

α -Fe₂O₃ 박막에서 스핀 재 정렬에 관한 연구

서정철 · 이호선

원광대학교 자연과학대학 물리학과, 익산 570-749

(2000년 11월 1일 받음, 2000년 12월 12일 최종수정본 받음)

Si 기판 위에 α -Fe₂O₃ 박막을 pulsed laser deposition system으로 제조하여 결정학적 및 자기적 성질을 X선 회절 및 Mössbauer 분광법을 사용하여 연구하였다. 박막의 제조 조건은 laser의 출력 5.128 W/cm², 산소의 압력 0.1 torr, 기판의 온도 300 °C에서 가장 이상적이었으며 이를 공기 중 800 °C에서 1일간 열처리하였다. 입자는 크기는 길이 200~300 nm, 폭 70~150 nm 정도의 타원체로 기판에 비스듬히 누운 형태를 취하고 있으며 결정은 육방정계 형태의 corundum 구조로서 결정상수는 $a = 5.03 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $c = 13.73 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 로 측정되었다. 원자의 스핀 방향은 감마선 방향(기판에 수직 방향)에 대하여 평균적으로 Morin 변환 이하에서는 38°, 그 이상에서는 48°의 각을 이루며 특정한 방향을 선호하고있는 것으로 나타났다. Morin 변환은 200 K에서 실온까지 넓은 온도 범위에서 일어나며, c-축에 대한 원자의 스핀 방향은 48°에서 80° 정도의 변화만이 관측되었다.

I. 서 론

α -Fe₂O₃ (hematite)는 실온에서 반강자성체의 spin 배열에서 약간 canted된 약한 강자성체(weak ferromagnetism)의 성질 가지고 있으나 956 K의 높은 큐리온도를 가지고 260 K이하에서는 상변화를 일으켜 반강자성체로 변화하는 등 매우 흥미 있는 물질로서 오랜동안 많은 연구가 진행되어왔다.^[1-3] 근래 들어 수직자기기록이나 자기 다층박막에서 α -Fe₂O₃을 중간 매체로 하는 연구가 시도되고 있으나 얇은 박막 상태에서 α -Fe₂O₃이 가지는 결정 및 자기적 특성이 완전히 밝혀지지 못한 상태이다. 그 이유는 α -Fe₂O₃이 반강자성 또는 약한 강자성체로서 일반적인 거시적 측정 방법으로는 정확한 측정이 어려운데다가 극히 얇은 박막의 경우에는 더욱더 신호가 약하여 거의 불가능한 상태에 도달하기 때문이다. 비록 거시적인 자성의 크기가 크지 못하더라도 Fe 원자의 spin 크기는 여전히 크므로 미시적 측정으로 Mössbauer spectrometer의 사용을 시도할 수 있으나 자연 철을 사용한 시료로서는 ⁵⁷Fe가 전체 Fe의 2% 정도에 머물러 역시 그 측정이 명확하게 이루어질 수 없었다. 그래서 본 연구에서는 특별히 자연 철 대신 95.3%의 ⁵⁷Fe 동위원소로 농축된 원소를 사용하여 박막에 대한 Mössbauer 측정이 가능하도록 하였다. 특히 α -Fe₂O₃을 200 nm 이하의 얇은 박막으로 제조하여 AFM 및 X선 회절기 등을 이용한 거시적 측정과 Mössbauer spectrometer를 사용한 미시적 측정을 병행하여 박막에 형성된 결정 형태에 따른 원자의 자기적 성질

을 근본적으로 규명하고자 하였다. 또한 상 변환(Morin 변환)을 일으키는 온도 주변에서 원자의 spin 방향에 관하여는 아직도 많은 관심을 두고 있으므로 중점적으로 연구하였다.

II. 실험사항

PLD(Pulsed Laser Deposition)를 이용하여 Si 기판 위에 α -Fe₂O₃을 제조하였다. 여러 가지 조건으로 박막의 제조를 시도한 결과 laser의 출력 5.128 W/cm², 산소의 압력 0.1 Torr, 기판의 온도 300 °C에서 가장 이상적으로 제조되었으며 이를 공기 중 800 °C에서 1일간 열처리 하였다. 이때 사용된 Fe 원소는 Mössbauer spectrum 측정을 위하여 95.3%로 농축된 ⁵⁷Fe 동위원소를 사용하였다. 제조된 박막에 대하여 박막용 X선 회절기를 사용하여 결정의 형성 여부를 밝히고 투과형 및 내부전환전자 Mössbauer spectrum을 77 K에서부터 실온 이상까지 측정 후 분석하여 원자의 spin 구조를 밝히고자 하였다.

