

RF Magnetron Sputtering 방법으로 증착된 ZnNiO 박막의 특성

오형택 · 이태경 · 김동우 · 박용주 · 박일우* · 김은규†**

한국과학기술연구원 나노소자연구센터

*기초과학지원연구소 서울분소, **한양대학교 물리학과
(2003년 10월 16일 접수)

ZnNiO thin films deposited by r.f. magnetron sputtering method

H. T. Oh, T. G. Lee, D. W. Kim, Y. J. Park, I.-W. Park*, and E. K. Kim†**

Nano-Device Research Center, Korea Institute of Science and Technology

**Seoul Branch, Korea Basic Science Institute*

***Department of Physics, Hanyang University*

(Received October 16, 2003)

요 약

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 Si 기판위에 ZnNiO 박막을 증착한 후 열처리 과정을 통해 변화되는 전기적, 광학적, 구조적 특성을 조사하였다. 성장된 ZnNiO 박막의 결정성은 Ni의 첨가량 증가에 따라 나빠지는데 이는 산소 결핍 현상으로 인한 격자상수의 증가가 주된 원인으로 판단된다. 전기적 특성에서는 Ni의 첨가량이 증가함에 따라 운반자 농도는 증가하고 ($6.81 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$) 이동도는 감소하는 경향 ($36.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)을 보이며, 1000 °C의 열처리 후에는 운반자 농도가 감소 ($1.10 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$)하고 이동도 ($209.6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)가 매우 크게 증가하였다. 또한 PL (photoluminescence) 측정으로부터 546 nm에서 강한 발광센터가 관측되었는데 이는 ZnNiO 박막 성장시 ZnO band gap 내에 위치한 깊은 준위에 의한 것으로서, Ni 도입에 따라 생성되는 산소 결핍에 의한 결함과 관련된 것으로 추정된다.

주제어 : ZnNiO, 희박자성반도체, 스핀트로닉스, 마그네트론 스퍼터링, 급속열처리

Abstract

The electrical, optical and structural properties of ZnNiO thin films deposited on Si substrates using rf-magnetron sputtering method have been investigated before and after the thermal annealing processes. The crystallinity of the ZnNiO thin film become degraded with increasing the Ni contents. This is mainly because the lattice of the thin film was expanded due to the oxygen-deficient conditions. Concerning the electrical properties of the thin film, the carrier concentration increases ($6.81 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$) and Hall mobility decreases ($36.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) with higher doping concentration of Ni. However, the carrier concentration and Hall mobility became low ($1.10 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$) and high ($209.6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$), respectively, after the thermal annealing process at 1000 °C. We also observed a strong luminescence center peaking at 546 nm in photoluminescence spectra, which was caused by a deep level center in the ZnO band gap with oxygen-deficient ZnNiO structure.

Key Words : ZnNiO, dilute magnetic semiconductor, spintronics, r.f magnetron sputtering, rapid thermal annealing

† E-mail : ek-kim@hanyang.ac.kr

1. 서 론

희박자성반도체 (diluted magnetic semiconductor)는 II-VI족 또는 III-V족 화합물 반도체내에 II족 또는 III족의 원소들의 일부를 전이금속인 Fe, Co, Mn 등으로 치환하여 형성시킬 수 있다. 희박자성반도체는 전이금속 이온의 스핀과 밴드전자들의 상호작용으로 인해 거대 Faraday 효과와 같은 광자기 특성을 가지며 외부의 전자기장에 의해 band edge의 조절이 가능하고 도핑에 따른 운반자농도를 변화시킴으로써 자기적 성질을 변화시킬 수 있는 특성을 가지고 있다. 따라서, 자성반도체는 기존의 전자 및 자기소자들의 특성인 전하 및 스핀제어 기능을 동시에 제어할 수 있는 스핀트로닉스 (spintronics)분야에 응용될 수 있어서 많은 관심이 집중되고 있다.

