

## Ti<sub>0.96</sub>Co<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>의 자기적 특성

김응찬 · 이상율\* · 김성진 · 한국화

영남대학교 물리학과, 경북 경산시 대동 214-1, 712-749

(2007년 1월 12일 받음, 2007년 2월 12일 최종수정본 받음)

Ti<sub>0.96</sub>Co<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>의 자기적 특성을 알아보기 위해 온도와 Ti-getter를 변화시켜 XRD(X-ray Diffraction)와 VSM(Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하여 실험하였다. 실험은 먼저 Host 물질로 TiO<sub>2</sub>를 사용하고 여기에 두 가지 전이 금속인 Fe와 Co를 첨가하여 직접합성법(solid state reaction)으로 시료를 제작하였다. Ti<sub>0.96</sub>Co<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>의 결정학적 구조를 알기 위해 XRD 측정을 해 본 결과 tetragonal 구조의 순수 rutile 상을 보였다. 또한 온도에 무관하게 Ti-getter를 넣은 시료는 Fe 2차상이 동일하게 나왔으며, Ti-getter를 넣지 않은 시료는 Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>가 검출되었다. 그리고 VSM(Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하여 자기적 특성을 측정하였다. 상온에서 자기이력곡선(M-H)는 강자성을 보이며, 0.8T에서 CoFe 원자당 자기 모멘트는 약 1.3 μ<sub>B</sub>/CoFe가 측정되었다. 그러나 Ti-getter를 넣지 않고 실험한 시료에서는 약 0.02 μ<sub>B</sub>/CoFe가 측정되었다.

주제어 : XRD, VSM, Ti-getter, rutile, Ti<sub>0.96</sub>Co<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>

### I. 서 론

묾은 자성 반도체(diluted magnetic semiconductor: DMS)의 특성은 첨가된 자성이온이 소재 내에서 어떤 형태로 분포하여 주변 원소와 결합하는가와 자성이온 간의 상호작용[1-4]에 따라 달라짐으로, 이에 대한 집중적인 연구는 근본 문제 이해에 매우 유익한 결과를 도출할 것으로 기대된다.

또한 최근의 발표[5]에서 Co 농도가 4% 이상에서는 Co가 나노스케일 상태로 뭉쳐있다는 사실이 magnetic circular dichroism(MCD) 스펙트럼을 통하여 확인되었다. 하지만 Co를 2% 이하로 도핑한 연구에서는 명백히 DMS로 제조된다고 보고되어 논란의 여지를 안고 있다. 이러한 논란들에 대해 보다 더 근본적인 문제 해결과 DMS 물질이 스핀트로닉스 소자[6, 7]로 응용되기 위해서는 많은 연구와 실험을 바탕으로 한 명백한 물리적 설명이 필요한 상황이다.

본 실험에서는 Host 물질로 TiO<sub>2</sub>를 사용하고 여기에 두 가지 전이 금속인 Fe와 Co를 첨가하여 온도와 Ti-getter에 따른 Ti<sub>0.96</sub>Co<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>의 자기적 특성을 알아보고자 한다.

### II. 실험 방법

Ti<sub>0.96</sub>Co<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> 시료를 직접 합성법으로 제조하였다. TiO<sub>2</sub>와 CoO, 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 적정 당량비로 혼합하여 약 1시간 동안 alcohol을 용매로 하여 충분히 milling하였다. 잘 섞인 분말을 석영관에 넣은 다음 Ti-getter을 넣어준 후 진공

처리 한다. 이때 석영관 내의 압력은 약 10<sup>-5</sup> Torr 정도이다. Ti-getter는 직경이 6 mm, 두께가 각각 1 mm, 2 mm, 2 mm의 길이 방향으로 1/2을 넣어 실험을 진행했고, Ti-getter가 시료에 미치는 영향을 좀더 확실히 알기 위해 Ti-getter를 넣지 않은 실험도 진행하였다. Ti-getter을 넣어주는 이유는 Titanium이 고온에서 산소와 질소, 공기 속의 수분과 쉽게 결합하는 성질을 가지고 있기 때문에 이것을 이용하면 좀더 낮은 산소분압을 얻을 수 있기 때문이다.

