



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학 석사 학위 논문

$(1-x)[0.5\text{PbZrTiO}_3 - 0.5\{\text{Pb}(\text{Ni,Zn})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\}] -$
 $x(\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4)$ 세라믹스의
자기 전기적 효과



2010년 8월

부경대학교 대학원

전자공학과

박영권

공 학 석 사 학 위 논 문

(1-x)[0.5PbZrTiO₃ - 0.5{Pb(Ni,Zn)_{1/3}Nb_{2/3}O₃}] -
x(Ni_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄) 세라믹스의
자기 전기적 효과

지도교수 정 수 태

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.

2010년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

전자공학과

박 영 권

박영권의 공학석사 학위논문을 인준함

2010년 8월 25일

주 심 공학박사 류 지 구 인

위 원 공학박사 정 완 영 인

위 원 공학박사 정 수 태 인



목 차

Abstract

I. 서 론	1
II. 자기전기적 효과	3
2.1 압전체	4
2.2 자성체	11
2.3 multiferroics	18
III. 실험	23
3.1 압전체 제조	24
3.2 (Ni,Zn)계 페라이트 제조	30
3.3 $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ 제조	33
3.4 측정	35
IV. 결과 및 고찰	39
4.1 소결 특성	39
4.2 강유전 특성	48
4.3 압전 특성	52
4.4 강자성 특성	54
4.5 자기전기적 특성	57
V. 결 론	60
참고 문헌	63
부록	66

Magnetolectric effect of $(1-x)[0.5\text{PbZrTiO}_3 - 0.5\{\text{Pb}(\text{Ni},\text{Zn})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\}] - x(\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4)$ Ceramics

Park Young Kwon

Department of Electronic and Telecommunication Engineering,
The Graduate School of Industry,
Pukyong National University

Abstract

In this paper, $(1-x)[0.5\text{PZT}-0.25\text{PNN}-0.25\text{PZN}] + x[\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ particulate ceramic composites ($x=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) were synthesized by conventional solid-state reaction method. The sintering, ferroelectric, piezoelectric, magnetic and magnetolectric properties of particulate ceramic composites were investigated.

The sintered composites exhibited rather homogenous microstructure. Two distinct phases, the piezoelectric phase with large grains and the ferrite phase with small grains, were clearly seen in the composites by XRD and SEM.

The $(1-x)[0.5\text{PZT}-0.25\text{PNN}-0.25\text{PZN}] + x[\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ composites exhibit typical P-E hysteresis loops accompanied by the decrease of remnant polarization and coercive field.

The piezoelectric property of the $(1-x)[0.5\text{PZT}-0.25\text{PNN}-0.25\text{PZN}] + x[\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ composites deteriorates greatly with the increase of ferrite content.

The $(1-x)[0.5\text{PZT}-0.25\text{PNN}-0.25\text{PZN}] + x[\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ composites exhibit typical M-H hysteresis loops accompanied by the increase of remnant magnetization and saturation magnetization.

The $(1-x)[0.5\text{PZT}-0.25\text{PNN}-0.25\text{PZN}] + x[\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ composites were electrically poled and exhibited apparent magnetolectric effect. A maximum longitudinal magnetolectric voltage coefficient of $14.25(\text{mV}/\text{cm Oe})$ was obtained in the $0.8 [0.5\text{PZT}-0.25\text{PNN}-0.25\text{PZN}] + 0.2[\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ composite at 800 Oe d.c magnetic bias field superimposed 1kHz a.c magnetic field with 20Oe amplitude.

I. 서론

자기전기적 특성에 관한 연구 분야는 일반적으로 'multiferriocs' 과 '자기 전기적(magnetoelectric)'이라고 하는 개념을 포함하고 있다. multiferriocs 이란 강유전성과 강자성을 동시에 지니고 있는 물질을 말한다. 이러한 물질에서 자기장에 의해 유도되는 전기적 분극(polarization)이나 전기장에 의해 유도되는 자왜(magnetostriction) 현상을 자기전기적 효과라고 한다[1,2]. 자기전기 효과를 갖는 재료는 전장에 의해 조절되는 강자성소자 및 자장에 의해 조절되는 압전소자와 같은 특별한 소자에 응용가능성이 제시되어 관심이 집중되고 있다[3]. 또한 최근에는 외부에 별도의 전원이 필요 없는 자기전기 메모리, 센서, 스위치, 도파관의 검출기, 액츄에이터 등이 흥미를 끌고 있다[4,5].

자기전기적 물질은 단일상(single phase)과 2결정상(압전체와 자성체)의 혼합체로 나뉘어진다. 단일상은 1960년대에 Astrov가 Cr_2O_3 에서 발견하였는데, 단결정 Cr_2O_3 는 반강자성이나 강유전체는 아니다[6,7]. 상온에서 자기 전기 분극상수(Magnetoelectric Polarization coefficient, $\alpha_p = \partial P / \partial H$) $\alpha_p = 2.67 \times 10^{-10} \text{ C/m}^2\text{Oe}$ (자기전기 전압 계수는 0.02V/cmOe)값을 갖고 Neel 온도에서 영이 된다.

압전체과 자성체의 결합이 자기전기적 특성을 향상시키기 때문에, 최근에는 PZT와 BaPbTiO₃ 계열의 압전체와 (Ni, Cu, Mn, Co, Zn)계 페라이트를 혼합시킨 혼합체[8,9,10]과 압전체와 자성체로 구성되어진 MLC 구조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[11,12]. 혼합체의 자기전기적 특성은 1972년 Van Suchtelen에 의해 산물 특성(product properties)이라는 개념으로 소개되어, BaTiO₃ - CoFe₂O₄의 공유의 액체가 단일 방향의 응결로 인해 최초의 혼합체가 제조되었다. 이 물질의 최대 자기전기 전압 계수는 50mV/cm Oe 로 보고되어졌다[13]. 최근에 보고된 혼합체의 자기전기 전압 계수를 열거하면 다음과 같다. CoFe₂O₄-PZT 혼합체에서는 30.2 mV/cm

Oe[8], $(\text{Ni,Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4$ - $[(\text{Ba,Pb})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3]$ 혼합체에서는 0.445mV/cm Oe [9], $[\text{PZT-PZN-PNW-PT}]/(\text{Ni,Zn,Cu})$ 페라이트 혼합체에서는 13.1mV/cm Oe [14], $[\text{Ni,Co}]$ 페라이트- PZT 혼합체에서는 0.828mV/cm Oe [10] 등이 있다. MLC 구조는 1991년 펜실베이니아 주립 대학에서 최초 보고되어졌는데, 미약한 자기전기적 특성을 가진 CoFe_2O_4 -PZT로 구성되었다. 적층 구조형의 가장 높은 자기전기 전압 계수는 Permender 강자성 합금과 PZT 압전체로 구성되어진 적층 구조에서 보고되어졌는데, 자기전기 전압 계수는 70V/cm Oe 을 보여주었다[12].

높은 자기전기 전압 계수를 얻기 위해서는 높은 압전특성을 가진 압전체와 자기 왜형이 뛰어난 자성체가 별개로 형성되어, 혼합되었을 때 각 상의 고유 특성을 가져야만 한다. 그리고 기공과 같은 기계적 결합이 적어야 하고, 자성체의 전기 저항이 높아야 한다. 이러한 조건을 만족하기 위해서는 압전체와 자성체의 선정과 조성이 매우 중요하다. 압전체로는 기존의 PZT 압전체의 문제점[15]을 보완하기 위해, 높은 유전율을 가진 PZT-PNN의 3성분계[16]에 큐리온도가 높은 복합페로스카이트 화합물인 PZN를 첨가하여[17] 압전상수의 값을 크게 저하시키지 않고, 압전상수의 온도특성이 개선된 4성분계 PZT-PNN-PZN 압전체를 선정하였다. 자성체로는 투자율은 비교적 낮으나, 고유 저항이 높아 와전류손실이 작고, 온도 안정성이 양호하며, 결정격자의 변형을 일으키기 위해, Fe 이온과 이온 반경이 비슷한 Ni, Zn를 첨가한 (Ni,Zn) 페라이트(이하 NZFO)를 선정하였다[18].

본 연구에서 혼합체 공정은 제조공정이 간단하고, 비용이 싸며, 화합물의 조성을 자유롭게 할 수 있다는 장점으로 인해 고상반응법으로 하였다[11]. 그리고 $[\text{PZT-PNN-PZN}]$ 분말과 NZFO 분말을 각각 제조하고, $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ 의 조성비에 따라 $x=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ 으로 변화시키면서 소결특성, 강유전 및 강자성 특성을 조사하였다. $x=0.1$ 및 0.2 시료의 자기전기 전압을 측정하여 자기전기적 특성을 조사하였다.

II. 자기전기적 효과(magnetolectric effect)

multiferroics란 강유전성(ferroelectricity)과 강자성(ferromagnetism)을 동시에 지니고 있는 물질을 말한다. 이러한 물질에서 자기장에 의해 유도되는 전기적 분극(polarization) 또는 전기장에 의해 유도되는 자왜(magnetostriction) 현상을 자기전기적 효과라고 한다[1,2]. 그림 1는 multiferroics과 자기전기적 물질의 상관 관계를 나타낸 그림이다.

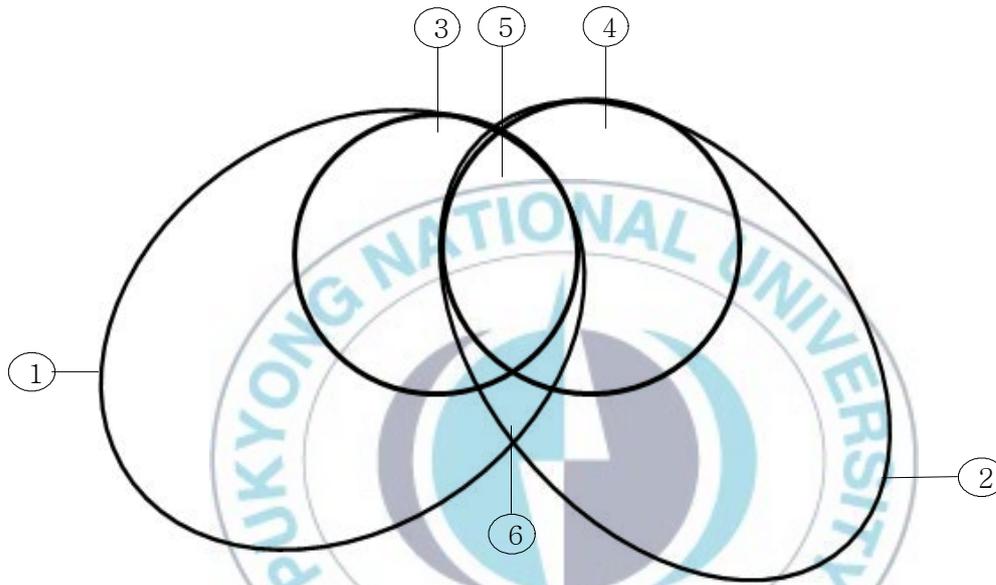


Fig.1. The relationship between multiferroic and magnetolectric materials.

- ① Ferromagnetic, ② Ferroelectric,
- ③ magnetically polarizable, ④ electrically polarizable,
- ⑤ magnetolectric effect, ⑥ multiferroic

자기전기적 효과는 압전체와 자성체가 밀접하게 관계되어 있기 때문에 먼저 압전체의 압전 기본식과 강유전성 곡선, 자성체의 자기변형 이론과 강자성 곡선을 살펴본 후, multiferroic의 구조적 대칭성과 자기전기 결합, 그리고 우수한 자기전기적 효과를 얻기 위한 조건에 대해서 살펴보겠다.

2.1 압전체

2.1.1 전기기계결합계수와 압전기본식

결합 계수는 에너지 전달의 목적을 위해 도입되었다. 전기기계변환에 대해서도 결정의 방향과 위치, 형태, 에너지의 출입의 방법 등이 부여된 것에 의미가 있다. 변환자의 동작 상태, mode를 지정하여 결합계수를 일반 공통적인 방법으로 6가지 방법으로 정의할 수 있다.

(1) 정적으로($\omega \rightarrow 0$) 전기적 입력을 주어 자기 변형이 생기는 경우

$k^2 = \frac{\text{역학적 형태로 모인 에너지}}{\text{전기적 입력 에너지}}$ 에 의해 정의된다. 또는, 기계적 입력에 대해

$k^2 = \frac{\text{정전력으로 모인 에너지}}{\text{역학적 입력 에너지}}$ 로 정의해도 같다. 이 정의는 Mason에 의해

도입된 가장 기본적인 식이다.

(2) 에너지 증가분을 탄성분 V_{elas} , 전기분 V_{elec} , 상호 작용분 $2V_{\text{int}}$ 로,

$V_{\text{elas}} + 2V_{\text{int}} + V_{\text{elec}}$ 라고 쓰면, $k^2 = \frac{V_{\text{int}}^2}{V_{\text{els}} V_{\text{elec}}}$ 로 정의된다.

(3) 각 계의 주된 정수인 탄성적정수, 유전 적정수에 대해 $1 - k^2 = \frac{C^E}{C^D}$,

$\frac{S^D}{S^E}, \frac{\epsilon^S}{\epsilon^T}$ 로 정의된다.

(4) 압전기본식으로 둘 수 있는 계수의 외적을 비교하면

$k^2 = \frac{(\text{결합항의 계수})^2}{\text{대각항계수적}}$ 으로 정의된다.

(5) 구체적인 전기기계적 관계에 따라, 기본식의 적분적인 관계식을 만들면 4단자 회로의 표현 형식이 된다. 예를 들면 전기 단자의 전압 E, 전극 전하 Q, 기계단자의 힘 F, 변위 x에 대해 ($\omega \rightarrow 0$) $x = C_{11}F + C_{12}E$, $Q =$

$C_{12}F + C_{22}E$ 가 될 때, $k^2 = \frac{C_{12}^2}{C_{11}C_{12}}$ 로 정의된다.

(6) 전기응향변환이론에서 전기단자와 기계단자의 관계가 $F = Z_1V - AE$, $I = A_v + Y_1E$ 로 부여된다. Z_1 은 기계 impedance, Y_1 은 제동 admittance, A 는 역계수(force factor)로 불린다. 기계단자를 단락시 |(기계측 복소동력)/(전기측 복소동력)|, 또는 전기단자 단락시의 반대되는 양을 가지고 정의하면 $k_v^2 = \left| \frac{A^2/z_1 Y_1}{1 + A^2/z_1 Y_1} \right|$ 으로 주어진다. z_1, Y_1 은 ω 에 따르므로 k_v^2 로 결합계수를 정의한다.

압전물질이란 그에 가해지는 기계적 에너지와 전기적 에너지를 서로간에 변환시킬 수 있는 특성을 가진 재료를 말하며, 압전 효과는 재료에 가해지는 응력(T), 전계(E), 변형(S), 그리고 전기적 변위(D)로 표현된다. mode가 지정되면 적당한 좌표에 따라 1차원화되고, 역학적, 전기적인 1성분에 대해 4단자적인 압전 기본식을 조작할 수 있다. (T,E)형의 식(1)으로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} S &= s^E T + dE \\ D &= dT + \epsilon^T E \end{aligned} \quad (1)$$

정의 (4)에 따라 결합계수는 식(2)와 표현할 수 있다.

$$k^2 = \frac{d^2}{\epsilon^T S^E} \quad (2)$$

변형자유(압력 T=0)의 관계에 따라 전기적 입력을 더하면 정의 (1)에 의해 식(3)이 되므로 식(2)와 일치한다.

$$k^2 = \frac{\frac{1}{2} \frac{(dE)^2}{S^E}}{\frac{1}{2} e^T E^2} \quad (3)$$

또, 식 (1)에서 E, T를 소거하면 $S^D = S^E - \frac{d^2}{\epsilon^T}$, $\epsilon^S = \epsilon^T - \frac{d^2}{S^E}$ 이 된다.

정의(3)으로부터 식(4)의 결합계수를 구할 수 있으며, 역시 앞의 내용과 같아진다. 따라서, 어느 정의식을 써도 결과는 같아진다.

$$1 - k^2 = \frac{S^D}{S^E} = \frac{\epsilon^S}{\epsilon^T} \quad (4)$$

그런데 예외인 경우가 있다. 예를 들어 (S,E)형의 식(5)에 대해 정의 (4)에 $T = c^E S - eE$, $D = eS + \epsilon^S E$ (5)

따라 결합계수를 고려하면 $k_e^2 = \frac{e^2}{c^E \epsilon^S}$ 으로 주어지나 D나 S를 소거하고 C^D , ϵ^T 등을 구하면 식(6)가 되어 정의(3)에 어긋난다.

$$C^D = C^E(1 + k_e^2), \epsilon^T = \epsilon^S(1 + k_e^2) \quad (6)$$

이상의 이유를 일관적으로 정리하여 그림 2에 나타내었다. 그림 1의 사각형 내부는 독립변수의 조합의 4가지 형태를, 그 밖에는 여러 결합계수의 형태를 나타내었다. 혼합형의 결과 계수는 ke와 같이 첨자 e가 붙는다. 이는 편의상 결합계수를 의미한다. 주위의 화살표는 전기적 관계가 달라지는 탄성적정수, 혹은 역학적 관계가 달라지는 유전적 정수 사이의 관계를 나타내며 인자를 화살표의 시작부분의 정수에 속하지 않으며 앞단의 정수가 되도록 되어 있다. 여기서 편의상 결합계수에게는 이 인자가 $1+k^2$ 가 되는 것으로 되어 있다. 반대 방향 화살표는 $1-k^2$ 이 되므로 식(7)로 표현할 수 있다.

$$k_e^2 = \frac{1+k^2}{1-k^2} \quad (7)$$

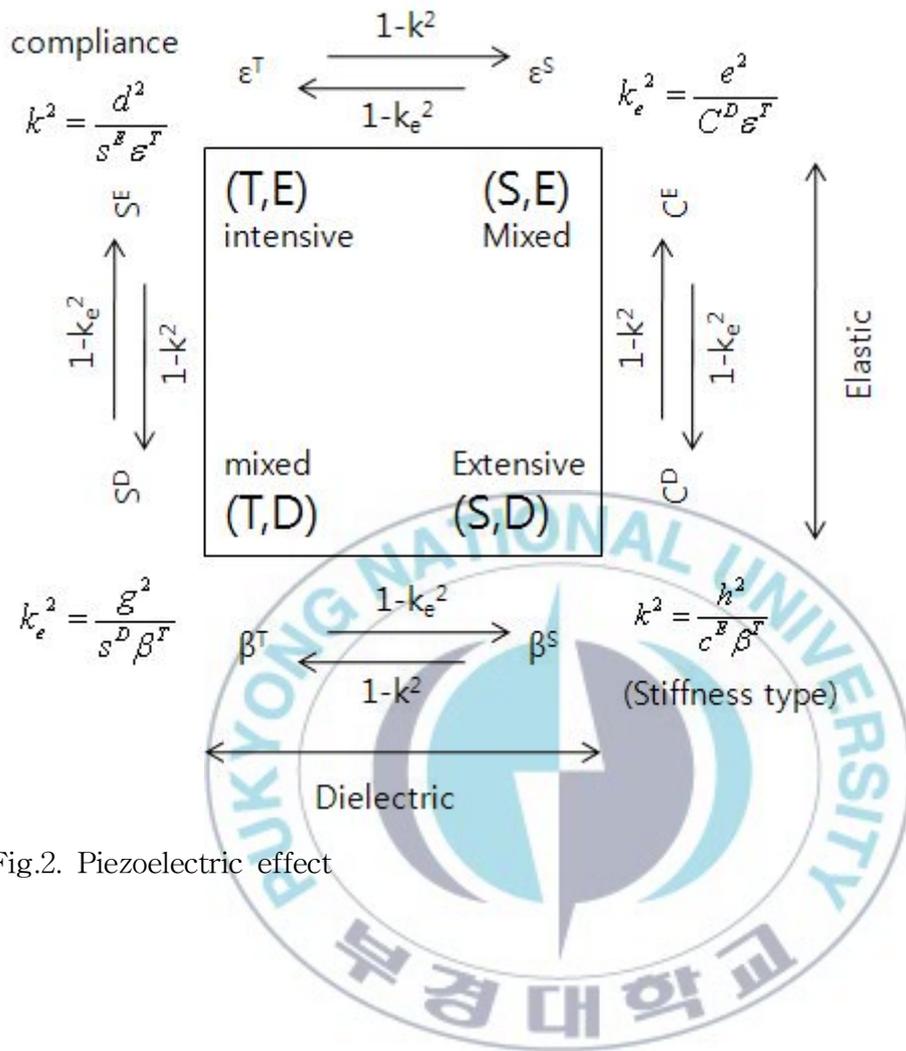


Fig.2. Piezoelectric effect

2.1.2. 강유전성

1920년 퀴리는 로셀염이라는 물질에서 처음 강유전성이 발견되어 알려지게 된 물질이다. 강유전체는 전기적으로는 절연체인 유전체의 일종으로서, 특수한 물리적 성질을 가지고 있다. 또한 보통의 유전체와는 달리 유전분극이 전기장에 비례하지 않고, 강자성체와 마찬가지로 분극과 전기장과의 관계가 히스테리시스·포화 등 비선형성을 나타내는 특징이 있다[19]. 현재까지 백 수십 종류나 되는 강유전체 물질이 발견되었다. 이들 물질은 특징적으로 자발분극을 가지고 있을 뿐만 아니라 이 자발분극이 전기장에 의해 역전되는 현상이 나타나는 물성을 가지고 있다. 유전체 중에서 자발분극을 가지는 물질은 많지만 전기장으로 분극의 방향을 바꿀 수 없으면 이는 강유전체라고 할 수 없다.

