

Fe/MnO 다층박막에서의 Mn⁺²의 자성연구

허재혁 · 채동훈 · 박성렬 · 이동렬 · 박수현 · 정윤희 · 전인준
· 김동언 · 이기봉 · 박용준* · 김기정* · 김봉수*

포항공과대학교 물리학과
*포항방사광가속기 연구소
(1999년 2월 24일 접수)

Magnetic properties of Mn⁺² in Fe/MnO multilayers

J. H. Her, D. H. Chae, S. Y. Park, D. R. Lee, S. H. Park, Y. H. Jeong,
I. J. Jeon, D. Kim, K.-B. Lee, Y. J. Park*, K. J. Kim* and B. S. Kim*

Department of Physics, POSTECH, Pohang 790-784, Korea
*Pohang Accelerator Laboratory, POSTECH, Pohang 790-784, Korea
(Received February 24, 1999)

요 약 - 서로 다른 두께를 가진 철/망간산화물 다층박막들을 펄스 레이저 증착기법으로 성장시켰다. 소각 입사 X-선 반사율 측정결과 뚜렷한 다층박막 Bragg peak들이 보임으로써 시료가 좋은 층상구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었고, 이를 분석하여 정량적인 구조변수를 얻었다. 또한 MnO의 (111)면에 해당하는 X-선 회절 peak를 통해 망간산화물은 대부분 MnO형태로 존재함을 알았다. 이러한 Mn⁺²의 자기적 특성을 알아보기 위해 XMCD를 측정하였으며, 계면근처에서 MnO의 자기모멘트는 Fe과는 반대방향으로 정렬하고 있음이 확인되었다.

Abstract - Fe/MnO multilayers with different bilayer thicknesses were grown by pulsed laser deposition method. Grazing incidence X-ray reflectivity results showed obvious multilayer Bragg peaks implying highly layered samples and, through their analysis, some structural parameters were quantitatively estimated. From the X-ray diffraction peak corresponding to MnO(111), Mn-oxide turned out to be dominantly MnO. To characterize the magnetic properties of Mn⁺², XMCD were carried out. Magnetic moments of MnO near interfaces were ordered in the opposite direction to those of Fe.

1. 서 론

3d 전이금속 및 그 산화물들은 특이한 전기적, 자기적 특성 때문에 오래 전부터 많은 연구의 대상이 되어왔다 [1]. 더우기 근래에 거대자기저항(Giant Magnetoresistance : GMR)[2]과 스핀밸브(spin-valve)[3]등 응용 가능성이 아주 풍부한 성질들이 인위적으로 제작된 박막구조들에서 발견되면서 새로운 전자기 소재로서 주목을 받아 이 분야의 연구들이 급격히 활발해졌다[4]. 특히 방사광 가속기를 통해 원편광된 X-선이 실용화되면서 가능해진 X선 자기 원편광 이색성(X-ray magnetic circular dichroism : XMCD) 기법을 이용하면 임의의 원소에 대해 선택적으로 자기모멘트를 분석할 수 있어 이

분야의 연구들이 더욱 가속화되어 왔다[5].

3d전이금속 원소중에서 순수한 자성을 연구하기 위해 주목을 받고있는 원소로 Mn이 있다. Mn은 3d 궤도에 전자가 5개만 차있는 구조로써 Hund의 규칙에 따르면 국부자기모멘트(local magnetic moment)는 가장 큰 5 μ_B 를 가지는 것으로 알려져 있다. 그러나 실제로 고체를 형성할 때 이들은 서로 반강자성 정렬을 하며 임계온도 ($T_N = 118K$) 이상인 상온에서는 상자성을 띠는 물질이다. 이러한 Mn의 성질들은 오래 전부터 실험적, 이론적인 연구의 대상이 되어 왔다[6-8].

