

역스피넬 Fe_3O_4 박막의 바나듐 도핑에 따르는 자기적 성질 변화

김광주* · 최승리 · 박영란

건국대학교 물리학과, 서울시 광진구 화양동 1번지, 143-701

박재운

인천대학교 신소재공학과, 인천광역시 남구 도화동 177, 402-740

(2006년 1월 19일 받음, 2006년 1월 28일 최종수정본 받음)

바나듐(V) 도핑이 Fe_3O_4 의 자기적 성질에 미치는 영향을 조사하기 위하여 졸-겔 방법을 이용하여 $V_xFe_{3-x}O_4$ 박막들을 제작하고, x-ray diffraction(XRD), x-ray photoelectron spectroscopy(XPS), conversion electron Mössbauer spectroscopy(CEMS), vibrating sample magnetometry(VSM) 등을 이용하여 그 구조적, 자기적 특성들을 측정 및 분석하였다. XRD 측정 결과에 따르면 $V_xFe_{3-x}O_4$ 는 $x=1.0$ 까지 입방(cubic) 구조를 유지하며, 그 격자 상수는 거의 변화하지 않았다. 바나듐의 2p 및 철의 2p 준위들에 대한 XPS 측정 및 분석 결과, 바나듐은 화합물 내에서 주로 +3가의 상태로 존재하며, 성분비 x 가 증가함에 따라 +2가 이온의 농도가 증가함이 나타났다. CEMS 측정 결과 V^{3+} 이온들은 사면체 Fe^{3+} 자리를 주로 치환하며, V^{2+} 이온들은 팔면체 Fe^{2+} 자리를 치환하는 것으로 나타났다. 박막들에 대한 상온에서의 VSM 측정 결과, 바나듐을 작은 양 도핑 할 경우($x=0.14$) $V_xFe_{3-x}O_4$ 의 포화자화량(saturation magnetization)은 Fe_3O_4 에 비하여 증가함이 나타났으며, 다량 도핑 할 경우($x \geq 0.5$) Fe_3O_4 에 비하여 점차적으로 감소함이 나타났다. $V_xFe_{3-x}O_4$ 의 보자력(coercivity)은 x 의 증가에 따라 증가함이 나타났는데, $V^{2+}(d^3)$ 이온의 팔면체 자리 치환에 의한 비등방성의 증가에 기인하는 것으로 해석된다.

주제어 : 역스피넬, 박막, 치환, 격자상수, 자화량

I. 서 론

최근 자기, 광자기 기억 소자로의 응용성에 기인하여 Fe_3O_4 및 이를 근간으로 파생되는 산화물 군($T_xFe_{3-x}O_4$, $T=3d$ 전이 금속)에 대한 많은 기초적, 공학적 연구들이 진행되고 있다. Fe_3O_4 는 단위구조를 구성하는 Fe^{2+} 이온이 팔면체 자리를 차지하고 Fe^{3+} 이온들이 사면체와 팔면체 자리를 반씩 차지하는 입방(cubic) 구조의 역스피넬 산화물로서 자기적으로는 큐리(Curie) 온도가 858 K인[1] 준강자성(ferrimagnetism)을 나타낸다. 또한, Fe_3O_4 는 반금속(half metal) 성질을 가지고 있어 높은 전기전도성과 함께 전도에 관계하는 carrier들의 스핀 분극도(spin polarizability) 또한 높은 물질로 알려져 있어 이를 이용한 자기 저항, 스핀 밸브(spin valve) 소자로의 응용성 연구 또한 활발히 진행되고 있다[2, 3]. 이와 같은 Fe_3O_4 에서 팔면체 자리의 $Fe^{2+}(d^6)$ 이온은 high-spin 상태에 있으며 $Fe^{3+}(d^5)$ 이온들은 서로 반평행한 high-spin 상태에 있다.

본 연구에서는 Fe_3O_4 에 V를 치환함에 의하여 만들어지는 $V_xFe_{3-x}O_4$ 화합물 박막들을 졸-겔 방법을 이용하여 제작하고 그 구조적, 자기적 특성들을 x-ray diffraction(XRD), vibrating sample magnetometry(VSM), x-ray photoemission spectroscopy

(XPS), conversion electron Mössbauer spectroscopy(CEMS) 등을 이용하여 측정하고 그 결과들을 Fe_3O_4 와 비교분석 하였다. XPS, CEMS 측정 결과의 분석을 통하여 치환하는 V 이온이 가지게 되는 원자가 및 그와 관련하여 Fe 이온들이 가지는 원자가 분포, 자리 선호도 등을 결정할 수 있었으며, 그 결과를 토대로 VSM 측정 결과 얻어진 자기적 성질에 대한 해석을 시도하였다.

