

전이금속이 치환된 반도체 물질의 자기적 특성 연구

김재욱 · 차병관 · 지명진 · 권태필 · 박병천 · 경동현 · 진훈열 · 김승희 · 김종규*

단국대학교 첨단과학대학 화학과, 기초과학연구소
(접수 2010. 6. 8; 수정 2010. 8. 10; 게재확정 2010. 9. 7)

The Study on Magnetic Properties of Transition Metal Doped Semiconductor

Jae-Uk Kim, Byung-Kwan Cha, Myoung-Jin Ji, Tae-Phil Kwon, Byoung-Cheon Park, Dong-Hyoun Kyoung, Hoon-Yeol Jin, Seung-Hoi Kim, and Jong-Gyu Kim*

Department of Chemistry, School of Advanced Science and Basic Science Research Institute, Dankook University San 29, Anseo-Dong, Cheonan 330-714, Korea

(Received June 8, 2010; Revised August 10, 2010; Accepted September 7, 2010)

요약. 본 연구는 전이금속이 치환된 묽은 자성 반도체의 자기적 특성을 연구하였다. 울츠자이트(wurtzite) 구조를 가지는 화합물은 졸-겔(sol-gel)법을 이용하여 합성하였다. 열역학적 특성과 자기적 특성을 가진 $Zn_{1-x}Co_xO$ 은 단일상으로 나타났으며, 농도에 따라 다른 특성을 보여주었다. 묽은 자성 반도체의 특성을 조사하기 위해 X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscope (SEM) 및 vibrating sample magnetometer (VSM)을 사용하였다. 구조 분석을 통해 단일상이 확인된 시료에서는 모두 강자성 특성이 발견되었고, 전이금속 이온의 농도를 5%이상 치환이 되면 강자성이 감소하는 현상이 나타났다.

주제어: 전이금속, 울츠자이트, 졸-겔법, 자기적성질

ABSTRACT. This is the study of magnetic properties of transition metal doped diluted magnetic semiconductors(DMSs). The wurtzite structure samples were synthesized by the sol-gel method. The thermodynamic characteristics and magnetic properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ single phase was investigated for different doping concentration ($x = 0\%, 1\%, 2\%, 3\%, 4\%, 5\%, 10\%, 15\%$). The property of diluted magnetic semiconductors has been confirmed by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscope (SEM) and Vibrating sample magnetometer (VSM). The magnetic properties of pure $Zn_{1-x}Co_xO$ is found to be dominated by the ferromagnetic interaction between doped transition metal ions, where by the ferromagnetic coupling strength is simply increased with the concentration(>5%) of the doped transition metal.

Keywords: Transition metal, Wurtzite, Sol-gel method, Magnetic property

서론

21세기는 정보화 사회로 보다 빠르고 많은 양의 정보 저장 기술을 요구하고 있다. 이에 대한 새로운 가능성의 하나로 최근 대두되고 있는 것이 스핀트로닉스(spintronics)¹ 분야이다. 스핀트로닉스는 전자의 자기적인 회전을 뜻하는 스핀(spin)과 전자공학(electronics)의 합성어로, 전자의 전하뿐 아니라 업·다운스핀과 같은 형태로 스핀 정보를 이용해 전자를 구분함으로써 전자의 이동을 제어하는 새로운 개념의 전자공학이다. 즉 자기장을 이용해 전자와 그 전자의 스핀 방향을 원하는 대로 제어하는 기술로, 이 기술이 현실화되면 현재의 메모리 반도체보다 훨씬 많은 양의 정보를 저장할 수 있고, 정보처리와 정보저장을 동시에 할 수 있어 미래 정보혁명을 실현시킬 수 있는 주요 기술 가운데 하나이다.^{2,4}

이러한 연구의 일환으로 최근 묽은 자성 반도체(diluted

magnetic semiconductor)나 강자성 반도체(ferromagnetic semiconductor)에 대한 관심이 증대 되고 있다. 묽은 자성반도체는 주로 II-V족이나 III-V족 반도체의 원소 일부를 망간(Mn), 코발트(Co), 철(Fe) 등의 전이금속(transition metal)으로 일부 치환하였을 경우 기본적인 반도체의 특성은 그대로 유지되며 특정 온도 이하에서 강자성(ferromagnetism)이나 반강자성(antiferromagnetism) 등의 자기적 특성의 변화가 일어나는 화합물 반도체이다.

