

강유전체 캐패시터 전극으로의 BaRuO₃ 박막의 구조적 및 전기적 특성

Structural and Electrical Properties of BaRuO₃ Thin Film for Electrode of Ferroelectric Capacitors

박봉태* · 구상모* · 문병무*
(Bong-Tae Park, Sang-Mo Koo, Byung-Moo Moon)

Abstract

Highly conductive oxide films of BaRuO₃ have been grown heteroepitaxially on (100) LaAlO₃ single crystalline substrates by using pulsed laser deposition. The films are c-axis oriented with an in-plane epitaxial relationship of <010><100>BaRuO₃ // <110>LaAlO₃. Atomic force microscopy (AFM) observation shows that they consist of a fine-arranged network of grains and have a mosaic microstructure. Generally temperature-dependent resistivity shows the transition from metallic curve to semiconductor-metallic twofold curve by the deposition conditions for Ru oxide based materials like SrRuO₃, CaRuO₃, BaRuO₃, etc.. This twofold curve comes from the structural similarity of Ru oxide based materials including BaRuO₃. We find that the distance of Ru-Ru bonding in the unit cell of BaRuO₃ as well as the grain boundary scattering could be the two important causes of these interesting conductive properties.

Key Words(중요용어) : BRO Thin Film(BaRuO₃ 박막), PLD 기법(펄스레이저 기법), XRD (X-ray 회절분석), Grain Boundary(결정립계)

1. 서 론

최근 루테튬 산화물은 여러 응용 분야에서 매우 관심을 끄는, 비저항 특성의 선택성 때문에 에피텍셜 성장과 물리적 전도특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1)~4)} 루테튬 산화물의 비저항 특성의 선택성은 증착시 기판 온도의 변화와 같은 박막 제작 조건에 따라 비저항 특성이 금속 특성을 보이거나 또는 온도의 증가에 따라 반도체 특성에서 금속 특성으로의 변화를 나타내는 것이다. 이러한 루테튬 산화물은 강유전체 메모리 소자의 전극 물질로서, 또한 hybrid-electron circuit에서 미세한 저항성 박막으로 가장 뛰어난 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 이 물질은 구조적으로 강유전체와 일치하며,

또한 강유전 캐패시터 저항의 피로도를 현저하게 개량할 수 있다.^{3),5),6)}

SrRuO₃, BaRuO₃, 그리고 CaRuO₃는 이러한 산화막 가운데 가장 좋은 열 전도성과 안정성, 화학적 부식에 대해 큰 저항성을 지니는 가장 관심을 끄는 물질이다. 지금까지의 연구는 SrRuO₃와 CaRuO₃에 대해 집중되어 왔으며 BaRuO₃ 박막에 대해서는 거의 이루어지지 않았다.^{1),4)}

SrRuO₃와 CaRuO₃는 RuO₆ 팔면체가 팔면체들 사이에서 Ru-Ru간 거리가 가장 짧도록 단지 모서리만을 공유하는 orthorhombic perovskite 혼합물이다. 반면에 BaRuO₃는 크게 왜곡된 형태의 hexagonal 단위 격자를 가진 perovskite 형태의 혼합물이며, chh(cubic-hexagonal-hexagonal)의 순서로 BaO₃ 층이 9층으로 증착된 것처럼 묘사된다. 이는 팔면체가 끝쪽의 모서리를 공유함으로써 연결된 3개의 공유 RuO₆ 팔면체의 연속체가 되도록 한다. BaRuO₃에서 면을 공유하는 팔면체는 Ru 이온들을

* : 고려대학교 전기, 전자, 전파공학과
(서울시 성북구 안암동 5가 1, Fax: 02-921-2098
E-mail : byungmoo@kucncx.korea.ac.kr
1998년 11월 13일 접수, 1999년 1월 4일 심사완료

