Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 32, No 3, pp. 305~312, 1995.

Sol의 물리화학적 변수들이 $Pb(Mg, Zn)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 박막의 우선 배향성에 미치는 효과

조문규 · 장현명 · 김광수*
포항공과대학 재료공학과 유전재료 물리화학 연구실
*일본국 무기재질 연구소
(1994년 10월 17일 접수)

Effects of Physico-chemical Factors of Sol on the Degree of Preferred Orientation in $Pb(Mg, Zn)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ Thin Films

Mun-Kyu Cho, Hyun M. Jang and Kwang-Su Kim*
Dept. of Materials Science and Eng., Pohang University of Science and Technology (POSTECH)
*National Institute for Research in Inorganic Materials, Tsukuba-shi, Ibaraki, Japan
(Received October 17, 1994)

요 약

가수분해/축합반응에 의해 Pb-Mg-Zn-Nb-O 형의 4성분계 복합 전구체를 합성하고, 다음 단계로 이들의 회전 코팅에 의해 Pt가 증착된 MgO(100) 면상에 $Pb(Mg, Zn)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 강유전 박막을 제조하였다. 박막에서의 페로브스카이트 결정립의 우선 배향성은 sol의 숙성 시간 및 H_2O의 농도에 크게 의존함을 관찰할 수 있었다. H_2O/금속 알콕사이드의 농도비가 2인 조건에서 도출된 sol을 15일간 숙성함으로써 (100) 면으로 거의 완전하게 우선 성장된 박막을 제조할 수 있었다. Sol의 숙성단계에 따른 전구체 구조의 변화와 박막에서의 우선 배향율의 상관관계를 Porod 영역에서의 소각 X-선 산란 실험을 통해 밝힐 수 있었다. 그 결과 박막에서의 우선 배향성은 sol에서의 전구체 사슬의 가지치기 정도와 밀접한 관련이 있으며, 약하게 가지친 전구체에서 도출된 박막이 최대의 우선 배향성을 나타낸다는 결론을 얻었다.

ABSTRACT

Thin films of $Pb(Mg, Zn)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ were fabricated by spin coating the Pb-Mg-Zn-Nb-O complex alkoxide sols on (111) Pt-coated MgO (100) planes. It was observed that the content of H_2O and the rheological characteristics of sol greatly influenced the orientation of perovskite grains after thin-film formation. A strong preferential orientation of (100)-type planes of the perovskite grains was obtained for the sol aged for 15 days with the molar ratio of H_2O to total metal alkoxides=2. As small angle X-ray scattering experiment in the Porod region was performed to correlate the observed preferential orientation with the network structure of precursors at various stages of aging. It was shown that the degree of branching of the Pb-Mg-Zn-Nb-O precursor chain had a direct effect on the preferred orientation, and weakly branched precursor systems led to highly oriented grains after thin-film formation.

***Key words*: PMZN, Preferred orientation, (100) perovskite, Aging time, SAXS**

1. 서 론

완화형 강유전체(relaxor) 인 $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-xPbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$[(1−x)PMN−xPZN] 계는 우수한 유전특성을 가질 뿐만 아니라 조성변화에 의해 최대 유전율 값을 보이는 T_{max}의 조절이 용이하며, 유전율의 온도의존성도 조절이 가능하다[1,2]. 또한 완화형 강유전체는 강유전상과 상유전상 간의 자유에너지 차이가 작아서 강유전상의 열적 안정성이 낮기 때문에 $T_{m,x}$ 이상에서 외부전기장에 의해 강유전상으로의 상전이가 용이하게 유도된다. 이러한 특성은 보통의 초전센서(conventional pyroelectric sensor)와는 달리 상전이 온도 근처에서

온도에 따른 유전율의 큰 변화를 이용하여 적외선을 감지하는 DB(dielectric bolometer) 모드형 초전센서[3]의 재료로 응용할 수 있는 요건이 된다. DB 모드형 센서와 보통의 초전 센서의 작동 원리[4,5]를 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$p=\left(\frac{\partial P_S}{\partial T}\right)_E+E_b\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_E \quad (1)$$

여기서 p는 초전계수 [$\mu C/cm^2K$], P_S는 자발분극 [$\mu C/cm^2$], E_b는 인가 직류 전계 [kV/cm], ε는 유전율, 그리고 T는 절대온도 [K]를 가리킨다. 종래의 초전 재료는 (1)식에서 첫번째 항이 초전계수의 주 기여도가 되지만, DB 모드형 센서의 경우에는 두번째 항이 주가 된다. 또한 DB 모드의 경우 외부전계의 인가로 인해 강유전상이 안정화 되어 유전손실이 감소하므로 잡음 레벨의 현저한 감소를 도모할 수 있다.

초전재료와 신호 처리용 회로소자로 구성되는 초전센서는 크게 하이브릿드(Hybrid), 준 모노리딕(pseudo-monolith), 그리고 모노리딕(monolith) 구조로 구분된다[6]. 이 중 준 모노리딕 구조는 단결정 기판 위에 증착한 초전체 박막과 Si-회로소자로 구성되는데, 단위소자들 간의 열적 고립이 우수하고 작동전압이 작으므로 고성능화 및 소형화에 적합하다.

