



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

DC 마그네트론 스퍼터링 방식으로
성장시킨 금속-절연체 복합 TiO_x 박막의
유전 특성 조사

김 일 환

제주대학교 대학원
물리학과

2024년 2월

DC 마그네트론 스퍼터링 방식으로
성장시킨 금속-절연체 복합 TiO_x 박막의
유전 특성 조사

이 논문을 물리학석사 학위논문으로 제출함

김 일 환

제주대학교 대학원

물 리 학 과

지 도 교 수 서 혜 원

김일환의 물리학 석사 학위논문을 인준함

2023년 12월

심사위원장	이	한	주	인
위	원	유	영	훈
위	원	서	혜	원

DC 마그네트론 스퍼터링 방식으로 성장시킨 금속-절연체 복합 TiO_x 박막의 유전 특성 조사

김 일 환

제주대학교 대학원 물 리 학 과

티타늄 산화물(TiO_x) 박막의 다양한 전기 및 화학적 특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 논문은 TiO_x 박막의 화학적 조성과 결정 구조가 그 특성에 어떤 영향을 미치는가에 대해 심층적으로 탐구한다. 특히, TiO_2 와 Ti_2O_3 , TiO 와 같은 티타늄 산화물들로 구성된 복합체의 전기적 특성 분석에 집중한다. TiO_2 의 세 가지 주요 결정 구조로는 브루카이트, 아나타스, 루타일이 있고, 이들은 넓은 밴드 갭을 가지며, 저항이 높다. TiO_2 는 TiO_x 결정 중 가장 낮은 형성 에너지를 갖고, 가장 안정적인 구조이다. 조성비 X 가 2보다 작은 TiO_x 는 다양한 화학적 조성비와 결정 구조를 갖는다. 또한 TiO_2 에 비해 상대적으로 밴드 갭이 작고, 전도도가 크다. X 에 따라 상반된 전기적 특성을 갖는 TiO_x 결정들을 적절히 혼합하여 새로운 전기적 특성을 갖는 박막을 제작하는 것이 이번 연구의 핵심이다.

본 연구에서는 MHz 진동수의 AC 전압을 걸어줬을 때, TiO_x 나노 복합 박막의 유전 특성을 조사하였다. 금속과 절연체를 혼합하여 만든 나노 복합물은 주목할만한 유전 상수와 유전 손실 값을 갖는 것으로 밝혀졌다.

우리는 DC 마그네트론 스퍼터링 기법을 이용하여 유리 기판 위에 나노 복합 티타늄 산화물 박막을 증착하였다. 그 결과, TiO_2 및 아산화물 Ti_nO_{2n-1} 이 비정질 $a-TiO_{2-d}$ 매트릭스에 박혀 있는 구조의 필름을 제작할 수 있었다. 플라즈마 방전 임피던스가 낮아짐에 따라, 이산화물 TiO_2 , 삼산화물 Ti_2O_3 , 그리고 일산화물 TiO 순으로 결정이 형성되는 것이 관찰되었다. 또한, 이 과정에서 TiO_2 의 결정성은 저하되고, $a-TiO_{2-d}$ 매트릭스 내 산소 정공의 감소함을 확인하였다. 주파수의 영향을 받는 임피던스를 분석한 결과에 따르면, TiO 결정상으로 구성된 TiO_x 박

막이 10^2 에서 10^6 Hz 사이 주파수 범위에서 10^6 을 초과하는 거대한 유전상수 값을 보인다는 것을 알 수 있었다. 이러한 거대한 유전상수는 주로 전극과 물질, 그리고 복합체 요소들 사이에 존재하는 계면 분극에서 기인하는 것으로 예상된다.

이 연구는 TiO_x 기반 나노 복합물의 유전 특성에 대한 깊은 이해를 제공하며, 이러한 지식은 MHz 영역대 통신, 회로 설계 등 다양한 분야에서의 응용 가능성을 열어줄 것으로 기대된다. 이 논문은 TiO_x 의 특성에 관한 연구 결과로, 해당 분야의 연구자들에게 중요한 자료가 될 것이다.

Investigation of the Dielectric Properties of Metal-Insulator composite TiO_x Thin Films Grown Using DC Magnetron Sputtering

Il-Hwan Kim

Department of Physics
The Graduate School
Jeju National University

Research on the diverse electrical and chemical properties of titanium oxide (TiO_x) thin films is being actively conducted. This paper explores how the chemical composition and crystal structure of TiO_x thin films influence their properties. It particularly focuses on analyzing the electrical characteristics of composites consisting of various titanium oxides such as TiO_2 , Ti_2O_3 , and TiO . TiO_2 has three major crystal structures: brookite, anatase, and rutile, all characterized by wide band gaps and high resistance. TiO_2 possesses the lowest formation energy among TiO_x crystals, making it the most stable structure. TiO_x with a composition ratio X less than 2 exhibits a variety of chemical compositions and crystal structures. Moreover, these have relatively smaller band gaps and higher conductivity compared to TiO_2 . The crux of this research is to mix these TiO_x crystals with contrasting electrical properties to fabricate thin films with novel electrical characteristics.

In this study, the dielectric properties of TiO_x nano-composite thin films were investigated when subjected to AC voltage at MHz frequencies. Nano-composites made by mixing metals and insulators were found to have notable dielectric constants and dielectric loss values.

We employed the DC magnetron sputtering technique to deposit nano-composite titanium oxide thin films on glass substrates. As a result, we were able to fabricate films with a structure where TiO_2 and sub-oxides $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ are embedded in an amorphous a-TiO_{2-d} matrix. With decreasing plasma discharge impedance, the formation of crystals in the order of dioxide TiO_2 , trioxide Ti_2O_3 , and monoxide TiO was observed. Additionally, this process led to a decrease in the crystallinity of TiO_2 and a reduction in oxygen vacancies within the a-TiO_{2-d} matrix. Analysis of impedance influenced by frequency revealed that TiO_x thin films composed of TiO crystal phases exhibit colossal permittivity exceeding 10^6 in the frequency range of 10^2 to 10^6 Hz. This colossal permittivity is primarily attributed to interfacial polarization occurring between electrodes and materials, as well as among the components of the composite.

This research provides a profound understanding of the dielectric properties of TiO_x -based nano-composites, and this knowledge is expected to open up potential applications in various fields such as MHz range communications and circuit design. This paper, presenting research findings on the properties of TiO_x , will be a valuable resource for researchers in the field.

목 차

List of Figures.....	iii
List of Tables.....	v
I. 서론.....	1
II. 이론.....	4
1. 반응성 DC 마그네트론 스퍼터링.....	4
2. X-선 회절 분석법.....	8
3. X-선 광전자 분광법.....	12
4. 투과전자현미경.....	14
5. 회로 요소 및 유전율.....	17
III. 실험 및 방법.....	25
IV. 결과 및 고찰.....	28
1. 구조 특성 분석.....	28
2. 진동수에 의존적인 유전 특성.....	39
V. 결론.....	47

참고문헌..... 48

선언문..... 53

List of Figures

그림 1. DC 마그네트론 스퍼터링.....	7
그림 2. 브래그 법칙의 도식적인 다이어그램.....	11
그림 3. 투과전자현미경 (TEM) 개략도.....	16
그림 4. (a) R-C 직렬회로, (b) RS 저항과 R-C 병렬 회로 요소의 직렬연결 회로...	22
그림 5. 디바이 완화 모델.....	23
그림 6. 그림 6. (a) 저항 R_s 와 R-C 병렬 회로 요소가 직렬로 연결된 경우의 그래프 개형, (b) 두 R-C 병렬 회로 요소의 직렬연결로 표현되는 맥스웰-와그너 완화 그래프 개형.....	24
그림 7. (a) SOA4, SOA12, 그리고 MOA9 TiO_x 박막의 XRD 패턴; 각 시료는 서로 다른 결정 특성을 갖는다. (b-d) 루타일 TiO_2 , 강옥 Ti_2O_3 , 입방형 TiO 결정 구조.....	30
그림 8. 서로 다른 화학적 구성비를 갖는 박막의 XPS 측정 스펙트라: (a) SOA4, (b) SOA12, (c) MOA9.....	33
그림 9. (a) SOA4, (b) SOA12, 그리고 (c) MOA9 시료의 HRTEM 이미지와 (d) SOA4, (e) SOA12, 그리고 (f) MOA9 시료의 SAED 패턴. 파란색 화살표는 TiO_2 , 빨간색 화살표는 Ti_2O_3 , 그리고 초록색 화살표는 TiO 를 의미한다.....	37
그림 10. 나노 복합 시료 SOA4, SOA12, MOA9의 상온에서 (a) 유전와 (b) 탄젠트 손실 값. 주파수 범위: $10^2 \sim 8 \times 10^6$ Hz.....	43
그림 11. 나이퀴스트 그래프: (a) SOA4, (b) SOA12, 및 (c) MOA9의 피팅된 임피던스 복소 평면 그래프 (AC 진폭 = 0.1 V). 삽입된 그림은 등가 회로이다.....	44
그림 12. (a) SOA4, (b) SOA12, (c) MOA9의 AC 진폭에 따른 나이퀴스트 그래프와 저주파, 중간 주파수, 그리고 고주파에서의 저항값 변화를 AC 진폭에	

따라 나타낸 그래프; (d) SOA4, (e) SOA12, (f) MOA9..... 45

List of Tables

표 1. 시료 SOA4, SOA12, 그리고 MOA9의 반응성 DC 스퍼터링 성장 조건들과 플라즈마 임피던스.....	27
표 2. SOA4, SOA12, 그리고 MOA9 시료들에서 확인된, Ti(0), Ti(II), Ti(III), 그리고 Ti(IV)의 Ti $2p_{3/2}$ 과 $2p_{1/2}$ 각각에 대한 결합 에너지.....	34
표 3. SOA4, SOA12, 그리고 MOA9 각 박막에서 확인된 Ti(0), Ti(II), Ti(III), 그리고 Ti(IV)의 원자 퍼센트와 각 박막의 전체 화학량론적 비율.....	35
표 4. XRD, XPS, HRTEM 분석 결과 기반 나노 복합 시료 SOA4, SOA12, MOA9 박막의 미세구조 비교.....	38
표 5. 다양한 주파수에서의 SOA4, SOA12, MOA9의 비저항 및 전기용량 값.....	46

I. 서론

티타늄 산화물(TiO_x)은 티타늄과 산소의 조성비에 따라서 다양한 물리적, 화학적 특성들을 갖는다. 티타늄과 산소의 조성비가 1:2 인 TiO_2 는 큰 저항값을 갖는 n-형 반도체로 알려져 있다[1]. TiO_2 는 다양한 결정 구조를 갖는데, 그중 브루카이트, 아나타스, 그리고 루타일 결정상이 대표적이다. 이들은 하나의 Ti^{4+} 와 6 개의 O^{2-} 에 의해 만들어지는 팔면체 구조를 결정 구성의 기본 단위로 갖는다. 아나타스 TiO_2 는 정방형 결정 구조를 갖고, $I4_1/amd$ 군에 속한다. 아나타스 TiO_2 의 전자구조를 살펴보면, 간접형 밴드 갭을 확인할 수 있고, 흡수되는 빛의 에너지는 대략 3.2 eV 이다 [2]. 루타일 TiO_2 는 아나타스와 마찬가지로 정방형 결정 구조를 갖고, $P4_2/mnm$ 군에 속한다. 이 또한 간접형 밴드 갭을 갖고, 흡수되는 빛의 에너지는 대략 3.0 eV 이다 [2]. 아나타스와 루타일 TiO_2 결정은 TiO_x 결정 중 가장 낮은 형성 에너지를 갖고, 가장 안정적인 구조이다.

조성비를 나타내는 x 값이 2 보다 작은 경우, 일반적으로 전도도가 증가하고 [3], 밴드 갭이 감소한다. $TiO_x(x < 2)$ 박막은 빛과 온도 등에 의한 자극에 민감하며, 이들에 의해 결정상이 변화하기도 한다 [4, 5]. 이러한 $TiO_x(x < 2)$ 결정은 다양한 화학적 조성비와 결정 구조를 갖는다 (h- Ti_2O_3 , m- TiO , 등). 그중 강옥 구조를 갖는 Ti_2O_3 는 $R\bar{3}C$ 군에 속하며, Ti^{3+} 와 O^{2-} 원자들로 이루어져 있다. Ti_2O_3 의 Ti_{3d} 와 O_{2p} 밴드 사이 광학적 밴드 갭은 대략 3.17 eV 로 알려져 있다 [6]. 또한, 전자 간 쿨롱 척력에 의해 Ti_2O_3 의 Ti 3d 밴드가 2 개로 분리되며(Mott 절연체), 이렇게 분리된 위쪽 허바드 밴드와 아래쪽 허바드 밴드 간 에너지 간격은 0.1 eV 정도이다 [7]. 페르미 준위가 3d Upper HB 와 Low HB 사이에 존재하여, Ti_2O_3 가 높은 전도성을 갖게 되며, 또한 빛의 흡수에 영향을 준다 [3]. 정방형 구조를 갖는 TiO 결정은 $Fm\bar{3}m$ 군에 속하며, Ti^{2+} 와 O^{2-} 원자로 구성된다. 전자구조를 보면, 밴드 갭이 존재하지 않으며, 실험적으로도 거의 도체에 가까운 전도성이 갖는 것이 확인되었다 [3]. 이렇듯 TiO_x 박막은 전기적, 광학적 특성 변화가 x 값에 따라 크게 변화한다.

이같이 다양한 전기적 특성이 예상되는 티타늄 산화막을 복합체로 구성하면, 단일 상의 물리적, 화학적 특성의 한계를 극복할 수 있을 것으로 기대된다. 다른 소재 기반 시스템에서도 이러한 특성들을 재현하려는 연구가 활발히 수행되고 있다. 연료전지 [8-12], 광촉매 [13-17], 센서 [18], 그리고 광전자[19-22] 등과 같은 다양한 소자 개발 분야가 그 예시이다. 특히, 금속과 절연체를 혼합해서 만든 나노 복합물은 주목할만한 전기적 특성을 갖는다 [23-26]. 본 연구에서는 MHz 영역의 AC 전압을 인가하여 TiO_x 나노 복합 박막이 갖는 유전 특성을 조사하였다. MHz 영역의 전자기파는 무선 통신 분야에서 널리 사용되며, 유전율은 무선 신호의 전파, 손실 및 반사를 결정짓는 주요 변수이다. 또한, MHz 영역대에서 작동하는 회로를 구성할 때, 회로 요소의 유전율은 전기 회로의 작동을 제어하는 주요한 변수이기도 하다.

