

Cr이 치환된 ZnO에서 나르개에 의한 강자성의 향상

심재호 · 김효진* · 김도진 · 임영언 · 윤순길

충남대학교 재료공학과, 대전시 유성구 궁동 220번지, 305-764

김현중 · 주용길

한국과학기술원 재료공학과, 대전시 유성구 구성동 373-1번지, 305-701

(2005년 4월 4일 받음, 2005년 6월 9일 최종수정본 받음)

반응성 스퍼터링 방법으로 성장시킨 $Zn_{0.99}Cr_{0.01}O$ 박막은 자성반도체 박막의 구조와 전기 수송과 자기 특성에 미치는 Al 첨가 효과를 탐구하였다. Al이 첨가되지 않은 $Zn_{0.99}Cr_{0.01}O$ 박막은 반도체적인 수송 특성과 함께 미약한 강자성 특성을 보였다. Al을 첨가함으로써 n -형 나르개인 전자의 농도 증가와 더불어 금속성 수송 특성을 나타냈으며 포화자기화가 현저하게 증가하고 이력곡선이 뚜렷하게 나타나는 등 자기 특성의 격렬한 변화가 관찰되었다. 이 결과들은 Cr이 첨가된 ZnO에서 나르개에 의한 강자성 질서의 향상을 보여준다.

주제어 : 묽은 자성반도체, 산화아연, ZnCrO, 강자성, 스핀전자공학

I. 서 론

지난 십여 년 동안 스핀전자공학(spin electronics) 또는 스핀트로닉스(spintronics)로 불리는 새로운 연구 분야가 많은 관심을 끌고 있다[1]. 스핀전자공학은, 전자의 스핀을 고려하지 않는 기존의 전자공학과 달리, 전자의 전하와 스핀을 동시에 활용하고자 한다. 스핀전자공학은 자기학과 전자공학이라는 두 전통 학문 분야를 조합하며, 여기에서 핵심 과제는 수송 과정 중에 나르개(carrier)의 스핀을 통제하고 조작하는 방식들을 발견하는 것이다. 이러한 입장에서, 자성체와 반도체의 특성을 겸비한 자성반도체(magnetic semiconductor)가 스핀전자공학용 재료로 주목을 받게 되었다. 반도체에 스핀 편향된(spin-polarized) 나르개를 효과적으로 주입하는데 요구되는 핵심적인 요소는 강자성을 띠는 자성반도체, 즉 강자성 반도체의 개발이다.

자성반도체는 크게 두 범주, 즉 순수한 농축 자성반도체(concentrated magnetic semiconductor)와 묽은 자성반도체(diluted magnetic semiconductor, DMS)로 나뉜다. 농축 자성반도체에서 자성원소는 규칙적인 격자(lattice)의 일부분을 이루는 반면에, 묽은 자성반도체는 반도체에서 살창을 이루는 임자(host) 원소들 일부가 자성 원소로 무작위 치환된 반도체 합금을 말한다. 대개 DMS는 IV족, III-V족 또는 II-VI족 반도체에 Cr, Mn, Fe, Co와 Ni 등의 자성 전이금속 원소를 넣어 만든다. 1996년 일본의 Ohno 등이 쿨리온도가 110 K인 강자성 (Ga, Mn)As를 성공적으로 합성한[2] 다음에 스핀 주

입과[3] 나르개 농도에 의한 강자성의 조절[4] 등 여러 흥미로운 특성들이 발견되어 DMS 연구의 르네상스가 도래하였다. 이후 상온에서 강자성을 나타내는 새로운 DMS를 찾고자 하는 연구들이 열심히 진행되어 왔다. DMS에 대한 최근의 연구 결과들은, 높은 쿨리온도를 얻는 데 넓은 띠 간격(wide bandgap) 반도체가 바람직함을 시사한다[5].

최근에 ZnO계와 TiO_2 계 DMS에서 상온 강자성의 관찰에 대한 몇몇 보고들로 산화물 묽은 자성반도체(oxide DMS)가 많은 관심을 끌고 있다[5-8]. 산화물 DMS는 비산화물 DMS에 비하여, 단파장 빛 응용에 적절한 넓은 띠, 투명성과 착색성, 높은 나르개 농도, 저온 성장 가능성, 생태학적 안정성과 내구성, 저비용 등 여러 장점들을 지닌다[8]. 특히, 산소의 큰 전기음성도는 자유 나르개와 국소 스핀 사이에 강한 $sp-d$ 교환결합을 제공하리라 기대된다.

