

## Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PZT 계 세라믹스의 초전특성

정형진·손정호·윤상옥·김현재

한국과학기술연구원 무기재료연구실

(1989년 8월 28일 접수)

### Pyroelectric Properties on Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Modified PZT Ceramics

Hyung Jin Jung, Jeong Ho Sohn, Sang Ok Yoon and Hyun Jae Kim

Inorganic Materials Lab., KIST

(Received August 28, 1989)

#### 요 약

Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>를 고용한 PZT 계 세라믹스의 Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>와 PbTiO<sub>3</sub> 치환량이 초전 및 유전특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>의 치환량이 증가함에 따라 10 mol%까지는 잔류분극이 증가하여 유전상수가 증가하며, 그 이상 치환시 pyrochlore 상 형성에 의해 유전상수가 감소하였다. 그리고 10 mol% Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>가 첨가된 PZT에서 PbTiO<sub>3</sub>양이 증가함에 따라 유전상수는 증가하였으나 초전계수는 감소하였다. 따라서 초전 응답 특성은 잔류분극의 양과는 무관하며 유전상수가 낮고 pyrochlore 상이 없는, 반강유전체와 강유전체의 상경계 부근에서 우수하게 나타났다.

#### ABSTRACT

A pyroelectric ceramic material based on Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> modified PZT system is studied as a function of the amount of Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub>.

With increasing the Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> amount the dielectric constant increases up to 10 mol% and then decreases, but the pyroelectric coefficient decreases, and as the PbTiO<sub>3</sub> contents increase in the 10 mol% added PZT system, the dielectric constant increases but the infrared sensitivity decreases.

The good pyroelectric material has low dielectric constant and no pyrochlore phase, but does not depend on the amount of remanent dipole, and its composition sites around ferroelectric-to-antiferroelectric phase boundary.

#### 1. 서 론

초전체(pyroelectrics)는 표면에 정전하와 부전하가 보상되어 정상상태에서는 표면전하의 차이가 없지만 온도가 변화함에 따라 자발분극의 변화에 기인하여 전류가 발생

되는 물질로서 PVDF, SBN, LiTaO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, PZT 등이 우수한 초전체로 알려져 있다<sup>1-4)</sup>.

이러한 초전현상의 유용성에 대한 최초의 인식은 1956년 Chynoweth가 BaTiO<sub>3</sub> 단결정의 광펄스 조사에 의한 온도변화를 전류로써 측정하여 결정의 분극상태를 관찰한

것으로, 이 연구에서 10<sup>-6</sup>°C 정도의 온도변화도 측정할 수 있는 가능성을 시사했다<sup>5)</sup>.

한편, PZT 계 세라믹스는 압전재료로서 가장 대표적인 것이며 대량으로 실용화되고 있고 초전체재료로서도 미미하게 연구되어 왔다. 그 중 SAW 필터용 재료로 연구되고 있는 Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>(이하 PSS-PT-PZ)계는 다른 삼성분계 PZT 세라믹스보다 치밀도가 우수하며 초전특성을 향상시킬 수 있는 요소로서 유진율이 낮으며, 유리온도가 비교적 높은 특성이 있다<sup>6)</sup>.

따라서 본 연구는 PSS-PZT 계의 삼방정(rhombohedral) 조성에서 구조의 변화에 따른 초전특성 및 적외선 센서로서의 응용 가능성을 조사하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

모든 쌍극자(dipole)는 극축방향으로 평행하게 배열된 자발분극을 갖는다. 이 자발분극에 의해서 표면에 전하가 유기되고 이 전하는 표면 및 내부의 conductivity 및 twinning에 의하여 오랜 시간이 흐르면 증화되어 소멸하므로 보통은 관찰할 수 없다. 그러나 자발분극은 온도의 함수이므로 결정온도를 변화시켰을때 발생하는 분극의 변화값을 알 수 있다. 이러한 현상을 초전효과라 한다.

Fig.1은 초전효과 원리를 나타낸 것으로 온도변화 ΔT에 의하여 자발분극 Ps의 크기가 변화하여 표면에 전하가 발생한다. 즉 어떤 대상물에서 복사하는 적외선이 강유전체에 조사되면, 적외선을 열로 흡수해서 온도변화를 유도하고 거기에 대응해서 표면에 전하가 발생하여 초전전류 I<sub>p</sub>가 흐르게 된다<sup>7)</sup>.

