

## 철을 미량 치환한 ZnO 희박자성반도체의 결정학적 및 자기적 특성 연구

안근영 · 박승일 · 김삼진 · 김철성\*

국립대학교 자연과학대학 물리학과, 서울 성북구 정릉동 861, 136-702

(2005년 2월 22일 받음, 2005년 3월 4일 최종수정본 받음)

희박자성반도체 물질인 ZnO 산화물 반도체에 <sup>57</sup>Fe를 미량 치환한 Zn<sub>1-x</sub><sup>57</sup>Fe<sub>x</sub>O(x=0.01, 0.02, 0.03) 물질을 전통적인 고상반응법에 의하여 물질을 합성하였다. 이렇게 합성된 희박자성반도체 물질의 결정학적 및 자기적 특성을 x-선 회절(XRD), 진동시료 자화 측정 (VSM), Mössbauer 분광 실험을 통하여 연구하였다. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 스피넬 페라이트에 해당하는 이차상 생성을 진공열처리를 통하여 제거 하였으며, 결정구조는 격자상수  $a_0=3.252 \text{ \AA}$ ,  $c_0=5.205 \text{ \AA}$ 를 갖는 단일상의 wurzite hexagonal 구조로 결정하였다. 77 K에서의 VSM 측정결과 상자성상과 강자성상이 공존하는 결과를 확인할 수 있었으며, Fe의 치환량이 증가할수록 강자성상이 증가하는 것을 알 수 있었다. 피스바우어 측정 결과 4.2 K에서 강자성상에 해당하는 공명흡수선이 존재하였으며, 상온에서는 상자성에 해당하는 2개의 공명흡수선만이 존재하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 VSM 결과와 잘 일치하였다.

주제어 : 희박자성반도체, ZnO, 강자성, Mössbauer

### I. 서 론

1998년 H. Ohno가 Science지에(Ga, Mn)As 물질에서 강자성을 띄는 자성반도체의 특성을 보고한 이후 자성반도체의 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 이렇게 활발한 연구가 진행되고 있는 자성반도체 물질은 기존의 반도체 물질이 전자의 전하만을 제어해 오던 것에 반해 전자의 전하와 스핀을 동시에 제어함으로써 기존의 반도체 물질이 가지고 있던 한계를 뛰어 넘을 수 있는 새로운 개념의 재료기술이라고 말할 수 있다. 또한 2000년 T. Dietl 등이 ZnO, GaN 물질이 상온 이상의 큐리온도를 갖을 수 있는 자성반도체 물질이라는 발표 이후 ZnO 물질을 자성반도체에 적용시키고자 하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1-3]. 또한 희박자성반도체 물질에서의 강자성 현상의 근원이 치환되는 전이금속 물질이 클러스터 형태로 존재하거나 다른 이차상의 생성 때문에 나타나는 것이라는 연구결과와 격자 내로 치환이 되어 나타나는 현상이라고 주장하는 연구결과들이 있다. 또한 치환되는 전이금속(Mn, Co, Fe etc)[4-6]에 따라, 혹은 희박자성반도체를 합성하는 방법에 따라 다양한 연구결과들이 많이 보고되고 있으며, 아직도 활발한 연구가 진행중이다.

본 연구에서는 직접합성법을 이용해 ZnO 물질에 미량의 <sup>57</sup>Fe를 치환하여 희박자성반도체를 합성하고, 이에 따른 결정학적 및 자기적 특성을 분석하였다. 특히 Fe 이온의 +3가 선택성을 진공열처리를 수행하여 이차상의 생성을 제어하였으며, Mössbauer 분광기를 이용하여 미시적인 자기적 특성을

연구하였다.

### II. 시료제조 및 실험사항

99.99%의 ZnO와 <sup>57</sup>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Enrichment : 95.50%)를 정확한 당량비로 마노에 섞어 2시간 이상 갈아 넣은 후 Zn<sub>1-x</sub><sup>57</sup>Fe<sub>x</sub>O(x=0.01, 0.02, 0.03) 분말시료를 전통적인 고상반응법에 의하여 제조하였으며, 열처리 시 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 이차상의 생성을 제어하기 위하여 진공열처리 방법을 이용하였다. 열처리는 석영관 안에 시료를 넣은 후 10<sup>-6</sup> Torr의 진공에서 봉입을 한 후 1,200 °C에서 6시간 동안 수행하였다.

