

Microstructure and Magnetic Properties of Pulsed DC Magnetron Sputtered Zn_{0.8}Co_{0.2}O Film Deposited at Various Substrate Temperatures

Young-Hun Kang, Bong-Seok Kim, Weon-Pil Tai,* Ki-Chul Kim,**
Su-Jeung Suh, Tae-Seok Park, 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

**Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-350, Korea

(Received October 21, 2005; Accepted November 29, 2005)

증착온도를 달리하여 제조한 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막의 미세조직 및 자기 특성

강영훈 · 김봉석 · 태원필* · 김기출** · 서수정 · 박태석 · 김용성[†]

성균관대학교 정보통신융 신기능성 소재 및 공정연구센터

*울산산업진흥테크노파크 정밀화학센터

**한국전자통신연구소

(2005년 10월 21일 접수; 2005년 11월 29일 승인)

ABSTRACT

We studied the microstructure and magnetic property of the pulsed DC magnetron sputtered Zn_{0.8}Co_{0.2}O film as a function of substrate temperatures. The X-ray patterns of the Zn_{0.8}Co_{0.2}O film showed a strong (002) preferential orientation at 500°C. The films with a crystallite size of 23 – 35 nm were grown in the form of nano-sized structure and this tendency was remarkable with increasing substrate temperature. The UV-visible result showed that the Zn_{0.8}Co_{0.2}O film prepared above 300°C has a high optical transmittance of over 80% in the visible region. The absorption bands were observed due to sp-d interchange action by Co²⁺ complex ion and d-d transition in the region from 500 to 700 nm. The resistivity of the film was below 10⁻¹ Ω-cm above 300°C. The AGM analysis results for the all films showed the magnetic hysteresis curves of ferromagnetic nature. The low electrical resistivity and room temperature ferromagnetism of ZnCoO thin films deposited above 300°C suggested the possibility for the application to Diluted Magnetic Semiconductors (DMSs).

Key words : ZnCoO thin films, Pulsed DC magnetron sputtering, Ferromagnetism, Diluted Magnetic Semiconductors (DMSs)

1. 서 론

정보화 사회를 주도해온 반도체 기반의 전자소자는 무어의 법칙에 따라 점차 소형화 되면서 성능이 기하급수적으로 발전하여 왔으나 전자의 전하만을 이용하는 소자의 물리적 한계에 이를 것으로 전망된다. 이에 새로운 원리에 기초한 여러 가지 새로운 소자에 대한 연구가 행해지고 있는데 그 대안의 하나로 전자의 스핀을 이용한 스핀트로닉스가 최근 큰 관심의 대상이 되고 있다. 스핀트로닉스는 전자의 전하를 제어함과 더불어 스핀을 제어함으로써 새로운 기능과 장점을 지닌 소자를 고안해 낼 수가 있다.

스핀트로닉스를 이용한 묽은 자성 반도체(Dilute Magnetic

Semiconductor : DMS)는 반도체에 자기적 모멘트가 강한 전이 원소들을 첨가함으로써 만들어 지는데, 전기적 중립성을 고려하여 2~6족 화합물 반도체에 3d 전이원소를 도핑한다. 3d 전이원소는 3d⁶4sp²의 가전자대를 가지고 있어 반도체에 첨가되면서 2~6족 화합물 반도체의 양이온 자리를 치환하면서 4sp²의 전자들은 음이온의 전자들과 공유결합하면서 가전자대와 전도대를 구성하는 extended state를 형성한다.

특히 ZnO는 다른 DMS에 비해 큰 전자 질량을 가지고 있으므로 이동 캐리어와 전이금속 이온간의 상호 작용을 일으킬 수 있다. 도핑에 의해 밴드갭의 조절이 가능하며 전이 금속의 고용도가 다른 금속에 비해 더 크다는 장점을 가지고 있다. 따라서 ZnO 자기적 특성을 지닌 차세대 금속산화물 반도체로서 기대가 모아지고 있다.

