

바나듐 페라이트 박막의 결정구조 및 자기적 성질에 관한 되스바우어 분광학적 연구

박재윤*

인천대학교 신소재공학과, 인천광역시 남구 도화동 177, 402-749

김광주

건국대학교 물리학과, 서울 광진구 화양동1, 143-701

(2008년 1월 10일 받음, 2008년 2월 1일 최종수정본 받음)

Sol-gel법을 이용하여 $V_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.0, 0.15, 0.5, 1.0$) 박막 시료를 만들어 V 치환에 따른 Fe_3O_4 의 결정구조적 특성을 X-ray diffraction(XRD)과 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)로 조사하였다. 특히 Fe 이온의 전하상태와 거동에 관하여 강력하게 조사할 수 있는 conversion electron Mössbauer(CEMS) 분광법을 이용하여 양이온들의 거동과 초미세 자기적 성질을 분석하였다. X선 회절실험의 결과 $V_xFe_{3-x}O_4$ ($x \leq 1.0$) 박막 시료들의 결정구조는 스피넬구조로서 V 조성값 증가에 따라 격자상수값이 약간 증가함을 보여준다. XPS 조사에서 x 값 증가에 따라 처음에는 V^{3+} 이온이 B-자리의 Fe^{3+} 이온을 주로 치환하고 x 값이 더 커지면서 V^{2+} 이온의 Fe^{2+} 치환도 발생하는 것으로 나타났다. 이것은 격자상수값이 증가하는 분석 결과를 잘 설명하여 준다. CEMS 측정 결과에서 나타난 양이온 거동은 주로 B-자리의 Fe^{3+} 이온에 대한 V^{3+} 이온 치환이 나타나고, V 조성값이 더 크게 증가함에 따라 V^{2+} 이온의 Fe^{2+} 치환도 발생됨을 알 수 있었다. 그리고 이것은 V 치환이 Fe 이온 주위의 국부적 전하분포와 대칭성의 변화를 가져와 초미세 자기적 성질의 변화를 초래함을 의미한다.

주제어 : sol-gel법, conversion electron Mössbauer spectroscopy, 양이온 거동, X-ray photoelectron spectroscopy, 초미세자기장

I. 서 론

지금까지 스피넬 구조 산화물에 관한 연구는 활발하게 이루어져 오고 있는데, 그 중에서도 자철광 Fe_3O_4 에 대하여 관심이 집중되어왔다. 그럼에도 불구하고 Fe_3O_4 의 전기적 및 자기적 성질에 대하여 완전한 해석이 이루어지지 않고 있다. Fe_3O_4 는 전기적으로 저온에서는 절연체이나 온도가 상승하면 절반금속의 특성을 나타낸다. 이런 전이현상을 Verwey 전이라고 하며, 경계점인 Verwey 온도는 122 K 부근으로 알려져 있다. 한편 결정구조 역시 Verwey 전이와 함께 발생되어 단사 구조로부터 고온에서는 입방정으로 전이한다. 상온에서 Fe^{2+} 이온은 팔면체자리(B-자리)에 Fe^{3+} 은 사면체자리(A-자리)와 팔면체자리에 각각 위치하는 전형적인 역스피넬 구조 산화물이고, 자기적으로는 큐리 온도(T_C)가 858 K인 준강자성으로 결정구조적 및 전기적 특성과 함께 다양한 특성을 나타내어 산업적으로도 다양하게 응용되고 있는 것으로 알려져 있다[1-4].

