

## Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 박막에서 Bi-O 결합과 전기 물성에 대한 Ta 치환의 영향

고태경<sup>†</sup> · 한규석 · 윤영섭\*

인하대학교 세라믹공학과

\*전자재료공학과

(2001년 4월 19일 접수; 2001년 5월 24일 승인)

## The Effect of Ta-substitution on the Bi-O Bonding and the Electrical Properties of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Thin Films

Taegyung Ko<sup>†</sup>, Kyusuk Han and Yung Sup Yoon\*

Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

\*Department of Electronic Materials and Devices Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received April 19, 2001; Accepted May 24, 2001)

### 초 록

본 연구에서는 알콕사이드를 전구물질로 하는 졸겔공정을 이용하여 Bi 과잉 12 mol%의 조성인 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 박막과 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>12</sub>(x=0.1, 0.2, 0.3) 박막을 제조하였다. XPS 분석에 따르면 Ta 치환 x=0.2에서 Bi 4f의 photoemission 곡선이 낮은 결합 에너지로 이동하였고 피크 강도가 감소하는 현상이 관측되었다. 이는 x=0.1과 0.2 사이에서 Bi-O 결합이 길어져 인장상태하에 있었음을 나타내었다. Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(BIT) 박막의 유전상수와 유전손실은 100 kHz에서 340, 0.05이었고, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>12</sub> 박막에서 이들 값은 x=0.1에서 가장 높았으며, 각각 480, 0.13이었다. Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 박막의 잔류분극과 항전계는 1.24 μC/cm<sup>2</sup>, 31.4 kV/cm이었으나, Ta 치환 x=0.2에서 이들 값은 각각 19.7 μC/cm<sup>2</sup>, 49.5 kV/cm에 이르렀다. 또한, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 박막의 누설전류 밀도는 ~10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> 정도이었으며, Ta 치환은 누설전류를 감소시켜 Ta 치환 x=0.2 이상에서 BIT 박막에 비해 한 차수 정도 낮아졌다. Ta 치환에 따른 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 전기 물성에서 변화는 Bi-O 결합에서 관측된 인장상태로의 전이와 연관성이 있었으며, 덧붙여 치환에서 생성된 전자에 의한 정공보상이 이에 영향을 끼쳤다.

### ABSTRACT

Using sol-gel process with alkoxides as precursors, we prepared Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (x=0.1, 0.2, 0.3) thin films of 12 mol% excess in Bi. XPS analysis showed that the photoemission spectra of Bi 4f shifted in lower binding energy and decreased in peak intensity. These indicated that the bonding of Bi-O became lengthened and thus were under tension between the Ta-substitution of x=0.1 and 0.2. The dielectric constant and loss of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BIT) film were 340 and 0.05, whereas those of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>12</sub> film became largest at x=0.1 with 480 and 0.13 respectively. The remnant polarization and coercive field of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> are 1.24 μC/cm<sup>2</sup> and 31.4 kV/cm. With Ta-substitution, those values were increased to 19.7 μC/cm<sup>2</sup> and 49.5 kV/cm, respectively, at x=0.2. Furthermore, the leakage current of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> was ~10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> and that of specimens with Ta-substitution above x=0.2 was lowered by one order than BIT. The change in the electrical properties of the Ta-substituted Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> appeared to be related to the tensional state of Bi-O bonding and additionally affected by hole compensation by electrons from the substitution.

**Key words :** Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Ta-substitution, XPS, Ferroelectric, Thin film

### 1. 서 론

강유전 박막은 FRAM, 초전박막센서, 화상소자와 마이크로 기술을 위한 MEMS등 소자에 활용되고 있다. 강유전 박막재료 중에서 층상 페롭스카이트 구조를 가지는 Bi계 화합물은 Pb계 페롭스카이트 화합물로서 잘 알려진 PZT에 비하여 피로에 대한 내력이 뛰어나며 전하유지가 매우 오래가

서 아주 얇은 두께로서 우수한 강유전 특성을 잘 나타낼 수 있다.<sup>1)</sup> 하지만, 층상 페롭스카이트 Bi계 화합물은 일반적으로 Pb계 페롭스카이트 화합물에 비해 전기분극도가 작으며 누설 전류값이 크다.<sup>2)</sup> 이러한 문제점을 해결하기 위하여 여러 가지 양이온의 치환에 의한 박막의 전기적 물성의 개선에 관한 연구가 수행되었다.<sup>3,4)</sup>

Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(BIT)는 층상 페롭스카이트 Bi계 화합물 중에서 고온에서 응용가능한 강유전물질이다. BIT의 자발분극은 매우 이방성이며, b축 방향의 자발분극이 높다. 하지만, 같은

<sup>†</sup>Corresponding author : tgko01@hotmail.com

방향에서 전기전도도가 상당히 높아서, 누설전류가 증가하고 강유전 물성이 낮게 된다.<sup>5)</sup> 기존 연구에 의하면, BIT는 p형 전기전도성을 가지며, 이는 양이온의 공공 혹은 원료물질이 갖는 받게원소의 불순물에 의하여 발생된 정공에 기인한다.<sup>6)</sup> 따라서, BIT의 4가 이온인 Ti을 5가 이온인 Ta, Nb 혹은 6가 이온인 W 등으로 치환하면, 치환원자는 전자를 내놓으며, 잉여전자는 p형 전도를 일으키는 정공을 보상하여 p-type 전도를 억제한다. BIT의 전기 전도도는 주게 원소의 치환에 의하여 2~3차수 정도 낮추어지는 것으로 알려져 있다.<sup>6,7)</sup>

BIT 박막에서 전기전도도의 감소는 주어진 인가 전계에 대하여 잔류분극의 증가를 가져올 수 있다. 주게원소의 치환은 정공에 대한 보상과 관련하여 BIT의 강유전 물성 개선을 가능케 한다. 또한, BIT 구조 중 페롭스카이트 구조단에서 Ti에 대한 주게원소의 치환은 Bi-O-Ti 결합환경에 영향을 준다.<sup>8)</sup> XPS 연구에 의하면, Bi 결합환경에서 변화는 Bi 4f의 스핀-궤도 결합성분에 해당하는 Bi 4f photoemission 선의 결합에너지를 다르게 한다.<sup>9)</sup> 이는 주게원소 치환에 의한 BIT의 전기적 물성 변화와 관련하여 Bi 결합특성의 변화를 조사할 필요성을 제기한다. 따라서, 본 연구에서는 주게원소로서 5가 원소인 Ta을 이용하여 치환량을 달리 한 BIT 박막을 제조하고, 이에 대하여 Ta 치환에 따른 Bi의 결합환경과 전기적 물성간의 연관성을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 용액 및 박막제조

본 연구에서는 BIT와 Ta 치환 조성인 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (BITT)의 박막을 제조하기 위하여 질소분위기에서 알콕사이드를 전구물질로 하는 졸겔공정을 이용하였다. 출발물질은 bismuth 2-methoxyethoxide(Bi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CERMAT), Ti-ethoxide(Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Aldrich), Ta-ethoxide(Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, Aldrich)이었고, 용매로서 무수 2-methoxyethanol(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, Aldrich)을 사용하였다. 기존 연구에 의하면 BIT 박막의 제조에서 Bi양은 10 mol% 이상 과잉되도록 하는 것이 전기물성의 개선을 위하여 필요하다고 알려져 있다.<sup>10)</sup> 본 연구에서는 이를 감안하여 BIT와 BITT 화학조성에서 Bi양을 12 mol% 과잉이 되도록 하였고, Ta의 치환량은 x=0.1, 0.2, 0.3이 되도록 하였다.