II-VI족 반도체인 ZnO에 전이금속을 첨가하는 기존의 연구는 DMS의 현상을 나타내는 후보로 다양하게 진행되어 왔다. 실용적인 자성 반도체 소자로서 적용되지 않았

[†]Corresponding author : Young-Sung Kim

E-mail : youngsk@skku.edu

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

지만 Ohno는 (In, Mn)As와 (Ga, Mn)As와 같은 자성 반도체를 제작하는데 성공하였다.^{1,2)} 또한 Dietl도 Zener model을 이용하여 충분한 hole이 존재할때 Mn이 도핑된 ZnO와 GaN는 상온 보다 높은 Tc를 가질수 있음을 증명하였다.³⁾ 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.^{4,5)} Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막을 제작하기 위한 공정에는 CVD(Chemical Vapor Deposition),⁶⁾ PLD(Pulsed Laser Deposition),^{7,8)} sputtering,^{9,10)} implantation,¹¹⁾ MBE(Molecular Beam Epitaxy), Sol-Gel¹²⁾ 법 등의 다양한 방법이 있다. 그러나 산업적인 응용을 위해서는 높은 증착율 가지면서 박막 특성을 우수하게 제어할 수 있는 기술을 필요로 하는데, 최근에 이러한 기술로써 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법이 주목을 받고 있다. 특히 바이 폴라 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링은 기존의 RF 스퍼터링에 비하여 증착율이 높을 뿐만 아니라, 작업 중 타겟에 발생하는 아크 방전을 최소화 하여 박막 제조시 안정적으로 박막을 제조할 수 있다.

본 실험에서는 ZnO에 Co 도핑량에 따라 (002)면의 결정격자 상수가 선형적으로 증가하며 Vegard 법칙을 만족하는 최대 도핑 조성인 20 at% Co에서¹³⁾ 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 유리기판 위에 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막을 제조하였다.

또한 박막 증착시 여러 공정 변수들 중 기판 온도 변화에 따른 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막의 c-축 결정 성장 특성과 박막의 미세 조직 및 전자기적 특성 변화에 따른 높은 자성 반도체 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 Ar 분위기에서 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막을 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 Corning 7095 유리기판 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°C 범위로 변화시켰다. Sputtering 조건은 초기진공도를 5 × 10⁻⁶ Torr로 일정하게 유지하고 투입전력은 200 W, 타겟과 기판과의 거리 6 cm로 하여 박막을 증착시켰다. 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 nm

의 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, 표면 형상 및 박막 두께를 확인하기 위하여 Environmental Scanning Electron Microscope(ESEM, Philips, XL30 ESEM-FEG)을 이용하여 분석을 행하였다. 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. 결과 및 고찰

Fig. 1은 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 25°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C의 기판온도에서 제조한 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막의 XRD 패턴이다. XRD 결과, 기판 온도를 변화하여 제작된 ZnO 박막의 (100) 및 (101) 결정면이 관찰되지 않은 것으로 보아 (002)면에 대해 우수한 c-축 우선 결정 성장을 보였다. 또한 (002)면과 (004)면의 상대 강도가 증가하여 500°C에서 최대의 상대강도를 나타내었다. XRD 결과로부터 기판온도가 증가함에 따라 결정배향성이 증가함을 판단할 수 있다.

Fig. 2는 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막의 (002)면에 대한 XRD 피크의 반가폭(Full Width at Half Maximum : FWHM)와 결정립의 크기를 나타내었다. 결정립의 크기는 반가폭과 2θ

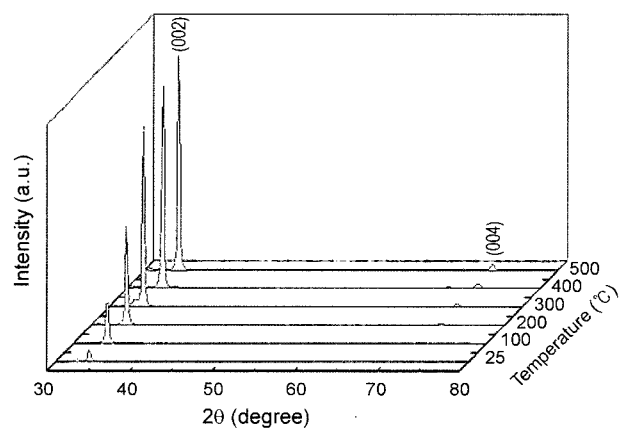


Fig. 1. XRD patterns of Zn_{0.8}Co_{0.2}O films at different substrate temperature.

