

PbTiO<sub>3</sub> 박막의 적외선 스펙트럼특성과 초전감지소자의 모델링에 관한 연구

○ 김 성 민 이 문 기 김 봉 열  
연세대학교 전자공학과

A Study on IR Spectrum Characteristics of PbTiO<sub>3</sub> Thin Film and Pyroelectric Detector Modeling.

Kim Sung Min, Lee Moon-Key, Kim Bong-Ryul  
Yonsei Univ., Dept. of Electronics Engineering

ABSTRACT

PbTiO<sub>3</sub> thin film is prepared by rf sputtering method to implement the pyroelectric infrared detector at room temperature. Annealing of PbTiO<sub>3</sub> thin film is done from 400°C to 550°C each for 2 hours in furnace. The spectral response to recrystallization process of PbTiO<sub>3</sub> thin film is measured by IR photospectrometer. Pyroelectric detector Modeling is studied for implementing device using electrical equivalent circuit model. It is found that PbTiO<sub>3</sub> thin film has two IR absorption band within 1000-400 cm<sup>-1</sup> (10um-25um) and its spectral response is improved as annealing temperature increase. As a result of pyroelectric detector modeling, we find the possibility of implementing optimum device structure.

1. 서론

강유전성 물질을 박막형태로<sup>(1)</sup> 제작하여 비외발성 메모리 소자, 적외선 감지기<sup>(2)</sup>, 광소자<sup>(3)</sup> 등에 이용할 경우 증폭기와 결합된 모노리식 (monolithic) 디바이스는 높은 이득값을 갖는 잇점이 있다.<sup>(4)</sup>

본 논문에서 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 이용한 적외선 초전감지 소자의 구성을 위하여 rf 스퍼터링을 이용하여 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 결정화에 따른 적외선 스펙트럼 특성을 조사하였으며 소자의 최적구조를 알아내고 소자 구성의 동작상태를 추정하기 위하여 적외선 초전감지 소자의 모델링을 시행하여 소자설계를 위한 실험적인 특성과 소자구조에 대한 시뮬레이션 결과를 종합하여 최적구조를 갖는 소자를 구성하기 위한 조건을 설정하였다.

2. PbTiO<sub>3</sub>의 적외선 스펙트럼특성과 모델링 이론

이 재료는 큐리온도를 경계로 결정구조 내에서 Ti와 O 원자사이의 결합구조가 팔면체 (octahedron)로부터 정방정계 (tetragonal) 로의 구조전이 의해 유전상수와 자발분극, 큐리온도 등의 물리적 상수값이 결정된다.

이러한 PbTiO<sub>3</sub> 박막에 열을 가하면 그레인 (grain)의 성장과 함께 구조의 이완 (structural relaxation) 작용에 의한 결정화가 이루어지며 유전특성도 개선된다.

그림1은 열처리온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸다. 페르브스카이트 티타네이트 (perovskite titanate)의 적외선 스펙트럼 특성은 적외선 영역에서의 active 한 주파수 대역을 찾는 데 집중되었는데 LAST는 TiO<sub>3</sub> 팔면체의 진동모드에 의해 SrTiO<sub>3</sub>의 vibration을 연구하였으며 적외선 영역에서

IR active vibration mode의 존재를 발견하였다. 그의 이론에 의하면 Ti-O의 신장(stretching) 모드  $\nu_1$ 과 Ti-O의 휨(bending)모드  $\nu_2$ 가 존재하며 Cation-TiO<sub>3</sub> 격자진동 모드  $\nu_3$ 가 존재함을 확인하였다.

특히  $\nu_3$  즉 저주파수 모드  $\nu_3$ 는 유전상수의 온도 의존성에 의한 것으로 이는 강유전성에 의한 것이며 이러한 진동모드는 입방정계에서 정방정계로의 위상전이(phase-transition)에 의한 정대칭입방체로 부러의 차이 즉 strain에 의한 것으로 해석할 수 있다. 그림2는 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 적외선 스펙트럼특성을 나타낸 것이다.