ZnO계 DMS의 경우, 주로 Mn 또는 Co로 치환된 ZnO에 대하여 집중적으로 연구되어왔다. 이에 반하여, Cr이 치환된 ZnO는 상용성이 쉽지 않고 고용 한도(solubility limit)가 작을 것으로 기대되어 연구가 거의 행해지지 않았다. 그런데, DMS에서 Cr 이온은 비어 있는 t_{2g} -오비탈을 통하여 자유 나르개와 강자성 교환결합을 할 것으로 이론적으로 예상되기 때문에[9], Cr이 치환된 ZnO를 합성하고 그 물성을 규명하는 것은 상당한 의미가 있으리라 생각한다.

한편, ZnO에 Al을 첨가하여 전자 농도를 눈에 띄게 증가 시킴으로써 ZnO를 전도성이 높은 n -형으로 만들 수 있음은 널리 알려진 사실이다. Al이 첨가된 ZnO는 높은 전도도와 함께 가시광선 영역에서 독특한 광학적 투명도를 나타내기 때문에 액정 표시장치(LCD), 유기발광다이오드(OLED)와 태양

*Tel: (042) 821-6636, E-mail: hyojkim@cnu.ac.kr

전지용 투명전극으로 널리 응용된다[10]. 또한, ZnO계 자성 반도체의 경우, Mn이 치환된 ZnO에 Al을 첨가함으로써 나르개 농도를 조절할 수 있으며, 나아가 $10^{19}/\text{cm}^3$ 이상의 자유 전자들을 생성할 수 있다는 실험 결과가 보고 되었다[8]. 이는 ZnO계 자성반도체에서 Al을 첨가함으로써 나르개의 농도가 자성과 자기수송 특성에 미치는 영향을 탐구하는데 이용할 수 있음을 의미한다.

이 논문에서 우리는 반응성 스퍼터링(reactive sputtering) 방법을 사용하여 Cr이 치환된 ZnO 박막을 제조하고 전기 및 자기적 특성을 고찰하였다. 특히, 나르개 농도를 변화시키기 위해 Al을 함께 첨가하였으며, Al 첨가가 Cr이 치환된 ZnO의 구조와 전기 수송과 자기 특성에 미치는 효과를 탐구하였다.

II. 실험 방법

본 연구에서는 아연과 크롬과 알루미늄 금속 타겟을 사용하여 반응성 동시 스퍼터링(reactive cosputtering) 방법으로 Si(100) 웨이퍼를 인공 산화시켜 두께가 2000 Å인 SiO₂가 형성된 기판 위에 알루미늄이 첨가되지 않은 Zn_{0.99}Cr_{0.01}O 박막과 알루미늄이 첨가된 Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al 박막을 증착하였다. 기판과 타겟 사이의 거리는 7 cm, 기판 온도는 500°C, 증착 시간은 60분으로 고정하였다. 진공 용기의 증착 전 기본 압력은 1.5×10^{-6} Torr, 증착압력은 10 mTorr로 고정하였으며, 증착 중 Ar과 O₂ 기체의 분압 비율은 32:1로 낮은 산소분압을 유지하였다. 성장된 박막들의 두께는 대략 2000~3000 Å 이었다.

제조된 박막들의 결정구조와 미세구조는 X-선 회절(XRD, X-ray diffraction) 실험, 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy) 실험과 원자힘현미경(AFM, atomic force microscopy) 실험을 통하여 분석하였다. 시편들의 조성은 파동분산 X-선 분광(WDS, wavelength dispersive X-ray spectroscopy)을 사용하여 결정하였다. 박막들의 전기적 특성 조사를 위해 van der Pauw 방법을 이용한 홀(Hall) 측정을 통하여 상온에서 전기적 나르개(carrier)의 농도(concentration), 이동도(mobility)와 형(type)을 결정하였다. 시편들의 비저항(resistivity)의 온도의존성은 자동화된 직류 사단법(dc four-point probe method)으로 5~300 K 온도 구간에서 측정하였다. 박막들의 자기적 특성은 초전도 양자간섭소자(SQUID, superconducting quantum interference devices) 자력계를 사용하여 5~300 K 온도 구간에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Si 기판 위에 성장된 Zn_{0.99}Cr_{0.01}O 박막과 1 mol%

