

솔-젤법으로 제작한 BFO/PZT 박막의 용매에 따른 구조적, 전기적 특성

조창현^{1,a}, 이 주¹

¹ 한양대학교대학원 전기공학과

Structural and Electrical Properties of Sol-gel Derived BFO/PZT Thin Films with Variation of Solvents

Chang-Hyun Cho^{1,a} and Ju Lee¹

¹ Department of Electrical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received October 21, 2011; Revised October 24, 2011; Accepted October 24, 2011)

Abstract: Multiferroic BFO/PZT(5/95) multilayer films were fabricated by spin-coating method on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrate alternately using BFO and PZT(9/95) alkoxide solutions. The structural and dielectric properties were investigated with variation of the solvent and the number of coatings. All films showed the typical XRD patterns of the perovskite polycrystalline structure without presence of the second phase such as Bi₂Fe₄O₃. BFO/PZT multilayer thin films showed the typical dielectric relaxation properties with increase an applied frequency. The average thickness of 6-coated BFO/PZT multilayer film was about 600 nm. The dielectric properties such as dielectric constant, dielectric loss and remnant polarization were superior to those of single composition BFO film, and those values for BFO/PZT multilayer film were 1199, 0.23% and 12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Keywords: BFO, PZT(5/95), Multiferroic, Thin film, Ferroelectric, Sol-gel method

1. 서 론

특정 온도범위에서 강유전 특성과 강자성 특성을 함께 나타내는 물질을 다강체 (multiferroic)라 한다.

최근 이러한 다강체 재료는 반도체 메모리소자, spintronic 소자 그리고 각종 센서로의 응용을 위해 많은 연구자들에 의해 재료 개발 및 특성 연구에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다 [1,2]. BiFeO₃(BFO) 물질은 다강체 물질의 하나이며, 능면체정계의 결정 구조를 갖는 페로브스카이트형 물질이다. 특히 BFO는 실온에서 강유전상 ($T_C=1,123\text{ K}$)과 반강자성상

($T_N=643\text{ K}$)이 공존하는 물질로써, 단결정의 경우 77 K에서 [001] 방향과 [111] 방향의 자발분극값이 각각 $3.5\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 $6.1\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 양호한 전기적 특성을 나타낸다 [3]. 그러나 BFO 물질은 시편 소결 시 Fe³⁺ 이온이 Fe²⁺ 이온으로 변화함에 따른 높은 누설전류 및 전도도 특성에 의해 실온부근에서 낮은 강유전 특성을 나타내며, 실용소자로의 응용에 있어 제약요소로 작용하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 많은 연구자들에 의해 페로브스카이트 결정구조의 A-자리에 La, Nd 또는 B-자리에 Mn, Ti 등의 원소를 치환시키거나 [4,5], Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), BaTiO₃ (BT) [6,7] 등의 물질과 고용체를 제작하여 구조적, 전기적 특성의 향상을 위한 연구가 진행되어 왔다.

a. Corresponding author: cho007@samsung.com

본 연구에서는 BFO 물질의 높은 누설전류 특성을 개선시키고, 유전적 특성을 향상시키기 위해 솔-젤법으로 제조한 BFO와 PZT 물질을 스펀 코팅법을 이용하여 상호 교대로 적층시킨 다층구조의 BFO/PZT 박막을 제작하고자 하였다. 특히 솔-젤법으로 BFO 코팅용액을 제조하는 경우, 박막의 질에 큰 영향을 미치는 용매 물질로써 각각 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 와 Acetic acid + 2-methoxyethanol 혼합 용액을 사용함으로써 박막의 구조적, 전기적 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 솔-젤법을 이용하여 각각 BFO, PZT(5/95) 코팅용액을 제작하였다. BFO 전구체 용액은 Bi-nitrate pentahydrate [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], Fe-nitrate nonahydrate [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]를 시료로 사용하였으며, 용매로 각각 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 와 acetic acid + 2-methoxyethanol를 이용하여 제작하였다. PZT(5/95) 전구체 용액은 Pb-acetate trihydrate [$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], Zr n-propoxide [$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$], Ti iso-propoxide [$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$]를 시료로 사용하였으며, 용매로 2-methoxyethanol을 사용하였다. BFO와 PZT 용액에 대해 시편 소결 시 발생하는 Bi와 Pb의 손실을 보상하기 위해 각각 10 mol%의 과잉 Bi-nitrate와 Pb-acetate를 첨가하였다. 금속 alkoxide계 물질은 대기 중의 수분과 쉽게 반응하기 때문에 모든 합성 공정은 질소분위기에서 진행하였다.

