

PLD 기법으로 제조된 $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) 박막의 결정구조 및 전기전도 특성

임세주 · 성건용* · 조남희†

인하대학교 재료공학부

*한국전자통신연구원 원천기술연구부

(2001년 2월 16일 접수, 2001년 3월 23일 승인)

Crystalline Structure and Electrical Transport Characteristics of $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) Thin Films Prepared by PLD Techniques

Se Ju Lim, Gun Yong Sung* and Nam-Hee Cho†

Dept. of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Dept. of Telecommunication Basic Research Electronics and
Telecommunications Research Institute, Taejon 305-350, Korea

(Received February 16, 2001, Accepted March 23, 2001)

초 록

PLD(pulsed laser deposition) 기법을 이용하여 LaAlO_3 (100) 기판 위에 $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) 에피 박막을 성장하였다. 박막의 격자 상수 및 스트레인 상태는 GID(grazing incidence X-ray diffraction)법과 투과 전자 현미경 법을 이용하여 조사하였다. 박막의 <001> 방향은 기판 표면의 수직방향에 평행하게 놓였으며, 박막의 단위포는 기판과의 격자 불일치에 기인하여 $a/c=0.98$ 인 의사-정방형 페로프스카이트(pseudo-tetragonal perovskite) 구조를 가졌다. A 자리의 양이온 반경이 증가함에 따라 단위포의 체적, ϵ^{\parallel} , 그리고 ϵ^{\perp} 이 각각 증가하였다. $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) 박막의 온도 및 자장에 따른 전기 전도 특성 MR(%), T_C , T_{MI} 등을 조사하였으며, 이 결과들을 박막의 구조적 특성과 상관하여 고찰하였다.

ABSTRACT

Epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) thin films were deposited on (100) LaAlO_3 single-crystal substrates by pulsed laser deposition (PLD) technique. For investigating the lattice constants and strain of the films according to film composition, we used grazing incidence X-ray diffraction (GID) and transmission electron microscopy (TEM) techniques. C-axis of the as-prepared films were perpendicular to the surface of the substrate, and the films exhibited pseudo-tetragonal unit cells with a a/c ratio of 0.98 due to lattice misfit between the films and the substrates. With increasing the radius of the cation occupying A sites, the volume of unit-cell, ϵ^{\parallel} , and ϵ^{\perp} of the films increased. The electrical transport characteristics of the films, such as MR (%), T_C , T_{MI} were investigated, and related with the structural features of the films.

Key words : MR, PLD, Lattice strain, Electrical conductivity

1. 서 론

페로프스카이트 구조를 지닌 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr, Ba, Pb) 조성의 재료에서 초거대자기저항(colossal magnetoresistance: CMR) 현상의 관찰이 보고되었다.¹⁻⁴⁾ CMR 현상은 일정 온도 및 자기장에서 금속-절연성 전기전도 전이와 강자성-상자성 전이를 수반하며 동시에 재료의 전기저항이 급격하게 변하는 현상이다. 자기저항 비는 $\Delta R/R_H = (R_H - R_0)/R_H$ (R_H 와 R_0 는 자장을 가했을 때, 가하지 않았을 때의 전기저

항)으로 정의된다. 특히 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 에피 박막이 77 K에서 10%의 자기저항 값을 보인다고 보고되었다.³⁻⁵⁾ 이러한 CMR 재료들은 하드디스크, MR 헤드, 자기센서, 자기메모리 등 스핀 변화를 응용한 전자기적 소자 분야에 새로운 시대를 열어줄 잠재적 가능성을 지니고 있어 그 중요성이 커지고 있다.^{3,6,7)}

CMR 현상은 Zener의 이중 교환 이론(double exchange theory)^{8,9)}과 Millis의 Jahn-Teller distortion에 의한 폴라론(polaron) 이론^{8,10,11)}등에 의해 이해되고 있다. 이러한 이론에 의하면 페로프스카이트 구조 내 팔면체를 구성하는 Mn-O-Mn의 결합각 및 길이, 단위포 변화 등의 결정 구조적 특성

†Corresponding author : nhcho@inha.ac.kr

과 이에 따른 전하 운반자 이동의 용이성이 자기장과의 상호작용을 갖게 된다고 한다. 따라서 A 자리에 치환되는 이온, 기판재료, 공정기법, 증착 후 열처리 등을 포함한 다양한 공정조건들은 CMR 박막재료의 전기적, 자기적 특성에 영향을 미치게 된다.

에피 박막 성장의 경우 기판재료, 박막두께, 그리고 증착 후 열처리에 따라 결정 결함 및 격자 뒤틀림이 발생한다. 즉, 탄성변형(elastic deformation) 및 소성변형(plastic deformation)과 관련된 격자 변형($\Delta a_0/a_0$)과 격자 이완($\Delta a_s/a_s$)이 있다. 전자는 포논 모드(phonon mode)와 자기적 상호교환작용에 영향을 주게 되며, 후자는 자벽 이동 제어와 전위 형성 등의 외인적 효과를 발생시킨다. 따라서 기판에 의한 박막의 격자 변화는 자기저항과 전기저항의 온도의존성에 강한 영향을 미친다.⁸⁾ 결과적으로 에피 박막의 단위포 변화 고찰은 CMR 박막 재료의 전기적 및 자기적 특성을 이해하고 응용하는데 매우 중요하다.

본 연구에서는 PLD 기법^{12,13)}을 이용하여 $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) 박막을 (100) LaAlO_3 단결정 기판 위에 성장하였으며, 조성 및 제조 조건에 따른 박막의 결정 구조 및 격자 변형을 분석하였다. 또한 박막의 전기 전도 특성을 측정하고 결정 구조적 특성과의 상관관계를 고찰하였다.

2. 실험방법

$\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) 박막은 KrF 레이저 (248 nm, Lambda Physik COMPex102)를 이용한 PLD 장치를 사용하여 (100) LaAlO_3 단결정 기판 위에 증착하였다. Fig. 1과 Table 1에 박막 증착 시 사용된 PLD 챔버의 모식도와 공정 조건을 각각 나타냈다.

박막 조성과 동일한 조성의 직경 2.5 cm인 $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr, Ba) 세라믹 타겟을 제작하여 사용하였다.¹⁴⁾ La_2O_3 , CaO, SrCO_3 , BaCO_3 , MnO_2 분말을 볼밀을 이용하여 화학양론비로 습식 혼합 후 건조하였다. 하소는

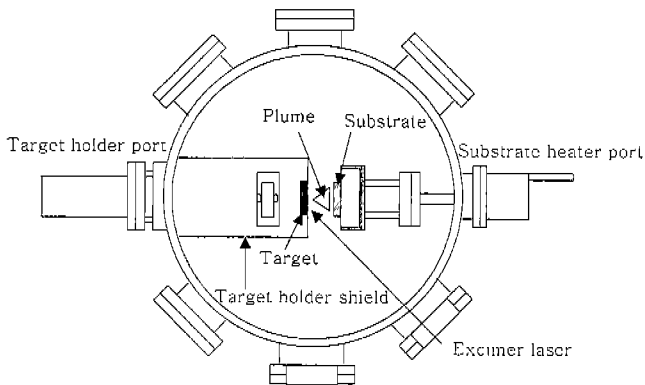


Fig. 1. Schematic diagram of the pulsed laser deposition system.

