

산소 결핍에 따른 Fe가 도핑된 $TiO_{2-\delta}$ 의 상온 강자성 현상에 관한 연구

이희민 · 김철성^a · 엄영량 · 이창규*

한국원자력연구소 원자력나노소재응용랩, ^a국민대학교 물리학과

Room-temperature Ferromagnetism in Fe-doped Reduced $TiO_{2-\delta}$

H. M. Lee, C. S. Kim^a, Y. R. Uhm and C. K. Rhee*

Nuclear Nanomaterials Development Lab., Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

^aDepartment of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received September 25, 2006; Accepted November 4, 2006)

Abstract Effects of oxygen deficiency on the room temperature ferromagnetism in Fe-doped reduced TiO_2 have been investigated by comparing the air-annealed $Ti_{0.97}Fe_{0.03}O_2$ compound with secondly post-annealed one in vacuum ambience. The air-annealed sample showed a paramagnetic behavior at room temperature. However, when the sample was further annealed in vacuum, a strongly enhanced ferromagnetic behavior was observed at same temperature. Mössbauer spectra of air-annealed sample at 295K showed a single doublet of Fe^{3+} , suggesting that the Fe ions are paramagnetic. On the other hand, the absorption spectra after vacuum-annealing exhibited two doublets, in which one is the same component with air-annealed sample and the other is new doublet corresponding to Fe^{2+} state. This result suggests that the occurrence of ferromagnetism in reduced sample may be interpreted as the contribution of unquenched orbital moment of Fe^{2+} ions.

Keywords : Diluted magnetic semiconductor, Mössbauer spectroscopy, Oxygen deficiency, Ferromagnetism, TiO_2

1. 서 론

묽은자성반도체(diluted magnetic semiconductor, DMS)는 전자의 전하를 이용하는 기존의 반도체에 전자가 가지고 있는 새로운 자유도(degree of freedom)인 스핀을 주입함으로써 전자의 전하와 스핀이라는 두 가지 물리적인 양을 동시에 이용하거나 제어할 수 있기 때문에 차세대 스핀트로닉스(spintronics) 소자의 구현을 위한 유망한 물질로 주목 받고 있다¹⁾. 이전까지의 DMS 물질에 대한 연구는 ZnSe, InAs, GaAs 등의 II-VI족 혹은 III-V족 화합물 반도체에 자성이온을 도핑하는 식의 스핀주입 시도가 광범위하게 수행되어 왔다¹⁻³⁾. 하지만 이들 재료들이 갖는 상온보다 낮은 강자성 전이온도(Curie temperature, T_C) 특성으로 인하여 상온에서 사용 가능한 실용적인 소자로의 응용에 제한을 받게 되면서, 이러한 문제점

을 해결하기 위해 새로운 재료의 개발에 대한 관심은 점차 산화물 반도체 쪽으로 전환되었다. 그 후 wide band-gap을 갖는 ZnO와 GaN 물질이 상온 이상의 온도에서도 강자성 특성을 보일 수 있다는 이론적인 예측과⁴⁾, 뒤이어 Co가 도핑된 TiO_2 에서 상온 강자성 현상이 관측되었다는 실험적 결과가 보고되면서⁵⁾ 산화물 반도체를 기지 물질로 하는 DMS에 대한 연구를 더욱 활발히 견인하였다. 이 밖에도 현재 SnO_2 , In_2O_3 , CuO 등을 이용하여 상온 강자성을 성공하였다는 연구 결과들도 보고되고 있다⁶⁻⁸⁾.