강유전체 박막을 제조하는 방법에는 여러가지가 있지만, 완화형 강유전체의 경우에는 여러 성분원소의 균일한 혼합과 화학양론적 조성이 유지되어야만 원하는 페로브스카이트 상을 얻을 수가 있으므로[7] 솔-젤법을 통한 박막제조가 매우 적합하다. 완화형 강유전계에서 솔-젤법을 이용한 박막화는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [이하 PMN으로 약기] 박막[8]의 제조에서 시작되었으며, 현재 $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-xPbTiO_3$[9], $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ [이하 PFN으로 약기][10] 등에서 박막화가 이루어지고 있다. 이들 계에 대한 연구는 크게 상 생성 및 미세구조 제어, DRAM 등의 응용을 위한 유전특성 평가, 그리고 우선 성장율의 제어로 정리할 수 있다.

강유전 재료가 다결정체에서 초전효과를 나타내려면 분극 방향이 한 방향으로 정렬되어 있어야만 한다. 이러한 상태는 분극(poling) 처리나 결정립의 우선 성장에 의해 가능한데, 박막의 경우에는 후자의 방법이 적절하다. 또한 분극 처리의 경우에는 초전센서의 작동시 국부 가열에 의해 분극이 없어지게 될 가능성이 높으므로 결정립의 우선 배향성 제어가 초전모드 센서 제조의 필요조건이 된다. 또한 순수한 DB 모드의 경우 (1)식에서 $(\partial P_S/\partial T)_E$ 항이 고려되지 않지만, 결정립의 우선 배향에 의해 알짜 분극이 존재한다면 이 항에 의한 초전계수의 추가 증대 효과를 기대할 수 있다. 완화형 강유전계 박막에서 우선성장에 관한 연구는 Okuwada 등[10,11]에 의해 PMN 계 및 PFN 계에 대해 수행된 바 있다. 이들의 연구결과에 의하면 격자면간 거리가 박막의 그것과 유사한 기판 위에서는 기판 면의 배향을 따르는 우선성장이 나타났고, 열처리 속도가 빨라질 수록 기판에 무관하게 (100)면으로의 우선성장 경향을 나타내었다. 그러나 sol 자체의 물리 화학적 변수들에 의한 완화형 강유전 박막의 우선성장 제어에 관해서는 아직까지 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 박막에서의 페로브스카이트 결정립의 우선 배향성이 sol 내 전구체의 망상 구조에 의존한다는 점에 착안하여 sol의 숙성 정도(물리적인 변수) 및 H_2O의 함량(화학적인 변수)을 조절함으로써 $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-xPbTiO_3$ [이하 PMZN으로 약기] 박막의 우선 배향성을 제어하고자 하였다. Sol의 물리화학적 변수와 박막의 우선 배향성이 유전 및 초전특성에 미치는 영향과 초전 센서로의 응용성에 대해서는 후속 논문에 그 결과를 제시하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 사용 원료

본 실험에서 사용한 원료는 다음과 같다. PbO의 공급원으로는 $Pb(CH_3COO)_2\cdot 3H_2O$(Aldrich Chem. Co., 99.999%)를 사용하였고 MgO는 $Mg(OC_2H_5)_2$(Strem Chem. Inc.,), ZnO는 $Zn(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$(Aldrich Chem Co., 99.999%), 그리고 Nb_2O_5는 $Nb(OC_2H_5)_5$ (Aldrich Chem Co., 99.999%)를 각각 사용하였다. 용매로는 $CH_3OCH_2CH_2OH$(2-methoxyethanol; Aldrich Chem Co., 99.9%, HPLC급: 이하 MOE로 약기)를 주 용매로 사용하였고, 건조 제어용 침가제(DCCA)로서 $(CH_3)_2NCHO$ (dimethylformamide; ROTS Co., 특급: 이하 DMF로 약기)를 사용하였다. 가수분해에 필요한 촉매로는 HNO_3을 사용하였고, H_2O는 3차 증류수를 사용하였다.

2.2. Sol 합성 및 박막의 제조

PMZN sol의 합성 과정을 Fig. 1에 개략도로 나타내었다. 본 연구에서는 DB 모드 초전센서로의 응용을 위하여 이론적인 T_C 값(더 정확히는 상대 유전율이 극대값이 되는 온도인 T_{max})이 실온보다 조금 낮은 온도가 되도록 0.85PMN-0.15PZN 조성을 주 연구계로 선정하였다. 알콕사이드 들의 용이한 취급을 위해서 sol의 합성은 글러브 박스(glove box) 내에서 건조 질소 분위기

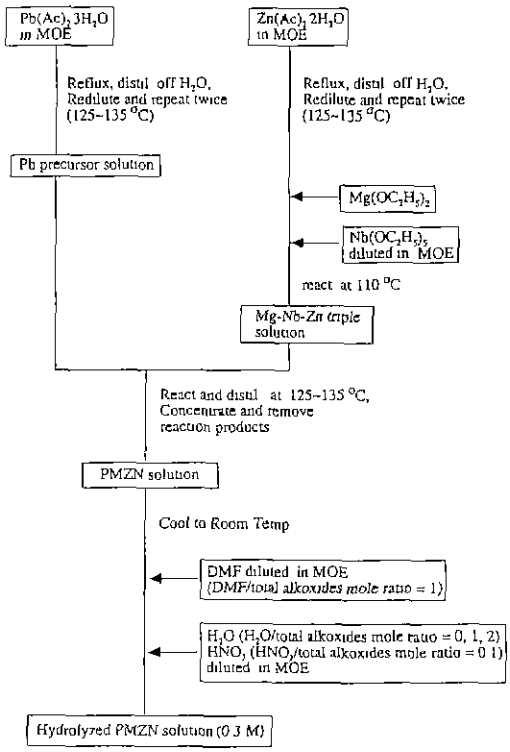

Fig. 1. Schematic flow diagram for the synthesis of PMZN sol.

