

LaCoO₃/Pb(Zr,Ti)O₃/(La,Sr)CoO₃ 다층구조에서의 강유전체 전계효과에 의한 LaCoO₃의 저항 변조

김 선 용 · 이 재 찬
성균관대학교 재료공학과

Resistance Modulation of LaCoO₃ by Ferroelectric Field Effect in LaCoO₃/Pb(Zr,Ti)O₃/(La,Sr)CoO₃ Heterostructures

Sun Woong Kim and Jaichan Lee

Department of Materials Engineering, Sung Kyun Kwan University Suwon, 440-746

(1997년 9월 5일 받음, 1997년 10월 17일 최종수정본 받음.)

초 록 강유전체 전계효과를 관찰하기 위해 LaCoO₃/Pb(Zr,Ti)O₃/(La,Sr)CoO₃ 다층구조를 LaAlO₃ 기판 위에 pulsed laser deposition(PLD)법으로 에피택셜하게 성장시켰다. 이러한 다층구조에서는 전도성 채널층으로 Si 대신 반도체성 LaCoO₃가 사용되었다. LaCoO₃(LCO)의 비저항은 산소 분위기에 의하여 변화되었는데 특히 증착시 산소 분위기에 의존함을 보였다. LCO의 비저항은 0.1-100Ωcm 범위에서 변화되었다. LCO층에 유도되는 강유전체 전계효과는 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)의 분극 상태에 따른 LCO의 저항 변화를 측정함으로써 관찰되었는데 1020Å 두께를 가진 LCO 층에서는 4%의 저항 변화를 얻었으며 680Å의 LCO에서는 9%의 증가된 저항 변화를 얻었다. DC 바이어스(-5V)를 가한 후에는 저항 변화가 45%까지 증가하였다. 이러한 결과는 적당한 비저항을 갖는 LCO를 사용한 LCO/PZT/LSCO 다층구조가 강유전체 전계효과 트랜지스터로 사용될 수 있다는 가능성을 제시하고 있다.

Abstract Epitaxial LaCoO₃/Pb(Zr,Ti)O₃/(La,Sr)CoO₃ (LSCO) heterostructures have been grown on LaAlO₃ by pulsed laser deposition for investigating ferroelectric field effect. Semiconducting LaCoO₃ in the heterostructure was used as a conducting channel layer, instead Si. The resistivity of the LaCoO₃(LCO) channel layer was found to be dependent on an oxygen ambient, primarily the ambient oxygen pressure during deposition. The resistivity of the LCO layer varied in the range of 0.1-100Ωcm. Ferroelectric field effect induced on LaCoO₃ layer was observed by measuring the resistance modulation of the LCO layer with respect to the polarized state of the PZT layer. The resistance modulation of 4% was obtained in the 1020Å thick LCO layer and the resistance modulation increased to 9% in the 680Å thick LCO layer. Further the resistance modulation was improved up to 45% after applying DC bias. It is suggested that the LCO/PZT/LSCO heterostructure can be used as a ferroelectric field effect transistor.

1. 서 론

최근에 강유전체 박막은 잔류 분극과 높은 유전 상수와 같은 여러 고유한 특성으로 인해 비휘발성 메모리나 DRAM과 같은 기억 소자의 응용에 많은 관심을 받고 있다^{1~5)}. 그 중 비휘발성 강유전체 기억 소자는 작동 방식에 따라 destructive readout(DRO)과 non-destructive readout mode(NDRO)의 두 가지로 나뉘어지며 지금까지는 주로 DRO 방식을 갖는 비휘발성 강유전체 기억소자가 주로 연구되어 왔다. 그러나 DRO 방식은 정보의 출력 시 강유전체의 분극 방향이 변하게 되는데 수 많은 입출력 과정의 반복하에서 동작되어질 때 fatigue와 같은 신뢰성이 요구되어진다.

