

에피탁시 BaTiO₃ 박막의 승온중 in-situ 구조분석

김상섭 · 제정호*

순천대학교 재료금속공학과, 자동차 부품 및 소재 연구개발센터
*포항공과대학교 재료금속공학과
(1999년 1월 7일 접수)

In-situ structural analysis during heating of an epitaxial BaTiO₃ thin film

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 January 7, 1999)

요 약 - MgO(001) 단결정 기판에 스퍼터링법으로 제조된 에피탁시 BaTiO₃ 박막의 온도에 따른 구조적인 특성 변화를 실시간 방사광 x선 산란 실험을 이용하여 연구하였다. 제조된 박막은 상온에서 c축이 박막표면의 수직방향과 평행한 정방정 구조를 지닌 단일 분역구조의 박막임을 확인하였다. 또한 박막의 격자상수는 덩어리 BaTiO₃의 격자상수에 비하여 기판평행 방향 뿐만 아니라 기판수직 방향으로도 팽창되어 있었다. 한편 이 박막을 상온에서 600°C까지 가열하였을 때 정방정 결정구조가 그대로 유지되었으며, 일반적으로 정방정 에피탁시 강유전 박막에서 관찰되는 정방정-입방정 상변태가 발생하지 않았다.

Abstract - The structural characteristics of an epitaxial BaTiO₃ film on MgO(001) grown by sputtering were studied as a function of temperature using in-situ, real time synchrotron x-ray scattering experiments. We found that the as-grown film was single c-domain but strained at room temperature and tetragonally distorted with the c-axis normal to the film surface. Interestingly, its lattice parameters were found to be expanded in both the in-plane and the out-of-plane directions, i.e. biaxially, comparing with those of a bulk BaTiO₃. More importantly, as it was heated up to 600°C, the tetragonal structure was kept up through without any phase transition, which is usually observed in other epitaxial ferroelectric thin films.

1. 서 론

BaTiO₃ 박막재료는 비교적 큰 비선형 광학계수를 지니고 있어서 광학소자에 응용될 가능성이 매우 높은 재료이다. 이때 광학소자의 효율성을 극대화하기 위하여 광손실이 최소화된 결함이 적은 에피탁시 박막이 요구되고 있다[1]. 다결정 BaTiO₃ 박막은 다양한 박막제조 방법으로 제조되어 왔으며, 최근에는 증착기술의 발달로 에피탁시 BaTiO₃ 박막의 제조도 성공적으로 이루어

지고 있다. 특히 펄스형 레이저 증착법, 마그네트론 스퍼터링법, 유기금속 화학기상증착법(MOCVD) 등의 증착방법을 이용하여 광학소자에 적용될만한 품질을 지닌 BaTiO₃ 에피탁시 박막을 실현할 수 있음이 보고되고 있다[2-5].

에피탁시 BaTiO₃ 박막에 관한 연구결과들을 살펴보면 기판의 종류 및 증착방법에 따라 박막의 결정 배향성이 서로 상반됨을 알 수 있다. 즉 BaTiO₃ 박막의 a축이 박막표면의 수직방향으로 배향되어 있는 경우도 있

며, 오히려 c축이 배향된 경우도 있다[6-9]. 이러한 상반된 결과들이 보고되는 까닭의 하나로 상온에서 c축의 격자상수와 a축의 격자상수가 매우 유사한 즉, c/a 비율이 1에 매우 근접한 ($c/a=1.01$) 정방정구조를 지니는 $BaTiO_3$ 의 구조적특성을 들 수 있다. 즉 c축과 a축의 격자상수가 매우 유사함으로 인하여 통상의 x선 회절기법이 지닌 분해능으로는 c축 혹은 a축 배향을 판단하기가 어렵다는 것이다. 실제로 이러한 어려움으로 인하여 많은 에피탁시 $BaTiO_3$ 박막의 경우 정방정보다는 입방정 결정구조를 지니는 것으로 다루고 있다[10-12].

