

## Synthesis of PZT thin films made by PZ/PT multi-layered structure

S.D. Kim, K.B. Jeon\*, S.H. Bae\* and B.M. Jin\*\*†

Department of Electrical and Electronics Engineering, TongMyong University, Busan 608-711, Korea

\*Department of Physics, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

\*\*Department of Physics, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea

(Received May 16, 2008)

(Accepted June 4, 2008)

**Abstract** Four different thin films were made by depositing PZ and PT in different stacking sequences. PZ and PT phases are preferably co-existed in sample A and C that are annealing after each coatings. The sample B and D, on the other hands, have tendency toward the PZT phase after co-firing the sample. The sample B that started from PT stacking first was more stable PZT phase than that of PZ first sample D.

**Key words**  $\text{PbZrO}_3$ , PZT, multilayered structure, ferroelectric thin film, P-E hystereis

## PZ/PT 다층막에 의한 PZT 박막의 제작

김성대, 전기범\*, 배세환\*, 진병문\*\*†

동명대학교 전기전자공학과, 부산, 608-711

\*동아대학교 물리학과, 부산, 604-714

\*\*동의대학교 물리학과, 부산, 614-714

(2008년 5월 16일 접수)

(2008년 6월 4일 심사완료)

**요 약** PZ와 PT를 각각 3층씩 그 순서를 달리하고 열처리 과정을 달리하여 4가지 시료를 만들었다. PZ와 PT를 독립적으로 열처리 한 시료들에서는 PZ와 PT가 독립적으로 존재하는 경향이 강한 반면 PZ와 PT를 동시에 열처리 한 시료들은 PZT 복합상이 존재하는 확률이 더 높아졌다. 후자의 경우 PT를 먼저 증착한 쪽이 더 안정적인 PZT 상을 만든다는 결론을 지을 수 있었다.

### 1. 서 론

현대의 전자산업의 발달과 함께 기억소자[1], 센서[2], 액츄에이터[3] 및 광학 소자[4] 등으로의 응용을 위하여 강유전체 박막에 관한 관심도 많아졌다. 박막의 특성은 두께효과로 인하여 단결정이나 세라믹과는 다른 특성을 나타내고 있다. 따라서 단결정이나 세라믹과 같은 특성을 나타내고 있는 박막을 제작하기 위한 한 가지 방법으로 단결정이나 세라믹을 제작한 후 그 두께를 얇게 만드는 것이고, 또 다른 방법으로는 세라믹과 같은 특성을 나타낼 수 있도록 화학적 조성을 구성하여 박막을 제작

하는 방법으로 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 박막을 제작하는 방법에 따라서도 MOCVD, sputtering deposition, sol-gel법 등 다양한 방법으로 박막을 제작하고 그 특성을 연구하여 왔다.

일반적으로 sol-gel법으로  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) 박막을 제작할 때, Zr과 Ti의 화학적 조성비를 조절한 전구체를 사용한다. 이렇게 박막을 제작할 때 조성비를 달리 할 경우에는 전구체를 새롭게 제작해야하는 불편함이 있다. 그러므로 본 연구에서는 두 종류의 전구체, 즉  $\text{PbZrO}_3$  박막을 위한 전구체와  $\text{PbTiO}_3$  박막을 위한 전구체를 준비하여 spin coating 방법을 이용하여 PZT 박막을 제작하고자 한다. 이런 방법으로 PZT 박막을 제작한다면 조성비에 따라 다른 전구체를 준비할 필요가 없고, 또한 반강유전체인 PZ와 강유전체인 PT 박막을 제작할 전구체를 같이 사용함으로써 두 종류의 전구체만으로 다양한

†Corresponding author  
Tel: +82-51-890-1498  
Fax: +82-51-890-2620  
E-mail: bmjin@deu.ac.kr

