

理學碩士 學位論文

전이 금속($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$)이 혼입된
자철광 필름의 합성과 물리적
특성에 관한 연구

指導教授 金 墩

이 論文을 釜慶大學校 大學院 化學科 金兌映 提出함



2003年 8月

釜慶大學校 大學院

化 學 科

金 兌 映

金兌映의 理學碩士 學位論文을 認准함

2003年 6月

主 審 理學博士 黃 金 小



委 員 理學博士 姜 永 秀



委 員 理學博士 金 墩



목 차

영문요약	1
1. 서론	2
2. 실험	6
2-1. 금속 혼입 자철광 필름의 합성	6
2-2. 금속 혼입 자철광 필름의 분석	7
3. 결과 및 고찰	11
3-1. 금속 혼입 자철광 필름의 XRD분석	11
3-2. 금속 혼입 자철광 필름의 표면분석 - AFM	21
3-3. 금속 혼입 자철광 필름의 Mössbauer 분석	27
3-4. 금속 혼입 자철광 필름의 자화율측정	34
3-5. 금속 혼입 자철광 필름의 전도성 측정-Resistivity	41
4. 결론	48
5. 참고문헌	50

별 첨

The enhanced anisotropic properties of the $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) films deposited on glass surface from aqueous solutions at low temperature. *J. Phys. D : Appl. Phys.* 36(2003) 1451-1457

Anisotropic electrical conductivity of delafossite-type CuAlO_2 laminar crystal. *Appl. Phys. Lett.* 79(2001) 2028-2030

그림 목차

Figure 1. The crystal structure of spinel.	3
Figure 2. Schematic diagram of light enhanced plating(LEP) method.	10
Figure 3. X-ray diffraction patterns of transition metals(Co, Mn, Cr)-doped LEP films.	12
Figure 4. The relationship between the nominal concentration of impurities (Co and Mn) and the intensity ratio (I_{111}/I_{311} on the XRD patterns).	13
Figure 5. The intensity ratio, I_{111}/I_{311} of Co25 films depends on the reaction time. The films were deposited at 85 °C.	14
Figure 6. X-ray diffraction patterns of Co25 films, which were deposited at the marked temperature.	15
Figure 7. X-ray diffraction patterns of Co-doped LEP films which were deposited at 85°C. (a) Co25, (b) Co35, (c) Co40, and (d) Co50.	18
Figure 8. X-ray diffraction patterns of Co-doped LEP films which were deposited at 85°C. (a) Co5, (b) Co10, and (c) Co15.	18
Figure 9. X-ray diffraction patterns of Mn doped LEP films which were deposited at 85°C. (a) Mn500, (b) Mn600, (c) Mn700, and (d) Mn1000.	19
Figure 10. X-ray diffraction patterns of Mn doped LEP films which were deposited at 85°C. (a) Mn100, (b) Mn200, and (c) Mn300.	19
Figure 11. X-ray diffraction patterns of Cr doped LEP films which were deposited at 85°C. (a) Cr2, (b) Cr3, (c) Cr4, and (d) Cr5.	20
Figure 12. The height profile of the scratched edge of Co25 LEP film.	22
Figure 13. Three dimensional image of scratched edge of Co25 LEP film (three-dimensional image).	22
Figure 14. Three-dimensional topographic images of metals (Co, Mn, Cr) doped LEP films(Z mag is 20.09).	23
Figure 15. Two-dimensional AFM topographic images of Co doped LEP films.	24
Figure 16. Two-dimensional AFM topographic images of Mn doped LEP films.	25
Figure 17. Two-dimensional AFM topographic images of Cr doped LEP films.	26

