

La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} (0.19 ≤ x ≤ 0.31) 박막의 결정구조 및 전기전도 특성

허 현 · 임세주 · 조남희
인하대학교 재료공학부

Crystal Structure and Electrical Transport Characteristics of La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} (0.19 ≤ x ≤ 0.31) Thin Films

H. Heo, S.J. Lim and N.-H. Cho
Dept. of Materials Science and Engineering, Inha University

(1999년 10월 4일 받음, 2000년 5월 24일 최종수정본 받음)

초 록 기판온도, 박막조성, 및 증착후 열처리 등의 조건에 따른 La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} (0.19 ≤ x ≤ 0.31) 박막의 결정구조와 전기전도 특성을 조사하였다. 스퍼터법을 이용하여 500°C에서 증착된 박막은 강한 <001> 우선배향성과 유사정방정(pseudo-tetragonal, a/c=0.97) 결정계를 나타냈다. 이러한 박막의 단위포는 산소분위기 내에서 증착후 열처리에 의하여 입방정 결정계로 변하였다. La_{0.69}Sr_{0.31}MnO₃ 조성의 주타겟과 La_{0.9}Sr_{0.7}MnO₃ 조성의 보조타겟을 동시에 이용하여 박막의 조성을 조절하였다. 보조타겟의 갯수에 따라 박막 내의 Sr 함량(x)은 0.19-0.31 범위의 값을 나타냈으며, x 값이 0.19로부터 0.31로 증가시 금속-반도체의 전이온도가 상승하였고, 전기비저항이 대체로 감소하였다. 0.18 T의 자기장 하에서, La_{0.69}Sr_{0.31}MnO₃ 조성의 박막의 자기저항변화 MR(%) = (ρ₀ - ρ_H)/ρ_H는 약 390% 이었다.

Abstract We investigated the effect of substrate temperature, chemical composition and post-deposition heat-treatment on the crystal structure and electrical transport of La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} (0.19 ≤ x ≤ 0.31) thin films. As-prepared La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} films grown at 500°C by sputter techniques were found to have the pseudo-tetragonal system (a/c=0.97) and a highly preferential <001> orientation. The films were changed to be of the cubic system by post-deposition annealing at around 900°C. A main target of La_{0.69}Sr_{0.31}MnO₃ as well as auxiliary targets of La_{0.9}Sr_{0.7}MnO₃ ceramics were co-sputtered to control the chemical composition of the film. The Sr content(x) of the film ranged from 0.19 to 0.31, depending on the number of the auxiliary target. When x increased from 0.19 to 0.31, the electrical resistivity of the film decreased and the transition temperature between metal and semiconductor shifted to higher temperature. With a magnetic field of 0.18 T, the magneto-resistance ratio (MR(%) = (ρ₀ - ρ_H)/ρ_H) of the La_{0.69}Sr_{0.31}MnO₃ thin film was about 390%.

Key words : magnetoresistive effects, crystal structure, sputtering, TEM, thin films

1. 서 론

La_{1-x}A_xMnO_{3-δ} (A = Sr, Ca, Ba) 산화물은 조성과 온도에 따라 독특한 전기 전도특성을 보이며, 특히 금속-반도체 전이온도 부근에서 자기장이 가해지면 물질의 전기저항이 크게 감소하는 자기저항(magneto-resistance) 효과를 나타낸다. 자기저항 효과를 나타내는 물질로서 GMR(Giant Magneto-Resistance) 특성을 갖는 Fe/Cr, Co/Al 등의 금속다층박막이 폭넓게 연구되어 왔다. 그러나 최근 Sm-Mn-Ge 등의 층상구조 물질과 페로브스카이트계 산화물 박막이 높은 자기저항 효과를 나타내는 것이 발견되었고,¹⁾ 특히 La_{1-x}A_xMnO₃ (A = Sr, Ca, Ba) 에피성(epitaxial) 박막이 큐리온도(Curie Temperature) 부근에서 수백 ~ 수십만%의 저항감소 효과를 보이는 것이 관측되었다.²⁾ 이러한 저항감소를 소위 '초거대 자기저항(CMR, Colossal Magneto-Resistance) 효과'라 부르며,

CMR 물질의 전기 전도현상에 대한 이해와 응용에 학계 및 산업계의 관심이 집중되고 있다.^{3~6)}

LaMnO₃는 반강자성 절연체이며, 특정한 2가 양이온(Sr²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺)이 일정량 첨가될 경우 강자성을 띠는 금속성 전기전도 특성을 나타낸다. La_{1-x}A_xMnO₃ (A = Sr, Ca, Ba) 산화물의 전기전도 특성은 조성에 따른 격자의 변형과 이에 따른 응력,^{7~10)} 격자결합과 입계구조 등의 구조적 요인¹¹⁾, 그리고 전자스핀 배열과 에너지 밴드 구조 등의 물리적 요인¹²⁾에 의해 영향 받으며, 이러한 특성은 Zener가 제시한 이중교환 모델(double exchange model)에 의해 이해되어 왔다.⁴⁾ 그러나 자기장에 따른 저항감소 효과에 대하여 이론적으로 예측된 저항-온도 관계와 실험적으로 측정된 수치 사이에 큰 차이가 나타나며, 이러한 불일치에 대하여 다양한 이론들이 제시되고 있다.^{5,6)}

지난 10여년 동안의 CMR 박막 연구는 - 결정 내의 산소 결핍 정도와 입계존재가 전기전도 특성에 큰 영향을 미치는

것으로 알려져 있기 때문에 - PLD (pulsed laser deposition) 법에 의해 제조된 에피성 박막에 대해 주로 수행되어 왔다.¹³⁾ 또한 매우 제한된 증착조건의 영향과 전도기구에 대한 이론적 측면에 대하여 주로 행해지고 있으며, 다양한 증착과 열처리 조건에 따른 박막의 결정구조와 조성, 그리고 전기전도 특성의 변화에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 스퍼터법을 사용한 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 박막 증착시, 증착조건과 증착후 열처리 조건에 따른 박막의 결정구조, 화학조성, 전기전도 특성을 고찰하였다. 특히 기판 온도와 Sr 함량(x)에 따른 박막의 단위포 변화, 우선배향성, 그리고 열처리 효과를 조사하였고, 이들 결과를 저항-온도 관계와 상관하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 박막증착

