

묽은 자성 반도체 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 의 자기 광학적 특성과 응용성 연구

황영훈* · 엄영호 · 조성래

울산대학교 물리학과, 울산시 남구 무거동 산29, 680-749

(2009년 7월 23일 받음, 2009년 9월 28일 최종수정본 받음, 2009년 9월 30일 게재확정)

본 연구에서는 수직 Bridgman 법으로 묽은 자성 반도체 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정을 성장시켜 Mn의 조성비 변화에 따른 자기광학적 특성과 응용성을 조사하였다. X-선 회절 실험으로부터 $x < 0.82$ 조성에 대하여 zinc-blende 구조임을 확인하였다. 띠 간격 에너지는 온도 감소와 Mn 조성비 증가에 대하여 선형적으로 증가하였다. Faraday 회전은 광 에너지 증가 때문에 띠 간격 에너지 근처에서 증가하였고, Mn 조성비 x 가 증가함에 따라 증가하였다. $Cd_{0.62}Mn_{0.38}Te$ 결정을 이용한 광 아이솔레이트의 아이솔레이션과 삽입손실은 45와 0.35 dB이었다.

주제어 : 묽은 자성 반도체, 수직 Bridgman법, CdMnTe, 패러데이 회전, 광 아이솔레이트

I. 서 론

화합물 반도체의 양이온 자리 일부를 Mn, Fe와 Co 등의 전이금속 혹은 Eu와 Gd 등의 희토류 금속 이온으로 치환시킨 물질을 반자성 또는 묽은 반도체(semimagnetic semiconductor: SMSC 혹은 diluted magnetic semiconductor: DMS)라 하며, 1979년 Galazka에 의해 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 의 자기광학적 성질이 처음으로 보고된 이후 $II_{1-x}Mn_xVI$ 물질에 관한 실험적, 이론적 연구가 최근까지 활발히 진행되고 있다[1-3]. SMSC 물질은 치환된 자성이온의 조성비에 따라 띠 간격과 격자상수가 조절되고 자성이온 사이의 교환 상호작용으로 조성비와 온도에 따라 자기적 성질이 변하며, 외부 자기장 하에서 자성이온의 3d 전자와 s-형 전도띠 혹은 p-형 가전자띠의 전자 사이에 스핀-스핀 교환 상호작용인 sp-d 교환 상호작용으로 불순물 준위 인자가 변화되고 음의 자기저항효과를 일으킨다[4-6]. 또한 유효 g-인자와 Zeeman 분리가 매우 커지게 되어 큰 Faraday 회전 효과가 나타나게 된다[4]. Faraday 회전은 광학적으로 등방성인 물질에 편광된 광을 통과시키고, 그 진행 방향과 평행하게 자기장을 인가하면 광의 편광면이 회전하는 현상으로[7-9] 이 효과를 이용한 자기장 센서와 광 isolator, 광 스위치 등의 자기광학 소자로 응용성을 가지고 있으므로 많은 관심의 대상이 되고 있다[10, 11]. 또한, SMCS 물질의 Faraday 회전은 매우 크고, 비자성(nonmagnetic) II-VI 화합물 반도체와 반대로 회전하며, 전이금속 이온의 d 전자 스핀과 밴드(band) 전자 사이의 스핀 교환상호작용과 자화에도 의존하는 것으로 알려져 있다[12]. 현재까지 Faraday 소자로 활용되고 있는 물질로는 As_2S_2 ,

ZnSe, $Bi_{12}SiO_{20}$ (BSO), FR-5 glass, $Y_3Fe_5O_{12}$ (Yttrium Iron Garnet, YIG) 등이 있다[13]. 특히, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 물질의 경우 가시광선 영역에서 ZnSe보다 Faraday 회전 효과가 커서, 자기광학 소자로 활용하기 위한 응용성에 관한 연구가 진행되고 있다[14-16]. CdTe 양이온 자리에 Mn을 치환시킨 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 는 Mn의 조성비가 $0.0 \leq x \leq 0.82$ 에서는 zinc-blende 구조를 가지며, Mn의 조성비 증가에 대하여 격자상수는 감소하며, 띠 간격 에너지는 증가한다. 자기적 상 변화의 경우, 저온에서 $x < 0.2$ 일 때 상자성(paramagnetic), $0.2 \leq x \leq 0.65$ 일 때 스핀 유리(spin glass), 그리고 $x > 0.65$ 일 때 반강자성(antiferromagnetic) 성질로 변하게 된다[1].

