

# 유기금속화학기상증착법으로 제조된 자성반도체 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 박막의 미세구조 및 자기적 특성

성낙진, 윤순길

충남대학교

## Microstructure and Magnetic properties of $Ti_{1-x}Co_xO_2$ Magnetic semiconductor thin films by Metal Organic Chemical Vapor Deposition

Nak-Jin Seong and Soon-Gil Yoon  
Chungnam National University

### 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 clusters formed in a homogeneous  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  phase, and the overall ferromagnetic (FM) properties depended on both  $FM_{TCO}$  and  $FM_{Co}$ . Co clusters with about 10nm-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. 서론

최근에 전자의 전하뿐만 아니라 스핀특성을 동시에 활용하고자 하는 스핀트로닉스에 관한 연구 영역이 점차 확대되고 있다. 이러한, 스핀트로닉스 재료로서 묶은 자성 반도체(DMS)는 스핀트로닉스 소자에서 스핀주입소자로 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>[1]</sup> 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, 상온이하의 낮은 큐리온도로 인하여 소자로의 응용에 많은 어려움

을 겪고 있는 실정이다. 따라서 상온 이상의 큐리온도를 갖는 자성 반도체의 구현은 스핀트로닉스 분야에서 가장 시급한 문제이다. 이와 관련하여, 이론적으로 ZnO계 자성반도체가 300 K이상의 큐리온도와 큰 자화값을 갖는 물질임이 예측되었으며, 이에 대한 연구가 활발히 진행되었다.<sup>[2-5]</sup>

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

이러한, Co가 도핑된 anatase 박막은 pulsed laser ablation<sup>[6]</sup>, oxygen-plasma-assisted molecular-beam epitaxy (OPA-MBE)<sup>[7]</sup>, sol-gel 공정<sup>[8]</sup>, 등을 통하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재 Si 공정을 기반으로 하는 반도체공정의 집적도를 증가시키기 위해서는 박막조성의 정밀한 조절, 좋은 step-coverage, 그리고, 높은 생산성을 요구된다, 화학 기상 증착법이 이러한 요구사항을 만족시키는 가장 최적의 방법으로 알려져 있다.

본 실험에서는 Co가 도핑된 anatase TiO<sub>2</sub> 박막을 SiO<sub>2</sub>(200nm)/Si 기판위에 액체 운반 화학 기상 증착법을 이용하여 증착하고, 증착된 박막의 조성 과 미세구조를 통하여 자기적 성질을 조사하였다.

## 2. 실험

본 실험에서 Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 박막 증착을 위해 액체운반 유기금속 화학기상증착법을 사용하였으며, Ti와 Co의 전구체로서 (C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>Ti (Inorgtech Chemicals, Inc.) 와 Co(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Strem Chemicals, Inc.)을 각각 사용하였다. 각각의 전구체는 용매인 tetrahydrofran (THF, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, Sigma-Aldrich Chemical Co.)에 녹여 0.05 몰의 용액을 합성하였다. 이렇게 제조된 각각의 용액을 일정한 비로 혼합하여 single mixture solution을 제조하여 사용하였다. Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 박막의 자세한 증착조건을 표 1에 요약하였다. 그리고, 증착된 박막은 10<sup>-6</sup>의 진공중에서 700°C의 온도로 1시간동안 열처리하였다.

본 실험에서 Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 박막의 결정구조는 x-ray diffraction (XRD; Rigaku, D/MAXRC, Japan)으로 관찰하였다. 표면거칠기는 atomic force microscopy (AFM, AUTOPROBE CP)을 사용하였고, 박막의 조성은 Rutherford backscattering

표 1. Deposition conditions of Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thin films by liquid-delivery MOCVD.

