

(Bi,Nd)(Fe,Ti)O₃ 세라믹스와 박막의 상형성 거동김경만¹, 이희영^{1,a}¹ 영남대학교 공과대학 신소재공학부**Phase Evolution Behavior of
(Bi,Nd)(Fe,Ti)O₃ Ceramics and Thin Films**Kyung Man Kim¹ and Hee Young Lee^{1,a}¹ School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received October 18, 2010; Revised November 3, 2010; Accepted November 4, 2010)

Abstract: Nd and Ti co-doped bismuth ferrite (Bi_{1-x}Nd_x)(Fe_{1-y}Ti_y)O₃ (x, y = 0, 0.05, 0.1, 0.2) ceramics and thin films were synthesized through the conventional mixed-oxide process and pulsed laser deposition (PLD), respectively. Nd and Ti co-doping effect was examined with emphasis on how these impurities affect phase formation behavior as there could be the improvement in leakage current problems often associated with multiferroic BiFeO₃ (BFO) thin films. The lattice constants of BFO ceramics decreased with Nd doping concentration up to 10mol%, while they further decreased with Nd and Ti co-doping to about 20%. BFO thin films obtained by the PLD process revealed random polycrystalline structure. Similar to bulk BFO ceramic, Nd and Ti co-doping effectively suppressed the formation of unwanted secondary phase and thus stabilized the perovskite phase in BFO thin films.

Keywords: Multiferroic, BFO, BNFTO, Nd and Ti co-doping, Pulsed laser deposition

1. 서 론

다강체는 강자성, 강유전성, 강탄성 중에서 2개 이상의 성질을 동시에 나타내는 재료를 말한다. 이러한 현상이 BiFeO₃에서 발견된 이래로 다강체에 대한 연구는 매우 활발하게 전개되어 왔다. 이는 다강체 특성을 가지는 재료의 잠재적인 응용분야가 매우 다양하기 때문이다. 일례로, 다강체 박막이 비휘발성메모리에 응용된다면, 메모리 상태를 기존 메모리소자처럼 전압 또는 전류가 아닌 자장에 의하여 바꿀 수도 있게 될 것이다. 이와 같은 자기적 성질과 전기적 성질의 결합, 즉 커플링은 반도체소자 설계에 있어 새로운 가능성을 제시할 수 있다. BiFeO₃, 즉 BFO는

강유전큐리온도가 1103 K이고 반강자성특성이 사라지는 Néel 온도는 643 K이다. 절대온도 643도 이하에서 나타나는 자기적 특성은 스핀모멘트의 회전축이 살짝 기울어지는데 기인하는 것으로 알려져 있으며, 실온에서는 능면체처럼 찌그러진 페롭스카이트 구조(R3c 공간군)를 하고 있는 것으로 알려져 있다 [1-3]. 실온에서도 다강체 특성을 나타내는 단일상 재료인 BFO는 실용화에 앞서 반드시 극복해야할 몇 가지 문제점을 가지고 있다. 첫째는, 성분 원료인 Bi₂O₃가 고온열처리중에 휘발하기 때문에 단일상의 BiFeO₃를 합성하기가 어려운 점이다. 이보다 더 심각한 문제는 전기저항 값이 작은 것인데, 이로 말미암아 강유전특성이 잘 나타나지 않거나, 누설전류로 매우 짧은 순간에 소멸하게 된다. 또 한가지 지적할 수 있는 점은 기울어진 G-형 반강자성스핀 배열에 의하여 발생하

a. Corresponding Author; hyulee@yu.ac.kr

는 것으로 추정되는 잔류자화도가 실용화하기에는 매우 작은 단점을 가지고 있다 [4-6].

이런 많은 문제에도 불구하고, BFO는 전세계 수많은 과학기술자들의 탐구대상이 되어왔다. 페로스카이트 구조의 A자리에 놓여 있는 Bi^{3+} 이온을 같은 원자가를 가지는 희토류 양이온 (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} 등)으로 치환하여 BFO의 격자상수를 바꾸고 이를 통하여 공간변조된 스핀구조를 파괴하거나 약한 강자성이 발생하였다 [5,7,8].

