工學碩士 學位論文

sol-gel법으로 코팅한 $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ 박막의 (101)배향성장 및 전기적 특성

指導教授 鄭 守 泰

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2005年 2月

釜慶大學校 大學院

電 子 工 學 科

朴 敏 碩

朴敏碩의 工學碩士 學位論文을 認准함

2004年 12月 日

主審 工學博士 柳 志 久

委員 工學博士 文 炳 琪

委員 工學博士 鄭 守 泰

목 차

Abstract

Ⅰ. 서론 1

Ⅱ. sol-gel법의 원리와 $LaNiO_3$ 및 $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$의 물성 3
1. sol-gel법 3
2. $LaNiO_3$의 물성 8
3. $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$의 물성 10

Ⅲ. 실험 14
1. $LaNiO_3$전극의 제작 및 코팅 14
2. $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$박막의 제작 및 코팅 18
3. 상부 전극의 증착 22
4. 측정 23

Ⅳ. 결과 및 고찰 25
1. $LaNiO_3$전극의 배향성 및 결정 구조 25
2. $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3/LaNiO_3$의 물리적 특성 28
1) $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ 박막의 배향성 및 결정구조 28
2) $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ 박막의 전기적 특성 38

Ⅴ. 결론 41

참고문헌 42

The (101)oriented growth and electric properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ thin films by sol-gel method

Min-Seok Park

Department of Electronic Engineering, Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT) thin films with smooth and crack-free surfaces were fabricated on the $LaNiO_3$ (LNO) electrode by sol-gel method and rapid thermal annealing (RTA) technique. And the crystal growth and ferroelectric properties of the NBT thin films were investigated in accordance with orientation of LNO electrode.

The NBT with a (101) orientation of LNO electrode showed 99 % of (101) orientation factor(XRD) and 44 nm of grain size and a columnar structure attributed to the lattice matching of the NBT/LNO structure(FE-SEM). The leakage current density and breakdown voltage of the (101) oriented Au/NBT/LNO/Si thin film were about 5×10^{-9} A/cm^2 and 75 kV/cm, respectively. The dielectric constant and dissipation factor at 40 kHz were ε_r=227 and tanδ=0.13, respectively. The ferroelectric characteristic exhibited a P-E hysteresis loop. The

remnant polarization (P_r) and coercive field (E_c) at applied electric field of 66.7 kV/cm were 2.38 μC/cm^2 and 16.46 kV/cm, respectively.

Ⅰ. 서 론

$(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$[NBT]는 perovskite결정구조의 복합산화물 강유전체이고 결정상은 rhombohedral구조이다.[1,2] NBT 물성은 $Pb(Zr,Ti)O_3$[PZT]와 마찬가지로 초전 효과, 압전 효과 등의 특성이 있다. PZT는 압전상수의 값이 매우 크지만 Pb의 환경오염으로 인하여 규제 대상의 물질이다. 그러나 NBT는 압전상수의 값은 작으나 Pb를 사용하지 않는 환경친화적인 강유전체이다.

강유전체 소자는 벌크형, 후막형, 박막형 등이 있다. 그 중에서 박막형은 소자의 저전압 동작, 대면적, 집적화, 소형화, 고기능화 등이 가능한 장점을 가지고 있다. 최근에 압전, 초전, 비휘발성 메모리 디바이스, MEMS 디바이스의 응용을 위한 강유전체 박막의 연구가 증가하고 있다.[3,4] 박막 제조 공정에는 물리적 증착법, 화학기상 증착법, sol-gel법 등이 있다. 박막의 제조 공정 중 sol gel법은 공정이 비교적 간단하고 조성의 조절이 쉬우며, 상대적으로 열처리 공정온도가 낮고, 여러 번의 증착을 통해 일반적인 물리적 박막 증착 공정에 비해 보다 두꺼운 막의 증착도 가능한 장점을 가지고 있다.[5] 그러므로 본 실험에서는 Si 기판위에 전극물질인 $LaNiO_3$[LNO]와 강유전체 물질인 NBT를 sol-gel 방법으로 코팅하였다.

강유전체물질의 기판전극으로 사용하는 LNO는 perovskite구조를 가지고 있고, 낮은 저항값을 가진다(~230 μΩcm).[6,7] 특히 (101) 배향성을 가진 LNO 박막은 perovskite 구조를 갖는 강유전체 박막의 배향성을 제어할 수 있다.[8] 그러므로 높은 (101) 배향성을 가지는 LNO는 강유전체 박막의 전극으로 아주 유망하다.

배향된 강유전물질은 별도의 분극처리를 하지 않아도 강유전특성 및 압전특성이 우수하므로 매우 유리하다. 최근에 PZT 박막의 배향에 대한 연구가 활발하다.[9,10] PZT 박막의 배향성은 박막의 제조공정시 열처리 방향의 조절과 용액의 농도, 그리고 기판전극 물질의 배향정도에 따라서 제어된다. 배향된 PZT 박막은 무배향된 PZT 박막에 비하여 우수한 강유전특성이 보고되었다.[11,12] 따라서 배향된 LNO 전극 위에 NBT 박막을 성장시키고자 한다.

본 연구는 전극으로 사용될 LNO의 격자상수(a=3.84Å)와 NBT의 격자상수(a=3.89Å)가 거의 일치하고 같은 rhombohedral 결정상의 perovskite구조를 가지고 있는데 착안하였다. 따라서 NBT/LNO/Si 박막을 sol-gel 법으로 제작하여 LNO 전극의 배향성에 따른 NBT 박막의 배향성과 전기적 측정에 의한 강유전특성을 검토하였다.

Ⅱ. 졸-겔법의 원리와 $LaNiO_3$ 및 $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$의 물성

1.sol-gel법

sol-gel법이란 sol-gel 세라믹스를 제조하는 방법이다. 졸(sol)은 콜로이드나 무기물 단분자 고체 분자들이 분산되어 있는 현탁액 상태로, 반응이 지속됨에 따라 분산된 고체 분자들이 고분자화 되어 연속적인 고체 망목 구조(network structure)를 이루어 유동성을 잃은 겔(gel) 상태가 된다. 그리고 겔을 열처리함으로써 세라믹스를 만든다. 이러한 sol-gel법을 분류하면 Fig.1과 같다.[13,14]

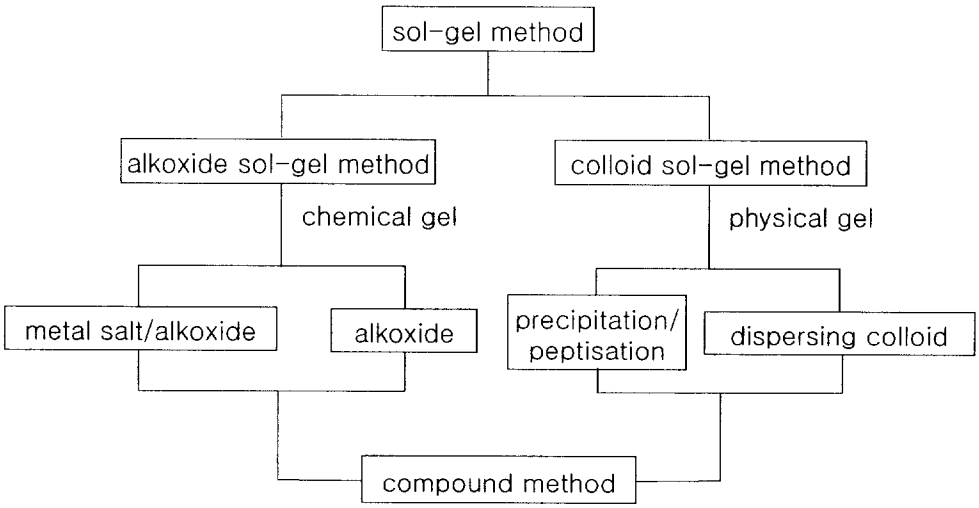

Fig. 1. The classification of sol gel process.

졸은 particulate 졸과 polymeric 졸 두 가지로 나눌 수 있다. particulate 졸은 미세한 입자가 액체 중에 분산된 것으로 액체의 양이 줄어들거나 입자의 양이 많아지면 유동성이 줄어들고 점도가 급격히 증가하면서 겔화가 진행되고, polymeric 졸은 액체 내에 입자가 고분자 상태로 분산되어 있는 경우를 말하며 주로 유기금속화합물이 polymeric 졸을 만든다. 일반적으로 알콕사이드 졸-겔법의 출발물질로 사용되는 알콕사이드로부터 제조되는 중합겔(polymeric gel)은 공유결합에 의해 연결되므로 비가역적이고 영구적인 겔로서 화학적 겔(gel)이며, 콜로이드 졸-겔법에서 반데르발스힘에 의해 형성되는 입자겔(particulate gel)은 분산이 가역적이므로 물리적 겔(gel)이다.[15] 졸-겔 세라믹스를 제조하는 공정을 아래의 Fig. 2에 나타내었다.

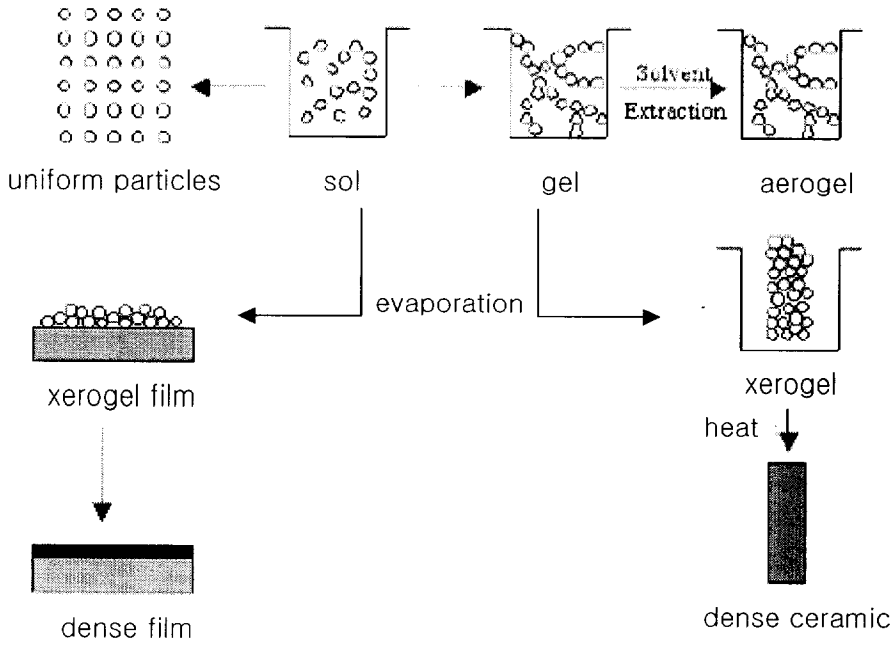

Fig. 2. Overview of the sol-gel process.

알콕사이드를 출발물질로 하는 졸(sol) 제조의 경우, 일반적으로 수용액이나 유기용매에서 가수분해(hydrolysis)와 축합(condensation)반응을 거친다. 이런 과정에 의해 형성된 졸 입자들은 중축합(polycondensation)에 의해 M-O-M 결합인 무기 polymer 형태의 올리고머(oligomer)로 성장하게 된다. 그러나, 최근 박막공정에서 MOD법이라고 하여 알콕사이드 졸-겔 반응의 기본 반응인 가수분해나 축합반응을 무시하고, 유기물의 열분해 및 증발과 같은 열 반응에 의해 산화물박막을 제조하는 공정 또한 졸-겔 공정의 일부이다.

