

저온 분자선 에피택시법을 이용한 GaMnAs 자성반도체 성장 및 특성 연구

박진범 · 고동완* · 박용주*† · 오형택* · 신춘교* · 김영미** · 박일우** · 변동진 · 이정일*

고려대학교 재료공학과, 서울 136-701

* 한국과학기술연구원 나노소자연구센터, 서울, 136-791

** 한국기초과학지원연구원, 서울시 성북구 안암동 5가 1번지, 136-701

A Study on Growth and Characterization of Magnetic Semiconductor GaMnAs Using LT-MBE

Jin-Bum Park, Dongwan Koh*, Young Ju Park*†, Hyoung-taek Oh*, Chun-Kyo Shinn*,
Young-Mi Kim**, Il-Woo Park**, Dong-Jin Byun and Jung-Il Lee*

Department of Materials Science, Korea University Seoul 136-701

*Nano-Device Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

**Korea Basic Science Institute, Anam-Dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-701

(2004년 1월 14일 받음, 2004년 3월 29일 최종수정본 받음)

Abstract The LT-MBE (low temperature molecular beam epitaxy) allows to dope GaAs with Mn over its solubility limit. A 75 nm thick GaMnAs layers are grown on a low temperature grown LT-GaAs buffer layer at a substrate temperature of 260°C by varying Mn contents ranged from 0.03 to 0.05. The typical growth rate for GaMnAs layer is fixed at 0.97 $\mu\text{m}/\text{h}$ and the V/III ratio is varied from 25 to 34. The electrical and magnetic properties are investigated by Hall effect and superconducting quantum interference device(SQUID) measurements, respectively. Double crystal X-ray diffraction(DCXR) is also performed to investigate the crystallinity of GaMnAs layers. The T_c of the $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ films grown by LT-MBE are enhanced from 38 K to 65 K as x increases from 0.03 into 0.05 whereas the T_c becomes lower to 45 K when the V/III ratio increases up to 34 at the same composition of $x=0.05$. This means that the ferromagnetic exchange coupling between Mn-ion and a hole is affected by the growth condition of the enhanced V/III ratio in which the excess-As and As-antisite defects may be easily incorporated into GaMnAs layer.

Key words GaMnAs, LT-MBE, V/III ratio, As_2

1. 서 론

자성반도체는 반도체적인 특성을 유지하면서 강자성을 띄는 반도체를 의미하며 반도체에 천이 금속인 Co, Mn, Fe를 첨가하여 반도체적인 특성을 유지하면서 동시에 자성체적인 특성을 보이는 것을 말한다. 즉, 전자의 전하량과 전자의 스핀 특성을 모두 이용하여 기존 반도체에 전자의 스핀을 이용한 새로운 기능을 첨가하면 다기능 스핀소자를 만들 수 있으므로 spintronics¹⁾에 큰 응용성을 가진다. 과거에 II-VI족을 기반으로 한 Diluted Magnetic Semiconductor (DMS)는 Mn이 2족 양이온과 쉽게 치환되므로 만들기는 쉽지만, 도핑이 어렵고 반자성 성질을 나타내기 때문에 소자 개발 가능성이 어려웠다. 그러나 최근 일본의 Ohno 그룹이 III-V족 화합물 반도체를 기반으로 한 GaMnAs 박막의 성장²⁻¹⁰⁾을 성공함으로써 DMS에 관한 연구가 활발히 진전되고 있다.

자성반도체 재료 중 가장 많이 연구되고 있는 GaMnAs

의 경우 강자성 특성을 나타내는 것은 성장 중에 포함되어 있는 Mn으로 인해서 정공을 형성하면 이 정공 운반자와 Mn 이온과의 상호 교환 작용(exchange interaction) 효과로 인해 강자성 특성을 나타낸다.¹¹⁾ 그러나 현재 자성반도체 연구에 있어서 크게 대두되는 문제점으로는 강자성 특성을 나타내는 동시에 상온에서 이용 가능해야만 되나 낮은 임계온도 때문에 소자 적용에 한계가 있다.¹²⁾ Ohno 등은 Mn의 몰분율에 따라 임계온도가 증가된다고 하였으나, 약 6~7% 미만에서는 오히려 임계온도가 감소됨을 보고¹³⁾하였다. 이 원인이 As-antisite 및 excess-As 결함 때문이라고 제안되고 있다.

