

열처리 효과에 따른 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막의 자기 특성 연구

김영미 · 김유경 · 윤명근 · 박찬수 · 이연숙 · 전미선 · 박일우*
서울분소, 한국기초과학지원연구원, 서울시 성북구 안암동5가 126-16번지

박용주

나노소자센터, KIST, 서울시 동대문 우체국 사서함 131번지

유종훈

고려대학교, 충남 연기군 조치원읍 서창동 208번지

김상수

창원대학교 물리학과, 경남창원시 사림동 9번지

(2003년 5월 15일 받음, 2003년 6월 20일 최종수정본 받음)

Sol-gel 방법으로 합성한 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막의 열처리 효과를 알아보기 위하여 X-선 회절(X-ray diffraction)을 이용하여 구조 분석을 실시하였다. 또한 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 시료의 topology와 energy dispersive spectroscopy(EDS) 분석을 통해 구성원소를 확인하였고, line scan X-ray mapping으로 위치에 따른 원소 함량 분포를 조사하였다. 또한 초전도양자간섭기(SQUID magnetometer)를 이용하여 열처리 전과 후의 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막의 5 K에서의 자기이력곡선(hysteresis loop)을 측정하여 열처리에 따른 자기 특성을 조사하였다. 열처리 전 110 Oe였던 보자력이 700 °C, 800 °C로 열처리한 후에는 각각 360 Oe, 1035 Oe로 증가함을 확인하였다. 실험 결과로부터 본 연구에서 합성한 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막이 강자성을 나타내는 원인은 박막 내에 존재하는 망간 산화물에 의한 것으로 판단된다.

주제어 : DMS, 망간산화물, sol-gel 방법, EDS

I. 서 론

1980년대 이래로 전하의 유무로 0 또는 1이라는 상태를 부여하여 이진법으로 데이터를 처리하는 기존의 반도체 소자의 집적도 혹은 연산 속도의 한계 등을 극복하고자 기존 반도체 물질에 자성 물질을 첨가하여 전하와 스핀을 동시에 가지는 반도체 재료를 개발하려는 노력이 이루어지고 있다. 불활성(non-volatile)인 스핀 소자를 도입하게 되면 메모리 반도체 재료에 있어서 기존의 전하를 이용한 휘발성 소자로는 불가능한 고집적, 고속 소자의 개발이 가능하게 된다. Diluted magnetic semiconductors(DMSs)는 반도체 결정의 격자 중의 일부가 자성 이온으로 치환된 화합물 반도체 결정으로 스핀을 조절함으로써 메모리, spin valve 등의 여러 가지 기능을 수행할 수 있는 물질이다. 그러나 현재까지 연구중인 스핀기능 반도체들 중 상온에서 반도체 현상은 물론 강자성 특성까지 보이는 물질은 아직 개발되지 않은 상태이다.

여러 종류의 DMS 중에서 망간을 첨가한 ZnO에 관한 연구는 자성 이온인 Mn^{2+} 의 농도와 전하를 주입하기 위한 p-

type 혹은 n-type dopant의 농도를 별도로 조절할 수 있는 특성이 있다. 이는 ZnMnO 결정에서는 전하와 스핀을 독립적으로 조절할 수 있음을 의미하여 많은 연구그룹에서 ZnMnO에 관심을 가지게 되었으며, 특히 2000년 Dietl 등이 ZnMnO가 p-type으로 doping되었을 때 상온 이상에서 강자성을 나타낼 것이라고 보고한 이후 ZnMnO에 관한 연구가 더욱 활발해졌다[1]. ZnMnO를 합성한 연구 그룹들 중에는 그들이 합성한 ZnMnO 시료가 저온(45 K 이하)에서 강자성을 보인다고 보고한 그룹이 있는 반면, T. Fukumura 등은 ZnMnO 시료가 spin glass 현상을 보인다고 주장하였다[2-4]. 그 외에 Z. Jin 등은 ZnMnO 시료의 자기 특성에 관해서는 그 원인을 규명하기 어렵다고 하였다[5]. 그러나 K. Ando 등은 ZnTMO(TM: transition metal)이 강자성이 나타남을 시료 내부에 존재하는 강자성 침전물에 기인한 것으로 보고하였으며, J.-Y. Kim 등은 anatase TiO_2 에 코발트를 doping한 경우에 강자성의 발현 원인을 코발트 cluster로 보고하였다[6, 7]. 이러한 상반된 결과는 제조 방법의 차이와 시편 제조의 재현성의 어려움 등에 기인하는 것으로 판단되며 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 박막의 강자성 원인은 아직 명확하지 않은 상태이다.

