

산소 플라즈마에서의 분자살 적층성장에 의한 CeO_2 박막의 성장과 구조

김용주 · S. A. Chambers*

대전산업대학교 공업화학과, *EMSL, Pacific Northwest National Laboratory
(1998년 12월 30일 접수)

Growth and structure of CeO_2 films by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy

Y. J. Kim and S. A. Chambers*

Department of Chemical Technology, Taejon National University of Technology
*EMSL, Pacific Northwest National Laboratory
(Received December 30, 1998)

요 약 - CeO_2 박막이 3가지 다른 기판-Si(111), MgO(001), $\text{SrTiO}_3(001)$ -위에 넓은 성장조건 영역에서 산소 플라즈마의 분자살 적층성장에 의하여 성장되었다. 본 연구에서 이용된 기판 중 순수 단결정의 $\text{CeO}_2(001)$ 박막은 $\text{SrTiO}_3(001)$ 기판 위에서만 성장되었다. 이 박막의 구조와 조성은 x-ray diffraction, reflection high-energy electron diffraction, low-energy electron diffraction, x-ray photoelectron spectroscopy, x-ray photoelectron diffraction을 이용하여 확인하였다. 순수 단결정 CeO_2 박막 성장은 격자상수 차이가 적은 기판의 선택이 아주 중요하고 박막의 성장조건에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. $\text{SrTiO}_3(001)$ 위에 성장된 $\text{CeO}_2(001)$ 박막은 표면 reconstruction이 없는 bulk CeO_2 와 같은 구조임을 밝혔다. 박막 성장 온도가 650°C 이상일 때는 기판의 Ti이 CeO_2 박막으로 확산됨을 관찰하였다.

Abstracts - The epitaxial growth of CeO_2 films has been investigated on three different substrates-Si(111), $\text{SrTiO}_3(001)$, and MgO(001)-over wide range of growth parameters using oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy. Pure-phase, single-crystalline epitaxial films of $\text{CeO}_2(001)$ have been grown only on $\text{SrTiO}_3(001)$. We discuss the growth conditions in conjunction with the choice of substrates required to synthesize this oxide, as well as the associated characterization by means of x-ray diffraction, reflection high-energy electron diffraction, low-energy electron diffraction, and x-ray photoelectron spectroscopy and diffraction. Successful growth of single crystalline CeO_2 depends critically on the choice of substrate and is rather insensitive to the growth conditions studied in this investigation. $\text{CeO}_2(001)$ films on $\text{SrTiO}_3(001)$ exhibit the structure of bulk CeO_2 without surface reconstructions. Ti outdiffusion is observed on the films grown temperatures above 650°C .

1. 서 론

여러 기판위에 적층(epitaxial) 성장된 절연체 박막은 많은 장치의 응용에 이용되고 있다. ceria(CeO_2)는 ~26의 큰 유전상수를 가지고 있으며 고온에서 안정하기 때문에 아주 매력적인 물질이다. CeO_2 의 유용성은 silicon-on-insulator(SOI) 구조를 갖는 절연체 층으로 dynamic random access memory 장치에서 저장 축전기로의 응용을 들 수 있다 [1]. 그리고 ceria는 고온 산화물 초전도체(high-temperature oxide superconductor) 제조의 완충 층(buffer layer)으로 많이 이용되고 있다.

또한, 자동차 유독 배기가스 제거를 위한 촉매의 환원 가능한 지지 산화물로서도 이용되고 있다. 자동차의 3원 촉매(three-way automotive catalyst)에 있어서 ceria의 환원성이 산소의 저장과 방출에 기여하고 이는 Pt 입자 표면에서 CO와 탄화수소의 산화에 중요한 역할을 한다고 믿어진다 [2]. ceria의 표면구조와 반응성에 대한 지식은 자동차의 촉매에 사용되는 이 물질의 역할을 이해하는데 아주 중요하다. 그러나, 대부분의 ceria 박막 성장에 대한 연구는 SOI 장치에의 응용과 연관되어 Si와 CeO_2 의 계면 특성을 규명하는데 집중되어 있어 적층 성장된 ceria의 표면 구조와 결정성을 밝히는 연구

는 매우 부족하다. 본 연구의 목적은 매우 결정성이 좋은 ceria 단결정 박막을 성장시키고 성장된 박막의 표면구조를 규명하여 CO의 산화와 NO_x의 환원 [3]에 있어서 ceria의 역할을 규명할 수 있는 기판을 제공하고 자 하는 것이다.

