

산소 결핍된 $TiO_{2-\delta}$ 박막의 철 도핑에 의한 전기적, 자기적 특성 변화

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 861-1번지, 136-702

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

졸-겔(sol-gel) 방법으로 제작된 산소 결핍된 anatase 및 rutile 구조의 $TiO_{2-\delta}$ 박막에 대하여 철(Fe) 도핑에 의하여 생겨나는 전기적, 자기적 특성의 변화를 조사분석 하였다. 진동 시료 자화율(vibrating sample magnetometry; VSM)과 뫼스바우어 분광(conversion electron Mössbauer spectroscopy; CEMS) 측정을 통하여 Fe 도핑된 anatase 및 rutile $TiO_{2-\delta}$ 박막들에서 모두 상온에서 강자성(ferromagnetism) 특성이 나타남이 관측되었다. VSM 측정 결과 같은 양의 Fe 도핑에 대하여 anatase 시료는 rutile 시료보다 더 큰 자기모멘트 값을 나타내었고 CEMS 측정으로부터 팔면체 Ti^{4+} 자리에 치환된 Fe^{3+} 이온이 시료가 나타내는 강자성 특성에 주로 기여하는 것으로 해석된다. 홀 효과(Hall effect) 측정 결과 anatase $TiO_{2-\delta}:Fe$ 박막은 상온에서 p-type 특성을 보였으나 관측된 강자성은 hole carrier 농도와는 무관한 것으로 해석된다. $TiO_{2-\delta}:Fe$ 박막에서 관측된 강자성 특성은 산소결핍 자리(oxygen vacancy)에 갇힌 전자를 매개로 하여 이웃한 두 Fe^{3+} 이온들 간에 존재하게 되는 직접적인 강자성 결합(direct ferromagnetic coupling)에 기인한 것으로 해석될 수 있다.

주제어 : 강자성, 철 도핑, 뫼스바우어 분광, TiO_2 , 산소결핍

I. 서 론

코발트(Co) 도핑 된 anatase 구조의 TiO_2 에서 상온 강자성 특성이 발견된 이래로[1] 전이금속이 도핑 된 TiO_2 의 구조적, 전기적, 자기적 특성 등에 대한 많은 실험적, 이론적 연구들이 진행되고 있으며 최근에 V, Cr, Fe, Ni 등이 도핑된 TiO_2 박막에서[2-5] 기존의 III-V, II-VI족 반도체들에서 보다 더 높은 온도에서 강자성 특성이 나타나는 것으로 보고되고 있어 상온에서 스핀트로닉스(spintronics)를 구현 가능하게 할 수 있는 물질들 중의 하나로 여겨지고 있다. 이와 같은 주목할만한 결과들이 TiO_2 , SnO_2 , ZnO 등의 산화물들에서 나타났음에도 불구하고, 서로 다른 연구그룹 들에서 상반된 연구 결과 들을 발표하거나 같은 실험적 데이터에 대하여 상반된 해석들이 내려지는 등 이들 산화물들에서 나타나는 강자성의 자기적 근원은 아직 명확히 이해되어지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD), 진동 시료 자화율(vibrating sample magnetometry; VSM), 홀 효과(Hall effect), 뫼스바우어 분광(conversion electron Mössbauer

spectroscopy; CEMS) 측정 등을 이용하여 졸-겔(sol-gel) 방법으로 제작된 철(Fe)이 도핑 된 anatase 및 rutile $TiO_{2-\delta}$ (산소결핍 δ) 박막들에 대하여 구조적, 전기적, 자기적 특성들을 조사분석 하였다.

본 연구에 이용된 Fe가 도핑 된 anatase 및 rutile $TiO_{2-\delta}$ 박막들은 상온에서 강자성을 나타내었다. 같은 양의 Fe 도핑에 대하여 anatase 시료는 rutile 시료보다 더 큰 자기모멘트 값을 보여주었다. 본 연구에서는 이들 $TiO_{2-\delta}:Fe$ 박막들이 나타내는 전기적, 자기적 특성에 대하여 조사분석 하였고 그 결과로부터 상온 강자성 현상에 관한 물리적 메커니즘에 대하여 고찰하여 보았다.

