Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 33, No. 6, pp. 465-470 November 2020
DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2020.33.6.465
ISSN 1226-7945(Print), 2288-3258(Online)

스핀-코팅법으로 제작한 $K(Ta,Nb)O_3/Pb(Zr,Ti)O_3$ 이종층 박막의 전기 열량 효과

양영민[1], 육지수[2], 김지원[3], 이삼행[3,4], 박주석[4], 김영곤[5], 이성갑[3]

[1] 우송대학교 철도공학과
[2] ㈜바이오덴
[3] 경상대학교 나노신소재융합공학과 공학연구원
[4] 한국세라믹기술원 기업지원본부 기업성장지원센터
[5] 조선이공대학교 전자과

Electrocaloric Effect in Heterolayered $K(Ta,Nb)O_3/Pb(Zr,Ti)O_3$ Thin Films Fabricated by Spin-Coating Method

Young-Min Yang[1], Ji-Soo Yuk[2], Ji-Won Kim[3], Sam-Haeng Yi[3,4], Joo-Seok Park[4], Young-Gon Kim[5], and Sung-Gap Lee[3]

[1] Department of Railroad Engineering, Woosong University, Daejeon 34606, Korea
[2] Bioden Co., Gwangju 12798, Korea
[3] Department of Materials Engineering and Covergence Technology, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea
[4] Business Cooperation Center, Business Support Division, Korea Ceramic Engineering and Technology (KICET), Jinju 52851, Korea
[5] Department of Electronics, Chosun College of Science and Technology, Gwangju 61453, Korea

(Received September 14, 2020; Revised September 16, 2020; Accepted September 17, 2020)

Abstract: Heterolayered $K(Ta,Nb)O_3/Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films on $Pt/Ti/SiO_2/Si$ substrates were prepared by a sol-gel process and spin-coating method. The structural and electrical properties were measured to investigate the possibility of application as an electrocaloric effect device. All specimens exhibited dense and uniform cross-sectional structures without pores, and the average thickness of the specimen coated six times was approximately 394 nm. Curie temperatures were observed at 5℃ or less in type-Ⅰ and 10℃ in type-Ⅱ specimens, respectively. Type-Ⅱ specimens coated 6 times showed a relative dielectric constant of 758 and remanent polarization of 9.71 $\mu C/cm_2$ at room temperature. The maximum electrocaloric effect occurred between 20 and 25℃, slightly higher than their Curie temperature, and the electrocaloric property (ΔT) of the type-Ⅱ specimens coated 6 times was approximately 1.2℃ at room temperature.

Keywords: Heterolayered, Electrocaloric effect, Sol-gel, Screen printing, Hysteresis

1. 서 론

강유전성 물질에 대해 단열상태에서 전계를 인가하면 쌍극자 능률이 회전함에 따라 물질내의 엔트로피와 온도가 변화하는 전기열량효과(electrocaloric effect)를 나타낸다 [1]. 전기열량효과는 전자기 소자 및 부품의 냉각소자로의 응용이 기대되고 있으며, 특히 벌크 또는 박막을 이용하여 소형으로 제작 가능하며, 인가 전계에 대한 에너지 효율이 높고, 프레온가스 등과 같은 냉매를 사용하지 않아 자연 친화적이라는 장점을 가지고 있다. 전기열량효과를 나타내는 온도 변화(ΔT)

✉ **Sung-Gap Lee; lsgap@gnu.ac.kr**

Copyright ©2020 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 식 (1)을 이용하여 계산할 수 있다 [2].

$$\Delta T = -\frac{1}{C\rho}\int_{E_1}^{E_2} T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \quad (1)$$

여기서, C는 물질의 비열이며, ρ는 밀도, E_1과 E_2는 각각 인가한 전계의 세기, 그리고 $(\frac{\partial P}{\partial T})$는 온도에 따른 분극의 변화를 나타낸 것이다. 2006년 A. S. Mischenko 등 [3]에 의해 $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ 박막에서 거대 단열 온도변화 특성이 보고 된 후, 전기열량소자에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 그러나 우수한 전기열량효과는 강유전상에서 상유전상으로 천이하는 큐리온도 부근에서 나타내기 때문에, 비교적 높은 상전이온도 특성을 갖는 PZT계 물질을 실용소자로 응용하기에는 많은 어려움이 있었다.

