

LaNiO₃ 전극위에 (100)으로 배향된 (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ 박막의 성장

Growth of Highly (100) Oriented (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ Thin Films on LaNiO₃ Electrode

유영배¹, 박민석², 손세모³, 정수태^{1,a}

(Young-Bae Yoo¹, Min-Seok Park², Se-mo Son³, and Su-Tae Chung^{1,a})

Abstract

(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃[NBT] thin films were prepared on a highly (100) oriented LaNiO₃[LNO] by sol-gel process. X-ray diffraction patterns of the NBT films annealed above 600 °C for 5 minutes have confirmed a highly (100) oriented growth and pseudocubic structure (a=3.884 Å). The (100) orientation factor increased from 90 to 99 % with increasing soaking time from 5 to 60 minutes at 600 °C. The NBT films (600 °C/5 min.) have a flat and dense microstructure with large columnar grains, and their grain size are about 44 nm. The Au/NBT/LNO/Si hetero structure sample show a ferroelectric properties.

Key Words : (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃, LaNiO₃, (100) orientation factor

1. 서론

강유전체 박막은 적외선 검출소자, 비휘발성 메모리소자, MEMS 소자 등의 응용에 사용된다. Pb(Zr,Ti)O₃ 박막에서는 결정의 성장방향이 (100) 방향으로 배향성을 갖게 되면 비교적 낮은 전계에서도 높은 잔류분극을 나타내는 것으로 보고되었다[1]. 그러므로 강유전체 박막의 물성은 결정구조의 배향성에 크게 좌우된다. 강유전체 박막이 높은 배향성을 갖기 위해서는 액피텍시얼 결정성장 방법이 유리하다. 이 방법은 기판 물질의 결정구조와 비슷한 물질을 증착함으로써 박막의 핵 성장에 필요한 활성화 에너지를 줄일 수 있다. 이러한 이유로써 페롭스카이트 구조를 갖는 강유전체 박막의 기판 전극으로 LaNiO₃[LNO라 함] 금속산화물이 주로 사용된다. LNO는 페롭스카이트 구조를 가지며, 격자상수 a=5.46 Å를 가지는 rhombohedral 상

[JCPDS 34-1181]이나 격자상수 a=3.86 Å를 가지는 cubic 상[JCPDS 33-0710] 또는 pseudocubic 상 [2]으로 존재한다.

강유전체 물질 중에서 (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃[NBT라 함]는 페롭스카이트 구조이고 rhombohedral 상으로 격자상수 a=3.88 Å[JCPDS 36-0340, 36-0153]이다[3]. 이 물질의 격자상수는 (100)으로 배향시킨 LNO 물질의 격자상수와 거의 같다. 따라서 NBT 강유전체 박막이 높은 (100) 방향의 배향성을 얻기 위해서는 기판물질로써 (100)으로 배향된 LNO 물질이 매우 적합하다. 그리고 무엇보다도 NBT는 Pb를 포함하지 않는 친환경적인 강유전체 물질이므로 그 응용범위가 클 것으로 기대된다.

본 논문에서는 졸겔 방법으로 (100) 방향으로 배향시킨 LNO 전극 위에 NBT 박막을 만들고, NBT 박막의 결정성이 나타나는 열처리조건과 배향성 및 강유전성을 조사하였다.

1. 부경대학교 전자공학과
(부산시 남구 대연3동 599-1)
 2. (주)기림텍
 3. 부경대학교 인쇄공학과
- a. Corresponding Author : chungst@pknu.ac.kr
 접수일자 : 2005. 9. 23
 1차 심사 : 2005. 11. 23
 심사완료 : 2005. 12. 6

2. 실험

(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃[NBT] 용액은 C₂H₃O₂Na · 3H₂O (99 %, Aldrich Chemical), Bi(C₂H₃O₂)₃ (99.99 %, Aldrich Chemical)와 [(CH₃)₂CHO]₄Ti (99.999 %, Aldrich Chemical)를 사용하여 제조하였다.