각 용액의 제조과정은 Fig. 1에 나타내었다. Bi, Ti과 Ta 금속 알콕사이드는 용매와 함께 혼합하고, 킬레이트제로서 CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>(2,4-pentanedione, Aldrich)를 소량 첨가하였다. 2,4-pentanedione은 Ti 알콕사이드를 수분에 대해 안정하게 한다.<sup>11)</sup> 혼합용액은 충분한 알콜 교환반응을 위하여 질소분위기에서 12시간동안 환류하고 1시간동안 증류하여 반응으로 생긴 부산물을 제거하였다. 이후 이 용액은 2-methoxyethanol로 희석하여 ~0.08 M 농도로 만들고, ~0.2 mol 배수의 물과 적당량의 질산으로 만든 혼합용액으로 가

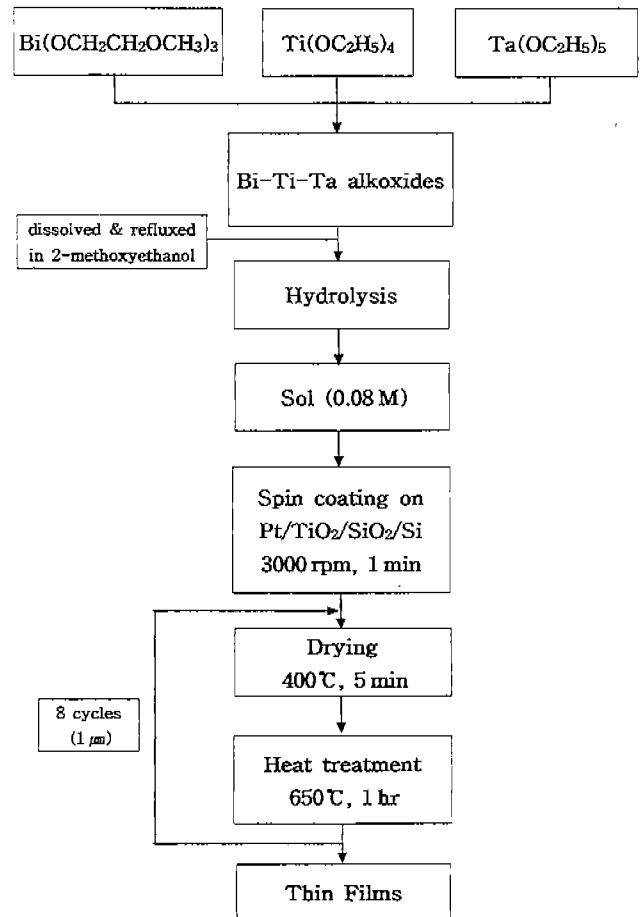


Fig. 1. Preparation of precursor solutions and fabrication process for BIT and BITT thin films.

수분해하여 졸이 되게 하였다. 제조한 졸 용액은 사용 전 상온에서 24시간동안 숙성시켰다.

박막제조에 사용한 기판은 하부전극으로서 Pt(111)가 입혀져 있는 Pt(1500Å)/TiO<sub>2</sub>(200Å)/SiO<sub>2</sub>(3000Å)/Si(Inotech사)이었다. 기판은 코팅하기 전 메탄올에서 3분간 초음파 세척하고 질소를 불어 건조하였다. 박막제조는 회전코팅, 건조, 중간열처리 및 결정화를 위한 최종열처리 단계로 진행되었다. 박막제조과정을 Fig. 1에 도식으로 나타내었다. 코팅 액은 2 ml 주사기로 적당량 취하여 0.2 μm 기공의 필터를 거쳐 3000 rpm으로 회전하는 기판 위에 점적하였다. 이후 코팅 액이 입혀진 기판은 충분히 건조되도록 1분간 계속 회전시킨 후 유기물 분해가 완료되는 400°C에서 5분간 중간열처리 하였다. 이와 같은 과정을 8회 반복하여 두께 ~1.1 μm의 박막을 얻었다. 최종열처리는 할로젠 램프를 사용하여 RTP(Rapid Thermal Process)법으로 650°C에서 1시간 동안 하였다.

### 2.2. 특성분석

열분석(DTA-TG)은 TA Instrument SDT 2960을 이용하

였으며, 승온속도 5°C/min, 온도 범위는 25~800°C에서 수행하였다. 박막의 X선 회절분석은 Phillips사의 PW-3020 X선 회절분석기를 사용하였다. 사용된 가속전압 및 전류는 40 kV, 40 mA로,  $\theta$ 각도는 2°, 주사속도는 0.08 2 $\theta$ /sec, 2 $\theta$  구간은 10~60°이었다. 박막의 표면조직은 SEM(Hitachi S-4300)으로 가속 전압 15 kV에서 50,000배의 배율로 관찰하였고, 두께는 surface profiler(Tencor, Alpha-step 500)로 측정하였다. 주계원소 치환에 따른 박막내부의 Bi 화학결합 상태 변화를 관찰하기 위하여 XPS(EA-200, SPECS사)를 이용하였고, 사용된 에너지원은 250 watt의 Mg  $K\alpha$ (1253.6 eV)이었다.

박막의 전기적 물성을 측정하기 위하여 MIM(Metal-Insulator-Metal) 구조를 취하였다. 하부전극은 백금(Pt)이었고, 상부전극은 가림판(shadow mask)을 사용하여  $\Phi 0.344$  mm 크기의 원판형태로 알루미늄(Al)을 진공 증착하여 만들었다. 박막의 유전상수와 유전손실은 1 kHz~10 MHz의 주파수 범위에서 HP 4192A impedance analyzer를 사용하여 정전용량과 유전손실을 구하였으며, 유전상수는 측정된 정전용량으로부터 계산하였다. Precision Pro(Radiant사)를 사용하여 P-E 곡선을 측정하였고, I-V 특성은 Keithley 6517A electrometer/high resistance meter를 이용하여 관찰하였다.

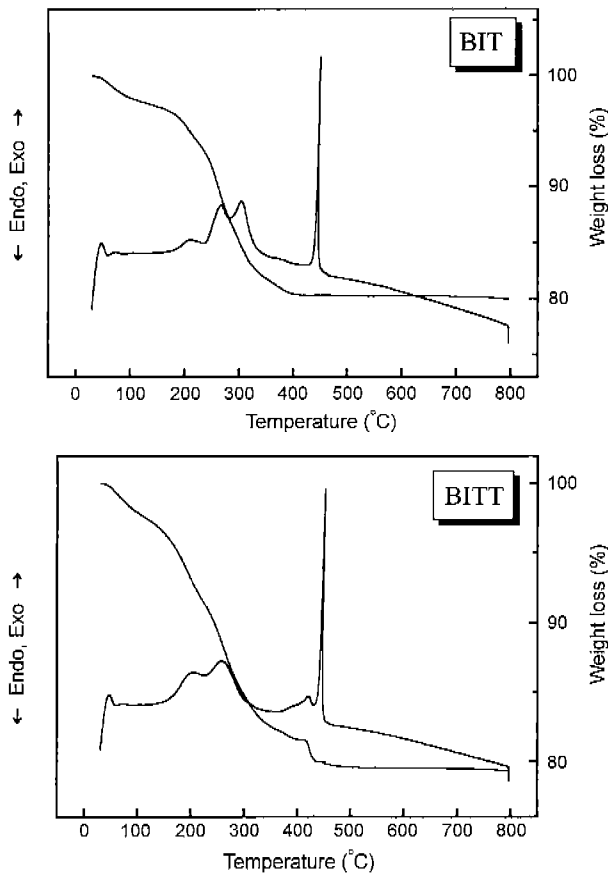


Fig. 2. DTA-TG curves of the BIT and BITT gel powders.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분석

Fig. 2는 겔 분말의 열분석 결과를 나타낸다. 열분석은 유기물 분해온도, 결정화 및 상전이 온도에 관한 자료를 제공하며 이는 박막의 열처리 조건을 결정하는 데 도움이 된다. BIT 및 BITT 겔 분말의 유기물은 400°C에서 거의 분해되었다. BIT에서 관측된 450°C의 발열피크는 결정화 온도로서 예비실험 과정 중 수행한 XRD 분석에 의하여 알 수 있었다. 기존 논문에 의하면 BIT 결정상 생성에 앞서 형석상이 만들어지는 것으로 알려져 있다.<sup>12,13)</sup> 본 연구에서는 형석상을 거치지 않고, 비교적 낮은 온도인 450°C에서 BIT 결정상이 바로 생성되었다. 알콕사이드 전구체를 가수분해하여 만든 졸에서는 Bi-O-Ti간의 결합이 잘 이루어져 BIT 결정상의 생성이 쉽게 이루어졌음을 알 수 있다.

