

BT/BNT 이종층 후막의 전기적 특성

이승환*, 남성필*, 이성갑**, 이영희*
 광운대학교*, 경상대학교**

Electrical properties of heterolayered BT/BNT thick films

Seung Hwan Lee*, Sung Pill Nam*, Sung Gap Lee**, Young Hie Lee*
 Kwangwoon University*, Gyeongsang University**

Abstract - The heterolayered BT-BNT thick films were fabricated by screen printing techniques on alumina substrates electrodes with Pt. We report the improved ferroelectric and dielectric properties in the heterolayered tetragonal/rhombohedral structure composed of the BT and the BNT thick films. We investigated the effects of deposition conditions on the structural and electrical properties of the heterolayered BT-BNT thick films. The dielectric properties of the heterolayered BT-BNT thick films were superior to those of single composition BNT, and those values for the heterolayered BT-BNT thick films were 1455, 0.025 and 12.63 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

1. 서 론

최근에 압전 세라믹 물질은 액추에이터, 초음파 필터, 트랜듀서, 공기기, Energy harvesting과 같은 곳에 응용된다. 여러 압전 물질중 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)와 같이 납(Pb)계 물질이 가장 널리 사용된다.(1-3) 그러나 납계 물질은 약 65%(중량비)이상의 납을 함유하고 있어 환경 오염의 원인이 될 수 있으며, 최근 세계 각국에서 환경규제 대상 재료이다. 이러한 환경적인 제약 때문에 PZT를 대체 할 수 있는 비납계 소재 개발에 대한 관심이 고조되고 있다. 비납계 물질로는 KNbO₃[KN], (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃[BKT], BaTiO₃[BT], (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃[BNT]등과 같은 물질들이 있다. BT는 가장 좋은 대체 물질중 하나로 기대되고 있지만, Curie temperature(T_c=135°C)로 매우 낮다. BNT는 상대적으로 높은 T_c(320°C)를 갖는 강유전 물질로 실온에서 상대적으로 큰 remanent polarization(P_r=38mC/cm²), coercive field(E_c=73kV/cm)를 가지고 있다. 이러한 물질들을 향상시키기 위해서 BNT-BT, BNT-BKT 그리고 BT-BKT 고용체들이 보고되어왔다. BT-BNT system은 rhombohedral(BNT) 그리고 tetragonal(BT)상 사이에서 morphotropic phase boundary (MPB)영역을 가지고 있다.(4-7) 그러나, 제조 공정에서 높은 온도는 Bi 휘발을 야기할 수 있고, 전극으로의 원자 확산과 손실을 유발할 수 있다. Sol-gel method, screen printing method, sputtering method ad hydrothermal synthesis method에 의한 BT-BNT 후막의 제작에 관한 보고가 있어왔다.(7-8) 그 중 screen printing method은 높은 생산성과 상업적인 대량생산에 적절한 비용 때문에 유용하다.(9) 이전의 연구에 따르면 Heterolayered films은 훌륭한 전기적 특성을 나타낸다(10). 이 연구에서는, BNT films의 특성을 향상시키기 위하여 heterolayered BT-BNT 후막이 BT와 BNT paste를 교차적으로 screen printing하는 screen printing method로 고 순도 alumina 기판에 제작되었다. BT-BNT heterolayered 후막의 구조적, 유전적 특성은 메모리 소자나 그밖의 응용분야에 매우 적합한 값이라고 사료된다.

2. 본 론

본 실험에서는 Screen-printing method를 이용하여 BaTiO₃-(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ (BT-BNT) 후막을 제조하였다. 출발 원료인 Bi₂O₃, Na₂CO₃, TiO₂와 BaCO₃(순도 99.9%)를 일반소성법으로 다결정 BNT, BT 파우더를 만들었다. Screen-printable paste는 non-bubbling kneader (NBK-1,Kyoto Electro)에서 30wt%의 organic vehicle (Ferro B75001)과 BNT, BT 파우더를 반죽하여 제작하였다. 기판으로는 고순도 alumina가 기판으로 사용되었다. 하부전극은 Screen-printing Pt paste를 1400°C에서 2시간동안 열처리하여 준비하였고, BT-BNT heterolayered pastes는 백금을 입힌 기판에 screen printing 하여 400°C에서 20분동안 건조하였다. printing과 drying 공정은 4번 반복하였다. 이러한 heterolayered BT-BNT 후막은 bismuth 분위기에서 975°C에서 2시간동안 소결하였다. 같은 공정으로 제작된 순수한 BNT와 BT-BNT 후막을 비교하였다.(11)

다층 BT-BNT 후막과 순수한 BNT 박막의 두께는 약 60 μm 이다. 저 주파수와 고 주파수에서 유전특성이 측정되었고, sample의 복소 유전상수는 1kHz 주파수에서 precision bridge method를 이용하여 조사되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 BNT, BT-BNT 그리고 heterolayered BT-BNT 후막의 X-선 회절 모양을 나타내고 있다. 모든 후막은 페로브스카이트 구조 단일 상을 나타내고 있다. 순수한 BNT 후막은 rhombohedral 상을 나타낸다. heterolayered BT-BNT 후막은 2 θ =47°에서 (202), (002) 피크가 나타나고, heterolayered BT-BNT 후막의 피크는 순수한 BNT 후막과 비교해서 약간 저각도로 shift하였고 shift는 BT 후막에 비례한다. 이것은 BT의 첨가가 rhombohedral에서 tetragonal 상으로 상전이를 유발한다는 것을 보여준다. 이것으로써 rhombohedral-tetragonal MPB (morphotropic phase boundary)가 존재 할 것으로 생각된다.

