

HoMnO₃ 박막의 강유전 특성의 결정상 의존성

김응수[†] · 강동호

경기대학교 재료공학과

Dependence of Ferroelectric Properties on the Crystalline Phases of HoMnO₃ Thin Film

Eung Soo Kim[†] and Dong Ho Kang

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(2006년 5월 29일 받음, 2006년 6월 20일 최종수정본 받음)

Abstract Ferroelectric HoMnO₃ thin films were deposited on the Si(100) substrate at 700°C for 2 hrs by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) and post-annealed at 850°C by rapid thermal process (RTP). Electrical properties and crystalline phases of HoMnO₃ thin films were investigated as a function of post-annealing time. Single phase of hexagonal symmetry with c-axis preferred orientation was obtained from HoMnO₃ thin films post-annealed at 850°C for 5 min, while the c-axis preferred orientation was decreased with the increase of post-annealing time, and the thin films post-annealed at 850°C for 15 min showed the mixture phases of hexagonal and orthorhombic symmetry. P-E (Polarization-Electric field) hysteresis loop of ferroelectric HoMnO₃ thin films was observed only for the single phase of hexagonal symmetry, but that was not observed for the mixture phases of the hexagonal and orthorhombic symmetry, which was discussed with the bond valence of Mn ion of crystalline phase. Leakage current density was dependent on the microstructure of thin films as well as the change of valence of Mn ion.

Key words HoMnO₃, Ferroelectric properties, Thin film, Bond valence, Hexagonal phase, Orthorhombic phase.

1. 서 론

페로브스카이트(perovskite) HoMnO₃는 육방정계(hexagonal) 및 사방정계(orthorhombic)의 두 종류의 결정구조를 가진다.¹⁾ 육방정계 HoMnO₃는 미중심 대칭성(non-centrosymmetrical) 구조로써 자성체의 배열과 강유전체 배열이 공존하고 있으며, 사방정계의 HoMnO₃ 구조는 중심 대칭성(centrosymmetrical) 구조로써 자성체의 배열은 존재하지만 강유전체 배열은 존재하지 않는 것으로 보고 되어 있다.²⁾ 안정상인 육방정계 결정구조는 고온 대기압에서 형성된다고 보고 되어 있으며, Mn과 O는 상대적으로 약한 결합으로 MnO₆ bipyramids 층을 형성하고 있다. 준안정상인 사방정계 구조는 고압 하에서 서냉(annealing)할 때 형성되며, Mn과 O의 결합 길이는 짧고 강한 결합력으로 MnO₆ 팔면체(octahedra) 층을 형성하고 있다. 육방정계 구조에서 사방정계 구조로의 상전이는 약 9%의 부피 상소를 나타내며, 산소 이온에 대한 Ho와 Mn 이온의 배위수는 각각 7에서 12, 5에서 6

으로 변화된다.³⁾

육방정계 구조를 가지는 HoMnO₃ 박막은 하나의 분극 축을 가지고 있으며, 부껍고 쉽게 산화되는 희토류 금속 물질은 포함하고 있어 강유전체 박막과 기관사이에서 Si 층의 자연 산화물(native oxide)의 생성 억제와 제거에 효과적이다. 또한 Pb와 Bi와 같은 휘발원소를 포함하지 않아 화학양론적 불균형, 분극 피로 현상이나 기관과의 반응성 문제가 없어 HoMnO₃는 MFS(metal-ferroelectric-semiconductor) 구조⁴⁾의 미휘발성 기억소자의 응용 가능성이 매우 높다고 평가되고 있다.

MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)법은 다른 물리적 증착법보다 낮은 온도에서 증착이 가능하며, 조성 및 증착속도의 조절이 용이하고, 단차 피복성(step coverage)이 우수하여, 여러 증착 변수를 효율적으로 제어할 수 있다. 본 실험에서는 MOCVD 법으로 Si(100) 기관 위에 화학 양론적인 육방정계 단일상의 HoMnO₃ 박막 형성 조건을 선정하기 위하여 Ho 및 Mn 비에 따라 HoMnO₃ 박막을 증착한 후 최저 Ho 및 Mn의 운반가스 비에서 RTP(rapid thermal process) 법으로 후열처리 하여, 후열처리 시간에 따른 HoMnO₃ 박막의

