

## Eu 첨가에 따른 PZT 박막의 유전 특성

손영훈, 김경태, 김창일, 장의구, 이병기\*  
중앙대학교, 인천기능대학\*

### Dielectric properties of Eu-doped PZT thin films

Young-Hoon Son, Kyoung-Tae Kim, Chang-Il Kim, Eui-Goo Chang, Byoung-Ki Lee\*  
Chung-Ang university, Incheon polytechnic college\*

#### Abstract

Eu-doped lead zirconium titanate ( $Pb_{1.1}(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ) thin films on the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates prepared by a metalorganic decomposition (MOD) method. The effect on the structural and electrical properties of the films measured according to Eu content. Eu-doping altered significantly the dielectric and ferroelectric properties. The remanent polarization and coercive field decreased with increasing the concentration of Eu content. The dielectric constant and dielectric loss of the film decreased with increasing Eu contents. The 3 mol% of Eu-doped PZT thin film showed large remanent polarization and the fatigue characteristic of the film did not change up to 10<sup>9</sup> switching cycles.

**Key Words** : ferroelectrics, PZT thin film, dielectric properties, MOD, fatigue

#### 1. 서 론

최근 전자부품이 소형화되고 저전력화가 요구됨에 따라 비휘발성 메모리에 대한 관심이 급증하고 있다. 그중에서도 강유전체를 전하축적 물질로 사용한 기억소자는 크기와 소비전력이 작고 구동속도가 빠르며 비파괴 판독이 가능한 장점을 지니고 있어 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

PZT ( $Pb(Zr,Ti)O_3$ ) 박막은 큰 잔류분극 값을 갖고 있으며, 큐리온도가 일반적인 동작온도에 대해 충분히 높은 특성을 가지고 있어 비휘발성 메모리의 전하축적 물질로서 각광을 받고 있다. 그러나 반복되는 분극 반전에 따른 피로현상이 문제점으로 제시되고 있다.<sup>1)</sup> PZT 박막은 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물로서, 박막 제조시 Pb의 휘발에 의해 생성되는 공간전하가 분극반전을 방해하는 것으로 알려져 있다.<sup>2), 3)</sup>

본 연구에서는 rare earth인 Europium을 PZT에 첨가하여 그에 따른 박막의 이력곡선, 유전율, 유전손실 등의 유전특성을 측정하고 피로현상의 변화를 관찰하였다.

박막은 장치 의존성이 낮고 저온 공정이 가능하며 화학량론적 제어가 용이한 MOD법을 이용하여 제조하였다. Eu의 양을 0에서 10 mol%까지 변화시키면서 제조한 용액을 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 위에 spin-coating한 후, 450 °C에서 건조시킨 다음 650 °C에서 소결하였다. X선 회절 (XRD) 분석과 주사전자현미경 (SEM)을 통해 박막의 결정구조와 미세구조를 관찰하였으며 백금 상부 전극을 증착하여 전기적 특성을 조사하였다.

#### 2. 실험

PZT 박막이 증착되기 위한 기판으로는 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si를 사용하였다. PZT 용액을 제조하기 위한 출발 원료로는 Lead(II) acetate trihydrate ( $[CH_3CO_2]_2Pb \cdot 3H_2O$ ), Titanium(IV) isopropoxide ( $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ ), Zirconium(IV) propoxide ( $Zr[OCH_2CH_2CH_3]_4$ ), Europium(III) acetate hydrate를 사용하였다. 각각의 시료들을 전자저울을 사용하여 조성비에 따라 평량한 후 일련의 제조공정을 통하여 몰농도가 0.33 M인 용액을 제조하였다. 먼저 Lead

(II) acetate trihydrate와 Europium(III) acetate hydrate를 Acetic Acid에 용해시킨 후 DI water를 첨가하였다. 이 때, 소결시 Pb가 휘발하는 것을 보상하기 위하여 Lead(II) acetate trihydrate를 10 mol% 과잉 첨가하였다. Zirconium(IV) propoxide와 Titanium(IV) isopropoxide의 용매로는 2-Methoxyethanol을 사용하였으며 이 두 용액을 각각 교반한 후 혼합한 용액을 다시 일정시간 교반하여 최종적으로 용액을 완성하였다.

제조된 PZT 용액을 spin coater를 이용하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 4000 rpm으로 30초 동안 증착시키고 400 °C에서 10분간 건조시키는 과정을 수회 반복한 후 650 °C에서 1시간 동안 소결하여 최종적으로 두께가 약 100 nm인 박막을 얻을 수 있었다.

