≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society, Volume 19, Number 4, August 2009

$MnGeP_2$ 박막의 자기수송 특성

김윤기*
광운대학교 전자물리학과, 서울시 노원구 월계동 447-1번지

조성래
울산대학교 물리학과, 울산시

J. B. Ketterson
Department of Physics & Astronomy, Northwestern University, Evanston, IL 60208, USA

(2009년 6월 24일 받음, 2009년 8월 24일 최종수정본 받음, 2009년 8월 24일 게재확정)

GaAs 기판 위에 증착된 $MnGeP_2$ 박막이 상온에서 강자성을 보임을 자기화 및 자기저항 측정을 통해 확인하였다. 강자성-상자성 전이 온도는 320 K 정도였고, 항자력장은 5, 250, 300 K에서 각각 3870, 1380, 155 Oe 정도였다. 전하 운반자가 스핀 편극되어 있음을 암시하는 비정상 홀 효과를 관측하였다. 자기장에 따른 자기저항과 홀 저항을 측정할 때 이력곡선이 나타남을 확인하였다. $MnGeP_2$ 박막과 n-형 GaAs 기판 사이에 I-V 측정을 통해 전형적인 p-n 다이오드 특성을 보임을 확인하였다.

주제어 : $MnGeP_2$, 스핀 편극, 강자성, 자성 반도체, 자기수송 특성

I. 서 론

최근 거대자기저항의 발견과 자기저항센서의 상업적 성공 등에 힘입어 스핀트로닉스라고 불리는 자기전자소자 분야의 연구가 활발하다[1]. 일반적으로 대부분의 반도체는 자기적인 특성을 보여주고 있지 않고, 70~80년대 II-VI족 반도체에 자기적인 특성을 띠는 불순물을 주입한 경우에도 매우 낮은 온도에서만 자기적인 특성이 보고된 바 있다[2]. 최근 Mn을 주입한 GaAs 박막에서 비교적 높은 온도에서(~110 K) 강자성이 발견됨에 따라 반도체에 자성을 띠는 물질을 주입하여 새로운 자성 특성을 갖도록 만드는 연구가 활발해졌다[3, 4]. 강자성 금속에서 반도체로 스핀 편극된 전자를 주입할 때 스핀 편극이 소실되는 문제를[5, 6] 해결해 줄 수 있는 방법의 하나로 여겨지고 있기 때문이다. 강자성을 띠고 결정구조와 결정상수가 유사한 자성 반도체에서 반도체 물질로 스핀 편극된 전자가 주입되면 스핀-반전 확률이 줄어들 가능성을 예상할 수 있다.

직육면체 II-IV-V2족 chalcopyrite 구조는 III-V족 zinc blende 구조와 흡사하다. 이 물질들은 다른 주파수를 가진 빛의 위상 정합을 위한 비등방성 광학적 응용 소자 재료로서의 특성을 보여주는 물질로 각광받고 있다[7, 8]. 또한, 최근 Mn을 주입된 $CdGeP_2$[9], $ZnSnAs_2$[10], $ZnGeP_2$[11] 등에서 상온에서도 강자성 특성이 확인된 바 있다. 이러한 상온에서의 강자성 특성은 이러한 물질들이 스핀 편극된 전하 운반자를 갖는 스핀트로닉 소자 개발의 가능성을 높여 준다.

이 논문에서는 chalcopyrite 반도체 $MnGeP_2$ 박막의 자기적, 전기적 특성 조사 결과를 제시하려 한다. $MnGeP_2$는 $Ga_{1-x}Mn_xAs$나 $Zn_{1-x}Mn_xGeP_2$와 같은 희석화된(diluted) 자성 반도체, 즉 자성을 띤 불순물이 일부 주입/치환된 반도체에 비해 자기적인 특성을 지닌 2가의 Mn이 전체 원자 중 25 % 정도 차지하므로 상당히 큰 자기화를 기대할 수 있다.