매우 가깝게 하고, 이에 따른 하나의 공유체에서 Ru-Ru 결합간 거리는 2.55Å이며, 이는 Ru 금속에서 결합간의 거리 2.65Å보다 작은 값이다. 이는 금속 결합이다. 실온에서 벌크 BaRuO₃의 비저항은 재료의 상태와 공정 조건에 따라 단결정에서 100μΩ cm부터 다결정의 10mΩcm까지의 값을 갖는다고 보고되고 있다.^{2),3)} 이전의 거의 모든 발표에서는 BaRuO₃의 전도 특성이 정저항 온도계수를 가지는 금속성을 띠고 있다고 보고되고 있다. 그러나 최근의 발표에서 다결정 BaRuO₃ 박막이 흥미로운 다층의 전도 특성을 지니고 있음을 발견했다.³⁾ 이는 박막 제작의 공정 조건에 따라 금속성 또는 반도체 특성 또는 반도체 특성에서 금속성으로의 변화 등이 될 수 있다. 그러한 전기적 특성과 박막의 미세구조와의 관계를 더 잘 이해하기 위하여 박막의 에피택셜 성장을 형성하고 그것의 미세구조를 이해하는 것이 필요하다. 이 논문에서는 그러한 연구가 수행되었으며, 여러 흥미로운 결과를 볼 수 있다.

2. 실험 방법

2.1 타겟의 제작 및 증착

BaRuO₃ 박막을 증착하기 위하여, 동작 주파수를 세 배로 하는 방법을 이용하는 Nd:YAG 레이저를 가지고 PLD(Pulsed Laser Deposition) 기법이 사용되었다. 본 논문에서는 BaCO₃와 RuO₂ 분말로부터 제조된 BaRuO₃ 원형 타겟을 사용하였다. 분말을 혼합시켜서 800℃, 공기중에서 12시간동안 전소결(pre-sintered)시키고, 다시 연마한 뒤 프레스에서 약 80MPa의 압력을 가하여 직경 30mm의 원형 타겟을 제작하였다. 마지막으로 1400℃에서 2시간동안 소결과정을 거쳐 타겟을 완성한다. 증착은 산소분위기에서 압력 200Torr, 레이저 펄스 주파수 10Hz로 수행되었다. 기판은 타겟과 평행을 이루는 'on-axis' 기법을 사용하였고, 타겟과의 거리는 약 5cm 정도이다. 기판온도(T_s)는 400~775℃까지 변화시켰고, 이후 시료에 대하여 열처리하는 행하여지지 않았다.

2.2 측정

2.2.1 XRD 및 c축 격자 상수 측정

XRD 측정은 증착시 기판의 온도를 400~775℃ 사이에서 변화시키면서 200nm의 두께를 갖도록 성장된 박막에 대하여 상온에서 CuK_α radiation를 사

용한 Siemens사의 XRD(X-Ray Diffractometer) 장비를 이용하였으며 프로그램으로는 DIFFRAC AT Ver. 3.2를 사용하였다.

측정 내용으로는 LaAlO₃ 기판과 BaRuO₃ 박막의 격자의 방향성이 잘 일치하였는지 알아보기 위해 ϕ -scan을 실행하였으며, 증착시 기판온도에 따라 c축 방향으로 잘 정렬되었는가와 c축 격자 상수의 변화에 대하여 살펴보기 위해 θ -2 θ scan을 수행하였다.

2.2.2 Rocking Curve 측정

여러 기판 온도에서 증착된 시료에 대하여 c축 방향으로의 정렬정도를 확인하기 위하여 rocking curve 특성을 측정하였다. 이중 가장 좋은 결과를 나타낸 온도에 대하여 증착된 시료 BaRuO₃(0111)의 x-ray ω scan과 LaAlO₃ (113)의 reflection을 나타내어 FWHM (Full Width at Half Maximum)값도 확인하였다.

2.2.3 Resistivity 측정

증착시 기판온도에 따라 BRO 박막의 비저항 특성이 금속 특성에서 반도체-금속 특성으로 변화하는 BaRuO₃의 전도 특성을 측정하였다.

2.2.4 Atomic Force Microscopy(AFM) 측정

증착시 기판의 온도(600, 720, 775℃)에 따른 표면의 조직과 형태를 알아보기 위하여 AFM 관측을 하였다. 이를 통하여 증착된 박막의 grain 크기와 정렬 정도, 모자이크 구조를 확인할 수 있다.

3. 실험 결과

3.1 XRD 및 c축 격자 상수 측정 결과

200nm의 두께의 성장된 박막은 저온에서 증착된 경우 비결정질을 이룬다. 그리고 T_s가 ~500℃의 온도범위에서는 결정질을 이루게 된다. 또한 ~600℃ 내에 T_s가 있을 경우에는 박막은 임의에 방향으로 배열하게 되며, T_s가 600℃ 이상에서 존재한다면, 박막은 c축 방향으로 결정이 배열된다.