최근에는 XMCD를 이용하여 강자성체 위에 성장시킨 Mn박막에 대하여 활발한 연구가 이루어졌다[9-13]. 그러나 발표된 연구결과들은 서로 상반되는 점이 많아

논쟁의 대상이 되어 왔었다[12, 13]. 이러한 의문은 최근의 연구결과[14, 15]에서 비로소 해결되었는데, 이들은 Mn이 복잡한 자성을 나타내는 이유로써 산소에 의한 오염을 제시하였다. X-선 흡수 스펙트럼의 형태로부터 Mn산화물의 가능한 형태로는 MnO가 예상되었고[14], 통상 실험적으로 구현 가능한 최고의 진공 상태인 10^{-11} Torr의 진공상태에서도 Mn이 쉽게 산화되어 사실상 순수한 금속성 Mn 원자에만 의한 XMCD의 신호를 관측하는 것은 어려운 것으로 보고되었다[15].

이에 따라 본 연구에서는 Fe/MnO 다층박막을 펄스레이저 증착법(Pulsed Laser Ablation Deposition: PLD)으로 기본 진공도(base pressure)가 10^{-6} Torr인 진공챔버에서 성장시켜 X-선 회절과 X-선 반사율 측정을 통해서 구조를 분석하였고, 강자성체인 Fe과 다층박막의 형태로 제작되었을 때 MnO가 가지는 자기적 성질을 XMCD로 알아보았다.

2. 실험장치 및 방법

순수한 Fe과 Mn 금속을 사용하여 PLD 방법으로 시료를 제작하였다. 그러나 Mn원자들은 본 연구에서 사용한 성장환경(10^{-6} Torr)에서는 성장과정 중에 이미 산화된 채로 증착되었음을 나중의 실험을 통해 알 수 있었다. 먼저 다층박막을 구성하는 물질의 화학적 성분을 분석하기 위해서 Auger 전자 분광법(Auger electron spectroscopy: AES)을 사용하였다. 그리고 포항방사광 가속기의 3C2 beamline을 이용하여 X-선 회절(X-ray diffraction: XRD)과 X-선 반사율(X-ray reflectivity: XR)을 측정하여 구조를 정량적으로 분석하였으며, 이 때 각각의 광자 에너지는 Cu-K edge (8.049 keV)와 Co-K edge (7.709 keV)로 Si(111) 쌍결정단색광 장치를 이용하여 선택되었다.

또한 Mn²⁺의 자성을 연구하기 위해 수행된 XMCD는 포항방사광가속기(PLS)의 2B1 SGM beamline의 XMCD chamber를 사용하였으며, 연 X-선(soft X-ray)을 이용하기 때문에 공기에 의한 흡수를 줄이기 위해 실험 중의 진공도는 낮은 10^{-10} Torr를 유지하였다. 원편광된 X-선은 수직방향의 슬릿을 움직여 전자의 궤도평면에서 위 또는 아랫부분의 빛을 선택하여 얻었고, 시료 표면에 대하여 45°의 각도로 입사되었다.

X-선 흡수 스펙트럼은 전자 온거뒀음 방법(total electron yield method)으로 측정되었고 XMCD신호는 광

자의 원편광을 바꾸는 대신 이론상 같은 효과를 나타내면서도 실험적으로 구현하기가 용이한 외부자기장의 방향을 바꾸어 주는 방법을 사용하여 얻어졌다. 이때 약 0.8 T의 세기의 자기장을 영구자석을 이용하여 시료위치에 걸어주었다. 또한 Vibrating Sample Magnetometry (VSM)를 이용한 측정결과로부터 ± 0.8 T의 자기장에서 임의의 방향에 대해 각각의 시료들은 크기는 같으나 방향만 반대인 대칭적인 자화를 나타냄이 확인됨으로써, 위의 실험방법이 유효함을 검증하였다. 모든 일련의 실험들은 상온에서 행하여졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조분석

