

Sol-gel법으로 제조된 Tb-doped PZT(60/40) 박막의 강유전 특성

손영훈, 김경태, 김창일
중앙대학교

Ferroelectric properties of sol-gel derived Tb-doped PZT thin films

Young-Hoon Son, Kyoung-Tae Kim, Chang-Il Kim
Chung-Ang university

Abstract

Tb-doped lead zirconate titanate($Pb_{1.1}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$; PZT) thin films on Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) substrates prepared by a sol-gel method. Films have a Zr/Ti ratio of 60:40 and perovskite phase structure. The effect on the structural and electrical properties of films measured according to Tb content. Dielectric and ferroelectric properties of PZT thin films were altered significantly by Tb-doping. The PZT thin film with higher dielectric constant and improved leakage current characteristic was obtained by adding 0.3 mol% Tb. At 100 kHz, the dielectric constant and the dielectric loss of the 0.3 mol% Tb-doped PZT thin film were 1611 and 0.24, respectively. The remanent polarization(2Pr) of the 0.3 mol% Tb-doped PZT thin film was 61.4 $\mu C/cm^2$ and the coercive field was 61.9 kV/cm. Tb-doped PZT thin films showed improved fatigue characteristics comparing to the undoped PZT thin film.

Key Words : ferroelectrics, PZT thin film, dielectric properties, sol-gel, fatigue

1. 서론

최근 PZT($Pb(Zr,Ti)O_3$) 박막의 강유전체 메모리 (FeRAM) 응용에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다[1-3]. PZT 박막은 강유전 특성이 뛰어나고 박막 제조가 용이하여 FeRAM의 유전 물질로서 각광을 받고 있다. 그러나 분극 반전에 따른 피로 현상과 큰 누설전류 특성 등이 문제점으로 제시되고 있다. 분극 피로란 분극 반전을 반복할 경우 잔류분극이 감소하는 현상을 말하며, 강유전체 메모리의 응용에 있어 쓰기와 읽기의 횟수를 제한하는 요인이 된다. 피로 현상은 전극 계면에서의 산소 공격자에 의한 공간 전하 축적 및 charged defect center에 의한 domain pinning 때문에 일어나는 것으로 알려져 있다[2].

PZT는 첨가 이온(La, Nd, Nb 등)의 첨가를 통해 그 특성을 변화시킬 수 있는 장점이 있다. PZT에 도너(donor)를 첨가할 경우 PbO의 증발에 의해 형성되는 산소 공격자가 감소하고 Pb 공격자에 의해 발생한 정공(hole)이 보상됨으로써 전기적 특성이

향상되는 것으로 알려져 있다[3, 4]. PZT에 란탄족 물질을 첨가할 경우 이온 반경이 비슷한 A-site의 Pb^{2+} 를 치환하여 도너로 작용하게 된다. 본 연구에서는 PZT에 Tb를 첨가하여 박막의 유전 특성과 피로 현상의 변화를 관찰하였다.

PZT 박막은 다양한 물리 화학적 방법에 의해 증착이 가능하나, 본 실험에서는 화학량론적 제어와 불순물의 고용이 용이한 sol-gel법으로 Tb-doped 박막을 제조하여 그의 구조 및 전기적 특성을 관찰하고 비휘발성 메모리 소자로의 응용 가능성을 연구하고자 한다.

2. 실험

Lead(II) acetate trihydrate ($[(CH_3CO_2)_2Pb \cdot 3H_2O]$), zirconium(IV) propoxide ($Zr[OCH_2CH_2CH_3]_4$), titanium(IV) isopropoxide ($Ti[OC(CH_3)_2]_4$), terbium(III) acetate hydrate를 출발원료로 사용하여 몰농도가 0.33 M인 용액을 제조하였다. 먼저 lead acetate와 terbium acetate를

2-methoxyethanol에 용해시킨 후 110°C에서 refluxing 하였으며, 소결시 Pb가 휘발하기 쉬운 것을 보상하기 위하여 lead acetate를 10 mol% 과잉 첨가하였다. zirconium propoxide와 titanium isopropoxide를 2-methoxyethanol에 용해시켜 앞의 용액과 혼합한 다음 일정시간 refluxing하여 stock solution을 완성하였다.