Verwey 전이는 스피넬구조의 B-자리에 위치한 Fe 이온과 관계된 것으로 알려지고 있는데, 온도 상승과 더불어 열적으로 들뜬 Fe 이온의 d 전자가 확산하여 비교적 큰 전기전도도의 변화를 가져오는 것으로 밝혀졌다. 그러나 학계에서 논

의되고 있는 이것에 관한 해석은 크게 두 가지로 나뉘어 국부적 과정을 강조한 Verwey의 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 사이 전자 hopping 이론과[3], Cullen과 Callen의 3d 전도띠를 통한 광범위한 전하 확산론[4]으로 대별된다. 이와 같이 Fe 이온 상태와 거동은 시료의 전기적 특성에 결정적인 요소이기 때문에, Fe 이온의 전하 상태와 거동에 관하여 가장 민감하게 관찰할 수 있는 도구인 Mössbauer 분광법을 이용한 연구도 역시 활발하게 전개되어 왔다[5]. 근래에는 높은 전기전도성과 함께 전도에 관계되는 carrier들의 spin polarizability 역시 높은 물질로 알려져 이를 이용한 자기저항 및 스핀밸브 소자의 응용 가능성 연구도 활발하게 진행되고 있다[6, 7].

본 연구는 박막에 관한 연구로, 먼저 Fe_3O_4 의 특성에 결정적 역할을 하는 Fe 이온에 V 이온을 치환시켜 $V_xFe_{3-x}O_4$ 박막을 졸겔법으로 만들었다. Fe 이온들의 전하 상태와 거동에 관한 관찰을 위하여 Mössbauer 분광법과 X선 회절실험(XRD) 그리고 X-ray photoemission spectroscopy(XPS)를 이용하여 V 치환에 따른 Fe_3O_4 의 결정 구조적 및 초미세 자기적 특성을 알아보았다.

II. 실험 방법

*Tel: (032) 770-8271, E-mail: pjy@incheon.ac.kr

Sol-gel법을 이용하여 Si(100)기판 위에 $V_xFe_{3-x}O_4$ (x =

0.0, 0.15, 0.5, 1.0) 박막시료를 만들었다. $(C_5H_8O_2)_2 \cdot VO$ 와 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 분말을 70 °C의 2-methoxyethanol에 용해시키고 여기에 Mössbauer 분광실험을 위한 동위원소 ^{57}Fe 을 질산에 용해시킨 뒤 용액을 모두 적정 당량비로 혼합하여 전구용액을 준비한다. 이 전구용액을 3500 rpm에서 20초 동안 Si 기판위에 spin-coating한 후 유기물질 제거를 위하여 약 3분간 170과 300 °C에서 열처리 하여 원하는 1 μm 두께의 박막이 얻어질 때까지 반복하여 시행한다. 이와 같이 얻어진 박막시료는 결정성과 평면도(flatness)를 향상시키기 위하여 700 °C에서 4시간 동안 다시한번 열처리 한다.

결정구조는 Cu K_{α} 선의 X-선 회절기(XRD)를 이용하여 상온에서 측정하였다. 박막 시료에서 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온들의 site preference를 알아보기 위하여 conversion electron Mössbauer spectroscopy(CEMS)실험을 실시하였다. CEMS 실험은 Z80 이 CPU로 내장된 UEC-Z07 microcomputer를 multichannel scaler로 사용하는 등가속도형 Mössbauer 분광계를 이용하여 Mössbauer 공명흡수선을 취하였다. ^{57}Co 의 감마선원은 Rh matrix에 확산시킨 50 mCi 크기의 것을 사용하였고, 박막의 표면 성질을 조사하기 위하여 conversion electron 관찰용 가스로 He과 CH_4 가 10:1이 되게 혼합 가스를 mass flow controller를 조절하여 Rikon-5 검출기에 주입하였다.

