

저온에서 소결된 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 세라믹스의 유전 특성 및 전기 열량 효과

류주현^a

세명대학교 전기공학과 친환경 소재 및 에너지 연구소

Dielectric Properties and Electro-Caloric Effects of Low Temperature Sintering $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ Ceramics

Ju-Hyun Yoo^a

Institute of Environment-Friendly Material and Energy, Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

(Received November 12, 2016; Revised November 25, 2016; Accepted November 25, 2016)

Abstract: In this study, in order to develop composition ceramics for refrigeration device application, $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ composition was fabricated using conventional solid-state method. Electrocaloric effect of this ceramic was investigated using the characteristics of P-E hysteresis loops at wide temperature range from room temperature to 150°C. Curie temperature of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics showed 80°C. The maximum value of $\Delta T = 0.12^\circ\text{C}$ in ambient temperature of 115°C under 30 kV/cm was appeared. It is concluded that $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics can be applied as refrigeration device application.

Keywords: Electrocaloric effect, Composition ceramics, $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$, Refrigeration device

1. 서 론

최근들어, 지구 온난화가 급격히 진행됨에 따라 지구의 온도는 상승하고 있으며, 그로 인해 냉장고와 에어컨 등의 사용빈도가 높아지고 있다. 냉각장치에 냉매제로 사용되는 프레온 가스는 지구 온난화의 주원인으로 잘 알려져 있다. 프레온(freon) 가스를 냉매제로 많이 사용하는 에어컨, 냉장고 및 극저온 냉각 시스템 등과 같은 냉각장치 사용의 수요가 증가함에 따라 오존층의 파괴는 급격하게 진행되어왔다 [1,2]. 냉각장치들은 상당히 낮은 효율과 적절한 냉각 및 냉동을 하기 위해

많은 에너지가 투입되는 것이 필수적이며, 또한 부피가 큰 장치라 냉각을 필요로 하는 회로기판 PCB 등과 같은 작은 분야에 적용하기가 어렵다. 이러한 제반 문제를 해결하기 위해 훨씬 더 효율적으로 냉각 기술의 에너지효율 증대와 대체 냉각 기술을 기반으로 지속 가능한 응용 냉각소자의 연구개발이 시급하다 하겠다 [3,4]. 전기열량 효과(electrocaloric effect, ECE)는 단열된 상태에서 강유전체 물질에 전계를 인가하거나 철회했을 때 생기는 엔트로피 및 온도의 변화를 말한다. 이러한 전기열량 효과에 대한 연구는 1930년대에 처음 시작되었지만 2006년에 Mischenko 등에 의해 거대 전기열량 효과를 가진 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 이 보고된 이후로 많은 연구가 보고되고 있다 [5,6]. 또한, Bai 등은 BaTiO_3 적층필름을 이용한 연구에서 상전이가 일어나는 80°C에서 7.1 K의 온도변화를 나타내었다. 이는 우수한 전기열량 특성이 큐리온도(T_c)에서 나타나는

a. Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr

BaTiO₃ 조성에 Zr과 Ca를 치환함으로써 큐리온도(T_c)를 120°C 부근에서 낮은 온도로 이동시켜 좀 더 현실적인 응용에 사용할 수 있다는 것을 보여주었다 [7,8]. 특히, Ba(Zr, Ti)O₃의 결정구조는 정방정계, 능면체, 사방정계 그리고 입방정의 네 가지 결정상이 존재하며 이력곡선은 강유전, 반강유전, 약한 강유전 형태를 보인다. 최적조성에서 여러 가지 상이 복합되어 나타나는데, 여러 가지 상이 복합될 때 전기열량효과가 크게 나타난다는 것이 보고되었다 [8]. 따라서, 본 연구에서는 소성온도가 1,350°C로 매우 높은 Ba(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ 세라믹스에 CuO, Bi₂O₃, B₂O₃ 등의 소결조제를 이용하여 저온소결을 유도하여, 유전 및 전기 열량특성을 분석하여 냉각소자로서의 응용성을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험은 다음 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