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 실리콘 기판 위에

*Tel: (02)920-0720, E-mail: iwpark@kbsi.re.kr

Zn_{0.7}Mn_{0.3}O 박막을 합성하고, 이렇게 합성된 시료를 열처리 전의 Zn_{0.7}Mn_{0.3}O 박막의 구조 및 자기 특성과, 700 °C, 800 °C에서 열처리 한 후의 Zn_{0.7}Mn_{0.3}O 박막의 구조 및 자기 특성을 관찰하여 열처리 효과에 따른 Zn_{0.7}Mn_{0.3}O 박막의 구조 및 자기 특성을 논하고자 하였다.

II. 실험방법

Si(100) 기판을 이용하여 sol-gel법으로 Zn_{0.7}Mn_{0.3}O 박막을 제조하기 위해 Zn와 Mn의 몰비가 7:3을 만족하는 coating sol을 준비하였다. 에탄올을 용매로 사용하여 에탄올에 zinc acetate dehydrate와 manganese acetate tetrahydrate를 7:3 (mole ratio)의 비율로 용액의 농도를 0.295 M 정도로 하여 녹여서 합성하였다. Zinc acetate dehydrate는 에탄올에 대한 용해도가 낮으므로 acetylaceton을 chelating agent로 사용하였으며, 촉매로 염산을 사용하였으며, 이 때 acetylaceton과 염산은 각각 Zn_{0.7}Mn_{0.3}O과 1:1:1(mole ratio)이 되도록 첨가하였다. 상온에서 안정한 sol을 합성하기 위해 화합물을 첨가하는 각 단계마다 한 시간씩 교반하였다. Zn_{0.7}Mn_{0.3}O sol의 합성 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

이렇게 합성한 Zn_{0.7}Mn_{0.3}O sol을 Si(100) 기판에 0.01 ml/cm²을 떨어뜨린 후 상온 상압에서 rpm 2500으로 20초간 spin coating하였다. Spin coating 후에는 350 °C에서 10분간 열처리를 해주었으며, spin coating과 열처리의 과정을 같은 방식으로 7회 반복하였다. 이때 열처리 온도가 너무 낮으면 coating된 sol 내부의 유기물들이 제대로 휘발되지 못하고 박막 내부에 갇히게 되는데 350 °C로 열처리한 경우 열처리 과정에서 박막 내부에 존재하는 유기물들이 대부분 제거되고 Zn_{0.7}Mn_{0.3}O의

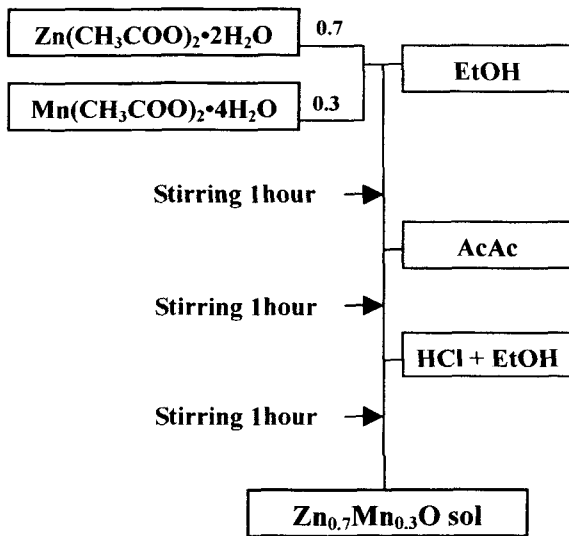


Fig. 1. Synthetic procedure of Zn_{0.7}Mn_{0.3}O sol.