그림 3는 강유전체의 perovskite구조와 hysteresis곡선을 나타낸 것이다. perovskite구조에서 NKN의 경우 Na와 K가 적당한 비율로 A-site를 나누어서 차지하고, Nb가 B-site를 차지한다. 산소 O는 C-site를 차지하며 산소 팔면체를 형성한다. hysteresis곡선에서 P_r 을 잔류분극, P_s 를 자발분극, E_c 를 항전계라 한다. 강유전체에 전계를 인가하면 전계 방향으로 분극된 영역이 확대되어 결국 각 영역이 유전체 전체에 걸쳐 단일분극의 전계방향으로 배역되어 포화된다. 외부전계를 제거하여도 원상태로 되돌아가지 않고 잔류분극이 그대로 존재하는 것은 단일화된 영역이 많은 영역으로 재배열될 때 분역벽이 이동하여야 되므로 이 분역벽의 이동에 에너지가 필요하기 때문이다. 이 잔류 분극 P_r 을 상쇄시키기 위해서는 역방향으로 어느 정도의 전계를 외부에서 가해야 하는데 이에 필요한 전계가 곧 항전계 E_c 이다[20,21].

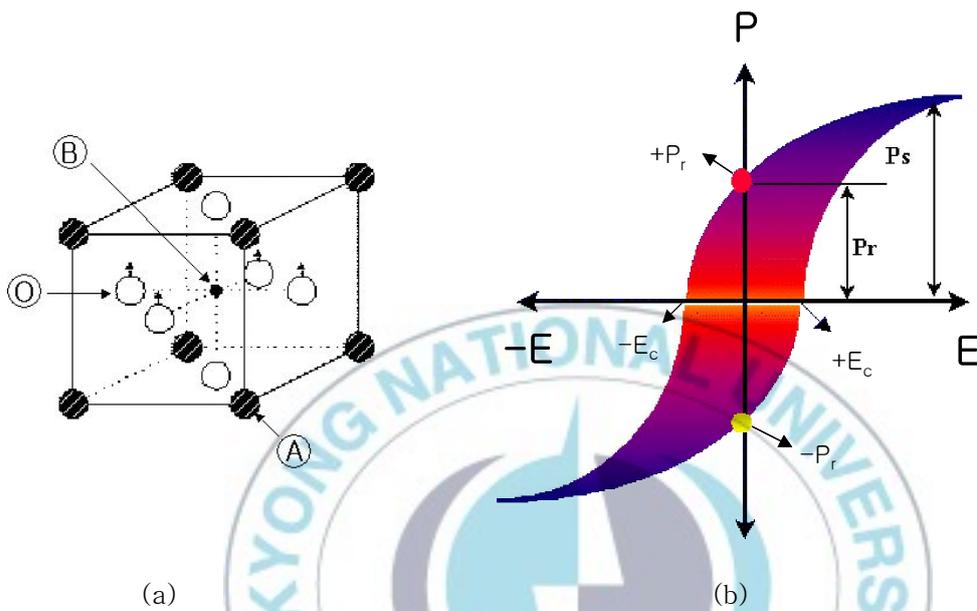


Fig.3. (a) Perovskite structure, (b) hysteresis curve

2.1.3 PZT-PNN-PZN 압전체

높은 유전율을 가지는 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni},\text{Nb})\text{O}_3[\text{PZN-PNN}]$ 의 3성분계에 큐리온도가 높은 복합페로스카이트 화합물인 $\text{Pb}(\text{Zn},\text{Nb})\text{O}_3[\text{PZN}]$ 을 첨가하여 압전상수의 값을 크게 저하시키지 않고, 압전상수의 온도특성이 개선된 4성분계 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni},\text{Nb})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn},\text{Nb})\text{O}_3[\text{PZN-PNN-PZN}]$ 계가 개발되고 있다. 4성분계 PZT는 3성분계 PZT가 2종류 고용된 것으로서 PZT-PNN-PZN계는 PZT-PNN계 및 PZT-PZN계의 각각 특성을 효과적으로 응용 조합한 것이다.

큐리온도가 비교적 높은 PZN($T_c=140^\circ\text{C}$)의 양이 증가함에 따라 시료의 큐리온도는 증가하고, 큐리점의 최대유전율은 감소한다. 한편 PZT-PNN계와 PZT-PNN-PZN계는 큐리온도에서의 유전손실이 최대값을 보이고, 그 값은 PZN의 양이 증가함에 따라 감소하였으나, PZT-PZN계는 PZN의 유전손실에서 보였던 뚜렷한 최대값이 관측되지 않아 disorder형이다. 그러므로 상전이가 order형인 PZT에 disorder형인 PZN의 고용량이 증가함에 따라 시료의 상전이는 order형에서 disorder형으로 변한다.

PZN의 양이 증가함에 따라 항전장이 비례적으로 증가한 반면에, 유전율은 감소한다. 이것은 PZN의 양이 증가하면 결정의 배열 즉 $\text{A}[\text{B}_1,\text{B}_2]\text{O}_3$ 형에서 B_1,B_2 가 불규칙적으로 배열되는 disorder 정도가 크기 때문에 항전장이 증가하였으며, 유전율의 감소는 상전이온도가 고온쪽으로 이동하였기 때문이다. 전기기계결합계수(k_p, k_r)는 PZN의 양에 관계없이 상경계조성에서 최대값이 나타난다. PZN의 양이 증가함에 따라 압전변위상수(d_{31}, d_{33})는 비례적으로 감소하였고, 압전전압상수(g_{31}, g_{33})는 증가한다. 이것은 압전변위상수는 유전율에 반비례하고 압전전압상수는 유전율에 비례하기 때문이다 [22].

2.2 자성체

2.2.1 자기변형 효과

강자성 물질의 결정은 자계가 유도되면 형태가 변한다. 이러한 현상을 자기변형이라고 하는데, 이것은 다른 물리적 효과와 연관되어 있다. 일반적으로 자기 변형은 기계적 형태와 자기적 형태 사이의 가역적 에너지 교환에 의해 발생한다. 그림 4는 자기변형 효과와 관련된 다양한 물리적 효과를 보여준다.

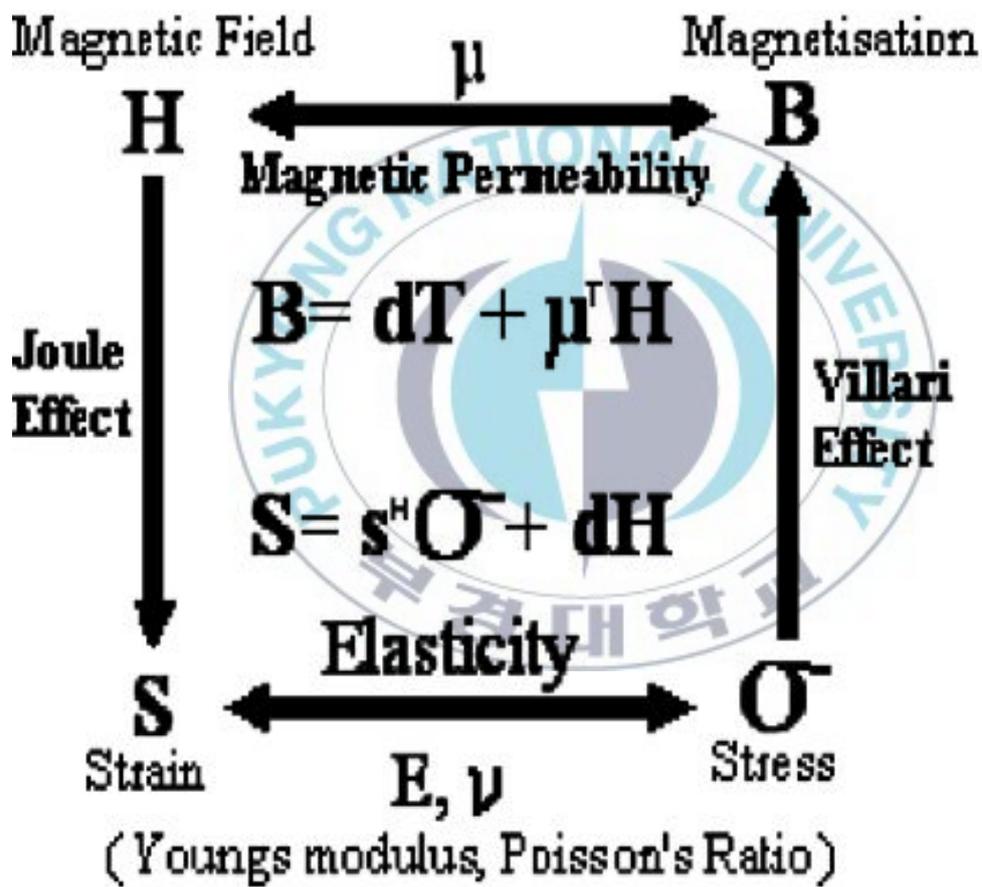


Fig.4. Magnetostrictive effects[23].

자기변형과 관련된 널리 알려진 효과는 Joule 효과이다. 이 효과는 종 방향의 자계에서 강자성 물질의 팽창과 정자기변형, 수축과 역 자기변형과 관련된다. 이 효과는 자기 변형 액츄레이터에 사용되고 있으며, 자계 제거 시 시편의 형태는 본래 형태로 돌아온다. Terfenol-D의 $\Delta L/L$ 의 비율은 1500ppm 이상이며, 공진주파수시 4000ppm이상으로 증가한다. 종적 압력으로 인한 길이 변화와 횡적 압력으로 인한 지름의 수축은 인가된 자계에 비례한다. Joule 효과는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$S = C^H + d_\sigma H \quad (8)$$

S는 기계적 응력을 나타내고, C^H 는 일정한 자계에서 구한 컴플라이언스율이며, d_σ 는 σ 응력시 자기 변형 상수이다.

자기변형과 관련된 또 하나의 널리 알려진 효과는 Villari 효과이다. 이 효과는 시료에 기계적 응력을 가했을 때 시편의 자속밀도가 변화되는 것을 토대로 한다. 자속 밀도의 변화는 픽업 코일에 의해 검파되어, 인가된 응력에 따라 비례적이다. 이 효과는 역 자기변형 효과이며, 센서 소자로서 사용되고 있다. Villari 효과는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$B = d_\sigma + \mu^\sigma \quad (9)$$

B는 자기 유도를 뜻하는 것이며, d 는 자기변형 상수이다. σ 는 응력 변화에 대한 기호이며, μ^σ 는 σ 응력 시 투자율을 나타낸 것이다.

자기 변형은 자기변형 물질과 합성물의 자기 도메인의 배향 구조에 따라 영향을 받는다. 그림 5.(a)는 자기변형과 자계의 관계를 나타낸 것이고, 그림 5.(b)는 자계와 자기 도메인의 관계를 나타낸 것이다.

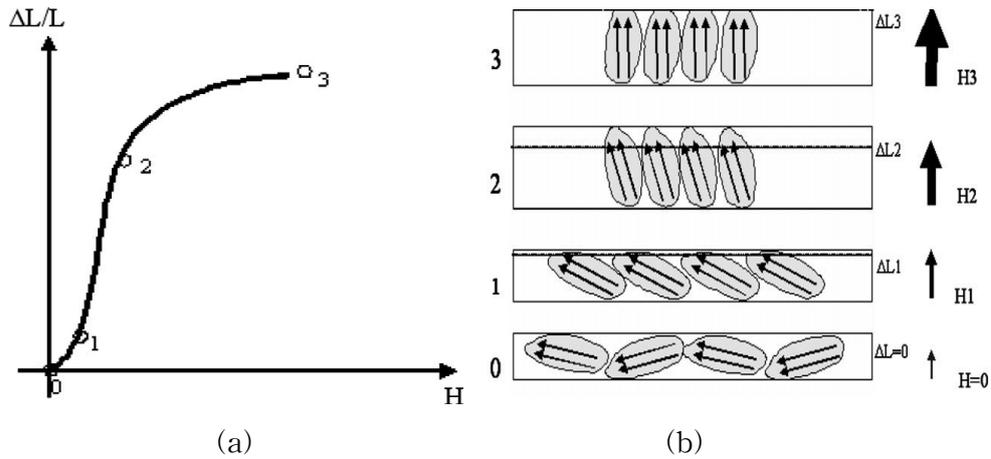


Fig.5. (a) Strain vs magnetic field, (b) Strain vs magnetic field, schematically.

0과 1사이의 구간에서는 인가된 자계가 미약하여 자기 도메인의 배향이 거의 이루어지지 않아서 자기변형이 거의 나타나지 않는다. 1과 2사이의 구간에서는 자기변형과 자계 사이의 선형적 관계를 볼 수 있는데, 여기서는 관계가 단순하기 때문에 물질의 변화를 쉽게 예측하여, 이 구간에 응용할 수 있는 소자를 설계할 수 있다. 2구간에서는 자기 도메인이 방향이 자계 방향으로 정렬하고 있는 비선형적 관계를 보여주고 있는데, 이 구간에서 자기변형이 매우 심하게 일어나는 것을 알 수 있다. 3구간에서는 자기 변형이 포화값에 도달하여 더 이상의 자기변형이 일어나지 않는다[23].

2.2.2 자기이력 곡선

강자성체는 자계를 인가시키면 자화 현상이 일어나지만, 자계를 제거시키면 자화값이 0으로 되돌아가지 않는다. 자화값을 0으로 만들기 위해서는 자계를 역방향으로 인가시켜야 한다. 그림 6은 자기이력 곡선을 나타낸 것이다.

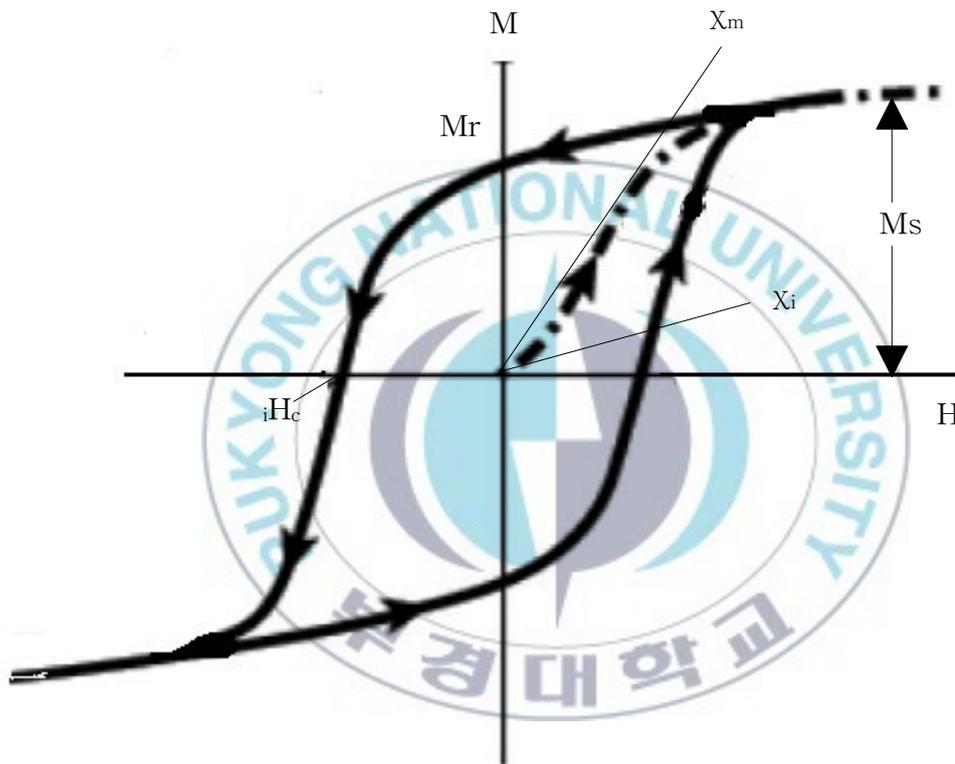


Fig.6. Magnetization curve.

강자성체에 대해 자장 H를 증가시켜 가면 자화가 증가하고 어느 한계에 이르면 포화된다. 이 때 자화의 출발점, 즉 자화 곡선의 원점($H=0, M=0$)을 탈자상태 또는 자기소거상태라 하고, 포화지점에 도달했을 때의 자화를 포

화자화 Ms라고 한다. 이 포화자화는 바로 각 자구의 자발자화의 값에 해당한다.

자기소거상태로부터 그려지는 최초의 자화 곡선은 초자화 곡선이라고 한다. 이 곡선에서 측정될 수 있는 주요 특성으로 그 재료의 자화의 용이성을 가리키는 자화율이 있으며 $\chi=M/H$ 으로 정의된다. 특히 원점 부근의 미소자장에서 구해지는 자화율을 초자화율(initial susceptibility, χ_i)이라고 하고 초자화 곡선상에서 얻어지는 최대의 접선의 기울기를 최대자화율(maximum susceptibility, χ_m)이라고 한다. 포화상태에 도달한 후 자장을 감소시키면 보통은 원점으로 돌아가지 않고 외부자장이 0이 되어도 자화가 남는데 이를 잔류자화 Mr이라고 한다.

잔류자화점에서 자장의 방향을 반대로 하여 그 크기를 증가시켜 가면 어느 지점에서 자화가 0이 되는데 이 때의 역자장의 크기를 보자력 iH_c 라고 한다. 연자성체는 자화가 쉬우면서 또 자화반전도 용이한 특성을 지니므로 보자력이 작은 반면, 경자성체는 일단 자화시킨 후 자화감소가 일어나지 않아야하므로 보자력이 크다. 영구자석 재료에서 보자력이 측정되는 제 2 상한의 자화 곡선을 감자 곡선이라고 하며 그 형상은 경자성 재료의 특성 평가에 대단히 중요하다.

보자력점에 도달한 후 더욱 역자장을 증가시키면 자화반전이 일어나고 결국은 최초의 자화방향과 반대방향으로 포화된다. 여기서 외부자장을 0으로 돌린 뒤 최초의 방향으로 자장을 다시 증가시키면 재포화되어 자기이력 곡선이 완성된다[23].

2.2.3 Ni, Zn계 페라이트

자성을 가진 세라믹스, 즉 자기를 띠든가 자기에 작용하는 세라믹스를 페라이트(ferrite)라 한다. 페라이트 가운데 Ni-Zn 페라이트와 Mn-Zn 페라이트 사용 빈도가 제일 많은데 Ni-Zn계 페라이트는 Mn-Zn계 페라이트에 비해서 투자율이 낮으나, 고유저항이 높아 와전류손실이 작고[와전류손실 \propto (주파수)²/고유저항] 온도 안전성을 양호하여 Mn-Zn 페라이트 보다 높고, 넓은 주파수 범위에 걸쳐서 사용이 가능하고 오디오 및 비디오 제품 등의 고주파용 자심코어에 많이 이용되어오고 있다.

첨가물은 대부분의 경우 손실은 감소시키나 투자율을 저하시키는 효과가 있고, 보통 페라이트의 주원료인 Fe이온과 이온 반경이 비슷한 첨가물을 넣을 경우, 원자가 및 전자구조의 차이에 의해서 결정격자의 변형을 일으키며, 이러한 변형으로 이방성을 가지는 자구가 형성되면, 이 자구 내의 스핀은 고정된다. 이온 반경이 큰 첨가물은 입계에서 응집하여 비자성 막을 형성하고, 이 막은 부근의 격자를 변형시켜 투자율을 저하시키며, 첨가물 중 소결시 액상 막을 형성하는 경우는 불규칙 입자 성장을 촉진하는데, 이것은 액상이 입계의 표면에너지 변화를 변화시키기 때문이다.

