

## 산소 결핍된 $\text{TiO}_{2-\delta}$ : Ni 박막의 자기적 성질 연구

박영란 · 김광주\*

전국대학교 물리학과, 서울시 광진구 화양동 1번지, 143-701

김철성

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

(2006년 5월 8일 받음, 2006년 6월 22일 최종수정본 받음)

졸-겔(sol-gel) 방법을 이용하여 제작된 산소결핍(oxygen vacancy) 들을 내포하는 Ni 도핑된 루타일(rutile) 구조의  $\text{TiO}_{2-\delta}$  박막들에 대하여 그 자기적 성질 및 관련된 전자구조적 성질에 대하여 조사분석 하였다.  $\text{TiO}_{2-\delta}$ :Ni 박막들에서 상온 강자성이 관측되었으며 Ni 도핑량이 증가할수록 포화 자화량( $M_S$ )이 점차 감소하며 6 at% 이상에서 일정한 값으로 유지되었다. 이와 같은 Ni 도핑량 6 at% 이하에서의 강자성 현상은 산소결핍 자리에 속박된 전자를 매개로 그 주위에 존재하는 불순물 이온들의 자기 능률들이 강자성 정렬을 이루게 되는 자기 폴라론(magnetic polaron)의 형성에 의한 것으로 해석된다. 소량의 Ni 도핑 시 각 이온당 최대  $3.7 \mu_B/\text{Ni}$ 의 큰  $M_S$  값이 나타났으며, 6 at% 이상에서의 일정한  $M_S$  값은 Ni cluster 형성에 의한 것으로 해석된다. 이와 같은 Ni cluster의 존재는 시료들에 대한 Hall 측정 결과 나타난 Ni 도핑량 증가에 따르는 p-n 전도성 전이를 설명하여 줄 수 있다.

주제어 :  $\text{TiO}_2$ , 박막, 도핑, 산소결핍, 강자성, 자기 폴라론

### I. 서 론

최근 전이금속이 도핑된  $\text{TiO}_2$ [1],  $\text{ZnO}$ [2],  $\text{SnO}_2$ [3] 박막 등에서 상온 강자성이 관측되었으며 차세대 디지털 소자의 동작 개념이 될 스핀트로닉스(spintronics)를 구현시킬 수 있는 물질로서 많은 연구의 대상이 되고 있다. 또한, 이와 같은 전이금속이 도핑된 산화물 반도체에서 뿐만 아니라  $\text{HfO}_2$ 와 같은  $d^0$  전자구조를 가지는 절연물질들에서도 강자성 특성이 관측되었으며, 그 원인으로 산소결핍이 중요한 역할을 하는 것으로 알려지고 있다[4, 5]. 특히, Cocy 등은 산소결핍 자리에 속박된 전자를 매개로 하는 자기 폴라론(magnetic polaron)의 형성을 상온 강자성의 주 원인으로 설명하고 있다[6].

본 연구에서는 졸-겔(sol-gel) 방법을 이용하여 Ni 도핑된 루타일(rutile)  $\text{TiO}_{2-\delta}$ (산소결핍  $\delta$ ) 박막 시료들을 제작하여 그 자기적 성질을 조사한 결과 상온에서 강자성이 관측되었다. 소량의 Ni 도핑 시 큰 자기 능률(magnetic moment)이 관측되었고 도핑량 증가에 따라 Ni cluster 들에 의한 자기적 성질이 나타났다.  $\text{TiO}_{2-\delta}$ :Ni 박막들의 전기적, 전자구조적 특성에 대하여 조사분석하였고 그 결과로부터 상온 강자성의 근원에 대하여 고찰하였다.

### II. 실험 방법

본 연구에 이용된 Ni 도핑된 루타일  $\text{TiO}_2$  박막들은 스핀 코팅을 이용하는 졸-겔 방법에 의하여  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  기판 위에 제작되었다. 박막 제작을 위한 선구 용액(precursor solution)은 용매인 2-methoxyethanol에  $[\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4]$ 와 Ni 도핑을 위한  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 넣어  $70^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 용해함으로써 제작되었고, 루타일 박막 제작을 위하여 부가적으로 monoethanolamine을 첨가하였다. 이와 같은 monoethanolamine의 첨가 유무로써 루타일 및 아나타시(anatase)  $\text{TiO}_2$  박막의 성장을 조절할 수 있었다[7]. Ni 도핑량은 선구 용액에서 Ti와 Ni 원자수의 합에 대한 Ni 원자수의 백분율(at%)로 표시하였다.

