

화재감지센서용 PZN-PSS-PZT계 초전재료의 전기적 특성에 미치는 MnO₂ 첨가제의 영향

Effect of MnO₂ additive on the electrical characteristics of PZN-PSS-PZT Pyroelectric materials for the fire detector

金 龍 赫*
Kim, Yong-Hyuk
白 東 鉉**
Baek, Dong-Hyun
崔 洵 壽***
Choi, Il-Soo

Abstract

In this study, the effect of MnO₂ additive on the electrical characteristics of PZN-PSS-PZT Pyroelectric materials for the fire detector was studied.

PZT ceramics used in this experimental is a composite system [Pb(Zn_{1/3} Nb_{2/3})O₃+Pb(Sn_{1/3} Sb_{2/3})O₃+PbTiO₃+PbZrO₃].

The dielectric constants and dissipation factors decrease as MnO₂ concentration increases. At the MnO₂ 0.5(wt%), Pyroelectric coefficient shows 8(10⁻⁸C/cm²C) which has the highest value among other additive contents.

It is found that output voltage shows maximum peak at MnO₂ 0.7(wt%) is associated with the higher pyroelectric coefficient and lowered dielectric constant.

Key Word : dielectric constants, pyroelectric coefficient

1. 서 론

초전형 적외선 센서는 흑체 방사 이론을 기초로 한 적외선 방사에너지 흡수에 의해 발생하는 온도

변화를 검출하는 소자로서 세라믹스 결정의 초전 효과는 1930년 Ta에 의해 처음 발견된 이래 1956년에 BaTiO₃ 단결정에 0.6~8μm의 빛을 조사하여 온도변화로 생긴 자발분극이 초전류를 발생하는 것이 발견됨으로서 초전현상에 대한 연구가 한층 진보되게 되었다.¹⁾

그후 초전현상이 TGS, SBN, LiTaO₃ 등의 단결정 재료에서 발견되었으나 이 재료들은 초전특

1995년 9월 5일 접수, 11월 15일受理

* 環國專門大學 電氣科 教授

** 環國專門大學 消防安全管理科 教授, 韓國火災·消防學會 學術理事

*** 東方電子株式會社 常務理事

성이 우수한 반면 큐리온도가 낮으며 탈분극이 쉽게 일어나고, 유전상수가 낮게되는 결점이 있어 사용상의 문제점으로 제기되었다.²⁾

그러나 Pb(Zr Ti)O₃(이하 PZT계)와 세라믹스가 발견되면서부터 초전재료에 대한 연구가 급속히 진행되었다. PZT계 세라믹스는 큐리온도가 조성비에 따라서 250~450℃이고 유전상수도 250~400 정도로 적당하면서 초전특성이 우수하기 때문에 초전 및 유전재료로 많은 연구가 진행되고 있으나 단순히 PZT계 세라믹스 만으로는 요구되는 특성을 나타낼 수 없기 때문에 특성 향상 및 신뢰성 증진을 위해 다양한 Dopants들이 첨가되었다.³⁾

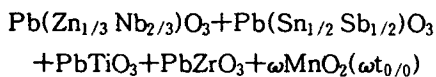
이중에서 MnO₂는 PZT계 세라믹스의 안정도 향상, 성능 개선등을 위해 사용되는 첨가제로 보고 되고 있다. 그러나 구조성의 변화에 따라서 전기적 특성이 크게 변화되기 때문에 그에 대응되는 첨가제의 제어가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 화재 감지기에 응용 가능한 PZT계 세라믹스인 Pb(Sn, Sb)O₃-PbTiO₃-PbZrO₃계 세라믹스에 강유전 특성을 갖는 Pb(Zn, Nb)O₃을 첨가한 제4성분계 세라믹스를 기본 조성으로하여 초전특성 및 성능개선을 위해 온도 변화나 Aging특성에 안정하게 작용하는 MnO₂를 첨가하여 그에 따른 전기적 특성을 실험적으로 연구하고자 한다.

2. 실험방법

1) 재료의 조성

본 실험을 위해 사용된 세라믹스 재료는 순도 99.9% 이상의 시약급 원료로 조성하였으며 다음과 같다.



여기서 ω 를 0~10(ω%)까지 변화하였다.

