

화학적 용액법에 의한 에피탁살 $\text{LaSrCoO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ 구조의 제조

이형민 · 황규석 · 송중은 · 류현목 · 강보안 · 윤연흠* · 김병훈

전남대학교 공과대학 세라믹 공학과

*전남대학교 공과대학 자원공학과

(1999년 6월 10일 접수)

Preparation of Epitaxial $\text{LaSrCoO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ Structures by The Chemical Solution Process

Hyung Min Lee, Kyu Seog Hwang, Jong Eun Song, Hyun Wook Ryu,
Bo Ahn Kang, Yeon Hum Yun* and Byung Hoon Kim

Department of Ceramic Eng. Chonnam National University 300 Yongbongdong,
Bukku, Kwangju 500-757, Korea

*Department of Mineral & Energy Resources Eng., Chonnam National University 300
Yongbongdong, Bukku, Kwangju 500-757, Korea

(Received June 10, 1999)

초 록

화학적 용액법을 이용하여 $\text{SrTiO}_3(100)$ 기판 위에 스피ن 코팅법으로 LaSrCoO_3 박막을 형성 하였다. X-선 회절 θ -2 θ scan과 β scan을 사용하여 박막의 결정화도와 면내 배향성을 조사 하였다. X-선 회절 패턴에 따르면 800°C 로 열처리된 박막은 고배향되어 있었고, X-선 회절 극점도 분석과 역격자 mapping(ω -2 θ scan)으로 분석한 바에 따르면 pseudocubic 상을 가진 LaSrCoO_3 박막이 SrTiO_3 기판과 에피탁살한 관계를 나타냈다.

ABSTRACT

LaSrCoO_3 thin films were spin-coated onto the $\text{SrTiO}_3(100)$ substrates by the chemical solution process. X-ray diffraction θ -2 θ scans and X-ray diffraction β scans were used to determine the crystallinity and in-plane alignment behavior of the films. The X-ray diffraction pattern showed the film obtained by annealing at 800°C was highly oriented. The X-ray diffraction pole-figure analysis and reciprocal-space mapping (2 θ - $\Delta\omega$ scans) of the resulting film showed that the film comprising the pseudocubic phase had an epitaxial relationship with the SrTiO_3 substrate

Key words : LaSrCoO_3 thin film, Pole-figure, Reciprocal-space mapping

1. 서 론

Pt나 Pt를 주성분으로 하는 금속 박막은 메모리 분야의 응용에 있어서 강유전체 캐패시터의 하부 전극으로 널리 사용이 되어져 왔으나, ageing이나 fatigue 특성에 새로운 대체 재료에 대한 연구도 동시에 행해져 왔다.¹⁾ 근래에 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, SrRuO_3 , IrO_2 및 LaNiO_3 ^{2,7)} 와 같은 전도성 페로브스카이트 산화물을 하부 전극으로 사용하여 ageing이나 fatigue 특성을 개선해 보려는 연구가 매우 활발히 행해졌다. 이들 중 $\text{LaSrCoO}_3(\text{LSCO})$ 는 페로브스카이트 형 산화물로서 전도성이 양호하여 강유전체를 이용한 메모리의 하부 전극으로 응용하려는 연구가 있었다.^{8,9)} 이 산화물의 pseudocubic "a"는 0.3835 nm로서 페로브스카이트 강유전체와 비슷한 구조를 갖게 되

며 또한 격자간의 뒤틀림도 크지 않아서 고품질 에피탁살 박막으로 성장시킬 경우에 산화물 전극으로서 매우 유망한 재료이다.¹⁰⁾

현재까지 LSCO 박막의 에피탁살한 성장은 대부분 Pulsed laser deposition(PLD)이나 rf magnetron sputtering 같은 물리적인 박막 성장법으로 행해져 왔다.^{11,12)} 박막의 형성 기술 중에서 졸-겔법이나 화학적 용액법(Chemical Solution process)과 같은 화학적인 코팅법은^{13,14)} 고진공 장치 등이 필요하지 않아서 코팅 장비가 매우 간단하며, 또한 조성의 조절이 비교적 용이한 점등의 장점을 가지고 있으나, 현재까지 보고된 바로는 이들 화학적 박막 형성법을 통한 고품질의 에피탁살 LSCO 박막의 성장에 관한 연구보고는 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 화학적 용액법을 이용하여 단결정 $\text{SrTiO}_3(100)$ (STO) 기판 위에

LSCO 박막을 에피탁상하게 형성하여 박막의 결정화도와 결정구조를 X-선 회절분석법을 이용하여 분석하고자 한다.