성분만이 남게 된다. 이렇게 합성된 Zn_{0.7}Mn_{0.3}O 박막 시편을 다시 700 °C와 800 °C에서 질소 분위기에서 한시간 동안 열처리함으로써 Zn_{0.7}Mn_{0.3}O 박막의 결정화를 촉진하였다.

Zn_{0.7}Mn_{0.3}O 박막의 열처리 효과에 따른 자기특성의 변화를 알아보기 위해 초전도양자간섭기(SQUID magnetometer, Quantum Design, MPMS5)를 사용하여 절대온도 5 K에서의 자기이력곡선(hysteresis curve)을 조사하였다. 박막의 결정 구조는 XRD(Philips, X'pert Pro)로 확인하였으며, 표면 관찰을 위해 FE-SEM(Hitachi, S-4700)을 사용하였으며 EDS 분석을 통해 박막의 구성원소 및 박막 내에서의 구성원소 분포를 확인하였다.

III. 실험결과 및 고찰

합성한 Zn_{0.7}Mn_{0.3}O 박막 시편의 구성원소를 알아보고, 각 구성원소의 미세영역에서의 원소분포를 알아보기 위해 EDS를 사용하여 화학적 성분 및 함량을 분석하였다. Fig. 2는 800 °C에서 열처리한 Zn_{0.7}Mn_{0.3}O 박막의 SEM image(Fig. 2(a))와 이 시편을 line scan 방식으로 EDS X-ray mapping한

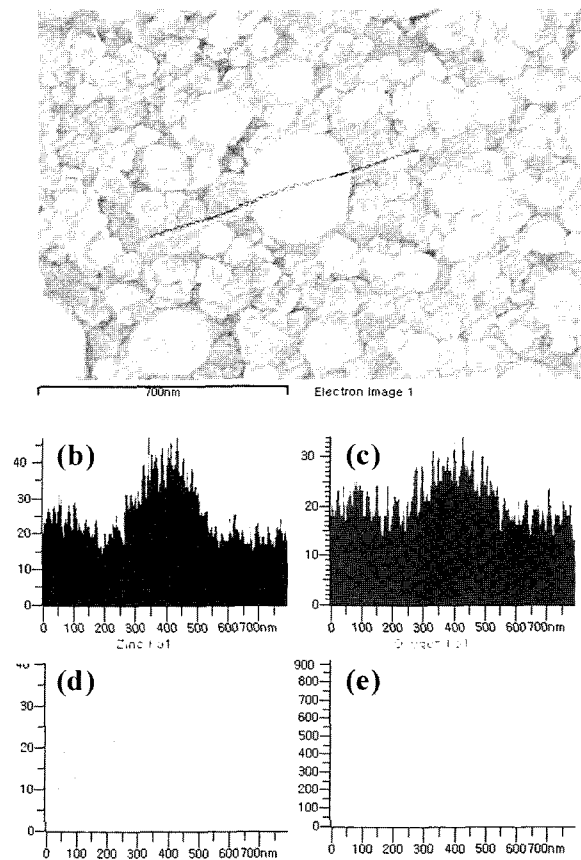


Fig. 2. (a) SEM image of a Zn_{0.7}Mn_{0.3}O film. Line scanned EDS data of (b) Zn (c) O (d) Mn (e) Si.

