[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 14, No. 8 (2004)

넓은 띠간격 묽은 자성반도체 $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ 세라믹스의 구조 및 전자기 특성

지성화 · 김효진†
충남대학교 신소재공학부 재료공학전공

Structural, Electrical and Magnetic Properties of Wide Bandgap Diluted Magnetic Semiconductor $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ Ceramics

Sung Hwa Ji and Hyojin Kim†
Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764

(2004년 7월 19일 받음, 2004년 8월 17일 최종수정본 받음)

Abstract We investigated the structural, electrical and magnetic properties of Mn-doped $CuAlO_2$ delafossite ceramics ($CuAl_{1-x}Mn_xO_2$, $0 \le x \le 0.05$), synthesized by solid-state reaction method in an air atmosphere at a sintering temperature of 1150°C. The solubility limit of Mn ions in delafossite $CuAlO_2$ was found to be as low as about 3 mol%. Positive Hall coefficient and the temperature dependence of conductivity established that non-doped $CuAlO_2$ ceramic is a variable-range hopping p-type semiconductor. It was found that the Mn-doping in $CuAlO_2$ rapidly reduced the hole concentration and conductivity, indicating compensation of free holes. The analysis of the magnetization data provided an evidence that antiferromagnetic superexchange interaction is the dominant mechanism of the exchange coupling between Mn ions in $CuAl_{1-x}Mn_xO$ alloy, leading to an almost paramagnetic behavior in this alloy.

Key words diluted magnetic semiconductor (DMS), widegap semiconductor, $CuAlO_2$, delafossite.

1. 서 론

최근에 스핀전자공학(spin electronics) 혹은 스핀트로닉스(spintronics)로 불리는 새로운 연구 분야가 많은 관심을 끌고 있다.[1] 스핀전자공학은, 전자의 스핀을 무시하는 기존의 전자공학과 달리, 전자의 전하와 스핀을 동시에 활용하고자 한다. 스핀전자공학은 자성과 전자공학이라는 두 개의 전통적인 학문 분야를 조합한다. 그것의 핵심 목표는 수송 과정 중에 나르개(carrier)의 스핀을 통제하고 조작하는 방식들을 발견하는 것이다. 이러한 입장에서, 자성체와 반도체의 특성을 함께 지닌 자성반도체(MS, magnetic semiconductor)가 스핀전자공학용 재료로 주목을 받게 되었다. 반도체에 스핀 편향된(spin-polarized) 나르개를 능동적으로 주입하는 데 요구되는 핵심적인 요소는 강자성을 나타내는 자성반도체, 즉 강자성 반도체(FMS, ferromagnetic semiconductor)의 개발이다.

자성반도체 연구의 시작은 1960년대까지 거슬러 올라간다. 자성반도체는 크게 두 범주, 순수한 농축 자성반도체(concentrated magnetic semiconductor)와 묽은 자성반도체(DMS, diluted magnetic semiconductor)로 나뉘어진다. 농축 자성반도체에서 자성원소는 규칙적인 살창(lattice)의 일부분을 이루고 있다. 농축 자성반도체의 대표적인 보기는 EuO를 포함하는 Eu계 *chalcogenide*[2] FMS와 $CdCr_2Se_4$와 같은 스피넬(spinel) 형 chalcogenide[3] FMS 등을 들 수 있다. 이 재료들은 강자성을 나타내지만 강자성 전이온도, 즉 퀴리(Curie) 온도가 상온보다 훨씬 낮고 제조하기가 어려워서 별 관심을 기울이지 않고 있다.

한편, 묽은 자성반도체는 반도체에서 살창을 이루는 임자(host) 원소들 일부가 자성 원소로 무작위 치환된 반도체 합금을 말한다. 대개 DMS는 IV족, III-V족 내지는 II-VI족 반도체에 Cr, Mn, Fe, Co와 Ni 등의 자성 천이금속 원소를 넣어 만든다. 1980년대에 $Zn_{1-x}Mn_xSe$와 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 등의 II-VI족 chalcogenide가 집중적으로 연구되었는데,[4] 이 재료들 대부분의 자기 특성이 상자성(paramagnetic) 내지는 스핀유리(spin glass)로 밝혀졌다. 이것들은, 수송 특성의 조절가능성은 좋지 않지만, 훌륭한 광자기 특성을 나타내기 때문에 광 분리기 등 광자기 소자에 소용이 있다. 그 후 전반적으로 자성반도체에

