

## 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법에 의한 $Zn_{1-x}Co_xO$ 박막의 미세조직 및 자기적 특성

고운덕 · 고석배 · 최문순 · 태원필\* · 김기출\*\* · 김종민\*\*\* · 서수정 · 김용성†

성균관대학교 정보통신융 신기능성 소재 및 공정연구센터

\*인하대학교 소재연구소

\*\*한국전자통신연구소

\*\*\*(주) 아프로 R&D

(2004년 12월 20일 접수; 2005년 2월 1일 승인)

## Microstructure and Magnetic Properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ Film Prepared by Pulsed DC Magnetron Sputtering

Yoon-Duk Ko, Seok-Bae Ko, Moon-Soon Choi, Weon-Pil Tai,\* Ki Chul Kim,\*\*  
Jong-Min Kim,\*\*\* Su-Jeung Suh, and Young-Sung Kim†

Advanced Material Process of Information Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

\*Institute of Advanced Materials, Inha University, Incheon 402-751, Korea

\*\*Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-350, Korea

\*\*\*APRO Co. Ltd., Seoul 152-050, Korea

(Received December 20, 2004; Accepted February 1, 2005)

### 초 록

펄스 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 Co 농도 변화에 따라 유리 기판 위에  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막을 제조하였다. Co 농도의 증가에 따라  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 c축 결정 배향성은 향상되었다. 표면 형상 분석을 통하여 매우 치밀한 박막이 성장되었음을 알 수 있었다. 박막의 UV-visible 투과율 측정 결과,  $Co^{2+}$  이온에 의한 sp-d 상호교환 작용과 d-d 전이를 확인할 수 있었다.  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 비저항은  $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 의 값을 가지며 Co 농도의 증가에 따라 박막의 비저항은 증가하였고, 특히 30 at% Co에서는 박막의 결정성 저하로 인하여 급격한 비저항 증가가 발생하였다. X-ray photoelectron spectroscopy 분석을 통해 Co와 O 간의 결합 상태를 확인하였으며, alternating gradient magnetometer 측정 결과  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 상온 강자성 이력 현상을 관찰할 수 있었다. 낮은 비저항 및 상온 강자성 이력 특성을 갖는  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막은 자성 반도체 소자로의 응용 가능성을 나타내었다.

### ABSTRACT

$Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0-0.3$ ) films were grown on Corning 7059 glasses by asymmetrical bipolar pulsed dc magnetron sputtering. The c-axis orientation along (002) plane was enhanced with increasing Co concentration. The  $Zn_{1-x}Co_xO$  films are grown with fibrous grains of tight dome shape. The transmittance spectra measured from UV-visible showed that sp-d exchange interactions and typical d-d transitions become activated with increasing Co concentration. The electrical resistivity of  $Zn_{1-x}Co_xO$  films increased with increasing Co concentration, especially it increased greatly at 30 at% Co. X-ray photoelectron spectroscopy and alternating gradient magnetometer analyses indicated that no Co metal cluster is formed and the ferromagnetic properties are exhibited. The low electrical resistivity and room temperature ferromagnetism of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films suggested the possibility of the application to Diluted Magnetic Semiconductors (DMSs).

**Key words :**  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films, DC magnetron sputtering, Ferromagnetism

### 1. 서 론

정보화 시대의 빠른 발전에 따라 효율적인 정보 처리

및 저장 기술이 요구된다. 최근에는 정보기기의 휴대성에 대한 요구가 증대됨에 따라, 정보기기의 초고속화, 소형화, 대용량화 및 저전력화가 크게 요구되고 있는 실정이다. 그동안 장기간에 걸친 기술적 진보로 인하여 캐리어 전하의 제어에 기반을 둔 트랜지스터를 포함한 현재의 전자소자 기술은 거의 포화 상태이며 수년 후에는 한계에 이를 것으로 예상된다. 따라서 정보산업의 급속한 발달에

†Corresponding author : Young-Sung Kim

E-mail : youngsk@skku.edu

Tel : +82-31-299-6702 Fax : +82-31-290-5644

대응할 수 있는 특성을 가진 전자 소자에 대한 필요성이 크게 증대되고 있는데, 특히 전자가 가지고 있는 스핀 특성을 활용하는 스핀트로닉스에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다. 특히 ZnO는 다른 Diluted Magnetic Semiconductors(DMSs)에 비해 큰 전자질량을 가지고 있으므로 이동 캐리어와 전이금속이온간의 강한 자기적 상호 작용을 일으킬 수 있다. 또한 상온에서 강한 발광 특성을 나타내며 투명하므로 광학적으로 이용 가치가 높다. 한편, 도핑에 의해 밴드갭 조절이 가능하며, 전이 금속의 고용도가 다른 금속에 비해 더 크다는 장점을 가지고 있다. 따라서 ZnO는 광학적 특성과 자기적 특성을 동시에 지닌 차세대 광자기 재료로서 기대가 모아지고 있다. II-VI 반도체인 ZnO에 전이금속을 첨가하는 기존의 연구는 DMSs의 현상을 나타내는 후보로 다양하게 진행되어 왔다.<sup>1,2)</sup> Sato는 제일원리를 이용하여 ZnO에 Co를 도핑한 결과  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막은 강자성 상태로 존재한 것을 예측하였다.<sup>3)</sup> 또한 Yang은 rf 스퍼터링으로 제작한  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 Curie 온도가 350 K 이상임을 실험적으로 확인함으로써 상온에서의 DMSs 소자의 가능성을 제시하고 있다.<sup>4)</sup>

