

Miscut된 기판을 이용한 산화물 박막의 에피 성장

부상돈†

전북대학교 물리학과
(논문접수일 : 2004년 4월 22일)

Epitaxial growth of oxide films using miscut substrates

Sang Don Bu†

Department of Physics, Chonbuk National University, Jeonju 561-756
(Received April 22, 2004)

요 약

RF magnetron sputtering 방법으로 miscut된 기판을 이용해서 양질의 압전 산화물 에피 박막을 제작하였다. 박막은 (001) SrTiO₃ 기판 위에 증착되었으며, [100] 방향으로 0°-8°의 miscut 각도를 갖는 기판들을 사용했다. 4° 이상의 큰 miscut 각도를 갖는 기판 위에 성장된 박막의 경우, x-ray diffraction (XRD) 패턴은 perovskite 상의 순수한 PMN-PT 피크만을 보여주었으며, wavelength dispersive x-ray fluorescence spectroscopy를 이용해서 분석한 조성비는 stoichiometric한 조성비에 가까운 값을 보여주었다. 반면에, miscut 각도가 없는 기판 위에 증착된 박막의 경우, 2차상인 pyrochlore 상을 포함하는 XRD 패턴을 보여주었다. 8° 기판 위에 성장된 박막의 경우 실온에서 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 라는 높은 잔류분극 값을 보여주었다.

주제어 : 에피 성장, Miscut된 기판, 압전 산화물 박막

Abstract

We have grown piezoelectric oxide films by RF magnetron sputtering using miscut substrates. Films were grown on (001) SrTiO₃ substrates with miscut angles from 0 to 8 degrees toward the [100] direction. Films on high miscut substrates (>4°) showed almost the pure perovskite phase in x-ray diffraction and were nearly stoichiometric. In contrast, films on exact (001) SrTiO₃ contained a high volume fraction of pyrochlore phases. A film on an 8° miscut substrate exhibits a polarization hysteresis loop with a remnant polarization of 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ at room temperature.

Key Words : Epitaxial growth, Miscut substrates, Piezoelectric oxide films

1. 서 론

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) 및 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PZN-PT) relaxor 압전체 단결정은 같은 조성의 다결정 PMN-PT, PZN-PT 압전체 보다 현저하게

큰 전기역학 결합 계수 (electromechanical coupling coefficient)를 갖는다는 사실이 보고된 후 [1], 이와 같은 bulk 단결정에서의 아주 우수한 압전 특성의 원인 및 응용에 관한 많은 연구들이 이루어지고 있다 [2-7]. 주된 연구들 중의 하나는 이러한 물질들

박막 형태로 제작하는 일이다. Epitaxial한 metallic 산화물 전극들 사이에 단결정 형태의 epitaxial한 PMN-PT 박막을 제작한 다음, ultrasonic transducer와 같은 전기역학 시스템에 집적화하는 것이다. 이러한 일은 bulk 단결정 시료의 우수한 압전 특성과 박막 기술을 결합할 수 있다는 매우 큰 장점을 지니고 있다. 박막 기술이란 제작된 시료의 uniformity, 낮은 표면 거칠기 (roughness), multilayer stacking, microelectronics와 관련된 performance 등을 말한다.

우수한 전기역학 특성을 지닌 epitaxial한 PMN-PT 박막의 제작은 두 가지 이유로 인해 매우 어렵다는 사실이 보고된 바 있다 [2-4]. 첫 번째 이유는 PMN-PT의 순수한 상 (phase)인 perovskite 상이 2차 상인 pyrochlore 상에 비해서 열역학적으로 불안정하다는 사실이다. 두 번째 이유는 조성비가 매우 복잡하다는 점이다. 박막 제작시 Pb의 손실로 인해 박막의 조성을 stoichiometric하게 조절하기가 힘들다는 점이다. 그럼에도 불구하고, pulsed laser deposition [2-3], metalorganic chemical vapor deposition [4] 등의 여러 가지 방법을 이용한 PMN-PT 박막 제작에 관한 연구들이 이루어지고 있다. 현재까지 보고된 바에 의하면 PMN-PT 박막 시료의 압전 상수 값은 50 - 350 pC/N이고, 실온에서의 유전상수 값은 300 - 2000 이다 [3,5]. 이러한 값들은 PMN-PT bulk 단결정에서 보고된 값에 비하면 매우 낮은 값이다. 이러한 낮은 값은 strain, substrate constraint, phase purity 그리고 stoichiometry에 기인한 것으로 추정된다.