Figure 18. Mössbauer spectra of Fe_3O_4 LEP films.....	28
Figure 19. Mössbauer spectra of Co doped LEP films.	29
Figure 20. Mössbauer spectra of Mn doped LEP films(Mn/Fe ratio is 300, 500, 700 and 1000 respectively).....	30
Figure 21. Mössbauer spectra of Mn doped LEP films (Mn/Fe ratio is 25, 50, 100 and 200 respectively).....	31
Figure 22. Mössbauer spectra of Cr doped LEP films(Cr/Fe ratio is 2, 3, 4 and 5 respectively).....	32
Figure 23. Magnetic hysteresis loop of Fe_3O_4 LEP film.....	34
Figure 24. Magnetic hysteresis loop of Co doped LEP films.	36
Figure 25. Magnetic hysteresis loop of Mn doped LEP films.....	37
Figure 26. Magnetic hysteresis loop of Cr doped LEP films.	38
Figure 27. Saturation magnetization of Co doped LEP films.	39
Figure 28. Saturation magnetization of Mn doped LEP films.	40
Figure 29. Electrical resistivity of metals (Co, Mn, Cr) doped LEP films.....	42
Figure 30. Electrical resistivity of the temperature dependence of Co doped LEP films. (a) Co5, (b) Co10, (c) Co15, (d) Co25, (e) Co35, (f) Co40, and (g) Co50.....	43
Figure 31. The relationship between the electrical resistivity vs. weight % of Co doped LEP films at room temperature.	44
Figure 32. Electrical resistivity of the temperature dependence of Mn doped LEP films. (a) Mn25, (b) Mn50, (c) Mn100, (d) Mn200, (e) Mn300, (f) Mn500, (g) Mn600, (h) Mn700, and (i) Mn1000.....	45
Figure 33. The relationship between the electrical resistivity vs. weight % of Co doped LEP films at room temperature	46
Figure 34. Electrical resistivity of the temperature dependence of Cr doped LEP films. (a) Cr2, (b) Cr3, (c) Cr4, and (d) Cr5.	47
Figure 35. Activation energies, which were estimated in the plot of $\log \sigma$ vs. $1/T$ of Co and Cr doped LEP films.	47

표 목차

Table I. Lattice parameters of metals (Co, Mn, Cr)-doped LEP films.....	12
Table II. Impurity(Fe, Mn, Cr) concentrations of the doped Fe_2O_3 films. The concentrations were measured by ICP.....	16
Table III. Thickness of metal doped LEP films. (The thickness were measured by AFM.)	21
Table IV. Root mean square roughness of the surface of metals (Co, Mn, Cr) doped LEP films.	23
Table V. Magnetic coercivity of metals (Co, Mn, Cr) doped LEP films.	40

Synthesis and physical properties of transition metal (M = Cr, Mn, Co) doped magnetite (Fe₃O₄) film.

Tae-young Kim

Department of Chemistry, Graduate School, Pukyong National University

ABSTRACT

We have deposited M doped Fe₃O₄ films (M= Cr³⁺, Mn²⁺, Co²⁺) with various nominal molar ratio, Co/Fe =5~50%, Mn/Fe= 25~1000%, Cr/Fe= 2~5% by using the light enhanced plating (LEP) method. The deposited films are cubic spinel structure with nearly the same lattice parameter, 0.839 nm. X-ray diffraction (XRD) patterns show that the Co-Fe₃O₄ LEP films have preferential growing direction, [111], during the LEP process. On the other hand, the anisotropy is not observed in Mn-, Cr-Fe₃O₄ films. The impurity levels of the films are less than 28%, 7.5% and 1.2% for Cr, Mn and Cr, respectively. The disagreements between the nominal and the actual levels may be a result of the difference of lattice stabilization energy of impurities. The surface of the films consists of close packed grains, which diameter is 150~300 nm. The root mean square roughness of surface of the films is 7.5~15 nm. The Mössbauer spectra of the films show that only Co-Fe₃O₄ films are vertically aligned along the magnetic easy axis of magnetite. In addition, the ratio $[Fe^{2.5+}]/\langle Fe^{2+} \rangle$, where $[]$ indicates octahedral (O_h) site and $\langle \rangle$ indicates tetrahedral (T_d) site, decreases by the addition of the impurity metals (Cr³⁺, Mn²⁺, Co²⁺). The magnetic hysteresis measurement confirms the magnetic anisotropy of Co-Fe₃O₄ films. The electrical conductivities of the films are decreased by the elevated level of the impurities in Oh site, because the conduction process of the spinel is the exchange process in the Oh site, $[Fe^{2+}] \leftrightarrow [Fe_{3+}]$. These results suggest that the films would be deposited by the layer-by-layer mechanism during the LEP process and the structural anisotropy might be related to the magnetic anisotropy. In addition, lattice energy and interaction between the impurity ions will be also closely related to the anisotropy. The most anisotropic film is Co25 (nominal molar ratio of Co/Fe is 25%) and the composition is Fe_{2.59}Co_{0.41}O₄. The film has 110% of relative intensity (I_{111}/I_{311}) in XRD pattern and 2100 Oe of coercive force for the vertically applied field.

