

무연 강유전 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})\text{O}_3$ 세라믹스의 전기열량 효과 및 강유전 이력 특성

김유석¹, 류주현^{1,a}, 정영호^{2,a}, 이지영³

¹ 세명대학교 전기공학과

² 한국교통대학교 전기공학과

³ 세명대학교 컴퓨터학부

Electrocaloric Effect and Hysteresis Properties of Pb-free Ferroelectric $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})\text{O}_3$ Ceramics

You-Seok Kim¹, Ju-Hyun Yoo^{1,a}, Yeong-Ho Jeong^{2,a}, and Jie-Young Lee³

¹ Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

² Department of Electrical Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

³ School of Computer Science, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

(Received October 2, 2013; Revised October 14, 2013; Accepted October 24, 2013)

Abstract: In this study, electrocaloric effects of Pb-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics were investigated and discussed using the characteristics of P-E hysteresis loops at wide temperature range from room temperature to 140°C. The remnant polarization P_r and coercive field E_c were decreased with increasing temperature. The temperature change ΔT by the electrocaloric effect was calculated by Maxwell's relations, and reached the maximum of ~ 0.15 at 120°C under applied electric field of 30 kV/cm.

Keywords: Ferroelectric ceramics, Electrocaloric, Remnant polarization

1. 서론

현재 지구온난화에 따라 지구의 온도는 점점 올라가고, 그로인해 냉장고와 에어컨 등의 사용빈도가 높아지고 있으며, 각종 냉각장치에 냉매제로 사용되는 프레온 가스 또한 사용량이 늘어나고 있는 실정이다. 그러나 이 가스는 오존층의 파괴와 온실 효과를 악화

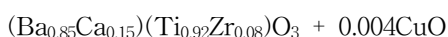
시키는 주요 원인으로 잘 알려져 있다. 국제조약에 따라서 지구의 환경을 보호하기 위해서, 프레온가스의 사용은 가까운 미래에 억제될 것이다. 따라서 프레온가스를 사용하지 않는 새로운 냉각기술을 개발하는 것과 프레온가스를 대체할 물질을 개발하는 것이 시급하다 하겠다. 그러나 아직까지 프레온가스를 완벽하게 대체할 물질을 찾지 못하고 있는 것이 현실이다. 새로운 냉각 기술들은 열전소자의 열전 효과를 이용한 단열상태 소자냉각과 강유전체의 단열상태 분극냉각, 두 가지 원리를 기반으로 하고 있는데 특히, 후자는 본 연구에서 연구 하고자하는 것으로 강유전체 냉각으로 불리며 강유전체 물질의 ECE (electrocaloric

a. Corresponding authors: juhyun57@semyung.ac.kr, yhjeong@ut.ac.kr

effect)를 이용하고 있다. 강유전체 물질의 ECE는 지난 10년간 전력소비로 인한 초소형 전자소자의 열 발생 문제를 해결하기 위한 필요성 때문에 큰 관심을 받아왔다. 다른 고체상태 냉각 기술들과는 달리, ECE의 원리를 기반으로 하는 강유전체 냉각소자는 크기가 작고 높은 에너지 효율을 가지고 있다. ECE는 유전체의 일반적인 특징으로서, 단열 상태에서 전계를 인가했을 때 유전체의 온도가 변화하는 것을 말한다. Rochelle salt의 ECE에 대한 첫 실험은 1930년에 실행되었다. 그러나 그 효과는 ECE를 실질적으로 냉각에 사용하기에 매우 작았고 동작온도 또한 낮았기 때문에 지난 몇 년 동안 많은 관심을 받지 못했다 [1-4]. 하지만, 납을 기반으로 하는 강유전체들은 훌륭한 electrocaloric effect를 보여주고 있다. 예를 들면 Mischenko 등 [5]은 PZT 박막 필름에서 12°C 이상의 냉각 온도변화를 보여주었고, Lu 등 [6]은 PLZT 박막 필름과 폴리머 필름에 120 MV/m, 160 MV/m의 전계를 인가하여 각각 40 K, 20 K의 냉각온도 변화를 얻었다. 또한 Bai 등 [7]은 BaTiO₃ 적층필름을 이용한 연구에서 상전이가 일어나는 80°C에서 7.1 K의 온도변화를 나타내었다. 이는 우수한 전기열량 특성이 큐리온도(T_C)에서 나타나는 BaTiO₃ 조성에 Zr과 Ca를 치환함으로써 큐리온도 (T_C)를 120°C 부근에서 낮은 온도로 이동시켜 좀 더 현실적인 응용에 사용할 수 있다는 것을 보여주고 있다 [8]. 이 결과로서 환경 친화적인 무연 강유전체들이 납을 기반으로 하는 강유전체를 대신하여 초소형 전자소자의 ECE냉각 장치로 사용되어질 수 있다는 것을 나타내고 있다. 따라서 본 연구에서는 납을 기반으로 하는 강유전체를 대체할 수 있는 우수한 강유전 특성을 가진 무연 세라믹스를 개발하고자 (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.92}Zr_{0.08})O₃ 세라믹스의 유전 및 전기열량 효과에 대해서 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험의 기본 조성식은 다음과 같으며, 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