III. 결과 및 논의

상온에서 측정된 $V_xFe_{3-x}O_4$ 박막시료들의 X-선 회절실험 결과, V의 조성 변화에도 불구하고 $x=1.0$ 의 조성비까지 스피넬의 입방구조가 유지됨을 볼 수 있었다. 그 결과의 일부인 $x=0.5$ 박막에 대한 회절실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

격자상수값은 입방정의 면간 거리식을 이용하여 Miller 지수 불이기를 하였고, Nelson-Riley 함수 $((\cos^2\theta/\sin\theta) + (\cos^2\theta/\theta))$ 을 최소제곱법으로 fitting하여 $\theta=90^\circ$ 로 외삽시켜

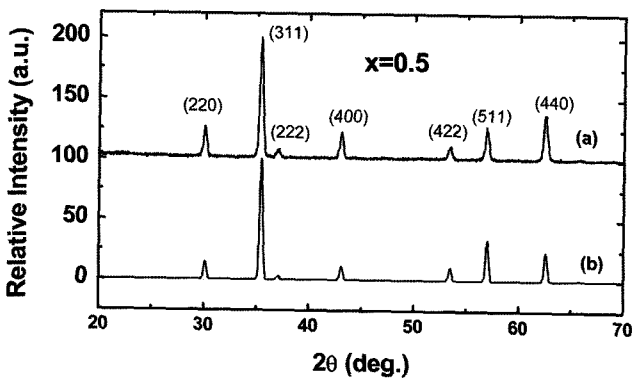


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $V_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ thin film; (a) experimental value, (b) calculated value.

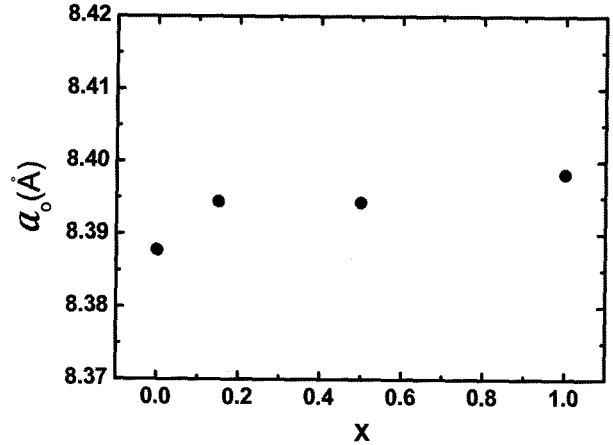


Fig. 2. The lattice parameter of $V_xFe_{3-x}O_4$ thin films.

a_0 값을 구하였다. 얻어진 격자상수값의 결과를 Fig. 2에 표시하였다. 격자 상수값 a_0 은 V 조성값이 증가함에 따라 약간 커지는 경향을 볼 수 있다. 팔면체자리에서 high spin 상태 Fe^{3+} 이온반경은 0.785 Å, Fe^{2+} 이온반경은 0.92 Å, V^{3+} 의 이온반경값 0.78 Å, V^{2+} 는 0.93 Å이고, 그리고 사면체자리 경우는 high spin 상태 Fe^{3+} 이온반경은 0.63 Å로 각각 알려져 있다[8]. 따라서 격자 상수값 a_0 의 약한 증가는 V의 조성이 증가함에 따라 처음에는 V^{3+} 이온이 B-자리의 Fe^{3+} 을 주로 치환하고, V 조성값이 더욱 증가함에 따라 Fe^{2+} 와 A-자리의 Fe^{3+} 를 약하게 치환하여 발생된 것으로 생각된다. 조성값 $x=0.5$ 박막에 대하여 단위 세포내의 치환된 원자위치를 정확히 알아보기 위하여 V^{3+} 이온이 B-자리의 Fe^{3+} 을 절반 치환한 것으로 간주하여 계산한 X-선 세기의 결과를 Fig. 1(b)에 나타내었다. 그림에서 각 회절선의 상대적 세기는 다음 식으로 계산하였다[9].

$$I = \left| \sum_s f_s \cdot \exp[2\pi i(hx_s + ky_s + lz_s)] \right|^2 \cdot j \cdot (1 + \cos^2\theta/\cos\theta \cdot \sin^2\theta) \cdot A(\theta) \cdot \exp(-B_s \cdot \sin^2\theta/\lambda^2) \quad (1)$$