1. 서 론

자철광(magnetite, Fe_3O_4)은 천연 자성물질로 loadstone 즉, 천연 자석이다. 이것의 자기적인 특징은 고대 문명 시절부터 항해 기술 등에서 활용되어 인류 문명 발달에 크게 이바지 해왔을 뿐만 아니라 현대에도 미세한 자성 감응 장치를 비롯하여 마이크로파 장치, 메모리장치 등에서 높은 응용성을 가지는 물질로서 미래 인류를 이끌어갈 첨단 과학의 핵심이라 할 수 있다.^{1,2} 이의 응용에 있어 특히 주목할 만한 분야는 정보 기술 사회 분야인데, 이것은 자철광의 특별한 자기적 성질이 자료 저장장치로서의 메모리 디바이스나 컴퓨터의 논리회로 장치 등에 아주 적합하기 때문이다. 자철광이 자료 저장장치로의 응용성을 보이는 대표적인 분야가 자철광 필름이다. 자철광이 박막 필름 형태로 되면, 어느 한 방향으로의 특징적인 자화를 지니게 된다. 일반적으로 수직적인 자화는 (+)와 (-)의 반복적인 변화로서 1과 0의 신호를 생성하여 사용하는 컴퓨터의 고밀도 정보 저장장치, 즉 기억소자 등의 메모리 산업에서 높은 활용도를 가진다. 이러한 수직적인 자화는 자철광 필름이 구조적인 결정성에서 높은 비등방성을 지닐 때 나타나게 된다. 따라서 이러한 높은 비등방성을 지니는 자철광 필름의 합성 및 그의 물성 연구는 매우 중요한 일이다.

산업적으로 유용한 자철광 필름을 제작하기 위해 다양한 기술들이 적용되고 있는데 몇 가지 대표적인 방법은 jet vapor deposition, pulsed laser deposition, sputtering 등이 있다. Jet vapor deposition은 1 torr 이하의 낮은 압력 용기 내에서 움직이는 기판 위에 기화된 전구물질을 빠른 속도로 직접 분무하는 방식이다.³⁻⁶ 이 방법에 의해 성장된 필름은 정렬된 구조를 지니는 특징이 있으나, 자기재료로의 응용성에서 고려해야 하는 중요한 요소인 필름의 두께 조절이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 또한 고온의 기판에는 증착이 어렵고, 생성된 필름의 표면이 매우 거칠다는 등의 단점을 가진 것으로 알려져 있다.⁷⁻⁸ Pulsed laser deposition 은 자철광 필름 성장을 위한 물리적인 증기상 증착 방법으로서 아주 유용하고 일반적인 방법이다.⁹ 이 방법을 이용하여, 잘 배열된 결정성을 가지는 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 의 고품질의 적층 필름의 제작이 보고되었다.¹⁰⁻¹³ 그러나 이 방법은 입자 크기가 크다는 단점과 함께 장비의 초기 설치비용이 많이 들고, 증착 속도가 아주 느리다는 점에서 불리하다. 마지막으로, sputtering 방법은 이온빔을 목적물에 조사하여 발생하는 이온들을 기판 위에 증착 시키는 방식으로 박막 필름 증착 기술에 있어서 산업화 되어있는 방식중의 하나이다.¹⁴⁻¹⁸ 그러나 이 방식 역시 증착 속도가 느리며

철 산화물 필름의 제작에는 적절치 못한 것으로 알려져 있다.⁹

1980년대에 Abe가¹⁹ 편리하고 간단한 철 산화물 필름 증착 방법을 제시하였다. 이 방법은 100°C이하의 낮은 온도와 대기압 하에서 철 산화물 필름을 만드는 효과적인 방법으로서²⁰⁻²⁴ 철(II)염화용액과 산화용액을 기판 위에 교대로 증착시키는 개념으로 산소 층과 금속 층간의 반복적인 층상 필름을 쌓아올리는 방법이다. 이는 높은 전도성을 지니는 Fe^{2+} 가 포함된 필름 성장에 아주 효과적인 방법으로 알려져 있다.²⁰⁻²⁴ 또한, 필름합성 과정 중 빛을 쏘여 주면 필름의 합성 속도가 부분적인 가열효과에 의해 크게 증가되는 점을 고려하여, 이를 응용한 방법으로서 UV 빛을 필름 합성에 이용하는 방식을 고안하였으며, 이를 light enhanced plating(LEP)법이라 명명하였다.¹⁹ LEP 법은 비교적 높은 증착 속도($\sim 50\text{nm/min}$)를 가질 뿐만 아니라 다른 전이금속 이온들의 삽입을 비교적 용이하게 하여 철 산화물 필름의 대량 생산에 응용 가능성을 보여 주고있다. 또한, 물의 비등점 이하의 저온에서 철 필름을 수용액 상태로 제조하는 아주 손쉬운 방법이며, 합성된 철 산화물 필름은 물과 강한 친화력을 가진 친수성을 가지므로, 극성을 띤 유기 물질과도 친화력을 가진다. 그러므로, 이러한 방법으로 제작된 철 필름은 전자소자 뿐만 아니라 바이오 센서로의 응용도 가능하다. 따라서 본 연구에서는 LEP 방법을 이용하여 철 산화물 필름을 제작하여 연구하였다.