적외선 초전감지소자의 모델링은 초전현상(pyroelectric effect)을 이용하여 적외선 방사를 흡수함으로써 일어나는 온도변화를 감지하는 적외선 감지소자를 착안하였다. 모델링 방법에는 전기외로적인 분석방법을 사용하여 초전현상을 측정한다.

$$I = dP_S/dt = (dP_S/dT) (dT/dt) \quad T=T'$$

( $dP_S/dT$ );  $P_S$  (pyroelectric constant)

초전감지소자는 초전체자체의 저항성분과 캐패시턴스 성분을 증폭기의 입력단에 연결시킨 경우를 생각하여 전기적인 등가회로를 구성할 수 있다.

그림3은 초전체의 등가회로를 나타낸 것이다.

초전감지소자의 동작특성을 나타내는 성능지수는

$$R_V = V/I_W ; \text{전압감도 (Voltage Response)}$$

$$NEP = V_n \cdot P / V_S(f)^{1/2} ; \text{동기잡음전력 (Noise Equivalent Power)}$$

$$D^* = (NEP)^{-1} (A)^{1/2} ; \text{분해능 (Detectivity)}$$

와 성능에 영향을 주는 잡음요소로 나타낼 수 있다.

이러한 초전영감지소자의 성능지수들을 이용하여 모델링을 할 수 있으며 전기적인 회로분석과 열적인 등가회로를 고려하고 감지소자의 성능에 영향을 미치는 잡음요소를 고려해준면 적외선 초전영감지소자의 모델링을 개선할 수 있다.

### 3. 실험

3-1 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 두께측정과 마우더의 적외선 스펙트럼

SBR 1104E 영의 rf 스퍼터를 이용하여

PbTiO<sub>3</sub> 박막을 형성하여  $\alpha$ -step 을 이용하여 두께측정을 하였으며 스퍼터링 조건은 표1과 같다. PbTiO<sub>3</sub> 자체의 적외선 스펙트럼특성을 측정하기 위하여 650°C 에서 5시간 열처리한 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 X-선 회절분석후 적외선 스펙트럼 측정을 하였다.

### 3-2 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 적외선 스펙트럼특성과 모델링

Si 기판위에 표1의 스퍼터링 조건으로 시간을 달리 한 시료를 제작하여 열처리 온도를 400-550°C 로 50°C 간격으로 2시간씩의 열처리를 하였을 때 박막의 열처리 온도에 따른 재결정화 과정을 X-선회절분석으로 관찰하였으며 이에 대한 적외선 스펙트럼특성을 IR-440 IR photospectrometer로 측정하였다. 각 시료는 1x1cm<sup>2</sup>의 mask를 사용하여 제조하였으며, 각 열처리 온도에 따라 표2와 같이 나타내었다. 초전감지소자의 모델링은 초전체의 물성을 고려한 최적의 소자구조를 결정하고 이에 대한 성능개선 방안을 모색하기 위하여 모델링 이론을 바탕으로 소자설계를 위한 시뮬레이션 프로그램을 실행하였다. 여러가지요소를 고려한 실제적인 경우의 모델링을 적용하면 일반적인 초전형 감지소자에 모두 적용할 수 있는 시뮬레이션 프로그램구성이 가능하다.

### 4. 결과 및 고찰

두께측정결과 2시간 성장후 1400 Å 정도의 박막 두께를 얻을 수 있었다.

650°C 에서 5시간 열처리한 PbTiO<sub>3</sub>분말의 X-선 회절분석결과 PbTiO<sub>3</sub>와 일치하는 결정면을 갖고 있음을 확인하였으며 적외선 스펙트럼측정결과 LAST의 실험결과와 일치하는 1000-400 cm<sup>-1</sup> 범위에서 2개의 흡수밴드를 관찰하였다.

이에 대한 결과를 그림4에 나타내었다.

PbTiO<sub>3</sub> 박막의 재결정화 과정을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 시행한 결과 400°C 로 열처리한 시료의 경우는 실온상태의 시료와 별차이 없는 온 결정(amorphous crystal) 상태를 갖고 있었으며 450°C 로부터 서서히 결정화가 진행되어 550°C 에서 가장 좋은 특성의 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 얻을 수가 있었다.

