

Structure Analysis of BaTiO₃ Film on the MgO(100) Surface by Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy

Yeon Hwang[†] and Tae-Kun Lee

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea
(Received November 14, 2005; Accepted November 22, 2005)

직충돌 이온산란 분광법을 사용한 MgO(100) 면에 성장된 BaTiO₃막의 구조해석

황 연[†] · 이태근

서울산업대학교 신소재공학과
(2005년 11월 14일 접수; 2005년 11월 22일 승인)

ABSTRACT

Time-of-flight impact-collision ion scattering spectroscopy (TOF-ICISS) using 2 keV He⁺ ion was applied to study the geometrical structure of the BaTiO₃ thin film which was grown on the MgO(100) surface. Hetero-epitaxial BaTiO₃ layers were formed on the MgO(100) surface by thermal evaporation of titanium followed first by oxidation at 400°C, subsequently by barium evaporation, and finally by annealing at 800°C. The atomic structure of BaTiO₃ layers was investigated by the scattering intensity variation of He⁺ ions on TOF-ICISS and by the patterns of reflection high energy electron diffraction. The scattered ion intensity was measured along the <001> and <011> azimuth varying the incident angle. Our investigation revealed that perovskite structured BaTiO₃ layers were grown with a larger lattice parameter than that of the bulk phase on the MgO(100) surface.

Key words : BaTiO₃ thin film, Atomic structure analysis, Impact-collision ion scattering spectroscopy, Time-of-flight

1. 서 론

표면 및 계면층의 결정구조, 결합구조, 불순물 편석, 표면의 전자 구조, 원자 진동 등과 같은 산화물의 표면물성은 촉매, 센서, 소결, 마찰, 부식 등과 같은 분야에서 그 특성을 좌우한다.¹⁾ 고체 표면의 결정구조 해석 수단으로 저에너지(LE; Low Energy) 이온산란 분광법(ISS; Ion Scattering Spectroscopy)이 유용한 도구로 알려져 있는데,^{2,3)} LEISS의 뛰어난 표면민감성은 표면에서의 효과적인 이온 중성화 과정에 기인한다. He⁺, Ne⁺, Ar⁺ 등과 같은 이온은 Auger 중성화 과정에 의하여 쉽게 중성원자화 되고, 중성화 확률의 타겟에 대한 의존성이 낮기 때문에⁴⁾ 이온빔으로서 종종 사용된다. 그 반면에 Li⁺, Na⁺, K⁺와 같은 알칼리 금속은 표면 수 층 깊이로부터 산란되어도 쉽게 중성화되지 않는다.⁵⁾

한편 비행시간형(TOF; Time-Of-Flight) 분석기는 이온뿐 만 아니라 산란과정에서 중성화된 원자도 검출할 수 있기 때문에 알칼리 금속을 사용한 LEISS와 비슷한 특성을 TOF 분석기를 채용한 시스템에서 구현할 수 있다. 또한 이 방법은 불활성 가스 이온을 사용할 수 있다는 장

점도 갖고 있다.⁶⁾ 산란각도를 180°로 고정하여 산란이온 검출기를 설치한 직충돌 이온산란 분광법(ICISS; Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy)의 경우는 산란된 이온의 궤적이 입사궤도와 거의 동일하기 때문에 산란궤적의 계산이 간단해지고, 수 층 깊이의 원자구조의 해석이 가능해진다. 따라서 TOF와 ICISS 방법의 병용으로 표면 수 층의 원자배열에 관한 정보를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 MgO(100) 표면에 BaTiO₃ 에피택시막을 성장시키고, 그 원자 구조를 TOF-ICISS로 해석하였다. BaTiO₃ 박막은 강유전체 메모리나 광도파로 소자 등의 응용에서 중요하고, 페로프스카이트 박막의 증착에 관한 많은 연구가 이루어졌으나,^{7,8)} BaTiO₃ 박막 성장의 초기단계는 거의 연구되지 않았다. MgO는 BaTiO₃의 격자상수와 4.8%라는 비교적 작은 격자상수의 차이를 보이므로 기판으로 선택되었다. 페로프스카이트 BaTiO₃ 박막을 MgO(100) 표면위에 금속증착 및 산화 공정으로 성장시킨 후 Ba 및 Ti 원자의 위치를 ICISS로 해석하였고, 보조 수단으로서 반사형 고에너지 전자회절법(RHEED; Reflection High-Energy Electron Diffraction)을 사용하였다.