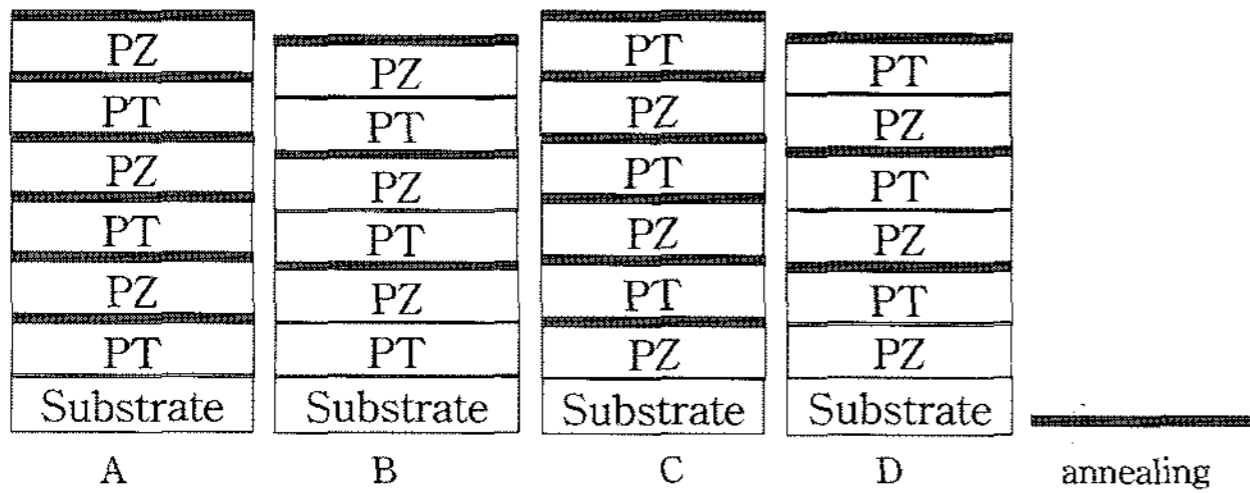


Fig. 1. Samples prepared by changing the stacking orders of PZ and PT.

박막을 제작할 수 있을 것이다.

## 2. 실험

sol-gel법으로 PT와 PZ의 다층막을 이용하여 PZT 박막을 제작하였다. PZ와 PT박막 제작을 위한 전구체의 제작공정은 이미 발표된 방법과 같다[5]. PZ와 PT의 전구체는 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)기판 위에 spin coating법(3000 rpm, 30초)으로 증착하였다. 제작된 시료의 제작 방법은 Fig. 1에 제시되어 있는 것과 같이 4 종류의 박막이 준비되었다. 이 시료는 Zr:Ti=1:1인 PZT박막을 얻기 위한 방법이다. 시료 A와 B는 기판 위에 PT를 먼저 증착한 후 PZ를 증착하는 방법이며, 시료 A는 전구체를 입힐 때마다 열처리를 하였으며 시료 B는 PT를 증착한 다음 PZ를 증착하고 난 뒤 열처리를 한 것이다. 또한 시료 C와 D는 시료 A, B와 같은 방법을 하였으나 기판 위에 도포되는 순서가 시료 A, B와 반대이다. 박막 시료의 결정화를 위하여 1분동안 700°C를 유지하고 있는 관상로에 넣었다.

제작된 박막의 강유전체 특성을 알아보기 위하여 Standardized Ferroelectric Tester System(RT66A, Radiant Technologies)를 이용하여 1 V에서 20 V까지 이력곡선을 측정하였다.

박막의 생성 확인은 X-ray diffractometer(Phillips, Xpert, CuK, Ni filter)를 이용하여 glancing angle법으로 측정을 하여 기판의 효과를 배제한 후 실험을 하였다.

## 3. 결 과

Fig. 2는 각 시료들에 대해 X-선 회절실험을 한 결과이다. 가장 두드러진 차이로 들 수 있는 것은 31°와 55.4°에 나타나는 피크들이다. 31°에 나타나는 피크는 PbTiO<sub>3</sub>(PT)에 의한 것이고 55.4°의 피크는 PZT에 기인하는 것이다. 시료 A와 C는 PT와 PZ상이 공존하는 경향이 두드러지는데 반해 시료 B와 D는 세 가지 상이