[†]E-Mail : eskim@kyonggi.ac.kr

결정상 및 강유전 특성에 영향을 미치는 결정상의 의존성을 결합원자간의 개념으로 고찰하였다. 또한, 박막의 전기적 특성인 잔류분극 특성과 누설 전류 특성에 영향을 미치는 박막의 c-축 배향성 및 미세구조에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

MOCVD 장치는 냉각벽 형태(cold-wall type)의 수직 반응관을 사용했으며, HoMnO₃ 박막 성장에 있어서 Ho 전구체(precursor)는 holmium tris (2,2,6,6,-tetra-methyl-3,5-heptandionate); Ho(TMHD)3(Aldrich, USA)와 Mn 전구체로 methylcyclopentadienyl; (CH₃C₅H₄)Mn(CO)₃(Aldrich, USA)를 사용했으며, 실험에서 사용된 반응 기체 O₂와 N₂ 기체들은 각각 99.99%, 99.9% 이상의 고순도를 사용하였다. 증착에 사용된 기판은 Si(100)을 사용하였으며, 기판의 세척은 일반적인 반도체 공정의 세척 방법⁵⁾을 사용하였다. Si 기판을 TCE(trichloro ethylene)로 끓인 후 아세톤(acetone)에 넣고 5분 이상 초음파 세척기에서 세척하고, 탈이온수(deionized water; DI water):과산화수소:암모니아 = 5:1:1에 넣어 초음파 세척기에서 5분 동안 세척하고, 탈이온수:HF = 5:1에서 5분간 유지한 후, 마지막으로 탈이온수로 세척하였다. Mn 전구체를 상온에서 버블링(bubbling)시키고 용고 없이 반응 관으로 이동하기 위하여 168°C로 가열하고 유지하였다. Ho의 전구체는 168°C에서 승화시키고 Mn 전구체와 같이 용고 없이 이동하기 위하여 같은 온도로 가열하였다. HoMnO₃ 박막을 형성하기 위한 증착 조건으로 700°C의 온도에서 2시간 증착하였으며, 박막의 후열처리는 급속 열처리 방식으로 열처리 온도까지 초당 20°C로 승온 시켜 3~15분 동안 열처리 한 뒤 초당 5°C로 냉각 시키는 RTP 방법을 사용하였다.

증착 박막의 결정화 거동은 박막용 XRD(X-ray diffraction, Philips X'pert MPD, USA)를 사용하여 조사하였고, 박막의 표면 미세구조와 박막 두께는 FE-SEM(field emission scanning electron microscope, Hitachi Model S-4200, Japan)을 이용하여 관찰하였다. HoMnO₃ 박막의 전기적 특성과 유전특성을 측정하기 위하여 상부 전극은 스퍼터링(sputtering) 방법으로 지름이 0.62 mm인 마스크(shadow mask)를 이용하여 Au 전극을 15분간 증착하였다. 형성된 급속/강유전체/기판의 MFS(metal/ferroelectric/semiconductor)구조를 Sawyer-Tower 회로 법⁶⁾을 이용하여 증착 박막의 이력곡선(hysteresis loop)을 측정하였다. 이때 표준 캐패시터(reference capacitor)는 10 nF를 사용하였으며, 주파수(frequency)는 60 Hz로 하였다. 누설 전류밀도(current-voltage)는 0 V부터 10 V까지 2 V 간격으로 Electrometer (Keithley 617, USA)를 이용하여

측정하였다.

3. 결과 및 고찰

화학 양론적인 육방정계 단일상의 HoMnO₃ 박막 형성 조건을 선정하기 위하여 Ho와 Mn 비에 따라 HoMnO₃ 박막을 Si(100) 기판 위에 MOCVD로 700°C에서 2시간 동안 증착하였다. 증착된 박막은 대기 중에서 CHP(conventional heat-treatment process)법으로 800°C에서 1시간 동안 후열처리 하였다. Fig. 1은 Ho와 Mn비는 운반가스(N₂) 유량으로 변화시키고, 반응가스(O₂)는 60 sccm으로 고정시켜 증착한 박막의 XRD 분석 결과이다. Ho/Mn의 비가 4일 때 육방정계 단일상의 HoMnO₃ 박막이 형성 되었다. Ho/Mn 비가 클 때 Ho₂O₃상이 형성되었고, Ho/Mn 비가 작을 때 HoMn₂O₅상이 형성되었다. 박막의 후열처리는 HoMnO₃ 박막과 기판사이의 반응에 의한 SiO₂층 감소에 효과적이며, 크랙(crack) 같은 결함 발생이 적은 장점을 가진 RTP 법을 사용하였다.⁷⁾

