

# 성분에 따른 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 세라믹스의 Dynamic 초전 특성과 그 주파수 의존성

민경진, 윤영섭

인하대학교 전자재료공학과

Tel. 032-873-1345, Fax. 032-875-5882

## Dynamic Pyroelectric Properties and Their Frequency Dependences of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Ceramics with Various Compositions

Kyoung Jin Min and Yung Sup Yoon

Dept. of Electronic Materials and Devices Engineering, Inha University

Inchon 402-751, Korea

Tel. 032-873-1345, Fax. 032-875-5882

### Abstract

Pyroelectric properties of rhombohedral  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ceramics with various Zr/Ti ratios of 84/16, 87/13, 90/10, and 93/7 are investigated using dynamic method. The response characteristics of PZT samples are examined by considering frequency dispersion. Since the reorientation of the grain does not the influence on the increase of frequency at low frequency (2~200Hz), the maximum pyroelectric response can be obtained with the change of spontaneous polarization. However, the pyroelectric response of PZT samples could be reduced as the spontaneous polarization decreases due to the restrain of the reorientation of the grain with the increasing of frequency at high frequency (200~2000Hz). We have obtained the good pyroelectric response in the PZT sample having 84/16 Zr/Ti ratio, then the pyroelectric coefficient ( $\gamma$ ) and the figure of merit ( $F_V$ ) were  $17.3 \text{ nC/cm}^2\text{K}$  and  $2.28 \times 10^{-11} \text{ Ccm/J}$ , respectively. The noise equivalent power (NEP), the detectivity ( $D^*$ ) were  $1.21 \times 10^{-7} \text{ W/Hz}^{1/2}$  and  $8.26 \times 10^6 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ , respectively.

### I. 서론

모든 물체에서 방사되는 적외선을 기초로 하여 제작된 적외선 센서는 임의의 온도에서 사물을 감지하는 것이 가능하여 경보기 및 온도계 등의 시스템에 광범위하게 사용되고 있다. 적외선 센서는 적외선을 감지하는 모드에 따라 양자형과 열형 검출기로 나눌 수 있다. 특히, 열형인 초전형 적외선 센서는 초전체의 온도 변화에 따른 자발분극의 변화가 표면 전하를 생성시키는 초전 효과를 이용하는 것으로 상온에서 동작이 가능하고 냉각 시스템이 필요 없으며 파장의 의존성이 없는 장점을 가지고 있어 그 응용분야가 점차 확대되고 있다. 초전형 적외선 센서의 성능을 나타내는 중요한 특성들에는 초전계수 ( $\gamma$ ), 재료평가지수 ( $F_V$ ), 잡음등가전력 (NEP), 비검출능 ( $D^*$ ) 등이 있다. 이들 특성을 측정하는 방법에는 static 방법과 dynamic 방법이 있는데 static 방법은 시료에 직접적으로 온도를 가하여 온도 변화에 따른 초전 전류를 감지하는 것으로써 분극상태가 파괴되는 단점이 있다. 반면에, dynamic 방법은 외부에서 에너지가 인가될 때, 미소한 온도차에 의해 변화되는 자발분극을 초전응답으로 감지하는 것으로서 초전 물질의 분극 상태가 파괴되지 않는다는 장점을 가지고 있다.<sup>[1]</sup> 초전물질로 사용되는 여러 가지 물질 중 PZT 는 Zr/Ti 비에 따라 다양한 초전 특성을

나타낼 수 있고 특히, 능면체 구조를 갖는 PZT 는 상온에서 낮은 유전상수에 따라 높은 초전계수를 가지고 있어 초전형 적외선 센서에 응용될 수 있는 유망한 재료이다.<sup>[2-4]</sup>

본 연구에서는 Zr/Ti 비가 84/16, 87/13, 90/10, 93/7 이며 두께와 면적이 각각 200 μm 와 1cm<sup>2</sup> 인 PZT 세라믹스를 제작한 후, 응답 특성을 개선하기 위하여 시료 표면에 black-coating 처리를 하였다. 그 후, 흑체 (Black-body) 와 광학 초퍼를 이용하여 열전속 (thermal flux) 을 2~2000 Hz 범위까지 변화시키면서 dynamic 방법으로 초전 특성을 측정하여 초전형 적외선 센서로의 응용 가능성을 조사하였다.