희박자성반도체와 이들의 이종접합구조체에 대한 연구는 주로 II족 양이온의 원자가가 Mn과 같은 자성이온의 원자가와 동일한 CdTe와 ZnS와 같은 II-VI족 화합물을 기초로 초점을 맞춰왔다 [1]. II-VI족 화합물을 기초로 하는 희박자성반도체에서의 자기적인 상호작용은 Mn 스핀사이에서의 반강자성체의 직접적인 교환에 의해 지배되어지는데, 그 결과 상자성체, 반강자성체 또는 spin glass 등의 거동이 나타난다. 최근 전기적인 물질구체들에 대한 연구와 양립하는 것은 비자성체인 III-V족 화합물반도체에 자성이온을 높은 농도로 유입시킴으로써 자성체 또는 강자성체 화합물반도체로 만들려는 연구이다. 최근에는 상온에서 3.3 eV의 wide 밴드갭을 갖는 직접천이형의 ZnO가 희박자성반도체 재료로서 많은 관심을 모으고 있다. ZnO는 다른 희박자성반도체에 비해 큰 전자질량(0.3 m_e)을 가지고 있으므로 운반자와 전이금속 이온간의 강한 자기적 상호작용을 일으킬 수 있으며, 또한 상온에서 강한 발광특성을 나타내며 투명하므로 광학적으로 이용가치도 높다. 한편, 고농도의 도핑 (10^{21} cm^{-3} 이상)을 이룰 수 있고, Mg 등의 도핑에 의해 밴드갭을 4 eV까지 조절할 수 있으며, Mn 등의 고용도가 다른 금속에 비해 10 mol. % 정도 더 크다는 장점을 가지고 있다. 또한, 500 °C 이하의 낮은 공정온도에서도 양질의 에피 박막의 성장이 가능하다. 이러한 장점들을 바탕으로 ZnO는 광학적 특성과 자기적 특성을 동시에

지닌 차세대 포토스핀트로닉스 (photo-spintronics)재료로서 기대가 모아지고 있다 [2].

현재까지 전이금속 원소들인 Fe, Co, Ni, Mn 등의 도핑에 의해 비교적 높은 Curie 온도를 갖는 ZnO 희박자성반도체가 실현 가능하다는 것이 이론적으로 제안되었고, mean-field theory에 의해 p-type $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 가 예측되었다. 이를 바탕으로 활발한 연구가 진행중이며, PLD (pulsed laser deposition)법을 이용하여 만든 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 가 다른 II-VI족 화합물 반도체를 기초로 한 경우보다 높은 Curie-Weiss 온도를 가지는 강한 antiferromagnetic exchange coupling 현상을 보임을 알아냈다 [3]. 또한 Mn의 성분비에 따라 발생하는 큰 in-gap absorption 현상은 광학적으로 자기적 성질을 변화시킬 수 있다는 가능성을 보여주었고, Al등의 도핑에 의해 다른 희박자성반도체들보다 높은 캐리어 농도 (10^{19} cm^{-3})를 가진다는 것을 발견하였다. 그러나 이런 연구결과는 실용화 단계에 이르기에는 이론적, 기술적 체계가 아직 미흡하다. 실제 응용을 위해서는 양질의 박막성장 및 두께 제어, 양자우물 구조를 만들 경우의 자성층 사이의 계면제어, 자성소자를 만들 경우 소자의 크기 감소에 따른 스위칭 제어 등의 문제 등을 해결해야 하며, 또한 반도체 공정에서 사용하는 열처리 온도가 보통 400~500 °C 정도임을 고려하면 이에 상응하는 Curie 온도를 가진 ZnO 희박자성반도체를 만들기 위한 더 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.

ZnO 박막을 형성하는 방법으로는 MBE (molecular beam epitaxy), PLD (pulsed laser deposition), CVD (chemical vapor deposition), RF 마그네트론 스퍼터링 방법등이 있다. 이들중 RF 마그네트론 스퍼터링 방법은 장치가 단순하며, 높은 증착율, 넓은 증착면적과 우수한 방향성을 갖는 박막을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 Si 기판위에 ZnNiO 박막을 제조하였으며, 증착시 Ni 타겟에 대한 파워와 증착후 열처리에 따른 구조적, 광학적 특성 및 결합을 조사하였다.