2. 실험 방법

MgO(001) 단결정 표면에 BaTiO₃ 층의 증착 및 구조해

[†]Corresponding author : Yeon Hwang
E-mail : yhwang@snut.ac.kr
Tel : +82-2-970-6517 Fax : +82-2-970-6565

석은 TOF-ICISS 및 RHEED 장치가 부착된 초고진공조에서 행하여졌다. 시편 크기가 20×10×1 mm인 MgO 단결정 시편을 Ta 금속 지지판에 고정시킨 후 load-lock 시스템으로 초고진공조(진공도는 1×10⁻⁹ Torr 이하)에 장입하였다. 시편의 뒷면을 Ta 필라멘트를 사용한 전자충격법으로 800°C에서 20시간 가열함으로써 표면을 청정화하였다. 시편의 온도는 광학온도계(Minolta, TR-630)로 확인하였고, 기관의 표면 청정도는 2.5 keV의 전자선을 사용하여 RHEED 패턴으로 확인하였다.

순도 99.9%인 Ti를 통전 가열하여 MgO(001) 면에 열 증착하였다. 증착은 90°의 입사각도에서 TOF-ICISS로 기관의 Mg 산란 피크가 검출되지 않을 때까지 행하였다. Ti이 증착된 후 약 400°C로 기관을 가열하면서 10 L(1 L = 1×10⁻⁶ Torr·s)의 산소에 노출하여 산화시켰다. 단결정 TiC(111) 면은 Ti 금속만으로 이루어져 있고 금속 면의 가스흡착 특징을 나타내고 있는데, TiC(111) 면은 2L의 산소 노출에 의해 완전히 산소 원자로 포화 흡착 되는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 따라서 10 L의 산소 노출량은 증착된 Ti의 완전한 산화를 위해 충분한 양으로 판단된다. 다음으로 TiO가 증착된 표면 위에 BaO 막을 TiO와 마찬가지로 증착시켰다. 마지막으로 시편을 800°C에서 10시간 동안 열처리함으로써 원자를 재배열하여 페로프스카이트 구조의 막을 얻었다.

TOF-ICISS는 이온 발생기, 펄스화된 이온빔의 도입구, 산란입자의 측정부 등으로 구성되어 있고, 자세한 설명은 이미 발표한 문헌에 나와 있다.^{10,11)} 방전형 이온발생기에서 2 keV He⁺ 이온을 발생시켰으며 빈 필터(Wien filter)로 질량을 측정하였다. 이온빔의 에너지는 0.5 keV에서 3 keV까지 변화시킬 수 있다. 이온빔을 정전편향형 전극으로 고속 단절함으로써 최대 40 ns의 반가폭을 가진 펄스 빔을 발생시켰다. 후방산란된 이온이나 중성원자가 시편으로부터 분석기까지 비행하는 시간을 측정함으로써 에너지를 구하였다. 산란된 입자는 시편으로부터 69 cm 거리에 놓인 미소 채널 플레이트(MCP; Microchannel Plate)로 검출하였다. 모든 스펙트럼은 이온빔의 입사 각도를 2°씩 변화시키면서 20 nA 이상의 시편전류에서 20 s 동안 측정하였다. 측정은 <001> 및 <011> 두 가지 방향에 대하여 행하였다. BaTiO₃ 박막이 증착된 후 RHEED 패턴을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

입사 이온이 표적 원자와의 충돌로 산란될 때 두 입자 사이의 퍼텐셜에 의해 결정되는 그림자원뿔(shadow cone)이라 부르는 영역이 발생한다. 그림자원뿔 안에 위치하는 원자는 입사 이온과 산란되지 않으나, 그림자원뿔의 경계면은 입사 이온의 밀도가 높으므로 여기에 위치한 원자

