ES-93-03

MnO_2가 첨가된 $Pb(Sn_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ 세라믹의 유전 및 초전특성에 관한 연구

A Study on the Dielectric and Pyroelectric Properties of the $Pb(Sn_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ Ceramics doped with MnO_2

함 영 욱* 이 능 헌 경원대학교 전자공학과
김 용 혁 경원전문대 전기공학과
이 덕 출 인하대학교 전기공학과

Young-Wook Ham* Dept. of Electronic Eng. Kyungwon Univ.
Neung-Heon Lee
Yong-Hyuk Kim Dept. of Electric Eng. Kyungwon Col.
Deok-Chul Lee Dept. of Electric Eng. Inha Univ.

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 dielectric and pyroelectric properties were investigated.

In the 0.05 PSN - 0.4 PT - 0.55 PZ specimen with 0.5[wt.%] MnO_2, the pyroelectric coefficient was 6.6× 10^{-8}[C/cm^2·℃], respectibly.

1. 서 론

오늘날 전자산업 및 정보통신기술의 발달로 인해, 정보의 송수신용 검출소자에 대한 필요성이 점차 증대되고 있는 가운데, 특히 온도의 비접촉측정에 응용되는 적외선 센서는 그 응용 범위와 수요가 급증하고 있다.

결정의 초전효과가 1938년 Y. Ta에 의해 전기적 결정에서 발견된 이후 많은 연구가 진행되었다. 1960년 I.M. Silvestrova등은 TGS결정을, 1968년 R.L.Abrams는 SBN결정을 이용하여 초전형 센서로서의 가능성에 대해 조사하였으나 낮은 큐리온도, 친수성등의 단점을 가지고 있었다[3].

1973년 C.B.Roundy등은 $LiTaO_3$ 결정의, 1971년 A.M.Glass 등은 PVDF 고분자재료의 초전특성을 이용한 적외선 센서에 대해 연구하였다. $LiTaO_3$ 결정은 높은 큐리온도와 전기적으로 안정된 반면 초전계수가 낮고 단결정으로의 성장에 어려움이 있었으며, PVDF 고분자재료는 가공성이 우수하고 박막화가 가능한 반면 낮은 큐리온도등의 단점을 가지고 있었다. 그 후 연구는 단결정 및 고분자재료의 단점을 보완하는 세라믹분야로 관심이 집중되었다.

1973년 R.Lane등은 $Pb(Zr.Ti)O_3$ 세라믹스에 불순물을 첨가하여 초전특성을 연구하였으며, T.Ogawa등은 $Pb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ 세라믹을 제작하여 17.9 × 10^{-8}[C/cm^2·℃] 라는 우수한 초전계수를 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 높은 초전계수를 갖는것으로 보고된 바 있는 PSS-PT-PZ계 세라믹에 Sb 대신 Nb를 치환하고, 안정제인 MnO_2를 첨가함으로써 초전형 적외선 센서재료로서의 유전 및 초전특성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 시편제조

원료분말을 조성식에 따라 전자천평(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, 분쇄과정을 거쳐 Binder(PVA 용액 0.5[wt.%])를 완료 1[hr]전에 첨가해 재 Milling하였다. 재 건조, 분쇄시킨후 80 mesh sieve로 조립화한 분말을 ϕ 10[㎜]의 원주상 몰드를 사용하여 1[ton/cm^2]의 압력으로 성형하였다.

성형된 시편을 2중 도가니 구조를 사용하여 1250[℃]에서 2[hr] 유지시켜 소결하였으며, 소결된 시편을 연마한 후 Silver Paste(Duport 7095)를 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-meter(ED LABORATORY, MODEL EDC 1620)를 사용하여 정전용량 C 와 유전손실 tan δ를 측정하였으며, 이를 이용하여 IRE규정에 따라 다음식으로 부터 비유전율 ε_r을 계산하였다.

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

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 electrometer(TR 8401)로 측정하였고, 측정된 초전류로 부터 초전계수 P_λ는 식(2)를 이용하여 계산하였다[5),6)].

$$P_\lambda = I \;/\; A \cdot (dT/dt) \quad [C/cm^2 \cdot ℃] \qquad (2)$$

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_v는 시편의 체적비열[J/Cm^3·K]이다.

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

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

$$F_D = P_\lambda \;/\; C_v\,(\varepsilon_r \cdot \tan\delta)^{1/2} \quad [C \cdot cm/J] \qquad (5)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 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.