여러 가지 증착 방법으로 여러 다른 기판위에서 ceria 박막의 적층 성장에 관한 연구가 보고되었다. 지금까지 대부분의 연구는 SOI 장치에의 응용 가능성에 기초를 두고 Si 기판에 CeO₂를 증착시키는 연구가 대부분이다 [4-9]. 이는 Si와 CeO₂의 격자상수 차이 (lattice mismatch)가 ~0.35%로 아주 작다는 장점에도 기인하는 것이다. Si 외에 LaAlO₃, r-Al₂O₃, Pd [10], MgO [11], SrTiO₃(001) [12] 등의 기판을 이용한 CeO₂ 박막 성장에 관한 연구도 보고되었다. Overbury [12] 등의 최근 연구는 laser ablation 증착법을 이용하여 bulk와 같은 구조를 가진 CeO₂(001) 박막이 SrTiO₃(001) 기판위 성장됨을 보고하였다. 본 연구는 산소 플라즈마의 분자살 적층(oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy) 성장법을 이용하여 CeO₂ 박막을 Si(111), MgO(001), SrTiO₃(001) 기판위에 성장시키고 성장된 박막의 구조에 대한 연구를 보고하고자 한다. 사용된 3가지 기판 중 SrTiO₃(001)만이 단결정 CeO₂ 박막을 얻을 수 있었으므로 이 논문의 대부분은 증착은도에 따른 CeO₂(001)/SrTiO₃(001) 박막 성장에 대한 연구 결과에 중점을 두고 다른 두 기판에 대한 결과는 간단히 보고하고자 한다.

그림 1은 CeO₂(001)과 SrTiO₃(001)의 결정구조를 평면에 도시한 것으로 CeO₂는 cubic fluorite 구조를 SrTiO₃는 cubic perovskite 구조를 가지고 있다. CeO₂와 SrTiO₃의 격자상수는 각각 5.411 Å과 3.905 Å이다. 그러나 높은 결정성을 갖는 산화물 박막의 성장에 있어서 산화물 기판의 양이온 sublattice의 결정 대칭 (crystal symmetry)보다는 산소 sublattice의 결정 대칭이 더 중요하다고 일반적으로 받아들여지고 있으므로 산소 sublattice의 구조를 보면 다음과 같음을 알 수 있다. 만약 두 산화물중 한 구조를 [001]을 따라 45° 회전을 하면 두 산화물의 산소 sublattice가 잘 일치함을 알 수 있다. CeO₂에 있어서 [001]을 따른 산소 sublattice 상수는 2.705 Å이고 SrTiO₃(001)에 있어서 [110]을 따른 산소 sublattice 상수는 2.761 Å이 되어 격자상수의 차이가 2.0%임을 알 수 있다. 따라서 박막 증착의 적당한 조건하에서 SrTiO₃(001) 기판을 사용하

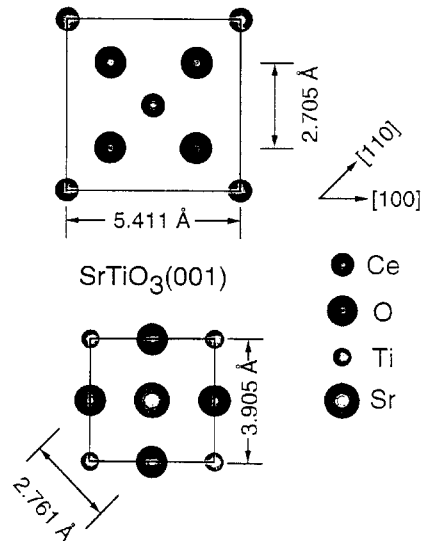


그림 1. Crystal structure of CeO₂(001) and SrTiO₃(001).

여 높은 결정성을 갖는 CeO₂(001) 박막 성장이 가능 하리라 기대된다. 본 논문은 순수 단결정 CeO₂ 박막을 성장시키기 위한 조건을 알아보고 x-ray diffraction (XRD), reflection high-energy electron diffraction (RHEED), low-energy electron diffraction(LEED), 그리고 x-ray photoelectron spectroscopy and diffraction (XPS/XPD)를 이용하여 성장된 박막의 구조 특성을 규명한다.

2. 실험 방법

모든 박막 성장과 측정(XRD 측정은 제외)은 두 개의 초고진공(ultra-high vacuum, UHV) chamber가 연결된 장치에서 수행되었으며 이 장치의 특성은 다른 논문에 보고되어 있다 [13]. 사용된 분자살 적층(molecular beam epitaxy, MBE) chamber는 산화물 박막성장을 위하여 고안되었으며 3개의 금속 증발 장치(evaporation source), UHV용 electron cyclotron resonance(ECR) 산소 플라즈마 장치, RHEED가 부착되어 있다. Ce evaporation source로 사용된 Ce 막대는 상업적으로 구할 수 있는 최고순도인 99.9%이고 전자살에 의한 evaporator 장치가 이용되었다. MBE chamber에 연결된 표면 분석 chamber는 LEED, XPS, XPD 장치가 부착되어 있다. 본 연구에 보고되는 XPD 결과는 극각 (polar angle, θ : 표면으로부터 측정)과 방위각(azimuthal

angle, ϕ) 모두에 대하여 $\pm 1^\circ$ 의 각 분해능으로 측정되었다. XPD는 시료를 회전하여 측정하였고 측각기 (goniometer)의 정확도는 $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ 와 $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ 범위에서 $\sim \pm 0.3^\circ$ 이다. $4f$ 의 initial state [14]의 Ce $3d_{3/2}$ ($E_{kin} = 558$ eV)와 O $1s$ ($E_{kin} = 948$ eV)의 광전자의 세기를 ϕ 와 θ 의 함수로 측정하였다.