적외선 입력에 대한 초전체 내부의 온도 및 표면전하의 변화와 그에 따른 초전출력신호를 Fig.2에 나타내었다. 처음 적외선 입력이 없는 정상상태에서 표면전하는 정전하와 부전하가 대전하고 있으며 공기중의 부유전하가 입력에 의하여 끌려와서 전기적으로 증화되어 표면전하의

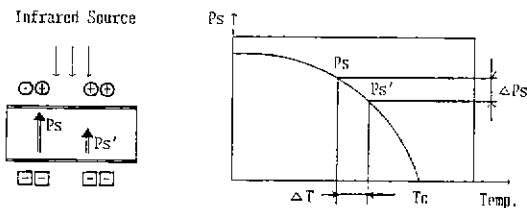


Fig.1. The principle of pyroelectric effect.

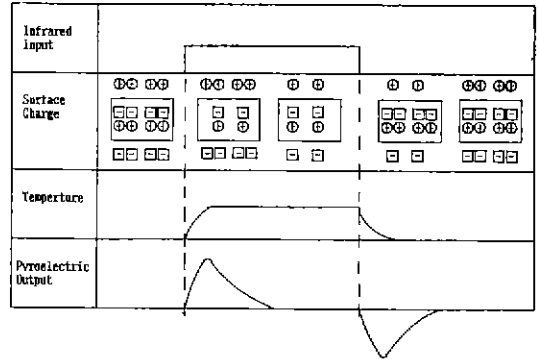


Fig.2. Pyroelectric output signal of temperature and surface charge to rectangular-wave radiation modulation.

변화도 없고 출력신호도 없다.

적외선 입력이 ON 상태로 되면 결정내부의 자발분극은 온도변화에 민감하게 작용하는 반면 표면전하는 자발분극의 변화만큼 빨리 온도변화에 대응할 수 없기 때문에 결정표면에서는 자발분극의 변화량 만큼 표면전하를 단시간 동안 관측할 수 있다. 장시간 적외선 입력이 ON 되면 표면전하가 모두 방출되어 출력은 시간에 따라 지수함수적으로 감소하게 된다.

초전입력이 OFF 되는 순간에는 ON 상태의 부(negative)초전출력이 일어난다.

이와 같은 관계는 표면전하 Q를 시간에 대하여 미분하여 다음식으로 나타낼 수 있다<sup>8)</sup>.

$$I_p = \frac{dQ}{dt} = A \left( \frac{\partial P_s}{\partial T} \right) \frac{dT}{dt} \dots\dots\dots(1)$$

여기서 초전전류 I<sub>p</sub>는 표면전하 Q의 시간에 대한 변화율(dQ/dt)과 같고, (dT/dt)는 온도 변화 속도이며, (∂Ps/∂T)는 그 물질의 초전계수와 같다. 식 (1)로 부터 초전전류는 온도변화속도에 정비례한다. 즉 가열시(dT/dt>0)와 냉각시(dT/dt<0)에는 전류흐름의 방향이 반대가 되며, 일정한 온도(dT/dt=0)에서는 전류가 흐르지 않게 된다.

## 3. 실험 및 측정

### 3.1. 시편의 제조

본 실험에서 사용한 원료시약은 Table 1에 나타낸 바와 같이 순도 99%이상의 고순도 특급시약이었다. Table

2의 조성비에 따라 칭량한 원료 분말을 습식 혼합하고 900°C에서 2시간 하소하여, 직경 10 mm 금형에서 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 소결은 마그네시아 도가니를 사용하여 1200-1300°C의 온도범위에서 1시간씩 행하였다.

소결된 시편은 연마기(Speed FAM 4 B 6-L, U.S.A)를 사용하여 두께 250 μm로 상하면을 균일하게 연마하여, 스크린 인쇄법으로 은전극을 부착시켰다. 분극처리는 100°C에서 4 kV/mm 직류전압으로 30분동안 하였다.

3.2. 측정

시편의 밀도 및 기공율을 ASTM STANDARD (C 373-72)에 준하여 소결특성을 알아보았다. 또한 X-선 회절기(Rigaku, D/MAX-3 A, Japan)를 이용하여 열처리한 시편의 존재상을 관찰하였으며, 조성변화에 따른 2차상의 생성량 및 변화를 분석하였다.

유전특성은 분극처리 전후에 LF Impedance Analyzer (HP 4192 A, U.S.A)를 이용하여 상온 및 온도 변화시 capacitance와 tanδ를 1 kHz에서 측정하였다. 또한 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 이력곡선(D-E hysteresis loop)을 관찰하였다.

분극처리된 시편을 24 시간 이상 공기중에 방치한 후

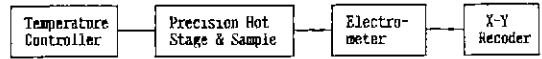
Table 1. Purity Analysis of Raw Materials.

