

0.05Pb(Sn_{0.5}Sb_{0.5})O₃-xPbTiO₃-yPbZrO₃계에서 PT/PZ비 변화에 따른 전기적 특성

황학인, 박준식*, 오근호

한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

*전자부품종합기술연구소 부품연구 2팀, 평택, 451-860

Electrical properties of 0.05Pb(Sn_{0.5}Sb_{0.5})O₃-xPbTiO₃-yPbZrO₃ PZT system with variation of PT/PZ

Hak-In Hwang, Joon-Shik Park* and Keun-Ho Auh

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Materials and Components Research Team #2, Korea Electronics Technology Institute, Pyung-Taek 451-860, Korea

요 약 본 연구에서는 modified PZT계에서 PT/PZ비 변화에 따른 결정 구조 및 전기적 특성을 조사하였다. 0.05Pb(Sn_{0.5}Sb_{0.5})O₃+xPbTiO₃+yPbZrO₃+0.4Wt% MnO₂(x+y=0.95)계에서 PT/PZ비를 0.50/0.45에서 0.11/0.84로 변화시킨 조성을 1250°C에서 2시간 소결하여 이의 미세구조 및 결정구조를 분석하였고, 유전, 압전, 초전 특성 그리고 적외선 센서로의 응용을 위해 적외선에 대한 감도를 조사하였다. PT/PZ비가 0.50/0.45에서 0.11/0.84로 PT에 비해 PZ량이 상대적으로 증가됨에 따라 전체적으로 소결밀도가 7.52 g/cm³에서 7.82 g/cm³의 값으로 증가되는 경향을 나타내었으나 분극처리 후의 유전상수는 1147에서 193으로 감소되었고, 전 조성 범위에서 1 % 이하의 낮은 유전손실값을 나타내었다. PT/PZ비가 1에 근접할수록 K_p값이 증가되었으며, PT/PZ가 0.45/0.50인 경우 48.2 %로 가장 큰 K_p값을 나타내었으나, 초전계수는 PT/PZ비가 0.11/0.84에서 0.0541 C/m²K로 가장 큰 값을 나타내었다. 동 시편을 두께 100 μm로 박판 가공하여 TO-5 package에 적용시켜 적외선에 대한 감도 특성을 측정한 결과 1.5 V의 높은 값을 나타내어 초전형 적외선 센서 소자로서 적합하였다.

Abstract The effects of PT/PZ ratio variations in a modified PZT system on crystal

structure and electrical properties were studied. $0.05\text{Pb}(\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3 + x\text{PbTiO}_3 + y\text{PbZrO}_3 + 0.4\text{Wt}\% \text{MnO}_2 (=0.05\text{PSS} + 0.11\text{PT} + 0.84\text{PZ} + 0.4\text{wt}\% \text{MnO}_2 ; x+y=0.95)$ systems with variations of PT/PZ from 0.50/0.45 to 0.11/0.84 were sintered at 1250°C for 2 hr, and then sintering density, crystal structure, dielectric, piezoelectric, pyroelectric and voltage responsivity to infrared were investigated. Sintering density was increased from 7.52 g/cm^3 to 7.82 g/cm^3 with increasing PZ content. Dielectric constants at 1 KHz were decreased from 1147 to 193 with variation of PT/PZ from 0.50/0.45 to 0.11/0.84 after poling of $4 \text{ KV}_{\text{DC}}/\text{mm}$ at 140°C for 20 minutes. All Dielectric losses at 1 KHz were less than 1 % in all specimens. K_p was increased near to 1 of PT/PZ, and maximum value of 48.2 % was at 0.45/0.50. Pyroelectric coefficient of PT/PZ with 0.11/0.84 was maximum value, $0.0541 \text{ C/m}^2\text{K}$, and voltage responsivity to infrared was 1.5 V.

1. 서 론

강유전체로 잘 알려진 modified PZT계에서 PT/PZ구성비를 0.11/0.84에서 0.50/0.45로 변화시켜 제조된 소결체를 세라믹의 유전, 압전 및 초전특성 등의 전기적 특성을 평가하고, 응용 측면에서는 궁극적으로 초전형 적외선 센서용 소자로 적합한 재료를 선정하는데 본 연구의 목적이 있다[1-3].

앞선 연구에서는 $0.05\text{Pb}(\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3 + 0.11\text{PbTiO}_3 + 0.84\text{PbZrO}_3$ (0.05PSS + 0.11PT + 0.84PZ) + 0.4wt%MnO₂계 modified PZT계 세라믹의 전기적 특성과 초전 특성을 평가하고, 시작품이 제조 및 평가되었다. 최적 소결 조건은 소결 온도와 소결시 분위기 조절 등을 통해 소결체로 제조하여 밀도, 결정구조, 및 미세 구조 등을 분석하여 조사되었다[4].