Fig. 1은 각 시료의 XRD를 측정된 결과이다. MnO의 (111)면에 해당하는 Bragg peak를 뚜렷이 볼 수 있다. MnO는 fcc구조를 가지며, 조밀구조(closed packing)의 형태로 성장되는 경우 [111]방향으로 자라게 되는데, 이는 실험결과와도 잘 일치한다. 또한 다른 구조의 Mn산화물에 해당하는 Bragg peak는 관측되지 않았으며, $2\theta = 45^\circ$ 부근의 peak는 Fe(110)면에 대응하는 것이다. 이러한 Mn산화물의 형성의 원인으로는 시료가 외부공기에 노출되었을 때의 산소의 흡착, 침투등의 표면효과에 의한 경우와 불충분한 진공도로 인해 성장중에 이미 시료

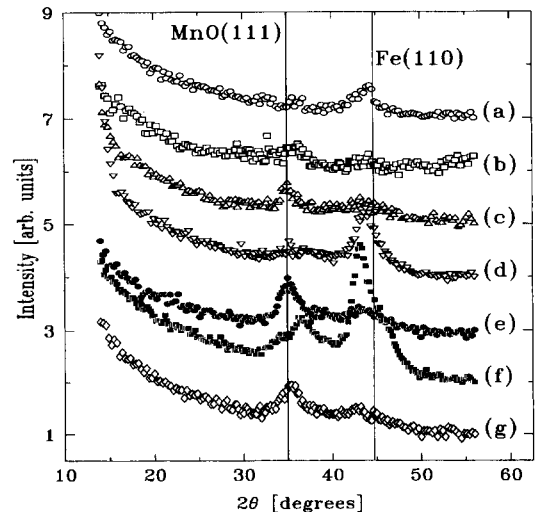


Fig. 1. X-선 회절결과. MnO(111)면에 의한 Bragg peak이 관찰된다. (a) Fe, (b) Mn, (c) [Fe(10 Å)/Mn(8 Å)]₂₀, (d) [Fe(20 Å)/Mn(8 Å)]₂₀, (e) [Fe(10 Å)/Mn(15 Å)]₂₀, (f) [Fe(20 Å)/Mn(15 Å)]₄₀, (g) [Fe(10 Å)/Mn(25 Å)]₄₀.

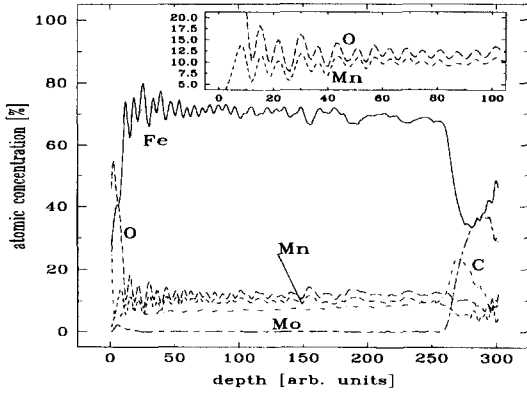


Fig. 2. AES에 의한 [Fe(20 Å)/Mn(15 Å)]₄₀ 시료의 깊이방향 화학적 원소 분석.

의 산화과정이 진행된 경우의 두 가지 가능성을 생각해 볼 수 있다. 이를 확인하기 위해서 시료의 성장방향에 따라 성분을 분석하였다.

Fig. 2는 AES의 깊이방향 분석의 결과를 나타낸 것이다. 산소에 의한 진동과 Mn에 의한 진동이 같은 주기로 나타나고 있는데, 이는 명확히 Mn산화물이 깊이방향에 따라 매우 균일하게 형성되고 있다는 것을 의미한다. 그러므로 Mn의 산화과정이 성장단계에서 이미 진행중이며, 모든 Mn층은 실재로는 MnO층임을 결론지을 수 있다. 반면 Fe층들은 비교적 산화에 대해서 안정적임을 알 수 있었다. 표면화학분야에서는 이러한 Fe층 위에 쌓인 Mn층의 경우 상승협동작용(synergistic effect)을 일으켜 특히 강한 산소와의 반응성을 가지는 것이 이미 보고된 바 있었다[17].

