

에어로졸 증착법에 의해 제조된 PZT 막의 상변화와 전기적 특성

박춘길¹, 강동균¹, 이승희¹, 공영민², 정대용^{1,a}

¹ 인하대학교 신소재공학과

² 울산대학교 첨단소재공학과

Phase Evolution and Electrical Properties of PZT Films by Aerosol-Deposition Method

Chun-Kil Park¹, Dong-Kyun Kang¹, Seung-Hee Lee¹, Young-Min Kong², and Dae-Yong Jeong^{1,a}

¹ Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

² School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received July 25, 2017; Revised July 31, 2017; Accepted August 3, 2017)

Abstract: Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT) films with a thickness of 5~10 μm at the morphotropic phase boundary were fabricated by aerosol-deposition (AD), and their phase evolution and electrical properties were investigated. The microstructure of the AD PZT films revealed nanosized grains with a low crystallinity and a dense structure at room temperature. The AD PZT films showed a mixture of tetragonal and rhombohedral phases. The post-annealing temperature was varied to study the phase transition behavior. The crystallinity of the AD PZT films was enhanced by annealing at 450, 550, and 650°C for 2 h. At 650°C, the tetragonal and rhombohedral phases reacted to form a bridge phase between the two phases. The polarization-electric field hysteresis loops of the AD PZT film annealed at 650°C exhibited a smaller cohesive field and a lower slim hysteresis than the films annealed at 450 and 550°C.

Keywords: Piezoelectric, Aerosol-deposition, PZT

1. 서론

Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)는 페로브스카이트(perovskite) 상의 구조를 가지고 있는 강유전체 재료로서 강유전성, 압전성, 초전성 등의 다양한 특성을 가지고 있어 벌크 뿐만 아니라 막의 형태로 다양한 분야에 사용되고 있다. 이 중에서 Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O₃ 조성은 능면체정계(rhombohedral)와 정방정(tetragonal)계 구조가 서로

공존하는 MPB (morphotropic phase boundary) 영역에 존재하며, 이 MPB 영역에서는 우수한 유전 및 압전 특성을 나타낸다 [1,2].

PZT 압전 막은 두께에 따라서 박막과 후막으로 나뉘며, 다양한 방법으로 제조된다. 에어로졸 증착법(aerosol deposition, AD)은 상합성된 세라믹 분말을 고속으로 기판에 분사시켜 치밀한 세라믹 막을 제조하는 방법이다. AD 방법은 1 μm 이하의 박막부터 수백 μm 이상의 후막까지 다양한 두께의 세라믹 막을 짧은 시간에 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한, AD 방법은 하소과정을 거쳐 상합성된 세라믹 분말을 상온에서 고속으로 기판에 충돌시켜 막을 제조함으로써, 초기 분말과 동일한 조성의 치밀한 막을 형성시킬 수 있

a. Corresponding author; dyejong@inha.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

는 특징을 가지고 있다. 따라서 AD막의 특성은 초기 분말의 조성, 상에 크게 영향을 받을 것으로 판단된다.

한편, 고속충돌로 제작된 AD 막은 나노크기의 미세 구조를 가지며 강한충격에 의해 큰 응력을 받게 되어, 일반적인 소결방법으로 제작된 세라믹 막에 비해 결정성이 낮다. 따라서 AD방법으로 제작된 막의 결정성을 향상시키기 위해서 후 열처리하며, 이때 열처리 온도는 벌크세라믹을 제조하기 위한 소결온도 비해 매우 낮다 [3-5].

