

## 졸-겔 법으로 성장시킨 Nb가 첨가된 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 미세구조와 전기적 성질

김상수<sup>†</sup> · 장기완 · 한창희 · 이호섭 · 김원정 · 최은경 · 박문흠  
창원대학교 자연과학대학 물리학과, 창원 641-773

### Microstructures and Electrical Properties of Niobium-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Fabricated by a Sol-gel Route

Sang Su Kim<sup>†</sup>, Ki Wan Jang, Chang Hee Han, Ho Sueb Lee, Won Jeong Kim,  
Eun Kyung Choi and Mun Heum Park

Department of Physics, Changwon National University, Changwon, Kyungnam, 641-773, Korea

(2003년 2월 7일 받음, 2003년 5월 9일 최종수정본 받음)

**Abstract** Bismuth layered structure ferroelectric thin films,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BTO) and Nb-doped BTO (BTN) were prepared on the Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) substrates by a sol-gel route. We investigated the Nb-doping effect on the grain orientation and ferroelectric properties. Nb<sup>5+</sup> ion substitution for Ti<sup>4+</sup> ion in perovskite layers of BTO decreased the degree of c-axis orientation and increased the remanent polarization (2Pr). The fatigue resistance of Nb-doped BTO thin film was shown to be superior to that of BTO, and the leakage current of Nb-doped BTO thin film was decreased about 1 order of magnitude compared with BTO. The improvement of ferroelectric properties with Nb<sup>5+</sup> doping in BTO could be attributed to the changes in space charge densities and grain orientation in the thin film.

**Key words**  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin film, sol-gel, orientation, ferroelectric properties

### 1. 서 론

강유전체가 갖는 자발 분극과 잔류 분극에 의한 전기장 효과는 비 휘발성 기억소자로 활용할 수 있어 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 비 휘발성 기억소자 중 대표적인 것으로 FeRAM(ferroelectric random access memory)과 FeFET(ferroelectric field effect transistor)를 들 수 있다.<sup>1)</sup>

FeRAM 소자로 활용되는 강유전체 박막에는 잔류 분극( $P_r$ ) 값이 크고 항 전기장( $E_c$ )이나 유전상수, 누설전류 밀도는 작으며 피로(fatigue)현상이 없고 낮은 공정 온도(processing temperature)를 갖는 것이 요구된다.<sup>2)</sup>

현재, FeRAM 소자로서  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) 박막이 가장 많이 연구되고 있지만 이 박막은 첨가 원소와 공정 조건에 따라 20~70  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  정도의 큰 잔류 분극( $P_r$ )값을 갖는데 반해<sup>3)</sup> 백금(Pt)을 전극으로 하여 실제 축전기를 만들 경우 심각한 피로 현상을 보인다.<sup>4)</sup> 이 현상은 강유전체 내부의 결함(특히 산소 빈자리)에 의한 공간 전하나 구역 벽의 운동, 전극-강유전체 경계면 부근의 결함들에 기인한다고 알려져 있다.<sup>4,5)</sup> 이들 피로 문제를 개선하기 위해서 주로 두 가지 측면에서 시도가 이루어져

있는데 그 가운데 하나는 Pt 전극을 산화물 전극으로 교체하는 방법으로서 실제, 이 방법으로 피로 현상을 크게 줄일 수 있었다.<sup>4,6)</sup> 그러나 산화물 전극은 순수한 금속 전극 보다 가공하기가 대단히 어렵다는 단점이 있다.<sup>7)</sup> 또 다른 방법은 PZT를 새로운 물질로 대체하려는 시도로서 예를 들면 순수한 금속 전극을 사용하였을 때에도 피로 현상이 크게 나타나지 않는  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 등의 새로운 강유전체 물질들을 활용하는 것이다.<sup>4,8)</sup> 이 SBT 박막은 납(Pb)이 없어 환경 오염 방지 차원에서도 유리하다.

