

Eu 첨가에 따른 PZT 박막의 강유전 특성

Ferroelectric Properties of Eu-doped PZT Thin Films

손영훈*, 김경태*, 김동표*, 김창일*, 이병기**

(Young-Hoon Son*, Kyoung-Tae Kim*, Dong-Pyo Kim*, Chang-Il Kim*, and Byoung-Ki Lee**)

Abstract

Eu-doped lead zirconate titanate($\text{Pb}_{1-x}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$; PZT) thin films on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrates prepared by a sol-gel method. The effect on structural and electrical properties of PZT thin films measured according to the Eu content. Eu-doping altered significantly dielectric and ferroelectric properties. The remanent polarization and the coercive field decreased with the increasing Eu content. The dielectric constant and the dielectric loss of PZT thin films decreased with the increasing Eu content. The 0.5 mol% of Eu-doped PZT thin film showed improved fatigue characteristic comparing to the undoped PZT thin film.

Key Words : Ferroelectrics, PZT thin film, Dielectric properties, Sol-gel, Fatigue

1. 서론

최근 전자부품이 소형화되고 저전력화가 요구됨에 따라 비휘발성 메모리에 대한 관심이 급증하고 있다. 그 중에서도 강유전체를 전하축적 물질로 사용한 기억소자는 크기와 소비전력이 작고 구동속도가 빠르며 비파괴 판독이 가능한 장점을 지니고 있어 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[1, 2].

PZT($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$) 박막은 큰 잔류분극과 낮은 항전계를 갖고 있으며, 누설전류도 낮은 장점을 지니고 있다. 또한 큐리온도가 일반적인 동작온도에 대해 충분히 높은 특성을 가지고 있어 비휘발성 메모리의 전하축적 물질로서 각광을 받고 있다[3]. 그러나 반복되는 분극 반전에 따른 피로현상이 문

제점으로 제시되고 있다[4]. PZT 박막은 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물로서, 박막 제조 시 Pb의 휘발에 의해 생성되는 공간전하와 산소 공격자(vacancy)가 분극반전을 방해하여 피로 특성이 나타나는 것으로 알려져 있다[5, 6].

PZT는 불순물 첨가에 의하여 전기적 특성을 변화시킬 수 있는 장점을 지니고 있다. 도우너(donor)를 첨가할 경우 PbO의 증발에 의해 형성되는 산소 공격자를 감소시키며 Pb 공격자에 의해 발생한 정공(hole)을 보상함으로써 전기적 특성을 향상시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 PZT에 Eu^{3+} 나 Nd^{3+} 등의 lanthanide를 첨가할 경우 이온 반경이 비슷한 A-site의 Pb^{2+} 를 치환하여 도우너로 작용하게 된다[7]. 본 연구에서는 rare earth인 europium을 PZT에 첨가하여 그에 따른 박막의 이력곡선, 유전율, 유전손실 등의 유전 특성을 측정하고 피로현상의 변화를 관찰하였다.

PZT 박막은 sol-gel법, RF sputtering, CVD (chemical vapor deposition), laser ablation 등 다양한 물리 화학적 방법에 의해 증착이 가능하다. 본 실험에서는 화학량론적 제어가 가능하고 불순물의 고용이 용이한 sol-gel법으로 Eu 첨가에 따

* : 중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 동작구 흑석동 221,
Fax: 02-812-9651

Corresponding Author : cikim@cau.ac.kr

** : 인천기술대학 전기계측제어과
2002년 1월 30일 접수, 2003년 3월 7일 1차 심사완료,
2002년 3월 31일 최종 심사완료

른 PZT 박막을 제조하고 박막의 구조 및 강유전 특성 등을 관찰하여 비휘발성 메모리 소자로의 응용 가능성을 연구하고자 한다.