본 연구에서는 RF magnetron sputtering 방법으로 miscut된 (001) SrTiO₃ (STO) 기판을 이용해서 양질의 PMN-PT 압전 산화물 박막을 제작하였다. STO 기판의 miscut 각도 변화에 따른 박막 시료의 결정성 및 전기적 특성의 변화를 조사하였다. Miscut된 기판은 perovskite 구조를 갖는 다양한 종류의 산화물 박막의 제작에 사용되고 있다. 예를 들면, La_{2-x}Sr_xCu₂O₄ [8], Ba₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO₂₀₊₄ [9], YBa₂Cu₃O_{7-δ} [10], 그리고 Sr_{1-x}Ca_xRuO₃(0 ≤ x ≤ 1) [11,12] 등이 있다. Miscut된 기판이 박막의 성장 메커니즘을 변화시키고, 따라서 박막의 전기적 그리고 자성 특성의 변화를 유발시킨다고 보고하고 있다.

2. 실험 방법

90° off-axis rf magnetron sputtering 방법 [13,14]을 이용해서 PMN-PT 압전 산화물 박막을 miscut된 (001) STO 기판 위에 증착하였다. 이 시스템의 장비 구조를 살펴보면, chamber 내부에 sputter gun 그리고 substrate block이 90° 각도로 배열되어 있다. Sputter gun 그리고 substrate block이 마주 보고 있는 on-axis magnetron sputtering 방법에 비해 박막의 증착속도는 다소 느리나, 양질의 산화물 박막을 넓은 면적에 증착할 수 있다는 우수한 장점을 지니고 있다. YBa₂Cu₃O₇ 박막의 경우 8 inch 직경의 넓은 면적에 고른 두께 및 우수한 표면 거칠기를 지닌 양질의 박막을 제작할 수 있다고 보고된 바 있다 [14]. 또한 이 방법은 SrRuO₃/PZT/SrRuO₃와 같은 산화물 다층 박막의 제작에도 유용하게 사용되어 질 수 있다는 점이 이미 검증된 바 있다 [13].

박막 증착시의 atmosphere는 120 mTorr Ar 그리고 80 mTorr O₂ 였다. 이때 사용된 PMN-PT 세라믹 타겟의 크기는 직경 2inch 였으며, 이 타겟을 planar magnetron US gun II sputter source에 부착한 후 증착했다. 기판은 0°-8°의 miscut 각도를 갖는 STO 기판을 사용하였다. Miscut 각도는 STO 기판에서의 (001) 면에서 [001] 방향으로의 각도를 의미한다. 박막 증착시 기판의 온도는 600 °C 였으며, rf power는 100 W 였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 miscut이 없는 (001) STO 기판 위에 증착된 5200 Å 두께의 PMN-PT 박막의 $\theta-2\theta$ x-ray diffraction (XRD) 패턴을 보여준다. 많은 양의 2차상이 포함되어 있음을 알 수 있다. 그 2차상 피크들은 rhombohedral pyrochlore 상을 갖는 Pb₂Nb₂O₇의 (222) 피크 그리고 cubic pyrochlore 상을 갖는 Pb₃Nb₄O₁₃의 (400) 피크이다 [2,15]. 이러한 상들을 위의 조성비에서 볼 수 있는 것처럼 Mg가 부족할 때 나타나는 상들이다. 따라서 Mg가 더 첨가된 bulk 세라믹 타겟을 다시 제작한 후 박막을 증착하였다. Mg의 첨가량 (2-10 %)에 따른 박막의 XRD 패턴을 조사한 결과, 예상과는 다르게 여전히 많은 양의 2차상

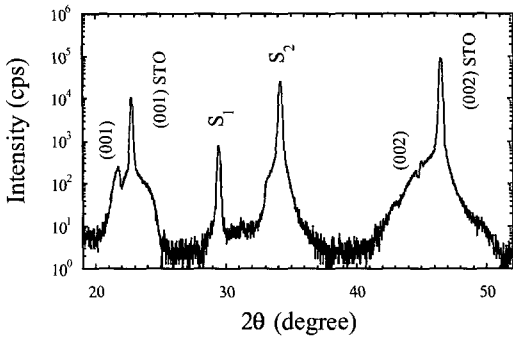


그림 1. Miscut이 없는 (001) STO 기판 위에 증착된 PMN-PT 박막의 θ - 2θ XRD 패턴. S_1 은 rhombohedral pyrochlore상을 갖는 $Pb_2Nb_2O_7$ 의 (222) 피크 그리고 S_2 는 cubic pyrochlore상을 갖는 $Pb_3Nb_4O_{13}$ 의 (400) 피크이다.