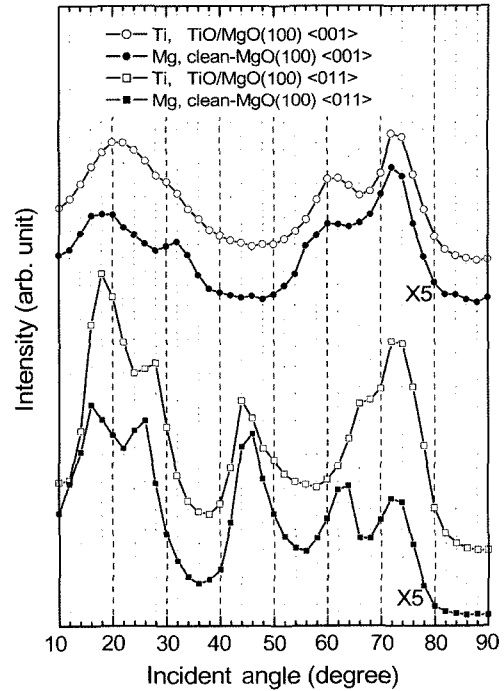


Fig. 1. Polar angle scan of Mg and Ti peak intensities at the clean and TiO deposited MgO(100) surfaces along the <001> and <011> azimuths. The incident angle is from the surface. The intensity of Mg peak was magnified by 5 times to compare with that of the Ti peak.

는 강한 산란을 일으키게 되고 이를 집속효과(focussing effect)라고 부른다.²⁾ 산란각도가 180°보다 작으면 산란된 이온이 주위의 원자에 의하여 진로를 방해받아 검출기에 도달하지 못하는 방해효과(blocking effect)가 발생하는 반면에 ICISS와 같이 산란각도를 180°로 유지하면 방해효과를 무시할 수 있어 집속효과의 계산만으로 원자간 거리를 구할 수 있다.

Fig. 1은 청정 및 TiO가 증착된 MgO(100) 면에 대하여 입사각도를 10°에서 90°까지 2° 간격으로 변화시켰을 때 나타나는 TOF-ICISS 스펙트럼의 강도 변화를 보여주고 있다. 여기서 기관의 <001> 및 <011> 방향에 대하여 측정하였고, 입사각도는 표면으로부터 측정한 값이다. 각 방향에 대하여 산란강도가 증가하는 각도가 나타나며, 이는 각 산란원자와 결정구조에 대하여 Thomas-Fermi-Moliere (TFM) 포텐셜 및 Firsov가 제안한 가리기길이(screening length)¹²⁾를 사용하여 그림자원뿔을 계산함으로써 설명할 수 있다. 즉 MgO 기관의 Mg 원자로부터 산란된 피크는 암염형 결정구조에 대하여 그림자원뿔을 계산하면 잘 설명된다.¹³⁾ 한편 MgO(100) 표면에 증착된 TiO 막에 대한 집속효과 피크를 보면 기관에 대한 효과와 거의 동일한 각도에서 나타나고 있다. 이는 증착된 TiO 막이 기관과 같은 암염형 결정구조를 이루고 있음을 의미하며, 다른

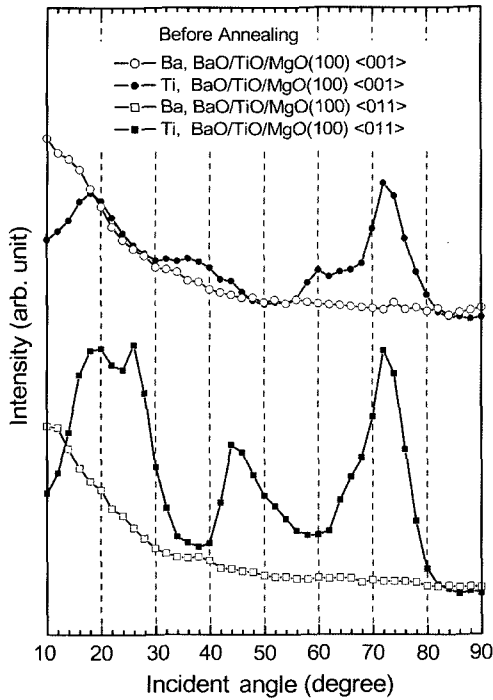


Fig. 2. Polar angle scan of Ti and Ba peak intensities in TOF-ICISS along the $\langle 001 \rangle$ and $\langle 011 \rangle$ azimuths at the TiO and BaO deposited MgO(100) surfaces before annealing.

