

기판 효과에 따른 저 자장 영역에서의 자기저항 효과에 관한 연구

이희민 · 심인보 · 김철성*

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울 성북구 정릉동 861-1

(2002년 2월 1일 받음, 2002년 3월 20일 최종수정본 받음)

졸-겔법으로 제조된 $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ (LPMO) 박막의 기판 효과에 따른 저 자장 영역에서의 터널형 자기저항 효과에 대하여 연구하였다. 다결정 LPMO 박막은 $SiO_2/Si(100)$ 기판과 그 위에 확산 방지막(diffusion barrier)으로 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ) 중간층을 도입한 기판에 증착하였으며, 반면에 c-축 방향 성장을 갖는 박막의 경우 $LaAlO_3(001)$ (LAO) 단결정 기판을 사용하였다. LPMO/LAO 박막에서의 rocking curve 측정 결과 full width half maximum (FWHM) 값은 0.32° 값을 가짐을 알 수 있었다. 상온(300 K)에서 측정된 자기저항비(MR ratio) 값은 500 Oe의 외부자장을 인가시 LPMO/ SiO_2/Si 박막의 경우 0.52 %, LPMO/YSZ/ SiO_2/Si 박막인 경우는 0.68 % 그리고, LPMO/LAO의 경우에는 0.4 %에도 미치지 못하는 값을 가졌다. 이때 MR 최대값을 나타내는 peaks는 자기이력 곡선의 보자력 부근에서 나타남으로 그 두 결과가 잘 일치함을 보여 주고 있다. 이러한 저 자장 영역에서의 자기저항 값의 차이는 박막 시료의 기판 효과에 의한 grain boundary 특성의 차이로부터 기인된다.

주제어 : 저자장 영역에서의 자기저항, 중간층, 졸-겔, LPMO, c-축 성장

I. 서 론

최근 페로스카이트형 망간 산화물에서 한층 더 큰 자기저항(colossal magnetoresistance; CMR)이 관측되어 이에 대한 연구가 활발하게 추진되어지고 있으나, CMR 효과가 발현되는 온도가 지나치게 낮고, 응용상의 관점에서 낮은 인가자기장 작동형의 CMR 효과 실현이 필수적임에도 불구하고 현재 까지 대부분 1 Tesla 이상의 높은 인가 자기장 하에서만 발현되고 있다[1-2]는 것이 상용화를 가로막는 가장 큰 장애요인 중의 하나이다. 자기저항 재료의 실용화에 앞서, 실온에서의 자기저항 효과를 최적화하고, 특히 저 자기장(low-magnetic field)영역에서의 자기저항 특성의 발현은 필수적이라 할 수 있다.

현재 저 자기장 영역에서의 자기저항 특성의 이해를 위하여 자기저항 재료의 미세구조 영향, 박막과 기판의 strain의 영향 및 grain 내부와 grain boundary에서의 자기적 무질서의 영향 등에 대한 연구가 관심의 대상이 되고 있다.

저 자기장 영역에서의 자기저항 메커니즘은 초거대 자기저항과는 매우 다르게 이중교환 상호작용[3] 대신 스핀분극 전자 터널[4]로부터 기인한다는 것이다. 많은 다결정 페로스카이트 망간 산화물에서 grain boundaries, 다공성 구조, 산소결함 영역, 그리고 다른 이차결정상 등이 전자의 터널장벽으로서 존재함으로 인한, 보다 향상된 저자장 영역에서의 자기저항 값이 보고되어지고 있는 반면, 단결정이나 epitaxial 박막들은 다결정 박막에 비해 저자장 영역에서 주목할만한 자기

