

La 첨가량에 따른 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 강유전체의 주파수특성

The Ferroelectric Frequency characteristics of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics with the variation of Lanthanum additives

김응권*, 박복기**, 박기엽***, 박춘배****

(Eung-Kwon Kim*, Bok-Gi Park**, Gi-yub Park***, Choon-Bae Park****)

Abstract

In recent year, Ferroelectric BLT($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) is a promising candidate materials. This study was practiced to make good conditions of BLT targets. In this study, calcination and sintering temperature were kept at 750°C, 1100°C for 2 hour respectively. the density obtained 7.612, 7.98, 7.877 g/cm³ as La₂O₃ contents were 0.0mol%, 0.25mol%, 0.5mol%. Especially, the lanthanum content of 0.5 mol% measured C-axis (117) preferred orientation more than the others targets in the XRD. In $\epsilon_r - f$ relationship using by HP 4194 A impedance analyzer, the 0.5 mol% observed above 200 relative dielectric constant. but the dissipation factor was higher than others targets at 100Hz~13MHz range. SEM photograph with the content of La₂O₃ was observed like rod and plate types.

Key Words : Ferroelectric BLT($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), Target, density, impedance Analyzger parameter, Ferroelectric Bulk

1. 서 론

최근 급속한 정보화 사회의 진보에 따라 각종 통신기기 및 휴대용 컴퓨터에서는 소형화, 저전력화에 부응할 소자의 요구가 증대되어가고 있다. 특히 메모리분야에서 저장된 정보가 전원이 꺼져도 지워지지 않는 특징을 지닌 FRAM (Ferroelectric Random Access Memeory)는 고속동작과 저전압동작이 가능한 유력한 차세대 기억장치 대체 재료로 주목받고 있다.

이러한 대체 물질 중에는 페로브스카이트결정구조를 가지는 PZT¹⁾와 비스무스 층상구조를 가지는 SBT^{2,3)}의 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 아직도 여러가지의 문제점을 가지고 있다. PZT는 전극과의 접촉면에서 피로문제점이 발생하며, SBT는 누설전류의 특성을 향상시켰으나, 높은 공정온도와 제조시간으로 인한 재료의 단가가 높아지는 경제적인 단점을 보이고 있다. 이러한 두 재료의 단점을 극복한 재료가 BLT^{4,5,6)}이다. 최근들어 강유전체 재료 연구의 초점이 되고 있는 BLT는 BTO물질에 La를 첨가하여 피로현상에서 10¹¹이상의 읽고, 쓰기가 가능한 우수한 특성을 보이며, 누설전류 또한 10⁻⁷A/cm²로 낮다. 그러나 BLT조성에 대한 체계적 특성연구가 아직 미비한 상태에 있다.

본 연구에서는 BTO세라믹분말에 La첨가량을 변화시켜 bulk형 시편을 제조하고, 하소온도와 미세구조 및 주파수특성을 검토하였으며, 첨가량의 변화에

* : 원광대학교 대학원 전자재료공학과
(익산시 신용동 344-2,
Fax : 063-850-6348
E-mail : jeslo@gaebyok.wonkwang.ac.kr)
** : 호원대학교 전기전자정보공학부 교수
*** : 부산정보대학 전기전자계열 교수
**** : 원광대학교 전기전자 및 정보공학부 교수

다른 유전율과 유전손실 변화를 측정하여 고주파영역에서의 벌크특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시편제조

$\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 타겟을 제조하기 위해 순도 99.99%이상의 Bi_2O_3 , La_2O_3 , TiO_2 (CERAC Inc.)을 출발원료로 사용하였다. 각각의 시료 조성비에 맞게 0.0mol%, 0.25mol%, 0.5mol%를 10^{-5}g 까지 평량한 후 유기용기에 증류수와 혼합하여 넣고 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 ball-milling하여 분쇄한 다음 100°C 에서 24시간동안 건조시켰다. 이 분말을 마노유발에 넣고 그라인드한 후 전기로(Electric furnace of Quantal type)에 넣고 750°C 에서 하소하였다. 건조된 BLT분말을 마노유발에 넣고 다시 고운 입자로 만든 다음 입도를 균일하게 하기 위하여 450 mesh의 체망을 이용하여 Sieving하여 PVA 4wt%를 넣고 경합금 원형성형틀($\phi 15\text{mm}$)에서 압축성형 하였다. 이때의 압력은 $600\text{Kg}/\text{cm}^2$ 로 성형 하였다. BLT성형체를 전기로를 사용하여 1100°C 에서 2시간동안 소결 하였다. 소결된 시료를 샌드페이퍼(#600~#2000)를 이용하여 두께 0.5mm로 연마한 후 열증착기를 사용하여 은전극을 증착시켰다. 증착압력은 2.5×10^{-5} Torr, 증착온도는 160°C 이다. 전극을 형성한 후, 시편은 실리콘유에 다시 넣고 1시간동안 온도 100°C 에서 DC 2 Kv/cm 전계를 가하여 분역(domain)을 형성하였다.

