

소결한 (Bi,La)₄Ti₃O₁₂ 강유전체 세라믹의 미세구조 및 전기적 특성

유효선, 손용호, 어순철, 류성림, 권순용

충주대학교 신소재공학과 / 충주대학교 친환경 에너지 변환·저장소재 및 부품개발 연구센터

Microstructure Characteristics and Electrical Properties of Sintered (Bi,La)₄Ti₃O₁₂ Ferroelectric Ceramics

Hyo-Sun Yoo, Yong-Ho Son, Soon-Chul Ur, Sung-Lim Ryu, Soon-Yong Kweon
Chungju National Univ. / ReSEM

Abstract 1mm-thick BLT ceramics were sintered in accordance with a bulk ceramic fabrication process. All XRD peaks detected in the sintered ceramics were indexed as the Bi-layered perovskite structure without secondary phases. Density was increased with increasing the sintering temperature up to 1050°C and the maximum value was about 98% of the theoretical density. The remanent polarization (2Pr) value of BLT ceramic sintered at 1050°C was approximately 6.5 μC/cm² at the applied voltage of 4.5 kV. The calculated electromechanical coupling factor (k_t) of it was about 5% and the mechanical quality factor (Q_m) was about 2200. From these results, a BLT ceramic target for pulsed laser deposition (PLD) system was successfully fabricated.

Key Words : (Bi,La)₄Ti₃O₁₂, Ferroelectric ceramics, Sintering, Microstructure, Electrical properties

1. 서론

최근 (Pb,Zr)TiO₃ (PZT)와 (Bi,La)₄Ti₃O₁₂ (BLT)를 포함한 많은 강유전체 재료들이 FeRAM과 같은 상업적 적용을 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다^[1]. PZT는 낮은 결정화 온도 (<650°C)와 큰 분극 값 (2Pr>40C/cm²)의 장점을 가지고 있다^[1]. 그렇지만, Pb 원소의 환경 문제로 인해 사용이 제한되고 있다. 강유전체 BLT 재료는 가장 잘 알려진 PZT계 강유전체 재료와 비교하여 피로가 없고, 안정한 임프린트 (imprint) 특성 등의 많은 장점을 가지고 있어 PZT 계열의 강유전체의 대체 물질로 주목을 받고 있다^[2]. 그런데 BLT 재료는 강유전체 특성이 강한 이방성을 가지는 것으로 알려져 있다^[3]. BLT의 잔류분극은 c축으로 약 4 μC/cm²이지만, a축을 따라서는 월등히 큰 값인 약 50 μC/cm²이다. 따라서 BLT 박막의 방향 제어는 상업적 적용에 주된 문제 중 하나이다. MOD법으로 증착한 BLT박막은 일반적으로 c축 방향을 갖는다^[3]. 현재까지 연구된 BLT 박막의 방향성 조절 결과를 보면, 핵생성 열처리 단계 제어로 무작위 방향성 (random-oriented)의 BLT 박막을 제조하는 방법이 일반적이는데, 공정 조건 확보가 너무 어려운 단점이 있다^[3]. BLT 박막의 핵생성 제어의 대안은 스퍼터링법, PLD법 등과 같은 PVD법의 증착 방법을 적용하는 것이다. PVD 증착법의 적용을 위해서는 타겟 (target)의 제조 및 평가 실험이 선행되어야 한다. 그런데 벌크 (bulk) BLT 재료의 소결공정 조건과 전기적 특성에 관한 연구 결과는 거의 발표되어 있지 않다. 따라서 본 논문에서는 PVD법에 적용할 BLT 타겟을 제조하고, 그 소결체의 미세구조 및 전기적 특성을 평가하였다.

2. 실험

스핀 코팅법으로 증착한 BLT박막의 최적화 조성은 Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂로 보고되고 있다^[3]. 따라서 일반적인 벌크 세라믹 공정을 적용하여 같은 조성의 BLT 타겟을 제조하였다. Bi₂O₃, TiO₂, La₂O₃ 분말을 원하는 조성비에 맞추어 측정하고, 이를 메틸알코올에 넣고 지르코니아 볼과 함께 24시간 동안 혼합하였다. 혼합한 분말은 750°C에 4시간 동안 하소하였다. 하소한 BLT 분말을 메틸알코올에 넣고, 지르코니아 볼과 3 wt% PVB 용액을 함께 넣어 72시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 분말을 체질하고 펠릿 (pellet) 형태로 성형하였다. 펠릿 성형체를 900~1100°C 온도 범위에서 5시간 동안 소결하였다. 소결한 펠릿을 1 mm의 두께로 연마하였다. 시료의 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였고, 결정상은 XRD (RINT 2000, Rigaku, Japan, Cu-Kα radiation) 법으로 분석하였다. 소결한 BLT의 미세구조는 SEM (Hitachi S2400, Japan)을 이용하여 분석하였다. 소결한 시편의 전기적 특성을 평가하기 위해서 실버 페이스트를 코팅하고, 650°C/20min/air의 조건에서 열처리하였다. 강유전체 특성은 강유전체 특성 측정기 (Radiant Technologies, USA)로 측정하였고, 압전특성은 HP4294A 임피던스 측정기 (Hewlett-Packard, USA)로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 다양한 온도에서 소결한 BLT 세라믹의 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. 모든 샘플은 750°C/4hr/air의 같은 공정 조건에서 하소하였다. 소결 온도는 900~1100°C 범위에서 변화시켰다. 검출된 XRD 회절선으로부터,

모두 이차상이 없는 Bi-층상 페로브스카이트 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다^[4]. 그림 2는 주사전자 현미경을 이용하여 관찰한 파단면의 미세구조 사진이다. 1000℃ 이하에서 소결한 샘플은 충분한 소결이 진행되지 않았음을 확인할 수 있다. 그림 3은 다양한 온도에서 소결한 BLT 세라믹의 밀도를 측정한 결과이다. 밀도는 1050℃까지 소결온도가 증가함에 따라 증가하고, 그 이상 온도가 증가하면 감소하였다. 1050℃ 소결 조건에서 가장 높은 밀도 값을 나타내었고, 그 값은 이론밀도의 약 98% (7.5 g/cm³)임을 알 수 있다.