Eu의 첨가에 의한 박막의 결정학적 특성 변화를 조사하기 위하여 XRD 분석을 하였으며, 박막의 단면 및 표면 형상을 SEM으로 촬영하여 미세구조의 변화를 관찰하였다. 박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 DC sputtering으로 백금 상부 전극을 증착하였으며 잔류분극과 항전계를 비롯한 강유전 특성은 Precision workstation (Radiant Technologies, USA)을 사용하여 측정하였다. 유전율과 유전손실의 측정에는 HP4192 impedance analyzer를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 증착된 PZT 박막의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 모든 시편에서 pyrochlore상이 거의 소멸된 페로브스카이트상을 나타내었으며 전체적으로 큰 변화는 없었다. 다만 Eu의 첨가량이 증가함에 따라 C축 배향성이 다소 감소하였으며 peak이 이동하는 현상이 나타났다.<sup>4)</sup>

그림 2와 그림 3은 Eu가 3 mol% 첨가된 PZT 박막의 단면 및 표면을 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다. PZT 박막의 두께는 약 100 nm이며 Pt 전극과 뚜렷한 경계를 이루고 있는 것이 관찰되었다. 또한 표면 사진을 통해 결정이 균일하고 조밀하게 성장된 것이 확인되었다.

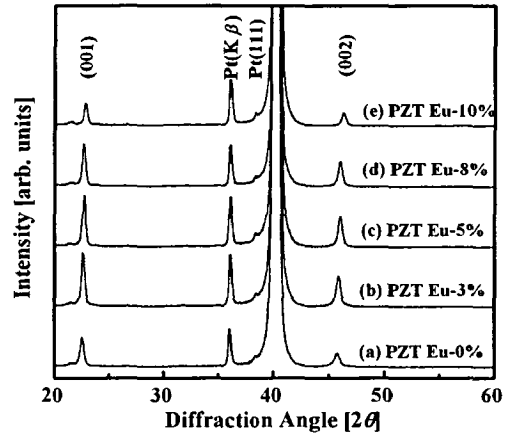


그림 1. Eu 첨가량에 따른 PZT 박막의 X선 회절 패턴



그림 2. 3 mol%의 Eu이 첨가된 PZT 박막의 SEM 단면 사진

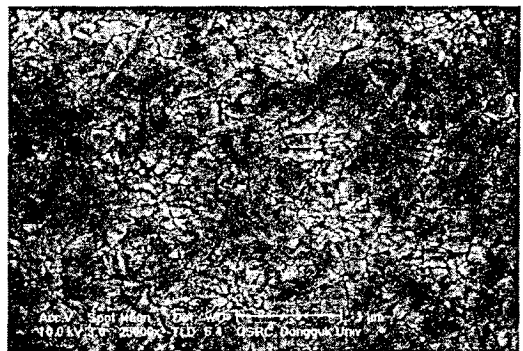


그림 3. 3 mol%의 Eu이 첨가된 PZT 박막의 SEM 표면 사진

그림 4는 Eu 첨가량에 따른 각각의 시편들의 P-E 이력곡선을 비교하여 나타내고 있으며 그림 5는 잔류분극 및 항전계를 나타내고 있다. Eu 첨가량이 증가함에 따라 잔류분극과 항전계가 감소하였으며 첨가량이 5 mol% 이상이 되면 이력곡선이 급격히 slim화 되면서 강유전성이 사라지는 현상이 나타났다.

Eu 함량이 증가함에 따라 잔류분극 및 항전계가 감소하는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. PZT의 페로브스카이트 구조에서 A-site의  $Pb^{2+}$ 가  $Eu^{3+}$ 에 의해 치환되는 경우, 전기적 중성을 유지하기 위해 2개의  $Eu^{3+}$ 당 하나의 Pb 공격자가 형성된다. 따라서 Eu의 첨가율이 증가할수록 공격자가 증가하게 되고 원자들의 이동이 용이해지므로 작은 전계에 의해서도 쉽게 domain 운동이 일어나는 것으로 사료된다.<sup>5)</sup>