다층구조의 BFO/PZT(5/95) 박막은 Pt(200 nm)/Ti(10 nm)/ SiO_2 (200 nm)/p-Si 기판 위에 스펀 코팅법을 이용하여 3000 rpm, 30 sec의 조건으로 PZT 박막과 BFO 박막을 번갈아 적층하여 제작하였다. 1, 3, 5번째 층은 정방정상의 구조를 가지는 강유전체 PZT 물질을 600°C 에서 30 min 동안 직접 삽입법 (direct insertion method)으로 열처리 하였으며, 2, 4, 6번째 층은 반강자성의 BFO 물질을 600°C 에서 10 min 동안 열처리하여 제작하였다.

솔-젤법으로 제작된 다층구조를 갖는 BFO/PZT 박막의 결정학적 특성과 미세구조를 관찰하기 위해 X-선 회절분석과 전자현미경을 이용하여 구조적 특성을 관찰하였다. 전기적 특성을 관찰하기 위해 스퍼터링법으로 Pt ($\phi = 250 \mu\text{m}$) 상부전극을 형성하였으며, 유전 및 강유전 특성은 각각 LCR meter (FLUKE

PM6306)와 RT66B를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 BFO 박막 제조 시 사용한 HNO_3 용매와 acetic acid 용매에 따른 BFO 박막의 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 용매의 변화에 따른 BFO 결정상의 형성에 대한 차이는 관찰할 수 없었으며, 무기 결정구조 데이터베이스 ICSD (01-072-2035)를 통해 확인해 본 결과, 그래프에 나타난 피크의 위치는 BFO 기본 결정 구조와 일치하는 것을 알 수 있었다. 모든 박막에서 우선 배향성이 없는 전형적인 다결정상의 페로브스카이트 결정구조를 나타내었으며, Bi_2O_3 및 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 와 같은 2차상에 의한 피크는 관찰되지 않았다.

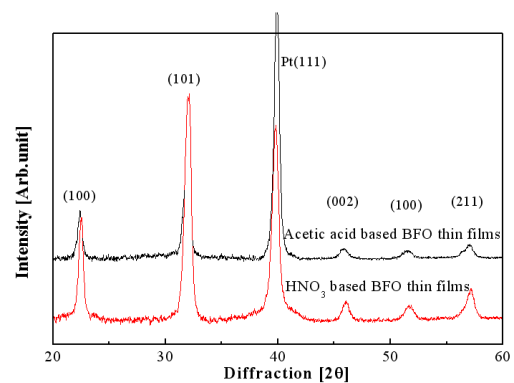


Fig. 1. XRD patterns of BFO thin films.

그림 2는 HNO_3 용매와 acetic acid 용매에 따른 BFO 박막의 표면 및 단면의 미세구조를 나타낸 것이다. 표면의 미세구조를 살펴보면 HNO_3 용매보다 acetic acid 용매를 사용한 BFO 박막이 조금 더 균일하고 치밀한 결정립 구조를 보였으나 큰 차이점은 관찰되지 않았다. 모든 박막에서 평탄한 단면구조를 나타내었으며, 3회 코팅한 박막의 평균 두께는 약 300 nm 이었다.

그림 3과 4는 HNO_3 와 acetic acid를 용매로 사용한 BFO/PZT 다층 박막의 코팅 횟수에 따른 표면 미세구조를 나타낸 것이며, 모든 박막에서 코팅 횟수에 따른 표면 구조의 의존성은 나타나지 않았다. 그러나 HNO_3 를 용매로 사용한 박막에서는 비교적 치밀한 미