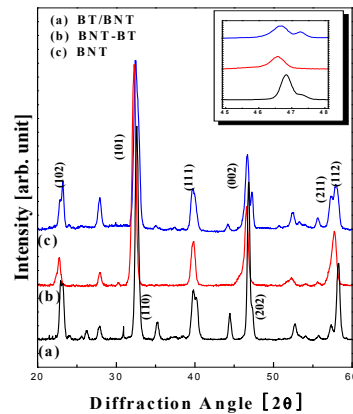


그림 1. BNT, BT-BNT, heterolayered BT/BNT 후막의 XRD 회절모양

그림 2는 975°C로 2시간동안 소결한 BNT, BT-BNT 그리고 heterolayered BT-BNT 후막의 표면을 FE-SEM을 이용하여 나타냈다. BNT 후막의 grain 모양은 다양한 크기의 grain의 결합에 의해 거의 직사각형 모양을 보여주고 BT 후막은 그림 2(b)와 같이 큰 기공을 가지는 다공성 구조를 가진다. 그러나 heterolayered BT-BNT 후막은 크기가 작은 기공을 가지며 밀도가 훨씬 높은 미세구조를 보여준다. 약간의 직사각형 같은 grain들이 둥근 grain들 사이에 발견된다. heterolayered BT-BNT 후막의 표면은 grain size가 BNT 후막보다 큰 약 60 μm 이다.

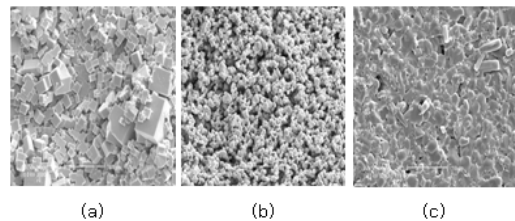


그림 2. BNT, BT-BNT, heterolayered BT/BNT 후막의 표면 구조

그림 3은 1kHz에서 온도에 따른 BNT, BT-BNT, heterolayered BT-BNT 후막의 유전 상수와 유전 손실 값을 나타낸다. 1kHz에서 같은 두께를 가지는 BNT와 heterolayered BT-BNT 후막의 유전 상수 값은 각각 803, 1455를 갖는다. heterolayered BT-BNT 후막의 증가된 유전 상수는 각각의 화합물의 결합에 의해 설명 될 수 있는데 heterolayered films의 전기적 특성의 향상은 tetragonal상과 rhombohedral상 사이의 계면의 존재의 영향이 있고 heterolayered BT-BNT 후막은 Bi 휘발을 효과적으로 억제 할 수 있다.

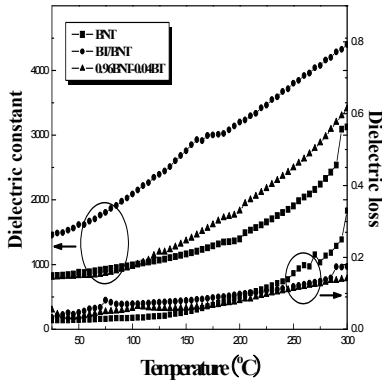


그림 3. BNT, BT-BNT, heterolayered BT/BNT 후막의 유전 특성

그림 4는 1kHz부터 1MHz까지의 주파수 범위에서 온도에 따른 heterolayered BT-BNT 후막의 유전 상수와 유전 손실을 나타낸다. 유전 상수는 주파수가 증가할수록 감소하고 BT-BNT 후막은 전형적인 유전 분산 특성을 보여준다. Heterolayered BT-BNT 후막의 비 유전율은 강유전성에서 반강유전성 상태로의 전이가 되는 T_d (depolarization temperature)에서 증가한다. 소결 공정 중 BNT 후막에서 Bi^{3+} 는 휘발되며 격자에 공공을 형성한다. 초과된 Bi_2O_3 이 Bi^{3+} 에 의한 공공을 채울 것이다. Heterolayered BT-BNT 후막을 위한 강유전성에서 반 강유전성으로의 전이는 160°C에서 관찰된다. 높은 온도와 낮은 주파수에서 유전상수의 현저한 증가는 공간전하 분극과 이온의 전도도에 의한 것으로 사료된다. 또한 Bi 휘발의 억제는 T_d 를 감소시키고 heterolayered BT-BNT 후막의 유전 손실은 BNT 후막보다 더 작은 값을 갖는다. 이런 현상은 단위 cell을 왜곡하여 쌍극자 모멘트를 변화시키고 격자의 변형을 야기하는 Na^+ , Bi^{3+} 이온을 Ba^{2+} 이온으로의 높은 치환으로부터 가능하다.