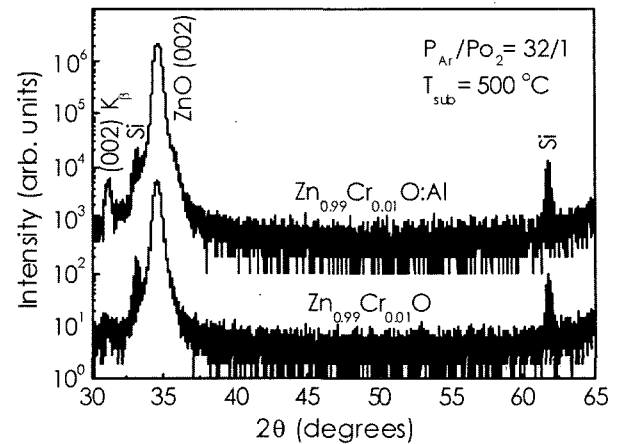


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for sputtered Zn_{0.99}Cr_{0.01}O and Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al thin films.

의 알루미늄이 함께 첨가된 Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al 박막의 X-선 회절 패턴을 비교하여 보여준다. 두 시편 모두 c-축 방향으로 우선 배향된 우르짜이트(wurtzite) ZnO 구조의 단일상으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다. 따라서, Cr이 첨가된 ZnO 박막에서 Al의 추가적인 첨가는 단일상 형성에 별 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 물론, 이것이 X-선 회절에서 관찰이 되지 않는 나노 크기를 가지는 제 2상, 특히 강자성을 나타내는 CrO나 CrO₂ 클러스터의 존재 가능성을 완전히 부인하는 것은 아니다. 예측한 대로[11], ZnO에서 Cr 이온의 고용 한도는 3 mol%로 상당히 낮은 것으로 확인되었다.

Al 첨가에 따른 미세조직을 변화를 살펴보기 위해 관찰한 Zn_{0.99}Cr_{0.01}O 박막과 Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al 박막의 표면과 단면의 SEM과 AFM 이미지를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 확인할 수 있듯이, Al이 첨가됨에 따라 결정립 크기가 작아지고 기판에 수직인 기둥 구조(columnar structure)의 성장이 두드러지는 경향을 보여준다. 또한, Zn_{0.99}Cr_{0.01}O 박막과 Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al 박막의 표면 형상을 비교해본 결과, Fig. 2(b)에서 보듯이, Al을 첨가함으로써 표면거칠기(surface roughness) 45 Å에서 15 Å으로 감소하여 표면이 매끈해짐을 알 수 있다.

한편, Al을 첨가함으로써 n-형 나르개, 즉 전자를 박막에 주입할 수 있음을 홀 측정을 통하여 확인하였다. Zn_{0.99}Cr_{0.01}O 박막과 Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al 박막에 대하여 얻어진 상온에서의 전기적 특성을 Table 1에 요약하였다. 여기서, 나르개 농도 n와 이동도 μ는 측정된 비저항 ρ와 홀 계수 R_H로부터 관계식 $\mu = R_H/\rho$ 와 $R_H = 1/ne$ 를 이용하여 얻었다. 두 시편들 모두 n-형 특성을 보이며, Al을 첨가함으로써 전자 농도의 현저한 증가 ($7.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 에서 $8.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 로)와 함께 이동도가 10 배 이상 커졌다. 그 결과, Al 첨가로 비저항이 크게 낮아졌다. Al의 첨가에 따른 전자 농도의 증가는 ZnO 매트릭스에서

