Regular Paper

J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng. Vol. 31, No. 4, pp. 226-230 May 2018 DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2018.31.4.226 ISSN 1226-7945(Print), 2288-3258(Online)

화학 용액 증착법으로 제조한 Bi_{0.9}A_{0.1}Fe_{0.975}Zn_{0.025}O_{3- &} (A=Eu, Dy) 박막의 구조와 전기적 특성

김윤장^{1,a}, 김진원², 장성근¹

¹ 청운대학교 전자공학과 ² (주) 아이비머티리얼즈

Structural and Electrical Properties of $Bi_{0.9}A_{0.1}Fe_{0.975}Zn_{0.025}O_{3-\delta}$ (*A*=Eu, Dy) BiFeO₃ Thin Films by Chemical Solution Deposition

Youn-Jang Kim^{1,a}, Jin-Won Kim², and Sung-Keun Chang¹

¹ Department of Electronics, Chungwoon University, Incheon 22100, Korea ² IB materials, Youngam 58453, Korea

(Received January 13, 2018; Revised February 12, 2018; Accepted February 13, 2018)

Abstract: Pure BiFeO₃ (BFO) and codoped $Bi_{0.9}A_{0.1}Fe_{0.975}Zn_{0.025}O_{3-\delta}$ (*A*=Eu, Dy) thin films were prepared on Pt(111)/ Ti/SiO₂/Si(100) substrates by chemical solution deposition. The remnant polarizations (2*Pr*) of the $Bi_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{0.975}Zn_{0.025}O_{3-\delta}$ (BEFZO) and $Bi_{0.9}Dy_{0.1}Fe_{0.975}Zn_{0.025}O_{3-\delta}$ (BDFZO) thin films were about 36 and 26 µC/cm² at the maximum electric fields of 900 and 917 kV/cm, respectively, at 1 kHz. The codoped BEFZO and BDFZO thin films showed improved electrical properties, and leakage current densities of 3.68 and 1.21×10⁻⁶ A/cm², respectively, which were three orders of magnitude lower than that of the pure BFO film, at 100 kV/cm.

Keywords: BiFeO₃, Chemical solution deposition, Microstructure, Electrical properties.

1. 서 론

BiFeO₃ (BFO)는 높은 큐리 온도(curie temperature, Tc ~810°C)와 높은 닐 온도(neel temperature, T_N ~380°C) 그리고 능면체정(rhombohedral) 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖고 있어서, 높은 응용 가능성이 있는 강 유전체 물질로 인식되어 왔다. 또한 Fe³⁺이온의 국부적 인 스핀 배열에 의해서 Fe³⁺ 자기 모멘트가 강자성으로 결합된 G형 반강자성 특성을 보여 준다 [1,2]. 그러나 BFO 박막이 상온에서 높은 누설 전류밀도를 보이는 문

a. Corresponding author; younjang.kim@gmail.com

Copyright ©2018 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. 제는 응용 분야에 큰 장애물이 되어 왔다. 수년 동안 누설 전류 밀도를 줄이기 위한 많은 방법이 연구되어 왔다. 그 결과, BFO 박막의 누설 전류밀도의 주요인은 비스무스(Bi)의 휘발성과 Fe³⁺ 이온의 일부가 Fe²⁺으로 전이하면서 발생하는 산소 빈자리(vacancy)가 누설 전 류밀도를 증가시키는 것으로 알려졌다 [3,4]. 그동안의 연구 결과 사이트 엔지니어링이 누설 전류를 감소시키 는 데 가장 효과적이라고 보고되어 왔다. 즉, BFO의 Bi³⁺ 이온과 Fe³⁺ 이온의 일부를 희토류 금속이나 금속 이온으로 각각 또는 동시 치환하는 것이 누설전류 감소 에 효과적인 것으로 보고되고 있다 [5-7]. 예를 들면 La³⁺ 또는 Nd³⁺ 이온을 Bi³⁺ 위치에 치환하고, Mn⁴⁺와 V⁵⁺ 이온을 Fe³⁺ 자리에 치환하는 경우 누설 전류밀도 가 크게 감소하는 것으로 보고되고 있다 [8-10].

본 연구에서는 BFO 박막의 Bi³⁺의 치환 물질로 유로

품(Eu)와 디스퓨로슘(Dy)을 선택하였고, Fe의 치환 물 질로 아연(Zn)을 선택하였다. Eu³⁺와 Dy³⁺ 이온의 반 지름은 Bi³⁺ 이온의 반지름(1.45 Å)보다 작기 때문에 Bi 자리에 치환될 때 능면체정의 격자 구조 왜곡에 의 해서 누설 전류밀도가 감소할 것으로 예측하였고 [11], Zn²⁺ 이온의 도핑은 Fe³⁺ 자리에 치환되어 Fe 이온의 전하 섭동을 감소시켜서 누설전류를 감소시킬 수 있을 것으로 예상하였다. 따라서 Eu와 Dy 그리고 Zn의 동 시 도핑으로 순수한 BFO 박막의 강유전 특성이 개선 될 것으로 보인다 [12,13].

