Pulsed Laser Deposition을 이용한 Zn_{0.4}Fe_{2.6}O₄ 박막의 합성과 그 결정성 및 자기적 특성의 연구

장안나 · 송종현*

충남대학교 물리학과, 대전시 유성구 궁동 220, 305-764

박창엽

카이스트 물리학과, 대전시 유성구 구성동 373-1, 305-701

(2011년 6월 6일 받음, 2011년 6월 19일 최종수정본 받음, 2011년 6월 20일 게재확정)

Pulsed Laser Deposition 방법을 사용하여 Zn_{0.4}Fe_{2.6}O₄ 박막을 증착하였으며 이의 결정성 및 자기적 특성을 증착온도의 함수로 조사하였다. 증착온도가 300 °C이었을 경우 박막은 코런돔(corundom) α-Fe₂O₃ 또는 워자이트(wurzite) ZnO 구조를 지니고 있었 으나 증착온도가 500 °C로 증가되었을 경우에는 Zn_{0.4}Fe_{2.6}O₄(111)/Al₂O₃(0001)의 결정 방향을 지닌 매우 안정된 역스피넬(inverse spinel) 성장이 이루어졌으며 또한 표면의 거칠기도 증착온도가 300 °C 일 때 보다 더 평평하여졌다. 이러한 역스피넬 Zn_{0.4}Fe_{2.6}O₄ 박막에서는 X-선 산란 분석 결과 α-Fe₂O₃, ZnO에 해당하는 픽들은 전혀 관측되지 않았으며 이러한 사실들은 Zn가 증착온도를 높여줌에 따라 역스피넬의 사면체 자리에 치환되었음을 의미한다. *M-H* 곡선의 측정 결과 증착온도 300 °C 박막은 자성 특성이 거의 관측되지 않은 반면 500 °C 박막의 경우에는 매우 뚜렷한 강자성 특성을 확인할 수 있었으며 벌크보다 작은 포화자화 값은 팔면체 자리의 Fe 스핀들의 삐뚤림(canting)에 의한 것으로 이해된다.

주제어 : 강자성반도체, 자철광, 스핀주입, Zn_xFe_{3-x}O₄

I.서 론

현재 널리 쓰이고 있는 반도체 소자가 집적도와 기능성의 한계에 도달한 것으로 알려지면서 이를 뛰어넘는 새로운 기 능성과 집적도를 목표로, 최근 들어 새로운 차세대 소자의 개 발에 대한 매우 활발한 연구가 이루어지고 있다. 이러한 차 세대 소자의 예로 전자의 스핀자유도를 활용한 이른바 '스핀 소자'를 들 수 있는데 이는 전하 흐름만을 이용하였던 기존 소자들과는 달리 전자의 수송 특성에 스핀의 자유도를 추가 시켜줌으로써 새로운 구동방식에 의한 신개념 소자를 구현하 기 위한 것으로 현재 널리 사용되고 있는 GMR 헤드 등이 그 대표적인 예에 해당한다[1-3]. 이 GMR hard disk의 보급 으로 인한 매우 드라마틱한 정보저장용량의 향상을 상기하여 보았을 때, 이러한 스핀트로닉스(spintronics) 소자들은 기존에 는 존재하지 않았던 새로운 기능성을 가져다 줄 것으로 기대 된다. 따라서 최근 들어 이들 소자 제작에 필요한 새로운 소 재의 개발과 소자제작 및 성능시험의 형태로 이들의 가능성 에 대한 많은 제반 연구가 이루어지고 있는 상황이다.

