Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 33, No. 10 pp. 1101~1108, 1996.

솔-젤법으로 제조한 PZT 박막의 Nb첨가에 따른 유전 및 전기적 특성

김창욱 · 김병호
고려대학교 재료공학과
(1996년 6월 25일 접수)

Dielectric and Electric Properties of Nb Doped PZT Thin Films by Sol-Gel Technique

Chang Wook Kim and Byong Ho Kim
Dept. of Mater. Sci. and Eng., Korea Univ.
(Received June 25, 1996)

요 약

솔-젤법으로 Pt/Ti/SiO_2/Si 기판에 Nb가 도핑된 PZT박막을 제조하였다. 박막의 제조시 열처리 방법은 급속 열처리법을 사용하였으며 중간열처리와 최종 열처리를 3회 반복함으로써 1800 Å 두께의 박막을 제조할 수 있었다. Nb의 도핑분율이 증가함에 따라 누설전류는 Nb도핑 전보다 약 2 order 정도 낮아졌으나 파이로클로로상의 생성과 Nb의 domain pinning 현상으로 인해 유전특성은 저하되었다. Nb의 도핑시 급속 열처리법에 의한 최종 열처리 온도를 680℃에서 740℃로 높여 파이로클로로상의 형성을 억제하여 유전특성을 향상시켰다. Nb가 3% 도핑되고 과잉 Pb를 5% 첨가하여 제조한 PZT 박막의 정전밀도는 24.04 fF/μm², 유전 손실은 0.13, 스위칭 분극값은 15.84 μC/cm², 그리고 항전계는 32.7 kV/cm의 값을 각각 보였다. 1.5 V의 인가전압에서의 누설 전류밀도는 1.47×10^{-7} A/cm²의 낮은 값을 보였다.

ABSTRACT

Nb-doped PZT thin films have been fabricated on Pt/Ti/SiO_2/Si substrate using Sol-Gel technique. A fast annealing method (three times of intermediate and final annealing) was used for the preparation of multi-coated 1800 Å thick Nb-doped PZT thin films. As Nb doping percent was increased, leakage current was lowered approximately 2 order but dielectric properties were degraded due to the appearance of pyrochlore phase and domain pinning. Furthermore, the increase of the final annealing temperature up to 740℃ lowered the pyrochlore phase content, resulting in enhancing the dielectric properties of the Nb doped films. The 3%-Nb doped PZT thin film with 5% excess Pb showed a capacitance density of 24.04 fF/μm², a dielectric loss of 0.13, a switchable polarization of 15.84 μC/cm² and a coercive field of 32.7 kV/cm, respectively. The leakage current density of the film was as low as 1.47×10^{-7} A/cm² at the applied voltage of 1.5 V.

***Key words*: Sol-Gel process, Ferroelectric, PZT thin film, Nb doping, Leakage current**

1. 서 론

최근 강유전성 재료는 박막으로 제작이 가능해짐에 따라 메모리용 소자[1,2]로 각광받고 있다. 이러한 강유전성 재료는 높은 유전 상수를 가지므로 DRAM용 소자로 사용이 가능하고, 자발분극에 의한 스위칭 특성[3]을 가지므로 비휘발성 메모리 소자인 FRAM[2,4]에도 응용이 가능하다. FRAM의 경우 강유전성 박막은 우수한 피로특성[5]을 가져야 하며 imprint 현상이 없어야 하고, 장시간 분극상태가 안정하여야 한다[6]. 또한 DRAM의 응용분야에 있어서 높은 누설전류는 저장된 메모리의 손실과 짧은 refreshing, 전력손실 등을 의미하므로 가능한한 누설전류를 낮추는 것이 필요하다[7,8]. 이를 위해서 전도메카니즘을 이해하고 누설전류 전도를 조절할 것이 요구되며, 그 원인으로는 charge carrier의 종류와 이동도, 격자결함, 불순물[9,10], 입계 그리고 전극과의 계면효과[11,12]와의 관계 등이 연구되고 있으며, 이러한 강유전체의 신뢰도에 관련된 문제점들은 그 내부에 있는 공간전하(space charge)의 역할과 밀접한 관련이 있다고 알려져 있다[13].

강유전성 재료인 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$(이하 PZT)는 메모리용 소자로 응용이 유망하며, 본 연구에서는 우수한 유전특성을 나타내는 Zr : Ti의 몰비가 52 : 48인 상경계 부근의 조성인 PZT 박막에 donor 첨가물을 첨가하여 전기적 특성을 향상시킴과 동시에 좋은 유전특성을 유지하고자 하였다. 따라서, B-site 첨가물인 Nb을 첨가한 PZT 박막을 솔-젤법으로 제조하여 열처리시 PbO의 휘발에 의한 Pb 공공과 전이금속 이온 등의 acceptor 불순물을 전기적으로 보상하여 전기전도에 기여하는 인자를 줄여 누설전류 특성을 향상시키고 또한 그 전도 메카니즘을 규명하고자 하였다.