2. 실험

PZT 박막이 증착되기 위한 기판으로는 Pt/Ti/SiO₂/Si를 사용하였다. PZT 용액을 제조하기 위한 출발 원료로는 lead(II) acetate trihydrate ([CH₃COO]₂Pb · 3H₂O), titanium(IV) isopropoxide (Ti[OC(CH₃)₂]₄), zirconium(IV) propoxide (Zr[OCH₂CH₂CH₃]₄), europium(III) acetate hydrate를 사용하였다. 각각의 시료들을 전자저울을 사용하여 조성비에 따라 평량한 후 일련의 제조공정을 통하여 몰농도가 0.33 M인 용액을 제조하였다. 먼저 lead acetate와 europium acetate를 2-methoxyethanol에 용해시킨 후 110°C에서 refluxing하였다. 이 때, 소결시 Pb가 휘발하기 쉬운 것을 보상하기 위하여 lead acetate를 10 mol% 과잉 첨가하였다. zirconium propoxide와 titanium isopropoxide를 2-methoxyethanol에 용해시켜 앞의 용액과 혼합한 다음 다시 일정시간 refluxing하여 stock solution을 완성하였다.

Eu의 첨가량을 0에서 3 mol%까지 변화시키며 제조한 각각의 PZT 용액을 spin coater를 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 4000 rpm으로 30초 동안 증착시키고 hot plate에서 400°C로 15분간 건조시키는 과정을 수회 반복하였다. PZT가 증착된 시료를 전기로(furnace)에서 650°C로 1시간 동안 열처리하여 최종적으로 두께가 약 250 nm인 박막을 얻을 수 있었다.

Eu의 첨가에 의한 박막의 결정학적 특성 변화를 조사하기 위하여 XRD(X-ray diffraction) 분석을 하였으며, 박막의 단면 및 표면 형상을 SEM(scanning electron microscope)으로 촬영하여 미세구조의 변화를 관찰하였다. 박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 DC 스퍼터링으로 지름이 300 μm인 원형의 백금 상부 전극을 증착하였다. 잔류분극과 항전계를 비롯한 강유전 특성은 Precision workstation(Radiant technologies)을 사용하여 측정하였다. 유전율과 유전손실의 측정에는 LF impedance analyzer(HP4192A, Hewlett-Packard)를 사용하였으며, 누설전류 특성은 semiconductor parameter analyzer(4156C, Agilent)를 이용하여 측정하였다.

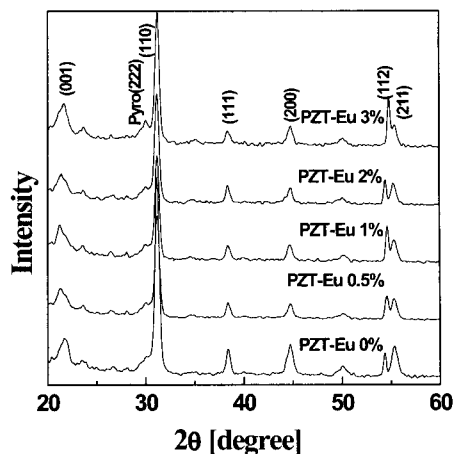


그림 1. X 선회절 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착된 Eu 첨가량에 따른 PZT 박막의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 모든 시편이 페로브스카이트상이 나타나는 다결정성을 보이고 있으며, Eu의 첨가량이 증가함에 따라 pyrochlore상이 증가하고 있다. PZT의 페로브스카이트 구조에서 A-site의 Pb²⁺가 Eu³⁺에 의해 치환되는 경우, 전기적 중성을 유지하기 위해 2개의 Eu³⁺당 하나의 Pb 공극자가 형성된다. 비정질 상태의 PZT는 일반적인 어닐링 과정에서 중간 생성물인 산소가 결핍된 A₂B₂O₇의 pseudo-perovskite상을 형성하게 되는데, 불순물 첨가에 따라 Pb 결핍이 증가하면 이와 같은 이차상이 안정화되어 점차 증가하는 것으로 알려져 있다[7]. 이러한 이차상의 증가는 강유전 특성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

그림 2는 Eu의 첨가량에 따른 PZT 박막의 격자상수를 나타내고 있다. Eu를 첨가함에 따라 Pb²⁺(1.19 Å)에 비해 이온반경이 작은 Eu³⁺(0.95 Å)가 A-site를 치환하므로 격자상수가 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 산화물 유전체에서 산소 공극자의 증가로 격자 상수가 증가하는 것으로 알려져 왔다[8]. 따라서 격자상수의 감소는 산소 공극자의 감소를 나타내며, 이러한 변화가 전기적 특성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

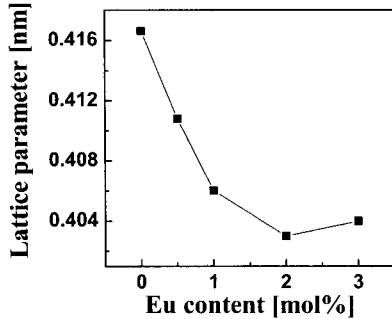


그림 2. Eu 첨가량에 따른 PZT 박막의 격자 상수.

