

졸-겔 방법을 이용하여 제작된 (Mn, Cr)_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 박막의 구조적, 자기적 특성

김광주* · 김희경 · 박영란

건국대학교 물리학과, 서울시 광진구 화양동 1번지, 143-701

박재윤

인천대학교 신소재공학과, 인천광역시 남구 도화동 177, 402-740

(2006년 1월 9일 받음, 2006년 1월 28일 최종수정본 받음)

역스피넬 산화물 CoFe₂O₄에서 Co를 Mn 또는 Cr로 치환하여 얻어지는 Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 및 Cr_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 박막시료 들을 졸-겔 방법을 이용하여 제작하고 그 구조적, 자기적 특성들을 비교분석 하였다. X-ray diffraction 측정 결과, Mn 치환의 경우는 치환량의 증가에 따라 격자상수가 증가하였지만 Cr 치환의 경우는 격자상수가 거의 변화하지 않음이 관측되었다. 이와 같은 결과는 Mn 치환의 경우 팔면체 자리의 Co 이온과 같은 원자가 +2를 가지게 되는 것으로 설명 가능하며 Cr 치환의 경우는 +3을 가지게 되어 같은 양의 Fe³⁺ 이온들의 Fe²⁺로의 환원이 발생하는 것으로 설명되어질 수 있다. Cr_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 박막들에 대한 Mössbauer 스펙트럼 측정 결과 사면체 자리에 Fe²⁺ 이온의 존재가 관측되었으며 이는 Cr³⁺ 이온의 팔면체 자리 치환에 의하여 야기되는 사면체 자리의 Fe³⁺→Fe²⁺ 환원에 의한 것으로 해석된다. 반면에 Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 박막들에 대한 Mössbauer 스펙트럼 측정 결과, Fe²⁺ 이온의 존재는 관측되지 않았으며 Mn 치환량이 큰 경우 (>0.47) 팔면체 자리의 Fe³⁺ 이온들의 사면체 자리로의 이동이 관측되었다. 박막들에 대한 진동시료자화(vibrating sample magnetometry) 측정 결과, Mn, Cr 치환의 경우 모두 CoFe₂O₄와 비교하여 포화자화량이 증가함이 나타났으며 치환에 참여한 이온들 간의 스핀 자기 능력 크기의 비교를 통하여 그 정성적인 설명이 가능하다.

주제어 : 역스피넬, 박막, 치환, 격자상수, 자화량

I. 서 론

3d 전이금속 원소가 포함된 스피넬(spinel) 구조의 산화물 군은 다양한 자기, 광학, 반도체, 촉매 물질 등으로의 응용성에 기인하여 수십 년에 걸쳐 많은 연구가 진행되고 있는 물질이다. 스피넬 구조 산화물에서 전이금속 원소는 AB₂O₄로 표현되는 단위구조식의 사면체(A) 또는 팔면체(B) 자리를 차지하게 되며 전이금속 원소가 차지하는 자리 및 그 원자기에 따라 다른 물리적, 화학적 성질들을 나타내게 된다. 또한, 전이금속 원소의 d 준위가 부분적으로 채워져 있기 때문에 화합물에 따라 한 전이금속 원소가 둘 이상의 원자기를 가지는 경우도 있으며, 그로 인한 다양한 전기적, 자기적, 광학적 성질들이 나타나기도 한다[1-3]. 이와 같은 스피넬 구조 화합물에서 사면체 자리를 차지하는 전이금속의 원자가가 +2 이하일 경우 정(normal)스피넬, +3 이상일 경우 역(inverse)스피넬이라고 부른다.

CoFe₂O₄는 단위구조를 구성하는 Co²⁺ 이온이 팔면체 자리를 차지하고 Fe³⁺ 이온들의 사면체와 팔면체 자리를 반씩 차지하는 역스피넬 산화물로서 그 큐리(Curie) 온도가 793 K인 준강자성(ferrimagnetism)을 나타내며[4] 고밀도 자기, 광자기

기억 소자로의 응용성을 지니는 물질로 알려져 있다. 이와 같은 CoFe₂O₄에서 팔면체 자리의 Co²⁺(d⁷) 이온은 high-spin 상태에 있으며 Fe³⁺(d⁵) 이온들은 서로 반평행한 high-spin 상태에 있다.