그림 1은 775℃에서 증착된 시료 BaRuO₃(0111)의 x-ray ϕ scan과 LaAlO₃(113)의 reflection을 나타내었다. 이 결과로부터 기판 위에 에피택셜 박막이 c축으로 잘 정렬되어 증착되었음을 확인할 수 있다.

기판 온도에 따른 박막의 XRD 피크치와 방향성

을 확인하기 위하여 기판 온도가 500, 600, 700, 720, 775°C 일 때 각각의 XRD 값을 측정하였다. 그림 2에서 이를 나타내고 있으며 기판 온도가 600°C 이상이 된 경우 박막은 c축 방향으로 정렬이 잘 이루어짐을 확인할 수 있다.

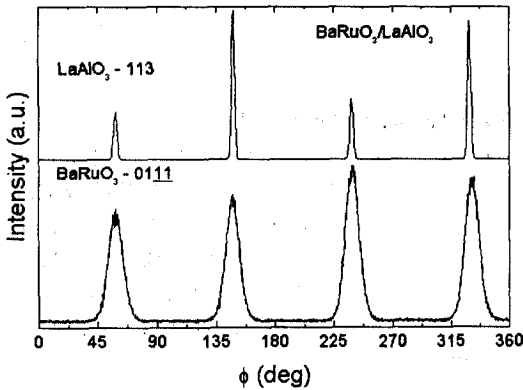


그림 1. BaRuO₃-(0111)과 LaAlO₃-(113)의 X-ray ϕ scan.

Fig. 1. X-ray ϕ scans on the BaRuO₃-(0111) and LaAlO₃-(113) reflections.

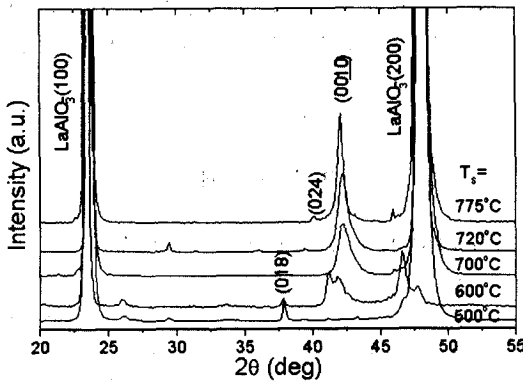


그림 2. (100) LaAlO₃ 위에 에피텍셜 증착된 BaRuO₃ 박막의 X-ray θ - 2θ scan의 온도 의존성.

Fig. 2. Temperature dependence of X-ray θ - 2θ scans for BaRuO₃ epitaxial film on (100) LaAlO₃.

그림 3은 그림 2에서 나타난 것처럼 박막이 c축

방향으로의 정렬을 보이는 약 42° 근처에서 증착 온도에 의존하는 BaRuO₃-(0010) 박막의 피크치를 보여주고 있다. 이 결과는 증착온도가 증가함에 따라 피크치의 변화를 보이며 박막의 성장에 명백히 차이가 있음을 보여주고 있다.

그림 3과 4에서 600°C에서 증착된 박막은 매우 넓은 피크치와 약 20.9Å 정도의 c축 길이를 가지고 있음을 확인할 수 있다. c축으로 배열된 시료에 대하여 피크치는 훨씬 좁은 영역을 가지며, 그들은 증착 온도가 증가함에 따라 작은 각도의 이동을 보인다. 또한 온도의 증가에 따라 c축 격자 상수의 증가를 보이며 이에 따라 단위 격자의 부피도 함께 증가한다.

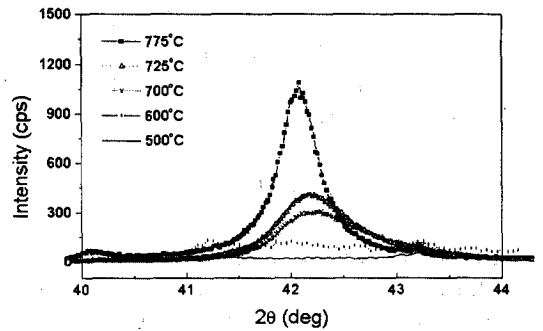


그림 3. BaRuO₃ 박막의 (0010) 방향으로 X-ray θ - 2θ scan의 온도 의존성(42° 부근)

Fig. 3. Temperature dependence of X-ray θ - 2θ scans of (0010) reflection of BaRuO₃ films (around 42°)

