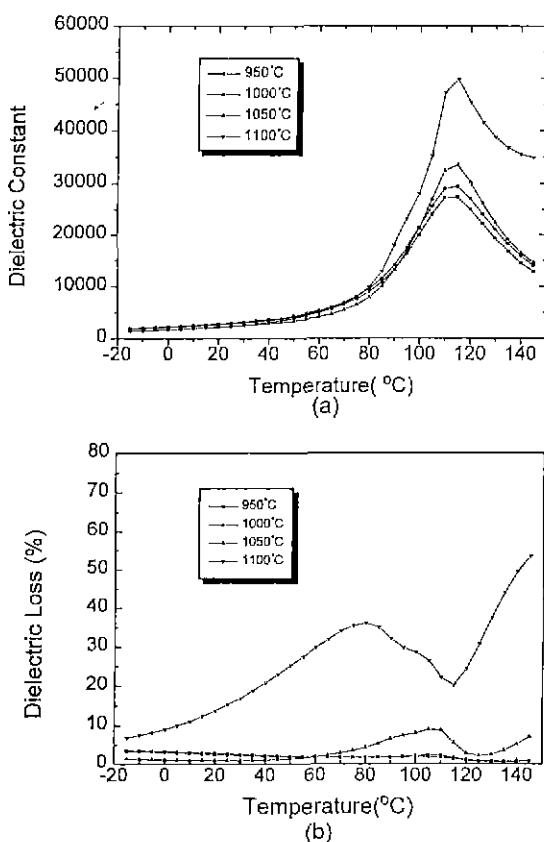


Fig. 13. A plot of (a) dielectric constant, and (b) dielectric loss vs. temperature in the 0.2PZN-0.8PFN sintered at various temperatures for 1.5 h.

인 경우에는 반대로 그림의 결과와 같이 유전율이 약간 감소하는데 이는 주로 전계에 의해서 각 domain이 c축 정렬함에 의한 결과로 해석하는 것이 일반적이다²⁷⁾. 또한, 분극처리에 의해 상전이 온도도 약간 고온쪽으로 이동

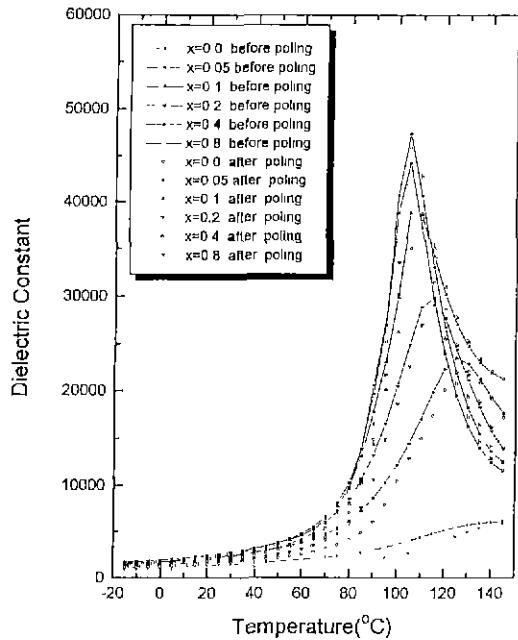


Fig. 14. A plot of dielectric constant vs. temperatures between before and after poling in the xPZN-(1-x)PFN sintered at 1050°C for 1.5 h.

하게 되는데 이는 분극처리에 의한 domain의 정렬에 따른 내부용력이 생겨나서 외부에서 가해지는 열에너지가 결정구조를 ferroelectric-paraelectric으로 상전이시키는데 쓰이는 동시에 내부용력을 푸는 데에도 쓰여져야 하기 때문인 것으로 해석할 수 있다²⁸⁾. Fig. 15에 같은 소질조건에서의 유전손실값의 변화를 기록하였다. 유전 특성에서와는 달리 $x=0.1$ 인 조성에서 가장 높은 손실 값을 가지면서 거시적으로 보아 PZN의 함량이 증가함에 따라 상전이온도가 같이 증가하는 양상을 나타내고 있다.

