

Sol-Gel법에서 Pb의 농도가 PbZrO₃ 박막 결정에 미치는 영향

The Effect of Pb Mol Ratio in PbZrO₃ Thin Films made by Sol-Gel Method

배세환¹, 진병문², 김성대^{3,a}

(Se-Hwan Bae¹, Byung-Moon Jin², and Sung-Dae Kim^{3,a})

Abstract

The purpose of this study was to find a best condition of fabricating lead zirconate thin film by sol-gel method, especially to find mol ratio and post annealing temperature. Lead zirconate thin film was made by spin coating method. The ratios of Pb and Zr of precursors were 1:0.8, 1:1.0, and 1:1.2. Annealing temperature of films were 600 °C, 700 °C, and 800 °C for 1 minute. Crystal structure was observed from XRD and antiferroelectricity was observed from hysteresis curves. The optimum mol ratio of Pb:Zr is 1:0.8 and annealing temperature is 800 °C.

Key Words : Thin film, Sol-gel method, Antiferroelectrics, Hysteresis loop

1. 서 론

Lead zirconate(PbZrO₃, PZ)는 1951년 E. Sawaguchi 등[1]에 의해 처음 반강유전체이며 압전효과가 있음이 밝혀졌으며, 1957년 Jona 등[2]이 실온에서 X-ray와 중성자 회절 실험을 통해 구조 해석과 반강유전성을 나타내는 이온들의 움직임을 밝혔고, Tennery[3]는 반강유전체와 강유전체간의 상전이의 온도에 따라 열적이력이 있음을 발표하였다.

이 물질은 전기장에 의해 강유전성과 반강유전성간의 변태를 이용하여 스위치 소자 또는 에너지 변환소자 및 강제 변태에 따른 기계적 왜형 등에 이용 가능하여 많이 연구되고 있다[4].

PbZrO₃ 단결정은 BaTiO₃와 같이 ABO₃ 형태의 Perovskite형 결정구조를 갖는 것으로 Curie point는 230 °C이고 변태점에서의 잠열은 400 cal/mol이며[5], 실온에서 사방정계를 이루고 있다.

산업의 발달과 더불어 전자 제품 등에서 경·박·단·소화가 추진되면서 유전성 물질의 박막에 많은 관심을 가지게 되었고, 따라서 유전성 물질의 박막 제조 기법도 다양해졌다. 유전성 물질의 박막 제조에는 metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)[6], RF magnetron sputtering[7], thermal evaporation, electron beam deposition, ion cluster beam deposition(ICED), laser ablation[8], sol-gel[9] 법 등의 여러 가지 기술들이 이용되고 있다. 이러한 기술로 유전성 박막을 만들 때 기판으로는 MgO[7], Al₂O₃[10]와 같은 단결정 유전체, 단결정 실리콘[11] 등 여러 가지가 사용되고, 이렇게 제작된 박막은 그들의 유전성에 따라 piezoelectric, electro-optic, optical modulator, micromotor, microactuator[12]등 여러 분야에 이용되고 있다.

이에 따라 반강유전체인 PbZrO₃도 박막화 하려는 시도가 나타나면서 최근에는 MOCVD법으로 epitaxial 박막을 제작하였다. 본 연구에서는 위에 소개된 박막 제조 기술 중에서 화학당량론적 제어가 쉬우며 저렴한 장비 가격 등의 이점이 있는 sol-gel법으로 박막을 제조함에 있어 일반적으로 행하여 오던 가수 분해 과정을 생략하여 그 제조 공정을 단순화하였으며, Pb와 Zr의 혼합비에 따라 Pb가 박막형성에 미치는 영향을 조사하였다.

1. 동아대학교 물리학과
2. 동의대학교 물리학과
3. 동명대학교 전기전자공학과
(부산시 남구 용당동 535)

a. Corresponding Author : jbskd@tu.ac.kr

접수일자 : 2008. 3. 10

1차 심사 : 2008. 5. 7

심사완료 : 2008. 5. 23

2. 실험

Sol-gel 법으로 0.4M PbZrO₃ 전구체를 만들기 위하여 lead acetate trihydrate(Aldrich 99+%)와 zirconium butoxide (Aldrich 80 wt%)를 2-methoxyethanol 에 용해시킨 후 일반적인 전구체 형성을 하여 가수분해를 위한 H₂O와 HNO₃, Ethylen-glycole 등을 첨가하는 반면에 본 실험에서는 formamide 4 vol%를 첨가하여 가수분해를 하지 않고 PbZrO₃ 전구체 용액을 만들었다[13].

이렇게 제작된 PbZrO₃ 전구체를 기판 (Pt/Ti/SiO₂/Si, 1 cm) 위에 spin coating법으로 증착하였으며, 증착된 박막은 결정화를 위한 열처리를 하기 전에 200 °C에서 30분 동안 건조시켰으며, 설정은 도를 유지하고 있는 관상로에 건조된 박막을 넣고 1분 동안 후열처리 하였다. 이 과정을 매 도포 때마다 반복 실행하였고, 필요로 하는 두께의 박막을 얻기까지 5회 실시하였다. 박막의 평균두께는 1회 coating에 400 Å이다. 이렇게 만들어진 박막의 반강유전성을 알아보기 위하여 전극으로써 금(Au)을 가열증착법으로 증착하였다.

