

RF-Magnetron co-sputtering법으로 제작한 ZnO:Fe 박막의 강자성 원인연구 (Study of Ferromagnetism in ZnO:Fe Thin Films grown by RF-Magnetron co-sputtering)

유장현*, 권순주
포항공과대학교

1. 서론

스핀트로닉스란 전자의 전하 뿐 만 아니라, 스핀정보를 이용하여 전자의 흐름을 제어하는 신개념의 기술이다. 최근 스핀트로닉스 분야에 대한 많은 진보가 이루어졌으며, 그중에서도 희석 자성반도체(DMS)에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.[1] 희석 자성반도체란 기존의 반도체물질에 전이금속을 첨가한 것을 말한다. 이전까지의 반도체는 전자의 전하만을 컨트롤할 수 있었다면, DMS는 전자가 가지고 있는 스핀까지 컨트롤 할 수 있음을 의미한다. 따라서 기존의 반도체가 가지고 있던 휘발성, 고집적의 필요성, 저전력 구동, 초고속 동작속도등의 한계를 극복할 수 있는 동시에 전자, 자성, 광소자로서 응용 가능한 다기능 소자로서 여러 가지 물질들이 연구되고 있다. 그중에서도 II-VI족, III-V족 DMS등이 많이 연구되고 있다.[2-4] II-VI족 DMS중에서도 ZnO가 실온에서 강자성을 구현할 수 있는 가능성이 가장 높기 때문에 현재 더욱 활발한 연구가 되고 있다.

현재 DMS를 분야에 있어서 가장 큰 이슈가 되고 있는 부분은 상온 강자성 특성과 이와 관련된 자성을 갖는 원인 규명 및 실현 재현성의 여부 논란과 다소 연구가 미흡한 부분이라는 하지만 반도체로서의 특성을 갖는 전하이동에 관한 부분으로 크게 나뉘 볼 수 있다. 상온 강자성을 갖는 ZnO 기반의 Co, Mn 이 첨가된 연구결과는 많이 보고되고 있지만 실제 Zn 자리에 첨가된 전이금속들이 치환된 결과인지, 아니면 첨가된 전이금속 나노 클러스터링에 의한 것인지, 아니면 상온 강자성을 갖는 2차상의 형성에 의한 것인지 일관된 이론적, 실험적 결과를 보여주고 있지 못하는 실정이다. 또한 반도체로서 상용될 수 있는가에 대한 연구는 후열처리 과정을 통한 전자나 정공의 농도변화와 이에 관련한 자성특성의 변화에만 초점을 두고 있을 뿐 실제소자로서의 적용연구는 많이 미흡한 편이다.

Fe가 첨가된 DMS연구는 증착 산소분압에 따라 산소분압이 낮은 경우 금속 Fe 나노 클러스터링 생성, 높은 경우 Ferrimagnetism($T_N=850K$)특성을 갖는 $ZnFe_2O_4$ 같은 2차상이 생성되기 쉽고, 이 두가지 경우의 산소 분압이 나뉘어져 있지 않고 겹쳐지기 때문에 다른 전이금속에 비해 많이 활발한 실험이 진행되고 있지는 않은 편이다. 그러나 K.Sato에 의한 이론적 연구결과에 따르면 n-type DMS의 가능성이 보고되고 있다.[5] 또한 PN 접합 반도체로 이용하기 위한 p-type ZnO:Fe bulk DMS 가능성도 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서는 Rf-Magnetron co-sputtering 법을 사용하여 ZnO:Fe 박막을 제조하여 희석된 Fe에 의한 상온 강자성의 가능성을 확인하였다.

2. 실험방법

6개의 타겟을 설치할 수 있는 스퍼터를 이용하여 증착하였다. 3개의 전을 120° 간격을 두고 챔버 윗부분에 설치하고 10cm 아랫부분에 기판을 10rpm의 속도로 회전키면서 증착하였다. 순도 99.99%의 고순도사(일본회사)의 2인치 ZnO 타겟을 RF로, 순도 99.95%의 키스타(국내회사) 2인치 metal Fe 타겟을 DC로 스퍼터링 하였다. 증착기판은 Si(100) 자연산화 기판을 HF를 사용하여 SiO_2 층을 제거하여 사용하였다. 증착압력은 3×10^{-3} Torr(Ar gas), 증착온도는 $500^\circ C$ 증착시간은 박막두께 500nm를 기준으로 하였다. 첨가되는 Fe의 증가됨에 따라서 ZnO의 (002)방향 우선성장이 잘 되지 않아서 같은 조건에서 50nm 의 ZnO 버퍼층을 형성시킨 후 그 위에 ZnO:Fe 스퍼터링을 하여 박막을 증착시켰다.

박막 분석은 구조적 특성분석과 자기적 특성분석, 정량분석으로 나뉘어 진행 하였다. 구조적 특성분석은 X-Ray Diffraction (XRD, Rigaku multi purpose attachment; Rint 2500 18KW), 포항가속기 연구소의 Extended X-ray absorption fine structure 분석을 3C1, 7C1 빔라인에서 실시하였다. Scanning Electron Microscope (SEM, philips FE-SEM)을 사용하여 단면구조와 표면구조를 분석하였다. 자기적 특성분석은 포항산업과학 연구원의 Alternating gradient magnetometer (AGM)과 Electron Spin Science center(ESSC)의 Physical Property Measurement System(PPMS) VSM mode를 사용하였다. 정량분석은 포항산업과학 연구원내의 금속기술혁신 센터의 Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy(ICP-AES)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

먼저 Fe의 산화력이 Zn보다 훨씬 강하기 때문에 챔버 내에 산소 가스는 넣지 않고 아르곤 가스 분위기에서 증착하였다. 기판온도를 500°C로 고정하고 ZnO와 Fe의 증착 비율을 측정하기 위하여 공정 압력을 아르곤 분위기 3×10^{-3} Torr로 유지하고 ZnO는 RF전을 사용하여 전력을 조절하고 금속 Fe는 DC전을 사용하여 전력을 조절하면서 co-sputtering 통하여 ZnO와 Fe의 비율을 변화시키면서 시편을 증착하였다. $Zn_{1-x}Fe_xO$ 에서 Fe의 양을 1%부터 20%까지 변화시켰다.

