

Y/Mn의 혼합비가 YMnO₃ 세라믹의 소결 및 전기적 특성에 미치는 영향

The effect of Y/Mn ratio on sintering and electrical properties of YMnO₃ ceramics

김재윤*, 김부근*, 김강언*, 정수태*, 조상희**
Jae Youn Kim, Boo Keun Kim, Kang Eun Kim, Su Tae Chung, Sang Hee Cho

Abstract

In this paper, we have investigated YMnO₃ bulk ceramics, which was made by Mixed oxide method, with Y/Mn ratios of 0.80/1.20, 0.90/1.10, 0.95/1.05, 1.00/1.00, 1.05/0.95 and 1.10/0.90. The sample's crystall structure with Y/Mn ratios of 0.95/1.05 was hexagonal structure. The physical properties of YMnO₃ ceramics were divided into two groups, the sample with Y/Mn ratios of 0.80/1.20, 0.90/1.10 and 0.95/1.05 is classified to Mn rich sample, and with Y/Mn ratios of 1.00/1.00, 1.05/0.95 and 1.10/0.90 is classified to Y rich sample. The sintering and dielectric properties of this sample were summarized as following sintering density of Mn rich sample was increased. Dissipation factor of Mn rich sample was small The dielectric constant, dissipation factor of sample with Y/Mn ratio (0.90/1.10) were 37, 0.017 respectively at measured 1MHz

Key words: YMnO₃, Nonvolatile memory, Ferroelectrics

1 서론

YMnO₃[YMO]화합물의 준안정(metastable)상은 사방정(orthorhombically)으로 변형된 페롭스카이트 구조를 갖는 강자성체이다^{1,2)}. 그러나 안정된 YMO는 격자상수 a=6.136Å 및 c=11.40Å를 갖는 육방정(hexagonal) 구조를 갖고있으며, 결정점군(space group)은 P6₃cm C_{36v}로 알려져 있다^{1,3)}. 근래 대용량 집적회로의 비휘발성 메모리에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이에 대한 연구결과가 매우 고무적이기는 하지만 재료의 선택에 따라서 몇 가지의 어려움 들이 존재하였다. 예를 들면 PZT⁵⁾(lead zirconate titanate)계나 BLSF⁶⁾(bismuth layer structure ferroelectrics)계 등의 산화물을 사용한 비휘발성 메모리는 Pb 및 Bi의 휘발성 물질로 생기는 결정결함 때문에 분극피로나 메모리특성의

열화가 일어난다. 그러나 YMO는 강유전성이면서 휘발성 물질이 없으므로 이러한 단점을 보완 할 수 있다. 이러한 문제점을 파악한 Fujimura³⁾등은 비휘발성 메모리용 재료로서 YMO물질을 제안하고, 이것에 대한 연구를 다각적으로 행하였다⁷⁻¹⁰⁾. 한편 Fujimura 등의 실험에서 Y/Mn의 조성비에 따라서 박막의 결정형태나 유전특성 등이 다소 차이가 있음을 보였다. 이것은 YMO가 비교적 단순한 구조이지만, Mn이 여러 가지의 가전자(2,3,4,6,7)를 가질 수 있는 물질이기에 그 화합물이 복잡함을 의미한다. 그러므로 YMO의 전기적 특성이 우수한 시료를 얻기 위해서는 Y와 Mn의 조성비가 최적인 조건이 필요한 것으로 생각된다. 본 실험에서는 Y₂O₃와 MnCO₃의 분말혼합법으로 벌크(bulk) 형태 YMO 시료를 만들어서 Y/Mn의 혼합비에 대한 결정상, 미세구조, Y 및 Mn의 성분비를 조사하였고, 또한 전기적 특성을 결정구조와 비교 검토하였다.