시편제조에 사용된 laser는 Nd:YAG로서 Spectron Laser Systems 제품이며 단위 면적 당 출력은 5.128 W/cm²로 조절하였고 이때 사용한 총 출력은 80 mW이었다. X선 회절기는 SCINTAC사에서 제조된 것으로 target으로는 Cu를 사용하였으며 그중 K α 선을 이용하였다. Mössbauer spectrometer는 전기역학적 sinusoidal 방식으로 γ 선 원으로는 Dupont사에서 Rh에 확산시킨 25 mCi의 ⁵⁷Co 단일 선을 사용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 앞의 이상적인 조건에서 20분간 증착된 시료에 대하여 찍은 Atomic Force Microscope(AFM) 모습이다. 입자의 크기는 대략 길이 200~300 nm, 폭 70~150 nm 정도의 타원체로서 기판에 대하여 정확히 한 방향을 향하지는 않았으나 전반적으로 약간 비스듬히 누워있는 형태이며 박막의 두께는 SEM으로 확인한 결과 약 200 nm 이하 정도로 나타났다. X선 회절에 의한 분석 결과는 Fig. 2에서와 같이 육방정계 형태의 corundum 결정 구조로서 결정상수는 Fullprof program을 이용하여 $a = 5.032 \text{ \AA}$, $c = 13.735 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 로 결정되었으며 입자의 모양에서 타원체의 긴 쪽이 c 축 방향임을 알 수 있다[4].



Fig. 1. AFM image of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ film.

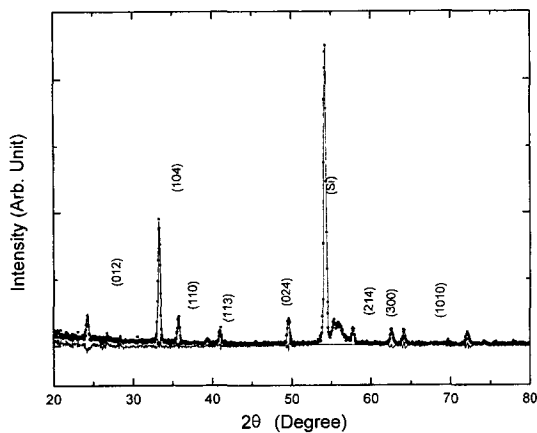


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ film measured at room temperature.

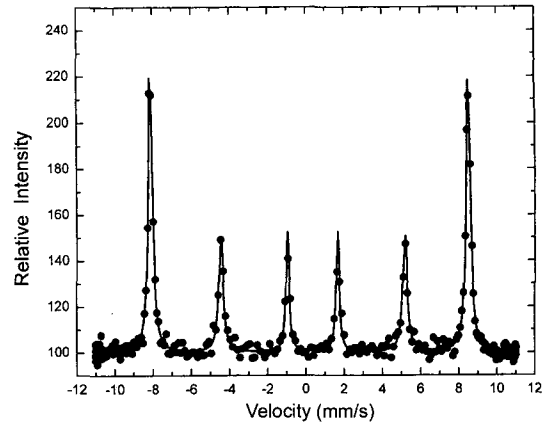


Fig. 3. Conversion electron Mossbauer spectrum of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ film obtained at room temperature.

Fig. 3은 conversion electron Mossbauer spectrum을 실온에서 취한 패턴이다. 감마선을 흡수한 Fe 핵에서 방출된 전자의 투과율이 대략 300 nm 정도이므로 거의 시료 전체의 두께 범위에서 얻어진 spectrum이라고 볼 수 있다[5]. 온도에 따른 변화를 확인하기 위하여 투과형 Mossbauer spectrum을 77 K에서부터 실온까지 여러 온도에서 측정하였다. 일반적으로 자연철로 제조된 시료의 경우 200 nm 정도의 얇은 박막일 때, 투과형 spectrum의 흡수율은 아무리 우수한 spectrometer라 하여도 0.2 %이하에 그쳐 측정이 불가능하게 된다. 그래서 본 연구에서는 자연철 대신 95.3 %로 농축된 ^{57}Fe 동위원소를 사용한 결과 저온에서 6 % 정도의 흡수 spectrum을 얻을 수 있었다. Fig. 4에서와 같이 박막의 Mossbauer spectra에서 sextet의 흡수선 면적비가 일반적인 분말시료에서 보이는 3:2:1:1:2:3의 비율에서 크게 벗어나는 것을 확인할 수 있다[6]. 이는 초미세자기장의 방향이 감마선 방향(기판에 수직 방향)에 대하여 임의로 분포된 것이 아니라 특정한 방향을 선호하고 있는 경우에만 나타나게 된다. sextet에서 1번째 흡수선의 면적 A_1 에 대한 2번째 흡수선의 면적 A_2 비는 다음과 같은 식으로 나타내질 수 있다.