$Pt/Ti/SiO_2/Si$ 기판위에 딥-코팅법으로 3회 멀티코팅한 1800 Å 두께의 PZT박막을 제조하였다. 상부전극으로 Au를 진공증착하고 parallel capacitor를 구성하여 0~5% Nb의 첨가에 따른 유전 및 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. Nb이 도핑된 코팅용 PZT 솔 및 박막의 제조

본 연구에서 제조한 Nb이 도핑된 PZT 솔은 Kim[11-16]등이 보고한 방법에 의해 제조하였다. 즉, Lead acetate trihydrate는 질량비로 5% 과잉 첨가하였으며 촉매로는 암모니아수 0.03몰을 첨가하였다. B-site 첨가물인 Nb은 Pb 공공을 보상한다는 가정 하에 $Pb_{(1-x/2)}Nb_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}O_3$[7]의 공식에 따라 x=0~0.05인 Nb이 도핑된 0.3M PZT솔을 합성하였다. 백금이 하부전극으로 1500 Å 코팅되어 있는 Pt/Ti(1000 Å)/SiO_2(1100 Å)/Si(Test용, Silicon Quest International Inc., USA) 기판을 사용하여 5 cm/min의 인상속도로 딥-코팅하여 3회의 멀티코팅으로 약 1800 Å 두께의 박막을 형성하였으며, 생성된 파이로클로로상은 유전특성을 저하한다고 알려져 있으므로 파이로클로로상의 형성을 억제하기 위해 파이로클로로상이 형성되는 저온의 온도영역을 빠르게 지나침으로써 파이로클로로상의 형성을 억제하고 페로프스카이트상의 핵생성을 촉진하여 저온에서 단일 페로프스카이트상을 형성하는데 효과적[17]인 급속 열처리법을 사용하였고, 유기물의 탈리를 위한 중간 열처리는 370℃에서 10분, 680~740℃에서 10분간 최종 열처리를 각각 3회씩 반복하여 Nb이 도핑된 PZT박막을 형성하였다.

2.2. 분석 및 유전·전기적 특성평가

열처리 온도 및 시간에 따른 박막의 상전이 거동 및 열처리 조건을 최적화하기 위해 박막의 XRD(CuKα, 30 kV, 30 mA, Philips, PW 1710) 분석을 하였고, 박막의 단면 및 표면 morphology를 관찰하기 위하여 SEM (JEOL JXA-8600SX) 및 AFM 분석을 하였다. 또한 제조한 Nb이 도핑된 PZT박막의 성분 및 박막 두께에 따른 조성의 분포를 확인하기 위해 AES(PERKIN-ELMER, PHI 4300 SAM System) 분석을 하였다.

하부전극으로 Pt가 1500 Å의 두께로 코팅되어 있는 Pt/Ti Silicon Wafer 기판을 사용하여 약 1800 Å 두께의 Nb이 도핑된 PZT 박막을 제조한 후, 상부전극은 진공증착법으로 Au를 직경 1 mm로 증착하여 Au/Nb doped PZT/Pt의 캐패시터를 제조하였다. 박막의 정전밀도 및 유전손실값은 HP4263A LCR meter를 사용하여 0.1~100 kHz의 주파수 범위, $V_{(rms)}$는 1 V에서 측정하였다. Modified Sawyer-Tower circuit[18]과 Scopemeter(FLUKE 105)을 이용하여 60 Hz, ±3 V의 인가전압하에서 이력특성을 측정하였다 또한 HP4339A High Resistance meter를 사용하여 0.1~40 V의 범위에서 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결 과

3.1. Nb 첨가에 따른 박막의 상전이 거동 및 미세구조

Fig. 1은 급속열처리법으로 680℃에서 제조한 PZT 박막의 Nb 도핑과 최종 열처리 온도에 따른 XRD분석 결과이다. 제조된 PZT박막은 다결정의 페로프스카이트

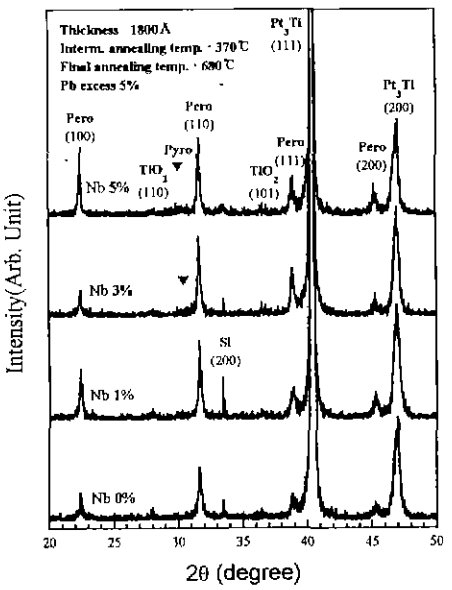

Fig. 1. XRD patterns of PZT thin films annealed at 680℃ according to Nb doping percent.

