

단결정 반금속 비스무스 단일 나노선의 Shubnikov-de Haas 진동

김정민 · 함진희 · 심우영 · 이경일 · 전계진 · 정원용* · 이우영†

연세대학교 신소재공학과, *한국과학기술연구원

Shubnikov-de Haas Oscillations in an Individual Single-Crystalline Semimetal Bismuth Nanowire

Jeongmin Kim, Jinhee Ham, Wooyoung Shim, Kyoung-il Lee, Kye Jin Jeon,
Won Young Jeung* and Wooyoung Lee†

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Korea Institute of Science and Technology (KIST), P. O. Box 131, Seoul 136-791, Korea

(2008년 1월 21일 접수 : 2008년 2월 12일 채택)

Abstract The magneto-transport properties of an individual single crystalline Bi nanowire grown by a spontaneous growth method are reported. A four-terminal device based on an individual 400-nm-diameter nanowire was successfully fabricated using a plasma etching technique that removed an oxide layer that had formed on the surface of the nanowire. Large transverse ordinary magnetoresistance (1401%) and negative longitudinal ordinary magnetoresistance (-38%) were measured at 2 K. It was observed that the period of Shubnikov-de Haas oscillations in transverse geometry was 0.074 T^{-1} , 0.16 T^{-1} and 0.77 T^{-1} , which is in good agreement with those of bulk Bi. However, it was found that the period of SdH oscillation in longitudinal geometry is 0.24 T^{-1} , which is larger than the value of 0.16 T^{-1} reported for bulk Bi. The deviation is attributable to the spatial confinement arising from scattering at the nanowire surface boundary.

Key words single-crystalline Bi nanowire, magnetoresistance (MR), shubnikov-de haas oscillations (SdH), spatial confinement effect, landau energy level.

1. 서 론

반금속(semimetal) 비스무스(bismuth, Bi)는 특이한 전자전도 물성으로 학문적인 관심 뿐 아니라 고효율 열전 재료에 관한 연구에서 매우 각광받는 물질이다.^{1-8,10)} Bi의 특이한 물성으로는 매우 작은 전자 유효질량 m^* ($\sim 0.001 m_e$), 긴 자유 행정 거리 l , 낮은 캐리어 농도 n , 이방적인 3차원 페르미면(Fermi surface) 등이 있으며, 단결정 시편의 경우 이러한 특성으로 인하여 매우 큰 정상 자기 저항(ordinary magnetoresistance, OMR)과 Shubnikov-de Haas (SdH) 진동과 같은 양자 진동(quantum oscillations) 현상을 보인다.^{3,4)} 또한 양자 구속 효과(quantum confinement effect)를 이용하여 Bi 나노선의 열전(thermoelectric) 특성을 크게 향상시킬 수 있는 이론적 결과가 보고됨에 따라 Bi 나노선은 열전 소자로서 특히 주목 받고 있다.⁵⁾ 뿐만 아니라 최근 Bi 박막에서 스핀 확산 거리(spin diffusion length)가 수백 μm 에 달함을 확인함으로써 후속

연구로 Bi 나노선을 이용한 1차원(quasi one-dimensional) 구조에서의 스핀 주입 현상에 관한 연구도 진행 중이다.⁶⁾

이러한 Bi의 뛰어난 특성에도 불구하고 단일 Bi 나노선에 대한 연구는 많은 어려움이 있었는데 이는 Bi 나노선 표면에 존재하는 자연 산화층(Bi_2O_3)을 제거하기가 어려워 전기적 오믹 형성을 얻을 수 없었기 때문이다. 그러나 최근 본 연구팀은 플라즈마 에칭을 이용하여 자연 산화층을 효과적으로 제거함으로써 전기적 오믹 형성을 얻었으며 이를 소자화 하여 단일 Bi 나노선 소자에서 최초로 정상 자기 저항비(OMR ratio)와 게이트 효과(gate effect)를 확인하였다.⁶⁾

본 연구는 압축응력 유도 성장법(stress-induced growth method)으로 성장시킨 단결정 Bi 단일 나노선의 수직, 수평 정상 자기 저항을 2 K에서 4단자 측정법으로 얻었고, 이로부터 수직, 수평 SdH 진동을 분리하고 각각의 주기를 정량적으로 해석하여 나노선이 가지는 구조적인 특징으로 인한 양자 구속 효과와 공간적 구속 효과(spatial confinement effect)를 분석하였다.