박막 제작에 앞서 초음파 세척기에서 아세톤과 메탄올을 이용하여 기판을 세척하고 질소 가스로 남은 용액을 증발시켰다. 박막은 선구 용액을 기판 위에 3000 rpm, 20초 동안 스핀 코팅함으로써 제작되었고, 이때 박막에 남은 유기물질을 제거하기 위하여 선구 박막을 공기 중  $300^\circ\text{C}$ 에서 5분 동안 가열하였으며 박막의 두께를 증가시키기 위하여 위의 방법을 반복 수행하였다. 선구 박막에 대한 후열처리는  $\sim 10^{-3}$  Torr의 진공 상태가 유지되는 전기로를 이용하여  $700^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 수행하였다. 이와 같은 진공상태에서의 열처리는 산소결핍을 유도하여 전기 전도성을 증가시키는 효과를 가져온다

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

[8].

박막의 두께는 scanning electron microscopy(SEM) 측정을 통하여 약 0.6~4  $\mu\text{m}$ 의 범위에 있음을 확인하였다. 결정성은 박막을 0.27° 기울인(tilting) low angle diffraction mode에서 Cu  $K\alpha$  선을 이용한 X-ray diffraction(XRD) 측정을 수행하여 조사하였고, 전기적 성질은 van der Pauw 방법을 이용하여 상온에서 0.51 T의 인가된 자기장 하에서 홀(Hall) 측정을 수행하여 조사하였다. 박막의 자기적 성질은 10 kOe까지 변화하는 인가 자기장 하의 상온 vibrating sample magnetometry(VSM) 측정과, 0.2 T의 인가 자기장 하에서 50 K에서 400 K까지 온도 변화에 따르는 superconducting quantum interference device(SQUID) 측정 등을 이용하여 조사하였고, 도핑된 Ni의 이온 상태를 조사하기 위하여 1486.7 eV의 광자 에너지를 지닌 Al  $K\alpha$  선을 이용하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 측정을 수행하였다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 1에서는 루타일  $\text{TiO}_{2-\delta}$ :Ni 박막들에 대한 XRD 측정 결과를 나타내었다. Ni 도핑량이 6 at%까지 박막들은 다결정성을 나타내며 다른 상은 관찰 되지 않았으나 8 at%부터 \*로 표시된 Ni cluster 들에 의한 Ni(200) peak이 관측되었다. Fig. 2는 XRD 측정 결과로부터 얻어진  $a$ -축 및  $c$ -축 격자상수와 단위체적(unit-cell volume)의 변화를 보여주는 것

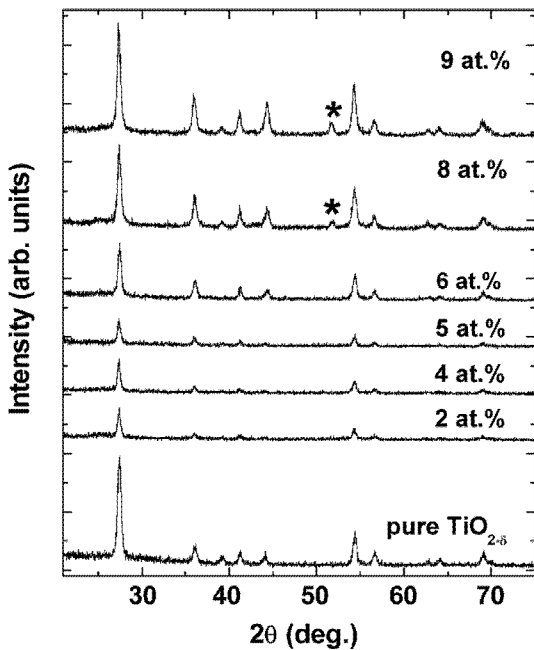


Fig. 1. XRD spectra of rutile  $\text{TiO}_{2-\delta}$ :Ni films grown on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) substrates.