MgO(001)과 SrTiO₃(001) 기판은 acetone과 methanol 용액에서 초음파 세척기에서 깨끗하게 한 뒤 UHV chamber에 삽입되었다. UHV chamber에서 실온 Ar⁺ 스퍼터링을 한 뒤 $\sim 5 \times 10^{-6}$ Torr의 산소 플라즈마 분위기에서 수분간 600°C로 열처리(annealing)하여 기판 표면을 깨끗이 하였다. Si(111) 기판은 대기 중에서 안정한 SiO₂의 층을 만드는 화학적 방법으로 처리한 뒤 UHV chamber에서 850°C에서 1분 동안 발광열처리 (flashing)하고 천천히 실온으로 온도를 낮추어 표면을 깨끗하게 하였다 [15]. 이들 표면처리는 LEED, RHEED와 XPS 분석으로 3가지 기판의 표면이 잘 정렬(well ordered)되고 불순물이 없이 깨끗한 표면을 제공함을 확인하였다.

CeO₂ 박막 증착을 위한 Ce 금속은 산소 ECR 플라즈마 분위기 하에서 증발되었다. 가능한 한 결정성이 좋은 CeO₂ 박막을 얻기 위하여 기판의 온도, Ce 증착 속도, 산소 분압, ECR 플라즈마의 동력 세기(power level)를 체계적으로 변화시키면서 실험을 하였다. 성공적인 순수한 단결정의 CeO₂ 박막은 기판의 선택이 아주 중요하고 박막 성장 파라미터에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 박막의 두께는 ~ 100 Å부터 ~ 2000 Å까지 변화를 시키면서 실험을 하였다. 박막의 구조 특성은 박막 성장 과정동안 RHEED, 박막 성장 후는 LEED, XPS와 XPD 방법을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CeO₂/SrTiO₃(001) 적층(epitaxial) 박막의 구조

CeO₂ 박막은 Ce 증착속도가 ~ 0.15 Å/sec이고 $\sim 5 \pm 10^{-6}$ Torr의 산소 플라즈마(ECR 동력세기는 200 W) 분위기에서 가장 잘 배열된 박막이 성장되었다. 기판의 온도는 550°C, 650°C와 700°C로 조절하여 박막을 증착시키고 성장된 박막을 분석한 결과 기판의 온도가 650°C 이상에서는 기판의 Ti이 CeO₂ 박막으로 편석(segregation)됨을 관찰하였다. 이는 박막성장후 XPS 분석에서 Ti 내각전자 봉우리가 관찰됨을 확인하였고, Ce

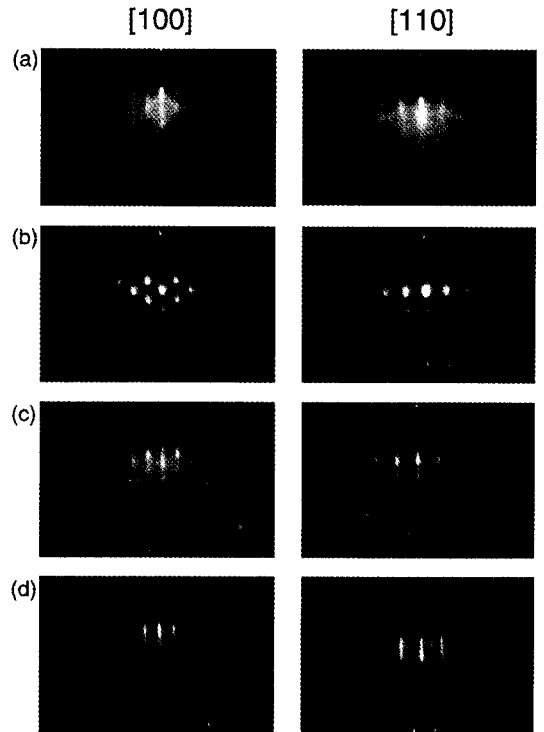


그림 2. Typical RHEED patterns obtained from a SrTiO₃(001) substrate (a), and epitaxial CeO₂(001) films grown at 550°C (b), 650°C (c), and 700°C (d) along the [100] and [110] directions. The primary beam energy was 15 keV and the thickness of each film was 500 Å.

3d와 Ti 2p XPS 내각전자 봉우리의 면적을 비교 분석 [15]한 결과 박막에서 Ti/Ce 비율이 $\leq 1.0\%$ 이었다. 박막의 두께 변화에 따른 표면 특성은 주목할만한 변화는 관찰되지 않았으므로 박막의 두께는 기판의 온도가 박막의 구조 특성에 미치는 영향을 상호 비교하기 위하여 모두 500 Å이 되도록 하였다.

