≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society, Volume 20, Number 6, December 2010 DOI: 10.4283/JKMS.2010.20.6.222

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 Multiferroic $BiFeO_3$ 박막의 미세구조 및 자기적 특성

송종한[1,2] · 남중희[1] · 강대식[1] · 조정호[1] · 김병익[1] · 최덕균[2] · 전명표[1]*
[1]한국세라믹기술원 전자부품센터, 서울시 금천구 가산동, 153-801
[2]한양대학교 신소재공학과, 서울시 성동구 행당동, 133-791

(2010년 9월 29일 받음, 2010년 12월 15일 최종수정본 받음, 2010년 12월 15일 게재확정)

RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 Pt/Ti/SiO_2/Si(100) 기판위에 $BiFeO_3$ 박막을 증착하였고, 스퍼터링 공정에서 산소량이 $BiFeO_3$ 박막에 미치는 영향을 조사하였다. $BiFeO_3$ 박막은 XRD 회절패턴의 결과를 통하여 소량의 불순물상이 존재하는 페로브스카이트 구조로 결정화되었다. O_2 가스의 유량은 박막의 미세구조 및 자기적 특성에 많은 영향을 끼친다. O_2 가스의 유량이 증가함에 따라 박막의 표면 거칠기 및 grain size가 증가하였다. $BiFeO_3$ 박막은 상온에서 약자성적인 거동을 보였으며, PFM 측정을 통하여 박막의 미세구조와 압전계수와의 상관관계를 조사하였다.

주제어 : Multiferroic $BiFeO_3$ thin films, RF magnetron sputtering, M-H hysteresis loop

I. 서 론

다강체(multiferroic)는 강자성(ferromagnetic), 강유전(ferroelectric) 및 강탄성(ferroelastic) 특성과 같은 여러 물리적 특성이 동시에 발현되는 물질을 말하며, 특히 강자성 및 강유전성 특성이 동시에 존재하는 많은 산화물이 있다. 최근 자기 전기성 효과(magnetoelectric effect)에 대한 관심이 증가하면서 강자성 특성과 강유전 특성이 동시에 발현되는 소자에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 외부 자기장을 인가하여 전기분극을 유도하고, 전기장을 인가하여 자화의 방향을 제어하는 자기 전기성 효과는 기억소자, 전장에 의해 제어되는 강자성소자 및 자장에 의해 제어되는 압전소자 등의 새로운 소자를 구현하려는 연구가 증가하고 있다[1-3]. 페로브스카이트 구조의 $BiFeO_3$(BFO)은 단일 상으로는 유일하게 상온에서 강유전 및 반강자성 특성이 동시에 나타나는 물질로 높은 Nèel 온도(T_N~375 °C)와 Curie 온도(T_C~830 °C)로 인해 저장매체나 스핀트로닉스, 센서 등으로 잠재적인 응용 가능성을 가지고 있는 물질이다[3-6]. $BiFeO_3$의 자기모멘트는 Fe^{3+}에 의하여 이루어지며 Fe^{3+}는 이웃하는 6개의 Fe^{3+}와 반평행하고 있어 $(001)_H$ 방향으로 반강자성 특성을 보인다[7, 8]. $BiFeO_3$의 반강자성 구조는 G-type ordering의 변형으로 반강자성과 선형 자기 전기성 효과가 사이클로이드의 나선형(cycloidal spiral) 변조(λ = 620 Å)에서 소멸되고 2차적인 자기 전기성 효과만 관찰되고 있다[9]. 일반적인 고상 법으로 제작된 $BiFeO_3$ 박막은 높은 누설전류로 인하여 유전 특성의 평가에 어려움을 겪고 있으며, 자기 분극의 효과가 미미한 문제점이 있다. 이러한 $BiFeO_3$의 특성을 향상시키기 위하여 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition), 화학적 액상 증착법(chemical solution deposition), RF 마그네트론 스퍼터링법 등의 다양한 형태로의 연구가 이루어지고 있다[10]. 이러한 방법들 중에서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법은 높은 증착률과 낮은 기판온도의 유지, 그리고 박막의 조성을 제어할 수 있는 장점들을 가지고 있어 상업적으로 대량 생산의 높은 가능성을 가지고 있다.