결과를 나타낸 것이다. Topology에 따른 원소분포를 조사하기 위해 상대적으로 결정의 크기가 큰 부분을 중심으로 line scan 하였으며 Fig. 2(a)에 line scan 위치를 표시하였다. Fig. 2(b), (c), (d), (e)는 각각 Zn, O, Mn, Si 원소의 line scan 위치에 따른 상대적인 함량을 나타낸 것이다. Fig. 2(b), (c)에서 Zn와 O는 Fig. 2(a)의 line scan 상에서 큰 결정이 있는 부분에서 함량이 높아지고 그 외의 부분에서는 함량이 적어짐을 알 수 있는데 이는 미소 결정이 주로 Zn와 O로 구성되어 있다는 것을 알려준다. Fig. 2(d)의 Mn spectrum은 scan 위치에 관계없이 망간 함량이 거의 일정함을 보여줌으로써 망간이 박막의 결정 구조와는 무관하게 존재한다고 볼 수 있다. 이는 Mn이 ZnO의 Zn 자리에 치환되었다고 보기 보다는 ZnO 결정과 별개로 박막 내에 균일하게 존재하고 있음을 알려준다. EDS 분석의 특성상 원소분석은 가능하나 시료를 구성하는 화합물에 대한 정보는 알 수가 없었다. 그러나 본 실험에서 합성한 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막 시편은 제조 시 열처리 과정을 거치므로 Fig. 2(d)에 나타난 Mn spectrum이 금속보다는 산화물 형태로 존재하는 망간에 의한 것으로 유추할 수 있다.

합성한 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막의 열처리 효과를 살펴보기 위해 열처리하지 않은 시편과 700 °C, 800 °C에서 열처리한 시편의 FE-SEM image를 각각 Fig. 3(a), (b), (c)에 나타내었다. Fig. 3(a)로부터 열처리 전의 시료에서는 크기가 대략 25 nm 이하의 작은 grain들이 박막 전체에 비교적 균일하게 분포함을 알 수 있었다. Fig. 3(b)는 700 °C에서 열처리한 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막으로, 대략 40 nm 이하의 직경을 가지는 grain이 박막 내에 조밀하게 성장하였음을 알 수 있다. 또한 Fig. 3(c)에서는 박막의 표면에 대략 200 nm 이하의 육각형을 갖는 큰 결정들이 박막 내에 드물게 분포되어 있음을 알 수 있다. FE-SEM image로부터 sol-gel 법으로 합성한 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막 시편이 열처리 과정을 거치면서 결정이 잘 형성됨을, 열처리 온도가 800 °C가 되었을 때에 결정의 크기가 급격히 커지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4(a), (b), (c)는 열처리 전의 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막과 700 °C와 800 °C에서 열처리한 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 4(a)의 열처리하지 않은 시편의 결과를 보면 매우 약한 hexagonal ZnO(002) 피크와 broad한 비정질 피크가 함께 나타났다. Fig. 4(b), (c)로부터 700 °C와 800 °C에서 열처리한 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막이 hexagonal ZnO의 피크를 가짐을 볼 수 있는데 이로부터 두 가지 온도로 열처리한 시료들이 hexagonal 구조를 가지는 polycrystal로 결정화되었음을 알 수 있다.