본 연구에서는 초기 분말이 AD막의 상형성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 MPB영역에 존재하는 $Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$ 조성의 분말을 이용하여 AD막을 제조하였다. 제작된 AD막을 열처리하여 결정성을 조절하였으며 열처리한 막의 강유전 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 AD를 이용한 PZT 후막 제조 및 특성 측정과정을 나타내었다. 먼저, $P(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 조성에 맞추어 PbO (99.9%, sigma-aldrich Inc., USA), ZrO_2 (99.9%, sigma-aldrichInc., USA), TiO_2 (99.9%, sigma-aldrichInc.,USA)의 무게를 측정하였다. 이때, 상합성을 위한 고온 열처리과정에서 발생하는 PbO 휘발을 보충하기 위해 앞서 계산한 분말에 PbO 를 2 mol% 과잉으로 혼합하였다 [6,7]. 조성에 맞게 혼합된 분말에 에탄올(ethanol, 99.9%)용매와 지르코니아(zirconia ball) 볼을 용기에 넣고 24시간 동안 볼밀 과정을 실시하였다. 혼합된 분말은 70°C의 건조 오븐(convection oven)에서 24시간 완전 건조 시켰다. 건조된 분말을 체가름(sieving)하여 균일한 크기로 만들어 주었다. 이와 같이 제조된 분말은 5°C/min의 승온 속도로 850°C 가열한 후 2시간 하소시켜 상합성하였다. 하소된 분말을 볼밀, 체가름하여 AD에 적합한 형태로 준비하였다. 이때 사용한 기본 PZT분말의 크기는 약 1 μm 정도이다. 체가름한 분말을 Pt/Ti/SiO₂/Si기판에 에어로졸 챔버에 공급한 질소(N₂) 가스의 유량은 MFC 1은 17 slm (± 3), MFC 2는 5 slm (± 5)으로 제어하였다. AD 챔버의 압력은 5×10^{-3} torr로 유지하였으며, 기판과 분사 노즐사이의 거리는 5 mm, 기판이 부착된 3축 stage의 이동속도는 1 mm/s, 이동횟수는 3~5회 반복하여 고속으로 분사하여 막을 제조하였다 [8,9].

하소과정을 통하여 상합성된 분말과 AD 막의 결정 구조는 XRD (Rigaku Corporation, D, max 2200 V,

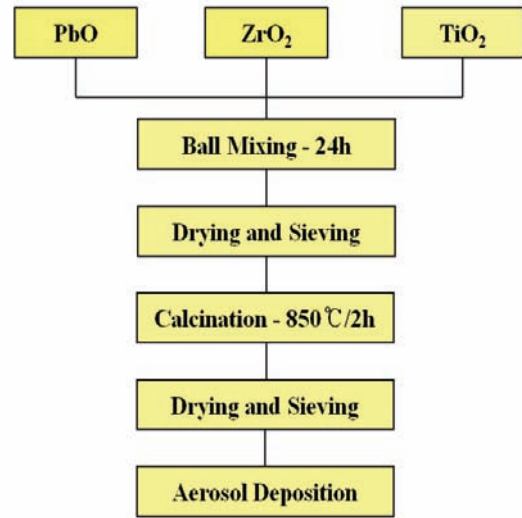


Fig. 1. Flow chart of PZT AD film fabrication.

Japan)를 사용하여 관찰하였으며, SEM (Jeol, JSM-6700F, Japan)을 이용하여 AD 막의 미세구조를 관찰하였다. 합성된 AD 막의 분극-전기장 (P-E) 거동은(precision multiferroic and ferroelectric test system, P-PMF-K; Radiant Technologies, Albuquerque, USA)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에는 AD 막의 SEM 이미지를 나타내었다. AD 공정에 의해 고밀도 PZT 막이 형성되었으며 두께는 4 μm 정도이다.

그림 3(a)는 합성하여 만든 PZT 분말과 다양한 온도에서 열처리한 AD 막 XRD 회절 패턴이다. AD전의 상합성된 분말의 XRD 패턴의 강도는 AD막에 비해 매우 세게 나타났으며, 뾰족한 형태의 즉 우수한 결정상을 나타내었다. 한편, 상평형도 상에서 $Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$ 조성은 MPB영역에 존재하며, tetragonal 상과 rhombohedral 상이 혼합되어 있는 것으로 나타난다 [10-13].

45° 부근을 살펴보면, 상합성된 분말은 tetragonal 과 rhombohedral상을 동시에 즉 혼합상을 가지는 것으로 나타났다. 열처리 된 AD막의 XRD 형태를 살펴보면, PZT 분말에 비해서 peak가 전반적으로 왼쪽으로 이동된, 즉 격자 상수가 증가한 것으로 확인되었다. 이것은 강한 충격에 의해 형성된 AD막과 기판 사이의 열팽창차이에 의해 AD막에 응력이 가해지며 격자상수

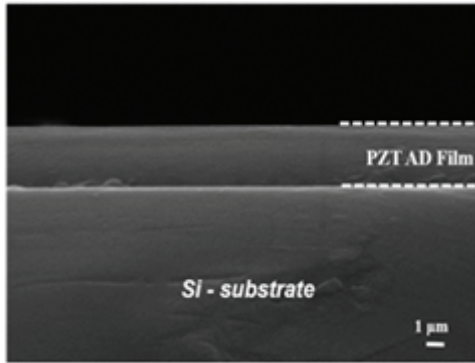


Fig. 2. FE-SEM image of AD PZT film.