본 연구에서는 rf magnetron 스퍼터법을 사용하여 $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ 박막을 증착하였다. Fig. 1은 증착에 사용된 rf magnetron 스퍼터 장치의 개략도이다. 증착 전에 확산펌프를 이용하여 10^{-6} Torr의 챔버 진공도를 유지한 후 Ar 가스를 반응챔버 내로 주입시켜 진공도를 20 mTorr로 유지시켰다. 기판 온도는 상온~500°C, rf 전력 밀도는 9.84 watt/cm²의 조건을 사용하였다. 박막의 조성을 조절하기 위해서, 직경 2인치 두께가 4 mm인 $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ 조성의 주타겟(Seattle Specialty Ceramics, Inc.)과 직경이 8mm 두께가 3mm인 $La_{0.3}Sr_{0.7}MnO_3$ 조성의 보조타겟을 이용하였다. 보조타겟으로 이용된 $La_{0.3}Sr_{0.7}MnO_3$ 소결체를 제조하기 위해 La_2O_3 , $SrCO_3$, 및 MnO_2 분말을 조성에 맞도록 정량하여 24시간 습식혼합하였으며, 1200°C에서 6시간 하소한 후, 1450°C에서 24시간 소결하였다. 보조타겟은 주타겟 표면 위에 방사상으로 놓았으며, 박막제조시 주타겟과 동시에 스퍼터되었다. Table 1은 증착시 사용된 구체적인 공정변수이다.

2.2 박막 구조 및 조성 분석

X-선 회절분석(Philips, PW3719)과 TEM(Philips, CM200)을 이용하여 박막의 결정구조, 격자상수 및 우선배향성을 조사하였다. X-선 회절분석시 $Cu K\alpha$ 선을 이용하였으며, 주사각도는 20~65°이었다. TEM의 전자가속전압은 200kV이었다. TEM 시편은 다음과 같이 준비하였다. 벌크형 샘플로부터 직경이 3mm인 원판이 되도록 디스크 커터를 이용하여 절단하였다. 이를 두께가 100µm가 되

Table 1. Deposition condition of the $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$.

Deposition Parameter	Experimental Range
main target	$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$
auxiliary target	$La_{0.3}Sr_{0.7}MnO_3$
rf power density(watt/cm ²)	9.84
sputter gas	Ar
substrate temperature(°C)	25~500
substrate	Si wafer

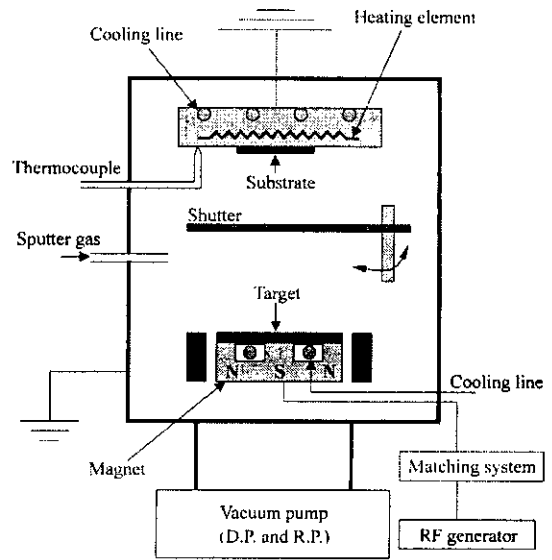


Fig. 1. Schematic diagram of the rf magnetron sputter system.

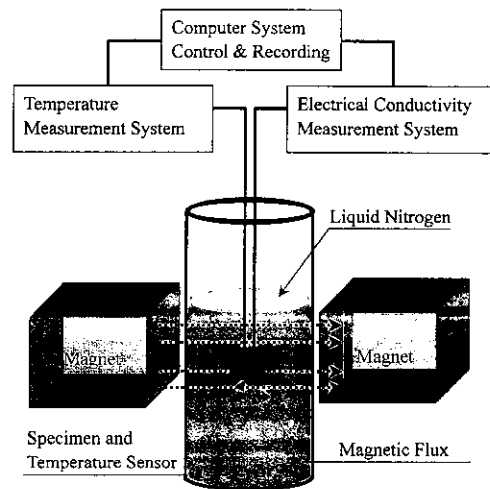


Fig. 2. Schematic diagram of the electrical conductivity measurement system.

도록 디스크 연마기를 이용하여 연마한 후 딥플링을 행하여 두께가 10µm가 되도록 하였다. 최종적으로 4keV 아르곤 이온을 이용한 이온밀링을 행하여 조그만 구멍이 나도록 하였다.

박막의 조성분석은 RBS (Rutherford backscattering spectroscopy) 기법을 사용하여 행하였다. 박막내의 산소량을 정밀히 측정하기 위해 산소 공명 에너지인 3.06MeV의 운동에너지를 갖도록 가속된 He^{2+} 이온을 이용하였고, 반사이온 검출각(θ)은 170°이었다. 측정된 스펙트럼으로부터 정량적인 조성을 해석하기 위해 Rump 프로그램을 이용한 전산모사를 행하였다.¹⁴⁾

2.3 Mn 산화상태 및 박막 전기전도 측정

Mn 산화물 ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ 내의 Mn 산화상태 (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) 분포를 XPS (Surface Sci. Instr., 2803-S)를 이용하여 분석하였다. Mn 코어 전자 에너지대의 XPS 스펙트럼을 각각의 산화상태 및 양에 해당하는 Gaussian

함수들로 분리하여 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 이온들의 상대적인 분포비를 구하였다.