Tb의 첨가량을 0에서 3 mol%까지 변화시켜가며 제조한 각각의 PZT 용액을 spin coater를 이용하여 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 4000 rpm으로 30초 동안 증착시키고 hot plate에서 400°C로 10분간 건조시키는 과정을 수회 반복하였다. PZT가 증착된 시료를 전기로(furnace)에서 650°C로 1시간 동안 열처리하여 최종적으로 두께가 약 250 nm인 박막을 얻을 수 있었다.

XRD(X-ray diffraction) 분석을 통해 Tb 첨가에 의한 박막의 결정학적 특성 변화를 조사하였으며, AFM(atomic force microscopy)을 이용하여 표면의 미세구조 변화를 관찰하였다. 박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 DC 스퍼터링으로 지름이 400 μm인 원형의 백금 상부 전극을 증착하였다. 박막의 강유전 특성과 피로 특성은 Precision Workstation(Radiant technologies)을 사용하여 측정하였으며, 유전율과 유전손실의 측정에는 Impedance analyzer(HP4192A, Hewlett-Packard)를 사용하였다. 박막의 누설 전류 특성은 semiconductor parameter analyzer(4156C, Agilent technologies)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착된 Tb-doped PZT 박막의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 모든 시편에서 페로브스카이트상의 다결정 구조가 나타나고 있다. 비정질 상태의 PZT는 일반적인 어닐링 과정에서 중간 생성물인 산소가 결핍된 A₂B₂O_{7-x}의 pyrochlore 상을 형성하며, 불순물의 첨가에 따라 증가하는 것으로 알려져 있다[3]. 그러나 본 XRD 패턴에서는 모든 시료에서 이러한 pyrochlore 상을 관찰할 수 없었다. Pyrochlore상은 centrosymmetric 구조이므로 비휘발성 메모리 응용에 필요한 강유전 특성을 지니고 있지 않다[5, 6].

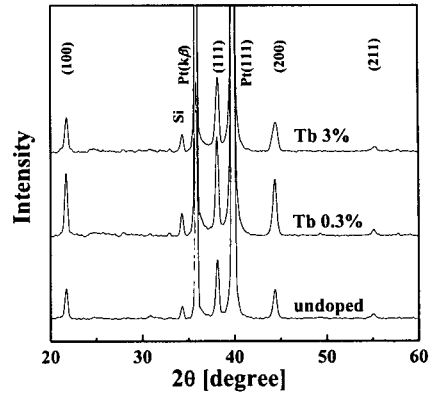


그림 1. Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 XRD 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of PZT thin films as a function of Tb content.

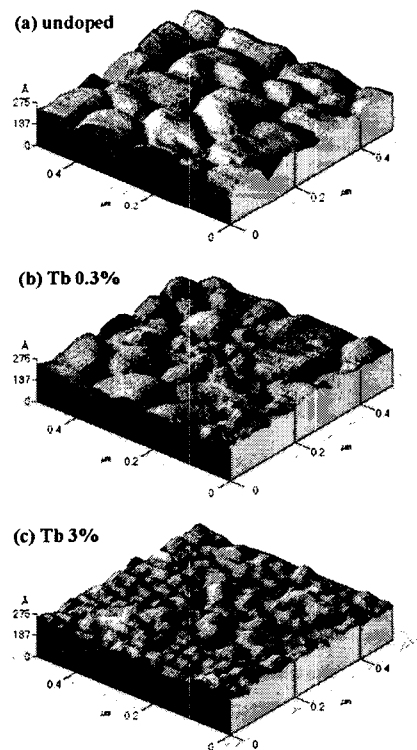


그림 2. Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 AFM 표면 이미지.

Fig. 2. Atomic force micrographs for different concentration of Tb in PZT thin films.

