

Fe 첨가된 CuO의 구조적, 자기적 특성

박영란 · 김광주*

건국대학교 물리학과, 서울시 광진구 화양동 1번지, 143-701

박재운

인천대학교 신소재공학과, 인천광역시 남구 도화동 177, 402-740

안근영 · 김철성

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2006년 1월 19일 받음, 2006년 2월 2일 최종수정본 받음)

줄-겔 방법을 이용하여 Fe 첨가된 CuO 박막 및 파우더 시료들을 제작하여 그 구조적, 전기적, 자기적 특성들을 순수한 CuO에서와 비교분석하였다. 순수한 CuO 박막은 monoclinic 구조를 가지며 상온에서 Cu 결핍으로 인한 p-type 전기전도성($\sim 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)을 나타내었다. 반면에 CuO:Fe 박막은 부도체 성질을 나타내었고, 소량의 Li 첨가에 의하여 p-type 전도성 및 상온 강자성(ferromagnetism)을 나타내었다. 이와 같은 CuO:Fe, Li 박막에서 나타난 결과는 Li^+ 이온의 Cu^{2+} 자리 치환으로 인한 hole 생성으로 전도성이 증대됨과 동시에 그 defect 상태를 매개로 한 Fe^{3+} 이온들간의 원거리 상호작용(long-range interaction)에 의한 강자성 효과의 증대에 기인한 것으로 해석된다. CuO:Fe 파우더의 경우 박막에서와 비교하여 증대된 강자성을 나타내는데, 후열처리 온도의 증가가 자기 모멘트의 증대에 기여하였다. 피스바우어 측정을 통하여 CuO:Fe 박막 및 파우더에서 주로 Fe^{3+} 이온이 팔면체 Cu^{2+} 자리를 치환하였음을 알 수 있었다.

주제어 : CuO, Fe 첨가, 강자성, 피스바우어

I. 서 론

Cupric oxide(CuO)는 공유 결합성 반도체로서 광화학적 활동성과 광전도성을 가지고 있으며, 또한 가격이 저렴하고 무독성이라는 재료적 장점을 가지고 있어서 태양에너지 전환을 위한 디바이스 등에 응용되어질 수 있는 물질로 알려져 있다. CuO 내에서의 $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ 이온에는 3d 궤도에 하나의 홀(hole)이 존재함으로 인하여 전자들끼리의 강한 상관관계(electron correlation)가 존재하며 이로 인한 1.2~1.5 eV 범위의 밴드갭이 생성되는 되는 것으로 알려져 있다[1]. 자기적으로 CuO는 Neel 온도(T_N)가 230 K인 반강자성(antiferromagnetism)의 성질을, 전기적으로는 p-type 전기 전도성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다[2, 3]. CuO의 결정구조는 Jahn-Teller 효과에 의하여 왜곡된 팔면체의 중앙에 Cu^{2+} 이온이, 모서리에는 O^{2-} 이온이 위치하는 monoclinic 구조를 나타낸다.

최근에 3d 전이금속을 II-VI, III-V, IV족 반도체 들에 첨가함으로써 전하와 스핀의 자유도를 주어 트랜지스터 디바이스의 성능을 증대시키기 위한 스핀트로닉스(spintronics) 연구가 활발히 진행되고 있으나, 이들 물질들은 디바이스가 구동되는 상온에서는 강자성 특성이 관측되지 않고 있는 반면,

ZnO[4], TiO_2 [5] 등의 산화물 반도체에서는 전이금속 첨가를 통하여 상온에서 강자성 특성이 보고되고 있으며, 더불어 CuO에도 전이금속을 첨가하여 그 자기적 성질의 변화를 조사한 연구 결과들이 보고되고 있다[6, 7]. 이와 같은 산화물 반도체들에서 나타나는 강자성 특성은 시료제작 방법, 화합물 내의 격자결함이나 이온결핍, 첨가되는 전이금속의 화학적 상태에 의존하는 것으로 보고 되어지고 있다[8-10].

