

## 반응성 스퍼터링으로 제조한 크롬이 첨가된 ZnO:Al 박막의 전·자기적 특성 (Electrical and Magnetic Properties of Cr-doped ZnO:Al Thin Films grown by Reactive Sputtering)

\*김현중, 심재호, 김효진, 김도진, 임영언, \*주용길

\* 한국과학기술원 신소재공학과  
충남대학교 재료공학과

### 1. 서론

전자가 가지는 전하와 스핀을 동시에 이용하는 spintronics 응용을 위한 diluted magnetic semiconductor(DMS) 개발 연구는 지난 몇 년간 많은 주목을 받아 왔다. 실제 소자로의 응용을 위한 상온 이상의 큐리 온도를 갖는 DMS 물질 합성을 위해, 연구 초기에는 III-V 계열의  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  연구가 주로 있어왔고, 대표적으로 H. Ohno 등은 이 물질에서 약 110 K의 큐리 온도를 보고 하기도 하였는데, 최근에는 이론적 계산에 의해 III-V 계열 GaN와 II-VI 계열 ZnO에 자기 이온이 도핑된 계에서 상온 이상의 큐리 온도가 예상된다는 보고가 있어, 이와 관련한 많은 연구가 진행되어 오고 있다.<sup>1,2</sup> 특히 이러한 연구들 중에서 ZnO를 모상으로 하는 DMS에 대한 연구는 주로, K. Sato 등이 first principles를 이용한 materials design을 통해, 높은 큐리 온도를 갖는 물질로 제시한  $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $Zn_{1-x}Fe_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  등을 비롯하여, T. Dietl 등의 계산 결과를 통해 주목 받은  $Zn_{1-x}Mn_xO$ 에 그 관심이 집중되어 왔다.<sup>3</sup> 하지만 도핑 원소로 주로 이용된 Co, Mn, Fe, Ni 등의 천이 원소에 비해 Cr은 상합성이 쉽지 않으며, 고용한도가 작을 것으로 예상되어 상대적으로 실험에 적용된 예가 많지 않았고, 특히 II-VI 계열에서는 ZnTe, ZnSe에만 일부 적용되어, ZnO에 적용된 실험 결과는 거의 알려지지 않았다.<sup>4</sup> DMS에서 자기 이온으로서의 Cr 이온은 비어 있는  $t_{2g}$ -orbital을 통해 반도체의 band carrier와 자기 이온의 spin 의존 coupling, 즉 s(p)-d exchange interaction이나, superexchange interaction에서 강자성 coupling을 할 것으로 예상되기 때문에, Cr이 도핑된 ZnO를 합성하고, 물성을 확인하는 것은 실험적으로 시도할 가치가 충분히 있다고 판단된다.

본 연구에서는 Cr이 도핑된 ZnO 박막을 제조하고, 전기 및 자기적 특성을 관찰하였으며, 최종적으로  $Zn_{1-x}Cr_xO$ 의 자성 특성이 free carrier와 Cr의 상호작용과 관련하는지를 가늠하기 위해, electron dopant로서 Al을 이용하여  $Zn_{1-x}Cr_xO:Al$ 을 제조하였고, 전기적·자기적 특성을 비교 관찰 하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서  $Zn_{1-x}Cr_xO:Al$  박막은 Zn, Cr, Al 등의 metal target을 이용한 reactive co-sputtering 법으로 제조하였고, 기판은  $SiO_2(2000\text{\AA})/Si$ 를 사용하였다. 증착 시 target과 기판의 거리는 7 cm로 고정시켰으며, 기판 온도는 200~600 °C 하였다. 공정 압력은  $5.0 \times 10^{-3}$  Torr로 고정시키고, Ar과 O<sub>2</sub>의 분압 비를 변화시켜가며 시편을 제조하였다. X-선 회절실험과 주사전자 현미경(SEM) 실험을 통해 미세 구조를 확인하였으며, 박막의 전기적 특성을 관찰하기 위해 van der Pauw 방법을 이용한 홀 측정법을 통해 carrier 농도와 이동도, carrier type 등을 확인하였고, physical property measurement system(PPMS)을 이용하여 온도에 따른 저항 특성을 관찰하였다. 증착한 시편의 자기적 특성은 초전도 양자 간섭 측정 소자(SQUID)를 이용하여 관찰하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

먼저 chamber 내의 산소 분압을  $1.52 \times 10^{-4}$  torr(Ar : O<sub>2</sub> = 32 : 1)로, 기판 온도를 500 °C로 고정시

