

Growth of TbMn₂O₅ Thin Films and Changes of Crystal Structure and Magnetic Properties on Growth Temperature

Yongsu Kwak and Jonghyun Song*

Department of Physics, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

Doopyo Lee

Pohang University of Science and Technology, Pohang 37673, Korea

(Received 10 February 2020, Received in final form 20 February 2020, Accepted 21 February 2020)

We grew TbMn₂O₅ thin films on Nb doped TiO₂(110) substrates at different temperatures and studied the influence of growth temperature on their physical properties. When the growth temperature was 700 °C, the preferred crystal orientation perpendicular to the film surface was TbMn₂O₅(002) whereas it was turned to (211) with increasing the growth temperature to 950 °C. For the sample with the growth temperature of 750 °C, the domains with the crystal orientations of TbMn₂O₅(002) and TbMn₂O₅(211) were mixed. For magnetic properties, the phase transition from paramagnetic to ferromagnetic was observed at about 43K for all samples studied. However, the larger the coercive field and magnetic hysteresis were observed with decreasing the growth temperature. These observations indicate that the growth temperature is an important parameter in determining the crystal orientation and magnetic property of TbMn₂O₅ thin film.

Keywords : multiferroic, manganese oxide, oxide thin film, phase transition, ferromagnetism

TbMn₂O₅ 박막의 합성과 증착 온도에 따른 결정 구조 및 자성 특성 변화

곽용수 · 송종현*

충남대학교 물리학과, 대전시 유성구 대학로 99, 34134

이두표

포항공과대학교 물리학과, 경북 포항시 남구 청암로 77, 37673

(2020년 2월 10일 받음, 2020년 2월 20일 최종수정본 받음, 2020년 2월 21일 게재확정)

TbMn₂O₅ 박막을 증착 온도를 달리하여 Nb이 도핑 된 TiO₂(110) 기판 위에 증착 후 박막의 물리적 특성 변화를 조사하였다. 증착 온도가 700 °C인 경우, TbMn₂O₅(002) 결정 방향이 표면에 수직인 방향으로 증착되었으나 증착 온도가 증가할수록 TbMn₂O₅(211) 결정 방향성이 강해져 950 °C일 때는 TbMn₂O₅(211)의 방향성을 가지고 성장하였다. 그리고 증착 온도가 750 °C 경우 TbMn₂O₅(002)와 TbMn₂O₅(211) 결정 방향이 섞여 있는 상태로 존재하는 것이 관측되었다. 자성 특성의 경우 약 43 K에서 공통적으로 상자성에서 강자성으로 상전이가 있어왔지만, 증착 온도가 낮을수록 보자력장(Coercive Field)이 커져 자기히스테리시스(Magnetic hysteresis) 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 실험적 관측으로부터 박막을 성장시킬 때의 온도는 TbMn₂O₅ 박막의 결정 방향 및 자성에 영향을 미치는 중요한 변수라는 것을 추론할 수 있다.

주제어 : 다강체, 망간산화물, 산화물박막, 상전이, 강자성

I. 서 론

다강체(multiferroic) 물질은 강자성(ferromagnetic), 강유전성(ferroelectric), 강탄성(ferroelasticity) 현상 중 둘 이상의 특성이 동시에 나타나는 물질은 의미하며 이같은 특성이 나타나는 대표적 물질로는 $TbMn_2O_5$, $BiFeO_3$, $TbMnO_3$, $YMnO_3$ 와 같은 금속산화물들을 들 수 있다[1-4]. 이러한 다강체는 각각 물질의 상태를 결정하는 질서변수(order parameter)들이 서로 강하게 상호작용하는 특징을 가지고 있다. 이러한 특징을 기반으로, 다강체 물질을 활용, 기능성이 기존보다 매우 우수한 차세대 기능성 소자를 만드는 연구를 유수의 연구진들이 시도하고 있다. 예를 들어, 자기터널접합(magnetic tunnel junction)에서의 터널장벽(tunneling barrier)를 다강체 층으로 만들어, 터널링 자기저항(tunneling magnetoresistance)을 전기장(electric field)으로 조절하는 소자를 만드는 시도가 한 예이다[2,5].