†E-Mail : hyojkim@cnu.ac.kr

대한 연구가 주춤하다가, 1996년 일본의 Ohno 등이 강자성을 나타내는 $Ga_{1-x}Mn_xAs$을 성공적으로 합성한[5] 다음에 스핀 주입[6]과 나르개 농도에 의한 강자성의 조절[7] 등 여러 흥미로운 특성들이 발견되어 자성반도체 연구의 르네상스가 도래하였다. 불행하게도 $Ga_{1-x}Mn_xAs$에서 퀴리 온도의 최대값이 여전히 상온보다 낮은 110 K로 밝혀졌다.[8] 안정적인 실제 응용을 위해서는 퀴리 온도가 상온을 훌쩍 넘어야 한다. 이에 온 세계의 연구자들이 상온 이상에서 강자성을 나타내는 새로운 자성반도체를 열심히 찾고 있다. 최근에 DMS에 대한 연구 결과들은, 높은 퀴리 온도를 얻는 데 넓은 띠 간격(wide bandgap) 반도체가 바람직하고 n-형보다는 p-형이 더 유리함을 시사한다.[9]

$CuAlO_2$는 델라포사이트(delafossite) 육방 결정 구조를 가지며 살창상수(lattice parameter) a = 2.857Å이고 c = 16.940Å로 알려져 있다.[10] 델라포사이트 $CuAlO_2$는 띠 간격이 대략 3.5 eV이고 의도적인 도핑를 따로 하지 않아도 p-형 전도성을 나타내는 투명한 넓은 띠 간격 p-형 반도체이다.[11] 여기에서, p-형 전도성은 얕은 받개(acceptor) 준위들을 도입하는 결함들에 의해 얻어진다. $CuAlO_2$는 자성 이온이 치환할 수 있는 양이온 자리가 두 군데(Cu^+와 Al^{3+}) 있는데, Mn^{2+} 이온을 Al^{3+} 자리에 치환하면 추가로 받개 준위가 생성될 것으로 대개 기대한다. 이 연구에서는, p-형 넓은 띠 간격 델라포사이트 산화물에서 망간을 도핑함으로써 강자성을 유도할 수 있는 지를 탐색하기 위하여, 망간이 치환된 $CuAlO_2$ 세라믹스의 구조 및 전자기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 우리는 표준 고상반응법을 이용하여 망간이 치환된 $CuAlO_2$, $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ (x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05) 세라믹스를 제조하였다. 순도 99.9%의 CuO, Al_2O_3와 MnO를 원하는 조성에 알맞게 평량하여 24시간 동안 혼합하고 펠릿(pellet)으로 성형한 후에 1150°C에서 6시간 동안 공기 중에서 하소하였다. 하소된 펠릿을 분말로 분쇄하여 24시간 동안 볼 밀링한 후에 CIP (cold isostatic press)를 이용하여 펠릿으로 성형한 다음, 다시 1150°C에서 3시간 동안 공기 중에서 소결하여 최종 시편을 얻었다.

제조된 세라믹스의 구조 분석과 상 분석은 X-선 회절장치(일본 Rigaku사의 D/Max-RB)로 행하였으며, 파동분산 X-선 분광(WDS, wavelength dispersive X-ray spectroscopy)을 사용하여 시편의 조성을 확인하였다. 세라믹스의 전기적 특성 조사를 위해 van der Pauw 방법을 이용한 홀(Hall) 측정을 통하여 상온에서 전기적 나르개(carrier)의 밀도, 이동도(mobility)와 형(type)을 결정하였다. 시편의 전기 전도도(conductivity)는 자동화된 직류 사단법(dc four-probe method)으로 5-300 K 온도 구간에서 측정하였다. 세라믹스의 자기적 특성은 초전도 양자간섭소자(SQUID, superconducting quantum interference devices) 자력계(Quantum Design사의 MPMS5)을 사용하여 5-300 K 온도 구간에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ 세라믹스에서 치환된 Mn의 양에 따른 조성 변화를 WDS로 분석한 결과를 보여준다. 먼저 합성된 세라믹스는 Mn의 양에 관계없이 Cu의 양이 화학양론에서 대략 5 mol% 정도 부족함을 알 수 있는데, 이는 시편 내에 Cu 빈자리(vacancy)가 형성되었음을 의미한다. 일반적으로 $CuAlO_2$에서 Cu 빈자리가 쉽게 형성되는 것으로 알려져 있다.[12] 이와 함께 치환된 Mn의 양에 정확하게 비례하여 Al의 양이 감소한다는 관찰 결과는 Mn이 델라포사이트 $CuAlO_2$ 살창에서 Cu 자리가 아니라 Al 자리에 우선적으로 치환됨을 나타낸다. 합성된 세라믹스의 색은 치환된 Mn의 양이 증가함에 따라 점차 어두운 회색에서 검정 색으로 변하였다.

