

Nb가 도핑된 $Ti_{1-x}Fe_xO_2$ 에서의 반강자성 현상에 관한 연구

이희민*, 김삼진, 김철성
국민대학교 물리학과

1. 서론

TiO_2 를 모체로 하는 산화물 묽은자성반도체(diluted magnetic semiconductor) 물질 중 Co와 Fe가 도핑되었을 때 가장 높은 큐리온도(T_C)를 보임에도 불구하고, Fe가 도핑된 경우에 대해서는 상대적으로 많은 연구가 이루어지지 않았다. 특히, Fe가 도핑된 TiO_2 의 상온강자성 현상에 관한 연구 결과들 중 일부 연구그룹들은 물질 고유의 특성이라고 주장하고 있는 반면 [1,2], 다른 한편에서는 Fe_3O_4 와 같은 이차 상으로부터 기인한다고 주장하는 연구결과도 있다 [3]. 본 연구에서는 상온강자성 현상이 관측된 $Ti_{1-x}Fe_xO_2$ 에 대해 Nb를 함께 도핑하였을 때의 자기적 특성 변화에 대하여 살펴보았다. 같은 몰 비를 갖는 Fe와 Nb의 동시 도핑은 Fe^{3+} 이온이 Ti^{4+} 자리에 치환될 때 전하 불균형에 의해 형성되는 산소결함을 Nb^{5+} 를 치환함으로 방지하기 위한 목적으로 이루어졌다. Nb 도핑 후 자기모멘트 값이 크게 감소하였으며, 이는 Nb 도핑 후 TiO_2 내의 Fe 원자들이 주로 반강자성 결합에 기여하게 되었기 때문임을 알 수 있었다.

2. 실험방법

본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 $Ti_{1-x}Fe_xO_2$ 및 $Ti_{1-2x}Fe_xNb_xO_2$ ($x=0.005, 0.01$) 시료를 합성하였다. 출발원료로서는 titanium-butoxide ($Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$) 및 iron-isotope (^{57}Fe), niobium-chloride ($NbCl_5$)를 사용하였으며, 출발물질의 용해도를 고려하여 HNO_3 , acetic acid, 2-methoxyethanol 및 distilled water를 주 용매로 선정하였고, 제조된 졸을 $150^\circ C$ 의 온도에서 72 시간 동안 건조하여 겔화시킨 뒤 열처리를 통해 최종적인 분말을 얻었다. 결정구조의 분석을 위하여 $CuK\alpha$ 선을 사용하는 Philips 사의 X'pert x-선 회절기를 이용하였고, 자기적 특성을 알아보기 위하여 진동시료형 자화율측정기(VSM) 및 Mössbauer 분광기를 이용하였다. 이때 스펙트럼을 얻기 위하여 전통적인 전기역학적 등가속도형을 사용하였으며, γ -선원은 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 50 mCi의 ^{57}Co 단일 선원을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

X-선 회절패턴으로부터 $Ti_{1-x}Fe_xO_2$ 및 $Ti_{1-2x}Fe_xNb_xO_2$ ($x=0.005, 0.01$) 시료는 모두 단일상의 anatase 구조임을 확인할 수 있었으며, 이때 결정구조는 space group이 $I4_1/amd$ 인 tetragonal 구조로 분석되었다. 상온에서의 자기이력곡선 실험결과, Fe와 Nb가 동시에 도핑된 시료의 자기모멘트는 Fe만 도핑된 경우보다 크게 감소된 값으로 관측되었다. Mössbauer 스펙트럼은 모든 시료들에 대하여 4.2 K부터 295 K 까지 측정하였으며, 이때 각각의 스펙트럼들은 TiO_2 내의 Fe 원자들이 자기적으로 정렬된 상태임을 나타내는 육중선(sextet)과 상자성 상태임을 나타내는 날카로운 이중선(doublet)이 동시에 존재함을 보여주고 있다 (Fig.1). 이성질체 이동치 분석결과 도핑된 모든 Fe 원자들은 3+의 이온가로 존재함을 알 수 있었다. $x=0.01$ 시료에 대하여 Nb 도핑 전과 후의 상온에서의 sextet의 면적비는 각각 약 25 와 36 %로 분석되었으며, Nb 도핑 후 sextet의 면적비가 증가하였음에도 자기모멘트 값이 감소하였다는 것은 이때의 sextet 내의 Fe 원자들의 강자성에 대한 기여분이 감소하고, 상대

