

BNT/BT 다층 박막의 구조적, 전기적 특성

남성필*, 노현지*, 이성갑*, 배선기**, 이영희***

*경상대학교, **인천대학교, ***광운대학교

Electrical and structural properties of BNT/BT multilayered thick films

Sung-Pill Nam*, Hyun-Ji Noh*, Sung-Gap Lee*, Seon-Gi Bea**, Young-Hie Lee***
 *Gyeongsang University, **University of Incheon, ***Kwangwoon University

Abstract - The heterolayered BaTiO₃/(Bi_{0.5}Na_{0.5})/TiO₃ thick films were fabricated by screen printing techniques on alumina substrates electrodes with Pt. We report the improved ferroelectric properties in the heterolayered tetragonal/rhombohedral structure composed of the BaTiO₃ and the (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ thick films. We investigated the effects of deposition conditions on the structural and electrical properties of the heterolayered BNT/BT thick films. The structural and electrical properties of the heterolayered BNT/BT thick films were studied. All PZT heterolayered thin films show dense and homogeneous structure without the presence of the rosette structure. The dielectric constant, loss and remanent polarization of heterolayered BNT/BT thick films were superior to those of single composition BaTiO₃ and (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃, and those values for the heterolayered BNT/BT thick films sintered at 1100°C were 916, 0.79 and 12.63 μC/cm².

위한 것이다. BNT 파우더 전구체는 건조 된 후 800°C에서 2시간 하소 하였다. 하소된 파우더의 구조적 특성은 XRD로 측정하였고, particle size는 SEM으로 분석 하였다. 열 처리 조건은 DTA/TGA 분석을 통해서 결정하였다. 이 파우더들은 후막 공정을 위하여 각각 slurry를 만들었다. screen-printable pastes들은 non-bubbling kneader (NBK-1, Kyoto Electro)에서 30wt%의 organic vehicle (Ferro B75001)과 BNT, BT 파우더를 반죽하여 제작하였다. Ag paste를 screen printing으로 상부전극으로 하였고 590°C에서 10분간 열처리 하였다. 하소 된 particle size는 0.2μm 이하였고 하소 후, milling과 체 치기를 하여 particle size를 0.2에서 0.5μm 사이로 만들었다. 더 강한 덩어리들이 다 단계의 초음파 처리에 의해 분쇄되었고 후막 단면의 두께는 SEM에 의해 측정하였고, 미세 구조와 화학 성분은 energy dispersive spectrometer(EDX)와 결합된 SEM으로 분석하였다. 유전 상수와 유전 손실은 impedance/gain phase analyzer (HP4192A)로 측정 되었다. heterolayered 후막의 강유전 특성은 RT66A tester (Radiant Technologies)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 다양한 온도로 소결한 heterolayered BNT/BT 후막의 XRD 회절 모양을 나타낸다. Heterolayered BNT/BT 후막은 이차상과 preferred orientation 없이 결정화가 이루어졌다. 1100°C로 소결한 heterolayered BNT/BT 후막은 2θ=46.5°일 때 (002)/(200)피크가 나타난다. 이것은 BNT와 BT 혼합물에서 rhombohedral과 tetragonal MPB(morphotropic phase boundary)가 존재한다는 것을 알 수 있다. 모든 피크들은 순수한 BNT pattern과 비교했을 때 약간 저각도로 shift된 것을 알 수 있고 shift 정도는 BT의 양에 비례한다. 이것은 하나의 film에서 두가지 상이 공존한다는 것을 나타내고, 두가지 상의 비율은 film의 두께에 의해 인위적으로 조절이 가능하다.

1. 서론

압전 세라믹의 압전 현상을 이용하는 기술은 전자분야에 다양한 응용성을 갖고 있어 많은 연구가 이뤄지고 있으며 그 활용은 통신, 센서, 의료와 같은 분야뿐만 아니라, Energy harvesting 과 같은 우리 생활의 여러 분야에 매우 중요하게 응용 될 수 있고 따라서 이러한 압전 세라믹에 대한 연구개발이 지난 수십 년 간 계속되어 왔다. 이러한 응용 범위 중 하나인 전자 세라믹 분야에서는 현재 압전 세라믹 부품으로 PZT, PT 등과 같은 납(Pb)을 기본으로한 페로브스카이트(perovskite) 구조의 강유전체 화합물이 전기기계 결합계수 및 기계적 품질계수 등이 큰 장점으로 인해 널리 이용되고 있다.[1-5] 그러나 납(Pb)계 소재는 상유전 상태에서 강유전상으로의 상전이 과정에서 자발 분극의 방향이 서로 90도가 되는 90도 분역(domain)이 생기게 되어 좋은 압전 특성과 유전특성을 얻기 위해서는 높은 전압을 걸어주어 분역들을 정렬하는 분극처리(poling) 과정이 요구된다. 또한 Pb가 약 65%(중량비)이상 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 소재 개발은 PZT 세라믹스의 압전 특성과 유사한 KNbO₃[KN], (Bi_{0.5}K_{0.5})/TiO₃[BKT], BaTiO₃[BT], (Bi_{0.5}Na_{0.5})/TiO₃[BNT] 등과 같은 우수한 압전특성과 유전특성을 가지는 재료들이 비납계 압전소재를 위한 가장 적합한 물질들이라 할 수 있다.[6-8] 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 BNT와 BT 물질들을 이용한 BNT-BT heterolayer 후막은 높은 d₃₃값을 가지며 조성에 따라 그 경계에서 다양한 특성을 나타낸다. 본 실험에서는 BNT-BT heterolayer 후막을 Pt 전극을 입힌 알루미늄 기판에서 제작하여 증착 온도에 따른 구조적, 압전적, 유전적 특성에 대해서 연구하였다.[9-12]