한편 이러한 산화물 DMS에 대한 연구가 활발히 진행되는 가운데 상온에서의 강자성 현상이 물질 고유의 특성에 의한 것인지, 아니면 치환된 전이금속이 클러스터 형태로 존재하거나 혹은 다른 이차상(second phase)을 형성하여 나타나는 현상인지는 현재까지도 많은 논란의 대상이 되고 있다. 또한, 같은

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8551; E-mail : ckrhee@kaeri.re.kr]

조성을 갖는 물질임에도 불구하고 연구그룹들 마다 서로 다른 결과와 해석을 보고하는 등 자기적 현상의 근원도 아직까지 명확히 이해되어지고 있지 않은 실정이다. 이와 같이 산화물 DMS에서의 자기적 현상을 설명하기 위하여 새로운 모델들이 요구되어지고 있는 가운데, 최근 결정학적 결합 및 산소결합 등이 상온 강자성 현상에 중요한 요인으로 작용한다는 결과들이 보고되면서 이에 대한 몇 가지 가능성들이 제안되고 있다. Griffin 등⁹⁾은 Co:TiO_{2,δ} 박막에서 전기적으로 절연 특성과 동시에 상온 강자성 현상을 관측함으로써 free charge carrier가 없이도 강자성 정렬이 나타날 수 있다고 보고하고 있다. 따라서 carrier에 의해 중재되는 RKKY-type의 모델은 이러한 결과를 설명하기에는 적합하지 않다고 주장하고 있다. 또한, Coey 등¹⁰⁾은 산소결합 자리에 포획된 전자를 매개로 이웃하는 두 자성 이온들 간의 강자성 결합이 유도된다는 F-center exchange 모델을 제시하고 있다.

본 연구에서는 Fe가 도핑 된 TiO₂에서 산소결합이 상온 강자성 특성에 미치는 영향에 대해 알아보기 위하여, 공기 중에서 열처리한 시료와 이를 진공에서 후열처리 한 시료를 제조하여 그 특성을 비교하였다. 특히 원자의 입장에서 불확정성 원리를 만족하는 Mössbauer 분광 실험을 통하여 TiO₂ 구조 내에서 도핑 된 Fe 이온의 자기적 거동을 조사함으로써, 산소결합과 상온 강자성 현상의 상관관계에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 단일상의 anatase 구조를 갖는 Fe가 도핑 된 TiO₂ 분말의 합성을 위하여 졸-겔법을 이용하였다. 출발원료로는 titanium-butoxide (Ti[O(CH₂)₃-CH₃]₄)와 iron-acetate (Fe(CH₃CO₂)₂)를 사용하였고, 출발물질의 용해도를 고려하여 acetic acid (CH₃-COOH), methanol (CH₃OCH₂CH₂OH) 및 distilled water (H₂O)를 주 용매로 선정하였다. 특히, Mössbauer 분광 실험을 위한 ⁵⁷Fe (iron isotope)의 첨가는 ⁵⁷Fe 을 묶은 질산에 따로 녹인 후 출발 용액에 첨가하였다. 이때, 최종적으로 만들어진 용액은 0.4 몰농도를 가졌다. 교반 공정이 끝난 전구체를 120°C에서 72 시간 건조하여 초기 분말을 제조하였고, 건조된 분말

을 350°C에서 2시간 동안 공기 중에서 하소(calcination)하여 분말 내에 존재하는 잔류 유기물을 제거시킨 후, 예비실험을 통한 최적 조건인 550°C에서 3 시간 동안 공기 중에서 열처리하여 최종적인 단일상의 anatase Ti_{0.97}Fe_{0.03}O₂ 분말을 얻었다. 또한, 시료 내의 산소결핍을 유도하기 위하여 공기 중 열처리한 시료에 대해 약 10⁻⁴ Torr의 진공도를 유지하며 500°C에서 4 시간 동안 후열처리하여 Ti_{0.97}Fe_{0.03}O_{2,δ} 분말을 얻었다. 공기 중 열처리의 과정이 없이 바로 진공 중 열처리를 수행할 경우 Fe를 포함한 다른 이차상이 형성될 가능성이 있고, 또한 초기 공기 중 열처리 온도보다 높은 온도에서 후열처리 할 경우 그 결정성에 많은 차이가 생길 수 있으므로 진공 후열처리 시 온도를 낮추어 수행하였다.

