

졸-겔법으로 성장시킨 바나듐이 도핑된 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 미세구조 및 전기적 특성

김종국¹ · †김상수 · 최은경 · 김진홍^{1,2} · 송태권^{1,3} · 김인성⁴

창원대학교 물리학과

¹기초과학연구소

²화공시스템공학과

³세라믹공학과

⁴한국기계연구원 전기재료부

Microstructure and Electrical Properties of Vanadium-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Prepared by Sol-gel Method

Jong Kuk Kim¹, †Sang Su Kim, Eun Kyung Choi, Jinheung Kim^{1,2}, Tae Keon Song^{1,3}, and In Sung Kim⁴

Department of Physics, ¹Institute of Basic Science, ²Department of Chemical Engineering,

³Department of Ceramic Science and Engineering, Changwon National University, Changwon, Kyungnam 647-773

⁴Division of Electrical Materials, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Kyungnam 641-600

(2001년 8월 6일 받음, 2001년 10월 27일 최종수정본 받음)

Abstract $\text{Bi}_{3.99}\text{Ti}_{2.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_{12}$ (BTV) thin films with 3 mol% vanadium doping were Prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by sol-gel method. X-ray diffraction analysis indicated that single-phase layered perovskite were obtained and preferred orientation was not observed. Under the annealing temperature at 600°C, the surface morphology of the BTV thin films had fine-rounded particles and then changed plate-like at 650°C and 700°C. The remanent polarization (2P_r) and coercive field (2E_c) of 700°C annealed BTV thin film were 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 116 kV/cm, respectively. In addition, BTV thin film showed little polarization fatigue during 10⁹ switching cycles. These improved ferroelectric properties were attributed to the increased rattling space and reduced oxygen vacancies by substitution Ti⁴⁺ ion (68 pm) with smaller V⁵⁺ ion (59 pm). The dielectric constant and loss were measured 130 and 0.03 at 10 kHz, respectively.

Key words: thin films, vanadium doping, sol-gel, fatigue

1. 서 론

강유전체 물질은 비중심 대칭성 (noncentrosymmetric) 결정구조에 의해 생성된 쌍극자들이 전기장하에서 자발적으로 방향을 전환함으로써 분극현상이 발생하며, 이러한 특성은 비휘발성 메모리 소자 (FeRAMs) 로의 응용에 적합한 것으로 알려져 있다.¹⁾ 강유전 특성을 가진 물질 중 Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT) 는 높은 잔류분극 (2P_r = 20~70 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), 상대적으로 낮은 공정온도 (500~600°C) 등의 장점을 가지고 있어 이전까지 많은 연구가 되어져왔다.^{2,3)} 그러나 PZT는 전극으로 백금 (Pt) 을 사용하는 경우 10⁶~10⁸ 주기의 읽기/쓰기를 반복한 후에 분극이 현저히 떨어지는 피로 특성을 나타내어 소자로의 응용에 문제점을 일으키고 있다.⁴⁾

최근에는 피로특성을 개선하는 방안으로 비스무스 층 구조 강유전 물질인 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT), SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) 및 Bi₄Ti₃O₁₂ (BIT) 물질에 대한 연구가 활발히 진

행되고 있다.^{5~8)} 이중 BIT는 c-축을 따라 (Bi₂O₂)²⁺ 와 (Bi₂Ti₃O₁₀)²⁻ 의 적층 구조로 이루어져 있으며, b 방향에 대한 자발분극 값 (P_s) 이 45~50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 에 이르는 높은 값 때문에 많은 관심을 가지고 연구되어지는 물질이다.⁹⁾ 그러나 BIT는 높은 leakage current 및 결합에 의한 domain pinning 현상에 의해 잔류분극 (2P_r) 값이 ~15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 낮은 값을 나타내며, 이러한 문제를 해결하기 위한 연구가 수행되어져 왔다. 특히 다양한 금속 산화물의 첨가는 강유전 특성을 향상시킬 수 있는 효과적인 방법 중의 하나로 인식되어, Park 등¹⁰⁾ 은 pulsed laser deposition (PLD) 법에 의해 BIT에 La를 도핑한 Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ (BLT) 막을 제조하여 잔류분극 값이 크고, 피로특성이 나타나지 않는 우수한 박막을 제조하였다고 보고하였으며, 이러한 특성 증가는 Ti-O octahedron layers 근처에 있는 휘발하기 쉬운 Bi 이온을 일부 La 이온으로 치환함으로써 산소 공공에 대체되는 TiO₆ 육면체의 안정화에 기인한 것이라고 주장하였다. 또한 Noguchi 등¹¹⁾ 은 BIT 및 Bi_{4-x/3}Ti_{3-x}V_xO₁₂ (BTV)