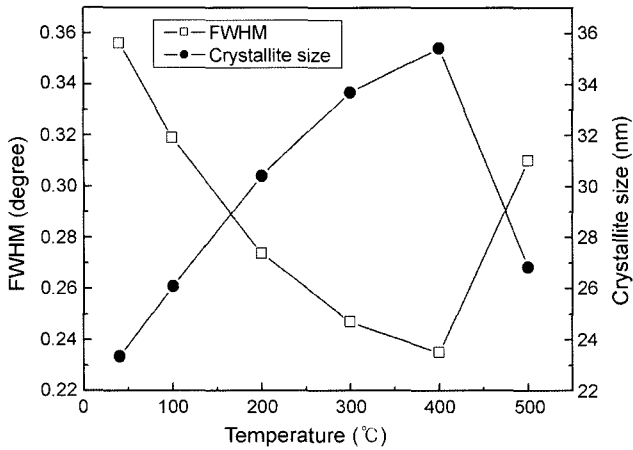


Fig. 2. FWHM and crystallite size at different substrate temperature.

값을 이용하여 Scherrer 식을 이용하여 계산하였다.¹⁴⁾

$$D = \frac{\lambda}{0.9 \times B \times \cos\theta}$$

여기서 D 는 결정립 크기 λ 는 X선의 파장길이, B 는 반가폭, θ 는 회절각도를 나타낸다. 계산결과 기판온도가 상온에서 400°C까지 결정립 크기가 20 nm에서 35 nm로 증가하였고 500°C에서 26 nm로 다소 감소하였다.

본 실험에서 기판온도를 변화하여 제조한 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막의 표면 형상을 관찰하기 위하여 SEM 관찰을 행하였고, 이를 Fig. 3에 나타내었다. 제조된 박막의 결정립들은 전반적으로 나노입자 크기로 균일하고 치밀한 표면구

조로 성장하였다. 기판온도의 변화에 따라서 결정립의 크기는 400°C까지 점차 증가하였고, 500°C에서 감소하는 경향을 보였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 XRD 피크에서 나타난 반가폭의 크기가 온도가 증가함에 따라 점차 감소하다 500°C에서 다소 증가하는 경향과 일치한다. 이는 Thornton 구조영역모델과 비교 할 수 있다. 표면구조는 T/T_m (T : 기판온도, T_m : ZnO의 녹는점) 및 Ar 압력에 따라 분류되어 Thornton 모델로 나타내어질 수 있다. 본 실험에서는 기판온도 변화에 따라 T/T_m 값이 0.06~0.34로 변화한다. 이 값들은 Thornton 구조 영역 모델에서 zone I과 zone T 영역과 일치한다. 그러나 본 실험에서 제작된 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막은 기판온도 400°C와 500°C에서 zone II와 zone III의 영역이 관찰 되었다. 이는 sputtering법으로 기판온도를 변화하여 제작한 ZnO 박막은 다른 표면 형상을 나타낸다는 보고와 일치한다.¹⁵⁾ 낮은 기판온도에서는 shadowing effect로 인해 표면 확산이 억제되므로 결정립 성장이 되지 않는 미세한 구조를 가진다. 반면 높은 기판온도에서는 원자의 이동성이 증가하므로 표면에서 확산 할 수 있는 더 큰 에너지를 가지므로 돔 형태의 섬유형상으로 치밀하게 결정립이 성장한다.¹⁶⁾ 본 실험에서는 300°C 이하의 낮은 기판 온도에서는 미세한 구조를 나타내었으며 400°C 이상 기판온도에서는 박막 표면이 매우 거칠어지는 천이영역의 표면 형상을 나타내었다. 그러나 500°C에서는 박막 표면의 거칠기가 감소한 돔 형태의 섬유형상을 나타내었다. 이는 기판온도의 증가에 따라 표면 확산이 증가하여 박막 표면의 주상정들 사이에 존재하는 결정립계를 원자들이 채울 수 있는 확률이 높아졌

