^{57}Fe가 치환된 TiO_2의 결정학적 및 뫼스바우어 분광학적 연구

이희민 · 심인보 · 김철성*
국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울 성북구 정릉동 861-1

(2003년 10월 22일 받음, 2003년 11월 15일 최종수정본 받음)

$Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$($0.0 \le x \le 0.07$) 분말을 졸-겔법으로 제조하여 ^{57}Fe의 치환량에 따른 결정학적 및 자기적 성질을 연구하였다. X-선 회절 및 중성자 회절실험을 통하여 모든 시료가 anatase 구조를 갖는 순수한 단일상임을 확인할 수 있었다. 진동시료자화율측정기(VSM)를 통한 자기모멘트의 측정 결과, ^{57}Fe의 치환량이 증가함에 따라 상온에서의 Fe 원자 당 자기모멘트 값이 급격히 감소하는 매우 독특한 현상을 관측할 수 있었다. $x \le 0.01$ 치환량을 갖는 시료들은 분명한 강자성 거동을 보였으며, $x \ge 0.03$ 치환량을 갖는 시료들에 대해서는 상자성 형태의 자화곡선이 관측되었다. 이에 대하여 14 K부터 400 K까지 Mössbauer 분광실험을 한 결과 $x \le 0.01$ 치환량을 갖는 시료의 경우 TiO_2내의 ^{57}Fe가 상온에서 강자성(sextet)과 상자성(doublet) 형태로 동시에 존재함을 확인할 수 있었고, $x \ge 0.03$ 치환량을 갖는 시료들에 대해선 오직 상자성 상만을 나타내는 날카로운 doublet만이 존재함을 확인할 수 있었다. 이는 Mössbauer와 VSM 두 결과가 잘 일치함을 보여주고 있고, 상온에서 강자성을 나타내기 위한 ^{57}Fe의 치환한계가 x= 0.01과 0.03 사이에 있음을 말해 주고 있다. 또한, 상온에서 강자성 성질을 갖는 $x \le 0.01$ 시료들로부터 얻은 자기 모멘트 값이 매우 작은 것은 치환된 ^{57}Fe의 강자성 상과 상자성 상이 동시에 기여하기 때문에 얻어진 결과로 해석될 수 있다.

주제어 : 희박자성 반도체, TiO_2, Mössbauer 분광법, 졸-겔법, 강자성, Anatase

I. 서 론

현대 정보기술은 정보처리를 위해 반도체에서 전자의 전하를 활용하고 정보저장을 위해 자성체에서 스핀을 활용하고 있다. 차세대 정보기술은 전자의 전하와 스핀을 동시에 활용하는 조합기술, 즉 스핀트로닉스(spintronics)의 발전 여부에 상당부분 의존할 것으로 예측되므로, 이에 대한 많은 관심들이 고조되고 있다[1, 2].

희박자성반도체(Diluted Magnetic Semiconductor; DMS)는 스핀트로닉스의 한 분야로서 II-VI족 혹은 III-V족의 II족, III족 원소들의 일부가 전이 금속인 Fe, Co, Mn 등에 의해 치환된 화합물 반도체로서 전이 금속 이온의 스핀들과 밴드 전자들의 상호작용으로 인해 자기적 특성을 갖는 반도체이다. 외부 전기, 자기장에 의해 band-gap의 조절이 가능하고 도핑에 의해 캐리어의 농도를 변화시킴으로서 재료내의 자기적 성질을 변화시킬 수 있다는 독특한 특성으로 인해 DMS는 지난 20여 년 동안 자기, 광학적 재료로서 많은 주목을 받아왔으며, 특히 90년대에 들어 MBE나 MOCVD방법의 발달로 인해 열역학적으로 비평형 상태에서의 박막 성장이 가능하게 됨으로서 화합물 내에 한계 고용도 이상의 도핑을 할 수 있게 되었다. 따라서 양질의 DMS 박막과 이를 이용한 quantum well 구조를 만드는 것이 가능하게 되었고 이로 인해 III-V족의 화합물들을 이용한 DMS 재료에 대해 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만, 현재 많은 연구에도 불구하고 이들 재료들이 갖는 낮은 큐리 전이온도 특성으로 인하여 그 응용성에 제한을 받고 있으며, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 상온에서 강자성 특성을 갖는 새로운 재료의 개발에 대한 연구가 추진되고 있다. 최근 들어 이에 대한 관심이 고조되면서 상온에서 강자성을 띠는 Mn이 치환된 $CdGeP_2$[3], GaN, ZnO [4-7] 및 $Ti_{1-x}Co_xO_2$[8-12] 등과 같은 새로운 DMS 물질들이 자성반도체 재료로서 많은 관심을 모으고 있고, 현재 세계적으로 GaN 및 ZnO DMS를 비롯한 여러 II-VI족 및 III-V족의 스핀전자재료에 대한 기초 연구가 활발히 이루어지고 있다.