원료분말을 조성식에 맞추어 평량한후, Al₂O₃(알루미나) Ball Mill을 이용하여 증류수를 넣고 24시간 혼합하였다. 혼합 Slurry를 Hot plate 위

에서 균일하게 건조하여 850℃에서 2시간 유지시켜 하소하였다. 하소분말에 PVA용액 0.5wt%을 첨가하여 20시간 혼합한후 80 mesh sieve을 이용하여 조립화 하였다. 성형은 Φ10mm의 원주상 몰드를 사용하여 1t/cm²의 압력을 가하여 행하였다. 성형시편을 SiC 전기로에서 1250℃의 온도에서 2시간 유지시켜 PbO 휘발을 억제시키기 위해 PbZrO₃ 분위기에서 소결하였으며 이때 승온속도는 4℃/min으로 유지하였다. 시편의 두께를 300μm로 연마한후 Silk Screen법으로 은전극을 도포한후 590℃에서 5분간 유지하며 전극처리하여 Silicon oil내에서 30kv/cm의 직류전계를 20분간 인가하여 분극하였다.

2) 전기적 특성 측정

(1) 유전 및 압전특성

유전특성은 LCR meter를 이용하여 1KHZ의 주파수에서 정전용량 C(F)와 유전손실(tanδ)을 측정하였고 측정된 C값으로부터 유전상수 ϵ_r 을 다음식으로 구하였다.

$$\epsilon_r = \frac{t}{\epsilon_0 A} \cdot C$$

여기서 ϵ_0 : 진공의 유전율(=8.855×10⁻¹²F/m)

A: 유효전극면적(m²)

t: 시편의 두께(m)

큐리온도 Tc는 항온조의 온도를 4℃/min의 승온속도로 유지하면서 시편이 정전용량 변화를 측정하여 구하였다. 압전계수 d31은 압전 d33 meter를 이용하여 측정하였다. 이때 측정시의 압력은

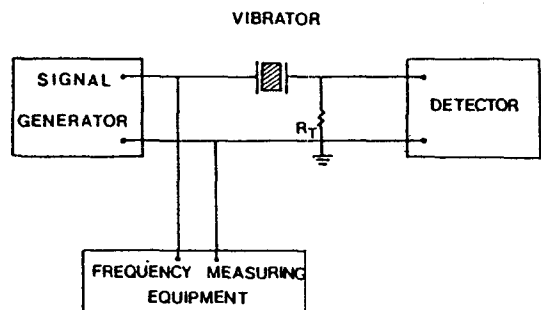


그림 1. 공진 및 반공진 주파수 측정회로

3(N)이고 진동주파수는 100(HZ)로 하였다. 공진 주파수(fr) 및 반공진주파수(fa)는 IRE Standard 규정에 의한 정전압 회로를 그림 1과 같이 구성하여 측정하였다.

이때 전기 기계 결합계수 Kr은 尾上의 근사식을 이용하여 구하였다.⁴⁾

$$\frac{1}{K_r} = 0.395 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.574 \quad (1)$$

에너지 변환시 시편내부에서 발생하는 기계적 손실을 평가하는 기계적 품질계수 Qm은 다음식으로 구한다.

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r \cdot R \cdot C \cdot (1 - \frac{f_r^2}{f_a^2})} \quad (2)$$

여기서 R : 공진시의 저항(Ω)

C : 1KH₂에서의 정전용량(F)

(2) 초전특성

Sawyer-Tower 회로를 구성하여 D-E 곡선을 측정한후 항전계, 잔류분극, 자발분극량을 계산하였다. 초전특성은 Electrometer와 X-Y Recorder를 결합하여 온도변화에 따라 초전전류 I를 측정한후 다음식으로부터 초전계수를 계산하였다.⁵⁾

$$P_i = \frac{1}{A} \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (3)$$

여기서 $\left(\frac{dT}{dt} \right)$: 승온속도 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