이와 같은 스핀소지들은 기본적으로 전하를 수송하는 전자 의 스핀이 페르미 에너지 근처에서 한쪽 방향으로만 편극되 어 있는 이른바 '스핀편극'을 기본 전제로 하게 되며 GMR 및 TMR 소자들은 전자들이 비자성 및 절연체 장벽을 사이 에 두고 있을 경우 같은 스핀방향을 지니고 있을 때 비자성 및 장벽을 투과, 서로 이동하는 확률이 높은 원리를 이용하 는 것이다[4,5]. 이처럼 스핀편극의 정도를 말하는 '스핀편극 율'은 스핀소자의 성능을 좌우하는 가장 요소이며 이러한 스 핀편극율이 100 %인 절반금속(half metal) 탐구에 대한 연구 도 중요한 이슈가 되고 있다[6]. 이와 더불어 기존의 반도체 에 자성을 띠는 전이금속을 치환하고 이들의 스핀이 같은 방 향으로 정렬하게 하여 수송 전하의 높은 스핀편극율을 유도 함으로써 기존 반도체를 스핀소자의 소재로 활용할 수 있게 하는 희석 자성반도체(Dilute Magnetic Semiconductor)는 최 근까지 활발히 연구되고 있으나 큐리온도가 실온보다 매우 낮 다는 결정적인 단점이 있는 것이 사실이다[7].

반도체 물질의 전하를 효과적으로 스핀편극 시키는 또 다 른 방법으로는 강한 강자성체 층을 반도체 물질에 매우 인접 하게 접합시켜 강자성체로 인하여 매우 높게 편극된 전하를 반도체에 주입시키는 이른바 '스핀주입(spin injection)' 방법 이 있다. 이는 전이금속의 치환 한계로 인해 매우 낮은 큐리 온도를 지닌 희석 자성반도체와는 달리 상온에서도 쉽게 전 하를 스핀편극 시킬 수 있는 장점을 지니고 있어 Fe 층과 반도체의 접합 또는 MnAs 층과 반도체의 접합에서 연구된 바 있으나 스핀분극의 효율이 매우 낮은 것으로 밝혀져 크게 집중을 받지 못하였었다[8-10]. 그러나 최근 들어 강자성 반

^{*}Tel: (042) 821-5455, E-mail: songjonghyun@cnu.ac.kr

도체-절연체-반도체의 접합구조에서 스핀편극의 효율이 매우 높아질 수 있는 것으로 알려지면서 강자성 반도체를 이용한 스핀주입이 새로운 관심을 불러일으키고 있다[11].

본 연구에서는 스핀편극의 소스(source)인 강자성 물질로, 일명 자철광(magnetite)로 알려져 있는 역스피넬(inverse spinel) Fe₃O₄에 Zn를 치환한 Zn_{0.4}Fe_{2.6}O₄(ZFO) 박막의 합성 과 이의 자성적인 특성 분석에 대하여 조사하였다. 일반적으 로 사면체(tetrahedron) 자리인 A-자리에 2가의 A²⁺ 이온이, 그리고 팔면체(octahedron) 자리인 B-자리에 3가의 B³⁺ 이온 이 들어가는 AB₂O₄ 스피넬과는 달리 역스피넬 구조의 Fe₃O₄ 는 A-자리에 Fe³⁺ 이온이, 그리고 B-자리에 Fe²⁺와 Fe³⁺ 이 1:1의 비율로 들어가게 되며(Fig. 1) 전자구조는 특이한 절 반금속인 특성을 지니게 되는 것으로 알려져 있다[12]. 특히 큐리온도가 상온보다 훨씬 높은 온도이어서 Fe₃O₄에 Zn를 치 환한 ZFO의 경우, Zn의 치환 효과로 밴드갭이 생성되어 전 자구조가 반도체로 전이될 가능성이 있으며 이러할 경우 스 핀주입의 효율이 매우 클 것으로 예상되어 스핀주입의 소스 로서 매우 유용하게 쓰일 가능성이 있는 것으로 기대된다.