II. 실험 방법

본 연구에 이용된 $V_xFe_{3-x}O_4$ 박막은 졸-겔 방법을 이용하여 Si(100) 기판 위에 제작되었다. 박막의 스핀 코팅을 위한 Fe_3O_4 선구 용액(precursor solution)은 70 °C로 유지된 2-methoxyethanol에 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 파우더를 용해하여 제작되었고, V 도핑을 위하여 $(C_3H_8O_2)_2VO$ 파우더가 첨가되었다. 선구 박막은 선구 용액을 기판 위에 3500 rpm의 속도로 한번에 20초 동안 스핀코팅 한 후 공기 중 170 °C와 300 °C에서 각각 3분간 선열처리(pre-annealing)를 함으로써 박막 위에 남은 유기물을 제거하였고, 박막의 두께를 증가시키기 위하여 같은 과정을 반복하였다. 이와 같이 제작된 선구 박막은 10^{-3} Torr의 진공 분위기에서 700 °C, 4시간 열처리함으로써 다결정 $V_xFe_{3-x}O_4$ 박막을 얻을 수 있었다.

*Tel: (02) 450-3085, E-mail: kjkim@konkuk.ac.kr

제작된 시료들의 박막두께는 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 사용하여 μm 범위에 있음을 확인하였으며 그 성분비는 energy-dispersive x-ray spectroscopy를 이용하여 결정하였다. 박막시료들의 결정성은 Cu K α 선을 이용하여 θ -2 θ 모드에서 XRD 측정하여 조사하였고, 전기적 성질은 상온에서 Hall 측정을 통하여, 자기적 성질은 상온에서 Lake-Shore 7300 VSM 장치를 이용하여 조사하였다. 또한, 산화물 내에서의 Fe, V 이온들의 원자가 분포 및 그 자리 선호도를 조사하기 위하여 XPS, CEMS 측정들을 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 V_xFe_{3-x}O₄ 박막들에 대한 XRD 측정 결과를 나타내었는데 성분비 $x=1.0$ 까지 입방 구조가 유지됨을 볼 수 있으며, V 성분비(x)가 증가함에 따라 그 격자상수는 거의 변화가 없었다. 이와 같은 결과는 V³⁺, V²⁺ 이온들이 Fe³⁺, Fe²⁺ 이온들이 차지하는 자리들에 격자변형 없이 잘 치환되었음을 의미한다. Fig. 2에서는 V_xFe_{3-x}O₄ 박막들에 대한 V 2p 준위의 XPS 측정 및 Doniac-Sunjic 방법에[4] 근거한 line-shape fitting 결과이며 작은 V 성분비에서는 V³⁺ 이온이 지배적임을 볼 수 있으며 x 값이 증가함에 따라 V²⁺ 이온의 밀도가 증가함을 볼 수 있다. 또한, V³⁺ 이온에서의 2p 전자 속박 에너지(binding energy)가 V²⁺ 이온에 비하여 약 1.7 eV 큰 것을 볼 수 있다. Fig. 3에서는 Fe 2p 준위에 대

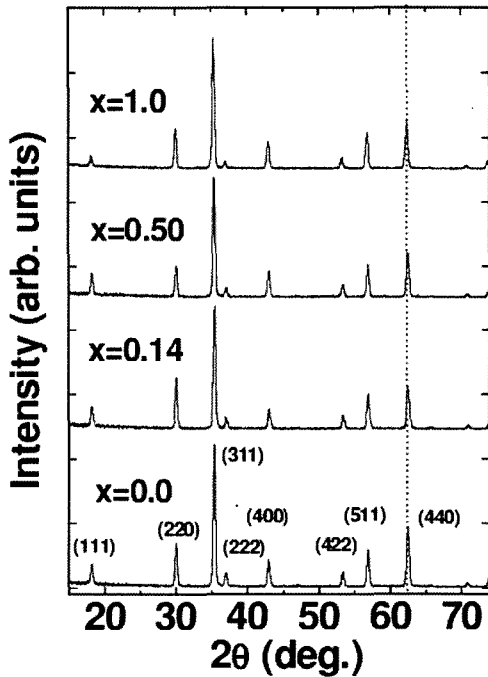


Fig. 1. XRD spectra of V_xFe_{3-x}O₄ thin films.

