

## Pulsed laser deposition (PLD)법으로 증착된 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 산화물 초격자의 성장 및 유전특성

김주호 · 김이준\* · 정동근\* · 김용성\*\* · 이재찬†

성균관대학교 재료공학과, \*성균관대학교 물리학과  
\*\*성균관대학교 정보통신용 신기능성 소재 및 공정연구센터  
(논문접수일 : 2002년 6월 28일)

### Growth and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> oxide artificial superlattice deposited by pulsed laser deposition (PLD)

Juho Kim, Leejun Kim\*, Donggeun Jung\*, Young Sung Kim\*\*, and Jaichan Lee†

*Department of Materials Engineering, SungKyunKwan university, Suwon 440-746*

*\*Department of Physics, Brain korea21 Physics research division and Institute of Basic science, SungKyunKwan university, Suwon 440-746*

*\*\*Advanced materials and process research center for IT*

(Received June 28, 2002)

#### 요 약

BaTiO<sub>3</sub>(BTO)/SrTiO<sub>3</sub>(STO) 산화물 인공 초격자가 MgO (100) 단결정 기판위에 Pulsed laser deposition(PLD)법으로 증착되었다. 다층구조에서 BTO/STO 층의 적층 주기는 BTO<sub>1 unit cell</sub>/STO<sub>1 unit cell</sub>에서 BTO<sub>125 unit cell</sub>/STO<sub>125 unit cell</sub> 두께로 변화시켰고 초격자 전체 두께는 100 nm으로 고정시켰다. X-ray 회절 결과는 다양한 주기의 BTO/STO 산화물 박막에서 초격자의 특성을 보였고 투과형 전자 현미경을 통해서 BTO와 STO의 두 층간의 계면에서 상호확산이 일어나지 않고 초격자가 잘 성장된 것을 확인하였다. 초격자의 유전율은 임계 두께 내에서 적층주기가 감소함에 따라 증가하였다. 이러한 초격자의 유전율은 낮은 주기 즉 BTO<sub>2 unit cell</sub>/STO<sub>2 unit cell</sub>주기에서 1230으로 높게 나왔으며 이러한 원인은 격자 변형(c/a ratio)에 기여된 것으로 분석되었다.

#### Abstract

Artificial BaTiO<sub>3</sub>(BTO)/SrTiO<sub>3</sub>(STO) oxide superlattice have been deposited on MgO (100) single crystal substrate by pulsed laser deposition(PLD) method. The stacking periodicity of BTO/STO superlattice structure was varied from BTO<sub>1 unit cell</sub>/STO<sub>1 unit cell</sub> to BTO<sub>125 unit cell</sub>/STO<sub>125 unit cell</sub> thickness with the total thickness of 100 nm. The result of X-ray diffraction showed the characteristics of superlattice in the BTO/STO multilayer structure. we have also confirmed that there was no interdiffusion at the interface between BTO and STO layers by high resolution transmission electron microscopy(HRTEM). The dielectric constant of superlattice increased with decreasing stacking periodicity of the BTO/STO superlattice within the critical thickness. The dielectric constant of the BTO/STO superlattice reached a maximum i.e., 1230 at a stacking periodicity of BTO<sub>2 unit cell</sub>/STO<sub>2 unit cell</sub>.