하에서 행하였다. 가수분해된 PMZN 용액을 0.2 μm의 주사기용 필터(Acrodisc 사)로 거른 다음 박막제작에 사용하였다. Sol의 합성시 가장 중요한 화학변수가 되는 반응물인 알콕사이드 들과 H_2O의 상대적인 농도비(R_W)를 다음과 같이 정의하였다:

$$R_W = \frac{\text{반응물에서 } H_2O\text{의 전체 몰 수}}{\text{반응물에서 전체 금속 알콕사이드의 몰 수}}$$

PMZN sol 코팅전에 하부전극으로 사용하기 위하여 Pt 박막을 스퍼터링 장치(RF magnetron sputter coater)로 증착하였다. Pt 박막의 증착에 사용한 기판은 미세 연마한 다음 1200℃에서 12시간 열처리한 (100)면의 MgO 기판이었다. 박막 증착시 타겟과 기판간의 거리는 50 mm, 증착 압력은 7.5 mbar, 스퍼터링 기체는 Ar, 작업 전력은 10 Watt(0.49 watt/cm^2), 기판온도는 700℃ 였다. 증착이 끝난 후 기판과 Pt 박막간의 접착성을 향상시키기 위해서 관상로에서 열처리하였다. 열처리된 Pt 박막의 두께는 대략 3000 Å이었으며 (111) 면으로의 우선 성장의 경향을 나타내었다.

Pt가 코팅된 MgO 기판을 초음파 세척기를 이용하여 삼염화에틸렌, 아세톤, 메탄올의 순으로 세척한 후, 3차 증류수로 알콜 용액을 씻어내고 건조시킨 다음 박막 제조에 사용하였다. 박막 제조에는 spin coater 장치를 이용한 회전 코팅법을 이용하였다. 1500~2000 rpm에서 30초간 회전시켜 얻어진 막을 100℃에서 건조하고 300℃에서 열처리하여 용매 및 유기물들을 제거하였다. 위와 같은 과정을 원하는 두께가 얻어지도록 수회 반복하였다. 최종 건조된 박막은 관상로를 이용하여 공기 분위기에서 급열치리(rapid firing) 하였다. 이러한 열처리 과정은 노의 온도를 미리 맞추어 두고 시편을 함입, 일정 시간이 지난 후 시편을 꺼내는 방법을 사용하였다.

2.3. 시편의 분석 및 측정

합성한 sol의 점탄성 거동을 알아보기 위하여 숙성 시간에 따른 점도 변화를 Haake ROTOVISCO CV 100을 이용하여 상온에서 측정하였고, sol 내 전구체의 구조를 조사하기 위하여 Rigaku-Denki 사제 DMAX-3B의 소각 X-선 산란(*Small Angle X-ray Scattering*) 기기를 사용하였다. 열처리한 박막에서의 상 생성 및 변화를 조사하기 위해서 *Rigaku-Denki* 사제 XRD 기기를 이용하였고, 미세구조와 두께를 관찰하기 위하여 SEM(Hitachi 사제-570)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 숙성에 의한 박막의 우선 성장율 제어

3.1.1. Sol의 유변 특성 및 전구체의 구조

숙성 시간에 따른 sol($R_W=2$)의 유변학적 특성을 Fig. 2에 나타내었다. Sol 합성시 R_W가 2보다 작게 되면 가수분해/축합반응의 속도가 빨라지므로 코팅에 요구되는 숙성시간이 매우 길어지게 되며, R_W가 대략 2.5보다 크게 되면 빠른 가수분해/축합반응 속도에 의해 미분체가 형성되므로 코팅에 부적합하게 된다. 따라서 숙성시간에 따른 박막의 우선 성장율을 분석하는 실험에서는 $R_W=2$로 고정하였다. 주어진 숙성시간에 대하여 R_W의 변화에 따른 점탄성 특성과 박막의 우선 성장율 변화 효과에 대해서는 다음 절에서 논의하기로 한다. Fig. 2에서 볼 수 있드시 숙성 초기에는 전단 응력에 의해 sol 내 분자 구조의 배열 방향이 재정렬(shear thinning 효과) 되면서 일어나는 의소성(pseudoplastic) 특성이 나타나고 있다. 이처럼 숙성 초기에도 의소성 특성이 나타나는 이유는 첨가한 DMF 용매가 가지는 높은 점성 효과 외에도 sol의 합성 과정에서 이미 용액 내부에 크고 복잡한 분자 사슬

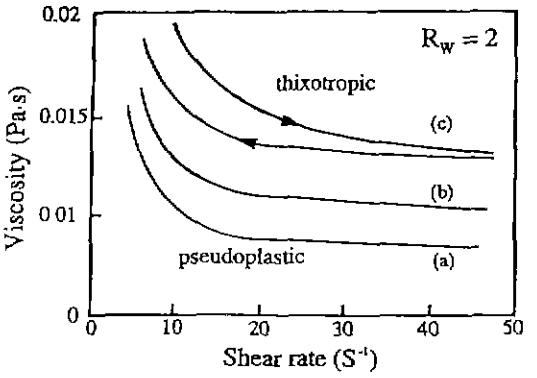

Fig. 2. Plots of viscosity vs. shear rate for PMZN sols having $R_W=2$: (a) sol aged for 3 days, (b) sol aged for 10 days, and (c) sol aged for 40 days.

