

**Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O₃ (x=0.1) (PLT(10)) 강유전체 박막에서 동적
초전특성의 주파수 의존성에 관한 연구**

**A study on the Frequency Dependence of Dynamic Pyroelectric Properties
for Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O₃ (x=0.1) (PLT(10)) Ferroelectric Thin Film**

차대은*, 장동훈*, 강성준**, 윤영섭*

(Dae Eun Cha*, Dong Hoon Chang*, Seong Jun Kang**, Yung Sup Yoon*)

Abstract

The fabricated La-modified lead titanate (PLT) thin film without poling treatment was investigated for modulation frequency dependence of pyroelectric properties by the dynamic method. Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O₃ PLT (x=0.1) thin film having 10 mol% La content was deposited on a Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrate by sol-gel method. The PLT(10) thin film exhibits a relatively excellent dielectric property. The pyroelectric coefficient (p) of the PLT(10) thin film is 6.6×10^{-9} C/cm² · K without frequency dependence. The figure of merits for the voltage responsivity and specific detectivity are 1.03×10^{-11} C · cm/J and 1.46×10^{-9} C · cm/J, respectively. The PLT(10) thin film has voltage responsivity (R_V) of 5.15 V/W at 8 Hz. Noise equivalent power (NEP) and specific detectivity (D^*) of the PLT(10) thin film are 9.93×10^{-8} W/Hz^{1/2} and 1.81×10^6 cmHz^{1/2}/W at the same frequency of 100 Hz, respectively. The results means that PLT thin film having 10 mol % La content is suitable for the sensing materials of pyroelectric IR sensors.

Key Words : Pyroelectric IR sensors, PLT, Responsivity, Noise Voltage, Detectivity

1. 서 론

21세기의 정보산업사회에서는 보다 많은 정보를 정확하게 인지할 수 있는 기술의 확보가 가장 중요하며, 이는 주변에서 일어나는 모든 물리적 변화를 전기적 신호로 변환시킬 수 있는

다양한 센서의 개발이 핵심이 되고 있다. 최근에는 인간의 두뇌를 모방한 컴퓨터 기술의 비약적인 발달로 전기신호의 처리기술이 향상되어 단순한 자동화 기술에서 성능이 우수하고 기능이 다양한 지능형 센서 개발로의 기술 수요는 나날이 증가하고 있다. 측정대상물로부터 정보를 검출하여 측정량을 전기적 신호로 변환하는 센서소자는 자동화, 정밀화, 고속화, 등 전자, 통신산업 및 여러 응용분야의 기술에 필요한 핵심 부품으로 자리잡고 있으며, 센서의 제작 및 응용하는 기술과 우수한 센서재료를 연구하는 것은 중요한 첨단기술의 하나로 부상되고 있다.

* : 인하대학교 전자재료공학과
(인천시 용현동 #253,
Fax : 032-875-5882
E-mail : edward3@hanmail.net
** : 여수대학교 반도체응용물리학과
(전남 둔덕동 산 96-1,
E-mail : sjkang@yosu.ac.kr)

이러한 센서들 중에서 강유전체의 온도 변화에 따른 자발분극의 변화 때문에 발생하는 초전효과 (pyroelectric effect) 를 이용하는 초전형 적외선 센서는 감도의 파장의존성이 적고 상온에서도 사용이 가능하며, 특히 발광소자가 필요 없이 온도를 갖는 모든 물체를 검지 할 수 있고, 높은 신뢰성, 저가격, 저잡음 및 전원전압을 필요로 하지 않는다는 장점으로 인하여 가정용에서부터 군사용, 의료용으로까지 그 수요가 급증하고 있다. 이러한 센서는 강유전체 단결정 또는 세라믹으로 과거에 제조되었으나 발전하는 센서 소자로서 단점을 극복하기 위해 강유전체 박막을 이용한 적외선 센서가 제작되고 있다. 초전형 적외선 센서의 감지물질로 PZT, BST, PLT, PT 등 다양한 강유전체 박막이 연구되고 있으며, 그 중 Lanthanum-modified lead titanate, $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ ($x=0.1$) PLT(10) 박막은 상대적으로 작은 유전상수와 비교적 큰 분극값을 가지고 있어 초전형 적외선 센서에 유망한 재료로 인정되어지고 있다^[1].