† E-mail : jclee@yurim.skku.ac.kr

## 1. 서 론

최근 강유전체 박막은 자발분극 현상과 높은 유전상수 등의 특성을 가지고 있기 때문에 다양한 소자응용이 가능하다. [1] 따라서 현재 강유전체 박막에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있는데 강유전체의 자발 분극 특성을 이용한 비휘발성 메모리에 이용하려는 연구와 전압에 따른 유전상수 변화를 이용한 고주파용 소자로서의 응용에 관심을 많이 갖고 있다. [2,3] 여러 강유전체 중에서도 SrTiO<sub>3</sub>, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> (BST)는 실용온도 범위에서 절연과파강도의 값이 크고 GHz까지의 고주파에서도 유전분산과 유전손실이 작으며 상온에서 상유전상으로 존재하여 피로나 열화등의 문제가 없기 때문에 giga bit scale DRAM용 캐패시터 재료와 고주파소자로서 적합하다고 알려져 있다. [4,5] 특히 BST 물질은 고유전을 성질과 고주파 응용소자에 대한 연구를 Ba/Sr 조성 [6], 응력상태 [7,8], 그리고 미세구조 [9] 관점에서 많은 연구를 하고 있다. 재료적인 측면에서 BST 물질은 BaTiO<sub>3</sub>(BTO)와 SrTiO<sub>3</sub>(STO)의 고용체로써 분류되어 질 수 있다. 여기서 BTO는 큐리온도가 120 °C에서 강유전성을 갖고 있고 반면에 STO는 상온에서 상유전상으로 있다. 하지만 BST 박막 같은 경우 STO 박막에 비해서 높은 유전손실 때문에 고주파 소자로 사용될 경우 여러 가지 문제점을 갖고 있다. 한편 산화물 인공 초격자를 형성할 경우 기존의 소자에 비하여 강화된 유전성질과 같은 새로운 기능을 제공한다고 보고되었다. [10] 이미 Kawai 그룹에서 1990년대에 LaFeO<sub>3</sub>/LaCrO<sub>3</sub> 인공 초격자로부터 강자성을 성질을 보고한 바 있다. [11] BTO/STO 초격자에서 높은 유전상수를 얻어졌는데 이것은 기존의 BST 박막보다 높은 수치이다. [12] BTO층과 STO층으로 구성된 BTO/STO 초격자를 형성할 경우, BTO (a=3.994 Å)와 STO (a=3.905 Å)의 격자부정합에 의하여 BTO 층은 인장응력을 STO 층은 압축응력을 받을 것이다. 따라서 BTO 층의 격자는 기판과의 수직한 방향으로 늘어나는 반면 STO 층의 격자는 상대적으로 인장응력으로 인해서 수직한 방향으로 감소할 것으로 예상된다. 따라서 이러한 격자변형과 함께 soft mode coupling의 연구를 위해서는 강유전체의 변형된 초격자가 효과

적이이라는 것이 보고되고 있다. [13]

따라서 본 연구에서는 펄스레이저법으로 증착된 BTO/STO 초격자의 성장과 주기 변화에 따른 격자 변형과 유전율과의 상호관계를 살펴보고자 한다.

## 2. 실험 방법

펄스레이저 증착법(pulsed laser deposition, PLD - 248 nm KrF excimer laser)을 이용하여 BTO/STO 산화물 초격자를 MgO (100) 단결정 기판위에 증착하였다. 우선 기판 세척은 아세톤, 메탄올, TCE로 각각 5분 동안 초음파 세척을 한 후 질소로 말려 은(silver paste)으로 히터에 부착하였다. 20 °C/min의 속도로 기판 온도를 증가시켰으며, 증착 전에 분자터보펌프를 이용하여 1.0×10<sup>-6</sup> Torr 정도로 바닥 진공상태(base pressure)를 유지시킨후, 산소를 주입시켜 적절한 증착 분위기를 형성시켰다. 초격자 박막 증착은 650 °C에서 이루어졌다. 박막의 증착속도를 살펴보면 BTO는 0.038 nm/pulse이고 STO는 0.045 nm/pulse이다. BTO/STO 초격자 증착주기는 BTO<sub>1 unit cell</sub>/STO<sub>1 unit cell</sub>에서 BTO<sub>125 unit cell</sub>/STO<sub>125 unit cell</sub>이고 초격자 박막 전체 두께는 100 nm로 고정시켰다. 초격자 박막을 증착하기 전에 먼저 하부 전극과 완충막으로 100 nm의 (La,Sr)CoO<sub>3</sub> (LSCO) 산화물 전극을 증착하였다.