표 1. $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 용액(0.2 M)의 조성.Table 1. A stock solution material for $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ films(0.2 M).

material		amount
bismuth acetate	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$	0.01 mol
sodium acetate	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.01 mol
titanium isopropoxide	$\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$	0.02 mol
2-methoxy ethanol		70 ml
acetic acid	CH_3COOH	10 ml
glacial acetic acid	CH_3COOH	16 ml
distilled water	H_2O	4 ml

Aldrich Chemical)를 출발 물질로 사용 하였으며, 표 1은 0.2 M일 때 사용된 물질과 양을 나타낸 것이다. bismuth acetate를 증류수 20 wt% 첨가한 glacial acetic acid에 녹인 용액과 sodium acetate trihydrate를 acetic acid에 녹인 용액, 그리고 titanium isopropoxide를 2-methoxyethanol에 혼합한 용액들을 각각 만들고, 이 용액들을 실온에서 12시간 혼합하여 NBT 용액을 얻었다.

박막의 제조에 있어서 열처리 공정은 매우 중요하다. 열처리 온도 범위를 알기 위하여 NBT 용액을 80 °C에서 24 시간 건조하여 얻은 분말을 DTA (DTA 7, Perkin Elmer LTD) 분석하였다. 그림 1의 DTA곡선에서 300 °C 부근에 나타난 피크는 잔류된 유기물 등의 분해에 기인한 것이고 540 °C 부근에 나타난 피크는 NBT 화합물의 반응온도라고 추측된다. 그림 2는 건조분말을 성형하여 600 °C에서 2시간 열처리한 시료의 XRD (X'Pert MPD, Philips) 결과를 나타낸 것이다. 시료의 피크 위치 및 크기는 NBT 벌크 세라믹스의 X-ray file(JCPDS 36-0340)과 일치하였다. 그러므로 열처리 온도는 600 °C 부근이 적합하다고 생각되므로 박막의 열처리 온도는 500, 600, 700 °C에서 각각 수행하였다.

그리고 NBT 박막용 기판은 (100) n형 Si wafer 위에 (100) 방향으로 배향성을 가진 LNO의 금속 산화물 박막을 사용하였다[4]. 이 LNO 박막위에 0.2 M의 NBT 용액을 4000 rpm에서 30초간 코팅하였다. 이것을 400 °C에서 5분 동안 열처리하여 유기물을 분해시키고, 500, 600, 700 °C에서 각각 5

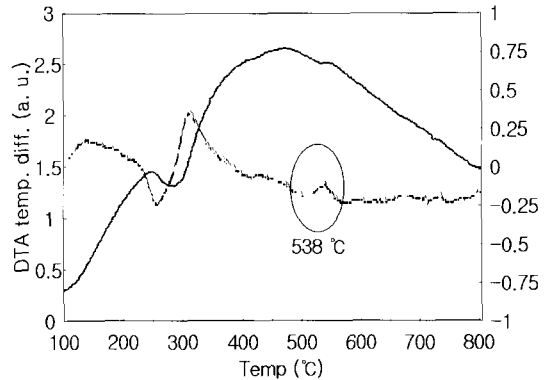


그림 1. NBT분말의 열시차곡선.

Fig. 1. DTA curve of NBT powder.

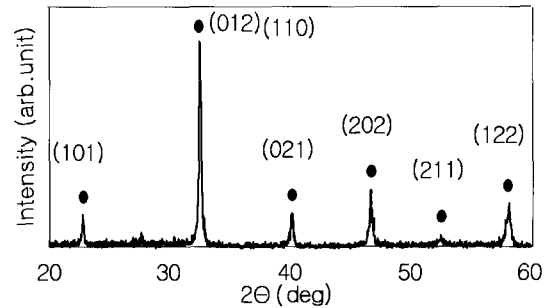


그림 2. 600 °C에서 열처리한 NBT세라믹스의 X선 회절곡선.

Fig. 2. XRD patterns of NBT ceramics sintered at 600 °C.

분간 열처리하였다. 이와 같이 코팅, 유기물분해 및 열처리 공정은 공기 중에서 각각 5회씩 반복하였다. 이때 열처리 공정에서 열의 전달방향은 LNO에서 NBT로 하였다. 만들어진 NBT 박막은 XRD 및 FE-SEM (JSM-6700F, JEOL)분석을 하였다. 그리고 Au 전극을 입힌 Au/NBT/LNO/Si 헤테로 구조를 만들고 강유전특성(RT-66A standardized ferroelectric test system)을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 LNO전극(a)과 LNO전극위에 코팅한 NBT의 열처리 온도(b, c, d)에 대한 NBT 박막의 XRD 회절곡선을 나타낸 것이다. 그림 3(a)는 Si기

