

졸겔법으로 제조된 Tb-doped PZT 박막의 강유전 특성

Ferroelectric Properties of Tb-doped PZT Thin Films Prepared by Sol-gel Process

손영훈¹, 김경태¹, 김창일^{1,a}
(Young-Hoon Son¹, Kyoung-Tae Kim¹, and Chang-Il Kim^{1,a})

Abstract

Tb-doped lead zirconate titanate($Pb(Zr_{0.6},Ti_{0.4})O_3$; PZT) thin films on Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) substrates were fabricated by the sol-gel method. The effect on the structural and electrical properties of films measured according to Tb content. The dielectric and ferroelectric properties of Tb-doped PZT thin films were altered significantly by Tb-doping. The PZT thin film with higher dielectric constant and improved leakage current characteristic was obtained by adding 0.3 mol% Tb. The relative dielectric constant and the dielectric loss of the 0.3 mol% Tb-doped PZT thin film were 1611 and 0.024, respectively. Typical value of the swichable remanent poaraization(2Pr) and the coercive filed of the PZT film capacitor for 0.3 mol% Tb-doped were 61.4 $\mu C/cm^2$ and 61.9 kV/cm, respectively. Tb-doped PZT thin films showed improved fatigue characteristics comparing to the undoped PZT thin film.

Key Words : Ferroelectric, PZT, Dielectric, Sol-gel, Fatigue

1. 서 론

최근 PZT($Pb(Zr,Ti)O_3$) 박막의 강유전체 메모리 (FeRAM) 응용에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다[1-6]. PZT 박막은 강유전 특성이 뛰어나고 박막 제조가 용이하여 FeRAM의 유전 물질로서 각광을 받고 있다. 그러나 분극 반전에 따른 피로현상과 큰 누설전류 특성 등이 문제점으로 제시되고 있다[4-6]. 분극 피로란 분극 반전을 반복할 경우 잔류분극이 감소하는 현상을 말하며, 강유전체 메모리의 응용에 있어 쓰기와 읽기의 횟수를 제한하는 요인이 된다. 피로 현상은 전극 계면에서의 산

소 공격자에 의한 공간 전하 축적 및 charged defect center에 의한 domain pinning 때문에 일어나는 것으로 알려져 있다[5].

PZT는 외부 이온(La, Nd, Nb 등)의 첨가를 통해 그 특성을 변화시킬 수 있는 장점이 있다. PZT에 도너(donor)를 첨가할 경우 PZT의 제조과정 중에 PbO의 휘발에 의해 형성되는 산소 공격자가 감소하고 Pb 공격자에 의해 발생한 정공(hole)이 보상됨으로써 전기적 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다[6]. PZT에 란탄족 물질을 첨가할 경우 이온 반경이 비슷한 A-site의 Pb^{2+} 를 치환하여 도너로 작용하게 된다[7].

PZT 박막은 다양한 물리 화학적 방법에 의해 증착이 가능하다. 그 중에서 졸겔법을 이용한 제조는 성분 조절 및 불순물의 고용이 용이한 장점을 지니고 있다. 본 연구에서는 졸겔법을 이용하여 Tb가 첨가된 PZT 박막을 제조하고 박막의 구조 및 전기적 특성을 관찰하였다.

1. 중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 동작구 흑석동 221)
a. Corresponding Author : cikim@cau.ac.kr
접수일자 : 2003. 12. 22
1차 심사 : 2004. 3. 22
2차 심사 : 2004. 7. 2
심사완료 : 2004. 8. 10

2. 실험

Lead(II) acetate trihydrate ($[(CH_3CO_2)_2Pb \cdot 3H_2O]$), zirconium(IV) propoxide ($Zr[OCH_2CH_2CH_3]_4$), titanium(IV) isopropoxide ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$), terbium(III) acetate hydrate를 출발원료로 사용하여 몰농도가 0.33 M인 기본 조성식이 Tb-doped $Pb(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})O_3$ 용액을 제조하였다. 먼저 lead acetate와 terbium acetate를 2-methoxyethanol에 용해시킨 후 110°C에서 refluxing하였으며, 소결시 Pb가 휘발하기 쉬운 것을 보상하기 위하여 lead acetate를 10 mol% 과잉 첨가하였다. zirconium propoxide와 titanium isopropoxide를 2-methoxyethanol에 용해시켜 앞의 용액과 혼합한 다음 일정시간 refluxing 하여 stock solution을 완성하였다. 제조된 stock solution을 수화 시키기 위해 2 mol의 증류수를, 수화 속도를 조절하기 위해 0.2 mol의 HNO_3 을 용액안정화제로 acetylacetone을 PZT와 등량 첨가하여, 제조된 용액을 밀폐된 시약병에서 공기를 제거하여 보관한 후, 24 시간 에이징하여 코팅 용액으로 사용하였다.