시편과 타겟의 거리는 5 cm로 고정시키고, 타겟에 입사되는 레이저 펄스주기는 1 Hz로 고정하였다. 이것은 기존의 박막의 펄스주기보다 상당히 낮은 주기로 해서 박막의 거칠기를 향상시켰다. 에너지 밀도(energy density)는 2 J/cm<sup>2</sup>로 고정시켰다. 초격자 박막 증착시 산소분압은 100 mTorr였으며, 박막 증착후에 400 Torr 산소분위기에서 상온까지 10 °C/min의 속도로 냉각시켰다. 다층박막으로 증착된 초격자 박막의 결정구조를 확인하기 위하여 Cu-Kα 파장의 (λ=1.5405 Å) X-ray diffraction(XRD-Rigaku, θ-2θ scan) 방법과 사축회절법(four circular axis)으로 비대칭회절면을 측정하였고, high resolution transmission electron microscopy(HRTEM)을 통하여 BTO와 STO의 다층박막의 계면확산을 관찰하였다. 전기적 특성은 LCR측정기(HP4194A impedance analyser)를 사용하여 Capacitance-voltage(C-V)를 측정하였다. 전체 실험 공정을 Fig. 1에 나타냈다.

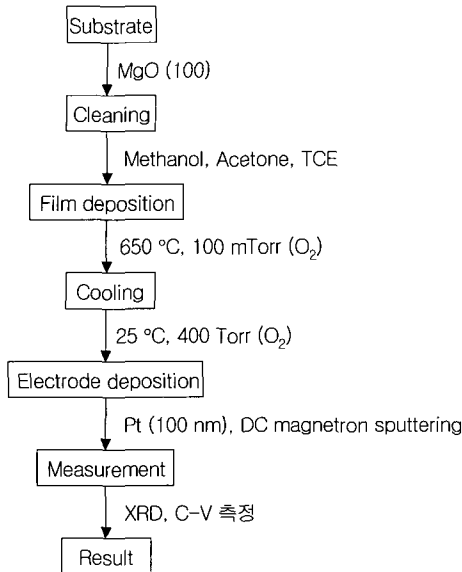


Fig. 1. Schematic diagram of experimental process.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 MgO(100) 단결정 기판위에 LSCO 산화물 전극이 코팅된 기판 위에 증착된 BTO/STO 다층 박막의 주기 변화에 따른 초격자 결정 구조의 XRD 패턴을 보여준다. BTO/STO 초격자 박막의 회절 패턴은 MgO 단결정 기판위에 c-축으로 에피택셜 성장한 모습을 보였으며 초격자의 특성을 나타내는 메인 피크와 위성피크가 관찰되었다. 주기가 BTO<sub>125</sub>/STO<sub>125</sub>인 초격자는 BTO와 STO의 각각 독립된 두 개의 회절 피크를 보였다. BTO<sub>12</sub>/STO<sub>12</sub>, BTO<sub>5</sub>/STO<sub>5</sub>의 주기성을 갖는 BTO/STO 초격자의 위성피크는 MgO 기판과 LSCO 전극으로부터 회절되는 피크와 겹치는 것으로 보인다. 주기가 낮은 BTO<sub>2</sub>/STO<sub>2</sub>, BTO<sub>1</sub>/STO<sub>1</sub>을 갖는 초격자의 위성피크는 낮은 회절각도로 인해서 관찰되지 않은 것을 BTO/STO 초격자의 X-ray 회절에 대한 시뮬레이션 결과에 의해서 확인하였다. BTO/STO 초격자가 형성되고 주기가 충분히 낮아진다면, 초격자는 BTO와 STO 각 층 사이의 격자 부정합에 의해서 변형이 될 것이다. 주기가 증가함에 따라서 격자 부정합에 의해서 인가되는 응력이 BTO와 STO의 계면에서 부정합 전위를 발생시키며, 이러한 부정합 전위를 일으키는 임계두께는 Matthews에 의해 제안된 모델로부터

