

열처리 조건이 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$) 박막의 특성에 미치는 효과

박문흠 · 김상수[†] · 강민주 · 하태곤
창원대학교 자연과학대학 물리학과

Effects of Annealing Conditions on the Properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films

Moon Heum Park, Sang Su Kim[†], Min Ju Gang and Tae Gon Ha

Department of Physics, Changwon National University, Changwon, Kyungnam 641-773, Korea

(2004년 8월 9일 받음, 2004년 10월 1일 최종수정본 받음)

Abstract Bismuth layered structure ferroelectric thin films, La-substituted $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $x=0.75$, BLT) were prepared on the Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) substrates by a sol-gel spin coating process. The thin films were annealed in various conditions, i.e., oxygen, nitrogen and vacuum atmospheres for various annealing time. We investigated the annealing condition effects on the grain orientation and ferroelectric properties. The measured XRD patterns revealed that the BLT thin films showed only $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -type phase with random orientation. La^{3+} ion substitution for Bi^{3+} ion in perovskite layers of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ decreased the degree of c-axis orientation and increased the remanent polarization ($2P_r$). The remanent polarization ($2P_r$) and the coercive field ($2E_c$) of the BLT thin film annealed at 650°C for 5 min in oxygen atmosphere were $87\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 182 kV/cm, respectively, at an applied electric field of 240 kV/cm. For all of the BLT thin films annealed in various conditions, the fatigue resistance was shown. The improvement of ferroelectric properties with La substitution in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ could be attributed to the changes in space charge densities and grain orientation in the thin film.

Key words $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film, sol-gel processing, ferroelectric properties, annealing conditions.

1. 서 론

강유전체 박막은 비휘발성 강유전체 메모리(nonvolatile ferroelectric random access memory ; FeRAM) 소자로의 응용성으로 인해서 많은 주목을 받아오고 있다. FeRAM 셀에서는 강유전체 박막 축전기의 두 잔류 분극 상태에 2진수 0과 1을 저장하는데 이 저장된 정보는 다른 외부 에너지의 공급 없이도 지워지지 않는다. FeRAM은 이러한 비휘발성 특성 이외에도 낮은 소비 전력, 빠른 접근 속도(access speed) 등의 이점이 있다.^{1,2)} FeRAM 소자로 활용되기 위해서는 잔류 분극 값이 크고 항 전기장, 유전상수, 누설전류 밀도는 작으며 피로현상이 없고 낮은 공정 온도를 갖는 강유전체 박막이 요구된다.³⁾

FeRAM 소자로의 응용을 위해서 수 많은 강유전체 들이 연구되었는데 그 중에서 여러 조성의 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) 박막이 가장 유망하며 가장 폭 넓게 연구되었다. PZT는 조성에 따라 $20\sim 70\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 큰 잔류 분극을 가지며 650°C 정도의 낮은 공정 온도 등 큰 이점이 있지만 백금 전극을 사용하는 경우에 아주 심각한 피로 현

상을 보이며 환경 문제를 야기시키는 납 성분을 포함하고 있다.^{4,5)} 최근, 백금 전극에서도 피로 현상을 보이지 않으며 납 성분을 포함하지 않아 PZT를 대체할 수 있는 물질로 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{SrTa}_2\text{O}_7)^{2-}$; SBT)가 제시되었다.^{5,6)} SBT는 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 층 사이의 페로브스카이트 층에 두 개의 TaO₆ 팔면체가 있는 비스무스층 형 페로브스카이트 구조를 갖는데 백금 전극을 쓰는 경우에도 10¹²번의 읽기/쓰기 반복 후 까지 피로 현상을 보이지 않는다.⁵⁾ 그러나 SBT는 잔류 분극 값이 상대적으로 작아 ($4\sim 16\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 고집적 메모리 소자로 쓰기에 충분하지 못하며 공정 온도가 800°C 근방으로 높아 전극 물질의 선택과 실리콘 소자 공정에 있어 장애가 되는데 이들 문제를 극복하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.⁵⁾