결정구조 및 단일상의 생성여부를 확인하기 위하여 CuKα 선을 사용하는 Philips사의 X'Pert(PW1827) x-선 회절기를 이용하였고, scanning 속도는 분당 0.25°로 천천히 하여 분해능을 증가 시켰다. 자기모멘트 실험은 진동 시료형 자화율측정기(vibrating sample magnetometer, VSM)를 이용하여 측정하였으며, TiO₂ 구조 안에서의 ⁵⁷Fe의 미시적 자기적 거동을 관찰하기 위해 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기를 이용하여 14 K부터 295 K까지 스펙트럼을 취하였다. 이때 γ-선원은 Dupont 회사 제품의 Rh 금속에 들어 있는 실온상태의 50 mCi의 ⁵⁷Co 단일선원을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 공기 중에서 열처리한 시료와 진공에서 후열처리한 시료의 x-선 회절패턴을 보여주고 있다. 결정구조 분석을 위하여 각 회절선의 강도를 Rietveld refinement법으로 분석하였고, 이에 대한 분석 결과를 표 1에 나타내었다. 결정구조는 space group이 *I4*/*amd*인 tetragonal 구조로 분석되었으며, 다른 이차상이 존재하지 않는 단일상의 anatase 구조임을 확인할 수 있었다. 회절강도의 분석 시 Fe의 atomic scattering factor는 공기 중 열처리한 시료에 대해서는 모두 Fe³⁺, 진공에서 후열처리한 경우에는 Fe³⁺:Fe²⁺=50:50%의 존재비율로 계산하였을 때 최적화된 R-factor(*R_B*) 값을 얻을 수 있었으며, 이는 Mössbauer 스펙트럼 분석 결과와 거의 일치 하였다. 진공 열

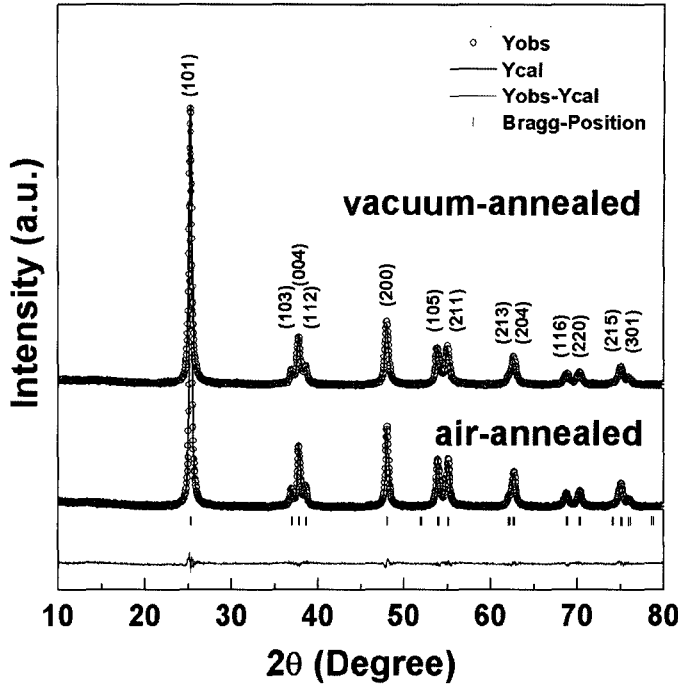


Fig. 1. Refined x-ray diffraction patterns of air- and vacuum-annealed Ti_{0.97}Fe_{0.03}O₂ polycrystalline powders. Open circles represent the observed patterns; continuous lines represent calculated and difference (obs-cal) patterns. Tick marks correspond to the position of the allowed Bragg reflectoins.

Table 1. Refined parameters for x-ray diffraction patterns of air- and vacuum-annealed Ti_{0.97}Fe_{0.03}O₂ compounds

annealing condition	<i>a</i> ₀ (Å)	<i>c</i> ₀ (Å)	<i>u</i> :O (Å)	<i>V</i> _{Cell} (Å ³)	<i>R</i> _B (%)
air	3.7888	9.5114	0.0826	136.5	1.57
vacuum	3.7895	9.5128	0.0830	136.6	2.37

리 후의 격자상수와 음이온인 산소의 위치를 의미하는 *u* 값은 전과 비교하여 거의 차이를 보이지 않았고, 이때 모든 회절패턴들에 대해 *R_B* 값들은 3% 이내로 분석되어 계산치와 실험치가 잘 일치함을 보여주고 있다. 따라서 진공에서 후열처리 한 시료들의 결정성은 공기 중 열처리에서 이미 형성되었고, 보다 낮은 온도에서의 후열처리 시에 큰 변화가 생기지 않았음을 확인할 수 있다.

