



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월15일

(11) 등록번호 10-2156117

(24) 등록일자 2020년09월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $H01F\ 1/047$ (2006.01) $C22C\ 1/05$ (2006.01)
 $C22C\ 29/12$ (2006.01)

(52) CPC특허분류
 $H01F\ 1/047$ (2013.01)
 $C22C\ 1/051$ (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0074246

(22) 출원일자 2019년06월21일

심사청구일자 2019년06월21일

(56) 선행기술조사문헌

비특허문헌1

비특허문헌2

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

조옥

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

조재현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 14 항

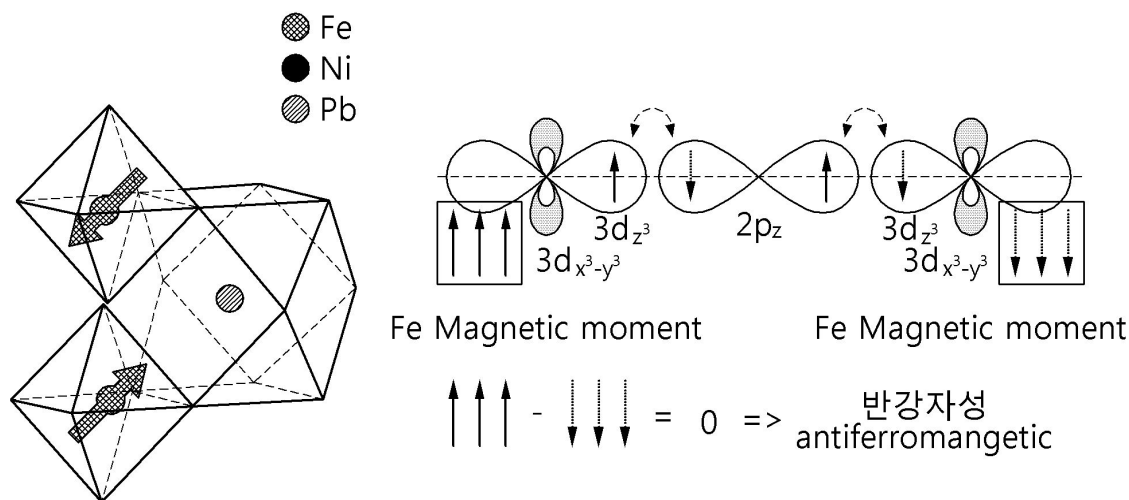
심사관 : 장영주

(54) 발명의 명칭 상온 다강성 물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 전자장치

(57) 요약

본 발명은, 상온 다강성 물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 전자장치에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면에 따른 상온 다강성 물질은, ABO_3 로 표시되는 페로브스카이트 구조를 가지는 일반식 $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 조성물을 주성분으로 하고, B 사이트를 구성하는 $Fe_{1/2}Nb_{1/2}$ 의 적어도 일부가 자기 모멘트(magnetic moment)를 포함하는 원소로 치환된 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C22C 29/12 (2013.01)

C22C 2202/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711086518
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	해외우수기관유치(R&D)
연구과제명	유니스트-헬름홀츠 울리히 미래 에너지 혁신 연구 센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711077870
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	초교환 상호작용 튜닝을 통한 균질상 자기전기결합 뉴로모픽 소자용 소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2018.12.01 ~ 2019.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

ABO₃로 표시되는 페로브스카이트 구조를 가지는 PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃에서,

B 사이트를 구성하는 상기 Fe_{1/2}Nb_{1/2}의 적어도 일부가 자기 모멘트(magnetic moment)를 포함하는 원소로 치환된 것인, 상온 다강성 물질로서,

상기 자기 모멘트를 포함하는 원소가 상기 ABO₃로 표시되는 페로브스카이트 구조의 B 사이트의 물질을 치환함으로써, 비대칭 180도 초교환 상호 작용을 유도하는 것이거나,

상기 자기 모멘트를 포함하는 원소가 상기 ABO₃로 표시되는 페로브스카이트 구조의 B 사이트의 물질을 치환함으로써, 반강자성(antiferromagnetic)이 강자성(ferromagnetic)으로 변경되는 것이거나,

상기 상온 다강성 물질은 PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃에 비하여 높은 포화자화와 높은 자기 전기 계수를 가지는 것인,

상온 다강성 물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 자기 모멘트를 포함하는 원소는, 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 라듐(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 간돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀름(Ho) 및 에르븀(Er)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

상온 다강성 물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 자기 모멘트를 포함하는 원소는, 상기 ABO₃로 표시되는 페로브스카이트 구조의 B 사이트의 물질을 0.01 몰 내지 0.2 몰 치환하는 것인,

상온 다강성 물질.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 상온 다강성 물질은 단일상(single phase)으로 구성된 것인,

상은 다강성 물질.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 상온 다강성 물질은 강자성 및 강유전성을 모두 가지는 것인,

상은 다강성 물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 상온 다강성 물질은, 분극이 5 nC/cm^2 이상이고, 항전계가 200 V/cm 이상이고, 포화 자화가 0.1 emu/g 이상이고, 보자력이 500 mOe 이상인 것인,

상은 다강성 물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 상온 다강성 물질은 압전성을 가지는 것이고,

상기 상온 다강성 물질의 압전상수($d33$)는 5 pC/N 내지 200 pC/N 인 것인,

상은 다강성 물질.

청구항 11

납 산화물, 철 산화물, 니오븀 및 자기 모멘트(magnetic moment)를 포함하는 원소의 산화물을 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계;

상기 혼합물을 하소하는 단계; 및

상기 하소된 혼합물을 소결하는 단계;

를 포함하고,

ABO_3 로 표시되는 페로브스카이트 구조를 가지는 $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ 에서,

B 사이트를 구성하는 상기 $\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}$ 의 적어도 일부가 상기 자기 모멘트를 포함하는 원소로 치환된 것인, 상온 다강성 물질의 제조 방법으로서,

상기 자기 모멘트를 포함하는 원소가 상기 ABO_3 로 표시되는 페로브스카이트 구조의 B 사이트의 물질을 치환함으로써, 비대칭 180도 초교환 상호 작용을 유도하는 것이거나,

상기 자기 모멘트를 포함하는 원소가 상기 ABO_3 로 표시되는 페로브스카이트 구조의 B 사이트의 물질을 치환함으로써, 반강자성(antiferromagnetic)이 강자성(ferromagnetic)으로 변경되는 것이거나,

상기 상온 다강성 물질은 $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ 에 비하여 높은 포화자화와 높은 자기 전기 계수를 가지는 것인,

상은 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 혼합물을 준비하는 단계와 상기 혼합물을 하소하는 단계 사이에,
상기 혼합물을 제1 불밀링하는 단계;
를 더 포함하고,
상기 혼합물을 하소하는 단계와 상기 하소된 혼합물을 소결하는 단계 사이에,
상기 혼합물을 제2 불밀링하는 단계;
를 더 포함하는,
상은 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,
상기 하소된 혼합물을 소결하는 단계를 수행하기 이전에,
상기 혼합물을 가압 성형하여 펠렛을 형성하는 단계;
를 더 포함하는,
상은 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,
상기 하소하는 단계는, 600 °C 내지 900 °C 범위의 온도에서, 1 시간 내지 6 시간 동안 수행되고,
상기 소결하는 단계는, 900 °C 내지 1200 °C 범위의 온도에서, 1 시간 내지 6 시간 동안 수행되는 것이고,
상기 하소하는 단계 및 상기 소결하는 단계는
공기 분위기 또는 불활성 분위기에서 수행되는 것인,
상은 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,
상기 납 산화물은 PbO를 포함하고, 상기 철 산화물은 Fe_2O_3 를 포함하고, 상기 니오븀 산화물은 Nb_2O_5 를 포함하는
것인,
상은 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 자기 모멘트를 포함하는 원소는, 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 라듐(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 간돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho) 및 에르븀(Er)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 산화물을 포함하는 것인, 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제3항, 제6항, 제8항 내지 제10항 중 어느 한 항의 상온 다강성 물질을 포함하고, 스핀트로닉 장치, 초고속 정보 저장 장치, 마그네틱-일렉트릭 센서, 마그네틱 센서, 일렉트릭 센서, 광전자 장치, 마이크로웨이브 전자 장치 또는 트랜스듀서인,

전자장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 상온 다강성 물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 전자장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다강성(multiferroicity) 물질은 강자성(ferromagnetic), 강유전성(ferroelectric), 및 강탄성(ferroelasticity) 중에 적어도 두 가지 특성을 결합하여 가지는 것으로 정의될 수 있다. 이러한 다강성 물질은 자기전기(magnetoelectric) 결합(coupling)에 기초하여 완전히 새로운 응용처에 대한 잠재력이 높으므로, 최근에 심도 깊은 연구가 진행 중이다. 또한, 상온에서 작동되는 강유전성 및 강자성을 가지는 단일상 다강성 물질은 전 세계적으로 심도 깊게 연구 중이며, 고효율과 고밀도를 가지는 차세대 메모리 장치에 응용될 수 있고, 또한 완전히 새로운 장치 등에 응용될 것으로 기대된다.

[0003] 그럼에도 불구하고, 아직까지는 전자 장치에 대한 응용을 위하여, 상온에서의 강유전성 및 강자성을 가지는 다강성 물질을 단일상의 벌크 물질로 구현하지 못하고 있다. 또한, 최신의 기술에서는, 상온 다강성 물질은 대부분 강유전성 및 반강자성을 가지는 $\text{BiFeO}_3(\text{BFO})$ 또는 박막형 페리자성체 물질들에 국한되어 있다. 상기 $\text{BiFeO}_3(\text{BFO})$ 가 반강자성을 가짐에도 불구하고, 상온 단일상 다강체로서 사용될 수 있는 가능성을 가지기는 하지 만, 최근 연구 결과에 의하면 목표 수준에는 아직 도달하지 못하고 있다. 즉, 상기 BFO는 매우 높은 전기 저항을 가지는 벌크 형상으로 적절하게 합성되지 못하고 있다. 이러한 다강성 물질들을 현실적으로 구현하여 응용하기 위하여는, 반강자성 등과 같은 매우 약한 자성 특성들, 상대적으로 낮은 자기전기 결합, 강유전성의 손실 등이 극복될 필요가 있다. 또한, 다강성 물질이 단일상을 가지면서 동시에 벌크 형상으로 형성하는 것은 상업적 응용에 보다 더 중요한 점이지만 아직 구현되지 못하는 실정이다.

[0004] 벌크형 다강성 물질들은 일반적으로 강한 교환 상호작용에 의하여 반강자성 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 이러한 반강자성 특성을 극복하기 위하여, 최근 연구는 존재하는 다강체 물질들을 조작하는 것에 초점을 두고 있다. 예를 들어, 고유의 반강자성이 변형되도록 힘을 인가하는 방법이 있으며, 예를 들어, 비스듬한 반강자성을 가지게 하거나, 페리 자성으로 변형하거나, 비고유성 강유전성으로 변형하여 유용한 자력을 전달시키는 방법 등이 있다. 이러한 시도들은 개념적으로는 타당할 수 있으나, 벌크 물질들에 대하여 적용할 수 있는 지는 의문이 있다.