Fig. 2는 Si(100) 기판 위에 700°C에서 2시간동안 증착된 HoMnO₃ 박막의 결정성을 향상시키기 위해 RTP 법으로 850°C에서 열처리하였을 때 열처리 시간 변화에 따른 XRD 분석 결과를 나타내었다. 열처리 시간의 증가에 따라 HoMnO₃ 박막의 결정상은 10분까지 육방정계 단일 상으로 존재하였으며, 15분에서는 육방정계와 사방정계가 혼재하는 상전이가 관찰되었다. 이러한 상전이는 Mn 이온과 Ho 이온의 산소이온 배위수(coordination number)에 따라 상전이가 발생된다고 보고가 있으며, 육방정계 상에서 사방정계 상으로 상전이가 일어날 때 Mn 이온의 산소이온 배위수는 5에서 6으로 증가하고, Ho 이온의 산소이온 배위수는 7에서 12로 증가한다.³⁾ 이와 같

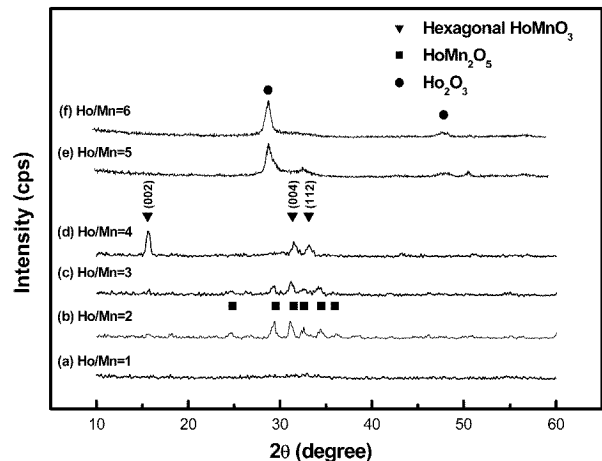


Fig. 1. XRD pattern of HoMnO₃ thin films deposited on Si(100) at 700°C for 2 hrs with various flow rates of Ho/Mn and post-annealed at 800°C for 1 h in air.

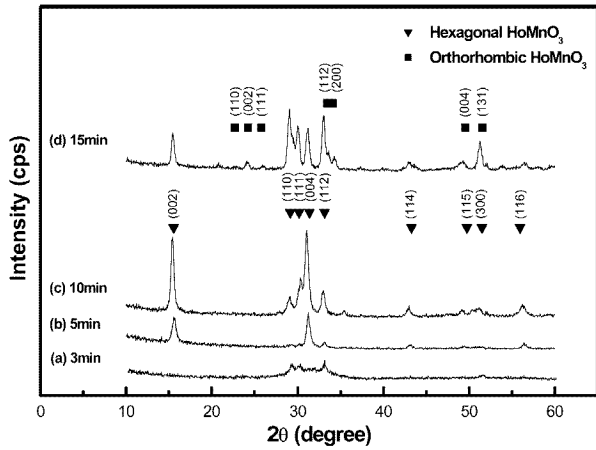


Fig. 2. XRD pattern of HoMnO₃ thin films deposited on Si(100) at 700°C for 2 hrs and post-annealed at 850°C for various times by RTP.

은 결과는 HoMnO₃ 구조에서 산소와 양이온과의 배위 수 및 배위 조건에 따라 결정 구조의 변형이 발생하게 되며, 이러한 구조적인 변형에 따라 강유전 특성 또한 변하게 된다.