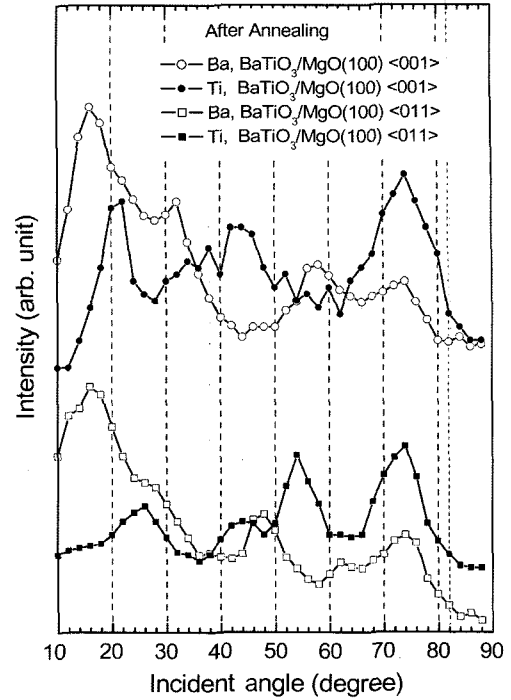


Fig. 3. Polar angle scan of Ti and Ba peak intensities in TOF-ICISS along the $\langle 001 \rangle$ and $\langle 011 \rangle$ azimuths at the BaTiO₃ deposited MgO(100) surfaces after annealing at 800°C for 10 h. The intensity of Ti peak was magnified compared with that of the Ba peak.

문헌에 상세히 설명되어 있다.^{11,14)}

Fig. 2는 TiO가 증착된 후 BaO를 증착하고 열처리를 하지 않은 시편에 대하여 집속효과가 일어나는 각도를 측정 한 결과이다. $\langle 001 \rangle$ 및 $\langle 011 \rangle$ 방향 모두에 대하여 Ti 원자로부터 발생하는 입사각도는 Fig. 1에서 얻은 각도와 변함이 없으므로 BaO 증착 후에도 TiO 막의 결정구조는 변하지 않았음을 알 수 있다. 그러나 Ba 원자는 전 입사각도에 대하여 집속효과를 나타내지 않으며, 10° 정도로 낮은 각도에서 산란강도가 급격히 증가하고 있다. 이는 BaO 막이 아직 결정화기 이루어지지 않고 있어서 벌크 구조로부터 집속효과가 발생하지 않았음을 의미한다. 다만 표면 최 외층에 자리하는 Ba 원자들 사이에서는 비록 원자의 위치가 무질서하여도 상호 인접한 원자 간의 집속효과를 피할 수 없기 때문에 낮은 각도에서 집속되고 있다.

BaO를 증착한 후 열처리하면 Ba, Ti, O 등 각 원자의 상호 확산에 의해 결정구조를 형성할 것으로 예상된다. Fig. 3은 800°C에서 10시간 열처리한 후 얻은 시편의 집속효과를 나타내는데, Fig. 2와 비교하면 Ti로부터 일어나는 집속효과와 각도가 변화하였고, Ba으로부터 새로운 집속효과가 나타나고 있다. 이러한 각도로부터 증착된 막의 구조를 해석하기 위하여 그림자원뿔을 계산하였고, 그 결과를 Fig. 4-7에 나타내었다. Fig. 4는 페로프스카이트 구조의 $\langle 001 \rangle$ 방향에 대하여 발생하는 Ti 원자에 대한 집속효과를 계산한 결과이며, Fig. 5는 같은 방향에서 Ba 원

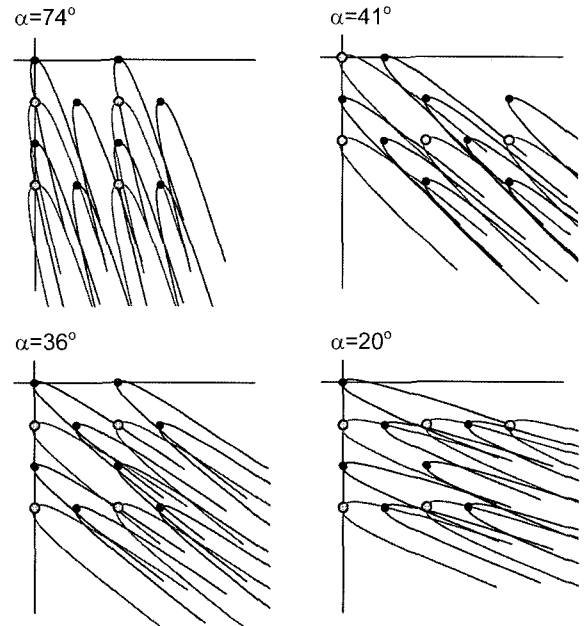


Fig. 4. Schematic views of the shadow cones for 2 keV He⁺ ions impinging on the BaTiO₃ layers deposited on the MgO(100) surface along the $\langle 001 \rangle$ azimuth. Small and large circles represent O and Ti atoms of the perovskite structure, respectively. Focusing effects only on the Ti atoms are shown.