본 연구에서는 CoFe₂O₄에서 Co를 Mn 및 Cr로 치환함에 의하여 만들어지는 Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 및 Cr_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 화합물 박막들을 졸-겔 방법을 이용하여 제작하고 그 구조적, 자기적 특성들을 x-ray diffraction(XRD), vibrating sample magnetometry(VSM), conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) 들을 이용하여 측정하고 그 결과들을 CoFe₂O₄와 비교분석 하였다. XRD, CEMS 측정 결과의 분석을 통하여 치환하는 Mn, Cr 이온들이 가지게 되는 원자가 및 그와 관련하여 다른 이온들이 가지는 원자가, 자리 선호도 등의 결정이 가능하였으며 그 결과를 토대로 VSM 측정 결과 얻어진 자기적 성질에 대한 정성적 해석을 내릴 수 있었다.

II. 실험 방법

본 연구에 이용된 Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 및 Cr_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 박막들은 졸-겔 방법을 이용하여 Si(100) 기판 위에 제작되었다. 박막의 스핀 코팅을 위한 선구 용액(precursor solution)은 CoFe₂O₄의 경우 70 °C로 유지된 2-methoxyethanol에 Co(CH₃CO₂)₂ ·

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

4H₂O 및 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 파우더를 용해하여 제작되었다. Mn 치환의 경우는 Mn(CH₃CO₂)₂ · 4H₂O, Cr 치환의 경우는 Cr(NO₃)₃ · 9H₂O 파우더를 첨가하여 선구 용액이 제작되었다. 선구 박막은 선구 용액을 기판 위에 3000 rpm의 속도로 한번에 20초 동안 스프인코팅 한 후 260 °C에서 5분간 선열처리 (pre-annealing) 함으로써 박막 위에 남은 유기물 제거를 시도하였고, 박막의 두께를 증가시키기 위하여 같은 과정이 반복되었다. 이와 같이 제작된 선구 박막을 700 °C에서 4시간 열처리 함으로써 Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 및 Cr_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 박막들을 얻을 수 있었다. 박막의 두께는 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 사용하여 μm 범위에 있음을 확인하였으며 그 성분비는 energy-dispersive x-ray spectroscopy를 이용하여 결정하였다.

제작된 박막시료 들의 결정성은 Cu Kα 선을 이용하여 θ-2θ 모드에서 XRD 측정을 수행하여 조사하였고, 자기적 성질은 Lake-Shore 7300 VSM 장치를 이용하여 조사하였다. 산화물 내에서의 Fe 이온들의 자리 선호도를 조사하기 위하여 CEMS 측정을 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 박막들에 대한 XRD 측정 결과

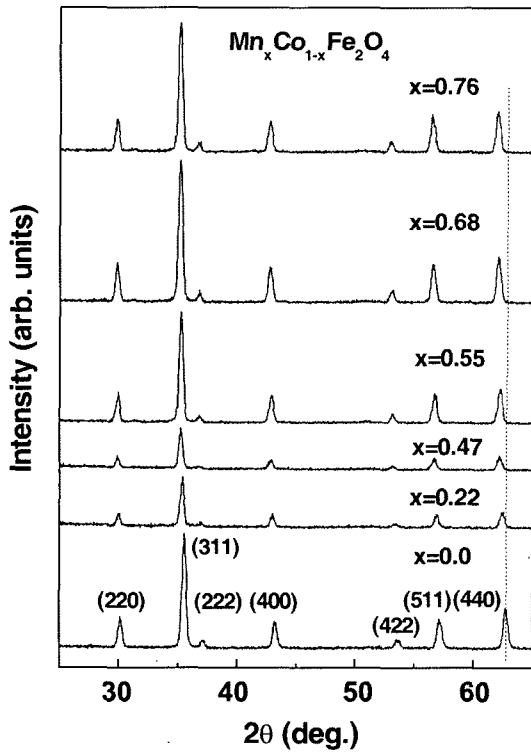


Fig. 1. XRD spectra of Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ thin films compared to CoFe₂O₄.