이런 문제점을 극복하고자 본 연구에서는 GaMnAs 자성반도체에서 강자성 특성을 나타내고 높은 임계온도를 갖도록 하기 위하여 결정 성장 조건에 대한 고찰을 하였다. 특히 임계온도에 미치는 Mn의 몰분율과 V/III 비의 변화에 따른 영향을 실험적으로 조사하였다. 특히 저온 분자선 에피택시(LT-MBE) 성장 시 As cracker cell을 사용하여 기존의 일반적인 GaMnAs 박막 성장 시 사용되는 As_4 가 아닌 As_2 를 이용하여 excess-As에 의한

†E-Mail : yjpark@kist.re.kr

특성 저하를 방지하였다.

2. 실험 방법

GaMnAs 자성반도체를 성장하기 위하여 GaAs 기판의 표면에 형성된 자연 산화막을 600°C의 온도에서 약 5분간 유지시킴으로써 제거하였다. 자연 산화막이 제거된 GaAs (001) 기판에 GaAs 완충층을 성장시키기 위하여 기판의 온도는 560°C로 유지하고, GaAs 박막의 성장 속도를 약 1 $\mu\text{m/h}$ 로 하여 약 300 nm 두께로 GaAs 완충층을 성장시켰다. 특히 본 연구에서는 As cracker cell을 사용하여 As₄가 아닌 As₂를 이용하였다. 저온 GaAs 박막을 성장시키기 위해 기판 온도는 260°C로 고정하였고, 이때 Ga cell과 As cell의 온도는 GaAs 완충층 성장 시와 동일한 온도를 유지하였다. V/III 비율은 25~34로 변화를 주어 V/III 비율의 변화에 따른 GaMnAs 특성을 조사하였으며, 이때 저온 성장된 GaAs 박막의 성장 속도는 약 0.97 $\mu\text{m/h}$ 였다. 저온 GaAs 박막 성장 시 RHEED 패턴은 As-안정된 GaAs 표면인 (2 \times 4)에서 c(4 \times 4)로 변화됨을 확인하였고 이 저온 GaAs 완충층 위에 GaMnAs 층을 성장시켰다. 이때 Mn 몰분율은 0.03~0.05로 변화시켰고 성장 두께는 75 nm로 하였다. 전형적으로 저온 GaAs에서 관찰되던 c(4 \times 4) 패턴은 GaMnAs 박막 성장 시 (1 \times 1) 패턴으로 바뀌는 것을 관찰할 수 있었다. 위의 과정으로 성장된 GaMnAs 박막의 결정성, Mn의 몰분율, 자기적 특성 및 전기적 특성은 DCXRD(double crystal X-ray diffraction), SQUID(superconducting quantum interference device) 및 Hall 효과로부터 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

성장시킨 Ga_{1-x}Mn_xAs 시료에 대해 Mn의 조성비에 따른 결정성을 조사하기 위해서 동일한 성장 조건 하에서 각각 Mn 몰분율을 0.03, 0.05로 변화를 주어 박막을 성장시킨 후 DCXRD를 통해 그 특성을 조사하였다.

Fig. 1의 (a)와 (b)는 Mn 몰분율이 각각 0.03, 0.05인 GaMnAs/LT-GaAs/GaAs 박막의 DCXRD 결과이다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 33.026°에서 GaAs (400) 회절피크가 나타나고, LT-GaAs 피크는 32.98°에서 나타남을 볼 수 있다. 각각의 회절피크는 GaAs의 격자상수 0.56533 nm, LT-GaAs의 격자상수 0.56572 nm와 일치하는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 1의 (a)에서 Mn 몰분율이 0.03인 시료에서는 GaMnAs 피크가 32.95°에서 나타나며 Mn 몰분율이 0.05인 시료에서는 32.91°로 나타난 결과로부터 GaMnAs 박막의 격자상수가 LT-GaAs나 GaAs 박막의 격자상수보다 크다는 것을 알 수 있다.