3. 실험결과 및 고찰

1) 미세구조 관찰

그림 2는 기본조성에 MnO₂을 0.1~0.7(wt%)까

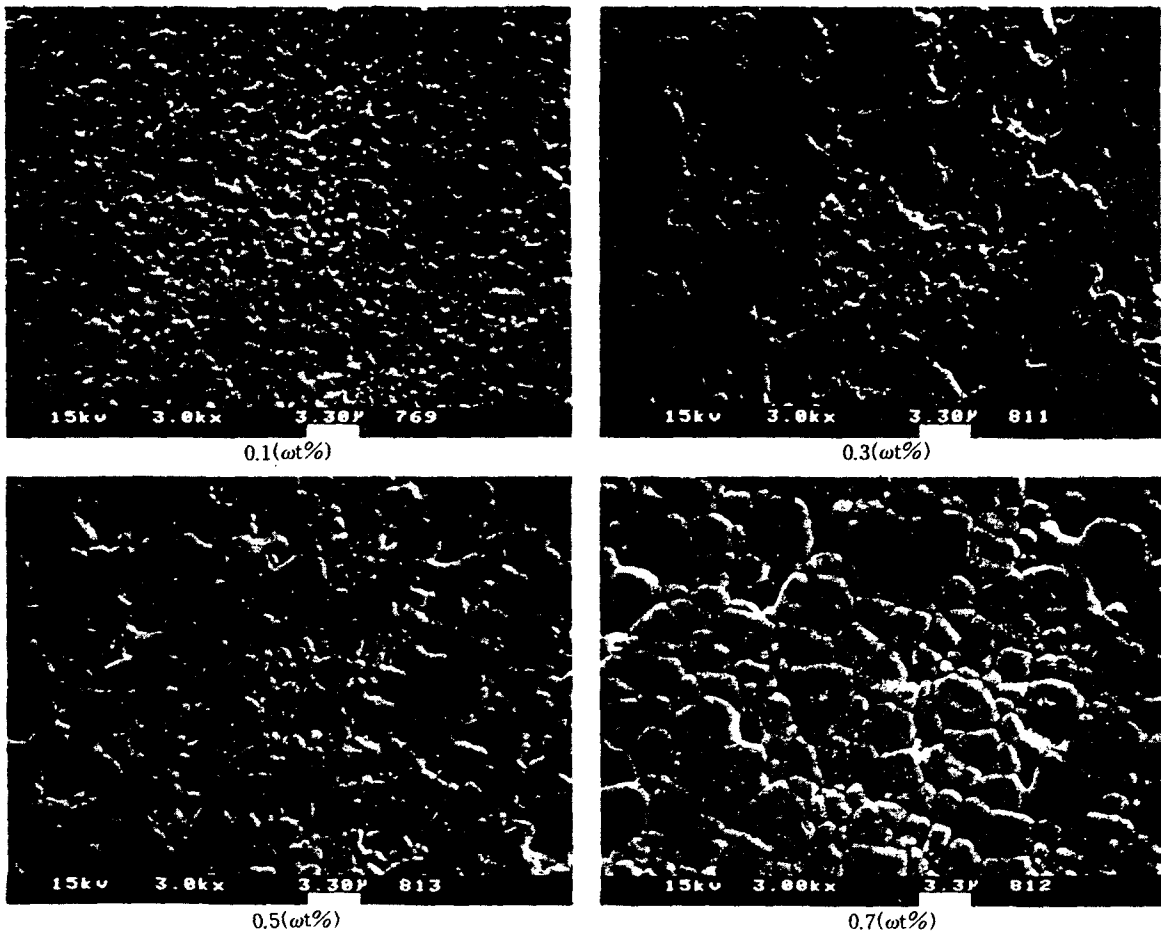


그림 2. MnO₂ 첨가량에 따른 미세구조

지 첨가한 시편의 미세구조 사진이다. 대체로 MnO_2 의 첨가량이 증가됨에 따라서 결정립의 크기가 증가한 경향을 보이고 있다. 이는 PZT계 세라믹스는 결정격자의 이방성이 크기 때문에 MnO_2 첨가량의 증가에 따라 격자내부의 변형력이 감소하여 결정립의 성장이 촉진되기 때문으로 생각된다. MnO_2 0.1(wt%)에서는 결정이 거의 성장치 못하였으나 MnO_2 첨가량이 증가됨에 따라 결정이 크게 성장됨을 알수있다.