II. 실 험

GaAs(001)(a = 5.65 Å) 위에 분자빔증착(molecular beam epitaxy) 방법으로 $MnGeP_2$ 박막을 증착시켰다. 증착속도는 ~0.5 Å/s였고 증착온도는 250 °C였다. P는 Mn이나 Ge에 비해 20배 정도 높은 압력으로 날려 주었다.

$MnGeP_2$ 결정의 결정상수는 a = 5.655 Å, c = 11.269 Å이다. $MnGeP_2$와 GaAs의 결정상수의 차이는 0.5 % 미만이다. 따라서 x-선 θ-2θ 회절 실험에서 GaAs 기판과 $MnGeP_2$ 박막의 피크(peak)를 구별해내기는 힘들었다. 증착 중에 반사 고 에너지 전자 회절(reflection high energy electron diffraction) 패턴이 스트리키(streaky)함을 확인하였다. 전자현미경(scanning electron microscope)을 이용하여 500 Å 보다 작은 두께를 가진 박막들이 평탄한 막으로 성장하였음을 확인하였다. 에너지 분산 x-선 분광(energy dispersive x-ray spectroscopy) 방법으로 Mn, Ge, P가 chalcopyrite 구조로의 조성을 가지고

*Tel: (02) 940-5234, E-mail: ykikim@kw.ac.kr

있음을 확인하였다.

박막의 자기적인 특성을 측정하기 위해 Quantum Design사의 SQUID 자기장 측정장치를 이용하였다. 수송 특성을 확인하기 위하여 온도를 변화시켜 가변서 저항을 측정하였고, 일부 온도에서 자기저장 및 홀 저항을 측정하였다. 박막의 반도체의 특성을 확인하기 위하여 n-형 기판 위에 증착하여 전류-전압 특성을 확인하였다.

III. 실험결과 및 토의

170 Å 두께의 $MnGeP_2$ 박막의 온도에 따른 자기화(magnetization)를 측정하기 위해 자기장을 걸지 않고 온도를 낮춘 뒤 1000 Oe의 자기장을 걸고 5 K에서 400 K까지 온도를 변화시킨 결과가 Fig. 1(a)이다. 325 K에서 자기적 전이가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 자기적 전이 온도보다 낮은 온도에서 강자성을 보이는지 확인하기 위하여 전이 온도보다 충분히 낮아 강자성이 가장 잘 관찰될 수 있는 5 K, 전이 온도와 가까운 300 K, 온도에 따른 자기화 곡선의 변곡점 근처의

