

논문 17-11-6

Floating Zone Technique법으로 질소분위기 하에서 성장한 BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ 다결정의 Tunability 및 열처리 효과

Annealing Effect and Tunability of BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ Polycrystal Grown in N₂ Gas Atmosphere by Floating Zone Technique

황호병^{1,a}
(Ho Byong Hwang^{1,a})

Abstract

In the atmosphere of N₂ gas, BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ polycrystal was grown by floating zone technique using BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ ceramics as a feed and SrTiO₃(110) single crystal as a seed. The dielectric constant and loss at 10 kHz, 100 kHz, and 1 MHz for the as-grown sample were measured as a function of temperature in the temperature range between -100 °C and 150 °C to find a dielectric peak with frequency dispersion at Curie point. The hysteresis loop showed that the grown sample had very small polarization which was 0-0.01 μC/cm² for the applied dc-electric fields from -7 kV/cm to +7 kV/cm. However, the normal hysteresis loop was appeared after oxygen annealing. The electric-field dependence of the dielectric constant for both the as-grown and the post-annealed samples was studied by measuring the dielectric constants as a function of the biased-electric fields and their tunability was figured out from it at room temperature(27 °C) and cryotemperature(-73 °C). Tunability for the as-grown sample was 51 % and the figure of merit 20.4 at 10kHz with the biased electric-field of 12 kV/cm. The tunability for the grown sample may be increased up to 80 % if the electric field of 25 kV/cm is applied. Tunability for the post-annealed sample was 41 % and the figure of merit 10.3 at 10 kHz with the biased electric-field of 12 kV/cm. Post-annealing improved the crystallinity of the as-grown sample but decreased its tunability.

Key Words : Post-annealing, Floating zone technique, BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ Polycrystal, Tunability

1. 서론

정보통신의 발달로 마이크로파 영역에서 감쇠가 없는 공진기, 상변환기, 그리고 필터 등이 요구된다. 이와 같은 소자를 제작하는데 사용 가능한 물질로 외부전장에 의하여 유전상수가 변하는 강유전체가 있으며[1], 이런 소자를 구현하기 위하여

다양한 연구가 있었다[2-5].

이런 요구를 충족할 수 있는 물질로 페로브스카이트 ABO₃ 와 Pyrochlore 형태의 물질이 연구되었다[6-11]. PbTiO₃ 계열의 강유전체가 좋은 압전 효과 및 전왜특성을 보였으나 환경오염 문제가 있는 것에 비하여 BaTiO₃ 계열 강유전체는 환경친화적이다. BaTiO₃는 전통적으로 캐패시터에 쓰이는 강유전체이다. BaTiO₃의 A자리나 B자리를 동종 혹은 이종의 전자가를 갖는 원소로 교체하면 BaTiO₃의 유전성이나 상전이 온도가 변한다. 따라서, A자리나 B자리의 원소를 적당량 교체함으로써 조정 가능한 마이크로파 소자 제작에 필요한 유전

1. 대전대학교 전자재료과학과
(대전시 동구 용운동 96-3)

a. Corresponding author : hw1100@dju.ac.kr

접수일자 : 2004. 7. 14

1차 심사 : 2004. 8. 26

심사완료 : 2004. 10. 14

성을 얻을 수 있다.

BaZr_xTi_{1-x}O₃는 B자리에 있는 Ti⁴⁺를 Zr⁴⁺로 교체한 유전체로 다음과 같이 Zr의 농도에 따라서 유전성 및 상전이 온도가 변하는 것으로 알려지고 있다[12]. Zr이 10 % 이하로 첨가되었을 경우 보통의 강유전성을 보이고, Zr가 10 % 이상 27 % 이하로 첨가되었을 때에는 큐리 온도가 낮아지고 다른 두 개의 상전이 온도가 높아져서 서로 합병되는 현상을 보이거나 relaxor-like 현상은 보이지 않으며, 그리고 Zr의 첨가량이 27.5 % 이상 42 % 미만일 경우에는 상전이 온도의 합병 뿐만 아니라 relaxor-like 현상도 나타낸다. BaZr_xTi_{1-x}O₃는 박막[13]이나 밀리미터 크기의 단결정[14,15] 형태로 제작된 바 있다. 그러나, 아직 floating zone technique에 의한 BaZr_xTi_{1-x}O₃ 단결정 성장 연구 보고는 거의 없다.