Fig. 2. Variation of the lattice parameters of PZT thin films as a function of Eu content.

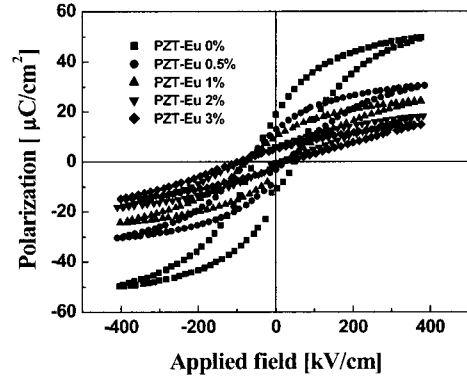


그림 4. Eu 첨가량에 따른 PZT 박막의 이력곡선.

Fig. 4. Polarization-electric field hysteresis loops of PZT thin films as a function of Eu content.

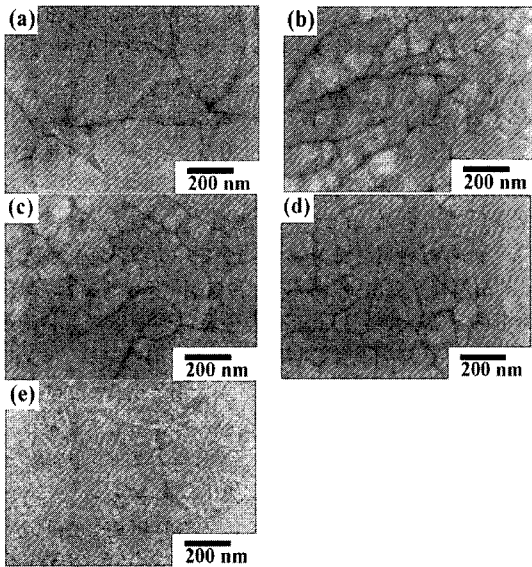


그림 3. Eu 첨가량에 따른 PZT 박막의 표면 사진 (a)undoped (b)0.5% (c)1% (d)2% (e)3%.

Fig. 3. Scanning electron micrographs for different concentration of Eu in PZT thin films (a)undoped (b)0.5% (c)1% (d) 2%, and (e) 3%.

그림 3은 Eu 첨가량에 따른 PZT 박막의 표면을 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다. 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막은 평균 결정립이 약 200

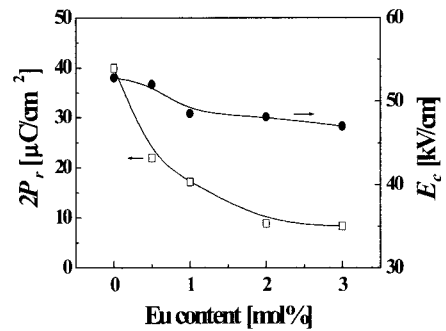


그림 5. Eu 첨가량에 따른 PZT 박막의 잔류분극과 항전계.

Fig. 5. Remanent polarizations and coercive fields of PZT thin films as a function of Eu content.

nm인 균일한 미세구조를 나타내고 있다. Eu 첨가량이 증가할수록 결정립의 크기가 작아졌으며 3 mol%의 Eu가 첨가된 PZT 박막에서는 페로브스카이트 PZT 결정립과 pyrochlore상의 미세 결정립이 공존하는 rosette 구조가 관찰되었다[9]. 이러한 rosette 구조는 강유전 및 전기적 특성을 저하시키는 것으로 알려져 왔다[10].

그림 4는 Eu 첨가량에 따른 각각의 시편들의 P-E(polarization-electric field) 이력곡선을 비교하여 나타내고 있으며, 그림 5는 잔류분극 및 항전계

를 나타내고 있다. Eu 첨가량이 증가함에 따라 잔류분극과 항전계가 감소하였으며 첨가량이 1 mol% 이상이 되면 이력곡선이 급격히 슬립화되면서 강유전성이 사라지는 현상이 나타났다. Eu 첨가량이 증가함에 따라 잔류분극 및 항전계가 감소하는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. Eu의 첨가량이 증가할수록 Pb 공격자가 증가하게 되고 원자들의 이동이 용이해지므로 작은 전계에 의해서도 쉽게 domain 운동이 일어나며, 결정립 크기의 감소로 인해 상유전상 결정립계층이 증가하므로 강유전 특성이 저하되는 것으로 사료된다[11]. 0.5 mol%의 Eu가 첨가된 PZT 박막 커패시터의 잔류분극(2P_r)과 항전계(E_c)는 각각 22 μC/cm²와 52 kV/cm이었다.