$ReMn_2O_5$ (Re: rear earth)의 조성비를 가지고 있는 $TbMn_2O_5$ 에서는 강유전성과 강자성을 결정하는 질서변수가 강하게 상호작용하고 있는 현상이 나타난다. 2004년 N. Hur는 단결정 형태의 $TbMn_2O_5$ 에서 자기장에 따라 전기편극(electric polarization)이 변하는 현상을 관측하였다[1]. 추가로 외부자기장을 천천히 변화시켰을 때, 전기편극이 외부자기장에 따라 변하는 현상 또한 관측하였다. 이 물질과 구성 성분은 동일하나 결정구조와 화학식이 다른 페로브스카이트 망가나이트(manganite) 물질, $TbMnO_3$ 에서도 이 같은 현상이 관측되었다[3]. 그러나 이들 대부분의 연구는 박막이 아닌 벌크(bulk) 형태의 시료에서 이루어진 연구이며, 기능성 소자로서 이들 물질들의 광범위한 응용을 위해서는 이들 물질의 박막 합성 연구와 물성에 관한 연구가 필요하다.

벌크 형태와 박막 형태의 금속산화물 시료 물성 특성 비교 연구에 필요한 시료의 박막 합성 연구는 현재까지 주로 Pulsed Laser Deposition(PLD) 방법을 사용하여 진행되어왔다[6]. 금속산화물은 특히 격자 간의 상호작용이 매우 크기 때문에 외부의 요인, 즉 기판과의 격자상수 차이로부터 생길 수 있는 격자 변형(lattice strain) 등으로 인하여 박막시료에서는 벌크 시료와 다른, 박막의 특성들이 나타날 수 있다. 이외에도 PLD 방법은 박막 성장 때 고려해야 할 증착 조건들이 박막의 조성비, 박막의 구조 등에 영향을 끼쳐 벌크 시료와는 많이 다른 새로운 물리현상이 발견된 바 있다[7,8].

이에 기초하여 본 연구에서는 다강체 물질인 $TbMn_2O_5$ 를 일정한 결정성을 지닌 박막의 형태로 합성하였으며 특히 여러 증착 조건 중 기판 온도를 변화시켜 증착 온도와 박막시료의 물성의 연관관계에 대해 조사하였다. 좀 더 정밀한 박막의 구조를 파악하기 위해 X-ray diffraction 분석을 하였고,

증착 시 기판의 온도는 박막의 결정 방향에 크게 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 더불어 자성특성 측정을 통해 박막을 증착할 때의 증착 온도가 $TbMn_2O_5$ 박막의 자화 특성에 영향을 미치는 것과 큐리 온도 이하에서는 강자성과 상자성 특성이 공존함을 확인하였다.

II. 실 험

본 실험에서는 $TbMn_2O_5$ 박막을 PLD 방법을 이용하여 기판 위에 증착하였다. 기판으로는 Nb이 0.05 wt% 도핑된 $TiO_2(110)$ [이하 Nb- $TiO_2(110)$] 단결정이 사용되었다. 박막의 소스(source)로 사용된 타겟은 Tb_4O_7 과 MnO_2 분말을 이용하여 고체상반응법으로 1200 °C에서 24시간 동안 소결(sintering)하여 제작하였다[9]. 박막 증착에 사용된 레이저는 파장이 248 nm인 KrF 엑시머 레이저로, 8 Hz의 반복률로 타겟의 표면에 집광되어 입사되었다. 레이저는 집광렌즈와 quartz 창을 통해 챔버 내부로 입사되어 타겟에 집광 되었으며, 이때 타겟은 레이저가 타겟 표면의 한 부분에만 입사되는 것을 피하기 위하여 회전시켜 주었다. 박막이 증착되는 동안 챔버의 산소 압력은 1 mTorr 로, 증착 시의 기판의 온도는 각각 700 °C, 750 °C, 그리고 950 °C로 유지되었다. 증착이 끝난 후 산소 압력은 1 mTorr로 증착 조건과 동일하게 유지시킨 상태에서 시료의 온도를 실온으로 낮추어주었으며 이는 시료 냉각시에 생겨날 수 있는 시료내부의 산소결핍을 막기 위함이다. 증착 후 각 시료의 결정 구조를 분석하기 위하여 고분해능 X-선 회절기를 이용하였으며, 이때 X-선의 파장은 Cu K- $\alpha 1$ 인 $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ 이었다. 자기적 특성은 Magnetic Property Measurement System(MPMS)을 이용하여 측정하였다.