특히, TiO_2는 anatase, rutile, brookite 등의 세 가지 결정구조를 가지며 그 밴드갭은 결정구조에 따라 3-3.5 eV의 다른 값을 가지는 것으로 알려져 있으며, 첨가한 불순물의 종류와 양에 따라 밴드갭의 증가 또는 감소가 가능하고 전기 전도성도 크게 변화시킬 수 있는 물질이다. 또한 자성 원소의 도핑에 의하여 연자성을 나타낼 수 있으며, 실험적으로도 TiO_2: Co, Mn 등을 이용하여 상온 강자성을 성공하였다는 연구결과가 보고 되어 지고 있다. 한편, 산화물 DMS에 대한 연구가 활발히 진행되어오는 가운데 상온에서의 강자성 현상이 실제 전이금속이 치환됨에 따라 생성되는 것인지, 아니면 치환된 전이금속 끼리의 cluster에 의한 것인지는 아직도 많은 논란의 대상이 되고 있다.

본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 ^{57}Fe가 치환된 $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$ ($0.0 \le x \le 0.07$) 분말을 제조하였고, x-선 및 중성자 회절 실험, 자기모우멘트 실험 등을 이용하여 결정학적 특성 및 자기적 성질에 관한 연구를 수행하였다. 특히 Mössbauer 특성 스펙트럼 분석을 통하여 TiO_2 구조 안에서의 치환된 자

*Tel: (02)910-4752, E-mail: cskim@phys.kookmin.ac.kr

성 이온의 이온가 및 자기거동에 대하여 고찰하였다.

II. 실험 방법

TiO_2 물질은 온도에 따른 결정학적 상전이(anatase-rutile-brookite)가 일어는 물질로서 우수한 결정도를 가진 순수한 단일구조로의 물질 제작에 어려움이 있고, 특히 전이금속을 치환 시 그 치환량에 따라 제 2의 상이 생성되기 쉽기 때문에 이러한 물질의 제조를 위해서는 저온에서의 합성이 필수적인 요소라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 단일상의 anatase 구조를 갖는 $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$ 분말의 저온에서의 합성을 위하여 졸-겔법을 이용하였다. 출발원료로는 순도 99.9 % 이상의 $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$와 $Fe(CH_3CO_2)_2$를 사용하였고, 출발물질의 용해도를 고려하여 acetic acid(CH_3COOH), methanol ($CH_3OCH_2CH_2OH$) 및 distilled water(H_2O)를 주 용매로 선정하였다. 특히, Mössbauer 분광 실험을 위한 ^{57}Fe의 첨가는 ^{57}Fe을 묽은 질산에 따로 녹인 후 출발 용액에 첨가하였다. 이때, 최종적으로 만들어진 용액은 0.4 몰농도를 가졌다. 분말 시료를 얻기 위하여 겔화된 상태의 용액을 150 °C에서 72시간 건조하여 초기 분말을 제조하였다. 건조된 분말을 350 °C에서 2시간 동안 공기 중에서 1차 열처리하여 분말 내에 존재하는 잔류 유기물을 제거시킨 후, 예비실험을 통한 최적 조건인 500 °C에서 3시간 동안 산소 분위기에서 열처리하여 최종적인 단일상의 anatase $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$ 분말을 얻었다. 시료의 결정구조 및 단일상의 생성여부를 확인하기 위하여 CuKa선을 사용하는 Philips사 X'Pert(PW1827) x-선 회절기를 이용하였고, 이때 scanning 속도를 분당 0.25°로 천천히 하여 분해능을 증가 시켰다. 또한, 이와 병행하여 한국원자력연구소의 하나로 중성자 빔라인을 이용하여 HRPD(high resolution powder diffraction)의 실험을 수행하였으며, 실험에 사용된 중성자 빔은 파장이 1.835 Å인 Ge(331) peak의 단색광을 이용하였고, 각 회절선의 위치 및 강도를 Rietveld 분석 프로그램을 이용하여 분석하였다. TiO_2 구조 안에서의 ^{57}Fe의 자기적 거동을 관찰하기 위해 Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기를 이용하여 14 K부터 400 K까지 취하였으며, γ-선원은 Dupont 회사 제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 50 mCi의 ^{57}Co 단일선원을 사용하였다. 자기모우멘트 실험은 진동 시료형 자화율측정기(VSM: Lake Shore 7300)를 이용하여 측정하였으며, 이때 외부자장은 10 kOe 인가하여 자기모멘트를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