시료의 결정구조를 확인하기 위해 CuK $\alpha$  선을 사용하는 Philips 회사의 X'pert x-선 회절기를 이용하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer분광기로 측정하였으며  $\gamma$ 선원은 Rh 금속에 확산시킨 실온상태의 50 mCi <sup>57</sup>Co 단일선을 사용하였다. 시료의 양은 <sup>57</sup>Fe의 밀도가 0.214 mg/cm<sup>2</sup>이도록 하였고, 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1 인치이고 두께가 0.005 인치인 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD 회사의 CS-202 displax 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 사용하였고, 시료의 열전달을 위해 냉매로 He 가스를 순환시켰으며 1 psi 압력을 유지하도록 하였다. 온도측정은 온도조절기(Lake Shore사 DRC-91C형)를 이용하여  $\pm 0.05$  K의 온도 오차 정밀도와 10<sup>-6</sup> Torr 이하의 진공도를 유지하였다.

자기 모멘트 측정은 Lake Shore 회사의 VSM7300을 이용하였으며, 저온 냉동 순환기를 이용하여 62 K 온도부터 상온까지 측정이 가능하였고 10 kOe의 범위내의 외부자장이 조절

\*Tel: (02) 910-4752, E-mail: cskim@phys.kookmin.ac.kr

가능하였다.

### III. 결과 및 논의

Fig. 1은  $Zn_{0.97}^{57}Fe_{0.03}O$  시료를 공기 중에서 열처리 한 시료의 x-선 회절도이다. 그림에서 보이는 바와 같이 ZnO의 wurzite hexagonal 구조에 해당하는 상과  $ZnFe_2O_4$ 에 해당하는 스피넬 페라이트 상이 공존하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Zn 이온대신에 치환된 Fe 이온의 +3가의 이온가 선택도가 강하기 때문에 ZnO 격자내로 치환되지 않고 Fe가 +3가의 이온가를 가지며,  $ZnFe_2O_4$ 의 이차상이 생성되는 것에 기인한다. 이러한 것을 제어하기 위해서는 인위적으로 산소의 결핍을 유도하는 것이 필요하며, 시료 제조 시  $ZnFe_2O_4$ 의 이차상의 생성을 억제하기 위하여 시료를 석영관에 넣어 진공 봉입을 한 후 열처리를 수행하였다. 진공 열처리를 수행한 결과  $ZnFe_2O_4$ 의 이차상이 없는 깨끗한 단일상의 시료를 합성할 수 있었으며, 이를 Fig. 2에 나타내었다.

합성한 시료의 결정구조, 양이온 분포 등을 결정하기 위하여 Rietveld 분석법에 의한 정련을 수행하였다. 분석 시 Fullprof 프로그램을 이용하였다. 최종적으로 결정된 격자상수 및 파라메타들을 Table I에 제시하였다.  $Zn_{0.97}^{57}Fe_{0.03}O$ 의 경우 격자상수는  $a_0=3.252 \text{ \AA}$ ,  $c_0=5.205 \text{ \AA}$ 였으며, 신뢰도를 나타내는 Bragg 인자  $R_B$ ,  $R_F$ 은 각각 3.23, 2.81 %였다. Fig. 2의 x-선 회절선을 분석한 결과는  $P6_3mc$ 의 공간그룹을 갖는 wurzite 구조 이외의 어떠한 회절선도 보이지 않으며 정련의 결과에서 보듯이 실험치와 이론치가 일치함을 보이고 있다.