조성식에 따른 시료의 정확한 몰비를 10⁻⁴ g까지 측정하였으며, 아세톤을 분산매로 사용하여 지르코니아 볼을 이용해 24시간 동안 혼합-분쇄하였다. 분쇄한 시료를 항온조기에서 완전히 건조시킨 후 850°C의 온도로 2시간 동안 하소하였다. 하소된 시료에 소결조제 CuO, Bi₂O₃와 B₂O₃ 등을 소량 첨가하여 24시간 동안 2차 혼합-분쇄 후 PVA (poly vinyl alcohol) 5 wt%를 바인더로 첨가하고, 직경 17Φ의 몰더로 15 Mpa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 3시간 동안 결합체를 태워버린 후 1,150°C에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 0.5 mm의 두께로 연마한 뒤 Ag 전극을 스크린 프린트법으로 도포하여 600°C에서 10분간 열처리 하였다. 소결된 시편의 히스테리시스곡선은 Sawyer-Tower 회로를 이용해서 20°C ~150°C의 온도범위에서 5°C마다 측정되었고, 전계에 따른 온도 변화 ΔT는 다음의 식 (1)의 Maxwell's relation을 이용하여 간접적으로 산출되었다.

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

위의 식에서 냉각온도 ΔT는 단일 온도 변화, C_E는

시편의 열용량, E₁ 과 E₂는 각각 초기와 최종 인가된 전계, P는 분극이다. Maxwell 관계식에서 (∂P/∂T)_E의 값은 P(T) 데이터의 미분으로 얻어진다.

3. 결과 및 고찰

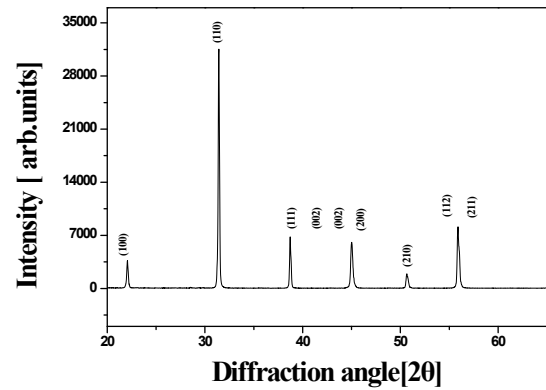


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BZT ceramic.

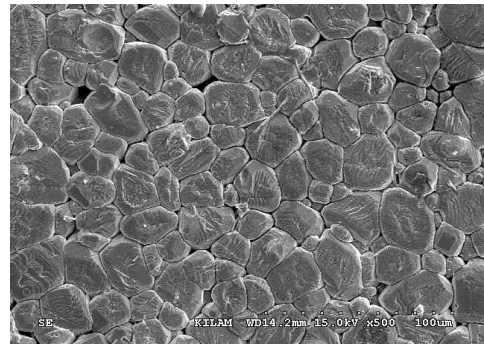


Fig. 2. SEM micrographs of BZT ceramic.

그림 1은 1,150°C의 소결온도에서 소성된 시편의 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 보여지듯이 전형적인 페로브스카이트상을 나타내었고, 2차상은 관찰되지 않았다.

그림 2는 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 것처럼 그레인 크기가 비교적 균일한 특성을 나타내었다. 이는 저융점을 갖는 CuO, Bi₂O₃와 B₂O₃ 액상에 의한 그레인 경계에 윤택 작용을 함으로써 1,150°C에 낮은 소성온도에서 5.69 g/cm³의 밀도를 나타내었다. 이 값은 1,380°C 소성온도에서 소성된 시편의 5.69 g/cm³의 밀도와 동일한 값을 보였다 [7].

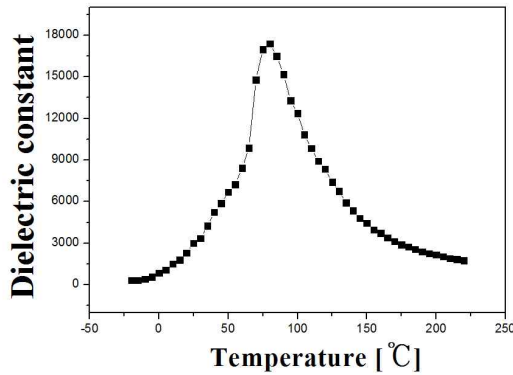


Fig. 3. Temperature dependences of dielectric constant for BZT ceramic.

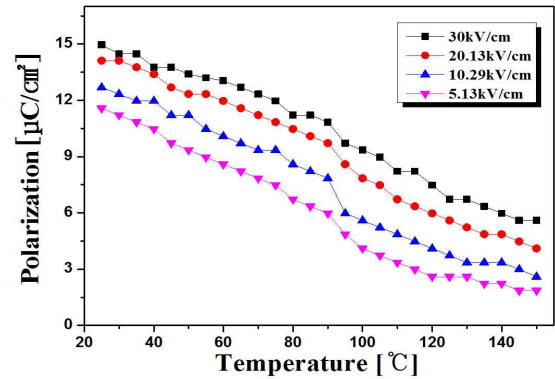


Fig. 5. Polarizations versus temperature curves of BZT ceramic as a function of electric fields.

