

論文97-34D-5-4

# 투과곡선을 이용한 La 농도에 따른 PLT 박막의 광학적 특성에 관한 연구

## (A Study on the Optical Properties of PLT Thin Films with varying the La Concentration by using the Transmission Spectrum)

姜聲俊\*, 尹碩敏\*, 尹英燮\*

(Seong Jun Kang, Seuk Min Yun, and Yung Sup Yoon)

### 요 약

La 농도를 15 mol% 에서 33 mol% 까지 변화시키며  $(\text{Pb}_{1-x/100}\text{La}_{x/100})\text{Ti}_{1-0.25x/100}\text{O}_3$  (PLT(x)) 박막을 sol gel 법으로 제작한 후, 투과곡선을 비교적 간단하게 분석할 수 있는 포락선 방법을 이용하여 굴절률, 소광 계수 등의 광학적 상수들과 두께 및 에너지갭을 조사하였다. 또한, 포락선 방법으로 구한 값들의 신뢰성을 검증하기 위해 PC (Personal Computer) 상에서 투과곡선 모사를 실시하였다. PLT 박막의 굴절률 ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) 은 La 농도가 15 mol% 에서 33 mol% 로 증가함에 따라 2.39에서 2.44 로 증가하는 추세를 보였으나, 소광계수는 La 농도에 관계없이 330 nm 이하의 파장에서 0.2 부터 0.5 사이의 값을 가지며, 파장이 증가하여 700 nm 이상이 되면 0.001 부터 0.008 사이의 값으로 거의 일정한 값을 유지하였다. PLT 박막의 에너지갭은 direct band-to-band transition 을 가정하여 계산하였으며, La 농도가 15 mol% 에서 33 mol% 로 증가함에 따라 3.28 eV 에서 3.17 eV 로 감소하였다. PLT(x) 박막의 두께도 포락선 방법으로 매우 정확하게 얻을 수 있었다.

### Abstract

We have measured the optical properties, thickness, and energy band gap of the  $\text{Pb}_{1-x/100}\text{La}_{x/100}\text{Ti}_{1-0.25x/100}\text{O}_3$  (PLT(x)) thin film prepared by the sol-gel method with varying the La concentration, x, from 15 to 33 mol%. We have obtained the values from the transmission spectrum and employed the envelope method in analyzing the spectrum. We have also performed the simulation of the transmission spectrum on the PC (Personal Computer) to verify the accuracy of the values obtained by the envelope method. As the La concentration, x of the PLT (x) thin film increases from 15 to 33 mol%, the refractive index (at  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) increases from 2.39 to 2.44. The extinction coefficient does not depend on the La concentration but mainly on the wavelength, and has the values between 0.2 and 0.5 at the wavelength shorter than 330 nm and between 0.001 and 0.008 at the wavelength longer than 700 nm. The energy band gap of the PLT (x) thin film has been obtained on the assumption of the direct band-to band transition. It decreases from 3.28 to 3.17 eV as the La concentration increases from 15 to 33 mol%. The thickness of the PLT (x) thin film has been also obtained in high accuracy by the envelope method.

\* 正會員, 仁荷大學校 電子材料工學科  
(Dept. of Electronic Materials & Device En-  
gineering, Inha Univ.)

재분야) (Ministry of Education Research Fund  
for Advanced Materials in 1995)에 의하여 연구  
되었습니다.

※ 이 논문은 1995년도 교육부 학술연구조성비 (신소 接受日字:1996年8月23日, 수정완료일:1997年5月10日)

## I. 서론

강유전체 박막은 우수한 전기적 및 광학적 특성을 가지고 있어 여러 종류의 전자 또는 광전자 소자에 응용될 수 있다. 특히 이들 강유전체 박막 중에서  $(\text{Pb}_{1-x}/_{100}\text{La}_x/_{100})\text{Ti}_{1-0.25x}/_{100}\text{O}_3$  (PLT(x)) 박막은 La 농도에 따라 강유전상에서 상유전상으로 변하므로 이에 따라 다양한 전기적 및 광학적 특성이 나타난다.<sup>[1]</sup> 현재까지 PLT(x) 박막은 주로 적외선 및 초음파 sensor array, 표면탄성파소자, 비휘발성 메모리, 차세대 ULSI DRAM 의 capacitor dielectric 용 박막등 대부분 전기적 특성들의 연구와 응용이 강조되어온 반면 광학적 특성들은 상대적으로 덜 주목을 받아왔다. 그러나, 최근에 광산업이 급속하게 발전함에 따라 PLT(x) 박막의 높은 투명도와 큰 전기광학계수 등의 우수한 광학적 특성을 이용하여 정보저장이나 광통신 또는 광 computing 등의 핵심부품인 light shutter, coherent modulator, color filter, linear gate array, image storage device 등에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>[2]</sup>

PLT(x) 박막을 광소자에 응용하기 위해서는, 조성에 따른 박막의 광학적 특성을 정확하게 알아야 한다. PLT(x) 박막과 같은 강유전체 박막의 광학적 특성을 측정하는 방법은 크게 투과율과 반사율을 측정하여 결정하는 분광광도계법 (spectrophotometry)<sup>[3]</sup> 과 반사광의 편광상태를 분석하는 타원해석법 (ellipsometry)<sup>[4]</sup> 등으로 나눌수 있다. 타원해석법은 박막의 두께나 굴절률 중 어느 하나를 정확하게 알아야만 나머지 하나를 구할 수 있으며, 전 파장에 따른 굴절률을 구하기 어려운 단점이 있다. 반면, 분광광도계를 이용하는 투과곡선 측정법은 파장에 따른 굴절률, 소광계수 등의 광학적 특성은 물론 박막의 두께도 정확하게 구할 수 있는 유용한 측정 방법이다. 그러나, 투과곡선의 측정은 비교적 수월하지만, 투과곡선을 정확하게 해석하기 위해서는 정확한 투과곡선 분석 방법의 확립이 필요한데, 투과곡선의 분석방법은 매우 복잡한 과정이 필요하다.

