

Eu와 V 동시 도핑에 의한 BiFeO₃ 박막의 구조와 전기적 특성

장성근, 김윤장 

청운대학교 전자공학과

Structural and Electrical Properties of BiFeO₃ Thin Films by Eu and V Co-Doping

Sung-Keun Chang and Youn-Jang Kim

Department of Electronics, Chungwoon University, Incheon 22100, Korea

(Received February 21, 2019; Revised March 19, 2019; Accepted March 20, 2019)

Abstract: Pure BiFeO₃ (BFO) and (Eu, V) co-doped Bi_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{0.975}V_{0.025}O_{3+δ} (BEFVO) thin films were deposited on Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) substrates by chemical solution deposition. The effects of co-doping were observed by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). The electrical properties of the BEFVO thin film were improved as compared to those of the pure BFO thin film. The remnant polarization (2P_r) of the BEFVO thin film was approximately 26 μC/cm² at a maximum electric field of 1,190 kV/cm with a frequency of 1 kHz. The leakage current density of the co-doped BEFVO thin film (4.81×10⁻⁵ A/cm² at 100 kV/cm) was two orders of magnitude lower than of that of the pure BFO thin film.

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

1. 서론

BiFeO₃ (BFO)는 강유전성과 강자성을 갖는 다강체물 질로서 높은 큐리 온도(curie temperature, T_c ~810°C)와 높은 닐 온도(neel temperature, T_N ~380°C) 그리고 능면체정(rhombohedral) 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖고 있어서, 높은 응용 가능성이 있는 다강체 물질로 인식되어 왔다. 또한 Fe³⁺ 이온의 국부적인 스핀 배열은 Fe³⁺ 자기 모멘트가 강자성으로 결합된 G형 강자성 특성을 보여준다 [1,2]. 그러나 BFO 박막 내에 존재하는 Fe³⁺ 이온이나 산소 빈자리, 표면상태 등에 의해서 상온에서 높은 누설 전류밀도를 보이는 문제는 응용에 큰 장애물이 되어 왔다. 이 문제를 해결하기

위해서 수년 동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 결과, BFO 박막의 누설 전류밀도의 주요인은 비스무스(Bi)의 휘발성과 Fe³⁺ 이온의 일부가 Fe²⁺으로 전이하면서 발생하는 산소 빈자리(vacancy)가 누설 전류밀도를 증가시키는 것으로 알려졌다 [3,4]. 그동안의 연구 결과 사이트 엔지니어링이 누설 전류를 감소시키는 데 가장 효과적이라고 보고되어 왔다. 즉, BFO의 Bi³⁺ 이온과 Fe³⁺ 이온의 일부를 희토류 금속이나 금속이온으로 각각 또는 동시 치환하는 것이 누설전류 감소에 효과적인 것으로 보고되고 있다 [5-7]. 예를 들면 La³⁺ 또는 Nd³⁺ 이온을 Bi³⁺ 위치에 치환하고, Mn⁴⁺와 V⁵⁺ 이온을 Fe³⁺ 자리에 치환하는 경우 누설 전류밀도가 크게 감소하는 것으로 보고되고 있다 [8-10].

본 연구에서는 순수한 BFO 박막에 유로퓸(Eu)과 바나듐(V)을 동시 도핑한 Bi_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{0.975}V_{0.025}O_{3+δ} (BEFVO) 박막을 화학용액증착법으로 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 증착하여 박막의 전기적·구조적 특성을 비교 분석하였다. BFO 박막의 Bi³⁺의 치환 물질로 유로퓸(Eu)을 선택하였고, Fe의 치환 물질로 바나듐(V)을 선택

✉ Youn-Jang Kim; younjang.kim@gmail.com

하였다. Eu^{3+} 이온의 반지름은 Bi^{3+} 이온의 반지름(0.145 nm)보다 작기 때문에 Bi 자리에 치환될 때 구조 왜곡에 의해서 누설 전류밀도가 감소할 것으로 예측하였고 [11], V^{5+} 이온의 도핑은 Fe^{3+} 자리에 치환되어 Fe 이온의 전하 섭동을 감소시켜서 누설전류를 감소시킬 수 있을 것으로 예상하였다. 따라서 Eu와 V의 동시 도핑으로 순수한 BFO 박막의 강유전 특성이 개선될 것으로 보인다 [12,13].

