$YMnO_3$ 세라믹의 물리적 특성

The Properties of $YMnO_3$ ceramics

김재윤, 김부근, 김강언, 정수태

(Jae-Youn Kim, Boo-Keon Kim, Kang.Eun Kim, Su-Tae Chung)

Abstract

We measured the dielectric properties with $YMnO_3$ ceramics using solution method based procedure via by citrate. The crystalline phases were determined using XRD. Also we observed morphologies of $YMnO_3$ ceramics using SEM. We proved the structure of $YMnO_3$ ceramics which is hexagonal. But lots of pores were observed the microstructure. It would be considered as volatile organic. The maximum density of $YMnO_3$ ceramics is obtained sintering temperature 1350℃ and the ratio 0.95/1.05 of Y/Mn. But even though the density we obtained is the highest, that is lower than theoretical density because of remaining organics by citric acid. Dielectric constant and dissipation factor were improved as increasing sintering temperature and the Y/Mn ratio (0.95/1.05)

Key words; $YMnO_3$, Nonvolatile memory, Ferroelectrics

I 서론

$YMnO_3$는 hexagonal 구조로써 큐리온도가 약 640℃ 불휘발성 메모리소자로써 가능성을 가진 물질이다[1]. 불휘발성메모리 소자인 강유전체막은 퀴리 온도 이하에서 인가전계에 의한 내부 분극을 일으키고, 이 특성이 히시테리시스를 보이기 때문에 막 자신이 메모리 효과를 이용하면 SRAM정도의 사용하기 쉬운 대용량 불휘발성 메모리를 실현할 가능성이 있다. 이제까지 PZT등의 Pb계의 페로브스카이트 산화물을 사용한 불휘발성 메모리는 10^8회 정도의 데이터 고쳐쓰기로 특성의 열화가 일어나고 있음이 확인되고 있다. 보통 메모리 LSI에 요구되는 10^{15}회 정도 이상의 데이터 고쳐쓰기 내성을 만족시키려면 이 특성을 더욱 개선시킬 필요가 있다. 개선책의 하나로써 PZT에 La나 Fe를 소량 첨가시키거나 아니면 BLSF(bismuth-layer-structure ferroelectrics)를 사용하지만 Pb나 Bi의 휘발성 물질로 생기는 결정결함(polarization fafigue와 imprint properties)이 있다[2][3]. 그러나 $YMnO_3$는 휘발성 물질이 없는 것으로 인해 분극 피로 같은 단 점을 보완 할 수 있다.

그런 장점으로 인해 $YMnO_3$의 연구가 국내외에서 수행되고 있다. 여러 가지 공정(thermal deposition method, reflux method)으로 하여 $YMnO_3$ thin film의 특성에 대한 연구가 발표되었다[4][5].

본 논문에서는 $YMnO_3$ 세라믹을 구연산(citric acid)을 사용하여서 solution method[6]를 통해 Y/Mn의 비를 각각 0.95/1.05,1.00/1.00, 1.05/0.95로 두어 만들었다. Y/Mn의 비의 비교로써 $YMnO_3$ 세막믹의 물리적 특성을 밝히고자 한다.

II 실험

Y_2O_3와 citric acid의 비를 1: 30으로 두고 알콜에 녹인 구연산에 Y_2O_3를 넣는다. Y_2O_3를 충분히 녹인 구연산에 용해를 시킨 다음에 매우 작은 양의 물에 용해시킨 $Mn(CH_3COO)_24H_2O$를 넣는다. 그리고 나서 약 180℃로 가하여 알콜을 건조시킨 다음 350℃로 태운다 그러면 다공성 건조 겔이 만들어진다. 이것을 무기물을 분해시키기 위하여 950℃에서 하소를 하고 성형을 하여서 1200, 1250, 1300, 1350℃로 소결하였다. 소결한 시료를 가지고 유전특성을 측정하기 위하여 은전극을 입히었다.