지금까지 연구된 어떤 전장조절물질은 높은 튜너빌리티와 낮은 유전손실을 가지고 있으나 재생산성 및 안정성 등에서 더 많은 개선이 요구되어 새로운 물질이 연구되고 있다. 전장조절물질의 성능을 결정하는 변하는 유전상수와 높은 유전손실은 격자점에 있는 이온의 비조화성에 기인하며 BaTiO₃의 유전손실을 설명하는 주된 이론으로 '도메인 벽 공명'[16]과 '격자점에 있는 Ti⁴⁺이온의 완화'가 있다[17]. BaTiO₃ 제조공정에서 '입자크기효과(Grain size effect)'나 이차상(Second phase)에 의하여 발생한 내부응력(Internal stress)이 제조된 결정의 유전성에 영향을 미칠 수도 있다고 한다[18]. 따라서, 전장조절물질의 성능은 물질의 성분이나 구조뿐만 아니라 물체의 결정성이나 내부응력 등과도 관계가 있을 수도 있으며, 결정성이나 내부응력은 제조방법에 따라서 다를 수 있다.

본 연구에서는 고상반응법으로 제작한 BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ 세라믹스를 소재봉으로 사용하고 SrTiO₃(110) 단결정을 종결정으로 사용하여 질소 분위기 하에서 floating zone technique 방법으로 BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ 단결정을 성장하였다. 열처리 효과를 알아보기 위하여 성장결정 일부를 떼어내어 열처리하고 유전상수, 이력곡선, 및 tunability를 측정하여 유전성과 외부 전기장에 따른 반응을 알아보았다.

2. 실험방법

BaCO₃(99.997 %), TiO₂(99.995 %), 와 ZrO₂(99.978 %) 화합물을 출발 물질로 사용하여 BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ (BZT) 세라믹스를 고상반응법으로

제작하여 소재봉으로 사용하였다. 각 화합물을 조성비에 맞게 저울에 달아 잘 섞은 후 1,150 °C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 불 밀링하고 건조시킨 후 바인더(Acryloid B-72)를 3 % 넣고 잘 섞어서 건조시켜 분말을 만들었다. 그 분말을 직육면체 모양의 성형 틀에 넣고 6분 동안 단축으로 성형하고 뒤이어서 냉간 등 방향 정압기로 30,000 lb/in²의 압력을 가하여 치밀화하였다. 성형된 그런 샘플을 공기 중에서 6시간 동안 1,480 °C의 열을 가하여 소결하였다. 이 세라믹스를 22 μm 입자를 갖는 SiC 분말로 연마하고 단면적이 4.15 mm x 4.00 mm 인 직육면체 모양으로 잘라서 소재봉으로 사용하였다.

두개의 1.5 kW 할로젠 램프가 두개의 타원체 거울의 각각의 한 초점에 있고, 그 두개의 타원체 거울의 나머지 초점들이 일치되어 용융대를 비추도록 하는, 그런 배치를 갖는 적외선 영상로에서 floating zone technique법으로 결정을 성장하였다. 소재봉을 백금선을 사용하여 위 주축에 매달고 SrTiO₃(110) 종결정을 알루미늄 홀더를 사용하여 아래 주축에 장착하였다. 소재봉을 위쪽으로 올리고 종결정을 아래쪽으로 내린 다음 그 사이에 원통형의 석영관을 끼워서 결정 성장관을 만들었다. 결정 성장관 안으로 2 l/min의 율로 질소 기체를 흘려 넣었다. 수동으로 소재봉을 아래로 내려서 그것의 아래 끝이 두개의 할로젠 램프가 동시에 초점을 맺는 장소에 오도록 하여 소재봉을 녹여서 용융대를 만들고, 종결정의 위쪽 끝을 용융대의 아래쪽에 붙임으로써 결정 성장 면을 형성하였다. 그 후로는 자동 모드로 전환하여 66 V 를 유지하며 위 주축과 아래 주축이 동시에 20-50 mm/h 의 속도로 아래 쪽으로 내려가면서 결정이 성장하도록 하였다. 이때 위 주축은 6 rpm 으로 아래 주축은 9 rpm 으로 회전하였다.

성장결정의 용융대가 안정되기 시작한 부분에서 샘플을 채취하여 1,000 °C 에서 산소를 1.5 SCFH 의 율로 흘리면서 6 시간 동안 열처리하고 3-9 °C/min 의 율로 냉각하였다. 성장결정을 두께 약 0.5 mm로 자른 후 1 μm 의 다이아몬드 페이스트로 연마하고 양면에 400 Å의 금을 스퍼터링으로 증착하여 전극을 만들었다. 강유전 물질의 마이크로파 특성에 관하여 자세히 알아보려할 때 1 GHz 보다 큰 주파수에서 고주파측정(high frequency measurement)을 수행한다. 그러나, 본 실험에서와 같이 마이크로파 영역에서 사용될 소자를 만들기 위한 강유체의 유전상수 나 튜너빌리티를 측정할