2. 실험 방법

화학용액 증착법으로 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 순수한 BiFeO₃ (BFO) 박막과 Eu와 V이 동시 도핑된 (Bi_{0.9}Eu_{0.1})(Fe_{0.075}V_{0.025})O_{3+δ} (BEFVO) 박막을 제조하였다. 박막은 비스무스 질산염(bismuth nitrate pentahydrate) [Bi(NO₃)₃ · 5H₂O], 유로퓸 질산염(europium nitrate pentahydrate) [Eu(NO₃)₃ · 5H₂O], 철 질산염(iron nitrate nonahydrate) [Fe(NO₃)₃ · 9H₂O] 그리고 바나듐 옥시트리프로폭사이드(vanadium oxytripropoxide) [VO(OC₃H₇)₃]를 출발물질로 사용하였다. 용매로는 2-메톡시 에탄올(2-methoxyethanol) [CH₃OCH₂CH₂OH]과 아세트산(acetic acid) [CH₃CO₂H], 에틸렌글리콜(ethylene glycol) [HO(CH₂)₂OH] 혼합물을 사용하였다. 40°C의 2-MOE와 에틸렌 글리콜 용매에 비스무스 질산염을 첨가하여 30분 정도 교반한 후 아세트산을 첨가하여 30분 추가로 교반하였다. 열처리 과정에서 비스무스가 휘발하는 점을 고려하여 비스무스 질산염을 5 몰% 과량 첨가하였다. 이와 같이 제작된 비스무스 용액에 유로퓸 질산염과 철 질산염을 각각 첨가하여 30분 정도 교반하였고, 추가로 바나듐 옥시트리프로폭사이드를 2-MOE 아세톤 용액에서 1시간 반 동안 교반하고, 바나듐 용액을 교반 중인 비스무스-철-유로퓸 용액에 각각 넣고 1시간 30분 동안 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 박막의 구조는 X-선 회절장치(X-ray diffractometer, Rigaku, MiniFlex II, JAPAN)를 사용하여 결정성을 확인하였고, 표면상태와 두께는 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, Tescan, MIRA II

LMH, USA)을 이용하여 확인하였다. 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 이온 스퍼터링법으로 박막 표면에 1.54×10⁻⁴ cm² 크기의 백금(Pt) 전극을 증착하여 Pt/BFO/Pt 평행판 축전기를 형성하였고, 강유전성 테스터(Precision LC II Ferroelectric Tester, Radiant Tech. Inc. Multiferroic II, USA)와 임피던스 분석장치(Low Refrequency Impedance Analyzer, Hewlett-Packard, 4192A, USA)를 이용하여 *P-E* 이력 특성(hysteresis loops)을 측정하였고, 누설 전류밀도는 초저전류 측정계(Electrometer, Keithley, 6517A, USA)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 화학 용액 증착법으로 제조된 순수한 BFO 박막과 Bi^{3+} , Fe^{3+} 이온 일부를 Eu^{3+} 와 V^{5+} 로 동시 도핑된 박막의 결정구조를 XRD 장치로 측정된 회절무늬를 통해서 분석한 결과이다. XRD 측정은 Cu K α 복사 X-선($\lambda=1.5046$ Å, 40 kV, 30 mA)을 사용하였다. XRD