2. 실험방법

코팅에 사용할 졸의 제조 순서 및 박막의 형성은 앞서 보고한 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 박막의 경우와 비슷하다.¹³⁾ 출발 원료로는 La-nitrate($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Sr-chloride($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 Co-nitrate($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 사용하였으며 이때 몰비는 $\text{La}:\text{Sr}:\text{Co}=1:1:2$ 로 하였다. 용매로는 ethylene glycolmonomethyl ether($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)를 사용하여 원료를 용해하였고, 과량 첨가하여 졸의 농도를 조절함으로써 스프레이코팅에 적당한 점도를 유지 하였다(농도 · 212.3 mg 금속/ml 코팅 용액). 일반적으로 졸겔법에서 주로 사용하는 금속 알콕사이드는 공기 중에서 매우 불안정하여 질소 분위기의 글러브 박스 내에서 작업을 해야 하는 번거러움이 있으나, 본 연구에서 사용한 가용성 염은 공기 중에서도 안정하여, 졸 제조 과정 중에 불필요한 화학적인 반응이 일어나지 않고 혼합 및 용매에 의한 회석만이 일어나는 장점을 가지고 있다.

기판으로는 단결정 $\text{SrTiO}_3(100)$ 을 사용하였으며, 중성 용액, H_2O_2 및 아세톤으로 세척하여 사용하였다. 세척된 기판 위에 코팅 졸을 떨어뜨린 후 공기 중에서 4000 rpm으로 10 sec간 회전하여 박막을 형성하였으며, 코팅 후 곧바로 건조기에서 110°C 로 30 min간 건조하고, 500°C 로 공기 중에서 10 min간 전열처리를 행하였다. 원하는 박막의 두께를 얻기 위하여 코팅, 건조와 전열처리 과정을 3회 반복하였고, 이때 박막의 두께는 주사형 전자 현미경(Scanning electron microscopy, SEM) (JEOL JSH-5400)으로 박막의 파단면을 관찰한 결과 약 $0.7\text{--}0.8\ \mu\text{m}$ 였다. 박막의 결정화를 위한 최종 열처리는 800°C 로 공기 중에서 1 hr 동안 행하였다. 열처리된 박막의 결정화도는 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) (MAC Science MXP^{2A}) θ - 2θ scan으로 분석하였고, 극점도 분석(β scan)으로 박막의 면내 배향성을 조사하였으며, d_{\perp} 값의 분석을 통한 박막의 구조는 Schulz 반사법을 이용한 역격자 mapping ($2\theta/\Delta\omega$ scan)으로 해석하였다. 또한 4 단자법으로 박막의 저항을 측정하였고, 박막의 표면은 주사형 전자 현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig 1(a)에 $\text{STO}(100)$ 기판 위에 코팅하여 500°C 로 전열처리 및 800°C 로 최종 열처리한 LSCO 박막의 XRD 스펙트라를 나타냈다. Fig. 1에 나타낸 것처럼 500°C 로 전열처리한 박막은 비정질 상태였으며, 800°C 로

최종 열처리하여 결정화된 LSCO 박막은 고배향성을 나타냈다. LSCO의 XRD 분말 회절 패턴이나 배향성이 없는 박막에서 가장 큰 강도를 보이는 $2\theta=34.7^\circ$ 부근의 LSCO(110) 피크는 나타나지 않았으며, 이를 통하여 우리는 본 실험에서 제조한 박막이 a-축 또는 c-축 방향으로 배향성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 1(a)에 나타난 800°C 로 열처리된 LSCO 박막의 d_{\perp} 값을 알아보기 위해서 $\text{STO}(200)$ 값을 내부 보정 인자로 사용하여 계산한 결과 $d_{\perp}=0.382\ \text{nm}$ 였다. 이 값은 LSCO 단결정의 값($a/\sqrt{2}=0.3835\ \text{nm}$) 보다 약간 작았는데, 이는 기판으로 사용한 $\text{STO}(a=0.3905\ \text{nm})$ 와 LSCO 간의 격자 mismatch에 따른 LSCO의 a-/b-축에 걸린 인장 응력에 기인한 것으로 생각된다.