한편, Park 등은 펄스 레이저 증착 (PLD)법으로 650°C에서 성장시킨 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$) (BLT) 박막이 보통의 금속 전극에서도 피로 특성을 보이지 않으며 강유전 특성이 좋아 PZT를 대체할 수 있는 물질로 제안하고 이들은 이러한 특성 향상이 Bi^{3+} 이온이 La^{3+} 이온으로 부분 치환되어 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 구조 내의 TiO₆ 팔면체가 안정해짐으로써 산소 결함이 감소되었기 때문이라고 주장하였다.⁷⁾ 이 BLT는 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$;

[†]E-Mail : sskim@sarim.changwon.ac.kr

BTO) 내의 Bi^{3+} 이온 중의 18.75%를 La^{3+} 이온으로 치환 시킨 것으로 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 층 사이의 페로브스카이트 층에 세 개의 TiO_6 팔면체가 있는 비스무스층 형 페로브스카이트 구조를 가져 SBT의 구조와 비슷하다. 현재, 이 BLT박막의 응용 등에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.^{8,9)}

본 논문에서는 졸-겔 스펀 코팅 법으로 강유전체 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$) (BLT) 박막을 제조하고 산소, 질소, 진공 등의 열처리 분위기와 열처리 시간 등을 다르게 하여 열처리한 후 이 BLT 박막들의 미세 구조와 강유전 특성을 측정하여 열처리 조건이 이들 특성에 미치는 효과를 비교, 분석하였다.

2. 실험 방법

$\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 박막은 졸-겔 스펀 코팅법을 써서 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)기판 위에 성장 시켰다. BLT 박막 성장을 위한 출발 물질로는 질산 비스무스 (bismuth nitrate) [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]와 티타늄 이소프로폭사이드 (titanium isopropoxide) [$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$], 질산 란타늄 (lanthanum nitrate) [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]을 사용하였다. 용매로는 2-메톡시에탄올 (2-methoxyethanol) [$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$]을 쓰고 아세트산 (acetic acid) [$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$]을 촉매로 사용하였으며 금속 알콕사이드의 안정화를 위해서 킬레이팅 에이전트로 아세틸아세톤 (acetylacetone) [$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$]을 첨가하였다. 박막 제조용 비스무스-란타늄 용액은 상온에서 2-메톡시에탄올과 아세트산을 섞어 30분간 교반한 혼합 용액에 질산 비스무스(열처리할 때의 휘발을 고려하여 15% 과량 첨가)를 녹여 30분간 다시 교반하고 여기에 질산 란타늄을 녹여 1시간 30분 정도 교반한다. 한편 티타늄 용액은 질소 분위기의 글로브 박스 안에서 만드는데 먼저 상온에서 2-메톡시에탄올과 킬레이팅 에이전트인 아세틸 아세톤을 섞어 1시간 정도 교반하고 여기에 티타늄 이소프로폭사이드를 녹여 다시 1시간 30분 정도 교반한 뒤 교반 중인 비스무스-란타늄 용액에 티타늄 용액을 천천히 떨어뜨려 3시간 정도 다시 교반하였다. 이렇게 만들어진 최종 용액에서 BLT의 농도는 약 0.1 M 정도가 되도록 하였고 이 용액은 이들 정도 숙성 시킨 다음 BLT박막 제조용 용액으로 사용하였다.

스핀 코팅은 3500 rpm에서 20초 동안 코팅하고 공기 중에서 5분 동안 건조 시킨 후 150°C와 350°C의 열판 (hot-plate) 위에서 각각 5분 동안 건조 시켜 유기물을 증발시키는데 이 과정을 10회 반복하였다. 이 박막은 급속 열처리 (RTA) 장치를 써서 500°C에서 3분 동안 우선 열처리한 다음 결정화를 위해서 다시 650°C에서 열처리 조건(분위기 (산소, 질소, 진공), 열처리 시간 (10

분, 5분, 3분))을 바꿔가며 다시 열처리하였다.