으로 Ni 도핑량이 증가함에 따라 격자상수와 단위체적이 점차 증가함을 볼 수 있는데, 도핑량 5 at% 박막의 경우 도핑되지 않은 박막에 비하여 단위체적이 약 0.6% 팽창함을 알 수 있었다.

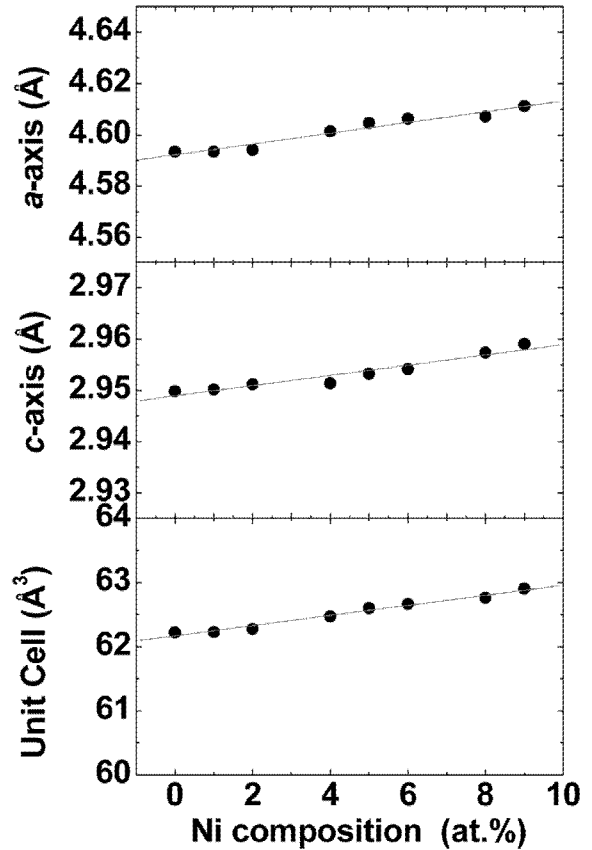


Fig. 2. Variation of lattice constants and the resultant unit-cell volume of rutile  $\text{TiO}_{2-\delta}$ :Ni films.

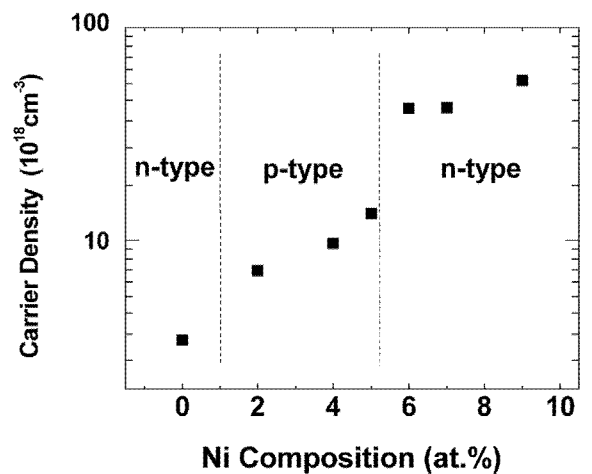


Fig. 3. Carrier concentration of rutile  $\text{TiO}_{2-\delta}$ :Ni films obtained by Hall-effect measurements at room temperature.