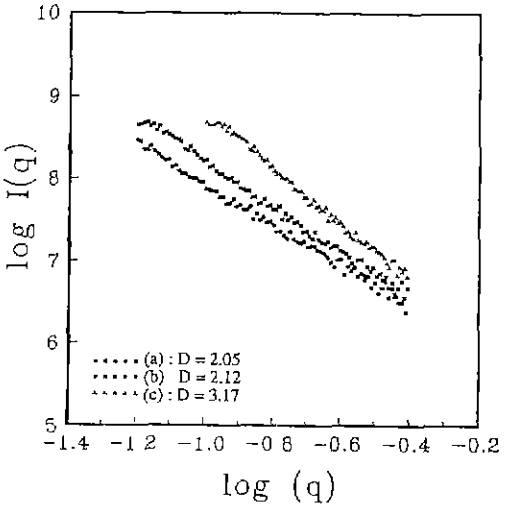

Fig. 3. Porod plots of PMZN sols having $R_W=2$: (a) sol aged for 3 days, (b) sol aged for 10 days, and (c) sol aged for 40 days.

구조가 형성되어 있었기 때문인 것으로 생각된다. 숙성 시간이 40일로 길어짐에 따라 전형적인 딕소트로피(thixotropic) 특성이 나타남을 볼 수 있는데, 이는 전구체 분자들끼리의 강한 화학적 결합이나 수소결합 등에 의하여 3 차원적인 망목구조가 형성되었을 가능성을 제시하고 있다.

숙성기간의 경과에 따른 sol 내의 전구체 사슬구조의 변화를 좀 더 자세히 알아보기 위하여 소각 X-선 산란 분석을 행하였다. 소각 X-선 산란 측정을 위한 시편은 대상 sol을 MOE 용매에 10 : 1로 희석하여 준비하였다. 용매만을 넣은 유리관의 산란광의 강도를 구하여 이를 시편의 산란광의 강도에서 빼줌으로서 유리관과 용매에 의한 배경산란 효과를 제거하였다. Sol을 소각 X-선으로 산란할 경우 Porod 영역에서 산란된 산란광의 강도는 다음과 같이 지수 법칙을 따르며, 이 식으로부터 전구체의 구조를 유추하는데 유용한 정보를 제공하는 지수 D 값을 얻을 수 있다[12,13].

$$I(q)=Aq^{-D} \tag{2}$$

(2) 식에서 I(q)는 θ의 각도로 산란되는 산란광의 강도, A는 상수, q는 $(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$로 정의되는 wave vector의 크기(혹은 Fourier spatial frequency)이다. 그리고 산란각은 θ이고 λ는 X선의 파장이다. 따라서 지수 D는 log I(q) vs. log(q)의 실험치의 기울기로부터 구할 수 있다. Fig. 3은 소각 X선 산란 분석을 한 후 log I(q) vs. log(q)의 실험치를 도시한 것이다. 숙성 초기(3일 숙성)에는 D 값이 2.05 정도를 나타내다가, 숙성 기간이 7일 정도 경과하면 2.12로 증가하였다. 한편 40일 정도의 숙성기간에서는 더 큰 D 값(~3.17)을 나타내었다. Schaefer 등[12]에 따르면 sol 내에 linear swollen polymer(self-avoiding random walk chain)가 형성되었을 경우 D 값이 1.67 정도를 나타내고, 이상적인 선형 구조가 형성되었을 경우 2 정도가 되며, 가지 치기(branching)와 사슬 얽힘(crosslinking) 과정이 진행됨에 따라 D가 2 이상으로 증가한다고 보고하였다. 또한 숙성이 더욱 진행되어 sol 입자의 중심부에 치밀한 구조를 가진 핵이 형성되고 표면 부위만 잔여 사슬 가지에 의한 표면 프랙탈(surface fractal)을 가질 경우 $3\le D<4$를 보인다고 하였다. Schaefer 등의 이론[12]에 따르면 D는 다음의 관계식을 만족한다.

$$D=2d_f-d_s \tag{3}$$

여기서 d_f는 mass fractal 차원이며, d_s는 표면 프랙탈 차원을 가리킨다. 표면부위만 프랙탈을 가진 입자의 경우 $d_f=3$이 되므로 $D=6-d_s$가 된다. 본 연구에서 40일 숙성된 sol의 경우 D=3.17(Fig. 3)이므로 $d_s=2.83$이 되며, 프랙탈이 존재하지 않는 치밀하고 표면이 매끈한 입자($d_s=2$, $d_f=3$, D=4)에 비하여 표면부위는 전구체 사슬로 덮여 있는 표면 프랙탈의 형상을 가질 것으로 판단된다.