본 문헌에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 $BiFeO_3$ 박막을 제작하고, 박막의 스퍼터 제작조건인 O_2 가스 유량의 변수가 $BiFeO_3$ 박막에 미치는 미세구조 및 자기적, 유전적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실 험

본 문헌에서의 $BiFeO_3$ 박막은 대표적인 물리적 증착 기술인 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 증착하였다. Fig. 1은 $BiFeO_3$ 박막을 제작하기 위해 본 연구에서 사용한 RF 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장비의 개략도를 나타낸 것이다. 본 장치는 진공을 형성하고, 유지시키기 위한 진공 챔버, RF/DC 전원 공급 장치, 스퍼터링 소스, 기판가열용 히터, 기판홀더, 가스 주입장치 등으로 구성되어 있다. $BiFeO_3$ 박막 증착을 위한 스퍼터링 공정 조건은 Table I에 나타내었다. 스퍼터링 시 사용된 타겟은 bismuth oxide와 iron oxide를 출발물질로 하여 고상반응법으로 제조된 타겟을 사용하였다. Bi와 Fe의 몰 비는 1 : 1로 유지하였으며, 타겟의 직경은 4

*Tel: (02) 3282-2429, E-mail: myoungpyo@kicet.re.kr

Table I. Summary of the deposition conditions for $BiFeO_3$ thin films growth.

Substrate	Platinized Si(100) wafer ($Pt/Ti/SiO_2/Si$)
Vacuum	5×10^{-6} Torr
Temperature	Room temperature
Flow rate of Ar gas	Fixed 30 sccm
Flow rate of O_2 gas	1.5/4/10/15/20 sccm
Total gas pressure	10 mTorr
Power	150 W

inch이다. 박막 증착을 위해 사용된 기판은 Pt가 코팅된 (100)Si wafer($Pt/Ti/SiO_2/Si$) 기판을 사용하였다. 스퍼터링 시 초기에 로터리 펌프로 챔버 내의 압력을 약 10^{-3} torr까지 조절 한 후 터보분자 펌프를 이용하여 5×10^{-6} torr까지 진공을 조절하여 초기 압력을 설정하였다. 설정된 압력에서 챔버 내로 주입되는 고순도의 Ar 가스의 양은 30 sccm으로 고정시켰고, O_2 가스의 양은 1.5, 4, 10, 15, 20 sccm으로 각각 달리하였다. 고주파 구동(RF power)은 150 W를 걸어주어 플라즈마를 유지시킨 후 총 가스압력을 10 mTorr로 설정하여 스퍼터링 하였다. 이때의 기판 온도는 상온으로 유지하였으며 박막의 균일한 증착을 위하여 기판의 회전수를 6 rpm으로 조절하였다. 스퍼터링법에 의해 증착된 $BiFeO_3$ 박막은 비정질 상태를 나타내었으며, 결정화를 위한 열처리 공정의 온도는 500 °C로 설정하였으며, 3시간 동안 N_2 분위기에서 열처리하였다.

열처리 공정을 통하여 결정화된 $BiFeO_3$ 박막은 X선 회절 분석기(XRD, X-ray diffractometer)를 통하여 결정구조를 분석하였으며, 전계방출형주사전자현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscopy) 및 압전감응 힘 현미경(PFM, piezoresponse force microscopy)을 통하여 미세구조, 박막의 두께, 박막 표면 및 압전계수를 관찰하였다. $BiFeO_3$ 박막의 자성 특성은 진동형 시료 자성측정기(VSM, vibrating sample magnetometer)를 이용하여 상온(300 K)에서의 자기 이력곡선(M-H hysteresis)을 관찰하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 2는 챔버 내에 주입되는 O_2 가스의 유량에 따른 박막의 증착률 변화를 나타내며, 알파 스텝(α-step)으로 10회 이상 측정하여 최소 및 최대값을 제외한 박막의 평균 두께로 얻어졌다. O_2 가스의 유량이 증가함에 따라 박막의 증착률은 감소함을 보이며, 이것은 주입되는 산소가 Bi 또는 Fe 입자와 결합하여 증착을 방해하거나, 기판과 타겟 사이에 존재하는 이온화된 산소가 기판상의 이미 증착된 산화막 층과 충돌하여 증착층을 식각(etching)하기 때문으로 사료된다[10]. 이