II. 실험 방법

본 연구에 이용된 anatase, rutile TiO_2 박막들은 스핀 코팅을 이용하는 졸-겔 방법에 의하여 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 제작되었다. Anatase 구조 박막의 선구용액(precursor solution)은 용매인 2-methoxyethanol에 titanium butoxide, $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ 를 넣어 70 °C에서 2시간 동안 녹여 만들었고 rutile 구조 박막의 선구 용액은 monoethanolamine을 부가적으로 넣는 방

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

범으로 박막을 제작하였다. Fe 도핑을 위한 선구용액은 용매에 titanium butoxide와 함께 질산에 녹인 Fe를 혼합하여 제작하였다. 박막은 선구용액을 기판 위에 300 rpm, 20초 동안 스핀 코팅함으로써 제작하였고 이때 박막에 남은 유기물질을 제거하기 위하여 선구박막을 공기 중 300 °C에서 5분 동안 가열하였고 박막의 두께를 증가시키기 위하여 위의 방법을 반복 수행하였다. 박막 제작에 앞서 기판은 초음파 세척기에서 아세톤과 메탄올을 이용하여 세척하였다. 스핀 코팅의 반복 과정 후, $\sim 10^{-3}$ Torr의 진공 상태를 유지하는 전기로에서 박막을 600 °C에서 4시간 동안 후열처리 하였다. 진공상태에서의 열처리는 산소결핍 자리(oxygen vacancy) 형성을 유도하여 전기전도도를 증가시키는 효과를 가져온다[6].

제작된 박막의 결정상태는 XRD로 조사하였고, 0.5 Tesla의 자기장 하에서 Van der Pauw 방법을 이용한 홀 측정을 통하여 전기적 특성을 조사하였다. 박막들의 자기적 특성은 상온에서 Lake-Shore 7300 VSM 및 rhodium 금속에 확산시킨 ^{57}Co 소스를 이용한 CEMS를 이용하여 조사하였다. 특히 CEMS는 물질에서 Fe 이온의 국소 환경을 알아보는데 좋은 방법으로 여겨진다. 박막들에 대한 Fe 도핑 정도는 energy-dispersive X-ray spectroscopy를 이용하여 결정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1에서는 anatase (a) 및 rutile (b) $\text{TiO}_{2-x}\text{:Fe}$ 박막들에 대한 XRD 측정결과를 나타내었다. 박막의 두께는 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 사용하여 0.7~8.9 μm 범위에 있음을 확인하였다. 이들 anatase, rutile 박막들은 각각 3.7 eV, 3.2 eV의 큰 밴드갭 에너지를[7] 가지고 있기 때문에 가시광선, 자외선 영역에서 투명하다. 그림에서 볼 수 있듯이 Fe가 도핑 된 박막은 도핑 되지 않은 TiO_{2-x} 박막과 거의 유사한 결정성을 유지하고 있음이 나타났다. XRD 결과로부터 얻어진 anatase, rutile 박막의 격자 상수와 단위체적을 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다. anatase, rutile 시료 모두에서 Fe 도핑량이 증가함에 따라 a 축, c 축 격자상수와 단위체적이 증가함을 볼 수 있고 특히 anatase 구조에서 더 큰 비율로 증가함을 볼 수 있다. Fe가 5.8 at% 도핑 된 박막이 도핑 되지 않은 박막의 단위 체적에 대해서 증가되어진 비율을 계산하여 보면, anatase와 rutile 구조에서 각각 1.5 %, 0.4 %로 나타났다.

홀 측정 결과 도핑되지 않은 anatase TiO_{2-x} 박막이 carrier 농도가 10^{19} cm^{-3} 의 n -type 전도도를 보여준 반면 Fe 도핑량이 $x=1.3, 2.4 \text{ at\%}$ 의 박막들은 각각 약 $10^{18}, 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 을 가지는 p -type 전도도를 보여주었다. 반면에 rutile 구조의 박막들에서는 Fe 도핑량이 $x=2.4 \text{ at\%}$ 에서 도핑되지 않

