

다강성 복합체 소재의 합성과 자기전기적 감수율 측정

글 _ 김기훈
서울대학교

1 서론

새로운 물리 소재의 발견과 그에 대한 물리적 이해는 학문적 가치뿐만 아니라 응용으로 이어져 현대 사회에 많은 영향을 끼쳐왔다. 유전체 물성 연구는 전자 소자 분야에 응용되었고 자성체는 하드 디스크와 같은 저장 매체의 발달로 이어져 정보통신기술의 발달에 지대한 공헌을 하였다. 단적인 예로 2007년 노벨 물리학상은 거대자기저항(giant magnetoresistance) 현상의 발견에 돌아갔는데 이는 고체 물리학이 현대 사회의 혁신에 획기적인 공헌을 한 것을 인정된 것이다.

2003년 $TbMnO_3$ ¹⁾와 2004년 $TbMn_2O_5$ ²⁾ 물질이 발견되었다. 이는 한 물질 내에서 강자성과 강유전성이 공존하는 현상이 발견되었을 뿐만 아니라 그 둘 사이에 결합이 있는 것으로도 알려졌다. 이러한 물질을 다강체(multiferroic)라고 하는데 이는 한 물질 내의 강유전성, 강자성 등의 고체 대칭성이 깨지는 현상을 보이는 것을 뜻한다. 그 이후에도 $CoCr_2O_4$, $Ni_3V_2O_8$, $CuFeO_2$, $MnWO_4$, $(Ba,Sr)_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ 등이 보고되어 이 분야에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 다강체는 자기전기적 효과(magnetoelectric effect) 특성을 나타내는데 이는 Fig. 1과 같이 외부에 가하는 자기장 또는 전기장으로 물질 내부의 전기 또는 자기 분극이 유도되는 것을 의미한다. 다강체 내에서 일어나는 메커니즘은 강상관계(strongly correlated) 물리 현상의 일종으로 이것에 대한 물리적 규명은

강상관계 고체 물리 현상의 전반에 대한 이해를 가져올 수 있다. 아울러 강유전체 소재와 강자성체 소재의 응용이 실생활에 큰 파급 효과를 주었듯이 다강체 소재 또한 그 잠재력이 클 것으로 기대된다.

그러나 앞서 언급한 단일상 물질에서 자기전기적 효과를 보이기 위해서는 낮은 온도와 비교적 높은 자기장이 요구된다. 상온에서 응용이 가능한 물질을 구현하기 위한 한 방법으로 다강성 복합체를 합성할 수 있다. 다강체 복합체에서는 강자성을 가진 자왜 소재와 강유전성을 가진 압전소재가 이용된다. 이 두 특성은 역학적 변형에 의해 결합된다. 외부 자기장에 의해 자왜 소재에 변형이 유도되면 이것은 계면을 통해서 압전 소재로 전달되고, 압

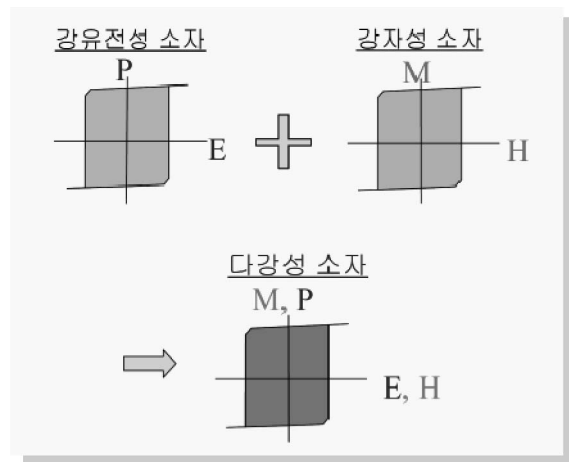


Fig. 1. 다강체에서 기대되는 이력곡선.

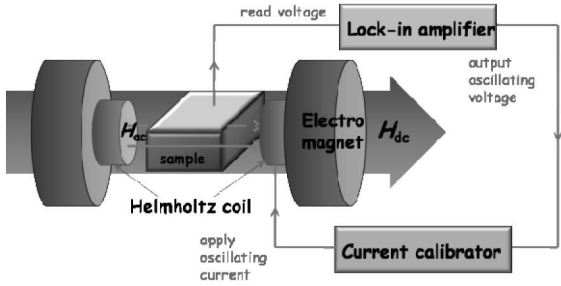


Fig. 2. 자기전기성 감수율 측정 장비의 개념도.

전 소재의 역학적 변형은 전기 분극을 유발하게 되어 결과적으로 자기장에 의한 전기분극의 유도가 구현된다.