페로브스카이트 결정구조를 갖는 $K(Ta_{1-x}Nb_x)O_3$ (KTN) 물질은 Ta와 Nb의 조성 변화에 따라 상유전상에서 강유전상으로 변화하는 큐리온도가 변화하며, 상유전성 입방정계 결정구조를 갖는 $KTaO_3$ 물질과 강유전성 정방정계 결정구조를 갖는 $KNbO_3$ 물질이 모든 조성에 대해 고용체를 형성하는 특성을 가지고 있다 [4]. 많은 연구자들은 우수한 구조적・전기적 특성을 갖는 KTN 물질을 이용하여 Ta와 Nb의 조성 변화에 따른 전기광학효과 및 고주파영역에서의 강유전특성에 대해 연구보고를 하였으며 [5,6], 최근에는 실온부근으로 큐리온도를 제어할 수 있는 특성을 이용하여 전기열량효과에 대한 연구도 보고되고 있다 [7].

우리는 선행 연구에서, 조성과 결정구조가 다른 물질을 상호 교대로 적층시킨 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3/Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 이종층 박막의 구조적・전기적 특성을 조사하였으며, 하부층이 상부층의 결정화에 영향을 미침에 따라 이종층 박막의 전기적 특성이 향상되는 것을 관찰하였다 [8]. 본 연구에서는, 상온부근에서 상전이 온도를 가지며, 구조적・전기적 특성이 우수한 강유전성 박막을 제작하기 위해 각각 $K(Ta,Nb)O_3$와 $Pb(Zr,Ti)O_3$를 상호 교대로 반복하여 적층시킨 KTN/PZT 이종층 박막을 제작하였으며, 전기열량소자로의 응용 가능성을 고찰하기 위해 구조적・전기적 특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 솔-젤법으로 Ta-ethoxide ($C_{10}H_{25}TaO_5$), Nb-ethoxide ($C_{10}H_{25}NbO_5$) 그리고 K-ethoxide ($KOCH_2CH_3$) 시료를 이용하여 KTN (60/40) 전구체 용액을, Zr n-propoxide [$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$], Ti iso-propoxide [$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$] 그리고 Pb acetate tri-hydrate [$Pb(CH_3CO_2)_2\ 3H_20$] 시료를 이용하여 PZT(95/5) 전구체 용액을 합성하였다. 본 연구에 사용된 ethoxide 시료는 습도와 CO_2에 민감한 영향을 받기 때문에 모든 실험 과정은 dry N_2 가스 분위기의 글로브 박스 내에서 표준 Schlenk 기술에 따라 수행하였다. KTN과 PZT 전구체 용액 제조는 본 연구의 선행 실험과 유사하게 진행되었다 [9]. KTN/PZT 이종층 박막은 Pt/Ti/SiO_2/Si 기판 위에 스핀 코팅법으로 제작하였으며, 기판위에 KTN 박막을 코팅한 경우와 PZT 박막을 코팅한 경우의 두 가지 형태로 제작하였다. KTN을 먼저 코팅시킨 type-Ⅰ의 경우, KTN (60/40) 전구체 용액을 기판에 코팅한 후, 200℃에서 5분간 건조, 400℃에서 10분간 열분해를 하였으며, 이렇게 얻어진 박막위에 PZT (95/5) 용액을 동일한 조건에서 건조와 열처리를 하였다. 이러한 과정을 총 6회 반복하여 KTN/PZT 이종층 박막을 제작하였다. Type-Ⅱ의 경우는, 기판에 PZT (95/5) 전구체 용액을 코팅한 후 type-Ⅰ과 동일한 조건에서 건조와 열처리를 행하였으며, 이렇게 얻어진 박막위에 KTN (60/40) 용액을 코팅한 후 동일한 조건에서 건조와 열처리를 하였으며, 이러한 과정을 총 6회 반복하였다. 이와 같이 제작한 KTN/PZT 이종층 박막의 소결온도와 시간은 각각 750℃, 1시간이었다. 그림 1은 type-Ⅰ과 type-Ⅱ KTN/PZT 이종층 박막의 단면 모식도를 나타낸 것이다. KTN/PZT 이종층 박막의 구조적 특성을 관찰하기 위해 X-선 회절 분석과 미세구조를 관찰하였으며, 실온에서 전기열량소자로의 응용 가능성을 알아보기 위해 박막 강유전체 테스터(RT-66B, Radiant Tech., Inc. USA)를 이용하여 온도와 인가전계에 따른 P-E (polarization-electric field) 이력 특성을 관찰하였다.

