

## Microstructure and Magnetic Properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ Thin Films Grown by Sol-Gel Process

Yoon-Duk Ko, Weon-Pil Tai,\* Eung-Kwon Kim,\*\* Ki-Chul Kim,\*\*\* Choon-Gi Choi,\*\*\*  
Jong-Min Kim, Joon-Tae Song,\*\* Tae-Seok Park, Su-Jeung Suh, and Young-Sung Kim†

Advanced Material Process of Information Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

\*Fine Chemical Industry Support Center, Ulsan Industry, Promotion Techno Park, Ulsan 683-804, Korea

\*\*Department of Information and Communication, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

\*\*\*Electronics and Telecommunications Research Institute

(Received April 22, 2005; Accepted June 30, 2005)

### Sol-Gel 법으로 제작한 $Zn_{1-x}Co_xO$ 박막의 미세조직 및 자기적 특성

고윤덕 · 태원필\* · 김응권\*\* · 김기출\*\*\* · 최춘기\*\*\* · 김종민 · 송준태\*\* · 박태석 · 서수정 · 김용성†

성균관대학교 정보통신융 신기능성 소재 및 공정연구센터

\*울산산업진흥테크노파크 정밀화학센터

\*\*성균관대학교 정보통신공학부

\*\*\*한국전자통신연구원

(2005년 4월 22일 접수; 2005년 6월 30일 승인)

#### ABSTRACT

$Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = 0.05 - 0.20$ ) films were grown on Corning 7059 glass by sol-gel process. A homogeneous and stable  $Zn_{1-x}Co_xO$  sol was prepared by dissolving zinc acetate dihydrate ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ), cobalt acetate tetrahydrate ( $(CH_3CO_2)_2 \cdot Co \cdot 4H_2O$ ) and aluminium chloride hexahydrate ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ) as solute in solution of isopropanol ( $(CH_3)_2 \cdot CHOH$ ) and monoethanolamine (MEA:  $H_2NCH_2CH_2OH$ ). The films grown by spin coating method were postheated in air at  $650^\circ C$  for 1 h and annealed in the condition of vacuum ( $5 \times 10^{-6}$  Torr) at  $300^\circ C$  for 30 min and investigated the nature of c-axis preferred orientation and physical properties with different Co concentrations.  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films with different Co concentrations were well oriented along the c-axis, but especially a highly c-axis oriented  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin film was grown at 10 at% Co concentration. The transmittance spectra showed that  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films occur typical d-d transitions and sp-d exchange interaction became activated with increasing Co concentration. The electrical resistivity of the films at 10 at% Co had the lowest value due to the highest c-axis orientation. X-ray photoelectron spectroscopy and alternating gradient magnetometer analyses indicated that no Co metal cluster was formed, and the ferromagnetic properties appeared, respectively. The characteristics of the electrical resistivity and room temperature ferromagnetism of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films suggested the possibility for the application to dilute magnetic semiconductors.

**Key words :** Sol-gel, ZnCoO thin film, Spintronics, Dilute magnetic semiconductor

#### 1. 서 론

최근 정보화 기술의 빠른 발전으로 인하여 캐리어 전하 제어의 기반을 둔 반도체 소자의 기술은 거의 포화 상태이며 수년 내에 한계에 이를 것으로 예상된다. 특히 정보기기의 초고속화, 소형화, 대용량화 및 저전력화가 크게 요구되고 있기 때문에 그에 대응할 수 있는 특성을 가진 스핀트로닉스(spintronics)에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다. 비록 Ohno *et al.*이 III-V족 반도체에 Mn을

도핑함으로써 (In,Mn)As와 (Ga,Mn)As와 같은 묽은 자성 반도체(Dilute Magnetic Semiconductor: DMS)의 제조에 성공하여 스핀트로닉스 소자 제작의 가능성을 확인하였지만,<sup>1,2)</sup> 큐리 온도( $T_c$ )가 상온보다 지나치게 낮다는 문제점이 있었다. 따라서 DMS 소자를 근간으로 한 스핀트로닉스 구현을 위하여 큐리 온도가 300 K 이상인 강자성 반도체 박막의 제조가 가장 중요한 과제가 되었다. ZnO는 다른 DMS에 비해 큰 전자질량을 가지고 있으므로 이동 캐리어와 전이금속이온간의 강한 자기적 상호 작용을 일으킬 수 있다. 또한 상온에서 강한 발광 특성을 나타내며 투명하므로 광학적으로 이용 가치가 높다. 한편, 도핑에 의해 밴드갭 조절이 가능하며, 전이금속의 고용도가 다른 금속에 비해 더 크다는 장점을 가지고 있다. 따라서

†Corresponding author : Young-Sung Kim

E-mail : youngsk@skku.edu

Tel : +82-31-299-6702 Fax : +82-31-290-5644

ZnO는 광학적 특성과 자기적 특성을 동시에 지닌 차세대 광자기 재료로서 기대가 모아지고 있다. Dietl *et al.*은 II-VI족 화합물 반도체인 ZnO에 Mn을 도핑함으로써 높은 큐리 온도(Tc)를 갖는 상온 강자성 현상을 이론적으로 제안하였다.<sup>3)</sup> 그 후 Sato *et al.*은 이론적으로 다양한 전이 금속이 도핑된 ZnO가 상온 강자성 현상을 나타낼 것이라고 예측하였고,<sup>4)</sup> 실험적으로 V,<sup>5)</sup> Fe,<sup>6)</sup> Co<sup>7)</sup> 등이 도핑된 ZnO 박막의 상온 강자성 현상이 보고되었다. Ueda *et al.*은 펄스 레이저 증착(PLD)법을 이용해 Tc가 280 K 이상인 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O 박막을 제조하였으며,<sup>7)</sup> 최근 Yang *et al.*은 RF 스퍼터링으로 제작한 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O 박막의 큐리 온도가 350 K 이상임을 실험적으로 확인함으로써 상온에서의 DMS 소자의 가능성을 제시하고 있다.<sup>8)</sup>

