

Cr 치환된 역스피넬 Fe₃O₄ 박막의 자기적 특성

이희정 · 최승리 · 이종한 · 김광주*
건국대학교 물리학과, 차세대 무선 전원 센터

최동혁 · 김철성
국민대학교 나노전자물리학과

(2006년 12월 11일 받음, 2007년 2월 12일 최종수정본 받음)

역스피넬 산화물 Fe₃O₄에 Cr을 치환하여 얻어지는 Cr_xFe_{3-x}O₄ 박막 시료들을 졸-겔 스펀코팅 방법을 이용하여 제작하고 그 구조적, 전자기적 특성들에 대한 측정 및 분석을 수행하였다. X-선 회절 측정 결과, Cr 성분비가 증가함에 따라 격자상수가 소폭 감소하는 것이 관측되었다. 이는 Fe 이온에 비해 이온반경이 상대적으로 작은 Cr 이온이 +3의 이온수를 가지고 8면체 자리를 치환하는 것으로 설명 가능하다. 시료들에 대한 진동시료자화를 측정한 결과, Cr 성분비 증가에 따라 포화자화량이 Fe₃O₄에 비하여 점차적으로 감소하였는데, 이는 8면체 자리의 Fe³⁺(d⁵)와 Cr³⁺(d³)가 나타내는 스핀 자기능률 값의 비교를 통하여 설명 가능하다. 또한, 자기저항 효과도 Cr 성분비 증가에 따라 포화자화량과 유사한 추세로 감소하였다. Cr_xFe_{3-x}O₄ 박막 시료들의 보자력은 Cr 성분비 증가에 따라 증가함을 보였는데, 이는 Cr³⁺ 이온의 8면체 자리 치환에 따른 자기 이방성의 증가에 기인하는 것으로 해석된다.

주제어 : 역스피넬, 치환, 포화자화량, 자기저항

I. 서 론

최근 magnetite(Fe₃O₄)는 높은 큐리(Curie) 온도(860 K), 페르미(Fermi) 준위 근처에서 100% 스핀 편극된 반금속(half metal) 전자구조, 자기저항 효과 등으로 인하여 많은 기초 연구의 대상이 되고 있으며, 스핀트로닉스의 응용 가능성 때문에 많은 기술적 연구가 진행 중에 있다. Fe₃O₄와 같은 스피넬(spinel) 구조 산화물은 사면체 자리 이온이 가지는 이온수(ionicity)에 따라 정(normal)스피넬 과 역(inverse)스피넬로 분류되어 있는데, Fe₃O₄는 면심 입방 구조를 가지는 역스피넬 산화물로서 Fe²⁺ 이온이 팔면체(octahedral) 자리를 차지하고 Fe³⁺ 이온들이 사면체(tetrahedral) 자리와 팔면체 자리를 각각 반씩 차지하고 있다. 또한, Fe₃O₄는 상온에서 1.7% 정도의 자기저항비(magnetoresistance ratio)를 가지는 것으로 보고되었다[1].

본 연구에서는 Fe₃O₄에 Cr 치환된 Cr_xFe_{3-x}O₄ 박막들을 졸-겔(sol-gel) 방법을 이용하여 제작하고 그 구조적, 자기적 및 전기적 특성들을 X-선 회절(X-ray diffraction), 진동시료자화(vibrating sample magnetometry; VSM)를 이용하여 측정하고, 각 특성들 간의 상관관계 분석을 수행하였다.

II. 실험 방법

본 연구에 이용된 Cr_xFe_{3-x}O₄ 박막들은 졸-겔 스펀코팅 방

법을 이용하여 Si(100) 기판 위에 제작되었다. 선구 용액(precursor solution)은 2-methoxyethanol에 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 분말을 1차적으로 용해한 후, Cr(NO₃)₃ · 9H₂O 분말을 첨가하여 60°C에서 250 rpm의 속도로 40 min 동안 stirring을 행하였다. 완성된 용액을 기판 위에 3500 rpm의 속도로 스펀코팅하고 160°C와 250°C에서 각각 3 min씩 열처리 하였다. 이 과정을 10회 정도 반복한 후, 제작된 박막을 진공 분위기에서 750°C, 5시간 열처리함으로써 다결정 Cr_xFe_{3-x}O₄ 박막들을 얻었다. 시료들의 Cr 성분비는 energy-dispersive X-ray spectroscopy 측정을 통하여 결정하였다.

