

PZT/LSMO/Pt에 대한 펄스레이저 및 졸겔법에 의한 증착연구

최강룡 · 심인보 · 김철성*

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2005년 1월 26일 받음, 2005년 2월 11일 최종수정본 받음)

강자성, 초거대자기저항체인 $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ 타겟을 이용하여 248 nm의 파장을 갖는 KrF 엑시머 레이저를 사용한 PLD법으로 박막을 제작하고, 강유전체 물질인 $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ 물질을 spin coating 방법으로 제조하였다. Pt기판(111)위에 125 mtorr의 산소분압으로 증착한 rhombohedral 구조를 갖는 LSMO박막을 증착하고 그 위에 PZT 물질을 증착한 결과 LSMO, PZT 두 물질 모두 단일상으로 [111]방향으로의 성장하였음을 알 수 있었다. AFM(atomic force microscope) data 및 SEM (scanning electron microscope) data를 바탕으로 매우 균질한 박막을 얻었음을 알 수 있었으며, 이때의 자기적성질 및 전기적성질은 각각 강자성적인 성질 및 강유전체적인 성향을 나타내었다. 이러한 결과를 가지고 박막증착에 있어서 서로간의 결정구조가 미치는 영향과 다른 경향에 대한 조절이 가능함을 알 수 있었다.

주제어 : 초거대자기저항체, 강유전체, PLD 증착방법, 졸겔법

I. 서 론

다기능 페로이즘 산화물을 상부전극과 하부전극사이에 다층박막방식으로 강자성 물질과 강유전적 물질로 제작함으로써 두가지 특성이 동시에 혹은 서로 관계되어 발현되도록 만들어주는 것을 초점으로 하여 연구되고 있다[1]. 또한 이러한 다층박막의 경우 Magnetoelectric 복합체[2]로써의 구성이 가능한데 이는 자성상과 압전상으로 구성되며, 외부자기장으로 인해 자성상에서 발생한 자기변형(magnetostriction)이 격자간 결합을 하고 있는 압전상에 전파되어 압전효과를 가져오거나[3] 혹은 이와 반대로 외부전기장을 가해주어 압전상에서 일어난 변형(strain)으로 자성상에서 자기적 성질 및 초거대자기저항연구에서의 자기 저항값의 변화를 가져올 수 있을 것이라는 예상을 할 수 있다. 이러한 효과들을 얻기 위해서는 기본적으로 자기적성질과 압전효과가 큰 물질이 이용되어야 함은 물론이고, Magnetoelectric 효과에 영향을 주기 위하여 격자간의 일치도를 고려하여야 할것으로 예상된다. 본 연구에서는 이러한 다층박막의 강자성, 초거대자기저항체인 $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (이하 LSMO)물질과 강유전체인 $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ (이하 PZT)사이에서 서로간의 결정구조를 알아보고, PLD에 의한 증착으로 그에 대한 가능성과 효과를 다른 기타 방법에 의한 증착과 연계될 수 있는지 확인해 보고, 또한 서로간의 고유한 특성이 나타나는 지에 대해서 연구해 보고자 하였다.

II. 실험방법

PLD방법을 이용한 LSMO박막제조를 위한 타겟을 제조하

기 위한 출발물질로는 순도 99.9% 이상의 $La(CH_3COOH)_3 \cdot xH_2O$, $Sr(CH_3COO)_2$ 및 $Mn(CH_3COOH)_3 \cdot 4H_2O$ 를 이용하였으며, 초산, 에탄올 및 증류수의 혼합용매에 적정 당량비로 혼합하여 용해한 후 최종적으로 0.2몰 농도의 졸을 제조하였으며, 120°C에서 건조한 다음 이를 400°C에서 유기물을 증발시킨 다음 800°C에서 열처리하여 타겟을 제조하였다. 이러한 타겟은 직경이 2인치, 두께는 약 4 mm의 크기로 연마하였다. 이러한 타겟을 이용하여 박막은 248 nm의 파장을 갖는 KrF 엑시머 레이저를 사용한 PLD법으로 제작하였다. Target과 기판사이의 거리는 40 mm로 유지되었다. 박막 증착을 하기 전에 10분 동안은 예비 ablation을 하여 타겟의 표면에 존재하는 오염물질을 제거한 후 셔터를 열어 레이저 주파수를 1~9 Hz까지 1 분간 증착시킨 다음 16 분간 10Hz의 주파수로 증착을 실시하였다. 박막은 산소 분압비를 0 mtorr에서부터 300 mtorr 까지 변화시키면서 증착하였으며, 이때의 증착 온도는 800°C로 유지하였다. 이렇게 성장시킨 LSMO물질의 x-선 회절도에 따라서 분석한 결과를 바탕으로 산소분압을 125 mtorr로 고정시킨다음 그 위에 강유전체 물질인 PZT물질을 이용하여 LSMO/Pt 기판상에 4000 rpm의 속도로 30 초간 회전시켜 스펀코팅 하였다. 이 박막을 80°C의 가열판위에서 3 분간 1차 건조를 하여 용매를 먼저 제거한 후, 200°C에서 2차 건조 함으로써 유기물을 연소 시켰다. 적정한 두께를 얻기 위하여 제조 졸을 용매와 적정비율로 희석한 후 위 공정을 반복 수행하였으며, 2°C/min 의 승온속도로 공기중에서 650°C의 온도에서 30분간 열처리하여 박막을 증착하였다. 다양한 성장 조건에 의해 증착된 박막의 구조적 특성과 결정성을 확인하기 위하여 $CuK\alpha$ 선을 이용한 x-선 회절(Philips, X'Pert) 실험을 통하여 그 결정구조를 확인 하였다. 또한

