

Colossal magnetoresistance of double-ordered perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ceramics and sputter-deposited films

Weon-Wi Jang and Won-Jong Lee[†]

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon 305-701, Korea

(Received September 13, 2001)

Abstract The stoichiometric and double-ordered perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) polycrystalline ceramics were fabricated by sintering at above 900°C in $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ reductive ambient. SFMO polycrystals showed good ferromagnetic properties and magnetoresistance ratios of about 15 % at 8K and 3 % at room temperature. Amorphous SFMO thin films were deposited on LaAlO_3 and SrTiO_3 single crystal substrates using rf sputtering method with the SFMO polycrystalline ceramic target. Double-ordered perovskite polycrystalline SFMO thin films were fabricated by solid state crystallization by annealing the deposited amorphous films at above 680°C in $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ reductive ambient. SFMO thin films exhibited ferromagnetic behavior. Their magnetoresistance ratios, however, were only 0.3~0.5 % at 8K and disappeared with increasing the measuring temperature. This was attributed to the absence of magnetic spin tunneling between grains due to the porous structure and non-stoichiometric composition of the deposited films.

Key words $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, Magnetoresistance, Sputtering, Film, Perovskite, Ferromagnetic, LaAlO_3 , SrTiO_3

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 소결체와 스퍼터링법으로 제조된 박막의 초거대자기저항현상에 관한 연구

장원위, 이원종[†]

한국과학기술원 재료공학과, 대전, 305-701

(2001년 9월 13일 접수)

요약 $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ 의 환원분위기에서 900°C 이상의 온도로 소결함으로써 화학양론적인 조성비를 만족하면서 이중 페로스카이트 구조를 갖는 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) 소결체를 제조하였다. SFMO 소결체는 우수한 강자성 특성을 나타내었고 8 K에서 15 %와 상온에서 3 % 정도의 자기저항비를 나타내었다. 이 SFMO 소결체를 타겟으로 하여 스퍼터링법으로와의 단결정 기판 위에 비정질 SFMO 박막을 증착한 후, 적절한($\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ 의 환원분위기, 680°C 이상) 열처리 조건의 고상결정법으로 이중 페로스카이트 구조의 다결정 SFMO 박막을 제조하였다. 이 SFMO 박막은 강자성 특성을 잘 나타내었으나, 자기저항 특성은 상온에서는 나타나지 않았고 8 K에서 약 0.3~0.5 %의 자기저항비를 나타내었다. 이와같이 박막의 경우 자기저항 특성이 떨어지는 이유는 제조된 SFMO 박막이 화학양론비를 만족하지 못하고 조직의 치밀도가 떨어져서 결정립 사이에서 발생하는 자기스핀 터널링이 제대로 발생하지 못하였기 때문이라 생각되었다.

1. 서론

최근에 멀티미디어의 발달과 더불어 취급 정보량이 점점 많아지면서 기록밀도 향상이 매우 중요하게 되었다[1]. 특히, 하드디스크 드라이브와 같은 정보저장장치는 컴퓨터 소프트웨어의 크기 증대, 개인용 컴퓨터의 멀티미디어 등을 통한 정보량 증가에 따라 고밀도, 대용량화되고 있다. 자기기록이 고밀도화 되면서 기록층의 두께가

얇아지고 크기도 작아지기 때문에 표면에서 나오는 자계가 약해진다. 따라서 이렇게 약한 자계를 민감하게 잘 검출할 수 있도록 재생 헤드도 자기 헤드, 유도형 헤드에서 자기저항(magnetoresistance, MR) 헤드로 대체되어 가고 있다.

