

Pb(Sn_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ 세라믹의 유전 및 초전특성에 관한 연구

함영욱^o · 이능현^a · 김용혁^b · 김진수^c · 김영일^d
^o 경원대 · ^a 경원전문대 · ^b 한국고원대 · ^c 신구전문대

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

Young-wook Ham^o · Neung-Hun Lee^a · Yong-Hyuk Kim^b · Jin-Soo Kim^c · Young-Il Kim^d
^o Kyung Won Uni . ^a Kyung Won Col . ^b Korea Edu Uni . ^c Shin Koo Col

Abstract - The PSN-PT-PZ ceramics doped with the Mn-oxide(0.5wt%) were fabricated by the mixed oxide method at 1250(°C) for 2(hr) and then the dielectric and pyroelectric properties were investigated with the compositions.

In the 0.05PSN-0.4PT-0.55PZ specimen with 0.5(wt%) MnO₂, the pyroelectric coefficient was 6.6×10⁻⁹(C/Cm². °C), and the figure of merits for pyroelectric current and voltage were 27×10⁻⁹, 45×10⁻¹²(C.Cm/J), respectively.

1. 서론

결정의 초전효과가 1938년 Ta에 의해 전기적 결정에서 발견된 이후, TGS, PVDF 등 고분자 재료를 중심으로 한 연구가 진행되어 왔으나, 내열성, 내수성, 내약품성에 대한 결점때문에 LiTaO₃ 등 단결정에 대한 연구도 더불어 시도되었다. 그러나 단결정 역시 성장에 어려움이 많고, 초전계수등이 낮음으로 해서 초전재료로서의 적합성에 많은 문제가 있었다¹⁾.

1954년 H. Jaffe에 의해 Pb(Zr,Ti)O₃ 다결정 세라믹스가 발견되면서 부터 PZT계 세라믹스에 대한 초전특성이 여러 각도에서 보고되었다¹⁾. 1973년에 R. Lane 등은 Pb(Zr,Ti)O₃ 세라믹스에 여러 불순물을 첨가하여 조성 및 상변화에 따른 초전특성을 연구하였다. 이와같이 Pb(Zr,Ti)O₃계 세라믹스는 큐리온도가 조성에 따라 250~450°C로 비교적 높고, 유전상수도 250~400정도로 적당하여 현재까지 압전 및 초전재료로서 많은 연구가 이루어 지고 있다.

따라서 본 연구에서는 높은 초전계수를 갖는 것으로 보고된바 있는 PSS-PT-PZ계 세라믹스에 Sb대신 + 5가인 Nb를 치환하고, 경시변화 및 온도특성을 크게 향상시키는 안정제인 MnO₂(0.5wt%)를 첨가함으로써 적외선센서 재료로서의 유전 및 초전특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편 제조

원료분말을 전자천평(MCI Analytic AC 200 S)을 사용하여 정도 높게 명량한 후, 원료분말:중류수:ball의 비율을 1:1:1로 20시간 Ball Milling하였고, 850°C에서 2시간 유지시켜 하소 한 후 Binder(PVA용액 0.5wt%)를 넣고 재 Ball Milling하였다.

80mesh sieve로 조립화한 분말을 φ 10mm의 원주상 몰드를 사용하여 1 ton/cm²으로 성형하였고, 1250°C에서 2시간 유지 소결시킨 후 silk screen법으로 silver paste를 균일하게 도포하였다. 130°C의 silicon oil내에서 30kV/cm의 직류를 가해 분극 처리한 후 제반특성을 조사하였다.

2.2 물성 측정

LCR meter를 이용하여 정전용량 C 와 유전손실 tan δ를 측정하여 측정된 C 값으로 부터 식(1)을 이용해 유전상수 ε_r을 구하였다.

$$\epsilon_r = C d / \epsilon_0 A \quad (1)$$

여기서 d: 두께(mm), ε₀: 진공에서의 유전율(F/m), A: 면적(mm²)

큐리온도를 관찰하기 위해 항온조내에서 4°C/min의 승온속도로 가열하면서 유전상수를 측정하였다.