Table 1. Deposition Conditions of the $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) Thin Films

Pulsed laser deposition parameters	Experimental range
Main target (1" × 1/2")	$\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr, Ba)
Laser source	KrF (248 nm) 2.0 J/cm ² , 5 Hz
Background pressure	1×10^{-6} Torr
Oxygen pressure	100 mTorr (during deposition)
	500 Torr (cooling)
Substrate temperature (°C)	700~800
Substrate	LaAlO_3 (100)

1200°C에서 12시간 공기분위기에서 하였고, 분쇄와 하소과정을 3회 반복하였다. 25000 psi의 압력 하에서 CIP(cold isostatic pressing)를 이용해 성형한 후 1450°C에서 24시간 공기분위기에서 소결하였다. 소결체의 표면을 연마한 후 타겟으로 사용하였다.

박막 X-선 회절분석기(XRD, Philips PW3719)와 투과전자 현미경(TEM, Philips CM200)을 이용하여 결정구조 분석 및 격자상수 계산을 수행하였다. XRD는 40 kV, Cu K α 선, 주사속도 0.04°/sec의 조건하에서 θ -2 θ 모드를 사용하였고, TEM은 200 kV의 가속전압을 사용하였다. 에피 박막임을 확인하기 위해 미소영역(micro-area) X-선 회절 분석기(Rigaku, DMAX PSCC MDG 2000)를 이용하여 극점도(pole figure)를 측정하였고, 박막의 격자 상수 및 스트레인 분석을 위해 DCD(double crystal diffractometer, Philips MRD)를 이용한 X-선 회절 분석(GID: Grazing Incidence X-ray Diffraction)을 수행하였다.

고분해능 투과전자현미경(HRTEM)법과 영상처리 프로그램(Media Cybernetics, Image-Pro plus)을 이용하여 박막의 결함 분석을 수행하였다.

$\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) 박막의 온도와 자장에 따른 전기 전도 특성을 조사하기 위해 Fig. 2에 나타난 전자석(Lakeshore, EM4-CS)과 저온 전기전도 측정 시스템(Janis, VPF-475)을 이용하였고, 측정 온도 범위와 인가 자장은 각각 77~300 K, 1.0 Tesla이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 박막 성장

Fig. 3은 기판 온도 750°C에서 증착된 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO) 박막의 002 극점도를 나타낸다. 극점도는 극점을 중심으로 여러 개의 등고선 형태를 보여주고 있다. 각각의 등고선들은 극점인 <001> 방향을 기준으로 했을 때, 박막 내

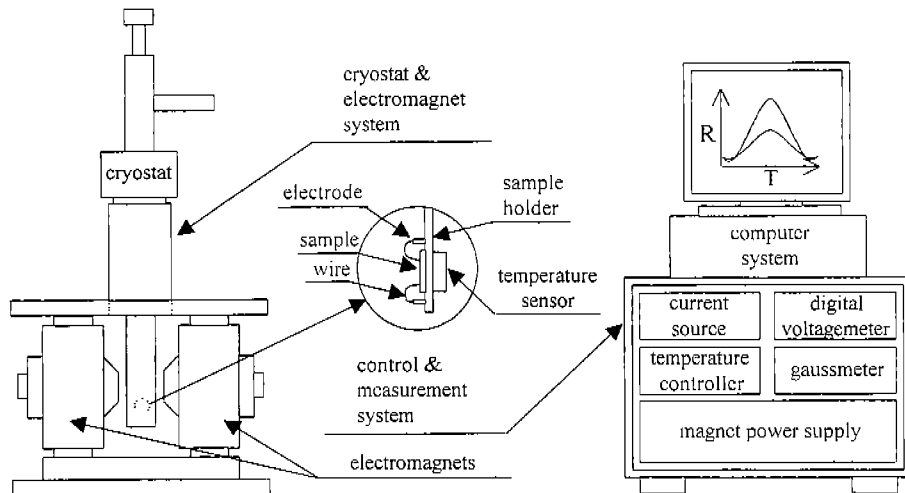


Fig. 2. Schematic diagram of the MR measurement system.

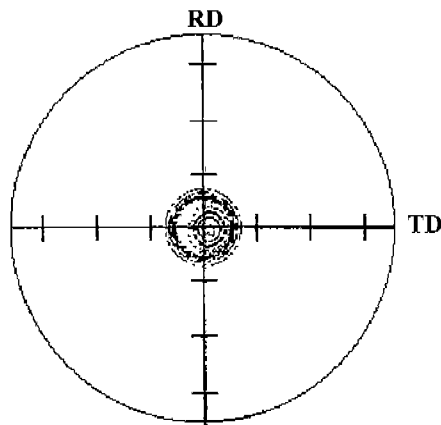


Fig. 3. (002) pole figure of the $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films. The thin films were prepared on LaAlO_3 (100) substrates at a substrate temperature of 750°C .

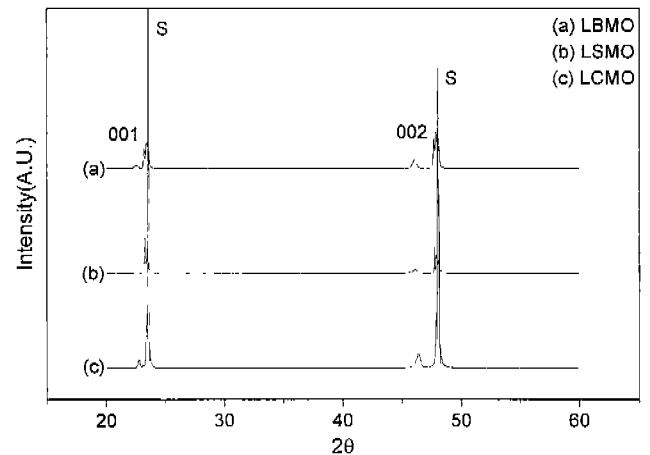


Fig. 4. XRD patterns of the $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (A=(a) Ba, (b) Sr, (c) Ca) thin films.

(002) 결정면들에 대한 극점으로부터의 이탈 정도를 나타내고 있고, 극점 중심에 대칭적으로 잘 모여 있을수록 보다 큰 배향성을 갖고 있다고 할 수 있다. 이 극점도는 본 실험에서 사용된 증착 온도 범위($700^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$)에서 기판 온도 750°C 인 경우 배향성이 가장 큼을 보여주고 있다. 이를 바탕으로 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LCMO), $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LBMO) 박막들을 기판 온도 750°C 에서 PLD 기법을 이용하여 제조하였으며, 모두 강한 $\langle 001 \rangle$ 배향성을 가지고 성장했음을 Fig. 4에서 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 4에서 박막의 조성에 따른 d_{002} 의 변화가 관측되었다. Fig. 4에서 (a)는 LBMO, (b)는 LSMO, (c)는 LCMO 에피 박막의 회절 패턴을 각각 나타낸 것이다. La^{3+} 자리에 치환 첨가되는 이온이 Ba^{2+} (a), Sr^{2+} (b), Ca^{2+} (c)의 순서로 됨에 따라 002 회절 피크가 고각으로 이동하였고, c축 방향의 격자 상수가 3.931\AA 에서 3.911\AA 로 감소하였다. Table 2에 나타난 페로브스카이트