졸-겔법으로 제조된 $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2(0.0 \le x \le 0.07)$ 분말의 결정

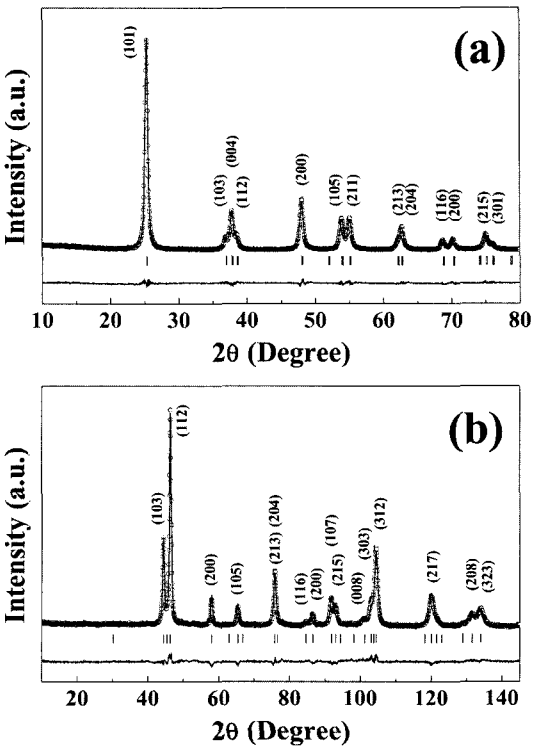

Fig. 1. (a) Refined x-ray diffraction patterns and (b) refined neutron diffraction patterns of $Ti_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_2$ at room temperature. Open circle represents the observed patterns; continuous lines represent calculated and difference (obs-cal) patterns. Tick marks correspond to the position of the allowed Bragg reflections.

구조를 확인하기 위하여 x-선 및 중성자 회절도를 취하였고, 이때 모든 시료들은 다른 제 2상이 존재하지 않는 순수한 anatase 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 회절강도의 분석을 위하여 Reitveld 방법에 의한 Fullprof 컴퓨터 분석프로그램을 이용하였으며, 분석 시 사용한 피이크의 모양은 Pseudo-Voigt 함수에 맞추어 분석 하였다. 결정구조는 space group이 $I4_1/amd$[13] 인 tetragonal 구조로 분석되었다. 이때 각각 원소의 결정학적 위치는 Ti과 Fe의 경우 4a(0, 3/4, 1/8) 자리에 위치하고 있었고, O의 경우 8e(0, 1/4, u) 자리에 위치하고 있음을 확인할 수 있었다.

Figure 1(a)와 (b)는 각각 $Ti_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_2$ 시료의 상온에서의 x-선 회절도와 중성자 회절도를 나타내고 있다. 그림의 수직선은 Bragg-position으로 결정구조에 의한 회절선의 위치를 나타내고 있다. 이때 격자상수 $a_0 = 3.7901$ Å, $c_0 = 9.5072$ Å으로 분석되었고, 음이온인 산소의 위치를 의미하는 $u = 0.0836$으로 분석되었다. Figure 2는 ^{57}Fe의 치환량의 증가에 따른 $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$의 격자상수의 변화를 보여주고 있고, 이에 대한 자세한 분석 결과는 Table I에 정리하였다. 이때 분석 시 모든 시료에 대한 불일치인자 값은 $R_B = 3$ % 이내로 분석되어 계산값과 실험값이 잘 일치함을 보여주고 있다. 모조성인

