

비스무스 층구조형 페로브스카이트 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 강유전체의 이온 치환 효과

박성은 · 조정아 · 송대권[†] · 김명호 · 김상수* · 이호섭*

창원대학교 세라믹공학과
*창원대학교 물리학과

Ionic Doping Effect in Bi-layered Perovskite $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ferroelectrics

S. E. Park, J. A. Cho, T. K. Song[†], M. H. Kim, S. S. Kim* and H.-S. Lee*

Department of Ceramic Science and Engineering

*Department of Physics, Changwon National University, Changwon, Kyongnam 641-773

(2003년 11월 10일 받음, 2003년 11월 28일 최종수정본 받음)

Abstract Doping effect of various ions in Bi-layered ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) ceramics was studied. Undoped SBN ceramic and SBN ceramics doped with Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Bi^{3+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Mo^{6+} , and W^{6+} ions were made by a solid state reaction. Dielectric constants were measured with temperature. Ferroelectric transition temperature decreased with Pb^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} doping, but the transition temperature increased with Ca^{2+} , Bi^{3+} , Ti^{4+} , Mo^{6+} , or W^{6+} ionic doping. These results show that the ion size plays an important role in the ferroelectricity of SBN ceramic.

Key words Doping, Bi-layered Ferroelectrics, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, Phase Transition.

1. 서 론

강유전체 재료는 전기장과 분극의 관계에 이력현상이 존재하며, 자발분극의 방향이 인가 전기장의 방향에 따라 반전되고 자발분극의 방향과 크기가 전압을 인가하지 않은 상태에서도 그대로 보존된다. 따라서 이러한 성질을 이용하여 강유전체 박막을 비휘발성 기억소자(Non-volatile Memory Device)로 응용할 수 있다. 강유전체 메모리(FRAM; Ferroelectric Random Access Memory)는 FLASH EEPROM 등과 같은 기타의 비휘발성 메모리와 비교하여, 데이터 전달속도, 피로(Fatigue) 특성, 동작전압 등에서 훨씬 우수한 특성을 지니고 있다.

페로브스카이트(Perovskite) 구조의 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 박막은 유전율이 높고 항전력이 작으면서 잔류분극 값이 크기 때문에 비휘발성 재료로 적합한 특성을 지니고 있으나 동시에 백금과 같은 금속 전극을 사용하였을 경우 잔류분극이 방치시간 및 스위칭 횟수에 따라 감소하는 노화(Aging)와 피로 현상이 발생하는 취약점을 가지고 있다. 최근에 이러한 단점들, 특히 실제 응용 시 최대의 문제가 되는 피로 현상을 크게 개선한 비스무스계 층상 페로브스카이트(Bi-layered perovskite) 재료에 대하여 많은 연구자의 관심이 집중되고 있으며 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN)은 이러한 물질들 중의 하나이다.¹⁾ 그러나 상대적으로 낮은 잔류분극을 가지며 박막 제조 시에 높은 공정온도를 필요

로 한다. 최근 비스무스 층구조 물질에 이온 도핑이나 치환이 이런 문제점들을 극복한 연구 결과가 발표되고 있다. La^{3+} 가 치환된 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT)는 높은 분극과 낮은 공정온도를 나타냈다.²⁾ 그리고 SBN 세라믹에 La^{3+} 와 Ca^{2+} 이온의 도핑은 상전이 온도와 더 낮은 직류 전도성을 보여준 것으로 보고 되고 있다.³⁾ 그리고 V^{5+} 가 도핑된 BIT는 도핑 되지 않은 BIT보다 높은 분극을 나타낸다고 보고 되었다.⁴⁾

강유전체 PZT의 이온 도핑 효과는 산소이온의 부족이나 다른 결함의 감소에 의해 피로현상, imprint, 그리고 retention과 같은 장기 신뢰 특성이 개선된 것이 잘 알려져 있다.^{5,6)} La^{3+} 나 Nb^{5+} 이온은 도너 이온의 역할을 하여 누설 전류를 감소시키고 장기 신뢰 특성을 개선한 연구가 보고 되었다. 그러나 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 그리고 BIT와 같은 비스무스 층구조 강유전체는 아직 PZT와 비교하여⁷⁾ 실험 결과가 아직 적으며, 이온 도핑된 비스무스 층구조 강유전체 물질에서의 물성의 향상을 위하여 다양한 이온의 도핑 효과에 대한 체계적인 연구가 FRAM 응용을 위한 최적의 강유전체 물질을 찾기 위해 요구된다.^{2,4)}

본 연구는 SBN과 여러 이온이 도핑된 SBN 세라믹을 고상 반응법을 이용하여 만들었다. X-선 회절법과 상온에서부터 650°C까지의 유전 상수 측정을 통해 구조적/전기적 특성을 연구하였다. 이를 통하여 여러 이온이 도핑된 세라믹의 강유전 상전이 온도의 이온 도핑 효과에 대하여 연구하였다.

