

## Sm이 첨가된 PZT 박막의 강유전 특성

### Ferroelectric Properties of Sm-doped PZT Thin Films

손영훈<sup>1</sup>, 김경태<sup>1</sup>, 김창일<sup>1,a</sup>, 이병기<sup>2</sup>, 장의구<sup>1</sup>

(Young-Hoon Son<sup>1</sup>, Kyoung-Tae Kim<sup>1</sup>, Chang-Il Kim<sup>1,a</sup>, Byoung-Ki Lee<sup>2</sup>, and Eui-Goo Chang<sup>1</sup>)

#### Abstract

PZT thin film was known to be a representative for the FeRAM devices because of its good ferroelectric properties and the ease in fabricating the thin film. However, there have been several problems such as polarization fatigue and leakage current in memory devices with a PZT thin film. In this study, Sm-doped PZT thin films were fabricated by the sol-gel method, and their ferroelectric and dielectric properties were compared as a function of Sm content. We investigated the effect of the Sm dopant on structural and electrical properties of PZT film. Sm-doped PZT thin films on the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates have been prepared by a sol-gel method. The remanent polarization and coercive field decreased with increasing the concentration of Sm. The dielectric constant and dielectric loss decreased with increasing Sm content. Sm-doped PZT thin films showed improved fatigue characteristics compared to the undoped PZT thin film.

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

#### 1. 서론

강유전체를 유전 물질로 사용한 비휘발성 메모리는 소비전력이 작고 구동속도가 빠르며 비파괴 판독이 가능한 장점을 지니고 있어 이에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다[1-4]. 강유전 박막이 비휘발성 메모리에 응용되려면 큰 잔류분극, 낮은 항전계, 낮은 누설전류 및 우수한 피로 특성을 지니고 있어야 한다. 이러한 강유전체 물질로 PZT, SBT, BLT 등이 연구되어 왔다. 이 중 PZT 박막은 큰 잔류분극 값을 갖고 있으며, 큐리온도가 일반적인 동작온도에 대해 충분히 높은 특성을 가지고 있어 비휘발성 메모리의 유전 물질로서 각광을 받고 있다. 그러나 박막 제조 시 PbO의 휘발에 의

해 생성되는 공간 전하와 산소 공극자(vacancy)가 분극 반전을 방해하여 피로 특성이 나타나는 것으로 알려져 있으며 이러한 문제점을 해결하기 위해 많은 연구가 이루어져 왔다[5,6].

PZT에 도너(donor)를 첨가할 경우 PbO의 증발에 의해 형성되는 산소 공극자가 감소하며 Pb 공극자에 의해 발생한 정공(hole)이 보상됨으로써 전기적 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 PZT에 란탄족 물질을 첨가할 경우 이온 반경이 비슷한 A-site의 Pb<sup>2+</sup>를 치환하여 도너로 작용하게 된다[7,8]. 본 연구에서는 PZT(60/40)에 samarium (Sm)을 첨가하여 박막의 유전 특성과 피로 현상의 변화를 관찰하였다.

PZT 박막은 sol-gel법, RF sputtering, CVD (chemical vapor deposition), laser ablation 등 다양한 물리-화학적 방법에 의해 증착이 가능하나, 본 실험에서는 화학량론적 제어와 불순물의 고용이 용이한 sol-gel법으로 Sm-doped PZT 박막을 제조하고 구조 및 전기적 특성을 관찰하여 비휘발성 메모리 소자의 응용 가능성을 연구하고자 한다.

1. 중앙대학교 전자전기공학부  
(서울시 동작구 흑석동 221)  
2. 인천기능대학 전기계측제어과  
a. Corresponding Author : cikim@cau.ac.kr  
접수일자 : 2003. 8. 1  
1차 심사 : 2003. 8. 26  
심사완료 : 2003. 10. 13

## 2. 실험

Lead(II) acetate trihydrate ( $[(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O]$ ), zirconium(IV) propoxide ( $Zr[O(CH_2CH_2CH_3)_4]$ ), titanium(IV) isopropoxide ( $Ti[O(CH_2CH(CH_3)_2)_4]$ ), samarium(III) acetate hydrate를 출발 원료로 사용하여 몰농도가 0.33 M인 용액을 제조하였다. 먼저 lead acetate와 samarium 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 refluxing하여 stock solution을 완성하였다.