A자리 치환뿐만 아니라, B자리 치환도 여러 연구자들에 의하여 시도되었으며, 소량의 도우너 도핑에 의하여 누설전류를 낮출 수 있는 것으로 보고되었다 [9]. 본 연구진은 도우너 동시첨가에 의하여 불순물 고용도가 증가될 수 있다는 점에 주목하여 A자리에는 Nd^{3+} , B자리에는 Ti^{4+} 을 각각 동시에 치환 첨가하여 격자상수 변화에 의한 강자성특성의 개선과 도우너 첨가효과에 의한 누설전류 감소가 동시에 일어날 수 있는지를 보고자 하였다. 일련의 연구내용 중에서, 본 논문에서는 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ 세라믹과 박막의 상변화 거동에 대해서 연구하였다.

2. 실험 방법

박막제조에 필요한 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$, 즉 BNFTO 세라믹 타겟을 성분원료비에 맞게 원료분말을 칭량하여 혼합하는 전형적인 혼합산화물공정을 이용하여 고온에서 소결하여 제조하였다. 치환첨가량은 최대 20% 이내로 하였으며, 사용한 원료분말은 고순도의 시약급인 Bi_2O_3 (Aldrich 99.9%), Fe_2O_3 (Aldrich 99%), Nd_2O_3 (Aldrich 99%), TiO_2 (Aldrich 99%)이며 지르코니아볼을 사용하여 에탄올을 분산매로 24시간 혼합하였다. 스테인레스팬에서 슬러리를 건조한 후 700°C 에서 하소하였으며, 마노유발에서 분쇄후 $125\ \mu\text{m}$ 체를 이용하여 조립하였다. 이후 2 cm 직경의 디스크로 성형 후 대기분위기에서 850°C 또는 900°C 에서 30분간 소결하였다. 소결체와 같은 화학조성을 가지는 BNFTO박막은 파장이 355 nm인 Nd:YAG 레이저 (Quantel Brilliant b)를 증발원으로 하여 펄스레이저 증착법 (PLD)으로 제조하였다. 레이저빔의 에너지밀도는 $1\ \text{J}/\text{cm}^2$ 또는 $1.5\ \text{J}/\text{cm}^2$ 으로 하였으며, 펄스주파수는 5 Hz로 하였다 [2, 10-11]. 증착에 사용한 기판은 Pt (111) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 또는 Si (100) 웨이퍼이며, 챔버의 기본 진공도는 2.0×10^{-6} Torr 이하로 유지하

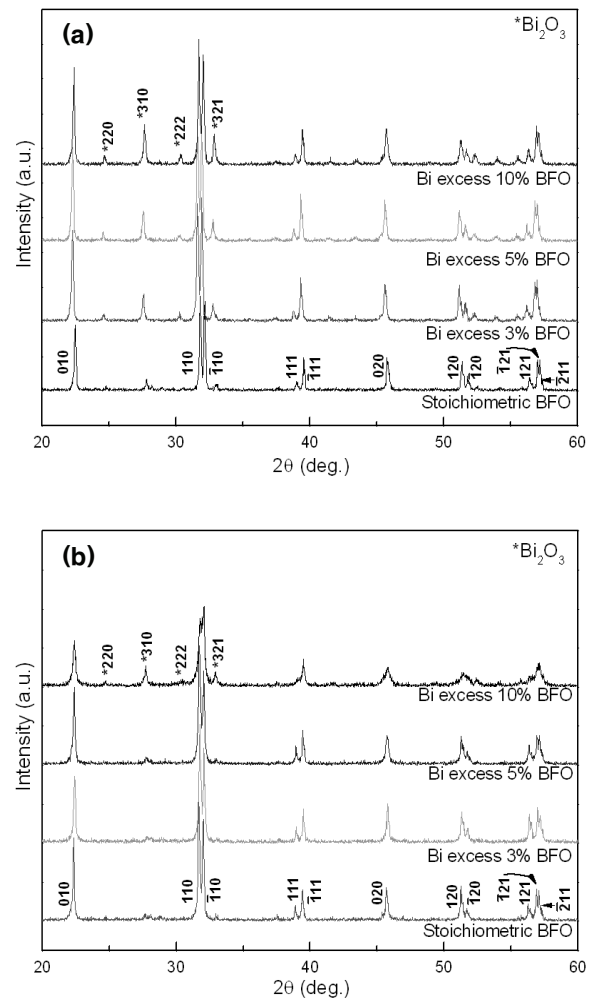


Fig. 1. XRD patterns of BFO powder and ceramic, (a) calcined at 700°C for 30 minutes, and (b) sintered at 850°C for 30 minutes, respectively.