$Zn_{1-x}Co_xO$  박막을 제작하기 위한 공정에는 CVD(Chemical Vapor Deposition),<sup>5)</sup> PLD(Pulsed Laser Deposition),<sup>6,7)</sup> sputtering,<sup>8,9)</sup> implantation,<sup>10,11)</sup> MBE, sol-gel법<sup>12)</sup> 등의 다양한 방법이 있다. 그러나 산업적인 응용을 위해서는 높은 증착율을 가지면서 박막 특성을 우수하게 제어할 수 있는 기술을 필요로 하는데, 최근에 이러한 기술로써 펄스 마그네트론 스퍼터링법이 주목을 받고 있다. 특히 바이폴라 펄스 dc 마그네트론 스퍼터링은 기존의 rf 스퍼터링에 비하여 증착율이 높을 뿐만 아니라, 작업 중 타겟에 발생하는 아크 방전을 최소화하여 박막 제조시 안정적으로 박막을 제조할 수 있다.

본 연구에서는 펄스 dc 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 유리 기판 위에  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0-0.3$ ) 박막을 제조하였다. ZnO 박막에 Co 도핑 농도 변화에 따른 박막의 전기적 및 자기적 특성을 조사하였으며, 이들 박막 특성이 Diluted Magnetic Semiconductors(DMSs) 소자에 응용이 가능한가에 대한 검토를 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험을 위하여 2인치 펄스 dc 마그네트론 스퍼터링 시스템을 사용하였고, 기판으로는 Corning 7059 유리기판을 사용하였다. 타겟으로는 1.0 at% Al과 각각 5, 10, 15, 20, 30 at%Co가 혼합된 직경 2인치 크기의 ZnO 세라믹 타겟을 사용하였다. 챔버의 초기 진공도를  $5 \times 10^{-6}$  Torr로 유지한 후,  $Zn_{1-x}Co_xO:Al$  타겟 표면의 불순물을 제거하기 위하여 셔터를 닫은 상태에서 5분간 예비 스퍼터링을 실시하였다. 스퍼터링 가스로는 Ar을 사용하였고, Co 농도

**Table 1.** Experimental Conditions in Pulsed DC Magnetron Sputtering

Parameter	Value
Target	ZnO + 1.0 at% Al (99.99%) + 5 - 30 at% Co 2 inch diameter
Power mode	Asymmetric bipolar pulsed dc Frequency: 30 kHz Positive duty : 15% Negative duty : 35%
Base pressure	$5 \times 10^{-6}$ Torr
Working pressure	5 mTorr
Ar gas flow rate	20 sccm
Substrate temperature	500°C
Substrate distance	6 cm

변화에 따른 박막 특성을 비교하기 위하여 다른 공정 변수는 일정하게 유지하였다. 박막의 두께는 SEM 단면 사진 촬영으로 계산된 증착율을 기초로  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막을 250~300 nm의 두께로 증착시켰다. Table 1은 박막 증착 공정을 나타낸다.

펄스 dc 마그네트론 스퍼터링으로 제조된  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 결정성을 조사하기 위하여 고분해능 X-선 회절기(HR-XRD: High Resolution XRD, Bruker AXS, D8 Discover)로 분석하였고, 표면 형상 및 박막 두께를 확인하기 위하여 고분해능 주사전자현미경(ESEM: Environmental Scanning Electron Microscope, Philips, XL30 ESEM-FEG)을 이용하여 분석을 수행하였다. 증착율은 SEM 단면 측정으로부터 얻어진 박막 두께를 증착시간으로 나누어 계산하였다. 박막의 비저항은 홀 측정 장비(Hall effect Measurement system, ECOPIA, HMS-3000)로 van der Pauw 방법을 사용하여 측정하였다. 또한, 광학적 특성을 조사하기 위하여 200~800 nm의 파장 영역에서 UV-vis. spectrometer (Spectro Photometer U3000, Hitachi)를 이용하여 투과도를 측정하고, 광학적 밴드갭을 계산하였다. Alternating gradient magnetometer(AGM, Princeton Measurements, 2900-02)을 이용하여 상온에서  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 Co 농도에 따른 자기이력특성을 측정하여 포화자화  $M_s$ 와 보자력  $H_c$ 를 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

