

## PLD 기법에 의한 $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ 휘발성 물질의 박막 제작 및 XRD에 의한 c축 배향성 확인에 관한 연구

### A Study on the Fabrication $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Volatile Material Thin Film by Pulsed Laser Deposition and the Confirmation of C-axis Orientation by X-Ray Diffraction

최원석, 김장용, 장철순, 문병무

(Won-Seok Choe, Jang-Yong Kim, Chul-Soon Chang, Byung-Moo Moon)

#### Abstract

We fabricated thin film using  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  volatile material by pulsed laser deposition (PLD) and studied characterization from SEM, XRD, P-E. The density and scale of droplet, which is the defect of PLD, was investigated by SEM but large droplet was not found. The degree of assemble oriented C-axis measured with X-ray diffraction suggests that this film oriented C-axis achieved by  $\theta$ - $2\theta$  scan and rocking curves shows good self-assemble phenomenon, finally  $\phi$ -scan does that all of the four directions of the lattice in film equals to those of substrate. P-E hysteresis loop shows residual remnant polarization or saturation polarization value, but it is applicable to memories.

**Key Words** : NKN Thin Film, PLD, X-ray diffraction, SEM

#### 1. 서론

강유전체 박막의 높은 유전상수는 소형화에 따른 DRAM이나 비휘발성의 FRAM에 데이터를 기억할 수 있는데 장점을 가진다.[1] 최근에는 압전성 (piezoelectricity)이나 초전기성(pyroelectricity), 비선형 광학요소, 전자 및 원자 전도체 등으로 용도를 넓히고 있다.[2] 하지만 소자의 소형화에 따라 벌크 상태와 똑같은 강유전성을 박막에서도 구현하는 것이 필요하게 되었다.

강유전체 물질의 증착방법으로는 기상증착 기술로

플라즈마 이온 빔 스퍼터링, PLD(Pulsed Laser Deposition), MBE(Molecular Beam Exptaxy), MOCVD(Metalorganic Chemical Vapor Deposition) 등이 있고, 화학적 방법으로는 졸-겔 공정과 MOD(Metalorganic Deposition) 등이 있으나 그 중에서 스퍼터링과 laser ablation, MOCVD 등이 박막 기술에 주로 사용이 된다. PLD는 다른 방법에 비해 대체적으로 안정화된 박막증착기술을 보여주지만 나뭇대로의 단점을 가지고 있다.[3] 단점으로는 덩어리 (droplet)와 퇴적(deposition) 면적이 작다는 것이다.

본 연구에서 사용할 Na-K-Nb 계열은 오래 전부터 벌크 상태로 연구되어져온 물질이다. 이 물질은 강유전체 특성으로써의 분극화와 압전성에도 좋은 특성을 나타내었다.  $\text{KNbO}_3$ 과  $\text{NaNbO}_3$ 은 둘 다 페로브스카이트(perovskite)구조이지만 전자는 강유전체 인데 반해 후자는 반강유전체이다.  $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$  는  $x < 0.97$ 에서 강유전성을 나타낸다. 그리고  $x = 0.5$ 일

고려대학교 전기공학과

(서울시 성북구 안암동 5가 1,

Fax : 02-921-2098

E-mail : jangyongkim@korea.com)

2001년 1월 26일 접수, 2001년 2월 20일 1차심사완료

2001년 3월 12일 2차심사완료

때,  $-130^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 에서 능면체정계(rhombohedral) 결정성을 나타낸다.

최근에  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ 은 많은 장점으로 인해 관심을 끌지만 박막 형성 시에는 강한 휘발성의 물질을 포함하므로 원자 질량에 있어서 벌크 상태와 매우 다르다.[4] 따라서 타겟에서 기판으로의 화학량론적(stoichiometric)인 원자의 전달은 강유전체 박막으로써 중요한 문제다.[5]

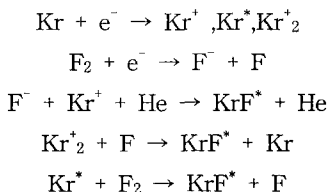
본 논문에서는 휘발성인  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  (NKN) 박막을  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) 기판 위에 PLD 기법에 의해 퇴적하였고, XRD(X-Ray Diffraction) 측정[6]으로 c 축 배향성을 확인해 보았으며, 강유전체 특성을 알아보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 PLD 공정기술