본 연구에서는 $0.05\text{PSS} + x\text{PT} + y\text{PZ} + 0.4\text{wt}\% \text{MnO}_2$ (이하 PSS-PT-PZ)의 modified PZT계에서 PT/PZ비 변화에 따른 전기적 특성을 알아보려고 하였다. PT/PZ비를 0.50/0.45에서 0.11/0.84로 변화시켜 소결체를 제조하였고, 미세구조, 결정구조를 분석하

였으며, 제조된 소결체는 분극 공정전후에 유전 특성, 그리고 분극공정후에 압전 및 초전 특성 및 적외선에 대한 감도를 평가하여 적외선 센서로의 응용에 대해 알아보았다.

2. 실험 방법

대표적인 실험 순서는 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에 사용된 원료의 순도와 제조회사 및 평균 입경을 Table 1에 나타내었다.

조성식 $0.05\text{Pb}(\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3 + x\text{PbTiO}_3 + y\text{PbZrO}_3 + 0.4\text{Wt}\% \text{MnO}_2$ 계에 PT/PZ비가 0.11/0.84에서 0.50/0.45로 변화된 조성을 몰비를 무게비로 계산한 후 전자저울(Mettler AT 2000)을 사용하여 0.0001 g까지 원료를 평량하였다. 1차 분쇄에는 attritor가 사용되었으며 이때 용매로 증류수, media로는 Ø3 mm 지르코니아 볼을 사용하여 4시간 분쇄시켰다. 혼합된 분말은 알루미늄 도가니에 시료를 넣고 850°C 에서 2시간 동안 하소시켰고, attritor에 의해 2시간 동안 2차 분쇄되었다. 분말은 평량 후 500 cc용 jar에 직경 3 mm 지르코니아 ball을 이용하여 500 rpm

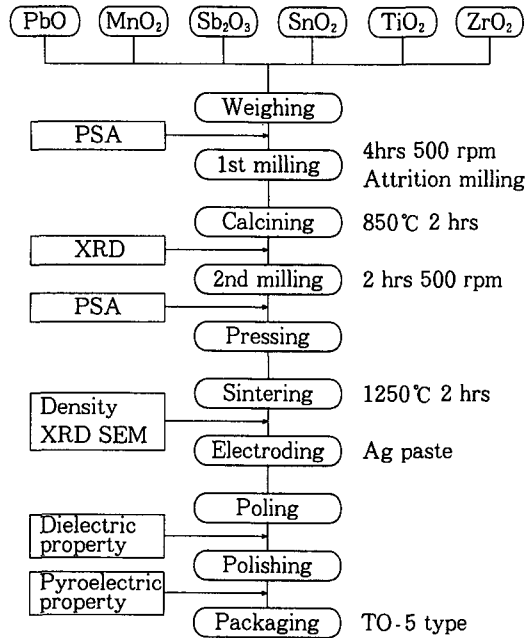


Fig. 1. The flow chart of fabrication of PSS-PT-PZ system.

Table 1
Properties of raw materials

Raw materials	Purity (%)	Mean particle diameter
SnO ₂	99.748	1.94 μm
Sb ₂ O ₃	99.0	2.22 μm
PbO	99.7	3.80 μm
ZrO ₂	99	5.20 μm
TiO ₂	99.0	1.73 μm
MnO ₂	GR	4.54 μm

으로 attrition milling하였으며, 시간별로 시료를 채취하여 Laser 회절산란법을 이용한 Malvern사의 model명 Mastersizer Micro and Microplus의 particle size analyser로 평균입도를 측정하였다. 하소된 원료의 평균입경은 0.44 μm로 제어되었으며, 시료는 원통형 금형(∅10 mm)에 0.4 g씩 넣고 1.2

ton/cm²으로 성형되었다. 본 소결에 앞서 유기물을 없애기 위해 600°C에서 30분간 유지되었고, 1250°C 범위에서 1시간 또는 2시간 동안 소결되었다. 소결 중에는 PbO 휘발을 억제하기 위해서 PbZrO₃(이하 PZ) 분위기 분말을 PSS-PT-PZ에 대해 ½되는 양을 사용하였다.

결정구조를 분석하기 위해 Mac-science사의 X-선 회절 분석장치를 사용하였다. 이때 사용된 X-선은 Cu Kα선으로 40 KV, 200 mA조건에서, 2θ=0°~90° 범위에서 peak를 관찰하였다.