박막의 전기전도도는 4탐침법을 사용하여 측정하였다. Fig. 2는 본 실험에서 사용한 박막의 전기전도도 측정장치의 개략도이다. Al_2O_3 판 위에 박막/기판을 부착하였고, 박막표면에 2mm 간격으로 4개의 In 전극을 만들었으며, 이 들중 바깥쪽 2개 전극에 전류원을, 그리고 안쪽 2개의 전극에 전압계를 연결하여 전기전도도를 측정하였다. 동일한 Al_2O_3 기판 위에 다이오우드 온도센서를 부착하였으며, 이 들을 액체질소 통 내로 집어 넣었다. 액체질소가 증발하면서 시편의 온도가 액체질소 온도로부터 상온까지 변화였으며, 컴퓨터를 이용하여 시편의 비저항 변화와 온도변화를 동시에 기록하였다. 자기장 하에서 전기전도도 측정시, Nd 자석을 이용하여 전류 방향과 평행하게 자기장을 인가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 및 화학조성

3.1.1 결정구조 및 우선배향성

Fig. 3은 상온~500°C의 기판온도 범위에서 제조된 $\text{La}_{0.69}\text{Sr}_{0.31}\text{MnO}_3$ 박막의 XRD 회절패턴이다. 상온에서 증착된 박막은 비정질이며, 기판온도가 증가할수록 박막의 결정화도와 우선배향성이 증가하였다. 특히 500°C의 기판온도에서 증착된 박막은 {001} 면이 기판 표면에 평행하게 성장하는 우선배향된 다결정 상태를 나타내었다. 일반적으로 표면 이동도가 높은 조건에서는, 최밀충진면이 기판표면에 평행한 방향으로 빠르게 성장하여 우선배향성을 가진다. 그러나 본 실험에서 관측되는 <001> 우선배향성은 실리콘 웨이퍼와 박막과의 격자상수와 열팽창계수의 차이에 따라 발생하는 박막의 변형에너지를 최소화하는 과정에서 나타난 것으로 생각된다.¹⁵⁾ 또한 면간거리가 $3a/5$ (a: 격자상수)에 해당되는 격자의 회절피크가 36° 부근의 회절각에서 관찰된다. 이는 초격자 회절피크로서 치환된 Sr원자의 배열 또는 이에따른 전하(Mn^{4+})의 규칙적인 놓임(charge ordering) 때문으로 여겨진다.¹⁶⁾ 이에 관한 고분해능 투과전자현미경 연구가 현재 진행 중이다.

3.1.2 Sr 첨가 영향

Fig. 4는 500°C의 기판온도에서 주타겟으로부터 증착된 박막과 주타겟과 12개의 보조 타겟을 동시에 스퍼터하여 제조된 박막의 RBS 분석결과이다. 주타겟만을 사용하여 증착된 박막의 조성은 $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{MnO}_{2.84}$ 이며, 주타겟의 조성과 비교시 구성원소들 간의 스퍼터 yield의 차이에 의해 산소와 스트론튬이 부족하게 나타났다. 3, 6, 그리고 12개의 보조타겟을 사용하여 제조된 박막의 조성은 각각 $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.22}\text{MnO}_{2.82}$, $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.26}\text{MnO}_{2.84}$, 그리고 $\text{La}_{0.69}\text{Sr}_{0.31}\text{MnO}_3$ 이었다. 보조타겟을 사용하여 제조된 박막의 두께는 1400~1800 Å이며, 이는 주타겟만을 사용하여 증착한 박막두께보다 약 1000 Å 정도 작다. 보조타겟의 사용에 따른 박막두께의 감소는 주타겟 표면과 보조타겟 표면 간의 높이 차이에 의해 타겟표면에서 전자밀도가 감소하거나 보조타

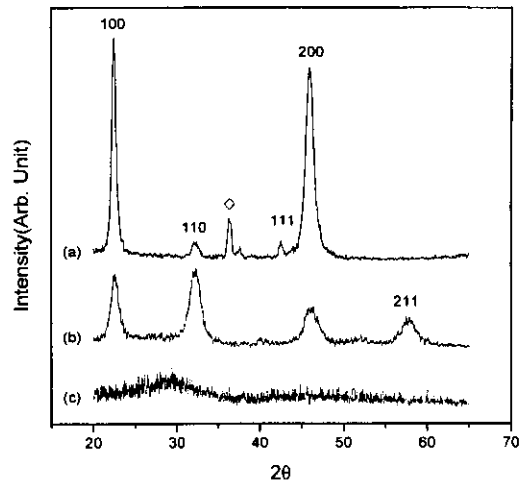


Fig. 3. XRD patterns of the thin films. The thin films were deposited at (a) 500°C, (b) 300°C, and (c) room temperature, respectively.

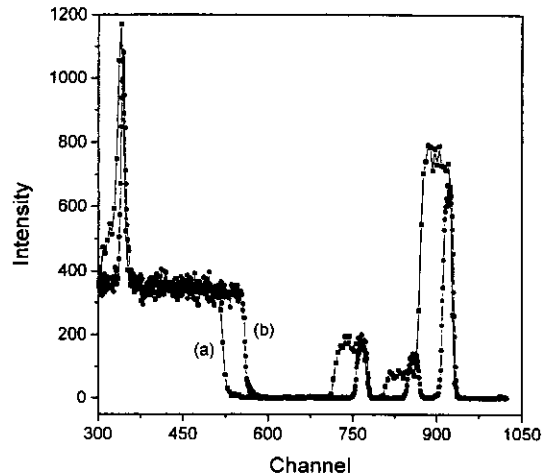
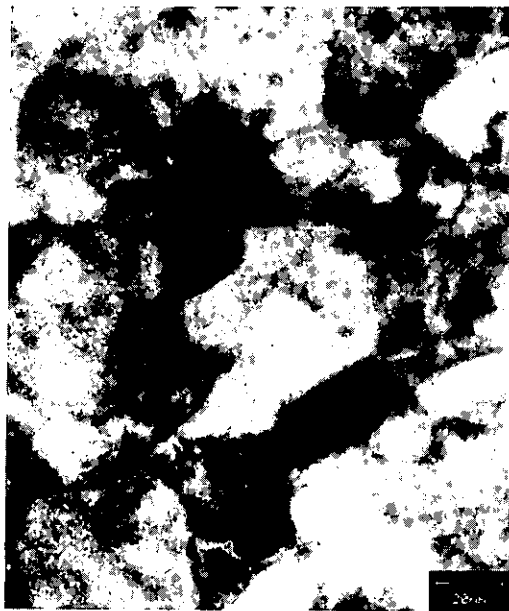


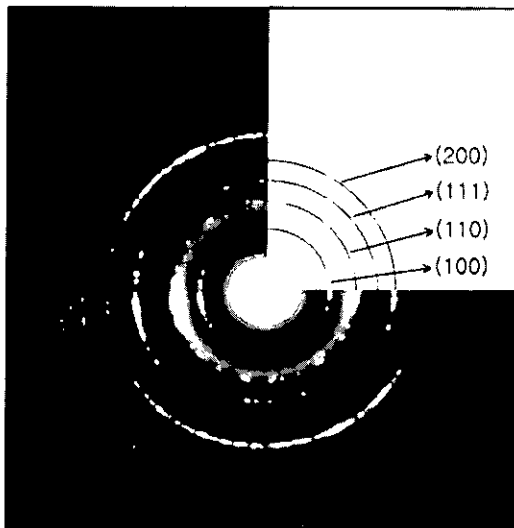
Fig. 4. RBS spectra of the thin films. The films were prepared using (a) only the main target, and (b) the main target and 12 auxiliary targets, respectively.

