

**Phase Evolution Behavior of (Bi,Nd)(Fe,Ti)O<sub>3</sub> Ceramics and Thin Films**

Kyung Man Kim<sup>1</sup>, Seung Hyun Byun<sup>1</sup>, Pan Yang<sup>1,2</sup>, Yoon Ho Lee<sup>1</sup>, Jai-Yeoul Lee<sup>1</sup>, Hee Young Lee<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University,  
Gyeongsan, 712-749, South Korea

<sup>2</sup>National Laboratory of Solid State Microstructures, Physics Department,  
Nanjing University, Nanjing, P. R. China

**Abstract** : Couplings between electric, magnetic, and structural order parameters result in the so-called multiferroic phenomena with two or more ferroic phenomena such as ferroelectricity, ferromagnetism, or ferroelasticity. The simultaneous ferroelectricity and ferromagnetism (magnetoelectricity) permits potential applications in information storage, spintronics, and magnetic or electric field sensors. The perovskite BiFeO<sub>3</sub>(BFO) is known to be antiferromagnetic below the Neel temperature of 647K and ferroelectric with a high Curie temperature of 1043K. It exhibits weak magnetism at room temperature due to the residual moment from a canted spin structure. It is likely that non-stoichiometry and second-phase formation are the factors responsible for leakage current 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 to make donor-doped BFO compounds and thin films. In this study, (Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>)(Fe<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> thin films have been deposited on Pt(111)/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by pulsed laser deposition. The effect of dopants on the phase evolution and surface morphology are analyzed. Furthermore, electrical and magnetic properties are measured and their coupling characteristics are discussed.

**Key Words** : BFO, BiFeO<sub>3</sub>, multiferroic

1. 서 론

멀티페로(multiferroic)재료는 상온에서 강자성(ferromagnetism), 강유전(ferroelectricity), 강탄성(ferroelasticity)가 서로 공존한다. 그러나 상온에서 강유전특성과 강자성특성을 동시에 가지고 있는 재료는 매우 적다. 그중에서 BiFeO<sub>3</sub>(BFO)재료는 강유전체의 Currie 온도 (T<sub>C</sub>)가 1103K이고 반강자성 Neel 온도 (T<sub>N</sub>)가 643K로 알려져 있고 삼방정계적(rhomhedrally)적으로 찌그러진 페로브스카이트구조(perovskite)를 가지고 있다. 그러나 BFO에 문제점이 있다. Fe<sup>2+</sup>의 존재, 산소공공, 낮은 저항의 이차상, 계면의 결점등으로 인해 심각한 누설전류가 발생하며, 일반적으로 강유전체 박막에서 낮은 보자력(E<sub>c</sub><100kV/cm)와 비교해보면 BFO박막에서는 큰 보자력(E<sub>c</sub>>300kV/cm) 때문에 상대적으로 높은 저항의 샘플에서는 완전한 분극을 얻기에는 큰 어려움이 있다.

본 연구에서는 누설전류를 줄이고 유전특성과 자성특성을 높이기 위하여 Nd과 Ti을 각각 Bi와 Fe에 도핑을 하여 소결타겟을 분석하고 PLD법으로 박막을 증착을 하여 특성을 조사하였다.

2. 실험

PLD용 타겟을 위한 제조공정은 일반적인 고상법으로 하였고, 출발원료는 시약급의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich,99.9 %),

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich, 99+%), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich, 99.9 %), TiO<sub>2</sub>(Aldrich, 99.9%)였다. 먼저 파우더를 합성으로 하고 폴리 에틸렌 병에 지르코니아 볼과 함께 에틸 알코올을 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 20mmΦ몰드를 이용하여 2ton/cm<sup>3</sup>의 압력으로 성형한 후 5°C/min의 속도로 승온시켜 소결(850~1000°C)을 Air 분위기에서 3시간 동안 소결하였다. 완성된 Bi<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>를 타겟으로 하여 Plused Nd:YAG Laser(355nm)를 이용하여 (111)oriented Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si기판위에 성막하였다.

타겟 조성표는 표.1과 같다.

증착시 조건은 표.2과 같다.