2. 실험

YMO 화합물을 만들기 위하여 Y₂O₃(Aldrich

* 부경대학교 전자공학과

(608-080) 부산시 남구 용당동 산 100번지

** 경북대학교 무기재료공학과

Chemical Co., 99.9%)와 $MnCO_3$ (일본 高純度化學研究所, 99.9%)를 Y/Mn의 혼합비가 0.80/1.20, 0.90/1.10, 0.95/1.05, 1.00/1.00, 1.05/0.95 및 1.10/0.90으로 되도록 혼합하였다. 조성에 따라서 분말을 칭량한 후에 분말과 ZrO_2 불(직경 3 mm)을 폴리에피렌통에 넣고 알코올을 용매로 하여 20 시간 혼합하였다. 건조 후에 $1300^\circ C$ 에서 10시간 하소하였고, 이 분말을 또 동일한 방법으로 20시간 혼합하였다. 건조시킨 분말에 결합제(4 wt% PVA 용액)를 분말 100 g당 4 cc의 비율로 섞고, 직경 약 0.2 mm의 스테인레스 망을 통과시켜 과립으로 만들었다. 이 과립상의 분말을 직경 10 mm의 스테인레스 성형기에 넣어서 약 1000 Kg/cm^2 의 압력을 가하여 원통상의 시편을 만들었다. 이 성형된 시료를 $500^\circ C$ 에서 2시간동안 유지하여 결합제를 태우고, $150^\circ C/h$ 비율로 온도를 상승시켜 $1400^\circ C$ 에서 2시간 소결하였다.

소결된 시료에 대하여 X선 회절분석(Rigaku, D/max-2500)으로 결정구조를 조사하였다. 그리고 Y/Mn의 혼합비에 대한 격자상수를 조사하기 위하여 (004)면과 (112)면에 대하여 다음의 수식을 이용하였다.

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

여기서 d; 면간 거리($2d = \sin \theta$), h, k, l; 밀러지수, a, c; 격자상수이다. 소결된 시편을 두께 2 mm로 연마 후에 은전극을 입혀서 전기적 특성을 측정하였다. 또한 유전특성은 LCZ meter (HP4192A)를 사용하였으며, 유전률은 시료의 정전용량을 측정하여 계산한 값이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Y/Mn의 혼합비에 따른 소결시료의 X선 회절 피크 곡선을 나타낸 것이다. 모든 시료의 회절 피크는 YMO의 JCPDS카드(No. 25-1079)의 피크 위치와 거의 비슷하였으나 주 피크의 크기는 다소 차이가 있었다. Y/Mn=0.95/1.05의 시료는 모든 시료 중에서 (004)의 피크가 가장 높고, $YMnO_3$ 에 정성적으로 가장 가까운 hexagonal 결정상을 나타내었다. 특히 (004)면의 피크는 결정의 c축 배향 정도를 나타내는 것으로서, YMO 박막의 경우에는 (004)면의 피크를 크게 갖는 조성이 전기적으로 우수하였다¹⁰⁾. 그리고 X선 회절피크 결과에서 Y/Mn의 혼합비가 1.05/0.95와 1.10/0.90인 Y과잉시료에서는 Y_2O_3 피크가 비교적 뚜렷하게 관찰되었으므로 YMO 이외에 미반응물질 Y_2O_3 가 혼합되었음을 알

수 있다. 그러나 그 이외의 시료에서는 Y_2O_3 나 MnO_2 의 피크를 인식하기 어려웠으므로 단일상의 YMO가 되었음을 알 수 있다. 한편 YMO의 JCPDS card에서 제시한 a 및 c축의 격자상수의 값은 6.136 Å과 11.40 Å이나, 그림 2에서와 같이 피크의 위치가 Y/Mn의 혼합비에 따라서 조그만 차이가 있으므로 격자상수의 값들이 다르게 될 것이다.