지난 몇 년간 PLD는 다양한 종류의 물질 증착 방법으로 가장 간단하고 다목적인 방법으로써 발전해 왔고, 방대한 실험이 이루어졌다. PLD에 의한 퇴적 연구는 YBCO 고온 초전도체의 퇴적 성공 후 주목받기 시작한 이후, 레이저 기법에 의한 박막 제작이 고온 초전도체, 강유전체, 강자성체 등 여러 재료에 대해 행하여졌다. PLD의 이론적 서술은 복잡하고 많은 학문적 분야로부터 유도되었으며 레이저 빔의 파장, 에너지 밀도, 펄스의 지속시간, 순환 가스의 압력, 기판온도, 타겟 물질의 열적·광학적 성질 등 많은 실험상의 파라미터들이 존재하고 이론적 모델은 이러한 파라미터들을 토대로 확립되었다.

PLD는 LASER(light amplification by stimulated emission of radiation)의 고에너지 단색 파장을 이용한 기술이다. 주로 쓰이는 것은 EXCIMER(EXCited state of diMERS) 레이저다. 엑시머는  $\text{ArF}$ ,  $\text{KrF}$ ,  $\text{XeCl}$ ,  $\text{XeF}$  등과 같은 희토류와 할로겐 가스 화합물로 193nm, 248nm, 308nm, 351nm 등의 파장을 갖는다. 역학이나 화학적 반응은 매우 복잡하며 엑시머  $\text{KrF}^*$ 는 다음과 같은 많은 단계로 구성된다.



$\text{KrF}^*$ 가  $\text{Kr} + \text{F}$ 로 다시 나누어지면 248nm의 파장을 가진 광자가 발산된다. 이번 실험은 Lamda Physik LPX 305iCC (248nm의 파장과 25ns의 펄스 시간)을 이용한  $\text{KrF}$  엑시머 레이저를 이용했다. PLD 시스템의 개략도는 그림 1에 있다.

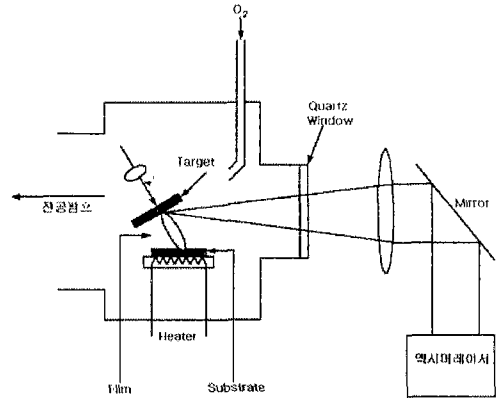


그림 1. PLD 시스템의 개략도.

Fig. 1. PLD system.

### 2.2 박막 제작

여러 박막 제작법 중에 근래에 각광을 받고 있는 PLD를 사용하여 박막을 제작하였다. PLD 레이저로는 Lamda Physik LPX 305iCC(248nm의 파장과 25ns의 펄스 폭)으로써  $\text{KrF}$  엑시머 레이저를 이용했다. 타겟으로는 직경 25mm에 두께 5mm의 순도 95.7%의 NKN 세라믹을 사용하였다. 퇴적은 350 mTorr의 산소 분위기에서 기판 온도는  $650^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. 그 후 500Torr의 산소 분위기에서  $400^{\circ}\text{C}$ 로 30분간 어닐링을 하였다. 기판인 LAO위에 하부 전극으로써 백금(Pt)을 사용하였고, 상부 전극으로는 지름 0.55 mm인 금(Au)을 사용하였다.

에피텍셜 성장을 위해서 고려되어야 하는 사항으로써 기판과의 격자 일치성이 있다. NKN의 격자 상수가 4.0Å인데 반해서 LAO는 3.8Å으로 NKN의 격자간 거리가 LAO의 격자간 거리보다 크다. 일반적으로 격자 일치성을 위해서 완충층을 사용하기도 하는데, 이번 실험에서는 완충층을 사용하지 않았다.

P-E 이력곡선을 측정하기 위해서 RT66A (Radiant Technologies)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 SEM을 통한 NKN 박막 표면 특성

퇴적된 NKN 시료를 먼저 SEM을 통하여 표면 관찰을 하였다. PLD의 단점중의 하나인 덩어리의 크기나 밀도 등을 관찰할 수 있었다. 그림 2에서 보듯이 PLD의 가장 큰 단점인 덩어리가 많이 보이지 않고 크기도 작은 모습이다.

