

Dielectric and Magnetic Properties of Niobium and Cobalt Co-substituted Multiferroic BiFeO₃ Thin Films

Youn-Ki Jun and Seong-Hyeon Hong[†]

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

(Received August 18, 2008; Revised September 3, 2008; Accepted September 9, 2008)

Niobium과 Cobalt를 첨가한 Multiferroic BiFeO₃ 박막의 유전 및 자성 특성

전윤기 · 홍성현[†]

서울대학교 재료공학부

(2008년 8월 18일 접수 ; 2008년 9월 3일 수정 ; 2008년 9월 9일 승인)

ABSTRACT

The effects of Nb and Co ion substitution on the dielectric and magnetic properties of the multiferroic BiFeO₃ thin films have been investigated. Heteroepitaxial BiFeO₃ thin films were deposited by Pulsed Laser Deposition method. Nb substitution decreased the leakage current by 6 orders of magnitude and Co substituted BiFeO₃ thin films showed an enhanced magnetization, 2 times larger than that of un-substituted BiFeO₃. Through the co-substitution of Co and Nb, BiFeO₃ thin films with a low leakage current and an enhanced magnetization could be obtained.

Key words : Multiferroic, Pulsed laser deposition, Ion substitution

1. 서 론

다강성(multiferroic)은 강유전성(ferroelectric), 강자성(ferromagnetic), 강탄성(ferroelastic) 중에서 2가지 이상의 성질이 단일상(single phase) 결정(crystal)에서 구현되는 현상을 의미한다. 다강성체 중에서 자기전기 다강성체(magnetolectric multiferroics)는 단일상 내에 전기분극과 자기분극을 동시에 갖는 재료를 의미하며, 최근 들어 새로운 개념의 메모리 소자로서의 가능성으로 인해 관심이 높아지는 소재이다.¹⁻⁴⁾

단일상 자기전기 다강성체는 대부분 사방면체로 격자가 왜곡된 페로브스카이트 구조를 갖는다. 현재까지 연구된 대표적인 물질들은 YMnO₃, BiMnO₃, TbMnO₃, BiFeO₃ 등이다.⁴⁻⁶⁾ 이 중 BiFeO₃는 상온보다 높은 자기 전이 온도(T_N=643 K) 및 전기 전이 온도(T_C=1103 K)를 갖고 있어, 상온에서 자기전기 교차효과(Magnetolectric coupling effect)를 발현할 수 있는 후보 물질로 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나, BiFeO₃는 높은 누설전류로 인해 그 자체의 유전 특성을 평가하는 것이 어려우며, G-type anti-ferromagnetism의 자성 구조를 갖고 있어, 자기 분극의 효과가 미미한 문제점이 있다.

최근 들어, BiFeO₃의 전기 및 자성 특성에 변화를 주기 위해 Bi 및 Fe 자리를 다양한 원소로 치환하려는 연구들이 진행되고 있다. Fe 자리에 다른 전하를 갖는 이온을 치환할 경우, BiFeO₃ 박막의 누설전류를 변화시킬 수 있음이 보고되었다.⁷⁾ 또한, Bi 자리에 K, Nd, Gd 등과 같은 원소를 치환하여, 자성 특성 및 유전특성을 변화시킨 결과들이 보고되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 소결체에서 BiFeO₃의 누설전류를 낮추는 효과를 갖는 Nb과 자성 특성에 변화를 유발하는 Co를 첨가한 타겟에 PLD 공정을 이용하여 증착한 박막에서 유전 특성과 자성 특성의 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

Pulsed Laser Deposition (PLD)에 사용된 타겟은 Bismuth oxide (Bi₂O₃, Aldrich)와 Iron oxalate(FeC₂O₄, Aldrich)를 출발물질로 하여 고상반응법으로 제조하였다. 첨가이온인 Niobium과 Cobalt는 각각 Niobium ethoxide(Nb(OC₂H₅)₅)와 Cobalt oxalate (CoC₂O₄)을 사용하였다. 출발 물질은 조성에 맞게 칭량하여 아세톤을 용매로 24시간 동안 Alumina 볼로 혼합하였으며, 이차상을 최소화하기 위해 650°C부터 단계적으로 온도를 높이며, 최종적으로 700°C에서 1시간 동안 하소하였다. 1축 가압 성형 및 200 MPa에서 CIP (Cold Isostatic Pressure) 한 후, 800°C에서 1시간 동안 소

[†]Corresponding author : Seong-Hyeon Hong
E-mail : shhong@snu.ac.kr
Tel : +82-2-880-6273 Fax : +82-2-884-1413

성하여, 직경 2 inch 두께 1 cm의 최종 타겟을 제조하여 PLD 증착에 이용하였다.