BITT 겔분말의 경우 400~450°C 온도구간에서 열중량 감소가 거의 끝났고, BIT와는 달리 400°C 부근에서 소규모의 열중량 감소가 관측되었다. 이는 Ta과 배위결합을 하고 있는 유기단의 분해에 기인하는 것으로 생각한다. BIT와 BITT에 대한 시차열 곡선은 공통적으로 400°C 이후에서 날카로운 발열곡선을 보여주었다. 이 발열곡선은 결정화에 해당하는 것으로 450°C 부근에서 나타났다. 결정화에 해당하는 발열곡선이 상당히 뚜렷하게 관측된 것은 겔에서 Bi-O-

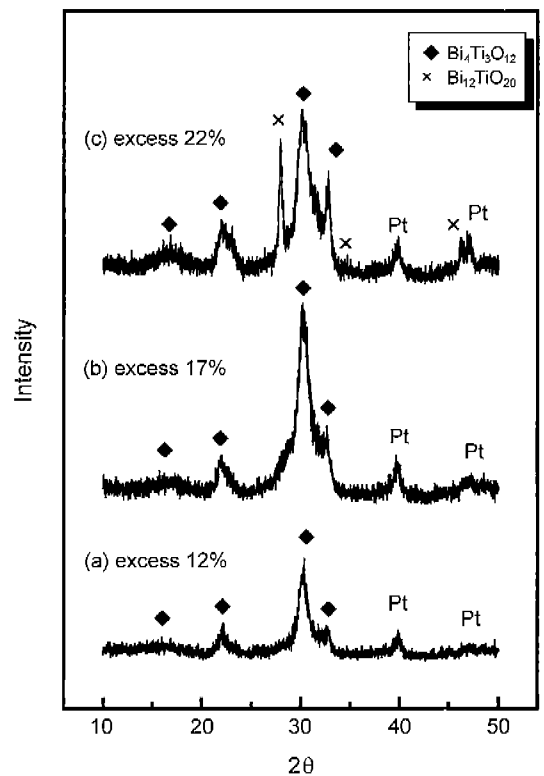


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of BIT thin film at various excess mol fractions of Bi.

Ti 간의 결합이 상당히 강하게 되어 있음을 나타낸다. 상기한 열분석 결과는 유기물 분해가 완료되는 400°C의 온도가 박막제조 중간 열처리온도로서 적절함을 보여준다.

### 3.2. X선 회절분석

Fig. 3은 Bi의 과잉량에 따른 BIT 박막의 X선 회절도이다. Bi의 과잉량이 17 mol% 이상에서는 Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>에 해당하는 이차상이 생성되었다. 이에 비해 Bi의 과잉량이 12 mol%에서는 이차상이 없었다. 결정화학적으로 유사한 구조를 가지고 있는 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT) 박막에서 Bi는 50%까지 고용될 수 있다.<sup>14</sup> 일반적으로 BIT에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고용량은 전구체와 제조공정에 따라 달라질 수 있으나, 본 연구에서는 SBT에 비해 BIT의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고용량이 비교적 낮게 나타났다.

Ta의 치환량 변화에 따른 BITT 박막의 X선 회절도를 Fig. 4에 나타내었다. X선 회절에 따르면 BITT 박막의 결정상은 BIT 결정상과 유사하였다. 전반적으로 회절선의 반각폭(FWHM)은 넓었다. 이는 박막에서 입자성장이 크게 일어나지 않았음을 보여주는 것으로 이후 설명할 SEM에서 관찰한 결과와 잘 일치하였다. BITT 박막의 입도는 치환량 증가에 따라 점점 감소하였다. BIT 소결체에서 Ta 치환은 입자감소를 가져오는 것으로 알려져 있다.<sup>15</sup> 일반적으로, 주계원소가 도입된 박막에서는 전기적 중성을 유지하기 위해

결합이 생성되며, 이러한 결합발생은 결정성장에 있어서 활성화에너지를 증가시킨다.<sup>16,17</sup> BITT 박막에서 관측된 입도의 감소는 Ta 치환에 의한 활성화에너지의 증가에 기인한다.

### 3.3. SEM 분석

Fig. 5는 박막의 표면조직에 대한 SEM 사진이다. 650°C에서 열처리한 BIT와 BITT 박막은 균일한 크기의 구형 입자로 구성되었으나, 입자는 성글게 모여있었다. BIT 박막의 입도는 ~60 nm이었으나, Ta의 치환량이 증가할 수록 입도는 점점 감소하여 x=0.3에서 BITT 박막의 입도는 수nm 정도였다. 박막은 전반적으로 치밀하지 못하였고, Bi계 층상화합물인 SBT 박막도 흔히 다공성 미세조직을 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>18,19</sup> 따라서, 이러한 다공성 조직은 화학적으로 제조한 BIT, SBT 그리고 Bi계 층상 페로브스카이트 화합물이 갖는 일반적인 박막조직으로 여겨진다.

### 3.4. XPS 분석

BIT와 BITT 박막에서 Bi 4f 내각전자의 photoemission 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. 본 연구에서는 스핀-궤도 분리에 따른 산화상태 Bi(ox)의 4f<sub>7/2</sub>와 4f<sub>5/2</sub> 두 개의 피크와 금속상태 Bi(m)에 해당하는 4f<sub>7/2</sub>와 4f<sub>5/2</sub> 두 개의 피크가 관측되었다.<sup>9</sup> 일반적으로, 박막 표면에서는 스퍼터링에 의하여 Bi-O 결합이 끊어지고, 결합한 산소가 해리되면서 산화상태의 Bi는 금속상태로 전이한다. 본 연구에서는 박막이 갖는 Bi의 결합상태를 조사하기 위하여 동일한 조건과 시간에서 스퍼터링하였다.

금속상태 Bi(m) 4f의 두 개 피크의 결합에너지 위치는 Ta의 치환량과는 무관하게 일정하였다. 이에 비해, 산화상태 Bi 4f의 결합에너지는 Ta의 치환량에 따라 차이가 있었다. Ta의 치환량이 x=0.1에서 Bi 4f의 피크는 도핑하지 않은 BIT 박막이 갖는 산화상태 Bi(ox) 4f의 것과 같은 위치에 있었다. Ta의 치환량이 x=0.2와 0.3에서 Bi(ox) 4f 피크는 낮은 결합에너지 쪽으로 이동하였고, 피크강도에서 급격한 감소가 있었다. 이 현상은 Bi의 전자가 +3에 비해 부전하상태임을 보여준다. 부전하상태는 스퍼터링에 의하여 Bi 주위에 산소공공이 많이 생겼음을 뜻한다. 주어진 스퍼터링 조건에서 산소공공이 생성이 많아지는 것은 Bi-O 결합력이 약해져 쉽게 끊어졌음을 나타낸다. 즉, Ta 치환에 의하여 x=0.1과 0.2 사이에서 Bi-O 결합이 길어졌음을 알 수 있다. 그리고, BIT 결정구조에서는 Bi-O 결합과 관련하여 두 개의 구조단, [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 구조단과 [Bi<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> 구조단이 존재한다. 전자에서 Bi는 산소와 4배위를 구성하지만, 후자에서 Bi는 산소와 12배위를 하는 소위 페로브스카이트 구조단을 구성한다.<sup>20</sup> Ta 치환은 페로브스카이트 구조단에서 일어난다. 이는 본 연구에서 관측된 Ta 치환에 따른 Bi(ox)4f 피크의 이동이 페로브스카이트 구조단에 위치하는 Bi의 결합환경의 변화에 민감함을 보여준다.

