

화학용액 증착법으로 제조한 $\text{Bi}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{Fe}_{0.975}\text{V}_{0.025}\text{O}_{3+\alpha}$ ($\text{A}=\text{Nd}, \text{Tb}$) 박막의 구조와 전기적 특성

장성근, 김윤장^a

청운대학교 인천캠퍼스 전자공학과

Microstructural and Electrical Properties of $\text{Bi}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{Fe}_{0.975}\text{V}_{0.025}\text{O}_{3+\alpha}$ ($\text{A}=\text{Nd}, \text{Tb}$) Thin Films by Chemical Solution Deposition Method

Sung-Keun Chang and Youn-Jang Kim^a

Department of Electronics, Chungwoon University, Incheon 22100, Korea

(Received August 2, 2017; Revised August 15, 2017; Accepted August 16, 2017)

Abstract: We have evaluated the ferroelectric and electrical properties of pure BiFeO_3 (BFO) and $\text{Bi}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{Fe}_{0.975}\text{V}_{0.025}\text{O}_{3+\alpha}$ ($\text{A}=\text{Nd}, \text{Tb}$) thin films on Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) substrates by using a chemical solution deposition method. The remnant polarization ($2P_r$) of the $\text{Bi}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Fe}_{0.975}\text{V}_{0.025}\text{O}_{3+\alpha}$ (BTFVO) thin film was approximately $65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, with a maximum applied electric field of 950 kV/cm and a frequency of 10 kHz, where as that of the $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.975}\text{V}_{0.025}\text{O}_{3+\alpha}$ (BNFVO) thin film was approximately $37 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ with a maximum applied electric field of 910 kV/cm. The leakage current density of the co-doped BNFVO thin film was four orders of magnitude lower than that of the pure BFO thin film, at $2.75 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ with an applied electric field of 100 kV/cm. The grain size and uniformity of the co-doped BNFVO and BTFVO thin films were improved, in comparison to the pure BFO thin film, through structural modifications due to the co-doping with Nd and Tb.

Keywords: BiFeO_3 , Chemical solution deposition, Microstructure, Electrical properties.

1. 서론

강유전체 박막은 비휘발성 특성을 보이는 많은 연구 결과의 영향으로 메모리 소자로서의 가능성이 크게 대두되었다. 특히 BiFeO_3 (BFO)는 상온에서 강유전성과 강자성을 동시에 나타내는 물질로서, 다강체 가운데 가장 잘 알려져 있다. 높은 큐리 온도(curie temperature, $T_c \sim 810^\circ\text{C}$)와 높은 넬 온도(neel temperature, $T_N \sim 380^\circ\text{C}$)를 가지

고 있고, 격자 구조는 능면체정(rhombohedral) 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 단순한 결정 구조를 가지고 있기 때문에 차세대 응용 제품의 후보로서 연구가 활발히 진행되고 있다 [1,2]. 그러나 BFO 박막이 상온에서 높은 누설 전류밀도를 보이는 문제는 응용 분야에 적용하는 큰 장애물이 되었다. 이 문제를 해결 하기 위해서, 수년 동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 결과, BFO 박막의 누설 전류밀도의 주요인은 비스무스(Bi)의 휘발성과 Fe^{3+} 이온의 일부가 Fe^{2+} 으로 전이하면서 발생하는 산소 빈자리(vacancy)가 누설 전류밀도를 증가시키는 것으로 알려졌다 [3,4]. 그동안의 연구 결과 가장 효과적인 누설 전류밀도 감소 방법은 BFO의 Bi^{3+} 이온과 Fe^{3+} 이온의 일부를 희토류 금속이

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

나 금속이온으로 각각 또는 동시 치환하는 것으로 보고되고 있다 [5-7]. 예를 들면 La^{3+} 또는 Nd^{3+} 이온을 Bi^{3+} 위치에 치환하고, Mn^{4+} 와 V^{5+} 이온을 Fe^{3+} 자리에 치환하는 경우 누설 전류밀도가 크게 감소하는 것으로 보고되고 있다 [8-10].