따라서 본 실험의 대상계인 DMF을 첨가한 $R_W=2$인 sol의 경우, sol 내의 전구체의 구조는 숙성기간이 경과함에 따라 무질서한 선형 사슬 구조에서 약하게 가지친 망목 구조로, 그리고 표면 프랙탈 형태($d_s=2.8$)의 3 차원 망목구조(thixotropic)로 변화해 감을 알 수 있다. 이상의 결과는 앞에서 제시한 점성유동 특성 결과(Fig. 2)

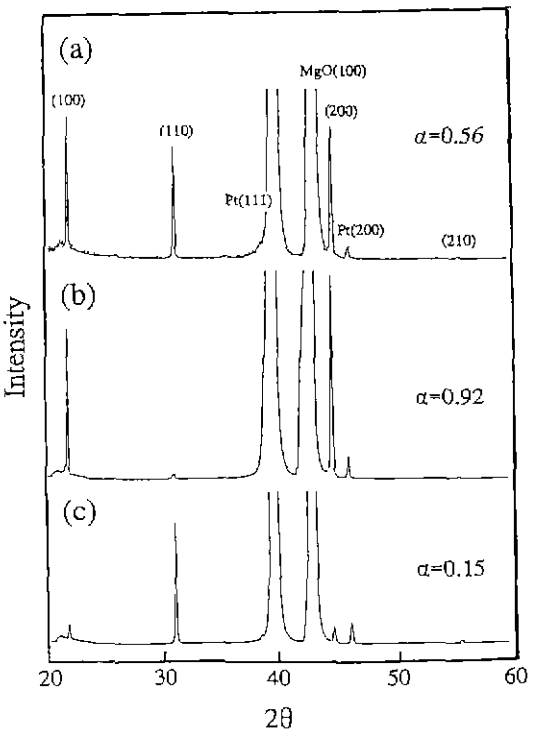

Fig. 4. XRD patterns of sol-gel-derived PMZN thin films *fast-fired* at 900℃ for 10 min: (a) derived from sol aged for 3 days, (b) derived from sol aged for 10 days, and (c) derived from sol aged for 40 days.

와 잘 일치하고 있다.

3.1.2. 박막의 우선 배향 및 미세구조 특성

앞에서 숙성 시간이 경과함에 따라 용액내의 전구체의 구조가 1차원 선형구조에서 가지 친 사슬구조로, 다시 3차원적인 망목 구조로 변화해 가는 동시에 분자사슬의 크기와 점도가 증가함을 알 수 있었다. 이처럼 숙성 시간이 경과하면 sol의 점탄성 특성에 변화가 오는데, 이러한 변화가 최종 박막의 우선 배향성에 큰 영향을 주리라 예측되므로 이에 대해 체계적으로 검토하였다. 박막에서 페로브스카이트 결정립의 우선 배향의 정도는 $I_{(100)}/[I_{(100)}+I_{(110)}]$로 정의되는 α로 표시할 수 있다. 박막에서의 상 생성 특성과 우선 배향성을 Fig. 4에 나타내었다. 숙성시간이 10일로 경과함에 따라 α 값이 0.92로 증가하였으나 약 40일 가량 숙성한 용액으로 제조한 박막의 경우에는 우선 성장율이 다시 감소하였으며, 무질서하게 배향된 다결정 PMZN의 XRD 결과(페로브스카이트 상의 (110)면이 XRD에서 주 피크에 해당)와 동일하다. Kushida 등[14]은 $PbTiO_3$ 계에서 숙성시간이 경과함에 따라 sol 내의 전구체 분자량이 증가하면서 우선 성장율이 커진다는 보고를 한 바 있으나, 본 실험결과로부터 임계 숙성 기간 이후부터는 우선 성장율이 오히려 감소됨을 알 수 있었다.

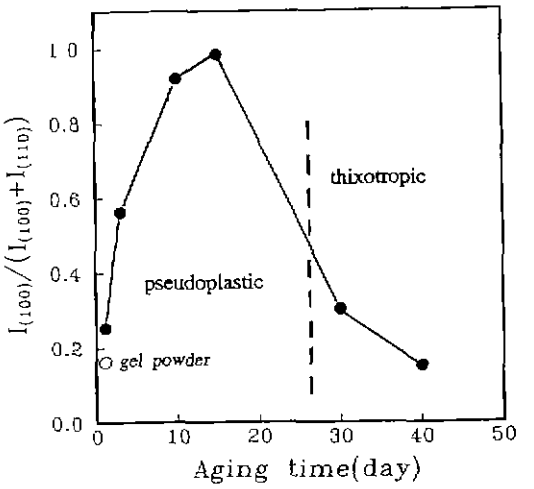

Fig. 5. Degree of preferential orientation ($\alpha=I_{(100)}/[I_{(100)}+I_{(110)}]$) in PMZN thin films vs. aging time.

숙성 시간의 경과에 따른 우선 성장율의 변화정도를 Fig. 5에다 체계적으로 나타내었다. Fig 5는 900℃에서 10분간 열처리한 박막의 XRD 결과로부터 $\alpha(=I_{(100)}/[I_{(100)}+I_{(110)}])$ 값을 계산하여 sol의 숙성 시간에 따라 나타낸 것이다. Sol을 제조한 직후의 α 값은 0.26 정도로 하소분말(α=0.16)의 경우와 비슷하였다. 숙성 시간이 3일로 증가함에 따라 α 값은 0.56으로 증가하였고, 15일 정도 숙성한 경우 α 값은 0.99로 거의 완전한 우선 배향율을 나타내었다. 이 때까지의 점탄성 특성은 의소성 특성을 나타내고 있다(Fig. 2). 20일 이후로 숙성 시간이 길어지면서 α 값은 급격히 감소하였고, 40일 부근에서는 α=0.15로 우선성장이 완전히 사라짐을 알 수 있다.