II. 실험방법

본 실험에서의 Zn_{0.4}Fe_{1.6}O₃ 박막은 Pulsed Laser Deposition (PLD) 방법으로 성장되었으며 레이저 광원은 KrF 펄스 엑시 머(λ=248 nm)를 사용하였다. 소스(source) 세라믹 타겟 (target)의 제작 과정은 다음과 같다. 우선 순도 99.9%의 ZnO, Fe₂O₃ 분말들을 Zn:Fe=0.4:2.6 의 비율로 중량을 측정하여 혼합하고 이후 막자사발을 사용하여 1시간 정도 milling을 실시하였으며 이를 전기로에 넣고 1000 ℃에서 12 시간 하소하였다. 이렇게 하소가 끝난 분말을 PLD용 세라믹 타겟으로 성형하기 위하여 직경 1인치의 금형 틀에 채우고 성형한 후 1050 ℃의 온도에서 10시간 소결하였으며 이는 이 후 대략 직경 20 mm, 높이 7 mm의 형태로 연마되었다. 기 판과 타겟 사이의 거리는 50 mm로 유지되었으며 증착에 사 용된 레이저의 세기는 펠스 당 300 mJ, 주기는 2 Hz로 고정 되었다. 쳄버의 기저압력(base pressure)은 5×10⁻⁶ Torr이였으 며 박막의 증착은 따로 산소가스를 주입시키지 않은 기저압 력 분위기에서 30분간 이루어졌다. 기판은 α-Al₂O₃(0001) 단 결정이 사용되었으며 기판온도는 증착의 시작에서부터 끝까 지 일정한 온도로 유지되었다. 이렇게 증착되어진 Zn0,4Fe1,6O4 박막의 구조와 결정성을 조사하기 위하여 X-선 회절(XRD) 측정을 시행하였으며 표면 상태는 AFM(atomic force microscopy)을 사용하여 측정되었다. 자기적 특성을 분석하기 위하여 Alternationg Gradient Magnetometer(AGM)을 사용 하였으며 증착된 박막의 정확한 두께는 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM)로 측정되었다.

III. 실험결과 및 토의

기판으로 사용된 사파이어 α-Al₂O₃와 Fe₃O₄의 결정구조는 Fig. 1에서 보는 바와 같으며 α-Al₂O₃(0001) 평면과 Fe₃O₄(111) 평면의 격자 상수를 비교하여 보았을 때 격자 상 이(lattice mismatch)는 대략 8.4 %로서 다소 격자 상수의 차 이는 있지만 증착조건이 적합할 경우 박막의 성장이 켜쌓기 (epitaxial growth)의 형태로 성공적으로 이루어진다고 알려져 있다[13]. 본 연구에서는 ZFO 박막의 중착온도(*T_g*)와 자성 특성의 상관관계를 조사하기 위하여 다른 증착조건은 동일하 게 유지한 채 기판의 온도를 각각 300 ℃와 500 ℃로 유지 하여 증착하였으며 이렇게 합성된 ZFO 박막의 X-선 산란 측정 결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 여기에서 알 수 있 듯이 증착온도가 300 ℃이였을 경우 대략 20 = 35° 근처에서



Fig. 1. Crystal structures of (a) magnetite $\mathrm{Fe}_3\mathrm{O}_4$ and (b) sapphire $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3.$



Fig. 2. XRD θ -2 θ scans for ZFO thin films with T_g = 300 °C and T_g = 500 °C. The solid circles and squares denote the reflections from Zn_{0.4}Fe_{0.6}O₄ and α -Fe₂O₃ or ZnO, respectivley.

다른 픽들과 비교하여 폭이 상당히 넓은 픽이 관측되고 있다. 이 픽의 자세한 모양은 2θ = 34°와 2θ = 35.5° 위치에서 나타 나는 두개의 픽이 겹쳐진 형태로 보여 지고 있고 있으며 이 중 2θ=34°의 픽은 코런돔 구조를 지닌 α-Fe₂O₃(104)에 의 한 픽과 동시에 워자이트 구조를 지닌 ZnO(002)에 의한 픽 으로, 그리고 2θ=35.5°의 픽은 ZnO(101)에 의한 것으로 해 석될 수 있다. 또한 눈여겨보아야 할 점은 두 픽이 겹쳐있다 는 사실을 감안하더라도 두 개의 픽 폭들이 Al₂O₃ 기판 및 T_g=500 ℃ 시료에서 나타나는 다른 픽들과 비교하여 매우 넓다는 것이다. 이와 같은 넓은 픽들의 원인으로는 첫 번째 로 박막 내부, α-Fe₂O₃ ZnO로 해석되는 상의 격자 상수 값 이 벌크의 경우와 같이 일정하게 정하여진 특정한 값을 지니 는 것이 아니라 각각의 도메인에 따라 변화가 크다는 것과, 두 번째로 단결정 도메인의 평균적인 크기가 수 나노에서 수 십 나노 미터로 작아서 Lorenzian broadening 이 커진 것을 둘 수 있다.