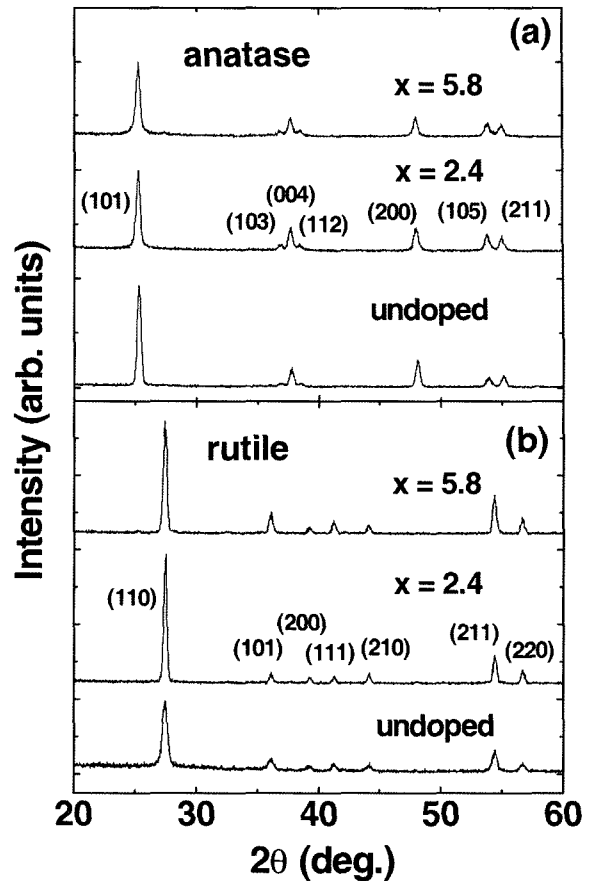


Fig. 1. Result of XRD measurements on anatase (a) and rutile (b) $\text{TiO}_{2-x}\text{:Fe}$ films.

은 박막에서와 마찬가지로 10^{18} cm^{-3} 의 n -type 전도도를 나타내었다. 도핑량 $x>2.4 \text{ at\%}$ 에 대해서는 anatase, rutile 시료 모두가 절연체가 됨이 나타났다. 박막들을 공기 중에서 후열처리 하였을 경우 anatase, rutile TiO_2 모두에서 절연체의 성질을 보여 주었는데 이것은 산소결핍 농도가 전기전도성에 큰 영향을 미치며, n -type carrier 농도를 증가시킴으로써 전기전도도의 증가에 기여하는 것으로 해석된다[6].

Fig. 4는 상온에서 anatase $\text{TiO}_{2-x}\text{:Fe}$ 박막의 VSM 측정결과를 보여 주는데 $x=2.4, 5.8 \text{ at\%}$ 시료들에서 강자성이 나타남을 확인할 수 있으며 포화 자화량(saturation magnetization) M_S 는 각각 $1.7 \mu_B, 1.5 \mu_B/\text{Fe}$ 로 나타났다. 이와 같이 적은 양의 Fe 도핑 시료에서 보다 큰 자기 모멘트 값이 나타나는 것은 최근 Hong 등에 의한 $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 박막에서도 관측되었다[8]. Fe 도핑량 $x=1.3 \text{ at\%}$ 시료의 경우 $x=2.4, 5.8 \text{ at\%}$ 시료들과 비교하여 볼 때 hole 농도는 크지만 미약한 강자성을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 또한, 큰 비저항 값을 가지고 있음에도 불구하고 $x=5.8 \text{ at\%}$ 시료에서도 p -type 반도체 성질을 지닌 $x=2.4 \text{ at\%}$ 시료에서와 유사한 자기적 성질이 나타났다. 이와 같은 결과들로부터 본 연구에 이용된 $\text{TiO}_{2-x}\text{:Fe}$ 박