Pelleg[15] 등에 의하면 박막의 전체 에너지는 표면 에너지, 공정시 유입되는 결함, 불순물 등에 기인하는 변형에너지, 기판과의 계면에서의 정합 에너지(coherent energy)의 합으로 표현할 수 있다. 본 실험에서는 승온 속도가 매우 빠르므로 정합 에너지를 배제한다면 (hkl) 면의 우선 성장을 가진 박막의 전체 에너지는 다음과 같이 표현될 수 있다:

$$W_{hkl}=S_{hkl}+u_{hkl}\cdot t \qquad (4)$$

여기에서 S_{hkl}는 표면 에너지 [J/cm^2], u_{hkl}는 단위 체

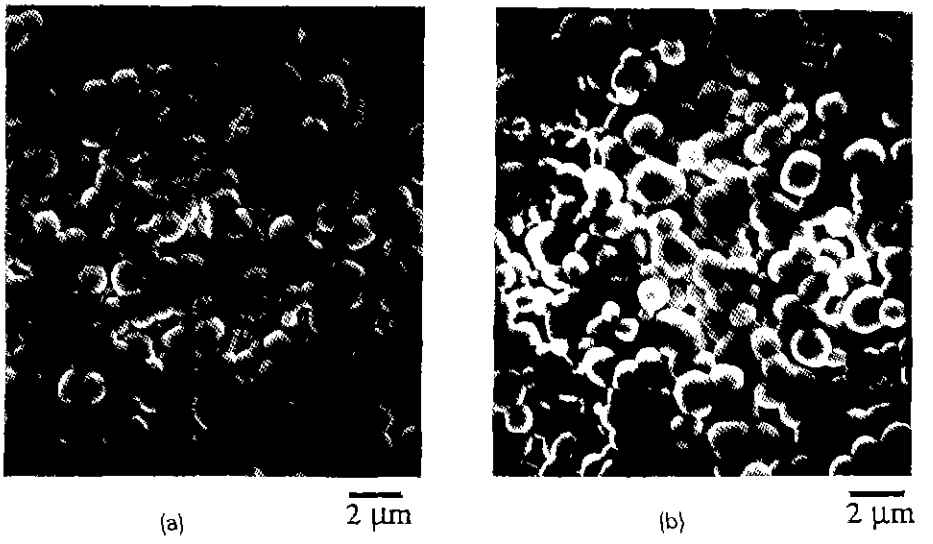

Fig. 6. Scanning electron micrographs of PMZN thin films fast-fired at 900℃ for 10 min: (a) derived from sol aged for 10 days, and (b) derived from sol aged for 30 days.

적당 변형 에너지 [J/cm^3], 그리고 t는 박막의 두께 [cm]를 나타낸다. 따라서 $S_{hkl}>u_{hkl}\cdot t$가 되는 임계두께 미만의 박막에서는 표면 에너지가 최소가 되는 면에 의해 박막의 우선 방위가 주로 결정될 것이다. Jang[16] 등에 의하면 PZN에서 표면 에너지가 가장 낮은 면은 (100) 면이므로, 이상의 조건에서 제조되는 박막에서는 Fig. 5에 나타낸 결과와 같이 (100) 우선 배향성이 유리할 것이다. 그러나 솔-젤 박막에서는 소결조건에서의 열역학적 요인 외에도 sol 내의 전구체 구조가 결정립의 배향시 중요한 동력학적 요인으로 작용할 것이므로, 이러한 관점에서 상기 실험의 결과를 설명할 수 있어야 한다.

숙성 초기에 α 값이 작은 것은 형성된 분자 사슬의 크기가 작으므로 무기 화학종(금속-산소)의 분율이 낮아, 코팅 과정에서 열역학적으로 유리한 배열보다는 무질서하게 정렬하기 때문인 것으로 생각된다[14]. 그러나 숙성 시간이 경과함에 따라 약하게 가지 친 전구체가 생성되며 (Fig. 3), 이러한 전구체는 박막 코팅과정에서 사슬간 상호 침투와 재배열을 가능하게 하여 상 생성 후 우선 배향율을 증가시키게 된다[17]. 그러나 숙성 시간이 임계치를 넘게 되면 3차원적인 망목 구조가 형성되어 코팅과정에서 사슬간 얽힘의 정도를 크게 할 것이다. 또한 숙성시간이 더 진행되면 입자형성이 이루어지고 입자 표면에서의 수소결합과 Ostwald 숙성과정에 의해 망목구조가 강화되면서 딕소트로피의 특성을 나타내게 된다(Fig. 2). 따라서 과도한 숙성의 경우에는 분자사슬이나 망목구조의 재배열이 어렵게 되어 우선 성장율이 감소하게 된다 (Fig. 5).

Fig. 6은 숙성기간에 따른 PMZN 박막의 미세구조 사진이다. 숙성 시간과 우선 배향성에 상관 없이 유사한 결정립 형태를 보여주고 있다. 이러한 결과는 우선 배향성의 변화가 코팅 sol의 특성(sol 내 전구체의 구조) 변화에 의한 것임[18]을 시사해 준다. 한편 숙성 기간이 짧은 경우에 보다 균일하고 치밀한 미세구조를 보여주고 있는데, 이는 짧은 숙성기간의 sol로부터 유도된 박막에서는 접성소결 단계에서 전구체 사슬의 재배열과 상호 침투가 용이하지만, 숙성기간이 길어져 단단한 3차원 망목구조가 형성된 sol로부터 유도된 박막에서는 이러한 재배열 과정이 어렵기 때문이다[17].

