

α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃(0001) 박막 결정화의 방사광 X-선 산란 연구

Crystallization of α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃(0001) Thin Films Studied by Synchrotron X-ray Scattering

조태식
(Tae-Sik Cho)

Abstract

The crystallization of amorphous α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃(0001) thin films during thermal annealing in air has been studied using real-time synchrotron x-ray scattering. The well aligned (0.02° FWHM) α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ interfacial crystallites (50-Å-thick) coexist on the α -Al₂O₃(0001) in the sputter-grown amorphous films at room temperature. The amorphous precursor is crystallized to the epitaxial α -Fe₂O₃ grains in three steps with annealing temperature: i) the growth of the well aligned α -Fe₂O₃ interfacial crystallites, together with the transformation of the Fe₃O₄ crystallites to the α -Fe₂O₃ crystallites, ii) the growth of the less aligned (3.08° FWHM) α -Fe₂O₃ grains on the well aligned grains (>400°C), and iii) the nucleation of the other less aligned (1.39° FWHM) α -Fe₂O₃ grains directly on the α -Al₂O₃ substrate (>600°C). The effective thickness thinner than 230 Å may be very useful for enhancing the epitaxial quality of α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃(0001) thin films.

Key Words : α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃(0001) thin films, Crystallization, Synchrotron x-ray scattering, R.f. magnetron sputtering

1. 서론

철 산화물 (iron oxide)은 센서, 촉매, 자기부품, 리튬이온 배터리의 음극 등에 사용이 가능한 유용한 재료이다[1,2]. 철 산화물 박막의 중요성은 표면 과학이나 박막성장과 관련된 연구분야에서 증가하고 있다[3,4]. 그러므로 우수한 품질을 위하여 산화물 박막의 미세구조나 표면형상을 조절하는 것은 중요한 과제중의 하나이다[5,7].

철 산화물 박막은 철 결정이나 철 박막의 산화에 의하여 주로 얻어져 왔다[8]. 최근에는 많은 박

막성장 기술들이 높은 품질의 에피텍셜 산화철(α -Fe₂O₃) 박막을 얻기 위하여 적용되어져 오고 있다[9]. 결정질 α -Fe₂O₃ 박막은 상대적으로 고온의 기판온도에서 박막성장 중에 얻어진다[4]. 다른 한 방법으로는 저온에서 비정질 α -Fe₂O₃ 박막을 성장한 후, 열처리 (thermal annealing)하여 그것들을 결정화시키는 방법이다[9]. 그러나 비정질 α -Fe₂O₃ 박막의 결정화 거동은 아직 잘 연구되지 않았다.

본 연구에서는 박막의 두께에 따른 비정질 α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃(0001) 박막의 결정화 거동이 실시간 방사광 x-선 산란으로 연구되었다. 비정질 α -Fe₂O₃ 박막은 700°C까지 열처리 온도를 증가시킴에 따라 3단계로 에피텍셜 α -Fe₂O₃ 결정립으로 결정화되었다. 본 연구에서는 약 230 Å 이하의 α -Fe₂O₃ 박막두께가 에피텍셜 특성향상을 위해서 보다 유용하다는 것을 밝혔다.

국립상주대학교 신소재공학과

(경북 상주시 가장동 386,

Fax: 054-530-5418

E-mail : tscho@sangju.ac.kr)

2002년 5월 27일 접수, 2002년 6월 10일 1차 심사완료,

2002년 8월 2일 최종 심사완료

2. 실험

비정질 α -Fe₂O₃ 박막은 상온에서 r.f. 마그네트론 스퍼터링에 의하여 α -Al₂O₃(0001) 기판 위에 성장되었다. 타겟은 직경이 2인치이고 두께가 5 mm인 α -Fe₂O₃ 소결 타겟을 사용하였다. 스퍼터링시 사용된 기체로는 고순도의 Ar-10% O₂ 혼합 기체를 사용하였다. R.f. 파워는 1 W/cm²이었고, 박막의 증착속도는 약 4 Å/min으로 낮은 수준이었다. α -Al₂O₃(0001) 기판은 α -Fe₂O₃ 상과 같은 육방정 코린덤 (corundum) 구조를 갖고 평활하고 안정한 표면형상을 갖기 때문에 선택되어 졌다[9]. 한편, α -Fe₂O₃ 박막의 두께는 x-선 반사법 (reflectivity)으로 측정되었다.