시료들의 다층박막구조를 정량적으로 분석하기 위해서 X-선 반사율을 측정하였고, 결과는 Fig. 3에 보인 바와 같다. 뚜렷한 다층박막 Bragg peak을 통해 시료들이 잘 형성된 층상구조를 유지하고 있음을 확인할 수 있으며, 거칠기 효과가 고려된 Parratt의 회귀공식[16]을 통한 분석을 수행하여 구조변수의 정량적인 값을 얻을 수

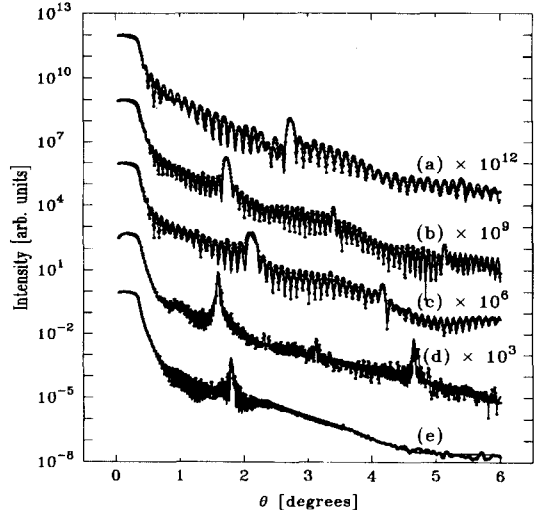


Fig. 3. X-선 거울 반사율. 뚜렷한 다층박막에 의한 Bragg peak을 보인다. 가는 실선으로 연결된 원은 실험결과이며, 굵은 실선은 분석된 결과이다. (a) [Fe(10 Å)/Mn(8 Å)]₂₀, (b) [Fe(20 Å)/Mn(8 Å)]₂₀, (c) [Fe(10 Å)/Mn(15 Å)]₂₀, (d) [Fe(20 Å)/Mn(15 Å)]₄₀, (e) [Fe(10 Å)/Mn(25 Å)]₄₀.

있었다. 이상의 결과를 원래 의도한 명목치와 함께 Table 1에 정리하였고, Fig. 3에 굵은 실선으로 나타내었다. 다만 예외적으로 [Fe(10 Å)/Mn(25 Å)]₄₀ 시료는 2차 이상의 Bragg peak이 나타나지 않는 것으로 보아 경계면이 잘 정의되지 않은 것으로 판단되었다.

3.2. 자성분석

Mn²⁺ 이온만의 자기적 성질을 선택적으로 조사하기 위해서 XMCD를 이용하였다. XMCD는 자성 물질에 대한 편광방향에 따른 X-선 흡수율의 차이를 통해 자기적 성질을 조사하는 기법으로, 원칙적으로 분광법의 응용이기 때문에 원소 선택적인 분석을 가능케 한다는 큰 장점이 있다. 본 논문에서 사용한 XMCD 신호는 다음처럼 정의된다.

Table 1. X-선 반사율을 fitting하여 구한 다층박막의 구조변수 (t: 두께, ρ: 전자밀도, σ: rms 거칠기)

시료(명목두께)	t _{Fe} (Å)	t _{MnO} (Å)	ρ _{Fe} (#/Å ³)	ρ _{Mn} (#/Å ³)	σ _{Fe/Mn} (Å)	σ _{Mn/Fe} (Å)
[Fe(10 Å)/Mn(8 Å)] ₂₀	6.033	11.057	2.06	1.674	3.784	5.341
[Fe(20 Å)/Mn(8 Å)] ₂₀	13.396	13.721	1.82	1.485	4.57	3.69
[Fe(10 Å)/Mn(15 Å)] ₂₀	6.038	15.920	2.06	1.521	4	5.1
[Fe(20 Å)/Mn(15 Å)] ₄₀	15.044	14.752	2.04	1.659	2.93	3.47
[Fe(10 Å)/Mn(25 Å)] ₄₀	5.771	20.284	2.00	1.512	6.72	22.2