† E-mail: pitterclay@hanmir.com

($x=0.003, 0.012, 0.03$ 그리고 0.06) 을 고상반응법으로 소결체를 제조하여 분석한 결과, 적은 량의 바나듐 도핑에 의해 다른 전기적 특성에는 영향을 미치지 않으며 잔류분극 값이 증가하였으며, 이는 Ti^{4+} 를 V^{5+} 로 치환함에 의한 공간전하 보상에 의한 결과로 보고한 바 있다.

본 논문은 세라믹에서는 특성 평가가 이루어져 있으나, 아직 박막으로는 시도된 바가 없는 바나듐이 도핑된 $\text{Bi}_{3.99}\text{Ti}_{2.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_{12}$ (BTV) 박막을 sol-gel법으로 제조하였다. 제조된 박막은 열처리 온도에 따른 미세구조의 변화 및 상생성 정도를 알아보았으며, 바나듐 도핑에 의한 강유전 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

BTV 박막을 비교적 단순한 장치를 이용하고 정확한 화학양론성 조성을 조절할 수 있으며, 상대적으로 낮은 공정 온도가 가능한 장점을 가지고 있는 졸-겔법을 이용하여 제조하였다. 비스무스 및 타이타늄의 출발물질로는 bismuth nitrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)와 titanium iso-propoxide ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)를 사용하였으며, 도핑 물질인 바나듐의 출발물질로는 vanadium oxytripropoxide ($\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)를 사용하였다. 용매로는 2-methoxyethanol (2-MOE)을 사용하였고, 금속 알콕사이드의 안정화를 위한 킬레이팅 에이전트로 acetylacetonone (acac)을 사용하였다. Bismuth nitrate는 열처리 시 비스무스의 휘발을 고려하여 20 mol% 과량 첨가하여 용매인 2-MOE에 40°C에서 2시간 동안 교반하면서 용해하여 비스무스 용액을 제조하였다. 이와는 별도로 glove 박스 내에서 용매인 2-MOE에 킬레이팅 에이전트인 acac를 첨가하여 1시간 교반 후 titanium iso-propoxide 및 vanadium oxytripropoxide를 첨가하여 상온에서 2시간 교반하여 Ti-V double 알콕사이드를 준비하였다. 비스무스 용액에 준비된 Ti-V double 알콕사이드를 천천히 떨어뜨려 0.1 M의 최종 용액을 제조하였다. 제조된 용액은 4일 정도 숙성한 후 박막제조용 졸로 사용하였다.

Fig. 1에는 본 실험의 제조과정을 도표로 나타내었다. 기판은 Pt/Ti/SiO₂/Si를 사용하였으며, 스펀코팅 법으로 박막을 제조하였다. 스펀코팅은 제조된 졸을 기판 위에 떨어뜨린 후 3500 rpm으로 20초간 유지하여 수행하였다. 코팅된 막은 350°C의 hot plate에서 10분간 열처리하여 유기 용매를 증발시켰다. 이 과정을 세 번 수행한 것을 한 층으로 하여 500°C에서 10분간 열처리하였으며 이러한 과정을 세 번 반복하여 박막을 제조하였다. 제조된 박막은 500°C ~ 700°C까지 50°C 간격으로 최종 열처리하여 미세구조 및 전기적 특성을 분석하였다. 전기적 특성을 평가하기 위한 상부전극은 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 의 면적을 가지고 있는 mask를 사용하여 evaporation법으로 금 (Au)을 증착하여 사용하였다. 열처리된 박막의 결정화 특성은 X-ray diffractometer (XRD)를 이용하여 저각 2θ scan을 이용하여 10° ~ 80°까지 분석하였으며, 열처리 온도에 따른 미세구조의 변화 및 박막의 두께는 scanning electron microscope (SEM)으로 관찰하였다. 박막의 강유전 이력곡선

