

ITO 기판 위의 PLZT 박막의 전기 및 광학 특성에 관한 연구

A study on Electrical and Optical Characteristics of
PLZT Thin Films Deposited on ITO-glass

강중윤*, 최형욱, 백동수, 박용욱, 박창엽
연세 대학교, 전기공학과

Chong-yun Kang*, Hyung-wook Choi, Dong-soo Paik, Yong-wook Park, Chang-yub Park
Dept. of Electrical Eng. Yonsei University

ABSTRACT

In this study, PLZT thin films prepared by Sol-Gel method were deposited on ITO-glass by spin coating and crystallized at 750°C for 5 min by RTA in order to investigate their electrical and optical properties.

Although thin films experienced narrowing their hysteresis loops with increasing La content, E_c and P_r were higher for thin films than for bulk materials.

ϵ_r and optical transmittance increased with increasing La content

1. 서 론

1970년대 초 Heartling과 Land에 의해 개발된 벌크 형태 PLZT 세라믹스는 광서터, 광변조기, 컬러 필터, 광표시 소자, 영상 저장 소자 등으로 응용될 수 있는 높은 투광성과 광범위한 조성 영역에 따른 일차, 이차 전기광학 효과 및 광 메모리 효과 등 다양한 전기광학 특성을 가진다는 사실이 널리 알려져 왔으나, 구동 전압이 높고, 집적화가 곤란하며, 제작 비용이 높고, 크기의 제한이 따른다는 문제점 등이 제기 되어 최근 들어 이를 해결하기 위하여 PLZT 세라믹스를 박막화 하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[1].

박막 PLZT 세라믹스는 벌크 형태 PLZT 세라믹스에 비해, 그레인의 크기가 매우 작으며, 기판의 존재에 따른

속박 효과 등에 의해 다소 다른 물질 특성을 보이게 되므로 [2], 기존의 벌크 형태 PLZT 세라믹스의 특성을 박막 PLZT 세라믹스에 적용한다는 것은 큰 무리가 따르며 이에 박막 PLZT 세라믹스의 응용 개발에는 그 물성 조사가 선행되어야 한다.

따라서, 본 연구에서는 슬림 루프 영역 근방의 조성들을 선택하여, 화학적 조성 제어가 용이하고, 균일한 막의 제조가 가능하며, 제조 원가가 낮으며, 소결시 소성 온도가 낮은 Sol-Gel 법 [3]에 의해 PLZT 박막을 제조하여 광서터, 광 변조기 등으로 응용될 수 있는 이차 전기광학 효과를 나타내는 슬림 루프 영역의 박막 PLZT 세라믹스의 특성 분석을 하였다.

2. 실험

PLZT stock solution은 M. Sayer 등이 제시한 방법 [4]에 수정된 Sol-Gel법으로 Pb 아세테이트와 La 아세테이트를 초산에 용해시켰으며, Zr과 Ti 알콕사이드 용액은 초산, 프로판올을 첨가한 후 교반시켰다. 이와 같이 준비된 두 혼합 용액을 다시 혼합시킨 후, 수화를 위해 2 mol의 물을 첨가하고, 박막의 균일 방지와 평활성 향상을 위하여 에틸렌 글리콜을 소량 첨가하였으며, 수화 속도를 제어하기 위해 0.2 mol의 초산을 첨가하였고, 끝으로 적당량의 프로판올을 첨가하여 용액의 농도를 0.5 molar로 하였다.

투명한 PLZT 박막의 제조를 위해 ITO 전극이 100 nm 입혀진 유리 기판 위에 PLZT stock solution을 스�핀 코터로 5000 rpm 속도로 30초간 회전시켜 PLZT 박막을 형성시킨 후 400°C에서 건조시켰다. 한편 스�핀 코팅과 건조를 반복

하여 원하는 두께의 박막을 제작하여 급속 열처리법으로 소결시켜 PLZT 박막을 제작하였으며, XRD 분석을 통한 결정 구조의 변화와 유전율, 유전손 및 히스테리시스 곡선 등의 전기적 특성 및 광 투과율 등의 광학적 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 분석

PLZT 박막의 결정성과 결정구조를 알아보기 위하여 XRD 분석을 하였다. 그림 1은 9/65/35 PLZT 박막을 소성 시간을 5 분으로 하고, 소성 온도의 변화에 따른 XRD 분석이다. 650°C로 소성한 박막은 파이로클로 상이 대부분이며, 소성 온도가 700°C 일때는 파이로클로 상이 페로브스카이트 상으로 전이되기 시작하여 파이로클로 상과 페로브스카이트 상이 혼재된 상태이고, 750°C에서 소성하였을 때 파이로클로 상이 페로브스카이트 상으로 모두 전이되어 완전한 결정화를 이루게 되었다.