[0005] 자기전기 특성을 가지는 다강성 물질들에 대한 새로운 돌파구를 찾기 위하여 전체 자성이 변위 가능한 강유전성들 내에서 유도되기 위한 조성 설계가 제안될 수 있다. 예를 들어, 강유전성이 활성화되기 위하여는, 높은 수준의 전기 절연이 필요하고, 반전 대칭이 없어야 하는 등의 요구사항들이 있다. 상기 BFO의 경우에는 B 위치 이온들 중에서의 반평행 스핀 구성으로부터 반강자성이 기원하게 된다. 이와 유사한 특성이 전형적인 강자성 물질들에서 발견되었고, 예를 들어, 역스피넬 구조를 가지는 니켈 페라이트(NiFe_2O_4 , NFO)이다. 정확하게 말하면, 상기 니켈 페라이트는 역스피넬 구조를 가지는 페리자성 절연체이다. 그럼에도 불구하고, 상기 니켈 페라이트는 주위 온도들에서 연성 강자성으로 분류된다. 그 이유는 약 570 °C의 상당히 높은 큐리 온도를 가지고,

상온에서 우수한 자성 특성들을 가지기 때문이다. 이러한 관점에서, 상기 니켈 페라이트는 강자성 물질로 지칭되기도 하며, 따라서 상온 다강성 물질로 응용될 수 있다. 상기 니켈 페라이트는 입방체의 밀집 산화물이다. 따라서, 산소 팔면체는 6 개의 이웃 팔면체 산소 팔면체들과 구석을 공유하고, 8 개의 인접한 산소 사면체들과 표면을 공유한다. 이는 각각의 산소 팔면체의 혼란이 높은 수준의 국부적인 대칭성 비 입방체 왜곡을 야기함을 의미하고, 반전 대칭에서 국부적인 파괴를 포함할 수 있다. 상기 니켈 페라이트에서, 8면체 위치들의 중간에 위치하는 Fe^{3+} 이온들로부터의 스핀 모멘트는 4면체 위치들에 위치하는 Fe^{3+} 이온들, 즉 반강자성 구성의 스핀 모멘트와 동일한 양이므로, 완전히 무효화된다. 그럼에도 불구하고, 상기 니켈 페라이트는 추가적인 강자성적 활성화 원소, 즉, 8면체 위치의 다른 중간에 위치하는 Ni^{2+} 에 의하여 강자성을 가지며, 보다 정확하게는 페리 자성을 가진다. Ni^{2+} 와 같은 강자성 활성화 원소들을 추가로 도입하는 등과 같은 조성 설계에 의하여 상기 BFO와 같은 변위 가능한 강유전성들 내로 강자성(또는 페리 자성)이 유도될 수 있는 가능성이 높다. 그러나, 상기 BFO 물질은 현재까지는 충분히 높은 전기 저항을 가지는 벌크 형상으로 형성하기는 매우 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 상온에서 강유전 특성이 유지되면서 강자성 특성이 유도되는, 상온 다강성 물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 전자장치를 제공한다.
- [0007] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 측면에 따른 상온 다강성 물질은, ABO_3 로 표시되는 페로브스카이트 구조를 가지는 일반식 $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ 조성물을 주성분으로 하고, B 사이트를 구성하는 $\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}$ 의 적어도 일부가 자기 모멘트(magnetic moment)를 포함하는 원소로 치환된 것이다.
- [0009] 일 실시형태에 있어서, 상기 자기 모멘트를 포함하는 원소는, 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 라듐(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 간돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho) 및 에르븀(Er)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0010] 일 실시형태에 있어서, 상기 자기 모멘트를 포함하는 원소는, 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조의 B 사이트의 물질을 0.01 몰 내지 0.2 몰 치환하는 것일 수 있다.
- [0011] 일 실시형태에 있어서, 상기 자기 모멘트를 포함하는 원소가 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조의 B 사이트의 물질을 치환함으로써, 비대칭 180도 초교환 상호 작용을 90도 상호작용으로 변경하는 것일 수 있다.
- [0012] 일 실시형태에 있어서, 상기 자기 모멘트를 포함하는 원소가 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조의 B 사이트의 물질을 치환함으로써, 반강자성(antiferromagnetic)이 강자성(ferromagnetic)으로 변경되는 것일 수 있다.
- [0013] 일 실시형태에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 단일상(single phase)으로 구성된 것일 수 있다.
- [0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ 에 비하여 높은 포화자화와 높은 자기 전기 계수를 가지는 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 강자성 및 강유전성을 모두 가지는 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은, 분극이 5 nC/cm^2 이상이고, 항전계가 200 V/cm 이상이고, 포화 자화가 0.1 emu/g 이상이고, 보자력이 500 mOe 이하인 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 압전성을 가지는 것이고, 상기 상온 다강성 물질의 압전상수(d_{33})는 50 pC/N 내지 1000 pC/N 인 것일 수 있다.

- [0018] 본 발명의 다른 측면에 따른 상온 다강성 물질의 제조 방법은, 납 산화물, 철 산화물, 니오븀 및 자기 모멘트(magnetic moment)를 포함하는 원소의 산화물을 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계; 상기 혼합물을 하소하는 단계; 및 상기 하소된 혼합물을 소결하는 단계;를 포함하고, ABO_3 로 표시되는 페로브스카이트 구조를 가지는 일반식 $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 조성물을 주성분으로 하고, B 사이트를 구성하는 $Fe_{1/2}Nb_{1/2}$ 의 적어도 일부가 상기 자기 모멘트를 포함하는 원소로 치환된 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 혼합물을 준비하는 단계와 상기 혼합물을 하소하는 단계 사이에, 상기 혼합물을 제 1 볼밀링하는 단계;를 더 포함하고, 상기 혼합물을 하소하는 단계와 상기 하소된 혼합물을 소결하는 단계 사이에, 상기 제 2 볼밀링하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 하소된 혼합물을 소결하는 단계를 수행하기 이전에, 상기 혼합물을 가압 성형하여 펠렛을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 있어서, 상기 하소하는 단계는, 600 °C 내지 900 °C 범위의 온도에서, 1 시간 내지 6 시간 동안 수행되고, 상기 소결하는 단계는, 900 °C 내지 1200 °C 범위의 온도에서, 1 시간 내지 6 시간 동안 수행되는 것이고, 상기 하소하는 단계 및 상기 소결하는 단계는 공기 분위기 또는 불활성 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 있어서, 상기 납 산화물은 PbO 를 포함하고, 상기 철 산화물은 Fe_2O_3 를 포함하고, 상기 니오븀 산화물은 Nb_2O_5 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 있어서, 상기 자기 모멘트를 포함하는 원소는, 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 라듐(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 간돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho) 및 에르븀(Er)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 산화물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 전자장치는, 본 발명의 일 측면에 따른 상온 다강성 물질을 포함하고, 스핀트로닉 장치, 초고속 정보 저장 장치, 마그네틱-일렉트릭 센서, 마그네틱 센서, 일렉트릭 센서, 광전자 장치, 마이크로웨이브 전자 장치 또는 트랜스듀서로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 상온 다강성 물질은, 상온에서 작동가능한 강자성과 강유전 특성 동시 발현 및 자기적인 커플링 특성을 가지는 단일상을 가진다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 상온 다강성 물질의 제조방법에 의하여, 상온 강자성/강유전 자기전기 단일상 벌크 물질을 활용하여 다강체 물질을 바탕으로 서로 다른 자기 모멘트를 가진 전이금속을 활용하여 비대칭 180도 초교환 상호작용을 유도하여 강자성 특성을 가지는 상온 다강성 물질을 제조할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자장치는, 전기적 및 자기적 특성이 뛰어난 다양한 전자소자로 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 상온 다강성 물질의 다강성 특성을 설명하기 위한 모식도이다.
- 도 3 및 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 상온 다강성 물질의 다강성 특성을 설명하기 위한 자화값을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 상온 다강성 물질의 제조방법을 나타내는 순서도이다.
- 도 6은 본 발명의 다른 실시예에 따른 상온 다강성 물질의 제조방법을 나타내는 순서도이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 상온 다강성 물질의 제조방법을 나타낸 순서도이다. 도 8은 본 발명의 비교예, 실시예 1 내지 8에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 노냉 단계 진행 후 X-선 회절패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 비교예, 실시예 1 내지 8에 따른 다강성 물질의 자기이력곡선 데이터이다.

도 10은 본 발명의 비교예, 실시예 1 내지 8에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 퀀칭 단계 진행 후 X-선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 11 및 도 12는 본 발명의 실시예 1 내지 8에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 노냉 단계 진행 후 강유전성 특성을 나타내는 그래프이다.

도 13 및 14는 본 발명의 실시예 1 내지 8에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 퀀칭 단계 진행 후 강유전성 특성을 나타내는 그래프이다.

도 15는 본 발명의 실시예 2 및 4에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 노냉 단계 진행 후 강자성 특성을 나타내는 그래프이다.

도 16은 본 발명의 실시예 2 및 4에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 퀀칭 단계 진행 후 강자성 특성을 나타내는 그래프이다.

도 17 내지 도 20은, 각각, 본 발명의 실시예 1, 2, 5 및 6에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 노냉 단계 진행 후 자기전기 특성을 나타내는 그래프이다.

도 21 내지 도 24는, 각각, 본 발명의 실시예 1, 2, 5 및 6에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 퀀칭 단계 진행 후 자기전기 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0030] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0031] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0032] 이하, 본 발명의 상온 다강성 물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 전자장치에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본 발명의 일 측면에 따른 상온 다강성 물질은, ABO_3 로 표시되는 페로브스카이트 구조를 가지는 일반식 $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 조성물을 주성분으로 하고, B 사이트를 구성하는 $Fe_{1/2}Nb_{1/2}$ 의 적어도 일부가 자기 모멘트(magnetic moment)를 포함하는 원소로 치환된 것이다.
- [0034] 본 명세서에 기재된 "상온"은 통상적인 실내 온도를 의미하는 것으로서 의도적으로 온도를 높이거나 낮추지 않음을 의미한다. 구체적으로 상기 상온은, 예를 들어, 0 °C 내지 40 °C 범위의 온도를 지칭할 수 있고, 예를 들어, 20 °C 내지 30 °C 범위의 온도를 지칭할 수 있다.
- [0035] 일 실시형태에 있어서, 상기 상온 다강성 물질을 구현하기 위하여, 납-철-니오븀계 화합물($PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, PFN)을 선택하였고, 상기 화합물은 강자성 특성의 활성 원소를 치환에 의하여 더 포함한다.
- [0036] 일 실시형태에 있어서, 상기 자기 모멘트를 포함하는 원소는, 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 라듐(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 간돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho) 및 에르븀(Er)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0037] 일 실시형태에 있어서, 상기 자기 모멘트를 포함하는 원소가 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조의 B 사이트의 물질을 치환함으로써, 반강자성(antiferromagnetic)이 강자성(ferromagnetic)으로 변경되는 것일 수 있다.