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

PZT/LSMO박막의 결정입도(grain size), 입도분포 및 표면 거칠기와 같은 in-plane 및 단면 미세구조는 SEM과 AFM (atomic force measurement)장비를 통하여 알 수 있었으며, 또한 그 두께를 알 수 있었다.

또한 LSMO 박막의 자성특성은 진동시료형 자력계(VSM : vibrating sample magnetometer)를 이용하여 상온에서의 자기 이력곡선을 박막에 대하여 각각 수평방향과 수직방향으로 측정하였으며, PZT 물질의 전기적 특성을 측정하여 그에 따른 특성을 분석 하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 Si(100)기판위에 증착한 박막은 다결정 박막으로 성장하였으며, 산소의 분압이 100~150 mtorr에서 LSMO물질에 대하여 single phase를 가짐을 볼 수 있었다. 또한 결정구조가 rhombohedral phase에서 pseudo cubic phase로 산소의 분압비에 따라서 그에 따른 결정구조내에서의 산소간의 이온간 거리나 결정구조의 변화를 가져옴을 알 수 있었다. 이에 따른 데이터를 바탕으로 Pt(111)위에 125 mtorr의 산소분압으로 증착한 rhombohedral 구조를 갖는 박막위에 PZT 물질을 증착한 결과 LSMO, PZT 두 물질 모두 single phase를 확인 할 수 있었으며, 두 물질 모두다 Fig. 2에서 보이는 바와 같이 [111]방향으로의 성장방향을 가짐을 알 수 있었다.

Fig. 3, 4에서 보이는 바와 같이 매우 위에서 제조된 박막의 경우 균질한 박막이 형성되었음을 알 수 있었다. LSMO 박막의 경우 그에 따른 표면적인 특성으로는 R_{rms} , R_{ave} 값은 각각 36.5 Å, 28.8 Å이었으며, grain size는 SEM 측정결과 대략 25~30 nm의 균질한 박막임을 확인할 수 있었으며, 그 두께는 대략 1500 Å이었다. PZT 박막의 경우 그에 따른 표면

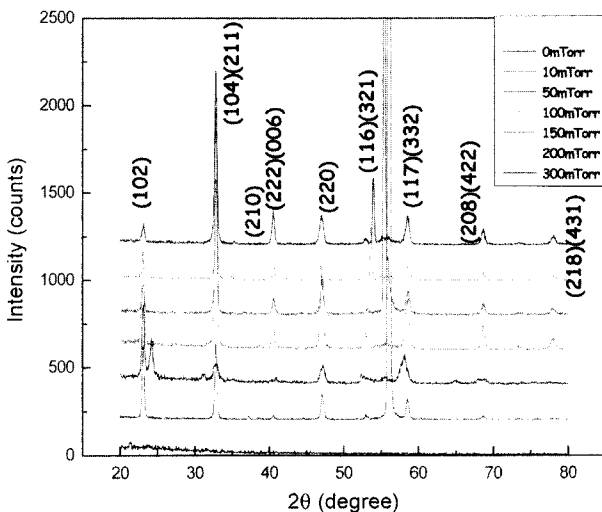


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LSMO by oxygen pressure.