BLT 박막의 결정화 상태와 미세 구조는 X-선 회절장치(XRD)(Philips, APD system)와 주사형 전자 현미경(SEM)(Hitachi, S-2400)으로 측정, 분석하였다. 강유전 특성을 측정하기 위한 급속/강유전체/급속(MFM) 구조의 측정기는 열 증발법으로 약 $7.85 \times 10^{-5} \text{cm}^2$ 의 상부 금(Au) 전극을 증착하여 만들었다. 이 BLT 박막 측정기의 이력 곡선, 피로 특성 등 강유전 특성은 강유전 특성 시험기(Radiant technologies RT66A)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 급속 열처리 (RTA) 장치로 650°C의 산소, 질소, 진공 분위기에서 각각 3, 5, 10분 동안 열처리한 BLT박막과 700°C의 산소 분위기에서 5분 동안 열처리한 같은 조건에서 제조된 순수한 BTO 박막 시료에 대한 X-선 회절 무늬이다. 그림을 보면 이 박막 시료들은 잘 결정화되어 있으며 JCPDS(1997, No. 12-0213)와 비교한 결과 비스무스층 형 페로브스카이트 상(phase)만 관찰되었다. 그림을 보면 모든 박막 시료에서 BTO 분말의 주 피크인 (117) 피크가 매우 크게 측정되었고 (004), (006), (008), (0010), (0014) 등의 (001) 피크들과 (020), (200) 피크들이 관찰되었다. $I(006)/\{I(006)+I(117)\}^{10)}$ 식에 의해서 결정립(grain)들의 c-축 방향 정렬 정도를 계산하

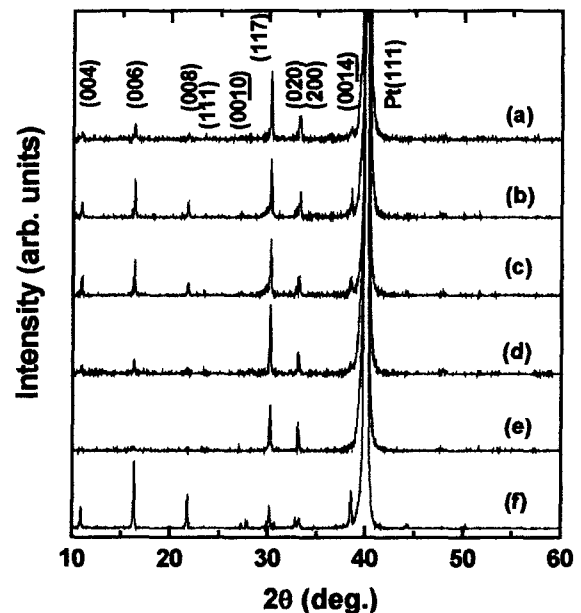


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the BLT thin films annealed at 650°C for (a) 3 min, (b) 5 min, and (c) 10 min in oxygen atmosphere, (d) annealed at 650°C for 5 min in nitrogen atmosphere, (e) annealed at 650°C for 5 min in vacuum and (f) the BTO thin film annealed at 700°C for 5 min in oxygen atmosphere.

였는데 산소 분위기에서 각각 3, 5, 10분 동안 열처리 한 시료와 질소, 진공 분위기에서 5분 동안 열처리한 박막 시료에 대해서 각각 18.0, 37.9, 39.0, 18.0, 8.5%이었다. 한편, 같은 조건에서 제조된 BTO 박막의 c -축 방향 정렬 정도는 약 77.0% 이었다. 이때 I(006)과 I(117)은 각각 (006), (117)피크의 세기이다. 또 BTO의 결정 구조를 사방 결정계 (orthorhombic)라 하고 650°C 산소 분위기에서 5분 동안 열처리한 BLT 박막에 대한 X-선 회절 무늬 측정 결과로부터 계산한 격자 상수 a , b , c 는 각각 5.4500, 5.3927, 32.7915Å이며 이 결과는 순수한 BTO에 대한 측정 결과¹¹⁾와 잘 일치한다. 이 결과로 미루어 볼 때 Bi^{3+} 이온을 La^{3+} 이온으로 18.75 mol% 치환한 BLT의 경우에도 그 결정 구조에는 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 Fig. 1의 각 박막 시료에 대한 표면 사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이 각각의 분위기에서 열처리 시간이 길어질수록 판 모양(plate-like)을 갖는 결정립(grain)들의 크기가 증가한다. 또 BTO 박막에서는 판 모양의 결정립들이 주로 박막 표면과 나란하게 관찰되었는데 이는 X-선 회절 무늬 측정 결과에서 c -축 배향 정도가 가장 컸던 것과 잘 일치한다. 또 그림에는 보이지 않았지만 단면 사진에 의해서 측정된 BLT 박막의 두께는 약 500 nm이었다.