Heteroepitaxial 박막의 증착을 위해서 SrTiO₃(001) 단결정 기판을 사용하였으며, SrTiO₃ 기판에는 하부전극으로 SrRuO₃를 50 nm 두께로 PLD를 이용하여 증착한 후 BiFeO₃를 증착하였다. 증착에 사용된 LASER는 248 nm의 파장을 갖는 KrF excimer LASER를 사용하였다. LASER 조사 주파수는 3 Hz, LASER 에너지는 1.8 J/cm²이었다. 산소 분압은 각각 20 mTorr, 증착시간은 30분으로 고정하여, 첨가이온에 따른 박막의 특성을 비교하였다. 증착된 박막은 PLD 챔버 내부에서 증착 종료 후 5°C/min으로 390°C까지 냉각하여 1시간 유지 후 상온까지 5°C/min로 냉각하여 결정화하였다. 박막의 조성은 첨가이온이 없는 BiFeO₃ (BFO), 1 mol% Nb 첨가 BiFeO₃(1Nb), 1 mol% Co 첨가 BiFeO₃(1Co), 1 mol% Nb와 1 mol% Co 동시 첨가 BiFeO₃(1Co1Nb)의 네 가지로 하여 그 특성을 평가하였다.

증착된 박막은 XRD로 상(phase)을 분석하였고, FE-SEM을 이용하여 표면 및 단면 미세구조를 관찰하였다. 전기 및 유전 특성을 평가하기 위해 상부전극으로 백금을 sputter를 이용하여 증착하였다. 인가 전압에 따른 누설전류는 Impedance analyzer (Agilent 4156C)를 이용하여 I-V 특성을 측정하여 평가하였다. 전기 이력곡선 (P-E hysteresis)는 Radiant 6000s를 이용하여 주파수 50 Hz에서 측정하였다. 박막의 자성 특성은 SQUID를 이용하여 극저온(5 K)과 상온(300 K)에서의 자기 이력곡선 (M-H hysteresis)을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1의 X선 상분석 결과에 나타나는 바와 같이, Nb 및 Co의 첨가한 BFO 박막도 첨가 이온이 없는 BFO와 같이 STO 기판의 결정 방향에 따라 (001) 방향으로 배향된 heteroepitaxial 박막을 형성하고 있다. 분말 회절 결과에서 BiFeO₃의 주 피크(peak)로 관찰되는 31.8도 및 32도 부근의 (110)과 (-110)에 의한 회절 피크가 전혀 관찰되지 않는 것으로 볼 때, 모든 조건에서 (001) 한 방향으로 완전하게 배향되어 있음을 알 수 있다. 또한 BFO 소성체에서 일반적으로 보고되는 Bi₂O₃ 및 Bi₂Fe₄O₉와 같은 불순물에 의한 피크는 관찰되지 않는다. 모든 조건에서 46.5도에 위치하는 SrTiO₃ (200)방향 회절 피크가 분명하게 관찰되며, 이를 기준으로 BFO의 격자상수를 계산하면, c축 방향 격자상수는 4.03 Å으로 본래 BFO 단결정의 c축 방향 격자상수인 3.96 Å보다 크다. 따라서, SrTiO₃ 기판과의 격자상수 불일치로 인한 응력에 의해, BiFeO₃ 박막은 유사 입방구조에서 기판에 수직방향으로 큰 격자 상수 값을 갖는 정방형 결정으로 격자 변형이 일어났음을 예상할 수 있다.

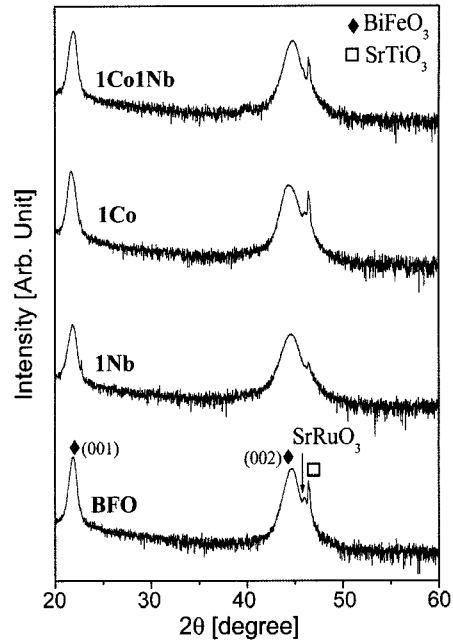


Fig. 1. XRD patterns of un-substituted and ion substituted BFO thin films.