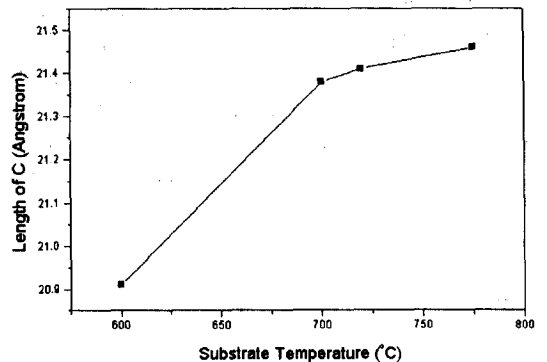


그림 4. c축 격자 상수의 온도 의존성

Fig. 4. Temperature dependence of c-lattice lengths

평면에서의 XRD는 이러한 박막에 대하여 약 5.73Å 정도의 동일한 a 격자 상수를 갖는다. c축 방향으로 배열된 시료를 고려할 때 증착 온도의 증가에 따라 BaRuO₃ 단위 격자의 부피가 증가하는 것을 쉽게 알 수 있다.

500°C와 600°C에서 증착된 표본들은 박막의 단위 격자 일부가 매우 작고(c = 20.9Å), 박막 내에서 매우 강한 Ru-Ru 금속 결합을 나타낸다. 박막에서 이러한 강한 Ru-Ru 결합 때문에, 모든 온도 영역에서 금속성을 나타낸다. 700°C에서 증착된 시료는 조금 더 큰 c 격자 상수를 가지지만, 그것은 여전히 박막의 금속성을 유지시킬 수 있을만큼 충분히 작다. 그리고 증착 온도가 높아짐에 따라 박막들의 c 격자 상수값이 점차로 증가한다. 그 결과 Ru-Ru 결합은 약해지고 낮은 온도 영역에서 박막에 반도체 특성이 나타나며 분리가 이뤄진다. 에피텍셜 SrRuO₃ 박막에서는 c축 길이의 변화에 따른 단위 격자의 부피차 뿐만 아니라 박막내 존재하는 결합에서 산란이 발생함도 확인할 수 있다.⁴⁾

3.2 Rocking Curve 측정 결과

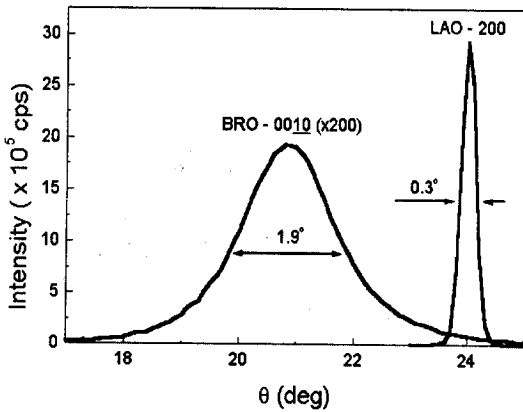


그림 5. rocking curve로 측정된 BaRuO₃-(0010) and LaAlO₃ -(200)의 FWHM.
(기판 온도 : 775°C)

Fig. 5. FWHM of BaRuO₃-(0010) and LaAlO₃ -(200) reflection from the rocking curve measurement (Substrate Temp. : 775°C)

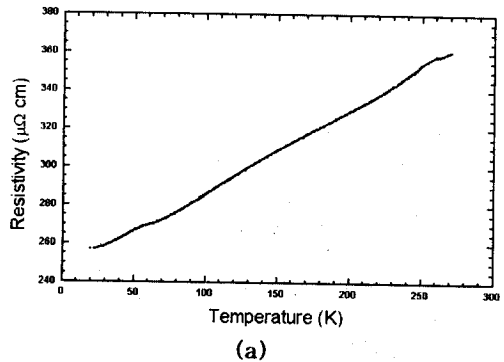
BaRuO₃(0010) reflection상에서 rocking curve 측정은 T_s가 증가함에 따른 FWHM에서 전체 너비의

감소를 보여준다. 예를 들면, T_s가 720°C에서 775°C로 증가하면, FWHM의 폭이 2.9°에서 1.9°가 된다. 그림 5는 FWHM의 폭이 가장 좁게 나타난 증착온도 775°C에서의 rocking curve를 나타낸다.

