

## Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O의 뫼스바우어 분광학적 연구

김성진 · 이상률 · 박철수 · 김응찬\* · 조영걸 · 김동호

영남대학교 물리학과, 경북 경산시 대동 214-1, 712-749

(2008년 1월 15일 받음, 2008년 1월 29일 최종수정본 받음)

Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O(0≤x≤0.03)의 자기적 특성을 알아보기 위해 XRD, VSM, 뫼스바우어 분광 실험을 하였다. Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O의 X-ray 회절 패턴은 전형적인 wurtzite 구조를 나타내었다. VSM(Vibrating Sample Magnetometer)을 사용하여 자기적 특성을 측정한 결과 상온에서 자기 이력곡선(M-H)은 강자성을 보이며, 0.8 T에서 Fe 원자당 자기 모멘트는 약 2 μ<sub>B</sub>가 측정 되었다. 단, x = 0.04 일 때는 약 0.4 μ<sub>B</sub>가 측정되었다. Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O의 뫼스바우어분광실험은 100 K에서 300 K에 이르는 다양한 온도 범위에서 실행 하였다. Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O의 뫼스바우어 스펙트럼 결과를 보면 주로 강자성(six-Lorentzian)상을 나타냈으며, 약한 상자성(Doublet)상이 발견 되었다. Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O와 Zn<sub>0.97</sub>Fe<sub>0.03</sub>O에 대해 실온에서 측정된 초미세 자기장 값은 각각 411 kOe, 377 kOe으로 강자성을 나타내었다. Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O의 강자성상에 대해 실온에서 측정된 이성질체 이동값은 -0.107 mm/s를 나타내었고, 이는 Fe<sup>0</sup> 상태를 나타낸다. 반면 Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O의 상자성상에 대해 실온에서 측정된 이성질체 이동값은 1.117 mm/s 상태이고 이는 Fe<sup>2+</sup>를 나타내었다.

주제어 : Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O, 뫼스바우어, Ti-getter

### I. 서 론

최근 자기적 불순물을 n-type 에 도핑시켜 실온 이상에서 강자성을 보이는 II-VI족 ZnO 반도체[1-5]에 대해서 많은 연구가 진행 중이다. 본 실험에서는 Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O(0≤x≤0.03)을 뫼스바우어[6-8] 분광실험과 X-ray회절실험 그리고 자화를 측정 을 통하여 Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O의 자기적 특성과 자화(磁化)에 따른 강자성과 상자성의 분포를 알아보려고 한다. 시료의 준비는 산화물의 분말시료를 사용하고 직접합성법(solid state reaction)법으로 제조를 목표로 한다. 시료 구조 분석을 위해 시료의 분말 회절과 박막의 XRD(X-Ray Diffraction)실험을 실시 한다. 이로부터 시료의 성장방향과 격자상수를 구한다. 그리고 VSM(Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하여 시료의 자성을 측정하고, 자성의 이력곡선과 온도에 따른 변화로부터 자성의 특성을 규명하였다. 마지막으로 뫼스바우어 분광 연구를 통해 미시적 관점에서 초미세 자기장값과 이성질체이동값을 측정하여 자기적 특성을 관찰하고 도핑된 자성물질의 분포를 조사해 보았다.

### II. 실험

시료 제조는 직접합성법을 이용하여 ZnO에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, <sup>57</sup>Fe를 적정 당량비로 혼합하여 Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O(0≤x≤0.03)분말을 제조 하였다. 뫼스바우어 분광실험 시 흡수율을 높이기 위해 <sup>57</sup>Fe를 사용하였다. 각 원소들을 적정 당량비로 섞은 후에 약 1

시간 반에서 2시간 정도 alcohol을 용매로 하여 충분히 milling하였다. 잘 섞인 분말을 빈 석영관 안에 넣고, 그 위에 Ti-getter를 넣고 진공 상태로 만들었다. Ti-getter을 넣어주는 이유는 Titanium이 고온에서 산소와 질소, 공기 속의 수분과 쉽게 결합하는 성질을 가지고 있기 때문에 이것을 이용하면 좀더 낮은 산소 분압을 얻을 수 있기 때문이다. 이때 석영관 내의 압력은 10<sup>-5</sup> Torr 이하이다. 그리고 900 °C로 24 hrs. 동안 열처리 후 12 hrs. 동안 실온이 되기까지 약 70 °C/hr로 천천히 냉각시켰다. Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O(0≤x≤0.03) 시료의 제조도 Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O시료와 동일한 방법으로 제조하였다. 이와 같이 제조된 시료의 결정구조를 조사하기 위하여 XRD 패턴을 취하였다.