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{4 \sin \theta}{3(1 + \cos \theta)} \quad (1)$$

이 식으로부터 구한 초미세자기장과 감마선 방향 사이의 평균 각 θ 를 구한 결과 Fig. 5와 같이 나타났다. 200 K 이하에서 이들의 값이 38° 근방이었으나 그 이상에서는 점차 증가하여 실온 근처에서는 48° 정도로 나타났다. 또한 초미세자기장 세기의 온도에 따른 변화는 Fig. 6에서와

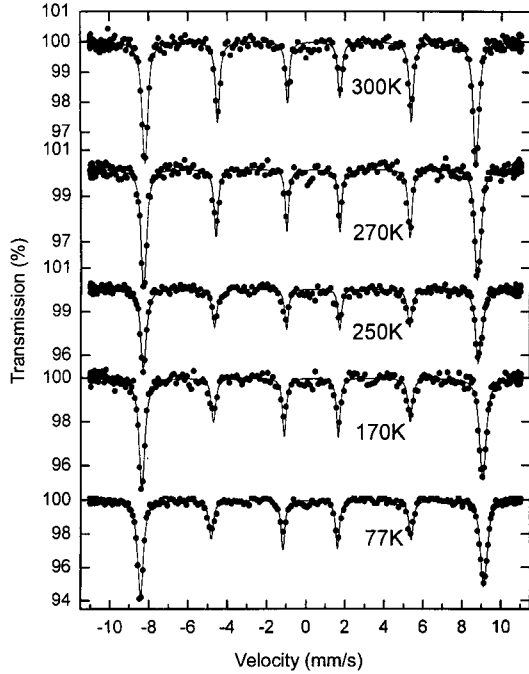


Fig. 4. Mössbauer spectra of α -Fe₂O₃ films obtained at low temperature.

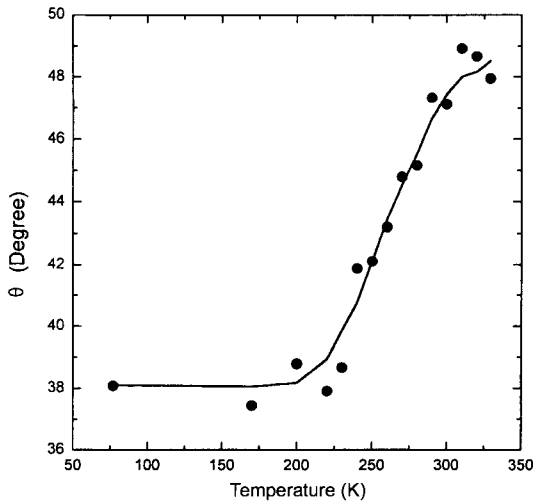


Fig. 5. The angles between the hyperfine field of α -Fe₂O₃ film and the gamma ray direction.

같이 250 K 부근에서 강자성체나 반강자성체 격자에서 일어나는 자발 자화의 온도에 따른 변화에서 벗어나는 경향을 보이고 있어 이 근방에서 Morin 변환이 일어나고 있음을 알 수 있다[7]. 그러나 박막이 아닌 bulk나 보통의 입자상태에서 260 K를 경계로 초미세자기장이 급격히 변화

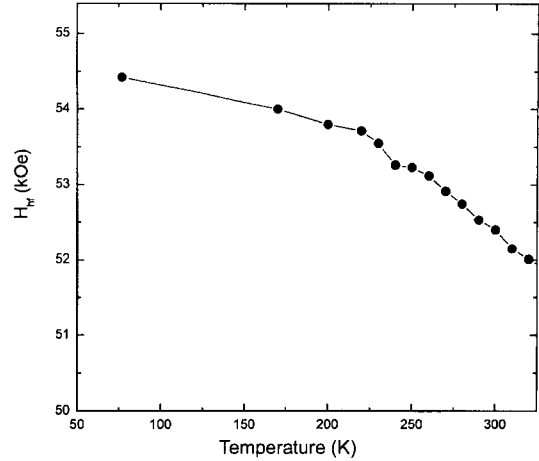


Fig. 6. Temperature dependence of magnetic hyperfine fields for α -Fe₂O₃ film.