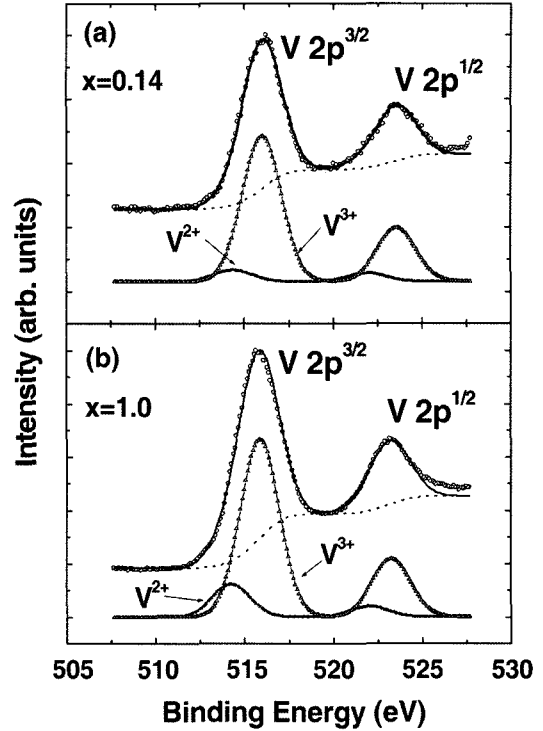


Fig. 2. XPS spectra of V 2p levels of V_xFe_{3-x}O₄ thin films and the result of Doniac-Sunjic line-shape fitting on the spectra; $x=0.14$ (a), $x=1.0$ (b).

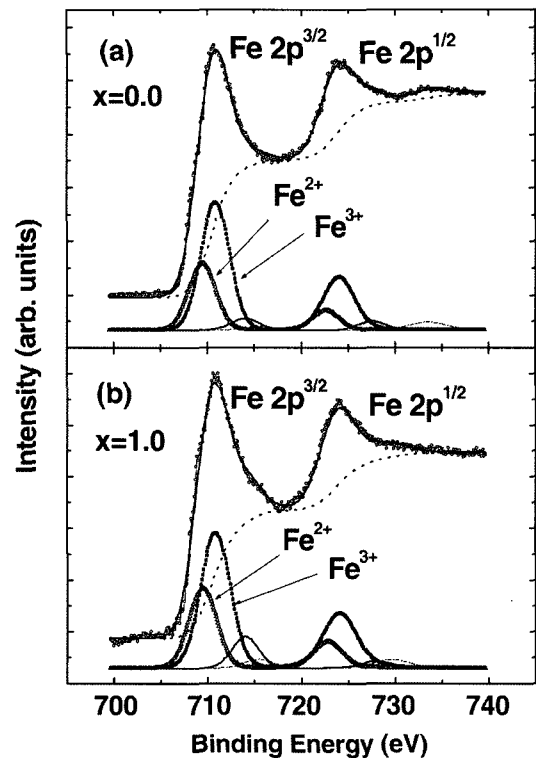


Fig. 3. XPS spectra of Fe 2p levels of V_xFe_{3-x}O₄ thin films and the result of Doniac-Sunjic line-shape fitting on the spectra; $x=0.0$ (a), $x=0.14$ (b).

한 V 2p 준위에서와 같은 방법을 이용한 XPS 해석 결과를 나타내었다. Fe₃O₄ 시료에서의 Fe³⁺ peak의 Fe²⁺ peak에 대한 상대적 강도와 비교하여 V_xFe_{3-x}O₄ 시료들에서는 Fe³⁺ peak의 상대적 강도가 감소하였음을 볼 수 있고, 이는 V 2p 준위에 대한 XPS 분석 결과와 일치한다. 또한, Fe³⁺ 이온에서의 2p 전자 속박 에너지가 Fe²⁺ 이온에 비하여 약 1.3 eV 큰 것을 볼 수 있다.