여기서 f_s 는 원자산란인자, j 는 다중도, $A(\theta)$ 는 흡수인자를 각각 나타내며, 흡수인자는 정확히 알 수 없고 Debye-Waller인자 $\exp(-B_s \cdot \sin^2\theta/\lambda^2)$ 와 서로 상쇄되는 경향이 있으므로, 이 두 인자를 무시하고 나머지 세 가지 인자의 곱으로 세기 계산을 하였다. 앞에서 구한 결정격자를 이용한 Fig. 1의 세기 분석결과는 $x=0.5$ 박막시료에서 V^{3+} 이온이 B-자리의 Fe^{3+} 을 주로 치환하고 결정구조 역시 전형적인 스피넬구조를 갖는 것을 보여 준다.

Fig. 3는 $V_xFe_{3-x}O_4$ 박막 시료들의 V 2P 준위에 대한 XPS 측정으로 Doniac-Sunjic 방법을 이용하여 맞춘 결과를 보여준다. XPS 실험 결과는 XRD 결과와 일치되게 작은 x

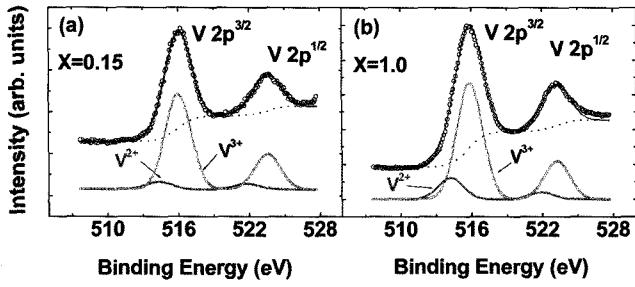


Fig. 3. XPS spectra of V 2p levels of $V_xFe_{3-x}O_4$ thin films and the results of Doniac-Sunjic line-shape fitting on the spectra.

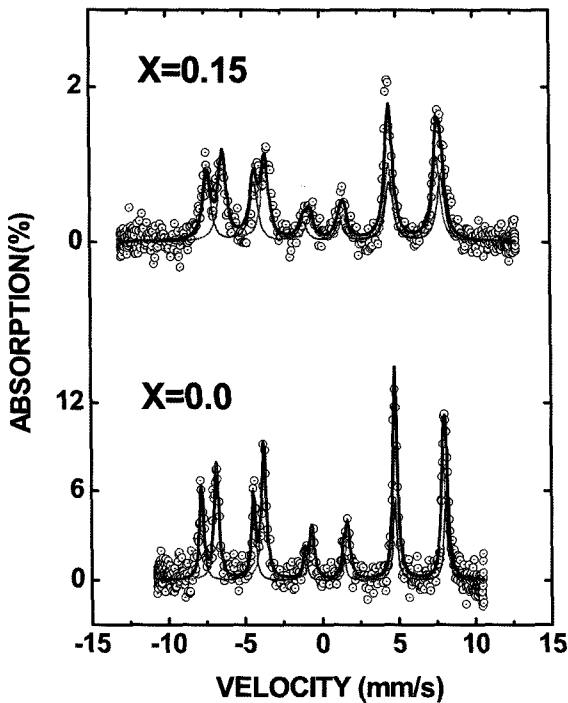


Fig. 4. Mössbauer spectra of $V_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0.0, 0.15$) thin films at room temperature.

값에서는 V^{3+} 치환이 지배적이거나, x 값이 더욱 증가함에 따라 V^{2+} 이온의 밀도가 약간 증가되는 것을 나타낸다.

$V_xFe_{3-x}O_4$ 박막들의 미세적인 자기특성과 양이온 거동을 CEMS를 이용하여 조사하였다. Fig. 4와 5는 상온에서 취한 V 조성 변화에 대한 CEMS 스펙트럼 결과를 보여준다. 스펙트럼은 두 set의 6선 hyperfine pattern으로 구성되어 있는데, 여기서 외곽쪽의 비교적 날카로운 선폭을 보여주는 것이 A-자리의 Fe^{3+} 에 대한 부스펙트럼이고 안쪽 것이 B-자리의 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 에 대한 것이다. Fe_3O_4 에서는 B-자리의 경우는 잘 알려진 바와 같이 전자의 hopping으로 상온에서 $Fe^{2.5}$ 의 전하 상태를 갖는 것으로 볼 수 있다[1]. 따라서 아래식과 같이 각각 A-자리와 B-자리에 대한 2 set의 6개 흡수선을 모두 12 Lorentzian 선형으로 하여 최소 제곱법을 써서 fitting하였다.