Tb의 첨가량을 0에서 3 mol%까지 변화시켜가며 제조한 각각의 PZT 용액을 spin coater를 이용하여 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 4000 rpm으로 30초 동안 증착시키고 hot plate에서 400°C로 10분간 건조시키는 과정을 수회 반복하였다. PZT가 증착된 시료를 전기로(furnace)에서 650°C로 1시간 동안 열처리하여 최종적으로 두께가 약 250 nm인 박막을 얻을 수 있었다.

XRD(X-ray diffraction) 분석을 통해 Tb 첨가에 의한 박막의 결정학적 특성 변화를 조사하였으며, AFM(atomic force microscopy)을 이용하여 표면의 미세구조 변화를 관찰하였다. 박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 DC 스퍼터링으로 지름이 400 μ m인 원형의 백금 상부 전극을 증착하였다. 박막의 강유전 특성과 피로 특성은 Precision Workstation(Radiant technologies)을 사용하여 측정하였으며, 유전율과 유전손실의 측정에는 impedance analyzer(HP4192A, Hewlett-Packard)를 사용하였다. 박막의 누설 전류 특성은 semiconductor parameter analyzer(4156C, Agilent technologies)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착된

Tb-doped PZT 박막의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 모든 시편에서 페로브스카이트 상과 이차상(pyrochlore, $A_2B_2O_{7-x}$)이 혼재하는 다결정 구조가 나타나고 있다. 일반적으로, Zr 함량이 높은 PZT는 Ti 함량이 높은 PZT에 비해 핵형성 장벽(nucleation barrier)이 높아 핵형성이 느리기 때문에 페로브스카이트 상과 비정질 상 또는 이차상이 공존하기 쉽다고 알려져 있으며, 비정질 상태의 PZT는 일반적인 어닐링 과정에서 중간 생성물인 산소가 결핍된 $A_2B_2O_{7-x}$ 의 pyrochlore 상을 거쳐 페로브스카이트 상이 형성되며, 불순물의 첨가량이 증가함에 따라 pyrochlore 상이 증가하는 것으로 알려져 있다[6].

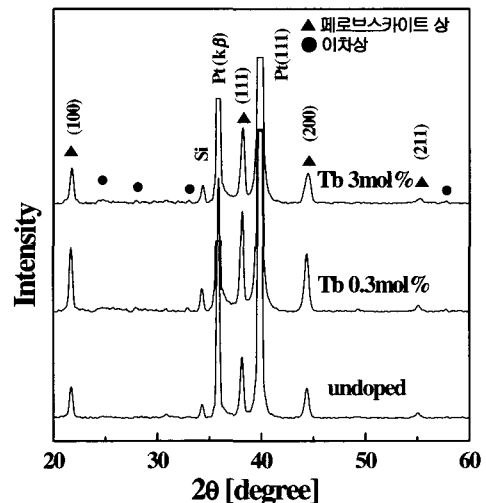


그림 1. Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 XRD 패턴.
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of PZT thin films as a function of Tb content.

이차상은 centrosymmetric 구조이므로 비휘발성 메모리 응용에 필요한 강유전 특성을 지니고 있지 않다[8-10]. Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 격자상수는 XRD 회절피크에서 계산하였다. 표 1에 나타난 바와 같이 Tb가 첨가함에 따른 PZT 박막은 불순물이 첨가된 박막보다 격자상수가 감소하였다. 이는 Pb^{2+} (1.19 Å)에 비해 이온반경이 작은 Tb^{3+} (0.92 Å)가 A 사이트 치환하므로 격자상수가 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 산화물 유전체에서 산소 공극자의 증가로 격자상수가 증가하는 것으로 알려져 왔다[11]. 따라서 격자상

수의 감소는 산소 공극자의 감소를 나타내며, 이러한 변화에 의해 유전특성 및 강유전 특성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

표 1. Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 격자상수.
Table 1. Variation of the lattice parameters of PZT thin films as a function of Tb contents.