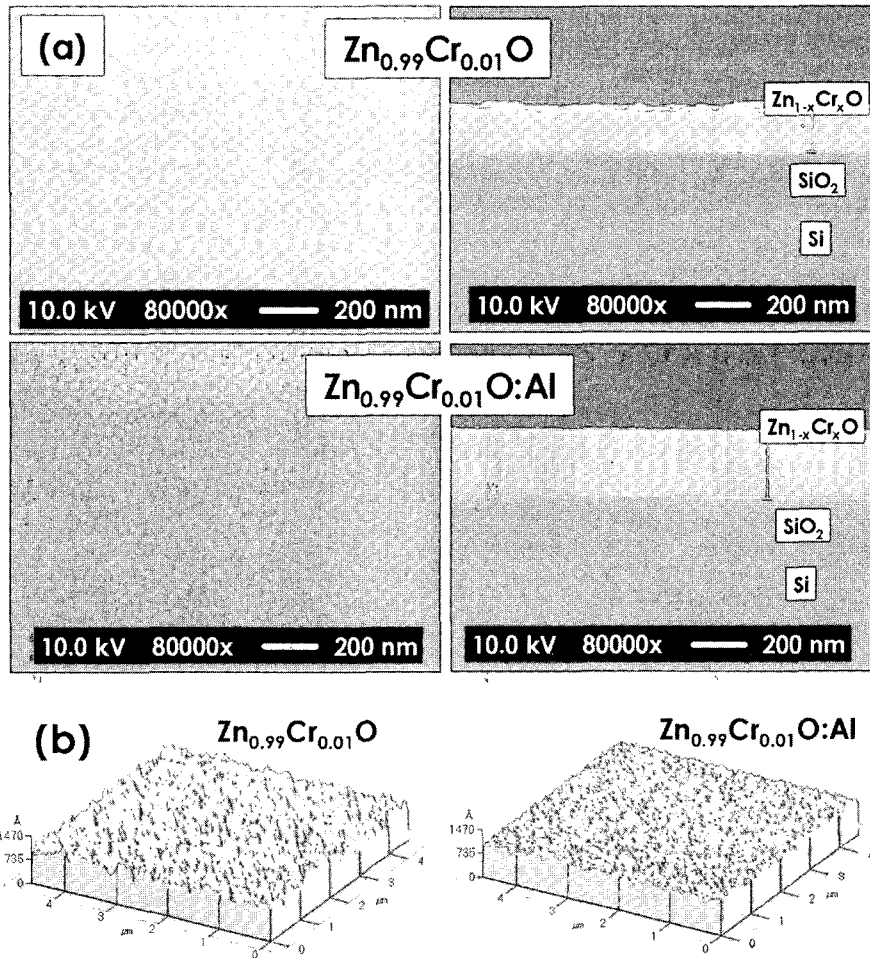


Fig. 2. (a) Planar and cross-sectional SEM images and (b) AFM images for sputtered $Zn_{0.99}Cr_{0.01}O$ and $Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al$ thin films.

Table I. Electronic properties for sputtered $Zn_{0.99}Cr_{0.01}O$ and $Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al$ thin films. The resistivity ρ , electron concentration n , and mobility μ are determined by van der Pauw method at room temperature.

Sample	ρ (Ω cm)	n (cm^{-3})	μ (cm^2/V s)
$Zn_{0.99}Cr_{0.01}O$	5.3×10^{-1}	7.3×10^{18}	1.63
$Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al$	3.8×10^{-4}	8.4×10^{20}	19.5

Al^{3+} 이온이 Zn^{2+} 이온을 치환하여 형성되는 주개(donor) 준위에 의한 전자 공급에서 기인한다고 판단된다($Al^{2+} \rightarrow Al^{3+} + e^-$). Al이 첨가되지 않은 $Zn_{0.99}Cr_{0.01}O$ 박막에서 자유전자들의 원천은 낮은 산소분압에서 비롯된 산소 빈자리(vacancy)로 생각된다. 한편, Al 첨가 후 $Zn_{0.99}Cr_{0.01}O$ 박막의 결정립 크기가 작아짐에도 이동도가 크게 증가한 현상은 Al의 첨가로 박막의 표면이 매끈해지고 결정성이 좋아지는 등 미세구조의 향상에서 기인하는 것으로 추정된다.

Fig. 3는 $Zn_{0.99}Cr_{0.01}O$ 박막과 $Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al$ 박막에 대한 저항의 온도 의존성을 보여주는데, Al 첨가에 따라 수송

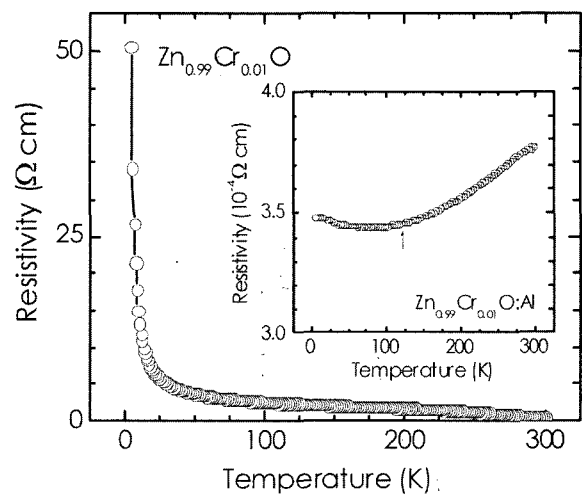


Fig. 3. Temperature dependence of the electrical resistivity for sputtered $Zn_{0.99}Cr_{0.01}O$ and $Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al$ thin films.

