

X/65/35 PLZT 강유전 박막의 전기 및 광학 특성에 관한 연구

허운행*, 최형욱, 백동수, 김준한, 박창업
연세대학교 전기공학과

A Study on the Electrical and the Optical Characteristics of
X/65/35 PLZT Ferroelectric Thin Films

Woon-Haing Hur, Hyung-Wook Choi, Dong-Soo Paik, Jun-Han Kim, Chang-Yub Park
Dept. of Electrical Eng., Yonsei University

ABSTRACT

X/65/35 PLZT ferroelectric thin films were fabricated by sol-gel processing. Thin films were crystallized after rapid thermal processing at 750°C for 5 min. The microstructure, the relative dielectric constant, the curie point, the hysteresis curve and the optical transmittance of thin films were investigated.

1. 서론

PLZT(lead lanthanum zirconate titanate)는 강유전성, 초전성, 압전성을 갖고 있으며, 특히 높은 광투과도와 조성에 따라 변하는 1차, 2차 및 광메모리 특성을 갖고 있어 이를 이용하여 광서터, 광 modulator, 디스플레이 소자 및 image storage 소자등으로 응용할 수 있다.

PLZT 전기광학 세라믹은 1970년대에 개발되었으나 일반적으로 벌크세라믹의 형태로 제작되었기 때문에 높은 동작전압이 요구되어 실용상의 문제점이 제기되었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 1980년부터 PLZT 박막에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔으며 sol-gel[1], MOD, CVD, laser ablation등의 여러가지 방법이 개발되었다. 특히 sol-gel법에 의한 PLZT 박막의 제조는 고가의 장비가 필요하지 않으며, 조성의 제어가 용이하고, 균일한 박막을 얻을 수 있어 널리 이용되고 있다.

본 연구에서는 sol-gel법으로 PLZT 박막을 제조하여 급속 열처리법(RTA)으로 소성한 후, 소성온도에 따라 변하는 구조적 특성을 조사하여 결정화 조건을 설정하였다. 이 조건으로 제조된 X/65/35 PLZT 박막의 La의 양에 따라 변하는 유전적, 전기적, 광학적 특성을 관찰하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 Guanghua Yi[2]등이 제안한 sol-gel법을 수정하여 박막을 제조하였다. 박막의 제조과정은 그림 1에 나타내었다. 소성과정 중에 Pb휘발에 의한 이상의 형성을 억제하기 위하여 10wt%의 Pb를 과잉 첨가하였으며 에틸렌글리콜을 첨가하여 표면의 균열을 방지하고 평활성을 증대시켰다. 제조된 PLZT 용액을 투명 ITO(Indium Tin Oxide)가 코팅되어 있는 glass기판위에 스핀 코팅 방법에 의해 5000 rpm, 30 초 간 회전시켜 박막을 형성한 후 DT/TG 분석에서 결정된 400°C온도에서 박막을 건조하여 용액내에 남아있는 유기물을 증발시키고, 박막의 두께를 조절하기 위해 코팅 및 건조를 10회 반복하였다.

2.2 측정

PLZT박막의 결정화 조건을 조사하기 위해 소성온도에 따른 XRD를 분석하고, La의 양에 따른 결정구조의 변화를 살펴보기위해 층면체각과 격자상수를 계산하였다. 광학현미경 및 SEM을 이용하여 박막의 표면과 파단면을 관찰하여 rosette[3]의 구조적 특성 및 박막의 두께를 측정하였다. 유전적, 전기적 특성을 측정하기 위해 박막의 상부에 250um의 직경을 가진 은전극을 증착하여 La의 양에 따른 유전상수, 유전손실, 유전상수의 온도의존성 및 이력곡선을 측정하였다. 또한 UV - spectro photometer로 300 - 900 nm 의 파장범위에서 박막의 광 투과율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