겟과 주타겟 사이의 경계에서 sheath 층의 굴곡에 의해 스퍼터 yield가 감소했기 때문으로 여겨진다.

Fig. 5는 500°C 기판에서 성장된 $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{MnO}_{2.84}$ 박막으로부터 기록된 TEM 명시야상과 제한시야 회절도이다. 박막은 약 30nm 정도의 크기를 가지는 다결정 상태이며, 회절도의 환 도형은 입방정의 {100}, {110}, {111} 등의 면지수를 나타내고 있다. 투과전자현미경의 카메라 상수를 고려하여 회절환들로부터 계산된 박막의 격자상수는 3.94 Å이다. 또한 회절환들이 일정한 폭을 나타내며, 미소한 격자변형에 의하여 격자상수가 일정한 분포를 나타내고 있음을 보인다. 현재까지의 연구결과에 의하면 $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Y}, \text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) 에피성 박막은 일반적으로 상온에서 격자상수가 3.86~3.89 Å을 가지는 입방정 결정으로 보고되고 있으나,¹⁷⁾ 동일한 조성의 단결정 또는 소결체는 제조방법과 조건에 따라 사방정, 능면정, 입방정 등의 다양한 구조가 보고되고 있다.^{18,19)}



(a)



(b)

Fig. 5. (a) A bright-field TEM plane-view image and (b) a selected area diffraction pattern of the thin films.

박막 내의 Sr 함량이 증가할수록, Fig. 6의 X-선 회절 패턴에서의 001 피크가 낮은 각도로 이동하여 {001} 면간 거리가 증가함을 보였다. 이는 페로브스카이트 구조를 갖는 결정에서 12 배위수를 가지는 La (0.116nm) 이 이보다 큰 이온반경을 가지는 Sr (0.126nm) 에 의해 규칙적으로 치환 되기 때문에 발생하는 것으로 여겨진다. 이들 박막의 c-축 (기판 표면에 수직방향) 격자상수는 3.95-3.98 Å 범위의 값을 보인다. 이들은 기존에 유사한 망간산화물 (LnAMnO₃) 계의 격자상수나 본 실험의 La_{0.81}Sr_{0.19}MnO_{2.84}의 격자상수와 비교할 때, 상대적으로 크다. 이러한 차이는 기판표면에 평행한 방향의 압축응력이 박막에 가해져서 유사 정방정 (pseudo-tetragonal, a/c=0.97) 격자계를 나타내는 것으로 여겨진다. 특히, La_{1-x}Sr_xMnO_{3-s} 박막의 열팽창 계수

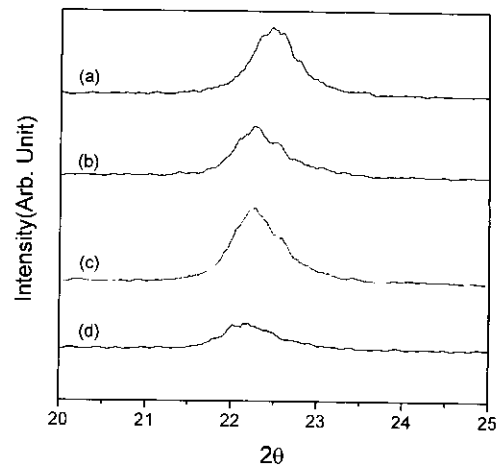


Fig. 6. Variation of 001 XRD peak position with the film composition. The films were prepared using (a) only the main target, and the main target with (b) 3, (c) 6, and (d) 12 auxiliary targets, respectively.

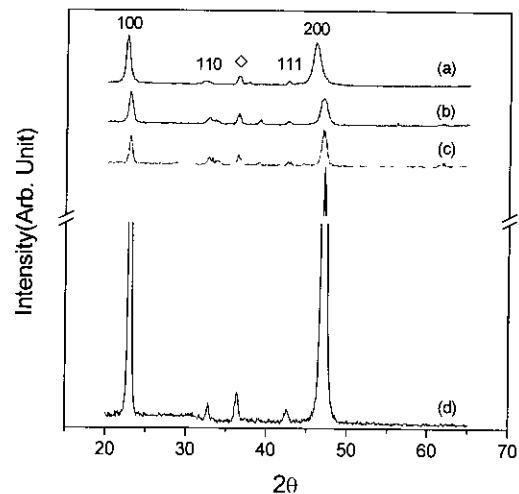


Fig. 7. XRD patterns of the post-deposition heat-treated films. The films were prepared at 500°C(a), and then annealed at 700°C(b), 800°C(c), and 900°C(d) in O₂ atmosphere for 6 hrs, respectively.

는 Sr 함량이 증가할수록 커지는 것으로 보고되어 있으며, Sr 함량에 따라 $11.2 \sim 12.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 의 값을 나타낸다.²⁰ 증착된 박막이 강한 <001> 우선배향성을 나타내고 있는 것을 고려한다면 c축 격자상수의 증가는 Si 열팽창계수 ($14.94 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)와의 차이에 의해 증착후 냉각시 기판표면에 평행한 방향으로 압축응력이 발생한 것으로 여겨진다.

3.1.3 증착후 열처리 효과

Fig. 7은 증착후 열처리를 행한 La_{0.65}Sr_{0.35}MnO₃ 박막으로부터 기록된 X-선 회절 결과이다. 4가지 조건에서 동일하게 <001> 우선배향성이 관찰되었다. 열처리 온도가 증가할수록 {001} 회절 피크가 높은 각도로 이동하여 c축 격자상수의 감소를 나타내었으며, 또한 뚜렷한 결정성의 향상이 관찰되었다. 이는 증착후 열처리 과정에 의해 기판과의 격자상수와 열팽창계수 차이에 의해 박막에 발생하는 응력

Table 2. Variation of lattice parameters depending on film fabrication methods and post-deposition heat-treatment.

lattice parameter	fabrication method	sputter	sputter	sputter	PLD ¹⁷⁾
	heat-treat.	as-prepared	700°C	900°C	as-prepared
a		3.82	3.87	3.85	3.86
b		3.85	3.89	3.87	3.86
c		3.94	3.89	3.89	3.86

sputter: the films were deposited on Si wafer by sputter.