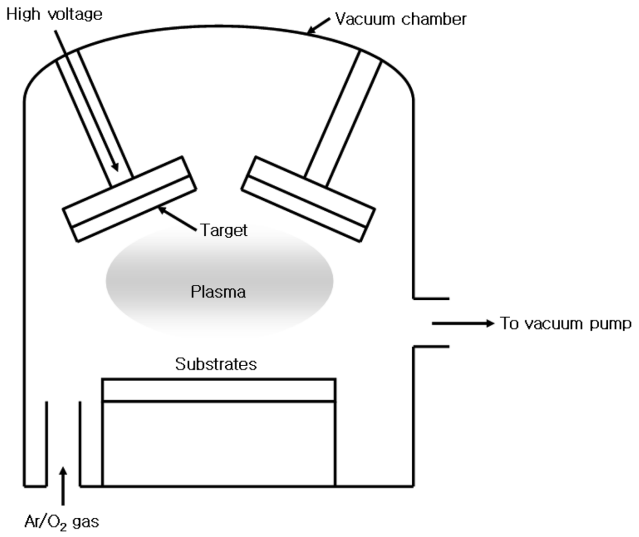

Fig. 1. Schematic diagram of RF magnetron sputtering for the deposition of $BiFeO_3$ thin films.

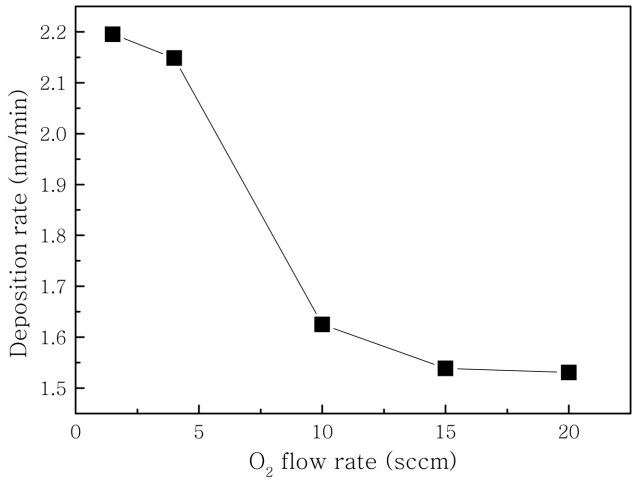

Fig. 2. Deposition rate of $BiFeO_3$ thin films for various flow rate of O_2 gas.

러한 결과는 스퍼터링시 O_2 가스의 조절을 통하여 박막의 두께를 제어하고, 미세구조의 변화의 가능함을 보여준다.

Fig. 3은 증착된 $BiFeO_3$ 박막의 단면에 대한 SEM 이미지를 나타낸다. 그림에서 보이듯이 O_2 가스의 유량이 증가 할수록 박막의 두께는 비교적 얇아지며, 알파 스텝으로 측정한 Fig. 2의 증착률과 일치하는 결과를 보여주며, 또한, 표면의 거칠기는 점차적으로 거칠어지고 있음 보여준다. 이러한 표면 거칠기의 증가는 증착층 내에 형성되는 결정립 크기의 차이에 기인한다.

Fig. 4은 바이어스 전압(bias voltage) 값을 0으로 설정하고, 콘택 모드(contact mode)에서 측정한 PFM 이미지로써 $BiFeO_3$ 박막의 표면 거칠기(roughness)를 잘 보여준다. 즉,