묽은 자성 반도체의 특성은 첨가된 자성이온이 재료 내에서 어떤 형태로 분포하여 주변원소와 결합하는가와 자성이온 간의 상호작용에 따라 달라짐으로, 이에 대한 집중적인 연구는 근본 문제 이해에 매우 유익한 결과를 도출할 것으로 기대된다.

Ohno⁵등의 강자성 반도체 발표 이후 많은 연구에서 상온 강자성 반도체를 발표하여⁶⁻¹¹ 강자성 전이온도(T_c)를 상온까

지 높이는 성과를 거두게 되었다. 그러나 연구마다 다른 특성을 보이고 재현성이 없으며, 시료 제작 방법과 과정에 많은 영향을 받는 것으로 보고되고 있다. 특히 묽은 자성 반도체 물질에서 일어나는 강자성에 대한 물리적 이해에 대한 많은 논란이 있다. 보다 근본적인 문제 해결과 묽은 자성 반도체 물질이 스핀트로닉스 소자로 응용되기 위해서는 좀 더 많은 연구와 실험을 바탕으로 한 명확한 물리적 설명이 필요한 상황이다.

II-IV족 반도체는 비교적 2가 자성이온의 치환이 잘되므로 예전부터 묽은 자성반도체의 기본물질로 많은 연구가 이루어져 왔다. Zinc-blend 구조를 가진 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 은 망간 간의 초 교환 상호작용 (super exchange interaction)에 의하여 높은 농도 영역에서 반강자성 현상이 나타난다. 이 현상이 나타나는 이유는 낮은 전이금속 농도에서는 자성원소 사이의 거리가 충분히 멀리 떨어져 있으므로 상호작용이 없는 상자성 상태가 되고 농도가 높은 경우에는 반강자성 상태를 띄게 된다는 것이다.¹² T. Dietl 등은 이론적인 계산을 통하여 묽은 자성 반도체에서의 정공(hole)의 농도가 충분히 클 경우 정공이 전이금속 간에 교환상호작용(exchange interaction)을 매개하며 이로 인해 강자성 특성을 보일 것이라고 보고하였다. 이를 토대로 망간이 약 5% 포함된 p형 반도체에서의 큐리 온도 (Curie temperature) 계산을 통해 상온 강자성 기본반도체 물질로 산화아연 (ZnO)과 질화갈륨 (GaN)을 제시한 바 있다.¹³ 반면에 펄스레이저 증착방법 (pulse laser deposition: PLD)을 이용하여 II-IV 족 반도체인 산화아연에 코발트를 치환한 박막에서 강자성 현상이 관측되었고 그것의 임계온도 또한 실온보다 높다는 것이 보고되었다.¹⁴ 이처럼 II-IV족 반도체인 산화아연을 기본으로 높은 임계온도 (T_c)를 가진 묽은 자성반도체의 연구가 활발히 이루어지게 되었다.

이러한 연구에 사용되는 산화아연 (ZnO)은 상온에서 약 3.4 eV의 비교적 큰 밴드 갭 (wide band gap)을 가지는 직접 전이형 반도체이다. 산화아연의 결정구조는 산소 이온이 육방정계 (hexagonal site)에 위치하고 아연 이온이 사면체 틈새 (tetrahedral interstitial site)에 위치한 울츠자이트 (wurtzite) 구조이다. 산화아연의 격자상수 값은 $a = 3.24 \text{ \AA}$, $c = 5.19 \text{ \AA}$, $c/a = 1.6$ 이며, 분자량은 81.389 amu 이고, 밀도는 5.78 g/cm^3 이다. 산화아연은 결정 성장 시 원자의 비율이 1:1을 벗어나는 비 화학양론적인 구조를 가지고 있으므로 산소 공간 (vacancy oxygen)의 생성에 따른 산소의 결핍 결합으로 인해 잉여 아연 원자가 이온화 반응을 통해 잉여 전자를 방출하고 자연적으로 n형 반도체가 된다.

