

ZrO₂-Y₂O₃ (YSZ) 중간층이 저 자장영역에서의 LSMO 박막의 자기저항 특성에 미치는 영향

심인보 · 오영제

한국과학기술연구원 박막기술연구센터, 서울 136-791

최세영

연세대학교 재료공학부, 서울 120-749

(1999년 10월 30일 받음, 1999년 12월 3일 최종수정본 받음)

Water-based sol-gel법으로 La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃(LSMO)/YSZ/SiO₂/Si(100) 다결정체 박막을 제조하여 YSZ 중간층 도입에 따른 상온, 120 Oe의 저 자장영역에서 측정된 tunnel-type 자기저항 변화에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 페롭스카이트 단일상을 갖는 미세한 LSMO 박막을 얻을 수 있었으며, YSZ 중간층을 도입하지 않은 박막의 자기저항 변화비는 최대 약 0.20%이었으나, YSZ 중간층을 도입한 경우 자기저항비가 0.42%로 증가하였다. 이러한 tunnel-type 자기저항의 증가 현상은 YSZ 중간층이 SiO₂/Si(100) 기판과 La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ 자성박막 사이에서 확산 장벽층으로서의 역할을 수행하여 LSMO 박막의 미세구조 특성 향상 및 확산반응에 의하여 생성된 dead layer를 감소시켜 나타난 결과이다.

I. 서 론

최근 페롭스카이트형 망간 산화물에서 초거대 자기저항 현상(colossal magnetoresistance; CMR)이 발견되어 활발한 연구가 진행되고 있다[1]. 이러한 CMR 효과는 수 Tesla 크기의 높은 외부 인가자장을 필요로 하고, 상온에서 자기저항 변화비가 미미하여 응용상의 관점에서 저 자장 작동형의 CMR 효과 실현이 중요한 연구 과제로 남아 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로 페롭스카이트형 망간 산화물을 강자성 터널접합으로의 연구가 시도되고 있다. Hwang[2]등은 La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ 단결정 및 다결정 시료를 각각 제조하여 자기저항 측정 결과 다결정 시료의 자기저항 효과는 전이금속에 있어서 미세입상(granular) 합금의 자기저항 현상과 매우 유사한 터널 자기저항(tunneling magnetoresistance; TMR)효과와 관련되어 있음을 보고한바 있다.

현재 페롭스카이트 망간 산화물을 이용한 tunnel-type 자기저항 재료에 대한 연구는 LSMO/SrTiO₃/LSMO[3,4] 등과 같은 다층 박막화에 집중되어 있으며, 특히 자기 저항형 디바이스의 활용을 위해서는 열 산화 Si 기판상에 증착 하여 성장이 시키는 것이 여러 가지 이점이 있음에도 불구하고 거의 연구가 이루어지고 있지 않다. 이는 Si 기판과 증착된 자성박막과의 열팽창계수의 차이가 크고, 격자 불일치(lattice mismatch)가 클 뿐만 아니라 계면에서

의 화학적 반응에 의한 페롭스카이트 구조의 생성을 억제시켜 전·자기적 특성을 저하시키며 또한 기판의 불안정성으로 인해 균열을 야기하는 등 전반적인 물성저하를 가져오기 때문이다. 따라서 SiO₂/Si 기판상에 고품질의 자기저항 박막을 성장시키기 위해서는 적절한 중간층을 도입하여 제조하여야 할 필요성이 있다.

본 연구에서는 강유전체[5] 및 초전도체 박막제조[6,7]에 있어서 기판과 박막의 확산 방지막(diffusion barrier)으로서 특성이 우수하다고 알려진 안정화 지르코니아(YSZ) 중간층을 SiO₂/Si(100) 기판과 La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ (LSMO) 자성박막사이에 도입하여 상온의 저 자장 영역에서 tunnel-type 자기저항 변화비에 미치는 영향을 조사하고 그 원인을 고찰하고자 하였다.

II. 실험방법

LSMO 박막 코팅용 sol을 제조하기 위한 출발물질로는 순도 99.9% 이상의 La(CH₃COOH)₃ · xH₂O, Sr(CH₃COO)₂ 및 Mn(CH₃COOH)₃ · 4H₂O를 이용하였다. Acetic acid, ethanol 및 distilled water의 혼합용매에 적정 당량비로 혼합하여 균질히 용해시킨 후 sol의 안정화를 위하여 β-carbonyl 계열의 acetylacetone(AcAc) 1M을 착제로 첨가하여 최종적으로 0.2 M 농도의 코팅용 sol을 제조하였다.

