

유기 금속 화학 기상 증착법으로 제조된 자성반도체 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막의 Co 조성 변화에 따른 미세구조 및 자기적 특성

성낙진 · 오영남 · 조채룡* · 윤순길†

충남대학교 재료공학과

*한국기초과학지원연구원, 부산분소

Microstructure and Magnetic Properties of $Ti_{1-x}Co_xO_2$ Diluted Magnetic Semiconductor Thin Films with Various Co Concentrations by Metal Organic Chemical Vapor Deposition

Nak-Jin Seong, Young-Nam Oh, Chae-Ryong Cho* and Soon-Gil Yoon†

Department of Materials Engineering, Chungnam National University

*Korea Basic Science Institute, Busan branch, Busan 609-735

(2003년 8월 4일 받음, 2003년 10월 20일 최종수정본 받음)

Abstract Polycrystalline $Ti_{1-x}Co_xO_2$ thin films on SiO_2 (200 nm)/Si (100) substrates were prepared using liquid-delivery metalorganic chemical vapor deposition. Microstructures and ferromagnetic properties were investigated as a function of doped Co concentration. Ferromagnetic behaviors of polycrystalline films were observed at room temperature, and the magnetic and structural properties strongly depended on the Co distribution, which varied widely with doped Co concentration. The annealed $Ti_{1-x}Co_xO_2$ thin films with $x \leq 0.05$ showed a homogeneous structure without any clusters, and pure ferromagnetic properties of thin films are only attributed to the $Ti_{1-x}Co_xO_2$ (TCO) phases. On the other hand, in case of thin films above $x = 0.05$, Co-rich clusters formed in a homogeneous $Ti_{1-x}Co_xO_2$ phase, and the overall ferromagnetic (FM) properties depended on both FMTCO and FMCo. Co-rich clusters with about 10-150 nm size decreased the value of M_r (the remanent magnetization) and increased the saturation magnetic field.

Key words dilute magnetic semiconductor(dms), ferromagnetic property, $Ti_{1-x}Co_xO_2$, MOCVD

1. 서 론

최근에 전자의 전하뿐만 아니라 스핀특성을 동시에 활용하고자 하는 스핀트로닉스에 관한 연구영역이 점차 확대되고 있다. 이러한, 스핀트로닉스 재료로서 묶은 자성 반도체(DMS)는 스핀트로닉스 소자에서 스핀주입소자로 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁾ 특히, Molecular Beam Epitaxy(MBE) 공정을 이용하여 GaAs에서 Ga일부를 천이금속인 Mn으로 치환시킴으로써 약 110 K의 온도에서 자성반도체 특성이 보고된 이래 세계적으로 매우 활발한 연구가 진행되고 있다. 하지만, 상온 이하의 낮은 큐리온도로 인하여 소자로의 응용에 많은 어려움을 겪고 있는 실정이다. 따라서 상온 이상의 큐리온도를 갖는 자성반도체의 구현은 스핀트로닉스 분야에서 가장 시급한 문제이다. 이와 관련하여, 이론적으로 ZnO계 자성반도체가 300 K 이상의 큐리온도와 큰 자화값을 갖는 물질임이 예측되었으며, 이에 대한 연구가 활발히 진행되었다.²⁻⁵⁾

최근에 pulsed laser MBE법으로 성장된 Co가 8at.%까지 도핑된 TiO_2 anatase가 400 K까지 자성반도체특성을 나타냄을 보고하였다.⁶⁾ Anatase TiO_2 는 가시영역과 높은 적외선 영역에서 우수한 광학적 투과특성을 보이고, 높은 굴절율, 고유전 상수, 매우 얇은 도너레벨, 그리고, n-type 캐리어의 높은 이동도를 갖는 wide band gap 재료이다.

이러한, Co가 도핑된 anatase 박막은 pulsed laser ablation,⁶⁾ oxygen-plasma-assisted molecular-beam epitaxy (OPA-MBE),⁷⁾ sol-gel 공정⁸⁾ 등을 통하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재 Si 공정을 기반으로 하는 반도체공정의 집적도를 증가시키기 위해서는 박막조성의 정밀한 조절, 좋은 step-coverage, 그리고, 높은 생산성이 요구된다. 화학 기상 증착법이 이러한 요구사항을 만족시키는 가장 최적의 방법으로 알려져 있다.

