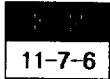


Sol-Gel 법으로 제작된 PLZT 박막의 Zr/Ti 비에 따른 구조특성에 관한 연구



A Study on the Structural Characteristics of PLZT Thin Films with Zr/Ti Ratios Prepared by Sol-Gel Method

최형욱*, 장낙원**, J. Dougherty***, 박창엽*

(Hyung-Wook Choi, Nak-Won Jang, J. Dougherty, Chang-Yub Park)

Abstract

Thin films of PLZT were prepared on indium tin oxide(ITO) coated glass substrates by sol-gel process and annealed by rapid thermal annealing(RTA) at 750°C for 5 minutes. The crystal structure of PLZT thin films were investigated for a different Zr mol% content. XRD results showed that the crystallographic structure was transitted from tetragonal to rhombohedral structure as Zr mol% increased. Raman spectroscopy results showed that the bands of spectra became broader as the amount of Zr mol% increased and two crystal phase coexisted at 2/55/45 PLZT film. Raman spectroscopy was useful for crystal structure analysis of PLZT thin films.

Key Words(중요용어): PLZTfilm(PLZT 박막), Sol-gel process(졸-겔법), Rapid thermal annealing(급속 열처리), Raman spectroscopy (라만분광법)

1. 서 론

PLZT는 높은 광 투과율과 조성 변화에 따라 1차, 2차 전기 광학 특성과 광 메모리 특성을 가져 광 디바이스 분야에 응용하려는 연구가 진행되어 왔다.¹⁾ 그러나 PLZT 세라믹스는 구동 전압이 높아 집적화가 어렵고, 제작 크기에 제한이 있어 1980년대부터 PLZT를 박막화 하려는 연구²⁾가 진행되었다. 이러한 박막화는 낮은 구동 전압, 빠른 응답 속도, 디자인의 유연성, 집적화 등의 장점을 가지고 있어서 PLZT 박막의 응용의 폭을 넓혀 주고 있다.

특히, Sol-gel 법³⁾에 의한 박막의 제조는 화학적 조성 제어가 용이하고, 균일한 막의 제조가 가능하며, 대규모 면적의 제작이 가능하고 고가의 장비가 필요하지 않는 장점이 있다. 그러나, PLZT 벌크 세라믹스와 박막은 제조상의 차이와 기판에 의한 속박 효과(clamping effect) 등에 의해 구조적, 전기적, 광학 특성이 벌크 세라믹스와는 다른 물성을 나타내므로 PLZT 박막의 물성 조사가 선행되어야 한다. 특히 PLZT는 조성에 따라 결정상이 다르게 나타나므로 구조적 특성을 분석하는 것이 필요하다. 구조적 특성의 분석 방법에는 XRD, Raman분광법, EDS 등이 있다. X선회절분석은 장거리 주기성을 갖는 결정분석에 유용한 방법인 반면에 Raman 분광법은 단거리 및 중거리 영역 질서와 관계가 있고 결합세기 및 기하학적 구조와 밀접한 관계가 있는 분자의 진동에 관한 정보를 얻을 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 PLZT박막을 제작하기 위해 La의 치환량은 2몰로 고정하고 Zr/Ti 조성비에 변화를 주어 Sol-gel 법에 의해 stock solution⁴⁾을

* : 경원대학교 전기전자공학부
(경기도 성남시 수정구 복정동 산65번지, Fax: 0342-750-5273
E-mail : chw@main.kyungwon.ac.kr)
** : 연세대학교 전기공학과
*** : MRL, The Penn. State Univ.
1998년 1월 22일 접수, 1998년 5월 19일 심사완료

제조하였다. 제조된 stock solution을 ITO 투명전극이 입혀진 유리 기판 위에 코팅하고, 급속 열처리 방법(rapid thermal annealing, RTA)⁵⁾으로 소성하여 PLZT 박막을 제작하였다. 제작된 박막을 XRD와 라만분광법⁶⁾을 이용하여 조성 변화에 따른 상전이를 확인하고, 구조적 특성을 분석하였으며, 전기 및 광학 특성을 분석하였다.

