

## 펄스형 레이저 증착법으로 제조된 에피탁시 BST 박막의 구조 분석

김상섭 · 제정호\*

순천대학교 재료·금속공학과, 자동차 부품 및 소재 연구·개발센터  
\*포항공과대학교 재료·금속공학과  
(1998년 7월 9일 접수)

### Analysis of structural properties of epitaxial BST thin films prepared by pulsed laser deposition

Sang Sub Kim and Jung Ho Je\*

Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering  
Research and Development Center for Automobile's Parts and Materials Suncheon National University  
\*Dept. of Materials Science and Engineering Pohang University of Science and Technology  
(Received July 9, 1998)

**요 약** - 250 Å과 1340 Å 두께의 에피탁시 ( $Ba_{0.5}Sr_{0.5}$ )TiO<sub>3</sub> (혹은 BST) 박막을 MgO(001) 단결정기판에 펄스형 레이저 증착법(pulsed laser deposition)으로 제조한 후 방사광 X선 산란을 이용하여 분석하였다. 박막은 초기에 MgO(001) 단결정 기판과 cube-on-cube 관계로 증착되며, 박막이 성장함에 따라 이 관계를 계속 유지하면서 성장하는 것으로 판단된다. 한편 박막이 성장함에 따라 박막의 표면은 급격하게 거칠어지는 반면 기판과 박막 사이의 계면의 거칠기는 크게 변하지 않았다. 에피탁시 BST 박막의 초기상태에서는 c축이 기판과 수직인 방향으로 배향된 정방정구조를 보였으며, 박막이 성장함에 따라 그 격자상수가 덩어리(bulk) BST의 값을 지닌 완전한 입방정 구조를 지녔으며, 아울러 기판의 수직(out-of-plane) 및 평행(in-plane) 방향으로의 모자이크(mosaic) 분포가 좁아짐을 확인하였다.

**Abstract** - Epitaxial ( $Ba_{0.5}Sr_{0.5}$ )TiO<sub>3</sub> thin films of two different thicknesses (~250 Å and ~1340 Å) on MgO(001) prepared by a pulsed laser deposition method were studied by synchrotron x-ray scattering measurements. The film initially grew on MgO(001) with a cube-on-cube relationship, maintaining it during further growth. As the film grew, the surface of the film became rough significantly, but the interface between the film and the substrate seemed to have changed little. In the early stage, the film was highly strained in a tetragonal structure with the longer axis parallel to the surface normal direction. As the growth proceeded further, it was mostly relaxed to a cubic structure with the lattice parameter of the bulk value and the mosaic distribution improved significantly in both in-plane and out-of-plane directions.

## 1. 서 론

페로브스카이트계 산화물을 박막으로 제조하여 메모리 소자, 적외선 센서, 각종 압전 소자 및 전기광학 소자에 응용하고자 하는 연구가 매우 활발하며 일부는 성공을 거두고 있다[1, 2]. 특히  $Ba_xSr_{1-x}$ TiO<sub>3</sub>(BST) 박막은 우수한 유전상수 및 낮은 유전손실계수를 지니고 있는 까닭에 현재의 DRAM 소자용 유전체 박막인 SiO<sub>2</sub> 및 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 대체하여 고집적의 메모리 소자를 제조할 수 있

는 재료로 각광받고 있다[3, 4].