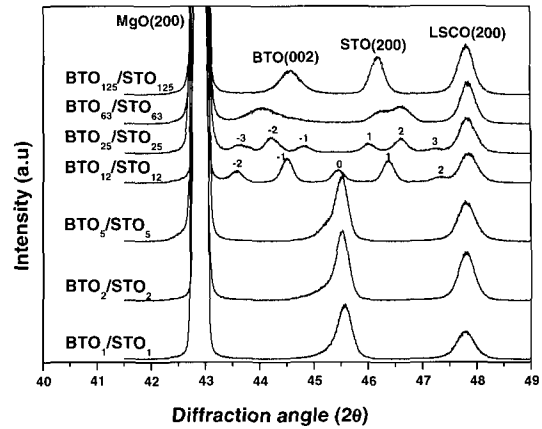


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of BTO/STO superlattice on MgO (100) substrate with various stacking periodicity.

계산될 수 있는데 부정합도가 2.5 %인 BTO/STO 초격자의 경우에 그 임계두께는 약 20 nm인 것으로 알려졌다. [14] 그러므로, 주기가 BTO<sub>25</sub>/STO<sub>25</sub> 이상에서는 BTO와 STO의 박막 층 사이의 계면에서 더 이상 격자정합을 유지하지 못하게 되어 주기가 BTO<sub>25</sub>/STO<sub>25</sub>인 초격자의 메인 피크는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 사라지게 된다. 또한 초격자의 메인 피크는 임계두께 내에서 주기가 감소함에 따라서 회절각도가 고각쪽으로 점진적으로 이동하는 경향을 나타내는데 이는 BTO와 STO의 격자 상수의 평균 면간거리 (d)가 주기의 감소에 따라서 감소하는 것을 의미한다. 임계두께 내에서 각 층의 뒤틀림은 각 층의 상호 기계적인 압박에 의해서 영향을 받을 것이다. 따라서 평균 d값이 주기가 감소함에 따라서 감소하기 때문에 초격자에서의 BTO 격자는 STO 격자보다 더 많은 뒤틀림을 받게 될 것이다.

Fig. 3은 BTO/STO 초격자의 다양한 주기 변화에 대한 격자 변형을 나타낸 것이다. 격자 변형 (=c/a ratio)은 기판 표면과의 수직 방향의 격자상수 (=c)와 기판표면과 평행한 방향의 격자상수 (=a)의 비로 나타낸 것인데 이것은 X-ray 회절시  $\theta - 2\theta$  회절과 비대칭회절면 (301)을 측정해서 in-plane 격자상수를 측정하여 구했다. Fig. 3에서 우선 BTO 층의 격자 변형을 살펴보면 BTO<sub>12</sub>/STO<sub>12</sub> 주기 아래에서 압축 응력상태에 있는 것을 알 수 있었다. Fig. 3에서 점선으로 표시한 것은 변형되지 않은 즉, bulk 상태의

BTO, STO 격자의 c/a ratio을 표시한 것이다. 적층 주기가 임계 두께에 일치하는 BTO<sub>25</sub>/STO<sub>25</sub> 주기로

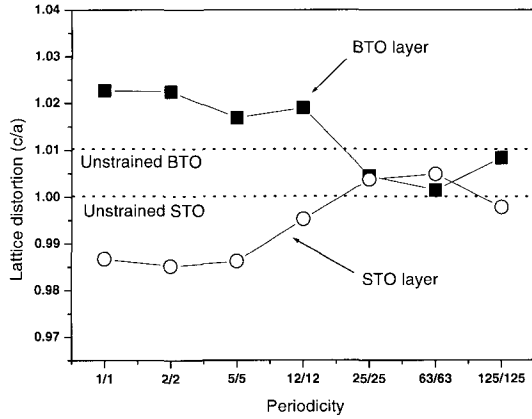


Fig. 3. The lattice distortion (c/a ratio) of BTO and STO layers in BTO/STO superlattice with the stacking periodicity.