ZnO 박막을 제작하기 위한 공정에는 CVD(Chemical Vapor Deposition),<sup>9)</sup> PLD,<sup>10)</sup> sputtering,<sup>11,12)</sup> implantation<sup>13,14)</sup> 등의 다양한 방법이 있다. 이러한 제조방법 중 sol-gel법<sup>15)</sup>은 조성 제어가 용이하며, 낮은 결정화 온도에서 제조가 가능하므로 저가로 박막을 제조할 수 있다는 장점이 있다. 기존의 sol-gel법에 의해 제조된 ZnO 박막 연구 중 2-methoxyethanol-MEA를 용매로 사용하였을 때 뛰어난 c-축 방향으로의 결정배향성을 나타낸다. 그러나 최근 낮은 끓는점을 갖는 isopropanol을 용매로 사용하여 저온에서도 우수한 c-축 결정 배향성을 갖는 ZnO 박막의 제조가 가능하며, 이때 ZnO 박막의 결정성장 특성의 제어는 열처리 방법 및 온도에 매우 민감한 것으로 보고되고 있다.<sup>16,17)</sup>

본 연구에서는 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O 박막의 제조 및 특성을 연구하기 위해 저온박막공정이 가능하다고 보고된 끓는점이 낮은 isopropanol을 용매로 사용하였으며 sol-gel법을 이용하여 제조한 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O 박막의 후열처리를 통해서 c-축으로의 결정 성장을 제어하였다. 박막 내부에 도핑된 Co의 농도를 5, 10, 15, 20 at%로 변화시켜 박막을 제조하였고, 전기적 성질을 향상시키기 위하여 최종 진공 어닐링을 실시하였다. 제작된 박막에 대해 X선회절(X-Ray Diffraction: XRD), 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope: SEM)을 이용하여 결정 배향성 및 미세조직을 조사하였고, X선 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) 분석을 통해서 Co와 oxide의 결합상태 및 Zn의 화학적 결합상태를 확인하였다. ZnO 박막에 Co 도핑 농도 변화에 따른 박막의 전기적 및 자기적 특성을 조사하였으며, sol-gel법으로 제작한 이들 박막이 DMS 소자로서의 특성을 조사하여 응용가능성을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

Fig. 1은 sol-gel 법으로 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O 박막을 제조하는 공정도이다. Zinc acetate dihydrate (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O), cobalt acetate tetrahydrate ((CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Co · 4H<sub>2</sub>O), aluminium

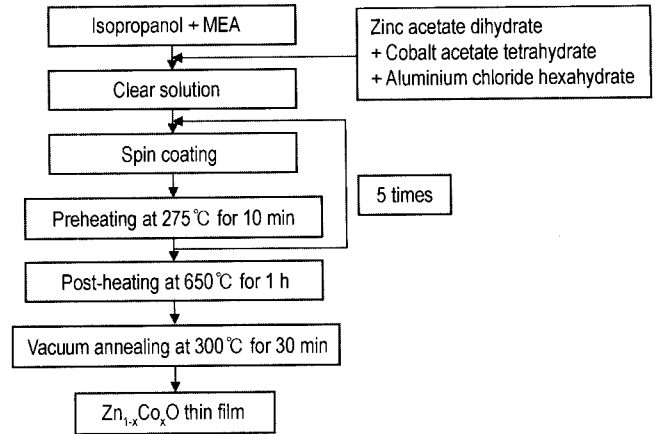


Fig. 1. Flow chart for the preparation of Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O thin films by sol-gel method.

chloride hexahydrate (AlCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O)를 혼합하여 isopropanol 용액에 용해시키고, 용해도가 낮으므로 monoethanolamine (MEA)를 안정제로 첨가하였다. Aluminium chloride hexahydrate는 n-type인 ZnO에 전기적 안정화를 위하여 첨가하였다. Co가 첨가된 ZnO의 몰 농도는 0.7 mol로 하였으며, 균일한 용액을 얻기 위해 60~70°C에서 1시간 동안 교반하였다. Co의 농도 변화는 용질인 zinc acetate dihydrate의 원자수에 따른 비율로 5, 10, 15, 20 at% 첨가하여 다양한 농도의 sol을 합성하였다. 기판은 Corning 7059 유리기판을 사용하였다. 제조된 sol을 3000 rpm에서 30초의 조건으로 스핀 코팅하여 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O 박막을 성장시켰다. 275°C에서 10분 동안 예열처리를 하여 박막의 용매를 제거하고 같은 과정을 5회 반복한 후 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O 박막의 결정화가 이루어지도록 650°C에서 1시간 동안 후열처리를 하였다. 이후 박막의 전기적 특성을 향상시키기 위하여 5 × 10<sup>-5</sup> 이하의 진공 중에서 300°C에서 30분 동안 어닐링을 해주었다.

Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O 박막의 구조적 특성은 Cu Kα선을 사용하여 X선 회절기(XRD, Rigaku Rotaflex D/MAX System) 및 고분해능 X선 회절기(HR-XRD: high resolution XRD, Bruker AXS, D8 Discover)로 분석하였다. 고분해능 주사전자 현미경(ESEM, Philips XL30 ESEM-FEG)을 사용하여 박막 표면의 미세조직을 관찰하였고, UV-visible 분광계(Spectro Photometa U3000, Hitachi)를 이용하여 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O 박막의 투과도를 측정하였다. Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O 박막 내에 존재하는 Co와 O의 상태 및 Zn의 화학적 결합상태는 X선 광전자 분광기(XPS, ESCA 2000, VG Microtech)로 분석하였으며, 박막의 비저항은 홀 측정 장비(Hall effect measurement system, ECOPIA, HMS-3000)로 van der Pauw 방법을 사용하여 측정하였다. Alternating Gradient Magnetometer(AGM, Princeton Measurements, 2900-02)을 이용하여 300 K에서 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O 박막의 Co 농도에 따른 자기이력곡선을 측정하여 포화자화 M<sub>s</sub>와 보자력 H<sub>c</sub>를 얻었다.

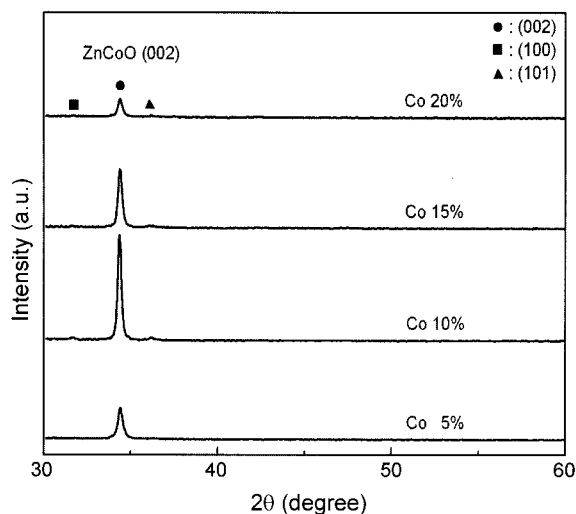


Fig. 2. XRD pattern of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films with Co concentration.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Co 농도를 5, 10, 15 그리고 20 at%로 변화시켜 코닝제 7059 기판에 5회 코팅하여 후열처리한 후 제조한  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 XRD 결과이다. 기본적으로 모든 Co의 농도에서 (002) 피크가 강하게 나타나며, Co 농도가 증가함에 따라 10 at% Co까지는 (002) 면에 대한 c-축 결정배향성이 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 10 at% Co 이상에서는 ZnO의 (100)면과 (101) 피크가 약하게 나타나기 시작하며, 15 at% Co 이상의 농도에서는 (002) 면으로의 결정배향성이 저하된다. 즉, (002) 면의 피크 세기는 10 at% Co가 도핑되었을 때 가장 크게 나타났다. 이와 같은 결과로부터, sol-gel법을 통하여 Co의 농도가 10 at%일 때 c-축 결정 배향성이 매우 우수한  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 Co 농도 변화에 따라 제조된  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 일반 및 고분해능 XRD회절 실험결과를 이용해 얻은 c-축의 (002)면에 대한 결정격자상수의 변화 및 박막의 결정성을 평가하였다. Fig. 3(a)에서 Co 농도가 증가함에 따라 순수 ZnO의 c-축 결정격자상수인 5.209 Å 보다 큰 값을 보였으며, c-축의 결정격자상수는 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 Co의 농도가 증가함에 따라  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 c-축 격자상수는 선형적으로 증가하는 것으로 보아 Vegard 법칙을 만족하는 것으로 판단된다.

Fig. 3(b)는 Co 농도변화에 따라 제조된  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 (002) 면의 XRD 피크의 상대강도 및 반가폭(Full Width at Half Maximum : FWHM)의 변화로부터 박막내의 결정립크기와 결정성을 평가하였다. 결정립 크기는 Scherrer식  $Crystallite\ size = 0.9 \times \frac{\lambda}{B \times \cos \theta}$  으로 계산하였다.<sup>18)</sup> 여기서

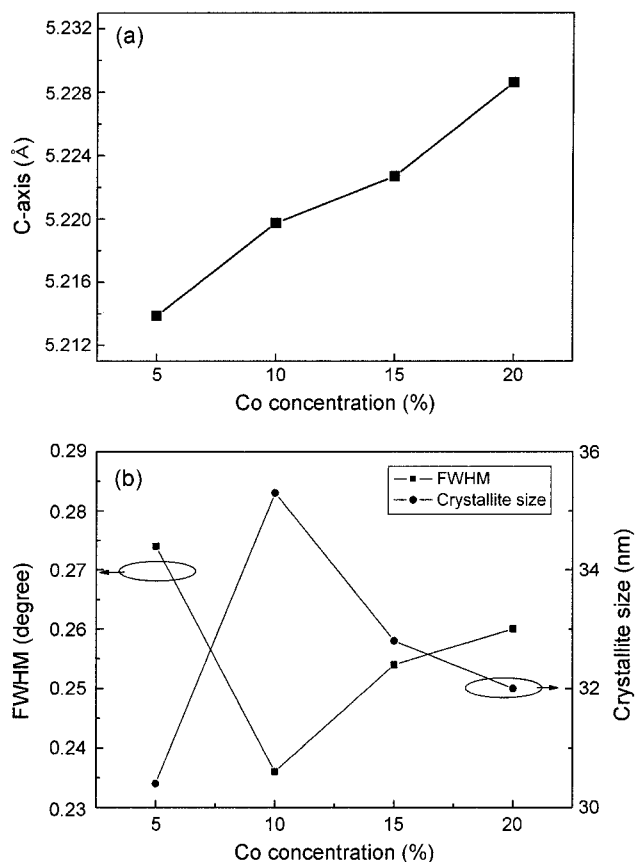


Fig. 3. Change of the c-axis lattice constant (a) and FWHM & crystallite size (b) of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films with Co concentration.