Fig. 3은 650°C , ± 240 kV/cm 외부 전기장에서 측정된 산소, 질소, 진공 분위기에서 각각 열처리한 BLT 박막 축전기의 P-E곡선이다. 그림에서 볼 수 있듯이 측정된 P-E곡선들은 잘 정의된 이력 곡선을 보이는데 산소

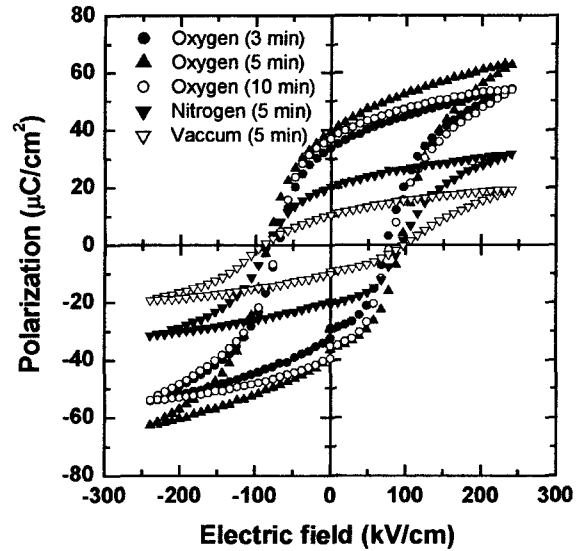


Fig. 3. P-E hysteresis loops of the BLT thin films annealed at 650°C for 3, 5, and 10 min in oxygen atmosphere, annealed at 650°C for 5 min in nitrogen atmosphere, annealed at 650°C for 5 min in vacuum measured at a dc applied electric field of 240 kV/cm.

분위기에서 열처리한 박막 시료에 대한 잔류 분극 값은 아주 크게 측정되었으며 질소 분위기, 진공 분위기에서 열처리한 시료 순으로 크기가 작아진다. 반면 항전기장 값은 각 시료에 대해서 큰 변화를 보이지 않는다.

Fig. 4는 650°C 의 산소 분위기에서 각각 3, 5, 10 분 동안 열처리한 BLT 박막 축전기의 잔류 분극 ($2P_r$)값과 항 전기장 ($2E_c$)값의 외부 전기장 의존성이다. $2P_r$ 과 $2E_c$