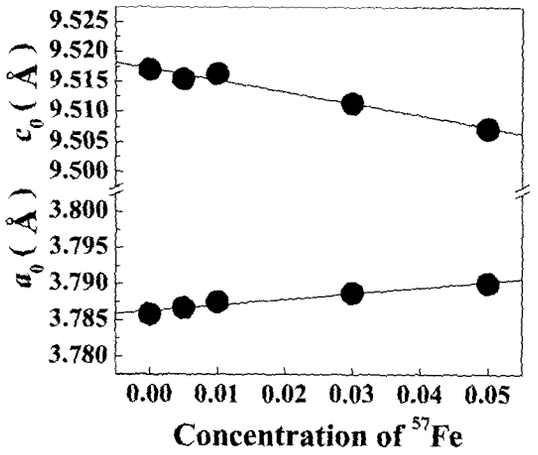

Fig. 2. Variation of lattice parameters for $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$ at room temperature.

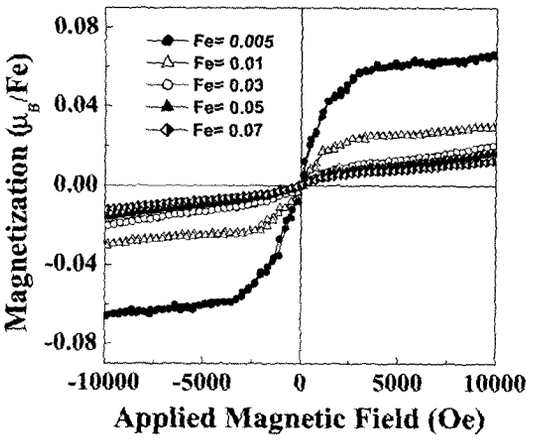

Fig. 3. M-H loops of $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$ at room temperature.

Table I. *Results of refinement parameters of x-ray diffraction on* $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$ at room temperature. $[I4_1]/amd$: Fe, Ti(4a: 0, 3/4, 1/8), O(8e: 0, 1/4, *u*)

^{57}Fe Contents	a_0 (Å)	c_0 (Å)	*u* (Å)	R_B (%)
x = 0.0	3.7858	9.5170	0.0828	2.78
x = 0.005	3.7867	9.5153	0.0824	2.21
x = 0.01	3.7875	9.5163	0.0824	1.77
x = 0.03	3.7888	9.5114	0.0826	1.57
x = 0.05	3.7901	9.5072	0.0836	1.72

TiO_2로부터 ^{57}Fe의 치환량이 증가함에 따라 격자상수 a_0는 조금씩 증가하였으며, c_0는 이와 반대로 점차 감소함을 보였다. 한편, *u* 값들은 큰 변화를 나타내지 않았다.

Figure 3은 VSM을 이용하여 $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$ 시료에 10 kOe의 외부자장을 인가하였을 때 상온에서의 자기이력곡선 실험 결과를 나타낸 것으로, TiO_2에 대해 ^{57}Fe 자성이온의 치환량이 증가함에 따라 오히려 ^{57}Fe 원자 1개당 자기 기여분이 감소하는 것을 보여주고 있다. 그림으로부터 ^{57}Fe의 치환량 x = 0.005, 0.01인 시료들은 분명히 강자성 거동을 하고 있고, x = 0.03, 0.05, 0.07인 시료들은 상자성 거동을 하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 비자성인 TiO_2에 자성이온인 ^{57}Fe를 치환하였을 경우 TiO_2는 자기적 성질을 얻게 되지만, 그 치환량이 증가함에 따라 강자성 성질이 더욱 증가하는 것이 아니라, 오히려 강자성 성질이 감소한다는 것을 나타내고 있다. 이러한 현상을 ^{57}Fe 원자의 입장에서 보다 명확히 규명하기 위하여 Mössbauer 분광실험을 통하여 미시적 자성 이온의 거동에 대하여 살펴보았다.