한편 YSZ 박막 코팅용 sol은 출발물질로 (C₄H₉O)₄-

ZrC_4H_9OH 와 $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 를 $(ZrO_2)_{0.88}(Y_2O_3)_{0.12}$ 의 몰 비로 20 cc의 2-methoxyethanol 용매에 서서히 적화하면 서 용해시켜 제조하였다. 제조된 sol은 여과공정을 거친 후 1.2×1.2 cm로 절삭한 SiO_2/Si 기판상에 4000 rpm의 속도로 30초간 spinning하여 일차적으로 YSZ 박막을 증착한 후 800 °C의 온도에서 1시간 동안 열처리하여 250 Å의 중간층 도입용 박막을 제조하였다. LSMO 박막은 중간층이 도입된 $YSZ/SiO_2/Si$ 기판상에 상기와 같은 방법으로 증착 하여 산소 분위기하의 600~900 °C 온도범위에서 3시간 동안 열처리시켜 약 1500 Å 두께의 박막을 제조하였다.

제조된 박막의 두께는 profilometer, SEM, 및 TEM 단면 사진 분석을 통하여 확인하였으며, 박막의 결정구조 및 결정 배향성 분석은 Phillip's사의 X'pert-MPD 회절분석기를 이용하였다. LSMO 박막의 결정입도(grain size), 입도 분포 및 표면 거칠기와 같은 in-plane 및 cross-sectional 미세구조는 AFM(atomic force microscopy; Park Scientific Instrument, USA), FE-SEM(field emission scanning microscopy; Hitachi S-4200, Japan), 및 TEM(transmission electron microscopy; Philips CM-30, Netherlands)을 이용하여 관찰하였다. 박막의 깊이에 따른 조성 변화와 확산상태, 기판과의 반응여부는 auger spectroscopy(AES, PHI-670, Perkin-Elmer, USA)를 이용하여 depth profile 분석을 수행하여 분석하였다.

LSMO 박막의 자성특성은 진동시료형 자력계(VSM; vibrating sample magnetometer, Japan)를 이용하여 외부 자계를 500 Oe까지 인가한 상태에서 실온에서의 자기이력곡선(hysteresis curve)의 측정을 통하여 얻었으며, tunnel-type 자기저항 변화비는 자체 제작한 4단자법 자기저항 측정장비를 이용하여 상온에서 측정하였다. 이때 외부 인가자장은 120 Oe였으며, 박막의 표면과 전류방향에 대하여 수평으로 인가하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 YSZ 중간층이 도입되지 않은 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ (LSMO)/ $SiO_2/Si(100)$ 박막의 열처리 온도 변화에 따른 자화값과 tunnel-type 자기저항 변화를 나타내고 있다. 800~900 °C 부근에서 자화 및 tunnel-type 자기저항 변화비는 최대값을 나타내다가 온도의 증가에 따라서 급격하게 떨어짐을 볼 수 있다. 이러한 현상은 고온영역에서 LSMO 박막과 $SiO_2/Si(100)$ 기판사이의 계면반응에 의한

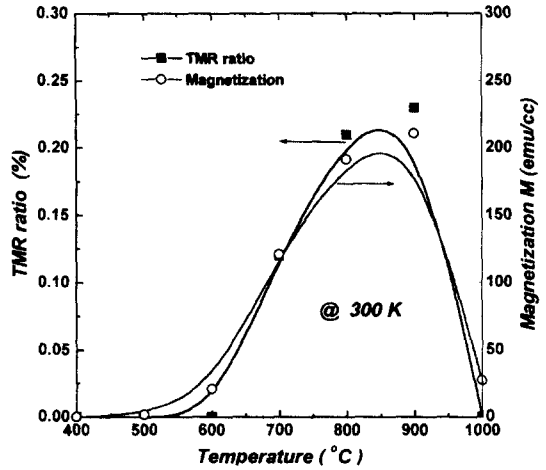


Fig. 1. Variation of the magnetization and tunnel-type magnetoresistance of sol-gel derived $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thin films as a function of annealing temperature.