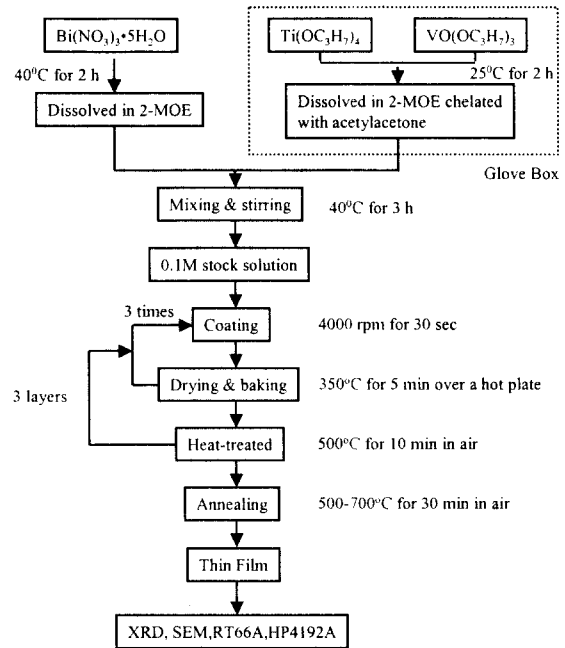


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of BTV thin films.

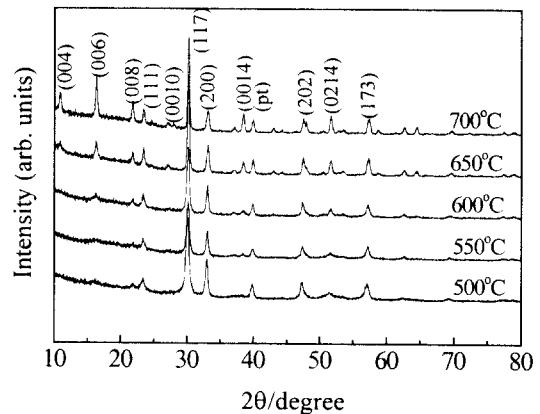


Fig. 2. XRD patterns of BTV thin films, after annealing at different temperatures.

및 피로 특성은 Radiant Technologies사의 RT66A ferroelectric tester를 이용하여 측정하였으며, 상온에서의 유전 특성 (정전용량과 유전손실)은 HP4192A impedance analyzer로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 500°C부터 50°C 간격으로 공기 중에서 30분간 열처리된 BTV 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 중간 열처리 온도와 같은 온도인 500°C에서 열처리된 박막에서 이미 비스무스 층형 페로브스카이트 구조 피크를 관찰할 수 있으나, 600°C까지는 피크의 강도가 약하며, 저각에서는 넓은 피크를 나타내고 있다. 이러한 피크들은 결정화 온도가 650, 700°C로 증가할수록 결정상의 발달로 피크강도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. BTV박막의 회절 피크는 BIT의 회절 피크와 일치하는 것으로 보아 적은 량의

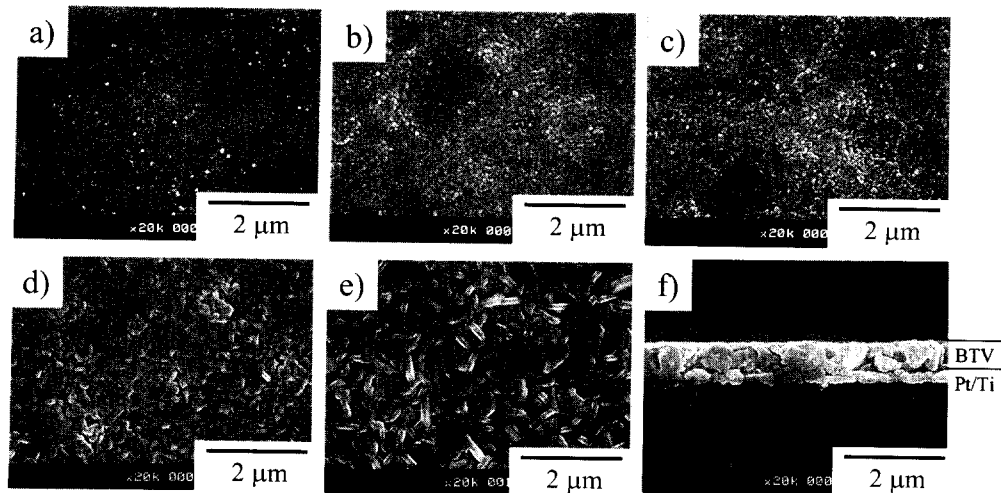


Fig. 3. Surface morphologies of BTV thin films annealed at different temperatures : (a) 500, (b) 550, (c) 600, (d) 650, and (e) 700°C, and (f) cross-sectional micrograph annealed at 700°C.