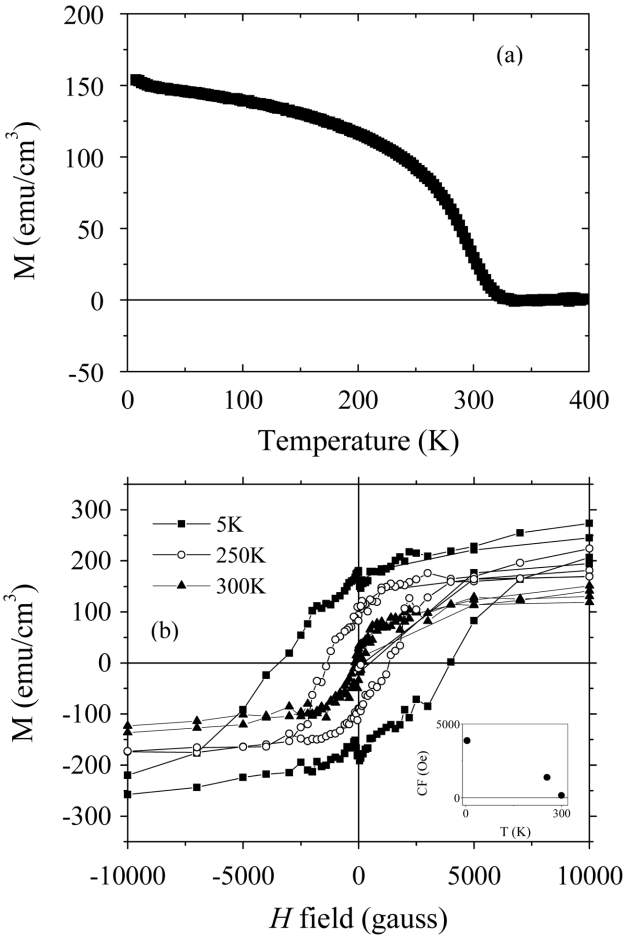

Fig. 1. (a) Temperature dependent magnetization (M) in a 1000 Oe magnetic field of a 170 Å $MnGeP_2$ film grown on a GaAs (001). (b) M-H curves for the $MnGeP_2$ film at 5, 250, and 300 K. The inset shows the coercive fields (CF) of the $MnGeP_2$ film: 3870, 1380 and 155 Oe at temperatures (T) 5, 250, and 300 K, respectively.

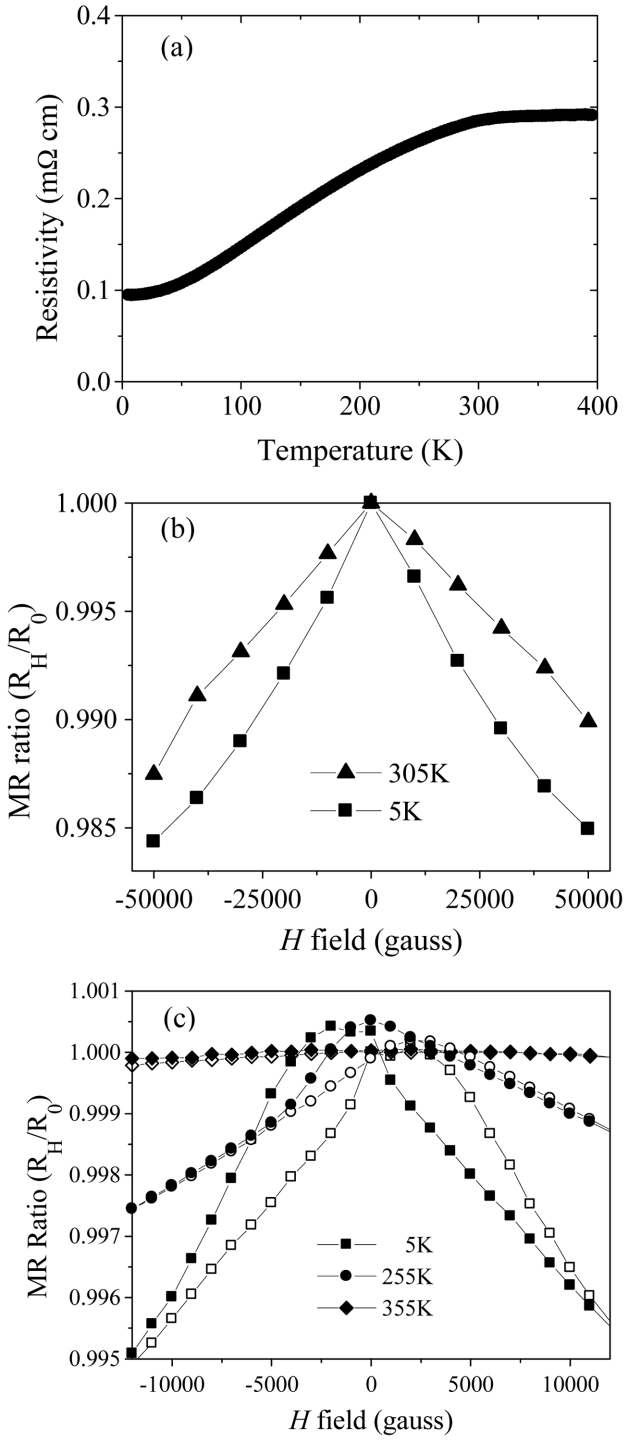

Fig. 2. (a) Temperature dependent electrical resistance of a 340 Å $MnGeP_2$ film on GaAs (001) in zero magnetic field. (b) Magnetoresistances of the film at 5 and 305 K in magnetic fields up to 5 T. (c) Hysteresis in the magnetoresistance of the film at 5 and 255 K; data at 355 K are plotted for comparison.