그림 2는 소성 온도를 750°C로 하여 소성 시간에 따른 XRD 분석 결과이다. 1 분간 소성한 박막의 경우 파이로클로 상이 대부분이었고, 3 분간 소성한 경우 파이로클로 상과 페로브스카이트 상이 혼재되어 있었으며, 5 분간 소성한 박막의 경우 전부 페로브스카이트로 전이되었다. 따라서, 본 연구에서 Sol-Gel 법에 의해 제작한 PLZT 박막은 급속 열처리 법으로 750°C에서 5 분간 소성하였을 때 완전한 결정화가 이루어졌다.

그림 3은 Zr/Ti비를 65/35로 고정시키고 La의 첨가량이 증가함에 따른 XRD 분석이며, 그림 4는 그림 3에서 (200)면과 (211)면의 피크가 나타나는 회절 각을 이용하여 계산한 격자 상수(d) 및 능면체 각(α)의 변화를 나타낸 것이다. La의 첨가량이 증가함에 따라 격자 상수는 감소하고, 능면체 각은 증가하였으나, 그 경향은 점차 둔화되었고, 이에 따라 결정 구조는 능면체정에서 유사 입방정으로 전이되었다.

3.2 전기적 특성

3.2.1 히스테리시스 곡선

Zr/Ti 비를 65/35로 고정시키고 La의 첨가량을 6 ~ 11 atom% 로 변화를 주어 관찰한 히스테리시스 곡선에 의한 항전계와 잔류분극의 변화를 그림 5에 나타내었다. 히스테리시스 곡선은 La의 첨가량이 증가할수록 잔류 분극과 항전계가 감소하여 슬립화 경향을 보이나, 그 감소 경향은 점차 둔화됨을 알 수 있다. 벌크 형태 9/65/35의 경우 슬립형의 히스테리시스 곡선을 보이나, 본 연구에서 제작한 박막 9/65/35는 잔류 분극과 항전계가 벌크에 비해 다소 높게 존재하여 강유전 메모리 히스테리시스 곡선과 유

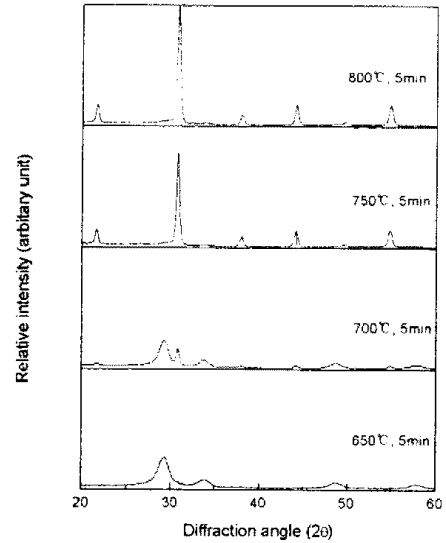


그림 1 PLZT (9/65/35) 박막의 소성 온도에 따른 XRD

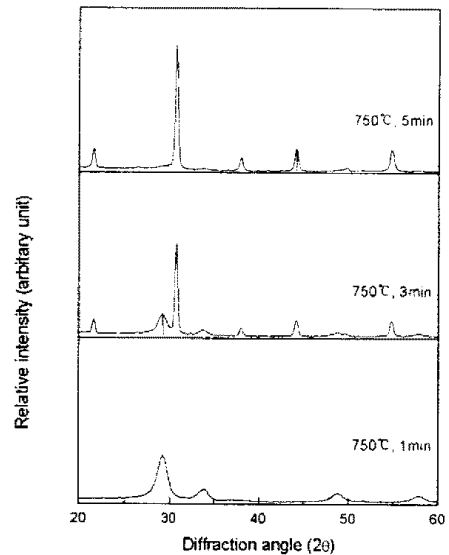


그림 2 PLZT (9/65/35) 박막의 소성 시간에 따른 XRD

사한 형태를 나타내었다. La가 10 atom%, 11 atom% 첨가된 경우에도 비슷한 현상을 나타내었다. 이는 박막과 기판 사이에서 발생하는 속박 효과(clamping effect)에 의해 벌크 형태에 비해 항전계가 증가하였다고 사료되며, 잔류 분극이 벌크 형태보다 높게 나타나는 것은, Gu 등의 연구 [5]에서 내부스트레스를 야기시킨 9/65/35 슬립형 PLZT 세라믹스의 경우 분극 발생에 의해 강유전체와 비슷한 반응을 일어난다는 결과에 미루어 보아, 기판 위에 박막을 형성시킬 때 발생하는 스트레스에 의해 잔류 분극의 증가가 일어난 것으로 분석된다.