2. 실험

본 연구에서는 La의 양을 2몰로 고정하고 Zr/Ti 비를 변화시켜 PLZT 박막을 제작하였다. Pb-아세테이트와 La-아세테이트를 초산을 용매로 95°C에서 1시간 용해시키고, Zr과 Ti 알콕사이드를 40°C에서 교반시킨 후 두 용액을 40°C에서 30분간 교반하였다. 수화를 시키기 위해 2 mol의 중류수를 첨가하고, 박막의 균열 방지와 평활성을 높이기 위해 에틸렌 글리콜을 미량 첨가하여 PLZT stock solution을 제작하였다. PLZT 박막을 제조하기 위해 기판은 투명 ITO 전극이 100 nm 입혀진 유리 기판을 사용하여 스핀 코팅기 위의 기판에 solution을 분사해 5000 rpm 속도로 30초간 회전시켜 PLZT 박막을 형성한 후 400°C의 hot plate 위에서 건조하였다. 박막의 소성 방법은 급속 열처리(rapid thermal annealing, RTA) 법으로 750°C에서 5분간동안 열처리함으로써 비정질의 막을 결정화시켰다. 본 연구에서의 Zr/Ti 조성비에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 XRD분석을 하였다. Rigaku사의 박막용 회절분석기로 20° ~ 60° 사이를 관찰하였다. 이때 사용된 파장은 CuK α 를 이용한 1542Å였다. 주사속도는 4deg/min, 샘플링폭은 0.02deg. 이었다.

또한 제작된 박막의 모든 라만 스펙트럼은 514nm의 파장을 갖는 INNOVA 90 Ar이온 레이저를 광원으로 사용하였고 Jobin Yvon사의 model U100 이중 단색화 장치(double monochromator)를 사용해서 상온하에서 측정하였다. 그리고, 신호의 검출은 광전자 증배관을 이용한 Photon Counter로 검출하였다. 또한 현미경을 부착하여 Micro-Probe Method로 라만 스펙트라를 관찰하였다. 빔의 power를 20 mW로, 분광계의 슬릿 폭은 500 μ m인 조건에서 측정을 수행하였다. 그림 1은 마이크로 라만 분광 기기의 개략도이다. 이력곡선을 이용하여 항전계와 잔류분극값을 측정하였으며, 각 조성의 유전상수, 유전손실 및 광투과율을 측정하였다.

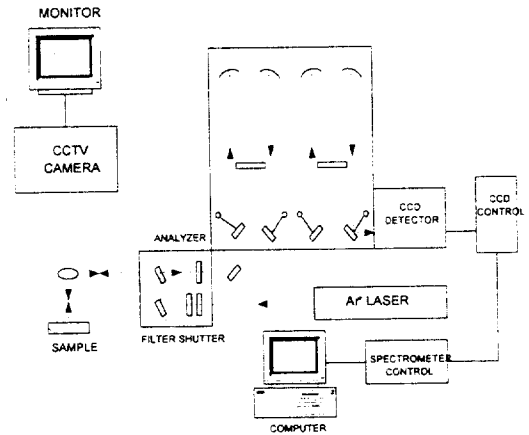


그림 1. 마이크로 라만 분광기기

Fig. 1. Micro-Raman Monochromator System

3. 결과 및 고찰

그림 2은 La 치환량을 2몰로 고정하고 Zr mol%를 변화시켜 Sol-Gel 법으로 ITO glass에 제작된 PLZT박막의 (200)면의 피크에 대한 XRD 실험 결과를 확대하여 나타내었다. 그림 3은 20° ~ 60° 사이에서 관찰한 XRD 회절 피크 모양을 이용하여 계산한 결정구조 변화를 나타낸 것이다.