250 K에서 자기화(M)와 자기장(H) 사이의 관계를 측정하였고, Fig. 1(b)에서 확인할 수 있는 것처럼 자기적 전이 온도 이하에서는 강자성체의 특성을 보여 줌을 알 수 있었다. 이 325 K 근처에서의 전이는 강자성(ferromagnetism, FM) 상태에서 상자성(paramagnetism, PM) 상태로의 전이로 보여진다. 항자력장(coercive field)은 Fig. 1(b)의 안의 작은 그림에서 보이듯이 5, 250, 300 K에서 각각 3870, 1380, 155 Oe로 측정되었다. 반자성 물질인 GaAs 기판에 의한 효과는 보정된 결과이다. 강자성 상태인 5 K, 포화 자기화 영역에서 측정된 Mn 원자 하나당 자기모멘트의 크기는 2.4 μ_B로 측정되었다.

Fig. 2(a)는 자기장이 걸려 있지 않은 상태에서 측정된 전기저항이다. 온도가 320 K까지 증가함에 따라 저항이 증가하다가 자기적 전이 온도 근처에서 기울기가 바뀐다. 강자성 영역과 상자성 영역에서 스핀이 반전되는 확률의 차이가 이러한 전기 전도의 차이를 설명해 줄 수 있을 것으로 보인다. 저온 5 K와 상온 305 K에서의 비저항은 각각 0.10과 0.28 mΩcm으로 나타났다. 강자성 영역에서 자기장에 따른 저항 변화를 확인하기 위하여 저온인 5 K와 전이온도에서 가까운 305 K에서 자기장을 5 T까지 변화시켜 가면서 저항을 측정한 결과가 Fig. 2(b)에 주어져 있다. 5 T의 자기장에서도 자기저항은 자기장이 가해지지 않았을 때와 비교하여 5 K와 305 K에서 모두 2 % 미만의 변화만을 보여 주었다. Fig. 2(c)는 5, 255, 355 K에서의 자기장 하에서 자기저항의 이력 곡선(hysteresis curve)이다. 상자성 상태인 355 K를 제외하면 5, 255 K에서 모두 이력 곡선이 나타남을 관찰할 수 있다. 이 결과는 $MnGeP_2$ 박막의 전하 운반자가 스핀 편극되어 있다는 하나의 근거로 볼 수 있다[12]. 자기장의 방향이 바뀌었지만 아직 자기화 방향이 바뀌기 전의 상태에서 즉 자기장과 자기화 방향이 반대일 때 산란(scattering)이 커지게 되어 그림처럼 두 피크가 측정되는 것으로 이해될 수 있다.

Fig. 3은 자기화(M)-자기장(H) 이력 곡선 결과와 비교하기 위하여 비슷한 온도인 5, 255, 305, 355 K에서 측정된 자기장의 변화에 따라 측정된 홀 저항의 결과이다. 340 Å 두께의 바 모양으로 패턴된 $MnGeP_2$ 박막 시료에서 자기적 전이온도 이하의 온도에서 비정상 홀 효과(anomalous Hall effect)가 관찰되었다. 스핀 편극된 전하 운반자가 존재함을 암시하는 증거이기도 하다. 전이온도 이상의 온도인 355 K에서는 홀 저항은 자기장의 크기에 비례하는 일반적인 홀 효과를 보여주었다. 355 K에서 시료는 p 형으로 나타났고, 유효 전하 밀도는 $6.4 \times 10^{20}\,cm^{-3}$으로 계산되었다. 홀 저항의 이력 곡선은 Fig. 3에서 보여지는 바와 같이, 자기장이 –1.5 T에서 1.5 T로 증가할 때 기울기의 변화가 일어나는 곳은 자기장이 양의 값을 가질 때이고 반대로 자기장이 감소할 때 기울기의 변화가 일어나는 지점은 음의 자기장에서이다. 자기장의 방향을 변화시켜 줌에 따라 홀 저항이 0이 되는 두 위치를 측정할 수 있는데 그 자기장 값은 자기화(M)-자기장(H) 이력 곡선에서 항자력장의 값과 유사할 것으로 예상된다. 측정값이 Fig. 3 안쪽의 작은 그림에 주어져 있다. 온도가 5 K에서 305 K로 변할 때 측정되었고 측정된 값들은 4900에서 300 Oe로 자기화-자기장 이력 곡선에서 측정된 값보다 크게 나타났다. 홀 저항의 비정상적인 부분은 $4\pi R_s^{\gamma} M^{\beta}$의 함수 형태를 가질 수 있다[13]. 여기에서, R_s는 면저항 값이고 γ는 적절한 지수 값이다. 증착된 박막에서의 지수 값을 구해보면 2에 가까운 값을 얻을 수 있고, 이것은 이 박막에서의 수송 현상이 산란이 불

