(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0129035
(43) 공개일자 2012년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 23/08 (2006.01) *C30B 29/52* (2006.01)
C22C 22/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0047046
(22) 출원일자 2011년05월18일
심사청구일자 2012년02월22일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산 남구 무거2동 산29
(72) 발명자
조성래
부산광역시 해운대구 해운대해변로 349-25, 두산위브 101동 1301호 (중동)
당득등
울산 남구 무거동 울산대학교
(74) 대리인
김수진, 윤의섭

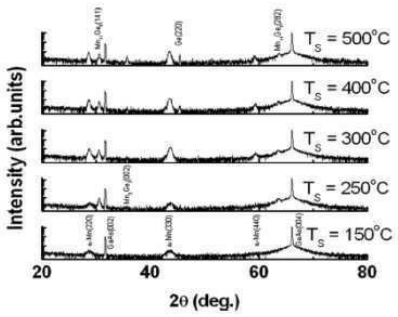
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **α-Mn 구조의 Mn_3Ge 물질 제조 방법 및 이에 의해 제조된 Mn_3Ge 물질**

(57) 요 약

MBE(Molecular Beam Epitaxy) 장비로 Mn과 Ge를 3:1의 비율로 조절하여 결정 구조의 기판에 소정 성장 온도에서 성장시키는 것을 특징으로 하는 알파-망간 구조의 Mn_3Ge 물질 제조 방법 및 이에 의해 제조된 알파-망간 구조의 Mn_3Ge 물질을 요지로 한다. 여기서, 성장온도는 150 ~ 500 ℃로 하고, 결정 구조의 기판은 격자상수가 5.0 내지 8.0 Å이면서 큐빅 구조를 갖는 단결정 기판, 바람직하게는 Si(격자상수 5.45 Å), GaAs(격자상수 5.65 Å), GaSb(격자상수 6.1Å) 중에서 선택된 단결정 기판이다. 이에 따라, 이전에 보고된 바 없는 새로운 자성소재인, α-Mn 구조를 가지면서 준강자성을 띄는 Mn_3Ge 물질로 종래의 물질을 대체하는데 이용될 수 있어서 자성물질 관련 산업의 발전에 기여할 것으로 기대된다.

대 표 도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2010-0684
부처명	교육과학기술부
연구사업명	울산지방과학연구단지육성사업
연구과제명	고효율 열전발전/냉각 재료 개발
주관기관	울산대학교 산학협력단
연구기간	2010.04.15 ~ 2010.12.15

특허청구의 범위

청구항 1

MBE(Molecular Beam Epitaxy) 장비로 Mn과 Ge를 3:1의 비율로 조절하여 결정 구조의 기판에 소정 성장 온도에서 성장시키는 것을 특징으로 하는 알파-망간 구조의 Mn_3Ge 물질 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 성장온도는 150 ~ 500 ℃임을 특징으로 하는 알파-망간 구조의 Mn_3Ge 물질 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 결정 구조의 기판은 격자상수가 5.0 내지 8.0 Å이면서 큐빅 구조를 갖는 단결정 기판인 것을 특징으로 하는 알파-망간 구조의 Mn_3Ge 물질 제조 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 결정 구조의 기판은 Si(격자상수 5.45 Å), GaAs(격자상수 5.65 Å), GaSb(격자상수 6.1 Å) 중에서 선택된 단결정 기판인 것을 특징으로 하는 알파-망간 구조의 Mn_3Ge 물질 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항의 방법에 의해 제조된 알파-망간 구조의 Mn_3Ge 물질.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 기존에 제조되었거나 발견된 적이 없는 α-Mn 구조를 갖는 Mn_3Ge 물질을 제조하는 방법 및 그에 의해 제조된 Mn_3Ge 물질에 관한 것으로서, 준강자성(ferrimagnetism)을 갖는 Mn_3Ge 물질의 제조에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전이금속 Mn은 대표적인 반강자성 물질로 온도에 따라서 5가지의 구조적인 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. α-Mn은 1000 K 근처에서 체심입방(body centered cubic, bcc) 구조로 단위부피(unit cell)당 58개의 원자를 가지고 있으며, 95 K 이하에서 상자성(paramagnetic)에서 반강자성으로 자기적 상전이가 일어난다. γ-Mn은 1368 ~ 1406 K에서 면심입방(face centered cubic, fcc) 구조를 가지며, 545 K 근처에서 반강자성 특성을 나타낸다. β-Mn은 1000 ~ 1368 K에서 단순입방(simple cubic, sc) 구조로 단위부피당 20개의 원자를 가지고, δ-Mn은 1406 ~ 1517 K에서 bcc 구조를 가진다.