본 연구에서는 Faraday 소자로 활용하기 위한 기본적인 양질의 묽은 자성 반도체 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정을 수직 Bridgman법으로 성장시켜 결정성, 구조적, 광학적, 자기적 특성을 조사하였고, 자기광학적 특성을 이용하여 광 isolator로 제작 가능한지를 확인하고자 하였다.

II. 실험 방법

원료물질 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 는 Cd(5 N), Mn(4 N), Te(6 N)을 5%- HNO_3 과 5%-HCl으로 산화피막을 제거한 후 1-x : x : 1 mole비로 혼합하여 탄소 코팅한 원추형의 석용관에 넣어 $\sim 10^{-6}$ torr의 압력하에서 진공 봉입한 다음 두 개의 실리콘니트 발열체를 사용하여 제작한 2단 전기로에서, 수직 Bridgman법[17]으로 성장시켰다. 결정구조와 조성비 x 는 X-선 회절(X-ray diffraction)과 EPMA(electron probe microanalysis) 실험으로부터 결정하였다. 온도와 조성비 변화에 따른 광흡수를 UV-visible spectrometer로 200~1200 nm 영역에서 측정하였으며, 자기적 특성은 SQUID(Superconducting

*Tel: (052) 259-1279, E-mail: younghh@ulsan.ac.kr

Quantum Interference Device, Quantum design) 장비를 이용하여 조사하였다. 자기광학적 특성 조사는 단결정 시료를 직경 9 mm, 두께 3 mm로 절단한 다음 양면을 0.05 μm 의 알루미나 분말로 기계적으로 연마한 다음 메탄올, 아세톤, 그리고 초음파 세척 과정을 거쳐 거울면으로 연마한 후 Faraday 회전 실험을 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

$\theta-2\theta$ XRD 측정결과로부터 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정은 zinc-blende 구조로 성장됨을 이전의 연구결과에서 확인하였고[17], 조성비 변화에 따른 격자상수는 Mn의 조성비가 증가함에 따라 격자상수가 감소함을 보였다. 격자상수가 감소하는 원인은 Mn의 공유 결합 반경(1.326 Å)이 Cd(1.405 Å)보다 작기 때문에 조성비가 증가할수록 격자상수는 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 1은 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정의 조성비 x 와 온도 변화에 따른 광흡수 스펙트럼을 보여주고 있다. 흡수계수 $\alpha = 2.303 \times O.D./d$ 로 주어지고, 여기서 O.D.는 optical density, d 는 시료의 두께이다. 시료의 두께 d 와 O.D.를 photon energy($h\nu$)구간에 대입하여 $(\alpha h\nu)^2$ 과 $(h\nu)$ 의 관계를 이용하여, 띠 간격에너지를 구하였다[18]. 조성비가 증가함에 따라

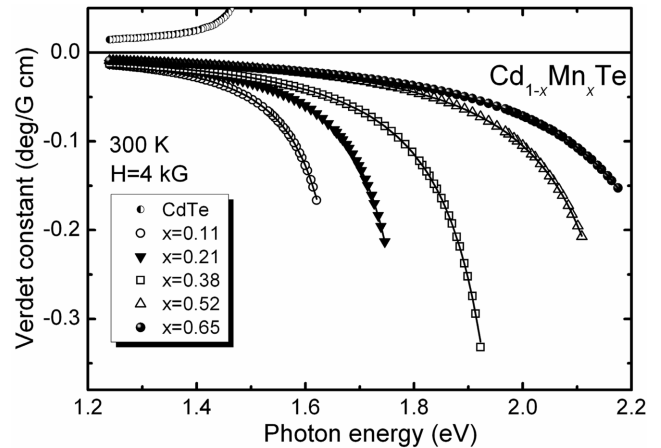


Fig. 2. The Verdet dispersion curves at 300 K for CdMnTe with Mn concentrations up to $x=0.65$. The various kinds of points are experimental data, and the solid lines are the best fits using the single-oscillator model.

띠 간격에너지는 증가함을 알 수 있다. 이것은 조성에 따라 격자상수가 감소하기 때문으로 판단된다. 한편 온도 증가에 따른 전자-포논 상호작용과 격자상수의 열적인 팽창효과에 의해 온도가 증가함에 따라 띠 간격 에너지는 감소하게 된다 [19].

