

Sm 첨가에 따른 PZT 박막의 유전 특성

손영훈*, 김경태*, 김창일*, 이병기**

중앙대학교*, 인천기능대학**

Ferroelectric properties of Sm-doped PZT thin films

Young-Hoon Son*, Kyoung-Tae Kim*, Chang-Il Kim*, Byoung-Ki Lee**

Chung-Ang university*, Incheon polytechnic college**

Abstract

Sm-doped lead zirconate titanate($Pb_{1.1}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$; PZT) thin films on the Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) substrates prepared by a sol-gel method. The effect on structural and electrical properties of PZT thin films measured according to the Sm content. Sm-doping altered significantly dielectric and ferroelectric properties. The remanent polarization and the coercive field decreased with the increasing Sm content. The dielectric constant and the dielectric loss of PZT thin films decreased with the increasing Sm content. At 100 kHz, the dielectric constant and the dielectric loss of the 0.3 mol% of Sm-doped PZT thin film were 1200 and 0.12 respectively. The remanent polarization (2Pr) of the 0.3 mol% of Sm-doped PZT thin film was 52.13 $\mu C/cm^2$ and the coercive field was 94.01 kV/cm. The 0.3 mol% of Sm-doped PZT thin film showed an improved fatigue characteristic comparing to the undoped PZT thin film.

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

1. 서론

강유전체를 전하축적 물질로 사용한 비휘발성 메모리는 소비전력이 작고 구동속도가 빠르며 비파괴 판독이 가능한 장점을 지니고 있어 최근 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[1].

PZT($Pb(Zr,Ti)O_3$) 박막이 비휘발성 메모리에 응용하려면 큰 잔류분극과 낮은 항전계, 낮은 누설전류 특성을 지니고 있어야 한다. 또한 분극 반전에 따른 피로현상이 개선되어야만 한다. 일반적으로 PZT 박막은 박막 제조 시 PbO의 휘발에 의해 생성되는 공간전하와 산소 공격자(vacancy)가 분극반전을 방해하여 피로 특성이 나타나는 것으로 알려져 있으며 이러한 현상을 해결하기 위해 많은 연구가 이루어져 왔다[2].

PZT에 도너(donor)를 첨가할 경우 PbO의 증발에 의해 형성되는 산소 공격자가 감소하며 Pb 공격자

에 의해 발생한 정공(hole)이 보상됨으로써 전기적 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 PZT에 lanthanide를 첨가할 경우 이온 반경이 비슷한 A-site의 Pb^{2+} 를 치환하여 도너로 작용하게 된다.[3, 4] 본 연구에서는 PZT에 Sm을 첨가하여 박막의 유전특성과 피로현상의 변화를 관찰하였다.

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

2. 실험

Lead(II) acetate trihydrate ($[CH_3COO]_2Pb \cdot 3H_2O$), zirconium(IV) propoxide ($Zr[OCH_2CH_2CH_3]_4$),

titanium(IV) isopropoxide ($Ti[OC H(CH_3)_2]_4$), samarium(III) acetate hydrate를 출발원료로 사용하여 몰농도가 0.33 M인 용액을 제조하였다. 먼저 lead acetate와 samarium acetate를 2-methoxyethanol에 용해시킨 후 110°C에서 refluxing하였으며, 소결시 Pb가 휘발하기 쉬운 것을 보상하기 위하여 lead acetate를 10 mol% 과잉 첨가하였다. zirconium propoxide와 titanium isopropoxide를 2-methoxyethanol에 용해시켜 앞의 용액과 혼합한 다음 일정 시간 refluxing하여 stock solution을 완성하였다.

Sm의 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 15분간 건조시키는 과정을 수회 반복하였다. PZT가 증착된 시료를 전기로(furnace)에서 650°C로 1시간 동안 열처리하여 최종적으로 두께가 약 200 nm인 박막을 얻을 수 있었다.

XRD(X-ray diffraction) 분석을 통해 Sm의 첨가에 의한 박막의 결정학적 특성 변화를 조사하였으며, 박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 DC 스퍼터링으로 지름이 400 μm인 원형의 백금 상부 전극을 증착하였다. 박막의 강유전 특성은 Precision workstation(Radiant technologies)을 사용하여 측정하였으며, 유전율과 유전손실의 측정에는 Multi-frequency LCR meter(HP4274A, Hewlett-Packard)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착된 Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 모든 시편이 페로브스카이트상이 나타나는 다결정성을 보이고 있으며, Sm의 첨가량이 증가함에 따라 회절 피크의 감소가 나타나고 있다. 그러나 상대적인 크기는 미약한 감소를 나타내고 있다. 비정질 상태의 PZT는 일반적인 어닐링 과정에서 중간 생성물인 산소가 결핍된 A₂B₂O_{7-x}의 pyrochlore 상을 형성하게 되는데, 모든 시료에서 이러한 이차상은 관찰되지 않았다[5]. 따라서, Sm 이온의 첨가가 페로브스카이트 구조에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