자기장 하에서 커다란 자기저항변화를 나타내는 초거대자기저항현상이 페로스카이트 구조를 가지는 망간 산화물에서 1994년에 처음으로 발견되었다[2]. 지금까지 초거대자기저항현상은 수 Tesla 크기의 높은 인가 자기장 하에서 관측되었고 또한 초저온에서만 관측되어 상온에서는 단지 1~2 %의 자기저항 감소에 만족해야 했다. 그러나 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) 소결체가 상온에서 그리고

[†]Corresponding author

Tel: +82-42-869-4217

Fax: +82-42-869-3310

E-mail: lwj@mail.kaist.ac.kr

비교적 낮은 인가자기장 하에서도 수 % 정도의 자기저항 감소를 나타낸다는 사실이 보고되었다[3-5]. 이와 같이 이 산화물이 상온과 비교적 낮은 인가자기장에서 보여준 자기저항의 변화는 더욱 개선된 디스크 저장 및 자성 센서의 개발로 이어질 가능성을 보여주고 있다. 이를 위해 1999년 이후 몇몇 연구자들이 PLD(pulsed laser ablation)법으로 900°C 의 온도와 10^{-6} Torr의 산소 분압에서 SrTiO_3 기판 위에 epitaxial하게 증착시킨 SFMO 박막의 자기적 성질을 보고한 바 있다[5-6]. PLD법은 다성분 박막의 제조가 용이하여 실험실적으로 많이 사용되고 있으나 대면적 박막의 증착 효율이 매우 나빠서 상용성이 없으므로, SFMO 자성재료를 상용화시키기 위해서는 양산성이 가장 우수한 스퍼터링법으로 SFMO 박막을 제조하는 것이 바람직하다. 그러나 아직까지는 스퍼터링법으로 제조된 SFMO 자성박막에 관한 연구는 보고된 바 없다.

본 실험에서는 SFMO 소결체의 제조공정과 초거대자기저항거동에 대해 조사하였다. 또한 SFMO 소결체를 타겟으로 사용하여 rf 스퍼터링법과 열처리과정을 이용한 고상 결정법으로 다결정 SFMO 박막을 제조하여 박막의 구조 및 자기적 성질에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

SFMO 소결체 타겟은 SrCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 분말을 이용한 고상 반응법으로 Fig. 1의 공정을 사용하여 제조하였다. SrCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 분말을 평량하여 pellet으로 만든 다음 6시간 동안 공기 중에서 900°C 로 하소(calcination)하였다. 하소된 시료를 분쇄하고 $150\ \mu\text{m}$ mesh의 체로 거른 다음 $1300\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력하에 CIP(cool isostatic pressing)를 하여 타겟을 만든 다음 $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ 의 환원분위기 하에서 900°C 이상의 온도에서 소결하여 단일상의 이중 페로스카이트 구조를 갖는 SFMO 소결체를 제조하였다. SFMO 열처리시 과도한 산소분압하에서는 SrMoO_4 과 SrFeO_{3-x} 의 상이 생성된다. 따라서, SFMO가 안정된 페로스카이트 구조를 가지기 위해서는 열처리시 산소의 산화작용의 적절한 조절이 요구된다[6-7]. 본 연구에서는 수소분압을 조절함으로써 적절한 소결 분위기를 알고자 하였으며, 그 결과 1기압 $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ 분위기에서 단일상의 이중 페로스카이트 구조를 가지는 SFMO를 형성시킬 수 있었다. $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ 의 환원분위기를 만들기 위해 MFC(mass flow controller)를 사용하여 수소와 알곤의 유량비를 조절하였다.

SFMO 소결체를 타겟으로 한 rf 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 Table 1과 같은 증착조건으로 단결정의 $\text{SrTiO}_3(\text{STO})$ 와 $\text{LaAlO}_3(\text{LAO})$ 기판 위에 비정질 상태의 SFMO 박막을 상온에서 증착 하였다. 이 비정질 박막을