- [0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 상온 다강성 물질의 다강성 특성을 설명하기 위한 모식도이다.
- [0039] 도 1을 참조하면, (a)는 기존 다강체 물질의 전자배치 및 상호작용을 나타내고, (b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ 조성물을 주성분으로 하고, B 사이트를 구성하는 $\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}$ 의 적어도 일부가 Ni 원소로 치환된 후의 전자배치 및 상호작용을 나타낸다. 상기 납-철-니오븀계 화합물은 약 380 K의 큐리 온도를 가지고 변위 가능한 강유전성을 가지는 것으로 알려져 있고, 150 K 이하에서 반강자성 배치가 나타나는 다강성 상태로 변형될 수 있다. 도 1의 (a)에 도시된 바와 같이, 기존 다강체 물질은 페로브스카이트(ABO_3) 다강체는 대개 B 사이트에만 전이금속이 존재하여 반강자성(antiferromagnetism)을 나타낸다. 구체적으로 180도 오비탈 결합의 경우 자기 스핀이 역배열 방향으로 정렬한다. 이로 인해 자기 모멘트가 서로 상쇄되어 반강자성 특성을 보이는 것이다.
- [0040] 도 1의 (b)에 도시된 바와 같이, 기존과 똑같이 180도 초교환 상호작용이지만, 기존의 치환법과는 달리 (Mn, Cr 등의 전이금속) 상온에서 강자성을 가지는 물질을 (전이금속중엔 Fe, Co, Ni 뿐 이고 다른 희토류 물질도 포함) 2 가지 이상 B 사이트에 치환한다. 이렇게 합성하게 된다면 180도 초교환 상호작용으로 인하여 서로 비대칭적으로 자기 스핀이 배열하게 되어, 자기 모멘트의 여분값을 통해 강자성 특성을 얻게 된다. 예를 들어, Ni, Fe를 B 자리 치환일 경우, $3\mu_B(\text{Fe}) - 2\mu_B(\text{Ni}) = 1\mu_B$. 예를 들어, BiFeO_3 에서 Fe를 Mn으로 치환 하는 경우가 있다. 이럴 경우, Mn은 자기모멘트가 없어서 Fe끼리 스핀이 상쇄가 일어난다. 즉, $3\mu_B(\text{Fe}) - 3\mu_B(\text{Fe}) = 0$ 으로 반강자성이 된다. 일 실시형태에 있어서, 상기 자기 모멘트를 포함하는 원소는, 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조의 B 사이트의 물질을 0.01 몰 내지 0.2 몰 치환하는 것일 수 있다. 상기 자기 모멘트를 포함하는 원소가 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조의 B 사이트의 물질을 0.01 몰 미만으로 치환하는 경우 강자성 특성이 나타나지 않을 수 있고, 0.01 몰 내지 0.2 몰 치환의 경우, 강자성 특성이 나타나고 강유전 특성이 유지될 수 있다. 0.2 몰 초과로 치환하는 경우 강유전 특성 및 강자성 특성이 모두 사라진다.
- [0041] 도 3 및 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 상온 다강성 물질의 다강성 특성을 설명하기 위한 자화값을 나타낸 그래프이다.
- [0042] 도 3을 참조하면, 기존 다강체 물질의 자화값을 나타낸 그래프이고, (b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ 조성물을 주성분으로 하고, B 사이트를 구성하는 $\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}$ 의 적어도 일부가 자기 모멘트(magnetic moment)를 포함하는 원소로 치환된 후의 자화값을 나타낸다.
- [0043] 도 4에 도시된 바와 같이, 기존 다강체 물질의 자화값은 선형(linear)으로 증가하여 반강자성을 나타내는 것을 알 수 있고, 도 2의 (b)에 도시된 바와같이, 본 발명의 다강체 물질은 자화값이 포화되어 강자성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0044] 일 실시형태에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 단일상(single phase)으로 구성된 것일 수 있다. 단일상으로 구성된다는 의미는 하나의 상(phase)으로 구성되고 2개 이상으로 상으로 분리되지 않음을 의미하며, 결정 구조적 관점에서는 단결정을 가지거나 또는 다결정을 가지질 수 있다. 상기 상온 다강성 물질은 다결정 벌크 형상 또는 단결정 형상을 가질 수 있다. 상기 상온 다강성 물질은 ABO_3 페로브스카이트 구조를 가질 수 있다. 상기 강자성 원소가 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조의 B 사이트의 물질을 치환함으로써, 180도 초결합 상호 작용을 90도 상호작용으로 변경할 수 있다.
- [0045] 일 실시형태에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ 에 비하여 높은 포화자화와 높은 자기 전기 계수를 가지는 것일 수 있다. 따라서, 상기 상온 다강성 물질은 강자성과 강유전성을 가질 수 있다.
- [0046] 일 실시형태에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 강자성 및 강유전성을 모두 가지는 것일 수 있다. 이는, 강한 자기적 특성 (강자성) 및 전기적 특성 (강유전성)을 동시에 지니는 것을 의미하며, 본 발명의 상온 다강성 물질은 상온에서 상기와 같은 다강성을 가지는 특징이 있다. 이에 따라 초전소자, 압전소자 및 강유전체 메모리 장치의 재료로서 응용될 수 있는 효과가 있다.
- [0047] 일 실시형태에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은, 분극이 5 nC/cm^2 이상이고, 항전계가 200 V/cm 이상인 것일 수 있다. 다만, 상기 상온 다강성 물질의 분극이 5 nC/cm^2 미만이고, 항전계가 200 V/cm 미만인 경우에도, 강유전성을 가지고 있다면 본 발명의 비대칭 초교환 상호작용 튜닝을 통해 자기전기 특성을 유도할 수 있다.

- [0048] 일 실시형태에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은, 포화 자화가 0.1 emu/g 이상이고, 보자력이 500 Oe 이하인 것일 수 있다. 상기 범위에서 상온에서 작동가능한 강자성과 강유전 특성 동시 발현 및 자기적인 커플링 특성을 가지는 단일상을 가진다.
- [0049] 일 실시형태에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 압전성을 가지는 것이고, 상기 상온 다강성 물질의 압전상수(d_{33})는 5 pC/N 내지 200 pC/N인 것일 수 있다. 바람직하게는, 10 pC/N 내지 150 pC/N인 것일 수 있다.
- [0050] 본 명세서 내 "압전"이라 함은 압전체를 매개로 기계적 에너지와 전기적 에너지가 상호 변환하는 작용을 말하는 것으로, 압력이나 진동(기계에너지)을 가하면 전기가 생기는 효과를 말한다. 이러한 압전 성능을 나타내는 지표로는 압전상수(d_{33} , d_{31}) 등이 있다. 이때, 압전상수는 전계(V/m)를 인가할 때 변위하는 정도 혹은 그 반대를 말하는 것으로, 압전상수가 클수록 미소변위 제어가 가능한 이점을 가진다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 상온 다강성 물질은, 종래의 모든 다강체 물질에 적용 가능하여 그 활용성 및 기대 효과는 뛰어날 것으로 기대된다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 상온 다강성 물질은, 상온에서 작동가능한 강자성과 강유전 특성 동시 발현 및 자기적인 커플링 특성을 가지는 단일상을 가진다.
- [0053] 본 발명의 다른 측면에 따른 상온 다강성 물질의 제조 방법은, 납 산화물, 철 산화물, 니오븀 및 자기 모멘트(magnetic moment)를 포함하는 원소의 산화물을 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계; 상기 혼합물을 하소하는 단계; 및 상기 하소된 혼합물을 소결하는 단계;를 포함하고, ABO_3 로 표시되는 페로브스카이트 구조를 가지는 일반식 $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 조성물을 주성분으로 하고, B 사이트를 구성하는 $Fe_{1/2}Nb_{1/2}$ 의 적어도 일부가 상기 자기 모멘트를 포함하는 원소로 치환된 것일 수 있다.
- [0054] 일 실시형태에 있어서, 상기 상온 다강성 물질을 구현하기 위하여, ABO_3 로 표시되는 페로브스카이트 구조를 가지는 일반식 $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 조성물을 주성분으로 하고, B 사이트를 구성하는 $Fe_{1/2}Nb_{1/2}$ 의 적어도 일부가 자기 모멘트(magnetic moment)를 포함하는 원소로 치환된 것이다.
- [0055] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 상온 다강성 물질의 제조방법을 나타내는 순서도이다. 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 상온 다강성 물질의 제조방법은 혼합물 준비 단계(110); 하소 단계(140); 및 소결 단계(150)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0056] 일 실시형태에 있어서, 상기 혼합물을 준비하는 단계와 상기 혼합물을 하소하는 단계 사이에, 상기 혼합물을 제1 볼밀링하는 단계;를 더 포함하고, 상기 혼합물을 하소하는 단계와 상기 하소된 혼합물을 소결하는 단계 사이에, 상기 제2 볼밀링하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0057] 일 실시형태에 있어서, 상기 하소된 혼합물을 소결하는 단계를 수행하기 이전에, 상기 혼합물을 가압 성형하여 펠렛을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0058] 도 6은 본 발명의 다른 실시예에 따른 상온 다강성 물질의 제조방법을 나타내는 순서도이다. 도 6을 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 상온 다강성 물질의 제조방법은 혼합물 준비 단계(110); 제1 볼밀링 단계(112); 하소 단계(120); 제2 볼밀링 단계(122), 펠렛 형성 단계(124); 및 소결 단계(130)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0059] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 혼합물 준비 단계(110)는, 납 산화물, 철 산화물, 니오븀 및 자기 모멘트를 포함하는 원소의 산화물을 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계이다.
- [0060] 일 실시형태에 있어서, 상기 납 산화물은 PbO 를 포함하고, 상기 철 산화물은 Fe_2O_3 를 포함하고, 상기 니오븀 산화물은 Nb_2O_5 를 포함할 수 있다. 상기 납 산화물, 상기 철 산화물 및 상기 니오븀 산화물은 최종 다강성 물질의 원하는 화학 조성에 따라 혼합되는 양이 정해질 수 있다.
- [0061] 일 실시형태에 있어서, 상기 자기 모멘트를 포함하는 원소는, 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 라듐(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유퀴륨(Eu), 간돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho) 및 에르븀(Er)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 산화물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0062] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 볼밀링 단계(112)는 탈이온수를 이용하고, 지르코니아 볼을 이용하여 수행될

수 있다. 예를 들어, 20 ℃ 내지 30 ℃ 범위의 온도에서, 4 시간 내지 8 시간 범위 동안 수행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 제1 볼밀링 단계는, 25 ℃의 온도에서 6 시간 이상 동안 수행될 수 있다.

- [0063] 일 실시형태에 있어서, 상기 하소 단계(120)는 혼합된 혼합물을 하소하는 단계이다.
- [0064] 일 실시형태에 있어서, 상기 하소 단계(140)는 혼합된 혼합물들의 입자를 성장시키기 위해 상기 혼합된 혼합물을 고온의 퍼니스(Furnace)에 넣고 하소(calcination)를 하는 것일 수 있다.
- [0065] 일 실시형태에 있어서, 상기 하소하는 단계는, 600 ℃ 내지 900 ℃ 범위의 온도에서, 1 시간 내지 6 시간 범위 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 하소를 600 ℃ 미만의 온도에서 진행하게 되면 원료 분말들 사이의 반응이 충분하지 않게 되고, 900 ℃ 초과 온도에서 진행하게 되면 분쇄의 어려움이 발생한다.
- [0066] 일 실시형태에 있어서, 승감온 속도는 3 ℃/min 내지 7 ℃/min일 수 있다. 승감온 속도를 너무 빠르게 하면 원료분말들의 온도 분포가 고르지 않게 되고, 너무 느리면 공정시간이 길어지게 되는 문제가 있다.
- [0067] 일 실시형태에 있어서, 상기 하소 단계는, 첨가되는 조성이 있을 때마다 각각 하소할 수도 있다.
- [0068] 일 실시형태에 있어서, 상기 제2 볼밀링 단계(122)는 탈이온수를 이용하고, 지르코니아 볼을 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 20 ℃ 내지 30 ℃ 범위의 온도에서, 5 시간 내지 15 시간 범위 동안 수행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 제2 볼밀링 단계는, 25 ℃의 온도에서 12 시간 이상 동안 수행될 수 있다.
- [0069] 일 실시형태에 있어서, 상기 펠렛 형성 단계(124)는 하소 및 볼밀링이 완료된 혼합물을 예를 들어, 직경 10 Ø의 원통형 금형에 넣고, 0.3 ton/cm² 내지 3 ton/cm²의 압력으로 성형하여 성형체를 형성하는 것일 수 있다. 이때, 혼합물의 성형을 용이하게 해주기 위해 결합제 (예를 들어, PVA(Polyvinyl Alcohol))를 하소된 분말에 소량 (예를 들어, 1 중량%) 첨가할 수 있다. 이후에 결합제 및 약간의 수분 (예를 들어, 흡착수[H₂O]와 부착수[OH])을 모두 증발시키기 위해 600 ℃ 내지 700 ℃에서 2 시간 내지 4 시간 동안 고온 퍼니스에서 열처리 과정을 진행할 수도 있다. 여기서, 승감온 속도는 3 ℃/min 내지 7 ℃/min일 수 있고, 약 2 시간 동안 승감온시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 펠렛 단계에 의해 2 톤의 무게 하에서 0.5 g 성형될 수 있다.
- [0070] 일 실시형태에 있어서, 상기 소결 단계(130)는 성형체를 다시 고온 퍼니스에 넣고 소결하여 소결체를 형성하는 것일 수 있다. 상기 소결체는 페로브스카이트 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0071] 일 실시형태에 있어서, 상기 소결하는 단계는, 900 ℃ 내지 1200 ℃ 범위의 온도에서, 1 시간 내지 6 시간 범위 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 소결시 900 ℃ 미만의 온도에서는 소결이 충분하지 아니하여 페로브스카이트 결정성이 충분하지 않고, 1200 ℃ 초과 온도에서는 입자 크기가 너무 커지고, 강자성 원소의 휘발 등에 의하여 구조 내 결함이 발생할 수 있다.
- [0072] 일 실시형태에 있어서, 승감온 속도는 3 ℃/min 내지 7 ℃/min일 수 있다. 승감온 속도를 너무 빠르게 하면 원료분말들의 온도 분포가 고르지 않게 되고, 너무 느리면 공정시간이 길어지게 되는 문제가 있다.
- [0073] 일 실시형태에 있어서, 상기 하소하는 단계 및 상기 소결하는 단계는 공기 중에서 또는 불활성 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0074] 일 실시형태에 있어서, 상기 소결하는 단계 이후에, 상기 소결된 혼합물을 퀀칭(quenching)하는 단계; 또는 상기 소결된 혼합물을 노냉(Furnace cooling)하는 단계;를 수행하는 것일 수 있다.
- [0075] 일 실시형태에 있어서, 상기 퀀칭하는 단계는, 900 ℃ 내지 1100 ℃ 범위의 온도에서, 1 시간 내지 6 시간 범위 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0076] 일 실시형태에 있어서, 상기 노냉하는 단계는, 상온에서 자연적으로 천천히 로를 냉각시키는 것일 수 있다.
- [0077] 상술한 상온 다강성 물질의 제조방법을 이용하여 본 발명의 일 실시예에 따른 상온 다강성 물질을 제조할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 상온 다강성 물질의 제조방법에 의하여, 상온 강자성/강유전 자기전기 단일상 벌크 물질을 활용하여 다강체 물질을 바탕으로 서로 다른 자기 모멘트를 가진 전이금속을 활용하여 비대칭 180도 초교환 상호작용을 유도하여 강자성 특성을 가지는 상온 다강성 물질을 제조할 수 있다.
- [0079] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 전자장치는, 본 발명의 일 측면에 따른 상온 다강성 물질을 포함하는 전자장치를 제공한다.

