

세라믹 분말 크기가 압전 세라믹-폴리머 복합체의 유전 및 압전 특성에 미치는 영향

Dielectric and Piezoelectric Properties of Ceramic-Polymer
Composite with Ceramic Particle Size

이형규*

김호기

H. G. Lee*

H. G. Kim

한국과학기술원 재료공학과

한국과학기술원 재료공학과

Dept. Mat. Sci. and Eng. KAIST

Dept. Mat. Sci. and Eng. KAIST

Abstract

Piezoelectric BaTiO₃ - polymer composite were investigated for dielectric and piezoelectric properties with the barium titanate active particle size. Under the condition of the same density and ceramic volume ratio of composite, the dielectric and piezoelectric constant of composite are increasing as the ceramic particle size in composite are increasing. The surface layer model was quoted to explain these phenomena in our system and experimentally confirmed.

The connectivity parameter of modified cube model of composite was calculated from the dielectric constant variation as their particle size. The connectivity parameter X and Y were 77.8% and 98.9% respectively. It means that the barium titanate particle distribution in composite nearly approach to the parallel mode. It was experimentally confirmed that the surface layer has low dielectric and nonferroelectric properties. Dielectric constant and thickness of surface layer were calculated from the equivalent circuit of composite.

I. 서론

0-3 형 복합체는 압전 세라믹 분말이 폴리머에 분산된 복

합체이다. 여기서 세라믹스와 폴리머의 부피비에 따른 복합체의 특성은 현저히 변화되리라는 것은 쉽게 예상할 수 있다. 그러나 동일한 부피비를 갖는 복합체에서 세라믹 분말의 크기가 다를 경우 어떠한 현상이 일어날지 쉽게 예측하기 어려우며, 실제 응용시에도 어느 정도의 분말 크기를 갖는 것 이 압전 복합체에 유리한 것인가를 찾아내는 것은 매우 중요한 문제로 대두된다. 따라서 압전 세라믹 분말의 크기에 따른 특성을 연구하는 것은 매우 중요하리라 생각된다.

세라믹-폴리머 복합체의 개념이 생기기 훨씬 전, 1950년대 중반부터 순수한 BaTiO₃ 의 size effect에 대해 많은 연구가 있어 왔다. 이러한 연구는 BaTiO₃ 의 단결정이나 분말이 매우 작아질 경우 (약 10 μm 미만), BaTiO₃ 본래의 특성이 변화되는 원인을 해석하기 위한 것이었다. Merz (1), Chynoweth (2) 등 다수의 연구자들은, BaTiO₃ 의 size에 따른 특성 변화를 defective surface layer에 의한 것으로 해석하고 있다 (3-6). 이 surface layer의 두께 및 특성에 대한 의견은 분분하지만 이러한 surface layer 존재가 BaTiO₃ 의 유전 특성을 변화시킨다는 것은 거의 일반화 된 사실이다. 그러나 이러한 surface layer가 압전특성에는 어떤 영향을 주는지에 대한 연구는 없었다.

본 연구는 BaTiO₃ 의 surface layer를 복합체의 유전, 압전, 그리고 온도 특성과 연관지어 실험적 방법으로 확인하고 surface layer의 특성 및 두께를 계산하였으며, 복합체 응용시 유리한 분말 크기를 구하였다.

II. 실험 방법

0-3형 압전복합체를 제조하기 위한 세라믹 분말은 BaTiO₃로서 1350°C에서 3시간 소결한 것을 이용하였다. BaTiO₃는 PZT보다 압전특성이 다소 떨어지지만 밀도가 작고, curie point가 120°C 부근으로 낮아서 복합체의 온도특성을 연구하기에 유리하기 때문에 압전세라믹 분말로 택하였다. 소결된 BaTiO₃는 다시 분쇄하여, 37 - 147 μm 의 범위에 있는 것을 분류하였으며, 평균 2 μm 의 작은 분말은 소결하지 않고 이미 합성된 분말을 그대로 사용하였다. 이러한 분말을 가지고 복합체를 제조할 때 크기에 따라 제조된 복합체의 미세구조(예 : porosity)가 변화되면 정확한 particle size 효과를 기대하기 어려우므로 동일한 조건의 미세구조를 고려하였다. 본 연구에서는 복합체의 matrix porosity는 실험 조건에 관계 없이 일정하였으며, particle porosity는 약 4% (density 5.8 g/cm³)로 소결성이 동일한 분말을 사용하였고, interface porosity는 거의 존재하지 않도록 curing시 높은 압력(18000 psi)으로 가압하였다. 실제 모든 복합체의 interface porosity는 약 4% 정도로 거의 비슷한 값을 갖았다.

curing 된 압전복합체는 원하는 두께로 cutting 한 후 polishing하였으며 전극은 상온용 전극을 도포하였다. 분극 처리는 100°C silicon oil 속에서 5kV/mm 전계로 15분간 유지하였다.