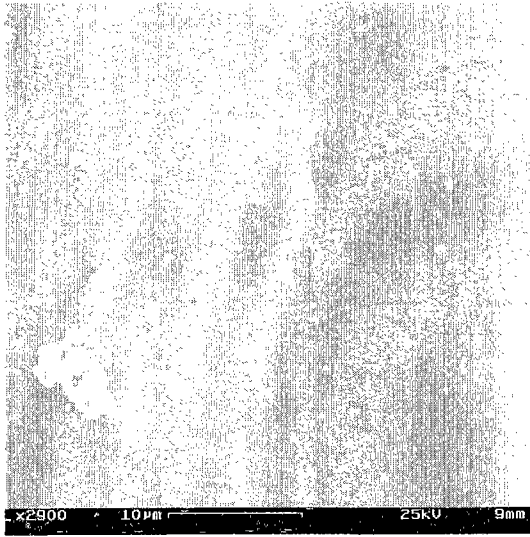


그림 2. LaAlO<sub>3</sub> 기판 위에 증착된 NKN 박막에 대한 SEM 사진.

Fig. 2. SEM photomicrographs of NKN films on LaAlO<sub>3</sub> substrate.

### 3.2 XRD를 통한 c축 배향성

NKN 박막의 c-축 방향의 정렬과 정렬 정도 및 기판과의 일치성을 알아보기 위해 X-선 회절을 통해  $\theta-2\theta$  스캔, rocking 곡선( $\omega$ -스캔) 및  $\phi$ -스캔을 하였다.

#### 1) c축 정렬도 확인을 위한 X선 $\theta-2\theta$ 스캔

그림 3은 NKN 박막의 기판 위의 정렬도를 확인하기 위해 x선 회절을 나타낸 그림이다. 그림에서 [001], [002] 등 방향성이 뚜렷이 나타나 있다. 따라서 박막은 기판 위에 제대로 자리를 잡았다고 할 수 있으며, 만일 화학량론적으로 기판에 도달하지 못했을 때는 격자의 빈자리로 인하여 그림 2와 같은 피크치를 나타낼 수가 없고, 따라서 c-축으로 정렬이 되었다고 볼 수 있다. y축을 log 스케일로 나타낸 것은 [00 $\frac{1}{2}$ ], [00 $\frac{1}{4}$ ] 방향을 보기 위해서이다. 위와 같은 방향으로의 피크치는 초격자(superlattice) 구조를 보이는 것으로 그림 2에서는 NKN-00 $\frac{1}{2}$  방향의 1

2° 로써 피크치가 있다. 40° 에서 보이는 잔상은 기판의 ghost 로써 XRD 중에 시편의 회절로 인한 것이다.

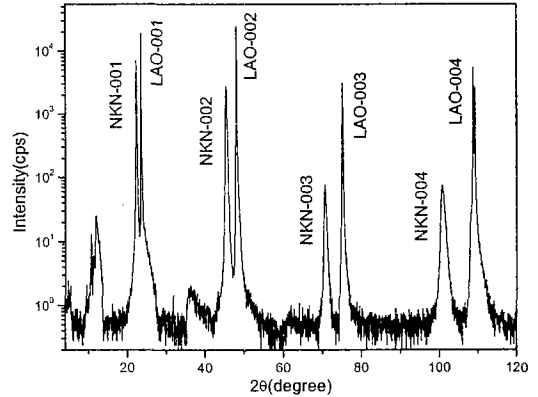


그림 3. Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> 박막의 X선 회절 모양.

Fig. 3. X-ray diffraction  $\theta-2\theta$  scan patterns in CuK $\alpha$  radiation for pulsed laser deposited Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> films.

PLD에 의한 NKN 박막의 성장은 c-축 정렬을 보인다고 말할 수 있으며[7], 다음에는 자기 정렬에 대해 보일 것이다.

#### 2) 자기 정렬도를 확인하기 위한 X선 $\omega$ 스캔

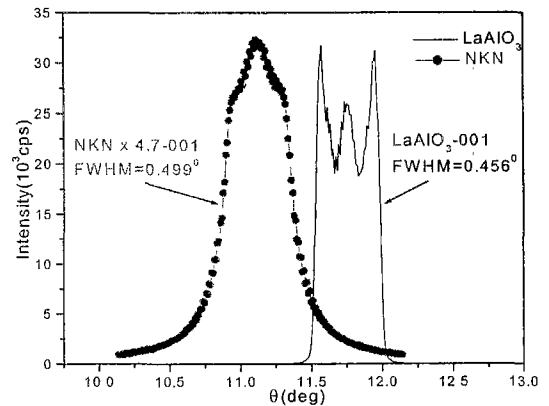


그림 4. Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> 박막에서 NKN-001 방향과 LaAlO<sub>3</sub>의 반사된 X선 회절된 rocking 곡선 모양.