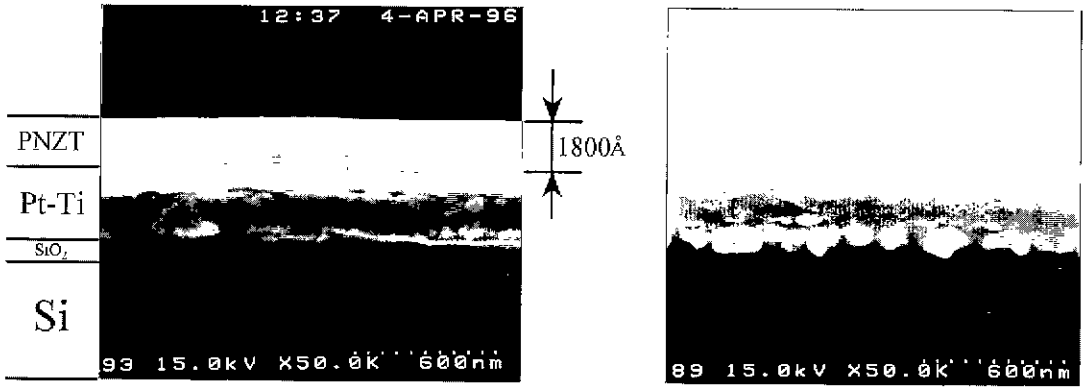

Fig. 2. SEM micrographs of Nb 3% doped PZT thin film annealed at 680℃; (a) cross section and (b) tilted surface morphology.

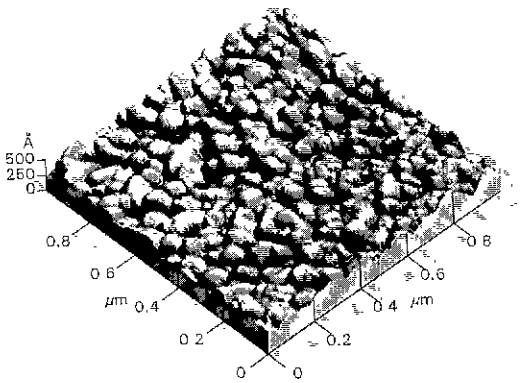

Fig. 3. AFM surface image of Nb 3% doped PZT thin film annealed at 680℃ with average roughness of 23 Å.
(Peak to Valley: 115 Å, Mean Height: 103 Å, Rms rough: 28 Å, Ave rough: 23 Å)

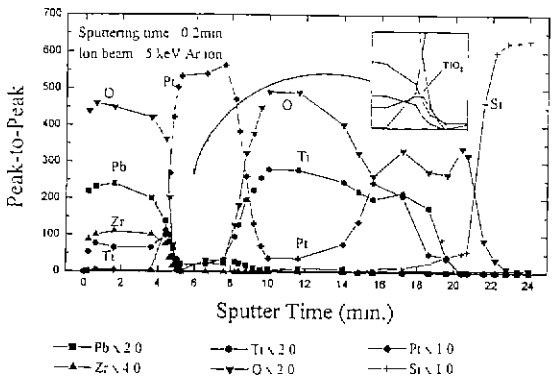

Fig. 4. Auger electron spectroscopy sputter-depth profiles of Nb 3% doped PZT thin film annealed at 680℃.

구조를 가지며, 열처리 과정중에 전극으로 사용했던 Pt/Ti전극의 하부 Ti가 산화하여 TiO_2로 존재하고 또한 Pt와 Ti가 interdiffusion 되어 Pt_3Ti가 생성되었다[10]. Nb이 3% 이상 도핑된 PZT박막에서 파이로클로로싱이 관찰되었다. Fig. 2와 Fig. 3은 Nb이 3% 도핑된 PZT박막의 미세구조 관찰결과 및 AFM 분석결과이다. 제조된 박막은 grain size가 약 0.1 μm 정도이고, 23 Å의 average roughness를 갖는 smooth한 surface morphology를 가지며 이차상의 생성은 관찰되지 않았다. 또한 박막의 단면관찰로 하부전극으로 사용된 Pt의 Ti층으로의 interdiffusion을 관찰할 수 있었다. Fig. 4에서의 PZT 박막의 조성분포와 전극과의 계면상태를 확인하기 위한 AES depth profile 분석결과, Nb은 Zr과 AES spectrum 피크가 겹치고 소량이 첨가되어 AES분석으로는 관찰되지 않았다. 제조된 PZT 박막은 균일한 조성분포를 가지며 PZT와 Pt전극의 계면에서 Ti의 함량이 증가되는 것으로 보아 Pt전극 하부의 Ti가 상부로 확산하여 TiO_2를 생성하고 Pt전극 하부에도 산소의 확산으로 인하여 Fig. 1의 XRD결과에서 확인된 TiO_2로 존재하며 또한 Pt의 interdiffusion에 의해 Pt_3Ti도 존재한다고 생각된다.

3.2. 최종 열처리 온도에 따른 상전이 거동 및 박막의 유전특성

Fig. 5는 PZT 박막의 Nb 도핑에 따른 정전밀도와 유전손실의 주파수 특성에 대한 결과로 Nb 0~5% 첨가시 유전율은 1 kHz에서 724~249 정도의 값을 나타내었고, 주파수가 증가하면 유전손실이 증가하면서 정전밀도는 감소하는 일반적인 경향을 보인다[20]. PZT박막 제조시 PbO의 휘발로 인한 산소공공을 donor인 Nb의 첨가로 보상하여 산소공공에 의한 internal bias field를 줄여