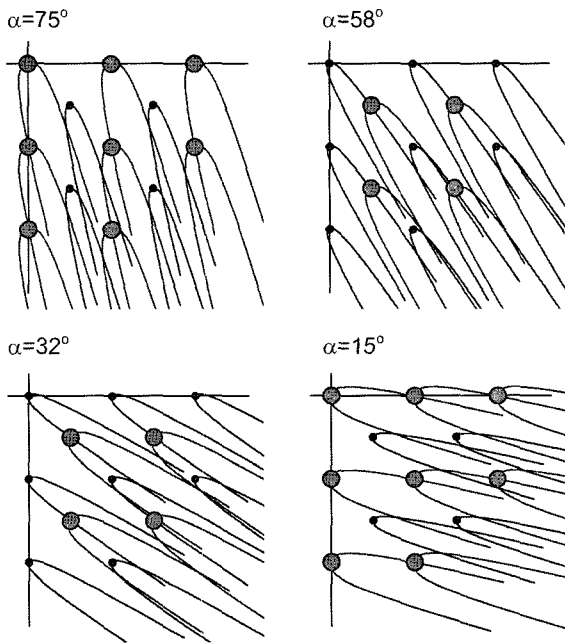


Fig. 5. Schematic views of the shadow cones for 2 keV He⁺ ions impinging on the BaTiO₃ layers deposited on the MgO(100) surface along the <001> azimuth. Small and large circles represent O and Ba atoms of the perovskite structure, respectively. Focusing effects only on the Ba atoms are shown.

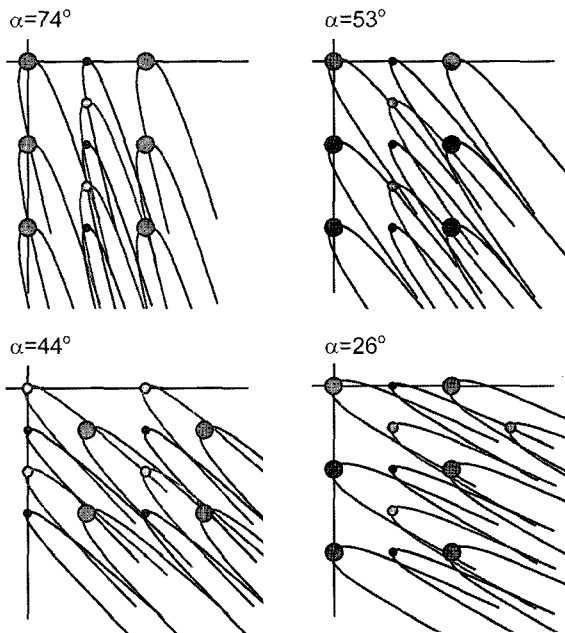


Fig. 6. Schematic views of the shadow cones for 2 keV He⁺ ions impinging on the BaTiO₃ layers deposited on the MgO(100) surface along the <011> azimuth. Small, medium and large circles represent O, Ti and Ba atoms of the perovskite structure, respectively. Focusing effects only on the Ti atoms are shown.

자에 대한 결과이다. 각 그림에서 작은 원은 O 원자를 표시하고, 큰 원은 Ti이나 Ba 원자를 표시한다. Ti 원자로부터 산란되는 강도는 집속효과에 의해 74°, 41°, 36°, 20°에서 발생하는 것으로 계산되었다. 이는 Fig. 3에서 측정된 74°, 44°, 34°, 22°의 실험결과와 실험 오차 이내에서 잘 일치하고 있다. 또한 Fig. 5의 계산결과는 Ba 원자의 집속효과가 75°, 58°, 32°, 15°에서 일어남을 보여주는데, Fig. 3의 실험결과는 74°, 58°, 32°, 16°이고 이 역시 잘 일치한다. Figs. 6과 7은 <011> 방향에 대하여 계산한 결과로서 가장 작은 원이 O 원자, 중간 크기의 원이 Ti 원자, 가장 큰 원이 Ba 원자를 표시한다. Fig. 6은 Ti 원자에 대한 집속효과의 계산으로서 74°, 53°, 44°, 26°에서 나타나고 있고, 이들 각도는 실험에서 측정된 74°, 54°, 44°, 26°와 잘 일치한다. Ba 원자에 대해서도 마찬가지로 Fig. 7의 계산결과는 74°, 63°, 48°, 26°, 18°, 12°에서 나타나며