III. 결과 및 고찰

세라믹 분말 크기에 따른 제조된 복합체의 밀도는 모든 경우에 거의 일정한 값을 갖고 있었기 때문에 복합체의 미세구조 변화에 대한 영향은 배제할 수 있었다.

이러한 복합체의 분말 크기에 따른 유전 및 압전 특성을 고찰하고 적당한 입자 분말 크기를 구하였다. Fig. 1에 분말 크기에 따른 복합체의 유전을 변화를 보였다. 복합체내의 particle size가 증가함에 따라 유전율이 증가함을 알 수 있다. 동일한 porosity를 갖는 복합체내의 미세구조에서 particle size가 감소하는 것은 비표면적이 증가함을 뜻한다. 따라서 비표면적이 증가함에 따라 유전율이 감소하는 것은 BaTiO₃ particle의 surface layer가 존재하며 이 layer는 BaTiO₃ bulk의 유전율 보다 작음을 알 수 있다. 한편 이러한 surface layer가 압전 특성에는 어떠한 효과를 나타내는지 보기 위하여 poling후 압전계수를 측정하였다. Fig. 2에 이를 나타내었다. 압전계수의 변화도 마찬가지로 particle size가 증가함에 따라 압전계수가 증가하고 있으며 약 80 μm 이상에서는 그 증가폭이 줄어들고 있다. 따라서 particle의 surface layer는 압전계수 특성도 bulk 보다 작거나 거의 없음을 알 수 있으며 particle size가 어느 이상 증가하면 surface layer 효과가

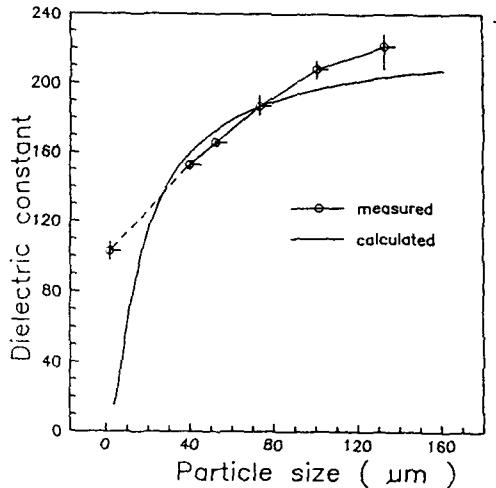


Fig. 1. Dielectric constant dependence on particle size of barium titanate in piezoelectric composite.

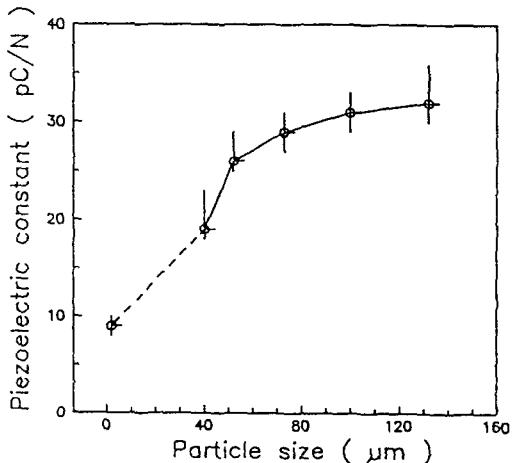


Fig. 2. Piezoelectric constant dependence on particle size of barium titanate in piezoelectric composite.

전체 특성에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

BaTiO₃ particle의 surface layer가 ferroelectric 특성을 갖는지를 보기 위한 증거로서 이력곡선(hysteresis loop)을 관찰하였다. Particle size에 따라 제조된 복합체의 이력곡선을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 particle size에 관계 없이 복합체의 coercive field(x 절편)은 약 1kV/mm로 거의 일정하였다. 즉 압전 분말의 dipole를 반전시키는데 필요한 전자는 particle size에 관계 없이 일정함을 뜻한다. 그러나 remanent polarization(y 절편)은 particle size가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 따라서 particle의 surface layer는 bulk에 비해 ferroelectric 특성이 떨어짐을 알 수 있다.