Fig. 2는 Mn 조성비와 파장 변화에 따른 Verdet 상수값을

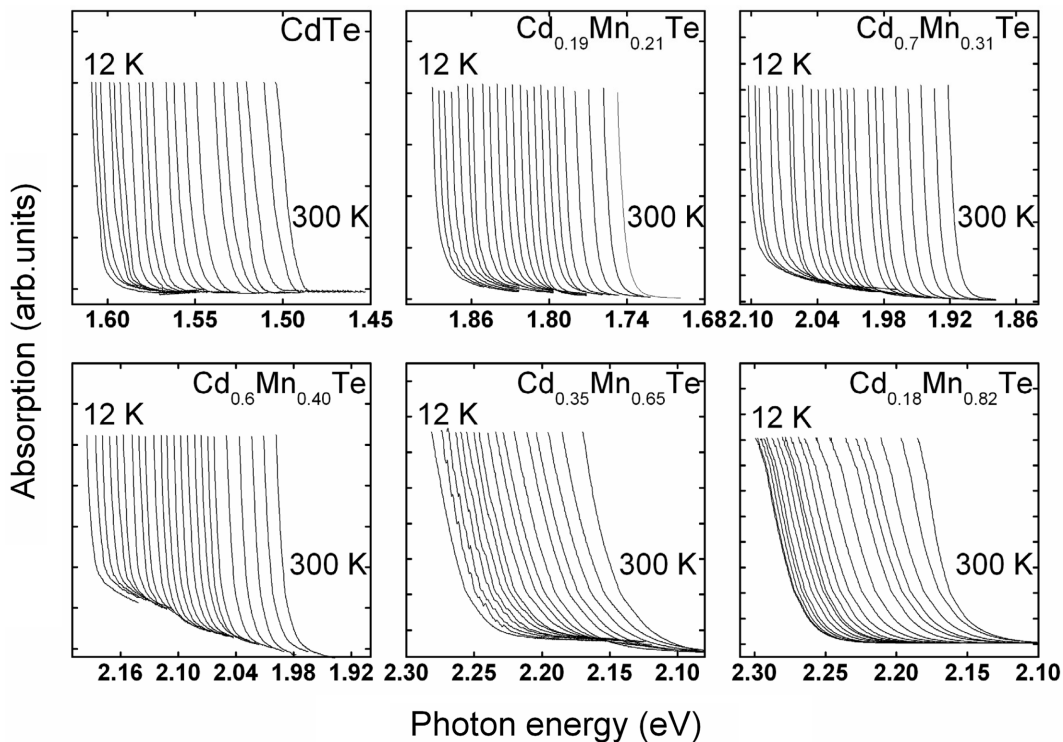


Fig. 1. Typical absorption spectra corresponding to samples with high and low Mn contents measured in the temperature range from 12 K to 300 K to 10 K intervals.

보여주고 있다. Faraday 회전각 $\theta_F = VB$ 의 실험식으로 주어진다. 여기서 V 는 Verdet 상수로서, 단위길이(cm)와 단위 자기장(G)에 대한 회전을 나타내고 진동수와 온도의 함수로 주어지며 B 는 자기장의 세기, l 는 시료의 두께이다. 회전각의 부호는 자기장 방향을 따라 진행되는 광을 보았을 때 시계방향으로 편광면이 회전한 경우를 양(+)으로 정한다. 그림에서 $x = 0.0$ 에서 Verdet 상수가 양인 반면, $x > 0$ 에서는 음의 값을 가짐을 알 수 있다. 이것은 비자성(nonmagnetic) 반도체인 CdTe에 전이금속 Mn이 첨가됨으로써 상자성체로 자기적 성질이 변화됨으로 발생하게 된다[5]. 또한 Verdet 상수값은 파장이 감소함에 따라 증가하여 띠 간격 에너지 근처에서 최대 값을 가지는 것을 볼 수 있다. 이러한 요인은 Mn^{2+} 이온의 d 전자 스핀과 전도대(conduction band)나 가전자대(valence band)의 운반자 스핀이 강한 스핀교환 상호작용을 하기 때문이다. Fig. 2에서 실선은 단진동자 모델(single-oscillator model)을 이용하여 식(1)로부터 짜맞춤(fitting)한 것을 나타낸 것이다[20].