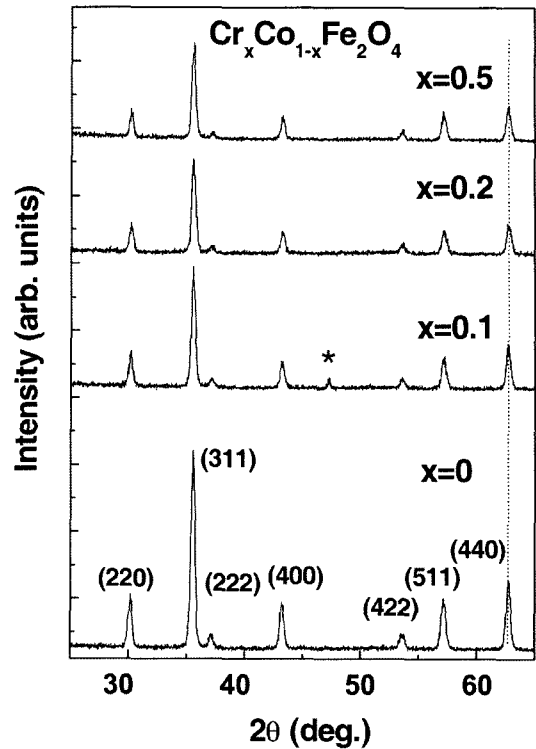


Fig. 2. XRD spectra of Cr_xCo_{1-x}Fe₂O₄ thin films compared to CoFe₂O₄.

를 나타내었는데 Mn 성분비 x=0.76까지 cubic 구조가 유지됨을 볼 수 있다. 또한, 격자상수는 Mn 성분비가 증가함에 따라 점차적으로 증가함을 알 수 있다. 반면에 Cr_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 박막들에서는 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 Cr 성분비가 증가해도 격자상수는 거의 변하지 않는 것으로 나타났다. 또한, 작은 Cr 성분비의 시료(x=0.1)에서 *로 표시된 Cr₂O₃ 상이 존재함이 나타났지만 그보다 높은 Cr 성분비에서는 나타나지 않았다.

Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ 박막들에서의 Mn 성분비 증가에 따르는 격자상수의 증가는 팔면체 Co²⁺ 자리에 Mn²⁺ 이온이 치환되는 것으로 설명이 가능하다. Mn²⁺와 Mn³⁺의 이온반경이 high-spin 상태에서 각각 0.970, 0.785 Å이며 Co²⁺의 이온반경은 0.885 Å인[5] 것과 Mn 성분비 증가에 따라 격자상수가 증가하는 것으로부터 Mn²⁺ 이온이 팔면체 Co²⁺ 자리를 치환하는 것으로 해석된다.

반면에 Cr_xCo_{1-x}Fe₂O₄의 경우 Cr은 팔면체 자리를 주로 Cr³⁺ 상태로 치환하는 것으로 알려져 있다[6]. 따라서 Co²⁺와 Fe³⁺의 전하 불균형을 상쇄하기 위하여 Fe³⁺ 이온이 Fe²⁺로 환원되어야 한다. 이와 같은 Fe²⁺ 이온의 존재를 확인하기 위하여 시료들에 대하여 상온에서 CEMS 측정을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. CoFe₂O₄의 경우 CEMS 스펙트럼은 사면체 및 팔면체 자리의 Fe³⁺에 의한 두개의 육중

