

분자선 증착법에 의해 성장한 MnTe 박막의 자기적 및 전기수송 특성

김우철 · 배성환 · 김삼진 · 김철성*

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

김광주

건국대학교 자연과학대학 물리학과, 서울시 광진구 화양동 1, 143-701

윤정범 · 정명화

한국기초과학지원 연구원 양자물성 연구팀, 대전시 유성구 어은동 52, 305-333

(2007년 1월 14일 받음, 2007년 2월 14일 최종수정본 받음)

분자선 증착법을 이용하여 MnTe 박막을 Si(100):B 및 Si(111) 기판 위에 성장시켰다. 두개의 K-cell을 사용하여 기판온도 400 °C 및 Te가 풍부한 조건에서 MnTe 합성이 잘 이루어졌다. 이 경우 증착속도는 1.1 Å/s 이었고 성장된 층의 두께는 700 Å 정도 이었다. 합성된 MnTe 박막들에 대하여 X-선회절, 초전도 양자 간섭계, Physical Property Measurement System, 홀효과 측정 등을 사용하여 그 구조적, 자기적, 전기적 특성들을 조사하였다. X-선회절 측정 결과 Si(100):B 및 Si(111) 기판 위에 성장된 MnTe는 다결정성의 hexagonal 구조를 나타내었으며, 자기적, 전기적 특성 측정 결과 분말형태의 MnTe와 비교하여 매우 다른 특성을 나타내었다. Zero-field-cooling(ZFC) 및 field-cooling(FC) 조건에서 취해진 자화율 측정에서 다결정 박막은 21 K, 49 K, 210 K 근처에서 자기적 전이 현상을 보였으며, ZFC와 FC 자화율 사이의 큰 불가역성이 나타났다. MnTe 박막의 5 K와 300 K에서의 자기이력곡선은 강자성 상태를 나타내었으며 잔류자화값과 보자력은 5 K에서 $M_R = 3.5 \text{ emu/cm}^3$ 와 $H_c = 55 \text{ Oe}$ 를, 300 K에서 $M_R = 2.1 \text{ emu/cm}^3$ 와 $H_c = 44 \text{ Oe}$ 로 나타났다. 전기수송 특성 측정 결과, 온도에 따른 비저항은 저온에서 Mott variable range hopping 전도특성을 나타내는 전형적인 반도체 성질을 보여주었다.

주제어 : 자성반도체, MnTe 박막, 분자선 증착법

I. 서 론

II. 실험 방법

현재까지 발견된 안정된 망간 이원 화합물로 MnTe, MnAs, MnSb, MnO, MnS 등이 있는데, 이들 중 MnTe만이 반도체 성질을 나타내며 MnAs와 MnSb는 금속성을 MnO와 MnS는 절연체 특성을 보여준다[1-3]. NiAs 형태의 hexagonal 구조를 가지는 MnTe는 Néel 온도 $T_N = \sim 310 \text{ K}$ 의 반강자성(antiferromagnetism) 물질로서 전기적으로는 p-형 반도체 성질을 나타내며[4, 5] 그 밴드갭 에너지는 $E_g = 1.27 \text{ eV}$ 로 알려져 있다. 이와 같은 MnTe는 전이금속 자성이온의 치환을 통해 고유의 반도체 성질을 유지하면서 반강자성 상태에서 강자성(ferromagnetism) 또는 준강자성 (ferrimagnetism) 상태로의 상전이가 유도될 수 있는 물질로 알려져 있다[6].

본 연구에서는 분자선 증착법(molecular beam epitaxy)을 이용하여 아직 구체적인 연구가 진행되지 않은 다결정성 MnTe 박막을 Si 기판 위에 합성하였고 그 자기적, 전기적 성질에 대하여 살펴보았다.