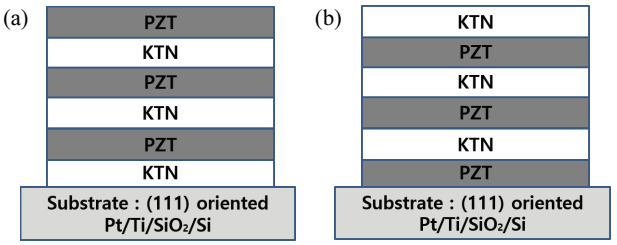

Fig. 1. Cross-sectional structures of heterolayered KTN/PZT thin films of (a) type-Ⅰ and (b) type-Ⅱ.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 type-Ⅰ KTN/PZT 이종층 박막의 코팅횟수에 따른 X-선 회절모양을 나타낸 것이다. Type-Ⅰ과 type-Ⅱ의 X-선 회절 모양은 동일한 경향을 나타내었으며, 모든 시편에서 우선 배향성이 없는 다결정성의 결정구조를 나타내었다. 상부 표면이 KTN 박막인 3, 5회 코팅한 시편의 경우, KTN 회절 피크 강도가 지배적이었으며, 상부 표면이 PZT 박막인 4, 6회 코팅한 시편의 경우 PZT 회절 피크 강도가 지배적인 경향을 나타내었다. 6회 코팅한 박막의 경우 KTN상과 PZT상의 피크가 거의 동등하게 관찰되는 것으로 보아 코팅회수가 증가함에 따라 하부층이 상부층의 결정화에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

그림 3과 4는 type-Ⅰ KTN/PZT 이종층 박막의 코팅횟수에 따른 표면과 단면 미세구조를 나타낸 것이다. 상부 표면이 KTN 박막인 3, 5회 코팅한 시편 3(a), (c)의 경우 표면에 크고, 작은 기공이 관찰되었으며, 이는 시편 소결시 K-이온의 휘발에 기인한 것으로 판단된다. 그러나 상부 표면이 PZT 박막인 4, 6회 코팅한 시편 3(b), (d)의 경우 기공이 없는 치밀한 표면구조를 나타내었다. 4회 코팅한 그림 3(b)의 경우 검은 부분은 하부의 KTN 박막의 거대 기공에 의한 요철 구조를 나타낸 것이며, 5회 코팅한 시편 3(c)의 경우 거대 기공은 급격히 감소하였으며, 이는 하부의 PZT 박막이 상부 KTN 박막의 결정화에 seed layer로 작용하였기 때문으로 판단된다 [10]. 모든 시편의 내부에는 기공이 없는 치밀하고 균일한 단면구조를 나타내었으며, KTN/PZT 이종층 박막의 계면은 관찰할 수 없었으며, 이는 동일한 페로브스카이트 결정구조와 이온 간의 확산 등에 의해 계면 간의 이질성이 감소하였기 때문으로 판단된다. 6회 코팅한 시편의 평균 두께는 약 394 nm이었다.