이러한 BST 박막은 여러 가지 증착법이 사용되어 성공적으로 제조되고 있으며, 특히 메모리 소자용 다결정 BST 박막은 Giga-bit의 고집적에 필요한 유전상수, 누설 전류 및 유전손실을 지닐 수 있음이 다수 보고 되고 있다[5, 6]. 이와 같이 실제적인 응용을 위한 다결정 BST 박막에 대한 연구의 많은 진전에도 불구하고 상대적으로 에피탁시 BST 박막에 대한 연구는 미흡한 상황이다. 따라서 BST 박막에 대한 전반적인 이해를 체계화하기



reflection rod( $q_z$  방향)를 따라 scanning함으로써 얻어지며 이를 통해 기관 수직방향으로의 기관과 박막의 방향 관계를 파악할 수 있다. 또한 기관의 평면방향(in-plane direction)의 에피탁시 관계는 BST 박막의 (111) azimuthal 원을 따라 scanning함으로써 확인하였다. 한편 박막의 격자상수는 역격자 공간에서의 BST (111) 회절점의 위치로부터 구하였으며, Fig. 1의 점선으로 나타낸 것 처럼 기관수직(out-of-plane) 및 기관평행 방향의 모자이크(mosaic) 분포를 rocking 곡선을 구하여 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 5분 및 30분 증착된 BST 박막에 대해 방사광 X선 reflectance를 측정된 결과이다. 5분 증착된 박막을 살펴보면 박막의 표면과 계면에서의 간섭현상으로 말미암은 oscillation이 명확하게 관찰되는데, 이는 이 박막의 표면과 계면이 서로 양호한 correlation을 유지하여 계면과 표면에서 반사된 X선이 서로 간섭현상을 일으키고 있음을 나타낸다. 한편 oscillation의 주기( $\delta q_z$ )는 박막두께와  $2\pi/\delta q_z$ 인 관계식을 가지며 이로부터 계산된 박막의 두께는 250 Å이었다. 한편 30분 증착된 박막을 살펴보면 oscillation이 보이지 않고 있으며 이는 박막의 표면과 계면이 간섭현상을 야기할만한 correlation을 가지고 있지 않음을 의미한다. 이론적인 reflectivity 계산에 의하면 계면 혹은 표면이 거칠수록 reflectivity 곡선은  $q_z$  값이 커짐에 따라 강도의 감소 정도가 커진다고 알려

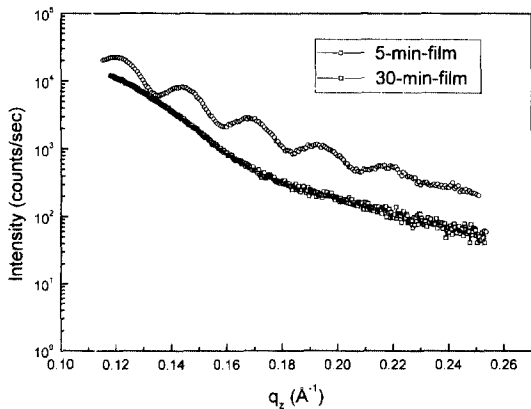


Fig. 2. The x-ray reflectivity measurements. The open circles and open squares represent the reflectivity curves on the sample grown for 5 min and 30 min, respectively.

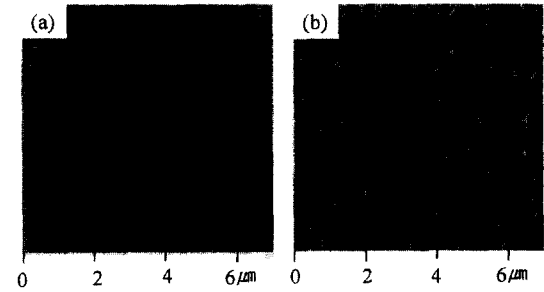


Fig. 3. The atomic force micrographs of the films grown (a) for 5 min and (b) for 30 min. The large particles are observed on the surfaces.

져 있다[8]. 따라서 30분 증착된 박막의 reflectivity 곡선의 강도가  $q_z$  값이 증가함에도 불구하고 5분 증착된 박막의 경우와 유사한 감소경향을 보이는 것으로 보아 계면 혹은 표면의 어느 한쪽은 5분 증착된 박막의 경우와 유사한 표면 평활도를 지닌다고 추론된다.