2.2 시편분석

소결된 0.0mol%, 0.25mol%, 0.5mol% 시편 각각의 치밀도를 분석하기 위해 ASTM C 373-2에 명시된 방법을 이용하여 밀도를 분석하였으며, La_2O_3 첨가량에 따른 시편의 결정화 특성을 고찰하기 위해 X-ray diffraction (XRD)분석을 하였다. 미세구조와 결정립 형성여부를 관찰하기 위해 Scanning Electron Microscope (SEM)분석을 하였으며, 주파수와 비유전율, 주파수와 loss factor를 HP 4194 A Impedance Analyzer를 이용하여 100Hz~13MHz 주파수의 범위에서 측정하여 유전특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 시편을 120°C 의 온도에서 4시간 동안 충분히 건조시킨 후 공기중 무게를 D라하고, 소결체를 증류수에 넣고 3시간 동안 끓이면, 소결체의 내부로 물이 침투하여 무게가 증가하는 데 이 때 공기

중의 무게를 M, 물 속의 무게를 S라고 하면 시편의 밀도는 다음 식 1-1로 나타낼 수 있는데 화합물

$$\text{Density} = \frac{D}{M-S} [\text{g}/\text{cm}^3] \quad (1-1)$$

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 이론밀도는 $6.1\text{g}/\text{cm}^3$ 이며, 시편의 밀도는 각각 조성에 따른 0.0mol%은 $7.61\text{g}/\text{cm}^3$, 0.25mol%은 $7.98\text{g}/\text{cm}^3$, 0.5mol%은 $7.87\text{g}/\text{cm}^3$ 의 값이 측정되었다. 밀도변화에 있어 이론밀도보다는 높은 밀도가 측정되었으며, La 첨가량 증가에 따른 밀도변화에서는 약간의 차이를 보였다.

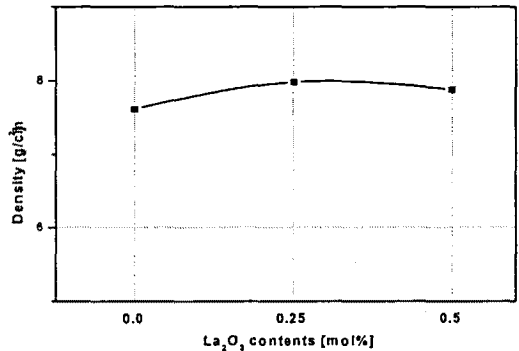


그림 1. La_2O_3 첨가량에 따른 밀도변화.

Fig. 1. Density variation with the content of La_2O_3 .

그림 2는 하소조건을 잡기 위해 열분석 실험을 실시하였다. 일반적으로 하소는 세라믹 공정에서 탈수나 탄산염 광물을 분해시킴으로서 소결과정에서 심한 수축으로 인한 균열이나 응력을 방지하기 위한 목적으로 실시된다. 하소 전의 TGA곡선을 살펴보면, 온도를 1000°C 까지 높인 결과 700°C 까지는 시료의 질량감소를 각각 보였다. 이는 700°C 까지는 수분과 유기물의 발열반응을 일으켜 질량감소가 이뤄졌다고 사료되며, $750^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 까지는 감소가 이루어지지 않았으며, 800°C 이상부터는 감소가 있었다.

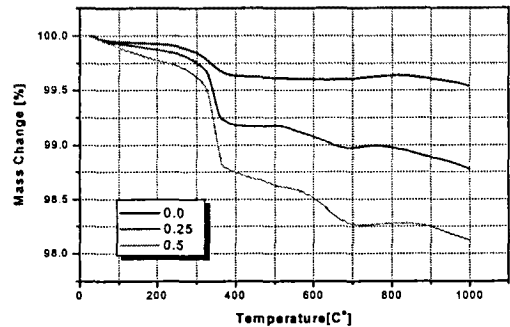


그림 2. 하소 이전의 La_2O_3 첨가량에 따른 TGA곡선.

Fig. 2. TGA curve with the content of La_2O_3 before calcination.

그림 3은 750℃에서 하소한 이후의 열분석을 나타낸다. 하소 이후의 300℃까지 질량감소는 약간 있었으며, 800℃이상에서 다시 감소하는데, 이때부터 소결에 들어가기 시작함을 의미하며, 많은 질량의 변화는 보이지 않았다. 따라서 하소조건을 적절하게 잡았다고 사료된다.