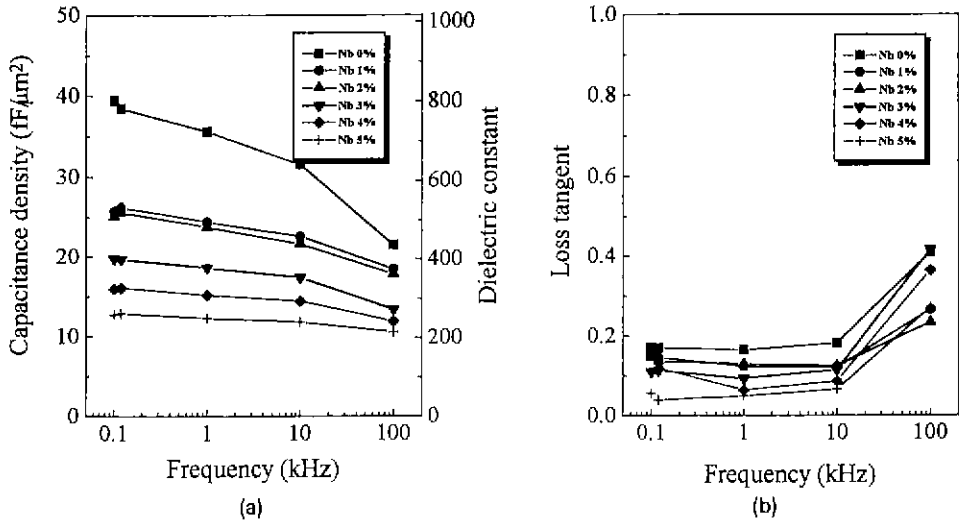

Fig. 5. Frequency dependences according to Nb doping percent; (a) Capacitance densities and dielectric constants, (b) Dielectric losses of PZT thin films annealed at 680℃.

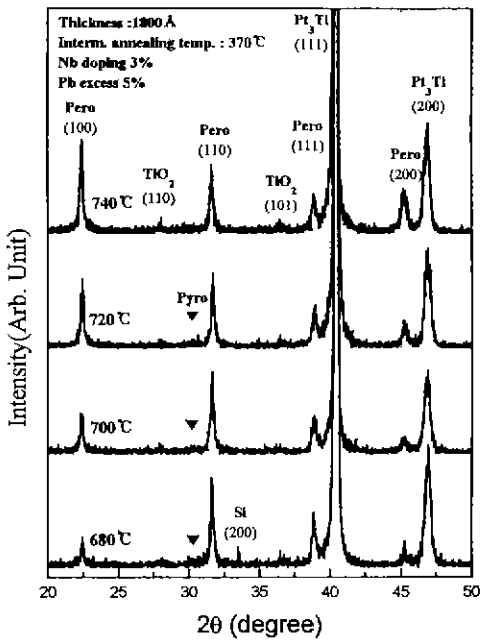

Fig. 6. XRD patterns of PZT thin films according to the final annealing temperature.

유전손실을 줄이고 정전밀도가 증가할 것으로 예상했지만, Nb 첨가에 의한 domain pinning[10]과 파이로클로로상의 생성 등에 의해 정전밀도는 감소하고 유전손실은 증가하는 경향을 보였다. 금속 열처리법을 사용하여 Nb이 3% 도핑된 PZT 박막의 최종 열처리 온도를 680℃, 700℃, 720℃, 740℃로 하여 각각 열처리한 XRD분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 최종 열처리온도가 높아짐에 따라 파이로클로로상의 생성이 억제되어 740℃의 최종 열처리로 단일상의 페로프스카이트상을 형성할 수 있었다.

Fig. 7에는 Nb이 3% 도핑된 PZT 박막의 최종열처리 온도에 따른 정전밀도와 유전손실의 주파수특성이 나타나 있다. 최종 열처리 온도가 증가함에 따라 파이로클로로상의 형성이 억제되고 또한 (100)면으로의 preferred orientation 되는 경향이 있어 정전밀도는 증가하는 경향[21]을 보여 740℃의 최종 열처리로 메모리 소자에 요구되는 400 이상의 유전율을 가지는[22] 약 488 정도의 유전율 값을 얻었으며, 주파수가 높아지면서 Nb의 domain pinning 현상이 현저하여 유전손실이 증가하였다. 이러한 domain pinning 현상과 파이로클로로상에 의한 유전특성 저하는 Fig. 8의 이력특성 측정결과에서도 확인할 수 있었다 Fig. 8(a)에서 Nb의 첨가량이 많아짐에 따라 분극이 작아지므로, 최종 열처리 온도를 740℃까지 증가시켜 위의 두가지 유전특성 저하요인중 파이로클로로상의 생성을 억제하므로써 $P_{M.ax}$값을 약 5 μC/cm² 정도 증가시킬 수 있었다(Fig. 8(b)).

3.3. 박막의 누설전류 특성

Nb 도핑과 최종 열처리 온도에 따른 PZT 박막 전도특성을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9(a)에서 3% 이상의 Nb 도핑의 경우 누설전류 레벨이 약 2 order 정도 낮아졌는데, 이는 열처리 과정에서 PbO의 휘발로 인해 생성된 산소공공이나 acceptor 이온에 의한 정공(hole) 등의 캐