자화를 측정은 VSM 사용하여 실시하였다. 그리고 자기적 특성과 자화에 따른 강자성과 상자성의 분포를 알기 위해서 뫼스바우어 스펙트럼을 이용하였으며, 온도는 액체질소 온도로부터 300 K까지 변화시켰다.

### III. 결과 및 토론

Ti-getter를 사용하여 제작한 Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O sample을 VSM으로 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O의 농도별 자화도값을 비교한 결과 0.8 T에서 Fe 원자당 자화도가 약 2.5 μ<sub>B</sub> 정도의 값이 나왔다. X-Ray를 이용하여 측정한 Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O의 회절도를 Fig. 2에 나타내었다.

Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O의 구조를 분석한 결과 전형적인 wurtzite 구조를 가지는 것으로 발견되었고, x = 0.01과 x = 0.01의 농도로

\*Tel: (053) 810-2343, E-mail: eckim@yu.ac.kr

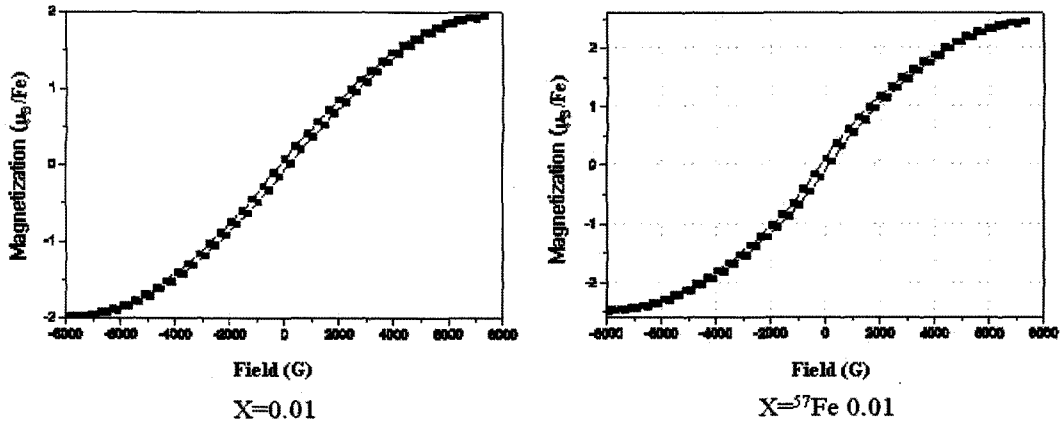


Fig. 1. Hysteresis curves of  $Zn_{1-x}Fe_xO$  powder sample measured at room temperature.