Materials	Purity(%)	Manufacturing Co.
PbO	99.9	Aldrich Chem. Co
TiO <sub>2</sub>	99.9	"
ZrO <sub>2</sub>	99	"
SnO <sub>2</sub>	99.9	Alfa Products.
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.7	High Purity Chem. Lab.

Table 2. Composition of specimens

Specimen No	Batch Compositions(mol%)		
	Pb(Sn <sub>1/2</sub> Sb <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>
PS-I-1	0	25	75
I-2	5	25	70
I-3	10	25	65
I-4	15	25	60
I-5	20	25	55
PS-II-1	10	5	85
II-2	10	20	70
II-3	10	30	60
II-4	10	40	50
II-5	10	50	40

(a) DIRECT METHOD



(b) DYNAMIC METHOD

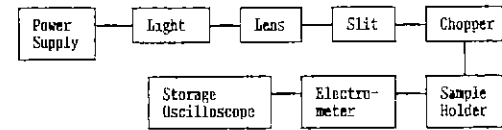


Fig.3. Measuring system of pyroelectricity (a) direct method and (b) dynamic method.

Fig.3에 나타낸 방법에 의해서 초전특성을 측정하였다. direct method에 의해서 초전계수 및 응답성을 측정하였으며, dynamic method에 의해서 초전신호를 해석하고, 초전형 적외선 센서로서의 성능을 결정하는 유용한 변수들을 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. PS-I(xPSS-25 PT-zPZ) 시리즈

PT량이 25 mol%로 고정시킨 PS-I시리즈에서 PSS 첨가량에 따른 소결밀도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

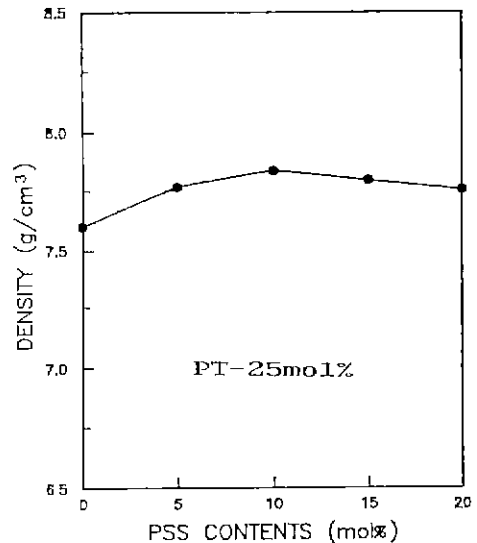


Fig.4. Bulk density vs. PSS contents for PS-I (xPSS-25 PT-zPZ) series specimens, sintered at 1275°C 1hr.

PSS 량이 증가함에 따라 소결 밀도가 증가하다가 PSS 가 10 mol% 이상 첨가되는 경우 약간 감소하는 경향을 나타내며 전체적으로 소결밀도는 7.6-7.8 g/cm<sup>3</sup>였다. 이는 Zr<sup>4+</sup> 및 Ti<sup>4+</sup> 이온 보다 무거운 원소인 Sn<sup>4+</sup>와 Sb<sup>3+</sup> 및 Sb<sup>5+</sup> 이온이 다량 치환되어 들어감에 따라 밀도가 증가된 것으로 생각되며 계속적으로 증가하지 않는 이유는 다음의 미세구조 관찰과 X-선 회절분석 결과에서 볼 수 있듯이 제 2 상의 석출로 인하여 다시 소결 밀도 저하를 일으키기 때문이라 생각할 수 있다.

시편의 파단면에 대한 미세구조를 Fig.5에 나타내었다. PSS 가 PZT 에 첨가되면 결정립의 크기는 급격히 작아지며, 특히 PSS 가 15 mol% 첨가된 시편에서 제 2 상인 pyrochlore 상의 출현을 볼 수 있다. 이는 고용한계를 넘어선 PSS 가 제 2 상으로 석출된 것이라 예측할 수 있다. 석출물의 조성은 EDAX 분석 결과 Pb와 Sb를 주조성으로 하여 구성됨을 알 수 있었다.