증가함에 따라 격자 변형은 bulk 상태로 접근하는 것을 확인할 수 있었다. 더욱이 적층주기가 감소함에 따라 BTO, STO 층의 격자 변형은 증가하였다.

Fig. 4는 MgO 기판위에 증착된 BTO/STO 초격자의 BTO<sub>12</sub>/STO<sub>12</sub>, BTO<sub>3</sub>/STO<sub>5</sub>, BTO<sub>1</sub>/STO<sub>1</sub> 주기에 대한 미세구조를 관찰하기 위한 HRTEM을 나타낸 것이다.

HRTEM 결과 BTO/STO 초격자가 layer-by-layer으로 잘 형성된 것을 확인할 수 있었고 X-ray 회절 패턴과 함께 c-축으로 에피텍셜 성장한 모습과 함께 초격자가 잘 형성한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 다양한 적층 주기에 대한 LSCO-BTO/STO 초격자-LSCO/MgO 구조의 Capacitance-Voltage(C-V) 특성을 보여준다. C-V 특성은 -5 V에서 +5 V로 그리고 반대방향으로 sweep을 해서 얻어졌다.

Fig. 6은 MgO 기판위에 증착된 BTO/STO 초격자

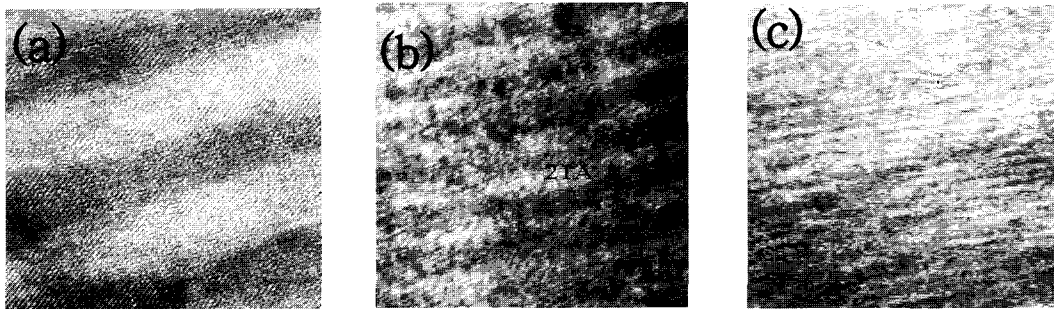


Fig. 4. HRTEM image of BTO/STO superlattice deposited on MgO (100) substrate with the stacking periodicity of (a) BTO<sub>12</sub>/STO<sub>12</sub>, (b) BTO<sub>3</sub>/STO<sub>5</sub>, (c) BTO<sub>1</sub>/STO<sub>1</sub>.

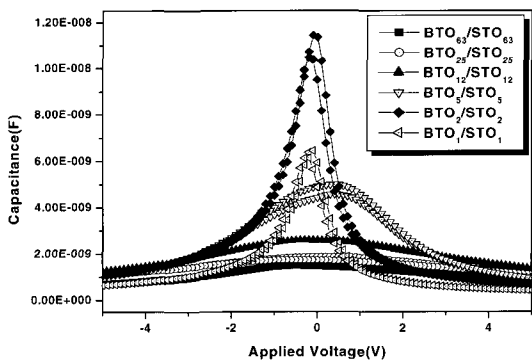


Fig. 5. Capacitance-Voltage (C-V) curves of the superlattice with the stacking periodicity of BTO/STO superlattice.

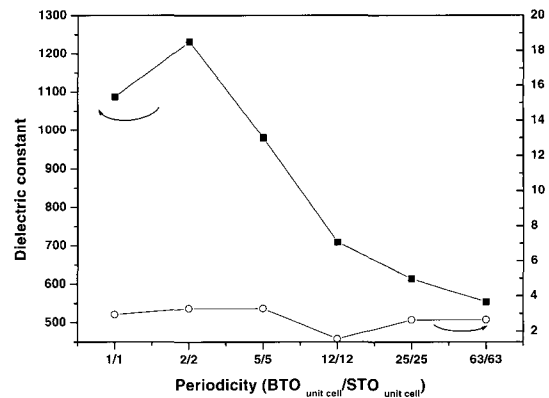


Fig. 6. The dielectric constant and dielectric loss with the stacking periodicity of BTO/STO superlattice, range from BTO<sub>1</sub>/STO<sub>1</sub> to BTO<sub>125</sub>/STO<sub>125</sub>.