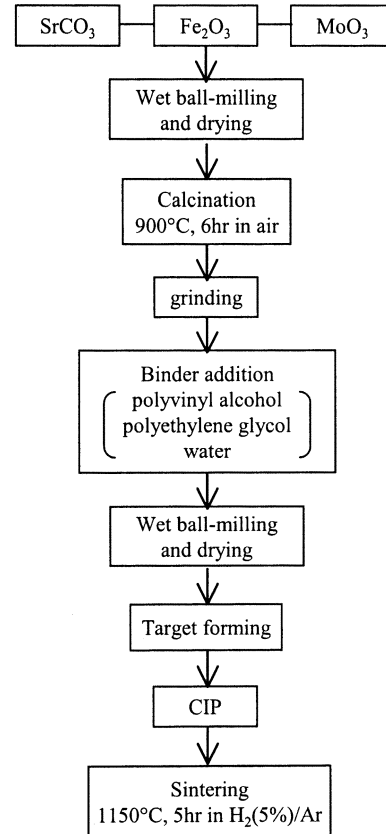


Fig. 1. Flow chart for the preparation of SFMO target.

Table 1
Sputtering conditions for the deposition of amorphous SFMO thin films

target	SFMO
substrate temperature	room temp.
working pressure	3 mTorr
Ar flow	95 sccm
O ₂ flow	5 sccm
power	40 W
substrate	$\text{LaAlO}_3(\text{LAO})$ $\text{SrTiO}_3(\text{STO})$
target-substrate distance	7 cm

$\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ 의 환원분위기에서 680°C 와 900°C 에서 3시간 동안 열처리하여 단일상의 이중 페로스카이트 구조를 갖는 다결정 SFMO 박막을 제조하였다.

SFMO 소결체와 SFMO 박막의 상, 구조, 격자상수는 Cu-K α radiation의 X선 회절기(XRD)와 투과전자현미경(TEM)으로 분석하였다. 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 SFMO 박막의 표면과 단면의 형상과 박막의 두께를 측정하였다. 또한 SFMO 소결체 및 박막의 조성을 알아보기 위해 WDS(wavelength dispersive spectroscopy) 및 EDS(energy dispersive spectroscopy)로 박막분석을 수행하였다. SFMO 소결체와 박막의 자화 특성과 자기

저항특성은 초전도 양자간섭 소자를 이용한 자화측정장치인 SQUID magnetometer와 four point probe 법으로 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 고상 반응법으로 제조한 SFMO의 하소 후와 소결 후의 X선 회절 분석결과이다. Fig. 2(a)는 SFMO를 공기 중에서 900°C에서 6시간 동안 하소한 경우로 SrMoO₄과 SrFeO_{3-x}의 두 가지 상이 나타났다. Fig. 2(b)는 하소된 시료를 1기압 H₂(5%)/Ar 환원분위기 하에서 1150°C에서 5시간 동안 소결한 X선 회절 분석결과로서 단일상의 이중 페롭스카이트 구조를 갖는 SFMO가 형성된 것을 알 수 있다. 그리고, X선 회절 패턴으로부터 SFMO 소결체가 격자상수가 7.89 Å인 입방구조(cubic

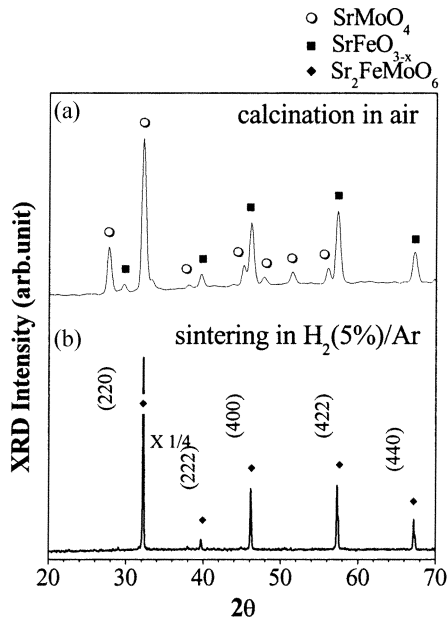


Fig. 2. XRD data of SFMO pellet (a) after calcination in air at 900°C and (b) after sintering in H₂(5%)/Ar at 1150°C.