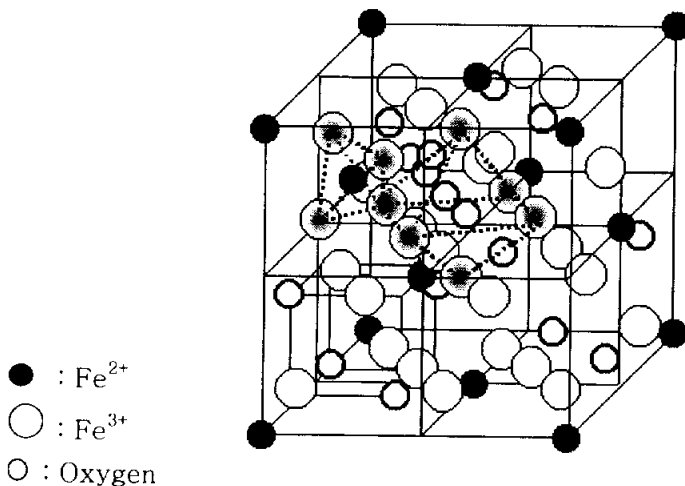


Figure 1. The crystal structure of spinel.

자철광은 8개의 화학식 단위(Fe_3O_4)로 구성된 단위 세포를 가지고, 단위 세포에 포함된 64개의 사면체(T_d) 자리 중 8개 자리에 Fe^{3+} 가 위치하고, 32개의 팔면체 자리 중 16개 자리에 Fe^{3+} 및 Fe^{2+} 가 각각 절반씩 자리한 역 스핀넬(inverse spinel)구조이며 $\langle \text{Fe}^{3+} \rangle [\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}] \text{O}_4$ 로 쓸 수 있다. 여기서 기호 $\langle \rangle$ 는 사면체 자리, 기호 $[\]$ 는 팔면체 자리를 의미한다. 자철광은 저온전이(Verwey 전이)온도 이상($> 120 \text{ K}$)에서는 팔면체 자리에 위치한 Fe^{2+} 이온과 Fe^{3+} 이온간의 교환작용으로 전기전도가 일어난다² 또한 자철광의 물리 화학적 특성은 불순물의 양에 따라 크게 의존됨이 잘 알려져 있다.²⁵ 즉 자철광의 대표적인 특성인 Verwey 전이가 일어나는 온도가 낮아지고 상온 전기전도도가 감소하는 등 자철광의 특성이 불순물의 양($\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 에서 x 의 크기)에 따라 달라진다. 이러한 물리적 성질의 변화는 불순물의 주입에 따라 팔면체 자리에서 변화된 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ 의 비와 직접적인 관계가 있는 것으로 알려져 있다.²⁵ 그러나 LEP 법으로 합성된 자철광 필름에 대해서는 불순물의 양에 따른 물리적 특성 변화에 관한 연구가 조직으로 수행된 바 없었다. 따라서 불순물들이 첨가된 자철광 LEP 필름을 합성하고 이들의 특성을 연구하는 것은 LEP 필름의 물성파악에 매우 중요한 일이다.

