

## Sol-Gel법으로 제작된 PLZT 박막의 Raman 연구

### Raman spectroscopy of PLZT thin films prepared by Sol-Gel processing

방선웅\*, 장낙원\*, 박정흠\*, 마석범\*, 최형욱\*\*, 박창엽\*

\* 연세대학교 전기공학과

\*\* 경원대학교 전기전자공학부

Seon-woong Bang\*, NaK-Won Jang\*, Jeong-Hum Park\*,

Suk-Bum Mah\*, Hyung-Wook Choi\*\*, Chang-Yub Park\*

\*Dept of Electrical Eng. Yonsei Univ.

\*\*Dept of Electrical and Electronic Eng. Kyung Won Univ.

#### ABSTRACT

In this study, PLZT stock solutions were prepared by sol-gel processing to fabricate PLZT thin films. The stock solutions were spin-coated on ITO-glass and the film were annealed by rapid thermal annealing(RTA). The variation of the crystallographic structure of the thin films and the phase transition with respect to it were observed using Raman spectra.

Raman result showed that the band of spectra are broad as the amount of Zr substitution increased and specially, abrupt change occurs in the raman spectra upon crossing the tetragonal-rhombohedral phase boundry at 2/55/45 PLZT thin film. So, the fact that the crystallographic structure was transitted from tetragonal to rhombohedral structure was certified.

#### 1. 서론

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 1980년대 부터 PLZT를 박막화 하려는 연구[2]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 법[3]에 의한 박막의 제조는 화학적 조성 제어가 용이하고, 균일한 막의 제조가 가능하며, 대규모 면적의 제작이 가능하고 고가의 장비가 필요치 않는 장점이 있다.[4]

그러나, PLZT 벌크 세라믹스와 박막은 제조상의 차이와 박막의 작은 그레인 크기, 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.

따라서, 본 연구에서는 La의 치환량은 2몰로 고정 하고 Zr/Ti 조성비에 따라 선택한 후, Sol-gel 법에 의해 stock solution 을 제작하여 ITO 투명 전극이 입혀진 유리 기판 위에 5000rpm, 30초간 코팅하고, 급속 열처리 방법(rapid thermal annealing, RTA)[5]으로 소성 시켜 PLZT 박막을 제작하였다. 박막의 구조적 특성을 분석하는데 있어서 XRD 분석보다는 분광학 분야의 분석법이 용이한 라만 스펙트럼 분석[6]을 통해 조성 변화에 따른 상전이를 확인하고 상변화에 따른 라만분석 결과의 차이점을 통해 좀 더 효과적인 구조적 특성 분석 방법을 제시하고자 한다.

## 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 증류수를 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 스펀 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 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 $\mu$ m인 조건에서 측정을 수행하였다.

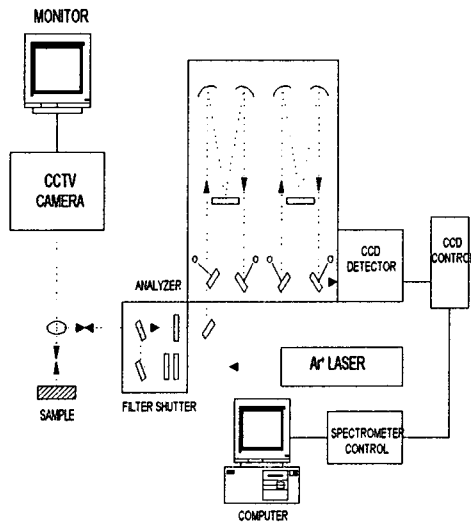


그림 1 마이크로 라만 분광기기  
Fig. 1 Micro-Raman Monochromator System

## 3. 결과 및 고찰

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

그림 2는 La의 치환량은 2몰로 고정하고 Zr/Ti 조성비를 변화시킨 PLZT 박막의 조성별 라만 실험 결과이다.