SrTiO₃(001) 기판과 CeO₂ 박막 성장 직후의 RHEED 패턴을 그림 2에 나타내었다. RHEED의 전자 살이 기판의 2방위각 [100]과 [110]에서의 기판의 RHEED 패턴은 (a), CeO₂ 박막의 성장온도가 550°C는 (b), 650°C는 (c), 700°C는 (d)에 나타내었다. 기판의 RHEED 패턴은 점으로 연결(array of spots)되어 있지 않고 줄(streak) 패턴이 나타나는 것으로 보아 큰 terrace 너비를 갖는 평탄한 표면 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 반대로 박막 성장 온도가 550°C일 때의 CeO₂ 박막의 RHEED 패턴은 회절 점(diffraction spots)으로 나타나 투과(transmission)가 지배적인 거친(rough)

표면 구조를 보여주고 있다. 그리고 박막 성장 온도가 고온으로 갈수록 거친 표면 구조에서 평탄한 표면 구조로 전환됨을 보여주고 있다. 박막 성장 온도가 650°C 일 때의 RHEED 패턴은 투과와 반사가 혼합된 회절 패턴이 나타나고 박막 성장 온도가 700°C에서 평탄한 표면 구조를 나타내는 줄 패턴이 나타남을 보여 고온에서 성장된 박막이 더 좋은 결정성을 가짐을 알 수 있다. RHEED 패턴에서 SrTiO₃(001)의 줄간 간격(streak spacing)이 CeO₂(001)의 줄간 간격보다 약간 더 좁아 그림 1에서 주어진 bulk 격자상수와 같은 격자 파라미터를 갖는 CeO₂(001) 박막이 성장됨을 알 수 있다. 그리고 RHEED 패턴은 성장된 CeO₂ 박막의 표면 재배열(reconstruction)이 일어나지 않는 것을 보여주고 있으며 이는 뒤에서 언급될 LEED와 XPD 결과와 일치한다. Laser ablation으로 SrTiO₃(001)에 증착된 CeO₂ 박막 표면 구조 연구에 대한 Overbury [12]의 최근 연구 결과도 재배열이 일어나지 않는 것으로 보고된 바 있어 RHEED 패턴은 산소 sublattice의 격자상수 비교에서 기대했던 적층 방향(epitaxial orientation)인 CeO₂[100]||SrTiO₃[110]의 관계가 나타남을 보여주고 있다.

박막 성장 온도에 따른 ceria의 LEED 패턴은 모두 유사하게 관찰되었으므로 본 논문은 박막성장 온도가 650°C에서의 LEED 패턴을 중점적으로 고찰하고자 한다. 세 다른 박막 성장 온도에서 증착된 CeO₂ 박막 모두가 (1×1) LEED 패턴을 보여주고 있으나 550°C에서 증착된 박막은 조금 더 높은 diffused background가 보여지고 750°C에서 증착된 박막의 패턴은 회절 점들이 조금 더 날카로운 패턴(sharper spot pattern)을 나타내었다. 같은 결정 축 방향에서 얻어진 기판(그림 3-위)과 650°C에서 성장된 박막(그림 3-아래)의 LEED 패턴 사진을 그림 3에 나타내었다. 기판의 LEED 패턴은 전자살 에너지가 98 eV인 반면 CeO₂ 패턴은 전자살 에너지가 상대적으로 높은 165 eV에서 얻었다. 박막의 전자살 에너지가 더 높은 이유는 surface charging 때문에 더 낮은 에너지에서 LEED 패턴을 얻을 수 없었기 때문이다. 기판과 박막 모두가 사각 대칭(square symmetry)의 LEED 패턴을 보여주고 있으며 이는 기판과 박막이 (001) 평면에서 나타내는 사각 대칭의 표면 구조와 일치함을 알 수 있다(그림 1참고). RHEED 결과와 마찬가지로 LEED 결과도 박막 표면의 재배열이 없음을 보여주고 있다.

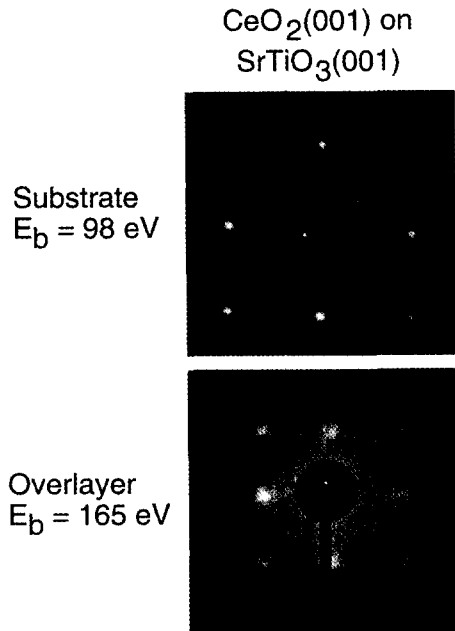


그림 3. Typical LEED patterns of a SrTiO₃(001) substrate (top, obtained at 98 eV) and a 500 Å thick epitaxial CeO₂(001) film grown at 650°C (bottom, obtained at 165 eV). Lower beam energies could not be used for the epitaxial film due to surface charging.