Fig.6은 PSS 량이 증가함에 따른 X-선 회절 분석 결과로서 결정구조는 삼방정상이었다. X선 회절 분석 한계 내에서 제 2 상은 PSS 량이 15 mol% 이상일때 출현하는데

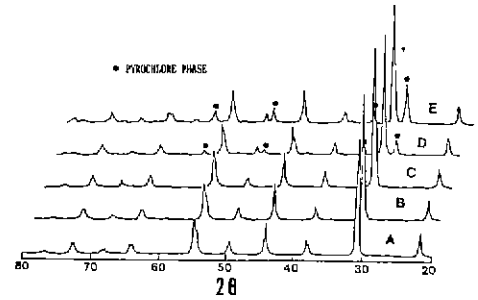


Fig.6. XRD patterns for PS-I series specimens sintered at 1275°C, 1 hr ; (a) PS-I-1, (b) PS-I-2, (c) PS-I-3, (d) PS-I-4, (e) PS-I-5.

이는 앞서 미세구조 관찰에서 설명하였듯이 고용한계를 넘어선 PSS 가 Pb-Sb-O 계의 pyrochlore 상(Pb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 상으로 생각됨)으로 석출되어 존재함을 알 수 있다.

PSS 량에 따른 잔류분극의 변화는 Fig.7에 나타내었다. 잔류분극은 PSS 가 10 mol%까지는 증가하다가 그 이상에서 급격히 감소하였다. 이는 Zr<sup>4+</sup> 또는 Ti<sup>4+</sup> 이온자리에 치환된 Sb<sup>3+</sup> 또는 Sb<sup>5+</sup> 이온에 의하여 공간전하분극이

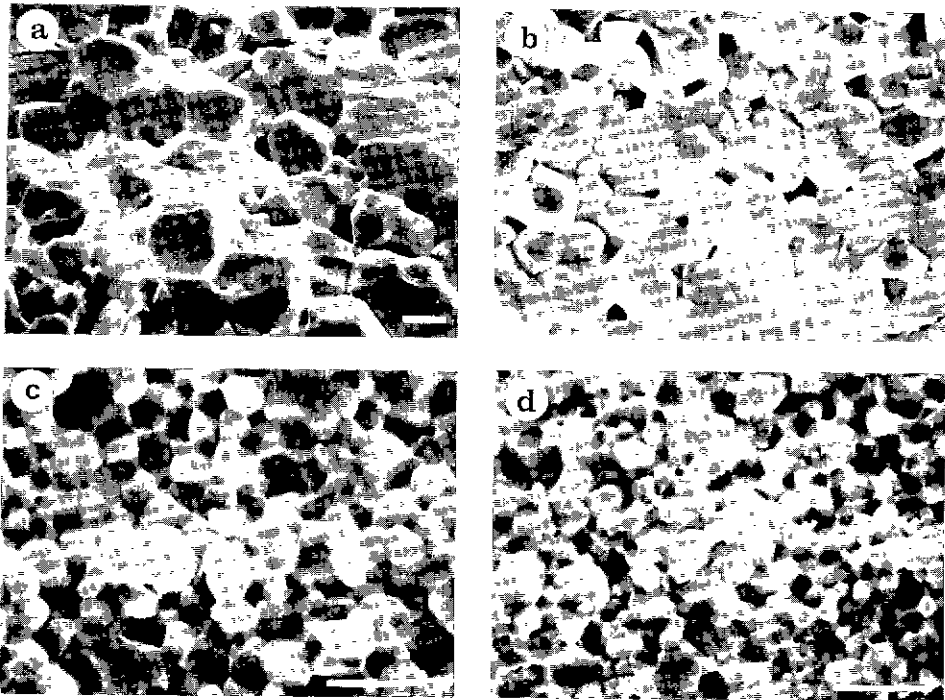


Fig.5. SEM micrographs for PS-I series specimens, sintered at 1275°C 1 hr. ; (a) PS-I-1 (b) PS-I-2 (c) PS-I-3 (d) PS-I-4 (bar=5 μm)

증가되어 잔류분극이 관찰하였듯이 pyrochlore 상이 석출하는 데에 기인한다고 할 수 있다.

Fig. 8은 PS-I 시리즈의 유전상수 및 초전계수의 변화를 나타낸 것으로서 PSS가 첨가됨에 따라 자발분극의 증가에 기인하여 10 mol%에서 최대값( $4.32 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ )을 나타내었으며 그 이상 첨가되면 감소하였다. 따라서 SEM, XRD 및 잔류분극량등의 결과로부터 PSS 10

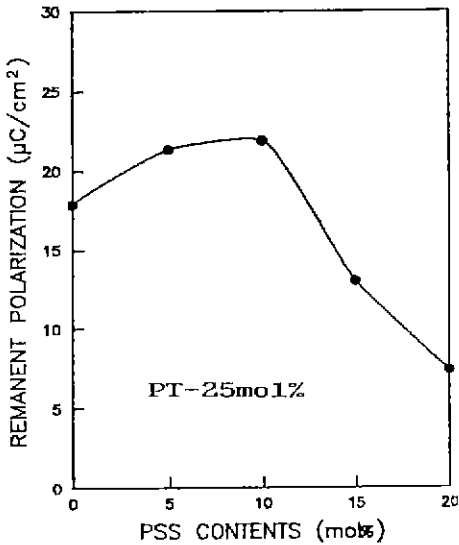


Fig. 7. Remanent polarization vs. PSS contents for PS-I series specimens.

