

SrBi₂Ta₂O₉ 박막에서 Bi에 대한 Sb 치환

김주형 · 이전국 · 김용태* · 채희권*

한국과학기술연구원 박막기술연구센터

*한국의국어대학교 화학과

(1999년 9월 21일 접수)

Role of Sb Substitution for Bi Site in SrBi₂Ta₂O₉ Thin Film

Ju-Hyung Kim, Jeon-Kook Lee, Yong-Tae Kim* and Hee-Kwon Chae*

Thin Film Technology Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemistry, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin 449-791, Korea

(Received September 21, 1999)

초 록

SrBi₂Ta₂O₉ 박막에서 Bi 자리에 Sb를 치환하기 위하여 각기 다른 Sb/Bi 조성비를 갖는 용액으로 코팅된 SrBi_{2-x}Sb_xTa₂O₉ 박막을 800°C에서 후열처리하였다. Sb량의 변화에 따른 SrBi_{2-x}Sb_xTa₂O₉ 박막의 결정 구조와 미세 조직, 그리고 치환된 Sb의 결합 상태를 관찰하였다. 산소 분위기 열처리 과정 중에 Sb³⁺ 이온이 산화되어 Sb는 Bi 자리에 치환되지 못하고 오히려 Bi 조성 부족으로 인한 피로클로어 상이 형성되었다. Sb는 피로클로어 구조에서 Ta-O octahedral framework 내의 공간에 Sr 또는 Bi와 결합되어 화합물을 이루고 있는 것으로 사료된다. 5 mol% Sb가 치환된 SrBi_{1.9}Sb_{0.1}Ta₂O₉ 박막에서 강유전 특성이 관찰되었고 피로클로어 상형성 때문에 낮은 잔류분극(P_r)값을 보였다.

ABSTRACT

In order to substitute Sb for Bi site in SrBi₂Ta₂O₉, SrBi_{2-x}Sb_xTa₂O₉ thin films spin-coated with different Sb/Bi ratio solutions were post-annealed at 800°C. We observed crystal structure, microstructure of SrBi_{2-x}Sb_xTa₂O₉ thin films and binding state of Sb in SrBi_{2-x}Sb_xTa₂O₉ thin films with change of the Sb contents. Oxidation of Sb³⁺ ion was generated by heat treatment in O₂ flow. Therefore, Sb was not substituted for Bi site and pyrochlore phase was formed due to the Bi deficiency. It was suggested that Sb would make a compound with Sr or Bi within the voids generated by Ta-O octahedral framework of pyrochlore structure. Remanent polarization value in Pt/SrBi_{1.9}Sb_{0.1}Ta₂O₉/Pt capacitor was low due to the formation of pyrochlore phase.

Key words : SrBi₂Ta₂O₉, Sb substitution, Pyrochlore

1. 서 론

SrBi₂Ta₂O₉은 백금 전극을 사용하여도 약 10¹² switching cycles까지 퍼티그가 발생하지 않고¹⁾ 낮은 항전계, 낮은 유전상수 및 누설전류 특성으로 인해 현재까지도 많은 연구가 수행 중이다. Bi를 기본으로 하는 층상구조의 강유전체는 1949년에 Aunvillius에 의해 처음 증명되었으며 (Bi₂O₂)²⁻(M_{n-1}R_nO_{3n+1})²⁻의 일반식을 갖는다. (M=Ba, Pb, Sr, Bi, K, Na 이고 R=Ti, Nb, Ta이며 n=2, 4, 5이다) 이중에서 SrBi₂Ta₂O₉은 (Bi₂O₂)²⁻ layer와 두 개의 perovskite like layer가 c축 결정방향을 따라서 적층되어 있는 구조를 가지고 있다.

SBT 박막을 형성하는 데에는 증착 과정 또는 후속 열처리 과정에서 Bi의 휘발이 일어나 화학양론에 맞는

SBT 상을 형성하는데 어려움이 있다. Bi의 휘발 문제를 해결하기 위해 SrBi₂Ta₂O₉ 박막에서 Bi 자리에 다른 원소를 치환하는 연구를 수행하고 있다. Sb는 Bi 이온과 같은 원자크와 비슷한 이온반경(Bi³⁺=1.03Å, Sb³⁺=0.76Å)과 전자구조(Bi: [Xe]5d¹⁰6s²6p³, Sb: [Kr]4d¹⁰5s²5p³)를 가지고 있다.