Fig. 3에는 졸의 제조에서부터 결정화된 막을 얻기까지의 공정 및 각각의 공정에 따른 변수들을 나타내었다.[16] 여러 공정 중에서도 가장 중요한 단계는 초기 단계인 졸 제조로, 안정하고 균일한 precursor 용액의 제조라 할 수 있다. 안정하고 균일한 precursor 용액은 기판 위에 균일한 겔을 만들 수 있으며, 최종 열처리된 박막에서 얻고자 하는 물질의 요소들이 화학 양론적(stoichiometry)으로 결합된 것을 의미하는 "균일성(homogeneity)"을 가진 박막을 제조할 수 있다.

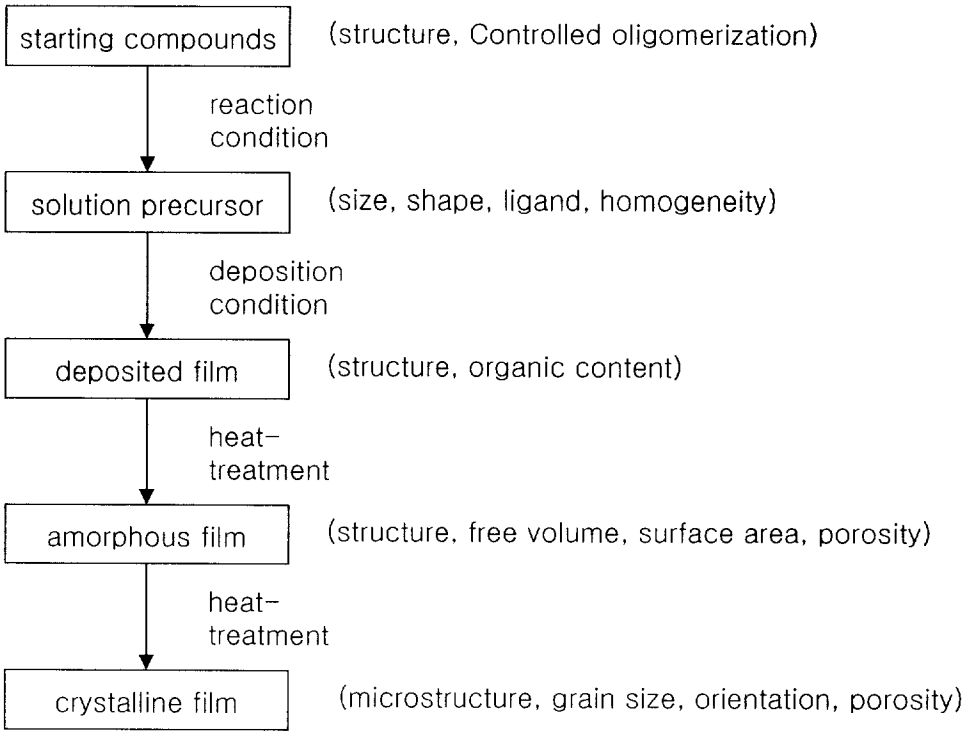

Fig. 3. Overview of the sol-gel process.

졸-겔법은 용액 또는 졸로부터 출발한다. 용액에서 출발하는 것이 보통이며, 이 경우 용액 중에 함유되는 물질은 보통,

1. 금속화합물
2. 물
3. 용매
4. 산 또는 알칼리
5. 그 외의 첨가물

이다.

여기서, 금속화합물은 목적으로 하는 산화물용으로 금속유기화합물과 금속무기화합물, 산화물 등이 있다. 이중 금속유기화합물 중의 금속알콕사이드가 지금까지 가장 많이 사용되고 있다. 이는 금속알콕사이드가 반

응성이 좋고 용액 중에서 M-O-M 결합의 금속산화물 중합체 또는 금속산화물 겔의 전구체(precuror)를 만드는 등의 장점을 가지고 있기 때문이다. 이런 금속알콕사이드는 화학식과 구조가 분명한 순수 화합물이여야 하고 합성 및 정제가 쉬워야 한다는 조건을 만족하여야 한다.[17] 물은 가수분해용이고, 용매는 균질용액 제조용으로 일반적으로 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올등의 알코올류가 주로 사용되지만, 그 밖에 금속화합물을 용해하는 에틸렌글리콜, 에틸렌옥시드, 트리에탄올아민, 크실렌 등도 사용된다. 산 또는 알칼리는 촉매작용으로 사용되는데, 산의 경우는 염산, 황산, 초산, 질산등이 있고 알칼리로서는 첨가 후 휘발하여 제거될 수 있는 암모니아가 사용된다. 그 외의 첨가물로서는 겔 모노리스의 균열을 방지하는 것으로 기대되는 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥산 등이 사용되고, 균질한 반응 등의 목적으로 아세틸아세톤과 트리에틴올아민 같은 것들을 첨가하기도 한다.

2. $LaNiO_3$의 물성

Perovskite 결정구조를 갖는 LNO는 격자상수 a=5.46 Å를 갖는 rhombohedral상이거나 a=3.84 Å를 갖는 pseudocubic상이다. 일반적으로 XRD피크 중에 (110) 이 주 피크이면 rhombohedral상 구조이고, (101) 및 (202) 가 주 피크이면 pseudocubic상 구조이다.[18] LNO의 저항율은 등방성이며 실온에서 ~225 μΩcm의 낮은 값을 갖는다.[19] LNO perovskite형 전극은 결정 구조가 안정하고 구성하는 원소의 종류와 조성의 범위가 넓어 고온에서 높은 전도성과 안정성 그리고 높은 강도를 가진다. 그러므로 고체 전해질형 연료전지 및 강유전성 메모리 소자 등의 전극용으로 주목받고 널리 연구되어 왔다. 이러한 perovskite 복합 산화물을 이루는 원소에는 희토류 원소가 포함되며 많이 사용되고 있다. 희토류 perovskite 복합산화물은 금속, 화합물 및 산화물의 형태로 구분되어 사용되며 금속은 특수합금의 분야, 화합물과 산화물은 촉매, 무기재료의 분야에서 주로 이용된다.[20,21]

그러므로 perovskite형 희토류 복합 산화물을 응용하기 위해서는 그것의 일반적인 물성과 결정구조, 안정성 등을 구체적인 mechanism으로 이해할 필요가 있다. 먼저 일반적인 물성은 다음과 같은 특성들을 가지며 이러한 장점으로 인해 응용범위가 넓음을 알 수 있다.

가) 비저항이 낮다. (전기전도도가 높다.)

나) 산소이온의 확산 계수가 월등히 크다.

다) 고온에서 높은 강도를 유지한다.

라) 부식에 강하다. (전해질에 용해도가 낮다.)

Fig. 4는 이상적인 perovskite형 희토류 복합 산화물의 결정 구조를 나타낸다.

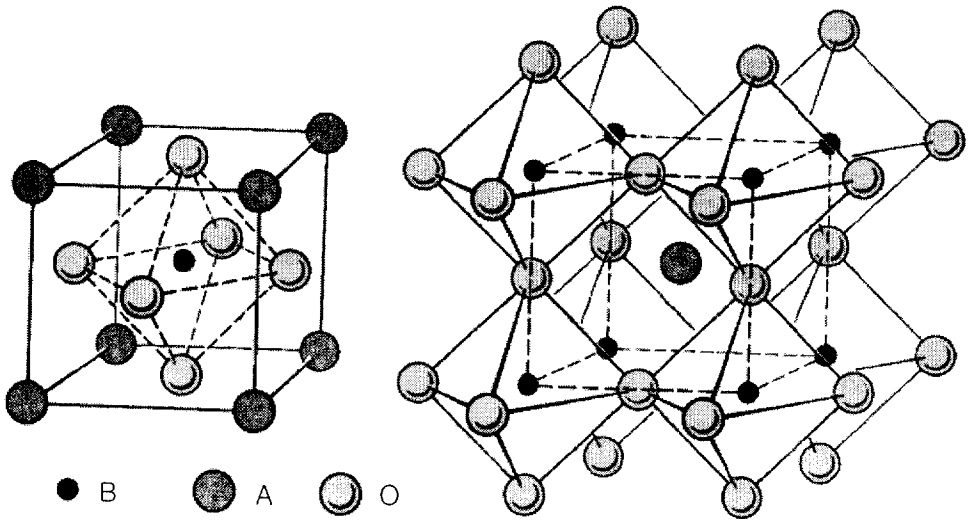

Fig. 4. Two methods of representation of an ideal perovskite structure.

이러한 perovskite형 희토류 복합 산화물 중에 La와 Ni를 사용한 것이 있다. La-Ni-O계의 화합물은 조성비 및 소성조건에 따라 homologous series인 $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$(n=1, 2, 3, …, ∞)로 나타낼 수 있는 다양한 상을 가지게 된다.[22,23] 또한 이때의 결정구조는 n=∞일 때 $LaNiO_3$의 rhombohedral상으로 변형된 perovskite로부터 n=1(La_2NiO_4)의 tetragonal K_2NiF_4등[24,25] 상에 따라 그 모양을 달리하고 있으며 이때의 상안정 온도 및 전기전도특성은 서로 상이한 현상을 나타내는 것으로 알려져 있다.[26,27]

3. $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$의 물성

NBT는 1960년 Smolenskii에 의해 처음 발견된 perovskite 구조의 강유전체로 가장 널리 쓰이는 PZT 압전 세라믹과 비교하여 낮은 유전율(ε=290~524)과 이방성 압전특성($k_t \geq 0.48$, $k_p \approx 0.165 \sim 0.255$)을 가지고 있다.[28,29] Perovskites는 ABO_3 구조를 갖는 $CaTiO_3$의 광물명으로 많은 압전체(강유전체 포함), $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, PZT, PLZT, PMN, $KNbO_3$, NBT등이 이러한 구조를 가진다.[30]

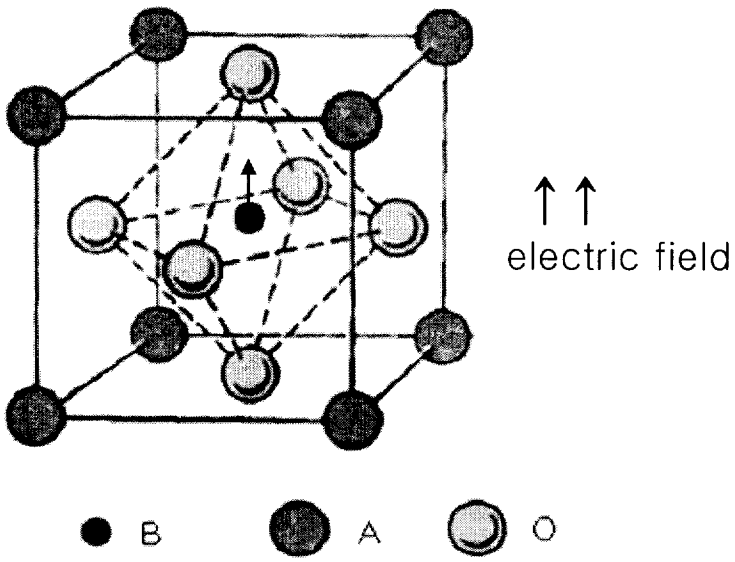

Fig. 5. The crystal structure of ABO_3 perovskite-type unit cell.