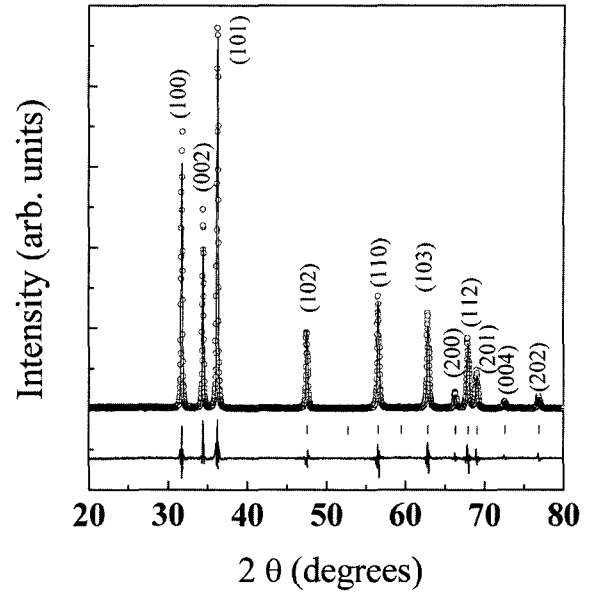


Fig. 2. Refined X-ray diffraction pattern of  $Zn_{0.97}^{57}Fe_{0.03}O$  at room temperature. Open circle represents the observed pattern; continuous line represent calculated and difference (obs-cal) pattern. Tick marks correspond to the position of the allowed Bragg reflections.

Table I. The structural parameters of  $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$  at room temperature.

	$x=0.01$	$x=0.02$	$x=0.03$
Space group	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$P6_3mc$
Lattice constants $a_0$	3.252	3.252	3.252
( $\text{\AA}$ ) $c_0$	5.207	5.206	5.205
$R_B/R_F$ (%)	3.31/2.87	3.26/2.84	3.23/2.81

Fe의 치환량이 증가함에 따른 격자상수의 변화는 없었다.

Fig. 3은  $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03$ ) 시료의 77 K에서 측정된 magnetic moment와  $Zn_{0.97}^{57}Fe_{0.03}O$  시료의 다양한 온도에서 측정된 magnetic moment의 값을 나타내고 있다. 그림에서 보이는 바와 같이 Fe의 치환량이 증가 할수록 자기모멘트의 증가가 있음을 알 수 있었다. 77 K 아래의 온도에서의 자기이력곡선은 강자성상과 상자성 상이 공존하는 형태를 보이며, 상온에서는 상자성에 해당하는 상만이 존재함을 알 수 있었다. Fig. 4는 SQUID를 이용하여 측정된  $Zn_{0.97}^{57}Fe_{0.03}O$  시료의 역 자화율을 나타내고 있다. 상자성에 해당하는 부분을 선형근사법을 이용하여 분석한 결과 Curie-Weiss 온도는  $\theta_p=2.7 \text{ K}$ 로 분석되었다.

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad (1)$$

식 (1)로부터 큐리상수를 구한 후 이를 이용하여 계산한 유효 자기모멘트(effective moment)는  $\mu_{eff}=4.01 \mu_B$ 로 분석되

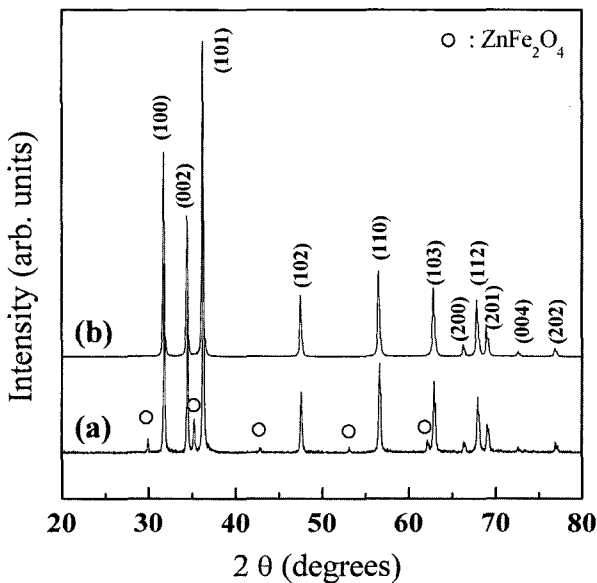


Fig. 1. XRD patterns of  $Zn_{0.97}^{57}Fe_{0.03}O$  annealed in different atmospheres (a) air and (b) vacuum sealing.