Table 2. Piezoelectric Properties of the xPZN-(1-x)PFN Ceramics Sintered at 1050°C.

Composition (x)	Experimental density (g/cm ³)	f_c gain phase (°)	Coupling factor K _p	Piezoelectric constant d ₃₃ (pC/N)	Mechanical quality factor Q _m	Frequency constant f _{4·d} (Hz·m)
0.0	7.399	72.57	0.119	155	386.6	2.4573
0.05	7.436	87.23	0.270	258	650.4	2.4433
0.1	7.407	82.76	0.187	200	410.5	2.4175
0.2	7.389	85.28	0.285	367	288.4	2.3229
0.4	7.376	83.10	0.242	297	230.3	2.2877
0.8	7.072	69.20	0.129	136	270.5	2.4285

Table 3. Pyroelectric Properties of the xPZN-(1-x)PFN Ceramics Sintered at 1050°C.

Composition (x)	Pyroelectric coefficient p ($\times 10^{-9}$ C/cm ² ·K)	Dielectric constant ϵ_{33}^{\perp}	Dielectric loss tan δ	FM_v ($\times 10^{-12}$ C·cm/J)	FM_d ($\times 10^{-10}$ C·cm/J)
0.0	5.269	2025	0.0112	1.001	4.252
0.05	3.368	1549	0.0121	0.836	2.998
0.1	5.769	1880	0.0522	1.180	2.241
0.2	7.484	1722	0.0101	1.672	6.892
0.4	6.080	1578	0.0209	1.482	4.074
0.8	0.967	1009	0.0254	0.369	0.735

where $FM_v = p/C_v \cdot \epsilon$, $FM_d = p/C_v \cdot \sqrt{(\epsilon \cdot \tan \delta)}$, $C_v = 2.6$

상전이온도에 가까이 가면서 감소하다가 상전이온도 이후에서 다시 증가하는 S자형 곡선을 그리는 것은 PFN 등과 같은 conduction loss가 큰 재료에서 많이 관찰되는 현상으로 고주파대로 갈수록 T_c 이상에서의 유전손실은 감소한다고 보고되고 있다²⁹. 그럼에서 보듯이 단지 소성분위기와 조건의 조절만으로 PFN 계의 경우로서는 비교적 낮은 손실값을 갖는 즉, 상온에서의 유전손실값이 최대 x=0.1에서 5.2% 이하의 값을 갖는 소자들을 만들 수 있었다. 이들의 분극정도와 차후의 초전특성에 대한 해석을 뒷받침하기 위해 여러가지 압전제정수를 측정하였는데 Table 2에 그 결과를 나타내었다. 통산 전기기계 결합계수 K_p 나 압전상수 d_{33} 등은 소결밀도와 결정립의 크기, 자발분극의 특성들에 의존하고, 또 결정구조가 바뀌는 MPB 영역에서 최대값을 갖는다고 알려져 있다³⁰. 본 연구의 조성계는 rhombohedral 구조로 조성변동에 따른 결정구조의 변화는 없었다. 결정립의 크기도 x=0.05를 제외하고는 PZN의 함량이 증가함에 따라 점차 감소하였고, x=0.8에서 가장 작은 결정립크기를 갖으면서 perovskite 결정립 경계에 작은 pyrochlore 상들이 존재하는 것으로 관찰되었다. 또한, 1000°C 이상에서 소결한 시편들은 기공의 존재도 거의 관찰할 수 없으며, 1050°C에서 소결한 시편들의 이론밀도는 x=0.8을 제외하고는 실험밀도값의 약 98% 이상의 높은 값을 갖고 있었다. Table 2의 공진주파수와 반공진주파수 사이에서의 gain phase(주파수공진에 의해 conductance로부터 reactance로 transfer 된 정도를 나타냄)나, K_p , d_{33} 등의 압전상수들의 값은 x=0.05를 제외하고는 x=0.2인 조성을 최대값으로 하는 증가와 감소특성을 갖는다. 이는 Table 3에서 제시되는 초전계수 p와 성능지수 FM_v , FM_d 등에서도 똑같은 경향을 나타내는데 초전계수 p는 서론부에서 인급했던 바와같이 온도변화에 따른 자발분