Silicon oil내에서 2°C/min의 승온속도로 가열하면서 시편에서 온도변화에 의해 유기되는 자발분극의 변화방향인 초전류를 electrometer로 측정하였고, 측정된 초전류로부터 초전계수 P_s는 식(2)를 이용하여 구하였다^{3), 4)}.

$$P_s = I / A (dt/dt) \quad (2)$$

여기서 P_s: 초전계수(C/Cm². °C), I: 초전류(A), A: 전극면적(Cm²), dt/dt: 승온속도(°C/min)

초전류, 전압 및 비검출율에 대한 평가지수 F_i, F_v, F₀는 다음식들로부터 계산하였다³⁾.

$$F_1 = P_A / C_v \quad [C \cdot \text{cm} / \text{J}] \quad (3)$$

$$F_v = P_A / \epsilon_r C_v \quad [C \cdot \text{cm} / \text{J}] \quad (4)$$

$$F_D = P_A / C_v (\epsilon_r \tan \delta)^{1/2} \quad [C \cdot \text{cm} / \text{J}] \quad (5)$$

여기서 C_v 는 체적비열($\text{J}/\text{cm}^3 \cdot \text{C}$)이며, 여러 종류의 초전 재료에 있어서 그 다지 큰 차이가 없으므로 $2.42(\text{J}/\text{cm}^3 \cdot \text{C})$ 를 이용하였다⁹⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결밀도

소결온도를 1250°C 로 고정하였을때 소결밀도는 $7.7 \sim 7.8$ 로 일정하였으며, 조성변화에 의해서는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

3.2 유전상수 및 큐리온도

표 1은 X PSN-Y PT-Z PZ ($0.5\text{wt}\% \text{MnO}_2$)시편의 조성변화에 따른 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. H-1 ($0.05\text{PSN}-0.25\text{PT}-0.7\text{PZ}$, $0.5\text{wt}\% \text{MnO}_2$) 시편의 경우 446으로 가장 낮은 값을 나타냈으며, PT의 고용량에 따라 유전상수는 증가되어 H-8 ($0.1\text{PSN}-0.4\text{PT}-0.5\text{PZ}$, $0.5\text{wt}\% \text{MnO}_2$) 시편의 경우 841의 최대값을 나타냈다.

표 1 X PSN-Y PT-Z PZ ($0.5\text{wt}\% \text{MnO}_2$) 시편의 조성에 따른 유전상수 및 유전손실

Table 1 Dielectric constants and dielectric loss with composition of the X PSN-Y PT-Z PZ ($0.5\text{wt}\% \text{MnO}_2$) specimens

조 성	유전상수	유전손실	조 성	유전상수	유전손실
5/25/70	446	0.8	10/35/55	661	0.5
5/30/65	463	1	10/40/50	841	0.5
5/35/60	524	0.8	20/25/55	505	0.9
5/40/55	586	0.7	20/30/50	610	0.45
10/25/65	557	0.5	20/35/45	726	0.8
10/30/60	601	0.4			

그림 1은 상전이 온도인 큐리온도를 관찰하기 위해 온도 변화에 따른 조성별 유전상수를 나타낸 것이다. 큐리온도 도 PT의 고용량에 따라 상승하는 경향을 보였다.

3.3 초전계수

그림 2는 조성변화에 따른 초전계수를 나타낸 것이다. 초전계수는 0.05 PSN에서 PT의 고용량에 따라 증가해서 0.05PSN-0.4PT-0.55PZ($0.5\text{wt}\% \text{MnO}_2$)의 시편에서 $6.6 \times 10^5 (\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{C})$ 의 최대값을 나타냈고, PSN의 고용량이 증가할수록 점차 감소해 갔다.

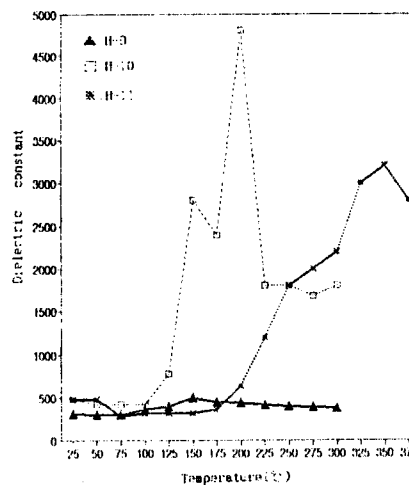
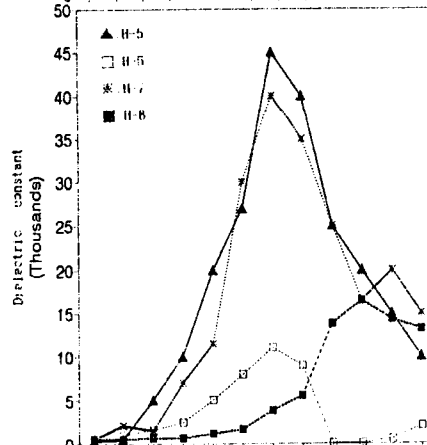
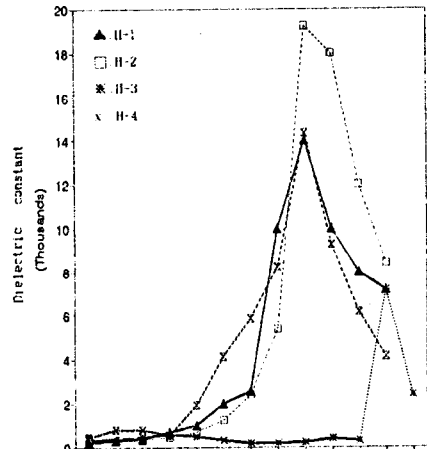