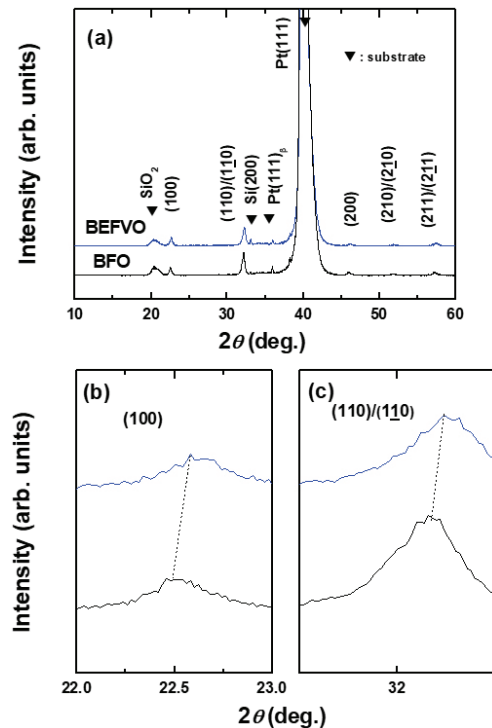


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BFO and BEFVO thin films deposited on Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) substrates and (b) $2\theta=22.5^\circ$ and (c) $2\theta=32^\circ$.

패턴은 왜곡된 능면체정(rhombohedral) 페로브스카이트 구조를 갖는 다결정 BFO 상을 보여주고 있다. 모든 시료에서 눈에 띄는 이차상이 발견되지 않았고, Bi 나 Fe 이온 일부를 Eu와 V로 치환하여도 BFO의 결정 구조에 큰 변화가 없음을 보여주고 있다. 그림 1(b), 1(c)는 BEFVO 박막의 경우 22.5°와 32° 부근의 2θ 영역에서 (110)/(110) 회절 피크가 높은 각 방향으로 이동되고 있음을 보여준다. 이러한 현상은 Eu³⁺의 이온반경(0.129 nm)이 Bi³⁺ 이온의 반경(0.145 nm)에 비해서 상대적으로 작아서, Eu와 V를 동시 도핑할 때 BEFVO 박막의 격자 구조가 왜곡되어 있음을 보여준다 [11].

그림 2는 상온에서 측정한 순수한 BFO 박막과 BEFVO 박막의 100~800 cm⁻¹ 영역에서의 라만 스펙트럼 측정 결과를 보여주고 있다. 측정된 스펙트럼은 로렌츠 성분으로 분해하여 각 시료에 대한 라만 활성 모드(mode)에 해당되는 피크를 구했다. 총 13 (Γ = 4A₁ + 9E)개의 라만 활성을 가지며, 특히 (111)방향으로 켈랄기(epitaxial) 성장시킨 BFO 박막의 경우에는 아래와 같은 10개의 방식을 나타낸다 [12]. 즉, 136, 168, 211 cm⁻¹에 있는 강한 산란 강도의 A₁-1, A₁-2, A₁-3과 425 cm⁻¹에 있는 아주 약한 산란 강도의 A₁-4 방식, 그리고 275, 335, 363, 456, 549, 597 cm⁻¹에 중간 정도의 산란 강도를 갖는 6개의 E 등이다. BFO 박막은 Bi-O 진동에 의해서 146 cm⁻¹ 강한 A₁-1의 강한 피크를 보여주고 있고, BEFVO 박막은 이 피크가 크게 줄어들었음을 알 수 있다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 순수한 BFO의 측정 결과는 위의 10개 기준과 거의 일치하는 결과를

보였으며, BEFVO 박막에서는 각 스펙트럼의 세기나 진동수가 약간 변화하였다. A₁-1~A₁-3 275 cm⁻¹의 E는 Bi-O 공유 결합과 관련이 있다고 알려져 있으며 A₁-2와 A₁-3 진동수가 고진동수 쪽으로 이동하였는데, 이는 Bi-O와 Eu-O의 결합력이 다르고 Bi³⁺ 이온 일부가 질량과 이온 반경이 다른 Eu³⁺ 이온으로 치환되어 능면체 구조의 비틀어짐이 변화하였기 때문이다 [9,13].

