Modified PZT계 박막과 bulk의 초전 및 유전특성 비교

Pyroelectric and dielectric properties of the modified PZT thin films and bulk ceramics

김경우*, 강동헌*, 신상현*, 조수철*, 김영호*, 길상근**
(K. W. Kim*, D. H. Kang*, S. H. Shin*, S. C. Cho*, Y. H. Kim*, S. K. Gil**)

Abstract

Pyroelectric and dielectric properties of modified PZT thin film and bulk ceramics were studied. In case of bulk specimens were prepared by conventional ceramic process and thin films with same composition and (111) preferred orientation were prepared by the sol-gel process. Their crystal structure, pyroelectric and dielectric properties were investigated after poling at 150℃ for 30 min for bulk ceramics and no poling treatment, respectively. Dielectric constants and losses of bulk and thin film were 600, 875 and 0.028, 0.025, respectively. Pyroelectric coefficients obtained were 50 nC/cm^2K and 30 nC/cm^2K, respectively.

Key Words : Pyroelectric and dielectric properties, Modified PZT, Sol-Gel, Pyroelectric coefficient

1. 서 론

초전효과(pyroelectric effect)는 재료의 온도가 변함에 따라 자발분극 Ps의 크기가 변하게 되고, 재료 표면의 전기적 중화 상태가 깨지면서 표면에 있던 전하가 밖으로 흘러나오게 되는 것을 의미한다. 이러한 초전효과를 이용하여 적외선을 감지하는 초전형 적외선 센서는 침입자 감지용 센서로서 사용되기 시작하여 자동문, 공장 자동제어, 열측정 관리시스템, 의료용 열진단기등 폭넓게 응용되고 있다.[1.2] 현재에는 단소자 뿐만 아니라 2차원 어레이를 이용한 화상 구현이 현실화 되고 있다. 또한 전자 제품의 경박 단소화 경향은 소자의 박막화 및 집적화를 가능케하고, 센서와 회로를 동일 기판위에 제작하는 MEMS 기술은 이러한 경박단소화 추세를 빠르게 하고있다.[3]

초전형 벌크 세라믹 재료에 관한 연구는 우수한 강유전 특성 및 미량의 첨가물에 따라 구조적, 전기적 특성을 향상 시킬수 있는 PZT계 복합 3성분계가 이용되고 있다.[4] 그중 $Pb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$(이하 PSS-PZ-PT)계는 다른 삼성분계 PZT 세라믹스보다 치밀화가 우수하며 초

* 수원대학교 전자재료공학과
**수원대학교 전자공학과
(경기도 수원시 수원P.O. box 77)
Fax : 031-220-2699
E-mail : kkw0503@mail.suwon.ac.kr

전특성을 향상시킬수 있는 요소로서 유전율이 낮으며, 큐리 온도가 비교적 높은 특성이 있다.[5] 따라서 본 연구에서는 동일 조성의 0.05PSS-0.8PZ-0.15PT bulk 와 박막 시편을 제조하여 초전특성 및 유전 특성을 평가 비교하고자 한다.

2. 실 험

Bulk PSS-PZ-PT시편은 일반적인 세라믹 공정을 이용하여 제조하였다. 소결된 시편은 X-선 회절분석장치를 사용하여 결정구조를, SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 150℃ 의 실리콘 오일 속에서 분극 처리된 시편은 Impedance Analyzer(HP4294A)로 유전상수 및 유전손실 값을 측정하였고, Precision Pro(Radiant Tech.)를 이용하여 hysteresis loop를 관찰하였다. 분극 처리된 시편의 초전계수는 HP4140 pA Meter와 Delta chamber(Delta 9023)를 이용하여 자동프로그램 제어 하에 측정하였다.

박막 PSS-PZ-PT 시편은 Sol-Gel법으로 제조하였다. 출발 물질로는 Lead acetate trihydrate (Yakuri), Tin acetate (Aldrich), Antimony acetate (Aldrich), Zr-n propoxide (Aldrich), Ti-isopropoxide (Aldrich)가 사용되었고, 용매로는 2-Methoxyethanol과 Propylene Glycol을 사용하였다. 착제로는 AcAc (Acetyl Acetone)을 사용하였고, film의 안정성을 위해 소량의 formamide를 첨가하였다.

제조된 solution을 spin coating법을 이용하여 Pt(111)/Ti/SiO_2/Si 기판 위에 증착 하였다. 3회 coating 후 700 ℃에서 10분 동안 열처리하였으며 원하는 두께의 박막을 제조하기 위하여 위의 과정을 반복 수행하였다. 제조된 PSS-PZ-PT 박막위에 스퍼터링법으로 Pt 상부전극을 증착 한 후 유전특성 및 초전 특성을 평가하였다. 측정 방법과 장비는 bulk의 경우와 동일하다.

3. 결과 및 고찰

1250℃/2hr 소결한 bulk 시편과 700℃/10min annealing한 박막 시편의 XRD 분석 결과를 Fig.1에 나타내었다. bulk 시편의 경우 pyrochlore상이 존재하지 않는 순수한 perovskite 구조를 나타내고 있으며, 박막의 경우 기판의 배향성과 열처리 조건에 의해 (111) 우선 배향된 결정구조를 보이고 있다. 박막의 경우 우선 배향성을 가질 때 분극처리 없이 우수한 초전특성을 가질 수 있고, 특히 Rhombohedral PZT계의 경우 (111)우선 배향성을 가질 경우 자발 분극축과 동일해 초전특성에 유리하다고 알려져 있다.