III. 실험결과 및 토의

Fig. 1은 다양한 증착 온도(T_d)에서 제작한 ' $TbMn_2O_5/Nb-TiO_2(110)$ '의 박막 시료의 표면에 수직인 방향에 대한 $\theta-2\theta$ X-ray Diffraction(XRD) 스캔 결과이다. Fig. 1(c)에서 볼 수 있듯이, 증착 온도가 700 °C일 때, $2\theta \approx 31^\circ$, 즉 Nb- $TiO_2(110)$ 기판 피크의 오른쪽 어깨 부분에서 약한 피크가 관측되었다. 이 피크는 Fig. 1(c)의 오른쪽 그림, 즉 확대된 그림에서 볼 수 있듯이 두 개의 피크로 갈라져 있다. 즉, $2\theta \approx 31.42^\circ$ 일 때의 큰 피크가 크게 관측되었고 2θ 값이 31.42° 보다 조금 작은 $2\theta \approx 30.64^\circ$ 에서 아주 약한 피크가 관측되었다. 이들 피크에 대한 격자 간격(d-spacing) 값은 각각 $\sim 2.915 \text{ \AA}$ 와 $\sim 2.851 \text{ \AA}$ 로 유추된다. 이는 알려진 $TbMn_2O_5$ 의 덩어리 시료의 격자 간격들과 비교할 때 다소 차이는 있으나, Fig. 1(c)의 두 개의 피크는 각각 $TbMn_2O_5(002)$ 피크와 $TbMn_2O_5(211)$

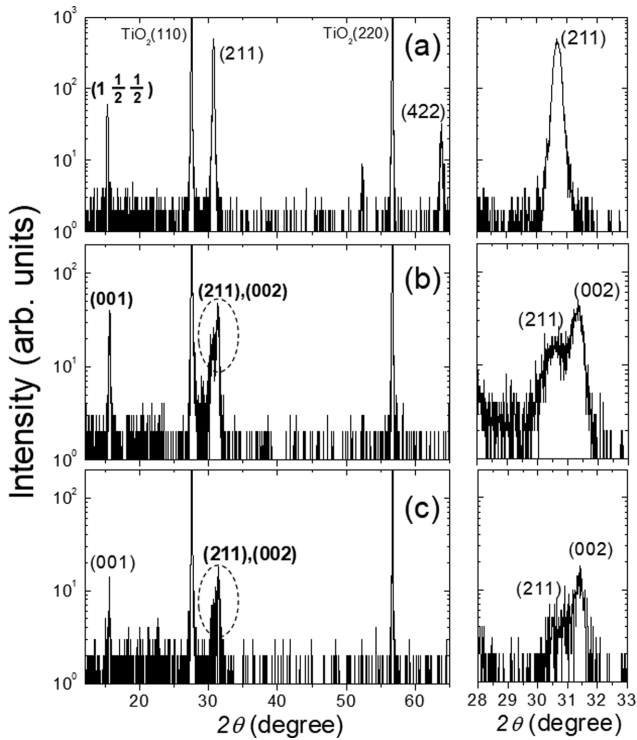


Fig. 1. XRD wide θ - 2θ scans for the TbMn₂O₅/Nb-TiO₂(110) thin films grown at (a) $T_g = 950$ °C, (b) $T_g = 750$ °C, and (c) $T_g = 700$ °C. The figures at right side are zoomed images at $2\theta \simeq 31.0^\circ$.

