

Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ 세라믹스의 유전 및 전기열량 특성

라철민¹, 류주현^{1,a}, 이지영^{2,b}

¹ 세명대학교 전기공학과

² 세명대학교 컴퓨터공학과

Dielectric and Electrocaloric Properties of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ Ceramics

Cheol-Min Ra¹, Ju-Hyun Yoo^{1,a}, and Jie-Young Lee^{1,b}

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

² Department of Computer Science Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

(Received January 13, 2017; Revised February 22, 2017; Accepted March 2, 2017)

Abstract: In this study, in order to develop composition ceramics for refrigeration device application at a temperature of less than 90°C, a Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ composition was fabricated using a conventional solid-state method. Electrocaloric properties of these ceramics were investigated using the characteristics of P-E hysteresis loops in a wide temperature range from room temperature to 150°C. The Curie temperature of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics decreased with the increase of x . The maximum value of $\Delta T = 0.07^\circ\text{C}$ in an ambient temperature of 85°C under 30 kV/cm appeared when $x = 0.125$. It was concluded that the composition ($x = 0.125$) ceramics can be used for refrigeration device applications.

Keywords: Electrocaloric properties, Composition ceramics, Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃, Refrigeration device

1. 서론

오늘날, 지구는 온난화가 급격히 진행되고 있다. 때문에 냉장고와 에어컨 등의 사용빈도가 증가하고 있는 현실이다. 일반적으로 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 현저하게 진행되어왔다 [1,2]. 냉각장치들은 상당히 낮은 효율과 적절한 냉각 및 냉동을 하기 위해 많은 에

너지가 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 에너지 효율 증대와 대체 냉각 기술을 기반으로 지속 가능한 응용 냉각소자의 연구개발이 서둘러 이루어져야 한다. [3,4]. 2006년에 Mischenko 등에 의해 거대 전기열량 효과를 가진 Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃이 보고된 이후로 많은 연구가 행해져 왔다 [5,6]. 또한, Bai 등은 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 보여주었다 [7,8]. 특히, Ba(Zr,Ti)O₃는 최적조성에서 여러 가지 상이 복합되어 나타나는데,

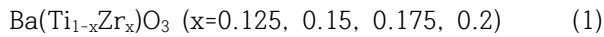
a. Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr

b. Corresponding author; ljj409@semyung.ac.kr

여러 가지 상이 복합될 때 전기열량효과가 크게 나타난다는 것이 보고되었다 [8]. 그러므로 본 연구에서는 소성온도가 낮고, 90°C 미만의 온도에서 전기냉각소자로 사용될 수 있는 세라믹스를 개발하기 위하여 Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ 세라믹스에 CuO, Bi₂O₃, B₂O₃ 등의 소결조제를 이용하여 저온소결을 유도하였으며, Zr치환을 변화시켜 시편을 제작하여 냉각소자로서의 응용성을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험은 다음 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



조성식에 따른 시료의 정확한 물비를 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 소결조제 CuO, Bi₂O₃와 B₂O₃ 등을 소량 첨가하여 24시간 동안 2차 혼합-분쇄 후 PVA (poly vinyl alcohol) 5 wt%를 바인더로 첨가하고, 직경 17 Φ의 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 열처리하였다. 소결된 시편의 히스테리시스곡선은 Sawyer-Tower 회로를 이용해서 20~150°C의 온도범위에서 5°C마다 측정되었고, 전계에 따른 온도 변화 ΔT는 다음의 식 (2)의 Maxwell's relation을 이용하여 간접적으로 산출되었다.

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

위의 식에서 냉각온도 ΔT는 단일 온도 변화, C_E는 시편의 열용량, E₁과 E₂는 각각 초기와 최종 인가된 전계, P는 분극이다. Maxwell 관계식에서 (∂P/∂T)_E의 값은 P(T) 데이터의 미분으로 얻어진다.

3. 결과 및 고찰

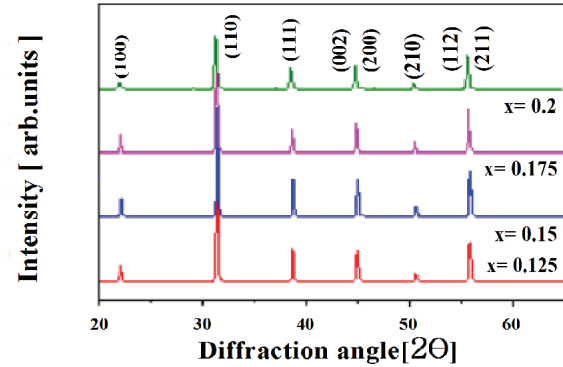


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BZT ceramic.