킨 조건에서, ZnO 내 Cr의 고용량을 확인하기 위해 Zn와 Cr target의 sputtering ratio( $D_{Cr}/D_{Zn}$ )를 변화 시키며 시편을 제조해 보았다. 다양한  $D_{Cr}/D_{Zn}$  조건에서 제조한  $Zn_{1-x}Cr_xO$  박막의 x-선 회절 실험을 통해,  $D_{Cr}/D_{Zn} \geq 0.1$  이상의 조건에서는 Cr-oxide 2차상이 형성됨을 관찰하였고, 석출상이 존재하지 않는  $Zn_{1-x}Cr_xO$  박막은 wurtzite 구조의 (002) 회절선만이 관찰되어 우선 배향 성장을 하였음을 확인하였다.(그림 1) 또한 석출상이 존재하지 않는  $Zn_{1-x}Cr_xO$  박막의 Cr 고용량은 wavelength dispersive spectroscopy(WDS)를 이용한 조성분석을 통해 약 1% 미만임을 알 수 있었다. 2 point probe를 이용한 전기 저항 측정을 통해 석출상이 존재하는  $Zn_{1-x}Cr_xO$  박막은 저항이 수 백 M $\Omega$  이상으로 매우 큰 저항 값을 보이며, 이에 반해 석출상이 존재하지 않는 박막의 경우는 저항 값이 수  $\Omega$ 에서 수 k $\Omega$ 의 범위에 있음을 관찰할 수 있었는데, 이를 통해  $Zn_{1-x}Cr_xO$  박막의 전기적 특성이 균질한 상형성 및 결정성과 관련되어 있음을 알 수 있었다.

홀 측정을 이용한 전기적 특성 관찰을 통해 채택한 최적의  $Zn_{1-x}Cr_xO(x=0.01)$  박막의 자기적 특성을 관찰한 결과, 5 K의 극저온에서도 자화 값은 약  $10^{-8} \sim 10^{-7}$  emu 정도에 불과한 아주 미약한 signal 만을 확인할 수 있었는데, 이러한 결과는 1% 미만으로 한정된 Cr의 낮은 고용 한도와 관련한 것으로 판단 할 수 있었고, 따라서 낮은 고용 한도에서 보다 큰 자화 값을 얻을 수 있는 방법으로, 또한 동시에 DMS의 carrier mediated ferromagnetism을 확인하기 위한 방법으로, Al을 electron dopant로서 이용하여 그에 따른 변화를 관찰하고자 하는 실험을 계획하였고, 그 결과  $Zn_{1-x}Cr_xO(x=0.01)$ 에 Al을 첨가함으로써, 전기적으로 저항 특성이 향상됨을 확인하였으며, 더불어 자기적 성질도 변화함을 관찰할 수 있었다.(그림 2)

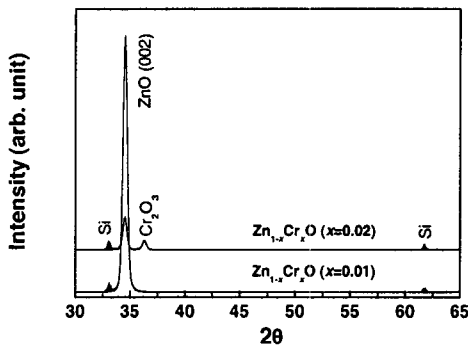


그림 1. X-ray diffraction patterns of  $Zn_{1-x}Cr_xO(x=0.01, 0.02)$  thin films grown under  $P_{O_2}=1.52 \times 10^{-4}$  torr at 500 °C.

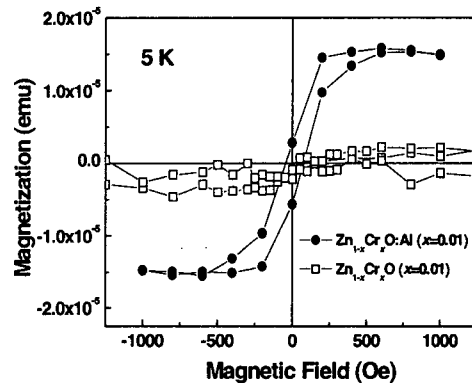


그림 2. Magnetization versus magnetic field curves of  $Zn_{1-x}Cr_xO(x=0.01)$  and  $Zn_{1-x}Cr_xO:Al(x=0.01)$  thin films.

#### 4. 참고문헌

1. H. Ohno, Science **281**, 951 (1998)
2. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Science **287**, 1019 (2000)
3. K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L555 (2000)
4. T. Wojtowicz, G. Karczewski, and J. Kossut, Thin Solid Films **306**, 271 (1997)