제작된 박막들의 결정 구조는 X-선 회절 장치 PHILIPS X'pert APD를 이용하여 상온에서 조사하였고, 박막의 두께는 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 이용하여 400~500 nm의 범위에 있음을 확인하였다. 자기적 성질은 상온에서 VSM을 이용하여 조사하였고, 자기저항 효과는 0.5 T의 자기장 하에서 Lake Shore 7300을 four-point probe 방법으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 Cr_xFe_{3-x}O₄ 박막들에 대한 X-선 회절 측정 결과를 나타내었으며, Fig. 2에서는 그로부터 얻어진 각 시료들의 격자상수와 Scherrer formula[2]를 이용하여 계산한 grain size를 나타내었다. 시료들은 다결정성을 나타내었으며 그 grain size는 Cr 성분비 변화에 따라 20~25 nm 범위에 있음

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

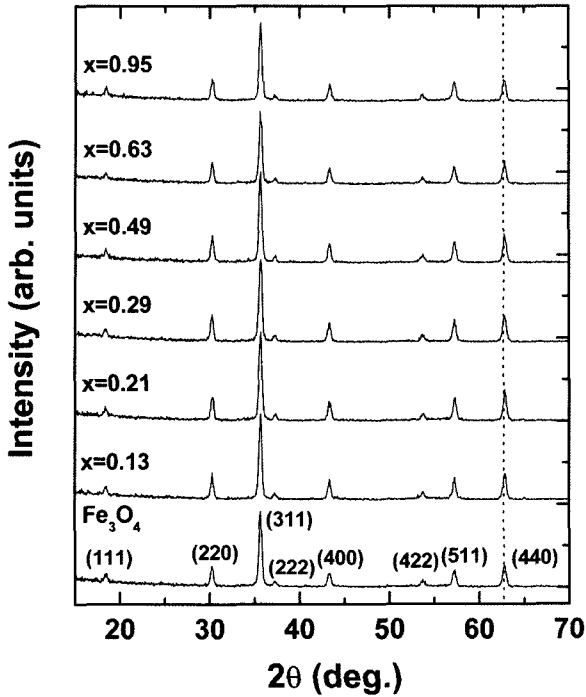


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of polycrystalline $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ thin films deposited on Si(100) substrates.

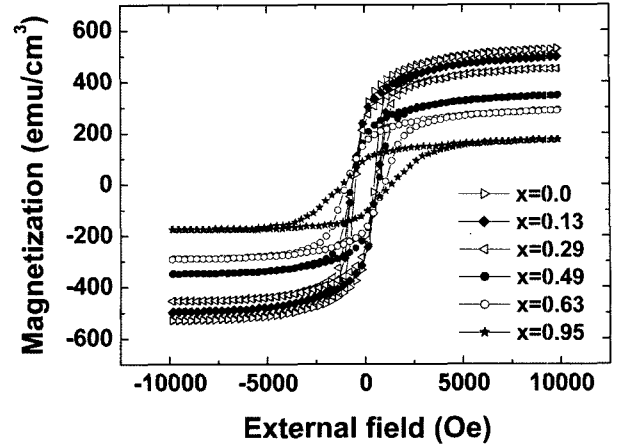


Fig. 3. M-H curves measured for $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ thin films at room temperature.

