

Si_{1-x}Mn_xTe_{1.5} 단결정의 구조적, 광학적, 자기적 특성에 관한 연구

황영훈* · 엄영호 · 조성래
울산대학교 물리학과, 울산 680-749

(2006년 5월 19일 받음, 2006년 6월 22일 최종수정본 받음)

본 연구에서는 수직 Bridgman 법으로 묽은 자성 반도체 Si_{1-x}Mn_xTe_{1.5} 단결정을 성장시켜 Mn의 조성비 변화에 따른 광학적, 전기적, 그리고 자기적 특성을 조사하였다. X-선 회절 실험으로부터 육방정계(hexagonal) 구조임을 확인하였다. 광흡수 측정으로부터 에너지 띠허격은 조성비 x 와 온도 증가에 대하여 감소함을 보였다. 성장시킨 시료의 경우 강자성 특성을 나타내었으며, Curie 온도는 80 K 이상이었다. Mn의 조성비가 증가함에 따라 평균 자기 모멘트와 보자력 값은 증가하였다.

주제어 : 자성반도체, 수직 Bridgman법, SiMnTe

I. 서 론

묽은 자성반도체(diluted magnetic semiconductor, DMS)는 운반자 스핀과 자성 이온 스핀과의 강한 교환상호작용으로 거대 Zeeman 분리, 거대 Faraday 회전, 자성 폴라론효과를 나타내어 이를 스핀소자 응용에 적용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. DMS란 주로 II-VI 또는 III-V족 화합물 반도체의 양이온 자리에 전이금속 혹은 희토류 금속 이온이 불규칙하게 치환되어 들어간 물질이다. 현재까지 가장 널리 연구된 II-VI 족 DMS는 CdTe 및 ZnTe 등 화합물 반도체에 Mn 이온을 치환시킨 물질이다. 이 물질은 주인 물질의 구조와 결정학적 성질을 변화시키지 않고 치환되는 가장 큰 자성 이온농도를 갖는 DMS로 알려져 있으며, 특히 Mn 이온의 반만 채워진 3d⁵ 준위에 있는 전자들의 국소화된 자기모멘트에 의해 여러 가지 물리적 특성을 보여 주고 있다[4-7]. IV-VI 화합물 반도체 DMS의 경우 전하운반자 유도(carrier-induced) 강자성 특성을 나타내는 PbSnMnTe와 SiMnTe, GeMnTe 계에 국한되어 있었다[8-10]. IV-VI 족 화합물 반도체를 모체로 한 3원계 화합물 반도체 중 SiMnTe₃의 경우, Rimet[10] 등이 보고한 자기적, 전기적 성질에 관한 논문을 제외하고는 현재까지 조사가 많이 되지 않은 물질이다. SiMnTe₃ 화합물의 경우 $a = 7.02 \text{ \AA}$, $c = 14.26 \text{ \AA}$ 인 육방정계(hexagonal) 결정구조를 가지며, 공간군은 $P6_3mc$, $P\bar{6}2c$, 또는 $P6_3/mmc$ 중 하나로 알려져 있다. 단위 세포당 원자수는 4개이며, 밀도는 4.9 g/cm^3 이다. 본 연구에서는 모체 물질이 되는 SiTe_{1.5}의 IV족 원소인 Si 위치에 자성원소인 Mn을 치환시킨 Si_{1-x}Mn_xTe_{1.5} 물질을 성장시켜 Mn 조성비 변화에 따른 구조적, 전기적, 자기적 특성을 조사하였다.

II. 실험 방법

Si_{1-x}Mn_xTe_{1.5} 단결정을 수직 Bridgman법[11]으로 성장시켰으며, 결정구조와 조성비 x 를 X-선 회절과 EPMA(electron probe microanalysis) 실험으로부터 결정하였다. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, VG Scientific Ltd. USA) 실험으로부터 자성 이온의 결합 에너지 및 상태 변화를 관측하였다. 또한, 성장시킨 시료의 자기적 특성은 전자 상자성 공명(EPR; Bruker, EMX300(X-band)) 및 SQUID(Superconducting Quantum Interference Device, Quantum design) 장비를 이용하여 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

