

GaMnAs의 Be 병행 도핑에 의한 자기 수송 특성 연구

임완순 · 윤대식 · 우부성 · 고존서 · 김도진[†] · 임영언 · 김효진 · 김창수* · 김종오
충남대학교 재료공학과 및 고기능성 자성 재료 연구센터
*한국표준과학연구원

Magnetotransport of Be-doped GaMnAs

W. S. Im, T. S. Yoon, F. C. Yu, C. X. Gao, D. J. Kim[†], Y. E. Ihm,
H. J. Kim, C. S. Kim* and C. O. Kim

Department of Materials Science and Engineering and Research Center for Advanced Magnetic Materials,
Chungnam National University, Daejeon, 305-764 Korea

*Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-606, Korea

(2004년 12월 15일 받음, 2005년 1월 21일 최종수정본 받음)

Abstract Motivated by the enhanced magnetic properties of Mg-codoped GaMnN ferromagnetic semiconductors, Be-codoped GaMnAs films were grown via molecular beam epitaxy with varying Mn flux at a fixed Be flux. The structural, electrical, and magnetic properties were investigated. GaAs:(Mn,Be) films showed metallic behavior while GaAs:Mn films showed semiconducting behavior as determined by the temperature dependent resistivity measurements. The Hall-effect measurements with varying magnetic field showed clear anomalous Hall effect up to room temperature proving ferromagnetism and magnetotransport in the GaAs:(Mn,Be) films. Planar Hall resistance measurement also confirmed the properties. The dramatic enhancement of the Curie temperature in GaMnAs system was attributed to Be codoping in the GaMnAs films as well as MnAs precipitation.

Keywords spintronics, magnetotransport, GaMnAs.

1. 서 론

전자 스핀의 응용(spintronic)에 대한 관심이 증가하면서 스핀 주입 소재 및 소자의 연구가 활발히 이루어지고 있다. 자성체에서 반도체로의 스핀 주입 소자 개발을 위해서는 상온에서 강자성 및 자기 수송 현상을 보이는 자성 반도체의 개발이 이루어져야 한다. Ohno 그룹에서는 기판온도 200~300°C의 저온 분자선 에피택시 (low temperature molecular beam epitaxy) 방법으로 GaAs내에 Mn의 고용한계 증가에 대한 연구를 통해 Mn의 함량을 약 7%까지 주입할 수 있음을 발표하였으며¹⁻⁴⁾, 그 밖에도 많은 연구자들에 의해서도 연구되고 있다⁵⁻⁷⁾. Mn이 10% 이상 고용되면 상온에서 강자성을 보이는 자성 반도체가 될 것으로 예상되지만, Mn 함량이 5%를 초과하게 되면 GaMnAs 기지로부터 Mn이 분리되어 나와 GaAs 기지와 Schottky 장벽을 형성하여 전기적, 자기적 특성을 감소시키는 MnAs 이차상을 형성하게 된다⁴⁾. 현재까지는 고용한계를 넘는 기술이 개발되지 않은 상태이

며, Mn의 함량이 5%에서 최대 Curie 온도가 110 K에 이르는 것으로 보고되고 있다.

한편 최근 캐리어의 공급을 통한 자기적 특성 향상에 대한 연구가 보고되고 있으며, GaN 단일전구체 (Et₂Ga(N₃)NH₂C(CH₃)₃)를 이용하여 성장된 Mg의 병행 도핑된 GaMnN에서 자기적 특성 향상을 보고한 바 있다^{8,9)}. Mg이 병행 도핑된 GaMnN의 자기적 특성 향상은 Mg에 의해 공급된 많은 수의 자유 캐리어들이 멀리 떨어져 있는 Mn 이온들을 매개해 주었기 때문이며, 여기에서 주목할 점은 박막의 성장 시에 Mn과 Mg의 경쟁적 도핑효과에 의해 실제 도핑된 Mn의 함량이 ~0.3%로 아주 작다는 것이다. 이러한 연구는 자유 캐리어 농도의 중요성을 보여주는 결과이며, 캐리어 매개 강자성 (carrier-mediated ferromagnetism)을 증명하는 결과이다.

