Chalcopyrite계 자성반도체 연구

DOI: 10.3938/PhiT.19.037

조성래·홍순철

Chalcopyrite Magnetic Semiconductors

Sunglae CHO and Soon Cheol HONG

Chalcopyrites, which are “genealogically” related to the more familiar tetrahedrally-coordinated zinc-blende materials, are a class of semiconductors recognized as promising materials for nonlinear optical applications and nonmagnetic. In Mn-doped chalcopyrites such as CdGeP_2 , ZnSnAs_2 , and ZnGeP_2 , etc., ferromagnetic ordering is observed at above 300 K. Two new chalcopyrite compounds, MnGeP_2 and MnGeAs_2 , exhibit room-temperature ferromagnetism with the measured magnetic moments per Mn at 5 K of $2.1 \mu_B$ and $3.4 \mu_B$.

들어가는 글

현재의 반도체 소자는 전자의 전하만을 제어하고 있는데, 전하와 스핀을 동시에 제어할 수 있게 되면 다양하고 새로운 소자를 만들 수 있다. 전하와 스핀 자유도의 결합은 신기능성 전자 소자의 출현이 예상되고 있으며, 이미 제안된 소자 특성과 더불어 새로운 현상들이 많이 발견될 것으로 예상된다. 반도체에 스핀 분극된 전류를 주입함으로써, 운반자(carrier)들의 스핀 상태를 조절 가능하게 할 수 있고 spin-LED, spin-FET, spin-transistor, spin-RTD 등을 제작할 수 있으며, quantum computing을 위해 요구되는 양자 bit 조작에 스핀을 사용하여 구현할 수 있는 가능성이 열리게 된다. 금속 강자성체를 이용한 스핀 주입 시 금속/반도체 계면에서 전도성 차이, spin-flip 산란, 계면에서의 반자성으로의 천이 등으로 스핀 분극을 쉽게 잃어버리는 문제점이 있다. 이를 해결하

기 위한 하나의 방법이 자성반도체를 이용하는 것이다. IV, II-VI, III-V, II-IV-V₂족 등의 자성반도체는 다이아몬드나 zinc-blende 및 유사 zinc-blende 구조로 결정을 이루고 있으며, 전도성 차이에 의한 계면에서의 스핀 산란을 크게 줄일 수 있으리라 여겨진다. 지난 10년간 큐리 온도가 상온 이상 이면서 산업화가 용이한 강자성 반도체 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

자성반도체

1960년대 Eu chalcogenide가 강자성과 반도체 특성을 동시에 보이는 것이 발견된 이후 꾸준히 연구되어 왔다. 이들에 대한 연구의 부산물로 무거운 페르미온 계가 새로이 발견되었으나 이 화합물들을 제조하기가 까다롭고 또한 이 화합물을 기초로 혼합 구조체를 제조하는 것이 어려워 이 계에 대한 연구는 큰 진척이 없었다. 1980년대에 II-VI 반도체인 CdTe 나 ZnS 의 2가인 원소 자리에 Mn을 치환함으로써 $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 혹은 $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 의 묽은 자성 반도체를 제조하게 되었다. 그러나 이들 자성반도체에는 p나 n 도핑을 하는데 어려움이 있고, Mn간의 직접적인 교환 작용으로 쉽게 반강자성 상태로 전환되어 산업화에 어려움이 있었다. 그런데 III-V 반도체 GaAs, InAs에 자성원소 Mn을 주입함으로써 강자성 현상을 보이는 자성반도체를 제조하게 되었다. III-V족 자성반도체 중에서 대표적인 물질은 Mn이 도핑된 GaAs이며, Tc는 ~ 110 K이며, 열처리로 큐리온도를 174 K까지 상승시킬 수 있었다. 묽은 강자성반도체에서 강자성 현상은 Zener 모델로 일반적으로 설명한다. GaAs에 Mn을 치환하였을 때 Mn은 Ga 격자에 치환되며, 치환된 Mn은 반개 역할을 하여 홀을 생성한다. 이렇게 생성된 홀들은 자유롭게 움직이며, Mn과 Mn 사이의 상호작용을 매개하여 Mn들의 스핀을 같은 방향으로 배열하게 만든다. GaAs계는 이 이론으로 잘 설명된다. Mn 원소를 GaAs에 충분히 주입시킬 수 없는 것이 Tc가 상온 이하에 대한 원인으로 알려져 있다. 반면, II-VI족 반도체의 경우 2가의 전이금속이 치환되거나 잉여 자유전하를 생성하지 못한다. 이 경우 낮은 전이금속 농도로 인해 자성원소 사이의 거리가 충분히 멀기에 자성원소 사이에서는 상호작용이 없는 상자성 상

저자약력

조성래 교수는 미국 Northwestern Univ. 이학박사(1997)로서 현재 울산대 학교 물리학과에서 교수로 재직 중이다. (slcho@ulsan.ac.kr)

홍순철 교수는 미국 Northwestern Univ. 이학박사(1988)로서 현재 울산대 학교 물리학과에서 교수로 재직 중이다. (schong@ulsan.ac.kr)

태가 되며, 높은 농도에서는 반강자성이 됨이 알려져 있다. 그런데, Zn(CrMn)Te에 잉여 홀을 대략 10^{20} cm^{-3} 생성하였을 경우 Zn(CrMn)Te는 강자성체가 됨이 보고되었다.