분자선 증착법을 이용하여 Si(100):B 및 Si(111) 기판 위에 MnTe 박막을 성장시켰다. 고체 Mn, Te source가 각각 들어있는 두개의 K-cell을 사용하여 기판온도와 Te 비율을 변화시켜 가면서 MnTe를 합성하였다. 성장시 챔버는 $\sim 10^{-9}$ Torr 정도의 진공도가 유지되었다. 기판을 챔버에 넣기 전에 표면의 오염물질을 제거하기 위해 아세톤, 알코올 및 증류수를 사용하여 세척하였고 챔버에 넣은 후 증착전에 700 °C에서 15분간 기판 열처리를 하였다. MnTe 물질의 증착속도는 1.1 Å/s 이었고 성장된 층의 두께는 대략 700 Å 정도 이었다. 합성된 MnTe를 X-선회절, 초전도 양자 간섭계(SQUID), Physical Property Measurement System(PPMS) 등을 사용하여 박막의 결정학적, 자기적, 전기수송 특성 측정을 수행하였고, 홀(Hall) 효과 측정장비(HEMS)를 사용하여 전하의 형태와 전하밀도를 조사하였다. 자기적 특성 측정시 외부자기장은 기판과 평행하게 인가하였으며, 전기적 특성은 van der Pauw 형태의 시료에서 표준형태의 4단자 프로브를 사용하여 측정하였다.

*Tel: (02) 910-4752, E-mail: cskim@kookmin.ac.kr

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 합성시 Mn:Te 증착 비율이 1:1.5이면서 Si(100):B 기판의 온도가 (a) 실온, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C일 때 얻어진 MnTe 박막들의 X-선회절 측정 결과를 보여준다. 기판온도가 실온일 때 다결정 hexagonal MnTe 상과 섞이지 않은 순수한 Mn 및 Te 상이 함께 나타났으며, 기판온도를 증가시켜 200°C일 때는 MnTe 상 이외에 순수한 Mn 상이 함께 나타났으며 Te 상은 관측되지 않았다. 기판온도가 300°C 및 400°C일 때 또한 MnTe 상과 순수한 Mn 상이 혼재해 있음이 나타났다. 즉, 증착시 Te 양이 Mn에 비해 50% 더 많았음에도 불구하고 Te와 화합하지 않은 Mn이 관측되었으며, hexagonal MnTe 상만이 존재하는 시료는 잘 합성되지 않았음을 알 수 있었다.

Fig. 2(a)~2(d)는 기판온도가 400°C일 때 Mn:Te 증착 비율이 (a) 1:1.1, (b) 1:1.3, (c) 1:1.7이면서 Si(100):B 기판을 사용했을 경우 및 (d) 1:2.7이면서 Si(111) 기판을 사용했을 경우의 다결정 hexagonal MnTe의 X-선회절 측정 결과를 보여준다. Mn:Te 비율이 1:1.1에서 1:1.7까지 변화

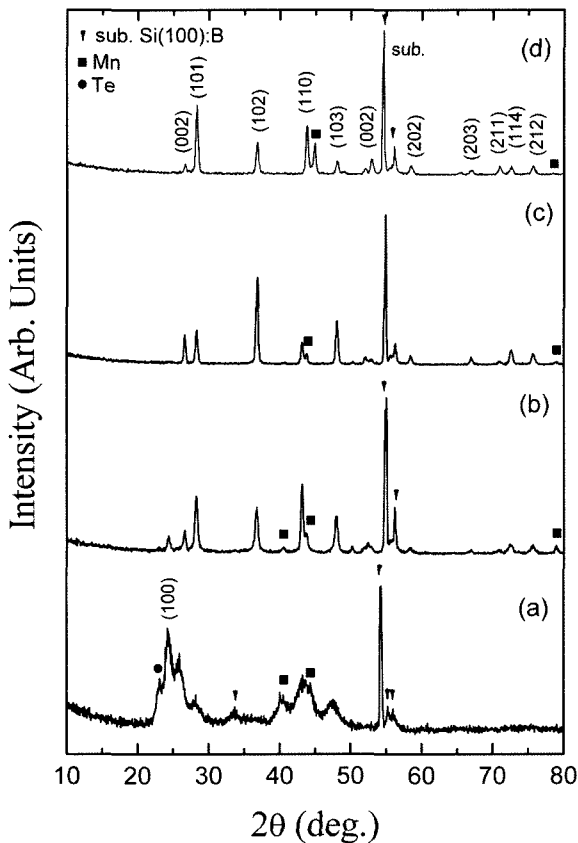


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of MnTe thin films grown (a) at room temperature, (b) at 200 °C, (c) at 300 °C, and (d) at 400 °C with Mn : Te = 1 : 1.5 on Si(100) : B.