†Corresponding author

E-Mail : wooyoung@yonsei.ac.kr (W. Y. Lee)

2. 실험 방법

단결정 Bi 나노선을 성장시키기 위하여 압축응력 유도 성장법을 사용하였다.⁶⁾ 열산화된 실리콘(Si) 기판 위에 DC/RF 스퍼터(magnetron sputtering system)를 이용하여 4×10^{-8} Torr의 진공도에서 Bi 박막을 증착하고 270°C, 5 시간 동안의 열처리를 통하여 trigonal 방향으로 성장한 단결정 Bi 나노선을 얻었다. 4단자 Bi 단일 나노선 소자를 제작하기 위하여 먼저 Bi 나노선 표면의 산화층을 제거하고 Au 전극을 증착하였다. Bi 나노선 표면에 존재하는 약 10 nm 두께의 자연 산화층을 진공 중 RF 플라즈마 에칭으로 제거하였으며 in-situ로 Au 전극을 증착했다. Fig. 1은 완성된 단결정 Bi 단일 나노선 소자의 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 이미지를 보여준다. 저온 자장 중 전기저항 측정을 위해 QUANTUM DESIGN사의 physical property measurement system(PPMS)을 사용하였다. 제어는 Labview 프로그램과 general purpose interface bus(GPIB) 인터페이스를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 온도 2 K와 0~9 T의 자기장에서 측정한 400nm 단결정 Bi 단일 나노선의 (a)수직 정상 자기 자기 저항비(transverse OMR)와 (b)수평 정상 자기 저항비(longitudinal OMR)의 변화를 보여준다. 두 측정방향에 대하여 각각 최대 1401%와 -38%의 값을 얻었다. 정상 자기 저항은 비자성도체 및 반도체재료의 경우 외부에서 자기장에 가해지면 전도전자가 로렌츠(Lorentz) 힘을 받아 사이클로트론 운동을 하기 때문에 발생하며, 그 크기는 $\omega_c \tau$ 로 정량화 된다. 이때 사이클로트론 진동수 $\omega_c = eH/m^*c$ 는 유효질량 m^* 에 반비례하고 자유행정 완화 시

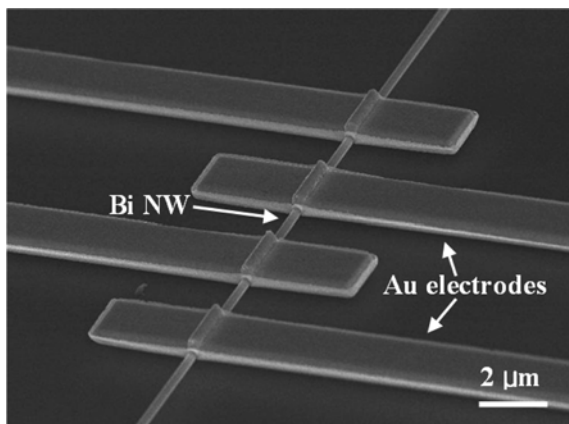


Fig. 1. Scanning electron microscopy (SEM) image of a four-terminal device based on an individual single-crystalline Bi nanowire.