Fig. 5는 perovskite 구조의 unit cell의 결정구조를 나타낸 것이다. 외부에서 가해지는 전기장의 방향에 따라서 B site의 양이온의 위치가 이

동되어 분극현상이 나타난다. Perovskite구조에서 NBT의 경우 Na와 Bi가 A-site를 차지하고, Ti가 B-site를 차지한다. Curie point 이상에서는 cubic 구조를 보이고 curie point 이하에서는 A, O-site에 비하여 B-site가 이동한 tetragonal 구조를 가지게 된다.

Cuire point(T_c)는 상전이가 일어나는 온도를 말하며, $T_c<T$ 일때 강유전성이 사라지고 $T_c>T$ 일 경우 강유전성을 유지하게 된다. 강유전체가 하나 이상의 상이 있을 때 한 상태에서 다른 상태로 전이할 때의 온도가 Transition temperature이다. T_c, 전이온도(Transition temp)에 가까워짐에 따라 유전적 체적, 탄성, 광학적, 열적 상수가 변하는데 이것은 곧 상구조 변화에 따른 distortion의 영향이다.

T_c 이하로 냉각시 결정구조의 변화로 인해 자발분극이 생긴다. 왜냐하면 A, O2-에 비해 B가 c축으로 구조의 변화를 일으켜서 결국 dipole이 형성된다. NBT의 경우 Fig. 6과 같이 547 ℃에서 cubic phase에서 tetragonal phase으로 상변화가 일어나고 327 ℃에서 tetragonal phase에서 rohmbohedral phase로 상변화가 일어나며 이때 강유전성이 나타나기 시작한다.[31]

cubic phase ⟶ tetragonal phase ⟶ rhombohedral phase

T_{c1}=547 ℃ T_{c2}=320 ℃

Fig. 6. phase state in an NBT crystal.

강유전체는 전기적으로는 절연체인 유전체의 일종으로서, 특수한 물리적 성질을 가지고 있다. 또한 보통의 유전체와는 달리 유전분극이 전기장에 비례하지 않고, 강자성체와 마찬가지로 분극과 전기장과의 관계가 히스테리시스·포화 등 비선형성을 나타낸다는 특징이 있다. 현재까지

백 수십 종류나 되는 강유전체 물질이 발견되었다. 이들 물질은 특징적으로 자발분극(spontaneous polarization)을 가지고 있을 뿐만 아니라 이 자발분극이 전기장에 의해 역전되는 현상이 나타나는 물성을 가지고 있다. 강유전체 결정은 ferroelectric domains을 가지며 이것은 특정한 영역에서 쌍극자들이 동일한 방향을 가지는 것이다. domain wall은 계면에 의한 결정내의 domain분리를 말하며 강유전체 단결정이 성장할 때는 여러개의 multiple domain을 가진다. 즉, 적당한 전계는 domain wall을 움직이고 이로 인해 single domain을 형성한다. domain switching은 강한 전계에 의한 domain내의 자발분극의 역전을 의미한다. 이러한 현상은 hysteresis loop로 확인할 수 있다.

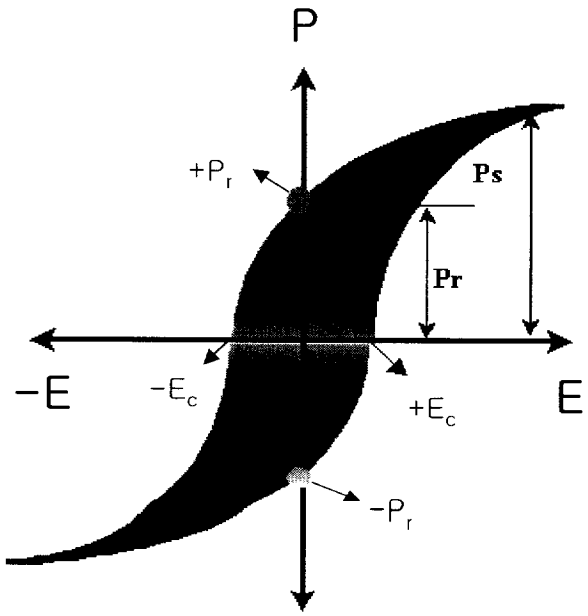

Fig. 7. A Polarization vs. Electric Field (P-E) hysteresis loop for a typical ferroelectric crystal.

Fig. 7의 hysteresis곡선에서 P_r을 잔류분극, P_s를 자발분극, E_c를 항전계라 한다. 강유전체에 전계를 인가하면 전계 방향으로 분극된 분역이 확대되어 결국 각 분역이 유전체 전체에 걸쳐 단일분극이 전계방향으로 배역되어 포화된다. 외부전계를 제거하여도 원상태로 되돌아가지 않고 잔류분극이 그대로 존재하는 것은 단일화된 분역이 많은 분역으로 재배열될 때 분역벽이 이동하여야 되므로 이 분역벽의 이동에 에너지가 필요하기 때문이다. 이 잔류 분극 P_r을 상쇄시키기 위해서는 역방향으로 어느 정도의 전계를 외부에서 가해야 하는데 이에 필요한 전계가 곧 항전계 E_c이다.

강유전체의 물성은 이러한 자발분극의 역전현상에 의해 압전성과 초전성을 가진다. 강유전체의 이러한 특성을 이용하여 개인 휴대용 야시경이나 위성을 이용한 위치추적 장치인 GPS, 자동차의 야간 시야 확보를 위한 장치 등을 개발할 수 있다. 또한 강유전체는 광학적 특성이 우수하므로 굴절률이 높고 비선형 광학상수 또한 큰 값을 가진다. 이러한 특성을 이용하여, 광도파로에 응용할 수 있으며, 레이저의 진동수를 2배로 증가시킬 수도 있다. 그 외에도 강유전체 물질은 큰 압전계수를 가지고 있으므로 음향기계에 많이 사용하며, 또 유전율이 큰 점을 이용해서 소형 콘덴서의 유전체로도 사용한다.

Ⅲ. 실 험

1. $LaNiO_3$전극의 제작 및 코팅

1) 용액 합성

LNO합성을 위해 출발 물질은 $La(NO_3)_3$ (99.99%, Aldrich Chemical)와 $Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ (98%, Aldrich Chemical)를 사용하였고, 용매는 acetic acid (99.7%, Junsei Chemical)와 증류수(H_2O)를 사용하였다. 먼저 nickel acetate [$Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$]를 acetic acid용매로 사용하여 실온에서 녹인 후 등몰(mol)의 lathanum nitrate를 서서히 투여하였다. 이러한 불투명한 용액에 H_2O를 첨가하여 0.1 M의 투명하고 green 색을 띈 용액을 만들었다. 그리고 열처리동안의 crack을 막기 위해 formamide (99.9% Aldrich Chemical)를 일정량 첨가하였다. Table. 1은 0.1 M일 때 사용된 물질과 양을 나타낸다.

Table 1. A stock solution material for $LaNiO_3$ films. (0.1M).

material		amount
lathanum nitrate	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.005mol
nickel acetate	$Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$	0.005mol
acetic acid	CH_3COOH	30㎖
distilled water	H_2O	5.0㎖
formamide	$HCONH_2$	1.0㎖

LNO를 합성하는 방법은 MOD 방식[32,33]을 사용하였으며 Fig. 8에 간략도를 나타내었다.

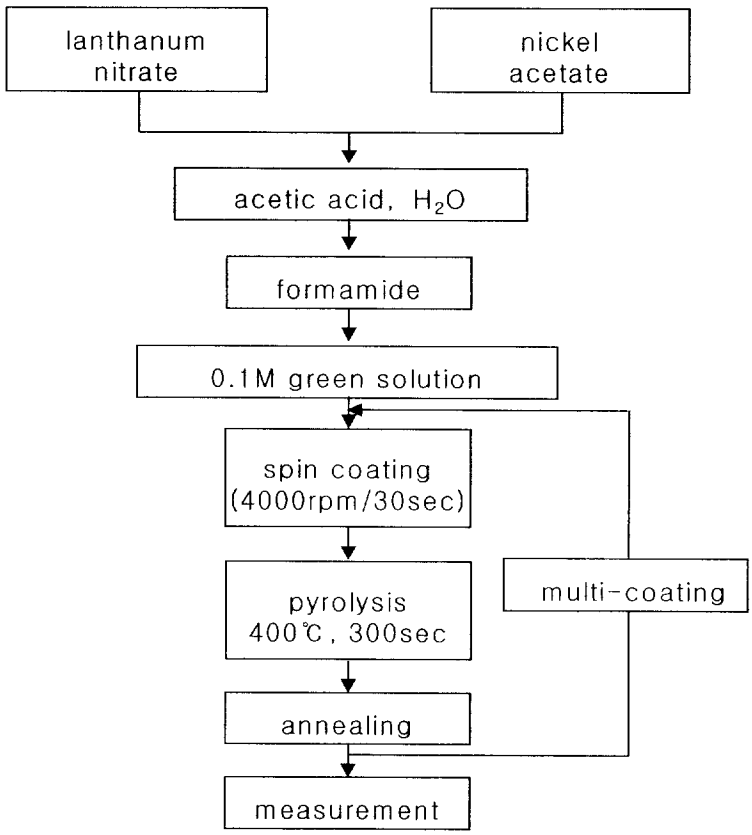

Fig. 8. Depositing process of LNO thin films.

2) 코팅

안정된 0.1 M의 LNO용액을 n type Si(100)기판 표면에 떨어뜨려 도포시키고, spin을 4000 rpm에서 회전시켰다. 이 코팅 공정을 30초 동안 행하였다.

3) 열처리

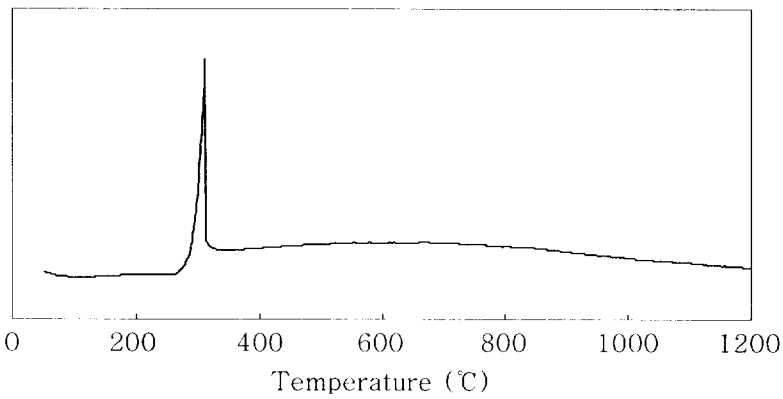

Fig. 9. DTA curves of LNO powder.

Fig. 9는 LNO sol-gel용액을 건조하여 열시차 분석(DTA)한 것을 나타낸 것이다. 이는 DTA를 통해 열처리 온도를 결정하기 위함이다. 약 300 ℃에서 강한 발열 반응을 보이며 이것은 용매와 각종 불순물이 휘발되는 온도로 생각된다. 그러므로 본 연구에서는 300 ℃보다 약간 높은 400 ℃에서 행해졌다.