Fig. 3은 상온에서의 홀 측정 결과를 보여주는데 불순물이 첨가되지 않은  $TiO_{2-\delta}$  박막은 carrier 농도 및 전기 전도도가 각각  $3.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $0.6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 인 n-type 전도성을 보여주는 반면 Ni 도핑에 의하여 p-type 전도성으로의 변화가 나타났다. 이러한 p-type으로의 전이는  $Ti^{4+}$  이온 자리에  $Ni^{2+}$  또는  $Ni^{3+}$  이온이 치환됨으로 인한 정공(hole)의 생성으로 설명되어질 수 있다. 또한, Ni 도핑량 증가에 따라 p-type carrier 농도가 증가하는 것은 Ni이 cluster 상태로 존재하기 보다는 이온화 되어  $Ti^{4+}$  이온을 잘 치환함에 의한 것으로 해석되어진다. 그러나 Ni 도핑량이 6 at% 이상에서 다시 n-type으로의 전도성 전이가 나타났으며, 이와 같은 결과는 XRD 결과에서 관측되어진 Ni cluster( $Ni^0$ ) 들로부터 공급되는 전도 전자들에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 4(a)와 4(b)는 도핑 되지 않은  $TiO_{2-\delta}$ 와  $TiO_{2-\delta}:Ni$  박막들에 대한 상온에서의 VSM 측정 결과를 단위 부피당 자기 능률로써 나타낸 것으로 두 시료 모두에서 강자성이 관

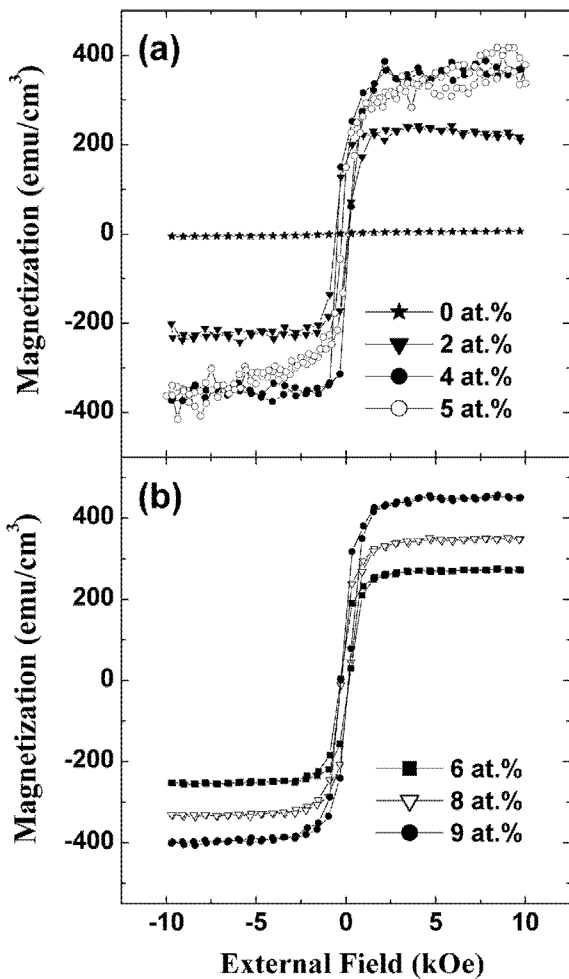


Fig. 4. Result of VSM measurements on rutile  $TiO_{2-\delta}:Ni$  films at room temperature exhibited in terms of  $\text{emu}/\text{cm}^3$ , (a) Ni doping of 0, 2, 4, and 5 at% and (b) 6, 8, and 9 at%.

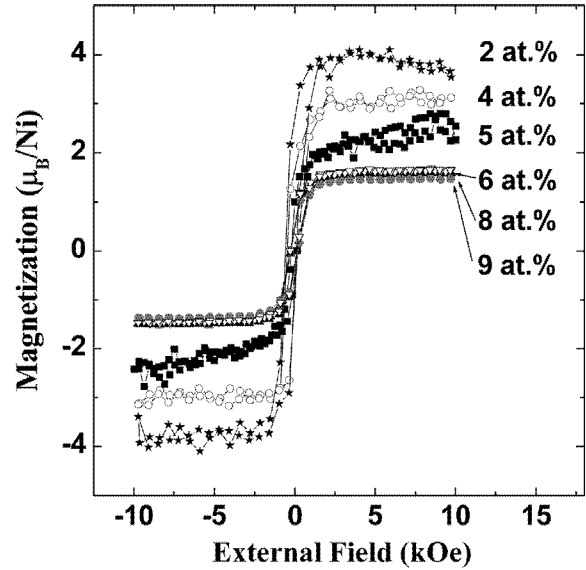


Fig. 5. Result of VSM measurements on rutile  $TiO_{2-\delta}:Ni$  films at room temperature exhibited in terms of  $\mu_B/Ni$  ion.