시편의 평균 결정립 크기와 기공의 존재등 미세 구조의 관찰을 위해서 시편의 파단면이 SEM에 의해 관찰되었다. KS L 4008의 규격에 의해 비중을 구하였다. 소결된 시편은 #1200 SiC 연마지에 연마한 후 silver paste를 silk screen으로 printing한 후 550°C에서 10분간 유지시켜 전극을 형성시켰다. 이와 같이 제작된 디스크 형태의 시편은 140°C의 실리콘 오일속에서 4 KV_{DC}/mm에서 분극처리되었고, Precision LCR meter HP4284A와 impedance/gain phase analyzer HP4194A로 유전 및 압전 특성이 측정되었다.

분극처리된 시편의 초전계수는 Byer-Roundy방법에 의해 초전전류를 측정하여 구하였다. Thermostatic Oven내에 시료가 삽입된 Electrode를 장치하여 Electrometer (Keithley, 614)로 측정하였고 온도와 함께 초전전류를 X-Y기록계에 기록하였다. 4°C/min로 온도를 상승시키면서 실온에서 300°C까지 초전전류를 측정하였다. 이로부터 초전계수값, 자발 분극량 그리고 큐리온도를 구할 수 있었다.

이상의 측정이 끝난 시편은 박판(두께 약 0.1 mm)으로 가공한후, Al을 약 0.1 μm 두

계로 진공증착하여 전극을 형성하였다. 이때 전극면적은 1×2 mm로 dual형으로 설계하였고, package의 일종이며 일반적인 적외선 센서용 package인 TO-5 package에 실장하여 0.6 Hz의 chopper frequency에서 $5 \mu\text{m} \sim 14 \mu\text{m}$ 의 bandpass를 갖는 cuton 필터를 사용하여 측정하였으며, 이때 초전 소자만의 출력은 수십 mV 수준이므로 이를 1000배 증폭하여 출력 신호를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

이전 연구에서 1230°C , 1250°C 그리고 1280°C 의 소결 온도 변화 실험에서 PSS-PT-PZ계 소결체 무게에 대한 분위기 분말인 PZ(PbZrO_3)의 무게비(이하 R 또는 PZ/(PSS-PT-PZ))가 0.5인 소결 분위기 상태에서 2시간 소결시킨 후 소결밀도를 측정하고 결과 1250°C 에서의 소결밀도가 1230°C 의 경우보다 높게 나타났으며, 1280°C 에서는 소결

밀도가 감소되었다. 따라서 1250°C 의 소결 온도가 적합한 소결 온도임을 알 수 있었다[1]. 이상의 결과로부터 Fig. 2에는 PSS-PT-PZ계에 PT/PZ비를 0.50/0.45에서 0.11/0.84로 변화시켜, 1250°C 에서 R이 0.5인 분위기 하

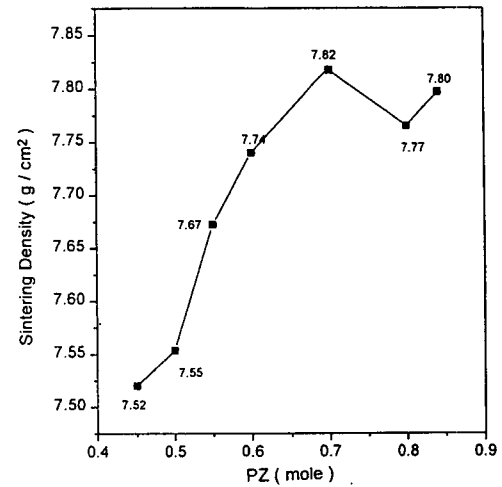


Fig. 2. Sintering density variations of PSS-PT-PZ system sintered at 1250°C with variation of PT/PZ.