본 연구에서는 투과곡선을 비교적 간단하게 분석할 수 있는 포락선 방법을 이용하여 조성에 따른 PLT(x) 박막의 광학적 상수들과 두께 및 에너지갭 등을 구하였고, 이 값들의 신뢰도를 검증하기 위해 PC (Personal Computer) 상에서 투과곡선의 모사를 실시하였다.

## II. 이론적 배경

다층 박막 구조에서, 박막의 광학적 상수들 ( $n, k$ ) 과 두께 ( $d$ ) 를 투과도와 반사도 곡선으로부터 계산하는 것은 알아야 할 광학적 상수들 (즉, 투과도와 반사도를 제외한 박막의  $n, k, d$  와 기판의  $n, k$ ) 이 너무 많기 때문에 매우 복잡하며 어렵다. 여기서  $n, k, d$  는 각각 굴절률, 소광계수, 두께이다. 그러나, 투명 기판에 증착된 단층 박막의 경우는, Manificier<sup>[5]</sup> 가 제안한 포락선 방법을 통해 투과도 곡선으로부터 굴절률과 소광계수를 구할 수 있다. 이 방법은 약한 흡수막의 경우에 적용될 수 있는데, 대부분이 약한 흡수성을 갖는 절연막의 광학적 특성을 연구하는데 매우 유용한 방법이다. 여기서 주목해야 할 점은 포락선 방법이 기판을 semiinfinite 하다고 가정하여 성립되었다는 것이다. 투명하고 semiinfinite 한 기판 위에 증착된 단층 박막의 경우, 그 박막에 대한 투과도가 식 (1) 과 같이 표현될 수 있다.

$$T' = \frac{Ax}{B - Cx - Dx^2} \quad (1)$$

여기서  $x = \exp(-ad)$

$$A = 16 n_0 n_s (n^2 + k^2)$$

$$B = [(n_0 + n)^2 + k^2] [(n + n_s)^2 + k^2]$$

$$C = 2 [(n^2 - n_0^2 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 4k^2 n_s] \cos(\gamma)$$

$$- 2 [2kn_s(n^2 - n_0^2 + k^2) + 2k(n^2 - n_s^2 + k^2)] \sin(\gamma)$$

$$D = [(n - n_0)^2 + k^2] [(n - n_s)^2 + k^2] \text{ 로 표시될 수 있고}$$

$a = 4\pi k / \lambda$ ,  $\gamma = 4\pi nd / \lambda$ ,  $n_0$  는 공기중의 굴절률,  $n_s$  는 기판의 굴절률,  $n$  은 박막의 굴절률,  $k$  는 소광계수,  $\lambda$  는 파장이다.

그림 1 은 완벽하게 투명한 기판 위에 입혀진 약한 흡수 박막의 개략도를 보인 것이다.

투명 기판 위에 증착된 단층 박막에 대한 포락선 방법을 위해서는 Manificier 가 제안한 방법에 몇 가지 가정을 하여야 한다. 포락선 방법으로 기술되는 주요 식들은 다음의 가정을 식 (1) 에 적용함으로써 유도될 수 있다. 그 가정을 살펴보면 다음과 같다. 첫째, 기판이 완벽히 투명하고 ( $k_s = 0$ ), 둘째, 박막 굴절률의 제곱이 소광계수의 제곱보다 매우 크며 ( $n^2 \gg k^2$ ), 셋째, 박막과 공기 사이의 굴절률 차의 제곱과 박막과 기판 사이의 굴절률 차의 제곱이 모두 소광계수의 제곱보다

매우 크다  $((n-1)^2 \gg k^2, (n-n_s)^2 \gg k^2)$ . 여기서 1 은 공기 중의 굴절률이다. 앞의 가정을 통해 식 (2) 를 얻을 수 있다.

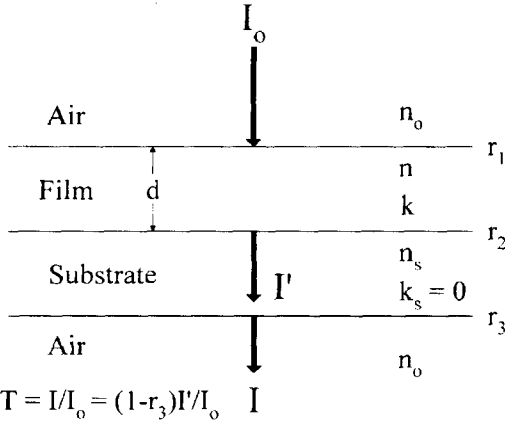


그림 1. 포락선 방법의 개략도 : 완전히 투명하여 약한 기판위의 약하게 흡수되는 박막  
Fig. 1. Schematic diagram of the envelope method : a weakly absorbing thin film on a completely transparent finite substrate.

$$T' = \frac{16 n_s n^2 x}{(1+n)^2 (n+n_s)^2 - 2x[(n^2-1)(n^2-n_s^2)] \cos(\gamma) + (n-1)^2 (n-n_s)^2 x^2} \quad (2)$$

윗식에서 분모의 cosine 함수가 1 에서 -1 사이를 oscillation 하므로 이에 따라  $T_{\max}'$  과  $T_{\min}'$  이 다음과 같이 정해진다.

$$T_{\max}' = \frac{16 n_s n^2 x}{[(1+n)(n+n_s) - (n-1)(n-n_s)x]^2} \quad (3)$$

:  $\cos(\gamma) = 1$  일 때

$$T_{\min}' = \frac{16 n_s n^2 x}{[(1+n)(n+n_s) + (n-1)(n-n_s)x]^2} \quad (4)$$

:  $\cos(\gamma) = -1$  일 때

앞의 두 식 (3) 과 (4) 는 다음과 같이  $n$  과  $x$  에 대해 정리 될 수 있다.

