

## 마그네타이트 극미세 나노입자의 자기저항 현상

장은영 · 이년종 · 최등장 · 김태희\*

이화여자대학교 물리학과, 서울시 서대문구 대현동 11-1, 120-750

(2008년 2월 11일 받음, 2008년 7월 25일 최종수정본 받음)

역 스피넬 구조(Inverse Spinel structure)를 갖는 마그네타이트( $Fe_3O_4$ ) 나노입자에서 거대 자기저항(Giant Magneto-Resistance, GMR) 거동을 주의 깊게 관찰하였다. 이 연구 결과로부터 MR 현상이 100%의 스핀 분극 값을 갖는 마그네타이트 전자기적 특성뿐만 아니라 입자들의 표면에 형성된 절연체 터널 장벽(tunnel barrier)의 특성에 영향을 받을 수 있었다. 이는 박막 형태의 터널 접합소자에서 터널링 특성이 벌크가 아닌 지성 층과 산화 층 사이의 계면 특성에 매우 큰 영향을 받는다는 연구 결과와 일치한다. 따라서 나노입자의 I-V 특성을 측정하여 박막의 터널 접합에 대한 이론 모델 중 하나인 Brinkman 이론을 적용하여 입자 표면의 심층적 분석을 시도하였다. 한편 GMR을 측정하기에 앞서 입자의 구조와 자기적 특성의 상호작용에 대한 연구 또한 진행되었다.

**주제어** : 편극 스핀의 터널링, 나노입자, 마그네타이트, 자기저항

### I. 서 론

마그네타이트( $Fe_3O_4$ )는 옛날부터 자철광이라 불리며 나침반 등에 사용돼온 천연자석으로 상온보다 높은 큐리(Curie) 온도와 이상적인 스핀의 편극치( $P = 100\%$ )를 소유한 강자성체로 널리 알려져 있기에 약 1세기 동안 꾸준히 수 많은 연구자들에 의해 연구되어온 매우 흥미 있는 천연자석이다[1]. 최근에 나노크기의 분말입자를 제조하는 기술이 발전되어 메모리 소자뿐만 아니라 바이오 소자로의 산업적 응용 가능성이 높아지면서 더욱 활발히 그 실험적 그리고 이론적 연구가 진행되고 있다. 그러나 균일한 모양과 크기의 나노입자를 제조하는 것은 극히 어려우며 현재까지 약 직경이 수 nm에 이르는 극미세 나노입자의 자기적 특성에 대한 체계적 연구는 아직 미약하다. 특히 표면 또는 계면에서 대칭성 깨짐에 의해 나노크기의 작은 자성입자의 크기 변화에 따라 기대되는 벌크와 상이한 전기적 그리고 자기적 특성(일명 나노효과라고도 일컫는)에 대한 심층적 이해는 답보적 수준에 머물러 있다. 이러한 나노효과를 극미세 입자에 대해 개별적으로 실험을 통해 규명하는 것은 현대 실험 기술로도 용이하지 않다. 따라서 본 연구에서는 nonhydrolytic synthetic method[2]에 의해 균일한 크기와 모양으로 제작된 12와 15 nm 크기의  $Fe_3O_4$  입자들을  $1 \times 4 \text{ mm}^2$ 의 단면적을 갖는 육면체 형태의 벌크를 만들고 4-point probe 저항 측정장비를 사용하여 전자기적 특성 및 I-V 특성을 측정하여 개개의 입자들 사이에 발생하는 전자의 다차 터널링 거동(higher-order tunneling behavior)[3]을 살펴보았다. 이러한 입자들 간의 터널링 거동을 Brinkman

모델[4] 하에서 이해해 보려는 시도 또한 진행되었다.

본 연구 결과는 극미세 나노입자에서의 크기에 따른 양자역학적 현상을 이해하기 위해 중요한 기초 자료로 사용될 것이 기대된다.

### II. 실험 방법

나노입자 시료는 nonhydrolytic synthetic method에 의해 다량의 나노입자의 모양과 크기를 균일하게 조정할 수 있는 새로운 합성기술을 사용하여 연세대학교 화학과 천진우 교수팀에 의해 제작되었다[2]. 그 제조 용법은 앞서 세계적 화학학술지에 자세히 보고되었기에 자세한 내용을 본 논문에서는 생략한다.