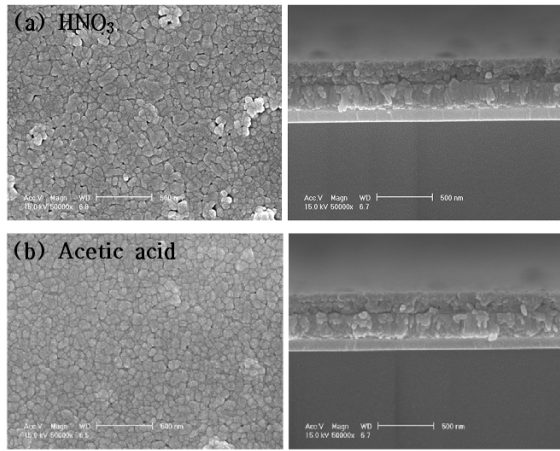


Fig. 2. Surface and cross-sectional micrographs of BFO thin films with variation of solvents.

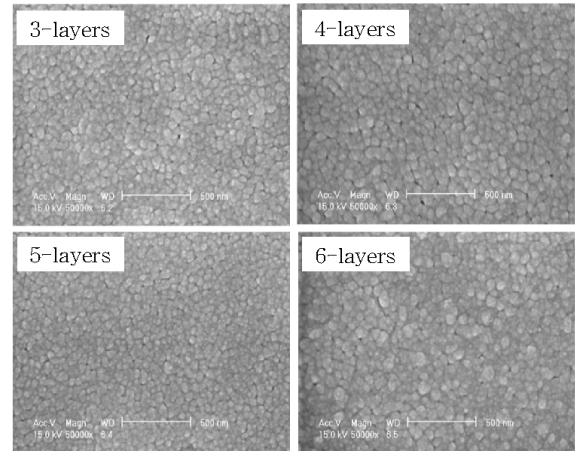


Fig. 4. Surface micrographs of BFO/PZT multilayer thin films used acetic acid as a solvent with variation of the number of coatings.

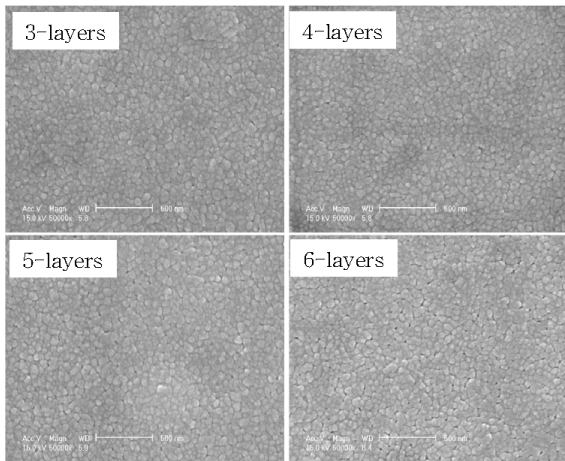


Fig. 3. Surface micrographs of BFO/PZT multilayer thin films used HNO₃ as a solvent with variation of the number of coatings.

세구조를, acetic acid를 용매로 사용한 박막에서 비교적 큰 결정립 특성을 나타내었다. 이는 솔-젤법으로 BFO 전구체 용액을 제조함에 있어 acetic acid 용매는 HNO₃ 보다 큰 반응성을 가지기 때문으로 사료된다 [8]. 본 연구에서 제작된 모든 박막에서 비교적 균일한 결정립 크기를 갖은 미세구조를 나타내었으며, BFO/PZT 다층 박막 열처리 시 하부의 층이 상부 층의 결정화에 대해 nucleation site로 작용함에 따른 현상으로 생각된다 [9]. 6회 코팅한 BFO/PZT 박막의 평균 두께는 약 600 nm이었다.