SBT는 비스무스 ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup>층 사이에 두 개의 Ta-O 팔면체 층이 끼워져 있는 비스무스층 형 페로브스카이트 구조로 되어 있으며 SBT에서 피로 현상이 보이지 않는 것은 이 비스무스 ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup>층의 역할 때문이라 알려져 있다.<sup>4)</sup> 그러나 SBT 박막은 2Pr 값( $\approx 4\sim 16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )이 작고 공정 온도(750~850°C)가 상대적으로 높은 단점이 있다.<sup>4,7,9)</sup>

한편, 최근 강유전체  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO) 박막이 PZT 박막의 또 다른 대체 물질로 큰 관심을 모으고 있다. 이는 BTO 결정이 매우 큰 자발 분극 값( $P_s$ )을 갖기 때문인데 BTO 결정의 a-축 방향의 자발 분극 값은 약 45~50  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 SBT의 3배 정도이다.<sup>10)</sup> 이 BTO는 SBT와 같은 비스무스층 형 페로브스카이트 구조로 되어 있지만 BTO 박막의 경우 SBT 박막과는 달리 피로 현상이 크게 나타날 뿐만 아니라 2Pr 값도 작은 단점이 있다.<sup>11,12)</sup>

<sup>†</sup>E-Mail : sskim@sarim.changwon.ac.kr

현재, BTO 박막의 단점을 개선하여 FeRAM 소자로 활용하려는 연구가 활발하게 이루어지고 있다.<sup>10,18)</sup>

SBT 및 BTO와 같은 비스무스층 형 강유전체의 결정 구조는 일반식  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{x-1}\text{B}_x\text{O}_{3x+1})^{2-}$ 로 표시되는데 여기서 A는 1, 2, 3가 이온이나 그들의 혼합이고 B는  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  등이다. 또 x는 2, 3, 4 등의 값을 갖는데 이는 비스무스  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 층 사이에 끼워져 있는 팔면체의 수이다. SBT에 대해서 A, B, x는 각각 Sr, Ta, 2이고 BTO에 대해서는 각각 Bi, Ti, 3이다. 이는 BTO의 결정 구조가 비스무스  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 층 사이의 페로브스카이트  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 층에 세 개의 Ti-O 팔면체가 있는 형태임을 의미한다.<sup>19)</sup>

본 실험에서는 BTO 박막의 강유전 특성을 향상시키기 위해서  $\text{Ti}^{4+}$  이온을 주개 이온인  $\text{Nb}^{5+}$  이온으로 부분 치환한 박막을 졸-겔 법으로 제조하고 그 특성 변화를 관찰하고 서로 비교 분석하였다.

## 2. 실험 방법

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BTO)와  $\text{Bi}_{4-x/3}\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  ( $x=0.03$ ) (BTN) 박막은 졸-겔법을 써서 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)기판 위에 성장시켰다. 박막 성장을 위한 원료 물질로는 질산 비스무스(bismuth nitrate)  $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  (알드릿치, Aldrich)와 티타늄 이소프로폭사이드 (titanium isopropoxide)  $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$  (알드릿치), 니오븀 에톡사이드 (niobium ethoxide)  $[\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5]$  (알드릿치)를 사용하였다. BTN 박막 제조용 비스무스 용액은 질산 비스무스(비스무스 20% 과량)를 40°C 정도의 2-메톡시에타놀에 녹여 2시간 정도 교반하여 만들고 티타늄-니오븀 용액은 질소 분위기의 글로브 박스 안에서 먼저 2-메톡시에타놀에 킬레이팅 에이전트로 아세틸아세톤을 첨가하여 1시간 정도 교반하고 다시 티타늄 이소프로폭사이드와 니오븀 에톡사이드를 녹인 후 1시간 30분 정도 교반한 뒤 교반 중인 비스무스 용액에 티타늄-니오븀 용액을 떨어뜨려 2시간 정도 다시 교반하였다. 이렇게 만들어진 최종 용액에서의 BTN 농도는 약 0.1 M 정도가 되도록 하였다.

BTO와 BTN 박막은 스펀 코팅으로 성장시켰다. 스펀 코팅은 먼저 1단계로 3500 rpm에서 20초 동안 코팅한 뒤 350°C의 열판(hot plate)에서 10분 동안 유기물들을 증발시켜 가며 이 과정을 3회 반복하였다. 그 다음 2단계로 500°C의 전기로에 직접 넣어 10분 동안 열처리하면서 1, 2단계를 3회 반복하여 약 700 nm 두께의 박막을 얻었다. 이 박막들은 결정화를 위해서 650°C, 700°C의 산소 분위기에서 30분 동안 다시 열처리하였다.