[0080] 일 실시형태에 있어서, 상기 전자장치는 스핀트로닉 장치, 초고속 정보 저장 장치, 마그네틱-일렉트릭 센서, 마그네틱 센서, 일렉트릭 센서, 광전자 장치, 마이크로웨이브 전자 장치 및 트랜스듀서로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자장치는 상기 상온 다강성 물질을 이용하여 제조되는 것으로, 상기 "상온 다강성 물질"의 구체적인 내용에 대해서는 전술한 바와 같으므로, 중복 설명을 생략하기로 한다.

[0082] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자장치는, 전기적 및 자기적 특성이 뛰어난 다양한 전자소자로 유용하게 활용될 수 있다.

[0083] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0084] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0086] 상온 다강성 물질의 제조

[0087] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 상온 다강성 물질의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

[0088] PbO (99.9%, Sigma-Aldrich), Fe₂O₃ (99%, Sigma-Aldrich), Nb₂O₅ (99.9%, Sigma-Aldrich) 및 NiO (99.8%, Sigma-Aldrich)를 각각 분말로 준비하고, 100℃에서 24 시간 동안 건조하였다. 상기 분말들을 원하는 화학 조성으로 계량하고, 통상적인 고상 소결 방법을 이용하여 벌크 펠렛 샘플들을 제조하였다. 구체적으로, 상기 제1 불밀링하는 단계는 25℃의 온도에서 6 시간 동안 수행하였다. 상기 하소하는 단계는 600℃의 온도에서 2 시간 동안 수행하였다. 상기 제2 불밀링하는 단계는 25℃의 온도에서 12 시간 동안 수행하였다. 상기 펠렛을 형성하는 단계는 1 톤의 무게 하에서 0.5 g 형성하였다. 상기 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계는 1000℃의 온도에서 2 시간 동안 수행하였다.

[0089] 상온 다강성 물질의 특성 분석

[0090] 표 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 상온 다강성 물질을 나타내는 표이다.

표 1

[0091]	약칭	화학조성
비교예	PFN	PbFeNbO ₃
실시예 1	PFNN5	Pb(Fe _{0.9} Ni _{0.1}) _{1/2} Nb _{1/2} O ₃
실시예 2	PFNN10	Pb(Fe _{0.8} Ni _{0.2}) _{1/2} Nb _{1/2} O ₃
실시예 3	PFNN15	Pb(Fe _{0.7} Ni _{0.3}) _{1/2} Nb _{1/2} O ₃
실시예 4	PFNN20	Pb(Fe _{0.6} Ni _{0.4}) _{1/2} Nb _{1/2} O ₃
실시예 5	PFNN25	Pb(Fe _{0.5} Ni _{0.5}) _{1/2} Nb _{1/2} O ₃
실시예 6	PFNN30	Pb(Fe _{0.4} Ni _{0.6}) _{1/2} Nb _{1/2} O ₃
실시예 7	PFNN40	Pb(Fe _{0.2} Ni _{0.8}) _{1/2} Nb _{1/2} O ₃
실시예 8	PNN	PbNi _{1/2} Nb _{1/2} O ₃

[0092] 제조예 1

[0093] 상기 실시예 1 내지 실시예 8의 화학 조성으로 각각 계량하여 혼합하였다. 혼합물을 통상적인 고상 소결 방법을 이용하여 벌크 펠렛 샘플을 제조하였다. 구체적으로, 제1 불밀링 단계는 25℃의 온도에서 6 시간 동안 수행하였다. 하소 단계는 700℃의 온도에서 4 시간 동안 수행하였다. 제2 불밀링 단계는 25℃의 온도에서 12 시간 동안 수행하였다. 펠렛 형성 단계는 0.5 톤의 무게 하에서 0.5 g 형성하였다. 소결하여 상온 다강성 물질을 형성은 1000℃의 온도에서 4 시간 동안 수행하였다. 이어서, 상온에서 노냉을 수행하였다.

[0094] 제조예 2

[0095] 상기 제조예 1에서, 노냉 단계 대신에 1000℃의 온도에서 퀴칭(quenching) 단계를 수행한 것을 제외하고 제조

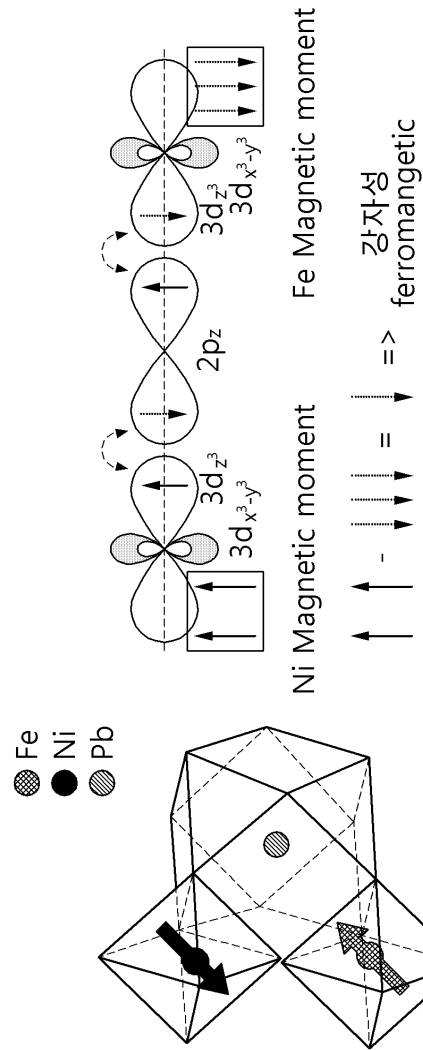
예 1과 동일하게 제조하였다.

[0096] 상온 다강성 물질의 특성 측정방법

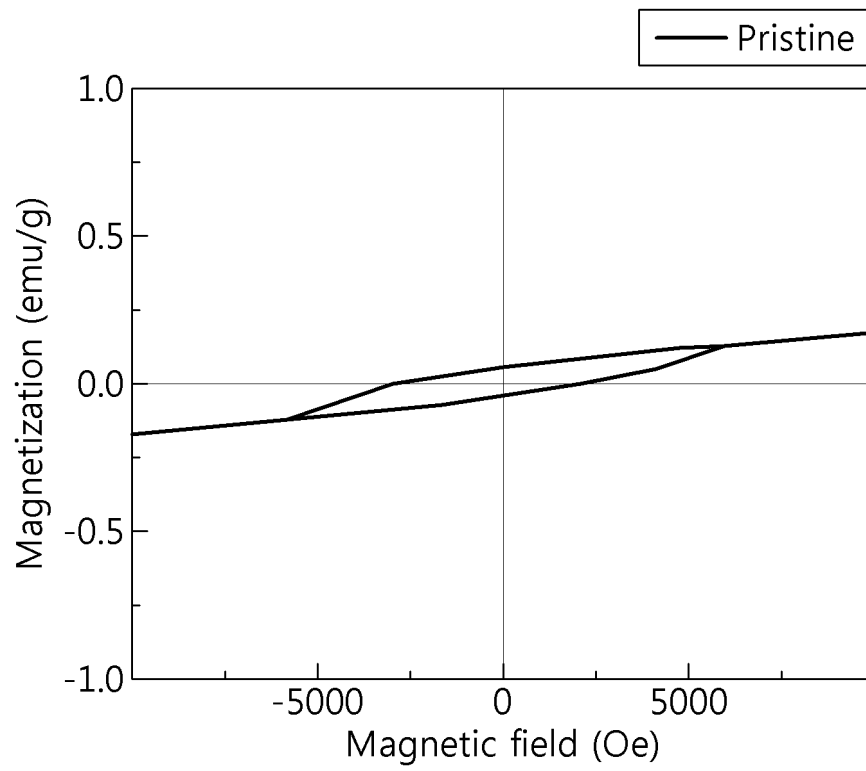
- [0097] 상온 다강성 물질의 결정구조 분석을 위하여, X-선 회절(XRD, D/MAX2500V/PC, Rigaku) 측정을 수행하였고, Cu-K α 방사, 20도 내지 80도의 2 θ 범위, 및 0.02도의 스텝 크기를 이용하였다.
- [0098] 상온 다강성 물질의 강자성 특성과 자성 큐리 온도를 분석하기 위하여, 진동시료 자화율 측정기(VSM, VSM7300) 및 물리적 특성 측정 시스템(PPMS, Quantum Design)을 이용하여 자성 히스테리시스 루프를 측정하였다. 자기장 수준은 10000 Oe 이하였다.
- [0099] 상온 다강성 물질의 자기전기 결합 효과를 분석하였다. 자기 전기 측정 이전에, 조성이 조성된 PFN 벌크 샘플들은 상온에서 1 kV/mm로 20 분 동안 직류 분극하였다. 자기전기 계수를 측정하기 위하여, 록인 증폭기(lock-in amplifier)(SR850) 바이폴라 증폭기(bipolar amplifier)(BA4825), 직류 전류 증폭기(DC current amplifier)(BOP 36-12ML), 직류 전자기체(DC electromagnet) 및 헬름홀츠 코일(Helmholtz coil)을 이용하였다. 헬름홀츠 코일에 의하여 유도된 1 kHz 에서의 1 Oe의 사인파형 교류 자기장에 반응하는 전압 변화를 매 0.1 초마다 측정하였고, 교류 자기장은 균일한 자장 로딩/언로딩 속도를 가지고 두 개의 연속의 사이클에 대하여 스윕하였다.
- [0100] 상온 다강성 물질의 강유전성을 분석하기 위하여, 압전 측정 시스템 (aixACCT aixPES, Aachen, Germany)을 이용하여 분극 및 변형을 히스테리시스 루프를 측정하였다. 측정에 사용한 시편은 1 mm 두께와 10 mm 직경을 가지는 디스크 형상을 가지고, 10 Hz의 측정 주파수에서 2.5 kV/mm의 자기장 세기에서 측정하였다. 압전 계수(d_{33})는 110 Hz 주파수에서 d_{33} 측정기(VE2730A)를 이용하여 측정하였다. 온도 의존성 유전율과 유전 손실은 임피던스 측정기(HP4192A)를 이용하여 측정하였다.
- [0101] 상온 다강성 물질의 유전율을 상온에서 100 Hz 내지 40 MHz의 측정 주파수 범위에서 임피던스 측정기(HP4192A)를 이용하여 측정하였다. 자기장 하에서의 유전 측정을 위하여, 배선된 디스크 형 시편들을 40 mm x 60 mm x 15 mm 크기를 가지는 두 개의 평판형 네오디뮴(neodymium) 자석들의 중심에 60 mm의 이격 거리를 가지고 평행하게 위치시켰다.
- [0102] 상기 상온 다강성 물질의 자기 히스테리시스 루프를 진동 샘플 자력계 (VSM, VSM7300, LakeShore Cryotronics) 및 물리 특성 측정 시스템 (PPMS, Quantum Design)을 이용하여 측정하였다.
- [0103] 도 8은 본 발명의 비교예, 실시예 1 내지 8에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 노냉 단계 진행 후 X-선 회절패턴을 나타내는 그래프이고, 도 9는 본 발명의 비교예, 실시예 1 내지 8에 따른 다강성 물질의 자기이력곡선 테이터이고, 도 10은 본 발명의 비교예, 실시예 1 내지 8에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 켄칭 단계 진행 후 X-선 회절패턴을 나타내는 그래프이다.
- [0104] 도 8을 참조하면, PFN-PFNN25 구간에선 단일상 페로브스카이트 구조를 확인하였다. Ni이 치환됨에 따라 구조적으로 크게 달라지지 않았다. PFNN20-PFNN30 구간에서 이차상이 생기기 시작하였다.
- [0105] 도 9를 참조하면, 0.01몰 이하 치환의 경우(PFNN0)는 강자성 특성이 나타나지 않는다. 0.01몰~0.2몰 치환의 경우(PFNN5~20), 강자성특성이 나타나고 강유전 특성이 유지된다. 0.2몰 이상 치환의 경우(PFNN25~), 강자성 특성과 강유전 특성 모두 사라진다.
- [0106] 도 10을 참조하면, PFN-PFNN30 구간에선 단일상 페로브스카이트 구조를 확인하였다. 켄칭을 통한 합성 시 Ni이 치환됨에 따라 구조적으로 크게 달라지지 않았고, 기존 소결 방법과 비교하여 이차상이 줄어든 것을 확인하였다 (PFNN30 구간 넘어서부터 이차상이 생기기 시작하였다)..
- [0107] 도 11 및 도 12는 본 발명의 실시예 1 내지 8에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 노냉 단계 진행 후 강유전성 특성을 나타내는 그래프이고, 도 13 및 도 14는 본 발명의 실시예 1 내지 8에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 켄칭 단계 진행 후 강유전성 특성을 나타내는 그래프이다.
- [0108] 도 11 내지 도 14를 참조하면, 모든 조성의 강유전 특성을 확인할 수 있다. 켄칭한 조성의 샘플이 상대적으로 더 높은 저항값, 확인한 PE 그래프를 얻을 수 있었다. PE, SE 그래프는 공통적으로 PFN-PFNN20 구간에서 명확하게 관측할 수 있었다 (높은값, 낮은 누설전류).
- [0109] PFNN5~ PFNN10 까지의 조성에서는 공통적으로 강자성 특성을 확인하였다.