산화아연은 외부에서 주입되는 도판트 없이도 자연적으로 n형 반도체인 반면에 p형으로의 제작은 매우 어렵다. 하지만 p형 산화아연의 제작은 광학적, 전기적 특성과 자기적 특성에서 매우 중요한 요소이다. 큰 밴드 갭과 큰 엑시톤(exciton) 결합에너지(~60 meV)로 인해 p형 산화아연은 새로운 광전기소재로서 많은 응용가능성을 가지고 있고, 묽은 자성반

도체의 연구에서도 이론적으로 고농도의 정공이 강자성 특성을 매개하고 상온에서의 높은 임계온도를 가질 수 있다는 것이 보고 된 바 있다.¹⁵

본 연구에서는 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 1\% \sim 15\%$) 묽은 자성 반도체 물질을 졸-겔 법(sol-gel)을 이용하여 단일상의 전구체를 합성 제조 하였다. 또한 전이금속의 농도를 변화시키면서 합성하였다. X-ray diffraction (XRD)를 이용하여 결정학적 분석을 수행하였다. 또한 합성의 여부를 scanning electron microscopy (SEM)으로 판단하였다. 자기적 특성을 알기 위해 vibrating sample magnetometer (VSM)를 이용하였다.

실험

시약

본 연구에 사용된 시약은 Zinc acetate dihydrate ($Zn(COOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, Aldrich 99.9%), Cobalt acetate tetrahydrate ($Co(COOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, Aldrich 99%), Ethanol (CH_3CH_2OH , HPLC 용 Aldrich 99%), Lactic acid ($CH_3CH(OH)COOH$, ACS reagent, Aldrich $\geq 85\%$)을 사용하였다.

Lactic acid를 이용한 $Zn_{1-x}Co_xO$ 의 전구물질 합성

본 실험에서는 전구물질을 zinc acetate dihydrate와 cobalt acetate tetrahydrate를 사용하여 합성하였다. Zinc acetate dihydrate와 cobalt acetate tetrahydrate를 ethanol 용매 하에 넣고 혼합한다. Zinc acetate dihydrate의 농도는 cobalt acetate tetrahydrate의 농도를 변화에 따라 첨가하여 사용하였다. 혼합되어있는 metal acetate solution에 lactic acid를 dropping panel을 이용

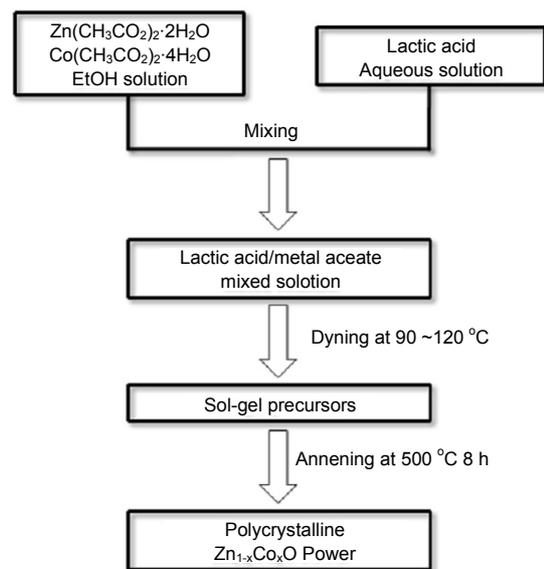


Fig. 1. Synthetic procedure of polycrystalline $Zn_{1-x}Co_xO$ powders by the lactic acid-assisted sol-gel method.

하여 천천히 넣는다. Lactic acid가 첨가된 metal acetate solution을 60 °C에서 1시간 동안 환류 반응한다. 환류반응이 끝나면 온도를 상온으로 내린 상태에서 3시간 반응한다. 합성된 화합물은 sol상태로 생성되며, 오븐에서 90 ~ 120 °C로 가열하여 gel상태의 전구 물질을 획득하였다. 얻어진 전구물질을 500 °C에서 8시간 소성하여 다결정의 화합물을 얻는다. Fig. 1은 본 연구에서 수행한 실험방법의 순서를 나타내었다.