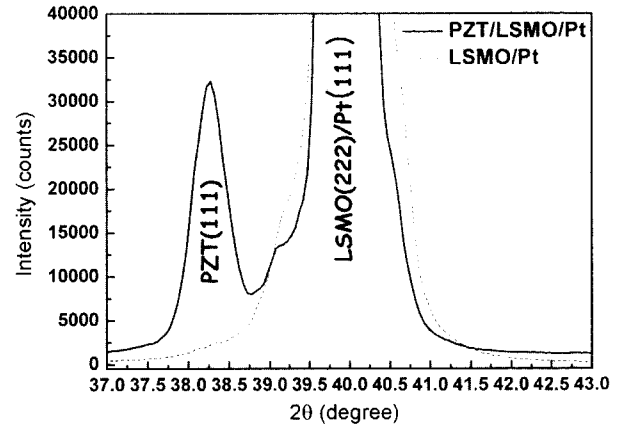


Fig. 2. X-ray diffraction pattern about [111] direction of PZT/LSMO.

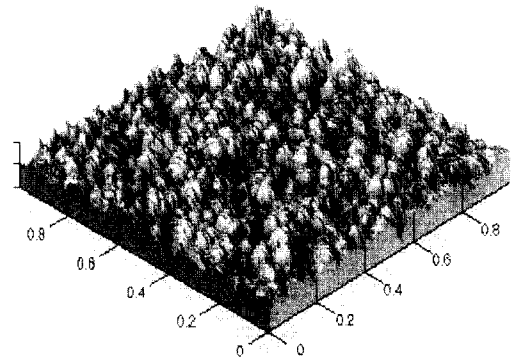


Fig. 3. AFM and SEM data of LSMO.

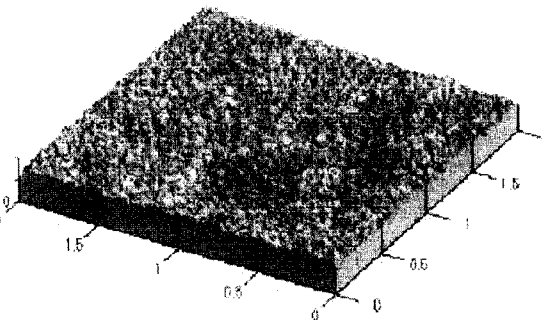


Fig. 4. AFM data of PZT.

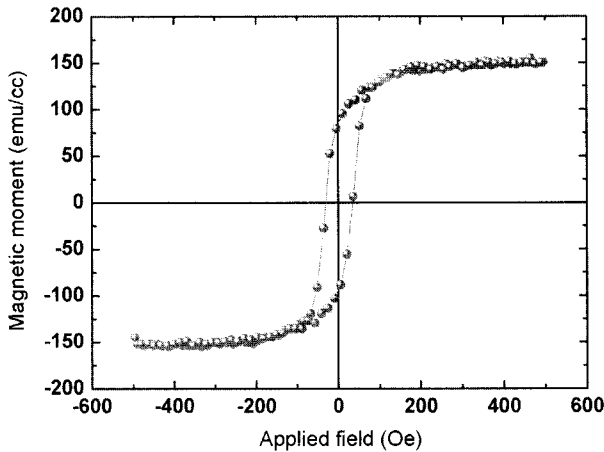


Fig. 5. VSM data of LSMO at room temperature.

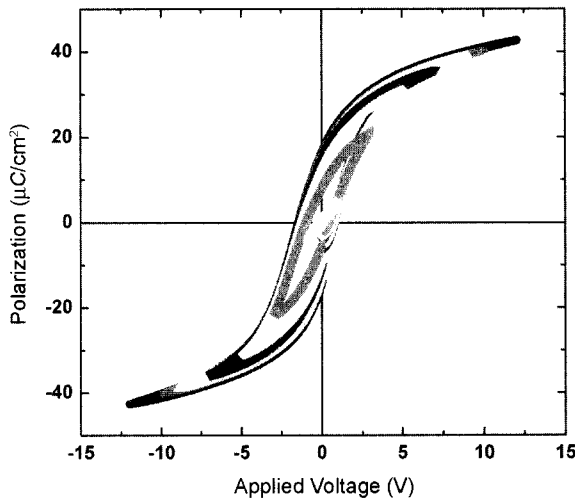


Fig. 6. P-V curve of PZT at room temperature.

적인 특성으로는 R_{rms} , R_{ave} 값은 각각 14.0 Å, 10.8 Å이었다.