[0003] 비록 Mn의 구조적인 특성이 복잡하지만, 자기적 특성은 임계온도(critical temperature)에서 반강자성에서 상자성으로 자성의 성질이 변하게 되는데 이는 교환상호작용(exchange interaction)에 의해 서로 인접한 원자들의 스핀의 반평행 질서(order)가 사라지기 때문이다.

[0004] 한편, Mn-Ge 이원 합금은 현재의 규소 기반 처리 기술(Si-based processing technology)과의 호환성에 힘입어 매우 매력적이며, Mn-Ge 합금에는 $Mn_{3.4}Ge$, Mn_5Ge_2, Mn_7Ge_3, Mn_2Ge, Mn_5Ge_3 와 Mn_3Ge_2 등 여러가지 합금들이 알려져 있다. $Mn_{3.4}Ge$ 합금의 경우 두 가지 결정 구조가 알려져 있는데, 하나는 hcp(closed packed hexagonal-DO_{19} structure) 구조의 ε-$Mn_{3.4}Ge$ 이고 다른 하나는 fct(face-centered tetragonal-DO_{22} structure) 구조의 ε_1-$Mn_{3.4}Ge$ 이다[A. B. Gokhale, and R. Abbaschian, Bull. Alloy Phase Diagrams. **11**,460(1990). /T. Ohoyama, K. Yasukochi, and K. Kanematsu, J. Phys. Soc. Japan **16**,352(1961)]. 흥미롭게도, 어떤 Mn-Ge 합금은 서로 유사한 화학적 조성을 가지면서 서로 다른 결정 구조를 가지며 이에 따라 독특한 자기적 성질을 띈다.

[0005] 결정 구조 기판(crystalline substrate) 상에서 에피택시 공정으로 성장시킨 박막은 벌크 물질과는 다른 결정학적 및 자기적 성상을 가질 수 있는데, 이는 표면에서의 파괴된 결합, 계면 상호작용, 기판과 박막간의 격자 불일치(lattice mismatch) 등에 기인한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기의 점에 착안하여 안출된 것으로, 종래에 Mn_3Ge 물질에서는 발견되지 않았던 α-Mn 구조를 가지면서 준강자성을 띄는 Mn_3Ge 물질의 제조 방법을 제공하고 그에 의해 제조된 Mn_3Ge 물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은, MBE(Molecular Beam Epitaxy) 장비로 Mn과 Ge를 3:1의 비율로 조절하여 결정 구조의 기판에 소정 성장 온도에서 성장시키는 것을 특징으로 하는 알파-망간 구조의 Mn_3Ge 물질 제조 방법을 제공한다.

[0008] 여기서, 상기 성장온도는 150 ~ 500 ℃임이 바람직하다.

[0009] 여기서, 상기 결정 구조의 기판은 격자상수가 5.0 내지 8.0 Å이면서 큐빅 구조를 갖는 단결정 기판인 것이 바람직하다.

[0010] 여기서, 상기 결정 구조의 기판은 Si(격자상수 5.45 Å), GaAs(격자상수 5.65 Å), GaSb(격자상수 6.1Å) 중에서 선택된 단결정 기판인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0011] 상기 구성에 의해 본 발명은 이전에 보고된 바 없는 새로운 자성소재인, α-Mn 구조를 가지면서 준강자성을 띄는 Mn_3Ge 물질을 제공하여 종래의 물질을 대체하는 새로운 물질로 이용될 수 있어서 자성물질 관련 산업의 발전에 기여할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1 - 본 발명의 실시예에 따라 성장된 시료 표면의 RHEED(reflection high-energy electron diffraction) 간섭 무늬를 보인 도.

도 2 - 본 발명의 실시예에 따라 성장된 시료의 FE-SEM과 AFM 이미지를 보인 도.

도 3 - 본 발명의 실시예에 따라 성장된 시료에 대해 X-선 회절 무늬와 Miller 지수(index)를 통해서 결정구조와 격자 상수의 변화를 보인 도.

도 4 - 본 발명의 실시예에 따라 성장된 시료의 자화특성을 보이는 도.

도 5 - 본 발명의 실시예에 따라 성장된 시료의 자기장에 따른 홀 저항값을 보인 도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예 및 이에 대한 실험데이타를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0014] α-Mn 구조를 갖는 Mn_3Ge 물질을 발명하기 위하여, MBE(Molecular Beam Epitaxy) 장비를 이용하여, 진공도 10^{-9} torr 이하 바람직하게는 10^{-10} torr 이하에서, 성장하고자 하는 물질의 양을 분출 세포(effusion cell)를 이용하여 Mn:Ge = 3:1로 정확하게 조절하여 증발하여 결정 구조의 기판에 성장시켰다.