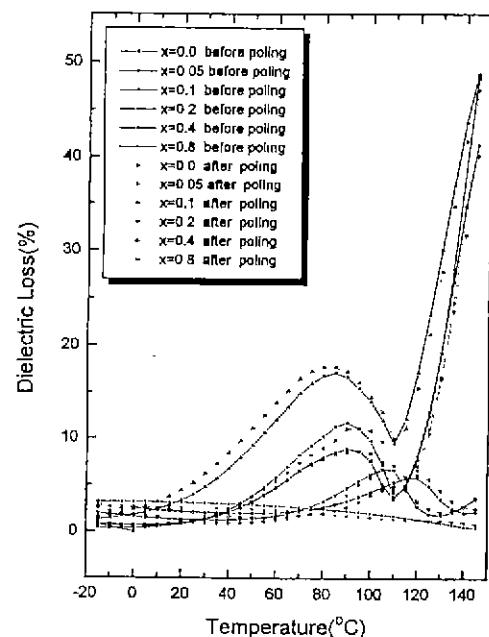


Fig. 15. A plot of dielectric loss vs. temperatures between before and after poling in the xPZN-(1-x)PFN sintered at 1050°C for 1.5 h.

극량의 변화를 나타내는 상수이므로 압전제정수들이 0.2 PZN-0.8PFN 조성에서 최대값을 갖는 것은 이 조성에서 가장 큰 분극량을 갖기 때문인 것으로 해석될 수 있다. 그러나, PZN의 함량이 더 증가된 x=0.4 조성에서 더 큰 분극량을 나타내지 않고 x=0.2에서 최대값을 갖는 이유는 분명치 않았다. 다만, PZN의 함량증가에 따라 입경의 급격한 감소를 일으키는 것으로 보아, 분극량에 관계된 적정 입자크기가 존재하는 것으로 추측할 수 있으나 본 결과만으로는 확신할 수 없었다. 그리고, x=

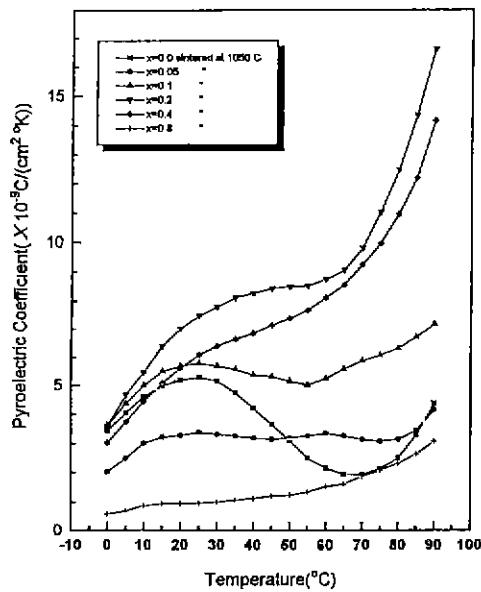


Fig. 16. Temperature dependence of pyroelectric coefficient p in the system $x\text{PZN}-(1-x)\text{PFN}$.