한편 일반적으로 정방정 결정구조를 지닌 에피탁시 강유전 박막의 경우 박막제조과정중에 발생한 응력을 해소하기 위하여 c축 배향된 영역(c-domain)의 기지에 a축 배향된 영역(a-domain)이 {101} 쌍정(twin)을 이루면서 띠모양으로 존재하는 90° 강유전 분역구조를 형성함이 잘 알려져 있다[13-15]. 이때 분역구조의 빈도 및 양은 기판과 박막의 열팽창 차이로 인한 열응력과 큐리온도(Curie temperature)에서 발생하는 입방정-정방정 전이로 인한 상변태 응력의 크기에 주로 의존한다고 알려져 있다[16, 17]. 최근 저자는 비대칭(asymmetric) x선 회절기법을 활용하여 $MgO(001)$ 기판에 제조된 에피탁시 $BaTiO_3$ 박막은 정방정의 결정구조를 지니며, c축이 기판과 수직으로 배향된 c-domain으로 형성되어 있음을 밝힌 바 있다[18]. 에피탁시 $BaTiO_3$ 박막의 결정구조적인 측면을 총체적으로 이해하기 위하여 이러한 c-domain으로만 형성된 에피탁시 $BaTiO_3$ 박막의 결정구조가 온도에 따라 어떻게 변화하는지를 자세하게 규명하는 것이 필요하다고 판단된다.

본 연구에서는 통상의 x선 회절기법에 비해 매우 강한 세기와 우수한 분해능을 지니 박막시편의 구조분석에 적합한 방사광 x선 산란기법을 이용하여 에피탁시 $BaTiO_3$ 박막을 heating stage에서 가열하면서 실시간(real-time)으로 구조분석을 시도하여, 에피탁시 $BaTiO_3$ 박막의 큐리온도 존재여부, 온도에 따른 결정구조 및 결정성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

에피탁시 $BaTiO_3$ 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 제조하였다. 기판은 덩어리 $MgO(001)$ 단결정을 $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ 의 크기로 절단한 다음 다이아몬드 입자 $0.25 \mu\text{m}$ 까지 미세연마하여 경면을 만들어 사용

Table 1. Sputtering conditions employed in this study in order to obtain an epitaxial $BaTiO_3$ thin film on $MgO(001)$

Target	Sintered $BaTiO_3$
Working gas pressure	1 Pa
RF input power	40 W
Target size	3 inch diameter
Substrate temperature	800°C
Gas composition	Ar
Substrate to target distance	3 cm
Deposition rate	150 nm/h

하였으며, 아세톤, 메틸알콜의 순서로 10분간 초음파 세척을 한 다음 스퍼터링 챔버에 기판을 장입하였다. $BaTiO_3$ 스퍼터링 타겟은 $BaCO_3$ 와 TiO_2 분말을 1:1 몰조성이 되도록 혼합하여, 분쇄 및 하소를 거친 다음 지름 9 cm의 디스크를 냉간정수압(CIP)을 이용하여 제조하였고, 이를 1350°C에서 1시간 대기중에서 소결하여 타겟을 제조하였다. 챔버내 기저압력이 10^{-4} Pa 이하가 되었을 때 아르곤 가스를 주입하여 증착을 시작하였다. 기판 온도와 인가압력의 적절한 조절이 에피탁시 $BaTiO_3$ 박막의 제조에 가장 중요한 공정변수였으며, 본 실험에서 에피탁시 $BaTiO_3$ 박막을 제조하기 위해 적용된 스퍼터링 조건을 Table 1에 정리하였다. 박막증착이 완료된 다음 즉시 기판가열부의 전원을 끊어 상온까지 냉각하였으며, 제조된 박막의 두께는 ellipsometry로 측정된 결과 약 290 nm였다.