반면에 NDRO의 작동 방식을 갖는 비휘발성 기억 소자인 강유전체 전계 효과 트랜지스터는 전계 효과 트랜지스터와 같은 구조를 갖고 있으나 gate oxide를 강유전체 물질로

대체시킨 구조를 가짐으로써⁶⁾ 비휘발성을 갖게 된다. 또한 강유전체 전계 효과 트랜지스터는 NDRO 작동 방식을 가짐으로써 DRO의 작동 방식에 비해 신뢰성 문제 중 fatigue에 대한 요구 특성이 대폭 완화되는 장점이 있으며 캐패시터를 갖지 않는 한 개의 트랜지스터가 메모리 셀을 이루므로 고집적화를 얻을 수 있다. 그러나 강유전체 전계 효과 트랜지스터의 여러 가지 이점에도 불구하고 강유전체 박막을 실리콘 위에 직접 성장시켰을 때 강유전체 박막으로부터 실리콘 계면으로의 전하 주입의 문제와 강유전체 박막을 Si위에 집적 제작하는데 어려움이 있었다^{3,7)}. 즉 강유전체 박막과 실리콘의 계면은 강유전체 박막과 실리콘의 상호 확산과 반응에 의해 쉽게 열화된다. 이에 따라 최근에 SrCuO₂⁸⁾나 (La, Sr)CuO₂⁹⁾와 같은 전도성 산화물을 사용하여 강유전체 전계 효과를 연구한 것이 보고된 바 있다.

본 연구에서는 전도성 채널 층으로 실리콘 대신 반도체성 LaCoO₃(LCO)를 사용하고 강유전체로는 Pb(Zr,Ti)O₃

(PZT)가 사용되었다. 강유전체층과 전도성 채널층 사이의 계면은 산화물간의 결합으로 인해 향상될 것으로 예상된다. 우선 PZT와 LaCoO_3 (LCO)층 사이의 양질의 계면을 얻기 위해 $\text{LaCoO}_3/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3/(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ 다층구조를 에피택셜하게 성장시켰다. 그리고, 강유전체 전계효과 즉 PZT의 분극 상태에 따른 전도성 산화물(LCO)채널 층의 저항 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

PZT와 LSCO 박막은 355nm의 파장과 10Hz의 주파수를 갖는 Nd : YAG laser를 이용하여 pulsed laser deposition 방법으로 LaAlO_3 기판 위에 성장되었다. LCO/PZT/LSCO 다층구조를 에피택셜하게 성장시키기 위해 LaAlO_3 가 기판으로 사용되었다. LaAlO_3 는 그 위에 바로 증착되는 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ (LSCO)의 격자 상수와 비슷한 격자 상수를 가지므로 적은 격자 부정합은 양질의 강유전체 박막을 얻을 수 있도록 도와준다. 전극과 전도성 채널층으로 사용되는 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$ 는 Sr의 첨가량이 0에서 0.5로 증가함에 따라 그 전도도가 반도체성으로부터 금속성까지 변화된다. LCO/PZT/LSCO 다층구조에서는 하부 전극으로 $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_3$ (LSCO)가 사용되었는데 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$ 조성 중에서 가장 높은 전기 전도도를 가지기 때문이다. 반면에 LCO는 채널 층으로 사용되었는데 LCO는 반도체성을 가지기 때문에 강유전체 전계 효과를 관찰하기 위한 적당한 전하 농도를 가진다. PZT박막을 증착하기 위해 소결된 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 세라믹 타겟이 사용되었다. Zr/Ti=52/48의 조성을 택한 것은 강유전체 전계 효과를 크게 하기 위해 필요한 큰 잔류 분극을 갖도록 하기 위함이다. 증착시 기판과 타겟과의 거리는 4cm로 유지되었고 다층구조에서 모든 층은 기판 온도 550-750°C와 100-300mTorr의 산소 분위기에서 증착되었다. 증착된 박막은 non-equilibrium 조건에서 증착되었으므로 증착 후 충분한 산소(400mTorr)에서 in-situ annealing을 시행하였다. LCO 채널층의 산소 분위기에 따른 전기적 특성의 변화를 분석하는 경우에는 산소 분위기를 100mTorr~400Torr의 범위에서 in-situ annealing을 시행하였다. 다층구조의 에피택셜한 성장은 X-ray θ -2 θ scan과 ϕ scan(극점도 측정)을 통하여 확인하였다. 다층 구조의 강유전성은 RT66A를 사용하여 측정하였다. LSCO 층의 면 저항은 four-point probe방법을 사용하여 측정하였다. 강유전체 전계 효과를 관찰하기 위해 PZT 층의 분극 방향을 전압($\pm 5\text{V}$)을 가하여 변화시킨 후에 four-point probe 방법을 사용하여 LCO 채널 층의 저항 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 LCO/PZT/LSCO 다층구조의 X선 회절 결과를 보여주고 있다. 다층구조의 모든 층은 기판 온도 650°C, 200mTorr의 산소 분위기에서 성장되었다. 그림 1에서 보여지는 바와 같이 LCO/PZT/LSCO 다층구조에서 LCO, LSCO, PZT는 페로브스카이트 구조를 가지고 매우 좋은