측정기기

본 실험에 사용된 기기는 다음과 같다. 화합물의 결정을 확인하기 위해 XRD (x-ray diffraction, X'Pert PRO Nederland)를 사용하였다. 광원에 사용되는 금속과녁은 Cu K α 를 사용하였으며, 스캔 속도는 10°에서 80°까지 초당 0.01°로 측정하였으며, 화합물의 형태와 표면을 파악하기 위하여 SEM (scanning electron microscopy, S-4300 Hitachi)을 이용하여 측정하였다. 화합물의 자기적 특성(자화)을 확인하기 위해서 VSM (vibrating sample magnetometer, Lake Shore #7300 USA)을 사용하였다. VSM은 최대 10K gauss를 사용하였으며, powder 형태로 측정하였다.

결과 및 고찰

Zn_{1-x}Co_xO의 구조적 분석 (XRD 측정)

합성된 시료는 XRD를 통하여 구조 분석을 수행하였다. XRD는 각종 물질의 미세구조를 연구하는 데 중요하게 이용된다. 고체의 결정구조를 이루고 있는 원자들의 배열과 상호 원자 사이의 거리 등을 통해 고체의 물리적 성질을 알아 볼 수 있다. 각각의 결정 물질에 따라 X선의 회절무늬는 각기 다르게 측정 된다. 그러므로 미지시료의 결정구조 및 불순물상 (impurity phase)의 존재 여부 등을 알아 낼 수 있다.

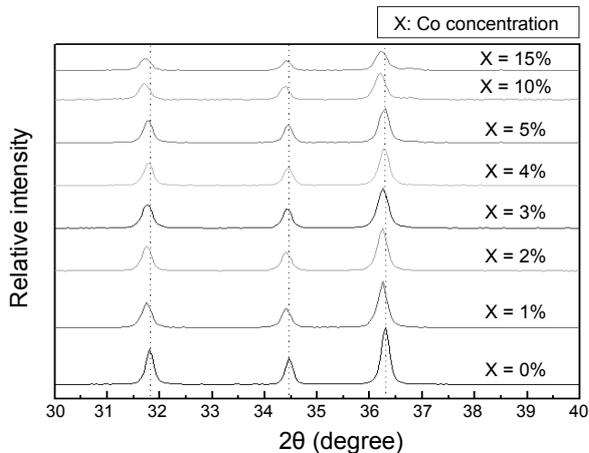


Fig. 2. XRD patterns of Zn_{1-x}Co_xO powders with various concentrations. The samples were prepared at 500 °C for 8 h.

Zn_{1-x}Co_xO의 코발트의 치환 농도를 0% ~ 5% 까지 달리하여 제작된 시료를 XRD 구조분석을 통해 Fig. 2에 나타내었다. 육방정계 울츠자이트 (wurtzite) 구조의 이차상 (second phase)이 존재하지 않는 ZnO 구조인 단일상 (single phase)을 확인 하였다. 코발트의 금속 peak가 나타나지 않은 이유는 코발트 금속이 공기 중의 산소와 결합해서 산화코발트(CoO)나 혹은 다른 형태의 산화물 아니면 Zn_{1-x}Co_xO의 형태로 변화하였음을 의미한다. 이것을 통해 코발트의 치환이 제대로 수행되었음을 알 수 있었다. 그리고 XRD 자료에서 농도가 증가할수록 2 θ 값이 작아지는 방향으로 이동(Shift) 하는 것을 볼 수 있다. 이것은 울츠자이트 구조 내의 산소(O)가 형성되는 tetrahedral site에 치환된 코발트(Co)의 원자반경(atomic radius)이 기존에 위치하던 아연(Zn)의 원자 반경보다 더 커서 격자 상수가 증가하였기 때문이다. 참고로 코발트와 아연의 원자 반경은 각각 152 pm, 142 pm 이다.

표면 및 형태 측정 (SEM 측정)

XRD를 통해 알아본 변화는 SEM을 이용해서도 확인 할 수 있다. Fig. 3에서 (a)는 순수한 산화아연이며, (b)는 코발트가 치환된 산화아연의 SEM 사진이다. SEM 사진을 보게 되면 순수한 산화아연은 선명한 울츠자이트 구조를 가지고 있는 반면에 코발트가 치환된 산화아연은 울츠자이트 형태에서 미세하게 변한 것을 확인 할 수 있다.