2. 실험

ZnNiO 박막은 Si 기판위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착하였다. 증착전 챔버내 진공은

로터리 및 cryo 펌프를 이용하여 8×10^{-7} torr를 유지한 후 MFC (mass flow controller)를 이용하여 Ar:O₂ 혼합가스를 1:1의 비율로 챔버내로 주입하여 ZnNiO 박막 증착시 챔버내의 진공은 15~20 mTorr를 유지하였다. 타겟으로는 지름 2인치 ZnO 타겟과 Ni 타겟을 사용하였으며, ZnO 타겟에는 125 W의 RF power를 Ni 타겟에는 25~50 W의 power를 가하여 기판온도 500℃에서 2시간동안 증착하였다. X-선 회절분석과 AFM (atomic force microscope)을 이용하여 성장된 박막의 결정성과 표면을 분석하였다. 광학적 특성을 분석하기 위하여 He-Cd laser를 이용하여 상온과 15 K에서 PL (photoluminescence)를 측정하였고, 80 K에서 CL (cathodoluminescence)를 이용하여 시료의 결함 분포 이미지를 분석하였고, 이때 사용한 전자빔의 가속 전압은 15 kV였다. 또한 성장된 시료의 열처리 효과를 보기 위하여 질소개

스 분위기로 1000℃에서 100초간 급속열처리를 하였으며, 시료의 전기적인 성질은 상온에서 Hall 효과측정을 통해 운반자농도와 이동도를 조사하였다.

3. 결과 및 논의

그림 1은 RF 마그네트론 스퍼터링으로 성장한 ZnNiO 박막의 Ni에 대한 RF 파워에 따른 원자력간 현미경 (AFM : atomic force microscope) 이미지이다. 성장된 ZnNiO 박막의 EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) 측정 결과, Ni의 성분비는 5% 이하였다. Ni의 증착파워가 증가할수록 결정의 크기가 증가하였으며, 박막두께의 RMS (root-mean-square)도 각각 1.59 nm, 2.19 nm, 2.53 nm로 증가하였다. 특히 40 W에서 성장한 ZnNiO 박막을 질소개스 분위기로 1000℃에서 100초간 열처리한 결과, 급속한