LEP과정으로 제작한 철 산화물 필름들은 불순물을 포함하거나 포함하지 않거나 상관 없이 일반적으로 등방성을 가진 다결정성 필름으로 알려져 있으나, 코발트(Co^{2+})이온이 불순물로 첨가되어 합성된 LEP 철 산화물 필름은 자기적 비등방성을 보이는 것으로 보고된 바 있다.²⁶ 비등방성은 자기적 성질 이외의 비등방적 특성과 관련된 연구는 보고된 바 없으며, 필름의 증착 메커니즘에 대한 연구 역시 전무한 상태이다. 앞에서 설명한 바와 같이 LEP 법은 layer-by-layer(LBL) 반응에 근거한 증착 방법으로 볼 수 있다. 최근 Park 등이 본 연구의 대상이 되는 LEP와 기본적인 개념이 근본적으로 동일한 방법인 successive-ionic-layer-adsorption and reaction(SILAR) 법으로 유리 기판 위에 수용액으로부터 고도의 비등방성을 지닌 금속 산화물 필름을 얻을 수 있음을 보고한 바 있다.²⁷ 그들은 Fe^{2+} 이온을 산화제로 신속히 산화 시킴으로써 10 nm 내외의 입자들을 생성하여, c-축 성장을 지니는 철 나노 입자 산화물 필름을 합성하였다. 이것은 LBL 반응으로 비등방성을 지니게 되었다.²⁷ 이 결과는 LEP 법으로 비등방성 필름의 합성이 가능하다는 점을 제시 하였다. LEP 과정에서 생성된 대량의 철 나노 입자들은 비등방적 성장을 통해 비등방성을 가진 철 산화물 필름을 합성 시킨 것이다. 따라서 LEP 과정이 비등방적인 필름의 성장을 가능하게 하는 메커니즘으로 고려될 수 있다.²⁶ 이러한 과정은 화학 종들의 격자안정화 에너지와 밀접한 관계를 가지 있는 것이 분명하다. 따라서 본 연구에서는 d-orbital의 전자배치의 차이로 인하여 격자 안정화 에너지가 크게 차이가 나는 Co^{2+} , Mn^{2+} 및 Cr^{3+} 를 불순물로 한 철 산화물 필름을 합성하고, 그 증착 메커니즘에

대해 논하고자 한다.

요약하면, 본 연구에서는 전이 금속($M=Co^{2+}$, Mn^{2+} , Cr^{3+})들을 불순물로 포함한 자철광 필름을 LEP 방법으로 유리표면에 증착 시켰다. 그 중 고밀도 정보기록 물질로써의 가능성이 높은 수직 방향으로 자기적으로 정렬된 철 산화물 필름을 확인하였다. 이러한 자기적 비등방성과 구조적인 비등방성 간의 관계 및 불순물들의 역할 등을 합성된 필름들의 물리적 특성조사를 통하여 확인하였다. 따라서, 표면 형상, 결정구조, 조성 분석, 전기적 및 자기적 특성을 불순물들의 종류 및 농도와의 관계로부터 필름의 증착 메커니즘에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 금속 혼입 자철광 필름의 합성

자철광 필름을 합성하기 위한 LEP 법은 저온(100 °C 이하) 에서 수용액 상태로 필름을 제조할 수 있다는 점이 특징이다. 필름의 합성을 위해서는 반응기 내부로 들어간 산화용액과 반응용액이 일정한 비율로 교차하여 혼입되는데 이 때 반응온도와 반응시간, 그리고 용액흐름제어 등으로 고품질의 필름을 합성 할 수 있다. 이러한 방법에 의해 제조된 필름은 얇은 박막(400 nm 이하)을 형성하므로, thin liquid film(TLF)이라고도 한다. 본 실험에서는 다음과 같은 절차를 이용하여 고품질의 박막 자철광 필름을 제조하였다.

필름 제작을 위해, 자체 제작한 스테인리스스틸 반응기(Figure 2)를 이용하였다. 필름이 증착 되는 기관은 슬라이드 글라스(Environmental Transport Pack사, 25 mm x 75 mm x 1 mm)를 사용하였다. 이를 반응기 내부에 위치시키고, 반응을 위한 용액은 반응기 내부로 흘러 들어가 기관과 반응기의 스테인리스스틸의 뒷면 부분과의 사이면(Figure 2의 F)에서 필름 형태로 기관 위에 증착 된다. 반응기 내부로 주입되는 용액은 반응용액(Figure 2의 R)과 산화 용액(Figure 2의 O)의 서로 다른 두 용액이 각각의 주입구를 통하여 반응기 내부에서 합쳐지게 된다.