2) 유전 및 압전특성

Mn는 +4가으로써 Zr 또는 Ti 자리에 치환되어 Domain Wall의 이동을 억제하여 안정화 역할을 하며 다른 전하와의 불균일성을 보상하기 위해 산소(O) 위치에 Vacancy가 형성되어 Mn 이온과 O-Vacancy와의 결합에 의해 전기적특성의 변화를 나타낸다.⁶⁾

그림 3과 같이 MnO_2 량이 증가하면 O-Vacancy가 증가하는 결과로 인하여 비유전율이 크게 감소한다. 이와 더불어 유전손실 $\tan\delta$ 도 MnO_2 량의 증가에 따라서 감소하는데 이는 Mn^{3+} 이동이 이동 캐리어를 포착하는 작용을 하게 됨으로서 이온의 이동이 억제되어 나타나는 현상으로 생각된다.⁷⁾ 또한 소결온도에 따라서 그 크기면에서 큰 변화를 나타내지 않았으나 소결온도에 따른 그 기울기는 감소하는 경향을 나타내었다.

그림 4는 MnO_2 첨가량에 따른 압전재료정수로서 이 d_{31} 은 결정립의 크기와 Domain의 이동 용이성 여부에 의존하게 된다. MnO_2 0.1(wt%)에서 d_{31} 값이 감소된 특성을 보인것은 결정입경이 $1\mu m$ 이하로서 그 크기가 매우 미세하여 결정내부의 변형력 증가와 O-Vacancy의 형성으로 Domain 회전 및 이동을 억제시키게 되는 결과로 볼수 있다.⁸⁾ 또한 결정입경이 매우 큰 1.0(wt%)의 시편에서 d_{31} 값이 감소하게 되는 것은 MnO_2 가 과잉첨가 되어 결정입계층에 액상이 형성됨으로서 결정립간의 결합에너지가 증가하게 됨으로서 Domain의 이동성이 감소하기 때문인 것으로 볼수 있다. MnO_2 5(wt%)와 0.7(wt%)의 시편에서 d_{31} 값이 $80 \times 10^{-12}(C/N)$ 의 높은 값을 나타낸것은 Domain 이-

을 용이하게 하는 적절한 결정립의 크기 때문으로 생각된다.

전기기계 결합계수 Kr은 MnO_2 첨가량에 따라서 큰 변화를 발견할 수는 없으나 d_{31} 값의 경향과 비슷하게 MnO_2 0.5(wt%)에서 가장 큰 값을 나타내었고 그 전후로 해서 감소하는 특성을 나타내었다.

기계적품질계수 Q_m 은 MnO_2 첨가량의 증가와 더불어 매우 큰 쪽으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 이 Q_m 은 주로 결정립의 특성에 의존하게 되는데 소결과정에서 발생하는 결정구조의 변화에 따르게 된다. Domain의 크기가 커질수록 내부 변형력이 감소하게 되고 동시에 공진시의 Domain 배향 저항이 감소되어 공진저항이 감소됨으로서 Q_m 이 결정립의 크기에 비례하여 커지게 된다.⁹⁾

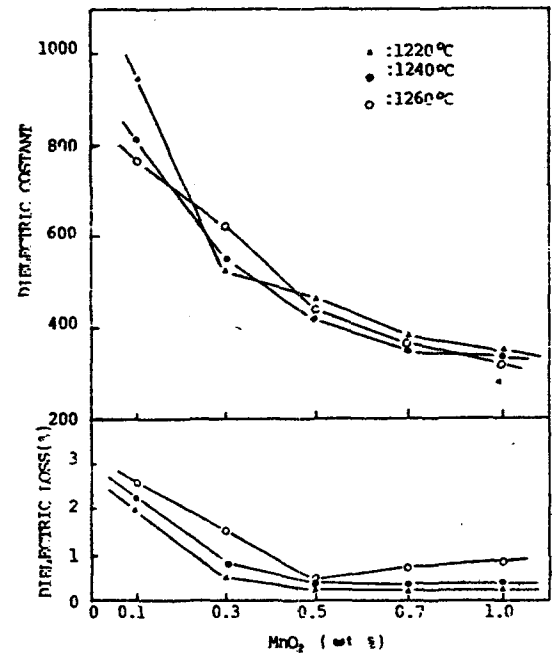


그림 3. MnO_2 첨가량에 따른 유전상수와 유전손실

3) 초전계수

온도변화에 의한 분극량의 변화분인 초전류 $I_p = AP_s \beta(A)$ 로 정해진다. 따라서 초전계수 $P = I_p / A \beta$ 로 계산된다. $\beta = 2^\circ C / min$ 의 승온속도에 의해서 측정된 MnO_2 0.7wt% 시편의 초전류 I_p