그림 1 시편의 조성 및 온도에 따른 유전상수

Fig 1 Dielectric constants with composition and temperature of the specimens

3.4 병가지수

그림 3은 조성변화에 따른 시편의 병가지수를 나타내고 있다. 0.05PSN-0.4PT-0.55PZ($0.5\text{wt}\% \text{MnO}_2$)의 시편에서 초

전류 및 전압에 대한 평가지수가 각각 27×10^{-9} , 45×10^{-12} (C.Cm/J)로 높게 나타났으며, 비검출율에 대한 평가지수는



그림 2 시편의 조성변화에 따른 초전계수

Fig 2 Pyroelectric coefficient with composition of the specimens

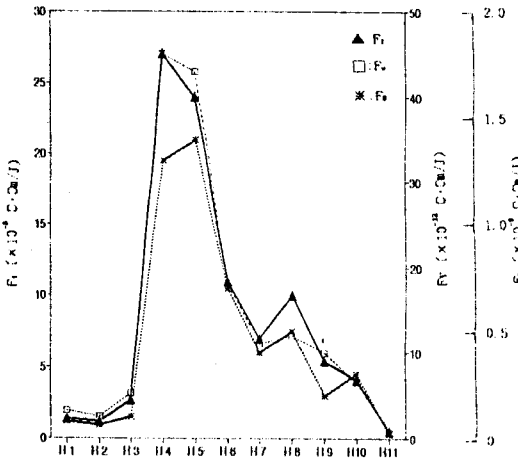


그림 3 시편의 조성변화에 따른 평가지수

Fig 3 Figure of merits with composition of the specimens

0.1PSN-0.25PT-0.65PZ(0.5wt% MnO₂)의 시편에서 1.4×10^{-9} (C.Cm/J)으로 나타났다.

4. 결론

1) 소결온도를 1250°C로 고정했을때 각 시편에 대한 소결밀도는 7.7~7.8의 균일한 값을 나타냈다.

- 2) 유전상수 및 큐리온도는 PT의 고용량에 따라 상승하였고, 유전손실은 0.1PSN-0.3PT-0.6PZ(0.5wt% MnO₂)의 시편에서 0.4로 가장 낮았다.
- 3) 초전계수는 0.05PSN-0.4PT-0.55PZ(0.5wt% MnO₂)의 시편에서 6.6×10^{-9} (C/Cm².°C)의 최대값을 나타내었다.
- 4) 초전류 및 전압에 대한 평가지수는 0.05PSN-0.4PT-0.55PZ(0.5wt% MnO₂)의 시편에서 각각 27×10^{-9} , 45×10^{-12} (C.Cm/J)로 나타났으며, 비검출율에 대한 평가지수는 0.1PSN-0.25PT-0.65PZ(0.5wt% MnO₂)의 시편에서 1.4×10^{-9} (C.Cm/J)으로 나타났다.

이상의 결론으로 PSN-PT-PZ 세라믹의 조성을 변화시켜 우수한 초전특성을 얻을 수 있었으며, 특히 0.05 PSN-0.4 PT-0.55 PZ(0.5wt% MnO₂)의 경우 MnO₂ 첨가량을 변화시키거나 제 2, 3의 dopant를 첨가함으로써 초전형 적외선센서 재료로서의 새로운 가능성이 기대된다.

참고 문헌

- [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 센서とその應用", 照明學會誌, 第 37 卷, 第 1 號, 11-16(1989)
- [3] ニューク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, 岩瀬 男, "PbTiO₃系 焦電形 赤外線 센서", 照明學會誌, 第 68 卷, 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)