소결온도가 증가함에 따라 소결밀도가 높게 나타나는 것은 소결온도가 높아짐에 따라 불순물이 분해되어 사라지고, 입경 내에 기공들이 줄어들어 소결밀도가 증가한다. 소결된 시편들의 고유저항은 보통 $10^8 \sim 10^{12} \Omega\text{-cm}$ 로 나타나 반도체적 성질을 보인다. 일반적으로 소결온도가 증가하면 최대 자기유도(B_m)값도 증가하는데 Ni-Zn페라이트에서는 소결온도가 900℃ 이상에서는 최대자기유도가 소폭증가하다가 약 930℃부터는 다시 하락한다. 하지만 첨가제를 첨가한 페라이트들은 소결온도 900℃ 이상에서 최대자기유도가 거의 직선적으로 소폭증가한다. 이는 첨가제가 입계에 높은 저항 층을 형성하고 소결을 촉진시켜서 낮은 손실, 높은 투자율 및 자기 유도와 주성분을 치환해서 스피넬격자를 고용시켜 나타난 현상이다. 또 다른 이유는 소결밀도가 증가하여 결정입자 내부에서 반자계를 형성하는 기공이 감소 때문에 페라이트를 형성하는 A위치와 B위치 사이에 있는 이온 교환으로 인

해서 두 위치의 자기 모멘트 차이가 커졌기 때문이다.

소결온도가 높아짐에 따라 보자력(H_c)은 직선적으로 감소한다. 이는 입자의 크기가 단자구 이상의 크기로 되면서 자벽이 존재하여 자화가 쉽게 일어날 수가 있어서 보자력은 감소하기 때문이다. 첨가제를 넣은 시편들의 경우, 첨가량이 증가함에 따라 보자력은 전반적으로 높게 나타나는데 이는 소결밀도가 증가하여 결정입자 내부에서 반 자계를 형성하는 기공이 감소되었기 때문이다.

품질계수 값은 소결온도가 증가함에 따라 전반적으로 감소한다. 이는 온도증가에 따라 고유저항이 감소하는 반도체적 성질에 의한 것으로, 온도가 증가하면 Fe^{2+} 이온이 증가하고, 그 잉여 전자가 Fe^{3+} 로 이동하여 고유저항이 감소하고 와전류 손실이 증가함으로써 품질계수값이 감소한다. 또한 구조적인 면에서는 결정립의 크기가 작을수록 전자이동을 방해하기 때문에 품질계수값이 감소한다. 그리고 비등방장(anisotropy field)의 감소가 열진동에 의한 포화 자기 모멘트 감소보다 빨리 진행됨에 따라 나타나는 현상이다[18].



2. 3 Multiferroics

2.3.1 구조적 대칭성

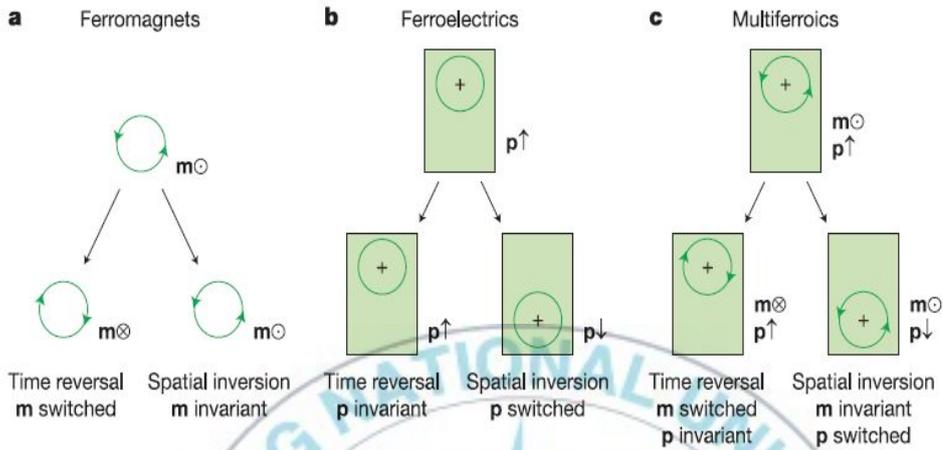


Fig.7. Time-reversal and spatial-inversion symmetry in ferroics. (a) ferromagnets, (b) ferroelectrics, (c) multiferroics[24].

그림 7은 ferroics에서 시간 반전과 공간 반전 대칭성을 나타낸 것이다. 그림..(a)의 강자성체에서는 일부 자기 모멘트 m 는 화살표가 가리키는 것처럼 궤도를 따라가는 전하에 의해 표현된다. 공간 반전 상태에서는 전하를 생성하지 않지만, 시간 반전 상태에서는 궤도를 변환시켜 자화 현상이 발생하게 된다. 그림..(b)의 강유전성에서는 구조적 관점에서 강유전성은 시간 반전 상태에서는 대칭성이 없지만, 공간 반전 상태에서는 대칭성이 나타난다. 대칭 구조로부터 구조적 왜곡이 생겨 자발적 분극이 일어나게 된다. 그림..(c)의 multiferroics에서는 어떠한 대칭도 생기지 않는다. 하지만 시간 반전 구간에서 결정학상의 unit cell에 놓여있는 포인트 전하의 궤도가 변환되어 자화현상을 일으키고, 공간 반전 구간에서는 unit cell에 놓였는 포인트 전하의 구조가 변화되어 자발적 분극이 발생하게 된다[24].

2.3.2 자기전기적 결합(magnetolectric coupling)

단상의 자기전기적 효과는 유도된 자계 H(자계의 I번째 구성요소를 H_i 라 한다.)와 전기 E(전계의 I번째 구성요소를 E_i 라고 한다.)에 대한 관점에서 자유 에너지 F를 설명하는 Landau 이론으로 설명될 수 있다. 자유 공간에서는 이 이론이 유효하지만, 물질 내에서는 E_i 는 test particle(무시해도 좋은 물질의 물리적 특성(질량, 전하, 크기)을 이상화 시킨 모델)이 존재하는 계로 변화시키게 한다.

non-ferroic 물질에서는 온도 의존적인 전기 분극 $P_i(T)$ 와 자화 $M_i(T)$ 는 0이며, 히스테리시스도 나타나지 않는다. 이러한 물질에서는 S.I unit에 의한 아인슈타인 정리로 자유에너지 F를 식(10)으로 표현할 수 있다.

$$-F(E,H) = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_{ij}E_iE_j + \frac{1}{2}\mu_0\mu_{ij}H_iH_j + \alpha_{ij}E_iH_j + \frac{\beta_{ijk}}{2}E_iH_jH_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2}H_iE_jE_k + \dots \quad (10)$$

오른쪽 첫 번째 식은 전기적 반응에서 전계로 변화되는 공식이다. ϵ_0 는 자유공간에서의 유전율이며, 비유전율 ϵ_{ij} 는 non-ferroic 물질에서 E_i 에 영향을 미치는 요소이다. 두 번째 식에서 μ_0 는 자유공간에서의 투자율이며, 비투자율 μ_{ij} 는 non-ferroic 물질에서 H_i 에 영향을 미치는 요소이다. 세 번째에서 다섯 번째 식들은 자기전기적 결합 계수 $\alpha_{ij}(T)$, $\beta_{ij}(T)$, $\gamma_{ij}(T)$ 에 대한 공식이다. 여기서 자기전기적 효과는 식(10)에서부터 $P_i(H_j)$ 와 $M_i(E_j)$ 의 형태인 식(11)과 식(12)로 표현할 수 있다.

$$P_i = \alpha_{ij}E_j + \frac{\beta_{ijk}}{2}H_jH_k + \dots \quad (11)$$

$$\mu_o M_i = \alpha_{ij} E_i + \frac{\gamma_{ijk}}{2} E_j E_k + \dots \quad (12)$$

multiferroic 물질은 좋은 선형적 자기전기적 효과를 보여주는데 적합하다. 이것은 강유전성과 강자성이 큰 유전율과 투자율을 가지고 있기 때문이며, α_{ij} 는 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_{ij} \mu_{ij} \quad (13)$$

위 식은 식(11)의 첫 번째에서 세 번째 식의 합에 의해 구해진다. 위 식은 ϵ_{ij} 와 μ_{ij} 의 안정화 상태를 나타내지만, 결합이 너무 강하여 더욱 안정화 상태로 되기 위해 상전이가 일어난다면, 새로운 상에서 $\alpha_{ij}(T)$, $\beta_{ij}(T)$, $\gamma_{ij}(T)$ 는 모두 새로운 값을 가지게 된다.

자기전기적 결합은 전기적 체계의 파라미터와 자기적 체계의 파라미터 사이에서 직접적으로 일어나거나, 압박을 통해 간접적으로 일어난다. 그림 8은 전기적 체계의 파라미터와 자기적 체계의 파라미터가 서로 분리되어 있지만, 계면상으로는 결합되어 있는 구조를 나타낸 것이다. 압박에 의한 자기적 체계의 파라미터의 결합에서의 자기적 물질은 전기적 신호에 반응하여 압박이 활성화된 직접적으로 결합된 물질로 보낼 수 있다. 반대로, 자기적 자극이 전기적 반응을 일으키고, 그에 따라 전기적 물질은 직접적으로 결합된 자기 물질로 보낼 수 있다. 중요한 것은 합선의 가능성을 피하기 위해 자기적 물질은 절연체로 구성되어야만 한다[24].

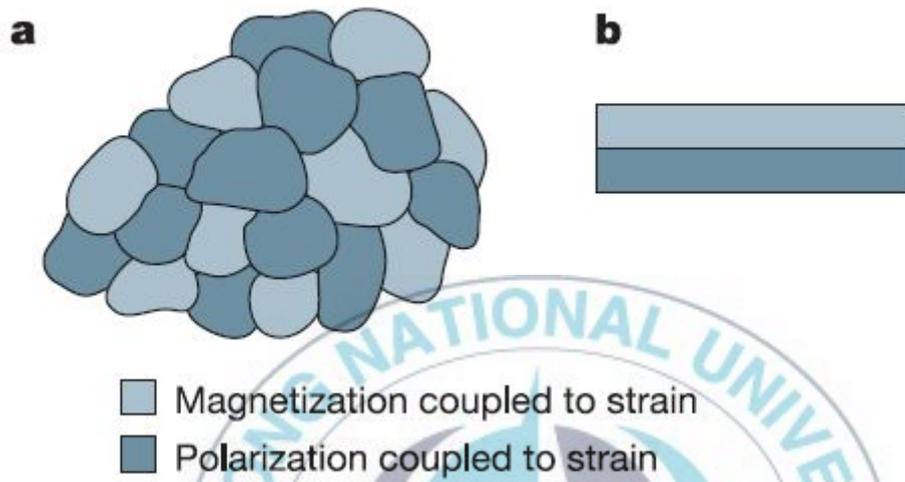


Fig.8. Strain-mediated magnetolectric coupling in two-phase.(a) Suitable structures include mixtures of grains, (b) thin-film heterostructures.

2.3.3 높은 자기전기적 효과를 얻기 위한 조건

높은 자기전기적 효과를 얻기 위해서는 기본적으로 자기 변형과 압전 효과가 큰 물질들이 이용되어야 하고, 다음 조건들을 만족해야만 한다.

1. 다중강성 물질 제조 시 두 상이 서로 반응하여 새로운 화합물을 형성하지 않아야 한다. 이는 화합물이 형성될 경우 각 상의 고유 특성을 최대한 활용할 수 없기 때문이다.
2. 자성상의 전기저항이 높아야 한다. 자성상의 전기 저항이 낮은 경우에는, 압전상의 강유전 도메인(ferroelectric domain)을 정렬 시켜 두기 위한 사전 분극 처리 시 자성상으로 전류가 흘러버림에 따라 분극 효율이 떨어질 뿐만 아니라, 추후 자기전기적 효과에 의해 발생하는 전기장도 자성상을 통하는 누출 전류(leakage current) 때문에 크게 낮아지기 때문이다.
3. 높은 자기전기적 효과를 일으키기 위해서는 자체 분극 처리와 전기 분극 처리를 해야 된다.
4. 두 상의 입계에 기공(pore)과 같이 기계적 결합을 저해하는 요소가 없어야 한다[25].

Ⅲ. 실험

자기전기적 세라믹은 압전체와 자성체로 구성된다. 먼저 압전체로는 소결이 용이한 PZT-PNN-PZN 조성을 선정하였다. 자성체로는 낮은 투자율, 높은 고유 저항, 온도 안정성이 양호한 (Ni,Zn) 계 페라이트(이하 NZFO)를 선정하였다. 제조된 압전체 분말과 Ni,Zn 계 페라이트 분말을 각각의 조성으로 칭량한 후에 에탄올을 분산매로 사용하고 직경 5mm의 안정화 지르코니아 볼을 함께 넣어서 습식 혼합하여 자기전기적 혼합체를 제조하였다. 그림 9은 그 개략적인 제조공정도이다.



Fig.9. Block diagram of magnetoelectric composites.

3.1 압전체 제조

3.1.1 columbite상 화합물 제조

본 실험의 조성은 다음과 같다.



출발원료로는 NiO(Junsei chemical, 100%), ZnO(Hyashi pure chemical, 99%), Nb₂O₅(Aldrich, 99%)를 사용하였고, 조성에 따른 양의 계산은 표 1과 같다.

table 1. Raw materials of columbite composites.

material	mol mass (g/mol)	purity(%)	pure compensation	mix amount
NiO	74.7	100	37.35	10.04
ZnO	81.38	99	41.1	11.93
Nb ₂ O ₅	265.81	99	265.81	77.23
total amount			344.53	100

구체적인 제조 공정은 그림 10에 나타내었다. 표 (1)에서 계산된 산화물을 칭량하고 16시간 습식 혼합하였다. 건조 후 하소는 1100℃에서 4시간 하였다. 이 하소한 분말을 다시 16시간 습식 혼합하여 건조시켜 columbite상 화합물(이하 NZNO)을 얻었다. 그림 11는 1100℃에서 4시간동안 하소한 columbite상 화합물의 XRD 곡선이다. ICSD-037212를 토대로 31°부근에서 (311)피크가 성장한 columbite 구조의 복합 화합물이 되었음을 확인하였다.

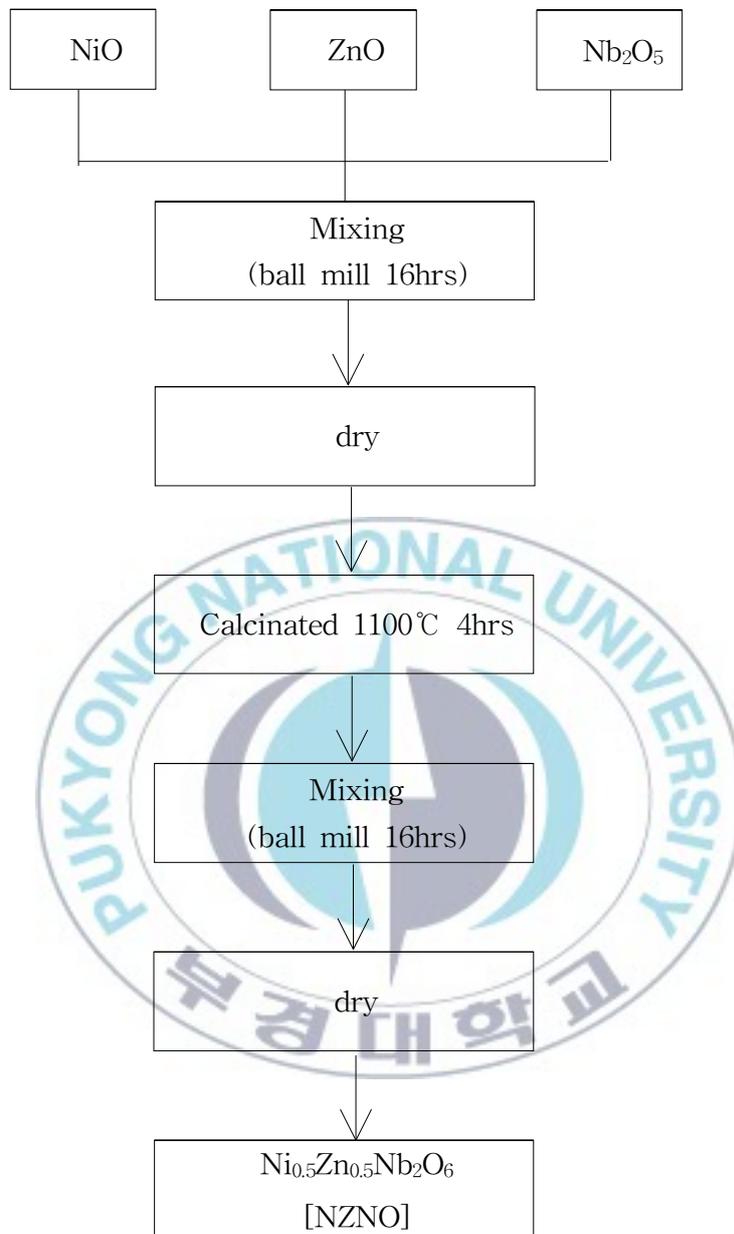


Fig.10. Procedure of columbite composites.

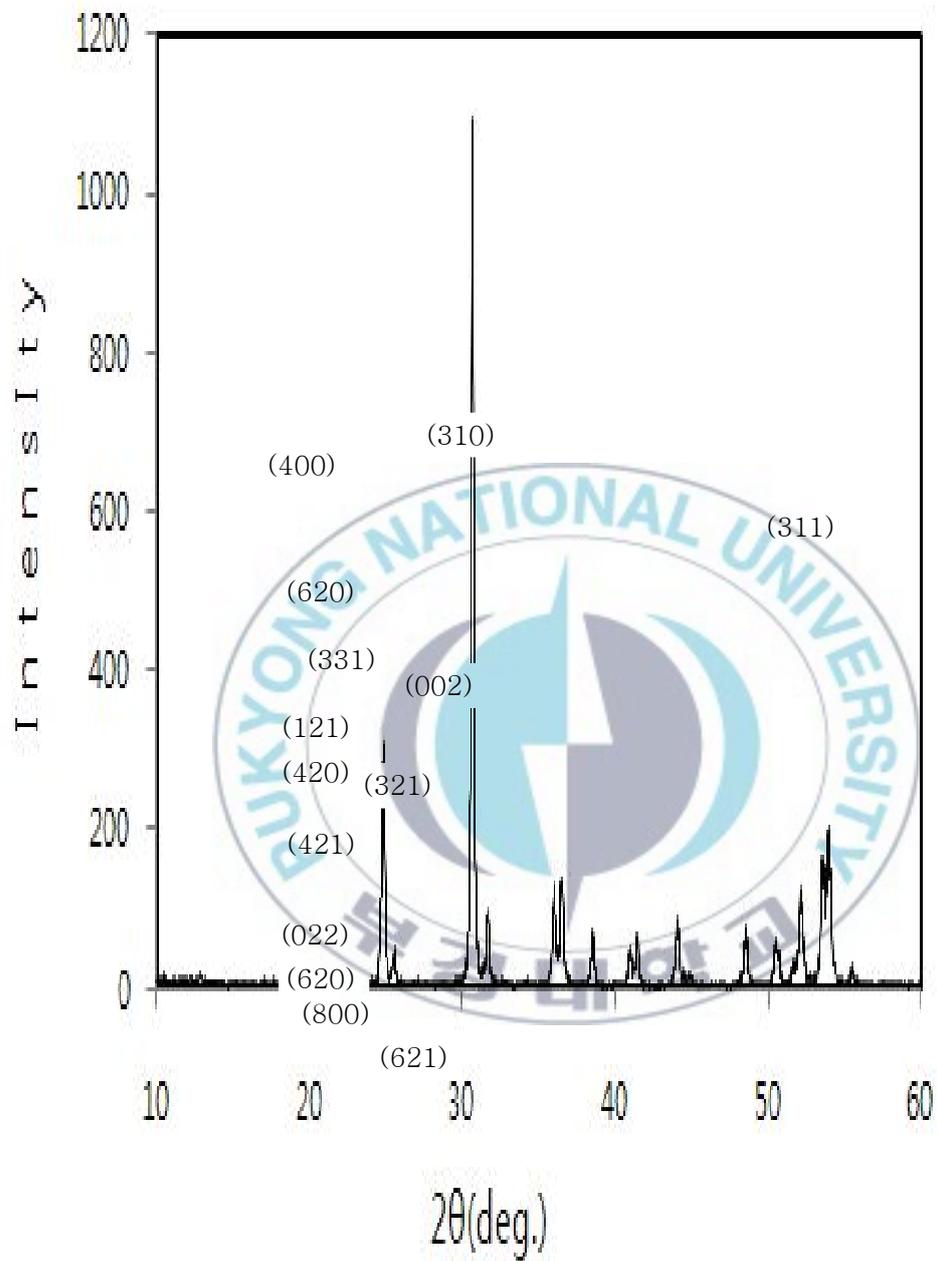


Fig.11. X-ray diffraction patterns of columbite composites.

3.1.2 PZT-PNN-PZN 제조

본 실험의 조성은 다음과 같다.



PbO는 950°C에서 액상으로 되어 휘발되기 때문에 휘발보상용으로 0.03mol를 첨가한다. 출발원료로는 PbO(Junsei chemical, 99.5), ZrO₂(Junsei chemical), TiO₂(Junsei chemical, 99%)와 앞 실험에서 제조한 NZNO 분말을 사용하였고, 조성에 따른 양의 계산은 표 (2)과 같다. 세라믹스의 소결 및 압전성을 저해하는 파이로클로아상(Pb₃Nb₄O₁₃)의 혼입을 억제하기 위하여 콜롬바이트상 화합물인 NZNO을 합성하였다[22].