Chalcopyrite 자성반도체

Fig. 1. Chalcopyrite crystal structure.

대부분의 반도체는 사면체 결합(tetrahedrally bonded)을 하고 있고 사면체 결합을 효과적으로 유지하기 위해 원자당 4개의 원자가를 가져야 한다는 Grimm-Sommerfeld 조건을 만족하고 있다. 단일원소 반도체인 C, Si, Ge, Sn은 4가로서 다이아몬드 구조(그림 1에서 모든 원소가 같은 구조)를, III-V 반도체인 GaAs, InAs, II-VI 반도체인 CdTe, ZnTe 등이원소 반도체는 zinc-blende 구조(그림 1에서 빨간색과 파란색 원소가 같고 초록색은 다른 원소인 구조)를 하고 있다. II-IV-V₂

chalcopyrite계 삼원소 반도체 (Zn,Cd)(Ge,Si,Sn)(As,P)₂는 III-V 반도체의 유도체로서 zinc-blende 구조의 III가 원소 자리에 II와 IV가 원소가 교대로 대신하여 zinc-blende 구조를 이어 붙인 II-IV-V₂형의 chalcopyrite 구조(그림 1에서 각각의 색이 다른 원소인 구조)를 하게 된다. 마찬가지로 II-VI 반도체로부터 I-III-VI₂ 반도체를 생각할 수 있다. 더 나아가면 I-III-VI₂ 반도체에서 I족 원소 대신에 빈자리와 II족으로 대체할 수 있어 (Vacancy-II)-III₂-VI₄의 defect chalcopyrite 구조의 반도체를 생각할 수 있다. II-IV-V₂ 계에 대해선 (Vacancy-III)-IV₂-V₄의 defect chalcopyrite 구조의 반도체를 생각할 수 있다. 이 경우 2가인 자성 전이금속을 충분히 주입할 수 없을 것으로 예상되어 양질의 자성반도체가 될 가능성은 적어 보인다.

II-IV-V₂ chalcopyrite계 삼원소 반도체에 자성 원소(Mn, Co, Fe)를 첨가하면 자성원소는 II 또는 IV가 원소를 치환하면서 주입될 것으로 기대된다. 이 구조의 장점은 III-V족 자성반도체에서 제기된 전이금속 치환량의 한계를 극복할 수 있어, 상온 이상의 큐리온도와 강한 강자성 특성을 얻을 수 있기 때문이다.

표 1에 실험적으로 강자성 현상이 보고된 전이금속이 첨가된 II-IV-V₂계 자성반도체를 요약하였다.^[1-7] 큐리온도가 상온으로 높은 편이다. S. C. Erwin 등은 II-IV-V₂ 자성반도체의 물성을 이론적으로 연구하기 위해서 교환상관전위로 일반구배근사(GGA)로 density functional theory(DFT) 방법을 이

Table 1. Chalcopyrite ferromagnetic materials.

Materials	Dopants	Curie Temp	References	
CdGeP ₂	Mn	320	1	
ZnGeP ₂	Mn	312	2	
Zn(SiGe)N ₂	Mn	280	3	
ZnSnAs ₂	Mn	328	4	
CdGeAs ₂	Mn	320	5	
ZnGeAs ₂	Mn, Co	320	6	
MnGeP ₂		320	7	Pure Ferromagnetic Semiconductor
MnGeAs ₂		335	7	Pure Ferromagnetic Semiconductor

Fig. 2. Theoretical spin coupling between Mn_{IV} versus theoretical relative impurity formation energy of Mn_{IV}, ΔE . Negative spin coupling implies that ferromagnetic ordering is favoured; negative ΔE implies that substitutional Mn on the group-IV site (that is, Mn_{IV}) is favoured. Here ΔE , in eV, is defined as $\Delta E = \Delta H_f(\text{Mn}_{IV}) - \Delta H_f(\text{Mn}_{II})$. Inset, expanded view identifying data points not labelled in the full plot.^[8]

용하여 제일원리계산을 수행하였다.^[8] 그림 2에서 보는 바와 같이 다양한 II-IV-V₂ 자성반도체에서, 강자성 특성을 갖는 음의 J값을 갖는 물질과 반강자성 특성을 갖는 양의 J값을 갖는 물질이 고루 분포함을 예상하고 있다. 또한 Mn이 II족 원소에 안정적으로 치환되는 물질과 IV족 원소에 안정적으로 치환되는 물질 모두 고루 분포함을 볼 수 있다. Mn의 자성은 주위 환경에 민감하여 주위 환경에 따라 강자성 결합 또는