2/20/80 PLZT 박막의 라만 스펙트라를 보면 194 $\text{cm}^{-1}$ 에 위치한 E(2TO) 모드의 피크, 280  $\text{cm}^{-1}$ 에 위치한 SILENT 모드의 피크, 514  $\text{cm}^{-1}$ 에 위치한 E(3TO) 모드의 피크와 610  $\text{cm}^{-1}$ 에 위치한  $A_1(3TO)$  모드의 피크등 크게 구분되는 피크를 관찰할 수 있다. 이는 G. Burns[7]가 측정한 정방정 구조에 속하는  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.81}\text{Zr}_{0.19})\text{O}_3$ 의 라만 스펙트라와 거의 정확한 일치점을 보이고 있어 2/20/80 PLZT박막은 정방정 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

2/20/80 조성에서 뚜렷히 구분되어 관찰되었던 E(2TO) 모드와 SILENT 모드, E(3TO) 모드와  $A_1(3TO)$  모드의 라만 스펙트라 피크가 Zr 몰비가 증가함에 E(2TO) 모드와 silent 모드의 피크가 서로 가까워져 2/55/45 조성에서 거의 하나로 합치는 특성을 보이고 최종적으로 2/80/20 조성에서는 하나의 넓은 피크로 나타났으며, E(3TO) 모드의 주 파수는 점차 증가해  $A_1(3TO)$ 모드를 흡수해 2/55/45 조성에서는 하나로 합쳐지면서 2/80/20 조성에서는 완전히 하나의 넓은 피크로 나타났다.

또한  $A_1(2TO)$  모드는 Zr 몰비가 증가함에 따라 상전이 조성에서 사라지며, Zr 몰비가 증가할수록 E(1TO),  $A_1(2TO)$ ,  $A_1(3TO)$  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. 그리고 Zr 몰비가 55%이상에서는  $A_1(2TO)$  모드와  $A_1(3TO)$  모드는 나타나지 않았으며 상전이시 축퇴된 것으로 볼 수 있다.

이처럼 PLZT 박막의 결정구조가 Zr의 몰비가 증가함에 따라 정방정에서 능면체정으로 상전이가 일어나는 것을 확인할 수 있고, 2/55/45 조성이 상경계인 것으로 생각된다.

그림 3에는 Zr/Ti 비에 따른  $100\text{cm}^{-1}$  부근의 E(1TO) 모드의 라만 스펙트럼을 나타내었다. 결정에서 이온의 변위로 인해 상전이가 이루어지는 것을 displacive phase transition이라 하는데 displacive phase transition이 일어날 때 가장 낮은 에너지의 진동 모드의 softening이 일어나고 이 모드를 soft mode[8]라 한다. 상전이 점에서는 이 soft mode의 진동수가 감소하는 특성을 나타낸다. 이와 같은 현상은 진동수가 감소함에 따라 복원력이 감소하고 진동 속도가 느려져 최종적으로 복원력이 너무 약해져서 원래의 구조가 다른 구조로 뒤틀린 상태가 되어 상전이가 이루어짐으로써 발생하는 것이다.

그림 3에 나타낸 피크의 진동수가 Zr 몰비가 증가하면서 서서히 감소하여 2/55/45 조성에서 사라지는 것을 볼 수 있는데, 이것은 Zr 몰비가 증가해 morphotropic 상전이 점에 도달하면 바로 이 진동 모드의 진동수가 0으로 감소하는 것으로 사료된다. 이는 PZT에서 Zr/Ti 비에 따른 정방정-능면체정으로의 상전이가 가장 낮은 주파수의 진동 모드의 softening과 직접적 관련이 있음을 보인 바 있는 Pinczuk[9]의 보고와 일치한다.

이처럼 라만 스펙트럼으로부터 PLZT 박막의 Zr/Ti 조성비가 증가함에 따라 정방정에서 능면체정으로의 상전이를 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 Zr/Ti 조성비를 변화시켜 PLZT stock solution을 제조하고, ITO-유리 기판 위에 스펀 코팅을 한 후, 급속 열처리 법으로 결정화하였다. 제작한 박막을 라만 분석하여 상전이와 관련된 결정 구조의 특성을 알아보았다.