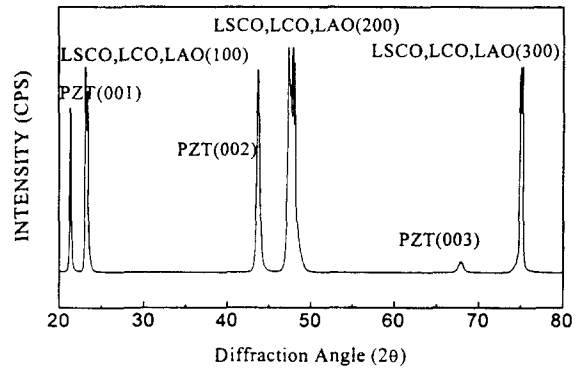


FIG. 1. X-ray diffraction pattern of LCO/PZT/LSCO heterostructure deposited at a substrate temperature of 650°C and an oxygen pressure of 200 mTorr. The heterostructure was cooled at the oxygen pressure of 400Torr.

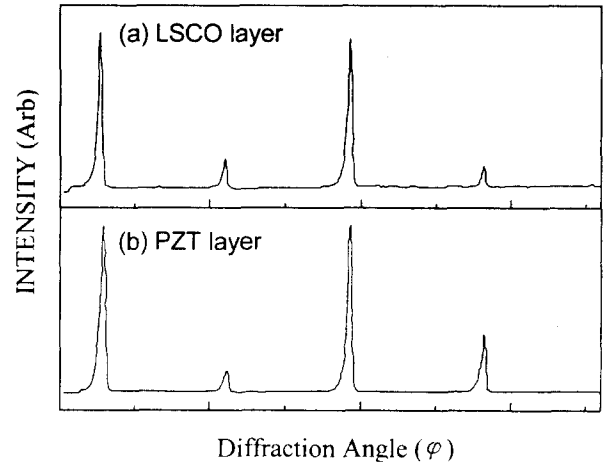


FIG. 2. ϕ scans for (a) $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ layer and (b) $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ layer in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_3$ heterostructure.