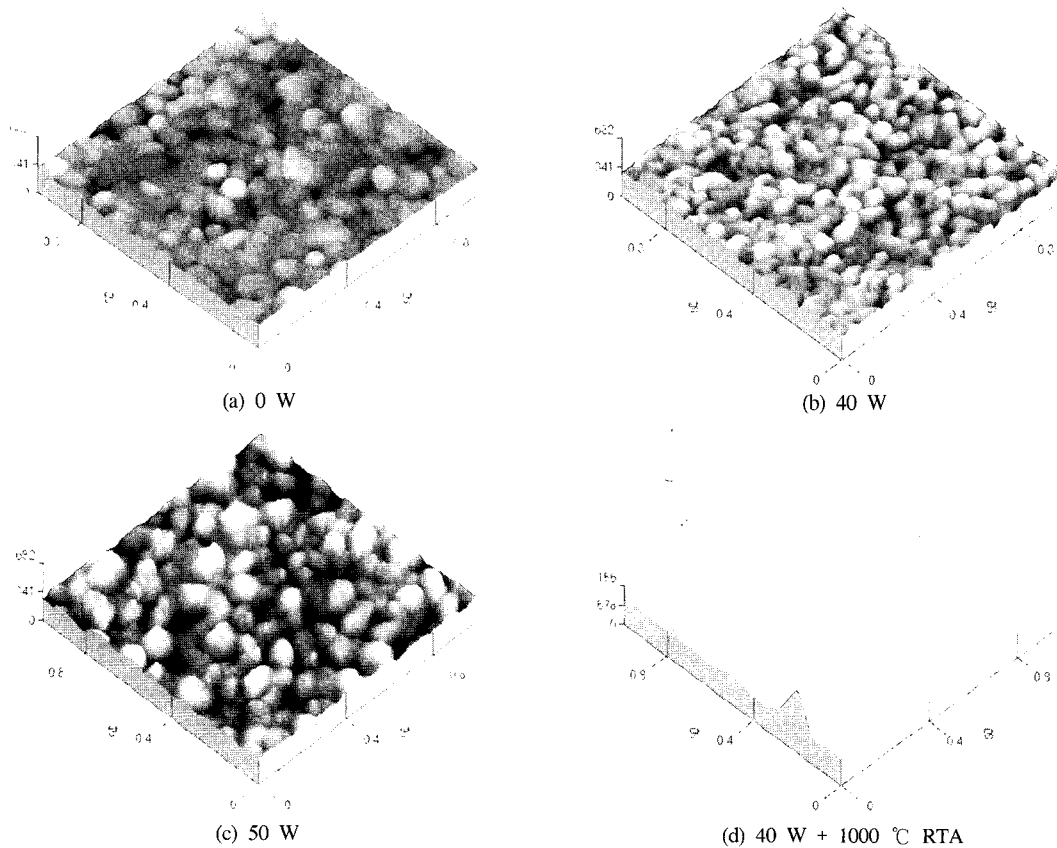


Fig. 1 ZnNiO 박막의 Ni 증착파워에 따른 AFM 이미지.

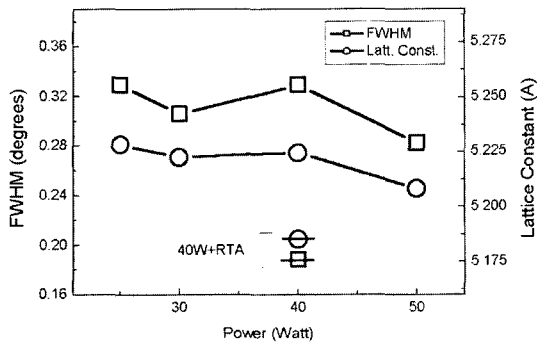


Fig. 2. ZnNiO 박막의 Ni 증착파워에 따른 반치폭과 격자상수.

RMS의 증가 (36.8 nm)와 더불어 그림 1(d)와 같이 약 600 nm 정도의 직경을 갖는 결정을 볼 수 있었다. 이 결정은 열처리를 수행하는 동안 재결정화하는 과정에서 Zn-Ni, Ni-O와 Zinc silicate 등의 화합물 생성에 의한 것으로 추정된다.

그림 2는 Ni의 증착파워에 따른 (0002) ZnO 회절을 이용한 XRD rocking curve의 반치폭 (full-width at half-maximum : FWHM)과 격자상수와의 관계를 나타내었다. 이 결과로부터 Ni의 증착파워가 증가할수록 박막의 결정성이 좋아지며, 격자상수가 감소함을 알 수 있다. 그러나, Ni의 증착파워를 40 W로 성장한 ZnNiO 박막에서는 결정성이 약간 나빠지며 격자상수가 다소 증가하는 현상을 볼 수 있는데, 이는 성장시 Ni³⁺의 생성으로 인해 결정성이 나빠지며

산소 결핍 현상으로 인해 약간의 격자상수 증가가 있는 것으로 생각할 수 있다. 40 W 미만인 증착파워에서의 격자상수의 감소는 Ni³⁺의 존재에 의해 설명이 가능하다 [4]. 일반적으로 ZnO와 결합하는 Ni는 Ni²⁺의 형태로 존재하는데 Ni³⁺는 Ni²⁺와 비교하여 이온 반지름이 작기 때문에 ZnO lattice를 작게 만든다. 또한, Ni가 들어갈수록 산소 결핍 현상에 의해 격자상수가 증가하지만, 40 W 이상의 Ni 증착파워로 성장한 시료의 격자상수가 감소하는 것은 이러한 산소 결핍현상이 보상되기 때문이다. 40 W 이하에서 증착한 시료의 격자상수가 ZnO bulk crystal의 격자상수 c=5.207 Å보다 큰 것은 박막 성장시 산소 결핍에 의한 것으로 생각할 수 있으며, 열처리 후 박막의 격자상수가 급속하게 감소하는 것 또한 열처리로 인해 산소 결핍으로 인한 결함이 보상되었기 때문이다. 즉, 40 W 이상의 파워에서 Ni을 증착하여 성장한 시료가 비교적 좋은 결정성을 가지며, 열처리에 의해 시료의 결정성이 향상될 수 있음을 알 수 있다.