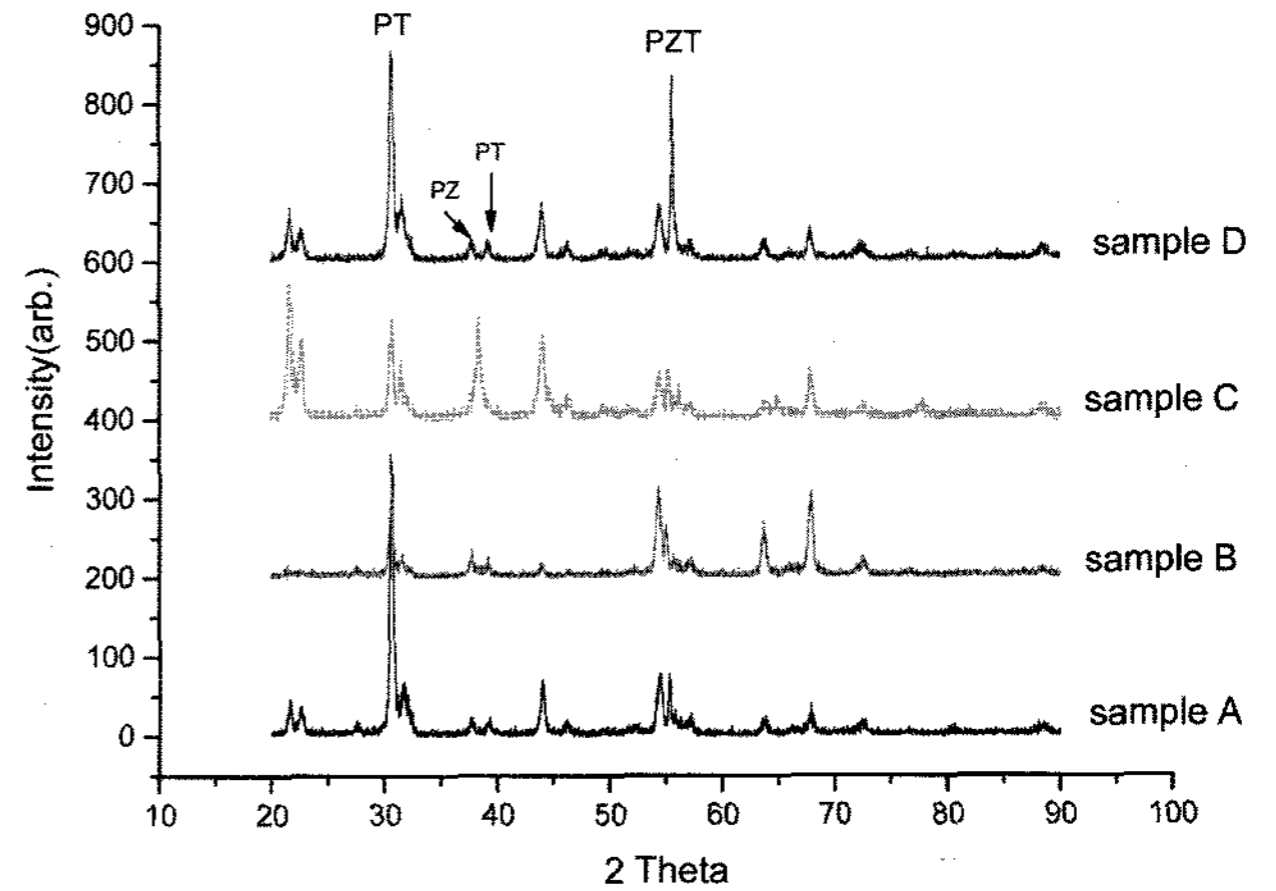


Fig. 2. Results of X-ray diffraction for various samples.

공존하기는 하지만 PZT 상의 생성이 더 두드러진다. 그 이유로 사료되는 것은 시료 B와 D가 열처리 이전에 각각 한 층씩 증착을 한 후 동시에 열처리를 하였기 때문에 열처리 하는 과정 중 PZT로 변화하는 확률이 증가되었다고 할 수 있다.

Fig. 3(a)는 기판위에 PT 박막을 입힌 후 결정을 형성시킨 후 PZ 박막을 입혀 다시 결정화 하는 과정을 3회 반복하여 제작된 박막에 10 V, 14 V, 18 V를 인가하여 얻은 이력곡선이다. 이 박막은 각 층마다 열처리를 함으로써 강유전체인 PT와 반강유전체인 PZ층이 별도로 존재하여 강유전체의 이력곡선과 반강유전체의 이력곡선이 동시에 효과를 나타내게 됨으로서 항전기장 이상의 전기장에서 강유전상이 반강유전상으로 변화하는 형태를 보인다. 이 결과는 X-선 회절 실험에서 보았듯이 PZ와 PT의 상이 공존하는 형태와 같은 이유로 설명 가능하다. 이는 이전에 발표된 PZ/PZT 박막의 측정결과와 유사하다[6].

