

## Pulsed laser deposition 방법으로 증착된 $(\text{Bi,Ce})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 강유전 특성

오영남, 성낙진, 윤순길\*, 전민구\*, 우성일\*, 김창수\*\*  
충남대학교, 초미세화학공정시스템 연구센터\*, 한국 표준과학 연구원\*\*

### Characteristic of ferroelectric properties of $(\text{Bi,Ce})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films deposited by pulsed laser deposition

Young-Nam Oh, Nak-Jin Seong, Soon-Gil Yoon\*, Min-Gu Jeon\*, Seong-Ihl Woo\* and Chang-Soo Kim\*\*  
Chungnam Nat'l. Univ., KOSEF\* and KRISS\*\*

#### Abstract

Bismuth layered structure, Cerium-substituted  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $(\text{Bi,Ce})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) thin films were prepared on the  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates by the pulsed laser deposition method. We investigated the Ce-substituted effect on the grain orientation and ferroelectric properties.  $\text{Ce}^{3+}$  ion substitution for  $\text{Bi}^{3+}$  ion in perovskite layers of BTO decreased the degree of c-axis orientation and increased the remanent polarization (2Pr). The structure and morphology of the films were characterized using X-ray diffraction and atomic force microscopy. The  $(\text{Bi,Ce})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BCT) thin films, which were annealed  $700^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$  for 10min and 30min, showed a perovskite phase and dense microstructure. As the thickness of the BCT film was decreased that the ferroelectric properties of the BCT thin films were good.

**Key Words :**  $(\text{Bi,Ce})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , ferroelectric, FeRAM, Pulsed laser deposition.

#### 1. 서 론

강유전체들은 최근 많은 부분에서 연구가 많이 진행되고 있다. 이들의 응용방향은 강유전체가 갖는 가장 큰 특성인 비휘발성 때문에 ferroelectric random excess memories (FeRAMs)이나 ferroelectric field effect transistor (FeFET) 등에 많이 적용되고 있다<sup>1</sup>.

FeRAM 소자로 활용되는 강유전체 박막은 잔류분극(Pr) 값이 크고 항 전기장(Ec)이나 유전상수, 누설전류밀도는 작으며 피로현상이 없고 낮은 공정온도를 갖는 것이 요구된다<sup>2</sup>.

이들 강유전체들은 대표적으로  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT),  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT)<sup>3</sup> 그리고  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BTO) 등에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다. 이중, PZT의 경우 큰 remanent polarization(2Pr)값을 갖으며 공정온도가 낮으나, 백금을 전극으로 하여 실제 device를 만들 경우 심각한 피로현상을 보

이고 있다<sup>4</sup>. 이 현상은 강유전체 내부의 결함에 의한 공간 전하나 구역 벽의 운동, 전극-강유전체 경계면 부근의 결함들에 기인한다고 알려져 있다. 이들 피로문제를 개선하기 위한 방법으로 백금 전극 대신에  $\text{IrO}_2$ 나  $\text{RuO}_2$  혹은  $\text{PbRuO}_3$ 와 같은 산화물 전극을 사용하는 방법이 있다<sup>4</sup>. 하지만 이런 산화물 전극의 경우 순수 금속보다 가공하기가 어려운 문제가 있다. 이런 PZT의 단점을 극복하기 위해 만들어진 재료가 SBT이다.

SBT의 경우 Pb가 없기에 환경오염 방지 차원에서 유리하다. SBT는 Bi layer( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup> 사이에 두 개의 Ta-O 팔면체 층이 끼워져 있는 Bi-layered Perovskite 구조로 되어있으며, SBT의 fatigue free 현상은 이 Bi 층의 역할 때문이라 알려져 있다<sup>5</sup>. 하지만 SBT 박막은 2Pr값(=4~16 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )이 작고 공정온도가 높다는 단점이 있다.