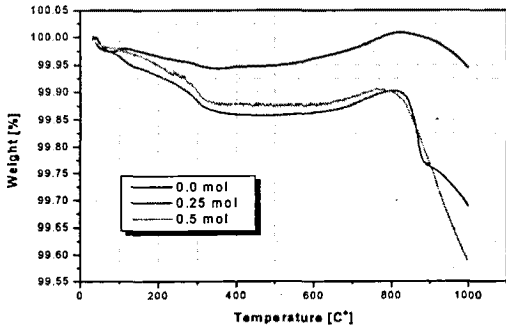


그림 3. 하소 이후의 La_2O_3 첨가량에 따른 TGA곡선.
Fig. 3. TGA curve with the content of La_2O_3 after calcination.

그림 4은 La_2O_3 첨가량에 따른 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 첨가량에 따른 XRD 상 분석결과 2차상은 나타나지 않았으며, 모든 시편에서 30.167° 부근에서 주 peak (117)이 강한 C축 우선배향을 보였다. 또한 첨가제가 증가되었을 때는 (008), (0016)와 (1115), (2014)이 작아지면서 주 peak와 (006), (020)이 상승하는 경향을 볼 수 있었다.

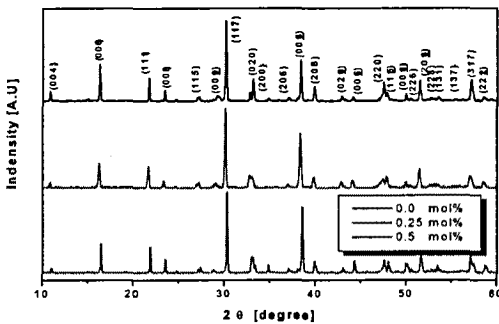
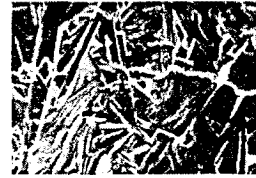
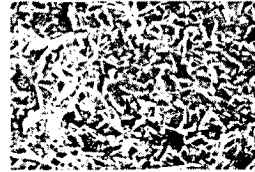


그림 4. La_2O_3 첨가량에 따른 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 XRD패턴.
Fig. 4. the XRD pattern of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ with the content of La_2O_3 .

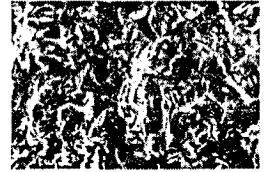
그림 5는 La_2O_3 첨가량에 따른 미세구조의 변화를 나타낸다. 각각의 시편에서는 La_2O_3 첨가량에 따라 뚜렷한 경향은 보이지 않았으나, 결정립들은 평행한 큰 판상에 가늘고 길쭉한 막대모양으로 서로 섞여진 모습이 주로 관찰되어졌고, 첨가량이 증가할수록 결정이 치밀화 되는 모습이 관찰되었다.



(a) 0.0mol%



(b) 0.25mol%



(c) 0.5mol%

그림 5. La_2O_3 첨가량에 따른 SEM사진.

Fig. 5. SEM photograph with the content of La_2O_3 .

그림 6는 각각의 시편을 정성분석한 결과이다. 그림에서 0.0mol%에서는 Bi 62.5%, O 21.46% Ti 16.04%를 보였으며, 0.25mol%에서는 Bi 59.68%, O 22.07%, Ti 16.11%를 보였으며, 0.5mol%에서는 Bi 55.45%, O 24.73%, Ti 16.05%를 보였다. 이러한 각 성분들은 조성에서 첨가제가 증가하면 Bi와 La가 상호 치환에 의해서 La 첨가량이 증가되고, 반면 Bi는 조성식에 맞게 감소함을 확인 할 수 있었다.

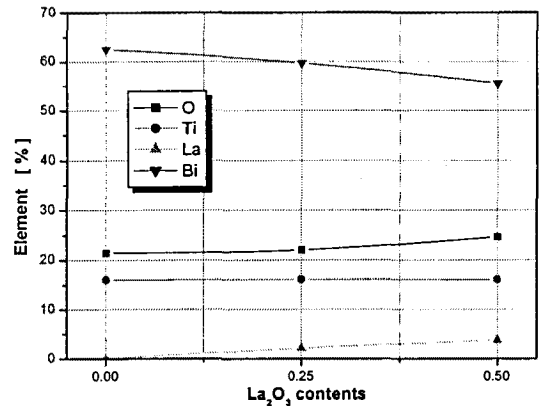


그림 6. La_2O_3 첨가량에 따른 EDX분석패턴.

Fig. 6. EDX analysis pattern with the content of La_2O_3 .