본 논문에서는 순수한 BFO 박막에 Eu와 Dy를 Zn 와 동시 도핑한 효과를 조사하였다. 순수한 BFO 박막 과 Bi_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{0.975}Zn_{0.025}O₃₋₆ (BEFZO) 박막, Bi_{0.9}Dy_{0.1} Fe_{0.975}Zn_{0.025}O₃₋₆ (BDFZO) 박막을 화학 용액 증착법으 로 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 증착하여 박막 의 전기적·구조적 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

순수한 BiFeO₃ (BFO) 박막과 Eu, Dy와 Zn이 동시 도핑된 (B_{0.9}Eu_{0.1})(Fe_{0.075}Zn_{0.025})O₃₋₆ (BEFZO) 박막과 (B_{0.9}Dy_{0.1})(Fe_{0.075}Zn_{0.025})O_{3-δ} (BDFZO) 박막을 화학용액 증착법을 이용하여 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 제조되었다. 박막은 비스무스 질산염 (bismuth nitrate pentahydrate) [Bi(NO₃)₃·5H₂O], 유로퓸 질산염(europium nitrate pentahydrate) [Eu(NO₃)₃·5H₂O], 디스프로슘 질산염(dysprosium nitrate pentahydrate) [Dy(NO₃)₃. 5H₂O], 철 질산염(iron nitrate nonahydrate) [Fe(NO₃)₃ · 9H2O] 그리고 아연 질산염(zinc nitrate hydrate) [Zn(NO3)2 · xH2O)을 출발 물질로 사용하였다. 용매로는 2-메톡시 에 탄올(2-methoxyethanol) [CH₃OCH₂CH₂OH]과 아세틱 산 (acetic acid) [CH₃CO₂H], 에틸렌글리콜(ethylene glycol) [HO(CH₂)₂OH]을 혼합물을 사용하였다. 40℃의 2-MOE와 에틸렌 글리골 용매에 비스무스 질산염을 첨가하여 30분 정도 교반한 후 아세틱 산을 첨가하여 30분 정도 교반 하였다. 비스무스의 휘발을 고려하여 비스무스 질산염을 5몰% 과량 첨가하였다. 이 비스무스 용액에 유로품 질 산염과 디스프로슘 질산염 그리고 아연 질산염과 철 질 산염을 각각 첨가하여 30분 정도 추가로 교반하였다. 최종 용액은 약 0.1 M 농도로 제조하였다. 제조한 용액 을 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 3,500 rpm에서 25초 동안 스핀 코팅한 후 열판 위에서 10분 동안 건 조하여 유기물을 증발시켰으며, 이 과정을 12회 반복 하였다. 제조된 박막의 결정화를 위해서 550℃의 질소 분위기에서 30분 동안 통상적인 열처리를 진행하였다. 제조된 박막은 구조 및 결정성을 확인하기 위해서 X-선 회절 장치[X-ray diffractometer (Rigaku, Mini-Flex II)]를 사용하였고, 표면 상태와 두께는 주사 전자 현미경[scanning electron microscope (Tescan, MIRA II LMH)]을 이용하여 확인하였다. 박막의 전기적 특성 을 측정하기 위하여 이온 스퍼터링 법으로 박막 표면에 1.54×10⁻⁴ cm² 크기의 백금(Pt) 전극을 이온 스퍼터링 방법을 이용하여 Pt/BFO/Pt 평행판 축전기를 형성하 였다. 강유전성 *P-E* 이력 특성(hysteresis loops)과 누 설 전류밀도는 표준화 강유전 테스트 시스템(modified sawyer-tower circuit with oscilloscope)와 미소 전 류계(Keithley, 6517A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 화학 용액 증착법으로 제작된 순수한 BiFeO₃ (BFO) 박막과 동시 도핑된 Bi_{0.9}A_{0.1}Fe_{0.975}Zn_{0.025}O₃₋₆ (A= Eu, Dy) 박막(BEFZO, BDFZO)의 결정구조를 X-선 회 절무늬를 통해서 분석한 결과이다. XRD 측정은 Cu K α 복사 X-선(λ=1.5046 Å, 40 kV, 30 mA)을 사용하 였다. XRD 패턴은 왜곡된 능면체정(rhombohedral) 페로스카이트(perovskite) 구조를 갖는 다결정 BFO 상 을 보여 주고 있다. 회절 피크는 눈에 띄는 이차상을 보이지 않았고, 동일한 결정을 가지고 있음을 보여 주 고 있다. BEFZO와 BDFZO 박막의 경우 22.5°와 32° 부근의 2*θ* 영역에서 (110)/(110) 회절 피크가 높은 각



Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of the BFO and the $Bi_{0.9}A_{0.1}Fe_{0.975}Zn_{0.025}O_{3-\delta}$ (*A*=Eu, Dy) thin films deposited on Pt(111)/ Ti/SiO₂/Si(100) substrates.



Fig. 2. FE-SEM morphologies of the BFO and the $Bi_{0.9}A_{0.1}$ Fe_{0.975}Zn_{0.025}O_{3.8} (*A*=Eu, Dy) thin films.

방향으로 이동되어 있다. 이러한 현상은 Eu³⁺의 이온직 경(1.29 Å)과 Dy³⁺의 이온 직경(1.24 Å)이 Bi³⁺ 이온의 직경(1.45 Å) 이온에 비해서 상대적으로 작아서, Eu, Dy의 도핑에 의한 격자 상수의 변화와 능면체정의 비 틀림이 격자 구조의 왜곡을 가져왔음을 보여준다 [11].

그림 2는 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 구조상에서 BFO와 BEFZO, BDFZO 박막을 증착하고 질소 분위기 550℃ 에서 30분 동안 열처리한 후, BFO와 BEFZO, BDFZO 박막의 표면 미세 구조와 단면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과를 보여 주고 있다. 그림 2에 도시된 바와 같이 Eu, Dy와 Zn이 동시 도핑된 BEFZO, BDFZO 박 막의 그레인 크기는 순수한 BFO 박막에 비해서 상당히 크고 조직이 치밀하다. 순수한 BFO 박막은 근사적으로 50~100 nm의 그레인 크기를 보이는 반면, BEFZO와 BDFZO 박막은 각각 50~100 nm, 100~200 nm의 그레 인 크기를 보여 주고 있다. 따라서 Eu, Dy와 Zn의 동 시 도핑으로 인해서 순수한 BFO 박막의 조직이 한층 치밀해질 뿐만 아니라 그레인 크기가 증가됨을 알 수 있다. 참고문헌 [14]에 의하면, 그레인 경계에는 많은



Fig. 3. Leakage current densities of the BFO and the $Bi_{0.9}A_{0.1}$ Fe_{0.975}Zn_{0.025}O_{3.6} (*A*=Eu, Dy) thin films measured at room temperature.

결함이 존재하고 그레인 크기의 증가는 그레인 경계에 분포하는 많은 결함을 감소시키고, 강유전 특성과 전기 적 특성을 개선시킬 수 있다. 그림 2에서 보여 주는 것 처럼 순수한 BFO 박막에 Eu, Dy와 Zn의 동시 도핑으 로 인해서 박막의 표면 미세구조가 치밀해지고 그레인 크기가 증가함에 따라, BEFZO, BDFZO 박막의 강유전 특성과 누설 전류 특성이 순수한 BFO 박막보다 개선될 것으로 예상할 수 있다. BFO 박막의 두께는 300 nm 이고 BEFZO, BDFZO 박막의 두께는 각각 약 400 nm, 350 nm이다.

그림 3은 순수한 BFO 박막과 동시 도핑된 BEFZO, BDFZO 박막에 외부 전기장이 인가되었을 때, 상온에 서 측정된 누설 전류밀도를 보여 주고 있다. 동시 도핑된 BEFZO, BDFZO 박막의 누설 전류밀도가 순수한 BFO 박 막보다 현저하게 작은 값을 보이고 있다. 전기장이 100 kV/cm이 인가되었을 때, 순수한 BFO 박막의 누설 전류 밀도는 2.38×10⁻³ A/cm². BEFZO 박막과 BDFZO 박막의 누설 전류밀도는 3.68×10⁻⁶ A/cm², 1.21×10⁻⁶ A/cm²를 각각 보여 주고 있다. BDFZO 박막에서 가장 작은 누설 전류밀도가 확인되었다. BDFZO의 누설 전류밀도 값은 순수한 BFO 박막의 누설 전류밀도 값보다 3승(order) 작은 값이다. 누설 전류를 유발하는 주요인인 산소 빈 자리(vacancy)는 비스무스(Bi)의 높은 휘발성과 Fe 이 온의 섭동(Fe³⁺→Fe²⁺)에 의해서 발생하고, 비스무스(Bi) 위치에 Eu³⁺ 또는 Dy³⁺의 치환은 비스무스의 휘발성을 약화시키고 동시에 누설 전류밀도를 감소시키는 것으로 알려져 있다 [12,13]. 본 실험에서 제작된 시료는 희토 류 원소 Eu³⁺ 또는 Dy³⁺이 비스무스 위치에 도핑될 때, Eu-O의 결합 에너지(557±13 kJ/mol)와 Dy-O의 결합 에너지(719±10 kJ/mol)가 Bi-O의 결합 에너지(343±6 kJ/mol)보다 약 2배 이상 강해서, 외부 전기장이 인가