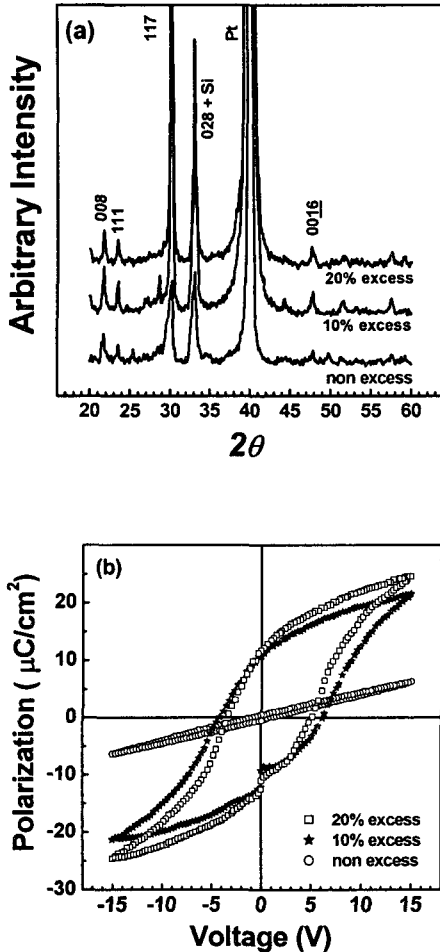


그림 1. (a)X-ray diffraction and (b)p-e hysteresis loops of 200nm-BCT thin films with various composition deposited at 400°C and annealed at 800°C, 30min.

또다른 강유전체인 BTO의 경우 PZT의 대체물질로 큰 관심을 모으고 있다. 이는 BTO결정이 매우 큰 자발 분극 값( $P_s$ )를 갖기 때문인데 BTO 결정의 a-축 방향의 자발 분극 값은 약 45~50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 SBT의 3배 정도이다. 이 BTO는 SBT와 같은 Bi-layered Perovskite 구조로 되어 있지만 BTO 박막의 경우 SBT 박막과는 달리 피로 현상이 크게 나타날 뿐만 아니라 2Pr 값도 작은 단점이 있다<sup>6</sup>.

본 실험에서는 BTO의  $\text{Bi}^{3+}$  이온에  $\text{Ce}^{3+}$  이온을 치환시킨  $(\text{Bi,Ce})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BCT) 박막을 pulsed laser deposition 방법을 사용해 증착시켜 보았다. 증착된 박막은 물리적인 또는 전기적인 특성을 분석해 강유전물질로써의 특징을 확인하여 보았다.

## 2. 실험

BCT 박막은 pulsed laser deposition 방법을 사용해 증착하였다. 실험에 사용된 target은 직접 제조하여 사용했는데,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  그리고  $\text{TiO}_2$  분말을 합성한후 800°C에서 세시간 동안 하소하였고 1150°C에서 5시간동안 소결하여 제조하였다.

target의 조성은  $(\text{Bi}_{3.25}\text{Ce}_{0.75})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 인 target과 여기에 Bi의 양이 10%와 20% 과잉 첨가된  $(\text{Bi}_{3.575}\text{Ce}_{0.74})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  와  $(\text{Bi}_{3.9}\text{Ce}_{0.75})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  인 target을 제조하여 사용했다. 사용된 기판은 Pt(100nm)/ $\text{TiO}_2$ /(10nm)/ $\text{SiO}_2$ /Si 기판을 사용하였으며, 300°C에서 600°C 까지 증착온도를 변화시켜 가면서 증착하였다. 증착압력은 0.1 torr를 유지하였고, laser의 에너지의 밀도는 2.5J/cm<sup>2</sup>로 유지하였다. 또한 박막의 두께를 200nm에서 50nm까지 변화시켜 실험을 진행하였다. 박막은 700°C, 800°C에서 10분 그리고 30분간 열처리를 하였다.

전기적인 특성을 측정하기 위해 Pt 전극을 lift-off lithography 방식으로 DC sputtering 방식을 사용해 만들었고 전극 size를 100×100 $\mu\text{m}^2$ 으로 하였다.