Mg이 병행 도핑된 GaMnN의 자기적 특성 향상에 착안하여, GaMnAs에 효과적인 dopant인 Be 병행 도핑을 통해 캐리어를 공급하고, 비저항을 감소시킴으로써 자기 수송 특성 측정을 목표로 연구를 수행하였다. 우수한 구조적, 자기적, 전기적 특성을 가진 박막 성장을 위해 최적의 Mn, Be 셀 온도를 결정한다. 성장된 GaAs:(Mn,Be)

[†]E-Mail : Dojin@cnu.ac.kr

박막은 비정상 Hall 과 planar Hall 효과 측정을 통해 상온에서 강자성 및 자기 수송 특성 여부를 판단할 수 있다. Mn과 마찬가지로 Ga 자리를 치환하는 Be의 병행 도핑에 의해 Mn의 함량이 고용한계 이하로 떨어질 것을 예상할 수 있으며, Be의 병행 도핑을 통해 박막 내에 자유 캐리어를 공급함으로써 GaMnAs의 Curie온도의 상승을 기대할 수 있다.

2. 실험 방법

저온 분자선 에피택시 방법을 이용하여 GaAs (100) 기판 위에 Be 병행 도핑된 GaMnAs를 성장시켰다^{10,11)}. 소오스는 고품질의 Ga, Mn, As, Be를 사용하였으며, background pressure는 액체 질소를 흘리는 상태에서 10^{-10} torr였다. 기판의 세척은 trichloroethylene, acetone, methanol에서 순차적으로 세척한 후, 50°C의 황산(H₂SO₄): 과산화수소(H₂O₂): 탈이온수(H₂O)=8:1:1 혼합 용액에서 40초간 에칭하였다. 챔버 내에 기판을 장착한 후, 온도를 올려 GaAs 기판의 자연 산화막 제거 온도인 580°C에서 reflection high-energy electron diffraction (RHEED) 패턴 관찰을 하였고, 600°C에서 20분 동안 유지하여 산화막을 완전히 제거하였다. GaAs 완충층을 580°C에서 0.5 $\mu\text{m/hr}$ 의 속도로 ~250 nm 정도 성장시켰다. 저온에서 박막의 성장을 위하여 기판의 온도를 275°C로 낮추고 Ga, Mn, Be 셀의 셔터를 열어 0.25 $\mu\text{m/hr}$ 로 ~250 nm 정도 성장시켰다.

성장된 박막의 비저항은 four point probe와 stylus surface profile로 측정하였으며, Mn의 함량은 electron probe x-ray microanalysis (EPMA)로 조사하였다. 박막의 구조적 특성은 double crystal x-ray diffraction (DCXRD)로 관찰하였다. 상온 강자성 및 자기 수송 현상은 van der Pauw 형태의 시편에서 superconducting quantum interference device (SQUID)를 이용하여 측정하였다.

3. 결 과

GaAs에 Mn과 Be의 병행 도핑 효과를 극대화하기 위해서는 최대의 전기전도도 및 자화값을 가지는 Mn 및 Be의 온도를 결정하는 실험이 선결되어야 한다. 전기전도도가 강자성 천이온도 (T_c)와 밀접한 관계가 있음은 이미 보고된 바 있으며¹¹⁾, 비저항 측정을 통해 T_c 를 예상할 수 있다. 또한 자기적 특성은 고용되는 Mn의 양에 의해 결정되므로 T_c 의 증가를 위해서는 고용한계 내에서 치환형으로 들어가는 Mn의 함량을 극대화시켜야 한다. 그러나 Mn의 함량이 5%를 초과하면 고용한계에 의한 이차상 MnAs의 생성으로⁵⁾ 전기전도도가 감소하게 되고 자기 수송 특성의 측정을 어렵게 한다. 따라서 Mn

및 Be의 각각의 도핑 실험을 통해 최적의 박막 성장 조건을 확인하는 실험이 필요하며, 이를 위해 Mn 온도는 800~860°C 영역에서, Be 온도는 1000~1100°C에서 실험을 수행하였다.