하는 형태의 변환과는 다른 모습을 보여주고 있다.

전기사중극자 분열의 온도에 따른 변화로부터 역시 Morin 변환을 확인할 수 있는데 전기사중극자 상호작용의 세기가 자기이중극자 상호작용에 비하여 크기가 매우 작을 때 에너지 준위의 변화를 나타내는 관계식은 초미세자기장과 전기장 기울기의 주축(c축) 방향 사이의 각을 θ 라 할 때

$$\epsilon = \frac{e^2 q Q}{8} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2)$$

로 나타낼 수 있다. 지금까지 알려진 바에 의하면 전기사중극자 이동값 $\frac{1}{2} e^2 q Q$ 는 실온에서 0.42 mm/s 인 것으로 보고되어있는데 [8] 전기사중극자 모멘트 Q 의 크기는 결정 내에서 크게 달라지지 않고, 박막 상태에서의 결정 상수 또한 분말시료의 경우와 유사하므로 전기장 기울기의 값 q 역시 거의 같을 것으로 본다. 따라서 Mössbauer spectra에서 측정된 에너지 준위의 이동 값과 (2)식의 관계로부터 θ 의 값을 구할 수 있다. Fig. 7은 각 온도에서 구한 θ 값을 온도에 따라서 나타낸 것이다. 77 K에서는 48°의 방향을 유지하다가 200 K에서부터 급격히 변화하기 시작하여 실온에서는 80°의 각을 이루고 있다. 따라서 박막이 아닌 상태와 비교할 때 Morin 변환이 정확히 260 K에서 급격하게 일어나는 것이 아니라 200 K 이상에서 실온에 이르기까지 비교적 넓은 온도범위에서 천천히 일어나고 있음을 알 수 있다. 또한 초미세자기장의 방향이 역시 c축에 대하여 완전하게 0° 또는 90°를 이루는 것이 아니라 48°~80° 정도의 범위에서 변화되고 있다는 것을 확

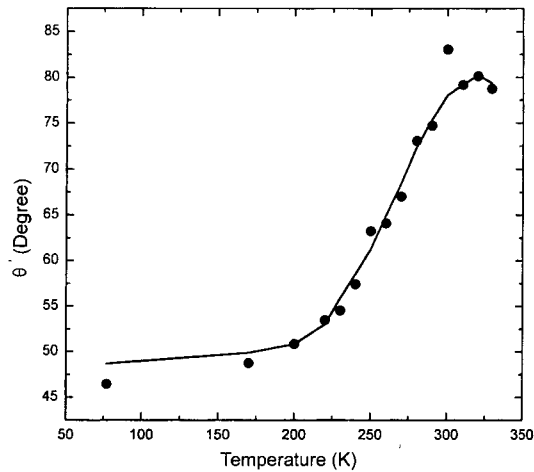


Fig. 7. The angles between the magnetic hyperfine fields of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ film and the crystal c-axis.

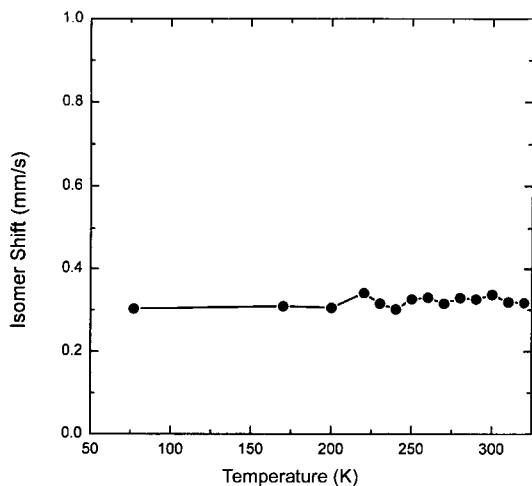


Fig. 8. Temperature dependence of isomer shifts for $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ film.

인할 수 있었다.