드루드 모델에 의하면, 상대적으로 낮은 진동수에서 금속성 물질의 유전상수 값은 매우 작고, 음의 값이 될 수도 있다. 이때 유전손실 값은 발산한다 [27]. 진동수가 상대적으로 높은 경우에는 유전상수는 1로 수렴하고, 유전손실 값은 0으로 수렴한다. 또한 디바이 모델을 이용하면 절연체의 유전 특성을 기술할 수 있다 [28]. 낮은 진동수에서 절연체는 높은 유전상수 값을 갖고, 상대적으로 진동수가 높은 경우에는 유전상수 값이 0으로 수렴한다. 유전손실 값은 특성 진동수 인근을 제외하고는 0에 수렴하는 값을 갖는다. 이렇듯 상반되는 전기적 특성을 갖는 단일 물질의 한계를 극복하고, 원하는 특성을 갖는 물질을 제작하기 위한 다양한 방법들이 존재한다. 금속과 절연체를 섞어 복합물질을 만들어내면, 진동수별 조절 가능한 유전상수와 유전손실을 갖는 것이 가능해진다. 이러한 복합물질의 유전 특성은 디바이 모델로 설명되며, DC 전도성에 의존한다 [28]. 금속-절연체 혼합으로 만들어진 새로운 분극은 완화 시간 τ , 높은 진동수에서의 유전율 $\epsilon_{r\infty}$, 그리고 정상상태에서의 유전율 ϵ_{rs} 모두를 완전히 변화시키며, 이를 적절히 조절하면, 원하는 유전 특성을 갖는 물질을 만들어낼 수 있다.

금속-절연체 나노 복합물 구조 내에서 비슷한 유전 특성을 갖는 분극들을 하나의 R-C 병렬 회로 요소로 묶어서 모델링할 수 있다. 이번 연구에서 금속의 침투 한계 [29-32] 내에 있는 티타늄 산화물 (TiO_x) 기반 나노 복합물을 제작

하였고, 이 박막의 유전율 특성을 회로 모델링을 이용해 분석했다. 티타늄 산화물인 TiO_2 는 일반적으로 강유전성 산화물로 알려져 있고, 강한 절연 반응 때문에 높은 유전상수 값을 보인다. 이러한 TiO_2 의 유전 특성은 결정 내 결함이 매개하는 폴라론 호핑 (Polaron hopping)에 의해 나타나고, 유전상수 값은 대략 1000 정도이다 [33]. 이러한 TiO_2 의 유전 특성에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있는 반면에, 티타늄 아산화물에 대한 유전 특성 연구는 아직 부진한 단계에 있다. 본 연구에서 티타늄 이산화물과 아산화물을 모두 함유하는 복합체 티타늄 산화물을 제작하기 위해, 고체 상태 비례 분해 방법 (solid-state proportional decomposition)을 사용하였다. 고체 상태 비례 분해 방법은 열역학적 반응을 이용한 것으로, 하나의 상에서 산화, 환원반응이 동시에 일어나게 하는 방식이다. 이러한 방식을 이용하면, 서로 다른 산화 상태를 갖는 다양한 성분들이 함유된 복합물을 만들어낼 수 있다. 예를 들어서, $TiO_{1.7}$ 은 TiO_2 와 Ti_2O_3 로 분해될 수가 있다 [34]. 추가로, TiO_2 는 높은 비저항을 갖고, 상온에서 대략 $10^{13} \Omega \cdot m$ 을 초과한다. 반면에 티타늄 아산화물 (Ti_nO_{2n-1} : TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , ...)은 금속에 상응하는 전도성을 갖는다 [3]. 특히 TiO 와 Ti_2O_3 는 전기 전도도가 각각 5882와 1667 $S \cdot cm^{-1}$ 으로 확인되었다 [35, 36]. 이러한 특성을 갖는 TiO_x ($TiO_2+Ti_nO_{2n-1}$)은 이상적인 금속-절연체 복합물 구조를 제작하는데 적합한 물질 후보이다.

이번 연구에서, 다양한 조성을 갖는 복합 산화물 TiO_x 박막을 제작하기 위해, 직류(DC) 스퍼터링 기법을 사용하였고, 산소 분압을 조정하였다. 이때 추가로 타겟도 바꿔주었고, 다른 플라즈마 점화 조건들 또한 조정하였다. 박막의 미세구조와 결정 특성들을 x선 회절법과 Cs-보정 투과전자현미경을 통해 확인하였고, x선 광전자 분광법을 이용하여 박막의 화학적 상태 또는 산화 상태를 확인하였다. 유전 특성은 임피던스 분광기를 이용하여 확인하였고, 최종적으로 얻어낸 결과들을 금속-절연체 나노 복합물 TiO_x 박막의 구조적 특징들과 연관 지어, 유전 완화 특성의 근원을 조사하였다.

II. 이론

1. 반응성 DC 마그네트론 스퍼터링

반응성 DC 마그네트론 스퍼터링 기법은 그림 1과 같은 구성을 갖는 장치를 사용한다. 챔버 내부를 고진공 상태($10^4 \sim 10^7$ torr)로 만들고, 비활성 기체인 Ar 가스를 주입해준 뒤, DC 전압을 걸어주게 되면, Ar 가스 중 이온화된 것들은 음극인 타겟 쪽으로 이끌리게 된다. 이때, 가속된 Ar 가스가 타겟과 충돌하며 전자가 생성된다. 타겟 아래에 있는 자석에 의해 형성된 자기장은 타겟에서 나온 전자들을 타겟 주위에서 선회하게 만든다. 이때 전자들이 가장 많이 분포하는 곳은 자기선속의 밀도가 높은 곳으로 이 부분에서의 Ar 이온 흐름율이 가장 크다 [37]. 이 전자들은 타겟 쪽으로 가속하는 이온화된 Ar 가스양을 증가시키고, 또한 이들과 만나 타겟으로 가속하는 중성화된 Ar 가스를 만든다. 이 중성화된 Ar 가스가 타겟을 때리게 되고, 더 많은 전자와 타겟 성분들이 플라즈마 형태로 타겟 외부로 유출된다. 이러한 연쇄반응을 기반으로 더 효율적인 플라즈마 생성이 가능하기 때문에, 마그네트론 스퍼터링 방식을 사용하는 것이다.

유효 펌핑 속력 S (L/S)는 산화물 박막 성장 시 챔버 내부 환경에 큰 영향을 끼친다. 펌핑 속력을 증가시키면, 산소의 유입량 대비 산소의 분압이 전체적으로 감소하게 되고, 좀 더 안정화된 모드에서 산화물 박막을 성장시킬 수 있다 [37]. 아르곤 가스의 압력을 p_{Ar} , 진공 챔버 부피를 V , 그리고 챔버 내 가스의 온도를 T 라 하자. 이 경우 정상상태의 가스 압력에 도달하기 전까지 가스 압력의 관계식은 다음과 같아진다 [31].

$$p_{Ar}(t) \propto \frac{k_B T Q_{Ar}}{S} \left[1 - \exp\left[-\frac{S}{V}t\right] \right] \quad [\text{식. 1}]$$

이때, Ar 가스가 비활성 기체이기도 하고, 압력이 상대적으로 낮아서 이상기체 방정식을 사용할 수 있다고 가정하였다. 또한 온도가 거의 일정하다고 가정하였

다. 여기서, k_B 는 볼츠만 상수이고, Q_{Ar} 은 Ar 가스의 유입량이다. 위 식을 보면, 시간이 충분히 흐른 후부터, Ar 분압이 펌핑 속력 S 에 반비례함을 알 수 있다. 가스의 분압, 챔버 내부 온도, 그리고 주입되는 가스의 유량을 알면 챔버에서 가스가 펌핑되는 유효 속력을 계산할 수 있다. Ar 기체 외 산소와 같은 반응성 기체들도 위 식과 같은 형태로 기술될 수 있지만, 이 경우 가스의 질량 등 다른 요소들에도 의존하기 때문에, 비례식으로 나타내는 것이 적절하다 [37].

$$\text{effective pumping speed of oxygen } S_r \propto \frac{Q_r}{p_{tot}} \quad [\text{식. 2}]$$

여기서 Q_r 은 산소의 유입량이다. 이러한 비례식을 통해 산소의 유효 펌핑 속력이 어느 정도 되는지 가늠할 수 있다.

다음의 관계식에 의하면, 플라즈마 방전 전압값(V)이 이차 방출 전자의 수율(γ_{SEE})에 큰 영향을 끼친다는 것을 알 수가 있다 [37].

$$\gamma_{SEE} = \frac{W}{eV[\epsilon_e \epsilon_i f](I, p, B)} \quad [\text{식. 3}]$$

여기서, W 는 이온화 당 평균 유효 에너지 손실, e 는 기본 전하량이다. 그리고 ϵ_e 는 이온 수집 효율, ϵ_i 는 최대 이온 개수 비율, 그리고 f 는 유효 이온화 확률이며, 이들은 전류 I , 자기장 B , 그리고 기체 압력 p 에 의존한다. 이차 방출 전자의 수율이 증가하면, 타겟 표면에 산화막이 효과적으로 제거된다. 그러면 타겟이 금속 모드가 되고, 이로 인하여 타겟에서 스퍼터 되는 Ti^* 종이 증가하게 된다. 반면에 수율이 낮은 경우에는 타겟 표면에 산화막이 남아있게 된다. 이때 타겟은 산화 모드에 있다고 하고, 타겟에서 스퍼터 되는 TiO^* 플라즈마 종이 증가한다. 위의 식에 따르면, 우리는 이러한 변화를 전압을 통해 확인할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 반응성 기체의 유량 Q_r 은 p_r 에 영향을 준다. Q_r 이 작은 경우를 생각해 보자. 이 경우 스퍼터 된 타겟 입자들이 기판 표면에 산화막을 형성하는데 산소들을 소모하게 된다. 그러면 자연스럽게 산소의 분압이 작아진다. 타겟의 표면에서도 산화막이 형성될 수 있지만, 이 경우 산소 유량이 작고, 비활성 가스들에 의해 타겟 표면이 계속 타격을 받기 때문에, 타겟 표면에 산화막이 잘 형성되지

못한다. 이때 타겟이 금속성 모드에 있다고 말한다. 이제 산소 유량을 천천히 올려주면, 특정한 임계 산소 유량 Q_{C1} 에서, 급격한 산소 분압 증가가 나타난다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 산소를 포집하는 기판이 포화상태에 도달하여 항복현상(avalanche mechanism)이 나타났기 때문이다. 이 경우 산소 분압이 증가하여, 타겟 위에 산화막 형성이 촉진된다. 그러면 차례로 기판에 산화막 형성을 촉진 시켰던 스퍼터 된 타겟의 순수 입자 유입이 감소하게 되고, 산소 분압은 더욱 증가하게 된다. 이 경우 산화 모드에 있다고 말한다. 이제 반대로 산소 유량을 천천히 내려보자. 산소 분압은 선형적으로 감소하는 양상을 보인다. 여기서 Q_{C1} 지점을 통과하고 나서도, 선형적으로 감소하는 양상을 보인다. 좀 더 산소 유량을 감소시켜 두 번째 임계점인 Q_{C2} 지점까지 내리게 되면, 산소의 분압이 급격하게 감소하는 현상을 볼 수 있다. 위에서 기술한 일련의 과정에 의해서, 산소 유량 대 분압 그래프를 그려보면 히스테리시스 형태가 나타난다. 두 번째 임계점에서는 산소의 분압이 큰 폭으로 감소하고, 타겟 표면에 산화막이 형성되는 것보다 스퍼터링에 의한 산화막 제거가 더 잘 일어나게 된다. 이 시점부터 타겟은 더욱 금속성을 띄게 되고, 산화되지 않은 타겟 스퍼터 입자의 흐름이 더 커지면서 기판으로의 산소 포집이 더욱 잘 일어나게 된다. 그러면 연쇄적으로 산소 분압이 더욱 감소하고, 타겟은 더욱 금속성을 띄게 된다. 이러한 히스테리시스 곡선을 해석하는 모델로는 Berg 모델과 RSD 모델이 있고, 히스테리시스의 면적과 모양은 Ar 가스의 유량과 앞에서 언급한 펌핑 속력 S의 영향을 크게 받는다 [37].

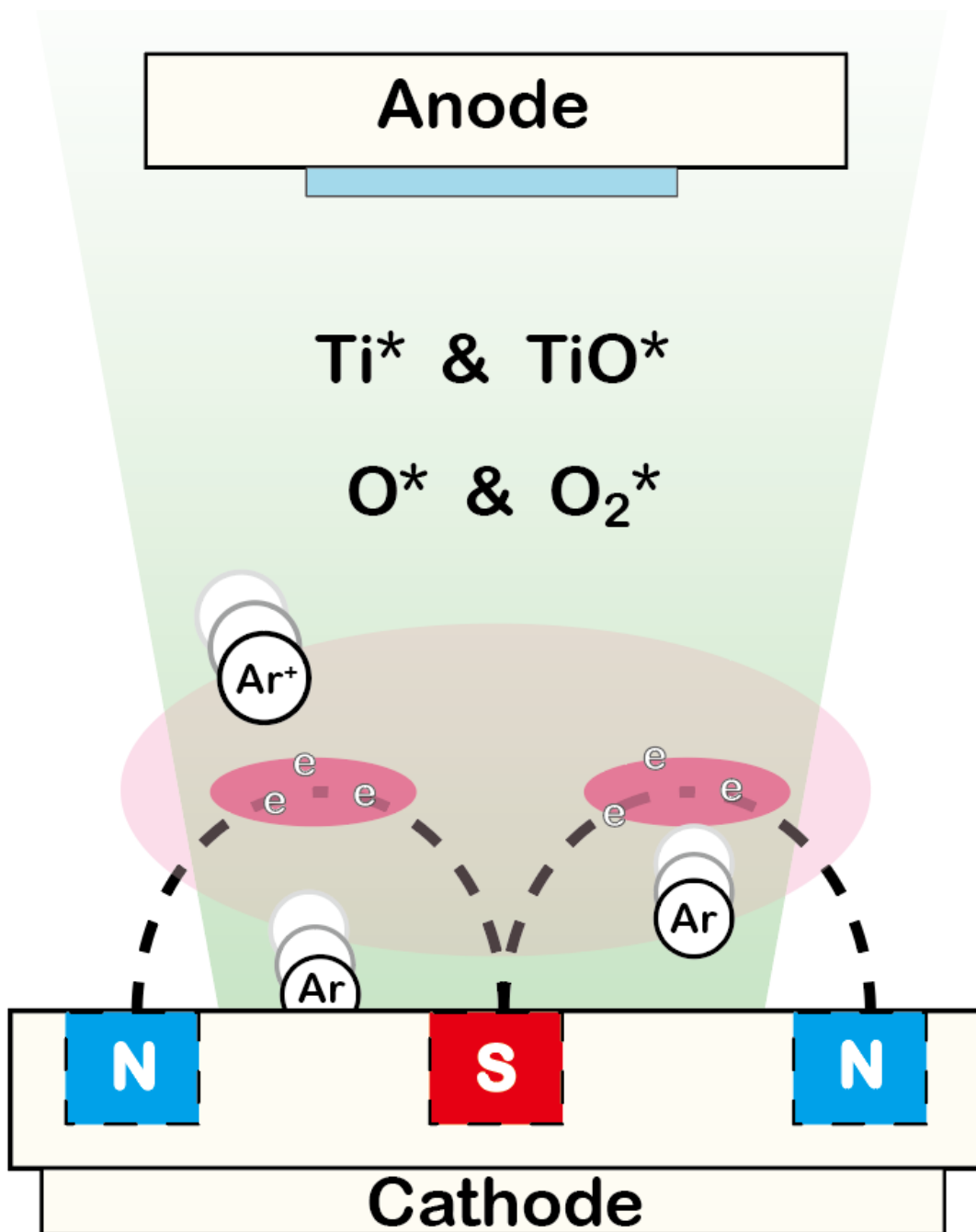


그림 1. DC 마그네트론 스퍼터링.