방사광 x-선 산란 실험들은 포항방사광가속기 (Pohang Light Source)의 5C2 (광주과학기술원) 빔라인에서 수행되어 졌다. 입사된 방사광 x-선은 미리 (mirror)에 의해 수직방향으로 1 mm 두께로 포커싱되었고, 모노크로메이터 (monochromator)에 의해 수평방향으로 2 mm 두께로 포커싱되었다. 또한, 방사광 x-선의 파장은 모노크로메이터에 의해 1.24 Å으로 단파장화되었다. 검출기 (detector) 앞의 2쌍의 슬릿들은 적절한 검출기의 해상도를 제공하였다.

방사광 x-선 산란 실험은 α -Fe₂O₃ 박막의 열처리 동안 몇몇 온도에서 회절 (longitudinal) 곡선, 록킹 (rocking) 곡선, x-선 반사곡선을 실시간으로 측정하면서 수행되어 졌다. 비정질 α -Fe₂O₃ 박막은 4축 x-선 회절계 위에 설치된 열처리장치 (heating stage)를 사용하여 공기중에서 700°C까지 결정화되었다. 열처리 온도는 단계별로 증가시켰으며, x-선 회절 실험 동안에는 일정하게 유지되었다.

3. 결과 및 고찰

비정질 α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃(0001) 박막의 결정화 거동을 실시간으로 조사하기 위하여, 열처리 동안 몇몇 온도에서 α -Fe₂O₃(0006)의 록킹곡선과 회절곡선을 측정하였다. 그림 1(a)와 1(b)에는 서로 다른 230 Å과 1250 Å 두께를 갖는 α -Fe₂O₃ 박막의 결정화 동안 측정된 회절곡선을 나타내었다. 그림 1(a)의 inset은 600°C에서 결정화된 α -Fe₂O₃(0006) 결정립의 록킹곡선이다. 모자이크 (mosaic) 분포는 각각 0.02°와 1.39°의 반가폭 (FWHM)을 갖는 좁은 성분과 넓은 성분으로 구성되었다. 록킹곡선의 좁은 성분은 α -Al₂O₃ 기판표면에 의해 야기된 잘 배렬된 (well aligned; WA) α -Fe₂O₃ 결정립의 배향을 나타낸다. 반면에 록킹곡선의 넓은 성분은 기판의 수직방향에 약간 덜 배렬된 (less aligned; LA) 결정방위를 가진 α -Fe₂O₃ 결정립을 나타낸다[10]. 그림 1(a)의 검은 원은, inset에서 보듯이 록킹곡선에서 좁은 성분의 피크 위치로부터 0.1° 떨어진 곳에서 측정된, LA 결정립의 회절곡선을 나타낸다. 그림 1(a)의 흰 원으로 표현된 WA 결정립의 회절곡선은 록킹곡선의 좁은 피크에서 측정된 전체 산란강도로부터 LA 결정립의 산란강도를 뺀 값으로부터 얻어졌다.

상온에서 스퍼터링으로 증착된 여러 가지 박막 두께의 비정질 α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃(0001) 박막에서 기판 위에 매우 얇게 (50-Å 두께) 형성된 에피택셜 α -Fe₂O₃와 Fe₃O₄ 계면 결정상이 존재하는 것을 발견하였다[11]. 공기 중에서 열처리 온도를 상온에서 500°C 이상으로 증가시킴에 따라, α -Fe₂O₃ 계면 결정상의 성장과 함께 Fe₃O₄ 계면 결정상은 산화로 인하여 α -Fe₂O₃ 상으로 상변태 되었다[11]. 그림 1(a)의 inset은 230 Å 두께의 α -Fe₂O₃ 박막에서 LA α -Fe₂O₃(0006) 결정립은 약 600°C에서 핵생성이 시작된다는 사실을 분명하게 나타낸다.