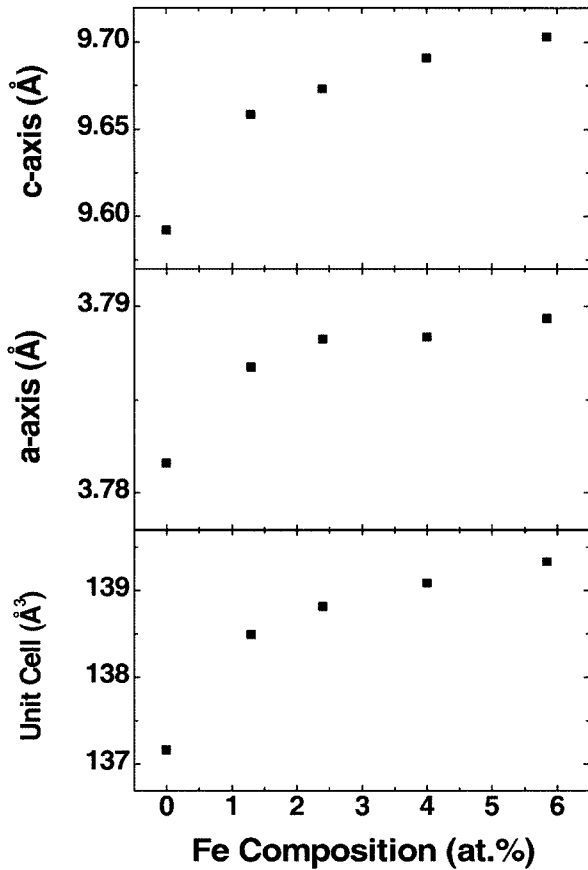


Fig. 2. Change with Fe doping of lattice constant and resultant unit-cell volume of anatase TiO_{2-δ}: Fe films.

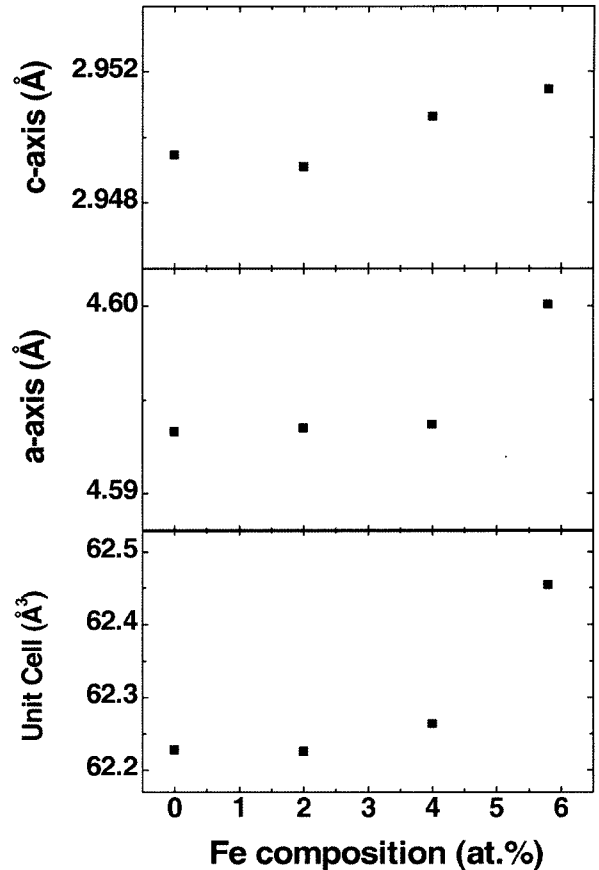


Fig. 3. Change with Fe doping of lattice constant and resultant unit-cell volume of rutile TiO_{2-δ}: Fe films.

막들에서 나타난 상온 강자성은 hole carrier 농도에 의존하지 않는 것으로 해석되며 따라서 Dietl 등에 의하여 제기된 RKKY 상호작용에 의한 강자성과는 무관한 것으로 해석된다 [9]. 또한, Fig. 5에 나타난 바와 같이 박막 두께 변화에 따라 자기적 성질이 그리 변화하지 않는 것으로 볼 때 강자성의 근원은 시료의 표면 또는 경계면 효과이기 보다는 덩어리 (bulk)에서 나타나는 것으로 해석되어진다.

Fig. 6은 상온에서 측정된 anatase $x=2.4, 5.8$ at% 시료들의 CEMS 스펙트럼을 나타낸 것으로 상자성(double-line)과 강자성(six-line)을 모두 보여주고 있다. $x=2.4$ at% 시료의 CEMS 스펙트럼의 분석 결과는 팔면체의 Ti⁴⁺ 자리에 Fe²⁺와 Fe³⁺가 모두 치환되어 있음을 보여주는데 double-line과 six-line의 이성질체 이동(isomer shift) 값은 금속 Fe에 대하여 각각 0.97, 0.49 mm/s로 나타났으며 이는 각각 Fe²⁺, Fe³⁺ 이온들에서 전형적으로 나타나는 값들이다. 강자성을 나타내는 초미세 자기장(hyperfine magnetic field) 값은 497 kOe로 전형적인 Fe³⁺ 이온에 의한 것임을 보여준다. 반면에 $x=5.8$ at% 시료의 CEMS 스펙트럼에서는 double-line과 six-line의 이성질체 이동이 금속 Fe에 대해서 각각 0.27, 0.28