의 유전율과 유전손실을 나타낸 그림이다. 우선 유전율을 살펴보면 BTO/STO 초격자에서 적층주기가 감소함에 따라서 유전율이 증가하는 경향을 보였고 적층주기가 BTO<sub>2 unit cell</sub>/STO<sub>2 unit cell</sub>인 부근에서 최대 1230을 나타냈다.

이것은 앞서서 격자변형에 대해서 살펴 본 바와 같이 BTO/STO 초격자에서 BTO와 STO의 두 층 모두 2/2인 적층주기에서 최대 격자 변형이 일어남을 알수가 있는데 이와같이 격자변형이 많은 곳에서 유전율이 높게 나온 것을 알 수 있었다. 유전손실은 초격자의 적층주기와 상관없이 전체적으로 2% - 3% 정도로 균일하게 나왔다.

#### 4. 결 론

펄스레이저 증착법으로 BTO/STO 산화물 초격자가 MgO (100) 단결정 기판위에 에피택셜 성장하였다. 이러한 초격자의 적층주기 변화에 대한 성장을 XRD에서 확인하였으며, 또한 HRTEM을 통해서 BTO와 STO층의 계면에서 확산없이 layer-by-layer으로 초격자가 잘 성장된 것을 확인하였다. BTO/STO 초격자의 적층주기가 BTO<sub>2 unit cell</sub>/STO<sub>2 unit cell</sub>인 곳에서 가장 높은 유전상수를 나타냈는데 이것은 격자 변형이 가장 많은 곳에서 나온 것임을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Kotech, D. E, *Intrgr. Ferroelectric*. **16**, (1997).
- [2] F. A. Miranda, G. Subramanyam, F. w. Van Keuls, R. R. Romanofsky, J. D. Warner, and C. H. Mueller, *IEEE Trans. Microwave Theroxy Tech*. **48**, 1181 (2000).
- [3] Y. A. Boikov, Z. G. Ivanov, A. N. Kiselev, E. Olsson, and T. Claeson, *J. Appl. Phys.* **78**, 4591 (1995).
- [4] W. J. Kim, W. Chang, S. B. Qadri, J. M. Pond, S. W. kirchoefer, D. B. Chrisey, and J. S. Horwitz, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1185 (2000).
- [5] M Daglish BEng, T Kemmitt Bsc, *IPENZ Transaction* **27**, 21 (2000).
- [6] Y. Gim, T. Hudson, Y. Fan, A. T. Findikoglu, B. J. Gibbons, B. H. Park, and Q. X. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1200 (2000).
- [7] B. H. Park, E. J. Perteson, Q. X. Jia, J. Lee, X. Zeng, W. Si, and X. X. Xi, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 533 (2001).
- [8] S. Hyun and K. Char, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 254 (2001).
- [9] B. H. Park, Y. Gim, Y. Fan, Q. X. Jia, and P. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2587 (2000).
- [10] Hellwege, K. -H. & Hellwege, A. M. *Landolt-Bornstein*, vol 16, p. 64, 67. (Springer-Verlag, Berlin, Heieldberg, New York, 1981).
- [11] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Science* **280**, 1064 (1998).
- [12] H. Tabata, H. Tanaka, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1970 (1994).
- [13] A. A. Sirenko, C. Bernhard, A. Golnik, Anna M. Clark, Jianhua Hao, Weidong Si & X. X. Xi, *Nature* **404**, 373 (2000).
- [14] J. W. Matthews and A. E. Blakeskee, *J. Crys. Growth* **27**, 118 (1974).