

MnO₂가 첨가된 PSS-PT-PZ 세라믹의 유전 및 초전특성에 관한 연구

이성갑*, 류기원*, 이영희*, 배선기**, 박창엽***

* 광운대학교 전자재료공학과, ** 인천대학교 전기공학과, *** 연세대학교 전기공학과

A Study on the Dielectric and Pyroelectric Properties of the PSS-PT-PZ Ceramics Added MnO₂

Sung-Gap Lee*, Ki-Won Ryu*, Young-Hie Lee*, Seon-Gi Bae**, Chang-Yub Park***

* Dept. Electronic Mat. Eng. Kwangwoon Univ.

** Dept. Electrical Eng. Incheon Univ.

*** Dept. Electrical Eng. Yonsei Univ.

ABSTRACT

In this study, $(\text{Pb}_{0.99}\text{La}_{0.01})(\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})_{0.10}\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_3$ added MnO₂ (0-0.30[mol%]) ceramics were fabricated by the mixed oxide method. The sintering temperature and time were 1250[°C], 2[hr], respectively.

In the $(\text{Pb}_{0.99}\text{La}_{0.01})(\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})_{0.10}\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_3$ added MnO₂ (0.24 [mol%]) specimens, relative dielectric constant and dielectric loss were minimum values 352, 0.003, respectively, and Curie temperature were highest values 256[°C]. Pyroelectric coefficient and voltage responsivity of the $(\text{Pb}_{0.99}\text{La}_{0.01})(\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})_{0.10}\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_3$ added MnO₂ (0.24[mol%]) specimen were good values, 6.73×10^{-4} [C/cm²K], 125[V/W], respectively. Figure of merit of pyroelectric current, voltage and detectivity of the specimen, $(\text{Pb}_{0.99}\text{La}_{0.01})(\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})_{0.10}\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_3$ added MnO₂ (0.24[mol%]) were good values 2.714×10^{-4} [Ccm/J], 7.706×10^{-11} [Ccm/J], 2.640×10^{-4} [Ccm/J], respectively. Voltage responsivity of the $(\text{Pb}_{0.99}\text{La}_{0.01})(\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})_{0.10}\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_3$ added MnO₂ (0.24[mol%]) specimens were decreased with increasing the chopper frequency.

서론

1938년 Y. Ta[1]에 의해 전기석을 이용한 초전형 적외선 검출기에 대한 연구가 보고되어진 후, 단결정, 고분자 및 세라믹 재료의 초전효과를 이용한 적외선 검출방법에 대해 많은 연구가 시작되었다.[2][3][4] 그러나 TGS, SBN 등의 단결정 재료들은 낮은 큐리온도, 친수성 및 조성의 변동이 발생하기 쉬운 단점을 가지고 있으며, PVDF 고분자 재료는 가공성 및 박막화, 대면적화가 가능한 반면 낮은 열경화 온도 및 낮은 큐리온도 등의 단점을 가지고 있다.

초전재료에 관한 연구는 단결정, 고분자 재료로부터 제작 단가가 싸고 화학적 안정성이 우수하며, 제작이 용이한 세라믹으로 확대되었으며, 이러한 세라믹은 조성의 변화에 따라 원하는 재료특성의 선택폭이 넓어진다라는 장점을 가져 초전형 적외선 센서의 재료로서 중요성이 증가하고 있다.[5]

본 연구에서는 예비실험을 통해 우수한 전기적 특성을 나타내는 $(\text{Pb}_{0.99}\text{La}_{0.01})(\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})_{0.10}\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_3$ 세라믹을 선택하여 유전 및 분극특성의 향상에 따른 초전특성을 개선시키기 위해 MnO₂를 0-0.30[mol%] 까지 첨가한 후 시편을 일반소성법으로 제작하였다. 제작된 시편을 적외선 센서로 제작하여 초전계수, 전압감도 및 잡음특성등을 측정하여 초전형 적외선 센서로의 실용 가능성을 조사하였다.