박막의 결정화 조건을 조사하기 위하여 10회 코팅한 7/65/35 박막을 소성온도를 변화시켜 가며 XRD 분석한 것

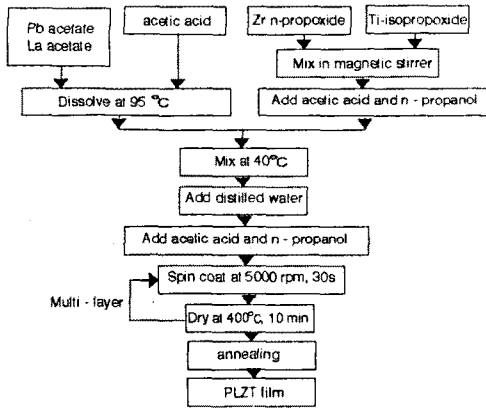


그림 1 Sol-gel법에 의한 박막의 제조과정

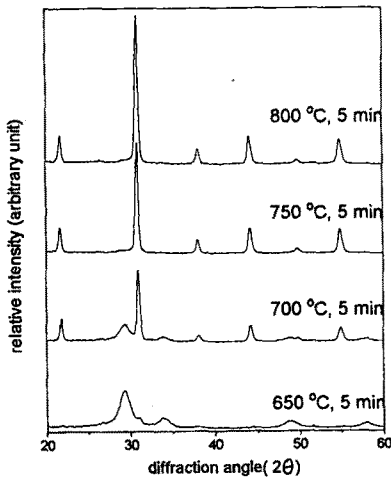


그림 2 소성온도에 따른 XRD 결정화 모양

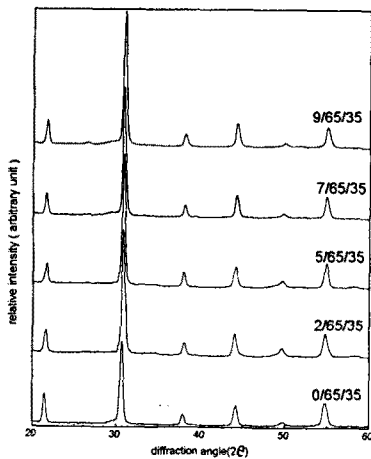


그림 3 X/65/35 PLZT 박막의 XRD 모양

이 그림 2에 나타났었다. 400°C에서 건조된 비정질 상태의 박막은 650°C에서 열처리하여도 결정화를 이루지 못하고 파이로

클로상만 나타나며, 700°C에서 파이로클로상이 페로브스카이트상으로 전이하여 결정화가 시작되고 750°C에서는 파이로클로상이 급격히 감소하여 페로브스카이트상으로 완전히 전이됨을 알 수 있다. 그림 3은 La의 양에 따른 XRD로서 750°C, 5분에서 소성한 모든 시편에서 페로브스카이트 구조가 형성됨을 알 수 있었고, La의 양이 증가함에 따라 능면체 구조에서 유사 입방정구조로 결정구조가 변화함이 관찰되었다. 계산된 각 조성의 격자상수와 능면체각을 그림 4에 나타내었다. 제조된 박막의 파단면 및 표면의 미세구조를 알아보기 위하여 750°C, 5분에서 소성한 박막의 광학현미경 및 SEM 사진을 관찰한 결과 전 조성의 시편에서 등근모양의 과대입자(rosette 구조)가 성장을 하고 있으며 그 분포 및 크기는 La의 양에 따라 큰 변화를 보이지 않았다. Rosette 구조는 Zr에 기인한 입자의 과대성장으로 보이며 이는 Myers등[4]의 보고와 일치하는 결과이다. 표면사진으로 rosette의 크기를 측정한 결과 조성에 따라 5 - 8 μm정도이었고 파단면 사진으로 측정된 박막의 두께는 1.7μm이었다.

박막의 각 조성의 이력곡선을 측정하여 La의 양에 따른 잔류분극과 항전계를 그림 5에 나타내었다. La의 양을 증가시키기에 따라 잔류분극과 항전계가 모두 감소하여 이력곡선이 slim화되는 경향을 보였다. 이것은 La가 증가함에 따라 능면체각이 90도에 가까워지며 결정구조가 유사 입방정으로 서서히 변화되기 때문이다.

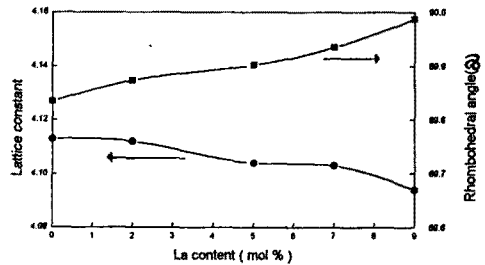


그림 4 La의 양에 따른 격자상수와 능면체각

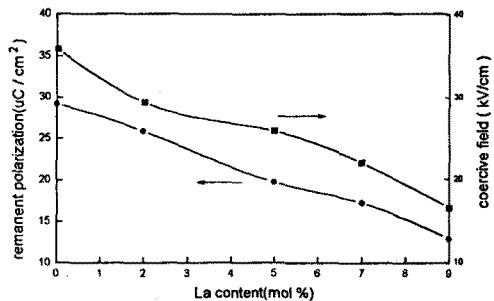


그림 5 La의 양에 따른 잔류분극과 항전계

각 조성의 유전율과 유전손실 및 유전율의 온도의존성을 그림 6과 그림 7에 나타내었다. La의 양이 증가함에 따라 상온에서의 유전율은 크게 증가하였으며 유전손실은 줄어드는 경향을 보였다. 상온에서의 유전율이 증가하는 이유는 La의 양이 증가함에 따라 큐리온도가 상온으로 이동하기 때문인 것으로 분석된다. La의 양이 증가함에 따라 큐리온도는 낮아졌으며 9/65/35 조성의 경우 최대 유전상수를 나타내는 부근에서 유전상수가 완만하게 변하는 확산형 상전이 특성이 관찰되었다.