Fig. 4. XRD rocking curves ( $\omega$ -scans) of the NKN-001 and LaAlO<sub>3</sub> reflections for Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> films.

그림 4는 NKN 박막의 [001] 방향으로의 rocking 곡선을 보인 것이다. 격자 크기가 큰 NKN의 기판 위에서의 자기 정렬 현상을 나타내는 것으로써 FWHM ( the Full Width at Half Maximum)은 차이가 0.043°이다. 격자 크기의 불일치로 인한 차이로는 작은 값을 나타내며 박막 위의 퇴적이 잘 정렬 되었다고 할 수 있다.[8]

3) 기판과 격자의 일치성을 확인하기 위한 X선  $\phi$  스캔

그림 5에 나타낸 x선 회절  $\phi$  스캔은 기판과 박막의 격자 일치성을 보기 위한 것으로 박막과 기판 각각의 네 방향에서 각도의 일치성을 알아보았다.

그림 5와 같이 네 방향의 격자 피크치에 해당하는 각도가 일치하는 것을 볼 수 있다. 따라서 박막은 기판과 같은 방향을 가지며 퇴적된 것을 알 수 있다.

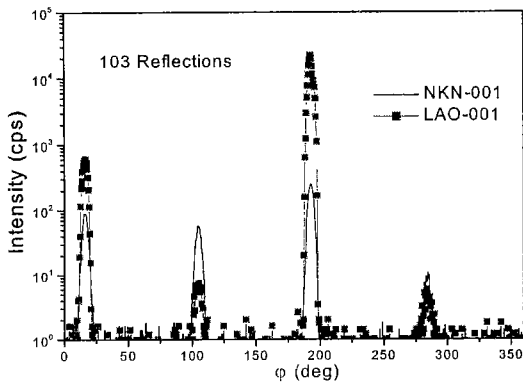


그림 5. Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> 박막에서의 NKN과 LAO (103)-면에 대한 XRD  $\phi$  스캔

Fig. 5. XRD  $\phi$ -scan patterns of the NKN and LAO (103) reflections for Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> films.

(103)면을 기준으로 NKN-001 방향을 회절시킨 것으로 각 격자 상수에 따른  $\theta$ 와  $\theta'$ 는 다음과 같다.

$$\text{NKN-(103) plane, } 2\theta = 74.998^\circ, \theta = 37.499^\circ$$

$$a = b = 3.996 \text{ \AA}, c = 3.948 \text{ \AA}, (hkl) = (103)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} = 0.64$$

$$\cos \alpha = \frac{d_{hkl}}{c} = 0.9498$$

$$\frac{c}{l} = 1.316, \alpha = 18.228^\circ$$

$$\theta' = \alpha + \theta$$

$$\theta' = 55.723^\circ$$

그림 5에서 보는 바와 같이 박막의 4면의 격자 위치는 기판의 4면과 일치하고 기판인 LAO 위에 NKN 박막이 잘 정렬되었다고 할 수 있다. Rocking 곡선에서 이미 보았듯이 박막의 정렬은 기판 위에 화학량론적으로 퇴적되었음을 의미한다.

### 3.3 NKN 박막의 P-E 특성

강유전체의 자발 분극은 외부 전기장에 의하여 역전(inversion)될 수 있다. 따라서 전체 분극은 전기장의 함수가 되고, 이들의 관계는 이력곡선(hysteresis)으로 나타난다.

NKN 박막의 인가 전압에 따른 각각의 이력곡선의 변화는 그림 6과 같다.

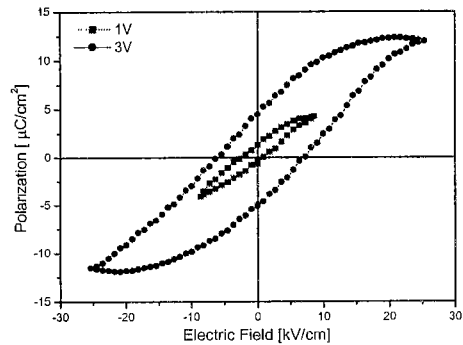


그림 6. NKN P-E 곡선.

Fig. 6. NKN P-E hysteresis loop.

입력 신호를 전압으로 인가전압 1V에서부터 기록하였고, 처음에는 선형적인 이력곡선 형상을 나타내다가 인가 전압 3V에서 가장 높은 포화 분극값을 나타내었다.