합성된 $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ 세라믹스에서 치환된 Mn의 양에 따른 X-선 회절 패턴의 변화를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 관찰된 주요 회절선들은 델라포사이트 $CuAlO_2$, 스피넬(spinel) $CuAl_2O_4$이나 CuO 구조에서 비롯된 것으로 파악되었다. 첨가된 Mn의 양 x가 0.03 이하에서는 탐지할만한 이차상 없이 델라포사이트 단일상을 보이며, Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯이, 살창상수 a가 Mn의 양에 거의 선형적으로 비례하였다. $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ 세라믹스의 조성이 x = 0.05인 경우, $CuAlO_2$와 CuO의 이차상이 형성됨

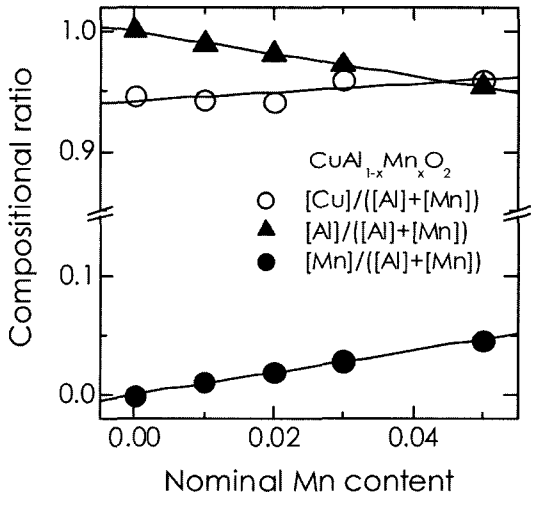

Fig. 1. Variation of the atomic contents in $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ ceramics as a function of the nominal Mn content.

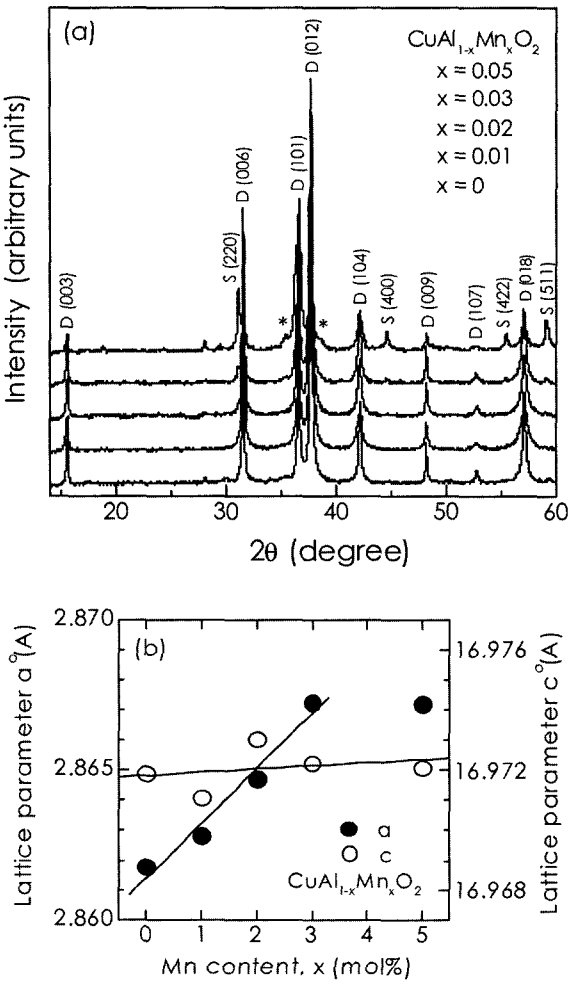

Fig. 2. (a) Room-temperature X-ray diffraction patterns of $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ ceramics with several Mn contents. The symbols D and S indicate the peaks from the delafossite and spinel phases, respectively. The marks (*) indicate the main peaks of the CuO phase. (b) Variation of the lattice parameters a and c of $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ ceramics in the delafossite structure as a function of the Mn content.