그림 7은 La_2O_3 첨가량에 대한 유전상수(Dielectric constant)와 유전손실(Dissipation factor)의 주파수의존성을 나타내고 있다. 100Hz~13MHz의 범위에서 측정된 유전상수는 초기 100Hz에서는 0.0mol% 일 때 182, 0.25mol% 일 때 188, 0.5mol% 일 때 200였

으며, 1000kHz에서는 184, 190, 195이며, 13MHz에서는 각각 305, 310, 315이었다. 유전상수 값은 주파수가 증가함에 따라 초기에는 거의 변화가 없었으나, 2MHz부터는 서서히 증가를 보이며 계속 상승하였다. 또한 0.5mol%에서 다른 시편들보다 유전상수가 높게 관찰되어졌다. 이는 XRD에서 주 Peak인 (117)의 상승이 유전상수를 증가시킨 요인이라 사료된다.

그림 8은 La_2O_3 첨가량에 따른 유전손실과 주파수 특성을 나타내고 있다. 유전손실에서는 1kHz이하에서 동일한 값인 5×10^{-4} 각각 측정되었고, 100kHz에서는 0.00154, 0.00155, 0.00363값을 각각 나타내었다. 300kHz부터는 0.25mol%이 유전손실이 가장 낮게 관찰되어졌으며, 0.5mol%은 7MHz의 영역부터는 낮아지기 시작하였다.

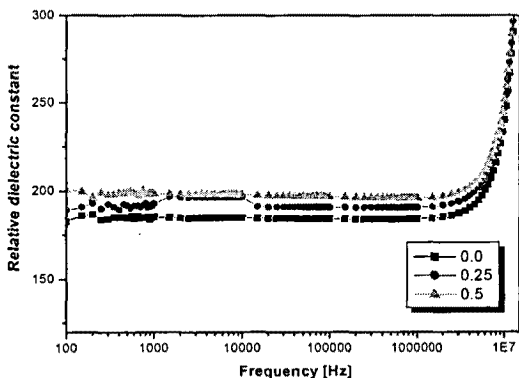


그림 7. La_2O_3 첨가량에 따른 유전상수와 주파수 특성

Fig. 7. The dielectric constant and Frequency characteristic with the content of La_2O_3 .

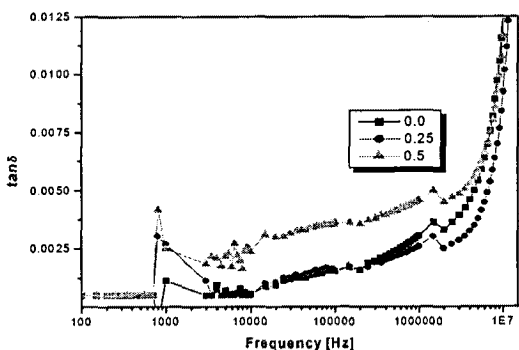


그림 8. La_2O_3 첨가량에 따른 유전손실과 주파수 특성

Fig. 8. The dissipation factor and Frequency characteristic with the content of La_2O_3 .

4. 결론

본 연구에서는 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 조성식에서 La의 첨가량을 변화시켜 시편을 제작하고 주파수특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. La_2O_3 첨가된 시편의 밀도는 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 이론 밀도보다 높게 관찰되었다.
2. 이차상이 없는 주 peak(117)이 강한 c축 우선 배향성을 띠며, 미세구조에서는 첨가량이 증가할수록 0.5mol%에서 막대모양의 입자가 작아지는 현상을 관찰했다.
3. 유전상수 값은 La_2O_3 첨가량에 의한 경향성을 볼 수 있는데, 10kHz~1MHz 범위에서는 안정된 값을 보였으며, 주파수가 증가할수록 0.0mol%, 0.25mol%, 0.5mol%일 때 각각 최대 305, 310, 315 측정값을 얻었다. 유전손실은 주파수가 증가할수록 0.25mol%일 때 0.5mol% 보다는 낮은 손실 값을 나타내며, 따라서 La_2O_3 첨가량에 따른 유전특성은 0.25mol%의 첨가량이 적절하다고 사료된다.

4. 참고 문헌

- [1] Bo-Ping Zang, "Preparation and ferroelectric properties of PZT thin Films C.S.D.P.", Journal of the Ceramic Society of Japan, V109 N.4, pp299-3041, 2001.
- [2] Ping-Xing Yang, "Pulsed laser deposition preparation and properties of SBT thin films" thin solid Films, V305 pp48-51, 1997.
- [3] Kazumi Kato, "Evolution of Ferroelectric structure in SBT thin films prepared Using Triple Alkoxides on Pt-Passivated Si.", Jpn. J.Phys. Vol.38, pp5417-5422, 1999.
- [4] T. W. Noh, "La-substituted Bi Ti for use in non-volatile memories.", nature, V401, pp682-684, 1999.
- [5] Uong Chon, "Fatigue-free behavior of highly oriented BLT thin films grown on Pt/TiSiO₂/Si by MSD." Applied Physics Letters, V78, N5, pp658-660, 2001.
- [6] Masanobu Nomura, Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 35, pp4960-4962, 1996