BCT 박막의 결정구조는 x-ray diffraction (XRD; Rigaku, D/MAXRC, Japan)으로 관찰하였다. BCT 박막의 표면 거칠기와 미세구조를 알아보기 위해 atomic force microscopy(AFM)으로 분석하였다. 박막의 강유전 이력곡선과 피로특성 등은 강유전성 시험기 (Radient technologies RT66A)를 사용해 측정하였다

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1의 (a)는 다양한 조성에서 열처리된 200nm의 두께를 갖는 BCT 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 증착온도는 400°C, 열처리 조건은 800°C에서 30분간 진행하였다. 과잉 첨가된 Bi의 양이 증가함에 따라 박막의 결정성이 향상됨을 알 수가 있었다. Bi의 양이 증가함에 따라 커지는

(117)방향의 세기는 Figure 1의 (b)에서 p-e curves를 그려본 결과 박막의 강유전특성에 많은 영향을 미치는 것을 확인할 수가 있었다. Bi가 과잉 첨가되지 않은 BCT 박막의 경우 강유전 특성이 발견되지 않았으며 Bi의 양이 증가할 수록 강유전 특성이 향상되는 것을 확인할 수가 있었는데, Bi가 20% 과잉 첨가된 BCT박막의 강유전 특성이 가장 좋은 것으로 확인되었다.

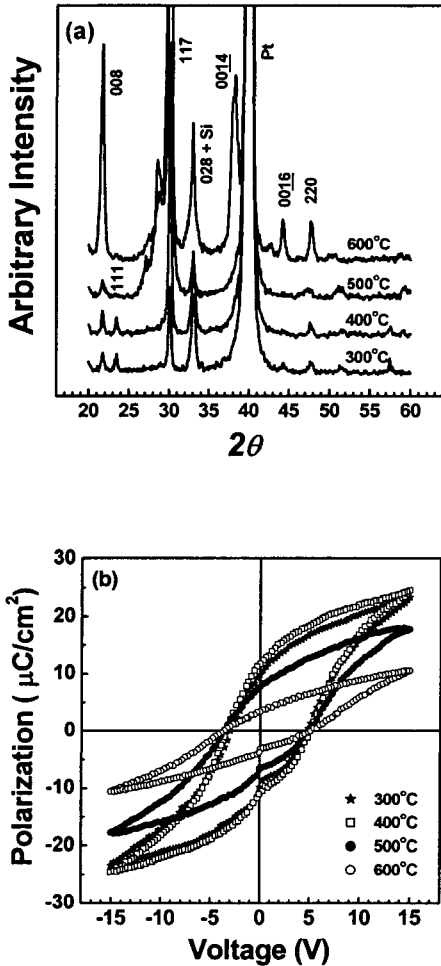


그림 2. (a)X-ray diffraction and (b)p-e hysteresis loops of Bi 20% excess 200nm-BCT thin films with various deposition temperature annealed at 800°C, 30min.

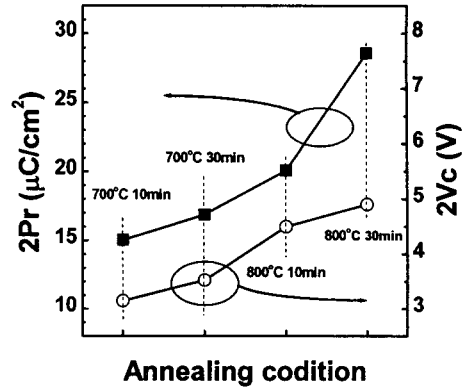


그림 3. 2Pr and 2Vc value of Bi 20% excess 100nm-BCT thin films with various anneal condition.

Figure 2의 (a)는 여러 가지 증착온도에 따르는 800°C에서 30분간 열처리한 Bi가 20% 과잉첨가된 BCT 박막의 XRD 패턴을 나타내는 것이다. 300°C와 400°C에서 BCT박막은 (117)방향으로 성장하는 것을 확인할 수가 있었다. 하지만 증착온도가 500°C 이상으로 증가하는 경우 28.5°에서 이차상이 형성됨을 확인할 수가 있었다. 이것은 flurite 상으로 예상되고 있다. XRD 패턴의 이러한 현상은 p-e curve를 그려본 결과 이차상이 박막의 강유전 특성에 많은 영향을 미치는 것을 확인할 수가 있었다. 400°C에서 가장 높은 Pr값을 구할 수 있었으며 증착온도가 올라갈 수록 Pr 값이 낮아지는 경향을 보였다.