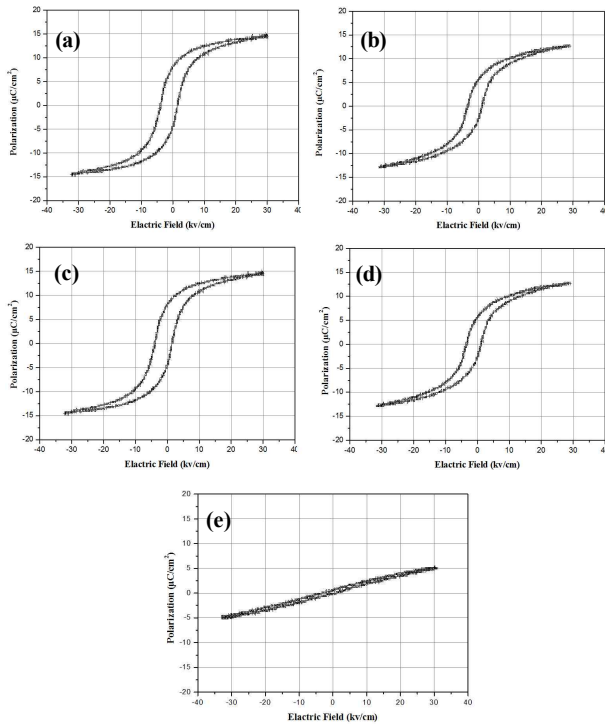


Fig. 4. P-E hysteresis loops of BZT as a function of temperature. (a) 25°C, (b) 55°C, (c) 85°C, (d) 115°C, and (e) 150°C.

그림 3은 소결온도에 따른 시편의 온도변화에 따른 시편의 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 큐리 온도 T_c 는 약 80°C에서 나타났으며, 이 온도에서 약 18,000의 매우 높은 유전상수를 나타내었다.

그림 4는 온도변화에 따른 시편의 P-E히스테리시스 곡선을 나타낸다. 히스테리시스 곡선은 25°C에서 150°C의 온도범위에서 측정하였다. 측정 온도가 증가할수록

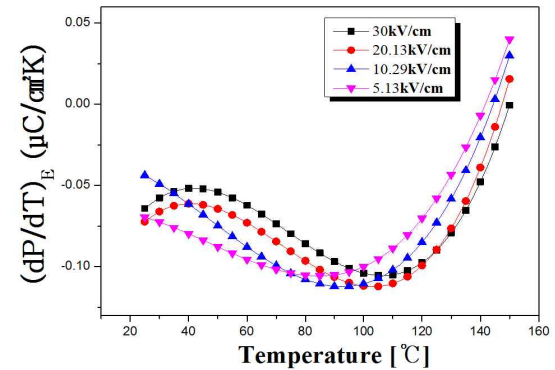


Fig. 6. $(dP/dT)E$ versus temperature curve of specimen with electric fields.

이 곡선이 가늘어지는 경향을 나타내었다. 특히 상전이 온도 T_c 를 지나서 급격히 가늘어지는 곡선을 나타내었으며, 이러한 결과는 측정온도가 상전이온도 T_c 를 지나면서 시편들이 강유전체(ferroelectric)에서 상유전(paraelectric)체로 변화했기 때문으로 사료된다 [7].

그림 5는 인가된 전계와 온도 변화에 따른 분극의 변화를 나타낸 것이다. 이것은 그림 4의 히스테리시스 곡선에 의하여 얻어졌다. 시편에 가해진 전계는 5.13 kV/cm ~ 30 kV/cm로 변화시켰으며, 이 때 분극은 30 kV/cm의 인가전계에서 가장 큰 값을 보였다. 분극 값은 온도가 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 경향을 나타내었는데 이 경향은 각각 다른 전계에서도 유사하게 나타났다. 이러한 결과는 측정온도가 상전이 온도(T_c)를 넘어서면서 강유전체에서 상유전체로 상이 이동되기 때문에 분극이 감소하기 때문이다.