Fig. 3은 850°C에서 열처리 시간 변화에 따른 단일상의 육방정계 HoMnO₃ 박막과 육방정계와 사방정계 혼재상의 HoMnO₃ 박막의 XRD 분석 결과와 강유전 특성의 P-E 이력곡선(hysteresis loop)을 나타낸다. P-E 이력곡선은 육방정계 단일상 HoMnO₃ 박막에서만 나타났으며, 육방정계와 사방정계 혼재상의 HoMnO₃ 박막에서는 P-E 이력곡선은 관찰되지 않았다. 육방정계 HoMnO₃는 한축 분극인 (001) 결정축을 가지고 있으며 전계 인

가 시 전계 방향과 분극 방향이 일치하고, 이러한 c-축 배향성이 분극화 과정에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있다. 본 연구의 HoMnO₃와 동일한 결정구조를 갖는 YMnO₃ 박막에서 c-축 (001)의 우선 배향이나 에피택셜 성장된 박막이 우수한 강유전 특성을 나타내는 것으로 보고 되고 있다.⁸⁾ Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 850°C에서 5분 동안 열처리한 경우가 10분 동안 열처리한 경우보다 높은 c-축 배향성을 갖고 있으며, 잔류분극(Pr)은 150 nC/cm²의 우수한 값을 나타내었다. HoMnO₃은 Fig. 4에서와 같이 육방정계와 사방정계 두 가지 결정구조를 가지고 있다.¹⁾ 육방정계 구조에서는 모서리를 공유(corner-sharing)하는 MnO₅ bipyramids의 층을 포함하고 있으며, 단위정(unit cell)에는 6개의 구조 단위들을 함유하고 있다. 이 구조에서는 강유전 특성과 반강자성 특성이 나타나는 것으로 보고 되고 있다.²⁾ 사방정계 구조에서는 모서리를 공유(corner-sharing)하는 MnO₆ 팔면체의 망목(network) 구조를 포함하고 뒤틀어진 페롭스카이트 단위정을 가지고 있으며, 이 구조에서는 강자성 특성만이 나타나는 것으로 알려져 있다.³⁾ ABO₃ 페롭스카이트 화합물의 강유전 특성은 전계방향에 따라 B 자리 이온의 이동 정도에 따른 분극 정도에 의하여 결정되며, B 자리 이온의 전계 방향의 이동 정도는 B 자리 이온과 산소 이온간의 결합력에 의존하게 되므로, HoMnO₃ 계에서 Mn-O 결합력이 작을수록 Mn 이온의 이동이 상대적으로 크게 되어 높은 잔류 분극 값을 나타낸다.

Fig. 3의 존재상에 따른 강유전 특성의 이력곡선의 변화 원인을 확인하기 위하여 결합 원자가(bond valence) 이론⁹⁾으로 육방정계 HoMnO₃의 Mn-O의 결합력과 사방정계 HoMnO₃의 Mn-O의 결합력을 고찰하였다. 결합 원

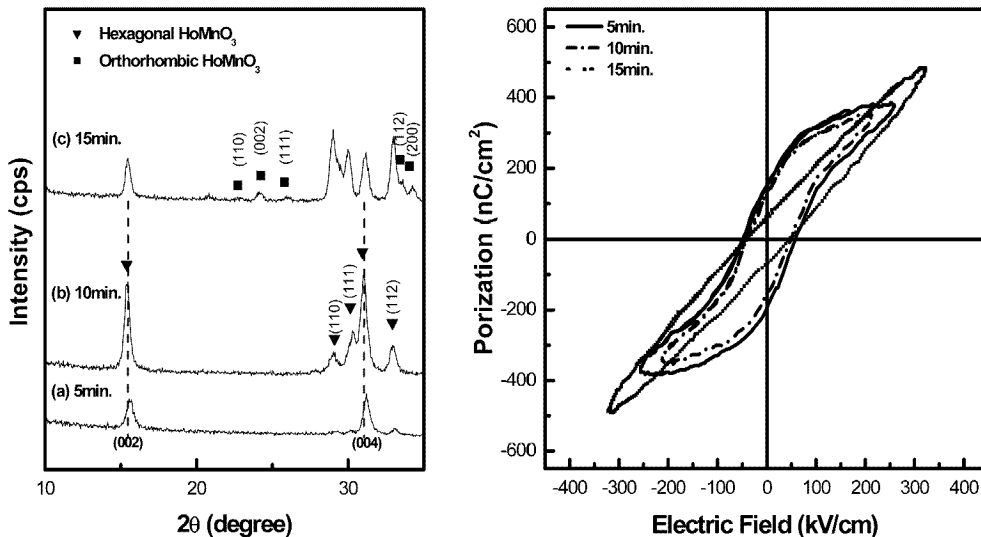


Fig. 3. XRD patterns and hysteresis loops of HoMnO₃ thin films deposited on Si(100) at 700°C for 2 hrs and post-annealed at 850°C for various times.

