

Laser Molecular-Beam Epitaxy를 이용한 $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$ 초격자 박막의 합성과 그 자기적 특성의 연구

성상근 · 송중현*

충남대학교 물리학과, 대전시 유성구 궁동 220, 305-764

(2011년 5월 17일 받음, 2011년 6월 19일 최종수정본 받음, 2011년 6월 20일 게재확정)

Laser Molecular-Beam Epitaxy 방법을 사용하여 $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LPCMO)/ LaAlO_3 (LAO) 초격자를 성공적으로 증착하였으며 이의 열처리 전후 결정학적, 자기적 특성을 LPCMO 단층박막, 그리고 LPCMO/ SrTiO_3 (STO) 초격자와 비교 분석하였다. LPCMO 단층박막, 그리고 LPCMO/STO 초격자 단층박막의 경우, 표면이 열처리 전후 모두 거친 양상을 보인 것과는 달리 LPCMO/LAO 초격자 박막은 열처리 전후 모두 상대적으로 매우 매끈하였다. 열처리 후 단층박막, 초격자 박막 시료 모두 강자성 특성이 향상되었으며 특히 초격자의 경우에는 이러한 현상이 두드러졌다. 열처리 후에 보자력과 포화자기장이 감소하는 LPCMO 단층박막과는 달리 LPCMO/LAO 초격자의 경우, 열처리 후에도 보자력은 열처리 전과 같은 값을 보였으며 단층박막과는 반대로 포화자기장은 오히려 증가하였다. 이러한 자기적 특성은 절연체 사이에 강자성체가 끼여 있는 초격자라는 결정구조에서 기인하는 것으로 이해된다.

주제어 : 초격자, 망간산화물, 강자성, $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, LaAlO_3

I. 서 론

최근 들어 보고된 산화물 이중접합구조와 이중인공초격자 박막에서의 새롭고도 유용한 현상의 발견은 이들 물질의 기능성들이 새로운 차세대 소자 구현에 크게 기여할 수 있을 것이라는 기대감을 고조시키며 합성과 응용, 모든 측면에서 집중적인 관심이 일고 있다[1-7]. 특히 이들 이중인공격자는 각 층 물질의 고유 물성과는 전혀 다른 새로운 자기적, 그리고 전기적 특성을 나타낼 수 있음이 관측되고 있으며 따라서 단일 물질로 이루어진 벌크 상태에서는 전혀 가능하지 않았던 새로운 상태가 기대된다. 이러한 사실들은 산화물들의 조합으로 이루어진 이중인공초격자가 매우 다양한 물성을 지닐 수 있으며 또한 이들의 응용가능성이 매우 유용하며 다양함을 의미한다. 특히 ABO_3 페로브스카이트 결정구조를 지니고 있는 산화물들은 B-자리를 차지하는 전이금속산화물의 종류에 따라서 매우 다양한 물성을 보이고 또 서로간의 격자상수가 비슷하여(~0.4nm) 초격자로의 합성이 용이한 관계로, 최근 들어 페로브스카이트 산화물들의 조합으로 이루어진 이중인공초격자 합성과 이를 이용한 신기능성 신물질의 탐구는 합성은 물론 이론적인 접근 방법으로도 활발히 연구되고 있다 [8].

여러 가지 페로브스카이트 물질 중 특히 망간산화물은 스핀, 전하, 그리고 전자궤도들의 강상관 관계에 의해 매우 다양하면서도 기능성이 높은 물성이 발견됨으로 인하여 자기센

서, MR 헤드 등의 응용성을 염두에 두고 그 제반 특성과 물리적 원인에 대하여 활발한 연구가 진행되어왔다[9-11]. 특히 이 물질은 도체의 특성을 보일 경우 페르미 에너지에 한 쪽 방향의 스핀만 걸쳐있어 스핀의 분극율이 100%에 달하는 이른바 ‘절반 금속’의 매우 특이한 물성을 보이는데 이는 이들 망간산화물들이 전자의 터널링 효과를 이용한 자기터널 접합(Magnetic Tunnel Junction) 소자뿐만 아니라 폭넓은 스핀트로닉스 소자로서의 응용이 매우 적합함을 시사한다[12]. 따라서 최근 들어서는 이러한 망간산화물과 다른 페로브스카이트 물질과의 성공적인 초격자 합성과 응용이 새로운 도전으로 대두되고 있는 실정이다.