$\lambda$ 는 X-선의 파장길이,  $B$ 는 반치폭,  $\theta$ 는 회절각도를 나타낸다. 계산결과 Co 농도가 5 at%에서 10 at%로 증가했을 때 결정립의 크기는 30에서 36 nm까지 증가하였으나, 15 at% 이상에서부터 결정립크기는 32 nm 수준으로 감소함을 나타내었다. 한편, 박막의 결정성은 Co 농도가 5 at%에서 10 at%로 증가했을 때는 (002) 면의 피크강도가 증가하고 반가폭은 감소하였으나, 15 at% 이상에서 부터 피크강도가 감소하며 반가폭이 다시 증가하였다. 따라서 15 at% Co 이상에서는 (002)면에서 피크강도가 감소하며 반가폭 값이 증가하는 것으로 보아  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 c-축 결정배향성이 감소함을 알 수 있다.

Fig. 4는 Co 농도의 변화에 따른  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 표면구조이다. 결정립들은 나노 입자 크기로 균일하고 치밀한 미세구조로 성장하였으며, Co 농도의 변화에 따라 결정립의 크기의 변화가 나타남을 확인할 수 있다. 10 at% Co까지는 결정립의 크기가 성장하며, 15 at% Co 이상에서는 다시 감소하는 것을 관찰할 수 있는데, XRD 결과에서 나타난 반가폭과 그에 따른 결정배향성은 Fig. 3과 동일한 경향을 나타낸다.

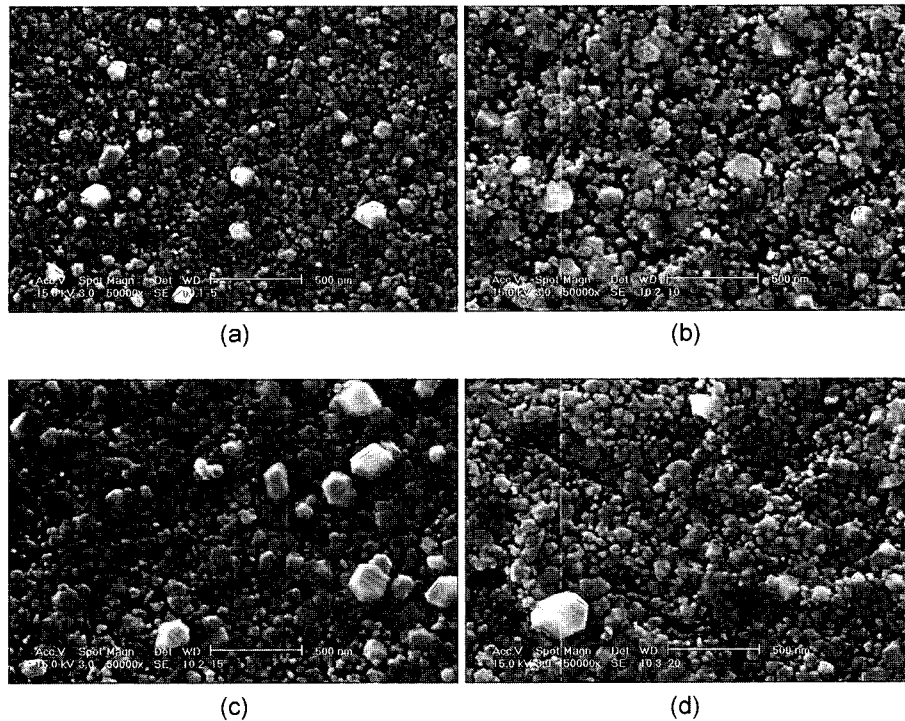


Fig. 4. SEM micrographs of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films with Co concentration; (a) 5 at%, (b) 10 at%, (c) 15 at%, and (d) 20 at%.

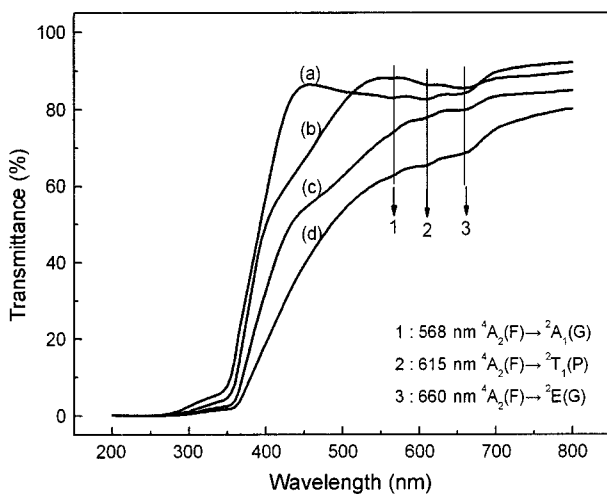


Fig. 5. The optical transmittance spectra of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films with Co concentration; (a) 5 at%, (b) 10 at%, (c) 15 at%, and (d) 20 at%.