RHEED와 LEED 관측 결과는 550°C와 700°C 사이에서 SrTiO₃(001) 위에 증착된 CeO₂ 박막의 표면은 long-range order하고 있음을 나타내고 온도가 증가함에 따라 질서(order)의 정도가 개선됨을 보여주고 있다. 지금부터는 박막의 표면과 표면에서 수십 Å내의 Ce과 O 주위의 short-range order를 알아보기 위하여 XPD 결과와 single-scattering 계산에 대하여 고찰해 보고자 한다. XPD는 원소 선택성(element specific)이 있기 때문에 화합물의 표면에 존재하는 각각의 원소에 대한 지역적인 구조(local geometry)를 연구하는데 아주 강력한 분석 방법이다 [16, 17]. Al K_α x-선을 이용하여 4fⁿ 초기 상태 [14]의 Ce 3d_{3/2}와 O 1s 광전자의 봉우리 면적(peak area)을 여러 다른 극각에서 방위각의 함수로서 측정하였다. 측정된 XPD 데이터의 해석을 위하여 측정된 결과는 가정한 여러 구조(cluster)를 이용한 이론적인 계산치와 비교하였다. 실험으로 얻은 모든 결과는 방위각의 중간 각에서 거울 평균(mirror average)을 한 후 도시하였다. 이 과정은 봉우리의 면적을 계산함에 있어서 수반되는 통계적인 불확정성을 줄여준다.

특히 Ce 3d_{3/2}의 봉우리 면적계산에서 surface charging으로 인한 바탕 빼기(background subtraction)에서 발생하는 어려움도 보정해 주는 효과가 있다. 또한, 본 연구에 사용된 측각기에 부착된 시료가 0.5°의 동요(crystal wobble)를 나타내어 회절이 아닌 시료의 동요로 발생하는 여러 방위각에서의 회절의 적은 미세구조(fine structure)의 변화를 보정해 주는 역할도 한다. XPD 측정은 ±1°의 각 분해능을 이용하였으므로 0.5°의 시료 동요는 무시할 수 없어 거울 평균이 필요하다고 생각된다.

실험으로 얻은 Ce 3d_{3/2}와 O 1s의 XPD 결과 해석을 위하여 spherical-wave single-scattering approximation [18]을 이용한 계산을 수행하였다. single-scattering 계산보다 더 정확한 multiple-scattering [19] 계산을 사용하지 않은 이유는 산화물은 금속이나 반도체와 비교하여 구조가 더 복잡하여 각 층(layer)에 여러 개의 emitter가 존재하여 multiple-scattering을 이용한 계산이 제한되고 고 밀도로 충전된 원자의 열(densely-packed rows of atoms)이 존재하지 않으므로 single-scattering 계산이 충분히 정확하다고 믿어지기 때문이다 [16, 17]. 반지름이 15 Å이고 두 개의 단위세포 깊이를 가진 cluster가 계산에 이용되었다. 단위 세포 내에서 대칭이 다른(symmetry inequivalent) 모든 Ce과 O 원자를 emitter로 하여 계산하였다. CeO₂에 대한 Debye 온도가 문헌에 보고되어 있지 않으므로 임의로 600 K의 Debye 온도를 이용하고 상호 연관된 격자 진동(correlated lattice vibration) [20]을 계산에 포함하여 진동에 의한 영향을 고려해 주었다. 본 연구에 이용된 XPD 측정은 상대적으로 높은 전자의 운동에너지로 가지므로 진동의 영향을 보정함에 있어서 진동과 연관된 파라미터의 선택은 크게 중요하지 않으므로 Debye 온도 선택이 미치는 영향은 매우 적을 것으로 믿어진다.

그림 4와 5는 650°C에서 성장된 CeO₂(001)로부터 얻은 Ce 3d_{3/2}와 O 1s XPD의 실험 및 이론치를 도시하였고 실험치의 anisotropy [= (I_{max}-I_{min})/I_{max}, % 단위]도 같이 나타내었다. 측정된 여러 방위각 주사(azimuthal scan)중 가장 큰 anisotropy를 보여주는 3개의 극각에서의 방위각 주사 결과를 분석하였다. 이들 극각은 Ce 3d_{3/2}의 경우 θ = 24.0°, 35.5°, 45.0°이고 O 1s의 경우 θ = 24.0°, 35.5°, 64.0°이다. 모든 극각에서 방위각 주사 결과는 예상되는 fourfold 대칭을 나타내었으므로 전체 0°-360°의 방위각 범위 중 1/4만 측

X-ray Photoelectron Diffraction (XPD)