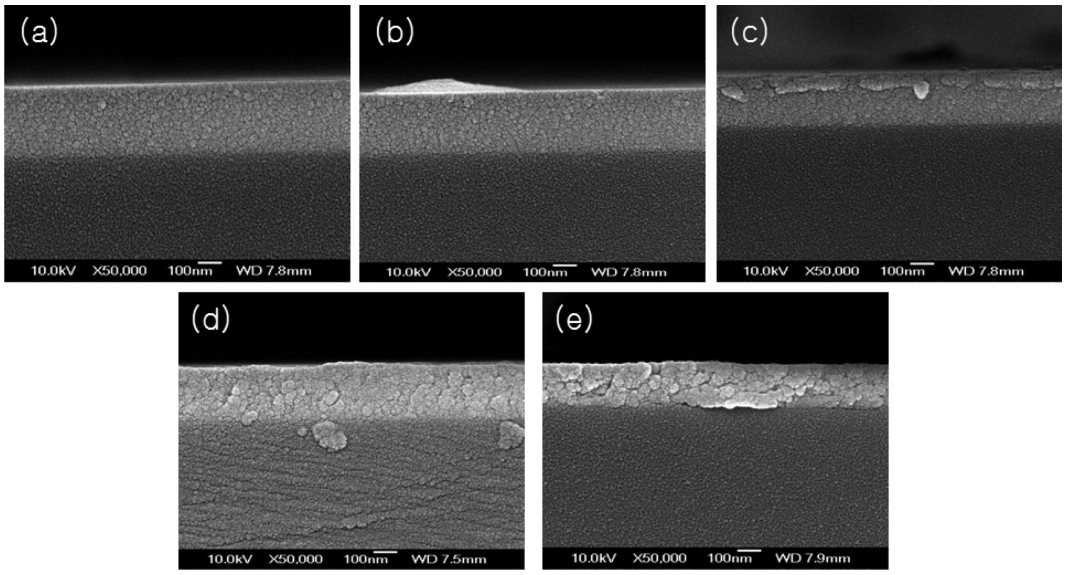

Fig. 3. SEM images of $BiFeO_3$ thin films for various flow rate of O_2 gas. (a) 1.5 sccm, (b) 4 sccm, (c) 10 sccm, (d) 15 sccm, (e) 20 sccm.

O_2 가스의 유량이 증가함에 따라 Fig. 4의 좌측의 박막의 2차원 이미지에서 표면에 증착된 응집체의 크기가 점차로 증가하고, 불균일한 분포를 보여주며, 우측의 3차원 이미지에서는 박막의 거칠기의 증가를 더욱더 잘 나타낸다. 이러한 현상은 Fig. 2에서 나타내었듯이 챔버 내에 산소량이 증가하면서 산소의 이온화가 발생하고, 이온화로 인한 이차전자방출이 가속화 되면서 스퍼터링 현상과 박막 표면의 식각(etching)에 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다. 가장 낮은 표면 거칠기를 나타내는 산소가스의 유량은 1.5 sccm이며 Fig. 4(a)에서 보여주듯이 가장 균일한 두께의 박막이 형성되었음을 알 수 있으며, $BiFeO_3$ 박막의 스퍼터링 증착 과정에서 박막의 표면구조는 산소유량에 크게 의존함을 확인하였다. 한편, 박막의 PFM 측정은 박막의 표면 거칠기(roughness) 분석뿐만 아니라 압전계수를 측정하기 위해 사용되었다.

Fig. 5는 다양한 O_2 가스 유량에서 증착시킨 $BiFeO_3$ 박막을 500 °C에서 열처리한 후의 X선 회절 패턴으로써 산소의 유량에 관계없이 대부분 페로브스카이트(perovskite) 구조를 잘 나타내나, 약간의 2차상 $Bi_{24}Fe_2O_{39}$와 $Bi_2Fe_4O_9$가 존재함을 알 수 있다. 이러한 2차상의 생성은 스퍼터링 과정에서 Bi의 휘발에 의하여 발생하는 시료내의 Bi 성분의 손실 및 타겟 자체의 순도 등에 기인하는 것으로 사료된다. Tegue 등은 Bi의 휘발이 세라믹 소결 시 화학량론 비율의 변화를 유도한다고 하였다[11]. O_2 가스 유량이 20 sccm으로 증가함에 따라 2차상 $Bi_{24}Fe_2O_{39}$와 $Bi_2Fe_4O_9$은 X선 회절 피크(Peak)는 감소하며, $BiFeO_3$의 주 피크(Peak)인 (104)는 감소하고, (012)는 오히려 증가하는 특이한 현상이 관찰된다. 이는 Fig. 3에서 보듯이 O_2 가스의 유량이 증가함에 따라 $BiFeO_3$의 결정립 크기가 증가하며, 박막이 형성되는 초기에는 기판위에 코팅된 Pt의 영향으로 증착되는 기판과의 부정합 응력(misfit strain)을 최소화하기 위하여 Pt와의 면간거리가 비교적 잘 일치하는 (012)면으로 우선성장하는 것으로 사료된다. 한편 O_2 가스의 유량이 1.5 sccm에서 제조된 박막에서는 박막두께가 증가하여 주 피크(peak)인 (104)면의 강도가 (012)에 비하여 크며, 최대를 나타낸다.