증착된 $BaTiO_3$ 박막은 포항가속기연구소의 빔라인 3C2의 방사광 x선을 이용하여 구조분석을 실시하였다. 초기 입사 x선빔은 Si(111) monochromator를 이용하여 1.7432 \AA 파장의 x선을 시편에 조사시켰으며, 본 실험의 운동량 분해능(momentum transfer resolution)은 0.001 \AA^{-1} 이었다. 제조된 $BaTiO_3$ 박막을 800°C까지 가열할 수 있는 heating stage에 부착한 다음 이 stage 전체를 3차원 역격자 공간에서의 원할한 분석을 위하여 4축 goniometer에 장착하여 상온에서 600°C까지 시편을 가열하면서 방사광 x선 산란 실험을 실시하여 에피탁시 $BaTiO_3$ 박막의 가열중 구조변화를 실시간(real-time)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

$MgO(001)$ 단결정 기판에 성장된 $BaTiO_3$ 박막의 분말 회절(0-2 θ) 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. $BaTiO_3$ (001) 회

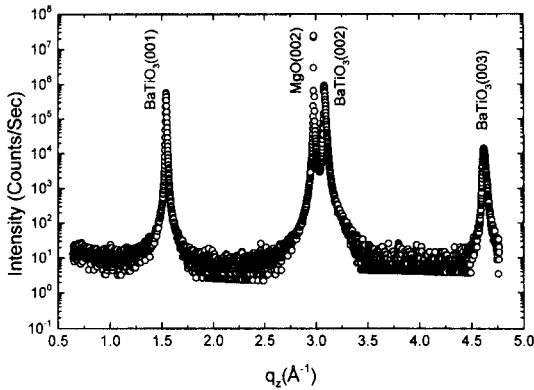


Fig. 1. The powder diffraction pattern of the BaTiO₃ thin film grown epitaxially on MgO(001) single crystal substrate. Only the Bragg reflections of BaTiO₃ (00l) appear.

절 피크만 관찰되는 것으로 보아 페로브스카이트 BaTiO₃ 상이 완전하게 형성되었으며, MgO 기판의 (001) 면과 평행하게 BaTiO₃ 박막의 (001) 면이 성장한 것을 알 수 있다. 동일한 시편에 대해 저자가 이미 보고한 TEM 분석결과를 참고하면[18] BaTiO₃ 박막은 MgO 기판과 cube-on-cube 관계를 지닌 에피택시 박막으로 판단된다.

온도변화에 따른 기판의 수직방향(out-of-plane direction)으로의 모자이크 분포(mosaic distribution)를 평가하기 위해서 BaTiO₃ 박막의 (001) 회절피크에 대한 rocking 곡선을 구하여 Fig. 2에 나타내었다. 데이터의 중복으로 인한 혼란을 피하기 위하여 Fig. 2(a)에는 일부 온도에 대한 rocking 결과를, Fig. 2(b)에는 rocking 곡선의 HWHM(half width at half maximum)을 측정된 모든 온도에 대해 나타내었다. 증착된 초기상태의 BaTiO₃ 박막의 HWHM은 0.302°였으며 300°C까지는 온도가 증가함에 따라 모자이크 분포가 0.343°로 미소하게 증가함을 알 수 있다. 이러한 모자이크 분포는 550°C까지 온도가 더욱 증가함에 따라 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 300°C까지의 온도증가에서는 온도가 증가함에 따라 BaTiO₃ 박막의 (001)면을 tilting시켜 축적된 응력을 해소하고자 하여 모자이크 분포가 다소 증가하는 양상을 보이며, 온도가 더욱 증가함에 따라, 즉 박막증착온도에 가까워짐에 따라 박막과 기판의 열팽창차이로 인한 응력해소효과가 보다 우세하여 박막의 모자이크 분포가 다시 향상되는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 온도변화에 따른 BaTiO₃ 박막의 (001) 회절