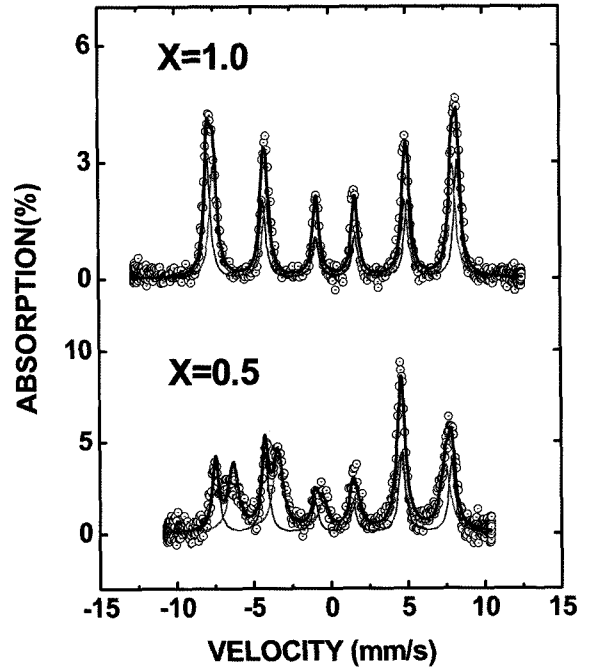


Fig. 5. Mössbauer spectra of $V_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0.5, 1.0$) thin films at room temperature.

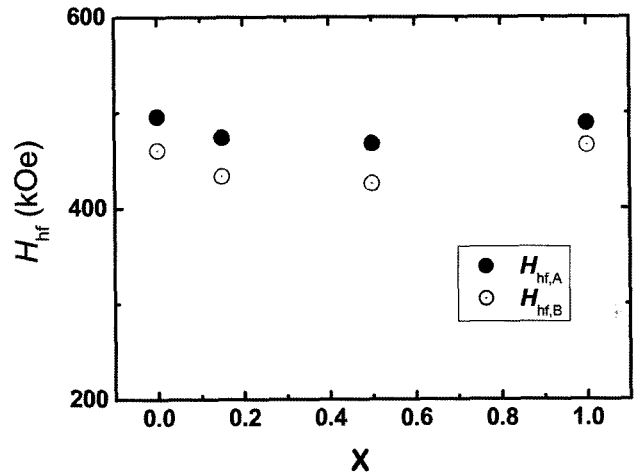


Fig. 6. Hyperfine field strength as a function of V content (x) in $V_xFe_{3-x}O_4$ thin films at room temperature.

$$Y = \sum_{j=1}^2 \left[\frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^6 \frac{A_{ij}\Gamma_{ij}}{(x - v_{ij})^2 + (\Gamma_{ij}/2)^2} \right] \quad (2)$$

여기서 v_{ij} , Γ_{ij} , A_{ij} 는 각각의 흡수선에 대한 위치와 선폭 그리고 면적을 의미한다. 그리고 각각 스펙트럼 set에서 6개선의 선폭 Γ_j 는 일정한 값을 갖도록 구속조건을 주어 fitting을 시행하였다.

전반적으로 $x=0.0$ 의 경우 스펙트럼은 전형적인 Fe_3O_4 의 Mössbauer 결과로서 날카로운 스펙트럼을 보여주며, x 값의

증가에 따라 A, B 자리에 대한 부스펙트럼의 분리가 좁아져 $x=1.0$ 에서는 거의 붙어있는 모습을 띠며, 선폭은 다소 증가하는 스펙트럼 pattern으로 나타났다.

