

## PLD를 이용한 $\text{HoMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 박막 제조 및 후방 산란형 뫼스바우어 분광 연구

최동혁 · 심인보 · 김철성\*

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉3동 861-1, 136-702

(2007년 1월 17일 받음, 2007년 2월 8일 최종수정본 받음)

Pulsed laser deposition(PLD) 박막 증착법을 이용하여 hexagonal  $\text{HoMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0.0, 0.05$ ) 물질을 박막으로 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 증착하였다. 또한 x-ray diffraction(XRD), atomic force microscopy(AFM), scanning electron microscope(SEM), 및 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 통하여 박막의 결정학적 및 미세 구조를 분석하였고, conversion electron Mössbauer spectroscopy(CEMS)를 이용하여 자기적 특성에 대해 연구하였다. 결정구조는 hexagonal 구조로써 space group이  $P6_3cm$ 로 분석되었고, single crystal과는 달리 (110) 방향으로 우선 배향성을 가지고 증착되었다.  $\text{HoMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  박막의 경우 single crystal과 비교했을 때 hexagonal unit cell의  $c_0$  축은 일정하나  $a_0$  축은 다소 감소함으로 분석되었다. 이는 박막 증착에 사용된 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판과의 lattice mismatch 때문으로 해석된다. Fe가 미량 치환된  $\text{HoMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  박막을 상온에서 CEMS 측정을 수행한 결과,  $\text{HoMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  분말의 경우 magnetic  $T_N$ 이 72 K 부근이므로, 상온에서 doublet absorption spectrum이 관측되었고, 전기 사중극자 분열값(quadrupole splitting;  $\Delta E_Q$ )이  $1.62 \pm 0.01$  mm/s로 비교적 큰 값을 가짐을 확인하였다.

주제어 : Pulsed laser deposition, 후방산란형 뫼스바우어 분광기,  $\text{HoMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$

### I. 서 론

최근 강자성 및 강유전 특성이 동시에 발견되는 Multiferroic 물질에 대하여 그 물리적 특성에 관한 연구가 활발하게 진행되어 오고 있다. 21세기 초  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ) 및  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  물질이 주목 받기 시작하여, 최근 spinel oxide, y-type hexaferrite, 황화물 및 다양한 물질에서도 Multiferroic 특성에 관한 연구가 이루어지고 있다[1-4]. 이들 물질들은 외부 자기장에 의해 전기적 자발분극의 특성이 바뀌거나 외부 전기장을 인가함에 따라 자성특성이 변하는 특성을 보이고 있다. 이에 Multiferroic 물질의 강자성 및 강유전 특성을 잘 이용하여 응용할 경우, 차세대 메모리분야 및 센서 분야에서 새로운 응용이 기대될 것으로 예측되고 있다. 이러한 Multiferroic 물질 중  $\text{HoMnO}_3$ 는 결정 구조가 Hexagonal 구조로써, unit cell의  $ab$ -plane으로  $\text{Mn}^{3+}$  이온의 상호 교환작용으로 인한 magnetic ordering을 가지며,  $c$ -축으로 자발 분극 발현이 보고되고 있다[5-7]. multiferroic 물질에 대한 강유전적 및 자기적 성질의 연구는 단결정 시료 또는 다결정 분말 시료를 대상으로 이루어지고 있으나, 박막 증착에 관한 조건, 다양한 증착 방법, 및 그 물리적 특성에 관한 연구는 많이 발표되지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 Hexagonal  $\text{HoMnO}_3$  물질을 Pulsed Laser Deposition(PLD) 방법을 통하여 박막으로 증착하였으

며, 단일상의 박막 증착에 관한 조건 및 박막의 결정학적 특성에 대해 연구하였으며, Mn 자리에  $^{57}\text{Fe}$ 를 미량 치환한  $\text{HoMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0.0, 0.05$ ) 박막을 증착하여 그 자기적 특성에 대하여 연구하였다.