육방정계 wurtzite 구조를 나타내는 ZnO에서 기판 표면에 수직한 (002) 면은 높은 원자 충전율로 인해 가장 낮은 표면 에너지를 가지게 되는데, 이로 인해 ZnO는 박막 증착시 c축 방향으로 우선 성장한다.<sup>13,14)</sup> 따라서, 본 실험에서  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 증착은 (002) 결정면으로 우선 배향을 시켰으며, Co 농도를 변화함에 따른 최적온도 및 펄스 주파수 조건은 예비 실험 및 선행된 ZnO 박막의 연

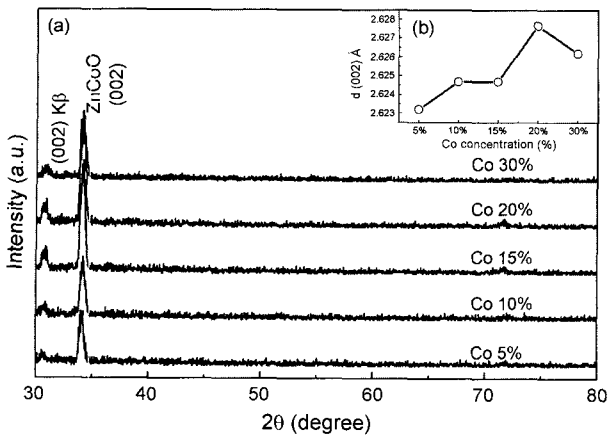


Fig. 1. XRD pattern (a) and d-spacing (b) of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films with Co concentration.

구결과에 의해 결정되었다.

우선, Co 농도 변화에 따른  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 결정성을 조사하기 위해서 HRXRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Co 농도 변화와 관계없이, 기본적으로 ZnO (100) 및 (101) 결정면이 발견되지 않은 (002) 면으로의 우선 배향성이 매우 뛰어난 결정 성장을 나타내었다. 이와 같은 결과로부터, 펄스 dc 마그네트론 스퍼터링을 통하여 c축 결정 배향성이 매우 우수한  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막을 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 Co

농도가 5 at%에서 20 at%까지 증가에 따라 (002) 면의 상대적 강도는 증가하고 반치폭(Full Width at Half Maximum : FWHM) 값 역시 0.48~0.56까지 증가하지만, 30 at%Co에서는 0.46으로 감소한다. 따라서 Co 농도가 20 at%까지 증가함에 따라 c축 결정배향성은 향상됨을 알 수 있었다.

Fig. 1(b)는 Co 농도 변화에 따라 제조된  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 HRXRD 결과를 이용해 얻은 (002)면의 d 값의 변화를 나타낸다. Vegard 법칙에 따르면 Co의 농도가 증가함에 따라  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 격자상수는 증가한다. 그러나 본 연구에서 제작된 30 at%Co의  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막에서는 격자상수가 감소하는데 이는 30 at%Co 이상에서 Co의 고용도가 열평형 한계를 초과함으로써  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 결정배향성이 감소하였고 그에 따라 격자상수가 감소하였으므로 판단된다.<sup>15)</sup>

본 실험에서 제조된  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 표면 형상을 관찰하기 위하여 SEM 측정을 실행하였고, 이를 Fig. 2에 나타내었다. 박막의 표면은 Co 농도에 상관없이 치밀하고 평탄한 형태를 나타내었으며, 결정립들은 나노 입자 크기로 균일하고 치밀한 미세구조로 성장하였다. 이는 Thornton의 구조영역모델(structure zone model)과 잘 일치한다. 이 모델에 따르면, 표면 구조는  $T/T_m$ ( $T$ : 기판온도,  $T_m$ : ZnO 녹는점) 및 Ar 압력에 따라 4가지 형태로 분류되는데, 본 실험에서는  $T/T_m=0.34$ , Ar 압력이 5 mTorr로써 Thornton이 제시한 바와 같이 치밀하게 성장하며 전체적으로는 둥