[†]E-Mail : tksong@changwon.ac.kr

2. 실험 방법

SBN을 만들기 위해 출발 물질로 SrO(Strontium Oxide, 99.9%, Aldrich), Bi₂O₃(Bismuth Oxide, 99.9%, Aldrich), Nb₂O₅(Niobium Oxide, 99.9%, Aldrich) 분말을 사용하였다. 여기에 도핑 물질로는 MoO₃(99.9%, Aldrich), WO₃(99.9%, Aldrich), TiO₂(99.9%, Aldrich), CaO(99.9%, Aldrich), BaO(99.9%, Aldrich), PbO(99.9%, Aldrich), La₂O₃(99.9%, Aldrich)를 사용하였다. 도핑을 위한 금속 산화물의 양은 SBN의 몰비율에 대한 금속 이온의 양으로 조절하였다. 즉, 90%SBN+10%MO_x로 출발 물질을 준비하였고 여기서 M은 Ca, Ba, Pb, Bi, La, Ti, Mo, 또는 W 금속 이온을 나타낸다.

전형적인 고상반응법으로 출발 물질과 도핑 물질의 무게를 달아 24시간 동안 볼 밀링(Ball Milling) 시켰다. 건조시킨 뒤 800°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 시료를 다시 밀링시킨 뒤 결합제(PVA)를 첨가하여 건조 시켰다. 이 시료를 체에 걸러 지름 8 mm, 두께 1 mm의 펠렛(Pellet)형으로 성형하였다. 그 뒤 성형한 시편을 1150°C의 온도에서 1시간 동안 소결하여 시편을 완성시켰다.³⁾ 소결된 세라믹의 밀도는 Subbarao의 보고⁸⁾보다 더 높은 6.95 g/cm³이고 SBN의 이론밀도(7.3 g/cm³)의 약 95%이다.

이렇게 만들어진 시편의 특성은 XRD(X-ray diffraction)를 이용하여 2θ가 10°~70°인 범위에서 결정구조를 알아보았고, 유전상수 측정을 위해 전극으로 시편 양면에 silver paste를 발라 650°C에서 1시간 동안 열처리를 하였다. 그 뒤 임피던스 분석기(HP4194A)를 이용하여 유전상수와 유전손실을 측정하였다. 측정은 25°C~650°C의 온도 범위에서 ±3°C/min의 가열/냉각 속도로 100 Hz에서 10 MHz까지의 주파수 범위에서 측정하였다. 릴렉서(Relaxor) 재료에서와 같이 주파수에 따른 상전이 온도의 변화와 같은 완화 특성은 보이지 않아서 100 kHz에서의 측정 결과만으로 분석하였다.

3. 결 과

Fig. 1은 이온이 도핑 되지 않은 SBN과 La³⁺, Ba²⁺, Pb²⁺ 그리고 W⁶⁺이온이 도핑된 SBN 세라믹의 XRD 패턴이다. 모든 패턴에서 다결정 orthorhombic(pseudo-tetragonal) SBN 결정구조가 잘 나타나고 있으며, 불순물에 의한 2차상 피크들은 나타나지 않았다. Bi³⁺, Ti⁴⁺, Ca²⁺, 그리고 Mo⁶⁺이온이 도핑된 세라믹에서도 2차상과 구조 변화가 일어나지 않은 것이 Fig. 2에서 나타나고 있다. 이는 10 mol% 정도의 이온 도핑은 결정 구조의 변화에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 보이며 Forbess 등의 실험 결과에서 La과 Ca의 이온 첨가효과에서 보여준 결과와 비슷한 결과를 보여준다.³⁾ 그러나 서로 다른 도핑이 이온들에 대하여 각 XRD 피크들의 크기가 약간씩 다른 것을 볼 수 있는데 이는 각 이온들의 첨

가에 따라 미세구조나 결정립 형성 과정이 약간씩 달라질 수 있음을 보여주고 있다. 그러나 이에 대한 자세한 연구는 앞으로 더 이루어져야 할 것이다.