적으로 반강자성으로의 기여가 증가하였기 때문이라고 설명될 수 있다. Figure 2는 $Ti_{0.99}Fe_{0.01}O_2$ 와 $Ti_{0.98}Fe_{0.01}Nb_{0.01}O_2$ 시료에 3 kOe의 외부자장을 인가하였을 때 온도 변화에 따른 자화곡선을 나타내고 있다. 온도 변화에 따라 두 시료의 자화곡선 모두 복잡한 자기 거동의 형태를 보여주고 있으며, 약 150 - 400 K 온도 구간에서 Fe만 도핑된 시료의 자화곡선은 온도 증가에 따라 비교적 완만한 자기모멘트의 감소를 보여주고 있는 반면, Nb가 함께 도핑된 시료의 경우는 매우 작은 값의 변화를 가지고 오히려 조금씩 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 Nb 도핑 후의 자화곡선 거동은 반강자성 상호작용에 기여하는 Fe 원자들 때문인 것으로 판단되며, 이로부터 전 온도 구간에서의 자화곡선은 주로 반강자성과 상자성 기여하는 Fe 원자들의 거동이 동시에 나타난 것으로 설명될 수 있다. 결과적으로 온도 변화에 따른 자화곡선 실험으로부터, Nb 도핑 후에 감소된 자기모멘트와 Mössbauer 스펙트럼 상에서 증가된 sextet의 면적비는 Nb 도핑 후 Fe 원자들의 자기적 거동이 주로 반강자성 결합에 기여하게 되었기 때문임을 알 수 있다.

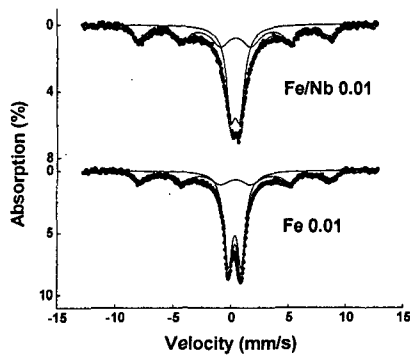


Fig. 1. Mössbauer spectra of $Ti_{0.99}Fe_{0.01}O_2$ and $Ti_{0.98}Fe_{0.01}Nb_{0.01}O_2$ at 4.2 K.

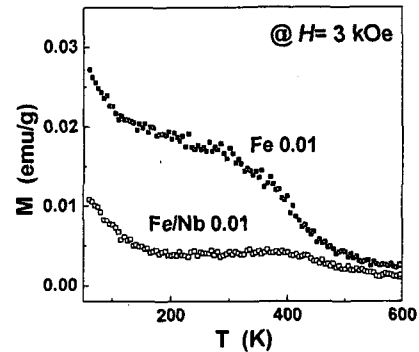


Fig. 2. Magnetization as a function of temperature for $Ti_{0.99}Fe_{0.01}O_2$ and $Ti_{0.98}Fe_{0.01}Nb_{0.01}O_2$.

4. 참고문헌

- [1] Z. Wang, W. Wang, J. Tang, L. D. Tung, L. Spinu, and W. Zhou, Appl. Phys. Lett., **83**, 518 (2003).
- [2] N. H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, a. Hassini, a. Ruyter, and F. Gervais, Phys. Rev. B, **70**, 195204 (2004).
- [3] Y. J. Kim, S. Thevuthasan, T. Droubay, A. S. Lea, C. M. Wang, V. Shutthanandan, S. A. Chambers, R. P. Sears, B. Taylor, and B. Sinkovic, Appl. Phys. Lett., **84**, 3531 (2004).