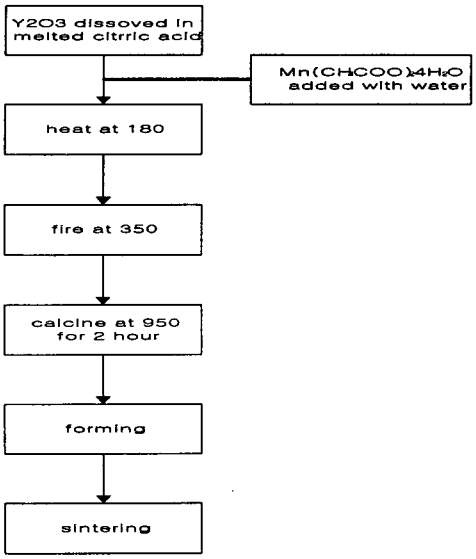

그림 1.citric acid를 사용한 Solution method

시료의 결정상은 X-ray 회절[D/max-2500]에 의하였고 시료 측면에 대한 형태학은 SEM(scanning elec -tron microscope)을 통하였고 $YMnO_3$의 유전특성은 impedance analyzer[Hp4192A]를 사용하였다.

III 결과 및 고찰

그림 2는 Y/Mn의 각 비가 0.95/1.05, 1.00/1.00, 1.05/0.95이고 구연산을 사용한 Solution method로 1350℃에서 각각 2시간동안 소결 한 것이다.

그림 2 에서는 yittirum의 비가 증가하면 증가할수록 피크치가 증가한다는 것을 보여준다.

XRD에서 (110) (112)에서 각 조건에서 격자상수를 구하였다. 격자상수를 구하기 위한 계산식은

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right)+\frac{l^2}{c^2}$$

이고 JCPDS card에서의 a와 c의 값은 각각 6.136 Å, 11.400Å인데 우리가 계산하여 얻은 값은 0.95/1.05는 a가 6.174, c는 11.43, 1.00/1.00에서는 a가 6.216, c는 11.40이고 1.05/0.95에서는 a가 6.174, c는 11.43이다. 우리의 격자상수의 값은 Y/Mn의 비에는 크게 영향을 받지 않지만 reflux method로 제조된 $YMnO_3$는 Y/Mn의 비가 증가 할수록 a와 c 축은 증가 하였다고 보고된 연구도 있다[5].

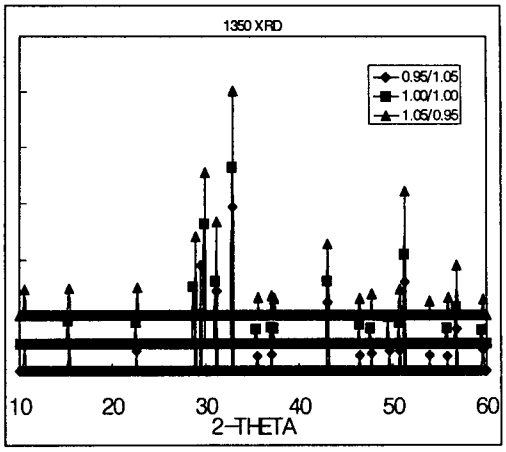

그림 2 Solution based procedure via by citrate 의한 $YMnO_3$의 XRD

그림3는 구연산을 사용해서 Solution method로 제조된 샘플의 1350℃로 소결된 시료의 Y/Mn의 비에 따른 샘플의 측면을 SEM으로 한 것이다. 먼저 그림 3의 a, b, c를 보면 각 소결은 1350℃에서 한 것이고 Y/Mn의 비를 변화를 시킨 것이다. 각각의 비율에서 밀도가 1350℃에서 비록 값이 제일 크지만 다공이 존재한다. 이것은 제조공정 상에서 나타나는 문제 즉 구연산으로 인한 무기물이 계속 남아있는 것이 고온에서 소결하면서 남아 있는 무기물이 없어지는 것으로 추정된다. 그리고 Y/Mn의 비가 0.95/1.00인 경우 소결온도가 증가함에 따라 grain의 크기가 증가하였다.