## II. 이론적 배경

흡수된 radiation 이 주파수 (Ω) 와 진폭 (F<sub>0</sub>) 을 가지고 초전 소자에 공간적으로 작은 온도 증가 (θ) 를 야기하므로, 그에 따른 열 방정식은 다음과 같다.<sup>[5]</sup>

$$\frac{d}{dt}(H\theta) + G\theta = \eta F(t) \quad (1)$$

여기서, H = H<sub>0</sub>A<sub>0</sub>d 는 체적 비열, θ 는 초전 소자의 평균온도증가, G = G<sub>0</sub>A<sub>0</sub> 는 열적 conductance , η 는 초전 소자의 흡수율, F(t) = F<sub>0</sub>A<sub>0</sub>e<sup>jΩt</sup> 는 열전속으로 초퍼와 시료의 거리차에 따라 변화되는 파라미터이다.

전기 소자에 흐르는 전류와 초전 전류가 동일하다고 가정하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d(UC_{cr})}{dt} + \frac{U}{R_{cr}} = \frac{dP_s}{d\theta} \cdot \frac{d\theta}{dt} \quad (2)$$

여기서 C<sub>cr</sub> 과 R<sub>cr</sub> 은 시료의 캐패시턴스와 저항이다.

식 (1) 의 해와 식 (2) 를 연립하면 초전 전압응답의 일반해를 구할 수 있다.

$$U = \frac{\eta \eta F_0 A_0 R_0}{\sqrt{G_0^2 + (\Omega H_0 d)^2} \sqrt{1 + (\Omega C_0 R_0)^2}} \quad (3)$$

여기서, Ω = 2πf, C<sub>0</sub> = C<sub>cr</sub> + C<sub>in</sub>, R<sub>0</sub><sup>-1</sup> = R<sub>L</sub><sup>-1</sup> + R<sub>cr</sub><sup>-1</sup> + R<sub>in</sub><sup>-1</sup> (C<sub>in</sub> 과 R<sub>in</sub> 은 각각 측정 회로의 입력 캐패시턴스와 입력 저항), G<sub>0</sub> = 4π η σ T<sub>0</sub><sup>3</sup>, σ = 5.667 × 10<sup>-8</sup> W/m<sup>2</sup>K<sup>4</sup> 는 스테판-볼츠만 상수, d 는 초전 소자의 두께이다.

전압 응답의 일반해로부터 초전계수를 구하면 다음 식으로 기술할 수 있다.

$$\gamma = \frac{U \sqrt{G_0^2 + (\Omega H_0 d)^2} \sqrt{1 + (\Omega C_0 R_0)^2}}{\eta A_0 F_0 R_0 \Omega} \quad (4)$$

식 (3) 의 전압 응답을 시료의 면적에 입사되는 열전속으로 나누면 전압 감도 (voltage responsivity) 를 얻을 수 있다.

$$R_V = \frac{\eta \eta R_0}{\sqrt{G_0^2 + (\Omega H_0 d)^2} \sqrt{1 + (\Omega C_0 R_0)^2}} \quad (5)$$

NEP (Noise Equivalent Power) 는 센서 잡음과 동일한 출력 신호를 주기 위해 필요한 열전속을 의미하며, 그에 대한 수식은 다음과 같이 정의된다.

$$NEP = \frac{U_n}{R_V \sqrt{Hz}} = \frac{2 F_0 A_0 \sqrt{k T_s R_0}}{U_{p,r}} \quad (6)$$

U<sub>n</sub> 은 출력의 잡음 전압이고, T<sub>s</sub> 는 주위 온도이다.