Castro 등의 연구에 의하면 층상 페로브스카이트 구조를 갖는 SrBi₂Nb₂O₉에서 Bi³⁺ 자리에 Sb³⁺ 이온을 50 mol%까지 결정구조의 파괴 없이 치환시켰다.²⁾ 두 이온이 공통으로 소유하는 stereochemically active lone pair of electrons(Sb:5s², Bi:6s²)의 성질에 기인한 Bi와 Sb의 산소에 대한 배위수와 결합길이의 차이로³⁾ 50 mol%이상의 치환 시에는 (BiSb)O₂층과 페로브스카이트 층과의 불일치 때문에 층상 페로브스카이트 구조가 파괴된다.⁴⁾ 본

연구에서는 조성 조절이 용이한 sol-gel 법을 이용하여 Sb를 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막의 Bi 자리에 50 mol%까지 치환하였고 Sb 치환에 따른 $\text{SrBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막의 결정구조와 강유전 특성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

$\text{SrBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막의 제조조건을 Table 1에 나타내었다. 장갑상자에서 등근 바닥 플라스크를 사용하여 $\text{Sr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$, $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$, $\text{Ta}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_5$ 를 Sb/Bi 조성비를 변화시키며 섞고 용액의 농도가 0.1 M이 되도록 2-Methoxyethanol을 가하여 녹였다. 가해진 화합물들이 완전히 녹으면 상온에서 2시간 정도 교반하였다. 제조된 용액을 Spin coater를 이용하여 2500 rpm에서 platinized 기판(Pt/Ti/SiO₂/Si)위에 코팅하였다. 200°C에서 5분간 건조시킨 후 위 과정을 8번 반복하였다. 코팅된 박막을 800°C에서 30분간 산소 분위기에서 열처리하였다.

박막의 결정구조를 분석하기 위하여 Phillips사의 X-Ray Diffractometer(XRD)를 사용하였고, 미세 조직을 관찰하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscopy(FESEM)를 사용하였다. 박막 중 Sb의 결합 상태는 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 사용하여 분석하였으며 표면의 탄소 피크로 보정 하였다. 강유전 특성을 평가하기 위해 산화물 박막 위에 상부 백금 전극을 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 형성한 후 Sawyer-Tower circuit(Radiant Technology)을 이용하여 virtual ground mode로 측정하였다. 퍼티그 테스트 시에는 function generator를 이용하여 1 MHz의 bipolar square pulse를 인가하였다.

3. 결과 및 고찰

각기 다른 Sb/Bi 조성비를 갖는 용액으로 코팅된 $\text{SrBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막을 800°C에서 30분간 열처리한 후의 결정구조를 Fig.1에 나타내었다 Fig.1의 (a)처럼 5 mol% Sb 시편에서는 층상 페로브스카이트 구조의 주 결정면인 (115), (200)면의 피크들이 나타났다. (b)처럼 10 mol% Sb 시편의 경우 층상 페로브스카이트 구조의 피크들과 파이로클로어 피크들이 나타났다. (c)처럼 20 mol% Sb 시편에서는 층상 페로브스카이트 구조의 피크들은 거의 사라졌으며 (d)처럼 50 mol% Sb 시편에서는 파이로클로어 상의 결정면인 (111), (222), (400)면들의 피크만이 존재하였다. Sb 량이 10 mol% 이상에서 파이로클로어 상이 형성되었으며 Sb 량이 증가함에 따라 파이로클로어 상의 형성이 많아졌다.

Table 1 Preparation Condition of $\text{SrBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films

Items	Conditions
Precursors	$\text{Sr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ $\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ $\text{Ta}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_5$
Main solvent	2-Methoxyethanol
Concentration	0.1 mol/l
Revolution speed of coating	2500 rpm
Number of times for coating	8 times
Drying	200°C for 5 min in air
Post annealing	800°C for 30 min in O ₂ flow

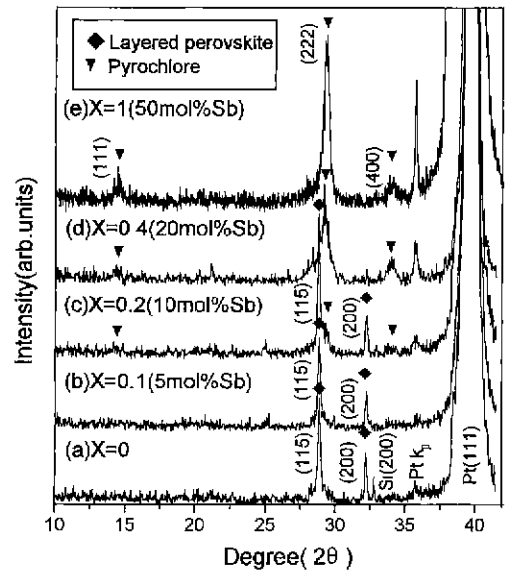


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{SrBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films post-annealed at 800°C for 30 min in O₂ flow, (a) X=0, (b) X=0.1(5 mol% Sb), (c) X=0.2(10 mol% Sb), (d) X=0.4(20 mol% Sb), and (e) X=1(50 mol% Sb).