때는 보통 10 kHz-1 MHz에서 저주파측정(low frequency measurement)을 수행하는데, 그 이유는 이 주파수 영역에서 측정된 전기용량(capacitance) 혹은 유전상수가 1 GHz 보다 큰 주파수 영역에서 고주파측정한 전기용량 혹은 유전상수와 이런 용도에서 사용하기에 충분히 주파수에 따른 분산(capacitance dispersion with frequency)이 적기 때문이다[16,22]. 컴퓨터가 온도조절 상자(Delta Design Inc., Model MK 9023), 스위칭 상자, 와 LCR 미터(HP 4284A)를 조절하면서 유전상수 및 유전손실을 측정하는 시스템을 사용하여, -150 °C 에서 100 °C 온도영역에 걸쳐서 온도를 2 °C /min 의율로 올리면서 10 kHz, 100 kHz, 그리고 1 MHz 에서 유전상수를 측정하였다. 이력곡선은 개조한 Sawyer-tower 회로를 컴퓨터로 제어하면서 측정 하였다. 저온장치(ADP Cryogenics Inc. Model DE202), LCR 미터(HP 4284A), 및 직류 전압증폭기(TREK Model 610D)를 컴퓨터로 제어하면서 전압의 변화에 따른 유전상수를 측정하고 튜너빌리티를 계산하였다. 샘플에 인가하는 고 전압으로부터 LCR 미터를 보호하기 위하여 차단회로를 사용 하였다. 측정 데이터는 직류전압을 0 V에서 Vmax (최고 전압) 까지 증가한 후 0 V까지 감소하고, 다시 0 V로부터 -Vmax까지 감소한 후 0 V까지 증가시키는 방식으로 컴퓨터로 직류전압을 변화하면서 유전상수를 측정하고 튜너빌리티를 계산하였다. 온도를 2 °C/min으로 내리다가 측정온도에 이르러서는 샘플이 열적평형상태에 이르도록 15분 동안 기다린 후에 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 질소기체를 2 l/min의 율로 결정성장 관 안으로 흘려 넣으며 SrTiO₃(110) 단결정을 종결정으로 사용하여 성장한 BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ 다결정의 유전상수 및 유전손실을 주파수 10 kHz, 100 kHz, 그리고 1 MHz 에서 온도의 함수로써 측정 한 것이다. 측정을 시작하기 전에 온도를 -100 °C 까지 내렸다가 2 °C/min 으로 상승하며 측정하였다. 사방정계에서 정방정계로 상전이 하는 온도(T_{OR}) 피크는 유전상수 곡선에서나 유전손실 곡선에서 전혀 나타나지 않는다. 마름모계에서 사방정계로 상전이 하는 온도(T_{RO}) 피크는 유전상수 곡선에서는 나타나지 않으나 유전손실 곡선에서는 약 10

°C에서 나타난다. 강유전체에서 상유전체로 상전이 하는 큐리 점의 온도(T_C) 피크는 유전상수 곡선과 유전손실 곡선에서 동시에 103 °C 에서 잘 나타난다. 이 피크는 LHPG법으로 공기 중에서 성장한 BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ 단결정 섬유[14]의 피크에 비하여 동그럽게 나타난다. 이 피크의 높이는 약 6,000이며 Zr이 15 % 이상 첨가된 세라믹스에서 나타나는 주파수 퍼짐 현상(frequency dispersion)을 약하게 보인다. 이것은 T_{OR}피크 와 T_{RO}피크는 높은 온도 쪽으로 그리고 T_C 피크는 낮은 온도 쪽으로 이동하는 현상(pinch-off)과 관련이 있는 것 같다. 유전상수는 주파수가 높을수록 작고 유전손실은 주파수가 높을수록 크게 나타난다.

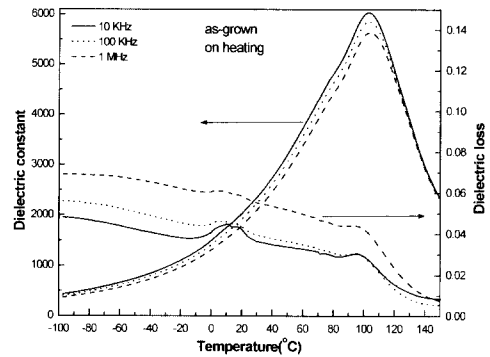


그림 1. SrTiO₃(110) 단결정을 종결정으로 사용하여 질소 기체 분위기에서 성장한 BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ 다결정의 온도의 함수로써 나타난 주파수 10 kHz, 100 kHz, 그리고 1 MHz 에서의 유전상수 및 유전손실.

Fig. 1. Dielectric constant and loss as a function of temperature at 10 kHz, 100 kHz, and 1 MHz of the as-grown BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ polycrystal grown by floating zone technique with optical furnace in the atmosphere of N₂ gas using BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ ceramics as a feed and SrTiO₃(110) single crystal as a seed.

