

# 망간 치환된 마그네타이트 박막의 자기적 특성 연구

이희정 · 김광주\*

건국대학교 물리학과, 차세대 무선전원 센터, 서울 143-701

(2007년 6월 23일 받음)

Mn 치환이 역스피넬 산화물  $Fe_3O_4$ 에 미치는 영향을 조사하기 위하여 졸-겔 스피ن코팅 방법을 이용하여 다결정  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  박막을 Si(100) 기판 위에 제작하고 그 구조적, 자기적, 자기저항 특성들에 대한 측정 및 분석을 수행하였다. X-선 회절 측정 결과, Mn 성분비가 증가함에 따라  $x = 1.78$ 까지 입방 구조를 유지하며, 그 격자상수는 증가함을 나타내었다. 이와 같은 격자상수 증가의 주된 원인으로 사면체 자리를 선호하는  $Mn^{2+}$  이온이 이온반경이 상대적으로 작은 사면체 자리의  $Fe^{3+}$  이온을 치환함에 의한 것으로 해석된다. 박막들에 대한 진동시료자화 측정 결과, Mn 성분비 증가에 따라 포화자화량은 큰 변화를 나타내지 않았는데, Mn과 Fe 이온들의 스핀 자기능률 값 비교를 통하여 그 정성적인 설명이 가능하다. 반면 Mn의 농도가 증가함에 따라 보자력은 감소하였는데, 이는  $Mn^{2+}$  치환에 의한  $Fe^{2+}$  이온 농도의 감소에 따르는 자기 이방성의 감소에 기인하는 것으로 해석된다. 자기저항 효과 측정 결과, Mn 성분비 증가에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 자화 의존도 변화와 비교분석 결과 다결정  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  박막 시료들에서 나타나는 자기저항은 스핀분극된 carrier의 grain boundary tunneling 및 spin-flip 현상에 의한 것으로 해석된다.

주제어 : 마그네타이트, 치환, 자기적 성질, 자기 저항

## I. 서 론

마그네타이트(magnetite)로 불리는  $Fe_3O_4$ 는 스피넬(spinel) 구조를 가지는 페라이트(ferrite) 물질로서 팔면체 자리와 사면체 자리 Fe 스핀들이 서로 반평행(antiparallel) 함에 의해 자기적으로는 준강자성(ferrimagnetism) 및 858 K의 높은 큐리(Curie) 온도( $T_c$ )를 나타낸다 [1].  $Fe_3O_4$ 는 전자구조적으로는 페르미(Fermi) 준위에 존재하는 전자들이 100% 스핀 분극된 반금속 성질을 나타내며[2], 팔면체 자리의  $Fe^{2+}$ 와  $Fe^{3+}$  이온간의 전자 hopping 현상에 의해 높은 전기 전도성을 가지는데, 이런 특성들을 이용하여 최근에는 스핀을 정보 전달 수단으로 하는 스핀트로닉스 소자로의 응용 가능성에 기인하여 다방면으로의 연구가 진행되고 있다 [3-5].

스피넬 구조 산화물은 양이온의 격자상 위치에 따라 정상(normal) 스피넬과 역(inverse) 스피넬로 분류되는데,  $Fe_3O_4$ 는 역스피넬 산화물로서  $Fe^{2+}$  이온이 팔면체(octahedral) 자리를 차지하고  $Fe^{3+}$  이온들이 사면체(tetrahedral) 자리와 팔면체 자리를 각각 반씩 차지한다. 이와 같은  $Fe_3O_4$ 에 다른 전이금속 원소를 치환할 때 나타나는 물리적 성질의 변화는 다양한 기초 및 응용성 연구의 대상이 되고 있다.

본 연구에서는 졸-겔(sol-gel) 방법을 이용하여  $Fe_3O_4$

에 Mn 치환된  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  박막들을 제작하고, Mn 치환에 따르는 결정 구조, 자기적 특성 및 자기저항(magneto-resistance; MR) 효과를 X-선 회절, 진동시료자화(vibrating sample magnetometry; VSM)를 이용하여 측정하고, 각 특성들 간의 상관관계 분석을 수행하였다.