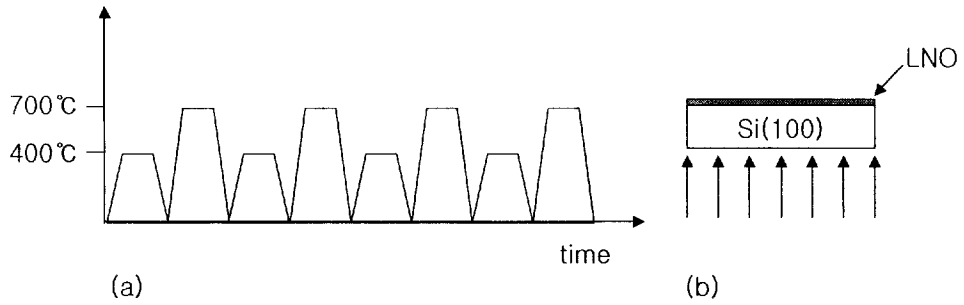

Fig. 10. Sequence of thermal annealing(a) and heat transfer direction(b) of LNO I sample.

LNO I 은 Fig. 10(a)와 같이 400 ℃에서 열분해 후 700 ℃에서 열처리 하는 방법을 4번 반복한 것이다. 열전달 방향은 Fig. 10(b)와 같이 기판의 하부에서만 주었다.

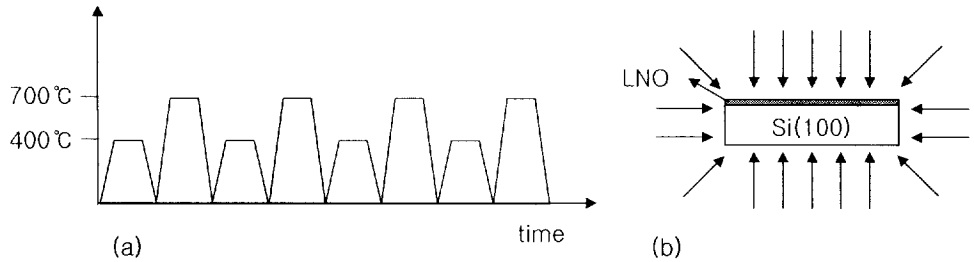

Fig. 11. Sequence of thermal annealing(a) and heat transfer direction(b) of LNOⅡ sample.

LNOⅡ는 Fig. 11(a)와 같이 400 ℃에서 열분해 후 700 ℃에서 열처리 하는 방법을 4번 반복한 것이다. 열전달 방향은 Fig. 11(b)와 같이 기판의 모든 방향에서 주었다.

모든 열처리 공정은 RTA(rapid thermal annealing) 방법을 적용하였다. 열분해 온도인 400 ℃는 hotplate에서 5분간 열처리를 하였고, 700 ℃까지의 열처리는 150 ℃/min로 상승하여 3분간 열처리 하였다.

2. $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$박막의 제작 및 코팅

1) 용액 합성

$Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$(NBT)합성을 위해 $C_2H_3O_2Na \cdot 3H_2O$ (99%, Aldrich Chemical), $Bi(C_2H_3O_2)_3$ (99.99%, Aldrich Chemical)와 $[(CH_3)_2CHO]_4Ti$ (99.999%, Aldrich Chemical)를 출발 물질로 사용 하였다. 우선 bismuth acetate를 증류수 20wt% 첨가한 glacial acetic acid에 녹인 용액과 sodium acetate trihydrate를 acetic acid에 녹인 용액, 그리고 titanium iso-propoxide를 2-methoxyethanol에 혼합한 용액을 만들었다. Table. 2는 0.2 M일 때 사용된 물질과 양을 나타낸다.

Table 2. A stock solution material for $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ films. (0.2M).

material		amount
bismuth acetate	$(CH_3CO_2)_2Pb \cdot 3H_2O$	0.01mol
sodium acetate	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	0.01mol
titanium isopropoxide	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	0.02mol
2-methoxy ethanol		70mℓ
acetic acid	CH_3COOH	10mℓ
glacial acetic acid		16mℓ
distilled water	H_2O	4mℓ

NBT를 합성하는 방법은 sol-gel 방식을 사용하였으며 Fig. 12에 간략도를 나타내었다.

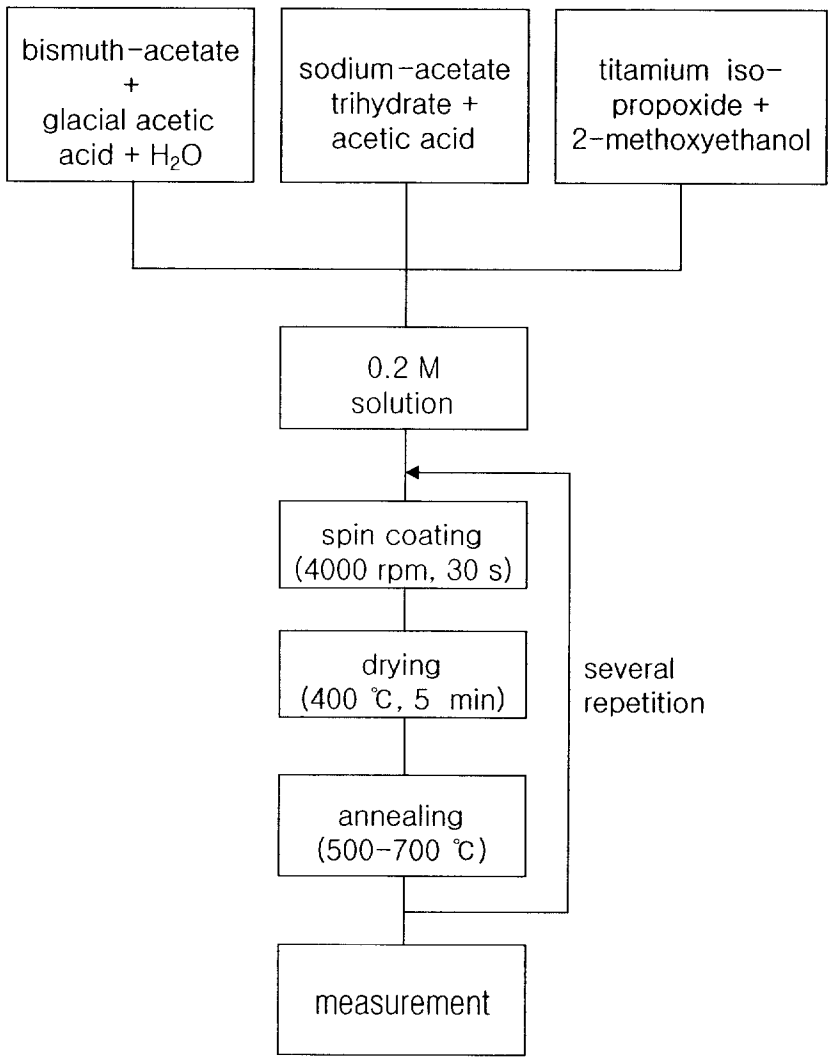

Fig. 12. Depositing process of NBT thin films.

2) 코팅

제작한 sol을 이용하여 열처리를 달리한 두 종류의 LNO/Si기판 위에 NBT용액을 기판 표면에 떨어뜨려 도포시키고, spin을 4000 rpm에서 코팅하였고 이 공정을 30초 동안 행하였다.

3) 열처리

Fig. 13은 NBT sol을 80 ℃에서 24 시간 건조하여 얻은 분말로 Differential thermal analysis(DTA) 결과를 나타낸 것으로 DTA를 통해 열처리 온도를 결정하기 위함이다. 약 300 ℃와 540 ℃ 에서 피크의 변화가 생긴 것을 관찰할 수 있었다. 약 300 ℃에서 나온 피크는 NBT sol에서 잔류된 유기물 등의 연소에 기인한 것이다. 540 ℃ 에서 피크의 변화가 NBT합성의 온도로 추측되어 NBT용액을 80 ℃에서 24시간 건조하여 얻은 분말로 600 ℃, 900 ℃, 1100 ℃에서 각각 4시간 소결한 NBT ceramics을 만들었다.

NBT 박막은 LNO/Si 기판위에 500 ℃, 600 ℃, 700 ℃에서 각각 5 분간 열처리한 박막과 600 ℃에서 5분, 30분 60분간 최종 열처리한 박막을 준비하였다.

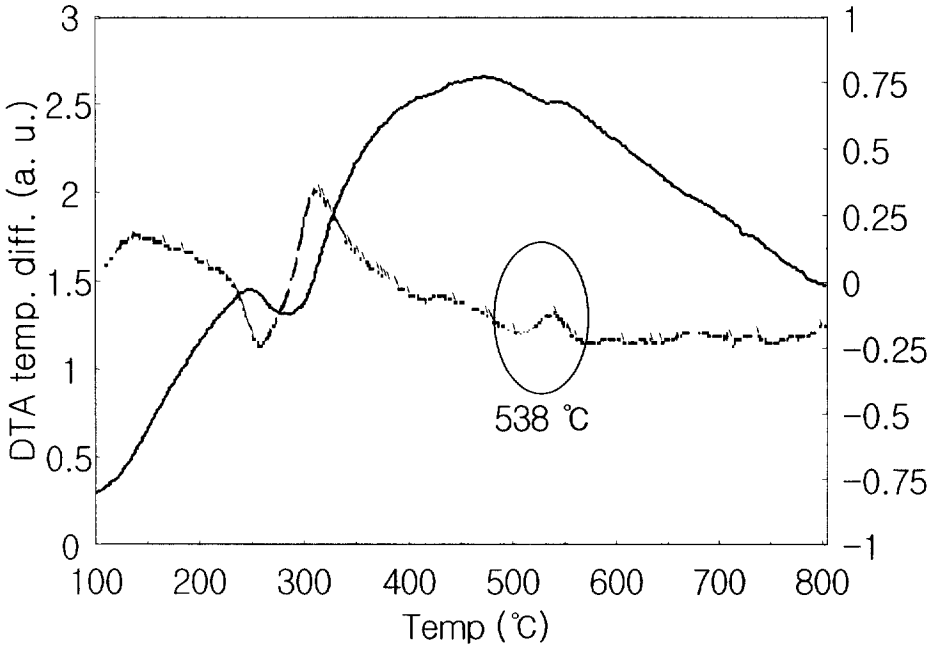

Fig. 13. DTA curve of NBT powder.

3. 상부 전극의 증착

상부 전극은 Au를 DC magnetron sputtering 방법으로 증착 하였다. 각 기판에 지름 0.4 mm의 마스크를 덮고, 80 mtorr에서, Ar gas를 80cc, 460 V의 전압과 0.05 A의 전류를 가하는 조건 하에서 10분간 증착 하였다.

Fig. 14는 NBT/LNO/Si에 Au를 증착한 구조를 나타내고 있다.

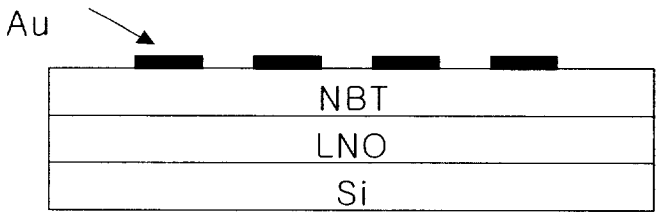

Fig. 14. Structure of Au/NBT/LNO/Si.