Rodrigues등⁵⁾에 의하면 파이로클로어 상은 박막 내에 Bi 조성이 부족할 때 형성되며 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막에서 Bi의 몰비가 0.8일 때 거의 파이로클로어 상만이 존재한다고 보고하였다. 그러므로 Sb는 열처리 과정에서 $\text{SrBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막의 Bi 자리에 치환되지 않아 $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{O}_2$ 층을 이루지 못하고 오히려 치환된 Sb 량만큼 상대적으로 부족한 Bi 조성 때문에 파이로클로어 상이 형성된 것으로 사료된다.

Fig.2에는 Sb 치환에 따른 $\text{SrBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막의 미세조직을 나타내었다 $\text{SrBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ 박막에서 Sb 량이 증가할수록 미세한 입자들의 양이 증가하는 것을

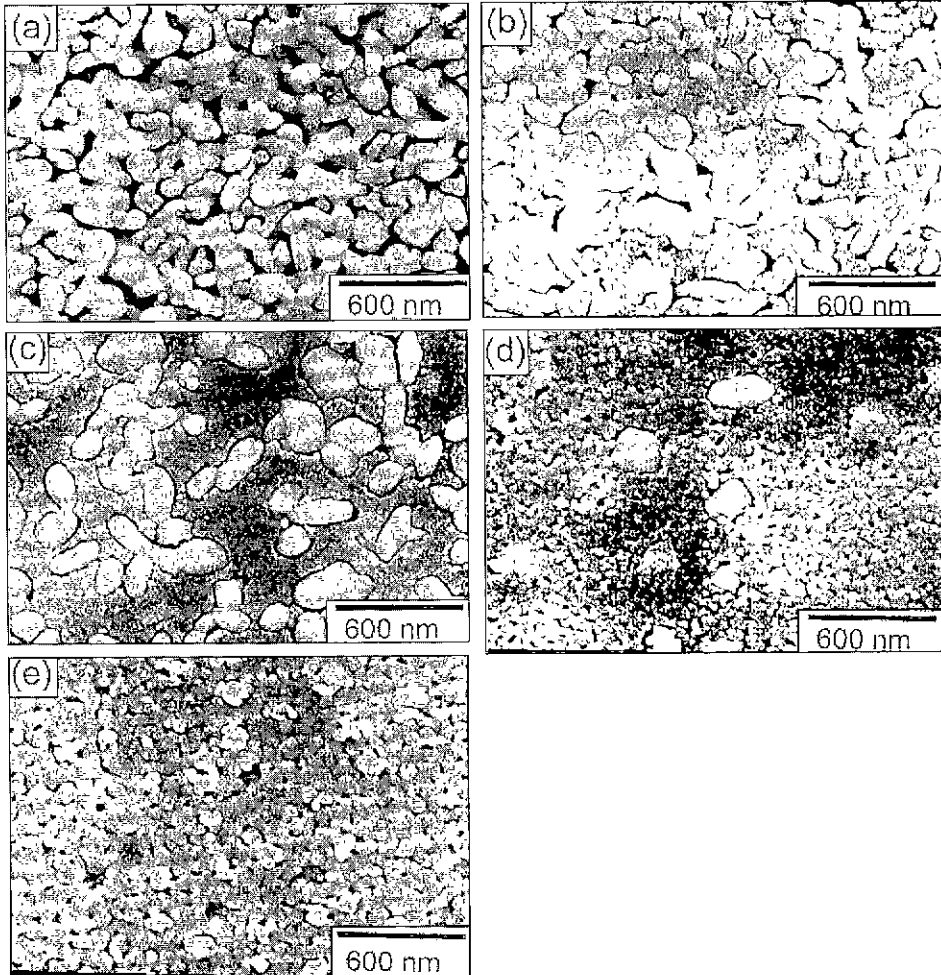


Fig. 2. SEM morphologies of SrBi_{2-x}Sb_xTa₂O₉ thin films post-annealed at 800°C for 30 min in O₂ flow; (a) X=0. (b) X=0.1(5 mol% Sb). (c) X=0.2(10 mol% Sb), (d) X=0.4(20 mol% Sb), and (e) X=1(50 mol% Sb).