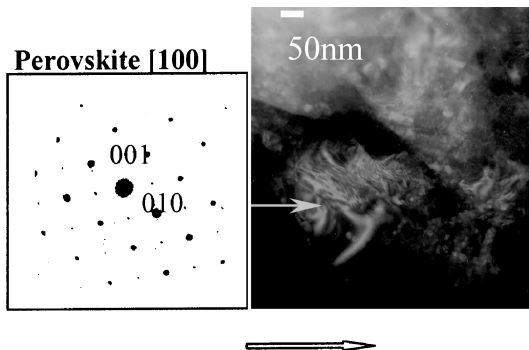


Fig. 3. Bright field image and selected area diffraction pattern of a bulk SFMO.

structure)임을 알 수 있었으며, WDS 분석 결과로부터 박막의 양이온 조성비가 각각 Sr/(Fe + Mo)=1.01, Mo/(Fe + Mo)=0.48 그리고 Fe/(Fe + Mo)=0.52로서 화학양론비가 만족됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 SFMO 소결체를 투과전자현미경으로 본 bright field image와 회절 패턴 결과이다. SFMO 소결체의 결정립 크기가 대략 1 μm 정도인 것을 알 수 있었고 이미지가 약간 왜곡된 것처럼 보이는 것은 시료가 자성체이기 때문이다. TEM 전자회절패턴으로부터도 SFMO 소결체가 격자상수가 7.88 Å인 입방구조(cubic structure)임을 알 수 있었다.

Fig. 4는 여러 온도에서 측정된 SFMO 소결체의 자기 이력곡선이다. SFMO 소결체의 포화자기모멘트는 8 K에서 2.71 μ_B 그리고 300 K에서는 1.73 μ_B를 갖는다. 즉 온도가 올라감에 따라 SFMO의 자기스핀의 배열이 무질서해져서 포화자기모멘트가 감소함을 알 수 있다. 보자력(H_c)값은 8 K에서 73 Gauss이었으며 온도가 올라감에 따라 감소하여 300 K에서는 17 Gauss를 나타내었다.

Fig. 5는 SFMO 소결체의 자기저항변화를 보여주고 있다. 여기서 자기저항이란 자기장을 가하였을 때와 가하지 않았을 때의 저항비를 나타내며 다음의 식으로 정의하였다.

$$\text{Magnetoresistance (MR)} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \times 100 \quad (1)$$

여기서, R(H)은 자기장을 가하였을 때의 저항이고 R(0)은 자기장을 가하지 않았을 때의 저항이다. 자기장 세기의 변화에 따른 자기저항의 변화 기울기는 약한 자기장

T(K)	8	190	300
Ms(μ _B)	2.71	2.27	1.73
H _c (Gauss)	73	40	17

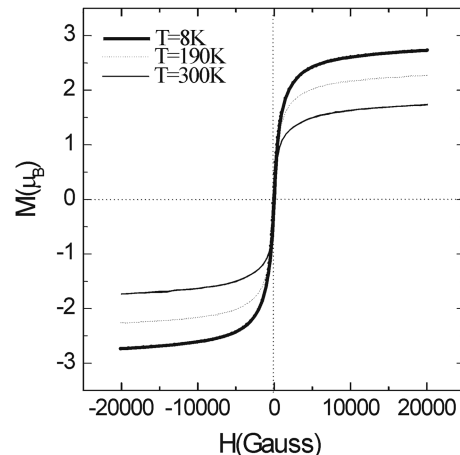


Fig. 4. Magnetic hysteresis curves measured at various temperatures for bulk SFMO.