피크로 해석할 수 있다. 증착 온도가 750 °C로 증가되었을 경우에는 Fig. 1(b)와 오른쪽의 확대된 그림에서 볼 수 있듯이 TbMn₂O₅(002) 피크와 TbMn₂O₅(211) 피크들이 $T_g = 700$ °C 일 때의 경우와 같이 공존하나 상대적으로 TbMn₂O₅(211) 피크의 세기가 TbMn₂O₅(002) 피크에 비해 증가하였음을 알 수 있다. 증착 온도가 950 °C로 증가하면 Fig. 1(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 TbMn₂O₅(002) 피크는 완전히 사라지고 TbMn₂O₅(211) 피크가 매우 큰 세기로 뚜렷하게 관측된다. 이는 증착 온도가 비교적 낮은 700 °C일 때는 ‘TbMn₂O₅ 박막이 박막의 표면에 수직인 방향으로 (002)의 결정 방향성을 가지고 증착이 되는 반면, 증착 온도가 950 °C로 증가하였을 경우에는 TbMn₂O₅ 박막의 결정 방향이 박막 표면에 수직인 방향으로 (211)로 완전히 바뀌는 것’을 의미한다. 또한 증착 온도가 750 °C로 700 °C와 950 °C의 사이일 경우에는 ‘(002) 결정방향과 (211) 결정 방향이 동시에 섞여 있는’ 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 2는 결정 방향에 따른 TbMn₂O₅ 박막의 결정 구조를 나타낸 것이다. 더 자세한 결정 구조의 정보를 얻기 위하여 950 °C에서 증착된 TbMn₂O₅ 박막의 방위각에 따른 XRD 스캔을 수행하였다(이에 대한 결과는 이 논문에는 보이지 않음). 방위각 스캔 결과와 박막 표면에 수직인 방향으로의 θ - 2θ 스

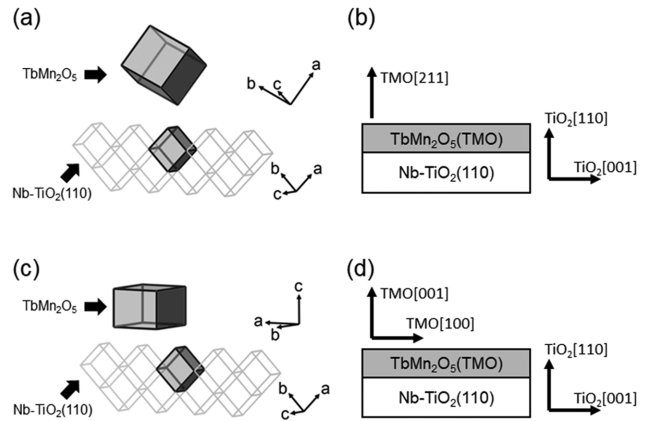


Fig. 2. Diagrams of the crystal structure of orthorhombic TbMn₂O₅/Nb-TiO₂(110) thin films with (a) $T_g = 950$ °C and (c) $T_g = 700$ °C. Top view of the epitaxial growth relationships on Nb-TiO₂(110) substrates are illustrated in (b) and (d).

캔 결과 950 °C에서 증착된 직방정계(orthorhombic) TbMn₂O₅ 박막의 격자 상수는 ‘ $a = 7.325$ Å, $b = 8.517$ Å, $c = 5.675$ Å’로 계산되었다. 이 전에 발표된 TbMn₂O₅ 벌크 시료의 격자 상수($a = 7.278$ Å, $b = 8.492$ Å, $c = 5.675$ Å)와 비교하였을 때, c-축의 격자 상수는 동일하지만, a-축과 b-축의 격자 상수는 각각 0.6% 와 0.3% 큰 값을 가지고 있다. 이는 기판에 의한 인장력을 받아 변형된 것으로 추측된다. 이에 반해 700 °C에서 증착된 TbMn₂O₅ 박막의 경우, a-축 과 b-축의 격자 상수 값은 박막의 수평 성분이 포함된 피크의 세기가 측정할 만큼 충분히 크지 않아 구하지 못하였지만, c-축의 격자 상수의 값은 약 ‘5.703 Å’로 TbMn₂O₅ 벌크 시료의 격자 상수와 비교하였을 때 약 0.4% 큰 값을 가지고 있다. 이는 증착 온도에 의해 결정 방향만 변화하는 것이 아니라 기판에 의해 변형되는 정도가 다른 것을 의미한다. 이와 같이 박막의 결정 방향성과 격자 상수가 증착온도에 따라 바뀌는 현상은 좀 더 자세한 연구가 필요한 상태이나 증착 온도에 따라 기판으로 받는 인장력이 달라짐에 의한 것으로 짐작된다.