본 연구에서는 강유전체 박막 재료들 중 PLT(10) 박막을 초전형 적외선 센서에 적용하기 위해, 이 박막의 초전 특성의 주파수 의존성에 대해 연구하였다. 초전형 적외선 센서는 온도변화가 없는 열적 평형상태에서는 작동하지 않고, 변화하는 입력이 있어야만 작동하는 미분형 센서이기 때문에, 측정 대상물 자체가 이동하거나 초퍼를 이용하여 입력 적외선을 단속시켜 주어야만 동작이 가능하다. 따라서, 초전형 적외선 센서의 특성은 측정 대상물의 이동 또는 초퍼의 회전에 연관된 주파수와 밀접하게 연관되어 있으므로, 초전 특성의 주파수 특성을 조사하는 것이 매우 중요하다. 이런 초전형 적외선 센서에 있어 중요한 주파수 특성은 비파괴적인 dynamic method 에 의해 조사되었으며, 현재까지의 연구는 시료에 직접 열을 가하여 초전 특성을 측정하는 단순하고 파괴적인 방법인 static method 에 의존하여, 주파수에 따른 초전형 적외선 센서의 전압감도나 비검출능 등에 대한 연구가 크게 미흡한 실정이었다.

따라서 본 논문에서는 PLT(10) 박막을 제작, dynamic method 를 이용, 전압감도, 잡음전압, 잡음등가전력, 비검출능 등의 주파수에 따른 초전 특성을 측정하였다.

2. 실험 방법

PLT precursor solution 의 제조 방법중 한가지인 acetic-acid system 을 이용 PLT 혼합용액을 제조하였다. 출발물질로는 alkoxide compound 들인 $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$, $La(OOCCH_3)_3 \cdot 1.5H_2O$, $Ti(O-iC_3H_7)_4$ 를 사용하였으며 acetic acid 을 metal alkoxide 의 stabilizer 로 사용하였고, viscosity 의 조절과 substrate 에 대한 wettability 의 향상을 위해 n-propanol 을 이용하였다. 출발물질로 사용되는 alkoxide 는 공기중의 수분에 매우 민감하므로 이를 방지하기 위해 질소분위기의 glove box 내에서 조성에 해당하는 양을 측량 한 후, clean bench 내에서 stock solution 을 제작하였다. Pb solution 의 경우, drying 이나 annealing 열처리 과정 중 Pb 휘발로 인한 Pb 부족 때문에 pyrochlore 상이 생기는 것을 막기 위해 과량의 Pb(12.5%) 을 첨가하였다. Pb-La stock solution 의 경우, Pb acetate 와 La acetate 을 acetic acid 로 용해하여 stock solution 을 만들었다. 그 다음 Ti-isopropoxide 에 acetic acid 와 n-propanol 을 섞은 후, 온도 가열 없이 상온에서 stirring 하여 Ti stock solution 을 섞은 다음 stirring 하였다. 이 solution 에 다시 acetic acid 와 n-propanol 을 첨가한 후 stirring 하였다. 가수분해를 일으키기 위해 상온으로 냉각된 solution 에 증류수를 첨가하고, 4시간이상 stirring 하여 최종적으로 0.4M 의 coating solution 을 만들었다.

3. 결과 및 논의

제작된 PLT 박막의 초전 특성은 dynamic 방법 시스템으로 측정되었다.

표. 1 에 PLT(10) 박막의 비유전률, 유전손실, 초전계수 및 재료평가지수를 나타내었다. 초전계수를 이용해 구하는 재료평가지수 (figure of merit) 들은 초전 소재 자체를 평가하는 중요한 요소로서 다음과 같이 나타내었다.

$$F_V = \frac{p}{c_v \epsilon_r} \left[\frac{C \cdot cm}{J} \right]$$

$$F_D = \frac{p}{c_v \sqrt{\epsilon_r} \tan \sigma} \left[\frac{C \cdot cm}{J} \right]$$

여기서 F_v 는 전압감도를 위한 재료평가지수, F_m 은 비검출능을 위한 재료평가지수이다. 초전계수는

주파수 의존성이 없이 약 $6.6 \times 10^{-9} \text{ C/cm}^2 \cdot \text{K}$ 로 나타났다. 제작한 박막의 유전특성 (1KHz) 을 토대로 위 식들을 이용하여 전압감도와 비검출능을 위한 재료평가지수 (F_V , F_m) 가 각각 $1.03 \times 10^{-11} \text{ C} \cdot \text{cm/J}$ 과 $1.46 \times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{cm/J}$ 이었다.