박막의 성장 시 실시간으로 박막의 성장 상태를 확인할 수 있는 유용한 방법인 RHEED를 이용하여 이차상의 생성여부를 패턴 변화 관찰을 통해 조사하였다. 전술한 바와 같이 기지 내에 금속성의 이차상이 형성되게 되면 전기 비저항이 증가하기 때문에 RHEED 패턴 변화 관찰을 통해 재료의 전기전도도 변화를 예측할 수 있다. 즉 고용 한계 이하의 온도 영역에서는 Mn의 도핑량이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하면서 패턴이 streaky 패턴으로 관찰되지만, 고용한계를 넘어서서 이차상 형성에 의해 spotty 패턴이 관찰되는 영역에서는 전기전도도가 감소하였다. 이러한 측정에서 전기전도도의 증가는 Mn의 고용량 증가에 따른 캐리어의 증가 때문이며, 최고점 이후의 전기전도도 감소는 이차상 MnAs의 형성에 의한 GaAs 기지와 Schottky 장벽이 형성되었기 때문이다. RHEED 패턴 변화 관찰 및 전기전도도 변화는 일치하는 결과를 나타내었으며¹¹⁾, 이러한 결과를 바탕으로 Mn 온도를 결정하였다.

상온에서 four-point probe를 이용한 비저항 측정에서 Mn 온도 820°C에서 전기전도도는 $\sim 60/\Omega\text{cm}$ 였고, 성장된 GaMnAs는 p형을 나타내었으며, 최대 정공 농도 및 이동도는 각각 $\sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$, $\sim 5.5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 였다. GaAs에서의 Be의 도핑 효과의 극대화를 위해, Be 셀의 온도를 변화를 주면서 박막의 전기전도도 변화를 측정하였다. Be 온도 1100°C에서 최대의 전기전도도는 $\sim 130/\Omega\text{cm}$ 였다. 정공 농도 및 이동도는 각각 $\sim 7 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $\sim 13.5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 였다.

GaAs:Mn 성장에서 Mn flux 변화에 따른 Mn 원소의 재료 내부로의 주입에 대한 정보를 확인하는 것은 매우 중요하다. EPMA를 통해 분석된 Mn flux와 GaMnAs에서의 Mn의 농도와의 관계를 측정하였다. 800~860°C 영역에서 Mn 셀 온도의 역수에 대해 Mn 함량의 변화가 선형적으로 비례함을 확인 하였으며¹¹⁾, Mn의 함량 변화는 0.3~1.7%였다. 즉, Mn은 고용한계에 의한 이차상 MnAs의 형성과 관계없이 Mn flux에 의해 주입이 결정됨을 알 수 있다.

측정된 최대의 자화값과 전기전도도를 가지는 Mn, Be 셀의 온도를 참고하여 기판 온도 275°C에서 GaAs:(Mn,Be) 박막을 성장시켰다. $T_{\text{Be}}=1100^\circ\text{C}$ 에서 성장된 GaAs:Be은 B1100, $T_{\text{Mn}}=840^\circ\text{C}$ 에서 성장된 GaAs:Mn은 M840, $T_{\text{Be}}=1100^\circ\text{C}$ 과 $T_{\text{Mn}}=840^\circ\text{C}$ 에서 성장된 GaAs:(Mn,Be)은 BM840 등으로 명명한다. Be의 온도는 1100°C로 고정시키고, Mn의 온도를 800~860°C로 변화를 주면서 전기적 특성 변화를 측정하였다. 최대 전기전

도도는 Mn 온도 820°C에서 320/Ωcm였고, 이때의 Mn의 함량은 ~0.57%였다. 정공 농도 및 이동도는 각각 $\sim 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\sim 12.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 였다.