그림 5는 KTN/PZT 이종층 박막의 코팅횟수에 따른 유전상수를 나타낸 것이며, 모든 시편에서 온도가 증가함에 따라 유전상수는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 최대 유전상수를 나타내는 상전이온도는 type-Ⅰ 시편의 경우 5℃ 이하에서, 그리고 type-Ⅱ 시편의 경우 10℃에서 관찰되었다. 벌크 KTN (60/40)과 PZT (95/5) 시편의 상전이 온도는 각각 29℃, 222℃이다. 그러나 본 연구에서 제작한 KTN/PZT 이종층 박막의 상전이온도는 10℃ 이하에서 관찰되었으며, 이는 KTN과 PZT 박막의 계면에서 각 이온의 확산에 따른 계면층의 형성 또는 격자 부정합에 의한 초격자구조를 갖는 이차상의 형성으로 인해 상전이온도가 감소한 것으로 사료된다 [10]. 그리고 type-Ⅱ 박막에서 type-Ⅰ 박막보다 약간 높은 온도에서 상전이온도 및 상온에서

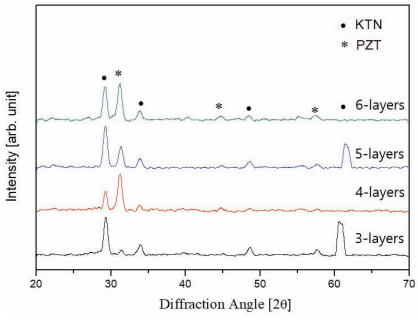

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of type-Ⅰ heterolayered KTN/PZT thin films with variation of coating numbers.

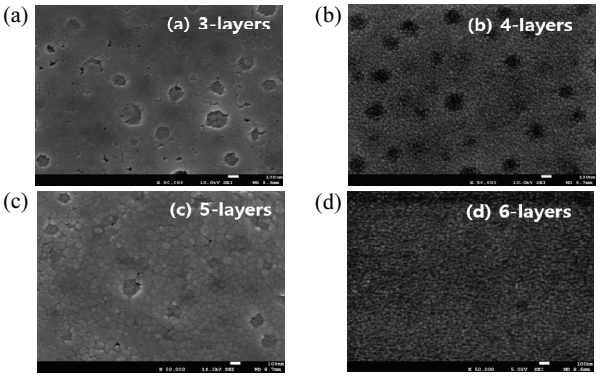

Fig. 3. Surface microstructures of type-Ⅰ heterolayered KTN/PZT thin films with variation of coating numbers.

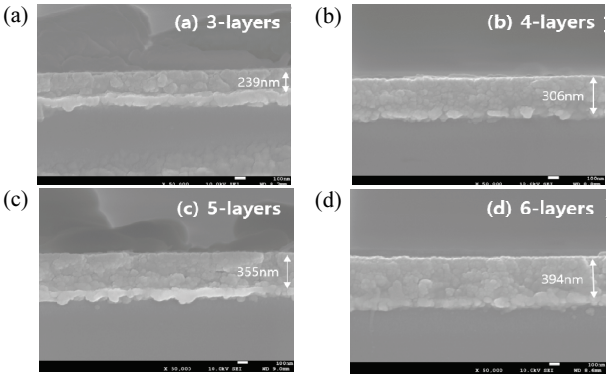

Fig. 4. Cross-sectional microstructures of type-Ⅰ heterolayered KTN/PZT thin films with variation of coating numbers.