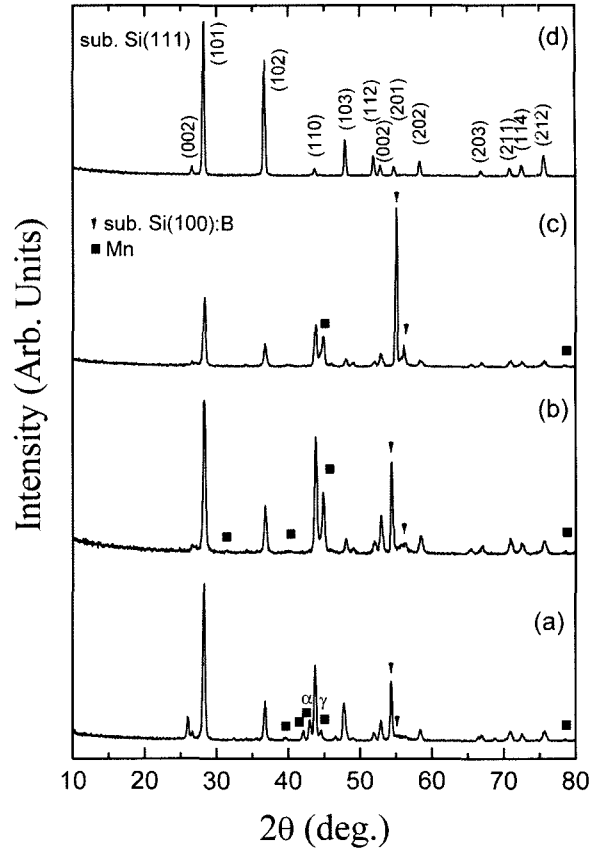


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of MnTe thin films grown (a) at 400 °C with Mn : Te = 1 : 1.1, (b) with Mn : Te = 1 : 1.3, (c) with Mn : Te = 1 : 1.7 on Si(100) : B, and (d) with Mn : Te = 1 : 2.7 on Si(111).

함에 따라 MnTe 상 외에 순수한 Mn 상이 공존하고 있음이 관측되었고, 특히 Mn:Te 비율이 1:1.1에서는 α -Mn 및 γ -Mn 상이 함께 나타났으며, Mn:Te 비율이 점차 증가할수록 Mn 상이 사라지는 경향이 나타났다. Mn:Te 비율이 1:2.7에서는 Si(100):B와 Si(111) 기판에서 모두 순수한 hexagonal MnTe 상만이 관측되었다. X-선회절 분석결과 MnTe 박막의 격자상수는 Si(111) 기판에서 성장한 박막의 경우 $a = 4.143 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 6.707 \pm 0.001 \text{ \AA}$ 로 얻어졌으며 Si(100):B 기판에서도 거의 같은 값이 얻어졌는데, MnTe 분말시료에서 얻어진 격자상수 값 $a = 4.193 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 6.752 \pm 0.001 \text{ \AA}$ 에 비해 약간 줄어든 것을 보여준다.

현재까지 희박 자성반도체 연구에 있어 강자성 발현이 자성이온의 클러스터에 의한 것인지[7, 8] 아니면 polaron에 의한 것인지[9], 또는 고유한 희박상태에서 오는 것인지[10] 불분명한 상태에 놓여 있다. 따라서 단일상을 얻은 후 전이금속의 도핑 및 치환을 통해 발현되는 자성반도체의 특성 메커니즘을 연구하는데 있어 단일상의 합성은 매우 중요하다. 본 연구에서는 희박 자성반도체의 이차상 또는 불순물에 의한 다