볼 수 있다. SBT 박막에서 Bi의 조성이 부족할 때 미세한 입자들이 생성된다.^{6,7)} Fig.1의 결정구조를 고려하면 큰 입자는 층상 페로브스카이트 상이며 미세한 입자들은 Bi 조성이 부족한 피로클로어 상으로 사료된다.⁹⁾ Fig.2의 (b)처럼 Sb가 5 mol% 치환된 시편의 미세조직에서는 피로클로어 상으로 보이는 미세한 입자들이 존재하나 그 양이 적어 XRD pattern에서는 피로클로어 상이 관찰되지 않은 것으로 생각된다.

Fig.3에는 [110] 방향에서 보여진 피로클로어 격자의 모양이다.⁹⁾ 피로클로어 구조 모델링에 의하면 Sr과 Bi 이온은 Ta-O octahedral framework 내의 공간에 점유되어 있다. 그 공간에서 Sr 이온은 Bi 이온 또는 산소와 결합하며 Bi 이온은 단지 부분적으로만 점유된다. 결국, SBT 박막에서 Bi 양이 부족하면 피로클로어 상이 형성된다. 한편, Guthelben¹⁰⁾은 Bi 조성이 부족할 때 Bi와

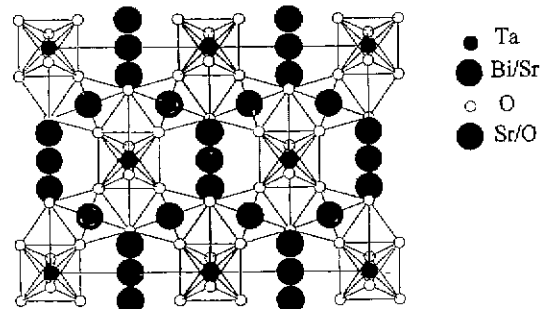


Fig. 3. The pyrochlore structure as viewed down the [110] direction.⁹⁾

Sr은 높은 결합 에너지 상태로 변화된다고 보고하였다. 즉, Bi와 Sr은 층상 페로브스카이트 결정구조보다 Bi 조성이 부족한 피로클로어 구조에서 더 강한 결합을 한다.

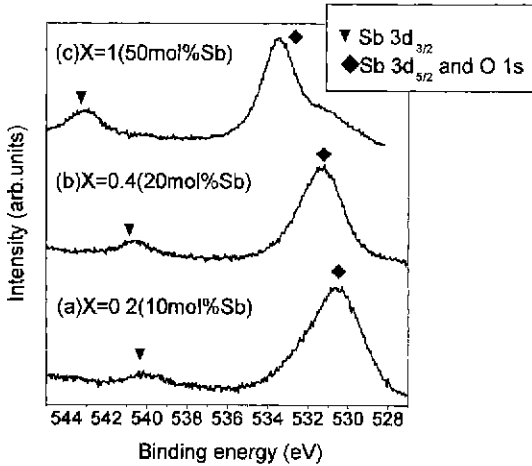


Fig. 4. Sb 3d XPS spectra in SrBi_{2-x}Sb_xTa₂O₉ thin films post-annealed at 800°C for 30 mm in O₂ flow, (a) X=0.2(10 mol% Sb), (b) X=0.4(20 mol% Sb), and (c) X=1(50 mol% Sb). Sb 3d_{5/2} peak and O 1s peak are overlapped.