그림 6은 인가 전계변화에 따른 시편의 분극-온도

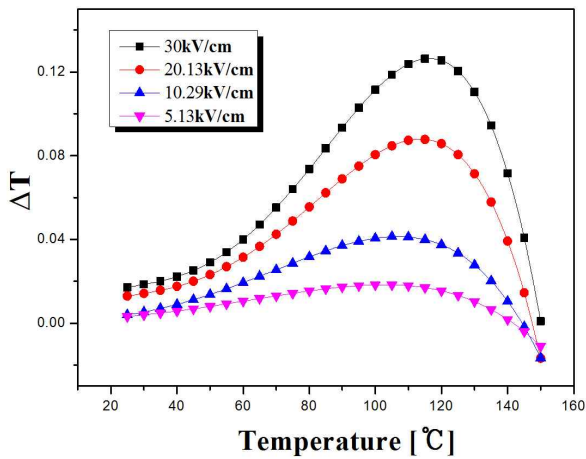


Fig. 7. Adiabatic temperature changes ΔT of BZT ceramic as a function of electric fields.

미분계수의 변화 그래프이다. 이 결과는 그림 3의 잔류 분극-온도 그래프로부터 매트랩(matlab)을 이용하여 polinomial fitting으로 구하였다. 미분 계수는 온도가 증가함에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 상전이온도를 지나서 급격하게 증가하는 경향을 보였다.

그림 7은 시편에 가해진 전계와 주위 온도에 따른 시편의 온도변화 ΔT 를 나타낸다. 온도변화 ΔT 는 아래 식으로 표시되는 맥스웰 방정식(maxewll relation)을 이용하여 산출되었으며, 시편의 열용량 값은 $2.80 \times 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$ 를 이용하였다. 시편의 온도를 실온에서부터 약 150°C 까지 변화시키면서 5.13, 10.29, 20.13, 30 kV/cm의 전계를 인가함에 따른 온도변화 ΔT 를 측정하였다.

ΔT 는 인가된 전계가 커질수록 증가하는 경향을 나타내었는데 30 kV/cm의 전계를 인가하고 측정온도가 상전이 온도(T_c) 부근(80°C)에서부터 크게 증가하다가 115°C 에서 최댓값 0.12°C 을 나타내었다. 이는 기존의 발표된 논문 등 [7] 보다 실제 PCB기판의 부품이 온도가 60°C 이상으로 상승할 때, 이 온도 부근부터 냉각을 시켜주어야 하므로, 본 연구에서 개발된 조성을 개량하여 절연강도를 높여 높은 전계에서 파괴되지 않고, 조금 더 낮은 온도에서 최대 온도변화 ΔT 가 나오도록 하면 실제 응용 가능하리라 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 조성을 선택하여 시

편을 제조한 후, 인가 전계변화에 따른 유전 및 전기 열량 특성을 관찰하였으며 결과는 다음과 같다.

1. $1,150^\circ\text{C}$ 에서 소성된 시편은 전형적인 페로브스카이트상을 나타내었고, 2차상은 관찰되지 않았다.

2. 전계를 5.13 kV/cm ~ 30 kV/cm로 변화시켰을 때 분극 값은 온도가 증가함에 따라 유사한 경향으로 감소하였는데 상전이 온도(T_c)에서 선형적으로 감소하였다.

3. 전계 인가에 따른 시편의 온도변화 ΔT 는 인가 전계가 클수록 증가하는 경향을 나타내었고 30 kV/cm의 전계를 인가하고 측정온도가 상전이 온도(T_c) 부근(80°C)에서부터 크게 증가하다가 115°C 에서 최댓값 0.12°C 을 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). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00204-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00204-1)]
- [2] M. Ožbolt, A. Kitanovski, J. Tušek, and A. Poredoš, *International Journal of Refrigeration*, **40**, 174 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.11.007>]
- [3] X. C. Zheng, G. P. Zheng, Z. Lin, and Z. Y. Jiang, *J. Electroceram.*, **28**, 20 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10832-011-9673-4>]
- [4] S. L. Russek and C. B. Zimm, *Int. J. Refrig.*, **29**, 1366 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2006.07.019>]
- [5] M. Valant, *Prog. Mater. Sci.*, **57**, 980 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.02.001>]
- [6] L. Shebanovs, K. Borman, W. N. Lawless, and A. Kalvane, *Ferroelectrics*, **273**, 137 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150190211761>]
- [7] C. M. Ra, J. H. Yoo, S. H. Choi, and Y. W. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **28**, 375 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM2015286375>]
- [8] Y. Bai, G. P. Zheng, K. Ding, L. Qiao, S. Q. Shi, and D. Guo, *J. Appl. Phys.*, **110**, 094103 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3658251>]
- [9] S. H. Shin, J. H. Yoo, and D. C. Shin, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 797 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM20142712797>]