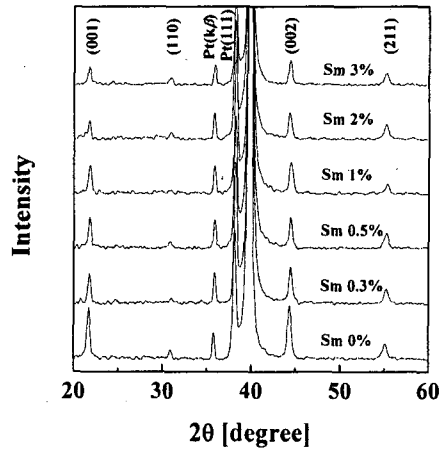


그림 1. Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 XRD 패턴.

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

그림 2는 10kHz에서 측정된 Sm 첨가량에 따른 PZT 박막 커패시터의 유전상수와 유전손실을 나타내고 있다. Sm 첨가량이 증가할수록 유전상수와 유전손실은 감소하였으며, 유전손실은 모든 시료에서 2% 이하의 양호한 특성을 나타내고 있다. 0.3 mol%의 Sm이 첨가된 PZT 박막 커패시터의 유전상수와 유전손실은 각각 1200과 0.12이었다.

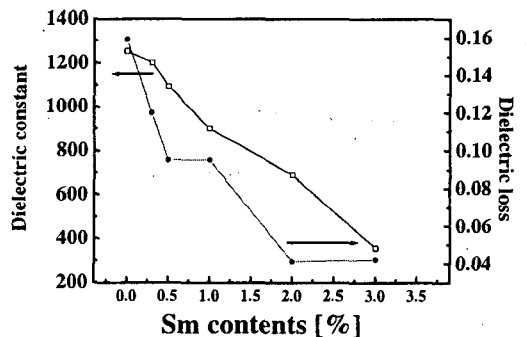


그림 2. 10 kHz에서 측정된 Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 유전상수 및 유전손실.

Fig. 2. Dielectric constant and loss of PZT thin films as a function of Sm content measured at 10 kHz

그림 3은 Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 유전상수 및 유전손실을 100 Hz에서 100 kHz까지의 주파수를 인가하며 측정한 결과이다. 유전체에 교류전계를 인가한 경우 전계가 작용하는 시간이 이완시간보다 충분히 길 때 분극은 포화상태가 되지만, 전계가 작용하는 시간이 짧아져 이완시간에 가까워지면 분극은 일어나기 어렵게 된다. 따라서 교류전계의 주파수를 점차 증가시켜 가면 유전체의 분극 및 유전상수가 감소하는 유전분산(dielectric dispersion) 특성이 발생한다.

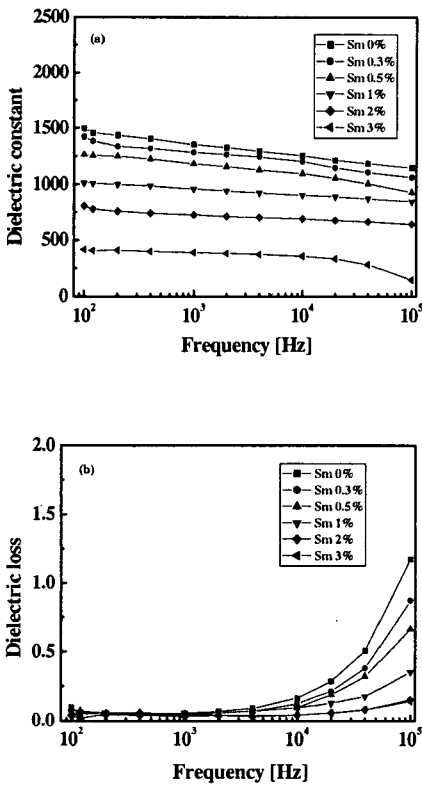


그림 3. Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 (a)유전상수 및 (b)유전손실.

Fig. 3. (a) Dielectric constant and (b) loss of PZT thin films as a function of Sm content at various frequency.

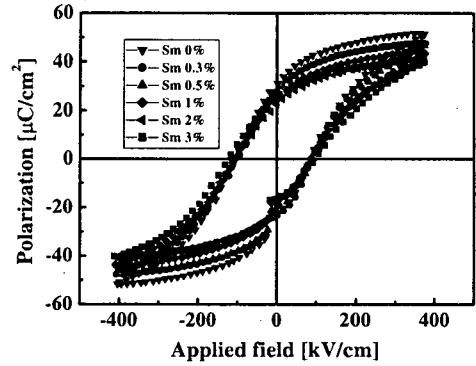


그림 4. Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 이력곡선.
Fig. 4. Polarization-electric field hysteresis loops of PZT thin films as a function of Sm content.

