

Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂의 결정학적 및 자기적 성질에 관한 연구

이용혜 · 김삼진 · 김철성*

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

(2010년 9월 9일 받음, 2010년 10월 8일 최종수정본 받음, 2010년 10월 8일 게재확정)

Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂ 분말을 졸-겔(sol-gel) 방법으로 제조하였으며, 결정학적 및 자기적 특성을 x-선 회절(x-ray diffractometer), 진동 시료 자화율 측정기(vibrating sample magnetometer)과 초전도양자간섭장치(Superconducting quantum interference devices) 및 뫼스바우어 분광기(Mössbauer spectroscopy)을 이용하여 연구하였다. Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂의 경우 rutile tetragonal 결정구조에 공간그룹은 P4₂/mnm이며, 5.6% 정도의 산소결핍 현상이 있음을 Rietveld 정련법으로 분석하였다. 상온에서 자기화 값은 1.95 × 10⁻² μ_B/Fe를 가지며 상자성과 강자성적 특성을 나타내고 있었으며, 큐리-바이스 온도 θ_{cv} = 18 K임을 확인할 수 있었다. 뫼스바우어 측정으로부터 상온으로부터 극저온(4.2 K)까지 Sextet이 존재하며, 이성질체 이동치의 값은 전 온도구간에서 0.18~0.36 mm/s로서 ⁵⁷Fe 이온은 모두 +3로 존재함을 알 수 있었다. Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂의 강자성 특성의 발현은 산소결핍으로 인한 전자를 매개로 하여 이웃하고 있는 Fe³⁺ 이온들이 강자성 결합에 기인하는 것으로 해석할 수 있다.

주제어 : Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂, 뫼스바우어 연구, 강자성

I. 서 론

최근 강자성적인 3d 전이금속을 ZnO[1-3], TiO₂[4]와 SnO₂[5-8]에 도핑 한 희박자성반도체 물질이 상온에서 강자성 특성이 발현된다는 많은 연구결과가 보고되었으며, 상온에서 스핀트로닉스(spintronics)[9-11]로 응용 가능성을 제시하여 준다. 최근에 많이 보고되고 있는 희박자성반도체 물질에서도 특히 전이금속 Fe 이온을 SnO₂에 주입함으로써 상온에서 강자성이 나타남을 J.M.D. Coey[6] 등이 앞서 발표함으로써 활발한 연구가 진행되어 왔다. Fe를 포함한 미량의 전이 금속 이온이 도핑 된 SnO₂ 물질은 band-gap이 3.0~3.6 eV의 넓은 범위의 에너지띠를 가지고 있는 반도체 물질로서 상온에서 강자성을 나타내고 있다. 또한 전기, 자기장에 의해 band-gap 조절이 가능하고 전이금속 이온의 도핑에 의해 캐리어 농도를 변화시킴으로서 재료내의 전자기적 성질을 변화시킬 수 있는 독특한 특성을 가지고 있다. 더욱 관심을 끄는 것은 희박자성반도체 물질에서 치환되는 전이금속 물질이 클러스터 혹은 금속 산화물 형태로 존재하여 강자성 현상이 나타나는가에 대해서는 주장하는 바가 많아서 계속 활발한 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 Fe가 미량 도핑 된 SnO₂ 물질의 결정학적 및 자기적 특성 연구에서 특히 극저온 뫼스바우어 분광연구는 미흡한 상태이다.

본 연구에서는 Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂ 물질을 x-선 회절실험, 진동 시료 자화율 측정기, 초전도양자간섭장치와 뫼스바우어 분광기를 이용하여 결정학적 및 자기적 특성에 대해 조사 분석하

였다. 또한 극저온 뫼스바우어 분광연구를 통해 미시적 자기 구조에서 Fe 이온의 결정학적인 구조위치와 자기적인 상호 거동관계를 밝힘으로써 강자성이 발현되는 원인에 대해 알아보고자 하였다.

II. 실험방법

Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂을 졸-겔 방법에 의하여 제조하였다. 우선 0.1 몰농도로 Tin(IV) acetate[Sn(CH₃CO₂)₄], ⁵⁷Fe metal을 정확한 당량비로 계산하여 일정한 량의 acetic acid, 2-methoxyethanol 증류수 등으로 80 °C에서 6시간 동안 교반한다. 다음은 제조된 졸을 120 °C의 건조기에서 24시간 동안 건조하여 초기 분말을 얻을 수 있다. 또한 분말의 유기물 등을 제거하기 위하여 350 °C에서 3시간 동안 1차적으로 열처리를 하였으며, 최종적으로 800 °C에서 6시간 열처리 하여 단일상을 합성할 수 있었다.