Fig. 6은 V 조성값 변화에 따른 A-자리와 B-자리에 각각 대한 초미세자기장 H_{hf} 값의 변화를 보여 준다. Fe_3O_4 에서는 A-자리와 B-자리에 대하여 $H_{hf,A}=496.1$ kOe, $H_{hf,B}=460.9$ kOe로 각각 얻어졌는데, 이것은 다른 분말 시료들의 결과[1]와 잘 일치하는 것이다. x 값 증가에 대하여 초미세자기장 H_{hf} 값의 감소는 V^{3+} 이온이 B-자리의 Fe^{3+} 을 치환함으로써 발생된 교환 상호작용 변화의 결과로 해석된다.

Fig. 7과 8에 V 조성값 변화에 대한 전기사중극자 shift ΔE_Q 값과 isomer shift δ 값의 변화를 표시 하였다. isomer shift 값은 대체로 Fe^{3+} 이온의 값을 보여준다. 그러나 작은 x 값 영역에서 B-자리값이 비교적 큰 0.5 mm/sec 이상으로 나

타난 것은 전자 hopping에 의한 $Fe^{2.5+}$ 전하값이 가능함을 암시한다. 전기 사중극자 shift 값의 경우도 Fe 이온이 사면체 자리와 팔면체자리 차지하는 특성을 잘 보여주고 있는데, B-자리의 값이 x 의 증가와 $\Delta E_{Q,B}$ 값이 함께 줄어드는 것은 XPS 결과에서 보여 주듯이 V^{3+} 의 Fe^{3+} 치환효과뿐만 아니라 약하지만 V^{2+} 의 Fe^{2+} 치환도 발생하여 국부적인 대칭성의 변화가 일어남을 의미한다. 그리고 그것으로 인하여 A-자리 주위의 전하분포에 영향을 주어 A-자리 $\Delta E_{Q,A}$ 값도 변화되는 것으로 볼 수 있다[10].

Fig. 9과 10에서는 A-자리와 B-자리에 각각 대한 평균 선폭 $\langle \Gamma \rangle$ 값과 부스펙트럼들의 면적비 A_B/A_A 값의 변화를 보여준다. V 조성값의 증가에 따라 B-자리에 대한 선폭이 크게 증가하였는데, 이것은 B-자리 Fe 이온 원자핵의 초미세자기장에 주위 6개의 B-자리에 위치하는 V 이온의 분포 변화가

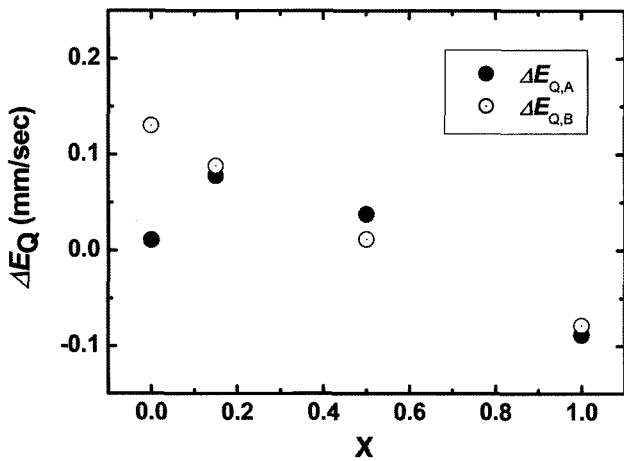


Fig. 7. Electric quadrupole shift as a function of V content (x) in $V_xFe_{3-x}O_4$ thin films at room temperature.