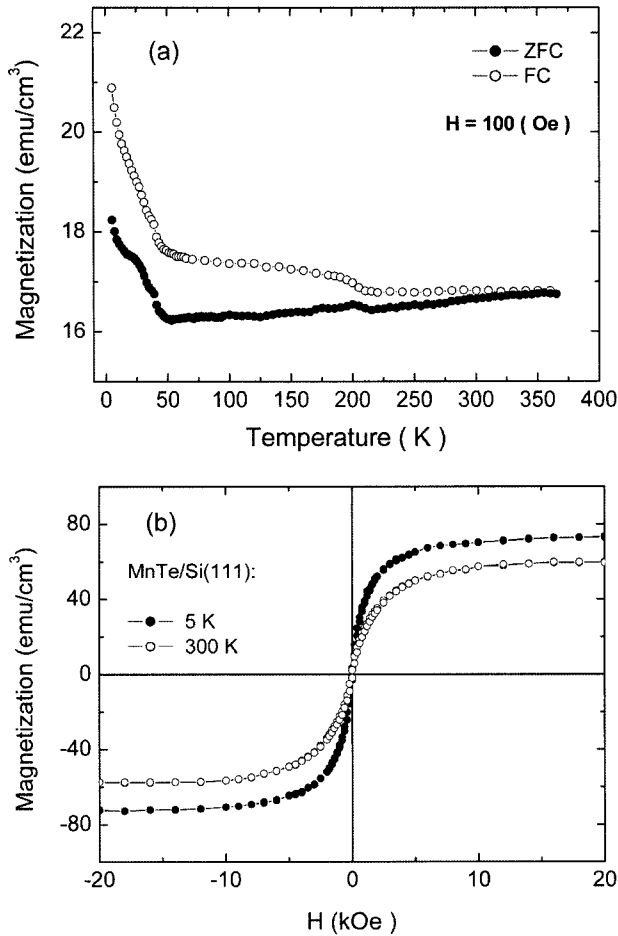


Fig. 3. (a) Temperature dependence of zero-field-cooled and field-cooled magnetization measurements for MnTe thin film grown at 400 °C with Mn : Te = 1 : 2.7 on Si(111). (b) Magnetization curves at 5 and 300 K for MnTe/Si(111) thin film.

양한 자기메카니즘의 가능성을 배제하기 위하여 자기적 및 전기적 특성의 측정은 Si(111) 기판 위에 성장한 단일상의 hexagonal 구조의 MnTe 박막시료를 사용하여 수행되었다.

Fig. 3(a)는 hexagonal 다결정 MnTe 박막의 100 Oe 외부 자기장 하에서 field-cooling(FC) 및 zero-field-cooling(ZFC) 상태에서 측정된 자화의 온도 의존성을 보여준다. ZFC 곡선에서 21 K, 49 K, 210 K 근처에서 자기적 전이 현상이 관측되었으며 강자성이 발현되는 ZFC와 FC 자화 사이의 큰 불가역성을 보여주었다. 자화곡선은 49 K 이하에서 온도 감소에 따라 급격히 증가 하였는데, 강자성 물질의 Brillouin 곡선과 유사한 형태를 보이며 이러한 현상은 분말 형태의 MnTe 물질에서 83 K 이하 자화곡선에서도 관측되었다[11]. Fig. 3(b)는 5 K와 300 K에서 얻어진 MnTe/Si(111) 박막의 자기 이력곡선을 보여준다. 이러한 곡선들에서 Si(111) 기판의 백그라운드 데이터는 제거되었다. 5 K에서 자화곡선은 잔류자화값 $M_R = 3.5 \text{ emu/cm}^3$ 와 보자력 $H_c = 55 \text{ Oe}$ 를 갖는 강

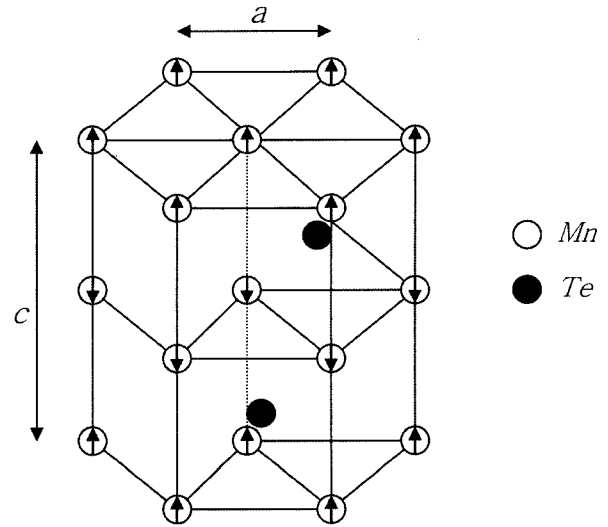


Fig. 4. Schematic of MnTe crystallographic and magnetic structure.