결정성을 가지고 성장하였다. 또한 LSCO, LCO와 PZT 박막은 $\text{LaAlO}_3(001)$ 기판의 결정학적 방향에 대응하여 각각 (h00), (h'00)의 peak만이 나타나 우선 배향성을 가지고 성장되었음을 확인할 수 있었다. 그리고 각 층의 in-plane texture를 관찰하기 위해 PZT/LSCO 다층구조에 대해 ϕ scan을 수행하였다. 그림 2는 ϕ scan에 의해 얻어진 회절 피크를 보여주고 있다. LSCO와 PZT 박막의 회절 피크는 90°의 동일한 간격을 가지고 나타났으며 어떠한 부가적인 피크도 관찰되지 않았다. 다시 말해서 다층구조의 LSCO와 PZT 박막 모두 4회 축대칭(four-poled symmetry)성을 갖고 성장하였음을 알 수 있다. 위의 결과는 LSCO와 PZT 박막이 에피택셜하게 성장하였음을 나타낸다. 게다가 LSCO와 PZT의 회절 피크가 동일한 각도에서 존재하는 것은 다층구조의 LSCO와 그 위에 증착된 PZT 박막이 결정학적 방향의 평행한 관계, 즉 $\text{PZT}_{[100]}/\text{LSCO}_{[100]}$ 인 관계를 가지고 에피택셜하게 성장하였음을 의미하고 있다. LSCO와 LaAlO_3 사이의 적은 격자 부정합이 LSCO층의 에피택

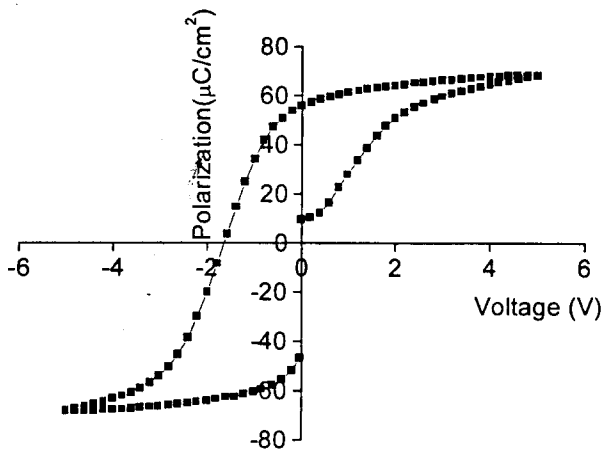


FIG. 3. Polarization-voltage (P-V) hysteresis loop of $\text{LaCoO}_3/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3/(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$.

설한 성장을 유도하였고 이에 따라 연속적으로 증착된 PZT도 LSCO/LaAlO₃ 위에 에피택셜하게 성장하였을 것이다.

그림 3은 LCO/PZT/LSCO 다층구조의 분극-전압 (P-V)이력 곡선을 보이고 있다. 강유전체의 큰 잔류 분극이 LCO 채널층에 큰 강유전체 전계 효과를 유도하므로 강유전체 전계 효과를 위해서는 큰 분극을 얻는 것이 중요하다. LCO/PZT/LSCO 다층구조는 양으로 분극된 상태에서 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 잔류 분극 값을 가지고 있었다. 또한 그림 3은 LCO/PZT/LSCO 다층구조의 P-V 이력 곡선이 매우 비대칭적이라는 것을 보이고 있다. 즉 음의 분극 상태에서 LCO/PZT/LSCO의 잔류 분극 값은 17 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다. LCO/PZT/LSCO 다층구조는 그림 3에서 보여진 것처럼 음의 분극 상태에서 잔류 분극의 완화 현상을 보이고 있다. LCO/PZT/LSCO 다층구조에서 LSCO 층은 하층 전극으로 사용되었고 LCO 층은 전도성 채널층과 상층 전극으로 사용되었는데 이러한 비대칭적인 전극 배열이 그림 3에서 보여진 LCO/PZT/LSCO 다층구조에서 비대칭적인 즉 음으로 이동된 이력 곡선을 유도했을 것이다. LCO/PZT와 LSCO/PZT의 내부 전계가 이 다층구조에서 관찰된 비대칭성을 유발했을 것이라는 것이 보고되고 있다¹⁰⁾.