## II. 실험 방법

본 연구에 이용된  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  박막들은 졸-겔 스피ن코팅 방법을 이용하여 Si(100) 기판 위에 제작되었다. 선구 용액(precursor solution)은 2-methoxyethanol에  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  분말을 우선 용해한 후,  $(C_2H_3O_2)_2Mn \cdot 4H_2O$  분말을 첨가하여 70 °C에서 250 rpm의 속도로 1시간 동안 stirring 하였다. 완성된 용액을 기판 위에 3500 rpm의 속도로 스피ن코팅하고 160 °C와 250 °C에서 각각 3분씩 열처리 하였다. 이와 같은 과정을 10회 정도 반복함으로써 제작된 선구 박막을  $10^{-3}$  Torr 정도의 진공 분위기에서 750 °C, 5시간 열처리함으로써 다결정  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  박막들을 얻었다. 제작된 박막들의 결정 구조는 X-선 회절 장치(PHILIPS X'pert APD)를 이용하여 조사하였고, 자기적 성질은 상온에서 VSM(Lake Shore 7300)을 이용하여 조사하였으며,

\* [전자우편] kjkim@konkuk.ac.kr

자기저항 효과는 0.5 T의 자기장 하에서 four-point probe 방법으로 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 졸-겔 제작된 다결정  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  박막들에 대한 X-선 회절 측정 결과를 나타내었는데,  $x = 1.78$ 까지 입방구조가 유지됨을 볼 수 있으며 Mn 성분비가 증가함에 따라 peak 들이 저각으로 이동함이 나타났다. Fig. 2에는 (440) peak의 위치로부터 계산된 시료들의 격자상수를 나타내었는데, Mn 성분비가 증가함에 따라 그 값이 증가하였으며,  $x = 1.78$  시료에서의 값이 8.485 Å으로  $Fe_3O_4$ 에서의 8.376 Å과 비교할 때 약 1.3% 증가함을 볼 수 있다.

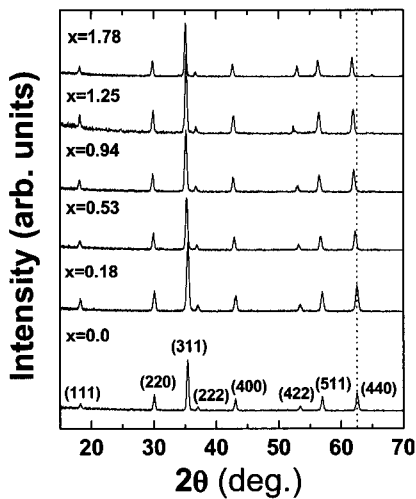


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of polycrystalline  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  thin films deposited on Si (100) substrates.

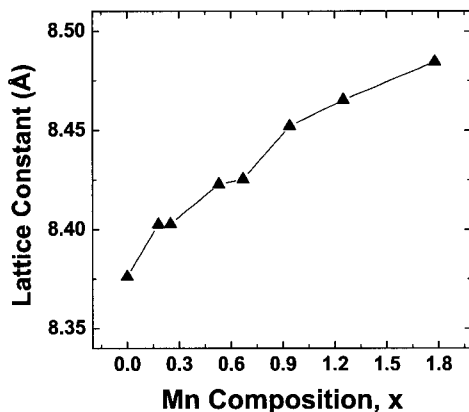


Fig. 2. Lattice constant for  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  thin films.

Mn은  $Fe_3O_4$ 에 치환 시 대부분  $Mn^{2+}$  또는  $Mn^{3+}$  이온 상태로 존재하게 되며 각각 사면체 및 팔면체 자리를 선호하는 것으로 알려져 있다 [6]. 이온 반경이 0.80 Å인  $Mn^{2+}$ 가 사면체 자리  $Fe^{3+}$ (0.63 Å)를 치환하면 그 이온 반경의 차이로 인하여 격자상수가 증가하는 것으로 해석할 수 있다. 이러한 치환 반응이 일어나면 화합물 내 전하 균형을 유지하기 위하여 팔면체  $Fe^{2+}$ (0.92 Å)가 전자 하나를 잃어  $Fe^{3+}$ (0.785 Å)로 환원되게 되는데, 팔면체 자리는 사면체 자리에 비해 공간이 넓어 이온 반경 변화에 의한 격자상수 변화가 상대적으로 작을 것으로 기대되어  $Mn^{2+}$  이온의 사면체 자리 치환 효과가 더 두드러지게 나타나는 것으로 해석된다.