이 논문에서는 단위격자의 두께까지 원자단위로 조절 가능하여 산화물 초격자 합성방법으로 매우 각광받고 있는 Laser Molecular-Beam Epitaxy를 이용한 LPCMO와 LAO의 이중인공초격자 박막의 에피택셜 증착과 이들 박막의 자기적 특성에 대하여 보고한다. LPCMO는 망간산화물에서 나타나는 거대자기저항효과를 더욱 증대시키기 위하여 합성, 연구된 바 있으며 스핀의 자유도를 이용한 소자의 효율개선에 효과적으로 활용될 가능성이 있다. 더불어 LPCMO/LAO 초격자 박막은 각 층을 이루고 있는 LPCMO와 LAO의 격자상수가 비교적 비슷하여 이중인공초격자로 합성하기가 용이할 뿐만 아니라 LAO의 절연체적 특성이 STO와는 달리 두께가 얇아도 매우 잘 유지되는 특성을 지니고 있어서 강자성/절연체/강자성의 구조를 지닌 터널링 소자 구현에 효과적으로 활용될 수 있다는 장점이 있다. 여기에서는 이 초격자의 자기적 특성을 단층 LPCMO 박막과 LPCMO/STO 초격자와 비교, 분석하

*Tel: (042) 821-5455, E-mail: songjonghyun@cnu.ac.kr

여 그 응용가능성을 가늠하였다.

II. 실험방법

총 두께 ~50 nm의 LPCMO(5 u.c.)/LAO(3 u.c.), LPCMO (5 u.c.)/STO(5 u.c.) 초격자층, 그리고 ~90 nm의 LPCMO 단층박막을 증착하기 위하여 Laser Molecular-Beam Epitaxy 방법을 사용하였으며 이때 LPCMO/STO 초격자와 단층 LPCMO 박막은 비교의 용도로 사용되었다. LPCMO의 소스로서는 고체상반응법(solid reaction method)으로 단일상으로 합성된 다결정을 사용하였으며 LAO, STO의 소스로서는 각각의 단결정을 사용하였다. 기판으로는 LPCMO 단층박막의 경우 STO(001) 단결정, 초격자박막의 경우에는 Nb이 0.01 wt% 도핑된 Nb-STO(001) 단결정이 사용되었다. 레이저로는 4 Hz로 방사되는 KrF 엑시머 레이저를 이용하였으며 타겟 표면에서의 단위면적당 레이저의 세기는 대략 $\sim 1.2 \text{ J/cm}^2$ 로 고정되었다. 증착을 하기 전에 기판 표면에서의 원자재배열로 인한 원자단위의 평평함을 만들어주기 위하여 850 °C에서 30분간 사전열처리를 하였으며 증착시의 기판의 온도 (T_s)는 750 °C 로 일정하게 유지되었다. 증착 표면의 정밀한 실시간 구조 분석을 위하여 Reflection high energy electron diffraction(RHEED)을 사용하였으며 이를 통해 증착 과정의 구조 변화와 두께를 측정할 수 있었다. 증착 후에는 증착 도중에 부족할 수 있는 산소함유량을 보충해주기 위하여 시료를 튜브진기로부터 750 °C의 온도로 유지시키고 산소를 흘려주면서 5시간 후열처리를 실시하였다. 이후 각 시편의 결정 구조는 고분해능 X-선 회절기를 이용하여 분석되었으며 자기적 특성은 Magnetic Property Measurement System(MPMS)를 이용하여 측정하였다.