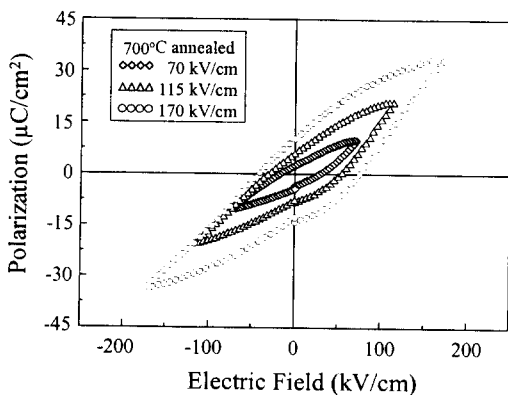


Fig. 4. Ferroelectric hysteresis loops of BTV thin film capacitor annealed at 700°C for 30 min at various maximum applied fields.

바나듐 도핑은 BIT의 층형 페로브스카이트 구조에는 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 그리고 측정 장비의 오차 범위 내에서는 기관으로 사용된 Pt 피크 이외에 제2상과 같은 다른 상은 나타나지 않으며, 층상구조에 의한 c-축 배향과 같은 우선배향성 역시 나타나지 않았다.

Fig. 3에는 500~700°C까지 50°C 간격으로 30분 열처리된 박막의 미세구조 및 단면사진이다. 500°C에서 30분간 열처리된 박막은 아주 작은 구형 입자들이 균일하게 분포하고 있음을 볼 수 있으며, 이러한 작은 입자들은 열처리 온도가 550°C, 600°C로 증가하면서 입자 크기가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 650°C에서 열처리된 경우는 600°C와는 달리 둥근 입자 모양과 함께 긴 막대모양 및 평판상이 공존하는 모양으로 바뀌었음을 볼 수 있다. 그리고 온도를 50°C 증가한 700°C에서는 둥근 입자 모양은 관찰되지 않고, 막대모양과 평판상만이 존재하고 있으며, 크기가 증가한 것을 볼 수 있다. XRD결과에서 무배향성 박막이 형성된 결과와 비교해 볼 때 SEM에서 보여지는 막대모양은 평판상이 세워지며 나타난 결과로 판단된다. 700°C에서 생성

된 평판상의 직경은 약 0.8 μm 이고, 폭은 약 0.14 μm 정도임을 알 수 있다. Fig. 3의 (f)는 700°C에서 열처리된 박막의 단면 사진으로 균일한 박막이 증착 되었음을 알 수 있으며, 측정되어진 박막의 두께는 약 0.7 μm 였다.

XRD 및 SEM 결과로부터 BTV박막의 완전한 결정화는 700°C에서 이루어진 것으로 판단되어 박막의 전기적 특성 평가는 700°C에서 30분간 열처리된 박막에 대해 검토하였다. Fig. 4에는 BTV 박막의 다양한 최대 인가 전계에 따른 강유전 (P-E) 이력곡선의 변화를 보여주고 있다. 인가 전계가 증가함에 따라 잔류분극 (P_r) 및 항전계 (E_c)가 증가하였다. 최대 인가 전계를 170 kV/cm로 한 경우의 잔류분극 ($2P_r$) 및 항전계 ($2E_c$) 값은 각각 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 116 kV/cm로 BIT 박막 ($2P_r = \sim 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)에 비해 높은 값을 나타내었으며, La이 도핑된 BLT 박막 ($2P_r = 24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)과 비슷한 값을 나타내었다. 이력곡선의 비대칭성은 하부전극 (Pt)과 상부전극 (Au)의 차이에서 기인한 결과로 판단된다.