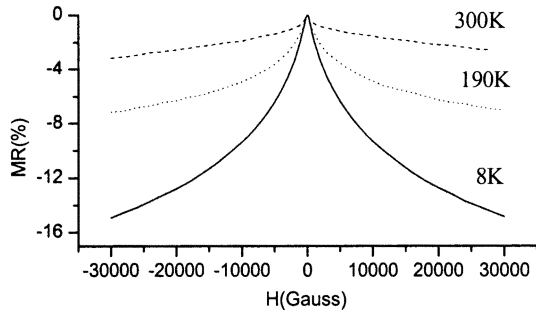


Fig. 5. Magnetoresistance measured at various temperatures.

하에서는 큰 값을 보였으나 자기장의 세기가 점점 증가하면서 자기저항의 변화 기울기는 감소하였다. 약한 인가 자기장에서 큰 자기저항의 변화 기울기를 보이는 이유는 자구(magnetic domain)들이 인가 자기장 방향으로 급속히 정렬하여 저항 값이 현저하게 떨어지기 때문이다. 8 K에서 측정된 자기저항비는 약 15 %이고 온도가 올라감에 따라 점점 감소하여 상온에서는 약 3 % 정도의 자기저항비를 나타내었다. 상온에서 나타난 3 %의 자기저항비는 상온에서 거의 자기저항을 나타내지 않는 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, 또는 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 와 같은 다른 초거대자기저항재료[8-11]와 비교해 보면 큰 값이며, 앞으로 자기기록 정보저장 재료로서 SFMO의 응용 가능성을 보여주고 있다.

SFMO의 초거대자기저항현상이 아직 완전히 규명되지는 않았지만, Fe^{3+} 와 Mo^{5+} 이온들 사이의 자기스핀들이 이웃 결정립 사이를 움직이는 이중상호교환작용(double exchange interaction) 즉, 결정립 사이의 자기스핀 터널링이 발생하여 SFMO의 저항을 감소시켜 초거대자기저항 현상이 나타난다고 생각되고 있다[3-5]. 그러므로 SFMO

결크의 결정립 크기를 더욱 미세화시킴으로써 자기저항 특성을 보다 향상시킬 수 있으리라 예상된다.

SFMO 소결체 타겟을 이용하여 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 LAO와 STO 단결정 기판 위에 비정질 상태의 SFMO 박막을 상온에서 증착한 다음 $\text{H}_2(5\%)$ /Ar의 환원 분위기에서 680°C 와 900°C 에서 3시간 동안 열처리 하였다. Fig. 6에 SFMO 박막의 X-선 회절 분석결과를 나타내었다. SFMO 소결체의 경우와 달리 낮은 온도에서도 페롭스카이트상을 형성시킬 수 있었다. LAO, STO 단결정 기판 위에 제조된 SFMO 박막은 (100)면으로 우선 배향된 것을 볼 수 있었다. EDS로 분석한 SFMO 박막의 조성도 같이 나타내었는데 Sr의 조성은 감소하였고 Mo의 조성은 증가하여 박막의 조성이 타겟의 조성보다 리 화학양론비를 만족하지 못함을 알 수 있었다.

열처리 온도에 따른 SFMO 박막의 표면과 단면의 SEM분석 결과를 보면 Fig. 7과 같다. 표면과 단면 형상을 보면 박막이 치밀하게 성장하지 못한 것으로 보이고 열처리 온도가 증가할수록 결정립 크기가 더 커짐을 알 수 있다.

열처리 온도에 따라 상온에서 측정된 SFMO 박막의 자화 특성을 보면 Table 2와 같다. 900°C 에서 열처리한 박막이 680°C 에서 열처리한 박막의 경우에 비해 포화자기모멘트는 큰 변화가 없고 보자력은 감소하였다. Fig. 8은 LAO 및 STO 단결정 기판 위에 증착된 박막을 900°C 에서 열처리한 SFMO 박막의 온도에 따른 자기 이력 곡선이다. SFMO 소결체에 비해 SFMO 박막의 포화자기모멘트가 대략 60 % 정도 감소한 것을 알 수 있고, 측정온도의 변화에 따라 포화자기모멘트의 변화가 크지 않았다. 또한 LAO 기판 위에 형성된 박막보다 STO 기