### II. 실험 방법

박막 증착에 사용된 target은 고상반응법으로 자체 제작하였으며, 제작 조건으로는 고순도(99.99% 이상)의  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  분말을 적정 당량비로 혼합하여 1400 °C에서 최종 열처리 함으로써 직경 1 inch 크기의 단일상 target을 직접 제작하였다[7]. 박막 증착에 이용된 PLD 시스템은 NANO PVD(미국)사에서 제작된 시스템을 이용하였으며, 레이저는 Lamda Physik사에서 제작된 장비로써, 248 nm의 파장을 가진 KrF excimer 레이저를 이용하였다. 출력 주파수 및 전압은 13 Hz, 26 kV를 인가하였으며, 균일한 박막을 제조하기 위하여 기판과 target과의 거리는 3.5 cm로 고정하였다. Target과 기판은 회전하는 동시에 60분간 증착하였으며, 사용된 기판으로써 1×1 cm 크기의 Pt(111)/Ti/Si/SiO<sub>2</sub> 기판을 사용하였다. 또한 단일상의  $\text{HoMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0.0, 0.05$ ) 박막 증착을 위하여 산소분압 및 기판온도 등의 공정변수를 주었으며, 기본 진공도  $7.0 \times 10^{-7}$  Torr, 기판온도 700 °C에서 최종 단일상의 박막을 제작하였다. 증착된 박막은 x-선 회절기(x-ray diffractometer; XRD)를 사용하여 결정학적 특성을 분석하였고, 원자현미경(atomic force microscope; AFM), 및

\*Tel: (02) 910-4752, E-mail: cskim@phys.kookmin.ac.kr

주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)을 사용하여 박막 표면의 미세구조 및 증착된 두께를 관찰하였다. 또한 제조된 target과 박막의 자기적 특성은 피스바우어(Mössbauer spectroscopy)분광기 및 후방산란형 피스바우어 분광기(conversion electron Mössbauer spectroscopy)를 이용하여 연구를 수행하였다.

### III. 결과 및 고찰

박막증착의 기판온도는 Pt(111)/Ti/Si/SiO<sub>2</sub> 기판의 Pt 확산을 우려하여 700 °C에서 수행하였으며, Fig. 1은 HoMnO<sub>3</sub> 박막시료에 대한 산소 분압에 따른 XRD 측정 결과이다. 산소 분압이 약 20 mTorr 일 경우 c-축 방향으로 우선배향 성장

을 이루고 있으나 수직배향성이 좋지 않았으며, 그 이상의 산소분압을 인가하였을 경우 단일상이 아닌 이차상이 나타남으로 인하여 최종 증착 조건으로서  $7.0 \times 10^{-7}$  Torr 이하에서 증착하였다.

Fig. 2는  $\text{HoMn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ( $x=0.0, 0.05$ ) 박막 시료에 대한 XRD 결과를 나타내었다. 측정결과, <sup>57</sup>Fe 치환에 따른 이차상이 없는 단일상의 박막이 증착되었으며, 제작된 target과는 달리 주 peak가 (110) 면으로 hexagonal 구조의 ab-plane으로 우선배향성을 가지고 증착되었음을 보이고 있다. 격자상수는 <sup>57</sup>Fe의 치환량이 증가함에 따라 미약하게 감소하였으며, 또한 target과 비교한 결과, Fig. 1 c)의  $\text{HoMn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_3$  박막의 격자 상수는  $a_0 = 6.085$ ,  $c_0 = 11.398$  Å으로 분석되어 target의 격자상수  $a_0 = 6.139$ ,  $c_0 = 11.403$  Å 보다 a-축이 c-축보다 상대적으로 많이 감소함을 보이며, 이는 Pt(111) 기판과의 lattice mismatch의 영향으로 판단된다.

Fig. 3는 주사전자현미경을 이용하여 측정한  $\text{HoMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  박막 표면 이미지 및 cross section 이미지 결과를 나타내고 있다. 측정결과 박막표면이 고르게 증착 됨을 알 수 있으며