제조된 시료의 구조 분석은 X-ray diffract meter를 이용하였다. 특성 X선은 Cu-Kα(λ = 1.5406 Å)이었으며 continuous scan 법으로 6°/min로 20~80° 범위에 걸쳐 측정하였다. 시료의 자성 측정은 진동시료 자력계(VSM : vibration sample magnetometer)를 이용하였다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 온도와 Ti-getter에 따른 시료의 XRD 측정 결과이다. Ti-getter를 넣어 제작한 시료에서는 Ti-getter의 양과 온도와는 무관하게 전체적으로 tetragonal 구조의 순수한 Rutil-TiO<sub>2</sub> 상이 주를 이루며, 2차상으로는 Fe가 관측되었다. Ti-getter를 넣지 않고 제작한 시료에서는 Rutil-TiO<sub>2</sub> 상이 주를 이루며[10], 2차상으로는 약간의 Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>가 관측되었다.

실험결과를 보아 시료의 제조에서 산소 분압에 따라 자화 값이나 원자 구조의 변화에 상당한 영향을 받게 된다는 것을 알 수 있다[8, 9].

시료의 자성을 측정하기 위해 자기이력 곡선을 VSM을 이용하여 측정하였다.

\*Tel: (053) 810-2343, E-mail: lsl7998@yumail.ac.kr

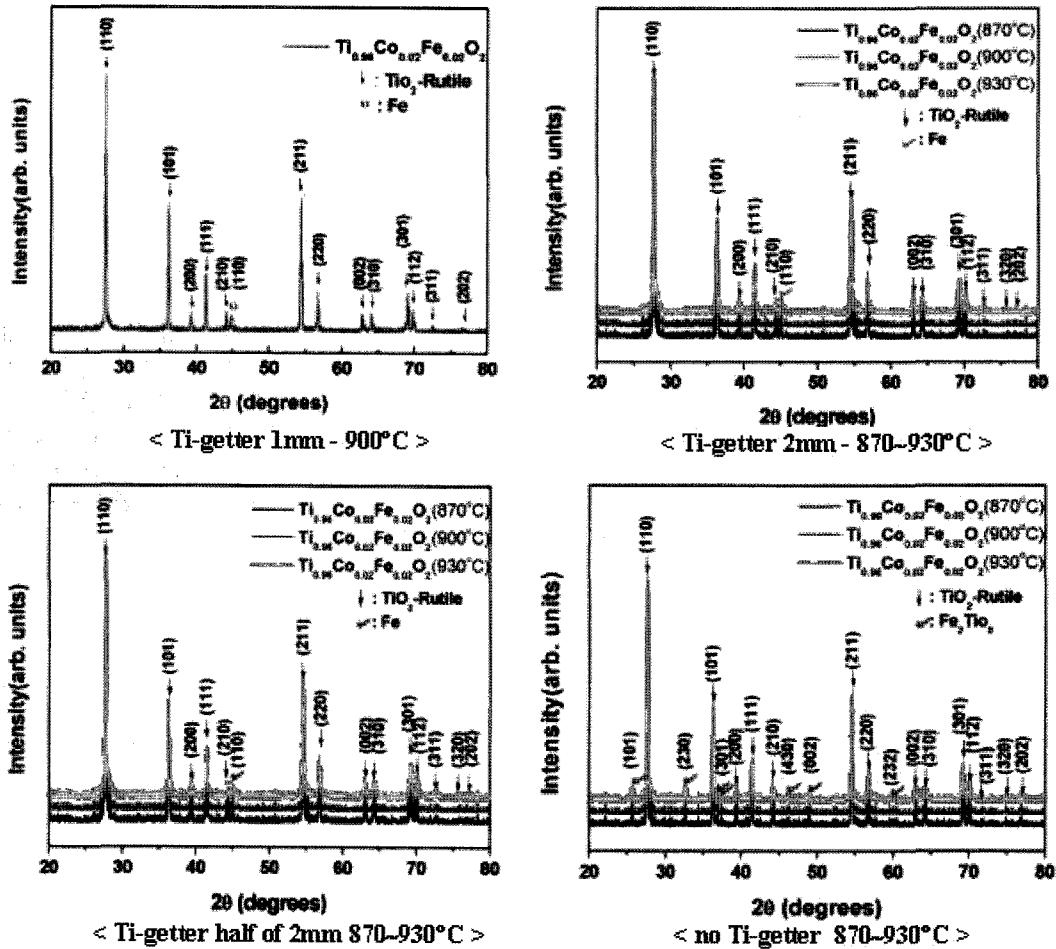


Fig. 1. XRD patterns of  $Ti_{0.96}Co_{0.02}Fe_{0.02}O_2$  as a function of temperature and Ti-getter.

Fig. 2는 온도와 Ti-getter에 따른 시료의 자기이력 곡선(H-M)이다. Ti-getter의 두께를 1 mm로 하고 900°C로 열처리했을 때 포화 자화값이 약  $1.65 \mu_B/CoFe$  정도의 큰 값으로 강자성임을 확인 할 수 있다. Ti-getter의 두께를 2 mm로 하고 870~930°C로 열처리 했을 때 870°C와 930°C에서는 포화 자화값이 약  $1.4 \mu_B/CoFe$  정도의 큰 값으로 강자성을 보인다. 