간 $\tau = l/v_F$ 는 자유행정거리 l 에 비례하며, 여기서 e , c , v_F 는 각각 전자 전하량, 빛의 속도, 페르미 속도이다. 따라서 수직 정상 자기 저항비는 자기장에 비례하고 매우 작은 유효질량과 긴 자유행정거리를 가지는 Bi의 경우 큰 정상 자기 저항을 가지며, 다른 방법으로 얻어진 Bi 나노선의 정상 자기 저항과 비교하면 압축응력 유도 성장법으로 제조한 Bi 나노선은 결정성이 매우 뛰어난 단결정임을 알 수 있다.^{6,7,8)}

수평 정상 자기 저항비는 자기장에 따라 증가했다가 다시 감소하는데 이와 같은 현상은 사이클로트론 반경 $r_c = (mv^2)/e(v \times H)$ 이 자기장이 커짐에 따라 감소하여 나노선 표면에서의 전자산란이 줄어들기 때문에 일어난다.^{1,2)} 수평 정상 자기 저항비의 경우 전기장과 자기장이 평행하므로 상대적으로 작은 로렌츠 힘이 작용하고, 그에 따른 큰 사이클로트론 반경으로 인하여 발생하는 나노선 표면에서의 전자산란이 존재한다. 이때 사이클로트론 반경은 자기장에 반비례하기 때문에 400 nm의 나노선 반경에 대하여 약 1 T 이상의 자기장 영역에서는 나노선 표면에서 발생하는 전자산란이 감소하고 그에 따라 수평 정상 자기 저항비가 감소한다. 이는 나노선 내부에 존재하는 전자산란 요소의 대부분이 나노선의 표면임을 보여줌으로써 압축응력 유도 성장법으로 제조한 Bi 나노선의 뛰어난 결정성을 보여준다.

SdH 진동은 인가된 자기장에 의한 전자 에너지의 양자화가 그 원인이다. 3차원 공간에서 z축 방향으로 자기장이 인가되면 연속적이던 x축, y축 방향의 에너지가 양자화되며 이것을 란다우 에너지 레벨(Landau energy level)이라 한다. 란다우 에너지 레벨의 식은 다음과 같고⁴⁾

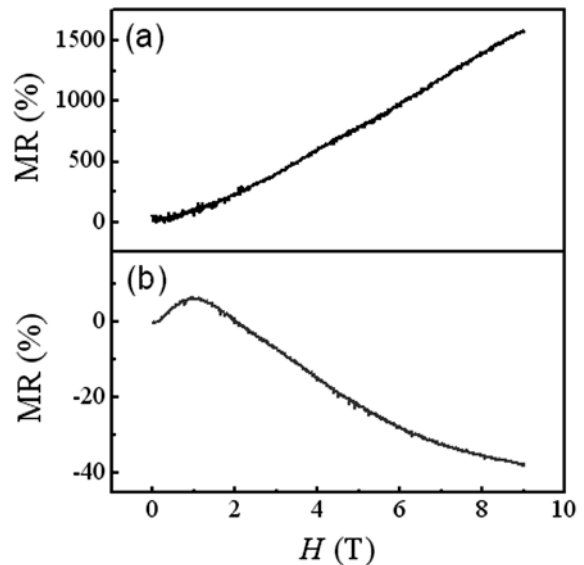


Fig. 2. Ordinary magnetoresistance (OMR) of a 400-nm-diameter single-crystalline Bi nanowire for the (a) transverse and (b) longitudinal geometries at 2 K.

$$E_{L(v)} = \left(\frac{1}{2} + v\right)\hbar\omega_c \quad (1)$$

여기서 \hbar 와 v 는 각각 플랑크 상수와 0이상의 정수인 양자수이다. 자기장이 증가함에 따라 각각의 란다우 레벨 E_L 과 에너지 레벨들의 간격 $\hbar\omega_c$ 는 증가하며 따라서 각각의 란다우 레벨은 페르미 에너지 레벨(Fermi energy level)을 뛰어넘게 된다. 이 과정에서 전자의 상태밀도가 변화하게 되고 따라서 비저항의 진동을 야기하여 SdH 진동이 발생한다. SdH 진동은 자기장의 변화에 따른 비저항의 변화로써 Fig. 2의 정상 자기 저항비에 포함되어 있으며 이를 분리해내기 위해서 정상 자기 저항과 8차 함수로 근사한 정상 자기 저항의 차를 이용하였다.