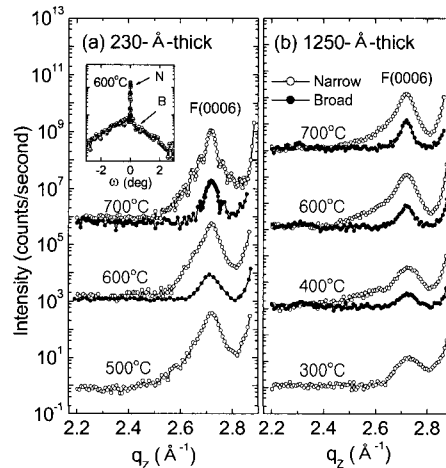


그림 1. 열처리 동안 측정된 (a) 230 Å 두께와 (b) 1250 Å 두께를 가진 α -Fe₂O₃ 박막의 x-선 회절곡선.

Fig. 1. Longitudinal profiles of (a) a 230 Å thick and (b) a 1250 Å thick α -Fe₂O₃ thin films measured during thermal annealing.

또한 700°C 이상의 온도에서 α -Fe₂O₃(0006) 회절 피크에서 오실레이션 (interference fringes)가 관찰되었다. 이것은 WA α -Fe₂O₃ 결정립들과 LA α -Fe₂O₃ 결정립들이 박막면에 수직한 방향을 따라서 α -Al₂O₃ 기판과 structural coherence를 갖는다는 것을 나타낸다[11]. 그림 1(b)의 1250 Å 두께의 두꺼운 박막에서, LA 결정립의 핵생성 온도가 230 Å 두께 얇은 박막의 약 600°C와 비교하여 매우 낮은 400°C인 것은 주목할 만하다. 또한 400°C의 핵생성 온도에서 LA 결정립의 FWHM이 3.08°로써 1.39°인 230 Å 두께 박막의 그것과 비교하여 크다. 한편, 700°C에서 α -Fe₂O₃(0006) 회절피크에서 오실레이션이 관찰되지 않는 것으로 보아 박막 표면이 매우 거칠어 졌다는 사실을 알 수 있다. 이러한 결과들로부터 결정화동안 α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃(0001) 박막의 WA 결정립과 LA 결정립으로 구성된 미세구조는 우선 (preferred) 핵생성자리의 차이와 관련하여 박막의 두께에 따라 변한다는 가능성을 제안한다.

결정화된 α -Fe₂O₃ 박막의 미세구조를 보다 상세히 설명하기 위하여, 박막면의 수직방향에서 α -Fe₂O₃ 결정립들의 완전 결정크기 (crystal domain size; CDS)는 Sherrer의 공식을 사용하여 α -Fe₂O₃(0006) 회절피크의 FWHM으로부터 계산되어졌다 [12]. 그림 2(a)와 2(b)는 230-Å과 1250-Å 두께의 α -Fe₂O₃ 박막에서 열처리 온도에 따른 WA와

LA α -Fe₂O₃ 결정립들과 Fe₃O₄ 계면상의 CDS 변화를 나타낸다. 그림 2(a)에 나타낸 230 Å 두께의 박막에서 WA α -Fe₂O₃ 결정립들의 CDS는 상온에서 700°C까지 열처리되는 동안에 50 Å에서 200 Å으로 연속적으로 증가하였다. 반면에 잘 배열된 α -Fe₂O₃ 결정립의 모자이크 분포는 0.02° FWHM으로 일정하게 유지되었다. 이 결과는 WA α -Fe₂O₃ 결정립들은 상온에서 존재하는 WA α -Fe₂O₃ 계면 결정상의 성장에 기인한다는 사실을 확실하게 나타낸다. 상온에서 존재하는 WA Fe₃O₄ 계면 결정상의 CDS는 열처리온도와 박막두께에 관계없이 항상 50 Å로 일정하게 유지되었다. 또한 600°C의 핵생성 온도에서 LA α -Fe₂O₃ 결정립들의 CDS가 200 Å로 아주 큰 사실은 주목할 만하다. 열처리 온도가 700°C까지 증가하면 LA 결정립들의 CDS는 박막 두께와 같은 230 Å까지 증가하였다. 이러한 결과들은 600°C의 핵생성 온도를 갖는 LA α -Fe₂O₃ 결정립들은 WA 결정립 위에서 핵생성되는 것이 아니라 α -Al₂O₃ 기판 위에서 불균질 핵생성된다는 사실을 잘 나타낸다[11].