하지만 동일 조건에서 900°C일 때는  $0.5 \mu_B/CoFe$  정도로 870°C와 930°C 일 때에 비해 약한 자화를 보인다. 900°C에서 자화값이 떨어진 것에 대한 확실한 이유를 알기 위해 지금 실험이 진행 중이며, 실험 과정 중에 어떠한 실수가 있었는지 재 검토중이다. 이런 현상이 반복적으로 같게 나온다면 Ti-getter가 다른 온도 영역보다 900°C에서는 그만큼 제대로 된 역할을 수행하지 못한다는 걸 말한다. 직경이 6 mm, 두께가 2 mm인 Ti-getter를 길이 방향으로 반으로 자르고 870~930°C로 열처리 했을 때는 900°C와 930°C에서는 자화값이  $1.5 \mu_B/CoFe$  정도로 강자성을 보인다. 870°C에서는 약  $1.1 \mu_B/CoFe$  정도의 자화를 보인다. 이번엔 Ti-getter를 넣지 않고, 870~930°C로 열처리 했을 때의 이력곡선을 살펴

보면, 870°C 일 때 자화값은 약  $0.025 \mu_B/CoFe$  정도로 강자성을 보이지만, 900°C와 930°C 일 때는 강자성을 보이지 않는다.

이러한 자성의 차이는 XRD 측정 결과에서 보면 알 수 있는데, Ti-getter를 넣은 시료에서는 2차상이 Fe로 나타났지만, Ti-getter를 넣지 않은 시료에서는 2차상이  $Fe_2TiO_3$ 가 관측되었다. Ti-getter의 유무에 따라 다르게 나타난 2차상이 시료의 자성을 결정지은 것으로 보인다. 열처리 전과 후의 Ti-getter의 크기 및 두께의 변화를 비교해 봤을 때, 2 mm의 Ti-getter가 열처리 전에는 두께가 2 mm 지름이 6 mm였지만, 열처리 후에는 두께가 2.2 mm 지름이 6.1 mm로 늘어난 것을 확인 할 수가 있었다. 이것은 열처리 중 Titanium이 석영관 내의 산소와 결합함으로써 늘어난 것이라는 것을 알 수 있다. 이러한 결합이 좀 더 낮은 산소분압을 얻도록 하고, 낮은 산소분압이 시료의 자화값이나 원자 구조의 변화에 상당한 영향을 미친 것을 알 수 있다.