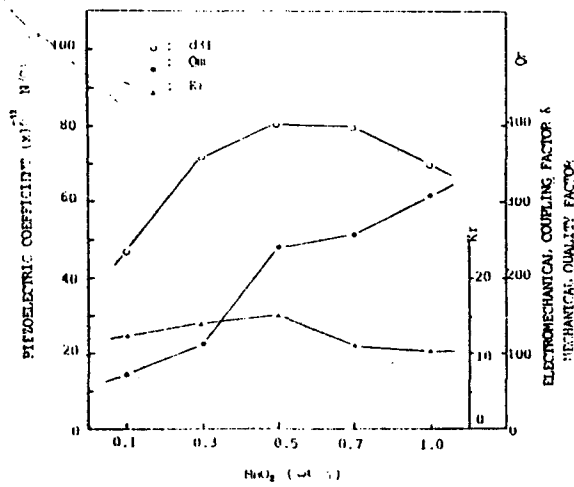


그림 4. MnO₂ 첨가량에 따른 d₃₁, Q_m, k

의 온도특성을 그림 5에 나타내었다. 시편온도가 증가하기 시작하는 순간에서 급격한 전류변화가 일어났고 포화점에 이르러 전류값이 일정해지는 특성을 보이고 있다. 승온속도 β 는 일정하였지만 온도가 높아질수록 전류는 점차 증가하는 특성을 보였다.

승온되는 순간의 초전류의 크기는 승온속도 β 에 의존하게 되고 또한 정상상태에 이를때까지의 시간은 입사된 적외선 에너지를 받아 결정내부에서 열에너지로 변환되며 이 변환열에 의한 자발분극의 변화분으로 결정되므로 이같은 에너지 변환 과정 중에 소요되는 시간만큼 전류변화에 시간적 늦음이 생기게 된다. 이 전류검지시간의 늦음은 후술하게 될 열적시정수 τ_1 와 τ_2 에 의존하게 되며 이 시정수들은 조성의 변화에 따라 달라지게 된다.

$\beta=2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 상온속도로 측정된 초전계수를 MnO₂ 첨가량에 따라 그림 6에 따라 나타내었다. 초전계수 P는 MnO₂ 0.1(wt%)에서 0.5(wt%)까지 매우 큰폭으로 증가하였으나 1.0(wt%)부근에서 서서히 감소되었다. 초전계수특성은 주로 큐리온도와 자발분극에 의존하게 되는데 MnO₂ 첨가량 변화에 따른 T_c의 변화는 없으므로, 자발분극의 특성이 지배적으로 작용하게 된다.

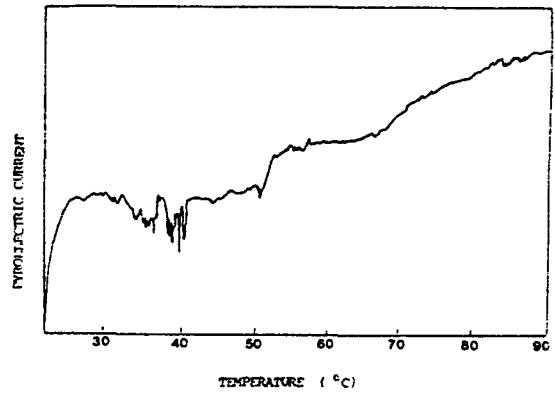


그림 5. 초전류의 온도특성

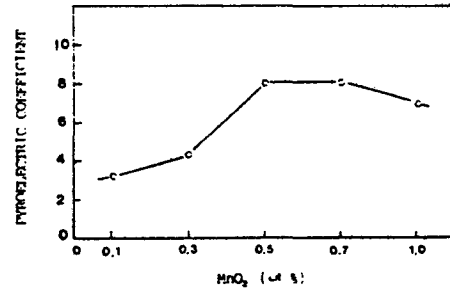


그림 6. MnO₂ 첨가량에 따른 초전계수

그리고 MnO₂가 1.0(wt%)로 과대하게 첨가되었을 경우, 분극량은 증가하지만 결정입계층에 액상층이 형성되고 정공의 농도가 증가하여 공간전하 이동이 촉진되어 온도변화시 분극량이 감소되므로 초전류가 감소되어 초전계수가 감소되는 것으로 사료된다.