고배향된 LSCO 박막의 면내 배향성을 조사하기 위하여, Schulz 반사법을 이용한 XRD 극점도 분석을 행하였다. 피크 강도 및 LSCO 박막과 기판인 STO와의 피

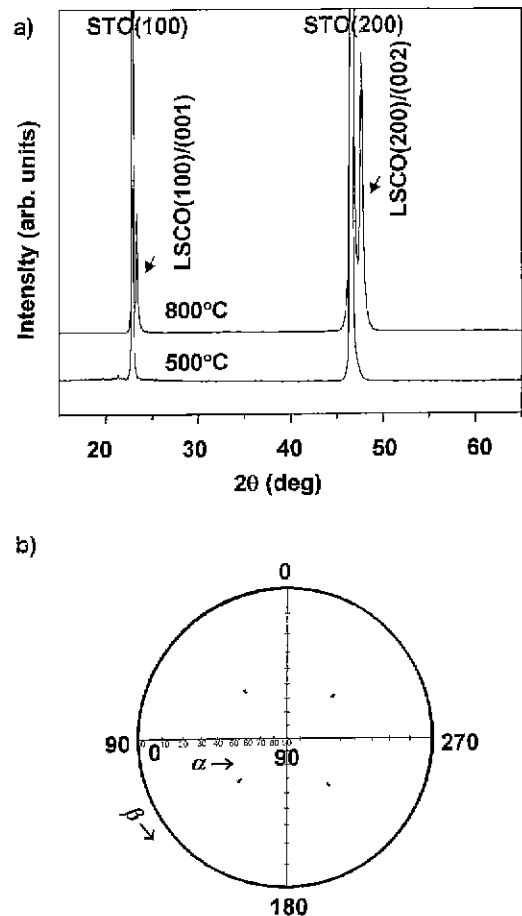


Fig. 1. XRD θ - 2θ scans for the LSCO/STO (a) prepared at 500°C and annealed at 800°C and pole figure of LSCO(200)/(202) reflection.

크 분리도를 고려하여 LSCO(220)/(202) 반사면을 선택하여 분석하였다. Fig. 1(b)에 800°C로 열처리된 STO 기판 위의 LSCO 박막의(220)/(202) 극점도를 나타냈다. LSCO(220)/(202) 반사면으로($2\theta=69.46^\circ$) 설정한 후, α 값을 30°에서 60°로 변화시키면서 박막의 β 값을 0°에서 360°로 회전하여 분석하였다. Fig. 1(b)에 나타난 바와 같이 LSCO(220)/(202) 반사면에 의한 뚜렷한 4개의 점들이 90° 간격으로 잘 나타나고 있으며, 본 논문에는 신지

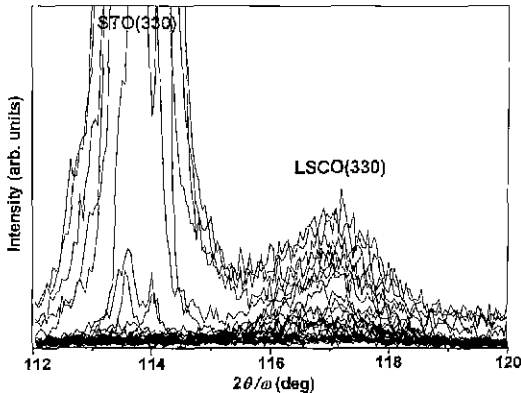


Fig. 2. A birds eye view of XRD reciprocal-space ($2\theta/\omega$ vs $\Delta\omega$) mapping for an epitaxial LSCO film on STO (100) substrate.

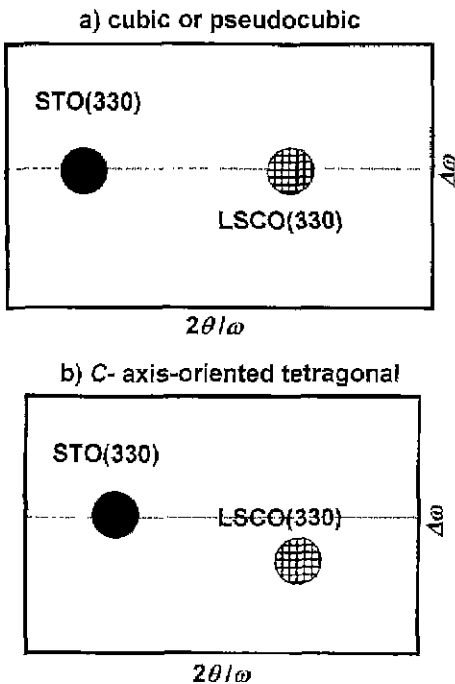


Fig. 3. Schematic illustrations of two possible configurations for epitaxial LSCO film on STO(100).