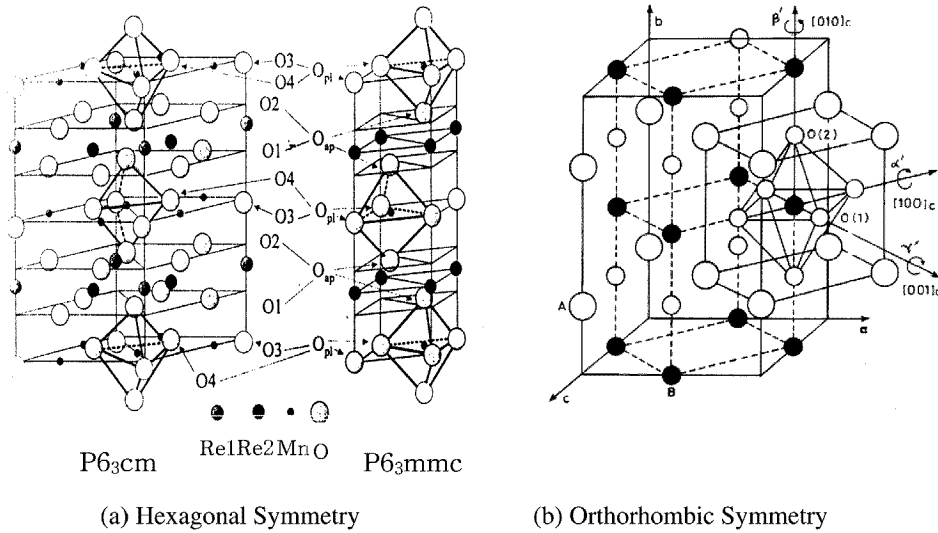


Fig. 4. Structure of HoMnO₃ crystals.

자가 이론은 금속과 금속간의 화합물에 결합 수(bond number)를 도입하면서 발전된 이론이다. 결합 원자가는 화합물 내에서 그 이온들이 실제 주변의 이온들과 결합하고 있을 때의 원자수를 나타낸 것으로 이온 간의 거리만의 함수이기 때문에 결정 내의 결합길이를 해석하고 예측하는데 중요한 수단으로 활용할 수 있다.

두개의 *i*원자와 *j*원자 사이의 원자수를 v_{ij} 라 할 때 *j*원자에 대한 결합 원자가 V_i 는 다음의 식 (1)과 같이 *i*원자에 이웃하는 모든 원자와의 원자가 합으로 나타낼 수 있다.

$$V_i = \sum_j v_{ij} \tag{1}$$

또 각각의 원자수는 실험적으로 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$V_i = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/b] \tag{2}$$

여기서 *b*는 절대상수로서 Brown 등¹⁰⁾에 의해 0.37 Å으로 유도되었고, R_{ij} 는 결합 원자가 상수로서 직접적으로 결합 원자와 결합길이에 관련되어 있으며, d_{ij} 는 *i*원자와 *j* 원자 사이의 결합 길이를 의미한다.

Table 1에 육방정계와 사방정계 HoMnO₃의 B 자리 이온인 Mn 이온의 결합 원자수를 나타내었다. 사방정계

HoMnO₃의 Mn 이온 결합 원자수는 3.144로 육방정계 HoMnO₃ 구조의 Mn 이온 결합 원자수인 2.822보다 큰 값을 가진다. 이러한 결과로부터 알 수 있듯이 사방정계 MnO₆ 팔면체 층은 육방정계 MnO₅ bipyramids에 비하여 강한 Mn-O의 결합으로 이루어져 있고, 전계 인가 시 Mn 이온의 이동이 상대적으로 어렵다. 그러나 육방정계 MnO₅ bipyramids 층은 상대적으로 약한 Mn-O 결합으로 이루어져 있으며, 전계 인가 시 Mn 이온의 이동이 용이함을 알 수 있다. 따라서 Fig. 3에서 알 수 있듯이 육방정계와 사방정계 혼재상의 HoMnO₃ 박막에서는 P-E 이력 특성이 나타나지 않았다.