PLD: the films were deposited on LaAlO_3 by PLD techniques.¹⁷⁾

a, b, c: lattice parameters along the x, y, and z orthogonal axis, respectively.

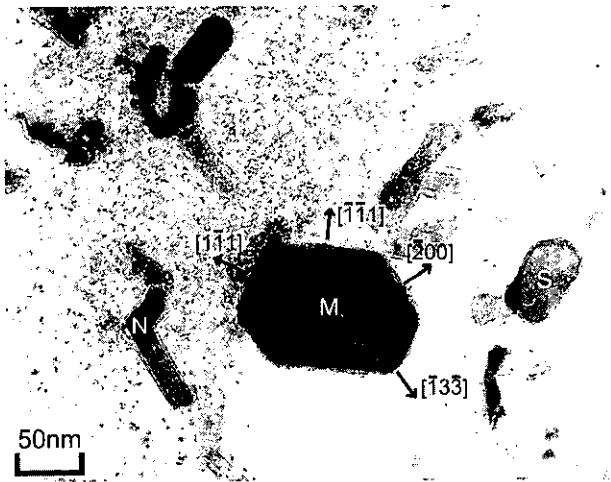


Fig. 8. A bright-field TEM image of the post-deposition heat-treated thin films. It is noted that new grains indicated with letters m, n, and s were formed during the heat-treatment process.

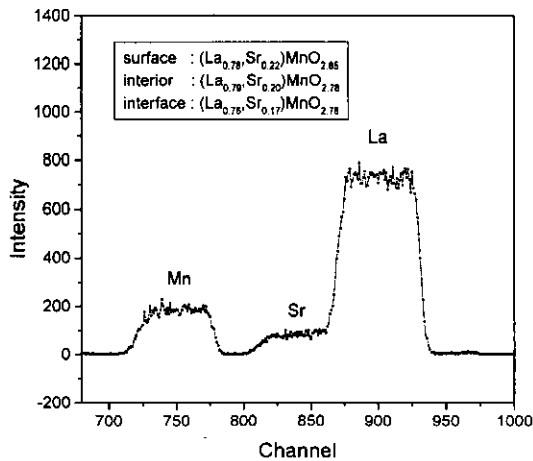


Fig. 9. RBS spectrum of the post-deposition heat-treated thin films. The film was deposited at 500°C, and then annealed at 900°C in O_2 atmosphere for 6 hrs.

이 해소되기 때문으로 여겨진다.^{21, 22)} 특히 증착후 열처리한 박막에서는 Fig. 8의 m과 n이 가리키는 수백 nm - 수 μm 크기의 '섬형태 영역(island region)'이 많이 나타났다. 이러한 섬형태 영역은 열처리 과정에서 생성된 새로운 결정으로서 {111}, {100}, 또는 {110} 등의 낮은 결정 면지수를

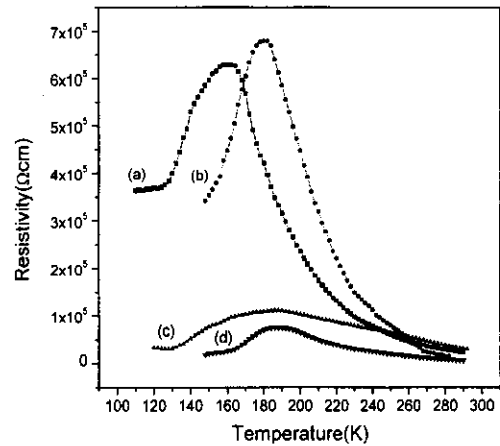


Fig. 10. Resistivity-temperature relation. The thin films were deposited at 500°C and Sr content(x) of the films is (a) $x=0.19$, (b) $x=0.22$, (c) $x=0.26$, and (d) $x=0.31$, respectively.

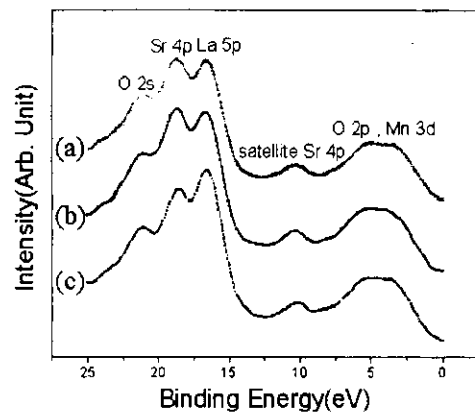


Fig. 11. Valence band energy region of the XPS spectra of the thin films with compositions (a) $\text{La}_{0.69}\text{Sr}_{0.31}\text{MnO}_3$, (b) $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.22}\text{MnO}_{2.82}$, and (c) $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{MnO}_{2.84}$, respectively.

가지는 facet들로 둘러싸여 있다. 특히 낮은 입계에너지를 가지는 입계가 생성됨은 주목할 사항이며, 열처리시 입계의 활발한 이동이 발생하였으리라 여겨진다. 또한 열처리 과정을 거친 박막은 2-3%의 격자상수의 감소가 발생하였으며, Table 2에서 보이듯이 박막의 구조는 유사 정방정계에서 입방정계로 변화하였다.