2. 다강성 복합체 소재의 성능 평가

다강체 특성을 평가하기 위해서는 적절한 측정 가능한 물리량이 요구된다. 다강체는 자기전기적 효과에 의해 인가된 자기장(전기장)에 의해 전기(자기)분극이 유도되는 특성을 가지므로 이 정도를 측정함으로써 결합의 크기를 수치화할 수 있는데 단위 인가 자기장에 의해 유도되는 전기분극의 크기를 자기전기적 감수율로 정의한다. 단위계에 따라 이 값은 MKS 단위로 s/m 또는 V/cm Oe 로 나타내어 진다. 측정할 시료의 양단에 전극처리를 하여 축전기와 같은 형태로 만들고 Fig. 2와 같이 교류 자기장을 가하여 락-인 앰프(Lock-in Amplifier)로 양단의 전압차 또는 표면에 유도되는 전하의 크기를 측정한다. 한편 시료는 모양과 크기에 대해 고유의 역학적 진동수를 가지고 있으므로, 물질의 역학적 변화로 매개되는 자기전기적 효과는 역학적 공명주파수에 민감하게 반응한다. 즉, 외부에서 가하는 교류 자기장의 주파수가 시료의 공명 주파수에 놓였을 때 자기전기적 효과는 급격히 증가하게 된다.

3. 복합체 소재의 합성

다강성 복합체의 성능을 향상시키기 위한 방법으로 자왜소재와 압전소재 각각의 특성을 개선할 수도 있지만 서로 다른 성질의 소재를 합성하는 측면에서는 계면에

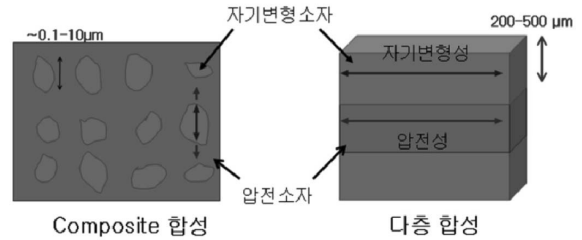


Fig. 3. 3차원 분말 복합체와 2차원 적층 복합체의 구조

서의 결합을 강화하여 역학적 변형을 효과적으로 전달되게 하는 것이 중요하다. 상이한 물질을 다양한 구조로 접합함으로써 그 특성을 최적화할 수 있다.³⁾

그림에서와 같이 다강성 복합체는 크게 세 가지 구조로 합성할 수 있다. 3차원 분말 복합체는 강자성상이 분말의 형태로 강유전상 내부에 위치한다. 각각 다결정 형태로 소결되므로 합성은 용이하지만 공극(porosity)의 존재로 인해 역학적 결합에 한계가 있으므로 자기전기성 효과는 다른 구조에 비해 그 크기가 작다. Fig. 4는 압전 소재인 PZT와 Ni-ferrite 나노 입자를 700nm의 두께로 기판위에 성장시킨 박막의 자기전기성 계수를 나타낸다.⁴⁾

또한 2차원 적층 방식으로 구현이 가능하다. 압전체와 자왜체를 교대로 적층하여 계면에서 역학적으로 결합되게 한다. 층의 배열 개수나 서로 다른 상의 적층된 두께

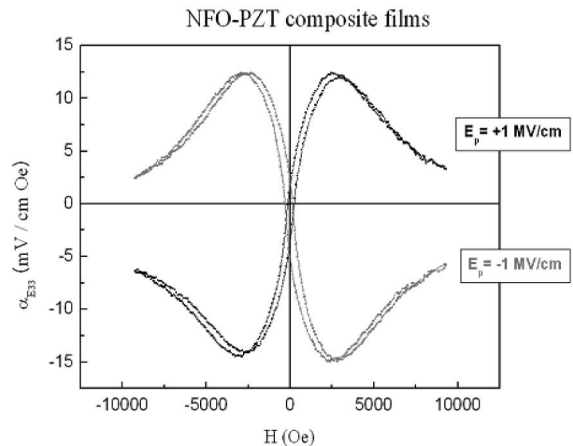


Fig. 4. PZT-NiFe₂O₄ 나노 복합체 박막의 자기전기성 감수율.

의 비를 달리하면서 자기전기성 특성을 최적화할 수 있다. 이미 이와 유사한 구조의 응용 소재로 다층 축전기 (multi-layer capacitor) 구조가 있다. 작은 크기로 큰 축전값을 얻기 위해서 유전율이 큰 물질과 전극 물질을 교대로 적층하고 이를 병렬로 연결하여 마치 축전기의 표면을 늘리는 효과를 주면 작은 크기에도 불구하고 마이크로패럿 정도의 큰 축전값을 얻을 수 있는데 이는 이미 전자부품 산업에서 폭넓게 쓰이고 있다.