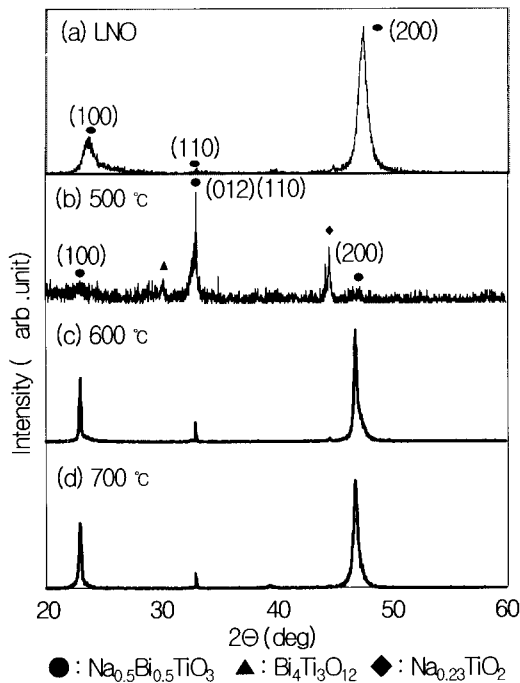


그림 3. LNO기판과 여러 가지 온도에서 열처리한 NBT 박막의 X선회절곡선 (a) LNO기판, (b) 500 °C에서 NBT박막, (c) 600 °C, (d) 700 °C.

Fig. 3. XRD patterns of LNO and NBT films annealed at various temperature. (a) LNO substrate, (b) NBT film at 500 °C, (c) at 600 °C, (d) at 700 °C.

판 위에 금속산화물 전극물질인 LNO를 (100) 방향으로 배향시킨 것이다. 일반적으로 LNO는 rhombohedral상(JCPDS 34-1181)을 나타내지만, (100)으로 배향시켜 성장시키면 결정구조는 pseudocubic 상(JCPDS 33-0710)으로 바뀌고 격자상수 a 도 3.86 Å를 나타낸다[4]. 그림 3(b)는 (100) 방향으로 배향된 LNO 박막 위에 NBT 용액을 코팅하고 500 °C에서 열처리한 박막이다. 이 박막은 그림 2와 같이 22°, 32° 및 46° 등에서 나타나는 NBT의 주 피크 이외에 30° 부근에서 나타나는 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS 35-0795)와 44° 부근에서 나타나는 $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$ (JCPDS 33-1295)가 관찰되었다. 그러므로 그림 1의 DTA곡선에서 나타난 바와 같이 NBT의 열처리는 약 540 °C 이상의 온도가 필요함을 알 수 있다.

그림 3(c)와 3(d)는 각각 600 °C와 700 °C에서 열처리한 NBT 박막이다. 두 시료 모두 동일한 각

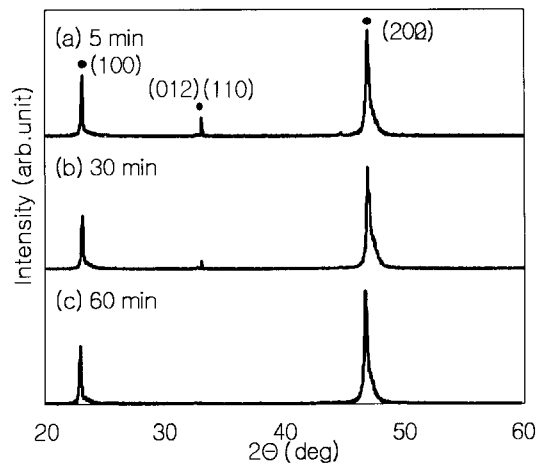


그림 4. 600 °C에서 열처리시간에 대한 NBT 박막의 X선회절곡선, (a) 5분, (b) 30분, (c) 60분

Fig. 4. XRD patterns of NBT films annealed at 600 °C for various soaking times. (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 60 min.