진공에서의 열처리 전과 후에 나타나는 거시적인 자기적 특성 변화를 살펴보기 위하여 VSM을 이용하여 외부자장 및 온도변화에 따른 자기화 실험을 진행하였다. 그림 2는 anatase 분말 시료에 최대 10 kOe의 외부자장을 인가하였을 때 상온에서의 자기이력곡선 실험 결과를 보여주고 있다. 공기 중 열처리

만 수행한 시료의 경우 상온에서 상자성 거동을 보이는 반면, 진공에서의 후열처리 시 약 0.4 emu/g의 자기모멘트와 *H_C*=245 Oe의 보자력을 가지고 상온 강자성 거동이 나타남을 볼 수 있다. 그림 3은 각각의 시료에 3 kOe의 외부자장을 인가하였을 때 온도 변화에 따른 자화곡선을 나타내고 있다. 공기 중 열처리하였을 때에는 60K부터 600K까지 온도 증가에 따라 전형적인 상자성 거동을 보이고 있는 반면, 진공 열처리 후 분명히 다른 형태의 자기적 거동을 보여주고 있다. 온도가 증가함에 따라 자기모멘트는 완만하게 감소하고 있고, 550K 이후에서도 긴 꼬리를 형성하며 완전히 사라지지 않는 모습을 볼 수 있다. 따라서 이러한 증가된 자기모멘트와 자화곡선으로부터 진공에서 후열처리한 시료들은 상온 강자성 거동

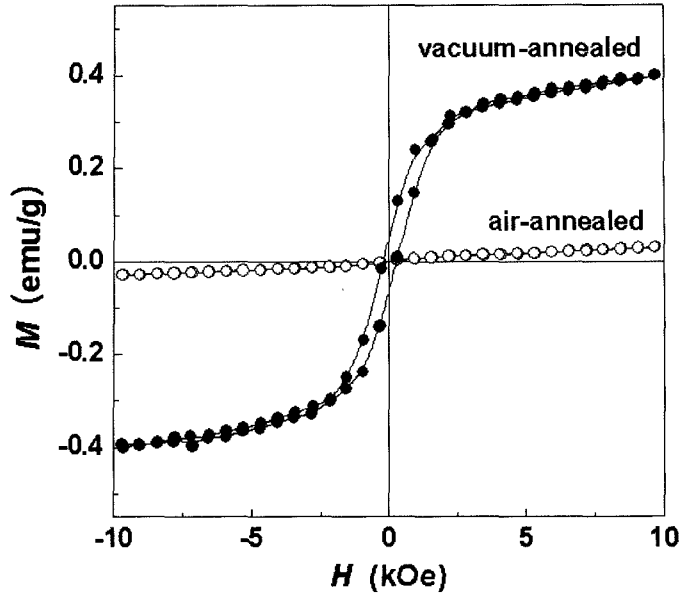


Fig. 2. Magnetic hysteresis loops at room temperature for air- and vacuum-annealed $\text{Ti}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ polycrystalline powders.