였으며, 박막증착은 산소분위기에서 10 mTorr ~ 330 mTorr에서 진행하였다. 타겟과 기판간의 거리는 60 mm로 하였으며, 박막의 두께는 증착시간을 조절하여 약 250 nm가 되도록 하였다. 박막의 관찰에는 주사전자현미경 (SEM; Hitachi, S-4800)과 투과전자현미경 (TEM; JEM, 2100F)을 사용하였으며, 결정구조 및 상분석에는 CuK α 특성X선을 사용하는 X선분말회절기 (X-ray diffractometer; Rigaku D/Max 2000H)를 이용하였다. 증착된 박막의 실온 강유전특성과 자성특성분석에는 강유전특성분석기 (ferroelectric tester; Radiant RT66A)와 진동시편자력계 (vibrating sample magnetometer; Lakeshore, model 7400)를 이

용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Bi 휘발을 고려하여 과잉 첨가한 Bi 함량에 따라서 700°C에서 30분간 하소한 BFO분말의 XRD 패턴 (a)과 하소를 하고 850°C에서 30분간 소결한 후의 XRD 패턴 (b)이다. 그림으로부터 700°C에서 하소한 모든 샘플에서 Bi₂O₃ 이차상이 발견되었으나, 850°C에서 소결하였을 경우에는, Bi를 0%, 3%, 5% 과잉 첨가한 BFO 세라믹의 경우 이차상이 사라졌음을 알 수 있다. BFO 상은 다른 연구진들에 의하여 보고 된 것과 마찬가지로 능면체와 유사한 페롭스카이트 구조로 되어 있는 것을 확인하였다 [3-6]. 그러나, Bi가 10% 과잉 첨가된 BFO는 850°C에서 소결을 하여도 Bi가 화학양론적인 BFO 조성이 될 정도로 충분히 증발하지 않았기 때문에 이차상이 남아 있는 것으로 추정된다. 많은 연구진들이 BFO 타겟으로 Bi가 10% 이상 과잉 첨가된 BFO를 사용하고 있지만, 이와 같은 이유로 본 연구에서는 Nd, Ti가 동시 도핑된 BFO는 Bi가 5% 과잉 첨가된 BFO를 사용하였다.

그림 2 (a)는 850°C에서 소결한 Bi가 5% 과잉 첨가된 BFO의 Nd 치환 첨가량에 따른 세라믹 타겟의 XRD 패턴이다. 데이터를 자세히 보면, Nd 함량을 10%이상으로 하였을 때, 28° 부근에서 관측되는 Bi₂O₃ 이차상이 사라진 것을 알 수 있다. 이는 BFO 페롭스카이트 구조에서 Bi 자리에 Nd의 치환으로 원하지 않은 이차상의 형성을 억제했기 때문이다. 38° ~ 41°의 영역에서 Nd가 도핑된 BFO 시편의 패턴을 보면, Nd 함량이 10%까지 증가할 때 BFO 상의 (111)면은 높은 각도로 이동한다. 하지만 Nd 함량을 10% 이상으로 증가를 시키면 더 이상 피크의 이동이 나타나지 않았다. 이는 Bi 자리의 Nd 고용도가 약 10%임을 증명하는 것이다. 또한 BFO의 경우에는 피크가 (111), (-111)면으로 분리가 되어 있어서 능면체적인 페롭스카이트 구조로 볼 수 있으나, Nd 도핑으로 인하여 입방정 페롭스카이트 구조로 상 변이를 하는 것을 알 수 있다.