저항 값을 보여주지 못하고 있다[5, 6]. 다른 한편으로는 이러한 결함이나 second phases등은 오히려 전기전도성을 크게 저하시킬 수 있다는 결과도 보고되어지고 있다[7, 8]. 열산화막을 갖는 Si 기판상에 고품질의 CMR 박막을 성장시키기 위해서는 기판과 박막사이에 존재하는 열팽창계수의 차이, 격자상수의 불일치 및 계면에서의 화학적 반응성을 고려하여 적절한 template layer 또는 buffer layer를 도입하여 제조하여야 할 필요성이 있다. 따라서 본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 단층(mono-layer)의 입상(granular) 구조에 상당하는 페로스카이트 $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ (LPMO) CMR 재료를 현재 반도체 공정에서 상용되고 있는 열 산화 Si(100) 기판 상에 단일층의 다결정 박막으로 구성함으로써 열처리 온도 변화에 따른 결정성 연구 및 이에 따른 저자장 영역에서의 터널형 자기저항 변화를 고찰하고, 단결정 기판이나 중간층(buffer layer)을 도입함으로써 기판 효과에 따른 자기저항의 특성 변화를 연구하였다.

II. 실험 방법

본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ (LPMO) 박막을 기판 위에 스핀 코팅법을 이용하여 제조하였다. 코팅 용액의 제조는 La acetate, Pb acetate 그리고 Mn acetate를 출발물질로 선정하였고, 출발물질의 용해도를 고려하여 acetic acid, ethanol 및 distilled water를 주 용매로 선정하였으며, 졸의 안정화를 조절하기 위하여 b-carbonyl 계열의 acetylacetone (AcAc)를 착제로 첨가하였다. 또한, Pb의 휘발에 따른 박막 내에 존재하는 균열(crack)은 그 시료의 재연성과 물성을 크

*Tel: (02) 910-4752, E-mail: cskim@phys.kookmin.ac.kr

게 저하시키므로 박막의 균열 방지를 위해 DCCA(drying control chemical additive)인 Ethylene Glycol을 첨가하여 최종 박막 코팅용 졸을 제조하였다. 기판으로는 다결정 박막의 경우 SiO₂/Si(100) wafer과 확산 방지막(diffusion barrier)으로서 특성이 우수하다고 알려진 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ) 중간층을 SiO₂/Si(100) 기판과 LPMO 자성박막사이에 도입하여 사용하였고, c-축 방향 성장을 갖는 박막의 경우 LaAl₂O₃(001) (LAO) 단결정 기판을 사용하였다. 1회 코팅된 박막은 80 °C의 hot plate에서 2분 동안 1차 건조공정을 수행하여 용매를 제거한 후 200 °C에서 2차, 300 °C에서 3차 건조 공정을 수행하여 박막내 존재하는 잔류 유기물을 제거시켰다. 적정 두께의 LPMO 박막을 얻기 위하여 위의 공정을 반복 수행하였으며, 최종 박막의 결정화를 위하여 600~900 °C의 온도 범위의 공기 중에서 3시간 동안 열처리 공정을 수행하였다.

박막의 열처리 온도에 따른 결정화 온도를 결정하고 결정 구조 및 박막의 결정 배향성 등을 확인하기 위하여 normal scan, θ - 2θ scan 및 rocking curve를 포함하는 CuK α 방사선을 이용한 x-ray 분석 기술을 이용하여 박막의 결정 구조적 특성을 관찰하였다. 박막의 두께, 결정입도(grain size), 결정 분포 및 표면 거칠기 등의 미세구조는 주사형 전자현미경(FE-SEM)과 원자력현미경(AFM)을 이용하여 관찰하였다. 박막의 자성특성은 진동 시료형 자력계(VSM)를 이용하여 측정하였으며, LPMO 박막의 터널 자기저항 재료로의 활용을 위한 터널 자기저항 변화비는 4단자법 터널자기저항 측정장비를 이용하여 실온(300 K)에서 측정하였다. 이때 외부 자장은 500 Oe로 박막의 표면과 전류방향에 대하여 수평으로 인가하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 SiO₂/Si(100) 기판상에 코팅한 LPMO 박막의 열처리 온도 변화에 따른 실온에서의 x-ray 회절도를 나타내고 있다. 600 °C 이하의 온도에서 열처리한 박막의 경우 페롭스카이트 상으로의 결정구조 전이를 관찰할 수 없었으며, 600 °C에서 열처리한 박막의 경우 $2\theta = 32^\circ$ 부근의 (110)면에 해당하는 페롭스카이트 상이 나타나기 시작하여 650 °C에서부터는 순수한 페롭스카이트 상을 얻을 수 있었고, 900 °C 이상의 열처리 온도에서는 SiO₂/Si 기판으로부터의 확산에 의한 제 2상들이 형성됨을 볼 수 있어 실리콘 기판상에서의 최적 열처리 온도는 650~850 °C임을 확인 하였다. 본 연구에서는 pseudo-cubic 페롭스카이트로 격자상수를 결정하였으며 격자상수의 결정을 위하여 K α_2 stripping과 curve fitting을 통하여 정확한 회절각을 구한 후 Nelson-Riley 함수($1/2[\cos^2\theta/$

