

(Bi,Nd)(Fe,Ti)O₃ 다강체 세라믹 및 박막의 상변화 거동김경만¹, 양판^{1,2}, 이재열¹, 이희영¹영남대학교¹, 중국 남경대학²**Phase Evolution Behavior of Multiferroic (Bi,Nd)(Fe,Ti)O₃ Ceramics and Thin Films**Kyung Man Kim¹, Pan Yang^{1,2}, Jai Yeoul Lee¹, Hee Young Lee¹¹School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, South Korea²National Laboratory of Solid State Microstructures and Physics Department, Nanjing University, Nanjing, P.R. China

Abstract : The coupling between electric, magnetic, and structural order parameters results in the so-called multiferroics, which possess ferroelectricity, ferromagnetism, and/or ferroelasticity. The simultaneous ferroelectricity and ferromagnetism (magnetoelectricity) allow potential applications in information storage, spintronics, and in magnetic or electric field sensors. Perovskite compound BiFeO₃ (BFO) is antiferromagnetic below Neel temperature of 647K and ferroelectric with a high Curie temperature of 1043K. It exhibits weak magnetism at room temperature(RT) due to the residual moment from a canted spin structure. It is likely that non-stoichiometry and second-phase formation are the factors which cause leakage in BFO. It has been suggested that oxygen non-stoichiometry leads to valence fluctuations of Fe ions in BFO, resulting in high conductivity. To reduce the large leakage current of BFO, one attempt is fabricating donor doped BFO compounds and thin films. We report here the successful fabrication of the Nd, Ti co-doped BiFeO₃ ceramics and thin films by pulsed laser deposition technique.

Key Words : BFO, Nd, Ti, co-doping, pulsed laser deposition, PLD

1. 서 론

다강체(multiferroic)는 강자성(ferromagnetism), 강유전(ferroelectricity), 강탄성(ferroelasticity) 중 두 개이상의 성질을 동시에 나타내는 물질이다. 그러나, 실온에서 강유전특성과 강자성특성을 동시에 가지고 있는 재료는 매우 적다. 그 중에서 BiFeO₃(BFO)는 강유전 Curie온도 (T_c)가 1103K이고 반강자성 Neel온도 (T_N)가 643K로 알려져 있고 삼방정계적(rhombohedrally)적으로 짜그러진 페롭스카이트 구조(perovskite)를 가지고 있다.[1,2] BFO는 Fe²⁺이온의 존재, 산소공공, 낮은 저항의 이차상, 계면의 결함 등으로 인하여 매우 큰 누설전류가 발생하여, PZT 등과 같은 강유전체 박막이 나타내는 낮은 항전계($E_c < 100\text{ kV/cm}$)와 비교해서 상대적으로 큰 항전계($E_c > 300\text{ kV/cm}$)값을 보임으로써 완전한 분극을 얻기가 쉽지 않다. 또한 BFO은 약한 ferromagnetism(매우 작은 Mr)을 가지고 있다. [3,4]

본 연구에서는 누설전류를 줄이고 유전특성과 자성특성을 높이기 위하여 Nd과 Ti를 각각 Bi자리와 Fe자리에 도핑을 하여 소결타겟을 분석하고 Pulse laser deposition(PLD)을 이용하여 박막을 증착하고 특성을 분석하였다.[5]

2. 실 험

PLD용 타겟을 위한 제조공정은 일반적인 고상법으로 하였고, 출발원료는 시약급의 Bi₂O₃(Aldrich, 99.9%), Fe₂O₃ (Aldrich, 99%), Nd₂O₃(Aldrich, 99.9 %), TiO₂(Aldrich, 99.9%)을 사용하였다. 먼저 파우더를 합성으로 하고 폴리에틸렌 병에 지르코니아 볼과 함께 에틸알코올을 용매로 하여 24시간동안 습식으로 혼합 및 분쇄하였다. 혼합된

원료분체는 85°C에서 24시간 동안 충분히 건조한 다음 125um체로 체가름을 하고 700°C에서 30분 동안 하소하였다. 하소가 끝난 파우더를 20mmΦ볼드를 이용하여 2ton/cm³의 압력으로 성형한 후 5°C/min의 속도로 승온시켜 소결(850~950°C)을 Air 분위기에서 30분 동안 소결하였다. 완성된 (Bi_xNd_{1-x})(Fe_yTi_{1-y})O₃타겟을 Plused Nd: YAG Laser(355nm)를 이용하여 (111) oriented Pt/TiO₂/SiO₂/Si기판과 Si(100)기판위에 성막하였다. 증착시 조건은 [표 1]과 같다.

표 1. PLD를 이용한 박막증착 조건

Target	(Bi _x Nd _{1-x})(Fe _y Ti _{1-y})O ₃	Substrate	(111)oriented Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si and Si(100)
Base pressure	<10 ⁻⁶ torr	Partial O ₂	5~50mtoorr
Energy density	1.5J/cm ²	Frequency	5Hz
Distance	6cm	Substrate Temp.	RT~700°C

3. 결과 및 고찰

그림1은 Bi₂O₃ 초과함량에 따른 850°C에서 30분동안 소결한 XRD패턴이다. 700°C에서 하소한 파우더의 경우 각 조성에서 Bi₂₅FeO₄₀의 이차상이 생기지만, 850°C에서 소결한 벌크에서는 Bi₂O₃가 10% 초과함량된 BFO에서는 Bi₂₅FeO₄₀의 이차상이 남아있지만, 0, 3, 5% 초과함량된 BFO에서는 Bi₂₅FeO₄₀의 이차상의 빛이 줄어든 것을 확인할 수가 있었다. 본 연구에서는 Bi₂O₃가 5% 초과함량된 BFO를 기본으로 하고 Nd, Ti가 도핑된 타겟을 제조하였다.

