

SrRuO₃ 전극 박막 위에 증착된 PZT 박막의 구조 및 강유전 특성

이명복^a

광주대학교 산업기술경영학부

Structural and Ferroelectric Properties of PZT Thin Films Deposited on SrRuO₃ Electrode Films

Myung Bok Lee^a

Department of Industrial Technology Management, Gwangju University, Gwangju 61743, Korea

(Received August 4, 2016; Revised August 24, 2016; Accepted August 24, 2016)

Abstract: Ferroelectric Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT) films were deposited on SrTiO₃(100) substrate by using conductive SrRuO₃ films as underlayer and their structural and ferroelectric properties were investigated. PZT films were grown in (00 l) orientation on well lattice-matched pseudo-cubic SrRuO₃ films. Thickness dependence of ferroelectric and electrical properties of PZT films was investigated. PZT film with 400 nm thickness showed a remanent polarization (P_r) of 29.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and coercive field (E_c) of 83 kV/cm, and P_r decreased and E_c increased with thickness reduction. The dielectric constant for PZT films showed gradual decrease with thickness reduction. Breakdown field of PZT films did not show the thickness dependence and displayed as high value as 1 MV/cm.

Keywords: Ferroelectric oxide, Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃, Pulsed laser deposition, Remanent polarization, Coercive field

1. 서론

PbTiO₃ 및 Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT)와 같은 Pb계의 강유전체는 강유전성, 압전성, 초전성 및 전기광학 특성이 우수하여 적외선 탐지소자, 액츄에이터, 초음파 발생기, 압전 소자 등 다양한 전자부품 소재로서 활용되어 왔다 [1]. 또한 높은 잔류분극, 비교적 낮은 항전계, 높은 유전상수 및 높은 분극반전 속도를 나타내는 대표적인 강유전체 물질로 알려져 있어 비휘발성 메모리

재료로서 주목받고 있다 [2]. 그러나 Pt와 같은 금속 전극 위에 증착된 Pb계 강유전체 박막은 피로 현상이나 임프린트 등 반복적인 분극반전에 따른 강유전 특성의 열화라는 문제가 있다. 피로 현상의 원인에 대해서는 여러 가지 설명이 있으며 [3], 피로 현상을 최소화하기 위하여 두 가지 방향으로 연구가 이루어져 왔다. 첫째로, 전극재료의 개량으로 하부전극으로 RuO₂ [4], La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ [5] 및 SrRuO₃ [6]와 같은 도전성 산화물을 채용하면 피로에 대한 저항성을 개선할 수 있는 것으로 알려져 있다. 둘째로, Pt와 같은 보통 금속 전극을 사용하되 강유전체 재료를 개량하는 것이다. 예를 들어 도너(donor) 원자의 주입이나 [7], SrBi₂Ta₂O₉, Bi₄Ti₃O₁₂와 같은 Bi계 층상구조 강유전체 [8,9] 등의 사용을 들 수 있다. 한편, 강유전체 박막의

a. Corresponding author; mblee3@gwangju.ac.kr

잔류분극, 유전율 등의 특성은 박막의 두께를 줄이면 감소하는 것으로 알려져 있다 [10]. 이러한 크기 효과는 미세화가 급격히 진행되고 있는 반도체 소자로서 응용 가능성을 제한하는 문제가 될 수 있다.

본 논문에서는 SrTiO₃(100) 기판 위에서 도전성 산화물인 SrRuO₃ 박막을 하부 전극으로 하는 PZT 박막을 증착하고 박막의 구조, 강유전 특성 및 전기적 특성에 대하여 조사하였다. PZT 박막의 두께 변화에 따른 강유전 특성 및 누설전류의 변화에 대해서 조사하고 그 원인에 대해서 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 하지층인 SrRuO₃ 박막 및 PZT 박막의 증착을 위해 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition)을 사용하였다. 박막 증착에 사용한 장치의 모식도를 그림 1에 도시하였다. 파장 248 nm, 펄스 폭 20 ns의 KrF 엑시머 레이저(Lambda Physik, LPX 100)를 사용하였고 레이저 에너지 밀도는 1~2 J/cm²이며 5 Hz의 주파수로 사용하였다. 챔버의 초기 진공도는 10⁻⁷ Torr까지 유지한 후에 원하는 산소 분위기 압력을 갖도록 조절하였다. SrRuO₃ 타겟 제작을 위하여 SrCO₃(99.9%, Aldrich)와 RuO₂(99.9%, Aldrich) 분말을 1:1 몰 비로 혼합하고 24시간 동안 볼 밀링(ball milling)한 후에 950°C에서 12시간 동안 하소(calcining)하였다. 그 후에 볼 밀링을 다시 실시하고 직경 20 mm의 디스크 형태로 압착 성형하여 950°C에서 24시간 동안 디스크를 소결하였다. PZT 타겟은 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 조성을 갖는 상용의 세라믹 타겟(99.9%, VTM)을 구입하여 사용하였다.