박막의 결정화 상태와 미세구조는 X선 회절장치 (XRD) (Philips, APD system)와 주사형 전자 현미경 (SEM) (Hitachi, S-2400)으로 측정하였다. 강유전 특성을 측정하기 위한 MFM구조 축전기 는 열 증발법으로 약  $7.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ 의 상부 금(Au) 전극을 증착하여 만들었다. 이 축전기의 강유전 이력곡선과 피로특성 등은 강유전성 시험

기 (Radiant technologies RT66A), 전기 용량-전압(C-V) 특성과 유전상수는 임피던스 해석기(HP. 4192A), 누설 전류-전압(I-V) 특성은 전위계(Keithley 6517A)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 BTO 및 BTN 박막의 X선 회절 피크이다. BTO 박막은 700°C 산소 분위기에서 열처리하였으며 BTN 박막은 열처리하지 않은 상태, 650°C, 700°C의 산소 분위기에서 30분 동안 열처리한 BTN 박막 시료들에 대한 측정 결과이다. 그림을 보면 열처리하지 않은 BTN 박막은 결정화되지 않았으나 700°C에서 열처리한 BTO, BTN 박막 시료들은 잘 결정화되어 있으며 JCPDS(1997, No. 35-0795)와 비교한 결과 비스무스층 형 페로브스카이트 상(phase)만 관찰되었다. 그림을 보면 BTO 박막에서는 (00l)의 피크들이 주로 보이며 BTN 박막에서는 (111), (117), (201) 피크 등 (00l)이외의 피크들도 여럿 보이는데 특히 BTO 분말의 주 피크인 (117) 피크의 세기가 매우 크다. 700°C에서 열처리한 BTO, BTN 박막 시료들의 c-축 배향 정도는  $I(006)/\{I(006) + I(117)\}$ 식<sup>20)</sup>에 의해서 계산하였으며 BTO와 BTN 박막에 대해서 각각 97.6%, 29.8%이었다. 이때 I(006)과 I(117)은 각각 (006), (117)피크의 세기이다. 또 BTO의 결정 구조를 사방 결정계(orthorhombic)라 하고 700°C 산소 분위기에서 열처리한 BTN 박막에 대한 (004), (006), (008), (111), (201) 피크 측정 결과로부터 계산한 격자 상수 a, b, c는 각각  $a = 5.4502 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.3929 \text{ \AA}$ ,  $c = 32.7912 \text{ \AA}$ 이며 이 결과는 순수한 BTO에 대한 다른 측정 결과<sup>21)</sup>와 잘 일치한다. 이상의 결과로 미루어 BTO의  $\text{Ti}^{4+}$ 이온을  $\text{Nb}^{5+}$ 이온으로 1 mol% 치환한 경우 BTO의 결정 구조에는 거의 영향을 주지 않음을 확인할 수 있었다.

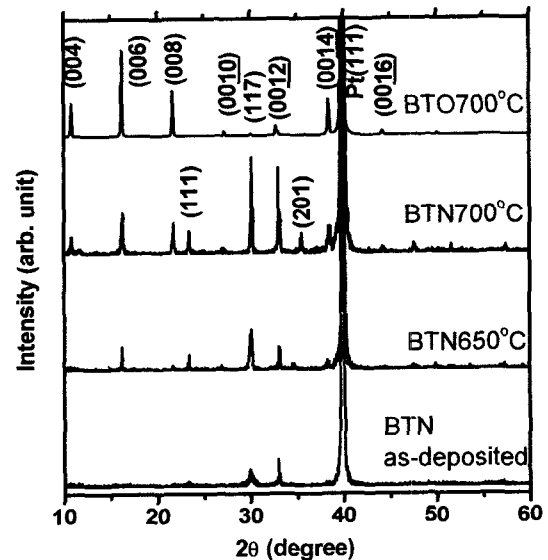


Fig. 1. XRD patterns of BTO and BTN thin films annealed at different temperatures.

Fig. 2는 700°C 산소 분위기에서 30분 동안 열처리한 BTO 박막과 650°C 및 700°C의 산소 분위기에서 30분 동안 열처리한 BTN 박막, 그리고 열처리하지 않은 BTN 박막 시료의 표면 사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이 700°C 산소 분위기에서 열처리한 BTO 박막에서는 박막의 표면에 나란한 판상(plate-shaped)의 결정립(grain)들이 주로 관찰되었으나 BTN 박막에서는 결정립들의 크기가 BTO의 결정립보다 줄어들었고 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립들은 커진다. BTO 박막에 비해서 BTN 박

막의 결정립들은 무질서해 보인다. 이 결과는 앞의 XRD 측정 결과에서 계산된 박막의 c-축 배향 정도를 설명할 수 있게 해준다. 즉 BTO 박막에서는 결정립들이 거의 완벽한 c-축 방향 정렬(97.6%)을 하고 있으나 BTN 박막에서는 c-축 방향으로의 정렬 정도가 낮다(29.8%). 또 단면 SEM 사진에 의해서 측정된 박막의 두께는 약 700 nm 정도이었다.