조성식에 따른 시료의 정확한 몰비를 10⁻⁴ g까지 측정하였으며, 아세톤을 분산매로 사용하여 지르코니아 볼을 이용해 24시간 동안 혼합-분쇄하였다. 혼합-

분쇄한 시료를 항온조기에서 완전히 건조시킨 후 1,200°C의 온도로 2시간 동안 하소하였다. 하소된 시료에 CuO를 0.004 몰비로 첨가하여 24시간 동안 2차 혼합-분쇄 후 PVA (poly vinyl alcohol) 5 wt%를 바인더로 첨가하여 17 mm의 물더로 1 ton/cm²의 힘으로 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 3시간 동안 결합체를 태워버린 후 1,430°C 온도에서 5시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 0.5 mm의 두께로 연마한 뒤 Ag 전극을 스크린 프린트법으로 도포하여 600°C에서 10분간 열처리하였다. 소결된 시편의 미세구조와 회절 패턴은 scanning electron microscopy (SEM, S-2400, Hitachi, Japan), X-ray diffraction (XRD, D/MAX-2500H, Rigaku, Japan)로 측정되었다. 시편의 히스테리시스 곡선은 Sawyer-Tower 회로를 이용해서 25°C~140°C의 온도 범위에서 5°C마다 측정되었고, 전계에 따른 온도 변화 ΔT는 Maxwell's relation을 이용하여 간접적으로 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. XRD 패턴에서 보여지듯이 시편은 단일 페로브스카이트 구조를 나타내고 있으며, 2차상은 발견되지 않았다. 그림 (b)는 44°에서 47°까지 확대한 XRD 패턴으로 (002)/(200) 피크에서 정방정 (tetragonal) 상을 보이고 있다.

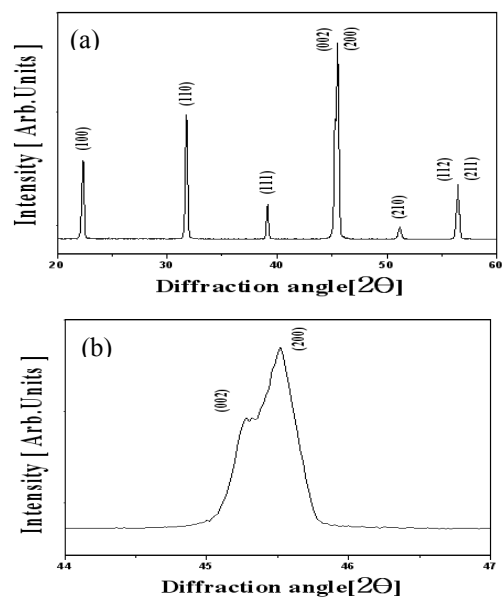


Fig. 1. X-ray diffraction patterns (XRD) of the BCTZ ceramic.

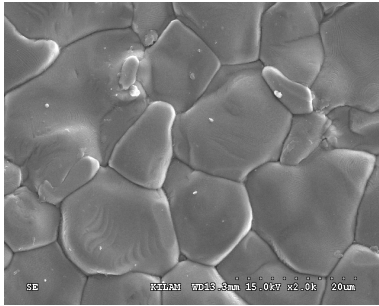


Fig. 2. The scanning electron microscopy (SEM) of the BCTZ ceramic.

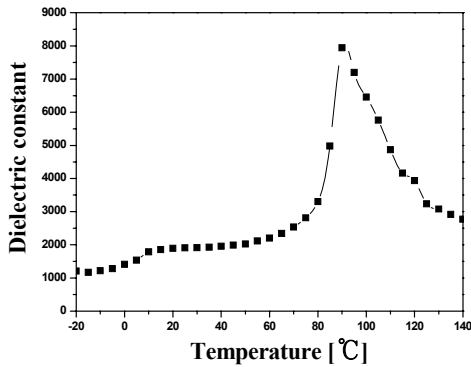


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric of BCTZ ceramic.

그림 2는 시편의 미세구조를 보여주고 있다. 시편의 평균 입경 크기는 17.2 μm 이상의 크기를 나타내었다.

그림 3은 BCTZ 세라믹의 유전상수 온도의존성을 나타낸 것이다. 시편에서는 상온 부근에서 1차 상전이 온도 (T_{0-T})가 확인되어졌으며, 큐리온도 (T_c)는 90°C 부근에서 확인할 수 있었다.