실험 방법

1. 시편 제작

본 실험에서는 기본 조성식 $(\text{Pb}_{0.99}\text{La}_{0.01})(\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})_{0.10}\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_3$ 에 대해 MnO₂의 첨가량을 0-0.30[mol%] 까지 변화시켜 첨가한 후 일반 소성법으로 시편을 제작하였다. 각 시료를 평량한 후, 불밀을 사용하여 아세톤을 분산매로 24시간 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 분말을 완전 건조시킨 후 전기로 내에서 850[°C]로 2시간 동안 하소시켰으며, 하소된 분말을 알루미나 유발에 넣어 재분쇄시킨 후 원통형 금형에 넣어 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료는 2중 도가니 구조를 사용하여 1250[°C]에서 2시간 동안 소결하였으며, 시편 소결시 PbO의 휘발을 보상하기 위해 PbZrO₃ + PbO₂ (5wt%)의 분위기 분말을 사용하였다. 소결된 시편을 표면처리하고 전극을 도포하여 100[°C]의 실리콘유내에서 DC 30[kV/cm]의 전압을 30분간 인가하여 분극처리를 행한 후 제 성능을 측정하였다.

2. 측정

(1) 구조적 특성

제작된 시편의 MnO₂첨가량에 따른 결정구조, 격자상수 및 2차상등의 존재여부를 관찰하기 위해 소결된 시편의 X-선 회절 분석을 하였으며, 전자현미경을 이용하여 시편의 표면상태를 관찰하였다.

(2) 초전적 특성

분극처리된 시편은 LCR-meter (ANDO AG-4310G)를 사용하여 상온에서의 정전용량 C와 유전손실 tanδ를 측정하였으며, IRE 규정[6]에 따라 유전상수 K를 계산하였다. 시편의 상전이온도인 큐리온도는 온도에 따른 유전상수의 변화로써 관찰하였다.

초전형 세라믹을 적외선 센서로 응용할 경우 중요한 성능 지수인 초전계수 p는 M. Shimhony와 A. Shulov[7]가 제시한 그림 1의 측정회로 및 식 (1)과 (2)를 이용하여 적외선 입력신호에 대한 초전압 응답특성으로부터 계산하였다.

$$p = \frac{K \cdot C \cdot H}{A^2 \cdot F_0} \quad [C/cm^2] \quad (1)$$

$$V_p = k \tau_r \theta^{(1-\theta)} \quad [V] \quad (2)$$

여기서, p: 초전계수[C/cm²K], C: 합성 정전용량[F], H: 열용량[J/K], A: 시편의 수광면적[cm²], F₀: 입사광 강도[Watt/cm²], k: 재료상수, V_p: 최대 출력전압[V], τ_r: 열적 시정수[sec], τ_e: 전기 시정수[sec], θ: τ_e/τ_r

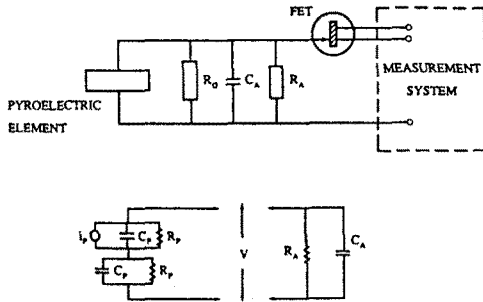


그림 1. 초전형 적외선 센서의 등가회로 및 측정회로

또한 각 시편을 적외선 센서 소자로 제작한 후 입사된 적외선 에너지(Watt)에 대한 출력 신호(Volt)의 비를 나타내는 전압 감도 R_v를 식 (3)을 이용하여 계산하였다.[8]

$$R_v = \frac{\omega \cdot \eta \cdot A \cdot R \cdot p \cdot \tau_r}{H} \cdot (1 + \omega^2 \tau_e^2)^{-1/2} \cdot (1 + \omega^2 \tau_r^2)^{-1/2} \quad (3)$$

여기서, ω: 각주파수[Hz], η: 방사도, R: 합성저항[Ω]

감도측정시 초퍼 주파수는 1[Hz]이며, 증폭소자는 접합형 FET(Siliconix, J203)를 사용하였으며, 출력 임피던스는 100[KΩ]으로 하였다.