Mn의 몰분율에 따라 달라지는 GaMnAs 박막의 격자상수를 구하기 위하여 Vegard 법칙을 이용하였다.⁸⁾

DCXRD의 X-ray 파장을 λ 라고 할 때에, $\sin\theta_s = 2\lambda/a$

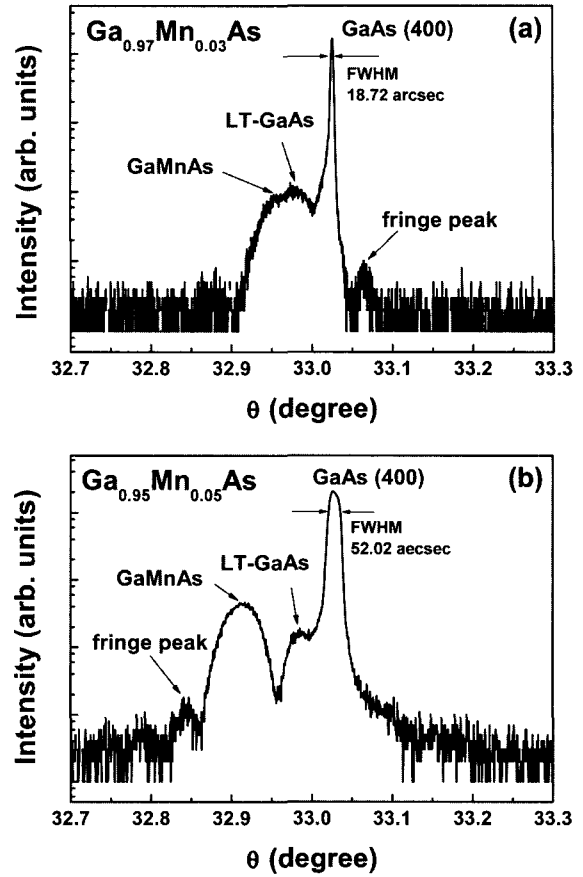


Fig. 1. DCXRD of Ga_{1-x}Mn_xAs samples (a) x=0.026 (b) x=0.049.

가 된다. 이때 회절에 의한 회절각도의 변화는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\langle \epsilon^\perp \rangle \approx (\Delta a/a)_s = \frac{-\Delta\theta}{\tan\theta_s} \quad (1)$$

$$\epsilon_r = \left(\frac{1-v}{1+v} \right) \epsilon^\perp, v_{\text{GaAs}} = 0.311 \quad (2)$$

$$x = \frac{a_{\text{GaMnAs}} - a_{\text{LT-GaAs}}}{a_{\text{MnAs}} - a_{\text{LT-GaAs}}} \epsilon_r \quad (3)$$

이때 $a_{\text{LT-GaAs}} = 0.56572 \text{ nm}$, $a_{\text{MnAs}} = 0.598 \text{ nm}$

여기서 ϵ^\perp , ϵ_r , v 는 각각 직각으로 받은 응력, 전체적인 응력, GaAs의 poisson's ratio를 의미하고, $\Delta\theta$, θ_s 는 각각 기판과 박막의 각 차이, 기판 각도를 의미한다. 위의 공식을 이용하여 다음과 같이 GaMnAs 박막의 Mn의 몰분율에 따른 격자상수를 구할 수 있다.

$$a = 0.566(1-x) + 0.598x \quad (4)$$

식 (4)로부터 각 시료의 Mn 몰분율에 따른 격자상수를 구하면 x=0.03와 x=0.05인 경우 각각 약 0.5666 nm, 0.5673 nm으로써 Mn의 몰분율이 증가함에 따라서 격자

