

## SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 박막의 배향성장에 미치는 Sr양의 영향

배철휘 · 이진국 · 이시형 · 정형진  
한국과학기술연구원 박막기술연구센터  
(1998년 5월 29일 접수)

### Effect of Sr Content on the Oriented Growth of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films

C. Bae, J.-K. Lee, S.-H. Lee and H.-J. Jung

Thin Film Technology Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea  
(Received May 29, 1998)

#### 요 약

r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 기판 위에 SBT 박막을 상온 증착한 후, 650~800°C에서 후열처리하였다. 후열처리 후에도 약 30 mol%의 과잉 Bi를 갖는 SBT 박막의 경우, Sr양이 화학양론보다 부족한(Sr/Ta=0.45) SBT 박막은 c축 배향 성장을 하였으나, Sr양이 화학양론에 일치하는 SBT 박막은 a축 배향 성장을 하였다. 또한, Sr양이 화학양론에 일치하는 SBT 박막의 경우에 Sr양이 화학양론보다 부족한 SBT 박막의 경우보다 큰 잔류 분극값을 얻을 수 있었으며, 상형성과 결정성장의 온도도 낮출 수 있었다.

#### ABSTRACT

SBT thin films were deposited on Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) substrates using r.f. magnetron sputtering and post-annealed at 650~800°C. In the cases of SBT thin films with nearly 30 mol% excess Bi after post-annealing, Sr deficient SBT thin films(Sr/Ta=0.45) showed c-axis oriented growth. However, SBT thin films which have stoichiometric Sr content showed a-axis oriented growth. In addition, the SBT thin films with stoichiometric Sr content had larger remnant polarization and lower phase formation and grain growth temperature than the Sr deficient SBT thin films.

**Key words :** SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Oriented growth, Sr content

#### 1. 서 론

강유전체 재료를 비휘발성 메모리의 캐패시터에 응용하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔으며, 백금 전극을 사용하여도 10<sup>12</sup> switching cycles까지 피로 현상이 나타나지 않는 layered perovskite 구조를 갖는 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT)에 대한 연구가 수행되었다.<sup>1-3)</sup> SBT(orthorhombic; a=5.515 Å, b=5.520 Å, c=25.02 Å)는 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> layer와 두 개의 perovskite-like layer가 c축 결정 방향을 따라서 적층되어 있는 구조를 가지고 있다. 강유전 특성은 perovskite-like layer의 O-Ta-O chain에 의해 나타나며, c축 결정 방향으로는 Bi-layer에 의해 방해 받는다. 따라서, (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> layer에 평행한 방향으로는 자발분극이 크지만, 수직인 방향으로는 작은 분극이 발생된다.<sup>4,6)</sup> 일반적으로, 하부전극으로 사용되는 백금 층은 SBT 박막의

저지수 면들과 비교적 큰 lattice mismatch를 갖는 (111) 면으로 배향 되므로, Pt(111) 하부 전극 위에 증착된 SBT 박막은 주로 다결정(polycrystalline)이며 방향성 조절이 어렵다. SBT 박막의 배향 성장은 주로 SBT 박막과 기판 재료의 격자 상수 비(lattice parameter ratio)를 조절함으로써 얻을 수 있다. c축 배향된 SBT 박막은 Pt(100)/MgO(100), SrTiO<sub>3</sub>(100)과 LaAlO<sub>3</sub>(100) 기판 위에서, a축 배향된 SBT 박막은 LaAlO<sub>3</sub>(100)과 yttria stabilized zirconia(200) 기판 위에서 각각 얻어졌다.<sup>6,7)</sup> 그러나, r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 SBT 박막의 경우, Pt(111) 하부 전극 위에서도 c축 배향 성장을 하였다.<sup>8,11)</sup> 또한, sputtering power의 조절에 의하여 Pt(111) 하부 전극 위에서도 a축 배향 성장된 SBT 박막을 얻을 수 있었다.<sup>12)</sup> 이때, sputtering pressure와 power의 조절에 의하여 증착된 박막 내의 Bi양이 증가할수록 각

각의 배향성이 증가하였으나, 증착 변수의 영향을 완전히 배제할 수 없었다. r.f. 마그네트론 스퍼터링법보다 조성 조절이 용이한 solution deposition의 경우에도 배향도는 매우 작지만, mixing process와 조성에 따라서 각각 c축과 a축으로의 배향을 나타내는 (00l)과 (200)면의 XRD 상대강도가 증가한다고 하였다.<sup>13,15)</sup>

SBT 박막은 PZT박막에 비하여 우수한 피로특성을 갖지만, 우수한 강유전 폭전을 얻기 위해서는 700~800°C의 고온 열처리가 필요하다. 이러한 고온의 열처리 온도를 낮추기 위한 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 30~50 mol% 과잉의 Bi에 의하여 열처리 온도를 낮출 수 있다고 보고되었다.<sup>16)</sup> 또한, 후열처리시 Sr이 부족한 조성을 갖는 SBT 박막의 Bi 손실이 적었으며, Bi 휘발의 감소에 의하여 잔류 분극값이 향상된다고 하였다.<sup>17,18)</sup> 이때, 이온반경이 서로 비슷한 Bi<sup>3+</sup>와 Sr<sup>2+</sup>의 치환이 Sr이 부족한 조성에서 Bi 휘발 감소에 대한 원인으로 제시되었으며, 후열처리 후 과잉 Bi양은 부족한 Sr양과 거의 같다고 하였다.<sup>17)</sup> 그러나, Sr이 부족한 조성에서 c축 배향에 대한 보고가 있으며<sup>11,13)</sup> Sr양이 부족해질수록 a축 배향을 나타내는 (200)면의 XRD 상대강도가 감소한다고 하였다.<sup>15)</sup> 따라서, Sr이 부족한 조성을 갖는 SBT 박막의 경우, Bi 휘발 감소에 따른 잔류 분극값은 증가하나, c축 배향성장을 하는 경우 SBT의 결정방향과 관련된 잔류 분극값은 감소할 것으로 생각된다. 또한, 균일한 결정립을 갖는 Sr이 화학량론에 맞는 SBT 박막의 조성과는 다르게, Sr이 부족한 조성에서는 bimodal grain size distribution이 보고되었다.<sup>9,11,19,20)</sup>

