

## 반응성 스퍼터링으로 제조한 $ZnCo_2O_4$ 자성반도체의 전·자기적 특성 연구 (Electric and magnetic properties of magnetic semiconductor $ZnCo_2O_4$ by reactive sputtering)

\*김현중, 송인창, 심재호, 김효진, 김도진, 임영언, \*주웅길

\* 한국과학기술원 재료공학과

충남대학교 재료공학과

### 1. 서론

Diluted magnetic semiconductor(DMS)는 반도체에 전이금속을 일부 첨가시킴으로써 전자의 특성을 이용하는 반도체와 전자의 스핀에 의한 자성체의 특성을 겸한 물질로서 최근 수년간 국내외에서 많은 연구가 진행되어 오고 있다. DMS의 실제 소자로의 응용은 상온 이상의 Curie 온도를 얻을 수 있는가에 달려 있는데, 현재까지 주로 연구되어온 InMnAs와 GaMnAs과 같은 III-V족에서는 Curie 온도가 110 K 정도로 실제 응용이 가능한 상온 영역과는 아직 큰 차이를 보이고 있으며, ZnCoO와 TiCoO<sub>2</sub> 등의 II-VI족 system에서는 상온 강자성 특성이 일부 보고 되고 있으나 대부분 secondary phase의 존재 유무에 대한 논란 속에 있으며, 상온 이상 온도에서의 자기 수송 현상을 보고한 예도 거의 없는 실정이다.<sup>1-3</sup> DMS 물질의 강자성 특성 원인에 대한 연구 또한 아직 완성되지 않았는데, T.Dietl 등은 carrier와 spin 사이의 exchange interaction에 관한 Zener 모델을 통해 III-V족, II-VI족 system의 강자성 특성을 해석하여, carrier를 매개로 한 강자성특성은 *n*-type 물질에 비해 *p*-type 물질에서 더 크다고 보고 하였다.<sup>4</sup>

본 연구에서는 reactive sputtering으로 제조한 zinc cobalt oxide의 증착 조건에 따른 구조 변화와 전기적·자기적 특성을 고찰 하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서는 Zn와 Co metal target을 이용한 co-sputtering 법으로 박막을 제조하였다. Target과 기판의 거리는 7 cm로 고정시켰으며, 기판은 SiO<sub>2</sub>(2000 Å)/Si 을 사용하였다. 기판온도는 600 °C로 하였으며, 공정 압력은  $1.0 \times 10^{-2}$  Torr 이며 Ar/O<sub>2</sub> ratio는 1:9 에서 9:1 까지 변화시켰다. 박막의 두께는 300 nm로 고정 하였고, 박막의 조성은 각 target의 sputtering ratio를 조절하여 변화 시켰다. 제조된 박막의 결정 구조는 x-ray diffraction을 통해 확인하였으며, van der Pauw 법을 이용한 hall effect 측정을 통해 박막의 conduction type을 확인하였다. 박막의 자기적 특성은 SQUID를 통해 관찰 하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

Wurtzite 구조를 갖는 ZnO는 oxygen vacancy와 zinc interstitial과 같은 intrinsic defect로 인해 *n*-type 전도 특성을 갖는다. 이러한 ZnO의 unipolar 특성 때문에 *p*-type 특성을 갖는 ZnO 박막을 제조하고자 하는 많은 시도가 있었고, co-doping 법을 통한 일부의 보고가 있었으나 그 재현성은 크지 않은 것으로 알려져 있다. 최근 G. Xiong 등은 sputtering 동안 chamber 내의 산소 분압을 크게 한 oxygen rich condition을 통해 *p*-type ZnO를 제조 하였다고 보고 하였는데, 이들에 의하면 oxygen rich condition은 ZnO 내의 oxygen vacancy를 억제하고 oxygen interstitial을 촉진하는 역할을 함으로써 *p*-type ZnO 제조를 가능하게 한다고 분석하였다.<sup>5</sup> 따라서 본 실험에는 carrier(electron, hall)를 매개로한 자성 반도체의 강자성 특성을 비교하고자 oxygen rich condition을 통해 *p*-type semiconductor matrix를 제조하였다.