2. X-선 회절 분석법

X-선 회절 분석법(XRD)은 X-선을 시료에 입사시켰을 때, 산란 돼 나오는 X-선이 관측되는 위치(θ)를 확인하여, 시료 표면으로부터 대략 $1 \mu m$ 내에 어떤 결정 구조가 형성되었는지 확인하는데 사용되는 측정방식이다. 또한 XRD 피크의 위치(θ)와 더불어 피크 강도와 반폭치 등을 통해, 물질에 대한 또 다른 정성 분석 및 정량 분석이 가능하다.

고에너지 전자빔을 Cu에 쬐었을 때, K-alpha 선의 방출 강도가 가장 크다는 것이 실험적으로 알려져 있다. 일반적으로 이러한 Cu K- α 선을 시료에 입사시키는 X-선으로 사용한다. Cu에서 나오는 K- α 의 파장은 1.5406 \AA 이고, 이러한 파장을 갖는 이유는 모즐리 공식으로 설명된다.

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{4}{3R(Z-1)^2} \quad [\text{식. 4}]$$

여기서 $\lambda_{K\alpha}$ 는 K- α 선의 파장이고, R은 원자 내 전자의 환산질량 보정을 거친 뢰드베리 상수이며, Z는 원자번호이다.

위의 Cu K- α 선을 결정면의 법선에서 θ 만큼 벌어진 각도로 입사시켰을 때, 산란 되어 나오는 X-선은 시료 내 결정 간격(d)에 따라 관측되는 위치가 달라진다. 이러한 회절은 다음과 같은 라우에 회절 법칙으로 설명된다.

$$\exp(i\vec{K} \cdot \vec{d}) = 1 \quad [\text{식. 5}]$$

\vec{K} 는 역격자 벡터로 입사하는 X-선의 파수와 반사되어 나가는 X-선의 파수의 차 ($\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$)와 같다. $\theta = \theta'$ 이고, X-선의 입사 파장과 반사 파장이 동일한 경우에는 다음과 같은 브래그 법칙을 통해 d를 구할 수가 있다 (그림 2).

$$2d \sin\theta = m\lambda \quad [\text{식. 6}]$$

위 브래그 회절 법칙에 의하면, 단결정 XRD 데이터와 측정된 피크 위치(θ) 간의 상대적 차이가 존재한다면, 이는 결정면 간 거리의 변화에 의한 것임을 알 수 있다. 이러한 변화는 결정 내 결함이나, 결정자의 뒤틀림에 의해서 나타난다.

라우에 회절 법칙을 만족하는 경우(즉, $\vec{G} = \vec{K}$), XRD 데이터의 피크 강도는 다음의 회절 진폭에 의해 결정된다.

$$F_G = NS_{\vec{K}} = N \sum_{j=1}^n f_j(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_j} \quad [\text{식. 7}]$$

여기서, N은 cell의 개수이고, $S_{\vec{K}}$ 는 기하학적 구조 인자이다. j는 각각의 기저들을 의미하며, \vec{d}_j 는 각 기저의 위치를 말한다. $f_j(\vec{K})$ 는 j번째 기저에서의 전하분포를 역격자 공간으로 푸리에 변환을 시킨 것이다. 즉, 위 식을 통해 피크의 강도는 결정의 크기, 결정 내 각 원자의 위치와 전하분포에 의해 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있다.

위의 구조 인자를 변형시키면, 다음과 같은 쉐라 방정식을 구할 수가 있다 [38].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad [\text{식. 8}]$$

여기서, D는 결정의 입자 크기, K는 형상 계수(일반적으로 0.9), λ 는 입사 X-선의 파장, 그리고 θ 는 피크가 나타나는 위치이다. β 는 유한한 결정의 크기에 의해 나타나는 피크의 반폭치(단위: radian)이다. 이는 유한하고 작은 결정의 크기에 의해 반폭치가 나타난다고 가정하고 위 식을 유도했기 때문이다. 그래서 위 식은 일반적으로 결정의 크기가 대략 $0.2 \mu\text{m}$ 보다 작은 경우에 유효하다. 일반적으로, 결정 결함에 의한 요인들과 측정 장비의 한계로 인해, 측정된 반폭치는 유한한 결정 크기에 의한 반폭치보다 크게 나타난다. 이로 인해, 측정된 반폭치를 이용해 쉐라 방정식을 계산하는 경우 계산된 결정의 크기는 일반적으로 실제 결정의 크기보다 작게 나온다. 추가로, 결정들 전체의 평균 크기를 확인하고자 하면 다음과 같은 식을 사용하면 된다 [38].

$$D_{ave} = \sum_i D_i \left(\frac{I_i}{\sum_i I_i} \right) \quad [\text{식. 9}]$$

i, j 는 각각의 결정상을 의미하고, I 는 피크의 세기이다.

피크의 반폭치는 결정의 크기의 유한성 뿐만 아니라, 결정 내 결함에 의해서도 나타날 수 있다. 이러한 결함에 의한 반폭치를 분석하는 방법으로 윌리엄스-홀 분석(W-H), 워렌-아버바흐 방식 등이 있다. 이들 중 가장 쉽고, 간단하게 결함을 분석하는 방식은 윌리엄스-홀 분석법이다. 전체 결정 방향에 대해 균일한 결함이 있을 때, 반폭치에 대한 식을 다음과 같이 결정된다 [39].

$$\beta_{hkl} \cdot \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \cdot \sin\theta \quad [\text{식.10}]$$

이 식을 이용하면, 결정 크기가 작고, 결정 내 균일한 결함이 존재하는 경우의 결정 크기를 계산할 수 있다.

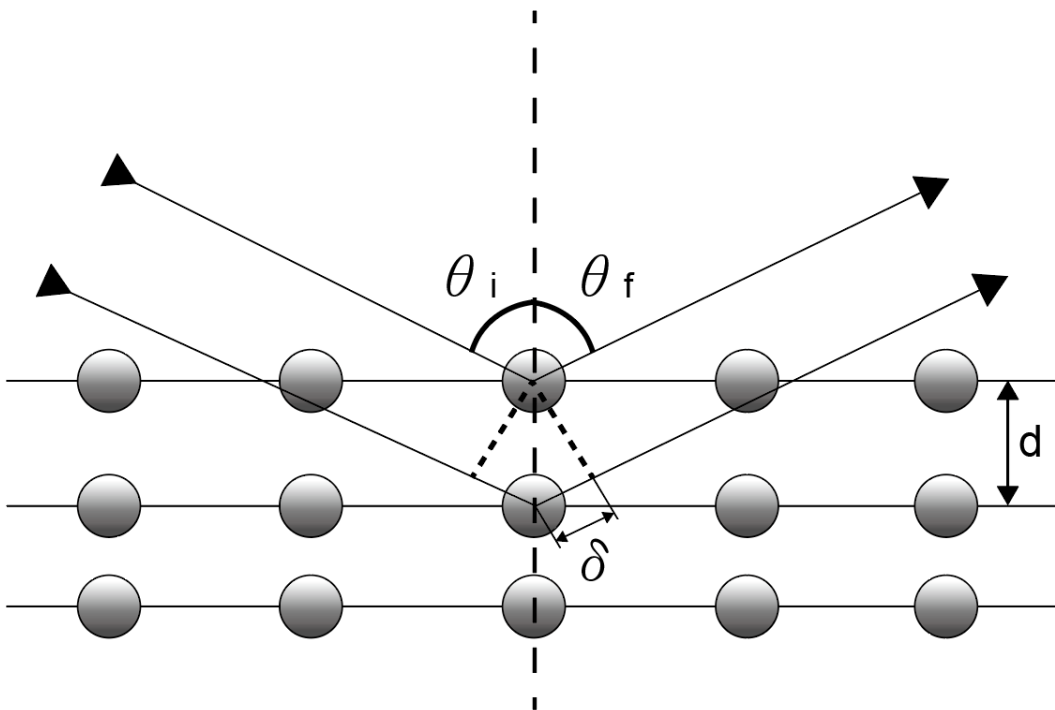


그림 2. 브래그 법칙의 도식적인 다이어그램.

3. X-선 광전자 분광법

X-선 광전자 분광법(XPS)은 1486.6 eV 정도의 에너지를 갖는 Al K- α 선을 시료 표면에 입사시켰을 때, 광전효과에 의해 튀어나오는 전자의 운동에너지를 분석하여 물질 표면의 화학적 조성을 확인하는 방법이다. Al K- α 선이 갖는 에너지를 E_{photon} , 전자를 핵의 구속에서 벗어나 페르미 준위로 이동시킬 때 필요한 에너지인 결합 에너지를 E_{binding} , 박막에서 벗어난 전자의 운동에너지를 $K.E.$, 그리고 분광계의 일함수를 ϕ 라 했을 때, 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$E_{\text{photon}} = E_{\text{binding}} + K.E. + \phi \quad [\text{식. 11}]$$

여기서, 분광기를 통해 확인된 운동에너지 $K.E.$ 을 이용하여, E_{binding} 을 계산해 낼 수 있다. 결합 에너지는 전자의 에너지 준위와 관계가 있고, 이러한 전자의 에너지 준위는 전자가 느끼는 유효전하에 따라 변한다. 유효전하는 원자 내 양성자의 영향을 크게 받으며, 또한 원자 자체의 핵과 결합된 다른 원자핵에 의한 영향을 받는다. 즉, 결합 에너지를 알면 원자의 종류뿐만 아니라 어떤 결합상태를 갖는지를 확인할 수 있다.

일반적으로 XPS를 통해 얻은 피크들은 완벽하게 뾰족하지 않고, 반폭치를 갖는다. 원인은 다양하며, 그중 3가지만 언급하자면 다음과 같다. 첫째, 장비 자체의 분해능 한계, 둘째, 불확정성 원리에 따라 물질에서 나온 전자가 분광기로 들어오는 동안 나타나는 에너지 변화, 그리고 셋째, 결합 등에 의해 원자 결합상태의 변화가 나타나고, 이로 인한 에너지 준위의 미묘한 차이가 발생하기 때문이다. 여기서 결합 등에 의한 결합상태의 변화는 피크 위치가 달라지는 이유이기도 하다 [40].

XPS는 표면의 화학조성만을 확인할 수 있는데, 그 이유는 X-ray에 의해 여기된 전자가 물질 밖으로 나오면서, 물질 내 원자들과 충돌하여 재흡수되기 때문이다. 람베르트 비어 법칙에 따르면, 관측되는 전자의 양은 비탄성 평균 자유 경로 $\lambda(E)$ 와 다음과 같은 연관성을 갖는다 [41].

$$I(d) = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda(E)\cos\theta}\right) \quad [\text{식. 12}]$$

여기서, I_0 는 초기에 방출된 전자들의 양이고, d 는 전자가 물질 내에서 이동한 거리, 그리고 θ 는 전자가 방출된 각도이다. 일반적으로 박막 표면으로부터 10 nm 까지가 유효한 측정범위임을 위 식으로부터 확인할 수 있다.

XPS 피크 데이터를 분석하여 물질 내 화학적 조성비를 확인할 수 있다. 각 결합상태에 해당하는 피크들의 면적을 적분하고, 이를 상대 감도 인자(R.S.F)로 나눠주면, 화학성분이 물질 내에서 차지하는 비율을 구할 수 있다. R.S.F 값을 고려해주는 이유는 분광기가 전자의 운동에너지에 따라 반응하는 정도가 다르기 때문이며, Ti $2p_{3/2}$ 는 1.334, Ti $2p_{1/2}$ 는 2.001의 R.S.F 값을 갖는다 [42].

4. 투과전자현미경 (TEM)

투과전자현미경 (TEM)은 매우 작은 물질 파장을 갖는 전자를 이용하여, 해상도가 높은 이미지를 얻어내기 위해서 사용된다. 먼저 필라멘트에서 열 방출된 전자빔이 집광 렌즈를 통과하도록 한다. 이때 자기장에 의해서 집속된 전자빔이 시료를 투과하도록 한다. 이후 시료를 통과한 전자빔은 대물렌즈를 통과하게 되고, 다시 집속된 전자빔은 스크린에 도달하게 된다. 이렇게 스크린에 도달한 전자들이 스크린 위에 푸리에 변환된 이미지를 그린다 (그림 3).

TEM 이미지의 해상도는 광학현미경에서 해상도를 기술할 때와 마찬가지로 레일리 기준에 따라 기술된다. 다음은 광학현미경의 분해 가능한 최소 거리 δ 을 나타내는 근사식이다 [43].

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin\beta} \quad [\text{식. 13}]$$

위 식에서 λ 는 전자의 파장, μ 는 관측 매질의 굴절율, 그리고 β 는 확대 렌즈의 집광 반각이다. 파장이 매우 짧은 전자를 사용하는 TEM의 경우에는 위의 식을 다음과 같이 더 근사시킬 수가 있다 [37].

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{\beta} \quad [\text{식. 14}]$$

상대론적 드 브로이 방정식에 따르면, 전자의 파장 λ 는 전자의 에너지 E 와 다음과 같은 관계를 갖는다 [43].

$$\lambda \sim \frac{1.22}{E^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{E}{2 \times m_0 c^2} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad [\text{식. 15}]$$

여기서 m_0 는 전자의 정지질량이고, c 는 빛의 속도이다. 그리고, E 는 전자볼트 (eV) 단위를 갖고, λ 는 nm 단위를 갖는다. 보통 TEM에서 패턴 이미지를 얻기 위해, 100~200 kV의 에너지를 갖는 전자를 사용한다. 그러면, 위 식을 통해 λ 가 대략 2.5~3.7 pm 정도가 됨을 알 수 있다. 이는 원자의 직경보다 더 작으며, 이를 고려하면, TEM의 분해 가능한 최소 거리 δ 는 원자 직경 정도로 매우 작을 것으로 예상할 수 있다. 또한, 완벽한 전자 집광 렌즈를 만들 수 없으므로, β 값은 일반적으로 크다. 이 β 값을 줄여 만든 것이 고분해능 전자 현미경 (HRTEM)이다

[43].

결정격자에 의해 반사된 전자는 스크린에 푸리에 변환된 이미지를 그린다. 이미지의 패턴은 격자간격 d 값에 의존하며, 세기 I 는 다음과 같은 비례관계를 갖는다.

$$I \propto \exp(i\vec{k} \cdot \vec{d}) \quad [\text{식. 16}]$$

\vec{k} 는 푸리에 공간에서의 좌표이며, 이것의 크기 절댓값은 전자의 파장에 반비례한다. 스크린에 나타난 이미지를 역푸리에 변환하면, 결정격자 이미지를 얻어낼 수 있고, 또한 이를 통해, d 값을 계산해 낼 수 있다. 즉, 스크린에 나타난 이미지의 패턴을 이용하여, 어떤 결정이 시료 내에 형성되어 있는지를 확인할 수 있다.