III. 실험결과 및 토의

합성된 LPCMO(5 u.c.)/LAO(3 u.c.)와 LPCMO(5 u.c.)/STO (5 u.c.) 초격자들의 구조는 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 즉 Nb-STO (001)의 기판에 LPCMO가 먼저 증착되었고 그 다음 LAO와 STO층들의 증착이 이루어졌다. LPCMO/LAO 초격자의 경우에는 한 초격자 주기가 15번, LPCMO/STO 초격자는 11번 반복 증착되었으며 특히 LPCMO/LAO 초격자 증착에서 관측되어진 RHEED의 형상과 거울반사 전자빔의 형상의 시간에 따른 변화는 Fig. 2와 같다. 이때 가운데 가장 밝게 보이는 점이 거울반사에 형성된 (00)이고 양쪽의 작은 점들은 Nb-STO (001) 표면의 주기적 원자 배열에 기인한 (01), (0 $\bar{1}$)이다[13]. Fig. 2(a), (b)에서 보는바와 같이 증착 전에 뚜렷이 나타나는 거울반사 전자빔이 ~50 nm 두께의 초

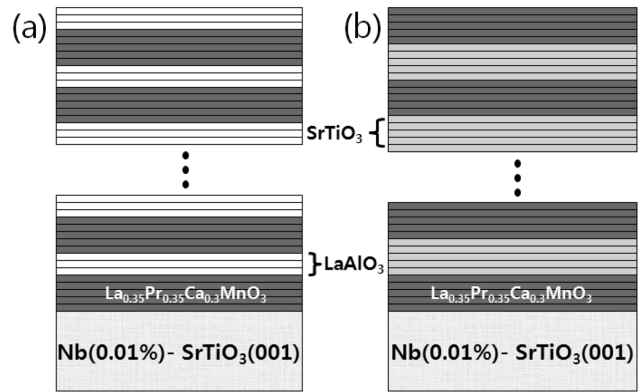


Fig. 1. Schematic diagram of the layer structure of (a) LPCMO (5 u.c.) / LAO (3 u.c.) and (b) LPCMO (5 u.c.) / STO (3 u.c.) superlattice thin films.

격자를 증착한 후에도 뚜렷이 관측되었으며 단지 증착 전에는 점 형태로 관측되던 형상이 길쭉한 막대 모양으로 바뀌었다. 이러한 길쭉해진 RHEED 형상의 변화는 증착된 초격자 박막의 표면이 증착이 이루어지지 않은 기판과 비교하여 다소 거칠어졌음을 의미한다. 그러나 아직도 선명히 보이는 거울반사 전자빔을 관측할 수 있음과 길쭉한 RHEED 형상도 매끄러운 이차원 표면에 의한 것임을 상기하면 ~50 nm 박막

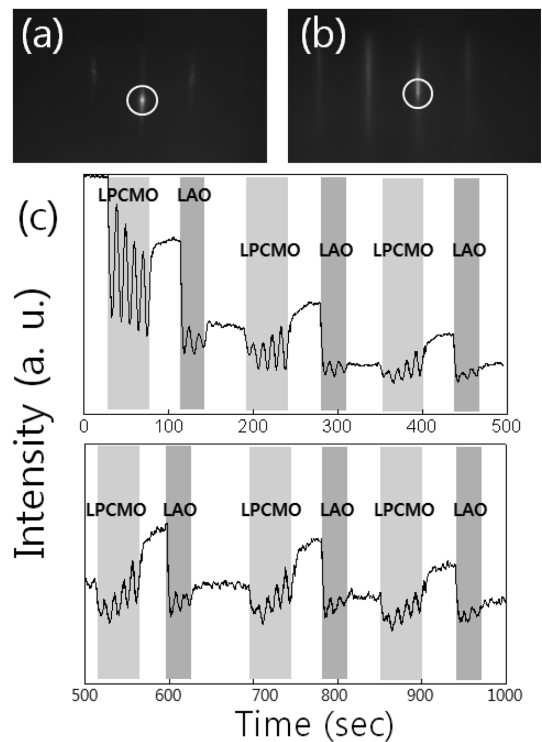


Fig. 2. RHEED patterns for taken from the (a) Nb-STO substrate and (b) LPCMO (5 u.c.) / LAO (3 u.c.) superlattice thin film after the growth for the [100] azimuth. (c) Specular electron beam [circles in (a) and (b)] intensity as a function of time.