자기적 특성(VSM 분석)

시료의 자성을 측정하기 위해 자기이력 곡선을 VSM을 이용하여 측정 하였다. VSM이란 hall probe에 의해서 가한 자장을 기록하고 시료의 자화 값은 페러데이 법칙에 의해서 시료에 진동을 가할 때 얻어지는 기전력을 기록하여 시료의 자기적 특성을 자기장, 온도, 시간의 함수로 간단히 측정 할 수 있으며, 최대 2테슬라의 자력과 2 K에서 1273 K 온도범위의 빠른 측정이 가능하다. 또한 모든 형태의 시료 (powder, solid, thin films, liquid etc)를 측정할 수 있다.

Wurtzite구조를 가지는 코발트가 치환되어있는 산화아연과 치환되지 않은 순수한 산화아연에 대해 실온에서 측정된 자기이력 곡선 (hysteresis loop)결과를 Fig. 4에 나타내었다.

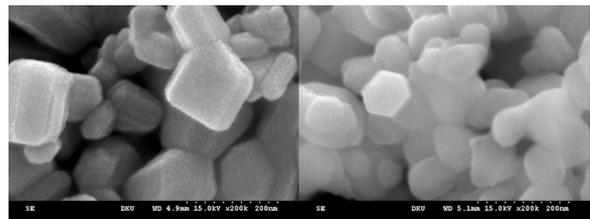


Fig. 3. SEM image of (a) un-doped and (b) Co-doped (1%) ZnO powder.

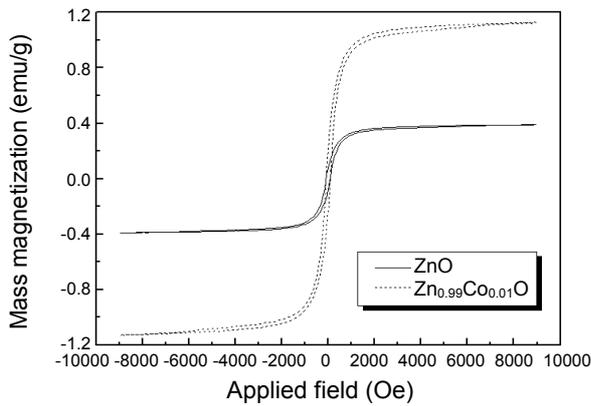


Fig. 4. Magnetization hysteresis loop of un-doped and 5% Co-doped ZnO powder.

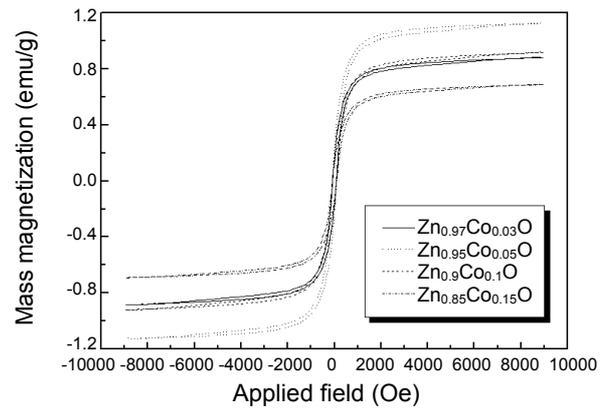


Fig. 6. Magnetization hysteresis loop of Co-doped ZnO powder with various concentrations (3%, 5%, 10%, 15%).

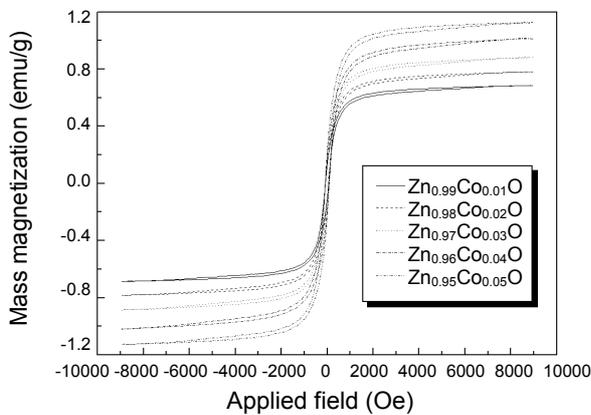


Fig. 5. Magnetization hysteresis loop of Co-doped ZnO powder with various concentrations (1% ~ 5%).