Fig. 5는 PZT/LSMO/Pt 박막의 500 Oe의 외부자장을 인가 하면서 실온에서 측정된 자기이력곡선으로부터 얻은 보자력 (H_C) 및 자화값(M_S)값을 나타내고 있다. 보자력값과 자화값 모두 기존의 발표되어진 논문[4]과 별다른 차이를 보이지 않았다. 이때의 자화값은 상온에서 대략 150.8 emu/cc 였으며 보자력값은 32.76 Oe 였다. 또한 Fig. 6에서 보여지는 바와 같이 PZT 물질에 대한 전기적 특성을 측정하고자 전압을 12 V에서 점점 감소시키며 전압에 따른 분극에 대한 이력곡선을 측정하였다. 이때 상온에서 12 V의 전압으로 분극을 측정한 결과 대략 40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 값을 가짐을 알 수 있었다. 이러한 영향은 PZT 박막이 있어서 성장면이 (110)면 방향으로 성장한 경우와 (111)면으로 성장시킨 경우에 따른 효과라고 볼 수 있다.

IV. 결 론

앞선 결과에서 보여지는 것들을 종합하여 볼 때, 펄스레이저 증착법에 의한 LSMO 물질의 증착은 rhombohedral 구조를 비롯하여 산소분압비를 조절함으로써 결정구조를 조절할 수 있음을 알 수 있었고, 이러한 효과는 PZT 박막의 증착에 있어서 매우 중요한 요소로 작용을 하여 PZT박막의 성장방향에 영향을 주어 서로간의 격자간의 불일치를 줄임과 동시에 강자성체와 강유전체박막과의 서로간에 상관관계를 보다 유기적으로 연동될 수 있음을 알 수 있었고, 이에 따라 발생하는 강자성적 성질 및 강유전적성질 또한 크게 변화하지 않음을 알 수 있었다.

이러한 결과가 매우 중요한 이유는 앞서서 말한 서론부분에서와 같이 강자성체와 강유전체 사이에서의 효과 및 그 증착에 있어서의 격자간 일치도가 매우 중요한 요소로 작용하는데 PZT의 경우에는 Pb와 Zr의 비율에 따라서 그 결정구조가 trigonal 구조이거나 rhombohedral 구조이므로, PZT박막에서의 strain 효과를 극대화 시키기 위하여, 강자성체 물질의 구조를 PZT의 구조와 연계시키고자 하였다. 본 연구에서 제작한 다층박막의 경우 그 결정구조에 있어서 PLD에 의한 산소 분압비에 대한 증착은 물론이고 이러한 분압비에 따른 LSMO박막의 결정구조를 그와 연계되는 PZT 박막의 결정구조와 맞추어줌으로써 앞서 제시한 여러가지 효과들을 갖을 수 있음을 기대할 수 있었으며, 기타 여러 가지 방법으로 인한 박막의 제조에 있어서 서로간의 연계성을 제시 할 수 있었다. 결국 본 연구에서는 PLD에 의한 증착조건을 확립하고, 다기능 페로이즘 박막으로써의 그 가능성을 제시하였다.

감사의 글

본 연구는 충남대 과학재단 ERC(고기능성 자성재료 연구센터)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, B. J. Levin, and R. Hayes. Phys. Rev. B, **65**, 134402(2002)
- [2] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, J. Gallegos, and R. Srinivasan Yu. I. Bokhan and V. M. Laletin. Phys. Rev. B, **64**, 214408(2001)
- [3] 최임규, 권순주, 박수현, 정윤희, 한국자기학회지, **7**(6), 285-292(1997)
- [4] 심인보, 안성용, 김철성, 한국자기학회지, **11**(3), 97-103 (2001).

PZT/LSMO/Pt Thin-Film by Pulse Laser and Sol-Gel Deposition

Kang Ryong Choi, In-Bo Shim, and Chul Sung Kim*

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

(Received January 26 2005, in final form February 11 2005)

This work is to present each properties and the interfacial characterization between PZT layer and LSMO layer of PZT/LSMO/Pt. LSMO thin film grown by KrF (248 nm) excimer lasers are used in pulsed laser deposition(PLD). PZT composites thin films were deposited by spin coating using a commercial resist spinner. LSMO thin film by deposition oxygen pressure 125 mtorr have rhombohedral structure on Pt(111) substrate. The PZT/LSMO/Pt pre-orientate to [111] direction. The final thin films were shown that magnetic and electric property was typical value, respective. We report that the lattice between the PZT/LSMO thin film and the substrate plays a very important role and may control to another effects.

Key words : Colossal Magentoresistance, Ferroelectric, Pulse laser deposition, Sol-gel method