그림 2는 Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 AFM 표면 형상 변화를 나타내고 있다. 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막은 평균 결정립이 약 200 nm인 균일한 구조를 나타내고 있다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막은 결정립의 크기가 다소 작아지고 불균일해졌으며, 3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막은 매우 미세한 결정립들로만 이루어져 있다. Tb 이온으로 치환된 PZT 입자들에 의해 결정립 경계면이 둘러싸이고 결정립의 성장이 억제된 것으로 판단된다. PZT에 도너를 첨가할 경우 미세 결정립의 형성이 용이해지면서 결정립의 크기가 작아지며, 유전상수가 감소하는 것으로 알려져 있다[7].

그림 3은 Tb-doped PZT 박막의 C-V 곡선을 나타내고 있다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막은 불순물이 첨가되지 않은 PZT에 비해 높은 정전용량을 보이고 있다. 그러나 3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막 커패시터는 완만하고 낮은 곡선을 나타내고 있다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막 커패시터에서는 높은 원자의 Tb 이온이 A-site를 치환하면서 단위 분극 값이 증가한 것으로 판단된다. 그러나 Tb의 첨가량이 증가함에 따라 AFM 이미지에서 보이듯이 결정립의 크기가 작아지면서 정전용량이 오히려 감소한 것으로 판단된다.

그림 4는 Tb 첨가에 따른 P-E 이력곡선의 변화를 비교하여 나타내고 있다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막은 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막에 비해 높은 잔류분극 값을 보이고 있다. 반면에 3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막에서는 분극 값이 오히려 감소하였다. 이것은 과도한 불순물 첨가에 의해 상유전상이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다.

그림 5는 Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 누설 전류 특성을 나타내고 있다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막은 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막에 비해 낮은 누설 전류 특성을 나타냈다. 이는 Pb 휘발에 의한 정공을 억제하여 PZT 내부의 다수 캐리어 수가 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. 반면에 3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막 커패시터에서는 누설 전류가 오히려 증가하였다. 이것은 결정립의 크기가 작아져 결정립 경계면이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다.

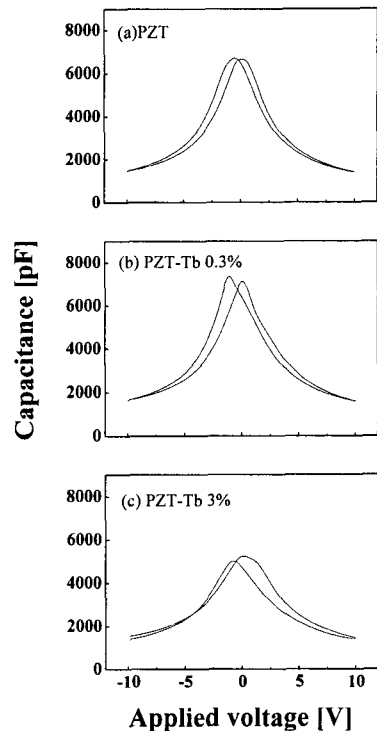


그림 3. Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 C-V 곡선.

Fig. 3. C-V curves of PZT thin films as a function of Tb content.

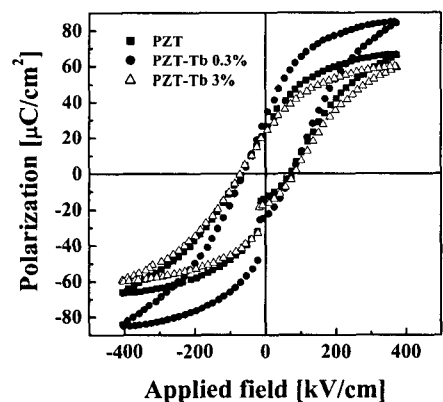


그림 4. Tb 첨가량에 따른 PZT 박막의 P-E 이력곡선.

Fig. 4. Polarization-electric field hysteresis loops of PZT thin films as a function of Tb content.