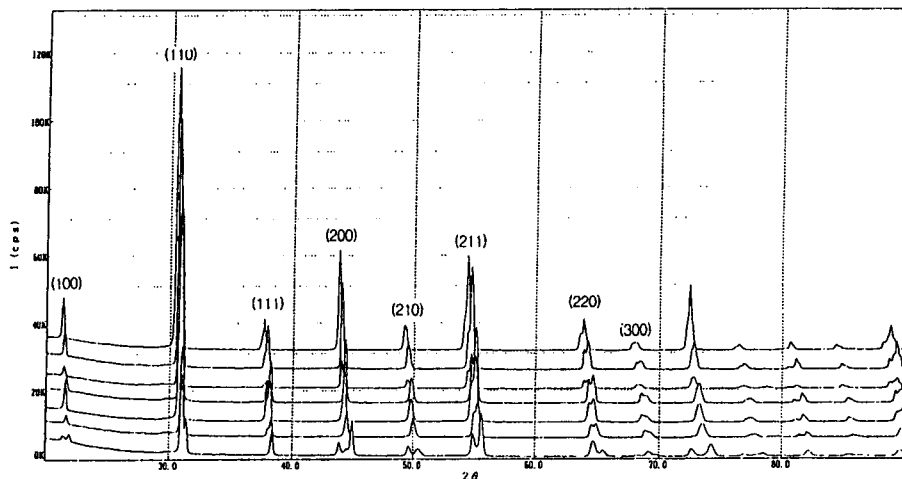


Fig. 3. XRD diffraction patterns of PSS-PT-PZ system sintered at 1250°C with variation of PT/PZ 0.50/0.45¹, 0.45/0.50², 0.40/0.55³, 0.35/0.60⁴, 0.30/0.65⁵, 0.25/0.70⁶, 0.15/0.80⁷.

에서 소결되었을 때의 소결밀도의 변화를 나타낸 것이다. 소결밀도는 PT/PZ비가 0.50/0.45에서 0.11/0.84로 PT에 비해 PZ량이 상대적으로 증가됨에 따라 전체적으로 7.52 g/cm³에서 7.82 g/cm³의 값으로 증가되는 경향을 나타내었다.

Fig. 3에는 PSS-PT-PZ계에 PT/PZ비가 0.50/0.45에서 0.15/0.80로 변화시켜 1250°C에서 R이 0.5인 분위기 하에서 소결시켜 제조된 소결체의 XRD patterns 변화를 나타내었으며, Fig. 4에는 PT/PZ비가 0.50/0.45인 경우의 소결체의 XRD 결과를 나타내었다. 이들 결과로부터 완전한 고상반응에 의한 결정상이 형성되었으며, PT에 비해 PZ량이 상대적으로 증가됨에 따라 tetragonal상의 두 peak 사이의 간격이 점차 감소되면서 상대적으로 rhombohedral 상의 peak로 진행되어가는 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 특히 0.50PT/0.45PZ과 0.45PT/0.50PZ의 조성 사이에서 결정 구조 변화가 tetragonal상과 rhombohedral상으로 변화되는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 일반적인 PZT 계에서 0.48PT/

0.52PZ가 Morphotropic Phase Boundary (MPB) 상전이점인 점과 유사한 결과이었다 [5].

Fig. 5에 PSS-PT-PZ계에 PT/PZ비를 0.50/0.45에서 0.15/0.80로 변화시켜 1250°C에서 R이 0.5인 분위기 하에서 소결하여 제조된 소결체의 조직 사진을 나타내었다. Table 2에는 Fig. 5로부터 각 소결체의 입경을 나타내었는데, PT/PZ비가 0.50/0.45와 0.11/0.84사이에서 평균입경이 3.42 μm에서 7.81 μm 사이의 크기를 나타내었으며 조성 변화에 따른 경향성은 나타나지 않았다.

Fig. 6은 1250°C에서 0.05PSS-PT-PZ계에 PT/PZ비를 0.50/0.45에서 0.11/0.84로 R이 0.5인 분위기하에서 2시간 소결된 소결체를 140°C의 실리콘 오일속에서 4 KV_{DC}/mm로 poling되기 전후의 1 KHz에서의 유전상수 변화를 나타낸 것이다. 유전상수의 경우 분극처리 전에는 전체적으로 PT/PZ비를 0.50/0.45에서 0.11/0.84로 될수록 914에서 256으로 유전 상수는 감소되었으며, poling 후에는 PT/PZ비를 0.50/0.45에서 0.11/0.84