Fig. 5는 HoMnO₃ 박막의 존재상 변화에 따른 Mn 전자의 XPS 측정결과를 나타낸 것으로, 존재상 변화에 따른 Mn 이온의 결합 에너지(binding energy)를 Table 2에 정리하였다. Dai 등¹¹⁾의 보고에 의하면, Mn 이온의 2p_{3/2}는 MnO₂(Mn⁴⁺)에서 642.05 eV, Mn₂O₃(Mn³⁺)에서는 641.5 eV를 가지므로, 본 실험에서도 육방정계와 사방정계 혼재상인 HoMnO₃ 박막에서 Mn 이온의 결합 에너지가 0.125 eV 더 큰 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 사방정계 YMnO₃의 결합 에너지가 육방정계 YMnO₃의 결합 에너지보다 크다는 Yi 등¹²⁾의 보고와도 일치하는 결과이다.

Fig. 6은 RTP 법으로 850°C에서 열처리 한 HoMnO₃ 박막의 표면과 단면의 미세구조를 관찰한 결과이다. 단

Table 1. Bond valence of B-sites in the HoMnO₃.

System	Structure					B-site		
	Symmetry	Z	a(Å)	b(Å)	c(Å)	R_{Mn-O} (Å)	d_{Mn-O} (Å)	V_{Mn}
HoMnO ₃	Hexagonal	6	6.1413	6.14131	1.4122	1.760	1.9858	2.822
	Orthorhombic	4	5.8354	5.2785	7.3606	1.760	2.023	3.144

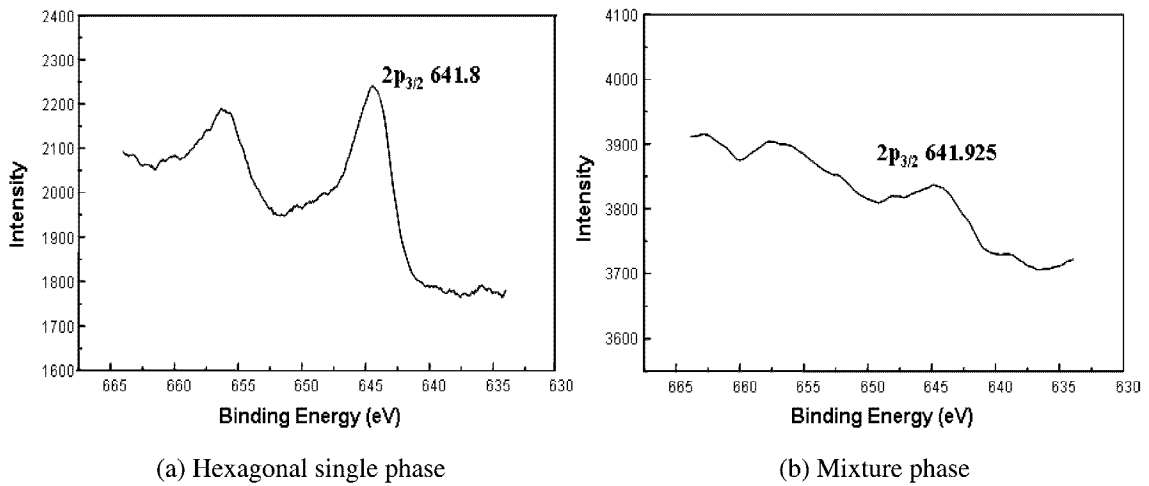


Fig. 5. XPS patterns of HoMnO₃ thin films with (a) hexagonal single phase and (b) mixture phase.