$$V(E) = \frac{D}{E_0(1-y^2)^{3/2}} \quad (1)$$

여기서 변수 D 는 $D = \left[\frac{\sqrt{F} \Omega l \beta - \alpha}{2\pi c g_{Mn} \mu_B} \right] M$ 이고 M 은 $M = \chi B$ 로 나타내며, $y = (E/E_0)$, χ 는 자기 감수율이고, B 는 자기장의 세기이다. 단진동자 모델로부터 구한 에너지 E_0 와 D 값은 Mn의 조성비 $x = 0.0, 0.11, 0.21, 0.4, 0.52, 0.65$ 에 대하여 각각 $E_0 = 1.506, 1.738, 1.872, 2.059, 2.326, 2.498$ eV이며, $D = 0.052, -15.69, -21.52, -35.45, -44.06, -60.01 \times 10^{-3} \text{ deg} \cdot \text{eV/cm}$ 로 증가하고 있음을 알 수 있다. 조성비 x 가 증가함에 따른 E_0 의 증가는 흡수단(absorption edge)이 단파장 쪽으로 이동하는 것과 관련이 있으며, D 값의 증가는 식(1)에서와 같

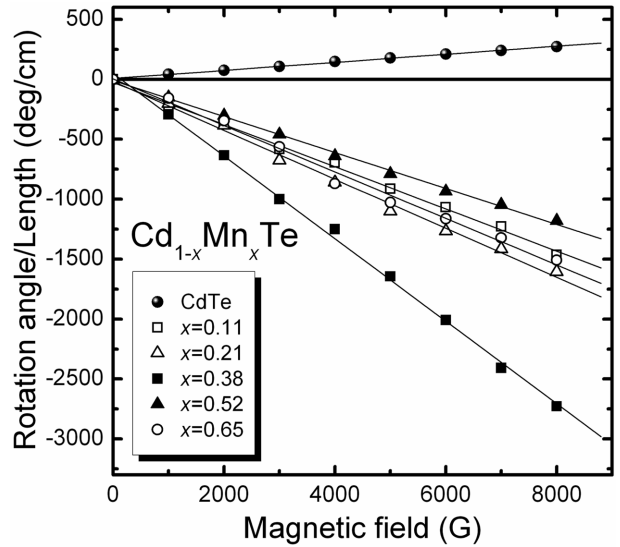


Fig. 3. The Faraday rotations as a function of magnetic field of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ with various Mn concentrations near the fundamental band gap at 300 K.

이 자기 감수율(magnetic susceptibility)에 관련된 양으로서 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 의 경우 Mn의 조성비가 증가함에 따라 자기 감수율이 커지기 때문이다[12].

Fig. 3은 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 의 흡수단 근처에 파장을 고정시키고, 자기장의 세기에 따른 결정의 단위 두께당 Faraday 회전을 보여주고 있다. CdTe의 회전은 자화 전류의 방향과 같은 방향인 양(+)이고, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정은 음(-)으로 나타났으며, Mn의 조성비가 증가함에 따라서 회전도 $x = 0.38$ 까지는 증가하다가, 이후 감소하고 있음을 알 수 있었다. 자기장의 세기에 따라 회전각이 회전각이 선형적으로 변하며, 그림에서 실선은 짜맞춤한 것으로서 기울기는 각 결정들의 Verdet 상수를 나타낸 것이다. Fig. 3으로부터 구한 Verdet 상수값은 $x =$

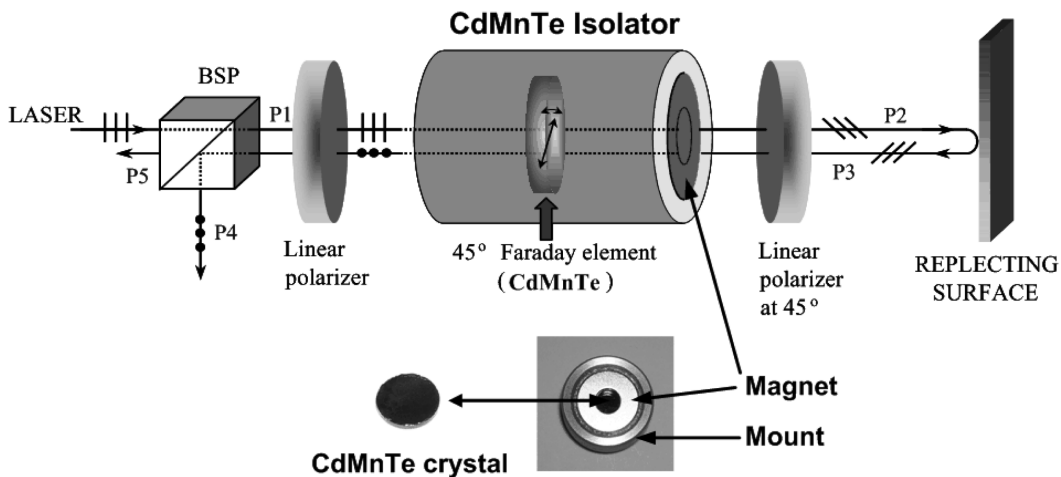


Fig. 4. Schematic diagram of optical isolator using a $Cd_{1-x}Mn_xTe$ single crystal in 0.4 T magnetic field.