REFERENCES

- [1] G. A. Medvedkin *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. Crystal Growth **239**, L949 (2000).
- [2] S. Cho *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 257023 (2002).
- [3] S. J. Pearton *et al.*, J. Appl. Phys. **92**, 2047 (2002).
- [4] S. Choi *et al.*, Solid State Commun. **122**, 165 (2002).
- [5] R. Demin *et al.*, Phys. Stat. Sol. **1**, 3534 (2004).
- [6] L. I. Koroleva *et al.*, Phys. of the Solid State **49**, 2121 (2007).
- [7] S. Cho *et al.*, Solid State Commun. **129**, 609 (2004).
- [8] S. C. Erwin and I. Zutic, Nature Materials **3**, 410 (2004).

Fig. 3. (a) Temperature dependent magnetizations and (b) M-H hysteresis curves of MnGeP₂ and MnGeAs₂ thin films.

Fig. 4. Anomalous Hall voltages of MnGeP₂ and MnGeAs₂ thin films.

반강자성 결합을 한다. MnAg, MnAu, MnCu 합금에서 Mn은 반강자성 결합을 하는 반면 MnPt 합금에서는 Mn이 강자성 결합을 하는 것으로 제일원리 계산으로부터 알려져 있다. 더욱이 덩치(bulk)에서 강자성 결합을 하는 MnPt도 표면 합금 형태에서는 강자성 결합을 하고, 덩치에서 반강자성 결합을 하는 것으로 알려진 MnAu는 표면 합금에서는 강자성 결합을 하는 등 Mn의 자성은 이와 같이 주위환경에 민감함이 밝혀졌다. Mn간의 자성 결합은 운반자가 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있으며, 이론 계산에서는 각종 결합에서 생성된 운반자를 고려하지 않았기 때문에 실험과 이론 예상과의 다소의 차이점이 있는 것으로 이해되고 있다.

Chalcopyrite 순수 강자성반도체: MnGeP₂, MnGeAs₂^[7]

본 연구팀은 MnGeP₂ 및 MnGeAs₂ 신물질들을 제조하여, 분말 XRD 회절 결과 MnGe(As,P)₂가 차코파라이트 구조를 가짐을 확인하였다. 제일원리 전자구조 계산으로부터 PM(상자성), 강자성(FM), 반강자성(AFM) 상태의 총 에너지 계산에선 AFM 상태가 에너지적으로 절대영도에서 가장 안정함을 확인하였다. AFM 상태에서, MnGeP₂와 MnGeAs₂는 원자가 띠 P와 전도띠 I 사이에서 간접 에너지 갭 0.24와 0.06 eV를 갖

Fig. 5. AFM and MFM images: (a), (b) MnGeP₂ and (c), (d) MnGeAs₂, respectively.

는 반도체 전자구조를 가지는 것으로 예상된다. 전하 형태와 밀도는 Hall 측정으로 결정하였는데, 다수전하는 MnGeP₂에선 홀이고, 홀농도는 100, 180, 300 K에서 각각 1.70, 1.72, $1.73 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이다. 전하밀도가 온도에 무관한 것은 자연적 결함(native point defects)들 때문인 것으로 예상된다. 결국, p-type 도핑은 Mn 음이온과 Ge 사이의 틈들과 antisite 결합을 포함하고 있다고 볼 수 있다. MnGeAs₂에선 다수전하가 전자였다. 실험적으로 계산된 MnGeP₂와 MnGeAs₂의 자기모멘트는 각각 2.1과 3.4 μ_B 였다.

FLAPW 계산 결과로부터 예측되었던 MnGeP₂($E_g = 0.24 \text{ eV}$)와 MnGeAs₂($E_g = 0.06 \text{ eV}$)의 에너지 간격을 실험적으로 확인하기 위하여 광흡수 측정을 하였으며, 에너지 간격은 각각 0.25 eV와 0.1 eV로 이론적으로 계산된 결과 값과 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

그림 5는 MnGeP₂와 MnGeAs₂ 박막의 AFM(atomic force microscopy)과 MFM(magnetic force microscopy) 측정결과를 보여준다. (b)와 (d)의 MFM 결과를 보면 MnGeP₂와 MnGeAs₂ 박막 모두에서 자구(magnetic domain)가 상온에서 형성되었음을 관측하였고, MnGeAs₂ 박막의 자구가 더 큰 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 MnGeP₂와 MnGeAs₂는 상온의 큐리온도와 2.1과 3.4 μ_B 의 자기모멘트를 갖는 순수 강자성반도체임을 알 수 있었다. 비정상 홀효과로부터 전자와 홀이 분리되었음을 알 수 있었다. 따라서 chalcopyrite 강자성반도체는 상온 스핀소자 제작에 적용할 만한 특성을 보유하고 있어 향후 활용이 기대된다.