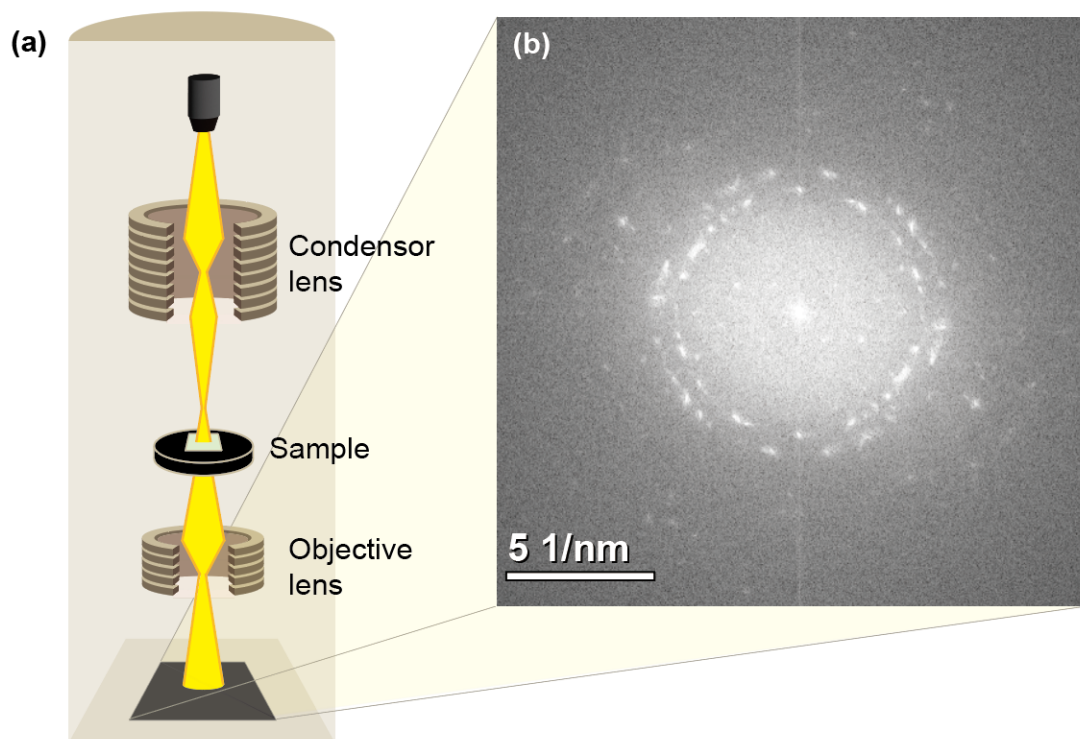


그림 3 (a) 투과전자현미경 (TEM) 개략도; (b) SAED.

5. 회로 요소 및 유전율

LCR 미터는 기본적으로 교류 전압을 인가하여, 임피던스 절댓값 $|Z|$ 과 신호의 위상 차이 ϕ 을 얻어내는 측정 장비이다. 시료 내 캐패시턴스와 인덕턴스에 의해서 인가된 교류 전압과 측정되는 전류 간의 위상차가 발생하게 되고, LCR 미터는 이를 측정한다. 그리고 인가 교류 전압과 측정된 전류의 절댓값 비를 얻어낼 수 있으며, 이는 임피던스 절댓값이 된다. 이 두 정보로부터 임피던스 값 Z 를 다음과 같이 구할 수가 있다 [44].

$$Z = |Z| \exp(i\phi) = Z + iZ' = |Z| \cos\phi + i|Z| \sin\phi \quad [\text{식. 17}]$$

여기서 Z 은 임피던스의 실수부이고, Z' 은 임피던스의 허수부이다. 이때, 그림 4 (a)와 같이 회로를 구성한다면, 전압에 대한 방정식을 다음과 같이 세울 수 있다 [44].

$$V(t) = I(t)R + \frac{Q(t)}{C} = I(t)R + \frac{1}{C} \int_0^t I(t)dt \quad [\text{식. 18}]$$

$I(t)$ 는 시간에 따라 변화하는 전류를 의미하고, $Q(t)$ 는 시간에 따라 변하는 캐패시터에 축적되는 전하량이다. R 은 저항이고, C 는 캐패시턴스이다. 위 방정식을 시간 t 로 미분하고, 허수 라플라스 변환을 취하면, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$V(\omega) = I(\omega)R + \frac{I(\omega)}{i\omega C} \quad [\text{식. 19}]$$

위 식의 양변을 $I(\omega)$ 로 나눠주면, 다음과 같이 임피던스값 $Z(\omega)$ 을 구할 수가 있다 [44].

$$\frac{V(\omega)}{I(\omega)} = Z(\omega) = R + \frac{1}{i\omega C} \quad [\text{식. 20}]$$

이로부터, 캐패시터는 임피던스값이 $\frac{1}{i\omega C}$ 임을 알 수 있다. 그림 4 (b)와 같은 저항 R_s 을 R-C 병렬 요소에 직렬 연결한 회로를 구성해보자. 앞에서 얻은 캐패시터의 리액턴스 값을 이용하면, 구성한 회로의 임피던스값이 다음과 같음을 알 수가 있다 [44].

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R} + i\omega C} \quad [\text{식. 21}]$$

R-C 병렬 회로 요소가 여러 개 연결돼 있는 경우 다음과 같이 식을 고쳐 쓸 수 있다.

$$Z(\omega) = R_s + \sum_j \frac{1}{\frac{1}{R_j} + i\omega C_j} \quad [\text{식. 22}]$$

이때, 임피던스의 실수부와 허수부 값은 다음과 같다.

$$Z' = R_s + \sum_j \frac{R_j}{1 + (\omega R_j C_j)^2} \quad [\text{식. 23}]$$

$$Z'' = - \sum_j \frac{\omega R_j^2 C_j}{1 + (\omega R_j C_j)^2} \quad [\text{식. 24}]$$

여기서 j 는 요소들 각각에 매겨진 자연수이다. 위의 임피던스 값의 실수부를 x 축으로 하고, y 축을 허수부로 해서 그린 그래프를 나이퀴스트 그래프라 한다. R-C 병렬 회로 요소 하나에 하나의 반원이 그려지며, 직렬 연결된 저항 R_s 값에 의해 반원의 중심이 오른쪽으로 이동하게 된다. 이 나이퀴스트 그래프를 위 식을 이용해 피팅하면, 각 R-C 병렬 회로 요소들을 구성하는 저항 R_j 과 C_j 값 그리고, 직렬로 연결된 저항 R_s 값을 계산해 낼 수 있다.

복잡한 분극 구조를 간단하게 해석하기 위해, 회로 모델링을 사용한다. 예를 들어 전하의 누설이 있는 캐패시터 구조의 분극은 R-C 병렬 회로로 모델링할 수 있으며, 이 회로의 복소 캐패시턴스는 다음과 같다 [45].

$$C^* = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} = \frac{Z - iZ''}{i\omega\sqrt{Z'^2 + Z''^2}} \quad [\text{식. 25}]$$

이를 이용해서 복소 상대 유전율을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\epsilon_r^* = \frac{l}{\epsilon_0 A} C^* \quad [\text{식. 26}]$$

여기서 l 은 캐패시터 사이의 거리이고, A 는 캐패시터의 면적이다. 이를 정리하면, 복소 상대 유전율의 실수부와 허수부를 다음과 같이 구해낼 수 있다.

$$\epsilon_r' = \frac{l}{\epsilon_0 A} \frac{-Z''}{\omega\sqrt{Z'^2 + Z''^2}} \quad [\text{식. 27}]$$

$$\epsilon''_r = \frac{l}{\epsilon_0 A} \frac{Z}{\omega \sqrt{Z^2 + Z'^2}} \quad [\text{식. 28}]$$

일반적으로, ϵ' 은 전기장을 저장할 수 있는 능력과 관계되고, ϵ'' 은 전기장의 열적 손실과 관련이 있다. 저장된 전기 에너지 대비 손실 효율을 보기 위해서, 보통 다음과 같은 탄젠트 손실 값을 확인한다 [46].

$$\tan\delta = \frac{|\epsilon''_r|}{|\epsilon'_r|} = \frac{|Z|}{|Z'|} \quad [\text{식. 29}]$$

그러므로, 보통 ϵ' 을 확인하여, 전기 저장 효율을 보고, $\tan\delta$ 값을 확인하여, 전기장의 열 손실 정도를 가늠한다.

디바이 모델에 의하면, 유전율은 진동수와 다음과 같은 관계식을 갖는다 [21].

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \left(\frac{\omega \tau (\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\sigma}{\omega} \right) \quad [\text{식. 30}]$$

여기서 ϵ_∞ 은 진동수를 무한대로 극한 취했을 때 얻을 수 있는 유전율이고, ϵ_0 은 진동수를 0으로 극한 취했을 때 얻는 유전율이다. τ 는 완화 시간이고, 이러한 완화 시간의 역수가 진동수와 일치하게 되면, 전하의 움직임이 커지는 공명이 일어나게 된다. 개별적 완화 기저에 따른 유전상수와 유전손실 값의 변화는 일반적으로 그림 5와 같이 나타난다. 참고로 원자와 전자에 의한 분극에 의해 나타나는 유전상수의 그래프 개형은 이온 분극에 의한 식 [27]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{\left(\frac{\omega^2}{\omega_T^2}\right) - 1} \quad [\text{식. 31}]$$

으로 기술된다. 여기서 k 는 전자기장의 파수 벡터이고, c 는 빛의 속력이다. 또한 ω_T 는 종 방향 광 모드의 진동수이다. 이는 $\omega = \omega_T$ 가 되는 지점에서 발산한다는 것을 잘 보여준다 (그림 5).

이제 두 별개의 유전 특성을 갖는 물질이 직렬로 연결되어 있다고 생각해 보자. 이를 2개의 R-C 병렬 회로 요소가 직렬연결 되어 있는 것으로 시뮬레이션할 수가 있다. 이 경우 유전 특성을 맥스웰-와그너 완화 작동 원리로 설명할 수 있다. 이때 임피던스값은 식. 43과 식. 44를 이용해서 다음과 같이 구할 수가

있다 [40].

$$Z' = \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \quad [\text{식. 32}]$$

$$Z'' = -\frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} - \frac{\omega R_2^2 C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \quad [\text{식. 33}]$$

이를 앞에서 확인한 유전상수 식. 47과 유전손실 식. 48에 대입하고, 디바이 모델에서의 복소 유전율 식. 50과 비교하면, 다음과 같은 결과들을 얻어낼 수가 있다 [46].

$$\epsilon_{\infty}' = \frac{1}{C_0} \frac{1}{\left(\frac{1}{C_1}\right) + \left(\frac{1}{C_2}\right)} \quad [\text{식. 34}]$$

$$\epsilon_s' = \frac{R_1^2 C_1 + R_2^2 C_2}{C_0 (R_1 + R_2)^2} \quad [\text{식. 35}]$$

$$\sigma' = \frac{1}{C_0 (R_1 + R_2)^2} \quad [\text{식. 36}]$$

$$\tau = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{R_1 + R_2} \quad [\text{식. 37}]$$

여기서 C_0 는 정상상태에서의 전도성을 의미하고, τ 는 완화 시간이다. 즉, 회로 성분들의 고유값들을 이용하여, 분극 특성들을 확인할 수 있음을 알 수 있다. 먼저, 진동수가 큰 경우에 유전상수 값은 각 R-C 회로 요소의 캐패시턴스 값에만 의존하며, 정상상태의 경우 유전상수 값은 저항값과 캐패시턴스 값 모두의 영향을 받는다. DC 전도성은 두 R-C 병렬 회로 요소의 저항값 합을 제공한 값의 역수에 비례한다. 즉, 전체 저항이 높을수록 전도성이 감소한다는 당연한 결과에 도달한다. 마지막으로, 유전손실 값의 피크와 관계되는 완화 시간은 두 캐패시턴스의 합과 저항의 곱에 비례하며, 두 저항의 합에는 반비례한다. 마지막으로, 위의 식들에서 하나의 C_i 값을 0으로 극한을 취해 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\epsilon_{\infty}' = 0 \quad [\text{식. 38}]$$

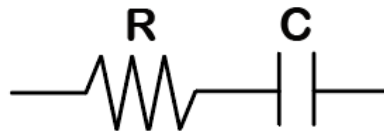
$$\epsilon_s' = \frac{R_1^2 C_1}{C_0 (R_1 + R_s)^2} \quad [\text{식. 39}]$$

$$\sigma = \frac{1}{C_0(R_1 + R_S)^2} \quad [\text{식. 40}]$$

$$\tau = \frac{R_1 R_S C_1}{R_1 + R_S} \quad [\text{식. 41}]$$

이는 단일 저항 R_S 와 R-C 병렬 회로 요소가 직렬로 연결돼있는 경우를 기술하는 식이다. 위 식들을 살펴보면, 먼저, 진동수가 매우 높은 경우에 유전상수 값이 0으로 수렴함을 알 수 있다. 즉 높은 진동수의 전자기파는 이 경우에 시료를 전혀 통과하지 못하게 된다. 그리고, 정상상태의 경우, 유전상수 값은 R-C 병렬 회로를 구성하는 저항값의 제곱과 캐패시턴스 값의 곱에 비례하고, 회로를 구성하는 두 저항값 합의 제곱에 반비례한다. 전도성은 맥스웰-와그너 완화 기저에서와 마찬가지로, 두 저항의 합의 제곱에 반비례하며, 이는 높은 저항이 낮은 전도성과 대응된다는 점을 만족한다. 마지막으로, 완화 시간은 두 저항값의 곱과 캐패시턴스 값에 비례하며, 두 저항값의 합에는 반비례한다. 위 두 경우에 나타나는 그래프 개형은 그림 6에 나타나 있다. 앞에서 언급한 나이퀴스트 그래프를 통해 얻어낸 회로 요소들의 특성값들을 위 식들에 대입하고, 얻어낸 그래프를 가지고, LCR 미터 측정 결과들을 피팅하면, 어떤 형태의 분극들이 각각의 진동수 영역에서 지배적인지 파악할 수 있다.

(a)



(b)

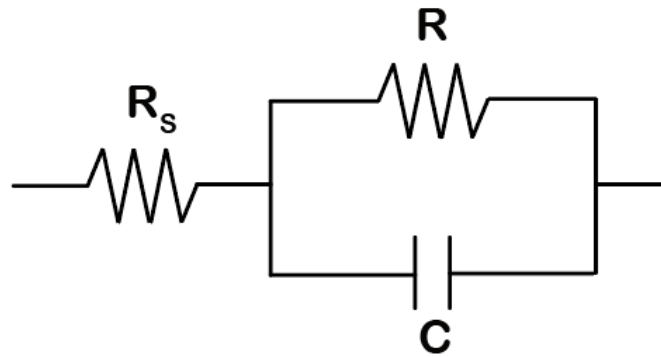


그림 4. (a) R-C 직렬회로, (b) R_s 저항과 R-C 병렬 회로 요소의 직렬연결 회로.