Fig. 1 은 초전 전압을 바탕으로 입사 열 선속과 감지물질의 면적 (적외선을 흡수하는 상부전극 면적) 으로 나누어 전압감도 (R_V) 를 나타내었다. 전압감도가 초전 현상에 의해 유도된 출력 전압의 비로 정의됨을 보이고 있다. 전압감도 (R_V) 는 상대적으로 낮은 변조 주파수에서 일정해졌고 약 50 Hz 이상에서 거의 주파수에 반비례하여 변화되었다. 이는 전압감도 (R_V) 의 이론적 수식을 가지고 설명되어진다^[2].

$$R_V = \frac{p\eta A R_g R_t \omega}{(1 + \omega^2 \tau_t^2)^{1/2} (1 + \omega^2 \tau_e^2)^{1/2}} \left[\frac{V}{W} \right]$$

주파수가 $1/\tau_t$ 을 경계로 넘어서면 위 수식의 R_V 에서 알 수 있듯이 고주파수로 갈수록 전압감도 (R_V) 가 주파수에 반비례하여 변화함을 알 수 있다.

Pyroelectric IR sensor 에 대한 잡음측정전압 (V_{meas}) 이 변조 주파수에서 측정되었다. PLT(10) 박막 센서에 대하여 대역폭 ($V/\text{Hz}^{1/2}$ 의 unit 에서) 당 잡음 전압의 주파수 의존성을 Fig. 7 에 나타내었다. 다음 수식은 잡음전압의 이론적인 수식이다.

$$V_N = \sqrt{\frac{4k_B T R_0 (1 + \omega C_0 R_0 \tan \delta)}{1 + (2\pi f R_0 C_0)^2}} \quad [V]$$

여기서 잡음전압 (V_N) 은 온도 잡음 (temperature noise V_t), Johnson noise (유전손실잡음 ($\tan \delta$ noise V_d) 와 입력저항잡음 (input resistance noise V_r)) 의 총합이다. 잡음전압 (V_N) 이 $f^{1/2}$ 에 거의 비례하여 변화하는 것을 보이는데 이는 Johnson noise 중 유전손실잡음 ($\tan \delta$ noise V_d) 가 초전형 적외선 센서에 매우 우세하다는 사실에 기인될 것이다^[3].

다른 센서 회로의 잡음과 비교하기 위해 주어진 대역폭에 대한 equivalent detectable optical input power 인 출력잡음을 구하였다. 이는 Noise equivalent power (NEP) [$\text{WHz}^{-1/2}$] 로 불려진다. PLT(10) 초전형 적외선 센서의 잡음등가전력

(NEP) 과 비검출능 (D^*) 의 변조주파수 의존성을 각각 Fig. 3, Fig. 4 에 나타내었다.

센서의 성능을 수광면적이나 측정계에 따라 값이 다르기 때문에 규격화하여 정의한 비검출능은 $f > 100 \text{ Hz}$ 일 때 제공된 주파수에 반비례하는데, 이는 전압감도 (R_V) 가 주파수에 반비례적으로 변화하고 잡음전압 (V_N) 이 제공된 주파수로 반비례 변화하기 때문이다. 이와는 달리, 비검출능이 $f < 50 \text{ Hz}$ 일 때 저주파수로 갈수록 주파수에 비례하여 감소한다. 이 현상은 저주파수로 갈 때 전압감도 (R_N) 가 거의 일정하고 잡음전압 (V_N) 이 제공된 주파수에 따라 비례적으로 증가하는 것에 기인한 것이다. 잡음등가전력 (NEP) 과 비검출능 (D^*) 은 역수 관계이므로 반대의 특성 곡선을 나타내었다. 그래서 같은 주파수 100 Hz 에서 각각 9.93×10^{-8} 와 $1.81 \times 10^6 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 의 잡음등가전력 (NEP) 과 비검출능 (D^*) 의 최소 값과 최대 값을 갖는다.

4. 결론

Lanthanum-modified lead titanate, $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLT) 박막 초전형 적외선 센서 ($x=0.1$)가 sol-gel 방법에 의해 back side etching 공정 없이 Pt/ TiO_x / SiO_2 /Si 기판에 제작되었다. 초전 특성에 대한 주파수 의존성을 dynamic 방법을 이용하여 조사하였다. 우리는 PLT(10) 박막 초전형 적외선 센서를 얻기 위해 보다 편리한 공정을 제안, 선택하였으며 분극처리 없이 제작한 PLT(10) 박막 초전형 적외선 센서가 우수한 초전 특성을 나타내었다. 제작된 PLT(10) 박막은 상대적으로 작은 유전상수 ($\epsilon_r=200$) 와 유전손실 ($\tan \delta=1\%$) 을 보였다. Dynamic 방법을 이용하여 초전전압 측정 후, 그 초전전압에 상응하는 전압감도 (R_V) 는 저주파 영역에서 거의 일정하고 고주파 영역에서 주파수에 반비례한다. 또한 초전계수 (ρ) 는 주파수 의존성이 없이 $6.6 \times 10^{-9} \text{ C/cm}^2 \cdot \text{K}$ 을 나타내었다. 이를 이용하여 전압감도와 비검출능을 위한 재료평가지수 (F_V , F_m) 는 각각 $1.03 \times 10^{-11} \text{ C} \cdot \text{cm/J}$ 과 $1.46 \times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{cm/J}$ 로 나타내었다. 잡음전압 (V_N) 은 2 Hz 일 때 $0.93 \times 10^{-6} \text{ V}$ 을 가지며 Johnson noise 가 초전형 적외선 센서에 매우 우세하다는 사실에 근거해 주파수 증가에 따라 제공된 주파수에 반비례하여 감소한다. 비검출능 (D^*) 은 $f > 100 \text{ Hz}$ 일 때 고주파수로 갈수록 제공된 주파수에 반비례하고, $f < 50 \text{ Hz}$ 일 때 저주파수로 갈수록 주파수에 비례하여 감소한다. 제작