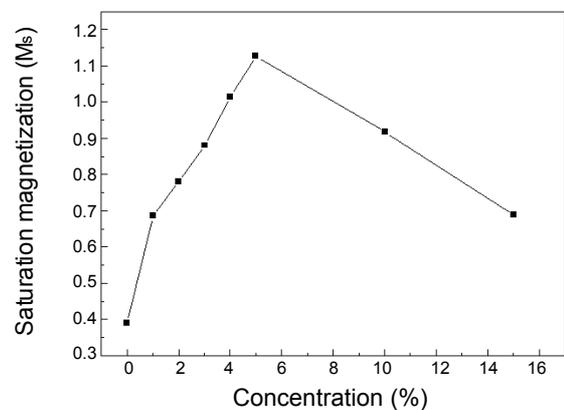


Fig. 7. Plot of saturation magnetization(M_s) versus concentration un-doped and Co-doped (1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10%, 15%) ZnO powders.

미량의 코발트 금속 불순물을 제외하고는 구조가 동일함에도 불구하고 두 시료의 자기특성에는 확연한 차이가 있음을 확인 할 수 있다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 코발트가 치환되지 않은 산화아연의 포화 자화값과 코발트가 치환된 산화아연의 포화자화값의 차이는 약 0.73716 emu/g이다. 이러한 경우는 코발트가 강자성체이기 때문에 기본 포화자화 값보다 더 큰 자성을 가지게 된다.

Fig. 5는 코발트가 치환되어 있는 농도에 따른 자기이력 곡선 (hysteresis loop)을 나타내었다. 코발트의 농도는 1%~5% 까지 진행하였다. 코발트의 치환되는 농도가 증가함에 따라 포화자화 값 또한 증가 하는 것을 확인 할 수 있다. 이것은 치환된 코발트 이온이 원자가 띠에 위치하여 받개 (acceptor) 역할을 하여 상대적으로 전하운반체인 전자의 농도를 감소시키고 홀 도핑 (hole doping) 효과를 나타낸다. 그러나 5% 이상으로 증가하게 되면 포화자화 값이 감소하게 되는데 그것을 Fig. 6에 나타내었다. 코발트의 치환량이 일정량 이상으로 증

가함에 따라 코발트 이온 간에 강한 반강자성 상호작용이 있다는 것을 보여준다. 코발트 농도에 따른 포화 자화값을 도시화하여 Fig. 7에 나타내었다. 이처럼 코발트의 양이 증가하면 반도체내의 코발트 이온 간의 간격이 줄어들 것이며, 코발트 이온들은 산소의 매개로 인한 초 교환 상호작용 (super exchange interaction)을 하여 반강자성 특성을 보이는 것이다. 시료의 전이금속, 즉 코발트 이온들이 무질서 하고 묽게 (diluted) 퍼져 있어야 하지만 벌크 시료 속에서의 제한된 자유도에서 국부적으로 뭉쳐있고 그런 이유로 국소적인 반강자성 특성이 나타난다고 생각할 수 있다.

결론

본 논문은 sol-gel법을 이용하여 II-IV족 반도체인 산화아연(zinc oxide)의 아연을 전이금속인 코발트로 치환하고, 코발트의 농도(x = 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10%, 15%)를 각

기 달리하여 합성한 화합물의 구조적 및 자기적 특성을 조사하였다. 이로 인하여 합성된 $Zn_{1-x}Co_xO$ 의 구조는 다결정을 가지며 나노크기의 화합물이라는 것을 확인하였으며, 이차상이 아닌 단일 상으로 존재하는 울츠자이트(wurtzite)구조가 합성된 것이 확인되었다. 그리고 XRD 자료를 보면 코발트 농도가 증가할수록 2θ 값이 작아지는 방향으로 이동(Shift)하는 것을 볼 수 있다. 이러한 이유는 wurzite 구조 내의 산소(O) 사면체 자리(tetrahedral site)에 치환된 코발트(Co)의 원자반경(atomic radius)이 기존에 위치하던 아연(Zn)의 원자반경보다 더 크기 때문이다.

