Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 17, No. 12, p. 1314, December 2004.

논 문 17-12-10

PMS-PZT계 강유전 재료의 분극과 전기적 특성

Polarizations and Electrical Properties of PMS-PZT Ferroelectric Materials

김종령[1,a], 김현식[2], 이해연[2], 오영우[1]
(J. R. Kim[1,a], H. S. Kim[2], H. Y. Lee[2], and Y. W. Oh[1])

Abstract

The rosen types of piezo-transformers were prepared and electrical properties were investigated in order to establish the optimum parameters in the process of polarization for ferroelectric materials. Polarization was readily originated with increasing the external energy such as an applied voltage, time, and temperature so that the planar coupling factor and voltage gain were saturated under the conditions of over 140 ℃, applied voltage and time of 4 kV/mm and 3 minutes respectively. The empirical equation for domain rotation probability, which was in proportion to square of an applied voltage and temperature and square root of time, as functions of the above parameters was defined.

Key Words : Ferroelectrics, Polarization, Planar coupling factor, Domain rotation probability

1. 서 론

강유전재료로 제조되는 압전변압기는 구동부에 고유 공진주파수를 인가하면 전왜-압전효과에 의해서 강한 기계적 진동이 일어나고 전하가 발생하여 발전부에 높은 전압이 유기된다[1]. 이 압전변압기의 에너지변환 특성은 PZT계열의 원료 특성에 원천적으로 지배된다. 즉, 압전변압기에 사용되는 압전재료는 전기-기계 결합계수(k_p)와, 전기기계 변환 과정에서의 에너지 손실에 대한 척도가 되는 기계적 품질계수(Q_m)가 커야 한다[2].

그러나 이와 같은 조건을 충족하는 원료를 사용하더라도 제조공정에서 정밀하게 제어되지 않으면 원료자체의 압전-전왜 특성을 발휘하지 못한다. 특히 분극(Polarization) 과정에서 인가전압과 유지시간 및 온도 등의 변수들에 대한 조건이 확립되어야 원료자체의 특성이 발현될 뿐만 아니라, 가능한 낮은 인가전압과 유지시간 및 온도 조건을 확립해야만 제조단가의 상승을 방지할 수 있다.

이 분극(Polarization)은 180 °의 도메인과 90 ° 의 도메인이 회전하여 전압이 제거되어도 스핀의 배열이 그대로 유지되어야 하는데, 높은 전압에서 재료가 파괴될 수 있으므로 최소의 전압과 시간으로 최상의 분극이 이루어지도록 유도해야 한다[3,4]. 일반적인 PZT계 압전재료의 분극조건은 110 ℃ 내외의 온도에서 3 kV/mm의 전압으로 약 30분간 유지하는 것으로 알려져 있는데, 30분의 유지시간은 생산성을 저하시키는 주된 요인으로 작용하고 있고, 원료자체의 압전특성이 발현되지 않는 경우가 종종 발생할 뿐만 아니라 체계적인 연구가 이루어지지 않은 상태이다.

그리고 분극과정의 고찰을 위한 압전변압기의 형태는 수직방향과 수평방향의 전극이 모두 형성되어 있어 180 °의 도메인과 90 ° 도메인의 회전을 모두 관찰할 수 있고, 수직방향의 전극과 수평방향 전극의 경계면에서 발생하는 절연파괴현상 등에 대한 관찰이 가능한 Rosen type이 가장 적절하다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 일반적으로 압전변압기용

1. 경남대학교 재료공학과
(경남 마산시 월영동 449)
2. (주)매트론 기술연구소
a. Corresponding Author : jrkim@mattrone.com
접수일자 : 2004. 8. 6
1차 심사 : 2004. 9. 23
2차 심사 : 2004. 11. 9
심사완료 : 2004. 11. 11

으로 가장 많이 이용되고 있는 PMS-PZT (0.05 $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$-0.95$Pb(Zn_{1/3}Ti_{2/3})O_3$)계 원료로 Rosen 형의 압전변압기를 제조하여 분극 공정에서 제어되는 인가전압, 유지시간 및 온도 변수들에 대한 최적의 조건을 확립하여 우수한 특성과 제조단가의 저하 및 생산성을 증대시킬 수 있는 조건을 확립하고, 이를 바탕으로 각 변수들에 의한 분극 확율에 대한 실험식을 유도하여 분극공정의 변수들을 체계화 하고자 한다.