두께임에도 불구하고 아직 표면이 충분히 매끄러움을 알 수 있다.

Fig. 2(c)는 거울반사 전자빔 세기의 시간에 따른 변화를 나타낸다. 초격자 합성을 위하여 타겟이 LPCMO에서 LAO로 주기적으로 교체되었으며 시간이 경과함에 따라 빔의 세기가 약해지긴 하였으나 각각 물질을 증착할 때에 보는 바와 같이 명확한 주기적 진동(oscillation)이 관측되었다. 이러한 진동은 증착이 ~50 nm의 두께로 종료될 때까지 지속되었으며 이러한 사실은 LPCMO/LAO 초격자의 증착이 매우 안정되어있음을 나타낸다. 반면 LPCMO/STO 초격자의 경우에는 전반적으로 LPCMO/LAO 초격자의 경우보다는 약한 RHEED 형상이 관측되었으며 대략 7 주기까지는 거울반사 전자빔의 시간에 따른 진동이 잘 관측되었으나 그 이후에는 잘 관측되지 않아 이후의 증착에서 각 층의 두께는 시간을 이용하여 조절되었다. 이는 LPCMO/LAO 초격자의 합성이 LPCMO/STO의 경우보다 안정되어 있음을 의미한다.

Fig. 3(a)와(b)는 각각 LPCMO/LAO와 LPCMO/STO 초격자들에 대한 XRD θ -2 θ 스캔 결과이며 보이는 바와 같이 두 종류의 초격자 전부 0번째 위성픽(satellite peak)과 함께 양 옆으로 1번째 위성픽이 명확히 나타남을 알 수 있다. 750 °C

에서 5시간의 열처리 후에도 그림에서 보이는 바와 같이 XRD 결과가 크게 달라지지 않은 것으로 미루어 볼 때 초격자의 결정 구조는 열처리 이후에도 변화하지 않음을 알 수 있다. 특히 LPCMO/LAO 초격자의 경우에는 그림에서 보이는 바와 같이 0번째와 1번째 위성픽 사이에 작은 픽들이 여러 개 나타나는 반면 LPCMO/STO의 경우는 보이지 않는데, 이들 픽은 시료의 총 두께에 의한 것으로 LPCMO/LAO 초격자가 시료 전반에 걸쳐서 매우 평평한 반면 LPCMO/STO의 경우는 그렇지 않음을 의미한다[14]. 0번째 위성픽이 초격자의 Bragg 각이며 이로부터 도출된 LPCMO/LAO, LPCMO/STO 초격자 각 층의 격자상수는 각각 0.379와 0.388 nm로서 LPCMO/STO의 경우가 약간 큰데 이는 STO의 격자상수가 LAO의 격자상수보다 크기 때문인 것으로 이해된다. 또한 위성픽의 위치는 Bragg 조건인 $\sin\theta_n = n\lambda/2\Lambda$ (n = 정수, λ = X-선 파장, 1.5406 Å, Λ = 초격자 주기)을 만족하여 나타나는 것으로 따라서 초격자 주기는 $\Lambda = \lambda/2(\sin\theta_{n+1} - \sin\theta_n)$ 로 주어지게 되고 이로부터 얻어진 LPCMO/LAO, LPCMO/STO 초격자들의 주기는 각각 3.15, 3.79 nm로서 이는 0번째 위성픽으로부터 얻어진 격자상수에 주기성을 곱하여 계산된 값들과