자성 상태를 보여준다. 또한 상온에서도 잔류자화값 $M_R = 2.1 \text{ emu/cm}^3$ 와 보자력 $H_c = 44 \text{ Oe}$ 를 갖는 약한 강자성 특성이 관측되었다. 이와 같이 반강자성을 보여주는 분말 MnTe와는 다른 약한 강자성 발현은 비화학양론적인 양이온 또는 음이온의 결정내 결함에 의해 나타날 수 있으며 실제로 CuO 같은 반강자성 물질에서도 약한 강자성 특성이 관측되었다[12-14].

Fig. 4는 Mn^{2+} 이온들에 의한 hexagonal 부격자와 Te^{2-} 이온들에 의한 hexagonal 부격자가 맞물리면서 결정체를 구성하는 MnTe 결정구조 내의 Mn 이온들의 자기모멘트를 보여준다[15]. Mn^{2+} 와 Te^{2-} 자리 주위의 대칭은 각각 D_{3d} 및 D_{3h} 이다. MnTe 결정구조 내에 Mn의 자기모멘트는 기본 결정평면에 대해 강자성적으로 정렬되어 있고 이러한 평면들은 NiAs와 같은 hexagonal 구조의 c-축을 따라서 반강자성적으로 쌓여있다. MnTe 내의 Mn의 자기상호작용은 구조적인 파라미터와 강한 연관성을 보이며 그러한 구조적인 변화는 실제로 전체의 자기적 상호작용에 크게 영향을 미칠 수 있다. 실제로 Efram D'Sa 등[11]의 보고에 의하면 분말형태의 MnTe 물질을 온도변화에 따르는 XRD 측정 결과, 격자상수의 변화가 관측되었고 a축과 c축의 비, ca/a^2 가 200 K까지는 변함이 없다가 그 이하 75 K까지는 감소하였다. 즉, a축에 대해서는 증가한 반면 c축에 대해서는 감소하였다. 다시 75 K 이하에서는 a축의 큰 감소와 c축의 약간의 증가와 더불어 ca/a^2 는 급격히 증가하였다. 이는 기본 MnTe 결정평면에서 c축의 변화에 대한 a축의 큰 변화(감소)로 인해 Mn 이온들 간의 거리가 감소하여 기본 결정평면에서 Mn 이온들 간의 강자성 상호작용을 증가시키고, 반면에 c축의 증가는 반강자성 상호작용을 약화시켜 83 K 이하 강자성적 자기적 전이를 자