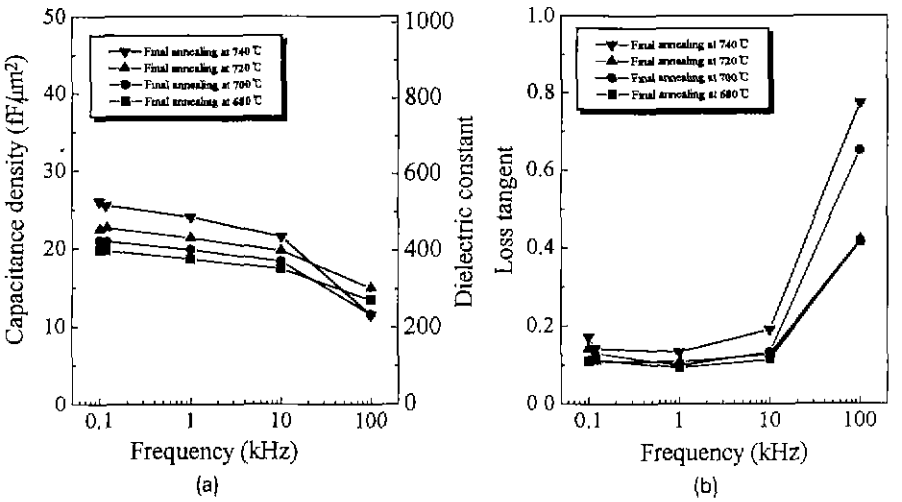

Fig. 7. Frequency dependences according to the final annealing temperatures with Nb 3% doping; (a) Capacitance densities and dielectric constants, (b) Dielectric losses.

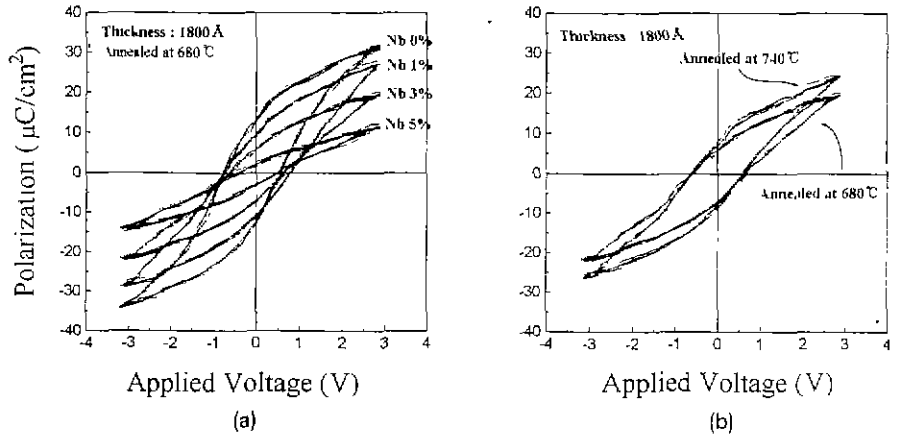

Fig. 8. Hysteresis loops of PZT thin films according to (a) Nb doping percent annealed at 680℃ and (b) Final annealing temperature with Nb 3%.

리어농도를 Nb의 첨가로 줄여 누설전류값이 낮아졌다고 생각된다. Fig. 9(b)에서 최종 열처리 온도가 높아짐에 따라 PbO의 휘발이 촉진되어 전하캐리어 농도의 증가에 의해 저전계쪽의 전류밀도가 약간 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

박막의 누설전류 전도메카니즘을 규명하기 위해 680 ℃에서 열처리한 PZT 박막과 740℃에서 열처리한 Nb이 3% 도핑된 PZT 박막의 전도특성을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10(a)의 PZT 박막은 0.1~3 V의 인가전압에서 공정중 PbO의 휘발로 인해 생긴 산소공공등이 박막내부에서 이동하면서 생기는 ohmic conduction을 보이며, 3~6 V의 인가전압 하에서 전극으로부터 전하주입에 의한 space charge limited conduction을 보인다. 이에 반해 Fig. 10(b)의 Nb이 3% 도핑된 PZT 박막은 0.1~1 V의 인가전압하에서 ohmic 전도를 보이며, 1~5 V의 인가전압에서 기울기가 약 0.4 정도인 varistor type의 전도특성을 보인다. 공정 중에 생긴 산소공공이나 불순물 등에 의한 캐리어를 Nb의 첨가로 보상해 주므로써 varistor type의 전도특성을 나타낸다고 생각된다.

4. 고 찰

4.1. Nb 도핑의 효과

일반적으로 도핑되지 않은 PZT세라믹스는 기대하지

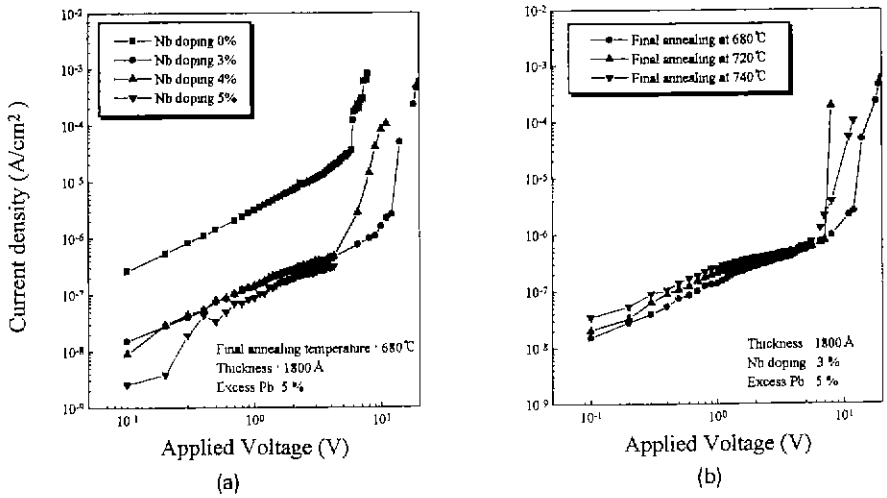

Fig. 9. I-V characteristics of PZT thin films in terms of current density (A/cm²) vs. applied voltage (V) according to (a) Nb doping percent annealed at 680℃ and (b) Final annealing temperature with Nb 3%.