Si_{1-x}Mn_xTe_{1.5} 단결정의 조성비 $x = 0.2$ 와 0.31 에 대한 $\theta - 2\theta$ X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 측정결과를 Fig. 1에 나타내었다. 분말 X-선 회절무늬로부터 성장된 시료의 경우 육방정계 구조임을 확인하였고, 불순물 2차상에 의한 피크는 관측되지 않았다. 각각의 회절무늬로부터 격자상수를 계산하였으며, $x = 0.20$ 과 0.31 시료에 대해 격자상수는 각각 $a = 7.018$, $c = 14.263$ 과 $a = 7.021$, $c = 14.261 \text{ \AA}$ 로 Mn의 조성비가 증가함에 따라 격자상수도 증가함을 보였다. 격자상수가 증가하는 원인은 Mn의 원자반경(1.40 \AA)이 Si의 원자반경(1.10 \AA)보다 크기 때문으로 생각된다.

Fig. 2는 Si_{1-x}Mn_xTe_{1.5} 단결정에 대한 Mn 2p 준위의 XPS 측정 결과를 나타내었다. Mn 2p_{3/2}와 Mn 2p_{1/2} 준위에 해당하는 전자 속박 에너지(binding energy)의 값은 640.8 과 652.4 eV 였고[12], 이러한 결과는 Mn 원자들이 모체 물질과 화학적 반응에 대하여 Mn²⁺ 이온이 지배적임을 지적하고 있다.

*Tel: (052) 259-1457, E-mail: younghh@ulsan.ac.kr

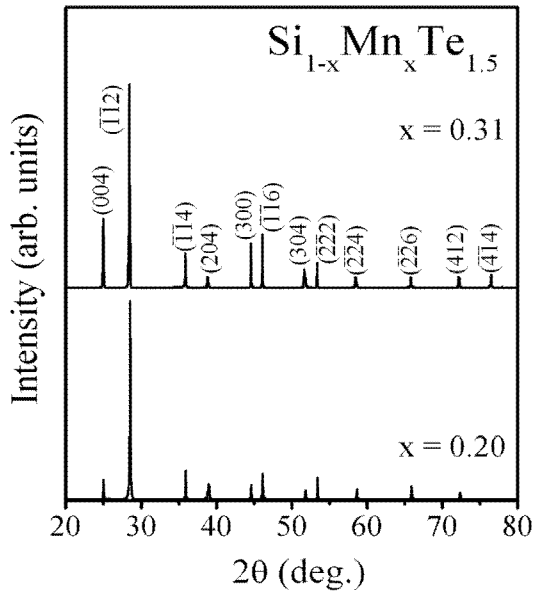


Fig. 1. θ - 2θ X-ray diffraction spectra of $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ single crystals with $x = 0.20$ and 0.31 .

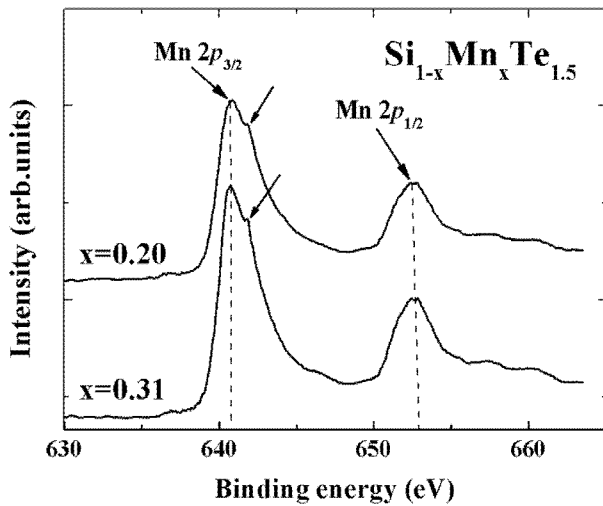


Fig. 2. XPS spectra of the Mn $2p$ core levels for $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ single crystals with $x = 0.20$ and 0.31 .

Mn의 조성비와 온도 변화에 따른 $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ 단결정의 에너지 띠 간격의 변화를 Fig. 3에서 볼 수 있다. 에너지 띠 간격은 조성비 x 와 온도 증가에 대하여 감소함을 보였다. 이러한 에너지 띠 간격의 감소는 다른 Mn 첨가 II-VI족 화합물 반도체의 경우와 비슷한 경향을 보여주고 있다.