Fe 첨가된 CuO의 경우 그 자기적 성질의 변화를 관측하기 위하여 다양한 방법으로 박막과 파우더 시료들이 제작되었으며[7, 11-14], 시료 내에 Fe^{2+} 보다 Fe^{3+} 이온이 많이 존재할 경우 T_N 이하에서 그 자기 감수율(susceptibility)이 증대됨이 보고되었으나[7], 상온에서의 강자성 특성은 아직 보고되어진 적이 없다. 본 연구에서는 줄-겔 방법을 이용하여 Fe 첨가된 CuO 박막과 파우더를 제작하여 그 구조적, 전기적, 자기적 성질에 대하여 조사하였다. 또한, CuO:Fe에 Li가 첨가되었을 때 이들 성질에 어떠한 변화가 발생하는지에 대하여도 조사분석하였다.

II. 실험 방법

CuO 박막은 줄-겔 방법을 이용하여 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판 위에 제작되었으며, 박막의 스핀코팅을 위한 선구 용액

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

(precursor solution)은 2-methoxyethanol에 monoethanolamine을 촉매제로 사용하여 copper-acetate monohydrate($(C_2H_3O_2)_2Cu \cdot H_2O$)를 90 °C에서 2시간 동안 용해하여 만들었다. 이때에 선구 용액은 1.5 mol/l로 제조하여 2-methoxyethanol과 copper-acetate monohydrate의 몰(mol) 비율을 1.0이 되도록 유지하였다. 불순물 첨가를 위하여 선구 용액에 질산(HNO_3)에 녹인 Fe와 Li acetate($LiC_2H_3O_2$)를 각각 혼합하였고, 그 첨가량은 제작된 선구 용액에서 Cu원자와 불순물 원자수의 합에 대한 불순물 원자수 비의 백분율(at%)로 표현되었다.

선구 박막은 상온에서 선구 용액을 기판 위에 3000 rpm의 속도로 한번에 20초 동안 스핀코팅 한 후, 170 °C에서 2분간 선열처리(pre-annealing) 함으로써 제작되었고, 박막의 두께를 증가시키기 위하여 이와 같은 과정이 반복되었다. 선열처리 과정은 박막 위에 남은 유기물 제거를 위하여 수행되었다. 박막제작에 앞서 기판은 초음파세척기를 사용하여 아세톤과 메탄올로 세척 후 질소(N_2) 가스 처리하였다. 스핀코팅 과정 후, 선구 박막은 공기 중에서 4시간 동안 400~800 °C 범위에서의 후열처리를 통하여 온도변화에 따른 박막의 결정성 변화를 살펴보았다. Fe 첨가된 파우더는 공기 중에서 건조기에 80 °C, 24시간 동안 선구 용액을 건조시킨 후, 공기 중에서 24시간 동안 500~1000 °C 범위에서 후열처리 함으로써 얻어졌다.

제작된 시료들의 결정성은 Cu K α 선을 이용하여 θ -2 θ 모드에서 X-ray diffraction(XRD) 측정을 수행하여 조사하였고, 전기적 성질은 van der Pauw 방법을 이용한 홀(Hall) 측정을 0.51 Tesla의 인가된 자기장 하에서 상온에서 수행하였다. 자기적 성질은 Lake-Shore 7300 vibrating sample magnetometry(VSM) 장치를 이용하여 조사하였고, 산화물 내에서의 Fe 이온들이 가지는 원자기를 조사하기 위하여 파우더 시료에 대해서는 투과(transmission)형, 박막 시료에 대해서는 conversion 형 포스바우어(conversion electron Mössbauer spectroscopy, CEMS) 측정을 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