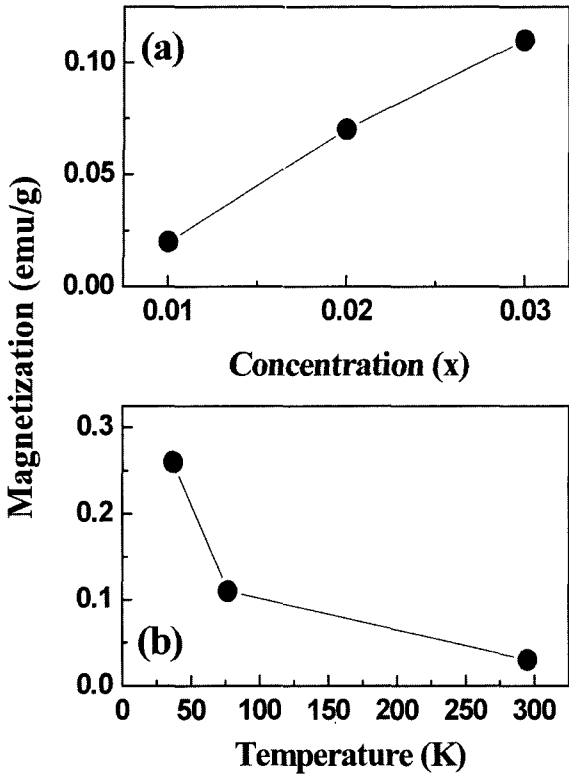


Fig. 3. (a) magnetic moment of  $Zn_{1-x}^{57}Fe_xO$  at 77 K and (b) magnetic moment of  $Zn_{0.97}^{57}Fe_{0.03}O$  at various temperatures under 10 kOe external magnetic field.

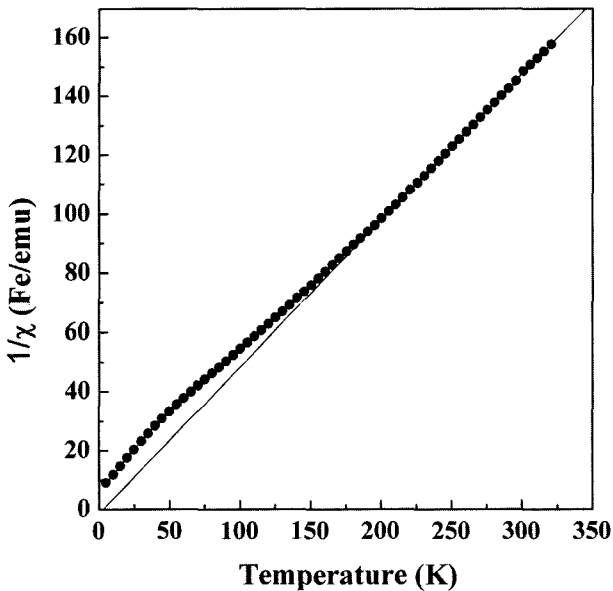


Fig. 4. Reverse magnetic susceptibility of  $Zn_{0.97}^{57}Fe_{0.03}O$ .

었다.

Fig. 5는  $Zn_{0.97}^{57}Fe_{0.03}O$  시료의 4.2 K부터 상온까지의 다양한 온도에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼이다. 측정된