Figure 3은 400°C에서 증착된 Bi가 20%과잉 첨가된 BCT박막의 열처리 조건의 변화에 따르는 2Pr값과 2Vc값의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 조건은 700°C와 800°C에서 10분, 30분간 열처리를 하였는데, 열처리 온도가 증가할 수록, 열처리 시간이 증가할 수록 2Pr 값이 증가하는 것을 확인할 수가 있었다. 하지만 2Vc값도 증가하였다.

Figure 4는 400°C에서 증착된 Bi가 20%과잉 첨가된 BCT박막의 두께에 따른 2Pr 값과 2Vc 값의 변화를 나타낸 그림이다. 두께의 감소에 따라 lamenant polarization의 변화는 없었으며, 두께가 감소함에 따라 2Vc 값 또한 감소하는 것을 확인할 수가 있었다.

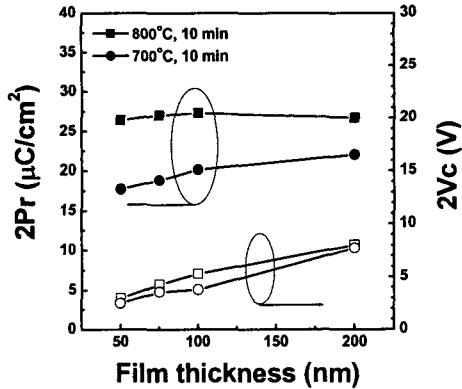


그림 4. 2Pr and 2Vc value of Bi 20% excess BCT thin films with various film thickness annealed at 700°C, 10min and 800°C 10min.

Figure 5는 1MHz, 5V에서  $5 \times 10^{10}$ 번 읽기/쓰기를 반복한 400°C에서 증착된 Bi가 20%과잉 첨가된 50nm의 두께를 갖는 BCT 박막의 피로특성 측정 결과 이다. 박막은 800°C에서 10분간 열처리를 하였다. 초기 lamenent polarization(2Pr)값은  $28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  이 나왔으며, 측정 후 분극 값은 초기 값에 대해 90%의 값을 나타내었다.

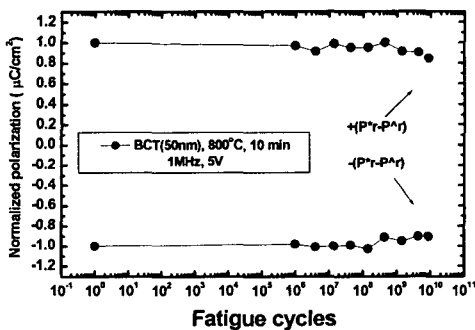


그림 5. Fatigue behaviors of Bi 20% excess 50nm-BCT thin films annealed at 800°C, 10min.

#### 4. 결론

$(\text{Bi,Ce})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  박막을 pulsed laser deposition 방법을 사용해 증착하였다. Bi의 양에 따른 BCT 박

막의 결정성과 강유전 특성은 Bi의 양이 증가할 수록 우수한 특성을 나타냈으며, Bi가 20% 과잉 첨가된 BCT 박막이 높은 결정화도와 좋은 강유전 특성을 보였다. 그리고 두께가 50nm에서도 5V에서 2Pr값이 약  $28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이 나왔으며 우수한 피로 특성을 보이고 있다. 하지만 작동전압이 다른 강유전 물질에 비해 높게 나오고 있는데 이점에 대해선 좀더 많은 연구가 진행되어야 할 것이다.

#### 감사의 글

This work was supported by Center for Ultramicrochemical Process Systems.

#### 참고 문헌

- [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] E. C. Subbarao, J. Chem. Phys., **34**, 695 (1961)
- [4] C. A. Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott, Nature, **374**, 627 (1995)
- [5] H. N. Al-shareff *et al.*, Appl. Phys. Lett., **68**(5), 690 (1996)
- [6] P. C. Joshi and S. B. Krupanidhi, Appl. Phys. Lett., **62**(16), 5517 (1992)