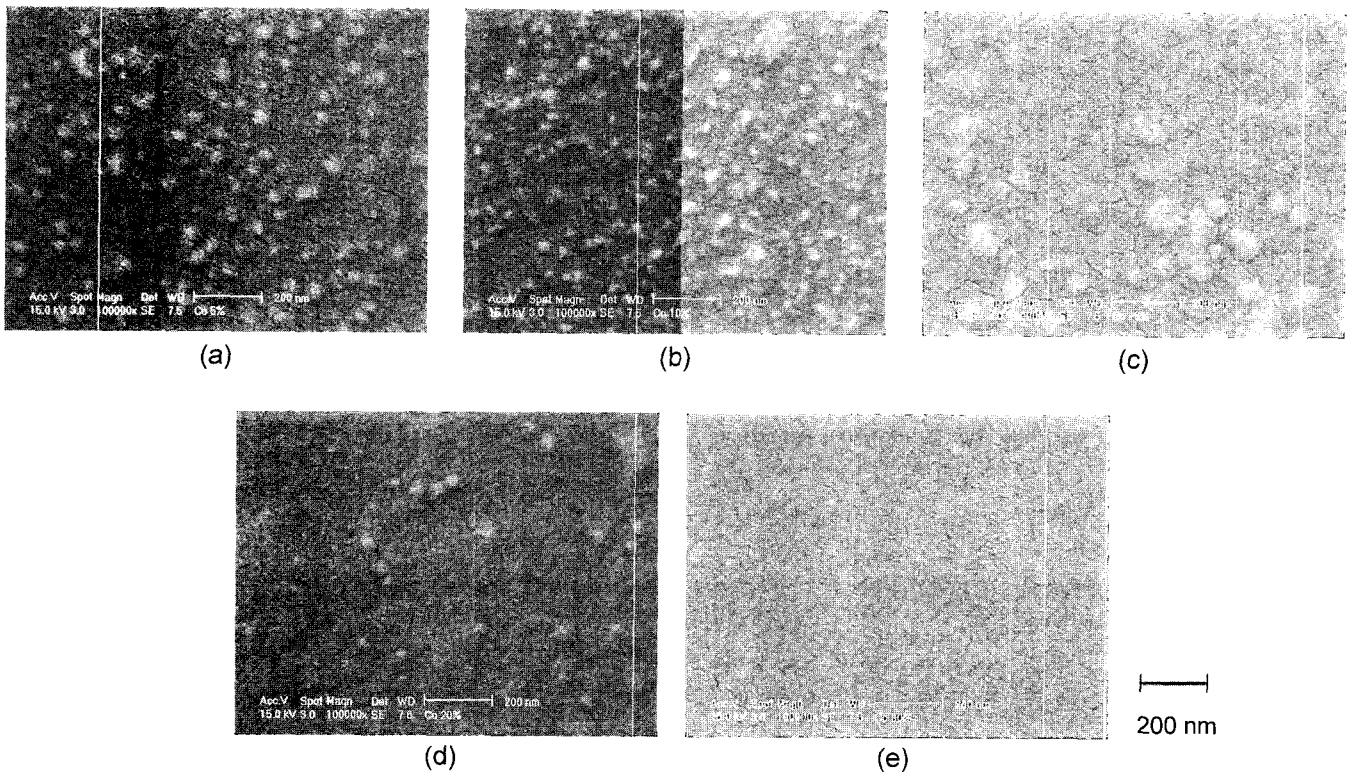
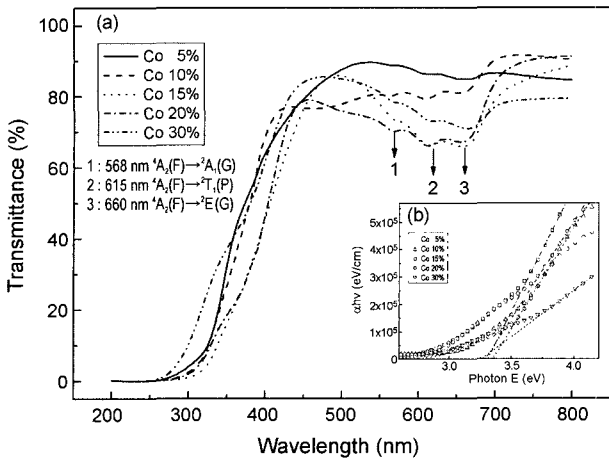


Fig. 2. SEM micrographs of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films with Co concentration (a) 5 at%, (b) 10 at%, (c) 15 at%, (d) 20 at%, and (e) 30 at%.



**Fig. 3.** (a) optical transmittance spectra of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films with Co concentration (b)  $(\alpha hv)$  vs.  $hv$  plot from the data related to transmittance spectra.

모양의 섬유상이 형성되는 조건과 일치한다.<sup>16)</sup> 또한 Co 농도가 증가할수록 성장된 박막의 미세 조직은 균질화 되고 돛 모양의 표면 조직이 완화되는 경향을 관찰할 수 있다.

