

펄스레이저증착법으로 제작한 $(\text{In}_{0.95-x}\text{Sn}_{0.05}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ 박막의 스핀 물성
(Spin-dependent properties of Cr-doped indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition)

김현수*, 지성화, 이병선, 김효진, 주용길*
*한국과학기술원 재료공학과
충남대학교 재료공학과

I. 서론

Nonmagnetic semiconductor에 자기이온을 첨가시켜서, carrier와 자기이온 사이의 상호작용에 의한 강자성을 형성하는 diluted magnetic semiconductor (DMS)는 차기 spintronics device에 있어서 핵심 소재 중 하나이나, 실제 device에 적용하기 위한 상온 강자성을 갖는 재료 개발은 아직 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다. 기존 DMS 재료에 많이 연구되던 물질로는 GaAs, GaN, TiO_2 , ZnO 등이 있으나 상온 강자성을 갖는 DMS 실현에는 cluster나 상온 보다 낮은 transition temperature 등의 문제점을 갖고 있다. 그러나 bandgap이나 carrier 농도가 증가할수록 강자성을 갖는 온도가 증가한다는 결과가 이론 및 실험을 통하여 확인되고 있다.[1],[2] 따라서 본 연구에서는 이와같은 DMS로의 가능성을 고려하여, wide bandgap을 갖는 대표적인 n-type transparent conductive oxide (TCO)인 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)에 자기이온인 Cr을 첨가하여 전기적, 자기적 특성을 관찰하였다.

II. 실험방법

시편 제작은 Cr_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 powder를 solid solution 방법으로 이용하여 ceramic target을 제조한 후, Pulsed Laser Deposition (PLD)방법으로 SiO_2/Si 기판 위에 film형태로 제작하였다. Sn의 첨가량은 기존에 보고 [3]를 바탕으로 carrier가 가장 많이 생성될 것이라 생각되는 5mol%로 고정하고 Cr의 첨가량을 30mol%까지 변화시키면서, 시편의 조성과 결정구조를 wavelength dispersive x-ray spectroscopy (WDS), XRD, SEM을 이용하여 관찰하였다. 또한 UV-vis-IR spectrometer를 이용하여 광학적 특성을 관찰하였으며, Hall effect measurement, superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer를 이용하여 전기적, 자기적 특성을 살펴보았다. 마지막으로 secondary ion mass spectrometer (SIMS)를 이용하여 박막 깊이에 따른 자기이온의 분포를 관찰하였다.

III. 실험결과

In_2O_3 에 Sn을 5% 첨가한 ITO는 Bixbyite구조를 가지며, 3.5~4.3eV의 wide bandgap을 가지는 n-type transparent conductive oxide (TCO)이다.[4] 제조된 모든 시편은 XRD pattern으로 부터 Bixbyite구조를 가지며, Cr 20mol%까지 2차 상을 생성하지 않고 안정적으로 ITO에 고용되는 것을 확인하였다. 그러나 Cr 30mol%에서 amorphous phase가 XRD와 SEM으로 부터 관찰되었다. 증착조건에 있어서 Substrate 온도를 고온으로 올리면 Cr의 고용량이 30mol%이상 증가할 것으로 예상된다. 박막은 columnar하게 성장하였고 이를 SEM과 TEM으로 관찰하였다.

Quartz 기판에 성장시킨 박막들($\text{Cr} \leq 15\text{mol}\%$)은 가시광선영역(500nm~1400nm)에서 ~70%이상의 높은 Optical Transmission를 보였고 ~3.5eV이상의 wide bandgap을 가졌다. 또한 1500nm이상 영역에서 나타나는 carrier에 의한 광흡수 결과로부터 Cr이 첨가될수록 carrier의 농도가 감소하는 것을 확인하였다.

첨가되는 Cr의 양이 증가함에 따라 UV-vis-IR spectrum로부터 얻은 결과와 일치하게 carrier의 농도가 $\sim 1.28 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (Cr non-doped film)에서 감소하여 Cr 10mol%일때 $\sim 3.46 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 를 가졌으며, 그 이상의 조성에서는 p-type conductivity가 관찰되었다. 이는 첨가된 일부의 Cr이 acceptor 역할을 하는 것으로 고려된다. carrier mobility는 Cr첨가에 따른 alloy effect에 의하여 점차 감소하였고, 추가적으로 n-type ZnO와 Cr 15mol% 박막을 이용하여 p-n junction을 만들어 I-V측정을 함으로서, Cr 15mol% 조성의 p-type conductivity를 확인하였다. Cr이 첨가된 모든 시편은 반도체 특성을 가졌으며 Cr의 양이 증가할수록 반도체 특성 또한 증가하였다.

