

PLD법에 의한 Mg가 첨가된 CuCrO_2 박막 성장

김세윤, 이종철, 최임식, 이준형, 김정주, 허영우*

경북대학교 신소재공학부

Growth of Mg Doped CuCrO_2 by Pulsed Laser Deposition

Seyun Kim, Jong-Chul Lee, Im Sic Choi, Joon-Hyung Lee,
 Jeong-Joo Kim, Young-Woo Heo*

School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University,
 Daegu 702-701, Korea

(Received April 9, 2009 ; revised April 21, 2009 ; accepted April 30, 2009)

Abstract

We report on the growth of CuCrO_2 films using pulsed laser deposition and their structural and electrical transport properties. CuCrO_2 thin films were doped with 5 at% Mg for p-type properties. Epitaxial films of $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ were grown on c-plane sapphire substrates. The effects of growth temperature and oxygen pressure on film properties were investigated. The main phase of delafossite $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ was appeared above the growth temperature of 600°C . The thin film grown at 500°C showed the highest conductivity, reaching 19.6 S/cm while higher growth temperatures over 500°C led to lower conductivity; the thin film grown at 700°C showed 0.02 S/cm.

Keywords: CuCrO_2 , Delafossite, PLD

1. 서 론

투명전도 산화물은 투명전극부터 디스플레이 산업에 이르기까지 광범위하게 응용되어지고 있고 개발되어지고 있다.¹⁾ 투명전도산화물(TCO)은 ZnO , In_2O_3 , SnO_2 등을 기본으로 하는 n-type 재료가 대부분이다.²⁻⁴⁾ 그러나 투명전도 산화물을 이용한 light emitting diode(LED), 투명한 태양전지, p-형 TFT와 같은 투명전자소자의 개발을 위해서는 p-type 소재가 필수적이다. p-type TCO 소재는 비교적 연구 개발 실적이 매우 부진한 실정이었다. 1997년 넓은 밴드갭을 가지는 ABO_2 (delafossite) 산화물이 p-type 으로서 안정적이라는 것을 보고함에 따라 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁵⁾ ABO_2 형태를 가진 Delafossite 구조 산화물이 현재 가장 유망한 p-type 투명전도체 소재로 거론되고 있다.

Delafossite 구조가 p-type 투명전도체에 적합한 결정구조인 이유는 밴드갭이 넓고 공유결합에 유리하기 때문이다. 투명전도체는 가시광선의 흡수가 없도록 띠 간격(band gap)을 넓히는 것이 우선인데 이러한 띠 간격을 넓힐 수 있는 구조가 delafossite이다. Delafossite 구조는 상온에서 2종류의 polytype (상온에서 Rhombohedral 구조와 hexagonal 구조)이 존재하며 이들은 각각 $3R(R\bar{3}m)$ 및 $2H(P6_3/mmc)$ 의 결정 구조를 가지고 있다.⁶⁾ ABO_2 의 delafossite 구조에서 Cu^+ 의 배열은 c-축을 따라 Cu-O-Cr-O-Cu의 연속적인 층 구조로서 2차원 연결로 보여진다. 또한 delafossite 구조는 구조적으로 각각의 산화물 이온들이 유사 사면체 배위(pseudo-tetrahedral coordination)을 갖는다. 이러한 사면체 배위결합구조에서 산소이온은 비결합면이 없기 때문에 더욱더 공유결합성을 향상시킬 것으로 생각된다.⁷⁾ 여기서 A는 +1가 cation, B은 +3가 cation으로 구성되어 있다.⁸⁾ A자리에는 1가 원소인 팔라듐, 플래티늄, 은,

*Corresponding author. E-mail : ywheo@knu.ac.kr

구리 등을 가질 수 있고, B자리에 3가 원소이면서도 크기가 알루미늄보다는 크고 란타늄보다는 작은 금속이 들어갈 수 있다.⁹⁾ 보고된 delafossite구조를 가지는 재료들은 CuAlO_2 ,^{5,10)} CuGaO_2 ,¹¹⁾ SrCu_2O_2 ¹²⁾ 등 여러 가지가 있다.