$$x = \frac{(n+1)(n+n_s)[\sqrt{T_{\max}'/T_{\min}'} - 1]}{(n-1)(n-n_s)[\sqrt{T_{\max}'/T_{\min}'} + 1]} \quad (5)$$

여기서 위에 언급한  $x = \exp(-ad)$ ,  $a = 4\pi k/\lambda$  를 이용해 소광계수  $k$  를 구할 수 있다. 굴절률  $n$  은 정리하면 다음과 같다.

$$n = \sqrt{N' + \sqrt{N'^2 - n_s^2}} \quad (6)$$

$$N' = \frac{1}{2}(1+n_s^2) + 2n_s \frac{T_{\max}' - T_{\min}'}{T_{\max}' T_{\min}'} \quad (7)$$

위에서 구한 파장에 따른 굴절률을 이용해 박막의 두께를 구할 수 있다. 파장  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  에 따른 굴절률을 각각  $n(\lambda_1)$ ,  $n(\lambda_2)$  라 하면 두께  $d$  는 식 (8) 로 유도될 수 있다.

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (8)$$

지금까지 유도된 식들은 기판이 semiinfinite 하다고 가정하여 구하였다. 그러나, sample 이 두꺼운 기판 위에 증착된 박막이라면 기판의 back surface 에서 생기는 빛의 손실을 고려해야 한다.<sup>16)</sup> 기판의 back surface 를 고려하여 infinite 기판 위에 증착된 박막의 투과도 (T) 는 다음과 같이 식 (9) 또는 식 (10) 으로 나타낼 수 있다.

$$T = T' (1-r_3) \quad (9)$$

$$T = \frac{16 n_s n^2 x (1-r_3)}{(1+n)^2 (n+n_s)^2 - 2x[(n^2-1)(n^2-n_s^2)] \cos(\gamma) + (n-1)^2 (n-n_s)^2 x^2} \quad (10)$$

여기서,  $r_3$  는 공기과 기판의 back surface 의 계면에서 생기는 반사도이며  $(n_s-1)^2/(n_s+1)^2$  과 같고  $T'$  은 semiinfinite 기판 위에 증착된 투과도이다. 이제 식 (10) 을 이용해 앞에서 semiinfinite 기판에 대해 유도한 식들을 같은 과정을 통해 다시 유도하면 다른 것은 모두 같고 식 (7) 의  $N'$  만이 식 (11) 의  $N$  과 상이함을 알 수 있다.

$$N = \frac{1}{2}(1+n_s^2) + \frac{8n_s^2}{(n_s+1)^2} \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} \quad (11)$$

Optical band gap 영역에서 투명한 기판 위의 단층 박막의 투과도 T 는 다음과 같다.

$$T = \frac{(1-r_1)(1-r_2)(1-r_3) \exp(-ad)}{(1-r_1 r_2) \{1 - [r_1 r_2 + r_1 r_3 (1-r_2)^2] \exp(-2ad)\}} \quad (12)$$

여기서,  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  는 각각 공기-박막, 박막-기판, 기판-공기의 계면에서의 반사도이다.  $r_1 r_2 \ll 1$  이고  $\exp(-ad) \ll 1$  이므로 식 (12) 는 식 (13) 과 같이 간략하게 표현될 수 있다.

$$T \cong (1-r_1)(1-r_2)(1-r_3) \exp(-\alpha d) \quad (13)$$

또한 박막의 강한 흡수로 인해 빛이 박막-기판 계면과 기판-공기 계면에 거의 도달하지 못해, 박막에서의 반사도는 공기-박막 계면에서의 반사도와 거의 일치한다.

$$R = r_1$$

소광계수  $k$  가 굴절률  $n$  에 비해 무시할 정도로 작아서 박막의 굴절률은 다음의 식 (14) 에 의해 sample 의 반사도에 연관되어질 수 있다.

$$n = (1 + \sqrt{R}) / (1 - \sqrt{R}) \quad (14)$$

그러므로 박막의 흡수계수  $\alpha$  는 식 (12) 를 통해 다음과 같이 주어진다.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)[1-(n-n_0)^2/(n+n_0)^2][1-(n_s-1)^2/(n_s+1)^2]}{T} \quad (15)$$

### III. 실험방법

PLT 박막의 화학 조성은 일반적으로  $(\text{Pb}_{1-1.5x/100} \text{La}_{x/100})\text{TiO}_3$  로 알려져 있으며 이와 같은 화학식을 갖는  $\text{ABO}_3$  형태의 화합물에서는  $\text{La}^{3+}$  이 A-site 에만 치환되는 형태로 만들어진다. 그러나 이 경우 perovskite 구조를 갖는 온도로 알려진  $550^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 박막의 투과도가 현저하게 저하되므로<sup>17)</sup> 본 연구에서는 B-site 에도  $\text{La}^{3+}$  이 치환되는  $(\text{Pb}_{1-x/100} \text{La}_{x/100}) \text{Ti}_{1-0.25x/100} \text{O}_3$  형태의 식을 사용하여 PLT 용액을 제작하였다. 이렇게 제작된 박막의 굴절률은  $\text{La}^{3+}$  이 A-site 로만 존재하는 경우보다 낮은 값을 갖지만,  $550^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 열처리하여도 투과도가 높은 값을 유지하므로 광전자소자로의 응용에 유리하다.<sup>17)</sup>