특성이 확연히 변함을 관찰할 수 있다. Al이 첨가되지 않은 $Zn_{0.99}Cr_{0.01}O$ 박막의 경우, 전형적인 반도체적인 거동, 즉 온

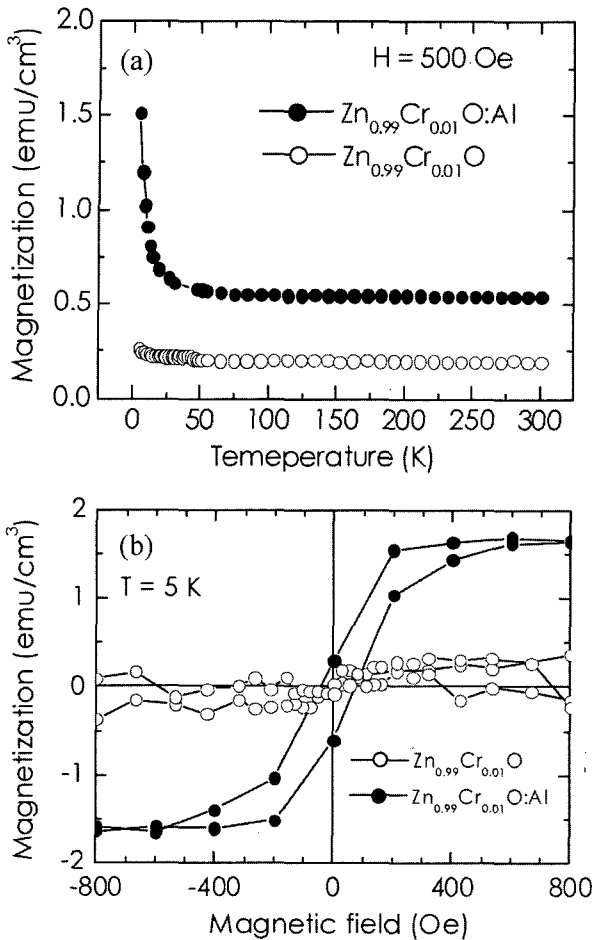


Fig. 4. (a) Magnetization vs temperature curves measured in a magnetic field of 500 Oe and (b) magnetization vs field curves measured at 5 K for sputtered Zn_{0.99}Cr_{0.01}O and Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al thin films.

도가 증가함에 따라 지수함수적으로 비저항이 감소하는 거동을 나타낸다. 반면에, Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al 박막의 경우, 대략 130 K까지는 비저항이 매우 천천히 감소하다가 그 이상의 온도에서는 도체적인 거동, 즉 온도에 따라 비저항이 증가하는 거동을 보여, 일종의 도체-부도체 전이를 나타냄을 볼 수 있다. 전도성 Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al 박막은 투명 산화물 스핀전자소자에서 투명 전극으로 충분히 활용될 수 있다.

지금까지 Cr이 치환된 ZnO에서 Al의 첨가로 인한 미세조직 및 전기적 특성의 향상을 확인할 수 있었는데, 이러한 특성 향상이 자기적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 자화(magnetization)의 온도 의존성과 자기마당 의존성을 조사하였다. Fig. 4(a)는 Zn_{0.99}Cr_{0.01}O 박막과 Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al 박막에 대하여 500 Oe의 자기장을 인가한 상태에서 냉각하며, 즉 FC(field cooling) 상태에서 측정된 자화 값의 온도에 따른 변화를 보여준다. 자기장을 인가하지 않은 상태, 즉 ZFC(zero-field cooling) 상태에서 측정된 자화 값이 FC 자화 값

과 거의 차이를 나타내지 않았는데, 이는 초상자성 내지는 스핀유리 상이 존재하지 않음을 시사한다. Fig. 4(a)에서 분명히 볼 수 있듯이, Zn_{0.99}Cr_{0.01}O에서 Al의 첨가가 자화 값을 눈에 띄게 향상시킨다. 또한, Fig. 4(b)에 나타냈듯이, 두 시편들에 대하여 5 K에서 측정된 자화 값의 자기마당 의존성을 살펴보면, Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al 박막은 강자성 질서에서 기인하는 이력곡선을 분명하게 드러낸다. 따라서, 이 결과들은 Al을 함께 첨가함을 통하여 자유 나르개의 농도를 증가시킴으로써 Cr이 치환된 ZnO에서 강자성 질서의 향상이 실현될 수 있음을 예증한다.