파이로클로어 상이 형성된 10 mol% 이상의 Sb 량을 갖는 SrBi_{2-x}Sb_xTa₂O₉ 박막에서 Sb의 결합 상태를 알아보기 위한 XPS 분석결과를 Fig 4에 나타내었다. Sb의 3d_{3/2} 피크는 약 530.1 eV의 결합 에너지를 가지며 약 531 eV의 결합 에너지를 갖는 O 1s 피크와 겹쳐져 있다.¹¹⁾ Sb 3d_{3/2} 피크는 3d_{5/2} 피크보다 약 9.34 eV가 높은 결합 에너지를 갖는다.¹¹⁾ 두 피크의 강도 비(3d_{3/2}/3d_{5/2})는 약 2/3이다. Sb가 SrBi_{2-x}Sb_xTa₂O₉ 박막에서 B₁ 자리에 치환되었다면 (Bi_{2-x}Sb_x)O₂층을 이루며 Sb³⁺로서 결합되어야 한다 그리고 그 때의 3d_{3/2} 피크의 결합 에너지는 약 539.4 eV이다. 그러나 Sb 량이 10 mol%인 SrBi_{1.8}Sb_{0.2}Ta₂O₉ 박막에서 3d_{3/2} 피크의 결합 에너지는 약 540.5 eV이다. 이것은 Sb가 Sb⁵⁺로서 Sb₂O₅를 형성하고 있음을 말해준다. 산소 분위기의 열처리 과정에서 Sb²⁺ 이온의 산화가 일어난 것으로 판단된다. 또한, Sb 량이 10 mol%에서 50 mol%로 증가할수록 Sb 3d_{3/2} 피크의 결합 에너지는 약 540 eV에서 543 eV로 증가하였다. Sb 3d_{3/2} 피크의 shift와 피크 강도의 변화로 인해 O 1s 피크와 Sb 3d_{5/2} 피크가 겹쳐 있는 피크의 모양이 변하는 것을 볼 수 있다.

파이로클로어 상이 대부분인 Sb 량이 20, 50 mol%인 시편에서 Sb는 파이로클로어 구조의 Ta-O octahedral framework내의 공간에서 Sr 또는 Bi와 화합물을 이루고 있을 것으로 사료된다. 그리고 Sb 량이 20 mol%에서 50 mol%로 증가할수록 파이로클로어 상 내에서 Sb과 결합하는 Sr, Bi의 조성도 변하게 되므로 그 조성변화에 따라 Sb는 더 강한 결합을 하는 화합물을 형성하는 것

요약화하지

으로 판단된다.

Fig.5에는 0, 5, 10 mol% Sb가 치환된 SrBi_{2-x}Sb_xTa₂O₉ 박막 캐패시터들의 강유전 이력곡선을 나타내었다. 10 mol%이상의 시편에서는 강유전 특성이 나타나지 않았다. 5 mol% Sb 시편에서는 0 mol% Sb인 시편에 비해 낮은 포화분극(saturated polarization)값과 잔류분극(remanent polarization)값을 보였다. 이는 파이로클로어 상의 형성에 기인한 것으로 생각된다.

Fig.6에는 0, 5 mol% Sb인 SrBi_{2-x}Sb_xTa₂O₉ 박막의 피로특성의 변화는 없었으며 두 시편 모두 스위칭 횟수가 증가할수록 잔류 분극 값의 차이(P^{*}_r-P_r)가 증가한다. 이는 SBT 박막의 치밀하지 않은 미세 조직에서 기인된 domain wall의 depining에 의한 현상으로 생각된다.¹²⁾

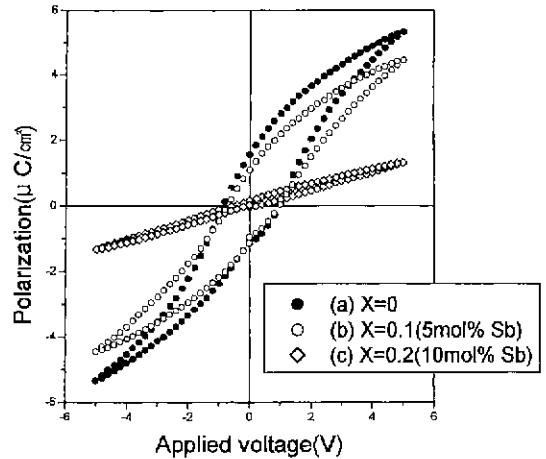


Fig. 5. P-E hysteresis curves of SrBi_{2-x}Sb_xTa₂O₉ thin films post-annealed at 800°C for 30 mm in O₂ flow; (a) X=0, (b) X=0.1(5 mol% Sb), and (c) X=0.2(10 mol% Sb).

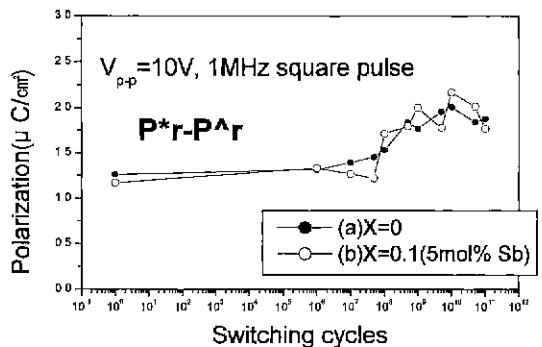


Fig. 6. Fatigue behavior of SrBi_{2-x}Sb_xTa₂O₉ thin films up to 10¹¹ switching cycles of 1 MHz square pulse; (a) X=0 and (b) X=0.1(5 mol% Sb).