V_xFe_{3-x}O₄ 박막들에 대한 상온에서의 홀(Hall) 측정 결과, Fe₃O₄에서는 carrier 농도, resistivity가 각각 2×10¹⁹ cm⁻³, 4×10⁻² Ω·cm인 n-type 특성이 나타났지만, V 치환에 의하여 p-type으로의 전도성 전이가 일어남이 관측되었으며, x=1의 경우 carrier 농도, resistivity가 각각 5×10¹⁹ cm⁻³, 8×10⁻² Ω·cm의 결과를 얻었다. 이와 같은 전도성 전이는 Fe³⁺(d⁵), Fe²⁺(d⁶) 이온들에 비하여 그 자리를 치환하게 되는 V³⁺(d²), V²⁺(d³) 이온들에 의하여 생성되는 Fermi 준위 근처의 hole 상태들에 의한 전기 전도성 기여가 커지는 것에 기인하는 것으로 해석된다.

Fig. 4는 V_xFe_{3-x}O₄(x=0.14) 시료에 대한 상온에서의 CEMS 측정 결과이다. CEMS 스펙트럼은 3개의 육중선(six line)으로 구성되며 팔면체 자리 Fe³⁺, 사면체 자리 Fe³⁺, 팔면체 자리 Fe²⁺ 이온들의 기여에 의한 것으로 해석된다. 이들 세 라인들의 이성질체 이동 (초미세 자기장) 값은 각각 0.30 mm/s (540 kOe), 0.34 mm/s (524 kOe), 0.70 mm/s (450 kOe) 로 얻어졌다. 또한, 사면체 자리와 팔면체 자리 Fe³⁺ 육중선들이 차지하는 면적의 비로부터 구해지는 그 이온 밀도의 상

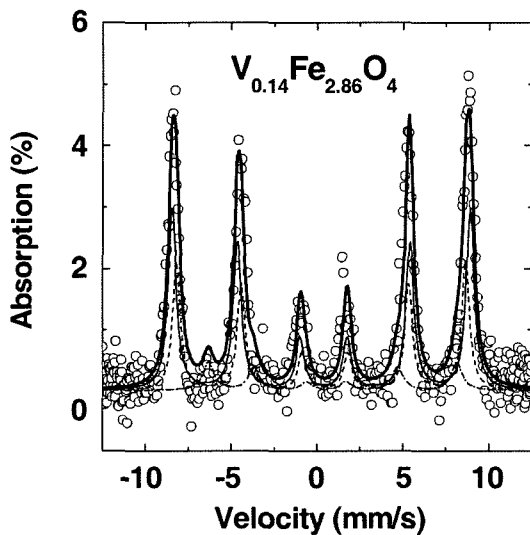


Fig. 4. CEMS spectrum measured at room temperature for V_xFe_{3-x}O₄ (x=0.14) thin film. Thin-solid, dashed, and dot-dashed lines represent octahedral Fe³⁺, tetrahedral Fe³⁺, and octahedral Fe²⁺ contributions, respectively. Thick-solid line and open circles represent fitting result and experimental data, respectively.

대적인 비(A_{tet}/A_{oct})가 Fe₃O₄에서는 1.0에 근사한 값이 기대되어지는 반면 V_xFe_{3-x}O₄(x=0.14) 시료에서는 0.68을 얻었다. 이와 같은 결과는 사면체 자리 Fe³⁺가 V³⁺에 의하여 치환됨에 따라 그 밀도가 줄어든 것에 기인하는 것으로 해석된다.

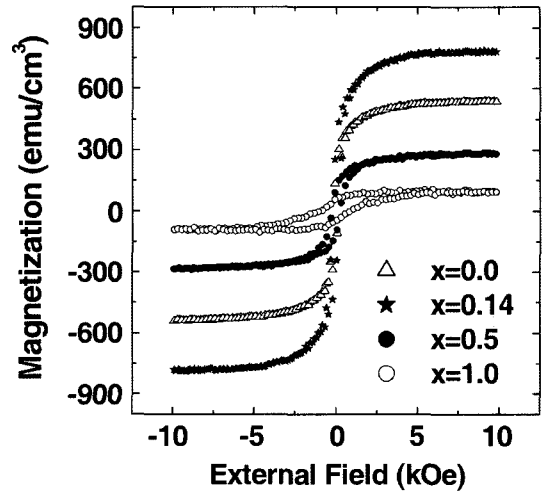


Fig. 5. VSM measurement data on V_xFe_{3-x}O₄ thin films at room temperature.