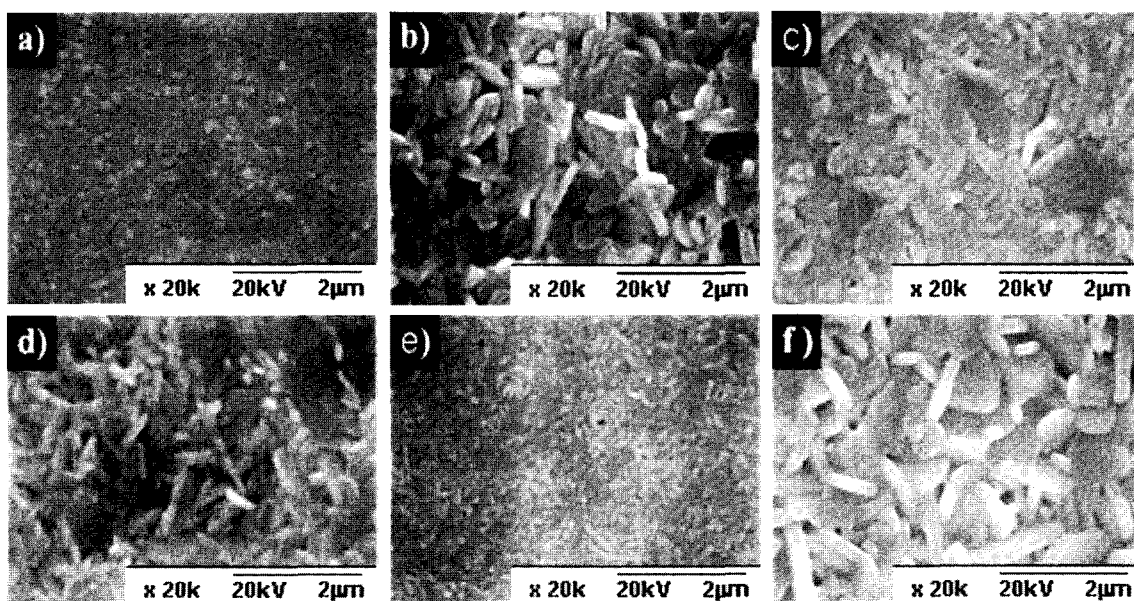


Fig. 2. Surface morphologies of the BLT thin films annealed at 650°C for (a) 3 min, (b) 5 min, and (c) 10 min in oxygen atmosphere, (d) annealed at 650°C for 5 min in nitrogen atmosphere, (e) annealed at 650°C for 5 min in vacuum and (f) the BTO thin film annealed at 700°C for 5 min in oxygen atmosphere.

값은 외부 전기장이 증가함에 따라 크게 증가하는데 650°C의 산소 분위기에서 5분 동안 열처리한 BLT박막 축전기에 대해서 그 값들은 뚜렷한 포화를 이루며 전기장이 300 kV/cm 일 때 $2P_r$ 과 $2E_c$ 값은 각각 $89 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 185 kV/cm이었다. 이 $2P_r$ 값은 PLD법으로 제조한 BLT 박막에 대한 값 보다 훨씬 크다.⁷⁾ Fig. 4의 작은 그림은 650°C의 산소 분위기에서 5분 동안 열처리한 BLT 박막 축전기에 대한 P-E곡선으로 외부 전압을 변화시켜 가며 측정하였고 그림에서 볼 수 있듯이 아주 잘 정의된 이력 곡선을 이루고 있다.

피로 특성은 RT66A 강유전 특성 시험기에 연결된 파형 발생기로 BLT 박막 축전기에 2극 사각 파를 가하고 측정하였다. 펄스 분극을 측정하는 동안, 축전기에는 다섯 개의 삼각 파가 가해지며 이에 따른 여러 분극 값이 측정된다. 반전된 분극(P_{sw}) 값 P_r^* 는 축전기에 반대 방향의 두 파가 가해질 때 측정되고 반전되지 않은 분극(P_{ns}) 값 P_r^* 는 축전기에 같은 방향의 두 파가 가해질 때 측정된다. 이 P_r^* 와 P_r^* 값이 한 차례 측정된 후 외부에서 가해진 2극 사각 파에 따라 축전기의 순환과정이 계속된다. 또 $P_{sw} - P_{ns}$ 는 강유전체 박막의 잔류 분극 값 ($2P_r$)과 거의 같으며 이 값은 FeRAM에서 중요한 인자인데 신호를 잘 감지할 수 있도록 충분히 커야 되고 읽기/쓰기를 여러 번 반복하더라도 그 크기가 변화하지 않아야 된다.^{7,12)}

Fig. 5는 650°C의 산소와 질소, 진공 분위기에서 5분 동안 열처리한 BLT 박막 축전기의 분극피로 특성을 분극 스위칭의 함수로 측정한 것이다. 1 MHz와 $\pm 240 \text{ kV}/\text{cm}$ 의 전기장에서 1.5×10^{10} 회 까지 반복하며 분극 값을 측정하여 분극 스위칭에 따른 $P_{sw} - P_{ns}$ 값의 변화를 계산하였는데 그림에서 보는 바와 같이 이 값에 거의 변화가 없었다. 질소나 진공 분위기에서 열처리한 BLT 박막의 $2P_r$ 값은 산소 분위기에서 열처리한 BLT박막의 $2P_r$ 값보다 매우 작으나 분극 피로 특성에서는 거의 같은 경향을 보였다.