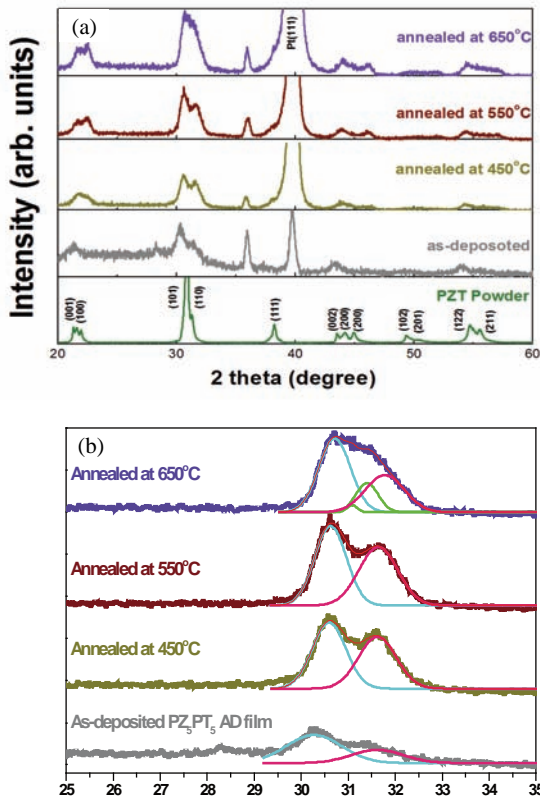
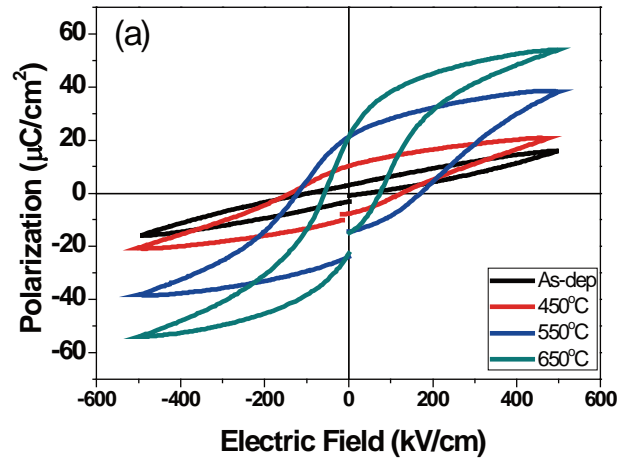


Fig. 3. XRD patterns of AD PZT films with different annealing temperatures. (a) 20~60° and (b) 25~35°.

가 변화한 것으로 판단된다 [14-18].

한편, 그림 3(b)는 Guassian fitting으로 30°C 부근을 확대하여 관찰하였을 때, PZT분말은 강한 강도를 가지는 rhombohedral상과 약한 강도를 가지는 tetragonal상의 피크를 나타내었다. AD막도 분말과

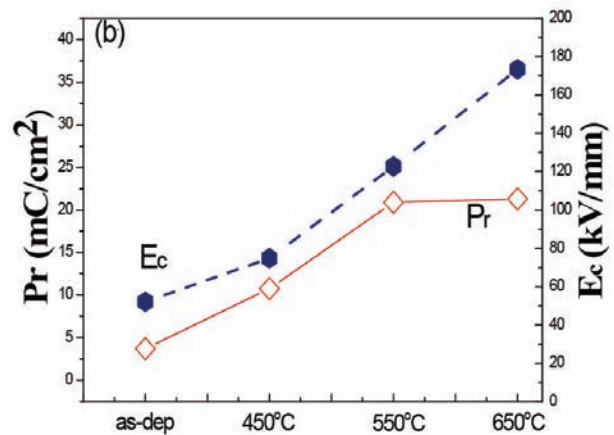


Fig. 4. (a) P-E loops and (b) remnant polarization (Pr) and coercive electric field(E_c) of PZT.