본 연구에서는 BFO 박막의 Bi^{3+} 의 치환 물질로 네오뎀(Nd)과 터븀(Tb)을 선택하였고, Fe의 치환 물질로 바나듐(V)을 선택하였다. Nd와 Tb의 이온 반경(1.27 Å)이 Bi^{3+} 이온의 반경(1.45 Å)보다 작기 때문에 구조 왜곡에 의해서 누설 전류밀도가 감소할 것으로 예측하였다. 또한, Fe^{2+} 자리에 V^{5+} 이온의 도핑은 산소 빈자리의 감소를 초래해서 누설전류를 감소시킬 수 있기 때문에 [10], 순수한 BFO 박막의 강유전 특성이 개선될 것으로 보인다 [11].

본 논문에서는 순수한 BFO 박막에 Nd, Tb와 V를 동시 도핑한 효과를 조사하였다. 순수한 BiFeO_3 (BFO)와 $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.975}\text{V}_{0.025}\text{O}_{3+\alpha}$ (BNFVO) 박막과 $\text{Bi}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Fe}_{0.975}\text{V}_{0.025}\text{O}_{3+\alpha}$ (BTFVO) 박막을 화학 용액 증착법으로 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 증착하여, 박막의 구조, 누설 전류밀도와 전기 분극(P-E) 이력 특성을 측정, 비교하였다.

2. 실험 방법

화학 용액 증착법을 이용하여 순수한 BFO 박막과 Nd, Tb와 V이 동시 도핑된 BNFVO, BTFVO 박막을 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 제조하였다. 박막은 비스무스 질산염(bismuth nitrate pentahydrate) [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], 네오뎀 질산염(neodymium nitrate hexahydrate) [$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 철 질산염(iron nitrate nonahydrate) [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 그리고 터븀 질산염 terbium nitrate hexahydrate [$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]을 출발 물질로 사용하였다. 용매로는 2-메톡시 에탄올(2-methoxyethanol) [$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$]과 아세트산(acetic acid) [$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$], 에틸렌 글리콜(ethylene glycol) [$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$]을 혼합물을 사용하였다. 40°C의 2-MOE와 에틸렌 글리콜 용매에 비스무스 질산염을 첨가하여 30분 정도 교반한 후 아세트산을 첨가하여 30분 정도 교반하였다. 비스무스의 휘발을 고려하여 비스무스 질산염을 5 몰% 과량 첨가하였다. 이 비스무스 용액에 네오뎀 질산염과 터븀 질산염 그리고 철 질산염을 각각 첨가하여 30분 정도 추가로 교반하였다. 최종 용액은 약 0.1 M 농도로 제조하였다. 제조한

용액을 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)기판 위에 3,500 rpm에서 25초 동안 스핀 코팅한 후 열판 위에서 10분 동안 건조하여 유기물을 증발시켰으며, 이 과정을 12회 반복하였다. 제조된 박막의 결정화를 위해서 550°C의 질소 분위기에서 30분 동안 통상적인 열처리를 진행하였다.

제조된 박막은 구조 및 결정성을 확인하기 위해서 X-선 회절 장치(X-ray diffractometer (Rigaku, MiniFlex II))를 사용하였고, 표면 상태와 두께는 주사 전자 현미경(scanning electron microscope (Tescan, MIRA II LMH))을 이용하여 확인하였다. 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 이온 스퍼터링 법으로 박막 표면에 $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 크기의 백금(Pt) 전극을 형성하여 Pt/BFO/Pt 평행판 축전기를 제작하였다. 강유전성 P-E 이력 특성(hysteresis loops)과 누설 전류밀도는 표준화 강유전 테스트 시스템(modified sawyer-tower circuit with oscilloscope)와 키스리(Keithley, 6517A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 화학 용액 증착법으로 제작된 순수한 BFO