Fig. 2는 증착된 박막들의 표면 미세구조이다. 전체적으로 표면이 작은 입자들의 집합으로 구성되어 있다. LASER 에너지를 적절하게 조절하여 표면에 구형 입자(particulates)들이 거의 존재하지 않지만, 극부적으로 소수 존재한다. 첨가 이온에 따라 표면 입자의 크기 및 막의 거칠기(roughness)가 다른 것으로 나타나지만, 첨가된 이온에 따른 경향성이 없는 것으로 볼 때, 증착에 사용된 타겟의 표면 상태 및 밀도에 의해 나타나는 미세한 영향으로 인한 것이라 예상된다. 그러나 전반적으로 유사한 형태의 표면 형상을 유지하고 있어, 조건 간의 첨가 이온 영향을 평가할 수 있다고 기대하였다. 박막의 단면 미세구조(Fig. 3)를 관찰한 결과, 모든 조건의 박막이 80~85 nm의 유사한 두께를 갖고 있음을 확인하였다. 박막의 두께가 증가하면 SrTiO₃ 기판과의 격자 상수 불일치로 인한 잔류응력이 감소하여 점차 격자왜곡이 감소하는데, 70~100 nm 정도의 두께를 갖는 박막이 격자왜곡이 존재하면서, 누설전류가 낮은 적절한 조건이다. 따라서 모든 조건에서 유사한 정도의 격자 왜곡이 존재하기 때문에 이 조건들의 전기, 유전, 및 자성 특성을 측정하여 첨가이온의 영향을 평가하였다.

Fig. 4는 첨가이온에 따른 BFO 박막의 누설 전류를 측정된 결과이다. 첨가이온을 함유하지 않은 BFO 박막과 비교할 때, 1Co BFO는 10¹ 정도 누설전류가 감소하였지만, 1Nb BFO는 10⁶ 이상 누설전류 감소폭이 증가하는 경향을 보인다. 3가 이온인 Co는 Nb과 비교하여 누설전류를 낮추는 효과가 적을 것으로 예상된다. Co와 Nb을 각각 1 mol%씩 동시에 치환한 BFO의 경우 100 kV/cm의 저

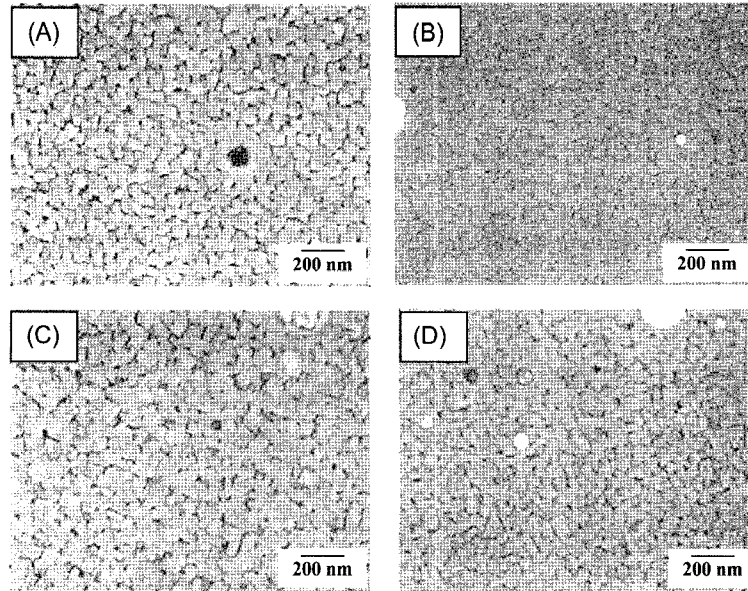


Fig. 2. Surface microstructures of (a) un-substituted, (b) 1Nb, (c) 1Co, and (d) 1Co1Nb BFO thin films.