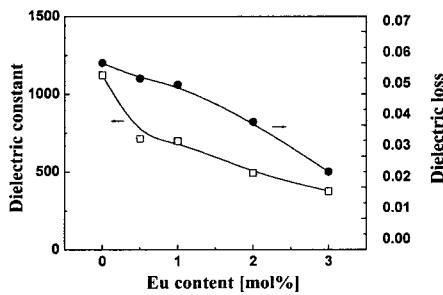


그림 6. Eu 첨가량에 따른 PZT 박막의 유전상수와 유전손실.

Fig. 6. Dielectric constants and dielectric losses of PZT thin films as a function of Eu content.

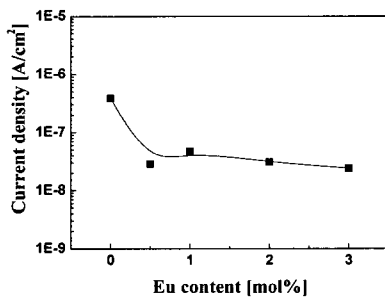


그림 7. Eu 첨가량에 따른 PZT 박막의 누설 전류 특성.

Fig. 7. Leakage currents of PZT thin films as a function of Eu content.

그림 6은 100 kHz에서 측정된 Eu 첨가량에 따른 PZT 박막의 유전상수와 유전손실을 나타내고 있다. Eu 첨가량이 증가할수록 유전상수와 유전손실은 감소하였으며, 유전손실은 모든 시료에서 6% 이하의 양호한 특성을 나타내고 있다. 0.5 mol%의 Eu가 첨가된 PZT 박막 커패시터의 유전상수와 유전손실은 각각 1122와 0.055이었다. Eu의 첨가량이 증가함에 따라 유전상수가 감소하는 것은 Pb 공격자의 증가로 인해 부분적으로 이차상이 형성되고 결정립의 크기가 감소하여 상유전상 결정립계층이 증가했기 때문이며, 유전 손실이 감소하는 것은 산소 공격자가 감소하고 박막내의 비정질상인 결정립계층이 증가하여 비스위칭 특성이 감소했기 때문인 것으로 판단된다.

그림 7은 Eu 첨가량에 따른 PZT 박막의 100 kV/cm의 전계에서의 누설 전류 특성을 나타내고 있다. Eu를 첨가한 모든 시편에서 undoped PZT에 비해 우수한 특성을 보였으며, 그 중 0.5 mol%의 Eu를 첨가한 PZT 박막 커패시터에서 가장 낮은 전류밀도(2.89×10⁻⁸ A/cm²)를 보이고 있다. 이는 Pb 휘발에 의한 정공을 억제하여 PZT 내부의 다수 캐리어 수가 감소하였기 때문이라고 판단된다.

피로(fatigue)란 강유전체에서 반복적인 분극 스위칭 동안 잔류 분극량 혹은 스위칭 된 분극량이 감소하는 현상을 말한다. 이러한 분극량 감소는 메모리 소자로서의 응용 시 수명에 영향을 주는 요소이다. 그림 8은 Undoped PZT 박막 커패시터와 Eu-doped PZT 박막 커패시터에 각각 100 kHz 10 V의 펄스파를 가하여 분극 피로도를 조사한 결과를 나타내고 있다. Undoped PZT 박막 커패시터는

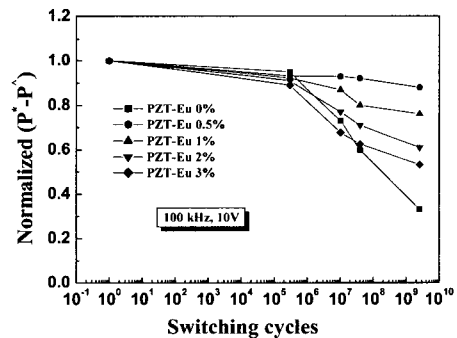


그림 8. Eu 첨가에 따른 PZT 박막의 피로특성.