4. 측정

LNO와 NBT분말의 반응 상태를 조사하기 위해서 DTA(DTA 7, Perkin Elmer LTD)분석을 하였다. 결정상의 생성과 구조를 알기 위해 XRD분석을 행하였다. XRD는 X-ray diffractometer(X'Pert MPD, Philips)를 이용하였다. 타겟은 1.54 Å의 CuKα, 전압 35 [kV], 전류 35 [mA]의 조건으로 하였으며 2 θ범위는 20°에서 60°사이에서 행하였다. 시편은 테이프로 고정하여 홀더의 면과 평행이 되도록 한 다음 측정하였다. XRD분석을 통해서 박막의 성장이 어떤 규칙성을 갖는 정도를 나타내는 량으로 배향률을 계산하였다. 본 실험에서는 (101) 및 (202) 면에 배열되는 정도(배향률 F)를 조사하였으며 식(1)에 나타내었다.[34]

$$F = \frac{[(101)+(202)]}{[(101)+(110)+(202)]} \qquad (1)$$

박막의 두께와 미세구조를 관찰을 위해 FE SEM(JSM-6700F, JEOL)을 촬영 하였다. 전기적 물성은 유전 특성, I-V 특성, 강유전 특성을 통해 조사 하였다. 유전 특성은 Impedance Analyzer (Solatron SI-1260)을 사용하여 $10^0 \sim 10^7$ Hz 까지 시료의 정전 용량(C)을 측정하고, 이 값으로부터 유전율을 계산 하였다. 유전율 ε_r을 구하는 방법은 식(2)와 같다.

$$\varepsilon_r = \frac{C \times t}{\varepsilon_0 \times A} \qquad (2)$$

여기서 $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m이고, A는 단면적, t는 두께이다.

I-V 특성은 전압 강하법으로 조사하였고 회로는 Fig. 15와 같다. 전압은 1~5 V를 0.1 V 간격으로 인가하였고, 전압은 digital multimeter (2000 multimeter, Keithley)로 전류는 digital electrometer (616 digital electrometer, Keithley)로 측정하였으며, 가변 저항은 10 kΩ권선형 저항기를 사용하였다.

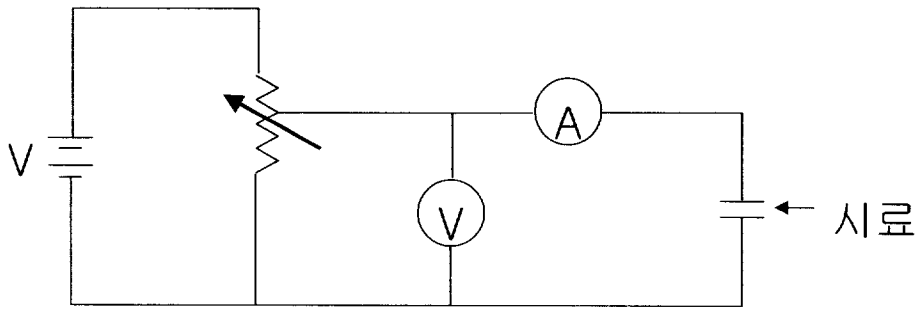

Fig. 15. Circuit for measuring I-V curve.

강유전 특성은 RT-66A standardized ferroelectric test system (Radiant technologies)을 이용해 이력곡선을 조사 하였다. 전극의 면적은 1.25×10^{3} cm^2이고, 인가전계는 breakdown이 일어나는 전계 이하에서 측정하였다.

Ⅳ. 결과 및 고찰

1. $LaNiO_3$전극의 배향성 및 결정구조

LNO박막의 열처리 공정에 따른 결정의 방향성을 조사하기 위하여 열처리 과정을 달리 하고, 기판에 열이 전달되는 방향을 달리하였다.

방향성을 갖는 LNO박막은 엑피탁시얼적인 결정성장에 좌우되므로 열처리 과정이 매우 중요하다. Fig. 16은 박막을 여러 번 코팅할 경우에(본 그림은 4회) 열처리 공정에 따른 LNO의 XRD를 나타낸 것이다. Fig. 16(a)[LNO Ⅰ]는 Fig. 10의 공정으로 열처리한 시료이다. LNO Ⅰ은 (101), (202) 배향을 가지고 배향률 F=97 %이다. Fig. 16(b)[LNOⅡ]는 Fig. 11의 공정으로 열처리한 시료이다. LNOⅡ은 (110) 배향을 가지고, (101)의 배향률 F=42 % 를 나타내었다.

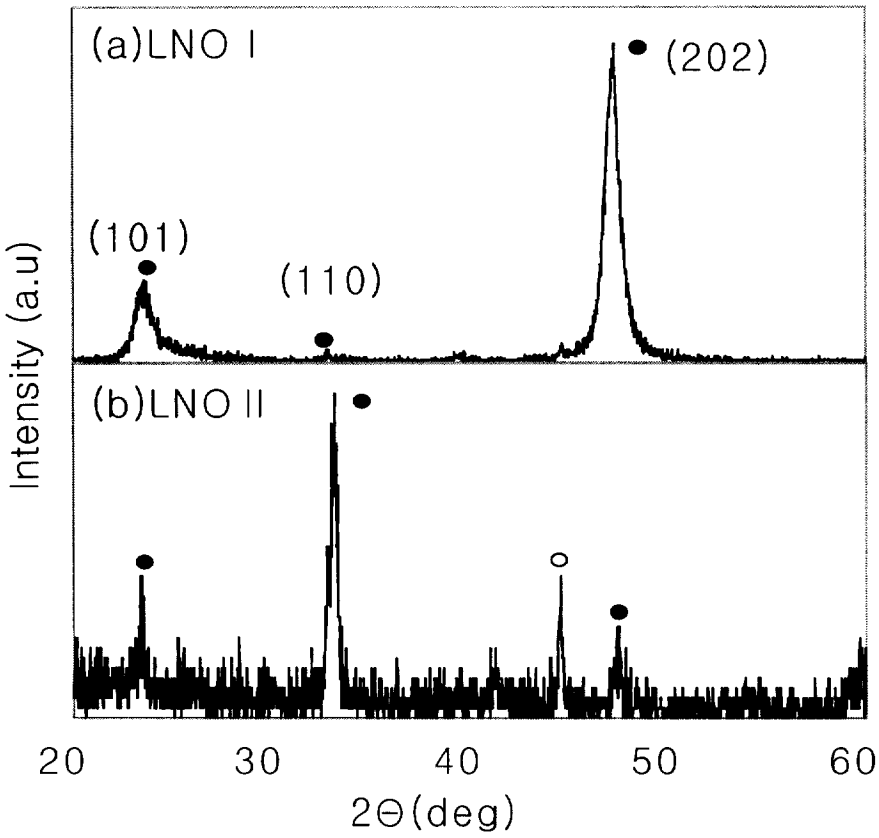

Fig. 16. XRD patterns of $LaNiO_3$ thin films in accordance with the condition of thermal annealing. (a) LNO I ,(b) LNO II

이와 같이 LNO I 의 공정으로 열처리를 하는 것이 좋은 배향성을 갖는 LNO박막을 얻을 수 있었으며, 다수의 연구자들이 이러한 공정으로 열처리를 하고 있다.[32,33]

LNO의 결정구조는 격자상수 a=5.46 Å를 갖는 rhombohedral상이거나 a=3.84 Å를 갖는 pseudocubic상이다. 일반적으로 XRD피크 중에 (110)이 주 피크이면 rhombohedral상 구조이고, (101) 및 (202) 가 주 피크이면 pseudocubic상 구조이다. LNO I 의 결과에서 계산된 격자상수는 a=3.84 Å를 나타내었고, (110) 피크에 비하여 (101) 및 (202) 피크가 매우 뚜렷하므로 잘 배향된 pseudocubic상 구조임을 알 수 있다. 그리고 Lotgering에 의해서 정의되는 배향률은 약 97 %이다.[34] 이와 같이 LNO박막의 결정구조가 pseudocubic상으로 (101) 배향을 갖는 이유는 기판의 결정구조와 거의 일치하는 엑피탁시얼적인 결정성장을 하기 때문이다. 즉 Si의 결정구조는 (100) 이고 격자상수는 a=5.43 Å이므로 a=3.84 Å의 대각선인 $\sqrt{2}$a=5.43 Å으로 LNO와 Si가 잘 결합된다.

2. $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3/LaNiO_3$의 물리적 특성

1) $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ 박막의 배향성 및 결정구조

Fig. 17은 NBT물질의 결정구조를 조사하기 위하여 sol-gel 용액을 80℃에서 24시간 건조하여 얻은 분말로 각각 600 ℃, 900 ℃, 1100 ℃에서 4시간 소결한 ceramics의 XRD 곡선을 나타낸 것이다. sol-gel 용액을 건조하여 얻은 분말로 소결하여 ceramics 으로 제조한 경우 600 ℃, 900 ℃, 1100 ℃에서 모두 NBT가 (012), (110) 피크가 주 피크인 rhombohedral(JCPDS : 36-0340)상임을 알 수 있다. 그리고 배향률은 (a), (b), (c)가 각각 52 %, 45 %, 43 %이다.

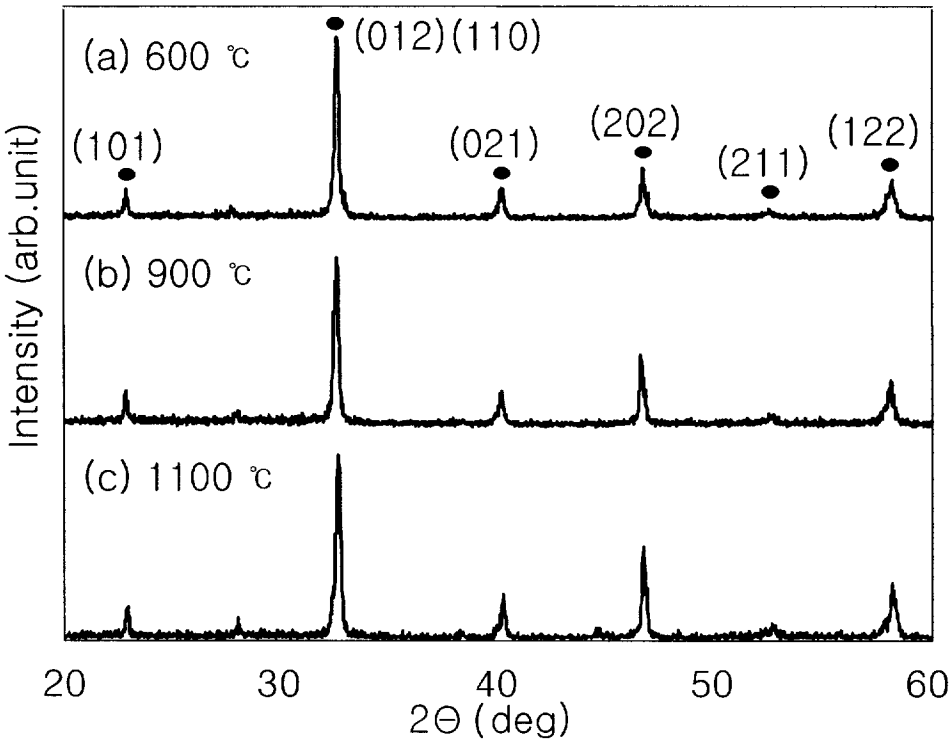

Fig. 17. XRD patterns of NBT ceramics. (a) 600 ℃, (b) 900 ℃, (c)1100 ℃

Fig. 18은 sol-gel 방법으로 LNO는 4회, NBT는 5회 spin coating 하였고, NBT의 2차 열처리를 500 ℃, 600 ℃, 700 ℃로 각각 5 분 열처리한 NBT/LNO/Si 구조에서 NBT의 XRD 회절 곡선을 나타낸 것이다. 500 ℃에서 2차 열처리한 XRD 회절 곡선 에서는 NBT로 반응이 되지 않은 $Bi_4Ti_3O_{12}$와 $Na_{0.23}TiO_2$상이 존재함을 알 수 있었다. 600 ℃, 700 ℃로 2차 열처리를 한 NBT 시료에서는 배향성을 갖는 LNO (JCPDS : 34-1077) 박막과 동일한 (101), (202)로 배향된 NBT 박막이 형성된 것을 볼 수 있었다. 500 ℃에서는 (110)이 주피크로 나타났으며 (101)의 배향률 F=26 %를 나타내었다. (101), (202) 배향성이 나타난 600 ℃, 700 ℃의 경우는 배향률이 각각 90 %, 92 %로 높은 배향성을 보이고 있다. 이것은 NBT와 LNO가 결정구조가 같고 격자상수가 동일하기 때문에 비교적 열처리 온도가 낮고 짧은 시간에 기판물질과 같은 결정 방향으로 배열됨을 알 수 있다.