그림 4는 시편의 온도에 따른 히스테리시스 곡선을 보여주고 있다. 그림에서 온도가 증가할수록 항전계는 작아지고 잔류 분극 또한 작아지는 것을 볼 수 있다. 특히 (c)와 (d)는 잔류 분극이 큰 폭으로 작아지는 것을 볼 수 있는데 이것은 시편의 온도가 큐리온도(T_c)를 넘어가면서 강유전상에서 상유전상으로 변화하였기 때문으로 사료된다.

그림 5는 전계를 인가한 후 시편의 온도에 따른 잔류분극을 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 잔류분극은 줄어드는 경향을 나타내었다. 20°C에서 90°C까지는 완만한 기울기를 나타내는 반면에 90°C에서

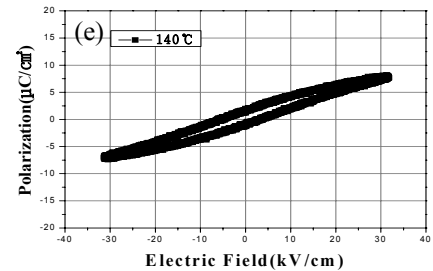
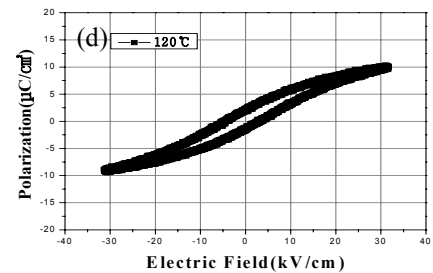
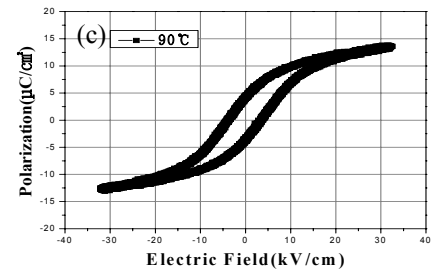
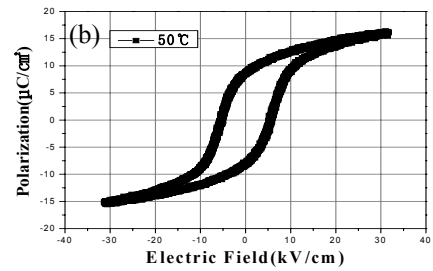
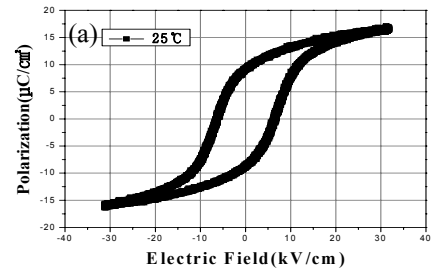


Fig. 4. P-E hysteresis loops of BCTZ ceramic as a function of different temperature. (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 90°C, (d) 120°C, (e) 140°C.

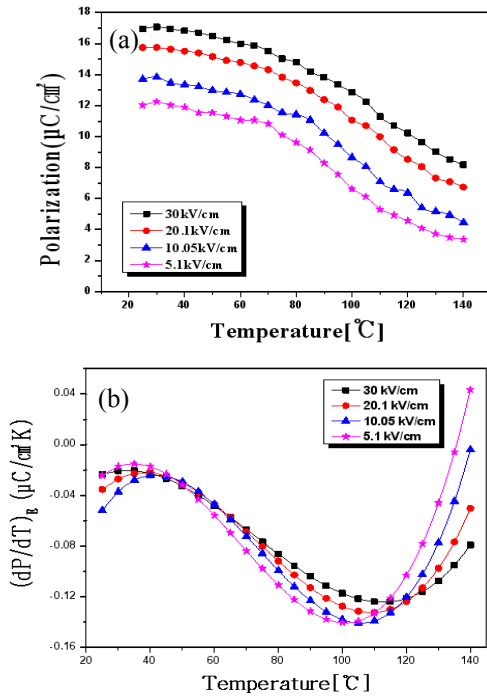


Fig. 5. The (a) polarizations and (b) $dP/dT)_E$ of BCTZ ceramic as a function of temperature change under applied electric fields.

120°C까지는 급격한 기울기 변화를 나타내고 있다. 이것은 그림 4에서 온도별 히스테리시스 곡선이 나타내는 결과와 같은 현상으로 사료된다.