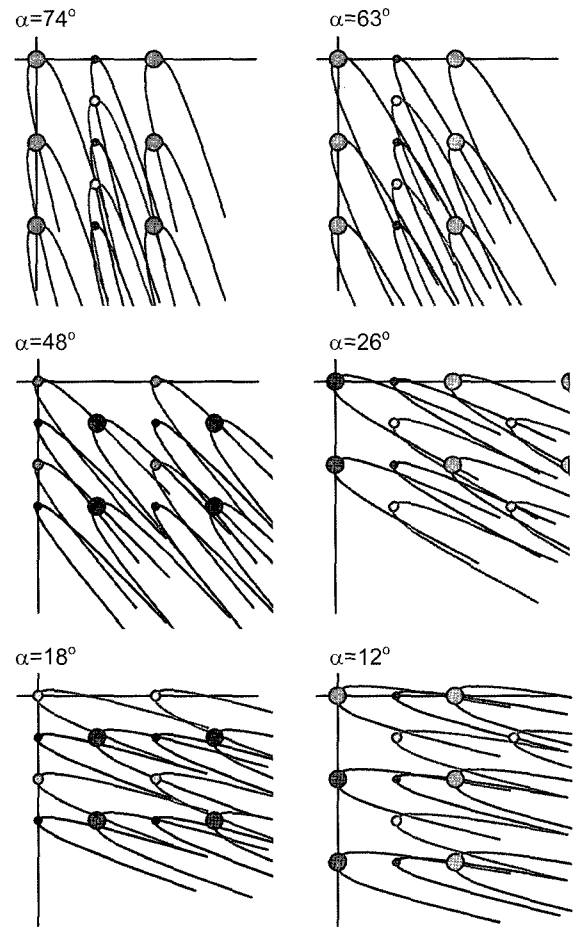


Fig. 7. Schematic views of the shadow cones for 2 keV He⁺ ions impinging on the BaTiO₃ layers deposited on the MgO(100) surface along the <011> azimuth. Small, medium and large circles represent O, Ti and Ba atoms of the perovskite structure, respectively. Focusing effects only on the Ba atoms are shown.

실험은 74° , 62° , 48° , 28° , 16° , 12° 에서 나타나므로 잘 일치하고 있다.

Ba, Ti, O 등의 원소로 구성되는 화합물에는 여러 가지 종류가 있으나 BaTiO_3 를 제외하고는 격자상수가 MgO 와 매우 다르고 복잡한 결정구조를 갖는다. 또한 기관의 원자로부터 표면의 수직방향으로 산란되는 ICISS 강도가 사라질 때 까지 TiO 와 BaO 를 증착하였으므로 각 박막의 증착된 양은 서로 비슷하여 TiO 와 BaO 의 몰 비율이 1에 가까울 것으로 예상된다. Figs. 4~7에서 보듯이 페로프스카이트 구조에 대하여 계산한 결과가 실험과 잘 일치하므로 증착된 박막은 BaTiO_3 인 것으로 결론지을 수 있다.

Fig. 8은 청정 $\text{MgO}(100)$ 및 BaTiO_3 가 증착된 $\text{MgO}(100)$ 표면의 RHEED 패턴을 나타낸 사진이다. BaTiO_3 박막으로부터 회절된 패턴은 2차원 막의 특성을 나타내는 역격자 rod가 약하게 관찰되나 회절 spot가 더 강한 강도로 나타나고 있다. 따라서 BaTiO_3 박막의 표면은 평탄하지 않고 3차원의 island로 구성되어 있음을 알 수 있다.