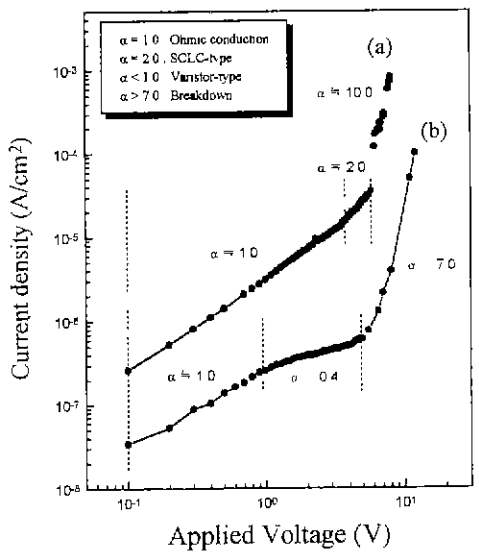

Fig. 10. Leakage current mechanisms of (a) PZT thin film annealed at 680℃ and (b) Nb 3% doped PZT thin films annealed at 740℃.

않았던 acceptor 이온 때문에 P-type 전도를 보인다. 그 주요 acceptor 이온은 전이금속 불순물이나 공정 중에 PbO의 휘발로 인한 Pb공공으로 예상되며, 이렇게 (−)로 하전된 acceptor는 전하중성을 유지하기 위해 (+)로 하전된 이온의 유입을 필요로 한다.

산화 분위기하의 열처리 공정중 acceptor 이온에 의한 산소공공($V_O^{\cdot}$)은 기상으로부터 부분적으로 채워져 산소과잉 조성인 P-type 전도체의 성질을 띤다[21].

$$[V_O] + \frac{1}{2}O_2 \longleftrightarrow {}^{-}O_O^{-} + 2[h^{\cdot}] \quad (1)$$

이같은 점결함의 표기법은 Kroger-Vink에 의한 방법을 사용하였다. V는 공공자리(vacant site)를 나타내며 아래첨자는 격자자리(lattice site), 윗첨자는 각 격자자리의 전하상태를 나타낸다. 점(·)은 잉여 (+)전하나 결핍 (−)전하를 나타내고 슬래쉬(′)는 잉여 (−)전하나 결핍 (+)전하를 나타낸다.

상온으로의 냉각에 의해 (+)로 하전된 정공은 (−)로 하전된 acceptor 이온에 의해 트랩되어 p-type 절연체가 된다

$$[A'] + [h^{\cdot}] \longleftrightarrow A^{X} \quad (2)$$

또한 공정중 PbO의 휘발로 인해 Pb와 Oxygen의 공공이 생긴다.

$$[Pb_{Pb}] + [O_O] \rightarrow PbO + [V''_{Pb}] + [V_O^{\cdot}] \quad (3)$$

(2)~(3) 식에서 결함들의 전하중성 조건을 나타내면 다음과 같다

$$[V''_{Pb}] + \underline{[V_O^{\cdot}]} + A^{X} + PbO = [A'] + \underline{[h^{\cdot}]} + [Pb_{Pb}] + [O_O] \quad (4)$$

식 (4)에 따르면 기대하지 않았던 acceptor 이온과 PbO의 휘발에 따라 전도의 원인이 되는 산소공공이나 정공 등을 생성시킨다.

(4)식의 전하중성 조건은 B-site 첨가물인 Nb의 첨가로 다음과 같이 되어

$$[V''_{Pb}]+[\dot{V}_O]+A^X+PbO= \quad (5)$$
$$[A']+[\dot{h}]+[Pb_{Pb}]+[O_O]+[Nb^{\cdot}_B]$$

$[Nb_B]$의 농도의 증가로 전도의 원인인 $[\ddot{V}_O]$, $[h]$의 농도를 낮춰 누설전류를 줄일 수 있다.

4.2. 전도 메카니즘

강유전체 박막에서는 낮은 인가전압에도 불구하고 높은 전계가 걸린다. 높은 전계하에서는 bulk 세라믹에서 관찰되지 않는 비선형성 전기전도 특성을 보인다(Fig. 10). 공간전하 제한전도(Space Charge Limited Conduction)가 유전체 박막의 비선형성 전도특성을 설명한다[21].

p-type 전도특성을 보이는 박막에서는 donor-type의 불순물이나 결함 등의 hole trapping state에 의한 트랩 자리가 있는 것으로 알려져 있다. 만약 trapping state가 입계에 모여있거나 Nb과 같은 불순물이 입계에 트랩되어 있으면 박막은 Varistor-type의 전도특성을 보이며(Fig. 10(b)), trapping state가 입계에 모여있지 않다면 트랩의 영향을 약간 받는 공간전하 제한전도의 특성을 보인다(Fig. 10(a)).