Table 2. Ionic Radii of Elements Involved in Perovskite-structured Manganates¹⁵⁾

Ion	Radius (Å)
La^{3+}	1.22
Ca^{2+}	1.06
Sr^{2+}	1.27
Ba^{2+}	1.43
Mn^{3+}	0.70
Mn^{4+}	0.52
O^{2-}	1.32

구조 내 각각의 양이온 반경이 1.43\AA (Ba^{2+}), 1.27\AA (Sr^{2+}), 1.06\AA (Ca^{2+}), 1.22\AA (La^{3+})^{4,15)}임을 고려할 때, d_{002} 의 감소는 양이온 반경의 감소에 기인한 것으로 여겨진다. 모든 조성의

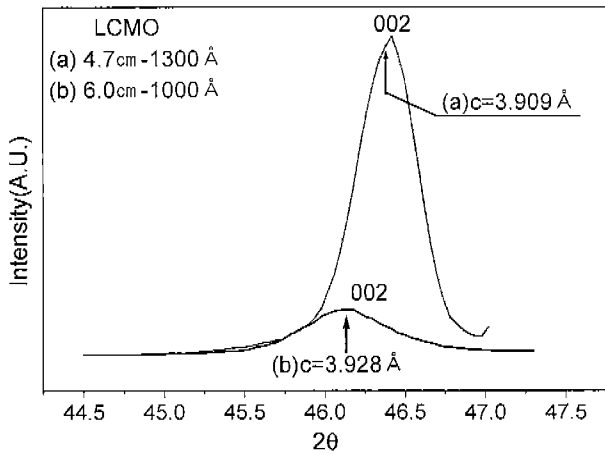


Fig. 5. 002 diffraction peaks of the $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3.8}$ thin films. Two different target-substrate distances were applied; (a) 4.7 cm (b) 6.0 cm.

박막에 대하여 c축 방향의 격자 상수들은 벌크 형태의 단결정에서 보고되어진 격자 상수(3.86~3.88Å)¹³⁻¹⁶⁾ 보다 큰 값을 나타내었다.

Fig. 5는 기판과 타겟간 거리를 달리 했을 때, LCMO 박막에 대한 002 회절 피크의 변화를 나타내고 있다. 이들 사이의 거리가 6.0 cm에서 4.7 cm로 감소할 때, 박막 두께는 1000Å에서 1300Å 정도로 증가하였다. 박막의 두께 증가 시, 002 회절 피크는 d_{002} 의 감소에 의해 고각으로 이동했고, c축 방향의 격자 상수는 3.928Å에서 3.909Å으로 감소하였다. 이것은 박막과 기판간 계면에 평행한 방향으로 존재하던 압축 변형이 박막 두께 증가에 의해 완화됐기 때문으로 여겨진다. 그러나 300Å 정도의 두께 증가에도 불구하고 여전히 벌크 격자 상수보다 큰 값을 나타냈다. PLD 기법을 이용하여 (100) LaAlO_3 단결정 기판 위에 성장된 에피 박막의 경우, 격자 불일치에 기인한 c축 방향의 단위포 팽창은 박막의 두께 증가 또는 증착 후 산소분위기 열처리 시, 국부적인 스트레인 완화로 약간의 감소는 보이나 벌크 단결정의 격자 상수(3.86~3.88Å)에 근접하지 않는다는 보고와 유사한 결과로 여겨진다.^{3,17-20)}

3.2. 박막의 결정 구조

(100) LaAlO_3 단결정 기판과 $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3.8}$ (A=Ca, Sr, Ba) 단결정의 격자 상수는 각각 3.79Å, 3.86~3.88Å이다.¹³⁻¹⁶⁾ 에피 박막과 기판의 격자 상수가 각각 a_L 과 a_S 일 때, 이들 간의 격자 불일치(lattice mismatch)는 식(1)과 같이 나타낸다.²¹⁾ 따라서 격자 불일치는 약 -1.9~2.4%이다.

$$\frac{a_L - a_S}{a_S} \times 100 (\%) \tag{1}$$

$\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3.8}$ (A=Ca, Sr, Ba) 박막의 격자 상수 계

산과 스트레인 분석을 위해 002, 113 회절면에 대한 GID (grazing incidence X-ray diffraction) 실험을 수행하였다. homoepitaxial 박막 성장의 경우, 동일한 회절면에 대해 기판과 박막의 회절 피크가 일치하게 되므로 두 회절 피크간의 분리 거리는 격자 불일치 정도와 관련된다고 할 수 있다. 따라서 기판 표면에 대해 수직 및 수평 방향의 격자 상수($a_L^{\perp}, a_L^{\parallel}$)와 스트레인($\epsilon^{\perp}, \epsilon^{\parallel}$)은 다음과 같은 관계식 (2), (3), (4), (5)를 이용하여 구하였다.²²⁾

$$\Delta\theta_0 = \theta_L - \theta_S \tag{2}$$

$$\Delta\theta = \frac{\Delta\theta_0(a) + \Delta\theta_0(b)}{2}, \quad \Delta\phi = \frac{\Delta\theta_0(a) - \Delta\theta_0(b)}{2} \tag{3}$$

$$\epsilon^{\perp} = \frac{a_L^{\perp} - a_S}{a_S} = \frac{\sin\theta_S}{\sin(\theta_S + \Delta\theta_0)} - 1 \tag{4}$$

$$\epsilon^{\parallel} = \frac{\sin\theta_S}{\sin(\theta_S + \Delta\theta)} \frac{\sin\phi}{\sin(\phi + \Delta\phi)} - 1 \tag{5}$$

θ_L, θ_S 은 주어진 조건에서 박막과 기판의 상관계는 회절 각을 각각 나타내고, ϕ 는 Fig. 6에서 보이듯이 기판의 <113>과 <001>이 이루는 각을 의미한다. $\Delta\theta_0(a) = \Delta\theta - \Delta\phi$ 과 $\Delta\theta_0(b) = \Delta\theta + \Delta\phi$ 는 에피 박막의 수직 방향 격자 상수(a_L^{\perp})가 기판의 격자 상수(a_S)보다 큰 에피층에서 입사각이 $\theta_S - \phi, \theta_S + \phi$ 일 때 각각의 분리거리를 나타낸다.

이들 결과를 투과전자현미경 법에 의해 구해진 값, 그리고 기존의 문헌에 보고된 값^{13,4)}과 함께 Table 3에 나타내었다.

PLD 기법을 이용하여 제조된 모든 박막들은 0.3° 정도의 반가폭(FWHM)을 가졌고, La^{3+} 자리에 치환되는 2가 양이온의 반경이 Ca, Sr, Ba 순으로 증가함에 따라 a축과 c축 방향의 격자 상수들은 3.828Å에서 3.843Å, 3.911Å에서

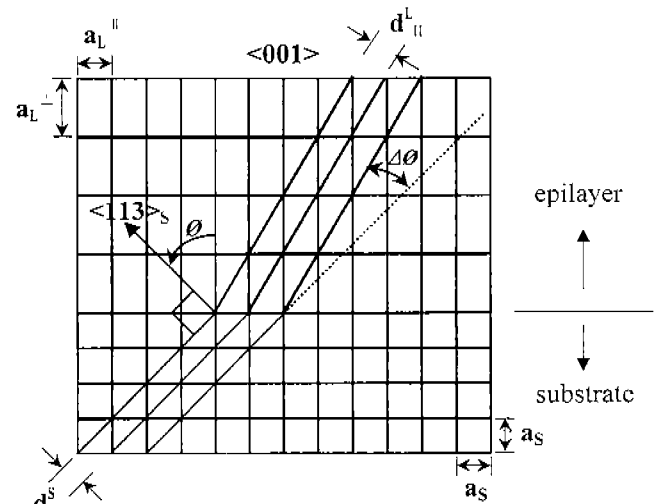


Fig. 6. A schematic diagram of the inclination angle($\Delta\theta$) between asymmetric diffraction planes of the substrate and the tetragonally distorted epilayer.