0.0, 0.11, 0.21, 0.38, 0.52, 0.65에 대하여 0.03(850 nm), -0.175(775 nm), -0.204(715 nm), -0.344(650 nm), -0.193(600 nm), -0.150(585 nm) deg/cm G였다. 여기에서 650 nm의 광원을 사용한 $x=0.38$ 결정의 Verdet 상수값이 가장 크다는 것을 알 수 있는데 가시광선 영역에서 ZnO(0.018, 404 nm), ZnSe(0.004, 463 nm), CdS(0.018, 536 nm), Hoya glass(0.0042, 632.8 nm), GaAs(0.005, 777 nm) 등의 값보다 훨씬 커서 광 isolator 소자로서 활용이 가능할 것으로 판단하였다 [13]. Fig. 4는 $Cd_{0.62}Mn_{0.38}Te$ 단결정을 사용하여 제작된 광 isolator와 구성을 나타내었다. 광 isolator는 한 쌍의 입사단자와 출사단자를 가지고, 입사단자에서 출사단자로 향하는 순방향의 광은 저 손실(이상적으로는 무손실), 출사 단자에서 입사단자로 향하는 역방향의 광은 고손실(이상적으로는 무한대의 손실)인 특성을 가져야 하며, 광을 결정된 방향만 투과시키는 광 수동부품으로서 원거리에서 생긴 반사광이 레이저, 광 증폭기 등의 광 능동부품으로 들어가 이들 동작을 불안하게 하는 것을 만드는 것을 방지할 목적 등으로 사용된다. 광 아이솔레이트의 동작 특성은 삽입손실(insertion loss)과 아이솔레이션(isolation)으로 나타낸다. 순방향으로 입사된 빛의 입사광의 세기(P_1)와 출사광의 세기(P_2)를 비교하여 decibel(dB)로 나타낸다. 즉, 삽입손실 = $-10\log[P_2/P_1]$ 로 주어진다. 아이솔레이션은 역방향으로 입사된 빛의 입사광의 세기(P_4)와 출사광의 세기(P_3)를 비교한 값이다. 즉, 아이솔레이션(dB) = $-10\log[P_4/P_3]$ 로 주어진다. 삽입손실은 일반적으로 0.5 dB 정도인데 이는 가능한 적어야 하는데 $Cd_{0.62}Mn_{0.38}Te$ 단결정의 경우 0.363 dB 정도를 보였다. 또한, $Cd_{0.62}Mn_{0.38}Te$ 단결정의 아이솔레이션은 45 dB 정도로서 광 아이솔레이터에서 가장 중요한 특성인데, 고속 광통신에서는 60 dB 이상의 아이솔레이션이 요구되며[21], 일반적으로 단일광 광 아이솔레이터를 설계할 때는 40 dB 정도를 고려한다[22, 23]. 한편, 본 연구결과에 의하면 광 isolator로 응용되기 위해서는 45°-Faraday 소자가 필요하며, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정의 길이와 자기장의 세기를 변화시키면 45°로 회전을 가능하게 할 수 있음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

묽은 자성 반도체 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정을 광 isolator 소자로 활용하기 위한 Faraday 회전을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수직 Bridgman 법으로 성장시킨 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정의 경우 Mn의 조성비가 $0 \leq x \leq 0.82$ 의 영역에서는 X-선 회절 실험으로부터 zinc-blende 구조임을 확인하였고, 격자상수는 감소하는 것을 관측하였다.

2. 광흡수 측정으로부터 에너지 띠 간격은 조성비 x 에 대하여 증가하였고, 온도 증가에 대하여 감소함을 보였다.

3. $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정의 Faraday 회전에서, CdTe 단결정의 Verdet 상수값은 양으로, $x > 0$ 에서는 음으로 나타났다.

4. $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정의 Faraday 회전은 광 에너지가 높은 쪽으로 이동함에 따라서 흡수단 근처에서 최대였고, Mn의 조성비가 증가함에 따라서 증가하다가 $x > 0.4$ 에서 감소하는 것을 보였다.