본 실험에서는 망간을 30% 정도 첨가하였는데도 X선 회절분석 결과에서는 망간 혹은 망간 산화물의 피크를 발견하

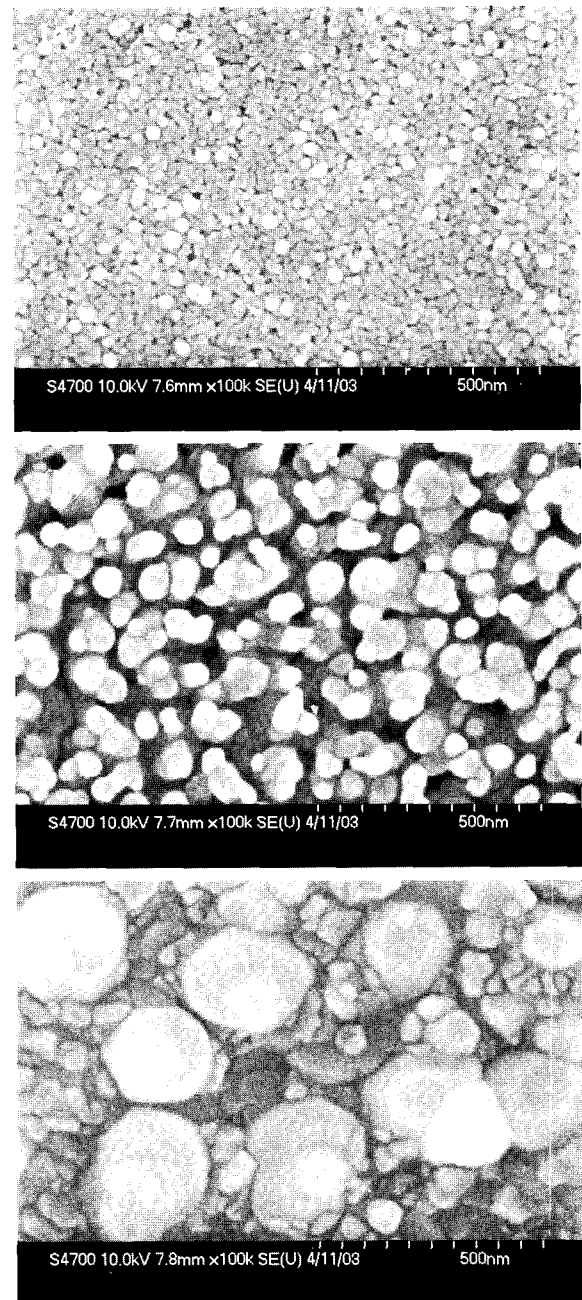


Fig. 3. SEM image of a $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ film (a) before annealing, (b) annealed at 700 °C and (c) 800 °C.

지 못했다. 다른 연구 그룹의 결과에서도 ZnMnO 화합물에서 망간 혹은 망간 산화물들의 고유한 회절 피크를 관찰하지 못하였는데[2], 이는 미량의 망간 산화물이 ZnMnO 박막에 분명히 존재한다 하더라도 망간 산화물의 고유 회절 피크의 크기가 ZnO에 비해 워낙 작을 뿐더러, 그 함량도 매우 적어서 회절 데이터에 거의 영향을 주지 않기 때문이다. 그러므로 회절분석에서 망간 산화물 고유의 회절 패턴을 얻지 못했다는 사실만으로 망간이 wurtzite 구조를 가지는 ZnO의 Zn

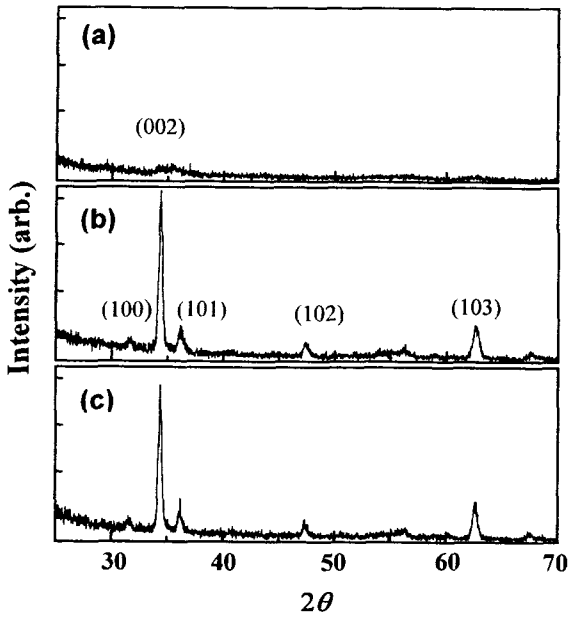


Fig. 4. XRD data of a $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ film (a) before annealing, (b) annealed at 700 °C and (c) 800 °C.