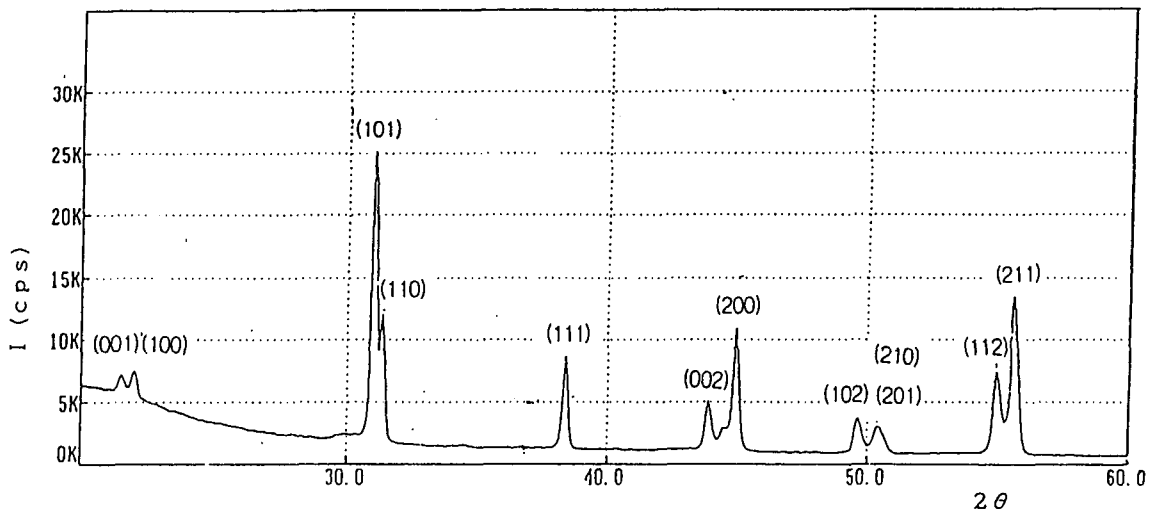


Fig. 4. XRD diffraction pattern of PSS-PT-PZ system sintered at 1250°C in case of PT/PZ=0.50/0.45.