채널층으로 사용되는 LCO 전도성 산화물은 PZT 층에 의해 유도되는 전류 변화를 위해 비저항이나 전하 농도와 같은 적당한 전기적 성질을 가져야만 한다. 다시 말해서 강유전체 분극에 의해 유도되는 LCO 층 내의 보상 전하(또는 screening 전하)의 농도는 LCO 층 내에 존재하는 전하 농도와 같거나 커야만 한다. 만약 LCO 층의 비저항이 너무 낮다면 즉 LCO 층 내의 전하 농도가 너무 높다면 강유전체에 의해 유도되는 전계 효과는 나타나기 어려울 것이다. LCO 층의 비저항은 four-point probe 방법을 통하여 측정하였다. 그림 4는 LCO/LaAlO₃ 구조에서 산소 분위기에 따른 LCO 층의 비저항의 변화를 보이고 있다. LCO 층의 비저항은 산소 압력이 증가함에 따라 감소하고 있으며 이를 통해 LCO 박막의 전기전도특성은 정공에 의한 것임을 알

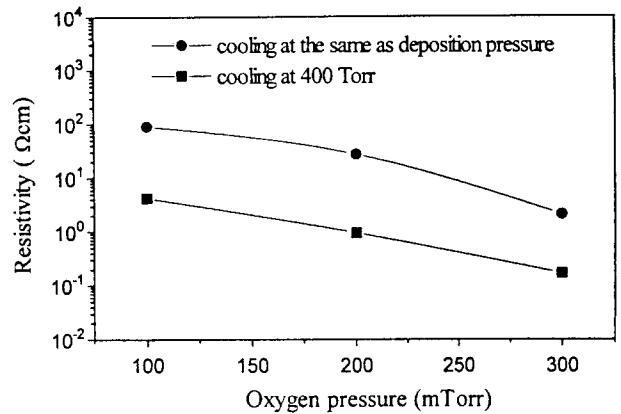


FIG. 4. The resistivity of LCO layer in LCO/LaAlO₃ deposited at various ambient oxygen pressures. The LCO layer was cooled either at the same oxygen pressure as the deposition pressure or 400 Torr.

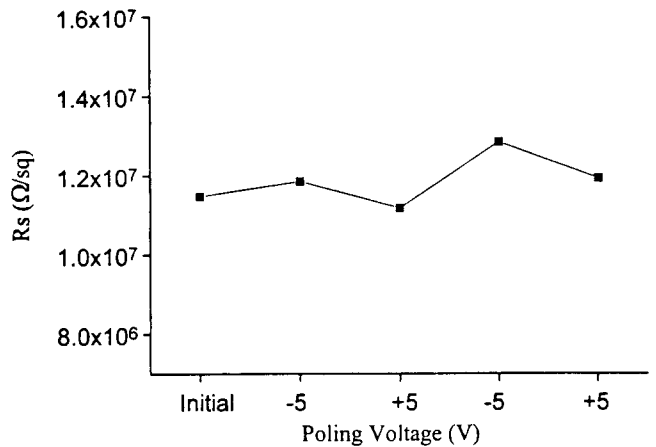


FIG. 5. The resistance modulation in the LCO (thickness : 1020 Å) channel layer with the polarized state of PZT films.

수 있다. 특히 증착시와 동일한 분위기에서 냉각된 경우에 높은 비저항을 보이고 이는 LCO의 비저항이 증착시 산소 분위기에 더욱 의존함을 보이고 있다. LCO 막은 0.1-100 Ωcm 범위의 비저항을 나타내었다. LCO 층의 비저항으로부터 LCO층의 전하 농도가 계산되어졌다. 1 Ωcm 의 비저항을 가진 LCO박막은 10^{19}cm^{-3} 의 전하 농도를 가지는 것으로 계산되어지며 LCO의 전하 이동도는 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 페로브스카이트 전도성 산화물의 mobility¹¹⁾와 같다고 가정되었다. LCO 층의 전하 mobility와 두께(1000 Å)를 가지고 양의 분극 상태(50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)와 음의 분극 상태(17 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)에서 강유전체 전계 효과에 의한 저항 변화는 대략 1 (100%)로 계산되었다. 이 계산은 trap 없는 박막과 접촉 저항이 없다고 가정하여 이루어진 것이다.