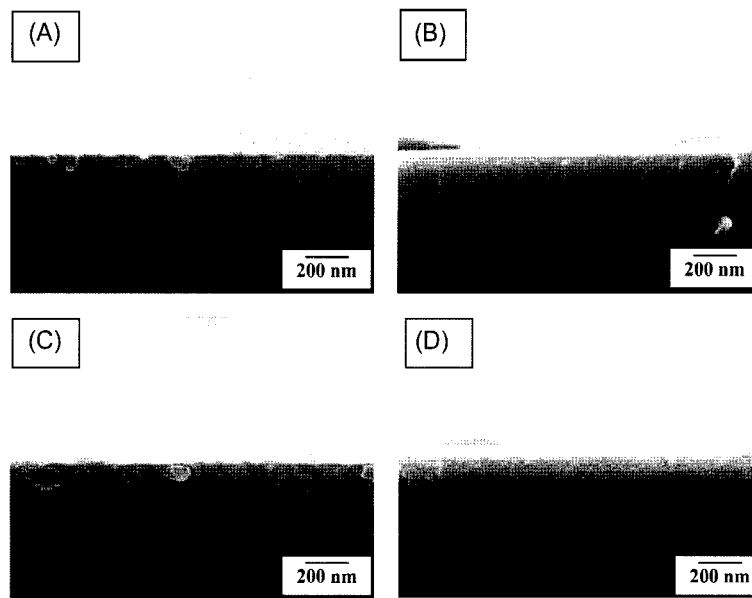


Fig. 3. Cross sectional microstructures of (a) un-substituted, (b) 1Nb, (c) 1Co, and (d) 1Co1Nb BFO thin films.

전압 영역에서는 $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 미만으로 누설전류가 유지되지만, 그 이상의 인가전압에서 빠르게 증가하여 고전압 영역에서 1Co BFO와 유사한 수준의 누설전류를 갖는다. BFO의 누설전류가 높은 이유 중 하나는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 가 공존하는 것으로 보고된 바 있다. 따라서, 5가의 도너 이온인 Nb가 치환되어, BFO 내부 Fe^{2+} 에 의한 전기적 불균형을 상쇄하여, 누설전류를 낮추는 것으로 판단된다.

BFO 박막에 첨가되는 이온이 누설 전류 특성에 영향을 미치는 현상은 Fe 이온의 전자가수 변화 또는 산소 공공의 변화로 설명된 예가 있다. X, Qi 등은 PLD로 증착된 BiFeO_3 박막에서 Fe자리의 일부를 2가 또는 4가의 이

온으로 치환하여 전기 전도도에 미치는 영향을 평가하였다.⁷⁾ 그 결과 4가인 Ti가 첨가된 경우는 전기 전도도가 감소하였으며, 반대로 2가가 첨가된 조건에서는 전기 전도도가 증가하는 것을 확인하였다. 이 결과로부터 Fe보다 전자가수가 높은 원자로 치환할 경우 산소 공공의 농도가 감소하기 때문에 박막의 누설 전류가 감소하는 것이라고 설명하였다. 본 연구에서 첨가된 Nb는 5가의 양이온으로 Fe의 3가보다 높은 전자가수를 갖고 있기 때문에 역시 산소 공공의 농도를 줄여서 전기 전도도를 낮추는 효과를 기대해 볼 수 있다.

도너 이온을 첨가하여 누설 전류를 크게 낮추었음에도

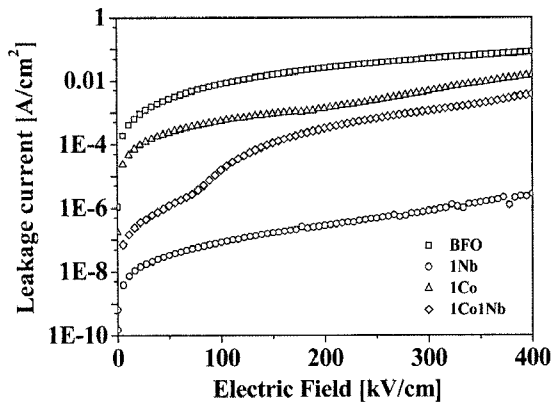


Fig. 4. Leakage current of un-substituted and ion substituted BFO thin films.