열처리 온도가 증가함에 따라서 재결정화가 더욱 진행되어 유전특성이 개선되며 또한 이에 따라서 적외선 스펙트럼특성도 개선되어 가는 것을 확인할 수 있었다.

그림5는 시료II의 적외선 스펙트럼측정 결과로써 열처리온도가 증가함에 따라 1000-400  $\text{cm}^{-1}$ 범위의 적외선영역에서 2개의 흡수밴드가 뚜렷해지는 것을 나타낸 것이다.

그림에서 결정화가 진행됨에 따라서 중심이 900 $\text{cm}^{-1}$ 과 450  $\text{cm}^{-1}$ 인 Ti-O 이온의 stretching 모드  $\nu_1$  과 Ti-O이온의 bending mode  $\nu_2$  가 나타남을 알 수 있다.

그림6은 시료·III의 500-550 $^{\circ}\text{C}$  까지의 열처리 온도를 둔 시료의 X-선 회절분석 결과를 나타내며 그림에서 열처리 온도증가에 따른 재결정화의 진행을 관찰할 수 있다. 그림7은 이에 대한 적외선 스펙트럼 측정 결과로써 550 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 시료의 경우 1000-400  $\text{cm}^{-1}$ 범위에서 2개의 적외선 흡수밴드를 갖는 것을 명확하게 나타낸다.

즉 박막의 재결정화에 따라 유전특성이 개선되어 페로브스카이트 구조로의 위상전이 가 일어남을 관찰할 수 있었으며 X-선 회절결과와 일치하는 적외선 스펙트럼 특성을 확인하였다. 결정화가 진행됨에 따라서 흡수밴드가 더욱 뚜렷해 진다는 사실을 관찰하였으며 실험결과 박막의 최적두께와 열처리온도 그리고 이때의 적외선 스펙트럼특성을 고려해 볼 때 두께 1  $\mu\text{m}$  이상의 박막 두께와 550-600 $^{\circ}\text{C}$  정도의 열처리 온도를 갖는 것이 이상적임을 알 수 있다.

그림 8은 2  $\mu\text{m}$  두께의 PbTiO<sub>3</sub>의 시뮬레이션 결과로써 실험치와의 비교를 나타낸 것이다.

초전감지소자의 최적구조와 외부회로조건을 구하기 위하여 외부회로조건을 고정시키고 소자면적을 일정하게 두었을 때의 소자두께에 따른 성능지수를 시뮬레이션 하였으며 이에 대한 결과를 그림9에 나타내었다. 시뮬레이션 결과 소자두께가 감소할수록 전압감도, 잡음요소등의 성능지수들이 개선되는 것을 관찰하였다. 따라서 소자두께와 면적에 대한 조건을 미리 설정하여 성능지수들에 대한 시뮬레이션

결과를 분석하여 소자구조를 결정할수 있는 가능성을 확인하였으며 이에 대한 결과를 다른 초전체의 물성 데이터를 이용하여 일반적인 적외선 초전형 감지소자의 모델링 프로그램 실현이 가능하다.

### 5. 결론

PbTiO<sub>3</sub> 박막을 rf 스퍼터링 방법으로 제조하여 박막의 유전특성과 열처리온도에 따른 결정화과정, 적외선 스펙트럼특성등을 조사하였다.

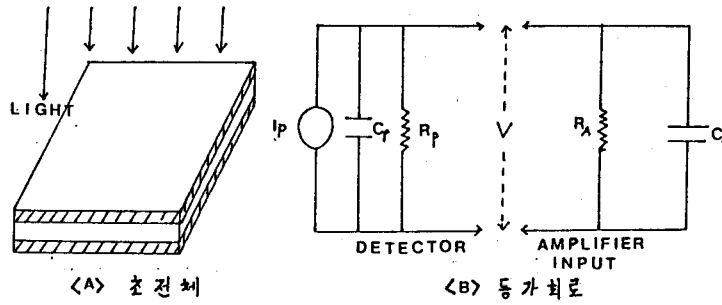
또한 초전형 적외선 감지소자에 대한 모델링을 시행하여 소자설계를 위한 시뮬레이션 프로그램을 구현하였다.