Fig. 3은 700°C 산소 분위기에서 30분 동안 열처리한 BTO와 BTN 박막 축전기들의 강유전 이력곡선과 외부

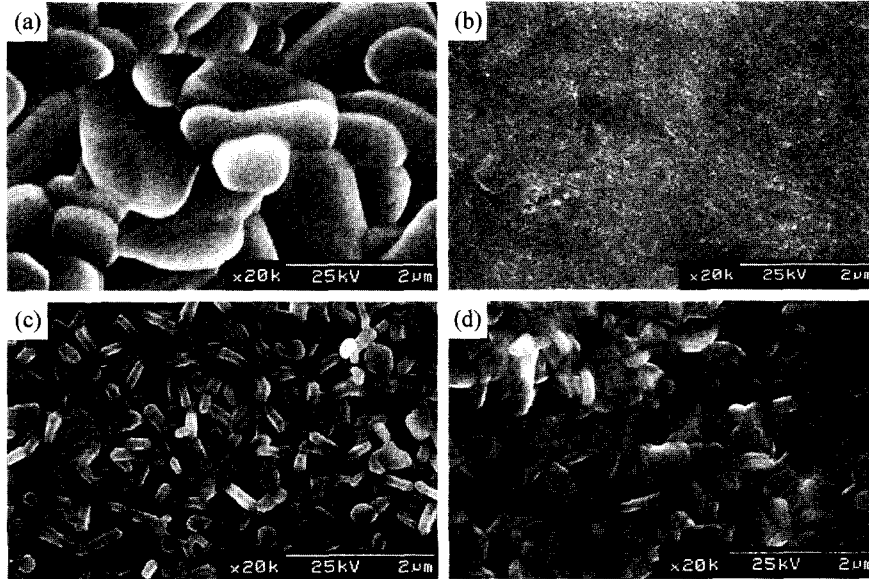


Fig. 2. Surface morphologies of (a) BTO thin film annealed at 700°C and BTN thin films (b) as-deposited, annealed at (c) 650°C and (d) 700°C, respectively.

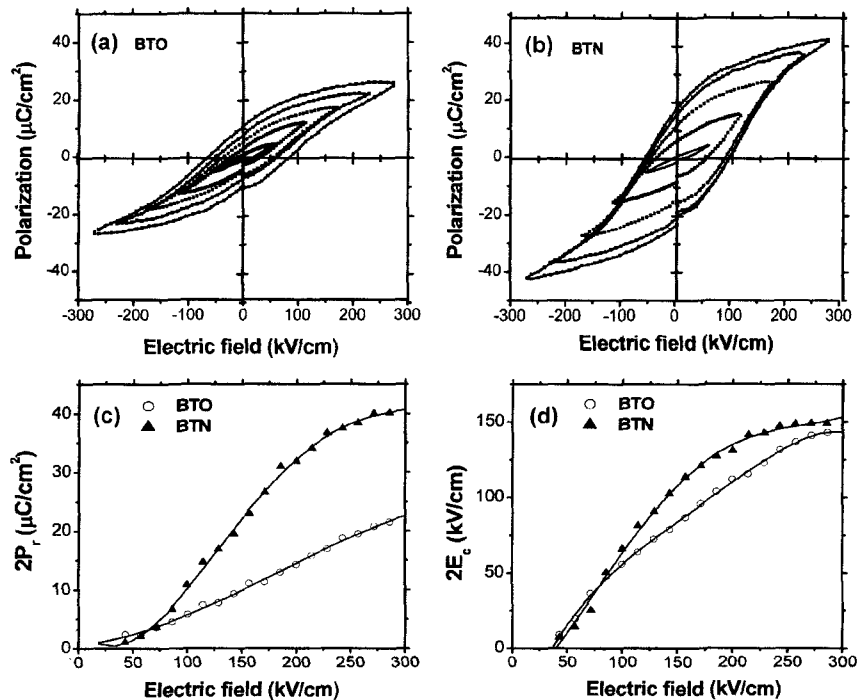


Fig. 3. (a)(b)Ferroelectric hysteresis loops and (c)(d) $2P_r$  and  $2E_c$  of BTO and BTN thin film capacitors annealed at 700°C as functions of applied electric fields.