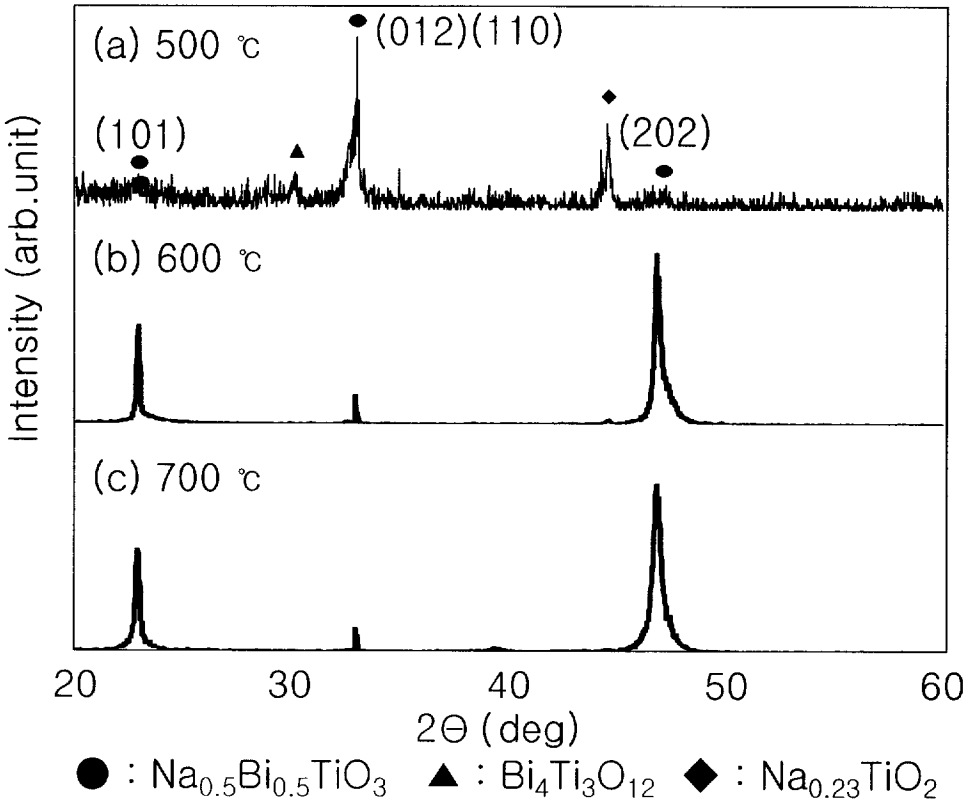

Fig. 18. XRD patterns of NBT thin films annealing at (a) 500 ℃, (b) 600 ℃, (c) 700 ℃ for 5min.

Fig. 19는 열처리 공정을 달리한 LNO 박막에 600 ℃, 5분 2차 열처리한 NBT 박막의 XRD 회절곡선을 나타낸 것이다. (a)는 Fig. 10의 공정으로 얻어진 LNO Ⅰ에 NBT 박막을 코팅하였고, (b)는 Fig. 11의 공정으로 얻어진 LNOⅡ박막에 NBT를 코팅한 것이다. 하부전극으로 사용된 LNO의 배향성의 영향으로 (a)의 NBT 박막은 (101), (202) 배향성이 나타났고 (b)의 NBT 박막에서는 배향성이 나타나지 않았다. 배향성이 나타난 (a)의 (101), (202)의 배향률은 F=90 %로 (b)의 (101), (202) 배향률 F=61 %보다 높게 나타났다. 이렇게 NBT의 배향성이 (101) 방향으로 나타나는 이유는 하부전극으로 사용된 LNO의 격자상수(a=3.84Å)가 NBT의 격자상수(a=3.89Å)가 거의 같고, LNO의 배열이 (101) 방향으로 배향되었기 때문이다.

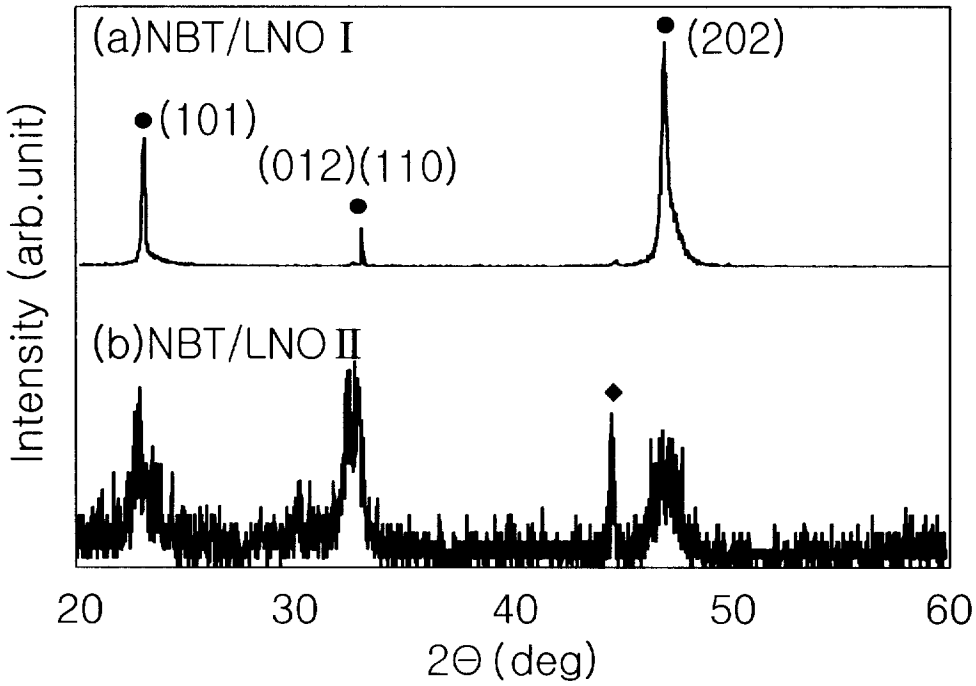

Fig. 19. XRD patterns of NBT/LNO thin films. (a) NBT/LNO I, (b) NBT/LNO II

Fig. 20은 NBT/LNO/Si 박막을 600 ℃에서 5분, 30분, 60분으로 각각 최종 열처리한 박막의 XRD 회절 곡선을 나타내었다. 전극으로 사용된 LNO의 배향성과 같이 (101) 방향으로 성장된 피크와 (202) 방향으로 성장된 피크가 나타남을 알 수 있었다. 열처리 시간이 길어짐에 따라 (101)과 (202) 방향의 피크가 증가되고 (110) 방향의 피크는 줄어들고 있다. 열처리시간이 5분, 30분, 60분인 경우 (101), (202) 배향률이 각각 90 %, 95 %, 99 %로 증가하였다. Fig. 18과 Fig, 20의 결과로 열처리온도를 높이고 열처리 시간을 늘일수록 (101), (202) 배향률이 향상됨을 알 수 있었다.

전기적 특성을 측정하기 위한 시료는 열처리 온도와 시간을 고려하여 (101), (202) 배향률이 90 %로 비교적 높게 나타난 600 ℃에서 5분 열처리한 NBT/LNO/Si 박막을 사용하였다.

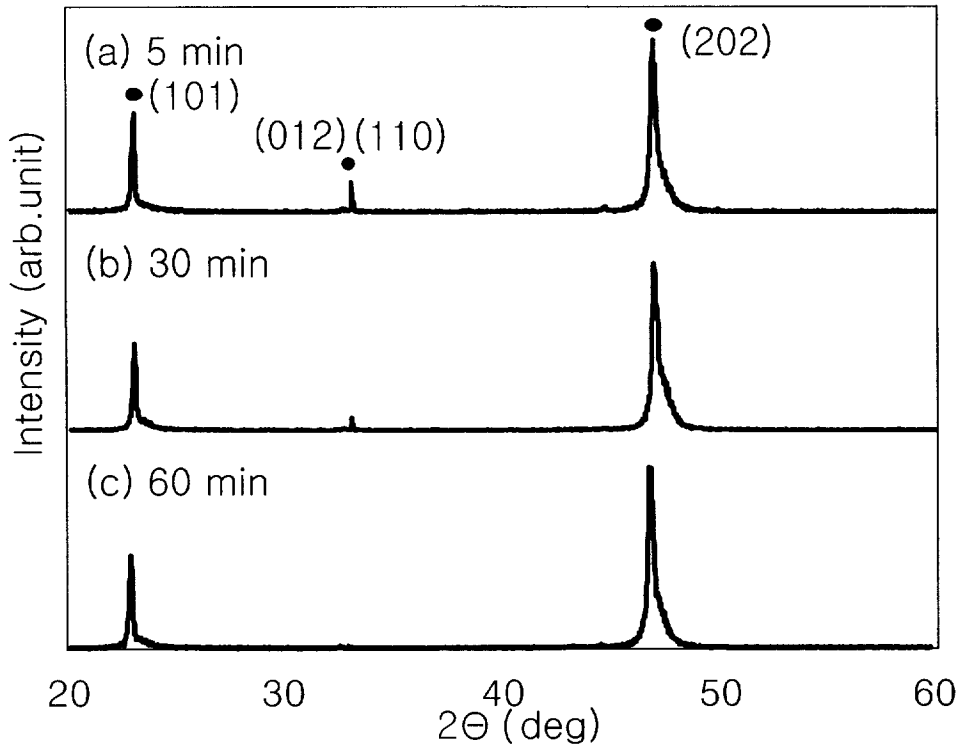

Fig. 20. XRD patterns of NBT thin films. (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 60 min for 700 ℃

Fig. 21은 열처리 공정에 따른 NBT/LNO/Si 박막의 FESEM 표면 구조와 단면 구조를 나타낸 것이다. Fig. 21(a)와 (b)는 NBT/LNO Ⅰ/Si의 표면과 단면구조를 Fig. 21(c)와 (d)는 NBT/LNOⅡ/Si의 표면과 단면 구조를 보여주고 있다. 두 공정모두 crack없는 균일하고 미세한 NBT박막 표면을 보여주고 NBT 박막과 하부전극으로 쓰인 LNO 박막의 경계면이 나타나는 것을 관찰할 수 있다. NBT 박막의 표면구조에서 보면 결정 입자의 크기가 (a)는 44 nm이고, (c)는 38 nm이다. 결정 입자의 크기는 사진의 대각선 길이를 구하고 대각선내 입자의 총 개수로 나누는 대각선법을 이용하여 계산하였다.