- [0110] 도 15는 본 발명의 실시예 2 및 4에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 노냉 단계 진행 후 강자성 특성을 나타내는 그래프이고, 도 16은 본 발명의 실시예 2 및 4에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 켄칭 단계 진행 후 강자성 특성을 나타내는 그래프이다.
- [0111] 도 15 및 도 16을 참조하면, PFNN20~ PFNN25 구간은 노냉은 강자성, 켄칭 단계 후 반강자성 특성을 확인하였다. 공통적으로 PFNN25 이상의 조성에서는 반강자성을 보였다.
- [0112] 도 17 내지 도 20은, 각각, 본 발명의 실시예 1, 2, 5 및 6에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 노냉 단계 진행 후 자기전기 특성을 나타내는 그래프이다. 도 17 내지 도 20을 참조하면, PFNN5~ PFNN25 구간에서 약한 자기전기 특성이 관측되었다.
- [0113] 도 21 내지 도 24는, 각각, 본 발명의 실시예 1, 2, 5 및 6에 따른 상온 다강성 물질의 소결 후 켄칭 단계 진행 후 자기전기 특성을 나타내는 그래프이다. 도 21 내지 도 24를 참조하면, 노냉 단계 진행 후(일반 소결)에 비해 상대적으로 약하지만, PFNN5~PFNN25 구간에서 약한 자기전기 특성이 관측되었다.
- [0114] 본 발명의 실시예에 따른 상온 다강성 물질은, 상온에서 작동가능한 강자성과 강유전성의 강한 결합을 가지는 단일상을 가지는 다강성 세라믹을 제조할 수 있음을 확인하였다.
- [0115] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