VSM을 이용하여 $Zn_{1-x}Co_xO$ 의 자기적 특성을 측정하였다. 코발트가 치환되지 않은 산화아연과 코발트가 치환된($x = 5\%$) 산화아연의 포화 자화값의 차이는 약 0.73716 emu/g 이다. 포화 자화값의 차이는 코발트가 강자성체 성질을 나타내기 때문에 기본 포화 자화값 보다 더 큰 자성을 가지게 된다. 또한 치환된 코발트 이온이 가전자 띠에 위치하여 받게 역할을 하여 상대적으로 전하운반체인 전자의 농도를 감소시켜 농도가 증가할수록 포화자화값이 증가함을 확인하였다. 그러나 5% 이상으로 증가하게 되면 반도체내의 코발트 이온 간의 간격이 줄어들 것이며, 코발트 이온들은 산소의 매개로 인한 초 교환 상호작용을 하여 반강자성 특성을 보이므로 포화 자화값이 감소하게 된다. 따라서 코발트의 농도는 약 5%일 때 가장 큰 자화값을 나타낸다. 이 화합물은 다른 연구 분야에서도 일반적으로 많이 사용하고 있는 상황이다.

REFERENCES

1. Wolf, S. A.; Awschalom, D. D.; Buhrman, R. A.; Daughton, J. M.; Molnar, S. von.; Roukes, M. L.; Chtchelkanova, A. Y.; Treger, D. M. *Science* **2001**, *294*, 1488.
2. Prinz, G. A. *Science* **1998**, *282*, 1660.
3. Fiederling, R.; Keim, M.; Reuscher, G.; Ossau, W.; Schmidt, G.; Waag, A.; molenkamp, L. W. *Nature* **1999**, *402*, 787.
4. Ohno, Y.; Young, D. K.; Beschoten, B.; Matsukura, F.; Ohno, H.; Awschalom, D. D. *Nature* **1999**, *402*, 790.
5. Ohno, H.; Matsukura, F.; Omiya, T.; Akiba, N. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4277.
6. Overberg, M. E.; Abernathy, C. R.; Pearton, S. J.; Theodoropoulos, N. A.; McCathy, K. T.; Hebard, A. F. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3473.
7. Reed, M. L.; El-Masry, N. A.; Stadelmaier, H. H.; Ritums, M. K.; Reed, M. J.; Parker, C. A.; Roberts, J. C.; Bedair, S. M. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3473.
8. Hashimoto, M.; Zhou, Y. K.; Kanamura, M.; Asahi, H. *Solid State Commun.* **2002**, *122*, 37.
9. Park, S. E.; Lee, H. J.; Cho, Y. C.; Jeong, S. Y.; Cho, C. R.; Cho, S. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4187.
10. Matsumoto, Y.; Murakami, M.; Shono, T.; Hasegawa, T.; Fukumura, T.; Kawasaki, M.; Ahmet, P.; Chikyow, T.; Koshihara, S.; Koinuma, H. *Science* **2001**, *291*, 854.
11. Ueda, K.; Tabata, H.; Kawai, T., *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 988.
12. Spalek, J.; Lewicki, A.; Taranowski, Z.; Furdyna, J. K.; Galazka, R. R.; Obuszko, Z. *Phys Rev. B.* **1986**, *33*, 3407.
13. Ferrand, D.; Cibert, J.; Wasiela, A.; Bourgogno, C.; Tatarenko, S.; Fishman, G.; Anderarczyk, T.; Jaroszynski, J.; Kolesnik, S.; Dietl, T.; Barbara, B.; Dufeu, D. *Phys. Rev. B.* **2001**, *63*, 8520.
14. Ueda, K.; Tabata, H.; Kawai, T. *Solid State Commun.* **2001**, *120*, 439.