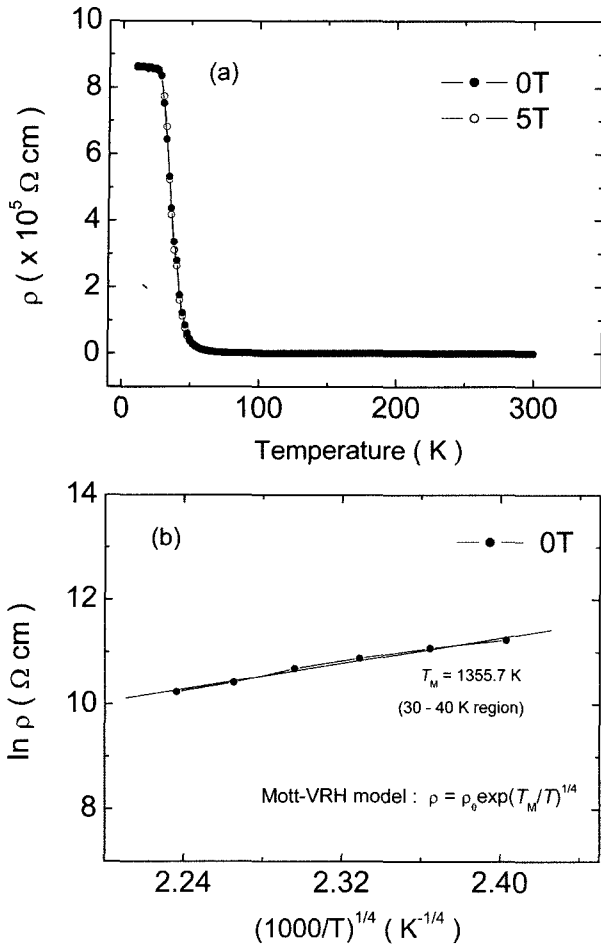


Fig. 5. (a) Electrical resistivity of MnTe thin film grown at 400 °C with Mn : Te = 1 : 2.7 on Si(111). (b) Plot of $\ln \rho$ vs. $(1000/T)^{1/4}$ dependence.

기탄성 결합의 효과에 의한 것으로 해석하였다. 이런 관점에서 현재 MnTe 박막에서의 자기적 전이 현상이 고려되고 있고 좀 더 심층적인 분석이 진행 중에 있다.

Fig. 5(a)는 외부자기장 0T와 5T 하에서 온도에 따른 비저항 변화를 보여준다. Fig. 5(a)에서 보여지는 것처럼 비저항은 50 K까지는 거의 변화가 없다가 50 K 이하 23 K까지 크게 증가하였고 23 K 이하 10 K까지는 매우 작은 증가를 보였다. 이로부터 다결정 MnTe 박막은 전기적으로 반도체 특성을 가지는 것으로 보여지며 측정 온도구간에서 자기저항은 관측되지 않았다. 23 K 및 50 K 근처에서 비저항 곡선의 증가는 자화곡선의 변화 온도와 거의 일치하며 이는 자기적 구조의 변화로 인한 전하의 산란에 의한 것으로 보여진다. 온도 영역 $23 < T < 50$ 에서 전기적 전도 행위를 이해하기 위해 다음의 세가지 모델을 검증하였다. (i) Arrhenius model $\rho = \rho_0 \exp(E/k_B T)$; (ii) small polarons model $\rho = \rho_0 T \exp(E_p/k_B T)$; (iii) Mott variable range hopping(Mott-VRH) model

$\rho = \rho_0 T \exp(T_0/T)^{1/4}$. 온도 영역 $23 < T < 50$ 에서의 비저항은 Mott-VRH 모델이 꽤 잘 fitting 되었고 Mott 온도와 에너지 갭은 1355.7 K와 116 meV인 값을 얻었다(Fig. 5(b)). 홀 효과 측정을 통하여 전하 캐리어는 p-형 임이 나타났으며 전하 밀도는 $\approx 10^{18}/\text{cm}^3$ 정도로 얻어졌다.

VI. 결 론

분자선 증착법을 이용하여 Te이 풍부한 상태에서 양질의 MnTe 박막을 얻었다. X-선회절 측정 결과 Si(100):B 및 Si(111) 기판 위에 성장된 MnTe는 다결정의 hexagonal 구조를 나타내었다. 자기적 성질 측정 결과 반강자성을 보여주는 분말 MnTe와는 다른 약한 강자성 특성이 박막에서 관측되었다. 전기수송 특성 측정 결과 MnTe 박막은 반도체 성질을 나타내었으며, 홀 효과 측정으로부터 p-형 임을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 학술진흥재단(KRF-2005-070-C00050)의 지원 사업과 2006년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었으며(KRF-2006-312-C00528) 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] W. Szuszkiewicz, E. Dynowska, and B. Witkowska, Phys. Rev. B, **73**, 104403 (2006).
- [2] U. Neizel and K. Bäumer, Phys. Stat. Sol. (b), **129**, 707 (1985).
- [3] H. Franzen and C. Sterner, J. Solid State Chem., **25**, 227 (1978).
- [4] E. Przeździecka, E. Kamińska, E. Dynowska, R. Butkutė, W. Dobrowolski, H. Kępa, R. Jakiela, M. Aleszkiewicz, E. Łusakowska, E. Janik, and J. Kossut, Phys. Stat. Sol. (c), **2**, 1218 (2005).
- [5] H. Sato, M. Tamura, N. Happo, T. Mihara, M. Taniguchi, T. Mizokawa, A. Fujimori, and Y. Ueda, J. Magn. Magn. Mater., **140-144**, 153 (1995).
- [6] Y. B. Li, Y. Q. Zhang, N. K. Sun, Q. Zhang, D. Li, J. Li, and Z. D. Zhang, Phys. Rev. B, **72**, 193308 (2005).
- [7] S. R. Shinde, S. B. Ogale, J. S. Higgins, H. Zheng, A. J. Millis, V. N. Kulkarni, R. Ramesh, R. L. Greene, and T. Venkatesan, Phys. Rev. Lett., **92**, 166601 (2004).
- [8] W. Kim, H. J. Kang, S. K. Oh, S. W. Shin, J. H. Lee, J. H. Song, S. K. Noh, S. J. Oh, S. J. Kim, and C. S. Kim, J. Magnetism (Kor.), **11**, 16 (2006).
- [9] A. Kaminski and S. Das Sarma, Phys. Rev. Lett., **88**, 247202 (2002).
- [10] S. A. Chambersa, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. F.

- Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant, A. J. Kellock, N. Ruzycski, D. L. Ederer, and U. Diebold, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3467 (2001).
- [11] J. B. C. Efreem D'Sa, P. A. Bhohe, K. R. Priolkar, A. Gas, S. K. Paranjpe, R. B. Prabhu, and P. R. Sarode, *J. Magn. Magn. Mater.*, **285**, 267 (2005).
- [12] S. R. Mishra, J. Losby, I. Dubenko, S. Roy, N. Ali, and K. Marasinghe, *J. Magn. Magn. Mater.*, **279**, 111 (2004).
- [13] T. I. Arbutova, B. A. Gizhevskii, S. V. Naumov, A. V. Korolev, V. L. Arbutov, K. V. Shal'nov, and A. P. Druzhkov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **258-259**, 342 (2003).
- [14] T. I. Arbutova, I. B. Smolyak, S. V. Naumov, and A. A. Samokhvalov, *Phys. Solid State*, **40**, 1702 (1998).
- [15] M. Podgórny and J. Oleszkiewicz, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **16**, 2547 (1983).

Magnetic and Electric Transport Properties of MnTe Thin Film Grown by Molecular Beam Epitaxy

Woochul Kim, Sung Whan Bae, Sam Jin Kim, and Chul Sung Kim*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

Kwang Joo Kim

Department of Physics, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

Jungbum Yoon and Myung-Hwa Jung

Quantum Material Research Team, Korea Basic Science Institute, Daejeon 305-333, Korea

(Received 14 January 2007, in final form 14 February 2007)

MnTe layers of high crystalline quality were successfully grown on Si(100):B and Si(111) substrates by molecular beam epitaxy (MBE). Under tellurium-rich condition and the substrate temperature around 400 °C, a layer thickness of 700 Å could be easily obtained with the growth rate of 1.1 Å/s. We investigated the structural, magnetic and transport properties of MnTe layers by using x-ray diffraction (XRD), superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry, and physical properties measurement system (PPMS). Characterization of MnTe layers on Si(100):B and Si(111) substrates by XRD revealed a hexagonal structure of polycrystals with lattice parameters, $a = 4.143 \pm 0.001$ Å and $c = 6.707 \pm 0.001$ Å. Investigation of magnetic and transport properties of MnTe films showed anomalies unlike antiferromagnetic powder MnTe. The temperature dependence of the magnetization data taken in zero-field-cooling (ZFC) and field-cooling (FC) conditions indicates three magnetic transitions at around 21, 49, and 210 K as well as the great irreversibility between ZFC and FC magnetization in the films. These anomalies are attributable to a magnetic-elastic coupling in the films. Magnetization measurements indicate ferromagnetic behaviour with hysteresis loops at 5 and 300 K for MnTe polycrystalline film. The coercivity (H_c) values at 5 and 300 K are 55 and 44 Oe, respectively. In electro-transport measurements, the temperature dependence of resistivity revealed a noticeable semiconducting behaviours and showed conduction via Mott variable range hopping at low temperatures.

Keywords : magnetic semiconductor, MnTe thin film, molecular beam epitaxy