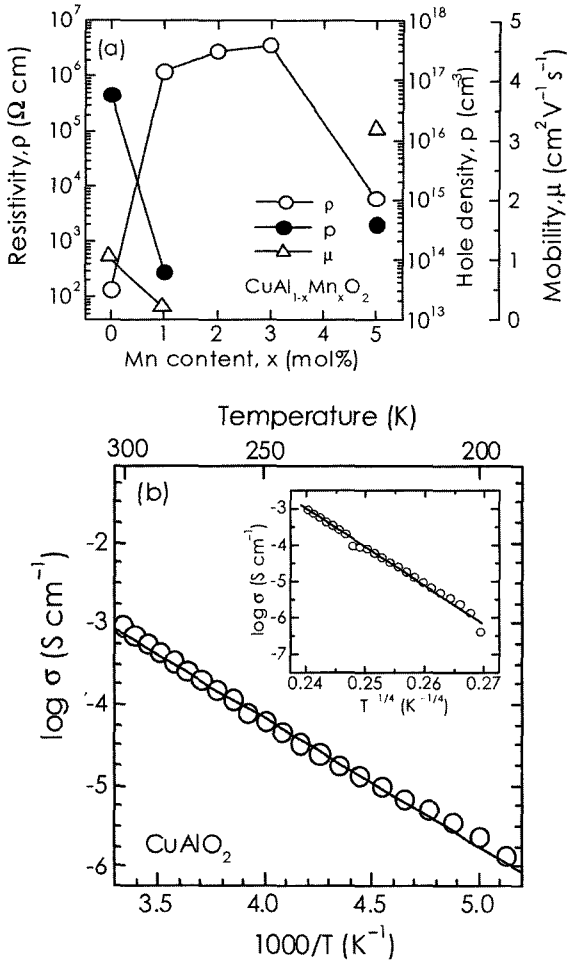

Fig. 3. (a) Variation of electrical resistivity, hole density, and mobility of $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ ceramics as a function of the Mn content. (b) Temperature dependence of the electrical conductivity for a pure $CuAlO_2$ ceramic. The inset shows the $T^{-1/4}$ plot.

을 확인하였다. 이는 델라포사이트 $CuAlO_2$에서 Mn 고용 한계가 3 mol% 밖에 되지 않음을 의미한다. $CuAlO_2$에서 Mn의 고용 한계가 이토록 낮은 주요한 까닭은 안정한 Mn^{2+} 이온이 Al^{3+} 이온과 원자가(valence) 상태가 다르기 때문으로 생각된다.[13] 한편, 델라포사이트 상의 삼방정상수 c는 치환된 Mn의 양에 상관없이 거의 일정한 값을 나타내는 것으로 보이는데, 이러한 거동은 다른 델라포사이트 $CuGa_{1-x}Fe_xO_2$ 고용체에서 관찰된 바가 있다.[14]

Fig. 3(a)는 $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ 세라믹스에 대하여 상온에서 측정한 홀 실험 결과를 나타낸다. 홀 측정이 가능한 모든 시편에서 전도성이 p-형으로 확인되었다. 첨가된 Mn의 양 x가 0.02와 0.03인 경우, 저항이 $10^6\,\Omega$cm 정도로 아주 높아서 나르개 농도와 이동도를 측정할 수 없었다. 나머지 시편들의 경우, 나르개 농도 p와 이동도 μ는 저항 ρ와 홀 계수 R_H로부터 관계식 $\mu = R_H/\rho$와 $R_H = 1/pe$를 사용하여 얻었다.

