

스피넬형 자성반도체 ZnCo_2O_4 박막의 구조적, 전기적 및 자기적 성질 Structural, Electrical and Magnetic properties of spinel-type magnetic semiconductor ZnCo_2O_4 thin film

김효진, 송인창, 심재호, 김도진, 임영언, 김현중*, 주용길*
충남대학교 재료공학과, *한국과학기술원 재료공학과
(hyojkim@cnu.ac.kr)

1. 서론

화학식이 AB_2O_4 인 스피넬형 산화물 구조에서 산소 음이온들은 면심입방(fcc, face-centered cubic) close packing을 형성하고 금속 양이온들은 8개의 사면체(tetrahedron) A 자리와 16개의 팔면체(octahedron) B 자리를 채운다. ZnCr_2O_4 , ZnMn_2O_4 와 ZnFe_2O_4 는 대표적인 스피넬 산화물 자성 절연체로서 Cr^{3+} , Mn^{3+} 와 Fe^{3+} 자성 이온들이 B 자리를 채워 모퉁이가 맞닿은 사면체 네트워크를 형성한다. 입방 스피넬 ZnCr_2O_4 와 ZnFe_2O_4 는 아주 낮은 반강자성 전이온도(각각 $T_N = 15 \text{ K}$ 와 9 K)를 가지는 반면에 정방구조의 ZnMn_2O_4 는 $\sim 200 \text{ K}$ 의 높은 넬 온도(Neel temperature)를 나타내는 것으로 알려져 있다. 하지만 이 물질들과는 대조적으로 입방 스피넬 ZnCo_2O_4 에 대한 연구 결과는 보고된 것이 거의 없다. 이 논문에서 우리는 reactive magnetron sputtering 방법에 의한 입방 스피넬 ZnCo_2O_4 박막의 성공적인 성장에 대하여 보고하고, 박막 증착 조건이 박막의 물리적 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다. 특히, 증착 시 산소 분압에 따라 ZnCo_2O_4 박막의 전도형을 n-형 혹은 p-형으로 조절할 수 있다는 실험적인 증거를 제시하고, 전도형에 따른 물성의 차이에 대해 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 Zn와 Co metal target을 이용한 reactive co-sputtering 법으로 박막을 제조하였다. 공정 압력은 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$, Ar/O_2 ratio는 1:9 에서 9:1 까지 변화시켰으며, 제조된 박막의 결정 구조 및 미세구조 관찰은 x-ray diffraction과 SEM, TEM을 통해 확인하였으며, hall effect 측정 및 SQUID 측정을 통해 박막의 전기적, 자기적 특성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Co와 Zn metal target의 sputtering ratio($D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$)를 2 : 1 로 고정시킨 후 산소 분압을 $9.0 \times 10^{-3} \text{ torr}$ ($\text{Ar}/\text{O}_2=1/9$)에서 $1.0 \times 10^{-3} \text{ torr}$ ($\text{Ar}/\text{O}_2=9/1$)로 변화시켜 제조한 시편들의 결정 구조를 XRD로 관찰한 결과 spinel (111), (222) 그리고 (333) peak이 관찰되어, ZnCo_2O_4 상은 Ar과 O_2 의 분압 조건에는 관계없이 안정적으로 형성됨을 알 수 있었다. 또한 이러한 XRD 결과와 pole-figure 그리고 TEM 관찰로부터 ZnCo_2O_4 의 (111)-우선 성장을 확인 할 수 있었다. 일련의 실험으로부터 얻어진 박막의 전기적 특성을 확인하고자 hall effect 측정을 하였는데, 산소 분압이 $6.67 \times 10^{-3} \text{ torr}$ 이하의 영역에서는 n-형, $8.65 \times 10^{-3} \text{ torr}$ 이상의 산소 풍부 분위기에서는 p-형이 관찰되었으며, n-형에서는 운반자의 농도가 최대 $3.09 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 이었고, p-형에서는 최대 $2.81 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 였다. 또한 n-형과 p-형의 중간 영역에서는 홀 측정이 불가능한 절연 ZnCo_2O_4 박막이 얻어졌는데, 이러한 홀 측정 결과 ZnCo_2O_4 의 전기적 특성은 산소 분압에 의존하여 그 성질이 변함을 확인할 수 있었다. 마지막으로 ZnCo_2O_4 박막의 자성 특성이 전도형에 의존하는지를 확인하고자 초전도 양자 간섭 측정 소자(SQUID) 실험을 하였는데, n-형 ZnCo_2O_4 는 저온에서 상자성 거동을 보이며, p-형 ZnCo_2O_4 는 강자성 거동을 보임을 확인 하였다.