Figure 4는 ^{57}Fe가 극소량 치환된 $Ti_{0.995}{}^{57}Fe_{0.005}O_2$ 시료의 온도에 따른 Mössbauer 스펙트럼을 보여주고 있다. 실험에 의해 측정된 각각의 스펙트럼들은 TiO_2 내에서의 ^{57}Fe가 강자성 상태로 존재함을 보여주는 날카로운 6개의 공명흡수선

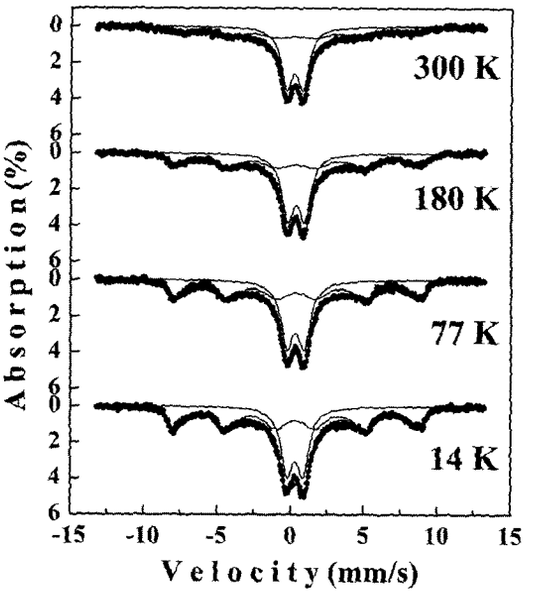

Fig. 4. Mössbauer spectra of $Ti_{0.995}{}^{57}Fe_{0.005}O_2$ at various temperatures. Separation of the ferromagnetic phase (sextet) and the paramagnetic phase (doublet) of the sample was characterized.

(sextet)과 상자성 상태로 존재함을 보여주는 2개의 공명흡수선(doublet)으로 분석되었다. 14 K에서 ^{57}Fe의 강자성 상은 약 64 %, 상자성 상은 약 36 %로 두 상이 동시에 공존하고 있었으며, 온도가 증가함에 따라 강자성상의 면적비는 감소하고, 상자성상의 면적비는 상대적으로 증가함을 보여주고 있다. 앞에서의 VSM 실험 결과 $Ti_{0.995}{}^{57}Fe_{0.005}O_2$ 시료의 상온에서의 Fe 원자당 자기모멘트 값은 0.066 μ_B로 매우 작은 값을 나타내는데, 이는 Mössbauer 분석 기법을 통해 상온에서 ^{57}Fe가 모두 강자성 형태로 존재하는 것이 아니라 일부는 상자성 형태로 존재함으로 결국 철에 대한 자기모멘트로의 기여분은 강자성과 상자성 상으로 동시에 기여하기 때문에 이와 같이 작은 값이 나타남이 설명될 수 있다.

