

**Sol-gel 법을 이용하여 제작한 ZnO:Co 박막의
Co 농도에 따른 미세조직 및 자기적 특성
(Microstructure and Magnetic Properties of ZnO:Co Thin Films
grown by Sol-gel process with Co concentrations)**

성균관대학교 이충선*, 고형덕, 고윤덕, 서수정, 김용성
아주대학교 송용진
인하대학교 태원필
한국전자통신연구원 김기출

1. 서론

전자의 이동 현상을 이용한 반도체 산업의 한계를 극복하기 위한 방법으로 전자와 스핀의 현상을 이용한 스핀트로닉스에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서 비자성체인 반도체 물질에 전이금속을 첨가함으로써 강자성 특성을 나타내는 묽은 자성반도체 (DMS)의 발견으로 이에 대한 관심이 증가하고 있다.[1] DMS의 현상을 나타내는 후보로 다양한 물질들이 연구되고 있으며, 이중 II-VI 반도체인 ZnO에 전이금속을 첨가하는 연구가 활발히 진행되고 있다.[2] Sato는 제일원리를 이용하여 ZnO에 Co를 도핑한 결과 ZnO:Co 박막은 강자성 상태로 존재할 것을 예측하였다.[3] Yang은 RF 스퍼터링으로 제작한 ZnO:Co 박막의 Curie 온도가 350 K 이상임을 실험적으로 확인함으로써 상온에서의 DMS 가능성을 제시하고 있다.[4] 다양한 박막제조방법 중 sol-gel 법은 조성 제어가 용이하며, 낮은 결정화 온도로 제조가 가능하고 저가로 박막을 제조할 수 있다. Co가 첨가된 ZnO의 박막은 저온 용액 합성 방법으로 제작하였다.[5,6] 끓는점이 낮은 isopropanol을 용매로 사용하여 c-축 배향성이 우수한 박막을 제조하는 것이 가능하기 때문에, 본 연구에서는 이를 이용하여 ZnO:Co 박막의 DMS 재료로서의 가능성을 확인하였다.

2. 실험방법

Zinc acetate dihydrate, cobalt acetate tetrahydrate, n-type인 ZnO에 전기적 안정화를 위하여 aluminium chloride hexahydrate를 혼합하여 isopropanol 용액에 용해시키고, 용해도가 낮으므로 monoethanolamine(MEA)를 안정제로 첨가하였다. Co가 첨가된 ZnO의 몰 농도는 0.7 mol로 하였으며 Co의 농도 변화는 용질인 zinc acetate dihydrate의 원자수에 따른 비율로 5, 10, 15, 20at.% 첨가하여 다른 농도의 sol을 합성하였다. 기판은 Corning 7059 유리기판을 사용하였다. 제조된 sol을 spin-coating 하여 ZnO:Co 박막을 성장시켰다.

ZnO:Co 박막의 구조적 특성은 Cu K선을 사용하여 X-Ray Diffraction (XRD, Rigaku Rotaflex D/MAX System)로 분석하였다. Environmental scanning electron microscope (ESEM, Philips XL30 ESEM-FEG)을 사용하여 박막 표면의 상태를 관찰하였다. ZnO:Co 박막 내에 존재하는 Co와 O의 상태는 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, ESCA 2000, VG Microtech)로 분석하였으며, Alternating gradient magnetometer (AGM, Princeton Measurements, 2900-02)을 이용하여 300 K에서 ZnO:Co 박막의 Co 첨가 농도에 따른 자기이력곡선을 측정하여 포화자화 Ms와 보자력 Hc를 얻었다. 자기공명현상은 Electron spin resonance (ESR, TE-200, Jeol) 장치를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