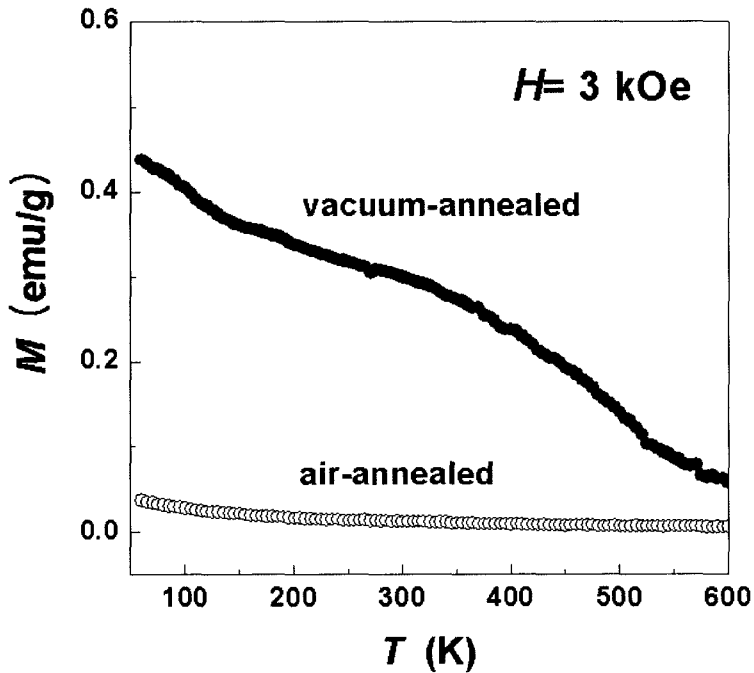


Fig. 3. Magnetization as a function of temperature measured under a field of 3 kOe for air- and vacuum-annealed $\text{Ti}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ polycrystalline powders.

을 보임을 다시 한번 확인할 수 있다. 이와 같이 진공에서의 열처리 후 강자성 특성이 새로이 생성된 원

인에 대해 원자의 입장에서 보다 명확히 규명하기 위하여 Mössbauer 분광실험을 통하여 TiO_2 내에서의

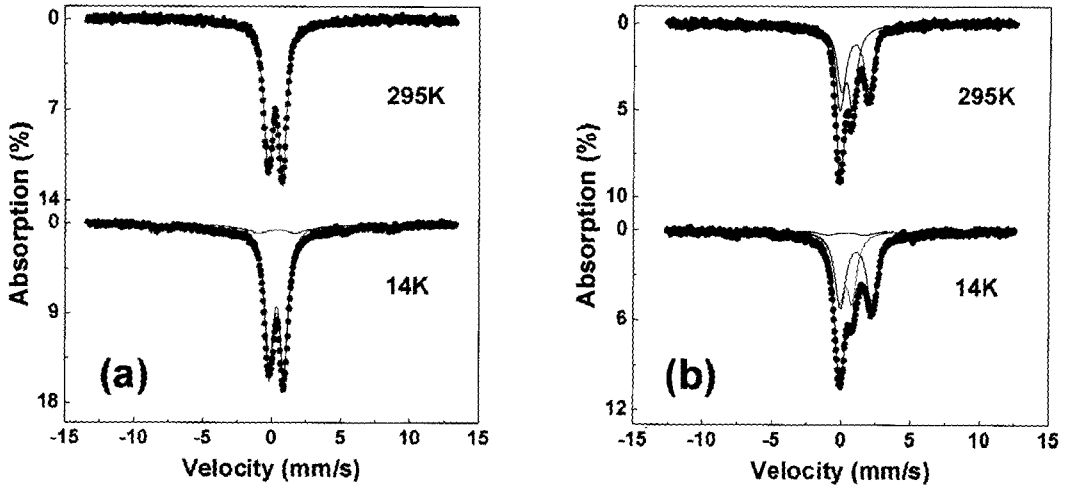


Fig. 4. Mössbauer spectra of (a) air- and (b) vacuum-annealed $Ti_{0.97}Fe_{0.03}O_2$ polycrystalline powders at 14K and 295K.

Fe 원자의 자기적 거동에 대하여 살펴보았다.