성장결정의 일부를 떼어낸 후 열처리한 샘플의 온도 변화에 따른 유전상수와 유전손실을 그래프를 그림 2에 나타내었다. 큐리 점 피크의 유전상수

최대치는 6,000에서 3,400으로 작아졌으나 주파수 퍼짐 현상이 줄어들고 큐리 온도(T_C)가 103 °C 에서 134 °C로 높아졌다. 본 실험에서 결정성장이 질소 분위기 하에서 이루어졌으므로 산소가 부족하여 정상적인 결정의 성장이 이루어지지 못하였을 것이라고 생각할 수 있다. 주파수 퍼짐 현상이나 pinch-off 현상이 불순물의 첨가량이 많을수록 더 크게 나타난다. 따라서, 주파수 퍼짐 현상이나 pinch-off 현상은 결정성장 조건이 열악하였을 때 나타난다고 볼 수 있다. 본 실험의 샘플은 8 %의 Zr이 첨가되었을 뿐만 아니라 질소분위기에서 성장하였으므로 결정성장 조건이 좋지 않아서 결정성이 그만큼 좋지 않을 것이라고 본다. 이 샘플이 산소열처리로 결정성이 많이 개선되어서 큐리 온도가 134 °C로 상승하였다고 본다. 마름모계에서 사방정계로 상전이 하는 온도(T_{RO})는 약간 높아졌을 뿐 변화가 거의 없으나 사방정계에서 정방정계로 상전이 하는 온도(T_{OR})는 약 70 °C 부근에서 넓은 영역에 걸쳐서 나타났다. T_{OR} 피크가 넓게 나타나는 현상은 고상반응법으로 제작한 Zr이 8 % 첨가된 세라믹스의 경우[19]에도 T_{RO} 피크가 약하고 T_{OR} 피크가 계단 모양으로 나타나는 것으로부터 이해할 수 있다. 이와 같은 pinch-off 현상의 해제는 산소 분위기 열처리로 샘플의 결정성이 순수 BaTiO₃ 쪽으로 개선되었음을 의미한다. 이것은 그림 3의 전장 변화에 따른 유전분극 측정에서도 질소 분위기에서 성장한 결정은 전형적인 이력곡선을 보이지 않으나 산소 분위기에서 열처리한 샘플은 전형적인 이력곡선을 나타내는 것과 잘 부합한다.

그림 3은 성장결정의 샘플과 성장 후 1,000 °C 에서 산소를 1.5 SCFH 의율로 흘리면서 6시간 동안 열처리한 결정의 샘플에 대해서 상온에서 0.1 초를 주기로 측정된 포화분극의 약 8 kV/cm, 15 kV/cm, 그리고 17 kV/cm 인가전장에 대한 전장의 준성을 나타낸다. 전장이 인가되었음에도 불구하고 분극이 전혀 없는 것으로 나타나는 중앙의 대시(-) 점선은 성장결정에 대한 것이다. 그림에는 잘 나타나지 않지만 약 8 kV/cm 에서 0.01 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 분극을 나타내며 이력곡선의 측면모양(profile)이 크고 면적이 넓다. 이력곡선의 큰 측면모양(profile)은 샘플 내에 세공의 체적이 크거나 유전체 내의 전장의 세기에 영향을 미치는 공간전하가 많음을 의미한다. 따라서, 질소 분위기에서 성장한 샘플은 결정성이 좋지 않으며 분극현상을 잘 나타내지 않

는다고 할 수 있다. 그림에 나타나는 전형적인 이력곡선은 산소분위기에서 열처리한 결정에 대한 것이다. 잔류분극은 5.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이고 항전기장은 4 kV/cm이다. TGG법으로 성장한 BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ 단결정의 경우[15]는 잔류분극이 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이고 항전기장이 5 kV/cm이며, LHPG법으로 성장한 BZT 섬유(fiber)의 경우[14]는 잔류분극이 18.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이고 항전기장이 1.2 kV/cm이다. 단결정은 세라믹스 보다 항전기장은 작고 잔류분극은 높은 경향이 있다. 열처리한 샘플의 잔류분극은 TGG법이나 LHPG법으로 제작한 BZT단결정 보다 작고 항전기장은 크다. 따라서, 질소분위기에서 성장한 샘플이 열처리 후에는 결정성이 많이 향상되나 TGG법이나 LHPG법으로 제작한 BZT단결정에는 미치지 못할 수 있다.

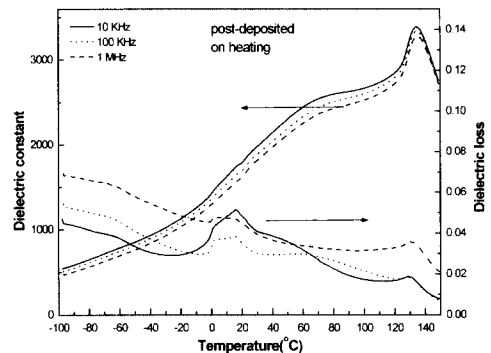


그림 2. SrTiO₃(110) 단결정을 종결정으로 사용하여 질소 기체 분위기에서 성장한 결정을 후 열처리한 BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ 다결정 샘플의 온도의 함수로써 나타낸 주파수 10 kHz, 100 kHz, 그리고 1 MHz 에서의 유전상수 및 유전손실.