현재까지, SBT 박막의 결정성장과 전기적 특성에 미치는 Bi양의 영향에 대하여 많은 연구가 있었으나, Sr양의 영향에 대해서는 많은 연구가 이루어지지 않았다. 특히, 과잉 Bi를 갖는 SBT 분말의 휘발거동에 기초하여 1200 °C까지 Bi의 감소가 일어나지 않는다는 보고를 제외하면,<sup>14)</sup> Sr이 화학량론에 맞는 SBT 박막에서 후열처리 후에도 과잉 Bi양을 갖는 경우에 대해서는 보고된 바가 없다. 따라서, 30 mol% 이상의 충분한 과잉 Bi양을 갖는 SBT 박막의 배향성과 결정 성장에 미치는 Sr양의 영향에 대한 연구가 필요하다. 본 연구에서는, r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 Sr양의 몰 비가 서로 다른 두 종류의 타겟(Sr:Bi:Ta=1:2.6:2, 1.1:2.6:2)으로부터 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 기판위에 증착한 SBT 박막의 Sr양의 변화에 따른 배향성장과 결정 성장에 대하여 조사하고, 이에 따른 강유전 특성을 평가하였다.

## 2. 실험방법

r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 99.9%의 순도를 갖는

Sr양의 몰 비가 서로 다른 두 종류의 타겟(Sr:Bi:Ta=1:2.6:2, 1.1:2.6:2)으로부터 각각 250과 300 mTorr의 증착압력으로 상온(70°C 이하)에서 두께가 약 2000 Å인 SBT 박막을 증착하였다. 증착압력을 증가시키기에 따라서 증착된 SBT 박막의 Sr양과 Bi양이 함께 증가하였다.<sup>11)</sup> 본 연구에서는 증착압력과 Bi양의 변화 없이 SBT 박막의 Sr양을 조절하기 위하여, Sr양이 화학량론에 일치하는 타겟과 화학량론보다 10 mol% 과잉인 타겟을 사용하였다. 그리고, 두 타겟은 모두 Bi의 양이 30 mol% 과잉이었다. 또한, 증착변수의 영향 없이 SBT 박막의 Bi양을 조절하기 위한 경우에는, 99.999%의 순도를 갖는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 타겟을 이용하여 r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 SBT 박막에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 삽입하였다. 즉, 순차적으로 먼저 SBT 박막을 증착하고, 각각 100과 200 Å의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 증착한 후, 다시 SBT 박막을 증착하였다. 본 연구에서 사용된 Pt(150 nm)/Ti(50 nm)/SiO<sub>2</sub>(1000 nm)/Si(100) 기판은 Silicon Quest International Inc.에서 제조되었으며, 타겟은 Seattle Specialty Ceramics Inc.에서 제조되었다. 상온에서 증착된 SBT 박막과 SBT/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBT 박막은 각각 650~800°C에서 30 분간 산소 분위기에서 열처리하였다. SBT 박막의 결정 구조와 미세 구조는 X-ray diffractometer(XRD)와 scanning electron microscope(SEM)로 관찰하였고, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 두께는 Dektak surface profile measuring system(Tencor)으로 측정하였다. 조성 분석은 inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy(ICP-AES)를 이용하여 분석하였다. 강유전 특성을 평가하기 위하여 SBT 박막 위에 lift-off 방법으로 상부 백금 전극을 dc 마그네트론 스퍼터를 이용하여 형성 한 후, RT 66A ferroelectric tester(Radiant technologies)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Sr양이 서로 다른 두 종류의 타겟을 사용하여 각각 250과 300 mTorr의 증착압력에서 증착한 후, 750°C에서 30 분간 산소분위기에서 후열처리한 SBT 박막의 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)와 (b)는 타겟의 몰 비가 Sr:Bi:Ta=1:2.6:2인 경우, 각각 250과 300 mTorr의 증착압력에서 증착한 SBT 박막의 XRD 패턴이다. Fig. 1(a)의 증착압력이 250 mTorr 경우, (115)와 (200)면의 peak와 함께 약간의 (00l)면의 peak가 나타났다. Fig. 1(b)의 증착압력이 300 mTorr인 경우, c축 배향을 나타내는 (00l)면의 상대강도가 크게 증가하였으며 (115)와 (200)면의 peak는 크게 감소하였다. Fig. 1(c)와 (d)는 타겟의 몰 비가 Sr:Bi:Ta=1.1:2.6:2인 경

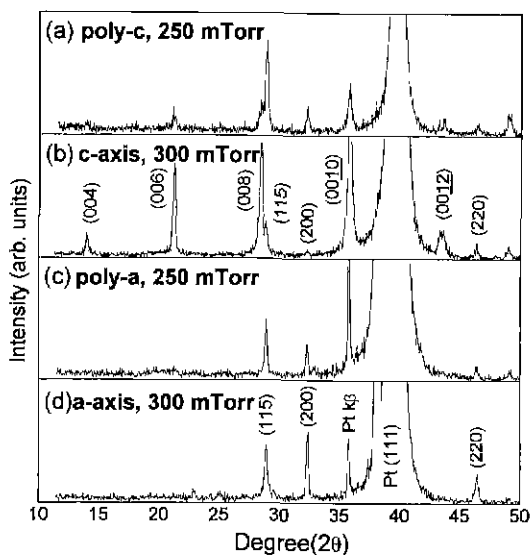


Fig. 1. XRD patterns of SBT thin films post-annealed at 750°C for 30 min which were deposited at sputtering pressures of 250 (for (a), (c)) and 300 mTorr (for (b), (d)). (a), (b) were deposited from Sr:Bi:Ta=1:2.6:2 target and (c), (d) were deposited from Sr:Bi:Ta=1.1:2.6:2 target.