것으로 생각되며, 본 연구에서는 이러한 계면반응의 제어를 목적으로 SiO_2/Si 기판상에 YSZ 확산 방지용 중간층을 도입하고자 하였다. Fig. 1의 LSMO 열처리 변화에 따른 실험결과로부터 LSMO 박막의 열처리 온도는 최대의 tunnel-type 자기저항 변화값을 나타내는 850 °C로 고정하였으며, 이때 열처리 조건은 산소분위기하에서 3시간동안 열처리하였다.

YSZ 물질은 실리콘 기판과 격자 불일치(lattice mismatch)가 약 5.7 %로 우선 배향성을 갖는 물질로 알려져 있어 초전도체의 에피택시 박막제조시 활용도가 큰 물질이다[6, 7]. $YSZ/SiO_2/Si$ 및 $LSMO/YSZ/SiO_2/Si$ 박막의 결정성 및 배향 특성 연구를 위하여 θ - 2θ scan mode로 측정된 x-선 회절 분석 결과 $YSZ/SiO_2/Si$ 박막에서의 우선 배향성은 찾을 수 없었으며, 이는 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 Si 기판과 YSZ 박막사이에 비정질(amorphous) SiO_2 산화층의 존재에 의한 결과로 생각된다. 한편 $LSMO/YSZ/SiO_2/Si$ 박막의 회절피크에서 LSMO 박막은 페롭스카이트 결정구조를 갖는 다결정체로 제2상의 존재 없이 성장하였음을 알 수 있었다. YSZ 중간층이 도입되지 않을 경우 격자상수 $a=3.875$ Å 이었으며, YSZ 중간층이 도입된 경우 $a=3.876$ Å으로 중간층의 도입에 따른 격자상수의 변화는 관찰할 수 없었다. LSMO 자기저항 재료에서 격자상수의 변화는 Mn-O의 결합길이(bond length) 및 결합각(bond angle)을 변화시켜 자기저항 거동에 영향을 미치며, 실제적으로 S. Jin[1]등은 레이저 증착법을 이용하여 La-Ca-Mn-O 시스템을 다결정질 YSZ 기

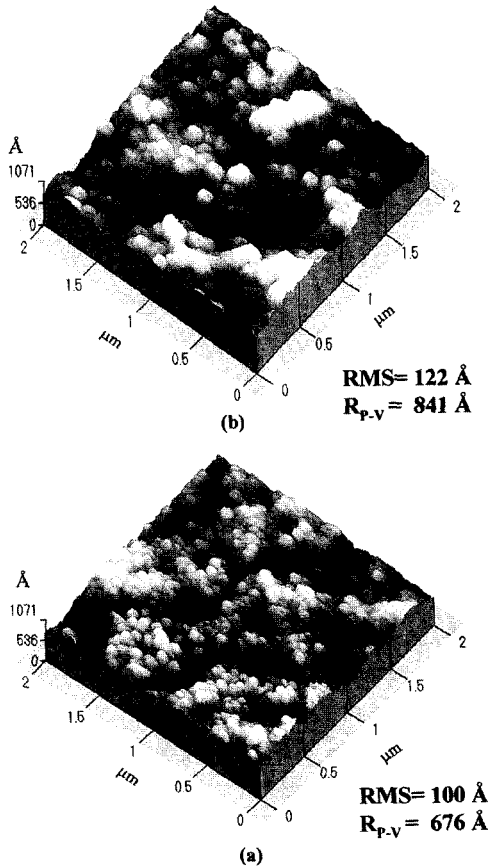


Fig. 2. AFM photographs of sol-gel derived $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin film (a) with and (b) without YSZ buffer layer.