스핀코팅 된 CuO 선구 박막은 어떤 XRD 피크도 관측되지 않는 비정질을 나타내었고, 이들에 대한 공기 중에서 400~800 °C 범위에서의 후열처리를 통하여 그 결정성이 증대됨을 관측하였다. 후열처리 후 박막의 XRD 데이터는 Cu_2O 와 같은 다른 어떤 상도 존재하지 않는 다결정 형태의 monoclinic CuO 구조를 나타내었다. 박막은 금속성의 짙은 회색을 보였고 그 두께는 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 사용하여 약 700~1000 nm의 범위 내에 존재함을 확인하였다. Fig. 1은 순수한 CuO 박막의 후열처리 온

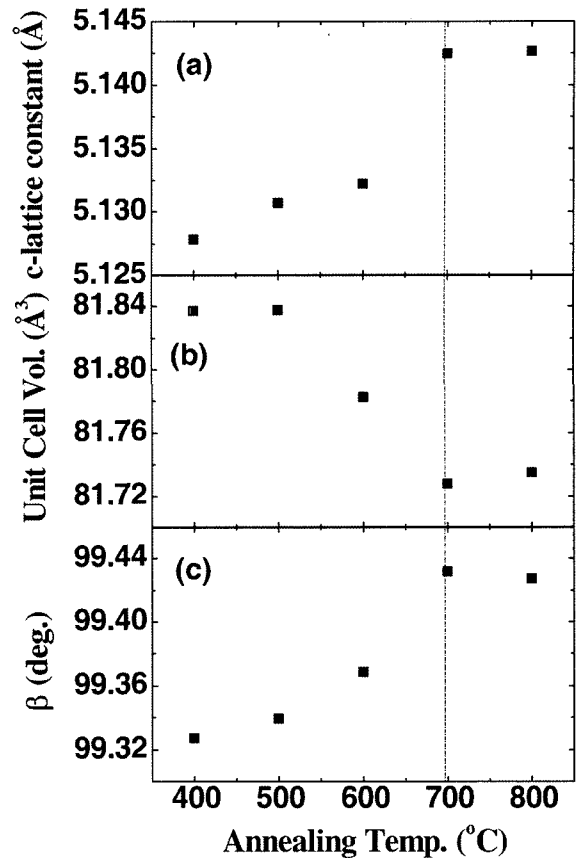


Fig. 1. Variation of c-axis lattice constant (a), Unit cell size (b), and angle β (c) of monoclinic structure of pure CuO films. Dot-dashed line indicates bulk-like CuO.

도(T_A)를 증대 시킴에 따른 c -축 격자상수, 단위체적, a -축과 c -축 사이의 각(β)을 계산하여 나타내었다. 특히 $T_A=700$ °C에서 덩어리(bulk) CuO에서의 값과 비교하여 0.6% 정도 큰 단위 체적을 가지는 박막이 얻어졌다. 홀 측정 결과, CuO 박막은 carrier 농도와 비저항(resistivity)이 각각 $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $30 \Omega \cdot \text{cm}$ 정도인 p -type 전기 전도성을 보여주었는데, 이는 시료 내에 Cu 결핍이 존재함에 의한 것으로 해석된다.

Fig. 2는 순수한 CuO, CuO : Fe(2 at%), CuO : Li(3 at%), CuO : Fe(2 at%), Li(3 at%) 박막들을 $T_A=700$ °C에서 후열처리 한 후의 XRD 결과를 보여준 것이다. 모든 박막은 순수한 CuO 박막과 비교하여 볼 때 어떤 다른 상도 존재하지 않는 다결정 상태의 monoclinic 구조를 유지하고 있음을 볼 수 있다.