Table 3. The Lattice Constants and Strain of the Epitaxial Films. The Rocking Curve Analysis was Performed Using Symmetric and Asymmetric Reflections of 002 and 113 Peaks of the $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr, Ba) Epitaxial Films, Respectively

Characterization method	HRXRD				TEM		Reference	
	Lattice constant (Å)		Strain (e) (%)		Lattice constant (Å)		Lattice constant (Å)	
Composition	a_{\perp}^{\parallel}	a_{\perp}^{\perp}	ϵ^{\parallel}	ϵ^{\perp}	a_{\perp}^{\parallel}	a_{\perp}^{\perp}	a_{\perp}^{\parallel}	a_{\perp}^{\perp}
$(\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3)$	3.828	3.911	-1.03	3.32	3.825	3.913	-	3.92 ³⁾
$(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3)$	3.832	3.921	-1.18	3.54	3.833	3.923	-	3.926 ⁴⁾
$(\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3)$	3.843	3.931	-1.48	3.81	-	-	-	3.938 ⁴⁾

3.931Å으로 각각 증가하였다. 이러한 단위포 체적과 면간 거리의 증가는 A 자리를 점유하는 2가 양이온 반경의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 또한 모든 조성의 박막들은 0.98 정도의 유사한 a/c 값을 가졌고, 의사 정방정 페로브스카이트(pseudo-tetragonal perovskite) 구조의 단위포를 가지고 있음을 확인하였다. 이는 기판과 박막간 계면의 응력 변형에 의한 정방정 뒤틀림 때문인 것으로 여겨진다.

기판에 대해 수직 및 수평 방향으로 인장 및 압축 스트레인이 각각 존재하였고, 각각의 값은 이온 반경의 증가에 따라 증가하였다. 스트레인의 증가는 동일한 기판 위에 배향 성장된 점을 고려할 때, 이온 반경의 증가에 따른 단위포 팽창으로 a 축 즉, 계면에 평행한 방향의 격자 상수가 증가하기 때문으로 여겨진다. 또한 이런 기판에 평행한 방향으로의 면간 거리 변화에 의해 벌크 격자 상수에 가까워질수록 상대적으로 수직 방향의 면간 거리 증가를 제한할 것으로 예상된다. 실제로 $\epsilon^{\perp}/\epsilon^{\parallel}$ 를 계산한 결과 LCMO는 3.22, LSMO는 3.00, LBMO는 2.57을 각각 나타냈다. 따라서 LCMO 박막의 경우, LSMO, LBMO와 비교시 상대적으로 큰 c 축 방향 인장 스트레인이 존재함을 알 수 있다.

Kebin과 Freisem은 스퍼터 기법을 사용하여 (100) LaAlO_3 단결정 기판 위에 제조하였고, LCMO 박막의 c 축 방향 격자 상수에 대하여 Kebin은 3.872Å, Freisem은 3.890Å을 각각 갖는다고 보고하였다.^{23,24)} 특히 Freisem이 제조한 LCMO 박막은 두께가 520Å의 매우 얇은 막임에도 불구하고 3.890Å의 격자 상수를 갖는다고 보고하였는데, 이것은 Tsui가 PLD 기법을 이용하여 제조한 500Å 두께의 LSMO 박막($c=3.989\text{Å}$)과 비교해볼 때, 비교적 작은 격자 상수 값이며 벌크 격자 상수에 접근하고 있음을 알 수 있다.¹⁵⁾ 본 연구에서 PLD 기법을 이용하여 제조된 LCMO 박막의 c 축 격자 상수가 3.911Å임을 고려할 때 스퍼터 기법 사용시 다결정 박막이 생성되며, 결과적으로 박막 내 분포하는 스트레인의 크기가 더 작은 것으로 생각된다.²⁵⁾

Fig. 7은 투과 전자 현미경법을 이용하여 얻은 LCMO 박막에 대한 $\bar{B}[001]$, $\bar{B}[011]$ 에서 얻어진 제한 시야 회절도형(SADP)들이다. 각각의 제한 시야 회절도형을 통해 제조된 LCMO 박막이 단결정임을 알 수 있었다. 제한 시야 회절도형의 각 점에 대한 면간 거리를 구한 후 면지수를

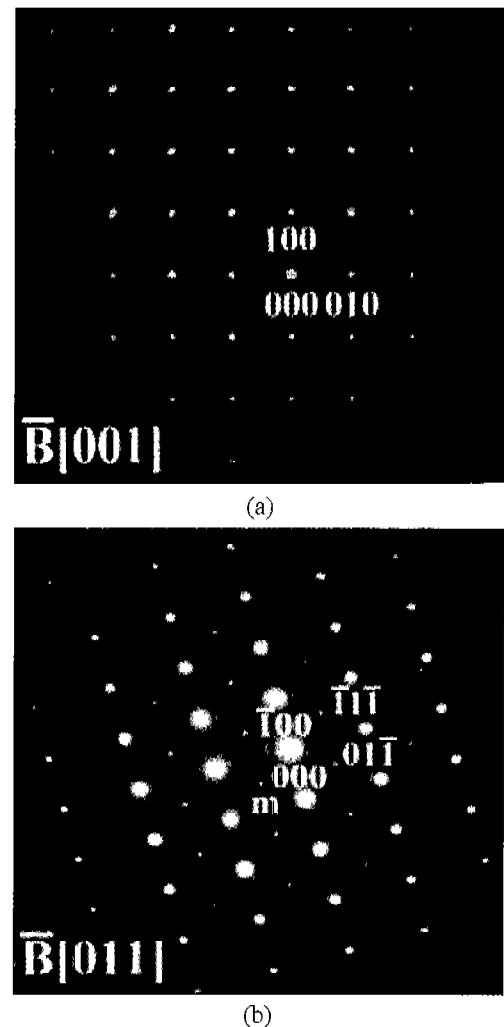


Fig. 7. Selected area diffraction patterns of the $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3.8}$ thin films; (a) $\bar{B}[001]$, (b) $\bar{B}[011]$.

부여한 결과, 기판에 평행한 방향으로 단순 입방 격자를 가짐을 확인했다. 카메라 상수를 고려하여 구한 a , b 축 격자 상수는 3.825Å이었다. 또한 수렴성 빔 전자회절 기법을 사용하여 FOLZ(first order laue zone) 링의 반경을 측정하고, 이를 통해 3.913Å의 c 축 방향 격자 상수 값을 구하였다. TEM 기법을 사용하여 얻어진 격자 상수 값들은 GID(Gra-

zing Incidence X-ray Diffraction) 법에 의해 구한 것과 비교적 잘 일치하였다.