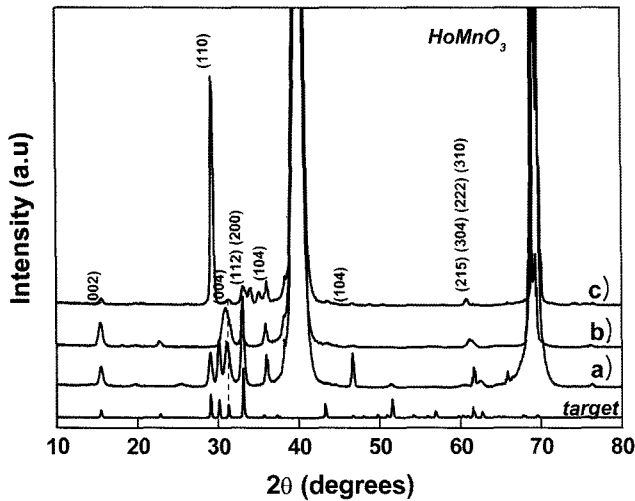


Fig. 1. XRD patterns of various oxygen pressure of HoMnO<sub>3</sub> films a) O<sub>2</sub> : base pressure, b) O<sub>2</sub> : 20 mTorr, c) O<sub>2</sub> : 100 mTorr.

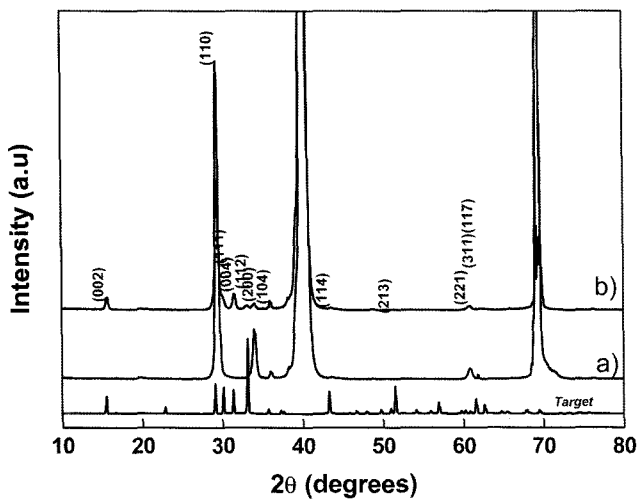


Fig. 2. XRD patterns of  $\text{HoMn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0.0, 0.05$ ) films, a)  $x=0.0$ , b)  $x=0.05$ .

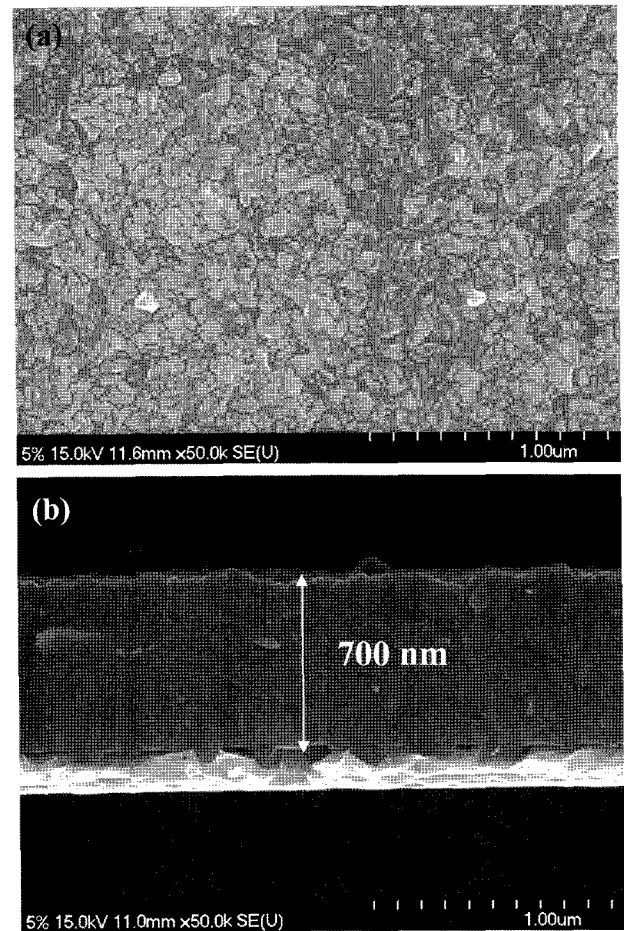


Fig. 3. SEM images of  $\text{HoMnFe}_{0.05}\text{O}_3$  film a) surface, b) cross section.