반응 용액은 목적물인 속 자철광 필름의 출발 물질들이 수용액 상태로 준비된다. 먼저 순수한 자철광(Fe_3O_4)필름 제작을 위해서 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich사, 순도 99%, 3.0 g/L) 와 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COOH}$ (Katayama Chemical사, 순도 95%, 5.0 g/L)를 혼합하였고, 수용액 속의 산소를 제거하기 위하여 질소 치환한 상태를 준비하였다. 산화용액으로는 NaNO_2 (Junsei Chemical사, 순도 97%, 1.0 g/L)용액을 질소를 불어 넣어 주었다. 수용액 제조에 필요한 증류수는 Barnstead Nanopure II 초순수제조장치(17.5 M Ω cm)를 사용하여 공급하였다. 준비된 용액은 반응기에 주입시키기 위해 각 반응 용액에 연결되어 있는 두 개의 액체 크로마토그래피 펌프를 이용하였다. 반응용액에 연결되어 있는 펌프(Figure 2의 P1)는 6 mL/min 의 흐름 속도로 5 초간, 산화용액에 연결되어 있는 펌프(Figure 2의 P2)는 11 mL/min 의 흐름 속도로 0.5 초간 교대로 주입되었다. 이것은 필름을 층층이 쌓아올리기 위한 방법이다. 이렇게 주입되는 반응용액의 흐름속도 제어는 각 펌프에 연결되어 있는 컴퓨터(Quick BASIC 언어로 자체 제작한 프로그램을 사용)에 의해서 전체 반응 시간의 기본단위를 10 분으로 설정하여 실시하였다. 반응기 내부로 주입된 각 용액들은 각각의

주입구를 통하여 반응기 내부의 아래(Figure 2의 I)에서 합쳐지면서 반응이 시작된다. 이때, 적절한 반응 온도의 유지가 필요하다. 온도 조절은 한영전자의 DX 7 온도조절기(Figure 2의 T)를 사용하여 90 °C이하에서 반응을 제어하였다. 이렇게 적절한 온도와 적절한 반응속도로 반응기 내부로 흘러 들어간 용액들은 유리기판 부분에 Xe 램프 (Ataco사, XC 300 model, beam focusing : 직경 1 cm내외)를 이용하여 UV 광선을 조사하면 자철광 필름이 기판 위에 증착 되어 형성되고, 남은 용액은 배출구(Figure 1의 D)를 통하여 배출되게 된다. 위의 방법으로 제조된 자철광 필름은 유리 기판 위에 증착 되었다. 증착 된 필름은 초음파 세척기(Ultrasonic사, 1210R-DTH model)를 이용하여 5 분간 세척 후 자연건조 시켰다. 위와 같은 방법으로 순수한 자철광 필름과 전이금속(M = Co, Mn, Cr)이 혼입되어 있는 필름들 즉, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 를 제작하였다. 앞서 설명한 방법으로 제작된 코발트 자철광 필름은 여러 가지 몰 비를 가지는 시료들로 제작되었다. Co 가 삽입된 자철광 필름 즉, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 는 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Junsei Chemical사의 순도 98%)와 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 혼합한 수용액과 NaNO_2 수용액의 혼합으로, Co / Fe 의 몰 비가 각각 5%, 10%, 15%, 25%, 35%, 40%, 및 50%인 필름을 제작하였다. 그리고, Mn 이 삽입되어있는 Mn- Fe_3O_4 필름은 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 수용액을 동일한 방법으로 혼합하여, Mn / Fe 의 몰 비를 각각 25%, 50%, 100%, 200%, 300%, 500%, 600%, 700%, 및 1000%인 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 의 자철광 필름을 제작하였다. 또한, Cr 이 삽입되어있는 자철광 필름도 앞서 설명한 동일한 방식을 이용하여 각각의 필름들을 제조하였다. $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 의 자철광 필름은 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 사용하여, Cr / Fe 의 몰 비가 각각 2%, 3%, 4%, 및 5%를 가지는 필름들을 제작하였다.

이렇게 제작된 필름들은 다음과 같은 여러 가지 방법으로 분석하였다. 본 논문에서 언급된 전이금속 함유 자철광 필름의 시료 명은 그 몰 비를 기준으로 명명되어졌다. 예를 들어 Co25필름의 경우에는 Co/Fe 의 몰 비가 25%임을 의미한다.

2-2. 금속 혼입 자철광 필름의 분석

제조된 자철광 필름들은 X-선 회절기(X-ray diffractometer, XRD)를 이용하여 결정구조 분석을 하였다. Philips사의 X'Pert MPD system XRD 를 이용하여 Cu-K α ($K_{\alpha 1}=1.54056$, $K_{\alpha 2}=1.54439$, $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ intensity ratio = 0.5) 파장으로 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 의 2θ 범위에서 회절선을 얻었다. 측정된 필름의 X-선 결과 값들은 문헌값(Joint Committee on Power Diffraction Standards, JCPDS)에 나와있는 이론적인 자철광 필름과 비교하여 스피넬의 기본구조를 지님을 확인하였다.