그림 3은 ZnNiO의 Hall 측정 결과로, Ni의 증착파워에 대한 운반자 농도와 이동도를 나타내었다. Ni의 증착 파워가 증가할수록 운반자 농도와 이동도는 감소한다. 이러한 전기적인 성질 또한 그림 2에서와 같은 경향을 보이는데, 40 W로 Ni을 증착한 시료에서는 Ni³⁺의 생성에 의해 운반자 농도 (sheet carrier concentration)가 약간 증가 ($6.81 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)하

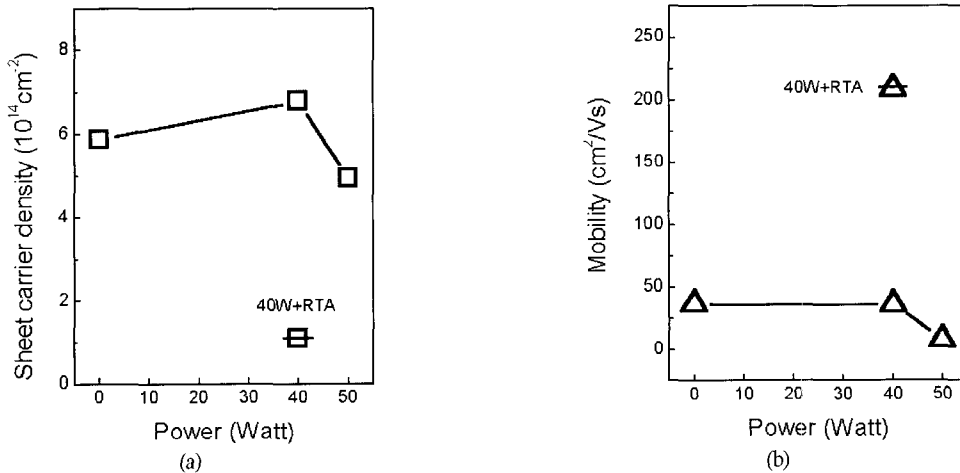


Fig. 3. ZnNiO 박막의 Ni 증착파워에 따른 (a) 운반자 농도와 (b) 이동도.

고 이동도 ($36.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)가 감소한다. 그러나 열처리를 하였을 경우 passivation에 의해 운반자 농도가 감소 ($1.10 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)하고 이동도 ($209.6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)가 매우 크게 증가함을 볼 수 있다.

한편, Ni의 증착파워가 각각 40W, 50W인 시료와 40W로 증착한 후 1000 °C에서 100초간 열처리한 시료에 대한 cathodoluminescence 이미지와 피크를 그림 4에 나타내었다. 이미지 사진 중 밝은 부분에 대해 측정된 결과로 열처리 하지 않은 두개의 시료에서는 370 nm ($E_{B1}=3.35 \text{ eV}$) 와 394 nm ($E_{D1}=3.15 \text{ eV}$)에서 피크가 나타났고, 열처리한 시료에서는 394 nm 근방에서의 약한 피크만이 나타났다. 이 두개의 피크는 ZnO 고유의 결합으로 알려져 있다 [5]. 먼저 370 nm ($E_{B1}=3.35 \text{ eV}$)에서의 피크는 ZnO의 밴드갭 ($E_g=3.35 \text{ eV}$) [6]에 해당되는 전이에 의한 것이며, 394 nm ($E_{D1}=3.15 \text{ eV}$)에서의 피크는 가전자대와 박막 성장시 Zn interstitial과 같은 결합에 의해 생성된 도너준위 사이의 전자 전이에 의한 것으로 추정된다 [7].

Ni에 관련된 피크가 cathodoluminescence에서는 관측되지 않아 He-Cd laser를 이용하여 상온과 15 K에서 Photoluminescence (PL)를 측정하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다. CL 피크와 마찬가지로 E_{B2}

(3.35 eV), E_{D2} (3.14 eV)에서 밴드갭과 도너준위에서의 전이에 의한 피크가 발견되었고, 그림 4의 결과와는 달리 546 nm ($E_Y=2.27 \text{ eV}$)의 피크가 발견되었으며, 이 피크는 ZnNiO 박막 성장시 ZnO band gap 내에 위치한 깊은 준위에서의 전이에 의한 것으로, Ni 도입에 따라 생성되는 산소 결핍에 의한 결합과 관련된 것으로 추정이 된다 [5].