않았지만 STO(220) 반사면에 의한 4개의 점들과 LSCO에 의한 것들의 β 각이 정확히 일치하였다. 또한 β 방향으로의 FWHM(Full-widths at half maximum) 값은 약 1°였다. 이상의 극점도 분석 결과, LSCO 박막과 STO는 LSCO[100]//STO[001],[010]으로 에피탁살한 관계를 갖음을 알 수 있었다.

LSCO 박막의 결정 구조와 면내 방향에서의 격자상수 값($d_{||}$)을 알아보기 위하여 800°C로 최종 열처리된 LSCO 박막을 asymmetric XRD $2\theta/\Delta\omega$ scan을 이용하여 역격자 mapping을 행하였다. 본 연구에서 θ 와 ω 각은 각각 symmetric과 asymmetric Bragg 반사면을 따랐으며, 회전축은 같았다. Fig. 2에 $2\theta/\Delta\omega$ map의 경면도를 나타냈다. 여기에 나타난 것처럼 $2\theta=113.63^\circ$ 부근에 기판으로 사용한 STO(330) 반사면에 의한 매우 큰 피크가 존재하며, $2\theta=117.13^\circ$ 근처에 에피탁살 박막인 LSCO(330) 반사면에 의한 작은 피크가 나타났다. 위의 mapping 그림을 보다 잘 설명하기 위하여 Fig. 3(a)와 (b)에 STO(100) 기판 위에 LSCO 박막이 에피탁살하게 성장하였을 때 가능한 모델 중 (a) Cubic 또는 Pseudocubic상과 (b) c-axis로 배향된 Tetragonal상의 경우를 역격자 map과 함께 각각 나타냈다. 만약 에피탁살하게 성장한 LSCO가 Cubic 이거나 Pseudocubic 상이라면 LSCO(330)에 해당하는 spot이 STO(330)의 것과 같은 $\Delta\omega$ 선에 위치하게 되며 [Fig. 3(a)], LSCO가 c-axis로 배향된 Tetragonal 상으로 성장한 경우에는 LSCO(330) spot이 STO(330)의 $\Delta\omega$ 선보

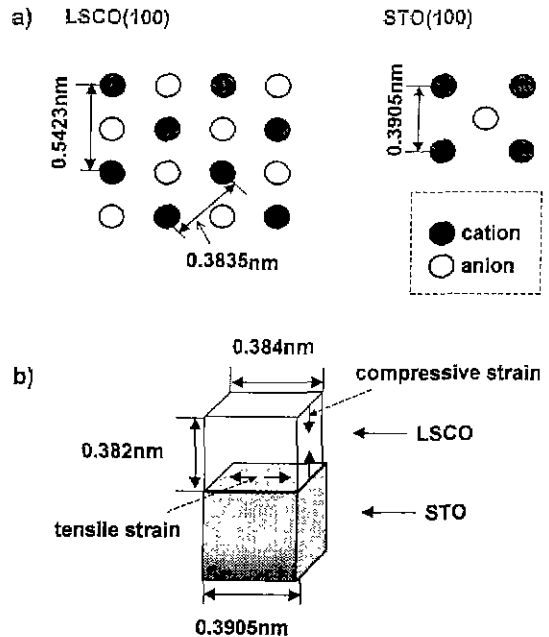


Fig. 4. Atomic ion frameworks and lattice constants of the LSCO(100) and the STO(100).

다 아래쪽에 위치하게 된다[Fig. 3(b)]. Fig. 3의 설명을 바탕으로 Fig. 2의 역격자 map을 해석하여 보면, 800°C로 열처리한 LSCO 박막의 spot이 STO 기판의 것과 같은 $\Delta\omega$ 선 상에 위치하고 있음을 알 수 있었으며, 이는 LSCO가 Cubic 또는 Pseudocubic 상으로 성장하였음을 의미한다.

앞서 XRD θ -2 θ scan의 결과로부터 계산된 격자 상수 값($d_{11}=0.382$ nm)과 역격자 map에서 나타난 LSCO(330)과 STO(330) 피크들의 위치를 이용하여, LSCO 박막의 기판에 수평한 격자 상수값($d_{//}$)을 계산한 결과 0.384 nm였다. 본 실험에서 제조한 박막의 $d_{//}$ 값은 단결정 LSCO의 격자상수 값보다 컸으며, 박막의 $d_{//}/d_{\perp}$ 는 1.005로서 단결정 Cubic LSCO의 값($d_{//}/d_{\perp}=1$)과 일치하지는 않았지만 거의 비슷하였으므로 본 실험에서 제조한 LSCO 박막은 에피탁살하게 성장한 Pseudocubic LSCO인 것으로 생각된다.