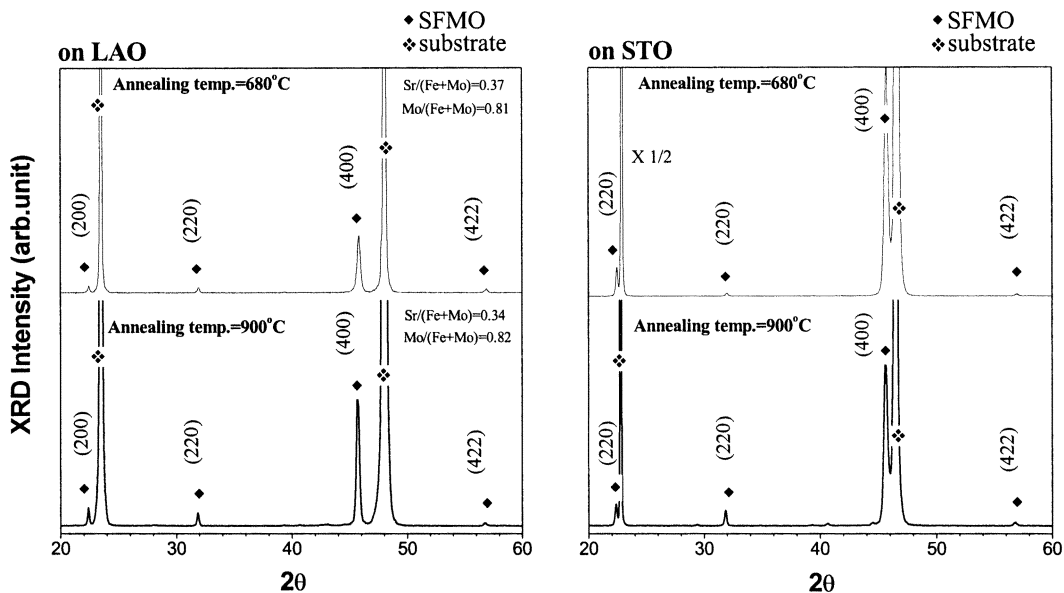


Fig. 6. XRD data of SFMO thin films annealed at 680°C and 900°C .

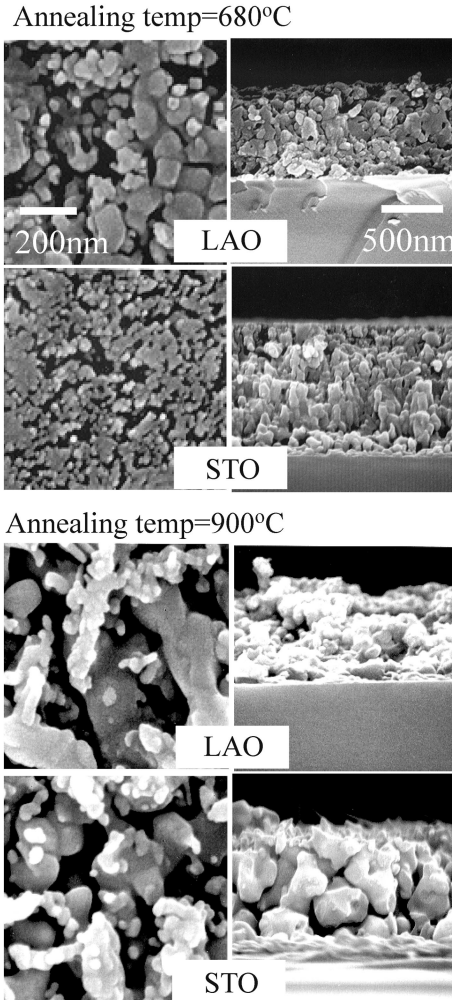


Fig. 7. Plan-view and cross-sectional SEM pictures for the SFMO thin films annealed at 680°C and at 900°C.