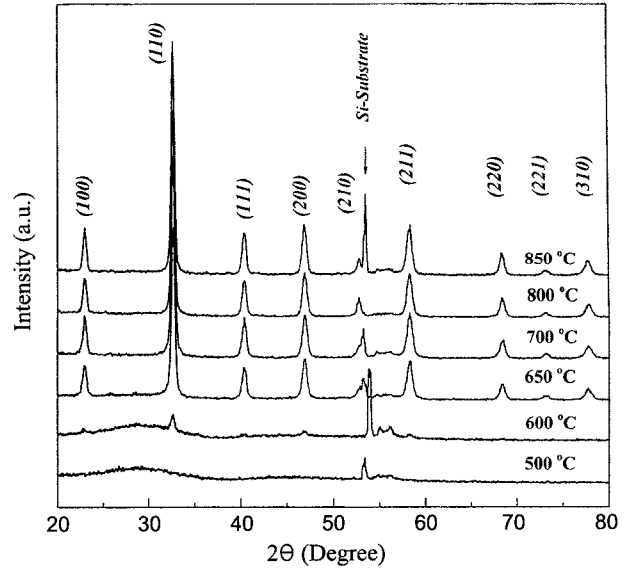


Fig. 1. XRD normal scan of LPMO thin films deposited on SiO₂/Si(100) as a function of annealing temperature in air for 3 h.

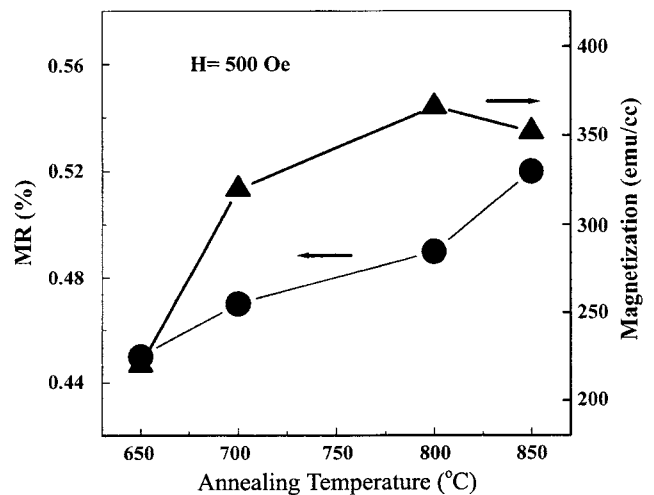


Fig. 2. The tunnel-type magnetoresistance & magnetization for LPMO/SiO₂/Si(100) thin films as a function of annealing temperature at room temperature (300 K).

$\sin\theta + \cos^2\theta/\theta]$ 를 이용하였다. 600 °C의 경우 불완전한 페롭스카이트 결정상으로 인하여 격자상수가 변화하였지만 650~850 °C 부근에서는 $3.87 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 으로 거의 변화하지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 LPMO/SiO₂/Si 박막의 열처리 온도 변화에 따른 실온에서의 자화(Magnetic moment)값과 자기 저항비(MR ratio)를 나타내고 있다. 자기저항 변화는 650 °C에서 열처리한 박막의 경우 500 Oe의 외부자장 인가시 0.45 %로 나타나기 시작하여 850 °C에서 열처리한 경우는 같은 크기의 외부자장 인가시 0.52 %로 최대값이 관측되었고 900 °C이상의 온