LSCO 박막의 에피탁살한 성장을 설명하기 위하여 LSCO(100)과 STO(100)의 격자 상수와 결정구조를 나타냈다. Fig. 4에 나타난 바와 같이, 박막의 에피탁살 성장

이 일어난 주된 요인은 STO와 LSCO($a/\sqrt{2}=0.3835$ nm)의 lattice-mismatch가 작아서 쉽게 에피탁살 성장이 일어난 것으로 생각되며, 박막의 면내 방향으로 존재하는 인장 응력이 strain-relief되어 전위가 발생하지 않고, 에피탁살 박막의 수직 방향으로 압축 응력을 형성시켜서 박막의 d_{\perp} 값이 약간 감소한 것으로 생각된다.

Fig. 5의 (a)에 800°C로 열처리하여 에피탁살하게 성장된 LSCO 박막의 온도 변화에 따른 저항의 변화를 나타냈다. 전극으로 사용하는데 있어서 가장 중요한 요소인 저항값의 온도 의존성(dp/dT , i. e., $p300K/p100K$)은 약 1.14로 금속과 비슷한 거동을 나타냈다. 그러나 실온에서의 박막의 저항값은 약 $123 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 정도로서 단결정 LSCO의 값($90 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)보다 큰 값을 나타냈다. 일반적으로 용액을 이용하는 졸-겔법이나 화학적 용액법의 경우에는 유기물의 휘발과정에서 발생하는 기공이나 균일하지 못한 미세 구조가 박막의 표면에 존재하게 되며, 이것이 저항의 증가를 일으키는 것으로 생각된다[Fig. 5(b)]. 지금까지 화학적 용액법으로 제조한 박막은 대부분 "고배향성"은 나타낸 경우가 대부분이었으며,¹⁵⁾ 박막의 배향성은 단지 XRD θ -2 θ scan을 이용하여 고찰하였다. 그러나 본 연구에서는 LSCO 박막의 기판과의 에피탁살 관계와 결정 구조를 XRD 극점도 분석과 역격자 mapping을 통하여 확실하게 분석하였다.

에피탁살 LSCO 박막의 저항값의 감소를 위한 열처리 온도와 분위기의 조절에 관한 연구는 계속 진행 중이다.

4. 결 론

화학적 용액법으로 가용성 염을 원료로 사용하여 STO(100) 기판 위에 LSCO 박막을 제조하였다. 스핀 코팅된 박막을 500°C로 전열처리한 후, 800°C로 최종 열처리하여 ($h00$)/(000)로 배향된 박막을 얻을 수 있었다. 면내 배향성을 조사하기 위하여 LSCO(220)/(202) 반사면을 극점도 분석한 결과 STO(100) 기판 위에 박막이 에피탁살하게 성장하였음을 확인할 수 있었고, 역격자 mapping에 따른 박막의 결정 구조는 Pseudocubic 상인 것으로 나타났다

REFERENCES

1. R. Ramesh, W. K. Chan, B. Wilkens, H. Gilchrist, T. Sands, J. M. Tarascon, V. G. Keramidias, D. K. Fork, J. Lee and A. Safari, "Fatigue and Retention in Ferroelectric Y-Ba-Cu-O/Pb-Zr-Ti-O/Y-Ba-Cu-O Heterostructures." *Appl Phys. Lett.*, **61**(13), 1537 (1992).
2. J. Lec, L. Johnson, A. Safari, R. Ramesh, T. Sands, H. Gilchrist and V. G. Keramidias, "Effects of Crystalline