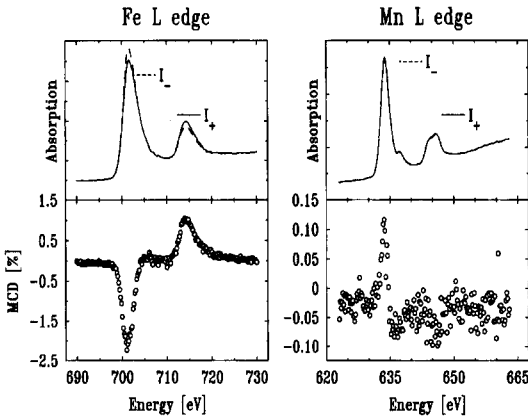


Fig. 4. [Fe(10 Å)/Mn(8 Å)]₂₀의 편광방향에 따른 X-선 흡수율과 그 차이인 XMCD결과. Fe의 뚜렷한 강자성 신호와는 반대방향으로 크기는 작지만 Mn의 자기 모멘트에 의한 XMCD peak가 보인다.

$$XMCD [\%] = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \quad (1)$$

이 때 $I_+(I_-)$ 는 시료의 자화방향과 X-선 광자의 스핀방향이 평행할 때(반평행할 때)의 흡수율이다. 각각의 편광방향에 따른 흡수율과 함께 Fe L_{2,3} edge와 Mn L_{2,3} edge에서의 XMCD의 결과를 Fig. 4와 5에 나타내었다. 먼저 X-선 흡수 스펙트럼의 모양에 주목하면 Fe L_{2,3} edge에서의 흡수율은 폭이 넓은 금속성의 전형적인 형태를 보임을 알 수 있다. 그러나 Mn L_{2,3} edge에서 나타나는 흡수율의 형태는 국지화된(localized) 다중구조(multiple structure)를 보이는데, 이는 Mn이 순수한 금속 상태가 아니라 산화되어 부도체의 형태로 존재하고 있음을 나타내는 또 다른 증거이다[12].

Fig. 4에 제시된 XMCD는 시료 [Fe(10 Å)/Mn(8 Å)]₂₀의 결과이다. 뚜렷한 Fe의 강자성 신호를 확인할 수 있는데, 모든 시료의 Fe층에서 크기의 차이는 있지만 이러한 강자성 신호는 나타났다. 이와 더불어 Mn L_{2,3} edge에서도 알짜 자기모멘트에 의한 효과가 나타나고 있음을 알 수 있다. 특히 이러한 Mn 자기모멘트의 방향은 Fe의 그것과는 반대방향이며, 그 크기 또한 매우 작은 것임을 확인할 수 있었다. Mn의 XMCD신호 역시 대부분의 시료가 비슷한 형태를 나타내었지만 예외적으로 Fig. 5에 나타난 [Fe(10 Å)/Mn(25 Å)]₄₀의 결과에서처럼 거의 나타나지 않은 경우도 있었다.

MnO는 저온에서 반강자성을 지니며 상온에서는 상자성을 지니는 것으로 알려져 있기 때문에 상온에서 나

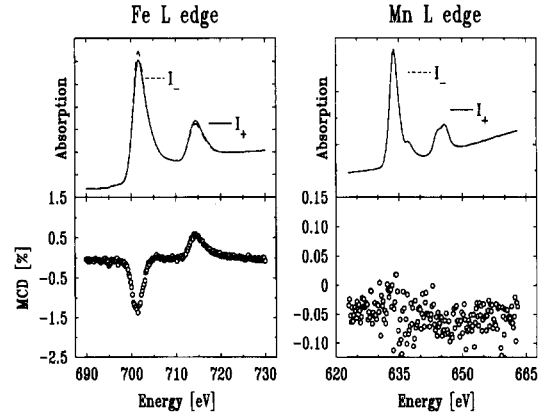


Fig. 5. 경계면의 형성이 불확실한 [Fe(10 Å)/Mn(25 Å)]₄₀의 편광방향에 따른 X-선 흡수율과 그 차이인 XMCD결과. Fe층에서는 여전히 명백한 강자성 신호를 보이고 있으나, Mn의 L_{2,3} edge 근처에서는 뚜렷한 MCD신호가 보이지 않는다.