이성질체의 이동값은 Fig. 8에서와 같이 0.37~0.39 mm/s 범위의 값을 가지고 온도 변화가 일어나는 동안에 크게 변화하지 않는 것으로 보아 Fe의 이온상태는 ferric (Fe^{3+})을 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다[9, 10]. 이상의 결과로 미루어볼 때 Fe^{3+} 이온의 spin 상태는 박막 형태일 때 일반적인 bulk나 분말시료의 경우와 크게 다를 수 있다. 우선 Morin 변환 온도 이하인 액체질소 온도에서 원자의 spin 방향이 c축과 7°를 이룰 것으로 예상하였으나[11] 실제로는 48° 정도의 큰 각을 이루고, Morin 변환 이상인 실온에서는 90°를 예상하였으나 80°에 머물렀

다. 따라서 Morin 변환은 박막의 경우처럼 260 K에서의 급격한 spin의 방향 변화가 일어나지 못하고 200 K에서부터 실온에 이르기까지 넓은 온도범위에서 천천히 일어나며 동시에 방향 변화의 크기 역시 7°에서 90°로의 변화가 아니라 48°~80° 사이의 변화만이 진행되고 있음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

Si 기판 위에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 박막을 제조한 결과 laser의 출력 5.128 W/cm², 산소의 압력 0.1 torr, 기판의 온도 300 °C에서 가장 이상적으로 제조되었으며 공기 중 800 °C 1일간 열처리한 입자의 크기는 길이 200~300 nm, 폭 70~150 nm 정도의 타원체로서 기판에 비스듬히 누워있는 형태이다. 결정은 육방정계 형태의 corundum 구조로서 결정상수는 $a = 5.032 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $c = 13.735 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 로 결정되었다. 원자의 spin 방향은 감마선 방향에 대하여 임의로 분포된 것이 아니라 평균적으로 Morin 변환 이하에서는 38°, 그 이상에서는 48°의 각을 이루며 특정한 방향을 선호하고 있는 것으로 나타났다. Morin 변환은 박막이 아닌 경우 260 K에서 급격히 일어나는 것과는 달리 200 K에서 실온까지 넓은 온도 범위에서 일어나며, spin의 방향 역시 48°에서 80° 정도의 변화만이 관측되었다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 원광대학교 교비지원에 의해 연구됨.

참 고 문 헌

- [1] A. H. Morrish, Canted Antiferromagnetism, World Scientific Publ. Co., Singapore (1994).
- [2] E. Murad and U. Schwertmann, Am. Min. **73**, 1395(1988).
- [3] J. M. D. Coey, Iron in soils and clay minerals, D. Reidel Publ. Co., (1988), pp. 397-466.
- [4] L. W. Finger and R. M. Hazen, J. Appl. Phys., **51**, 5362 (1980).
- [5] K. R. Swanson and J. J. Spijkerman, J. Appl. Phys., **41**, 3155(1970).
- [6] A. R. Edmonds, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press (1960), pp. 57-62.
- [7] J. O. Artman, J. C. Murphy and S. Foner, Phys. Rev., **138** (1965).
- [8] L. Tobler, W. Kundig and I. Savić, Hyperfine Interactions, **10**, 1017(1981).
- [9] L. K. Leung, B. J. Evans and A. H. Morrish, Phys. Rev.

- B., **8**, 29(1973). [11] A. H. Morrish and G. B. Jonston and N. A. Curry, Phys
[10] J. Janicki, J. Pietrzak, A. Porebake and J. Suwalski, Phys. Lett., **7**, 177(1963).
Stat. Sol., A, **72**, 92(1982).

The Spin Reorientations in α -Fe₂O₃ Thin Film

Jung Chul Sur and Ho Seon Lee

Department of Physics, Wonkwang University, Iksan, 570-749, Korea

(Received 1 November 2000, in final form 12 December 2000)

α -Fe₂O₃ thin films were prepared on Si substrate by a pulsed laser deposition system and characterized by X-ray and Mössbauer spectroscopy. The appropriate conditions of pulsation was the power of 5.128 W/cm² at on oxygen pressure of 0.1 Torr at a substrate temperature of 300 °C. After that the film was heated at 800 °C for 1 day. The particles shape deposited on the film was ellipsoidal and the average length and width were 200~300 nm, 70~150 nm respectively. The crystal structure was conformed to be of corundums symmetry with the hexagonal unit cell having a lattice constant of $a = 5.03 \pm 0.05$ Å, $c = 13.735 \pm 0.05$ Å. The average angles between the atomic spin and the magnetic hyperfine field of Fe ion were 38° and 48° at above and blow the Morin transition temperature respectively. The Morin transition was found to occur at the temperature ranges from 200 K to room temperature and atomic spin direction was assumed to change from 48° to 80° in respect to the c-axis.