$\text{MgO}(100)$ 표면에 BaTiO_3 박막을 증착하기 위해서는 TiO_2 막을 먼저 성장시켜야 하는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 압염형 구조를 가지는 BaO 의 $\langle 011 \rangle$ 방향 격자상수가 $\text{MgO}(100)$ 면의 $\langle 001 \rangle$ 방향과 비슷하여 45° 회전하면 $\text{MgO}(100)$ 표면에 에피택시 성장이 가능하게 보이지만, 만약에 BaO 층이 먼저 증착되면 양이온 또는 음이온끼리 결합을 이루어야 하기 때문에 에피택시 박막을 얻을 수 없

다. 그 반면에 TiO_2 와 MgO 표면 사이의 결합은 서로 반대 하전을 띠는 이온끼리 이루어져서 안정한 막을 얻는다. 본 실험에서 처음에 증착된 막은 TiO 임에도 불구하고 열처리 과정이 없는 페로프스카이트 구조를 얻을 수 없었는데, 이는 증착된 막의 조성이 TiO_2 가 아니라 TiO 막이기 때문이다. MgO 와 TiO 는 격자상수의 차이가 매우 작고, 금속 원자는 상온에서도 산소 원자의 노출에 의해서 산화물 상이 생성되기 때문에^{16,17)} Ti 와 O 원자의 상호 확산에 의해 MgO 표면에서 TiO 상을 형성하는 것으로 보인다. 따라서 BaO 는 MgO 위에서와 마찬가지로 TiO 표면에서 에피택시로 성장할 수 없고, 증착 후 열처리를 통해서 페로프스카이트 결정구조를 갖는 BaTiO_3 박막을 성장시킬 수 있었다.

일반적으로 ICISS를 이용한 구조해석 시 박막의 원자와 기관의 원자로부터 집속효과가 함께 관찰되면 기관의 격자상수와 비교하여 박막의 격자상수를 결정할 수 있으나, 본 실험에서는 BaTiO_3 박막 증착 후 기관의 Mg 원자로부터 피크가 관찰되지 않아 BaTiO_3 박막의 격자상수를 알 수 없다. 그러나 RHEED 패턴을 보면 BaTiO_3 박막의 회절 패턴 간격이 MgO 기관의 간격에 비하여 약 4% 큰 것으로 나타났다. 따라서 BaTiO_3 박막의 격자상수는 기관보다 4% 작고, MgO 의 격자상수와 비교하여 계산하면 $\sim 0.404 \text{ nm}$ 이므로 BaTiO_3 박막은 벌크상 보다 큰 격자상수로 증착되어 있음을 알 수 있다.

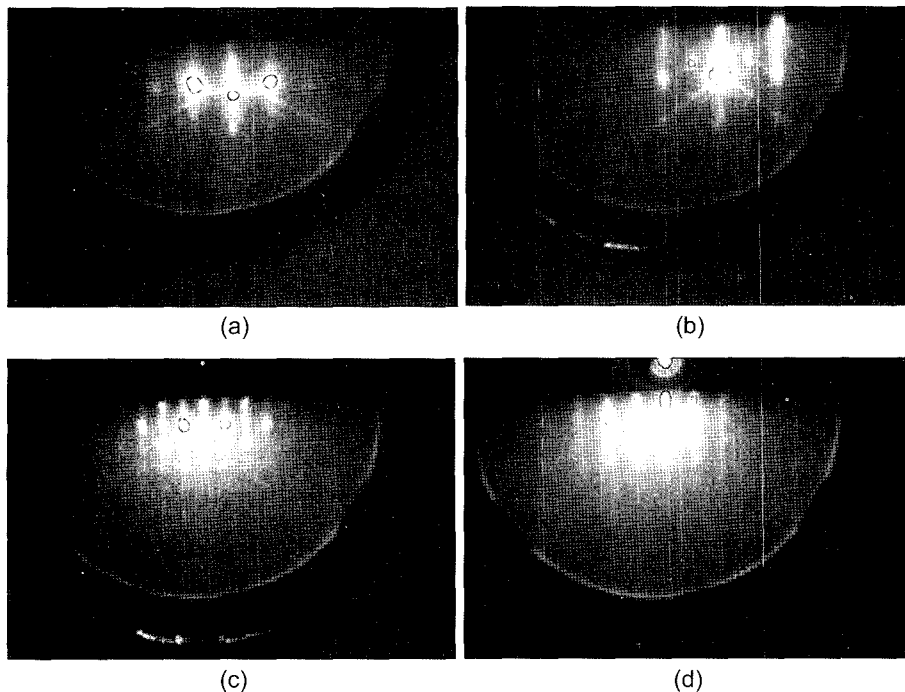


Fig. 8. Reflection high energy electron diffraction patterns of the clean ((a) and (b)) and BaTiO_3 deposited $\text{MgO}(100)$ surfaces ((c) and (d)) obtained using a 25 keV electron beam. Patterns of (a) and (c) are obtained along the $\langle 001 \rangle$ azimuth, and (b) and (d) are obtained along the $\langle 011 \rangle$ azimuth.