Table 1. Specimens Were Designated by Their XRD Patterns in Fig. 1. In this paper, These Designations Were Used For All Specimens Which Have Same Target Composition and Sputtering Pressure

Specimens	Composition of target (Sr:Bi:Ta, mole ratios)	Sputtering pressure (mTorr)
poly-c	1:2.6:2	250
c-axis	1:2.6:2	300
poly-a	1.1:2.6:2	250
a-axis	1.1:2.6:2	300

우, 각각 250과 300 mTorr의 증착압력에서 증착한 SBT 박막이다. 타겟의 SrO양이 10 mol% 증가함에 따라서 (00l)면의 peak이 사라지고 (200)면의 상대강도가 증가하였다. Fig. 1(d)의 증착압력이 300 mTorr인 경우, a-b plane 배향을 나타내는 (200)면의 상대강도가 더욱 증가하였다. Fig. 1의 XRD 패턴에 따라서, 각 시편들을 poly-c, c-axis, poly-a와 a-axis라고 명칭하였다. 이러한 명칭에 따라서, 증착시 사용된 타겟조성과 증착압력을 Table 1에 나타내었다.

Fig. 1에 나타낸 서로 다른 배향성을 갖는 poly-c, c-axis, poly-a와 a-axis시편의 ICP-AES 조성분석 결과를

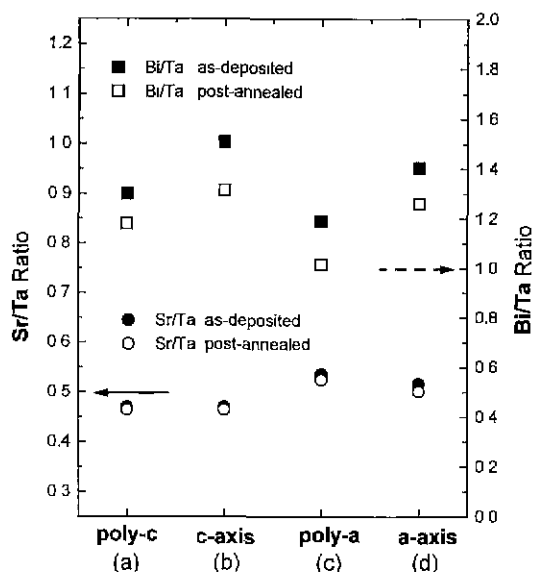


Fig. 2. Compositions of SBT thin films measured by ICP-AES which were as-deposited and post-annealed at 750°C for 30 min in O<sub>2</sub> flow. (a), (b) were deposited from Sr:Bi:Ta=1:2.6:2 target and (c), (d) were deposited from Sr:Bi:Ta=1.1:2.6:2 target.

Fig. 2에 나타내었다. 상온증착된 SBT 박막의 Sr양은 타겟의 Sr양보다 약 10 mol% 부족하였다. 타겟의 몰 비가 Sr:Bi:Ta=1:2.6:2인 poly-c와 c-axis시편은 Sr양이 화학양론보다 약 10 mol% 부족하였으며, 타겟의 몰 비가 Sr:Bi:Ta=1.1:2.6:2인 poly-a와 a-axis시편은 Sr양이 화학양론에 거의 일치하였다. 증착압력이 250에서 300 mTorr로 증가하여도 SBT 박막의 Sr양은 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나, SBT 박막의 Bi양은 증착 압력이 250에서 300 mTorr로 증가함에 따라서 크게 증가하였다. 이러한 증착압력에 따른 SBT 박막의 Bi양 변화는 이미 기존의 연구에서 보고되었다.<sup>10,11)</sup> 750°C의 후열처리에 의하여 SBT 박막의 Sr양에는 큰 변화가 없었다. 그리고, Solution deposition의 경우와는 달리,<sup>17,18)</sup> 본 연구에서는 Sr양에 관계없이 후열처리에 의해 성온 증착된 Bi양에서 약 15 mol%의 감소만이 일어났으며, c-axis와 a-axis시편은 후열처리후에도 30 mol%의 과잉 Bi를 갖고 있었다. Sr양이 서로 동일한 poly-a와 a-axis시편(또는, poly-c와 c-axis시편)은 같은 방향의 배향성을 하였으며, 배향도(degree of preferred orientation)에만 차이를 나타내었다. 그리고, a축 배향을 보이는 poly-a와 a-axis시편은 c축 배향을 보이는 poly-c와 c-axis시편보다 Sr양이 약 10 mol% 더 많았다.