PLT 박막들은 sol-gel 법으로 제작되었다. 출발물질로는  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich),  $\text{La}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (Strem),  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$  (Aldrich) 를 사용했으며 용매로는 비등점 ( $125^\circ\text{C}$ ) 이 높고 증기압이 낮은 2-Methoxyethanol 을 사용하였다. 촉매로는 질산 ( $\text{HNO}_3$ ) 을 사용했으며 가수분해를 위해 증류수를 사용하였다. 출발물질로 사용되는 alkoxide 는 공기중의 수분에 매우 민감하므로 이를 방지하기 위해 질소 분위기의 glove box 내에서 조성에 해당하는 양을 칭량한 후, 질소분위기의 증류장치를 이용하여 stock solution 을 제작하였다. 이때 Pb 부족 때문에 pyrochlore 상이 생기는 것을 막기 위해 5mol% 의 Pb 를

과량으로 첨가하였다. Stock solution 의 제조와는 다른 과정으로 2-Methoxyethanol 에 질산 ( $\text{HNO}_3$ ) 과 증류수를 섞은 hydrolysis solution 을 제조하였다. 이 hydrolysis solution 과 stock solution 을 같은 부피로 섞어 0.5 M coating solution 을 만들었다. 제작된 coating solution 은 spin coating 시 0.2 $\mu\text{m}$  filter (Gelman Science) 를 이용하여 filtering 하여 사용하였다. 박막은 clean bench 내에서 spin coater 를 사용하여 4000 rpm 에서 30초간 회전시켜 sapphire 기판위에 형성시켰다. Coating 이 끝나면  $350^\circ\text{C}$  에서 10분간 drying 하고 다시 coating 하는 방법을 사용했으며, 마지막 drying 은  $350^\circ\text{C}$  에서 20분간 실시하였다. 그 후 annealing 을 실시하였는데, annealing 초기에 grain 주변의 과잉 PbO 는 grain 의 성장을 억제하여 grain 간의 치밀화를 촉진시키게 된다. 그러나, annealing 온도가 너무 빠르게 상승되면 이들 과잉 PbO 가 남게 되어 박막의 투명성을 저하시키는 원인으로 작용한다<sup>18)</sup>. 이러한 현상을 막기 위해  $350^\circ\text{C}$  에서부터 perovskite 구조가 되는 온도인  $650^\circ\text{C}$  까지  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 annealing 온도를 증가시킨 다음,  $650^\circ\text{C}$  에서 30분간 열처리한 후, 상온까지 자연냉각하여 La 농도가 15, 21, 28, 33mol% 인 PLT 박막의 제작을 완료하였다.

결정화 특성 분석을 위하여 X-Ray Diffractometer (PHILIPS PW 3020,  $\text{CuK}\alpha$ ) 를 이용하였다. 광투과도 특성은 Spectrophotometer 를 이용하여 200nm 에서 2000nm 까지의 파장 영역에서 측정하였다.

### IV. 결과 및 논의

PLT 의 결정 구조는 La 농도가 증가함에 따라 tetragonal ferroelectric perovskite phase 에서 cubic paraelectric perovskite phase 로 변화한다.<sup>19)</sup> 본 연구에서 제작된 PLT 박막들의 XRD pattern 들을 그림 2 에 나타내었다. 그림 2 에서 보듯이 PLT 박막은 단결정으로 성장하지는 않았으나 일반 glass 를 기판으로 사용한 경우보다는 (110) peak 이 크게 나타난 것으로 보아 어느 정도 방향성을 가지고 있음을 알 수 있다. 또, 다결정 박막인 경우 PLT(15) 와 PLT(21) 박막들은 tetragonal 구조를 가지므로 XRD pattern에서 peak 의 splitting 이 있어야 하는데 이들의 XRD pattern 에서 보듯이 peak 의 splitting 은

관찰되지 않았다. 이에 반해 1~8 $\mu$ m 두께의 PLT(5), PLT(10) 후막들과 PLT(10), PLT(15) 분말의 XRD 결과에서는 peak 의 splitting 이 관찰됨이 보고 되고 있다.<sup>110)</sup> Peak 의 splittig 이 관찰되지 않는 이유로 PLT (15) 와 PLT(21) 박막들의 unit cell 이 박막 상태에서는 pseudocubic 구조를 가지거나<sup>111)</sup> 또는 peak 의 splitting 이 검출되지 못할 방향으로 grain 들이 정렬되어 있을것으로 생각해 볼 수 있다. 그러나 현재 정확한 원인은 밝혀져 있지 않고 있어 이에 대한 세밀한 연구가 요망된다.

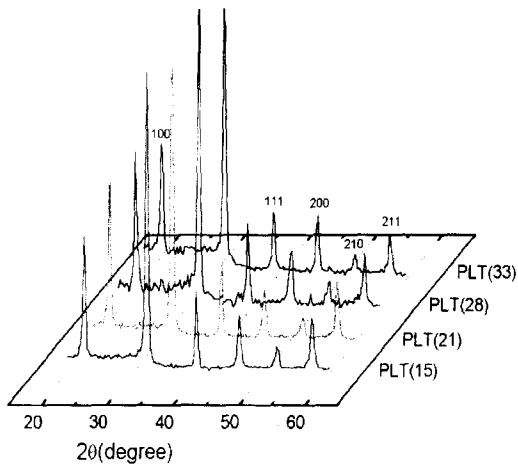


그림 2. 사파이어 기판위에 코팅된 PLT 박막의 La 농도의 변화에 따른 XRD 특성

Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the PLT thin films on sapphire with various La concentrations.

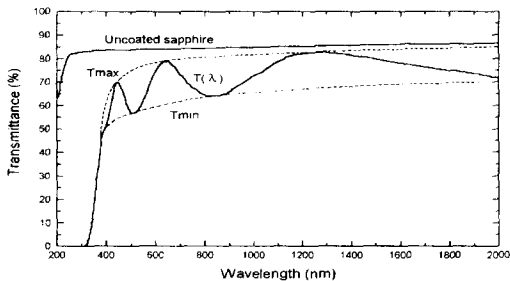


그림 3. 사파이어 기판과 사파이어 기판에 증착된 PLT(28) 박막의 광투과도 곡선(점선 : 포락선)

Fig. 3. Optical transmission spectrum of PLT (28) thin film on sapphire with that of the uncoated substrate. The envelope curves are shown as the dashed curves.