SQUID magnetometer로 각각 n-type conduction region에서 Cr 5mol%, 10mol% 그리고 p-type conduction region에서 Cr 15mol% doped 시편에 대한 자기 특성을 관찰하였다. n-type conductivity

를 갖는 Cr 5mol%시편에서만 300K에서 saturated magnetization ~ 0.7 emu/cm³, remnant magnetization ~ 0.2 emu/cm³, cohesive field 28 Oe를 갖는 hysteresis loop이 관찰되었으며, 나머지 조성은 paramagnetic behavior를 가졌다. 또한 상온에서 hysteresis loop을 갖는 Cr 5mol%에서 5~350K범위에서 Zero field cooling(ZFC)과 field cooling(FC) 시 얻은 magnetization 값 사이에 차이가 관찰되지 않아 spin glass 거동은 갖고 있지 않다고 생각된다. Cr 5mol% 박막의 magnetoresistance 측정 결과, 5K의 5 kOe~28 kOe 영역에서 s-d exchange coupling에 의한 것으로 생각되는 positive magnetoresistance가 관찰되었으며, SIMS를 이용하여 박막깊이에 대하여 Cr ion이 고르게 분포하고 있는 것을 확인하였다.

IV. 참고문헌

1. D. Davie, A. Schalom, and R. K. Kawakami, *Nature*, **408**, 923 (2000)
2. S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim and L.A. Boatner, *J. Appl. Phys.*, **93**, 1 (2003)
3. G. Frank and H. Kostlin, *Appl. Phys. A* **27**, 197 (1982)
4. C. Coutal, A. Azema and J.-C. Rostan, *Thin Solid Films*, **288**, 248 (1996)

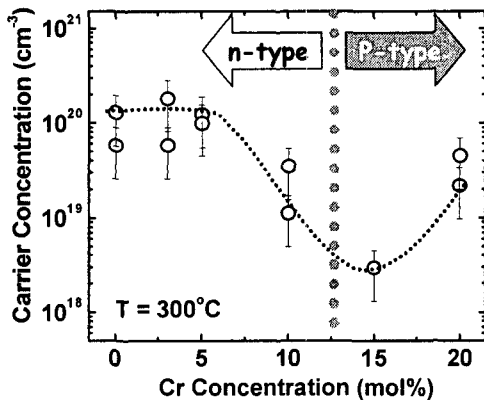


그림1. 상온에서 Hall Effect measurement를 이용하여 측정된 $(\text{In}_{1.95-x}\text{Sn}_{0.05}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) films의 carrier 농도

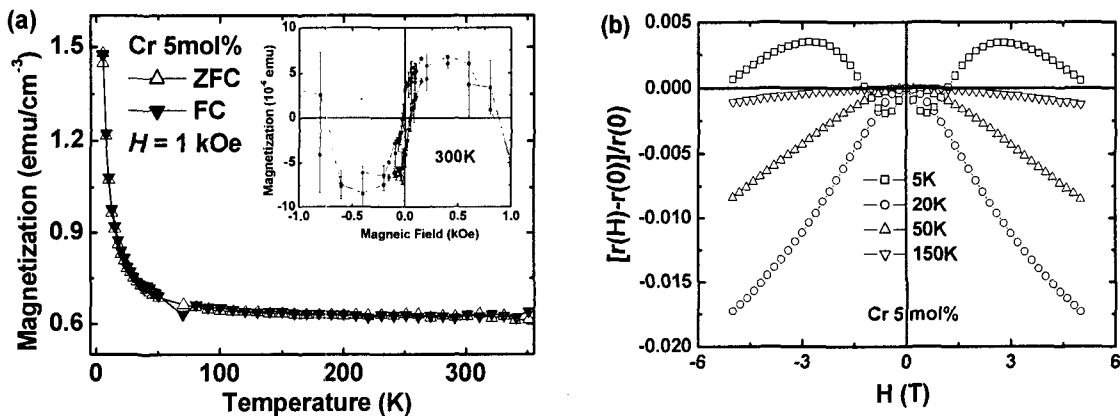


그림2. (a) Cr 5mol%에 대한 ZFC와 FC 시 magnetization의 온도의존성. 상자안은 300K에서의 magnetization의 magnetic field의존성(SiO/Si 기판에 의한 영향과 박막부피에 의한 영향을 제거하지 않은 raw 값) (b) Cr 5mol%의 각 온도 별 magnetoresistance