타난 Mn 알짜자기모멘트의 측정은 의외의 결과이다. 그러나 이러한 결과들은 최근에 Fe 기판 위에 성장된 Mn의 overlayer에 대해서 연구한 Andrieu *et al.* 등의 결과와 일치하는 것이다[15]. 이들은 Fe기판 위에 Mn을 submonolayer의 두께로 쌓은 시료에 대하여 XMCD를 측정하여 산화되기 전과 후에 Mn의 자기모멘트가 각각 Fe의 자화방향과 평행하게 그리고 반평행하게 정렬되는 것을 확인하였다. 그리고 이러한 현상을 설명하기 위해 Mn이 산화되면서 Fe과 Mn의 자기모멘트들은 계면(interface)에서 산소를 매개로 하여 초교환 상호작용(super-exchange)을 함으로써 서로 반대방향으로 결합할 것이라는 가설을 제안하였다. 특히 이는 사용된 시료의 Mn층 두께가 1 ML이하이므로 Mn끼리의 상호작용(Mn-O-Mn)보다는 상대적으로 Fe과 Mn끼리의 상호작용(Fe-O-Mn)이 더 중요하게 나타나기 때문에 적합하다.

위의 실험과 달리, 본 연구에 사용한 Fe/MnO 다층박막 시료들은 층의 두께가 monolayer보다 두껍기 때문에 Mn원자간 상호작용을 무시할 수는 없다. MnO층의 내부에 존재하는 Mn-O-Mn의 초교환 상호작용은 서로 반대방향의 Mn²⁺의 자기모멘트를 유도하기 때문에 서로 상쇄되고 상온에서는 MnO가 상자성을 지니고 있으므로 알짜 XMCD의 신호에 기여하지 못한다. 그러나 계면상에 존재하는 Mn원자들의 경우에는 Andrieu *et al.*의 가설대로 Fe과 O를 매개로 하는 초교환 결합을 하게 된다면, Fe원자의 자기모멘트는 결합한 Mn의 자기모멘트의 방향을 반대방향으로 유도(inducing)하여 계면에

서의 Mn의 자기모멘트는 XMCD의 강자성 신호를 나타내는데 알짜로 기여할 수 있게 된다.

이는 또한 Mn L_{2,3} edge에서 나타난 XMCD 신호가 Fe에 비해 매우 약한 점을 잘 설명해 준다. 즉, 이색성 신호(dichroic signal)에 기여할 수 있는 Mn²⁺의 알짜 자기모멘트는 표면에만 존재하며, 반면에 층 내부의 Mn²⁺ 이온들은 모두 상온에서의 상자성 때문이거나 또는 반자성 결합으로 인해 서로 상쇄되어 등방성 신호(isotropic signal)에만 기여하는 것이기 때문이다[18]. XMCD는 (1)과 같이 등방성 신호에 대한 이색성신호의 비로 정의되는 값이므로, 위와 같은 경우에는 현저히 그 값이 줄어들게 된다.