Fig. 9는 증착후 열처리한 $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{MnO}_{2.82}$ 시편으로

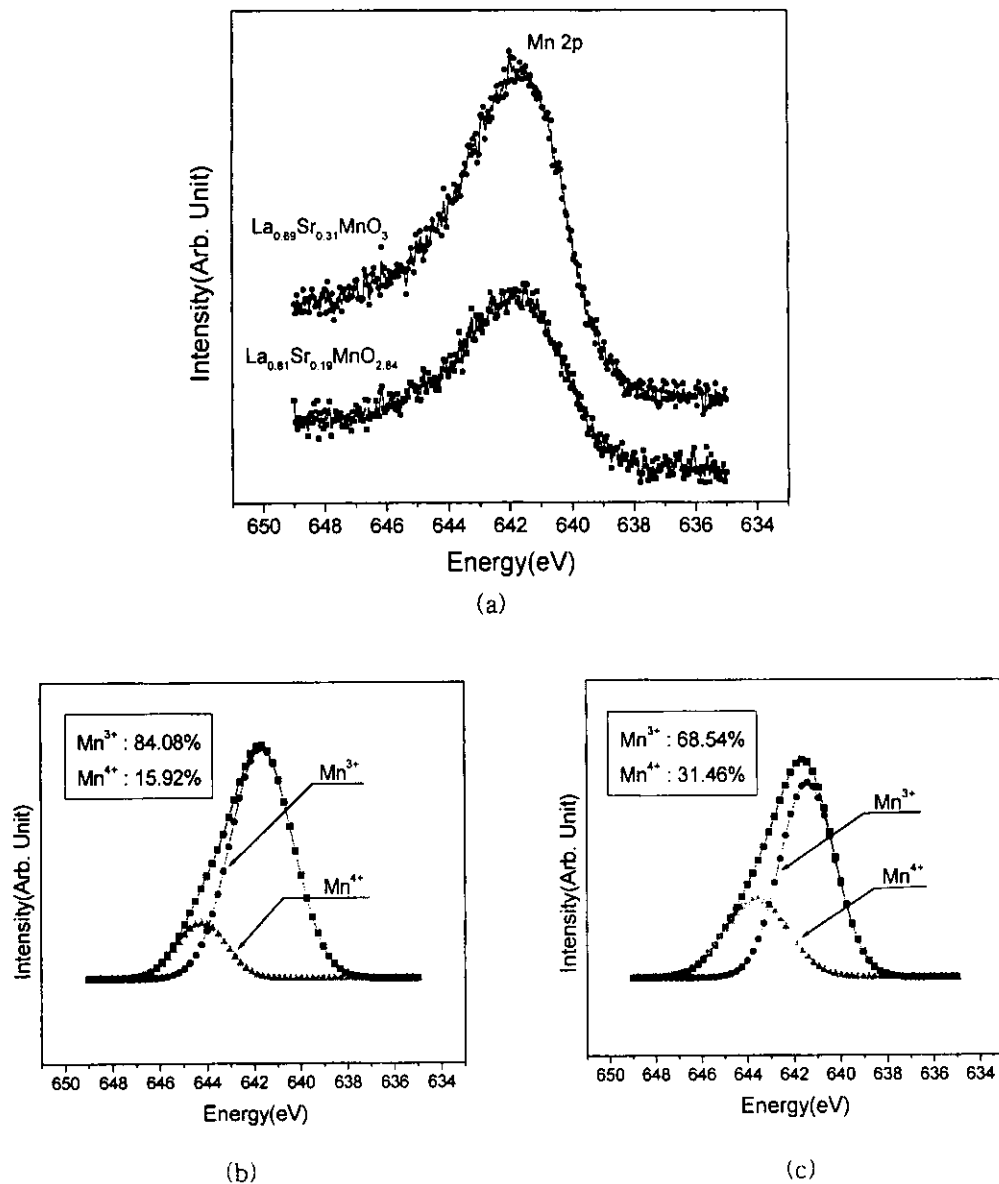


Fig. 12. Mn core electron energy region of the XPS spectra of the thin films. (a) raw spectra. (b) fits for the $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{MnO}_{2.84}$ spectra in (a). (c) fits for the $\text{La}_{0.89}\text{Sr}_{0.31}\text{MnO}_3$ spectra in (a).

부터 얻어진 RBS 결과이다. 이들 스펙트럼에서 박막/기판의 계면에 가까운 영역에서 La, Sr, Mn 스펙트럼의 분산이 나타난다. 이는 계면에서 박막 조성이 변화됨을 나타내며, 전산모사를 통해 정량분석 할 경우 박막내의 Sr 함량은 박막표면에서 $x=0.22$, 기판과의 계면에서 $x=0.17$ 로 표면으로부터 깊이에 따라 감소하는 조성의 변화를 보인다. 열처리 때 따른 Sr 함량의 변화는 박막의 계면응력 해소와 밀접한 관계가 있을 것으로 예상되나 아직 명확히 이해되고 있지 않다.

3.2 Mn 산화상태 및 전기전도 특성

Fig. 10은 조성에 따른 박막의 저항-온도 관계를 보여준다. Sr의 첨가량 (x)이 증가할수록 금속-반도체 전이온도는 고온으로 이동하였고, 반도체 영역의 저항은 x 값이 0.19로부터 0.22로 증가시 증가하였으며, 0.22로부터 0.31로 증가시 감소하였다.

LaMnO_3 (LMO)의 조성에 상관되는 금속 산화물 분말들로부터 고상반응법을 이용하여 LMO 산화물 제조시, 이들 산화물은 약 5-10%의 Mn^{4+} 와 이에 상관되는 Mn 정공(d-준위)을 포함하는 것으로 알려져 있다.²³⁾ 이러한 조성의 LMO 산화물은 반강자성 절연체의 전기 자기적 특성을 가지고 있다. 본 실험에서 Sr 첨가에 의해 Mn 이온의 산화수가 +3에서 +4로의 변화정도가 커지며, 이에 따른 정공농도도 또한 증가하게 된다.²⁴⁾ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 박막의 조성 (x) 변화에 따른 Mn 이온의 산화상태 분포를 조사하기 위해 XPS 분석을 행하였다. (Fig. 11) Sr 첨가량 (x)이 증가함에 따라 Sr 4p 궤도의 피크 (18eV) 강도가 La 5p 궤도의 피크 (16eV) 강도에 비해 상대적으로 증가하여 RBS의 조성분석 결과와 일치된 경향을 보였다.

Mn 2p 궤도의 스펙트럼을 Gaussian 함수로 분리하여 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 이온의 상대적인 양을 구하였다. Fig. 12

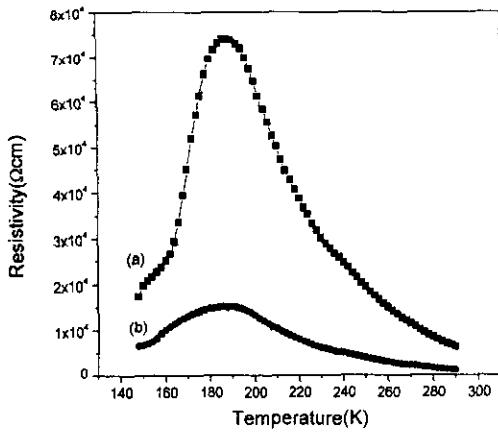


Fig. 13. Resistivity - temperature relation of the $\text{La}_{0.69}\text{Sr}_{0.31}\text{MnO}_3$ thin films. The relation was obtained (a) without, and (b) with a magnetic field of 0.18 T, respectively.