$\bar{B}[011]$ 에서 얻어진 제한 시야 회절도형의 경우, $\frac{1}{2}(111)$ 에 상관된 초격자 회절 점 m 이 관찰되었고 해당되는 면간 거리는 $2d_{111}$ 이었다. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 조성에서 전하 규칙화(charge ordering)에 의해 (001)에 상관된 초격자가 관찰된 보고²³⁾는 있으나, (111)에 상관된 초격자는 아직 보고된바 없다. 본 연구 그룹에서는 (111)에 상관된 초격자의 원인에 관하여 고 분해능 투과 전자 현미경 기법을 이용한 연구가 계속 진행중이다.

3.3. 박막의 미세구조

Fig. 8(a)는 LCMO 박막으로부터 기록된 plan-view TEM 사진이며, 전위들이 균일하게 분포함을 보여준다. 전위가 존재하는 영역에 대한 고 분해능 영상으로부터 푸리에 필터링한 것을 Fig. 8(b)에 나타내고 버거스 벡터를 구하였다. LCMO 박막에 존재하는 전위의 버거스 벡터는 $\vec{b} = a \cdot \langle 0\bar{1}0 \rangle$ 이다. 이와 같은 칼날 전위는 앞에서 언급된 박막 내 응력에 기인하여 발생한 것으로 생각된다.

계면에서 서로 인접한 전위간의 거리(D)는 다음과 같은 식 (6)을 통해 구할 수 있다.²⁷⁾ d_1 과 d_2 는 막과 기판에 대하여 실제 관측된 각각의 a축 방향 격자 상수를 나타낸다.

$$D = d_1 d_2 / (d_1 - d_2) \tag{6}$$

LCMO와 LAO의 측정된 a축 방향 격자 상수 d_1 과 d_2 는 각각 3.828Å, 3.790Å이므로, 본 실험결과(Fig. 8(a))에서 보이듯이 계면에서 발생한 전위의 평균 간격(D)은 약 38.2 nm이었다. 기판과 박막의 두 격자가 완전히 이완되어 LCMO 박막의 격자 상수가 단결정의 격자 상수인 3.858 Å²⁷⁾이 된다면, 계면의 전위들은 약 21.5 nm의 간격으로 분리되어 있을 것이다. 따라서 PLD 기법을 이용하여 La AlO₃(100) 단결정 기판 위에 제조된 LCMO 에피 박막의 경우, 계면에 발생한 격자 불일치는 전위 발생을 통해 일부 해소되나 여전히 탄성변형에 의한 영향을 포함하고 있을 것으로 사료된다.

3.4. 전기적 특성

Fig. 9는 자장을 인가하지 않고서 각 조성의 박막에 대한 저항의 온도의존성을 측정된 것이다. LCMO 조성의 LC1, LC2는 타겟과 기판간 거리가 각각 6.0, 4.7 cm인 경우를 나타낸다. LS는 LSMO, LB는 LBMO 조성을 각각 나타낸다. 이들 중 LCMO 조성의 경우 $3.0 \times 10^5 \Omega$ 로 가장 높은 저항 값을 나타내며, LC2에 비해 LC1이 더 높은 저항 값을 가짐을 알 수 있었다. 또한 금속-절연체 전이온도(T_M)는 이온 반경이 증가함에 따라 증가되었고, Ba²⁺ 첨가시 가장 높은 값 260 K를 나타냈다.

본 실험에서 제조된 박막들은 동일한 양의 2가 양이온(Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺)을 La³⁺ 이온과 치환 첨가하였고, 동일한 제조조건에서 성장하였으므로, 2가 양이온 반경의 차에 의한 구조적 특성을 관측된 MR 특성과 연관지어 생각할 수 있다. La³⁺ 자리에 치환 첨가되는 2가 양이온의 반경은 앞서 설명한 바와 같이 격자 상수 변화에 영향을 미치게 되며, 아래 식(7)에 의해 표현되는 tolerance factor(t)를 결정

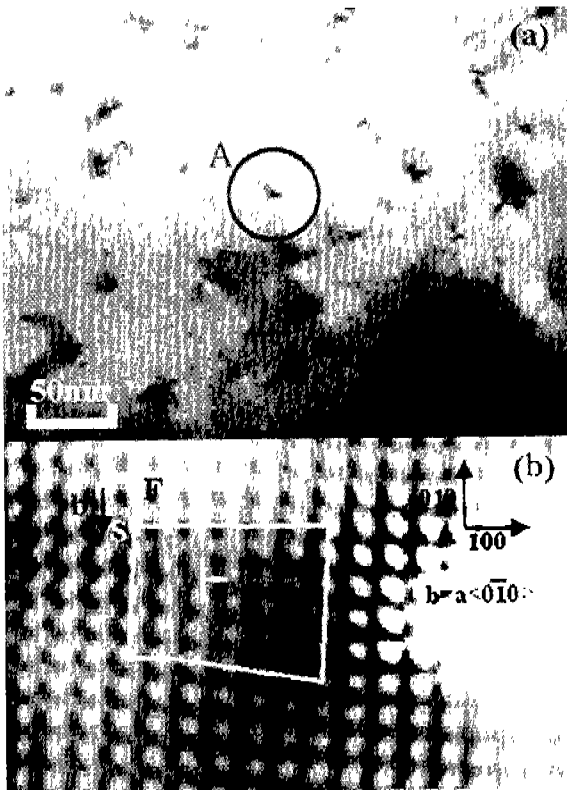


Fig. 8. (a) Bright-field TEM image of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-8}$ epitaxial films. (b) Image-processed HRTEM image of the area indicated with letter A in (a).

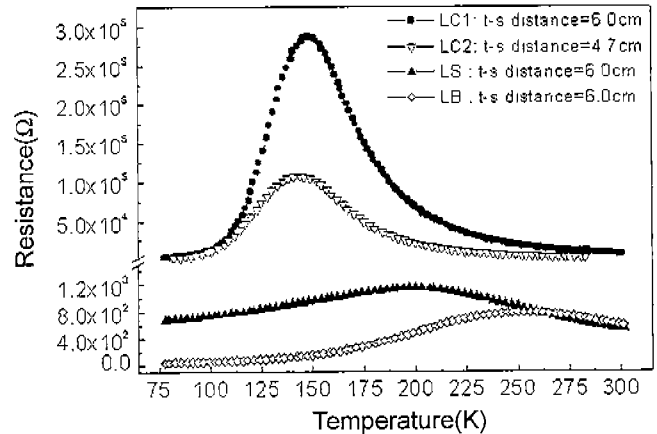


Fig. 9. R vs T curves of the $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-8}$ (A=Ca, Sr, Ba) thin films. No magnetic field was applied in the measurements.