Tb content	Cell parameters
	a[Å]
PZT-Undoped	4.082910
PZT-Tb 0.3mol%	4.064494
PZT-Tb 3mol%	4.046070

그림 2는 Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 AFM 표면 형상 변화상을 나타내고 있다. Tb가 증가함에 따라 결정립도 점점 감소하였다. 이는 과도한 불순물의 첨가물에 의해 결정립의 성장을 저해시키는 것으로 판단된다. XRD 분석 결과와 같이 페로브스카이트 상과 비정질 상 또는 이차상이 공존하기 쉽다. 비정질 상으로부터 페로브스카이트 상으로의 전이는 핵형성에 의해 제어되는(nucleation-controlled) 과정으로 알려져 있다[12]. 3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막은 불순물이 첨가되지 않은 PZT 샘플과 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막보다 이차상이 증가된 것을 확인할 수 있다. 따라서 Tb의 첨가량이 증가함에 따라 산소가 결핍된 이차상($Pb_2Ti_2O_6$)이 안정화 되고 핵형성이 방해받아 페로브스카이트 상이 감소하는 것으로 판단되며, 0.3 mol% 이상의 Tb가 첨가된 PZT 박막의 경우 이차상의 증가는 불순물이 결정립에 존재하지 못하고 결정립계에 존재하는 것으로 판단되며, 이러한 결정립계의 존재는 유전특성 및 강유전성 저하로 나타날 것으로 판단된다.

그림 3은 100 kHz의 소신호에서의 Tb-doped PZT 박막의 C-V 곡선을 나타내고 있다. 모든 박막에서 강유전체를 나타내는 전형적인 나비모양의 이력곡선을 나타내고 있다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막은 불순물이 첨가되지 않은 PZT에 비해 높은 정전용량을 보이고 있다. 그러나 3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막 커패시터는 완만하고 낮은 곡선을 나타내고 있다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막 커패시터에서는 높은 원자가의 Tb 이온이 A사이트를 치환하면서 격자구조의 감소를 나타내며, 격자변위에 의해 단위 분극 값이 증가하여 높은 유전특성을 나타나는 것으로 판단

된다. 그러나 Tb의 첨가량이 증가함에 따라 AFM 사진에서 보이듯이 페로브스카이트 상이 감소하고 이차상의 증가와 과도한 불순물에 의한 결정립계의 증가에 따른 상유전상의 증가에 따라 정전용량이 오히려 감소한 것으로 판단된다.

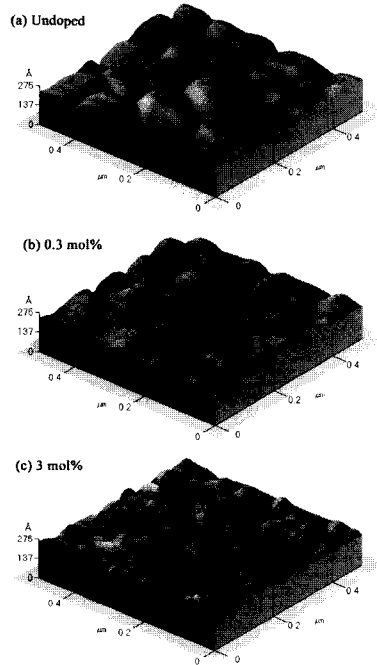


그림 2. Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 AFM 표면 형상.

Fig. 2. Atomic force micrographs for different concentration of Tb in PZT thin films.

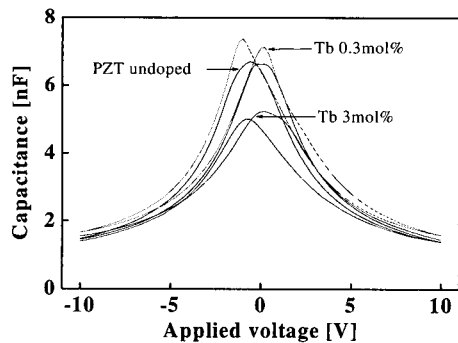


그림 3. Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 C-V 곡선.

Fig. 3. C-V curves of PZT thin films as a function of Tb content.

그림 4는 100 kHz의 주파수에서 측정된 Tb 첨가에 따른 PZT 박막의 유전상수와 유전손실의 변화를 나타내고 있다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막 커패시터는 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막에 비해 높은 유전상수를 나타냈다. 그러나 3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막에서는 유전상수가 오히려 감소하였다. 이는 이차상의 증가와 결정립계의 증가로 인한 것으로 판단된다. 유전손실은 Tb의 첨가량을 증가시키에 따라 감소하는 특성을 나타냈다. 이것은 Tb 첨가에 따른 산소 공극자가 감소하여 유전손실이 감소하는 것으로 판단된다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막의 유전상수와 유전 손실은 각각 1611과 0.024이었다.