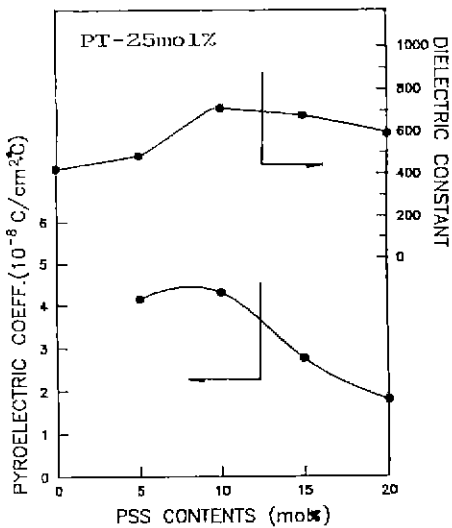


Fig. 8. Pyroelectric coefficient and dielectric constant vs. PSS constants for PS-I series specimens

mol%가 고용한계임을 알 수 있었다. 그러므로 PSS 량을 10 mol%로 고정하였을때 Ti/Zr 비에 따른 초전특성을 관찰할 필요가 있으며, 이들의 특성을 4.2 절에서 고찰하였다.

한편, 적외선 센서로 응용하였을때 그 소자의 응답성은 성능지수 (figure-of-merit)인 Fv와 Fi로 평가할 수 있다. 만일 소자 캐패시턴스(element capacitance)가 FET의 입력 캐패시턴스(FET input capacitance)보다 크면 성능지수 Fv

$$Fv = \frac{\Phi}{C' \epsilon} \dots \dots \dots (2)$$

가 사용되며, 소자의 캐패시턴스가 FET의 입력 캐패시턴스 보다 작으면 성능지수 Fi

$$Fi = \frac{\Phi}{C} \dots \dots \dots (3)$$

를 이용한다. 여기서  $\Phi$ 는 초전계수이고,  $C'$ 는 체적비열이며,  $\epsilon$ 는 유전상수이다. 이들의 성능지수 Fv와 Fi는 적외선 센서의 재료 및 증폭기 선정에 중요한 요소이다.

Fig 9는 PSS의 양에 따른 응답성의 성능지수 Fi와 Fv의 변화를 나타낸 것이다. 성능지수는 5 PSS-25 PT-70 PZ 조성에서 최대( $Fi=1.34 \times 10^{-8}$ ,  $Fv=2.80 \times 10^{-11} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ )이며, 그 이유는 잔류분극 및 X-선회절분석의 결과에 따른 pyrochlore 상의 석출에 의한 것으로 추측된다.

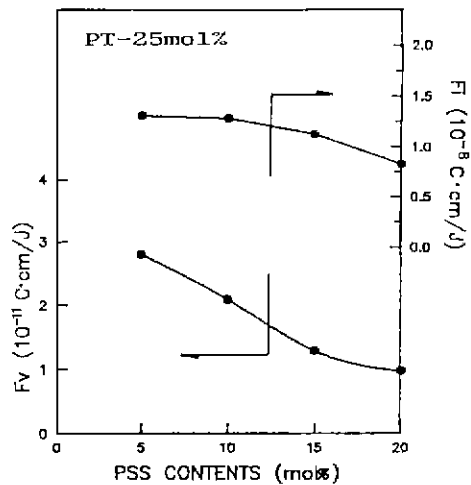


Fig. 9. Figure-of-merit Fv and Fi vs. PSS contents for PS-I series specimens.

4.2. PS-II(10 PSS-yPT-zPZ) 시리즈

PSS 량을 10 mol%로 고정하였을때 PT 량에 따른 소결 밀도의 변화를 Fig.10에 나타내었다. PT 량이 증가함에 따라 소결밀도는 증가하였으며, PT가 20 mol%이상 첨가 되었을때 소결밀도는 7.8 g/cm<sup>3</sup> 이상이였다.