도에서 열처리한 박막은 완전한 절연체와 같은 상태로 그 저항값이 매우 커 MR 값이 관측되지 않았다. 또한, 열처리 온도가 증가할수록 박막의 결정화도 증가의 원인에 의하여 자화값은 점점 증가하였으나 850 °C에서 열처리한 박막부터는 자화값이 떨어지기 시작함을 알 수 있다. 이러한 결과는 Si 확산에 의한 박막과 기판 사이에 존재하는 dead layer가 결과적으로 자성 박막의 두께를 전체적으로 감소시켜 전반적인 재료의 전·자기적 물성 저하에 영향을 미치게 된 것으로 해석 될 수 있다[9]. 따라서 SiO₂/Si 기판과 증착박막 사이의

확산 방지막으로 지르코니아 안정화 기판(YSZ) 중간층을 도입했을 경우와 LPMO 막간 산화물과 lattice mismatch가 가장 적게 나타나는 LaAlO₃(LAO) 단결정을 기판으로 하여 c-축 성장 시켰을 경우의 물리적 특성을 알아보았다.

Fig. 3(a)와 (b)는 YSZ 중간층을 도입한 LPMO/YSZ/SiO₂/Si 박막과 LAO(001) 단결정 기판 위에 증착한 LPMO/LAO 박막의 X-선 회절도를 나타내고 있다. 이때 각각의 film들은 MR 값이 최적으로 나타나는 850 °C의 온도에서 열처리하였다. Fig. 3(a)에서 LPMO/YSZ/SiO₂/Si 박막은 다결정체로 성장하고 있음을 보여주고 있고, 반면에 Fig. 3(b)에서 LPMO/LAO 박막은 c-축 방향으로 성장한 (001) peak 들을 볼 수 있으며, 이는 LPMO 층과 LAO 기판 사이의 유사한 결정구조성 때문이라 생각한다. Fig. 3(c)는 LPMO 박막의 (002) peak의 850 °C 온도에서 열처리한 LPMO 박막의 rocking curve 측정 결과를 나타내고 있다. 이때 full width half maximum(FWHM) 값은 0.32° 값을 가졌다.

Fig. 4에서는 AFM 측정으로부터 얻은 850 °C에서 열처리한 LPMO/LAO 박막과 LPMO/SiO₂/Si 박막 그리고, LPMO/YSZ/SiO₂/Si 박막의 image를 나타내고 있고. 이때 박막의 표면 거칠기(rms rough) 값은 각각 67.8, 28.9, 11.8 Å으로 YSZ 중간층의 도입에 의한 표면특성의 향상과, 입자크기 (grain size) 및 분포가 보다 균일해짐을 볼 수 있다. FE-SEM 측정 결과 LPMO/YSZ/SiO₂/Si 박막에서 보여지는 입자 크기는 LPMO/LAO 박막에서 보여지는 서로 응집된 형태의 입자 보다 작게 나타남을 알 수 있고, 이때 입자 크기는 각각 310, 580 Å이었다. 이러한 결과로부터 YSZ 중간층의 삽입은 박막의 표면 특성 및 grain boundary의 특성을 향상 시키므로 전자기적 특성 향상을 기대 할 수 있으며, 또한 다결정체로 성장한 박막의 경우가 potential barrier 역할을 하는 grain boundary의 영향이 c-축으로 성장한 박막의 경우 보다 크게 작용함으로써 더욱 증가된 저 자장 영역에서의 터널형 MR 값이 관측되리라 기대할 수 있다.

상온(300 K)에서 측정된 저자장 영역에서의 자기저항비 (MR)값은 500 Oe의 외부자장을 인가시 LPMO/LAO 박막의 경우 0.4 %에도 미치지 못하는 값을 가졌으며, LPMO/SiO₂/Si 박막의 경우 0.52 % 그리고 LPMO/YSZ/SiO₂/Si 박막의 경우 0.68 %로 YSZ 중간층이 없는 LPMO/SiO₂/Si 박막의 경우에 비해, 보다 향상된 MR값을 갖음을 Fig. 5에서 보여 주고 있다. 이때 MR 최대값을 나타내는 peaks는 자기이력 곡선의 보자력 부근에서 나타남으로 그 두 결과가 잘 일치함을 보여주고 있다. 결과적으로 이러한 향상된 자기저항 변화 비와 자화값은 박막의 grain size의 미세화에 따른 표면 특성 향상에 의한 영향과, 특히 확산 장벽층인 YSZ 중간층이 도입됨에 따라 SiO₂ 기판과 LPMO 박막사이에 존재하는 dead