GaAs:Be, GaAs:Mn, GaAs:(Mn,Be)의 온도에 따른 비저항 변화를 van der Pauw 방법을 이용하여 측정하였으며 Fig. 1에서 보여주고 있다. GaAs:Mn (M-계열) 시편은 온도에 따라 비저항이 증가하는 반도체 거동을 보이나, GaAs:Be (Be-계열)와 GaAs:(Mn,Be) (BM-계열)는 금속 거동을 보임을 알 수 있다. Be이 도핑된 시편에서는 degenerate 도핑에 의해 금속 수준의 전기 전도도를 가지게 되었다. Be을 병행 도핑한 두 시편 BM820, BM840에서는 전기전도도의 차이가 거의 없음이 관찰되는데, Be이 Mn보다 훨씬 효과적인 dopant로 작용하여 Be의 양에 의해 전기전도도가 결정되었음을 알 수 있다.

M840 시편을 SQUID를 이용하여 측정 온도를 바꾸면서 Hall 효과를 측정된 결과를 Fig. 2(a)에서 보여준다. 측정상 나타나는 비정상 Hall 효과는 성장된 박막의 강자성 및 자기 수송 특성을 직접적으로 증명해 주는 방법이다. 결과에서 비정상 Hall 효과가 ~80 K 이하에서 명확하게 관측되었으며, 이는 GaMnAs의 Curie 온도¹¹⁾와 일치하는 결과이다. Fig. 2(b)는 10 K에서 Planar Hall 측정을 이용하여 각도 변화에 따른 저항 변화를 측정된 결과이다^{12,13)}. 이때 각도는 자기장과 인가 전류 사이의 각도를 나타내며, $\theta=0^\circ$ 는 자기장 방향과 전류 방향이 평행인 경우이다. 각도에 따른 planar Hall 저항 측정은 $\theta=45^\circ$ 에서 최대의 효과를 나타내었다.

BM840 시편에서 측정된 비정상 Hall 효과를 Fig. 3(a)에서 보여준다. 작은 자기장 영역에서의 저항 변화 관찰을 통해 저온에서 상온 영역까지 자기 수송 특성을 명확하게 알 수 있다. 자기 수송 특성은 저온에서 상온까

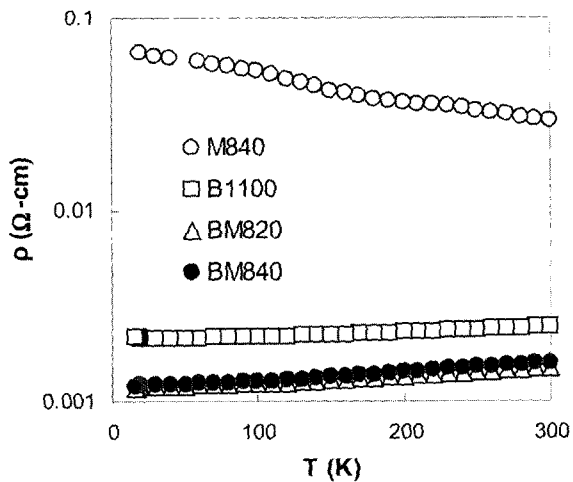


Fig. 1. Temperature dependent resistivity of the Be-doped GaAs, Mn-doped GaAs, and Be and Mn-codoped GaAs layers.