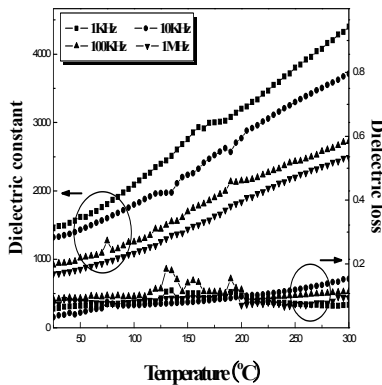


그림 4. 주파수에 따른 heterolayered BT/BNT 후막의 유전 특성

BNT, BT-BNT 그리고 heterolayered BT-BNT 후막의 전계에 따른 current densities를 그림 5에 나타냈다. 100kV/cm의 전계에서 BT-BNT, heterolayered BT-BNT 후막의 누설 전류 밀도는 각각 $9.8 \times 10^{-10} A/cm^2$ 과 $2.1 \times 10^{-10} A/cm^2$ 를 갖는 반면에 BNT 후막은 $1.5 \times 10^{-8} A/cm^2$ 를 갖는다. BNT 후막의 누설 전류밀도와 비교했을 때, heterolayered BT-BNT 후막의 누설 전류밀도는 낮은 전계에서 더 낮다.

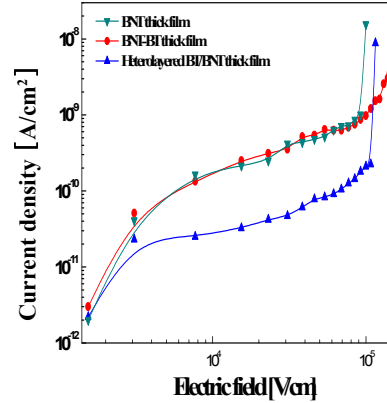


그림 5. BNT, BT-BNT, heterolayered BT/BNT 후막의 전류 밀도

BNT, heterolayered BT-BNT 후막의 P-E hysteresis loop를 그림 6에 나타냈다. 포화되었을 때 BNT와 heterolayered BT-BNT 후막의 P_r (remanent polarization)은 각각 $4.28 \mu C/cm^2$, $13.04 \mu C/cm^2$ 이다. 이 결과는 XRD 분석에서 다결정 페로브스카이트 구조의 회전 피크가 증가한다는 것을 알 수 있다.

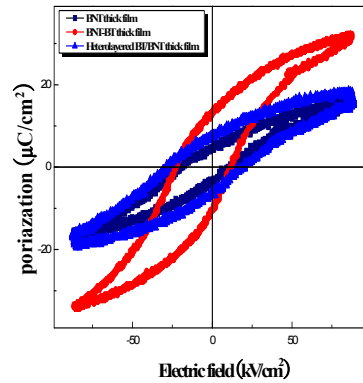


그림 6. BNT, BT-BNT, heterolayered BT/BNT 후막의 hysteresis loop

4. 결 론

전극으로 Pt를 사용한 alumina 기판에 screen printing method로 975°C에서 소결하여 heterolayered BT-BNT 후막이 제작되었다. BNT, heterolayered BT-BNT 후막의 두께는 약 60µm이고 Heterolayered BT-BNT 후막의 유전 상수, 유전 손실 그리고 잔류 분극과 같은 유전 특성들은 BNT의 유전 특성보다 더 우수하고 heterolayered BT-BNT 후막의 유전 상수, 유전 손실, 잔류 분극값은 각각 1455, 0.025 그리고 $12.63 \mu C/cm^2$ 이다. 이 연구는 다른 상을 가지는 BT-BNT heterolayered 후막 캐패시터 소자의 유전 특성을 증가시키기 위한 효율적인 방법이라고 제안한다.

[참 고 문 헌]

- [1] Abicht, H., Völtzke, D., Chem. Phys. Vol. 51,(1997). 35-41
- [2] R. Xu, M. Shen, Thin Solid Films, Vol. 406,(2002). 113-117
- [3] Ya. I.Alivov, J.Korean Phys. Soc., Vol. 53,(2008). 1982-1986
- [4] J. G. Yoon, Korean Phys. Soc. Vol. 53,(2008) 2033-2036
- [5] Ping-Hua Xiang, Appl. Phys. Lett. Vol. 91,(2008). 162904-3
- [6] K.T.Kim, Microelectronic Engineering, Vol.66,(2003). 662-669.
- [7] H. Takeda, Appl. Phys. Lett. Vol. 87,(2005) 102-104
- [8] X. X. Wang, Solid State Commun. Vol.125,(2003) 395-399
- [9] H. Nagata, J. Appl. Phys., Vol. 42,(2003) 7401-7403
- [10] S.G Lee, J. Alloys and Compounds, Vol. 449,(2008) 73-76.
- [11] B. J. Chu J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 22, (2005) 2115-2121