먼저 chamber 내의 산소 분압을  $9.0 \times 10^{-3}$  torr(Ar : O<sub>2</sub> = 1 : 9)로, 기판 온도를 600 °C 로 고정시킨 조건에서 Zn와 Co target의 sputtering ratio( $D_{Co}/D_{Zn}$ )를 변화 시키면서 증착하여 XRD 분석을 행 하였다. Sputtering ratio를 변화시킴( $D_{Co}/D_{Zn}$ 를 증가시킴)에 따라 어떠한 impurity peak도 관찰되지 않는 wurtzite 구조를 갖는 순수한 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O phase에서 CoO(111) impurity peak과 spinel 구조를 갖는 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peak이 함께 관찰되는, 즉 inhomogeneous wurtzite 구조의 ZnO와 spinel 구조의

ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 공존하는 multi-phase의 XRD pattern이 관찰되었으며, 최종적으로 (111), (222) 그리고 (333) peak 만이 관찰되는 spinel 구조를 갖는 homogeneous ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 얻어졌다. 일련의 실험으로부터 얻어진 박막의 전기적 특성을 확인하고자 van der Pauw 법을 이용한 hall effect 측정을 하였고 XRD 결과와 함께 그림 1에 요약 하였다.

여기서 우리는 얻어진 p-type의 homogeneous ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> film이 oxygen rich condition에 의해 얻어진 것인지, 증착 조건과 관계없는 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 고유한 특성인지를 확인하고자 homogeneous한 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 얻어진 조건에서 산소 분압(P<sub>O<sub>2</sub></sub>)을 변화 시켜 박막을 증착하였다. 산소 분압을 1.0×10<sup>-3</sup> torr(Ar : O<sub>2</sub> = 9 : 1)에서 9.0×10<sup>-3</sup> torr(Ar : O<sub>2</sub> = 1 : 9) 까지 변화시킴에 따라 결정구조는 spinel 구조가 그대로 유지되고 있음을 XRD 분석을 통해 확인하였고, 전기적 특성은 그림 2에 나타난 것과 같이 변화가 관찰되었다.

마지막으로 squid를 통해 n-type ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>과 p-type ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 온도에 따른 자화값(M-T)과 M-H loop을 통해 자성특성을 비교 관찰하였다.

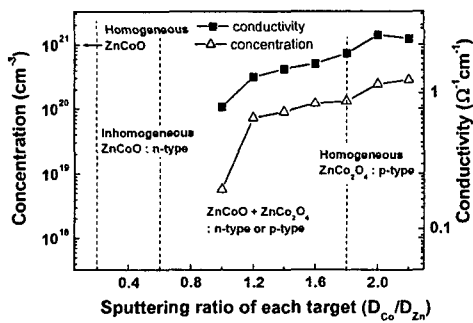


그림 1. Carrier concentration, conductivity, and carrier type in Co-doped zinc oxide films vs various sputtering ratio of Zn and Co target ( $D_{Co}/D_{Zn}$ ).

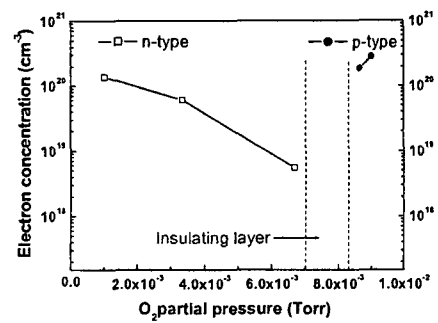


그림 2. Effect of oxygen partial pressure on conduction type of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films in the sputtering chamber at 1.0×10<sup>-2</sup> Torr total O<sub>2</sub> + Ar pressure.

#### 4. 참고문헌

1. Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, t. Hasegawa, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **78**, 3824 (2001).
2. K. Ueda, H. Tabata, Y. Moriga, N. Abe, A. Ashida, and T. Ito, Physica E **10**, 260 (2001)
3. J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. Ihm, and W. K. Choo, Appl. Phys. Lett. **92**, 6066 (2002)
4. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Clibert, and D. Ferrand, Science **287**, 1019 (2000)
5. G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, S. Tuzemen, K. B. Ucer, and R. T. Williams **80**, 1195 (2002)