이 포함되어 있음을 알 수 있었다.

기판의 miscut 각도를 조절함으로써 양질의 PMN-PT 에피 박막을 제작할 수 있었다. 기판의 miscut 각도를 증가시키에 따라서 2차상의 피크 크기가 감소하는 모습을 볼 수 있었다. 그림 2(a)는 8° miscut된 (001) STO 기판 위에 증착된 PMN-PT 박막의 θ - 2θ XRD 패턴이다. Perovskite 상의 순수한 PMN-PT 피크만 보여준다. 이와 같은 변화는 기판의 miscut이 박막의 성장에 많은 영향을 주는 중요한 요소임을 시사한다. PMN-PT (002) 피크의 rocking curve에 대한 full width at half maximum (FWHM) 값은 0.41° 였다 [그림 2(b)]. 이 값은 0.65 PMN-0.35PT 단결정의 값 0.32° 과 매우 유사하다. 이와 같은 상대적으로 넓은 rocking curve는 PMN-PT의 조성비가 두 개의 상 rhombohedral 그리고 tetragonal이 공존하는 morphotropic phase boundary 근처이기 때문이다 [16]. PMN-PT (101) 피크에 대한 off-axis azimuthal scan은 박막이 기판 위에 cube-on-cube 형태로 잘 성장되어 있음을 보여 준다 [그림 2(c)].

박막의 조성비를 wavelength dispersive x-ray fluorescence spectroscopy (WDS)를 이용해서 조사하였다. Miscut 8° 기판 위에 성장된 박막은 Pb의 작은 손실, $-4.7\% \pm 0.9\%$,을 보였다. 이 값은 표준시료로 사용되어진 0.73PMN-0.27PT 단결정에서의 Pb 손실 값, $-2.5\% \pm 0.9\%$ 와 비교되어 진다. Miscut이 없는 기판

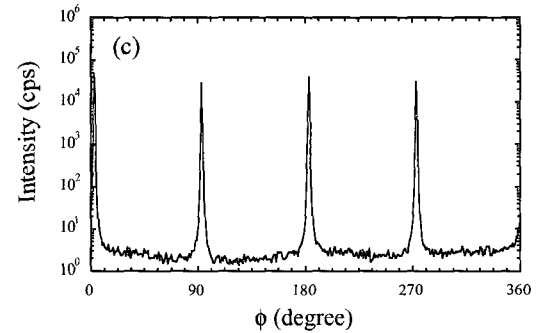
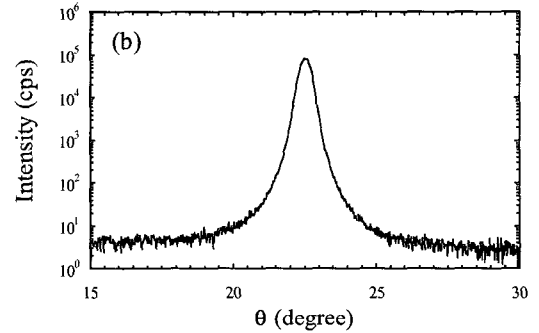
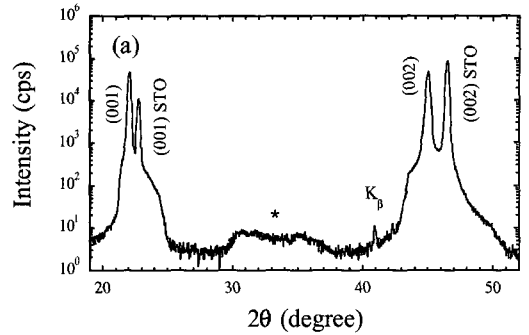


그림 2. 8° miscut된 (001) STO 기판 위에 증착된 PMN-PT 박막의 (a) θ - 2θ XRD 패턴, (b) (002) 피크에 대한 rocking curve, 그리고 (c) (101) 피크에 대한 off-axis azimuthal scan. 그림 (a)에서 *로 표시된 29° 와 39° 사이의 10 이하의 크기를 갖는 폭이 넓은 피크는 STO 기판에서 비롯된 피크이다.