일반적으로 PLT 나 PLZT 박막은 다른 강유전체에

비해 높은 투과도를 가지며, La 농도에 따라 PLT 박막의 광학적 특성이 다양하게 변하므로 이를 이용하여 여러 광전자소자에 응용이 가능하다. 그림 3 에 La 농도에 따른 PLT 박막중에서, PLT(28) 박막의 투과도 곡선을 분광광도계 (spectrophotometer) 로 측정 한 결과를 나타내었다. 파장에 따라 약간의 차이는 있으나, 약 80% 이상의 투과율을 나타내고 있다. 그러나, 기판 자체의 투과율이 약 85% 임을 고려하면 PLT 박막은 90% 이상의 투과율을 가지는 것으로 광전자소자로서의 응용이 가능함을 알 수 있다. 그림 3 에서 보듯이 가장 위의 실선은 sapphire 만의 투과도 곡선이며, PLT (28) 박막의 투과도 곡선의 출렁임은 두 계면 (공기-박막, 박막-기판) 사이의 간섭으로 인한 것이다. PLT (28) 박막의 투과도 곡선 ( $T(\lambda)$ ) 은 두 점선으로 표시된  $T_{max}$  와  $T_{min}$  에 의해 둘러 쌓여지고 기판의 투과도 곡선과  $T_{max}$  사이의 차이는 분산이나 흡수로 인한 빛의 손실을 나타내는 것이다.

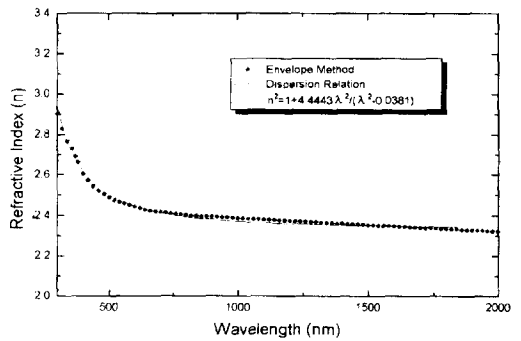


그림 4. PLT(28) 박막의 분산곡선과 파장에 따른 굴절률 특성

Fig. 4. Refractive index as a function of wavelength and the dispersion curve of PLT (28) thin film.

투과도 곡선으로부터 구한  $T_{max}$  와  $T_{min}$  그리고 식 (6) 과 (11) 을 이용하면 박막의 굴절률을 파장에 따라 계산할 수 있다. 그림 4 는 이와같은 방법으로 계산한 PLT(28) 박막의 파장에 따른 굴절률을 나타낸 것이다. 그림 4 에서 보듯이 굴절률은 적외선 영역 근처에서 2.43 을 보이며, 파장이 점차 증가하여 450nm 근처가 되면 2.53 의 값을 갖는다. 그 이상의 파장인 자외선 영역에서 2.77 로 증가하며, 300nm 에서는 2.92 의 값을 갖게된다. 그림 4 의 굴절률은 Sellmeier-type dispersion relation<sup>12)</sup> 을 통해 fitting 될 수 있다.

순수물질에 대해서, optical constant 에 의존적인 파장은 Lorentz 의 고전적인 이론으로 묘사될 수 있다. 이 이론은 박막이 독립적인 oscillator 의 series 로 구성된다는 것을 가정한 것으로, 이 oscillator 는 입사된 radiation 에 의해 진동하도록 된 것이다. 절연체와 반도체 모두에 대해, 잘 알려진 Sellmeier type 식은 흡수를 무시한 것으로 식 (16) 과 같이 정의된다.

$$n^2 = 1 + \frac{AA^2}{(\lambda^2 - B)} \quad (16)$$

여기서 A 와 B 는 결정되어야 할 상수들이고  $\lambda$  는 파장 ( $\mu\text{m}$ ) 이다.

표 1. PLT 박막에 대한 분산 관계의 상수  
Table 1. Constants of the dispersion relations for PLT thin films.

Composition	PLT(15)	PLT(21)	PLT(28)	PLT(33)
A	4.1716	4.3666	4.4443	4.4832
B	0.0431	0.0371	0.0381	0.0391

식 (16) 을 이용하여 PLT 박막의 굴절률을 fitting 함으로써, Sellmeier type 식의 상수인 A, B 를 구하였다. 표 1 에 La 농도에 따른 PLT 박막의 A 와 B 값을 나타내었다. 그림 4 에서 보듯이, dispersion curve 는 포락선 방법으로 부터 구해진 굴절률과 매우 잘 일치한다. 이로부터 dispersion curve 가 PLT 박막의 굴절률을 나타내는데 매우 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

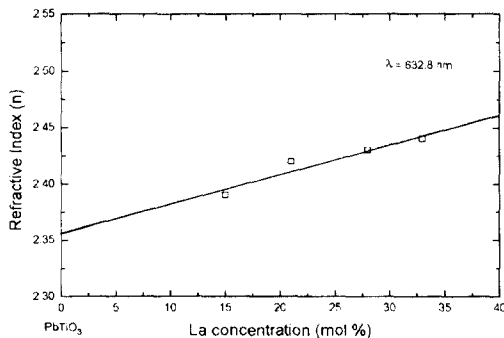


그림 5. La 농도에 따른 PLT 박막의 굴절률 ( $\lambda = 632.8\text{nm}$ ) 변화 특성

Fig. 5. The refractive index ( $\lambda = 632.8\text{nm}$ ) of PLT thin films with various La concentrations.