박막 표면의 미세구조를 AFM을 이용하여 관찰하였으며, Fig. 3에 그 결과를 보였다. 박막두께에 따라 표면 미세구조가 많은 차이를 보임을 알 수 있으며, 30분 증착된 박막의 경우 5분 증착된 박막에 비해 표면에 많은 particulates가 산재하여 훨씬 거친 표면임을 알 수 있다. 따라서 reflectivity 결과를 감안하면 30분 증착된 박막의 경우 계면은 5분 증착된 박막의 경우와 유사하나 표면은 상대적으로 많은 particulates가 발생하여 매우 거칠어졌다고 판단된다. 이러한 추론은 specular reflectivity 곡선에 대한 fitting 모사실험으로 검증할 수 있다[9]. 한편, 본 박막 표면에 존재하고 있는 particulate는 레이저

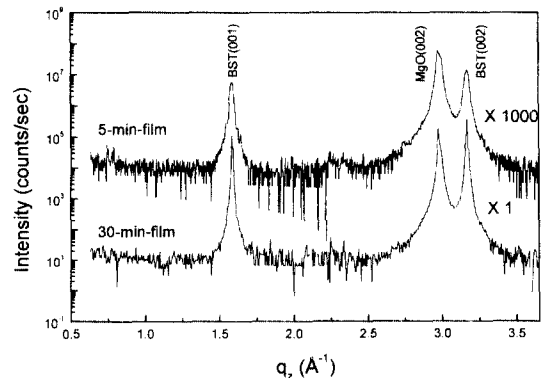


Fig. 4. The powder diffraction patterns of the epitaxial BST thin films grown on MgO(001) single crystal substrates. Only the Bragg reflections of BST(001) appear.

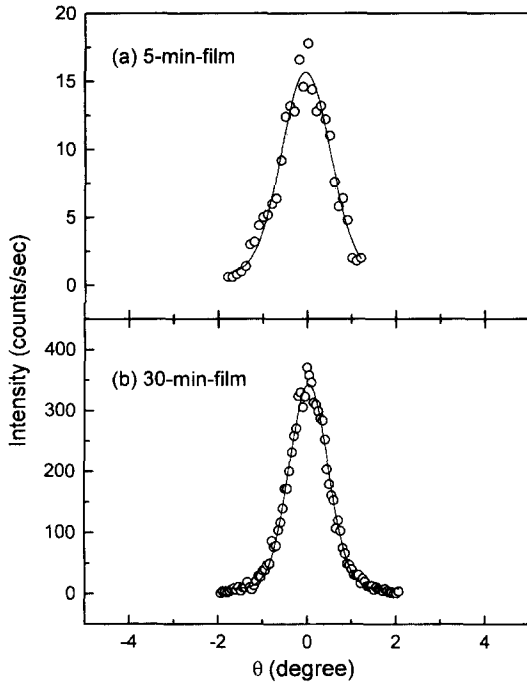


Fig. 5. The rocking curves of the BST(002) Bragg reflections from the films grown for (a) 5 min and (b) 30 min.

증착법으로 제조된 박막에서 흔히 관찰되는 것으로 보고되고 있다[10].

Fig. 4는 박막의 분말 회절 패턴 ( $\theta$ - $2\theta$  scan)을 나타낸다. 페로브스카이트 BST 상이 완전하게 형성되었으며, MgO 단결정 기판의 (001)면과 평행하게 BST의 (001)면이 성장되었으며, 박막의 두께가 증가함에 따라 성장방향이 그대로 유지됨을 알 수 있다. 기판의 수직방향(out-of-plane direction)으로의 모자이크 분포를 평가하기 위해서 BST (002) 회절 피크에 대한 rocking 곡선을 구하여 Fig. 5에 나타내었다. 5분 및 30분 증착된 박막에 대한 rocking 곡선의 HWHM(half width at half maximum)은 각각  $0.585^\circ$ 와  $0.389^\circ$ 였다. 이러한 결과는  $\text{LaAlO}_3$  단결정 기판에 제조된 에피택시 BST 박막의 경우와 비교하면 약간 큰 값으로서[11] 그 이유는 MgO와 BST의 (001)면에 대한 격자불일치가 약 7% 정도로서  $\text{LaAlO}_3$ 에 대한 격자불일치(약 4%) 보다 크기 때문으로 판단된다. 또 하나 주목할 만한 결과는 박막의 두께가 두꺼운 경우에 에피택시 성질, 즉 결정의 정렬정도가 우수하다는 것이다. 이러한 결과는 박막의 두께가 증가할수록 rocking 곡선의 HWHM이 감소된다는 보고와 일치하는