3.2. H_2O 농도 변화에 의한 박막의 우선 성장율 제어

3.2.1. Sol의 점탄성 특성 및 전구체의 구조

Fig. 7은 10일간 숙성된 PMZN sol의 점성 특성을 몇 가지 상이한 H_2O의 농도(즉 R_W 값)에 대해 도시한 것이다. H_2O의 농도에 무관하게 모두 의소성 특성을 보여주고 있으나, 반응매에서 H_2O의 농도가 증가함에 따라 점성은 증가함을 알 수 있다. Fig. 7에서 $R_W>2$에 대해서는 점도를 도시하지 않은 이유는 이미 앞 절에서 설명한 바와 같이 R_W가 2 이상이 되면 박막 코팅에 적합한 sol이 얻어지지 않기 때문이다.

첨가한 H_2O의 농도(R_W)에 따른 Porod 영역에서의

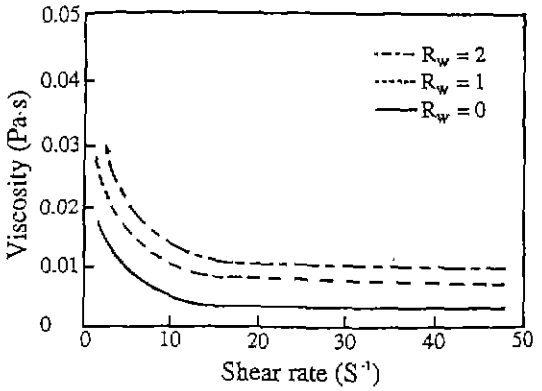

Fig. 7. Plots of viscosity vs. shear rate for PMZN sols aged for 10 days at three different H_2O concentrations.

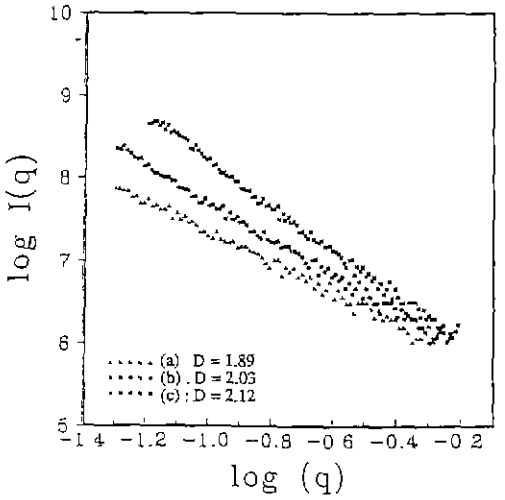

Fig. 8. Porod plots of PMZN sols prepared with various H_2O concentrations and subsequently aged for 10 days: (a) $R_W=0$, (b) $R_W=1$, and (c) $R_W=2$.

소각 X-선 산란 실험 결과(10일간 숙성된 sol)를 Fig. 8에 제시하였다. $R_W=0$일 때는 지수 D가 1.89로 전구체가 linear swollen polymer(D=1.67)와 이상적인 선형구조(random walk chain ; D=2.0)의 중간 상태로 존재함을 알 수 있다. $R_W=1$로 증가함에 따라 전형적인 random walk chain의 양태를 보여 주다가, $R_W=2$로 됨에 따라 전구체의 사슬에 가지 침(D=2.29)이 일어남을 알 수 있다[12]. 앞 절에서 제시된 논의와 Fig. 7 및 8에 제시된 결과를 근거로 판단할 때 R_W가 증가함에 따라 박막 상

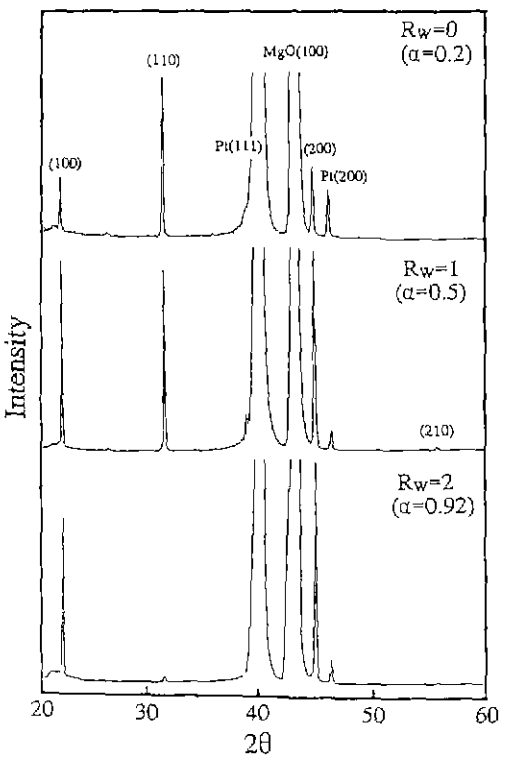

Fig. 9. XRD patterns of sol-gel-derived PMZN thin films fast-fired at 900℃ for 10 min. The PMZN sols were prepared with various H_2O concentrations ($R_W=0\sim2$) and subsequently aged for 10 days.