그림 2의 2/20/80 PLZT 박막의 XRD 피크를 보면 (200)면 피크의 갈라짐이 뚜렷하게 나타난다. 그러나, Zr mol %가 증가함에 따라 갈라진 피크가 점점 하나로 합쳐져 2/80/20 박막에서는 하나의 피크로 나타남을 알 수 있다. 이는 PLZT 박막이 Zr mol %가 증가함에 따라 정방정에서 능면체정으로 전이됨에 따라 나타나는 특성 변화이다.

또한 그림 3에서 2/20/80 PLZT 박막의 정방정 특성(c/a)이 Zr 몰비가 증가함에 따라 점차 감소하여 2/55/45 PLZT 박막에서는 정방성이 나타나지 않는 것으로 보아, 2/55/45 PLZT 박막은 결정구조가 능면체상으로 변화된 것으로 생각된다. 이후 Zr 몰비가 계속 증가하면서 격자상수는 증가하였고 롬보각 α 가 증가하여, 2/80/20 PLZT 박막은 거의 유사 입방점에 가까운 능면체정 결정구조 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

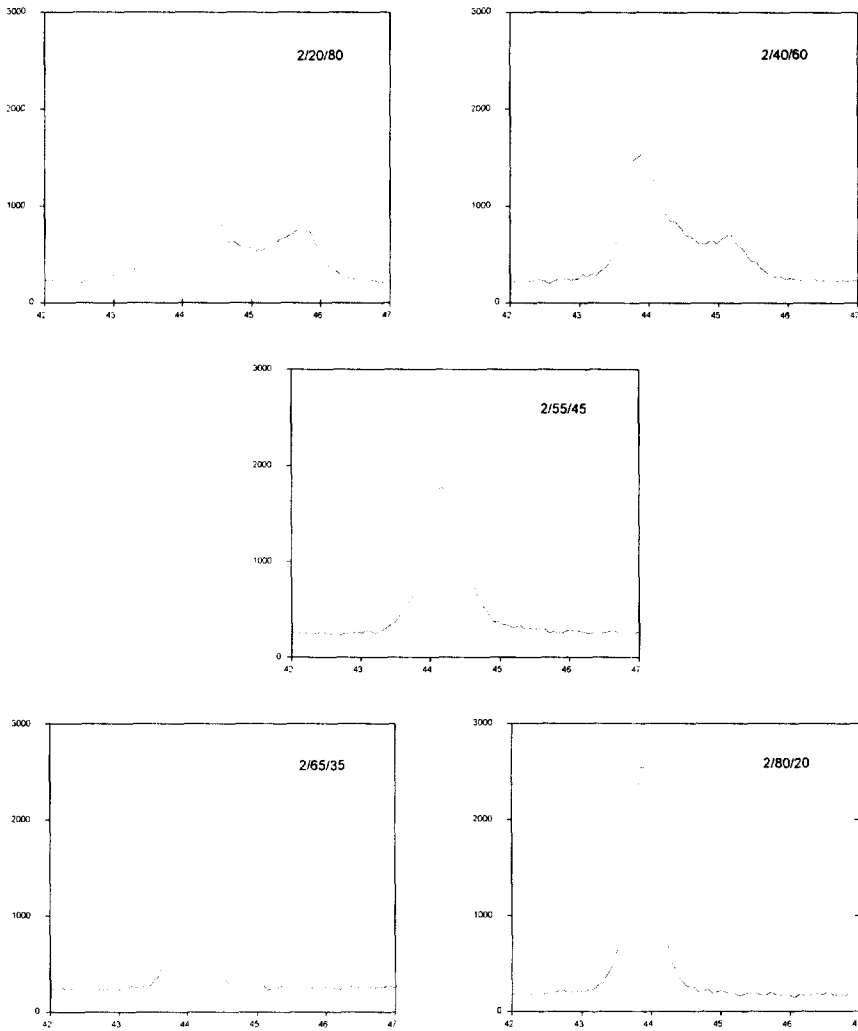


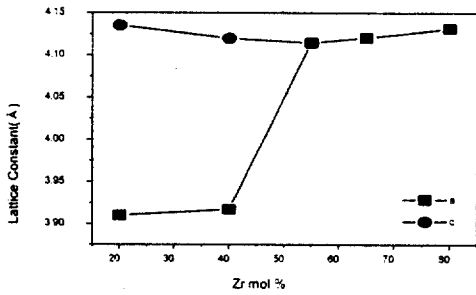
그림 2. Zr/Ti 조성비에 따른 PLZT 박막의(200) 면에 대한 XRD 분석
 Fig. 2. XRD analysis of (200) plane peak of PLZT thin films With Zr/Ti Ratios