Fig. 4는 $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ ($x = 0.20$ 과 0.31) 단결정의 77 K에서 측정된 EPR(electron paramagnetic resonance) 신호를 보여주고 있다. 첫 번째 영역에 해당하는 3.48 kG 근처에서의 주(main) 신호는 상자성(paramagnetic) 공명에 해당하는 전형적인 곡선이다. Mn 조성비 $x = 0.20$ 과 0.31 시료에 대한

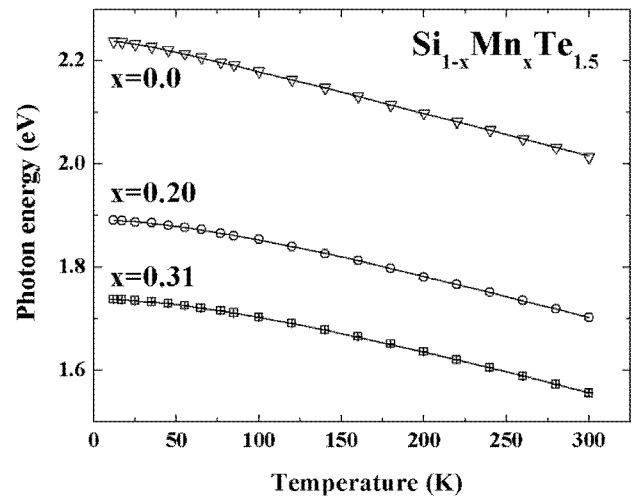


Fig. 3. Temperature dependence of the optical energy gap for the various Mn concentration x .

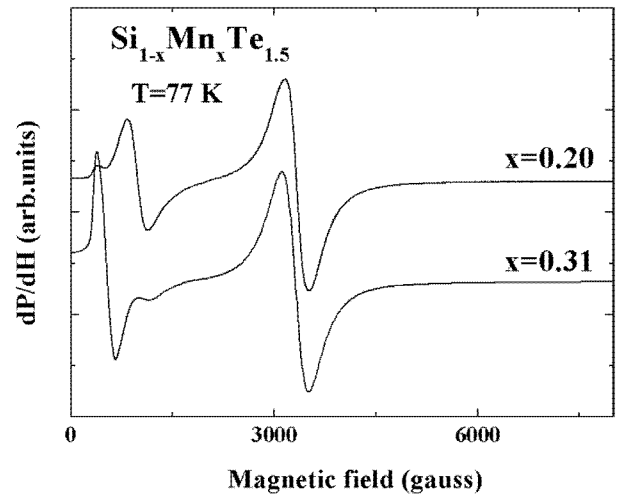


Fig. 4. EPR line-shapes of $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ crystals with $x = 0.20$ and 0.31 at 77 K.

EPR 신호로부터 3.48 kG에서 유효 g 인자(factor)값은 모두 같은 값인 1.99를 가졌다. 그렇지만 두 번째 영역에 해당하는 600 Oe 근처에서 유효 g 인자 값은 $x = 0.20$ 과 0.31 시료의 경우 각각 6.64와 12.30의 값을 나타내었다. 600 Oe 근처에서의 높은 유효 인자 값은 $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ 시료가 강자성 거동을 나타내고 있음을 보여주는 결과이며, 80 K 근처에서 상 전이가 일어나고 있음을 나타내고 있다.

Fig. 5(a)는 500 Oe 자기장 하에서 $x = 0.20$ 시료의 온도 변화에 따른 자화율의 역수 곡선을 보여주고 있다. 80 K 이상의 온도 영역에서 Curie-Weiss $\chi^{-1} = C/(T - \theta)$ 법칙을 이용하여 구한 Mn 원자 당 유효 자기 모멘트(effective magnetic moment)는 $3.0 \mu_B$, $\theta = (80 \pm 2)$ K, 그리고 $C = 0.1 \text{ emu/g}$ 의 값을 얻었다. 또한 80 K 이상의 온도에서 자화율의 역수