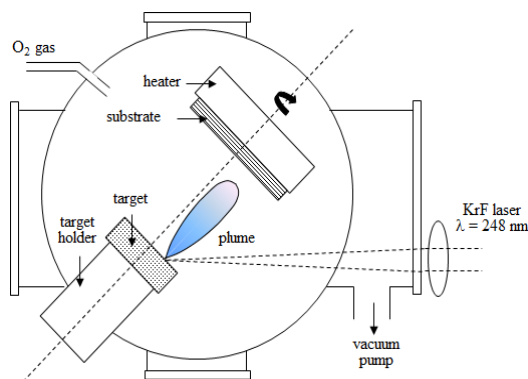


Fig. 1. Schematic image of pulsed laser deposition apparatus.

박막 증착은 산소 분위기의 압력을 100 mTorr로 고정시키고 기판 온도와 증착시간을 변화시키면서 실험하였다. 각 박막의 증착 후에는 기판 히터의 전원을 끊고 산소압을 600 Torr로 올려서 박막의 산화 분위기를 유지할 수 있도록 기판을 챔버 내에서 약 분당 8°C의 냉각 속도로 서서히 자연 냉각하였다.

박막의 두께는 탐침법(DEKTAK 3030)으로 측정하였고 박막의 결정구조는 CuK α 선에 의한 2 θ / θ X선 회절계를 사용하여 평가하였다. 박막의 표면 형상은 원자간력현미경(AFM)으로 측정하였고 SrRuO₃ 박막의 비저항은 4단자법(four-probe method)에 의해 측정하였다. 강유전체 특성 및 전기적 특성의 평가를 위하여 알루미늄 박막을 새도우 마스크를 통하여 진공 증착하여 직경 0.1 mm 원형 도트 형태의 전극을 형성하였다. 강유전체 박막의 전류-전압 (I-V) 특성은 피코 전류계/DC 전압 소스(HP4142B)에 의하여 측정하였고 분극-전계 (P-E) 곡선은 표준화된 RT-66A(Radiant Technologies) 장비를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

SrRuO₃은 화학적 및 열적으로 매우 안정한 물질로 등방성의 전도체 산화물이며 비저항은 상온일 때 벌크에서 약 1,000 $\mu\Omega\text{cm}$, 박막에서 180~340 $\mu\Omega\text{cm}$ 를 나타내는 것으로 알려져 있다. 또한 사방정(orthorhombic) 결정구조로(a=5.53 Å, b=5.57 Å, c=7.85 Å), 기판에 수직인 축을 기준으로 45° 회전하면 의입방정(pseudo cubic) 페로브스카이트(a=3.93 Å)로 취급될 수 있다 [11,12]. SrRuO₃ 박막은 분위기 산소 압력 100 mTorr 및 기판 온도 640°C 이상에서 SrTiO₃(100) 기판 상에 증착하였다. 640°C 이상에서 SrTiO₃ 기판 위에 상당히 높은 (100) 배향의 SrRuO₃ 박막이 얻어졌다. SrRuO₃ 박막의 (200) X선 회절 피크로부터 얻어진 격자상수는 대략 3.94 Å이며 이는 벌크와 유사한 값이다. 본 성장조건에서 (200) 회절 피크에 대한 XRD ω -rocking 곡선의 반가폭(FWHM)은 0.06° 정도로 매우 낮았다. 이는 SrTiO₃(100) 기판과 SrRuO₃ 박막의 격자 부정합이 0.64%로 매우 낮아 결정성이 높은 SrRuO₃ 박막이 성장하였음을 의미한다. 640°C에서 SrTiO₃ 기판 위에 증착된 SrRuO₃ 박막의 전기 비저항은 약 120 $\mu\Omega\text{cm}$ 였으며, AFM 이미지를 관찰한 결과 rms 및 p-v(peak-to-valley) 조도가 각각 0.6 nm 및 3.1 nm로 매우 평활한 표면 상태를 나타내었다.