Mn을 첨가하지 않은 순수한 $CuAlO_2$ 세라믹스는 전기저항 $\rho = 1.3\times10^2\,\Omega$cm, 양공(hole) 농도 $p = 5.8\times10^{16}$ cm^{-1}, 이동도 $\mu = 1.1\ cm^2V^{-1}s^{-1}$을 보인다. Fig. 3(b)에 나타낸 전기 전도도의 온도 의존성으로부터 $CuAlO_2$ 시편이 반도성 거동, 즉 온도가 증가함에 따라 전도도가 증가하는 거동을 나타냄을 확인할 수 있다. 이 그림에서 실선으로 나타낸, 200 K의 이상의 고온 영역에서 아레니우스(Arrhenius) 법칙 $\sigma \propto \exp(-E_a/k_BT)$를 사용하여 산정된 나르개의 활성화 에너지(activation energy) E_a는 0.31 eV로 약 3.5 eV인 $CuAlO_2$의 띠 간격(E_g)[11]보다 훨씬 작았다. 이것은 반개에서 원자가 띠(valence band)로 열적으로 활성화된 양공 수송을 나타내며,[11] 그 양공들의 원천

은 앞에서 관측한 대로 Cu 부족에서 비롯된 Cu 빈자리로 생각된다($V^{+}_{Cu} \rightarrow V^{o}_{Cu} + h^{+}$). 또한, Fig. 3(b)의 삽입그림에서 볼 수 있듯이, 대략 150 K 이하의 저온 영역에서 전도도의 온도 의존성이 $\log\sigma \propto T^{-1/4}$ 관계를 만족하는데, 이는 저온에서 지배적인 전도 메커니즘은 변덕버렁 깡충뛰기(VRH, variable-range hopping) 메커니즘임을 말한다.[15] 이와 같은 전도 거동은 $CuAlO_2$ 박막[11]과 단결정[12]에서도 관찰되었다.

한편, Fig. 3(a)에서 똑똑히 볼 수 있듯이, 치환된 Mn의 양 x가 0.03 이하인 영역에서는 Mn을 치환함에 따라 양공 농도의 급격한 감소와 함께 저항이 빠르게 증가한다. 이 관찰은 $CuAlO_2$에서 Mn 치환이 자유 양공들을 보정함을 의미한다. 이것은, Al^{3+} 자리를 치환하는 Mn^{2+}가 양공을 생성할 것($Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + h^{+}$)이라는 보통의 기대와 달리, Al^{3+}에 대한 Mn^{2+} 치환이 전하 중립성을 유지하느라 산소 빈자리를 초래하고 산소 빈자리는 전자를 내어 놓음으로써 존재하는 받개들을 보정하여 그 결과 양공 농도가 낮아지게 됨을 시사한다. $CuAlO_2$에서 Mn의 결함 상태에 대한 이해는 좀 더 깊이 있는 연구를 필요로 한다. 치환된 Mn의 양이 0.05인 경우에 관측된 저항의 갑작스런 감소는 스피넬 상과 CuO의 이차상의 형성 때문으로 이해된다.

Fig. 4(a)는 세 개의 $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$(x = 0, 0.01, 0.02) 시편에 대한 자기화(magnetization)의 온도 의존성, 즉 M-T 곡선을 보여 준다. 여기에서, 각 시편의 온도에 따른 자기화 값은 10 kOe의 자기마당(magnetic field)에서 냉각 중에 측정되었다(이러한 측정 과정에서 얻어진 자기화 곡선을 마당냉각(FC, field-cooled) 곡선이라 부른다). 관찰된 모든 시편들에 대하여, 자기화는 상온에서 100 K 정도까지 약간 증가하다가 대략 50 K 이하의 낮은 온도에서 가파르게 증가한다. 이것은 델라포사이트 $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ 세라믹스가 강자성 질서가 아니라 상자성 특성을 우세하게 나타냄을 의미한다. 이 세라믹스의 상자성 특성은, Fig. 4(b)에 나타낸 자기화의 자기마당 의존성, 즉 M-H 곡선이 선형적이며 이력(hysteresis) 특성을 보이지 않는다는 사실에 의해 뒷받침된다. 또한, 시편에 자기마당을 가하지 않고 그냥 냉각한 후에 온도를 올리면서 얻어진 자기화 곡선, 즉 영마당냉각(ZFC, zero-field cooled) 곡선과 마당냉각 자기화 곡선이 탐지할만한 차이가 없이 일치하였는데(Fig. 4(a)의 삽입그림 참조), 이는 델라포사이트 $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ 세라믹스가 스핀유리(spin glass) 상태가 아닌 순진한 상자성 상태에 있음을 시사한다. 한편, Mn이 치환되지 않은 순수한 $CuAlO_2$ 세라믹스에서 관찰된 약한 상자성은, 시편에 Cu가 부족함으로 인한 스핀 값 S가 0인 Cu^{+} (d^{10}) 이온 대신에 S가 0이 아니라 1/2인 Cu^{2+} (d^{9}) 이온의 존재로 설명된다.[16]