낮은 전계에서는 전자에 의한 ohmic 전도가 주요 전도기구이며 그 전류밀도는 다음 식을 따른다.

$$J_{ohm}=e\mu n_0 E \quad (6)$$

이 식에서 e는 전자의 전하량, E는 인가전계, μ는 전자이동도, 그리고 n_0는 전도대로 열적으로 여기된 전자밀도를 의미한다.

임계 인가전압 이상에서는 공간전하 제한전도가 주요 전도기구이다. 유전체와 ohmic contact를 하고 있는 금속전극에서 전하가 주입되어 전하축적공간이 생긴다. 주입된 전자들은 conduction band로 전이되어 전압의 제곱에 비례하는 전류밀도를 가지게 된다.

$$J_{SCLC}=\left(\frac{9\mu_{eff}\varepsilon_r\varepsilon_0}{8d^3}\right)V^2 \quad (7)$$

이 식에서 ε_r은 유전율, ε_0는 진공중의 유전율, 그리고 d는 박막의 두께이다. 그리고 μ_{eff}는 유효 이동도로써 $\mu\cdot\theta$이며 이때의 θ는 자유전자밀도(n_f)와 트랩된 전자밀도(n_t)의 비(n_f/n_t)를 의미한다.

인가전압이 증가하면서 박막 내부의 트랩은 다 채워져 trap-filled limit 전압인 V_{TFL}은 다음 식에 의해 나타낼 수 있다.

$$V_{TFL}=\frac{eN_t d^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0} \quad (8)$$

이 식에서 N_t는 트랩의 밀도를 나타낸다. 공간전하 제한전도 특성을 보이는 Fig. 10(a)의 PZT 박막에서는 V_{TFL}≒5.5 V의 값을 보이며, Fig. 5로부터 ε_r 값은 약 489임을 이용해 전자트랩 밀도(N_t)를 구하면 9.17×10^{18} cm^{-3}의 값을 보인다.

Fig. 10(b)에서 인가전압 1~5 V의 영역에서 전계가 증가하여도 기울기(α)는 1에서 0.4까지 줄어든다. 이러한 현상은 공간전하 제한전도와는 달리 전계가 증가해도 박막의 비저항이 증가하는 것을 보여주는데 이러한 현상은 박막의 유전상수의 전계 의존성에 의해 유도된 입계의 barrier height의 변화와 관련된 것으로 알려져 있다[8]. 입계의 barrier가 존재할 때 입계의 breakdown까지는 barrier height에 의해 전도가 지배되는데 입계의 barrier height(φ_b)는 유효 유전율에 반비례한다.

$$\varphi_b=\frac{e^2n_b^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0N} \quad (9)$$

이 식에서 n_b는 입계의 트랩밀도이고 N은 dopant의 농도를 의미한다. N_b의 첨가시 Nb이 입계에 트랩되어 입계의 barrier height를 증가시키는 한편, Fig. 8의 이력곡선의 결과에서와 같이 박막의 유전상수는 인가전압이 변함에 따라 변하므로($\varepsilon_r=dP/dE$) 인가전압이 증가하면 분극이 포화되어 ε_r 값은 감소한다. 따라서 (9)식에서 인가전압이 증가하면 ε_r이 감소하고 φ_b는 증가하여 Varistor type의 전도특성을 나타낸다.

5. 결 론

Pt/Ti/SiO_2/Si 기판을 사용하여 급속 열처리법으로 솔-젤 PZT 박막의 제조시 Nb의 첨가에 따른 박막의 상전이 거동, 미세구조, 유전 및 전기적 특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1. Nb를 첨가함에 따라 파이로클로로상이 생성되었으며, 최종 열처리 온도를 740℃로 올려서 열처리하여 단일상의 페로프스카이트 상을 얻었다.

2. Nb의 첨가시 domain pinning 현상과 파이로클로로상의 생성 등에 의해 정전밀도는 감소하고 유전 손실은 증가하였다. 최종 열처리 온도를 740℃로 올려 위의 두 가지 유전특성 저하요인 중 파이로클로로상의 생성을 억제하여 유전특성을 향상시켰으며, 분극값을 약 5 μC/cm^2 정도 증가시켰다.

3. Nb의 첨가시 Nb가 입계에 트랩 되어 입계의 barrier height를 증가시키고 유전상수의 전계의존성에 의해 1~5 V의 인가전압에서 Varistor type의 전도특성을 보인다.

4. 과잉 Pb를 5% 첨가시키고 Nb을 3% 도핑하여 740 ℃에서 최종 열처리한 PZT 박막의 정전밀도와 유전손실은 V_{osc}가 1 V이고 1 kHz의 주파수에서 각각 24.04 fF/μm²(ε, =488)과 0.13의 값을 보였다. 또한 switchable polarization과 항전계는 15.48 μC/cm²과 32.7 kV/cm의 값을 보였으며 1.5 V의 인가전압에서 누설전류는 1.47×10^{-7} A/cm²의 값을 보였는데 이는 Nb을 도핑하지 않았을 경우보다 약 2 order 정도 낮은 값이다.