그림 2,3의 XRD 분석 결과를 통하여 Zr 몰비가 증가함에 따라 PLZT 박막이 정방정에서 능면체정으로 전이되고 있음을 알 수 있다. 또한 PLZT 벌크 세라믹스¹⁾와는 달리, 박막에서는 2/55/45 PLZT 박막이 상경계가 아니라 상경계가 Ti가 많은 쪽으로 이동하였음을 나타내고 있다. 이는 M. Klee 등⁷⁾이 PZT의 경우 Ti가 많은 쪽으로 상경계가 이동하여 PZT박막이 52/48 조성에서 능면체정의 단일상으로 존재한다는 보고와 일치하는 경향이다.

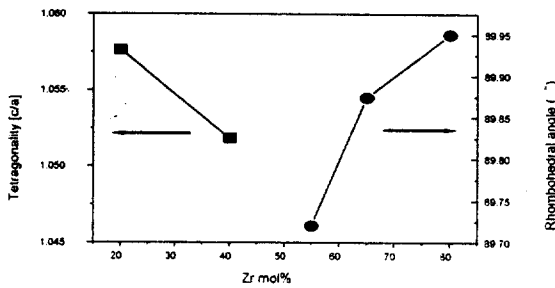
PLZT 박막의 Zr/Ti 조성비에 따른 결정상의 변화를 알아보고 상전이를 확인하기 위하여 라만 스펙트라를 측정하였다.

그림 4는 La의 치환량은 2몰로 고정하고 Zr/Ti 조성비를 변화시킨 PLZT 박막의 조성별 라만 실험 결과이며, 그림 5는 각 진동모드의 피크 위치를 나타내었다.

상온에서 ABO₃의 페로브스카이드는 입방정계(space group O_h) 구조에서 12개의 광학진동 모드를 가지며 3T_{1U} + T_{2U}의 irreducible representation을 point group O_h에서 갖는다. 정방정계 구조(space group C_{4v})에서는 T_{1U} 모드가 A₁+E 모드로 변환하고 T_{2U}모드는 B₁+E 모드로 변환된다. 능면체정 구조(space group C_{3v})에서는 T_{1U}는 A₁+E



(a) Variation of lattice constant with Zr mol %



(b) Variation of tetragonality and rhombohedral angle with Zr mol %

그림 3. Zr/Ti 조성비에 따른 PLZT 박막의 결정구조의 변화

Fig. 3. Variation of crystal structure for PLZT thin films with Zr mol %

모드로, T_{20} 는 A_1+E 로 변환된다.⁸⁾ 그림 4의 2/20/80 PLZT 박막의 라만 스펙트라를 보면 194cm^{-1} 에 위치한 $E(2TO)$ 모드의 피크, 280cm^{-1} 에 위치한 SILENT 모드의 피크, 514cm^{-1} 에 위치한 $E(3TO)$ 모드의 피크와 610cm^{-1} 에 위치한 $A_1(3TO)$ 모드의 피크등 크게 구분되는 피크를 관찰할 수 있다. 이는 G. Burns⁹⁾가 측정된 정방정 구조에 속하는 PLZT 벌크세라믹의 라만 스펙트라와 거의 정확한 일치치를 보았다. 이것으로 2/20/80 PLZT박막은 정방정 구조를 가지고 있음을 알 수 있으며 XRD 분석과 일치하는 결과이다.