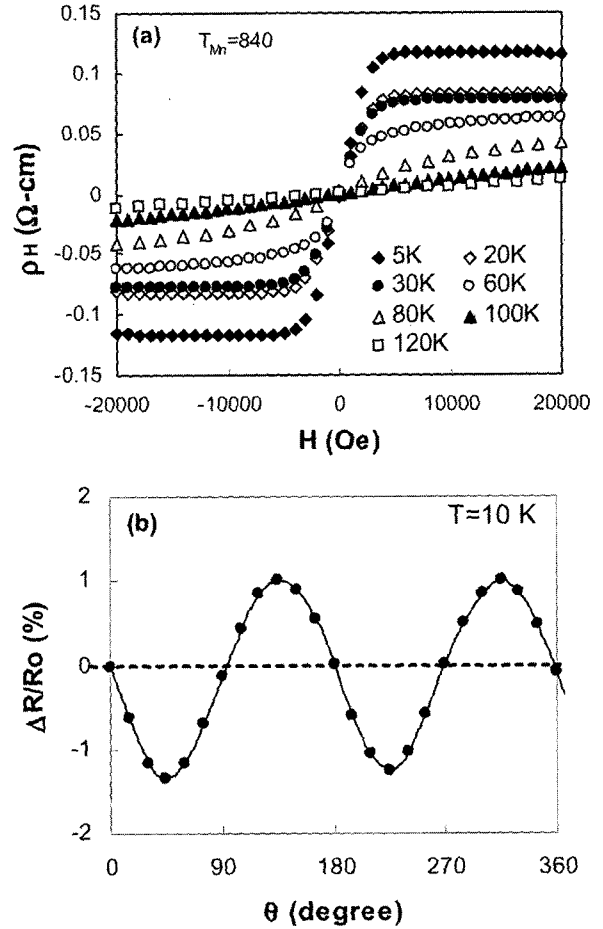


Fig. 2. (a) Hall resistivity measured on a GaMnAs layer (sample M840) at various sample temperatures. Anomalous Hall effect is clear for temperatures less than 80 K. (b) Planar Hall resistance measured with varying the angle between magnetic field and current.

지 저항값의 변화가 거의 없이 증첩됨을 알 수 있고, 이것은 저온 영역에서만 강자성 특성을 보이는 GaMnAs에 의한 기여가 거의 없음을 의미하는 결과이다. 작은 자장 범위에서 측정된 Hall 저항 이력 곡선을 Fig. 3(b)에서 보여준다. 측정된 상온에서의 자기 수송 특성은 M840 시편의 결과와 비교했을 때 주목할 만한 결과이다. BM820 시편의 300 K에서 측정된 planar Hall 저항 변화를 Fig. 4에서 보여준다. 작은 자장 영역에서 자기 저항이 변화하는 현상이 명확하게 관찰되는 것을 알 수 있으며, 이를 통해 소자로의 응용 가능성을 확인할 수 있었다.

본 GaAs:(Mn,Be) 연구에서 보인 상온 강자성 및 자기 수송 특성의 기원에 대한 근거는 아직 명확하지 않다. 우선 실험 시 사용된 Mn 셀의 온도는 GaAs:Mn 박막에서 최대의 전기전도도를 나타내고 RHEED 패턴이 streaky 패턴으로 나오는 온도였으므로 기지 내에 이차상