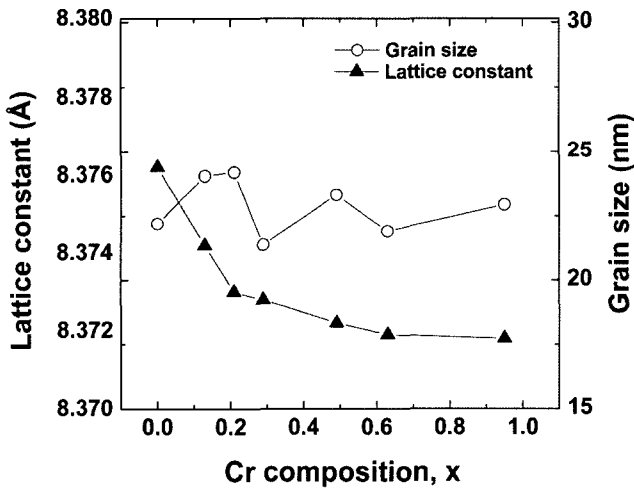


Fig. 2. Lattice constant and grain size for $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ thin films.

을 알 수 있다. 또한, Cr 성분비 $x=0.95$ 까지 모두 입방 스피넬 구조를 나타내었으며, 격자상수는 Cr 성분비가 증가함에 따라 소폭 감소하는 경향을 보였다. Cr 이온은 일반적으로 +3의 이온수를 가지고 팔면체 자리에 위치하는 것으로 알려져 있는데[3], 이 때 Fe^{3+} 의 이온반경은 0.785 \AA 인 반면, Cr^{3+} 는 0.755 \AA 으로 알려져 있다[4]. 따라서 관측된 격자상수의 감소는 팔면체 자리의 Fe^{3+} 이온에 대한 Cr^{3+} 의 치환에 기인하는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 3에서는 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 박막들의 VSM 측정 결과를 나

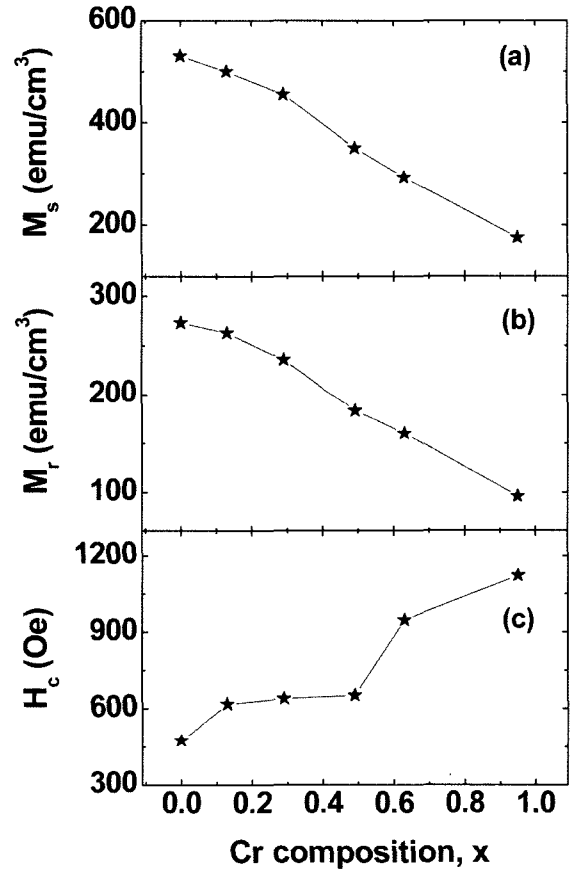


Fig. 4. (a) Saturation magnetization, (b) remanent magnetization and (c) coercivity for $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ thin films at room temperature.

타내었으며, 이로부터 얻어진 포화자화량(M_s), 잔류자화량(M_r), 보자력(H_c) 값을 Fig. 4에 나타내었다. 측정은 자기장의 방향을 박막의 표면과 평행(in-plane)하게 하여 상온에서 최대 자기장 1T를 가지고 수행되었다. M_s 와 M_r 은 치환되는 Cr 성분비가 증가할수록 거의 선형적으로 감소하는 것을 볼 수 있