비검출능 (detectivity) D\* 은 센서의 성능을 정의하는 S/N 비를 나타낸다.

$$D^* = \frac{\sqrt{A_0}}{NEP} \quad (7)$$

## III. 실험 방법

정량의 분말을 mixing pot 에 넣어 mixing 용 zirconia ball 과 물의 혼합비를 1:1 로 만들어 ball mill 에서 slurry 상태로 4 시간 동안 혼합하였고, 160 °C 로 건조되었다. 하소는 건조된 분말을 furnace 에서 1000 °C 까지 4 시간 유지시켰다. 하소가 끝난 분말은 mixing 과 같은 단계를 거쳐 건조시켰다. 분말 15g 을 성형 mold (19mm × 19mm × 30mm) 에 charge 한 후, 1 ton/cm<sup>2</sup> 의 press 로 압력을 가했다. 소결은 1000 °C 온도에서 2.2 °C/min, 1230 °C 온도에서 1.9 °C/min 의 속도로 승온하여 1230 °C 로 1 시간 30 분 동안 유지한 후 2.75 °C/min 속도로 냉각하였다. Poling 은 일정한 두께로 slicing 하여 소체 뒷면에 전극을 입히고 120 °C 로 가열한 silicone oil 속에서 4 KV/mm 의 전계를 15 분 동안 인가되었다. 160 °C 로 12 시간 동안 열처리후에 앞·뒷면의 전극을 제거하고 200 μm 의 두께로 연마하여 애칭하였다. copper 를 먼저 입히고 그 위에 silver 를 증착하였다. 1cm × 1cm 의 size 로 dicing 하였다. 응답 특성을 개선시키기 위하여 열전속이 입사되는 시료 표면을 black-coating 하였다. 측정

회로의 저항 R 은 100 KΩ 으로 고정되었다. 부하 저항 R<sub>L</sub> 은 17.3 GΩ 으로 구성되어, 시료와 JFET (KP 303A) 소스 폴로워 회로에 병렬로 연결하였다.

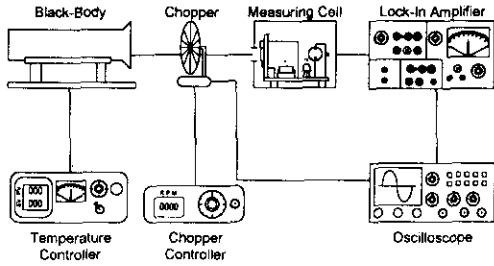


Fig. 1. Schematic diagram of measuring system

Fig. 1 의 측정 시스템에 대한 동작 원리는 다음과 같다. 흑체로부터 나오는 열선속이 초전 소자에 입사되는 광원으로 사용되었다. 초퍼의 회전에 의해 cooling 과 warming 을 반복하여 초전 소자에 입사되는 열선속이 작은 온도 변화를 야기시켜 분극을 변화시키는 원인이 된다. 이러한 변화로 발생하는 초전 신호가 lock-in amplifier (124A) 와 오실로스코프 (Tektronix 2445A) 에 측정되었다. 이때 lock-in amp. 의 초퍼 주파수는 광학 초퍼 (SR 540) 와 동일한 파장을 가지며, 그에 따른 초전 특성을 조사하였다.

#### IV. 결과 및 논의

Zr/Ti 비가 84/16, 87/13, 90/10, 93/7 인 4 개의 시료에서 측정된 전압응답을 Fig. 2 에 나타내었다. Fig. 2 에서 보듯이, 각각 5, 5, 4, 4 Hz 의 주파수에서 최대 응답을 나타낸 후, 그 이후의 주파수에서 서서히 감소하는 특성을 나타내었다.