한편, 그림 2(b)에 나타낸 1250 Å 두께의 두꺼운 박막의 경우에 상온에서 700°C까지 열처리하는 동안에 WA α -Fe₂O₃ 결정립의 CDS는 50 Å에서 175 Å으로 증가하였으며, 이는 230 Å 두께의 얇은 박막에서와 유사한 값에 해당한다. 그러나 400°C의 핵생성 온도를 갖는 LA α -Fe₂O₃ 결정립들의 CDS는 600°C에서 핵생성되는 230 Å 두께 얇은 박막의 LA 결정립의 CDS인 200 Å과 비교하여 115 Å으로 작은 값을 나타내었다. 또한, 400°C 온도에서 LA α -Fe₂O₃ 결정립들의 모자이크 분포는 3.08° FWHM을 나타내었으며, 이는 600°C에서의 250-Å-두께 얇은 박막의 1.39° FWHM과 비교하여 큰 값을 나타내었다. α -Fe₂O₃ 결정립들의 모자이크 분포는 계면근처에서 향상되기 때문에, 400°C에서 핵생성되는 LA 결정립들은 기판에서 보다 멀리 떨어져 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 400°C에서 핵생성되는 LA 결정립들은 600°C에서 핵생성되는 LA 결정립처럼 α -Al₂O₃ 기판 위에서 핵생성되는 것이 아니라 새로운 우선 핵생성 자리에 해당하는 WA 결정립 위에서 성장한다는 사실을 추론할 수 있다.

결정화 거동을 정량적으로 설명하기 위하여, 그림 3에는 열처리 온도의 함수로써 α -Fe₂O₃(0006) 록킹곡선에서 측정된 x-선 적분강도 (integrated intensity)를 나타내었다. x-선의 적분강도는 α

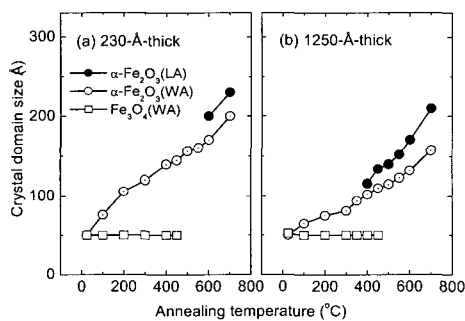


그림 2. 열처리의 함수로써 (a) 230-Å-두께와 (b) 1250-Å-두께를 가진 α -Fe₂O₃ 박막에서 WA와 LA된 결정립의 완전결정크기.

Fig. 2. Crystal domain sizes of the WA and the LA α -Fe₂O₃ grains (a) in a 230-Å-thick and (b) in a 1250-Å-thick films as a function of annealing temperature.

-Fe₂O₃ 결정상의 양에 직접적으로 비례한다. 그림 3(a)에 나타낸 230 Å 두께의 얇은 박막에서 WA α-Fe₂O₃ 결정립의 x-선 적분강도는 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 이는 WA α-Fe₂O₃ 결정상의 성장을 의미한다. 잘 배열된 Fe₃O₄ 결정립의 x-선 적분강도는 상온에서 열처리 온도가 증가함에 따라 오히려 감소하였으며, 이는 산화에 의한 α-Fe₂O₃ 결정상으로의 상변태에 기인하였다[11]. 또한 600°C 이상에서 LA α-Fe₂O₃ 결정립의 x-선 적분강도가 잘 배열된 결정립의 그것과 유사한 결과를 나타내었다. 이것은 LA α-Fe₂O₃ 결정립의 양이 WA 결정립의 양과 비슷하다는 것을 직접적으로 나타낸다.

그림 3(b)에 나타낸 1250 Å 두께의 두꺼운 박막에서도 WA α-Fe₂O₃ 결정립의 x-선 적분강도는 열처리 온도가 증가함에 따라 점진적으로 증가하였다. 그리고 700°C에서 결정화된 후 WA α-Fe₂O₃ 결정립의 x-선 적분강도는 약 50으로서, 230-Å 두께의 얇은 박막의 그것과 매우 유사하였다. 이는 결정화된 α-Fe₂O₃ 박막에서 WA 결정립의 양이 박막두께와 상관없이 유사하다는 것으로 이해할 수 있다. 잘 배열된 Fe₃O₄ 결정립의 x-선 적분강도는 230 Å 두께의 얇은 박막에서처럼 열처리 온도가 증가함에 따라 산화로 인하여 감소하였다. 한편, 400°C 이상의 온도에서 LA 결정립의 x-선 적분강도는 열처리 온도에 따라 증가하였으