Fig. 5는 Co 농도변화에 따른  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 UV-visible 250~800 nm 파장 범위에서의 광투과율을 나타내었다.  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막은 비교적 높은 투과율을 나타낸다고 알려져 있으며, 광흡수단은 370~400 nm에서 나타나고 Co 농도가 증가함에 따라 가시광 영역에서의 투과율은 감소함을 확인할 수 있다. 이는  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막이 밝은 초록색을 지닌 투과성을 가지고 있고, Co 농도가 증가함

에 따라 밝은 초록색이 우세해짐에 따라 투과율이 감소한다는 기존의 보고와도 일치한다.<sup>7)</sup> 이와 같이 박막의 색이 짙어지는 것은 568, 615 그리고 660 nm (2.18, 2.00, 그리고 1.88 eV)에서 높은 스핀 상태인  $Co^{2+}$ 에 의한 전형적인 d-d 전자 전이에 의한 흡수단이 나타나기 때문으로 알려져 있다.<sup>19,20)</sup>  $Zn_{1-x}Co_xO$ 의 박막 내부에서  $Co^{2+}$ 의 흡수단은 금속상태의 4f 궤도로부터 단일 상태의 회전 반대칭으로 국부화된 궤도에서 금속 상태의 2g 궤도에서 이중상태의 대칭 및 반대칭으로 국부화된 궤도로의  $4A_2(F) \rightarrow 2E(G)$  전자 전이로 660 nm의 빛을 흡수한다. 또한 초기 금속상태의 2p 궤도에서 삼중상태의 회전대칭을 갖는 상태로 국부화된 궤도로의  $4A_2(F) \rightarrow 2T_1(P)$  전자 전이로 615 nm의 빛을 흡수하고, 역시 같은 초기 상태에서 2g의 금속 상태의 궤도에서 단일 상태의 회전 대칭을 갖는 상태로 국부화된 궤도로의  $4A_2(F) \rightarrow 2A_1(G)$  전자 전이로 568 nm의 빛을 흡수한다.<sup>20)</sup> 그러나 이러한 흡수단은 두께를 일정하게 제어하여 제작한  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막에서 15 at% Co 이상에서는 확인하기 힘들 정도로 미약해진다. 이는 Co의 고용도가 15 at% 이상에서는 결정배향성의 감소에 따라  $Co^{2+}$ 에 의한 전형적인 d-d 전자 전이에 의한 흡수단 역시 감소하는 것으로 판단할 수 있다.<sup>21)</sup>

Fig. 6은 Co 농도변화에 따른  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막 내에 존재하는 Co와 산소의 결합 상태를 XPS를 이용하여 분석한 결과이다. 피크 분석에 앞서 284.5 eV의 C 1s의 광전자 피크로부터 Co의 2p<sub>1/2</sub>, 2p<sub>3/2</sub> 피크를 보정하였다.<sup>22)</sup> Co

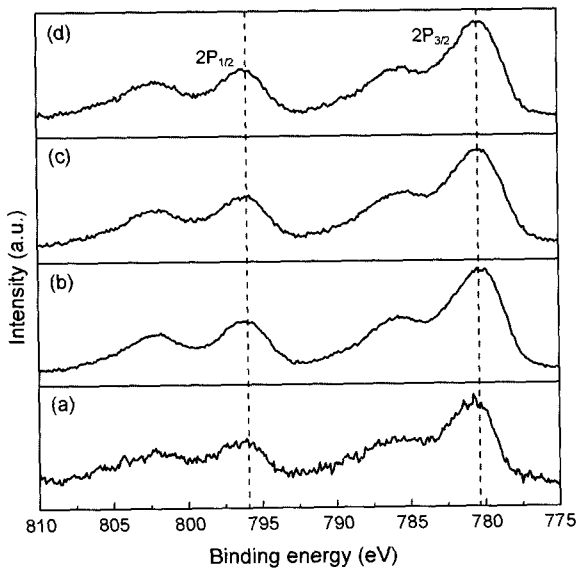


Fig. 6. XPS spectra of Co in  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films; (a) 5 at%, (b) 10 at%, (c) 15 at%, and (d) 20 at%.

농도변화에 따른  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 Co  $2p_{3/2}$ 와 Co  $2p_{1/2}$ 의 결합 에너지 차이는 15.5 eV를 나타낸다. 만약 Co가 박막 내에서 금속 cluster로 존재할 경우 결합에너지 차이는 15.05 eV를 나타내는 반면, ZnO 내부에 치환되어 있

는 산소와 결합하고 있는 경우에는 15.5 eV의 결합에너지 차를 나타낸다.<sup>23)</sup> 따라서,  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막 내에서 Co cluster형성 가능성은 높지 않고 ZnO 내부에 대부분 치환되어 산소와 결합되었음을 알 수 있다.

Fig. 7은 Co 농도 변화에 따른  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막 내에 존재하는 Zn의 결합상태를 XPS를 이용하여 분석한 결과이다. Zn의 결합상태는 Auger 신호를 이용하여 분석하였으며, 주피크는 498 eV 부근, 부피크는 495 eV 부근에서 관찰되었다. 이때 주피크는 ZnO 결정내의 O와 결합을 이루는  $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ 를 나타내는 반면, 부피크는 ZnO 결정 격자 내에 격자간 침입형 원자의 형태로 금속성 Zn이 존재함을 나타낸다.<sup>24)</sup> 이러한 금속성 Zn 원자의 존재는 산소 공공의 형성과 함께 비화학양론적 ZnO의 조성에 기여하며, 전자적으로 n-type의 결합구조를 생성하는데 필요한 자유 에너지를 낮추는 것으로 알려져 있다.<sup>25)</sup> Table 1은 Zn Auger 신호에서 금속성의 침입형 Zn 원자와 ZnO 산화물의 상대비를 정량적으로 표시하였다. 금속성의 침입형 Zn 원자는 Co 농도에 따라 10 at%까지는 증가하다

Table 1. Proportion of  $Zn_i/ZnO$  on Zn AES Peak

Co concentration	5 at%	10 at%	15 at%	20 at%
$(Zn_i/Zn_{Total}) \times 100$	15.14%	16.95%	14.69%	15.40%