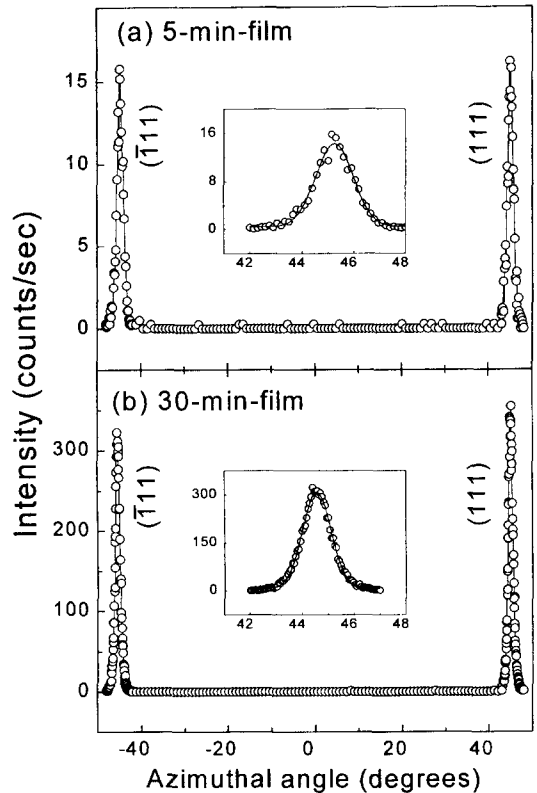


Fig. 6. The azimuthal circle scans including the BST(111) off-specular reflections for the films grown (a) for 5 min and (b) for 30 min. The well defined peaks, of which the directions are parallel to the  $\text{MgO}\langle 111 \rangle$  (not shown in the figure), indicate both films were grown epitaxially. The rocking curves of the BST(111) Bragg reflection from the films grown for (a) 5 min and (b) 30 min, which were obtained by measuring the intensity as the specimens were rocked along the azimuthal circle (H-K circle in the reciprocal space) while fixing  $q_z$  at the (111) Bragg reflection, are shown in the inset figure.

것으로서[12, 13], 본 연구자들은 그 이유를 다음과 같이 추론하고 있다. 초기 박막 성장시에는 기판의 영향을 많이 받으므로 기판과의 격자 불일치를 해소하기 위해 박막내의 입자 및 격자의 비틀림 혹은 tilt가 심하나 박막이 성장할수록 기판의 영향이 적어져서 결정의 정렬정도가 향상되는 것으로 판단된다.

기판의 평행방향(in-plane direction)으로의 배향관계를 조사하기 위해서 Fig. 1에 그 개략을 나타낸 것처럼 off-specular 피크인 BST (111) 피크를 포함하는 azimuthal circle 분석을 하였으며, Fig. 6에 그 결과를 보였다.