상수는 증가하는 것을 알 수 있으며 기존의 보고와 잘 일치한다.⁹⁾

Fig. 2는 동일한 V/III 비의 조건으로 성장된 시료에 대하여 SQUID를 이용하여 자기적 특성을 조사한 결과이다. Fig. 2의 자화도-온도(M-T) 곡선에서 알 수 있듯이 Mn의 몰분율이 0.03이고 V/III 비가 25인 시료에 대해서 약 38 K 이하에서 강자성 특성이 나타나는 것을 볼 수 있었다. 또한 Mn의 몰분율이 0.05인 시료에서는 약 65 K 이하에서 강자성 특성이 나타난 것을 볼 수 있다. 이 같은 결과에서 보듯이 V/III 비가 동일한 경우에 대해서 Mn의 몰분율이 증가할수록 강자성 특성을 나타내는 임계온도가 증가하는 것을 알 수 있다. 한편, 이렇게 성장된 시료에 대한 전기적 특성 변화를 조사하기 위하여 온도 변화에 따른 Hall 효과 측정을 하였다. Fig. 3은 Mn 몰 분율이 0.05인 시료에 대해서 온도에 따른 Hall 전압의 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 3에서 보는 것과 같이 측정 온도가 60 K 미만에서는 anomalous Hall effect¹⁵⁾가 관측되는 것을 알 수 있다. 그러나 측정 온도가 60 K 이상이 될 때는 anomalous Hall effect가 사라지고 통상의 반도체 시료에서 관측되는 Hall 효과가 나타난다. Fig. 3의 삽입도는 저항-온도(R-T) 곡선을 나타낸 결과로써 임계온도 이상의 영역에서는 일반적인 반도체

특성을 보이다가 약 65 K 이하에서 급격히 저항값이 감소하는 금속 특성의 상변이가 관측된다. 이 같은 결과로부터 Mn 몰분율이 0.05인 시료에서 자기적 특성이 유지되는 임계온도는 약 65 K인 것을 명확하게 확인할 수 있다.

자성반도체 박막에서 자기적 특성의 임계온도를 설명하는 Zenor의 model에 의하면, 그 임계온도는 Mn_{Ga}의 농도에 비례하고 활성화된 정공 농도 $p^{1/3}$ 에 비례한다. 따라서 Mn의 몰분율을 0.03에서 0.05로 증가시키기에 따라 임계온도가 약 38 K에서 약 65 K으로 증가되는 현상은 Zenor model로 설명된다.¹⁶⁻¹⁸⁾

LT-MBE 방법에 의한 GaMnAs 박막 성장 시 고려되어야 할 중요한 성장 변수는 V/III 비로써 excess-As 분위기를 잘 조절해야만 양질의 박막을 얻을 수 있다. 따라서 저온에서의 자성 반도체 박막 성장 시 V/III ratio 양을 변화시켜 가면서 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하는 것이 중요하다. 이는 excess-As과 관련된 As_{Ga} 및 As_I 등의 결함이 정공 농도를 감소시키는 결과를 초래하여 결국 임계 온도가 감소되기 때문이다.