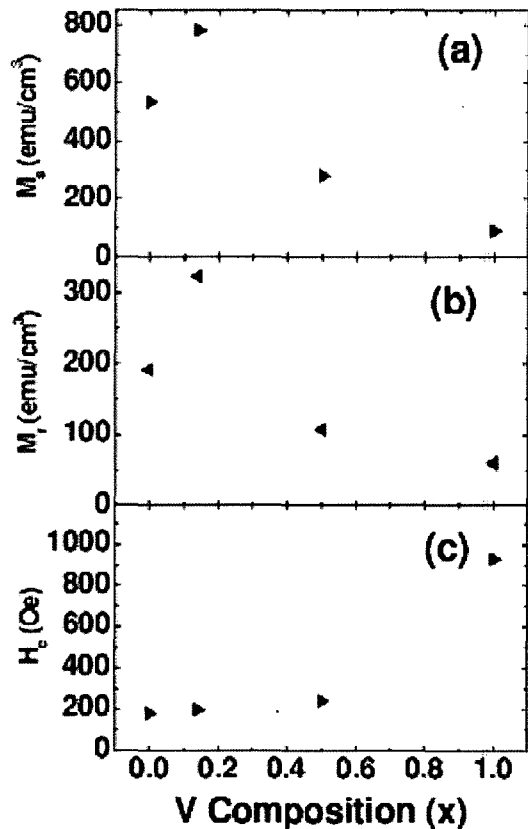


Fig. 6. Saturation magnetization (M_s) (a), remnant magnetization (M_r) (b), and coercivity (H_c) (c) for V_xFe_{3-x}O₄ thin films at room temperature.

따라서 V_xFe_{3-x}O₄에서 관측되는 V²⁺ 이온은 팔면체 자리 Fe²⁺를 치환하는 것으로 해석된다. Fig. 1에서 관측된 V_xFe_{3-x}O₄ 박막들에서 x 값이 증가함에 따르는 격자상수의 변화가 거의 없는 것은 V³⁺, V²⁺ 이온들이 각각 사면체 자리 Fe³⁺, 팔면체 자리 Fe²⁺에 주위의 격자구조를 변형시킴 없이 잘 치환하게 되는 것을 의미한다.

Fig. 5에서는 V_xFe_{3-x}O₄ 박막들에 대한 상온에서의 VSM 측정 결과를 나타내었으며 Fig. 6에서는 그로부터 얻어진 포화자화량(M_s), 잔류자화량(M_r), 보자력(H_c)을 나타내었다. Fe₃O₄ 박막의 경우 M_s는 formula unit 당 4 μ_B의 스핀 자기능률 값에 의하여 나타나게 되는 자화량 값에 근사한 540 emu/cm³로 나타났으며, 기존의 bulk 및 박막 시료들에서 보고되어진 값들(420~480 emu/cm³)에[5] 비하여 큰 값을 얻었다. V 성분비가 작은 경우(x=0.14) M_s와 M_r 값이 Fe₃O₄에서의 값보다 크게 나타났으며 그 이상의 x 값을 가지는 시료들에서는 Fe₃O₄에서의 값보다 작게 나타났다. 반면에 H_c의 경우는 V 치환에 의하여 증가하는 것으로 나타났으며 x=1.0에서 930 Oe로 Fe₃O₄에서의 190 Oe에 비하여 크게 증가한 것으로 나타났다. 이와 같은 보자력의 증가는 팔면체 자리 Fe²⁺ 이온이 Co²⁺ 이온에 의하여 치환되는 경우에도 나타났으며[6], 따라서 V_xFe_{3-x}O₄에서 나타나는 H_c의 증가는 V²⁺(d⁶) 이온이 팔면체 자리를 치환하면서 생겨나는 비등방성의 증가에 의한 것으로 해석된다.

V_xFe_{3-x}O₄ 계에서의 M_s의 증가는 치환과 관련된 전이금속 이온의 스핀 자기능률(spin magnetic moment)을 비교하여 봄으로써 그 정성적인 설명이 가능하다. 팔면체 자리의 경우 Fe²⁺(4 μ_B) 이온을 V²⁺(3 μ_B) 이온이 치환하게 되어 자기능률이 1 μ_B 만큼 감소하지만 사면체 자리의 경우 Fe³⁺(5 μ_B) 이온을 V³⁺(2 μ_B) 이온이 치환하게 되어 3 μ_B 만큼 감소하게 되어 formula unit 당 2 μ_B 만큼 증가하는 효과가 생기게 된다. 그러나 x≥0.5 범위에서의 M_s의 감소는 V 치환량이 클 경우 치환에 관계되는 전이금속 이온 간의 단순한 스핀 자기능률의 비교를 통하여 계의 포화자화량의 감소를 설명할 수 없으며, 이와 같은 경우 V 치환에 의한 계의 준강자성 구조

의 부분적인 변화 가능성이 있는 것으로 판단된다.