4. 결 론

ICISS를 이용하여 MgO(100) 표면에 증착된 BaTiO₃ 박막의 원자구조를 해석하였다. BaTiO₃ 박막은 Ti과 Ba를 증발시키고 산소 가스와 함께 가열하여 성장시켰다. ICISS 스펙트럼에서 He⁺ 이온의 집속효과가 일어나는 각도를 측정하였다. 그림자원뿔을 계산하여 ICISS 실험 결과와 비교하여 증착된 BaTiO₃ 박막의 원자구조는 페로프스카이트 구조임을 알았다. 또한 RHEED 패턴을 구한 결과 MgO(100) 표면에 증착된 BaTiO₃ 박막은 벌크 상의 격자 상수보다 큰 값을 갖고 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. V. E. Henrich and P. A. Cox, "The Surface Science of Metal Oxides," Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
2. M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani, and Y. Ishizawa, "Quantitative Surface Atomic Geometry and Two-Dimensional Surface Electron Distribution Analysis by a New Technique in Low Energy Ion Scattering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** L829-32 (1981).
3. R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani, and Y. Ishizawa, "Thermal Vibration Amplitude of Surface Atoms Measured by Specialized Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy: TiC(111)," *Surf. Sci.*, **128** L239-42 (1984).
4. R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa, and Y. Ishizawa, "Low-Energy H⁺, He⁺, N⁺, O⁺, and Ne⁺ Scattering from Metal and Ionic-Compound Surfaces: Neutralization and Electronic Excitation," *Phys. Rev.*, **B51** 4463-74 (1995).
5. H. Niehus and G. Comsa, "Determination of Surface Reconstruction with Impact-Collision Alkali Ion Scattering," *Surf. Sci.*, **140** 18-30 (1984).
6. H. Niehus, "Enhancement of the ICISS Method by Simultaneous Detection of Ions and Neutrals," *Surf. Sci.*, **166** L107-10 (1986).
7. H. A. Lu, L. A. Wills, G. W. Wessels, W. P. Lin, T. G. Zhang, G. K. Wong, D. A. Neumayer, and T. J. Marks, "Second-Harmonic Generation of Poled BaTiO₃ Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **62** 1314-16 (1993).
8. Z. C. Feng, B. A. Kwak, A. Erbil, and L. A. Boatner, "Difference Raman Spectra of PbTiO₃ Thin Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **62** 349-51 (1993).
9. R. Souda, C. Oshima, S. Otani, Y. Ishizawa, and M. Aono, "Structure Analysis of Oxygen Adsorbed TiC(111) By Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy," *Surf. Sci.*, **199** 154-64 (1988).
10. Y. Hwang and T. K. Lee, "Si(100) Surface Structure Studied by Time-Of-Flight Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [8] 765-69 (2003).
11. Y. Hwang, "Atomic Structure of TiO Epitaxial Layers Deposited on the MgO(100) Surface(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [5] 433-37 (2002).
12. O. S. Oen, "Universal Shadow Cone Expressions for an Atom in an Ion Beam," *Surf. Sci.*, **131** L407-L11 (1983).
13. Y. Hwang, R. Souda, T. Aizawa, W. Hayami, S. Otani, and Y. Ishizawa, "Structure of Epitaxial MgO Layers on TiC(001) Studied by Time-Of-Flight Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy," *Surf. Sci.*, **380** 45-51 (1997).
14. Y. Hwang, T. K. Lee, and B. K. Park, "Structure Analysis of TiO Film on the MgO(001) Surface by Time-Of-Flight Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy," *Kor. J. Crystallography* **13** [2] 57-62 (2002).
15. R. A. McKee, F. J. Walker, E. D. Specht, G. E. Jellison, Jr., and L. A. Boatner, "Interface Stability and the Growth of Optical Quality Perovskites on MgO," *Phys. Rev. Lett.*, **72** 2741-44 (1994).
16. F. P. Fehner, "Low Temperature Oxidation," John Wiley and Sons, 1986.
17. C. Ocal, S. Ferrer, and N. Garcia, "Cabrera-Mott Mechanism for Oxidation of Metals Explains Diffusion of Metallic Atoms through Thin Defective Oxide Layers," *Surf. Sci.*, **163** 335-56 (1985).