Fig. 6(a)는 O_2 가스 유량에 따른 $BiFeO_3$ 박막(두께 ~200 nm)의 포화자화(M_S)와 보자력(H_C)을 나타내며, O_2 가스의 양이 감소할수록 $BiFeO_3$ 박막의 포화자화는 증가하고, 보자력은 감소하였다. 보자력은 자성재료의 자화(M)가 0이 되기 위한 외부자장(H)의 세기이며, 보자력에 영향을 미치는 요인으로는 입자크기, 형태, 밀도, 결정구조상 결함 등이 있다. O_2 가스 유량 1.5 sccm에서 증착된 박막의 포화자화는 3.417 emu/cm^{3}으로 가장 높은 값을 나타내었으며, 이때의 보자력은 1.707 Oe이었으며, 결정립 크기가 작아질수록 비표면적 (면적과 부피 비율)이 증가하고, 전체 자기모멘트 값을 향상시키는 결정립 크기의 영향(size-effect)과 일치한다[12, 13]. Fig. 6(b)는 1.5 sccm의 O_2 가스 유량에서 측정한 $BiFeO_3$ 박막의 자기히스테리시스 곡선으로써 약자성 특징을 보여주며, Béa 등에 따르면 $BiFeO_3$ 박막의 자기적 특성은 γ-Fe_2O_3와 같은 자성 분술물의 존재에 의해 영향을 받는 것으로 보고되고 있다[13, 14]. $BiFeO_3$은 스핀 업(spin up)과 스핀 다운(spin down) 간의 균형으로 인하여 전체자발자화가 작은 값을 보이는 반강자성체이다[15].

Fig. 7은 PFM으로 측정한 $BiFeO_3$ 박막의 표면 거칠기에 따른 압전계수(piezoelectric coefficient, d_{33})의 상관관계를 나