홀 측정에서 CuO : Li 박막은 carrier 농도와 비저항이 각각 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $5 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 p -type 전기 전도성을 나타내는 반면, CuO : Fe는 반도체성을 나타내었고 Li이 첨가된 CuO : Fe, Li 박막은 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $70 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 p -type 전기 전도성을 나타내었다. 이와 같은 CuO : Fe, Li 박막에서의 p -type 전기 전도성은 소량의 Li가 CuO에 첨가되면서 +1의

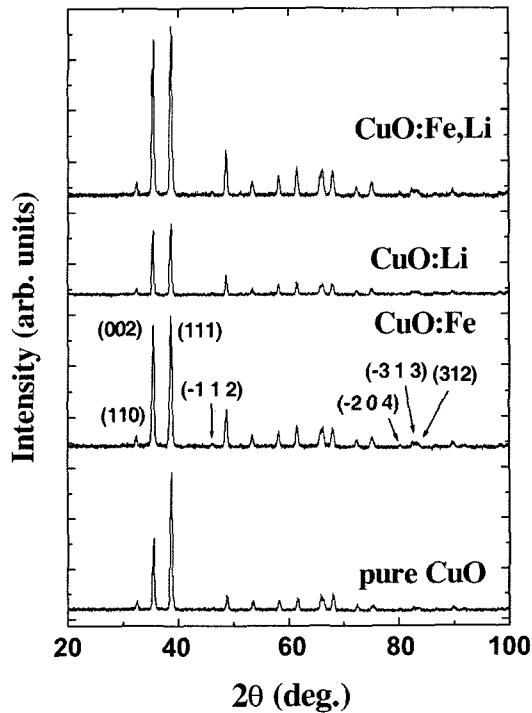


Fig. 2. XRD patterns of Fe- and Li-doped CuO films.

원자가를 지닌 Li^+ 이온이 Cu^{2+} 자리로 치환될 경우 hole carrier 농도가 증대되는 결과에 의한 것으로 해석된다. CuO 에 첨가된 Fe는 Cu 자리에 치환될 경우 전하균형을 맞추기 위해서는 Fe^{2+} 상태로 존재하여야 하지만, Fe^{3+} 이온도 함께 존재한다면 donor 들이 생겨나게 되고 이들이 Cu 결핍에 의하여 생겨나는 acceptor 들과 서로 상쇄(compensation)할 경우 부도체성이 나타날 수 있다.

Fig. 3은 상온에서 $\text{CuO}:\text{Fe}$ 박막에 대한 CEMS 측정 결과를 보여주는 것으로 상자성(double-line)과 강자성(six-line)상이 공존함을 볼 수 있다. CEMS 스펙트럼에 대한 커브피팅 결과 double-line과 six-line의 이성질체 이동(isomer shift)은

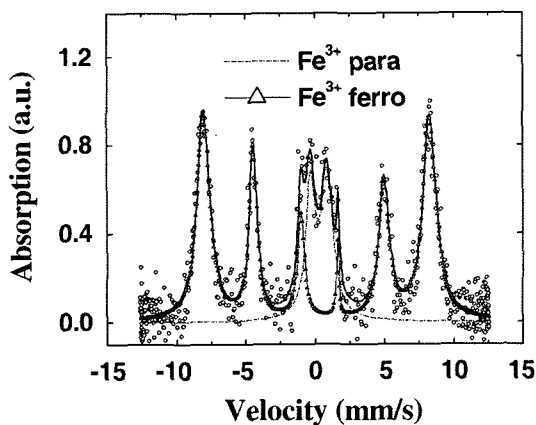


Fig. 3. Room-temperature CEMS result of $\text{CuO}:\text{Fe}$ film.

금속 Fe에 대하여 각각 0.21과 0.28 mm/s를 나타내었다. 이는 Fe^{3+} 이온에서 나타나는 전형적인 값들로서 팔면체 Cu^{2+} 자리를 대부분 Fe^{3+} 이온들만이 치환하였음을 알려준다.

또한, double-line의 사중극자 분열(quadrupole splitting)은 1.19 mm/s를 나타내었는데 이것은 Cu^{2+} 자리에 Fe^{3+} 이온이 치환되었을 경우의 Stewart 등이 얻어낸 결과와 거의 일치한다[14, 15]. 강자성을 나타내는 초미세 자기장(magnetic hyperfine field)은 507 kOe으로 나타났으며 이것 또한 Cu^{2+} 자리에 Fe^{3+} 이온이 치환된 것을 의미한다. $\text{CuO}:\text{Fe}$ 에서 관측된 six-line 패턴이 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , Fe clusters, CuFeO_2 , CuFe_2O_4 등과 같은 혼재하는 cluster 상에 의한 것으로 보고된 적이 있으나 본 박막에 대한 CEMS 스펙트럼 분석 결과 Fe가 팔면체 자리에만 존재하고 Fe^{2+} 이온이 존재하지 않음과 더불어 cluster들과 관련된 어떠한 초미세 자기장 값과도 일치하지 않았다[11].