Fig. 2. Dielectric constant and loss as a function of temperature at 10 kHz, 100 kHz, and 1 MHz of the post-annealed BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ polycrystal after growing by floating zone technique with optical furnace in the atmosphere of N₂ gas using BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ ceramics as a feed and SrTiO₃ (110) single crystal as a seed.

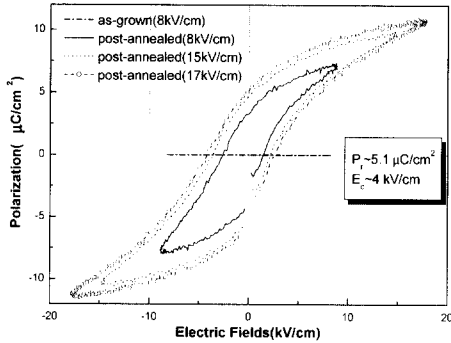


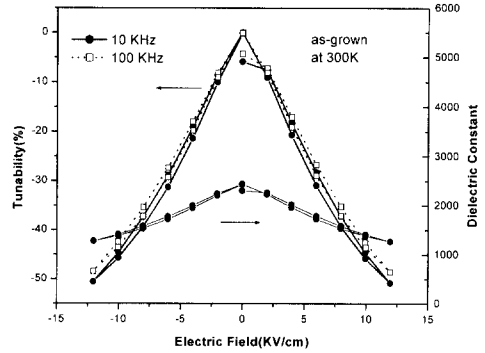
그림 3. SrTiO₃(110) 단결정을 종결정으로 사용하여 질소 기체 분위기에서 성장한 BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ 샘플과 후 열처리한 샘플에 대한 상온에서 0.1 초를 주기로 측정된 유전분극의 전장 의존.

Fig. 3. Polarization Vs Electric field for the as-grown and post-annealed BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ samples grown by floating zone technique with optical furnace in the atmosphere of N₂ gas using BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ ceramics as a feed and SrTiO₃(110) single crystal as a seed.

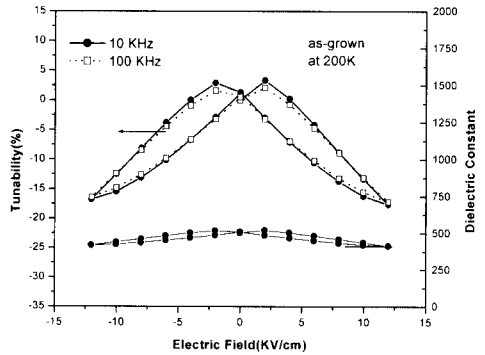
그림 4(a)는 왼쪽 축에 상온에서 성장결정의 직류전장의 함수로써 나타낸 주파수 10 kHz와 100 kHz에 대한 Tunability를 나타내고 오른쪽 축에 상온에서 성장결정의 10 kHz에 대한 유전상수(Dielectric constant)를 나타낸다. 그림을 명확하게 보이게 하기 위하여 오른쪽 축의 척도를 크게 한 탓에 10 kHz와 100 kHz에 대한 유전상수의 데이터 값이 겹쳐서 나타나므로 100 kHz 데이터 값을 생략하였다. 앞으로 튜너빌리티, 성능계수, 유전상수, 그리고 유전손실을 언급할 때 특정 주파수를 명시하지 않으면 10 kHz인 경우로 하기로 한다. 외부전장이 0 V/cm 일 때 유전상수는 2,400으로 최대가 되고 전장의 절대값이 12 kV/cm까지 증가할수록 대칭적으로 감소하였다. 그림에 나타내지 않았으나 유전손실도 외부전장이 0 V/cm 일 때 0.025로 최대가 되고 전장의 절대값이 증가함에 따라서 대칭적으로 감소하였다. 상온에서 전장 12 kV/cm에 대한 튜너빌리티는 51%이다. 이 샘플에 전장 25 kV/cm를 인가한다면 튜너빌리티가 약 80% 쯤 될 것임을 그림으로부터 조심스럽게 예

측하여 볼 수 있다. 주파수 변환 물질의 성능계수를 나타내는 K-factor는 (1)식으로 정의된다. 여기서, K(0)과 K(E_{MAX})는 각기 인가된 전장이 0일 때와 E_{MAX}일 때의 유전상수이며 (tanδ)_{MAX}는 최대 유전손실이다.

$$K - \text{factor} = \left(\frac{K(0) - K(E_{MAX})}{K(0)} \right) \left\{ \frac{1}{(\tan \delta)_{MAX}} \right\} \quad (1)$$



(a) 300 K



(b) 200 K

그림 4. SrTiO₃(110) 단결정을 종결정으로 사용하여 질소 기체 분위기에서 성장한 BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ 샘플의 전장의 변화에 따른 튜너빌리티 (tenability) (a) 300 K (b) 200 K.