Fig. 4는 Mn의 몰분율을 $x=0.05$ 로 고정시키고 V/III

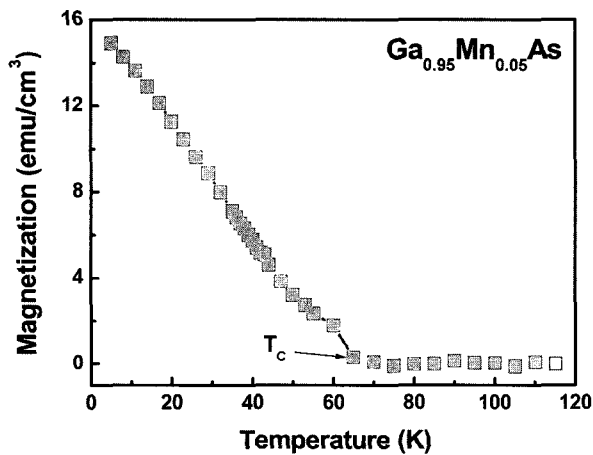
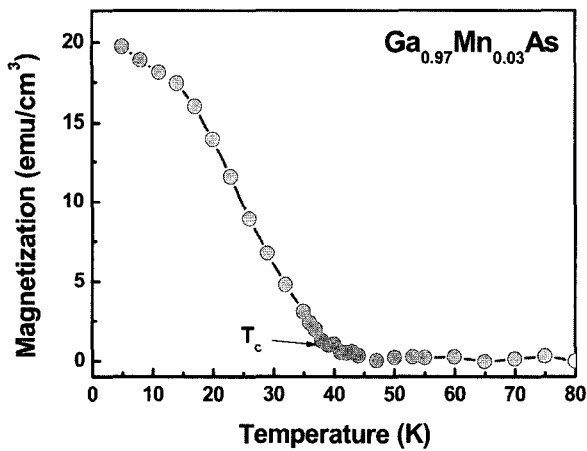


Fig. 2. Temperature dependence of magnetization for the Mn $x=0.03$ and $x=0.05$ samples.

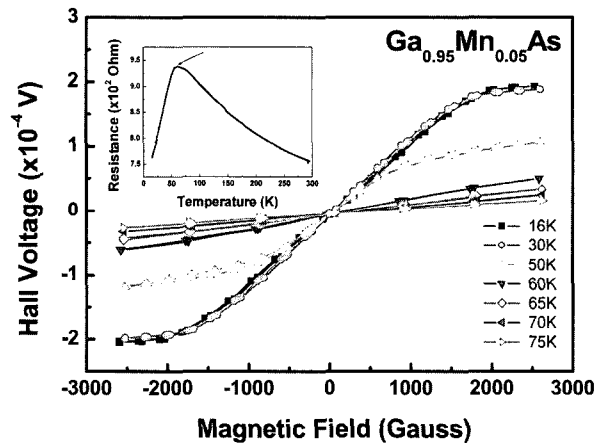


Fig. 3. Magnetic field dependence on Hall voltage for Ga_{0.95}Mn_{0.05}As sample. The inset shows the R vs T curve.

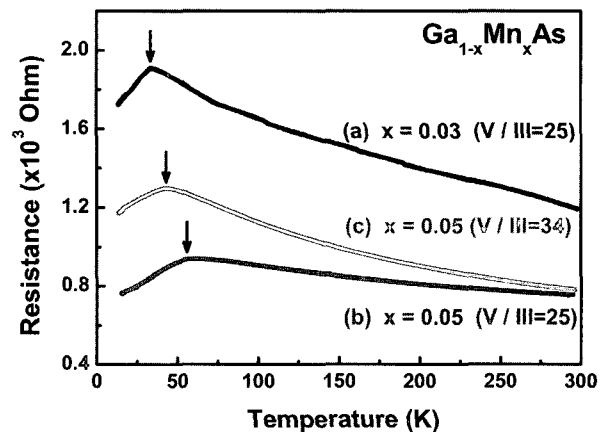


Fig. 4. Temperature dependence of Hall voltage for Ga_{1-x}Mn_xAs layers with different V/III ratios.

비를 다르게 하여 성장시킨 시료에 대한 전기적 특성 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 4에서 보듯이 V/III 비가 25인 경우 임계온도는 65 K이고 V/III 비를 34로 높이는 경우 임계온도는 낮아짐을 알 수 있다. 이 같은 결과는 V/III 비가 큰 조건에서 성장된 시료의 경우 donor-like 결합인 As_{Ga} 혹은 As_I 등의 복합체를 형성할 수 있는 용이한 조건이 되어 p형의 운반자 농도를 감소시키기 때문으로 생각된다.^{19,20} 즉 적절한 Mn의 몰분율뿐만 아니라 V/III 비도 임계온도를 결정짓는 매우 중요한 성장 변수가 됨을 알 수 있다.