* Source	Ti(i-OPr) <sub>2</sub> (TMHD) <sub>2</sub> /TH(0.05mol/L), Co(TMHD) <sub>3</sub> /THF(0.05m/L)
Deposition temperature	400°C - 500°C
System pressure	1 Torr
Vaporizer temperature	250°C
Source flow rate	0.05 cm <sup>3</sup> /min
O <sub>2</sub> /Ar flow rate	50/50 sccm
Annealing conditions	Vacuum (1.0×10 <sup>-6</sup> Torr), 700°C, 1h
Substrate	SiO <sub>2</sub> (200nm)/Si(100)

<sup>a</sup> i-OPr : C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O, TMHD: C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>

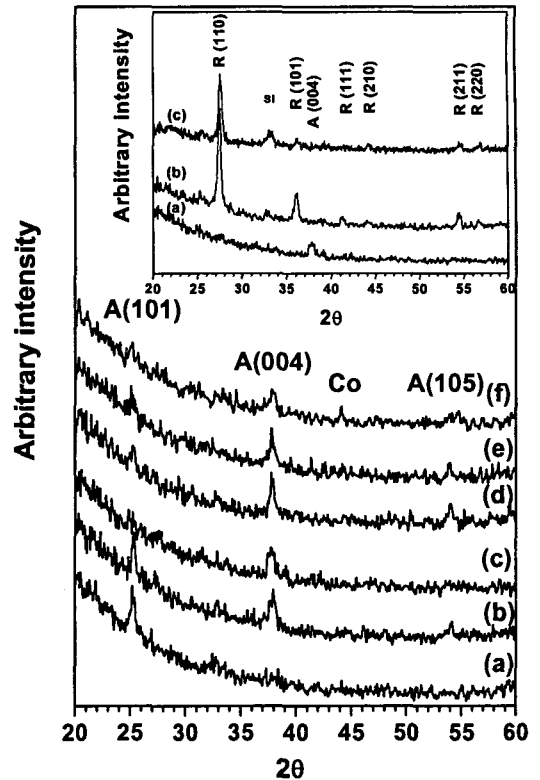


그림 1. XRD patterns of annealed Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thin films deposited at 400°C with various Co contents of (a) x=0, (b) x=0.03, (c) x=0.05, (d) x=0.07, (e) x=0.09, (f) x=0.12. [The inset of Fig.1: XRD patterns of the annealed Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(x=0.05) thin films deposited at (a) 400, (b) 450, and (c) 500°C. R: rutile, A: anatase].

spectroscopy (NEC 3SDH) 를 사용하여 확인하였다. 열처리한 박막에 형성되는 석출상의 자세한 조성을 측정하기 위하여 scanning Auger microscopy (SAM) (VG Scientific Microlab 350). 자성특성은 vibrating sample magnetometer (VSM)과 SQUID를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1에서 도핑된 Co의 양에 따른 열처리된 Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 박막의 XRD 패턴을 보여준다. 박막은 Co의 양에 상관없이 anatase 구조를 갖는 다결정체를 나타낸다. Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 박막의 조성이 x=0.12인 경우, Co의 이차상이 형성됨을 확인하였다. Figure 1에 삽입된 XRD 패턴은 다양한 증착온도

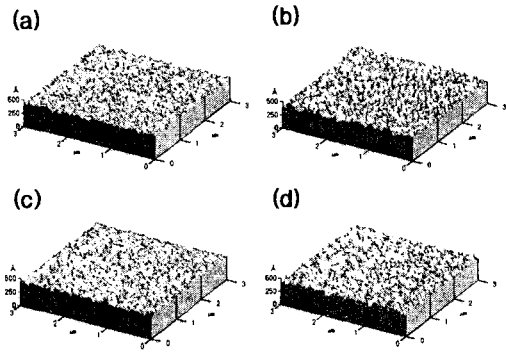


그림 2. AFM images of  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  thin films as-deposited at  $400^\circ C$  with Co contents of (a)  $x = 0.03$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.07$ , (d)  $x = 0.12$ .

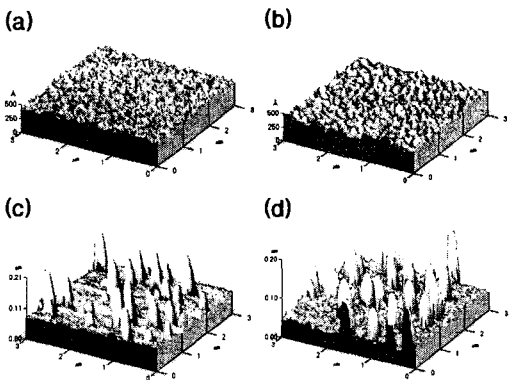


그림 3. AFM images of  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  thin films annealed at  $700^\circ C$  for 1 h in  $1.0 \times 10^{-6}$  Torr with Co contents of (a)  $x = 0.03$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.07$ , (d)  $x = 0.12$  (As-deposition temperature :  $400^\circ C$ ).

