

**반응성 스퍼터링으로 제조한  $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O:P$  박막의 스핀 물성**  
(Spin dependent properties of  $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O:P$  thin film grown by reactive sputtering)

심재호\*, 지성화, 김효진, 홍순구, 김도진, 임영연  
충남대학교 재료공학과

### 1. 서론

Diluted magnetic semiconductor(DMS)는 기존의 반도체에 전이금속을 첨가시킴으로써 전자의 특성을 이용하는 반도체와 전자의 스핀에 의한 자성체의 특성을 겸한 재료를 말한다. III-V 계열 GaMnAs 연구(H. Ohno<sup>1</sup>) 등로부터 본격적으로 발전하기 시작한 DMS 연구는 실제 소자로의 응용을 위한 상온 이상의 큐리 온도를 갖는 물질의 합성을 주된 목적으로 하며, 이를 이용한 스핀 정보 전달 및 저장을 최종 목표로 삼고 있다. 현재 ZnO를 모상으로 하는 DMS에 대한 연구는 주로, K. Sato<sup>2</sup> 등이 first principles를 이용한 materials design을 통해, 높은 큐리 온도를 갖는 물질로 제시한 n-형 ZnCoO, ZnFeO, ZnNiO 등을 비롯하여, T. Dietl<sup>3</sup> 등의 계산 결과를 통해 주목 받은 p-형 ZnMnO에 그 관심이 집중되어 왔다. 하지만 ZnMnO는 p-형 제조가 어려워 p-형 ZnMnO에서 예상되는 홀을 매개로한 강자성 특성은 실험적으로 확인되지 못하였다. ZnO를 모상으로 하는 DMS에서 자기 이온으로서의 Mn 이온은 3d-밴드의  $d^5$  전자 배열로 인한 Mn 이온 사이의 반강자성 결합으로, 전자 도핑에 의해서는 super exchange에 의한 spin-glass 상태를 이루며, 홀 도핑을 통해서는 double exchange로부터 강자성 결합을 할 것으로 알려져 있는데, Mn 금속 및 대부분의 Mn 산화물들이 반강자성이라는 사실을 함께 고려한다면, p-type ZnMnO의 강자성 연구는 DMS의 강자성 원인에 대한 논란, 즉 자성 이온의 강자성 석출상에 대한 논란으로부터 일정부분 자유로울 수 있으며, 홀 유도 강자성 DMS를 예상한 이론적 시도를 실험적으로 뒷받침하는 예가 될 수 있기 때문에 실험적 가치는 충분하다고 판단된다. 본 실험에서는 반응성 스퍼터링 법을 이용하여 제조한 p-형 ZnMnO의 구조적, 전기적 그리고 자기적 특성 및 자기 수송 현상에 대해 고찰하였다.

### 2. 실험 방법

p-type  $Zn_{1-x}Mn_xO$  자성반도체 제조를 위해 Zn 금속 타겟과 Mn 금속 타겟, 그리고 고상반응법으로 제조한  $P_2O_5$ 를 도핑한 ZnO(ZnO:P) 세라믹 타겟을 이용하여, 다양한 Ar/O<sub>2</sub> 혼합 분위기에서 reactive sputtering으로 모상을 만들었다. 이때 기판은 SiO<sub>2</sub>가 입혀진 Si (001) 기판을 사용하였고 증착 압력은 5m Torr를 유지하였다. 이를 이용하여 얻은 박막 시편을 500 ~ 900 °C, 진공과 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 분위기에서 열처리 하였다. ZnMnO(ZnMnO:P) 박막의 조성은 Zn, Mn 금속 타겟과 ZnO:P 세라믹 타겟의 power 비를 통해 조절하였고, 기판 온도는 200 ~ 600 °C로 하였다. x-선 회절실험과 주사전자 현미경(SEM) 실험을 통해 미세 구조를 확인하였으며, 박막의 전기적 특성을 관찰하기 위해 van der Pauw 방법을 이용한 홀 측정을 통해 운반자 농도와 이동도, 전도형 등을 확인하였으며 극저온에서의 전기적 특성은 SQUID(PPMS, Physical Property Measurement System)을 이용하였다. 증착한 시편의 자기적 특성은 SQUID(MPMS, Magnetic Property Measurement System)를 이용하여 관찰하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

최적의 조건에서 증착된 ZnMnO:P 박막은 열처리 전·후 모두에서 Wurtzite 구조의 (002), (004) 회절선만이 관찰되는 우선 배향 성장을 하였음을 x-선 회절실험을 통해 확인할 수 있었다. 800°C, N<sub>2</sub> 분위기에서 열처리한 홀 농도가  $6.7 \times 10^{18}/cm^3$ 인  $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O:P$  박막의 자기적 성질을 관찰한

결과 상온에서 강자성을 확인하였으며, 이때 잔류자화 값은  $0.301 \text{ emu/cm}^3$ , 보자력은 약 60 Oe 정도임을 알 수 있었다. 반면 n-type  $\text{Zn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O:P}$  박막은 상자성 거동을 보였다(Fig1). 또한 TEM 및 high-resolution TEM 분석을 통해 nanosize의 불순물 상은 존재하지 않음을 확인할 수 있었다. Fig2. 와 같이 p-type  $\text{Zn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O:P}$  박막의 비정상 홀 효과의 관찰을 통해 상온 강자성이 석출물에 의한 것이 아닌 홀에 의해 유도된 intrinsic한 특성임을 알 수 있었으며 p-type  $\text{Zn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O:P}$ 를 이용한 실제 전자 소자로의 응용이 기대된다,

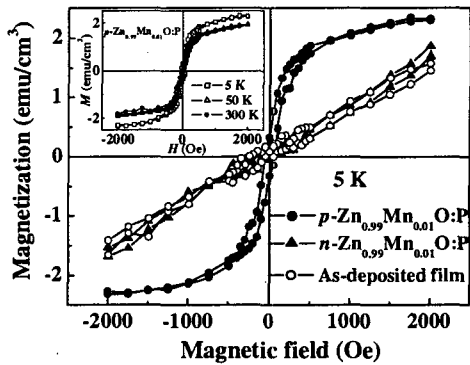


Fig. 1 Magnetization(M) vs. magnetic field(H) curves of as-deposited, n- and p-type  $\text{Zn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O:P}$  measured at 5 K. Inset shows the M-H curves of p-type  $\text{Zn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O:P}$  measured at 5, 50, 300 K, respectively.

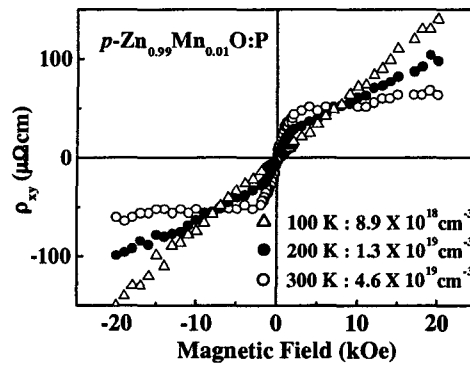


Fig. 2 Magnetic field dependence of Hall resistivity ( $\rho_{xy}$ ) for p-type  $\text{Zn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O:P}$  film. The hole concentration evaluated from the ordinary part of  $\rho_{xy}$  is labeled for each curve.

#### 4. 참고문헌

1. H. Ohno, Science **281**, 951 (1998)
2. K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L555 (2000)
3. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Science **287**, 1019 (2000)