본 실험에서는 Co가 도핑된 anatase TiO_2 박막을 SiO_2 (200 nm)/Si 기판위에 액체 운반 화학 기상증착법을 이용하여 증착하고, 증착된 박막의 조성과 미세구조를 통하여 자기적 성질을 조사하였다.

†E-Mail : sgyoon@cnu.ac.kr

2. 실험 방법

본 실험에서 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막 증착을 위해 액체운반 유기금속 화학기상증착법(MOCVD)을 사용하였으며, Ti와 Co의 전구체로서 $(C_{11}H_{19}O_2)_2(C_3H_7O)_2Ti$ (Inorgtech Chemicals, Inc.)와 $Co(C_{11}H_{19}O_2)_3$ (Strem Chemicals, Inc.)을 각각 사용하였다. 각각의 전구체는 용매인 tetrahydrofran(THF, C_4H_8O , Sigma-Aldrich Chemical Co.)에 녹여 0.05몰의 용액을 합성하였다. 이렇게 제조된 각각의 용액의 혼합비를 조절하여 single mixture solution을 제조하여 사용하였다. 실험에 사용된 single mixture solution들의 Ti:Co의 혼합비는 각각 1:0에서 1:0.075까지 변화시켰다. 제조된 single mixture solution들은 micro-syringe pump를 이용하여 0.05 ml/min의 속도로 기화기로 보내졌으며 기화기에서 기화된 시약은 곧바로 carrier gas인 Ar gas에 의해 chamber내로 유입되고, 이와 동시에 반응gas인 O_2 를 반응기(chamber)내로 유입시켜 박막을 증착하였다. 증착된 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막의 두께는 대략 70 nm이었다. $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막의 자세한 증착 조건을 Table 1에 요약하였다. 그리고, 초기 증착된 박막은 비저항 값이 크기 때문에 낮은 비저항 값을 얻기 위해 10^{-6} 의 진공 중에서 $700^\circ C$ 의 온도로 1시간 동안 열처리하였다.

본 실험에서 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막의 결정구조는 x-ray diffraction(XRD; Rigaku, D/MAXRC, Japan)으로 관찰하였으며, 표면거칠기는 atomic force microscopy(AFM, AUTOPROBE CP)을 사용하였다. 증착된 박막들의 조성은 Rutherford backscattering spectroscopy (RBS, NEC 3SDH)를 사용하여 확인하였으며, 증착에 사용된 single mixture solution의 Ti:Co의 혼합비가 각각 1:0.0125, 1:0.025, 1:0.0375, 1:0.075 일 때, RBS를 사용하여 분석한 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막의 조성이 $x = 0.03$, $x = 0.05$, $x = 0.07$, $x = 0.12$ 등으로 변화되었다. 열처리한 박막에 형성되는 석출상의 자세한 조성을 측정하기 위하여 scanning Auger microscopy(SAM, VG Scientific Microlab 350)을 사용하여 측정하였다. 박막의 저항은 electrometer (CMT-SR 1000)장비를 이용하여 4-point probe법으로 측

정하였다. 상온에서의 자기적 특성은 vibrating sample magnetometer(VSM, VT-800, RIKEN DENSHI Co, Ltd)을 이용하였으며, VSM의 sensitivity는 5×10^{-5} emu이다. 온도에 따른 자기적 특성은 Superconducting Quantum Interference Devices(SQUID)를 사용하여 액체 헬륨 온도까지 온도를 내리면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 기판온도 $400^\circ C$ 에서 증착하여, 10^{-6} torr의 진공중에서 $700^\circ C$ 에서 한시간 동안 열처리된 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막의 도핑된 Co의 양에 따른 XRD 패턴을 보여준다. 박막은 Co의 양에 상관없이 anatase 구조를 갖는 다결정체를 나타낸다. $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막의 조성이 $x = 0$ 인 경우, anatase (101)이 크게 나타나고, Co를 도핑함에 따라 (004) 또는 (112)방향을 나타낸다. $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막의 조성이 $x = 0.12$ 인 경우, Co의 이차상이 형성됨을 확인하였다. Fig. 1에 삽입된 XRD 패턴은 다양한 증착온도에 따른 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ ($x = 0.05$) 박막을 나타내는데, 증착온도가 $450^\circ C$ 이상에서 rutile 구조를 갖는다. TiO_2 는 rutile, anatase, brookite 등의 세 가지 결정구조를 갖는데, 이 중에서 anatase구조는 n-type으로 캐리어의 높은

Table 1. Deposition conditions of $Ti_{1-x}Co_xO_2$ thin films by liquid-delivery MOCVD.