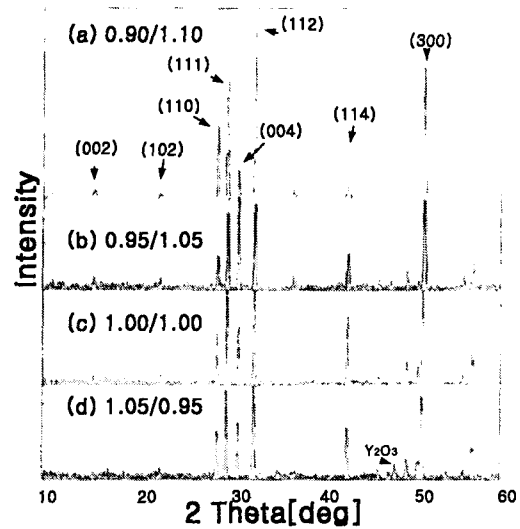


그림 1. Y/Mn 조성비에 따른 XRD 패턴 Y/Mn의 비 (a) 0.90/1.10, (b) 0.95/1.05 (c) 1.00/1.00 (d) 1.05/0.95

Fig 2. x-ray diffraction patterns (a) 0.90/1.10, (b) 0.95/1.05, (c) 1.00/1.00, (d) 1.05/0.95

그림 2는 X선 회절결과로부터 (004)와 (112)면에 대한 격자상수 a 및 c를 계산한 것을 나타낸 것이다. 여기서 Y/Mn의 값이 1.00/1.00, 1.05/0.95, 1.10/0.90인 시료를 Y과잉시료라 하고 Y/Mn의 값이 0.80/1.20, 0.90/1.10, 0.95/1.05인 시료를 Mn과잉시료라 한다. 그림에서 Y과잉시료는 Mn과잉시료보다 격자상수 a 및 c가 큼을 나타내었다. 그 이유는 Y의 이온반경(1.06 Å)이 Mn의 이온반경(0.70 Å) 보다 더 크기 때문이라 생각되며, 이러한 현상은 YMO박막의 경우와 비슷하였다¹⁰⁾.

그림 3은 Y/Mn의 혼합비에 따른 시료의 소결밀도를 나타낸 것이다. Mn과잉시료는 소결밀도가 높은 반면에, Y과잉시료는 소결밀도가 낮았고 Y의 첨가량이 클수록 소결밀도는 점차로 저하하였다. Y의 원자질량(88.91)이 Mn(54.94)보다 크기 때문에 Y과잉시료의 밀도가 증가되어야 함에도 불구하고 밀도

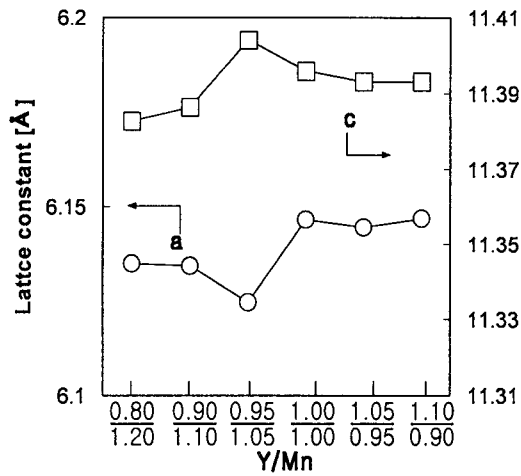


그림 2. 각 조성비에 따른 a 및 c 축 격자상수
 Fig 2. Lattice constant of a and c-axis with Y/Mn ratio
 가 낮아지는 이유는 Y과잉시료에서 Mn이 석출되었기 때문이다. 그리고 Mn과잉의 경우에도 시료의 소결밀도는 JCPDS card에서 제시한 이론적인 밀도 (5.142 g/cm³)의 약 95%밖에 되지 않았다.

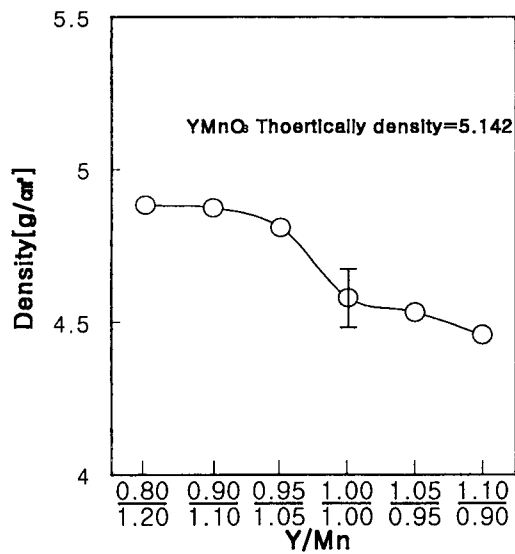


그림 3. 각 Y/Mn의 혼합비에 따른 소결밀도
 Fig 3. Sintering density with Y/Mn ratio

그림 4의 (a) 및 (b)는 Y/Mn의 혼합비에 따른 시료의 유전률 및 유전손실을 나타낸 것이다. Y과잉시료에서는 유전률이 크고 유전손실이 아주 큰 반면에 Mn과잉시료는 유전률 및 유전손실이 매우