Table 2. Raw materials of PZT-PNN-PZN

material	mol mass (g/mol)	purity(%)	pure compensation	mix amount
PbO	223.2	100	231.05	184.929
ZrO ₂	123.22	99	24.77	19.824
TiO ₂	79.9	99	24.21	19.379
NZNO	343.85	100	57.03	45.868
total amount			337.34	100

구체적인 제조 공정은 그림 12에 나타내었다. 표 (2)에서 계산된 산화물을 칭량하고 16시간 습식 혼합하였다. 건조 후 하소는 900°C에서 2시간 하였다. 이 하소한 분말을 다시 16시간 습식 혼합하여 건조시켜 PZT-PNN-PZN 분말을 얻었다. 그림 13은 PZT-PNN-PZN 분말의 XRD 곡선이다. ICSD-090474 데이터를 토대로 29°에서 성장하는 파이로클로아상이 형성되지 않은 perovskite구조가 형성되었음을 알 수 있었다.

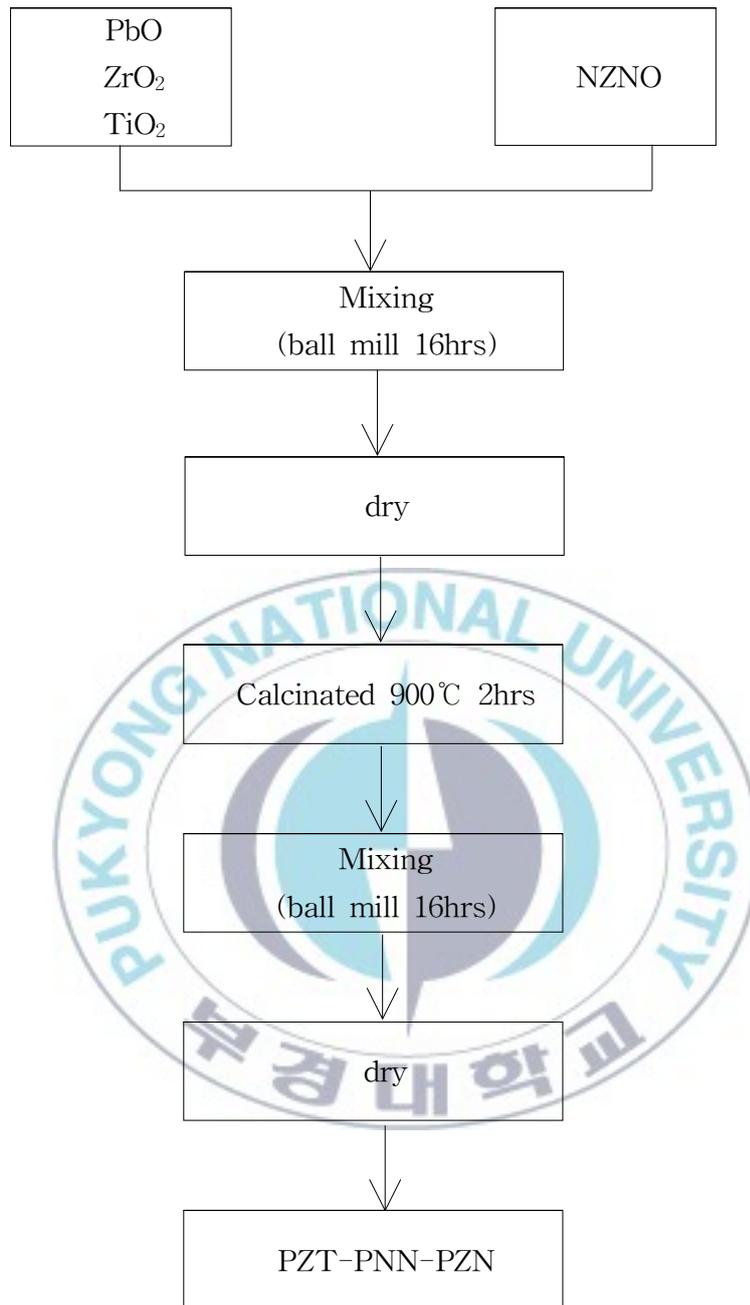


Fig.12. Procedure of PZT-PNN-PZN

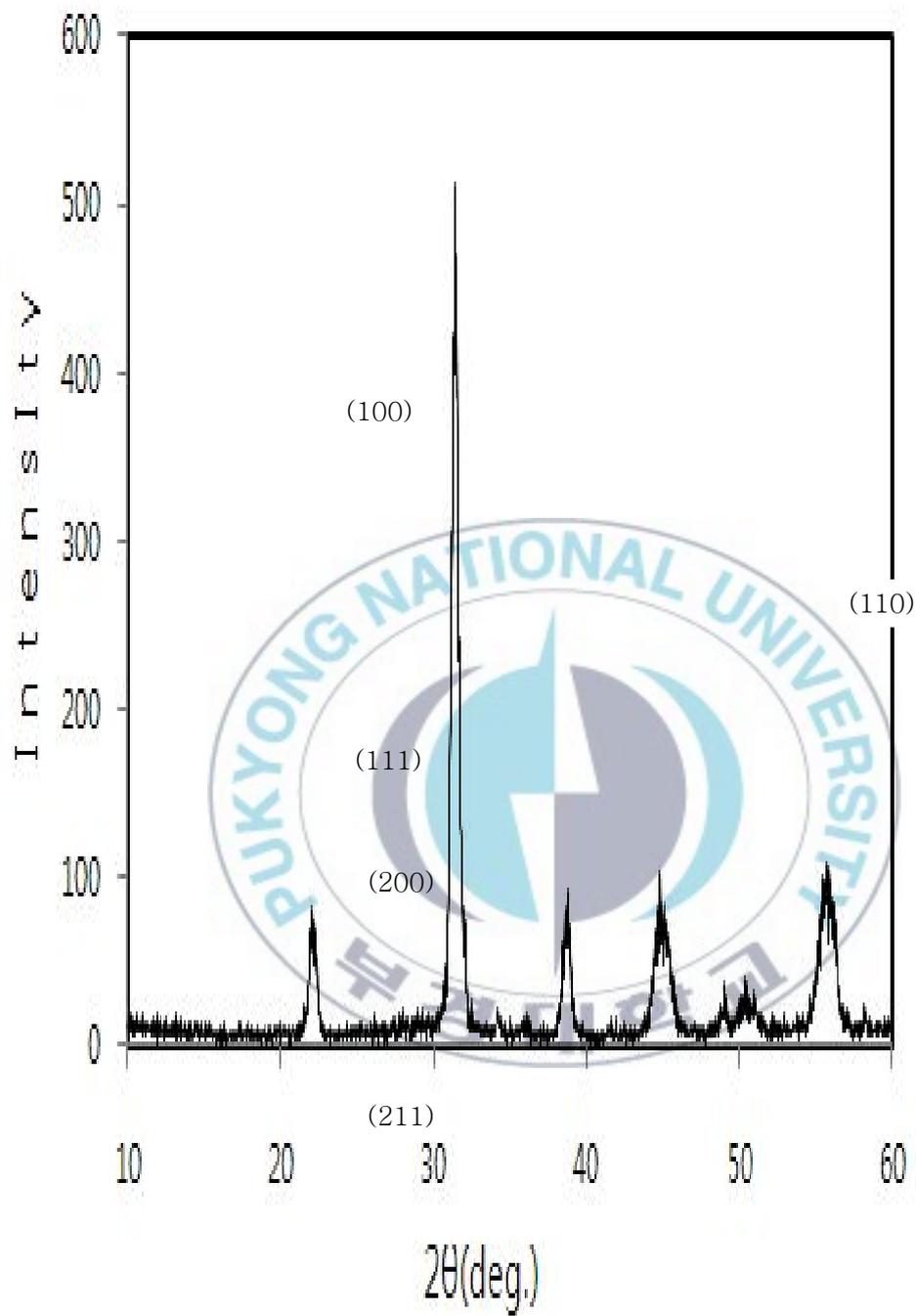
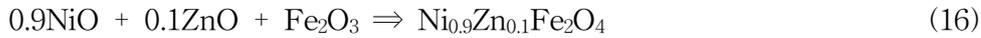


Fig.13. X-ray diffraction patterns of PZT-PNN-PZN powder

3.2 (Ni,Zn)계 페라이트 제조

본 실험의 조성은 다음과 같다.



구체적인 제조 공정은 그림 14에 나타내었다. 출발원료는 NiO(Junsei chemical, 100%), ZnO(Hayashi pure chemical, 99%), Fe₂O₃(Hayashi pure chemical, 99.5%)이다.

Table 3. Raw materials of NZFO

material	mol mass (g/mol)	purity(%)	pure compensation	mix amount
NiO	74.7	100	67.23	54.139
ZnO	81.38	99	8.22	6.62
Fe ₂ O ₃	159.69	99.5	160.492	129.241
total amount			235.943	190

표 (3)에서 계산된 산화물을 칭량하고 16시간 습식 혼합하였다. 건조 후 하소는 1000℃에서 5시간동안 하였다. 이 하소한 분말을 다시 16시간 습식 혼합하여 건조시켜 Ni-Zn 페라이트(이하 NZFO) 분말을 얻었다. 그림 15은 Ni-Zn 페라이트 분말의 XRD 곡선이다. ICSD-027903 데이터를 토대로 spinel 상이 형성되었음을 확인하였다. 일반적으로 Ni-Zn 페라이트 경우에는 900℃ 이상에서 spinel 상이 형성되는 걸로 보고되어 있다[26].

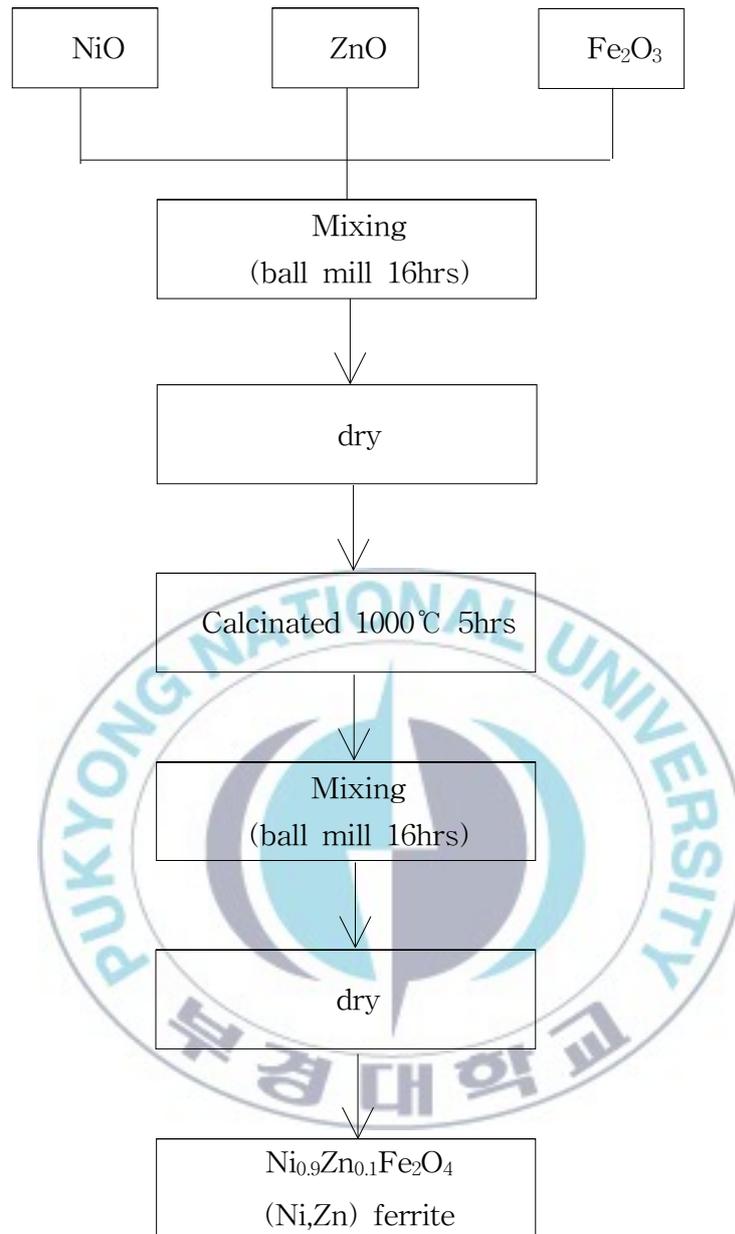


Fig.14. Procedure of (Ni,Zn) ferrite

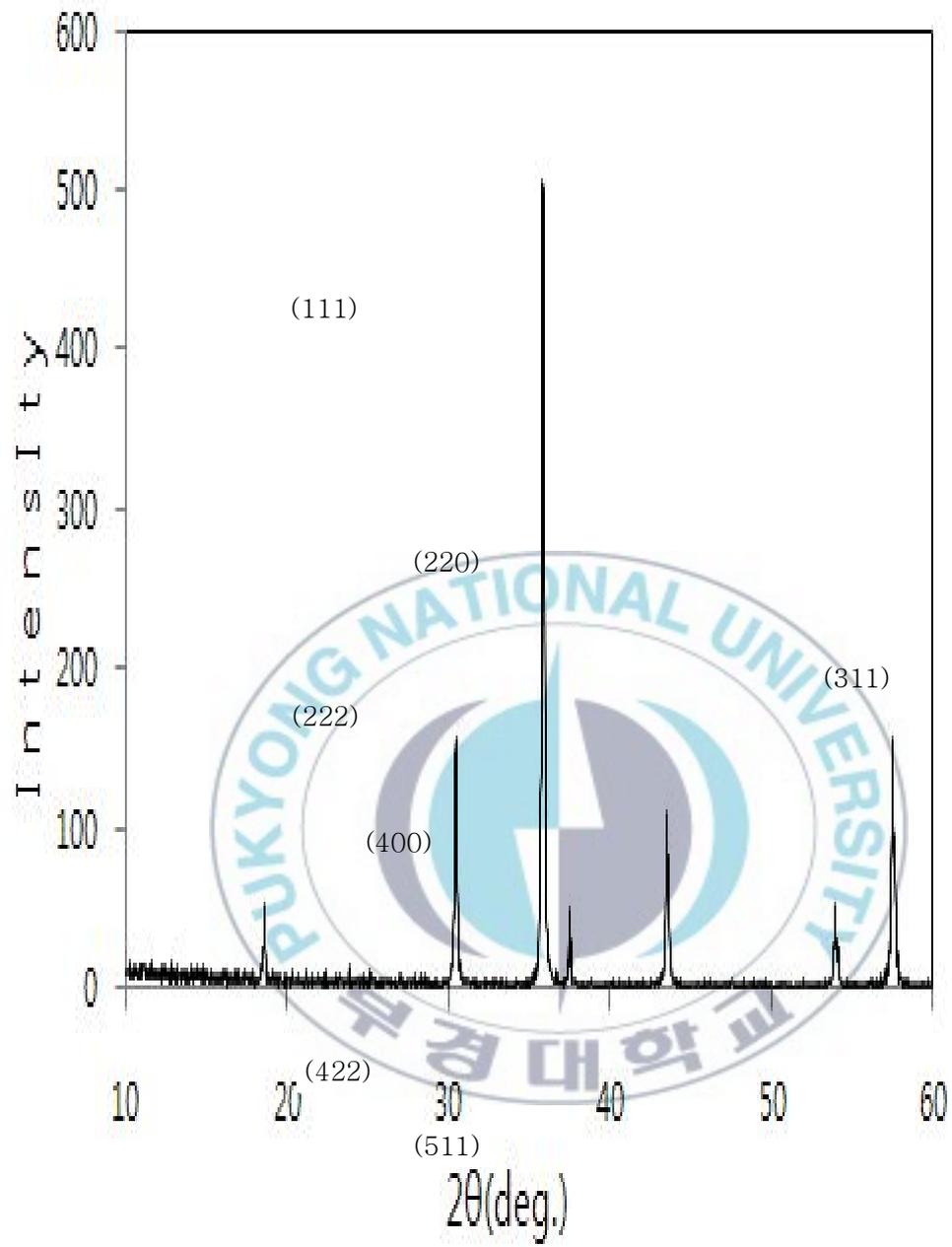


Fig.15. X-ray diffraction patterns of (Ni,Zn) ferrite powder.

3.3 (1-x)[PZT-PNN-PZN] + xNZFO 제조

3.2절과 3.3절의 실험에서 획득한 분말들을 가지고 (1-x)[PZT-PNN-PZN] + xNZFO 제조하였다. x= 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1이다. 표 (4)은 각 분말을 50g의 기준으로 x값에 따라 칭량한 결과이다.

table 4. Raw materials of 1-x)[PZT-PNN-PZN] + xNZFO. x= 0 ~ 1.

material(x=0)	mol mass (g/mol)	1-x	pure compensation	mix amount
PZT-PNN-PZN	337.338	1	337.338	50
NZFO	235.94	0	0	0
total amount				50
material(x=0.1)	mol mass (g/mol)	1-x	pure compensation	mix amount
PZT-PNN-PZN	337.338	0.9	303.604	46.395
NZFO	235.94	0.1	23.594	3.605
total amount				50
material(x=0.2)	mol mass (g/mol)	1-x	pure compensation	mix amount
PZT-PNN-PZN	337.338	0.8	269.879	42.558
NZFO	235.94	0.2	47.188	7.442
total amount				50
material(x=0.4)	mol mass (g/mol)	1-x	pure compensation	mix amount
PZT-PNN-PZN	337.338	0.6	202.404	34.1
NZFO	235.94	0.4	94.376	15.9
total amount				50
material(x=0.6)	mol mass (g/mol)	1-x	pure compensation	mix amount
PZT-PNN-PZN	337.338	0.4	134.935	24.401
NZFO	235.94	0.6	141.564	25.599
total amount				50
material(x=0.8)	mol mass (g/mol)	1-x	pure compensation	mix amount
PZT-PNN-PZN	337.338	0.2	67.468	13.166
NZFO	235.94	0.8	188.752	36.834
total amount				50
material(x=1)	mol mass (g/mol)	1-x	pure compensation	mix amount
PZT-PNN-PZN	337.338	0	0	0
NZFO	235.94	1	235.94	50
total amount				50

출발원료는 PZT-PNN-PZN 분말과 NZFO 분말이다. 출발원료를 표 (4)를 이용하여 칭량한 후에 16시간동안 습식혼합하였다. 구체적인 제조 공정은 그림 16에 나타내었다. Adnam Islam et.al.[27]에 의하면 grain 크기에 따라 세라믹 특성에 차이가 있다고 했다. 혼합시간에 따라 grain 크기가 달라지기 때문에 본 논문에서는 모든 혼합시간을 16시간으로 통일하였다. 습식 혼합한 시료들을 건조하여 PVA 결합제를 첨가하고 granule 상태로 만들어서 15mm 스티인레스 성형기에 넣어 1000kg/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 이 성형체를 1100°C에서 1250°C까지 50°C간격으로 2시간동안 소결하였다.

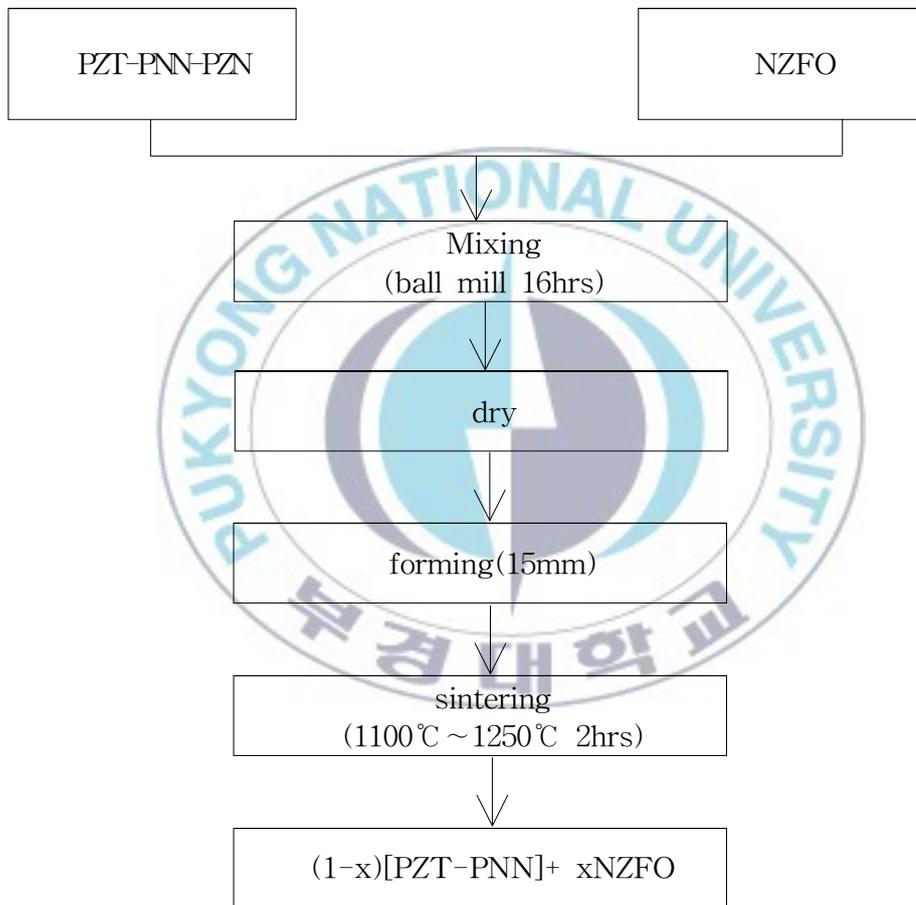


Fig.16. Procedure of $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$

3.4 측정

3.4.1 결정구조

시료의 결정구조는 X-ray diffractometer(X'Pert MFD, Phillips)로 분석하였다. 타겟은 1.54Å의 CuKα, 전압 35[KV], 전류35[mA]의 조건으로 하였으며 2θ범위는 10° ~ 60° 사이에서 행하였다.