그림 4(a)와 (b)는 각각 진공에서의 열처리 전과 후의 Mössbauer 스펙트럼을 보여주고 있다. 공기 중에서 열처리한 시료의 상온 스펙트럼에서는 TiO_2 내에 있는 Fe 원자들이 상자성 상태임을 나타내는 2-line의 날카로운 공명흡수선(doublet)만 관측되었으며, 이는 앞의 VSM 실험 결과와도 일치하였다. 이때 doublet의 이성질체 이동치(isomer shift)는 $\delta=0.21$ mm/s로 분석되어, 시료 내의 Fe는 모두 3+ 상태의 이온가로 존재함을 알 수 있었으며, 전기사중극자 분열치(quadrupole splitting)는 $\Delta E_Q=1.03$ mm/s로 전 온도구간(14~295K)에 대해 거의 변화를 보이지 않았다. 반면, 진공에서 후열처리한 상온 스펙트럼의 경우에는 공기 중에서 열처리한 시료와는 달리 Fe^{3+} doublet의 전체 스펙트럼에 대한 상대적인 면적비가 감소하면서, 중앙에 매우 큰 전기사중극자 분열치($\Delta E_Q=1.93$ mm/s)를 가지고 있는 doublet이 하나 더 생성된 것을 볼 수 있다. 이때 새로이 생성된 doublet의 이성질체 이동치는 0.93 mm/s로 분석되었으며, 이로부터 Fe의 전하상태는 2+의 이온가임을 알 수 있었다. 시료내의 이러한 Fe^{2+} 의 생성은 진공 열처리에 의한 환원 효과로부터 기인된 것으로 이해될 수 있다.

진공 열처리 후에 측정된 Mössbauer 스펙트럼은 상온에서 오직 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 에 해당하는 doublet만 나타내고 있음에도 불구하고 VSM 실험 결과는 분명한

상온 강자성 거동을 보여주고 있다. 이는 진공 열처리 후 관측된 상온 강자성 특성은 새로이 생성된 Fe^{2+} 의 doublet에 기인하는 것이며 이때의 Fe^{2+} doublet은 상자성이 아닌 강자성 상호작용을 포함하고 있다는 것을 말해주고 있다. 또한 온도 변화에 따른 Mössbauer 스펙트럼 분석을 통해 이러한 상자성을 나타내는 Fe^{3+} doublet과 강자성 상호작용을 포함하는 Fe^{2+} doublet은 온도변화에 대해 서로 다른 거동을 하고 있음을 볼 수 있다. 그림 5(a)는 진공에서 후열처리한 시료의 Mössbauer 스펙트럼에서 온도 변화에 따른 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} doublet의 선폭 변화를 나타내고 있다. 진공 열처리 후에도 남아있는 Fe^{3+} doublet은 온도 변화에 대해 공명흡수선의 선폭 변화가 거의 없음을 알 수 있고, 이는 공기 중에서 열처리한 경우와 마찬가지로 이미 자기적 상호작용이 끝난 상자성 상태라는 것을 보여주고 있다. 반면에 진공에서의 열처리 후 생성된 Fe^{2+} doublet의 선폭은 온도가 증가함에 따라 점차 감소하고 있으며 이러한 선폭 감소는 상온까지 지속적으로 이루어지고 있다. 이로부터 Fe^{2+} 의 doublet은 상온에서도 강자성 상호작용이 여전히 존재하고 있음을 알 수 있다. 그림 5(b)에 제시한 전기사중극자 분열치 또한 상자성 상태임을 나타내는 Fe^{3+} doublet의 경우 온도가 증가함에 따라 거의 변화가 없는 반면, Fe^{2+} doublet은 14K에서 $\Delta E_Q=2.31$ mm/s의 큰 값을 가지고 있다가, 온도가 올라감에 따라 점차 감소하는 경향을 보