시료내의 금속성분의 분석은 자철광필름을 질산에 녹여 Perkin Elmer사(Optima 3300XL) 유도쌍극플라즈마(Inductively Coupled Plasma, ICP)와 Hitachi사의 에너지 분산 X-선 분광기(energy dispersive x-ray, EDX S-2400)를 이용하여 정량분석 하였다. 제작된 필름에서 자기적 성질을 조사하기 위하여 Lakeshore사의 진동시료자기측정장치(vibrating sampling magnetometer, VSM 7100)와 Quantum Design사의 자기성질측정장치(magnetic property measurement system, MPMS-XL)을 사용하여 실온에서 자기 이력곡선(hysteresis loop)을 얻었고, 그에 따른 포화 자화도(saturation magnetization)와 보자력(coercivity)을 계산하였다. 필름 표면의 형상을 알아보기 위해 원자 힘 현미경(atomic force microscope, AFM)을 이용하여 표면형상(morphology)을 얻었다. AFM은 Park Scientific Instrument 사의 Autoprobe-PC model을 사용하였으며, cantilever는 Si $_3$ N $_4$ contact ultralevers(ULCT-AUMT-25)를 이용하여 contact mode 에서 실시하였다. 스캔속도는 2 Hz 이하로 하였으며, AFM 을 이용하여 필름의 두께도 측정하였다.

전기전도도는 직류 4 단자 법으로 실시하였다. 시료의 크기는 $10 \times 1 \times 1$ mm이내로 하고, GE7031 varnish 로 시료 홀더에 부착하였다. 구리선(34#)을 단자로 사용하고, 단자와 시료간의 접촉은 실버 페이스트(Ag-paste)를 이용하였다. 전류는 컴퓨터 컨트롤이 되는 Keithley 224를 이용하여, 내부 온도 상승의 효과가 크게 나타나지 않도록 5 mA 이내의 작은 양을 시료의 양단에 공급했다. 이 때 내부 두 전극에서 전위차(V_1)를 SDM (Keithley 182)으로 읽었다. 또 전류의 공급 방향을 반대로 하여 전위차(V_2)를 측정 한 후 V_1-V_2 의 절대값을 전류의 크기로 나누어 저항(Resistance, R)을 구하였다. 이 저항 값에 시료의 단면적(A)을 곱하고, 내부 전극간의 거리의 비(L)를 고려하면 비저항(resistivity, ρ)을 측정 할 수 있었다(식 2-2-1). 이는 곧 역수를 취해 전도도(conductivity, σ)로 바꿀 수 있다(식 2-2-2)².

$$\rho \text{ (}\Omega\text{cm)} = R \text{ (}\Omega\text{)} \times A \text{ (cm}^2\text{)} / T \text{ (cm)} \text{ -----(2-2-1)}$$

$$\sigma \text{ (}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \text{ or S cm}^{-1}\text{)} = 1 / \rho \text{ (}\Omega\text{cm)} \text{ -----(2-2-2)}$$

시료온도는 밀폐 순환형 He Cryogenics 를 이용하여 10K - 300K 구간이내에서 실시하였다. 온도조절은 0.05 K 이내로 하여 측정하였다. 온도 조절 속도 및 정확한 온도의 측정은 본 실험에서 매우 중요하므로 calibration 된 Si diode 를 센서로 사용하였다.

위와 같은 여러 분석 장비를 이용하여 제작된 전이금속혼입 자철광 필름의 물리적, 화학적 성질을 규명하였다.