따라서, SBT 박막의 Sr양이 화학양론보다 부족한 조

성에서 화학양론에 일치하는 조성으로 증가함에 따라서, SBT 박막의 배향은 c축에서 a축으로 바뀐다고 할 수 있다. 동일 압력에서 증착된 c-axis와 a-axis시편(또는, poly-c와 poly-a시편)의 Bi양이 약 10 mol%의 차이가 나는 것은 각 타겟의 조성 차이에 의한 것이라기보다는, 주로 스퍼터링에 의한 증착시 Bi양이 동일한 증착조건에서도 SBT 박막의 다른 구성원소에 비하여 증착된 양에 비교적 큰 차이를 나타내기 때문이다. 또한, 이러한 약 10 mol%의 Bi 차이는 배향방향과는 관련이 없으며 단지 배향도에만 영향을 준다고 할 수 있다. poly-c와 poly-a시편보다 c-axis와 a-axis시편에서 각각 c축과 a축으로의 배향도가 증가한 것은 주로 SBT 박막의 Bi양의 증가와 관련된 것이라고 생각된다. 그러나, c-axis와 a-axis시편은 poly-c와 poly-a시편보다 높은 압력에서 증착 되었으므로 증착압력의 영향 또한 완전히 배제할 수는 없다. c축과 a축으로의 배향도 증가에 미치는 Bi양의 영향을 증착변수의 영향 없이 고려하기 위하여, 먼저 SBT 박막을 증착하고, 순차적으로 각각 100과 200 Å의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  층을 증착한 후, 다시 SBT 박막을 증착하였다. 삽입된  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  층은  $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$  (SBTN) 박막에 균일하게 확산되어 스퍼터링법에 의한 증착시 가장 큰 조성변화를 보이는 Bi양을 타겟조성 조절에 의한 경우보다 효과적으로 조절할 수 있었다. 이러한 삽입된  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  층에 의한 Bi양의 제어는 본 실험실의 다른 연구자에 의해 보고되었다.<sup>21)</sup> SBT 박막에서도 이러한  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  층의 삽입에 의하여 증착변수의 변화 없이 Bi양을 조절할 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 3은 c-axis와 a-axis시편에 각각 0, 100과 200 Å의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  층을 삽입한 후 750°C에서 30 분간 산소분위기에서 후열처리한 SBT 박막의 XRD 패턴이다. c-axis시편에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  층을 삽입한 경우, Fig. 3(b)와 (c)에 나타낸 바와 같이 (00l)면의 peak는 완전히 사라지고 polycrystalline SBT 박막의 main peak와 함께  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 peak가 나타났다. 또한, 100 Å이하의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  층을 poly-c와 c-axis시편에 삽입하였으나 삽입하지 않은 경우에 비하여 배향성에 큰 변화를 알 수 없었다. 그러나, a-axis시편에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  층을 삽입한 경우, Fig. 3(e)와 (f)에 나타낸 바와 같이 삽입된  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  층이 증가함에 따라서 (200)면의 상대강도가 증가하였다. c축 배향의 경우에는 SBT 박막의 중간에 삽입된  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  층에 의하여 배향성장이 나타나지 않았으므로, 단지 SBT 박막의 Bi양만이 아니라 c축 배향된 결정의 핵생성 위치와 관련된 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다. Solution deposition의 경우에도 배향도는 매우 작지만 Sr양이 화학양론보다 부족할 경우에 mixing process에 따라서 c축 배향을 나타냈으며,<sup>13)</sup> Sr양이 화학양론에 일치할 경우에

요업학회지

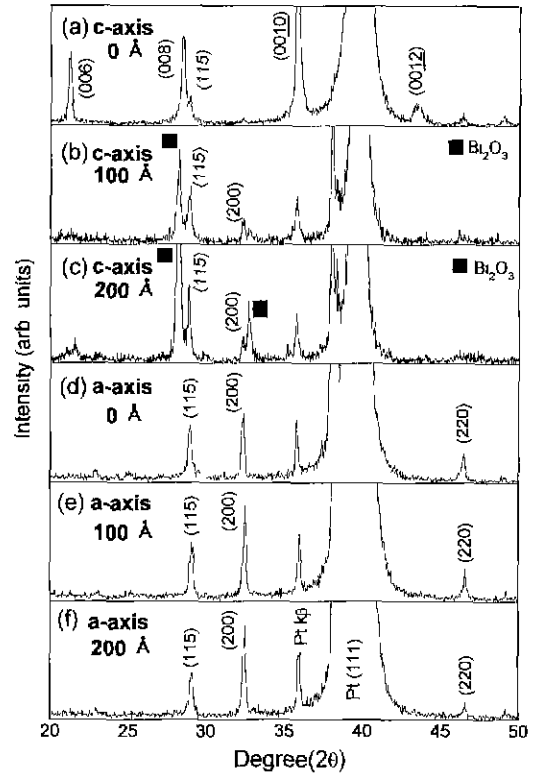


Fig. 3. XRD patterns of 0, 100 and 200 Å  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  inserted SBT thin films post-annealed at 750°C for 30 min. (a), (b), (c) are c-axis specimens and (d), (e), (f) are a-axis specimens. (0, 100 and 200 Å mean inserted  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  thickness in c-axis and a-axis specimens)

Bi양 증가에 따라서 a축 배향을 나타내는 (200)면의 XRD 상대강도가 증가한다고 하였다.<sup>14)</sup> 그리고, 역시 배향도는 매우 작지만, Bi/Ta 몰 비가 1인 SBT 박막에서 Sr/Ta 몰 비가 0.3에서 0.5로 증가하여 화학양론에 일치함에 따라서 (00l)면의 XRD 상대강도가 감소하고 (200)면의 XRD 상대강도가 증가한다고 하였다.<sup>15)</sup> 본 연구의 경우에 각 축으로의 배향도가 기존의 보고들보다 더 큰 원인으로서는 Bi양의 증가에 따라서 각 축으로의 배향도가 증가하는 것과 관련지어 생각할 수 있다. 즉, 이차상이 형성된 SBT 박막을 제외하면, 후열처리 후 과잉 Bi양은 부족한 Sr양과 거의 같았던 solution deposition의 경우와는 달리,<sup>17,18)</sup> 본 연구에서는 화학양론에서 부족한 Sr양과는 관계없이 후열처리에 의하여 상온 증착시 Bi양에서 약 15 mol%의 Bi 감소만이 발생하였다. 이러한 약 30 mol% 과잉의 Bi에 의하여 SBT 박막의 배향도가 증가되었다고 할 수 있다.