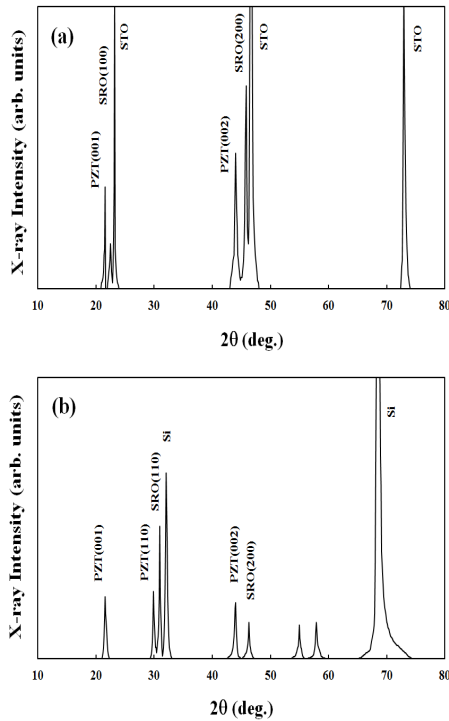


Fig. 2. XRD patterns for films of (a) a PZT(400 nm)/SrRuO₃(200 nm)/SrTiO₃(100) substrate and (b) a PZT(400 nm)/SrRuO₃(200 nm)/Si(100) substrate.

따라서 본 SrRuO₃ 박막은 강유전체의 하부 전극으로 사용하기에 적합한 것을 알 수 있었다.

상기 SrRuO₃ 박막을 하지층으로 사용하여 PZT 박막을 분위기 산소 압력 100 mTorr 및 기판 온도 525°C에서 증착하였다. 그림 2(a) 및 (b)는 각각 SrTiO₃(100) 및 Si(100) 기판 위에서 SrRuO₃ 박막을 하지층으로 하여 증착한 두께 400 nm의 PZT 박막의 X선 회절곡선을 나타낸다. SrRuO₃/Si 위에 성장한 PZT 박막은 랜덤한 배향성을 보이며 SrRuO₃/SrTiO₃ 위에 성장한 PZT 박막은 SrRuO₃ 박막의 (*h*00) 피크와 함께 (00*l*) 방향, 즉 *c*-축으로 강하게 배향된 PZT의 페로브스카이트(perovskite) 단일상을 나타내었으며 pyrochlore 등의 다른 불순물 상은 보이지 않았다. PZT(001) 피크에 대한 반가폭(FWHM)은 0.75°로 PZT 박막이 높은 결정성을 갖는 것을 나타내었다. *C*축의 격자정수는 4.12 Å로서 PZT 벌크의 값(*a*=4.036 Å, *c*=4.146 Å)에 매우 가깝다.

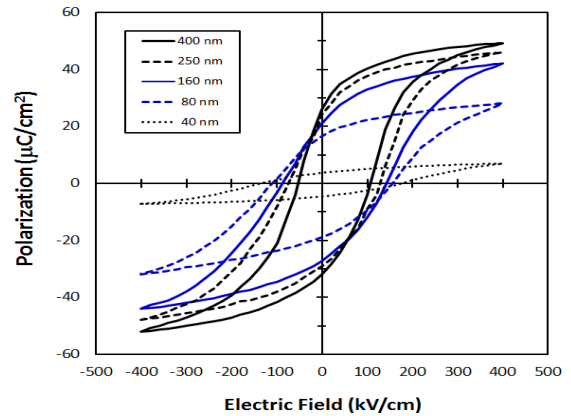


Fig. 3. P-E curves for *c*-axis oriented PZT films with various thickness deposited on SrRuO₃(200 nm) / SrTiO₃(100) substrate.