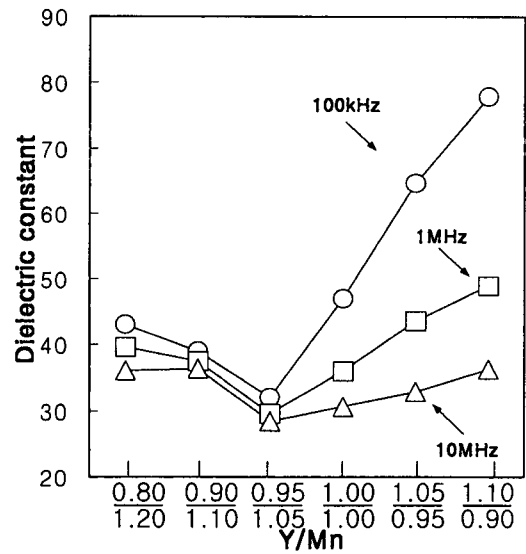


그림 4. (a) 각 주파수에서 각 Y/Mn 조성비에 따른 유전상수
 Fig 4. (a) Dielectric constant with Y/Mn ratio at 100kHz, 1MHz, 10MHz

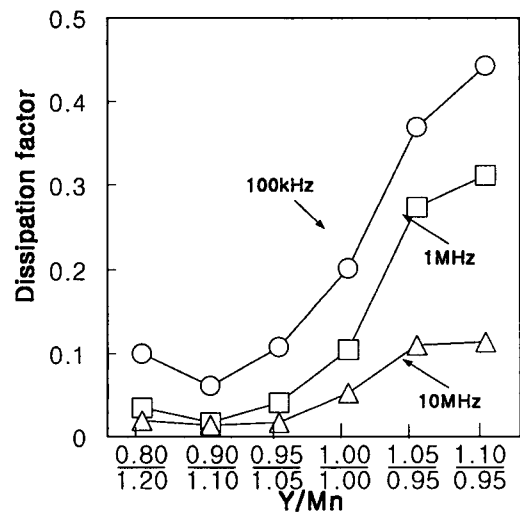


그림 4. (b) 각 주파수에서 각 Y/Mn 조성비에 따른 손실계수
 Fig 4. (b) Dissipation factor with Y/Mn ratio at 100kHz, 1MHz, 10MHz

적었다. 한편 시료의 유전률은 0.95/1.05의 시료에서

가장 낮은 값을 나타내었고, 유전손실은 0.9/1.1의 시료에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 일반적으로 유전체 세라믹스는 소결밀도 및 입자의 크기가 증가하면 유전률이 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 0.95/1.05의 시료가 유전률이 가장 낮은 이유는 소결밀도나 입자의 크기에 관계되지 않고 결정 구조에 기인한다. 즉 그림1의 X선회절결과로부터 0.95/1.05시료는 다른 시료에 비하여 (004)의 피크가 가장 높았다. (004)면의 피크는 결정의 c축 배향 정도를 나타내며, 배향정도가 클수록 유전률은 감소하기 때문에 0.95/1.05시료에서 유전률이 가장 낮음을 알 수 있다¹¹⁾. 그러나 YMO세라믹스를 유전체로서 사용할 경우에는 시료의 유전손실이 적은 것이 매우 중요하므로 Y/Mn의 비는 0.9/1.1의 경우가 가장 좋다고 생각한다. 그러나 이때의 유전률은 YMO의 단 결정 유전률³⁾ 20에 비하여 2배나 높은 37이었으며, 유전손실은 0.017이었다. 그리고 Y과잉시료에서는 Y/Mn 혼합비에 대한 유전률 및 유전손실의 변화와 주파수에 대한 유전률 및 유전손실의 변화가 매우 큼을 보였다. 유전체에서 유전특성(유전률 및 유전손실)의 주파수 의존성이 나타나는 이유는 시료의 결정결함에 의한 공간전하의 분극현상이다.