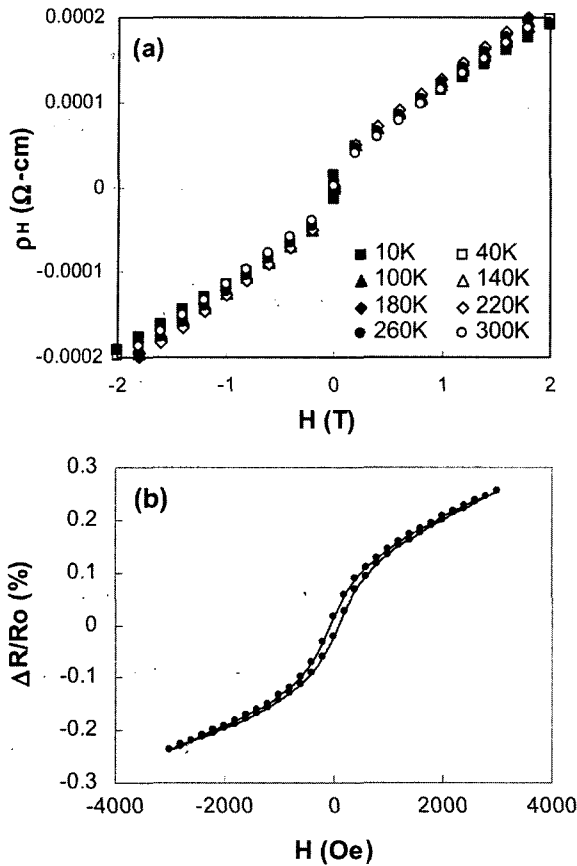


Fig. 3. (a) Hall resistivity measured on a Be-codoped GaMnAs layer (sample BM840) at various sample temperatures. (b) The anomalous Hall effect measured on BM840 reveals room temperature magnetotransport with hysteresis.

인 MnAs의 생성이 거의 없음을 의미한다. 더욱이 Be 병행 도핑된 시편의 경우는 GaAs에 Mn만 도핑하였을 경우에 비해 Mn의 함량이 감소될 것이라는 것을 Mg이 병행 도핑된 GaMnN에서 보고된 바⁸⁾와 같이 예상할 수 있다. 성장된 박막 내에 상온에서 강자성을 나타내는 이차상 MnAs의 형성이 없는 상태이므로, 강자성 특성이 GaMnAs로부터 기인되었다고 생각할 수 있으며, Be으로부터 공급된 많은 양의 캐리어들이 GaMnAs를 매개해 줌으로써 강자성 특성이 나온다고 가정할 수 있다. 이러한 가정은 캐리어 매개 강자성 특성(carrier mediated ferromagnetism)을 뒷받침해주는 결과로 생각된다.

그러나 박막의 성장 시에 이차상 MnAs의 생성을 완벽한 제어는 아주 어려운 일이며, 매우 적은 양의 이차상이 생성될 경우 RHEED에 의한 감식 한계를 벗어날 가능성이 있다. 이러한 관점에서 강자성 특성이 미량의 이차상로부터 기인되었다고 생각할 수 있다¹⁴⁾. 이 경우 측정된 상온 자기 수송 특성이 큰 의미를 나타낸다. 현재 보고되어진 이차상이 형성된 GaAs:Mn 시스템에서는 자기 수송 특성이 관찰되어지지 않았다. 그 이유는

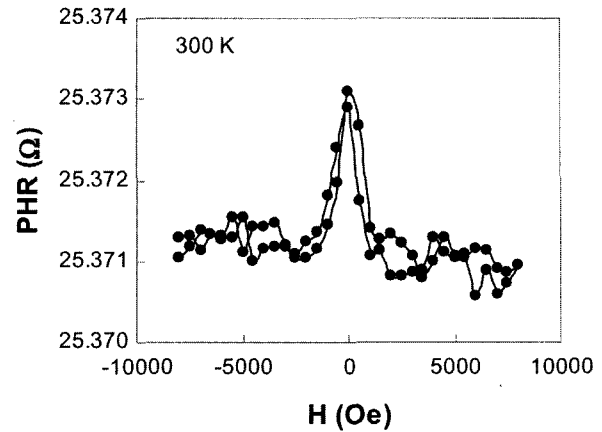


Fig. 4. Planar Hall resistance measured on a Be-codoped GaMnAs layer (sample BM820) at room temperature.

GaMnAs로 둘러싸인 금속성의 이차상(GaMn, MnAs)과 반도체 기지와의 Schottky 장벽에 의해 전기 비저항이 크게 증가하게 되고, 이차상으로부터 기인된 작은 저항의 변화가 기지의 높은 비저항에 의해 보여질 수 없기 때문이다. 즉, 본 연구에서 측정된 GaAs:(Mn,Be)의 자기 수송 특성이 GaMn과 MnAs에서 기인되었다면 강자성 특성이 GaMnAs 기지를 통과하여 전달 될 수 있을 만큼의 충분한 에너지가 공급되었기 때문일 것이다. 이러한 에너지는 Be의 도핑에 의해 생성된 많은 양의 자유 캐리어에 의해 공급되었다고 생각된다.