초전형 적외선 센서의 평가에 있어서 입사 적외선 강도, 복사율, 증폭기의 특성등에 영향을 받지 않고 초전재료의 고유한 재료 특성값으로 표현되는 초전류, 전압 및 비검출율에 대한 평가 지수는 아래의 식을 이용하여 계산하였다.[8] 여기서, c'는 시편의 체적비열[J/cm³K] 이다.

$$F_i = \frac{P}{c'} \quad [C \cdot cm/J] \quad (4)$$

$$F_v = \frac{P}{c' \cdot K} \quad [C \cdot cm/J] \quad (5)$$

$$F_D = \frac{P}{c' (K \cdot \tan \delta)^{1/2}} \quad [C \cdot cm/J] \quad (6)$$

결과 및 고찰

그림 2는 (Pb_{0.99}La_{0.01})(Sb_{1/2}Sn_{1/2})_{0.10}Ti_{0.22}Zr_{0.65}O₃ 시편의 MnO₂ 첨가량에 따른 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이며, 첨가량에 따라 감소하여 0.24 [mol%] 첨가된 시편에서 각각 352 및 0.003의 최소값을 나타낸후 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 고유전율상의 결정립 크기의 감소 및 Mn 이온이 +4가에서 +2가 또는 +3가로의 이온화에 의한 캐리어의 포획증심으로 작용하여 유전상수와 유전손실 특성이 감소하는 것으로 사료된다.[9]

MnO₂ 첨가량이 0.27[mol%] 이상인 시편에서는 고온한계 이상으로 첨가량에 따른 계면분극의 증대 및 낮은 비저항을 갖는 액상층의 형성에 기인하여 유전상수와 유전손실이 증가하는 것으로 사료된다.

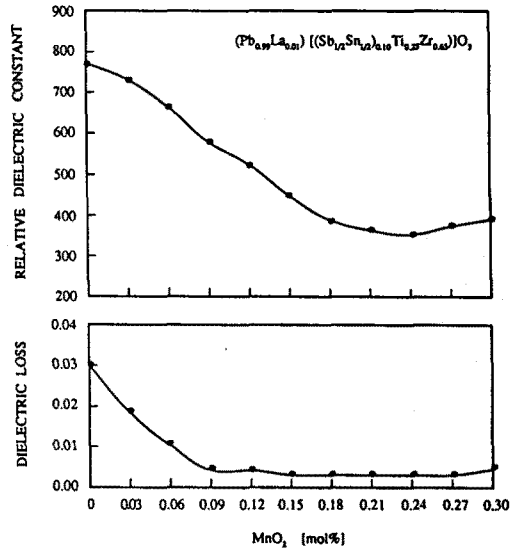


그림 2. (Pb_{0.99}La_{0.01})(Sb_{1/2}Sn_{1/2})_{0.10}Ti_{0.22}Zr_{0.65}O₃ 시편의 MnO₂ 첨가량에 따른 유전상수 및 유전손실

그림 3은 MnO₂ 첨가량에 따른 큐리온도를 나타낸 것이며, 첨가량에 따라 증가하여 0.24 [mol%] 첨가된 시편에서 256[°C]의 최대값을 나타낸 후 감소하는 경향을 나타내었다.

첨가된 Mn 이온은 단위 격자의 B-자리에 치환되며, 발생되는 전하의 불균일성을 보상하기 위해 형성된 산소공격자와 Mn-V_o 결합함으로써 분역의 회전을 억제시키는 속박효과에 기인한 것으로 사료되며[10], 0.27[mol%] 이상 첨가할 경우고온한계 이상으로 첨가량에 따른 상유전상의 액상층이 결정입계에 형성되어 공간전하의 이동이 촉진됨에 따라 큐리온도가 감소하는 것으로

사료된다.

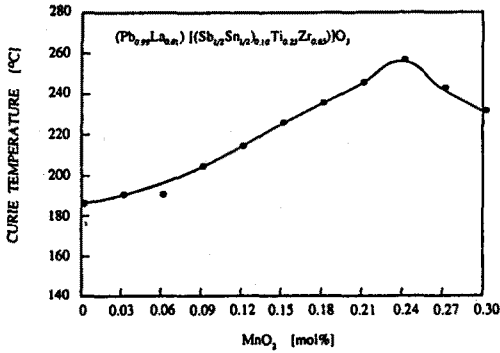


그림 3. (Pb_{0.99}La_{0.01})(Sb_{1/2}Sn_{1/2})_{0.10}Ti_{0.25}Zr_{0.65}O₃ 시편의 MnO₂ 첨가량에 따른 큐리온도