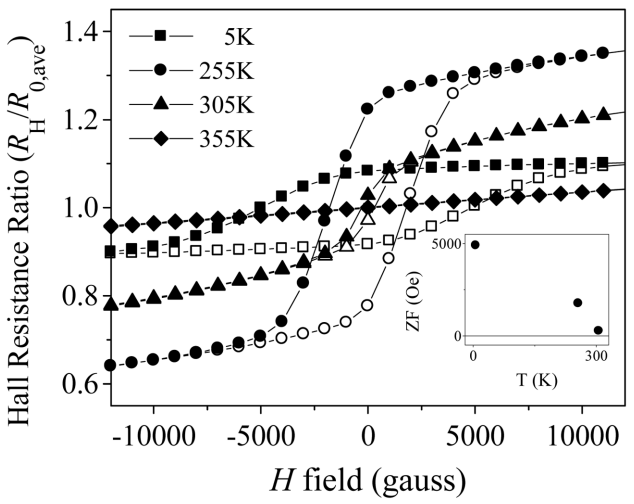

Fig. 3. Anomalous Hall resistances of a 340 Å p-type $MnGeP_2$ film. In the inset, the zero-anomalous-Hall-resistance fields (ZF) with respect to temperature (T) are shown.

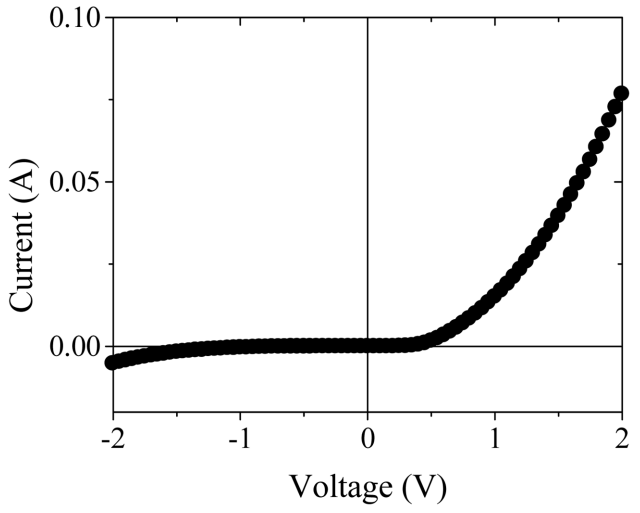

Fig. 4. I-V diode characteristics of a junction between a p-type $MnGeP_2$ and an n-type GaAs(100) substrate, indicating semiconducting behavior for the $MnGeP_2$ film.

순물 농도에 비례하는 "사이드-점프" 메커니즘에 의해 지배된다고 이야기될 수 있는 결과이다[12].