한편, Zn_{0.99}Cr_{0.01}O 박막의 자기적 특성을 살펴보면, Cr의 치환이 ZnO의 자기적 특성에 미치는 영향은 그다지 효과적이지 않음을 알 수 있다. Cr이 순수한 금속인 경우에 다중밴드 갭을 가지는 원소로 작용하여 자기적 특성에 상당한 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 결국, ZnO에서 Cr은 Zn 자리를 치환하여 이온 상태로 존재함으로써 효과를 나타내기가 힘든 것으로 판단된다. 결론적으로, 강자성 특성을 보이는 CrO, CrO₂의 나노 클러스터의 존재 유무에 대한 관찰을 포함하는 보다 정밀하고 자세한 연구가 더 진행되어야 하겠지만, 이것은 분명하게 Cr이 치환된 ZnO 자성반도체에서 강자성의 형성에 대한 자유 나르개의 역할의 중요성을 강화한다.

IV. 결 론

이 논문에서는 반응성 스퍼터링 방법을 사용하여 ZnO에 Cr과 Al을 함께 첨가함으로써 똑같은 Cr 조성(0.01 mol%)을 지녔지만 서로 다른 나르개 농도를 지닌 Zn_{0.99}Cr_{0.01}O 박막과 Zn_{0.99}Cr_{0.01}O:Al 박막을 제조하였다. Cr이 치환된 ZnO에서 Al의 첨가는 전자의 농도를 증가시키며 미세조직도 개선함을 관찰하였다. Al이 첨가되지 않은 Zn_{0.99}Cr_{0.01}O 박막은 반도체적인 수송 특성과 함께 미약한 강자성 특성을 보였다. Al을 첨가함으로써 금속성 수송 특성을 나타냈으며 포화자기화가 현저하게 증가하고 이력곡선이 뚜렷하게 나타나는 등 자기 특성의 격렬한 변화가 관찰되었다. 이 결과들은 Cr이 첨가된 ZnO에서 나르개에 의한 강자성 질서의 향상을 예증하며, 나르개 농도 조절을 통한 강자성의 조정 가능성을 제공한다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단(KRF-2001-005-E00042), 2003년도 두뇌한국21사업과 충남대학교 고기능성자성재료연구센터의 지원에 의하여 수행되었습니다. SQUID 측정은 한국기초과학연구원 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] M. Ziese and M. J. Thornton, Spin Electronics (Springer, Berlin, 2001); D. D. Awschalom, D. Loss, and N. Samarth, Semiconductor Spintronics and Quantum Computation. (Springer, Berlin, 2002).
- [2] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukara, A. Oiwa, A. Ando, S. Katsunoto, and Y. Iye, Appl. Phys. Lett., **69**, 363(1996).
- [3] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukara, H. Ohno, and D. D. Awschalom, Nature, **402**, 790(1999).
- [4] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsujura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani, Nature, **408**, 944(2000).
- [5] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, and L. A. Boatner, J. Appl. Phys., **93**, 1(2003).
- [6] W. Prellier, A. Fouchet, and B. Mercey, J. Phys.: Condens. Matter, **15**, R1583(2003).
- [7] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, and T. Steiner, Semicond. Sci. Technol., **19**, R59(2004).
- [8] T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyasaki, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Appl. Surf. Sci., **223**, 62(2004).
- [9] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L555(2000).
- [10] D. S. Ginley and C. Bright, Mater. Res. Soc. Bull., **25**, 15(2000).
- [11] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasekawa, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett., **78**, 3824(2001).

Carrier-enhanced Ferromagnetism in Cr-doped ZnO

Jae Ho Sim, Hyojin Kim*, Dojin Kim, Young Eon Ihm and Soon Kil Yoon

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daeduk Science Town, Daejeon 305-764, Korea

Hyun Jung Kim and Woong Kil Choo

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701, Korea

(Received 4 April 2005, in final form 9 June 2005)

We have investigated the effects of Al codoping on the structural, electrical transport, and magnetic properties of oxide diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Cr_xO$ thin films prepared by reactive sputtering. Nondoped $Zn_{0.99}Cr_{0.01}O$ thin films show semiconducting transport behavior and weak ferromagnetic characteristic. The Al doping increases the carrier concentration and results in an decrease of resistivity and metal-insulator transition behavior. With increasing carrier concentration, the magnetic properties drastically change, exhibiting a remarkable increase of the saturation magnetization. These results show carrier-enhanced ferromagnetic order in Cr-doped ZnO.

Key words : diluted magnetic semiconductors, ZnO, ZnCrO, ferromagnetism, spintronics