Sm의 첨가량을 0에서 3 mol%까지 변화시켜가며 제조한 각각의 PZT 용액을 spin coater를 이용하여 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 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.

XRD(X-ray diffraction) 분석을 통해 Sm의 첨가에 의한 박막의 결정학적 특성 변화를 조사하였으며, 박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 DC 스퍼터링으로 지름이 400 μm인 원형의 백금 상부 전극을 증착하였다. 박막의 강유전 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(HP4156C, Hewlett-Packard)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 증착된 Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 모든 시편이 페로브스카이트상이 나타나는 다결정성을 보이고 있으며, Sm의 첨가량이 증가함에 따라 회절 피크가 다소 감소하고 있다. 비정질 상태의 PZT는 일반적인 어닐링 과정에서 중간 생성물인 산소가 결핍된 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>의 pyrochlore 상을 형성하며, 불순물의 첨가에 따라 증가하는 것으로

알려져 있다[9]. 그러나 본 실험에서는 모든 시료에서 이러한 이차상은 거의 관찰되지 않았으며 Sm 이온의 첨가가 페로브스카이트 구조에는 큰 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다.

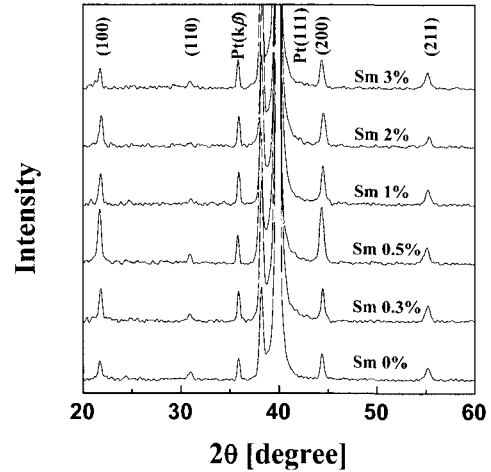


그림 1. Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 X선 회절 패턴.

Fig. 1. X-ray diffractograms of PZT thin films as a function of Sm content.

그림 2는 Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 표면을 주사형 전자현미경으로 촬영한 사진이다. 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막은 평균 결정립이 약 150 nm인 균일한 미세구조를 나타내고 있다. Sm 첨가량이 증가할수록 결정립의 크기가 다소 작아지며 불규칙적인 배열을 보이고 있다. PZT에 도우너를 첨가할 경우 미세 결정립의 형성이 용이해지면서 결정립의 크기가 작아지며, 유전상수가 감소하는 것으로 알려져 있다[10]. Sm 첨가에 따라 결정립 경계면에서의 PbO의 증기압이 감소하고 결정립의 성장이 억제된 것으로 판단된다.

그림 3은 100 kHz 주파수에서의 PZT 박막의 C-V 곡선을 나타내고 있다. Sm 첨가량이 증가할수록 capacitance는 감소하였으며 완만한 형태의 스위칭 곡선을 보였다. 일반적으로 도우너의 첨가에 의한 PZT의 결정립 크기의 변화는 유전 상수의 감소로 이어지며, 이것은 본 실험의 결과와 일치한다[7].

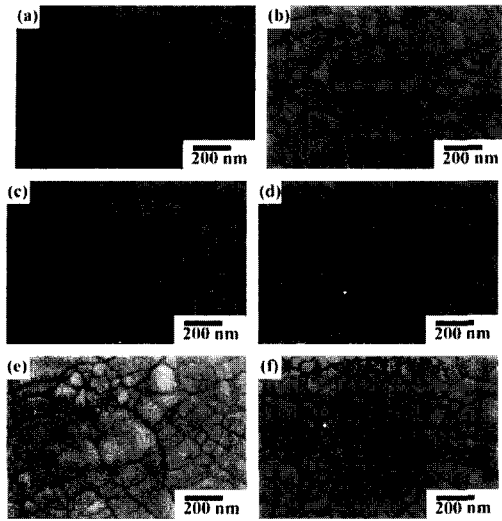


그림 2. Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 SEM 표면 사진 (a) undoped; (b) 0.3%; (c) 0.5%; (d) 1%; (e) 2%; (f) 3%.