표 1에서 NKN 박막의 잔류분극과 포화분극값은 별크 상태의 값들( $P_r : 18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_s : 22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )에는 미치지 못하고 아울러 3V를 넘는 인가 전압을 감당하지 못하는 점으로 보아 PLD에 의한 휘발성 물질의 퇴적에서 기판과 박막 사이의 계면 상태가 고르지 못하고 불량한 결과라고 판단되므로, 앞으로 이점이 해결

해야 할 문제점으로 본다.

참고 문헌

표 1. NKN P-E에서의 잔류 분극과 자발 분극 및 항전기장값.

Table 1. Remanent polarization, saturation polarization and coercive field values at NKN P-E hysteresis loop.

전압 (V)	잔류 분극 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	포화분극 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	항전기장 (kV/cm)
1	1.2615	4.238	2.848
3	4.4404	12.3097	7.250

4. 결 론

지금까지 기술해 온 바와 같이 본 연구에서는 휘발성 물질인 NKN을 PLD에 의해 박막으로 제작하여 그 특성에 대해 SEM, XRD, P-E 특성을 통해 검토한 바 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) SEM을 통하여 PLD의 단점인 덩어리의 밀도와 크기 등을 살펴보았으나 커다란 덩어리는 관찰되지 않았다.
- 2) X선 회절 실측을 통해 강유전체 박막의 압전성, 초전성 등 좋은 조건을 갖추기 위한 c-축으로의 정렬 정도를 확인한 결과,
  - ①  $\theta-2\theta$  스캔을 통하여 c-축 방향성을 가짐을 확인하고,
  - ② rocking 곡선( $\omega$  스캔)을 통해 관찰한 바 비교적 양호한 자기 정렬 현상을,
  - ③ 아울러  $\phi$  스캔을 통하여 박막 격자의 네 방향 모두 기판의 네 방향과 일치함을 확인하였다.
- 3) P-E 이력곡선에서는 벌크 상태에 미치지 못하는 잔류분극이나 포화분극값을 나타내나, 메모리에 활용할 수 있는 이력곡선을 얻을 수 있었다.

상술한 결과를 토대로 NKN의 보다 높은 활용성을 기하기 위해서는 완충층을 사용하여[9] 박막과 기판 사이의 계면 특성을 좋게 하고 동시에 보다 높은 전압까지 견딜 수 있는 박막 퇴적 연구 등의 과제가 해결해야 할 문제라 본다.

- [1] Evans JT, Womack R, " An Experimental 512-bit Nonvolatile Memory with Ferroelectric Storage Cell", *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, Vol.23, pp.1171-1175, 1988.
- [2] 박봉태, 구상모, 문병무, "강유전체 캐패시터 전극으로의 BaRuO<sub>3</sub> 박막의 구조적 및 전기적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 12권1호, pp.56-61, 1999.
- [3] D. B. Chrisey, "Pulsed laser Deposition of Thin films", Wiley, pp.35-175, 1994.
- [4] C.Zaldo, D. S. Gill, R. W. Eason, J. Mendiola, P. J. Chandler, "Growth of KNbO<sub>3</sub> thin films on MgO by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.* 65, pp.502-504, 1994.
- [5] Choong-Rae Cho, Alex Grishin, "Self-assembling ferroelectric N<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> thin films by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.* 75, pp.268-270, 1999.
- [6] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Notre Dame Univ, pp.107-131, 1977.
- [7] 최무용, 송석표, 정병직, 김병호, "솔-젤법을 이용한 Bismuth Layered Structure를 가진 강유전성 박막의 제조 및 특성평가에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 12권 1호, pp.62-68, 1999.
- [8] C. L. Chen, Y. Cho, Z. J. Huang, Q. D. Jiang, Z. Zhang, Y. Y. Sun, W. N. Kang, W. K. Chu, C. W. Chu, L. M. Dezaneti, "Epitaxial SrRuO<sub>3</sub> thin films on (001) SrTiO<sub>3</sub>", *Appl. Phys. Lett.* 71, pp.1047-1049, 1997.
- [9] 김형찬, 신동석, 최인훈, "Pt/SrTiO<sub>3</sub>/Pb<sub>x</sub>(Zr<sub>0.52</sub>, Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>/Si 구조의 전기적 특성분석 및 SrTiO<sub>3</sub> 박막의 완충층 역할에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 11권 6호, pp.436-441, 1998.