Figure 5(a)는 상온에서 ^{57}Fe의 치환량에 따른 $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$의 Mössbauer 스펙트럼을 나타내고 있다. ^{57}Fe가 x = 0.0025 치환된 시료의 경우 약 60 % 정도의 강자성상(sextet)과 약 40 %의 상자성상이 동시에 존재함을 보여주고 있으며, ^{57}Fe의 치환량(x)이 증가함에 따라 시료에서 강자성에 기여하는 상은 점차로 감소하고, 반대로 상자성에 기여하는 상이 점차로 증가함을 보여주고 있다. ^{57}Fe의 치환량이 x = 0.01을 경계로 이보다 치환량이 많은 경우 상온에서 강자성상이 존재하지 않고, 오직 상자성상만 존재하는 것을 볼 수 있다. 이는 x = 0.01 이하로 치환된 시료들은 모두 그물질의 큐리온도(T_C)가 상온보다 높은 온도에 있음을 보여주고 있고, x = 0.01 보다 치환량이 많은 경우 ^{57}Fe는 $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$ 물질 안에서 모두 상자성 형태로 기여하므로 상온이 이미 그물질에서의 큐리 온도를 지난 온도라는 것을 보여주고 있다. Figure 5(b)는 ^{57}Fe의 치환량에 따른 14 K에서 $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$의 Mössbauer 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림에서 x = 0.0025 시료의 경우 약 70 %의 강자성상과 약 30 %의 상자성상이 동시에 존재함을 보여주고 있다. 이는 상온에서의 경우 보다 강자성상이 상대적으로 증가함을 보여 준다. 치환량이 다른 시료들도 마찬가지로 온도가 감소함에 따라 점차로 강자성상이 증가함을 보여주고 있다. 상온에서 오직 날카로운 2개의 공명흡수선 만을 가지고 있던 x = 0.03 시료는 14 K에서 약한 6개의 공명흡수선을 가지고 있는 것으로 보아 14 K 보다 높은 온도에 그 물질의 큐리 온도가 존재함을 알 수 있다. 하지만 x = 0.05 시료의 경우 14 K에서 조차 오직 날카로운 2개의 공명흡수선 만을 가지고 있는 것으로 보아 이 온도에서도 오직 상자성상만 존재함을 확인할 수 있다. 각각의 시료들에 대한 상온에서의 강자성 상과 상자성 상에 대한 이성질체 이동치(δ), 전기 사중극자 분열치(ΔE_Q), 초미세 자기장(H_{hf}), 그리고 강자성상과 상자성상에 대한 상대적인 면적(존재)비율 등을 최소자승법을 이용하여 분석하였고, 그 분석 결과를 Table II에 나타내었다. 또한 14 K와 295 K에서 시료들의 ^{57}Fe의 치환량에 따른 전체 스펙트럼에 대한 강자성상의 상대적인 존재 비율을 Fig. 6에 나타내었다. 이때 모든 $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$ 시료에 대한 이성질체 이동치 값들은 δ = 0.2~3.7 mm/s 범위 정도의 값들을 갖는 것으로 미루어보아, 이 시료들에서 ^{57}Fe은 모두 3+ 상태의 이온가로 존재함을 알 수 있다. 이러한 결과를 앞에서의 VSM 실험 결과와 비교하여 볼 때, ^{57}Fe가 점차 증가함에 따라 상대적인 강자성상의 비율과 자기모멘트 값 모

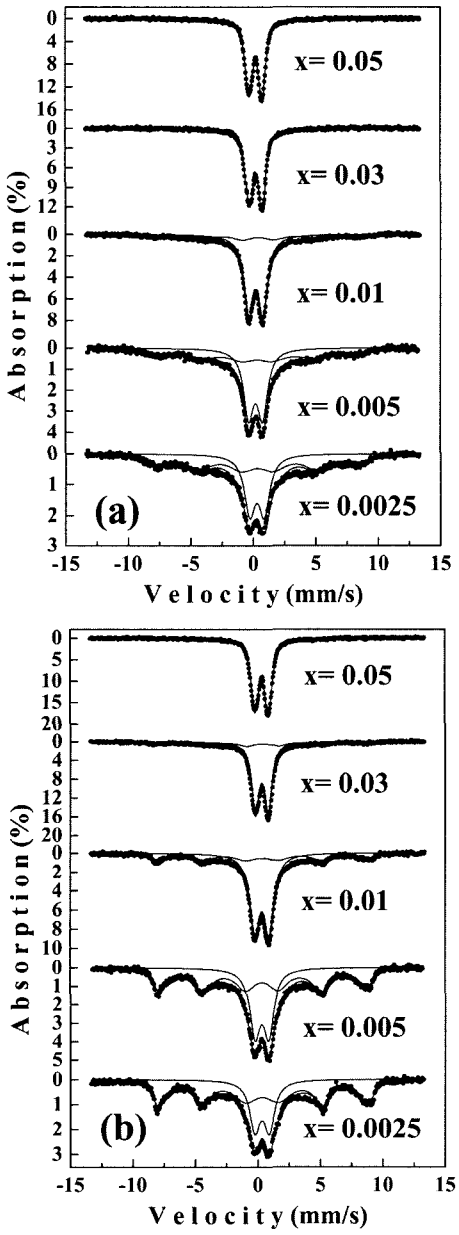

Fig. 5. Mössbauer spectra of $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$ (a) at 295 K and (b) at 14 K. Separation of the ferromagnetic phase (sextet) and the paramagnetic phase (doublet) for the samples.