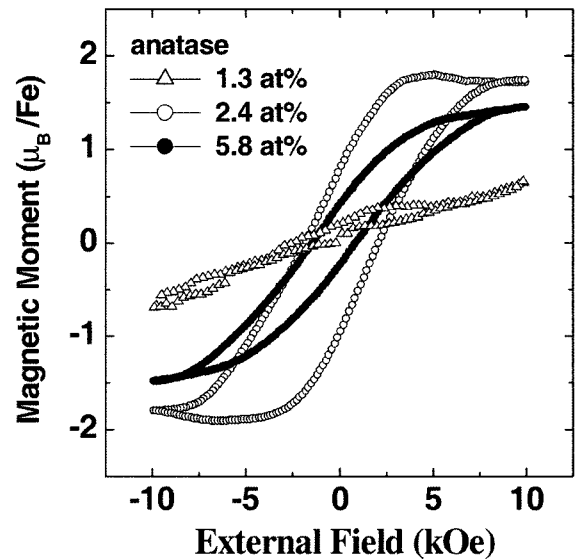


Fig. 4. Result of VSM measurements on anatase TiO_{2-δ}: Fe films at room temperature.

mm/s로 오직 Fe³⁺ 이온만이 치환되었음을 보여준다. 또한, 초미세 자기장 값은 515 kOe로 강자성이 Fe³⁺ 이온에 의한 것

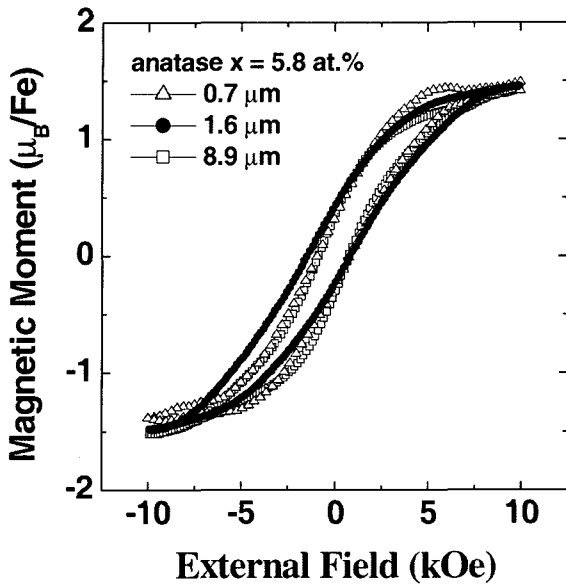


Fig. 5. VSM result of anatase $\text{TiO}_{2.8}:\text{Fe}$ ($x=5.8\text{ at}\%$) films with different thickness at room temperature.

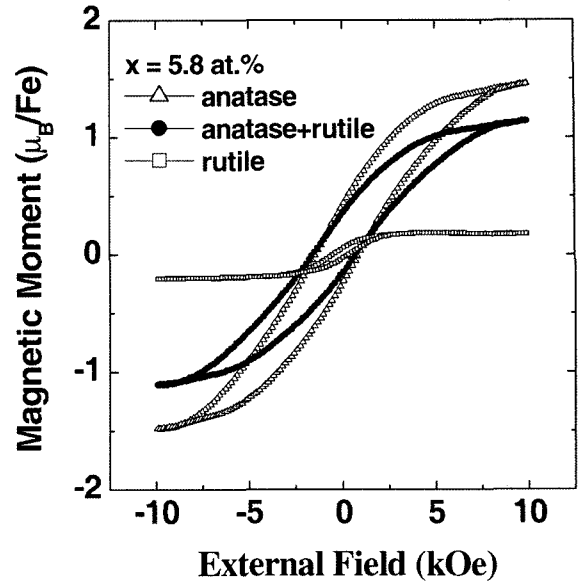


Fig. 7. Comparison of room-temperature VSM measurement result of anatase and rutile $\text{TiO}_{2.8}:\text{Fe}$ films.

