

Pb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O₃ - PbTiO₃ - PbZrO₃ 세라믹의 초전 특성에 관한 연구

A Study on the Pyroelectric Properties of the Pb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O₃- PbTiO₃ - PbZrO₃ Ceramics

윤 증 원 * 광운대학교 공과대학 전자재료공학과
이 성 gap 광운대학교 공과대학 전자재료공학과
배 신 기 인천대학교 공과대학 전기 공학과
이 영 희 광운대학교 공과대학 전자재료공학과

Jong Weon Youn * Dept. of Electronic Mat. Eng. Kwangwoon Univ.
Sung Gap Lee Dept. of Electronic Mat. Eng. Kwangwoon Univ.
Seon Gi Bae Dept. of Electrical Eng. Incheon Univ.
Young Hie Lee Dept. of Electronic Mat. Eng. Kwangwoon Univ.

ABSTRACT

x Pb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O₃ - (0.5-x)PbTiO₃ - 0.5 PbZrO₃ (0.05 ≤ x ≤ 0.25) ternary compound ceramics were fabricated by the mixed oxide method. The sintering temperature and time were 1200 ~ 1270 [°C], 2 hour, respectively.

Increasing the PSS contents, the transition temperatures were decreased. The relative dielectric constant and Curie temperature of the 0.25 PSS - 0.25 PT - 0.5 PZ specimens were 450, 220[°C].

The Pyroelectric coefficient of the 0.25PSS - 0.25PT - 0.50 PZ specimen was 5.20x10⁻⁴ [C/cm²K].

서론

최근 정보산업의 고도화에 따라 측정 대상물로 부터 정보를 검지 또는 측정하여 그 측정량을 전기적 신호로 변환하는 각종 센서 소자의 필요성이 증가하고 있으며, 이를 제작 응용하는 기술은 전자 산업 및 정보 처리 기술의 발달에 중요한 역할을 담당하고 있다. 특히 열형 적외선 센서는 생활공간의 온도 (-30~300°C)에서 사용할 수 있고, 파장 의존성이 없으며, 저렴하기 때문에 그 응용 범위와 수요가 급증하고 있다.

초전 재료 개발에 관한 연구는 고분자, 단결정 물질로부터 제조 단가가 싸고 화학적 안정성이 우수하며 제

작이 용이한 세라믹으로 확대 되었으며, 이러한 세라믹은 조성의 변화에 따라 원하는 재료 특성의 선택폭이 넓어진다는 장점을 가지고 있으므로 초전형 적외선 센서의 재료로서 중요성이 증가되고 있다.

본 연구에서는 PbZrO₃-PbTiO₃ (PZT) 세라믹에 Pb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O₃를 고용시킨 삼성분계 세라믹을 제작하여 조성과 제작조건에 따른 유전 특성 및 초전 특성을 측정 고찰하여 초전형 적외선 센서로서의 응용 가능성에 대해 조사하고자 한다.

실험 방법

1. 시편 제작

본 실험에서는 조성식 xPSS - (0.5-x)PT - 0.5PZ로 부터 PSS의 양을 5~25 mol %, PT의 양을 25~45 mol % 까지 변화시켜 일반 소성법으로 시편을 제작하였다. 각 시료를 전자 천평으로 평량한 후 ballmill을 사용하여 아세톤을 분산매로 24시간동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 분말을 완전 건조시킨 후 전기로 내에서 850°C로 2시간 동안 하소시켰으며, 하소된 분말을 알루미늄 유발에 넣어 다시 분쇄시킨 후 원통형 금형 (φ10)에 넣어 1 [ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료는 2중 도가니 구조를 사용하여 1200~1270 [°C]에서 2시간 동안 소결하였으며, 소결시 Pb의 휘발을 보상해 주기 위하여 PbZrO₃ + PbO₂

(SwL%)의 분위기 분말을 사용하였다. 소결된 시편을 표면처리하고 전극을 도포하여 DC 30 [kV/cm]로 30분간 분극을 시킨 후 재특성을 조사하였다.