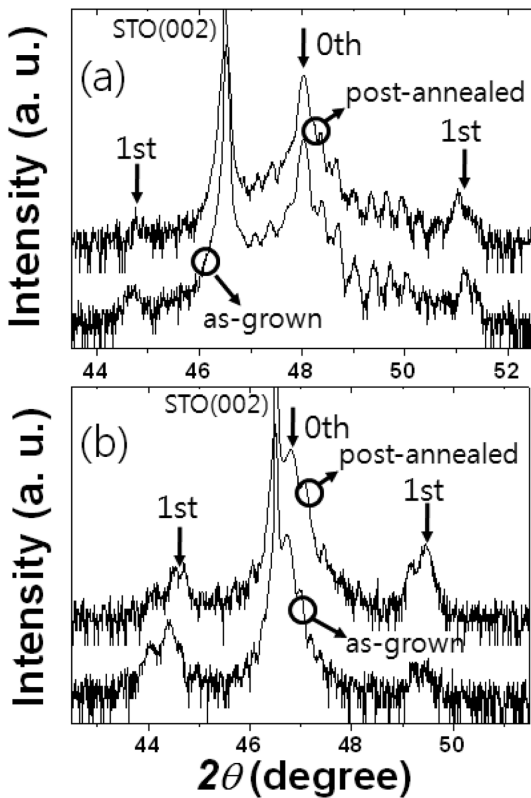


Fig. 3. XRD -2 scans for as-grown and post-growth annealed (a) LPCMO (5 u.c.)/LAO (3 u.c.) and (b) LPCMO (5 u.c.)/STO (5 u.c.) superlattice thin films.

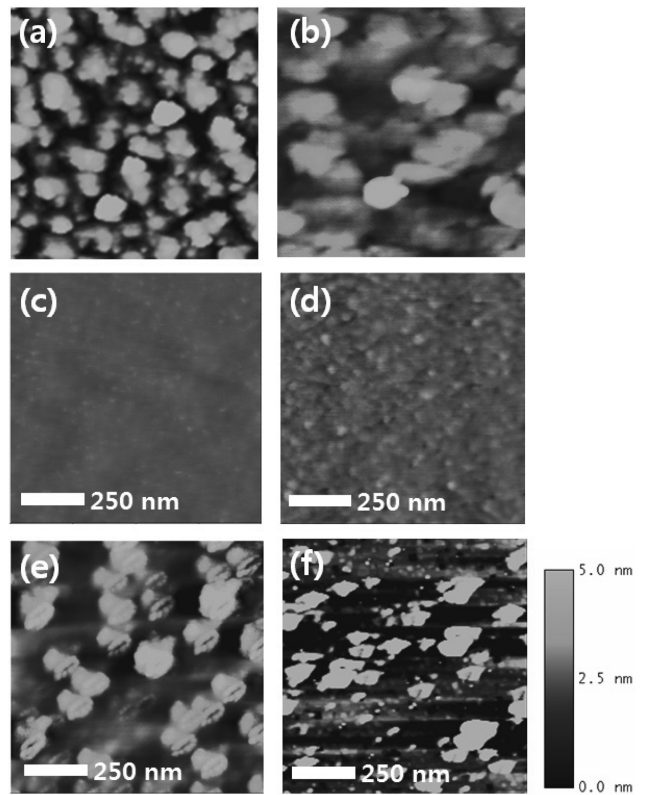


Fig. 4. Morphological characterization images of as-grown (left-hand side) and post-growth annealed samples (right-hand side) of (a), (b) single-layered LPCMO (c), (d), LPCMO/LAO superlattice, and (e), (f) LPCMO/STO superlattice thin films.