된 PLT(10) 박막 초전형 적외선 센서는 8 Hz 에서 5.15 V/W 의 전압감도 (R_v) 을 가지며, 잡음등가전력 (NEP) 과 비검출능 (D^*) 은 거의 반비례하는 관계로써 같은 주파수 100 Hz 에서 각각 $9.93 \times 10^{-8} \text{ W/Hz}^{1/2}$ 와 $1.81 \times 10^6 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 의 최소값과 최대값을 갖는다.

참고 문헌

- [1] K. Lijima, Y. Tomita, R. Takayama, and I. Ueda, "Preparation and characteristics of pyroelectric infrared sensors made of c-axis oriented La-modified PbTiO_3 thin films." J. Appl. Phys., vol. 61, no. 1, pp. 411-415, 1987.
- [2] M. Kohli, C. Wuethrich, K. Brooks, B. Wliing, M. Forster, P. Murali, N. Setter and P. Rysler: Sens. & Actuat. A 60 147 (1997).
- [3] R. W. Whatmore: Rep. Prog. Phys. 49 1335 (1986).

표 1. 제작한 PLT(10) 박막의 유전특성, 초전계수와 재료평가지수들

Table 1. Dielectric property, pyroelectric coefficient and figure of merits for fabricated PLT(10) thin film

	ϵ_r	$\tan \delta$	ρ ($\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$)	F_v ($\text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$)	F_m ($\text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$)
PLT(10)	200	0.01	6.6×10^{-9}	1.03×10^{-11}	1.46×10^{-9}

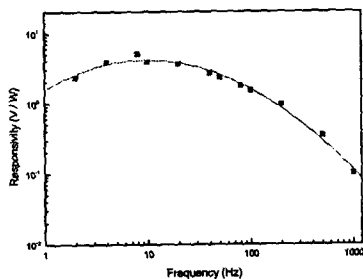


그림 1. PLT(10) 박막의 변조 주파수에 따른 전압감도 (R_v)

Fig. 1. Voltage responsivity vs modulation frequency for a PLT(10) thin film.

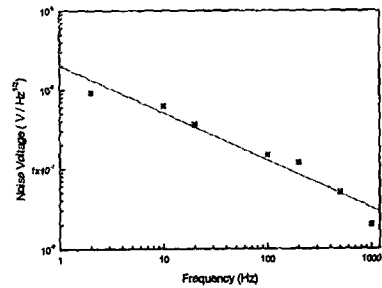


그림 2. PLT(10) 박막의 변조 주파수에 따른 잡음전압 (V_n)

Fig. 2. Noise voltage vs modulation frequency for a PLT(10) thin film.

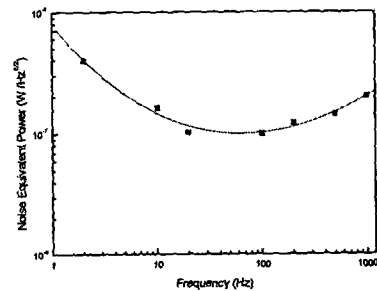


그림 3. PLT(10) 박막의 변조 주파수에 따른 잡음등가전력 (NEP)

Fig. 3. Noise equivalent power vs modulation frequency for a PLT(10) thin film.

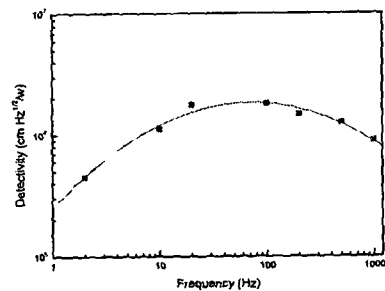


그림 4. PLT(10) 박막의 변조 주파수에 따른 비검출능 (D^*)

Fig. 4. Detectivity vs modulation frequency for a PLT(10) thin film.