이러한 두 가지 논지에 대한 깊은 이해를 위해 XRD 측정과 온도 변화에 따른 자화값 변화 측정을 수행하였다. Fig. 5(a)는 Mn 온도 840°C에서 성장된 시편인 M840과 같은 Mn 온도에서 Be을 병행 도핑한 시편인 BM840의 XRD 측정 결과이다. 결과에서 보는 바와 같이 M840 시편의 경우에는 Mn에 의한 이차상이 관측되지 않음을 알 수 있다. 그러나 BM840의 경우에는 기호로 표시한 바와 같이 GaMn과 MnAs의 이차상과 관련된 peak이 관측됨을 알 수 있다. Fig. 5(b)는 M840, BM840 두 시편의 온도에 의한 자화값 변화 곡선을 나타낸다. M840 시편의 결과에서는 곡선이 MnAs의 Curie 온도인 ~313 K로 떨어지는 경향을 보임을 알 수 있다. 이 시편의 XRD 측정 결과에서 peak이 나타나지 않는 것은 이차상의 생성이 너무 작아서 XRD의 측정 한계를 벗어났기 때문으로 생각된다. 즉, SQUID를 이용하여 보다 정확한 측정이 됨을 알 수 있다. BM840의 결과를 보면 비록 ~1.08 emu/cm³의 작은 포화 자화값이지만 상온까지 일정하게 유지되는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 경향은 이차상 GaMn에 의한 결과로 생각된다. GaMn은 Curie 온도가 600 K 이상으로 보고되고 있는 물질이며¹⁵⁾, 이로 인해 상온 이상에서까지 온도 의존성 자화값 곡선이 일정하게 유지되는 것으로 판단된다. 이러한 결과로

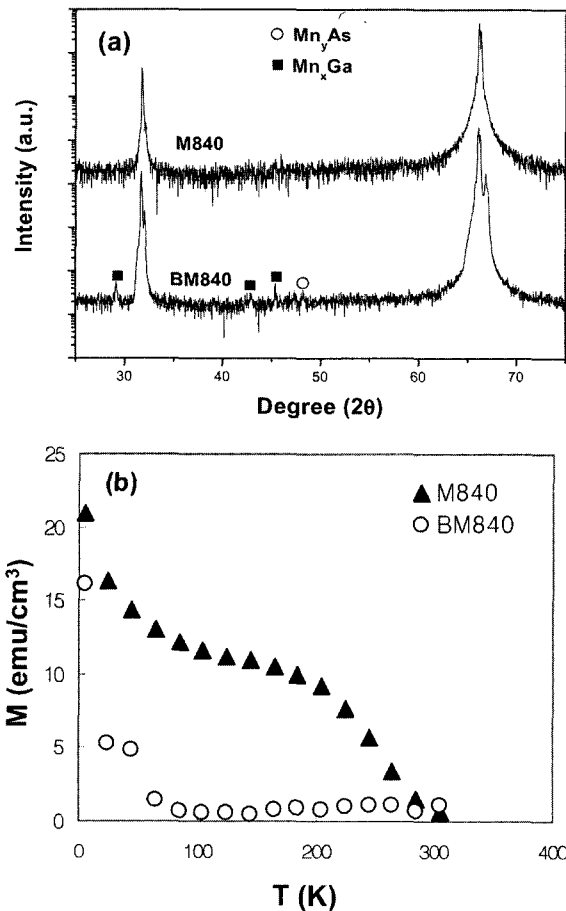


Fig. 5. (a) θ - 2θ XRD patterns for M840 and BM840. The possible phase identification of the precipitates is made. (b) Temperature dependent magnetization measured on M840 and BM840.

부터 본 연구에서 측정된 상온 강자성 및 자기 수송 특성은 강자성 이차상인 GaMn에 의한 것으로 판단할 수 있다. 그러나 아직까지 명확한 해석에는 어려움이 있으며, GaAs:(Mn,Be) 시스템에서 상온 강자성 및 자기 수송 특성의 기원에 대한 많은 연구가 진행되어야 할 것이다.