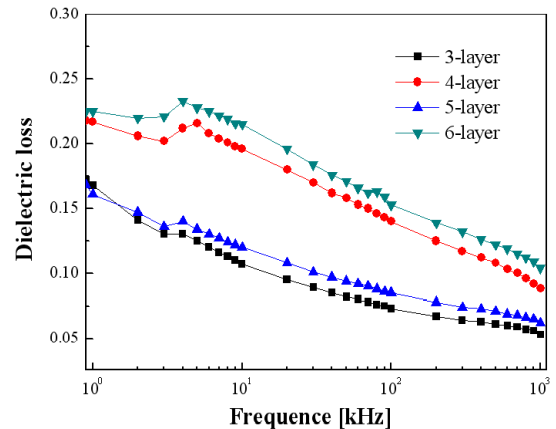
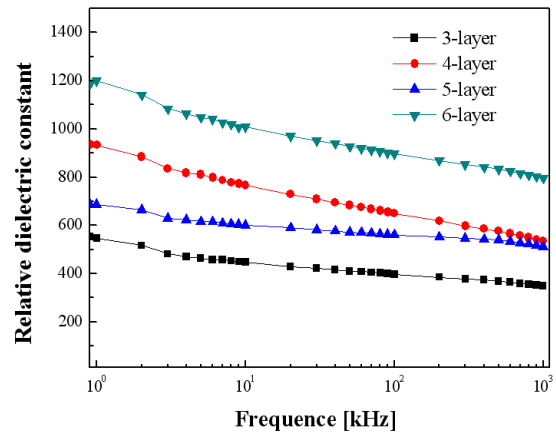


Fig. 5. Relative dielectric constant and dielectric loss of BFO/PZT multilayer thin films used HNO₃ as a solvent with variation of the frequency and the number of coatings.

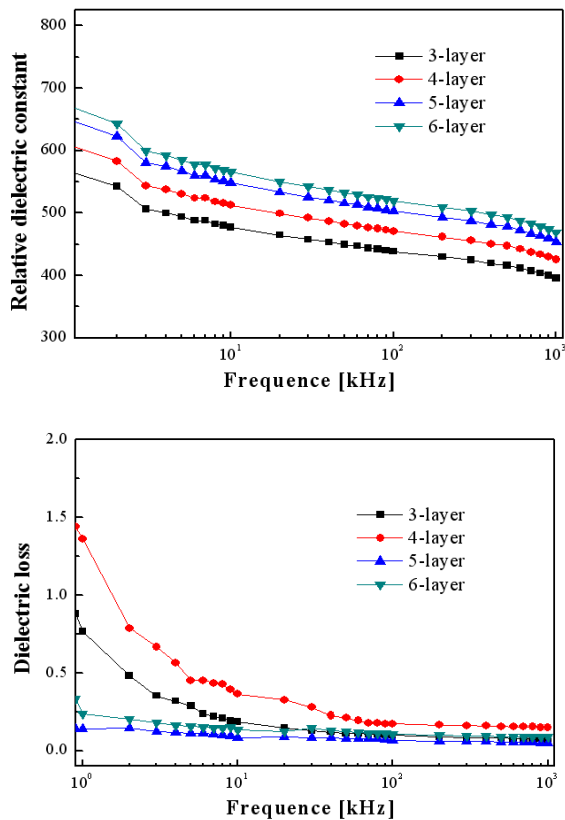


Fig. 6. Relative dielectric constant and dielectric loss of BFO/PZT multilayer thin films used acetic acid as a solvent with variation of the frequency and the number of coatings.

그림 5와 6은 HNO_3 와 acetic acid를 용매로 사용한 BFO/PZT 다층 박막의 코팅 횟수와 주파수 변화에 따른 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. 모든 박막에서 인가 주파수가 증가할수록 유전상수가 감소하는 전형적인 유전분산 특성을 보였다. 코팅횟수가 증가함에 따라 박막의 유전상수는 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 코팅횟수에 따른 박막의 두께가 증가함에 따라 하부 기판과 박막사이에 형성되는 응력의 감소 및 하부 PZT 박막의 Pb 이온이 기판으로 확산함에 의한 낮은 유전상수를 갖는 계면층 효과의 감소에 기인한 것으로 판단된다 [10]. HNO_3 를 용매로 사용한 BFO/PZT 다층 박막의 유전상수 및 유전손실 특성이 acetic acid를 용매로 사용한 박막보다 우수한 특성을 나타내었다. 이는 미세구조에서 관찰한 바와 같이, acetic acid를 용매로 사용한 박막에서는 비교적 큰 평균 결정립의 크기를 나타낸 반면, 박막 내부에

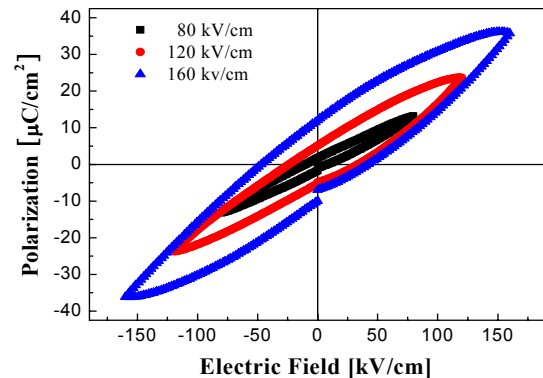


Fig. 7. Hysteresis loop of 6-coated BFO/PZT multilayer thin film used HNO_3 as a solvent with variation of the applied field.