측되었다. 도핑 되지 않은  $TiO_{2-\delta}$ 에서도  $5 \text{ emu}/\text{cm}^3$  정도의 미약하긴 하지만 자기 능률의 존재가 관측된 것은 주목할 만하다. 위의 VSM 측정 결과를 Ni 이온 당 자기 능률 값으로 환산한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 관측된 포화 자화량 (saturation magnetization)  $M_S$ 는 Ni 도핑량 2, 4, 5 at%에 대하여 각각  $3.7, 3.0, 2.5 \mu_B/Ni$ 이고 6 at% 이상에서는 약  $1.6 \mu_B/Ni$ 로 유지되고 있다. 이러한 6 at% 이하에서 나타나는  $M_S$  값의 감소는 홀 측정에 의하여 얻어진 carrier 밀도의 변화와 관련되지 않음을 볼 수 있다. 따라서 관측된 강자성의 근원은 carrier 밀도에 관계하기 보다는 산소결핍이 중요한 역할을 하는 것으로 추측되며, 산소결핍 자리에 속박된 전자들 중심으로 주위의 불순물들의 자기 능률들이 강자성 정렬을 이루게 되는 자기 폴라론(magnetic polaron)의 형성에 의한 것으로 설명되어질 수 있다[6].

$TiO_2$ 는 전자-포논(phonon) 상호작용을 통한 강한 폴라론 효과를 나타내는 물질로서[9] 산소결핍 자리에 속박된 전자는 포논과 상호작용 하는 donor 전자로서 큰 유효질량을 가지고 격자 내에서 느리게 움직이거나 속박된 상태로 존재하며, 자기 폴라론을 형성하여 주위의 국소화(localization)된 이온들의 d 궤도 자기 능률 벡터들을 정렬시키는 역할을 하게 된다. Ni 도핑량 6 at% 이상에서 나타난 일정한  $M_S$ 는 XRD 측정을 통하여 관측된 Ni cluster에 의한 것으로 해석될 수 있다. Fig. 6은 SQUID를 이용하여 400 K까지 온도를 변화시켜가며 측정된 Ni 도핑량 4 at% 박막에 대한 자화곡선을 보여주는데 강자성 Curie 온도가 400 K 이상에 존재하는 것을 보여주며 Hong[10] 등에 의하여 보고된 결과와도 유사하다.

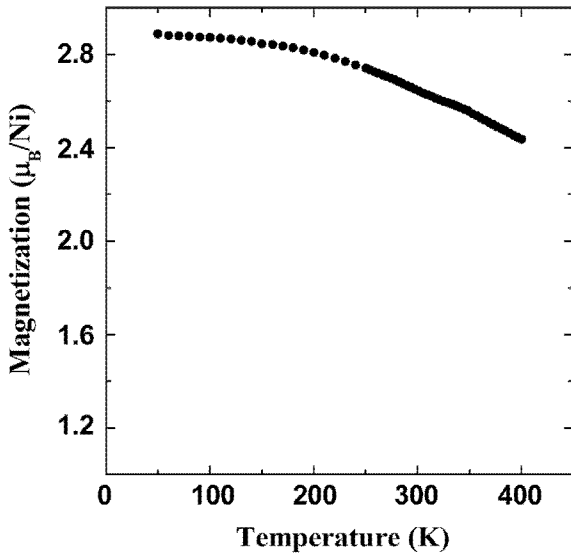


Fig. 6. Magnetization vs. temperature curve of TiO<sub>2-δ</sub>:Ni (4 at%) film measured by SQUID.