Fig. 2. Scanning electron micrographs for different concentration of Sm in PZT thin films (a) undoped; (b) 0.3%; (c) 0.5%; (d) 1%; (e) 2%; (f) 3%.

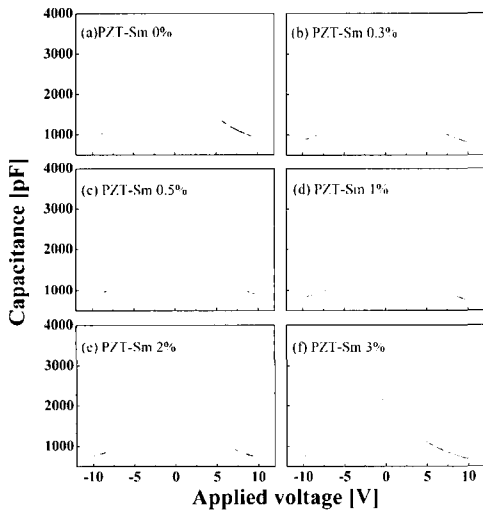


그림 3. 100 kHz의 주파수에서 측정된 Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 C-V 곡선.

Fig. 3. C-V curves of PZT thin films as a function of Sm content measured at frequency of 100 kHz.

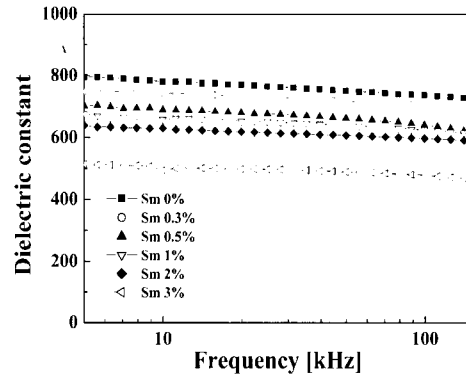


그림 4. Sm 첨가량과 주파수의 변화에 따른 PZT 박막의 유전상수.

Fig. 4. Dielectric constants of PZT thin films as a function of Sm content at various frequencies.

그림 4는 Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 유전상수를 5 kHz에서 150 kHz까지의 전계를 인가하며 측정된 결과이다. 유전체에 교류전계를 인가한 경우 전계가 작용하는 시간이 이완시간보다 충분히 길 때 분극은 포화상태가 되지만, 전계가 작용하는 시간이 짧아져 이완시간에 가까워지면 분극은 일어나기 어렵게 된다. 따라서 교류전계의 주파수를 점차 증가시켜 가면 유전체의 분극 및 유전상수가 감소하는 유전 분산(dielectric dispersion) 특성이 나타난다.

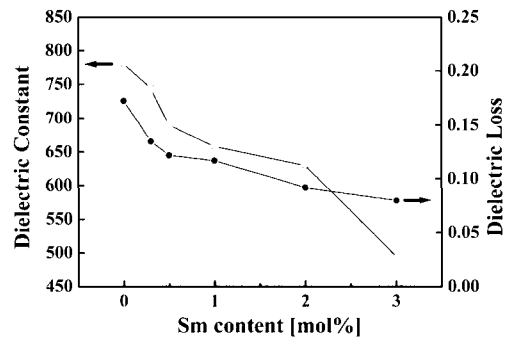


그림 5. 10 kHz의 주파수에서 측정된 Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 유전상수와 유전손실.

Fig. 5. Dielectric constants and losses of PZT thin films as a function of Sm content measured at frequency of 10 kHz.

그림 5는 10 kHz에서 측정된 Sm 첨가량에 따른 PZT 박막 커패시터의 유전상수와 유전손실을 나타내고 있다. Sm 첨가량이 증가할수록 유전 상수와 유전 손실은 감소하였으며, 유전손실은 모든 시료에서 2 % 이하의 양호한 특성을 나타내고 있다. Sm 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 감소하여 상유전상 결정립계층이 증가하고 이로 인해 유전 상수가 감소한 것으로 판단된다. 유전 손실이 감소하는 것은 산소 공결자가 감소하고 pyrochlore 상이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. 0.3 mol%의 Sm이 첨가된 PZT 박막 커패시터의 유전 상수와 유전손실은 각각 744.27과 0.135이었다.