그림 4와 5는 MnO₂ 첨가량에 따른 시편의 초전계수 및 전압감도 특성을 나타낸 것이며, 0.24[mol%] 첨가된 시편에서 6.73 x10⁻⁴[C/cm²K] 및 125[V/W]의 최대값을 나타내었다. 첨가량에 따라 자발분극의 크기 및 확산형 상전이 특성이 증대하여 실온부근에서 온도변화에 따른 자발분극의 변화율이 크기 때문에 사료되며, 0.27[mol%] 이상 첨가할 경우 과잉첨가에 의한 자발분극의 감소에 기인하여 초전계수가 낮아지는 것으로 사료된다. 전압감도 특성은 식 (3)에서 나타난 바와같이 시편의 초전계수 및 유전상수에 크게 의존하며, 높은 초전계수와 낮은 유전상수 특성을 나타내는 MnO₂가 0.24[mol%]첨가된 시편에서 가장 우수한 특성을 나타내었다.

그림 6은 초전류, 전압감도 및 비검출율에 대한 평가지수 F_i, F_v, F_d를 나타낸 것이며, 0.24[mol%] 첨가된 시편에서 각각 2.71 x10⁻⁴[Ccm/J], 7.71 x10⁻¹¹[Ccm/J], 2.64 x10⁻⁴[Ccm/J]의 최대값을 나타

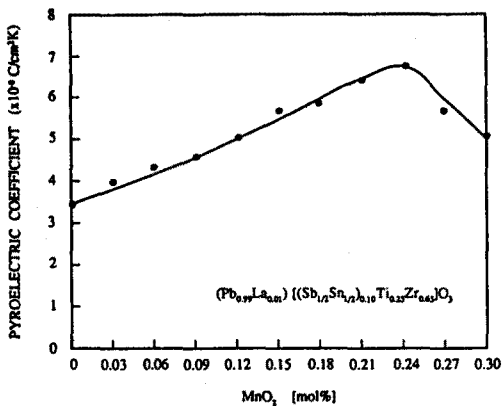


그림 4. (Pb_{0.99}La_{0.01})(Sb_{1/2}Sn_{1/2})_{0.10}Ti_{0.25}Zr_{0.65}O₃ 시편의 MnO₂ 첨가량에 따른 초전계수

내었으며, 높은 초전계수 및 낮은 유전상수와 유전손실 특성에 기인한 것이다.

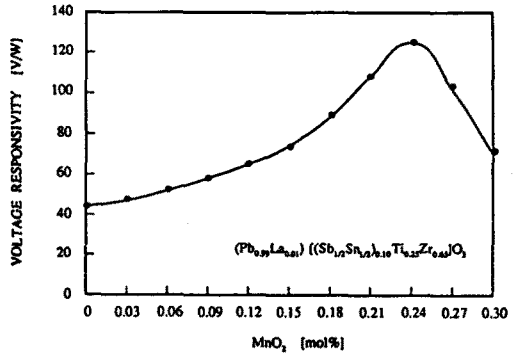


그림 5. (Pb_{0.99}La_{0.01})(Sb_{1/2}Sn_{1/2})_{0.10}Ti_{0.25}Zr_{0.65}O₃ 시편의 MnO₂ 첨가량에 따른 전압감도

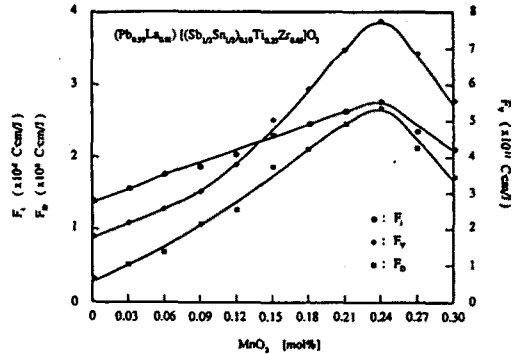


그림 6. (Pb_{0.99}La_{0.01})(Sb_{1/2}Sn_{1/2})_{0.10}Ti_{0.25}Zr_{0.65}O₃ 시편의 MnO₂ 첨가량에 따른 초전류, 전압 및 비검출율에 대한 평가지수

그림 7은 MnO₂가 0.24[mol%] 첨가된 시편의 초퍼 주파수에 따른 전압감도 특성을 나타낸 것이다. 초퍼 주파수가 증가함에 따라 전압감도는 감소하는 특성을 나타내었으며, 주파수가 증가함에 따라 단위 입사광에 대해 발생하는 시편의 온도차 및 발생하는 유기전하가 감소하여 전압감도가 낮아지는 특성을 나타낸 것으로 사료된다.