에서 페로브스카이트 결정립의 우선 배향율이 증가하리라 예상된다

3.2.2. 박막의 우선 배향 특성

첨가한 H_2O의 양에 따른 박막에서의 우선 배향 특성을 Fig. 9에 나타내었는데, H_2O의 양이 증가함에 따라 α 값이 증가함을 알 수 있으며, 이는 앞에서 예측한 바와 일치한다. 이러한 우선 배향 특성을 점탄성 특성 및 전구체 구조와 연관시켜 해석하면 다음과 같다. 즉, sol 내의 H_2O의 농도가 증가하면 전구체 사슬의 크기와 가지 치기의 정도가 증가하면서 점도가 증가하며, 이에 따라 박막의 우선배향성의 정도가 높아지게 된다[17,18]. 또한, H_2O의 농도가 동일할 때 DMF 용매의 첨가가 sol의 점성과 박막에서의 우선 배향성을 증가시킴을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상도 첨가한 DMF에 의한 전구체 사슬의 가지 치기의 증가와 전구체 분자 크기의 증가의 관점으로 해석될 수 있다.

4. 결 론

$Pb(Mg, Zn)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 박막에서 페로브스카이트 결정립의 우선 배향성이 sol 내에서 전구체의 사슬 구조에 크게 의존한다는 점에 착안하여 sol의 숙성 정도와 H_2O의 첨가량을 변화시킴으로써 박막의 우선 배향성을 제어하고자 하였다. (111) 면으로 우선 성장된 Pt 박막이 코팅된 MgO(100) 단결정 기판 위에 성장된 PMZN 박막의 경우 $R_W=2$, 숙성시간이 15일일 때 거의 완벽한 우선 배향성을 나타내었다. 소각 X-선 산란과 점성분석의 결과 sol 내에 생성된 전구체가 약하게 가지 친 사슬구조를 나타낼 때 상응하는 박막에서 페로브스카이트 결정립의 우선 배향율이 최대가 됨을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. S.M. Landin and W.A. Schulze, "Rapid Sintering of Stoichiometric Zinc-Modified Lead Magnesium Niobate," *J. Am. Ceram Soc.*, **73**(4), 913-18 (1990).
2. H.M. Jang, K.M. Lee, and S.R. Cho, "Mechanism of Formation of Perovskite Phase and Dielectric Properties of $Pb(Zn, Mg)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ Ceramics Prepared by Columbite Precursor Routes," *J. Am. Ceram Soc.*, Vol. 78 (1995), in press.
3. R.A. Hanel, "Dielectric Bolometer: A New Type of Thermal Radiation Detector," *J Opt. Soc. Am.*, **51**(2), 220-23 (1961).
4. R.W. Whatmore, "Pyroelectric Ceramics and Devices for Thermal Infrared Detection and Imaging," *Ferroelectrics*, **118**, 241-59 (1991).
5. R.W. Whatmore and A. Patel, "Ferroelectric Materials for Thermal IR Sensors: State-of-the-art and Perspectives," *Ferroelectrics*, **104**, 269-83 (1990).
6. D.A. Scribner, M.R. Kruer and J.M. Killiany, "Infrared Focal Plane Array Technology," *Proc. IEEE*, **79**(1), 66-85 (1991).
7. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull*, **17**, 1245-50 (1982).
8. L.F. Francis, Y.J. OH and D.A. Payne, "Sol-Gel Processing and Properties of Lead Magnesium Niobate Powders and Thin Layers," *J. Mater. Sci.*, **25**, 5007-13 (1990).
9. L.F. Francis and D.A. Payne, "Thin-layer Dielectrics in the $Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_3$ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(12), 3000-10 (1991).
10. K. Okuwada, S. NaKamura, M. Imai and K. Kakuno, "Perovskite Formation of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ Film by Sol-Gel Method," *Jpn J. Appl. Phys.*, **29**(6), 1153-56 (1990).
11. K. Okuwada, M. Imai and K. Kakuno, "Preparation of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Thin Film by Sol-Gel Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(7), L1271-73 (1987).
12. D.W. Schaefer, J.E. Martin, and K.D. Keefer, in Physics of Finely Divided Matter, eds. N. Bocarra and M. Daoud (Springer-Verlag, Berlin, 1985), pp. 31.
13. C.J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-Gel Science (Academic Press, 1990), pp. 184-191.
14. K. Kushida, K.R. Udayakumar, S.B. Krupanidhi and L.E. Cross, "Origin of Orientation in Sol-Gel-drived Lead Titanate Films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(5), 1345-48 (1993).
15. Joshua Pelleg, L.Z. Zerin and S. Lungo, "Reactive-sputter-deposited TiN Films on Glass Substrates," *Thin Solid Films*, **197**, 117-21 (1991).
16. H.M. Jang, S.H. Oh and J.H. Moon, "Thermodynamic Stability and Mechanisms of Formation and Decomposition of Perovskite $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Prepared by PbO Flux Method," *J. Am Ceram Soc.*, **75**(1), 82-88 (1992).
17. C.J. Brinker, A.J. Hurd, and K.J. Ward, "Fundamentals of Sol-Gel Thin-Film Formations"; Chapter 15 in Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. Edited by J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich. Wiley-Interscience, New York, 1988.
18. C. Chen, D.F. Ryder and W.A. Spurgeor, "Synthesis and Microstructure of Highly Oriented Lead Titanate Thin Films Prepared by a Sol-Gel Method," *J. Am. Ceram. Soc*, **72**(8), 1495-98 (1989).