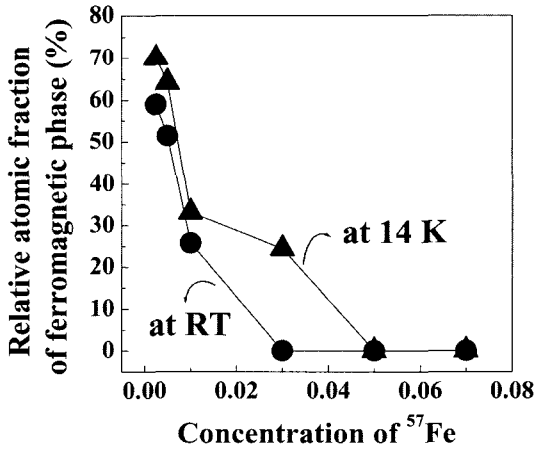

Fig. 6. Relative ratio of ferromagnetic phase for $Ti_{1-x}{}^{57}Fe^{\xi}O_2$ determined by Mössbauer technique.

Table II. Results of Mössbauer spectra for $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$ at room temperature. Magnetic hyperfine field (H_{hf}), quadrupole splitting (ΔE_Q), isomer shifts (δ) and absorption area (A)

x	sextet (ferromagnetic phase)				doublet (paramagnetic phase)		
	H_{hf} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	A (%)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	A (%)
0.0025	515.91	–0.346	0.314	59.0	1.158	0.295	41.0
0.005	512.73	0.020	0.316	51.5	0.962	0.267	48.5
0.01	508.00	–0.052	0.394	25.8	1.123	0.232	74.2
0.03	–	–	–	–	1.029	0.213	100
0.05	–	–	–	–	1.050	0.215	100

두 급격히 감소하다가 x = 0.03 이후부터는 강자성상은 전혀 존재하지 않았고, 자기모멘트 값 역시 거의 변화가 없음을 보여주므로, 이는 Mössbauer와 VSM 두 결과가 잘 일치함을 보여주고 있고, 상온에서 강자성을 나타내기 위한 ^{57}Fe의 치환한계가 x = 0.01과 0.03 사이에 있음을 말해 주고 있다.

이에 더하여, 본 연구에서 제조된 시료로부터 나오는 강자성 현상이 Fe cluster에 의한 현상인지 아닌지를 확인하기 위하여 Fe 금속박과 Mossbauer 스펙트럼을 비교하였다. Fe 금속박의 경우 상온에서 그 초미세 자기장 값이 H_{hf} = 330 kOe 지만 x = 0.005 시료의 경우 강자성 상의 H_{hf} = 512 kOe로 그 값에 큰 차이가 있었다. 또한 x = 0.005 시료의 이성질체 이동치 역시 Fe 금속박에 비해 Fe가 3+ 이온가임을 나타내는 큰 값을 가짐으로 보아 Fe cluster가 이 시료에는 존재하지 않음을 분명히 제시하고 있다.

특히, Fe의 치환량이 증가함에 따라 Fe 원자 1개당 보어마그네톤 값이 감소하고 있고, 강자성상이 차지하는 상대적인 면적비가 상자성 상에 비해 오히려 감소하고 있음을 보여주고 있는 Mössbauer 스펙트럼의 경향성은 Fe cluster나 Fe 산화물 등 다른 제 2의 상이 존재하지 않음을 다시 한번 제시하고 있다.