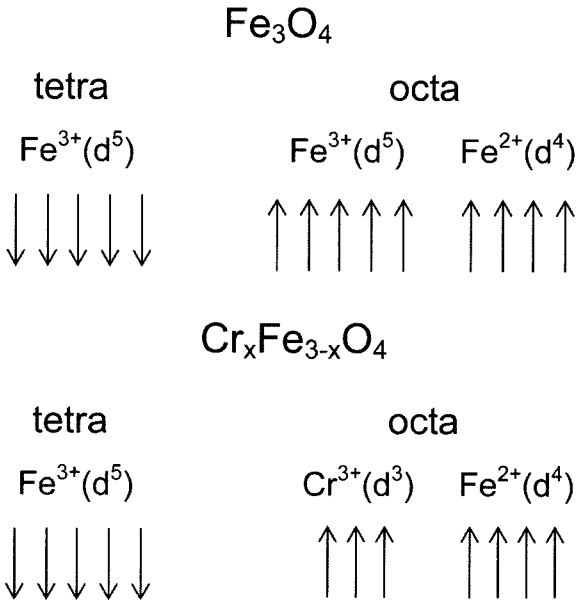


Fig. 5. Schematic representation for spin configurations in Fe₃O₄ and Cr_xFe_{3-x}O₄.

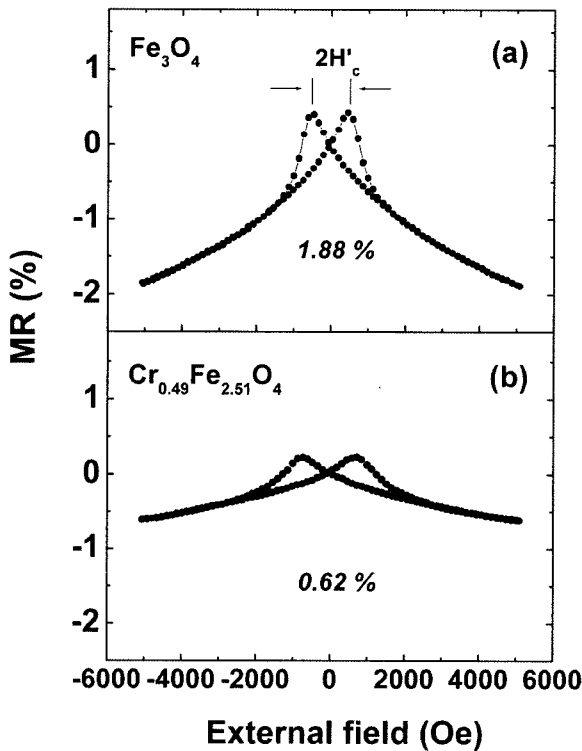


Fig. 6. Magnetoresistance measured for polycrystalline (a) Fe₃O₄ and (b) Cr_{0.49}Fe_{2.51}O₄ thin films at room temperature.

는데, 이와 같은 자화량의 감소는 각 이온들의 스핀 자기능률을 비교함으로써 설명이 가능하다. Fe₃O₄는 Fig. 5에 나타난 것과 같이 4면체와 8면체 자리에 위치하는 Fe³⁺(5 μ_B) 이온의 스핀이 서로 반평행한 상태에 있기 때문에, Fe²⁺ 이온에

의해 formula unit당 4 μ_B의 스핀 자기능률 값을 가진다. 팔면체 자리의 Fe³⁺(5 μ_B) 이온을 Cr³⁺(3 μ_B) 이온이 치환하게 되면 스핀 자기 능률 값이 2 μ_B 만큼 감소하게 되고, 이로 인해 팔면체 자리를 차지하는 Cr³⁺ 이온 농도가 증가 할수록 자화량은 반대로 감소하게 되는 것이다. 반면 H_c의 경우는 Cr 성분비가 증가할수록 증가하는 것으로 나타났는데, 이와 유사한 결과가 Fe₃O₄에 Co²⁺(d⁷)를 치환한 경우에도 나타났다 [5]. 이러한 보자력의 증가는 Cr³⁺(d³) 이온의 팔면체 자리 치환에 의한 자기 이방성(magnetic anisotropy) 증가에 기인하는 것으로 해석된다.