표 1 시편의 조성변화에 따른 유전 및 초전특성

Table 1 Dielectric and pyroelectric properties with composition of the specimens

조성	유전상수	초전계수	평가지수		
			F_i	F_v	F_D
5/25/70	446	0.34×10^{-8}	1.4×10^{-9}	3.3×10^{-12}	0.08×10^{-8}
5/30/65	463	0.3×10^{-8}	1.2×10^{-9}	2.6×10^{-12}	0.06×10^{-8}
5/35/60	524	0.66×10^{-8}	2.7×10^{-9}	5.3×10^{-12}	0.1×10^{-8}
5/40/55	586	6.6×10^{-9}	27×10^{-9}	45×10^{-12}	1.3×10^{-9}
10/25/65	557	5.9×10^{-8}	24×10^{-8}	43×10^{-12}	1.4×10^{-9}
10/30/60	601	2.7×10^{-8}	11×10^{-8}	18×10^{-12}	0.7×10^{-8}
10/35/55	661	1.7×10^{-8}	7×10^{-9}	11×10^{-12}	0.4×10^{-8}
10/40/50	841	2.5×10^{-8}	10×10^{-9}	12×10^{-12}	0.5×10^{-8}
20/25/55	505	1.3×10^{-8}	5.4×10^{-8}	10×10^{-12}	0.2×10^{-8}
20/30/50	610	0.99×10^{-8}	4.1×10^{-8}	6.6×10^{-12}	0.3×10^{-8}
20/35/45	726	0.12×10^{-8}	0.5×10^{-8}	0.7×10^{-12}	0.02×10^{-8}

소결온도를 1250[℃]로 고정하고 제작한 시편의 소결밀도는 조성변화에 관계없이 7.7~7.8로 일정하였다.

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.

PT의 증가에 따라 결정립의 크기가 감소함에도 불구하고 유전상수가 증대되는 것은 유전상수가 결정립의 크기에 의존하지 않고, 이 보다 더 지배적인 상변화에 영향을 받는 것으로 생각된다. 유전손실면에서는 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.

PZ보다 큐리온도가 높은 PT의 증가에 따라 큐리온도는 점차 고온측으로 이동하였으며, 일반 PZT계에서 MPB에 접근함에 따라 큐리온도가 증가하는것과 일치한다.

강유전성 세라믹을 초전형 적외선 센서로 제작할 경우 가장 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.

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^{-9}[C·cm/J], 45×10^{-12}[C·cm/J]로 나타났고, 비검출율에 대한 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^{-9}[C·cm/J]의 값을 나타내었다.

3.2 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.

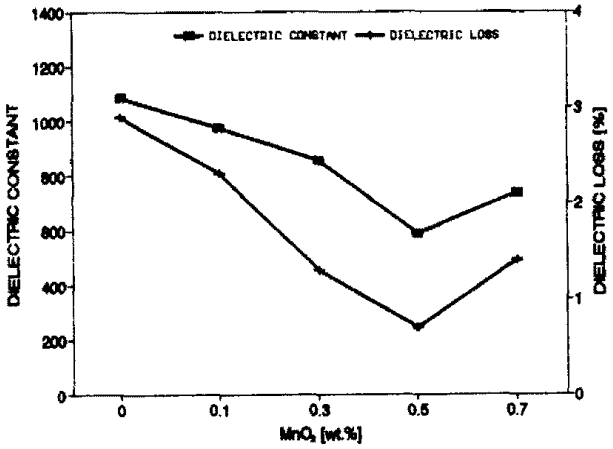

그림 1 MnO_2 첨가량에 따른 시편 0.05 PSN-0.4 PT-0.55 PZ의 유전상수 및 유전손실

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 큐리온도는 MnO_2 첨가량에 변화없이 250℃로 일정하였으며, 큐리온도 부근에서의 유전상수는 MnO_2의 양이 증가할수록 증가하였다. 이와같은 현상은 MnO_2 첨가량이 증가할수록 결정내부에 다수 형성된 O-Vacancy가 온도에 매우 민감하게 작용함으로서 공간전하효과 및 내부변형력이 증가하기 때문인것으로 생각된다. 그림 2에 MnO_2 첨가량에 따른 큐리온도를 나타내었다.