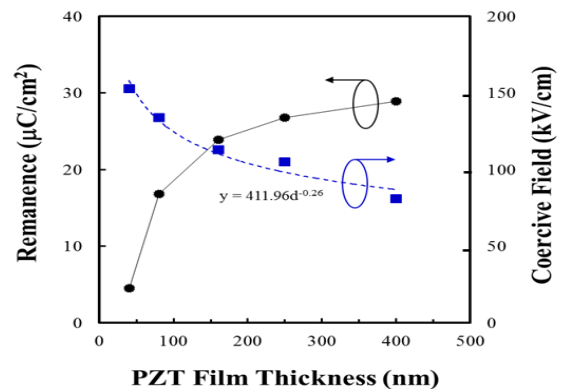


Fig. 4. Thickness dependences of remanent polarization and coercive field for PZT films deposited on SrRuO₃ / SrTiO₃(100) substrate.

동일한 기판 위에서 동일한 기판온도와 산소분위기 압력 하에서 증착시간 만을 변화시켜 다양한 두께를 갖는 PZT 박막을 제작하였고 이들 박막에 대하여 각각 P-E 곡선을 측정하였다. 이 때 인가한 전계가 최대 400 kV/cm로 동일하게 되도록 각 박막에 인가하는 최대전압의 크기를 조절하였다.

그림 3에 SrRuO₃/SrTiO₃ 상에 두께를 변화시켜 증착한 PZT 박막들에 대한 P-E 히스테리시스 곡선을 나타내었다. 히스테리시스 곡선은 비대칭이며 이는 접촉 전극의 표면에 내부 전기장이 존재하기 때문인 것으로 보인다. 본 PZT 박막에서는 40 nm의 얇은 두께에

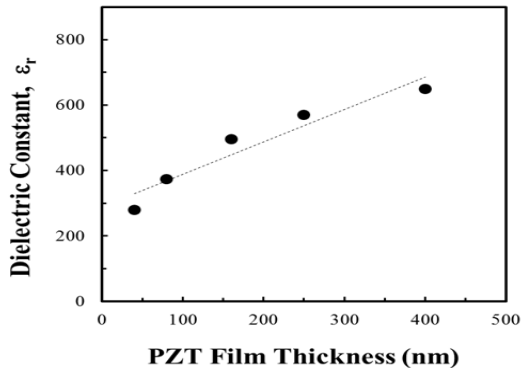


Fig. 5. Thickness dependence of dielectric constant (measured at 1 MHz) for PZT films deposited on SrRuO₃ / SrTiO₃(100) substrate.

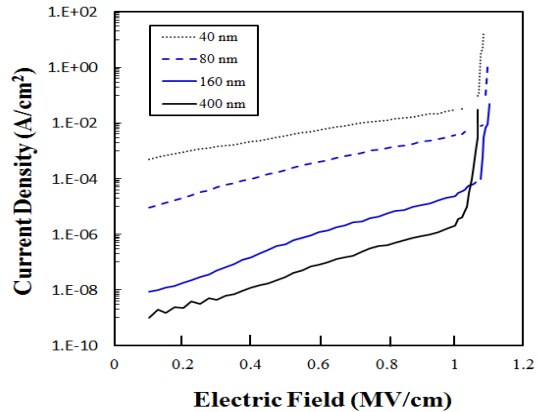


Fig. 6. Current density vs electric field (J-E) curves for PZT films with various thickness.