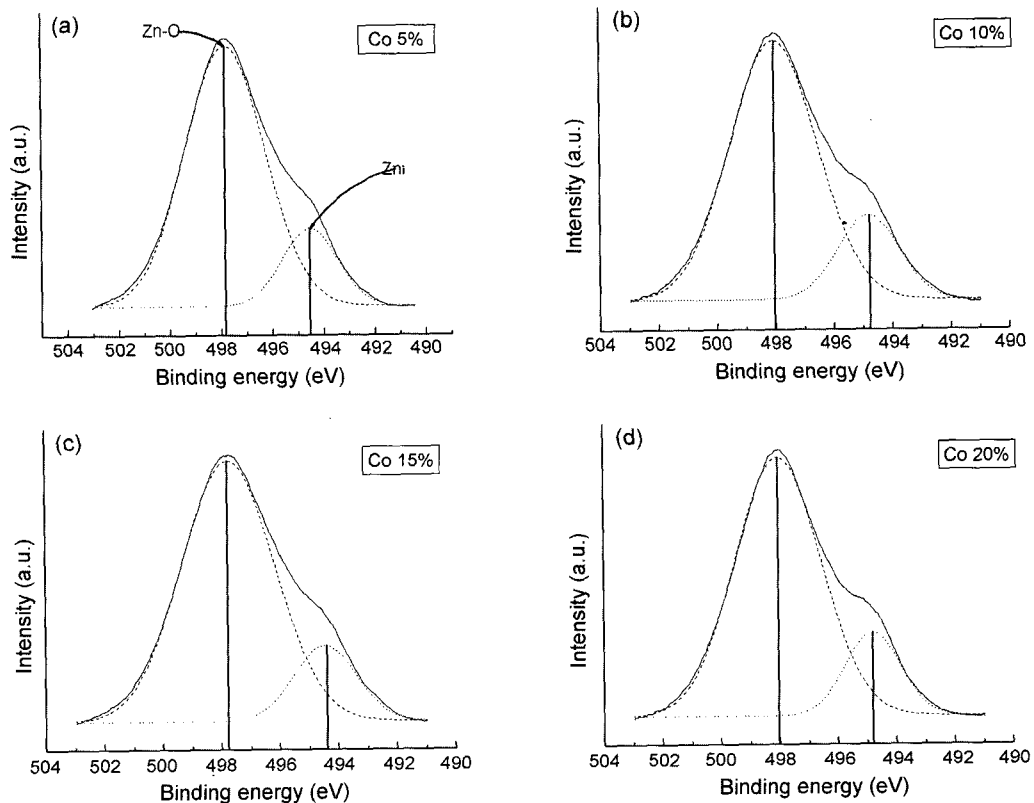


Fig. 7. XPS spectra of interstitial Zn in  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films with Co concentration; (a) 5 at%, (b) 10 at%, (c) 15 at%, and (d) 20 at%.

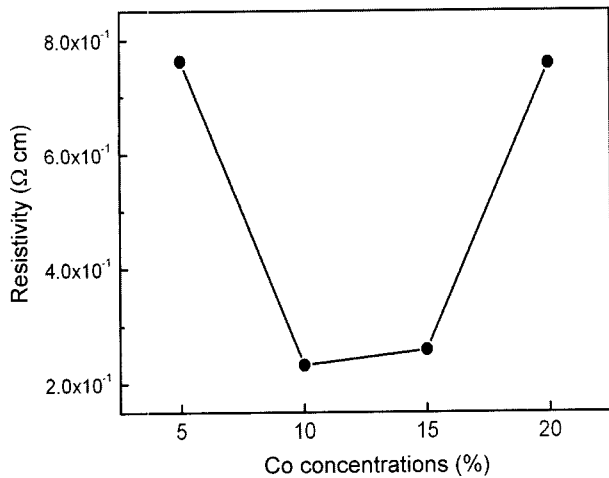


Fig. 8. Resistivity of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films with Co concentration.

가 15 at% 이상에서는 다시 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 8은 Co 농도에 따른  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 비저항의 변화를 나타낸다. ZnO 박막 내에서 Al은 전자 농도를 균일하게 제어하는 안정화 도핑원소로 작용하기 때문에 캐리어 농도를 증가시킴으로 박막의 전기적 특성을 향상시키는 역할을 한다고 보고된 바 있다.<sup>7)</sup> 그러므로 본 연구에서는  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 전기적 안정성을 위해 1 at% Al을 도핑하였다. 그리고 박막 제작시 후열처리 후 챔버 내부의 진공도를  $5 \times 10^{-6}$  Torr의 고진공에서 어닐링으로 이에 따른 산소 공공의 증가와 더불어 침입형 Zn의 증가에 따른 캐리어의 증가로 인해 박막의 전기적 특성을 향상시킨 것으로 판단된다. 박막의 결정배향성이 우수하고 침입형 Zn 원자비가 높았던 10 at% Co에서 가장 낮은 비저항을 나타내었고 15 at% Co 이상에서는 결정성이 저하되고 침입형 Zn 원자의 비가 낮아지고  $Zn^{2+}$ (0.06 nm)에 비해 작은 이온 반경의  $Co^{2+}$ (0.058 nm)의 치환에 따른 산소 공공의 감소가 캐리어 농도 감소의 원인이 되어 비저항 값이 증가하였다.

Fig. 9는 Co 농도변화에 따른  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막을 AGM을 이용하여 상온에서의 자기이력 곡선을 측정된 결과이다. 모든 Co 농도에서 인가된 자기장(H)의 변화에 따른 자화값 곡선이 강자성 특성을 나타내고 있기 때문에  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의  $T_C$ (Curie temperature)는 상온보다 높다는 것을 알 수 있다.

$Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 강자성 현상에 대한 해석은 세 가지 가능성을 가질 수 있다. 첫 번째는 Co-cluster에 의한 강자성 현상이다.<sup>26-28)</sup> Co-금속은 강자성 물질로 잘 알려져 있고, Co가 나노 입자의 형태로 박막 내에 존재한다면 강자성 현상의 원인이 될 수 있을 것이다. 하지만 XRD와 XPS의 분석 결과에서 Co 피크를 확인할 수 없었기 때문에 Co-cluster에 의한 강자성 현상은 아니라고 판단된다.

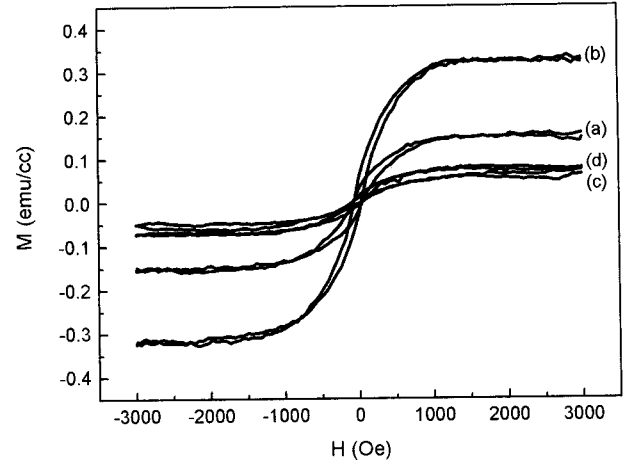


Fig. 9. Magnetization (M) versus magnetic field (H) curves of  $Zn_{1-x}Co_xO$  films measured by AGM system at room temperature; (a) 5 at%, (b) 10 at%, (c) 15 at%, and (d) 20 at%.

다른 가능성으로는 Co와 ZnO 박막 내의 산소의 결합으로 인한 이차상이 생성되어 약한 강자성 현상이 나타난다고 볼 수 있다. CoO는 작은 양의 감수율을 갖는 반강자성 물질(antiferromagnetic material)로 잘 알려져 있다( $T_N$  291 K)<sup>7)</sup> 그러나 본 연구에서 제작한  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막은 Co 농도가 변화됨에 따라 어떠한 이차상(secondary phases)도 발견되지 않기 때문에 이에 의한 원인으로도 볼 수는 없다. 마지막 가능성으로는 III-V족 반도체뿐만 아니라 II-VI 쪽 반도체에서도 나타나는 전하운반자에 의한 강자성 현상이다.<sup>29)</sup>

본 연구에서 제작한  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막에서는 10 at% Co에서 가장 큰 자화값을 가지고 15 at% Co 이상에서는 오히려 낮은 자화값을 갖는데 이는 박막의 결정배향성의 경향과도 일치한다. 즉, 10 at% Co까지는  $Co^{2+}$  이온이  $Zn^{2+}$ 을 치환해 c축 결정배향성이 우수한  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막구조를 형성하지만, 15 at% Co 이상에서는 박막의 c축 결정배향성을 저하시키기 때문에 자화값 역시 감소하였고, 이는  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 전기 및 광학적 특성의 경향과도 일치한다.

#### 4. 결 론

Sol-gel법을 이용하여 유리기판 위에  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막을 제조하여 진공에서 열처리한 후 Co 농도 변화에 따른 박막의 구조 및 전자기적 특성을 조사하였다.

XRD를 통한 박막의 결정성 분석에서  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막은 c-축의 (002) 면으로 뛰어난 배향성을 나타내었고, 어떤 종류의 이차상도 확인할 수 없었다. 그러나 15 at% Co 이상에서는  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 고용 한계로 인한 결정 배

향성의 저하를 확인할 수 있었다. 박막의 광투과율 측정 결과를 통해 Co 농도 변화에 따라  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막 내부에서 약하게  $Co^{2+}$  이온 간의 d-d 전이와 sp-d 상호 교환 작용이 발생하고 있음을 알 수 있었다. 진공도( $5 \times 10^{-6}$  이하)를 유지하고  $300^\circ C$ 에서 후열처리를 하여 제조한  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막은 비교적 낮은 비저항값을 나타내지만, Co 농도가 증가함에 따라 (002)면으로의 결정배향성 저하와 침입형 Zn 원자의 감소로 인해 비저항이 증가하였다. AGM 측정 결과,  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막은 Co 농도가 증가함에 따라 상온 강자성 특성이 나타남을 확인할 수 있었으나, 15 at% Co 이상에서는 자화값이 급격히 감소하는데 이는  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 c축 결정배향성의 저하에 기인한 것으로 판단되며, 이는 박막의 광학 및 전기적 특성의 경향과도 일치한다. Sol-gel법으로 제작된  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 전기 및 자기적 특성 향상을 위한 최적의 Co 농도는 10 at%였고, 이러한 결과로 이들 박막의 상온 DMS 소자로의 응용가능성을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 성균관대학교 정보통신용 신기능성 소재 및 공정연구센터 및 지방자치제 기술혁신 프로그램의 지원에 의한 것입니다.