전기장에 따른 잔류 분극( $2P_r = P_r^+ - P_r^-$ ) 및 항 전기장 ( $2E_c = E_c^+ - E_c^-$ ) 값이다.  $2P_r$ 과  $2E_c$  값은 모두 외부 전기장에 따라 증가하였으며 외부 전기장이 200 kV/cm일 때 BTO, BTN 박막의  $2P_r$ 값은 각각 14.3, 31.9  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이고  $2E_c$  값은 각각 112.0, 131.0 kV/cm이었다. 이  $2P_r$  값은 같은 조건으로 성장시킨  $V^{5+}$ ,  $W^{6+}$  이온을 첨가한 BTO ( $\text{Bi}_{4-x/3}\text{Ti}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$ (BTV),  $\text{Bi}_{4-2x/3}\text{Ti}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}$ (BTW) 박막들에 대한 값들 (15.9, 20.0  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )보다 크며  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT)에 대한 값들 (27~30  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )과 비교된다.<sup>8,15-18)</sup>

Fig. 4는 700°C 산소 분위기에서 30분 동안 열처리한 BTO와 BTN 박막 축전기에 대한 C-V 특성 측정 결과이다. 측정은 교류 0.1 V<sub>rms</sub>, 100 kHz에서 이루어 졌으며 전형적인 이력 특성을 보였다. 전압을 0V → 8V → 0V → -8V → 0V 순서로 올리고, 내리며 전기 용량과 유전 손실을 측정하였으며 그림에서 화살표로 표시하였다. BTO 박막의 전기 용량 값이 외부 전압에 대한 더 큰 의존성을 보인다. 외부 전압이 인가되지 않았을 때의 유전 상수는 측정된 전기 용량 값과 전극의 면적, 박막의 두께 등으로부터 계산할 수 있으며 BTO, BTN 박막에 대해서 각각 507, 555이었다. BTN 박막에 대한 값 555는 같은 조건으로 성장시킨 BTV 박막에 대한 결과(583)<sup>16)</sup> 보다는 작고 BTW 박막에 대한 결과(470)<sup>17)</sup> 보다는 크다. 또 유전 손실은 BTO 박막과 BTN 박막에 대해서 큰 차이를 보이지는 않았는데 외부 전압이 가해지지 않은 때의 0.08에서 8 V의 전압이 가해진 경우의 0.06으로 감소하였다.

700°C 산소 분위기에서 30분 동안 열처리한 BTO와 BTN 박막 축전기의 외부 전기장에 따른 누설 전류 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 50 kV/cm에서 측정된 BTN 박막에 대한 누설 전류 밀도는  $3 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>로 BTO 박막에 대한 결과( $2 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>) 보다 1차수 정도 감소하였다. 또 양, 음 영역에서의 비대칭은 상하 전극 차이(Pt, Au)에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 6은 1 MHz, 24 V<sub>p-p</sub>의 직사각형 펄스로  $4.5 \times 10^{10}$  번 읽기/쓰기를 반복한 BTO와 BTN 박막 축전기의 피로 특성 측정 결과이다. 두 축전기에서 어느 정도의 피로 현상은 발견되었다. 그림에서 볼 수 있듯이 BTN의 경우에 피로 특성이 향상되었는데 BTO와 BTN 박막 축전기에 대해서 측정 후 분극 값은 초기 값의 각각 71.2%, 79.0%이었다.

이처럼 BTO의 Ti<sup>4+</sup> 이온을 Nb<sup>5+</sup> 이온으로 부분 치환하여 강유전 특성을 향상시킬 수 있는 것은 아래와 같이 주개(donor) 양(+) 이온의 첨가에 의한 비스무스 빈자리, 산소 빈자리 등 공간 전하의 감소에 따른 효과로 설명할 수 있었으며<sup>15)</sup> 잔류 분극 값의 큰 증가는 박막 내의 결정립들의 낮은 c-축 방향 정렬에 따른 효과로도 생각할 수 있었다.<sup>2,20)</sup>

PZT 박막에 대한 연구 결과에 의하면 박막 내의 산소 빈자리(V<sub>o</sub>)가 공간 전하처럼 행동하여 강한 구역 핀 고정(domain pinning)을 일으키고 결국 분극 스위칭이 어