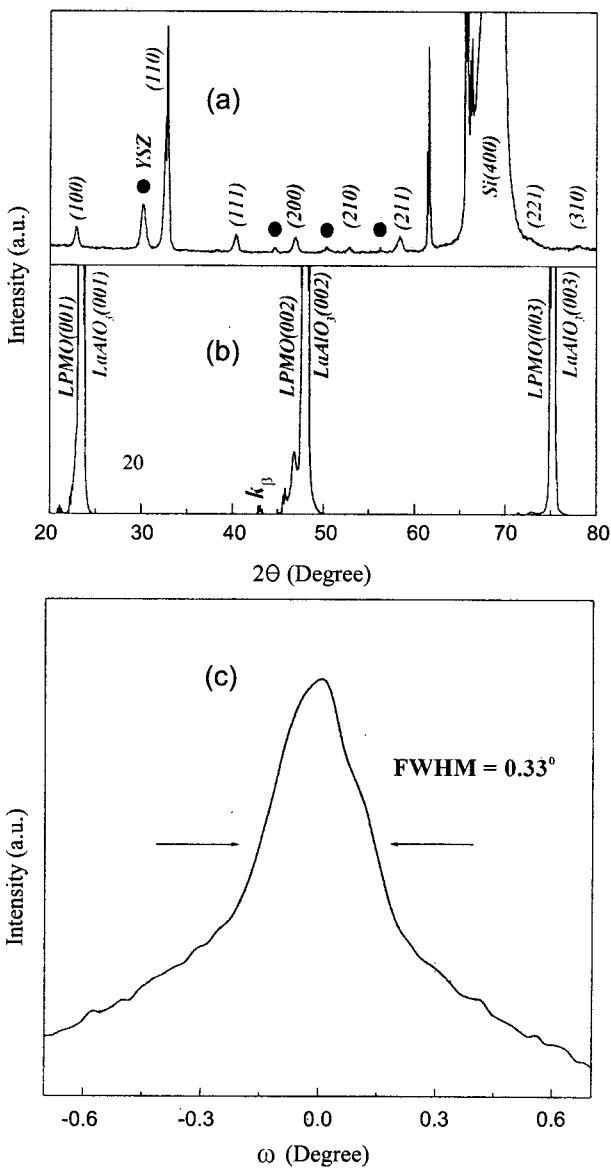


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of La_{0.7}Pb_{0.3}MnO₃ thin films deposited (a) on YSZ/SiO₂/Si(100) and (b) on LAO(001) single crystal substrates. (c) The rocking curve scan of LPMO film deposited on LAO(001) substrate.