SBT 박막의 a축 배향도(degree of a-b plane orien-

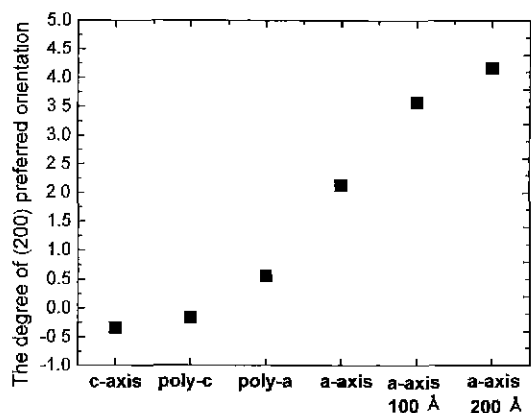


Fig. 4. The degree of (200) preferred orientation of SBT thin films. By using  $R_{(200)}$ , the degree of a-axis preferred orientation could be roughly evaluated and compared with previous report. (100 and 200 Å mean inserted Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thickness in c-axis and a-axis specimens)

tation)를  $R_{(200)}$  값으로 근사적으로 설명한 기존 연구자들의 결과와<sup>11)</sup> 비교하기 위하여, 아래의 식으로 구한  $R_{(200)}$  값을 사용하였다.

$$R_{(200)} = \frac{[I_{(200)}/I_{(115)}]_M - 1}{[I_{(200)}/I_{(115)}]_S} - 1$$

M은 각 시편의 measured XRD 강도를, S는 simulated XRD 강도를 나타낸 것이다.<sup>22)</sup> Simulated XRD data의  $I_{(200)}/I_{(115)}$  강도 비는 0.39이며, 본 연구에 사용된 두 종류 타겟의  $I_{(200)}/I_{(115)}$  강도 비는 모두 0.37로 큰 차이가 없었다. Fig. 4는 각 시편들의 계산된  $R_{(200)}$  값을 나타낸 것이다. c축 배향을 보이는 c-axis와 poly-c시편의 경우,  $R_{(200)}$  값은 오히려 음의 값을 나타냈다. a-axis시편과 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 각각 a-axis시편에 100과 200 Å 첨가한 시편의 경우에는 기존 보고<sup>14)</sup>보다도  $R_{(200)}$  값이 크게 증가하였으며, 이러한 원인은 SBT 박막의 Bi양 증가에 의해 배향도가 크게 증가했기 때문이다.

Sr양에 관계없이 약 30 mol%의 과잉 Bi를 갖는 c-axis와 a-axis시편의 경우, Sr양은 SBT 박막의 배향성장뿐만 아니라 상형성과 결정성장온도에도 영향을 주었다. Fig. 5는 c-axis와 a-axis시편을 각각 650, 700과 750°C에서 30분간 산소분위기에서 열처리한 후의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 650°C에서 열처리한 경우 아직 fluorite구조가 남아있는 c-axis시편에 비하여 a-axis시편이 먼저 SBT로 결정화되었으며, 각 시편의 배향도는 열처리 온도가 750°C인 경우보다 작았다.

각각 650, 700과 750°C에서 30 분간 열처리한 c-axis

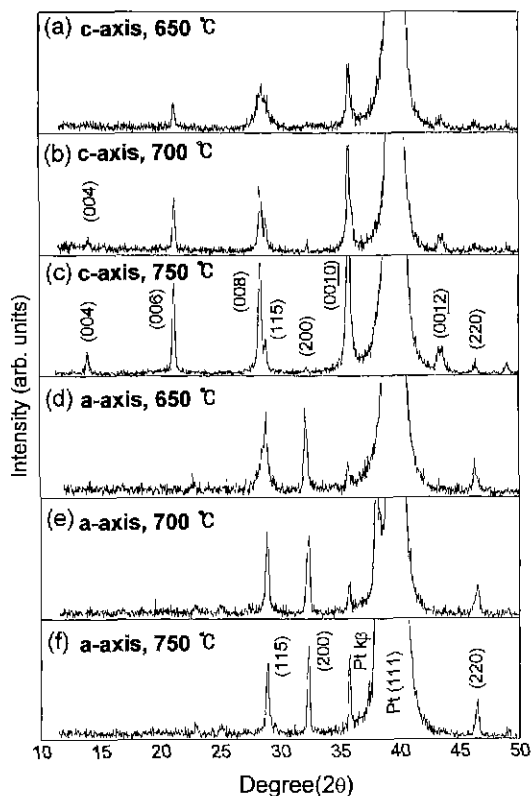


Fig. 5. XRD patterns of SBT thin films post-annealed at 650, 700 and 750°C for 30 min. (a), (b), (c) are c-axis specimens and (d), (e), (f) are a-axis specimens.

와 a-axis시편의 surface morphology를 Fig. 6에 나타내었다. 650°C에서 열처리한 경우, c-axis시편은 elongated grain과 small globular grain이 혼합되어 있는 morphology를 나타내었다. Fig. 5의 XRD 패턴으로부터 elongated grain은 SBT 구조이며, small globular grain은 fluorite구조임을 알 수 있다. a-axis시편은 650°C에서도 elongated grain으로만 이루어진 morphology를 나타내었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라서 grain의 elongation정도가 감소하였다. c-axis시편의 750°C의 morphology는 같은 온도에서 열처리한 a-axis시편보다 grain의 elongation정도가 더 큰 것을 알 수 있으며, 오히려 750°C보다 저온에서 열처리한 a-axis시편의 morphology와 유사하였다.