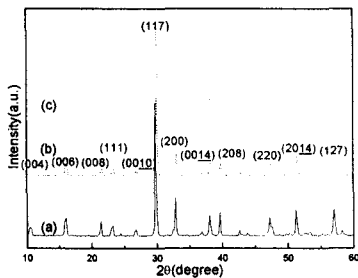


그림 1. 다양한 온도에서 소결한 BLT 세라믹의 XRD 회절도형: (a) 900℃, (b) 1000℃, (c) 1100℃.

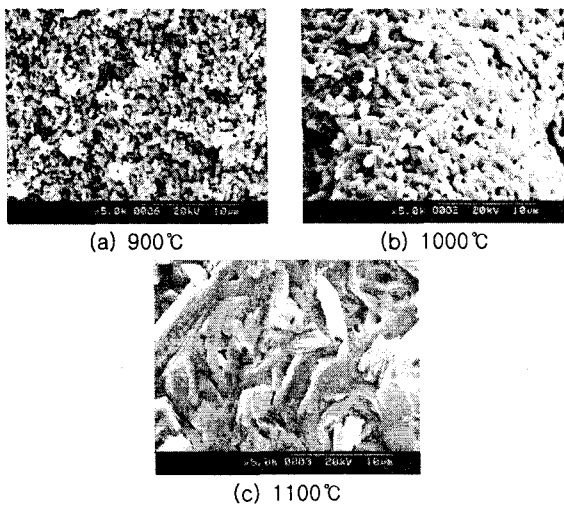


그림 2. 다양한 온도에서 소결한 BLT 세라믹의 미세구조

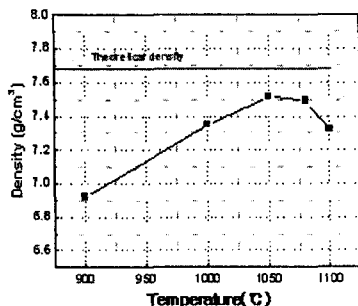


그림 3. 소결한 BLT 세라믹의 소결온도에 따른 밀도 변화

그림 4는 1050℃에서 소결한 샘플의 분극 이력곡선이 다. 4.5 kV의 적용전압에서 측정된 잔류분극 (2Pr)은 대략 6.5 μC/cm²이고 항전계 (2Ec)는 약 52kV/cm이다.

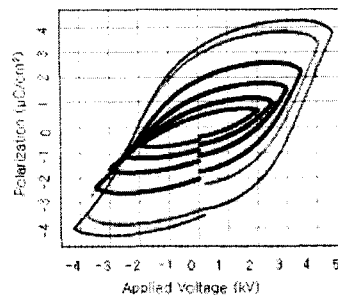


그림 4. 1050℃에서 소결한 BLT 세라믹의 분극 이력곡선

그림 5는 1050℃에서 소결한 시편을 두께 진동 모드에서 측정하여 얻어진 임피던스-주파수 곡선을 보여준다. 이 결과를 이용하여 계산된 전기기계결합계수 (k_t)는 약 5%이고 기계적품질계수(Qm)는 약 2200 이었다.

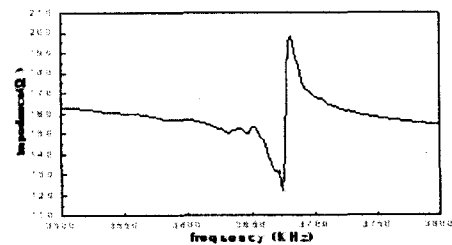


그림 5. 1050℃에서 소결한 세라믹의 임피던스-주파수 곡선

4. 결론

두께 1mm의 BLT 세라믹을 전형적인 세라믹 제조공정으로 소결하였다. 모든 XRD 회절선은 이차상이 없는 Bi-층상 페로브스카이트 구조를 나타내었다. 소결 밀도는 소결온도가 1050℃에서 최대값을 보였고, 그 최대값은 이론밀도의 약 98% 이었다. 1050℃에서 소결한 BLT 세라믹의 잔류분극 (2Pr) 값은 4.5kV의 적용전압에서 6.5 μC/cm² 이었다. 계산된 전기기계결합계수(k_t)는 약 5%이었고, 기계적품질계수(Qm)는 약 2200 이었다. 이상의 결과와 같이, PVD 법 적용을 위한 BLT 세라믹 타겟을 성공적으로 제조하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신센터사업 (RIC)에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] K. Kim, Integr. Ferroelectr., Vol. 36, p. 21, 2001.
 [2] B. Yang, et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42, p. 1327, 2003
 [3] N. K. Kim, et al., Appl. Phys. Lett. Vol. 85, p. 4118, 2004
 [4] W. S. Yang, et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41, p. 727, 2002