그림 2 (b)는 900°C에서 소결한 Bi가 5% 과잉 첨가된 BFO에서 Nd와 Ti 첨가량에 따른 세라믹 타겟의 XRD 패턴이다. 이 실험에서 Ti 도핑은 10%로 고정하였다. 그림 2 (b)로부터, Ti 도핑은 이차상의 형성을 억제하지 못하는 것을 볼 수 있다. 38° ~ 41°의

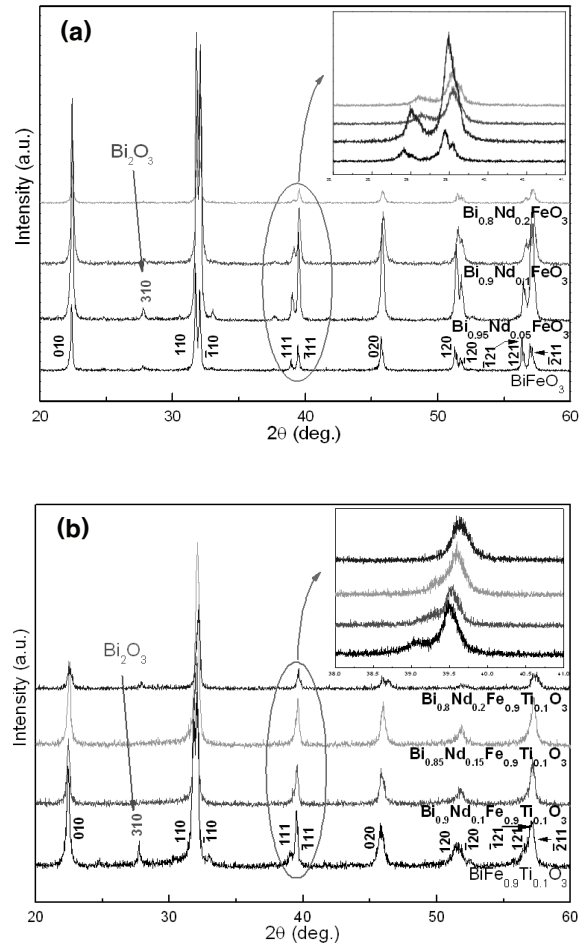


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of BFO ceramic samples sintered at (a) 850°C, and (b) 900°C.

영역에서 Nd와 Ti가 동시 도핑된 BFO, 즉 BNFTO의 X선 회절 패턴을 보면 BFO 상에서 (111) 피크는 Nd의 함량이 20%가 될 때까지 BFO상에서 Nd의 고용도는 Ti 도핑의 영향으로 인하여 다소 증가되었기 때문에 높은 각도로 서서히 이동하였다.

그림 3은 Nd와 Ti의 도핑 농도에 따른 격자 상수 변화 그래프이다. 예상대로, Bi³⁺ (r=1.35Å)이온보다 크기가 작은 Nd³⁺ (r=1.27Å)이온을 치환함에 따라 10%까지는 BFO 세라믹의 격자상수가 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 Ti의 경우에는 Ti 도핑만으로는 격자상수 변화에 큰 영향을 미치지 못하지만, Nd와 Ti를 함께 도핑을 하였을 때는 Ti도핑이 Bi 자리에 Nd의 용해도를 증가시키기 때문에 Nd의 함량이 20%가 될 때까지도 BFO 세라믹의 격자상수가 지속적으로