*Source	$Ti(i-OP)_2(TMHD)_2/THF(0.05 \text{ mol/L})$ $Co(TMHD)_3/THF(0.05 \text{ mol/L})$
Deposition temperature	$400 \sim 500^\circ C$
System pressure	1 Torr
Vaporizer temperature	$250^\circ C$
Precursor flow rate	0.05 cc/min
O_2/Ar flow rate	50/50 sccm (standard cc/min)
Annealing conditions	Vacuum (1.0×10^{-6} Torr), $700^\circ C$, 1 h
Substrate	$SiO_2(200 \text{ nm})/Si(100)$

* i-OP: C_3H_7O , TMHD: $C_{11}H_{19}O_2$

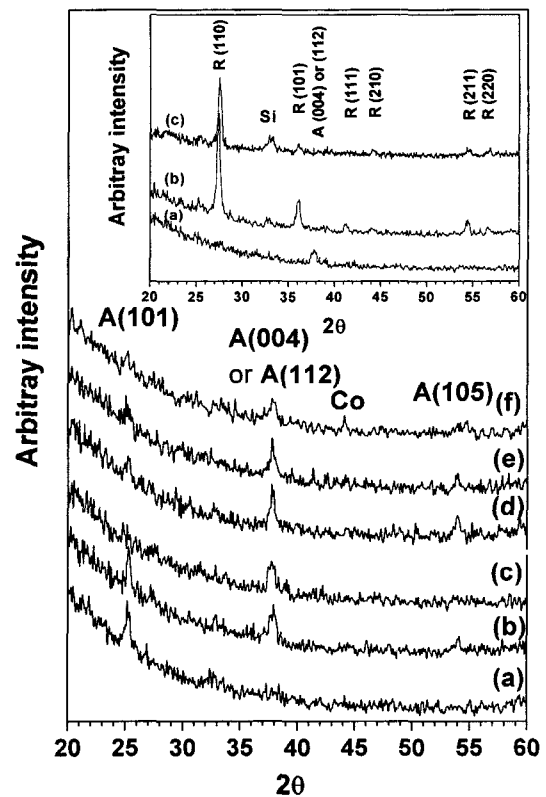


Fig. 1. XRD patterns of the annealed $Ti_{1-x}Co_xO_2$ thin films deposited at $400^\circ C$ with various Co contents of (a) $x = 0$, (b) $x = 0.03$, (c) $x = 0.05$, (d) $x = 0.07$, (e) $x = 0.09$, and (f) $x = 0.12$. [The inset of Fig. 1: XRD patterns of the annealed $Ti_{1-x}Co_xO_2$ ($x = 0.05$) thin films deposited at (a) $400^\circ C$, (b) $450^\circ C$, and (c) $500^\circ C$. R: rutile, A: anatase]

이동도를 갖기 때문에 자성반도체에 유리하다. 따라서, 본 실험은 증착된 박막이 anatase 구조를 갖는 증착 온도인 400°C 로 고정하여 실험하였다.

Figs. 2와 3은 조성에 따라 400°C 에서 증착한 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막과 이를 진공 중에서 700°C 로 한 시간 동안 열처리한 박막의 AFM images를 각각 나타내고 있다. 열처리 전과 후를 비교하면, $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막의 조성이 $x = 0.05$ 이하인 경우, 매끄럽고 균일한 미세구조를 갖는데, 열처리한 박막의 조성이 $x = 0.05$ 보다 큰 경우 심각한 석출상이 형성되었다. Matsumoto 등은 Co의 조성이 $x = 0.08$ 까지 Co의 석출상을 형성하지 않고 박막 내에 균일하게 고용된다고⁵⁾ 보고하였다. AFM을 통하여 확인한 표면의 석출상의 크기는 150 nm 이고, 박막 내 Co의 양이 증가할수록 이러한 석출상이 증가하였다. Fig. 4에서 SAM