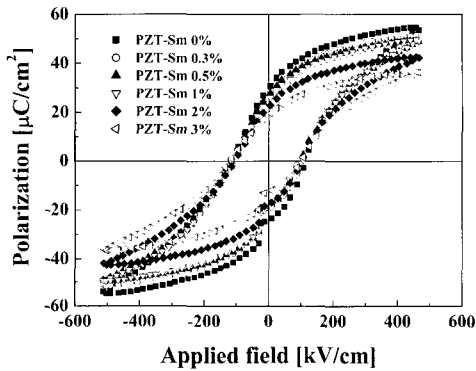


그림 6. Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 이력곡선.  
Fig. 6. Polarization-electric field hysteresis loops of PZT thin films as a function of Sm content.

그림 6은 Sm 첨가량에 따른 각각의 시편들의 P-E 이력곡선을 비교하여 나타내고 있으며 그림 7은 잔류분극 및 항전계를 나타내고 있다. Sm 첨가량이 증가함에 따라 잔류분극과 항전계가 감소하였다.  $Pb^{2+}$ 에 비해 이온 반경이 작은 도우너를 PZT에 첨가할 때 격자상수의 변화가 일어나게 되며 이것은 유전상수와 함께 분극 값을 감소시키는 원인으로 알려져 있다[7]. PZT의 페로브스카이트 구조에서 A-site의  $Pb^{2+}$ 가  $Sm^{3+}$ 에 의해 치환되는 경우, 전기적 중성을 유지하기 위해 2개의  $Sm^{3+}$ 당 하나의 Pb 공결자가 형성된다[11]. 따라서 Sm의 첨가량이 증가할수록 공결자가 증가하게 되고 원자들의 이동이 용이해지므로 작은 전계에 의해서도 쉽게 domain 운동이 일어나 항전계의 감소 현상이 발생하는 것으로 판단된다. 0.3 mol%의 Sm이 첨가된 PZT 박막 커패시터의 잔류분극( $2P_r$ )과 항전계( $E_c$ )는 각각  $46 \mu C/cm^2$ 과  $106.75 kV/cm$ 이었다.

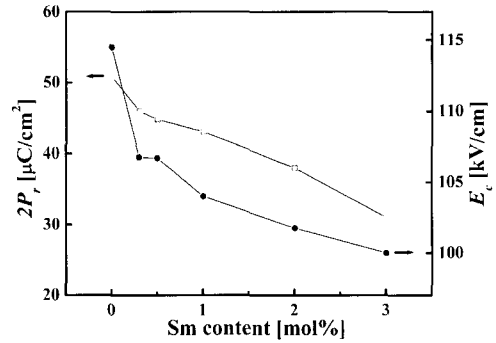


그림 7. Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 잔류분극과 항전계.

Fig. 7. Remanent polarizations and coercive fields of PZT thin films as a function of Sm content.

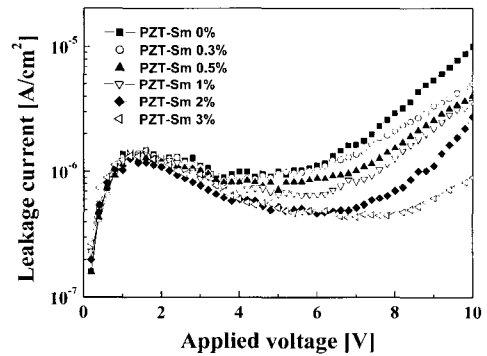


그림 8. Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 누설 전류 특성.

Fig. 8. Leakage currents of PZT thin films as a function of Sm content.

그림 8은 Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 누설 전류 특성을 나타내고 있다. Sm을 첨가한 모든 시편에서 undoped PZT에 비해 우수한 특성을 보였으며, Sm 첨가량이 증가할수록 낮은 누설 전류 특성을 보였다. 이는 Pb 휘발에 의한 정공을 억제하여 PZT 내부의 다수 캐리어 수가 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. 2 V에서 6 V 사이의 전압에서 옴의 저항률 즉,  $dJ/dV < 0$ 인 구간이 보이는데 이러한 현상은 PZT 박막 내부의 트랩에 의한 것으로 알려져 있다[12].