제조된 Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂ 시료의 결정구조는 Cu-Kα선에 의한 x-선 회절(λ = 1.54056 Å) 실험에 의해 확인하였으며, 거시적인 자기적인 특성은 VSM을 이용하여 10 kOe까지 외부자장을 인가하여 측정하였으며, SQUID 실험은 5 K로부터 150 K까지 수행하였다. 뫼스바우어 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 뫼스바우어 분광기로 취하였다. 뫼스바우어 스펙트럼 측정에 사용되는 γ 선원은 Rh 금속에 확산시킨 실온상태의 50 mCi의 ⁵⁷Co 단일선원을 사용하였다. 측정할 때 시료의 양은 ⁵⁷Fe의 밀도가 0.214 mg/cm²이 되도록 하였고, 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1인치이고 두께가 0.005인치의 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다.

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

III. 결과 및 논의

본 연구에서 제조한 $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ 시료에 대하여 상온에서 x-선($\text{Cu-K}\alpha$)회절 실험 결과를 Fig. 1에 밀러지수와 Bragg 포지션으로 나타내었다. Full prof 분석프로그램을 이용하여 Rietveld 정련법으로 분석하였으며, 분석 시 피크의 모양은 Pseudo-Voigt 함수에 맞추어 분석하였다. 결정구조는 공간그룹이 $P4_2/mnm$ 인 rutile tetragonal 구조이고, 격자상수 $a_0 = 4.7410$, $c_0 = 3.1876$ Å이고, 산소이온의 위치 파라미터는 $x = 0.3035$ 이며, 산소결핍 인자는 5.6%로 분석되었다. 데이터의 신뢰도를 나타내는 분석구조 인자값(R_F)과 Bragg 인자(R_B) 값은 각각 3.76%, 2.99%로 신뢰도 있게 분석되었다. 또한 결정학적으로 ^{57}Fe 이온이 분포될 수 있는 경우를 확인

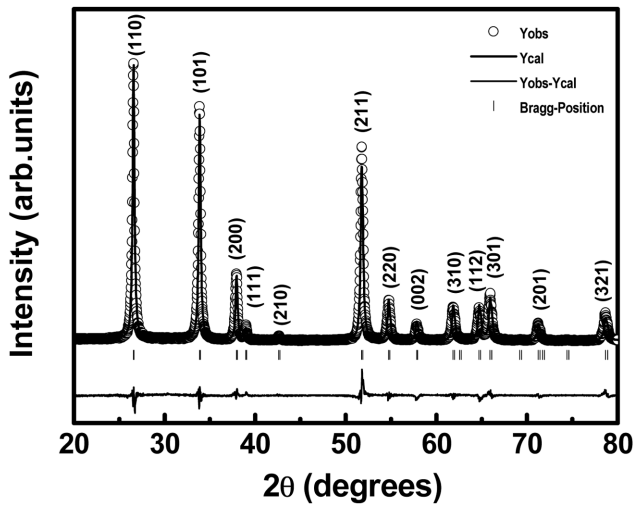


Fig. 1. Refined x-ray diffraction patterns for $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ at room temperature.

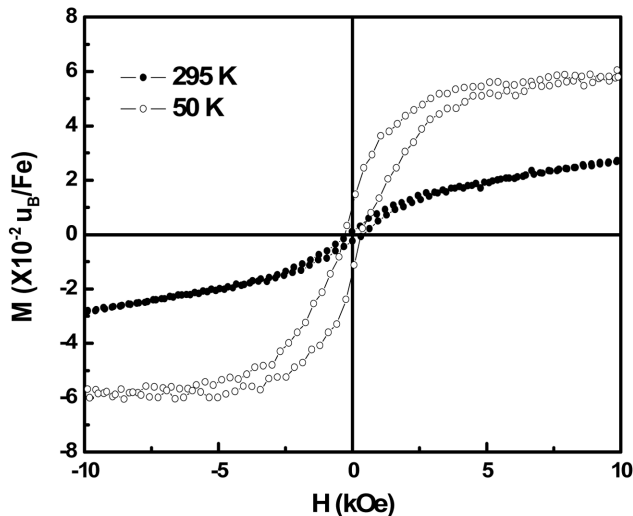


Fig. 2. The magnetic hysteresis loops of the $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$.