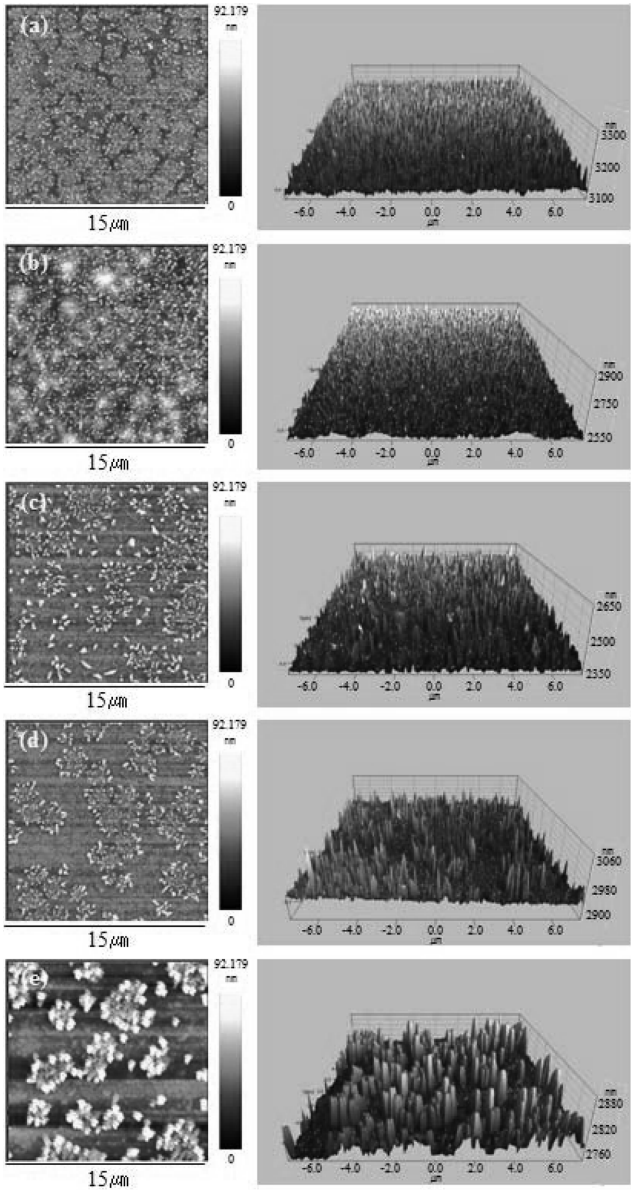

Fig. 4. PFM images of $BiFeO_3$ thin films for various flow rate of O_2 gas. (a) 1.5 sccm, (b) 4 sccm, (c) 10 sccm, (d) 15 sccm, (e) 20 sccm.

타내며, $BiFeO_3$ 박막 표면의 거칠기는 O_2 가스 유량 1.5 sccm에서 가장 안정한 구조를 나타내었다. Fig. 7의 PFM 이미지에서 보면 표면의 가장 높은 지점과 낮은 지점, 그리고 중간 지점에 각각의 프로브(probe) 위치를 달리하여 측정하였다. 박막의 압전계수는 측정범위 ±7 V 내에서 모두 포화되었으며, 압전계수의 값은 약 19 pm/V였다. 압전계수의 변화량은 프로브의 위치에 따라 각각 다른 기울기를 보였으며, PFM 이미지의 (a)의 위치에서의 압전계수 변화량이 가장 큰 기울기를 나타낸다. 또한, 역방향의 전압을 가하였을 때 압전계수가 0이 되는 지점 역시 프로브(probe)의 위치에 따라 각각 다른 전압 값을 나타냈으며, Fig. 7(a)에서 가장 작은 값

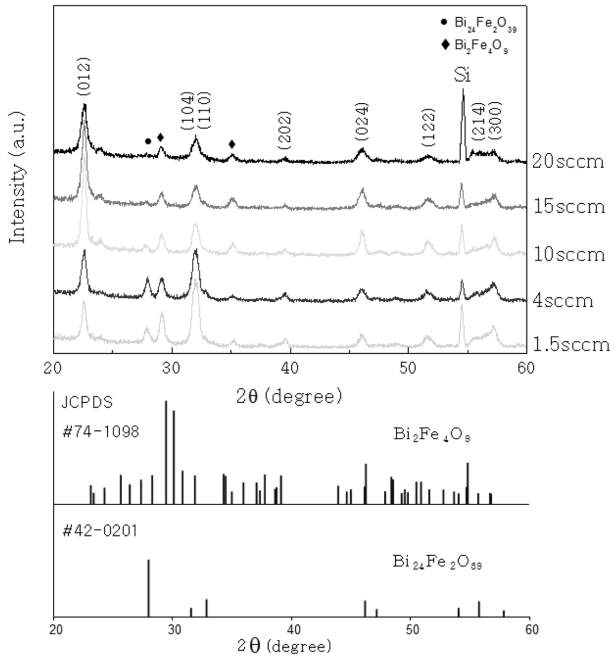

Fig. 5. XRD pattern of $BiFeO_3$ thin films for various flow rate of O_2 gas.