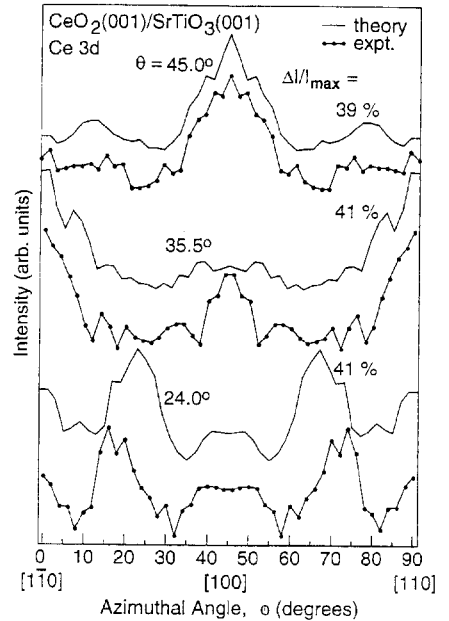


그림 4. Mirror-averaged Ce 3d experimental and theoretical XPD angular distributions at three different take-off angles for epitaxial 500 Å thick CeO₂ film grown on SrTiO₃(001) at 650°C, along with the measured anisotropies. The experimental scans were taken with Al Kα x-rays and an angular resolution of ±1°.

정하여 45°의 방위각에서 거울상 대칭으로 평균화한 데이터를 그림에 도시하였다.

fluorite 구조의 (001) 표면은 두 가지의 다른 종결 표면(surface termination)-Ce층으로 종결 또는 O층으로 종결-을 나타낼 수 있다. 어느 층으로 종결되든 CeO₂(001)의 제일 밖의 층은 알짜 쌍극자 모멘트에 기인하는 극성 표면 불안정성을 나타내어 표면 이완(surface relaxation)이 일어날 수 있다. 그러나, 큰 띠틈간격(bandgap)을 갖는 절연체에서는 광 전자의 탈출 깊이(escape depth)가 크고 본 연구에 이용된 상대적으로 높은 광 전자의 운동에너지 때문에 종결 표면의 배열보다는 표면으로부터 수 층 아래 원자 층의 배열이 XPD 측정 결과를 지배한다. 그리고 CeO₂와 같은 fluorite 구조를 갖는 CaF₂에서의 큰 탈출 깊이(O 1s의 경우 35 Å) [21]를 적용하는 것도 타당하다고 믿어진다. 따라서, XPD 결과가 스침 각(grazing emission, θ < 10°)에서 측정이 이루어지지 않는 한 표면 이완과 표면 종결에 대한 정보에 대하여 충분히 민감하지 못하

다. 본 연구에서 이용된 실험 장치는 스칩 각에서의 측정이 불가능하기 때문에 스칩 각에서의 연구를 수행할 수 없어 XPD 계산치는 표면 이완이 없고 산소 종결된 bulk CeO₂(001) cluster를 이용한 결과를 그림 4와 5에 도시하였다. 최근 Overbury [12] 등의 연구 결과에서도 표면에 Ce과 O가 같은 비율로 존재하고 어떠한 표면 이완이 나타나지 않아 이러한 가정에 기초를 둔 계산이 타당하다고 생각된다. 그렇지만 상대적으로 큰 전자의 운동에너지와 큰 극각에서 Ce 종결된 cluster를 이용한 XPD 계산치는 O 종결된 cluster를 이용한 계산치와 비교하여 무시할 정도의 상대적인 봉우리 높이의 차이만 있음을 확인하였다. 그림 4와 5는 실험치와 계산치의 Ce과 O의 봉우리 위치와 상대적인 봉우리의 세기가 잘 일치함을 보여주고 있다. 특히 극각 35.5°에서 측정된 O 1s XPD 결과는 [110]와 [1-10] 방향에서 ~60%의 anisotropy를 갖는 강한 forward scattering 봉우리가 나타난다. 이들 봉우리는 CeO₂(001)의 fluorite 구조에서 nearest-neighbor scattering에 기인된 것으로 O와 Ce 주위의 short-range 구조가 bulk CeO₂(001)의 구조와 일치함을 보여주며 이 결과는 최근 Overbury [12] 등의 연구 결과와도 일치한다. 그리고 극각 35.5°에서 측정된 O 1s XPD 방위각 주사 결과는 550°C와 700°C에서 성장된 박막에서도 동일하게

나타났다. 이는 위에서 언급된 강한 forward scattering 봉우리의 anisotropy가 ~60%로 650°C 성장된 박막의 anisotropy와 일치하며 간섭(interference)에 의한 전체 회절 모양도 동일함을 나타낸다. 이러한 XPD 결과는 각각 다른 3온도에서 성장된 ceria 박막의 short-range 구조가 모두 동일하며 bulk ceria의 구조와 잘 일치함을 보여준다.