그림 5에 투과도 곡선으로부터 구한 PLT 박막의 굴절

률 ( $\lambda = 632.8\text{nm}$ )을 La 농도에 따라 나타내었다. La 농도가 15mol%에서 33mol% 로 증가함에 따라 굴절률은 2.39에서 2.44 로 증가하는 추세를 나타내었다. 이는 La의 첨가에 따라 박막의 치밀도가 증가하기 때문인 것으로 생각되나, 보다 확실한 원인을 규명하기 위해서는 TEM 이나 AFM 등을 이용하여 입자의 크기 및 입자계면에 제 2상의 석출 등의 미세구조를 관찰하는 것이 필요하다. 또, 이들 굴절률값을 fitting 하여 La 농도가 0mol% 인  $\text{PbTiO}_3$  박막의 굴절률은 2.36 정도임을 추정할 수 있었다. 이 값은 bulk에서 보고된  $\text{PbTiO}_3$ 의 굴절률<sup>13)</sup>인 2.66 보다 작은 값이다. 이는 sol-gel 법으로 성장시킨 경우, 고온 열처리동안 나타날 수 있는 Pb의 증발에 기인한 기공등의 형성으로 PLT 박막의 치밀도가 떨어지기 때문인 것으로 생각된다.

표 2. 포락선 방법과  $2\pi d = n\lambda$  에 의한 PLT 박막들의 두께 계산

Table 2. Film thickness calculation of PLT thin films by envelope method and  $2\pi d = n\lambda$ .

Compositoin	$\lambda$ (nm)	n	d'(nm)	$\bar{d}$ (nm)	m'	m	d(nm)	$\bar{d}$ (nm)
PLT (15)	470(p)	2.585	257	285	3.13	3	273	282
	680(p)	2.415	269		2.02	2	282	
	1340(p)	2.264			0.96	1	296	
	420(v)	2.537	364		3.44	3.5	290	
	540(v)	2.520	249		2.66	2.5	268	
	880(v)	2.344			1.52	1.5	282	
PLT (21)	480(p)	2.481	295	310	3.21	3	290	288
	680(p)	2.398	285		2.16	2	288	
	1340(p)	2.312			1.07	1	290	
	420(v)	2.427	377		3.60	3.5	303	
	550(v)	2.450	284		2.77	2.5	281	
	880(v)	2.371			1.67	1.5	278	
PLT (28)	450(p)	2.527	265	271	3.05	3	267	266
	650(p)	2.424	259		2.02	2	268	
	1300(p)	2.339			0.98	1	278	
	400(v)	2.604	301		3.53	3.5	269	
	510(v)	2.471	260		2.63	2.5	258	
	820(v)	2.399			1.59	1.5	256	
PLT (33)	440(p)	2.569	264	264	3.08	3	257	254
	620(p)	2.444	253		2.08	2	254	
	1200(p)	2.356			1.04	1	255	
	400(v)	2.692	288		3.55	3.5	260	
	500(v)	2.498	251		2.64	2.5	250	
	800(v)	2.405			1.59	1.5	250	

투과도 곡선에서, 두 인접한 곳의 최대값 (또는 최소

값) 에서 굴절률을 안다면, 박막의 두께는 식 (8) 을 통해 구해질 수 있다. 표 2 에 투과도 곡선의 각 peak 와 valley 에서의 파장과 포락선 방법으로 계산된 굴절률, 그리고 peak 와 valley 들의 각 쌍으로부터 계산된 두께 등을 모든 PLT 박막의 조성에 대해 나타내었다. 위의 방법으로 얻어진 PLT 박막의 두께는 La 농도가 15, 21, 28, 33mol% 일때 각각 282, 288, 266, 254nm 이었다.

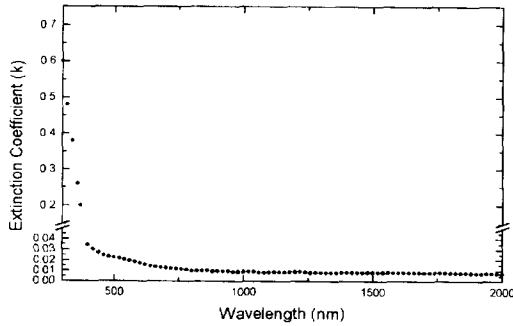


그림 6. PLT(28) 박막의 파장에 따른 소광계수  
Fig. 6. Extinction coefficient as a function of wavelength of PLT(28) thin film.

위에서 구한 PLT 박막의 두께와 식 (1) 과 (5) 를 이용해 파장에 따른 PLT(28) 박막의 소광계수를 구하여 그림 6 에 나타내었다. PLT(28) 박막의 소광계수는 대략 330nm 에서 0.43 부터 600nm 의 0.017 까지 급격하게 감소하며 그 이상의 파장에서는 0.008 이하로 거의 일정한 값을 유지하였다. 소광계수의 값이 다소간 큰 것은 위에서 언급된 고온 열처리동안 나타날 수 있는 Pb 의 증발에 기인한 기공등의 형성으로 PLT 박막의 치밀도가 떨어지기 때문인 것으로 생각된다. 그러나, 소광계수는 La 농도에 크게 의존하지 않음을 보여 주고 있다.

위에서 구한 광학적 상수 (굴절률, 소광계수) 를 Heavens's method<sup>[14]</sup> 에 적용시켜 투과곡선의 모사를 실시하였다. 그림 7 에 PLT(28) 박막의 측정된 투과곡선과 이를 모사한 곡선을 함께 나타내었다. 그림 7 에서 보듯이, 모사를 이용하여 구한 투과곡선이 측정된 투과곡선과 매우 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 이는 포락선 방법으로 구한 굴절률과 소광계수 등의 광학적 상수값이 매우 정확한 값들임을 보여주는 것이다. 또한, 투과곡선의 모사로부터 구해진 PLT 박막의 두께는 La 농도가 15, 21, 28, 33mol% 일때 각각 280, 290, 265,

253nm 로 포락선 방법으로 구한 두께와 거의 일치하고 있다. 이는 포락선 방법으로 구한 두께도 매우 정확하다는 것을 나타내는 것이다.