특히 Fig. 5와 Fig. 6에서의 4 at% 시료는 동일 시료로서 VSM 측정 후 약 2년이 경과한 후 SQUID 측정이 수행되었다. 상온에서의 Ni 이온 당 자기능률을 비교하여 보면 VSM, SQUID 결과에서 각각 3 μ<sub>B</sub>/Ni 및 2.5 μ<sub>B</sub>/Ni로 두 값 사이에 차이가 있음을 볼 수 있다. 이러한 차이는 시료가 공기 중에서 자연 산화됨으로 인하여 산소결핍 농도가 감소하게 되고 이에 따르는 자기 풀라론 양의 감소에 의하여 나타나는 것으로 해석되어지며, 강자성을 보이는 TiO<sub>2</sub>와 HfO<sub>2</sub> 박막들에서 산소 열처리 후 그 자기 능률이 급격히 감소한 결과와 일치한다[11].

Fig. 6은 Ni cluster가 관측되지 않은 4 at%와 관측된 9 at% 박막들에 대한 Ni 2p core-level XPS 측정 결과를 보여준다. 관측된 XPS 스펙트럼에 대한 fitting은 Doniach-Sunjjic(D-S) Lorentzian line에 Gaussian factor가 추가된 형태의 line shape을 이용하여 이루어졌으며, 그 결과 4 at% 박막은 Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>3+</sup> 이온들이 공존하고 있음을 볼 수 있었고 9 at% 박막에서는 XRD 측정을 통하여 관측된 바와 같이 Ni cluster(Ni<sup>0</sup>)가 존재함이 나타났다. Ni<sup>0</sup>와 Ni<sup>2+</sup>의 2p<sup>3/2</sup> 상태의 결합 에너지(binding energy) 차이는 약 1.2 eV로 나타났으며 문헌에서의 값과 일치한다[12]. 또한, 4 at% 박막에서 Ni<sup>2+</sup>:Ni<sup>3+</sup> 강도 비가 3.5:6.5임에 반하여 9 at% 박막에서는 Ni<sup>0</sup>:Ni<sup>2+</sup>:Ni<sup>3+</sup> 강도 비가 2.9:2.4:4.7로 나타났다. 즉, Ni cluster를 제외한 Ni<sup>2+</sup>와 Ni<sup>3+</sup> 이온들의 농도 비율은 두 시료에서 유사한 것으로 나타났다.

D-S 결과로부터 얻어진 Ni<sup>2+</sup> 및 Ni<sup>3+</sup> 이온들의 밀도들을 이용하여 4 at% 박막에서 Ni 이온들의 스핀 자기 능률 만의 기여에 의하여 나타날 수 있는 M<sub>S</sub> 값을 계산하여 본 결과

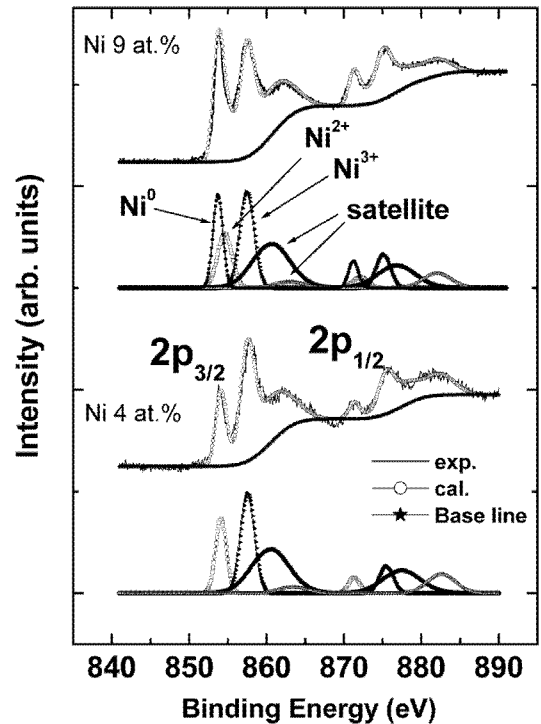


Fig. 7. Ni 2p core-level spectra of rutile TiO<sub>2-δ</sub>:Ni (4 and 9 at%) films measured by XPS. Each structure (2p<sup>3/2</sup> or 2p<sup>1/2</sup>) in the experimental spectrum (solid line) has its satellite along with background. Fitted results are denoted by open circles.