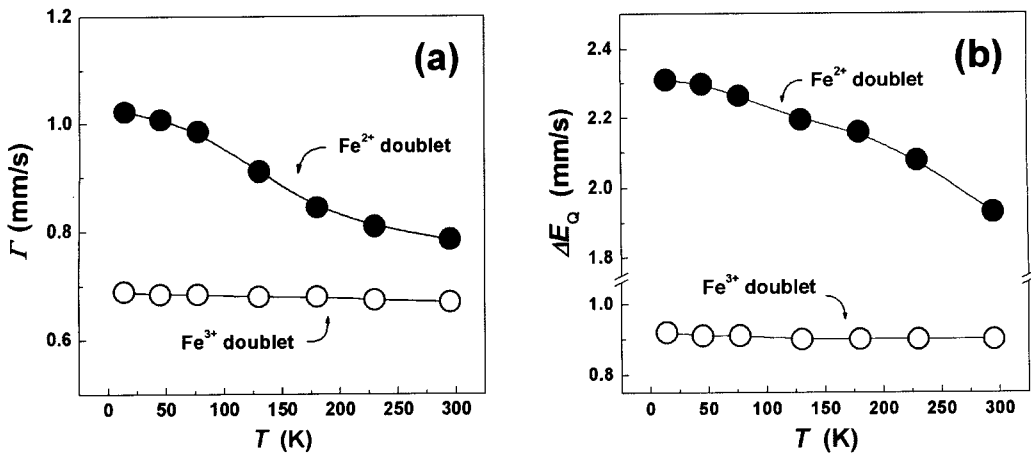


Fig. 5. Temperature dependence of (a) line width and (b) quadrupole splitting for the doublets in Mössbauer spectra of vacuum-annealed $\text{Ti}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{2-\delta}$ polycrystalline powder.

여주고 있다. 이러한 온도 증가에 따른 전기사중극자 분열치의 감소는 TiO_2 내에서 Fe^{2+} 이온이 가지고 있는 케도모멘트 기여분의 감소로부터 나타나는 현상으로 볼 수 있다. Fe^{2+} 이온이 케도모멘트로 인하여 매우 큰 전기사중극자 분열치를 가져오고, 이러한 큰 전기사중극자 분열치에 대해 상대적으로 자기이중극자 상호작용이 작아지게 되면, 이때 자기이중극자 상호작용은 Mössbauer 스펙트럼 상에서 큰 전기사중극자 분열치에 가려져(screened) 나타나지 않게 된다. 이때의 Fe^{2+} doublet을 이루는 Fe 원자들은 상자성 상태가 아닌 자기적 상호작용을 하고 있으며, 온도 증가에 따라 이러한 상호작용이 점차 약해지므로 선풍 및 전기사중극자 분열치의 감소가 나타나게 되는 것이다. 따라서 상온강자성을 보이는 자기이력곡선은 완전히 억제되지(quenched) 않은 케도 모멘트에 의한 결과로 설명될 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Fe가 도핑 된 TiO_2 에서 산소결함이 상온 강자성 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 공기 중에서 열처리한 시료와 이를 진공에서 후열처리한 시료를 제조하여 그 특성을 비교하였다. 공기 중에서 열처리한 경우 상온에서 상자성 거동을 보이던 $\text{Ti}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ 분말을 진공에서 후열처리 시 강한 상온 강자성 특성이 생성됨을 관측할 수 있었다.

Mössbauer 스펙트럼으로부터 공기 중에서 열처리한 시료의 경우 TiO_2 내에서의 모든 Fe는 3+의 이온가 상태로 존재함을 알 수 있었으며, 진공에서 후열처리한 시료의 경우 Fe^{3+} 의 일부가 Fe^{2+} 로 환원되어 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 가 동시에 존재함을 확인할 수 있었다. 이때, 진공에서 후열처리 시 생성된 강자성 특성은 억제되지 않은 Fe^{2+} 의 케도모멘트로부터 기인됨으로 설명될 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부에서 지원하는 국제공동연구 개발사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Ohno: Science, **281** (1998) 951.
2. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye: Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 363.
3. A. Oiwa, T. Slupinski and H. Munkata: Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 518.
4. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand: Science, **287** (2000) 1019.
5. Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara and H. Koinuma: Science, **291** (2001) 854.
6. H. J. Lee, S. Y. Jeong, C. R. Cho and C. H. Park: Appl.

- Phys. Lett., **81** (2002) 4020.
7. S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shinde, S. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J. R. Simpson, N. D. Browning, S. D. Sarma, H. D. Drew, R. L. Greene and T. Venkatesan: Phys. Rev. Lett., **91** (2003) 77205.
8. N. H. Hong, J. Sakai, N. T. Huong and V. Brize: Appl. Phys. Lett., **87** (2005) 102505.
9. K. A. Griffin, A. B. Pakhomov, C. M. Wang, S. M. Heald and K. M. Krishnan: Phys. Rev. Lett., **94** (2005) 157204.
10. J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald and M. Venkatesan: Appl. Phys. Lett., **84** (2004) 1332.