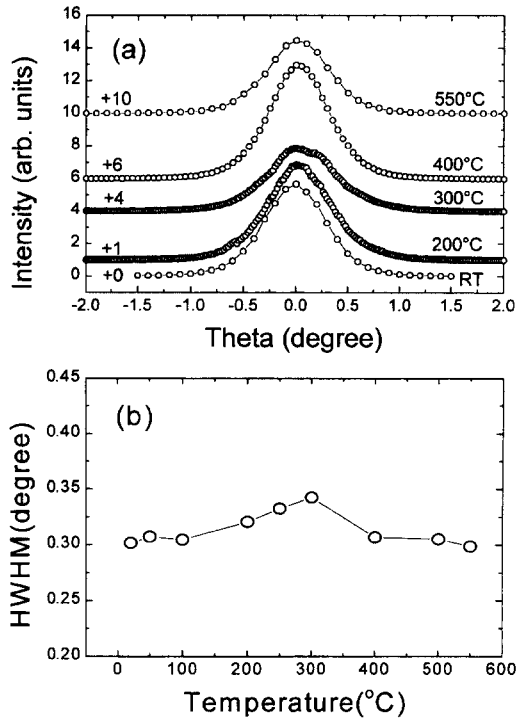


Fig. 2. (a) The rocking curves of the (001) Bragg reflections of the BaTiO₃ film at various temperatures. Note that only a part of the data is displayed to avoid overlapping. (b) The corresponding HWHMs estimated by Gaussian fitting of the rocking curves.

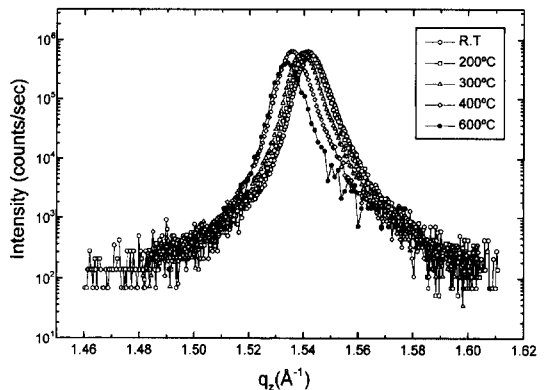


Fig. 3. The powder diffraction profiles of the (001) Bragg reflections of the BaTiO₃ film as a function of temperature.

피크의 변화양상을 나타낸다. 예상한 것 처럼 피크의 전체적인 모양은 변화가 없으나, 위치는 온도가 증가함에 따라 연속적으로 낮은 q 값으로 이동하였다. 이는 기판의 수직방향으로 박막의 격자상수가 연속적으로 팽창함

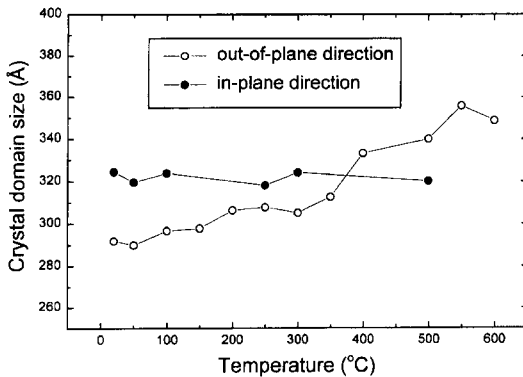


Fig. 4. The crystal domain size in both the in-plane and the out-of-plane directions of the BaTiO₃ film as a function of temperature.

을 의미하며, 또한 피크분리 등의 변화가 관찰되지 않는 것으로 보아 증착된 BaTiO₃ 박막은 상온에서 600°C까지의 온도영역에서 단일 강유전 분역구조(domain structure)를 지니고 있으며, 그것의 구조가 변화하지 않음을 의미한다.

역격자 공간에서 in-plane과 out-of-plane 방향으로의 회절피크 폭으로부터 박막의 도메인 크기(domain size 혹은 coherent length), l 을 $l \sim \pi / \text{HWHM}$ 의 관계를 이용하여 평가할 수 있다[19]. 일반적으로 결정의 배열정도가 우수할수록 l 은 큰 값을 나타낸다. Fig. 4에 온도변화에 따른 in-plane과 out-of-plane 방향의 도메인 크기를 나타내었다. In-plane과 out-of-plane 방향 도메인 크기는 BaTiO₃ 박막의 (011) 및 (003) 회절피크를 이용하여 각각 구하였다. Out-of-plane 방향의 도메인 크기는 온도증가에 따라 약간 커지는 반면, in-plane 방향으로의 도메인 크기는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이러한 결과는 in-plane 방향은 out-of-plane 방향에 비해 박막과 기판과의 상호작용이 상대적으로 강하여 in-plane으로의 원자재정렬이 어려워 온도증가로 인한 도메인 크기의 변화가 적다고 판단된다.