Fig. 3(b)는 기판위에 PT 박막을 입힌 후 결정을 형성시키기 전에 PZ 박막을 입혀 결정화 하는 과정을 3회 반복하여 제작된 박막에 10 V, 14 V, 18 V를 인가하여 얻은 이력곡선이다. 이 박막은 PT와 PZ가 층을 이루고 있으나 결정화되는 과정에 PT의 Ti와 PZ의 Zr이 부분적으로 혼합하여 PZT를 형성하게 된다. 그러나 모든 PZ와 PT가 혼합되어 PZT를 형성할 수 없으므로 PZT를 형성하지 못한 반강유전체인 PZ의 이력곡선의 형태를 다소 나타내고 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3(c)는 기판위에 PZ 박막을 입힌 후 결정을 형성시킨 후 PT 박막을 입혀 다시 결정화 하는 과정을 3회 반복하여 제작된 박막에 10 V, 14 V, 18 V를 인가하여 얻은 이력곡선이다. 이 박막에서도 시료 A와 같이 각 층에 PZ와 PT 박막이 존재하지만 기저에 있는 PZ의 영향으로 PT의 성질이 다소 완화된 결과를 얻을 수 있다.

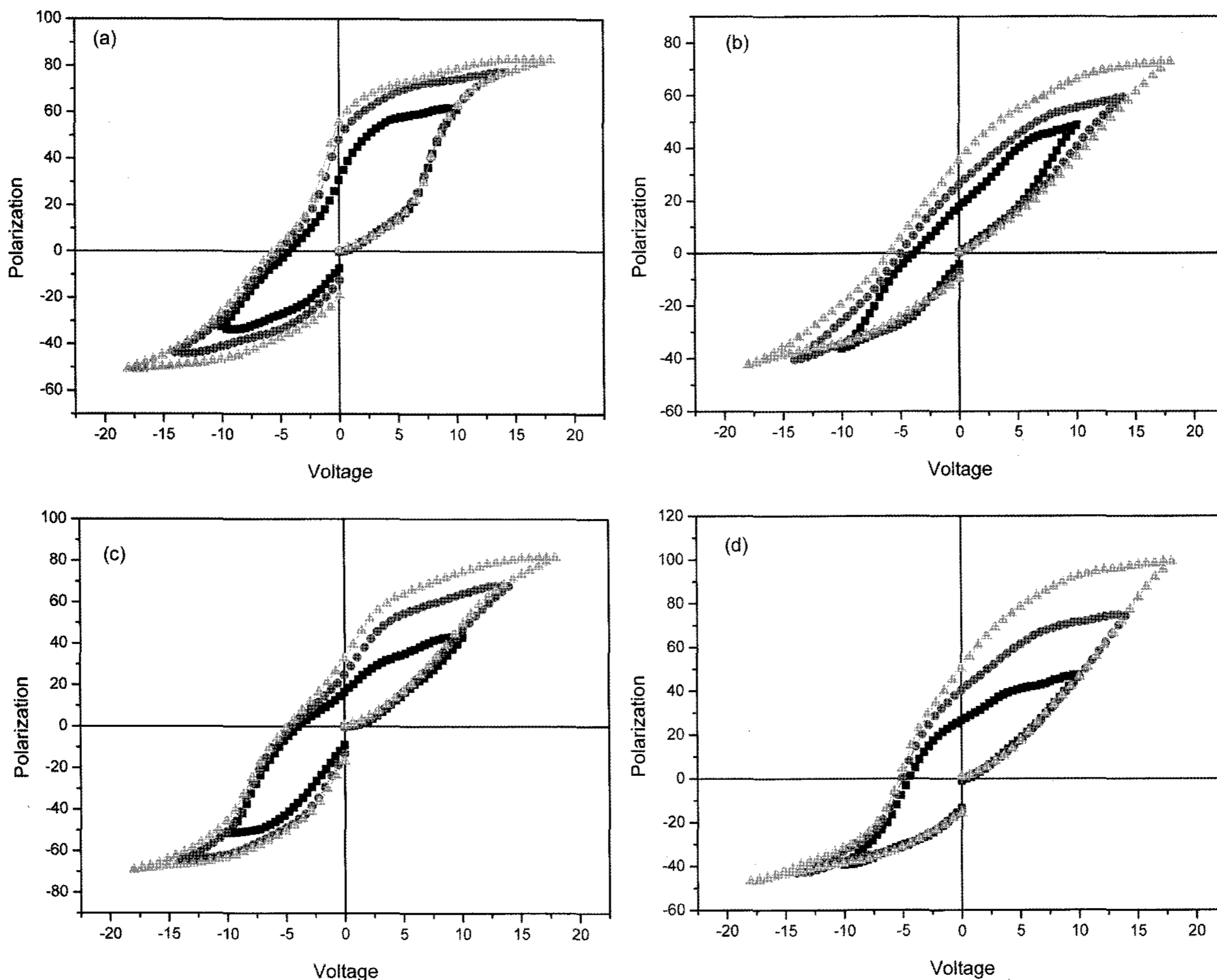


Fig. 3. Results of P-E hysteresis loop measurement for various samples.

Fig. 3(d)는 기판위에 PZ 박막을 입힌 후 결정을 형성 시키기 전에 PT 박막을 입혀 결정화 하는 과정을 3회 반복하여 제작된 박막에 10 V, 14 V, 18 V를 인가하여 얻은 이력곡선이다. 이 박막은 PZ와 PT가 층을 이루고 있으나 결정화되는 과정에 PT의 Ti와 PZ의 Zr이 부분

적으로 혼합하여 PZT를 형성하게 된다. 그러나 시료 B와 달리 하부의 PZ가 각 층마다 남아 있으므로 인하여 분극 반전이 원활하게 일어나지 않아 비대칭의 효과가 크게 나타난 것으로 추정된다.

Fig. 4는 시료 A, B, C, D와 PZT 전구체를 사용하여 제작된 PZT박막을 인가전압 10 V에서 이력곡선을 비교한 것이다. 이 비교에서 얻을 수 있는 결과는 시료 B가 가장 PZT와 근접한 상태로 만들어졌다는 것이다.