표 1은 PZT계 세라믹스재료의 초전계수와 본 연구에서 제조한 시편의 초전계수를 비교한 것이다.

표 1. PZT계 세라믹스재료와 제조 시편의 초전계수 비교

재료명	항목	유전율(ϵ_r)	초전계수(C/cm ² °C) × 10 ⁻⁸
PbTiO ₃		200	6
PZT-4		1500	2.7
PLZT(4/65/35)		680	5.2
본 실험재료			
PZN-PSS-PZT		420	8

적외선 감지센서로서 우수한 특성을 나타내기 위해서는 어느 정도로 유전율이 작고 초전계수가 매우 커야하는데 본 연구에서 조성한 초전재료의 초전계수는 거의 8에 가깝게 평가되어 표1에서 보여준 다른 재료들에 비해 우수한 특성을 보이고 있다.

4) 적외선 감지특성

초전재료는 온도변화에 대응한 결정내부의 분극량변화로 평가되므로 적외선 검출소자로서의 활용에 있어서 초전재료의 열적특성은 검출소자의 감도가 사용온도에 관련되어 있기 때문에 매우 중요한 것이다. 이미 앞 부분에서 기술하였지만 방사적외선이 초전결정에 조사되면 결정내부에서 적외선 파장에 의한 발열현상이 일어나므로 결정의 온도는 상승하게 되고 이에 기인하여 자발분극의 변화가 야기되어 초전전류가 비로서 생성된다. 이 과정을 거치는 동안 초전류 및 출력전압은 조사적외선에 즉각 대응하지 못하고 응답속도에 늦음이 생기게 된다. 이 늦음정도는 재료의 물성 및 전기적 특성에 의존하며 적외선 센서의 성능을 좌우하게 된다. 그림 7은 적외선 Lamp에서 방사되는 적외선을 조사하였을 때 발생한 출력전류파형을 나타낸 것이다. 여기서 적외선 조사시간은 30초로 하였고 출력전압 측정시는 시편단자에 100MΩ의 저항을 연결하였다. 측정에 사용된 조사원은 적외선 Lamp이며 그 출력은 185(W)이다. 적외선 Lamp는 텅스텐발열체의 저항발열을 이용한 것으로 그 방사파장은 1-2(μm)이다. 측정시 외기의 영향을 차단하기 위하여 시편을 이중벽의 유리관내에 봉입하였다. 그림에서 적외선 pulse를 조사시킬때와 차단 시켰을 때에 초전류 및 출력전류파형은 상하 대칭을 이룬다. 구형파의 적외선 pulse가 조사되었을 때 소자의 온도상승분의 평균치는 $I_0[1 - \exp(-t/\tau)]$ 로 된다.

이때의 초전류는 $I_0 \exp(-t/\tau)$ 로 되어 그림 7의 모양과 일치된다.¹¹⁾ 적외선 pulse가 입사되었을 때 초전류 및 출력전압은 순간적으로 증가하여 포화상태에 이르고 그 직후 지수함수적으로 감쇠해 간다.