5. $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정은 자기장의 변화에 따른 Faraday 회전의 선형성이 우수하므로 자기장을 측정하는 센서로 이용될 수 있는 ZnSe보다 더 유용한 물질임을 확인하였다.

6. 광 isolator로 응용되기 위해서는 45°-Faraday 소자가 필요하며, 본 연구 결과에 의하면 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정의 길이와 자기장의 세기를 변화시키면 45°로 회전을 가능하게 할 수 있음을 알았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 국가지정 연구실 지원사업(Grant #2006-02202)의 연구비 지원과 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업으로 수행된 연구임(2009-0093818).

참고문헌

- [1] R. R. Galazka, S. Nagata, and P. H. Keesom, Phys. Rev. B, **22**, 3344 (1980).
- [2] J. K. Furdyna, J. Appl. Phys., **53**, 7637 (1982).
- [3] J. A. Gaj, R. R. Galazka, and M. Nawrocki, Solid State Commun., **25**, 193 (1978).
- [4] B. B. Krichevtsov, R. V. Pisarev, A. A. Rzhhevskil, and V. N. Gridnev, JEPT Lett., **67**, 602 (1998).
- [5] L. Bryja, M. Ciorga, J. Misiewicz, A. Zaleski, P. Becla, and W. C. Chou, J. Cryst. Growth, **197**, 694 (1997).
- [6] W. E. Hagston, T. Stimer, and J. Miao, J. Appl. Phys., **82**, 5635 (1997).
- [7] S. Nudelman and S. S. Mitra, *Optical Properties of Solid* (Plenum press, New York, 1998).
- [8] A. Tsuzuki, H. Uchida, H. Takagi, P. B. Lim, and M. Inoue, J. Magnetism, **11**, 143 (2006).
- [9] J. K. Cho, J. Magnetism, **12**, 156 (2007).
- [10] E. Oh, A. K. Ramdas, and J. K. Furdyna, J. Lumin., **52**, 183 (1992).
- [11] A. E. Turner, R. L. Gunshor, and S. Datta, Appl. Optics, **22**, 3152 (1983).
- [12] S. V. Melnichuk, A. I. Savchuk, and D. N. Trifonenko, Phys. Solid State, **38**, 731 (1996).
- [13] J. J. Dubowski, K. Lebecki, and M. Buchanan, IEEE Transac-

- tion on Instrument on Measurements, **42**, 332 (1994).
- [14] A. Ebina, T. Koda, and S. Shionoya, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1497 (1965).
- [15] J. J. Dubowski, K. Lebecki, and M. Buchanan, *IEEE Transactions on Instrument on Measurements*, **42**, 332 (1994).
- [16] E. Muller and W. Gebhardt, *IEEE Transactions on Magnetism*, **29**, 82 (1993).
- [17] Y. H. Hwang, H. K. Kim, S. Cho, Y. H. Um, and H. Y. Park, *J. Crystal Growth*, **249**, 391 (2003).
- [18] T. Koyanagi and K. Matsubara, *J. Appl. Phys.*, **61**, 3020 (1987).
- [19] V. Heine and J. A. Van Vechten, *Phys. Rev. B*, **13**, 1622 (1976).
- [20] D. U. Bartholomew, J. K. Furdyna, and A. K. Ramdas, *Phys. Rev. B*, **34**, 6943 (1986).
- [21] G. Lutes, *Apply. Opt.*, **27**, 1326 (1988).
- [22] T. Tamki and N. Kawamura, *J. Appl. Phys.*, **70**, 4581 (1991).
- [23] M. shirasaki and K. Asama, *Apply. Opt.*, **21**, 4296 (1982).

A Study on the Magneto-optical Properties and Application of Diluted Magnetic Semiconductor $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Younghun Hwang*, Youngho Um, and Sunglae Cho

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

(Received 23 July 2009, Received in final form 28 September 2009, Accepted 30 September 2009)

We investigated the magneto-optical properties and application of diluted magnetic semiconductors $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals with various Mn contents grown using a vertical Bridgman method. This material crystallizes in the zinc-blende structure for values of $x < 0.82$. The band-gap energy was depended on Mn mole fraction x linearly and increased with decreasing temperature. The Faraday rotation was increased as the photon energy increased near to that of the fundamental band gap and its increased with increasing Mn mole fraction. Optical isolator using the $Cd_{0.62}Mn_{0.38}Te$ crystal shows that the isolation and insertion loss are 45 dB and 0.35 dB at 650 nm, respectively.

Keywords : diluted magnetic semiconductor, vertical bridgman method, CdMnTe, faraday rotation, optical isolator