판상에 증착 하거나 격자불일치가 큰 MgO 나 Si 와 같은 기판상에 증착 할 경우 격자상수의 변화에 의한 자기저항 거동의 변화를 보고한 바 있다. 그러나 본 연구에서는 YSZ 중간층의 도입에 따른 격자상수의 변화는 거의 없었으므로 격자상수 변화에 의한 자기저항 거동의 변화 효과는 기대할 수 없음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 YSZ 중간층의 도입 유무에 따른 LSMO 박막의 표면 AFM image를 나타내고 있다. 약 400 Å 크기의 구형의 결정입자들이 균일하게 분포하고 grain과 grain들의 연결도가 우수함을 볼 수 있으나, 박막내에 많은 기공을 갖는 다공성 박막임을 알 수 있었다. YSZ 중간층을 도입한 경우 표면 거칠기 (rms)는 약 100 Å이었으며, 결정입자 크기의 감소 및 입자분포가 보다 균일하게 성장하였으며, grain의 최대높이와 최소높이 차이를 나타내는 R_{p-v} 등의 표면특성이 향상됨을 볼 수 있었다. 이는 YSZ 중간층이 실리콘 기판과 LSMO 박막층 사이의 표면

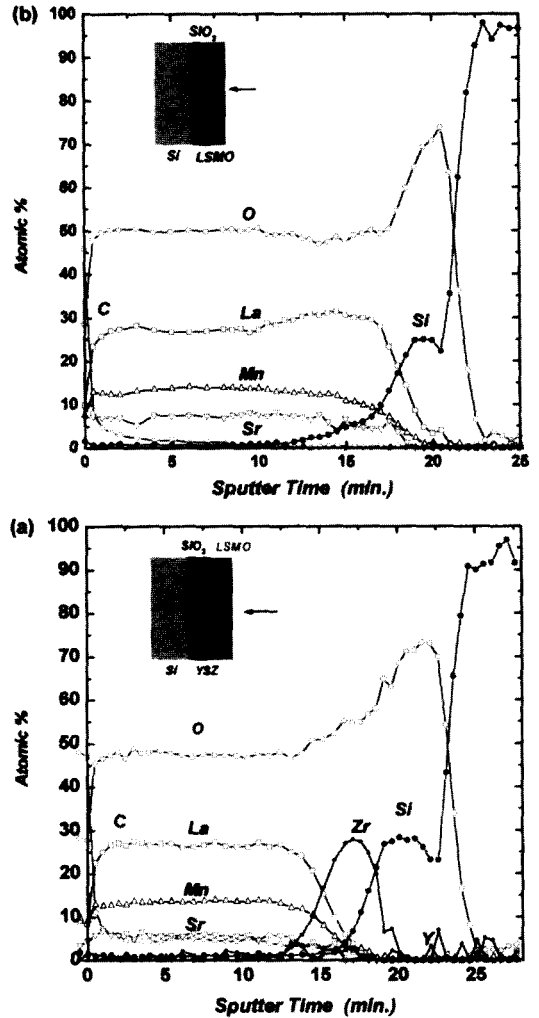


Fig. 3. Auger spectroscopy depth profile of sol-gel derived $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin film (a) with and (b) without YSZ buffer layer.

에너지를 감소시킨 결과로 생각되며, 이러한 미세구조적 특성향상은 LSMO 박막내 grain boundary의 표면적을 증가시키므로 grain boundary 효과에 바탕을 둔 tunnel-type 자기저항 특성 향상에 기여하리라 생각된다.

Fig. 3은 YSZ 중간층의 도입 유무 및 박막의 깊이에 따른 조성 분포, 확산 여부 등을 나타내는 AES 분석 결과이다. Fig. 3(a)는 YSZ 중간층을 도입하지 않은 경우로 실리콘 기판과 LSMO 박막 계면에서 반응이 상당히 진행되고 있음을 볼 수 있다. 즉 기판에서 Si가 LSMO 박막 내로 확산되어 나오고 있음을 확인할 수 있으며, 이로부터 SiO_2 층은 고온에서 계면을 통한 확산이나 반응을 방지하