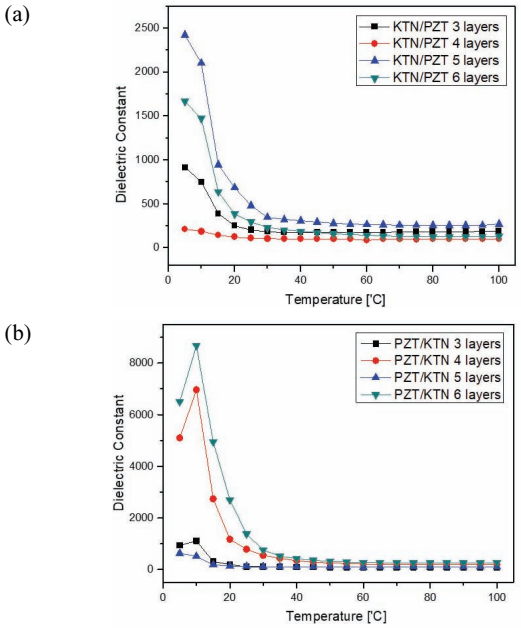

Fig. 5. Dielectric constant of heterolayered KTN/PZT thin films with variation of coating numbers: (a) type-Ⅰ and (b) type-Ⅱ.

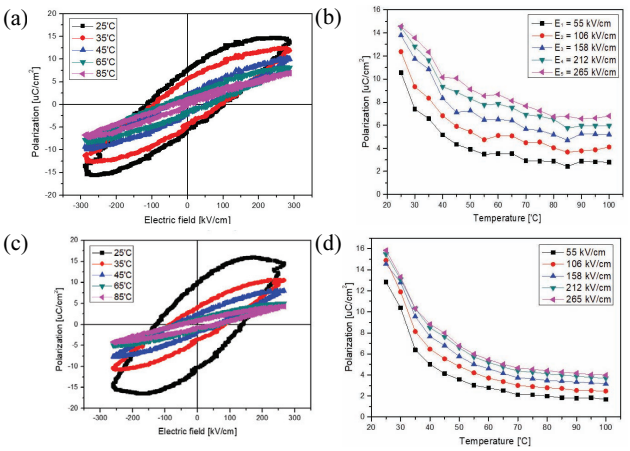

Fig. 6. P-E hysteresis loop and remanent polarization of 6-coated heterolayered KTN/PZT thin films: (a), (b) type-Ⅰ and (c), (d) type-Ⅱ.

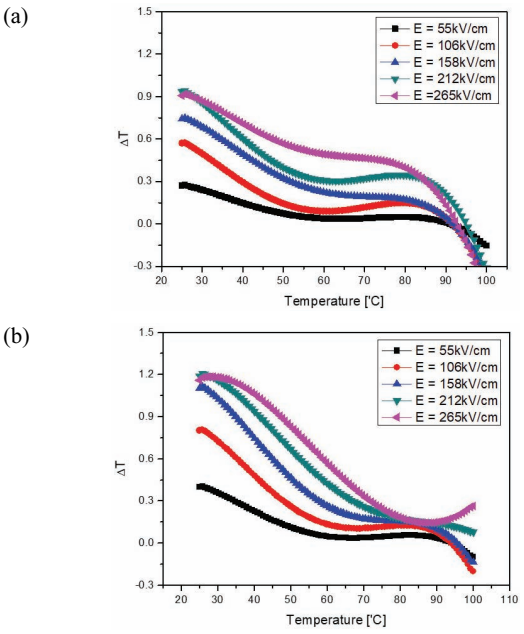

Fig. 7. Electrocaloric effects of 6-coated heterolayered KTN/PZT thin films: (a) type-Ⅰ and (b) type-Ⅱ.

높은 유전상수 특성이 관찰되었다. 이는 Si 기판의 하부전극 Pt (a = 3.912 nm)와 PZT 박막(a = b = 3.9615 nm, c = 4.0725 nm)과의 격자 부정합성이 KTN (a = 3.993 nm, c = 4.020 nm) 박막보다 작기 때문에 type-Ⅱ 이종층 박막의 결정 배향성이 증대하였기 때문으로 사료된다 [11]. KTN/PZT 이종층 박막의 유전특성은 상부전극 아래에 위치한 시편의 전기적 특성에 크게 의존하는 경향을 관찰하였다. Type-Ⅱ의 6회 코팅한 시편의 20℃에서 유전상수는 785의 우수한 특성을 나타내었다.