Fig. 3에서는  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  박막들의 VSM 측정 결과를 나타내었는데, Mn 치환량이 크게 증가하여도 자기 이력

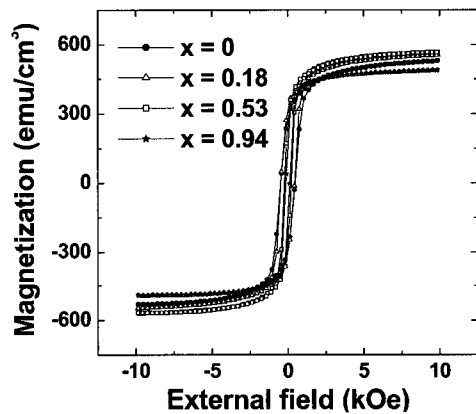


Fig. 3.  $M-H$  curves measured for  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  thin films at room temperature.

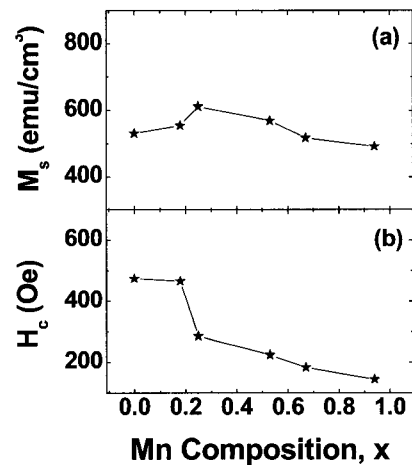


Fig. 4. (a) Saturation magnetization and (b) coercivity for  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  thin films at room temperature.

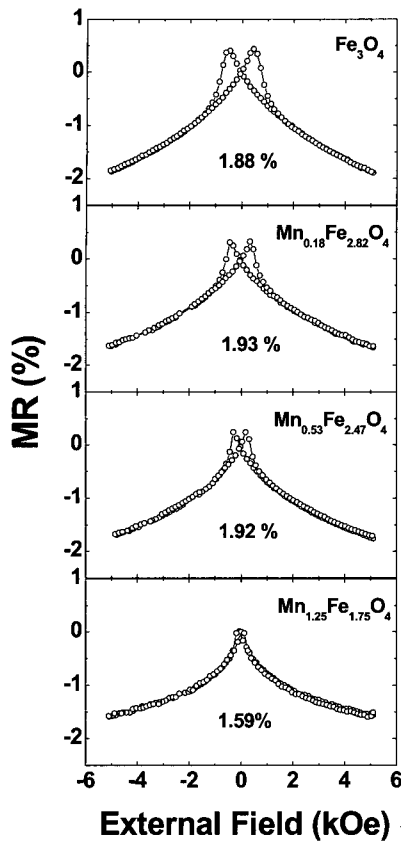


Fig. 5. Magnetoresistance measured for  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  thin films at room temperature.

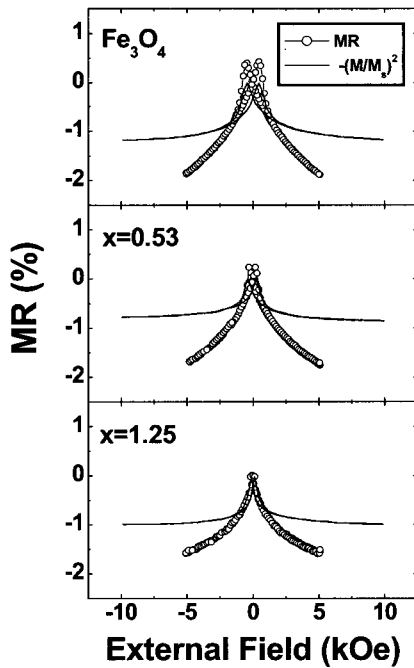


Fig. 6. Comparison of magnetoresistance and  $-(M/M_s)^2$  estimated from  $M-H$  curve for  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  thin films.