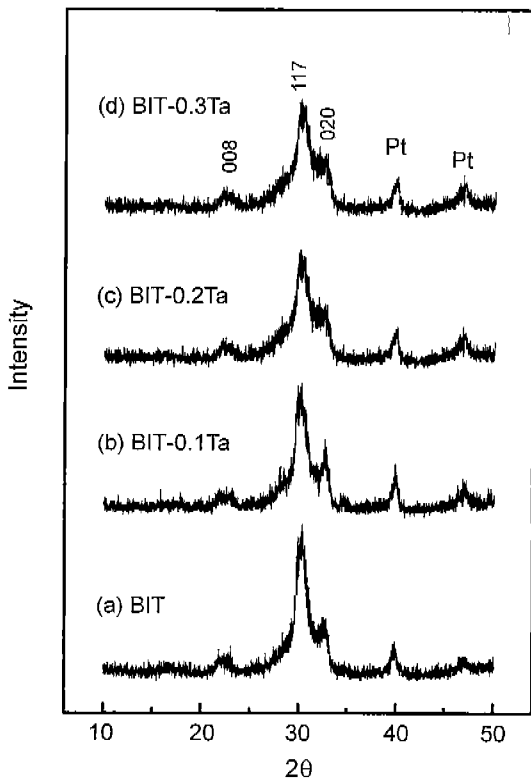


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of BIT and BITT thin films heat-treated at 650°C for 1 h.

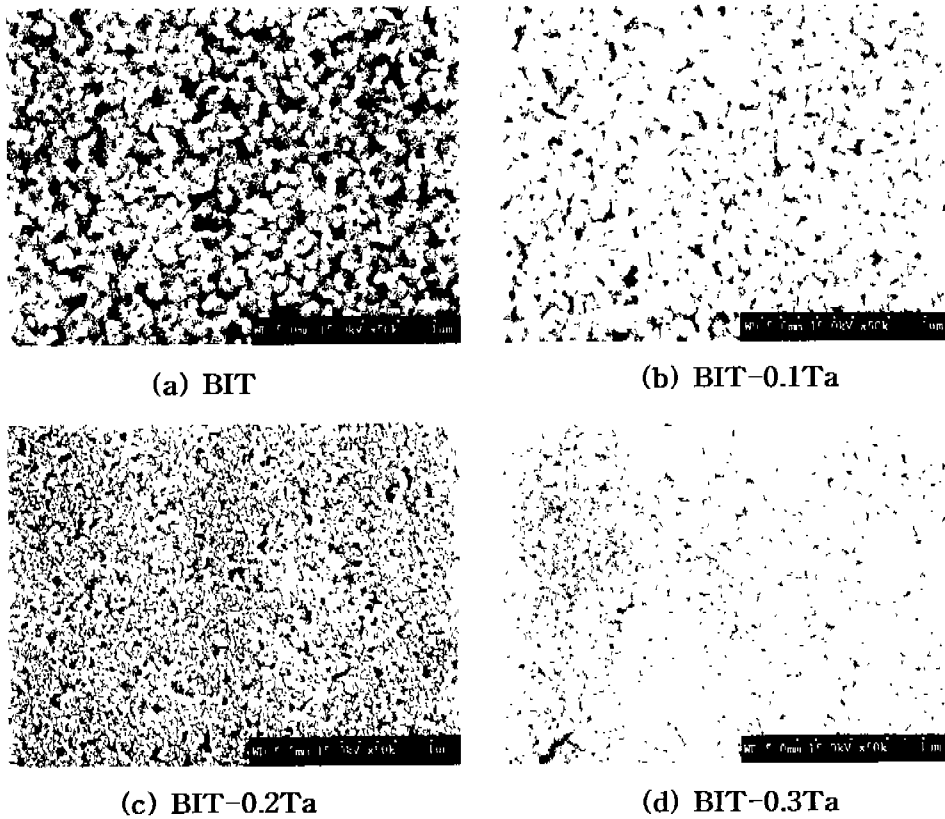


Fig. 5. SEM micrographs of the BIT and BITT thin films on Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si.

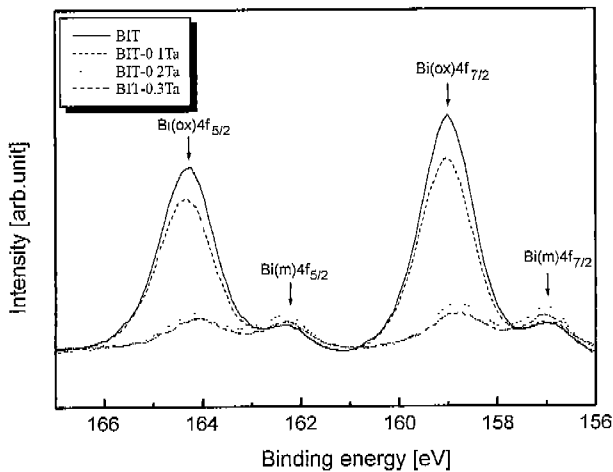


Fig. 6. Bi 4f core level XPS spectra of the BIT and BITT thin films.

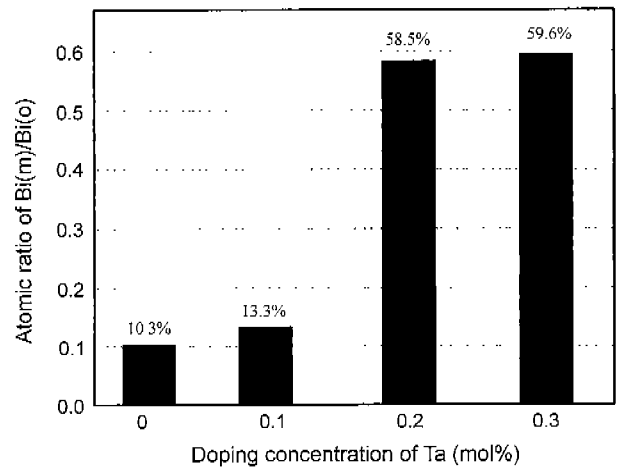


Fig. 7. Atomic ratios of metallic Bi(m) to oxide Bi(ox) of the BIT and BITT thin films.

Fig. 7에 BIT와 BITT 박막에서 스퍼터링시 얻어진 금속 상태의 Bi(m)과 산화상태의 Bi(ox)에 대한 Bi 4f<sub>5/2</sub>의 피크 강도의 상대적인 비를 치환량과 관련하여 도표로 나타내었다. 이 때, 각각의 구성피크는 가우스곡선 함수에 의하여 맞춘 후 해당 강도 값을 계산하였다. 이 값은 Ta 치환량 x=0.2에서 증가하였다. 이는 Bi-O 결합이 약해짐에 따라 스퍼

터링에 의하여 Bi가 금속상태로 많이 전이되었음을 나타낸다. Bi 4f<sub>5/2</sub>의 피크강도가 낮아지는 Ta 치환량의 범위는 상기한 Bi(ox) 4f 피크가 이동하는 Ta 치환량의 범위와 일치하였다. 즉, Ta 치환량 x=0.1과 0.2 사이에서 페롭스카이트 구조단의 Bi-O-Ti 결합에서 Bi-O 사이의 결합이 약해졌음을 알 수 있다. 이는 Ta 치환이 일정량 이상 되면서 페롭

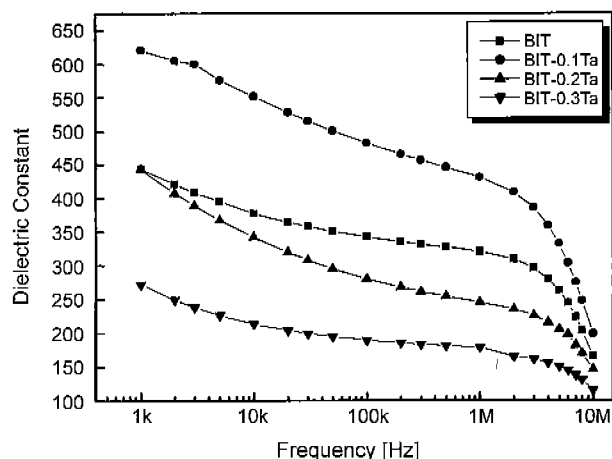


Fig. 8. Dielectric constant of the BIT and BITT thin films as a function of frequency.