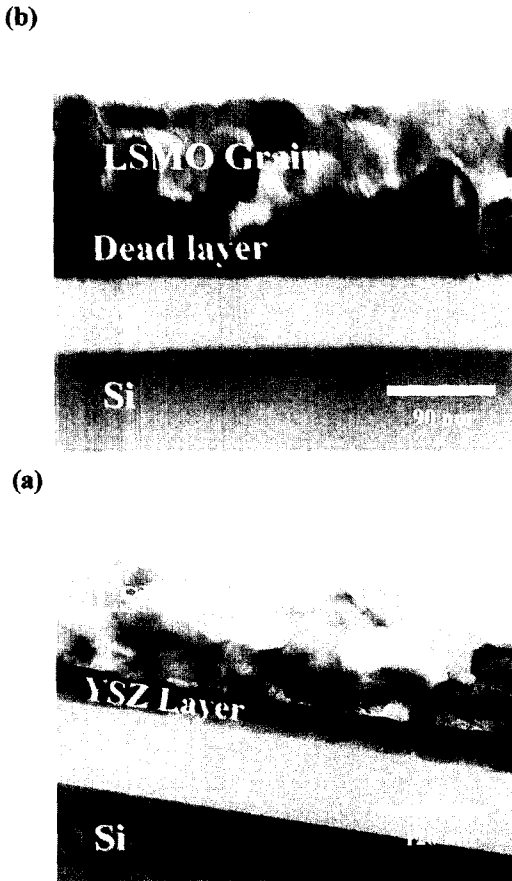


Fig. 4. TEM photographs of sol-gel derived La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ thin film (a) with and (b) without YSZ buffer layer.

는 중간층으로서의 역할을 충분히 수행하지 못하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 반응이 결과적으로 열처리시 계면의 불안정성을 유발하여 박막내 조성의 불일치 및 미세구조 특성에 영향을 미쳐 박막의 최종 물성저하를 야기시킨다. Fig. 3(b)는 YSZ 중간층을 도입한 LSMO 박막의 depth profile 결과이다. Fig. 3(a)와 비교할 때 LSMO 박막의 조성변화는 거의 없으며, Si도 YSZ 중간층의 확산장벽으로서의 역할로 인하여 LSMO 박막내로 확산되어 나오지 못하고 있음을 알 수 있으며, 이러한 결과로부터 LSMO 박막의 물성향상도 기대할 수 있다.

Fig. 4는 AES 분석으로부터 얻은 Si의 확산여부에 대한 정보를 확인하기 위하여 TEM을 이용한 박막의 단면사진을 나타내고 있다. Fig. 4(a)는 YSZ 중간층이 도입되지 않은 경우로 SiO₂층과 LSMO 박막층 사이에 뚜렷한 반응층이 존재함을 볼 수 있으며, 이러한 결과로 인하여 SiO₂

층과 인접한 LSMO 박막내에 약 150 Å 두께의 균일한 분포를 갖는 dead layer가 존재함을 알 수 있다. 반면에 Fig. 4(b)는 YSZ 중간층이 존재하는 경우의 TEM 단면사진으로서 SiO₂층과 YSZ 확산장벽층 계면에서는 상호확산에 의한 반응층이 전체적으로 균일하게 분포되어 있으나, YSZ 확산장벽층과 LSMO 박막층 계면에는 확산 반응에 의한 반응층이 전혀 생성되지 않고 전체적으로 균일하고 깨끗한 LSMO 박막층이 존재함을 확인할 수 있다. 따라서 YSZ 확산방지용 중간층은 SiO₂층과 LSMO 자성 박막층 사이에서 우수한 확산장벽층으로서의 역할을 수행하고 있으며, YSZ 중간층의 도입결과 LSMO 박막층의 dead layer가 없어짐을 알 수 있어 박막의 물성에 큰 영향을 미치리라 판단할 수 있다.

Fig. 5는 YSZ 중간층의 도입 유무 및 열처리 온도변화에 따른 상온, 500 Oe의 인가자장하에서 측정된 자화값의 변화를 나타내고 있다. YSZ 중간층의 도입에 따라서 전체적인 자화값의 증가현상을 볼 수 있으며, 850 °C 부근에서 최대값을 나타내었다. 이때 자화값은 LSMO/SiO₂/Si 박막의 경우 M=201 Oe/cc, LSMO/YSZ/SiO₂/Si 박막의 경우 M=316 Oe/cc 였다. 이러한 자화값의 증가는 Fig. 3과 Fig. 4에서 확인한바와 같이 YSZ 중간층 도입에 따른 입자크기, 분포등의 미세구조적 특성 향상 및 SiO₂/Si(100) 기판과 LSMO 박막층 사이의 계면반응 억제효과로 생각되며, 900 °C 이상의 온도에서는 계속적인 감소현상을 볼 수 있는데, 900 °C 이상의 고온 영역에서는 250 Å 정도의 YSZ 두께로는 확산장벽층으로서의 역할을 못하며 계면반응의 증가 결과로 자기적 특성이 저하되었다고 생각된다.