(magnetic hysteresis)  $M-H$  곡선에 큰 변화가 없음을 볼 수 있다. Fig. 4에는 VSM 결과로부터 얻어진 (a) 포화자화량(saturation magnetization)  $M_s$  및 (b) 보자력(coercivity)  $H_c$  값들을 나타내었으며, 측정은 자기장의 방향을 박막의 표면과 평행(in-plane)하게 하여 상온에서 최대 자기장 1 T 하에서 수행되었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이  $M_s$  값은 치환되는 Mn 성분비가 크게 증가하여도  $Fe_3O_4$ 에서와 비교하여 큰 변화가 없는 것으로 나타났는데, 이와 같은 결과는 Fe와 Mn이온들이 나타내는 스핀 자기능률 값을 비교함으로써 그 설명이 가능하다.  $Fe_3O_4$ 는 사면체와 팔면체 자리에 위치하는  $Fe^{3+}$  ( $5 \mu_B$ ) 이온의 스핀이 서로 반평행한 상태에 있기 때문에  $Fe^{2+}$  ( $4 \mu_B$ ) 이온에 의해 formula unit당  $4 \mu_B$ 의 스핀 자기능률 값을 가진다.  $Mn^{2+}$  ( $5 \mu_B$ ) 이온이 사면체 또는 팔면체 자리의  $Fe^{3+}$  이온을 치환하게 되면 전하 균형을 유지하기 위하여 팔면체 자리의  $Fe^{2+}$ 가  $Fe^{3+}$ 로 환원되게 되어  $1 \mu_B$  만큼의 스핀 자기 능률 값의 증가가 일어나게 되는데 반하여,  $Mn^{3+}$  ( $4 \mu_B$ )가  $Fe^{3+}$ 를 치환하게 되면  $1 \mu_B$  만큼의 감소가 발생하게 되어 전체적인  $M_s$  값의 변화는 작을 것으로 예상된다.  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  박막 계의 자기적 성질에 대하여 발표된 Ishikawa[7], Wang[8] 등의 논문에서는 Mn 성분비가 증가함에 따라  $M_s$  값이 크게 감소함이 보고되었는데, 이와 같은 결과는 팔면체 자리를 차지하는  $Mn^{3+}$  이온 농도가  $Mn^{2+}$ 에 비하여 큰 것에 기인하는 것으로 해석된다. 이와 같이 서로 다른 결과들이 나타나는 것은 박막 제작 방법의 차이에 따라 Mn 이온수 분포가 다르게 나타나는 것으로 이해될 수 있다. 반면  $H_c$ 의 경우는 Mn 성분비가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났는데, 이러한 보자력의 감소는 궤도 각운동량이 0인  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ ) 이온의 치환 시 발생하게 되는  $Fe^{2+}$  ( $d^6$ ) 이온 농도의 감소에 따르는 자기 이방성(magnetic anisotropy)의 감소에 기인하는 것으로 해석된다.

Fig. 5에서는  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  박막들에 대한  $MR = (R_H - R_0)/R_0$  측정 결과를 나타내었는데,  $R_H$ 와  $R_0$ 는 각각 시료에 인가되는 자기장의 유무에 따르는 전기 저항 값을 나타낸다. 박막 내 Mn 농도가 증가함에 따라 MR이 감소함이 나타났는데, 이러한 결과를 스핀 분극된 carrier tunneling 모델 [9]에 근거한 계산 결과( $-M^2/M_s^2$ )와 Fig. 6에서 비교하였으며, 작은 외부 자기장 하에 두 곡선이 일치하는 부분은 박막을 구성하는 grain들의 경계를 스핀 분극된 carrier들이 tunneling함에 의한 것으로 해석될 수 있다. 이와 같은 경우 다결정의 grain boundary가 tunneling 장벽 역할을

하게 된다. 외부 자기장이 증가함에 따라 두 곡선의 불일치 정도가 증가함을 볼 수 있는데, 이는 장벽 통과 시 carrier의 spin-flip에 의한 자기저항 효과가 나타나는 것으로 해석된다 [10]. 또한, 박막 내 Mn 농도가 증가하여도 두 곡선의 일치 정도에 큰 변화가 없음을 볼 수 있는데, 이는  $Fe_3O_4$ 에 Mn이 치환되어도 carrier의 스핀 분극도에는 큰 변화가 발생하지 않기 때문인 것으로 해석될 수 있다.