ZnO에 Fe의 고용한계를 찾고, $Zn_{1-x}Fe_xO$ 이외의 금속 Fe이나 Fe-oxide 2차상이 생성되었는지를 확인하기 위해서 XRD분석 실험을 하였다. 대략 Fe가 5%(atomic %) 정도에서 XRD 회절 피크의 이동이 왼쪽에서 오른쪽으로 바뀌어 가는 것으로 보아 5%가 고용한계인 것을 알 수 있었다.(Fig.1) 또한 XRD 회절 피크상으로는 금속 Fe이나 Fe-oxide 2차상 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 일단은 이들의 생성을 배제 시켰다. 그러나 첨가된 Fe의 양이 매우 적기 때문에 실험실 XRD로는 분석이 어렵기 때문에 더 정확한 고용한계와 일치 않는 상이 생성됨을 확인하기 위해서 포항가속기 연구소 3C1, 7C1 빔라인에서 EXAFS분석을 하였다. 각각의 시편에서 Zn K-edge와 Fe K-edge 주변 형광X-ray를 측정하였고, 강자성을 띠는 원인을 규명하기 위해 본 시편에서 생길 수 있는 가능한 불순물 metal Fe-foil, 분말 FeO, α 또는 γ Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $ZnFe_2O_4$ 각각의 Fe K-edge 주변 형광X-ray를 측정하여 시편의 radial distribution를 비교하였다.

SEM을 이용하여 시편의 단면관측을 통해 Fe의 농도가 증가함에 따라 (002)방향의 우선성장이 점차 약해짐을 확인할 수 있었다. 이는 Zn^{2+} 이온반지름(0.6Å)과 Fe^{2+} 이온반지름(0.63Å)의 차이에 의해 ZnO Wurtzite 구조에 distortion이 증가하기 때문이다. 또한 표면의 구조 역시 Fe의 농도가 증가함에 따라 육각형 모양이 점차 사라져 가는 것이 보였다.

자기적인 특성분석을 위해 AGM을 실온에서 측정하였다.(Fig.2) 시편의 형평성을 알기 위해서 각각의 시편에서 서로 다른 3부분을 측정한 결과 모두 상온 강자성 특성을 나타내었다. emu/cc값은 대략 1-2.5정도의 값을 보였다. 좀 더 정밀한 자기적 특성을 측정하기 위해서 PPMS를 통해 Zero field cool 과 Field cool 을 외부 자기장 1000 Oe를 인가하고 5K-300K까지 측정하였다. 그 결과 200K에서 ZFC와 FC이 다시 합쳐졌으며 H_c 값은 Fe농도가 4%인 경우 대략 50 Oe였다. M-T곡선의 Curie-Weiss fitting을 통해서 Curie-Weiss 온도가 상온임을 확인할 수 있었다. 그 결과 치환된 Fe의 결합이 반강자성이 아니라 강자성결합을 하고 있음을 확인할 수 있었다. 아울러 M-T 곡선의 극저온 부분에서 곡선이 급하게 상승되는 것으로 보아 고립된 Fe이온에 의한 상자성특성이 있음을 보여주었다.

정량 분석은 EDS와 ICP-AES를 이용하여 분석하였다.

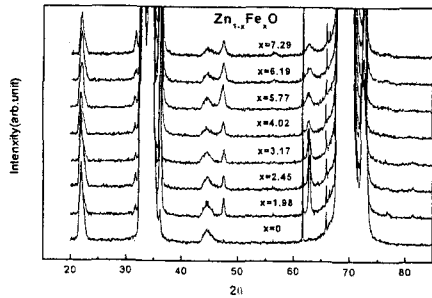


Fig.1. X-ray diffraction of $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x=0, 1.98, 2.45, 3.17, 4.02, 5.77, 6.19, 7.29$)

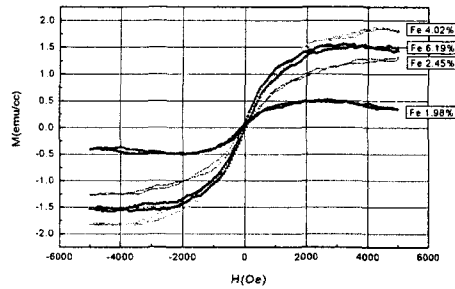


Fig2. Magnetization versus magnetic field curve $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x=1.98, 2.45, 4.02, 6.19$)

4. 참고문헌

- 1) S. A. Wolf, et al., Science 294, 1788 (2001)
- 2) J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. 64, R29 (1988); Diluted Magnetic Semiconductors, edited by J. K. Furdyna and J. Kosset (Academic New York, 1988)
- 3) Diluted Magnetic Semiconductors, edited by M. Jain (World Scientific, Singapore, 1991)
- 4) H. Ohno, Science 281, 951 (1998); J. Magn. Mater. 2000, 110 (1999)
- 5) K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Semicond. Sci. Technol. 17, 367-376 (2002)