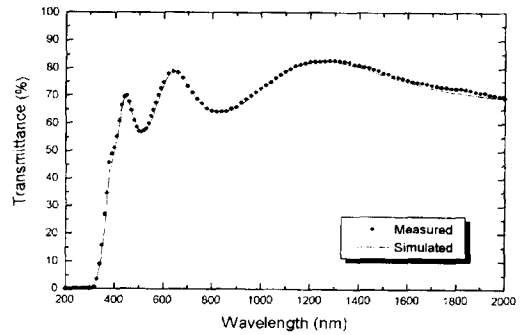


그림 7. PLT(28) 박막의 실험적인 투과도 곡선과 모의실험된 투과도 곡선의 비교  
Fig. 7. Experimental and simulated transmission spectra of PLT(28) thin film.

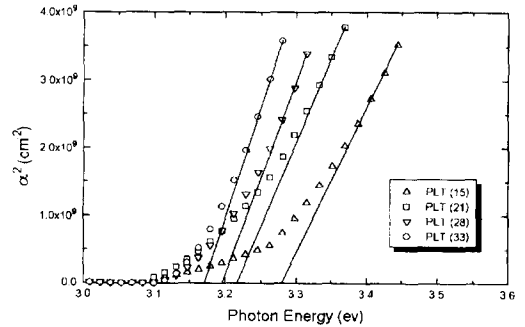


그림 8. La 농도에 따른 PLT 박막의  $\alpha^2$  대 포톤 에너지 특성  
Fig. 8. Plot of  $\alpha^2$  vs. photon energy for PLT thin films with various La concentrations.

PLT 박막의 투과도는 짧은 파장쪽에서 그림 3 에 보인 것과 같이 급격하게 떨어진다. 이것은 band-to-band 전이라고 언급되는 즉, valence band 에서 conduction band 로 전자가 여기되는 “근본적인 흡수” 와 관련이 있다. 물질의 band gap 에너지는 이 영역 근처에서 흡수 계수의 변화로부터 얻어질 수 있다. Direct band gap 물질에서, photon 에너지의 함수인 흡수 상수는 식 (17) 과 같이 표현될 수 있다.

$$\alpha = \text{const.} \cdot (h\nu - E_g)^{0.5} \quad (17)$$

여기서,  $h\nu$  는 입사 photon 에너지이고,  $E_g$  는 에너지 갭이다. 입사 photon 에너지의 함수로  $\alpha^2$  을 그려

봄으로써, 에너지갭은 높은 에너지의 linear line 의 intercept 가 zero absorption line 으로 떨어짐으로써 근사될 수 있다.<sup>[6]</sup> 그림 8 에 La 농도에 따른 PLT 박막의  $\alpha^2$  대  $h\nu$  의 그래프들을 나타내었다. 이로부터 에너지갭의 값을 구하였다. 그림 9 에 La 농도에 따른 PLT 박막의 에너지갭을 나타내었다.

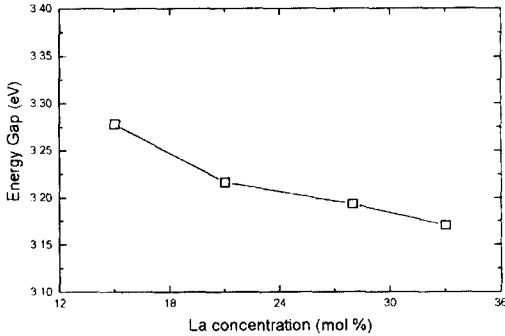


그림 9. La 농도에 따른 PLT 박막의 에너지 갭 특성

Fig. 9. Plot of energy gap for PLT thin films with various La concentrations.

그림 9 에서 보듯이 La 농도가 15mol% 에서 33mol% 로 증가함에 따라 에너지갭은 3.28eV 에서 3.17eV 로 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 La 농도에 따라 박막의 격자상수가 변하기 때문인 것으로 생각된다.

## V. 결 론

La 농도가 15, 21, 28, 33mol% 인 PLT 박막을 sapphire 기판위에 sol-gel 법으로 제작한 후, 투과곡선을 이용하여 광전자소자로 응용할 때 매우 중요한 정보가 될 수 있는 굴절률, 소광계수 등의 광학적 상수들과 두께 및 에너지갭을 조사하였다. 일반적으로, 투과곡선의 분석은 매우 복잡한 과정을 필요로 하나, 본 연구에서는 투과곡선을 비교적 간단하게 분석할 수 있는 포락선 방법을 사용하여 이들을 구하였고, 또한 포락선방법으로 구한 값들의 신뢰도를 검증하기 위해 이들 값들을 바탕으로한 투과곡선의 모사를 실시하였다. 투과곡선의 모사는 PC 상에서 수행할 수 있도록하여 누구나 편리하게 사용할 수 있도록 하였다. 실제 투과곡선과 모사곡선의 정교한 일치를 통해 포락선방법의 높은 신뢰도를 확인하였다. 투과곡선의 측정으로 우선 PLT 박막은 90% 이상의 투과도를 가지는 것이 확인