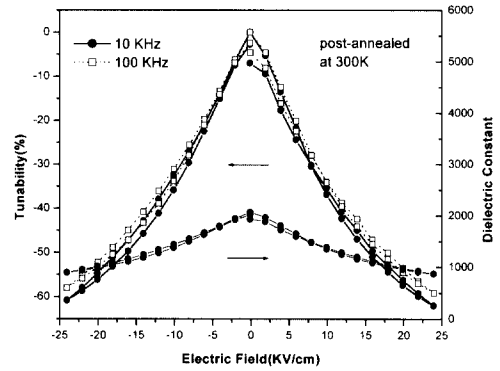
Fig. 4. Tunability as a function of electric fields at 10 kHz and 100 kHz for the BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ sample grown by floating zone technique with optical furnace in the atmosphere of N₂ gas using BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ ceramics as a feed and SrTiO₃(110) single crystal as a seed at (a) 300 K and (b) 200 K.

이 샘플의 최대 유전손실이 0.025이므로 K-factor는 20.4이다. 일반적으로 유전손실은 유전상수와 같이 Zr을 첨가하면 감소하는 경향이 있다. 따라서, $BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O_3$ 다결정의 유전상수가 2,400으로 더 내릴 여지가 있으므로 Zr을 더 첨가함으로써 유전손실을 작게 하여 K-factor를 좋게 할 수 있을 것이다. K-factor는 클수록 좋을 것이나 지금 까지 알려진 값들의 대부분은 50 보다 작은 값이다. MOSD법(metalorganic solution deposition)으로 제작된 Mg가 3 % 도핑된 ($Ba_{0.6}Sr_{0.4}$) TiO_3 박막의 경우[20] 인가전장 237 kV/cm에서 유전손실이 0.008이고 튜너빌리티가 21.3 %로 성능계수가 26.6이고, 인가전장 474 kV/cm에서 성능계수가 50이 되었다. 인가전장을 크게하면 튜너빌리티가 커지므로 성능지수가 올라간다. 이와 같이 성능지수를 높이는 방법으로 Zr이나 Mg를 첨가하는 방법 그리고 인가전장을 증가시키는 방법이 있다.

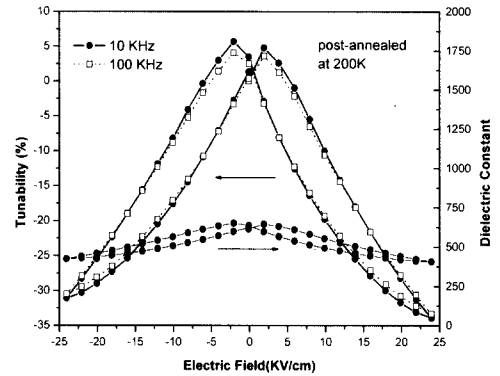
그림 4(b)는 이 샘플의 -73 °C에서 튜너빌리티를 나타낸다. 전장이 0 V/cm일 때 유전상수가 500이고 인가전장이 12 kV/cm인 때 튜너빌리티(12kV/cm)가 17 %이다. 최대 유전손실은 0.041 이었다. 따라서, 성능지수는 4.1이다. 이 물질은 상온에서 보다 저온에서 큰 이력현상을 보인다.

그림 5(a)는 결정성장한 후에 열처리한 샘플의 상온에서 전장을 24 kV/cm까지 인가한 경우에 대한, 주파수 10 kHz와 100 kHz의 튜너빌리티와 주파수 10 kHz에 대한 유전상수를 나타낸다. 전장이 0 V/cm일 때 유전상수가 2,000이며 전장의 절대값이 증가할수록 유전상수는 대칭적으로 작아짐을 볼 수 있다. 이때 유전손실은 0.04로 유전상수와 마찬가지로 전장이 증가할수록 대칭적으로 작아진다. 열처리로 유전상수는 2,400에서 2,000으로, 전장 12 kV/cm에 대한 튜너빌리티는 51 %에서 41 %로 감소하고, 유전손실은 0.025에서 0.04로 커졌다. 따라서, 성능지수는 20.4에서 10.3로 줄었다. 이와 같은 열처리 결과는 졸겔법으로 750 °C에서 제작한 $BaTiO_3$ 박막을 1,100 °C에서 열처리하였을 때 유전상수가 280에서 1,200으로 높아지고 유전손실이 0.038에서 0.005로 낮아져서, 상온 83 kV/cm에서 성능지수가 1.5이었으나 열처리한 후에 성능지수가 42로 크게 향상된 것과는 정반대이다[21]. 이것은 우리 샘플이 산소가 부족한 환경에서 성장한 반면 졸겔법에 의한 샘플은 산소가 부족하지 않은 환경에서 만들어졌기 때문인 것 같다. 열처리한 결과 성능계수는 줄었으나 그림 3에서 논의한 것과 같이 결정성은 향상되었다.