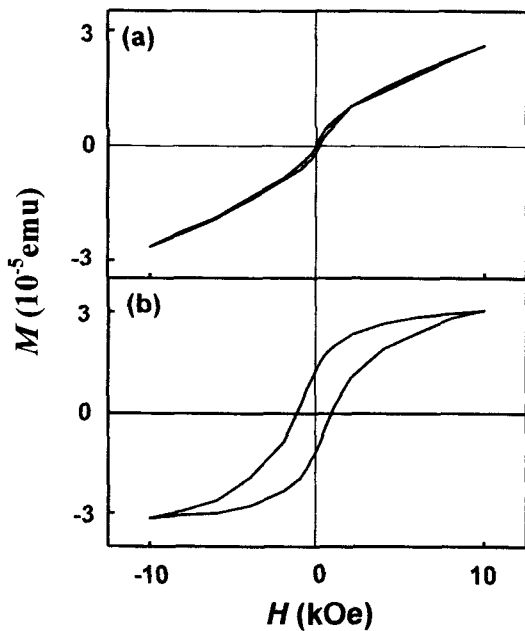


Fig. 5. Hysteresis curve of a $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ film at 5 K (a) before annealing and (b) annealed at 800 °C

자리에 치환되었다고 단정하기는 어렵다.

초전도양자간섭기를 이용하여 합성한 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막의 자기적 성질을 조사하였다. 열처리 하지 않은 시편과 700, 800 °C에서 열처리한 시편의 자기이력곡선을 5 K에서 측정하였으며 이 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 열처리에 관계없이 5 K에서 모두 보자력을 가지며 자기이력을 나타내는 결과로부터 본 실험에서 sol-gel 방법으로 합성한 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막이

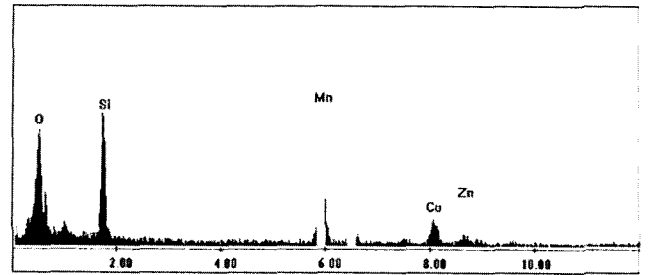


Fig. 6. EDS spectrum of a $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ film annealed at 800 °C.

열처리 조건에 관계없이 강자성을 나타내는 물질임을 확인하였다. 자기이력 측정으로부터 열처리 전 110 Oe(Fig. 5(a))이었던 보자력이 700 °C에서 열처리한 시료에서는 360 Oe, 그리고 800 °C에서 열처리한 시료에서는 1035 Oe(Fig. 5(b))로 열처리 온도가 증가함에 따라 보자력이 커지는 결과를 얻었다. 이는 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막의 강자성 발현물의 형성이 열처리에 의해 촉진됨을 알려준다.

Fig. 6은 800 °C에서 열처리한 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막의 Si 기판과 인접한 계면에서의 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다. 이 그림을 보면 망간 함량이 30% 밖에 첨가되지 않았음에도 불구하고 Zn 함량 대비, 상대적으로 많은 양을 나타내고 있음을 알 수 있는데 이로부터 계면에 망간 산화물이 고농도로 존재하고 있다고 유추해 볼 수 있다[8]. 여러 가지 종류의 망간 산화물 중에서 MnO 와 MnO_2 는 반강자성(antiferromagnetic) 물질로 알려져 있으며, Mn_3O_4 는 T_C (Curie 온도)가 46 K인 강자성 물질[9]로 우리 시편의 온도에 따른 자화량 측정에서 얻은 T_C 와 유사한 값을 가지는 점으로부터[10] $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막 시편이 5 K에서 강자성을 보이는 원인이 박막 내부에 존재하는 망간 산화물의 한 종류인 Mn_3O_4 인 것으로 판단하고 있으나 이의 증명을 위하여 더 정밀한 분석이 요구된다.