4. 결론

본 논문은 Y_2O_3 와 $MnCO_3$ 의 산화물 혼합방법으로 Y/Mn의 혼합비가 0.8/1.2, 0.9/1.1, 0.95/1.05, 1.00/1.00, 1.05/0.95, 1.1/0.9로 되도록 조성을 달리하면서 벌크형 $YMnO_3$ [YMO]세라믹스를 만들었다. Y/Mn 혼합비가 0.95/1.05 시료에서 $YMnO_3$ 에 정성적으로 가장 가까운 육방정(hexagonal) 결정상을 나타내었으며, c축 배향성이 가장 좋았다. 그리고 YMO 세라믹스의 물리적 특성들은 두 그룹으로 구분되었다. Y/Mn의 혼합비가 0.8/1.2, 0.9/1.1 및 0.95/1.05 인 시료는 Mn과잉 그리고 Y/Mn의 혼합비가 1.0/1.0, 1.05/0.95 및 1.1/0.9인 시료는 Y과잉으로 각각 분류하여, 그 소결특성 및 전기적 특성을 요약하면 다음과 같다.

- 1). Mn과잉시료의 소결밀도(이론적 밀도의 95%)가 높은 반면에 Y과잉시료는 소결밀도가 감소하였다.
- 2). Mn과잉시료는 유전손실이 작고, Y과잉시료는 유전손실이 매우 크다
- 3). Y/Mn=0.9/1.1인 시료는 유전률이 37, 유전손실이 0.017(측정주파수 1 MHz)이다.

REFERENCES

- [1] H. W. Brinks, H. Fjellvag, and A. Kjekshus "Synthesis of Metastable Perovskite type $YMnO_3$ and $HoMnO_3$ ", J. Solid State Chem. 129, pp.334-340, 1997
- [2] R. C. Buchanan, Ceramic Materials for Electroics, New York, Marcel Dekker, INC., p392, 1991.
- [3] N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura, and T. Ito, "Epitaxially grown $YMnO_3$ film : New candidate for nonvolatile memory devices", Appl. Phys. Lett., 69, (7), pp.1011-1013, 1996.
- [5] T. Mihara, H. Watanabe, C. A. Araujo. Jpn. Appl. Phys. 32. pp 4168 1993
- [6] T. Mihara, H. Watanabe, C. A. Araujo. Jpn. Appl. Phys. 33. L1703, 1993
- [7] Nobuaki Aoki, Norifumi Fujimur, Takeshi Yoshimura, Taichiro Ito, "Formation of $YMnO_3$ films directly on Si substrate" J. Crystal. Growth. 174 pp 796-800, 1997
- [8] T. Yoshimura, N. Fujimura, N. Aoki, K. Hokayama, S Tsukui, K. Kawabata, T. Ito, "Fabrication of $YMnO_3$ Thin Films on Si Substrates by a Pulsed Laser Deposition Method" Jpn. J. Appl. Phys. 38. pp 5921-5924 1997
- [9] N.Fujimura, H. Tanaka, H. Kitahata, K. Tadaga, T. Yoshimura, T. Ito, T. Minami, " $YMnO_3$ thin films prepared from solutions for Volatile memory devices" Jpn. J. Appl. Phys. 36 pp 1601-1603 1997
- [10] H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura, T. Ito, "Microstructure and Dielectric Properties of $YMnO_3$ thin films prepared by dip-coating", J. Am. Ceramic. Soc. 81. 5. pp.1357-60 1998
- [11] K. Iijima, S. Kawashima, and I. Ueda, "Dielectric and Pyroelectric Properties of $PbTiO_3$ Thin film", Proceeding of IMF6, Japan. J. Appl. Physics, Vol. 24, Suppl. 24-2, pp. 482-484, 1985.