NBT/LNO/Si 박막의 단면 구조를 나타낸 (b)와 (d)는 5회 반복 coating한 것으로 NBT 박막의 두께가 약 150 nm이다. 특히 (d)의 NBT는 불규칙적인 성장을 보이는 반면 (b)의 경우는 $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT)/LNO에서 PZT가 columnar structure로 성장하는 것처럼[35] NBT가 LNO 박막위에서 columnar structure로 세로 성장한 모습을 보여주고 있다. 이는 (101) 배향성을 갖는 LNO 박막이 perovskite 구조를 갖는 강유전체 박막의 배향성을 제어할 수 있기 때문이다.[8]

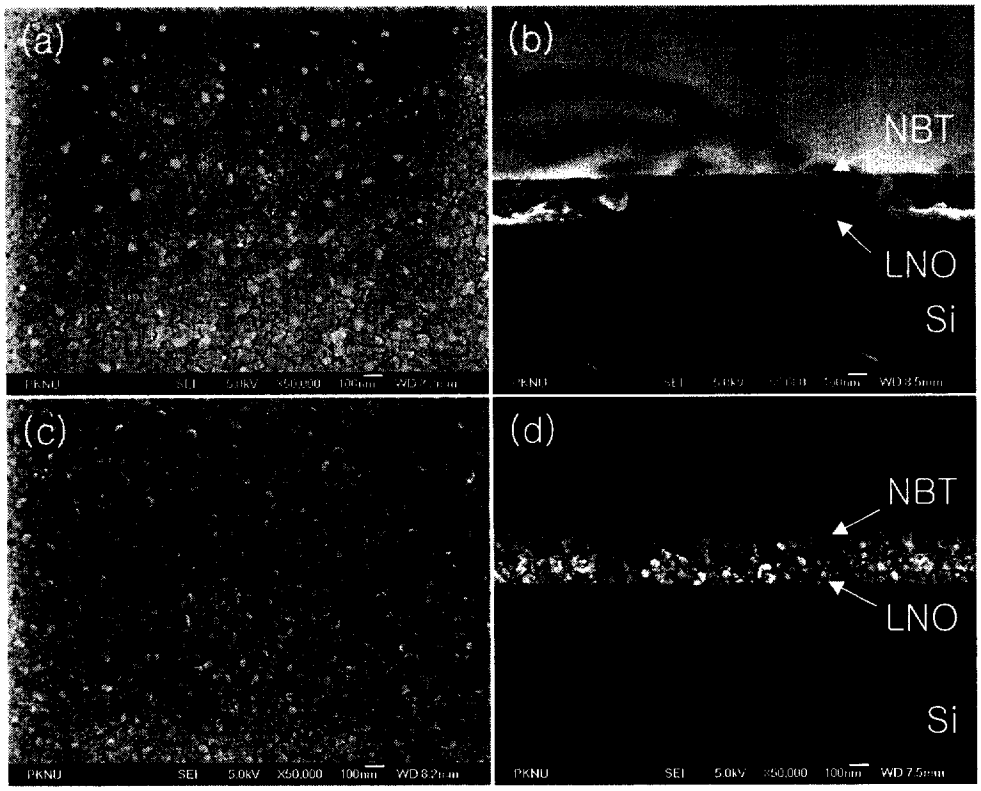

Fig. 21. FESEM micrograph of NBT/LNO/Si surfaces and cross section. (a) surfaces of NBT/LNO I /Si, (b) cross section of NBT/LNO I /Si, (c) surfaces of NBT/LNO II/Si, (d) cross section of NBT/LNO II/Si

2) $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ 박막의 전기적 특성

NBT의 전기적 특성을 측정하기 위하여 NBT 박막을 20회 spin-coating 하였고, 최종열처리는 600 ℃에서 5분 동안 행하였다. 상부 전극은 Au를 DC magnetron sputtering 방법으로 증착 하였다.

Fig. 22는 주파수변화(10^0~10^7 Hz)에 따른 Au/NBT/LNO/Si 박막에 대한 유전율 ε_r과 유전손실 tanδ를 나타낸 것이다. 주파수가 증가함에 따라 유전율이 감소하는 전형적인 유전분산 특성을 나타내고 있다.[36] 주파수의 증가에 따라 유전율이 감소하는 이유는 결정 입계에 공간전하층이 존재하여 주파수 변화를 따르지 못하기 때문이다. Au/NBT/LNO/Si 박막의 유전율과 유전손실은 40 kHz에서 ε_r=227, tanδ=0.13으로 나타났으며 세라믹의 경우와 비슷한 유전율(ε_r=290~524)을 보여주고 있다.[29] 유전손실은 주파수의 변화에 대하여 약 0.1~0.5 범위에서 변화하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 23은 NBT박막의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 이것은 박막의 증착 상태를 파악하는 가장 보편적인 방법이면서 가장 중요한 특성이다. 유전체 박막의 전류-전압특성은 누설전류가 흐르는 ohmic특성(저전계 영역)과 전류가 급격히 증가하는 nonohmic특성(고전계 영역)으로 나눈다. 저전계 영역에서의 누설전류는 약 5×10^{-9} A/cm^{2}를 보였는데, 이 값은 다른 강유전성 박막의 값(10^{-6}~10^{-8} A/cm^2)들과 비교하여 매우 좋은 절연성을 가진 박막임을 알 수 있다.[37] 그리고 고전계 영역에서 일어나는 breakdown 전압은 75 kV/cm 의 값을 보였다.

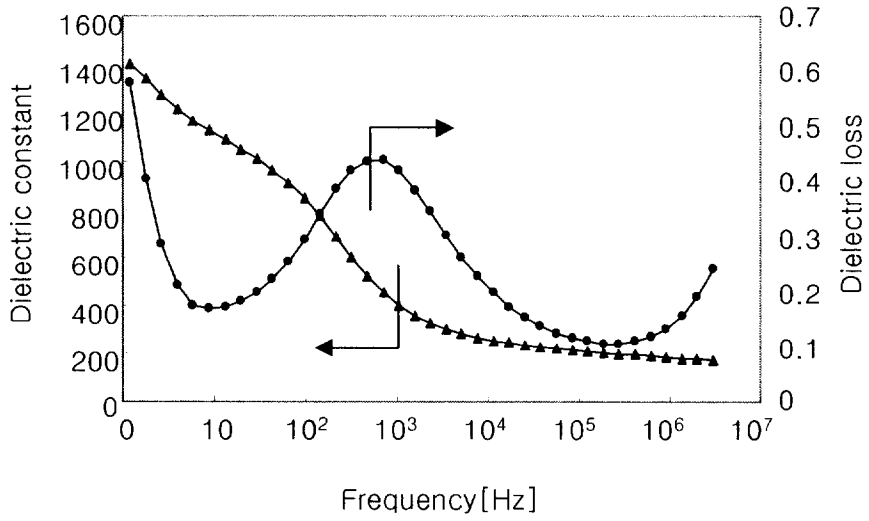

Fig. 22. Dielectric constant and dielectric loss of Au/NBT/LNO/Si thin films.

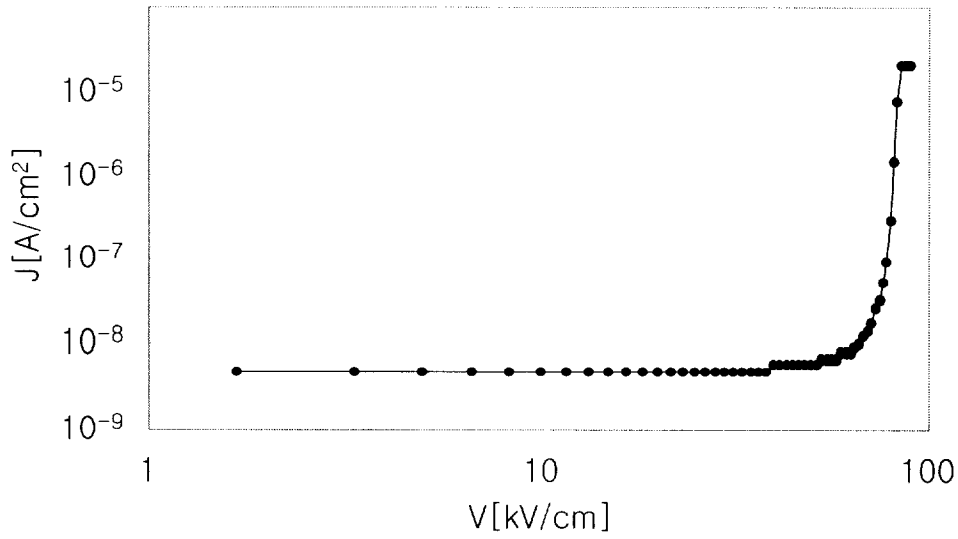

Fig. 23. I-V curve of Au/NBT/LNO/Si thin films.

Fig. 24는 Au/NBT/LNO/Si 박막의 P-E 분극이력 곡선을 나타낸 것이다. 박막에 인가하는 전압은 전류-전압 특성에서 breakdown이 일어나지 않는 전계를 기준으로 하여 시료에 50 kV/cm, 66.7 kV/cm를 인가하였다. 50 kV/cm를 인가했을 경우 항전계와 잔류분극이 7.98 kV/cm, 1.88 μC/cm^2 이었고 66.7 kV/cm인가 했을 경우는 항전계와 잔류 분극이 각각 16.46 kV/cm 와 2.38 μC/cm^{2}의 값이 나타났다. NBT bulk의 경우 높은 잔류분극(P_r=38 μC/cm^2)과 높은 항전계(E_c=73 kV/cm)가 나타난다고 보고 되었다.[38]

인가된 전계의 변화에 대하여 항전계가 다른 이유는 공간전하 분극의 영향으로 NBT박막의 포화가 일어나지 않았기 때문이다.

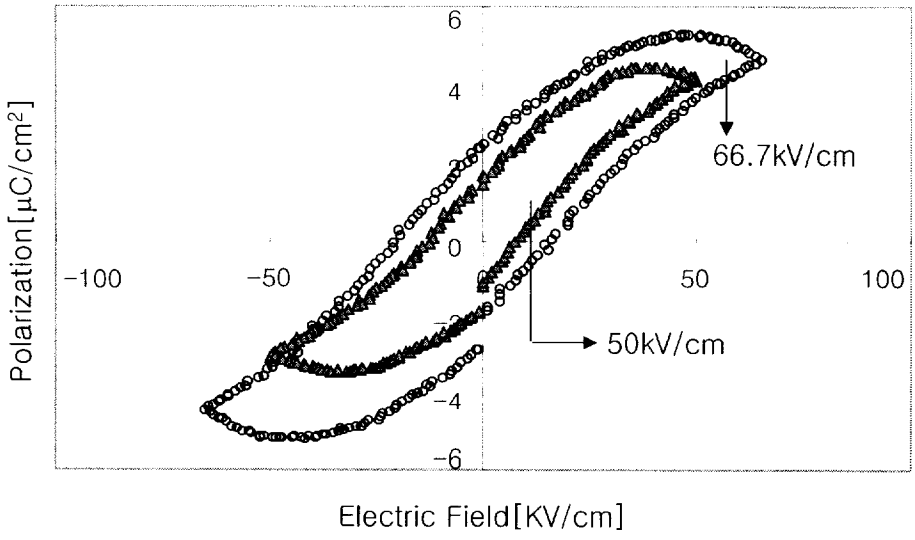

Fig. 24. Hysteresis curve of Au/NBT/LNO/Si thin film.

