

진영식⁰, 류강식^{*}, 김봉흠^{**}
 한양대학교 대학원⁰, 한양대학교 강사^{*}, 한양대학교 교수^{**}

A Study on the Thin Films Casting of PZT-4/PVA 0-3 Composite and its Pyroelectric Characteristics and Figure of Merit.

Kyung Sik, Jin⁰, Kang Sik, Ryu^{*}, Bong Heup, Kim^{**}
 Hanyang University, Electric Engineering Department

1. 서론

초전 현상에 대한 기록은 2천여년전 이미 희랍 문헌에서 나오고 있으나 20C 전반까지만 해도 이에 대한 별다른 연구가 이루어지지 못했다. 금세기 중반에 이르러서는 초전기(Pyroelectricity)가 감유전성 연구의 기본적 수단이 되었으므로 단결정, 세라믹, 고분자, 유리질 또는 복합체나 액정 등의 광범위한 영역에서 감유전성이 발견되어 갈에따라 초전기에 대한 연구가 심화되고, 동, 식물들의 세포 뿐만 아니라, 고응집성과 광파장영역에서도 반응할 수 있는 적외선 검출기에 사용할 수 있음이 알려지면서 무기세라믹 입진, 초전재료 및 고분자 또는 이들의 복합재료에 대한 연구도 상당한 진척이 이루어져 있다.

최근에는 실온 부근에서 온도의 비정속 측정, 적외선 비디콘 탐인 경보기, 화재 경보기, 적외선 영상 또는 레저 검출기등의 여러 응용분야에서 성능이 우수한 검출기를 요망하고 있고 여기에 이용되는 빛 파장의 대부분이 적외선 영역임에 착안하여 각종 세라믹에 대한 초전 현상이 활발히 연구되고 있으며 성능이 대단히 우수한 여러 가지 종류의 세라믹이 이미 알려져 있다. 그러나 세라믹은 성형성이 나쁘기 때문에 대 면적화, 박막화등의 실제 응용에 있어서 개선이 요망되고 있다. 이에 세라믹-고분자의 복합체를 만들면 성능이 우수한 뿐 아니라 성형성도 뛰어난 초전재료가 될 수 있어 복합재료에 대한 연구도 커다란 관심의 대상이 되고 있다.

본 연구에서는 비교적 초전계수가 큰 PZT-4(일본 제작)와 PVA의 0-3 복합체를 박막으로 제작하여 이에 대한 초전계수 및 성능지수와 유리전이온도에서의 특성 변화를 고찰하고자 한다.

2. 관계 이론

(1) 초전류의 일반식

일반적으로 임의의 물질에 직류전계를 인가한 경우 유전변이 D, 전계 E, 분극 P, 유전율 ε 사이의 관계는 다음과 같이 표현 할 수 있다.

$$D = \epsilon E + P \quad (2.1)$$

지금 외부전계를 인가하지 않은 상태 즉, E=0 에서 분극 P의 시료양면을 단락하고 온도 T의 변화에 의한 분극 P의 변화는 식(2.1)을 이용하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial D}{\partial T} = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{Q}{A} \right) = \frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (2.2)$$

여기에서 Q는 전하량, A는 전극 면적이다.

그런데 초전 현상은 온도변화에 대한 분극량의 변화를 뜻하므로 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$I_p = \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = A p \frac{dT}{dt} = A p \beta \quad (2.3)$$

여기에서 I_p는 피뢰로를 흐르는 초전류, β (=dT/dt)는 승온 속도이다.

따라서 초전계수 p는 식(2.3)으로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$p = I_p / A \beta \quad (2.4)$$

(2) 초전 성능지수

적외선 센서의 성능에서 가장 중요한 인자 중의 하나는 신호 대 잡음의 비(S/N)이다. 그런데 잡음에는 온도잡음, Johnson noise, FET전류잡음 및 전압잡음등이 있으며 이중에서 가장 문제가 되는 잡음이 Johnson noise의 열잡음이다. 따라서 열 발생의 전인미되는 유전손실은 가능한 한 줄이는 것이 중요하며 이와 관련시켜 초전 성능지수(Figure of Merit)를 다음과 같이 나타내고 있다.

$$FM1 = p / (\sigma \epsilon_f) \quad (2.5)$$

$$FM2 = p / (\sigma \sqrt{\epsilon_f} \tan \delta)$$

이와함께 성능지수를 다음과 같은 간단한 식으로 나타내기도 한다.

$$FM3 = p / \epsilon_f \quad (2.6)$$

위 식에서 p는 초전계수, σ는 밀도, c는 단위 질량에 대한 비열, δ는 유전손실계이다.