0.05인 조성물에서는 암전상수와 초전계수 뿐만 아니라 앞서 언급했던 Fig. 8의 소결밀도, Fig. 9와 10의 결정립의 크기, Fig. 14의 분극전후의 유전율 등에서도 특별한 값을 갖는데, 이는 PZN의 함량이 5 mol%의 미량이라는 관점에서 Fe 이온에 Zn 이온이 치환형 고용체를 이루는 것이 아니라 침입형이나 혹은 마치 첨가제의 효과같은 기구에 의해 지배받는 것이 아닌가로 유추해 볼 수 있으나 본 연구조사 만으로는 확신할 수 없었다. Fig. 16에 정적인 방법으로 온도변화에 따른 초전류를 측정하여 초전계수를 구한 결과를 도시하였고, Fig. 18에서는 동적인 방법으로 상온에서 0.6 Hz의 chopper 주파수로 입사된 적외선 pulse 파에 대한 전압응답 pulse를 도시하였다. Fig. 16에서 보듯이 0.2PZN-0.8PFN에서 가장 큰 초전계수를 갖고 있으며 $x=0.05$ 를 제외하고는 PZN의 함량이 증가하면서 약 $30\sim65^\circ\text{C}$ 사이에 보이는 변곡점도가 완만해져 가는데, 이런 변곡부가 생기는 결과에 대해서는 지금까지 몇몇 경우에 관찰된 바 있는데, 주로 원인이 고분자에서의 유리전이점(glass transition temperature T_g)이거나, 유전체에서의 상전이점, 혹은 입체나 전극에 가까운 소자의 표면부에 trap 되어 있던 공간전하 분극이 작은 열에너지에 의해 풀리면서 검출되는 경우 등이 있다³¹⁾. 본 연구결과에서도 주로 비교적 저온부에서 생기고 PPN의 함량이 많은 쪽으로 갈수록 그 변곡도가 심해지는 것으로 보아 소결시에 발생되는 Fe

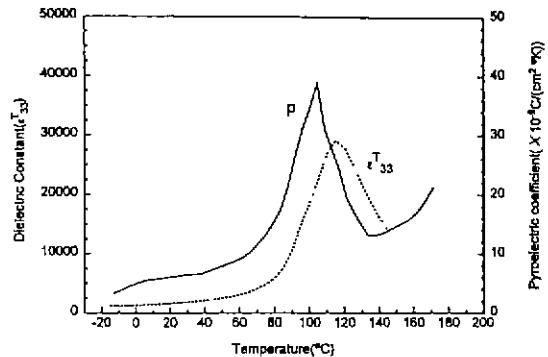


Fig. 17. Temperature dependence of pyroelectric coefficient p and dielectric constant ϵ_3^T in the 0.2PZN-0.8PFN.

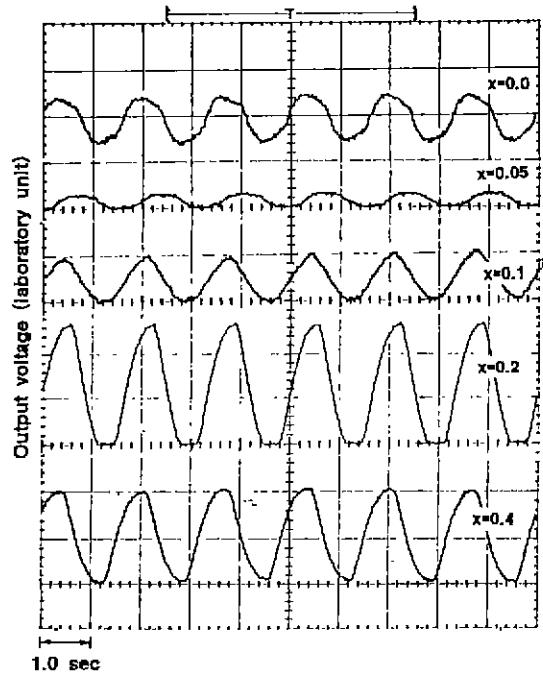


Fig. 18. Variation of output voltage amplitude in the system $x\text{PZN}-(1-x)\text{PFN}$ sintered at 1050°C with infrared radiation pulse 0.6 Hz