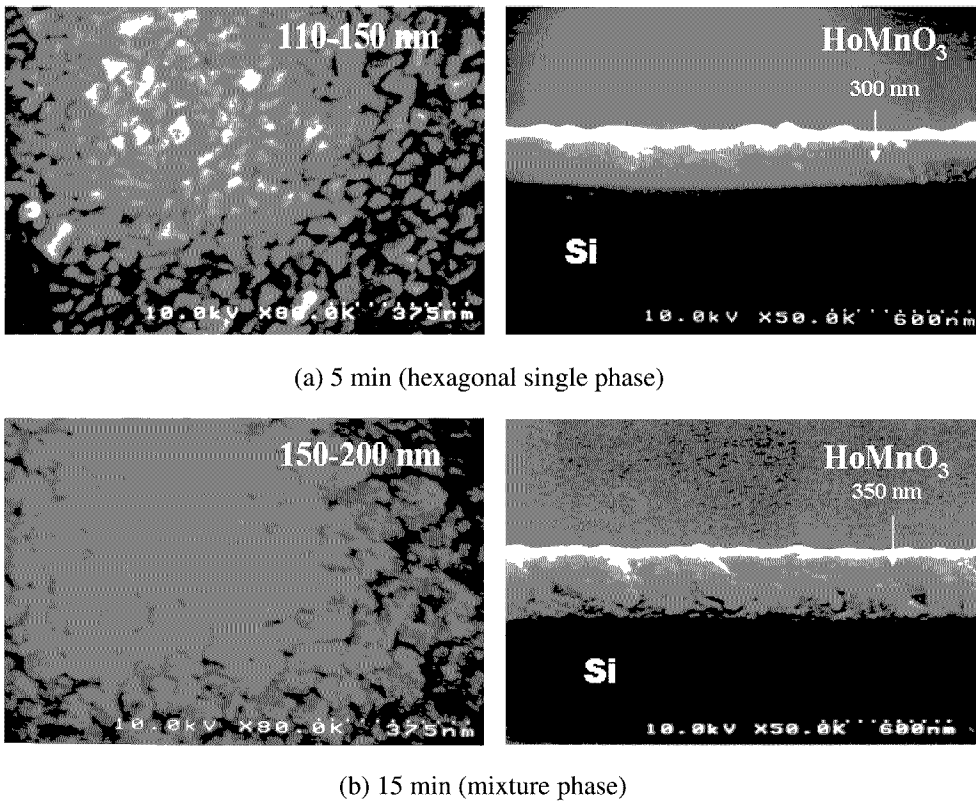


Fig. 6. FE-SEM micrographs of HoMnO₃ thin films deposited on Si(100) at 700°C for 2 hrs and post-annealed at 850°C for various times by RTP.

Table 2. Binding energy (eV) of Mn ion with valence state.

Valence state	Hexa.-HoMnO ₃	Mixture	*Hexa.-YMnO ₃	*Ortho.-YMnO ₃
Mn 2p _{3/2}	641.8	641.925	641.18	641.48

*J. Phys. Soc. Jpn., 69(8), 2706-2707 (2000)

일상의 육방정계 HoMnO₃ 박막은 110-150 nm의 균일한 결정립 크기와 300 nm의 두께를 나타내었고, 육방정계의

사방정계 혼재상인 HoMnO₃ 박막은 150-200 nm의 불균일한 결정립 크기와 350 nm의 두께를 나타내었다.

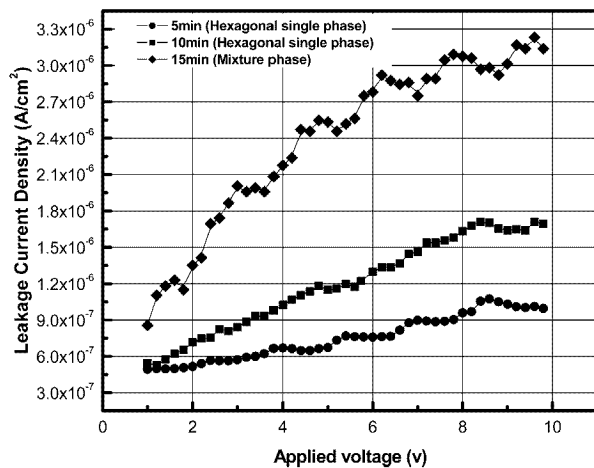


Fig. 7. Leakage current density of HoMnO₃ thin films deposited on Si(100) at 700°C for 2 hrs and post-annealing at 850°C for various times by RTP.