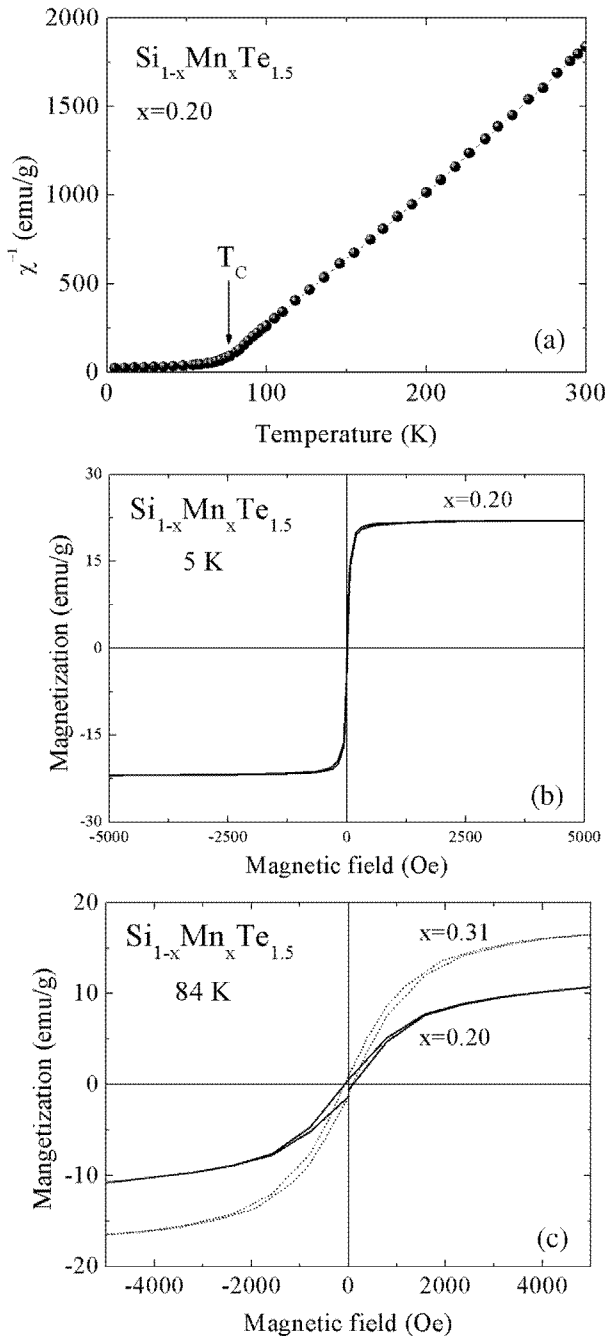


Fig. 5. (a) Temperature-dependent reciprocal susceptibility (χ^{-1}) of $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ single crystals ($x=0.20$) between 5 and 300 K at 500 Oe magnetic field (H). (b) M-H loops show hysteric behavior, indicating that the $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ crystal ($x=0.20$) is ferromagnetic at 5 K. (c) M-H loops show hysteric behavior at 84 K, the coercive fields are 140 and 167 Oe for $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ crystals with $x=0.20$ and 0.31.

값이 증가함을, θ 값은 양의 값을 나타내는 것으로 보아서 $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ 시료의 80 K 이상에서 강자성 전이가 나타남을 알 수 있다. Fig. 5(b)는 $x=0.20$ 시료에 대하여 5 K에서 측정된 자기장의 변화에 자화 곡선으로 $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ 시료의

경우 강자성을 나타내고 있음을 보여주고 있다. Mn의 조성비가 증가 할수록 자기화 값은 증가하였다. 포화 자기화 값으로부터 구한 5 K에서의 Mn 원자 당 평균 자기 모멘트 값은 $x=0.20$ 과 $x=0.31$ 의 경우 각각 3.07 과 $4.06 \mu_B$ 값을 얻었다. 이 값들은 다른 DMS 물질들과 비교하여 큰 값을 나타내고 있다(예를 들면: 2.38-GeMnTe[13], 2.3-GaMnAs[14], 2.0-ZnCoO[15], 그리고 0.32-TiMnO[16]). $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ 시료에 대해 큰 자기 모멘트를 가지는 것은 Mn 증가에 따라서 스핀-스핀 상호작용이 증대되기 때문이다. Fig. 5(c)는 $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ 시료의 80 K에서 측정된 자기장의 변화에 자기화 곡선을 보여주고 있다. 보자력(coercive field)은 $x=0.20$ 과 0.31 시료에서 각각 140과 167 Oe 값을 나타내었으며, Mn의 조성비가 커짐에 따라서 증가함을 볼 수 있다. 이러한 거동은 자기 모멘트의 결과와 일치함을 알 수 있다.