본 실험에서는 PLD를 이용하여 c-plane 사파이어 기판위에 성장된 delafossite구조인 CuCrO_2 박막의 특성을 알아보았다. p-type 특성을 위하여 CuCrO_2 에 Mg를 5 at% 첨가하였으며 그에 따른 구조적 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

Mg가 5%로 첨가된 $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 의 박막은 PLD를 이용하여 c-plane 사파이어기판 위에 증착되었다. 타겟은 CuO (99.9%), Cr_2O_3 (99.9%), MgO (99.99)을 이용하여 만들었다. 1200°C에서 하소를 하고 다시 grinding후 일축성형기와 CIP를 이용하여 성형을 하였다. 1200°C에서 4시간 소결을 진행하였다. 기판은 TCE(trichloroethylene), acetone, ethanol을 각각 5분씩 세척을 해서 준비했고 질소가스를 이용하여 건조시켰다. 기판홀더에 silver paste를 이용하여 기판을 붙이고 건조기안에서 일정시간 유지하여 기판을 고정시켰다. 초기 압력은 10^{-6} 에서 출발했고 산소분압은 10 mTorr부터 200 mTorr의 범위에서 실험하였다. 성장온도는 500°C부터 700°C까지 범위에서 각 1시간동안 증착하였다. 기판과 타겟의 거리는 7 cm이며, 2 J/cm^2 의 에너지를 가지는 YAG:Nd laser의 266 nm 파장을 사용하였다. 박막의 두께는 200 nm에서 350 nm 사이고, 이것은 nanosacle optical profile을 이용하여 측정되었다. 기판위에 증착된 박막의 결정성과 에피성장의 여부를 측정하기 위해 HR-4 Crystal Triple Axis XRD(X' Pert-PRO/MRD, Philips), M03XHF(Mac Science, Japan)를 이용하였다. 전기전도도는 상온에서 Hall Effect Measurement (HEM-3000, Korea)로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

1200°C에서 4시간 동안 소결한 타겟의 XRD피크를 나타내는 그림 1으로부터 Mg가 5at% 첨가된 CuCrO_2 는 $3R(\bar{R}3m)$ delafossite 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 CuO , Cr_2O_3 , MgO 로부터 만들어진 타겟에 CuCrO_2 이외의 다른 어떠한 이차상에 관한 피크가 나오지 않았고 이를 통해 MgO가 잘 고용되었음을 알 수 있었다. 다만 Mg가 도핑된 CuCrO_2 상은 순수한 CuCrO_2 의 피크보다 오

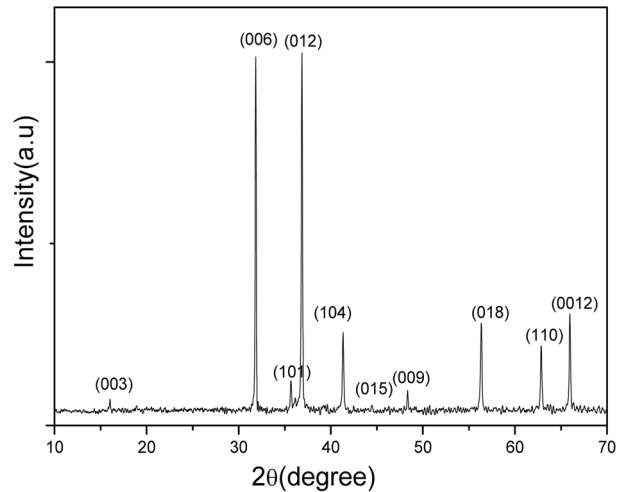


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ target sintered for 4h at 1200°C.