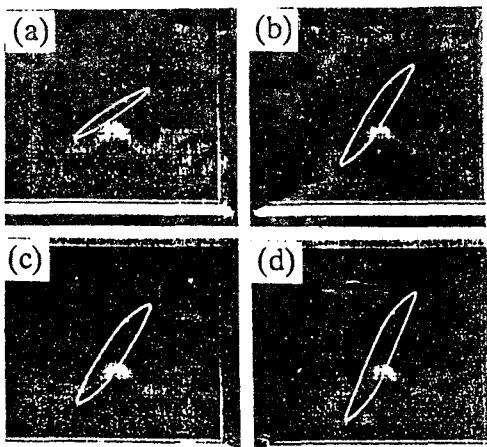


Fig. 3. Hysteresis loop of composites with barium titanate particle size of (a) 2, (b) 37-43, (c) 43-62, (d) 84-117 μm . (horizontal : 1.67 kV/mm/div., vertical : 0.32 $\mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{div.}$).

복합체의 particle size에 따른 유전, 압전 특성 변화가 particle surface layer에 의한 것으로 판단되며 그 layer의 유전율과 두께를 실험치로부터 유추하여 계산하였다.

Figure 4(a)와 같은 복합체의 단위정을 고려할 때 Fig. 4(b)와 같은 등가회로를 고려할 수 있다. 복합체의 등가회로로부터 $X = 77.8\%$, $Y = 98.9\%$ 의 값으로, 이는 matrix 내에 particle 분포가 전기등가적으로 parallel mode에 접근되어 있음을 뜻한다.

Figure 1에서 보인 유전율 변화로부터 수식을 전제하면 surface layer의 두께는 $1.59 \mu\text{m}$ 이고 유전율은 약 105 정도로 계산된다. 이러한 특성을 갖는 layer가 존재할 때 복합체의 분말 크기에 따른 유전 특성을 연속적으로 curve fitting 하면 Fig. 1에 보인 바와 같다. 이는 복합체의 유전율이 particle size가 $120 \mu\text{m}$ 이상일 경우 particle size에 거의 무관하게 나타남을 알 수 있다. 그러나 particle size가 $60 \mu\text{m}$ 이하로 감소할 때 복합체의 유전율은 급격히 감소함을 알 수 있다. 이것은 particle에서 nonferroelectric, low dielectric 특성을 갖는 surface layer가 존재할 때, particle size가 어느 임계크기 이하로 감소하면 유전, 압전 특성이 급격히 감소하여 복합체의 압전 특성에 치명적인 해를 갖이을 수 있다.

IV. 결론

BaTiO_3 particle size에 따라 제조된 압전 복합체의 유전 압전 특성을 연구하였다. 이들의 특성변화를 particle surface layer로 해석하였으며 그 layer의 유전율과 두께를 전기적 등가회로로부터 구하였다.

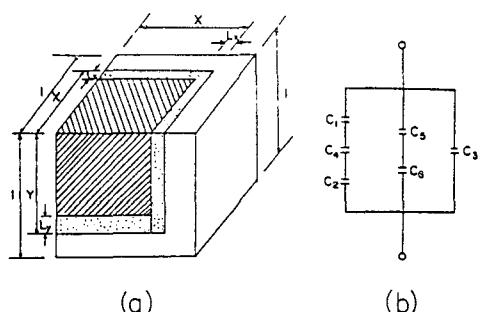


Fig. 4. (a) Unit modified cubes cell of composite with piezoelectric ceramic particle with surface layer(dotted area), (b) equivalent circuit of (a).

(1) BaTiO_3 particle의 surface layer는 low dielectric, nonferroelectric 특성을 갖고 있음을 유전율, 압전계수, 그리고 이력곡선 특성의 변화로부터 확인하였다

(2) 폴리머 matrix에 분산된 BaTiO_3 particle의 분포는 전기 등가적으로 parallel mode에 접근되어 있었다.

(3) BaTiO_3 particle의 surface layer는 유전율이 105 정도이고 그 두께는 $1.59 \mu\text{m}$ 였다.

Reference

- W. J. Merz, "Switching Time in Ferroelectric BaTiO_3 and Its Dependence on Crystal Thickness," *J. App. Phy.*, V27(8), 938(1956).
- A. G. Chynoweth, "Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate," *Phys. Rev.*, V102(3), 705(1956).
- M.E. Drougard and R. Landauer, "On the Dependence of the Switching Time of Barium Titanate Crystals on Their Thickness," *J. App. Phy.*, V30(11), 1663 (1959).
- H. Schlosser and M. E. Drougard, "Surface Layer on Barium Titanate Single Crystals above the Curie Point," *ibid*, V32(7), 1227(1961).
- A. V. Turik, "The Problem of the Surface Layer in Barium Titanate Single Crystals," *Soviet Phys. Sol. Sta.*, V5(9), 1748(1964).
- D. R. Callary, "Surface Layer of BaTiO_3 ," *J. App. Phys.*, V37(6), 2295 (1966).