델라포사이트 $CuAlO_2$ 살창에서 Mn 이온들간의 고유

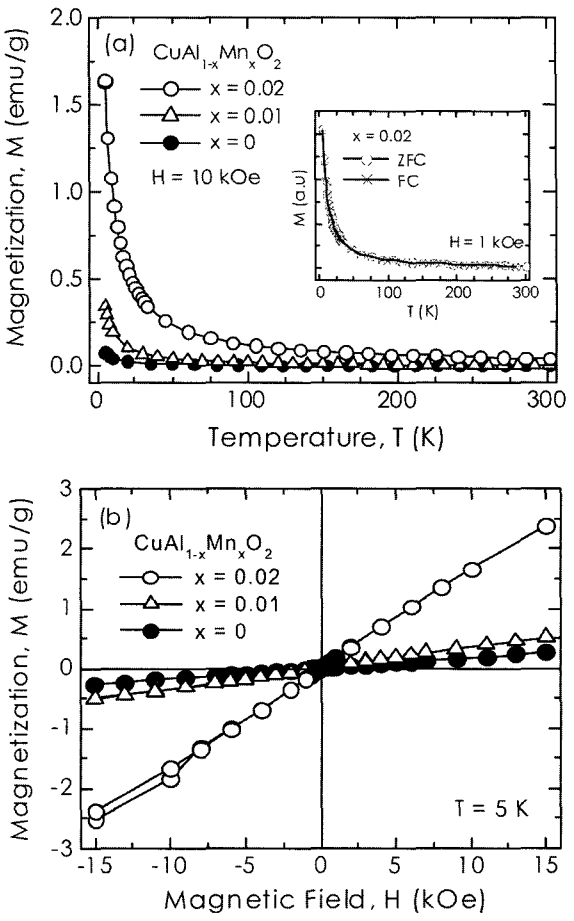

Fig. 4. (a) Magnetization vs temperature curves measured in a magnetic field of 10 kOe and (b) magnetization vs field curves measured at 5 K for three $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ (x = 0, 0.01, 0.02) ceramics. The inset shows the field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) curves for x = 0.02.

교환결합(intrinsic exchange coupling)의 특성을 평가하기 위해 $CuAl_{0.98}Mn_{0.02}O_2$의 M-T 곡선을 퀴리-바이스(Curie-Weiss) 법칙을 사용하여 분석하였다. 여기서, $CuAl_{0.98}Mn_{0.02}O_2$ 세라믹스는 저항이 매우 높아서 Mn 이온들간의 결합에 나르개들이 관여하는 효과를 차단하게 되고, 그 결과 고유한 결합특성을 드러냄을 지적해둔다. Fig. 5에 나타낸 직선은 실험 데이터에 대한 퀴리-바이스 법칙, $M/H = C/(T-\Theta)$의 최소제곱맞춤(least-square fitting)을 나타낸다. 위 관계식에서 C는 퀴리상수이며 Θ는 퀴리-바이스 온도이다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이, 자기화 실험 데이터들이 대략 60 K 이상의 온도에서 퀴리-바이스 법칙을 충실하게 따른다. 퀴리-바이스 맞춤에서 얻어진 퀴리-바이스 온도 Θ의 값은 -11 K였다. 얻어진 퀴리-바이스 온도의 부호가 음수라는 사실은, $\Theta \propto J_1$ (여기서, J_1은 최인접 Mn 이온들간의 유효교환결합상수를 나타낸다)[17]으로부터 J_1이 음수, 즉 Mn 이온들간의 결합 특성이 반강자