IV. 결 론

Sol-gel법으로 Si(100) 기판에 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막을 합성하고 이를 700 °C와 800 °C에서 열처리하여 열처리 효과에 따른 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막의 구조 및 자기특성변화를 알아 보았다. FE-SEM image와 X선 회절분석으로부터 sol-gel법으로 합성한 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막 시편이 700 °C 이상에서 열처리할 경우 열처리를 해 주지 않은 시료보다 박막의 결정화가 촉진되는 것을 확인하였다. 본 연구에서는 X선 회절분석으로 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막에 형성된 망간 산화물을 발견할 수 없었고 EDS를 이용하여 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막 내부의 원소분포가 균일하지 않음을 알아내었는데 이는 망간 산화물이 침전물의 형태로 계면에 주로 존재한다는 것을 의미한다고 볼 수 있다. 또한 위의 결과로부터 $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ 박막이 저온(5 K)에서 자기이력을 가지는

원인은 박막 내에 존재하는 망간 산화물의 침전에 의한 것으로 판단되며 열처리 온도의 증가에 따른 보자력의 증가로부터 강자성 망간 산화물의 형성이 열처리에 의해 촉진됨을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 국가지정연구실 사업과 KIST VISION21, 그리고 KOSEF의 R01-2000-00027에 의해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019(2000).
- [2] S. W. Jung, S.-J. An, G. Yi, C. U. Jung, S. Lee, and S. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4561(2002).
- [3] T. Fukumura, Zhengwu Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3366(1999).
- [4] T. Fukumura, Zhengwu Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 958 (2001).
- [5] Zhengwu Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3824(2001).
- [6] K. Ando, H. Saito, Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, Y. Matsumoto, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2700(2001).
- [7] J.-Y. Kim, J.-H. Park, B.-G. Park, H.-J. Noh, S.-J. Oh, J. S. Yang, D.-H. Kim, S. D. Bu, T.-W. Noh, H.-J. Lin, H.-H. Hsieh, and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 017401 (2003).
- [8] 7th Symposium on the Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors (PASPS) Dec.17-18, 2001, Yokohama. <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0208/0208010.pdf>
- [9] L. W. Guo, D. L. Peng, H. Makino, K. Inaba, H. J. Ko, K. Sumiyama, T. Yao, *J. Magn. Mater.* **213**, 321(2000).
- [10] Y. M. Kim, M. Yoon, I.-W. Park, Y. J. Park, Jong H. Lyou (in submission elsewhere).

Study on the Annealing Effect and Magnetic Properties of a $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ Film

Y. M. Kim, Y. Kim, M. Yoon, C. S. Park, Y. S. Lee, M. S. Jeon, and I.-W. Park*
Seoul Branch, Korea Basic Science Institute, 126-16 Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

Y. J. Park

Nano Device Research Center, KIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

Jong H. Lyou

School of Natural Science, Korea University, Chungnam 339-800, Korea

S. S. Kim

Department of Physics, Changwon Univ. Sarimdong 9, Changwon, Kyeongnam 641-773 Korea

(Received 15 May 2003, in form final 20 June 2003)

We report on the annealing effect and ferromagnetic characteristics of $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ film prepared by sol-gel method on the silicon (100) substrate using field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffractometry (XRD) and superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry. Magnetic measurements show that $Zn_{0.7}Mn_{0.3}O$ films exhibit ferromagnetism at 5 K revealing the coercive field of ~110 Oe for as grown sample and 360, 1035 Oe for samples annealed at 700, 800 °C, respectively. Our experimental evidence suggests that ferromagnetic precipitates of a manganese oxide may be responsible for the observed ferromagnetic behaviors of the film.

Keywords : DMS, Manganese oxide, Sol-gel, EDS.