에 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 anatase는 N-type을 갖는 전하의 높은 이동도를 갖기 때문에 자성반도체에 유리하다. 따라서, 본 실험에서는  $400^\circ C$ 로 증착온도를 고정하여 실험하였다.

Figures 2 와 3은 조성에 따라  $400^\circ C$ 에서 증착한  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  박막과 이를 진공중에서  $700^\circ C$ 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, 매

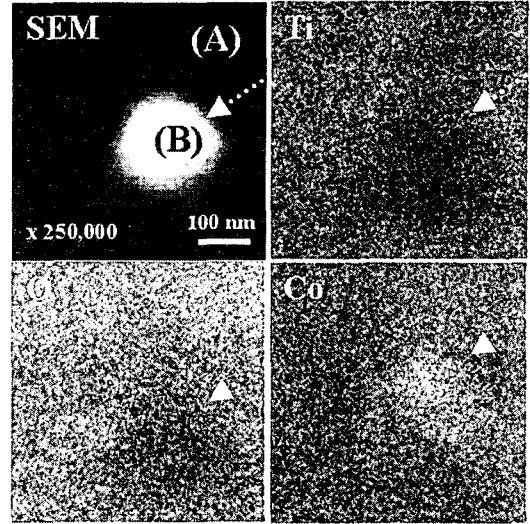


그림 4. (a) Compositional mapping and (b) spectrum by scanning Auger microscopy of  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  ( $x=0.12$ ) thin films annealed at  $700^\circ C$  for 1h in  $1 \times 10^{-6}$  torr.

끄럽고 균일한 미세구조를 갖는데, 열처리한 박막의 조성이  $x=0.05$ 보다 큰 경우 심각한 석출상이 형성되었다. Matsumoto등은 Co의 조성이  $x=0.08$ 까지 Co의 석출상을 형성하지 않고 박막 내에 균일하게 고용된다<sup>[6]</sup>고 보고하였다. AFM을 통하여 확인한 표면의 석출상의 크기는  $150 \text{ nm}$ 이고, 박막 내 Co의 양이 증가할수록 이러한 석출상이 증가하였다. Figure 4는 SAM을 통하여 열처리후 생성된 석출상의 표면 조성을 분석한 결과를 보여주고 있다. Fig. 4(a)에서 석출상의 명암의 차이에 따라 각 조성에 대한 양의 정도를 나타내는데, 석출상 부분 (B)이 Ti와 O의 경우 어둡게 나타나고, Co의 경우

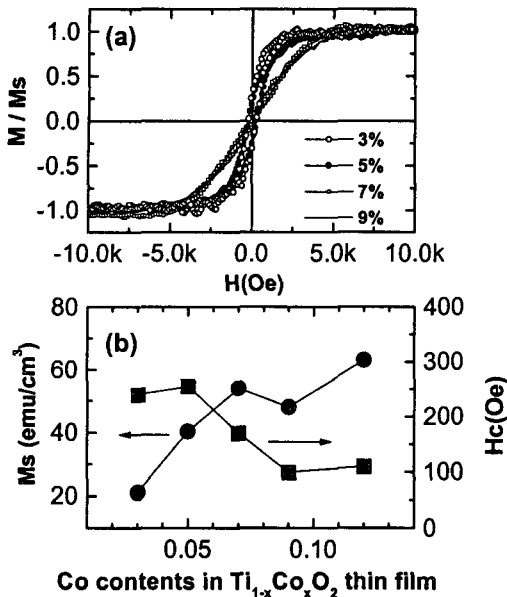


그림 5. (a) Normalized magnetization vs. applied magnetic field and (b) the variation of  $M_s$  and  $H_c$  as a function of Co-doping concentration in Co-doped  $TiO_2$  anatase thin films.