불구하고, 큰 잔류분극과 포화점을 갖는 강유전체의 전기 이력곡선을 얻을 수 없었다 (Fig. 5). 누설전류가 높았던 조건인, 첨가이온이 없는 BiFeO₃와 자성 금속만 첨가된 조건(1Co)에서는 인가되는 전압을 견디지 못하고 전류가 흐르는 형태의 전기 이력곡선이 관찰된다. 그러나 도너 이온이 첨가된 조건(1Nb)에서는 인가 전압에 따른 전기 분극이 관찰된다. 이중 가장 낮은 전기 전도도를 갖는 조건인 1Nb BFO 조건에서는 200 kV/cm 이상의 전기장을

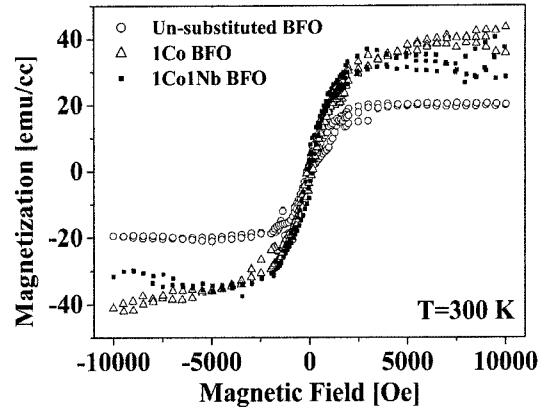


Fig. 6. M-H hysteresis loops of un-substituted, 1Co, and 1Co1Nb substituted BFO thin films.

걸어도 안정적인 전기이력곡선을 보이며, Co를 Nb와 동시에 첨가하면 한계 전기장의 세기는 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나, 모든 경우에 인가전압을 증가시켜도 강 유전체에서 관찰되는 큰 전기분극과 포화점을 갖는 분극 곡선은 측정하지 못하였다.

자성 금속인 Co를 포함하는 BFO는 Fig. 6에서와 같이, 첨가 이온을 함유하지 않은 BFO에 비해 포화 자화값이 2배 정도 증가하는 것을 관찰하였다. BFO는 반강자성체