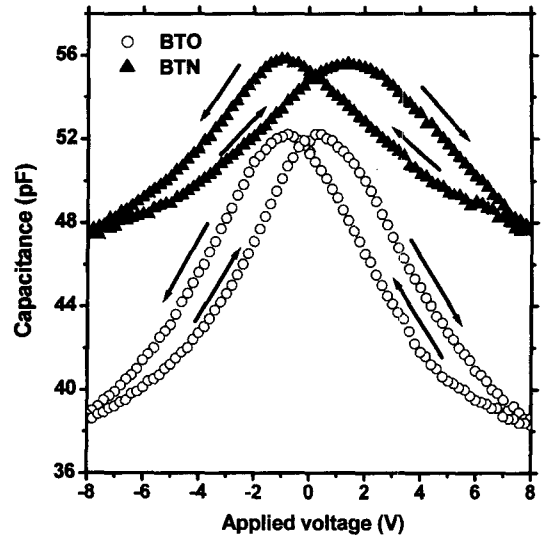


Fig. 4. C-V characteristics of BTO and BTN thin film capacitors annealed at 700°C.

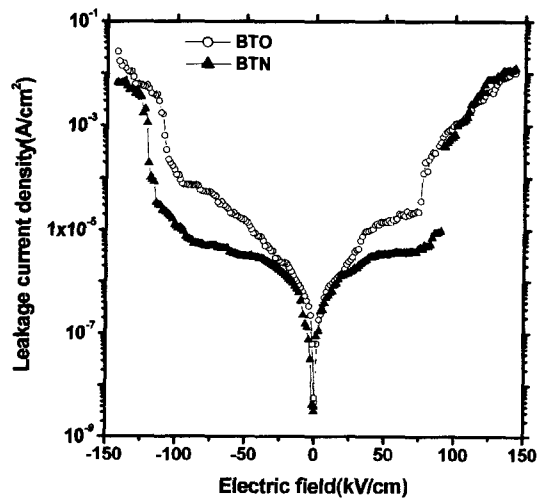


Fig. 5. I-V characteristics of BTO and BTN thin film capacitors annealed at 700°C.

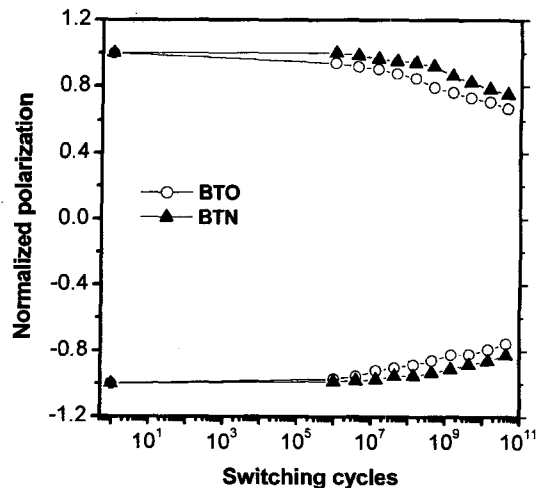


Fig. 6. Fatigue behaviors of BTO and BTN thin film capacitors annealed at 700°C.

려워져 2P<sub>r</sub> 값이 작아지게 된다.<sup>4,5,22)</sup> 또 Q. Tan 등은 PZT 세라믹에 대한 연구로부터 산소 빈자리가 구역 경계와 강하게 상호작용하고 이 상호작용이 분극 특성에 중요한 역할을 한다고 보고하였다.<sup>22)</sup> 즉 강유전상(phase)에서 결함들이 깡충뛰기를 할 충분한 이동도를 가지게 되면 이 결함들은 구역 경계 부근으로 모이게 되는데 이렇게 되면 결국 이 구역들은 결함에 의해서 묶이게 되고 따라서 분극 반전이 어려워져 잔류 분극 값이 줄어들게 된다. 또한 L. Baudry은 산소 빈자리가 많아질 때 2P<sub>r</sub> 값이 감소함을 이론적으로 계산하였다.<sup>23)</sup>