전자기적 특성을 연구하기에 전에 앞에 제작된 12와 15 nm 직경의 마그네타이트 입자들에 대해 x-ray diffractometer (XRD)를 이용하여 나노입자들의 구조적 특성을 분석하였다.

또한 다수의 입자들 간에 발생하는 터널링 거동으로부터 입자 표면의 특성을 증폭하여 측정하기 위해 입자들을  $1 \times 4 \text{ mm}^2$ 의 단면적을 갖는 육면체 벌크로 만들어 SQUID 장비를 사용하여 그 자기적 특성을 규명하고, 또 4-point probe 저항 측정장비를 사용하여 I-V 특성 측정 및 터널링 거동에 대한 연구를 진행하였다.

단, 마그네타이트 나노입자를 주형 틀에 넣어 일정한 압력을 가하여 육면체 벌크를 제작할 때 시료의 변질을 우려하여 열처리하는 피하였다. 이는 마그네타이트입자에서 기대되는 반금속 특성을 그대로 보존하기 위함이다. 그러므로 가능한 바로 합성된 시료들을 사용하여 벌크를 제작하고 그 시료는 진공 포장된 밀폐 용기 안에 상시 보관하였다. 또한 입자의 크

\*Tel: (02) 3277-4647, E-mail: taehee@ewha.ac.kr

기( $D$ )는 XRD 측정결과를 Scherrer 공식[5]을 이용하여 분석하였다. 이 결과는 이미 연세대 측에서 고성능 전자투과현미경(transmission electron microscopy)을 사용하여 정밀 측정 한 값과 비교 할 때 약 1 nm의 오차 안에서 일치하는 결과를 얻었다.

### III. 결과 및 논의

Fig. 1은 12 nm 직경의 XRD 결과로 이미 표준화 되어 있는 마그네타이트  $Fe_3O_4$  다결정체의 JCPDS의 자료와(Fig. 1의 회색 막대그래프) 일치 함을 보여준다. 15 nm의 입자에 대해서도 유사한 X-선 회절 실험 결과가 관찰되어 우리가 실험한 시료의 결정성이 매우 우수함을 확인하였다. 그러나 알

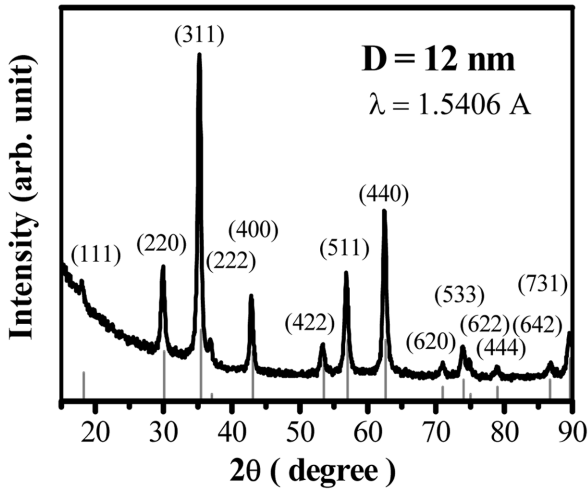


Fig. 1. Powder x-ray diffraction pattern of  $Fe_3O_4$  particles ( $D = 12$  nm), along with JCPDS reference patterns of magnetite (grey lines shown in linear scale).

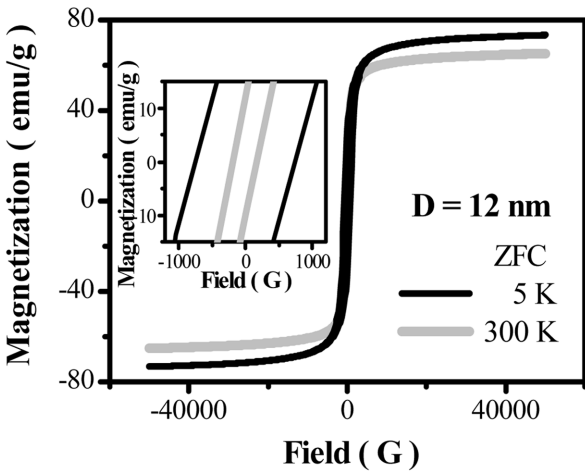


Fig. 2. Magnetic hysteresis loops measured at 5 and 300 K for  $Fe_3O_4$  particles ( $D = 12$  nm).