Fig. 4. P-E hysteresis loops of the BFO and the $Bi_{0.9}A_{0.1}Fe_{0.975}$ Zn_{0.025}O_{3.8} (*A*=Eu, Dy) thin films at 1 kHz.

되었을 때, Eu-O 또는 Dy-O의 결합은 Bi-O 결합에 비해서 쉽게 파괴될 수 없다. 반면에 Zn²⁺ 이온이 BFO 의 Fe²⁺ 위치에 치환되었을 때, Fe 위치의 Fe²⁺ 이온 형성에 영향을 주어서, Fe 이온들의 전하 섭동을 감소 시켜 누설전류를 감소시킬 수 있다 [15].

그림 4는 순수한 BFO 박막과 BEFZO, BDFZO 박막의 P-E 이력곡선(hysteresis loops) 특성을 보여 주고 있 다. 전압 922 kV/cm, 900 kV/cm 그리고 916 kV/cm 을 각각 인가하고, 1 kHz에서 측정한 P-E 이력 곡선 을 보여 주고 있다. 순수한 BFO 박막의 P-E 이력 곡 선의 경우는 측정 파형의 양 끝단이 형태가 날카롭지 못하고, 라운딩 형태를 보여 주고 있어 누설 전류밀도 가 높음을 알 수 있다, 동시 도핑된 BEFZO, BDFZO 박막의 경우는 BFO 박막에 비해서 BEFZO의 잔류 분 극(2Pr)이 증가하고, BEFZO, BDFZO 박막의 항전기장 (2Ec) 값이 감소하고, 누설 전류 밀도 감소에 따른 개선 된 P-E 이력 곡선을 보여 주고 있다. 잔류 분극(2Pr)과 항전기장(2Ec)은 BEFZO 박막은 인가 전압이 900 kV/cm 일 때 37 µC/cm²와 780 kV/cm, BDFZO 박막은 인가 전 압이 916 kV/cm일 때, 26 μC/cm²와 766 kV/cm를 각각 보였다. 순수한 BFO 박막은 인가 전압이 922 kV/cm일 때, 34 μC/cm²와 1,373 kV/cm를 보였다.

그림 5는 비휘발성 메모리 소자에 응용 가능성을 평



Fig. 5. Fatigue behavior of the BFO and $Bi_{0.9}A_{0.1}Fe_{0.975}Zn_{0.025}O_{3-\delta}$ (*A*=Eu, Dy) thin films.

 Table 1. Fatigue measurement summary of BFO, BEFZO and BDFZO thin films.

	P_r	$-P_r$	Remark
BFO	0.72	0.79	~30%@10 V
BEFZO	0.91	0.93	~10%@10 V
BDFZO	0.86	0.85	~15%@10 V

가하기 위해서 읽기 쓰기에 따른 분극 변화를 평가한 결 과이다. BFO, BEFZO 그리고 BDFZO 박막 시료에 ±10 V를 인가하여 분극 전환 횟수(switching cycle)에 따른 분극 값의 변화를 각각 측정하였다. 그림 5에서 알 수 있듯이 1.44×10¹⁰ 사이클 후 초기 분극 값의 감소 값이 순수한 BFO 박막은 약 30%인 것으로 확인되었고 동시 도핑된 BEFZO 박막과 BDFZO 박막은 각각 근사적으로 10%, 15%의 분극 값의 감소를 보였다. 측정 조건은 V_{max} = 10 V, 1 MHz의 구형파를 1.44×10¹⁰회 인가하면서 각 구간별 분극 값 변화를 확인하였고, 최종 1.44×10¹⁰ 사 이클 후 분극 값을 초기 값과 비교하였다. 표 1에 시료 별로 정리된 값을 요약하였다.