서도 강유전 특성을 보이는 것에 주목할 만하다. 최대 400 kV/cm의 전계를 가했을 때 얻어진 P-E 곡선에서 두께 400 nm의 PZT 박막에서는 잔류분극(P_r) 29.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 항전계(E_c) 83 kV/cm를 보인다. 두께 400 nm의 PZT 박막에 대한 강유전 특성을 벌크의 값에 비교하면 잔류분극은 약 64% 정도이고 항전계는 4배 정도이다 ($P_r \sim 45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c \sim 20 \text{ kV/cm}$). PZT 박막의 두께에 따른 잔류분극과 항전계 값의 변화를 그림 4에 나타내었다. P-E 곡선의 비대칭성 때문에 잔류분극과 항전계의 값은 양(P_r^+ , E_c^+)과 음(P_r^- , E_c^-)의 평균값으로 결정하였다. 잔류분극은 박막두께의 감소에 따라 점차 감소하는 경향을 보였으며 100 nm 이하의 두께에서는 급격히 감소하였다. 항전계는 박막두께의 감소에 따라 점차 증가하는 경향을 보였으며 그림 4에 항전계 변화의 추세선을 같이 표시하였다. 그림 5는 PZT 박막 두께 변화에 따른 주파수 1 MHz에서 실온에서 측정된 유전율의 변화를 나타내며, 박막 두께 400 nm일 때 유전율은 650이고 박막 두께 감소에 따라 점차적인 감소를 보였다.

박막 두께 감소에 따른 잔류분극과 유전율의 감소는 강유전체 산화물 박막에서 일반적으로 나타나는 현상으로 알려져 있다. PZT 박막의 두께 감소에 따라 잔류분극과 유전율이 감소하며 항전계가 증가하는 현상에 대하여 고찰해 보면, SrRuO₃와 PZT 박막 사이의 원자의 상호확산에 의한 계면반응으로 인하여 생긴 중간층의 존재에 의한 효과로 설명할 수 있다. 즉 강유전체 박막과 직렬로 연결된 비강유전체 층에 의하여 겉보기상 나타나는 효과로 생각된다. 또, c-축으로 배향된 본 실험의 PZT 박막에

서는 기판 표면에 수직인 방향으로 분극을 가지므로 이 방향과 평행하게 탈분극(depolarization field) 효과가 발생한다. 이 탈분극 효과는 분극의 크기에 비례하고 형상효과에 의하여 얇은 박막일수록 더 크게 작용한다. 계면반응으로 인한 중간층의 두께가 일정하다면 두께가 얇은 박막에서는 두꺼운 박막보다 상대적으로 중간층의 영향이 크게 나타날 것이다. 따라서 본 실험에서 강유전 특성과 유전율의 박막 두께에 따른 특성 변화를 잘 설명할 수 있다. 분극의 방향이 랜덤하게 분포된 도메인을 가지는 다결정 박막에서는, c-축 배향된 박막에 비하여 실 분극(net polarization)의 크기는 작으나 박막 두께 감소에 따른 탈분극 효과는 더 적을 것이다. 따라서, 다결정 박막의 박막 두께 감소에 따른 분극 및 유전율의 감소 효과는 c-축 배향한 박막에 비해서 작을 것으로 추정된다.

Scott 등은 졸-겔(sol-gel) 법에 의해 제작된 PZT 박막에서 항전계는 두께 0.15~0.5 μm 의 범위에서 $d^{-1/3}$ 에 비례한다고 보고하였다 [13]. Kay와 Dunn의 도메인 핵생성 모델 [14]은 임계 핵(critical nucleus)의 개념에 기초하고 있으며, 항전계를 임계 핵의 크기가 박막 두께와 같아지게 되는 전기장의 세기라고 정의하며 E_c 는 $d^{-2/3}$ 에 비례한다고 제시하였다. 본 실험에서 얻은 항전계의 PZT 박막두께 의존성은 $d^{-0.26}$ 정도로 Scott 등의 모델에 더 가깝다고 할 수 있다.

그림 6은 PZT 박막의 두께 변화에 따른 누설 전류밀도-전계의 세기(J-E) 곡선과 절연파괴 전계(breakdown field)의 변화를 각각 나타낸다. 누설 전류밀도는 박막 두께 감소에 따라 현저히 감소하나, 절연파괴 전계는