Fig. 6에서 Cr 성분비 x=0.49 시료에 대한 자기저항비 (magnetoresistance ratio; MR(%)=(R_H-R₀)/R₀)의 측정 결과를 Fe₃O₄에 대한 결과와 비교하였으며 (R_H와 R₀는 각각 자기장의 유무에 따르는 저항 값), Fig. 7과 Fig. 8에서는 Cr 성분비에 따른 MR 및 H_c의 변화를 각각 M_s 및 H_c와 비교하여 나타내었다. Fe₃O₄ 박막의 경우 MR 값으로 1.88%를 얻었는데, 이것은 Coey 등에 의하여 얻어진 결과(1.7%)[1]에 비해 약간 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 MR 현상은 다결정 시료에서 인접한 grain들 사이의 스핀 편극된 electron tunneling에 의한 것으로 해석되고 있다[6]. 또한, Cr 성분비가 증가할수록 MR 값은 감소하였으며, M_s 값의 감소 추세와 유사한 경향을 보이는 것으로 나타났다. 따라서 MR 값의 변화는 grain boundary에 의한 영향 외에도 시료의 자기적 성질 변화에 의하여 영향을 받는 것으로 판단된다. H_c의 경우, Cr 성분비 증가에 따라 VSM 측정 결과 얻어진 H_c 값

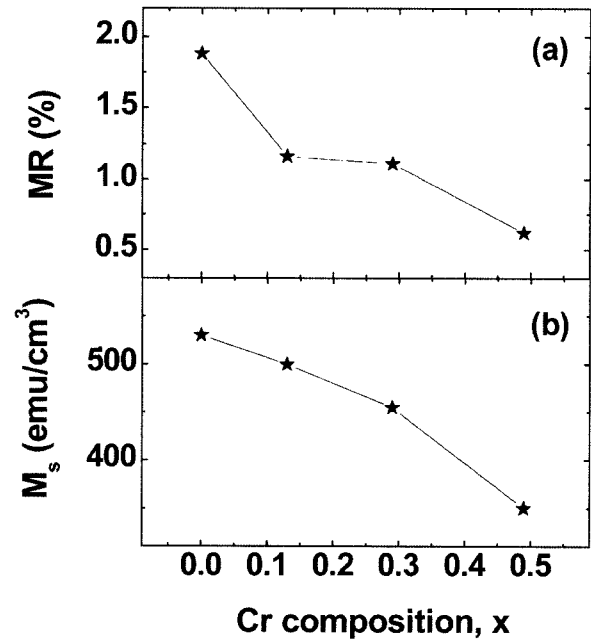


Fig. 7. Variation of (a) magnetoresistance ratio and (b) coercivity for polycrystalline Cr_xFe_{3-x}O₄ (x = 0.0, 0.29, 0.49) thin films.

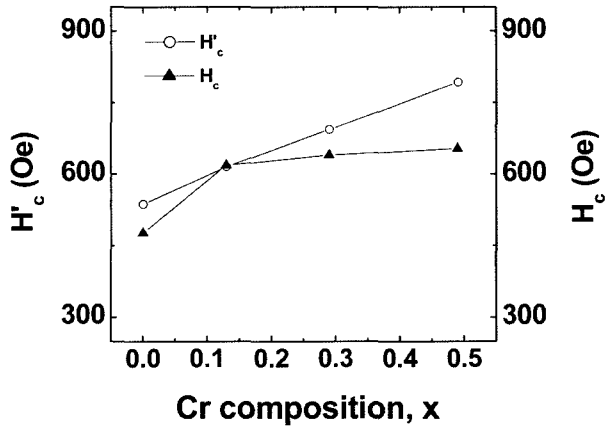


Fig. 8. Comparison of coercivity H_c and H'_c in MR for $Cr_xFe_{3-x}O_4$ thin films.