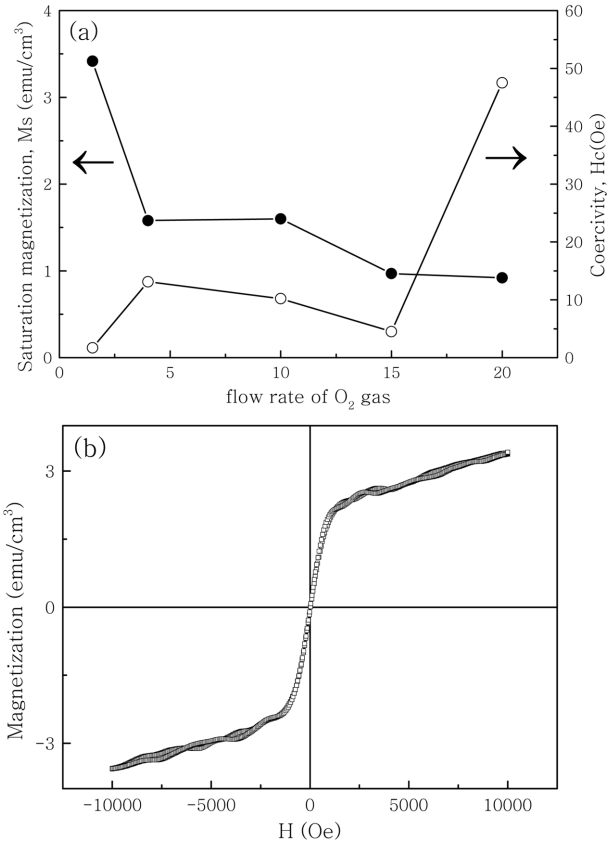

Fig. 6. Magnetic properties of $BiFeO_3$ thin films for various flow rate of O_2 gas. (a) Saturation magnetization (●) and coercivity (○) of $BiFeO_3$ thin films, (b) M-H hysteresis loop of $BiFeO_3$ thin films grown at flow rate of O_2 gas of 1.5 sccm.

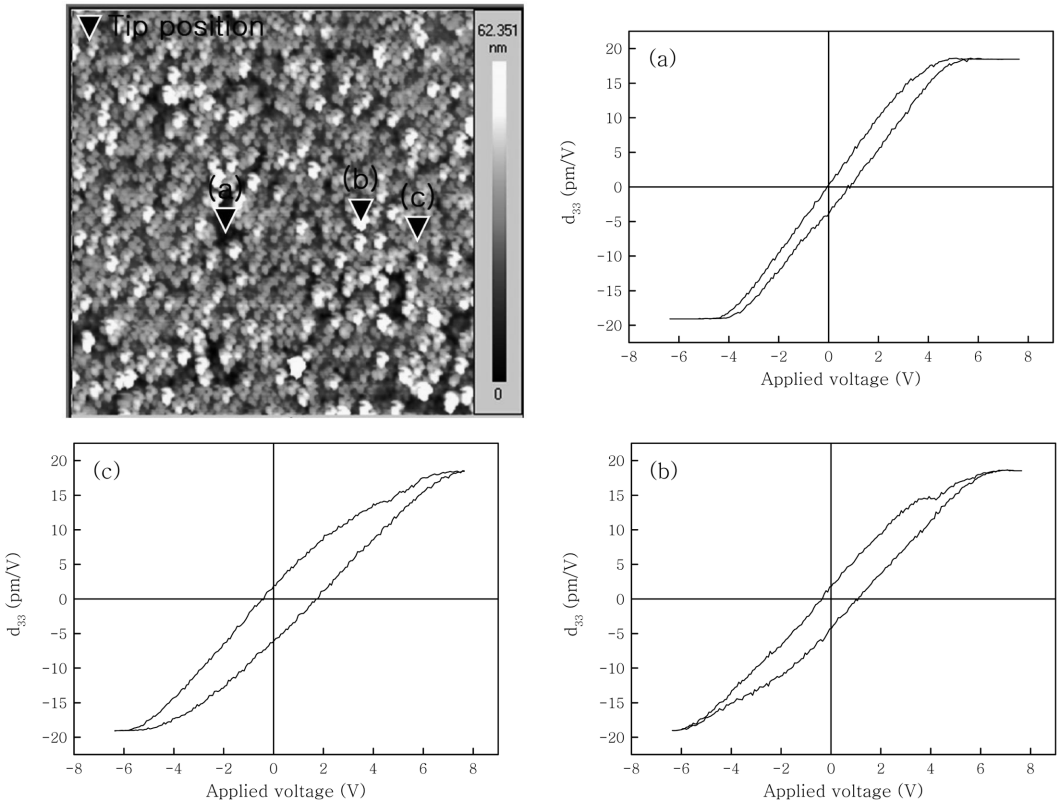

Fig. 7. The piezoelectric coefficient (d_{33}) for various probe position of $BiFeO_3$ thin films grown at flow rate of O_2 gas of 1.5 sccm.