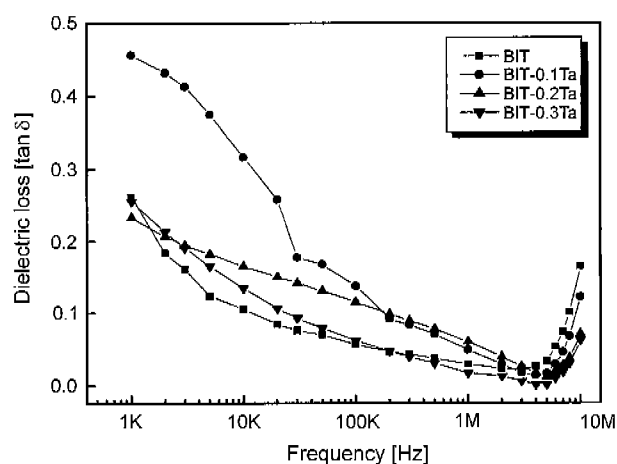


Fig. 9. Dielectric loss of the BIT and BITT thin films as a function of frequency.

스카이트 구조단에서 Bi-O 결합길이가 길어지는 상태, 즉 Bi-O 결합환경이 인장(tension)상태로 전이하였음을 보여준다.

### 3.5. 전기적 특성

#### 3.5.1. 유전상수 및 유전손실

BIT와 BITT 박막에 대한 주파수변화에 따른 유전상수 및 유전손실의 변화를 Figs. 8과 9에 각각 나타내었다. BIT 박막은 주파수 100 kHz에서 유전상수와 유전손실 값은 각각 340, 0.05이었다. 기존 연구에서 졸겔법으로 제조한 BIT 박막의 유전상수와 유전손실은 230, 0.04이었으며,<sup>11)</sup> MOD법으로 제조한 BIT의 유전상수는 184이었다.<sup>21)</sup> 본 연구에서 얻은 유전상수는 이들 값의 1.5~1.8배 정도에 해당하였으나 유전손실은 보고된 값과 비슷하였다. BIT 박막에 대한 연구에 의하면 유전상수는 박막의 두께가 증가하면 증가하는 것으로 알려져 있다.<sup>22)</sup> 하지만, 본 연구에서 얻은 유전상수의 증가는 단결정의 유전상수 값에 비해도 크므로, 두께의 증

가에만 기인하지 않는다. 아직 유사한 연구가 알려져있지 않아 본 연구에서 얻은 유전상수의 증가에 대한 이유가 분명하지 않으나, 이에 대한 결정화학적 요인의 가능성을 생각할 수 있다.

SBT에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 고용체 형성은 Ti자리 일부를 Bi가 치환하는 것으로 알려져 있다.<sup>14)</sup> Ti<sup>4+</sup>에 대한 Bi<sup>3+</sup>의 치환은 정공의 형성을 수반하므로 전기전도도의 증가를 가져올 수 있다. 전기전도도의 증가는 유전물성을 낮출 수 있다. SBT의 연구<sup>14)</sup>에서 유전물성의 변화는 실려있지 않았지만, 적당한 Bi 과잉 첨가에 의하여 누설전류가 오히려 감소한다고 보고되어 있어 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 고용체 형성이 유전물성을 저하시키지 않았음을 알 수 있다. BIT의 전기전도도는 결정방향에 따른 이방성을 나타내며,<sup>6)</sup> Bi계 층상페롭스카이트 화합물 또한 유사한 이방성 전기전도도가 보고되어 있다.<sup>23)</sup> SBT 또한, 유사한 결정구조로 인하여 결정방향에 따른 이방성 전기전도도를 가질 것으로 예상되며, 이는 미세조직의 변화와도 연관되는 요인이 SBT의 전기전도도에 복합적으로 작용하여 전기전도도의 감소를 가져오지 않았음을 나타낸다. 그러므로, BIT 박막에서 관측된 유전상수의 증가를 일으킬 수 있는 요인으로 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 BIT 사이에서 형성된 고용체에서 생기는 페롭스카이트 구조단 내에 위치하는 Ti 이온 상태의 변화를 생각할 수 있다.

ABO<sub>3</sub>형 강유전체에서 Ti 전자 구조는 비유전율과 연관성이 있으며, 비유전율의 증가는 Ti 이온의 유효전하에서 감소와 밀접히 연관된다.<sup>24)</sup> 페롭스카이트 구조에서 Ti은 A 자리에 있는 이온과 연결되어 A-Ti-O 결합을 이룬다. Ti의 이온 상태는 A 자리의 치환에 의하여 영향을 받으며, 이에 따라 비유전율이 달라진다. 즉, ABO<sub>3</sub>에서 Ti 이온 즉 B이온에서 유효전하의 감소가 일어날 경우 비유전율이 증가한다. BIT에서 Ti 자리는 ABO<sub>3</sub>형 강유전체가 갖는 페롭스카이트 구조단 내에 있다. Ti 자리에 Bi<sup>3+</sup> 이온이 들어오는 경우 Bi-O 결합은 Bi<sup>3+</sup>의 5s<sup>2</sup> 궤도의 고립 전자쌍에 밀려 비대칭적인 분포<sup>25)</sup>를 가진다. 이는 대칭적인 분포를 갖는 이상적인 Bi-O에 비해 부전하 상태, 즉 유효전하의 감소를 나타낸다.<sup>25)</sup> 덧붙여, 큰 이온반경을 갖는 Bi 치환은 일반적으로 페롭스카이트 구조단을 변형시킨다. 이러한 변형은 Ti 결합환경을 비대칭적으로 만들 수 있으며, 이에 따라 Ti의 유효전하가 감소하였을 가능성도 있다.

Fig. 10은 주파수 100 kHz에서 Ta의 치환 몰수 변화에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 보여준다. Ta 치환량이 x=0.1에서 유전상수와 유전손실은 증가하여 각각 480, 0.13이었으나, 치환량이 x=0.2, 0.3으로 증가하면 유전상수와 유전손실이 함께 감소하였다. Bi계 층상 페롭스카이트에서 주계 원소의 치환이 정공을 적절하게 보상을 하는 경우 유전상수의 증가를 가져온다.<sup>3)</sup> 본 연구에서 관측된 BITT 박막에서 유전상수의 증가는 주계 원소인 Ta 치환에 의한 정공 보상과 연관이 있다. 또한, BITT 박막에서 유전물성의 변화

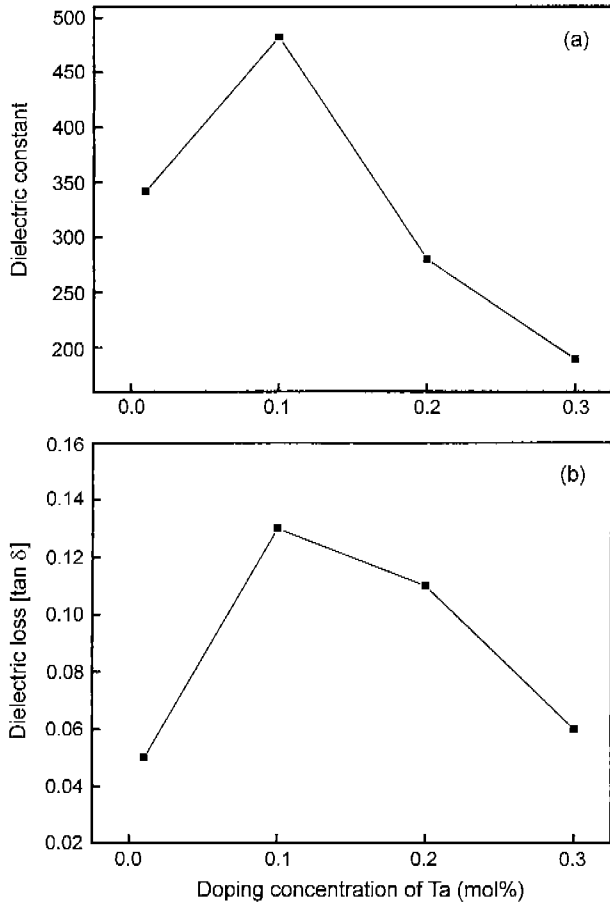


Fig. 10. Variations of (a) dielectric constant and (b) dielectric loss of thin films depending on the doping concentrations at 100 kHz.