이상과 같이 submonolayer정도의 박막에 대해 수행된 실험결과와 본 연구에 사용한 다층박막의 실험 결과가 서로 일치하는 것을 잘 알 수 있었다. 또한 이러한 경우에는 경계면의 상태가 Mn의 자기모멘트와 매우 밀접한 연관을 가질 것임을 예측할 수 있는데, 이와 더불어 고려할 수 있는 결과가 앞서 언급한 [Fe(10 Å)/Mn(25 Å)]₄₀ 시료의 XMCD신호이다(Fig. 5참고). 이 시료는 앞 단락에서 언급한 X-선 반사율의 결과로부터 경계면이 잘 형성되지 않은 시료임이 밝혀진 것으로써, Mn²⁺의 XMCD의 신호가 거의 나타나지 않는다. 이는 Mn²⁺가 알짜 자기모멘트를 나타내기 위해서는 계면의 역할이 중요할 것임을 암시하는 앞서의 가설과도 일치하는 결과이다.

4. 결 론

근래에 관심이 되고 있는 Mn의 자기적 특성을 조사하고자 강자성체인 Fe과 함께 다층박막의 구조로 만들어 XMCD 기법을 통해 자성을 측정하였다. 그러나 시료의 성장과정 중에 산화반응이 일어나 순수한 Mn이 아닌 MnO의 형태를 가지고 있음을 확인하였다. XMCD를 이용하여 조사한 자기적 특성 역시 Mn²⁺의 자기모멘트는 Fe의 자화방향과는 반대로 정렬하고 있으며 그 크기는 매우 작은 것으로 나타났는데, 이러한 결과들은 MnO층과 Fe층의 계면사이에서 O를 매개로 한 초교환 상호작용(Mn-O-Fe)을 하고 있다는 submonolayer 두께의 Mn층에 대한 최근의 실험결과와 일치하는 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학재단(96-0702-01-01-3), 초미세 표면과

학 연구센터, 극미세 구조기술 사업단의 지원을 받아 수행되었습니다. 포항방사광가속기를 이용한 실험은 포항제철과 과학기술부의 지원을 받았습니다.

참고문헌

- [1] For a review, see H. Dreyss and C. Demangeat, *Surf. Sci. Rep.* **28**, 65 (1997).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2742 (1988).
- [3] D. G. Hwang, S. S. Lee, and C. M. Park, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2162 (1998).
- [4] B. Heinrich and J. A. C. Bland, *Ultrathin Magnetic Structures I, II* (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- [5] G. Sch tz, W. Wanger, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737 (1987).
- [6] V. L. Moruzzi and P. M. Marcus, *Phys. Rev.* **B38**, 1613 (1988); *Solid State Commun.* **71**, 203 (1989); S. Fujii, S. Ishida, and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 1193 (1991).
- [7] T. G. Walker and H. Hopster, *Phys. Rev.* **B48**, 3563 (1993).
- [8] K. Takanashi, H. Yasuoka, N. Nakayama, T. Katamoto, and T. Shinjo, *J. Phys. Soc. Jan.* **55**, 2357 (1986).
- [9] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, *J. Vac. Sci. Technol.* **A13**(3), 1554 (1995).
- [10] O. Rader, W. Gudat, D. Schmitz, C. Carbone, and W. Eberhardt, *Phys. Rev.* **B56**, 5053 (1997).
- [11] J. Dresselhaus, D. Spanke, F. U. Hillebrecht, and E. Kisker, *Phys. Rev.* **B56**, 5461 (1997).
- [12] H. A. D rr, G. Van der Laan, D. Spanke, F. U. Hillebrecht, and N. B. Brookes, *Phys. Rev.* **B56**, 8156 (1997).
- [13] S. Andrieu, M. Finazzi, Ph. Bauer, H. Fischer, P. Lefevre, A. Traverse, K. Hricovini, G. Krill, and M. Piecuch, *Phys. Rev.* **B57**, 1985 (1998).
- [14] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, *Phys. Rev.* **B58**, 3191 (1998).
- [15] S. Andrieu, E. Foy, H. Fischer, M. Alnot, F. Chevrier, G. Krill, and M. Piecuch, *Phys. Rev.* **B58**, 8210 (1998).
- [16] L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
- [17] B. Sieben and H. P. Bonzel, *Surf. Sci.* **282**, 246 (1993).
- [18] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, *Phys. Rev.* **B50**, 2963 (1994).