Fig. 4에서는 상온에서 $\text{CuO}:\text{Fe}$, $\text{CuO}:\text{Fe, Li}$ 박막 표면에 수직으로 자기장을 걸어주며 측정된 VSM 측정 결과를 보여준 것으로, $\text{CuO}:\text{Fe, Li}$ 시료에서 포화 자화량(saturation magnetization)과 보자력(coercivity)이 각각 $0.4 \mu_B/\text{Fe}$, 230 Oe인 강자성(ferromagnetism)이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 Li 첨가된 박막에서는 Li^+ 이온의 Cu^{2+} 자리 치환으로 인하여 hole을 생성시켜 전도성이 증대됨과 동시에 그 Li^+ 이온에 의한 defect 상태를 매개로 한 Fe^{3+} 이온들간의 원거리 상호작용(long-range interaction)에 의하여 강자성 효과가 증대되는 것으로 해석된다[10].

Fig. 5는 열처리 온도 증가에 따른 $\text{CuO}:\text{Fe}(2 \text{ at}\%)$ 파우더의 상온 XRD 측정 결과를 보여준 것이다. XRD 측정에서 열처리 온도가 550°C 부터 CuO 와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 두 산화물 파

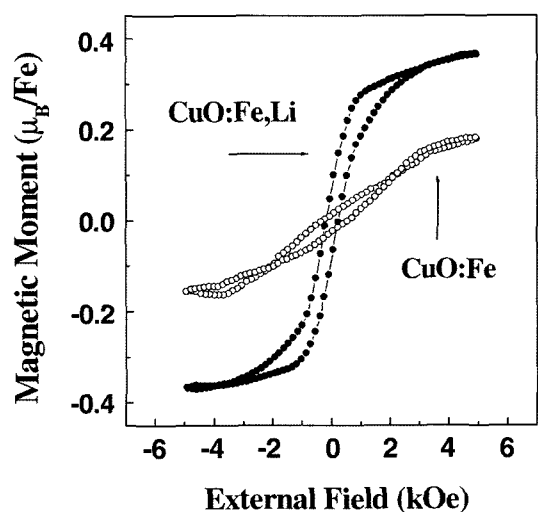


Fig. 4. Room-temperature VSM result of $\text{CuO}:\text{Fe}$ and $\text{CuO}:\text{Fe, Li}$ films.

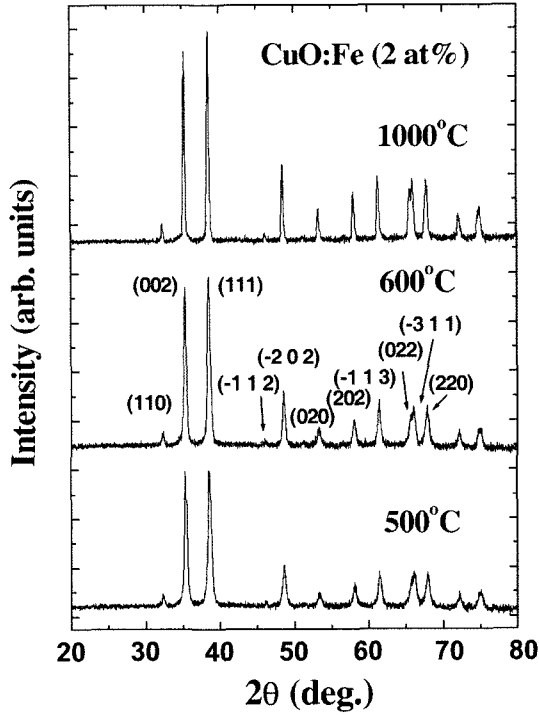


Fig. 5. XRD patterns of Fe-doped CuO powders for varying post-annealing temperature.

