

Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막의 기판 온도 변화에 따른 미세조직 및 자기 특성 (Microstructure and Magnetic Properties of Pulsed DC Magnetron Sputtered Zn_{0.8}Co_{0.2}O Film with Substrate Temperature)

김용성¹, 강영훈¹, 김봉석¹, 태원필², 김기철³, 서수정¹

¹ 성균관대학교 정보통신융 신기능성 소재 및 공정연구센터

² 울산산업진흥테크노파크, 정밀화학센터, ³ 한국전자통신연구원

1. 서론

전자의 이동 현상을 이용한 반도체 산업의 한계를 극복하기 위한 방법으로 전자와 스핀의 현상을 이용한 스핀트로닉스에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서 비자성체인 반도체 물질에 전이금속을 첨가함으로써 강자성 특성을 나타내는 물은 자성반도체 (DMS)의 발견으로 이에 대한 관심이 증가하고 있다[1]. DMS의 현상을 나타내는 후보로 다양한 물질들이 연구되고 있으며, 이중 II-VI 반도체인 ZnO에 전이금속을 첨가하는 연구가 활발히 진행되고 있다[2]. 실용적인 자성 반도체 소자로서 적용되지 않았지만 Ohno는 (In, Mn)As 와 (Ga, Mn)As와 같은 자성 반도체를 제작하는데 성공하였다[3, 4]. 또한 Dietl도 Zener model을 이용하여 충분한 hole이 존재할때 Mn이 도핑된 ZnO와 GaN는 상온 보다 높은 Tc를 가질수 있음을 증명하였다[5]. Sato는 제일 원리를 이용하여 ZnO에 Co를 도핑시킨 전산모사 계산 결과를 통해 상온이상의 높은 Tc를 가지는 강자성체로 존재할 것을 예측하였으며, ZnO에 Mn²⁺, Co²⁺를 35%이상 고용하여 실험적으로 증명함으로써 상온에서의 DMS 소자의 가능성을 제시하였다[6, 7]. 산업적인 응용을 위해서는 높은 증착율 가지면서 박막 특성을 우수하게 제어할 수 있는 기술을 필요로 하는데, 최근에 이러한 기술로써 펄스 DC R 마그네트론 스퍼터링법이 주목을 받고 있다. 특히 바이 폴라 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링은 기존의F 스퍼터링에 비하여 증착율이 높을뿐만 아니라, 작업 중 타겟에 발생하는 아크 방전을 최소화 하여 박막 제조시 안정적으로 박막을 제조할 수 있다.

2. 실험방법

본 실험은 Ar 분위기에서 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막을 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 Corning 7095 유리 기판 위에 증착시켰다. 증착 이전의 Corning 7095 유리기판의 세척은 아세톤, IPA (isopropyl), deionized water에 각각 10분간 초음파 세척을 하였다. 본 실험에 사용한 타겟은 직경 2인치, ZnO에 0.5 at.% Al과 20 at.% Co가 혼합된 ZnO 세라믹 타겟을 이용하였다. 챔버 내에 Ar가스 20 sccm을 일정하게 주입하고 기판온도는 25℃ ~ 500℃ 범위로 변화 시켰다. sputtering 조건은 초기진공도를 5×10⁻⁶ Torr로 일정하게 유지하고 투입전력은 200 W, 타겟과 기판과의 거리 6 cm로 하여 박막을 증착 시켰다. 온도 변화에 따른 박막의 특성을 비교하기 위하여 다른 공정 변수는 일정하게 유지하였다. Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막의 두께는 SEM (scanning electron microscope)을 이용하여 단면 관찰 및 탐침법에 의해 계산된 증착률을 기초로 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막을 200~250 nm의 두께로 증착시켰다.