Fig. 6은 YSZ 중간층의 도입 유무에 따른 상온, 120 Oe의 저 자장영역에서 측정된 tunnel-type 자기저항 변화비를 나타내고 있다. 아직까지 다결정체 페로스카이트 망간 산화물의 저 자장영역에서 tunnel-type 자기저항 변화에 대한 원리는 grain boundary에서의 spin-dependent scattering에 의한 현상이라는 주장과 spin-polarized tunneling[2]에 의한 효과라는 주장이 제기되고 있지만, 후자가 설득력 있게 받아들여지고 있다[8]. 즉 in-plane grain을 갖는 다결정 박막에서 외부 자장이 인가되지 않는 경우 각 grain 내부에서의 자화방향은 이들 grain들이 비록 강자성체라 할지라도 random한 방향을 취하고 있으며, grain boundary 영역의 각각의 magnetic spin들 역시 자유로운 배열로 존재하게 된다. 그러나 저 자장의 외부자장을 인가하면, 각 grain 및 grain boundary들의 자화방향은

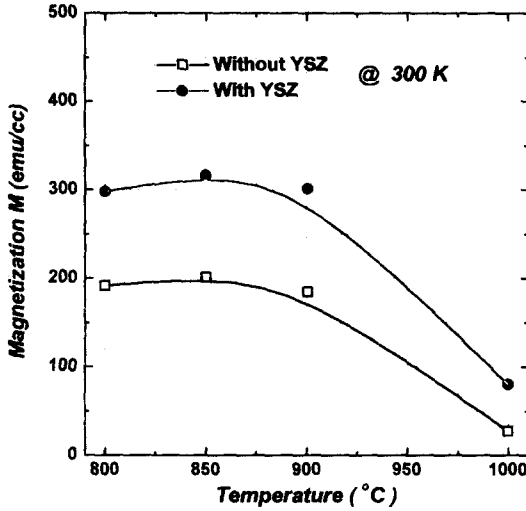


Fig. 5. Magnetization of sol-gel derived $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thin films with and without YSZ buffer layer as a function of annealing temperature.

인가자장에 평행하게 배열을 시작하게 되어 저항의 변화를 유도함으로써 tunnel-type 자기저항 변화가 나타난다는 것이다. 이러한 저 자장에서의 자화방향의 변화는 이들 재료의 자기이력곡선과 밀접한 관련을 가지고 있으며, 자기저항 변화가 hysteresis 거동을 보이는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 상대적으로 높은 자장영역에서의 두 인접한 강자성체의 자화는 포화되며, 자화의 방향은 인가 자장과 평행한 배열을 취하게 된다. 그러므로 전자가 하나의 grain에서 이웃한 grain으로 터널될 확률이 증가하게 되어 저항의 감소가 나타난다. 외부 인가자장을 zero로 감소시키게 되면 인접한 두 grain은 서로에 대하여 반평행한 자화방향을 갖게 되고, 따라서 전자의 터널확률이 감소하여 저항의 증가현상이 나타난다. 연속해서 인가 자장을 반대 부호로 증가시키면 위와 같은 효과가 발생되므로 hysteresis 거동을 보이게 되는 것이다[9-11].

Fig. 6의 tunnel-type 자기저항 곡선에서 YSZ 중간층을 도입하지 않은 경우 tunnel-type 자기저항 변화비는 0.21%였으며, YSZ 중간층을 도입한 경우 0.42%로 약 2배의 증가현상을 볼 수 있다. 이러한 자기저항 변화비의 향상은 Fig. 5에서 나타난바와 같이 박막의 미세구조 변화에 의한 LSMO 박막의 자성 특성 향상 및 AES와 TEM 사진 분석에서 나타나고 있는 YSZ 중간층의 도입에 따른 LSMO 박막 존재하는 dead layer의 생성이 억제되어 나타난 결과라고 생각된다. 즉 YSZ 중간층의 도입에 따른 미세구조적 특성향상과 계면반응의 억제효과가 복합되어