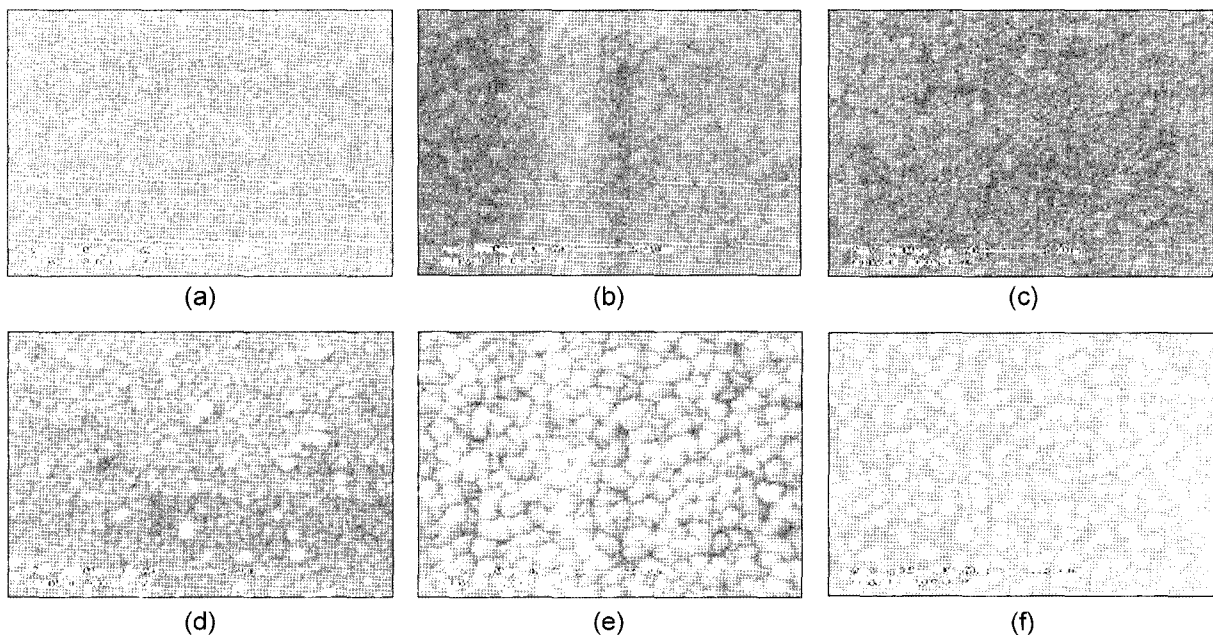


Fig. 3. SEM images with substrate temperature; (a) R.T., (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C, and (f) 500°C.

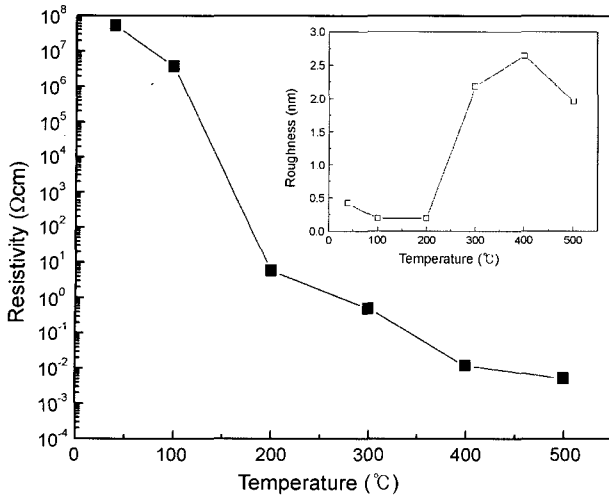


Fig. 4. Electrical resistivity and surface roughness with substrate temperature.