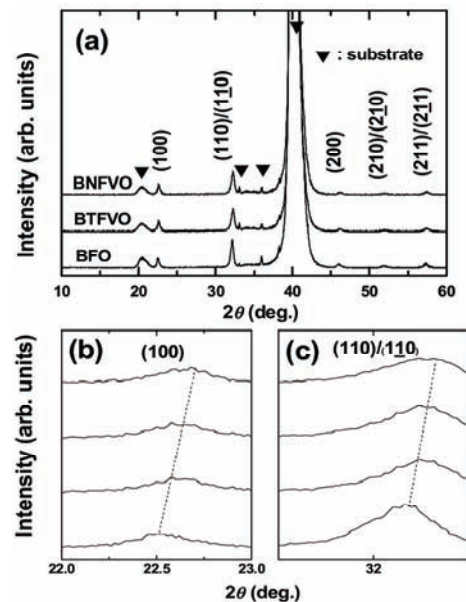


Fig. 1. (a) X-ray diffraction (XRD) patterns of the BFO and the co-doped BNFVO, BTFVO thin films deposited on Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) substrates and (b) $2\theta = 22.5^\circ$, and (c) $2\theta = 32^\circ$.

박막과 동시 도핑된 BNFVO 박막과 BTFVO 박막의 결정구조를 X-선 회절무늬를 통해서 분석한 결과이다. XRD 측정은 Cu $K\alpha$ 복사 X-선 ($\lambda=1.5046 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA)을 사용하였다. 그림 1(a)는 회절 피크는 눈에 띄는 이차상을 보이지 않았고, 동일한 결정을 가지고 있음을 보여주고 있다. 그림 1(b), 1(c)는 BNFVO와 BTFVO 박막의 경우 22.5° 와 32° 부근의 2θ 영역에서 (100), (110)/(110) 회절 피크가 높은 각 방향으로 이동되어 있음을 보여주고 있다. 이러한 현상은 Nd^{3+} 의 이온반경(1.27 \AA)과 Tb^{3+} 이온반경(1.27 \AA)이 Bi^{3+} 이온의 반경(1.45 \AA) 이온에 비해서 상대적으로 작아서, Nd, Tb와 V의 동시 도핑에 의해서 박막의 격자 구조가 왜곡되어 있음을 보여준다 [11].

그림 2는 실온에서 측정된 순수한 BFO 박막과 BNFVO 그리고 BTFVO 박막의 $100\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 라만 스펙트럼 측정 결과이다. R3c 능면체정 결정 구조의 BFO는 총 13($\Gamma=4A_1+9E$) 개의 라만 활성 방식(mode)을 가지며, 특히 (111)방향으로 켄썰기(epitaxial) 성장시킨 BFO 박막의 경우에는 아래와 같은 10개의 기준 방식이 있다 [12]. 즉, $136, 168, 211 \text{ cm}^{-1}$ 에 있는 강한 산란 강도의 A1-1, A1-2, A1-3 방식과 425 cm^{-1} 에 있는 아주 약한 산란 강도의 A1-4 방식, 그리고 $275, 335, 363, 456, 549, 597 \text{ cm}^{-1}$ 에 중간 정도의 산란 강도를 갖는 6개의 E 방식 등이다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 순수한 BFO의 측정 결과는 위의 10개 기준 방식과 거의 일치하는 결과를 보였으며,

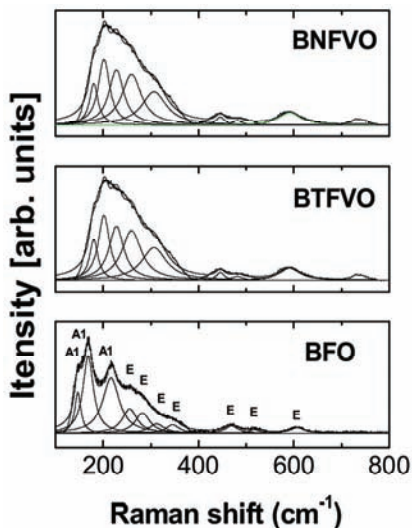


Fig. 2. Raman spectra of the BFO, the co-doped BNFVO and the BTFVO thin films measured at a room temperature.