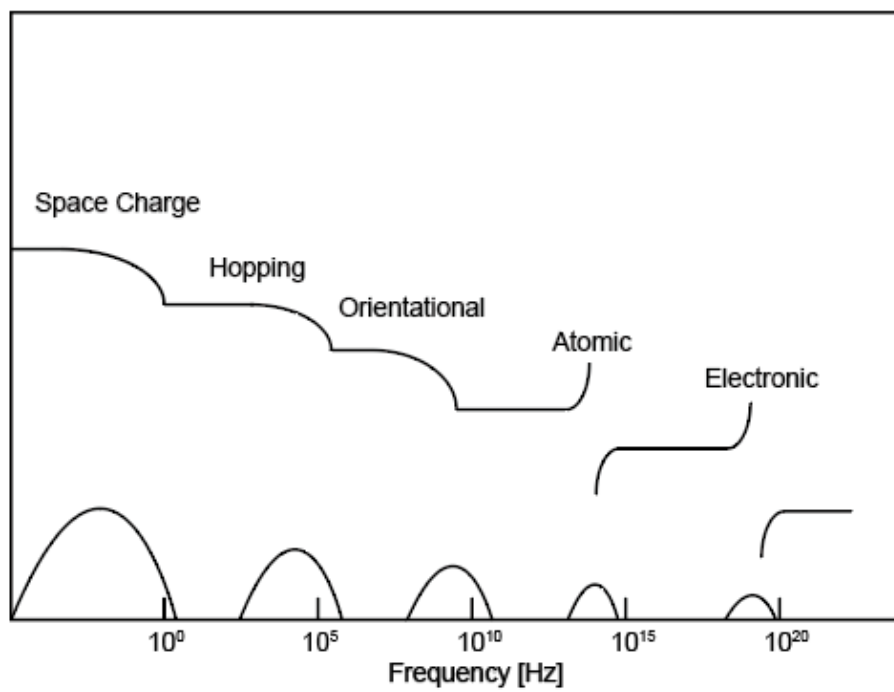


그림 5. 디바이 완화 모델.

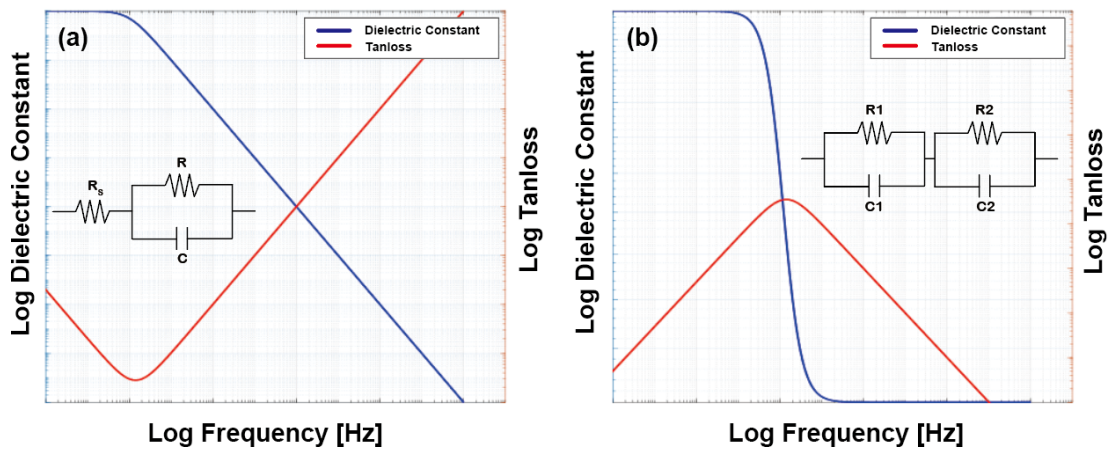


그림 6. (a) 저항 R_s 와 R-C 병렬 회로 요소가 직렬로 연결된 경우의 그래프 개형, (b) 두 R-C 병렬 회로 요소의 직렬연결로 표현되는 맥스웰-와그너 완화 그래프 개형.

Ⅲ. 실험 및 방법

박막을 성장시키기 위해서, DC 마그네트론 (Nd-Fe-B) 스퍼터링 방식을 사용하였고, 기판으로는 2 X 2 인치 소다 라임 유리를 사용하였다. 스퍼터링을 하는데 사용한 타겟은 지름이 2 인치인 TiO와 Ti₂O₃ 디스크이다. 기판 온도는 300 °C로 유지했고, 순도가 99.999 %인 Ar 가스를 스퍼터 가스로 사용하였다. Ar 가스의 유량과 플라즈마 파워를 변화시켜 선택적으로 스퍼터율을 조절할 수 있었고, 이를 통해 성장시킨 박막들의 화학적 조성을 원하는 대로 바꿀 수 있었다. 박막을 성장시키기 전에 사전 스퍼터링을 진행하였으며, 이를 통해 타겟 표면에 형성된 산화막에 의한 효과를 배제할 수 있었고, 균일한 박막을 성장할 수가 있었다 [47]. 이렇게 성장시킨 SOA4, SOA12, 그리고 MOA9 시료들에 대한 나머지 제작 조건과 플라즈마 방전 임피던스값을 표 1에 요약해서 적어냈다. 여기서 주목해야 할 점은 플라즈마 임피던스가 플라즈마 조건들을 직접적인 관련이 있다는 것이다. 여기서 언급한 플라즈마 조건들이란 플라즈마를 형성하는 플라즈마 종의 종류와 그들이 갖는 에너지 준위를 의미한다 [48]. 이전 연구를 통해서, 플라즈마의 임피던스가 결정성장에 있어서 플라즈마 파워나 반응성 기체의 분압보다 더 중요한 변수라는 것을 확인했었다. 또한 플라즈마 임피던스의 감소가 플라즈마 종의 지배적인 상을 Ti*에서 TiO*으로 전환 시킴을 확인했었다. 보통 TiO* 플라즈마 종은 TiO₂ 결정상을 성장시키는 주요소이고, 반면에 Ti* 플라즈마 종은 Ti₂O₃ 그리고, TiO와 같은 아산화물 결정을 형성하는데 주로 사용된다. 즉, 플라즈마 에너지와 관련된 정보를 담고 있는 플라즈마 임피던스를 알면, 박막의 화학량론적 조성비와 결정의 형성에 대해서 분석할 수 있다. 이러한 해석을 토대로, 이번 연구에서 성장시킨 시료 SOA4는 높은 비율의 TiO₂ 상이 존재할 것으로 예상했고, MOA9에서는 다른 시료에 비해 많은 양의 아산화물을 함유할 것으로 예상했다.

박막 내 어떤 결정상이 존재하는지 확인하기 위해서, 45 kV에서 작동하는 PANalytical EMPYREAN를 이용한 X선 회절 (XRD) 분석을 진행하였다. XRD 스캔 범위는 25에서 70 °까지로 설정하였고, 측정간 간격은 0.026 °로 설정하였

다. 또한, 박막 내에 존재하는 여러 결정에 대한 정량적인 분석을 수행하기 위해서, X선 광전자 분광기 (XPS)를 사용하였고, 이로부터 얻은 데이터를 분석하였다. AXIS SUPRA 시스템에 장착된 *AlK α* 소스에 전류를 15 mA, 전력을 225 W 인가하여, 측정을 진행하였다. 원하는 스펙트라를 얻어냈고, 이를 XPSPEAK 4.1 소프트웨어를 가지고 분석하였다. 결합 에너지가 284.7 eV인 C 1s 피크를 참고 피크로 삼아 나머지 피크들의 위치를 조정하였다. 추가로, 각각의 결정이 갖는 형태학적 구조와 결정들 사이 계면에 대한 정보를 얻어내기 위해서 200 kV에서 작동하는 Cs-보정 투과 전자 현미경 (TEM)을 사용하였다. TEM 이미지들은 JEM-ARM200F를 이용해서 얻어냈다. 추가로 TEM 측정을 하기 전에 시료를 집속 이온 빔(FIB, Helios NanoLab™)을 이용하여 전 처리하였다. 이 장치는 쇼트키 열전계 에미터 전자 소스와 갈륨 액체 금속 이온 소스로 구성되어 있다. FIB 밀링 과정은 빔의 전압을 500 V에서 30 kV까지 변화시켜가며 진행되었다. 이렇게 얻어낸 고화질 TEM 이미지를 Gatan 소프트웨어를 사용해 고속 푸리에 변환(FFT)과 역 고속 푸리에 변환(IFFT)하여 분석하였다.

LCR 미터(Hioki IM3570)를 사용해서 진동수에 의존하는 복소 임피던스 스펙트럼을 확인하였다. 측정범위는 100 Hz에서 8 MHz까지로 설정하였고, 임피던스값의 절댓값 $|Z|$ 와 위상차인 ϕ 를 측정하였다. 유전 특성을 분석하는데 이들을 사용했으며, 추가로, 이들의 AC 진폭 의존성을 확인함으로써, 계면 분극과 관련된 유전 완화 기저에 대해 자세히 들여다볼 수 있었다.

시료	SOA4	SOA12	MOA9
타겟	Ti ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	TiO
플라즈마 파워 [W]	100	100	120
Ar 유량 [sccm]	4	12	9
동작 압력 [Torr]	2.0×10^{-3}	1.1×10^{-3}	6.5×10^{-3}
성장 시간 [Time]	20	20	20
박막 두께 [nm]	290	424	570
플라즈마 임피던스 [k Ω]	1.95	1.63	1.32

표 1. 시료 SOA4, SOA12, 그리고 MOA9의 반응성 DC 스퍼터링 성장 조건들과 플라즈마 임피던스 [49].

IV. 결과 및 고찰

1. 구조 특성 분석

우리는 산소가 희박한 환경에서 비화학량론적 TiO_x 박막을 성장시켰다. 이렇게 성장시킨 박막들이 여러 종류의 나노 결정들로 구성된 복합물임을 XRD를 통해 확인하였다. 그림 7 (a)는 XRD 스펙트라이고, (b)는 루타일 TiO_2 , (c)는 강옥 Ti_2O_3 , 그리고 (d)는 정방 TiO 단위 셀 모형이다. 그림 7(a)에서 사각형으로 표시된 피크는 루타일 TiO_2 , 별로 표시된 피크는 강옥 Ti_2O_3 , 그리고 원으로 표시된 피크는 정방 TiO 단위 셀에 의해서 나타나는 것이다. SOA4와 SOA12 시료의 XRD 스펙트라에서 확인되는 27.27° 와 27.95° 위치의 피크는 루타일 TiO_2 에 대응된다 (PDF Card No.: 00-021-1276). 56.0° 와 55.8° 에서 나타나는 피크를 제외하고, 이 두 시료에서 루타일 TiO_2 이외의 다른 결정구조에 대응되는 피크들은 확인되지 않았다. 56.0° 와 55.8° 피크는 루타일 TiO_2 [220] 또는, 강옥 Ti_2O_3 [122]에 대응되는 피크라 예상된다 (PDF Card No.: 00-010-0063). 하지만 XRD 데이터만 가지고는 위의 예상되는 결과를 명확히 확인하는 것이 불가능하다. MOA9 박막에서는 루타일 TiO_2 [110] 피크가 27.4° 에서 확인되었다. 추가로, 이 시료에서 강옥 Ti_2O_3 피크들 32.72° [104], 38.48° [006], 40.93° [113], 53.73° [116]과 정방 TiO 피크들 37.46° [111], 43.49° [200], 63.26° [220]이 확인되었다 (PDF Card No.: 00-008-0117).

요약하자면, Ti_2O_3 타겟으로 성장시킨 박막들(SOA4와 SOA12)은 루타일 TiO_2 결정이 주로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있고, 추가로 강옥 구조의 Ti_2O_3 결정상이 존재할 가능성이 보인다. 반대로, TiO 타겟으로 성장시킨 MOA9 박막의 경우에는 더욱 다양한 구성을 갖는 박막이 성장 되었다. 이 박막에는 루타일 TiO_2 뿐 아니라 정방 TiO 그리고, 강옥 Ti_2O_3 결정이 존재한다. 추가로, 앞에서 언급한 박막들의 두께는 SOA4, SOA12, 그리고 MOA9 각각 290 nm, 424 nm, 그리고 570 nm이다. 또한, SOA4 시료에 비해 SOA12 시료에서 루타일 TiO_2 결정성이 떨어지고, MOA9 시료에서 더욱 떨어진다는 것을 확인하였다. 이는 루타일 TiO_2 에 대응되는 XRD 피크의 강도가 점차 약해지는 것을 보면 알 수 있다. 비정

질 헤일로가 $25^{\circ} \sim 35^{\circ}$ 사이에서 관측되는데 이는 TiO_2 의 비정질 상에 의해 나타나는 것이거나, 기판으로 사용한 유리로 인해 나타나는 것일 가능성이 존재한다.

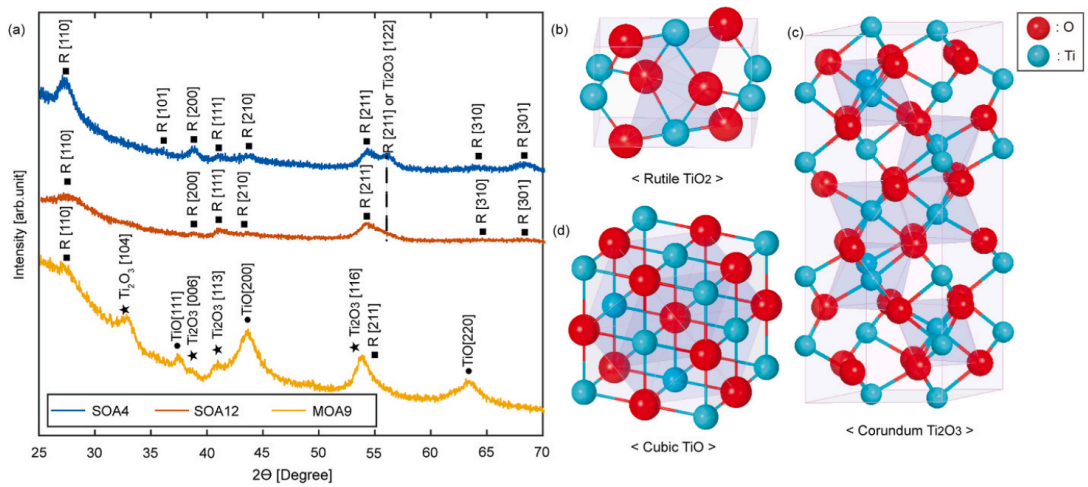


그림 7. (a) SOA4, SOA12, 그리고 MOA9 TiO_x 박막의 XRD 패턴; 각 시료는 서로 다른 결정 특성을 갖는다. (b-d) 루타일 TiO₂, 강옥 Ti₂O₃, 입방형 TiO 결정 구조 [49].

XPS 피크 위치 분석과 피크 면적 적분을 통해, SOA4, SOA12, 그리고 MOA9 박막 구성성분에 대한 정성적인 분석을 진행하였다. 각 박막의 구성성분이 무엇인가와 이 구성성분들의 상대적인 구성 비율을 확인하는 것에 중점을 두었다. 여기서 Ti(0), Ti(II), Ti(III), 그리고 Ti(IV)는 각각 원자들의 라디컬이 Ti, Ti²⁺, Ti³⁺, 그리고 Ti⁴⁺ 상태임을 나타낸다.