그림 3은 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판에 BFO와 BEFVO 박막을 증착하고 550°C에서 질소 분위기로 30분 동안 열처리한 후, BFO와 BEFVO 박막의 표면 미세 구조와 단면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과를 보여주고 있다. 그림 3에서 보여주는 것처럼 Eu와 V이 동시 도핑된 BEFVO 박막의 표면 구조가 순수한 BFO 박막에 비해서 상당히 변화되었음을 확인할 수 있다. 그림 3은 BFO 박막의 결정립(grain) 크기는 순수한 BFO 박막에 비해서 상당히 크고 조직이 치밀함을 보여준다. 순수한 BFO 박막은 근사적으로 50~100 nm의 결정립 크기를 보이는 반면, BEFVO 박막은 100~200 nm의 결정립 크기를 보여주고 있다. 따라서 BFO 박막에 Eu와 V의 동시 도핑으로 인해서 순수한 BFO 박막에 비해서 BEFVO 박막의 조직이 더욱 치밀해질 뿐만 아니라 결정립 크기가 증가함을 알 수 있다. 결정립 경계에는 많은 결함이 존재하고 결정립 크기가 증가할 때 결정립 경계에 분포하는 많은 결함이 감소하여, 강유전 특성과 전기적 특성이 개선되는 것으로 알려져 있다 [14]. 그림 3에서 보여주는 것처럼 순수한 BFO 박막에 Eu와 V를 동시 도핑할 때, 박막의 표면 미세구조가 치밀해지

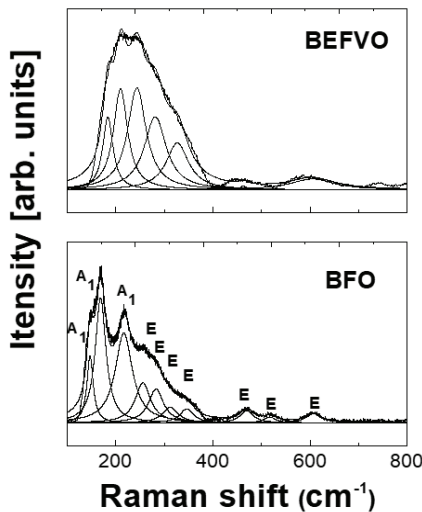


Fig. 2. Raman Spectra of BFO, co-doped BEFVO thin films measured at room temperature.

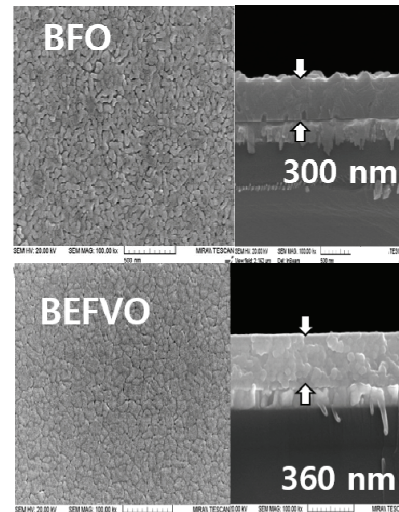


Fig. 3. FE-SEM morphologies of BFO, co-doped BEFVO thin films with cross-section micrographs.

고 결정립 크기가 증가함에 따라, BEFVO 박막의 강유전 특성과 누설 전류 특성이 순수한 BFO 박막보다 개선될 것으로 예상할 수 있다. BFO 박막의 두께는 300 nm이고 BEFVO 박막의 두께는 각각 약 360 nm이다.