$MnGeP_2$의 전하 운반자는 p-형으로 전하 운반자의 밀도는 상온에서 $10^{20}\,cm^{-3}$ 정도이다. II-IV-V2 chalcopyrite에는 다양한 종류의 내재적인 결함이 있는 것으로 알려져 있다. II족과 V족 원소의 빈자리가 생기거나(vacancy) 서로의 자리에 반대로 치환되는 결함(안티사이트 결함, antisite defect) 등이 그것으로 $10^{-19}\,cm^{-3}$ 정도에 이를 수 있다고 보고되어 있다[7, 8]. Mn이나 Ge의 빈자리, 또는 Mn_{Ge}와 같은 안티사이트 결함 등이 $MnGeP_2$ 박막에서 p-형 전하 운반자를 만들어 줄 수 있을 것으로 보인다. $MnGeP_2$ 박막이 p-형인지 확인하기 위해 n-형 GaAs(100) 기판 위에 도 증착해 보았고, 이 시스템에서 Fig. 4에서 확인할 수 있는 것처럼 전형적인 p-n 다이오드에서의 I-V 곡선을 얻었다.

IV. 결 론

$MnGeP_2$ 박막을 증착하여 박막이 상온에서 강자성을 보임과 Mn 원자당 2.4 μ_B의 큰 자기모멘트를 보여줌을 확인할 수 있었다. 이 박막에서 자기장을 가했을 때 비정상 홀 효과, 자기저항의 이력 곡선 등을 확인할 수 있었다. 이것은 이 박막의 전하 운반자가 스핀 편극될 수 있음을 암시하는 결과로 생각되어질 수 있는 결과이다. Chalcopyrite $MnGeP_2$ 박막은 상온에서 동작하는 스핀전자소자의 재료 물질의 하나로 충분한 가능성을 가지고 있다는 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 AFOSR Chalcopyrite MURI Grant #F49620-01-1-0428, DARPA Grant #N00014-02-1-0887과 KIST, KOSEF, the electron Spin Science Center at POSTECH과 KISTEP Grant # M1-0221-00-0002의 지원에 의해 연구되었음.

참고문헌

[1] J. K. Furdyna, J. Appl. Phys., **64**, R29 (1988).
[2] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molna´r, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, Science, **294**, 1488 (2001); G. A. Prinz, Science, **282**, 1660 (1998).
[3] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, Appl. Phys. Lett., **69**, 363 (1996).
[4] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom, Nature, **402**, 790 (1999).
[5] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett., **56**, 665 (1990).
[6] G. A. Prinz, Phys. Today, **48**(4), 58 (1995).
[7] N. C. Giles and L. E. Halliburton, MRS Bulletin, **23**, 37 (1998).
[8] B. H. Bairamov, V. Yu. Rud', Yu. V. Ru', MRS Bulletin, **23**, 41 (1998).
[9] G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, and K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L949 (2000).
[10] S. Choi, G.-B. Cha, S. C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, S.-Y. Jeong, and G.-C. Yi, Solid Sate Commun., **122**, 165 (2002).
[11] S. Cho, S. Choi, G.-B. Cha, S. C. Hong, Y. Kim, Y.-J. Zhao, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, B. J. Kim, Y. C. Kim, and B.-C. Choi, Phys. Rev. Lett., **88**, 257203 (2002).
[12] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications* (John Wiley & Sons, Inc., 2000).
[13] H. Ohno, in *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation*, edited by D. D. Awschalom, D. Loss and N. Samarth, (Springer, 2002) pp. 6-11.

Magnetotransport Properties of $MnGeP_2$ Films

Yunki Kim*
Department of Electrophysics, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

Sunglae Cho
Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

J. B. Ketterson
Department of Physics & Astronomy, Northwestern University, Evanston, IL 60208, USA

(Received 24 June 2009, Received in final form 24 August 2009, Accepted 24 August 2009)

$MnGeP_2$ thin films grown on GaAs exhibit room-temperature ferromagnetism with T_C~320 K, based on both magnetization and resistance measurements. The coercive fields at 5, 250, and 300 K are 3870, 1380 and 155 Oe, respectively. The anomalous Hall effect was observed, indicating spin polarization of the carriers. Hysteresis has been observed in both magnetoresistance and Hall measurements. The current-voltage characteristics of a $MnGeP_2$ film grown on an n-type GaAs substrate display semiconducting behavior.

Keywords : $MnGeP_2$, spin polarization, ferromagnetism, magnetic semiconductor, magnetotransport