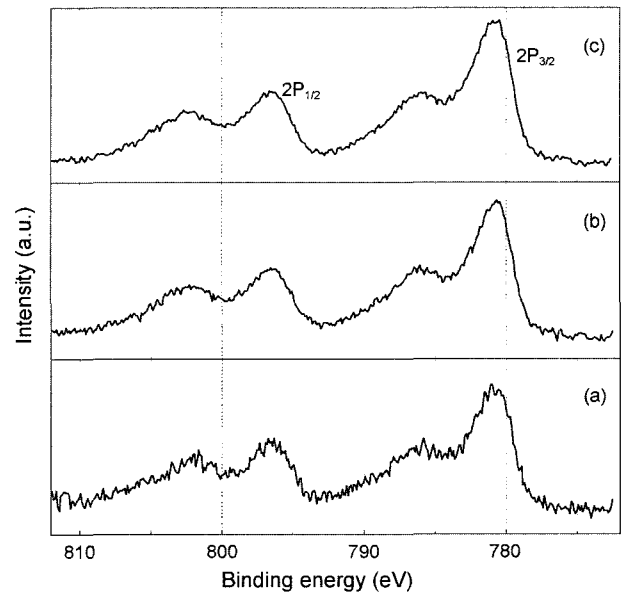
Fig. 3은 Co 농도변화에 따른  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 200~800 nm 파장 범위에서의 광투과율을 나타내었다.  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막은 비교적 높은 투과율을 나타내며, 광흡수단은 370~400 nm에서 나타난다. Co 농도가 증가함에 따라 가시광 영역에서의 투과율은 감소하였는데, 이는  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막이 밝은 초록색을 지닌 투과성을 가지고 있고, Co 농도가 증가함에 따라 밝은 초록색이 우세해짐으로써 투과율이 감소한다는 기존의 보고와도 일치한다.<sup>17)</sup> 이와 같이 박막의 색이 짙어지는 것은 568, 615 그리고 660 nm (2.18, 2.00, 그리고 1.88 eV)에서 높은 스핀 상태인  $Co^{2+}$  간의 전형적인 d-d 천이에 의한 흡수단이 나타나기 때문인 것으로 분석된다.<sup>18)</sup> 즉, 이러한 흡수단은  $Co^{2+}$  이온의 분광학적 성질에 의해 결정되어진다.  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막 내에서  $Co^{2+}$  이온이 치환되면 금속 Co 상태의 4f 궤도전자가 Co 착이온화에 의해 단일 상태의 회전 반대칭을 갖는 상태로 국부화 된 궤도로 전이된다. 이때  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막이 660 nm의 빛을 흡수하면 금속 Co 상태의 2g 궤도 전자는 Co 착이온화에 의해 이중상태의 대칭 및 반대칭을 갖는 상태로 국부화 된 궤도로 전자 전이가 발생한다. 이를 Mulliken의 분광학적 기호로 표기하면  $^4A_2(F) \rightarrow ^2E(G)$ 가 된다. 같은 초기 상태에서 금속상태의 2p 궤도에서 삼중상태의 회전대칭을 갖는 상태로 국부화 된 궤도로의 전자 전이로 615 nm를 흡수하고( $^4A_2(F) \rightarrow ^2T_1(P)$ ), 역시 같은 초기 상태에서 2g의 금속상태의 궤도에서 단일상태의 회전 대칭을 갖는 상태로 국부화 된 궤도( $^4A_2(F) \rightarrow ^2A_1(G)$ )로의 전자 전이는 568 nm의 빛을 흡수한다.<sup>19)</sup> 그러므로  $Co^{2+}$ 의 전자 전이로 인한 빛의 흡수에 의해 박막이 밝은

**Table 2.** Optical Bandgap Energy of the  $Zn_{1-x}Co_xO$  Films with Co Concentration

Co concentration	5 at%	10 at%	15 at%	20 at%	30 at%
Optical bandgap energy (eV)	3.35	3.35	3.31	3.29	3.26

초록색을 가지게 된다. 이러한 흡수단은 두께를 일정하게 제어하여 제작한  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막에서 Co 농도가 증가함에 따라 강도가 강해지다가 30 at%Co에서는 오히려 흡수강도가 약해진다. 이는 30 at% 이상에서는 Co의 고용도가 감소함에 결정배향성이 저하되며  $Co^{2+}$  이온의 전형적인 d-d 천이에 의한 흡수단이 감소했기 때문으로 판단된다.

$Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 광 밴드갭을 구하기 위하여 Fig. 3에서 얻은 UV-visible 투과율로부터  $(\alpha hv)$  vs.  $hv$ 의 관계를 구하였고, 이를 Table 2에 나타내었다( $\alpha$  : 흡수계수,  $h$  : 플랑크 상수,  $v$  : 주파수). 본 연구에서는 Co의 농도가 증가함에 따라  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 광 밴드갭이 감소한 것으로 나타났고, 전체적으로 3.35~3.26 eV의 광 밴드갭 에너지를 나타내었다. 이 값은 ZnO 다결정 박막의 밴드갭 에너지 3.2 eV보다 크게 나타나는데, 이는 Al 도핑으로 자유 전자 농도가 증가하여 발생하는 Burstein-Moss 효과와 일치하는 결과이다.<sup>20)</sup> 또한 Co 농도 증가에 따른 광 밴드갭 에너지의 감소는  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막 내부에서 ZnO 자체의 캐리어와 Co 이온의 국부화되어 있는 스핀간의 강한 s-d와 p-d 상호교환 작용 때문이라는 기존의 보고와도 일치한다.<sup>21,22)</sup>



**Fig. 4.** XPS spectra of Co  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$  peaks for  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films with Co concentration.