Fig. 3은 2 K 정상 자기 저항에서 분리한 400 nm 단결정 Bi 단일 나노선의 (a)수직 SdH 진동과 (b)수평 SdH 진동을 보여 준다. SdH 진동의 진폭은 다음과 같은 온도와 자유행정 완화 시간에 대한 의존성을 가지며⁹⁾

$$Amplitude_{SdH} \propto \exp\left(-\frac{k_B T}{\hbar\omega_c}\right) \cdot \exp\left(-\frac{1}{\omega_c \tau}\right) \quad (2)$$

여기서 k_B 는 볼츠만 상수이다. 식의 첫 번째 항은 포논(phonon) 산란에 의한 진폭 감소로 Bi의 경우 4 K 이하의 온도에서 SdH 진동의 진폭이 나타난다.³⁾ 두 번째 항은 시편 내부에 존재하는 결함에 의한 산란을 포함하고 있다.

SdH 진동의 정확한 진폭을 파악할 수 없는 근사법의 한계에도 불구하고 수직과 수평의 SdH 진동 진폭 차이가 대략 10배 정도라는 점은 단결정 Bi 박막에서 얻어진 결과와 부합한다.⁴⁾ 이는 인가된 자기장의 방향 차이

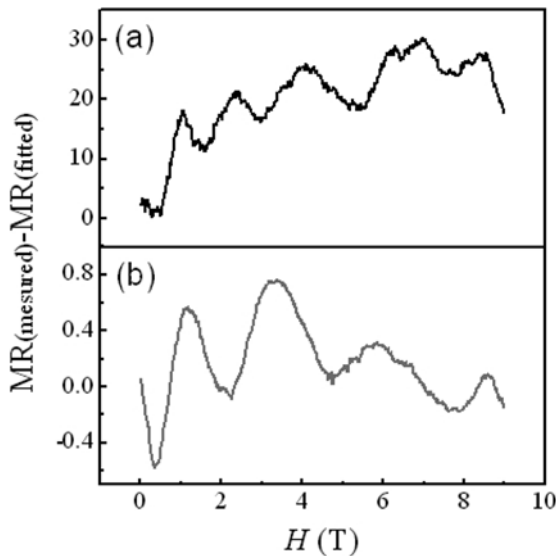


Fig. 3. Shubnikov-de Haas (SdH) oscillations, displayed as MR(measured)-MR(fitted), versus magnetic field H in the (a) transverse and (b) longitudinal geometries at 2 K.

에 의한 로렌츠 힘의 차이 때문으로 수평 방향의 경우 작은 로렌츠 힘의 작용에 의하여 보다 작은 사이클로트론 진동수를 가지고 결과적으로 수직 방향보다 작은 진폭을 가진다.

SdH 진동은 자기장의 역수($1/H$)에 대하여 주기성을 가지며 그 주기는 다음과 같이 표현되고⁴⁾

$$\Delta(1/H) = \frac{2\pi e}{\hbar c A} \quad (3)$$

여기서 A 는 인가된 자기장에 수직인 페르미면의 극대 단면적(extremal cross-sectional area)이다. 따라서 SdH 진동의 주기는 페르미면의 극대 단면적에 반비례하며 Bi의 경우 이방적인 페르미면에 의하여 인가된 자기장의 방향에 따라 특정한 주기가 나타난다.