그러나 2/80/20 PLZT 박막에서는 2/20/80 PLZT 박막에서 뚜렷히 구분되어 관찰되었던 라만 스펙트라 피크가 합쳐져 하나의 넓은 피크로 나타나는 능면체형의 라만 스펙트라 특성을 보이고 있다.

Zr 몰비가 증가함에 따라 $E(2TO)$ 모드와 SILENT 모드의 피크의 강도가 줄어들면서 하나의

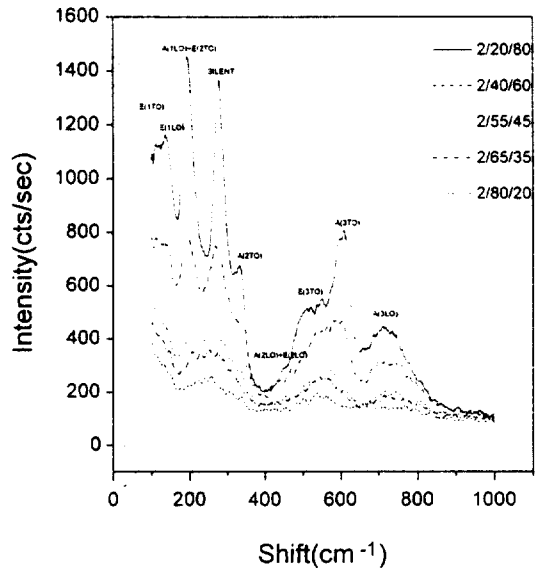


그림 4. Zr/Ti 조성비에 따른 PLZT 박막의 라만 스펙트라

Fig. 4. Raman spectra of PLZT thin film with Zr/Ti ratios

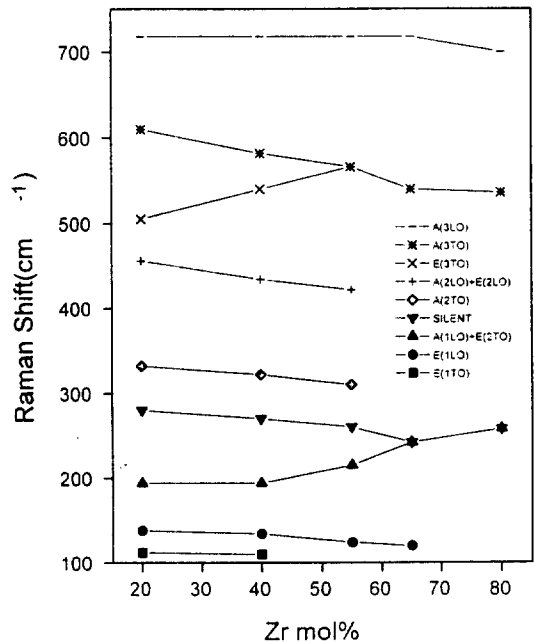


그림 5. Zr 몰비에 따른 각 진동 모드의 변화

Fig. 5. Variation of each vibration mode for Zr mol %

피크로 합쳐지며, E(3TO) 모드와 A₁(3TO) 모드는 E(3TO) 모드의 주파수가 점차 증가해 A₁(3TO) 모드를 흡수하였다. 또한 Zr몰비가 증가할수록 A₁(2TO) 모드는, E(1TO), A₁(2TO), A₁(3TO) 모드의 red shift하는 경향을 보이고 있으며 피크의 정확한 assign이 불가능해진 것을 알 수 있다. A모드에 비해 E모드의 변화가 큰 것은 A모드는 c축 방향의, E모드는 a축 방향의 진동 모드로서 a축상의 변화가 크기 때문인 것으로 예측된다. 이처럼 PLZT 박막의 결정구조가 Zr의 몰비가 증가함에 따라 정방정에서 능면체정으로 상전이가 일어나는 것을 알 수 있다