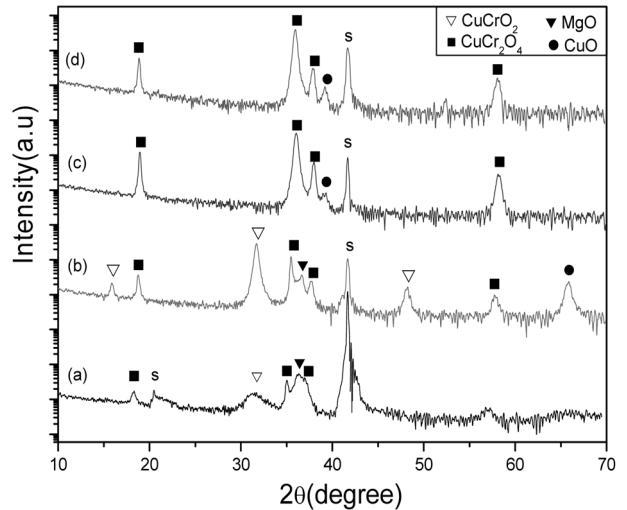


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ thin films grown on the c-plane sapphire substrate with the growth temperature of 550°C and the oxygen pressures of (a) 10 mTorr, (b) 30 mTorr, (c) 100 mTorr, (d) 200 mTorr.

른쪽으로 약간 이동되어 있음을 알 수 있었다.

그림 2는 c-plane 사파이어 기판위에 PLD를 이용하여 성장온도 550°C에서 산소분압(10 mTorr, 30 mTorr, 100 mTorr, 200 mTorr)에 따라 형성된 $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 박막의 XRD 피크변화를 나타낸 것이다. 산소분압 10 mTorr에서 얻어진 상들은 결정화가 매우 미미하게 성장된 것을 볼 수 있고, 그 이차상들은 CuCr_2O_4 , CuCrO_2 , MgO , Cr_2O_3 등이었다. 특히 CuCrO_2 의 상이 굉장히 미세하게 형성된 것을 볼 수 있고, 그 외에 CuCr_2O_4 상과 고용되지 않은 MgO 를 볼 수 있었다. 산소분압 30 mTorr에서는 CuCrO_2 상이 어느정도 결정화가 진행되어진 것을 볼 수 있고 이때의 이차상들은 CuCrO_2 , CuCr_2O_4 ,

MgO, CuO이었다. 100 mTorr에서 부터는 CuCrO_2 의 상은 확인할 수 없었고 CuCr_2O_4 의 상이 우세하게 형성되는 것을 볼 수 있었다. 30 mTorr의 XRD 피크와 비교해 보면 CuCrO_2 상이 있을 때 MgO의 이차상이 발견되지만 CuCrO_2 상이 CuCr_2O_4 상으로 변화된 100 mTorr부터는 MgO가 고용되어 XRD 피크에 나타나지 않는 것을 볼 수 있었고 동시에 CuO 상이 새로이 나타나기 시작했다. 200 mTorr 부터는 CuO의 이차상을 더욱 분명히 확인할 수 있었다.

순수한 CuCrO_2 일 경우 550°C에서 산소분압에 따른 열역학적 안정상은 산소분압이 약 70 mTorr 이하 에서는 CuCrO_2 상이 형성되며 약 70 mTorr 이상의 산소분압에서는 CuCr_2O_4 으로 변한다고 보고되었다.¹³⁾ 본 실험에서도 증착된 CuCrO_2 의 성장변화를 보면 성장온도 550°C에서 산소분압이 증가함에 따라 CuCr_2O_4 를 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 다만 Mg가 첨가됨에 따라 몇 가지의 변화가 관찰되었는데 그 중 한가지는 CuCrO_2 상이 형성될 때는 MgO의 이차상이 작게나마 나타나고 CuCr_2O_4 상이 형성될 때는 Mg의 고용과 동시에 CuO의 이차상이 형성된다는 것이었다.

