

Mn, Fe, Co, Ni 가 치환된 TiO₂ magnetic semiconductor의 자기적 성질에 관한 연구

국민대학교 이희민, 심인보, 김상진, 김철성

Magnetic properties of (Mn, Fe, Co, Ni)-doped titania magnetic semiconductor

Kookmin Univ. Hi Min Lee*, In-Bo Shim, Sam Jin Kim, Chul Sung Kim

1. 서 론

컴퓨터의 대중화와 인터넷과 이동통신의 발달에 의한 급속한 정보화에 따라 정보의 효율적인 처리와 저장 기술의 발달이 요구되고 있다. 더 나아가서 최근에는 정보기기의 휴대성에 대한 요구가 증대됨에 따라, 정보기기의 초고속화, 소형화, 대용량화 및 저전력화가 크게 요구되고 있는 실정이다. 차세대 정보기술은 정보의 처리와 저장을 위하여 전자가 가지는 전하와 스핀의 개념을 동시에 활용하는 조합기술, 즉 스핀트로닉스(spintronics)의 발전 여부에 상당부분 의존할 것으로 예상된다. 이러한 재료의 전기적 전도 특성과 자기적 특성과의 조합에 의한 새로운 기능성 재료의 개발을 목표로 희박 자성 반도체(diluted magnetic semiconductor: DMS)에 대한 관심은 1960년대 이후 부터 시작하였으나 실제 소자로 사용되기에 가장 큰 문제점은 큐리온도가 매우 낮다는 것이었다. 하지만 최근 들어 이에 대한 관심이 고조되면서 상온에서 강자성을 띠는 Ti_{1-x}Co_xO₂[1], Mn이 도입된 CdGeP₂[2] 등과 같은 새로운 DMS 물질들이 개발 되어지고 있으나 아직 그 메커니즘이 명확히 규명되어 지고 있지는 않다. 본 연구에서는 졸-겔법으로 M_{0.05}Ti_{0.95}O₂(M= Mn, Fe, Co, Ni) 분말을 합성하여 치환된 원소의 종류에 따른 결정학적 및 자기적 성질 변화와 특히, Fe-TiO₂의 경우 TiO₂ 구조 안에서의 Fe의 이온가 및 거동을 Mössbauer 분석 실험을 통하여 살펴보고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 결정형 M_{0.05}Ti_{0.95}O₂(M= Mn, Fe, Co, Ni) 분말을 제조하였다. 출발물질로는 Ti-butoxide, Mn-acetate, Fe-acetate, Co-acetate, Ni-acetate를 사용하였고, 출발물질의 용해도를 고려하여 acetic acid, 2MOE 및 초순수 장치를 이용한 3차 증류수를 주 용매로 선정하여 졸을 제조한 후 150 °C의 온도에서 48 시간 동안 건조하여 겔화 시킨 뒤 각각의 온도에서 열처리하여 최종적인 분말을 얻었다. 시료의 열처리 온도에 따른 결정화 온도를 결정하고 결정구조 및 입도(grain size) 등을 확인하기 위하여 CuK α 선을 사용하는 Philips사 X' Pert(PW1827) X-선 회절기를 이용하여 X-선 회절도를 측정하였으며 scanning 속도를 분당 0.5 °로 하여 분해능을 증가시켰다. 시료의 자성특성은 진

동 시료형 자력계(VSM)를 이용하여 외부자계를 1 T까지 인가한 상태에서 상온에서의 자기이력곡선을 통해 측정하였으며, 특히 Fe-TiO₂의 경우 미량의 ⁵⁷Fe를 치환한 ⁵⁷Fe_{0.01}Ti_{0.99}O₂ 시료의 Mössbauer 스펙트럼을 15 K와 상온에서 측정하여 Fe 이온분석을 통해 TiO₂ 안에서의 Fe의 이온가 및 거동을 살펴보았다. 이때 γ 선원은 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 20 mCi의 ⁵⁷Co 단일 선원을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

XRD 분석 결과 M_{0.05}Ti_{0.95}O₂(M= Mn, Fe, Co, Ni) 시료들은 400 °C 이상의 온도에서 순수한 anatase 결정상이 생성됨을 확인할 수 있었고 500, 550 °C에서는 anatase의 회절피크가 더욱 발달하였다. 600 °C 이상의 온도에서 열처리한 시료들에서는 상전이에 기인하여 저온상인 anatase와 고온상인 rutile이 혼재하고 있으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 anatase상이 rutile상으로 전이하여 800 °C 이후부터는 완전한 rutile상만 존재함을 알 수 있다. 이때, rutile상으로의 전이가 많아짐에 따라 2차 결정상이 함께 존재하기 시작하는데 이는 rutile에 비해 anatase의 결정학적 빈 자리에 전이금속이 쉽게 치환될 수 있기 때문이라 생각할 수 있다. X-선 회절 pattern으로부터 500 °C에서 열처리된 순수한 anatase 구조를 갖는 M_{0.05}Ti_{0.95}O₂(M= Mn, Fe, Co, Ni) 시료들에 대해 space group이 I4/amd인 tetragonal 구조로 분석하였다. 이때 격자 상수는 Mn, Fe, Co, Ni이 치환 됨에 따라 a₀=3.792 ~ 3.789 Å으로 거의 변화가 없었으나 c₀=9.447 ~ 9.538 Å로 점차 증가함을 알 수 있고, 이때 입자크기는 약 180 ~ 200 Å을 가졌다. Magnetic hysteresis loops 측정을 통하여 1 T의 외부자장을 인가 시 Mn, Fe, Co, Ni이 치환 됨에 따라 보자력 값은 크게 변화가 없었으나 자화 값이 0.106 ~ 0.0236 emu/g로 점차 감소함을 알 수 있다. Fig. 1은 ⁵⁷Fe_{0.01}Ti_{0.99}O₂ 시료의 15 K에서의 Mössbauer 스펙트럼을 나타내고 있으며, 이때 Fe 이온은 Fe³⁺로 존재함을 알 수 있다.

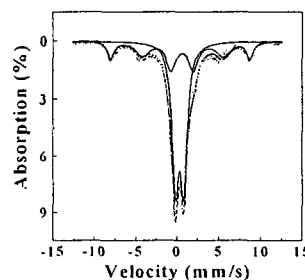


Fig. 1. Mössbauer spectrum of ⁵⁷Fe_{0.01}Ti_{0.99}O₂ at 15 K.

참고문헌

- [1] Y. Masumoto, M. Murakami, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, Science 291, 854 (2001).
- [2] G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, and K. Sato, jpn. J. Appl. Phys. 39, L949 (2000)