시뮬레이션결과 소자두께가 얇아질수록 전압감도, 잡음요소등의 성능지수들이 개선되어 지는 것을 관찰할 수 있으며 이것은 소자두께가 얇을수록 열전도성이 증가하고 캐패시턴스 성분이나 저항요소들이 영향을 받기 때문에 박막화해 따른 성능지수들의 개선을 예측할 수 있다. 시뮬레이션 결과와 실험결과를 종합하여 소자의 면적과 박막두께, 외부회로 임피던스에 대한 조건을 정확히 설정해준다면, 소자의 동작특성을 미리 예측할 수 있다. 따라서 실험결과 PbTiO<sub>3</sub>박막의 최적두께와 열처리온도를 추정할 수 있으며 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 적외선 스펙트럼 응답특성을 측정하였고 소자의 최적구조와 동작상태가 예측가능하였다.

### 참고 문헌

1. S.Y.Wu, "A New Ferroelectric Memory Device, Metal-Semiconductor Transistor," IEEE Trans. Electron Device, ED-21, p.499, 1974
2. M. Okuyama, Y. Matsui, "PbTiO<sub>3</sub> Ferroelectric Thin Film Gate FET for Infrared detection", Ferroelectrics, Vol.33, p.235, 1981
3. E.U. Putley, "Semiconductor and Semimetals", Vol.5, Chap.6, Academic Press, New York.
4. R.W. Cruse, L.D. Mcglauchlin, "Elements of infrared Technology", John Wiley & Sons Inc, 1963.

5. E. Yamaka, T. Hayashi And M. Matsumoto, "PbTiO<sub>3</sub> Pyroelectric Infrared Detector," Infrared Physics, Vol.11, pp.247-248, 1971
6. J.T. Last, "Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials," Physical Review, Vol.105, No.6, 1957



<A> 초전체      <B> 등가회로

그림 3. 초전체의 등가회로

표 1. 스퍼터링 조건

RF 입사 전력	85W
막결과 기판사이의 거리	40MM
막결 직경	80MM
스퍼터링 가스	Ar(90%) + O <sub>2</sub> (10%)
가스 압력	1.2 × 10 <sup>-1</sup> Torr

표 2. 시료

I		II		III	
SAMPLE	TEM.	SAMPLE	TEM.	SAMPLE	TEM.
SA	실온	SA <sub>1</sub>	실온	SA <sub>2</sub>	실온
SB	400	SB <sub>1</sub>	400	SB <sub>2</sub>	400
SC	450	SC <sub>1</sub>	450	SC <sub>2</sub>	450
SD	500	SD <sub>1</sub>	500	SD <sub>2</sub>	500
SE	550	SE <sub>1</sub>	550	SE <sub>2</sub>	550