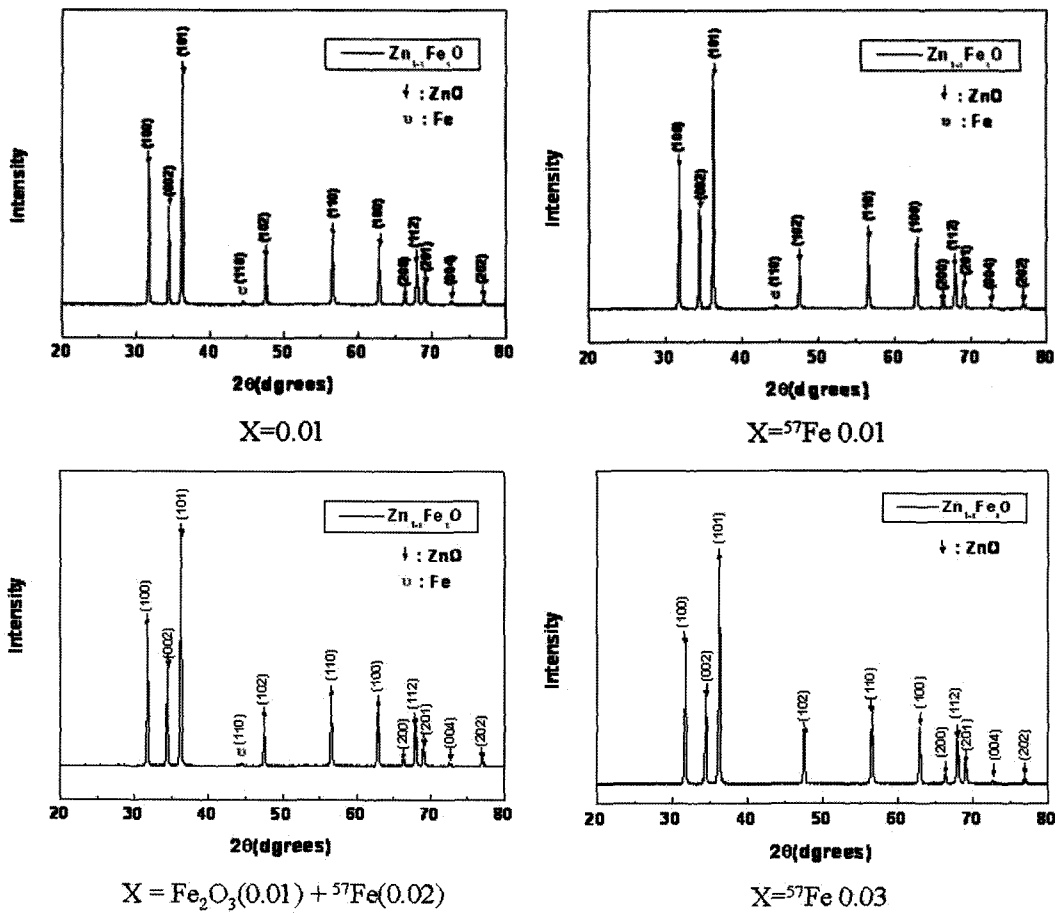


Fig. 2. XRD patterns of  $Zn_{1-x}Fe_xO$  powder sample after annealing at 900 °C for 24 h.

$^{57}Fe$ 를 첨가한 시료와  $Fe_2O_3(x = 0.01) + ^{57}Fe(x = 0.02)$  일 때는 이차상 Fe가 나왔으며,  $x = 0.03$ 으로  $^{57}Fe$  를 첨가 시킨 시료는 이차상이 발견되지 않았다.

$Zn_{1-x}Fe_xO$ 에 대해 100 K에서 300 K에 이르는 온도에서 측정된 뫼스바우어 스펙트럼을 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5에 나타내었다.

$Zn_{1-x}Fe_xO$ 의 뫼스바우어 스펙트럼 결과를 보면 주로 강자성(six-Lorentzian)상을 나타냈으며, 상자성 기여분이 상당히 큰 것으로 판단됩니다.

$Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$ 와  $Zn_{0.97}^{57}Fe_{0.03}O$ 에 대해 실온에서 측정된 초미세 자기장 값은 각각 411 kOe, 377 kOe로 측정되었다.  $Fe_2O_3(x = 0.01) + ^{57}Fe(x = 0.02)$ 로 혼합된 시료에 대한 초미세

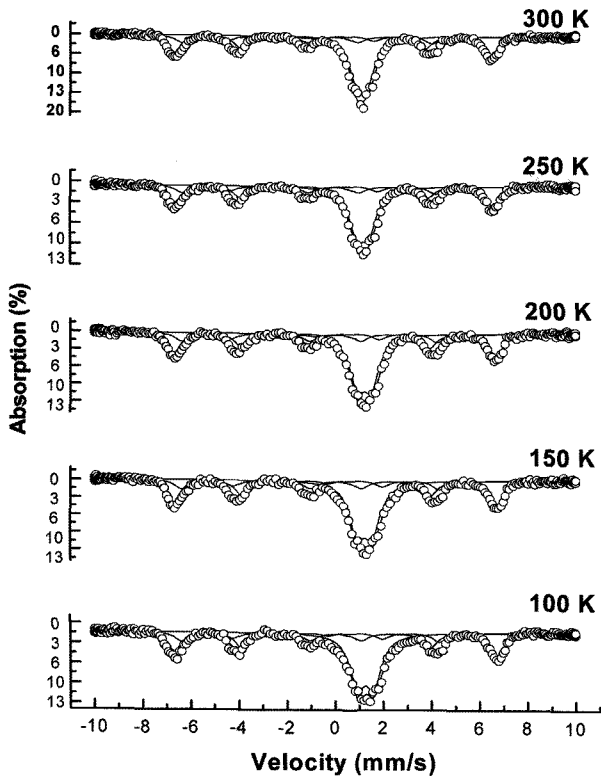


Fig. 3. Mössbauer spectra of  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $x = 0.01$ ) at various temperatures ranging from 100 to 300 K.