2. 측정

1) 비유전상수

LCR-meter (ANDO, type AG-4301B)를 사용하여 정전용량 C를 측정한 후 IRE 규정에 따라 ϵ'/ϵ_0 로 부터 비유전상수 K를 구하였다.

$$K = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{C \cdot t}{S}$$

여기서 ϵ' : 외부 변형력이 0 일때의 유전율, ϵ_0 : 진공 중에서의 유전율, t: 시편의 두께, S: 전극의 면적이다. 온도에 따른 비유전상수의 변화를 상온에서 380[°C]까지 10[°C]의 간격으로 측정하였다.

2) 밀도

시편의 소결 밀도는 전자천평 (ALSEP, MEV 198-V)을 사용하여 시편의 공기중에서의 무게와 물속에서의 무게를 측정 후 다음의 식을 사용하여 계산하였다.

$$\rho = \frac{M}{M - M'} \times \rho' \quad [g/cm^3]$$

- ρ : 시편의 소결 밀도 [g/cm³]
- ρ' : 물의 밀도 [g/cm³]
- M: 시편의 공기 중에서의 무게 [g]
- M': 시편의 물속에서의 무게 [g]

3) 초전 계수

Sawyer-Tower 회로를 사용하여 강유전 이력곡선으로부터 온도에 따른 시편의 자발분극을 측정, 관찰한 후 다음의 식으로 부터 초전계수 p를 계산하였다.

$$p = \frac{\Delta P_s}{\Delta T}$$

- p: 초전계수 [C/cm²K]
- P_s: 자발분극 [C/cm²]
- T: 온도 [°K]

4) 평가 지수

시편의 소결밀도, 비유전상수 및 초전 계수를 사용하여 다음의 근사식으로 부터 비검출율에 대한 평가지수 Fo를 계산하였다.

$$F_0 = \frac{p}{C \cdot \rho (K \cdot \tan \delta)^{0.2}} \quad [C \cdot cm/J]$$

Cp: 책적 비열 [J/cm²K]

5) XRD, SEM을 사용하여 PSS-PT-PZ 세라믹의 구조적 특성을 조사하고 초전성 및 유전성에 미치는 영향을 고찰하였다.

결과 및 고찰

그림 1은 제작된 시편에서 조성에 따른 비유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. Pb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O₃의 첨가량이 증가할수록 비유전상수는 감소하였으며, 유전손실은 조성에 관계없이 일정한 값을 나타내었다.

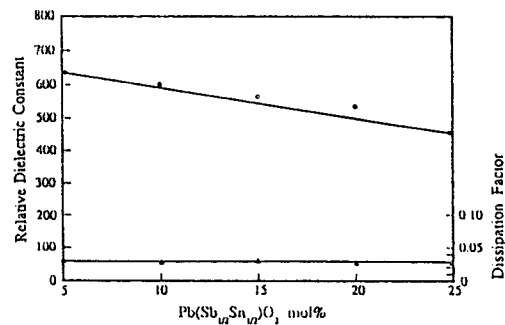


그림 1 xPSS - (0.5-x)PT - 0.5PZ 시편의 비유전상수와 유전손실

그림 2는 온도변화에 따른 비유전상수를 나타낸 것이며 PbTiO₃의 첨가량이 감소할수록 큐리온도는 저온부로부터 이동하였다. 이는 490[°C]의 높은 큐리온도를 갖는 PbTiO₃의 첨가량이 감소하기 때문인 것으로 사료된다.