REFERENCES

1. C.A. Paz de Araujo, and L.D. McMillan and et al., "Ferroelectric Memories," *Ferroelectrics*, **104**, 241-256 (1990).
2. J.T. Evans and R. Womack, "An Experimental 512-bit Nonvolatile Memory with Ferroelectric Storage Cell," *IEEE J. Solid-State Circuit*, **23**(5), 1171-1175 (1988).
3. J.F. Scott and et al., "Switching kinetics of lead zirconate titanate submicron thin film memories," *J Appl. Phys.*, **64**(2), 787-792 (1988)
4. S.K. Dey and R. Zuleeg, "Integrated Sol-Gel PZT thin films on Pt, Si, and GaAs for Non-volatile memory applications," *Ferroelectrics*, **108**, 37-46 (1990).
5. H.M. Duiker, P.D. Beale, J.F. Scott and et al., "Fatigue and switching in ferroelectric memories: Theory and experiment," *J. Appl. Phys.*, **68**(11), 5783-5791 (1990).
6. G TeaWee, C.D. Baertlein and et al., "Effect of top metallization on the fatigue and retention properties of sol-gel PZT thin films," *Integrated Ferroelectrics*, **7**, 149-160 (1995).
7. D. Dimos, R.W Schwartz and S.J. Lockwood, "Control of Leakage Resistance in $Pb(Zr,Ti)O_3$ by Donor Doping," *J. Am. Ceram Soc.*, **77**(11), 3000-3005 (1994).
8. H. Hu and S.B. Krupanidhi, "Current-voltage characteristics of ultrafine-grained ferroelectric $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films," *J. Mater. Res*, **9**(6), 1484-1498 (1994).
9. S. Takahashi, "Effects of Impurity doping in Lead Zirconate-Titanate Ceramics." *Ferroelectrics*, **41**, 143-156 (1982).
10. F.K Chai, R.D. Schrimpf, J.R. Brews, D.P. Birnie III, K.F. Galloway, R.N. Vogt, and M.N. Orr, "Effects of Scaling Thickness and Niobium Doping Level on Ferroelectric Thin Film Capacitor Memory Operation," *IEDM*, **95**, 123-126 (1995).
11. C.J. Rawn, E.A. Kneer, D P. Birnie III, M.N. Orr and et al., "Influence of Ti Interfacial Layers on the Electrical and Microstructural Properties of Sol-Gel Prepared PZT Films," *Integrated Ferroelectrics*, **6**, 111-119 (1995).
12. X. Chen, A I. Kingon, H.N. Al-Shareef, K.R. Bellur, K. Gifford and O. Auciello, "Leakage and Interface Engineering in Titanate thin films for Non-volatile Ferroelectric Memory and ULSI DRAMs," *Integrated Ferroelectrics*, 7, 291-306 (1995).
13. K. Okazaki and K. Nagata, "Effects of grain size and porosity on electrical and optical properties of PLZT Ceramics," *J Am. Ceram. Soc.*, **56**(2), 82-86 (1973).
14. B.H. Kim, K. Hong, and H.Y. Cho, "Preparation of Ferroelectric PZT Thin Film by Sol-Gel Processing, (I) Synthesis of Stable PZT Sol Using Chelating Agent and Preparation of Its Thin Film," *J. Kor. Ceram Soc.*, **31**(7), 804-812 (1994).
15. B.H Kim, K. Hong, and S.H. Park, "Preparation of Ferroelectric PZT Thin Film by Sol-Gel Processing; (II) Effect of Catalysts on Densification and Crystallization," *J Kor. Ceram. Soc*, **32**(7), 783-792 (1995).
16. B.H. Kim, K. Hong, and S.H. Park, "Preparation of Ferroelectric PZT Thin Film by Sol-Gel Processing; (III) Effect of Rapid Thermal Annealing on Microstructures and Dielectric Properties," *J. Kor Ceram Soc.*, **32**(8), 881-892 (1995)
17. J. Chen, K.G. Brooks, K.R. Udayakuma, and L.E. Cross, "Crystallization and Rapid Thermal Processing of PZT Thin Films," *Mat. Res Soc. Proc*, **243**, 33-38 (1992).
18. C.B. Sawyer and C.H. Tower, "Rochelle Salt as a Dielectric," *Physical Review*, **35**, 269-273 (1930).
19. F. Vaniere, B.E Kim, B A. Gius and et al., "Effects of Annealing on Pt/TiN/Ti Interfacial Reactions," *Mat. Res Soc Symp Proc*, **361**, 235-240 (1995).
20. J.F. Scott and et al., "A model of voltage-dependent dielectric losses for ferroelectric MMIC devices," *Integrated Ferroelectrics*, **6**, 189-203 (1995).
21. K. Aoki, Y. Fukuda, K. Numata and K. Nishimura, "Dielectric Properties of (111) and (100) Lead-Zirconate-Titanate Films Prepared by Sol-Gel Technique," *Jpn J Appl. Phys*, **33**, Pt1(9B), 5155-5158 (1994).
22. M Yoshida, H. Yamaguchi, T Sakuma and Y Miyasaka, "Chemical Vapor Deposition of $(Ba,Sr)TiO_3$," *J Electrochem. Soc*, **142**(1), 244-248 (1995).
23. D.M. Smyth, "Charge Motion in Ferroelectric Thin Films," *Ferroelectrics*, **116**, 117-124 (1991).
24. M.A. Lampert and P. Mark, Current Injection in Solids. Chap. 2 and 5, Academic press, N.Y. (1970).