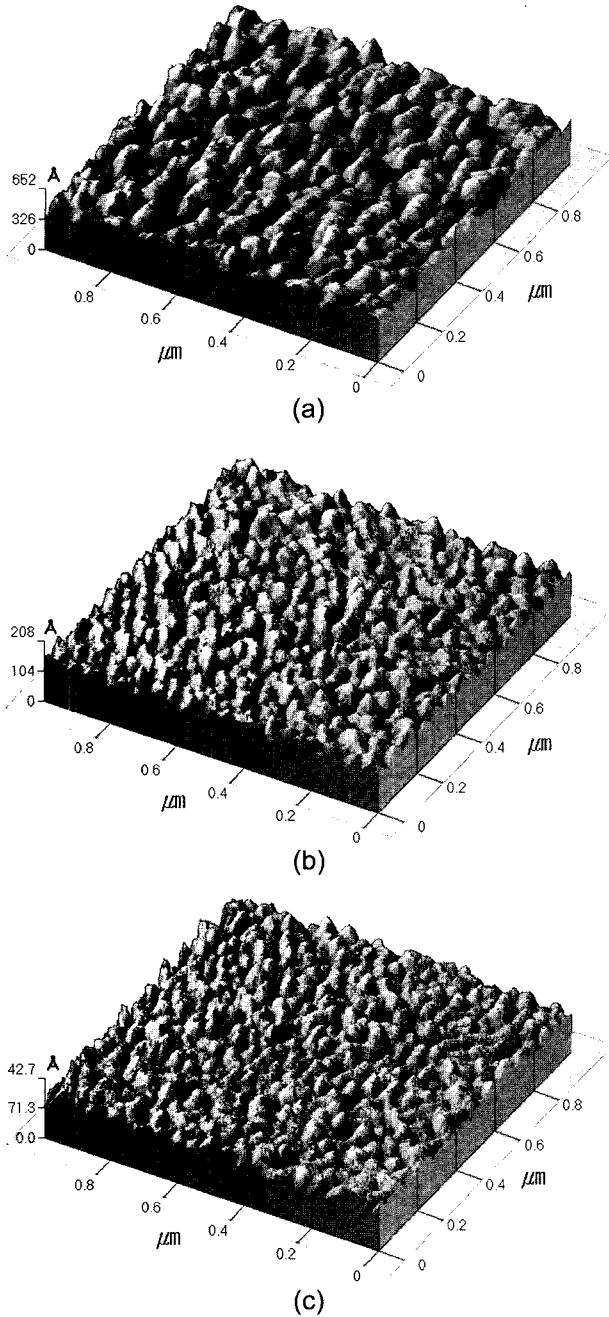


Fig. 4. AFM images of $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films deposited (a) on LAO(001) single crystal, (b) on $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, and (c) on YSZ/ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrate annealed at 850 °C.

layer가 제거되어 나타난 결과라 이해할 수 있다. 한편 c축 방향 성장을 갖는 박막의 경우 다결정체 박막에 비해 주목할 만한 MR 값을 보여주지 못하고 있다. 이는 입자 사이즈의 증가에 따른 전자의 터널 장벽으로서의 grain boundary 기여의 감소가 그 원인이라 할 수 있겠다. 이러한 저자장 영역에서의 자기저항 값의 차이는 박막 시료의 기관효과에 의한