산소분압 10 mTorr에서 성장온도 변화에 따라 형성된 박막의 XRD 피크를 그림 3에 나타내었다. 성장온도가 고온으로 갈수록 Delafossite구조의 결정화가 좋은 CuCrO_2 단일상을 얻을 수가 있었고 이차상들의 피크는 거의 무시할 만큼 작았다. 생성된 상들을 보면 CuCr_2O_4 , CuCrO_2 , MgO 상이다. 피크 강도와 폭을 보면 500°C에서 보다 550°C에서 CuCrO_2 와 CuCr_2O_4 의 상이 비교적 더 잘 형성되어

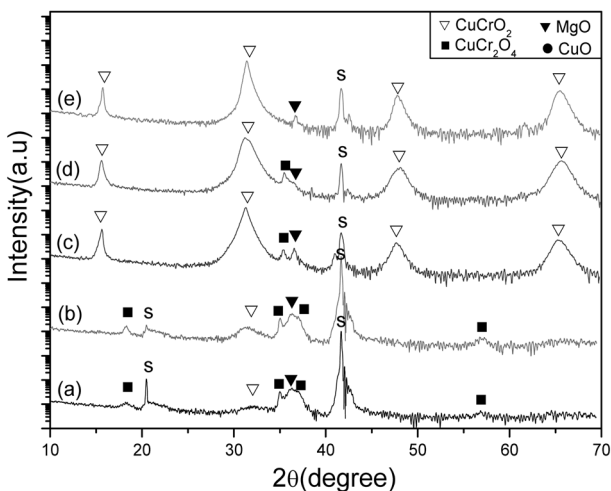


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ thin films grown on the c-plane sapphire substrate with the oxygen pressure of 10 mTorr and the growth temperatures of (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C, (d) 650°C, (e) 700°C.

있는 것을 알 수 있다. 600°C에서 부터는 CuCrO_2 의 delafossite상이 c-축 배향된 상태로 성장되어 있는 것을 확인할 수 있다. 그와 함께 CuCr_2O_4 , MgO의 상이 존재하는 것을 알 수 있었는데 고온으로 갈수록 이 상들은 점점 줄어드는 것을 볼 수 있었다. 700°C에서는 CuCr_2O_4 은 없어지고 단일상에 가까운 CuCrO_2 의 delafossite상이 c-plane으로 배향되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 열역학적으로 CuCrO_2 상이 생성되는 온도와 산소분압범위에서 실험을 진행하였으나, 650°C 이하의 저온에서는 분압에 관계없이 CuCrO_2 상과 더불어 이차상들이 생성되고 고온으로 갈수록 이차상이 감소하고 CuCrO_2 상의 결정성이 좋아지는 이유는 에너지 상태가 높은 고온에서 물질확산의 증진으로 인한 것으로 보이며, 이로 인하여 결정도가 향상된 열역학적인 안정상을 얻을 수가 있는 것으로 생각된다. 하지만 여전히 약간의 MgO상이 존재함을 알 수 있었다. 이것은 Mg가 고용한계보다 더 많이 첨가되었기 때문에 700°C에서 MgO 이차상이 형성되는 것으로 예상된다.

그림 4에서는 성장온도 700°C, 산소분압 10 mTorr에서 형성되어진 박막의 고분해능 XRD결과를 나타내었다. 단결정 c-plane 사파이어기판의 (006)피크가 41.67°에 나타나 있고 그외의 피크들은 각각 CuCrO_2 상이 delafossite구조의 (006), (009), (0012) 피크들이다. 나타난 XRD 피크는 모두 (001)면의 피크이므로 이 결과로부터 성장온도 700°C, 산소분압 10 mTorr의 성장조건에서는 c-plane 사파이어 기판 위에 c-축으로 배향된 $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 상을 얻을 수가 있었다.

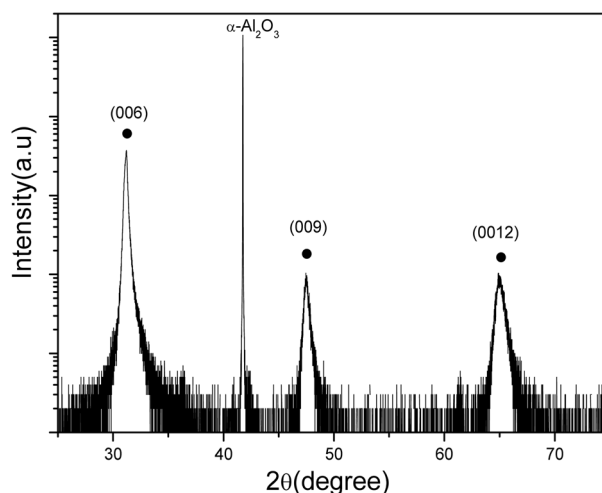


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ thin films grown on the c-plane sapphire substrate at the oxygen pressure of 10 mTorr at 700°C.