IV. 결 론

순수한 단일상의 anatase 구조를 갖는 $Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$ 분말을 졸-겔법으로 제조하여 TiO_2 구조 내에서의 치환된 동위원소 ^{57}Fe 자성 이온의 이온가 및 자기거동에 대하여 연구하였다. 비자성인 TiO_2에 ^{57}Fe를 치환하였을 경우 TiO_2는 자기적 성질을 얻게 되지만, 그 치환량이 증가함에 따라 강자성 성질이 더욱 증가하는 것이 아니라, 오히려 강자성 성질이 감소하는 현상이 관측되었다. 이러한 결과는 Mössbauer 분석 기법을 통해 치환량이 증가함에 따라 시료 내에 치환된 ^{57}Fe의 강자성에 기여하는 상은 점차로 감소하고, 반대로 상자성에 기여하는 상이 점차로 증가됨으로 설명될 수 있다. 이는 Mössbauer와 VSM 두 결과가 잘 일치함을 보여주고 있고, 상온에서 강자성을 나타내기 위한 ^{57}Fe의 고용한계가 x=0.01과 x=0.03 사이에 있음을 말해 주고 있다. 또한 VSM 실험을 통해 상온에서 강자성 성질을 갖는 x≤0.01 시료들로부터 얻은 자기 모멘트 값이 매우 작은 것은 치환된 ^{57}Fe가 모두 강자성 형태로 존재하는 것이 아니라 일부는 상자성 형태로 존재함으로 결국 ^{57}Fe에 대한 자기모멘트로의 기여도는 강자성과 상자성 상으로 동시에 기여하기 때문에 얻어진 결과로 해석될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 국민대학교 교내연구비 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] H. Ohno, Science, **281**, 951(1998).
[2] Gary A. Prinz, Science, **282**, 1660(1998).
[3] G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, and K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L949(2000).
[4] T. Dietl, J. Appl. Phys., **89**, 7437(2001).
[5] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, Appl. Phys. Lett., **79**, 988 (2001).
[6] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai, Solid State Commun., **120**, 439 (2001).
[7] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, H. Koinuma, Appl. Phys. Lett., **78**, 3824(2001).
[8] Y. Masumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, Science, **291**, 854(2001).
[9] S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant, A. J. Kellock, N. Ruzycki, D. L. Ederer, U. Diebold, Appl. Phys. Lett., **79**, 3467(2001).
[10] Y. L. Soo, G. Kioseoglou, S. Kim, Y. H. Kao, P. Sujatha Devi, John Parise, R. J. Gambino, P. I. Gouma, Appl. Phys. Lett., **81**, 655(2002).
[11] W. K. Park, Ricardo J. Ortega-Hertogs, Jagadeesh S. Moodera, Alex Punnoose M. S. Seehra, J. Appl. Phys., **91**, 8093 (2002).
[12] I.-B. Shim, S. Y. An, C. S. Kim, S.-Y. Choi, Y. W. Park, J. Appl. Phys., **91**, 7914(2002).
[13] Theo Hahn, International table for crystallography, Vol. A (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989).

한국자기학회지 Volume 13, Number 6, December 2003

Crystal Structure and Mössbauer Studies of ^{57}Fe Doped TiO_2

Hi Min Lee, In-Bo Shim, and Chul Sung Kim*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 22 October 2003, in final form 15 November 2003)

$Ti_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.07$) compounds were fabricated using the sol-gel method, and the crystal structure and magnetic properties were investigated as a function of doped ^{57}Fe concentration. X-ray diffraction patterns showed a pure anatase single phase, without any segregation of Fe into particulate. With varying ^{57}Fe concentration, we could observe unusual magnetic phenomena in these materials. Doping ^{57}Fe into the TiO_2 nonmagnetic semiconductor formed magnetic properties, but the gradual increase of ^{57}Fe concentration decreased rapidly the ferromagnetic properties rather than enhanced the ferromagnetic properties. Obvious ferromagnetic behavior was shown for the samples with $x \leq 0.01$, while paramagnetic behavior was shown for the sample with $x \geq 0.03$. These phenomena could be verified using Mössbauer measurement. Separation of the ferromagnetic phase (sextet) and the paramagnetic phase (doublet) of the samples with different ^{57}Fe concentration was characterized. Samples with $x \leq 0.01$ have sextet and doublet simultaneously, but samples with $x \geq 0.03$ have only doublet at room temperature. This indicates that the sample $x \leq 0.01$ have the ferromagnetic phase at room temperature. This result corresponded with the M-H loops referenced above and reveals an interesting feature that there is a critical limit of ^{57}Fe concentration ($0.01<x<0.03$) to get ferromagnetic properties at room temperature. Also, the observed small magnetic moment per Fe atom of $x \leq 0.01$ samples was fundamentally attributable to the paramagnetic phase as well as the ferromagnetic phase.

Key words : Diluted magnetic semiconductor, TiO_2, Mössbauer spectroscopy, sol-gel method, ferromagnetic, Anatase