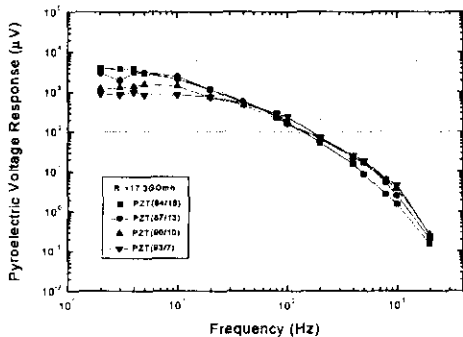


Fig. 2. Frequency variation of pyroelectric voltage for a various Zr/Ti ratios

주파수 분산을 고려하지 않을 경우, 분극의 크기는 전계 방향에 의존하지만 주파수 분산을 고려하게 되면, grain 운동에 따른 분극 변화에 의존하는 응답 특성을 얻을 수 있다. 저주파 (2~200 Hz) 영역에서 grain 의 재배향 (re-orientation) 은 ΔT 의 속도 (주파수 증가에 따른 열선속의 속도) 에 비해 큰 차이가 없으므로, 시료내의 분극들이 자유로이 움직여서 분극량을 최대로 만든다. 반면에 고주파 (200~2000 Hz) 영역에서 grain 의 재배향은 ΔT 의 속도를 따라가지 못하므로, 재배향이 억제되어 분극의 변화량을 감소시켜 응답이 감소하는 원인이 된다.

주파수 변화에 따른 열선속이 시료에 입사될 때, 두께의 증가에 따라 투과되는 신호가 그만큼 작아지므로 응답 특성의 값이 작아지게 된다. 또한 면적의 증가는 잠음 성분을 증가시키므로 주파수가 증가할수록 전압응답의 측정값은 작아지므로 잠음동가전력과 비감출능도 작은 값을 가지게 된다.

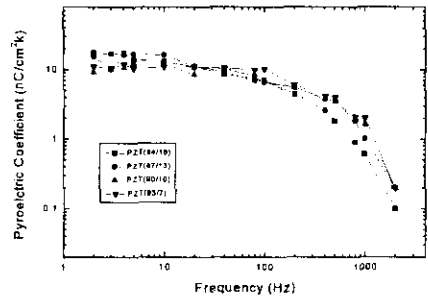


Fig. 3. Frequency dependence of the pyroelectric coefficient of the PZT ceramics

초전계수 (γ) 는 Fig. 3 에서 보듯이, 주파수 증가에 따라 변화되는 전압응답에 의존적인 특성으로 나타난다. Zr/Ti 비가 84/16 인 시료에서 얻어지는 초전계수는 식 (4) 를 이용하여 17.3 nC/cm<sup>2</sup>K 의 값으로 얻어졌다. 앞에서 설명된 주파수 분산의 특성을 적용하면, 저주파에서는 grain 의 재배향이 자유로워짐에 따라 분극량의 변화로 최대 자발분극이 얻어진다. 고주파에서 grain 재배향의 억제는 분극의 감소를 야기시키고, 이는 주파수에 의존적인 특성을 보이므로 주파수 증가에 따라 서서히 감소하는 것을 알 수 있다.

4 가지 조성에 따른 시료의 재료평가지수는 식 F<sub>v</sub> = γ/ε<sub>r</sub>H<sub>0</sub> 를 이용하여, 각각 2.28, 2.14, 1.4, 1.57 × 10<sup>-11</sup> C cm/J 의 값으로 얻어졌다. 또한, 전압감도 (voltage responsivity) R<sub>v</sub> 는 식 (5) 를 이용하여 각각 4, 3, 1.2, 1.34 V/W 의 값으로 얻어졌다.

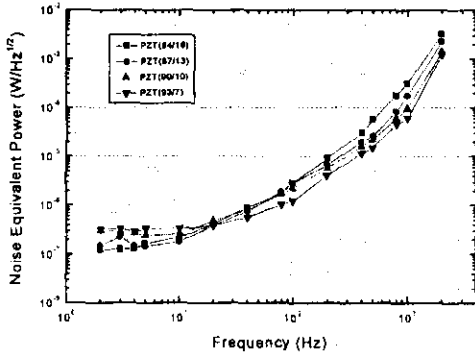


Fig. 4. Frequency dependence of Noise Equivalent Power (NEP)

잡음등가전력 (Noise Equivalent Power) 은 센서의 잡음 출력과 신호 출력이 같게 될 때, 센서의 최소 적외선 세기를 나타내므로 NEP 보다 작은 입사광은 잡음에 묻혀 측정할 수 없고, 값이 작을수록 우수한 초전 특성을 나타낸다. 식 (6) 의 수식으로부터, 측정되는 전압응답에 반비례하는 특성을 보이고, 면적과 두께에 의존한다. Fig. 4 에서 보듯이, 잡음등가전력은 PZT 의 조성에 따라  $1.21 \sim 2.87 \times 10^{-7} \text{ W/Hz}^{1/2}$  사이의 값을 나타내었다.