4. 결 론

MBE를 이용하여 GaAs, GaAs:Mn, GaAs:(Mn,Be) 시편을 성공적으로 성장 시켰으며, 구조적, 자기적, 전기적 특성 연구를 수행하였다. GaAs:(Mn,Be)는 p형 전도도를 나타내었으며, 온도 의존성 비저항 측정을 통해 온도 변화에 의해 금속 특성을 나타냄을 관찰하였다. 비정상 Hall 및 planar Hall 측정을 통해 상온에서 자기 수송 특성을 명확하게 관측함으로써, 스핀 주입 소자의 상온 작동 가능성을 확인할 수 있었다. GaAs:(Mn,Be)의

상온 강자성 및 자기 수송 특성의 기원은 이차상 GaMn 또는 MnAs에 의한 것으로 판단된다. 현재까지의 연구에서는 GaAs:Mn 시스템에서 이차상이 내부에 형성되면 금속성의 이차상과 GaAs 기지의 계면에서의 Schottky 장벽에 의한 전기전도도의 감소로 자기 수송 특성을 관찰할 수 없었다. 그러나 본 연구에서는 재료 내에 강자성 이차상이 형성되었지만, Be 병행 도핑을 통한 자유 캐리어 및 전기전도도 증가로 인하여 자기 수송 특성을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 특정기초연구(R01-2004-000-10104-0), ReCAMP, BK21의 지원을 받아 수행하였습니다. 한국 기초과학연구원 연구원의 SQUID를 이용하여 물질 분석을 수행하였습니다.

참 고 문 헌

1. A. Shen, Y. Horikoshi, H. Ohno and S. P. Guo, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1540 (1997).
2. H. Ohno, *Science*, **281**, 951 (1998).
3. A. Shen, F. Matsukura, S. P. Guo, Y. Sugawara, H. Ohno, M. Tani, H. Abe and H.C. Liu, *J. Crystal Growth*, **201/202**, 679 (1999).
4. H. Ohno, *J. Mag. Mag. Mater.*, **200**, 110 (1999).
5. T. Hayashi, M. Tanaka, T. Nishinaga, H. Shimada, H. Tsuchiya and Y. Otuka, *J. Crystal Growth*, **175/176**, 1063 (1997).
6. H. Shimizu, T. Hayashi, T. Nishinaga and M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 398 (1999).
7. A. Van Esch, L. Van Bockstal, J. De Boeck, G. Verbanck, A. S. van Steenberghe, P. J. Wellmann, B. Grietens, R. Bogaerts, F. Herlach and G. Borghs, *Phys. Rev.*, **B56**, 13103 (1997).
8. K. H. Kim, K. J. Lee, D. J. Kim, H. J. Kim, Y. E. Ihm, C. G. Kim, S. H. Yoo and C. S. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4755 (2003).
9. K. H. Kim, K. J. Lee, D. J. Kim, C. S. Kim, H. C. Lee, C. G. Kim, S. H. Yoo, H. J. Kim and Y. E. Ihm, *J. Appl. Phys.*, **93**, 6793 (2003).
10. H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 363 (1996).
11. K. H. Kim, J. H. Park, B. D. Kim, C. S. Kim, D. J. Kim, H. J. Kim and Y. E. Ihm, *Metals Mater.*, **8**, 177 (2002).
12. C. R. Chang, *IEEE Tr. Mag.*, **36**, 1214 (2000).
13. K. Kakuno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 1334 (1994).
14. F. C. Yu, W. S. Im, C. X. Gao, D. J. Kim, H. J. Kim and Y. E. Ihm, *Nanotechnology*, submitted.
15. M. Tanaka, J. P. Harbison, J. Deboeck, T. Sands, B. Philips, T. L. Cheeks and V. G. Keramidias, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1565 (1993).