박막 두께에 무관하게 대략 1 MV/cm 정도의 크기로 거의 일정한 값을 나타내었다. 여러 가지 전도기구에 따른 전류밀도와 전계 사이의 관계식에 따라 도시하여 살펴본 결과, 모든 박막에서 0.2 MV/cm 이하의 낮은 전계 영역에서는 누설 전류밀도($\ln J$)와 인가 전계($\ln E$)가 선형적인 관계를 나타내는 옴릭 전류(ohmic current) 기구와 일치하고, 0.4~1 MV/cm의 높은 전계 영역에서는 $\ln(J/E)$ 가 $E^{1/2}$ 에 비례하는 Poole-Frenkel 또는 $\ln(J)$ 가 $E^{1/2}$ 에 비례하는 쇼트키 방출(Schottky emission) 기구와 일치하였다. 비교적 얇은 박막에서는 PZT 박막 자체의 내부 특성인 결함에 의한 Poole-Frenkel 방출에 의한 전도 보다는 강유전체 박막과 전극 계면에 존재하는 쇼트키 장벽의 역할이 커지게 되어 두꺼운 박막에 비해서 Poole-Frenkel 기구보다는 쇼트키 방출 기구가 상대적으로 더 지배적으로 되는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

SrTiO₃(100) 기판 위에 도전성 SrRuO₃ 박막을 하층으로 사용하여 펄스 레이저 증착법에 의하여 성장시킨 PZT 박막의 결정구조와 그 전기적 및 강유전 특성의 두께 의존성에 대하여 조사하였다. SrRuO₃ 박막은 ($h00$) 방향으로 성장하였으며 PZT 박막은 이 위에서 강한 c -축 배향을 보이며 페로브스카이트 단일상으로 성장하였다. PZT 박막은 40 nm의 얇은 두께에서도 강유전성을 보였으나 박막의 두께에 따라 잔류분극과 유전율은 감소하였고 항전계는 감소하는 경향을 보였다. 박막 두께에 따른 특성 변화의 원인을 SrRuO₃와 PZT 박막 사이의 원자의 상호확산에 의한 계면반응으로 인하여 생긴 저유전율의 중간층 존재에 의한 효과로 설명하였다.

다양한 두께를 갖는 PZT 박막에 대한 I-V 특성 측정 결과 절연파괴 전계는 박막의 두께와 무관하게 약 1 MV/cm로 거의 유사한 값을 나타내었다.

REFERENCES

- [1] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. TagansteV, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffner, *J. Appl. Phys.*, **100**, 051606 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2336999>]
- [2] H. Ishiwara, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 7619 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2012.6651>]
- [3] M. Dawber and J. F. Scott, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1060 (2000). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.125938>]
- [4] G. Asano, H. Morioka, H. Funakubo, T. Shibusami, and N. Oshima, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5506 (2003). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1635964>]
- [5] J. H. Kim, K. S. Koh, and W. K. Choo, *J. Kor. Phys. Soc.*, **42**, 1313 (2003). [DOI: <http://dx.doi.org/10.3938/jkps.42.1313>]
- [6] C. Guerrero, J. Roldan, C. Ferrater, M. V. Garcia-Cuenca, F. Sanchez, and M. Varela, *Solid-State Electron.*, **45**, 1433 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1101\(00\)0275-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1101(00)0275-6)]
- [7] Q. Zhang and R. W. Whatmore, *J. Appl. Phys.*, **94**, 5228 (2003). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1613370>]
- [8] C. A. Araujo, J. D. Cuhairo, L. D. McMillan, M. C. Scott, and J. F. Scott, *Nature*, **374**, 627 (1994). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/374627a0>]
- [9] P. C. Joshi and S. B. Krupanidhi, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1928 (1993). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.109547>]
- [10] K. Ishikawa, K. Yoshikawa, and K. Okada, *Phys. Rev. B*, **37**, 5852 (1988). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.5852>]
- [11] C. B. Eom, R. J. Cava, R. M. Fleming, J. M. Phillips, R. B. van Dover, J. H. Marshall, J.W.P. Hsu, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., *Science*, **258**, 1766 (1992). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.258.5089.1766>]
- [12] C. W. Jones, P. D. Battle, P. Lightfoot, and W.T.A. Harrison, *Acta. Cryst.*, **C45**, 365 (1989). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270188012077>]
- [13] J. F. Scott, L. Kammerdiner, M. Parris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh, and W. F. Oliver, *J. Appl. Phys.*, **64**, 787 (1988). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.341925>]
- [14] H. F. Kay and J. W. Dunn, *Philos. Mag.*, **7**, 2027 (1962). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/14786436208214471>]