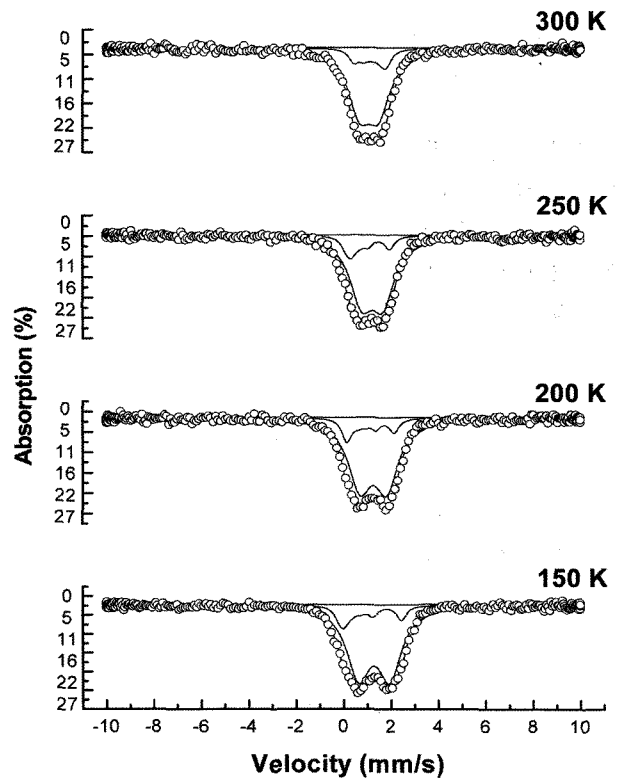


Fig. 5. Mössbauer spectra of  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $x = ^{57}Fe, 0.03$ ) at various temperatures ranging from 150 to 300 K.

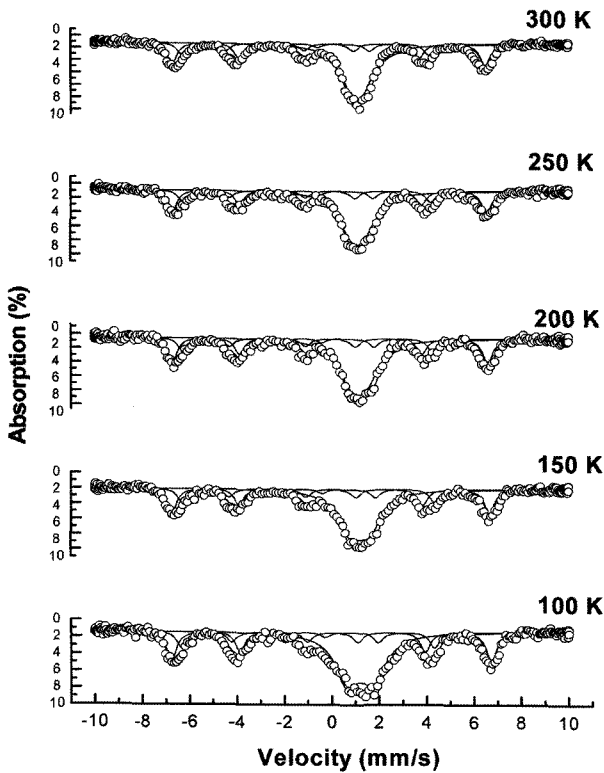


Fig. 4. Mössbauer spectra of  $Zn_{1-x}Fe_xO$  [ $x = Fe_2O_3 (0.01) + ^{57}Fe (0.02)$ ] at various temperatures ranging from 100 to 300 K.

자기장 값은 409 kOe으로 측정 되었으며 이값은  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$ 의 초미세 자기장 값과 비슷하였다. 에 대한 초미세 자기장 값은 330 kOe 정도를 나타내는데[9], 이 값으로부터 본 실험에서 제작된  $Zn_{1-x}Fe_xO$ 가 강자성 DMS를 형성하는 것을 알 수 있었다.  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$ 의 강자성상에 대해 실온에서 측정된 이성질체이동값은  $-0.107$  mm/s를 나타내었고, 이는  $Fe^0$  상태를 나타낸다. 반면  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$ 의 상자성상에 대해 실온에서 측정된 이성질체 이동 값은  $1.117$  mm/s 상태이고 이는  $Fe^{2+}$ 를 나타내었다. 이와 같은 현상은 다른 시료에서도 같게 검출 되었다.