밝게 나타난다. 이것은 석출상에서 Co원소가 다른 부분에 비해 상대적으로 다량 함유되어 있음을 나타낸다. 한편, 다량의 Co를 함유한  $Co_{1-x}Ti_x$ 상은 연자성 특성을 나타내는 것으로 보고되었다.  $Ti_{0.95}Co_{0.05}O_2$  박막의 경우에는 표면조성의 분석결과 Co의 불균일한 분포가 관찰되지 않았다. 이와 관련하여 투과전자현미경을 사용하여  $Ti_{0.88}Co_{0.12}O_2$  박막의 표면을 관찰하였다.(그림생략) 박막의 기지(matrix)부분은 전형적인 다결정 anatase구조의 링 패턴을 나타내었으며, 석출상은 10nm에서 150nm 정도크기를 갖고 있으며, 10nm정도의 석출상의 경우 Hexagonal 구조를 나타낸다. 이러한 미세구조 분석을 통하여 확인한  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  박막의 Co원소에 대한 고용한계는 대략 5 at%이다.

Figure 5는 Co가 도핑된 양에 따른  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  박막들의 포화자화( $M_s$ )와 보자력( $H_c$ )을 상온에서 측정된 값을 나타낸다. Co의 양이 증가할수록  $M_s$  값이 증가하고, 보자력은 감소함을 나타낸다. 또한 Fig6(a)에서 Co의 양이  $x=0.07$ 이상에서는 잔류자화값이 크게 감소하고 있고,  $x=0.05$ 이하인 경우에 2,500Oe의 포화자장값이,  $x=0.07$ 이상인 경우,

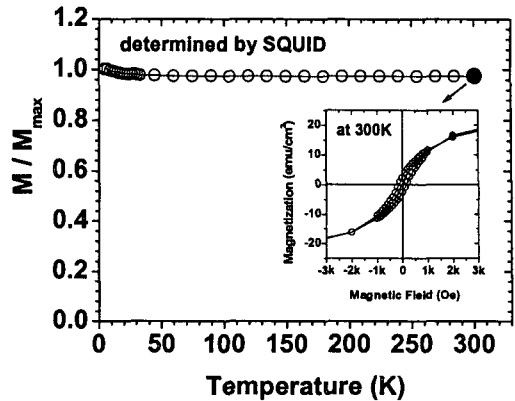


그림 6. Temperature dependent magnetization and Magnetization vs. magnetic field at 300 K curve for  $Ti_{0.97}Co_{0.03}O_2$  thin film.

6,000Oe의 포화자장값으로 크게 증가한다. 이러한 원인은 석출상으로부터 기인되는 자기이방성과 연자성특성에 의한 것으로 사료된다.

SQUID를 이용하여 고용한계 이하인  $Ti_{0.97}Co_{0.03}O_2$  박막의 온도에 따른 자기특성과 300K에서 측정된 자기이력곡선을 Figure 6에 나타내었다. 화학 기상 증착법을 이용하여 증착한  $Ti_{0.97}Co_{0.03}O_2$  박막이 상온(300K)까지도 강자성특성을 나타냄을 확인하였다. 박막의 포화자화값은 20emu/cm<sup>3</sup>이고, 보자력은 250Oe를 나타내고 있어, 박막의 큐리온도는 300K이상으로 예측된다.

#### 4. 결론

액체 운반 화학 기상 증착법(LD-MOCVD)을 이용하여  $SiO_2/Si$  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 미세구조와 자기적특성이 변화하였다. Co의 양이 증가함에 따라, 포화자화값이 증가하고, 보자력은 감소한다.  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  박막에서 고용한계이하인 경우에는 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( $M_s$ )와 보자력( $H_c$ )은 각각 20emu/cm<sup>3</sup>과 250Oe이며, 큐리온도는 300K이상으로 예측된다.

## 감사의 글

This research was funded by Center for Ultramicrochemical Process Systems sponsored by KOSEF.

## 참고 문헌

- [1] A. Twardowski, *Acta Phys. Pol. A* Vol. 98, p. 203, 2000.
- [2] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science*, Vol. 287, p.1019, 2000.
- [3] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 39, p. L555, 2000.
- [4] Y. M. Cho, W. K. Choo, H. J. Kim, D. J. Kim, and Y. E. Ihm, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 80, p. 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*, Vol. 291, p. 854, 2001.
- [6] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, and L. Zuppiroli, *J. Appl. Phys.* Vol. 75, p. 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.* Vol. 79, p. 3467, 2001.
- [8] I. B. Shim, S. Y. An, C. S. Kim, S. Y. Choi, and Y. W. Park, *J. Appl. Phys.* Vol. 91, p. 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.* Vol. 33, p. 3607, 1997.