2. 실 험

강유전재료의 분극조건 확립을 위한 각 변수들에 대한 분석을 위해 PMS-PZT계 압전 원료를 사용하였다. 사용된 원료는 1500의 기계적 품질계수 (Mechanical quality factor, Q_m)와 0.6의 전기-기계 결합계수(Planar coupling factor, k_p)를 가지는 상용원료로써 표 1에 본 연구에서 사용한 원료의 물리적 특성을 나타내었다. 본 연구에서 분극공정을 확립하기 위해 제조한 압전변압기의 샘플은 과립화된 원료를 1.5 ton/cm^2의 압력으로 일축가압성형하고 1180 ℃에서 2시간 동안 소성하였다.

그리고 소결체를 10×3×1 mm^3의 크기로 가공하고, Rosen형 변압기의 형태로 Ag전극을 실크 스크린법으로 인쇄하였으며, 700 ℃에서 30분간 열처리하였다.

전극 처리된 압전 소결체는 단자에 의한 진동이나 응력으로 인한 진동의 감쇄를 방지하기 위해 직경 0.1 mm의 미세한 동선을 사용하여 단자를 인출하였고, 전기절연특성이 우수한 실리콘 오일 내에서 분극처리 하였다. 이때 실리콘 오일의 온도는 110~150 ℃ 범위로 10 ℃ 단위로 변화시켰으며, 인가전압은 3~5 kV/mm 범위에서 변화시켰으며, 일정한 분극전압에서 1~12분 동안 유지시키며 분극처리 하였다.

압전변압기의 특성평가는 Impedance Analyzer (Agilent, 4294A)를 이용하여 공진주파수, 임피던스 등에 대해 관찰하였고, 파형발생기(Agilent, 33120 A)와 오실로스코프(Agilent, 54622D)를 이용하여 10 MΩ의 부하에서 전압이득 특성과 입력전류 등을 측정하였다. 그리고 특성평가결과를 바탕으로 최적의 조건을 산출하고, 이들 결과를 이용하여 분극공정의 모든 변수를 포함하는 분극확률에 대한 관련식을 유도하였다.

표 1. 원료의 압전 및 물리적 상수.

Table 1. Piezoelectric and physical constant of material.

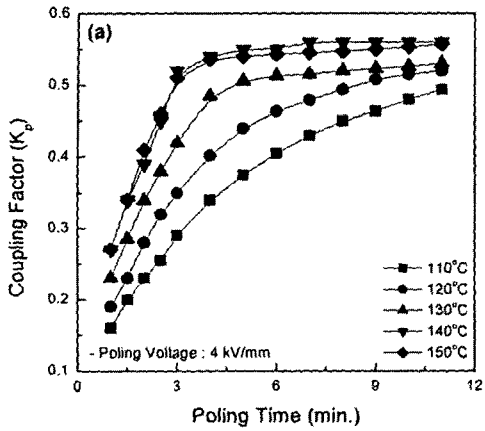
symbol	values	symbol	values
k_p	0.6	ε	1300
k_{31}	0.36	tanδ	0.3 %
k_{33}	0.7	σ	0.29
d_{31}	-129	ρ	7.9 g/㎤
d_{33}	293	T_c	310
Q_m	1500	D	12 ㎛

3. 결과 및 고찰

그림 1은 분극처리 온도와 인가전압에 따른 전기-기계 결합계수(Planar coupling factor, k_p)의 변화를 분극시간에 대해 나타낸 것으로써, 그림 1(a)에서 온도가 증가할수록 최대의 k_p에 이르는 시간이 감소하였다. k_p의 포화점을 곡선상의 변곡점으로 간주했을 때, 절연유의 온도가 110 ℃에서는 10분 이내에 포화점이 나타나지 않아 일반적인 PZT계 원료의 분극시간이 110 ℃ 내외에서 약 30분이라는 기존의 보고와 부합하는 결과로 나타났고, 절연유의 온도가 140 ℃ 이상에서는 3분의 유지시간만으로 전기기계 결합계수는 포화점에 이르렀다. 그리고 최대의 k_p는 약 0.56으로 나타났는데 0.6의 k_p를 가지는 원료를 사용한 것을 감안했을 때 k_p가 감소한 것을 알 수 있다. 이는 성형 및 소성 공정에서 발생하는 재료결함과 분극 시 90 ° 도메인이 재배열될 때 발생하는 미세결함 및 손실로 인해 에너지의 흡수와 탄성파의 분산이 발생하여[5] 경진동 모드의 전기-기계 결합계수를 감쇠시켰기 때문으로 판단된다. 또한 그림 1(b)에서는 포화점에 이르는 시간은 그림 1(a)의 결과와 유사한 결과로 나타내고 있으며, 3 kV/mm 이상의 인가전압에 대해서는 포화 시간과 포화 k_p가 명확하게 나타나지만 인가전압이 2 kV/mm 이하에서는 거의 직선적 거동을 나타내어 포화에 이르기 위해서는 보다 높은 에너지가 필요한 것으로 나타났다. 그리고 인가전압이 2 kV/mm와 3 kV/mm 사이에서 나타나는 k_p 변화곡선의 상이한 형상과 k_p 값의 높은 차이는 3 kV/mm가 PMS-PZT 재료의 임계전압임을 알 수 있다.