Fig. 4는 자기장의 역수에 대한 400 nm 단결정 Bi 단일 나노선의 (a)수직 SdH 진동과 (b)수평 SdH 진동이다. SdH 진동에 표기된 각각의 숫자는 동일 주기의 피크 번호이며 최대 자기장의 크기의 한계로 각각의 주기의 첫 번째 피크가 불확실하기 때문에 2번부터 시작하였다. 수직 SdH 진동에는 3개의 서로 다른 주기가 포함되어 있는데 이는 Bi의 서로 다른 4개의 수직 방향 극대 단면적(h , e_1 , e_2 , e_3) 가운데 e_1 과 e_3 의 면적이 거의 동일하기 때문이다. 이에 반하여 수평 방향 극대 단면적은 모두 동일한 면적을 가지고 있기 때문에 수평 SdH 진동에는 오직 하나의 주기만이 나타난다.⁴⁾

Table 1은 Bi 나노선의 수직과 수평 SdH 진동에서 분리한 각각의 주기와 벌크(bulk) Bi의 각 방향에 대한 주기이다.¹⁰⁾ 가장 넓은 극대 단면적을 가지는 홀(hole) 극대 단면적 h 에 의하여 나타나는 주기는 0.074 T^{-1} 로 벌크 Bi의 0.08 T^{-1} 과 거의 비슷하며 약간의 불일치가 발생하는 이유는 측정과정에서 발생하는 자기장 각도의 오차 때문이다.¹⁰⁾ 전자 극대 단면적 e_1 , e_3 에 의해 얻어지는 주기는 0.16 T^{-1} 으로 나타났으며 벌크의 경우와 완벽하게 일치한다.¹⁰⁾ 가장 긴 주기의 SdH 진동은 가장 작은 단면적을 가지는 전자 극대 단면적 e_2 에 의한 것으로 그 값은 0.77 T^{-1} 이며 벌크의 0.84 T^{-1} 와 보다 작지만 이 역시 자기장의 각도에 의한 것이다.¹⁰⁾ 벌크의 경우 Bi의 binary 축과 bisectrix 축을 정확하게 파악하고 이에 따라 bisectrix 축과 정확히 일치하는 자기장을 인가할 수 있지만 나노선은 trigonal 축(z 축)만을 파악할 수 있기 때문에 trigonal 축에 수직인 자기장을 인가할 수 있고 그에 따른 오차가 발생한다. 그럼에도 불구하고 e_1 , e_3 의 경우 벌크와 일치하는 값을 얻은 것은 큰 오차를 가지는 e_2 보다 자기장 방향의 변화에 따른 단면적이 변화가 작은 배치이기 때문이다. 비록 나노선이 가지는 특성상 벌크의 주기에 비하여 약간의 오차를 가지지만 수직 SdH 진동에서 분리해낸 각각의 주기는 매우 합당한 값을 가

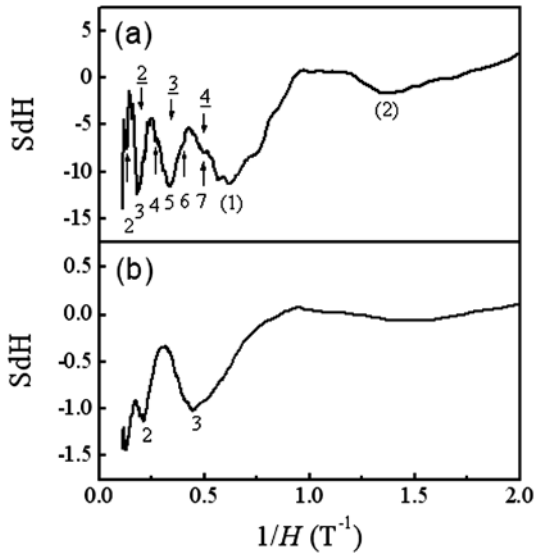


Fig. 4. Shubnikov-de Haas (SdH) oscillations versus inverse magnetic field $1/H$ in the (a) transverse (b) longitudinal geometries at 2K with the order indicated.