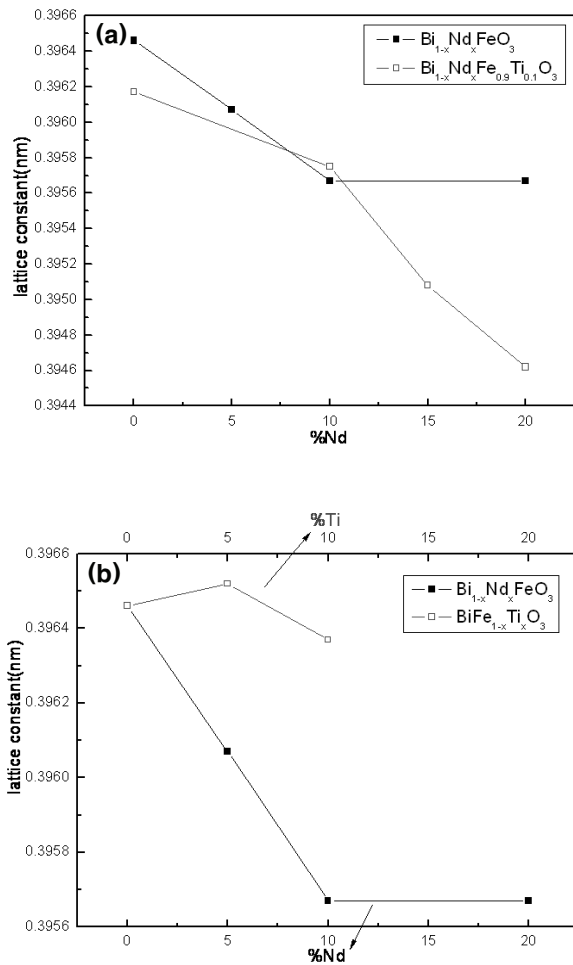


Fig. 3. Change of lattice parameters for BFO-based ceramics.

로 감소하는 것으로 나타났다.

그림 4는 75 mTorr의 산소 분압에서 증착한 $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ (BNFTO) 박막의 XRD 패턴과 SEM 사진이다. 박막은 550°C에서 증착을 하였으며, 챔버에서 제거하지 않은채로 산소분위기에서 600°C에서 어닐링하였다. 10 mTorr의 산소 분압에서는 이차상이 없는 페롭스카이트 구조로 잘 성장하였으나, 산소 분압이 증가함에 따라 50, 75, 100 mTorr의 산소 분압에서 28° 부근에서 이차상인 Bi_2O_3 가 발생하였다. 그림 4 (b)의 75 mTorr에서 표면 위에 올라온 입자들을 볼 수 있는데, 이는 (a)에서 보았듯이 Bi_2O_3 이차상이 생겼기 때문이다.

그림 5는 75 mTorr의 산소 분압에서 증착 한

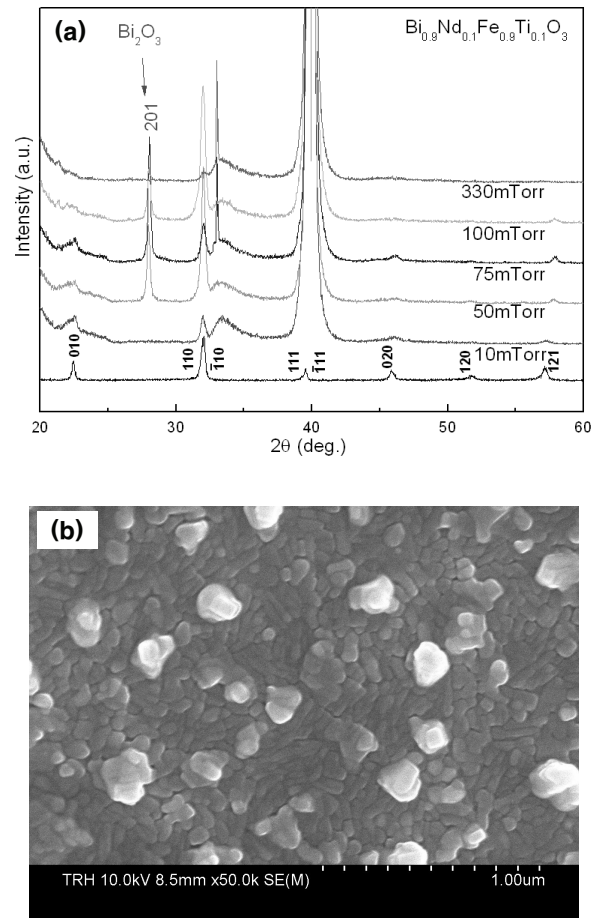


Fig. 4. (a) XRD patterns and (b) SEM image of $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ thin film deposited at oxygen pressure of 75 mTorr.

$\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ (BNFTO) 박막의 STEM의 단면 명시야상 사진이다. 이 그림에서 보듯이, 평평한 막들 사이에 위로 올라 온 입자들을 볼 수 있다. 위로 올라 온 입자들을 Bi, Fe, O 원자에 대하여 EDS 분석을 하였다. 이 결과, 그림에서 보듯이 O와 Bi는 박막 위에 균일하게 분포하였으나, Fe이온은 분포가 균일하지 못한 것을 관찰하였으며, 일부 결정립에서는 Fe이온이 나타나지 않았다. 이를 XRD 분석결과와 함께 고려하면, EDS-STEM 분석에서 위로 돌출된 것으로 보이는 결정립은 Bi_2O_3 이차상인 것을 확인 할 수 있었다.