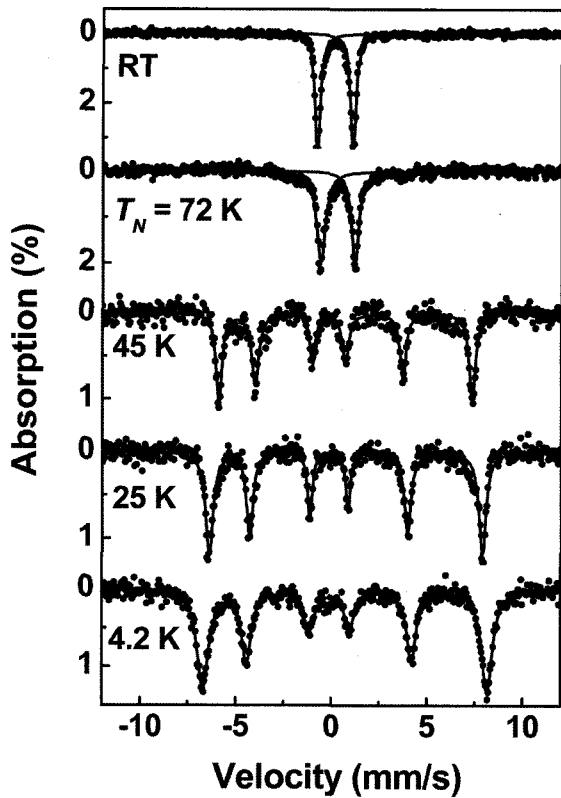


Fig. 4. Mössbauer spectra of  $\text{HoMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  target powders at various temperatures.

이때 증착된 두께는 약 700 nm 정도로 증착 되었음을 알 수 있었다. 또한 원자현미경을 통한 박막 표면 측정결과 평균거칠기도( $R_{rms}$ )가 18~20 Å으로 매우 균일한 박막이 증착 되었음을 확인 할 수 있었다. 또한 XPS 측정 결과 증착된 박막의 조성이 타겟 조성과 일치함을 알 수 있었으며, 모두  $\text{Mn}^{3+}$ 로 존재함을 확인하였다.

Fig. 4, 5에서는 박막증착에 사용된 target의 극저온에서 상온까지의 피스바우어 스펙트럼 및  $\text{HoMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  박막의 후방산란형 피스바우어 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 4에서 target의 피스바우어 스펙트럼 측정은 분말시료 형태로 측정하였다. 초미세 자기장의 경우 온도가 증가함에 따라 감소하여 72 K에서 모든 자기적 성질을 잃어버리는  $T_N$ 으로 관측되었으며, 이미 참고문헌[6]에서 선행된 연구결과를 발표한바 있다. 또한  $T_N$  이상의 온도에서는 두 공명흡수선의 거리가 1.80 mm/s로 사중극자 분열값( $\Delta E_Q$ )이 매우 큰 값을 가짐으로 분석되었다.

한편 상온에서  $\text{HoMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  박막의 후방산란형 피스바우어 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 보이는 것과 같이 상온에서 2 line의 스펙트럼이 관측되었고, 또한 스펙트럼에서 전기사중극자 분열값이 1.62 mm/s로 0 mm/s에서 크게 벗어남을 볼 수 있었다. 이는 결정학적으로  $^{57}\text{Fe}$  이온이

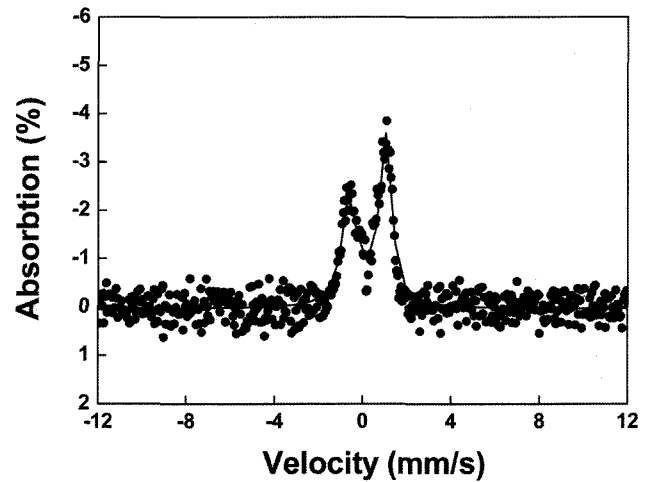


Fig. 5. Conversion electron Mössbauer spectra (CEMS) of  $\text{HoMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  film at room temperature.