는 Ta 치환량  $x=0.1$ 과  $0.2$  사이에서 관측된  $\text{Bi}(\text{ox})$ 의 4f 피크 변화가 일어나는 XPS 결과와의 연관성을 보여준다. 그러므로, 유전상수의 증가는 정공보상과 이에 수반하여 일어나는 Bi-O 결합특성의 변화와 복합적으로 연관되어 있음을 알 수 있다. 치환량이  $x=0.1$  이내인 경우 BIT 소결체에 대한 기존 연구에서 Ta에 의한 치환은 유전상수의 증가를 가져오고 유전손실은 감소시킨다고 알려져 있다.<sup>15)</sup> 본 연구에서는 유전손실도 함께 증가하고 있어 소결체가 갖는 경향과는 다소 차이가 있었다. 유전손실의 증가는 치밀한 소결체에 비해 본 연구에서 얻은 박막이 갖는 치밀치 못한 미세조직에 기인하는 것으로 생각한다.

3.5.2. P-E 곡선

650°C에서 열처리하여 얻은 박막의 P-E 이력곡선을 Fig. 11(a)과 (b)에 나타내었다. BIT 박막의 잔류분극은  $1.24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 항전계는  $31.4 \text{ kV}/\text{cm}$ 로 이들 값은 졸겔법으로 제조한 박막의 기준에 보고된 값(잔류분극 :  $4.4\sim 5.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 항전계 :  $80 \text{ kV}/\text{cm}$ )에 비하여 낮은 편이었다.<sup>11,21)</sup> 본 연구의 BIT 박막제조에서 Bi 과잉 첨가는 보고된 SBT 박막<sup>26)</sup>과는 달리 잔류 분극의 향상을 가져오지 않았다. SBT 박막에서 공정

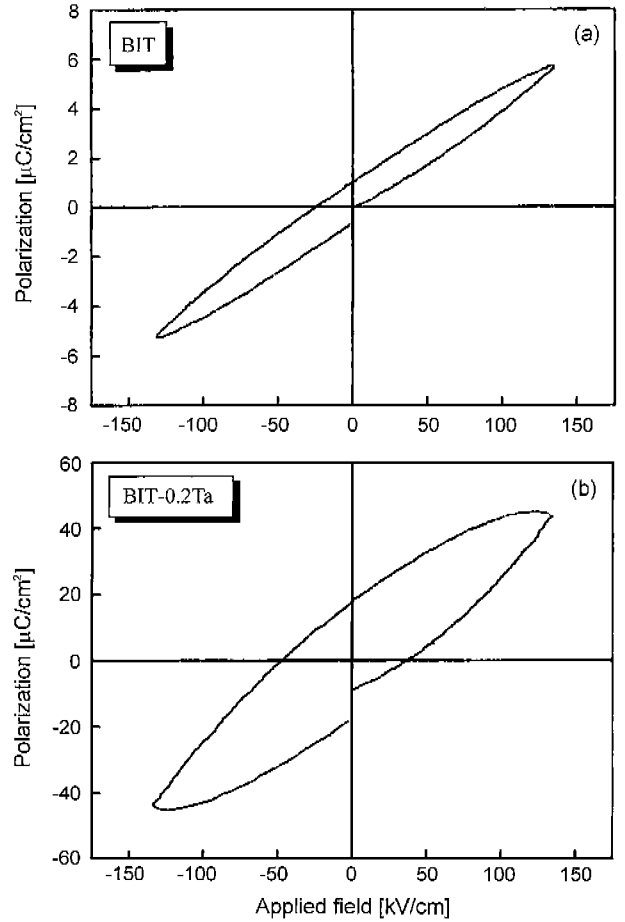


Fig. 11. P-E loops of the (a) BIT and (b) BITT thin films.

상의 차이에 의해 Bi 과잉 효과는 다르게 나타나며,<sup>14)</sup> Bi 과잉 첨가가 강유전 물성의 향상을 가져오는 경우 이는 미세조직의 변화 즉 입도 증가와  $c$ 축 결정방향성의 감소에 기인한다.<sup>26)</sup> 본 연구에서 BIT 박막에 대한 Bi 첨가는 특정한 배향성을 가져오지 않았으며, BIT 박막의 미세조직은 SEM 사진에서 관측되었듯이 치밀하지 않았다. 이는 BIT의 낮은 잔류분극이 주로 박막공정에 따른 미세조직에 차이에 기인하였음을 보여준다. 덧붙여, 보고된 SBT 박막의 경우<sup>26)</sup>와 유사하게 Ti 이온에 대한 Bi 치환의 가능성이 존재한다면, 잔류분극과 Ti 이온이 이루는 페롭스카이트 구조단의 산소 팔면체 사이의 연관성을 지적할 수 있다. BIT의 자발분극은  $c$ 축에 비해  $a$ 축 방향에서 매우 크다. 그리고,  $a$ 축 방향에서 자발분극은 페롭스카이트 구조단에서 Bi이온과 Ti이온을 에워 쌓는 산소팔면체 사이의 상대적인 이온변이에 기인한다.<sup>20)</sup> BIT는  $a$ 축 배향성을 갖는 경우  $c$ 축 배향성을 갖는 것에 비해 잔류분극도가 상당히 높다.<sup>27)</sup> 이는 미세조직에 의한 요인에 덧붙여 Ta에 대한  $\text{Bi}^{3+}$  이온의 치환이 페롭스카이트 구조단에서  $a$ 축 상으로 산소팔면체 변이의 감소를 가져올 수 있음을 뜻한다.

Fig. 12는 BITT에서 잔류분극과 항전계의 변화를 나타낸

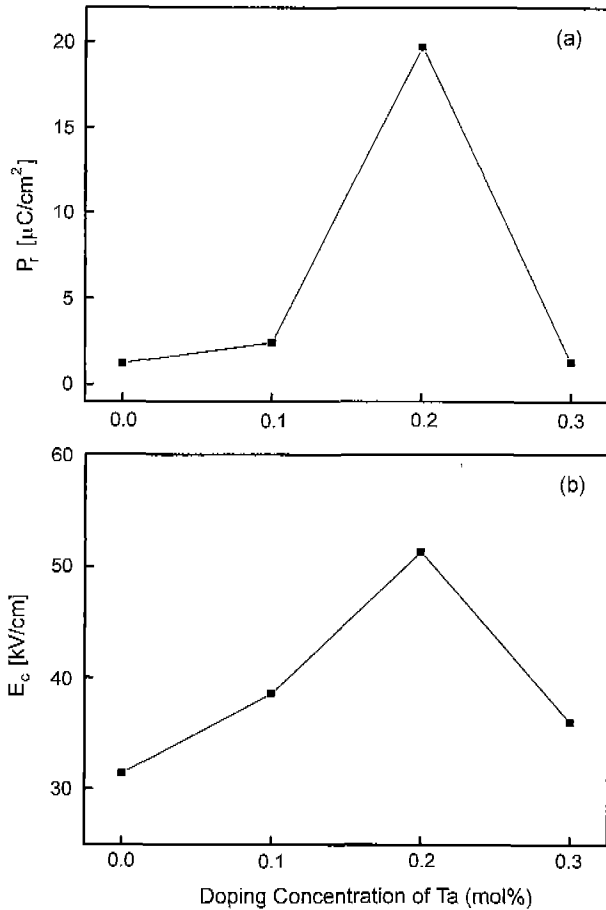


Fig. 12. Variations of (a) remanent polarization ( $P_r$ ) and (b) coercive field ( $E_c$ ) of thin films.