시료의 미세구조는 전자 주사 현미경(S-2700, HITACHI)을 이용하였고, 시편은 1150°C에서 열적으로 에칭하여 준비하였다. 시료의 표면적을 조사하였으며 배율은 5000배로 하였다. 시료의 입자 크기를 측정하기 위해 먼저 sem 사진의 대각선에 선을 긋는다. 대각선 선의 길이와 사진의 오른쪽 아래의 기준 길이의 비를 구하여 사진의 본래의 대각선 길이를 구한다. 그리고 그 대각선에 겹쳐진 입자의 개수를 구하여 대각선 길이에서 입자의 수를 나누면 평균 입자 크기를 구할 수 있다. INCA energy dispersive X-ray (S-2700, HITACHI)를 통해 입자 속 정량 분석을 하였다.

3.4.2 소결특성

소결한 세라믹스의 표면을 연마한 후, 버니어 캘리퍼스를 이용하여 지름 d, 두께 t를 측정하여 부피를 구하였다. 전자천칭으로 질량 M을 측정하여 식(17)과 식(18)을 이용하여 밀도와 수축율을 구하였다.

$$density = \frac{4M}{\pi d^2 t} [g/cm^3] \quad (17)$$

$$shrinkage = \frac{(\text{소결전 시료의 지름}) - (\text{소결후 시료의 지름})}{(\text{소결전 시료의 지름})} \times 100[\%] \quad (18)$$

3.4.3 전기적 특성

소결한 시료의 전기적 특성의 측정을 위해 시료를 1mm 두께로 연마하고 실퍼 페이스트를 입혀 750°C에서 20분간 열처리하여 은전극을 부착 하였다.

그림 17의 회로를 이용하여 전압 강하법으로 시편의 고유저항을 측정하고 또한 시편의 도전도를 식(19)와 같이 구하였다.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} (S/cm) \quad (19)$$

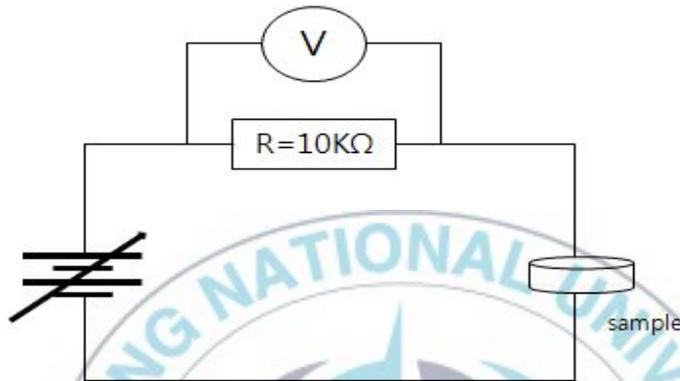


Fig.17. Circuit for measuring specific resistance.

유전특성은 LCZ meter(HP 4192A)를 사용하여 1kHz에서 정전용량 C와 유전손실율($\tan\delta$)를 측정하였다.

그림 18(a)의 sawyer-tower 회로를 이용하였고, 그림 18(b)는 오실로스코프에 나타나는 강유전 곡선이다. 회로에서 Cs가 세라믹시료이고, X, Y는 오실로스코프의 두 채널을 연결한다.

항전계 E_c 를 구하는 방법은 식 (20)과 같다[21,21].

$$E_c = \frac{(X\text{축과 만나는 점의 전압})}{(\text{시료의 두께})} [V/cm] \quad (20)$$

잔류분극 P_r 을 구하는 방법은 식 (21)과 같다.

$$P_r = \frac{C_0 V_0}{S} [C/cm^2] \quad (21)$$

여기서 C_0 는 C_s 와 직렬로 연결된 커패시터 그 값은 $1.21\mu F$ 이다, V_0 는 C_0 에 인가된 전압, S 는 단면적이다.

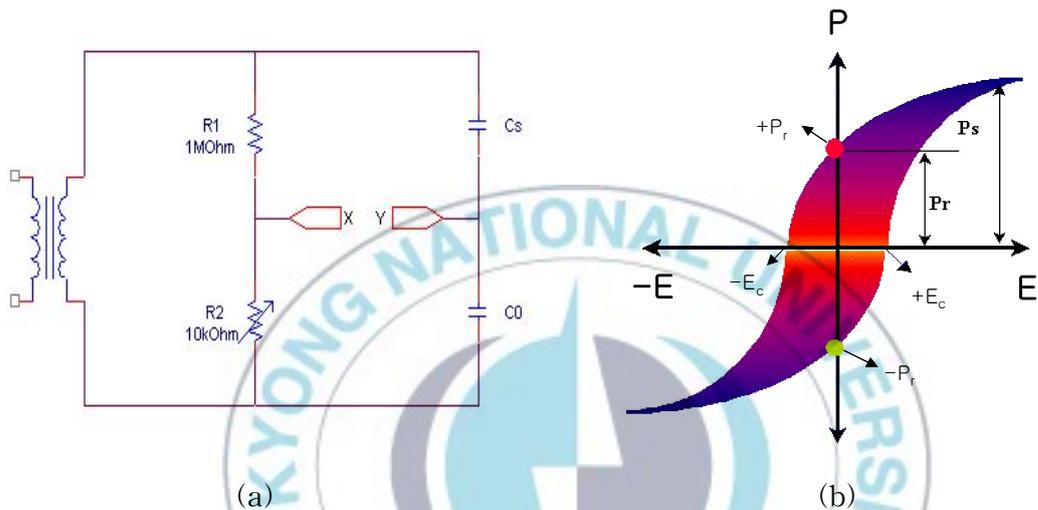


Fig.18. (a) Sawyer tower circuit. (b) Hysteresis curve

시료의 압전특성을 얻기 위하여 $100^\circ C$ 의 실리콘 오일 속에서 DC 15~30 kV/cm의 전계를 20분 동안 가하여 분극처리를 하였다. 그리고 시료의 공진주파수 및 반공진 주파수를 LCZ meter(HP 4192A)로 측정하였다. 압전상수는 부록의 식(2) ~ (8)을 이용하여 각각 계산하였다.

시료의 자화 특성은 진동시료형마그네토미터(VSM : Vibrating Sample Magnetometer)로 측정하여 포화 자화값을 구하였다.

시료의 자기전기 전압은 그림 19와 같이 측정되어졌다. 시료에 D.C 자계

와 A.C 자계를 동일한 방향으로 중첩시켜 인가하였다. A.C 자계는 2 Oe를 인가하였고, 주파수는 1Khz를 인가하였다. 자기전기 전압은 Lock-in 증폭기를 사용하여 측정하였다. 자기전기 전압 계수는 식(22)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Magnetolectric coefficient} = \alpha_E = \frac{V}{d \times H} \quad (22)$$

V는 자기전기적 전압이고, d는 시편의 두께, H는 인가된 AC 자계의 진폭이다.[11]

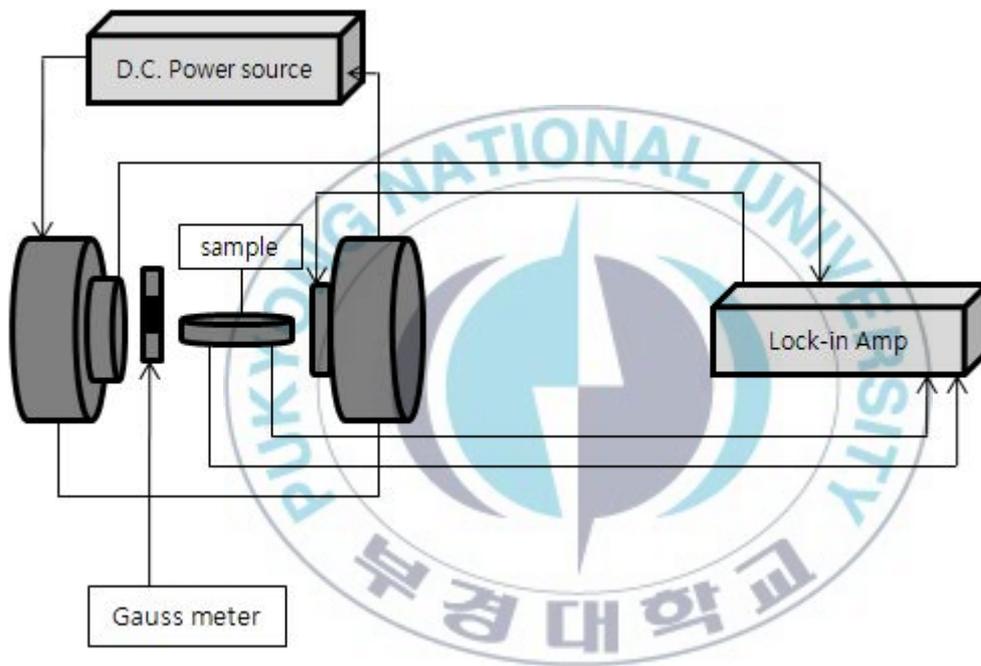


Fig. 19. measuring the magnetoelectric voltage.

4. 결과 및 고찰

4.1 소결특성

그림 20은 $x = 0 \sim 1.0$ 에 변화에 따른 $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ 세라믹스의 수축률이다. 소결온도는 1100°C , 1150°C , 1200°C 로 하였다. 소결 온도가 증가할수록 수축율은 증가하였고, 페라이트의 양이 많아질수록 수축율은 감소하였다.

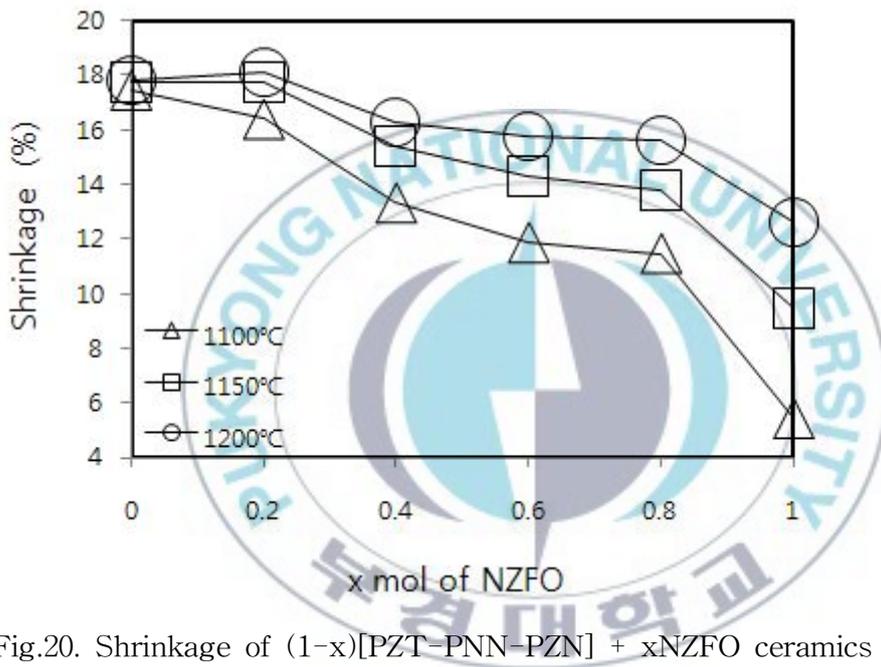


Fig.20. Shrinkage of $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ ceramics

그림 21은 $x = 0 \sim 1.0$ 에 변화에 따른 $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ 세라믹스의 소결 밀도이다. 소결 온도가 증가할수록 밀도는 증가하였고, 페라이트의 양이 많아질수록 밀도가 낮아진다는 것을 알 수 있었다. $x=0, 1$ 인 PZT-PNN-PZN(이하 압전체)과 페라이트의 밀도와 수축률의 결과는 기존

의 보고된 논문의 밀도와 수축률 특성과 거의 비슷하다는 것을 확인하였다 [18,22].

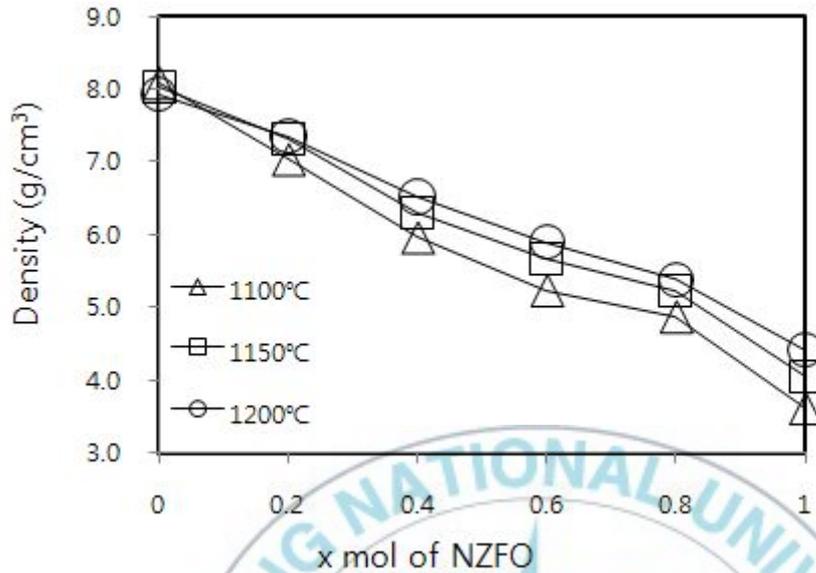


Fig.21. Density of $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ ceramics

x=1인 페라이트는 다른 조성에 비해 밀도와 수축율이 낮은 값이 보였는데, 이것은 시편에 생성된 기공을 통해 설명될 수 있다. 시편에 기공이 많으면 밀도와 수축률은 떨어지고, 유전손실($\tan\delta$)은 증가한다. 유전손실이 증가하면 분극처리 시 기공 근처에 전하들이 축적되어 시편의 절연파괴가 발생할 수 있다. 시편의 기공은 그림 23과 그림 24를 통해 확인할 수 있다.

그림 22는 1200°C에서 2시간동안 소결한 $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZF}$ 세라믹스의 XRD 곡선이다. x 는 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0이다. $x=0$ 일 때는 31°에서 주 피크를 가지는 perovskite 상을 가지는 압전체이다(ICSD-090474). $x=1.0$ 일 때는 37°에서 주 피크를 가지는 spinel 상을 가지는 페라이트이다. (ICSD-027903). x 의 값이 증가 할수록 perovskite 피크가 약해지면서 spinel 구조가 점점 강해진다는 것을 알 수 있다. perovskite와 spinel 구조를 제외한 다른 구조는 나타나지 않았다.

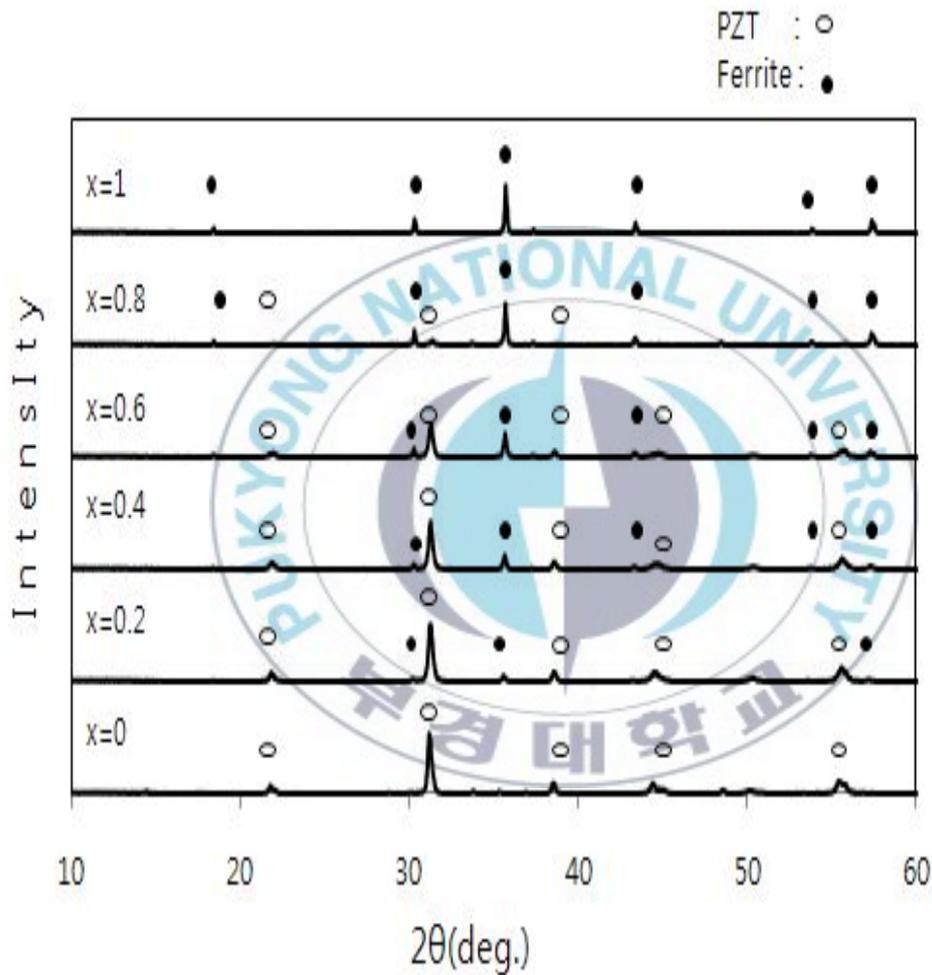


Fig.22. X-ray diffraction patterns of $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ ceramics. $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$

그림 23는 $x=0$ 인 압전체의 SEM 사진이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 입자가 뚜렷하고, 입자의 크기는 약 $1.72\mu\text{m}$ 이었다. 그림 24는 $x=1$ 인 페라이트의 SEM 사진이다. 페라이트는 입자의 크기가 약 $0.72\mu\text{m}$ 이었고, 압전체에 비해 기공이 많이 생성되었다는 것을 알 수 있었다.

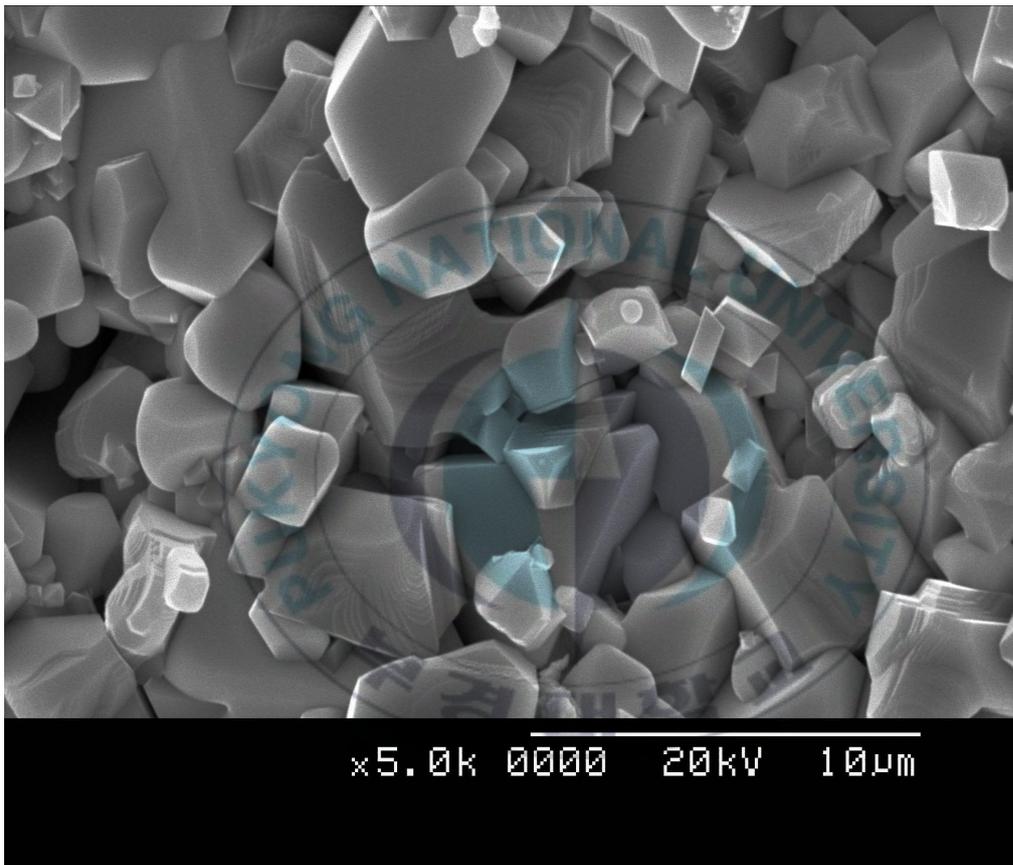


Fig.23. Microscope of $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ ceramics, $x=0$.