2/55/45 PLZT 박막의 라만 스펙트럼을 보면 194cm⁻¹에 위치한 E(2TO) 모드의 피크, 280 cm⁻¹에 위치한 SILENT 모드의 피크가 약하게 관찰되는데, 이것은 2/55/45 조성의 결정구조가 능면체정을 나타내나 약간의 정방정구조를 포함하는 것으로 생각된다. 따라서 2/55/45 PLZT 박막이 상경계근방으로 사료되며, 이는 그림 2,3의 XRD 분석과 거의 일치하나 정방정 구조가 약간 나타나는 것에서는 차이를 보인다. 이러한 차이는 상경계부근의 시편에서 XRD 관찰시 측정위치와 Raman 분광법시 측정위치의 차이로 인한 것으로 사료된다. 또한 박막에 있어서 X-선 회절이 침투 깊이에 대한 고려로 미세하게 포함된 정방정구조에 민감하지 못한 것으로 사료된다. 강유전체 박막의 결정 구조분석에 있어 XRD 분석이외에도 Raman 분광법도 유용한 분석법으로 사료된다.

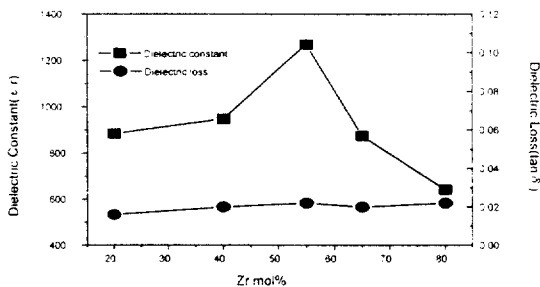


그림 6. Zr/Ti비에 따른 PLZT 박막의 유전상수와 유전손실의 변화
Fig. 6. Variation of dielectric constant and loss of PLZT thin film with Zr/Ti ratios

그림 6은 Zr/Ti비에 따른 유전율과 유전손실을 나타낸 것이다. 정방정과 능면체정의 상경계인 Zr의 몰비가 55%일 경우 유전상수값이 1268.6으로 가장

크게 나타나고 있으며 유전손실 값은 조성의 변화와 관계없이 비슷한 값을 나타내고 있다.

그림 7은 Zr/Ti비에 따른 항전계와 잔류분극의 변화이다. Zr몰비가 증가하면서 잔류분극은 증가하고 항전계는 감소하는 경향을 나타내고 있는데 Zr 몰비가 적은 정방정 구조에서 항전계가 크고 잔류분극이 낮은 특징을 나타내며 결정구조가 능면체정으로 변화한 조성에서 잔류분극은 증가하고 항전계는 감소하였다.

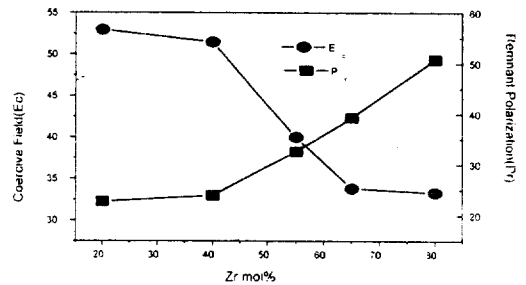


그림 7. Zr/Ti비에 따른 PLZT 박막의 항전계와 잔류분극의 변화
Fig. 7. Variation of coercive field and remnant polarization with Zr/Ti ratios for PLZT thin film

그림 8은 Zr/Ti비의 변화에 따른 광투과율을 나타낸 것이다. 전 조성에서 광투과율은 45% ~ 65%로 비슷한 값을 나타내었으며, 전반적으로 Zr의 몰비가 증가할수록 광투과율은 증가함을 알 수 있다.