(scanning Auger microscopy)을 통하여 열처리후 생성된 석출상의 표면 조성을 분석한 결과와 석출상을 투과 전자현미경을 통하여 관찰한 결과를 보여주고 있다. SAM은 시료의 표면으로부터 $20\text{-}80\text{ \AA}$ 의 깊이에 관한 정보를 얻을 수 있는 표면민감성 분석장비이다. 가변 가능한 에너지를 갖는 전자선을 시료에 조사하여 시료로부터 방출되는 이차전자들을 이용하여 시료표면의 형태를 분석할 수 있는 FE-SEM 기능과 시료표면에서 방출된 Auger 전자들의 운동 에너지를 측정하여 시료를 구성하고 있는 원소의 종류 및 화합물의 경우 조성비 등을 알 수 있는데 이러한 조성 분석 기능을 이용하여, 석출상에서의 Ti와 Co, 그리고, O에 대하여 이차원적인 원소분포도를 나타내었다. 석출상의 명암의 차이에 따라서 각각의 조성에 대한 양의 정도를 나타내는데, Fig. 4(a)에서 $Ti_{0.95}Co_{0.05}O_2$

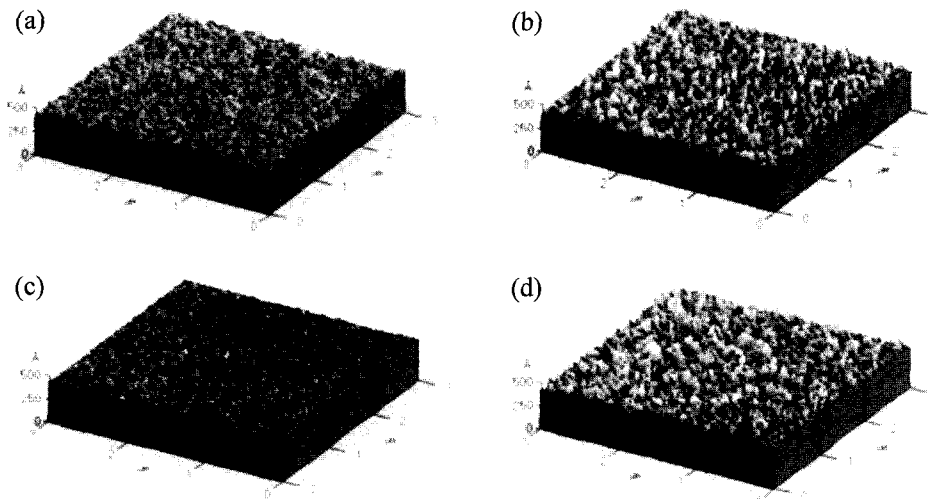


Fig. 2. AFM images of $Ti_{1-x}Co_xO_2$ thin films as-deposited at 400°C with Co contents of (a) $x = 0.03$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.07$, and (d) $x = 0.12$.

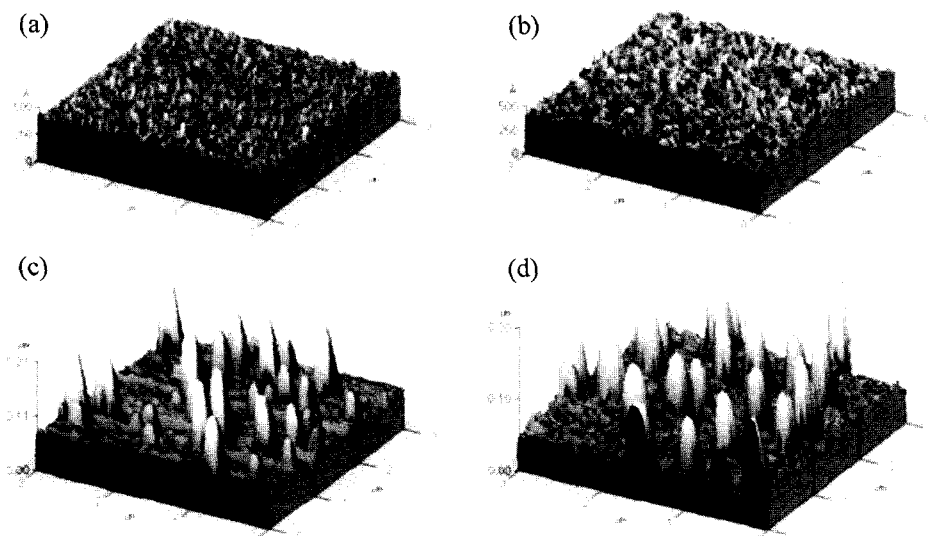


Fig. 3. AFM images of $Ti_{1-x}Co_xO_2$ thin films annealed at 700°C for 1 h in 1.0×10^{-6} Torr with Co contents of (a) $x = 0.03$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.07$ and (d) $x = 0.12$ (As-deposition temperature : 400°C).