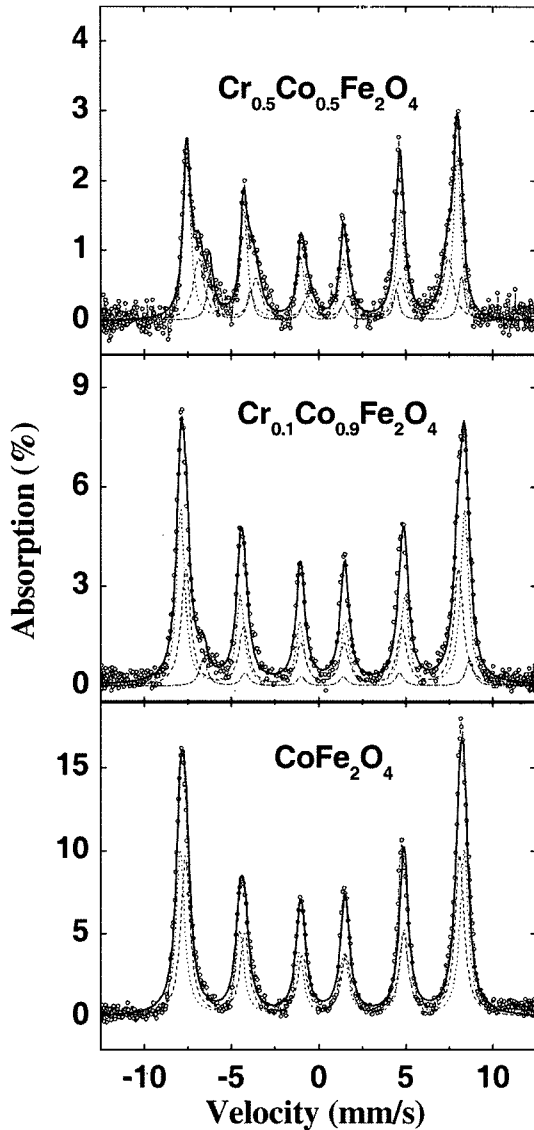


Fig. 3. CEMS spectra measured at room temperature for $\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ thin films compared to CoFe_2O_4 . Dotted, dashed, and dot-dashed lines represent octahedral Fe^{3+} , tetrahedral Fe^{3+} , and tetrahedral Fe^{2+} contributions, respectively. Solid line and open circles represent fitting result and experimental data, respectively.

선(six-line)에 의한 기여로 해석될 수 있다. 반면에 Cr의 치환량이 증가함에 따라 Fe^{3+} 에 의한 두개의 육중선 외에도 사면체 자리 Fe^{2+} 에 의한 추가적인 육중선의 존재가 관측되어 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 환원이 사면체 자리에서 일어남을 알 수 있다.

Fig. 4에는 $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 박막들에 대한 상온에서의 CEMS 측정 결과가 나타나 있다. $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 경우 $\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 에서와는 달리 CEMS 스펙트럼이 CoFe_2O_4 의 경우에서와 같이 사면체와 팔면체 자리의 Fe^{3+} 에 의한 두개의 육중선(six-line)에 의한 기여로 해석될 수 있다. 또한, $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 CEMS 결과에서는 CoFe_2O_4 에서의 결과와

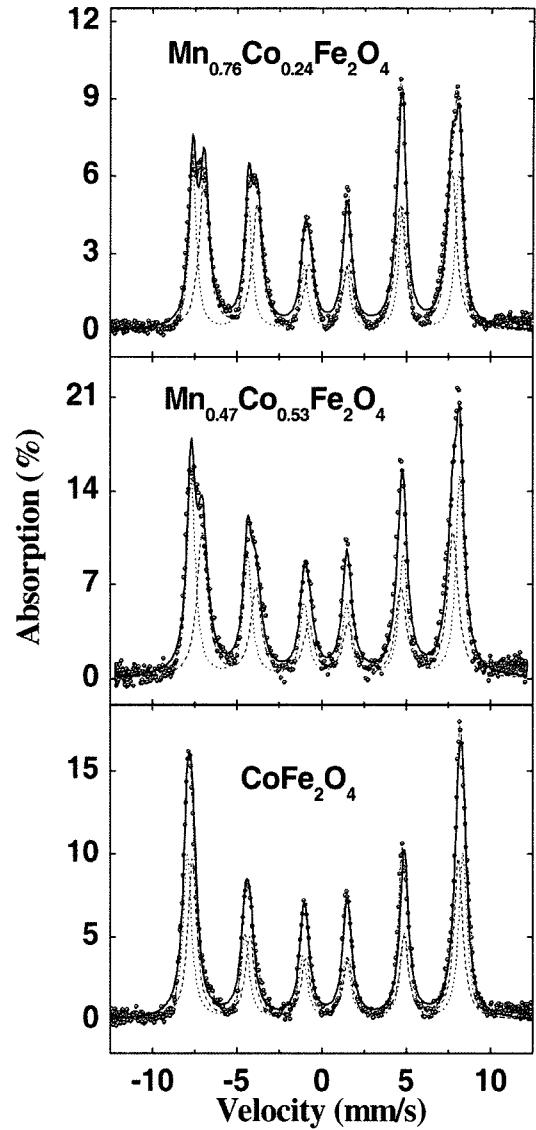


Fig. 4. CEMS spectra measured at room temperature for $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ thin films compared to CoFe_2O_4 . Dotted and dashed lines represent octahedral Fe^{3+} and tetrahedral Fe^{3+} contributions, respectively. Solid line and open circles represent fitting result and experimental data, respectively.