기 때문이다. 또한 결정립 크기의 감소는 기판온도의 증가에 따라 c-축 이방성 특성을 가지는 치밀한 입자들로 성장되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 4는 기판온도 변화에 따른 비저항 값과 표면 거칠기 값(RMS)을 나타내었다. 박막의 비저항은 $10^1 \sim 10^3 \Omega\text{-cm}$ 의 값을 가지며 기판온도를 증가시켰을 때 $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}$ 박막의 비저항값은 점차 감소한다. 그러나 표면 거칠기 값은 200°C 까지 0.3 nm로 다소 감소하였다가 증가하는 경향을 보인다.

기판 온도는 박막의 구조를 결정하는데 중요한 변수이다. 높은 기판 온도는 표면의 원자 에너지를 증가시켜 박막의 결정 성장과 거칠기 값의 증가에 기여한다. 표면 거칠기의 증가는 전자들의 평균자유행로를 감소시켜 전자의 산란을 일으킨다. 즉 표면 거칠기 값이 증가할수록 전자가 이동하는데 있어서 장벽으로써 작용하기 때문에 표면 거칠기 값은 비저항 값을 결정하는 중요한 요소가 된다.¹⁷⁾ 그러나 본 실험에서는 거칠기 값이 좋은 상온, 100°C , 200°C 에서 거칠기 값이 낮았으며 높은 기판 온도와 비교하여 높은 비저항 값을 나타내었다. 이는 비저항값이 표면 거칠기에 의해 영향을 받기 보다는 기판 온도가 증가함에 따라 결정립의 성장으로 인해 결정립계 면적의 감소에 따른 전자 장벽의 감소 효과가 지배적이기 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}$ 박막에 있어서 기판 온도에 따른 200~800 nm 파장 범위에서의 광투과율변화이다. $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}$ 박막은 비교적 높은 투과율을 나타내며, 광흡수단은 370~400 nm에서 나타나고 기판 온도가 증가함에 따라 가시광 영역에서의 투과율은 증가됨을 확인할 수 있다. Fig. 6에서 적외선 영역과 가시광선영역에서의 광학 흡수단들의 연속을 관찰할수 있는데 이는 높은 스핀 상태의 $\text{Co}^{2+}(3d^7$,

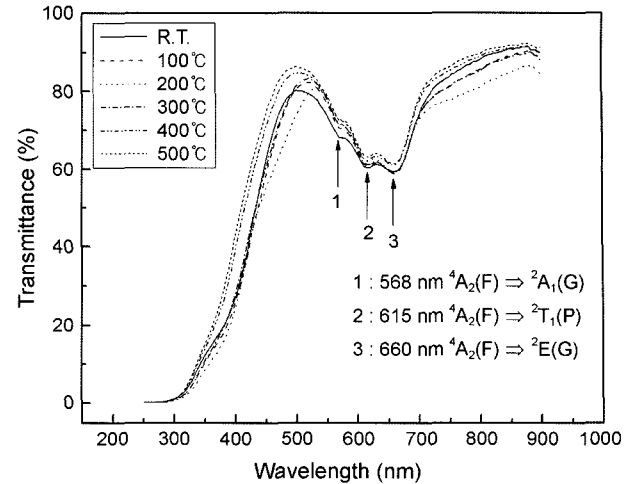


Fig. 5. UV-visible transmittance at different substrate temperature.

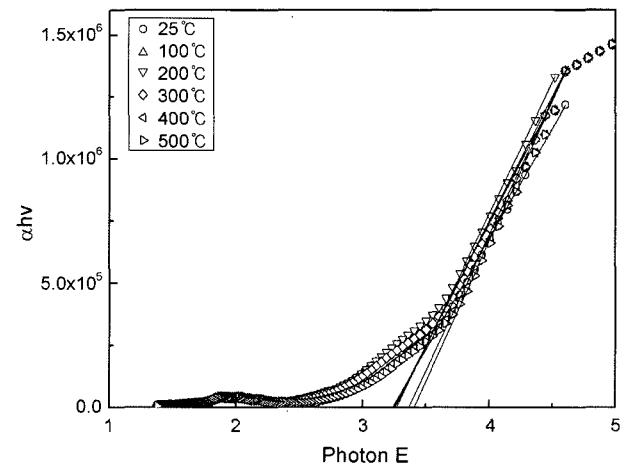


Fig. 6. $(\alpha h\nu)$ vs photon energy with substrate temperature.