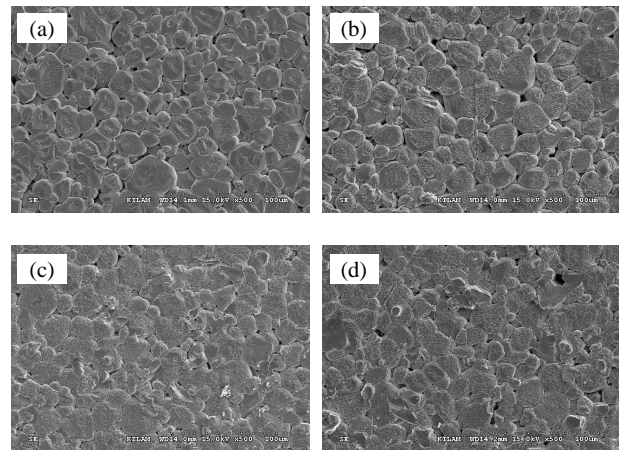


Fig. 2. SEM micrographs of BZT ceramic. (a) x=0.125, (b) x=0.15, (c) x=0.175, and (d) x=0.2.

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

그림 2는 1,150°C에서 소결온도에서 Zr 치환량(x=0.125, 0.15, 0.175, 0.2)에 따른 시편의 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 나타내고 있다. Zr 치환량에 따라 그래인은 성장하지 않고 감소하였다. 이는 Zr 치환량을 증가시킬수록 소성온도가 증가하면서 높아진 소성온도로 인해 그래인의 성장에 영향을 미치는 것으로 보이며 완전한 고상반응이 이루어지지 않는 것으로 사료된다. 시편의 평균 입경크기는 각각 (a) 3.47 μm,

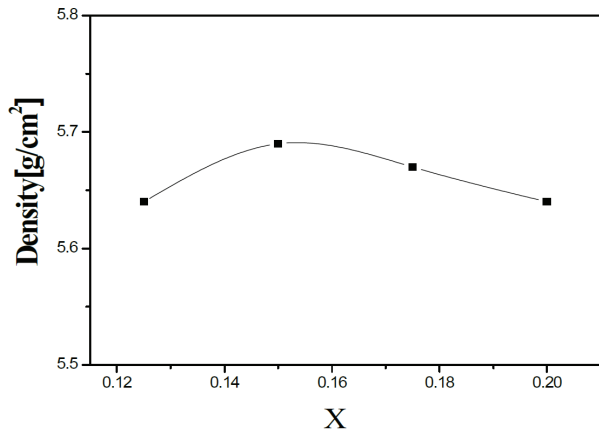


Fig. 3. Density of specimens as a function of Zr addition.

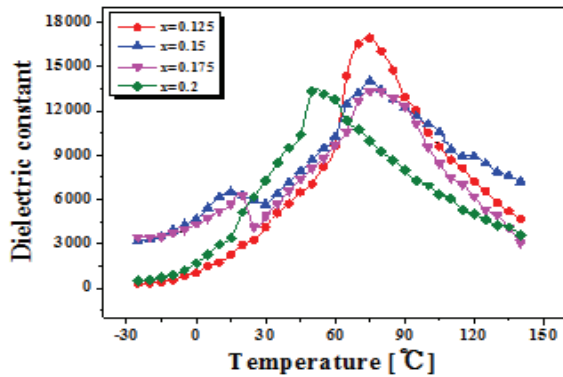


Fig. 4. Temperature dependences of dielectric constant for BZT ceramic.

(b) 3.11 μm , (c) 2.99 μm , (d) 2.86 μm 를 나타내었고, Zr 치환량이 $x=0.125$ 치환되었을 때 최댓값을 나타내었다. 그림 3은 Zr 치환량에 따른 밀도를 나타낸 것이다. 1,150°C에 낮은 소성온도에서 모든 시편에서 5.61 g/cm^3 이상의 밀도를 나타내었다. 이 값은 1,380°C 소성온도에서 소성된 시편의 5.69 g/cm^3 의 밀도와 거의 비슷한 값을 보였다 [7].