는 달리 육중선이 차지하는 면적의 비로부터 구해지는 사면체 자리와 팔면체 자리 Fe^{3+} 이온 밀도의 상대적인 비($A_{\text{tet}}/A_{\text{oct}}$)가 CoFe_2O_4 에서의 1.0과 비교하여 차이가 남을 볼 수 있다. $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.76$)의 경우 $A_{\text{tet}}/A_{\text{oct}}$ 값은 1.33으로 약 14%의 팔면체 Fe^{3+} 이온들이 사면체 자리로 이동하는 것이 관측되었다. 이와 같은 현상은 Mn^{2+} 의 팔면체 자리 Co^{2+} 치환 시 사면체 자리를 선호하는 Fe^{3+} 이온들이 팔면체 자리에서 사면체 자리로 이동하게 되는 것으로 해석될 수 있다.

Fig. 5에는 $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 박막들에 대한 상온에서의 VSM 측정 결과 얻어진 자기이력 곡선을 나타내었으며 Fig. 6에서

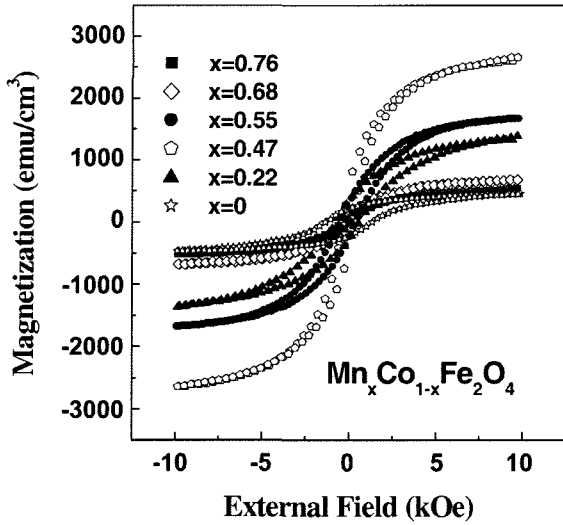


Fig. 5. VSM measurement data on $Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ thin films at room temperature.

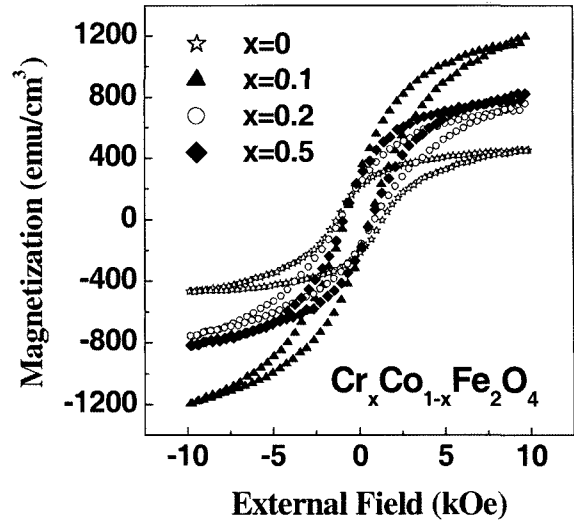


Fig. 7. VSM measurement data on $Cr_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ thin films at room temperature.