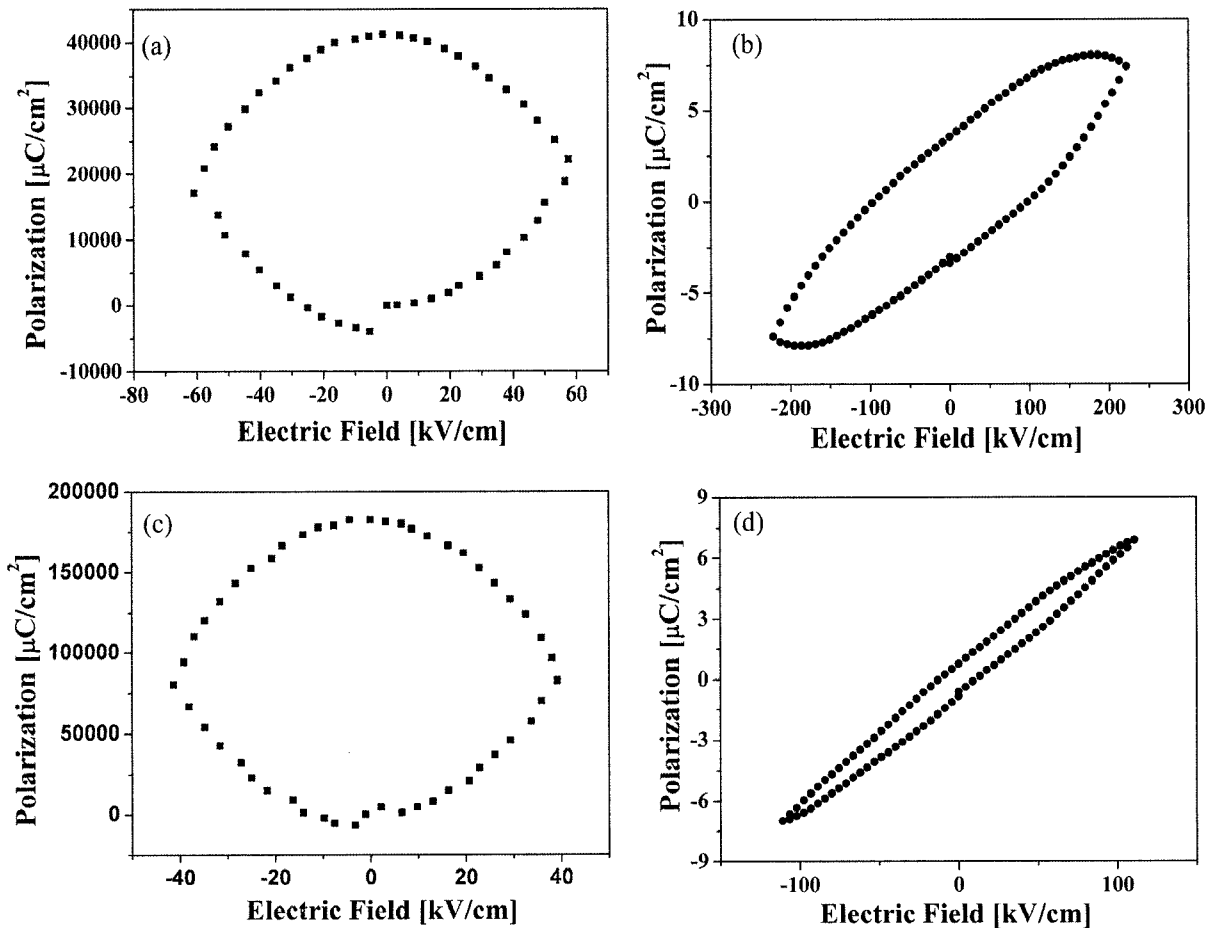


Fig. 5. P-E hysteresis loops of (a) un-substituted, (b) 1Nb, (c) 1Co, and (d) 1Co1Nb BFO thin films.

로, spin up과 spin down 간의 균형으로 인해 전체 자발 자화값 (net magnetization)이 작다. 그러나, Fe 이온 중 일부를 단위 자화값이 다른 Co 이온으로 치환하였기 때문에, 자성 균형이 깨짐에 의해 자화값이 증가한 것으로 판단된다.

4. 결 론

PLD를 이용하여 증착된 BiFeO₃ 박막에 도너 이온인 Nb을 치환하여 누설 전류를 10⁶ 정도 감소시킬 수 있었으며, 안정적이고 가역적인 PE 곡선을 측정할 수 있었다. 또한, 자성 금속 이온인 Co의 첨가는 BFO 박막의 자화를 2배 정도 증가시켰으며, 자성 금속과 도너 이온을 동시에 첨가함에 의해 누설전류가 억제됨과 동시에 자화가 향상된 BiFeO₃ 박막을 제조할 수 있었다.

Acknowledgment

Pulsed Laser Deposition 장비 사용과 조언을 아끼지 않으신 포항공과대학교 장현명 교수님께 감사 드립니다.

REFERENCES

1. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, "Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures," *Science*, **299** 1719-22 (2003).
2. N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S-W. Cheong, "Electric Polarization Reversal and Memory in a Multiferroic Material Induced by Magnetic Fields," *Nature*, **429** [27] 392-5 (2004).
3. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, "Magnetic Control of Ferroelectric Polarization," *Nature*, **426** [6] 55-8 (2003).
4. M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Frhlich, A.V. Goltsev, and R.V. Pisarev, "Observation of Coupled Magnetic and Electric Domains," *Nature*, **419** [24] 818-20 (2002).
5. B.V. Aken, T.M. Palstra, A. Filippetti, and N.A. Spaldin, "The Origin of Ferroelectricity in Magnetoelectric YMnO₃," *Nature Mater.*, **3** [3] 164-70 (2004).
6. T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, "Magnetocapacitance Effect in Multiferroic BiMnO₃," *Phys. Rev. B*, **67** 180401 (2003).
7. X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M.G. Blamire, and J.L. MacManus-Driscoll, "Greatly Reduced Leakage Current and Conduction Mechanism in Aliovalent-ion-doped BiFeO₃," *Appl. Phys. Lett.*, **86** 062903 (2005).
8. Ja. Dhahri, M. Boudard, S. Zemni, H. Roussel, and M. Oumezzine, "Structure and Magnetic Properties of Potassium Doped Bismuth Ferrite," *J. Solid State Chem.*, **181** 802-11 (2008).
9. R.K. Mishra, Dillip K. Pradhan, R.N.P. Choudrary, and A. Banerjee, "Dipolar and Magnetic Ordering in Nd-modified BiFeO₃ Nanoceramics," *J. Magn. Magn. Mater.*, **320** 2602-7 (2008).
10. P. Uniyal and K.L. Yadav, "Study of Dielectric, Magnetic and Ferroelectric Properties in Bi_{1-x}Gd_xFeO₃," *Mater. Lett.*, **62** 2858-61 (2008).