매우 유사하다[15]. 이러한 사실들로부터 초격자의 결정구조가 애초에 설계한대로 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 (a), (b) LPCMO 단층박막과 (c), (d) LPCMO/LAO, (e), (f) LPCMO/STO 초격자들의 열처리 전후 Atomic Force Microscope(AFM) 사진을 보여준다. 단층 LPCMO 박막과 LPCMO/STO 초격자의 경우, 열처리 전은 물론 열처리 후에도 표면이 매우 거칠다. 그러나 LPCMO/LAO의 경우에는 그림에서 보는 바와 같이 열처리 전에도 표면이 매우 매끈하며, 열처리 후 알갱이(grain)들이 약간 생기는듯하며 다소 거칠어지기는 하였으나 전체적으로 매끄러움을 유지하고 있음을 알 수 있다. 이러한 LPCMO/LAO, LPCMO/STO 초격자들의 표면상태 결과는 Fig. 3의 XRD 결과에서 논의한 바와 일치한다. 특히 단층박막에 비해 LPCMO/LAO 초격자에서 표면이 매우 매끄러운 현상은 주목할 만한데 이는 LPCMO 층이 LAO 층 사이에 끼임에서 비롯되는 초격자 결정구조의 특별함 때문에 기인한 것으로 사료된다. LPCMO/STO 초격자의 거친 표면은 정확한 원인은 아직 알 수 없으나 ABO₃의 페로브스카이트 결정구조에서 LPCMO/LAO 초격자의 경우 A-자리에 La 원자가 공통으로 들어가는 반면 LPCMO/STO 초격자의 경우에는 각각 층에서의 A-자리가 La와 Sr로서 서로 일치하지 않음을 고려할 때, 원자 반경의

불일치로 발생하는 화학적 중압(chemical strain) 때문인 것으로 판단된다.

지금부터는 위에서 토론한 바와 같이 초격자구조가 매우 잘 정의되어 합성된 LPCMO/LAO 초격자 박막의 자성 특성을 LPCMO 단층박막의 경우와 비교하여 분석한다. Fig. 5는 LPCMO 단층박막의 열처리 전후 *M-T*, *M-H* 곡선을 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 전에는 대략 50 K 아래에서 다소 스핀 유리(spin glass) 특성을 보였으나 열처리 후, 이러한 특성이 크게 사라졌으며 이러한 사실은 강자성 특성이 열처리 후 강화되었음을 의미한다. *M-H* 곡선에서 보는 바와 같이 단층박막의 보자력(coercive field)은 열처리 후 대략 500에서 350 Oe로 감소하였으며 이때 포화자기장(saturation magnetic field)은 매우 크게 감소하였다. LPCMO/LAO 초격자의 경우에도 열처리 후 Fig. 6(a), (b)에서 보는 바와 같이 스핀 유리 특성이 사라지면서 강자성 특성이 강화되는데, LPCMO와 비교하여 다른 점은 단지 스핀 유리 현상이 줄어들어

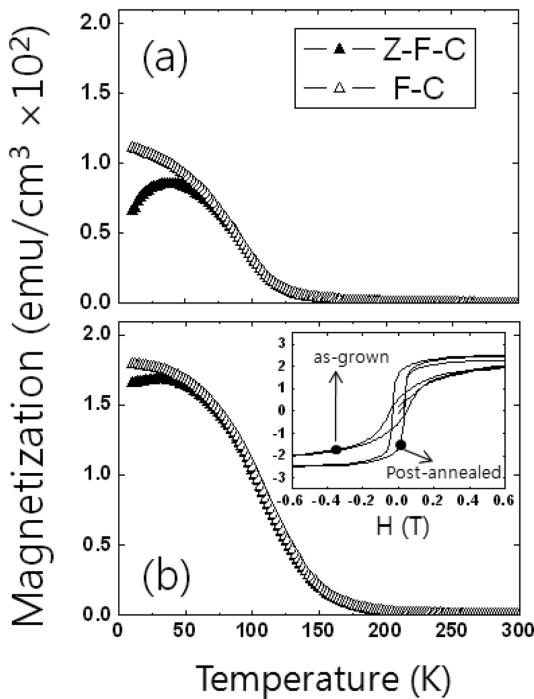


Fig. 5. Temperature dependence of magnetization for the (a) as-grown and (b) post-growth annealed single-layered LPCMO thin films measured in zero field cooled (Z-F-C) and field cooled (F-C) mode. Magnetic field of 0.1T was applied along the Nb-STO[100] direction. Inset shows *M-H* curves measured at 10 K.