그러나 증착온도를 500 ℃로 높여 주었을 경우 그림에서 보는 바와 같이 T_g = 300 ℃에서 관측되었던 ZnO 상에 기인 하는 픽들은 완전히 사라지고 역스피넬 구조의 ZFO(*III*)에 해 당하는 픽들만 관측되었으며 특히 T_g = 300 ℃인 경우와 비교 하여 픽들의 넓이가 대폭 감소하였음을 알 수 있다. 이렇듯 크게 줄어든 픽 넓이는 ZFO 역스피넬 박막의 상 형성이 T_g = 500 ℃에서 매우 안정되어 있음을 나타내고 따라서 ZFO 역스피넬 박막의 적정 증착온도는 대략 500 ℃임을 확인시켜 준다. 사실 이전에 보고된 스피넬 및 역스피넬 물질들의 연 구결과에 의하면 팔면체인 B-자리에는 항상 +3가의 이온이 들어기는 것으로 확인되었고 따라서 +27가 훨씬 안정적인



Fig. 3. AFM images and vertical profile of ZFO thin films with (a), (b) $T_g = 300$ °C and (c), (d) $T_g = 500$ °C. The vertical profile was taken along the line indicated in the image.

Zn²⁺ 이온을 자철광인 Fe₃O₄ 에 치환하였을 경우 A-자리에 치환되는 경우가 B-자리에 치환되는 경우와 비교하여 에너지 적으로 안정될 것으로 미루어 짐작할 수 있다. 이러한 일련 의 사실로 미루어보았을 때 본 연구에서 합성된 ZFO 박막에 서도 자성을 띠지 않는 Zn가 Fe₃O₄ 역스피넬의 A-자리에 치 환되었다고 판단된다.

Fig. 3은 각각의 온도에서 증착된 ZFO 박막의 표면 AFM 사진과 수직단면 특성이다. T_a=300 ℃에서 합성된 박막의 경 우 측정된 표면 거칠기는 0.443 nm인 반면 Tg = 500 ℃ 박막 은 0.376 nm로서 상대적으로 작은 값을 보였으며 따라서 증 착온도를 높여줌에 따라 전체적인 표면 상태는 평평하여짐을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3(a), (c)에서 보는 바와 같이 T_g= 500 ℃의 박막의 표면은 T_e=300 ℃의 박막과는 달리 작은 알갱이(grain)들이 모여서 이루어진 형태를 보이며 이는 Fig. 2에서 보여준 X-선 산란 결과를 고려하여 판단하면 증착온도 를 증가시키면서 생성되는 ZFO 역스피넬 알갱이로 볼 수 있 고 이들 알갱이의 평균적인 크기는 대략 100 nm 정도이다. 이와 같이 역스피넬 ZFO 박막은 작은 알갱이의 모임 형태가 나타나게 되지만 여기에서 주목할 만한 사항은 위에서 언급 하였듯이 박막 전체의 평균 거칠기는 0.376 nm로서 이는 역 스피넬 ZFO의 한 단위격자에 해당하는 ~0.84 nm보다도 훨씬 작은 값이라는 것이다. 이렇듯 비록 하나의 결정면으로 이루 어진 완벽한 원자 면은 아니지만 한 단위격자의 격자 상수 보다도 훨씬 작은 평평한 표면은 차후에 이 ZFO 박막을 소 재로 제작되어질 스핀주입 소자의 스핀주입 효율 관점에서 보 았을 때 매우 유리하다고 볼 수 있다.

Fig. 4는 실온인 300 K에서 측정된 ZFO 박막들의 *M*-H 곡선을 보여주고 있다. 보이는 바와 같이 *T_g*=300 ℃ 박막의 경우 자화의 값이 매우 작아 거의 자성 특성이 보이 않은 것 으로 관측되었다. 이는 α-Fe₂O₃의 상이 반강자성 물질로 분



Fig. 4. M-H curves of ZFO thin films measured at 300 K.