박막 내 각 Ti 산화 상태들에 대응되는 피크들을 분석하기 위해서, 셸리타입의 영점을 잡고, 스핀-궤도 이중항 상태에 있는 분리된 XPS Ti 2p_{3/2}과 2p_{1/2} 피크들을 피팅 하였다. 로렌시안-가우시안 피팅을 통해, 각 요소의 결합 에너지를 얻어냈고 (표 2), 스펙트럼의 면적을 구해 SOA4, SOA12, 그리고 MOA9 박막을 구성하는 요소들의 원자 퍼센트를 계산했다 (표 3). Ti 2p_{3/2}과 2p_{1/2}에 대한 참고 피크 위치는 M.C. Biesinger 외 저자들이 쓴 논문에 나온 데이터를 사용하였다 [50].

SOA4 시료의 경우 Ti³⁺가 17.0 at. %, Ti⁴⁺가 83.0 at. %의 비율을 갖는다. SOA12 시료의 경우에는 Ti³⁺가 23.7 at. %, Ti⁴⁺가 76.3 at. % 이다. 마지막으로 MOA9은 Ti를 1.1 at %, Ti²⁺를 4.1 at. %, Ti³⁺를 23.0 at. %, 그리고 Ti⁴⁺를 71.8 at. %. 포함한다. SOA4, SOA12, 그리고 MOA9 샘플의 총 화학량론적 구성비는 각각 TiO_{1.92}, TiO_{1.88}, 그리고 TiO_{1.82}일 것으로 예상된다. TiO_{1.82} 박막 즉, MOA9 시료만 유일하게 Ti와 Ti²⁺ 피크가 나타난다는 것에 주목하자. 이는 고체 상태 비례 분해 과정에 따라 결정상들의 단계적 성장이 일어남을 보여준다 [51].

이러한 성장 체제하에서, Ti⁴⁺가 TiO₂ 상에서 기인한다고 보는 것이 합리적이다. 성장시킨 시료에서 확인되는 Ti(IV) 피크 위치 (2p_{3/2}: 458.84~458.93 eV)와 순수 TiO₂ 결정에서 나타나는 Ti(IV) 피크의 위치 (2p_{3/2}: 458.66 eV)를 비교하면, 성장 된 시료의 TiO₂는 대부분 비정질 TiO₂일 것이라 예상된다 [52]. 모든 시료가 주로 a-TiO_{2-δ}로 구성되어 있으며, 그 이유는 고체 상태 비례 분해 과정에서 a-TiO_{2-δ}가 가장 낮은 깃스 자유 에너지를 갖고, 가장 안정적이기 때문이다 [53].

Ti³⁺ 피크들이 SOA4, SOA12, 그리고 MOA9 시료에서 모두 확인되었다. 이 피크들은 TiO_{2-δ} 내 존재하는 산소 정공들의 존재 또는, Ti₂O₃ 결정상의 존재

에 의해서 나타나는 것이라 볼 수 있다. Xiang Bi 외 저자들에 의하면, TiO_2 내 산소 정공들에 기인하는 Ti^{3+} 는 $Ti-O$ 결합거리를 감소시킨다. 이러한 결합거리의 감소는 XPS $Ti(III)$ 피크의 청색 편이를 야기한다 [54]. 그러므로, SOA4 시료에서 SOA12 시료 순으로 봤을 때, 확인되는 $Ti(III)$ $2p_{3/2}$ 피크(457.40 eV에서 457.26 eV로 변화)와 $2p_{1/2}$ 피크(463.00 eV에서 462.86 eV로 변화)의 적색 편이는 산소 정공들 또는 $\alpha-TiO_{2-\delta}$ 영역 내 Ti^{3+} 가 감소하면서 나타나는 것이라 해석할 수 있다. 이러한 해석과 함께 $Ti(III)$ 의 원자 퍼센트의 변화를 살펴보자. 먼저, SOA4와 비교했을 때, SOA12의 Ti_2O_3 결정자 체적이 상대적으로 크다는 걸 예측할 수 있다. SOA12와 MOA9은 거의 동일한 $Ti(III)$ 원자 퍼센트를 보이며, 그 양은 대략 23 at. % 이다. 하지만, SOA12 ($Ti\ 2p_{3/2}$: 457.26 eV, $Ti\ 2p_{1/2}$: 462.86 eV)와 MOA9 ($Ti\ 2p_{3/2}$: 456.20 eV, $Ti\ 2p_{1/2}$: 462.80 eV) 시료의 Ti^{3+} 결합 에너지를 비교했을 때, MOA9 시료의 Ti_2O_3 결정의 밀도가 조금 더 크고, 시료 내 $\alpha-TiO_{2-\delta}$ 에 존재는 산소 결합이 더 적을 것이라 예상된다.

XRD와 XPS 분석을 기반으로, 모든 박막의 주성분이 $\alpha-TiO_{2-\delta}$ 임을 확인했고, TiO_2 결정자가 모든 시료에서 발견됨을 보았다. 또한, 플라즈마 방전 임피던스가 감소함(SOA4, SOA12, 그리고 MOA9 순)에 따라, TiO_2 의 결정성이 떨어진다는 것도 확인되었다. 추가로 다음과 같이 시료 간 차이점들이 존재함을 보았다. SOA4 시료 내 $\alpha-TiO_{2-\delta}$ 에서 산소 정공들과 Ti^{3+} 점결함 비율이 높은 것으로 확인된 반면에, SOA4와 MOA9 시료에는 상대적으로 더 많은 Ti_2O_3 결정자가 존재한다는 것이 확인되었다. 추가적으로, MOA9은 적은 양의 TiO 결정과 Ti 상들을 포함하는 것으로 보인다. 스퍼터링 성장 과정 중에 플라즈마 방전 임피던스를 감소시키면, 결정들의 구성이 변한다는 것이 확인되었다. 상대적으로 높은 임피던스에서는 TiO_2 결정이 잘 형성되고, 좀 더 임피던스가 낮아지면, Ti_2O_3 , 그리고 더 낮아지면, TiO 결정이 형성된다. 이러한 변화는 TiO_2 의 결정성이 떨어짐과 함께 나타나며, 또한 $\alpha-TiO_{2-\delta}$ 내 산소 정공 감소가 일어난다.

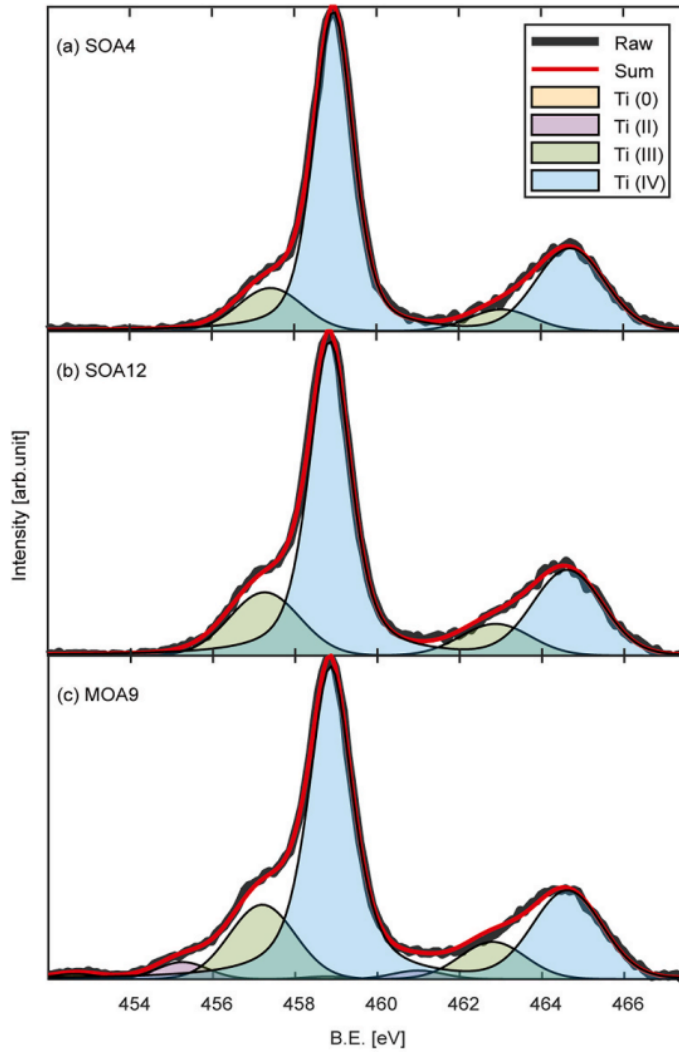


그림 8. 서로 다른 화학적 구성비를 갖는 박막의 XPS 스펙트라: (a) SOA4, (b) SOA12, (c) MOA9 [49].

시료	Ti(0) [eV]		Ti(0) [eV]		Ti(0) [eV]		Ti(0) [eV]	
	3/2	1/2	3/2	1/2	3/2	1/2	3/2	1/2
SOA4					457.40	463.00	458.93	464.67
SOA12					457.26	462.86	458.84	464.61
MOA9	452.65	458.78	455.26	460.99	457.20	462.80	458.86	464.62

표 2. SOA4, SOA12, 그리고 MOA9 시료들에서 확인된, Ti(0), Ti(II), Ti(III), 그리고 Ti(IV)의 Ti $2p_{3/2}$ 과 $2p_{1/2}$ 각각에 대한 결합 에너지 [49].

원자 퍼센트	Ti(0) [at. %]	Ti(II) [at. %]	Ti(III) [at. %]	Ti(IV) [at. %]	x of TiO _x
	Ti	TiO	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	
SOA4	0	0	17.0	93.0	1.92
SOA12	0	0	23.7	76.3	1.88
MOA9	1.1	4.1	23	71.8	1.82

표 3. SOA4, SOA12, 그리고 MOA9 각 박막에서 확인된 Ti(0), Ti(II), Ti(III), 그리고 Ti(IV)의 원자 퍼센트와 각 박막의 전체 화학량론적 비율 [49].

결정들의 분포 양상을 파악하고, XPS와 XRD를 통해 존재를 확인한 Ti³⁺ 결함과 Ti₂O₃ 결정을 확실하게 구분해 내기 위해서, 고 분해 투과 전자 현미경 (HRTEM)을 통해, 선택 영역 전자 회절 패턴 (SAED)을 얻어냈고, 이를 분석하였다 [그림 9].

SOA4 시료에는 나노 크기의 TiO₂ 결정들이 분포되어 있고, Ti₂O₃ 결정자가 존재하지 않음이 확인된다. 반면에 SOA12는 비정질 영역 내 TiO₂와 Ti₂O₃ 결정들이 박혀 있는 구조를 갖는다는 것을 알 수 있다. 앞에서 확인한 XPS 분석 결과와 고체 상태 비례 분해 과정에 대한 이해를 통해 비정질 영역은 a-TiO_{2-δ}일 것으로 예상된다. MOA9 박막에는 TiO₂와 Ti₂O₃ 결정자뿐만 아니라 TiO 결정자도 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 추가로, SOA4에서 MOA9 시료로 갈수록 SAED 패턴에서 루타일 TiO₂ [110]에 해당하는 점의 밝기가 약해지는 것을 확인 할 수 있다. 이를 통해, TiO₂ 결정성이 이러한 시료 순으로 점차 약화 된다는 것을 알 수 있다. 관측된 TiO₂ 또는 Ti₂O₃ 그리고 TiO 결정자들의 크기는 대략 6~10 nm 정도였다. 결정자들의 모양은 완전한 구 또는 타원 구 모양이 아닌 임의의 응집된 형태임을 또한 알 수 있다. 이러한 결정들은 서로 연결되어 있지 않고, 분리되어 있다. 흥미로운 점은 현재 TEM 결과로는 MOA9에서 Ti 결정상이 확인되지 않는다는 점이다. 모아레 패턴도 상당수 확인되는데, 이는 결정들의 겹침에 의해서 나타나는 것이다. 또한, 전자빔이 투과하는 TEM 시료의 두께보다 결정자의 크기가 훨씬 작기 때문에, 정공 또는 Ti 점결함을 명확하게 구분할 수 없고, 이로 인해 SAED 패턴이 명확하게 나오지 않았다.

HRTEM은 박막의 나노 복합 구조를 명확하게 보여준다. 이는 성장 시킨 시료들이 나노 크기의 다중상 결정들, TiO₂ 또는 Ti₂O₃ 그리고 TiO가 a-TiO_{2-δ} 영역에 박혀 있는 구조를 갖는다는 것을 보여준다. SOA4, SOA12, 그리고 MOA9 박막의 결정 구조와 결정성에 대한 정보를 종합적으로 비교한 결과를 표 4에 요약해 놓았다.

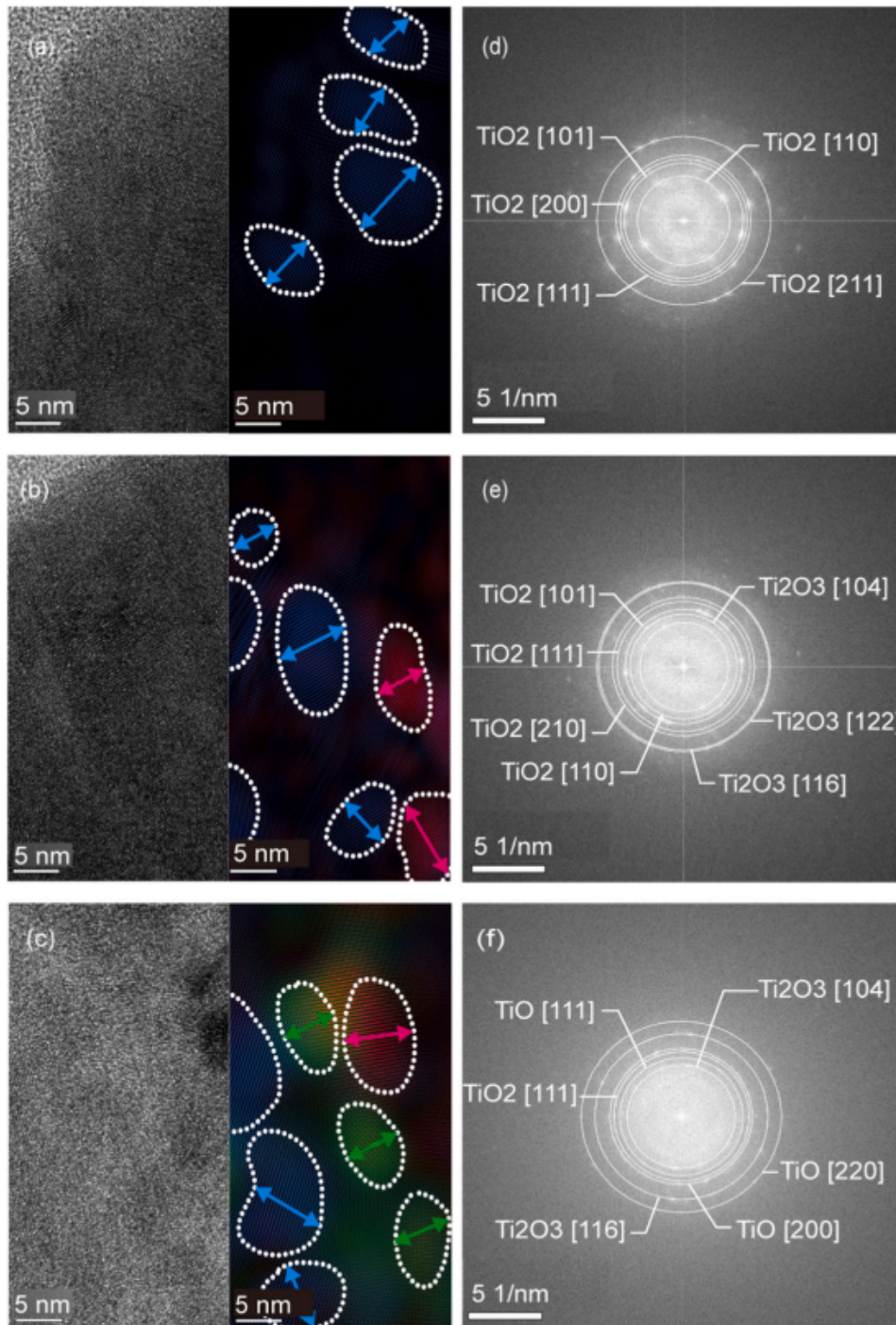


그림 9. (a) SOA4, (b) SOA12, 그리고 (c) MOA9 시료의 HRTEM 이미지와 (d) SOA4, (e) SOA12, 그리고 (f) MOA9 시료의 SAED 패턴. 파란색 화살표는 TiO_2 , 빨간색 화살표는 Ti_2O_3 , 그리고 초록색 화살표는 TiO 를 의미한다 [49].