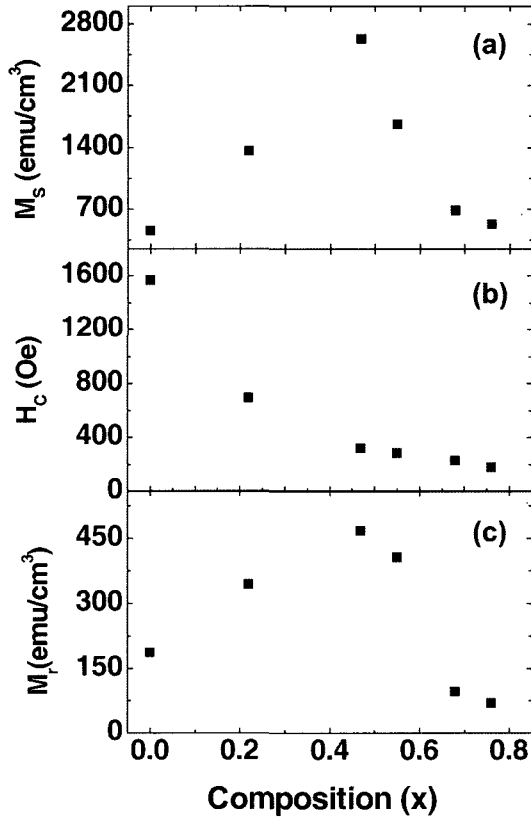


Fig. 6. Saturation magnetization (M_s) (a), coercivity (H_c) (b), and remnant magnetization (M_r) (c) for $Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ thin films at room temperature.

는 그로부터 얻어진 포화자화량(saturation magnetization) M_s , 잔류자화량(remnant magnetization) M_r 및 보자력(coercivity) H_c 의 Mn 성분비에 따른 변화를 나타내었다. M_s

및 M_r 은 $x \leq 0.47$ 범위에서 증가 후 그 이상에서는 감소하며 H_c 는 x 의 증가에 따라 점차적으로 감소함을 볼 수 있다. 이와 같은 Co^{2+} 이온 수의 감소에 따르는 H_c 의 감소로부터 Co^{2+} 이온이 $CoFe_2O_4$ 계열의 준강자성 산화물 군에서의 보자력을 결정하는 주요한 인자가 됨을 알 수 있다.

$Mn^{2+}(d^5)$ 이온이 팔면체 $Co^{2+}(d^7)$ 자리를 차지할 경우 스핀 자기 능률이 $3 \mu_B$ 에서 $5 \mu_B$ 로 증가하게 되며 따라서 작은 양의 Mn 치환 시의 M_s 및 M_r 의 증가는 Mn^{2+} 치환에 의한 것으로 설명될 수 있다. 또한, $x > 0.47$ 범위에서의 M_s 및 M_r 의 감소는 Fe^{3+} 이온의 팔면체 자리에서 사면체 자리로의 이동에 의한 것으로 해석될 수 있다. 즉, $Fe^{3+}(d^5)$ 이온의 팔면체 자리에서 사면체 자리로의 이동으로 인하여 $10 \mu_B$ 만큼의 감소가 일어나기 때문에 $x > 0.47$ 에서의 M_s 및 M_r 의 감소는 Fe^{3+} 이온의 자리 이동에 의한 것으로 정성적인 해석이 내려질 수 있다.

Fig. 7에는 $Cr_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 박막들에 대한 상온에서의 VSM 측정 결과 얻어진 자기이력 곡선을 나타내었다. Cr 치환량이 작을 경우 큰 M_s 값을 얻을 수 있었으며 치환량이 증가함에 따라 M_r 가 감소하였지만 $CoFe_2O_4$ 에서의 값에 비하면 여전히 큰 값이 나타났다. $Cr^{3+}(d^3)$ 이온은 $Co^{2+}(d^7)$ 이온과 같은 스핀 자기 능률($3 \mu_B$)을 가지므로 팔면체 자리 치환 시 그 변화가 없게 되지만, 계의 전하량 불균형을 없애기 위한 사면체 자리에서의 $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ 환원과정으로 인하여 사면체 자리의 스핀 자기 능률이 $5 \mu_B$ 에서 $4 \mu_B$ 로 감소함에 따라 회합물 준강자성 계의 자기 능률은 증가하게 된다. $Cr_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 계에서의 자기 능률의 증가는 이와 같은 Fe의 환원과정으로 그 정성적인 설명이 가능하다. VSM 측정으로 얻어진 Cr 치환량이 작은 경우의 큰 자화량이 나타나는 현상은 치환과 관

련된 단순한 스핀 자기 능력의 비교로서는 설명되어질 수 없으며 치환에 의한 계의 자성구조의 변화 가능성이 있다. 이와 같은 자성구조 변화의 예로서 Cr 이온의 무질서한 치환에 의한 국소적인 준강자성 스핀 정렬의 해체 또는 궤도 각운동량 성분의 기여에 의한 계의 자기 능력 증가 가능성을 들 수 있다.