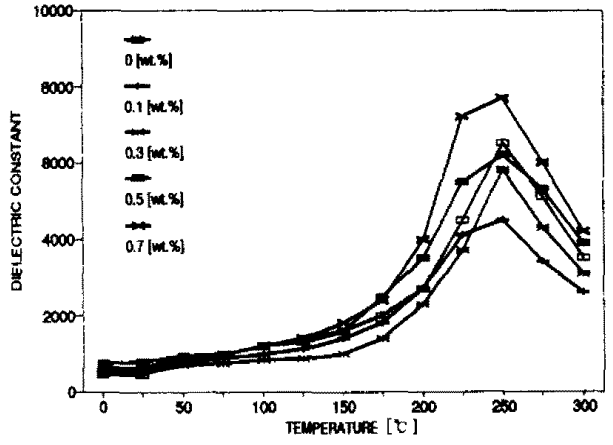

그림 2 온도 및 MnO_2 첨가량에 따른 유전상수

Fig. 2 Dielectric constant with temperature and content of MnO_2

3.3 MnO_2 첨가량에 따른 초전특성

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

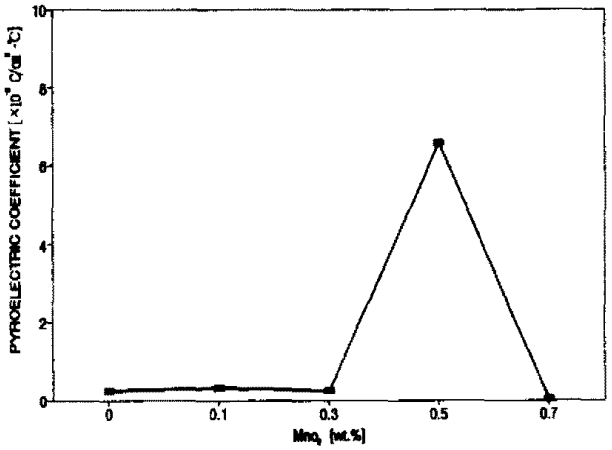

그림 3 MnO_2 첨가량에 따른 초전계수

Fig. 3 Pyroelectric coefficient with content of MnO_2

MnO_2가 0.5[wt.%] 첨가된 시편에서 초전계수는 6.6×10^{-8}[C/cm²·℃]로 증가하였고, 0.7[wt.%]에서 다시 감소하였다. 그림 4는 MnO_2 첨가량에 따른 시편의 초전류, 전압 및 비검출율에 대한 평가지수인 F_i, F_v 및 F_D를 나타낸 것이다.

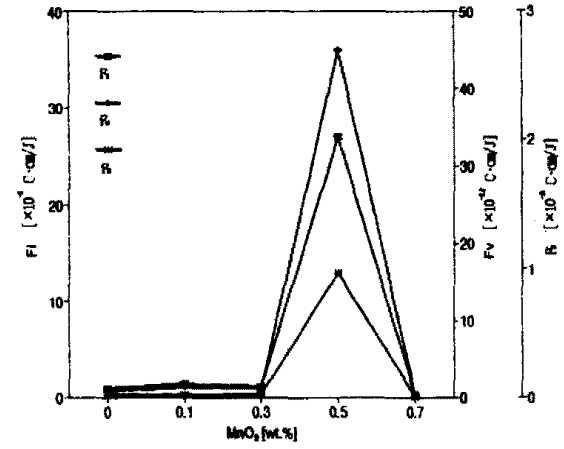

그림 4 MnO_2 첨가량에 따른 평가지수

Fig. 4 Figure of merit with content of MnO_2

초전류, 전압 및 비검출율에 대한 평가지수는 MnO_2가 0.5[wt.%] 첨가된 시편에서 27×10^{-9}[C·cm/J], 45×10^{-12}[C

·cm/J], 1.3×10^{-8}[C·cm/J]로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 x $Pb(Sn_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - y $PbTiO_3$ - z $PbZrO_3$ - w MnO_2($0.05\le x\le0.2$, $0.25\le y\le0.4$, $0.45\le z\le0.7$[mol%], $0\le w\le0.7$[wt.%]) 3성분계 세라믹의 조성 및 MnO_2변화에 따른 유전 및 초전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유전상수는 0.05 PSN-0.25 PT-0.7 PZ(0.5[wt.%] MnO_2)인 시편에서 446으로 최소값을 나타내었으며, 유전손실은 0.1 PSN-0.3 PT-0.6 PZ(0.5[wt.%] MnO_2)인 시편에서 0.4[%]로 가장 낮았다.
2. MnO_2 첨가량에 따른 퀴리온도는 250[℃]로 일정하였다.
3. 초전계수는 MnO_2가 0.5[wt.%] 첨가된 시편 0.05 PSN-0.4 PT-0.55 PZ에서 6.6×10^{-8}[C/cm²·℃]라는 높은 값을 나타내었다.
4. 초전류, 전압 및 비검출율에 대한 평가지수는 시편 0.05 PSN-0.4 PT-0.55 PZ에서 각각 1×10^{-8}[C·cm/J], 0.9×10^{-12}[C·cm/J], 0.02×10^{-8}[C·cm/J]의 값을 나타내었으며, MnO_2가 0.5[wt.%] 첨가된 경우 27×10^{-8}[C·cm/J], 45×10^{-12}[C·cm/J], 1.3×10^{-9}[C·cm/J]로 크게 향상되었다.

이상과 같은 결론으로 0.05 PSN-0.4 PT-0.55 PZ (0.5[wt.%] MnO_2) 조성의 세라믹은 초전형 적외선 센서재료로서의 연구가능성이 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ズ"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)