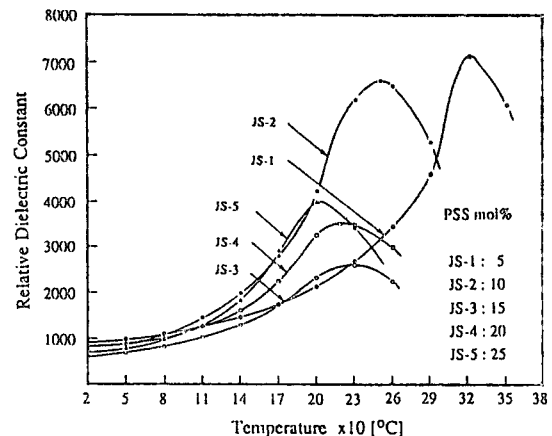


그림 2 xPSS - (0.5-x)PT - 0.5PZ 시편의 온도 변화에 따른 비유전상수

그림 3은 소결온도에 따른 시편의 소결밀도를 나타

낸 것이다. 각 시편의 소결밀도는 7.5 [g/cm³] 이상의 값을 나타내었다.

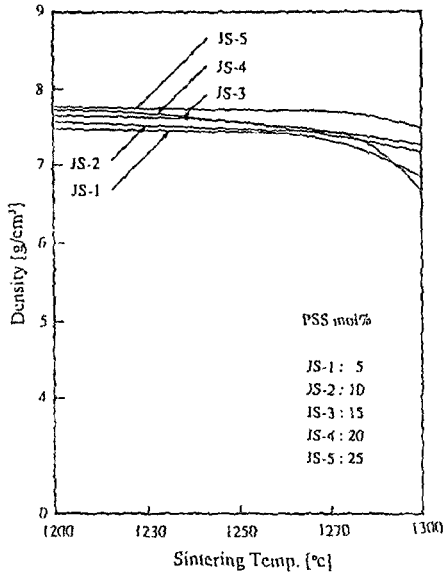


그림 3 xPSS - (0.5-x)PT - 0.5PZ 시편의 소결온도에 따른 소결밀도

그림 4는 각 시편의 초전계수를 나타낸 것으로 $Pb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O_3$ 의 조성이 25 mol%인 경우 5.20×10^{-4} [C/cm²K]의 높은 값을 나타내었다.

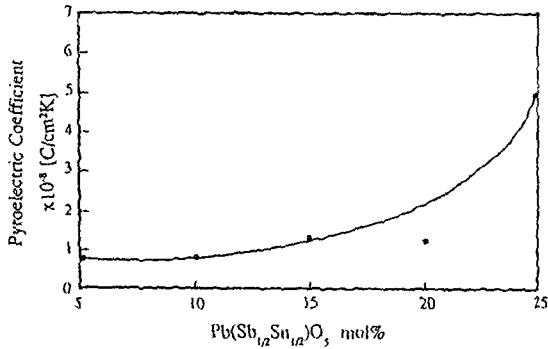


그림 4 xPSS - (0.5-x)PT - 0.5PZ 시편의 초전계수

결론

xPSS - (0.5-x)PT - 0.5PZ (0.05 < x < 0.25) 3성분계 세라믹을 일반소성법으로 제작한 후 유전 및 초전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) PSS의 첨가량이 증가함에 따라 비유전상수는 감소하였으며 조성 0.25PSS - 0.25PT - 0.5PZ의 경우 상온에서 비유전상수는 450의 낮은 값을 나타냈으며 이때 유전손실은 3(%)이었다.
- 2) 큐리온도는 PT의 첨가량이 감소함에 따라 저온부로부터 이동하였다.
- 3) 소결밀도는 각 시편에 대해 7.5[g/cm³]이상의 값을 나타내었으며 조성 0.25PSS - 0.25PT - 0.5PZ에서 7.87 [g/cm³] 값을 나타내었다.
- 4) 초전계수는 조성 0.25PSS - 0.25PT - 0.5PZ에서 0.52×10^{-4} [C/cm²K]의 높은 값을 나타내었다.

References

1. S.T.Liu and Donald Long, Proceeding of IEEE, 66, 14-26, 1981.
2. S.G.Porter, Ferroelectrics, 33, 193-206, 1981.
3. R.W.Whalmore et al., Ferroelectrics, 76, 351-367, 1987.
4. S.Saito, Fine Ceramics, Elsevier, 258-261, 1985.
5. M.E.Lines and A.M.Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Oxford, 1982.