Fig. 5에 가열중 BaTiO₃ 박막의 in-plane 및 out-of-plane 방향으로의 격자상수 변화를 나타내었다. 박막의 격자상수는 BaTiO₃ 박막의 (011) 회절 피크의 역격자 공간에서의 위치로부터 평가하였다. 즉 (011) 회절점의 좌표를 $(0, q_y, q_z)$ 라 하면 in-plane 방향의 격자상수는 $a_{\parallel} = 2\pi/q_y$, out-of-plane 방향의 격자상수는 $a_{\perp} = 2\pi/q_z$ 인 관계를 이용하여 쉽게 계산할 수 있다. MgO 기판의 격자상수 변화와 덩어리 BaTiO₃의 격자상수 변화를 참고로

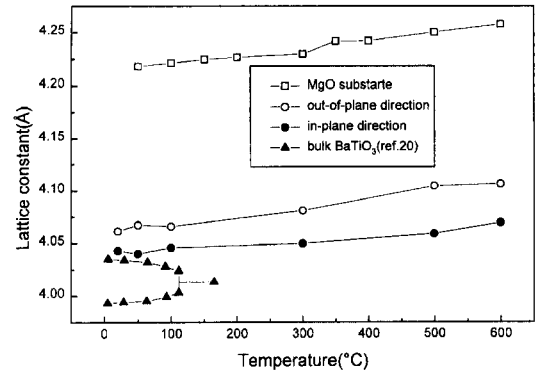


Fig. 5. Temperature dependence of the lattice constants of the MgO substrate, and the in-plane and the out-of-plane directions of the BaTiO₃ film grown epitaxially on MgO (001). As a reference, the lattice constant variation of a bulk BaTiO₃ single crystal is also included.

함께 나타내었다. 증착된 박막은 상온에서 $a_{\parallel} = 4.043 \text{ \AA}$ 과 $a_{\perp} = 4.026 \text{ \AA}$ 의 격자상수를 가진 정방정 구조를 지니고 있다. 상온에서 덩어리 BaTiO₃의 격자상수가 $a = 3.992 \text{ \AA}$ 과 $c = 4.036 \text{ \AA}$ 인 점을 감안하면 BaTiO₃ 박막은 덩어리 BaTiO₃에 비하여 양축 모두가 팽창하였음을 나타낸다. 이는 비대칭 x선 회절 분석결과와 일치하고 있다[18]. 또 하나 흥미로운 점은 본 실험의 박막은 약 290 nm의 두께를 가지고 있음에도 불구하고 박막전체의 영역에 걸쳐 격자상수가 변화될 정도의 변형(strain)이 있다는 것이다. 일반적으로 초기상태의 에피택시 박막성장에서는 기판과의 격자정합(lattice match)을 유지하기 위해 박막의 격자상수 변형이 유발된다. 그러나 박막장이 진행될수록 기판과 박막의 격자부정합(lattice mismatch)에 의한 응력이 증가하게 되고 박막의 두께가 임계두께(critical thickness)를 초과할 경우 부정합전위(misfit dislocation)가 발생하여 응력을 해소하게 된다. 결국 박막의 두께가 증가할수록 박막의 결정 격자상수는 덩어리의 격자상수에 근접하게 되며[8], 이러한 임계두께는 박막의 시스템에 따라 다르지만 수 nm 정도라고 알려져 있다[14]. 결국 본 실험결과는 약 290 nm의 두께임에도 불구하고 박막이 기판에 strained 되어 있음을 명확하게 보여주고 있다. 이러한 결과는 기존의 에피택시 이론으로는 설명하기가 어려우며, 다만 본 박막의 증착 방법인 스퍼터링 과정에서 박막에 충돌되는 이온입자에 의해 축적될 수 있는 응력(processing stress)에 의한 영향일 가능성을 배제할 수 없다고 판단된다.