Fig. 3은 도핑되지 않은 SBN 세라믹과 La³⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, 그리고 W⁶⁺ 이온이 도핑된 SBN 세라믹의 온도에

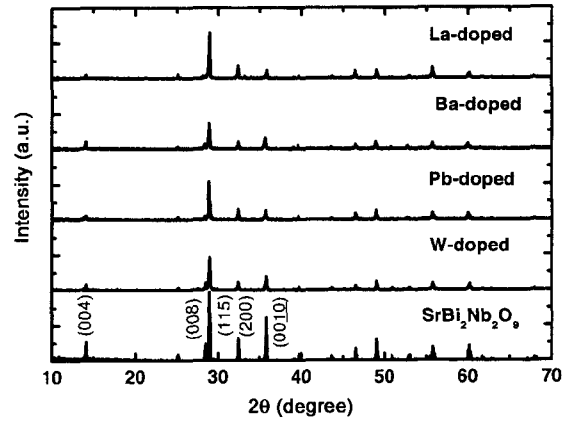


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of undoped SBN ceramic and SBN ceramics doped with La³⁺, Ba²⁺, Pb²⁺ and W⁶⁺ ions.

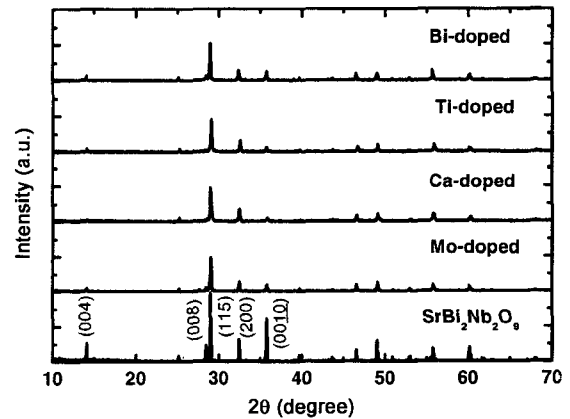


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of undoped SBN ceramic and SBN ceramics doped with Bi³⁺, Ti⁴⁺, Ca²⁺, and Mo⁶⁺ ions.

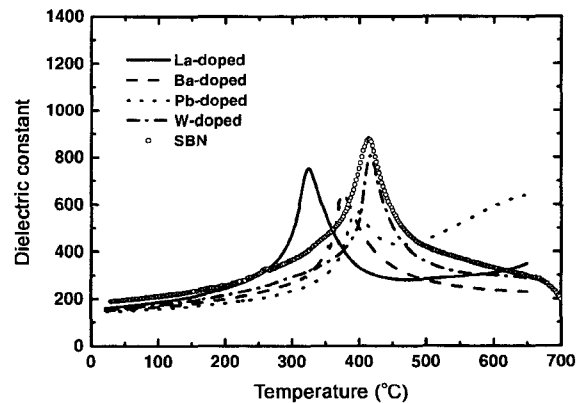


Fig. 3. Dielectric constants of SBN ceramic and SBN ceramics doped with La³⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, and W⁶⁺ ions as functions of temperature measured at a frequency of 100 kHz.

다른 유전상수의 변화를 보여주고 있다. 도핑되지 않은 SBN 세라믹의 상전이 온도는 414°C인데 우리가 만든 SBN은 약간의 비화학양론성을 가지므로 기존에 보고된 값보다 좀 낮은 상전이온도(T_C)를 가진다.^{3,7)} 우리가 만든 SBN은 소결 과정에서 Bi^{3+} 이온의 휘발에 의해 약간의 Bi 부족상을 나타내는 것에 의한 것으로 생각된다. La^{3+} , Ba^{2+} , 그리고 Pb^{2+} 이온이 도핑되었을 때는 T_C 가 감소하였다. 그러나 W^{6+} 이온이 도핑되었을 때는 T_C 가 약간 증가하는 현상이 나타났다. 그리고 La 이나 Pb 가 첨가된 시료의 경우 500°C 이상의 높은 온도에서 유전 상수가 크게 증가하는 것으로 보이는데 이는 높은 온도에서 큰 이온 전도성의 증가에 기인한 것이다. 앞으로 각 이온의 첨가에 따른 전기전도성의 변화에 관한 체계적인 연구도 필요하다.