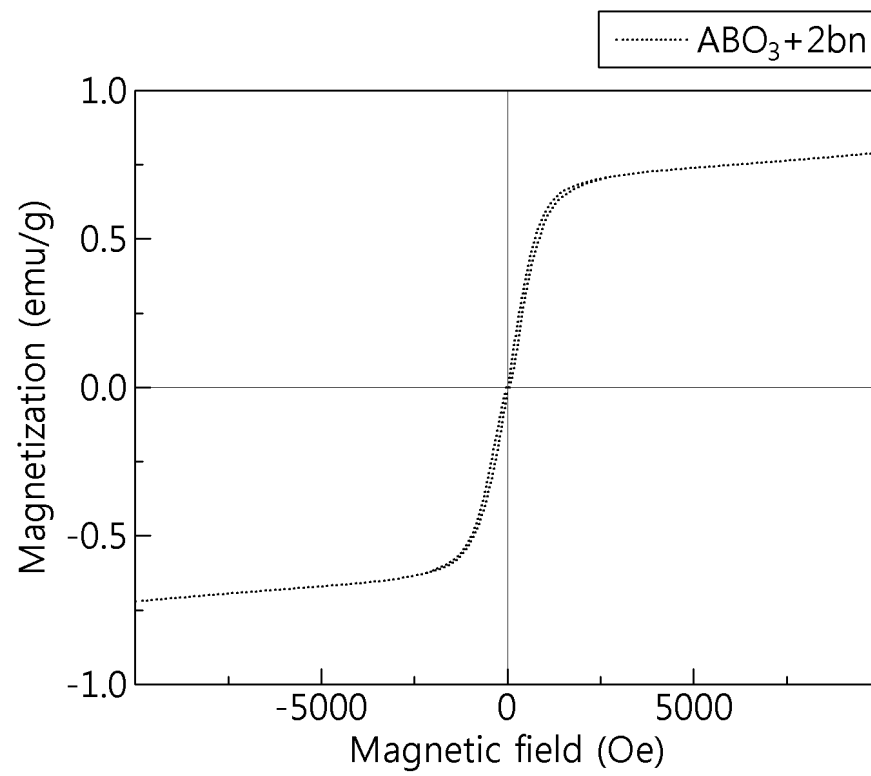
도면2



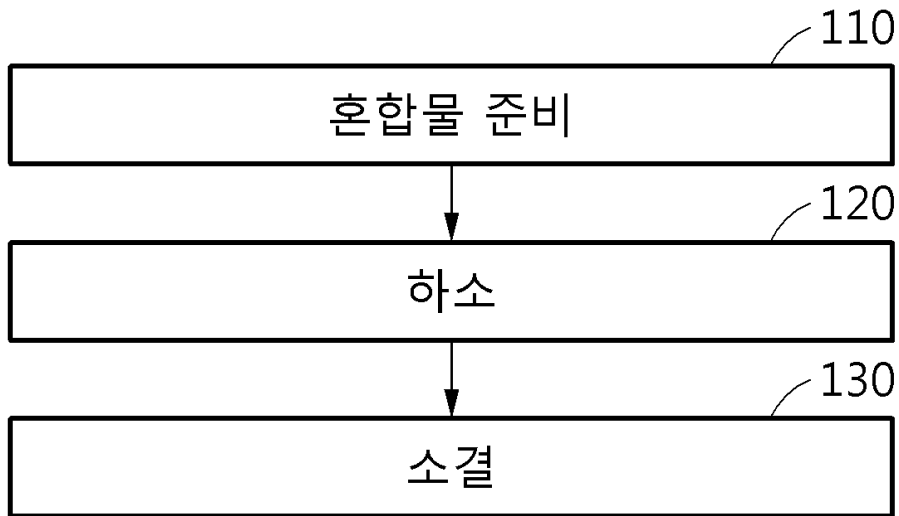
도면3



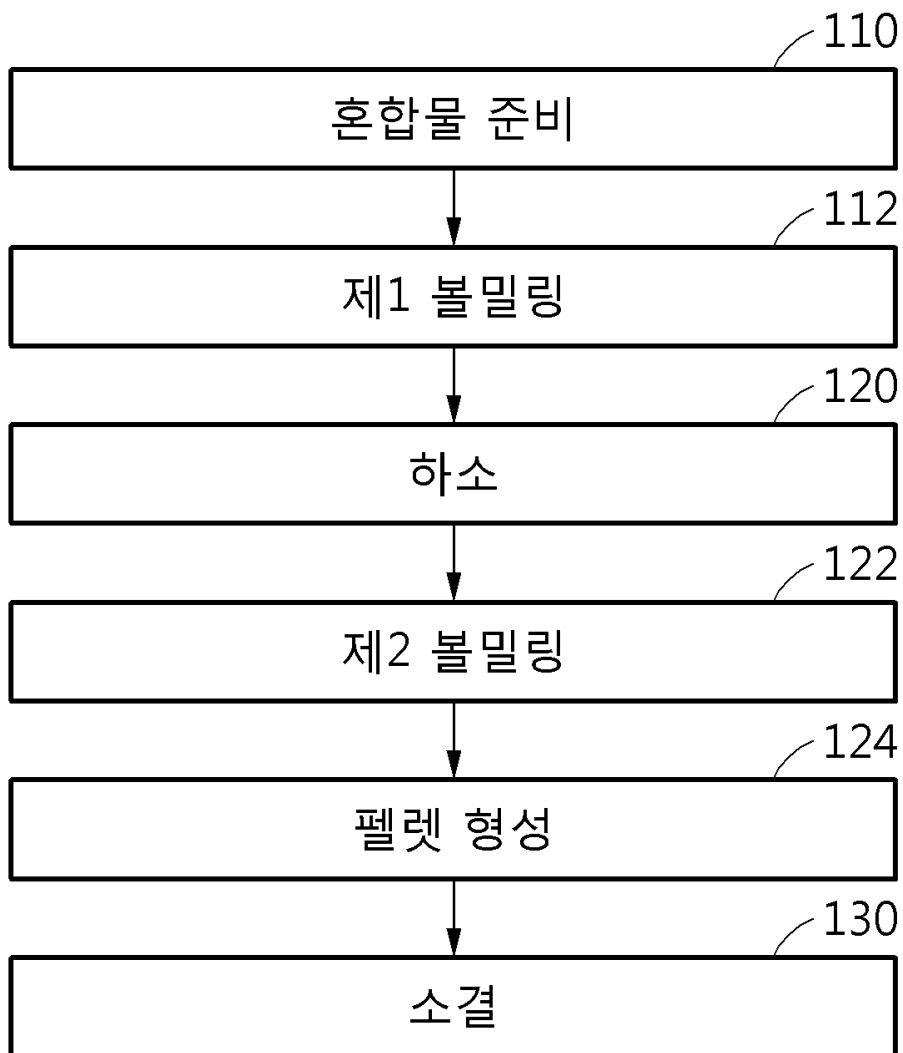
도면4



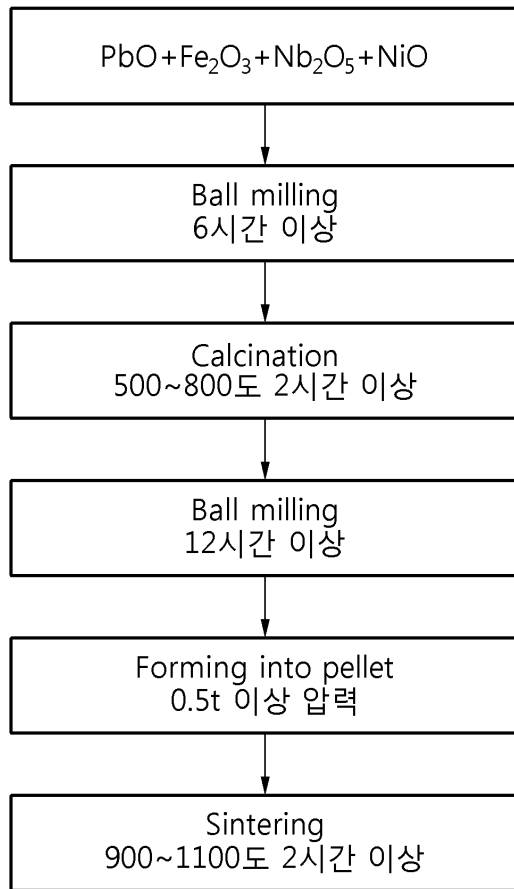
도면5



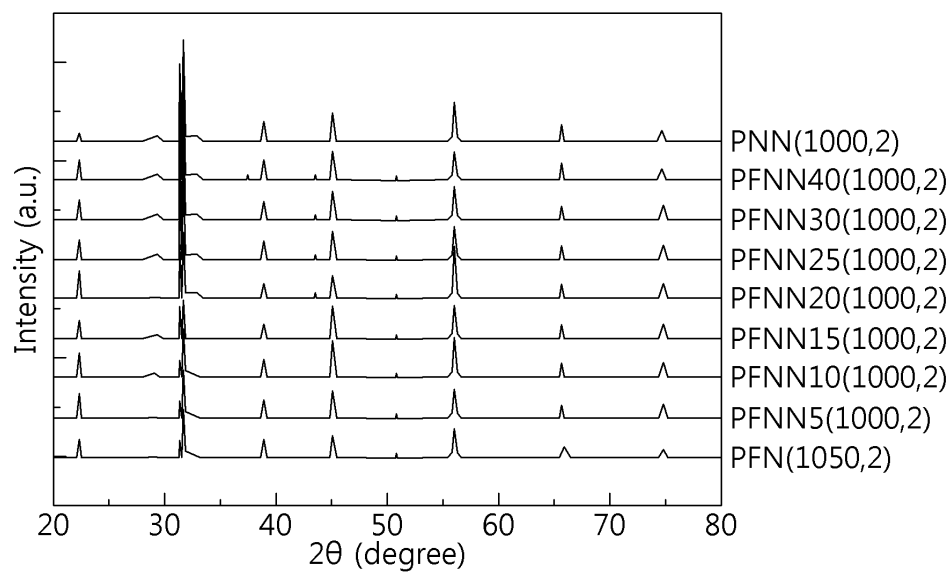
도면6



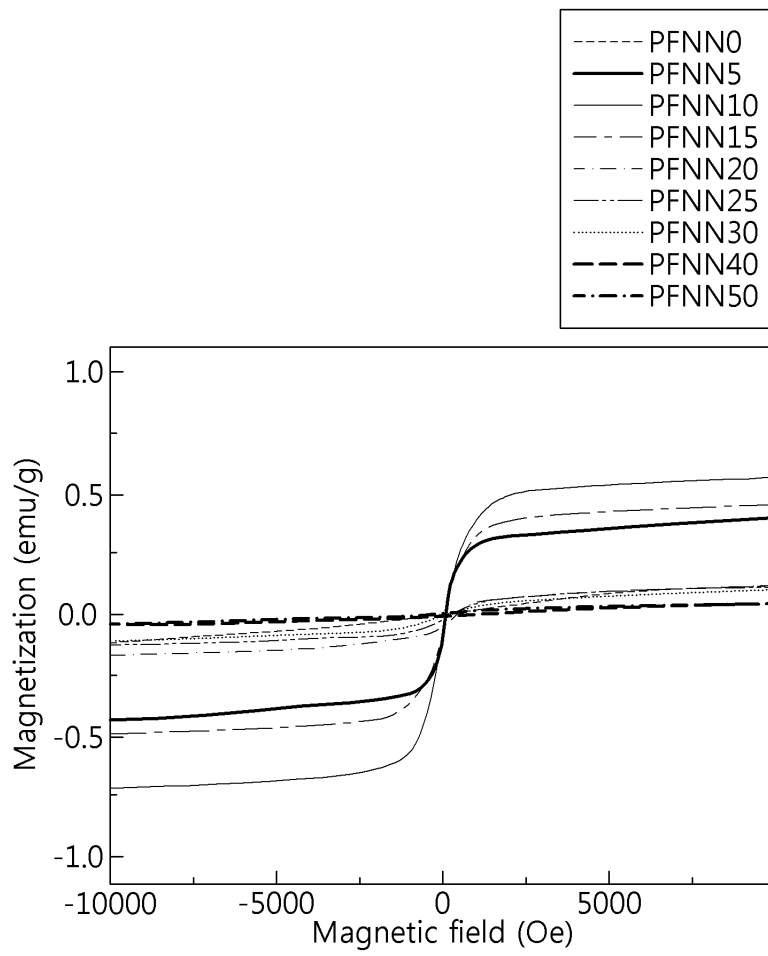
도면7



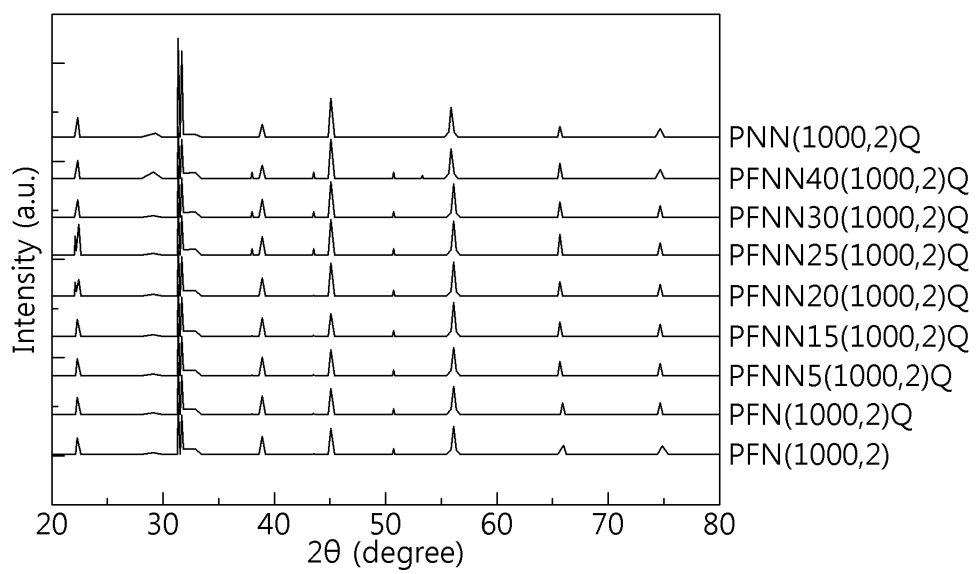