[0015] 이때, 성장온도는 150 ~ 500 ℃ 범위에서 선택된 온도로 하여 두께 약 1000 Å정도 되는 양질의 시료를 제작하였다.

[0016] 결정 구조의 기판은 격자상수 5.65 Å의 GaAs(001) 단결정 기판을 선택하여 실험을 진행하였다.

[0017] 도 1은 성장된 박막 표면의 RHEED(reflection high-energy electron diffraction) 간섭 무늬를 보인 것이다. 얻어진 패턴을 보면 GaAs(001) 단결정 상에 Mn_3Ge 박막이 에피 성장되었고 표면이 거칠다는 것을 보여준다.

[0018] 도 2는 성장된 박막의 FE-SEM과 AFM 이미지를 보여주는 것으로서, 기판 온도가 낮을수록 표면이 매끄러움을 알 수 있다.

[0019] 성장된 박막의 결정구조를 결정하기 위하여 X-선 회절 무늬와 Miller 지수(index)를 통해서 결정구조와 격자 상수의 변화를 관측하여 도 3에 나타내었다.

[0020] 150 ℃에서 성장된 시료는 α-Mn 상만의 X-선 회절 무늬 피크(XRD peak)가 얻어졌으며, 제 2 상의 금속간 화합물은 로그스케일로 도시된 Θ - 2Θ X-선 회절 패턴(XRD pattern)에서조차 발견되지 않았다. 성장방향은 (ℓ ℓ 0) 방향으로 인덱싱 되었고, (220), (330) 피크로부터 계산된 수직 격자 상수는 8.805 Å 로 결정되었다. 250 ℃ 이상에서 성장된 시료에서는 $Mn_{11}Ge_8$, Mn_5Ge_3 등의 제 2 상들도 관찰되었다.

[0021] α-Mn 구조 Mn_3Ge 박막의 격자 상수가 8.805 Å 이고, GaAs 단결정 기판의 격자 상수는 5.65 Å 이지만 반드시 기판에 평행하게 성장하는 것이 아니라 기판에 대해 기울어져서 성장하는 것도 가능하므로, 상기 결정 구조의 기판은 Si(격자상수 5.45 Å), GaAs(격자상수 5.65 Å), GaSb(격자상수 6.1Å) 등 격자상수가 5.0 내지 8.0 Å 이면서 큐빅 구조를 갖는 단결정 기판이면 가능할 것으로 판단된다.

[0022] 도 4는 성장된 박막의 자화특성을 보이는 도면이다. 도 4의 (a)는 150 ℃, (b)는 300 ℃에서 성장된 시료의 온도에 따른 자화 데이터를 각각 보인 것이다. Curie-Weiss 법칙에 따라, Tc는 대략 334 K이다. 제로 필드 냉각 자화(zero-field cooling(ZFC) magnetization)가 필드 냉각 자화(field cooling(FC) magnetization)로부터 분리되는 비가역 온도는 두 시료 모두 285 K로 발견되었다. 특히, 150 ℃ 시료의 경우에는 온도가 45 K 아래로 떨어지면서 자화가 감소함을 볼 수 있는데, 이는 전형적인 준강자성 특징이다. 도 4의 (c)와 (d)는 각각 150 ℃와 300 ℃에서 성장된 시료의 선택된 온도에서의 자기 이력 곡선(magnetization hysteresis loop)을 보인다. 10 K의 온도에서는 포화자화(saturation magnetization(Ms))는 각각 255.9 와 313.8 emu/cm^3 이었고 이에 대응되는 보자력(coercive fields(Hc))은 각각 453 과 1166 Oe 였다. 제 2 상이 존재하는 경우에 큰 보자력을 갖는 이유는, 제 2 상이 자구 벽(magnetic domain wall)의 피닝 센터(pinning center)로 작용하여 자구의 이동을 강하게 방해하면서 역과정으로 돌아가는 것을 방해한 결과인 것으로 생각된다.