이렇게 만들어진 박막의 열처리 온도에 따라 결정화되는 과정을 XRD (Philips X'pert, Cu Ka, 입사각 1°) 측정을 통해 조사하였다.

시료의 유전성을 알아보기 위하여 하부전극은 백금(Pt)으로, 상부전극은 금(Au)으로 하여 평판형 축전기를 형성하고 있는 시료를 RT66A에 의해 인가된 전압에 따른 분극을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Pb와 Zr의 혼합비를 각각 1:0.8, 1:1, 1:1.2로 하여 800 °C에서 열처리한 시료의 X-선 회절 결과이다. Pb:Zr=1:1.2의 비로써 Pb보다 Zr이 많은 시료의 경우는 1:1 또는 1:0.8인 시료와 특이한 현상을 나타내고 있는 것은 (221)면이다. Pb와 Zr의 비가 같거나 Pb가 풍부한 경우에는 (200)과 (221)의 면에서의 회절강도가 비슷한 경향을 나타내는 반면 Zr이 풍부한 경우는 (221)면의 방향으로 성장이 두드러져있다. 이는 결정화를 위한 온도 800 °C는 시료의 표면에서 Pb의 증발을 유발하기에 충분한 온도이다. 그러므로 Pb와 Zr이 1:1의 비율로 결합이 가능한 경우에는 박막 결정이 안정적으로 형성되어 각 면으로의 성장이 고르게 분포된 결과라고 볼 수 있다.

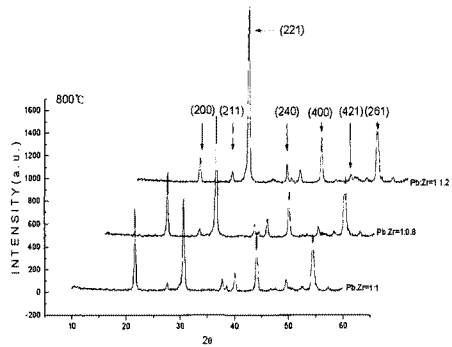


그림 1. 800 °C의 Pb와 Zr의 몰 비에 따른 XRD.
Fig. 1. XRD with different mole ratio of PbZrO₃ films annealed at 800 °C.

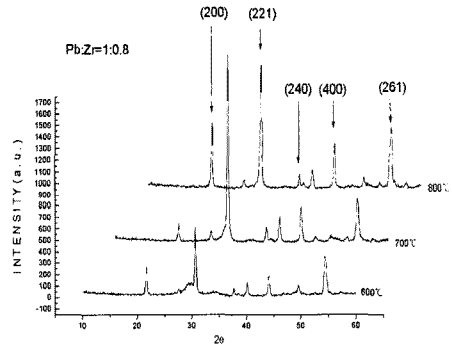


그림 2. Pb:Zr=1:0.8에서 온도에 따른 XRD.
Fig. 2. XRD with different annealing temperature of PbZrO₃ films that mole ratio of Pb:Zr is 1:0.8.

Pb:Zr의 비가 1:1.2로 혼합한 경우 800 °C에서 열처리하였을 때 (221)면의 성장이 두드러졌다. 그림 2는 Pb:Zr=1:0.8로서 Pb의 양을 충분히 많이 혼합한 상태에서 어느 면으로의 성장이 먼저 이루어지는가를 알아보기 위하여 온도를 달리하면서 결정화하였을 때의 X-ray 분석 결과이다. 600 °C에서 결정 형성이 시작되었음을 알 수 있지만 특정 면으로의 성장을 판단할 수는 없다. 그러나 700 °C에서는 (221)면의 성장이 뚜렷하게 강화되었고, 800 °C에서는 700 °C보다는 다른 면으로의 성장이 많이 되었음을 알 수 있다. 이런 결과를 보면 Pb:Zr=1:1.2의 경우 Pb의 부족으로 (221)면의 성장이 먼저 이루어진 후 다른 면으로의 성장이 충분히 일어나지 못하였음을 알 수 있다.

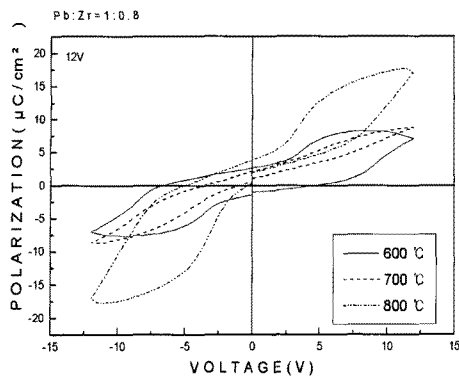


그림 3. Pb:Zr=1:0.8에서 온도에 따른 이력곡선.
 Fig. 3. Hysteresis curve with different annealing temperature of PbZrO₃ films that mole ratio of Pb:Zr.