이와 같이 BIT 박막에 비해 바나듐이 도핑된 BTV박막의 $2P_r$ 값의 증가는 이온반경이 Ti^{4+} 이온 (68 pm)에 비해 상대적으로 작은 V^{5+} 이온 (59 pm)으로 치환됨에 의한 rattling space의 증가에 기인한 것으로 생각된다. 일반적으로 페로브스카이트 (ABO_3) 구조에서 산소 육면체 내에 있는 B 자리의 이온 반경이 작아질수록 rattling space가 증가하여 분극율 및 큐리점이 증가하는 것으로 알려져 있다.¹²⁾

Fig. 5(a)에는 700°C에서 열처리된 두께 0.7 μm 인 BTV 박막의 switching cycle에 따른 분극량의 변화를 나타내었으며, 피로특성 평가를 위한 period와 pulse width는 각각 30 μs 와 8.6 μs 로 측정하였다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 BIT 박막에서 나타나는 피로특성이 바나듐이 도핑된 BTV박막에서는 10^9 cycles까지 피로 특성을 나타내지 않았다. Fig. 5(b)는 피로특성을 측정하기 전과 측정 후의 P-E 이력곡선의 변화를 나타내었다. P_s 값이 조금

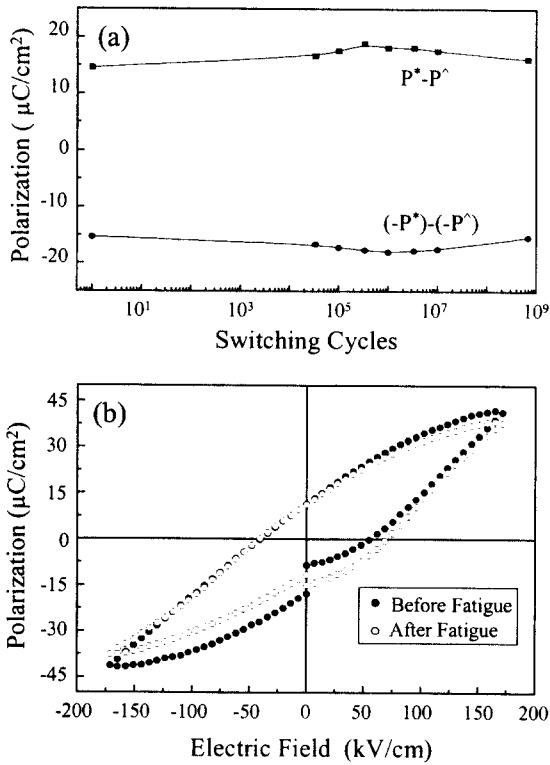


Fig. 5. (a) Fatigue behavior and (b) hysteresis loops before (solid circle) and after (open circle) the test for the BTV thin films at room temperature.

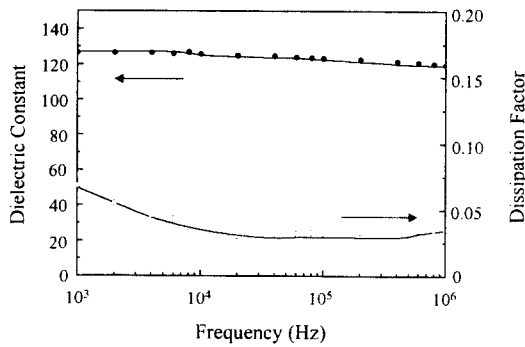
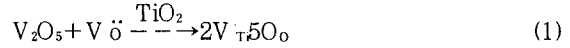


Fig. 6. Frequency dependence of relative dielectric constant and dissipation factor of BTV thin film capacitor annealed at 700°C for 30 min.

감소한 것을 제외하고는 거의 같은 이력곡선을 보여주고 있다.

이상과 같은 강유전 특성의 개선은 rattling space 증가 효과 외에 Ti⁴⁺를 V⁵⁺로 치환함에 의한 전하보상 효과에 기인한 것으로 판단된다. 강유전체의 피로 특성은 (1) 강유전체 내부의 결함 (2) 분역 움직임, 혹은 (3) 전극과 강유전체 계면 부근의 결함 등에 의해 야기되는 것으로 알려져 있다.^{13,14} BIT를 열처리하는 경우 Bi₂O₃의 휘발에 의해 Bi 공공 [V Bi] 이 생성되게 되며, Bi 공공은 전기적 중성을 유지하기 위해 산소 공공 [V]을 생성하게 된다. 이러한 산소 공공은 SBT의 경우에는 (Bi₂O₂)²⁺ 층에만 존재하는 것과는 달리, BIT에서는 (Bi₂O₂)²⁺ 및 (Bi₂Ti₃O₁₀)²⁻ 모두에

존재하는 것으로 보고되어져 있다.¹⁵ 강유전 물질에서 산소 공공은 전극 부근 혹은 분역 경계로 이동하여 쌓이므로써, 전기적 특성을 떨어지게 한다.^{16,17} BIT에 V⁵⁺를 도핑하는 경우 이온 원자가나 이온반경을 고려할 때 (Bi₂Ti₃O₁₀)²⁻에 있는 Ti⁴⁺를 치환하게 된다. 바나듐 산화물 (V₂O₅)는 타이타늄 산화물 (TiO₂)에 비해 양이온에 대한 산소 원자수가 많기 때문에 다음과 같은 결합 반응에 의해 [V]를 감소시키게 된다.