산소 빈자리와 더불어 BTO의 강유전 특성을 나빠지도록 하는 원인이 되는 또 다른 결함은 비스무스 빈자리(V<sub>Bi</sub><sup>'''</sup>)이다. Y. Noguchi 등은 BTO 세라믹에 대한 연구로부터 V<sub>Bi</sub><sup>'''</sup>와 V<sub>O</sub>의 복합체(V<sub>Bi</sub><sup>'''</sup>-V<sub>O</sub>)가 누설 전류의 원인이라고 주장했다.<sup>24)</sup> BTO 박막은 SBT와는 달리 피로 특성도 크게 나타나며 누설 전류 값도 크다. B. H. Park 등은 SBT와 BTO에 대한 XPS(X-ray photoemission spectroscopy)측정 결과로부터 이들 박막 내의 결함들의 본질적인 차이점을 연구하였다.<sup>25)</sup> 그들은 SBT 박막 내의 산소 빈자리는 주로 비스무스 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 층에 생기지만 BTO 박막 내의 산소 빈자리는 비스무스 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 층과 페로브스카이트 (Bi<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sup>2-</sup> 층에 생긴다고 제안했다. 또 SBT와 BTO의 결정 구조를 비교해 보면 BTO에서의 비스무스 빈자리(V<sub>Bi</sub><sup>'''</sup>)는 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 층이 아닌 페로브스카이트 (Bi<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)<sup>2-</sup> 층에 있을 것이라고 생각할 수 있다. 이 비스무스 빈자리의 위치는 비스무스층 형 강유전체의 일반식 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>(A<sub>x-1</sub>B<sub>x</sub>O<sub>3x+1</sub>)<sup>2-</sup>에서 A-자리이다. 따라서 BTO에서는 페로브스카이트 (Bi<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sup>2-</sup> 층의 화학적 상황이 강유전 특성에 중요한 역할을 할 것이다.

결국, BTO의 강유전 특성을 향상시킬 수 있는 한 방법으로 페로브스카이트 (Bi<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sup>2-</sup> 층의 B-자리에 있는 Ti<sup>4+</sup> 이온을 주개 이온으로 부분 치환하여 V<sub>O</sub>의 수를 줄이면 누설전류와 피로특성 등의 향상이 예상된다. 실제로 Y. Noguchi 등은 BTO의 B-자리를 주개 이온인 V<sup>5+</sup> 이온으로 부분 치환한 세라믹 시료의 강유전 특성이 크게 향상된다고 보고하였는데 그들은 이 결과를 구역 핀 고정 등에 영향을 주는 결함들이 치환에 의해서 감소했기 때문이라고 주장하였다.<sup>24)</sup> 또 V<sup>5+</sup>, W<sup>6+</sup>이온을 첨가한 BTO 박막에 대한 연구 결과에서도 이를 확인할 수 있었다.<sup>14,16,17,24)</sup> 본 실험에서와 같이 Ti<sup>4+</sup>이온을 Nb<sup>5+</sup>이온으로 부분 치환한 BTN 박막에서 2P<sub>r</sub>값이 커지고 누설전류와 피로특성 등이 향상된 것도 구역 핀 고정 등에 영향을 주는 비스무스, 산소 결함들이 치환에 의해서 감소했기 때문이라고 설명할 수 있다.

또 BTO는 비스무스 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 층 사이에 c-축 방향으로 페로브스카이트 (Bi<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sup>2-</sup> 층이 있으며 강유전 특성이 주로 이 페로브스카이트 층에서 일어나므로 BTO의 강유전 특성은 이 층상 구조로 인한 강한 이방성을 갖게 된다. 예를 들어 BTO 결정에서 a-, c-축 방향의 자발 분극(P<sub>s</sub>) 값은 각각 45.0~50.0 μC/cm<sup>2</sup>, 4.0 μC/cm<sup>2</sup>이

다.<sup>10)</sup> 본 실험에서 XRD측정 결과로부터 계산된 BTO, BTN 박막의 c-축 배향 정도는 각각 97.6%, 29.8%인데 이는 이들 박막에서 결정립들의 방향 정렬에 큰 차이가 있다는 의미이고 이 c-축 배향 정도의 차이가 BTN 박막의 2P<sub>r</sub> 값이 BTO 박막의 2P<sub>r</sub> 값 보다 커지는데 기여했으리라 생각된다.