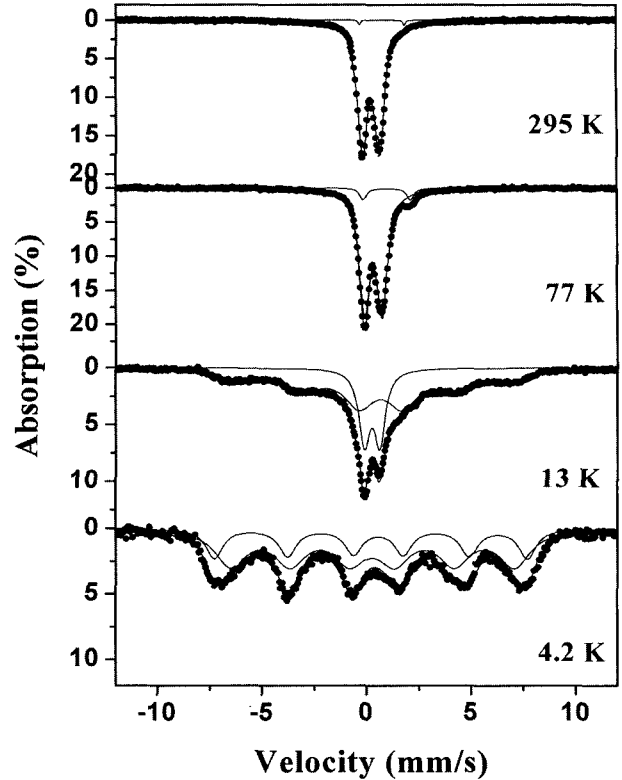


Fig. 5. Mössbauer spectra of  $Zn_{0.97}^{57}Fe_{0.03}O$  at various temperatures.

Mössbauer 스펙트럼은 치환된 Fe 이온의 12개의 가능한 Fe 최인접원자 위치를 고려한 분포함수를 고려하여 2개의 site로 분석하였다. 그림에서 알 수 있듯이 4.2 K에서 측정된 스펙트럼의 경우 상자성 상에 해당하는 6라인의 공명흡수선을 보이고 있다. 13 K에서 측정된 스펙트럼의 경우 상자성에 해당하는 6라인의 공명흡수선과, 상자성에 해당하는 2개의 공명흡수선이 공존하고 있는 것을 알 수 있었다. 그러나 상온에서 측정된 스펙트럼의 경우 상자성에 해당하는 2개의 공명흡수선만을 볼 수 있다. Mössbauer 스펙트럼에서 20 K 이상에서는 상자성에 해당하는 두 개의 이중선을 관측할 수 있는데 VSM 측정결과에서는 77 K까지는 강자성과 상자성이 공존하는 결과를 보이고 있다. 또한 Mössbauer 스펙트럼에 6라인의 공명흡수선과 2라인의 공명흡수선의 선폭이 넓어지는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 현상을 설명하기 위하여 ZnO의 격자와 Fe 이온의 spin사이에서 일어나는 완화효과를 고려하였다. VSM 측정결과 77 K까지는 강자성 상과 상자성 상이 공존하는 결과를 보였으며, Mössbauer 분광 스펙트럼은 같은 온도에서 상자성 상만이 존재하는 형태를 보였다. 이는 미량 치환한 Fe 자성이온에 의한 상자성 spin-lattice 완화 효과[7]에 의한 것으로 해석할 수 있다.

20 K에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼에서 큰 흡수율을 가진 2라인의 공명흡수선(A)과 작은 흡수율을 가진 2라인의 공

명흡수선(B)의 이성질체 이동치는 각각 0.30 mm/s, 0.90 mm/s 였으며 이러한 결과를 바탕으로 Fe의 이온가는 high spin Fe<sup>3+</sup>와 high spin Fe<sup>2+</sup>로 결정할 수 있었다. 또한 A site와 B site의 전기시중극자 분열치 값은 각각 0.81 mm/s와 2.00 mm/s로 분석되었는데 Ferrous(Fe<sup>2+</sup>) ion의 전기 시중극자 분열치가 Ferric(Fe<sup>3+</sup>) ion의 전기 시중극자 분열치 보다 큰 것은 orbital contribution 에 기인하는 것으로 설명할 수 있다. 그래서 Mössbauer 스펙트럼에서 큰 흡수율을 가진 2라인의 공명흡수선(A)을 Fe<sup>3+</sup> ion이고 작은 흡수율을 가진 2라인의 공명흡수선(B)을 Fe<sup>2+</sup> ion으로 결정하였고, 온도 변화에 따른 Fe<sup>3+</sup> ion의 면적비와 Fe<sup>2+</sup> ion의 면적비를 계산한 결과 온도가 증가할수록 Fe<sup>2+</sup> ion의 상대적인 면적비가 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 온도가 증가함에 따라 나타나는 Fe 이온의 스핀과 ZnO의 격자 사이에 상호작용에 의한 완화효과로 해석할 수 있다. 동시에 온도가 증가할수록 Fe<sup>2+</sup> 이온이 Fe<sup>3+</sup> 이온으로 바뀌는 것은 ZnO의 반도체 전기전도 특성으로 인하여 온도 증가에 따른 전도 전자의 증가로 전기 전도도가 높아지고 Fe<sup>2+</sup> 이온이 전자 하나를 잃어 전도전자에 기여하기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 이와 비슷한 현상으로 온도가 증가함에 따라 Fe<sup>2+</sup> 이온이 Fe<sup>3+</sup> 이온으로 바뀌는 cross-spin lattice 완화효과[8]로 보고된 바 있다.