이온의 환원에 의한 hole 들이 입체에 trap되어 있다가 열에너지에 의해 방출되는 것으로 생각된다. 또 전조성 범위에서 고온부로 가면서 초전계수 값이 증가하는데 이는 이미 서론의 Fig. 1에서 논의됐던 바와 같이 T_p 에 기인하는 것으로 Fig. 17에 0.2PZN-0.8PFN의 조성물의 초전계수상에서의 상전이점 T_p 와 유전계수 상에서의 상전이점 T_c 의 결과를 함께 도시하였다. 처음의 의도한

바 만큼의 차이는 아니지만, 유전율의 상전이점보다 약 10°C 정도의 낮은 온도에서 초전계수의 상전이점이 존재하였다. 그리고, 특이하게도 135°C 부근을 경계로 다시 초전계수가 증가하기 시작하는데 이는 PFN계의 온도에 따른 유전특성에서 유사한 결과가 보고²⁹된 바 있는 것으로 그 원인에 대해서는 결정점과 인계간의 유전율 관계에 의해서 cole-cole plot를 하여 논의된 바 있지만 확증적인 원인분석에 대해서는 좀 더 연구되어야 한다고 생각된다. 한편, 동적적인 방법인 단속조사된 적외선에 의한 전압응답특성을 Fig. 18에 나타내었다. 비록 측정조건에 진공과 흑체 등을 적용시키지 못하였지만 정적인 방법에 의해 측정했던 Table 3의 초전계수와 성능지수 FM_V의 결과와 잘 일치하고 있으며, 특히 FM_V의 값이 비교적 낮은 x=0.0~0.1 조성들의 경우에는 전압응답파형이 좋지 않았지만 x=0.2와 0.4 조성물에서는 성능지수에 비례하여 전압응답파형의 특성이 초전형 적외선 검출소자로써의 전형적인 결과를 얻을 수 있었다. x=0.8인 조성물에서는 전압응답파형을 검출할 수 없었는데 이는 Table 3에서의 낮은 성능지수에서 보듯이 매우 낮은 초전특성에 기인하는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

이상과 같은 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 계에서 초전특성의 연구결과로부터 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

1. 본 조성계에서 pyrochlore 상의 억제는 소결온도, 유지시간, 소성분위기 등의 소성조건에 크게 의존하였으며, 동일조성물을 분위기분말로 사용하여 1050°C에서 1.5시간동안 소결한 것이 가장 우수한 물성을 나타내었다.
2. 압전재정수는 초전계수와 일치하는 경향을 보이고 있어 다른 인자들보다는 주로 자발분극량에 의존하고 있는 것이 확인되었고, 0.2PZN-0.8PFN 조성에서 가장 우수한 초전·압전성질을 나타내었다.