시료들의 자기적 성질을 자세히 파악하기 위해 자화(magnetization)의 온도 의존성을 측정하였으며 Fig. 3(a), 3(b), 3(c)는 각각 950 °C, 750 °C, 700 °C의 온도에서 증착된 ‘TbMn₂O₅/Nb-TiO₂(110)’ 시료의 온도에 따른 자화의 크기를 나타낸다. 자화의 온도 의존성은 아래와 같은 방법으로 측정을 하였다. 먼저 1,000 Oe의 외부자기장을 인가하고(Field Cooled, FC) 혹은 인가하지 않고(Zero Field Cool, ZFC) 온도를 내린 다음, 세기 1,000 Oe의 자기장을 박막의 표면과 평행한 방향 즉 ‘Nb-TiO₂[100]’ 방향으로 인가하여 온도를 올려가면서 자기화를 측정하였다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이, 온도가 43 K보다 높은 영역에서는 자화의 온도 의존성이 ‘Zero Field Cooled’과 ‘Field Cooled’ 두 가지 방

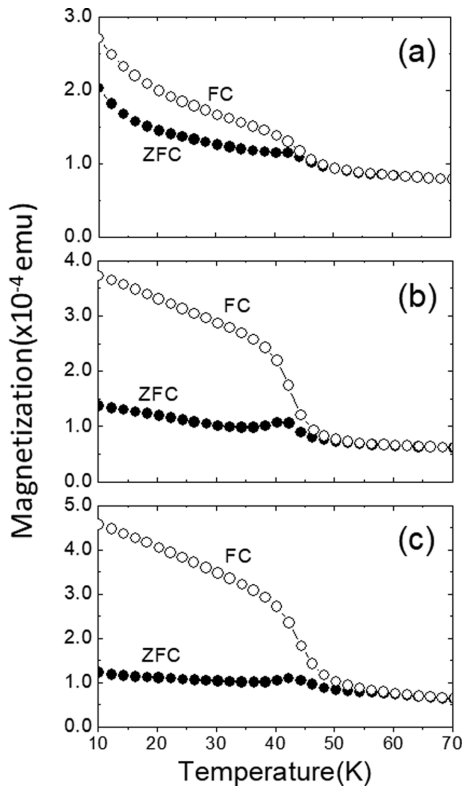


Fig. 3. Temperature dependence of magnetization of TbMn₂O₅/Nb-TiO₂(110) thin films with (a) $T_g = 950\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T_g = 750\text{ }^\circ\text{C}$, and (c) $T_g = 700\text{ }^\circ\text{C}$ in zero-field-cooled and field-cooled modes. A magnetic field of 1,000 Oe was applied along the in-plane direction of the films for all measurements.