짓는다.²⁸⁻³⁰⁾

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (7)$$

R_A 는 La^{3+} 과 A^{2+} (Ca, Sr, Ba)의 평균 이온 반경이고, R_B 는 Mn^{3+} 과 Mn^{4+} 의 평균 이온 반경이며, R_O 는 산소 이온 반경을 각각 나타낸다. 평균 이온 반경을 구하기 위해 Table 2의 각 이온들에 해당하는 이온 반경을 사용하였다.¹⁵⁾ Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 들이 La^{3+} 자리에 33% 첨가된 경우 t 는 각각 0.897, 0.922, 0.941이다. ABO_3 구조의 경우, A자리를 점유하는 평균 이온 반경이 감소됨에 따라 t 는 감소한다. 이것은 최밀충진을 위해 BO_6 팔면체의 기울어짐과 회전의 정도가 증가하게 되어 ABO_3 구조의 격자 변형이 증가하기 때문이다. 따라서 LSMO, LBMO 박막보다 LCMO 박막의 격자 뒤틀림이 더 크며, 이것은 앞서 고찰한 2가 양이온 반경에 따른 단위포 변화의 결과와 잘 일치한다. 격자 뒤틀림에 의한 단위포 변화는 Mn-O 팔면체의 결합각과 길이 변화에 중요한 영향을 미친다. 또한 Egami와 Raveau에 의하면 CMR 박막의 격자 뒤틀림에 의해 Mn-O-Mn 결합 각이 180° 에서 이탈할수록 전하 운반자의 호핑(hopping) 효율과 e_g 밴드 폭은 감소되고, 안정된 폴라론 형성이 촉진된다고 보고하였다.^{29,30)} 따라서 LCMO 박막은 전하 운반자의 이동도가 크게 감소하고 금속 전도성보다는 절연성이 증가되므로, Sr^{2+} , Ba^{2+} 첨가보다 Ca^{2+} 첨가시 저항 값이 크게 나타난 것으로 여겨진다.

금속-절연체 전이온도(T_{MI})도 이온 반경 효과에 의한 Mn-O-Mn 결합각 변화에 민감한 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, Raveau와 Hwang, 그리고 Mitchell은 실험적으로 이러한 결과를 입증하였다. 이들은 망간 팔면체의 뒤틀림이 A 자리의 평균 이온 반경 증가에 따라 감소되고, T_{MI} 가 증가한다고 보고하였다.²⁷⁻²⁹⁾ 본 실험 결과도 이들의 관측한 결과와 잘 일치하고 있음을 확인하였다.

LC1과 LC2를 통해 동일 조성에서도 박막의 두께에 따라 서로 다른 저항의 온도의존성을 나타냄을 확인하였다. 박막의 두께가 1000Å에서 1300Å으로 증가함에 따라 박막의 전기저항 값은 $3.0 \times 10^5 \Omega$ 에서 $1.0 \times 10^5 \Omega$ 으로, T_{MI} 는 150 K에서 140 K로 각각 감소하였다. 박막 두께의 증가는 격자 불일치에 의해 발생한 응력 변형을 완화시킨다. 즉, c축 방향의 격자 상수가 감소하고 상대적으로 a, b축 격자 상수는 증가하게되어 정방정 뒤틀림이 감소하게 된다. 두께 증가에 따른 박막의 전기저항 감소는 정방정 뒤틀림 감소에 의한 Mn-O 결합 길이 및 각의 변화 때문으로 여겨진다. 다른 연구자들은 CMR 박막의 두께가 증가함에 따라 전기저항 값은 감소하고 T_{MI} 는 증가하는 실험결과를 보여주고 있다.^{20,33)} 그러나 본 결과에서는 T_{MI} 도 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 10은 1 Tesla의 자장을 박막의 c축에 평행(H||c) 및 수직 방향(H⊥c)으로 인가하면서 저항의 온도의존성을 측

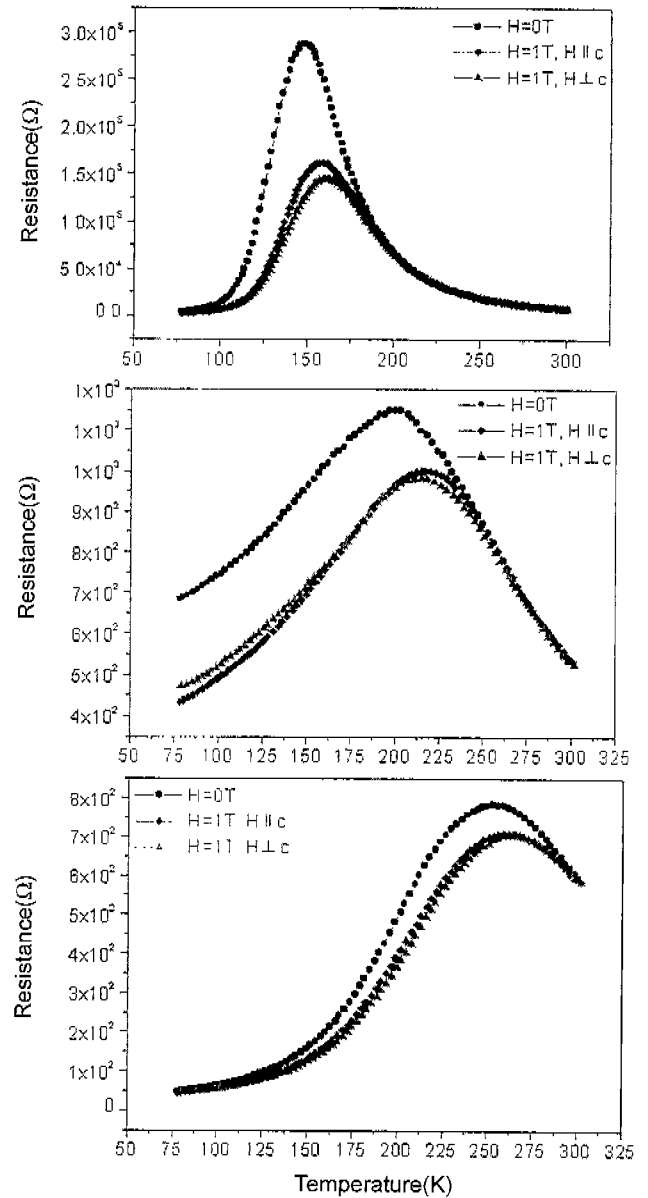


Fig. 10. R vs T curves of the $La_{0.67}A_{0.33}MnO_{3-\delta}$ (A=(a) Ca, (b) Sr, (c) Ba) thin films.

정한 결과이다. 자장을 수직방향(T_{MI})으로 가했을 때 모든 조성에 대하여 T_{MI} 에서의 저항 값이 약간 작게 나타났다. 이들 실험치를 근거로 MR(%)의 온도의존성을 Fig. 11에 나타내었고, Table 4와 5에 정리하였다. MR(%) 값은 식(8)과 같이 정의된다.

$$MR(\%) = \frac{(R_0 - R_H)}{R_H} \times 100 \quad (8)$$

R_0 와 R_H 는 자장을 가하지 않았을 때와 가했을 때의 저항 값을 각각 나타낸다.