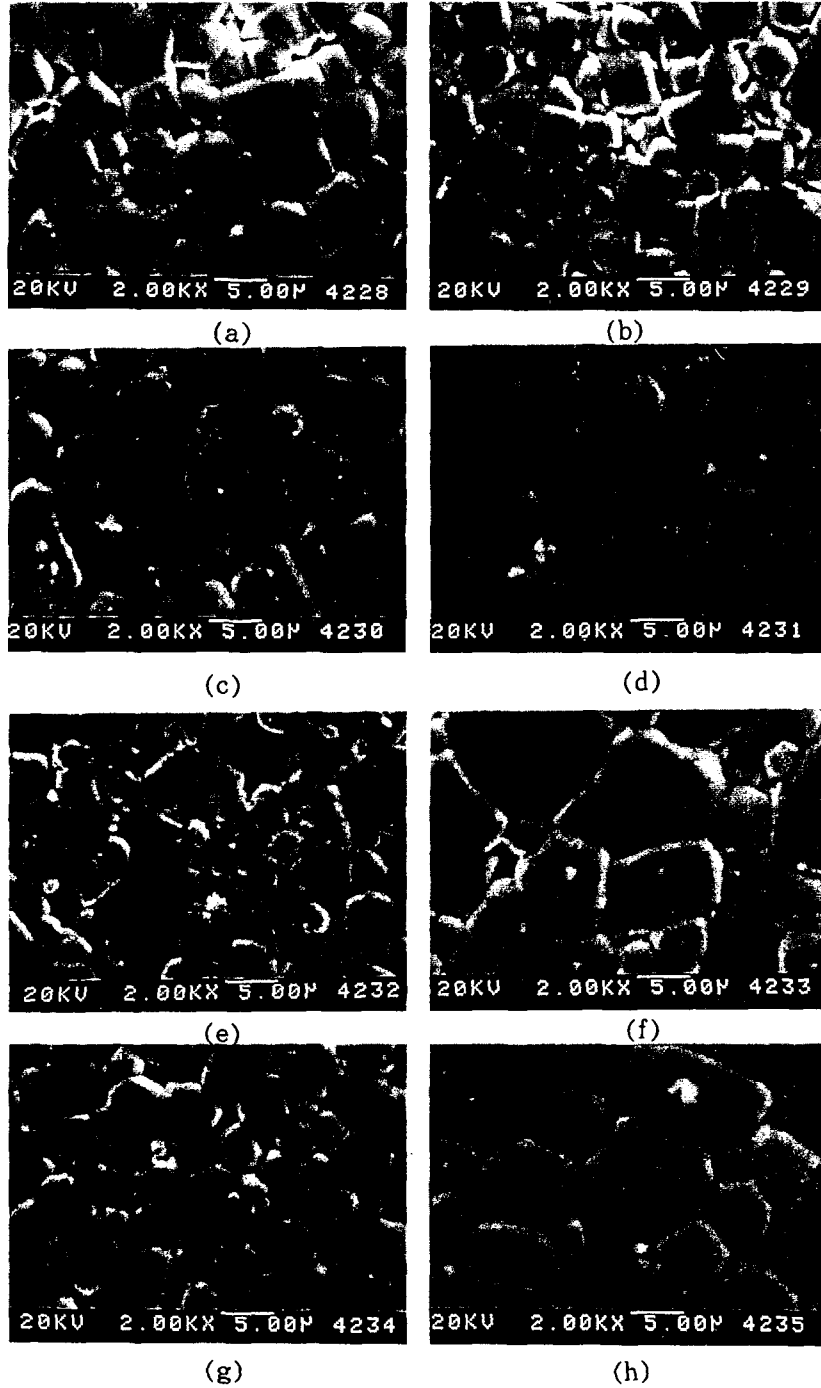


Fig. 5. SEM microstructures of PSS-PT-PZ system sintered at 1250°C with variation of PT/PZ (a) 0.50/0.45, (b) 0.45/0.50, (c) 0.40/0.55, (d) 0.35/0.60 (e) 0.30/0.65, (f) 0.25/0.70, (g) 0.15/0.80, (h) 0.11/0.84.

Table 2

Average grain size of sintering body obtained from SEM images

PT/PZ mole ratio	Average grain size (um)
0.45/0.50	3.98
0.50/0.45	3.46
0.55/0.40	6.30
0.60/0.35	7.29
0.65/0.30	3.63
0.70/0.25	5.64
0.80/0.15	3.42
0.84/0.11	7.81

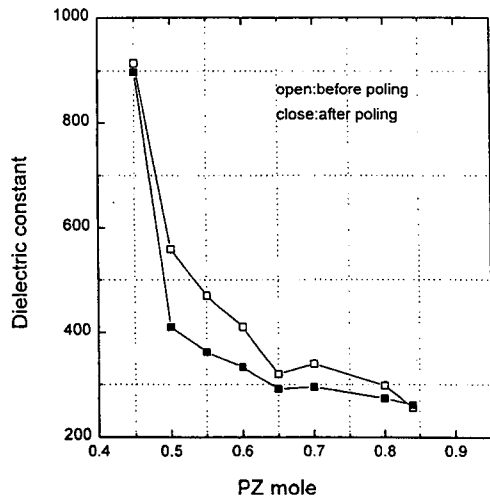


Fig. 6. Dielectric constant at 1 KHz of PSS-PT-PZ system sintered at 1250°C with variation of PT/PZ before and after poling.

로 상대적으로 PZ량이 증가됨에 따라 1147에서 193으로 감소됨을 알 수 있었으며, 특히 MPB영역 근처인 0.50/0.45에서 0.45/0.50으로 될 때 가장 큰 유전율 감소 현상을 나타내었다. poling전보다 poling후가 유전상수가 감소되었는데 이는 poling공정중의 di-

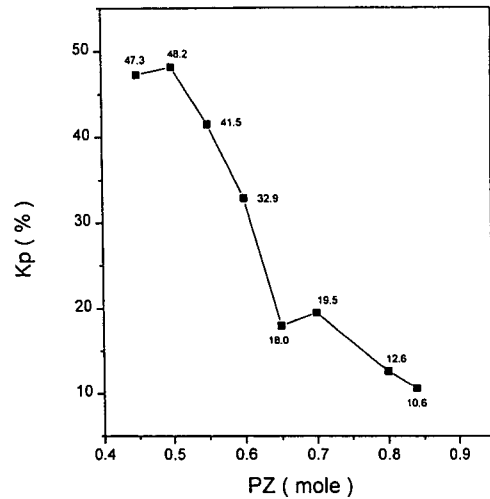


Fig. 7. K_p of PSS-PT-PZ system sintered at 1250°C with variation of PT/PZ after poling.

pole회전에 의한 domain의 움직임에 의한 미세 구조에 발생된 micro기공의 발생등으로 유전상수의 감소를 가져 온 것으로 생각된다. 한편 동일조건에서 측정된 유전손실의 경우 poling전후 전체적으로 1 % 이하의 낮은 값을 나타내었다.

Fig. 7에는 1250°C에서 PSS-PT-PZ계에 PT/PZ비를 0.50/0.45에서 0.11/0.84로 R이 0.5인 분위기하에서 2시간 소결된 소결체를 140°C의 실리콘 오일속에서 4 KV_{DC}/mm로 20분간 poling한 후의 강유전성 세라믹에서의 전기-기계 변환에너지 효율을 나타내는 전기 기계 결합 계수(K_p)를 측정한 결과를 나타내었다. Fig. 7로부터 PT/PZ가 0.50/0.45에서 0.45/0.50으로 증가됨에 따라 47.3%에서 48.2%로 다소 증가 되었다가 PT/PZ를 0.45/0.50에서 0.11/0.84로 증가시킴에 따라 K_p값이 48.2%에서 10.6%로 감소됨을 알 수 있었다. 일반적으로 알려진 바와 같이 PT/PZ mole비가 1에 근접할수록 K_p값이 증가됨을 알 수 있었다[5]. 이는 PT/PZ

가 1에 근접될수록 MPB영역에 근접하기 때문인데, tetragonal상에서는 분극가능한 축방향이 6개이고, rhombohedral상에서는 분극가능한 축방향이 8개이므로 두상이 공존하는 MPB영역에서는 분극가능한 축방향이 14개가 되기 때문이다.