3.2. Si(111)과 MgO(001) 기판에서의 CeO₂ 박막 성장

Si(111)과 MgO(001) 기판에서 성장된 ceria 박막은 SrTiO₃(001)위에 성장된 박막과 비교하여 좋은 순수 단결정 박막을 얻지 못하였다. 이 결과를 이해하기 위해서 ceria 박막과 기판의 격자상수를 비교 분석하여 박막과 기판 사이에 생성된 계면에 이들 격자상수가 미치는 영향을 조사하였다. MgO는 4.12 Å의 격자상수를 가지며 rock salt 구조를 하고 있다. ceria나 MgO의 결정 구조를 [001] 축으로 45° 회전하면 산소의 sublattice 상수는 각각 CeO₂는 [100]으로 2.705 Å이 되며 MgO는 [110] 방향으로 2.91 Å이 되어 이들의 격자상수 차이는 ~9%가 되고 이는 SrTiO₃에 대한 격자상수 차이보다 더 크다는 것을 알 수 있다. 그리고, Si과 CeO₂의 격자상수 차이는 0.35%로 아주 적어 좋은 적층 성장이 기대되었다. 박막 성장조건은 Ce의 증착 속도를 0.1에서 0.15 Å/sec, 플라즈마 작동시와 작동하지 않을 때의 두 경우에서의 산소 분압은 ~2×10⁻⁵에서 ~5×10⁻⁷ Torr 사이로 변화시켰다. 기판의 온도는 250°C에서 800°C 사이에서 변화되었으며 전체 박막의 두께는 ~100 Å에서 ~2000 Å 범위에서 실험하였다. 위의 박막 성장 조건에서 Si(111)과 MgO(001) 기판에서 성장된 ceria 박막은 CeO₂의 화학양론(stoichiometry)을 가짐을 XPS의 Ce 3d 봉우리 모양(line shape) [14]으로 확인하였다. 그리고 Si(111) 기판에서 성장된 ceria 박막으로 부터는 RHEED나 LEED 회절 사진은 나타나지 않았다. 본 논문에 도시하지 않았지만 XRD 측정 결과 Si(111)에 성장된 ceria 박막은 CeO₂(111) 결정이 주를 이루고 있으며 아주 적은 CeO₂(001)과 CeO₂(110)의 결정도 함유함을 알 수 있었다.

MgO(001)에 성장된 ceria 박막은 넓은 박막 성장조건 영역에서 CeO₂(001)의 단결정성 박막이 얻어짐을 XRD 측정으로 확인하였다. 이들 박막으로 부터 RHEED 회절 사진은 나타났으나 투과가 지배적으로

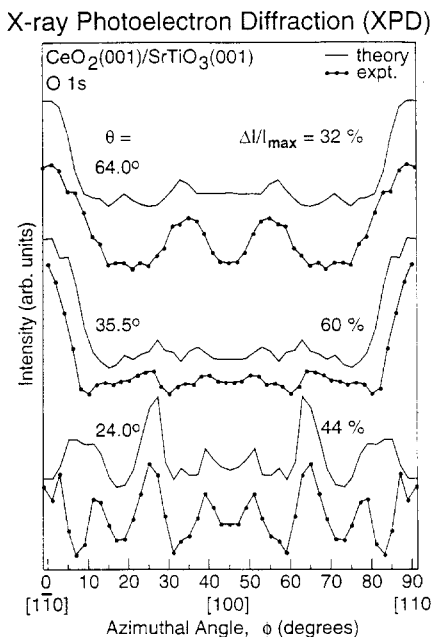


그림 5. As Fig. 4, but for O 1s emission.

나타나 거친 표면을 하고 있음을 알 수 있었다. 그리고 기판과 박막의 격자 상수의 비교에서 기대되는 $\text{CeO}_2[100]||\text{MgO}[110]$ 의 적층 연관이 있음을 RHEED 측정 결과로 확인하였다.

ceria 박막이 Si(111) 기판에 대하여 더 적은 격자상수 차이가 있음에도 불구하고 MgO(001) 기판에서 더 좋은 결정성 박막이 성장됨을 보였다. 이는 Si과 박막 사이에 형성된 계면에서 Si의 산화에 기인하는 것이다. Si 표면의 산화를 피하기 위하여 먼저 Ce monolayer (ML)를 증착 시킨 후 산소 분위기와 여러 온도에서 가열하는 방법으로 CeO_2 1 ML를 증착한 뒤 앞에서 설명된 방법으로 두꺼운 박막을 성장시키는 실험을 하였다. 이 실험의 목적은 Ce층이 먼저 Si 표면에 증착되어 Si 표면의 산화가 야기시키는 Si(111) 기판의 disorder없이 CeO_2 박막을 성장하기 위한 것이다. 여러 온도에서 성장된 1 ML CeO_2 의 계면 특성을 XPS 측정으로 조사하였다. 본 연구에서 시도한 모든 1 ML CeO_2 성장 방법은 Si(111) 기판이 Si 산화물(대부분 SiO_2) 층으로 변화하고 CeO_2 가 아닌 Ce_2O_3 가 형성됨을 확인하였다. 이것은 CeO_2 가 Si과 접촉하면 열역학적으로 불안정해지기 때문으로 생각된다. 그러므로 계면에 존재하는 무정형(amorphous)의 SiO_2 가 CeO_2 를 환원된 형태의 ceria층으로 만들어 Si(111)과 $\text{CeO}_2(111)$ 의 적층 연관 층을 파괴하는 것임을 알 수 있었다.