결론적으로 GaMnAs 박막 성장 시 Mn 몰분율이 높아질수록 Mn 원자에 의해서 생성되는 자화 특성을 유도하는 p형의 운반자 농도를 증가시킨다는 것과 일치한 결과임을 알 수 있다. 저온 성장 및 As-rich 분위기에서 성장된 박막이 As_{Ga} 및 As_I 과 같은 고유결합의 영향을 주로 받고 Mn 불순물에 기인한 복합 결합체에 대한 영향도 배제할 수 없다. 따라서 이런 결합의 영향을 주는 V/III 비에 의한 임계온도의 변화에 대해 심도 있는 연구가 계속적으로 뒷받침되어야 할 것이다.

4. 결 론

저온 MBE법을 이용하여 성장된 GaMnAs 자성반도체 박막에 대하여 결정학적, 자기적, 전기적 특성을 조사하였다. DCXRD를 통해 조사한 결과 Mn 몰분율이 증가할수록 GaMnAs의 격자상수는 0.5666 nm에서 0.5673 nm로 증가되었다. 또한 SQUID를 통하여 자기적 특성을 조사한 결과 Mn 몰분율이 0.03에서 0.05로 증가함에 따라 임계온도가 38 K에서 65 K으로 증가하였다. 그러나 Mn 몰분율을 0.05로 동일하게 하고 V/III 비를 25에서 34로 증가시킨 경우 임계온도가 65 K에서 45 K으로 현저하게 감소하였는데 이는 As_{Ga} 및 As_I 등과 같은 donor-like 결합에 기인하는 것으로 해석하였다.

감사의 글

본 연구는 K-Vision 21(2E17712)과제 및 산자부 부

품소재(2M13300) 과제의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Science*, **287**, 1019 (2000).
2. M. Oestreich, M. Bender, J. Hubner and P. J. Klar, *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 285 (2002).
3. M. Johnson, *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 298 (2002).
4. A. Oiwa, S. Katsumoto, A. Endo, M. Hirasawa, Y. Iye, F. Matsukura and A. Shen, *Physica*, **B249**, 775 (1998).
5. H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. V. Molnar and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2664 (1992).
6. T. Dietl and H. Ohno, *Physica*, **E9**, 185 (2001).
7. H. Ohno, H. Munekata, S. V. Molnar and L. L. Chang, *J. Appl. Phys.*, **69**, 6103 (1991).
8. H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa and A. Endo, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 363 (1996).
9. A. V. Esch, J. D. Boeck, L. V. Bockstal, R. Bogarts, F. Herlach and G. Borghs, *J. Phys. : Condens. Matter*, **9**, L361 (1997).
10. M. Tanaka, *Physica*, **E2**, 372 (1998).
11. H. Ohno, F. Matsukura, T. Omiya and N. Akiba, *J. Appl. Phys.*, **85**, 4277 (1999).
12. H. Munekata, H. Ohno, S. V. Molnar, A. Semuller, L. L. Chang and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1849 (1989).
13. A. Shen, F. Matsukura, S. P. Guo, Y. Sugawara, H. Ohno, M. Tani, H. Abe and H. C. Liu, *J. Cryst. Growth.*, **201**, 679 (1999).
14. A. Shen, Y. Horikoshi, H. Ohno and S. P. Guo, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1540 (1997).
15. H. Munekata, *Materials Science and Eng.*, **B31**, 151 (1995).
16. H. Sano, A. Suda, T. Hatanaka, G. Mizutani and N. Otsuka, *J. Appl. Phys.*, **88**, 3948 (1998).
17. T. Hauashi, Y. Hashimoto, S. Katsumoto and Y. Iye *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1691 (2001).
18. H. Munekata, H. Ohno, S. V. Molnar, A. Segmuller and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1849 (1989).
19. H. Akai, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 3002 (1998).
20. H. Ohno, *Science*, **281**, 951 (1988).