우더가 화합 된 CuO : Fe 시료 가운데 일부 tetragonal spinel (CuFe_2O_4) 상이 나타나기 시작하여 점차 결정성장이 증대 된다는 보고가 있었지만, 본 실험에서는 1000 °C까지의 후열 처리에서도 다른 상이 존재하지 않는 CuO의 다결정 상태의 monoclinic 구조를 유지하고 있음을 볼 수 있다[16]. 이들 파우더 입자의 크기는 (111) 피크에 대하여 Scherrer's formula를 적용하여 $T_A=500, 600, 1000$ °C에서 각각 19, 22, 32 nm로 계산되어졌다. Fig. 6는 각각 $T_A=500$ °C (a), 600 °C (b)인 파우더 시료들에 대한 상온에서의 뫼스바우어 측정 결과를 나타낸 것이다. $T_A=500$ °C 시료에서는 상자성(paramagnetism) 만이 나타나며 double-line의 이성질체 이동이 0.12 mm/s로 나타났으며, $T_A=600$ °C 시료에서는 상자성과 강자성이 공존하며 double-line, six-line 모두 이성질체 이동이 0.21 mm/s로 나타났다. 이와 같은 결과는 $T_A=500$ °C, 600 °C 파우더 시료들 모두에서 Fe^{3+} 이온만이 존재함을 의미한다.

Fig. 7에서는 후열처리 온도가 각기 다른 CuO : Fe 파우더에 대하여 상온에서 측정된 VSM 측정 결과를 나타내었다. 후열처리 온도가 증가할수록, Fe 이온 당 포화 자화량은 $0.2 \mu_B/\text{Fe}$ 에서($T_A=500$ °C) $0.7 \mu_B/\text{Fe}$ 로($T_A=1000$ °C), 보자력은 60 Oe에서($T_A=500$ °C) 550 Oe로($T_A=1000$ °C) 모두 증가함을 볼 수 있으며 또한, 이들 자기 이력 곡선으로부터 T_A 가 증가함에 따라 초상자성(superparamagnetism)에서 강자성으로 자기적 특성이 변화됨을 볼 수 있다. 낮은 후열처리 온도

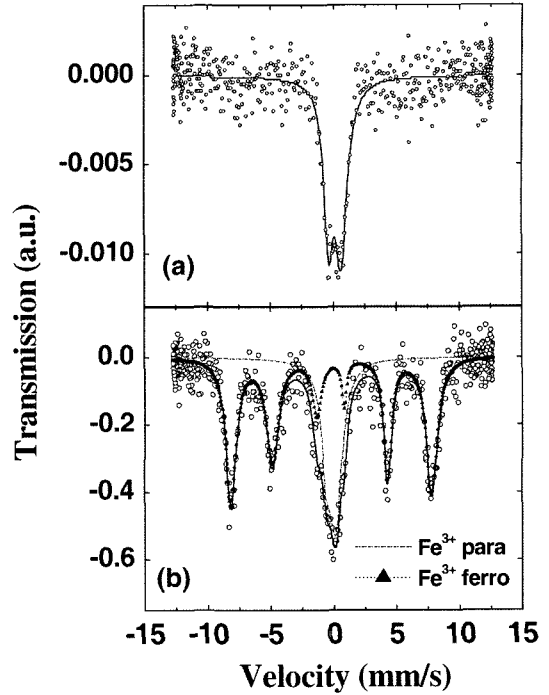


Fig. 6. Room-temperature Mössbauer measurement result of CuO : Fe powders; $T_A=500$ °C (a), $T_A=600$ °C (b).