IV. 결 론

수직 Bridgman 법으로 묶은 자성반도체 $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ 단결정을 성장시켜 Mn의 조성비 변화에 따른 구조적, 광학적, 그리고 자기적 특성을 조사하였다. X-선 회절 실험으로부터 육방정계 구조임을 확인하였다. 광흡수 측정으로부터 에너지 띠 간격은 조성비 x 와 온도 증가에 대하여 감소함을 보였다. EPR 신호로부터 $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ 시료가 강자성 거동을 나타내고 있음을 확인하였고, 80 K 근처에서 상전이가 나타나는 것을 관측하였다. 자기적 측정 결과로부터 성장시킨 시료의 경우 강자성 특성을 나타내었으며, Curie 온도는 80 K 이상이었다. Mn의 조성비가 증가함에 따라서, 평균 자기 모멘트와 보자력 값은 증가함을 보였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 국가지정 연구실 지원사업(Grant #2006-02202)의 연구비 지원에 의하여 수행하였음.

참고문헌

- [1] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp, *Nature (London)*, **402**, 787 (1999).
- [2] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom, *Nature (London)*, **402**, 790 (1999).
- [3] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, and H. Mune-kata, *Phys.Rev. Lett.*, **78**, 4617 (1997).
- [4] M. Katsuda, K. Hosoe, M. Nakaseko, and Sumitomo, *Electric Technical Review* 30, 84-7 (1990).

- [5] H. J. Schmitt, H. Dammann, and J. Instn, *Electronics & Telecom. Engrs.*, **34**, 286 (1988).
- [6] D. L. Dreifus, R. M. Kolbas, R. L. Harper, J. R. Tassitino, S. Hwang, and J. F. Schetzina, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1279 (1988).
- [7] R. N. Bicknell, N. C. Giles-Taylor, J. F. Schetzina, N. G. Anderson, and W. D. Laidig, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 2126 (1986).
- [8] T. Stroy, R. R. Galazka, R. B. Frankel, and P. A. Wolff, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 777 (1986).
- [9] Y. Fukuma, H. Asada, M. Arifuku, and T. Koyanagi, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1013 (2002).
- [10] R. Rimet, C. Schlenker, and Vincent, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **25**, 7 (1981).
- [11] Y. H. Hwang, H. K. Kim, S. Cho, Y. H. Um, and H. Y. Park, *J. Crystal Growth*, **249**, 391 (2003).
- [12] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron and Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1992).
- [13] Y. Fukuma, H. Asada, J. Miyashita, N. Nishimura, and T. Koyanagi, *J. Appl. Phys.*, **93**, 7667 (2003).
- [14] H. Ohno, *Science*, **281**, 951 (1998).
- [15] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 988 (2001).
- [16] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Science*, **291**, 854 (2001).

Structural, Optical, and Magnetic Properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ Single Crystals

Younghun Hwang*, Youngho Um, and Sunglae Cho

Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Republic of Korea

(Received 19 May 2006, in final form 22 June 2006)

We have investigated the Mn concentration-dependent structural, optical, magnetic properties in IV-VI diluted magnetic semiconductor $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1.5}$ crystals prepared by the vertical Bridgman technique. X-ray studies showed the single crystalline hexagonal crystal structure. From the optical absorption measurements energy band gap were found to decrease with increasing x and temperature. From the magnetization measurements the samples had ferromagnetic ordering with Curie temperature T_C about 80 K. With increasing Mn concentration, the average magnetic moments per Mn atom determined from the saturated magnetization increased.

Key words : diluted magnetic semiconductor, vertical bridgman method, SiMnTe