법 모두 큰 차이가 보이지 않았다. 반면, 온도 43 K 이하에서 ‘Field Cooled’에서의 자화의 세기는 ‘Zero Field Cooled’보다 크게 나타났으며, 자화의 방향은 외부자기장과 나란한 방향으로 나타났다. 이는 시료가 ‘온도 43 K에서 상자성 (paramagnetism)에서 강자성으로 상전이’하는 것을 의미하며, 박막의 상전이 온도는 벌크 시료 TbMn₂O₅과 크게 다르지 않았다[10]. 증착 온도 ‘750 °C, 700 °C’에서 합성된 시료역시 Fig. 3(b)와 Fig. 3(c)의 측정 결과를 보았을 때, 증착 온도 ‘950 °C’에서 제작한 시료와 동일하게 온도 43 K에서 강자성으로 상전이 하였다. 하지만 Field Cooled 방법으로 측정하였을 경우 온도 10 K에서의 자화값은 ‘ $M_{T_g=700^\circ\text{C}} = 4.58 \times 10^{-4}$ emu, $M_{T_g=750^\circ\text{C}} = 3.73 \times 10^{-4}$ emu, $M_{T_g=950^\circ\text{C}} = 2.70 \times 10^{-4}$ emu’로 증착 온도가 낮으면 낮을수록 같은 자화값의 세기가 큰 경향을 보였다. 또한 증착 온도가 950 °C일 경우 Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 20 K 이하의 낮은 온도에서 온도가 낮아짐에 따라 자화값이 급격히 증가하는 경향을 보이는데 이는 같은 온도 범위에서 온도를 낮춤에 따라 자화값이 서서히 증가하는 $T_g = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 의 경우[Fig. 3(a) & 3(b)]와 대조된다. 일반적으로 강자성 특성을 지닌 물질의 자화값은 큐

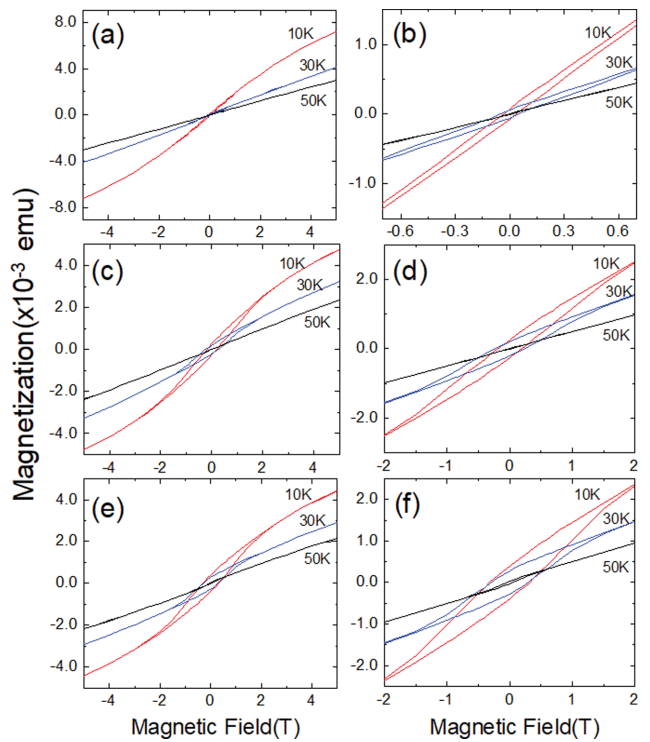


Fig. 4. (Color online) Magnetization versus magnetic field curves of TbMn₂O₅/Nb-TiO₂(110) thin films with (a) $T_g = 950\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $T_g = 750\text{ }^\circ\text{C}$, and (e) $T_g = 700\text{ }^\circ\text{C}$. (b), (d), and (f) are zoomed images for each. The magnetic field was applied along in-plane direction of the films.

리 온도 이상에서는 작으나 온도가 큐리 온도 이하로 낮아짐에 따라 증가하였다가 매우 낮은 온도에 도달하면서 포화되거나 서서히 증가하는 경향을 보인다. 이와 달리 상자성 특성을 지닌 물질의 자화값은 온도가 낮아짐에 따라 점점 급격히 증가하는 경향을 보인다. 따라서 Fig. 3(a)와 같이, 측정된 자화값이 큐리 온도인 43 K 이하에서 커져 온도가 극저온으로 낮아질수록 급격히 증가하는 현상은 증착 온도가 950 °C인 경우 강자성과 상자성 특성이 공존하는데 기인한 것으로 해석된다.