4. 결 론

SrBi₂Ta₂O₉ 박막에서 Bi³⁺ 이온에 대한 5 mol% 이상의 Sb³⁺ 이온의 치환은 이루어지지 않았다. 산소 분위기에 서의 열처리 과정에서 Sb³⁺이온이 산화되어 Sb⁵⁺로 되었다. Sb³⁺ 이온은 Bi³⁺ 이온과의 크기 차이로 인해 Bi³⁺ 이온 자리에 치환되지 못하여 층상 페로브스카이트 상은 사라지고 파이로클로어 상이 형성되었다. SrBi_{2-x}Sb_xTa₂O₉ 박막에서 Sb는 10 mol% 치환에 경우 파이로클로어 상 내에서 Sb₂O₅를 형성하고 50 mol%인 경우에는 파이로클로어 구조의 Ta-O octahedra framework내의 공간에서 Sr 또는 Bi와 화합물을 이루고 있을 것으로 사료된다. Sb가 5 mol% 첨가된 SrBi_{1.9}Sb_{0.1}Ta₂O₉ 박막에서 강유전 특성이 관찰되었지만 파이로클로어 상 형성때문에 SrBi₂Ta₂O₉ 박막에 비해 낮은 잔류분극(Pr)값을 보였다.

REFERENCES

1. C. A-Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J F Scott, "Fatigue-Free Ferroelectric Capacitors with Platinum Electrodes," *Nature*, 374(13), 627-629 (1995).
2. A. Castro, P. Millan and M. J. Martinez-Lope, "Substitutions for Bi³⁺ into (Bi₂O₂)²⁺ Layers of the Aurivillius (Bi₂O₂)(A_{n-1}B_nO_{3n+1}) Oxides", *Solid State Ionics*, **63-65**, 897-901 (1993).
3. J. Galy, R. Enjalbert, "Crystal Chemistry of the VA Element Trihalides: Lone Pair, Stereochemistry, and Structural Relationships," *J. Solid State Chem.*, **44**, 1-23 (1982).
4. P. Millan, A. Ramires and A. Castro, "Substitutions of Sb³⁺ and Sn²⁺ Cations for Bi³⁺ in Aurivillius-like Phases," *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 1657-1660 (1995).
5. M. A. Rodrigues, T. J. Boyle, B. A. Hernandez, C. D. Buchheit and M. O. Eatough, "Formation of SrBi₂Ta₂O₉: Part III. Evidence of a Bismuthdeficient Pyrochlore Phase," *J. Mater. Res.*, **11**(9), 2282-2286 (1996).
6. T. Osaka, A. Sakakibara, T. Seki, S. Ono and I. Korwa, "Phase Transition in Ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films with Change of Heat-treatment Temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 597-601 (1998).
7. I. Koiwa, T. Kanehara, J. Mita and T. Iwabuchi, "Crystallization of Sr_{0.7}Bi_{2.3}Ta₂O_{9-α} Thin Films by Chemical Liquid Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 4946-4951 (1996).
8. K.-J. Cho and J.-K. Lee, "Microstructure-dependent Ferroelectric Properties of SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films Fabricated by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Tech.*, **A 16**(3), 1258-1261 (1998).
9. M. A. Rodrigues, T. J. Boyle, C. D. Buchheit, R. G. Tisot, C. A. Drewien, B. A. Hernandez and M. O. Eatough, "Phase Formation and Characterization of the SrBi₂Ta₂O₉ Layered-perovskite Ferroelectric," *Integrated Ferroelectrics* **14**, 201-210 (1997).
10. C. D. Gutleben, "The Evaluation of SrBi₂Ta₂O₉ Films for Ferroelectric Memories," *Mat Res. Soc Symp Proc.*, **433**, 109-118 (1996).
11. J. F. Moulder and W. F. Stickle, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy," Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1992.
12. D. Dimos, H. N. Al-Shareef, W. L. Warren and B. A. Tuttle, "Photo Induced Changes in the Fatigue Behavior of SrBi₂Ta₂O₉ and Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films", *J. Appl. Phys.*, **80**(3), 1682-1687 (1996).