$\text{SrTiO}_3(001)$ 기판과 비교하여 MgO(001) 기판에서 더 거친 ceria 박막이 성장되는 것은 MgO 기판의 더 큰 격자상수 차이에서 기인하는 긴장(strain)을 완화하기 위한 island 형성 때문이라 생각된다. 순수 단결정 CeO_2 의 성장은 격자상수 차이가 적은 기판의 선택이 아주 중요하고 박막의 성장조건에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

4. 결 론

CeO_2 박막이 3가지 다른 기판 위에 넓은 성장조건의 범위에서 산소 플라즈마의 분자살 적층성장에 의하여 성장되었다. 성장된 박막의 구조와 조성 특성은 여러 표면 분석 방법으로 규명하였다. 순수 단결정 $\text{CeO}_2(001)$ 박막이 2.0%의 격자상수 차이를 가지는 $\text{SrTiO}_3(001)$ 기판위에서 550°C 부터 700°C 사이의 성장 온도에서 증착되었다. 이 ceria 박막은 표면 재배열이 없는(unreconstructed) bulk $\text{CeO}_2(001)$ 의 구조로

성장되었다. 그리고 일반적으로 박막성장 온도가 증가함에 따라 박막이 더 평탄하게 성장되었다. 박막성장 온도가 650°C 이상에서는 기판의 Ti가 CeO_2 박막으로 확산이 일어남이 확인되었다. $\text{SrTiO}_3(001)$ 기판과 비교하여 Si(111)과 MgO(001) 기판에서 결정성이 나쁘고 거친 표면구조를 가진 ceria가 성장되었다. Si(111) 기판에서의 나쁜 결정성을 갖는 CeO_2 박막의 성장은 계면에 형성된 무정형의 Si 산화물에 기인하는 것이며 MgO(001) 기판에서의 거친 CeO_2 박막의 성장은 더 큰 격자상수 차이 때문으로 설명할 수 있다.

감사의 글

This work was supported in part by the US Department of Energy (DOE), Environmental Technology Partnership Initiative-Vehicles of the Future (PNGV) program, and in part by the DOE Office of Health and Environmental Research through the Environmental Molecular Sciences Laboratory project at Pacific Northwest National Laboratory. This work was also supported in part by the Korea Science and Engineering Foundation (KOSEF) through the Advanced Material Research Center for Better Environment at Taejon National University of Technology.

참고문헌

- [1] For example, T. Nishimura, Y. Akasaka, and H. Nakata, in *Silicon-on-Insulator: Its Technology and Application*, edited by S. Furukawa (KTK Scientific, Tokyo, 1985) pp. 263-268.
- [2] H. C. Yao and Y. F. Yu Yao, *J. Catal.* **86**, 254 (1984).
- [3] H. Cordatos, T. Bunluesin, J. Stubenrauch, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *J. Phys. Chem.* **100**, 785 (1996); and references therein.
- [4] T. Inoue, Y. Yamamoto, S. Koyama, S. Suzuki, and Y. Ueda, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1332 (1990).
- [5] T. Inoue, M. Osonoe, H. Tohda, and M. Hiramatsu, *J. Appl. Phys.* **69**, 8313 (1991).
- [6] H. Koinuma, H. Nagata, T. Tsukahara, S. Gonda, and M. Yoshimoto, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2027 (1991).
- [7] T. Chikyow, S. M. Bedair, L. Tye, and N. A. El-Masry, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1030 (1994).
- [8] L. Tye, N. A. El-Masry, T. Chikyow, P. McLarty, and S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3081 (1994).
- [9] D. Huang, F. Qin, Z. Yao, Z. Ren, L. Lin, W. Gao, and

- Q. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3724 (1995)
- [10] C. Tian, Y. Du, and S.-W. Chan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 85 (1997)
- [11] R. P. Casero, R. C. S. Roman, J. Perriere, A. Laurent, W. Seiler, P. Gergaud, and D. Keller, *Appl. Surf. Sci.* **109/110**, 341 (1997)
- [12] S. H. Overbury, D. R. Huntley, D.R. Mullins, K. S. Ailey, and P. V. Radulovic, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1647 (1997).
- [13] S. A. Chambers, T. T. Tran, and T. A. Hileman, *J. Mater. Res.* **9**, 2944 (1994).
- [14] A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **28**, 2281 (1983).
- [15] Y. Murata, University of Tokyo, private communication.
- [16] C. S. Fadley, *Progress in Surf. Sci.* **16**, 275 (1984); C. S. Fadley, in *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science*, edited by R. Z. Bachrach (Plenum Press, 1990).
- [17] S. A. Chambers, *Advances in Phys.* **40**, 357 (1991).
- [18] D. J. Friedman, and C. S. Fadley, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **51**, 701 (1990).
- [19] A. P. Kaduwela, D. J. Friedman, and C. S. Fadley, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **57**, 223 (1991).
- [20] M. Sagurton, E. L. Bullock, and C. S. Fadley, *Surf. Sci.* **182**, 287 (1987).
- [21] J. D. Denlinger, E. Rotenberg, U. Hessinger, M. Leskovaar, and M. A. Olmstead, *Phys. Rev. B* **51**, 5352 (1995).