Fig.11은 PT 량에 따른 잔류분극의 변화를 나타낸 것

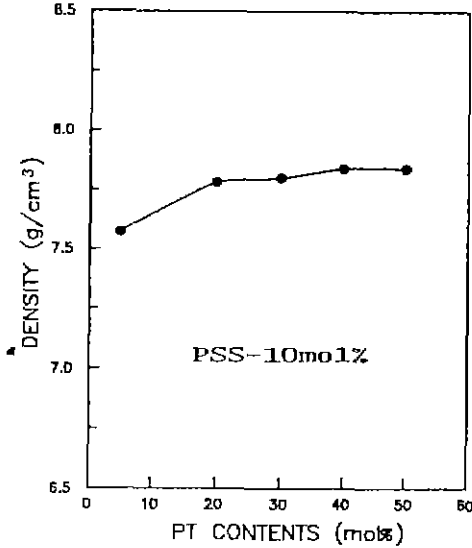


Fig.10. Bulk density vs. PT contents for PS-II(10 PSS-yPT-zPZ) series specimens, sintered at 1275°C 1 hr.

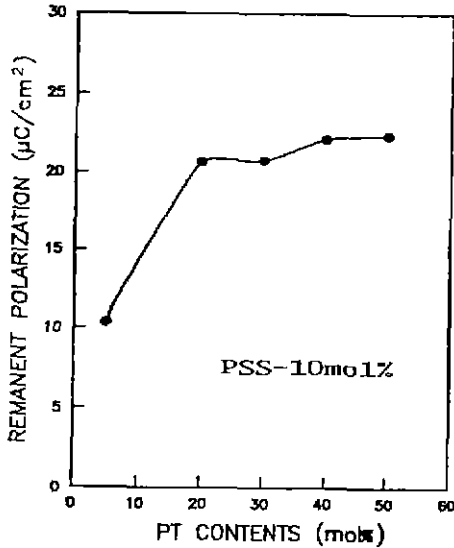


Fig.11. Remanent polarization vs. PT contents for PS-II series specimens.

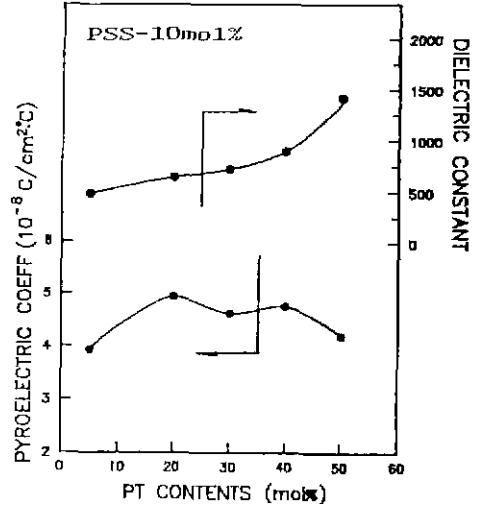


Fig.12. Pyroelectric coefficient and dielectric constant vs. PT constants for PS-II series specimens.

이다. 잔류분극은 PT 량이 증가함에 따라 증가하였으며, PT가 50 mol% 첨가되었을때 최대값(22.5 μC/cm<sup>2</sup>)을 나타내었다. 이는 순수한 PZT의 경우 삼방정(rhombohedral)상 영역에서 PT 량이 증가함에 따라 잔류분극이 증가한다는 B. Jaffe<sup>9)</sup>의 보고와 잘 일치한다.

Fig.12는 PS-II 시리즈의 초전계수 및 유전율의 변화를 나타낸 것이다. PT 량이 증가함에 따라 잔류분극의 증가에 기인하여 유전상수는 증가하는 반면 초전계수는 잔류분극과 무관한 특성을 나타냈다. 또한 PT가 20 mol% 첨가된 시편에서 초전계수는 최대(5 × 10<sup>-8</sup> C/cm<sup>2</sup> · °C)를 나타내고 있으며 양쪽 상경계 부근에서 초전계수가 낮아짐을 알 수 있다.

Fig.13은 PT 량에 따른 성능지수 Fi와 Fv의 변화를 나타낸 것이다. Fi는 PT가 20 mol% 일때 최대값(1.60 × 10<sup>-8</sup> C · cm/J)을 나타내었으며, 그 이상인 조성에서는 미미하게 감소하였다. 또한 Fv는 반강유전체(antiferroelectrics)와 강유전체(ferroelectrics) 사이의 상경계 부근인 PT 5 mol% 조성에서 최대값(2.67 · 10<sup>-11</sup> C · cm/J)을 나타내었으며, PT 량이 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다.

그 이유는 식 (2)에서의 같이 Fv는 초전계수에는 비례하지만 유전율에는 반비례하므로 PT 5 mol% 조성에서 초전계수의 변화폭보다는 유전율의 변화폭이 크기 때문이다.