펄스 DC 마그네트론 스퍼터링으로 증착된 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막의 결정구조와 결정립의 크기 및 미세조직은 HR X-ray diffraction (high resolution multi-purpose XRD, Bruker AXS, D8 Discover)을 이용하여 분석을 하였고, 박막의 전기 비저항은 van der Pauw 방법을 사용하여 Hall measurement system (Hall effect measurement system, ECOPIA, HMS-3000)으로 측정하였다. 또한 광학적 특성을 조사하기 위해서 200~800 nm의 파장영역에서 UV-visible spectrometer (spectro photometer U3000, Hitachi)를 이용하여 투과도를 측정하고, 광학적 밴드갭을 계산하였다. 자기적 특성은 alternating gradient magnetometer (AGM, Princeton measurements, 2900-02)를 이용하여 300 K에서 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막의 기판 온도에 영향을 따른 자기이력곡선을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

XRD 실험에서 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막은 기판온도 500℃에서 (002) 방향으로 우수한 결정 배향성을 나타내었다. 증착된 박막은 기판 온도 증가에 따라 23 ~ 35 nm의 나노입자 크기로 치밀하게 성장하였으

며 결정립 크기는 400°C의 기판온도에서 최대 35 nm로 나타났다. UV - visible 측정결과 기판온도 300°C 이상에서 제조된 $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ 박막은 가시광선 영역에서 80% 이상의 높은 투과율을 나타내었으며, 500~700 nm 사이의 영역에서 Co^{2+} 착이온에 의한 sp-d 상호 교환 작용과 d-d transition에 의한 흡수단이 관찰되었다. 전기적 특성은 기판 온도가 300°C 이상에서 $10^{-1} \Omega cm$ 이하의 비저항값이 관찰되었다. AGM 측정 결과 모든 기판온도에서 자기이력곡선이 나타나 상온 강자성 현상을 관찰할 수 있었다.

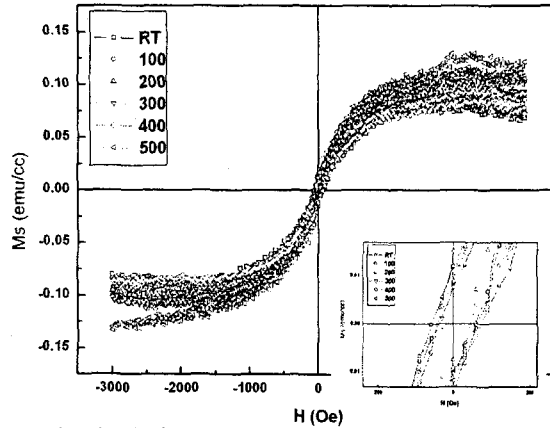


Fig. 1. Magnetization(M) versus magnetic field(H) curves of ZnCoO films measured by AGM system at different substrate temperature.

4. 결론

$Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ 박막은 기판온도 증가에 따라 c-축의 (002) 면으로 결정 배향성이 향상됨을 나타내었다. $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ 의 박막의 광투과율 측정 결과를 통해 80% 이상의 높은 투과율과 박막 내부에서 Co^{2+} 이온 간의 d-d transitions과 sp-d 상호 교환 작용이 발생하고 있음을 알 수 있다. 기판온도 증가에 따라 캐리어 농도와 전하 농도의 변화로 인해 비저항이 감소하였다. AGM 측정 결과, $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ 박막은 모든 기판온도에서 hysteresis loop를 나타내는 상온 강자성 특성이 뚜렷함을 확인할 수 있었다. 기판온도 300°C 이상의 $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ 박막은 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 대의 낮은 비저항값과 뚜렷한 상온 강자성 특성을 나타내기 때문에 안정적인 자성반도체가 제작되었음을 확인할 수 있다.

5. 참고문헌

- [1] H. Ohno, "Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic," *Science*, **281** 951-956 (1998).
- [2] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors," *Science*, **287** 1019-1022 (2000).
- [3] H. Ohno, "Making nonmagnetic semiconductor ferromagnetic", *Science Direct*, **281** [5379] 951-956 (1998).
- [4] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, "(Ga, Mn)As : a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs", *Journal of Applied physics letters*, **69** [3] 363 (1996).
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors", *Science Direct*, **287** [5455] 1019-1022 (2000).
- [6] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Electronic structure and ferromagnetism of transition-metal-impurity-doped zinc oxide." *Physica B*, **308-320** 904-907 (2001).
- [7] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, "Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors", *Japanese journal of applied physics part 2*, **39** [6B] 555-558 (2000).