XRD 실험에서 ZnO:Co 박막의 결정성장 특성은 (002) 면으로의 배향성이 우수하게 나타난다. SEM으로 박막의 표면을 관찰한 결과, XRD 신호의 반치폭과 2θ각도를 Sherrer법에 적용하여 구한 결정립의 크기와 잘 일치한다. XPS 실험으로부터 박막내 Co는 O와 다양한 형태로 결합하고 있음을 확인하였다. ZnO:Co 박막의 자기적 특성을 관찰하기 위하여 AGM 측정을 하였으며, Fig. 1에서 M-H curve를 통하여 자기이력현상을 확인하였다. Co의 농도에 따라 포화자화가 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있으며 보자력은 30~40 Oe 정도를 갖는다. 전자스핀공명 실험은 외부자기장의 방향에 대한 c-축과의 각도에 따른 공명곡선을 측정하였다. Fig. 2에서 Co 5at%의 경우 외부자기장과 c-축이 평행한 경우 g값은 2.1276, 수직인 경우는 2.0807로 나타난다.

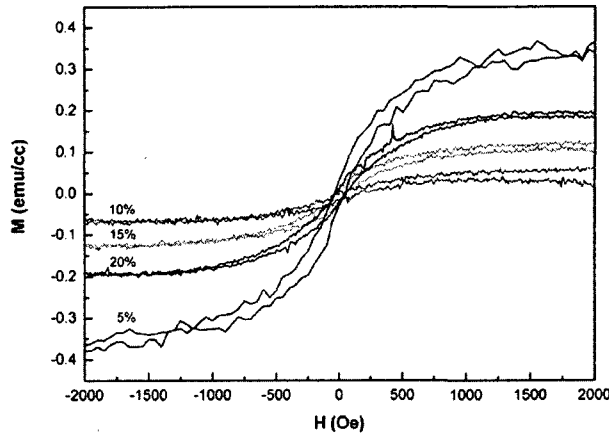


Fig. 1. M-H curves of ZnO:Co thin films

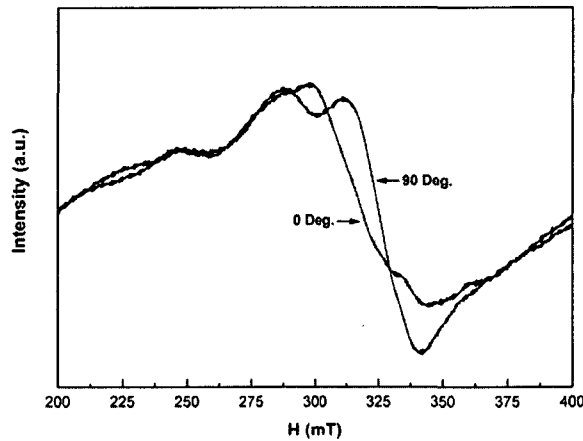


Fig. 2. ESR spectra of 5at% ZnO:Co thin film

4. 결론

Co 첨가 농도에 따른 ZnO:Co 박막의 미세구조의 분석을 위한 실험을 통하여 Co는 ZnO의 wurzite 구조를 유지한 치환형 고용체임을 알 수 있다. SEM을 이용하여 박막의 표면 구조를 확인할 수 있었으며, XRD를 통해 계산한 결정립의 경향과 일치한다. 상온에서의 자기이력곡선을 측정결과 Co가 첨가된 ZnO 박막은 강자성으로 존재한다. XPS 분석 결과 Co는 metal cluster로 존재하지 않고 cobalt-oxide의 결합 상태로 나타난다. 박막과 외부자기장과의 각도에 따른 ESR 실험에서 g 값이 다르게 나타나는 것은 강자성 특성에 의한 결과이다.

5. 참고문헌

- [1] H. Ohno, "Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic," *Science*, 281 951-956 (1998).
- [2] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors," *Science*, 287 1019-1022 (2000).
- [3] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Electronic structure and ferromagnetism of transition-metal-impurity-doped zinc oxide." *Physica B*, 308-320 904-907 (2001).
- [4] 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] 2877-2879 (2002).
- [5] H. C. Han et al., "Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Films with Zn Concentration," *J. Kor. Ceram. Soc.*, (2003).
- [6] I. J. Kim et al., "Physical Properties of ZnO thin films grown by sol-gel Process with different preheating temperatures," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 41 [2] 136-142 (2003).