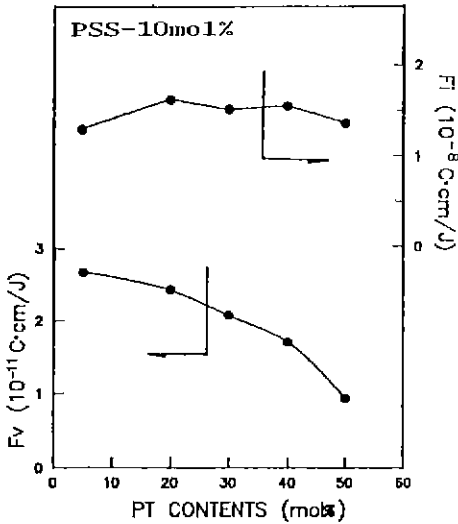


Fig.13. Figure-of-merit Fv and Fi vs. PT contents for PS-II series specimens.

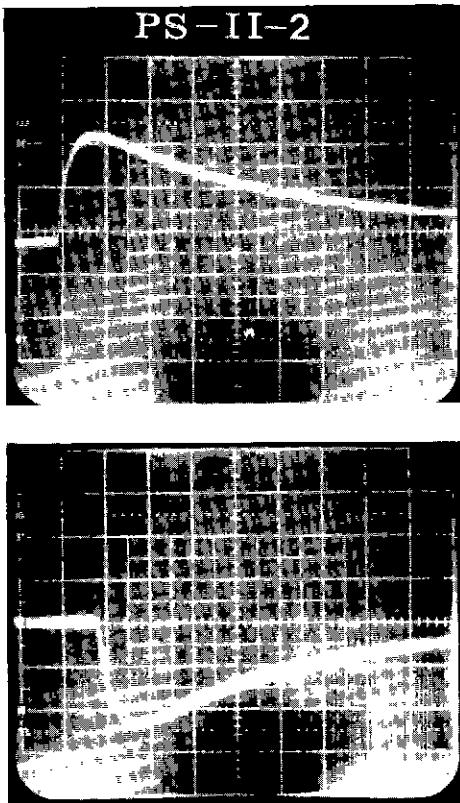


Fig.14. Pyroelectric response shutter signal for the PS-II-2 specimen in dynamic method. (a) ON state (b) OFF state(0.5 V/Div, 0.5 sec/Div).

Fig 2 에서 전출한 바와 같이 적외선 입력이 ON 상태로 되면 적외선이 열로 흡수되어 온도가 변화하고, 결정내부의 잔류분극이 민감하게 변화하여 표면전하 방출이 일어난다. 이러한 현상을 PS-II-1 조성에서 dynamic method에 의한 초전 ON-OFF 응답 특성을 Fig.14에 나타내었다. ON 과 OFF의 상태가 바뀌었을때 최대출력은 0.5 Volt였으며, 소요시간은 0.4 sec였다. 또한 장시간 적외선 입력이 ON되면 전하가 모두 방출되어 출력은 시간에 따라 지수함수적으로 감소하였다.

한편, 열용량(heat capacity)이 작을수록 전하가 감소되는 기울기는 증가하며, 입력에 대한 응답시간이 짧게 된다<sup>11</sup>. Fig.14에서 보는 바와 같이 시간에 대한 진하 감소 기울기가 증가하여 응답시간이 길게 나타남을 알 수 있었다.

Fig.15는 PS-II-2 조성에 대한 응답의 주파수 특성을 나타낸 것이며, 주파수가 증가함에 따라 출력전압은 14.8 mV/Hz로 감도가 저하하였다. 그 이유는 적외선 입력이 시편에 조사되어 전하가 완전 방출되면 출력 전압은 최대가 되지만, 초퍼(chopper)에 의하여 적외선 입력이 차단되므로 전하 방출 시간(응답시간)이 짧아서 출력전압이 감소하기 때문이다.

### 5. 결론

1) PZT에 대한 PSS의 치환량이 증가함에 따라 10 mol%까지는 잔류분극이 증가하여 유전상수가 증가하며, 그 이상 치환시 pyrochlore 상 형성에 의해 유전상수가 감소하였다.

환된 초전계수 및 응답성은 전반적으로 감소하였으며, 5 PSS-25 PT-70 PZ 조성에서 응답성은 최대(Fi=1.34 × 10<sup>-8</sup> C·cm/J) 값이었다.

2) 10 mol% PSS가 첨가된 PZT에서 PT량이 증가함에 따라 잔류분극의 증가에 기인하여 유전상수는 증가하였으나 초전계수는 크게 변화하지 않았다. 따라서 응답성은 유전상수의 증가로 인해 감소하는 경향을 나타내었으며, 반강유전체와 강유전체의 상경계 부근에서 가장 크게 나타났다.