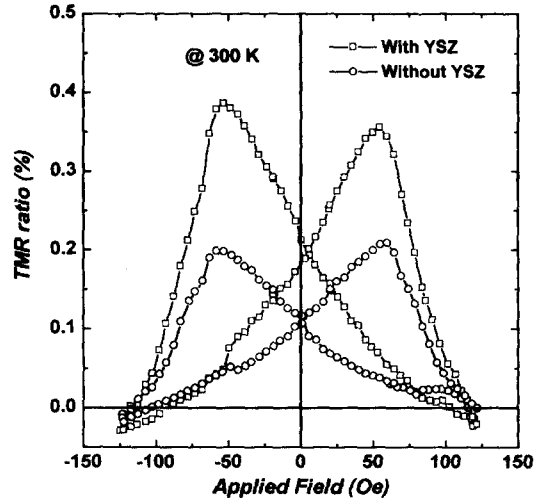


Fig. 6. Tunnel-type magnetoresistance ratio of a sol-gel derived $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thin film with and without YSZ buffer layer (R.T. measurement).

나타난 결과로 판단된다.

결론적으로 SiO_2/Si 기판상에 고품질의 다결정 자기저항 박막을 성장시키기 위해서는 YSZ와 같은 적절한 중간층의 도입이 필수적임을 제안한다.

IV. 결 론

Water-based sol-gel법으로 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3/YSZ/SiO_2/Si(100)$ 다결정체 박막을 제조하여 YSZ 중간층 도입이 상온, 저 자장영역에서 측정된 tunnel-type 자기저항 변화에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. YSZ 중간층은 $SiO_2/Si(100)$ 기판과 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 자성박막 사이에서 확산장벽층으로서의 역할을 수행하여 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 자성박막의 미세구조적 특성향상과 SiO_2/Si 기판과 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 자성박막 계면에 존재하는 dead layer의 생성을 억제시켜 tunnel-type 자기저항 변화비의 특성을 향상시킨다.

참 고 문 헌

- [1] S. Jin, H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnachi, R. Ramesh, and L. H. Chen, Science, **264**, 413 (1994).
- [2] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, Phys. Rev., **77**(10), 204 (1996).
- [3] Yu. Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, Gang Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang, and V. P. Dravid, Phys. Rev., **B54**, R8357 (1996).
- [4] J. Z. Sun, W. J. Gallagher, P. R. Dunconbe, L. Krusin-

- Elbaum, R. A. Altman, A. Gupta, Yu Lu, G. Q. Gong, and Gang Xiao, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3266 (1996).
- [5] P. Tiwari, T. Zheleva, and Narayam, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1), 30 (1993).
- [6] A. Bardal, M. Zwerger, O. Eibl, J. Wecker, and Th. Matthee, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(10), 1243 (1992).
- [7] M. Ajimine, F. E. Pagaduan, M. M. Rahman, and C. Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(22), 2889 (1991).
- [8] X. W. Li, G. Xiao, and G. Q. Gong, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(8), 1124 (1997).
- [9] J. Y. Gu, S. B. Ogale, M. Rajeswari, T. Venkatesan, R. Ramesh, V. Radmilvic, U. Dahmen, G. Thomas, and T. W. Noh, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(9), 1113, (1998).
- [10] N. Zhang, S. Zhang, W. P. Ding, W. Ahong, and Y. W. Du, *Solid State Comm.*, **107**(8), 417 (1998)
- [11] J. Y. T. Wei, N. C. Yeh, and R. P. Vasquez, *Phys. Rev. Lett.*, **79**(25), 5150 (1997).

The Effect of ZrO₂-Y₂O₃ (YSZ) Buffer Layer on Low-Field Magnetoresistance of LSMO Thin Films

In-Bo Shim and Young-Jei Oh

Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology.

Se-Young Choi

School of Materials Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749.

(Received 30 October 1999, in final form 3 December 1999)

La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃(LSMO)/YSZ/SiO₂/Si(100) polycrystalline thin films were fabricated by chelated sol-gel method. The effect of YSZ buffer layer at low field (120 Oe) spin-polarized tunneling magnetotransport (TMR) properties of LSMO thin film was studied at room temperature. Single perovskite LSMO thin films were obtained. The maximum TMR ratio was increased from 0.2 to 0.42 % by the insertion of YSZ buffer. YSZ as diffusion barrier was attributed to the fine microstructure of LSMO thin films and the reduction of dead layer between LSMO and SiO₂/Si(100) interfaces.