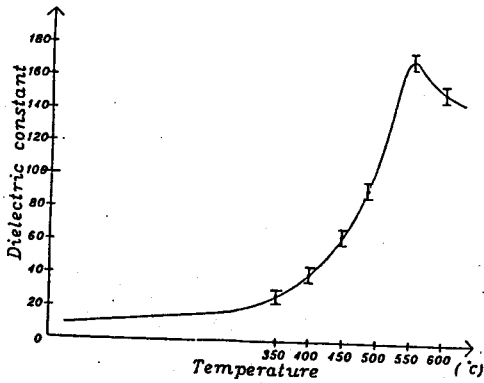


그림 1. 열처리 온도에 따른 유전 상수

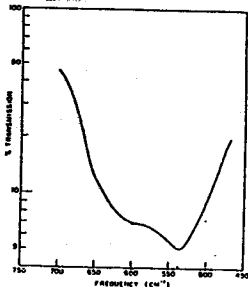


그림 2. PbTiO<sub>3</sub> 결정의 적외선 스펙트럼

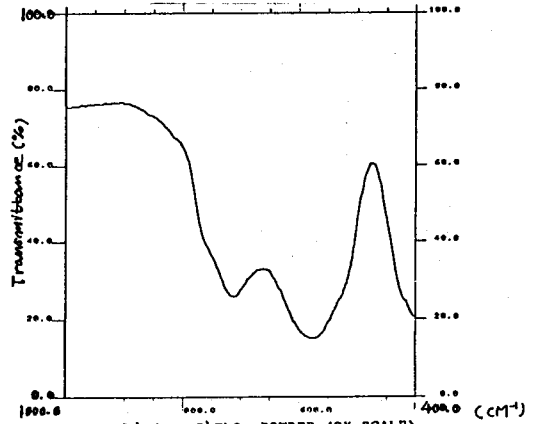


그림 4. PbTiO<sub>3</sub> POWDER (2X SCALE)

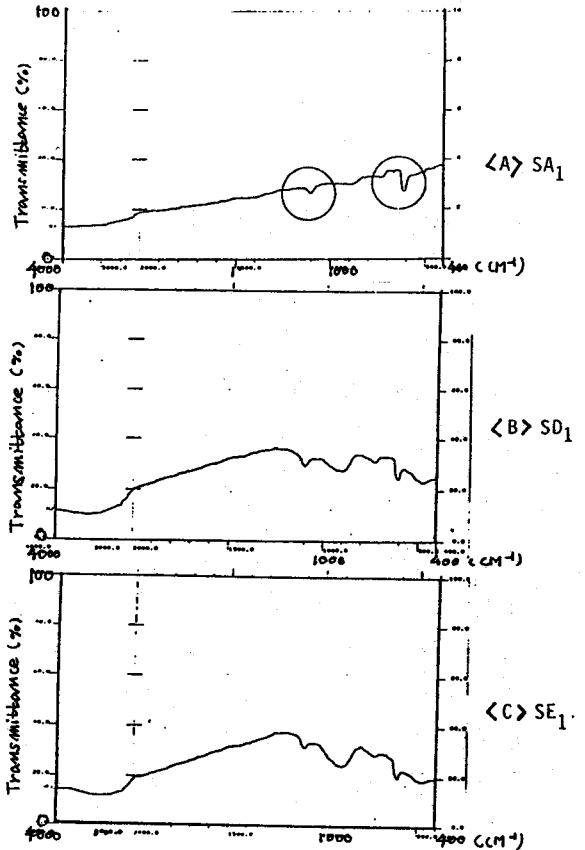
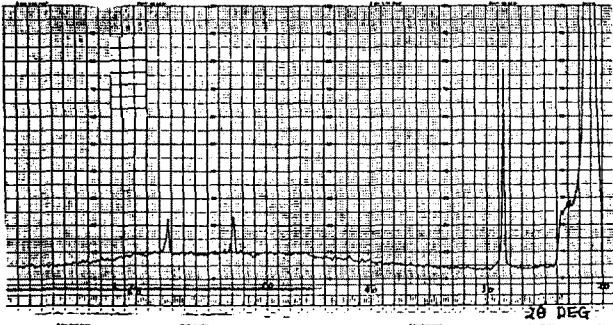
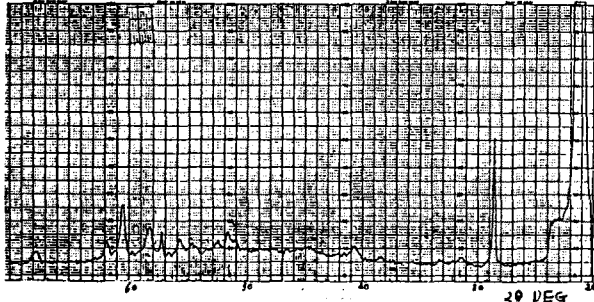
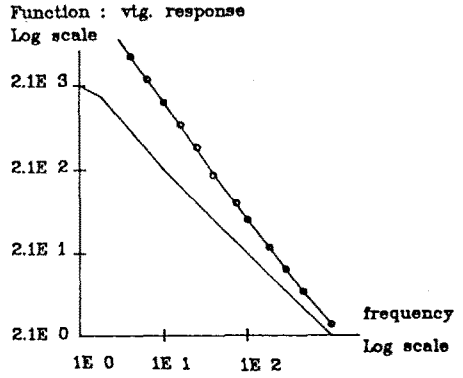