위에 성장되어진 박막 시료의 경우, 같은 성장 조건에서 증착되었음에도 불구하고 다소 큰 Pb 손실 값, $-15.3\% \pm 0.8\%$ 을 보여주었다.

STO 기판의 miscut이 PMN-PT 박막의 미세구조에 미치는 영향을 조사하기 위해 transmission elec-

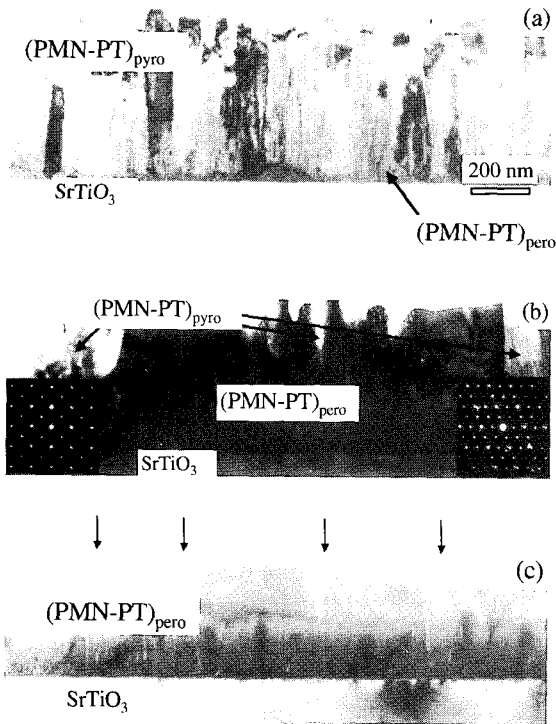


그림 3. (a) 0°, (b) 2°, 그리고 (b) 8° miscut STO 기판 위에 성장된 PMN-PT 박막의 단면 TEM 사진. (b)의 좌측 그리고 우측에 삽입된 그림은 각각 perovskite 그리고 pyrochlore 상의 SAED 패턴이다.

tron microscopy (TEM) 및 selected area electron diffraction (SAED) 분석을 하였다. 그림 3(a), 3(b), 3(c)는 각각 0°, 2°, 8°의 miscut 각도를 갖는 기판 위에 성장된 박막의 단면 TEM 사진을 보여준다. 0°의 miscut 각도를 갖는 기판 위에 성장된 박막의 경우, 기판과 박막 사이에 순수한 PMN-PT의 perovskite 상이 조금 형성되어 있음을 볼 수 있으며, 그 위에 2차상인 pyrochlore 상이 많은 양 형성되어 있음을 볼 수 있다. 2°의 miscut 각도를 갖는 기판 위에 성장된 박막의 경우, perovskite 상의 양이 많아지고, pyrochlore 상의 양이 상당 부분 줄어들었음을 볼 수 있다. 8°의 miscut 각도를 갖는 기판 위에 성장된 박막의 경우, 박막의 대부분이 perovskite 상으로 구성되어 있으며, 적은 양의 pyrochlore 상이 막대모양으로 형성되어 있음을 볼 수 있다. 그림 3(b)의 삽입된 그림은 SAED 패턴을 보여주는데, 좌측

삽입 그림은 perovskite 상의 그리고 우측 삽입 그림은 pyrochlore 상의 SAED 패턴을 보여준다. 이러한 결과들은 양질의 에피 형태의 박막이 8° miscut 기판 위에 잘 형성되어 있음을 보여준다.

8° miscut 기판 위에 성장된 박막의 유전상수는 1000 였다. 그 반면, 0° miscut 기판 위에 성장된 박막의 유전상수는 80였다. 그림 4은 0° 그리고 8° miscut 기판 위에 성장된 박막의 이력곡선 (hysteresis loop)을 보여준다. 8° miscut 기판 위에 성장된 박막은 실온에서 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 라는 높은 잔류 분극 값 그리고 25 kV/cm의 coercive field를 보여주었다.