산소 음이온과 결합하는 과정에서 양이온과 음이온의 분포에 대칭성이 깨져,  $^{57}\text{Fe}$  주변의 이온분포가 결정학적으로 비대칭 구조를 가짐으로 해석할 수 있었다. 결과적으로  $\text{Mn}^{3+}$  이온의 sublattice가 전기적 비대칭 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있으며, 이로 인한 상온에서의 강유전적 특성의 발현을 간접적으로 확인할 수 있었다.

#### IV. 결 론

본 연구를 통하여 PLD 증착방법을 이용하여,  $\text{HoMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.0, 0.05$ ) 박막을 증착하였고, 그 결정학적 및 자기적 특성에 관하여 연구하였다. 박막증착의 경우 기판온도 700 °C에서 산소분압을 인가하지 않고 (110)면으로 우선 배향된 단일상의 박막을 증착할 수 있었다.  $\text{HoMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  박막의 후방산란형 피스바우어 스펙트럼 측정결과,  $\text{Mn}^{3+}$  이온의 sublattice의 전기적 비대칭구조로 인하여 전기사중극자 분열값이 1.62 mm/s로 매우 큰 값을 가지며, 이로 인한 전기적 자발 분극이 발현됨을 규명할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 충남대 과학재단 ERC(고기능성 자성재료 연구센터)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, Nature, **426**, 55 (2003).
- [2] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihlinger, and M. Fiebig, Nature, **430**, 541 (2004).

- [3] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 207204 (2006).
- [4] T. Kimura, G. Lawes, and A.P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 137201 (2005).
- [5] O. P. Vajk, M. Kenzelmann, J. W. Lynn, S. B. Kim, and S.-W. Cheong, *J. Appl. Phys.*, **99**, 08E301 (2006).
- [6] S. B. Kim, S. J. Kim, J.-G. Park, S.-W. Cheong, and C. S. Kim, *J. Appl. Phys.*, **99**, 08Q313 (2006).
- [7] S. B. Kim, B. Y. Kum, C. S. Kim, N. Hur, S. Park, S.-W. Cheong, K.-H. Jang, and J.-G. Park, *한국자기학회지*, **15**, 113 (2005).

## Characterization and Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy of $\text{HoMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ Thin Films by Pulsed Laser Deposition

**Dong Hyeok Choi, In-Bo Shim, and Chul Sung Kim\***

*Dept. of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea*

(Received 17 January 2007, in final form 8 February 2007)

The hexagonal  $\text{HoMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.00, 0.05$ ) thin films were prepared using pulsed laser deposition (PLD) method on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate. The microstructure and magnetic properties have been studied by x-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscope (SEM), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS). From the analysis of the x-ray diffraction patterns, the crystal structure for all films was found to be a hexagonal ( $P6_3cm$ ), which was preferentially grown along (110) direction. The lattice constant  $c_0$  of the film with  $x = 0.05$  was close to that of single crystal, whereas lattice constant  $a_0$  with respect to single crystal shows a slight decrease. This difference of lattice parameters between film and single crystal was caused by the lattice mismatch between the film and Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate. Conversion electron Mössbauer spectrum of  $\text{HoMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  thin film shows an asymmetry doublet absorption ratio at room temperature, which is due to the oriented direction of crystallographic domains. This is corresponding with analysis of x-ray diffraction. The quadrupole splitting ( $\Delta E_Q$ ) at room temperature is found to be  $1.62 \pm 0.01$  mm/s. This large  $\Delta E_Q$  was caused by asymmetry environment surrounding Fe ion.

**Keywords :** Pulsed laser deposition, conversion electron Mössbauer spectroscopy,  $\text{HoMn}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$