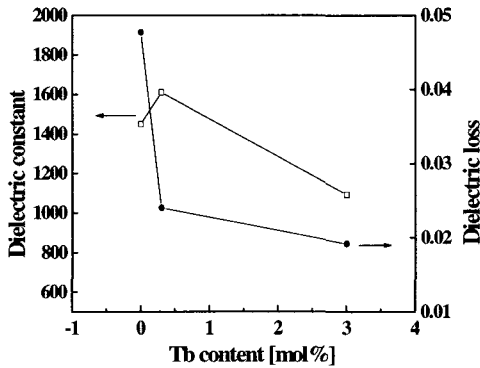


그림 4. Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 유전 상수 및 유전 손실.
 Fig. 4. Dielectric constant and dielectric loss of PZT thin films as a function of Tb content.

그림 5는 Tb 첨가에 따른 P-E 이력곡선의 변화를 비교하여 나타내고 있다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막은 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막에 비해 높은 잔류분극 값을 보이고 있다. 반면에 3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막에서는 분극 값이 오히려 감소하였다. 이것은 Tb 불순물에 PZT 격자내의 치환에 의하여 PZT 격자내의 변화에 따른 분극값의 증가에 따른 것으로 판단되며, 그러나 과도한 불순물 첨가에 의해서는 AFM 이미지에서 보듯이 이차상의 증가와 과도한 불순물에 의한 결정립계의 증가에 따른 상유전상이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막의 잔류분극(2P_r)과 항전계는 각각 61.4 μC 및 69 kV/cm 이었다.

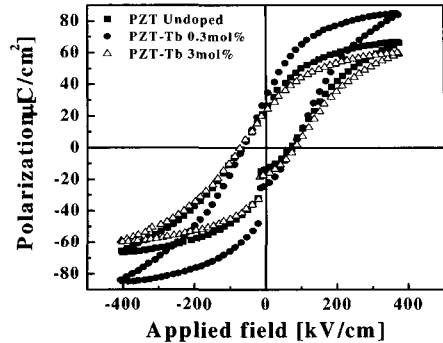


그림 5. Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 P-E 이력 곡선.
 Fig. 5. Polarization-electric field hysteresis loops of PZT thin films as a function of Tb content.

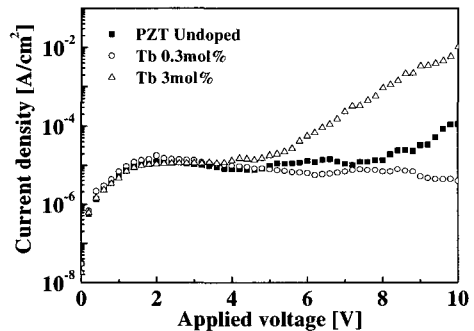


그림 6. Tb 첨가에 따른 PZT 박막의 누설 전류 특성.
 Fig. 6. Leakage currents of PZT thin films as a function of Tb content.

그림 6은 Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 누설 전류 특성을 나타내고 있다. 메모리 응용에 있어 누설 전류는 전력 소모와 전하 축적 시간에 영향을 미치므로 매우 중요한 요소이다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막은 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막에 비해 낮은 누설 전류 특성을 나타냈다. 이는 Pb 휘발에 의한 정공을 억제하여 PZT 내부의 다수 캐리어 수가 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. 반면에 3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막 커패시터에서는 누설 전류가 오히려 증가하

였다. 이것은 미세 결정립이 증가하고 결정립 경계면이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막과 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막의 누설 전류 밀도는 100 kV/cm의 전계를 인가하였을 때에 각각 8.87×10^{-6} 과 8.82×10^{-6} A/cm²이었다.

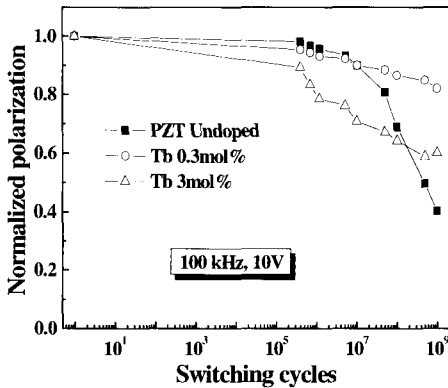


그림 7. Tb 첨가에 따른 PZT 박막의 피로특성.
Fig. 7. Fatigue characteristics of PZT thin films as a function of Tb content.