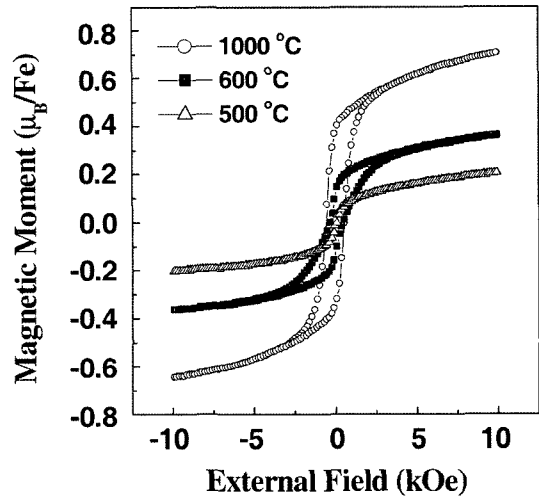


Fig. 7. Room-temperature VSM result of CuO : Fe powders for varying post-annealing temperature.

($T_A=500$ °C)에서 얻어진 파우더 시료에서 나타나는 초상자성 결과는 Fig. 6(a)에서의 뫼스바우어 결과와도 일치하는 것으로, XRD 측정에서는 나타나지 않았지만 시료 내에는 수 nm 크기의 입방 구조를 가진 CuFe_2O_4 나노 입자가 존재함에 의한 것으로 해석될 수 있다[17].

Fe^{3+} 이온이 사면체와 팔면체 자리에 존재하고 Cu^{2+} 이온은 주로 팔면체 자리에 존재하는 스피넬 구조의 CuFe_2O_4 는

후열처리 온도가 증가함에 따라 그 입자의 크기가 증대되어 XRD 측정으로 그 존재가 확인되거나, 피스바우어 측정을 통하여 사면체와 팔면체 자리에 Fe^{3+} 이온의 존재가 나타나거나, 이외의 다른 상의 존재가 나타날 것으로 예측되어졌다 [15, 16]. 본 파우더 시료에서는 XRD 측정과 피스바우어 측정 모두 $CuFe_2O_4$ 나노입자의 존재 또는 다른 가능성이 확인되지 않으므로 후열처리 온도의 증가 시 CuO 의 Cu^{2+} 이온 자리에 Fe^{3+} 이온의 치환이 보다 잘 이루어지고, 자기모멘트의 증가에 기여하여 강자성 특성을 증대된 것으로 사료된다. 기존의 CuO 와 $\alpha-Fe_2O_3$ 의 두 산화물 파우더 시료들을 ball-mill, solid reaction 혹은 직접 질산에 녹이는 방법으로 제조한 것에 비해 본 시료들은 졸 상태의 유기물을 겔 상태로 변화시키는 제작방법으로 $CuO:Fe$ 박막 및 파우더의 상온에서의 강자성 특성을 보여준 바 시료의 제작 방법이 크게 작용한 것으로 사료된다.

IV. 결 론

Monoclinic 구조를 지닌 CuO , $CuO:Fe$, $CuO:Fe$, Li 박막과 $CuO:Fe$ 파우더 시료들을 졸-겔 방법을 이용하여 제작하였다. 소량의 Li 를 주입함으로써 $CuO:Fe$ 박막은 p -type 반도체 특성을 보였다. 상온에서 관찰된 자기적 특성은 $CuO:Fe$ 박막에서보다 강한 강자성을 보였는데 이는 Li^+ 이온을 매개로 한 Fe^{3+} 이온들간의 원거리 상호작용에 의하여 나타나는 것으로 해석된다. $CuO:Fe$ 파우더는 후열처리 온도를 증가시킴에 따라 자기적 특성의 변화가 나타났다. 낮은 온도 열처리에서는 $CuFe_2O_4$ 나노 입자의 존재로 인해 초상자성의 특성이 나타남으로 사료되고 강자성 특성은 높은 열처리 온도로 인해 Cu^{2+} 이온 자리에 Fe^{3+} 이온의 치환이 보다 잘 이루어지면서 나타난 것으로 사료된다. 박막과 파우더 모두 팔면체 Cu^{2+} 자리에 Fe^{3+} 이온이 치환되면서 그 자기모멘트가 강자성 특성에 기여하는 것으로 해석된다.