도에서 피크를 가졌고, 피크의 크기는 열처리 온도가 높은 쪽이 조금 컸으나 별 차이는 없었다. 이러한 피크는 일반적으로 NBT 물질의 XRD 피크(그림 2)와는 다르며, (001) 방향을 가진 SrTiO_3 기판에 단결정으로 성장시킨 NBT의 피크의 위치와 크기가 거의 일치함을 보였다[5]. 그리고 NBT 박막의 피크가 나타나는 위치는 LNO 박막에서 보이는 피크 위치와 같고, 피크의 크기도 비슷함을 보였다. 이것은 NBT가 기판물질인 LNO에 의해서 texture하게 결정성장이 되었음을 의미한다. 이러한 관점에서 NBT 피크의 (h, k, l)의 면지수는 a 축으로 배향되었으므로, 그 면지수를 (100) 및 (200)으로 합이 타당한 것 같다. 그러므로 22.9°에서 나타나는 피크는 (100)면이라 하고, 46.9°에서 나타나는 피크는 (200)면이라 한다. 이러한 피크의 면지수에 대한 상대적 크기로서 결정의 배향된 정도를 나타내는 것이 배향률이다. 여기서 (100) 방향의 배향률은 $F = \{I(100) + I(200)\} / \{I(100) + I(110) + I(200)\}$ 을 이용하였다. 600 °C에서 열처리한 박막의 배향률은 90 %이고, 700 °C의 시료는 93 %로 열처리 온도가 높아짐에 따라서 약간 증가함을 보였다. 한편 NBT 박막의 (100) 방향에 대하여 격자상수를 계산하면 $a = 3.884$ Å로써 (100)으로 배향된 LNO의 격자상수($a = 3.861$ Å)와 거의 일치하였다.

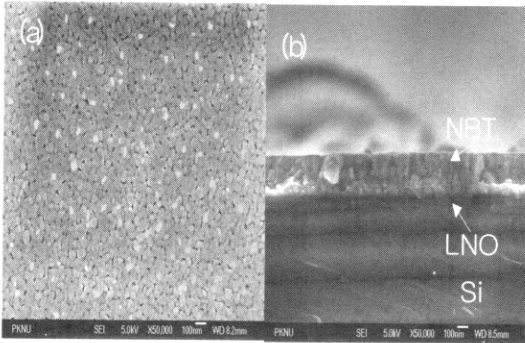


그림 5. NBT/LNO 박막의 FESEM사진.
(a)표면, (b)단면.

Fig. 5. Photographs of NBT/LNO thin film.
(a) surface image, (b) cross section

이것은 LNO에서 NBT 방향으로 열처리함으로써 LNO 기판과 동일한 결정 방향으로 NBT 박막이 texture하게 성장을 하였기 때문이다[5]. 그러므로 NBT 용액을 (100) 방향으로 배향된 LNO 박막 위에 코팅하고 600 °C 이상의 온도에서 열처리하면 (100) 방향으로 배향된 NBT 결정이 성장됨을 알 수 있다.

그림 4는 LNO 박막 위에 NBT 용액을 코팅하고 각각 600 °C에서 열처리 시간을 5분, 30분, 60분으로 한 시료의 XRD 회절곡선이다. 열처리 시간이 5분에서 30분으로 증가함에 따라서 (012) 및 (110) 피크의 크기가 점차로 감소하고 열처리 시간이 60분에서는 거의 (100) 및 (200)으로만 배향된 NBT 박막을 얻을 수 있었으며, (100) 방향의 배향률은 각각 90, 95 및 99 %를 나타내었다. 여기서 박막의 단면과 전기적특성을 측정하기 위한 시료는 공정의 단순함을 위하여 배향률이 90 %되는 600 °C에서 5분 동안 열처리한 박막을 사용하였다.

그림 5는 NBT 박막의 표면과 단면을 나타낸 것이다. 박막의 단면은 비교적 균일하고 미세한 입자를 나타내었으며, 그 입자의 크기는 약 44 nm였다. 그리고 단면은 LNO 전극 위에 성장된 NBT는 주상(columnar) 구조로 성장되었다. 이러한 성장은 배향된 LNO 전극 위에 증착시킨 PZT 박막에서 나타나는 결과와 비슷하였다[1]. 그러나 배향성을 갖지 않은 LNO 전극 위에서는 NBT의 주상구조의 성장은 관찰되지 않았고, 입자구조(granular)의 성장을 나타내었다.