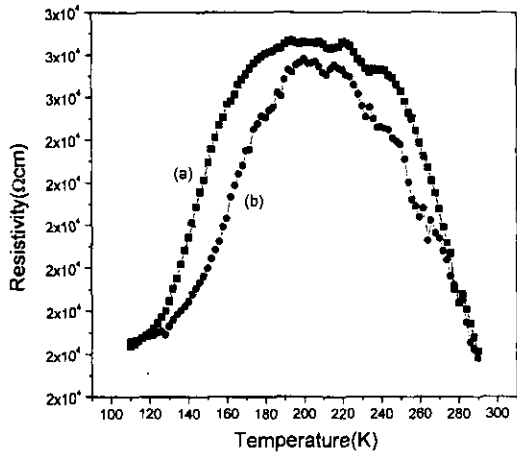
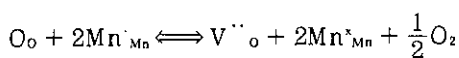


Fig. 14. Resistivity - temperature relation of the post-deposition heat-treated $\text{La}_{0.69}\text{Sr}_{0.31}\text{MnO}_3$ thin films. The relation was obtained (a) without, and (b) with a magnetic field of 0.18 T, respectively.

(a)에 나타난 스펙트럼에서 피크 정상의 오른쪽의 낮은 에너지 부근에서 완만한 커브형태는 관찰되지 않았다. 따라서 Mn^{2+} 이온은 거의 없는 것으로 여겨지며,²⁵⁾ 실험적으로 얻어진 피크를 Gaussian 함수들로 분리하여 Mn^{4+} 와 Mn^{3+} 이온 비율 계산시, Mn^{2+} 의 존재는 무시하였다. Fig. 12에서 x 값이 0.31인 박막의 Mn^{4+} 이온비율($\frac{\text{Mn}^{4+}}{\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+}}$)은

31.46%로서 RBS 조성 분석 결과에서의 x 값과 같다. 그러나 x값이 0.19인 박막의 Mn^{4+} 이온비율은 15.92%이며, 박막 내에 포함된 Sr 비율에 비해 약간 낮은 값을 나타내었다. x=0.19 조성에서 나타나는 Sr 양과 Mn^{4+} 양의 차이는 산소부족에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 박막 내의 산소부족은 격자 내에서 산소공공의 생성을 가져오며, 아래의 결합 방정식에서 보이듯이 Sr 첨가에 따른 정공(Mn^{4+}) 생성을 보상하는 역할을 하리라 여겨진다.



x=0.22인 시편의 Sr 함유량이 x=0.19인 시편에 비하여 크지만, 반도체 영역에서 저항의 증가현상이 나타나는 것은 박막내 산소 결함량의 증가가 정공농도의 증가를 대신하며, 따라서 Mn 산화상태의 변화에 기인한 전기전도도가 감소한 것으로 여겨진다. 한편, x=0.31 박막은 Mn^{4+} 이온의 비율이 31.46%이고 이에 상관되는 정공생성으로 인하여 x=0.19와 0.22인 시편의 비교시 전기저항이 크게 감소한 것으로 여겨진다.

0.18 Tesla의 자기장 하에서, $\text{La}_{0.69}\text{Sr}_{0.31}\text{MnO}_3$ 조성을 가지는 시편의 온도-저항 관계를 Fig. 13에 나타내었다. x 값이 0.19로부터 0.31로 증가시, 최대 자기저항 감소 비율(MR%)은 1.5%로부터 390%로 증가하였다. Sr 함유(x)에 따른 자기저항 감소 비율의 변화는 x 값에 따라서 발생하는 Mn 산화상태의 변화에 기인한 정공밀도의 변화 또는 격자변형에 따른 Mn 이온의 t_{2g} 전자와 e_g 전자의 스핀배열 및 상호작용의 변화 때문으로 추측된다.

$\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln=La, Nd, Pr, Y; A=Ca, Sr, Ba) 화합물의 양이온 평균 이온크기가 고용한계에 해당될 때, 강자성 및 커다란 MR 효과가 나타나며, 이의 평균값이 작아짐에 따라 강자성 금속성은 작아지고 반자성이 나타난다는 보고가 있다.²⁶⁾ 이는 본 실험에서 Sr 양(x)의 변화에 따라 나타나는 양이온 평균 이온크기 또는 격자변형과 연관성이 있는 것으로 여겨진다.^{9,10,28)} 즉 x 값의 증가에 의해서 앞 절에서 언급되었듯이 a/c의 값이 미소하나마 감소하였다. 이러한 단위포의 미소한 변화에 의해서 이중교환 모델⁴⁾에서의 $180^\circ \text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ 형태의 강자성 상호작용의 크기가 영향을 받는 것으로 여겨진다. Mn 이온의 d-정공이 호핑과정에 의해 $\text{Mn}^{4+}(d^3, t_{2g}^3)$ 로부터 중간의 산소(2p)를 통과하여 $\text{Mn}^{3+}(d^4, t_{2g}^3 e_g)$ 로 이동시 a/c 값이 0.97인 x=0.31 조성의 시편에서는 주어진 0.18 T 자기장에 의해 강한 강자성 스핀 배열상태가 되며 e_g 전자의 이동도(mobility)가 x=0.19에 비해 크게 나타나는 것으로 생각된다.

