

Mössbauer spectroscopy and neutron diffraction of ^{57}Fe doped TiO_2

국민대학교 이희민*, 심인보, 김상진, 김철성

한국 원자력 연구소 최용남, 오화숙

1. 서 론

최근 Y. Masumoto[1]등에 의하여 Co가 도핑된 anatase 구조의 TiO_2 물질에서 상온 강자성 현상이 보고된 이후, 이에 대한 관심이 고조되면서 다른 연구 그룹들에 의해 실험적으로 상온 강자성을 성공하였다는 보고[2,3]가 있으나 현재 그 메커니즘에 대하여 명확한 해석이 되어있지 않고 있기 때문에 이것이 정말 자성반도체의 성질인지 아니면 clustering에 의한 것인지 아직 확실히 밝혀져 있지는 않다.

본 연구에서는 단일상의 anatase 구조를 갖는 ^{57}Fe 가 치환된 TiO_2 를 합성하여 그 결정학적 및 자기적 성질을 중성자 회절법과 Mössbauer 분광법으로 연구 하였다. 특히 ^{57}Fe 의 치환량 및 온도 변화에 따른 Mössbauer 스펙트럼으로부터 TiO_2 구조 안에서의 Fe의 이온가 및 거동을 살펴보고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 결정형 $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ 분말을 제조하였다. 출발물질로는 Ti-butoxide, Fe-acetate, ^{57}Fe powder를 사용하였고, 출발물질의 용해도를 고려하여 질산, 아세트산, 2MOE 및 초순수 장치를 이용한 3차 증류수를 주 용매로 선정하여 졸을 제조한 후 150°C 의 온도에서 48 시간 동안 건조하여 겔화 시킨 뒤 열처리하여 최종적인 분말을 얻었다. 결정구조의 분석을 위하여 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하는 Philips 회사의 X'pert x-선 회절기를 이용하였고, 중성자 회절 실험은 한국원자력연구소의 하나로 원자로에서 high resolution powder diffractometer (HRPD)를 이용하여 수행하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전통적인 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기로 측정하였으며, 이때 γ -선원은 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 50 mCi의 ^{57}Co 단일 선원을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Figure 1은 Fe가 0.25, 0.5 % 치환된 $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ 시료의 상온 (a) X-선 및 (b) 중성자 회절 패턴을 보여주고 있다. X-선 회절 패턴과 중성자 회절 패턴으로부터 제조된 모든 시료들은 순수한 anatase 구조의 단일상임을 확인할 수 있었고, 이때 결정구조는 space group이 $I4/amd$ 인 tetragonal 구조로 분석되었다. Fe의 치환량을 0.25 % 부터 5 % 까지 변화시켜 얻은 X-선 회절 패턴 분석 결과 그 치환량이 증가함에 따라 격자상수 a_0 는 거의 변화가 없었으나 c_0 는 점차 증가함으로 결국 unit cell의 volume이 증가

함을 나타내고 있다.

Mössbauer 스펙트럼은 $Ti_{1-x}^{57}Fe_xO_2$ ($0.0025 \leq x \leq 0.05$) 시료들에 대하여 14 K 부터 295 K 까지 온도를 변화 시키면서 측정하였다. 이때 각각의 스펙트럼들은 강자성상을 나타내는 6 line의 공명흡수선과 상자성상을 나타내는 날카로운 2 line의 공명흡수선이 함께 존재함을 보이고 있다. 특히 Fe의 치환량이 점차 증가함에 따라 강자성상을 나타내는 6 line이 차지하는 면적비가 급격히 감소하고 상자성상을 나타내는 2 line의 면적비가 증가함을 보였다. 이는 Magnetic hysteresis loops 측정을 통하여 얻은 결과와 잘 일치함을 보여주고 있다. Figure 2(a)와 (b)는 각각 ^{57}Fe 가 0.25, 0.5 % 치환된 $Ti_{1-x}^{57}Fe_xO_2$ 시료의 14 K와 300 K에서의 Mössbauer 스펙트럼을 보여주고 있다. 이때 이성질체 이동 값으로부터 Fe^{3+} 의 이온 상태를 확인할 수 있었다.

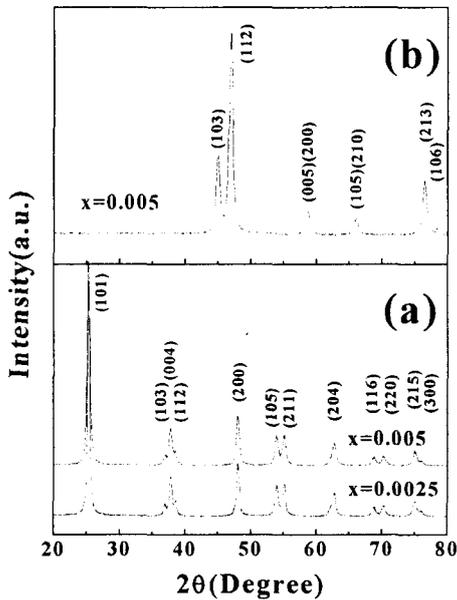


Fig. 1. (a) X-ray diffraction patterns and (b) neutron powder diffraction patterns of $Ti_{1-x}^{57}Fe_xO_2$.

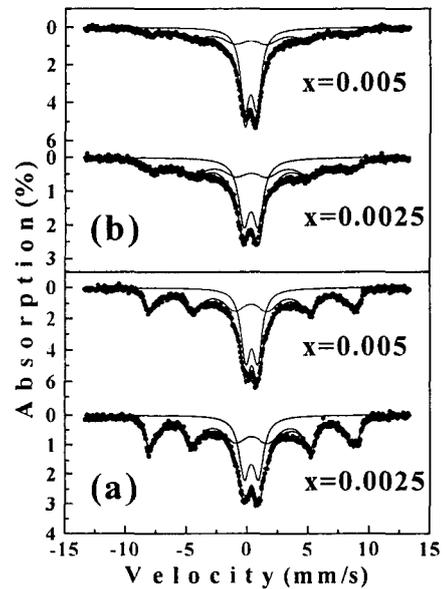


Fig. 2. Mössbauer spectrum of $Ti_{1-x}^{57}Fe_xO_2$ (a) at 14 K and (b) at 295 K.

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] S. A. Chambers and S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant and A. J. Kellock, N. Ruzycki, D. L. Ederer, and U. Diebold, Appl. Phys. Lett. 79, 3467 (2001).
- [3] in-Bo Shim, Sung-Yong An, Chul Sung Kim, Se-Young Choi, Yong Wook Park, J. Appl. Phys. 91, 7914 (2002).