Fig. 7에 c-axis와 a-axis시편의 열처리 온도에 따른 강유전 이력곡선을 나타내었다. 650°C에서 30분간 열처리한 경우에는 c-axis와 a-axis시편 모두 강유전 이력곡선을 얻을 수 없었으며, 700°C이상의 온도에서는 a-axis시편이 c-axis시편보다 큰 잔류 분극값을 나타내었

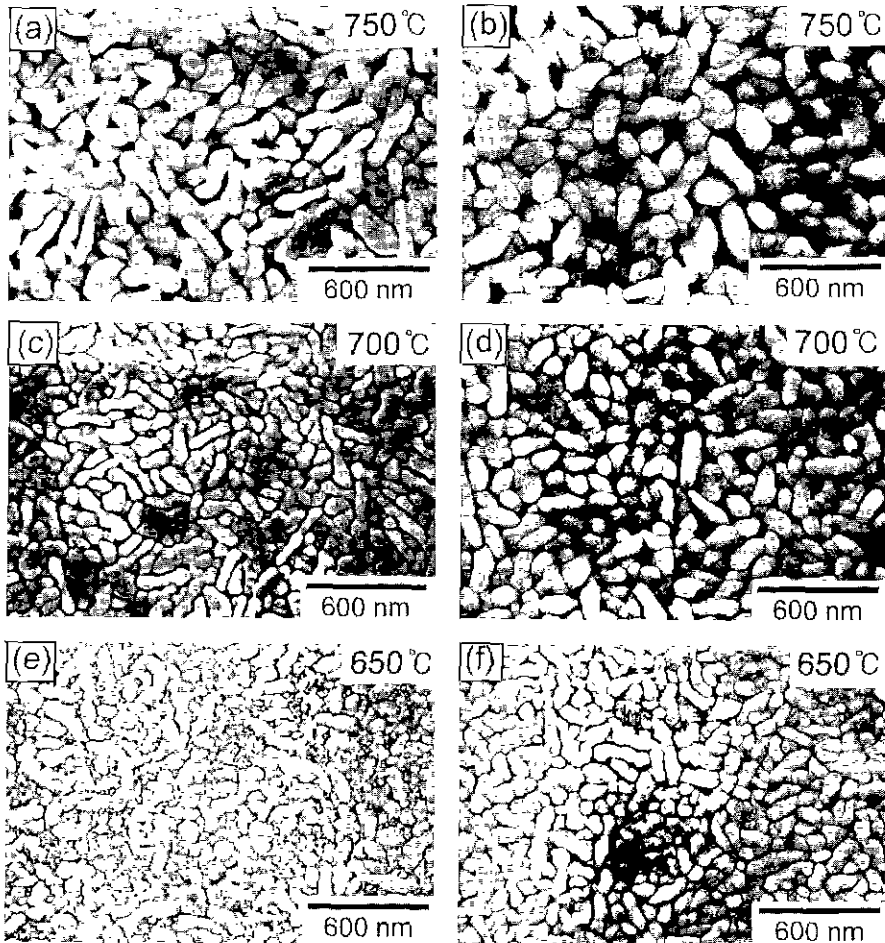


Fig. 6. SEM morphologies of SBT thin films post-annealed at 650, 700 and 750°C for 30 min. (a), (c), (e) are c-axis specimens and (b), (d), (f) are a-axis specimens.

다. SBT 박막의 Sr양이 화학양론보다 부족한 경우에 Bi 휘발의 감소에 의하여 Sr양이 화학양론에 일치하는 경우보다 큰 잔류 분극값을 얻을 수 있다고 하였다.<sup>17,18)</sup> 그러나, 본 연구의 경우에는 Sr양이 화학양론에 일치하는 경우에 큰 잔류 분극값을 얻을 수 있었다. c-axis와 a-axis시편은 Sr양에 관계없이 약 30 mol% 과잉 Bi를 갖는 SBT 박막이므로, 이러한 잔류 분극값의 차이는 SBT의 결정방향에 따른 것이라고 할 수 있다. Fig. 8에 나타낸 피로 특성은 c-axis와 a-axis시편 모두  $10^{11}$  switching cycles까지 양호하였다.

기존의 보고들과<sup>11-15)</sup> 본 연구를 통하여 SBT 박막의 배향은 Sr양에 따라서 c축에서 a축으로 바뀌며, a축으로의 배향도는 Bi양의 증가에 따라서 증가함을 알 수 있었다. 이러한 경향에 대한 정확한 원인은 알 수 없었으나, Pt(111)면과 SBT 박막의 lattice mismatch는 a축보다

는 c축의 경우에 더 크다고 하였으며,<sup>22)</sup> c-axis시편에서  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 층을 SBT 박막의 중간에 삽입한 경우 c축 배향이 완전히 사라지고, 결정성장 초기에 bimodal grain size distribution을 보이는 것은 SBT 박막의 배향성장과 관련이 있을 것이라고 생각된다. 현재, 30~50 mol% 과잉 Bi가 SBT 박막의 상형성과 결정성장 온도를 낮추어 준다고 보고되었으며, 이러한 공정온도의 감소에 도움이 되는 과잉의 Bi는 SBT와 solid solution으로 존재하거나 제2상으로 존재한다고 보고되었다.<sup>14)</sup> 그러나, 과잉의 Bi가 SBT 박막의 상형성과 결정성장 온도를 낮추는 정확한 원인에 대해서는 보고된 바가 없다. 본 연구에서 c-axis와 a-axis시편은 서로 비슷한 약 30 mol% 과잉 Bi를 갖는 SBT 박막임에도 불구하고, Fig. 6과 7에 나타낸 상형성과 결정성장 온도는 c-axis시편이 a-axis시편보다 약 50°C정도 높았다. 특히 c-axis시편의 경우 결정