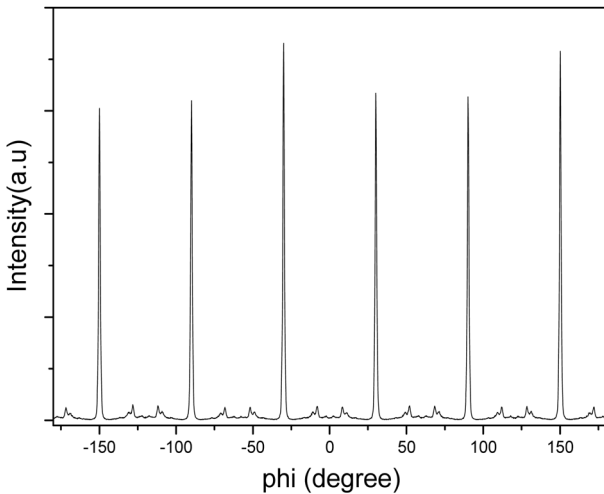


Fig. 5. Phi-scan of $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ thin film on the c-plane sapphire substrate at oxygen pressure of 10 mTorr and the growth temperature of 700°C.

그림 5는 성장온도 700°C, 산소분압 10 mTorr에서 증착된 $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 박막(012)면의 phi 스캔을 나타낸다. c-plane 사파이어기판의 산소간 거리는 2.52-2.87Å이고 CuCrO_2 의 산소간 거리는 2.97Å 정도되는 것을 볼 때 lattice mismatch가 대략 10% 정도 일어난다. 이와 비슷하거나 또는 그 이상의 mismatch에서도 에피성장예 관한 보고가 있었고 이 정도의 mismatch상에서 에피성장은 충분히 일어난다고 볼 수 있다.¹⁴⁾ 증착된 CuCrO_2 박막의 결정 구조는 $3R(R\bar{3}m)$ 이므로 에피성장한 결정의 결정성이 좋을 경우 해당 피크자리를 Phi scan 하면 6개의 피크가 나타나게 된다. 즉 c-축 성장임을 나타내는 XRD피크와 박막의 결정성을 나타내는 Phi scan으로 에피성장을 간접적으로 확인할 수 있다. 그림 5가 나타내는 (012)면의 Phi scan에서 60도 간격으로 6개의 큰 피크가 나타나는 것으로 보아 $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 박막이 c-plane 사파이어 위에 에피성장됨을 확인할 수 있었다. 또한 (012)면의 pole-figure에서도 그 결과를 확인하였다. 에피성장된 $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 박막의 결정성은 (006)면의 Rocking curve에서 FWHM값으로 알아보았으며 그 값은 0.29°로 측정되었다. 그 이외에 그림 4에서 고분해능 XRD데이터에서 보여주는 아주 미미한 이차상의 존재와 그림 5에서 각각 20 간격으로 규칙적인 미지의 작은 피크를 볼 수 있는데 이것은 Mg의 첨가에 의한 영향으로만 예상되어진다.

그림 6에서는 산소분압은 10 mTorr로 고정하고 성장온도를 변화시킴에 따라 나타나는 $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 박막의 전도도를 나타내었다. 500°C에서 증착된 박막의 전도도가 19.6 S/cm로 가장 높은 수치를 기록했고 점차적으로 전도도는 작아져 700°C에서 증착