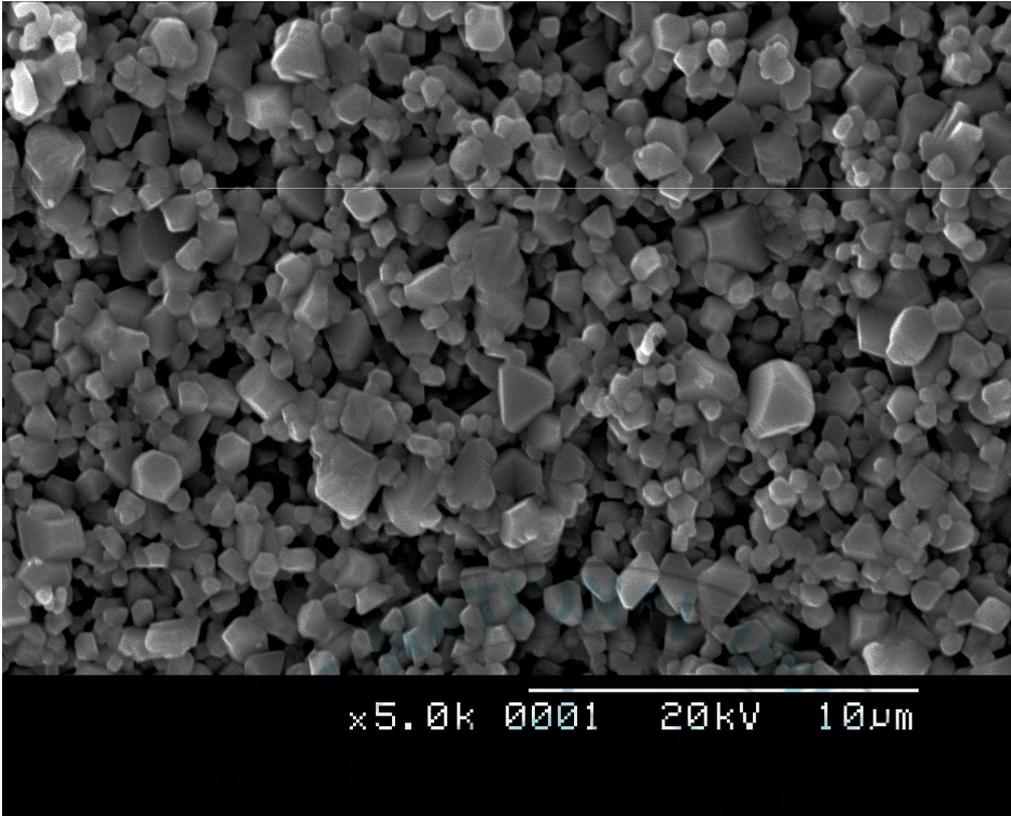


Fig.24. Microscope of $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ ceramics, $x=1$.

그림 25은 $x=0.2$ 인 시편의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 앞선 분석에서 압전체의 입자는 크고, 페라이트의 입자는 작다는 것을 알 수 있었다. 그림 25에서는 큰 입자와 작은 입자가 혼재되어 있는 것으로 보아 압전체와 페라이트가 잘 혼합되었다는 것을 확인할 수 있다. 그리고 페라이트 입자들이 압전체의 입자 주변에서 분산되어 있다는 것을 확인할 수 있다.

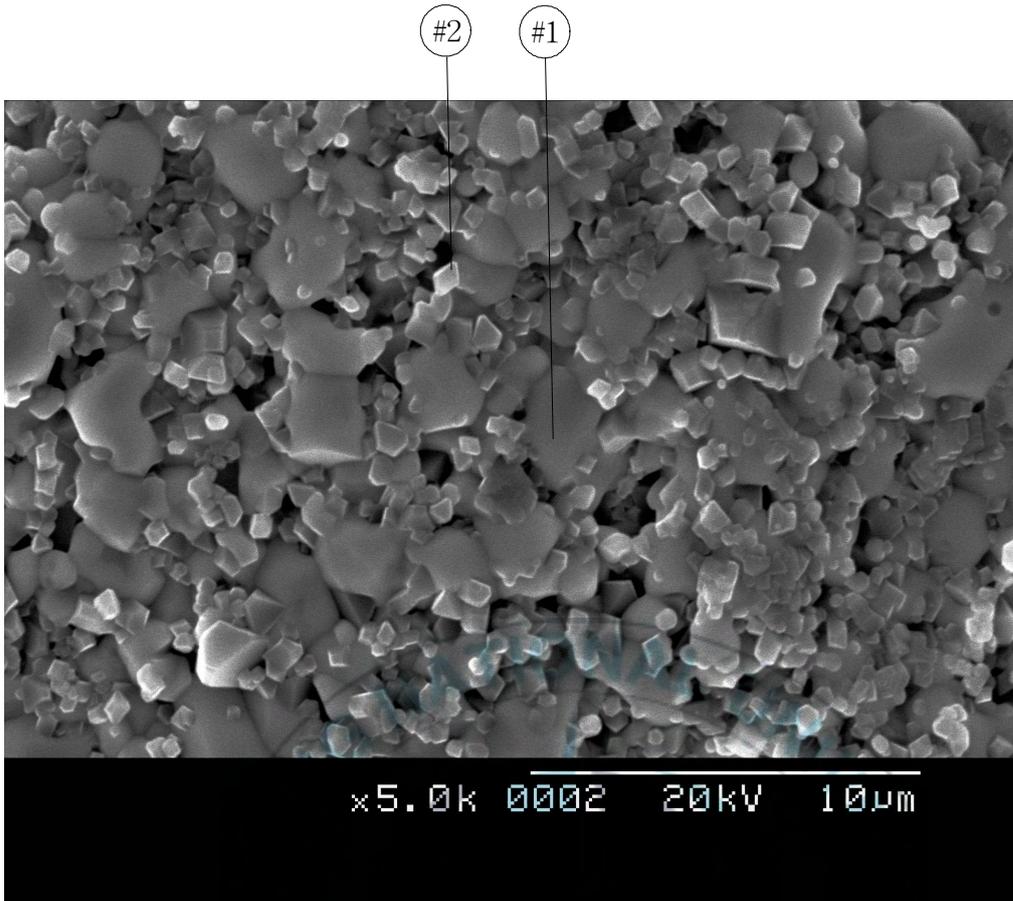


Fig.25. Microscope of $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ ceramics, $x=0.2$.

그림 26은 그림 25의 큰 입자에서 분석한 EDX 결과이고, 그림 27는 작은 입자에서 분석한 EDX 결과이다. 세부적 내용은 표 5에 정리해 두었다. 큰 입자에서는 Pb 원소가 많이 구성되어있고, 작은 입자에서는 Pb, Fe, Ni, Zn 원소가 구성되어 있다는 것을 알 수 있다. 하지만 큰 입자에 Fe 원소가 포함되어 있고, 작은 입자에는 Pb 원소가 포함되어 있다. 이것은 2가지로 설명될 수 있는데, 첫째 입자와 입자사이의 계면에서 Fe 이온과 Pb 이온의 상호 이온 확산으로 설명될 수 있으며[14], 두번째로 PZT-PNN-PZN 제조 시 첨가한 PbO에 의한 것이다. 고온(950°C 이상)시 PbO의 액상 성장으로

인해 페라이트 입자에 Pb입자들이 코팅된 것으로 설명할 수 있다. 그림 25에서 압전물질의 입자 크기가 그림 23의 압전물질의 입자 크기에 비해 작은 것을 관찰할 수 있다. 이것은 Fe 이온과 Pb 이온이 상호 확산되면서 이동된 Fe 이온이 압전물질의 입자 성장을 방해하였기 때문이다.

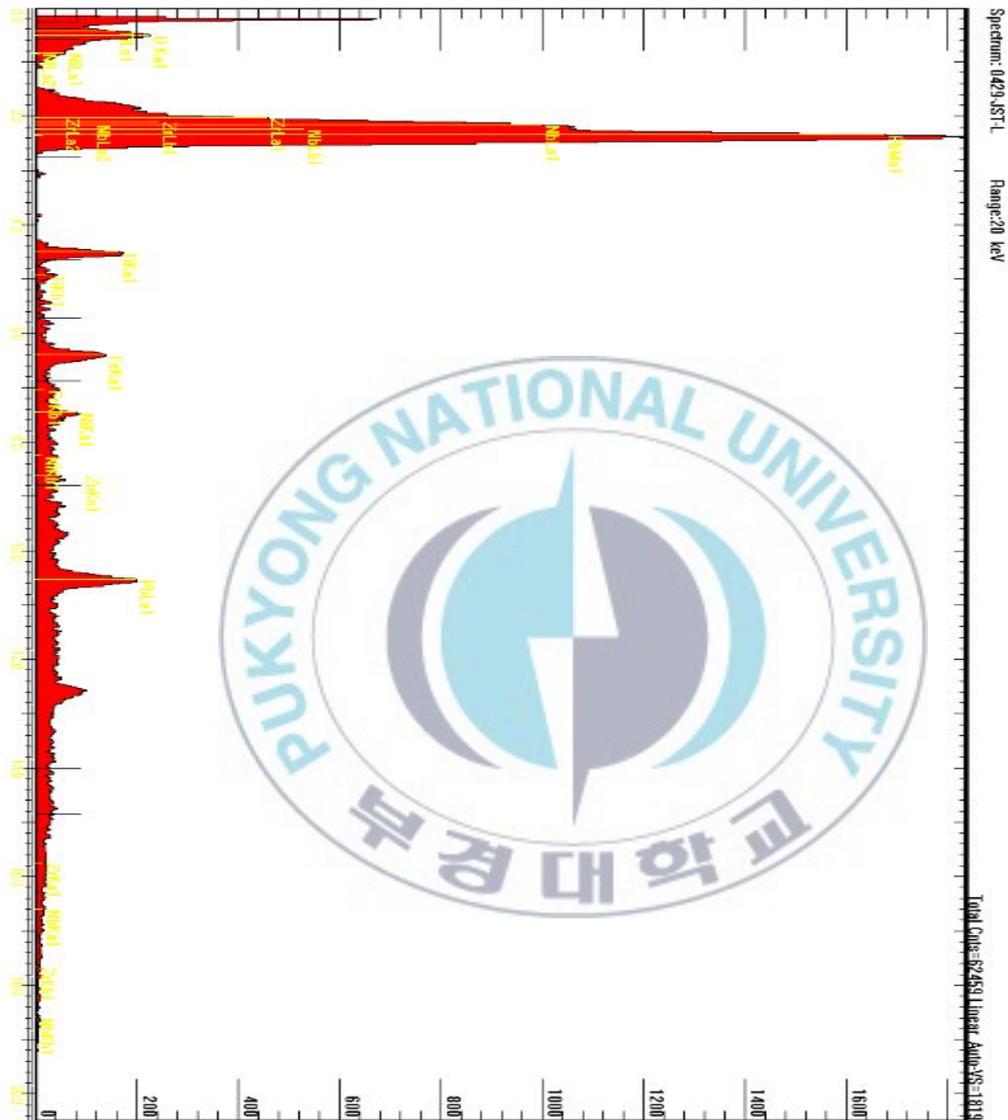


Fig.26. EDX analysis of the 0.8[PZT-PNN-PZN] + 0.2NZFO ceramics, # 1.

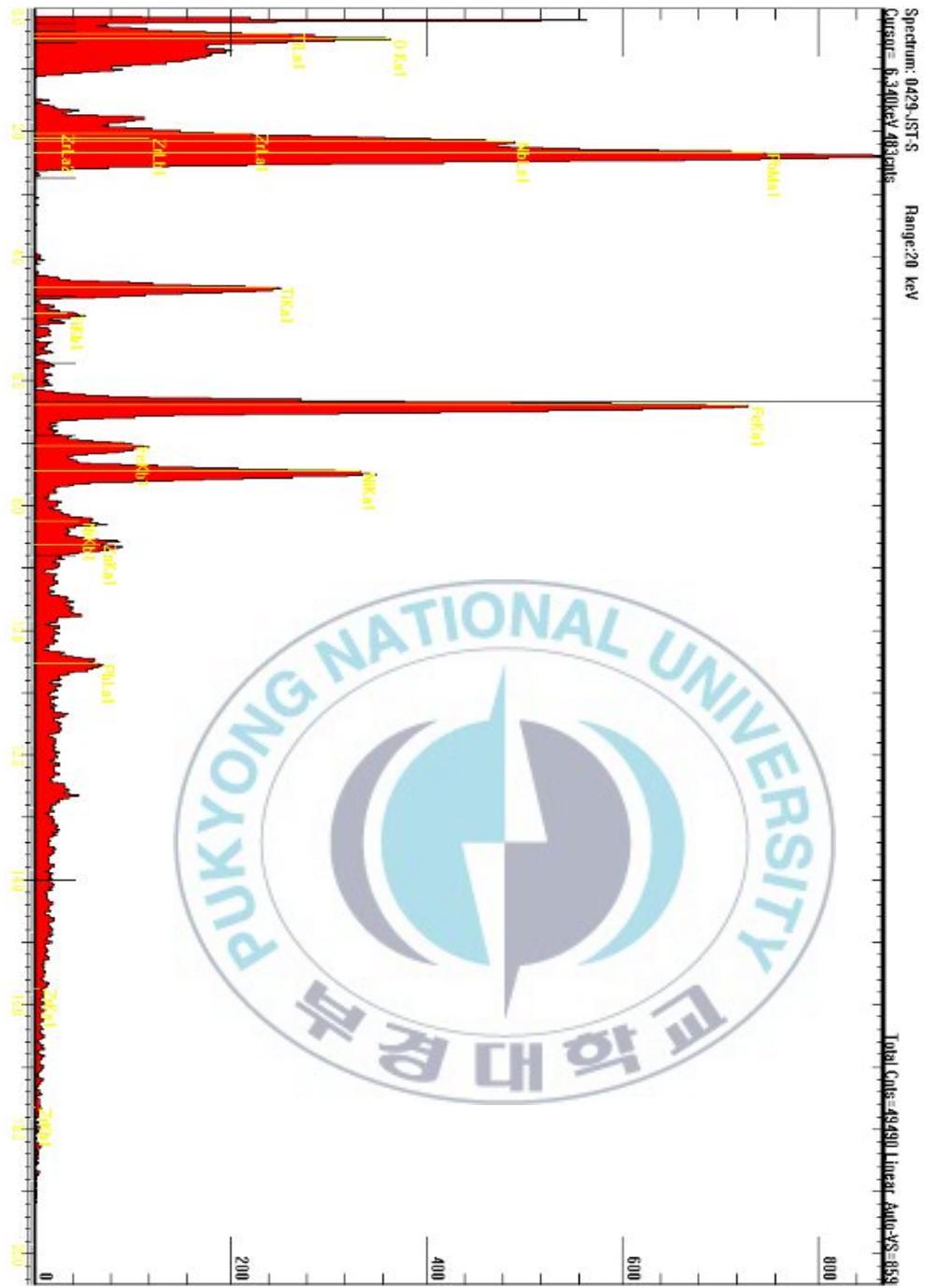


Fig.27. EDX analysis of the $0.8[\text{PZT-PNN-PZN}] + 0.2\text{NZFO}$ ceramics, # 2

Table 5. Chemical composition of different grains of the 0.8[PZT-PNN-PZN] + 0.2NZF ceramics obtained by EDX analysis.

Element	# 1		# 2	
	wt%	mol%	wt%	mol%
O	1.66	16.40	4.23	28.12
Ti	0.49	1.60	1.20	2.66
Fe	0.83	2.35	6.83	13.00
Ni	0.74	1.99	5.05	9.15
Zn	1.01	2.44	2.91	4.72
Zr	0.93	1.61	0.73	0.86
Nb	1.88	3.19	1.48	1.69
Pb	92.46	70.41	77.57	39.80



4.2 강유전특성

표 6는 분극처리 전 도전도와 유전율, 유전손실을 나타내었다. 도전도는 x 값이 증가 할수록 증가하다가, $x=0.8$ 인 경우에는 감소하였는데, 이것은 페라이트의 낮은 도전도가 영향을 미친 것으로 사료된다. 유전율은 $x=0$ 인 경우에 가장 높게 측정되었다. $x=0.2$ 인 경우에는 $x=0$ 인 경우보다 유전율이 낮았으나, $x=0.6$ 인 경우까지는 증가하였고, $x=0.8$ 인 때는 유전율이 대폭 감소하였다.

Table 6. electric property of $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ ceramics

	x						
	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$\sigma[\text{S/m}]$	1.68×10^9	1.99×10^8	1.23×10^8	1.69×10^7	1.62×10^8	9.17×10^8	277×10^7
ϵ_r	2138.4	1850.4	1576.4	1927.1	2168.7	298.2	-
D	0.0267	0.0224	0.0274	0.3288	0.45	0.3516	-

그림 28은 온도 변화에 따른 $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ 세라믹스의 비유전율과 유전손실을 나타낸 것이다. $x=0$ 인 경우에는 202°C 에서 유전율이 가장 높게 측정되었고, $x=0.1$ 인 경우에는 185°C 에서 유전율이 가장 높게 측정되었다. $x=0.2$ 인 경우에는 189°C 에서 비유전율이 가장 높게 측정되어, x 값을 증가시키면 큐리 온도가 낮아졌다. $x=0.4, 0.6, 0.8$ 일 경우에는 온도가 증가할수록 비유전율이 지속적으로 증가되는 것을 알 수 있었다. x 값과 온도를 증가시키면, 유전손실은 증가되었다. R. Sun et al.[14]에 의하면 시편의 비유전율의 증가는 2가지 요인으로 인해 설명될 수 있다고 하였다. 첫째는 페라이트의 높은 전기 전도성이고, 두 번째는 압전상과 페라이트상의 상호 이온 확산에 의해 유발된 다양한 상태의 입자들의 계면에 축적된 전하이다.

압전체의 특성은 온도가 증가하면 특정한 온도에서 비유전율이 최대값을

가졌다가 다시 감소한다는 점이다. 그림 26에서는 압전체인 $x=0$ 인 경우를 제외하고, $x=0.1$ 및 0.2 인 경우에만 위의 특성을 가짐을 알 수 있다. 즉 $x=0.1$ 및 0.2 의 시편이 압전체의 가능성을 보이고 있다.