려진 비에 의하면 마그네타이트와 마그헤미트라 불리는  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ 와의 X-선 회절 실험 결과는 매우 유사하여 구분하기 어려우므로 제조된 시료가 마그네타이트임을 실험적으로 판명하는데에는 세심한 주의를 필요로 한다[6]. 추가로 다른 실험을 통해 나노입자가  $Fe_3O_4$  단일 상이 형성되었음을 검증해 보는 것이 중요하므로 본 연구에서는 SQUID를 이용한 자기적 특성을 측정하여 기존의 알려진  $Fe_3O_4$ 의 특성과 비교해보았다.

Fig. 2는 상온(회색)과 5 K(검은색)의 저온에서 측정된 12 nm 크기의 나노입자의 자화 곡선을 측정 한 결과를 보여준다. 5 K에서는 75 emu/g 또 300 K에서는 68 emu/g의 자화 값을 갖는 전형적인 강자성체의 특성을 나타내고 있다.  $D = 15$  nm의 입자에서도 12 nm 입자와 유사한 포화 자화 값을 5와 300 K에서 얻었다. 75 emu/g의 5 K에서 측정 한 포화 자화 값은 익히 알려진  $Fe_3O_4$  벌크의 값(92 emu/g)[7]에 약 16% 감소한 것으로, 이것은 약 15%의 표면/부피 비율을 고려할 때, 표면에 분포된 스핀의 비정렬 상태에 의한 것으로 생각할 수 있다. 기존의 다른 그룹의 연구 결과[8]에서 보고한 초상자성을 12와 15 nm의 분말에서 관찰하지 못하였다. 이것은 XRD 결과가 보여 주 듯이 우수한 입자의 결정성에 의해보자력이 상온에서는 약 100 G 그리고 5 K에서는 약 500 G 임을 Fig. 2의 삽입 그림에서 확인 할 수 있다. 12나 15 nm 크기의 입자의 자화곡선 모두 약 4 kG의 자기장 하에서 포화됨을 관찰하였다.

Fig. 3은 온도에 따른 자화 변화 양상으로부터 자기적 상전이를 측정 한 결과이다. 300 G의 자기장 하에서 12와 15 나노입자의 경우 모두 123 K에서 온도를 감소함에 따라 급격히 감소하는 변화의 영상을 보이는데, 앞서 보고된  $Fe_3O_4$  단결정의 부도체-도체 상전이(Verwey transition)가 발생하는 온도

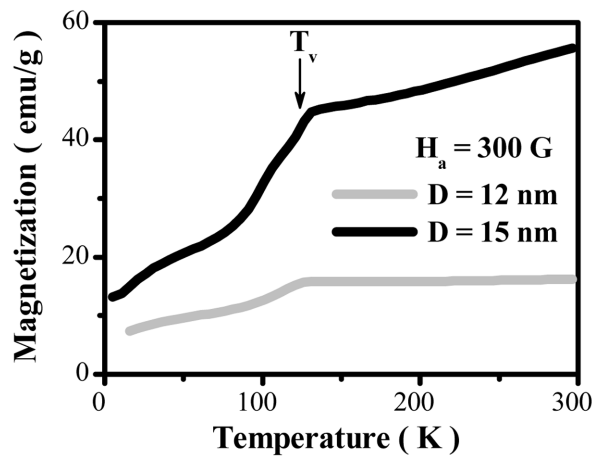


Fig. 3. Temperature variation of magnetization of 12 (grey) and 15 (black) nm size  $Fe_3O_4$  particles.