### REFERENCES

1. H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, and L. L. Chan, "Magnetotransport Properties of p-Type (In,Mn) as Diluted Magnetic III-V Semiconductors," *Phys. Rev. Lett.*, **68** 2664-67 (1992).
2. H. Ohno, "Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic," *Science*, **281** 951-56 (1998).
3. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, "Zener Model Description of Ferromagnetism in Zincblende Magnetic Semiconductors," *Science*, **287** 1019-22 (2000).
4. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Electronic Structure and Ferromagnetism of Transition-Metal-Impurity-Doped Zinc Oxide," *Physica B*, **904** 308-10 (2001).
5. H. Saeki, H. Tabata, and T. Kawai, "Magnetic and Electric Properties of Vanadium Doped ZnO Films," *Solid State Commun.*, **120** 439-43 (2001).
6. S. J. Han, J. W. Song, C. H. Yang, S. H. Park, J.-H. Park, Y. H. Jeong, and K. W. Rhie, "A Key to Room-Temperature Ferromagnetism in Fe-Doped ZnO:Cu," *Appl. Phys. Lett.*, **81** 4212-14 (2002).
7. K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, "Magnetic and Electric Properties of Transition-Metal-Doped ZnO Films," *Appl. Phys. Lett.*, **79** 988-90 (2001).
8. S. G. Yang, A. B. Pakhomov, S. T. Hung, and C. Y. Wong, "Room Temperature Magnetism in Sputtered (Zn,Co)O Films," *IEEE Trans. Magn.*, **38** [5] 2877-79 (2002).
9. M. Labeau, P. Reu, J. L. Deschanvres, J. C. Joubert, and G. Delabouglise, "Thin Films of High-Resistivity Zinc Oxide Produced by a Modified CVD Method," *Thin Solid Films*, **213** 94-8 (1992).
10. M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, "Ferroelectric Behavior of Li-Doped ZnO Thin Films on Si(100) by Pulsed Laser Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **74** 2534-36 (1999).
11. B. Szyska and S. Jager, "Optical and Electrical Properties of Doped Zinc Oxide Films Prepared by AC Reactive Magnetron Sputtering," *J. Non-Cryst. Solids*, **218** 74-80 (1997).
12. D. H. Zhang, T. L. Yang, J. Ma, Q. P. Wang, R. W. Gao, H. L. "Preparation of Transparent Conducting ZnO:Al Films on Polymer Substrates by R.F. Magnetron Sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, **158** 43-8 (2000).
13. A. Hartmann, M. K. Puchert, and R. N. Lamb, "Influence of Copper Dopants on the Resistivity of ZnO Films," *Surf. and Int. Analysis*, **24** 671-74 (1996).
14. M. K. Puchert, A. Hartmann, R. N. Lamb, and J. W. Martin, "Highly Resistive Sputtered ZnO Films Implanted with Copper," *J. of Mater. Res.*, **11** 2463-69 (1996).
15. N. Viart, M. Richard-Plouet, D. Muller, and G. Pourroy, "Synthesis and Characterization of Co/ZnO Nanocomposites : Towards New Perspectives Offered by Metal/Piezoelectric Composite Materials," *Thin Solid Films*, **437** 1-9 (2003).
16. H. C. Han, I. J. Kim, W. P. Tai, J. K. Kim, M. S. Shim, S. J. Suh, and Y. S. Kim, "Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Films with Zn Concentration(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [11] 1113-19 (2003).
17. I. J. Kim, H. C. Han, C. S. Lee, Y. J. Song, W. P. Tai, S. J. Suh, and Y. S. Kim, "Physical Properties of ZnO Thin Films Grown by Sol-Gel Process with Different Preheating Temperatures(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [2] 136-42 (2004).
18. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction," 2nd Edition, pp. 92-106, Addison-Wesley, Philippines, 1978.
19. E.-G. Fu, D.-M. Zhuang, G. Zhang, Z. Ming, W.-F. Yang, and J.-F. Liu, "Properties of Transparent Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering," *Microelectronics Journal*, **35** 383-87 (2004).
20. Z. Jin, M. Murakami, T. Fukumura, Y. Matsumoto, A. Ohtomo, M. Kawasaki, and H. Koinuma, "Combinational Laser MBE Synthesis of 3d Ion Doped Epitaxial ZnO Thin Films," *J. Cryst. Growth*, **55** 214-15 (2000).
21. Y. Z. Yoo, T. Fukumura, Z. Jin, K. Hawegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, and H. Koinuma, "ZnO-CoO Solid Solution Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **90** 4246-48 (2001).
22. J. F. Moulder *et al.*, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy," *Physical Electronics*, Inc. (1992).
23. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, in *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Edited by G. E. Mulenberg p. 78 (Perkin-Elmer Co., 1979).
24. J. Aranovich, A. Oritz, and R. H. Bube, "Optical and Electrical Properties of ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis for Solar Cell Applications," *J. Vac. Sci. Tech.*, **16** 944-1003 (1979).
25. M. Lorenz and E. M. Kaidashev, "Optical and Electrical

- Properties of Epitaxial  $(\text{Mg,Cd})_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , ZnO, ZnO(Ga, Al) Thin Films on c-Plane Sapphire Grown by Pulsed Laser Deposition," *Solid State Electronics*, **47** 2205-09 (2003).
26. J. H. Park, M. G. Kim, H. M. Jang, S. W. Ryu, and Y. M. Kim, "Co-Metal Clustering as the Origin of Ferromagnetism in Co-Doped ZnO Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **84** 1338-40 (2004).
27. N. Viart, M. Richard-Plouet, D. Muller, and G. Pourroy, "Synthesis and Characterization of Co/ZnO Nanocomposites : Towards New Perspectives Offered by Metal/Piezoelectric Composite Materials," *Thin Solid Films*, **437** 1-9 (2003).
28. J. H. Kim, H. J. Kim, D. J. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, "The Origin of Room Temperature Ferromagnetism in Cobalt-Doped Zinc Oxide Thin Films Fabricated by PLD," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** 1847-51 (2004).
29. H. Munekata, T. Abe, S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, and H. Takagi, "Light-Induced Ferromagnetism in III-V Based Dilute Magnetic Semiconductor Heterostructures," *J. of Appl. Phys.*, **81** 4862 (1997).