과 유사한 증가 경향을 보이고 있다. 입방 구조의 경우 방향에 관계없이 동일한 물리적 성질을 가지므로 각각의 수직 축에 대한 자기 이방성은 동등할 것이다. 그러나 Cr 치환에 의해 자기화 용이축(axis of easy magnetization)이 변화될 가능성이 있으며, 그로 인해 자기 이방성 자기저항 (anisotropic magnetoresistance) 효과가 나타나는 것으로 생각할 수 있다.

VI. 결 론

졸-겔 스피노코팅 방법을 이용하여 Si(100) 기판 위에 제작된 $Cr_xFe_{3-x}O_4$ 박막들에 대한 X-선 회절 측정 결과, Cr 치환량이 증가함에 따라 격자상수가 소폭 감소하였는데, 이와 같은

결과는 팔면체 자리에 존재하는 Cr^{3+} 이온과 Fe^{3+} 이온의 이온환경을 비교함으로써 설명 가능하다. 박막들에 대한 자기적 특성 측정 결과 M_s 는 Cr 성분비 증가에 따라 거의 선형적으로 감소하는데 이는 Cr 치환과 관련된 각 이온들의 스핀 자기능을 비교를 통해 설명 가능하다. 반면 H_c 는 박막 내의 Cr 성분비 증가에 따라 증가함을 보였는데, 이는 Cr^{3+} 이온의 팔면체 자리 치환에 따른 자기 이방성 증가에 의한 것으로 해석된다. 박막들에 대한 MR 특성 측정 결과 Cr 성분비 증가에 따라 MR비는 M_s 의 경우와 유사한 경향으로 감소함이 나타났다으며, 이는 grain boundary의 영향 외에 자기적 성질의 변화가 자기저항 효과에 영향을 주는 것으로 해석된다. H'_c 의 경우 H_c 값과 유사한 증가 경향을 보이는데 이는 Cr 치환에 의한 자기화 용이축 방향의 변화에 기인하는 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, Li. Balcells, F. F. Putris, and F. T. Parker, Appl. Phys. Lett., **72**, 6 (1998).
- [2] B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction" second ed., Addison-Wesley Publishing Company (1978).
- [3] H. N. Ok, L. S. Pan, and B. J. Evans, Phys. Rev. B, **17**, 1 (1978).
- [4] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A, **32**, 751 (1976).
- [5] B. Zhou, Y.-W. Zhang, Y.-J. Yu, C.-S. Liao, C.-H. Yan, L.-Y. Chen, and S.-Y. Wang, Phys. Rev. B, **68**, 024426 (2003).
- [6] C. T. Lie, P. C. Kuo, W.-C. Hsu, I. J. Chang, and J. W. Chen, J. Magn. Magn. Mater., **239**, 160 (2002).

Magnetic Properties of Cr-Doped Inverse Spinel Fe_3O_4 Thin Films

Hee Jung Lee, Seung-Li Choi, Jung Han Lee, and Kwang Joo Kim*

Department of Physics, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

Dong Hyeok Choi and Chul Sung Kim

Department of Nano and Electronic Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 11 December 2006, in final form 12 February 2007)

By substituting Cr in inverse-spinel Fe_3O_4 , $Cr_xFe_{3-x}O_4$ thin film samples were prepared by sol-gel spin-coating method and their structural, electronic, and magnetic properties were analyzed. X-ray diffraction indicates that the lattice constant decrease with increasing Cr composition (x). This result can be explained in terms of occupation of octahedral sites by Cr^{3+} ions with smaller ionic radius than that of Fe^{3+} . Vibrating sample magnetometry measurements on the samples at room temperature revealed that saturation magnetization (M_s) decrease by Cr substitution, explainable by comparing spin magnetic moment among the related transition-metal ions. A decrease of magnetoresistance effect with x was observed, similar to that of M_s . The coercivity of the $Cr_xFe_{3-x}O_4$ films was found to increase with x , attributed to the increase of magnetic anisotropy by the existence of octahedral $Cr^{3+}(d^3)$.

Keywords : inverse spinel, substitution, saturation magnetization, magnetoresistance