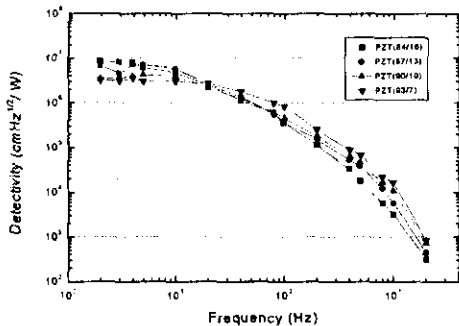


Fig. 5. Frequency response of detectivity with various compositions

비검출능 (Detectivity)  $D^*$  은 식 (7) 에서 나타냈듯이, 면적으로 규격화되어 있기 때문에 재료 자체의 검출 기능을 비교하기에 가장 적합한 초전 특성이다. Fig. 5 에서 보듯이, 비검출능 값은 PZT 의 조성에 따라  $8.26 \sim 3.16 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$  사이의 값을 나타내었다. 식 (7) 로부터, 비검출능이 시료의 면적에 상당히 의존적임을 알 수 있다.

## V. 결론

Zr/Ti 비가 84/16, 87/13, 90/10, 93/7 인 능면체 구조를 갖는  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  세라믹스를 주파수 분산의 특성으로 고려하여 dynamic 방법에 의해 초전 특성을 조사하였다. 주파수 분산의 관점에서 전압응답은 저주파 영역에서 grain 의 재배향이 자유로워짐에 따라 분극이 변화되어 최대 응답으로 얻어졌다. 고주파 영역에서는 grain 의 재배향이 주파수 증가에 따라 분극의 변화량이 억제되므로, 자발분극이 감소하여 응답이 감소하게 된다. 결과적으로, 초전계수 또한 감소한다. Zr/Ti 비가 84/16 인 시료에서 가장 우수한 초전 특성을 얻을 수 있었으며 이때, 초전계수와 재료평가지수가 각각  $17.3 \text{ nC/cm}^2\text{K}$ ,  $2.28 \times 10^{-11} \text{ Ccm/J}$  이고 잡음등가전력, 비검출능은 각각  $1.21 \times 10^{-7} \text{ W/Hz}^{1/2}$ ,  $8.26 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$  으로 나타났다. 위에서 얻어진 잡음등가전력과 비검출능은 reference 값과 비교하여 약 100 배 정도 작은 값을 가진다. 이는 식 (6) 과 (7) 에서 보듯이, 면적  $A_0$  과 두께  $d$  에 의존적인 특성을 지니기 때문이다. 변조 주파수에 따른 열전축이 시료에 입사될 때 두께 ( $d = 200 \mu\text{m}$ ) 가 비교적 크므로 투과될 수 있는 신호의 양이 그만큼 작아져 응답 특성의 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 면적 ( $A_0 = 1 \text{ cm}^2$ ) 이 크므로, 잡음 또한 증가하게 되어 실제 측정되는 초전 응답이 감소하게 된다.

초전 특성을 개선하기 위해서는 면적과 두께가 작은 시료의 제작이 필요하고, 시료의 열적 conductance 를 최소화하여 초전응답을 증가시켜야 한다.

## 참고 문헌

- [1] A. G. Chynoweth, J. Appl. Phys., vol. 27, pp. 78~84 (1956)
- [2] B. Noheda, N. Duan, N. Cereceda and J. A. Gonzalo, J. Kor. Phys. Soc., vol. 32, pp. S256~S259 (1998)
- [3] Yuhuan Xu, Ferroelectric Materials and Their Applications, North-Holland, Amsterdam, pp. 101~162 (1991)
- [4] K. Yao, L. Zhang and X. Yao, J. Am. Ceram. Soc., vol. 81, pp. 1571~1576 (1998)
- [5] M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford, pp. 559~566 (1979)