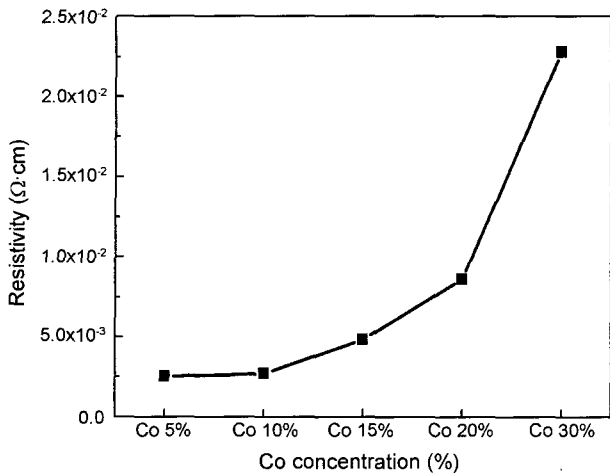


Fig. 5. Resistivity of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films with Co concentration.

Fig. 4는 Co 농도변화에 따른  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막 내에 존재하는 Co의 화학 결합 상태를 XPS를 이용하여 분석한 결과이다. 피크 분석에 앞서 284.5 eV의 C 1s의 광전자 피크로부터 Co의 2p<sub>1/2</sub>와 2p<sub>3/2</sub> 피크를 보정하였다.<sup>23)</sup> 본 연구에서 제작한  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막은 Co 농도변화에 따라 Co 2p<sub>3/2</sub>와 Co 2p<sub>3/1</sub>의 결합 에너지 차이가 15.5 eV로 나타난다. 만약 Co가 박막 내에서 metal cluster로 독립적으로 존재할 경우 결합에너지 차이는 15.05 eV를 나타내는 반면, ZnO 내부에 치환되어 산소와 결합하고 있는 경우에는 15.5 eV의 결합에너지 차를 나타낸다고 보고되고 있다.<sup>24)</sup> 따라서,  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막 내에서 Co의 결합에너지 차이를 검토한 결과 Co는 ZnO 박막 내부에 치환되어 산소와 결합된 구조임을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 Co 농도에 따른  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 비저항의 변화를 나타낸다.  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 비저항은 10<sup>-2</sup>~10<sup>-3</sup> Ω·cm대의 값을 가지며 Co 농도를 5 at%부터 30 at%로 증가시켰을 때  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 비저항은 점차로 증가한다. ZnO 박막 내에서 도핑된 Al은 전자 농도를 균일 제어하는 안정화 도핑원소로 작용하기 때문에 캐리어 농도를 증가시킴으로써 박막의 전기적 특성을 향상시키는 역할을 한다고 보고 된 바 있다.<sup>17)</sup> 본 연구에서는  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 전기적 안정성을 위해 각 박막에 1 at% Al을 도핑한 후, Co 농도를 증가시켰기 때문에 Zn<sup>2+</sup>(0.06 nm)에 비해 작은 ion 반경의 Co<sup>2+</sup>(0.058 nm)의 치환에 따른 산소 공공 및 Zn interstitials의 감소가 캐리어 농도의 감소의 원인이 되었고 그에 따라 비저항값이 증가한 것으로 분석할 수 있다. 특히, 30 at% Co에서는 박막의 결정 배향성 역시 저하되었기 때문에 비저항 값이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 6(a)는 Co 농도변화에 따른  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막을 AGM을 이용하여 상온에서의 자기이력 곡선을 측정된 결과이

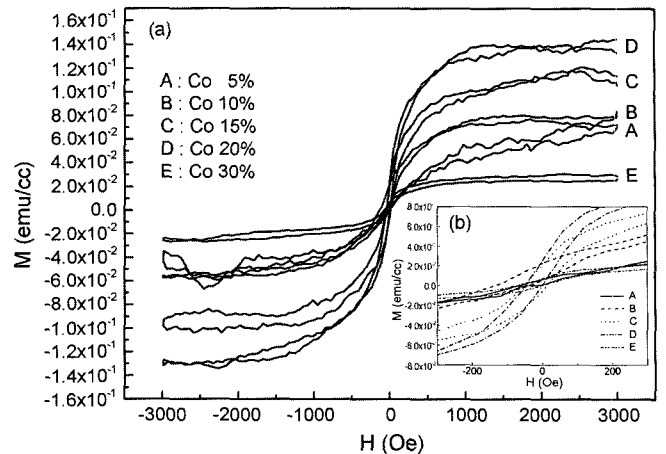


Fig. 6. Magnetization(M) versus magnetic field(H) curves of  $Zn_{1-x}Co_xO$  films measured by AGM system at room temperature.

다. 또한 보다 정밀한 이력특성을 확인하기 위해 인가자장 -300~+300 Oe 범위에서의 자기이력 곡선을 Fig. 6(b)에 나타내었으며, 이 자기장 범위에서 뚜렷한 보자력특성을 확인할 수 있었다. 따라서 모든 Co 농도에서 인가된 자기장(H)의 변화에 따른 자화 곡선이 강자성 이력특성을 나타내고 있기 때문에  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 T<sub>C</sub>(Curie temperature)는 상온보다 높다는 것을 알 수 있다.

$Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 강자성 현상에 대한 원인은 세 가지 가능성을 가질 수 있다. 첫 번째는 Co-cluster에 의한 강자성 현상이다.<sup>25,26)</sup> Co-금속은 강자성 물질로 잘 알려져 있고, Co가 나노 입자의 형태로 박막 내에 존재한다면 강자성 현상의 원인이 될 수 있을 것이다. 그러나 XRD와 XPS의 분석 결과에서 Co 피크를 확인할 수 없었기 때문에 Co-cluster에 의해 강자성 현상은 발생하지 않은 것으로 판단된다. 둘째, 다른 가능성으로는 Co와 ZnO 내의 산소의 결합으로 인해 이차상이 생성되어 약한 강자성 현상이 나타난다고 볼 수 있다. CoO는 작은 positive susceptibility를 갖는 반강자성 물질(antiferromagnetic material)로 잘 알려져 있다(T<sub>N</sub> 291 K).<sup>17)</sup> 그러나 본 연구에서 제작한  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막은 Co농도가 변화됨에 따라 어떤 이차상(secondary phases)도 발견되지 않았기 때문에 이에 의한 원인으로도 볼 수는 없다. 마지막 가능성으로는 III-V족 반도체 뿐만 아니라 II-VI족 반도체에서도 나타나는 전하운반자에 의한 강자성 현상이다(RKKY).<sup>27,28)</sup> 본 연구에서 제작한  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 강자성 현상은 전기적으로 높은 전하 농도를 유지하면서 기본적으로는 Co<sup>2+</sup> 이온이 Zn<sup>2+</sup>을 치환해 들어가 ZnCoO 구조를 형성했기 때문이다. 그러나 30 at% Co에서는 Co<sup>2+</sup>가 ZnO 박막의 고용도 이상으로 도핑되면서 박막의 결정성을 저하시키기 때문에 자화값 역시 감소하였고, 이는  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 전기 및 광학적 특성의 경향과도 일치한다.

#### 4. 결 론

펄스 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 유리기판 위에  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막을 제조하여 Co 농도 변화에 따른 구조 및 전자기적 특성을 조사하였다.  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막은 Co 농도에 따라 c-축의 (002) 면으로 뛰어난 배향성을 나타내었고, 30 at% Co의 경우 ZnO 박막의 고용 한계로 인한 결정 배향성의 저하를 확인할 수 있었다. 박막의 광투과율 측정 결과를 통해 Co 농도 변화에 따라  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막 내부에서  $Co^{2+}$  이온 간의 d-d 전이와 sp-d 상호 교환 작용이 발생하고 있음을 알 수 있다. Co 농도가 증가함에 따라 캐리어 농도와 전하 농도의 감소로 인해 비저항이 증가하였다. AGM 측정 결과,  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막은 Co 농도가 증가함에 따라 20 at% Co까지 상온 강자성 특성이 뚜렷함을 확인할 수 있었다. 그러나 30 at% Co에서는 자화값이 급격히 감소하는데 이는  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막의 Co 고용 한계를 초과하였기 때문에 박막의 결정성이 저하된 것으로 판단된다. 즉, 20 at% Co까지의  $Zn_{1-x}Co_xO$  박막은  $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 대의 낮은 비저항값과 상온 강자성 특성을 나타내기 때문에 안정적인 Diluted Magnetic Semiconductors (DMSs)가 제작되었음을 확인할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 성균관대학교 정보통신용 신기능성 소재 및 공정연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### REFERENCES