Fig. 8. Fatigue characteristics of PZT thin films as a function of Eu content.

약 10^6 회의 분극반전 이후 급격한 분극 피로 현상을 나타내기 시작했으나, 0.5 mol%의 Eu가 첨가된 PZT 커패시터는 10^9 회까지 분극 반전을 하는 동안 undoped PZT 커패시터에 비해 분극 피로도가 현저히 감소하였다. 이러한 현상은 Eu가 Pb를 치환하여 산소 공격자의 발생을 억제하기 때문인 것으로 판단된다. Undoped PZT 박막은 10^9 회의 분극반전 이후 초기값의 62%의 잔류 분극량이 감소하였으나 0.5 mol%의 Eu를 첨가한 PZT 박막은 10%의 잔류 분극량이 감소하는 우수한 특성을 나타내었다.

4. 결론

Sol-gel법에 의해 제조된 Eu-doped PZT 박막 커패시터는 A-site의 Pb^{2+} 가 이온 반경이 작은 Eu^{3+} 로 치환되면서 격자상수가 감소하였다. Eu의 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 작아지고 이차상이 증가하여 강유전 특성이 감소하는 것을 확인하였다. PZT 박막에 첨가된 Eu는 박막 내부에서 발생한 공간전하를 보상함과 동시에 산소 공격자의 발생을 억제하였다. 따라서 Eu가 첨가된 PZT 박막은 undoped-PZT 박막에 비해 낮은 누설 전류 특성을 보였으며 분극 피로 현상이 개선되는 특성을 나타내었다. 0.5 mol%의 Eu가 첨가된 PZT 박막 커패시터의 잔류 분극과, 항전계는 각각 $22 \mu C/cm^2$ 와 $52 kV/cm$ 이었으며, 100 kHz에서 측정된 유전 상수와 유전 손실은 각각 1122와 0.055이었다. 또한 $100 kV/cm$ 의 전계에서의 누설 전류 밀도는 $2.89 \times 10^{-8} A/cm^2$ 이었으며, 분극 피로도 실험에서 10^9 회의 분극반전 이후 초기값의 10%의 잔류 분극량이 감소하는 우수한 특성을 나타내어 비휘발성 메모리로의 응용이 기대된다.

참고 문헌

- [1] 박재화, 김경태, 김창일, 장의구, 이철인, "강유전체 $YMnO_3$ 박막 식각에 대한 CF_4 첨가효과", 전기전자재료학회논문지, 15권 4호, p. 314, 2002.
- [2] 김경태, 김창일, 권지운, 심일운, "MOD 법으로 제작된 $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$ 박막의 강유전 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권 6호, p. 486, 2002.
- [3] 김광호, "졸-겔법으로 형성한 강유전체 PZT 박막의 고온 단시간 열처리효과 및 전자 디바이스에의 응용", 전기전자재료학회논문지, 7권 2호, p. 152, 1994.
- [4] T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. Paz de Araujo, "Characteristic change due to polarization fatigue of sol-gel ferroelectric $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ thin film capacitors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, No. 9B, p. 5281, 1994.
- [5] H. Zheng, I. M. Reaney, W. E. Lee, N. Jones, and H. Thomas, "Effects of strontium substitution in Nb-doped PZT ceramics", J. Euro. Cer. Soc., Vol. 21, No. 10-11, p. 1371, 2001.
- [6] T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. Paz de Araujo, "Polarization fatigue characteristics of sol-gel ferroelectric $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ thin film capacitors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, No. 7A, p. 3996, 1994.
- [7] 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.
- [8] M. W. Cole, C. Hubbard, E. Ngo, M. Ervin, and M. Wood, "Structure-property relationships in pure and acceptor-doped $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films for tunable microwave device applications", J. Appl. Phys., Vol. 92, No. 1, p. 475, 2002.
- [9] S. R. Shannigrahi, R. N. P. Choudhary, and H. N. Acharya, "Effect of Er doping on structural and dielectric properties of sol-gel prepared PZT ceramics", Mat. Res. Bulletin., Vol. 34, No. 12-13, p. 1875, 1999.
- [10] 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.
- [11] Y. Xu, "Ferroelectric materials and their applications", North-Holland, New York, p. 135, 1991.