시료의 자기적 특성을 좀 더 조사하기 위해, 특정 온도에서 시료의 자기이력곡선을 측정하였으며 Fig. 4(a), 4(b), 4(c)는 각 온도에서 측정된 자기이력곡선을 보여준다. 공통적으로, 상전이 온도보다 높은 50 K에서는 Fig. 3에서 살펴본 것처럼 자기히스테리시스(Magnetic hysteresis)가 없는 전형적인 상자성의 자기이력곡선이 측정되었다. 또한, 상전이 온도보다 낮은 온도인 10 K, 30 K에서는 세 개의 시료 모두 자기히스테리시스가 자기이력곡선에 나타났다. 세 개의 시료 모두 높은 자기장을 인가하였을 때, 강자성에 나타나는 자기포화(Magnetic saturation)이 관측이 되지 않았고, 오히려 강자성과 상자성이 섞여 있는 자기이력곡선 특성을 보여주고 있다.

하지만 이러한 공통점과는 다르게 Fig. 4(d), 4(e), 4(f)에서 알 수 있듯이 보자력장(Coercive field)은 증착 온도가 낮은 시료일수록 크게 나타났다. 이는 이 연구에서 증착된 모든 TbMn₂O₅ 박막이 공통적으로 강자성과 상자성 특성이 공존하고 있으나 증착 온도가 낮은 시료가 높은 시료에 비해 ‘Hard magnet’의 경향을 보이며 강자성을 띠는 자기도메인이 상자성 도메인에 비하여 증가함을 의미한다. 이러한 현상은 Fig. 3의 자화 온도 의존성 결과와도 일치한다.

IV. 결 론

본 연구에서는 직방 정계(orthorhombic system)의 구조를 갖는 TbMn₂O₅ 박막을 증착하였고 박막 증착에 있어 기판 온도와 박막의 물리적 특성의 연관성을 조사하였다. 그 결과 기판온도 700 °C, 750 °C, 950 °C에서 성장시킨 TbMn₂O₅ 박막은 공통적으로 43 K보다 높은 온도에서는 상자성의 특성을 갖는 반면, 43 K보다 낮은 온도에서는 강자성과 상자성 특성이 공존하는 것으로 나타났다. 하지만 증착온도가 낮을수록 보자력장이 커져 자기히스테리시스가 크게 나타났으며, 강자성 도메인의 부피가 증가했다. 증착 온도에 따라 박막의 결정 방향과 변형 정도에서도 차이가 났다. 증착 온도 700 °C에서는 TbMn₂O₅ 박막의 (002) 결정 방향이 표면에 수직인 방향으로 성장 된 반면, 950 °C에서 성장된 박막은 (211) 결정 방향성을 보였다. 그 사이의 온도인 750 °C에서 제작한 박막은 두 개의 결정 방향이 섞여 있는 것으로 확인되었다. 이러한 결과로 보았을 때 기판 위에 박막을 증착할 때 온도는 TbMn₂O₅ 박막의 결정 방향과 자성을 결정하는데 중요한

변수이며, TbMn₂O₅의 결정 방향 및 변형 정도가 TbMn₂O₅의 자성에 영향을 미친다는 것을 유추할 수 있다.

감사의 글

이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

References

- [1] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S.-W. Cheong, *Nature* **429**, 392 (2004).
- [2] G. Catalan and J. F. Scott, *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [3] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [4] M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev, and R. V. Pisarev, *Nature* **419**, 818 (2002).
- [5] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthelemy, and A. Fert, *Nature Mater.* **6**, 296 (2007).
- [6] P. Sharma, S. Ryu, Z. Viskadourakis, T. R. Paudel, H. Lee, C. Panagopoulos, E. Y. Tsybal, C. Eom, and A. Gruverman, *Adv. Funct. Mater.* **25**, 6538 (2015).
- [7] H. K. Sato, C. Bell, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 251602 (2013).
- [8] D. Lee, S. Roh, J. Hwang, J. Park, T.-Y. Koo, J.-H. Park, and J. Song, *Appl. Phys. Express* **13**, 015510 (2020).
- [9] H. Satoh, S. Suzuki, K. Yamamoto, and N. Kamegashira, *J. Alloys Compd.* **234**, 1 (1996).
- [10] J. H. Song, S. H. Kang, I. W. Kim, Y. H. Jeong, and T. Y. Koo, *J. Korean Phys. Soc.* **61**, 1386 (2012).