BNFVO와 BTFVO 박막에서는 각 스펙트럼의 세기나 진동수가 약간 변화하였다. A1-1~A1-3 방식과 275 cm^{-1} 의 E 방식은 Bi-O 공유 결합과 관련이 있다고 알려져 있으며 A1-2와 A1-3 방식의 진동수가 고 진동수 쪽으로 이동하였는데, 이는 Bi-O와 Nd-O, Tb-O의 결합력이 다르고 Bi^{3+} 이온 일부가 질량과 이온 반경이 다른 Nd^{3+} , Tb^{3+} 이온으로 치환되어 능면체 구조의 비틀어짐이 변화하였기 때문이다 [9,13,15].

그림 3은 BFO와 BNFVO, BTFVO 박막의 표면 미세 구조와 단면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과를 보여주고 있다. 그림 3에서 보여주듯이 동시 도핑된 BNFVO, BTFVO 박막의 그레인(grain) 크기가 순수한 BFO에 비해서 상당히 크다. Nd, Tb와 V의 동시 도핑으로 인해서 순수한 BFO 박막의 조직이 한층 치밀해질 뿐만 아니라 그레인 크기가 커지고, 분포가 균일하게 됨을 알 수 있다. 순수한 BFO 박막은 근사적

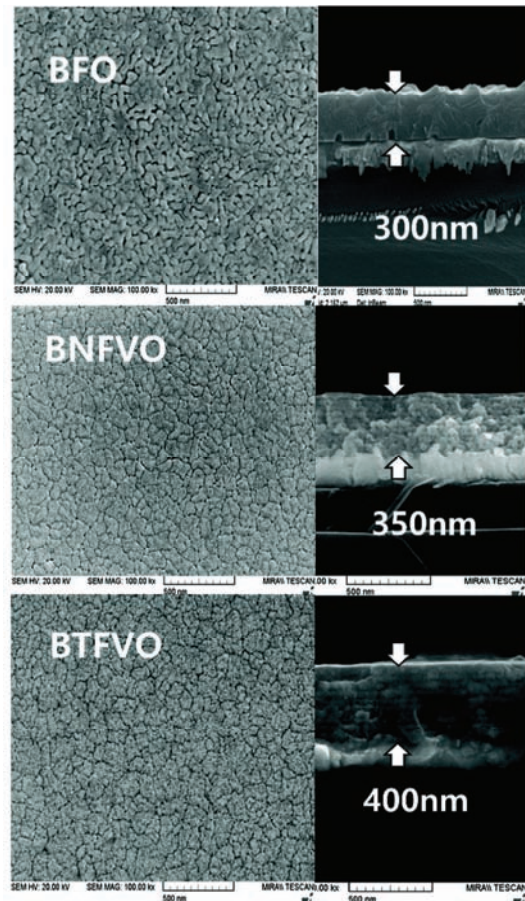


Fig. 3. FE-SEM morphologies of the BFO, the co-doped BNFVO and BTFVO thin films with cross-section micrographs.

으로 50~100 nm의 그레인 크기를 가지고 있는 반면에, BNFVO와 BTFVO 박막의 그레인 크기는 100~200 nm 임을 알 수 있다. 일반적으로 그레인 경계에는 많은 결함이 존재하는 것으로 알려져 있다. 그레인 크기의 증가는 그레인 경계의 결함을 감소시키고, 강유전 특성과 전기적 특성을 개선시킬 수 있다 [14]. 박막의 표면 미세구조가 개선되고 그레인 크기가 증가함에 따라, BNFVO, BTFVO 박막의 강유전 특성이 순수한 BFO 박막보다 개선될 것으로 예상할 수 있다. BFO 박막의 두께는 300 nm이고 BNFVO, BTFVO 박막의 두께는 각각 약 350 nm, 400 nm이다.