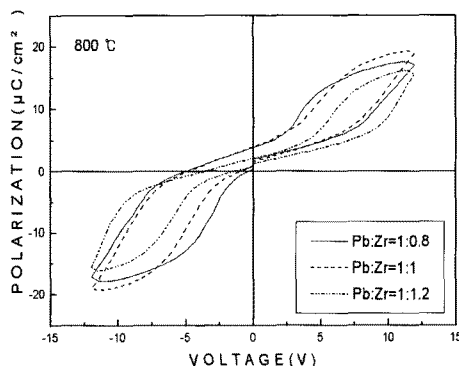


그림 4. 800 °C에서 몰 비에 따른 이력곡선.
 Fig. 4. Hysteresis curve with different mole ratio of PbZrO₃ films annealed at 800 °C.

결정이 형성된 박막이 반강유전체의 특성을 나타내고 있는지를 알아보기 위하여 이력곡선을 그려보았다. 그림 3은 Zr보다 Pb의 양을 많이 넣어 만든 시료의 특성이다. 600 °C에서 결정을 형성한 것을 그림 2에서 확인한 것과 같이 반강유전체로서의 특성을 나타내고 있다. PbZrO₃ 결정은 a-b 평면상에 분극이 존재하므로 (221)면으로의 성장이 두드러져 있는 시료인 700 °C에서 결정화 한 것은 800 °C에서 결정화 한 것보다 포화 분극의 양이 극히 적게 나타나 있다.

그림 4는 Pb와 Zr의 농도 비에 따른 시료의 이력곡선을 비교한 것이다. Pb의 양이 풍부한 1:0.8의 혼합으로 제작된 시료가 다른 시료보다 반강유전체에서 강유전체로의 상전이하는 전압이 가장 낮았으며 1:1.2의 시료에서 상전이 전압이 가장 높았다. 이는 결정화 과정에서 Pb의 증발이 발생함에 따라 Pb를 충분히 넣어 줌으로써 박막 전체에 있어서 Pb의 결함 없이 좋은 결정을 이룰 수 있음을 알 수 있다.

4. 결론

Sol-gel 법으로 박막을 제작할 때 전구체를 만드는 과정에서 가수분해를 하지 않고도 양호한 lead zirconate 박막을 얻을 수 있었으며, 열처리하는 동안 Pb의 증발을 예상하여 Pb:Zr을 1:0.8의 비율로 혼합하고 800 °C에서 열처리하여 화학당량적 균형을 이루면서 결정을 이룰 수 있는 적절한 에너지를 공급하여야 양호한 PbZrO₃ 박막을 얻을 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2006학년도 동아대학교 학술연구비(공모과제)에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] E. Sawaguchi, H. Maniwa, and S. Hoshino, "Antiferroelectric structure of lead zirconate", *Physical Review*, Vol. 83, p. 1078, 1951.
- [2] F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi, and R. Pepinski, "X-ray and neutron diffraction study of antiferroelectric lead zirconate, PbZrO₃", *Physical Review*, Vol. 105, p. 849, 1957.
- [3] V. J. Tennery, "High-temperature phase transitions in PbZrO₃", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 49, p. 483, 1966.
- [4] 박창엽, "압전세라믹스", 김영출판사, p. 3, 1987.
- [5] E. Sawaguchi, G. Shirane, and Y. Tagaki, "Phase transition in lead zirconate", *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 6, p.

- 333, 1951.
- [6] H. Nakazawa, H. Yamane, and T. Hirai, "Metalorganic chemical vapor deposition of BaTiO₃ films on MgO(100)", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 30, p. 2200, 1991.
- [7] K. Abe, H. Tomita, H. Toyoda, M. Imai, and Y. Yokote, "PZT thin film preparation on Pt-Ti electrode by rf sputtering", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 30, p. 2152, 1991.
- [8] T. Imai, M. Okuyama, and Y. Hamakawa, "PbTiO₃ thin films deposited by laser ablation", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 30, p. 2163, 1991.
- [9] T. Tani, J.-F. Li, D. Viehland, and D. A. Payne, "Antiferroelectric switching and induced strains for sol-gel derived lead zirconate thin layers", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 75, p. 3017, 1994.
- [10] S. Yamamichi, T. Sakuma, K. Takemura, and Y. Miyasaka, "SrTiO₃ thin film preparation by ionbeam sputtering and its dielectric properties", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 30, p. 2193, 1991.
- [11] I. Taguchi, A. Pignolet, L. Wang, M. Proctor, F. Lévy, and P. E. Schmid, "Raman scatterig study of lead zirconate thin films prepared on silicon substrates by radio frequency magnetron sputtering", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 74, p. 6625, 1993.
- [12] H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, and K. Wasa, "Ferroelectric (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ epitaxial thin films on sapphire grown by rf-palanar magnetron sputtering", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 60, p. 736, 1986.
- [13] 김성대, 전기범, 박철우, "Sol-Gel법으로 제작된 PbZrO₃ 결정 박막의 열처리 효과" 한국통신학회논문지, 32권, 2T호, p. 55, 2007.