Ti-getter 없이 제작된 시료는 온도에 따른 자화를 거의 보이지 않는다. 그리고 자화값도 약  $0.025 \mu_B/CoFe$  정도로 작

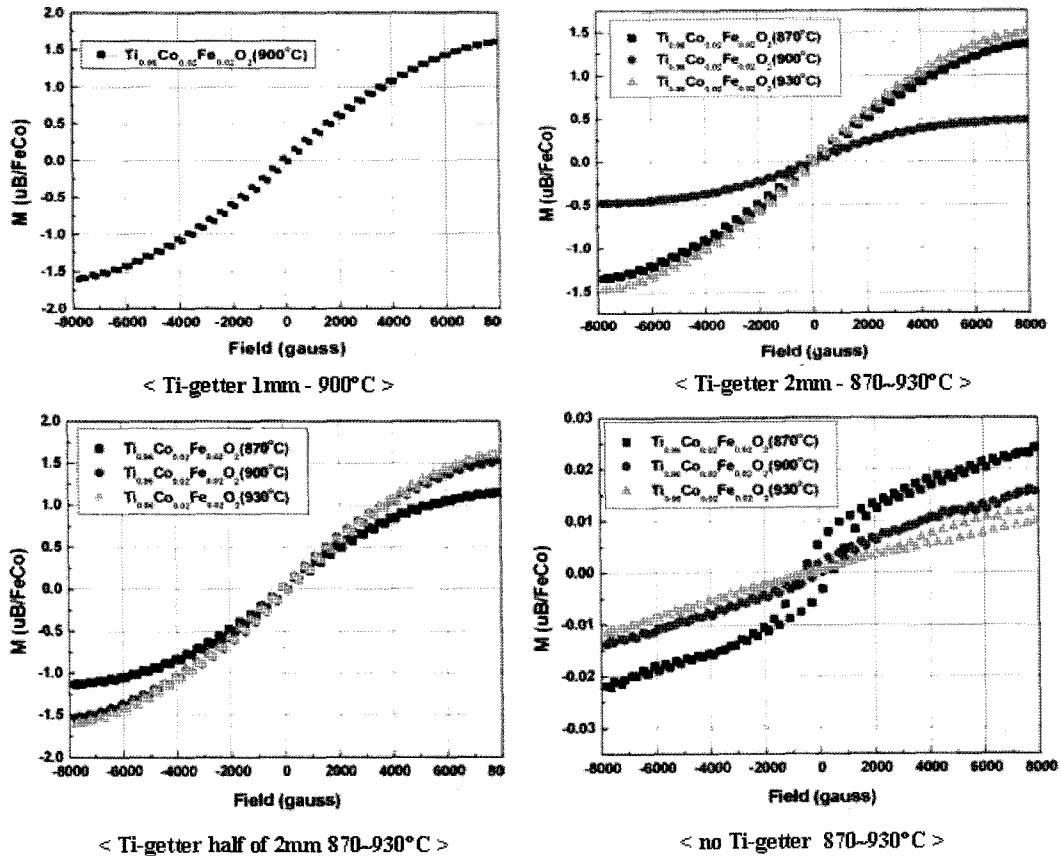


Fig. 2. Hysteresis of  $Ti_{0.96}Co_{0.02}Fe_{0.02}O_2$  as a function of temperature and Ti-getter.

은 값을 보인다. Ti-getter를 2 mm의 두께로 넣어 제작한 시료에서는 870 °C와 930 °C에서는 약 1.4  $\mu_B/CoFe$  정도의 큰 값을 보이지만, 900 °C에서는 오히려 값이 약 0.5  $\mu_B/CoFe$ 로 떨어지는 것을 확인 할 수 있다. 2 mm의 길이 방향으로 1/2인 Ti-getter를 넣은 시료에서는 870 °C에서 930 °C로 점점 증가함에 따라 자화값이 증가하는 것을 확인 할 수 있다.

Ti-getter의 유무가 시료에 영향을 미치는 것을 확인하고 Ti-getter의 양이 시료에 어떤 영향을 미치는지 확인하기 위해 getter의 양을 다르게 하여 동일 조건에서 실험을 수행해 보았지만 규칙성을 도출해 낼 수 없었다.