IV. 결 론

졸-겔 방법으로 제작한 V_xFe_{3-x}O₄박막들에 대하여 V의 Fe 치환에 따르는 구조적, 자기적 특성 변화를 조사분석 하였다. XRD측정 결과, V_xFe_{3-x}O₄는 x=1.0까지 입방 구조를 유지하며 그 격자 상수는 거의 변화하지 않았는데 이는 V³⁺, V²⁺ 이온들이 Fe³⁺, Fe²⁺ 자리들에 격자변형 없이 잘 치환되었음을 의미한다. 박막들에 대한 XPS 조사 결과 V는 주로 V³⁺의 상태로 존재하며, V 치환량 증가에 따라 V²⁺ 이온농도의 증가가 관측되었다. 이와 같은 V³⁺ 이온들은 사면체 Fe³⁺ 자리를 주로 치환하며, V²⁺ 이온들은 팔면체 Fe²⁺ 자리를 치환하는 것이 CEMS 분석 결과 나타났다. V_xFe_{3-x}O₄ 박막들에 대한 자기적 성질 조사 결과, x=0.14에서 M_s 값이 Fe₃O₄에 비하여 증가하였고, 그 이상의 V 치환 시(x≥0.5) Fe₃O₄에 비하여 점차적으로 감소하였다. 반면에 H_c는 V 치환량 증가에 따라 증가하였는데, V²⁺(d⁶) 이온의 팔면체 자리 치환에 의하여 산화물의 비등방성이 증가함에 의한 것으로 해석된다.

참고문헌

- [1] S. Chikazumi, Physics of Ferromagnetism, Clarendon Press, Oxford, p. 201(1997).
- [2] P. Seneor, A. Fert, J.-L. Maurice, F. Montaigne, F. Petroff, and A. Vaures, Appl. Phys. Lett. **74**, 4017(1999).
- [3] D. L. Peng, T. Asai, N. Nozawa, T. Hihara, and K. Sumiyama, Appl. Phys. Lett. **81**, 4598(2002).
- [4] H.-D. Kim, S.-J. Oh, I.-S. Yang, and N. H. Hur, Physica C **253**, 351(1995).
- [5] S. Soeya, J. Hayakawa, H. Takahashi, K. Ito, C. Yamamoto, A. Kida, H. Asano, and M. Matsui, Appl. Phys. Lett. **80**, 823(2002).
- [6] B. Zhou, Y.-W. Zhang, Y.-J. Yu, C.-S. Liao, C.-H. Yan, L.-Y. Chen, and S.-Y. Wang, Phys. Rev. B **68**, 024426(2003).

Effects of Vanadium Doping on Magnetic Properties of Inverse Spinel Fe_3O_4 Thin Films

Kwang Joo Kim*, Seung-Li Choi, and Young Ran Park

Department of Physics, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

Jae Yun Park

Department of Materials Science and Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

(Received 19 January 2006, in final form 28 January 2006)

Effects of V substitution of Fe on the magnetic properties of Fe_3O_4 have been investigated by x-ray diffraction (XRD), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS), and vibrating sample magnetometry (VSM) measurements on sol-gel-grown films. XRD data indicates that the $\text{V}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films maintain cubic structure up to $x=1.0$ with little change of the lattice constant. Analyses on V $2p$ and Fe $2p$ levels of the XPS data indicate that V exist as V^{3+} mostly in the $\text{V}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films with the density of V^{2+} ions increasing with increasing V content. Analyses on the CEMS data indicate that V^{3+} ions substitute tetrahedral Fe^{3+} sites mostly, while V^{2+} ions octahedral Fe^{2+} sites. Results of room-temperature VSM measurements on the films reveal that the saturation magnetization for the $x=0.14$ sample is larger than that of Fe_3O_4 , while it becomes smaller than that of Fe_3O_4 for $x \geq 0.5$. The coercivity of the $\text{V}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films is found to increase with x , attributed to the increase of anisotropy by the substitution of $\text{V}^{2+}(\text{d}^2)$ ions into the octahedral sites.

Key words : inverse spinel, thin film, substitution, lattice constant, magnetization