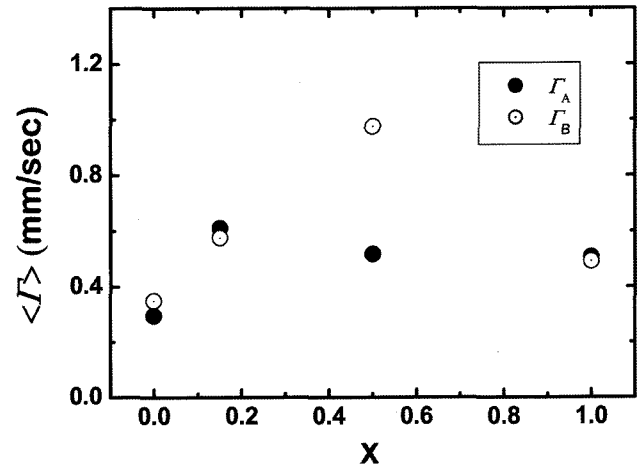


Fig. 9. Average linewidths as a function of V content (x) for Mössbauer spectra of $V_xFe_{3-x}O_4$ thin films.

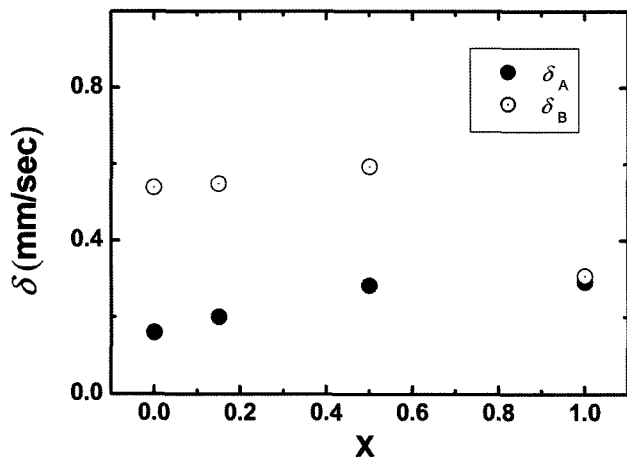


Fig. 8. Isomer shift as a function of V content (x) in $V_xFe_{3-x}O_4$ thin films at room temperature.

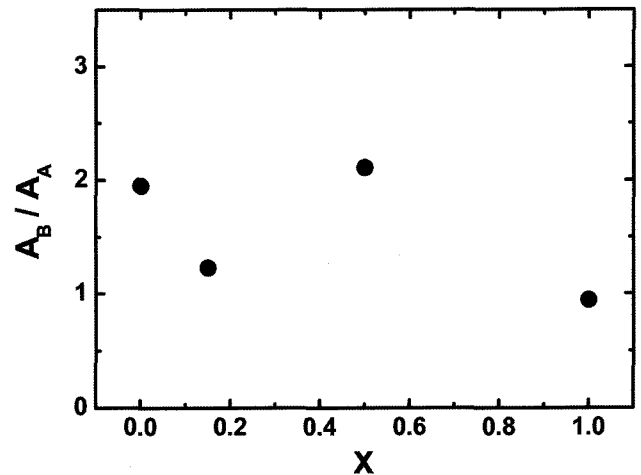


Fig. 10. Area ratio of the B to A subspectra as a function of V content (x) in $V_xFe_{3-x}O_4$ thin films.

영향 주어 발생된 것이라 할 수 있다. 그러므로 $x = 0.5$ 에서 가장 큰 선폭값의 결과를 보여준다. B-자리와 A-자리 면적비는 recoil-free fraction의 비 f_B/f_A 를 1로 하여 계산하였다. $x = 0.0$ 의 경우 조성비와 같이 2:1의 값으로 나타났으며, $x = 1.0$ 에서는 면적비가 $A_B/A_A = 1$ 로 나타났는데, 이것은 V^{3+} 가 대부분 B-자리의 Fe^{3+} 이온을 대치하는 것으로 해석할 수 있다. 다만 부스펙스럼 분리가 완전하지 못하여 앞으로 외부 자기장하의 실험과 온도 변화 실험등 추가실험이 필요한 부분이다. 그리고 $x = 0.15$ 와 0.5 에서는 양이온 분포에 기인한 자기 교환상호작용의 변화로 선폭 증가가 나타났고, 이로 인하여 면적비 변화가 크게 나타난 것으로 생각된다.