박막의 조성 및 두께에 상관없이 MR(%)와 T_c 는 자장을

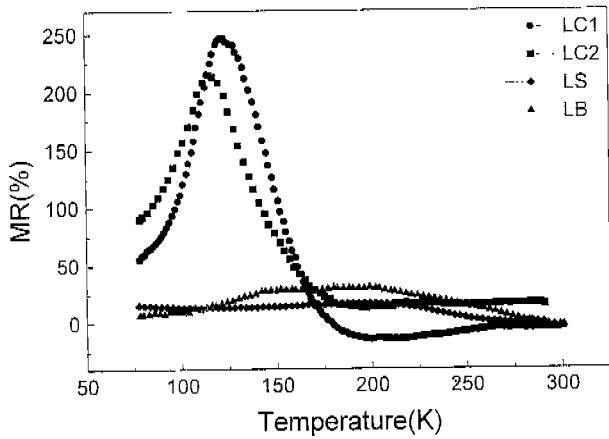


Fig. 11. MR vs T curves of the $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) thin films.

Table 4. MR (%) and T_C (K) Values of Epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) Thin Films

Thin film composition	MR(%)		T_C (K)	
	H⊥c	H∥c	H⊥c	H∥c
$(\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta})$	297	246	128	123
$(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta})$	20	17	202	196
$(\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta})$	40	30	188	180

magnetic field intensity: 1 Tesla

Table 5. MR (%) and T_C (K) Values of Epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ Thin Films

Target-substrate distance	Thin film thickness	MR(%)		T_C (K)	
		H⊥c	H∥c	H⊥c	H∥c
4.7 cm	1300Å	226	215	119	115
6.0 cm	1000Å	297	246	128	123

magnetic field intensity: 1 Tesla

박막 c축에 수직방향(H⊥c)으로 가했을 때 수평방향(H∥c)보다 약간 큰 값을 보였다. Fig. 12는 정방정 뒤틀림에 의한 격자 변화를 <010> 방향에서 투영한 것이다. 인가 자장의 방향에 따른 MR(%)와 T_C 의 차이는 이와 같이 정방정 뒤틀림에 의해 c축 방향보다 a축 방향의 Mn-Mn 거리가 상대적으로 짧으며, 결과적으로 $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) 박막이 유도 자기 이방성을 가지도록 하여 박막의 자기적 거동에 서로 다른 크기의 영향을 미치기 때문으로 여겨진다.^{3,34-37)} Table 5는 LCMO 박막의 두께에 따른 MR(%)와 T_C 를 나타낸 것이다. 박막의 두께가 증가함에 따라 MR(%)와 T_C 가 모두 감소하였다. 이것은 박막의 두께 증가에 의해 박막의 스트레인이 완화되고, 자기 이방성이 약화되었기 때문이다. 따라서 c축 방향의 격자 인장 효과에 의해 발

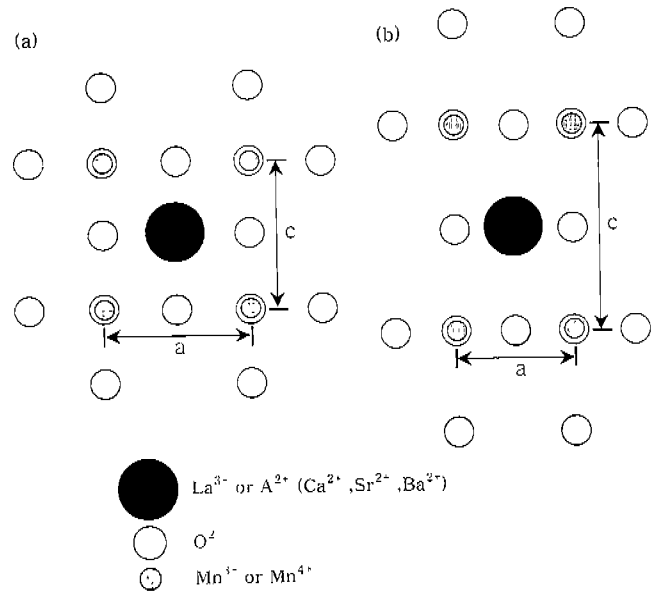


Fig. 12. Schematic diagrams of the <010> projected view of the $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) thin films; (a) single-crystals, (b) epitaxial thin films.

생된 유도자기 이방성은 자장인가 시, 쉽게 스핀들의 강자성 배열을 이루게 하여 자기저항 효과를 강화시키는 역할을 하는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

1. 기판과 박막간 계면에 발생한 응력 변형은 정방정 뒤틀림의 원인이 되었고, 이로 인해 c축 방향의 격자 상수가 벌크 단결정보다 큰 값(3.911~3.931Å)을 나타냈다. 이때 a축 방향의 격자 상수는 3.828~3.843Å이었고, 본 실험에서 제조된 박막들은 a/c=0.98인 의사 정방정 페로브스카이트(pseudo-tetragonal perovskite) 단위포를 나타냈다. 박막의 두께 증가는 계면에 발생된 응력 변형을 완화시켜, c축 방향의 격자 상수를 감소시키는 원인이 되었으나, 여전히 벌크 단결정의 격자 상수(3.86~3.88Å)보다 큰 값을 나타내었다.

LCMO 박막의 경우, $\vec{b} = a\langle 0\bar{1}0 \rangle$ 인 버거스 벡터를 갖는 칼날특성의 전위가 $10^9 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$ 정도의 전위밀도를 가지고 분포하였다. 이들 전위들 사이 거리는 38.2 nm이다. 기판과 박막의 두 격자가 완전히 이완된 경우와 비교해볼 때, 여전히 LCMO 박막은 일부의 탄성변형을 포함하고 있는 것으로 여겨진다.

2. A 자리의 2가 양이온 반경이 증가함에 따라 단위포의 체적과 격자 스트레인이 모두 증가하였고, $\epsilon^+/\epsilon^{\parallel}$ 를 계산한 결과 LCMO는 3.22, LSMO는 3.00, LBMO는 2.57을 각각 나타냈다. 따라서 LCMO 박막의 경우, LSMO, LBMO에 비해 상대적으로 큰 c축 방향의 인장 변형이 존재하였

다. 또한 LCMO 조성은 A 자리를 점유하는 평균 이온반경이 가장 작아 격자 뒤틀림의 정도가 크고, 이와 같은 구조적 요인에 의해 LCMO 박막은 LSMO, LBMO 박막에 비해 높은 MR(%) 값과 낮은 T_c 를 나타내었다. 박막의 두께 증가에 따른 스트레인 완화는 c 축 방향의 격자 인장 효과와 자기 이방성을 감소시켜 MR(%) 값과 T_c 를 감소시키는 결과를 가져왔다.