그림 6은 1 J/cm²의 에너지 밀도로 10 mTorr와 330 mTorr의 산소 분압에서 증착된 BFO 박막의

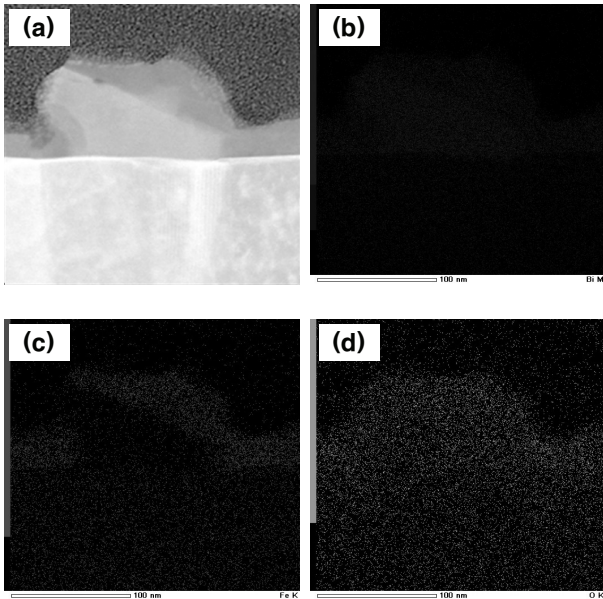


Fig. 5. (a) Bright field cross-sectional STEM image of a $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ thin film and (b) Bi, (c) Fe, and (d) O X-ray map.

XRD 패턴이다. 증착은 700°C 에서 수행하였으며 75°C 에서 어닐링 하였다. 그림으로부터 10 mTorr와 330 mTorr에서는 이차상이 없는 단일상의 페롭스카이트 구조로 성장을 하였음을 알 수 있다. 한편, 10 mTorr의 산소 분압에서는 BFTO와 BNFTO는 (110) 방향으로, BNFO는 (010) 방향으로 배향이 되었다. 그러나, 산소분압이 330 mTorr 일때는 BNFO는 (110) 방향으로, BFTO와 BNFTO는 (010) 방향으로 우선 배향이 되는 것을 볼 수가 있다.

그림 7에는 산소 분압 10 mTorr와 330 mTorr에서 증착한 박막의 표면 SEM 사진을 나타내었다. 한 종류의 불순물만 치환 첨가한 경우와 비교하였을 때, 같은 조건에서 Nd 및 Ti를 동시 도핑함으로써 결정립 성장이 전체적으로 억제되고 있음을 알 수 있다.

그림 8은 $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ (BNFTO)의 강유전 P-E 이력곡선과 자기이력곡선 측정결과를 나타낸 것이다. Nd와 Ti를 10%씩 동시 도핑한 박막시편으로부터 측정된 포화분극 (P_s)과 잔류분극 (P_r) 값은 각각 약 $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 과 $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 나타났다. 또한, 자기이력곡선으로부터 측정된 포화자화도 (M_s) 값은 in-plane의 경우 약 $40 \text{ emu}/\text{cm}^3$, out-of-plane의 경우 약 $90 \text{ emu}/\text{cm}^3$ 으로 다른 논문에서 보고된 유사