그림 2는 분극전계에 따라 10분 동안 분극처리한 시편의 전압이득을 폴링 온도에 대해 나타낸

것이다. 그림 2(a)는 분극전계에 따른 전압이득을 분극온도에 대해 나타낸 것으로써, 분극전계가 증가할수록 전압이득은 증가하여 일정 전계 이상에서는 포화되어 변화하지 않았다.



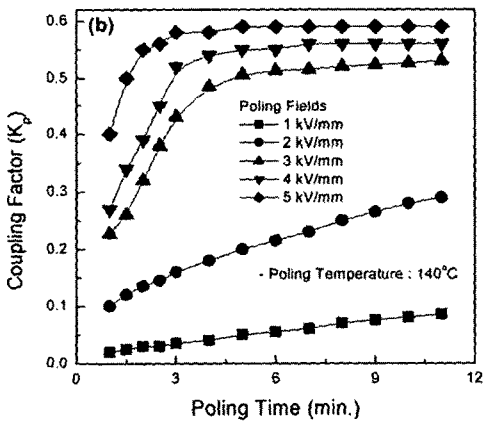
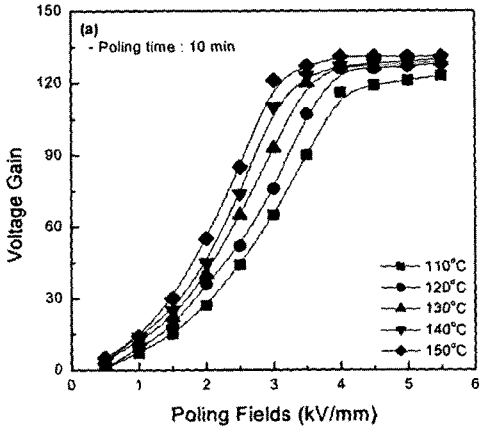


그림 1. 분극시간에 따른 k_p 변화 : (a) 온도변화, (b) 인가전압 변화.

Fig. 1. Change of k_p as functions of poling times for : (a) change of temperatures, (b) change of applied fields.

130 ℃의 분극처리 온도에서 포화전계는 3.5 kV/mm,, 140 ℃, 150 ℃에서는 3 kV/mm이었고, 분극처리 온도가 120 ℃ 이하에서는 4 kV/mm이었다. 압전재료의 분극은 일반적으로 분극전계 또는 온도 등의 외부 에너지가 증가함에 따라 90 ° 도메인과 180 ° 도메인의 재배열 비율이 증가함으로서 전기-기계 결합계수(k_p)가 증가하여 전압이득이 증가하는데 그림 2는 이와 동일한 결과를 나타내는 것이다.



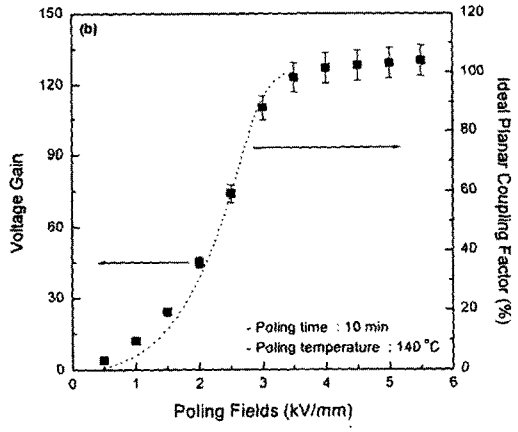


그림 2. 분극전계에 따른 전압이득 변화 : (a) 온도변화, (b) 계산값과 측정값 비교.