그림 4는 BFO와 BNFVO, BTFVO 박막에 외부 전기장이 인가되었을 때, 상온에서 측정된 누설 전류밀도를 보여주고 있다. 동시 도핑된 BNFVO, BTFVO 박막의 누설 전류밀도가 순수한 BFO 박막보다 현저하게 작은 값을 보이고 있다. 인가된 전기장이 100 kV/cm 일 때, 순수한 BFO 박막의 누설 전류밀도는 1.58×10^{-3} A/cm², BNFVO와 BTFVO 박막의 누설 전류밀도는 2.75×10^{-7} A/cm², 2.03×10^{-5} A/cm²를 각각 보여주고 있다.

가장 작은 누설 전류밀도는 BNFVO 박막에서 순수한 BFO 박막의 누설 전류밀도 값보다 4승(order) 작은 값을 보여주었다. 누설 전류를 유발하는 주요인인 산소 빈공간(vacancy)은 비스무스(Bi)의 높은 휘발성과 Fe 이온의 섭동(Fe³⁺→Fe²⁺)에 의해서 발생하고, 비스무스(Bi) 위치에 Nd³⁺ 또는 Tb³⁺의 치환은 비스무스의 휘발성을 약화시키고 동시에 누설 전류밀도를 감소시키는 것으로 알려져 있다 [9,13,15].

희토류 원소 Nd³⁺ 또는 Tb³⁺이 비스무스 위치에 치환될 때, Nd-O의 결합에너지(703±34 kJ/mol)와 Tb-O의

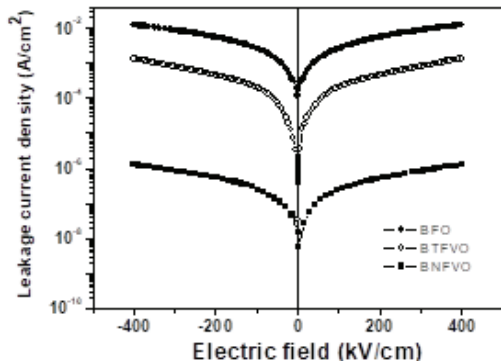
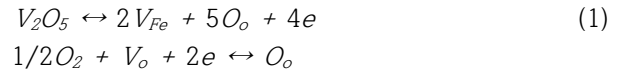


Fig. 4. Leakage current densities of the BFO, the co-doped BNFVO and BTFVO thin films measured at room temperature.

결합 에너지(707±13 kJ/mol)가 Bi-O의 결합에너지(343±6 kJ/mol) 보다 약 2배 이상 강해서, 외부 전기장이 인가되었을 때, Tb-O 또는 Nd-O의 결합이 Bi-O 결합에 비해서 쉽게 파괴될 수 없다. 또한 높은 원자가(high-valence) V⁵⁺이온이 BFO의 Fe²⁺위치에 치환되었을 때, 다음 식 (1)과 같이 표현할 수 있다 [16].



식 (1)에서 $2V_{Fe}$ 는 산소 팔면체의 중앙에 +2 유효 전하를 갖는 V 이온, V_o 는 2+ 유효 전하를 갖는 산소 빈자리, O_o 는 격자내의 산소 이온을 각각 의미하며, 전하 보상을 위해서 두개의 전자(2e)를 생성한다. 결국 높은 원자가(high-valence) V⁵⁺ 도핑에 의해서 산소 빈자리의 감소가 누설 전류밀도 감소를 초래할 수 있다.