PZT 박막에 대한 연구 결과에 의하면 박막 내의 산소 결함은 공간 전하처럼 행동하여 강한 구역 핀 고정 (domain pinning)을 일으키고 결국 분극 반전이 어려워져 잔류 분극 값이 작아지게 된다.^{5,13)} 또 Tan 등은 PZT 세라믹에 대한 연구로부터 산소 결함이 구역 경계 (domain boundary)와 강하게 상호작용하고 이 상호작용이 분극 특성에 중요한 역할을 한다고 보고하였다.¹³⁾ 즉, 강유전 상 (phase)에서 결함들이 강충뿔기를 할 충분한 이동도를 가지게 되면 이 결함들은 구역 경계 부근으로 모이게 되는데 이렇게 되면 결국 이 구역들은 결함에 의해서 묶이게 되고 따라서 분극 반전이 어려워져 잔류 분극 값이 줄어들게 된다는 것이다. 한편 Baudry는 산소 결함이 많아질 때 잔류 분극 값이 감소함을 이론적으로 계

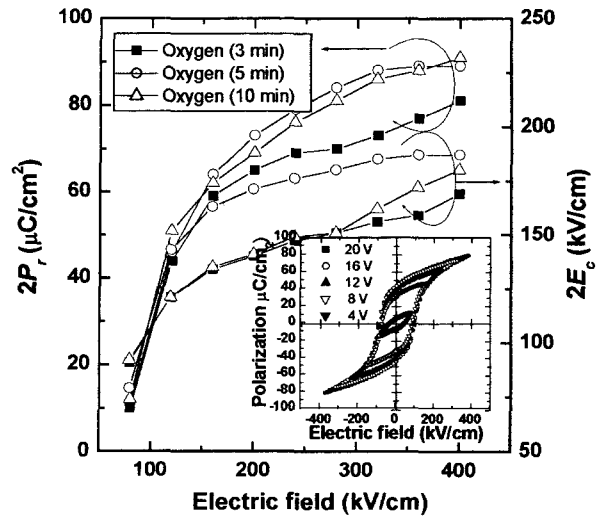


Fig. 4. $2P_r$ and $2E_c$, extracted from the measured P-E hysteresis loops of the BLT thin films annealed at 650°C for 3, 5 and 10 min in oxygen atmosphere and the P-E hysteresis loops of the BLT thin films annealed at 650°C for 5 min in oxygen atmosphere (inset).

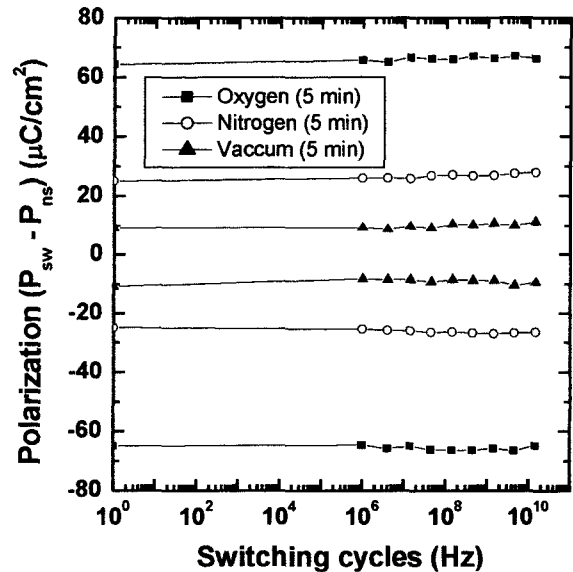


Fig. 5. Fatigue characteristics of the BLT thin films annealed at 650°C for 5 min in oxygen atmosphere, annealed at 650°C for 5 min in nitrogen atmosphere, and annealed at 650°C for 5 min in vacuum measured at applied electric field of 200 kV/cm.