그림 6은 6회 코팅한 type-Ⅰ과 type-Ⅱ 시편의 온도에 따른 분극-전계(P-E) 이력곡선과 온도에 따른 잔류분극의 의존성을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 전형적인 강유전성 이력특성을 나타내었으며, 온도가 증가함에 따라 잔류분극 및 항전계 특성이 급격히 감소하는 특성은, 유전특성에서 고찰한 바와 같이, 상전이온도인 큐리온도가가 실온 이하에 분포하였기 때문으로 사료된다. 또한 외부 인가전계가 증가함에 따라 잔류분극은 증가하였으며, 이는 인가전계에 의해 결정 내 쌍극자 이온의 변위가 증가하기 때문으로 사료된다 [12]. Type-Ⅰ과 type-Ⅱ의 시편의 25℃에서 잔류분극은 각각 7.63 μC/cm^2, 9.71 μC/cm^{2}의 특성을 나타내었으며, 단일 조성의 벌크 PZT(95/5) 시편의 30 μC/cm^{2}보다는 작지만, KTN (65/35) 시편의 2.8 μC/cm^{2}보다는 우수한 특성을 나타내었다 [13,14].

그림 7은 6회 코팅한 type-Ⅰ과 type-Ⅱ 시편의 온도와 인가전계에 따른 전기열량특성을 나타낸 것이며, 식 (1)을 이용하여 계산하였다. 이때 사용된 KTN과 PZT 물질의 비열과 밀도는 각각 303.15 J/kgK, 6.231 g/cm^3 그리고 527 J/kgK, 8.0 g/cm^{3}이었다 [15]. 온도가 증가함에 따라 잔류분극의 감소에 의해 전기열량

효과는 감소하는 경향을 나타내었다. 최대 전기열량특성을 나타내는 온도는 상전이온도보다 높은 약 20~25℃에서 발생하였으며, 이는 KTN/PZT 이종층 박막의 확산형 상전이 특성과 함께 상전이온도보다 조금 높은 온도에서 강유전상과 상유전상의 공존 및 온도와 전계인가에 의한 쌍극자의 스위칭이 비교적 용이하게 발생하기 때문으로 판단된다. 6회 코팅한 type-Ⅱ KTN/PZT 이종층 박막의 실온에서의 전기열량특성은 약 1.2℃이었다. 향후 박막 이력특성 측정 시 인가 전계의 증가 및 측정온도를 상온 이하의 저온영역으로 확대시키는 추가적 연구를 수행한다면 본 KTN/PZT 이종층 박막을 이용하여 냉각소자로의 응용이 가능할 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 상온부근에서 상전이 온도를 가지며, 구조적·전기적 특성이 우수한 강유전성 박막을 제작하기 위해 각각 KTN (60/40)과 PZT (95/5) 박막을 상호 교대로 반복하여 적층시킨 KTN/PZT 이종층 박막을 제작하였다. 모든 시편에서 우선 배향성이 없는 다결정성의 결정구조를 나타내었으며, 코팅회수가 증가함에 따라 하부층이 상부층의 결정화에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 순수한 벌크 KTN (60/40)과 PZT (95/5) 시편의 상전이온도는 각각 29℃, 222℃이다. 그러나 본 연구에서 제작한 KTN/PZT 이종층 박막의 상전이온도는 10℃ 이하에서 관찰되었으며, 이는 KTN과 PZT 박막의 계면에서 각 이온의 확산에 따른 계면층의 형성 또는 격자 부정합에 의한 초격자구조를 갖는 이차상의 형성으로 인해 상전이온도가 감소한 것으로 사료된다. 모든 시편에서 전형적인 강유전성 이력특성을 나타내었으며, 외부 인가전계가 증가함에 따라 결정 내 쌍극자 이온 변위가 증가하여 잔류분극이 증가하는 경향을 나타내었다. 최대 전기열량특성을 나타내는 온도는 상전이온도보다 약간 높은 온도에서 관찰되었으며, 이는 KTN/PZT 이종층 박막의 확산형 상전이 특성과 함께 상전이온도 부근에서 강유전상과 상유전상의 공존 및 온도와 전계인가에 의한 쌍극자의 스위칭이 비교적 용이하게 발생하기 때문으로 판단되며, 향후 추가적 연구를 통해 실용소자로의 응용이 가능할 것으로 기대된다.