#### IV. 결 론

졸-겔 스핀코팅 방법을 이용하여 Si(100) 기판 위에 제작된  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  박막들에 대한 X-선 회절 측정 결과, Mn 치환량이 증가함에 따라 격자상수가 증가하였는데, 이는 사면체 자리를 선호하는  $Mn^{2+}$  이온과 사면체  $Fe^{3+}$  이온의 이온반경을 비교함으로써 설명 가능하다. 박막들에 대한 자기적 특성 측정 결과  $M_s$ 값이 Mn 성분비가 증가하여도 크게 변화하지 않았는데, 이와 같은 결과는 Mn 및 Fe 이온들 간의 스핀 자기능률 값의 비교를 통하여 설명 가능하다. 반면  $H_c$ 는 박막 내의 Mn 성분비 증가에 따라 감소함을 보였는데, 이는  $Mn^{2+}$  이온의 치환 결과 나타나는  $Fe^{2+}$  이온 농도의 감소에 따르는 자기 이방성의 감소에 기인하는 것으로 해석된다. 박막들에 대한 MR 특성 측정 결과 Mn 성분비 증가에 따라 MR비는 감소함이 나타났으며, 이를 자기적 성질과의 비교분석 결과 다결정  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  박막들에서 나타나는 MR 특성은 시료에 인가되는 외부 자기장이 증가함에 따라 spin-polarized carrier의 grain boundary tunneling 및 spin-flip 현상에 기인하는 것으로 이해될 수 있다.

#### 참고문헌

- [1] S. K. Arora, R. G. S. Sofin, and I. V. Shvets, Phys. Rev. B **72**, 134404 (2005).
- [2] Z. Zhang and S. Satpathy, Phys. Rev. B **44**, 13319 (1991).
- [3] H. Liu, E. Y. Jiang, H. L. Bai, R. K. Zhang, H. L. Wei and X. X. Zhang, Appl. Phys. Lett. **83**, 3531 (2003).
- [4] D. Tripathy, A. O. Adeyeye, C. B. Boothroyd, and S. N. Piramanayagam, J. Appl. Phys. **101**, 013904 (2007).
- [5] A. K. M. A. Hossain, M. Seki, T. Kawai, and H. Tabata, J. Appl. Phys. **96**, 2 (2004).
- [6] J. H. Shin, S. Lee, and B. I. Min, Phys. Rev. B **95**, 134406 (2007).
- [7] M. Ishikawa, H. Tanaka, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett. **86**, 222504 (2005).
- [8] K. M. Wang, D. S. Lee, L. Horng and G. Chen, J. Magn. Magn. Mater. **282**, 73 (2004).
- [9] J. Inoue and S. Maekawa, Phys. Rev. B **53**, R11927 (1996).
- [10] M. Ziese, R. Hohne, H. C. Semmelhack, H. Reckentin, N. H. Hong, and P. Esquinazi, Eur. Phys. J. B **28**, 415 (2002).

## Magnetic Properties of Mn-substituted Magnetite Thin Films

Hee Jung Lee and Kwang Joo Kim\*

*Department of Physics and Center for Emerging Wireless Transmission Technology, Seoul 143-701*

(Received June 23, 2007)

Polycrystalline  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  thin films were synthesized on Si(100) substrates using sol-gel method and the effects of Mn substitution on the structural, magnetic, and magnetotransport properties were analyzed. X-ray diffraction revealed that cubic structure is maintained up to  $x = 1.78$  with increasing lattice constant for increasing  $x$ . Such increase of the lattice constant is attributable to the substitution of  $Mn^{2+}$  (with larger ionic radius) ions into tetrahedral  $Fe^{3+}$  (with smaller ionic radius) sites. VSM measurements revealed that  $M_s$  does not vary significantly with  $x$ , qualitatively explainable by comparing spin magnetic moments of Mn and Fe ions. On the other hand,  $H_c$  was found to decrease with increasing  $x$ , attributable to the decrease of magnetic anisotropy due to the decrease of  $Fe^{2+}$  density through  $Mn^{2+}$  substitution. Magnetoresistance (MR) of the  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  films was found to decrease with increasing  $x$ . Analysis of the MR data in comparison with the VSM results gives an indication of the tunneling of spin-polarized carriers through the grain boundaries of the polycrystalline samples at low external field and spin-flip of the carriers at high external field.

Keywords : Magnetite, Substitution, Magnetic properties, Magnetoresistance

\* [E-mail] [kjkim@konkuk.ac.kr](mailto:kjkim@konkuk.ac.kr)