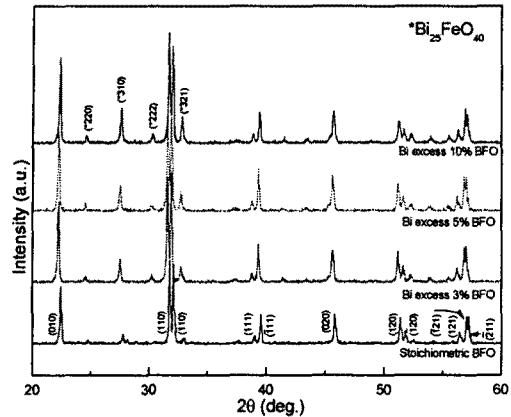


그림 1. 850°C에서 소결한 XRD 패턴

그림 2는 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ 에서 Nd도핑량에 따른 XRD패턴이다. 그림에서 보면 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ 에서는 28° 근처에서 이차상이 생기는 것을 볼 수 있으나, Nd이 도핑이 되면 이차상인 (310)핏이 사라지는 것을 볼 수가 있다. 또한 $38^\circ\sim41^\circ$ 를 보면 Nd의 도핑량이 증가할수록 BFO의 (111)핏이 오른쪽으로 이동하는 것을 확인할 수가 있었다. 이는 Nd의 이온반경이 Bi의 이온반경보다 격자상수가 작아졌기 때문이라고 생각한다.

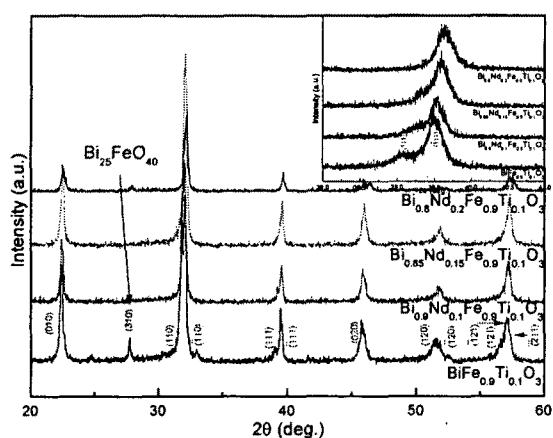


그림 2. $\text{BiFe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ 에서 Nd도핑량에 따른 XRD 패턴

그림 3는 Nd와 Ti도핑량에 따른 격자상수 변화이다. BFO에서 Nd의 양이 증가시키면 10%까지는 격자상수가 감소하다가 이후부터는 격자상수의 변화가 없는 것을 확인 할 수가 있으나, Ti를 도핑한 상태에서 Nd의 양을 증가시키면 Nd만 도핑하였을 경우보다 20%에서도 격자상수가 계속 줄어든 것을 확인할 수가 있었다. 이것은 Ti만으로는 격자상수에 영향을 줄 수가 없지만 Ti에 Nd를 첨가시킴으로 solid solubility가 된 것을 알 수가 있었다.

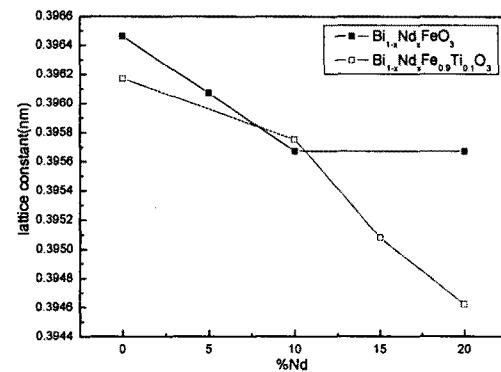


그림 3. Nd 도핑량에 따른 격자상수 변화

그림4는 Nd과 TiO_x 도핑된 BFO타겟을 PLD를 이용하여 Si(100)기판에 층착한 박막에서 어닐링에 따른 XRD패턴이다. 600°C와 650°C에서 어닐링을 할 경우 이차상의 생성이 적은 BFO핏이 나오는 것을 확인할 수가 있었다.

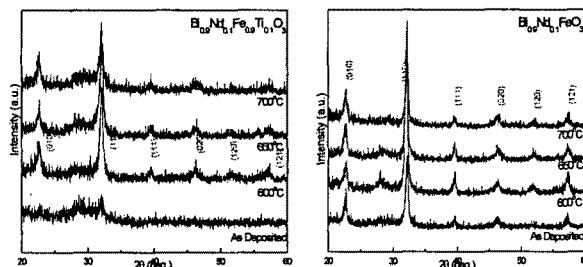


그림 4. 어닐링에 따른 박막의 XRD 패턴

4. 결 론

본 연구에서는 누설전류를 줄이고 높은 강유전특성과 강자성특성을 가지는 박막의 제조에 용이하도록 Nd과 Ti가 도핑되어진 BiFeO₃계 소결체 타겟을 제조하여 PLD으로 BiFeO₃계 박막을 증착하였다.

BiFeO₃보다 Nd과 Ti를 도핑시킴으로 이차상의 형성을 억제할 수 있었으며, PLD으로 증착시 550°C에서 증착하고 600°C/30min 열처리함으로써 단일상의 BFO를 합성하였다.

참고 문헌

- [1] K. Y. Yun, M. Noda, M. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 19 (2003).
 - [2] F. Huang, X. Lu, W. Lin, X. Wu, Y. Kan, J. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242914 (2006).
 - [3] G. L. Yuan, S. W. Or, H. L. W. Chan, *J. Appl. Phys.* **101**, 064101 (2007).
 - [4] H. Uchida, R. Ueno, H. Funakubo, S. Koda, *J. Appl. Phys.* **100**, 014106 (2006).
 - [5] Y. Wang, C. W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 052903 (2006).