도면8



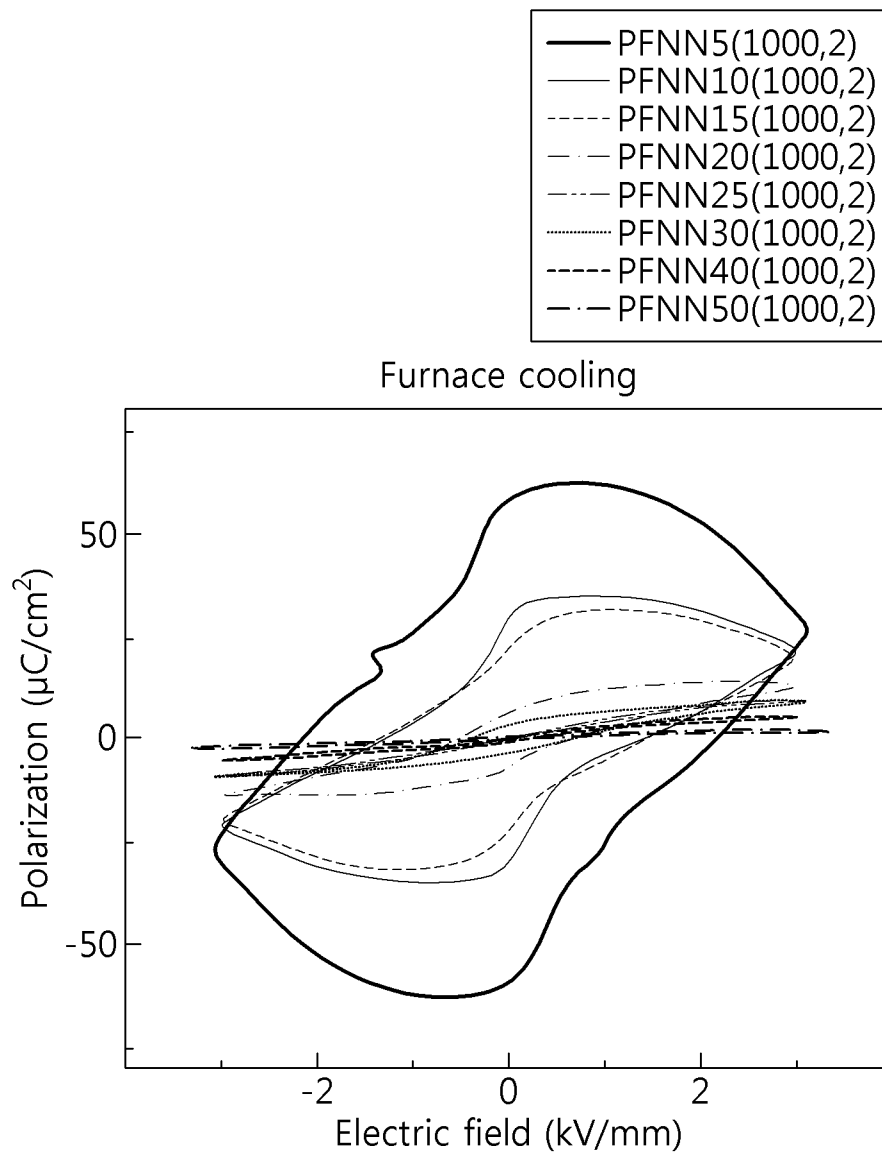
도면9



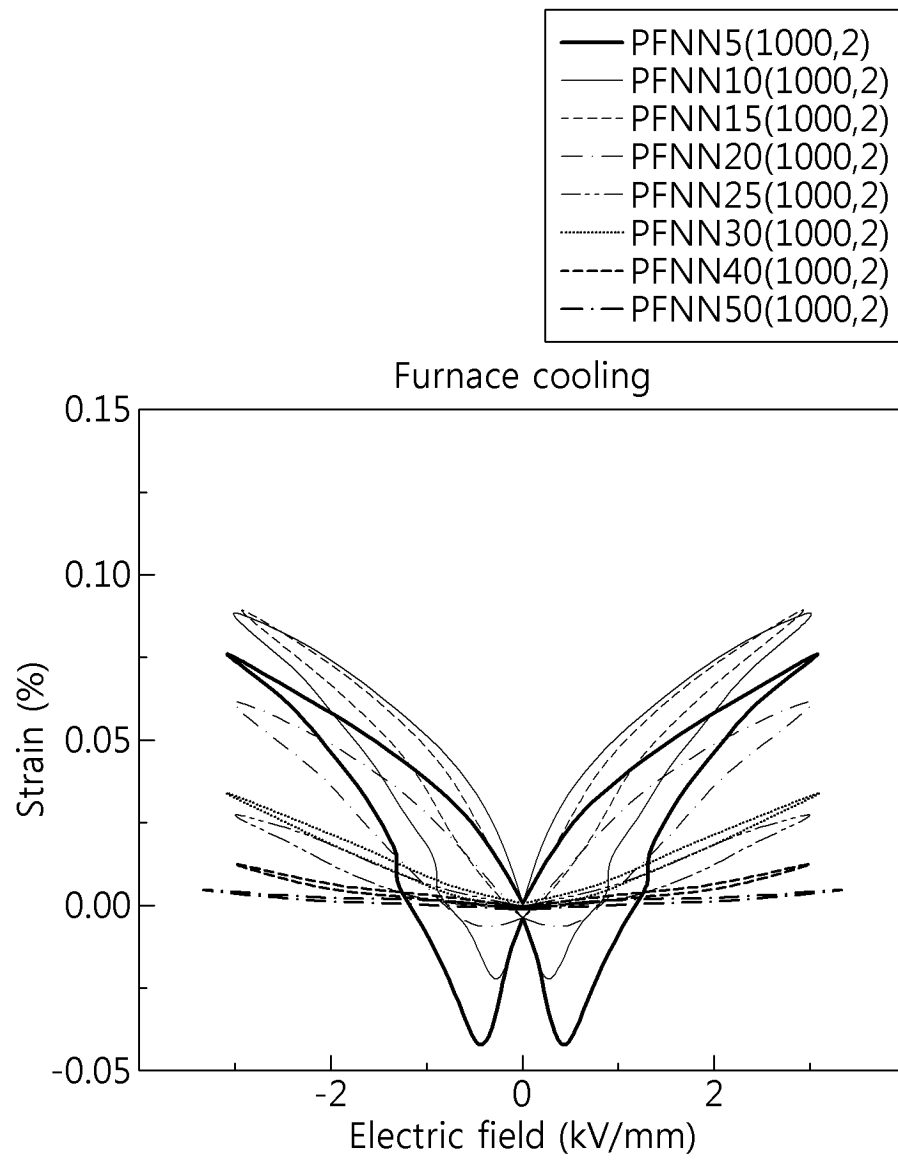
도면10



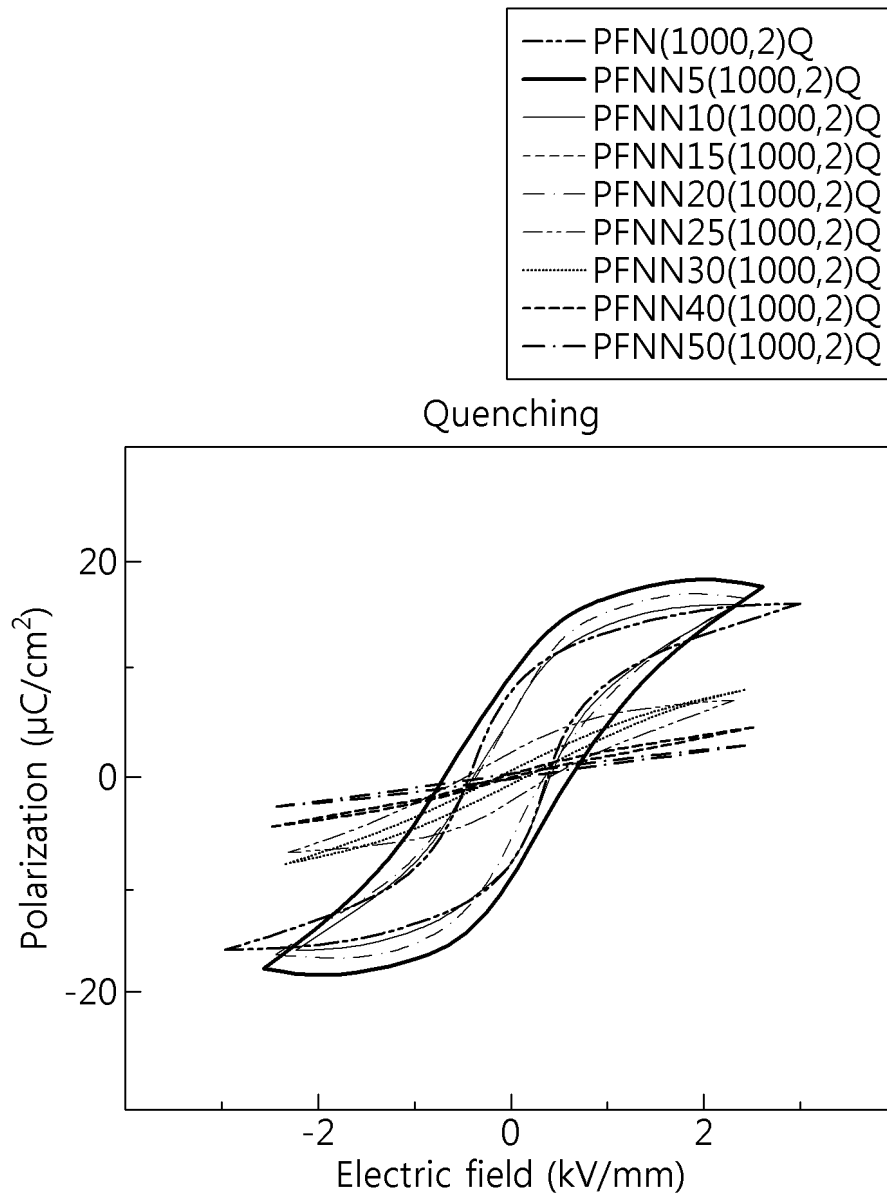
도면11



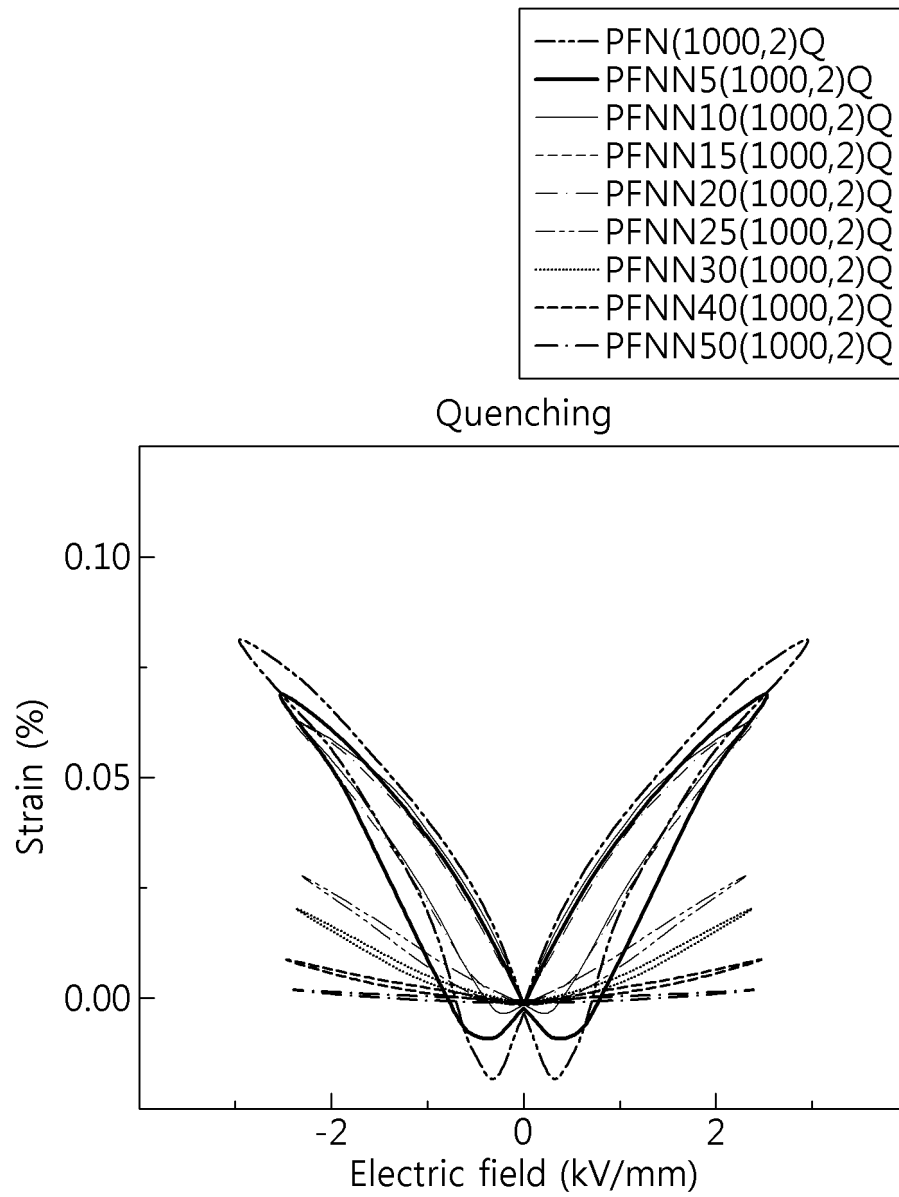
도면12



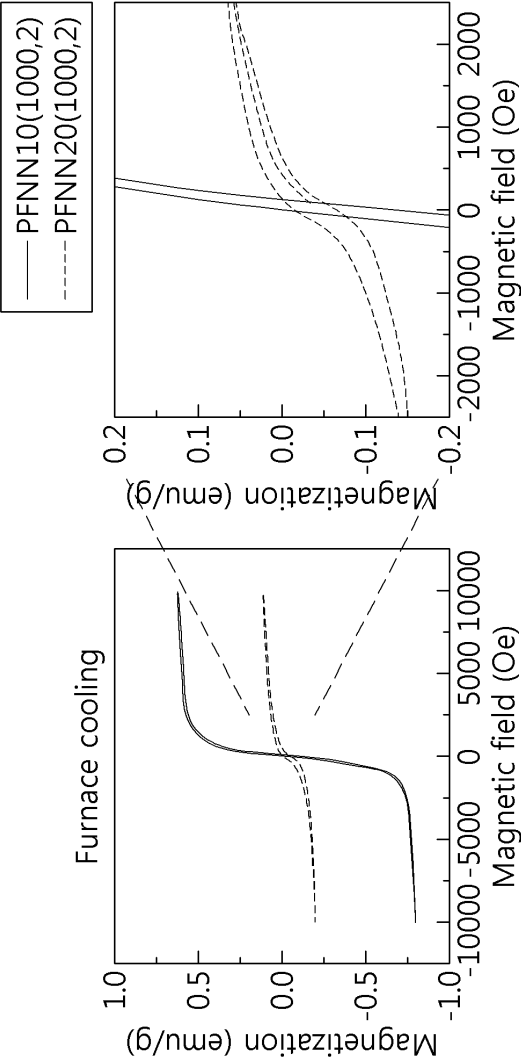
도면13



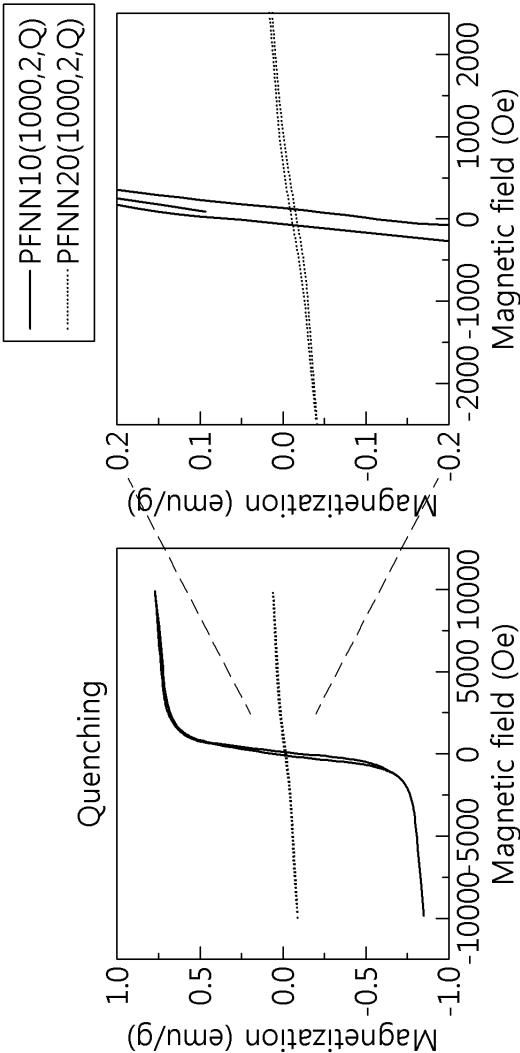
도면14



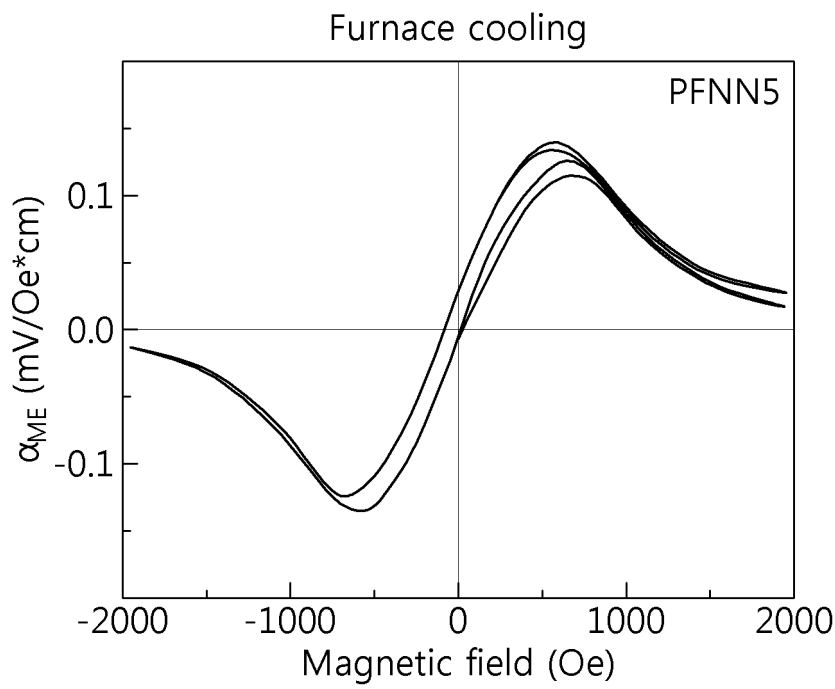