#### IV. 결 론

직접합성법을 이용하여  $Zn_{1-x}Fe_xO(0 \leq x \leq 0.03)$ 를 제조 하였다.  $Zn_{1-x}Fe_xO$ 의 X-ray 회절 패턴은 전형적인 wurtzite 구조를 나타내었다. 그리고 VSM (Vibrating Sample Magnetometer)을 사용하여 자기적 특성을 측정한 결과 상온에서 자기 이력곡선(M-H)은 강자성을 보이며, 0.8 T에서 Fe 원자당 자기 모멘트는 약  $2.5 \mu_B$ 가 측정 되었다.  $Zn_{1-x}Fe_xO$ 의 뫼스bauer 스펙트럼 결과를 보면 주로 강자성(six-Lorentzian)상을 나타냈으며, 약간의 상자성(Doublet)상이 발견 되었

다.  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$ 와  $Zn_{0.97}^{57}Fe_{0.03}O$ 에 대해 실온에서 측정된 초미세 자기장 값을 보면 두 시료가 강자성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 또한  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$ 의 강자성상에 대해 실온에서 측정된 이성질체이동값은  $-0.107$  mm/s를 나타내었고, 이는  $Fe^0$  상태를 나타낸다. 반면  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$ 의 상자성상에 대해 실온에서 측정된 이성질체 이동 값은  $1.117$  mm/s 상태이고 이는  $Fe^{2+}$ 를 나타내었다[10]. 이것은 Fe 첨가가 Fe cluster를 형성하지 않고 Zn을 대신하여 치환되었다는 것을 나타낸다.

### 감사의 말씀

본 연구는 포항나노기술집적센터의 지원으로 이루어 졌으며, 이에 감사를 드린다.

### 참고문헌

[1] Y. Lu, I. A. Dajani, and R. J. Knize. *Electron. Lett.*, **42**, 1309 (2006).

[2] J. Alaria, M. Bouloudenine, G. Schmerber, S. Colis, A. Dinia, P. Turek, and M. [8] Lei Chen, Qihong Lou, and Zhijiang Wang. *Proc. SPIE* 6020, 60201Z (2005).  
 [3] Tsutomu Shinagawa, Masanobu Izaki, Haruyuki Inui, Kuniaki Murase, and Yasuhiro Awakura. *J. Electrochem. Soc.*, **152**, G736 (2005).  
 [4] Jeff Nause, Ming Pan, Varatharajan Rengarajan, William Nemeth, Shanthi Ganesan, Adam Payne, Nola Li, and Ian Ferguson. *Proc. SPIE* 5941, 59410D (2005).  
 [5] K. Ando, H. Saito, Zhengwu Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, Y. Matsumoto, and H. Koinuma, *J. Appl. Phys.*, **89**, 7284 (2001).  
 [6] Tadeusz Pustelny. *Proc. SPIE* 2998, 348 (1997).  
 [7] T. Ruskov, I. Spirov, M. Ritschel, C. Müller, A. Leonhardt, and R. Ruskov. *J. Appl. Phys.*, **100**, 084326 (2006).  
 [8] Vadim Ksenofontov, Gennadiy Melnyk, Marek Wojcik, Sabine Wurmehl, Kristian Kroth, Sergey Reiman, Peter Blaha, and Claudia Felser. *Phys. Rev. B*, **74**, 134426 (2006).  
 [9] H. M. Lee, S. J. Kim, I. B. Shim, and C. S. Kim, *IEEE Tans. Magn.*, **39**, 2788 (2003).  
 [10] J. M. Sullivan and S. C. Erwin, *Phy. Rev. B*, **67**, 144415 (2003).

## The Study on Mössbauer Spectroscopy of $Zn_{1-x}Fe_xO$

S. J. Kim, S. R. Lee, C. S. Park, E. C. Kim\*, Y. G. Joh, and D. H. Kim  
*Department of Physics, Yeungnam University, Gyongsan 214-1, Kyungbook 712-749, Korea*

(Received 15 January 2008, in final form 29 January 2008)

Recently, the - semiconductor ZnO, normally n-type, doped with magnetic impurities was reported to be ferromagnetic above room temperature. Since ZnO is optically transparent, ferromagnetic ZnO should be a transparent magnet as well. The purpose of this study was to carry out Mössbauer, X-ray and magnetic-susceptibility measurements on  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  to examine its magnetic properties and to separate the contributions of the ferromagnetic and the paramagnetic phases to the magnetization. The X-ray diffraction (XRD) data for  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  showed a typical hexagonal structure, with no indication of a secondary phase. The magnetic hysteresis (M-H) curve at room temperature showed an obvious ferromagnetic behaviour, and the magnetic moment per Fe atom under an applied field of 0.8 T was estimated to be about  $2 \mu_B$ , suggesting a low spin configuration of Fe ions. Mössbauer spectra of  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  have been taken at various temperatures ranging from 100 to 300 K. The Mossbauer spectrum of  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  consists of a ferromagnetic (six-Lorentzian) and a paramagnetic phase (doublet).

**Keywords :**  $Zn_{1-x}Fe_xO$ , Mössbauer, Ti-getter