산하였다.¹⁴⁾

BTO에서는 산소 결함과 더불어 강유전 특성을 나쁘게 하는 또 다른 결함으로 비스무스 결함이 있다. Noguchi 등은 BTO 세라믹에 대한 연구로부터 비스무스 결함과 산소 결함의 복합체가 BTO 강유전체의 특성을 나쁘게 하는 원인이라고 주장하였다.¹⁵⁾ 또 BTO 박막은

SBT 박막과 달리 보통의 금속 전극에서 피로 특성도 크게 나타나며 누설 전류 값도 크다. Park 등은 XPS(X-ray photoemission spectroscopy) 측정 결과를 분석하여 SBT와 BTO 박막 내의 결정들의 본질적인 차이를 연구하였다.¹⁶⁾ 그들은 SBT 박막 내의 산소 결합은 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 층에 생기지만 BTO 박막 내의 산소 결합은 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 층과 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 페로브스카이트 층에 생긴다고 제안하였다. 또 SBT와 BTO의 결정 구조 내에서 비스무스가 있을 수 있는 위치의 차이로부터 BTO의 비스무스 결합은 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 층이 아닌 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{10})^{2-}$ 페로브스카이트 층에 있을 것이라고 주장하였다. 비스무스층 형 강유전체의 일반식 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{x-1}\text{B}_x\text{O}_{3x+1})^{2-}$ ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 에 대해서 $\text{A}=\text{Bi}$, $\text{B}=\text{Ti}$, $x=3$ 이다)을 보면 BTO에서 비스무스 결합의 위치는 A-자리이다. 따라서 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 페로브스카이트 층의 화학적 상황이 BTO의 강유전 특성에 중요한 역할을 하게 된다.¹⁷⁾

결국, BTO의 강유전 특성을 향상시키기 위해서는 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 페로브스카이트 층의 A-자리에 있는 Bi^{3+} 이온을 란타넘 계열 (La^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} 등) 이온으로 부분 치환하여 TiO_6 팔면체를 안정하게 하여 산소 결합을 줄이거나 B-자리에 있는 Ti^{4+} 이온을 주개 (V^{5+} , Nb^{5+} , W^{6+} 등) 이온으로 부분 치환하여 산소 결합의 수를 줄이면 된다. 본 실험에서와 같이 Bi^{3+} 이온을 La^{3+} 이온으로 부분 치환하고 산소 분위기에서 열처리한 BLT 박막에서 $2P_r$ 값이 커지고 피로 특성 등이 향상된 것도 구역 핀 고정을 일으키는 비스무스 결합이나 산소 결합이 감소했기 때문이라고 설명할 수 있다. 또 B-자리를 주개 이온으로 부분 치환한 BTO 박막에서 강유전 특성이 크게 향상된 많은 연구 결과들이 있다.^{9,15,18)}

또 BTO는 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 층 사이에 c -축 방향으로 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 페로브스카이트 층이 있으며 강유전 특성이 주로 이 페로브스카이트 층에서 일어나므로 BTO의 강유전 특성은 이 층상 구조로 인한 강한 이방성을 갖게 된다. 예를 들어, BTO 결정에서 a -, c -축 방향의 자발 분극 값은 각각 $45.0\sim 50.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $4.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이다.¹⁹⁾ 본 실험의 XRD 측정 결과로부터 계산된 BTO 박막과 산소 분위기에서 5분 동안 열처리한 BLT 박막의 c -축 배향 정도는 각각 77.0%, 37.9%인데 이는 이들 박막에서 결정립들의 방향 정렬에 큰 차이가 있다는 의미이고 이 c -축 방향 정렬 정도의 차이가 BLT 박막의 잔류 분극 값이 BTO 박막의 잔류 분극 값 보다 커지는데 부분적으로 기여했으리라 생각된다.

이와 같이 BLT 박막의 강유전 특성이 열처리 조건에 따라 크게 변화하는 것은 열처리 조건에 따라 산소 결합의 수가 변화하였기 때문이라고 생각된다. 앞서서도 지적했듯이 박막 내의 산소 결합들은 구역 핀 고정을 일으켜 분극 반전을 막아 잔류 분극 값을 작아지도록 한

다. 또 BLT 박막 내 결정립들의 c -축 방향 정렬 정도가 작아진 것에 따른 효과로도 설명할 수 있었다. 이들 박막의 강유전 특성과 전기전도 기구를 더 명확하게 설명하기 위해서는 전류-전압 특성 등의 연구가 더욱 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