각 조성의 라만 스펙트럼으로부터 Zr 몰비가 증가함에 따라 E(2TO) 모드의 피크와 SILENT 모드의 피크, 그리고 E(3TO) 모드의 피크와  $A_1(3TO)$  모드의 피크가 하나로 합쳐지는 상전이 특성을 보인다. PLZT 박막의 displacive phase transition 특성에 착안해 라만 스펙트럼의 가장 낮은 주파수에 나타나는 피크 분석을 통해 Zr 몰비가 증가할수록 진동수가 감소해 나가는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 실험의 결과로서 구조적 특성을 조사하는데 있어 라만 스펙트럼 분석법이 유용한 수단 이 될 수 있음을 확인하였다.

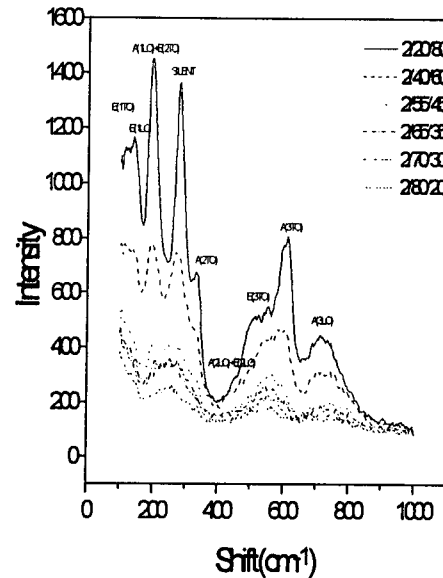


그림 2 Zr/Ti 조성비에 따른 PLZT 박막의 라만 스펙트럼

Fig. 2 Raman spectra with Zr/Ti ratios for PLZT thin film

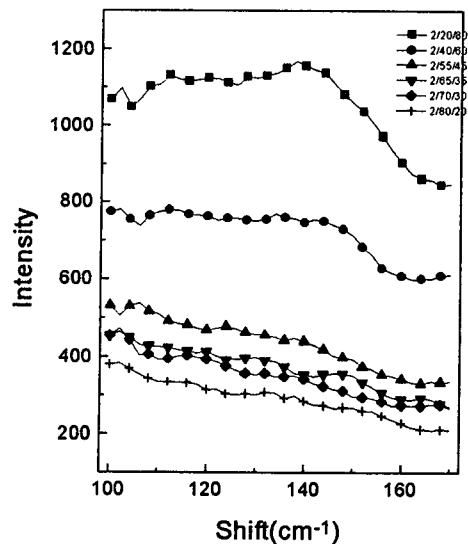


그림 3 Zr/Ti 조성비에 따른 PLZT 박막의 E(1TO) 모드 라만 스펙트럼

Fig. 3 E(1TO) mode Raman Spectra of PLZT thin film with Zr/Ti ratios

## 참고 문헌

- [1] G. H. Haertling and C.E Land, J.Am.Ceram.Soc., 54(1),1971
- [2] R. W. Vest and J. Xu, Ferroelectrics, Vol.93, pp.21-29, 1989
- [3] M. Klee, R. Eusemann, R. Waser, and W. Brand, J.Appl.Phys., Vol.72(4), pp. 1566 - 1576, 1992
- [4] N. J. Phillips and S. J. Milne, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.147, pp. 285 - 290, 1992
- [5] Anthony Anderson, Marcel Dekker, Inc., Vol 2, pp95-182, 1971
- [6] H. Hu, L. Shi, V. Kumar, and S. B. Krupanidhi, Ceramic Transactions, Vol.25, pp.113-120, 1992
- [7] G. Burns, B. A. Scott, Physical Review Letters, Vol.25, pp.1191-1194, 1970
- [8] D. Bauerte, Y. Yacoby, W. Richter, Solid State Communications, Vol.14, pp. 1137 - 1139, 1974
- [9] A. Pinczuk, Solid State Communications, Vol.12, pp.1035, 1973