MgO <111> 방향과 평행한 BST <111> 피크만 관찰됨을 알 수 있으며, 이는 기판의 <111> 방향과 박막의 <111> 방향이 서로 평행함을 의미한다. Fig. 4의 분말 회절 패턴 결과를 동시에 고려하면 에피택시 BST 박막의 배향관계는  $BST(001) \parallel MgO(001)$ ,  $BST[111] \parallel MgO[111]$ 의 cube-on-cube 에피택시 관계를 가짐을 명확하게 알 수 있다. 기판 평행방향으로의 모자이크 분포를 BST (111) 피크에 대한 rocking 분석(azimuthal circle상에서의 rocking)을 통해 평가하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 삽입하였다. 5분 및 30분 증착된 박막에 대한 HWHM은 각각  $0.549^\circ$ 와  $0.431^\circ$ 였으며, out-of-plane 방향으로의 모자이크 분포와 같은 경향성을 보였다.

에피택시 BST 박막의 격자상수는 BST (111) 회절 피크의 역격자 공간에서의 위치로부터 평가하였다. 즉 (111) 회절점의 좌표를  $(q_x, q_y, q_z)$ 라 하면 in-plane 방향의 격자상수는  $a_{\parallel} = 2\pi/q_{(x \text{ or } y)}$ , out-of-plane 방향의 격자상수는  $a_{\perp} = 2\pi/q_z$ 인 관계를 이용하여 쉽게 계산할 수 있다. Fig. 7은 BST (111) 회절점의 역격자 공간에서의 위치를 나타낸 것이다. 5분 증착된 박막의 (111) 회절은  $q_x = 1.6061 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q_y = 1.6052 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q_z = 1.5434 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 일어났으며, 이로부터 계산된 격자상수는  $a_{\parallel} = 3.91 \text{ \AA}$ 와  $a_{\perp} = 4.07 \text{ \AA}$ 로서 c축이 기판에 수직한 정방정 격자임을 명확하게 알 수 있다. 덩어리 BST ( $x = 0.5$ 인 경우)의 격자상

수가  $a_{\parallel} = a_{\perp} = 3.95 \text{ \AA}$ 인 입방정임을 고려할 때 기판의 수직방향으로는 팽창하였고 기판 평행방향으로는 수축된 격자로서 이는 단결정 MgO 기판의 열팽창계수가 박막 BST 보다 커서 발생하는 것으로 판단된다. 반면에 30분 증착된 박막의 경우에는  $a_{\parallel} = a_{\perp} = 3.96 \text{ \AA}$ 으로서 덩어리 BST의 격자상수와 거의 일치하는 입방정 격자를 지녔다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 펄스형 레이저 증착법을 이용하여 MgO(001) 단결정 기판에 에피택시 BST 박막을 제조하였다. 특히 증착시간을 5분 및 30분으로 달리하여 두께가 다른 두 종류의 박막을 제조하였으며, 5분 및 30분 증착된 박막의 두께는 각각  $250 \text{ \AA}$  및  $1340 \text{ \AA}$ 이었으며, 이러한 박막의 구조적인 특성을 방사광 X선 산란 기법을 활용하여 비교 분석하였다. BST 박막은 MgO(001) 단결정 기판에  $BST(001) \parallel MgO(001)$ ,  $BST[111] \parallel MgO[111]$ 의 cube-on-cube 에피택시 관계로 성장하였으며 박막성장에 따라 in-plane 및 out-of-plane 방향으로의 모자이크 분포가 좁아졌으나, 반면에 박막의 표면이 매우 거칠어짐을 발견하였다. 한편 초기 증착된 박막은 c/a가 1.04인 정방정 격자로 성장하였으나, 30분 증착된 박막