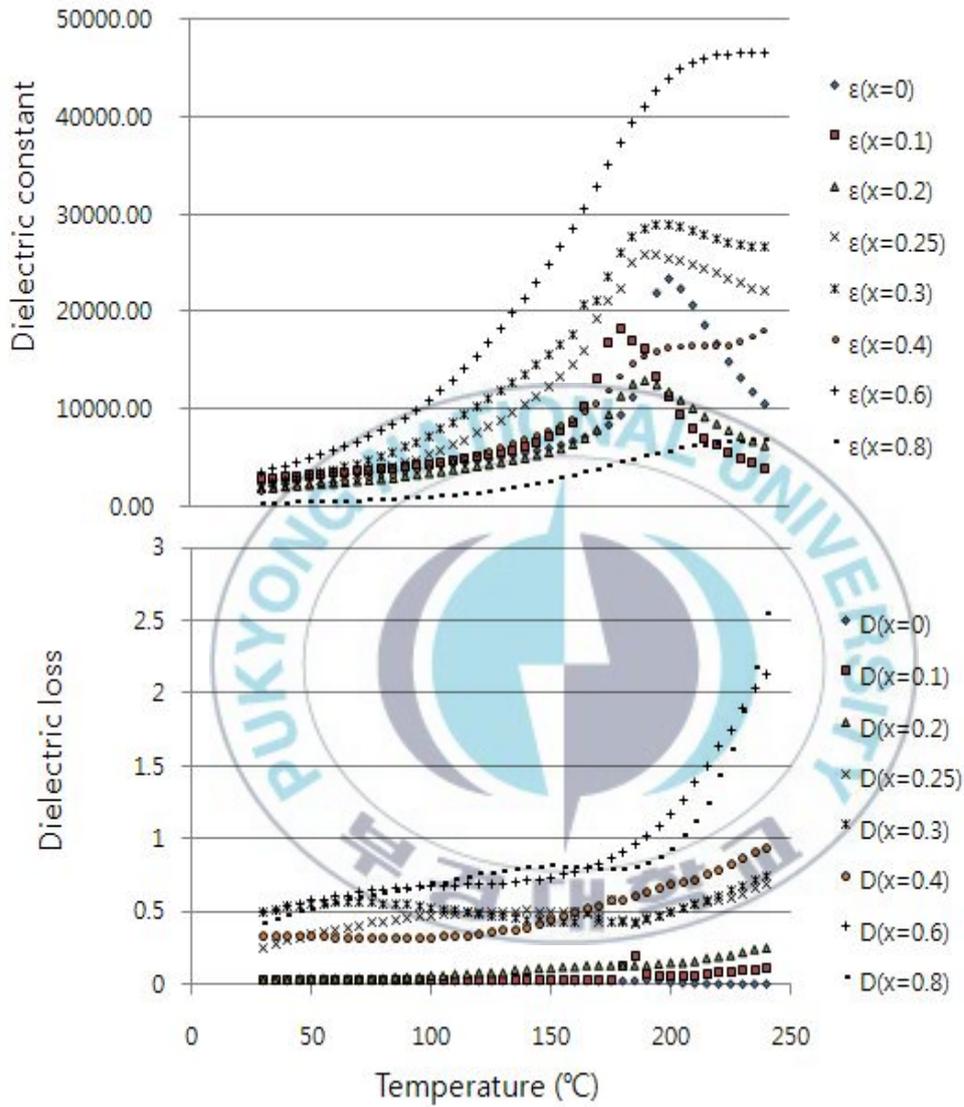


Fig.28. Temperature dependence of dielectric constant and loss tangent of the $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ ceramics.

일반적으로 시료의 유전손실이 큰 경우는 전극과 소결체 사이에 나타나는 공간전하의 영향과 소결체의 기공 사이로 스며드는 전극물질의 확산에 기인하는 것으로 세라믹스의 소결상태가 불량할수록 유전손실이 크게 나타난다. 그리고 시료의 유전손실이 크면 고전압을 가하여 분극처리를 할 때 시료를 통한 누설전류의 증가로 시편이 파괴되어 분극처리가 극히 어렵다. 그래서 시료의 절연내력과 항전계를 알기 위하여 강유전 이력곡선을 조사하였다. 강유전 이력곡선은 그림 29에 나타내었다. $x=0, 0.1, 0.2$ 일 경우에는 약 30kV/cm , 20kV/cm , 15kV/cm 의 인가 전계에서도 절연 파괴가 일어나지 않았다. 하지만 $x=0.4\sim 1$ 일 경우에는 유전 손실이 높아 강유전 이력곡선을 구할 수 없었다. 표 7은 $x=0, 0.1, 0.2$ 일 때의 항전계와 잔류분극을 정리한 것이다.

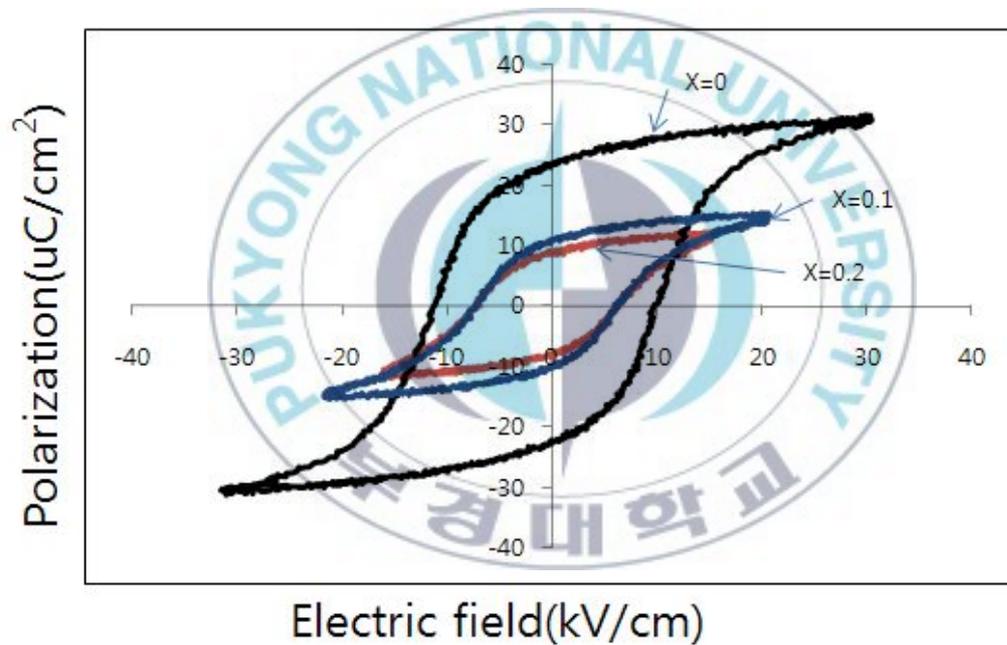


Fig.29. Dielectric hysteresis loops of the $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ ceramics. $x=0, 0.1, 0.2$

table 7. coercive field and remnant polarization of the
 $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ ceramics. $x=0, 0.1, 0.2$

x	coercive field[kV/cm]	remnant polarization[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
0	9.54	23.7
0.1	6.41	10.93
0.2	6.36	8.76



4.3 압전특성

그림 30는 $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ 세라믹스의 공진특성을 나타낸 것이다. x 값이 증가할수록 공진주파수는 감소되었으며, 공진시 impedance 값은 증가하였다.

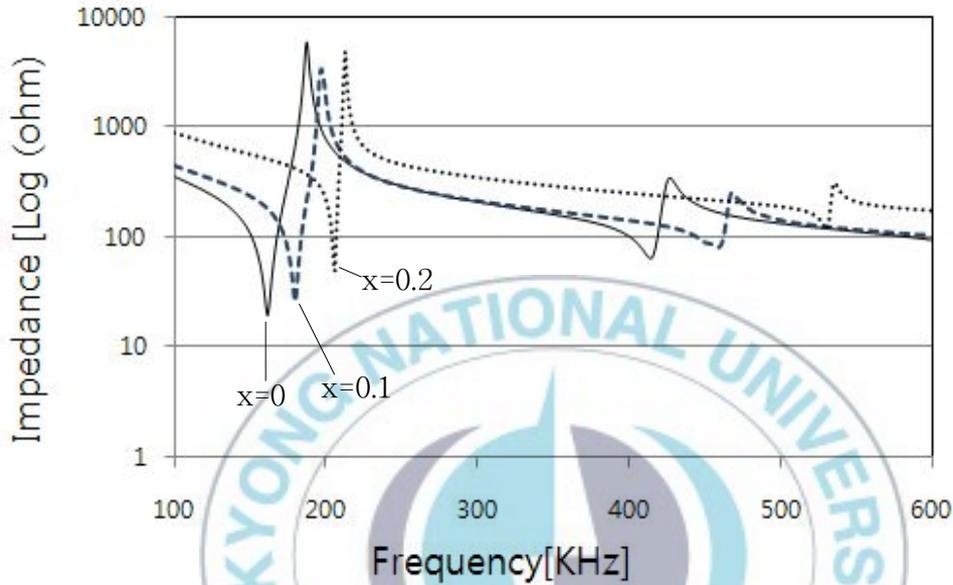


Fig.30. Resonance property of $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ ceramics.
 $x=0, 0.1, 0.2$

표 8는 $x=0, 0.1, 0.2$ 일 때의 $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ 세라믹스의 압전특성의 값을 나타낸 것이다. ϵ_{33}^T (비유전율), f_r (공진주파수)는 측정값이며, k_p (원판의 직경방향진동의 결합계수), Q_m (원판의 직경방향진동의 품질계수), kr (두께방향진동의 결합계수), S_{11}^E (탄성계수), d_{31} (압전변위상수), g_{31} (압전전압상수)는 계산값으로써, 부록의 식(2)~식(8)을 이용하였다. $x=0$ 인 시편의 압전상수와 기존에 보고된 PZT-PNN-PZN 논문의 압전상수 값을 비교해본 결과 거의 비슷하다는 것을 알 수 있었다.[22] $x=0.1, 0.2$ 인 시편

은 $x=0$ 인 시편의 압전 상수값에 비해 낮은 압전상수값을 가지고 있지만, 압전체라는 점이 중요하다. 즉, $x=0.1, 0.2$ 시편들이 자기전기적 복합체의 두가지 성질 중 하나인 압전 특성이 측정됨으로써 압전체이라는 것이 증명되었다.

Table 8. Piezoelectric constant of $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}]_x\text{NZFO}$ ceramics.

composition	$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	Remark
ϵ_{33}^T	3.07×10^{-8}	2.13×10^{-8}	1.627×10^{-8}	F/m
k_p	0.58	0.445	0.29	
S_{11}^E	1.655×10^{-11}	1.406×10^{-11}	1.128×10^{-11}	Newton/m ²
d_{31}	2.3×10^{-10}	1.355×10^{-10}	6.9×10^{-11}	m/V
g_{31}	7.49×10^{-3}	6.368×10^{-3}	4.26×10^{-3}	V-m/Newton
Q_m	46.14	63.59	125.89	
k_r	0.554	0.431	0.28	

4.4 강자성 특성

그림 31~33는 $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}] + x\text{NZFO}$ ($x=0.1, 0.2, 1.0$)의 강자성 곡선이다. 페라이트 양이 감소될수록, 시편들의 잔류자화와 포화자화 값은 선형적으로 감소되었다. 시편들의 보자력은 페라이트 첨가량에 상관없이 약 150Oe로 측정되었다. 시편의 자화값이 포화값에 도달하였을 때, 자기 도메인은 인가된 자계 방향으로 배향되는데, 여기서 시편의 자기변형이 포화값에 도달하여 더 이상의 자기 변형이 일어나지 않는다. 표 9는 $x=0.1, 0.2, 1.0$ 의 시편들의 잔류 자화와 포화 자화, 보자력을 정리한 것이다.

$x=0.1$ 및 0.2 의 시편들은 $x=1$ 인 페라이트에 비해 낮은 자화값을 가지고 있지만, 자성체라는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 $x=0.1$ 및 0.2 의 시편들은 압전 특성과 자화 특성을 가진 혼합체라는 것이 증명되었다.

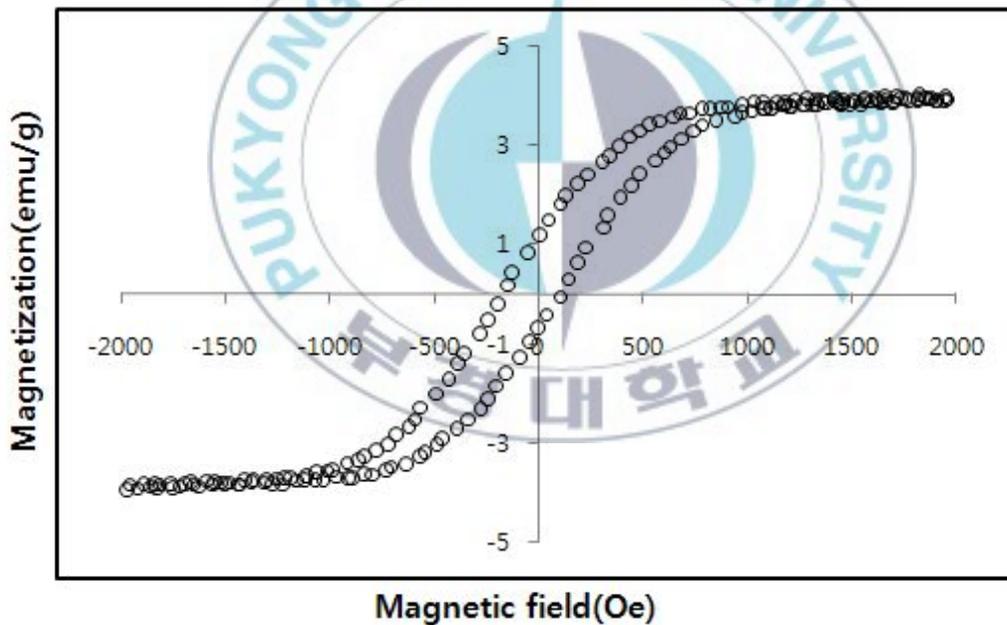


Fig.31. M-H loops of 0.9[PZT-PNN-PZN] + 0.1NZFO ceramics,

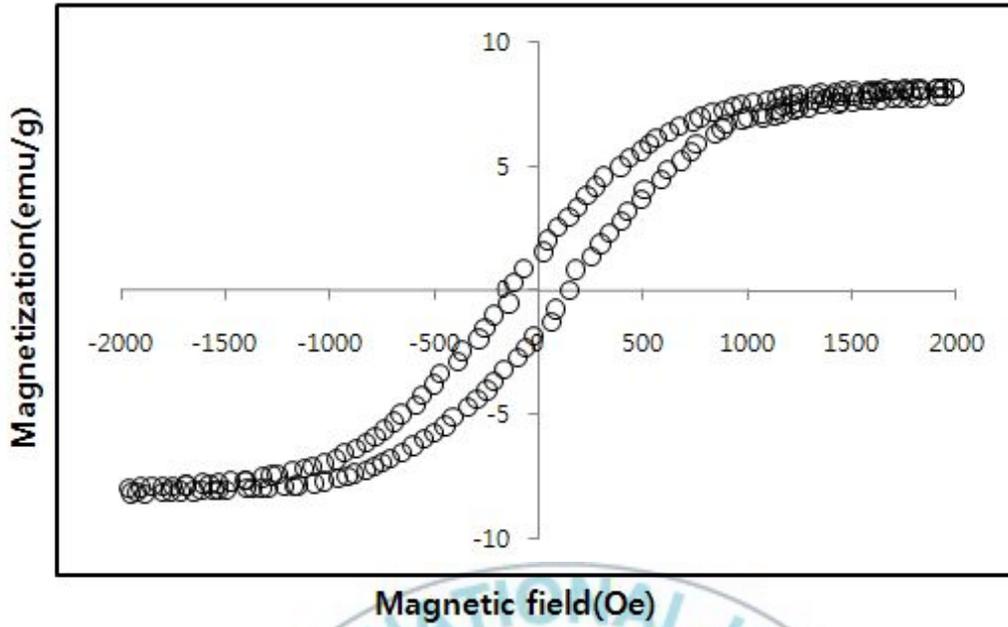


Fig.32. M-H loops of 0.8[PZT-PNN-PZN] + 0.2NZFO ceramics,

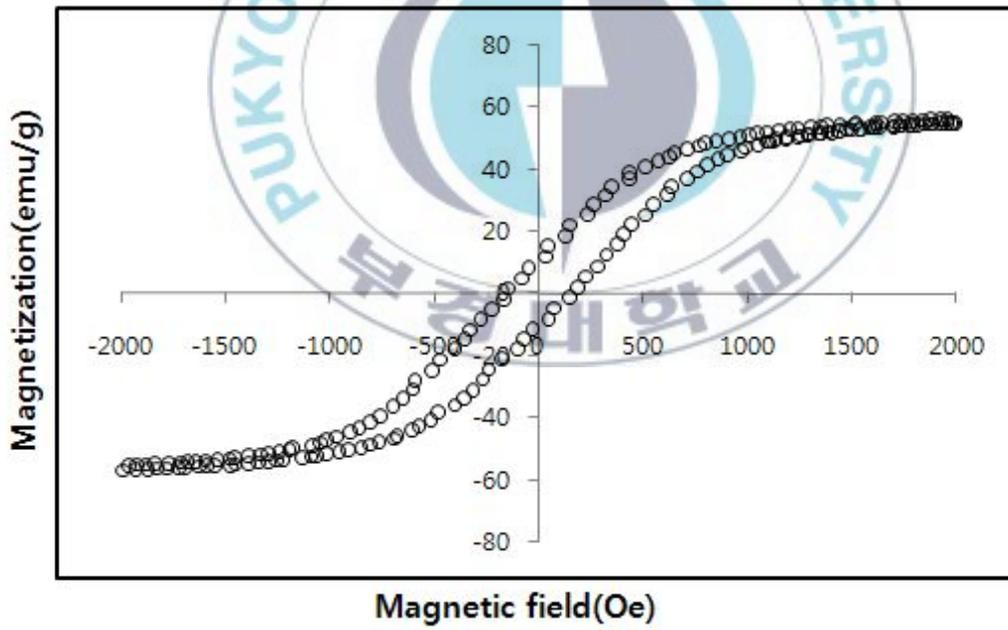


Fig.33. M-H loops of NZFO ceramics,

Table. 9 Remnant magnetization, Max. magnetization and coercive force of the $(1-x)[\text{PZT-PNN-PZN}]+x\text{NZFO}$ ceramics($x=0.1, 0.2, 1.0$).

x	remnant magnetization(emu/g)	Max. magnetization(emu/g)	coercive force(Oe)
0.1	1	3.67	150
0.2	2	7.6	150
1.0	11.7	54.6	150

4.5 자기전기적 특성

(1-x)[PZT-PNN-PZN]+xNZFO(x=0.1, 0.2)의 자기전기적 효과에 대해 살펴보자. 그림 34은 분극 P_E 의 방향과 자계 H 의 방향을 나타낸 것이다. (a)는 P_E 와 같이 H 가 동일한 방향(이하 longitudinal)인 경우이고, (b)는 P_E 와 H 가 수직방향(이하 transverse)이다.



Fig.34. cylinder ceramics. (a) Poling longitudinal to the H_{dc} and H_{ac} . (b) Poling transverse to H_{dc} and H_{ac} .

그림 35는 (1-x)(PZT-PNN-PZN) - xNZFO(x=0.1, 0.15, 0.2)의 자기전기 전압 계수를 페라이트 첨가량과 전기 분극 방향과 자계 방향에 따라 비교한 것이다. A.C 자계와 주파수는 각각 2Oe와 1KHz를 인가시켰다. 페라이트 첨가량이 증가하면 longitudinal과 transverse의 시편들의 최대 자기전기 전압 계수도 선형적으로 증가하였다. x=0.2에서 longitudinal 시편의 최대 자기전기 전압 계수는 14.25mV/cm Oe, transverse 시편의 최대 자기전기 전압 계수는 12.6mV/cm Oe로 측정되어, longitudinal 시편이 transverse 시편보다 자기전기 전압 계수가 크다는 것을 확인하였다.

그림 36는 transverse와 longitudinal의 시편들을 D.C 자계의 변화에 따른 자기전기 전압 계수의 변화를 나타낸 것이다. transverse 시편들은 자기전기 전압 계수의 변화율이 커서 D.C 자계가 400Oe가 되기 전에 최대값에 도달한다. longitudinal 시편들은 자기전기 전압 계수의 변화가 완만하여 D.C 자계가 400Oe 이상에서 최대값에 도달하였다.

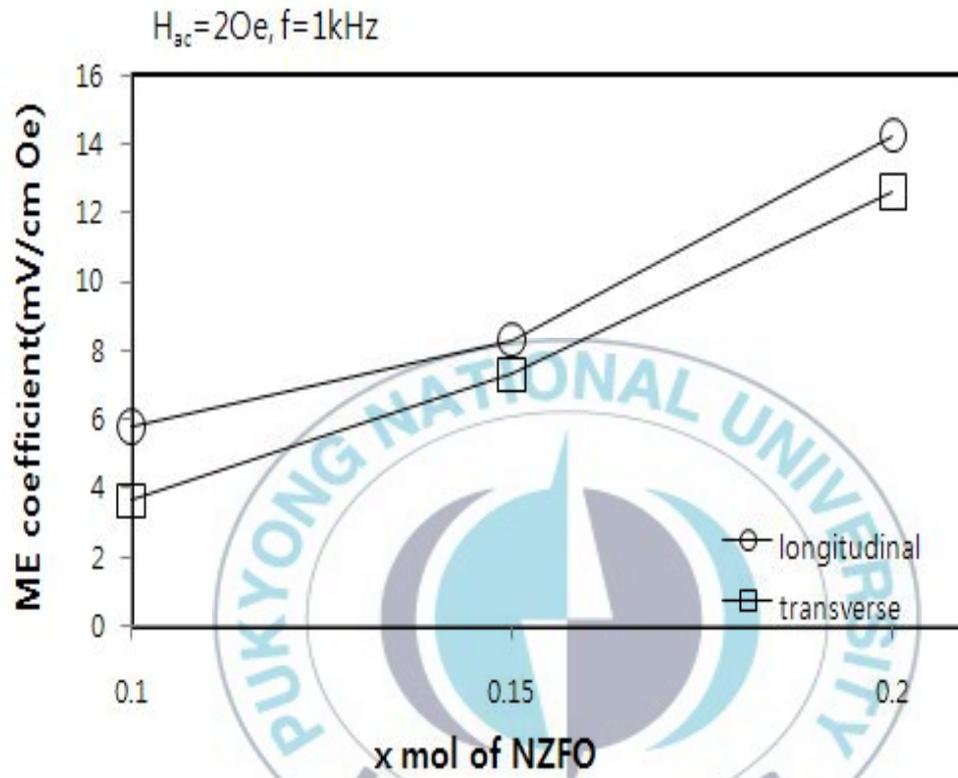


Fig.35. The maximum magnetolectric voltage coefficient of $(1-x)$ $[PZT-PNN-PZN]+xNZFO$ ($x=0.1, 0.15, 0.2$).