그림 5는 PZT 막의 분극 상태가 전압에 의해 변화될 때 이에 따른 LCO 채널 층에서 저항 변조를 보이고 있다. 만약 음의 전압이 LCO/PZT/LSCO 다층구조에 가해진다면 강유전체의 분극은 LCO 채널 층을 향하게 된다. 결과적으로 LCO 채널층에는 보상 전하로서 전자가 유기될 것이다.

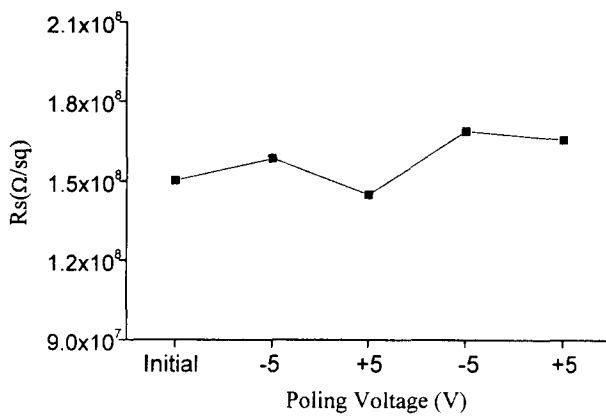


FIG. 6. The resistance modulation in the LCO (thickness : 680Å) channel layer with the polarized state of PZT films.

반면에 분극 상태의 방향이 반대가 되면 즉 양의 분극 상태이면 채널층에는 정공이 축적된다. LCO는 정공에 의한 전도를 하므로 양의 분극 상태에 의해 유기된 상쇄(screening) 전하가 LCO 층 내에 존재하는 전하에 가해질 것이다. 그러므로 그림 5에서 보여지듯이 LCO 채널층의 저항은 PZT 박막의 양의 분극된 상태에서 감소하게 된다. 반면에 LCO 층의 저항은 PZT 박막의 음으로 분극된 상태에서 증가하고 있다. LCO 채널층의 두께가 1020Å 일 때 PZT 박막의 분극상태에 따라 4%의 저항 변화가 관찰되었다. 이러한 저항 변화는 계산된 것보다 작은 값이다. 이러한 작은 저항 변화는 LCO와 PZT 층 사이의 좋지 않은 계면에 기인할 수 있다. 비록 LCO/PZT/LSCO 다층구조가 에피택셜하게 성장되었지만 LaAlO_3 기판 위에 직접 증착된 LCO 층에 비해 상층 LCO 층의 질과 LCO/PZT 계면은 좋지 않을 것으로 예상된다. 일반적으로 강유전체 전계 효과의 크기, 즉 강유전체 전계 효과에 의한 저항 변조는 채널층의 두께가 감소될수록 증가한다¹¹⁾. LCO 채널층의 두께를 680Å로 감소시켰을 때 PZT 박막의 분극상태에 따른 저항 변조는 9%로 증가하였다.(그림 6) 이로부터 PZT 박막의 분극상태에 따른 LCO층에서의 저항 변조는 PZT 박막에 의한 전계효과로 인해 발생된 것으로 볼 수 있다.

한편 PZT 박막에 의한 전계효과 정도는 각 분극상태의 잔류분극량과 상태에 좌우된다. 따라서 Figure 3에서 보여진 비대칭적인 P-V 이력 곡선 또한 음의 잔류 분극 상태에서 관찰된 큰 완화 현상은 PZT에 의한 전계효과 정도에 영향을 줄 것으로 생각된다. 이러한 음의 분극 상태에서의 큰 완화 현상은 unipolar나 DC 바이어스 하에서 감소되는 것이 관측되었으며 결과적으로 음으로 분극된 상태의 잔류 분극은 unipolar나 DC 바이어스에 의해 점차 증가되었다¹⁰⁾. 이에 따라 저항 변조가 DC 바이어스에 의해 점차적으로 증가하는 것을 관찰하였는데 1000sec 동안 DC 바이어스를 가해주었을 때 음의 잔류 분극이 $51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 까지 변화하였으며 이에 대응하여 저항 변화는 45%까지 증가하였다. 따