같이 2개의 피크를 타나내었으며, 피크의 폭은 분말 피크의 폭보다 넓었다. 넓은 영역에서 피크가 나타난 것은 결정성이 우수한 분말이 고속으로 기판과 부딪히면서 나노크기로 분쇄됨으로써 결정성이 저하된 것에 기인한다. AD막의 열처리 온도가 상승시킴에 따라 결정성이 증가하였으며, XRD 피크 강도증가로 나타났다. 그러나, 열처리 온도가 550°C에서는 2개의 피크가 나타났으나, 650°C로 상승하면서 두개의 피크가 서로 붙은 형태로 변화하였다. 이것은 혼합된 tetragonal상과 rhombohedral상이 서로 반응하여, 두상의 경계면에서 중간상을 형성하는 것으로 판단된다 [19].

그림 4(a)와 (b)는 온도에 따른 AD PZT 막의 P-E Hysteresis loops 곡선과 이로부터 측정된 잔류분극(Pr, remnant polarization)과 항전계(E_c , coercive electric field) 변화를 나타낸 그래프이다. 이때 전기

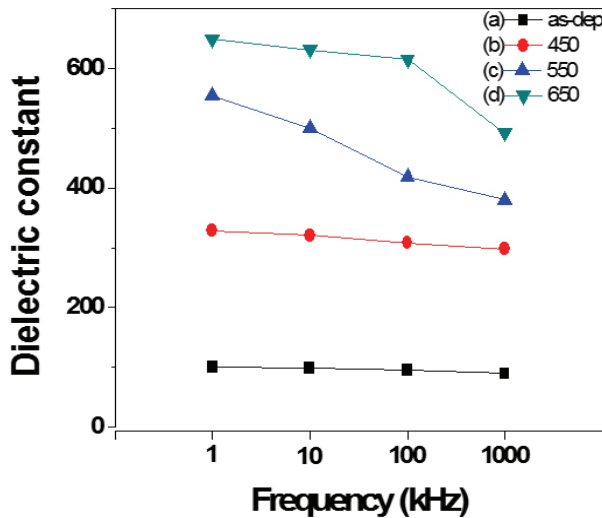


Fig. 5. Dielectric constant of AD PZT film with different annealing temperatures. (a) as-deposited, (b) 450°C, (c) 550°C, and (d) 650°C.

장은 1 kHz 주파수로 최대 500 kV/cm까지 인가하였다. 그림 4(a)에서는 열처리 하지 않은 막에서는 이력이 거의 발생하지 않았다. 이것은 나노크기의 그래인을 가지는 AD막은 결정성이 낮아 강유전특성이 거의 나타나지 않는 것으로 판단된다. 이러한 형태는 자발분극이 없는 상유전상(paraelectric phase)과 유사하다. AD막의 열처리 온도가 증가할수록 보다 뚜렷한 강유전체 특성을 나타내었으며, 이력곡선도 서로 대칭적이고 보다 직사각형에 가까운 형태로 변화되었다.

그림 4(b)에서는 그림 4(a)에서 언급한 Pr값과 Ec값을 좀 더 보기 쉽게 나타낸 그래프이다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 결정성이 증가함에 따라 잔류 분극의 값도 증가하였다. 그러나 열처리 온도가 650°C에서는 항정계 값이 작아지면서 이력곡선의 폭이 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 650°C 이하의 온도에서는 tetragonal과 rhombohedral상에 해당되는 강유전 특성이 나타나지만, 650°C 열처리에서는 두 상이 서로 반응하여 중간상을 만듦으로써, 즉 두 상의 결정구조가 약간 변화되면서, 낮은 항정계와 작은 이력곡선이 나타난 것으로 판단된다.

그림 5는 1 kHz부터 1,000 kHz까지 주파수에서 측정한 상온 유전상수이다. 그림에서와 같이 열처리 하지 않은 막은 낮은 결정성으로 인하여 낮은 유전상수를 보였지만, 열처리 온도가 증가하면서 결정성 증가에 따라 유전 상수가 값이 증가하였다. 하지만 주파수가 증가하면서 유전 상수는 떨어지는 경향을 보이게 되는데,

주파수의 증가가 분극의 움직임에 영향을 미치게 되면서 감소하게 된다. 650°C에서 열처리한 막에서 가장 높은 유전상수 648 at 1 kHz의 값을 확인하였다.