2. 본론

본 실험에서는 BaTiO₃ 파우더를 Ba-acetate[Ba(CH₃COO)₂], Ti isopropoxide {Ti(OCH(CH₃)₂)₄}를 출발물질, Acetic acid (CH₃COOH)와 2-methoxyethanol (CH₃OCH₂CH₂OH)를 용매로 사용한 sol-gel method를 이용하여 제작하였다. BaTiO₃ 파우더 전구체는 건조 된 후 850°C에서 2시간동안 하소하였다. (Bi_{0.5}Na_{0.5})/TiO₃ 파우더는 Bismuth nitrate [Bi(NO₃)₃·5H₂O], Sodium nitrate [NaNO₃]와 titanium isopropoxide [Ti(OC₃H₇)₄]을 출발물질로 sol-gel method를 이용하여 제작하였다. Bismuth의 10mol% 초과 첨가는 소결 공정에서의 Bi 휘발을 보상하기

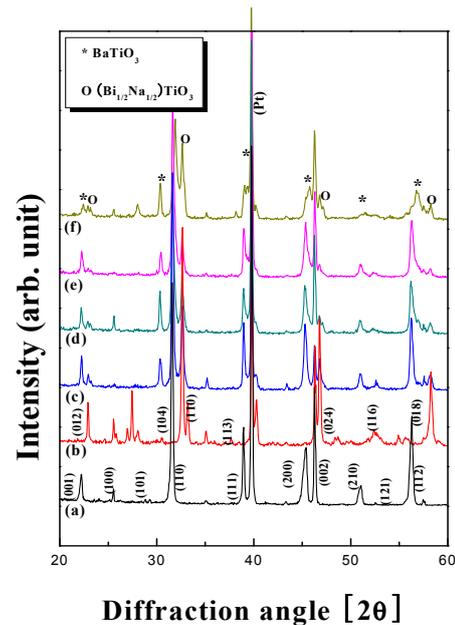


그림 1. BNT/BT 후막의 XRD 회절 모양

그림 2는 1100°C에서 소결한 heterolayered BNT/BT 후막 단면을 FE-SEM 으로 나타낸 사진이다. 1100°C에서 소결한 heterolayered BNT/BT 후막은 다양한 grain size들의 혼합을 보여준다. 이것은 여러 번 coating한 heterolayered BNT/BT 후막은 grain size를 증가 시키는 것과 미세구조의 균질성을 향상시키는데 효과적이라는 것을 보여준다. 유기 화합물의 휘발에 의해 모든 후막은 기공을 보이고 heterolayered BNT/BT 후막의 특징은 cubic과 직사각형 모양의 혼합으로 나타난다. heterolayered BNT/BT 후막의 평균 두께는 약 50 μm 이다.



그림 2. 1100°C로 소결한 BNT/BT 후막의 표면 구조

그림 3은 1kHz에서 1MHz 사이의 주파수 범위에서 BNT/BT 후막의 유전 상수와 유전 손실을 나타낸다. 주파수가 증가 할수록 유전 상수는 감소하고 BNT/BT 후막은 전형적인 유전 분포 특성을 보여준다. 100Hz에서, 1100°C와 1150°C에서 소결한 heterolayered BNT/BT 후막의 유전 상수는 각각 916 과 914 값을 갖는다. heterolayered BNT/BT 후막의 증가된 유전 상수는 각각의 화합물의 결합에 의해 설명 될 수 있다. BT와 BNT 후막 사이의 경계면에서 변경된 상의 공존을 생각해 봐야한다. 100Hz에서 1100°C와 1150°C에서 소결한 heterolayered BNT/BT 후막의 유전 손실은 각각 0.79 와 0.9 값을 갖는다. heterolayered BNT/BT 후막은 순수한 BT와 BNT 후막에 비해서 더 높은 유전 손실 값을 갖는다. 다층구조의 films에서 전기적 특성의 향상은 tetragonal phase layer와 rhombohedral phase layer의 경계면의 존재와 관련이 있다. 큰 유전율을 갖는 tetragonal과 rhombohedral상 사이의 상의 형성은 소결 공정을 통해서 가능하다.