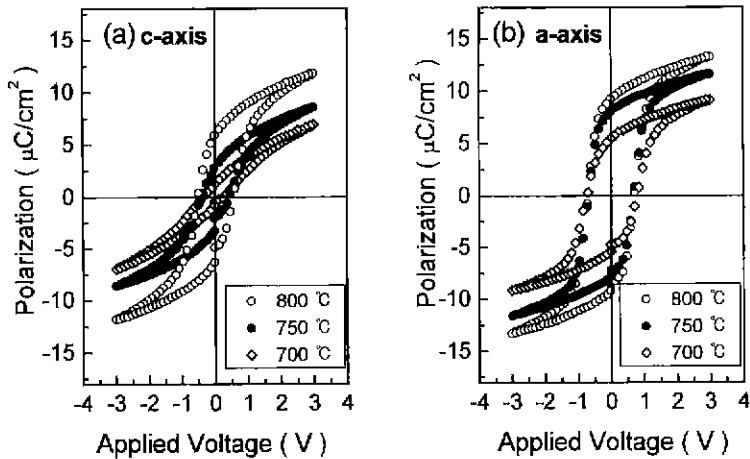


Fig. 7. P-E hysteresis curves of Pt/SBT/Pt thin film capacitors post-annealed at 700, 750 and 800°C for 30 min.

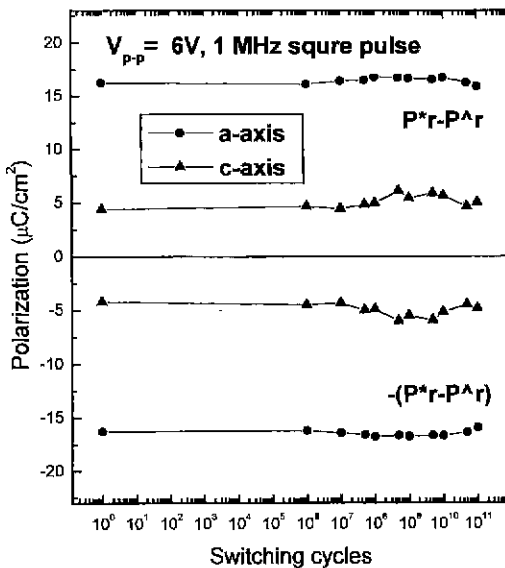


Fig. 8. Fatigue behavior of Pt/SBT/Pt thin film capacitor's post-annealed at 750°C for 30 min up to 10<sup>11</sup> switching cycles.

성장 초기에 bimodal grain size distribution을 나타내었다. 이러한 결과로부터, 과잉 Bi양만이 아니라, Sr양 또한 SBT 박막의 상형성과 결정성장에 영향을 준다는 것을 알 수 있다. SBT 박막에서 과잉 Bi가 단지 액상 소결시 액상과 같은 역할을 한다고 할 수는 없지만, SBT의 perovskite like layer는 (SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>2-</sup>이므로 SBT 박막의 구성원소 중 가장 낮은 녹는점을 갖는 Bi가 SBT 박막의 nonstoichiometry에 의한 결정성장 거동에 영향을 미치지 않는다고 생각해 볼 수 있다. 즉, SBT 구조에

서 Sr/Ta 몰 비가 BaTiO<sub>3</sub>나 SrTiO<sub>3</sub>등과 같은 ABO<sub>3</sub>구조의 A/B 몰 비와 같은 역할<sup>23,21)</sup>을 한다고 가정할 수 있다. 이러한 가정으로부터, SBT 박막에서 Sr양에 따른 결정성장 거동의 차이를 BaTiO<sub>3</sub>의 Ba양이 화학양론보다 부족한 경우에 공음온도 이하에서 발생하는 비정상 입성장<sup>23)</sup>과 관련지어 이해할 수 있다. 물론, c-axis시편의 결정성장 초기에 나타나는 bimodal grain size distribution은 SBT와 fluorite구조로 이루어진 것이므로, 상형성이 끝난 후에 동일한 상간에 발생하는 비정상 입성장과는 다르다고 할 수 있다. 그러나, O원자와 8배위를 갖는 site에 SBT를 구성하는 cation들이 random하게 존재하는 fluorite구조는 SBT 상형성의 중간상으로 제시되었으며, Ta의 O와의 8배위 결합으로 인한 stress 때문에 fluorite구조는 큰 결정립으로 성장하지 못한다고 하였다.<sup>25)</sup> 따라서, 화학양론에서 벗어나는 Sr/Ta 몰비에 의하여 이러한 fluorite구조에서 SBT상의 형성 및 결정성장이 억제되고, 또한 큰 결정립으로 성장하지 못하는 fluorite구조의 small globular grain들이 SBT박막의 결정성장을 방해한다고 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여 과잉 Bi를 갖는 SBT 박막의 배향성장 및 상형성과 결정성장의 온도에 미치는 Sr양의 영향을 알 수 있었다. SBT 박막의 배향은 Sr이 화학양론보다 부족한 양에서 화학양론에 일치하는 양으로 증가함에 따라서 c축에서 a축으로 바뀌었다. Sr양이 화학양론에 일치하는 a축 배향된 SBT 박막의 경우에, Sr양이 화학양론에서 부족한 c축 배향된 SBT 박막의 경우보다 큰 잔류 분극값을 얻을 수 있었으며, 상형성과 결정성장

의 온도도 낮출 수 있었다. 앞으로, SBT 박막의 Sr양에 따른 배향성장과 결정성장 차이에 대한 정확한 원인을 규명하는 추가적인 연구가 필요하다.