3) chopping 주파수가 증가함에 따라 열용량으로 인하여 14.8 mV/Hz로 감도가 저하하였다.

4) 초전 응답 특성은 잔류분극의 양과는 무관하며 유전상수가 낮고 pyrochlore 상이 없는, 반강유전체와 강유전체의 상경계 부근에서 우수하게 나타났다.

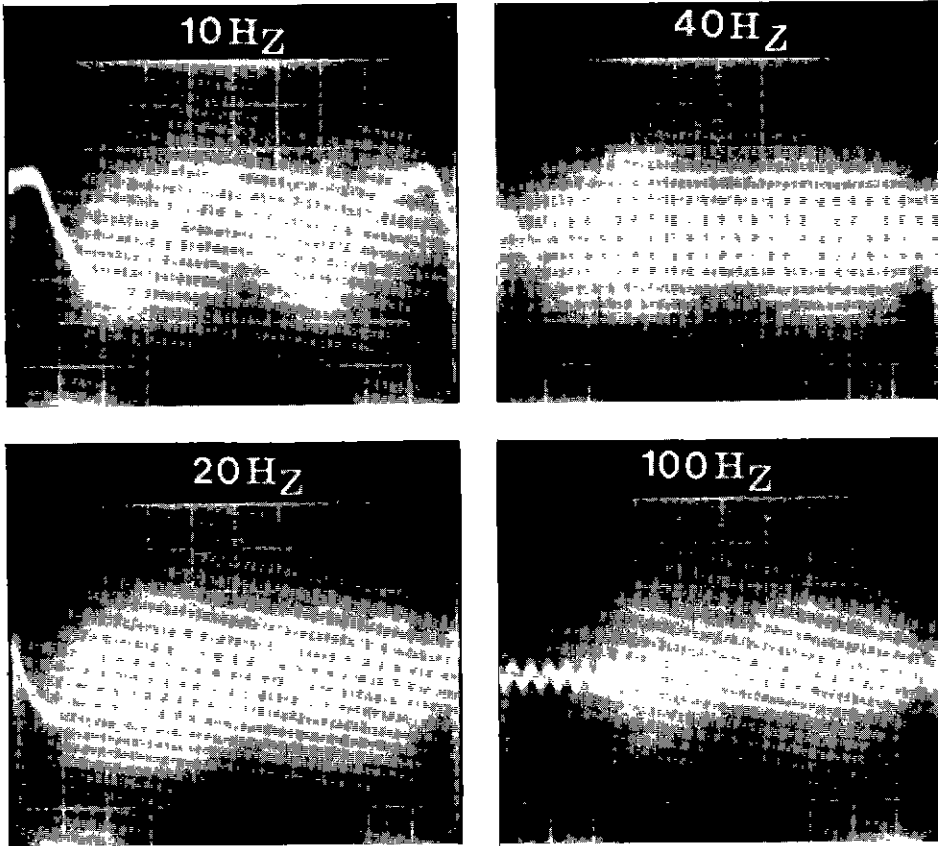


Fig.15. Wave forms of pyroelectric response for the PS-II-4 system at various chopping frequencies (0.5 V/Div, 0.2 sce/Div).

REFERENCE

1. R.W. Whatmore, et al., "Ferroelectric Materials for Thermal IR Detectors.", *Ferroelectrics*, **76**, 351 (1987).
2. H.S. Lee, "Pyroelectricity of Homo- and Co-polymeric vinylidene fluoride and blends", Ph. D. Dissertation, Temple University, (1978).
3. R.G.F. Taylor and H.A.H. Boot, "Pyroelectric Image Tubes", *Contemp. Phys.*, **14** (1), 55-87 (1973).
4. L.E. Garn, and E.J. Sharp, "Pyroelectric Vidicon Target Materials", *IEEE Trans.*, Vol. PHP-10 (4), 208-21 (1974).
5. A.G. Chynoweth, "Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate", *Phys. Rev.*, **102**, 705 (1956).
6. T. Ogawa and K. Wakino, "Pore-Free Piezoelectric Ceramics of Mn Modified  $xPb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O_3 - (1-x)Pb(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$  for Surface Acoustic Wave Filters.", *J. Ceram. Soc. Japan*, **92**(9), 510 (1984).
7. G.J. Gardope, R.E. Newnham, and A.S. Bhalla, "Pyroelectric  $Li_2Si_2O_5$  Glass-Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol. **33**, 155-63 (1981).