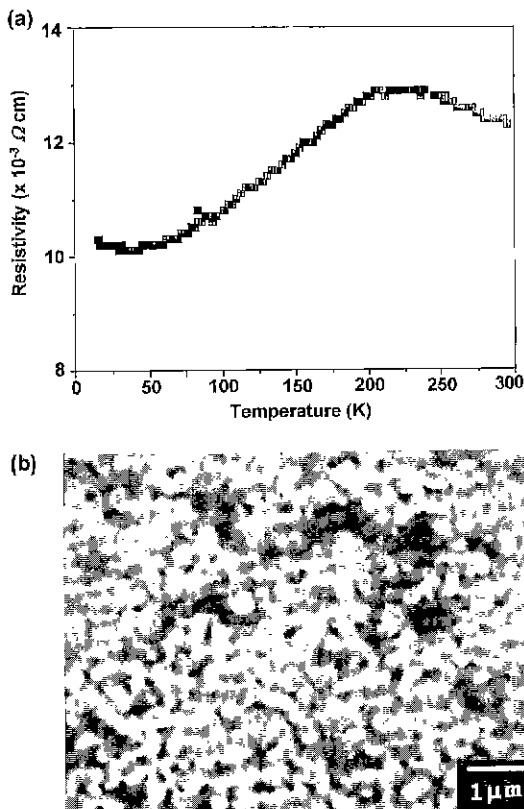


Fig. 5. (a) Resistivity vs. temperature for the LSCO/STO annealed at 800°C and (b) SEM photograph of the free surface of epitaxial LSCO film on STO substrate annealed at 800°C.

- Quality and Electrode Material on Fatigue in Pb (Zr,Ti)O₃ Thin Film Capacitors," *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1), 27 (1993).
3. C. B. Eom, R. B. Van Dover, J. M. Phillips, D. J. Werder, J. H. Marshall, C. H. Chen, R. J. Cava and R. M. Fleming, "Fabrication and Properties of Epitaxial Ferroelectric Heterostructures with (SrRuO₃) Isotropic Metallic Oxide Electrodes," *Appl. Phys. Lett.*, **63**(18), 2570 (1993).
 4. K. Takemura, T. Sakuma and Y. Miyasaka, "High Dielectric Constant (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Prepared on RuO₂/Sapphire," *Appl. Phys. Lett.*, **64**(22), 2967 (1994).
 5. K. P. Rajeev, G. V. Shivashankar and A. K. Raychaudhuri, "Low-Temperature Electronic Properties of A Normal Conducting Perovskite Oxide (LaNiO₃)," *Solid State Commun.*, **79**(7), 591 (1991).
 6. K. S. Hwang and B. H. Kim, "Highly Oriented Pb (Zr,Ti)O₃ Thin Films on Textured LaNiO₃ Electrode by Dipping-Pyrolysis Process," *Appl. Surf. Sci.*, **140**, 231-234 (1999).
 7. K. S. Hwang and B. H. Kim, "Preparation of Highly Oriented LaNiO₃ Thin Films by Spin-Coating Technique," *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **14**, 203-207 (1999).
 8. Z. L. Wang and J. Zhang, "Tetragonal Domain Structure and Magnetoresistance of La_{1-x}Sr_xCoO₃," *Phys. Rev. B*, **54**(2), 1153 (1996).
 9. K. H. Wong, W. Wu, P. W. Chan and J. T. Cheung, "Low Temperature Growth of Epitaxial La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ Films on (100)SrTiO₃ by Pulsed Laser Deposition," *Thin Solid Films.*, **312**, 7 (1998).
 10. J. T. Cheung, P. E. D. Morgan, D. H. Lowndes, X-Y Zheng and J. Breen, "Structural Electrical Properties of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ Epitaxial Films," *Appl. Phys. Lett.*, **62**(17), 2045 (1993).
 11. A. M. Dhote, S. Madhukar, W. Wei, T. Venkatesan, R. Ramesh and C. M. Cotell, "Direct Integration of Ferroelectric La-Sr-Co-O/Pb-Nb-Zr-Ti-O/La-Sr-Co-O Capacitors on Silicon with Conducting Barrier Layers," *Appl. Phys. Lett.*, **68**(10), 1350 (1996).
 12. L. Fahua, X. Dingquan, P. Wenbin, W. Hongtao, Z. Jianguo and Z. Wen, "Preparation of PbTiO₃/La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃/MgO Hetero Structure Thin Films," *J. Kor Phys. Soc.*, **32**, S1471 (1998)
 13. K. Hwang, T. Manabe, I. Yamaguchi, S. Mizuta and T. Kumagai, "Preparation of Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on MgO(100) Substrates by Dipping-Pyrolysis Process," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 952-956 (1997).
 14. K. S. Hwang, T. Manabe, I. Yamaguchi, T. Nagahama, T. Kumagai and S. Mizuta, "Effect of Substrate Materials on the Crystallinity and Epitaxy of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films," *Thin Solid Films*, in press (1999).
 15. F. Wang, A. Uusimäki and S. Leppävuori, "Preparation of a La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃/PbZr_{0.56}Ti_{0.44}O₃/La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ Multilayer Structure on SrTiO₃(100) and LaAlO₃(100) Substrates using the Sol-Gel Method," *Appl. Phys. Lett.*, **67**(12), 1692 (1995).