Table 2
Magnetization properties of SFMO thin films annealed at two different temperatures for 3 hours

Substrate	Annealing temp.	Saturation magnetization (Ms, μ_B)	Coercive field (Hc, Gauss)
LAO	680°C	1.02	480
STO	680°C	1.63	600
LAO	900°C	1.12	187
STO	900°C	1.45	204

판 위에 형성된 포화자기모멘트가 약간 더 큰 것을 알 수 있었다.

SFMO 소결체와 달리 680°C와 900°C에서 열처리한 SFMO 박막의 경우 상온에서는 자기저항현상이 나타나지 않았다. Fig. 9는 900°C에서 열처리한 SFMO 박막의 자기저항을 8 K에서 측정한 결과를 보여주고 있다. LAO 기판 위에서 증착한 SFMO 박막의 자기저항비는 0.3% 이고 STO 기판 위에서 증착한 SFMO 박막의 자기저항비는 0.5%였다. SFMO 박막의 자기저항은 소결체의 자

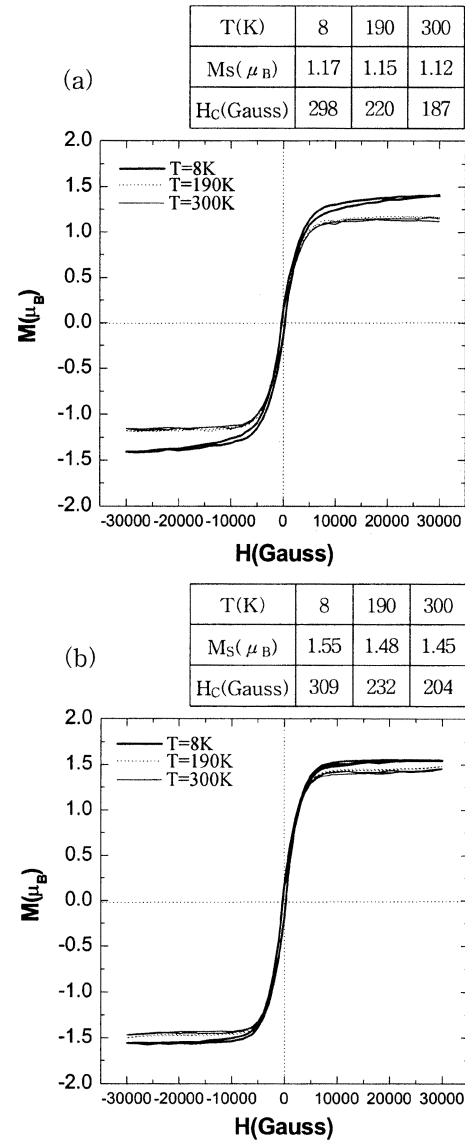


Fig. 8. Magnetic hysteresis curves measured at various temperatures for SFMO thin films deposited a) on LAO and b) on STO.

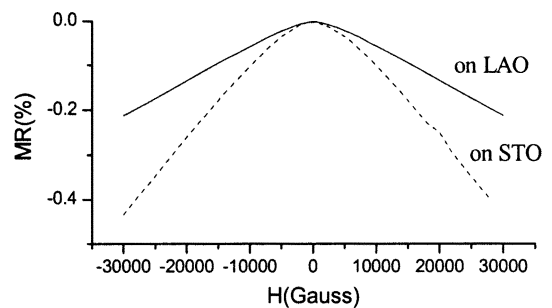


Fig. 9. Magnetoresistance of SFMO thin films deposited on LAO and on STO at 8 K.