여기서 V_{Ti}는 V⁵⁺가 Ti 자리를 차지하는 것이고, O₀는 산소 자리를 치환하는 것이다. 따라서 바나듐이 도핑된 BTV막에서의 강유전 특성의 개선은 낮아진 산소 공공에 기인한 것으로 판단된다.

Fig. 6은 상온에서 1 kHz~1 MHz까지의 주파수 변화에 따른 유전상수 및 유전손실 값을 측정 한 결과이다. 측정 주파수 범위 내에서의 유전상수 값은 약 130 정도에서 약간 감소하였으며, 유전손실 값은 1 kHz~10 kHz까지는 감소하는 경향을 나타내었으며, 10 kHz 이상에서는 0.03 정도의 일정한 낮은 유전 손실 값을 유지하였다.

4. 결 론

Bi_{3.99}Ti_{2.97}V_{0.03}O₁₂ (BTV) 박막을 졸-겔법을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si기판 위에 증착하였다. XRD의 측정오차 범위 내에서는 단일상의 층형 페로브스카이트 구조를 가진 무배향성 박막을 얻을 수 있었다. 700°C에서 열처리된 BTV 박막은 판상형을 나타내었으며, 박막의 두께는 약 0.7 μm 이었다. BTV 박막의 강유전 특성 측정 결과 잔류분극 (2P_r) 및 항전계 (2E_c) 값은 각각 25 μC/cm² 및 116 kV/cm였으며, 10⁹ 주기동안에서는 피로특성이 나타나지 않는 우수한 막을 얻을 수 있었다. 상온에서 측정된 BTV 박막의 유전상수 및 유전 손실은 10 kHz에서 각각 130 및 0.03이었다.

감사의 글

본 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 대학부설 중점 연구소지원 (KRF-2000-005-Y00070)에 의하여 수행된 것이며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. M.J. Forbess, S. Seraji, Y. Wu, C.P. Nguyen and G.Z. Cao, Appl. Phys. Lett., **76**, 2934 (2000).
2. T. Mihara, H. Watanabe and C.A. Paz de Araujo, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 4168 (1993).
3. H.M. Kuiker, P.D. Cuchiaro and L.D. McMillan, Jpn. J. Appl. Phys., **68**, 5787 (1990).
4. H. Watanabe and T. Mihara, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **34**, 5240 (1995).

5. H.N. Al-Shareef, D. Dimos, T.J. Boyel, W.L. Warren and B.A. Tuttle, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 690 (1995).
6. T.J. Boyle, C.D. Buchheit, M.A. Rodriguez, H.N. Al-Shareef, B.A. Hernandez, B. Scott and J.W. Ziller, *J. Mater. Res.*, **11**, 2274 (1996).
7. H. Gu, C. Dong, P. Chen, D. Bao, A. Kuang and X. Li, *J. Crystal Growth*, **186**, 403 (1998).
8. X. Du and I. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 3253 (1998).
9. S.E. Cummins and L.E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **39**, 2268 (1968).
10. B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, and W. Jo, *Nature (London)*, **401**, 682 (1999).
11. Y. Noguchi, M. Miyayama, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1903 (2001).
12. Y. Wu and G. Cao, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 267 (2000).
13. W.L. Warren, B.A. Tuttle, and D. Dimos, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1426 (1995).
14. D. Dimos, H.N. Al-Shareef, W.L. Warren, and B.A. Tuttle, *J. Appl. Phys.*, **80**, 1682 (1996).
15. B.H. Park, S.J. Hyun, S.D. Bu and T.W. Noh, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1907 (1999).
16. T. Friessnegg, S. Aggarwal, R. Ramesh, B. Nielsen, E.H. Poindexter and D.J. Keeble, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 127 (2000).
17. R. Waser, T. Baiatu, and K.H. Hardtl, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1645 (1990).