3.2.2 유전 특성

선택된 각 조성의 비유전율과 유전 손실을 그림 6에 나타내었다. La의 첨가량이 증가할수록 비유전율은 증가하

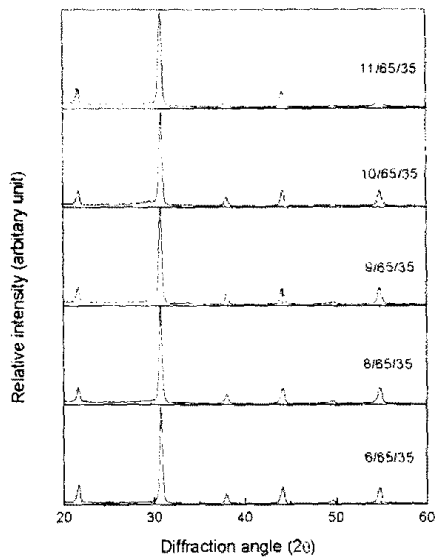


그림 3 La 첨가량에 따른 XRD 모양

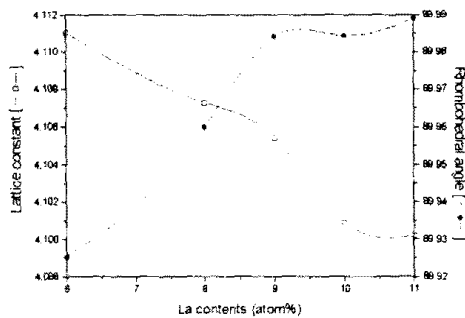


그림 4 La 양에 따른 격자 상수와 능면체 각의 변화

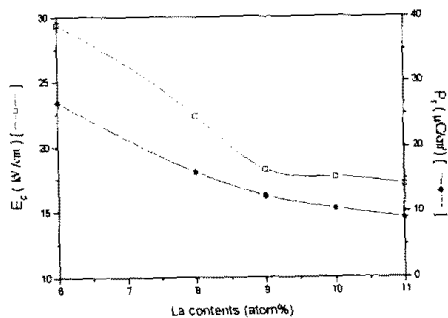


그림 5 조성에 따른 잔류 분극과 항전계의 변화

었고, 유전 손실은 조성과 상관 없이 비슷한 값을 나타내었다.

그림 7은 유전 상수의 온도 의존성을 나타낸 것으로서, La의 첨가량이 증가함에 따라 큐리 온도가 감소하는 경향을 보이다가 9 ~ 11 atom% 첨가되었을 때는 큐리 온도의 변화가 거의 없었다. La의 첨가량이 증가함에 따라 PLZT 세라믹스의 구조가 능면체상에서 유사 입방정으로 변해감에 따라 큐리온도의 감소가 일어난다. 이는 능면체상에서 입방정으로 전이되기 위해 필요한 에너지보다 유사 입방

성에서 입방정으로 전이되기 위해 필요한 에너지가 낮기 때문이고, La가 9~11 atom% 첨가된 조성에서 큐리 온도가 비슷한 것으로 나타났다.

그러므로, 본 연구에서 XRD에 의해 제작된 PLZT 박막의 경우 벌크 형태와 달리 상온에서 9/65/35 조성보다 11/65/35 조성에서 상대 유전율이 더 큰 것으로 나타났다. 유사 입방정에서 입방정으로 전이 되기 위한 열 에너지가 비슷한 것으로 미루어 보아 La의 첨가량이 9~11 atom%인 조성 즉, 9/65/35, 10/65/35 와 11/65/35 조성의 PLZT 박막은 모두 SFE 영역인 것으로 볼 수 있겠다.