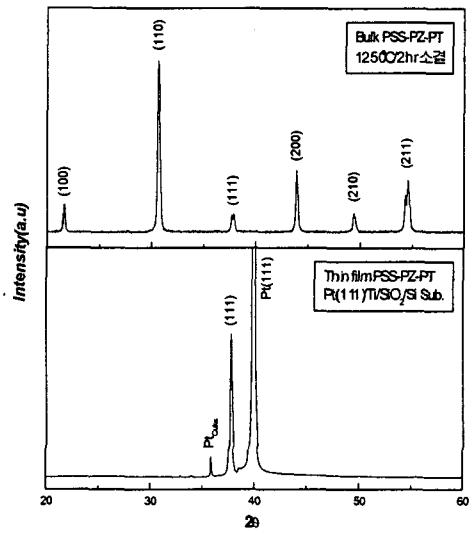

Fig. 1. Xrd patterns of bulk and thin film PSS-PZ-PT system

Fig.2는 1250 ℃/2hr 소결한 bulk 시편과 700 ℃/10min annealing한 박막 시편의 hysteresis loops를 보여주고 있다. bulk 시편의 경우 박막과 비교하여 매우 낮은 전계 하에서 saturation 현상이 나타났으며 Pr값은 34μC/cm^2으로 박막(10μC/cm^2)과 비교하여 매우 높은 값을 보이고 있다. 이러한 PZT시편의 hysteresis loop의 형태는 T.Ogawa[6] 등이 보고한 내용과 유사하다.

Bulk의 경우 박막보다는 유전상수 값이 클 것이라고 예상 되었지만, 유전상수 값과 유전손실 값은 각각 601, 0.028(bulk)와 875, 0.025(박막)을 나타내었다.

초전계수 값은 bulk의 경우 상온에서 50nC/cm^2K를 나타냈고, 박막의 경우 30nC/cm^2K로, bulk에 비해서 낮은 값을 보이지만 다른 조성의 박막과[7] 비교하여 우수한 초전특성을 보이고 있다.

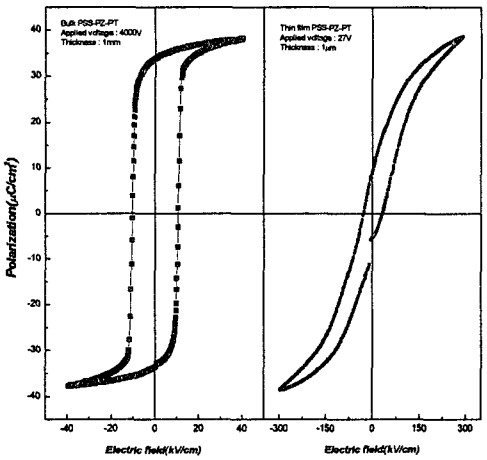

Fig. 2. P-E hysteresis loops of bulk and thin film PSS-PZ-PT system

4. 결 론

동일 조성의 PSS-PZ-PT계 bulk와 박막 시편을 제조하여 유전 및 초전특성을 분석한 결과 bulk와 박막 모두 안정적인 perovskite 상을 얻을 수 있었다. 그리고 박막의 경우 다른 조성의 박막과 비교하여 비교적 우수한 초전특성을 나타냄으로써 단소자 뿐만 아니라 2차원 어레이의 가능성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 2001년 과기부 지역기술개발 용역사업비로 수행되었기에 감사 드립니다.

참고 문헌

[1] K.K.Deb, "Pyroelectric characteristics of $(Pb_{0.9}Sm_{0.1})TiO_3$ Ceramics", Ferroelectrics, 82, 45-53(1998)

[2] S.E.Stokowski, J.D.Venables, N.E.Byer and T.C.Ensign, "Ion-beam Milled, High Detectivity Pyroelectric Detectors", Infrared Phys., 16, 331-334(1976)

[3] 조영호, "미소 기계-전자 집적시스템의 응용과 실제", 대한 기계학회지, 32권, 2호, 588-613(1992)

[4] S.G.Poter, "A Brief Guide to Pyroelectric Detector", Ferroelectrics, 33, 193-206(1981)

[5] T.Oawa and K.Wakino, "Pore-Free Piezoelectric Ceramics of Mn Modified $xPb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O_3$-$(1-x)Pb(Zr_{1-y}Ti_x)O_3$ for surface Acoustic Wave Filters", J.Ceram.Soc.Jap, 92, 510-519(1984)

[6] T.Ogawa and K.Nakamura, "Bipolar pulse poling and space charge field in lead zirconate titanate ceramics", J.Eurp.Ceram.Soc., 21, 1391-1394(2001)

[7] A.Seifert, L.Sagalowicz, P.Muralt and N.Stter, "Microstructural evolution of dense and porous pyroelectric $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ thin films", J.Mater.Res., 14, 2012-2022(1999)