Fig. 5. Sublattice spin configurations of (a) magnetite Fe_3O_4 and $Zn_{0.4}Fe_{0.6}O_4$

류되기에 이에 기인하는 자성은 매우 작을 것이며 또한 ZnO 는 비자성 물질이기 때문인 것으로 이해할 수 있다. 그러나 증착온도를 500 ℃로 증가시켜주었을 경우 포화자화(saturation magnetization) 값이 대략 280 emu/cm³로 매우 크게 증가하 며 이때의 보자력은 ~380 Oe로 관측되었다. 이와 같은 T_g = 500 ℃ 박막의 강자성 특성은 그림2에서 살펴본 바와 같이 증착온도를 500 ℃로 증가시켜주었을 때 나타나는 역스피넬 구조 ZFO 상의 안정적인 합성과 이로 인한 강자성 도메인들 의 형성 결과로 볼 수 있다.

일반적으로 알려진 역스피넬 Fe3O4의 자성구조는 Fig. 5(a) 에서 보는 바와 같이 사면체 A-자리의 eg, t2g 전자궤도에 서로 같은 스핀 방향으로 정렬된 전자가 5개 차지하면서 생기는 Fe³⁺의 이온과 그리고 팔면체 B-자리의 t_{2e}, eg 전자궤도에 전자 가 각각 5개, 6개 차게 되면서 생기는 Fe³⁺, Fe²⁺ 이온들이 서 로 반대방향으로 정렬됨에 따라 준강자성(ferrimagnetism) 특성 을 띠게 된다. 이러한 스핀구조들로 인하여 생겨나는 공식 단 위(formula unit) 당의 자성은 4µB이며 벌크 Fe3O4에서는 대 략 471 emu/cm³의 값이 관측된다 [14]. 이러한 Fe₃O₄에 비 자성체인 Zn²⁺를 치환하는 경우 위에서 언급된 바와 같이 A-자리의 Fe³⁺가 치환되어 서로 반대로 정렬된 스핀 쌍이 없어 짐으로 인하여 준강자성 특성이 약해지면서 동시에 강자성 특 성이 강화되고 이의 결과로 포화자화 값이 더 커질 것으로 예상된다. 그러나 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 Yafet-Kittel 모델에 의하여 팔면체 B-자리의 스핀들이 방향이 삐뚤어질 수 있으며 이의 결과로 포화자화 값이 오히려 낮아질 가능성 도 동시에 존재한다[15]. 이러한 점과 Fig. 2에서 설명한 T_g=500 ℃ 박막에서의 ZnO 관련 픽들의 부재을 고려하여 판단하였을 때, M-H 곡선(Fig. 4)에서 관측되는 벌크 경우보 다 작은 T_a=500 ℃, ZFO 박막의 포화자화 값(280 emu/ cm³)값의 물리적인 원인으로는 첫 번째로 B-자리 스핀들의 평행에서 어긋난 삐뚤어짐 정렬(canting)이라고 판단된다. 또 다른 원인으로는 A-자리를 Zn가 치환함으로써 A-자리의 이 온과 B-자리 이온의 superexchange 상호작용이 줄어들고 이

에 의해 서로 다른 두 B-자리 이온들이 강자성 정렬을 하지 않음을 둘 수 있다. 그 외의 원인으로는 역스피넬 ZFO 상의 도메인이 제대로 형성되지 않은 결과로 결정을 이루지 못한 Zn, Fe, O의 원자들이 박막 내부에 분포되어 있기 때문인 것 으로 추측되나 이에 대한 자세한 연구는 투과전자현미경 (TEM)과 같은 추가 실험이 추후에 이루어져야 할 것으로 보 인다.