### 감사의 글

본 연구는 과기처 연구비 지원에 의한 한국과학기술 연구원 KIST-2000 program 수행 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. C. A-Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott, "Fatigue-Free Ferroelectric Capacitors with Platinum Electrodes", *Nature*, **374**(13), 627-629 (1995).
2. R. Dat, J. K. Lee, O. Auciello and A. I. Kingon, "Pulsed Laser Ablation Synthesis and Characterization of Layered Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Pt Capacitors with Practically No Polarization Fatigue," *Appl. Phys. Lett.*, **67**(4), 572-574 (1995).
3. J. K. Lee, H.-J. Jung, O. Auciello and A. I. Kingon, "Electrical Characterization of Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Pt Capacitors Fabricated by the Pulsed Laser Ablated Deposition Technique." *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**(3), 900-904 (1996).
4. E. C. Subbarao, "A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds," *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 665-676 (1962).
5. S. B. Desu and D. P. Vijay, "C-Axis Oriented Ferroelectric SrBi<sub>2</sub>(Ta,Nb<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films," *Mater. Sci. Eng.* **B32**, 83-88 (1995).
6. S. B. Desu, D. P. Vijay, X. Zhang and B. He, "Oriented Growth of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Ferroelectric Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **69**(12), 1719-1721 (1996).
7. J. H. Cho, S. H. Bang, J. Y. Son and Q. X. Jia, "Control of Epitaxial Growth for SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **72**(6), 665-667 (1998).
8. T. K. Song, J.-K. Lee and H.-J. Jung, "Structural and Ferroelectric Properties of the C-Axis Oriented SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films Deposited by the Radio-Frequency Magnetron Sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, **69**(25), 3839-3841 (1996).
9. J.-K. Lee, T. K. Song, T. S. Kim and H.-J. Jung, "Crystal Orientation Dependencies on the Ferroelectric Properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, CaBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films Fabricated by the R.F. Magnetron Sputtering Technique," *Integrated Ferroelectrics*, **18**, 369-376 (1997).
10. K.-J. Cho, Y. B. Park, S.-H. Lee, H.-J. Jung, J.-K. Lee and J.-W. Park, "Microstructure-Dependent Ferroelectric Properties in SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films Fabricated by the Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A*, (in press).
11. C. Bae, J.-K. Lee, S.-H. Lee, Y. B. Park and H.-J. Jung, "Role of Abnormal Grain Growth on the Ferroelectric Properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films Fabricated by R.F. Magnetron Sputtering," *Integrated Ferroelectrics*, (accepted).
12. S.-H. Lee, "Preparation and Ferroelectric Properties of Radio Frequency Magnetron Sputtered SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films," M. S. Thesis, Yonsei Univ. (1998)
13. T. Hayashi, T. Hara and H. Takahashi, "Preparation and Dielectric Properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films by Sol-Gel Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5900-5903 (1997).
14. T. C. Chen, T. Li, X. Zhang and S. B. Desu, "The Effect of Excess Bismuth on the Ferroelectric Properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films," *J. Mater. Res.*, **12**(6), 1569-1575 (1997)
15. T. Hase, T. Noguchi, K. Amanuma and Y. Miyasaka, "Sr Content Dependence of Ferroelectric Properties in SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films," *Integrated Ferroelectrics*, **15**, 127-135 (1997).
16. T. C. Chen, T. Li, X. Zhang and S. B. Desu, "Structural Development Studies of SrBi<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films," *J. Mater. Res.*, **12**(8), 2165-2174 (1997).
17. T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa and K. Ogi, "Preparation of Bi-Based Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5096-5099 (1995).
18. T. Noguchi, T. Hase and Y. Miyasaka, "Analysis of the Dependence of Ferroelectric Properties of Strontium Bismuth Tantalate (SBT) Thin Films on the Composition and Process Temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 4900-4904 (1996).
19. I. Koïwa, T. Kanchara, J. Mita, T. Iwabuchi, T. Osaka, S. Ono and M. Maeda, "Crystallization of Sr<sub>0.7</sub>Bi<sub>2.3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9.1x</sub> Thin Films by Chemical Liquid Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 4946-4951 (1996)
20. I. Koïwa, Y. Okada, J. Mita, A. Hashimoto and Y. Sawada, "Role of Excess Bi in SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films Prepared Using Chemical Liquid Deposition and Sol-Gel Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5904-5907 (1997).
21. Y.-B. Park, J.-K. Lee, H.-J. Jung and J.-W. Park, "Effect of Bismuth Composition Control by Forming Heterostructure on the Ferroelectric Properties of SrBi<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films," *J. Kor. Ceram.*, (submitted).
22. J.-S. Lee, H.-H. Kim and Y.-W. Jeong, "Texture Control and Interfacial Structures of Thin Films on Pt," *Appl. Phys. Lett.*, (accepted).
23. J.-S. Choi, "Sintering Behavior, Abnormal Grain Growth and Dielectric Properties with Ba/Ti Ratio Variation of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics," Ph.D. Thesis, KAIST (1991).
24. C. Bae, H. Joon, J.-G. Park and Y.-H. Kim, "The Effect of Ti/Sr Ratio on Abnormal Grain Growth of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>," *J. Kor. Ceram.*, **34**(8), 791-796 (1997).
25. M.A. Rodriguez, T.J. Boyle, C.D. Buchheit, R.G. Tissot, C.A. Drewien, B.A. Hernandez and M.O. Eatough, "Phase Formation and Characterization of the SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Layered-Perovskite Ferroelectric," *Integrated Ferroelectrics*, **14**, 201-210 (1997).