3 mol%의 Eu가 첨가된 PZT 박막 커패시터의 잔

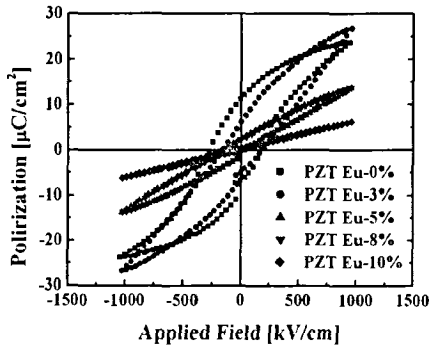


그림 4. Eu 첨가량에 따른 PZT 박막의 이력곡선

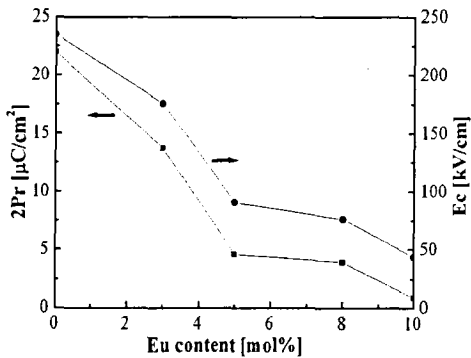


그림 5. Eu 첨가량에 따른 PZT 박막의 잔류분극과 항전계

류분극(2Pr)과 항전계( $E_c$ )는 각각  $13.71 [\mu C/cm^2]$ 과  $175.5 [kV/cm]$ 이었다.

그림 6은 PZT 박막 커패시터의 유전상수와 유전손실을 나타내고 있다. Eu 첨가량이 증가할수록 유전상수와 유전손실은 감소하였으며, 유전손실은 모든 시료에서 4 mol% 이하의 양호한 특성을 나타내고 있다. 3 mol%의 Eu가 첨가된 PZT 박막 커패시터의 유전상수와 유전손실은 각각 167.26과 0.029이었다.

undoped PZT와 Eu를 3 mol% 첨가한 PZT 박막에 각각 100 kHz 7 V의 펄스파를 가하여 피로도를 조사한 결과를 그림 7에 나타내었다. Undoped PZT 박막 커패시터는 약  $10^6$ 회의 분극반전 이후 급격한 피로 현상을 나타내기 시작했으나, 3 mol%의 Eu가 첨가된 PZT 커패시터는  $10^9$ 회까지

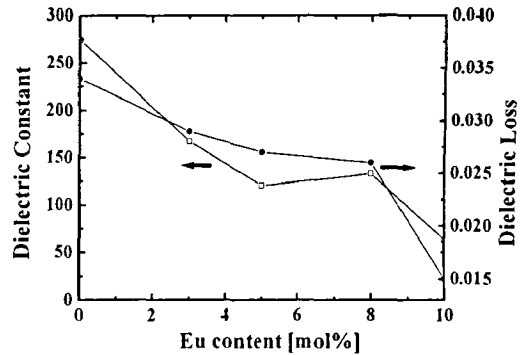


그림 6. Eu 첨가량에 따른 PZT 박막의 유전상수와 유전손실

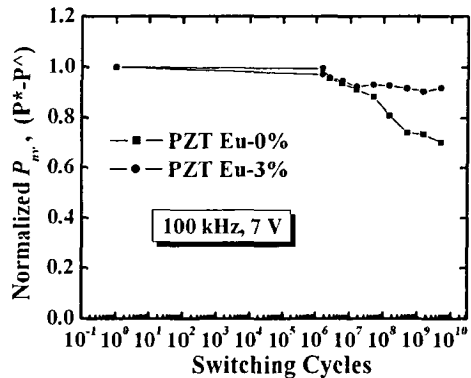


그림 7. Eu 첨가에 따른 PZT 박막의 피로특성

분극 반전을 하는 동안 undoped PZT 커패시터에 비해 분극 피로도가 현저히 감소하였다. Undoped PZT 박막은  $10^9$ 회의 분극반전 이후 초기값의 30%의 잔류분극량이 감소하였으며 3 mol%의 Eu를 첨가한 PZT 박막은 9%의 잔류분극량이 감소하는 특성을 나타내었다.

#### 4. 결 론

MOD법에 의해 제조된 Eu-doped PZT 박막은  $Pb^{2+}$ 가 이온 반경이 작은  $Eu^{3+}$ 로 치환되면서 격자 상수의 변화와 공격자의 생성 및 공간전하의 발생 억제 등으로 인하여 undoped PZT 박막과는 다른 전기적 특성을 나타내었다.

Eu의 첨가량이 증가함에 따라 잔류분극과 항전계 및 유전상수는 감소한 반면 피로현상이 개선되는 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  $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$  thin-film capacitors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 5281, 1994.
- [2] 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., 21, p. 1371, 2001.
- [3] T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. Paz de Araujo, "Polarization fatigue characteristics of sol-gel ferroelectric  $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$  thin-film capacitors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 3996, 1994.
- [4] 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, p. 1875, 1999.
- [5] F. P. Wang, Y. J. Yu, Z. H. Jiang, and L. C. Zhao, "Synthesis of  $Pb_{1-x}Eu_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  nanopowders by a modified sol-gel process using zirconium oxynitrate source", Mater. Chem. Phys., 77, p. 10, 2002.