Fig. 2. Change of voltage gain as functions of poling fields for : (a) change of temperatures, (b) compared real with measured value.

그리고 이와 같은 PMS-PZT 강유전재료의 전기-기계결합계수 또는 전압이득은 인가전계와 온도의 세제곱에 비례하는 식 (1)과 같이 수식화되어 예상되어 질 수 있는데[3], 그림 2(b)는 식 (1)에 의해 계산된 도메인의 회전확률(k)와 압전변압기의 전압

이득을 나타낸 것으로써, 수식에 의한 도메인의 회전확률 값과 압전변압기의 전압이득 결과가 거의 동일한 경향을 나타냄을 알 수 있다. 즉 분극전계와 온도변수에 대한 분극정도 또는 전압이득의 경향을 식 (1)을 이용하여 예상할 수 있다. 하지만 식 (1)은 분극전계와 온도변수에 대해 분극결과를 예상할 수 있지만 분극시간의 변수가 배제되어 있는 것이 단점이다.

$$k = 26(\frac{E}{2})^3 \cdot (\frac{T}{135})^3 \quad (1)$$

K : Domain rotation probability (%)
E : Poling fields (kV/mm)
T : Temperature (℃)

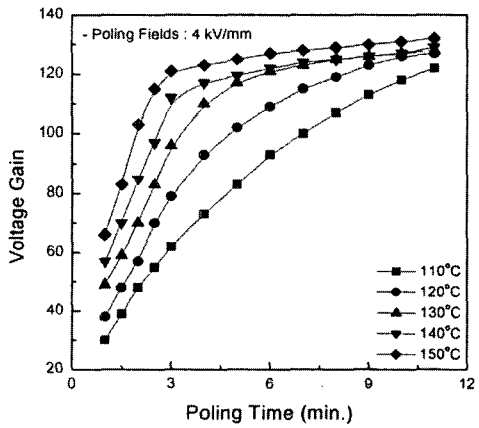


그림 3. 분극시간과 온도에 따른 전압이득 변화.
Fig. 3. Change of voltage gain as functions of Poling times and temperatures.

그림 3은 4 kV/mm의 분극전계에서 유지시간에 따른 전압이득을 온도에 따라 각각 도시한 그림으로써, 분극전계에서의 유지시간과 온도가 증가함에 따라 전압이득은 증가하였다.

그리고 110 ℃에서는 그림 2와 같이 전압이득의 포화점이 나타나지 않았고, 140 ~ 150 ℃에서는 3분의 유지시간으로 전압이득은 포화되어 그 이후에는 일정한 경향을 나타내었다. 이것은 그림 1과 그림 2의 결과와 일치하는 결과라고 할 수 있으며, 140 ~ 150℃ 온도범위에서 4 kV/mm의 분극전계로 3분간 처리하면 압전재료의 압전상수와 최대 전압이득을 얻을 수 있어 우수한 특성발현과 생산성 향상을 동시에 달성할 수 있을 것으로 보인다.

그림 4에서 그림 6은 분극공정의 각 변수에 대해 도메인의 회전확률 즉, 분극확률을 나타낸 것으로써, 식 (2)에 의해서 산출된 값이다. 식 (2)는 분극공정에서 요구되는 변수 즉, 인가전계, 온도, 시간 등에 의해 구성된 것으로써, 위의 그림 1에서 그림 4의 결과와 기존의 도메인 회전에 의한 분극확률 이론인 식 (1)에 분극 시간의 변수를 첨가하고 실제 실험결과에 부합되도록 변형하여 수식화한 것이다. 도메인의 회전확률은 인가전계와 온도의 제곱에 비례하고 시간의 제곱근에 비례하며, 그림 1의 결과와 같이 분극 전계가 주된 인자로 작용하고 있다. 그러나 식 (2)의 결과는 그림 1부터 그림 3에서 포화점 전 즉 변곡점 이전의 직선적 거동을 나타내는 범위에서만 적용될 수 있다. 포화점 이후의 범위를 포함하는 전 범위에 대한 실험식은 식 (1)과 같이 인가전계와 온도의 세제곱으로 표현될 수는 있으나[3], 시간변수가 첨가되면 오차율이 증가하여 현재까지는 적용시킬 수 없었으며, 이에 대해서는 지속적인 연구가 요구된다.

$$K = 11(\frac{E}{2})^2 \cdot (\frac{T}{135})^2 \cdot \sqrt{t} \quad (2)$$

K : Domain rotation probability (%)
E : Poling fields (kV/mm)
T : Temperature (℃)
t : time (min.)