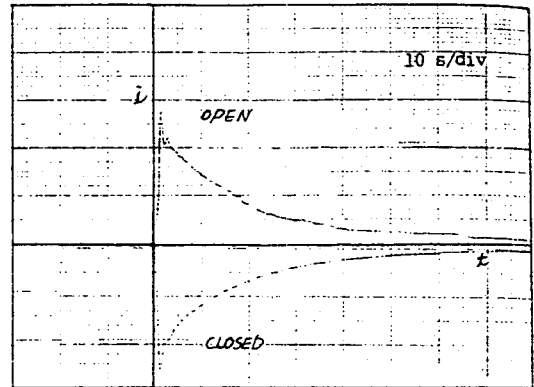


그림 7. 적외선 조사 및 차단시의 초전류 파형

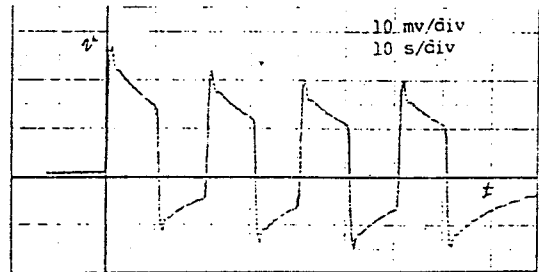


그림 8. 적외선 pulse 단속에 따른 출력전압 파형

그림 8은 적외선 조사-차단 시간을 연속적으로 반복하였을 때 출력전압파형으로 파형이 아래측으로 이동해 가는 현상을 나타내었다. 이 특성은 구형의 적외선 pulse를 조사시키면 소자의 온도가 상승하며 흡수된 열량과 열전도율 열량이 같아지는 점에서 포화상태에 이른다. 이때 조사 적외선을 차단시키면 소자의 온도는 하강하며 이때 온도차 ΔT 는 열시정수 Zt 에 비례하며 감소한다. t_1 까지 적외선이 조사되어 이때 발생한 온도차가 ΔT 이면 임의시간에서의 온도 T 는

$$T = \Delta T \exp\left[1 - \frac{1}{Z(t-t_1)}\right] \text{이다.}$$

만약 $t_1 = \frac{1}{2}$ (주기 : λ)이면 다음 주기에서는 잔류분의 온도차 ΔT 를 보유한 상태에서 온도가 상승되므로 초기곡선의 t_0 만큼 빠른 곳에서 온도가

상승하게 되어 각 파형곡선은 아래측으로 이동하게 되나 초기전류값은 항상 일정하다. 따라서 적외선의 입사적외선의 주기가 충분히 길지 않는 한 곡선은 아래측으로 이동하게 된다.

그림 9는 적외선 입자의 조사시간을 1/15~10(sec)까지 변화시켰을때의 출력전압파형과 조사시간에 대한 특성이다. 적외선 조사시간이 변화됨에 따라서 출력전압의 크기가 다르게 나타난 것은 시편이 적외선을 받아서 열에너지로 변화되어 다시 전압특성으로 변환되는 과정에서 그 변화속도가 조사시간의 함수로 작용하기 때문이다.

조사시간이 길어질수록 출력전압은 증가하였고 1(sec)부근에서 거의 포화상태에 이르고 있다.

그림 7에서 구한 최대 출력전압에 이르는 시간이 1.25(sec)로 계산되었고 이 결과는 그림 9와 거의 일치하는 특성을 보이고 있다.

또한 1.25(sec)이내에서 적외선 조사가 차단되었을때의 출력전압의 크기가 감소된 것은 최대출력값에 이르기 전에 적외선이 차단되었기 때문이다. 따라서 본 시편의 최대출력전압은 적외선 조사시간이 1.25(sec)일때 나타나는 것으로 측정되었다.

그림 10은 출력전압 파형의 분석에 의해 MnO₂ 첨가량에 따른 출력전압의 크기를 나타낸 것이다.

출력 전압은 대체로 초전계수와 유전 상수값에 의존한다. MnO₂ 0.7(wt%)시편에서 40(mv)높은 출력전압을 보이고 있다. 이 시편은 유전상수값이 420정도로 비교적 낮고 초전계수가 높은 특성에 기인됨을 그림 3과 그림 6으로부터 알 수 있다.