Table 1. Shubnikov-de Haas oscillation periods of an individual single-crystalline Bi nanowire and single-crystalline bulk Bi for the transverse and longitudinal geometries

Period	Bulk (T^{-1})	NW (T^{-1})
$\Delta(1/H)T_h$	0.08	0.074
$\Delta(1/H)T_{e1}$	0.16	0.16
$\Delta(1/H)T_{e2}$	0.84	0.77
$\Delta(1/H)L$	0.16	0.24

지고 있으며 2개 이상의 결정립이 존재할 경우 이와 같은 각각의 주기가 파악되지 않기 때문에 이는 단결정 나노선의 확실한 증거가 된다.⁴⁾

그러나 Table 1의 수평 SdH 진동에서 얻어진 주기는 벌크와 큰 차이를 보이고 있다. 벌크 Bi의 경우 $0.16 T^{-1}$ 의 주기를 가짐에 비하여 Bi 나노선은 $0.24 T^{-1}$ 의 평균값을 가지며 자기장이 증가함에 따라 피크의 간격이 줄어든다.¹⁰⁾ 이는 나노선이 가지는 공간적 구속 효과 때문에 발생하는 나노선 표면에서의 전자산란이 원인으로 보이며 다양한 직경의 나노선에 대한 후속연구를 통하여 확인할 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구는 압축응력 유도법으로 성장시킨 단결정 Bi 단일 나노선의 Shubnikov-de Haas (SdH) 진동에 대하여 조사하였다. Bi 나노선 표면의 자연 산화층을 플라즈마

에칭을 통하여 제거하고 400 nm 단일 Bi 나노선 소자를 성공적으로 제작하였다. 이 단일 나노선 소자에서 4 단자 측정을 통하여 0~9 T, 2 K에서 나노선의 수직 및 수평 방향으로 자기장을 인가하였을 때 각각 1401% 및 -38%의 정상 자기 저항비(OMR)를 얻었다. 또한 정상 자기 저항비로부터 수직, 수평 SdH 진동을 확인하고 각각의 주기를 분리하였다. 분리된 수직 SdH 진동의 주기는 기존에 알려진 주기에 부합하는 반면 수평 SdH 진동의 주기의 경우 알려진 주기보다 크며 자기장이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈는데 이는 나노선 표면에서 발생하는 전자산란이 원인으로 보인다. 본 연구에서는 단결정 Bi 단일 나노선에서 최초의 SdH 진동을 관찰하였으며, 큰 직경의 Bi 나노선(400 nm) 임에도 불구하고 작은 직경의 나노선만이 가지는 공간적 구속 효과가 양자 진동 현상에 미치는 영향을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 소재원천기술개발사업(M2007010006), 2007년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비) 한국학술진흥재단(KRF-2007-314-C00107), 특정기초연구사업(R01-2005-000-10711-0)의 지원에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. Heremans, C. M. Thrush, Y. Lin, S. Cronin, Z. Zhang, M. S. Dresselhaus and J. F. Mansfield, *Phys. Rev.*, **B61**, 2921 (2000).
2. Z. Zhang, X. Sun, M. S. Dresselhaus, J. Y. Ying and J. Heremans, *Phys. Rev.*, **B61**, 4850 (2000).
3. F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson and C. L. Chien, *Science.*, **284**, 1335 (1999).
4. F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, C. L. Chien, Y. Leprince-Wang, K. Yu-Zhang and K. Han, *Phys. Rev.*, **B61**, 6631 (2000).
5. Y. M. Lin, X. Sun and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev.*, **B62**, 4610 (2000).
6. W. Shim, D. Kim, K. Lee, K. J. Jeon, W. Lee, J. Chang, S. Han, W. Y. Jeung and M. Johnson, *J. Kor. Mag. Soc.*, **17**, 166 (2007).
7. K. Liu, C. L. Chien, P. C. Searson and K. Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1436 (1998).
8. K. Liu, C. L. Chien and P. C. Searson, *Phys. Rev.*, **B58**, R14681 (1998).
9. J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge University Press, New York, 1964).
10. J. S. Dhillon and D. Shoenberg, *Philos. Trans. R. Soc. London.*, **248**, 1 (1955).