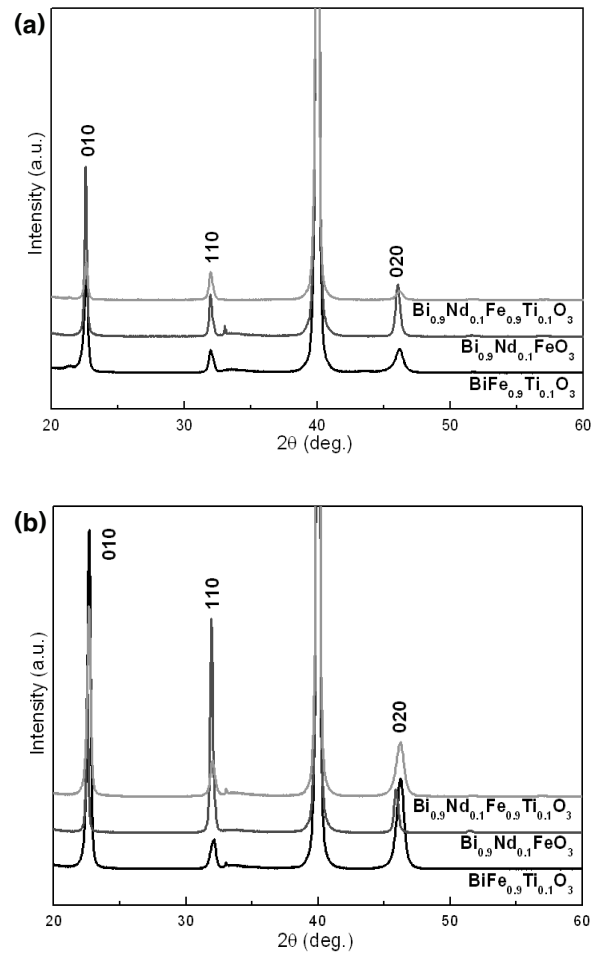


Fig. 6. XRD patterns of BFO-based thin films deposited at oxygen pressure of (a) 10 mTorr, and (b) 330 mTorr.

한 박막에 대한 측정값 ($10\sim 50 \text{ emu}/\text{cm}^3$)과 비교하였을 때 약간 더 크게 관측된 것을 확인할 수 있었다 [6,8]. 이 결과로부터 Nd^{3+} 이온과 Ti^{4+} 이온이 동시 첨가된 BNFTO 박막의 다강체 특성이 A자리 또는 B 자리 중에서 한자리만 치환된 다른 연구자들의 실험 결과에 비하여 개선된 것임을 알 수 있다. 이는 동시 첨가에 의하여 불순물의 고용도가 단일 첨가 시에 비하여 약 10%에서 약 20%로 증가한 때문으로 풀이된다.

4. 결론

Nd^{3+} 이온과 Ti^{4+} 이온이 BiFeO_3 페롭스카이트 구조의 A자리와 B자리에 동시 첨가된 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$

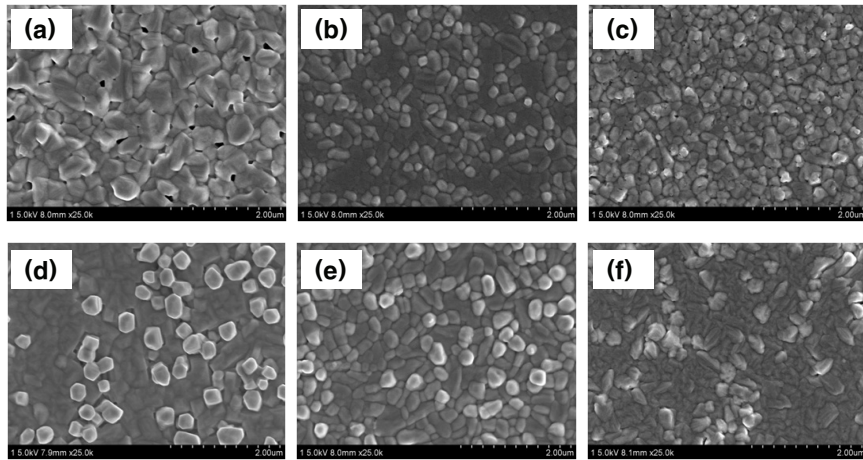


Fig. 7. SEM images for various BFO-based thin films deposited at oxygen pressure of 10 mTorr (a) $\text{BiFe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ (b) $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (c) $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ and 330 mTorr (d) $\text{BiFe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ (e) $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (f) $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$.