Fig. 7은 RTP 법으로 열처리 한 단일상과 혼재상의 HoMnO₃ 박막의 누설 전류 특성을 측정된 결과이다. Kitahata 등¹³⁾은 YMnO₃ 박막을 과잉 산소 분위기에서 열처리 시 Mn³⁺ 이온이 Mn⁴⁺ 이온으로 전자가의 변화가 일어난다고 보고하였다. Mn 전자가 변화로 인해 산소 공공이 형성되면 전기적 중성을 유지하기 위해 전자가 발생하여 누설 전류 특성에 영향을 미치게 된다. 그러므로 단일상인 경우 보다 후열처리 시간이 긴 육방정계와 사방정계 혼재상의 HoMnO₃ 박막은 Fig. 5와 6에서 확인한 바와 같이 Mn 전자가 변화 및 불균일한 미세구조로 인해 인가전압 5V에서 10⁻⁶ A/cm² 크기의 높은 누설 전류 특성을 나타내었다.

4. 결 론

1. 강유전체 HoMnO₃ 박막을 MOCVD 법으로 Si(100) 기판 위에 증착하였다. 증착된 박막을 RTP 법으로 850°C에서 후열처리 하였을 때 열처리 시간이 10분까지는 박막의 결정상이 육방정계 단일 상으로 관찰되었으나, 열처리 시간이 15분에서는 육방정계와 사방정계 혼재 상으로 존재하였다.

2. HoMnO₃ 박막의 P-E 이력곡선은 육방정계 단일 상에서만 나타났으며, 육방정계와 사방정계 혼재상의 HoMnO₃ 박막에서는 이력곡선이 관찰되지 않았다. 850°C에서 5분 동안 후열처리 한 박막이 10분 동안 후열처리 한 박막보다 우수한 c-축 배향성을 가지며, 150 nC/cm²의 우수한 잔류분극 값을 나타내었다.

3. 육방정계 단일상의 HoMnO₃ 박막보다 육방정계와 사방정계 혼재상의 HoMnO₃ 박막은 Mn 전자가 변화 및 불균일한 미세구조로 인해 5V의 인가전압에서 10⁻⁶ A/cm²의 큰 누설 전류 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 경기대학교 학술 연구비(일반 연구과제) 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. F. Bertaut, H. L. Yakel, W. C. Koehler and E. F. Forrat, *Acta. Cryst.*, **16**, 957 (1963).
2. M. N. Iliev, H. G. Lee, V. N. Popov, M. V. Abrashev, A. Hamed, R. L. Meng and C. W. Chu, *Phys. Rev.*, **B56**(5), 2488 (1997).
3. V. E. Wood, A. E. Austin, E. W. Collings and K. C. Brog, *J. Phys. Chem. Solids.*, **34**, 859 (1973).
4. E. S. Kim, S. H. Noh, Y. T. Kim, S. G. Kang and K. B. Shim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(5), 796 (1997).
5. K. Werner and D. A. Putinen, *RCA Review*, **3**, 187 (1999).
6. S. L. Miller, J. R. Schwank, R. D. Nasby and M. S. Rodgers, *J. Appl. Phys.*, **70**(5) 2849 (1991).
7. D. C. Yoo, J. Y. Lee, I. S. Kim and Y. T. Kim, *J. Cryst. Growth.*, **233**, 243 (2001).
8. H. N. Lee, Y. T. Kim and Y. K. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(25) 3887 (1999).
9. N. E. Brese and M. O'Keefe, *Acta. Cryst.*, **B47**, 192 (1991).
10. I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta. Cryst.*, **B41**, 244 (1985).
11. S. Dai, Z. W. Li, A. H. Morrish and X. Z. Zhou, *Phys. Rev.*, **B55**(21), 14125 (1997).
12. W. C. Yi, S. I. Kwun and J. G. Yoon, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**(8), 2706 (2000).
13. H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura and T. Ito, *Appl. Phys. Lett.*, **75**(5) 719 (1999).