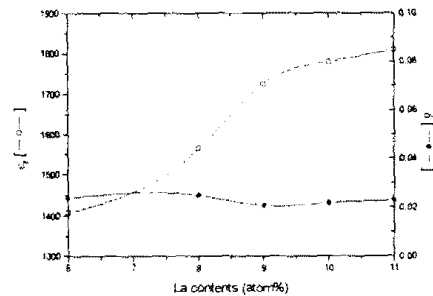


그림 6 조성에 따른 비유전율과 유전손의 변화

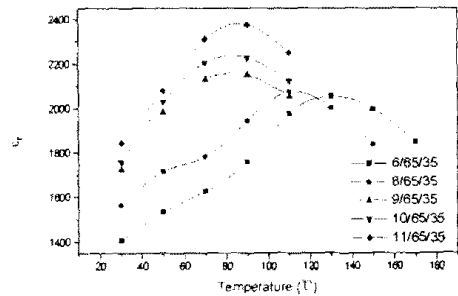


그림 7 조성에 따른 비유전율의 온도 의존성

3.3 광학적 특성

그림 8은 9/65/35 PLZT 박막의 소성 온도를 750°C로 고정하고 소성 시간에 변화를 주어 광 투과율을 관찰한 것으로 소성 시간이 증가함에 따라 광 투과율이 저하됨을 보이는데, 이는 박막이 비정질에서 페로브스카이트에 전이됨에 따라 광산란을 증진시켜 광 투과율을 전체적으로 저하시키게 되었기 때문이고, 소성 시간이 낮은 경우 파장에 따른 광 투과 스펙트럼이 진동하는 것을 볼 수 있는데 이는 다양한 결정 구조를 갖는 파이로클로 상의 존재에 의한 간섭 현상 때문인 것으로 여겨지며, 이 진동은 소성 시간이 증가하면서 파이로클로 상이 페로브스카이트 상으로 전이됨에 따라 감소하였다.

그림 9는 La의 첨가량에 따른 광 투과율의 변화로서, La의 첨가량이 증가함에 따라 결정 구조가 능면체상에서 유사 입방정으로 변해가면서 광학적 등방성이 증가하여 거의 전 파장에 걸쳐 광 투과율이 증가함을 보이게 되었

고, 슬립 영역에 해당하는 조성의 경우 광 투과율이 70% 이상으로 나타났으며, 벌크 형태의 경우 광 흡수단이 370 nm에서 형성되었던 것에 비해, 본 연구에서 제작된 PLZT 박막의 경우 350 nm 이하에서 형성되어 더 넓은 영역의 투과 파장 범위를 갖게 되었다.

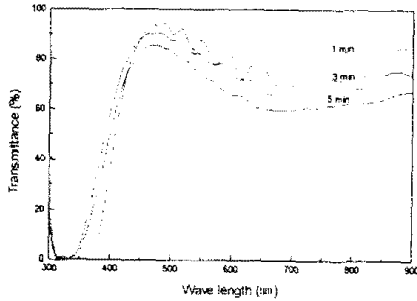


그림 8 소성 시간에 따른 광 투과율

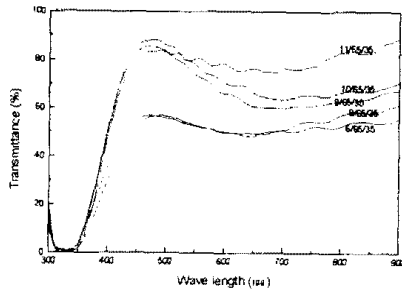


그림 9 La 양에 따른 광 투과율

4. 결 론

본 연구에서 제작한 PLZT 박막의 특성은 다음과 같다.

1. Sol-Gel 법으로 제조된 PLZT 박막은 급속 열처리 방법으로 750°C, 5 분에서 결정화 되었다. La의 첨가량이 증가함에 따라 결정 구조는 등면체상에서 유사 입방정으로 전이되어 갔다.
2. La의 첨가량이 증가함에 따라 항전계와 잔류 분극은 감소하는 경향을 보이며 히스테리시스 곡선이 슬립형으로 변해가나 점차 그 감소 경향은 둔화되었고, 기판에

의한 속박 효과와 박막 형성시 발생하는 스트레스에 의해 벌크 형태에 비해 항전계와 잔류 분극이 증가하였다.

3. La의 첨가량이 증가함에 따라 비유전율은 증가하고 유전손은 큰 변화 없이 비슷한 값을 나타내었으며, 큐리 온도는 광메모리 영역에서는 감소하는 경향을 보였으나, 슬립 영역에는 비슷한 값을 나타내었다.
4. 소성 시간이 증가함에 따라 광 투과율은 다소 감소였고, La의 첨가량이 증가함에 따라 결정 구조가 등면체상에서 유사 입방정으로 변해가면서 광학적 등방성이 증가하여 광 투과율은 증가하였고, 슬립 영역에서 광 투과율은 평균 70%에 이르렀다.

5. 참고 문헌

- [1] G. H. Haertling, 'PLZT Thin Films Prepared from Acetate Precursors,' *Ferroelectrics*, Vol.116, pp.51-63, 1991
- [2] C. D. E. Lakeman and D. A. Payne, 'Processing Effects in the Sol-Gel Preparation of PZT Drived Gels, Powders and Ferroelectric Thin Layers.' *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75 (11), pp. 3091-3096, 1992
- [3] N. J. Phillips and S. J. Milne, 'Sol-Gel Derived Lead Titanate Films.' *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.147, pp.285-290, 1992
- [4] G. Yi and M. Sayer, 'Sol-Gel Processing of Complex Oxide Films.' *Ceram. Bull.*, Vol.70, p1175, 1991
- [5] W. Y. Gu, et al., 'Effects of Thermal Treatment on the Electrical Properties in Relaxor PLZT Ceramics,' *Ferroelectrics*, Vol. 89, pp. 221-230, 1989