그림 4는 소결온도에 따른 시편의 온도변화에 따른 시편의 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 유전상수의 온도의존성은 Zr 치환량이 증가함에 따라서 T_c (ferroelectric-paraelectric phase transition temperature)는 낮은 온도로 이동하는 모습을 보였으며, 각각 (a) 85°C, (b) 80°C, (c) 80°C, (d) 55°C의 T_c 를 나타내었다. 그림 5는 온도변화에 따른 시편의 P-E 히스테리시스 곡선을 나타낸다. 히스테리시스 곡선은 20°C에서 150°C의 온도범위에서 측정하였다. Zr 치환량에 따라

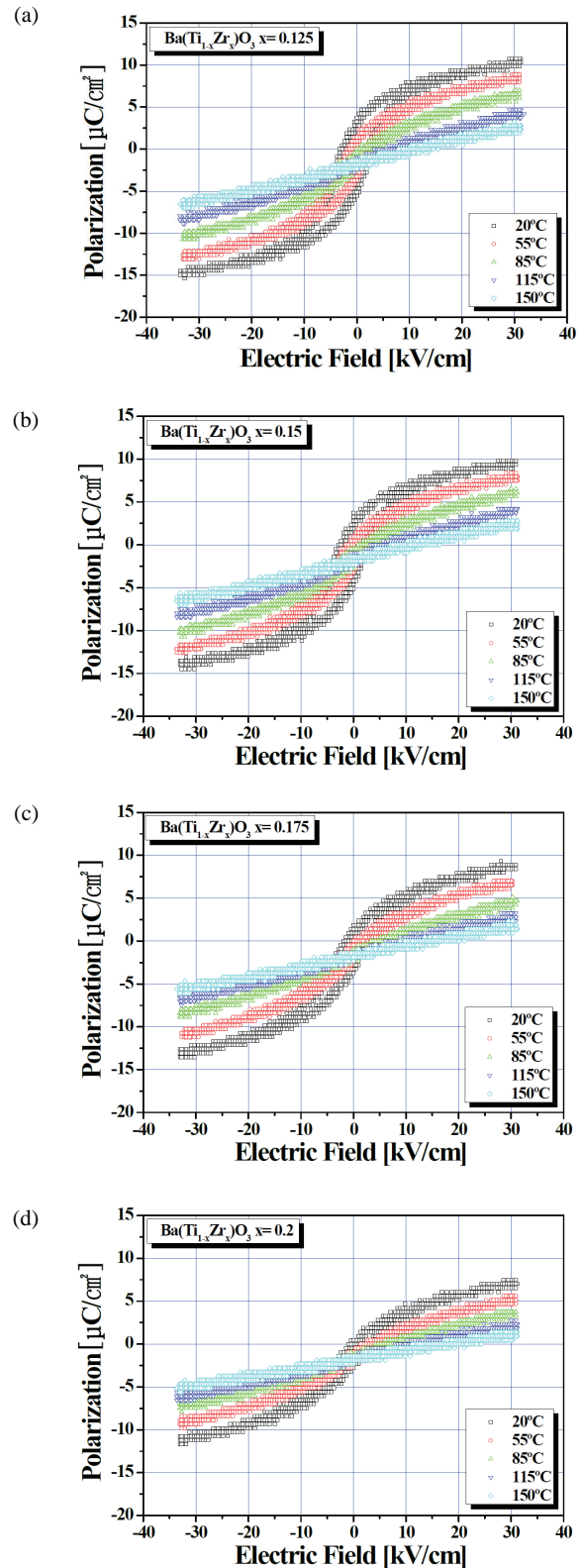


Fig. 5. P-E hysteresis loops of BZT as a function of temperature.