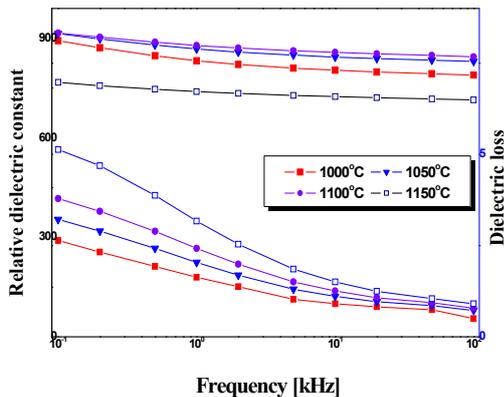


그림 3. BNT/BT 후막의 유전 특성

그림 4는 다양한 온도에서 소결한 heterolayered BNT/BT 후막의 P-E hysteresis loop를 나타냈다. 1100°C 1500°C로 소결한 heterolayered BNT/BT 후막의 포화 됐을 때 Pr은 각각 12.63 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 12.22 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 을 갖는다. 증가된 Pr은 BT와 BNT사이의 경계면의 존재를 통해 이해 할 수 있다. 이러한 결과들은 XRD 분석에서 다결정 페로브스카이트 구조의 회절 피크가 증가한다는 것을 알 수 있다.

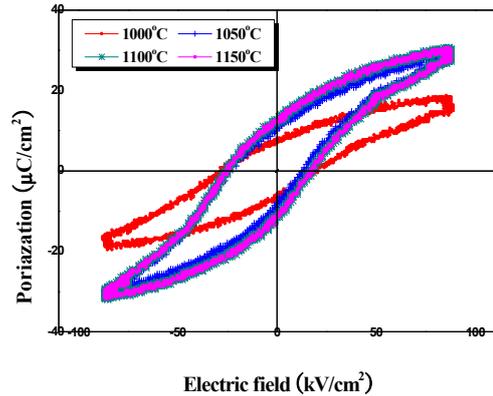


그림 4. BNT/BT 후막의 Hysteresis loop

4. 결 론

다양한 온도로 소결한 Heterolayered BNT/BT 후막이 Pt를 전극으로 한 alumina 기판위에 Screen printing technique에 의해 제작되었다. 모든 후막의 두께는 약 50 μm 이다. Heterolayered BNT/BT 후막의 유전 상수와 손실 그리고 잔류 분극과 같은 유전 특성들은 BNT와 BT 보다 우수하고 1100°C에서 소결한 heterolayered BNT/BT 후막은 각각 916, 0.79 그리고 12.63 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 값을 갖는다. 이 연구는 다른 상을 가지는 BNT/BT heterolayered 후막 캐패시터 소자의 유전 특성을 증가시키기 위한 효율적인 방법이라고 제안한다.

[참 고 문 헌]

- [1] Abicht, H., Völtzke, D., and Schmidt, H., Chem. And Phys. 51,35(1997).
- [2] R. Xu, M. Shen, S. Ge, Z. Gan, and W. Cao, Thin Solid Films, 406,113,(2002).
- [3] Ya. I. Alivov, F. Agara, B. Xiao, S. Chevtchenko, H. Morkoc and J. G. Yoon, 53,1982(2008).
- [4] J. G. Yoon, K. O. Jung, H. J. Kim, and K. S. Kim, J. Korean Phys. Soc. 53,2033(2008)
- [5] M. J. Han, and J. J Yu, J. Korean Phys. Soc. 53,1074(2008).
- [6] S. G. Lee, and Y. H. Lee, Thin Solid Films, 353,244,(1999).
- [7] H. Takeda, W. Aoto, and T. Shiosaki, Appl. Phys. Lett. 87,102104(2005)
- [8] X. X. Wang, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, SolidStateCommun.125,395(2003)
- [9] H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi, and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys., 42,7401(2003)
- [10] B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li, and Q. R. Yin, J. Eur. Ceram. Soc. 22,2115(2005).
- [11] Guifen Fan, Wenzhong Lu, Xiaohong Wang, and Fei Liang, Appl. Phys. Lett., 91, 202908 (2007)
- [12] C. Peng, J. F. Li, and W. Gong, Mater. Lett., 59,1576(2005)