앞에서 논의한 바와 같이 제조된 ZnNiO 박막은 상자성 특성만을 보이고 있으나, 향후 잔여 불순물 및 도핑공정을 보완한다면 반도체 및 자성특성을 나타낼 수 있는 희박자성반도체의 제조가 가능할 것으로 보인다.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 Ni의 증착파워에 따라 성장한 ZnNiO은 성장시 생성되는 산소 결핍 현상과 Ni^{3+} 의 존재에 따라 결정성과 격자상수가 달라지며, 그 전기적 성질 또한 달라진다. CL과 PL의 측정결과로부터 성장한 시료에서 ZnO박막의 두개의 고유결합에 의한 피크가 발견되었고, 그 피크의 에너지들은 3.35 eV와 3.14~5 eV로 각각 ZnO 밴드

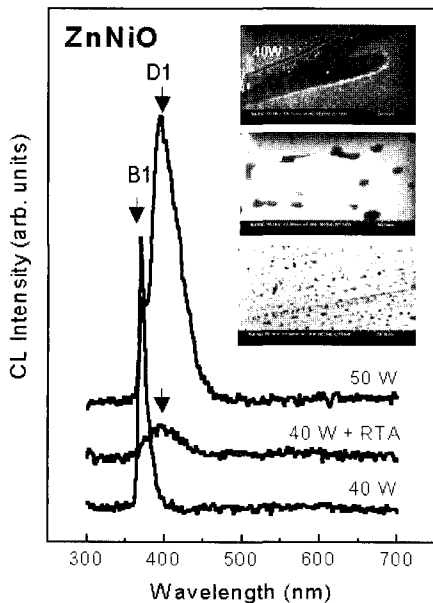


Fig. 4. ZnNiO 박막의 Ni 증착파워에 따른 CL 이미지와 스펙트럼.

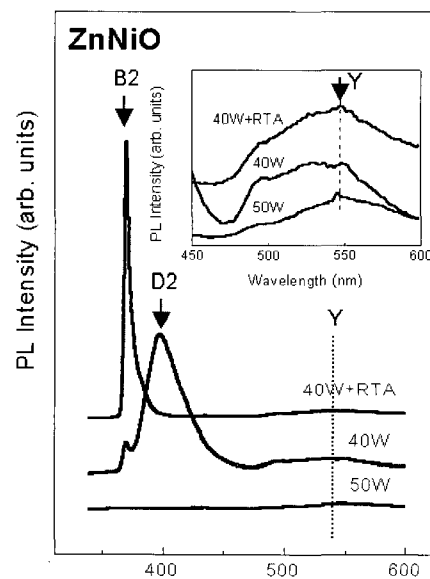


Fig. 5. ZnNiO 박막의 Ni 증착파워에 따른 PL 스펙트럼.

갭과 밴드갭내에 형성되는 도너준위와 가전자대 사이의 전이에 의한 피크로 추정된다. 아울러, PL 측정으로부터 Ni의 도입과 관련된 결함에 의한 것으로 추정되어지는 피크가 546 nm ($E_g=2.27$ eV)에서 발견되었다. 이 피크는 Ni 도입으로 인해 ZnO 박막내에 생성되는 산소결핍에 따른 깊은 준위에서의 전이에 의한 것으로 추정된다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2002-041-C00089).

참 고 문 헌

[1] J. K. Furdyna and J. Kossut, *Semiconductor and Semimetals*, Vol. 25, Academic Press (New York,

1988).

- [2] Z. Jin, T. Fukumura, and M. Kawasaki, K. Ando and H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3824 (2001).
- [3] T. Fukumura, Z. Jin, M.Kawasaki, T. Shono, T. Gasegawa, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 958 (2001).
- [4] T. Wakano, N. Fujimura, Y. Morinaga, N. Abe, A. Ashida, and T. Ito, *Physica E* **10**, 260 (2001).
- [5] S. Tanaka, K. Takahashi, T. Sekiguchi, K. Sumino, and J. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **77** (1995).
- [6] S. M. Sze, in *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Edition (John Wiley and Sons New York, 1981).
- [7] J. F. Cordaro, in *Ceramic Transcations*, edited by L. M. Levinson (American Ceramic Society, Columbus), Vol. 3, p.125 (1989).