와 일치함을 알 수 있다[1]. 이 결과는 앞서 언급한 XRD 결과와 함께 이 연구에서 다루는 입자의 화학 조성 성분이 정확히 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>임을 거듭 확인해주는 실험결과라고 할 수 있다. 이렇게 직경이 12, 15 nm인 미세한 마그네타이트 입자들의 구조적 자기적 특성이 벌크의 특성과 유사한 것은 이 연구에서 실험한 나노입자의 질이 매우 우수함을 나타내는 것이라고 할 수 있다.

Fig. 4의 a)와 b)는 각각 D=12와 15 nm인 입자에 대해 측정된 I-V 특성곡선을 보여준다. 측정된 실험 결과 모두 터널링 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이 결과를 Brinkman 공식을 이용하여 얻은 이론 치와 비교 분석하였다. 그림에서 검은 실선은 실험 치 그리고 회색 실선은 이론 값을 나타내며 Brinkman 모델에서 임의의 전압(V)에 대한 터널전류밀도(J)는 다음과 같이 정의된다[4]:

$$J(V) = G_0 \left[ V - \left[ \frac{A_0 \Delta \phi}{32 \bar{\phi}^{3/2}} \right] (eV)^2 + \left[ \frac{3A_0}{128 \bar{\phi}} \right] (eV)^3 \right] \quad (1)$$

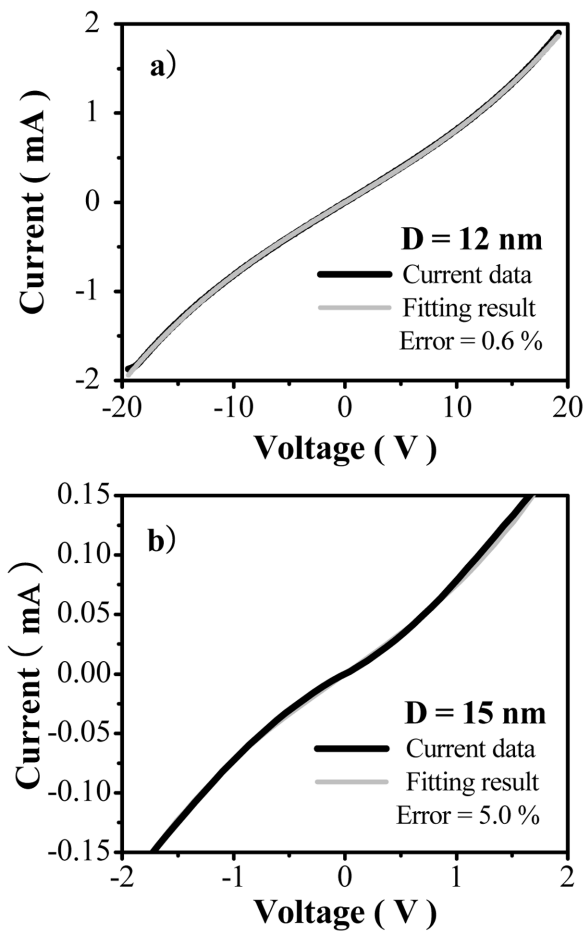


Fig. 4. I-V characteristics measured at 300 K for 12 nm (a) and 15 nm (b) particles. The black and grey lines are correspondent to the current data and fitting result, respectively.

$$G_0 = \frac{e^2 \sqrt{2m}}{(2\pi)^2 \hbar^2} \left[ \frac{\bar{\phi}^{-1/2}}{d} \right] \exp \left[ -\frac{2d \sqrt{2m \bar{\phi}}}{\hbar} \right], \quad A_0 = \frac{4d \sqrt{2m}}{3\hbar}$$

여기서  $\bar{\phi}$ ,  $\Delta\phi$ 와  $d$ 는 각각 평균 터널 장벽 높이와 좌-우 장벽 높이의 차, 그리고 터널 장벽의 폭을 나타낸다. 이러한 이론적 분석에 의해 추출된  $\bar{\phi}$ ,  $\Delta\phi$ 와  $d$  변수들은 나노입자의 표면의 특성을 이해하는데 중요한 정보를 제공해준다. 여기서 D=12와 15 nm에 대해 각각 0.6과 0.9 nm의 평균 터널 장벽 폭( $d$ )을, 또 평균 장벽의 높이( $\bar{\phi}$ )로 각각 약 110과 9.3 eV의 값을 얻었다. 이것은 박막형태의 터널 접합에 대해 정립된 모델을 나노입자에 적용하는 것이 타당하기에 대한 의문이 있을 수 있다. 그러나 나노입자의 표면이 부도체 터널 장벽을 형성하고, 그리고 입자 내부에 우수한 전도성의 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 강자성체가 형성돼 있음을 고려할 때, 박막의 강자성층/절연층/강자성층 터널 접합 구조와 유사하기에 Brinkman 공식을 적용하는 것이 그리 무리하게 여겨지지는 않는다.