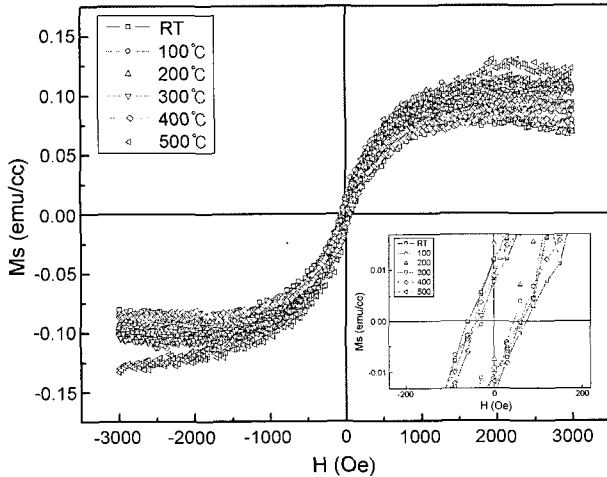
$4F)$ 이온 간의 전형적인 d-d transition에 의한 것으로 알려져있다.¹⁸⁾ 그리고 이들 흡수단은 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$ 와 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1(P)$ 그리고 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$ 전이에 기인한다. 이러한 흡수단들은 ZnO 밴드갭 내에 위치하는 doner와 acceptor ionization level들 사이에서 charge transfer transition들에 기인한다.¹⁹⁾

이러한 흡수단은 두께를 일정하게 제어하여 제작한 $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}$ 박막에서 온도가 증가함에 따라 강도가 강해지는 경향이 나타난다. 이는 제작된 박막은 기판온도의 증가에 따라 Co^{2+} 에 의한 전형적인 d-d transition에 의한 흡수단 역시 증가했기 때문으로 판단할 수 있다.

Fig. 6은 $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}$ 박막의 광 밴드갭을 구하기 위하여 UV-vis 투과율로부터 $(\alpha h\nu)$ vs $h\nu$ 의 관계를 나타내었다 (α : 흡수계수, h : 플랑크 상수, ν : 주파수). 증착온도가 증가함에 따라 $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}$ 의 광 밴드갭이 증가하였으며, 전체적으로 3.24~3.41 eV의 광 밴드갭 에너지를 나타내었다.

Table 1. Optical Band Gap Energy at Different Substrate Temperature

Temperature	25	100	200	300	400	500
Optical band gap energy (eV)	3.24	3.25	3.26	3.24	3.36	3.41

**Fig. 7.** Magnetization(M) versus magnetic field(H) curves of ZnCoO films measured by AGM system at different substrate temperature.

이 값은 ZnO 다결정 박막의 밴드갭 에너지 3.2 eV보다 크게 나타나는데, 이는 Co 도핑으로 자유 전자 농도의 감소에 기인한 것으로 판단된다. 광 밴드갭 에너지의 감소는 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막 내부에서 ZnO 자체의 캐리어와 국부화되어 Co 이온의 스핀간의 강한 s-d와 p-d 상호교환 작용 때문이라 판단된다.²⁰⁾

Fig. 7은 기판 온도변화에 따른 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막의 상온에서의 자기력 곡선을 나타내었다. 기판 온도 변화에 따른 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막은 인가된 자기장(H)의 변화에 따라 뚜렷하게 hysteresis loop를 보인다. 따라서 본 연구에서 기판 온도 변화에 따라 제작된 박막은 모두 강자성 특성을 나타내었고, 포화 자화값(Ms)은 기판 온도 변화에 따라 최소 0.08 emu/cc에서 최대 0.12 emu/cc로 나타났으며, 보자력값(H)은 최소 18.35 Oe에서 최대 66.30 Oe이다.

Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막의 강자성 현상에 대한 원인으로 세 가지 가능성이 제시되고 있다. 첫 번째는 Co-cluster에 의한 강자성 현상이다.^{21,22)} 두 번째로는 Co와 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 내의 산소의 결합으로 인해 이차상이 생성되어 약한 강자성 현상이 나타난다고 볼 수 있다.²³⁾ 그러나 본 연구에서 제작한 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막은 기판 온도가 변화됨에 따라 어떤 이차상(secondary phases)도 발견되지 않았기 때문에 이에 의한 원인으로도 볼 수는 없다. 마지막 가능성으로는 III-V족 반도체뿐만 아니라 II-VI족 반도체에서도 나타나는 전하운반자에 의한 강자성 현상이다(RKKY or double

exchange mechanism).^{24,25)} 본 연구에서 제작한 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막의 강자성 현상은 전기적으로 높은 전하 농도를 유지하면서 기본적으로는 Co²⁺ 이온이 Zn²⁺을 치환해 들어가 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 구조가 형성된 것으로 판단된다.

4. 결 론

펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막 증착시 기판온도 변화에 따른 미세 조직 및 전자기적 특성을 조사하였다. Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막은 기판온도 증가에 따라 c-축의 (002) 면으로 결정 배향성이 향상되었다. Zn_{0.8}Co_{0.2}O의 박막의 광투과율 측정 결과를 통해 80% 이상의 높은 투과율과 박막 내부에서 Co²⁺ 이온 간의 d-d transitions과 sp-d 상호 교환 작용이 발생하고 있음을 알 수 있었다. 기판 온도 증가에 따라 캐리어 농도와 전하농도의 변화로 인해 비저항이 감소하였다. AGM 측정 결과, Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막은 모든 기판 온도에서 hysteresis loop를 나타내는 상온 강자성 특성이 뚜렷함을 확인할 수 있었다. 기판 온도 300°C 이상의 Zn_{0.8}Co_{0.2}O 박막은 10⁻²~10⁻³대의 낮은 비저항값과 뚜렷한 상온 강자성 특성을 나타내기 때문에 안정적인 자성반도체가 제작되었음을 확인할 수 있었다.

Acknowledgment

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-03-04) 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. H. Ohno, "Making Nonmagnetic Semiconductor Ferromagnetic," *Science Direct*, **281** [5379] 951-56 (1998).
2. H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, "(Ga, Mn)As : A New Diluted Magnetic Semiconductor Based on GaAs," *J. Appl. Phys. Lett.*, **69** [3] 363 (1996).
3. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, "Zener Model Description of Ferromagnetism in Zincblende Magnetic Semiconductors," *Science Direct*, **287** [5455] 1019-22 (2000).
4. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Electronic Structure and Ferromagnetic SM of Transition-Metal-Impurity-Doped Zinc Oxide," *Physica B*, **308-320** 904-07 (2001).
5. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO-Based Magnetic Semiconductors," *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **39** [6B] 555-58 (2000).
6. A. B. Pakhomov, B. K. Roberts, A. Tuan, V. Shutthanandan, D. McCready, S. Thevuthasan, S. A. Chambers, and K. M. Krishnan, "Studies of Two- and Three-Dimensional ZnO:Co