그림 6은 Au/NBT/LNO/Si 헤테로 구조의 히스테리시스곡선이다. 전형적인 강유전체의 히스테리

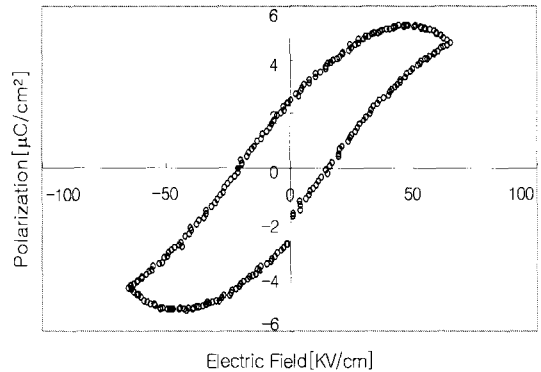


그림 6. Au/NBT/LNO/Si의 강유전특성.

Fig. 6. Ferroelectric curves of Au/NBT/LNO/Si sample.

시스곡선을 나타내었으나, 곡선의 끝부분이 뾰족하지 못하고 둥근 형태를 보였다. 이러한 현상은 비교적 낮은 주파수 영역에서 순수한 NBT 물질의 유전손실과 공간전하 분극이 크기 때문이다[6]. 이와 같이 높은 전도성을 가진 NBT 세라믹스는 분극처리가 곤란하므로, NBT 물질에 여러 가지의 산화물을 첨가하여 전도성을 감소시키는 연구 결과들이 보고되어 있다[7,8]. 이러한 문제로 인하여 NBT 박막에 높은 전압을 가하지 못하고 최대 1 V 만을 인가하여 히스테리시스를 측정하였다. 1 V 즉 67 kV/cm의 전계를 인가하였을 때 항전계는 16.5 kV/cm이고 잔류분극은 2.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 였다. 이 값들은 단결정 NBT[3]나 CeO_2 를 첨가한 세라믹스[8]에 비하여 작지만, NBT 박막에서 강유전 특성이 나타남을 확인할 수 있었다.

4. 결론

졸-겔 방법으로 (100) 배향된 LaNiO_3 [LNO] 전극 위에 동일한 방향으로 높은 배향성을 가진 textured ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) TiO_3 [NBT] 박막을 얻었다. NBT 박막의 결정성장은 LNO와 거의 같았고 pseudocubic 상이며 격자상수도 약 $a=3.884 \text{ \AA}$ 를 나타내었다. 열처리 온도가 600 °C 이상에서 (100) 방향으로 배향되었고, 열처리 시간이 5분, 30분 및 60분에서 배향률은 각각 90, 95, 및 99 %를 나타내었다. 600 °C에서 5분간 성장시킨 박막의 입경은 약 44 nm이고, 주상(columnar) 구조로 성장하였다. 그리고 Au/NBT/LNO/Si 헤테로 구조의 히스테리시스곡선에서 NBT 박막의 강유전성을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] 박민석, 서병준, 유영배, 문병기, 손세모, 정수태, "LaNiO₃의 (100)배향성이 Pb(Zr,Ti)O₃ 박막의 결정성장과 강유전성에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 18권, 4호, p. 338, 2005.
- [2] X. J. Meng, J. L. Sun, J. Yu, H. J. Ye, S. L. Gun, and J. H. Chu, "Preparation of highly (100) oriented metallic LaNiO₃ films on Si substrates by a modified metalorganic decomposition technique", Applied Surface Science, Vol. 171, p. 68, 2001.
- [3] S. E. Park, S. J. Chung, I. T. Kim, and K. S. Hong, "Nonstoichiometry and the long-range cation ordering in crystals of (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃", J. Am. Cer. Soc., Vol. 77, p. 2641, 1994.
- [4] 박민석, 김대영, 서병준, 김강언, 정수태, "열처리조건이 LaNiO₃의 졸-겔 박막의 배향성과 구조 및 저항성에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 17권, 8호, p. 859, 2004.
- [5] N. Ohashi, A. N. Soukhojak, G. W. Farrey, S. A. Sheets, and Y. M. Chiang, "Liquid phase epitaxial growth of perovskite (Bi, Na)TiO₃ and solid solutions on SrTiO₃(001) substrates", IEEE CNF, Vol. 2, p. 553, 2001.
- [6] J. Suchanicz, "The low-frequency dielectric relaxation Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics", Materials Science and Engineering B, Vol. 55, p. 114, 1998.
- [7] H. Nagata and T. Takenaka, "Additive effects on electrical properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ferroelectric ceramics", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 21, p. 1299, 2001.
- [8] X. Wang, H. L. W. Chan, and C. I. Choy, "Piezoelectric and dielectric properties of CeO₂ added (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead free ceramics", Solid State Communication, Vol. 125, p. 395, 2003.