Fig. 4는 Bi^{3+} , Ti^{4+} , Ca^{2+} , 그리고 Mo^{6+} 이온이 도핑된 SBN 세라믹의 온도 의존성 유전상수를 나타내고 있다. 위의 이온이 도핑되었을 경우에는 T_C 가 증가하였다. Bi^{3+} 이온이 도핑되었을 때는 상전이에서 매우 높은 peak가 나타났다. Bi^{3+} 이온의 도핑에 의한 T_C 의 상승은 비화학양론성의 SBN세라믹의 유전특성의 결과와 일관된다. Sr-부족/ Bi-과잉 SBN은 높은 T_C 를 보였다.⁹⁾ 그리고 T_C 가 높아진 시료의 경우 T_C 가 낮아진 시료에 비하여 상전이 피크도 높은 것을 볼 수 있다. 이는 상전이 온도가 높을수록 대체로 큐리 상수가 작아진 것을 볼 수 있다. La^{3+} 이온과 비교하면 Bi^{3+} 이온은 같은 원자수를 가지지만 T_C 는 크게 낮아진 것을 볼 수 있다. 이런 결과는 도핑된 이온의 원자가는 SBN세라믹의 강유전성에 중요한 역할을 하지 않음을 나타내고 있다. Ba^{2+} 나 Pb^{2+} 이

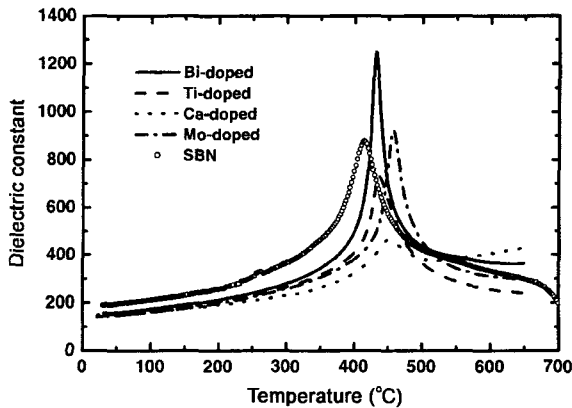


Fig. 4. Dielectric constants of SBN ceramic and SBN ceramics doped with Bi^{3+} , Ti^{4+} , Ca^{2+} , and Mo^{6+} ions as functions of temperature measured at a frequency of 100 kHz.

온이 도핑 되었을 때와는 반대로 Ca^{2+} 이온이 도핑 되었을 때는 T_C 가 상승하였다.

4. 고 찰

위의 결과들로부터, 이온의 원자가는 SBN 세라믹의 T_C 에 크게 중요한 역할을 하지 않음을 알 수 있었다. 그 반면에, 이온 크기가 중요한 역할을 함을 Table 1에 요약하였다.¹⁰⁾ 같은 원자가가 도핑 되었을 때 - Sr^{2+} 대신에 Ca^{2+} 나 Ba^{2+} , 또는 Nb^{5+} 대신에 Ta^{5+} 이온 크기가 작은 경우에 더 높은 T_C 가 나타났다.¹¹⁾ 이런 결과는 $SrBi_2Ta_2O_9$ 에서 $SrTa_2O_7$ 의 페로브스카이트 구조에서 TaO_2 와 SrO 사이의 격자 불일치에 의해 결정격자의 뒤틀림이 발생하고, 이런 뒤틀림이 높은 T_C 와 높은 분극을 유발시키는데 중요한 역할을 하는 것으로 설명되고 있다.^{12,13)} SBN 세라믹에 다른 원자가 이온의 도핑은 일관된 결과를 보여주고 있다. 비록 다른 원자수를 가지더라도 반경이 작은 이온은 높은 상전이 온도를 가진다. 이 결과의 예외는 Pb^{2+} 인데 Pb^{2+} 가 비록 2의 원자수를 가지지만 Pb 는 알칼리 금속이 아니기 때문에 전자 구조가 Ca, Sr 또는 Ba와 다른 것이 그 원인인 것 같다. 즉 Ca, Sr, Ba는 s 오비탈의 두 개의 최외각 전자가 2가 원자의 원인이지만, Pb 는 두 개의 최외각 전자가 p 오비탈에 있다는 차이가 이러한 결과를 보여주는 하나의 원인인 것으로 생각된다. $PbBi_2Nb_2O_9$ 은 비록 Pb^{2+} 이온이 Ca^{2+} 이온보다 더 작은 크기를 가지더라도 $CaBi_2Nb_2O_9$ 보다 T_C 가 110°C 더 낮은 값을 가진다.¹¹⁾ 그런데 Pb 이온의 크기의 경우 자료에 따라 Ca와 비교하여 좀 다른 결과를 보여주기도 하는데, Shannon의 결과¹⁴⁾에 의하면 Sr 이온의 크기(6배위 0.118 nm, 12배위 0.144 nm)에 비하여 Pb 이온의 크기(6배위 0.119 nm, 12배위 0.149 nm)가 커서, 이온 크기의 효과가 크기가 클수록 T_C 가 낮아지는 일관된 결과를 보여주고 있다. 3가 이온인 La^{3+} 이온의 경우, SBN의 구성 원소 중에서 같은 원자수를 같은 이온인 Bi^{3+} 와 비교하여 훨씬 더 크기 때문에 T_C 가 크게 낮아진 것으로 이해할 수 있다.