Brinkman 이론을 적용하여 얻은 터널 장벽 폭을 고려할 때, D=12 nm의 입자에서 D=15 nm의 입자에서보다 상대적으로 얇은 터널 장벽이 형성되었다고 볼 수 있고, 이러한 해석은 Fig. 5의 a)와 b)의 자기저항 결과의 이해에 도움을 준

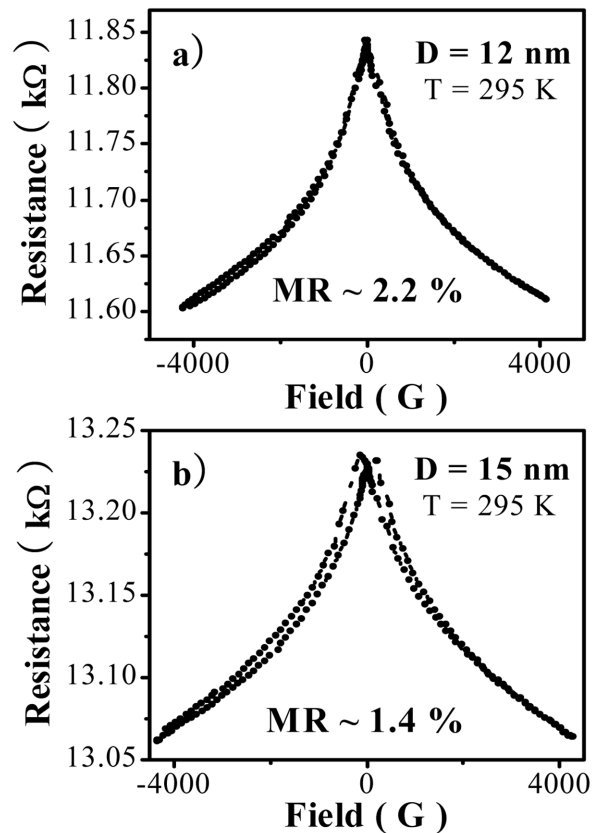


Fig. 5. Magneto-resistance curves measured at 300 K: for the particles of D=12 nm (a) and D=15 nm (b).

다. 12 nm의 입자에 보다 얇고 높은 터널 장벽이 입자들 사이의 표면에 형성되었으며, 이러한 터널 장벽 즉 표면의 특성이 12 nm의 입자에서 보다 큰 자기저항 특성을 나타내게 하는 것으로 볼 수 있다. 앞의 Fig. 2와 3의 SQUID에 자화도 측정결과가 벌크의 특성을 주도적으로 보는 것이었다면 접합면의 계면 또는 표면에 민감한 영향을 받는 스핀 터널링에 의한 자기저항 거동은 보다 우수하게 표면의 특성을 나타내 준다[9]. 따라서 SQUID를 이용하여 측정한 자화도는 4 kG 정도의 자기장을 인가해 줄 때 포화상태에 이르렀지만, Fig. 5의 MR 거동은 4 kG에서도 포화상태에 이르지 않음을 보여 준다. 이는 표면에 분포된 스핀들이 서서히 자기장의 세기가 커짐에 따라 정렬하기에 보여지는 현상으로 해석할 수 있다. 상온에서 약 4 kG의 자기장 하에서 2.2와 1.4 %의 MR 값이 각각  $D = 12$ 와  $15$  nm의 입자에 대해 측정되었으며 이것은 지금까지  $Fe_3O_4$  나노입자에서 발견된 상온에서 측정된 자기저항 값 중 최고치라 할 수 있다. 참고로 2003년도 Liu 등에 의해 8 nm의  $Fe_3O_4$  입자의 자기저항 값은 4 kG의 자기장 하에서 약 1%에 못 미치는 것으로 보고된 바 있다[6, 8].