참고문헌

- [1] F. Marabell, G. B. Parravicini, and F. Salghetti-Drioli, Phys. Rev. B **55**, 1433(1995).
- [2] B. X. Yang, J. H. Tranquada, and G. Shirane, Phys. Rev. B **38**, 174(1988).
- [3] M. T. S. Nair, L. Guerrero, O. L. Arenas, and P. K. Nair, Appl. Surf. Sci. **150**, 143(1999).
- [4] D. A. Schwartz and D. R. Gamelin, Adv. Mater. **16**, 2115 (2004).
- [5] Z. Wang, J. Tang, L. D. Tung, W. Zhou, and L. Spinu, J. Appl. Phys. **93**, 7870(2003).
- [6] S. G. Yang, T. Li, B. X. Gu, Y. W. Du, H. Y. Sung, S. T. Hung, C. Y. Wong, and A. B. Pakhomov, Appl. Phys. Lett. **83**, 3746 (2003).
- [7] R. A. Borzi, S. J. Stewart, G. Punte, R. C. Mercader, G. A. Curatchet, R. D. Zysler, and M. Tovar, J. Appl. Phys. **87**, 4870 (2000).
- [8] J. H. Park, M. G. Kim, H. M. Jang, and S. Ryu, Appl. Phys. Lett. **84**, 1338(2004).
- [9] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett. **79**, 988 (2001).
- [10] M. H. F. Sluiter, Y. Kawazoe, P. Sharma, A. Inoue, A. R. Raju, C. Rout, and U. V. Waghmare, Phys. Rev. Lett. **94**, 187204 (2005).
- [11] S. B. Ogale, P. G. Bilurker, and S. Joshi, Phys. Rev. B **50**, 9743 (1994).
- [12] P. Shah and A. Gupta, Phys. Rev. B **45**, 483(1992).
- [13] S. J. Stewart, G. F. Goya, G. Punte, and R. C. Mercader, J. Phys. Chem. Solids **58**, 73(1997).
- [14] S. J. Stewart, R. A. Borzi, and R. C. Mercader, J. Magn. Magn. Mater. **192**, 77(1999).
- [15] G. F. Goya and H. R. Rechenberg, Nanostructured Materials **10**, 1001(1998).
- [16] S. J. Stewart, R. A. Borzi, G. Punte, and R. C. Mercader, Phys. Rev. B **57**, 4983(1998).
- [17] D. Pajić, K. Zadro, R. E. Vanderberghe, and I. Nedkov, J. Magn. Magn. Mater. **281**, 353(2004).

Structural and Magnetic Properties of Fe Doped CuO

Young Ran Park and Kwang Joo Kim*

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

Geun Young Ahn and Chul Sung Kim

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

(Received 19 January 2006, in final form 2 February 2006)

Pure and Fe-doped CuO thin-film and powder samples were prepared using a sol-gel method. Undoped CuO films exhibited monoclinic structure and *p*-type electrical conductivity ($\sim 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) due to copper deficiency. On the other hand, CuO : Fe films were found to be insulating and Li doping on the films led to a restoration of *p*-type conductivity and a ferromagnetic hysteresis behaviour at room temperature. The observed properties for the CuO : Fe, Li films can be explained in terms of hole creation by substitution of Li^+ for Cu^{2+} sites and mediation of long-range interactions between Fe^{3+} ions by the Li^+ -induced defect states. CuO : Fe powders exhibited a ferromagnetism at room temperature with its strength being dependent on post-annealing temperature. Mössbauer measurements on the CuO : Fe films and powders revealed that the octahedral Cu^{2+} sites are mostly substituted by Fe^{3+} ions.

Key words : CuO, Fe doping, ferromagnetism, Mössbauer