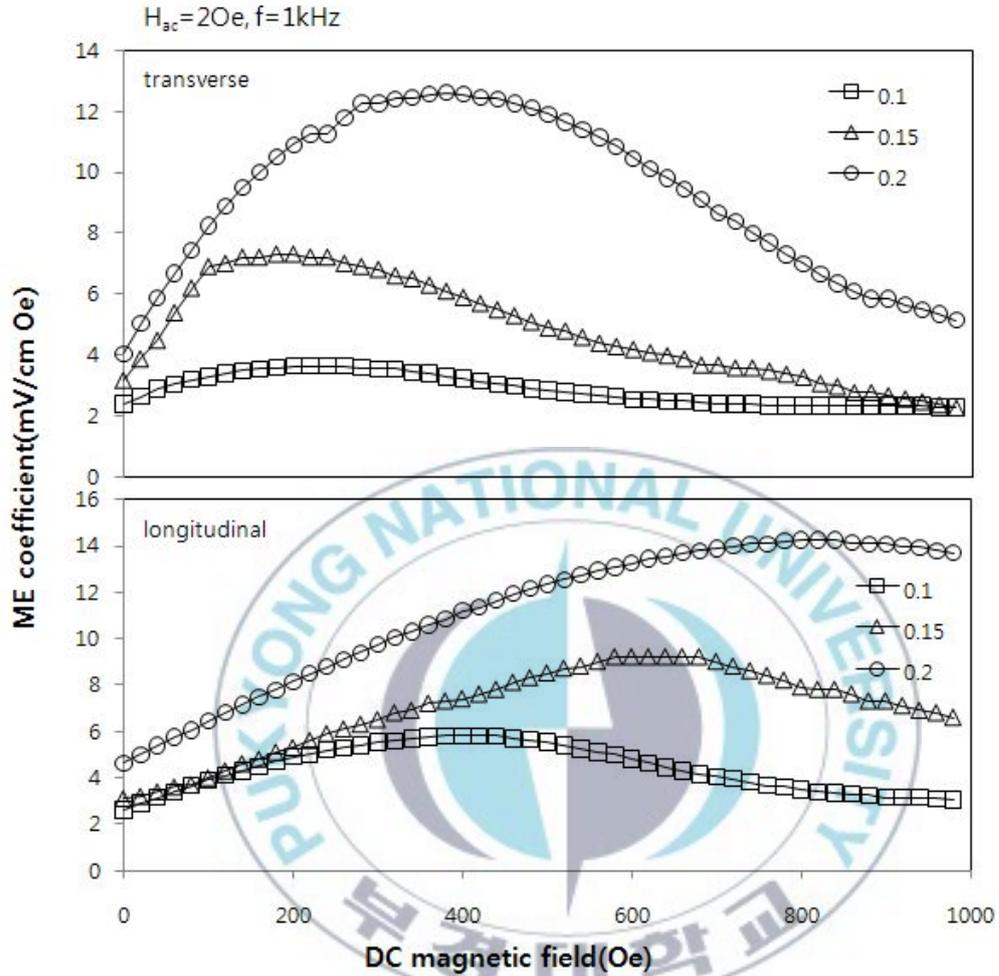


Fig.36. Magnetolectric voltage coefficient as a function of d.c. magnetic bias field superimposed 1kHz a.c. magnetic field with 2 Oe amplitude of the $(1-x)[\text{PZT}-\text{PNN}-\text{PZN}]_x\text{NZFO}$ ($x=0.1, 0.15, 0.2$).

그림 34와 35를 통해 3가지를 알 수 있다. 첫째, x 값이 증가할수록 자기전기 전압 계수 값은 증가한다. $x=0.1$ 의 longitudinal 시편은 400Oe에서 최대 자기전기 전압 계수는 5.8(mV/cm Oe)이었다. 하지만 $x=0.2$ 의 longitudinal 시편은 800Oe에서 최대 자기전기 전압 계수는 14.25(mV/cm Oe)이었다. x 값이 증가함에 따라 자기전기 전압 계수 값은 증가하지만, x 값을 더 증가시키면 유전손실율과 도전율이 증가하기 때문에 분극 처리가 힘들게 된다. 그러므로 우수한 자기전기적 특성값을 구하기 위해서는 압전물질과 페라이트 물질의 비율과 그에 따른 유전손실율과 도전율을 숙고해야만 한다. 두 번째로 인가하는 자계 방향에 따라 시편의 자기전기적 전압 상수 값이 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. $x=0.2$ 에서 longitudinal 시편의 자기전기적 특성이 transverse 시편보다 더 높다는 것을 알 수 있다. 이것은 $x=0.1$ 의 시편에서도 관찰되었다. 그러므로 자기전기적 소자 활용 시 자계 방향도 고려해야만 한다. 마지막으로 d.c 자계의 값에 따라 시편의 자기전기적 전압 상수 값은 영향을 받는다. d.c 자계를 증가시키면 시편의 자기전기적 전압 상수도 증가하다가 특정 자계에서 최대값이 측정되었고, 그 후에는 다시 감소되는 것을 알 수 있었다. 이것은 시편의 자기 변형상이 포화값에 도달했다는 것을 뜻한다.

자계 센서 소자로써의 응용을 위해, 자계 변화량에 따른 자기전기전압 변화량(dV_{ME}/dH)을 조사하였다. 기존의 홀 효과와 자기저항 효과를 이용한 자기 바이오 센서는 약 $2\mu V/Oe$ 의 전압 반응을 나타낸다[28~30]. 본 논문에서는 $x=0.2$ 의 transverse 시편이 약 $3.5\mu V/Oe$ 의 최대 전압 반응을 가지기 때문에 자기 바이오 센서용으로써 활용 가능성이 높다.

5. 결론

본 논문에서는 압전체와 페라이트를 혼합하여 $(1-x)[0.5\text{PZT}-0.25\text{PNN}-0.25\text{PZN}]-x[\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 세라믹스($x=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)를 고상반응법으로 제조하였다. 제조된 세라믹스의 소결특성, 강유전특성, 압전특성, 자화특성, 자기 전기적 특성을 조사하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결온도를 1100°C , 1150°C , 1200°C 로 하였을 때, 1200°C 의 세라믹스가 밀도가 가장 높았고, 페라이트 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도가 선형적으로 감소하였다. XRD와 SEM을 통해 세라믹스의 결정구조와 미세구조를 조사한 결과, 압전체와 페라이트가 별개로 형성되어 있고, 균일하게 혼합되었다는 것을 확인하였다.

2. 페라이트 첨가량이 증가할수록, 유전율은 감소하고, 도전도와 유전손실율이 증가하였다. $x=0.2$ 보다 큰 경우에는 도전율이 증가하여 강유전 곡선과 분극처리가 측정 불가능했다. 표 10은 강유전특성을 나타내는 잔류분극(P_r)와 항전계(E_c), 압전특성을 나타내는 k_p , 강자성특성을 나타내는 잔류자화(M_r), 포화자화(M_s), 보자력(H_c)을 정리한 것이다.

Tabl. 10. Electrical properties of $(1-x)[\text{PZT}-\text{PNN}-\text{PZN}]+x\text{NZFO}$ ceramics ($x=0, 0.1, 0.2, 1.0$).

x	ferroelectricity		piezo	ferromagnetism		
	P_r [$\mu\text{C}/\text{cm}$]	E_c [kV/cm^2]	k_p	M_r [emu/g]	M_s [emu/g]	H_c [Oe]
0	23.7	9.54	0.58	-	-	-
0.1	10.93	6.41	0.445	1.12	3.67	150
0.2	8.76	6.36	0.29	2.13	7.6	150
1.0	-	-	-	11.7	54.6	150

4. 페라이트 첨가량이 증가할수록 최대 자기전기적 전압 상수 값은 증가하였고, x=0.2 혼합체의 자기전기적 전압 상수 값이 가장 높았다. 자계를 전기 분극 방향과 동일·수직방향으로 인가했을 때, 동일 방향에서 혼합체의 자기전기적 전압 상수 값이 높게 조사되었다. 표 11은 자계 방향과 페라이트 첨가량에 따른 최대자기전기 전압 계수를 정리한 것이다. 최대 자기전기 전압 계수 (14.25 mV/cm Oe)는 전기 분극 방향과 자계 방향이 동일한 방향에서, 800 Oe D.C 자계에서 얻을 수 있었다.

Table 11. Magnetoelectric voltage coefficient of (1-x)[PZT-PNN-PZN]+xNZFO ceramics(x=0, 0.1, 0.2, 1.0).

x	transverse(mV/cm Oe)	parallel(mV/cm Oe)
0.1	3.65	5.8
0.15	7.3	9.2
0.2	12.6	14.25

참고 문헌

- [1] H. Zheng et al. "Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ Nanostructures", Science, 303, pp. 661, 2004
- [2] C.W.Nan et al. "Multiferroic magnetoelectric composite: Historical perspective, status, and future direction", J. Appl. Phys, 103, pp 031101, 2008
- [3] H.Schmid, "Multi-ferroic Magnetoelectric", Ferroelectrics, 162, pp 317, 1994
- [4] T.H.O'Dell "Magnetoelectrics—a new class of materials", Electron Power, 11, pp 266, 1965
- [5] B.J.Linch, H.R. Gallantree, "A new magnetic sensor technology", GEC J.Res, 8, pp 13, 1990
- [6] D.N.Astrov, "The Magnetoelectric Effect in Antiferromagnetics", Sov.Phys. JETP, 11, pp 708, 1960
- [7] D.N.Astrov, "Magnetoelectric Effect in Chromium Oxide", Sov.Phys. JETP, 13, pp729, 1961
- [8] J.Y.Zhai et al. Mater. Sci. Eng. B 99, pp 329, 2003
- [9] S.L.Kadam et al. Mater. Chem. Phys. 78. pp 684, 2003
- [10] M.B.Kothale et al. Mater.Chem.Phys, 77, pp 691, 2003
- [11] R.Grössinger et al. "The physics of magnetoelectric composites", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320, pp 1972, 2008
- [12] J.U.Laetsin et al. Appl. Phys. A 78, pp 33, 2004
- [13] J. Van Suchtelen, Philips Res. Rep. 27, 28 (1972)
- [14] R.Sun, Bijun Fang, Xinwei Dong, junming Liu, "Magnetoelectric and

- electrical properties of WO_3 -doped $(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.1})\text{Fe}_2\text{O}_4/[\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
 $-\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3]$ composites”, J Mater Sci, 44, pp5515, 2009
- [15] Su-Tae Chung et al. Annual Meeting of Korea Cera. Soc. A12, pp 67, 1982
- [16] E.A. Buyannov et al. "Ferroelectric Properties of $\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3-\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Solid Solutions”, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser, 29, pp1877, 1965
- [17] V.A. Bokow and I.E. Mul'nikova, "Ferroelectric Properties of Monocrystals of New Perovskit Compound”, Soviet Phys. Solid State, 2, pp 2428, 1961
- [18] 고재귀, “Ni-Zn Ferrite의 조성성분 및 소결온도에 따른 물리적 특성의 실험적 연구”, 한국자기학회지, 16권, 5호, pp 255, 2006
- [19] S. Venigalla, D. J. Clancy, D. V. Miller, J. A. Kerchner, S. A. Constantino, Material Research Bulletin., Vol. 78. p. 51, 1999.
- [20] 박창엽, “압전 세라믹스”, 도서출판 생능, 1987
- [21] 김호기, 신병철, “압전 · 전왜세라믹스”, 반도출판사, 1991
- [22] 정수태, 조상일, 이우일, “PZT-PNN-PZN계 세라믹스의 물리적 성질”, 요업학회지, 29권, 3호, pp 183, 1992
- [23] A.G. Olabi and A. Grunwald. "Design and application of magnetostrictive materials”, Materials and Design, 29, pp 469, 2008
- [24] W.Eerenstein et al. "Multiferroic and magnetoelectric materials”, Nature Publishing Group, 442, pp759, 2006
- [25] C.M.Kanamadi et al. "Dielectric and magnetoelectric properties of $(\text{Ni,Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4 + [(\text{Ba,Pb})(\text{Ti,Zr})]\text{O}_3$ compopsites”, J. Mater Sci: Mater, 20, pp 632, 2009
- [26] 허은광, 김정식, “칩인덕터용 NiCuZn-ferrites 나노 분말합성 및 하소

온도에 따른 특성 변화”, 학국세라믹학회, 40권, 1호, pp 31, 2003

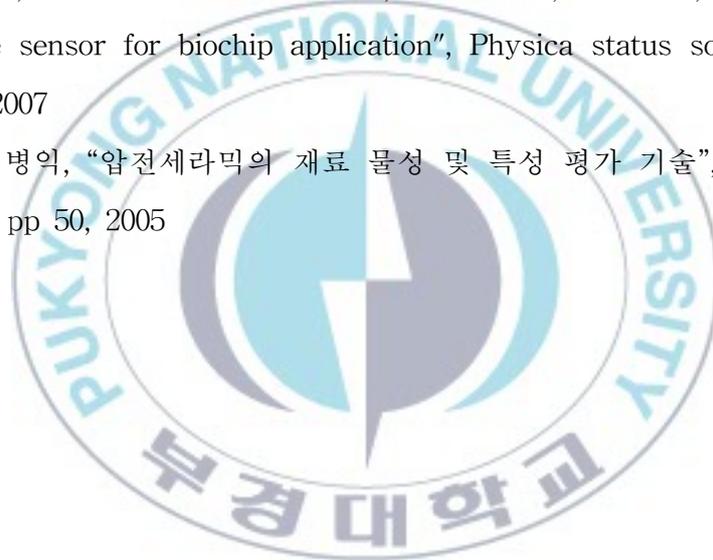
[27] R.A.Islam, S.Priya, "Effect of piezoelectric grain size on magnetoelectric coefficient of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ particulate composites", J mater Sci 43, pp 3560, 2008

[28] D.T.Huong Giang et al. "Magnetoelectric sensor for microtesla magnetic-fields based on $(\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}/\text{PZT}$ laminates.", Sensors and Actuators A, 149, pp 229, 2009

[29] L.Ejsing, M.F.Hansen, A.K. Menon, H.A. Ferreira, D.L.Graham, P.P.Freitas, "Magnetic micro-beadedetection using the planar Hall effect", J.Magn.Mater. 293, pp677, 2005

[30] N.T.Thanh, B. Parvatheeswara Rao, N.H.Ducm, C.G.Kim, "Planar Hall resistance sensor for biochip application", Physica status solidi, (a) 204, pp 4053, 2007

[31] 임종임, 김병익, "압전세라믹의 재료 물성 및 특성 평가 기술", 세라믹 스트, 8권, 1호, pp 50, 2005



부 록

○ 압전체의 반경방향 진동모드

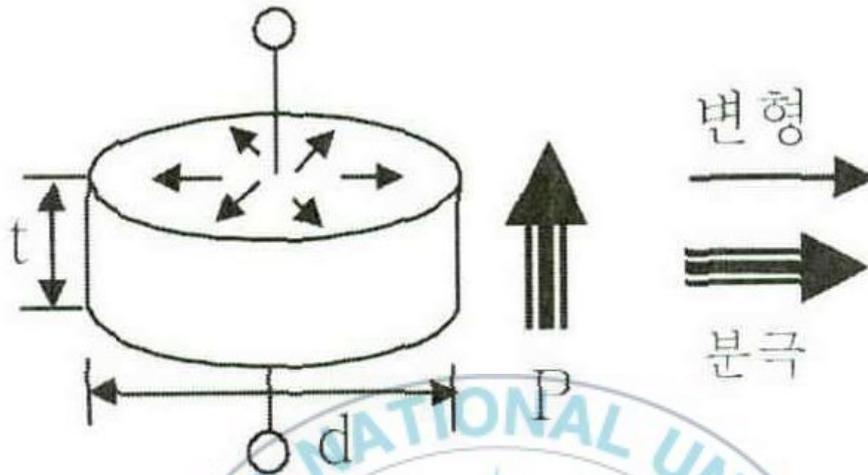


Fig.1. The radial vibration mode of piezoelectric materials.

압전체의 반경방향 진동은 압전체가 두께 방향으로 분극된 상태에서, 두께 방향으로 외부에서 전기 신호가 입력되면, 그에 따라 압전체가 경방향으로만 진동하는 형태이다. 그림 37에서 외부 전기신호에 대해 압전체가 경방향만의 진동이 우세하게 관찰되려면 압전체의 직경이 두께에 비해 10배 이상 길어야만 한다. 그렇지 않다면 두께방향의 진동 또한 상당한 크기로 발생하게 되어 순수한 경방향 모드 진동의 관찰이 어렵게 된다.

압전체의 반경방향 진동모드를 보이는 현상에서 공진주파수(f_r) 및 반공진주파수(f_a), 정전용량(C)를 측정하고, 압전소자의 포와송비(σ)는 원판형 소자의 기본공진인 1차 공진주파수(f_{r1}) 및 상위의 2차 공진주파수(f_{r2})를 측정하여 $(f_{r2})/(f_{r1})$ 를 계산하고, 표 9에서 그 값을 찾는 방법을 간편하게 이용한다. 압전소자의 η 는 표 10에서 포와송비와 비교하여 찾을 수 있다.

또한 ϵ_{33}^T 및 k_p , S_{11}^E , d_{31} , g_{31} , k_r , Q_m 은 다음 수식으로부터 구할 수 있

다.

$$\epsilon_{33}^T = \frac{C \cdot t}{S} [F/m] \quad (1)$$

여기서 C는 1kHz일 때의 정전용량이며, t는 시편의 두께, S는 시편의 면적이다.

$$\frac{1}{k_p^2} = a \cdot \frac{f_r}{\Delta f} + b \quad (2)$$

$\Delta f = f_a - f_r$ 이고, $a=0.395$, $b=0.574$ 이다.

$$\frac{1}{S_{11}^E} = \rho \left(\frac{2\pi \sqrt{1-\sigma^2}}{\eta} \cdot r \cdot f_r \right)^2 \quad [\text{Newton/m}^2] \quad (3)$$

ρ 는 압전자기밀도 [kg/m^3]이고, r은 시편의 반지름이다.

$$d_{31} = k_r \sqrt{\frac{1-\sigma}{2}} \cdot \epsilon_{33}^T \cdot s_{11}^E \quad [\text{coulomb/Newton}] = [\text{m/V}] \quad (4)$$

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\epsilon_{33}^T} \quad [\text{V-m/Newton}] \quad (5)$$

$$Q_m = \frac{1}{2\pi \cdot f_r \cdot R_0 \cdot C \left\{ 1 - \left(\frac{f_r}{f_a} \right)^2 \right\}}$$

(47)

$$\frac{1}{k_r^2} = a \cdot \frac{f_r}{\Delta f} + b \quad (48)$$

여기서 $a=0.405$ 이고 $b=0.810$ 이다.[31]

감사의 글

본 논문이 이루어지도록 가르쳐주시고 돌보아 주신 모든 분들께 이 글을 통하여 감사의 마음을 전하고자 합니다.

먼저 부족한 저에게 항상 걱정 어린 시선으로 저를 살피주시고 지도해 주신 정수태 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 미흡한 저의 논문을 심사해주신 류지구 교수님, 정완영 교수님께도 진심으로 감사의 뜻을 드립니다.

학위과정동안 몸담고 있었던 전자재료연구실은 저의 제 2의 가정이 되어 버렸습니다. 석사 과정을 시작할 때 짧은 기간동안 많은 실험을 가르쳐 주신 영우 선배, 우리 실험실에서 함께 고생했던 훈남 재원이, 살림꾼 재호, 뽀빠이 동민이, 부지런한 현호, 똑똑한(?) 대웅이, 여자 밝히는 정호, 주먹이 썬 혜성이 에게도 감사의 뜻을 전합니다.

고등학교 졸업 후 항상 동일한 모습으로 저를 대해준 친구들에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다(태진이, 외석이, 준하, 영석이, 득화, 종현이, 기영이 너희랑은 평생을 같이 가고 싶다).

그리고 언제나 내 옆에서 당근과 채찍 역할을 해준 여동생 영은이 에게 감사의 뜻을 전하며, 항상 큰 희생과 사랑으로 지금의 저를 있게 해주신 아버지와 어머니께 머리 숙여 감사의 말씀을 전합니다.

2010년 7월 박영권 올림