REFERENCES

1. G. H. Jonker and J. H. van Santen, "Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure," *Physica*, **16**, 337-343 (1950).
2. R. von Helmholtz, J. Wecker, B. Holszapfel, L. Schultz and K. Samwer, "Giant Negative Magnetoresistance in Perovskite $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ Ferromagnetic Films," *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2331-2333 (1993).
3. R. Ramesh, S. B. Ogale, M. Rajeswari, R. L. Greene and T. Venkatesan, "Colossal Magnetoresistive Manganites : The Push Towards Low Field Magnetoresistance," pp. 155-187 in Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides. Ed. by C. N. R. Rao and B. Raveau, World scientific, Singapore, New Jersey, London, Hongkong, 1998.
4. S. Jin, "Colossal Magnetoresistance in La-Ca-Mn-O," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **474**, 157-165 (1997).
5. R. E. Treece, P. Dorsey, M. Rubinstein, J. M. Byers, J. S. Horwitz, E. Donovan and D. B. Chrisey, "Colossal Magnetoresistance in Thick $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ Films," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **384**, 427-432 (1995).
6. K. A. Thomas, P.S.I.P.N. de Silva, L. F. Cohen, A. Hossain, M. Rajeswari, T. Venkatesan, R. Hiskes and J. L. MacManus-Driscoll, "Influence of Strain and Microstructure on Magnetotransport in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **84**(7), 3939-3948 (1998).
7. E. S. Vlkov, R. A. Chakalov, R. I. Chakalova, K. A. Nenkov, K. Dorr, A. Handstein and K-H, Muller, "Influence of the Substrate on Growth and Magnetoresistance of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_2$ Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **83**(4), 2152-2157 (1998).
8. N-C. Yeh, R. P. Vasquez, J. Y. T. Wei, C-C. Fu, G. Beach, J. Huynh, A. V. Samoilov, A. V. Boris, N. N. Kovaleva and A. V. Bazhenov, "Effects of Lattice Distortion, Polaron Conduction and Double Exchange Interaction on the Physical Properties of Magnetoresistive Manganites and Cobaltites," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **474**, 145-156 (1997).
9. P-G. De Gennes, "Effect of Double Exchange in Magnetic Crystal," *Phys. Rev.*, **118**(1), 141-154 (1960).
10. A. J. Millis, P. B. Littlewood and B. I. Shraiman, "Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$," *Phys. Rev. Lett.*, **74**(25), 5144-5147 (1995).
11. A. J. Millis, "Cooperative Jahn-Teller Effects and Electron-Phonon Coupling in $La_{1-x}A_xMnO_3$," *Phys. Rev.*, **B53**(13), 8434-8441 (1995).
12. 최치홍, 이재찬, 박배호, 노태원, "(La,Sr)CoO₃/Pb(Zr, Ti)O₃/(La,Sr)CoC₃ 박막 캐패시터의 비대칭성의 적극 의존성," *요업학회지*, **35**(7), 647-652 (1998).
13. 안진용, S. Ohya, 최승철, "Pulsed Laser Deposition을 이용한 Nb doped SrTiO₃ 박막의 제작과 최적조건," *요업학회지*, **36**(2), 116-121 (1999).
14. 장영일, 김장엽, 임대순, 김병호, "스퍼터링법에 의한 강유전성 $Pb_{1+x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 박막의 제조 및 전기적 특성에 관한 연구," *요업학회지*, **35**(3), 294-302 (1998).
15. S. Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel and R. Ramesh, "Colossal Magnetoresistance in La-Ca-Mn-O Ferromagnetic Thin Films (Invited)," *J. Appl. Phys.*, **76**(10), 6929-6933 (1994).
16. K-K. Choi and Y. Yamazaki, "Substrate-dependent Microstructure and Magnetoresistance of La-Sr-Mn-O Thin Films Grown by RF Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 56-60 (1999).
17. Y. Wu, Y. Suzuki, U. Rudiger, J. Yu, A. D. Kent, T. K. Nath and C. B. Eom, "Magnetotransport and Magnetic Domain Structure in Compressively Strained Colossal Magnetoresistance Films," *Appl. Phys. Lett.*, **75**(15), 2295-2597 (1999).
18. F. Tsui, M. C. Smoak, T. K. Nath and C. B. Eom, "Strain-dependent Magnetic Phase Diagram of Epitaxial $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **76**(17), 2421-2423 (2000).
19. E. Gommert, H. Cerva, J. Wecker and K. Samwer, "Influence of Misfit Stress on the Magnetoresistive Properties of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3.8}$ Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **85**(8), 5417-5419 (1999).
20. G. M. Gross, F. S. Razavi, R. B. Praus and H-U, "Habermeyer, Thickness Dependence of Microstructure in LaCaMnO Thin Films," *J. Magn. Magn. Mat.*, **211**, 22-27 (2000).
21. Donald L. Smith, Thin Film Deposition, pp. 221-226 Mc Graw-Hill, Newyork, 1997.
22. D. Keith Bowen and Brian K. Tanner, High Resolution X-ray Diffractometry and Topography, pp. 60-63, Taylor & Francis, UK, 1998.
23. K. Li, Z. Qi, X. Li, J. Zhu and Y. Zhang, "Growth, Structural Characteristics and Magnetoresistance in La-Ca-Mn-O Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **304**, 386-391 (1997).
24. S. Freisem, A. Brockhoff, D. G. de Groot, B. Dam and J. Aarts, "Magnetic and Transport Properties of Sputtered $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ Thin Films," *J. Magn. Magn. Mat.*, **165**, 380-382 (1997).
25. 허현, 임세주, 조남희, " $La_{1-x}Sr_xMnO_{3.8}$ ($0.19 \leq x \leq 0.31$) 박막의 결정구조 및 전기전도 특성," *한국재료학회지*, **10**(6), 437-444 (2000).
26. S.-W. Cheong and C. H. Chen, "Striped Charge & Orbital Ordering in Perovskite Manganites," pp. 241-278 in Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides. Edited by C. N. R. Rao and B. Raveau, World scientific, Singapore, New Jersey, London, Hongkong, 1998.
27. C. J. Lu, Z. L. Wang, C. Kwon and Q. X. Jia, "Microstructure of Epitaxial $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ Thin Films Grown on $LaAlO_3$ and $SrTiO_3$," *J. Appl. Phys.*, **88**(7), 4032-4043 (2000).
28. J. B. Goodenough, "Electronic Structure of CMR Manganites (invited)," *J. Appl. Phys.*, **81**(8), 5330-5335 (1997).

29. T. Egami and D. Louca, "Structural Effects in Magnetoresistive Manganites and Mechanism of Metal-insulator Transition," *J. Superconductivity*, **13**(2), 247-261 (2000).
30. B. Raveau, A. Maignan, C. Martin and M. Hervieu, "Recent Trends in the Research and Optimization of Electron Doped CMR Manganites," *J. Superconductivity*, **12**(1), 247-256 (1999).
31. H. Y. Hwang, S-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio and B. Batlogg, "Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO_3 ," *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 914-917 (1995).
32. J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen and S. D. Bader, "Structural Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$: Relationship to Magnetic and Transport Properties," *Phys. Rev. B*, **54**(9), 6172-6183 (1996).
33. A. Barman and G. Koren, "Thickness-dependent Transport Properties of $\text{Nd}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **77**(11), 1674-1676 (2000).
34. 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, "Stress-induced Effects in Epitaxial $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$ Films," *J. Magn. Mat.*, **172**, 229-236 (1997).
35. F. Dupont, S. de Brion, G. Chouteau, B. Leibold and H-U. Habermeier, "High Field Electron Spin Resonance Measurements on $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ Thin Films," *Solid State Commun.*, **113**, 499-502 (2000).
36. Y. Suzuki, C. Tasi, H. Y. Hwang, S-W. Cheong and R. B. Van Dover, "The Effects of Strain on the Magnetic Anisotropy of Doped Manganite Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **85**(8), 4797-4799 (1999).
37. B. I. Belevtsev, V. B. Krasovitsky, D. G. Naugle, K. D. D. Rathnayaka and A. Parasiris, "Anisotropic Magnetoresistive Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Film at Temperatures far below the Curie Temperature," *Physica B: Condensed Matter*, **284-288**, 1988-1989 (2000).