(3) 복합재료의 유전상수

복합재료의 유전상수는, 감유전체 powder grains를 구(Sphere)로 가정하여 유도한 K.W. Wagner식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\epsilon_r = \epsilon_1 \left\{ 1 + \frac{3 \beta (\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1 - \beta (\epsilon_2 - \epsilon_1)} \right\} \quad (2.7)$$

여기에서 ϵ_1 :matrix polymer의 유전상수
 ϵ_2 :강유전체 powder grain의 유전상수
 B :강유전체 powder grain의 부피 함유
 량 비
 ϵ_r :복합재료의 유전상수

(2) 표 (3.2)에서도 알 수 있는 바와 같이 세라믹 자
 체만을 초전소자로 사용하는 것보다 세라믹과 고
 분자와의 복합체를 제작하여 사용하는 것이 성능
 성을 좋게할 뿐만 아니라 상온부근에서의 성능지수
 도 향상시키게 됨을 알았다.

3. 시료의 제작 및 실험결과

(1) 시료의 제작

본 실험에 사용된 복합체는 PVA를 matrix poly
 mer로 하고 분말 상태의 PZT-4(아래 표3.1 참조)
 를 강유전체 세라믹으로 한 3-0복합체이다. 우선 PVA를
 증류수를 용매로 하여 40-60°C에서 서서히 용융시킨다.
 이때 발상판 기포를 적당한 방법으로 제거한 후, hot pl
 ate위에서 이 용액에 분말상태의 PZT-4를 기포가 섞여
 들어가지 않도록 넓은다음 3~10시간 동안 고르게 분포시킨
 다. 이 혼합액을 마크필핀을 이용하여 thin film으로
 CASTING하고 충분히 건조시킨후 제작된 film에 전
 극으로 면적 0.0026~0.0031cm²의 silver paste
 를 도포하였다.

(2) 실험 및 결과

식(2.4)를 이용하여 초전계수를 구하기 위하여 TSC장
 치를 이용하였으며 이 장치의 간단한 BLOCK DIAGRA
 M은 그림(3.1)과 같다.

이 때 $B_1=5^\circ\text{C}/\text{min}$, $B_2=0.5^\circ\text{C}/\text{min}$, $B_3=$
 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 그리고 $B_0=0^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온속도를 달
 리하여 초전계수를 구하였다.

그림(3.2)는 30°C에서의 초전계수를 Wt%에 따라
 도사한 그림이다.

또한 온도에 따른 70, 80, 90Wt%시료의 초전계수는
 그림(3.3)과 같으며, matrix polymer인 PVA
 의 유리전이온도 ($T_g=85^\circ\text{C}$) 부근에서 GRAPH의 급격
 한 변화를 보이고 있음을 알수있다.

그림(3.4)는 PVA/PZT-4 3-0복합재료 film
 의 성능지수(p/ϵ_r)를 70, 80, 90Wt%에 대하여 온
 도에따라 도사한 것이다.

다음의 표(3.2) 강유전체 ceramic인 PZT-4의 성능지수
 를 기준으로 하여 이에대한 PVA/PZT-4 3-0복합재료
 성능지수의 비를 나타낸 것이다. 여기에서 세라믹의 비유전율을
 1400, 초전계수를 37[nC/cm²°C]로 하고, 이는 온도에 따라
 일정하다고 가정하여 계산한 값들이다.

또한 그림(3.5)는 70, 80, 90Wt%의 온도에 따른 비유
 전율의 관계를 도사한 것이다.

또한 그림(3.5)는 70, 80, 90 Wt % 시료에서 관측한 온
 도의 변화에 따른 유전율의 관계를 도사한 것이다.

4. 결론

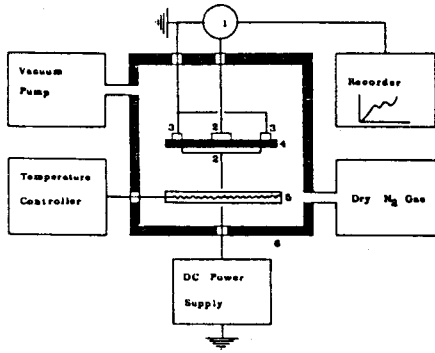
(1) matrix polymer 의 유리전이온도 부근에서 초전
 계수가 급격한 변화를 보이는 것은 PZT-4의 초
 전계수가 표(3.1)에서와 같이 1차효과(Prymary
 effect)와 2차효과(secondary effect)로 나
 누어 지며, 그 호는 서로 반대이고 유리전이온도 이
 하에서는 2차효과가, 그 이상에서는 1차효과가
 주로 나타나기때문으로 생각된다.