도면15



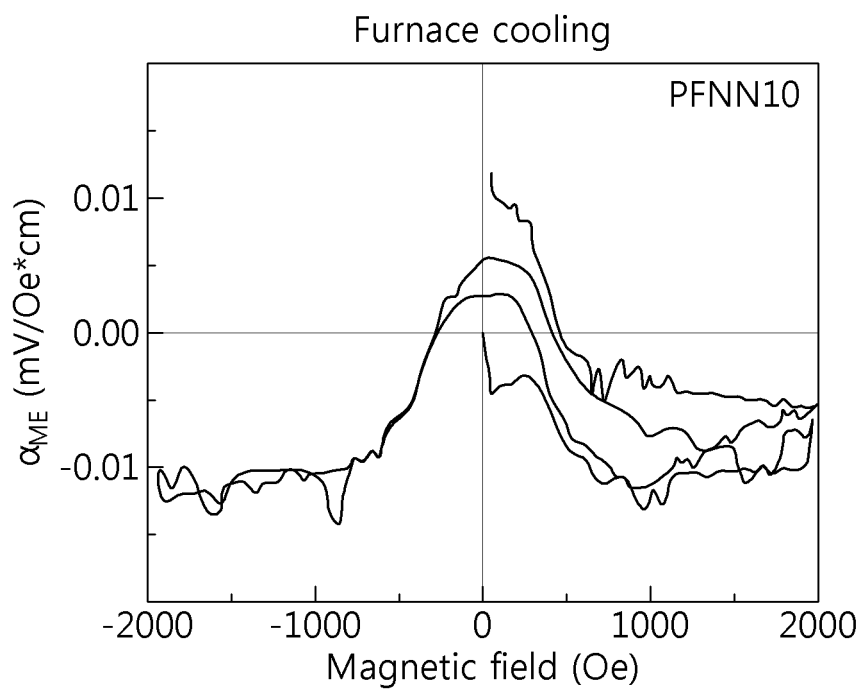
도면16



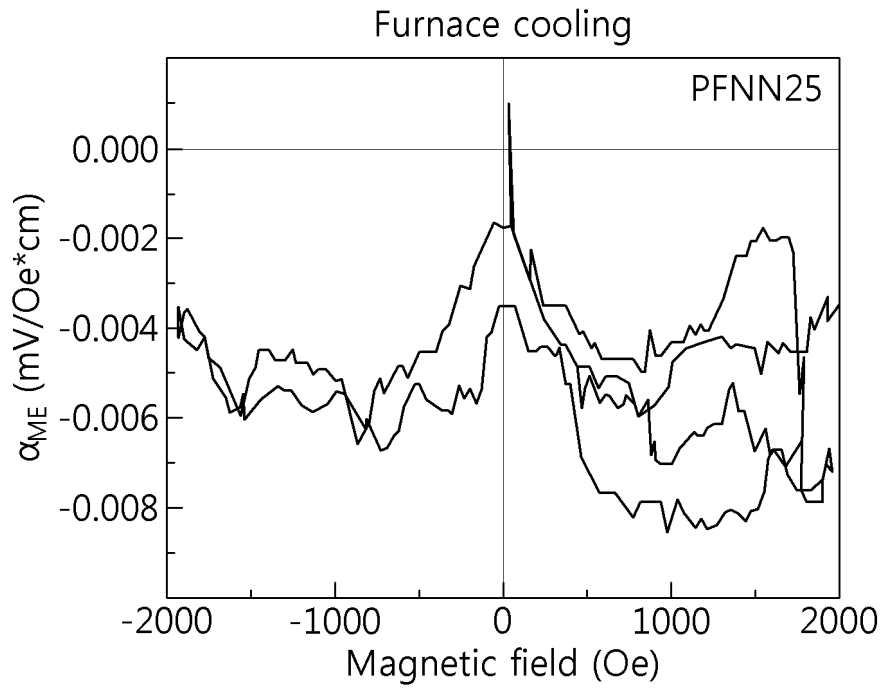
도면17



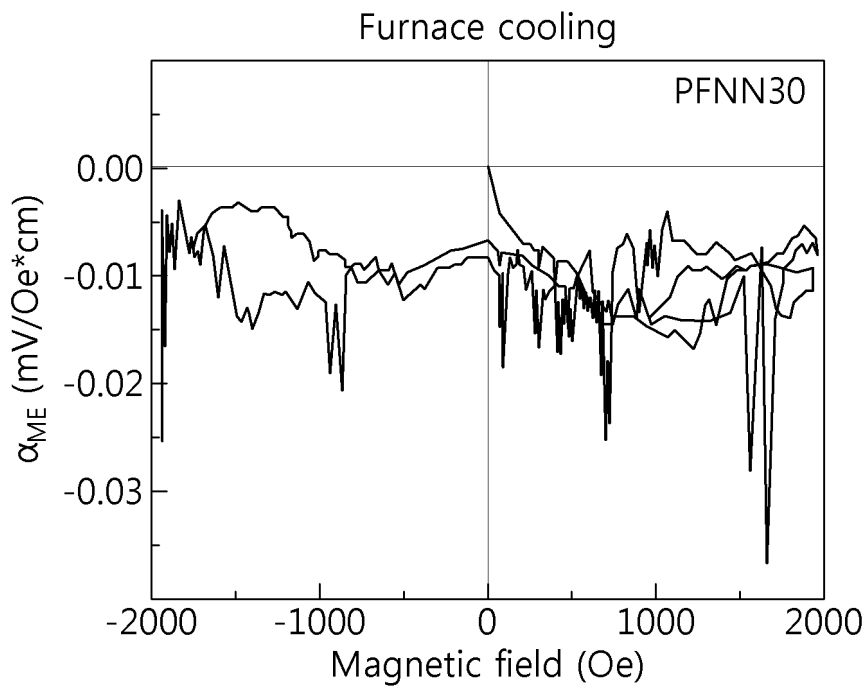
도면18



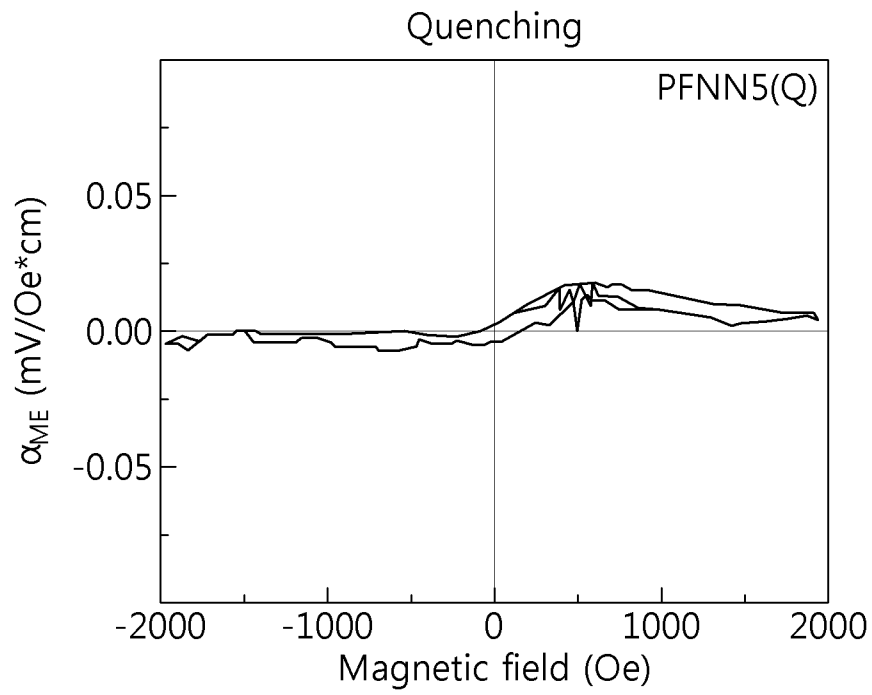
도면19



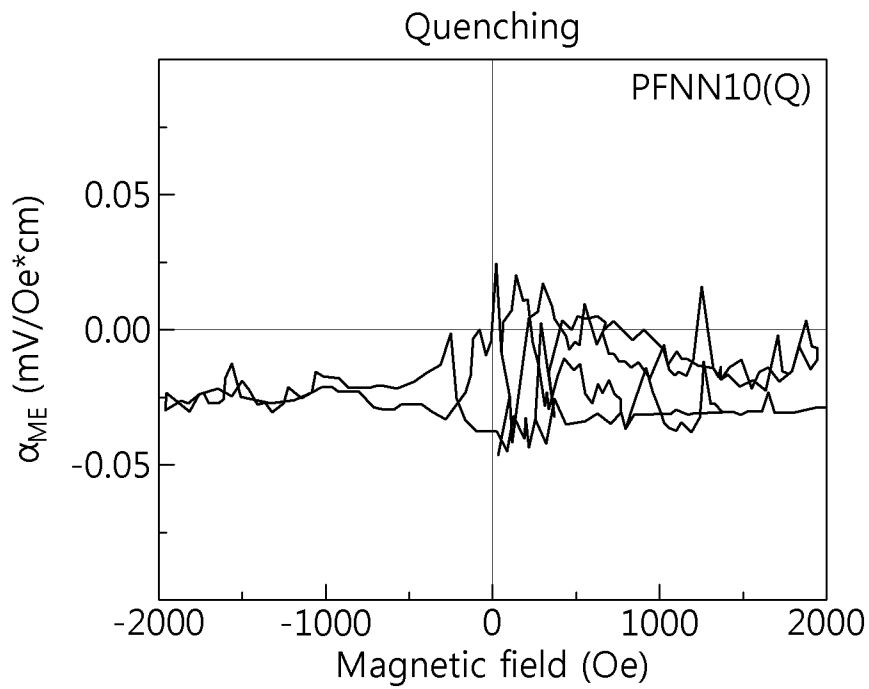
도면20



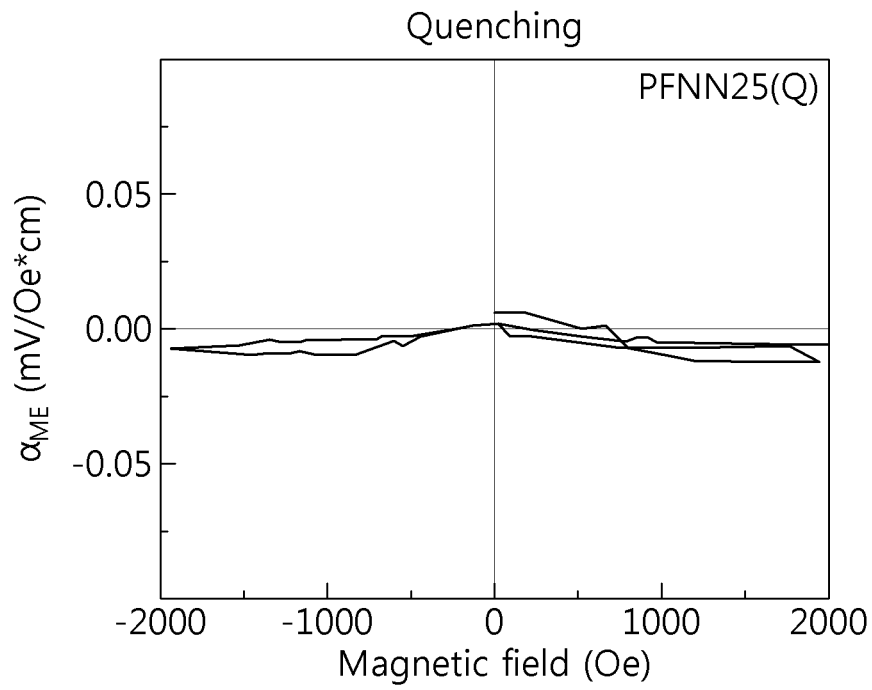
도면21



도면22



도면23



도면24