4. 결 론

순수한 BFO 박막에 Eu, Dy와 Zn를 동시 도핑하여 BFO 박막과 전기적 특성을 비교 분석하였다. Eu, Dy 와 Zn이 동시 도핑된 Bi_{0.9}A_{0.1}Fe_{0.975}Zn_{0.025}O₃₋₆ (A=Eu, Dy) 박막은 순수한 BFO 박막에 비해서 낮은 누설 전 류밀도와 개선된 P-E 이력 특성을 보였다. 순수한 BFO 박막에 Eu와 Zn이 동시 도핑된 BEFZO 박막의 경우, 1 kHz에서 측정된 잔류 분극(2Pr)은 900 kV/cm가 인가 될 때 36 μC/cm²의 값을 보였고, 누설 전류밀도는 순 수한 BFO 박막에 비해서 3승 작은 값을 보였다. Dy와 Zn가 동시 도핑된 BDFZO 박막의 잔류 분극 값(2*P*,)은 908 kV/cm가 인가될 때 26 μC/cm² 값으로 BTFVO 박막보다 작은 값을 보였지만, 누설 전류밀도는 100 kV/cm 인가 시 1.21×10⁻⁶ A/cm²로 가장 낮은 값을 보였다. 이러한 결과는 Eu, Dy와 Zn의 동시 도핑에 의해서, 격자 구조의 변화, 표면 미세 구조의 개선, 그 리고 그레인 크기와 치밀도의 향상으로 인한 산소 빈 자리의 감소가 초래된 것으로 보인다. 향후 온도 변화 에 따른 BEFZO, BDFZO 박막의 분극 특성(2*P*,) 값 변 화와 읽기 쓰기 특성에 대한 추가 연구가 필요할 것으 로 보인다.

감사의 글

본 연구는 2017년도 청운대학교 학술연구 조성비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- W. Prellier, M. P. Singh, and P. Murugavel, J. Phys.: Condens. Matter., 17, R803 (2005). [DOI: https://doi.org/10.1088/ 0953-8984/17/30/R01]
- [2] S. M. Selbach, T. Tybell, M. A. Einarsrud, and T. Grande, *Adv. Mater.*, **20**, 3692 (2008). [DOI: https://doi.org/10.1002/ adma.200800218]
- [3] T. Zhao, A. Scholl. F. Zavaliche. K. Lee, M. Barry, A. Doran, M. P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. R. Das,

D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom, and R. Ramesh, *Nat. Mater.*, **5**, 823 (2006). [DOI: https://doi.org/10.1038/nmat1731]

- [4] L. W. Martin, Y. H. Chu, and R. Ramesh, *Mater. Sci. Eng.*, 68, 89 (2010). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.03.001]
- [5] D. K. Pradhan, R.N.P. Choudhary, C. Rinaldi, and R. S. Katiyar, J. Appl. Phys., 106, 024102 (2009). [DOI: https://doi.org/10.1063/1.3158121]
- [6] Z. Hu, M. Li, B. Yu, L. Pei, J. Liu, J. Wang, and X. Zhao, J. Phys. D: Appl. Phys., 42, 185010 (2009). [DOI: https:// doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/185010]
- [7] B. Yu, M. Li, J. Liu, D. Guo, L. Pei, and X. Zhao, J. Phys. D: Appl. Phys., 41, 065003 (2008). [DOI: https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/6/065003]
- [8] B. Yu, M. Li, J. Wang, L. Pei, D. Guo, and X. Zhao, J. Phys. D: Apply. Phys., 41, 185401 (2008). [DOI: https://doi.org/ 10.1088/0022-3727/41/18/185401]
- [9] T. Kawae, H. Tsuda, H. Naganuma, S. Yamada, M. Kumeda, S. Okamura, and A. Morimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 7586 (2008). [DOI: https://doi.org/10.1143/jjap.47.7586]
- [10] X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, and J. L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 062903 (2005). [DOI: https://doi.org/10.1063/1.1862336]
- [11] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv., A32, 751 (1976). [DOI: https://doi.org/10.1107/s0567739476001551]
- [12] Y. J. Kim, J. W. Kim. H. J. Kim, and S. S. Kim, J. Korean Phys. Soc., 62, 1019 (2013). [DOI: https://doi.org/ 10.3938/jkps.62.1019]
- [13] C. M. Raghavan, J. W. Kim, and S. S. Kim, *Ceram. Int.*, 40, 2281 (2014). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.148]
- [14] I. Vrejoiu, G. L. Rhun, L. Pintilie, D. Hesse, M. Alexe, and U. Gösele, *Adv. Mater.*, 18, 1657 (2006). [DOI: https:// doi.org/10.1002/adma.200502711]
- [15] Z. Zhong and H. Ishiwara, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 112902 (2009).
 [DOI: https://doi.org/10.1063/1.3231073]