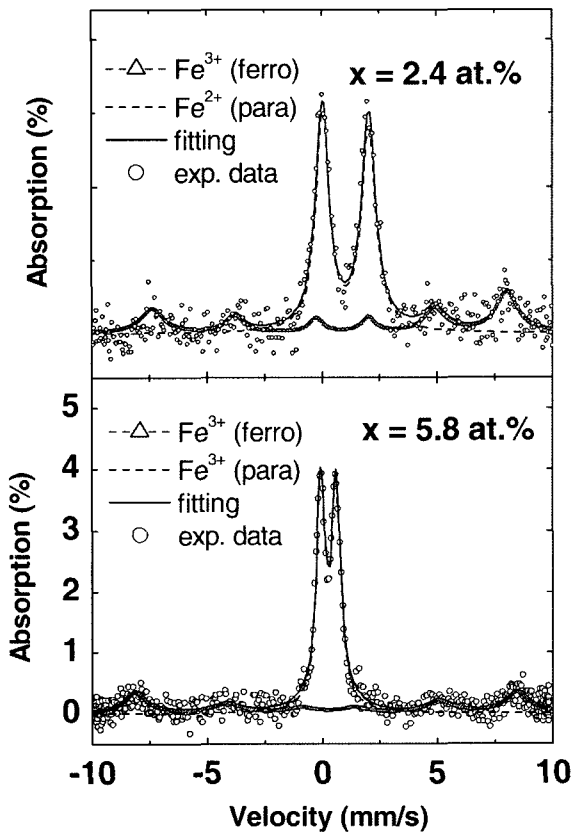


Fig. 6. Result of CEMS measurements on anatase $\text{TiO}_{2.8}:\text{Fe}$ films at room temperature.

임을 알 수 있다.

이와 같은 결과들로부터 본 연구에 이용된 $\text{TiO}_{2.8}:\text{Fe}$ 박

막들에서 나타나는 상온 강자성은 Fe_3O_4 나 Fe cluster 등에 의하여 나타나는 외적인 강자성 현상에 의한 것이 아닌 것으로 해석된다. 또한, 팔면체 자리의 Ti^{4+} 이온의 반경은 0.745 \AA 이고 high-spin과 low-spin Fe^{3+} 의 이온반경은 각각 $0.785, 0.69 \text{ \AA}$ 으로서[10] Fe 도핑 시료의 격자상수 증가는 강자성을 야기시키는 high-spin Fe^{3+} 이온이 지배적임을 보여주는 것으로 해석된다.

Fig. 7은 anatase 및 rutile $\text{TiO}_{2.8}:\text{Fe}(x=5.8\text{ at}\%)$ 박막의 VSM결과를 비교하여 나타낸 것으로 rutile 시료의 M_S 가 anatase 시료에서 보다 작음을 볼 수 있다. 또한, anatase와 rutile 상이 혼합된 시료의 M_S 값은 이들의 중간에 위치하고 있음이 흥미롭다.

Fig. 8은 상온에서 측정된 anatase와 rutile 상이 혼합된 $x=5.8\text{ at}\%$ 시료의 CEMS 스펙트럼을 나타낸 것으로 double-line과 six-line을 모두 보여주고 있으며 이들의 이성질체 이동이 금속 Fe에 대하여 각각 $0.26, 0.29 \text{ mm/s}$ 로 오직 Fe^{3+} 이온만이 치환되었음을 보여준다. 또한, 초미세 자기장 값은 533 kOe 로 강자성이 Fe^{3+} 이온에 의한 것임을 알 수 있다. 혼합상이면서 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 단일상의 anatase $x=5.8\text{ at}\%$ 시료에 비하여 작은 M_S 값을 보임에도 불구하고 다른 시료에서 볼 수 없는 강한 six-line 패턴을 나타내는 이유에 관해서는 현재 조사 중에 있다.

본 조사분석의 결과 $\text{TiO}_{2.8}:\text{Fe}$ 박막의 상온에서의 강자성 특성은 산소결핍 자리에 갇힌 전자를 매개로 하여 두개의 이웃하는 Fe^{3+} 이온들 간의 직접적인 강자성 결합(direct ferromagnetic coupling)에 의한 것으로 해석될 수 있다[11].

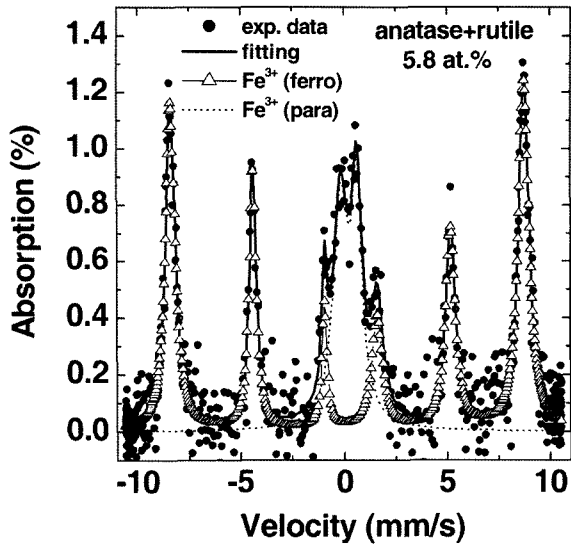


Fig. 8. Result of CEMS measurement on mixed-phased (anatase and rutile) TiO_{2-x} :Fe film at room temperature.