그림 5는 순수한 BFO 박막과 BNFVO, BTFVO 박막의 P-E 이력곡선(hysteresis loops) 특성을 보여주고 있다. 순수한 BFO 박막에 비해서 BNFVO, BTFVO 박막의 P-E 이력곡선 특성이 개선됨을 보여주고 있다. 순수한 BFO 박막의 잔류 분극(2P_r)과 항전기장(2E_c)은 인가 전압이 930 kV/cm 일 때, 33 μC/cm²와 1.098 kV/cm를 보인 반면, BNFVO 박막은 잔류 분극(2P_r)

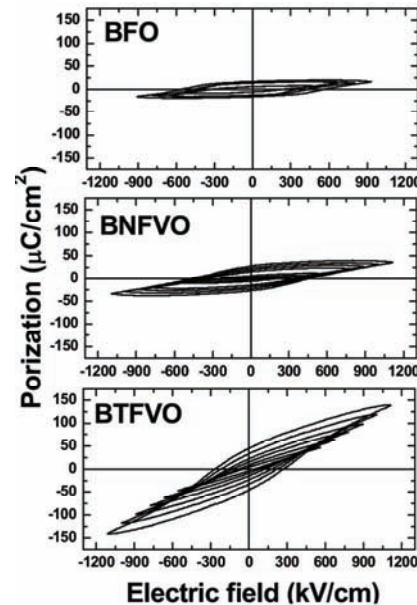


Fig. 5. P-E hysteresis loops of the BFO, BNFVO and BTFVO thin films measured at room temperature and 10 kHz.

과 항전기장($2E_c$)이 인가 전압이 910 kV/cm 일 때, $37 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 748 kV/cm를 보였고, BTFVO 박막은 잔류 분극($2P_r$)과 항전기장($2E_c$)이 인가 전압이 950 kV/cm일 때, $65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 537 kV/cm를 보였으나 P - E 이력 곡선의 형태는 높은 누설 전류밀도를 보여 주고 있다.

4. 결론

순수한 BFO 박막에 Nd, Tb와 V를 동시 도핑하여 순수한 BFO 박막의 전기적 특성을 비교하였다. 동시 도핑된 BNFVO 박막과 BTFVO 박막이 순수한 BFO 박막에 비해서 낮은 누설 전류밀도, 증가된 잔류 분극($2P_r$)을 보였다. 이러한 결과는 Nd, Tb와 V의 동시 도핑에 따른 격자 구조의 변화, 표면 미세 구조의 개선, 그레인 크기분포의 향상 그리고 산소 빈자리의 감소에 따른 것으로 보인다. BNFVO 박막은 누설 전류밀도가 순수한 BFO 박막에 비해서 4승 낮은 $2.75 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 을 보여서, 차세대 소자 또는 응용제품의 양호한 후보로 보인다. 반면, BTFVO 박막은 순수한 BFO 박막 비해서 약 2배의 높은 잔류 분극($2P_r$) $65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 을 보였으나, 누설 전류밀도가 2.03×10^{-5} 으로 높게 측정 되어서 추가 실험이 요구된다.

감사의 글

본 연구는 2016년도 청운대학교 학술연구 조성비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] W. Prellier, M. P. Singh, and P. Murugavel, *J. Phys.: Condens Matter*, **17**, R803 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.200602223>]
- [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. R: Rep.*, **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. Physic. 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. Physic. 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. Physic. D: Appl. 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. A: Found. Adv.*, **32**, 751 (1976). [DOI: <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>]
- [12] M. K. Singh, H. M. Jang, S. Ryu, and M. H. Jo, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 042907 (2006). [DOI: <http://doi.org/10.1063/1.2168038>]
- [13] M. Muneeswaran, R. Dhanalakshmi, and N. V. Giridharan, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **26**, 3827 (2015). [DOI: <http://doi.org/10.1007/s10854-015-2909-3>]
- [14] I. Vrejoiu, G. Le Rhun, L. Pintilie, D. Hesse, M. Alexe, and U. Gösele, *Adv. Mater.*, **18**, 1657 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200502711>]
- [15] C. M. Raghavan, J. W. Kim, H. J. Kim, and S. S. Kim, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **64**, 178 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2845-0>]
- [16] J. W. Kim, D. Do, and S. S. Kim, *Thin Solid Films*, **518**, 6514 (2010). [DOI: <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.02.001>]