IV. 결 론

역스피넬 구조의 Zn_{0.4}Fe_{2.6}O₄ 박막을 α-Al₂O₃(0001) 사파 이어 기판위에 증착하였으며 이때 증착온도와 박막의 결정학 적 구조, 그리고 자성적 특성의 상관관계를 조사하였다. X-산 란 실험 결과로부터 증착온도가 300°C이였을 경우 주로 α-Fe2O3 또는 ZnO 상이 형성되었으나 증착온도가 500 ℃로 증 가되었을 경우에는 Zn_{0.4}Fe_{2.6}O₄(111)/Al₂O₃(0001)의 성장방향 으로 역스피넬 ZFO 박막이 안정적으로 합성되었음을 확인하 였다. AFM으로 측정된 박막의 표면분석에 의하면 T_g= 500 ℃ 박막의 표면이 T_g=300 ℃ 박막의 표면보다 매끈하였 으며 거칠기 정도가 0.376 nm로서 단위격자의 격자 상수보다 도 작았다. 특히 T_g=300 ℃ 박막의 경우에는 실온에서 강자 성 특성이 나타나지 않은 반면 Tg= 500 ℃ 박막의 경우에는 뚜렷한 강자성 특성이 관측되었으며 포화자화 값은 벌크 Fe₃O₄의 경우와 비교하여 작은 것으로 나타났다. 이는 B-자 리 Fe 스핀들의 삐뚤림에 그 원인이 있는 것으로 판단된다. 이처럼 안정된 사파이어 기판위의 안정된 박막의 성장과 실 온에서의 강자성 특성은 ZFO 박막이 스핀주입의 소자로 응 용하기에 매우 적합한 특성을 지니고 있음을 나타낸다고 할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국 연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0071272).

참고문헌

- Igor Žuticć, Jaroslav Fabian, and S. D. Sarma, Rev. Mod. Phys. 76, 323 (2004).
- [2] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. con Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, Science **294**, 1488 (2001).
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff, Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- [4] Gary A. Prinz, Science 282, 1660 (1998)
- [5] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey,

Phys. Rev. Lett. 74, 3273 (1995)

- [6] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, Nature **392**, 794 (1998).
- [7] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, Appl. Phys. Lett. 69, 363 (1996).
- [8] H. J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H.-P. Schnherr, and K.H. Ploog, Phys. Rev. Lett. 87, 016601 (2001).
- [9] A. T. Hanbicki, B. T. Jonker, G. Itskos, G. Kioseoglou, and A. Petrou, Appl. Phys. Lett. 80, 1240 (2002).
- [10] M. Ramsteiner, H. Y. Hao, A. Kawaharazuka, H. J. Zhu, M. Kstner, R. Hey, L. Dweritz, H. T. Grahn, and K. H. Ploog, Phys. Rev. B 66, 081304(R) (2002).

- [11] D. Chiba, M. Yamanouchi, F. Matsukura, and H. Ohno, Science **301**, 943 (2003).
- [12] Z. Szotek, W. M. Temmerman, D. Kdderitzsch, A. Svane, L. Petit, and H. Winter Phys. Rev. B 74, 174431 (2006).
- [13] Y. Gao, Y. J. Kim, S. A. Chambers, and G. Bai, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 332 (1997).
- [14] H. F. Liu, A. Huang, and D. Z. Chi, J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 455405 (2010).
- [15] D. Venkateshvaran, M. Althammer, A. Nielsen, S. Geprgs, M. S. R. Rao, S. T. B. Goennenwein, M. Opel, and R. Gross, Phys. Rev. B **79**, 134405 (2009).

Growth of Zn_{0.4}Fe_{2.6}O₄ Thin Films using Pulsed Laser Deposition and their Crystal Structural and Magnetic Properties

A. N. Jang and J. H. Song*

Department of Physics, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

C. Y. Park

Department of Physics, KAIST, Daejeon 305-701, Korea

(Received 6 June 2011, Received in final form 19 June 2011, Accepted 20 June 2011)

We grew $Zn_{0.4}Fe_{2.6}O_4$ thin films using Pulsed Laser Deposition and studied their crystal structure and magnetical characteristics as a function of growth temperature (T_g) . For the film with $T_g = 300$ °C, X-ray reflections from α -Fe₂O₃ and ZnO were observed. However, when T_g was increased from 300 to 500 °C, crystal structure of inverse spinel was stabilized with the crystal orientation of $Zn_{0.4}Fe_{2.6}O_4(111)/Al_2O_3(0001)$ without any detection of α -Fe₂O₃ and ZnO phases. The surface morphology shows flattening behavior with increasing T_g from 300 to 500 °C. These observations indicate that Zn is substituted into tetrahedron A-site of the inverse-spinel Fe₃O₄. *M*-*H* curves exhibit clear ferromagnetism for the sample with $T_g = 500$ °C whereas no ferromagnetism is observed for the film with $T_g = 300$ °C.

Keywords : ferromagnetic semiconductor, magnetite, spin injection, Zn_xFe_{3-x}O₄

- 92 -