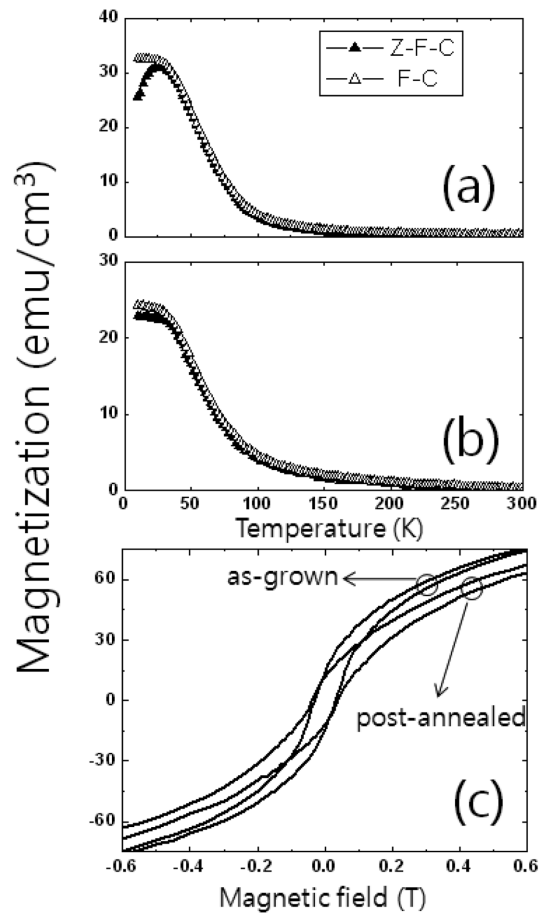


Fig. 6. Temperature dependence of magnetization for the (a) as-grown and (b) post-growth annealed LPCMO (5 u.c.)/LAO (3 u.c.) superlattice thin films. Magnetic field of 0.1T was applied along the Nb-STO[100] direction. (c) *M-H* curves measured at 10 K.

드는 단층박막과는 달리 스핀 유리 현상이 완전히 사라진다는 것이다. 또한 Fig. 6(c)에서 보는 바와 같이 초격자의 경우에는 보자력이 열처리 전후에 모두 ~350 Oe로서 열처리에 의하여 변하지 않는다는 것이다. 이는 초격자의 구조적인 특성상 LPCMO 층의 두께가 항상 일정하게 고정되어 있어 열처리 후에도 강자성 도메인의 크기가 변하지 않음에 의한 것으로 이해된다. LPCMO 단층박막과 두드러지게 다른 또 하나의 특성은 열처리 후에 포화자기장이 크게 감소하는 단층박막과 달리 초격자의 경우에는 오히려 포화자기장이 증가하는 반대 경향을 보인다고 하는 것이다. 이는 Fig. 4(c), (d)의 AFM 표면 측정결과에서 살펴본 바와 같이 열처리 후 다소 거칠어진 층 구조로 인하여 LPCMO, LAO 층간의 섞임이 다소 증가하는데 그 원인이 있는 것으로 추측된다. LPCMO/STO 초격자 박막의 경우에 있어서도 LPCMO/LAO 초격자 시료와 비슷한 자기적 특성이 관측되었다.