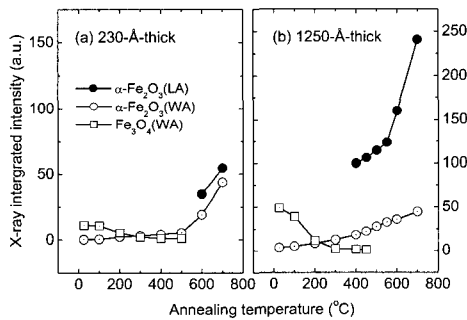


그림 3. 열처리동안 측정된 (a) 230 Å 두께와 (b) 1250 Å 두께를 가진 α-Fe₂O₃ 박막에서 α-Fe₂O₃(0006) 피크의 x-선 적분강도.

Fig. 3. X-ray integrated intensities of α-Fe₂O₃ (0006) reflection (a) in a 230 Å thick and (b) in a 1250 Å thick films measured during thermal annealing.

며, 이는 대부분의 비정질 영역이 LA 결정립으로 결정화되는 것을 의미한다. 특히, LA 결정립의 x-선 적분강도가 400°C 온도에서부터 점진적으로 증가하다가, 600°C 이상의 고온에서 급격하게 증가하는 결과는 매우 중요하다. 이 결과로부터 400°C에서는 WA 결정립들 위에서만 LA 결정립들이 핵생성되다가, 600°C 이상의 고온에서는 LA 결정립들이 α-Al₂O₃ 기판 위에서도 동시에 핵생성되는 사실을 확인할 수 있었다.

비정질 α-Fe₂O₃/α-Al₂O₃(0001) 박막의 결정화 동안 미세구조의 변화를 설명하기 위하여 그림 4에 개략도를 나타내었다. 상온에서 스퍼터링으로 제조된 비정질 박막에는 (그림 4(a)) 50 Å 두께를 갖고 기판에 잘 배열된 α-Fe₂O₃와 Fe₃O₄ 결정상들이 α-Al₂O₃(0001) 위에 함께 존재하였다. 열처리 온도가 400°C까지 증가함에 따라, (그림 4(b)) WA α-Fe₂O₃ 계면상의 성장과 함께 Fe₃O₄ 계면상이 산화로 인하여 α-Fe₂O₃ 상으로 상변태되었으며, WA 결정립 위에 400°C에서 핵생성되는 LA α-Fe₂O₃ 결정상이 또한 핵생성되었다. 600°C의 고

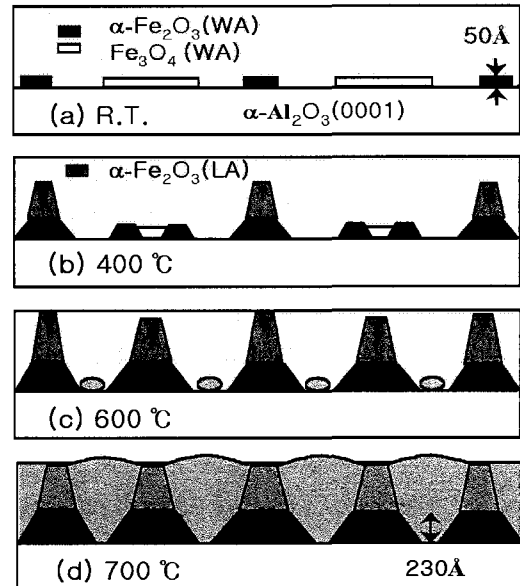


그림 4. 열처리동안 α-Fe₂O₃/α-Al₂O₃(0001) 박막의 결정화거동의 개략도.

Fig. 4. Schematic diagram of the crystallization of α-Fe₂O₃/α-Al₂O₃(0001) thin films during thermal annealing.

온에서는 (그림 4(c)), 기존 α -Fe₂O₃ 결정상들의 성장과 함께 다른 LA α -Fe₂O₃ 결정립이 α -Al₂O₃(0001) 기판 바로 위에서 핵생성되었다. 70 °C 이상에서는 (그림 4(d)), 비정질영역이 LA α -Fe₂O₃ 결정립으로 완전결정화 되었다.