다. 잔류분극은  $x=0.1$ 의 치환에서 Ta은  $2.43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었으며,  $x=0.3$ 에서  $1.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다. 하지만,  $x=0.2$  mol에서 잔류분극은 상당히 증가하여 Ta은  $19.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다. 잔류분극이 증가하는 경향은 유전물성이 증가하는 경향과 일치하지 않았으나, 잔류분극의 전이가 일어나는 치환량 범위는 XPS의 결과에서 얻은 결합특성의 전이가 일어나는 치환량  $x=0.1$ 과  $0.2$  사이에 있었다. 이에 대하여 기존 연구에서 알려진 것이 없으나, 두 가지 요인을 제기할 수 있다. 하나는 이 치환범위에서 결합환경이 인장적으로 되면서 페롭스카이트 구조단에서 Bi에 대한 Ta를 포함하는 산소팔면체가 유연하여지고, 이에 따라 자발분극 성분이 큰 a축 방향으로 산소팔면체가 크게 변이 되었을 가능성이 있다. 두 번째는 전도기구에서 Ta 치환에 의하여 p형 전도에 대한 보상에 수반하는 현상일 가능성이 있다. 즉,  $x=0.2$  치환에서 p형 전도를 일으키는 정공이 5가 이온인 Ta 치환에 의하여 발생하는 잉여전자에 의하여 보상됨에 따라 전도성분의 감소가 이루어짐에 따라 전체 인가를 높일 수 있게 되면서,<sup>28)</sup> P-E 곡선에서 잔류분극의 증가<sup>21)</sup>가 이루어졌던 것으로 생각된다. 하지만, 정공보상을 넘어서는 Ta 치환은 잉여 전자에 의

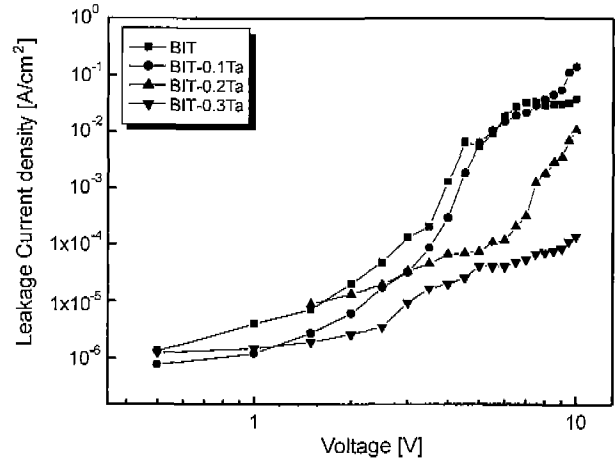


Fig. 13. I-V characteristics of the BIT and BITT thin films.

한 n형 전도를 일으킬 수 있으며,<sup>15)</sup> 앞으로 이에 대한 자세한 연구가 필요할 것으로 생각한다.

### 3.5.3. I-V 특성

박막에 인가된 전압에 따른 누설전류밀도 변화를 Fig. 13에 나타내었다. BIT에 비해 BITT 박막의 경우 인가전압에 따른 누설전류밀도는 전반적으로 낮았다. 일반적으로 BIT 박막은 인가전압  $100 \text{ kV}/\text{cm}$ 에서  $\sim 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$  정도의 누설전류밀도를 가진다고 알려져 있다.<sup>11)</sup> 본 연구에서 측정된 누설전류 밀도는  $\sim 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$  정도로 이에 비해 다소 높게 나왔다. 이와 같은 결과는 일차적으로 다공성의 표면조직에 기인한 것으로 생각된다. 하지만, 과잉의 Bi는 페롭스카이트 구조단의 Ti을 치환할 수 있으며, 이는 정공의 증가를 가져올 수 있다. BITT 박막에서는 Ta의 치환량이 증가할수록 누설전류밀도는 감소하였다.<sup>15)</sup> 이와 같은 결과는 BIT 소결체에서 Nb 또는 W를 도핑한 경우 얻은 전기전도도의 감소와 같은 경향을 보여주었다.<sup>6,7)</sup>

BITT의 누설전류에서 Ta의 치환효과는 인가전압이  $100 \text{ kV}/\text{cm}$  이상에서 더욱 뚜렷하게 나타났다.  $100 \text{ kV}/\text{cm}$ 의 인가전압에서 BITT 박막의 누설전류는 치환량이  $x=0.2$ 에서 크게 낮아지면서 그 이상의 인가전압에서도 거의 변하지 않는 특성을 나타냈다. Ta 치환에 의한 누설전류의 감소는 Ta 치환에 의해 생성된 잉여전자가 전기전도도가 p형인 BIT에서 전하 운반자인 정공을 보상하고 있음을 보여준다. 누설전류가 낮게 나타나는 치환량 범위는 XPS에서 얻은 결합환경이 달라지는 치환량 범위와 일치하였다. 이는 정공의 보상과 Bi-O 결합환경간의 연관성을 시사한다. 또한, BIT 소결체의 경우 Nb의 치환량이 정공에 대한 보상이 완전히 이를 때, 가장 낮은 전기전도도를 가지며 그 이상일 경우에는 전기전도도특성이 p-type에서 잉여전자의 발생으로 n-type으로 변한다.<sup>6)</sup> 이는 BITT 박막에서 Ta 치환으로 정공에 대한 보상이 지나치게 되면, 잉여전자로 인하여 전기전도도가 p형에서 n형으로 전이가 일어날 가능성이 있음을 제시한다.



BITT 박막의 전도기구에서 전이가 일어난다면 이는 Bi-O 결합환경에서도 변화를 가져올 것으로 예상된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 알콕사이드를 전구물질로 하는 졸겔공정을 이용하여  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  및 Ta를 치환한 BITT 박막을 제조하였고, 이에 대하여 치환량에 따른 Bi에 대한 photoemission 스펙트럼과 박막의 전기물성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열분석 결과  $450^\circ\text{C}$ 에서 결정화에 해당하는 날카로운 발열곡선이 관측되었다. 이는 전구체로 알콕사이드 물질을 사용할 경우 졸상 상태에서 Bi-O-Ti 간의 결합이 잘 이루어졌음을 나타낸다. 본 박막에서는 이로 인하여 결정상 형성에 필요한 활성화에너지를 크게 낮추어져 형석상을 거치지 않고 결정상이 형성되었다. 그리고, BIT 박막에서 Ta의 도핑량이 증가할수록 결정화도는 점점 낮아졌다. 이는 더 많은 고용화에너지를 필요로 하는 원자가가 높은 이온의 치환에서 기인하였다.

2. XPS 분석에서 Ta 치환량  $x=0.1$ 과  $0.2$  사이에서 Bi 4f 피크의 위치가 낮은 에너지로 이동하였으며, 주어진 스퍼터링 조건에서 금속상태의 Bi 양이 상대적으로 증가하였다. 이는 Bi-O 결합이 인장상태임을 나타낸 것으로, Ta 치환은 Bi-O 결합길이의 증가를 가져왔고 이에 따라 Bi에 결합된 산소가 쉽게 분리되었음을 보여준다.