4. 결론

에어로졸 증착법을 이용하여 상온에서 Pt/Ti/SiO₂/Si 가판위에 약 4 μm의 두께를 가지는 치밀한 PZT AD Film 막을 제조하였다. 열처리 전의 분말과 AD막은 tetragonal과 rhombohedral상이 혼합되어 나타났다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정성이 증가하고 유전 및 강유전물성이 향상되었다. 650°C에서 열처리한 시편은 tetragonal과 rhombohedral상이 반응하여 중간상이 나타났으며, 항전기장의 크기는 감소하고 좁은 이력곡선이 나타났다. 650°C에서 열처리한 시편은 1 kHz에서 유전상수 648, 잔류분극 21 uC/cm², 항전계 71 kV/cm의 물성 값을 나타내었다.

감사의 글

이 연구는 한국 국립 과학 재단(Grant No : 2017K1A4A3013662)과 한국 국립 연구 재단(NRF-2015R1D1A1A01060252)이 관리하는 2017년 국제 협력 프로그램의 틀 아래에서 지원되었다.

REFERENCES

- [1] T. R. Shrout and S. J. Zhang, *J. Electro.*, **19**, 113 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-007-9047-0>]
- [2] C. A. Randall, N. C. Kim, J. P. Kucera, W. Cao, and T. R. Shrout, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 677 (1998). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02389.x>]
- [3] J. Akedo and M. Lebedev, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5397 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1143/jjap.38.5397>]
- [4] M. Nakada, K. Ohashi, and J. Akedo, *Jpn. Appl. Phys.*, **44**, 1088 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1143/jjap.44.11088>]
- [5] J. Akedo, M. Lebedev, A. Iwata, H. Ogiso, and S. Nakano, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **778**, 289 (2003).
- [6] J. H. Lim, J. H. Kim, and S. H. Cho, *J. Korea. Ceram. Soc.*, **31**, 581 (1994).
- [7] J. J. Choi, J. H. Jang, B. D. Hahn, D. S. Park, W. H. Yoon, J. Ryu, and C. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3389 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1002/jamc.10077>]

- <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01901.x>
- [8] G. Han, J. H. Ryu, W. H. Yoon, J. J. Choi, B. D. Hahn, and D. S. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 1509 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04276.x>]
- [9] J. H. Ryu, J. J. Choi, B. D. Hahn, D. S. Park, W. H. Yoon, and K. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 152901 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2720751>]
- [10] E. C. Lima and E. B. Araújo, *Adv. Mater. Phys. Chem.*, **2**, 178 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.4236/amc.2012.23027>]
- [11] F. Ni, L. Luo, X. Pan, W. Li, and J. Q. Zhu, *J. Alloys Compd.*, **541**, 150 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.129>]
- [12] B. Tiwari and R.N.P. Choudhary, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **22**, 3046 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1109/tdei.2015.004300>]
- [13] M. D. Durruthy-Rodríguez and J. M. Yáñez-Limón, *Ferroelectr.: Phys. Eff.*, **654**, (2011). [DOI: <https://doi.org/10.5772/21678>]
- [14] J. Akedo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x>]
- [15] H. Ogawa, *Mater. Trans.*, **47**, 1945 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.1945>]
- [16] J. J. Choi, D. S. Park, B. G. Seong, and H. Y. Bae, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 9809 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.148>]
- [17] J. J. Choi, B. D. Hahn, J. Ryu, W. H. Yoon, and D. S. Park, *J. Appl. Phys.*, **102**, 044101 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2769342>]
- [18] J. J. Choi, J. H. Ryu, B. D. Hahn, W. H. Yoon, B. K. Lee, J. H. Choi, and D. S. Park, *J. Alloys Compd.*, **492**, 488 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.146>]
- [19] Z. Necira, A. Boutarfaia, M. Abba, and N. Abdessalem, *EPJ Web of Conferences*, **29**, 00038 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1051/epjconf/20122900038>]