하기 위하여 ^{57}Fe 이온과 산소이온사이의 이온결합 길이를 구한 결과, ^{57}Fe -O 이온사이의 결합 길이는 각각 2.055, 3.595, 3.792 Å로 나타내었다.

^{57}Fe 이온이 자기적으로 미치는 거시적 효과를 알아보기 위하여 자기이력곡선(Fig. 2)과 온도에 따른 자기모멘트 실험(Fig. 3)으로 확인하였다. Fig. 2는 VSM을 이용하여 $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ 시료에 10 kOe 인가자장을 인가하였을 때 상온과 50 K에서 자기이력곡선 실험 결과를 나타낸 결과이다. 상온과 50 K에서 원자 한 개당 자기화 값과 보자력의 값은 각각 $M_s = 1.95 \times 10^{-2} \mu_B/\text{Fe}$, $H_c = 193$ Oe와 $M_s = 6.04 \times 10^{-2} \mu_B/\text{Fe}$, $H_c = 304$ Oe를 나타내었다. 그림으로부터 ^{57}Fe 을 0.01을 치환하였음에도 불구하고 매우 작은 자기화 값을 가짐과 동시에 상온에서는 강자성적 곡선과 상자성적 곡선이 겹치며, 50 K에서는 강자성적인 곡선이 더욱 명확히 나타나는 것으로 알 수가 있었다. Fig. 3은 $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ 의 온도에 따른 SQUID 실험을 나타내고 있다. 그림에 나타낸 것은 5 K로부터 100 Oe 인가자장을 가하여 150 K까지 온도를 서서히 올리면서 자화곡선(zero field cooling)을 나타내며, 그 위의 작은 그림은 ZFC에 해당하는 역자화율을 나타내고 있다. 상자성에 해당하는 부분을 선형근사법을 이용하여 분석한 결과 Curie-weiss 온도는 $\theta_{cw} = 18$ K로 분석되었으며, 수식 $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta_{cw})$ 에 의해 Curie 상수를 구한 후, 다시 유효자기모멘트를 구하면 $\mu_{eff} = 3.77 \mu_B$ 로 분석되었다.

Fe 이온이 SnO_2 내의 미시적인 자기적 거동을 확인하기 위하여 피스바우어 분광실험을 이용하여 연구하였다. Fig. 4는 $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ 시료의 4.2 K부터 상온까지의 다양한 온도 구간에서 측정된 피스바우어 스펙트럼을 보여주고 있다. 실험에 의해 측정된 각각의 스펙트럼은 SnO_2 내에서의 ^{57}Fe 이 강

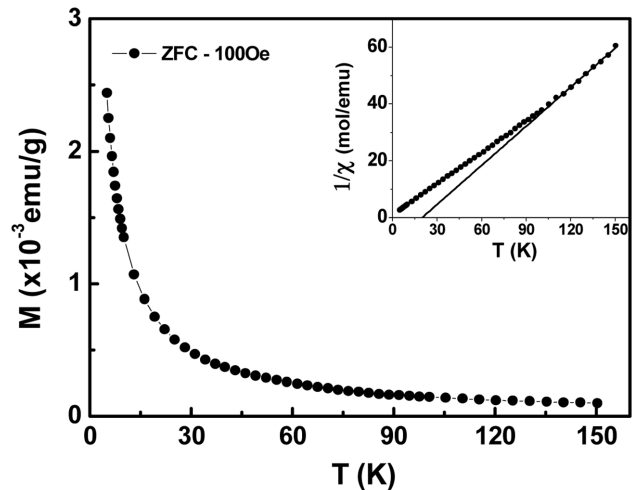


Fig. 3. The temperature dependence of ZFC magnetization and reverse magnetic susceptibility for $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ of SQUID measurement.

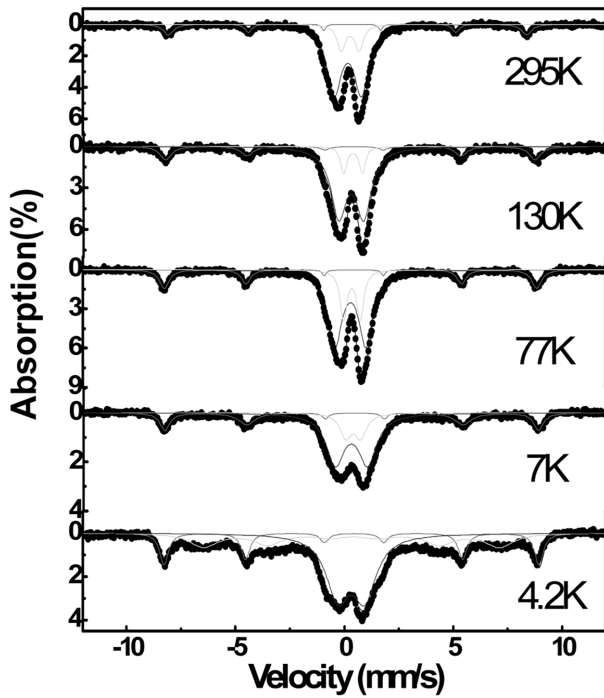


Fig. 4. Mössbauer spectra of Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂ at various temperatures.