그림 4는 순수한 BFO 박막과 동시 도핑된 BEFVO 박막에 외부 전기장이 인가되었을 때, 상온에서 측정된 누설 전류밀도의 변화를 보여주고 있다. 동시 도핑된 BEFVO 박막의 누설 전류밀도가 순수한 BFO 박막보다 작은 값을 보여주고 있다. 외부 전기장 100 kV/cm가 인가되었을 때, 순수한 BFO 박막의 누설 전류밀도는 2.58×10^{-3} A/cm², BEFVO 박막의 누설 전류밀도는 4.81×10^{-5} A/cm²을 보이고 있고 Eu와 V이 동시 도핑되었을 때, BEFVO 박막의 누설 전류밀도가 순수한 BFO 박막의 누설 전류밀도 값보다 100배 낮은 값을 보여주고 있다. 누설 전류를 발생시키는 주요 요소인 산소 빈공간(vacancy)은 비스무스(Bi)의 높은 휘발성과 Fe 이온의 섭동($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)에 의해서 유발되며, 비스무스(Bi) 위치에 Eu^{3+} 이온의 치환은 비스무스의 휘발성을 약화시키며 동시에 누설 전류밀도를 감소시키는 것으로 알려져 있다 [12,13]. 본 실험에서 제작된 시료는 희토류 원소 Eu^{3+} 이온이 비스무스 위치에 도핑될 때, Eu-O의 결합에너지(557 ± 13 kJ/mol)가 Bi-O의 결합에너지(343 ± 6 kJ/mol)보다 약 2배 이상 강하기 때문에, 강한 외부 전기장이 인가되어도 Eu-O 결합은 Bi-O 결합에 비해서 쉽게 파괴되지 않으며, 파괴 전압은 산소 빈자리와 관련 있는 것으로 알려져 있다 [16].

따라서 산소 빈자리의 감소에 의해서 누설 전류밀도가 낮아질 것으로 예측하였다. 반면에 V^{5+} 이온이 BFO의 Fe^{2+} 위치에 치환되었을 때, Fe 위치의 Fe^{2+} 이온 형성에 영향을 주어서, Fe 이온들의 전하를 감소시켜 누설전류를 감소시킬 수 있다 [10,15]. 또한 높은 원자

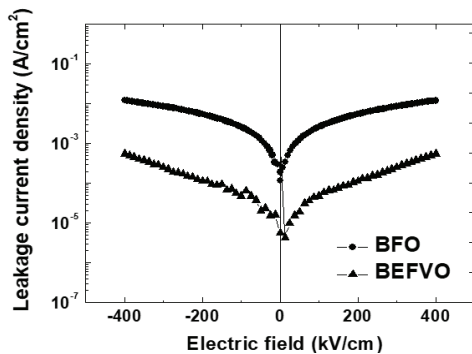
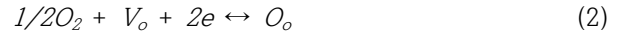
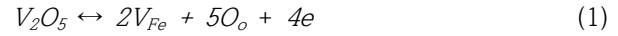


Fig. 4. Leakage current densities of BFO and BEFVO thin films measured at room temperature.

가 (high-valence) V^{5+} 이온이 BFO의 Fe^{2+} 위치에 치환되었을 때, 아래와 같이 표현할 수 있다 [16].



위에서 2V_{Fe} 는 산소 팔면체의 중앙에 +2 유효 전하를 갖는 V 이온, V_o 는 2+ 유효 전하를 갖는 산소 빈자리, O_o 는 격자 내의 산소 이온을 각각 의미하며, 전하 보상을 위해서 두 개의 전자(2e)를 생성한다. 결국 높은 원자가(high-valence) V^{5+} 도핑에 의해서 산소 빈자리의 감소가 누설 전류밀도 감소를 초래할 수 있다 [16].