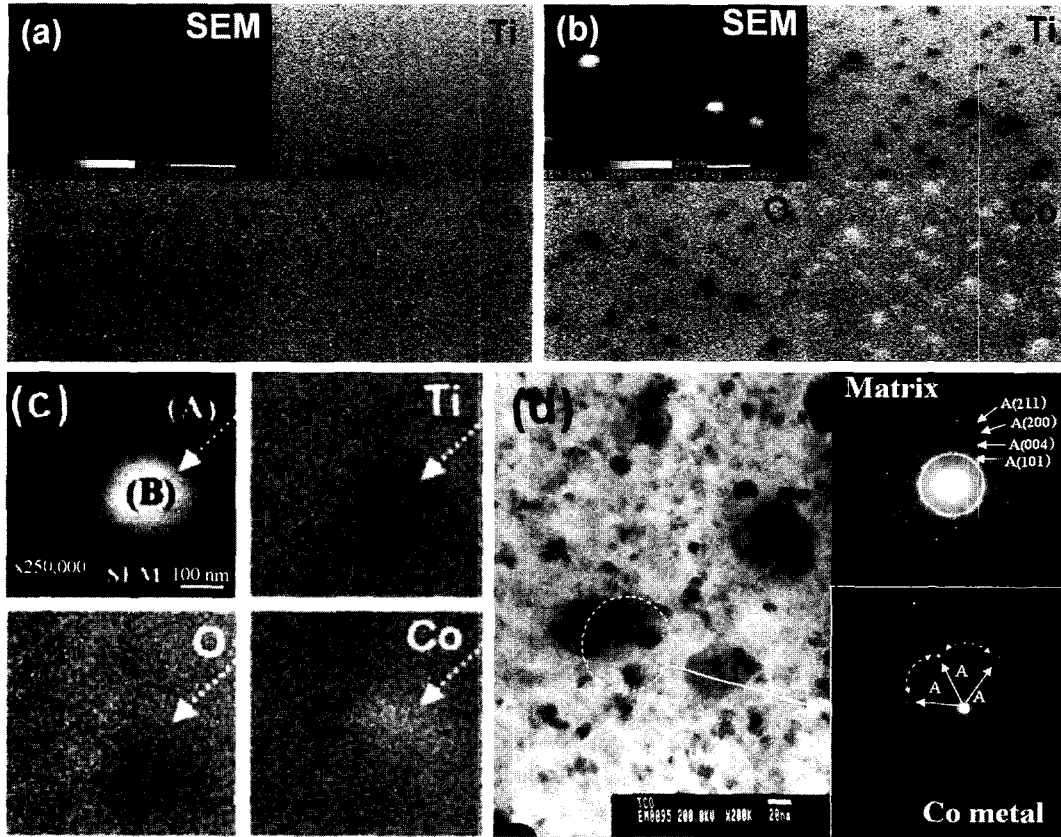


Fig. 4. SAM micrographs of (a) $Ti_{0.95}Co_{0.05}O_2$ thin films and (b)(c) $Ti_{0.88}Co_{0.12}O_2$ thin films, and (d) TEM images $Ti_{0.88}Co_{0.12}O_2$ thin films annealed at $700^\circ C$ for 1h in 1×10^{-6} torr.