그림 4와 그림 5는 분극시간에 온도에 따른 도메인의 회전확률과 분극온도와 인가전계에 따른 도메인의 회전확률 변화를 각각 나타낸 것이고, 그림 6은 분극시간과 인가전계에 따른 도메인의 회전확률 변화를 나타낸 것이다. 이들 그림에서 4 kV/mm의 전계로 90 % 이상의 도메인 회전확률 즉, 분극을 통한 전압이득을 얻기 위해서는 4 ~ 10분의 유지시간이 요구되고, 3분의 유지시간으로 분극을 이루기 위해서는 모든 온도범위에서 4 kV/mm 이상의 전계가 요구됨을 알 수 있다.

그림 7은 분극시간에 따른 전기기계 결합계수의 이론치와 측정치를 각 온도에 대해 나타낸 것으로, 포화점 이전의 직선적 거동을 나타내는 지점에서 식 (2)에 의한 결과치와 실험에 의한 결과치가 서로 오차율 범위 내에서 일치하고 있는 것을 볼 수 있다.

따라서 그림 4 ~ 그림 6과 같은 식 (2)에 의한

결과는 PMS-PZT 강유전체의 분극실험에서 원하는 조건으로 선택하여 실행할 수 있으며, 실험을 통하지 않고서도 각 분극공정에 의한 특성을 예측할 수 있어 연구개발 및 응용과정에서의 효율성 및 경제성을 극대화할 수 있을 것으로 판단된다.

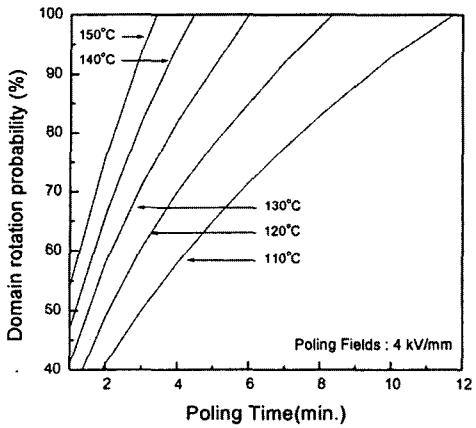


그림 4. 폴링온도와 시간에 따른 도메인 회전확률 변화.

Fig. 4. Change of domain rotation probability as functions of poling temperatures and times.

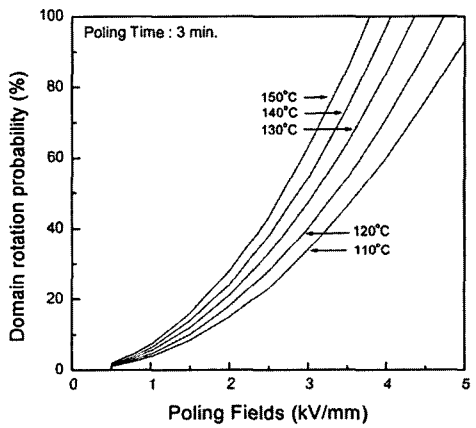


그림 5. 분극온도와 인가전계에 따른 도메인 회전확률 변화.

Fig. 5. Change of domain rotation probability as functions of poling temperatures and applied fields.

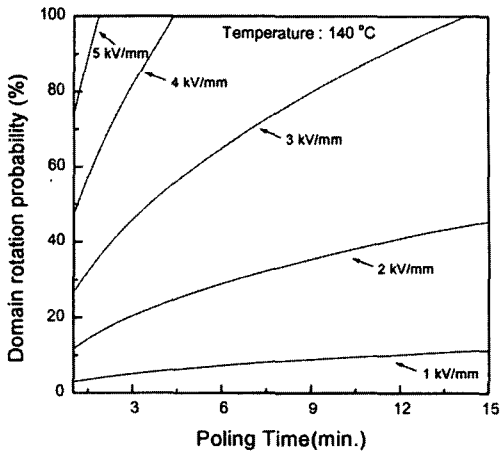


그림 6. 분극시간과 인가전계에 따른 도메인 회전확률 변화.

Fig. 6. Change of domain rotation probability as functions of poling times and applied fields.