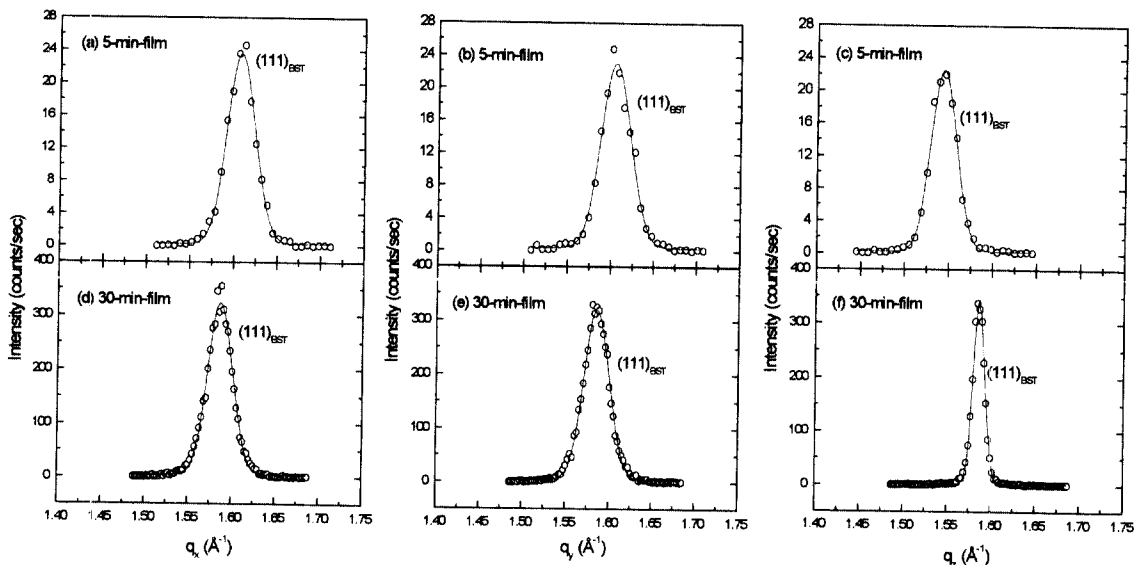


Fig. 7. (a) and (b) In-plane diffraction profiles of the (111) Bragg reflection for the film grown for 5 min. (d) and (e) In-plane diffraction profiles of the (111) Bragg reflection for the film grown for 30 min. (c) and (f) Out-of-plane diffraction profiles of the (111) Bragg reflection for the film grown for 5 min and for 30 min, respectively.

의 경우 이러한 격자 변형이 완전히 해소된 입방정 격자를 지님을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 1998년도 순천대학교 공과대학 학술재단의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. D. Roy and S. Krupanidhi, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1056 (1993).
2. C. J. Peng and S. B. krupanidhi, *J. Mater. Res.* **10**, 708 (1995).
3. Q. X. Jia, X. D. Wu, S. R. Foltyn, and P. Tiwari, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2197 (1995).
4. S. I. Jang, B. C. Choi, and H. M. Jang, *J. Mater. Res.* **12**, 1327 (1997).
5. T. Horikawa, N. Mikami, H. Ito, Y. Ohno, T. Makita, and K. Sato, *IEICE Trans. Electron.* **E77-C**, 385 (1994).
6. C. S. Hwang, S. O. Park, H. J. Cho, C. S. Kang, H. K. Kang, S. I. Lee, and M. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2819 (1995).
7. S. Kim and S. Baik, *J. Vac. Sci. Technol. A*(**13**), 95 (1995).
8. W. Press, M. Tolan, J. Stettner, O. H. Seeck, J. P. Schlomka, V. Nitz, L. Schwalowsky, P. M. Buschbaum, and D. Bahr, *Physica B* **221**, 1 (1996).
9. S. K. Shinha, M. K. Sanyal, S. K. Satija, C. F. Majczak, D. A. Neumann, H. Homma, S. Szpala, A. Gibaud, and H. Morkoc, *Physica B* **198**, 72 (1994).
10. P. Bhattacharya, T. Komeda, K. Park, and Y. Nishioka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4103 (1993).
11. S. B. Qadri, J. S. Horwitz, D. B. Chrisey, R. C. Y. Auyeung, and K. S. Grabowski, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1606 (1995).
12. T. Kuroiwa, Y. Tsunemine, T. Horikawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikami, and K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5187 (1994).
13. T. S. Kim, M. H. Oh, and C. H. Kim, *Thin Solid Films* **254**, 273 (1995).