표.1 소결체 타겟 도핑 조건

Nd↓Ti→	0%mol	5%mol	10%mol
0%mol	BiFeO <sub>3</sub>	BiFe <sub>0.95</sub> Ti <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	BiFe <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>
10%mol	Bi <sub>0.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub>	Bi <sub>0.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.95</sub> Ti <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>0.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>
15%mol		Bi <sub>0.85</sub> Nd <sub>0.15</sub> Fe <sub>0.95</sub> Ti <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>0.85</sub> Nd <sub>0.15</sub> Fe <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>
20%mol	Bi <sub>0.8</sub> Nd <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub>		Bi <sub>0.8</sub> Nd <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>

표.2 PLD를 이용한 박막증착 조건

Target	$\text{Bi}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$	Substrate	(111)oriented Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si
Base pressure	<10 <sup>-6</sup> torr	Partial O <sub>2</sub>	5~50mtorr
Energy density	1.5J/cm <sup>2</sup>	Frequency	5Hz
Distance	6cm	Substrate Temp.	500~700°C

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 BiFe<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>에서 Nd를 도핑량에 따른 38°~41°에서 XRD 패턴과 Nd 도핑량에 따른 격자상수 변화이다. Bi의 이온반경(1.17)보다 Nd의 이온반경(1.109)이 작기 때문에 그림 1에서 보면 Nd를 도핑할수록 (202)피크가 왼쪽으로 점점 이동하고 격자상수도 Nd 도핑을 많이 할수록 작아지는 것을 확인할 수가 있다.

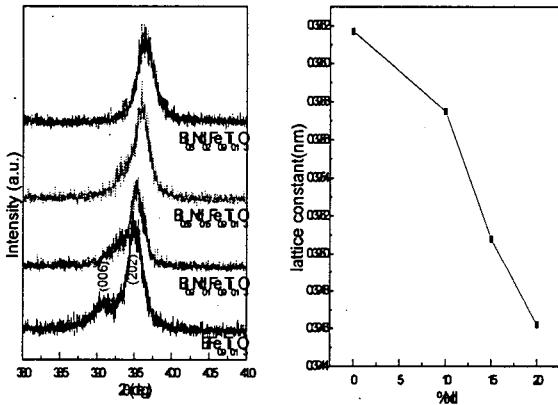


그림 1. BiFe<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>에서 Nd를 도핑량에 따른 XRD패턴과 격자상수 변화

그림 2은 PLD를 이용하여 증착한 BFO박막의 XRD패턴이다. 여기서 우리는 550°C에서 증착하고 600°C/30min을 열처리하고 산소분압이 10mTorr일때 최적의 조건이라는 것을 알 수 있다.

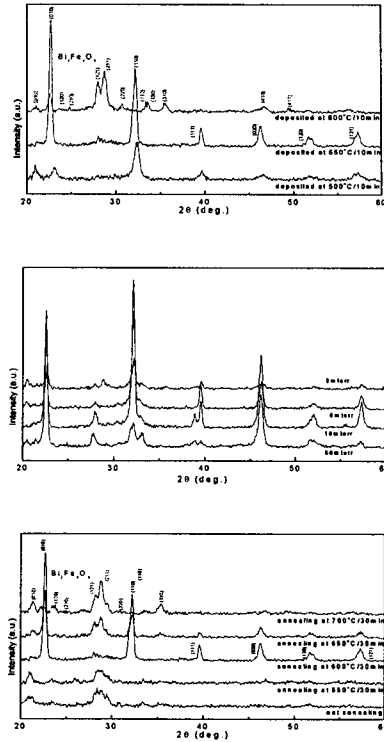


그림 2. 다양한 조건에서의 박막의 XRD 패턴

### 4. 결론

본 연구에서는 누설전류를 줄이고 높은 강유전특성과 강자성특성을 가지는 박막의 제조에 용이하도록 Nd과 Ti가 도핑되어진 BiFeO<sub>3</sub>계 소결체 타겟을 제조하여 PLD법으로 BiFeO<sub>3</sub>계 박막을 증착하였다. Nd이 도핑될수록 격자상수가 작아지는 것을 알 수 있었고 PLD법으로 증착시 최적조건이 550°C에서 증착하고 600°C/30min을 열처리하고 산소분압이 10mTorr일때 최적의 조건이라는 것을 알았다.

### 참고 문헌

- [1]. F. Huang and X. Lu and W. Lin and X. Wu and Y. Kan and J. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 242914 (2006).
- [2]. G.L. Yuan and S.W. Or and H.L.W. Chan, *J. Appl. Phys.*, 101, 064101 (2007)
- [3]. G.L. Yuan and S.W. Or and H.L.W. Chan, *J. Appl. Phys.*, 101, 024106 (2007)
- [4]. L. Hongri and S. Yuxia, *Phys. D: Appl. Phys.*, 40, 7530-7533 (2007)