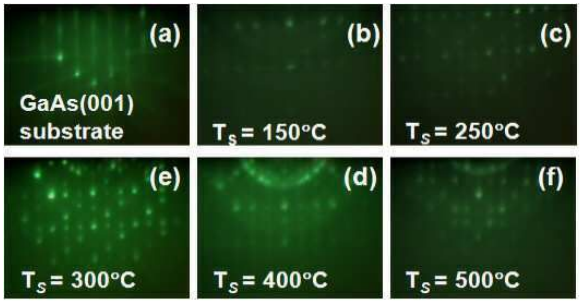
[0023] 본 발명에 의한 시료의 강자성 특성은 150 ℃와 300 ℃ 시료의 자기장에 따른 홀 저항값을 (a), (b)로 플로팅한 도 5에 의해서도 확인된다. 음의 기울기를 갖는 것으로부터 지배적인 캐리어가 전자임을 알 수 있다. Tc 아래에서는 비정상홀효과(anormalous Hall effect(AHE)) 신호가 두 시료 모두에서 관측되며, 이는 전자 캐리어의 스핀 분극이 있음을 보여준다.

[0024] 이와 같이, 본 발명에 의해 제조된 α-Mn 구조 Mn_3Ge가 준강자성 거동을 하는 것에 대해 현재로서 단정적인 설명을 하기는 어려우나, 본 발명 전에 공개한 논문을 통해 몇 가지 가능성을 설명한 바 있다.

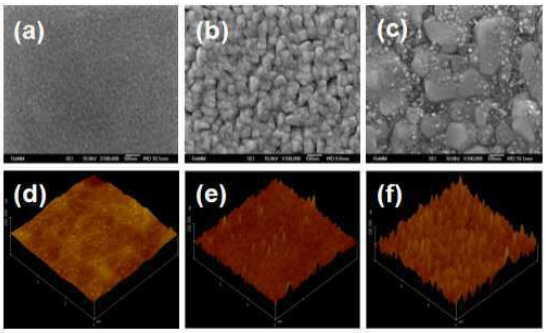
[0025] 본 발명은 이전에 보고된 바 없는 새로운 자성소재인, α-Mn 구조를 가지면서 준강자성을 띄는 Mn_3Ge 물질을 제공함으로써 종래 물질을 대체할 수 있도록 함에 의해 자성물질에 관련된 산업의 발전을 가져올 수 있을 것으로 기대된다.

도면

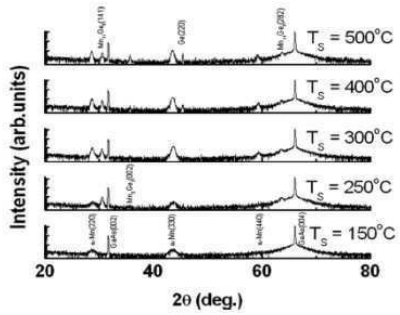
도면1



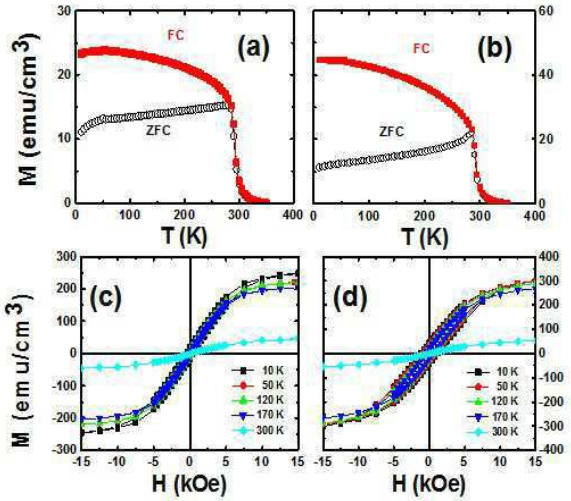
도면2


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)

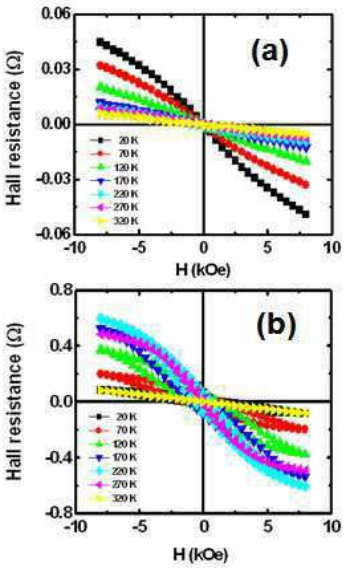
도면3


Intensity (arb.units)
T_S = 500°C
T_S = 400°C
T_S = 300°C
T_S = 250°C
T_S = 150°C
20
40
60
80
2θ (deg.)

도면4


M (emu/cm3)
FC
ZFC
(a)
(b)
T (K)
(c)
(d)
M (emu/cm3)
10 K
50 K
120 K
170 K
300 K
H (kOe)

도면5


(a)
Hall resistance (Ω)
H (kOe)
20 K
70 K
120 K
170 K
220 K
270 K
320 K
(b)
Hall resistance (Ω)
H (kOe)