자성 상태로 존재함을 보여주는 날카로운 6개 공명흡수선 (sextet)과 상자성 상태로 존재함을 보여주는 2개의 공명흡수선(doublet)으로 분석되었고 그 분석결과를 Table I에 나타내었다. 이때 전 구간에 대한 이성질체 이동치 값들은 $\delta=0.18\sim 0.38$ mm/s 범위 값을 갖는 것으로부터 Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂ 시료들에서 ⁵⁷Fe는 모두 3+ 상태의 이온가로 존재함을 알 수 있다. Table I에서 분석한 바와 같이 모든 온도구간에서 3-Set으로 분석되었으며, 4.2 K에서는 2-sextet과 1-doublet 으로 분석되었으며, 초미세자기장 값은 각각 $H_{hf}=422$ kOe와 $H_{hf}=535$ kOe의 값을 나타내든 것이 7 K에서부터 상온까지는 1-Sextet과 2-doublet으로 분석되었으며 상온에서의 초미세 자기장의 값은 511 kOe으로 분석되었다. 이렇게 4.2 K에서의 2-Sextet이 상온으로 올라감에 따라 7 K에서부터 1-Sextet으로 분석되는 것은 ⁵⁷Fe 이온 간의 교환상호작용과 ⁵⁷Fe 이온과

Sn⁴⁺ 이온간의 short-range ordering[12]의 효과로 해석이 가능하다고 판단된다.

본 연구에서 전이금속 Fe 이온이 치환된 강자성 발현에 대하여 얻어진 결론은 다음과 같다. 첫째, 본 연구에서 결정학적 연구 결과 x-선 회절분석에서 철-산화물에 대한 2차상 생성이 없음을 확인하였다. Fig. 1의 정련결과에서 보듯이 얻어진 회절pattern은 P4₂/mnm 결정구조의 Bragg회절선과 모두 일치하고 Fe 또는 FeO, Fe₂O₃ 등에서 얻어지는 회절선은 나타나지 않았음을 알 수 있다. 따라서 결정학적으로 다른 이차상의 생성이 없이 단일상에 의한 회절 pattern으로 결론지어진다. 둘째, 피스바우어 분광법으로 얻어진 연구결과는 다음과 같다. 본 논문에서 Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂ 분말시료의 상온 피스바우어 분석 결과 얻어진 초미세자기장 값은 511 ± 1 kOe이다. 이는 Fe₂O₃ 산화물이 상온에서의 초미세 자기장 값은 515~518 kOe[13]과는 차이가 있는 값으로 Fe₂O₃ 형태의 철-산화물에 의한 것은 아니라고 결론지어진다. 셋째, 결정학적으로 불순물 형태의 ⁵⁷Fe cluster 가능성을 살펴보면 다음과 같다. α -⁵⁷Fe의 상온에서 초미세 자기장 값은 330 ± 1 kOe이다. 본 연구에서 피스바우어 분광실험에 의하여 얻어진 초미세 자기장 값은 511 ± 1 kOe 이므로 결합이 안 된 Fe cluster 가능성 역시 배제된다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서 Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂ 분말시료의 경우 강자성 발현이 ⁵⁷Fe cluster 또는 철-산화물에 의한 것은 아니라고 판단된다.

본 연구에서 Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂ 분말시료의 강자성 발현의 근원을 밝히기 위하여 산소의 결핍을 조사하였다. x-선 분석 정련결과 산소결핍은 5.6%인 것에 주목하고자 한다. ⁵⁷Fe 이온의 전자상태는 +3가이므로 ⁵⁷Fe³⁺를 Sn⁴⁺ 자리에 치환시 음이온의 이온 valence를 맞추기 위한 결핍이 일어나고 결핍된 산소 이온자리에 모인 전자들을 매개로 하여 이웃하고 있는 Fe³⁺ 이온들이 강자성 결합에 기여한다고 판단된다[6].