그림 5(b)는 이 샘플의 -73 °C에서 전장 튜너빌리티를 나타내는데 12 kV/cm에서 튜너빌리티가 약 31 %이다. 성능지수는 7.7로 열처리하기 전 4.1보다 3.6만큼 증가하였다. 이 온도에서의 이력현상은 상온에서의 경우 보다 열처리 후에 커졌음을 알 수 있다.



(a) 300 K



(b) 200 K

그림 5. $SrTiO_3(110)$ 단결정을 종결정으로 사용하여 질소 기체 분위기에서 성장한 후 열처리한 $BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O_3$ 샘플의 전장의 변화에 따른 튜너빌리티 (a) 300 K (b) 200 K.

Fig. 5. Tunability as a function of electric fields at 10 kHz and 100 kHz for the post-annealed $BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O_3$ sample after growing by floating zone technique with optical furnace in the atmosphere of N_2 gas using $BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O_3$ ceramics as a feed and $SrTiO_3(110)$ single crystal as a seed at (a) 300 K and (b) 200 K.

4. 결 론

고상반응법으로 Zr이 8 % 첨가된 BZT 세라믹스를 제작하고 그 것을 소세봉으로 그리고 SrTiO₃ (110) 단결정을 종결정으로 사용하여 질소기체 분위기 속에서 floating zone technique을 사용하여 BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O₃ 단결정을 성장하였다. 성장결정의 유전상수 그래프에서는 큐리온도(T_C) 피크가 103 °C 에서 나타났으나 사방정계에서 정방정계로 상전이하는 온도(T_{OT}) 피크는 전혀 나타나지 않았고 마름모계에서 사방정계로 상전이 하는 온도(T_{RO}) 피크는 약 10 °C에서 나타났다. 이 그래프에서 큐리점 온도 피크는 둥그러우며 Zr이 15 % 이상 첨가된 세라믹스에서 나타나는 약한 주파수 퍼짐 현상(frequency dispersion)을 보였다. 열처리한 후에 큐리점 온도(T_C)가 134 °C로 이동하고 높이가 6,000에서 3,400으로 낮아졌으며, 주파수 퍼짐 현상이 해제되었으며, 그리고 사방정계에서 정방정계로 상전이 하는 피크가 약 70 °C에 폭넓게 나타났다.

열처리하기 전의 샘플의 외부전장 0-7 kV/cm에서 분극이 0-0.01 μC/cm²이었으나 열처리한 후에 잔류분극이 5.1 μC/cm² 이고 항전기장이 4 kV/cm인 이력곡선이 나타났다.

성장결정의 상온에서 전장 12 kV/cm에 대한 튜너빌리티는 51 %이고 성능계수는 20.4이었다. 열처리 후에는 12 kV/cm의 튜너빌리티가 41.2 % 로 감소하고 성능지수가 20.4에서 10.3으로 떨어졌다. 질소 분위기에서 성장한 샘플은 25 kV/cm의 전장을 인가할 경우 튜너빌리티가 약 80 % 정도 될 것으로 예측됨으로 희망적인 전장조절물질이다. 산소분위기 열처리로 결정성은 좋아졌으나 상온에서의 성능계수는 나빠졌다. 그러나, 저온에서는 열처리로 성능계수가 4.1에서 7.7로 증가하였다.

감사의 글

연구년 동안에 해외연구비를 지원해준 대전대학교, 미국 펜실베이니아 주립대학교의 A. S. Bhalla 교수 와 R. Guo 교수의 도움과 논의에, 그리고 튜너빌리티 측정을 도와 준 Y. Somiya 박사에게 감사드립니다.

참고 문헌

[1] O. G. Vendik, "Dielectric nonlinearity of the displacive ferroelectrics at UHF", *Ferroelectrics*, Vol. 12, p. 85, 1976.

[2] D. Galt, J. Price, J. A. Beall, and R. H. Ono, "Characterization of a tunable thin film microwave YBa₂Cu₃O_{7-x}/SrTiO₃ coplanar capacitor", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 63, p. 3078, 1993.

[3] R. E. Treece, J. B. Thompson, C. H. Mueller, T. Rivkin, and M. W. Cromar, "Optimization of SrTiO₃ for applications in tunable resonant circuits", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Vol. 7, No. 2, p. 2363, 1997.