#### 4. 결 론

졸-겔 법에 의해서 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(BTO)와 Nb를 1 mol% 첨가한 BTO(Bi<sub>4-x/3</sub>Ti<sub>3-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>12</sub>, x = 0.03, BTN) 박막을 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 기판 위에 성장시켰다. 700°C 산소 분위기에서 열처리한 BTN 박막 시료에 대한 XRD 측정 결과 비스무스층 형 페로브스카이트 단일상이 관찰되었으며 200 kV/cm 외부 전기장이 인가되었을 때 2P<sub>r</sub>과 2E<sub>c</sub> 값은 각각 31.9 μC/cm<sup>2</sup>, 131.0 kV/cm이었다. BTO 박막과 비교해서 BTN 박막 측정기에서는 누설 전류가 줄었고 더 좋은 피로 특성을 보였는데 4.5×10<sup>10</sup>번 읽기/쓰기를 반복한 후 측정된 분극 값이 초기 값의 79.0%정도를 유지하였으며 BTO 박막은 71.2%였다. 이처럼 BTO의 Ti<sup>4+</sup> 이온을 Nb<sup>5+</sup> 이온으로 부분 치환할 때 잔류분극 값이 커지고 누설전류와 피로특성이 향상되는 것은 구역 핀 고정 등에 영향을 주는 비스무스, 산소 결함들이 치환에 의해서 감소했기 때문이라고 설명할 수 있다. 또 잔류분극 값이 증가하는 것은 주개 이온이 첨가된 BTN 박막 내 결정립들의 낮아진 c-축 방향 정렬에 따른 효과로도 설명할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2002년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

1. Y. Hou, X.-H. Xu, H. Wang, M. Wang and S.-X. Shang, Appl. Phys. Lett., **78**(12), 1733 (2001).
2. S. Okamura, Y. Yagi, K. Mori, G. Fujihashi, S. Ando and T. Tsukamoto, Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 5889 (1997).
3. H. D. Chen, K. R. Udayakumar, C. J. Gaskey and L. E. Cross, Appl. Phys. Lett., **67**, 3411 (1995).
4. C. A. Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott, Nature, **374**, 627 (1995).
5. T. Friessnegg, S. Aggarwal, R. Ramesh, B. Nielson, E. H. Poindexter and D. J. Keeble, Appl. Phys. Lett., **77**, 127 (2000) and references therein.
6. B. Yang, S. Aggarwal, A. M. Dhote, T. K. Song, R. Ramesh and J. S. Lee, Appl. Phys. Lett., **71**, 356 (1997).
7. O. Auciello and R. Ramesh, MRS Bulletin, **21**, 31 (1996).
8. T. W. Noh, B. S. Kang, Y. W. So, B. H. Park and S. D. Bu, J. Korean Phys. Soc., **39**, S35 (2001).
9. T. Li, Y. Zhu, S. B. Desu, C. H. Peng and M. Nakata, Appl. Phys. Lett., **68**, 616 (1996).
10. S. E. Cummins and L. E. Cross, J. Appl. Phys., **39**, 2268

- (1968).
11. T. Kijima, M. Ushikubo and H. Matsunaga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 127 (1999).
  12. M. Yamaguchi and T. Nagatomo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5166 (1998).
  13. T. Kijima, M. Ushikubo and H. Matsunaga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 127 (1999).
  14. Y. Noguchi, I. Miwa, Y. Goshima and M. Miyayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1259 (2000).
  15. B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee and W. Jo, *Nature* **401**, 682 (1999).
  16. S. S. Kim, T. K. Song, J. K. Kim and J. Kim, *J. Appl. Phys.*, **92**(4), 2213 (2002).
  17. J. S. Kim, S. S. Kim, J. K. Kim and T. K. Song, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 6451 (2002).
  18. S. D. Bu, B. S. Kang, B. H. Park and T. W. Noh, *J. Korean Phys. Soc.*, **36**(1), L9 (2000).
  19. B. H. Park, S. J. Hyun, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, H. D. Kim, T. H. Kim and W. Jo, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(13), 1907 (1999).
  20. M. Yamaguchi, K. Kawanabe, T. Nagatomo and O. Omoto, *Mater. Sci. and Engin.*, **B41**, 138 (1996).
  21. A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, and A. C. Willis, *Acta Crystallogr.*, **B46**, 474 (1990).
  22. Q. Tan, J. Li and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 418 (1999).
  23. L. Baudry, *J. Appl. Phys.*, **86**, 1096 (1999).
  24. Y. Noguchi and M. Miyayama, *Appl. Phys. Lett.*, **78**(13), 1903 (2001).
  25. B. H. Park, S. J. Hyun, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, H. D. Kim, T. H. Kim and W. Jo, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(13), 1907 (1999).