Fig. 8과 Table 3에는 1250°C에서 PSS-PT-PZ계에 PT/PZ비를 0.40/0.55에서 0.11/0.84로 변화시킨 조성을 R이 0.5인 분위기하에서 2시간 소결된 소결체의 poling후의 온도변화에 따른 초전계수 변화와 큐리온도를 나타내었다. PT/PZ가 증가됨에 따라 큐리온도는 PT/PZ비가 0.40/0.55일 때 296°C에서 PT/PZ비가 0.11/0.84의 경우의 212°C로 감소되었으며 각각의 온도에서 초전계수가 0.0258 C/m²K에서 0.0541 C/m²K로 증가됨을 알 수 있었다. PT/PZ가 0.11/0.84로 제조된 경우 가장 높은 초전계수를 나타내었으며, 이러한 조성의 초전계를 이용할 경우 적외선 센서로의 응용시 우수한 감도 특성을 나타낼 것으로 생각된다. 이는 PZ rich의 PZT계가 2차 상전이 온도인 Fr

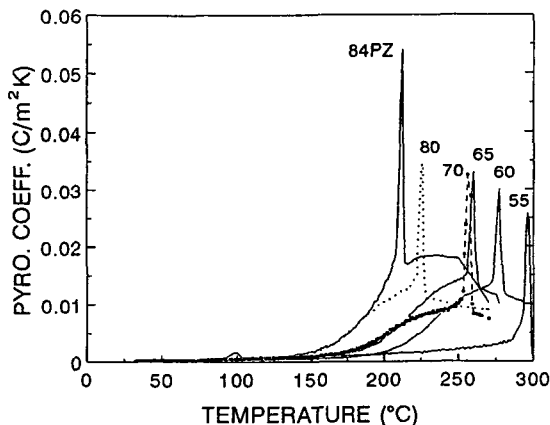


Fig. 8. Pyroelectric coefficients of PSS-PT-PZ system sintered at 1250°C with variation of PT/PZ after poling.

(LT)-Fr(HT)전이점을 가지며, 초전계 재료로서 우수한 특성을 갖는다는 보고된 연구결과와 일치되는 결과를 나타내었다[6]. 또한, PT/PZ비가 0.11/0.84의 경우에 있어서 특이한 점은 다른 조성의 경우와 달리 Fr(LT)-Fr(HT)전이점인 97.3°C에서 작은 peak가 관찰되었으며 이때의 초전계수 값은 0.001911 C/m²K을 나타내었다. Fig. 9에는 Fig. 8로부터 곡선의 아래부분의 면적을 적분하여 구해진 자발분극량을 나타내었다. 대체로 PT/PZ에서 PZ량이 상대적으로 증가됨에 따라 자발 분극량이 온도에 따라 증가됨을 알 수 있었다.

0.05PSS-0.11PT-0.84PZ + 0.4wt % MnO₂를 1250°C에서 R(PZ/PSS-PT-PZ)이 0.5인 분위기하에서 2시간 소결시킨후 각 소결체 시편을 두께 100 um로 박판 가공하여 TO-5 package에 적용시켜 IR 측정 system을 이용하여 적외선에 대한 감도 특성이 측정되었다. Fig. 10은 chopping 주파수(f) 0.6 Hz에서의 전압 감도(voltage responsivity) 측정 결과를 나타낸 것이다. 이로부터 측정된 전압 감도는 1.5 V의 높은 값을 나타내었다.

Table 3

The curie temperatures and pyroelectric coefficients obtained from measurement of pyroelectric properties

PT/PZ mole ratio	Curie temperature	Pyroelectric coefficient (C/m ² K)
0.40/0.55	296 °C	0.02580
0.35/0.60	277 °C	0.03012
0.30/0.65	260 °C	0.03316
0.25/0.70	256 °C	0.03256
0.15/0.80	226 °C	0.03458
0.11/0.84	212 °C	0.05410

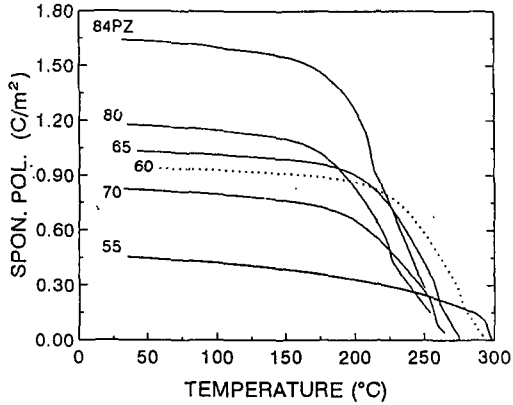


Fig. 9. Spontaneous polarization of PSS-PT-PZ system sintered at 1250°C with variation of PT/PZ after poling.