STO 기판의 miscut이 PMN-PT 박막의 에피 성장에 있어서 중요한 역할을 하는 요소이며, 그 이유는 miscut 각도의 변화에 따른 terrace 길이의 변화에 기인한 것으로 추정된다 [12]. 또한 이러한 요소가 volatile한 원소인 Pb 안정화에 많은 도움이 되는 것으로 판단된다. 유사한 현상이 volatile한 원

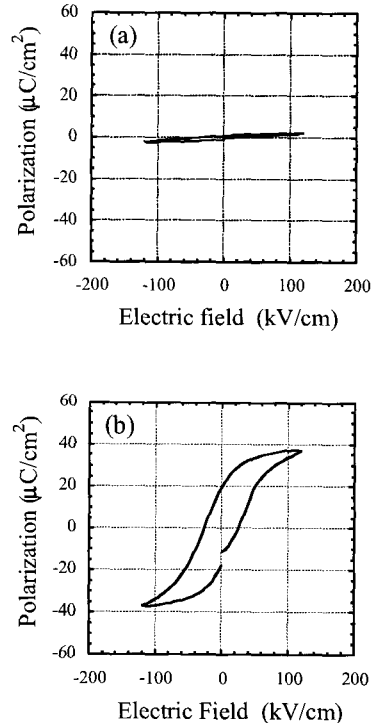


그림 4. (a) 0° 그리고 (b) 8° miscut 기판 위에 성장된 PMN-PT 박막의 이력곡선.

소인 Ru를 포함하는 CaRuO₃ 박막 연구에서도 보고된 바 있다 [17].

4. 결 론

Miscut을 지닌 STO 기판을 이용함으로써 우수한 결정성 및 전기적 특성을 지닌 PMN-PT 압전 산화물 에피 박막을 성공적으로 증착하였다. 8° miscut 기판 위에 성장된 박막의 경우 실온에서 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 라는 높은 잔류분극 값 그리고 25 kV/cm의 coercive field를 보여주었다. 이러한 결과들은 기판의 miscut 이 박막의 성장 메카니즘에 많은 영향을 주는 중요한 요소임을 시사한다.

감사의 글

저자에게 많은 토론 및 도움을 주신 C. B. Eom 교수에게 감사드린다. 본 연구는 한국과학재단의 연구비 (과제번호 : R05-2004-000-10989-0) 지원에 의해 수행되었다.

참 고 문 헌

- [1] S.-E. Park and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [2] D. Lavric, R. A. Rao, Q. Gan, J. J. Krajewski, and C. B. Eom, *Integr. Ferroelectr.* **21**, 499 (1998).
- [3] J.-P. Maria, W. Hackenberger, and S. Trolier-McKinstry, *J. Appl. Phys.* **84**, 5147 (1998).
- [4] S. Stemmer, G. R. Bai, N. D. Browning, and S. K. Streiffer, *J. Appl. Phys.* **87**, 3526 (2000); G. R. Bai, S. K. Streiffer, P. K. Baumann, S. Stemmer, O. Auciello, K. Ghosh, A. Munkholm, C. Thompson, R. A. Rao, and C. B. Eom, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3106 (2000).
- [5] V. Nagarajan, S. P. Alpay, C. S. Ganpule, B. K. Nagaraj, S. Aggarwal, E. D. Williams, A. L. Roytburd, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 438 (2000).
- [6] S. D. Bu, M. K. Lee, C. B. Eom, W. Tian, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, and J. J. Krajewski, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3482 (2001).
- [7] C. B. Eom, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, R. Ramesh, and S. D. Bu (submitted).
- [8] J. Kwo, R. M. Fleming, H. L. Kao, D. J. Werder, and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1905 (1992).
- [9] J. N. Eckstein, I. Bozovic, D. G. Schlom, and J. S. Harris, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1049 (1990).
- [10] S. K. Streiffer, B. M. Lairson, and J. C. Bravman, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2501 (1990).
- [11] C. B. Eom, R. J. Cava, R. M. Fleming, J. M. Phillips, R. B. Van Dover, J. H. Marshall, J. W. P. Hsu, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., *Science* **258**, 1766 (1992).
- [12] Q. Gan, R. A. Rao, and C. B. Eom, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1962 (1997).
- [13] C. B. Eom, R. B. Van Dover, J. M. Phillips, D. J. Werder, J. H. Marshall, C. H. Chen, R. J. Cava, R. M. Fleming, and D. K. Fork, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2570 (1993).
- [14] R. A. Rao, Q. Gan, C. B. Eom, Y. Suzuki, A. A. McDaniel, and J. W. P. Hsu, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3911 (1996).
- [15] S. L. Swartz and T. R. Shrout, *Mater. Res. Bull.* **17**, 1245 (1982).
- [16] S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang, and A. S. Bhalla, *Mater. Lett.* **8**, 253 (1989).
- [17] Q. Gan and C. B. Eom (submitted).