1. A. E. Jimenez-Gonzalez, "Modification of ZnO Thin Films by Ni, Cu, and Cd Doping," *J. of Solid State Chem.*, **128** 176-80 (1997).
2. T. R. N Kutty and N. Raghu, "Varistors Based on Polycrystalline ZnO:Cu," *Appl. Phys. Lett.*, **54** 1796-98 (1989).
3. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Electronic Structure and Ferromagnetism of Transition-Metal-Impurity-Doped Zinc Oxide," *Phys. B*, **308-320** 904-07 (2001).
4. S. G. Yang, A. B. Pakhomov, S. T. Hung, and C. Y. Wong, "Room Temperature Magnetism in Sputtered (Zn,Co)O Films," *IEEE Trans. Magn.*, **38** 2877-79 (2002).
5. A. B. Pakhomov, B. K. Roberts, A. Tuan, V. Shutthanandan, D. McCready, S. Thevuthasan, S. A. Chambers, and K. M. Krishnan, "Studies of Two- and Three-Dimensional ZnO:Co Structures through Different Synthetic Routes," *J. of Appl. Phys.*, **95** 7393-95 (2004).
6. N. Jedrecy, H. J. von Bardeleben, Y. Zheng, and J.-L. Cantin, "Electron Paramagnetic Resonance Study of  $Zn_{1-x}Co_xO$ : A Predicted High-Temperature Ferromagnetic Semiconductor," *Phys. Rev. B*, **69** 1-4 (2004).
7. W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, C. Simon, and B. Raveau, "Laser Ablation of Co:ZnO Films Deposited from Zn and Co Metal Targets on (0001)  $Al_2O_3$  Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **82** 3490-92 (2003).
8. S. S. Yan, C. Ren, X. Wang, W. Xin, Z. X. Zhou, L. M. Mei, M. J. Ren, Y. X. Chen, Y. H. Liu, and H. Garmestani, "Ferromagnetism and Magnetoresistance of Co-ZnO Inhomogeneous Magnetic Semiconductors," *Appl. Phys. Lett.*, **84** 2376-78 (2004).
9. H. J. Kim, I. C. Song, J. H. Sim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, "Growth and Characterization of Spinel-type Magnetic Semiconductor  $ZnCo_2O_4$  by Reactive Magnetron Sputtering," *Phys. Stat. Sol.*, **241** 1553-56 (2004).
10. N. A. Theodoropoulou, A. F. Hebard, D. P. Norton, J. D. Budai, L. A. Boatner, J. S. Lee, Z. G. Khim, Y. D. Park, M. E. Overberg, S. J. Pearton, and R. G. Wilson, "Ferromagnetism in Co- and Mn-Doped ZnO," *Solid-State Electronics*, **47** 2231-35 (2003).
11. Z. W. Jin, T. Fukumura, K. Hasegawa, Y. Z. Yoo, K. Ando, T. Sekiguchi, P. Ahmet, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, "Optical and Electrical Properties of Co-Doped Epitaxial ZnO Films," *J. of Crystal Growth*, **237-239** 548-52 (2002).
12. N. Viart, M. Richard-Plouet, D. Muller, and G. Pourroy, "Synthesis and Characterization of Co/ZnO Nanocomposites : Towards New Perspectives Offered by Metal/Piezoelectric Composite Materials," *Thin Solid Films*, **437** 1-9 (2003).
13. S. H. Jeong and J. H. Boo, "Influence of Target-to-Substrate Distance on the Properties of AZO Films Grown by RF Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **447-48** 105-10 (2004).
14. J. M. Ting and B. S. Tsai, "DC Reactive Sputter Deposition of ZnO:Al Thin Film on Glass," *Mater. Chem. Phys.*, **72** 273-77 (2001).
15. H. J. Lee, S. Y. Jeong, C. R. Cho, and C. H. Park, "Study of Diluted Magnetic Semiconductor : Co-Doped ZnO," *Appl. Phys. Lett.*, **81** 4020-22 (2002).
16. D. Song, A. G. Aberle, and J. Xia, "Optimisation of ZnO:Al Films by Change of Sputter Gas Pressure for Solar Cell Application," *Appl. Surf. Sci.*, **195** 291-96 (2002).
17. K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, "Magnetic and Electric Properties of Transition-Metal-Doped ZnO Films," *Appl. Phys. Lett.*, **79** 988 (2001).
18. Z. Jin, M. Murakami, T. Fukumura, Y. Matsumoto, A. Ohtomo, M. Kawasaki, and H. Koinuma, "Combinatorial Laser MBE Synthesis of 3d Ion Doped Epitaxial ZnO Thin Films," *J. of Cryst. Growth*, **214-215** 55-8 (2000).
19. Y. Z. Yoo, T. Fukumura, Z. Jin, Hasegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, and H. Koinuma, "ZnO-CoO Solid Solution Thin Films," *J. of Appl. Phys.*, **90** 4246-50 (2001).
20. F. K. Shan and Y. S. Yu, "Band Gap Energy of Pure and Al-Doped ZnO Thin Films," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** 1869-72 (2004).
21. J. Diouri, J. P. Lascaray, and M. E. Amrani, "Effect of the Magnetic Order on the Optical-Absorption Edge in  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ," *Phys. Rev. B*, **31** 7995 (1985).
22. K. J. Kim and Y. R. Park, "Spectroscopic Ellipsometry Study of Optical Transitions in  $Zn_{1-x}Co_xO$  Alloys," *Appl.*

- Phys. Lett.*, **81** 1420 (2002).
23. J. F. Moulder, *et al.*, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy," *Phys. Electronics*, Inc. (1992).
  24. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, in Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy, Edited by G. E. Mulenberg p. 78, Perkin-Elmer, 1979.
  25. J. H. Park, M. G. Kim, H. M. Jang, S. Ryu, and Y. M. Kim, "Co-Metal Clustering as the Origin of Ferromagnetism in Co-Doped ZnO Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **84** 1338-40 (2004).
  26. J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, "The Origin of Room Temperature Ferromagnetism in Cobalt-Doped Zinc Oxide Thin Films Fabricated by PLD," *Sci. Direct*, **24** 1847-51 (2004).
  27. H. Munekata, T. Abe, S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, and H. Takagi, "Light-Induced Ferromagnetism III-V-Based Diluted Magnetic Semiconductor Heterostructures," *J. of Appl. Phys.*, **81** 4862 (1997).
  28. S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, and H. Munekata, "Ferromagnetic Order Induced by Photogenerated Carriers in Magnetic III-V Semiconductor Heterostructures of (In,Mn)As/GaSb," *Phys. Rev. Lett.*, **78** 4617 (1997).