#### IV. 결 론

본 연구에서 결정성이 우수한 마그네타이트 나노입자들은 앞서 보고된 무수한 자성나노입자의 연구 결과와 달리 15 nm의 크기의 입자에서 초상자성의 특성이 아닌 벌크와 유사한 자기적 특성을 관찰하였다. 12 nm 크기의 입자에서도 보자력은 15 nm의 경우보다 감소하였으나, 여전히 단자구가 아닌 다자구가 형성되었음을 확인하였다. 이 결과는 매우 미세한 크기의 나노입자의 경우, 특히 결정성이 우수하지 않은 경우 상온 혹은 저온에서 자칫 초상자성과 유사한 자기적 특성이 관찰될 수 있음을 보여준다. 이것은 입자의 크기가 나노미터 수준으로 작아질수록 입자의 핵(core) 못지 않게 입자 표면의 특성이 우세하게 나타나기 때문으로 해석 할 수 있다. 투

과전자 현미경으로도 직접 관찰하기 어려운 나노입자의 표면의 특성을 입자와 입자간의 터널전류를 측정하고 분석하여, 산화철 나노입자를 스핀트로닉스 소자에 응용할 때 입자 핵의 자화도뿐만 아니라 표면의 특성도 매우 중요함을 밝힌 것에 이 연구의 의미가 있다고 하겠다. 나노 크기로 크미세 입자를 제작하고 그 입자의 자기적 특성을 이용하여 스핀트로닉스 소자로 활용할 때 보다 얇고 균일한 입자의 표면을 형성하는 것이 관건임을 우리의 연구 결과는 뒷받침해 주고 있다.

#### 감사의 글

본 연구에서 사용된 나노입자는 연세대학교 천진우 교수 그룹에 의해 제작되었음을 밝히며, 저자 일동은 우수한 나노입자를 제작하여 연구에 도움을 주신 천진우 교수님께 감사 드리는 바이다.

#### 참고문헌

- [1] F. Walz, *J. Phys: Condens Matter*, **14**, R285 (2002).
- [2] J. Cheon et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1950 (2004).
- [3] S. Mitani, S. Takahashi, K. Takanashi, K. Yakushiji, S. Markawa, and H. Fujimori, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2799 (1998).
- [4] W. F. Brinkman, R. C. Dynes, and J. M. Rowell, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1915 (1970).
- [5] A. Guinier, *X-ray Crystallographic Technology*, Dunod (1956).
- [6] K. Liu, L. Zaho, P. Klavins, F. E. Osterloh, and H. Hiramatsu, *J. Appl. Phys.*, **93**, 7951 (2003).
- [7] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley (1972).
- [8] P. Poddar, T. Fried, and G. Markovich, *Phys. Rev. B*, **65**, 172405 (2002).
- [9] J. S. Moodera, T. H. Kim, C. Tanaka, and C. de Groot, *Phil. Mag. B*, **80**, 195 (2000).

## Large Magneto-Resistance in Magnetite Nanoparticles

Eun Young Jang, Nyun Jong Lee, Deung Jang Choi, and Tae Hee Kim\*

*Department of Physics, Ewha Womans University, Seoul 120-750, South Korea*

(Received 11 February 2008, in final form 25 July 2008)

Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) is currently one of key materials for applications in magnetic storage and many bioinspired applications because bulk  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  has a high Curie temperature ( $T_c = \sim 850$  K) and nearly full spin polarization at room temperature ( $RT$ ). In this work,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with different sizes of 12 to 15 nm were prepared in a well-controlled manner by a nonhydrolytic synthetic method. Here, we report the significant intergrain magneto-resistance ( $MR$ ) of  $\sim 2\%$  at  $RT$  in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle pellets. The tunneling conductance was also investigated based on the Brinkman model, as well. Our results show clearly that the surface or interfacial property of the particles plays a crucial role in the MR effect.

**Keywords** : spin-polarized tunneling, nanoparticles, magnetite, magneto-resistance