참고문헌

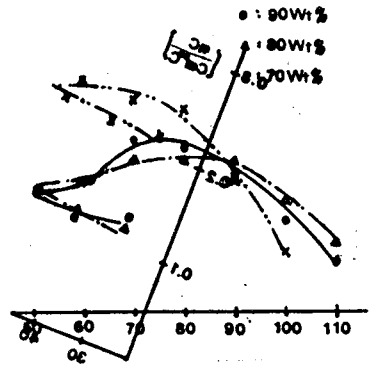
1. Polyvinyl Alcohol properties and Applications. Edited by C.A.FI
 NCH
2. Ferroelectrics. 1981, Vol. 33, pp.
 147-153, HIROKI YAMAZAKI and TOYO
 KI KITAYAMA
3. Ferroelectrics. 1986, Vol. 68, pp.
 109-114, E.C. GALGOCI, D.G. SCHREFFL
 ER, B.P. DEVLIN and J. RUNT
4. Ferroelectrics Letters. 1983, Vo
 l. 1, pp. 65-72
5. Ferroelectrics. 1981, Vol. 33, pp.
 139-146, A.S. BHALLA, R.E. NEWNHAM, L.
 E. CROSS and W.A. SCHULZE
6. J. App. PHYS. Vol. 37, No. 8, July 19
 66, GLENN A. BURDICK
7. 전기재료 중립연구. 1987, 김병홍외
8. Ferroelectrics. 1972, Vol. 3, pp. 3
 33-338, R.L. BYER and C.B. ROUNDY
9. J. App. Phys. 50(7), July 1979, A.S
 haulov, M. I. Bell, W. L. Smith

Tc	328°C	C	0.40 J/g°C
ϵ_r	1400	$p/\sqrt{\epsilon_r}$	99 nC/cm°C
P	37 nC/cm°C	$p/6C\epsilon_r$	0.0087 nCcm/J
σ	7.5 g/cm	$p/6C\sqrt{\epsilon_r}$	0.33 nCcm/J
p/ϵ_r	0.026 nC/cm°C		

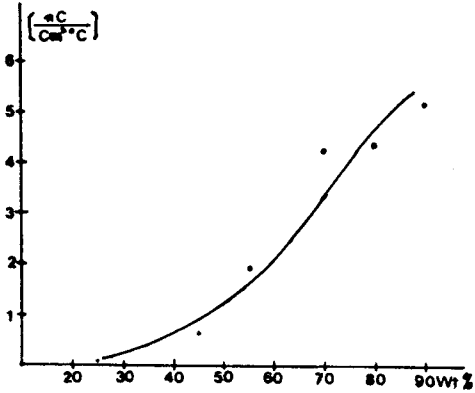
표(3.1) PZT-4의 물성



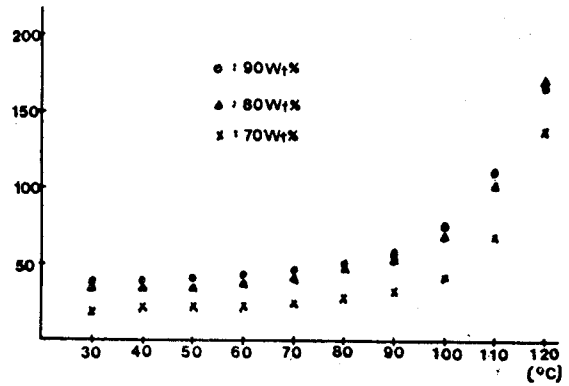
그림(3.1) TSC 및 초전류 측정에 대한 장치구성도



그림(3.4) 70, 80, 90Wt%시료의 성능지수 (p/εr)



그림(3.2) 30 °C에서의 초전계수



그림(3.5) 온도의 변화에 따른 유전율

표(3.2) PZT-4와 PVA/PZT-4복합재료의 성능지수비

70Wt%의 성능지수 비

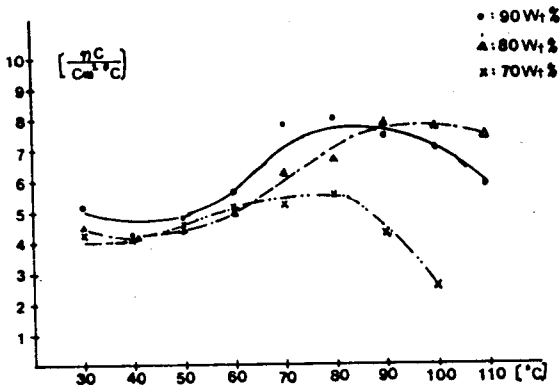
Temp. °C	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
성능 지수	8.3	7.9	8.3	8.7	7.9	7.6	4.9	2.3		

80Wt%의 성능지수 비

Temp. °C	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
성능 지수	4.5	4.5	4.5	4.9	5.7	5.7	5.7	4.2	2.6	

90Wt%의 성능지수 비

Temp. °C	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
성능 지수	4.9	4.2	4.5	4.9	6.4	6.1	4.9	3.4	1.9	



그림(3.3) 70, 80, 90Wt%시료의 온도에 따른 초전 계수