그림 4는 소결온도에 대한 각 조성의 밀도를 보여준다. 밀도의 값은 소결온도가 증가 함에 따라 증가하느 것을 보여주고 있으며 0.95/1.05 Y/Mn의 조성비인 시료에서 밀도의 값이 가장 높았다. 비록 0.95/1.05인 1350℃에서 소결한 시료의 밀도가 높지만 JCPDS card에서 제시한 밀도는 5.142이다. 이 값과 실험한 값과의 차이는 SEM에서도 나타나지만 미세구조 내부의 다공에 의하여 나타나는 것이라 추정된다.

그림 5는 0.95/1.05의 Y/Mn의 비를 가진 $YMnO_3$ 세라믹의 각 소결온도에 대한 유전상수의 값을 나타낸다. 주파수에 대한 유전상수는 소결온도가 높을수록 유전상수의 값은 높아지고 주파수가 증가함에 따라서는 유전 상수의 값은 서서히 감소한다. Y/Mn의

비가 0.95/1.05이고 1350℃에서 소결한 시료의 10MHz에서 유전 상수의 값은 26.4정도이다.

그림 3.a) Y/Mn=1.00/1.00 1350℃에서 소결한 샘플

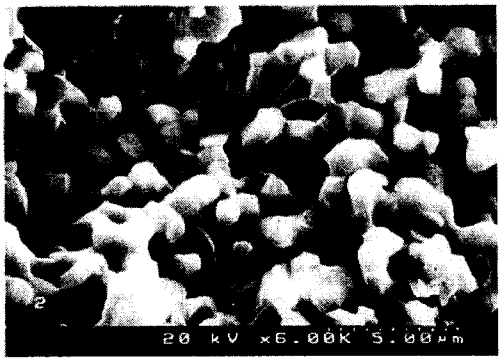

그림 3.b) Y/Mn=1.05/0.95 1350℃에서 소결한 샘플

그림3.c)Y/Mn=0.95/1.05 1350℃에서 소결한 샘플

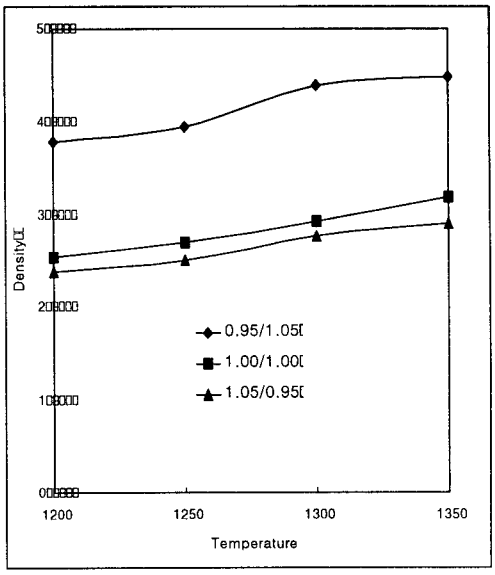

그림 4. 0..95/1.05, 1.00/1.00, 1.05/0.95 Y/Mn비를 가진 $YMnO_3$ 세라믹의 소결온도에 대한 밀도

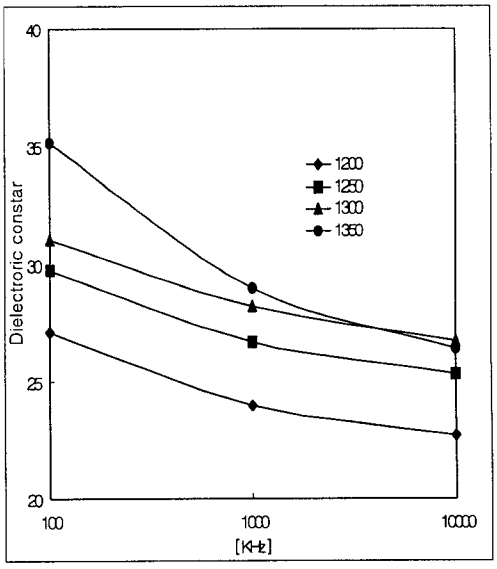

그림 5. Y/Mn의 비가 0.95/1.05이고 각각의 소결온도에서 주파수에 대한 유전 상수

그림 6은 그림5와 같은 조건에서 주파수에 대한 손실 값에 대한 것이다. 손실 값은 주파수가 증가 하면 증가 할 수록 지수 함수적으로 떨어짐을 보였다.