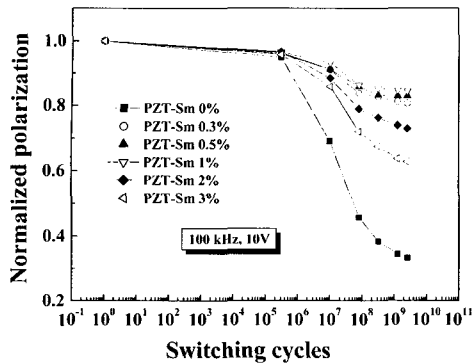


그림 9. Sm 첨가에 따른 PZT 박막의 피로특성.  
 Fig. 9. Fatigue characteristics of PZT thin films as a function of Sm content.

그림 9는 Sm첨가량에 따른 PZT 박막의 분극 피로도를 나타내고 있다. 각각의 시료에 100 kHz 10 V의 펄스파를 가하여 피로도를 조사한 결과, undoped PZT 박막 커패시터는 약  $10^6$ 회의 분극반전 이후 급격한 피로 현상을 나타내기 시작했으나, 0.3 mol%의 Sm이 첨가된 PZT 커패시터는  $10^9$ 회까지 분극 반전을 하는 동안 undoped PZT 커패시터에 비해 분극 피로도가 현저히 감소하였다. 이러한 현상은 Sm이 Pb를 치환하여 산소 공격자의 발생을 억제하였기 때문인 것으로 판단된다. Sm의 첨가량이 2 mol% 이상이 되면 피로 현상이 다시 증가하였는데, 이것은 과도한 Sm의 첨가로 인해 B-site의 치환이 일어나면서 박막 내부의 결함이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. Undoped PZT 박막은  $10^9$ 회의 분극반전 이후 초기값의 70%의 잔류 분극량이 감소하였으며 0.3 mol%의 Sm을 첨가한 PZT 박막은 19%의 잔류 분극량이 감소하는 특성을 나타내었다.

#### 4. 결론

PZT 박막에 첨가된 Sm은 박막 내부에서 발생한 공간전하를 보상함과 동시에 산소 공격자의 발생을 억제하여 박막의 전기적, 구조적 특성에 변화를 일으켰다. PZT에 첨가된 Sm은 박막 내부의 공간전하를 보상하고 산소 공격자의 발생을 억제하여 누설 전류 특성과 피로 현상에 개선을 가져왔다. 그러나 Sm의 첨가량이 과도하게 증가함에 따라 결정립의 크기가 점차 작아졌으며 첨가된 Sm

이 내부의 결함으로 작용하여 박막의 유전 특성이 저하되었다. 0.3 mol%의 Sm이 첨가된 PZT 박막 커패시터의 잔류 분극과, 항전계는 각각  $46 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  과  $106.75 \text{ kV}/\text{cm}$ 이었으며, 10 kHz에서 측정된 유전 상수와 유전 손실은 각각 744.27과 0.135이었다. 또한 분극 피로도 실험에서  $10^9$ 회의 분극 반전 이후 초기값의 19%의 잔류 분극량이 감소하는 우수한 특성을 나타내었다.

#### 참고 문헌

- [1] T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. Paz de Araujo, "Characteristic change due to polarization fatigue of sol-gel ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  thin-film capacitors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, No. 9B, p. 5281, 1994.
- [2] 최준후, 이승석, 김호기, "강유전체 박막의 제조기술 및 응용", 전기전자재료학회논문지, 7권, 5호, p. 431, 1994.
- [3] 김경태, 김창일, 권지운, 심일운, "MOD 법으로 제작된  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  박막의 강유전 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 6호, p. 486, 2002.
- [4] 임정환, 김영식, 장복기, "Sol-Gel 법에 의한 강유전체  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 의 제조 및 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 7권, 6호, p. 496, 1994.
- [5] T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. Paz de Araujo, "Polarization fatigue characteristics of sol-gel ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4},\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  thin film capacitors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, No. 7A, p. 3996, 1994.
- [6] 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.
- [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] 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.
- [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] Y. Xu, "Ferroelectric materials and their applications", North-Holland, New York, p. 135, 1991.
- [12] J. F. Scott, "Ferroelectric memories", Springer, Berlin, p. 91, 2000.