그림 6은 전계에 따른 온도 변화 (ΔT)를 나타내고 있다. ΔT 는 히스테리시스 곡선을 이용해서 비 간접적 측정방법으로 아래의 식인 Maxwell's relation을 이용하여 계산되어 졌다 [9-13].

$$\Delta T = -T \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C_E(T,E)} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE$$

여기서 $C_E(T,E)$ 는 시편의 단위 부피당 열용량 (specific heat capacity [J/k·cm³])을 나타낸다. 온도 범위에서 열용량의 절댓값은 2.8×10^6 J/m³의 값을 사용하였다. $(\frac{\partial P}{\partial T})_E$ 는 전계 변화에서 강유전체의 pyroelectric

계수를 나타내고 있고, $(\frac{\partial P}{\partial T})_E$ 의 값은 P(E)로부터 추출된 P(T) 데이터를 polynomial fitting함으로써 얻어 졌다 [9-11,14].

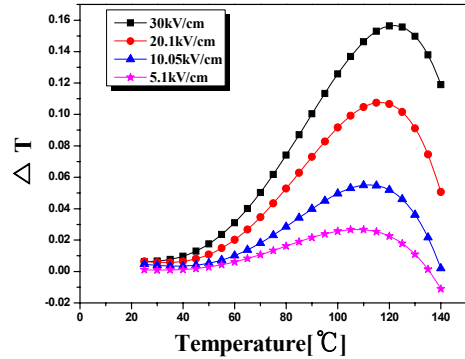


Fig. 6. The ΔT of BCTZ ceramic as a function of temperature change under applied electric fields.

그림 6에서 30 kV/cm의 전계를 인가했을 때 120°C의 온도에서 온도 변화 (ΔT)는 $\sim 0.15^\circ\text{C}$ 로 가장 큰 값을 나타내었고 기울기는 온도가 증가함에 따라서 급격하게 상승하였다. 하지만 5.1 kV/cm의 전계를 인가했을 때 ΔT 는 $\sim 0.02^\circ\text{C}$ 로 최솟값을 나타내었고, 기울기는 완만하게 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 Pb-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})\text{O}_3$ 시편의 electrocaloric 특성 및 강유전 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 시편은 정방정 (tetragonal)상을 나타내고 있으며 평균 입경 사이즈는 17.2 μm 로 나타내었다.
2. 히스테리시스 곡선은 온도가 증가할수록 슬림해졌고, 항전계와 잔류분극 또한 작아지는 경향을 보였다.
3. 온도별 잔류분극은 상온에서 90°C부근까지 완만한 곡선을 나타냈으며, 90°C에서부터는 급격한 기울기를 나타내었다.
4. 온도별 ΔT 는 간접적 측정 방법을 이용하여 계산되어졌으며, 30 kV/cm의 전계를 인가했을 때 120°C에서 $\sim 0.15^\circ\text{C}$ 로 가장 큰 온도 변화를 나타내었다.

REFERENCES

- [1] D. Q. Xiao, Y. C. Wang, R. L. Zhang, S. Q. Peng, J. G. Zhu, and B. Yang, *Mater. Chem. Phys.*, **57**, 182 (1998).
- [2] L. Shebanovs, K. Borman. W. N. Lawless, and A. Kalvane, *Ferroelectric*, **273**, 137 (2002).
- [3] J. Wang, T. Yang, S. Chen, G. Li, Q. Zhang, and X. Yao, *J. Alloys. Compd.*, **550**, 561 (2013).
- [4] X. C. Zheng, G. P. Zheng, Z. Lin, and Z. Y. Jiang, *J. Electroceram.*, **28**, 20 (2012).
- [5] S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, and N. D. Mathur, *Science*, **311**, 1270 (2006).
- [6] S. G. Lu, B. Rozic, Q. M. Zhang, Z. Kutnjak, X. Li, E. Furman, L. J. Gorny, M. Lin, B. Malic, M. Kosec, R. Blinc, and R. Pirc, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 162904 (2010).
- [7] Y. Bai, G. P. Zheng, K. Ding, L. Qiao, S. Q. Shi, and D. Guo, *J. Appl. Phys.*, **110**, 094103 (2011).
- [8] J. Wu, D. Xiao. W. Wu, Q. Chen, J. Zhu, Z. Yang, and J. Wang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 891 (2012).
- [9] D. Saranya, A. R. Chaudhuri, J. Parui, and S. B. Krupanidhi, *Bull. Mater. Sci.*, **32**, 259 (2009).
- [10] J. H. Qiu and Q. Jiang, *Phys. Fluids.*, **A372**, 7191 (2008).
- [11] M. Valant, *Prog. Mater. Sci.*, **57**, 980 (2012).
- [12] R. B. Zampiere, G. S. Dias, L. F. Cótica, and I. A. Santos, *Scripta Mater.*, **66**, 542 (2012).
- [13] Y. Bai, G. P. Zheng, and S. Q. Shi, *Mater. Res. Bull.*, **46**, 1866 (2011).
- [14] G. Akcay, S. P. Alpay. G. A. Rossetti, and J. F. Scott, *J. Appl. Phys.*, **103**, 024104 (2008).