

전계 인가에 따른 PLZT 강유전체의 유전특성 및 전기열량 효과

김유석¹, 류주현¹, 정영호^{2,a}

¹세명대학교 전기공학과

²한국교통대학교 전기공학과

Dielectric Properties and Electrocaloric Effects of PLZT Ferroelectric Ceramics by Applying Electric Fields

You-Seok Kim¹, Ju-Hyun Yoo¹, Yeong-Ho Jeong^{2,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

² Department of Electrical Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received February 13, 2016; Revised February 15, 2016; Accepted February 22, 2016)

Abstract: In this study, in order to develop relaxor ferroelectric ceramics for refrigeration device application with large electrocaloric effect, PLZT(8/65/35) composition was fabricated using conventional solid-state method. The Curie temperature of this composition PLZT ceramics was 230°C, and the P-E hysteresis loops of the PLZT ceramics as a function of temperature became slim by degrees with higher temperatures. The maximum value of ΔT of 0.243°C in ambient temperature of 215°C with 30 kV/cm was appeared. It is considered that PLZT ceramics possess the possibility of refrigeration device application.

Keywords: Electrocaloric effect, Ferroelectric ceramics, PLZT, P-E hysteresis loops

1. 서 론

최근, 지구 온난화로 인한 이상 기후변화가 큰 문제로 대두되면서, 환경오염에 대한 관심은 나날이 증가하고 있는 추세이다. 특히 지구 온난화의 주원인으로 잘 알려져 있는 오존층의 파괴는 프레온(freon) 가스를 냉매제로 주로 사용하는 에어컨, 냉장고 및 극저온 냉각 시스템 등과 같은 냉각장치 사용의 수요가 증가함에 따라서 급격하게 진행되어왔다. 이러한 기존의 냉각장치들은 증기-압축 사이클(vapor compression cycle, VCC) 냉각 기술을 기반으로 하고 있으며, VCC는 현

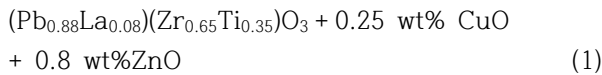
재까지도 다양한 산업분야에서 폭넓게 사용되고 있으나 낮은 에너지 효율 및 환경에 치명적인 냉매제를 사용하기 때문에 가까운 미래에 프레온의 사용은 크게 제한될 것으로 보인다 [1,2]. 다른 한편으로, 지난 10년 동안 기술의 발달로 인한 고 집적화는 전자부품을 초소형 크기로 제작가능하게 되었고, 그로 인해 각종 전자 장비들은 보다 더 작은 크기로 생산할 수 있게 되었다. 그러나 전자장비의 소형화는 밀집해있는 초소형 전자부품들 때문에 일정시간이상 사용 시 발열로 인한 여러 가지 문제점들의 원인이 되고 있다 [3,4]. 그 결과로써, 위에 언급된 문제들을 해결하기 위한 새로운 냉각기술의 개발이 시급한 실정이다. 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

a. Corresponding author; ykjeong@ut.ac.kr

2006년에 Mischenko 등에 의해 거대 전기열량 효과를 가진 $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ 이 보고된 이후로 많은 연구가 보고되고 있다 [5,6]. 본 연구에서는 완화형 강유전체 특성을 갖는 PLZT (8/65/35) 세라믹스에 CuO와 ZnO를 첨가하고 일반적인 산화물 혼합법으로 제작하여 전계와 온도에 따른 전기열량 특성을 관찰하여 냉각소자로서의 응용 가능성을 검토하였다.

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 불을 이용해 24시간 동안 혼합-분쇄하였다. 분쇄한 시료를 항온조기에서 완전히 건조시킨 후 850°C의 온도로 2시간 동안 하소하였다. 하소된 시료에 CuO와 ZnO를 첨가하여 24시간 동안 2차 혼합-분쇄 후 PVA (poly vinyl alcohol) 5 wt%를 바인더로 첨가하고, 직경 17 Φ 의 몰더로 15 Mpa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 3시간 동안 결합체를 태워버린 후 1,200°C에서 4시간 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)로 측정되었다. 시편의 히스테리시스곡선은 Sawyer-Tower 회로를 이용해서 20°C ~ 240°C의 온도범위에서 5°C마다 측정되었고, 전계에 따른 온도 변화 ΔT 는 Maxwell's relation을 이용하여 간접적으로 산출되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결온도에 따른 시편의 유전상수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 큐리온도(T_c)는 약 230°C에서 나타났으며, CuO와 ZnO로 인하여 형성된 액상이 증가하면서 소결성이 향상된 것에 대한 결과로 사료된다.