900°C에서 6시간 동안 증착후 열처리한 $\text{La}_{0.69}\text{Sr}_{0.31}\text{MnO}_3$ 조성을 가지는 박막의 온도-저항 관계를 Fig. 14에 나타내었다. 열처리후 최대 자기저항 감소 비율이 급격히 감소하여 약 10% 정도가 되었다. 열처리에 의해 박막의 저항이 감소하며, 결정격자가 유사 정방정계로부터 입방정계로 되었다. 이러한 격자변화에 의해서 Mn^{4+} 의 d-정공의 이동에 대한 자기장의 영향(MR효과)이 감소하는 것으로 여겨진다. 또한 열처리 과정을 거칠 경우 박막의 깊이에 따라, 앞 절에서 언급하였듯이, Sr 함유량이 서로 다른 3개의 층으로 분리되며, 따라서 각각의 조성을 가지는 박막의 단위포 구조에 따른 전도특성이 복합되어 넓은 전이온도를 나타내는 것으로 여겨진다.²⁷⁾

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터법을 사용하여 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.19 \leq x \leq 0.31$) 박막 증착시, 조성과 기판온도에 따른 미세구조와 전기전도 특성을 조사하고 이들의 상관관계를 고

찰하였다.

1) RF 마그네트론 스퍼터법으로 증착된 박막은 기판 온도에 따라 민감한 우선배향성의 변화를 나타내었으며 기판 온도가 500°C 일 경우 강한 {001} 우선배향성을 나타내었다. 또한 Si 기판과의 열팽창 계수 차이에 의해 계면응력이 발생하여 유사 정방정계의 격자를 나타내었다.

2) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 조성의 보조타겟을 사용하여 박막의 Sr 함량(x)을 조절하였다. x 값의 증가에 따라서 박막의 격자상수가 감소하였다. 온도에 따른 전기비저항을 측정된 결과 x 값이 증가할수록 낮은 저항을 나타내었다. 이는 Sr 첨가에 따른 Mn^{4+} 이온분율의 증가에 기인한 것으로 생각된다. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 박막의 경우 0.18T의 일정한 자기장을 가하였을 때 390%의 저항감소비율을 나타내었으며 Sr 함량이 감소함에 따라 자기장 하에서 저항감소 비율도 감소하였다. 이는 x 값에 따른 격자변형 차이에 따른 결과로 여겨지며, Mn^{4+} 이온의 d-정공의 이동도에 대한 자기장의 영향을 극대화하기 위해서는 단위포의 유형 및 a/c 값의 제어가 필요하다고 생각된다.

3) 산소분위기에서 열처리를 행할 경우, 온도에 따른 전기비저항의 감소와 전이온도의 퍼짐현상이 나타났으며, 이는 열처리에 의한 입방정제로의 전이와 열처리시 발생하는 박막 내 조성 불균일 현상에 의해 각각 발생하는 것으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. B. van Dover, Phys. Rev., **B47**(10), 6134 (1993).
2. S. Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel, and R. Ramesh, J. Appl. Phys., **76**(10), 6929 (1994).
3. C. N. R. Rao, R. Mahesh, A. K. Raychaudhuri, and R. Mahendiran, J. Phys. Chem. Solids, **59**(4), 487-502 (1998).
4. C. Zener, Phys. Rev., **82**, 403 (1951).
5. A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett., **74**(25), 5144 (1995).
6. H. Y. Hwang, Phys. Rev. Lett., **75**(5), 914 (1995).
7. G.-M. Zhao, M. B. Hunt, K. Conder, H. Keller, and K. A. Muller, Physica C, **202**, 282-287, (1997).
8. B. Garcia-Landa, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, Guo-meng Zhao, K. Conder and H. Keller, Solid State Commun., **105**(9), 567-570 (1998).
9. J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett., **79**(17), 3234 (1997).
10. C. Kwon, M. C. Robson, K.-C. Kim, J. Y. Gu, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, Z. Trajanovic, M. Rajeswari, T. Venkatesan, A. R. Kratz, R. D. Gomez, and R. Ramesh, J. Magn. and Magn. Mater., **172**, 229 (1997).
11. H. L. Ju, and Hyunchul Sohn, J. Solid State Commun., **102**(6), 463 (1997).
12. Warren E. Pickett, and David J. Singh, Phys. Rev., **B53**(3), 1146 (1996).
13. M. E. Hawley, C. D. Adams, P. N. Arendt, E. L. Brosha, F. H. Garzon, R. J. Houlton, M. F. Hundley, R. H. Heffner, Q. X. Jia, J. Numeier, X. D. Wu, J. Crystal Growth, **174**, 455 (1997).
14. L. R. Doolittle, Nucl. Inst. Meth., **B9**, 334 (1985).
15. T. C. Huang, G. Lim, F. Parmigini and E. Kay, J. Vac. Sci. Technol., **A3**(6), 2161 (1985).
16. B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu, "Electron doped manganites: charge ordering and CMR properties", Materials Research Society, Boston, 321 (1998).
17. J.Z. Sun, L.K. Elbaum, A. Gupta, G. Xiao, P.R. Duncombe, S.S.P. Parkin, IBM J. Res. Develop., **42**(1), 89 (1998).
18. G. Xiao, G. Q. Gong, and C. Canedy, J. Appl. Phys., **81**(8), 5324 (1997).
19. P. Dai, J. Zhang, H. A. Mook, F. Foong, S.-H. Liou, P. A. Dowben, and E. W. Plummer, Solid State Commun., **100**(12), 865 (1996).
20. S. C. Singhal, and H. Iwahara, Solid Oxide Fuel Cells, Vol. 93-4, pp. 205, The High Temperature Materials and Battery Divisions. Edited by S. C. Singhal, The Electrochemical Society Inc., Pennington (1993).
21. R. Schuster, H. Roder, K. Bromann, H. Brune, and K. Kern, Phys. Rev., **B54**(19), 13476 (1996).
22. T. Benabbas, P. Francois, Y. Androussi, and A. Lefebvre, J. Appl. Phys., **80**(5), 2763 (1996).
23. J. Eckert, G.D. Stucky, and A.K. Cheetham, MRS Bulletin, **24**(5), 31 (1999).
24. W. Archibald, J. S. Zhou, and J. B. Goodenough, Phys. Rev. **B53**, 14445 (1996).
25. T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, and A. Fujimori, Phys. Rev., **B51**(20), 13942 (1995).
26. C.N.R. Rao, and A.K. Cheetham, Science, **276**, 911 (1997).
27. N. Kalechofsky, Y.-K. Tsui, H. Reichenbach, and P. McGinn, J. Appl. Phys., **81**(12), 8115 (1997).
28. F. Damay, C. Martin, A. Maignan, B. Ravequ, J. Magn. and Magn. Mater., **183**, 143 (1998).