- Structures Through Different Synthetic Routes," *J. Appl. Phys.*, **95** [11] 7393-95 (2004).
7. N. Jedrecy, H. J. von Bardeleben, Y. Zheng, and J.-L. Cantin, "Electron Paramagnetic Resonance Study of $Zn_{1-x}Co_xO$: A Predicted High-Temperature Ferromagnetic Semiconductor," *Phys. Rev. B*, **69** [041308] 1-4 (2004).
 8. W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, C. Simon, and B. Raveau, "Laser Ablation of Co:ZnO Films Deposited from Zn and Co Metal Targets on (0001) Al_2O_3 Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **82** [20] 3490-92 (2003).
 9. S. S. Yan, C. Ren, X. Wang, W. Xin, Z. X. Zhou, L. M. Mei, M. J. Ren, Y. X. Chen, Y. H. Liu, and H. Garmestani, "Ferromagnetism and Magnetoresistance of Co-ZnO Inhomogeneous Magnetic Semiconductors," *Appl. Phys. Lett.*, **84** [13] 2376-78 (2004).
 10. H. J. Kim, I. C. Song, J. H. Sim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, "Growth and Characterization of Spinel-type Magnetic Semiconductor $ZnCo_2O_4$ by Reactive Magnetron Sputtering," *Phys. Stat. Sol.*, **241** [7] 1553-56 (2004).
 11. N. A. Theodoropoulou, A. F. Hebard, D. P. Norton, J. D. Budai, L. A. Boatner, J. S. Lee, Z. G. Khim, Y. D. Park, M. E. Overberg, S. J. Pearton, and R. G. Wilson, "Ferromagnetism in Co- and Mn-Doped ZnO," *Solid-State Electronics*, **47** 2231-35 (2003).
 12. 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).
 13. Y.-D. Ko, S.-B. Ko, M.-S. Choi, W.-P. Tai, K.-C. Kim, J.-M. Kim, S.-J. Shu, and Y.-S. Kim, "Microstructure and Magnetic Properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ Film Prepared by Pulsed Magnetron Sputtering(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [3] 211-17 (2005).
 14. G. Sanon, R. Rup, and A. Mansingh, "Growth and Characterization of Tin Oxide Films Prepared by Chemical Vapour Deposition," *Thin Solid Films*, **190** [2] 287-301 (1990).
 15. E. Mirica, G. Kowach, P. Evans, and H. Du, "Morphological Evolution of ZnO Thin Films Deposited by Reactive Sputtering," *Crystal Growth & Design*, **4** [1] 147-56 (2004).
 16. E. Mirica, G. Kowach, and H. Du, "Modified Structure Zone Model to Describe the Morphological Evolution of ZnO Thin Films Deposited by Reactive Sputtering," *Crystal Growth & Design*, **4** [1] 157-60 (2004).
 17. W. Tang, K. Xu, P. Wang, and X. Li, "Surface Roughness and Resistivity of Au Film on Si-(111) Substrate," *Microelectronic Engineering*, **66** [1/4] 445-50 (2003).
 18. Z. Jin, M. Murakami, T. Fukumura, Y. Matsumoto, A. Ohtomo, M. Kawasaki, and H. Koinuma, "Combinatorial Laser MBE Synthesis of 3d Ion Doped Epitaxial ZnO Thin Films," *J. Crystal Growth*, **214-215** 55-8 (2000).
 19. Y. Z. Yoo, T. Fukumura, Z. Jin, Hasegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, and H. Koinuma, "ZnO-CoO Solid Solution Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **90** [8] 4246-50 (2001).
 20. J. Diouri, J. P. Lascaray, and M. E. Amrani, "Effect of the Magnetic Order on the Optical-Absorption Edge in $Cd_{1-x}Mn_xTe$," *Phys. Rev. B*, **31** 7995 (1985).
 21. J. H. Park, M. G. Kim, H. M. Jang, S. Ryu, and Y. M. Kim, "Co-Metal Clustering as the Origin of Ferromagnetism in Co-Doped ZnO Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **84** [8] 1338-40 (2004).
 22. J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, "The Origin of Room Temperature Ferromagnetism in Cobalt-Doped Zinc Oxide Thin Films Fabricated by PLD," *Science Direct*, **24** 1847-51 (2004).
 23. K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, "Magnetic and Electric Properties of Transition-Metal-Doped ZnO Films," *Appl. Phys. Lett.*, **79** [7] 988 (2001).
 24. H. Munekata, T. Abe, S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, and H. Takagi, "Light-induced Ferromagnetism III-V-Based Diluted Magnetic Semiconductor Heterostructures," *J. Appl. Phys.*, **81** 4862 (1997).
 25. S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, and H. Munekata, "Ferromagnetic Order Induced by Photogenerated Carriers in Magnetic III-V Semiconductor Heterostructures of (In, Mn)As/GaSb," *Phys. Rev. Lett.*, **78** 4617 (1997).