[4] F. W. Van Keuls, R. R. Romanofsky, D. Y. Bohman, M. D. Winter, F. A. Miranda, C. H. Mueller, R. E. Treece, T. V. Rivkin, and D. Galt, "(YBa₂Cu₃O_{7-δ},Au)/SrTiO₃/LaAlO₃ thin film conductor/ferroelectric coupled microstripline phase shifters for phased array applications", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71(21), p. 3075, 1997.

[5] D. Galt, J. Price, J. A. Beall, and T. E. Harvey, "Ferroelectric Thin Film Characterization Using Superconducting Microstrip Resonators," *IEEE Trans. Appl. Supercon.* Vol. 5, No. 2, p. 2575, 1995.

[6] A. Chen, A. S. Bhalla, R. Guo, and L. E. Cross, "Dielectric loss of SrTiO₃ single crystals under direct current bias", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76(14), p. 1929, 2000.

[7] H. Jian-hua, S. Weidong, X. X. Xi, R. Guo, A. S. Bhalla, and L. E. Cross, "Dielectric properties of pulsed-laser-deposited calcium titanate thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76(21), p. 3100, 2000.

[8] A. Chen, A. S. Bhalla, and L. E. Cross, "Dielectric behavior of paraelectric KTaO₃, CaTiO₃, and (Ln_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ under a dc electric field", *Phys. Rev. B*, Vol. 64(18), p. 1841041, 2001.

[9] A. Chen, A. S. Bhalla, R. Guo, and L. E. Cross, "Effect of dc bias on dielectric properties of Cd₂Nb₂O₇ ceramics", *J. Appl. Phys.*, Vol. 90(5), p. 2465, 2001.

[10] Y. Zhi, A. Chen, R. Guo, and A.S. Bhalla, "Dielectric properties and high tunability of Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O₃ ceramics under dc electric field", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81(7), p. 1285,

- 2002.
- [11] Y. Somiya, A. S. Bhalla, and L. E. Cross, "Study of (Sr, Pb)TiO₃ ceramics on dielectric and physical properties", *Int. J. Inorg. Mater.*, Vol. 3, p. 709, 2001.
- [12] J. Ravez, C. Broustera, and A. Simon, "Lead-free ferroelectric relaxor ceramics in the BaTiO₃-BaZrO₃-CaTiO₃ system", *J. Mater. Chem.* Vol. 9, p. 1609, 1999.
- [13] A. Dixit, S. B. Majumder, A. Savvinov, R. S. Katiyar, R. Guo, and A. S. Bhalla, "Investigations on the sol-gel-derived barium zirconium titanate thin films", *Materials Letters*, Vol. 56, p. 933, 2002.
- [14] Y. Zhi, R. Guo, and A. S. Bhalla, "Dielectric behavior of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ single crystals", *J. Appl. Phys.*, Vol. 88(1), p. 410, 2000.
- [15] P. W. Rehrig, S. E. Park, S. Trolier-McKinstry, G. L. Messing, B. Jones, and T.R. Shrout, "Piezoelectric properties of zirconium-doped barium titanate single crystals grown by templated grain growth", *J. Appl. Phys.*, Vol. 86(3), p. 1657, 1999.
- [16] M. P. McNeal, S. J. Jang, and R. E. Newham, "The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate (BaTiO₃)", *J. Appl. Phys.*, Vol. 83(6), p. 3288, 1998.
- [17] M. Maglione, R. Boehmer, A. Loidl, U. T. Hoechli, "Polar relaxation mode in pure and iron-doped barium titanate", *Phys. Rev. B*, Vol. 40(16), p. 11441, 1989.
- [18] Jung Kun Lee, Young Hyun Lee, and Kug Sun Hong, "Role of internal stress on room temperature permittivity of BaTiO₃ ceramics and thin films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 95(1), p. 219, 2004.
- [19] P. S. Dobal, A. Dixit, R. S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo, and A. S. Bhalla, "Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃-BaZrO₃ system", *J. Appl. Phys.* Vol. 89(12), p. 8085, 2001.
- [20] M. W. Cole, W. D. Nothwang, C. Hubbard, E. Ngo, and M. Ervin, "Low dielectric loss and enhanced tunability of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ based thin films via material compositional design and optimized processing methods", *J. Appl. Phys.*, Vol. 93(11), p. 9218, 2003.
- [21] H. N. Al-Shareef, D. Dimos, M. V. Raymond, R. W. Schwartz, and C. H. Mueller, "Tunability and calculation of the dielectric constant of capacitor structures with interdigital electrodes", *J. Electro-ceramics*, Vol. 1:2, p. 145, 1997.
- [22] A. S. Nagra and R. A. York, "Investigation of BST for millimeter-wave applications", Final Report 1998-1999 for Micro Project 98-181, Industrial Sponsor: M/A-COM Inc., 100 Chelmsford street, Lowell, MA 01853.