IV. 결 론

졸-겔 방법으로 Si(100) 기판 위에 제작된 $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 박막들에 대한 XRD 측정 결과 Mn 성분비가 증가할수록 격자상수가 증가하였으며 이와 같은 변화는 이온반경의 비교를 통하여 Mn^{2+} 이온의 팔면체 자리 Co^{2+} 치환에 의한 것으로 설명될 수 있다. 반면에 $\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 경우는 격자 상수가 거의 변화하지 않았으며 Cr^{3+} 이온의 치환으로 해석될 수 있다. 이와 같은 Cr^{3+} 이온의 팔면체 자리 Co^{2+} 치환과정에서 생기는 전하 불균형은 Fe^{3+} 이온의 Fe^{2+} 로의 환원에 의하여 상쇄될 수 있다. $\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 시료들에 대한 CEMS 측정 결과 사면체 자리에서 Fe^{2+} 이온의 존재가 관측되어 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 환원이 일어남을 확인할 수 있었다. $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

시료들에 대한 CEMS 측정 결과 Mn 치환량이 클 경우($x > 0.47$) 팔면체 자리의 Fe^{3+} 이온들 중 일부가 사면체 자리로 이동함이 확인되었으며 이와 같은 현상은 Fe^{3+} 이온의 사면체 자리 선호에 의한 것으로 해석된다. $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 시료들에 대한 VSM 측정 결과, Mn 및 Cr 치환에 의하여 자화량의 증가가 나타났으며 위에서 언급한 치환에 관여한 이온들의 스핀 자기 능력 비교를 통하여 그 정성적인 설명이 가능하다.

참고문헌

- [1] P. C. Kuo, Y. D. Yao, J. H. Huang, S. C. Shen, and J. H. Jou, *J. Appl. Phys.* **81**, 5621(1997).
- [2] W. F. J. Fontijn, P. J. van der Zaag, M. A. C. Devillers, V. A. M. Brabers, and R. Metselaar, *Phys. Rev. B* **56**, 5432(1997).
- [3] K. J. Kim, H. K. Kim, Y. R. Park, G. Y. Ahn, C. S. Kim, and J. Y. Park, *IEEE Trans. Mag.* **41**, 3478(2005).
- [4] L. Bouet, P. Tailhades, and A. Rousset, *J. Magn. Magn. Mater.* **153**, 389(1996).
- [5] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **32**, 751(1976).
- [6] C. D. Spencer and D. Schröer, *Phys. Rev. B* **9**, 3658(1974).

Structural and Magnetic Properties of $(\text{Mn}, \text{Cr})_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Thin Films Prepared by Sol-gel Method

Kwang Joo Kim*, Hee Kyung Kim, 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)

By substituting Mn or Cr for Co in inverse spinel CoFe_2O_4 , $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ thin films were prepared by sol-gel method and their structural and magnetic properties were investigated. X-ray diffraction indicates that the cubic lattice constant increase for the Mn substitution while it hardly changes for the Cr substitution. Substitution of Mn^{2+} for octahedral Co^{2+} sites can explain the increase of lattice constant in $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. On the other hand, Substitution of Cr^{3+} for octahedral Co^{2+} and subsequent reduction of Fe^{3+} ion into Fe^{2+} are expected to happen. Mössbauer spectroscopy measurements on $\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ indicate the existence of tetrahedral Fe^{2+} ions that are created through reduction of tetrahedral Fe^{3+} ions in order to compensate charge imbalance happened by Cr^{3+} substitution for octahedral Co^{2+} sites. On the other hand, no Fe^{2+} ions were detected by Mössbauer spectroscopy for $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. A migration of Fe^{3+} ions from octahedral to tetrahedral sites in $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ was detected by Mössbauer spectroscopy for $x > 0.47$. Vibrating sample magnetometry measurements on the samples at room temperature revealed that the saturation magnetization increases by Mn and Cr substitution for certain range of x , qualitatively explainable in terms of the comparison of spin magnetic moment among the related transition-metal ions.

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