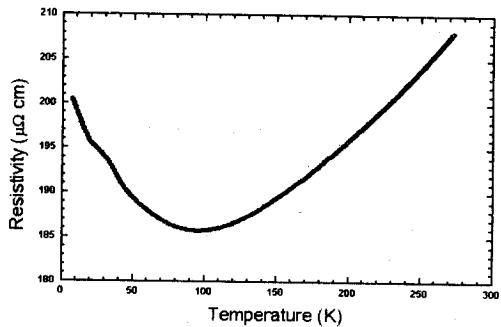
피크치가 나타나는 위치로부터 LaAlO₃ (100) 기판 위에 BaRuO₃ 박막의 면방향 에피텍셜 증착은 <001>BaRuO₃ // <100>LaAlO₃(100)와 <010><100>BaRuO₃ // <110>LaAlO₃이다.

다시 말해서, BaRuO₃박막의 단위 격자의 축은 LaAlO₃기판의 단위 격자에 대각선으로 평행하다. 이러한 대각선 형태의 에피텍셜의 계면 관계는 6~7%의 lattice mismatch를 야기시키며, 이는 LaAlO₃ 위에 SrRuO₃ 또는 CaRuO₃을 증착시킨 경우보다 lattice mismatch가 훨씬 큰 편이다.^{4),7)}

3.3 Resistivity 특성 결과



(a)



(b)

그림 6. (a) 500°C, (b) 775°C에서 증착된 BaRuO₃ 박막의 비저항 특성

Fig. 6. Resistivity properties of BaRuO₃ thin film deposited at (a) 500°C, (b) 775°C

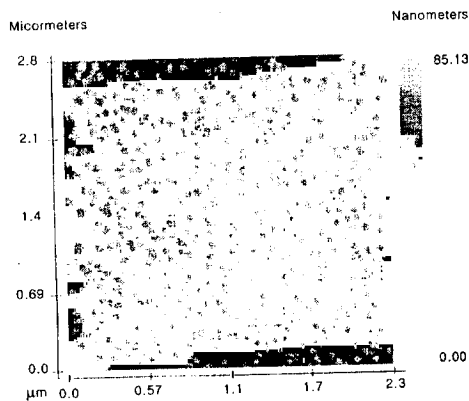
그림 6은 증착시 기판온도를 500℃와 775℃로 하였을 때 BaRuO₃ 박막의 비저항 특성을 나타낸 것이다.

저온(500℃)에서 증착된 박막의 전도 특성이 금속 특성이인 반면에 고온(775℃)에서 증착된 박막은 반도체 특성에서 금속 특성으로 변화하는 비저항 특성을 가지게 된다.

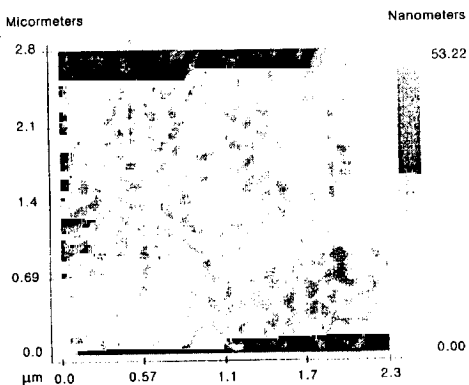
3.4 AFM 측정 결과

그림 7의 AFM 측정 사진으로부터 600℃에서 증착된 박막은 부분적으로 결정화되며, 700℃나 그 이상의 온도에서 증착된 시료는 결정화가 잘 이루어져 정렬이 잘 된 grain들의 집합체들로 구성된다.

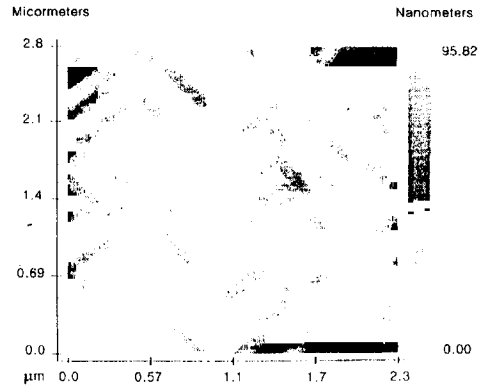
그러므로 600℃(혹은 더 낮은 온도)에서 증착된 박막들은 더욱 큰 전기적 산란을 일으켜 더 낮은 전도도를 야기시키는 비정질계 또는 grain boundary phases(결정립계)를 많이 가지게 되는 반