그렇다면 이러한 구조를 다강성 복합 소재에 적용하면 어떨까. 강유전상은 압전 특성을 가지고 있으므로 전극으로 자왜 성질을 가지는 강자성 소재를 사용하면 계면에서의 결합으로 인한 자기전기적 효과를 기대할 수 있을 것이다.⁵⁾ 옆의 그림은 한국세라믹기술원에서 제작된 강유전상으로 BaTiO₃, 강자성층으로 NiFe₂O₄을 적층한 다층 축전기 구조의 소재이다. 주사현미경으로 관찰된 결과로 두 상 사이에 명확한 경계가 형성되는 것을 보인다. 약 1.5밀리미터의 두께에 20 층이 적층되었다. 아래는 이 소재에 대한 자기전기성 감수율의 측정 결과이다.

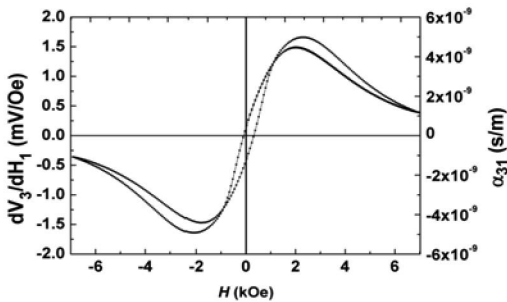
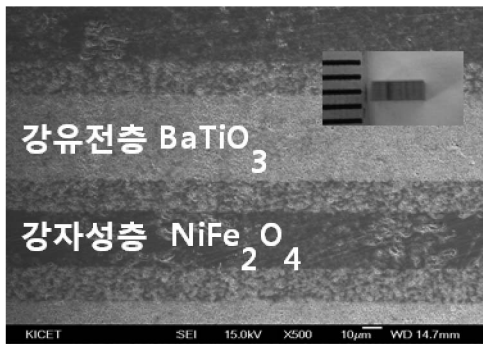


Fig. 5. BaTiO₃-NiFe₂O₄의 다층 축전기 구조의 소재의 SEM 사진과 자기전기성 감수율.

2500 Gauss가 인가되었을 때 1 Gauss의 변화에 대해 양단 전압이 1.5 mV 변화함을 알 수 있다. 이 값은 PZT 계열로 합성된 다층구조의 소재의 성능과 견줄만 하여 응용에 대한 가능성을 엿볼 수 있다.

한편 무연 및 저연계 소재의 개발이 하나의 관건이다. 기존에 압전 성능이 좋은 것으로 알려져 있는 Pb(Zr,Ti)O₃ 계열의 물질들은 납을 함유하고 있어 친환경 소재로 대체할 필요성이 대두되고 있다. 실생활에 다양하게 응용될 가능성을 생각한다면 인체에 잔류 가능성이 낮고 무해한 소재가 필요하고 따라서 압전 특성이 좋으면서도 납과 같은 중금속이 함유되지 않은 세라믹을 찾기 위한 노력이 필수적이다. 결국 다강체 복합 소재의 경우도 무연계 압전체를 사용하여 높은 자기전기성 성능을 구현해야 한다. (K,Na)NbO₃(KNN), BiFeO₃, BaTiO₃와 같은 소재들이 납을 함유하지 않으면서도 압전 특성이 좋은 물질로 알려져 있는데 이 물질들과 자왜 물질을 합성하여 다강성 소재를 만들 필요가 있다. 소재원천기술개발 사업도 이에 초점을 맞추어 무연계 액츄에이터 및 다강체 소재 합성에 주안점을 두고 있다.

4. 결론

저온 그리고 비교적 높은 자기장 하에서만 자기전기적 효과를 보이는 단일상 물질과는 달리 압전 소재와 자왜 소재가 합성된 복합체 다강성 소재는 상온에서 보다 작은 자기장으로도 단일상 물질보다 우수한 자기전기적 효과를 보인다. 이는 자기 센서와 같은 응용적인 측면에서 보다 실질적인 연구 분야가 될 수 있다. 이러한 압전, 자왜 소재를 합성하는 방법에는 여러 가지가 있는데 우리는 그 중 가장 높은 자기전기적 효과를 보이는 2차원 적층 형태의 무연 및 저연계 소재를 개발하는데 성공하였고 대량 생산의 원천 기술을 보유하게 되었다. 또한 실험을 통해 소재의 전기자기적 효과가 우수함을 증명하였다. 이런 대량 생산이 가능한 무연 및 저연계 소재 개발은 실질적인 응용에 큰 도움을 줄 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산자부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었다.

참고문헌

- [1] T. Kimura *et al.*, *Nature*, **426** 55 (2003).
- [2] N. Hur *et al.*, *Nature*, **429** 392 (2004).
- [3] C. W. Nan *et al.*, *J. Applied Physics*, **103** 031101 (2008).
- [4] H. J. Ryu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **89** 10207 (2006)
- [5] C. Israel *et al.*, *Nature materials*, **7** 93 (2008)