을 보였다. 따라서 $BiFeO_3$ 박막의 두께에 따른 국부적인 압전 특성 측정을 통하여 박막의 압전 특성은 표면 거칠기 및 미세구조에 매우 의존함을 알 수 있다.

IV. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 $BiFeO_3$ 박막은 페로브스카이트 구조로 결정화되었음을 확인하였다. 본 연구를 통하여 스퍼터링 조건에서 O_2 가스가 $BiFeO_3$ 박막의 미세구조에 미치는 영향을 확인 할 수 있었으며, 이러한 미세구조의 변화에 따라 박막의 자기적 특성 및 압전계수의 변화를 확인하였다. O_2 가스 유량 조절을 통한 O_2의 농도를 제어하여 박막의 표면을 보다 균일하게 제어할 수 있으며, 박막의 결정구조상 결함의 제어를 통하여 자기적 특성과 압전계수의 변화를 제어할 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

[1] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, Nature **442**, 17, 759 (2006).
[2] C. Binek and B. Doudin, J. Phys. **17**, 39 (2005).
[3] M. Bibes and A. Barthélémy, Nature Materials **7**, 425 (2008).
[4] A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przenioslo, I. Sonsowska, and I. Margiolaki, Solid State Commun. **140**, 359 (2006).
[5] M. M. Kumar and R. Palkar, Appl. Phys. Lett. **76**, 19 (2000).
[6] Z. Guan-jun, C. Jin-rong, C. Rui, Y. Sheng-wen, and M. Zhong-yan, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **16**, 123 (2006).
[7] V. Fruth, L. Mitoseriu, D. Berger, A. Ianculescu, C. Matei, S. Preda, and M. Zaharescu, Solid State Chemistry **35**, 193 (2007).
[8] I. Sosnowska and A. K. Zvezdin, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 167 (1995).
[9] T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
[10] J. O. Cha, J. S. Ahn, and K. B. Lee, J. Kor. Phys. Soc. **54**, 2, 844 (2009).
[11] J. R. Teague, R. Gerson, and W. J. James, Solid State Commun. **8**, 1073 (1970).
[12] T. J. Park, Georgia C. Papaefthymiou, Artur J. Viescas, Arnold R. Moodenbaugh, and Stanislaus S. Wong, Nano Lett. **7**, 3, 766 (2007).
[13] H. Béa, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, E. Jacquet, A. Khodan, J.-P. Contour, S. Fusil, F. Wyczisk, A. Forget, D. Lebeugle, D. Colson, and M. Viret, Appl. Phys. Lett. **87**, 072508 (2005).
[14] J. Zapta, J. Narváez, W. Lopera, M. E. Gómez, G. A. Mendoza, and P. Prieto, IEEE Trans. Magn. **44**, 11 (2008).
[15] Y. K. Jun and S. H. Hong, J. Ceramic Society **45**, 9, 556 (2008).

Microstructures and Magnetic Properties of Multiferroic $BiFeO_3$ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering Method

Jong-Han Song[1,2], Joong-Hee Nam[1], Dae-Sik Kang[1], Jung-Ho Cho[1], Byung-Ik Kim[1], Duck-Kyun Choi[2], and Myoung-Pyo Chun[1]*

[1]*Electric Component Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea*
[2]*Thin Film Electronic Materials Laboratory, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

(Received 29 September 2010, Received in final form 15 December 2010, Accepted 15 December 2010)

$BiFeO_3$ (BFO) thin films were deposited on Pt/Ti/SiO_2/Si(100) substrates by RF magnetron sputtering method at room temperature. The influence of the flow rate of O_2 gas on the preparation of $BiFeO_3$ thin films was studied. XRD results indicate that the $BiFeO_3$ thin films were crystallized to the perovskite structure with the presence of small amount of impurity phases. The flow rate of O_2 gas has great affect on the microstructures and magnetic properties of $BiFeO_3$ thin films. As flow rate of O_2 gas increased, roughness and grain size of the thin films increased. $BiFeO_3$ thin films exhibited weak ferromagnetic behavior at room temperature. The PFM images revealed correlation between the surface morphology and the piezoresponse, indicating that the piezoelectric coefficient is related to microstructure.

Keywords : multiferroic $BiFeO_3$ thin films, RF magnetron sputtering, M-H hysteresis loop