박막의 경우, 박막표면 각각의 조성 분포가 균일한 것을 나타내고 있다. 그러나, Fig. 4(b)에서 보여지듯이 $Ti_{0.88}Co_{0.12}O_2$ 박막의 경우, 석출상의 위치에서 조성의 불균일이 나타난다. Fig. 4(c)는 이를 확대하여 관찰한 그림이다. 석출상 (B)에서 Ti와 O의 경우에는 어렵게 나타나고, Co의 경우 밝게 나타난다. 이것은 석출상에서 Ti와 O의 양이 상대적으로 (A)에 대해 부족하고, Co원소가 다른 부분에 비해 상대적으로 다량 함유되어 있음을 나타낸다. 한편, 다량의 Co를 함유한 $Co_{1-x}Ti_x$ 상은 연자성 특성을 나타내는 것으로 보고되었다.⁹⁾ 이와 관련하여 투과전자현미경을 사용하여 $Ti_{0.88}Co_{0.12}O_2$ 박막의 표면을 관찰하였다. 박막의 기지(matrix)부분은 전형적인 다결정 anatase구조의 패턴을 나타내었으며, 석출상은 대략 10 nm에서 150 nm의 크기를 갖고 있다. 석출상의 경우, 기지부분과는 다르게 hexagonal 구조의 pattern을 나타내는데, Co원소가 박막내에 고용되지 못하고 석출되는 것이 원인이다. 이상의 AFM, SAM, TEM등의 미세구조분석을 통하여 확인한 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막의 Co원소에 대한 고용한계는 대략 5 at%이다. 이러한 Co의 조성에 따른 미세구조의 변화는 전기적 성질과 자기적 성질에 영향을 미칠 것이다.

Fig. 5는 Co가 도핑된 양에 따른 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막들의 열처리 후에 측정된 비저항을 나타낸다. Co가 anatase상의 Ti를 치환함에 따라 저항이 증가한다. 하지만, $x=0.05$

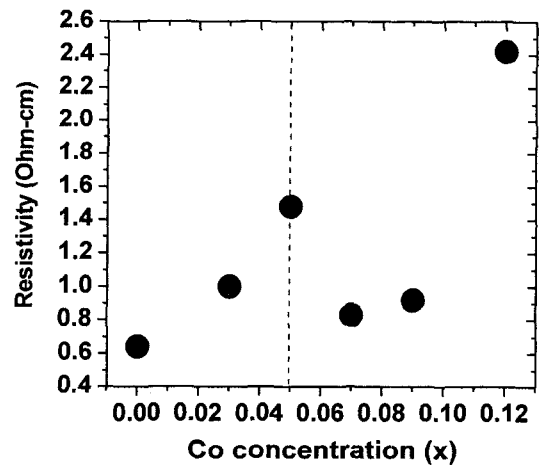


Fig. 5. Resistivity for $Ti_{1-x}Co_xO_2$ thin films with various Co concentrations.

를 경계로 감소하고 있는데, 이것은 미세구조분석을 통하여 확인한 결과와 마찬가지로 Co가 치환되지 못하고 석출상을 형성함에 따라 비저항이 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 Co가 도핑된 양에 따른 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막들을 열처리 한 후, 상온에서 측정된 포화자화(M_s)와 보자력(H_c)을 나타낸다. 상온에서 모든 조성에서 자기이력곡선을 나타내어 강자성특성을 나타내었다. Co의 양이 증가

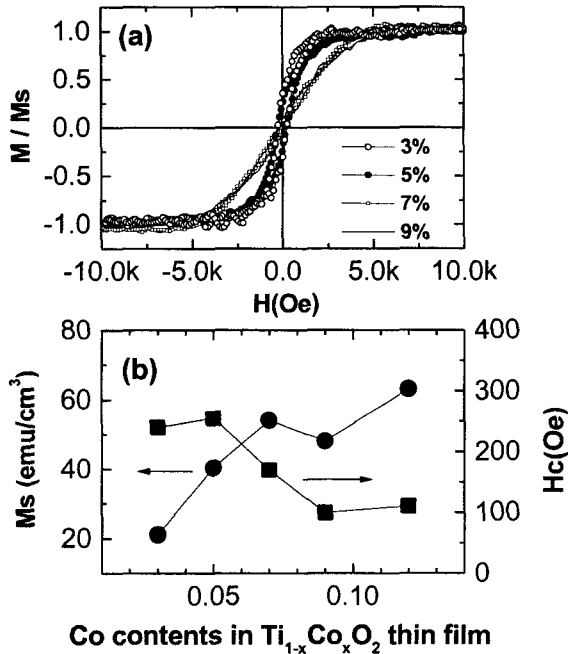


Fig. 6. (a) Normalized magnetization vs. applied magnetic field and (b) the variation of Ms and Hc as a function of Co-doping concentration in Co-doped TiO₂ anatase thin films.