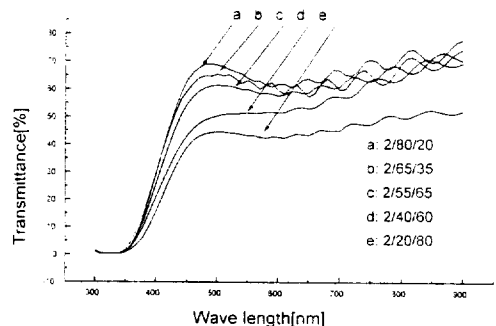


그림 8. Zr/Ti비에 따른 PLZT 박막의 광투과율
Fig. 8. Variation of transmittance with Zr/Ti ratios for PLZT thin film

일반적으로 능면체정은 정방정에 비하여 결정격자의 이방성이 감소하고 광학적 등방체에 가까워짐에 따라 광학적 이방성에 의한 광산란을 감소⁹⁾시켜 Zr 이 증가함에 따라 광투과율이 증가하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Zr/Ti 조성비를 변화시켜 PLZT stock solution을 제조하고, ITO-유리 기판 위에 스펀 코팅을 한 후, 급속 열처리 법으로 결정화하였다. 제작한 박막을 XRD과 Raman 분광법을 이용하여 상전이와 관련된 결정 구조의 특성을 알아보았다. XRD 분석 결과를 통하여 Zr 몰비가 증가함에 따라 PLZT 박막이 정방정에서 능면체정으로 전이되고 있음을 알 수 있다. 각 조성의 라만 스펙트럼으로부터 정방정에서 뚜렷이 구분되는 E(2TO) 모드의 피크와 SILENT 모드의 피크, 그리고 E(3TO) 모드의 피크와 A₁(3TO) 모드의 피크가 Zr 몰비가 증가함에 따라 하나로 합쳐져 능면체정에서는 하나의 피크로 나타났다. PLZT 박막의 상경계 조성에서의 XRD 분석 결과와 Raman 분석 결과가 거의 일치한다. 강유전체박막의 구조적 특성을 조사하는데 있어 라만 스펙트럼 분석법이 유용한 수단이 될 수 있음을 확인하였다. 또한 Zr 몰비가 증가함에 따라 항전계는 감소하고 잔류분극은 증가하였으며 광투과율이 증가함을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 학술 연구 조성비(박사후 연수과정 연구지원)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. G.H.Haertling and C.E.Land, "Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for

- Electrooptic Application," J.Am.Ceram.Soc. 54, 1, 1971
2. R.W.Vest and J.Xu, "Preparation and Properties of PLZT Films from Metallo-organic Precursors," *Ferroelectrics*, Vol. 93, pp.21 -29, 1989
3. S.L.Sqartz, S.J.Bright and J.R.Busch, "Sol-Gel Processing of Ferroelectric Thin Films," *Ceramic Trans.*, Vol 14, pp 159-178, 1990
4. G.Yi, Z.Wu, and M. Sayer, "Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by Sol-Gel Processing: Electrical, Optical, and Electro-Optic Properties," *J.Appl.Phys.*, Vol. 64. 5, pp.2721-2724, 1988
5. Y.Huang, I.M.Reaney and A.J.Bell, "Rapid Thermal Processing of PZT Thin films," *Ferroelectrics*, Vol 134, pp285, 1992
6. H.Hu, L.Shi, V.Kumar and S.B.Krupanidhi, "Rapid Thermal Annealing Processed Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ Films," *Ceramic Trans.*, Vol.25, pp.113-120,1992
7. M.Klee, R.Eusemann, R.Waser and W.Brand, "Processing and Electrical Properties of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x=0.2-0.75) Films: Composition of Metallo-Organic Deposition and Sol-Gel Processes," *J.Appl.Phys.*, Vol.72, pp1566, 1992
8. G.Burns and B.A Scott, "Raman Spectra of Polycrystalline Solids: Application to the PbTi_{1-x}Zr_xO₃ System," *Phys. Rev. Letters* 25, pp.1191-1194, 1970
9. Allen Lurio and Gerld Burns, "Vibrational modes in Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ Ceramics," *J. of Appl. Phys.* Vol. 45, No.5, pp.1986-1992, 1974
10. K.Miyauchi et al., "Effect of Crystal-Lattice Distortion on Optical Transmittance of (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 58, pp.361-363, 1975