IV. 결 론

LPCMO(5 u.c.)/LAO(3 u.c.)의 초격자 박막을 Laser Molecular-Beam Epitaxy 방법을 이용하여 성공적으로 증착하였으며 이의 자기적, 결정학적 특성을 LPCMO(5 u.c.)/STO(5 u.c.) 초격자, LPCMO 단층박막과 비교, 분석하였다. RHEED를 이용하여 각층의 두께를 원자단위로 조절하였으며 LPCMO/LAO 초격자 박막의 경우, 거울반사 전자빔 세기의 시간에 따른 진동이 ~50 nm의 총 두께로 증착이 끝날 때까지 지속되어 매우 안정된 증착이 이루어짐을 확인하였다. AFM에 의한 표면 측정의 결과로부터 LPCMO/LAO 초격자 박막의 경우에는 열처리 전후 모두 매끄러운 표면을 유지함을 확인하였다. 초격자의 큐리온도는 LPCMO 단층박막과 비슷하였으며 또한 열처리 후에 보자력이 감소하는 LPCMO 단층박막과는 달리 초격자의 보자력은 열처리 전후에 동일하였다. 이는 초격자라서 LPCMO의 강자성 도메인이 변화하지 않음에 기인하는 것으로 이해된다. 이렇듯 LPCMO 단층박막과 거의 비슷한 큐리온도를 지니고 강자성 특성을 보여주는 LPCMO/

LAO 초격자의 성공적인 합성은 이와 비슷한 구조를 지니는 다른 페로브스카이트 계열 초격자의 성공적인 합성에 실마리를 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0071272).

참고문헌

- [1] G. Rijnders and D. H. A. Blank, *Nature* **433**, 369 (2005).
- [2] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Science* **280**, 1064 (1998).
- [3] C. H. Ahn, K. M. Rabe, and J.-M. Triscone, *Science* **303**, 488 (2004).
- [4] A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul, and H. Y. Hwang, *Nature* **419**, 378 (2002).
- [5] H. N. Lee, H. M. Christen, M. F. Chisholm, C. M. Rouleau, and D. H. Lowndes, *Nature* **433**, 395 (2005).
- [6] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, *Nature* **427**, 423 (2004).
- [7] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, and J. Mannhart, *Science* **313**, 1942 (2006).
- [8] S. Okamoto and A. J. Millis, *Nature* **428**, 630 (2004).
- [9] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chenet, *Science* **264**, 413 (1994).
- [10] S. Mori, C. H. Chen and S.-W. Cheong, *Nature* **392**, 473 (1998).
- [11] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- [12] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).
- [13] P. K. Larsen and P. J. Dobson, *Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging fo Surfaces*, Plenum Press, New York and London (1988).
- [14] P. Kidd, *J. Mater. Sci. Mater. Electronics* **14**, 541 (2003).
- [15] F. Le Marrec, R. Farhi, M. El Marssi, J. L. Dellis, M. G. Karkut, and D. Ariosa, *Phys. Rev. B* **61**, R6447 (2000).

Growth of $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$ Thin Film using Laser Molecular-Beam Epitaxy and its Magnetic Properties

S. K. Seung and J. H. Song*

Department of Physics, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received 17 May 2011, Received in final form 19 June 2011, Accepted 20 June 2011)

We successfully grew $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LPCMO)/ LaAlO_3 (LAO) thin film using Laser Molecular-Beam Epitaxy and studied post-growth annealing effects (750 °C, 5 h) on its crystal structural and magnetic properties. Whereas the single-layered LPCMO and LPCMO/STO superlattice thin films show rough surface before and after the post-growth annealing, LPCMO/LAO superlattice shows a relatively very flat surface even after the post-growth annealing. The enhancement of ferromagnetism of LPCMO/LAO superlattice after the post-growth annealing was remarkable compared to the single-layered LPCMO thin film. The coercive and saturation magnetic field of the single-layered LPCMO thin film were decreased after the post-annealing. However, for LPCMO/LAO superlattice, a same coercive and increased saturation magnetic field were exhibited after post-growth annealing. We suggest that these peculiar observations are originate from the super-structure of LPCMO and LAO.

Keywords : superlattice, manganite, ferromagnetism, $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, LaAlO_3