V. 결 론

본 연구는 sol-gel법으로 Si(100) 기판 위에 전극 물질로써 $LaNiO_3$ [LNO]를 입히고, 그 위에 $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$[NBT]를 코팅하여 crack 없는 균일하고 미세한 NBT/LNO/Si 박막을 만들었다. 그리고 전극으로 쓰인 LNO 배향성에 따른 NBT박막의 결정성장 및 강유전 특성을 검토하였다.

(101) 배향된 LNO위에 NBT를 코팅했을 경우 (101) 배향된 NBT박막이 형성되었으며 배향률은 99 %였고 결정 입자의 크기는 44 nm였다. 그리고 배향된 NBT는 LNO 박막위에 columnar structure로 세로 성장하였다. (101) 배향된 Au/NBT/LNO/Si hetero박막구조에 대한 누설전류는 약 5×10^{-9} A/cm^2 였고 breakdown 전압은 75 kV/cm였다. 40 kHz에서 측정한 유전율과 유전손실은 ε_r=227, tanδ=0.13으로 각각 나타났다. Hysteresis 곡선 측정을 통해 66.7 kV/cm에서 항전계와 잔류분극이 각각 16.46 kV/cm, 2.38 μC/cm^2 의 값을 갖는 강유전 특성이 나타났다.

참고 문헌

[1] Senda said, Pascal Marchet, Therese Merle-Mejean, Jean-Pierre Mercurio "Raman spectroscopy study of the Na0.5Bi0.5TiO3 -PbTiO3 system". Materials Letters. Vol 58. Issue 9. p.1405-1409. 2004

[2] Hajime Nagata, Tadashi Takenaka, "Additive effects on electrical properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ ferroelectric ceramics", J. European Ceramic society Vol 21, p.1299-1302, 2001

[3] Jae-Seob Hwang, Woo Sik Kim, Hyung-Ho Park and Tae-Song Kim, "The effect of intermediate anneal on the ferroelectric properties of direct-patternable PZT films", Sensors and Actuators A: Physical, Vol 117, Issue 1, p. 137-142, 2005

[4] Ken Nishida, Ken Shirakata, Minoru Osada and Takashi Katoda, "Preparation and characterization of ultra-thin ferroelectric PZT films grown by plasma-assisted CVD", Journal of Crystal Growth, Volume 272, Issues 1-4, p. 789-794, 2004

[5] J. Cheng, Z. Meng, "Thickness-dependent microstructures and electrical properties of PZT films derived from sol-gel process", Thin solid films, Vol. 385, p. 5, 2001

[6] C.C. Yang, M.S. Chen, T.J. Hong, C.M. Wu., T.B. Wu, "Preparation of (100)-oriented metallic $LaNiO_3$ thin films on Si substrates by radio frequency magnetron sputtering for the growth of textured $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$", Appl. Phys. Lett. Vol. 66, p. 2643,

1995.

[7] H. Ichinose, M. Nagaro, H. Taiagi, J. Mater. Sci. Vol. 29. p. 5115, 1994

[8] S. Miyake, S. Fujihara and T. Kimura, "Characteristics of oriented $LaNiO_3$ thin films fabricated by the sol-gel method", J. European Ceramic Soc., Vol. 21, p. 1525, 2001.

[9] Jing Wang, LiangYing Zhang, Xi Yao and JianKang Li, "Characterization of PZT/PT multilayer thin film by sol - gel", Ceramics International, Vol. 30, Issue 7, p. 1517-1520, 2004

[10] T.J. Zhu, L. Lu and C.V. Thompson, "Growth and properties of (001)-oriented $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3/LaNiO_3$ films on Si(001) substrates with TiN buffer layers", Journal of Crystal Growth, Vo. 273, Issues 1-2, p. 172-178, 2004

[11] 서병준, "Pt 및 LNO 전극에 sol-gel법으로 코팅한 PZT 박막의 전기적 특성", 석사학위 논문, 부경대학교, 2004.

[12] Tao Yu, Yan-Feng Chen, Zhi-Guo Liu, Si-Bei Xiong, Li Sun, Xiao-Yuan Chen and Nai-Ben Ming, "Growth of highly c-axis-oriented $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})$ O_3 thin films on $LaNiO_3$ electrodes by pulsed laser ablation", Materials Letters, Vol. 26, Issue 6, p.291-294, 1996

[13] D.W. Johnson, Jr., Am. Ceram. Soc. Bell., 64(12) (1985) 1597.

[14] R.K. Iker, "Science of Ceramic Chemical Processing", edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, Wiley, New York, 1986.

[15] C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science", Wiley, New York, 1990.

[16] R.W. Schwartz, T.J. Boyle, S.J. Lockwood, M.B. Sinclair, D. Dimos and C.D. Bucheit, "Intergrated Ferroelectrics", 7 (1995) 259.

[17] M. Guglielmi and G. Carturan, J. Non Cryst. Solids, 100 (1988) 16.

[18] Kyu-Seog Hwang, Seon-Suk Min, Yeong-Joon Park, "Formation of highly-oriented and polycrystalline lanthanum nickelate films by a spin coating-pyrolysis process", Surface and Coatings Technology, Vol. 137, p. 205-208, 2001

[19] K. P. Rajeev, G.V. Shivashankar, A. K. Raychaudhuri, "Low-temperature electronic properties of a normal conducting perovskite oxide ($LaNiO_3$)",Solid State Commun, Vol 79, p.591, 1991

[20] C. P. Khattak and F. Y. Wang, "Handbook on the physics and chemistry of raee earths", Edit K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North-Holland Pub. Co., new york, 1976.

[21] 이종근, "무기재료 원료공학", 반도출판사, 서울, 1985.

[22] R. A. Moham Ram and C. N. R. Rao, "Evolution of three-dimensional character across the $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ homologous series with inorese in n", J. Sol. Stat. Chem., Vol. 63, p. 139, 1986.

[23] J. Drennen, C. P. Tavares and B. C. H. Steele, "An electron microscope investigation of phases in the system La-Ni-O", Mat. Res. Bull., Vol. 17, p. 621, 1982.

[24] O. M. Parkash, "Electrical and magnetic properties of the system $LaNi_{1-x}F_xO_3$", Proc. Indion Acad. Sci., Vol. 87, p. 331, 1978.

[25] P. Ganguly and C. N. R. Rao, "Electron tranport properties of

transition metal oxide systems with the K_2NiF_4 structure", Mat. Res. Bull., Vol. 8, p. 405, 1973.

[26] Y. Nigara, P. Odier and A. M. Anthony, Science of Ceramics 11, 551, Ed. the Swedish Socity of Ceramics Stckholm 1981.

[27] M. Seppanen, "Crystal structure of $La_4Ni_3O_{10}$", Scand. J. Metal., Vol. 8, p. 191, 1979.

[28] Yuanhua Lin, Shujin Zhao, Ning Cai, Junbo Wu, Xisong Zhou and Ce Wen Nan, "Effects of doping Eu_2O_3 on the phase transformation and piezoelectric properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$-based ceramics", Materials Science and Engineering B, Volume 99, Issues 1-3, p.449-452, 2003

[29] T. B. Wang, M. Gao, L. E. Wang, Y. K. Lu, D. P. Zhou, J. Inorg. Mater. (in Chinese), Vol. 2, No. 3, p. 223, 1987

[30] Jan Suchanicz, "The low frequency dielectric relaxation $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics", Materials Science and Engineering B, Vol. 55, Issues 1-2, p.114-118, 1998

[31] C. -S. Tu, I. G. Siny, V. H. Schmidt, Phys, Rev, B 49 11550, 1994

[32] X. J. Meng, J. G. Cheng, J. L. Sun, H. J. Ye, S. L. Guo and J. H. Chu, "Growth of (100)-oriented $LaNiO_3$ thin films directly on Si substrates by a simple metalorganic decomposition technique for the highly oriented PZT thin films", J. Crystal Growth, Vol. 220, p. 100-104, 2000.

[33] 박민석, 김대영, 서병준, 김강언, 정수태, "열처리조건이 LaNiO3 졸-겔 박막의 배향성과 구조 및 저항성에 미치는 영향", 한국전기전자재료학회

논문지, Vol. 17, No. 8, p. 859, 2004.

[34] F. K. Lotgering, J. Inorg, Nucl. Chem, Vol. 9, p.113, 1959.

[35] B. G. Chae, Y. S. Yang, S. H. Lee, M. S. Jang, S. J. Lee, S. H. Kim, W. S. Baek and S. C. Kwon, "Comparative analysis for the crystalline and ferroelectric properties of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films deposited on metallic $LaNiO_3$ and Pt electrodes", Thin Solid Films, Vol. 410, Issues 1-2, p. 107-113, 2002

[36] Kyung-Jin Hong, Jea-Cheol Cho, "The surface and electrical properties of BST thin films prepared by sol-gel method", JKEEME, Vol. 15, No. 6, p. 504, 2002

[37] B. Angadi, P. Victor, V. M. Jali, M. T. Lagare, R. Kumar, S. B. Krupanidhi, "High energy Li ion irradiation effects in ferroelectric PZT and SBT thin films", Thin Solid Films, Vol. 434, p. 40, 2003.

[38] Smolensky, G. A., Isupov, V. A., Agranovskaya, A. I. and Krainik, N.N., Fizika, "New ferroelectrics of complex composition", Sov. Phys.-Solid State (Engl. Transl.), Vol. 2, p. 2651-2654, 1961

감사의 글

학교생활을 무사히 마치고, 이 논문이 이루어지도록 가르쳐 주신 모든 분들께 감사의 뜻을 전합니다. 우선 항상 솔선수범하는 모습과 자상한 가르침으로 지도하여 주신 정수태 교수님께 진심으로 감사드립니다. 본 논문의 상세한 검토와 자상한 지도를 해주신 류지구 교수님과 문병기 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 그 외 전자공학과 모든 교수님들께 감사의 인사드리며 건강하시길 기원합니다.

석사과정동안 동고동락했던 전자재료연구실 선·후배에게 고마움을 전합니다. 가정이 있음에도 적극적으로 랩실을 위해 생활해 주신 최상수 선생님께 감사드립니다. 그리고 전자재료연구실을 거쳐간 모든 선배님들께도 감사드립니다. 선배대접 한번 못해준 기호, 병준이, 대영이에게 미안함과 고마운 마음을 전합니다. 영배씨도 앞으로의 석사과정을 무사히 보내기 바랍니다. 사회생활을 시작한 현수, 성학이, 혜경이의 발전을 기원합니다. 시현이, 문수, 영우, 경식이, 은영이에게도 고마운 마음을 전합니다.

그리고 지금의 제가 있을 수 있도록 해준 가족에게도 고마움을 보냅니다. 마지막으로 제가 하는 일에 항상 믿어주시고, 격려해주시며 지켜 봐주신 부모님께 감사드리며 건강하시길 바랍니다.

2005년 박 민 석 올림