그런데 Mo^{6+} W^{6+} 와 같이 원자가가 6일 때, 이 두 이온은 거의 같은 이온 크기를 가지지만 T_C 는 40°C 정도의 차이가 나타났다. 이러한 차이에 관한 연구는 좀 더 많은 연구가 요구된다. SBN 세라믹의 강유전성에 대한 이온 도핑 효과를 연구하면서 도핑 메커니즘과 같은 도핑의 화학/물리적인 세부 연구가 요구된다. 이러한 현상의 이해를 위해 미세구조의 연구와 함께 보다 많은 실

Table 1. Doped ion radii in nm¹⁰⁾ and transition temperatures.

Ion	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	La^{3+}	Nb^{5+}	Ti^{4+}	Mo^{6+}	W^{6+}
standard	0.113	0.135	0.099	0.084		0.115	0.067	0.061	0.059	0.060
12-coord.	0.215	0.224	0.198	0.175	0.170	0.188	0.147	0.146	0.140	0.141
$T_C(^{\circ}C)$	414	375	452	396	431	324	414	437	457	417
Curie Const.($^{\circ}C$)	50900	46700	77600	48500	29700	41000	50900	40700	34100	42300

험 자료들을 정리함으로써 강유전 상전이와 분극을 가지는 비스무스 층구조 강유전성 물질의 이온 도핑 효과에 대한 연구는 강유전 메모리와 고온 압전 소자 응용을 위한 좋은 정보를 제공할 것으로 기대된다.¹⁵⁾

5. 결 론

다양한 이온으로 도핑된 SBN 세라믹을 만들고, 그들의 유전성 특히 T_C의 변화에 대하여 연구하였다. La³⁺, Ba²⁺, 그리고 Pb²⁺ 이온이 도핑 되었을 때에는 T_C가 낮아졌지만, Bi³⁺, Ti⁴⁺, Mo⁶⁺, 그리고 W⁶⁺ 이온이 도핑 되었을 때는 T_C가 상승하였다. 기존의 이온보다 크기가 작은 이온이 도핑되면 T_C가 상승하였으며 도핑된 이온의 크기가 크면 T_C가 낮아졌다. 이는 비스무스 층구조형 강유전체 결정 구조에서 페로브스카이트형 부분의 NbO₂와 SrO 사이의 결정격자의 뒤틀림에 기인한 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 대학부설 중점연구소 과제(KRF-2000-005-Y00070)의 지원으로 이루어졌습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Watanabe, M. Tanaka, E. Sumitomo, K. Katori, H.

- Yagi, and J. F. Scott, Appl. Phys. Lett. 73, 126 (1998).
2. B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo, Nature 401, 682 (1999).
3. M. J. Forbess, S. Seraji, Y. Wu, C. P. Nguyen, and G. Z. Cao, Appl. Phys. Lett. 76, 2934 (2000).
4. Y. Noguchi and M. Miyayama, Appl. Phys. Lett. 78, 1903 (2001).
5. B. Yang, T. K. Song, S. Aggarwal and R. Ramesh, Appl. Phys. Lett. 71, 3578 (1997).
6. G. H. Haertling and C. E. Land, J. Am. Ceram. Soc. 54, 1 (1971).
7. T. K. Song, S. E. Park, J. A. Cho, M. H. Kim, J. S. Kim, H.-S. Lee and S. S. Kim, J. Korean Phys. Soc. 42, S1343 (2003).
8. E. C. Subbarao, J. Phys. Chem. Solids 23, 665 (1962).
9. J. S. Kim, C.-I. Cheon, H.-S. Shim and C. H. Lee, J. Eur. Ceram. Soc., 21, 1295 (2001).
10. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (6th ed., John Wiley & Sons, New York, 1986) p.76.
11. M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Oxford University Press, Oxford, 1982).
12. Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa, S. Goto, T. Kamiyama, H. Asano and F. Izumi, Phys. Rev. B61, 6559 (2000).
13. Y. Wu, Mike J. Forbess, S. Seraji, S. J. Limmer, T. P. Chou, C. Nguyen and G. Cao, J. Appl. Phys. 90, 5296 (2001).
14. R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751 (1976).
15. A. Ando, M. Kimura and Y. Sakabe, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 150 (2003).