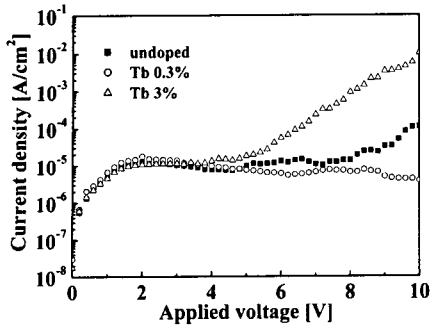


그림 5. Tb 첨가에 따른 PZT 박막의 누설 전류 특성.

Fig. 5. Leakage currents of PZT thin films as a function of Tb content.

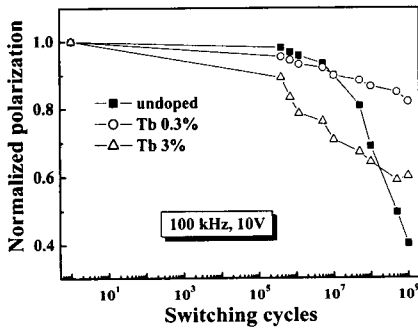


그림 6. Tb 첨가에 따른 PZT 박막의 피로 특성.

Fig. 6. Fatigue characteristics of PZT thin films as a function of Tb content.

그림 6은 Tb 첨가에 의한 PZT 박막의 피로 특성 변화를 나타내고 있다. 각각의 박막에 100 kHz, 10V의 양극성 펄스파를 10^9 회 동안 가하여 잔류 분극의 변화를 관찰하였다. 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막 커패시터는 약 10^6 회의 분극반전 이후 급격한 피로 현상을 나타내기 시작했으나, Tb를 첨가한 PZT 커패시터는 10^9 회까지 분극 반전을 하는 동안 불순물을 첨가하지 않은 PZT 커패시터에 비해 분극 피로도가 현저히 감소하였다. 불순물이 첨가되지 않은 PZT 박막은 10^9 회의 분극 반전 이후 초기값의 60 %의 잔류 분극이 감소하였으나 0.3 mol%의 Tb를 첨가한 PZT 박막은 18 %의 잔류 분극만이 감소하는 우수한 특성을 나타내었다.

4. 결론

PZT 박막에 첨가된 Tb은 박막 내부에서 발생한 공간 전하를 보상함과 동시에 산소 공극자의 발생을 억제하여 박막의 전기적 특성에 변화를 일으켰다. 0.3 mol%의 Tb가 첨가된 PZT 박막 커패시터의 잔류 분극(2P_r)과, 항전계는 각각 $61.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 과 $69 \text{ kV}/\text{cm}$ 이었으며, 분극 피로도 실험에서 10^9 회의 분극반전 이후 초기값의 18%의 잔류 분극만이 감소하는 우수한 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 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ thin-film capacitors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 5281, 1994.
- [2] S. B. Desu, "Minimization of fatigue in ferroelectric films", phys. stat. sol., Vol. (a) 151, p. 467, 1995.
- [3] S. B. Majumder, B. Roy, and R. S. Katiyar, "Effect of neodymium (Nd) doping on the dielectric and ferroelectric characteristics of sol-gel derived lead zirconate titanate (53/47) thin films", J. Appl. Phys., Vol. 90, No. 6, p. 2975, 2001.
- [4] Y. Xu, "Ferroelectric materials and their applications", North-Holland, New York, p. 135, 1991.
- [5] J. Lee, and S. Joo, "Self-limiting behavior of the grain growth in lead zirconate titanate thin films", J. Appl. Phys., Vol. 92, No. 5, p. 2658, 2002.
- [6] G. S. Park, and I. S. Chung, "Characterization of secondary phases in lead zirconate titanate film surface deposited with excess lead content", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, No. 3A, p. 1519, 2002.
- [7] Q. Zou, H. Ruda, B. G. Yacobi, M. Farrell, "Microstructural characterization of donor-doped lead zirconate titanate films prepared by sol-gel processing", Thin Solid Films, Vol. 402, p. 65, 2002.