IV. 결 론

줄-겔 법으로 제조한 Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂ 분말의 결정학적 특성,

Table I. Results of Mössbauer spectra for Sn_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}O₂ at various temperature. Magnetic Hyperfine field (H_{hf}), electric quadrupole splitting (ΔE_Q), isomer shifts (δ), and absorption area.

T (K)	Sextet 1				Sextet 2				Doublet 1			Doublet 2		
	H_{hf} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Area (%)	H_{hf} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Area (%)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Area (%)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Area (%)
4.2	534	-0.06	0.39	21	422	-0.05	0.38	29	-	-	-	1.23	0.32	50
7	533	-0.07	0.38	25	-	-	-	-	0.68	0.37	18	1.48	0.29	57
77	531	-0.07	0.37	20	-	-	-	-	0.74	0.35	15	1.35	0.28	65
130	527	-0.08	0.32	18	-	-	-	-	0.71	0.31	11	1.42	0.26	69
295	511	-0.10	0.25	12	-	-	-	-	0.68	0.20	22	1.38	0.18	66

^{57}Fe 자성이온의 이온가 및 자기적 성질에 대하여 연구하였다. 1%의 ^{57}Fe 을 치환하였음에도 불구하고 상온에서 강자성적 특성과 상자성적 특성이 공존함을 VSM 장비와 피스바우어 스펙트럼의 분석으로 확인할 수 있었다. 피스바우어 분석 결과, 4.2 K로부터 상온까지 ^{57}Fe 이온이 강자성적으로 자기적 거동을 하며, 이성질체 이동치 값으로부터 ^{57}Fe 이온은 3+로 존재함을 알 수 있었다. $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ 물질에서 강자성의 발현은 ^{57}Fe 이 SnO_2 격자구조내에 치환됨으로 산소결핍으로 인한 전자 매개로 하여 이웃하고 있는 Fe^{3+} 이온들이 강자성 결합에 기인 한다고 판단된다.

감사의 글

본 논문의 연구는 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행되어, 이에 감사드립니다(No. 2010-0000851).

참고논문

[1] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett. **79**, 988 (2001).
 [2] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S.

Koshihara, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **78**, 958 (2001).
 [3] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen, B. Johansson, and G. A. Gehring, Nat. Mater. **2**, 673 (2003).
 [4] 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).
 [5] H. Kimura, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Inaba, T. Hasegawa, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **80**, 94 (2002).
 [6] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, and M. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. **84**, 1332 (2004).
 [7] S. B. Ogale, et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 077205 (2003).
 [8] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, Nat. Mater. **4**, 173 (2005).
 [9] Gary A. Prinz, Science **282**, 1660 (1998).
 [10] Silvia Picozzi, Nat. Mater. **3**, 349 (2004).
 [11] A. Punnoose, J. Hays, A. Thurber, M. H. Engelhard, R. K. Kukkadapu, C. Wang, V. Shutthanandan, and S. Thevuthasan, Phys. Rev. B **72**, 054402 (2005).
 [12] Satoru Nakatsuji, Yusuke Nambu, Hiroshi Tonomura, Osamu Sakai, Seth Jonas, Collin Broholm, Hirokazu Tsunetsugu, Yiming Qiu, and Yoshiteru Maeno, Science **309**, 1697 (2005).
 [13] G. J. Long and F. Grandjean, Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science **1**, Plenum Press, New York (1993).

Studies on Crystallographic and Magnetic Properties of the $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$

Yong Hui Li, Sam Jin Kim, and Chul Sung Kim*

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

(Received 9 September 2010, Received in final form 8 October 2010, Accepted 8 October 2010)

$\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ prepared by a sol-gel method, and studied by x-ray diffractometer, vibrating magnetometer, Superconducting quantum interference devices and Mössbauer spectroscopy. the crystal structure were found to be a rutile tetragonal structure with space group $P4_2/mnm$, and oxygen deficiency are 5.6% by Rietveld refinement. magnetization value were $M_s = 1.95 \times 10^{-2} \mu_B/\text{Fe}$ at room temperature, and Curri-weiss temperature were and $\theta_{cw} = 18 \text{ k}$, measurement of VSM and SQUID, respectively. Mssbauer spectra of $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ have been Sextet taken at various temperatures ranging from 4.2 K to RT, and isomer shift value $\delta = 0.18\sim 0.36 \text{ mm/s}$ of ^{57}Fe ion site all of the temperature range the state shows ferric.

Keywords : $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$, Mössbauer spectroscopy, ferromagnetic