그림 7은 Tb 첨가에 의한 PZT 박막의 피로 특성 변화를 나타내고 있다. 각각의 박막에 100 kHz, 10V의 양극성 펄스파를 10⁹회 동안 가하여 잔류 분극의 변화를 관찰하였다. 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막 커패시터는 약 10⁶회의 분극반전 이후 급격한 피로 현상을 나타내기 시작했으나, Tb를 첨가한 PZT 커패시터는 10⁹회까지 분극 반전을 하는 동안 불순물을 첨가하지 않은 PZT 커패시터에 비해 분극 피로도가 현저히 감소하였다. 이러한 현상은 박막 내부의 산소 공결자 감소 때문인 것으로 판단된다. 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막은 10⁹회의 분극반전 이후 초기값의 60%의 잔류 분극이 감소하였으나 0.3 mol%의 Tb를 첨가한 PZT 박막은 18%의 잔류 분극만이 감소하였다.

4. 결론

PZT 박막에 Tb가 첨가됨에 따라 박막의 구조적 전기적 특성에 많은 변화가 일어났다. Tb의 첨가량이 증가함에 따라 PZT 박막의 이차상이 증가하

였다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막의 유전 상수는 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막에 비해 증가하였으며 유전손실은 감소하였다. PZT 박막에 첨가된 Tb는 박막의 산소 공결자를 감소시키며, Pb 공결자에 의해 발생한 정공을 보충하였다. 따라서 Tb가 첨가된 PZT 박막은 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막에 비해 개선된 분극 피로 및 누설 전류 특성을 나타내었다. 그러나 3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 커패시터에서는 미세 결정립이 증가함에 따라 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막에 비해 오히려 누설 전류가 증가하였다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막의 유전 상수와 유전손실은 100 kHz에서 각각 16011과 0.024이었다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막의 누설전류는 100 kV/cm의 전계를 인가하였을 때에 2.82×10^{-6} A/cm²이었다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막 커패시터의 잔류 분극(2P_r)과, 항전계는 각각 61.4 μC/cm²과 69 kV/cm이었으며, 분극 피로도 실험에서 10⁹회의 분극반전 이후 초기값의 18%의 잔류 분극만이 감소하는 특성을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 중앙대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참고 문헌

- [1] 최준후, 이승석, 김호기, "강유전체 박막의 제조 기술 및 응용", 전기전자재료학회논문지, 7권, 5호, p. 431, 1994.
- [2] 김광호, "졸-겔법으로 형성한 강유전체 PZT 박막의 고온 단시간 열처리효과 및 전자 디바이스에의 응용", 전기전자재료학회논문지, 7권 2호, p. 152, 1994.
- [3] 임정환, 김영식, 장복기, "Sol-Gel 법에 의한 강유전체 Pb(Zr,Ti)O₃의 제조 및 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 7권 6호, p. 496, 1994.
- [4] T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. Paz de Araujo, "Characteristic change due to polarization fatigue of sol gel ferroelectric Pb(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ thin-film capacitors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 5281, 1994.
- [5] S. B. Desu, "Minimization of fatigue in

- ferroelectric films”, *phys. stat. sol.*, Vol. (a) 151, p. 467, 1995.
- [6] S. B. Majumder, B. Roy, and R. S. Katiyar, “Effect of neodymium (Nd) doping on the dielectric and ferroelectric characteristics of sol-gel derived lead zirconate titanate (53/47) thin films”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, No. 6, p. 2975, 2001.
- [7] Y. Xu, “Ferroelectric materials and their applications”, North-Holland, New York, p. 135, 1991.
- [8] J. Lee, and S. Joo, “Self-limiting behavior of the grain growth in lead zirconate titanate thin films”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, No. 5, p. 2658, 2002.
- [9] G. S. Park and I. S. Chung, “Characterization of secondary phases in lead zirconate titanate film surface deposited with excess lead content”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, No. 3A, p. 1519, 2002.
- [10] Q. Zou, H. Ruda, B. G. Yacobi, M. Farrell, “Microstructural characterization of donor-doped lead zirconate titanate films prepared by sol-gel processing”, *Thin Solid Films*, Vol. 402, p. 65, 2002.
- [11] H. N. Al-Shareef, B. A. Tuttle, W. L. Warren, T. J. Headley, D. Dimos, J. A. Voigt, and R. D. Nasby, “Effect of B-site cation stoichiometry on electrical fatigue of $\text{RuO}_2/\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3/\text{RuO}_2$ capacitors”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 79, p. 1013, 1996.
- [12] J. S. Lee, C. J. Kim, D. S. Yoon, C. G. Choi, J. M. Kim, and K. No, “Effects of seeding layer on perovskite transformation, microstructure and transmittance of sol-gel-processed lanthanum-modified lead zirconate titanate films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, No. 1A, p. 260, 1994.