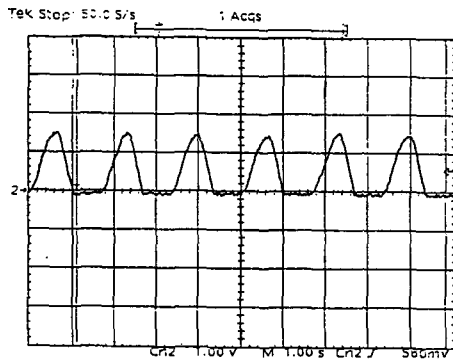


Fig. 10. Voltage responsivity of PSS-PT-PZ system in case of PT/PZ=0.50/0.45 at chopping frequency of 0.6 Hz.

4. 결론

본 연구에서는 0.05PSS+xPT+yPZ+0.4 wt%MnO₂의 modified PZT계에서 PT/PZ비 변화에 따른 전기적 특성을 알아보았다. PT/PZ비를 0.50/0.45에서 0.11/0.84로 변화시켜 소결체를 제조하여 미세구조, 결정구조를 분석하였으며, 제조된 소결체는 분극공정전 후에 유전 특성, 그리고 분극공정후에 압전

및 초전 특성과 적외선 센서로의 응용을 위해 적외선에 대한 감도를 조사하였다. 이상의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 소결밀도는 PT/PZ비가 0.50/0.45에서 0.11/0.84로 PT에 비해 PZ량이 상대적으로 증가됨에 따라 전체적으로 7.52 g/cm³에서 7.82 g/cm³의 값으로 증가되는 경향을 나타내었다.

2) poling후에 PT/PZ비를 0.50/0.45에서 0.11/0.84로 상대적으로 PZ량이 증가됨에 따라 1147에서 193으로 감소됨을 알 수 있었으며, 특히 0.50/0.45에서 0.45/0.50으로 될 때 가장 큰 유전율이 감소 현상을 나타내었다. poling전보다 poling후가 유전상수가 감소되었다. 동일조건에서 측정된 유전손실의 경우 poling전후 전체적으로 1 % 이하의 낮은 값을 나타내었다.

3) PT/PZ가 0.50/0.45에서 0.45/0.50으로 증가됨에 따라 47.3 %에서 48.2 %로 다소 증가 되었다가 PT/PZ를 0.45/0.50에서 0.11/0.84로 증가시키기에 따라 K_p값이 48.2 %에서 10.6 %로 감소됨을 알 수 있었다.

4) PT/PZ가 증가됨에 따라 큐리온도는 PT/PZ비가 0.40/0.55일 때 296°C에서 PT/PZ비가 0.11/0.84의 경우의 212°C로 감소되었으며 각각의 온도에서 초전 계수가 0.0258 C/m²K에서 0.0541 C/m²K로 증가됨을 알 수 있었다. PT/PZ비가 0.11/0.84로 제조된 경우 가장 높은 초전 계수를 나타내었다.

5) 소결체 시편을 두께 100 um로 박판 가공하여 TO-5 package에 적용시켜 IR 측정 system을 이용하여 적외선에 대한 감도 특성이 측정된 결과 1.5 V의 높은 값을 나타내었다.

6) 이상의 결과로부터 0.05PSS+xPT+yPZ+0.4wt%MnO₂의 modified PZT계에서 PT/PZ비가 0.11/0.84인 경우의 조성이 초전

형 적외선 센서로 적용시 가장 적합한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] R.W. Whatmore, Rep. Prog. Phys. 49 printed in Great Britain (1986) 1335.
- [2] D. Luff, R. Lane, K.R. Brown and H.J. Mashallsay, British Ceramic Transactions 73 (1974) 251.
- [3] R.W. Whatmore, Ferroelectrics 49 (1983) 201.
- [4] 황학인, 박준식, 오근호, 한국요업학회지 33 (1996) 863.
- [5] 김호기, 전자세라믹재료, (반도출판사, 1994) pp.60-80.
- [6] R.W. Whatmore and A.J. Bell, Ferroelectrics Vol. 14 (1976) 715.