2.7 μ<sub>B</sub>/Ni이 얻어졌는데 본 VSM 측정 결과 얻어진 3.7 μ<sub>B</sub>/Ni에 비하여 다소 작게 나타났다. 이와 같은 결과는 퀘드 각 운동량 quenching의 이완(relaxation)에 의한 자기 능률 값의 증대로서 설명될 수 있다[3, 10, 13]. 이와 같이 도핑된 불순물 이온의 스핀 자기 능률 값보다 큰 M<sub>S</sub> 값들이 TiO<sub>2</sub>:V [13], SnO<sub>2</sub>:Co[3] 등에서도 관측되었다.

#### IV. 결 론

줄-겔 방법을 이용하여 루타일 구조의 TiO<sub>2-δ</sub>:Ni 박막들을 제작하여 그 상온 강자성 및 관련된 전자구조적 특성에 대하여 조사분석 하였다. 홀 측정을 통하여 TiO<sub>2-δ</sub>:Ni 박막들이 p-type 전도성을 가지며, XPS 조사 결과, Ni 이온은 +2, +3 등의 이온 수를 가짐을 알 수 있었다. TiO<sub>2-δ</sub>:Ni 박막들에서 소량의 Ni 도핑 시 관측되어진 상온 강자성은 산소 결핍 자리에 속박된 전자들을 중심으로 형성되는 자기 풀라론 메커니즘으로 설명될 수 있다. 또한, 소량의 Ni 도핑 시 관측된 큰 M<sub>S</sub> 값으로부터 Ni 이온이 나타내는 자기 능률에 대한 퀘드 각운동량 성분의 기여가 예측된다. Ni 도핑량 6 at% 이상에서 관측된 일정한 M<sub>S</sub> 값은 박막 내에 Ni cluster들이 형성됨에 의한 것으로 해석된다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 지원사업(Grant No. R01-2003-000-10293-0-2005)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] T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3366 (1999).

[3] S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shinde, S. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J. R. Simson, N. D. Browning, S. D. Sarma, H. D. Drew, R., L. Greene, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 077205 (2003).

[4] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, and M. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1332 (2004).

[5] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, and J. M. D. Coey, *Nature*, **430**, 630 (2004).

[6] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, *Nat. Mater.*, **4**, 173 (2005).

[7] 박영란, 김광주, 박재운, 안근영, 김철성, *한국자기학회지*, **16**, 45 (2006).

[8] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, and F. Levy, *J. Appl. Phys.*, **75**, 633 (1994).

[9] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, and F. Lévy, *J. Appl. Phys.*, **75**, 2042 (1994).

[10] N. H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Hassini, A. Ruyler, and F. Gervais, *Phys. Rev. B*, **70**, 195204 (2004).

[11] N. H. Hong, N. Poirot, and V. Brizé, *Phys. Rev. B*, **73**, 132404 (2006).

[12] A. Berlich, Y. C. Liu, and H. Morgner, *Radiation Phys. and Chem.*, **74**, 201 (2005).

[13] N. H. Hong, J. Sakai, and A. Hassini, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2602 (2004).

## Study on Magnetic Properties of $TiO_{2-\delta}$ : Ni Thin Films

Young Ran Park and Kwang Joo Kim\*

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

Chul Sung Kim

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

(Received 8 May 2006, in final form 22 June 2006)

We studied the magnetic and the related electronic properties of Ni-doped rutile  $TiO_{2-\delta}$  films (including oxygen deficiency  $\delta$ ) prepared using a sol-gel method. A room-temperature ferromagnetism was observed in the  $TiO_{2-\delta}$ :Ni films with the saturation magnetization ( $M_S$ ) decreasing with increasing Ni doping and remaining constant above 6 at% Ni doping. The observed ferromagnetism below 6 at% Ni doping is interpreted as due to magnetic polaron formed by a trapped electron in oxygen vacancy and magnetic impurity ions around it. For small Ni doping,  $M_S$  up to  $3.7 \mu_B/Ni$  was obtained. The ferromagnetism for Ni doping above 6 at% is interpreted as due to the existence of Ni clusters that can explain the p-n conductivity transition observed by Hall effect measurements.

**Key words** :  $TiO_2$ , thin film, doping, oxygen vacancy, ferromagnetism, magnetic polaron