Fig. 5에 나타나 있듯이 in-plane 및 out-of-plane 방향

의 격자상수는 600°C까지 유사한 기울기로 증가하고 있으며, 덩어리 BaTiO₃에서 관찰되는 정방정-입방정 상변태(약 120°C)가 발생하지 않는다. 이러한 결과는 승온중 BaTiO₃ 박막에서 입방정으로의 상변태가 설혹 발생한다 하더라도 이때에 유기될 수 있는 변태응력은 BaTiO₃의 c/a 가 1에 매우 근접하기 때문에 무시할 수 있을 정도로 작을 것이며, MgO 기판과의 열응력의 영향이 훨씬 우세하여 정방정 형태의 결정구조를 그대로 유지하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

온도변화에 따른 에피택시 BaTiO₃ 박막의 구조변화를 in-situ 방사광 x선 산란 실험을 통하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. MgO(001) 기판에 증착된 BaTiO₃ 박막은 상온에서 (as-grown) $a_{||} = 4.043 \text{ \AA}$ 과 $a_{\perp} = 4.062 \text{ \AA}$ 의 격자상수를 지닌 정방정 구조였으며, 덩어리 BaTiO₃의 격자상수에 비해 양축 모두가 팽창되었음을 알 수 있었다.

2. 증착된 박막은 c축 배향의 c-domain 단일 분역구조로만 구성되어 있으며, 상온에서 600°C의 온도범위에서 분역구조의 변화 즉 정방정-입방정 상변태가 발생하지 않았고, 상온에서의 정방정 구조가 그대로 유지되었다.

3. 온도변화에 따라 모자이크 분포 및 도메인 크기의 미소한 변화가 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지원(971-0802-016-2)과 한국과학재단의 지역협력연구센터인 순천대학교 자동차 부품 및 소재 연구개발센터(1998)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

[1] B. Bihari, J. Kumar, G. T. Stauf, P. C. Van Buskirk, and C. S. Hwang, *J. Appl. Phys.* **76**, 1169 (1994).

[2] J. Zhang, Z. Chen, D. Cui, H. Lu, N. Jiang, and J. Hao, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2069 (1995).
 [3] K. Fujimoto, Y. Kobayashi, and K. Kubota, *Thin Solid Films* **169**, 249 (1989).
 [4] D. L. Kaiser, M. D. Vaudin, L. D. Lotter, Z. L. Wang, J. P. Cline, C. S. Hwang, R. B. Marinenko, and J. G. Gillen, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2801 (1995).
 [5] C. S. Chen, J. Zhao, L. Luo, P. Lu, Y. Q. Li, P. Norris, B. Kear, F. Cosandey, C. J. Maggiore, B. Gallois, and B. J. Wilkens, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1144 (1992).
 [6] H. Nakazawa, H. Yamane, and T. Hirai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2200 (1991).
 [7] L. A. Wills, B. W. Wessels, D. S. Richeson, and T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 41 (1992).
 [8] Y. Yano, K. Iijima, Y. Daitoh, T. Terashima, Y. Bando, Y. Watanabe, H. Kasatani, and H. Terauchi, *J. Appl. Phys.* **76**, 7833 (1994).
 [9] V. Srikant, E. J. Tarsa, D. R. Clarke, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **77**, 1517 (1995).
 [10] G. M. Davis and M. C. Gower, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 112 (1989).
 [11] K. Iijima, T. Terashima, K. Yamamoto, K. Hirata, and Y. Bando, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 527 (1994).
 [12] M. B. Lee, M. M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1331 (1995).
 [13] S. Kwak, A. Erbil, J. D. Budai, M. F. Chisholm, L. A. Boatner, and B. J. Wilkens, *Phys. Rev. B* **49**, 14865 (1994).
 [14] J. S. Speck and W. Pompe, *J. Appl. Phys.* **76**, 466 (1994).
 [15] J. S. Speck, A. Seifert, W. Pompe, and R. Ramesh, *J. Appl. Phys.* **76**, 477 (1994).
 [16] S. Kim, Y. M. Kang, and S. Baik, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1105 (1996).
 [17] S. Kim, Y. Park, Y. Kang, W. Park, S. Baik, and A. L. Gruverman, *Thin Solid Films* **312**, 249 (1998).
 [18] S. Kim, S. Hishita, Y. M. Kang, and S. Baik, *J. Appl. Phys.* **78**, 5604 (1995).
 [19] B. E. Warren, *X-ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1969), Chap. 13.
 [20] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications* (Elsevier Science Publishers B. V., 1991), p. 106.