REFERENCES

1. 岡崎 清 等, “セラミクスセンサ應用技術,”ニ-ケラス編集委員會集, 學獻社, 東京, 20-21 (1989).
2. E.H. Putley, “The applications of pyroelectric devices,” *Ferroelectrics*, **33**, 207-216 (1981).
3. L.G. Garn, “Pyroelectric vidicon target materials,” *IEEE Trans. Parts, and Packaging*, **PHP-10**(4), 208-221 (1974).
4. 김봉호 외, “전기재료종합연구,” 한국전기연구소, 481-577 (1987).
5. M.E. Lines and A.M. Glass, “Principles and applications of ferroelectrics and related materials,” Clarendon Press, Oxford, p. 8- (1977).
6. S.T. Liu, “Pyroelectric Detectors and Materials,” *Proc. IEEE*, **66**(1), 14-26 (1978).
7. 飯田義直, “焦電形赤外検出素子用チタン酸ヅルコン酸鉛系磁器に関する研究,” 5-20, 昭和 53 年.
8. S.T. Liu and J. Kyonka, “Further study of the pyroelectric properties of Lanthanum-modified PZT ferroelectric ceramics,” *Ferroelectrics*, **7**, 167-169 (1974).
9. 이응상, 최성철, 박현, 김정우, “PLZT/PVA 복합재료의 초전특성에 관한 연구,” *한국요업학회지*, **27**(5), 605-612 (1990).
10. R.G.F. Taylor and H.A.H. Boot, “Pyroelectric image tubes,” *Contemp. Phys.*, **14**, 55-87 (1973).
11. W.R. Blevin and J. Geist, “Influence of black coatings on pyroelectric detectors,” *Appl. Optics*, **13**, 1171-1183 (1974).
12. A. Shaulov, M.I. Bell and W.A. Smith, “Direct measurement of pyroelectric figures of merit of proper and improper ferroelectric,” *J. Appl. Phys.*, **50**, 4913-4919 (1979).
13. E.H. Putley, “The pyroelectric detector: Semiconductor and Semimetals,” Vol. 5, p259-277. Ed. by R.K. Willardson and A.C. Beer, Academic Press, 1970.
14. 이응상, 최성철, 김정우, “Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 계에서의 Perovskite 상의 안정성 및 유전특성,” *한국요업학회지*, **32**(3), 295-304 (1995).
15. 류강식, “PVDF 및 PFT 필름에서 열자격전류의 기원과 그 특성의 수치해석에 관한 연구,” 한양대학교 전기공학과, 1987.
16. R.L. Byer and C.B. Roundy, “Pyoelectric coefficient direct measurement technique and application to a NSEC response time detector,” *Ferroelectrics*, **3**, 333-38 (1972).
17. 松尾嘉浩, “ペロブスカイト型複酸化物Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ の合成,” 日本窯業協会誌, **78**(2), 46-58 (1970).
18. M.P. Kassarjian, R.E. Newham and J.V. Biggers, “Sequence of reactions during calcining of a lead iron niobate dielectric ceramic,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(8), 1108-1111 (1985).
19. T.R. Shrout and A. Halliyal, “Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 704-711 (1987).
20. J. Chen and M.P. Harmer, “Microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate pyrochlore diphasic mixtures,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 68-73 (1990).
21. H.M. Jang, S.H. Oh and J.H. Hoon, “Thermodynamic stability and mechanisms of formation and decompo-

- sition of perovskite $Pb(Zn_{1/3}Nb_{1/3})O_3$ prepared by the PbO flux method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 82-88 (1992).
22. K. Okazaki and K. Nagata, "Effects of density and grain size on the elastic and piezoelectric properties of $Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics," *J. Jpn. Mater. Sci.*, **4**, 404-12 (1972).
 23. W.R. Buessem, L.E. Cross and A.K. Goswami, "Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(1), 33-36 (1966).
 24. S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze and L.E. Cross, "Dielectric properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5), 311-315 (1984).
 25. T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-based ferroelectric relaxors for capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 704-711 (1987).
 26. M. Yokosuka, "Electrical and electromechanical properties of Hot-pressed $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ferroelectric ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1142-1146 (1993).
 27. 정훈택, 김호기, "입방정과 사방정 PZT 오염체에서의 분극처리 후 유전율," *한국요업학회지*, **29**(7), 572-576 (1992).
 28. B. Jaffe, et al., "Piezoelectric ceramics," Vol. 1, p75-83, Academic Press, NewYork, 1971.
 29. N. Ichinose, et al., "Anomalous dielectric properties in $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics," p211-220 in Dielectric ceramics: processing, properties, and applications, Vol. 32, Cera. Trans., Ed. by K.M. Nair, et al., Am. Ceram. Soc. Press, 1992.
 30. B. Jaffe, et al., "Piezoelectric ceramics," Vol. 1, p135-183, Academic Press, NewYork, 1971.
 31. 김충혁, "(Sr,Pb)TiO₃ 계 세라믹의 전기전도 특성 및 하전입자의 거동에 관한 연구," 광운대학교 전기공학과, 1992.