공기 중에서 후열 처리하여 얻어진 박막의 경우 산소결핍 농도가 작아 전기적으로 절연체의 성격을 띠게 되며 또한 강자성이 나타나지 않았다. 따라서, 산소결핍은 Fe 도핑된 TiO_{2-x} 박막이 강자성 현상을 나타내는데 필요한 조건임으로 판단된다. Fe 도핑 양이 증가함에 따라 자화율이 줄어드는 현상은 O^{2-} 이온을 중심으로 두개의 Fe^{3+} 이온들 사이에서 반강자성 초교환 상호작용(antiferromagnetic superexchange coupling)이 크게 기여하는 것으로 해석된다.

IV. 결 론

졸-겔 방법으로 제작된 anatase 및 rutile TiO_{2-x} :Fe 박막들에서 상온에서 강자성 현상이 관측되었다. anatase 구조의 박막들에서 Fe 도핑량에 따라 p-type 반도체 성질이 나타났지만 강자성 특성과는 연관성이 없는 것으로 해석되었다. 관

측된 자화량은 주로 팔면체 Ti^{4+} 자리에 치환된 Fe^{3+} 이온의 기여에 의한 것으로 해석되며 anatase 구조의 시료에서 rutile 구조의 시료에서 보다 큰 자화량이 관측되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 지원사업(Grant No. R01-2003-000-10293-0-2004)의 연구비 지원에 의하여 이루어졌음을 밝힙니다.

참고문헌

- [1] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, Science **291**, 854(2001).
- [2] N. H. Hong, J. Sakai, and A. Hassini, Appl. Phys. Lett. **84**, 2602(2004).
- [3] T. Droubay, S. M. Heald, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, S. A. Chambers, and J. Osterwalder, J. Appl. Phys. **97**, 046103 (2005).
- [4] Z. Wang, J. Tang, L. D. Tung, W. Zhou, and L. Spinu, J. Appl. Phys. **93**, 7870(2003).
- [5] N. H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Hassini, A. Ruyter, and F. Gervais, Phys. Rev. B **70**, 195204(2004).
- [6] H. Toyosaki, T. Fukumura, Y. Yamada, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Nature Mater. **3**, 221(2004).
- [7] Y. R. Park and K. J. Kim, Thin Solid Films **484**, 34(2005).
- [8] N. H. Hong, J. Sakai, and W. Prellier, J. Magn. Magn. Mater **281**, 347(2004).
- [9] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Science **287**, 1019(2000).
- [10] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A **32**, 751(1976).
- [11] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, and M. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. **84**, 1332(2004).

Variation of Electronic and Magnetic Properties in Oxygen-deficient $\text{TiO}_{2-\delta}$ Thin Films by Fe Doping

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 1 February 2006)

Oxygen-deficient anatase and rutile titanium dioxide ($\text{TiO}_{2-\delta}$) thin films were prepared by a sol-gel method and their structural, electronic, and magnetic properties were investigated. Both anatase and rutile $\text{TiO}_{2-\delta}:\text{Fe}$ films exhibited ferromagnetism at room temperature for a limited range of Fe doping. For the same amount of Fe doping, the anatase sample exhibited a higher magnetic moment than the rutile one. Result of conversion electron Mössbauer spectroscopy measurements indicates that Fe^{3+} ions substituting the octahedral Ti^{4+} sites mainly contribute to the room-temperature ferromagnetism. Some of the anatase $\text{TiO}_{2-\delta}:\text{Fe}$ films exhibited *p*-type character but the observed ferromagnetism turns out to be independent of the hole concentration. The room-temperature ferromagnetism can be explained in terms of a direct ferromagnetic coupling between two neighboring Fe^{3+} ions via an electron trapped in oxygen vacancy in $\text{TiO}_{2-\delta}:\text{Fe}$.

Key words : ferromagnetism, Fe doping, Mössbauer spectroscopy, titanium dioxide, oxygen vacancy