기저항비인 15% 보다 훨씬 작은 값을 갖는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 작은 자기저항비를 갖는 원인은 증착된 SFMO 박막의 조성이 화학양론비를 만족하지 못하고 조

직의 치밀도가 떨어져서 결정립 사이에서 발생하는 Fe³⁺와 Mo⁵⁺ 이온들의 자기스핀 터널링이 제대로 발생하지 못하여 때문으로 생각되었다.

4. 결 론

H₂(5%)/Ar 환원분위기에서 1150°C로 5시간 동안 소결을 할 경우, SFMO 소결체가 이중 페롭스카이트 구조를 갖고 화학양론적 조성비가 잘 맞는 것을 확인하였다. SFMO 소결체의 자기적 성질을 보면 8 K에서 상온까지 우수한 강자성 특성을 나타냈으며, 상온에서 상당히 낮은 보자력을 가졌다. 또한 SFMO 소결체의 자기저항은 8 K에서는 15% 그리고 상온에서는 3% 정도의 값을 나타내었다. SFMO 소결체를 타겟으로 스퍼터링법을 이용하여 고상 결정법으로 제조한 다결정 SFMO 박막은 Sr이 화학양론비보다 적은 양이 존재하며 박막의 구조가 치밀하지 않게 성장한 것을 알 수 있었다. SFMO 박막은 강자성 특성은 잘 나타내었으나 SFMO 소결체와 비교하여 보면 포화자기모멘트와 보자력의 크기가 약간 감소하였다. 900°C에서 열처리한 SFMO 박막의 경우에는 8 K에서 0.3~0.5% 정도의 자기저항비를 나타내었으나 온도가 올라감에 따라 초거대자기저항현상이 사라지는 경향을 나타내었는데 이는 박막의 조성이 화학양론비를 만족하지 못하고 조직의 치밀도가 떨어져서 결정립 사이에서 발생하는 Fe³⁺와 Mo⁵⁺ 이온들의 자기스핀 터널링이 제대로 일어나지 않았기 때문으로 생각되었다.

후 기

이 논문은 2001년도 두뇌한국사업에 의해 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] D.E. Spiliotis, Magnetic recording beyond the first 100 Years, *J. Magn. Magn. Mater* 193 (1999) 29.
- [2] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh and L.H. Chen, Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films, *Science* 264 (1994) 413.
- [3] B. Garcia-Landa, C. Ritter, M.R. Ibarra, J. Blaso, P.A. Algarabel, R. Mahendiran and J. Garcia, Magnetic and magnetotransport properties of the ordered perovskite Sr₂FeMoO₆, *Solid State Communications* 110 (1999) 435.
- [4] T.H. Kim, M. Uehara and S.W. Cheong, Large room-temperature intergrain magnetoresistance in double perovskite SrFe_{1-x}(MO or Re)_xO₃, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1737.
- [5] K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure, *Nature* 395 (1998) 677.
- [6] T. Manako, M. Izumi, Y. Konishi and K.I. Kobayashi, Epitaxial thin films of ordered double perovskite Sr₂FeMoO₆, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2215.
- [7] H. Asano, S.B. Ogale, J. Garrison, A. Orozoco, Y.H. Li, E. Li, V. Smolyaninova, C. Galley, M. Downes, M. Rajeswari, R. Ramesh and T. Venkatesan, Pulsed-laser-deposited epitaxial Sr₂FeMoO_{6-y} thin films: Positive and negative magnetoresistance regimes, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3696.
- [8] E.O. Wollan and W.C. Koehler, Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds [(1-x)La, xCa]MnO₃, *Phys. Rev.* 100 (1955) 545.
- [9] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Helzapfel, L. Schultz and K. Samner, Giant negative magnetoresistance in perovskite-like La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x ferromagnetic films, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2331.
- [10] K. Chahara, T. Ohono, M. Kasai and Y. Kozono, Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 1990.
- [11] H.L. Ju, C. Kwon, Qi Li, R.L. Greene and T. Venkatesan, Giant magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO_x films near room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 2108.

[1] D.E. Spiliotis, Magnetic recording beyond the first 100