할수록 포화자화인 Ms값이 증가하고, 보자력은 감소함을 나타낸다. 또한 Fig. 6(a)에서 Co의 양이 $x = 0.07$ 이상에서는 잔류자화 값이 크게 감소하고 있고, $x = 0.05$ 이하인 경우에 2,500 Oe의 포화자장 값이, $x = 0.07$ 이상인 경우, 6,000 Oe의 포화자장 값으로 크게 증가한다. 이러한 원인은 다량의 Co가 함유된 석출상으로부터 기인되는 자기이방성과 연자성 특성에 의한 것으로 사료된다.

Superconducting Quantum Interference Devices (SQUID)를 이용하여 고용한계 이하인 $Ti_{0.97}Co_{0.03}O_2$ 박막의 온도에 따른 자기특성과 300 K에서 측정된 자기이력곡선을 Fig. 7에 나타내었다. 화학 기상 증착법을 이용하여 제조한 $Ti_{0.97}Co_{0.03}O_2$ 박막이 상온(300 K)까지도 강자성특성을 나타냄을 확인하였다. 이때 박막의 포화자화값은 20 emu/cm³이고, 보자력은 250 Oe를 나타내고 있어, 박막의 큐리온도는 300 K 이상으로 예측된다.

4. 결 론

액체 운반 화학 기상 증착법(LD-MOCVD)을 이용하여 SiO₂/Si 기판 위에 다결정상의 자성반도체 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막을 증착하였다. 증착된 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막은 상온에서 강자성특성을 나타내었으며, Co 도핑의 정도에 따라 미세구조, 비저항, 자기적특성 등이 변화하였다. Co의 양이 증가함에 따라, 포화자화값이 증가하고, 보자력은 감소한다. $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막에서 고용한계($x = 0.05$) 이하인 경우

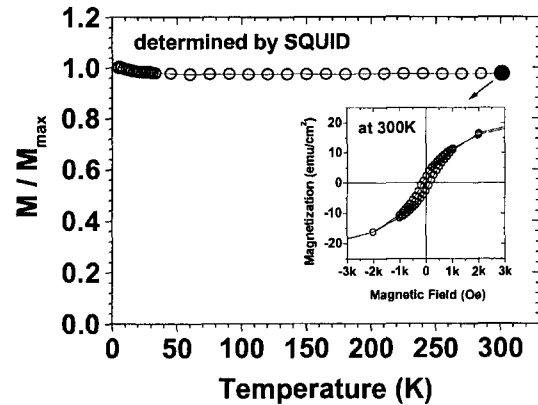


Fig. 7. Temperature dependent magnetization and Magnetization vs. magnetic field at 300 K curve for $Ti_{0.97}Co_{0.03}O_2$ thin film.

에는 석출상이 없는 균일한 박막을 형성하며, 고용한계 ($x = 0.05$) 이상인 경우, 다량의 Co가 함유된 석출상이 형성되고, 이러한 석출상이 포화자장값을 증가시키고, 보자력을 감소시키는 것으로 사료된다. LD-MOCVD법을 이용하여 증착된 $Ti_{0.97}Co_{0.03}O_2$ 박막의 포화자화(Ms)와 보자력(Hc)은 각각 20 emu/cm³과 250 Oe이며, 큐리온도는 300 K 이상으로 예측된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 초미세화학공정시스템연구센터(CUPS)의 지원과 BK21(Brain Korea 21 project in 2003) 사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Twardowski, Acta Phys. Pol. A **98**, 203 (2000).
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. Y. M. Cho, W. K. Choo, H. J. Kim, D. J. Kim and Y. E. Ihm, Appl. Phys. Lett. **80**, 3358 (2002).
5. Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.-Y. Koshihara and H. Koinuma, Science, **291**, 854 (2001).
6. L. Forro, O. Chauvet, D. Emin and L. Zuppiroli, J. Appl. Phys. **75**, 633 (1994).
7. S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant, A. J. Kellock, N. Ruzycski, D. L. Ederer and U. Diebold, Appl. Phys. Lett. **79**, 3467 (2001).
8. I. B. Shim, S. Y. An, C. S. Kim, S. Y. Choi and Y. W. Park, J. Appl. Phys. **91**, 7914 (2002).
9. Y. Y. Kim, J. S. Baek, S. J. Lee, W. Y. Lim, S. C. Yu and S. H. Lee, IEEE Trans. Magn. **33**, 3607 (1997).