IV. 결 론

$V_xFe_{3-x}O_4$ 박막 시료를 sol-gel법으로 만들어 V 치환에 따른 Fe_3O_4 의 결정구조적 및 초미세 자기적 특성을 조사하였다. $V_xFe_{3-x}O_4$ ($x=1.0$)박막 시료는 스피넬구조로서 V 조성값 증가에 따라 격자상수값이 조금 증가하였다. 이것은 x 값 증가에 따라 처음에는 V^{3+} 이온이 B-자리의 Fe^{3+} 이온을 주로 치환하지만 증가 폭이 커지면서 V^{2+} 이온의 Fe^{2+} 치환도 발생되어 나타난 것이며, XPS 결과와도 잘 일치하는 결론을 보여준다. CEMS 측정에서도 역시 B-자리의 Fe^{3+} 이온이 V^{3+} 이온으로 주로 치환되고 V 조성값이 증가함에 V^{2+} 이온도 Fe^{2+} 을 치환하게 되어 Fe 이온 주위의 국부적 전하분포와 대칭성의 변화를 초래하는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 인천대학교 2006년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음. 이에 감사를 드린다.

참고문헌

- [1] T. Cranshaw and G. Longworth, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry vol.1. G. J. Long eds., Plenum press, New York (1984) pp. 185.
- [2] K. Kriebel, T. Schaeffer, J. A. Paulsen, A. P. Ring, C. C. H. Lo, and J. E. Synder, J. Appl. Phys., **97**, 10F101 (2005).
- [3] E. J. W. Verwey and J. H. Boer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, **55**, 531 (1936).
- [4] J. R. Cullen and E. Callen, J. Appl. Phys., **41**, 879 (1970).
- [5] E. R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer, and E. Segal, Phys. Rev., **122**, 1447 (1961).
- [6] P. Seneor, A. Fert, J.-L. Maurice, F. Montaigne, F. Petroff, and A. Vaures, Appl. Phys. Lett., **74**, 4017 (1999).
- [7] D. L. Peng, T. Asai, N. Nozawa, T. Hihara, and K. Sumiyama, Appl. Phys. Lett., **81**, 4598 (2002).
- [8] O. Muller and R. Høy, The Major Ternary Structural Families, Springer-Verlag, New York (1974) pp. 5.
- [9] H. P. Klug and L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, John-Wiley and Sons Inc. (1954) pp. 157.
- [10] H. N. Ok and B. J. Evans, Phys. Rev. B, **14**, 2956 (1976).

Mössbauer Study of Crystallographic and Magnetic Properties in Vanadium Ferrite ($V_xFe_{3-x}O_4$) Thin Films

Jae Yun Park*

Department of Materials Science and Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

Kwang Joo Kim

Department of Physics, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

(Received 10 January 2008, in final form 1 February 2008)

The mixed ferrite $V_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0.0, 0.15, 0.5, 1.0$) thin films were prepared by sol-gel method. Their crystallographic and magnetic hyperfine properties have been studied using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS). The crystal structure is found to be cubic spinel throughout the series ($x \leq 1.0$), and the lattice parameter a_0 increases linearly with increasing V content. XRD, XPS and CEMS indicate that V^{3+} substitution for Fe^{3+} in B-site is superior to V^{2+} substitution for Fe^{2+} in B-site. It is noticeable that both quadrupole shift and hyperfine field decreases with increasing V composition, suggesting the change of local symmetry and accompanying line-broadening. The line-broadening on CEMS spectra can be explained by the distribution of magnetic hyperfine fields.

Keywords : sol-gel method, conversion electron Mössbauer spectroscopy, cation preference, X-ray photoemission spectroscopy, magnetic hyperfine field