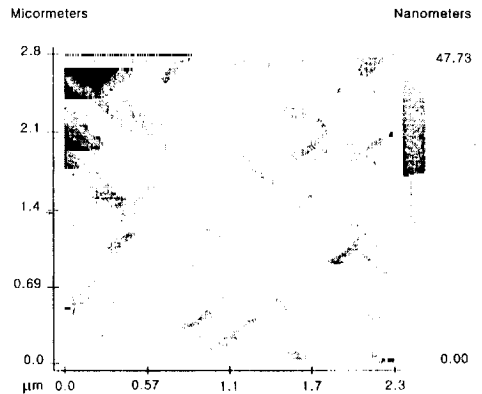
(a)



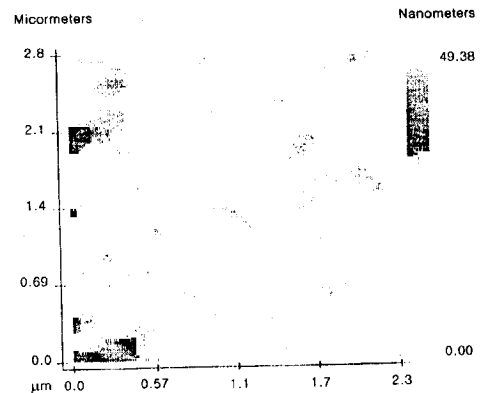
(b)



(c)



(d)



(e)

그림 7. (a) 500℃, (b) 600℃, (c) 700℃, (d) 720℃, (e) 775℃에서 증착된 박막의 표면 형태의 AFM 측정 사진

Fig. 7. AFM Pictures of Surface morphology of the films deposited at (a) 500℃ (b)600℃, (c) 700℃, (d) 720℃ (e) 775℃.

면 700℃ 이상의 고온에서 증착된 박막은 저온에서 증착된 박막보다 단위 격자가 더 커짐에도 불구하고 비정질계나 결정립계의 수가 더 적기 때문에 더 낮은 비저항을 가지게 될 것이다.

4. 결 론

헤테로-에피택셜 BaRuO₃ 박막을 LaAlO₃(100) 기판 위에 PLD 기법을 사용하여 형성시켰다. 박막은 <010><100>BaRuO₃ // <110>LaAlO₃의 구조로 된 면방향 에피택셜층으로 c축 방향에 대하여 정렬되었다. 박막의 전기적 비저항 특성은 증착 공정에 따라 금속 특성에서 반도체-금속 특성으로의 전이가 이루어진다. 이러한 전이는 단위 격자의 부피와 관련된 금속 결합에 의해 조절된다고 생각된다. 또한 비저항의 값은 박막의 grain boundary의 산란에 의존하고 이는 많은 양의 결정립계가 존재하는 임의의 방향으로 정렬된 시료에 있어서 더욱 중요하다. 따라서 구조적 이점으로부터 강유전 캐패시터의 전극으로 활용하기 위해 증착시 기판온도 조건을 조절하여 넓은 온도범위에 대하여 안정성 있는 전기적 전도성을 가진 헤테로 에피택셜 BaRuO₃ 박막 전극을 제작할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. 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, Science **258**, 1766 (1992).
2. P.Tiwari, X.D.Wu, S.R.Foltyn, M.Q.Le, I.H. Campbell, R.C.Dye, and R.E.Muenchausen, Appl. Phys. Lett. **64**, 634 (1994)
3. Q.X.Jia, X.D.Wu, S.R.Foltyn, and P.Tiwari, Appl.Phys.Lett. **66**, 2197 (1995).
4. C.L. Chen, Y.Cao, Z.J.Huang, Q.D.Jiang, Z.Zhang, Y.Y.Sun, W.N.kang, L.M.Dezaneti, W.K.Chu, and C.W.Chu, Appl.Phys.Lett. **71**, 1047 (1997).
5. C.B.Eom, R.B.van Dover, J.M.Philips, 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).
6. H.N.Al-Shareef, K.R.Bellur, A.I.Kingon, and O.Auciello, Appl.Phys.Lett. **66**, 239 (1995).
7. R.A.Rao, Q.Gan, C.B.Eom, R.J.Cava, Y.Suzuki, J.J.Krajewski, S.C.Gausepohl, and M.Lee, Appl.Phys.Lett. **70**, 3035 (1997).
8. W.P.Xu, L.R.Zheng, H.P.Xin, C.L.Lin, M.Gu, Z.C.C.Cao, and M.Okuyama, Materials Lett. **25**, 175 (1995).
9. R.E.Newnham, *Structure-property relations*, Spring Press, 1975.
10. P.A.Cox, *Transition Metal Oxides*, Clarendon Press, Oxford, 1992, P.237.