되었고 이는 여러 광소자로 응용될 수 있는 가능성을 보여주는 것이다. PLT 박막의 굴절률 ( $\lambda=632.8\text{nm}$ ) 은 La 농도가 15mol% 에서 33mol% 로 증가함에 따라 2.39 에서 2.44 로 증가하는 추세를 나타내었다. 이는 La 의 첨가에 따라 박막의 치밀도가 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 반면에, PLT 박막의 소광계수는 La 농도에 관계없이 330nm 에서 0.28 부터 0.48 사이의 값을 가지며, 파장이 증가하여 600nm 가 되면 급격히 감소하여 0.015 부터 0.022 사이의 값을 나타낸다. 파장이 계속 증가하면 0.0012 부터 0.008 사이의 값으로 거의 일정한 값을 유지하였다. PLT 박막의 굴절률을 Sellmeier-type dispersion relation 을 이용하여 fitting 한 결과, dispersion curve 는 포락선 방법으로 부터 구해진 굴절률과 매우 잘 일치하였다. 이로부터 dispersion curve 가 PLT 박막의 굴절률을 나타내는데 매우 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다. 포락선 방법으로 부터 구해진 PLT 박막의 두께는 La 농도가 15, 21, 28, 33mol% 일때 각각 282, 288, 266, 254nm 이었고 투과곡선 모사로부터 구해진 박막의 두께는 280, 290, 265, 253nm 로 매우 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. PLT 박막의 에너지갭은 direct band- to-band transition 을 가정하여 계산하였으며 La 농도가 15mol% 에서 33mol% 로 증가함에 따라 3.28eV 에서 3.17eV 로 감소하였다. 이는 La 농도에 따라 박막의 격자상수가 변하기 때문인 것으로 생각된다.

본 연구에서 수행한 La 농도에 따른 PLT 박막의 여러 광학적 특성의 조사는 PLT 박막의 실용화에 필요한 기초조사라는 면에 의미가 있을 뿐만 아니라 투과곡선 측정방법으로 많은 특성조사가 가능하다는 것을 보임으로써 이 방법의 활용을 활성화 하고자 하는데에도 그 의미가 있는 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

- [1] G. H. Haertling, "PLZT Electrooptic Materials and Applications-A Review", *Ferroelectrics*, vol. 75, pp. 25~55, 1987.
- [2] Feiling Wang and G. H. Heartling, "A PLZT Optical Phase Modulator and Its Applications", *Proc. of 1992 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, pp. 596~599, 1992.
- [3] D. P. Arndt, "Multiple Determination of the



- Optical Constants of Thin-Film Coating Materials”, *Appl. Opt.*, vol. 23, pp. 3571, 1984.
- [4] S. Y. Kim, Y. H. Won and H. N. Kim, “Measurement of the Faraday Effect of a few Optical Glasses using a Direct Polarimetric Method”, *J. Appl. Phys.*, vol. 67, pp. 7026, 1990.
- [5] J. C. Manifacier, J. Gasiot and J. P. Fillard, “A Simple Method for the Determination of the Optical Constants  $n$ ,  $k$  and the Thickness of Weakly Absorbing Thin Film”, *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, vol. 9, pp. 1002, 1976.
- [6] C. H. Peng, J. F. Chang and S. B. Desu, “Optical Properties of PZT, PLZT, and PNZT Thin Films” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* vol. 243, pp. 21~26, 1992.
- [7] Asharaf R. Khan, In K. Yoo and Seshu B. Desu, “Preparation and Characterization of Lead Lanthanum Titanate Thin Films by Metalorganic Decomposition”, *Proc. of 1992 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectris*, pp. 412~415, 1992.
- [8] T. Yamamoto, H. Igarashi and K. Okajaki, “Dielectric, Electromechanical, Optical, and Mechanical Properties of Lanthanum Modified Lead Titanate Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, pp. 363~366, 1983.
- [9] G. H. Haertling and C.E. Land, “Hot pressed (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub> ferroelectric ceramics for electrooptical applications”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 54, no. 1, pp. 1~11, 1971.
- [10] Kenji Iijima, Ryoichi Takayama, Yoshihiro Tomita, and Ichiro Ueda, “Epitaxial growth and the crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties of lanthanum-modified lead titanate thin films”, *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 8, pp. 2914~2915, 15. Aug. 1986.
- [11] R. W. Schwartz, B. A. Tuttle, D. H. Doughty, C. E. Land, D. C. Goodnow, C. L. Hernandez, T. J. Zender, and S. L. Martinez, “Preparation and Characterization of Chemically Derived (Pb, La)TiO<sub>3</sub> Thin Films”, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr.*, vol. 38, pp. 677~683, Nov. 1991.
- [12] H. H. Li, “Refractive Index of ZnS, ZnSe, and ZnTe and Its Wavelength and Temperature Derivatives”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 13, pp. 103, 1984.
- [13] P. D. Thacher, “Refractive Index and Surface Layers of Ceramic (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Compounds”, *Appl. Optics*, vol. 16, pp. 3210~3213, 1977.
- [14] O. S. Heavens, “Optical Properties of Thin Solid Films”, Dover, New York, pp. 46~95, 1955.

— 저 자 소 개 —



尹 英 燮(正會員)

1952년 9월 7일생. 1975년 2월 서울대학교 금속공학과 졸업(B.S.). 1977년 2월 한국과학기술원 재료공학과 졸업(M.S.). 1988년 12월 U.S.C. 전자공학과 졸업(Ph.D). 1987년 3월 ~ 1988년 5월 Oklahoma State University 대우교수. 1988년 12월 ~ 1989년 6월 UCLA Device Research Lab. 연구원. 1989년 8월 ~ 1992년 2월 삼성전자 기흥반도체연구소 수석연구원. 1996년 4월 ~ 인하대학교 전자재료공학과 부교수. 주관심분야는 ULSI DRAM을 위한 신물질 개발, 강유전성 박막, Pyroelectric 센서, SAW Device.



姜 聲 俊(正會員)

1965년 7월 10일생. 1989년 2월 인하대학교 응용물리학과 졸업(B.S.). 1994년 8월 인하대학교 전자재료공학과 졸업(M.S.). 1994년 9월 ~ 인하대학교 전자재료공학과 박사과정. 주관심분야는 DRAM 및 NVFRAM 응용을 위한 강유전체 박막, Pyroelectric 센서



尹 碩 敏(正會員)

1973년 9월 14일생. 1996년 2월 인하대학교 전자재료공학과 졸업(B.S.). 1996년 3월 ~ 인하대학교 전자재료공학과 석사과정. 주관심분야는 ULSI DRAM 응용을 위한 강유전체 박막