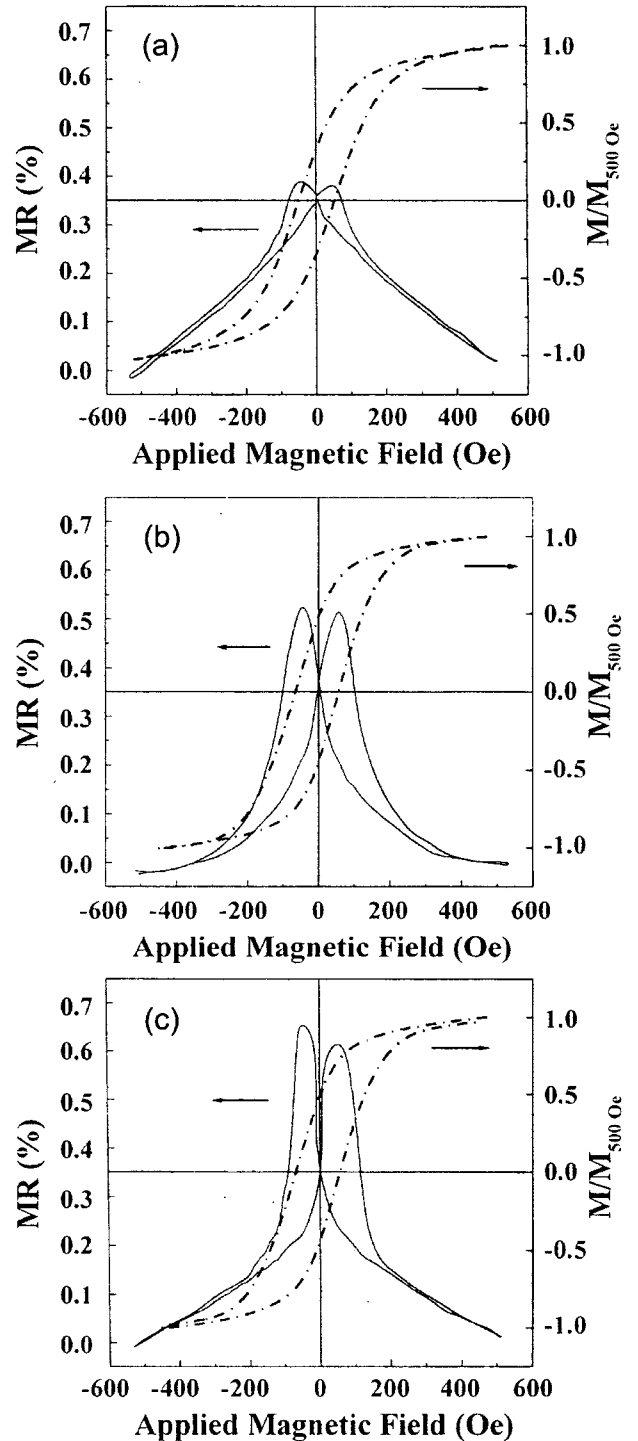


Fig. 5. Variation of the tunnel-type magnetoresistance & M-H hysteresis loop of $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LPMO) thin films deposited (a) on LAO(001), (b) on $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ and (c) on YSZ/ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrates at room temperature.

grain boundary 특성의 차이로부터 기인되고, 또한 다결정체 박막의 경우 grain size 또는 grain boundary를 잘 제어함으로써 보다 좋은 MR 특성을 얻을 수 있으리라 판단되어진다.

감사의 글

본 연구는 KISTEP 원자력 연구기반 확충사업 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] V. H. Crespi, L. Lu., Y. X. Jia, K. Khazeni, A. Zettl, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B, **53**, 14303 (1996).
- [2] C.-C. Chen and A. de Lozanne, Appl. Phys. Lett. **71**, 2041 (1997).
- [3] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [4] S. Lee., H. Y. Hwang, B. I. Shraiman, W. D. Ratcliff, and S. W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **82**, 4508 (1999).
- [5] A. de Andres, M. Garcia-Hernandez, J. L. Martinez, and C. Prieto, Appl. Phys. Lett. **74**, 3884 (1999).
- [6] L. Balcells, A. E. Carrillo, B. Martinez, and J. Fontcuberta, Appl. Phys. Lett, **74**, 4014 (1999).
- [7] J.-M. Liu and C. K. Ong, Appl. Phys. Lett. **73**, 1047 (1998).
- [8] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S. W. Cheong, Nature (London) **399**, 560 (1999).
- [9] In-Bo Shim, Chul Sung Kim, Key-Taeck Park, Young-Jei Oh, J. Magn. Magn. Mater. 226-230, 1672 (2001).

The Low-field Tunnel-type Magnetoresistance Characteristics of Thin Films Deposited on Different Substrate

Hi Min Lee, In-Bo Shim and Chul Sung Kim*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 1 February 2002, in final form 20 March 2002)

The low-field tunnel-type magnetoresistance (MR) properties of sol-gel derived $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LPMO) thin film deposited on different substrate have been investigated. Polycrystalline thin films were fabricated by spin-coating on $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrate and that with yttria-stabilized zirconia (YSZ) buffer layer, while c-axis-oriented thin film was grown on $\text{LaAlO}_3(001)$ (LAO) single crystal substrate. The full width half maximum (FWHM) of the rocking curve scan of LPMO/LAO film is 0.32° . Tunnel-type MR ratio is 0.52 % in LPMO/ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ film and that of LPMO/YSZ/ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ film is as high as 0.68 %, whereas that of LPMO/LAO(001) film is less than 0.4 % under the applied field of 500 Oe at 300 K. Well-pronounced MR hysteresis was registered with an MR peak in the vicinity of the coercive field. The low-field tunnel-type MR characteristics of thin films deposited on different substrates originates from the behavior of grain boundary properties.

Key words : low-field magnetoresistance, buffer layer, sol-gel, LPMO, c-axis oriented