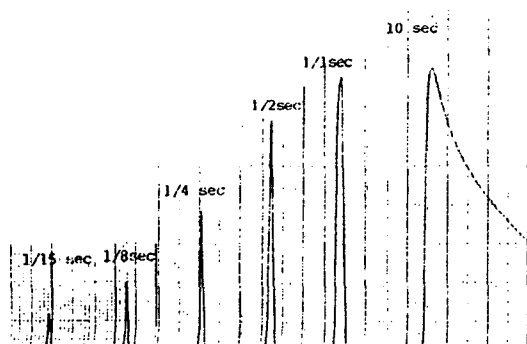


그림 9. 적외선 pulse 조사 시간에 따른 출력전압

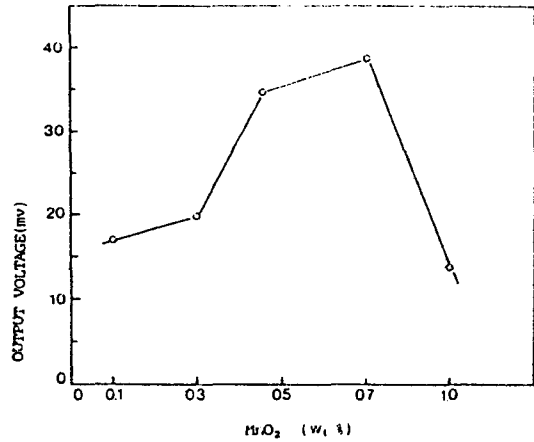


그림 10. MnO₂ 첨가량에 따른 출력전압의 크기

4. 결 론

본 연구는 화재감지센서로의 응용을 위한 초전 특성이 뛰어난 초전세라믹스재료의 개발을 위해 PZN-PSS-PZT 세라믹스에 첨가된 MnO₂가 전기적 특성에 미치는 영향을 실험을 통해 확인한 것으로 그 결과는 다음과 같다.

1) d₃₁값은 MnO₂ 첨가량에 비례하며 0.5~0.7(ωt%)까지 증가하였고 Qm값은 매우 큰 폭으로 증가 되었다.

2) 초전계수는 MnO₂ 0.5(ωt%)에서 8 (10⁻⁸c/cm²°c)의 높은 값을 나타내었다.

3) 출력전압은 MnO₂ 0.7(ωt%)에서 최대값을 나타내었는바 이는 높은 초전계수와 낮은 유전율에 기인된 것으로 적외선 감지센서로서 유용함을 알 수 있다.

4) 본 시편에서의 최대출력전압을 나타내는 적외선 조사시간은 1.25(sec)로 측정되었다.

본 실험을 통해 연구개발한 초전세라믹스 재료는 화재감지용 센서재료로서 그 우수성이 확인되었으며 앞으로의 실용성이 기대된다.

참 고 문 헌

1. A. G. Chynoweth, "Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to Bariun Titanate", J. Appl.

- Phys., Vol. 27, No 1, 78-84 (1956)
2. C. B. Roundy and R. L. Byer, "Sensitive LiTaO_3 pyroelectric Detector," J. Appl. Phys. Vol. 44 pp. 929-931 (1973)
 3. R. Lane, D. Luff, K. R. Brown and H. J. Marshallsay, "The Variation of the pyroelectric properties with composition and phase structure for Lead Zirconate Titanate ceramics", Trans. Brits. ceram. Sol. Vol. 72. pp. 39-42 (1973)
 4. 尾上, "日本音響學會講演論文集 11, 千文字. (1964)
 5. M. Simhony and A. Shaulov, "Measurement of the pyroelectric coefficient and permittivity from the pyroelectric responses to step radiation signals in ferroelectrics"
 6. I. Burn, "Mn Doped polycrystalline BaTiO_3 ", J. Mat. Sci. Vol. 14. pp. 2453-2450. (1979)
 7. R. B. Atkim and R. M. Fulrath. "point Defects and Sintering of Lead Zirconate Titanate", J. Am. ceram. Sol. Vol. 54, 99. 265-270. (1971)
 8. K. Kinoshita and A. Yamaji. "Grain Size effects on Dielectric Properties in BaTiO_3 ", J. Appl. phys. Vol. 47, pp. 371-373. (1976)
 9. H. Ouchi, M. Nishida and S. Hayakawa, "piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ ceramics Modified with certain Additives," J. Am. ceram. Sol. Vol. 49, pp. 577-582. (1966)
 10. M. Shimhony and A. Shaulov, "pyroelectric Voltage Response to Step Signals of Infrared Radiation in Triglycine sulphate and Strontium-Barium Niobate", J. Appl. Phys. Vol. 42. pp. 3741-3744. (1971)
 11. 岡崎清, セラミツセンサ 応用技術, 學獻社. pp. 20-26. (1989)