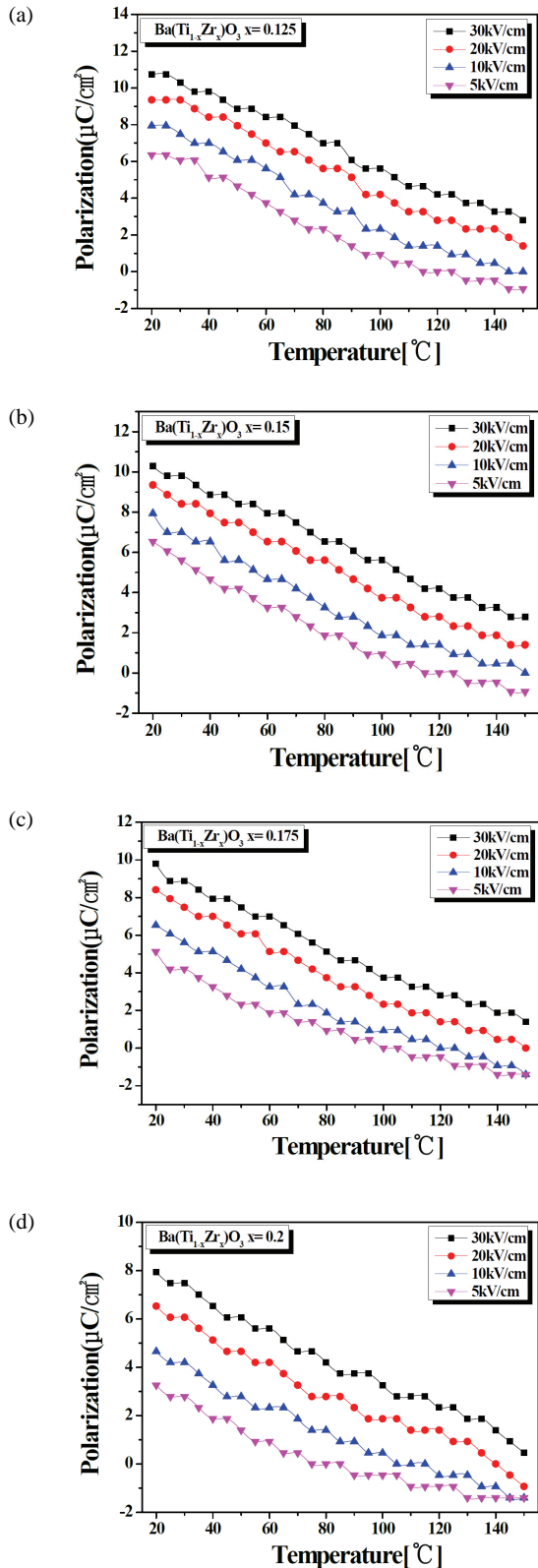


Fig. 6. Polarizations versus temperature curves of BZT ceramic as a function of electric fields.

시편들의 잔류분극(P_r)은 각각 25°C의 측정온도에서 (a) 4.90 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, (b) 4.195 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, (c) 3.74 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, (d) 3.26 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 을 향전계(EC)는 (a) 3.04 kV/cm, (b) 3.04 kV/cm, (c) 2.34 kV/cm, (d) 2.34 kV/cm를 나타내면서 감소하는 경향을 나타내었다. 측정온도가 증가할수록 이 곡선이 가늘어지는 경향을 나타내었다. 특히 상전이온도 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 6은 1,150°C에서 소결된 (a) $x=0.125$, (b) $x=0.15$, (c) $x=0.175$, (d) $x=0.2$ Zr 치환량에 따른 P-T 곡선(polarization-temperature curve)을 나타내고 있다. P-T 곡선의 데이터는 히스테리시스 곡선으로부터 얻어졌으며, 각각의 시편은 20~150°C의 온도 범위에서 5°C 마다 측정되었다. 유전상수의 온도의존성에서 얻어진 상전이 온도(T_c)에서 급격하게 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 측정온도(ambient temperature)가 상전이 온도(T_c)를 넘어서면서 강유전상(ferroelectric phase)에서 상유전상(paraelectric phase)으로 상이 변경되기 때문에 분극(polarization)이 급격히 감소한 것으로 사료된다.

그림 7은 Zr 치환량이 (a) $x=0.125$, (b) $x=0.15$, (c) $x=0.175$, (d) $x=0.2$ 시편들의 간접 측정된 온도변화 ΔT 를 나타내고 있다. 모든 시편의 온도변화 ΔT 는 맥스웰 방정식(Maxwell relation)을 통해서 계산되었으며 시편의 열용량은 $2.80 \times 10^6 \text{ J}/\text{m}^3\text{K}$ 를 이용하였다 [9]. ΔT 는 30 kV/cm의 전계를 인가하고 측정온도가 상전이 온도(T_c) 부근일 때 최댓값을 나타내었다. Zr의 치환량이 증가함에 따라서 온도변화 ΔT 는 (a)~0.07°C (측정온도 85°C), (b)~0.06°C (측정온도 80°C), (c)~0.06°C (측정온도 80°C), (d)~0.04°C (측정온도 55°C)를 30 kV/cm의 전계가 인가되었을 때 각각 나타내었고, 전계가 증가할수록 시편의 ΔT 는 증가하는 경향을 나타내었다. Q. M. Zhang [10]에 의하면 BZT 세라믹 박막에서 19.5 MV/m 전계에서 $\Delta T=-7^\circ\text{C}$ 를 얻은 바 있다. 본 연구에서 개발된 조성은 1,150°C의 저온에서 제작된 조성으로 Q. M. Zhang이 개발한 조성에 비해 저렴한 가격으로 적층 제작하기에 용이하기 때문에, 조성을 개량하여 ΔT 가 최대로 되는 온도를 낮추고, 절연강도를 높여 높은 전계에서 파괴되지 않게 되면 실제 응용가능하리라 생각된다.