많은 기공이 분포함에 의해 낮은 유전상수 및 높은 유전손실 특성을 나타낸 것으로 사료된다. HNO_3 를 용매로 사용하여 6회 코팅한 BFO/PZT 박막의 1 kHz에서의 유전상수와 유전손실은 각각 1,199와 0.23%의 우수한 특성을 나타내었다.

그림 7은 HNO_3 를 용매로 사용하여 6회 코팅한 BFO/PZT 다층 박막의 이력곡선을 나타낸 것이다. 코팅횟수가 증가함에 따라 잔류분극 및 항전계는 증가하는 경향을 나타내었으며, 인가 전계 160 kV/cm에서 잔류분극 및 항전계는 각각 $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 45 kV/cm의 양호한 특성을 나타내었다. 그러나 acetic acid를 용매로 사용하여 제작한 박막의 경우에는 비교적 양호한 유전상수와 유전특성을 나타내었음에도 불구하고 강유전성의 이력특성을 얻을 수 없었다.

4. 결론

본 연구에서는 높은 누설전류 특성을 나타내는 BFO 다상체에 강유전성 PZT 물질을 상호 반복적으로 적층시킨 BFO/PZT 다층 박막을 솔-젤법으로 제작하였으며, 특히 BFO 전구체 용액 제조 시 용매의 효과를 관찰하기 위해 HNO_3 와 acetic acid를 용매로 사용하여 용액을 제작하였다. 제작된 모든 박막에서 전형적인 다결정성의 페로브스카이트형 결정구조를 나타내었으며, HNO_3 를 용매로 사용한 박막에서는 치밀한 미세구조를, acetic acid를 용매로 사용한 박막에

서 비교적 큰 결정립 특성을 나타내었다. 6회 코팅한 BFO/PZT 박막의 평균 두께는 약 600 nm이었으며, 용매에 따른 의존성을 관찰되지 않았다. 모든 박막에서 인가 주파수가 증가할수록 유전상수가 감소하는 전형적인 유전분산 특성을 나타내었으며, 코팅횟수가 증가함에 따라 박막의 유전상수가 증가하는 경향을 나타내었다. HNO₃를 용매로 사용하여 6회 코팅한 BFO/PZT 박막의 1 kHz에서의 유전상수와 유전손실은 각각 1,199, 0.23%이었으며, 잔류분극 및 항전계는 각각 12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 45 kV/cm이었다.

REFERENCES

- [1] R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nat. Matters*, **6**, 21 (2007).
- [2] S. Yakoviev, J. Zekonyte, C. H. Solterbeck, and M. E. Souni, *Thin Solid Films*, **493**, 24 (2005).
- [3] J. R. Teague, R. Geason, and W. J. James, *Solid State Comm.*, **8**, 1073 (1970).
- [4] S. K. Singh, H. Ishiwara, K. Sato, and K. Maruyama, *J. Appl. Phys.*, **102**, 094109 (2007).
- [5] T. Kawae, Y. Terauchi, H. Tsuda, M. Kumeda, and A. Morimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 112904 (2009).
- [6] J. K. Kim, S. S. Kim, W. J. Kim, A. S. Bhalla, and R. Guo, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 132901 (2006).
- [7] Y. Wang, J. Hu, Y. Lin, and C. W. Nan, *NPG Asia Mater.*, **2**, 61 (2010).
- [8] D. H. Kim, J. S. Na, and S. W. Rhee, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C668 (2001).
- [9] S. P. Nam, S. G. Lee, and Y. H. Lee, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **11**, 212 (2010).
- [10] S. G. Lee and Y. H. Lee, *Thin Solid Films*, **353**, 244 (1999).