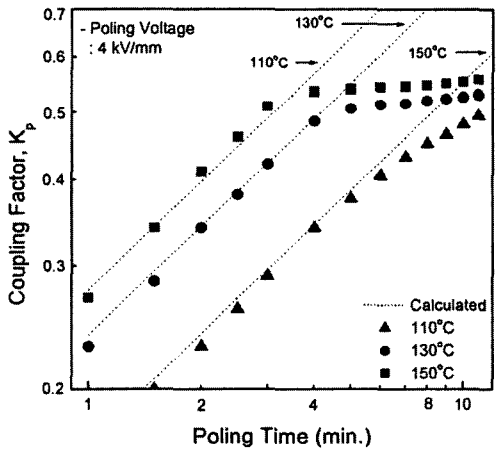


그림 7. 분극시간과 온도에 따른 전기기계 결합계수의 이론치와 측정치.

Fig. 7. Ideal and measured value of Planar coupling factor as functions of poling times and temperatures.

4. 결 론

압전변압기 및 압전소자의 분극공정에서 제어되는 인가전압, 유지시간 및 온도 변수들에 대한 최

적화를 유도하기 위한 본 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조공정에서 나타난 결함과 분극 시 180 °와 90 °의 도메인이 재배열될 때 발생하는 미세결함 및 손실로 인해 에너지의 흡수와 탄성파의 분산이 발생하여 경진동 모드의 전기기계 결합계수가 감소하였다.
2. PMS-PZT계 압전재료는 분극전계, 온도 및 유지시간 등의 외부 에너지가 증가함에 따라 도메인의 재배열 비율이 증가하여 전압이득은 증가하지만 일정 에너지 이상에서는 전압이득이 포화되는데, 140 ℃ 이상의 온도에서 4 kV/mm의 분극전계로 3분 이상 분극시키는 것이 경제적 및 생산적으로 가장 적합한 것으로 판단되며, 이 경우 최대 전압이득을 얻을 수 있다.
3. $0.05Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$-$0.95Pb(Zn_{1/3}Ti_{2/3})O_3$ 조성의 PMS-PZT계 원료로 제조된 압전변압기에서 인가전계, 온도, 시간 등의 분극공정에서 요구되는 변수에 대한 도메인 회전확률(분극확률)의 실험식을 확립할 수 있었고, 도메인 회전확률은 인가전계와 온도의 제곱에 비례하고 시간의 제곱근에 비례하였다.

참고 문헌

[1] 정수태, 최상수, 조상희, "장방형 압전 세라믹 변압기의 전극형상이 전기적특성에 미치는 영향", 한국전기전자재료학회지, 10권, 6호, p. 562, 1997.

[2] 이동균, 윤석진, 김현재, "PMS-PZT, PMN-PZT계 세라믹스를 이용한 압전변압기의 특성", 한국전기전자재료학회지, 13권, 3호, p. 220, 2000.

[3] M. Sayer, B. A. Judd, K. EI-Assal, and E. Prasad, "Poling of piezoelectric ceramics", Journal of the Canadian Ceramic Society, Vol. 50, No. 3, 1981.

[4] 김현식, 김종령, 허정섭, 오영우, 박혜영, "PMS-PZT계 압전재료의 분극공정에 대한 연구", 대한전기학회 하계학술대회 논문집 C권, p. 1609, 2004.

[5] Hoy-Seung Jeong, Byung-Cheul Chol, In-Ho Im, and Chang-Yup Park, "Parallel driving of piezoelectric transformers", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 38, No. 9A, p. 5166, 1999.

[6] 임인호, 김성진, 이수호, 홍재일, "DC-DC 컨버터용 압전세라믹의 분극전계에 의한 전기적 특성", 한국전기전자재료학회지, 12권, 12호, p. 1133, 1999.

[7] 정수태, 조상희, "적층 압전변압기의 전기적 특성", 한국전기전자재료학회지, 9권, 2호, p. 138, 1996.

[8] 박순태, 정수태, 이종헌, "PZT계 압전변압기의 공진특성과 전기적 성질", 한국전기전자재료학회지, 8권, 1호, p. 27, 1995.

[9] J. H. Belding and M. G. Mc Laren, "Behavior of modified lead zirconia - lead titanate piezoelectric ceramics under high electric fields", Ceram. Bull., Vol. 49, No. 12, p. 1025, 1970.