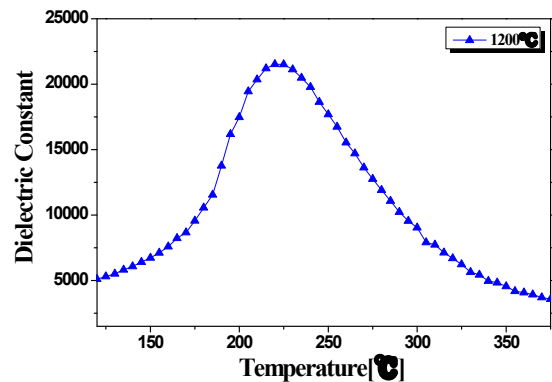


Fig. 1. The temperature dependences of dielectric constant of PLZT(8/65/35) ceramic.

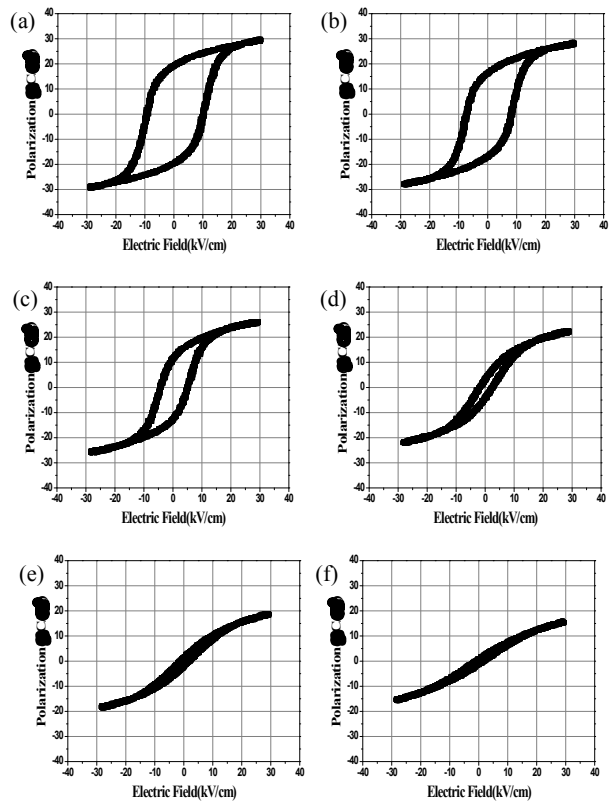


Fig. 2. The P-E hysteresis loop of PLZT(8/65/35) ceramic as a function of temperature. (a) 25°C, (b) 70°C, (c) 120°C, (d) 170°C, (e) 200°C, and (f) 240°C.

그림 2는 온도에 따른 시편의 P-E히스테리시스 곡선을 나타낸다. 히스테리시스 곡선은 25°C에서 240°C의 온도범위에서 측정 되었으며, 측정온도가 증가할수록 슬림해지는 경향을 나타내었다. 특히 상전이온도인

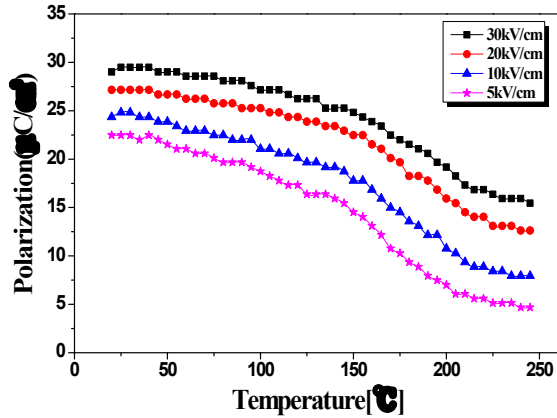


Fig. 3. The polarizations versus temperature curve of PLZT (8/65/35) ceramic with applied electric fields.

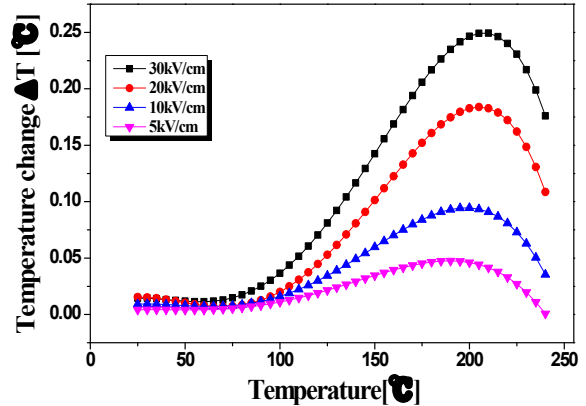


Fig. 5. The temperature change versus ambient temperature of PLZT(8/65/35) ceramic with applied electric fields.

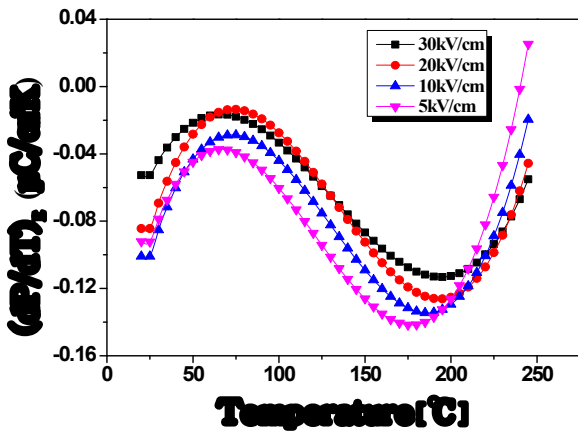


Fig. 4. The $(dP/dT)_E$ versus temperature curve of specimen with applied electric fields.