결론

(Pb_{0.99}La_{0.01})(Sb_{1/2}Sn_{1/2})_{0.10}Ti_{0.25}Zr_{0.65}O₃ 세라믹에 MnO₂를 0-0.30 [mol%] 첨가한 후 구조적, 유전적 및 초전적 특성을 측정할 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 시편의 결정구조는 능면체정계를 나타내었으며, MnO₂ 첨가량에 따라 평균 결정립 크기는 감소하는 경향을 나타내었다.

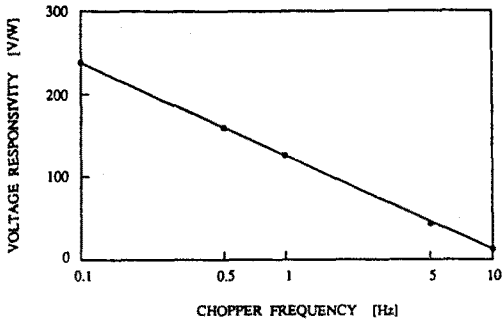


그림 7. MnO_2 가 0.24[mol%] 첨가된 $(Pb_{0.99}La_{0.01})(Sb_{1/2}Sn_{1/2})_{0.10}Ti_{0.25}Zr_{0.05}O_3$ 시편의 초퍼 주파수에 따른 전압감도

2. MnO_2 가 0.24[mol%] 첨가된 시편에서 유전상수 및 유전손실은 352, 0.003의 최소값을 나타내었으며, 큐리온도는 256(°C)의 최대값을 나타내었다.

3. 초전계수 및 전압감도는 MnO_2 가 0.24[mol%] 첨가된 시편에서 $6.73 \times 10^{-8} [C/cm^2K]$ 와 125 [V/W]의 우수한 특성을 나타내었다.

4. 초전류, 전압 및 비접촉율에 대한 성능지수 F_i, F_v, F_b 는 MnO_2 가 0.24[mol%] 첨가된 시편에서 각각 $2.714 \times 10^{-8} [Ccm/J]$, $7.706 \times 10^{-11} [Ccm/J]$, $2.640 \times 10^{-8} [Ccm/J]$ 의 최대값을 나타내었다.

5. 초퍼 주파수가 증가함에 따라 전압감도는 감소하는 경향을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Y. Ta, "Action of Radiation on Pyroelectric Crystal", *Comp. Rend. Acad. Sci.*, Vol. 207, pp. 1042-1044, 1938
2. A. Hadni, R. Thomas and J. Perrin, "Response of Triglycine Sulphate Pyroelectric Detector to High Frequency (300KHz)", *J. Appl. Phys.*, Vol. 40, pp. 2740-2745, 1969
3. R. L. Abrams and A. M. Glass, "Photomixing at 10.6 μ m with Strontium Barium Niobate Pyroelectric Detectors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 15, pp. 251-253, 1969
4. A. M. Glass, J. H. Mcfee and J. G. Bergman, "Pyroelectric Properties of Polyvinylidene Fluoride and Its Use for Infrared Detection", *J. Appl. Phys.*, Vol. 42, pp. 5219-5222, 1971
5. T. Ogawa, Y. Iida and M. Toyoda, "Pyroelectric Characteristics of Lead Titanate Zirconate Family Ceramics", *Trans. IEE of Japan*, Vol. 97, pp. 547-554, 1981
6. M. Marudake, "IRE Standards on Piezoelectrics Crystals", *Proc. IRE*, Vol. 50, p. 214, 1958
7. M. Shimhony and A. Shaulov, "Measurement of the Pyroelectric Coefficient and Permittivity from the Pyroelectric Response to Step Radiation Signals in Ferroelectrics", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 21, pp. 375-377, 1972
8. R. K. Willardson and A. C. Beer, "Semiconductor and Semimetals, Vol. 5, Infrared Detector", Academic Press, pp. 263-271, 1970
9. A. J. Moulson and J. M. Herbert, "Electroceraamics", Chapman and Hall, pp. 245-247, 1990
10. H. J. Hegemann, "Loss Mechanism and Domain Stabilization in Doped BaTiO₃", *J. Phys. C; Solid State Phys.*, Vol. 11, pp. 3333-3344, 1978