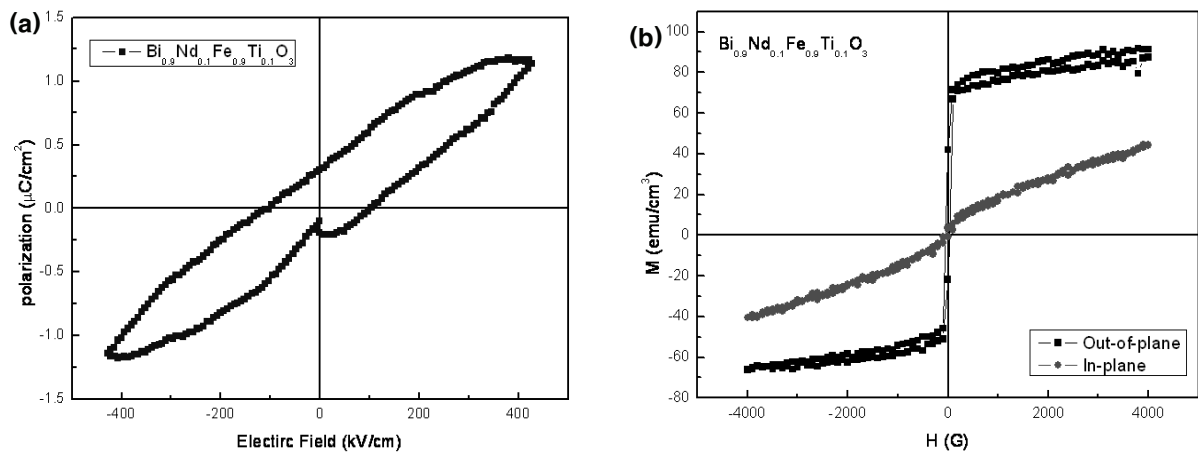


Fig. 8. (a) P-E hysteresis loop and (b) M-H hysteresis loop for $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ (BNFTO) thin films measured at room temperature.

($x, y = 0, 0.05, 0.1, 0.2$), 즉 BNFTO 세라믹과 같은 조성의 박막을 제조하였다. A자리 또는 B자리만 치환 첨가된 기존 연구의 경우 불순물의 고용도가 약 10%인 것에 비하여 동시 첨가에 의하여 고용도가 약 20%까지 증가됨을 X선 회절분석을 통하여 알 수 있었다. A자리 불순물 치환에 따른 격자상수의 감소로 결정구조가 능면체적인 페롭스카이트에서 입방정 페롭스카이트로 변화함을 확인하였으며, Nd^{3+} 이온과 Ti^{4+} 이온이 각각 10% 첨가된 BNFTO 박막이 가장

양호한 강유전 특성과 자성특성을 보이는 것을 알 수 있었다. 또한, 열처리 중 Bi의 휘발을 보상하기 위하여 과잉 첨가하는 Bi량은 5%일 때가 세라믹 타겟으로부터 단일상의 페롭스카이트를 얻는데 유리한 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 한국과학재단 일반연구자 지원 사업에 의하여 수행된 연구결과임 (No. 209-C-000-160).

참고 문헌

- [1] M. Fiebig, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **38**, R123 - R152 (2005).
- [2] K. Y. Yun, M. Noda, and M. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 19 (2003).
- [3] G. L. Yuan, S. W. Or, W. P. Wang, Z. G. Liu, and J. M. Liu, *Solid State Comm.*, **139**, 76-81, (2006).
- [4] F. Huang, X. Lu, W. Lin, X. Wu, Y. Kan, and J. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 242914 (2006).
- [5] G. L. Yuan, S. W. Or, and H. L. W. Chan, *J. Appl. Phys.*, **101**, 064101 (2007).
- [6] G. L. Yuan, S. W. Or, and H. L. W. Chan, *J. Appl. Phys.*, **101**, 024106 (2007).
- [7] H. Uchida, R. Ueno, H. Funakubo, and S. Koda, *J. Appl. Phys.*, **100**, 014106 (2006).
- [8] S. Singh, and H. Ishiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 3194-3197 (2006).
- [9] Y. Wang, and C. W. Nan, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 052903 (2006).
- [10] H. Y. Go, N. Wakiya, H. Funakubo, K. Satoh, M. Kondo, J. Cross, K. Maruyama, N. Mizutani, and K. Shinozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 3491-3494 (2007).
- [11] K. Y. Yun, D. Ricinski, M. Noda, and M. Okuyama, *J. Kor. Phys. Soc.*, **46**, 281-284 (2005).