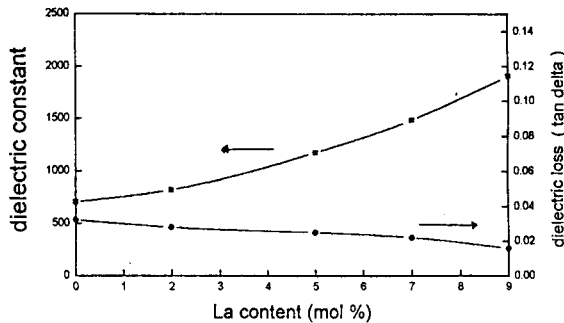


그림 6 La의 양에 따른 유전율과 유전손실

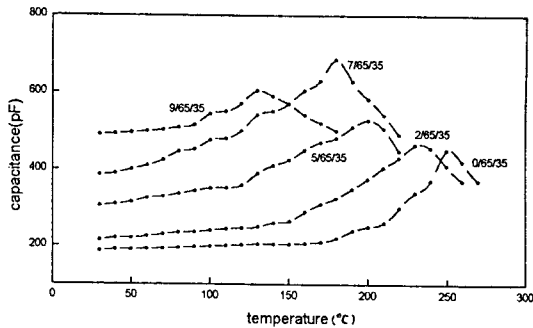


그림 7 La의 양에 따른 유전율의 온도의존성

각 조성의 광 투과율을 그림 8에 나타내었다. La의 양이 증가함에 따라 결정구조가 능면체정에서 유사 입방정으로 서서히 변화함에 따라 500 - 900 nm에서 광투과율이 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다. 광투과도의 진폭은 박막의 두께에 의존하는 것으로 보이며 750°C, 5min 에서 소성한 박막의 경우 325nm에서 흡수단을 갖고 있었다.

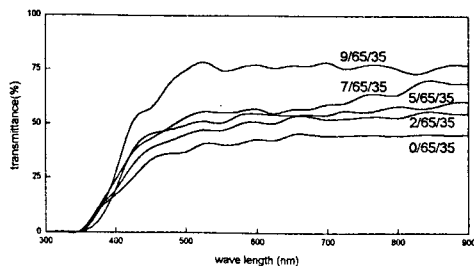


그림 8 La의 양에 따른 광투과율

4. 결론

본 연구에서는 sol-gel법에 의해 PLZT 강유전 박막을 제조하여 소성온도에 따른 결정화 조건 및 La의 양에 따른 구조적, 유전적, 전기적, 광학적 특성을 조사하였고 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sol-gel법에 의해 제조된 PLZT용액을 코팅하여 박막을 형성한 후, 급속열처리법으로 열처리한 결과 750°C, 5분에서 완전 결정화가 이루어짐을 알 수 있었다.
2. XRD분석 결과 La의 양이 증가함에 따라 능면체각이 90도에 가까워지며 유사 입방정에 가까워지는 것을 볼 수 있었으며, SEM 및 광학현미경 측정 결과 등근모양의 거대한 과대 입자성장(rosette 구조)이 관찰되었다.
3. 각 조성의 상온에서의 유전율 및 유전손실을 측정된 결과 La의 양이 증가함에 따라 유전율은 증가하고 유전손실은 감소하였으며, 유전율의 온도의존성을 측정된 결과 La의 양이 증가함에 따라 큐리온도가 상온에 가까워지며 큐리온도 근처에서 유전율의 변화가 완만하게 변하는 현상이 관찰되었다.
4. 각 조성의 이력곡선 측정 결과 0/65/35에서 square 형태의 이력곡선이 관찰되었고 La의 양이 증가함에 따라 잔류분극 및 항전계가 감소하여 이력곡선이 slim화되는 경향을 보였다.
5. 각 조성의 광투과율을 측정된 결과, La의 양이 증가함에 따라 광투과율이 향상되었으며, 이는 결정구조가 능면체정에서 유사 입방정으로 서서히 변화되면서 결정격자의 이방성이 감소하였기 때문인 것으로 분석되었다.

참고 문헌

- [1] Guanhua, Yi and Michael Sayer, Ceramic Bulletin, Vol.70, No.7, pp 1173-1179, 1991
- [2] Guanhua Yi, Zheng Wu and Michael Sayer, J.Appl.Phys. 64 (5), 1 September 1988
- [3] K.D.Preston and G.H.Haertling, Integrated Ferroelectrics, 1992, Vol.1, PP 89-98
- [4] Leo N. Chapin and Sharon A. Myers, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol.200, pp 153-158