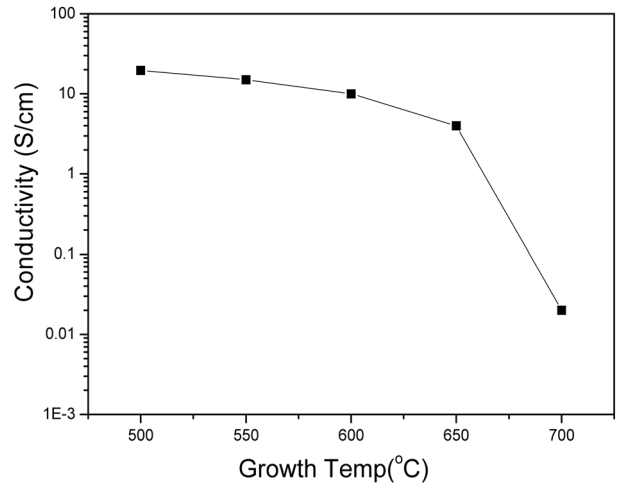


Fig. 6. Conductivities of $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ films grown with the oxygen pressure of 10 mTorr as a function of growth temperature.

된 박막의 전도도인 0.02 S/cm을 나타내었다. 500°C와 550°C에서는 p-type으로 볼 수 있는 데이터를 얻었고 600°C, 650°C, 700°C에서는 p-type과 n-type 모두의 가능성이 있는 데이터를 얻었다. 산소분압 10 mTorr, 성장온도 500°C에서 가장 높은 전도도가 측정되었는데 이 박막의 XRD피크를 고려해 본다면 delafossite결정 구조에서의 전도특성이라고 보기는 어렵다. 결정화정도가 매우 작은데다가 delafossite 결정으로 보이는 피크는 매우 미미하며 여러 가지 이차상까지 존재하기 때문에 500°C에서 얻어진 데이터로는 명확한 설명은 불가능해 보인다. Delafossite 상이 지배적으로 형성되는 600°C와 650°C에서도 전도도가 10 S/cm, 4 S/cm로 작아지는 경향을 나타내었다. 700°C에서는 단일상에 가까운 delafossite $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 가 형성되었고 그때의 전도도는 0.02 S/cm로 가장 낮게 나타났다.

4. 결 론

본 실험에서는 고상반응으로 합성된 $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 의 타겟과, 이를 PLD로 증착시킨 박막의 결정성과 전기적 물성을 알아보았다. 산소분압을 10 mTorr로 고정한 후 온도변화에 따른 박막의 결정성은 고온으로 갈수록 좋아지는 것을 확인하였다. 특히 600°C부터는 delafossite 구조가 지배적이었고 700도에서는 거의 단일상에 가까운 막을 얻을 수 있었다. 성장온도 700°C 산소분압 10 mTorr에서의 전도도는 0.02 S/cm였다. XRD분석을 통하여 성장온도 700°C, 산소분압 10 mTorr에서 c-plane 사파이어 기판위에 c-축배향의 에피성장된 $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 박막을 얻을 수가 있음을 확인하였다.

후 기

이 논문은 2007년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) S35.
2. I. Hamberg, C. G. Granquist, *J. Appl. Phys.*, 60 (1986) R135.
3. W. K. Yang, J. J. Joo, *J. Kor. Surf. Eng.*, 44 (2007) 209.
4. E. Park, S. H. Park, L. Jie, P. K. Song, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 41 (2008) 142.
5. H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature* 389 (1997) 939.
6. J. Li, A. W. Sleight, C. Y. Jones, B. H. Toby, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 285.
7. C. H. Yi, I. Yasui, U. Shigesato, *J. Appl. Phys.* 34 (1995) 600.
8. H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *MRS Bulletin August*, (2000) 28.
9. H. Ohta, K. Nomura, H. Hiramatsu, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Solid-State Electron.*, 47 (2003) 12.
10. H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, *J. Appl. Phys.*, 88 (2000) 4159.
11. H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa, H. Hosono, *J. Electroceram.*, 4 (2000) 427.
12. A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998) 220.
13. P. W. Sadika, M. Ivilla, V. Craciuna, D. P. Norton, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 3211.
14. Hongmei Luo, Menka Jain, Thomas M. McCleskey, Eve Bauer, Anthony K. Burrell, Quanxi Jia. *Adv. Mater.*, 19 (2007) 3604.