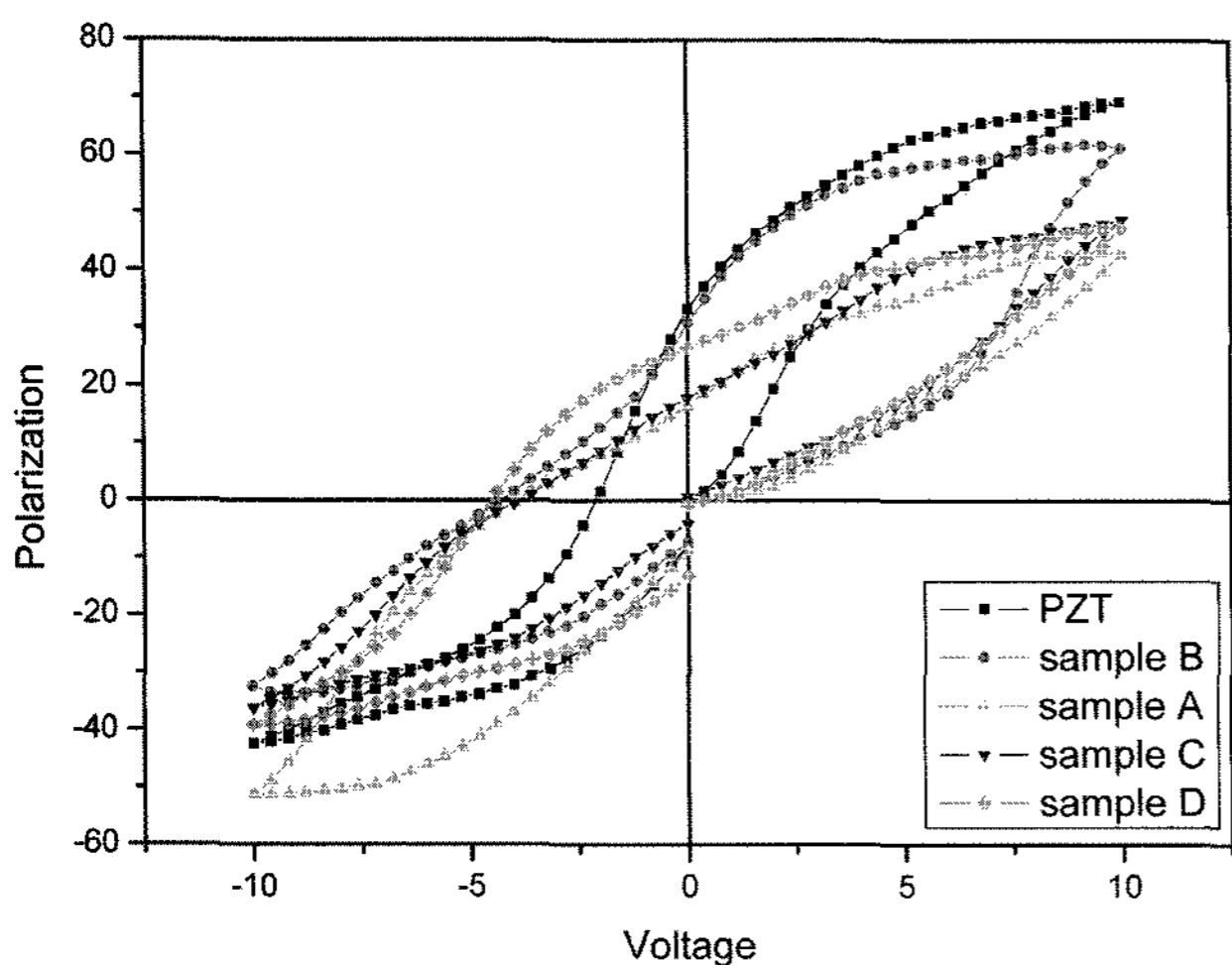


Fig. 4. Hysteresis loops for PZT film and PZ-PT multi-layers.

#### 4. 결 론

반강유전체인 PZ와 강유전체인 PT의 전구체를 이용하여 강유전체 박막 PZT를 만들기 위한 과정에서 각 층의 PZ와 PT의 혼합에 의하여 PZT 박막의 제작 가능성을 알아보았다. 그 결과 각 층의 박막 두께를 얇게 하면서 각 층을 개별적으로 열처리하여 결정을 형성하는 것보다 PZ와 PT 두 층의 혼합이 발생하면서 열처리하여 결정을 형성하는 것이 PZT를 더 쉽게 형성할 수 있음을 알게 되었다.

## 감사의 말씀

이 논문은 2007 학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(과제번호 2007AA109).

## 참고 문헌

- [ 1 ] Y. Nakao, T. Nakamura, A. Kamisawa, H. Takasu, N. Soyama, T. Atsuki and K. Ogi, "Study on the pb-based ferroelectric thin films prepared by sol-gel method for memory application", Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5265.
- [ 2 ] M. Sayer, C.V.R. Vasant Kumar, D. Barrow, Li Zou and D.T. Amm, "Integrated piezoelectric and pyroelectric devices from thin ferroelectrics", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 243 (1992) 39.
- [ 3 ] D.L. Polla, C. Ye, P. Schiller, T. Tamagawa, W.P. Robbins, D. Glumac and C.C. Hsueh, "Applications of PZT and related thin films in piezoelectric microsensors", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 243 (1992) 55.
- [ 4 ] A.B. Wegner, S.R.F. Brueck and A.Y. Wu, "Integrated plzt thin film waveguide modulators ferroelectrics", 116 (1991) 195.
- [ 5 ] S.H. Bae, K.B. Jeon and B.M. Jin, "Preferred orientation in PbZrO<sub>3</sub> thin film prepared by sol-gel technique", Mater. Res. Bull. 35 (2000) 2245.
- [ 6 ] S.H. Bae, K.B. Jeon and B.M. Jin, "Dielectric properties of PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>/PbZrO<sub>3</sub> multilayered thin film", Mater. Res. Bull. 36 (2001) 1931.