결론적으로 Zn<sub>1-x</sub><sup>57</sup>Fe<sub>x</sub>O(x=0.01, 0.02, 0.03)에 대하여 Rietveld 정련법을 이용한 결정구조를 분석하였고, 자기적 성질을 연구하기 위하여 VSM, Mössbauer 실험을 수행하였다. 진공열처리를 통하여 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 이차상 생성을 제어할 수 있었으며, x선 분석결과, 이차상이 존재하지 않는 단일상의 P6<sub>3</sub>mc의 공간그룹을 갖는 wurzite 구조임을 알 수 있었다. VSM 측정결과 77 K 온도에서 까지 강자성상과 상자성 상이 존재함을 알 수 있었고, Mössbauer 분석결과 4.2 K 스펙트럼에서 강자성에 해당하는 6라인의 공명흡수선이 존재함을 알

수 있었다. 77 K 온도에서 측정한 VSM 결과 강자성상과 상자성상이 공존하는데 반하여 같은 온도에서의 Mössbauer 스펙트럼에서는 2개의 상자성 상만이 존재하는 다른 결과를 Fe 이온의 스핀 완화효과와 ZnO의 격자 완화효과와 상관관계로 해석할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 학술진흥재단의 순수기초연구사업(KRF-2002-070-C00037) 지원에 의한 것이며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- [1] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science, **287**, 1019(2000).
- [2] X. M. Cheng, and C. L. Chien, J. Appl. Phys., **93**, 7876(2003).
- [3] Kenji Ueda, Hitoshi Tabata, and ToMoji Kawai, Appl. Phys. Lett., **79**, 988(2001).
- [4] Zhengwu Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett., **78**, 3824(2001).
- [5] T. Fukumura, Zhengwu Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett., **78**, 958(2001).
- [6] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, and L. A. Boatner, J. Appl. Phys., **93**, 1(2003).
- [7] A. Abragam, and B. Bleaney, in Electron paramagnetic resonance of transition ions, W. Marshall, and D. H. Wilkinson (eds.), Oxford: Clarendon Press (1970), Chap. 10.
- [8] S. K. Date, PhD-Thesis, University of Bombay, India (1969).

## Crystallization and Magnetic Properties of Iron Doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor

Geun Young Ahn, Seung-Iel Park, Sam Jin Kim and Chul Sung Kim\*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 22 February 2005, in final form 4 March 2005)

Zn<sub>1-x</sub><sup>57</sup>Fe<sub>x</sub>O (x=0.01, 0.02, 0.03) compounds were fabricated using the solid-state reaction method. In order to determine magnetic behavior and ionic state of the doped transition metal (<sup>57</sup>Fe) in ZnO, we carried out Mössbauer measurements at various temperatures ranging from 13 to 295 K. Mössbauer spectra for Zn<sub>0.97</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.03</sub>O at 4.2 K have shown the ferromagnetic phase (sextet), but the only paramagnetic phase (doublet) is seen at 295 K. The hysteresis loop below 77 K for Zn<sub>0.97</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.03</sub>O indicated the coexistence of ferromagnetic and paramagnetic phases.

**Key words :** diluted magnetic semiconductor (DMS), ZnO, ferromagnetic, Mössbauer