그림 5는 순수한 BFO 박막과 BEFVO 박막의 강유전체 특성을 확인하기 위해서 측정된 전기분극($P-E$) 이력 특성을 보여주고 있다. 외부 전기장 1,190 kV/cm, 1,174 kV/cm를 각각 인가하고, 1 kHz에서 측정된 전기분극($P-E$) 이력 곡선을 보여주고 있다. 순수한 BFO 박막의 전기분극($P-E$) 이력 곡선은 측정 파형의 양 끝단이 형태가 날카롭지 못하고, 완전한 전기분극($P-E$) 이력 곡선을 보여주지 못하고 있어, 누설전류밀도가 클 것으로 예상되었으며, 그림 4에서 보여준 높은 누설 전류밀도와 잘 일치하고 있다. BEFVO 박막은 BFO 박막보다 100배 낮은 전류밀도를 보였지만, 인가 전기장에 따라서 전기분극($P-E$) 값이 선형적으로 변하는 특성을 보였고, $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 잔류분극($2Pr$)과 454 kV/cm의 항전기장($2Ec$) 값을 보이고 있다.

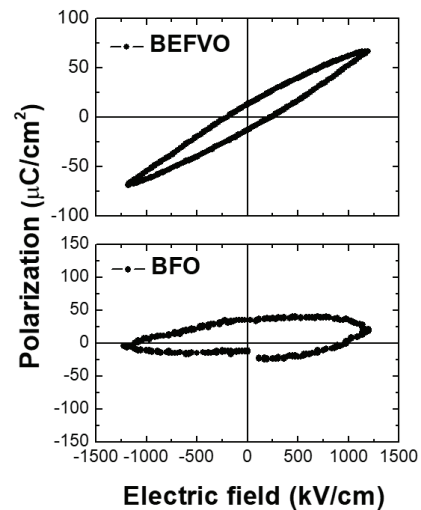


Fig. 5. P-E hysteresis loops of BFO and BEFVO thin films at 1 kHz.

4. 결론

화학 용액 증착법으로 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 순수한 BFO 박막과 Eu와 V를 동시 도핑한 BEFVO 박막의 전기적·구조적 특성을 비교 분석하였다. Eu와 V이 동시 도핑된 BEFVO 박막은 순수한 BFO 박막에 비해서 낮은 누설 전류밀도와 개선된 $P-E$ 이력 특성을 보였다. 순수한 BFO 박막에 Eu와 V이 동시 도핑된 BEFVO 박막의 경우, 1 kHz에서 측정된 잔류 분극($2P_r$)은 1.190 kV/cm가 인가될 때 26 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 값을 보였고, 누설 전류밀도는 순수한 BFO 박막에 비해서 100배 낮은 $4.81 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 를 보였다. 이러한 결과는 Bi 자리의 Eu가 치환되고 Fe 자리에 V가 동시 도핑에 치환될 때, 격자 구조가 변하고, 박막의 결정립 크기가 증가하고, 표면구조가 치밀화되면서, 산소 빈자리의 감소로 인해서 유발되는 것으로 보인다. 그러나 동시 도핑된 BEFVO 박막의 전기분극($P-E$) 값이 선형적으로 변하는 특성을 보이고 있고, 순수한 BFO 박막에 비해서 누설 전류밀도값이 크게 개선되지 않아서 추가 개선 실험이 필요할 것으로 보인다.

ORCID

Youn-Jang Kim

<https://orcid.org/0000-0001-7192-5877>

감사의 글

본 연구는 2018년도 청운대학교 연구년 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] M. Bibes and A. Barthélémy, *Nat. Mater.*, **7**, 425 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2189>]
- [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. Back, 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. Zaho, *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, C. M. Raghavan, J. J. Oak, H. J. Kim, W. J. Kim, M. H. Kim, T. K. Song, and S. S. Kim, *Ceram. Int.*, **39**, S195 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.061>]
- [13] P. Godara, A. Agarwal, N. Ahlawat, S. Sanghi, and K. Kaswan, *J. Magn. Magn. Mater.*, **406**, 76 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.089>]
- [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] Z. Zhong and H. Ishiwara, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 112902 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3231073>]
- [16] J. W. Kim, D. Do, and S. S. Kim, *Thin Solid Films*, **518**, 6514 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.02.001>]