TiO _x 박막	결정자 6~10 nm 크기	a-TiO _{2-δ} 영역 산소 정공	TiO ₂ 결정성
SOA4 (x= 1.92)	TiO ₂	많음	좋음
SOA12 (x= 1.88)	Ti ₂ O ₃ , TiO ₂	↓	↓
MOA9 (x= 1.82)	TiO, Ti ₂ O ₃ , TiO ₂	적음	나쁨

표 4. XRD, XPS, HRTEM 분석 결과 기반 나노 복합 시료 SOA4, SOA12, MOA9 박막의 미세구조 비교 [49].

2. 진동수에 의존적인 유전 특성

임피던스 분석기로 얻어낸 절댓값 임피던스 $|Z|$ 와 위상차 ϕ 을 이용하여 유전 특성을 분석하였다. 이때 II-5에서 확인한 방정식들을 사용한다.

$$Z^* = |Z|\exp(i\phi) = Z' + iZ'' = |Z|\cos\phi + i|Z|\sin\phi \quad [\text{식. 42}]$$

$$\epsilon_r' = \frac{l}{\epsilon_0 A} \frac{-Z''}{\omega\sqrt{Z'^2 + Z''^2}} \quad [\text{식. 43}]$$

$$\epsilon_r'' = \frac{l}{\epsilon_0 A} \frac{Z'}{\omega\sqrt{Z'^2 + Z''^2}} \quad [\text{식. 44}]$$

$$\tan\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad [\text{식. 45}]$$

여기서, 복소 임피던스를 Z^* 로 나타내었고, 임피던스의 실수와 허수부를 각각 Z' 과 Z'' 으로 표기하였다. 상대 유전율의 실수와 허수부는 ϵ_r' 와 ϵ_r'' 으로 나타내었다. 그리고 전극 간 거리를 l , 전극 면적을 A , 그리고 진공에서의 유전율은 ϵ_0 로 적었다.

그림 10은 상온에서 AC 전압을 걸었을 때의 유전상수 ϵ_r' 과 탄젠트 손실 $\tan\delta$ 의 진동수 의존성을 보여준다. 진동수 측정범위는 10^2 에서 8×10^6 Hz까지로 설정하였다. 계단식으로 변하는 ϵ_r' 값이 관측되며, ϵ_r' 의 급격한 변화가 일어나는 영역 근처에서 $\tan\delta$ 그래프의 완화 피크를 볼 수 있다. SOA4 시료의 a-TiO_{2-δ} 영역에는 산소 정공 또는 Ti³⁺ 점 결함들이 가장 많고, 결정성이 좋은 TiO₂ 결정이 분포되어 있다. 이러한 SOA4 시료의 경우 10^2 에서 6×10^3 Hz까지의 진동수 영역에 걸쳐 3×10^5 이상의 ϵ_r' 값이 나타난다. 그리고 이 진동수 범위를 넘어가면서 유전상수 값의 급격한 감소가 확인되며, 10^6 Hz 이후부터 대략 2×10^3 정도의 ϵ_r' 값으로 안정화된다. a-TiO_{2-δ} 영역에 TiO₂와 Ti₂O₃ 결정들이 박혀 있는 구조를 갖는 SOA12 시료의 경우 진동수가 2×10^5 Hz 정도가 될 때까지, ϵ_r' 값은 대략 10^4 으로 유지된다. 진동수를 더 높이면, ϵ_r' 값에 급격한 변화가 나타나고, 이후 대략 10^3 값으로 안정화된다. 추가로 두 시료에서 $\tan\delta$ 의 완화 피크는 모두 2×10^6 Hz 정도에서 나타난다. Ti(0) 성분과 TiO 결정을 추가로 포함하고 있는 MOA9 시료의 경우에는 1×10^2 에서 5×10^5 Hz까지의 진동수 영역에 걸쳐서 ϵ_r'

값이 대략 2×10^6 의 안정된 값을 유지한다. MOA9 시료는 TiO_x 기반의 물질들에 대해 보고한 논문들 중에서도 가장 높은 유전상수 값을 갖는 것으로 보인다. 그러나, SOA4 그리고 SOA12와 함께 MOA9 시료는 모든 진동수 영역에서 1보다 큰 탄젠트 손실 값을 보인다.

다른 진동수 영역에서 관측되는 서로 다른 안정화된 ϵ_r' 값은 다른 미세 구조에 의해서 만들어지는 분극에 기인한다. 분극의 기저를 조사하기 위해서, 나이퀴스트 그래프를 이용했다. 나이퀴스트 그래프는 임피던스의 실수부를 x 축으로, 임피던스의 허수부 y축으로 잡고 그린 그래프이다. 이때 II-5에서 확인한 식에 의하면 임피던스의 실수부와 허수부는 각각

$$Z' = R_s + \sum_i \frac{R_j}{1 + (\omega R_j C_j)^2} \quad [\text{식. 46}]$$

$$Z'' = - \sum_j \frac{\omega R_j^2 C_j}{1 + (\omega R_j C_j)^2} \quad [\text{식. 47}]$$

이다.

여기서, R_s 는 직렬로 연결된 저항을 의미하고, R_j 와 C_j 는 각각의 유전 특성을 만들어내는 분극을 모델링하는 저항과 전기용량이다. 위의 두 방정식을 이용하여 각 시료의 비저항과 전기용량 값을 알아낼 수 있었고, 얻어낸 값들을 표 5에 요약해 두었다. 나이퀴스트 그래프를 통해, SOA 계열 박막의 경우에는 세 개, MOA 계열 박막의 경우에는 두 개의 R-C 병렬 회로로 전기적 특성을 시뮬레이션할 수 있음을 확인하였다. 이는 측정 영역 내에서 SOA 박막은 적어도 세 개, MOA 박막은 적어도 2개의 분극 기저가 존재함을 의미한다 (그림 11).

AC 진폭에 의존하는 특성들을 더 자세히 분석하여 플라톤 호핑에 의해 나타나는 분극 특성을 배제하고, 계면 분극에 의해서 일어나는 분극 특성이 존재함을 확인하였다 [55, 56]. SOA4 시료의 임피던스 측정으로부터 얻어낸 나이퀴스트 그래프를 보면, 고주파와 중간 주파수 영역에 있는 두 반원이 AC 진폭에 의존하지 않음을 확인할 수가 있다 (그림 12 (a)). 또한 저주파 영역에서 확인되는 반원의 반지름은 AC 진폭이 증가함에 따라 감소한다는 걸 알 수가 있다 (그림 12 (a)). 옴의 법칙을 따르지 않는 이러한 현상은 계면에 형성된 공간 전하에 의한 맥스웰-와그너 효과에 따른 것이다 [55, 57]. TiO_2 에 대한 거대 유전을 연구들

에서 일반적으로 낮은 진동수에서 보이는 상온 맥스웰-와그너 완화의 주원인을 전극에 의한 효과로 보고있다 [58, 59]. SOA4와 비교했을 때, 저주파 영역에서 반응하는 SOA12 시료의 분극은 AC 진폭에 대한 의존도가 상대적으로 떨어진다 (그림 12 (b)). 이는 SOA12 시료의 경우 계면 내 공간 전하 축적이 그리 많지 않음을 시사한다. 이러한 관측 결과는 더 높은 $\tan\delta$ 값이 나타나는 원인과도 일치한다. MOA9 박막은 다중상 아산화물 결정들을 포함하고 있으며, 앞에서 확인한 두 시료의 나이퀴스트 그래프와 구별되는 양상을 보인다. 이 그래프에서는 두 반원이 모두 AC 진폭에 의존한다. 이는 MOA9 시료에서 확인되는 상당히 높은 유전상수 ϵ_r' 값($>10^6$)이 적어도 두 개의 개별적인 계면 효과에 의해서 나타난다는 것임을 암시한다. 이러한 효과들 중 하나는 전극에 의해서 나타나는 반면에, 다른 하나는 이와 다른 형태의 분극에 의해서 나타날 것이라 기대된다.

이를 통해 다른 계면들보다는 $\text{TiO}:\text{a-TiO}_{2-\delta}$ 계면이 더 높은 ϵ_r' 값에 기여하는 중요한 역할을 하는 것으로 볼 수 있다. 그 이유는 $\text{Ti}_2\text{O}_3:\text{a-TiO}_{2-\delta}$ 와 $\text{TiO}_2:\text{a-TiO}_{2-\delta}$ 계면을 모두 포함하는 SOA12 시료의 경우에 가장 낮은 ϵ_r' 값이 나타나기 때문이다. 추가로 높은 자유 전하 운반자 농도를 갖는 TiO의 존재는 시료가 박막에 작용하는 전기장에 더 잘 반응하도록 만든다. 이는 $\text{TiO}:\text{a-TiO}_{2-\delta}$ 계면에 더 강한 분극이 형성되는 원인이 된다. 이러한 효과는 더 낮은 비저항과 더 높은 용량 값이 관측되는 원인과도 일치한다 (표 5).

SOA4와 SOA12 시료에서 낮고 안정화된 ϵ_r' 값이 높은 진동수 영역에서 관측되었다. 이러한 분극 특성은 TiO_2 결정 내부의 폴라론 호핑 기작에 의한 것으로 예측된다. 폴라론 호핑은 국소 격자 결함들 간 전하 운반자 호핑에 의해 일어나는 것으로, 이에 관한 완화 시간 τ 는 결정 내 결함들 그리고 밀도와 밀접한 관련이 있다고 알려져 있다 [60, 61]. 결함의 밀도가 증가하거나 이들 간의 거리가 짧다면, 폴라론 호핑이 일어날 확률이 증가한다. 여기서 τ 가 동형 회로 모델로 구할 수 있는 RC 값과 비례관계에 있다고 가정하자. AC 진폭이 0.1 V인 경우에 얻어낸 값들을 나열한 표 5로부터, 높은 진동수 영역에서 반응하는 SOA4와 SOA12의 분극에 대한 RC 값이 각각 대략 3.8×10^{-7} 그리고 1.7×10^{-7} 임을 알 수 있다. 좋은 TiO_2 결정성을 갖는 SOA4가 실제로 더 높은 RC 값을 갖는 것이 확

인되었다. 이러한 해석을 기반으로, 높은 진동수 영역에서는 플라톤 호핑이 주로 TiO_2 결정자 내에서 일어난다고 결론 내릴 수 있었다. MOA9 시료에서는 낮고 안정적인 ϵ_r' 값이 높은 진동수 영역에서 확인되지 않음에 주의하자.

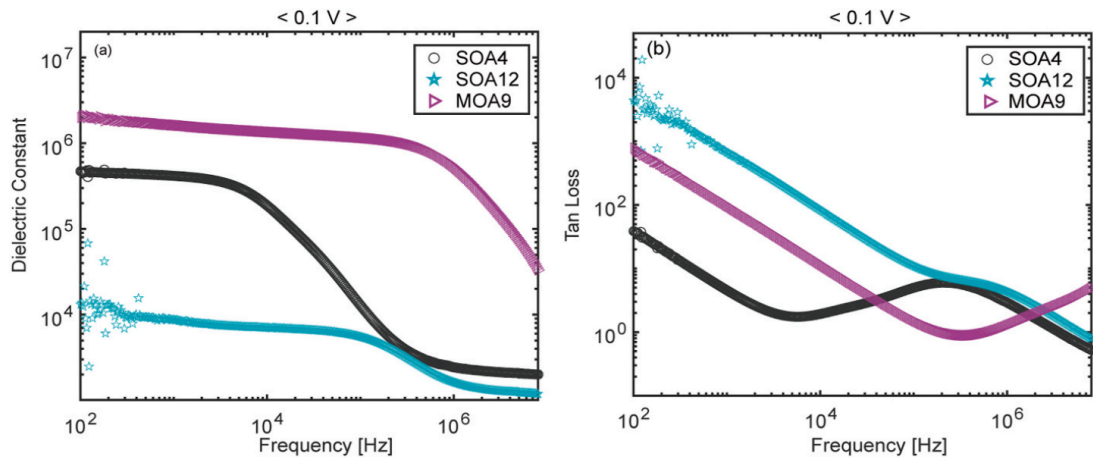


그림 10. 나노 복합 시료 SOA4, SOA12, MOA9의 상온 (a) 유전상수와 (b) 탄젠트 손실 값. 주파수 범위: $10^2 \sim 8 \times 10^6$ Hz [49].

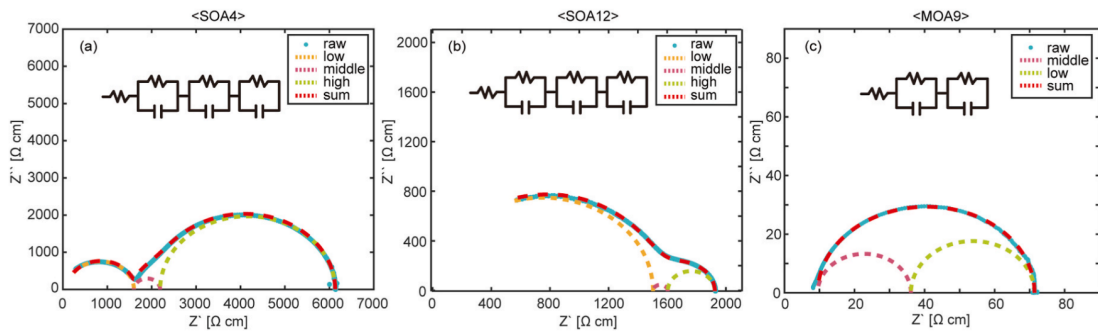


그림 11. 나이퀴스트 그래프: (a) SOA4, (b) SOA12, 및 (c) MOA9의 피팅된 임피던스 복소 평면 그래프 (AC 진폭 = 0.1 V). 삽입된 그림은 등가 회로이다 [49].