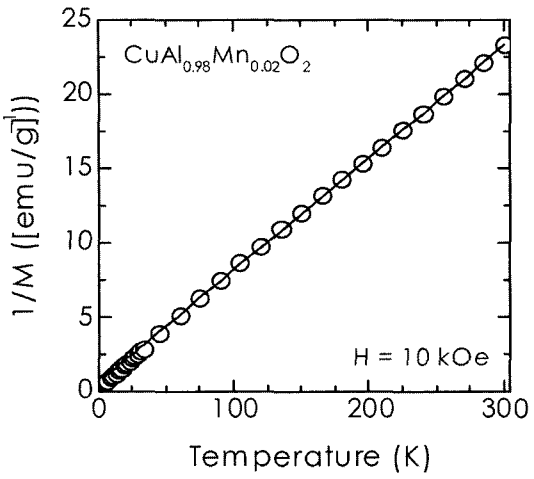

Fig. 5. Inverse magnetization vs temperature measured in a field of 10 kOe for the $CuAl_{0.98}Mn_{0.02}O_2$ ceramic. The solid line represents the least-square fit of the Curie-Weiss law to the high-temperature data.

성임을 의미한다. 이것은 반강자성 초교환(superexchange) 상호작용이 $CuAlO_2$ 살창에서 Mn 이온들간의 고유한 결합 메커니즘임을 시사한다.

4. 결 론

이 논문에서는 넓은 띠간격 묽은 자성반도체인 델라포사이트 $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ 세라믹스의 구조 및 전자기 특성을 조사하였다. 델라포사이트 $CuAlO_2$ 살창에서 Mn 이온의 용해도가 3 mol% 정도로 매우 낮으며, 관찰된 모든 시편에서 Cu가 부족함을 확인하였다. 양수인 홀 계수와 전기 전도도의 온도 의존성은 Mn이 치환되지 않은 순수한 $CuAlO_2$가 p-형 변덕버렁 깡충뛰기 반도체임을 나타내었다. 자성 Mn 이온이 Al 이온을 치환함에 따라, 전기 전도도는 빠르게 감소하였으며 자기화의 크기는 증가하였다. 자기화 측정을 통하여 델라포사이트 $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ 세라믹스가 상자성을 나타냄을 확인하였다. 절연성 $CuAl_{0.98}Mn_{0.02}O_2$의 자기화 데이터 분석으로부터 $CuAlO_2$ 살창에서 Mn 이온들간의 고유한 결합 메커니즘이 반강자성 초결합 상호작용임을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2003-002-D00158).

참 고 문 헌

1. M. Ziese and M. J. Thornton, Spin Electronics, Springer, Berlin, Deutschland, (2001); D. D. Awschalom, D. Loss and N. Samarth, Semiconductor Spintronics and Quantum Computation, Springer, Berlin, Deutschland, (2002).
2. E. L. Nagaev, Physics of Magnetic Semiconductors, MIR, Moscow, USSR, (1983).
3. C. Haas, CRC Crit. Rev. Solid State Sci., **1**, 47 (1970).
4. J. K. Furdyna, J. Appl. Phys., **64**, R29 (1988).
5. H. Ohno, A. Shen, F. Matsukara, A. Oiwa, A. Ando, S. Katsumoto and Y. Iye, Appl. Phys. Lett., **69**, 363 (1996).
6. Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno and D. D. Awschalom, Nature, **402**, 790 (1999).
7. H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno and K. Ohtani, Nature, **408**, 944 (2000).
8. H. Ohno, Science, **281**, 951 (1998).
9. 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).
10. J. P. Doumerc, A. Ammor, A. Wichainchai, M. Pouchard and P. Hagenmuller, J. Phys. Chem. Solids, **48**, 37 (1987).
11. H. Kawazoe, M. Yasukaea, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono, Nature, **389**, 939 (1997).
12. M. S. Lee, T. Y. Kim and D. Kim, Appl. Phys. Lett., **79**, 2028 (2001).
13. Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett., **78**, 3824 (2001).
14. J. Tate, M. K. Jayaraj, A. D. Draeseke, T. Ulbrich, A. W. Sleight, K. A. Vanaja, R. Nagarajan, J. F. Wager and R. L. Hoffman, Thin Solid Films, **411**, 119 (2002).
15. N. Tsuda, K. Nasu, A. Yanase and K. Satori, Electronic Conduction in Oxides, Springer, Berlin, Deutschland, (1991).
16. J. Christopher and C. S. Swamy, J. Mater. Sci., **27**, 1353 (1992).
17. J. Spalek, A. Lewicki, Z. Tarnawski, J. K. Furdyna, R. R. Galazka and Z. Obuszko, Phys. Rev. **B**, **33**, 3407 (1986).