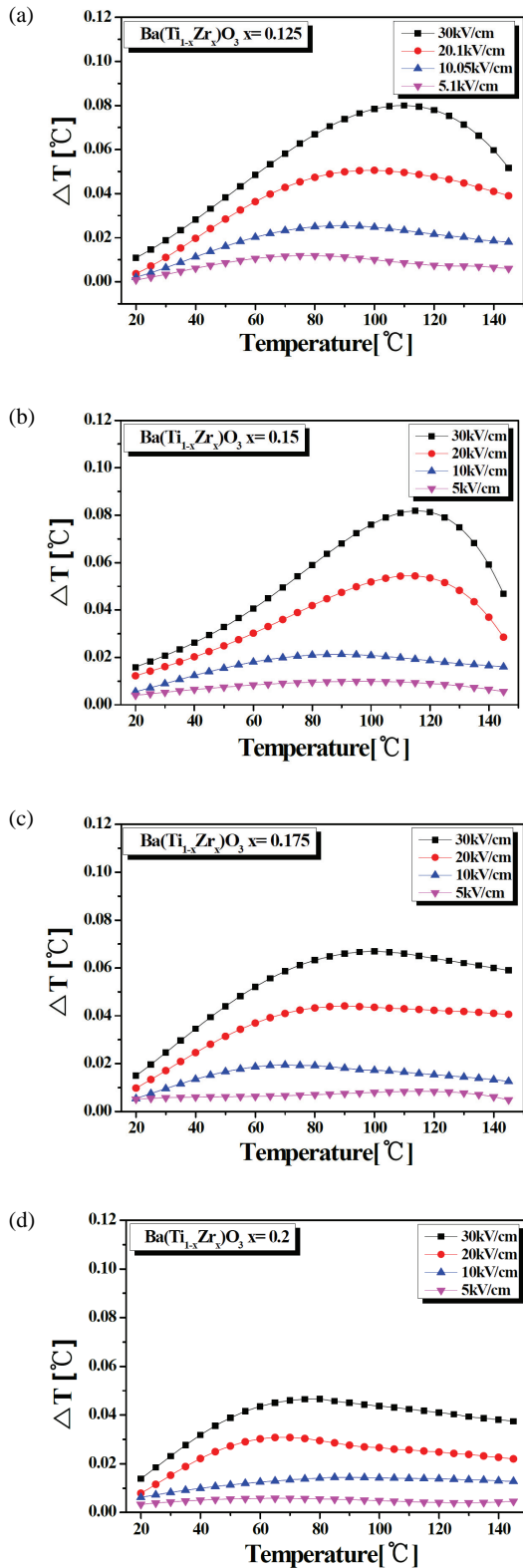


Fig. 7. Adiabatic temperature changes ΔT of BZT ceramic as a function of electric fields.

4. 결론

본 연구에서는 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 조성을 선택하여 Zr의 치환량(x)을 변화시켜 시편을 제조한 후, 인가 전계변화에 따른 유전 및 전기열량 특성을 관찰하였으며 결과는 다음과 같다.

- 1, 150°C에서 소성된 시편은 전형적인 페로브스카이트상을 나타내었고, 2차상은 관찰되지 않았다.
- T_c 는 Zr의 치환량이 증가함에 따라서 각각 $x=0.125(85^\circ\text{C})$, $x=0.15(80^\circ\text{C})$, $x=0.175(80^\circ\text{C})$, $x=0.2(55^\circ\text{C})$ 로 감소하는 특성을 보였다.
- Zr의 치환량이 증가함에 따라서 온도변화 ΔT 는 (a)~0.07°C (측정온도 85°C), (b)~0.06°C (측정온도 80°C), (c)~0.06°C (측정온도 80°C), (d)~0.04°C (측정온도 55°C)를 30 kV/cm의 전계가 인가되었을 때 각각 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 세명대학교 2016 교내 연구비로 이루어졌음.

REFERENCES

- [1] M. Ožbolt, A. Kitanovski, J. Tušek, and A. Poredoš, *Int. J. Refrig.*, **40**, 174 (2014).
- [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).
- [3] 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>]
- [4] S. L. Russek and C. B. Zimm, *Int. J. Refrig.*, **29**, 1366 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2006.07.019>]
- [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>]
- [8] Y. Bai, G. P. Zheng, K. Ding, L. Qiao, S. Q. Shi, and D. Guo, *J. Appl. Phys.*, **110**, 094103 (2011). [DOI: <http://doi.org/>]

- 10.1063/1.3658251]
- [9] J. H. Yoo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **30**, 13 (2017). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2017.30.01.13>]
- [10] H. J. Ye, X. S. Qian, D. Y. Jeong, S. Zhang, Y. Zhou, W. Z. Shao, L. Zhen, and Q. M. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 152908 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4898599>]