라서 PZT 분극상태에 따른 LCO 층의 저항 변조는 PZT의 전계 효과에 의한 것임을 다시 확인할 수 있었다. 이는 메모리 동작에 충분히 큰 값이며 이러한 동작은 강유전체 전계 효과 트랜지스터의 retention 동작에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

4. 결 론

강유전체 전계 효과 트랜지스터를 위한 $\text{LaCoO}_3/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3/(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ 다층구조가 pulsed laser deposition 법에 의해 LaAlO_3 기판 위에 에피택셜하게 성장되었다. 다층구조에서 LaCoO_3 와 $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ 층은 각각 채널층과 전극으로 사용되었다. LCO 층의 비저항은 증착시 또는 냉각시 산소 분위기에 의해 변화되었다. 강유전체 전계 효과는 PZT의 분극 상태에 따른 저항 변화를 측정함으로써 관찰하였다. 680Å 두께의 LCO 층에서 9%의 저항 변화가 관찰되었다. LCO/PZT/LSCO 다층구조는 비대칭적인 전극 구조에 의해 비대칭적인 이력 곡선을 나타내는데 강유전체에 의한 LCO 채널 층의 저항 변화 정도는 PZT 박막의 분극 상태의 비대칭성에 의해 영향을 받을 것이고 이 비대칭성은 강유전체 전계 효과 트랜지스터의 신뢰성(retention)에 영향을 줄 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 한국전자통신연구소의 차세대반도체 선행기초 연구사업의 지원으로 수행하였습니다.

참 고 문 헌

1. See for example, Proc. of 4th Inter. Symp. on Integrated Ferroelectrics, Ed. C. A. Paz de Araujo, University of Colorado, Monterey, CA, March 1992 ; Mat. Res. Soc. Proc. 310, Eds. E. R. Myers, B. A. Tuttle, S. B. Desu and P. K. Larsen, Materials Research Society, Pittsburgh, 1993.
2. J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, Science 246, (1989) 1400 ; S. Dey and R. Zuleeg, Ferroelectrics, 108, 37 (1990).
3. S. Sinharoy, H. Buhay, D. R. Lampe and M. H. Francombe, J. Vac. Sci. Technol. A10, 1554 (1992).
4. S. S. Eaton, D. B. Butler, M. Parris, D. Wilson and H. Mcneillie, Proc. of the IEEE Inter. Solid State Conf., San Francisco, California (IEEE, Piscataway, NJ, 1989), p130
5. R. Womack and D. Tolsch, Proc. of the IEEE Inter. Solid State Conf., San Francisco, California (IEEE, Piscataway, NJ, 1989), p242 ; R. Moazzami, C. Hu and W. Shepherd, IEEE Electron Device Lett. 11, 454 (1990).
6. S. Y. Wu, IEEE Trans. Electron Devices 21, 499 (1974).
7. D. R. Lampe, D. A. Adams, M. Austin, M. Polinsky,

- J. Dzimianski, S. Sinharoy, H. Buhay, P. Brabant, Y. M. Liu, *Ferroelectrics*. **133**, 61 (1992).
8. C. H. Ahn, J.-M. Triscone, N. Archibald, M. Decroux, R. H. Hammond, T. H. Geballe, O. Fischer, and M. R. Beasley, *Science* **269**, 373 (1995).
9. Y. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1770 (1995).
10. C. H. Choi, J. Lee, B. H. Park, and T. W. Noh, *Proc. of 9th Inter. Symp. on Integrated Ferroelectrics*, Santa Fe, New Mexico, March, 1997.
11. H.L. Stadler, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 979 (1965).