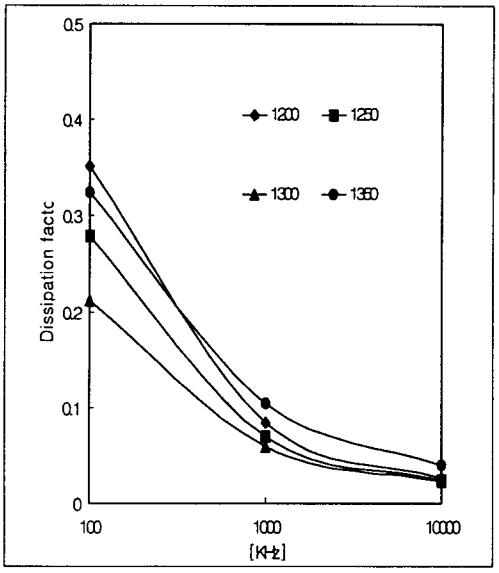

그림 6. Y/Mn의 비가 0.95/1.05이고 각각의 소결온도에서 주파수에 대한 손실 값

Ⅳ 결론

구연산을 이용한 Solution method로 Y/Mn의 비를 달리하여 시료를 제작하여 유전특성과 XRD를 통한 결정상과 SEM을 통한 미세구조의 형태상을 관찰하였다.

본 실험으로 $YMnO_3$의 결정구조는 Hexagonal임을 확인하였다. 그러나 결정형상에서는 기공이 다소 많이 관측되었다. 이것은 유기물의 휘발에 의한 기공으로 생각된다. $YMnO_3$ 세라믹의 밀도는 0.95/1.05의 비를 가진 것이 가장 높고, 소결온도가 증가하면 증가할수록 밀도는 증가하였다. 그러나 가장 높은 값일 지라도 제조공정 중에 구연산으로 인한 잔유 유기물 때문에 밀도가 이론 밀도 보다 낮아 졌다고 생각된다. 1350℃에서 2시간 소결한 시료(Y/Mn = 0.95/1.05)의 밀도는 이론 밀도의 94%를 나타내었다. 그리고 유전상수와 손실계수도 Y/Mn의 비가 0.95/1.05일때와 소결온도가 증가시 값이 보다 더 항상 된다.

참고문헌

1 Norifumi Fujimura, Tadashi Ishida, Takeshi Yoshimura, and Taichiro Ito "Epitaxially grown YMnO3 film: New candidate for nonvolatile memory devices" Appl. Phys. Lett. **69** (7), 12 August 1996. pp1011-1013

2 T.Mihara, H. Watannabe, and C.A.Araujo, Jpn. Appl. Phys. **32**, 4168 (1993)

3 T.Mihara, H. Watannabe, and C.A.Araujo, Jpn. Appl. Phys. **33**, L1703 (1994)

4 Norifumi Fujimura, Hirofumi Tanaka, Hiroya Kiyoharu Taknaga, Takrshi Yoshimura, Taichiro Ito and Tsutomu Minami "YMnO3 Thin Films Prepared from Solutions for Non Volatile Memory Devices" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997) pp.L1601-L1603

5 Hiroya Kitahata, Kiyonaru Tadanaga, Tsutomu Minami, Norifumi Fujimura, and Taichiro Ito "Microstructure and Dielectric Properties of YMnO3 Thin Films Prepared by Dip-Coating" J. Am. Ceramic. Soc. 81. [5] pp1357-1350 (1998)

6 H. W. Brinks, H.Fjellvag, and A. Kjekshus "Synthesis of Metastable Perovskite-type $YMnO_3$ and $HoMnO_3$" J. Solid State Chemistry **129**, pp334-340 (1997)