졸-겔 스핀 코팅 법으로 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$, BLT) 박막을 성장 시켰다. 성장시킨 박막의 열처리 조건에 따른 특성 변화를 관찰하기 위해서 급속 열처리 장치(RTA)로 650°C의 산소, 질소, 진공 분위기에서 열처리 시간을 다르게 하여 열처리한 후 그 특성을 측정하였다. XRD 측정 결과 모든 박막 시료에서 비스무스 층형 페로브스카이트 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 단일상을 관찰할 수 있었다. 산소 분위기에서 열처리한 박막 시료들은 아주 좋은 강유전 특성을 보였는데 5분 동안 열처리한 시료의 경우, 외부 전기장이 240 kV/cm 일 때 $2P_r$ 값과 $2E_c$ 값은 각각 $87 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 182 kV/cm 이었다. 한편 피로 특성 측정 결과에서도, 아주 좋은 특성을 볼 수 있었는데 1.5×10^{10} 번 읽기/쓰기를 반복한 후 측정된 분극 값이 초기 값에서 거의 변화가 없었다. 질소나 진공 분위기에서 열처리한 BLT 박막의 $2P_r$ 값은 산소 분위기에서 열처리한 BLT 박막의 $2P_r$ 값보다 매우 작으나 분극 피로 특성에서는 거의 같은 경향을 보였다. 이처럼 BTO의 Bi^{3+} 이온을 La^{3+} 이온으로 부분 치환하고 산소 분위기에서 열처리할 때 잔류분극 값이 커지고 피로 특성이 향상되는 것은 구역 핀 고정 등에 영향을 주는 비스무스 결합, 산소 결합들이 치환에 의해서 감소했기 때문이라고 설명할 수 있었다. 또 박막 내 결정립들의 c -축 방향 정렬 정도가 작아진 것에 따른 효과도 있었을 것이라고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 목적기초연구 (R05-2004-000-10159-0) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. Y. Hou, X.-H. Xu, H. Wang, M. Wang and S.-X. Shang, Appl. Phys. Lett., **78**(12), 1733 (2001).
2. M. J. Forbess, S. Seraji, Y. Wu, C. P. Nguyen and G. Z. Cao, Appl. Phys. Lett., **76**, 2934 (2000).
3. S. Okamura, Y. Yagi, K. Mori, G. Fujihashi, S. Ando and T. Tsukamoto, Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 5889 (1997).
4. D. Wu, A. Li, T. Zhu, Z. Liu and N. Ming, J. Appl. Phys., **88**, 5941 (2000).
5. C. A. Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott

- and J. F. Scott, *Nature*, **374**, 627 (1995).
6. T. W. Noh, B. S. Kang, Y. W. So, B. H. Park and S. D. Bu, *J. Korean Phys. Soc.*, **39**, S35 (2001).
 7. B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee and W. Jo, *Nature*, **401**, 682 (1999).
 8. T. Kijima, M. Ushikubo and H. Matsunaga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 127 (1999).
 9. Y. Noguchi, I. Miwa, Y. Goshima and M. Miyayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1259 (2000).
 10. M. Yamaguchi, K. Kawanabe, T. Nagatomo and O. Omoto, *Mater. Sci. and Engin.*, **B41**, 138 (1996).
 11. A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, and A. C. Willis, *Acta Crystallogr.*, **B46**, 474 (1990).
 12. H. N. Al-Shareef, K. R. Bellur, A. I. Kingon and O. Auciello, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 239 (1995).
 13. Q. Tan, J. Li and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 418 (1999).
 14. L. Baudry, *J. Appl. Phys.*, **86**, 1096 (1999).
 15. Y. Noguchi and M. Miyayama, *Appl. Phys. Lett.*, **78**(13), 1903 (2001).
 16. B. H. Park, S. J. Hyun, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, H. D. Kim, T. H. Kim and W. Jo, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(13), 1907 (1999).
 17. S. S. Kim, K. W. Jang, C. H. Han, H. S. Lee, W. J. Kim, E. K. Choi and M. H. Park, *Korean Journal of Materials Research*, **13**(5), 317 (2003).
 18. S. S. Kim, T. K. Song, J. K. Kim and J. Kim, *J. Appl. Phys.*, **92**(4), 2213 (2002).
 19. S. E. Cummins and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **39**, 2268 (1968).