그림 5. 서로 다른 열처리 온도에 따른 열처리 결과



<A> SD<sub>2</sub>



<B> SE<sub>2</sub>

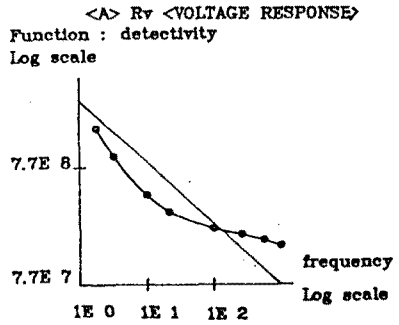
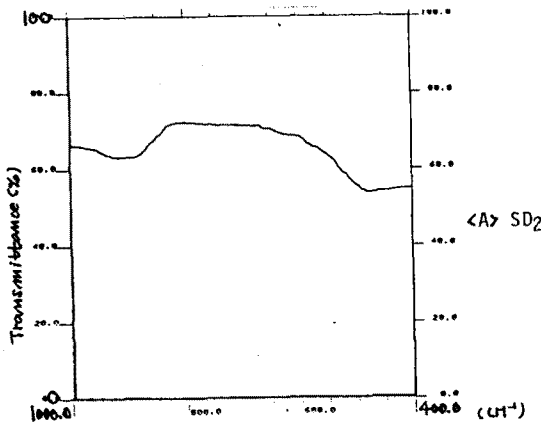
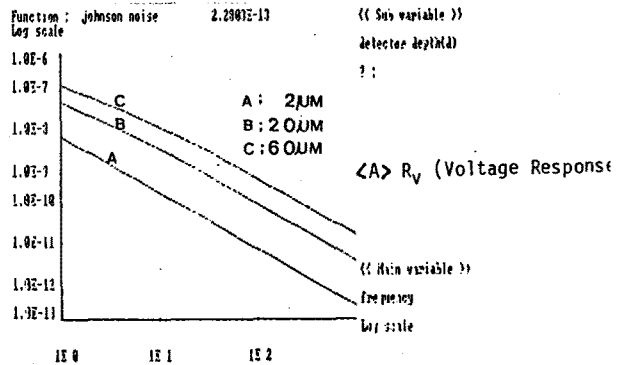


그림 6. 시료 III 의 X-선 회절결과

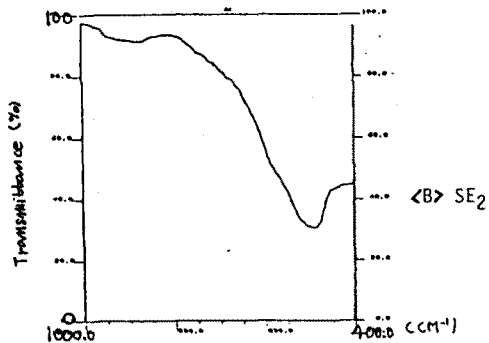
그림 8. PbTiO<sub>3</sub> ( 2um 두께 ) 시뮬레이션 결과



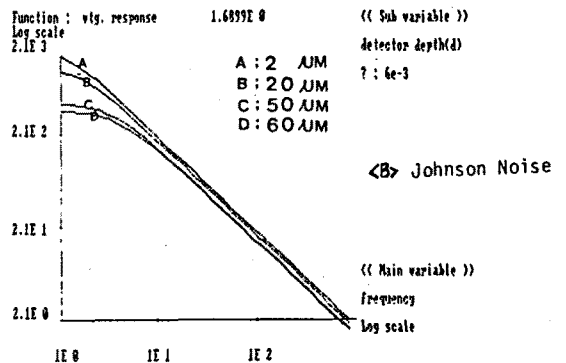
<A> SD<sub>2</sub>



<A> R<sub>V</sub> (Voltage Response)



<B> SE<sub>2</sub>



<B> Johnson Noise

그림 7. 시료 III 의 적외선 스펙트럼 (X<sub>2</sub>) SCALE

그림 9. 두께에 따른 PbTiO<sub>3</sub>의 SIMULATION 결과