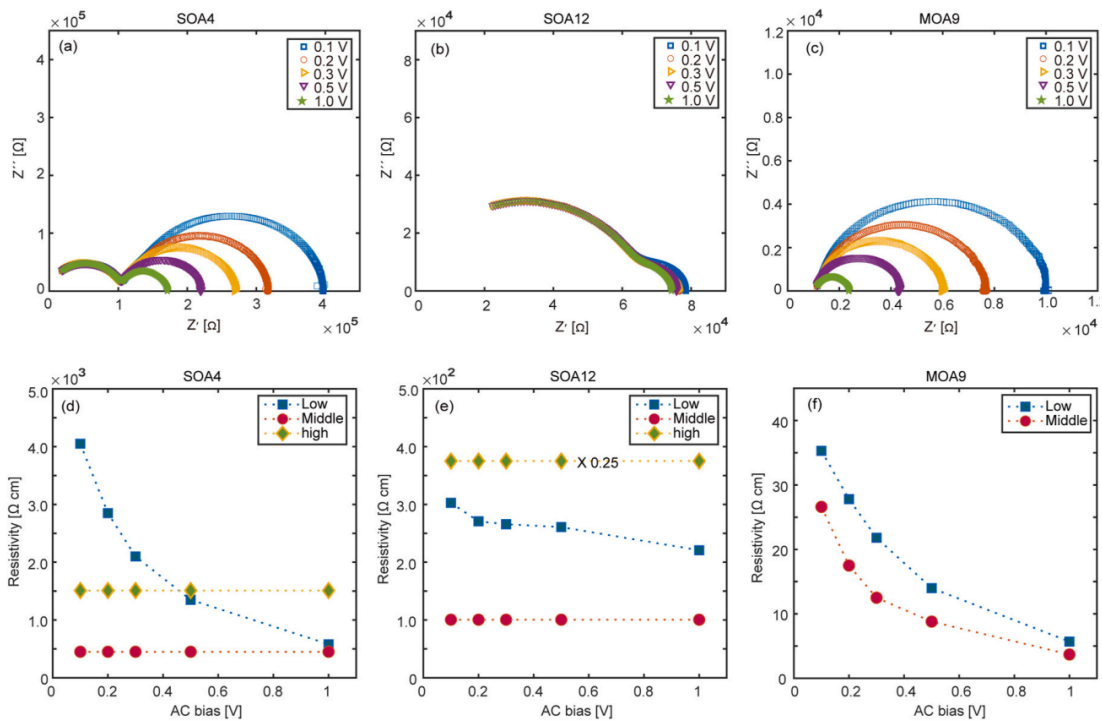


그림 12. (a) SOA4, (b) SOA12, (c) MOA9의 AC 진폭에 따른 나이퀴스트 그래프와 저주파, 중간 주파수, 그리고 고주파에서의 저항값 변화를 AC 진폭에 따라 나타낸 그래프; (d) SOA4, (e) SOA12, (f) MOA9 [49].

AC= 0.1 V	고주파			중주파		저주파	
	R_s $\Omega \cdot m$	R_{high} $\Omega \cdot m$	C_{high} F	R_{middle} $\Omega \cdot m$	C_{middle} F	R_{low} $\Omega \cdot m$	C_{low} F
SOA4	94	1510	3.9×10^{-12}	450	7.7×10^{-10}	4050	1.0×10^{-9}
SOA12	3.2	1500	2.7×10^{-12}	100.5	2.6×10^{-10}	320.7	4.2×10^{-10}
MOA9	9.5			26.6	3.3×10^{-9}	35.3	4.9×10^{-9}

표 5. 다양한 주파수에서의 SOA4, SOA12, MOA9의 비저항 및 전기용량 값 [49].

V. 결론

반응성 DC 스퍼터링 기법을 사용하여, 금속-절연 복합물인 TiO_x 박막을 유리 기판 위에 증착하였다. XRD, XPS, 그리고 TEM 분석 진행하여, 이렇게 성장시킨 박막들이 $\alpha\text{-TiO}_{2-\delta}$ 영역 내에 TiO_2 또는 Ti_2O_3 그리고 TiO 결정들이 박혀 있는 구조임을 알아냈다. 또한, 진동수에 의존하는 임피던스 스펙트라를 분석하여, 나노 복합체 박막들의 유전 특성을 확인하였고, 이러한 특성이 복합체의 성분과 결정성에 의존함을 보였다. 특히, $\alpha\text{-TiO}_{2-\delta}$ 와 금속성 TiO 결정 간 계면 분극이 MOA9 시료가 $10^2 \sim 10^6$ Hz 사이에서 10^6 이상의 거대한 유전상수 값을 갖도록 하는 중요한 역할을 함을 확인하였다. TiO 의 높은 자유 전하 운반자 농도는 시료에 작용하는 전기장과의 반응을 강화시키며, 이로 인해 $\text{TiO}:\alpha\text{-TiO}_{2-\delta}$ 계면에서의 강한 분극이 야기된다.

참고문헌

- [1] L. Forro, P. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, *J. Appl. Phys.* 75,633 (1994)
- [2] D. O. Scanlon, C W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T W. Keal, P, Sherwood, A. Walsh, A. A. Sokol, *Nat. Mater.* 12, 798-801 (2013).
- [3] H. Gruber, E. Krautz, *Phys. Status Solidi* 75 (2), 511–518 (1983).
- [4] S. J. Song, J. Y. Seok, J. H. Yoon, K. M. Kim, G. H. Kim, M. H. Lee & C. S. Hwang, *Sci. Rep.* 3, 3443 (2013).
- [5] D. H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X. S. Li, G. S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, *Nat. Nanotechnol.* 5, 148-153 (2010).
- [6] B. Xu, H. Y. Sohn, Y. Mohassab, Y. Lan, *RSC Adv*, 6, 79706 (2016).
- [7] Y. Li, Y. Weng, X. Yin, X. Yu, S. R. S. Kumar, N. Wehbe, H. Wu, H. N. Alshareef, S. J. Pennycook, M. B. H. Breese, J. Chen, S. Dong, T. Wu, *Adv. Funct. Mater.* 28, 7, 1705657 (2018).
- [8] P.H.C Camargo, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, *Math. Res.* 12 (1), 1-39 (2009).
- [9] E.J. Barbero, *Introduction to Composite Materials Design*, third ed., CRC Press, London (2017).
- [10] S.M. Choi, H. Awaji, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6 (1), 2-10 (2005).
- [11] M. Wang, N. Pan, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 63 (1), 1-30 (2008).
- [12] C.W. Nan, Y. Shen, J. Ma, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40, 131-151 (2010).
- [13] M. Shanmugam, A. Augustin, S. Mohan, B. Honnappa, C. Chuaicham, S. Rajendran, T.K.A. Hoang, K. Sasaki, K. Sekar, *Fuel* 325, 124899 (2022).
- [14] R. Raza, B. Zhu, A. Rafique, M.R. Naqvi, P. Lund, *Materials* 15, 100373 (2020).
- [15] K. Khan, A. Khan Tareen, M. Aslam, Y. Zhang, R. Wang, Z. Ouyang, Z.

- Gou, H. Zhang, *Nanoscale* 11 (45), 21622–21678 (2019).
- [16] S. Ajith Kumar, P. Kuppusami, P. Vengatesh, *Ceram. Int.* 44 (17), 21188–21196 (2018).
- [17] Z. Yang, J. Zhang, B. Wu, X. Zhao, X. Lu, Y. Zhao, Y. Li, *Ceram. Int.* 49 (15), 25381–25388 (2023).
- [18] H.S. Kim, J.H. Kang, J.Y. Hwang, U.S. Shin, *Nano Converg* 9 (35) (2022).
- [19] L.E. Perez-Jimenez, J.C. Solis-Cortazar, L. Rojas-Blanco, G. Perez-Hernandez, O. S. Martinez, R.C. Palomera, F. Paraguay-Delgado, I. Zamudio-Torres, E. Morales, *Results Phys.* 12, 1680–1685 (2019).
- [20] S. Chatterjee, *J. Phys. D Appl. Phys.* 41, 055301 (2008).
- [21] O. Kahveci, A. Akkaya, E. Yücel, R. Aydın, B. Sahin, *Ceram. Int.* 49 (10), 16458–16466 (2023).
- [22] I. Dhahri, M. Ellouze, S. Labidi, Q.M. Al-Bataineh, J. Etzkorn, H. Guermazi, A. Telfah, C.J. Tavares, R. Hergenroder, T. Appel, *Ceram. Int.* 48 (1), 266–277 (2022).
- [23] H. Du, X. Lin, H. Zheng, B. Qu, Y. Huang, D. Chu, *J. Alloys Compd.* 663, 848–861 (2016).
- [24] C. Pecharromun, J.S. Moya, *Adv. Mater.* 12 (4), 294–297 (2000).
- [25] S.C. Velasco, A. Cavaleiro, S. Carvalho, *Prog. Mater. Sci.* 84, 158–191 (2016).
- [26] G. Fan, Z. Wang, H. Ren, Y. Liu, R. Fan, *Scripta Mater.* 190, 1–6 (2021).
- [27] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, first ed., Cengage, New York, (1976).
- [28] K.C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids*, first ed., Elsevier Inc., (2004).
- [29] J.S. Moya, S. Lopez-Esteban, C. Pecharroman, *Prog. Mater. Sci.* 52 (7), 1017–1090 (2007).
- [30] H. Du, X. Lin, H. Zheng, B. Qu, Y. Huang, D. Chu, *J. Alloys Compd.* 663, 848–861 (2016).
- [31] C. Pecharromun, J.S. Moya, *Adv. Mater.* 12 (4), 294–297 (2000).

- [32] C. Pecharroman, F. Esteban-Betegon, J.F. Bartolome, S. Lopez-Esteban, J.S. Moya, *Adv. Mater.* 13 (20), 1541–1544 (2001).
- [33] C. Wang, N. Zhang, Q. Li, Y. Yu, J. Zhang, Y. Li, H. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (1), 148–153 (2015).
- [34] T. Leichtweiss, R.A. Henning, J. Koettgen, R.M. Schmidt, B. Holländer, M. Martin, M. Wuttig, J. Janek, *J. Mater. Chem. A* 2, 6631–6640 (2014).
- [35] K.G. Grigorov, G.I. Grigorov, L. Drajeva, D. Bouchier, R. Sporkend, A.R. Caudanod, *Vacuum* 51 (2), 153–155 (1998).
- [36] S. Tominaka, *Inorg. Chem.* 51 (19), 10136–10140 (2012).
- [37] K. Strijckmans, R. Schelfhout, D. Depla, *J. Appl. Phys.*, 124, 231101 (2018).
- [38] I. C. Kang, Q. W. Zhang, S. Yin, T. Sato, F. Saito, *Applied Catalysis B*, 80, 81-87 (2008).
- [39] D. Nath, F. Singh, R. Das, *Mater. Chem. Phys.* 239, 1, 122021 (2020).
- [40] X. Bi, G. Du, A. Kalam, D. Sun, Y. Yu, Q. Su, B. Xu, A. G. Al-Sehemi, *Chem. Eng. Sci.* 234, 28, 116440 (2021).
- [41] A. Jablonski, C. J. Powell, *Surf. Sci. Rep.* 47, 2-3, 33-91 (2002).
- [42] C. D. Wagner, *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena.* 32, 2, 99-102 (1983).
- [43] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, first ed., PLENUM, New York (1996).
- [44] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, New York, NY (2014).
- [45] M. Itagaki, S. Suzuki, I. Shitanda, K. Watanabe, *Electrochemistry* 75, 8, 649-655 (2007).
- [46] J. Liu, C. G. Duan, N. Mei, *J. Appl. Phys.* 98, 093703 (2005).

- [47] J. S. Kim, H. Jee, Y. H. Yu, H. W. Seo, *Jpn. J. Appl. Phys* 57, 10136-10140 (2018).
- [48] J. S. Kim, H. Jee, Y. H. Yu, H. W. Seo, *Thin Solid Films* 672, 14-21 (2019).
- [49] I. H. Kim, I. Khadka, S. H. Kim, H. W. Seo, *Ceram. Int.* Available online 17 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.154>.
- [50] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* 257 (3) 887-898 (2010).
- [51] R. A. Henning, T. Leichtweiss, D. Dorow-Gwespach, R. Schmidt, N. Wolff, U. Schürmann, Y. Decker, L. Kienle, M. Wuttig, J. Janek, *Cryst. Mater.* 232 (1-3) 161-183 (2017).
- [52] M. Hannula, H. Ali-Loytty, K. Lahtonen, E. Saelina, J. Saari, M. Valden, *Chem. Mater.* 30, 1199-1208 (2018).
- [53] H. Okamoto, *JPEDAV*. 32, 473-474 (2018)
- [54] X. Bi, G. Du, A. Kalam, D. Sun, Y. Yu, Q. Su, B. Xu, A.G. Al-Sehemi, *Chem. Eng. Sci.* 234, 116440 (2021)
- [55] M. Filippi, B. Kundys, R. Ranjith, Asish K. Kundu, W. Prellier, *Appl. Phys. Lett.* 92, 212905 (2008).
- [56] L. Dai, L. Wu, H. Li, H. Hu, Y. Zhuang, K. Liu, *J. Phys. Condens. Matter* 28, 47, 475501 (2016).
- [57] Y. Zhang, T. Ma, X. Wang, Z. Yuan, Q. Zhang, *J. Appl. Phys.* 109, 084115 (2011).
- [58] G. Wang, M. Li, W. Han, Y. Xiang, Y. Man, J. Wang, C. Wang, *Ceram. Int.* 46 (16), 25001–25007 (2020).
- [59] J. Li, F. Li, X. Zhu, D. Lin, Q. Li, W. Liu, Z. Xu, *J. Alloys Compd.* 692, 375–

380 (2017).

[60] W. Hu, Y. Liu, R.L. Withers, T.J. Frankcombe, L. Nor'en, A. Snashall, M. Kitchin, P. Smith, B. Gong, H. Chen, J. Schiemer, F. Brink, J. Wong-Leung, *Nat. mate.* 12, 821–826 (2013).

[61] O. Khaldi, P. Gonon, C. Vall'ee, C. Mannequin, M. Kassmi, A. Sylvestre, F. Jomni, *J. Appl. Phys.* 116, 084104 (2014).

선언문

본인, 김일환은 본 논문 "DC 마그네트론 스퍼터링 방식으로 성장시킨 금속-절연체 복합 TiO_x 박막의 유전 특성 조사"가 제주국립대학교 물리학과 석사학위 요건의 일부를 충족하기 위해 제출되었다는 것을 선언합니다. 이 논문은 2021년 3월부터 2023년 2월까지 제가 수행하고 발표한 독창적이며 독립적인 연구 작업의 결과물이며, 이 연구는 서혜원 교수님의 지도하에 진행되었습니다. 이 논문은 ELSEVIER 학술지에 게재된 우리의 출판물 "Fabrications of metal-insulator nanocomposite TiO_x thin films and their dielectric properties" *을 기반으로 하며, 다른 어떤 학위/ 학위 증서/ 자격증/ 장학금 수여의 대상이 아님을 명백히 선언합니다.

김일환

* I. H. Kim, I. Khadka, S. H. Kim, H. W. Seo, *Ceram. Int.* Available online 17 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.154>.