ORCID

Sung-Gap Lee https://orcid.org/0000-0002-3216-0311

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 지역대학 우수과학자 지원사업(과제번호: 2017R1D1A3B03032164, 강유전성 이종층 박막의 초격자 제어를 이용한 거대 전기열량특성 연구)으로부터 지원받아 수행되었습니다.

REFERENCES

[1] B. Neese, B. Chu, S. G. Lu, Y. Wang, E. Furman, and Q. M. Zhang, *Science*, **321**, 821 (2008). [DOI: https://doi.org/10.1126/science.1159655]

[2] W. Geng, Y. Liu, X. Meng, L. Bellaiche, J. F. Scott, B. Dkhil, and A. Jiang, *Adv. Mater.*, **27**, 3165 (2015). [DOI: https://doi.org/10.1002/adma.201501100]

[3] A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, and N. D. Mathur, *Science*, **311**, 1270 (2006). [DOI: https://doi.org/10.1126/science.1123811]

[4] A. Nazeri and M. Kahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2125 (1992). [DOI: https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04474.x]

[5] F. S. Chen, J. E. Geusic, S. K. Kurtz, J. G. Skinner, and S. H. Wemple, *J. Appl. Phys.*, **37**, 388 (1966). [DOI: https://doi.org/10.1063/1.1707846]

[6] A. G. Moussavou, S. Députier, V. Bouquet, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, R. Sauleau, and K. Mahdjoubi, *Ferroelectrics*, **362**, 137 (2008). [DOI: https://doi.org/10.1080/00150190802007143]

[7] H. Maiwa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 10TB09 (2016). [DOI: https://doi.org/10.7567/jjap.55.10tb09]

[8] K. T. Kim, C. I. Kim, and S. G. Lee, *Microelectron. Eng.*, **66**, 662 (2003). [DOI: https://doi.org/10.1016/S0167-9317(02)00980-2]

[9] M. S. Kwon, S. G. Lee, K. M. Kim, and Y. G. Kim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **20**, 558 (2019). [DOI: https://doi.org/10.1007/s42341-019-00150-6]

[10] N. D. Quan, N. V. Hong, T. Q. Toan, and V. N. Hung, *Eur. Phys. J. B*, **91**, 316 (2018). [DOI: https://doi.org/10.1140/epjb/e2018-90503-0]

[11] W. Yang, Z. Zhou, B. Yang, Y. Jiang, H. Tian, D. Gong, H. Sun, and W. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 7221 (2011). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.094]

[12] S. Cho, J. H. Yoo, and Y. H. Jeong, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **20**, 328 (2019). [DOI: https://doi.org/10.1007/s42341-019-00115-9]

[13] H. Nie, Y. Yu, Y. Liu, H. He, G. Wang, and X. Dong, *J. Am. Ceram. Soc.*, **100**, 5693 (2017). [DOI: https://doi.org/10.1111/jace.15097]

[14] S. Wang, Z. Li, D. Zhang, G. Zhang, J. Sun, and P. Zheng, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **17**, 159 (2000). [DOI: https://doi.

org/10.1023/A:1008751603090]

[15] X. P. Wang, J. Y. Wang, H. J. Zhang, Y. G. Yu, J. Wu, W. L. Gao, and R. I. Boughton, *J. Appl. Phys*., **103**, 033513 (2008). [DOI: https://doi.org/10.1063/1.2838221]