T_c 부근에서 급격히 슬림해지는 곡선을 나타내었으며, 이러한 결과는 측정온도가 T_c 를 지나면서 시편들이 강유전체(ferroelectric)에서 상유전(paraelectric)체로 변화했기 때문으로 사료된다 [7].

그림 3은 인가된 전계와 온도 변화에 따른 분극의 변화를 나타낸 것이다. 이것은 앞에서 측정한 히스테리시스 곡선에 의하여 얻어졌다. 시편에 가해진 전계는 5 kV/cm ~ 30 kV/cm로 변화시켰으며, 이 때 분극은 30 kV/cm의 전계가 가해졌을 때 가장 큰 값을 나타냈다. 분극 값은 온도가 증가함에 따라 T_c 에서 급격하게 감소하는 경향을 나타내었는데 이 경향은 각각 다른 전계에서도 유사하게 나타났다. 이러한 결과는 측정온도가 T_c 를 넘어서면서 강유전체(ferroelectric)에서

상유전체(paraelectric)로 상이 변경되기 때문에 분극이 급격히 감소한 것으로 사료된다.

그림 4는 인가 전계에 따른 시편의 분극-온도 미분 계수의 변화 그래프이다. 이 결과는 그림 3의 잔류분극-온도 그래프로부터 매트랩(MATLAB)을 이용하여 구하였다. 미분 계수는 온도가 증가함에 따라 증가-감소-증가하는 경향을 보였으며, 상전이온도인 T_c 부근에서 급격하게 증가하는 경향을 보였다. 이는 그림 3의 결과와 일치하며 시편이 강유전체에서 상유전체로 상이 변하기 때문으로 사료된다.

그림 5는 시편에 가해진 전계와 주위 온도에 따른 시편의 온도변화 ΔT 를 나타낸다. 온도변화 ΔT 는 아래 식으로 표시되는 맥스웰 방정식(Maxwell relation)을 이용하여 산출되었으며, 시편의 열용량 값은 2.74×10^6 J/m³K를 이용하였다. 시편의 온도를 실온에서부터 약 240°C까지 변화시키면서 5, 10, 20, 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) 부근인 215°C에서 최댓값 0.243°C을 나타내었다.

$$\Delta T = -T \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C_E(T, E)} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (2)$$

위의 식에서 냉각온도 ΔT 는 단일 온도 변화, C_E 는 시편의 열용량, E_1 과 E_2 는 각각 초기와 최종 인가된 전계, P 는 분극이다. Maxwell 관계식에서 $(\partial P / \partial T)_E$ 의 값은 $P(T)$ 데이터의 미분으로 얻어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 PLZT(8/65/35) 조성을 선택하여 시편을 제조한 후, 인가 전계에 따른 유전 및 전기열량 특성을 관찰하였으며 결과는 다음과 같다.

1. 유전율의 온도의존성을 측정하여 분석함으로써 시편의 큐리온도 T_c 가 약 230°C 이고 실험에 사용된 시편이 완화형 강유전체임을 확인하였다.

2. P-E 히스테리시스 곡선은 T_c 부근에서 급격히 슬림한 곡선을 나타내었는데 이는 시편이 T_c 를 지나면서 강유전체에서 상유전체로 변하였기 때문으로 생각된다.

3. 전계를 $5\text{ kV/cm} \sim 30\text{ kV/cm}$ 로 변화시켰을 때 분극 값은 온도가 증가함에 따라 유사한 경향으로 감소하였는데 상전이 온도(T_c)에서 급격하게 감소하였다.

4. 전계 인가에 따른 시편의 온도변화 ΔT 는 인가 전계가 클수록 증가하는 경향을 나타내었고 30 kV/cm 의 전계를 인가하고 측정온도가 상전이 온도(T_c)인 215°C 부근일 때 ΔT 는 최댓값 0.243°C 를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 한국교통대학교의 해외파견연구교수지원금을 받아 수행한 연구임

REFERENCES

- [1] M. Ožbolt, A. Kitanovski, J. Tušek, and A. Poredoš, *Int. J. Refrig.*, **40**, 174 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.11.007>]
- [2] 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: [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00204-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00204-1)]
- [3] J. Wang, T. Yang, S. Chen, G. Li, Q. Zhang, and X. Yao, *J. Alloys. Compd.*, **550**, 561 (2013).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.144>]
- [4] X. C. Zheng, G. P. Zheng, Z. Lin, and Z. Y. Jiang, *J. Electroceram.*, **28**, 20 (2012).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-011-9673-4>]
- [5] M. Valant, *Prog. Mater. Sci.*, **57**, 980 (2012).
[DOI: <http://dx.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: <http://dx.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: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2015.28.6.375>]