4. 결론

본 연구에서는 비정질 α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃(0001) 박막의 결정화동안 미세구조의 변화를 실시간 방사광 x-선 산란법으로 연구하였다. 상온에서 스퍼터링으로 증착된 다양한 두께의 비정질 박막 계면에는 50 Å 두께를 갖고 기판 수직방향으로 WA (0.02° FWHM) α -Fe₂O₃와 Fe₃O₄ 결정상들이 함께 존재하였다. 비정질 박막은 열처리 온도가 증가함에 따라 3단계로 에피텍셜 α -Fe₂O₃ 결정립으로 결정화되었다: i) WA α -Fe₂O₃ 계면상이 약 200 Å 두께로의 성장과 함께 Fe₃O₄ 계면상이 α -Fe₂O₃ 상으로 상변태되는 단계, ii) 400 °C 이상에서 WA 결정립 위에 LA (3.08° FWHM) α -Fe₂O₃ 결정립이 성장하는 단계, iii) 600 °C 이상의 고온에서 다른 LA (1.39° FWHM) α -Fe₂O₃ 결정립이 α -Al₂O₃(0001) 기판 바로 위에서 핵생성되는 단계. 높은 품질의 에피텍셜 미세구조를 갖는 α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃(0001) 박막을 제조하기 위해서는 두꺼운 박막보다는 230 Å 두께보다 얇은 박막을 사용하는 것이 보다 유용하다는 사실을 제안한다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2002-000-01186-0) 지원으로 수행되었음. 또한 본 연구는 국립상주대학교 산업과학기술연구소의 연구비가 일부 지원되었음.

참고 문헌

- [1] R. P. Cowburn, A. M. Moulin, and M. E. Welland, "High sensitivity measurement of magnetic fields using microcantilevers", Appl. Phys. Lett., Vol. 71, p. 2202, 1997.
- [2] V. Preobrazhensky and P. Pernod, "High harmonic generation and turbulence of magnetoelastic excitations in hematite single crystal", J. Appl. Phys., Vol. 81, p. 5709, 1997.
- [3] M. F. Toney, A. J. Davenport, L. J. Oblonsky, M. P. Ryan, and C. M. Vitus, "Atomic structure of the passive oxide film formed on iron", Phys. Rev. Lett., Vol. 79, p. 4282, 1997.
- [4] W. Weiss and M. Ritter, "Metal oxide heteroepitaxy: Stranski-Krastanov growth for iron oxides on Pt(111)", Phys. Rev. B, Vol. 59, p. 5201, 1999.
- [5] S. C. Kang and M. W. Shin, "Electrical characterization and metal contacts of ZnO thin films grown by the PLD method", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 15, p. 15, 2002.
- [6] S. J. Park and G. E. Jang, "Properties of Sr_{0.8}Bi_{2.3}(Ta_{1-x}Nb_x)₂O_{9+a} thin films", Trans. on EEM, Vol. 1, p. 22, 2000.
- [7] S. H. Yi, Y. K. Sung, and J. K. Kim, "A properties of ZnO thin film deposited by magnetron sputtering and its resistivity and microstructure due to annealing", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 10, p. 126, 1997.
- [8] J. S. Corneille, J. W. He, and D. W. Goodman, "Preparation and characterization of ultra-thin iron oxide films on a Mo(100) surface", Surface Science, Vol. 338, p. 211, 1995.
- [9] M. Gomi and H. Toyoshima, "Heteroepitaxial growth of α -Fe₂O₃ thin films on (111) GGG", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, p. 544, 1996.
- [10] M. S. Yi, H. H. Lee, D. J. Kim, S. J. Park, D. Y. Noh, C. C. Kim, and J. H. Je, "Effects of growth temperature on GaN nucleation layers", Appl. Phys. Lett., Vol. 75, p. 2187, 1999.
- [11] S. J. Doh, J. H. Je, and T. S. Cho, "Role of interfacial crystallites in the crystallization of α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃(0001) thin films", J. of Crystal Growth, Vol. 240, p. 355, 2002.
- [12] B. E. Warren, "X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, MA, p. 315, 1969.