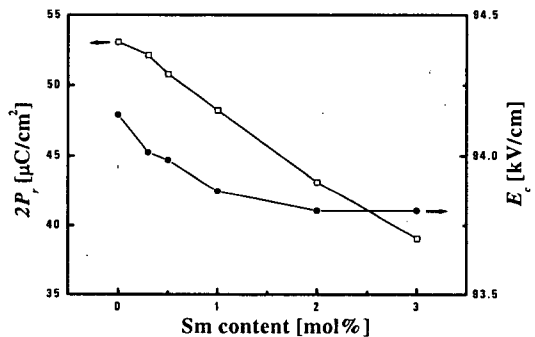


그림 5. Sm 첨가량에 따른 PZT 박막의 잔류분극과 항전계.
Fig. 5. Remanent polarizations and coercive fields of PZT thin films as a function of Sm content.

그림 4는 Sm 첨가량에 따른 각각의 시편들의 P-E 이력곡선을 비교하여 나타내고 있으며 그림 5는 잔류분극 및 항전계를 나타내고 있다. Sm 첨가량이 증가함에 따라 잔류분극과 항전계가 감소하였으며 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다. PZT의 페로브스카이트 구조에서 A-site의 Pb²⁺가 Sm³⁺에 의해 치환되는 경우, 전기적 중성을 유지하기 위해 2개의 Sm³⁺당 하나의 Pb 공격자가 형성된다. 따라서 Sm의 첨가율이 증가할수록 공격자가 증가하게

되고 원자들의 이동이 용이해지므로 작은 전계에 의해서도 쉽게 domain 운동이 일어나는 것으로 사료된다.[6]

0.3 mol%의 Sm가 첨가된 PZT 박막 커패시터의 잔류분극(2Pr)과 항전계(Ec)는 각각 52.13 [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]과 94.01 [kV/cm]이었다.

Undoped PZT와 Sm첨가량에 따른 PZT 박막에 각각 100 kHz 10 V의 펄스파를 가하여 피로도를 조사한 결과를 그림 6에 나타내었다. Undoped PZT 박막 커패시터는 약 10^6 회의 분극반전 이후 급격한 피로 현상을 나타내기 시작했으나, 0.3 mol%의 Sm이 첨가된 PZT 커패시터는 10^9 회까지 분극반전을 하는 동안 undoped PZT 커패시터에 비해 분극 피로도가 현저히 감소하였다. Undoped PZT 박막은 10^6 회의 분극반전 이후 초기값의 60 %의 잔류분극량이 감소하였으며 0.3 mol%의 Sm를 첨가한 PZT 박막은 4 %의 잔류분극량이 감소하는 특성을 나타내었다.

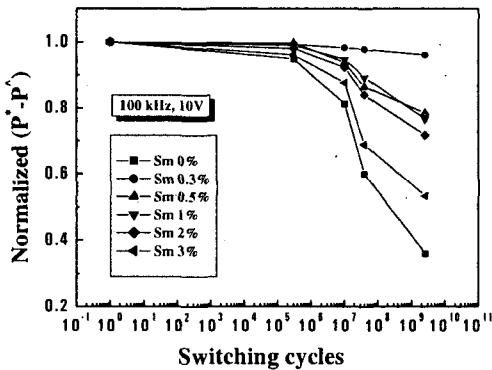


그림 6. Sm 첨가에 따른 PZT 박막의 피로특성.
 Fig. 6. Fatigue characteristics of PZT thin films as a function of Sm content.

4. 결론

PZT 박막에 첨가된 Sm은 박막 내부에서 발생한 공간전하를 보상함과 동시에 산소 공격자의 발생을 억제하여 박막의 전기적 특성에 변화를 일으켰다. 0.3 mol%의 Sm이 첨가된 PZT 박막 커패시터의 잔류 분극과, 항전계는 각각 52.13 [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]과 94.01 [kV/cm]이었으며, 10 kHz에서 측정된 유전상수와 유전 손실은 각각 1122와 0.12이었다. 또한

분극 피로도 실험에서 10^9 회의 분극반전 이후 초기값의 4%의 잔류 분극량이 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 Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ thin-film capacitors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 5281, 1994.
- [2] T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. Paz de Araujo, "Polarization fatigue characteristics of sol-gel ferroelectric Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ thin-film capacitors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 3996, 1994.
- [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] 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] 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.
- [6] Y. Xu, "Ferroelectric materials and their applications", North-Holland, New York, p. 135, 1991.