3. BIT 박막의 유전상수 및 유전손실은 100 kHz에서 340, 0.05이었다. BITT 박막의 유전물성은  $x=0.1$ 에서 가장 높았으며, 주파수 100 kHz에서 유전상수와 유전손실은 각각 480, 0.13이었다. 이 값은 Ta 치환이  $x=0.2$ ,  $0.3$ 으로 증가하면 함께 감소하였다. BITT 박막에서 유전상수의 증가는 정공보상과 이에 수반하여 일어나는 Bi-O 결합특성의 변화와 복합적으로 연관되어 있음을 알 수 있었다.

4. BIT 박막의 잔류분극은  $1.24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 항전계는  $31.4 \text{ kV}/\text{cm}$ 로 낮았다. BITT 박막에서 잔류분극과 항전계는 Ta 치환  $x=0.2$ 에서 가장 높았으며, 각각  $19.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $49.5 \text{ kV}/\text{cm}$ 에 이르렀다. 이러한 경향은 XPS의 결과에서 얻은 결합특성에서 관측된 변화와 일치하였다. 강유전 물성에서 전이는 페롭스카이트 구조단 내의 Bi에 대한 상대적인 변이의 증가와 Ta 치환에 따른 정공에 대한 잉여전자에 의한 보상에 기인하였다.

5. BIT 박막의 누설전류 밀도는  $\sim 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$  정도이었다. Ta 치환은 누설전류의 감소를 가져왔으며, BITT 박막의 누설전류는 Ta 치환  $x=0.2$  이상에서 BIT 박막에 비해 한 차수 정도 낮아졌다. BIT 박막은 Bi 과잉에도 불구하고 전도 기구는 p형이었으며, 치환에 의하여 발생된 전자는 전하운반자인 정공을 보상하고 있음을 알 수 있었다. 누설전류가 낮게 나타나는 치환량 범위는 XPS에서 얻은 결합환경이 달

라지는 치환량 범위와 일치하여, 정공의 보상과 Bi-O 결합 환경간의 연관성이 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1998년도 한국학술진흥재단의 과학기술기초중점연구지원 사업에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa and K. Ogi, "Preparation of Bi-based Ferroelectric Thin Films by Sol-gel Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5096-5099 (1995).
2. M. Hamada, H. Tabata and T. Kawai, "Size Effect of the Dielectric Properties in Bismuth-based Layer-structured Ferroelectric Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5174-5177 (1998).
3. I. S. Yi and M. Miyayama, "Effects of Niobium Substitution for Titanium on Electrical Properties in Single Crystal of Lead Bismuth Titanate," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 1321-1324 (1997).
4. S. B. Desu, D. P. Vijay and I. K. Yoo, "Donor-doped Lead Zirconate Titanate ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ) Films," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **335**, 53-58 (1994).
5. A. Fouskova and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Bismuth Titanate," *J. Appl. Phys.*, **41**(7), 2834-2838 (1970).
6. H. S. Shulman, M. Testorf, D. Damjanovic and N. Setter, "Microstructure, Electrical Conductivity and Piezoelectric Properties of Bismuth Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(12), 3124-3128 (1998).
7. M. Villegas, A. C. Caballero, C. Moure, P. Duran and J. F. Fernandez, "Low Temperature Sintering and Electrical Properties of Chemically W-doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Ceramics," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19**, 1183-1186 (1999).
8. R. E. Newnham, R. W. Wolfe and J. F. Dorrian, "Structural Basis of Ferroelectricity in the Bismuth Titanate Family," *Mat. Res. Bull.*, **6**, 1029-1040 (1971).
9. B. H. Park, S. J. Hyun, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee and H. D. Kim, "Difference in Nature of Defects between  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  and  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ," *Appl. Phys. Lett.*, **74**(13), 1907-1909 (1999).
10. E. B. Araujo and J. A. Eiras, "Synthesis and Characterization of Thin Films of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  from Oxide Precursors," *J. Appl. Phys.*, **32**, 957-960 (1999).
11. M. Sedler and M. Sayer, "Structural and Electrical Properties of Ferroelectric Bismuth Titanate Thin Films Prepared by the Sol-gel Method," *Ceramics International*, **22**, 241-247 (1996).
12. F. Soares-carvalho, P. Thomas, J. P. Mercurio and B. Frit, " $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Thin Films from Mixed Bismuth-titanium Alkoxides," *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **8**, 759-763 (1997).
13. 주진경, 송석표, 김병호, "졸-겔법을 이용한 Bismuth Layered Structure를 가진 강유전성 박막의 제조 및 특성평가에 관한 연구," *요업학회지*, **35**(9), 945-952 (1998).
14. T-C. Chen, T. Li, X. Zhang and S. B. Desu, "The Effect of Excess Bismuth on the Ferroelectric Properties of  $\text{SrBi}_2$

- Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films," *J. Mater. Res.*, **12**(6), 1569-1575 (1997).
15. S. H. Hong, J. A. Horn, M. S. Trolier and G. L. Messing, "Dielectric and Ferroelectric Properties of Ta-doped Bismuth Titanate," *J. Mat. Sci. Lett.*, **19**(18), 1661-1664 (2000).
  16. C. J. Peng and S. B. Krupanidhi, "Structures and Electrical Properties of Barium Strontium Titanate Thin Films Grown by Multi-ion-beam Reactive Sputtering Technique," *J. Mater. Res.*, **10**(3), 708-726 (1995).
  17. 인태경, 안건호, 백성기, "BST 축전박막의 누설전류 평가," *요업학회지*, **34**(8), 803-810, (1997)
  18. S. Ono, A. Sakakibara, T. Osaka, I. Koiwa, J. Mita and K. Asami, "Characterization of Ferroelectric SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films Prepared from Alkoxide Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, **146**(2), 685-690 (1999).
  19. 천재일, 김정석, "졸-겔 방법에 의한 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 강유전 박막의 제조," *요업학회지*, **33**(10), 1124-1130 (1996).
  20. D. A. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers and A. C. Willis, "Structure Refinement of Commensurately Modulated Bismuth Titanate, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>," *Acta Cryst.*, **B46**, 474-487 (1990).
  21. P. C. Joshi and S. B. Desu, "Structural and Electrical Characteristics of Rapid Thermally Processed Ferroelectric Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Thin Films Prepared by Metalorganic Solution Deposition Technique," *J. Appl. Phys.*, **80**(4), 2349-2357 (1996).
  22. M. Yamaguchi, T. Nagatomo and O. Omoto, "Physical Properties of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Films Grown on Si(100) Wafers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5116-5119 (1995).
  23. C. Voisard, D. Damjanovic and N. Setter, "Electrical Conductivity of Strontium Bismuth Titanate under Controlled Oxygen Partial Pressure," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19**, 1251-1254 (1999).
  24. M. Fujita, R. Sekine and S. Sugihara, "Dielectric Property Change of Ferroelectrics and Electronic Structures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(9B), 5664-5666 (1999).
  25. Ismunandar, Kennedy. Gunawan and Marsongkohadi, "Structure of ABi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (A=Sr, Ba) : Refinement of Powder Neutron Diffraction Data," *J. Solid State Chem.*, **126**, 135-141 (1996).
  26. I. Koiwa, Y. Okada, J. Mita, A. Hashimoto and Y. Sawada, "Role of Excess Bi in SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Film Prepared Using Chemical Liquid Deposition and Sol-gel Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**(9B), 5904-5907 (1997).
  27. S. E. Cummins and I. E. Cross, "Electrical and Optical Properties of Ferroelectric Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Single Crystals," *J. Appl. Phys.*, **39**(5), 2268-2274 (1968).
  28. M. Villegas, A. C. Caballero, C. Moure, P. Duran and J. F. Fernandez, "Factors Affecting the Electrical Conductivity of Donor-doped Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Piezoelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(9), 2411-2416 (1999).