#### IV. 결 론

$TiO_2$ 에 두 가지 전이 금속인 Fe와 Co를 적정 당량비로 혼합하여  $Ti_{0.96}Co_{0.02}Fe_{0.02}O_2$  시료를 제조하였다. 실험은 XRD, VSM을 통하여 자성현상의 원인을 알아 보았다.

XRD pattern을 이용하여  $Ti_{0.96}Co_{0.02}Fe_{0.02}O_2$ 의 구조를 분석한 결과 온도와는 무관하게 Ti-getter를 사용한 시료에서는 2차상 Fe가 관찰되었으며, Ti-getter를 사용하지 않고 제작한 시료에서는 2차상이  $Fe_2TiO_3$ 가 관찰되었다. VSM을 이용하여

$Ti_{0.96}Co_{0.02}Fe_{0.02}O_2$ 를 온도와 Ti-getter에 따라 분석한 결과 Ti-getter가 있을 때는 열처리한 시료가 0.8T에서 자화값이 약 1.5  $\mu_B/CoFe$ 가 나왔으며, 없을 때는 약 0.02  $\mu_B/CoFe$ 의 값을 보였다. 그리고 Ti-getter가 있을 때는 모든 시료가 강자성을 보였지만, 없을 때는 870 °C에서만 약한 강자성을 보이고, 900 °C와 930 °C에서는 강자성을 보이지 않음을 확인하였다. 이를 통하여 Ti-getter가 산소 분압에 영향을 주어 이에 따라 자화값이나 원자 구조의 변화에 상당한 영향을 받게 된다는 것을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] H. Akai, Phys. Rev. Lett., **81**, 3002 (1998).
- [2] H. Ohno, Science, **281**, 951 (1998).
- [3] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara, Phys. Rev. B, **57**, R2037 (1998).
- [4] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Science, **287**, 1019 (2000).
- [5] M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. A. Theodoropoulou, K. T. McCarthy, and A. F. Hebard, Appl. Phys. Lett., **79**, 1312 (2001).
- [6] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasagawa, T.

- Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Science*, **291**, 854 (2001).
- [7] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. Von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science*, **294**, 1488 (2001).
- [8] 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, and U. Diebold, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3467 (2001).
- [9] S. A. Chambers, T. Droubay, C. M. Wang, A. S. Lea, R. F. C. Farrow, L. Folks, V. Deline, and S. Anders, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1257 (2003).
- [10] W. K. Park, Ricardo J. Ortega-Hertogs, Jagadeesh S. Moodera, Alex Punnoose, and M. S. Seehra, *J. Appl. Phys.*, **91**, 8093 (2002).

## Magnetic Properties of $\text{Ti}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_2$

E. C. Kim, S. R. Lee\*, S. J. Kim, and G. H. Han

*Department of Physics, Yeungnam University, Gyongsan 214-1, Kyungbook 712-749, Korea*

(Received 12 January 2007, in final form 12 February 2007)

The samples were synthesized by using a solid state reaction. The X-ray diffraction pattern for  $\text{Ti}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_2$  showed a pure rutile phase with tetragonal structures. Mixtures of the proper proportions of the elements sealed in evacuated quartz ampoule were heated at 870~930 °C for one day and then slowly cooled down to room temperature at a rate of 10 °C/h. In order to obtain single phase material, it was necessary to grind the sample after the first firing and to press the powders into pellets before annealing them for a second time in evacuated and sealed quartz ampoule. Magnetic properties have been investigated using the vibrating sample magnetometer (VSM). Room temperature magnetic hysteresis (M-H) curve showed an obvious ferromagnetic behavior and the magnetic moment per Fe atom under the applied of 0.8T was estimated to be about 1.3  $\mu_B/\text{CoFe}$ . But the magnetic moment per Fe atom under the applied of 0.8T was estimated to be about 0.02  $\mu_B/\text{CoFe}$  without Ti-getter.

**Keywords :** XRD, VSM, Ti-getter, rutile,  $\text{Ti}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_2$