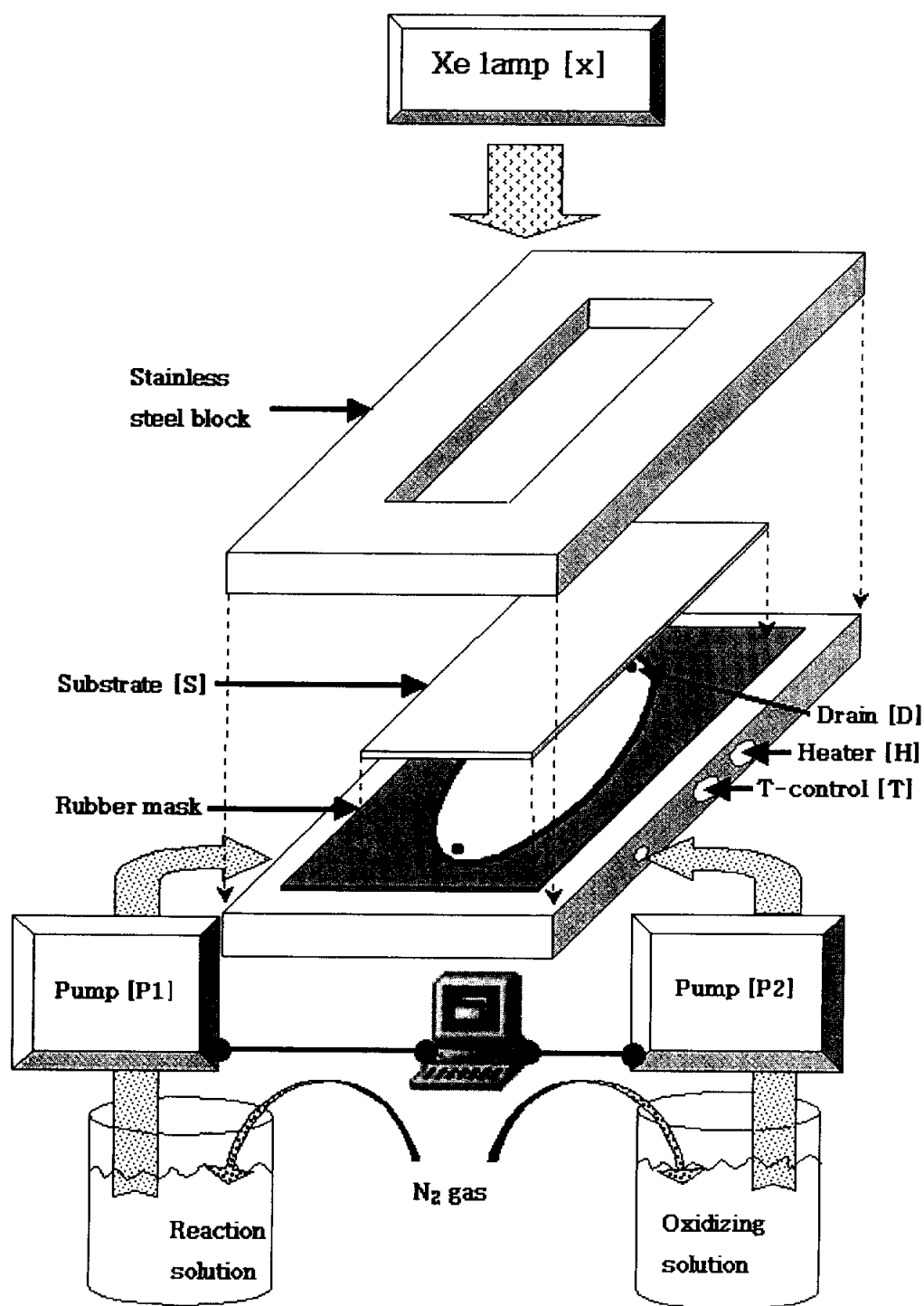


Figure 2. Schematic diagram of light enhanced plating(LEP) method.

3. 결 과 및 고 찰

3-1. 금속 혼입 자철광 필름의 XRD분석

결정 내부는 원자 집단이 주기적으로 반복되는 배열을 갖고 있으므로 원자간 거리가 $\sim 1 \text{ \AA}$ 정도의 파장을 가진 광선이 결정에 입사 되면, 마치 광학격자에 의한 회절과 마찬가지로 각 원자로부터의 산란 X-선이 서로 간섭하여 회절 현상이 나타난다.²⁸ 이러한 방식을 이용한 X-선 회절 법(XRD)은 물질의 구조 분석을 하기 위한 기본적인 구조 해석 도구라 할 수 있다. 이렇게 얻어진 결과로부터, 우선 합성된 입자의 결정성을 확인하고, 비선형 회귀분석법으로 격자 상수와 원자의 위치에 대한 정보를 얻는다. 층과 층 사이의 수직 거리인 면간 거리 (d-spacing) d 와 입사각 θ 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

각 구조는 Bragg 방정식을 만족할 때에만 위상이 일치하여 보강간섭이 일어난다. 이러한 정보는 JCPDS 파일을 이용하여 구조 분석을 할 수 있다. 기본적인 자철광필름에 전이금속이 포함되어있는 금속 혼입 자철광필름은 $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 의 화학식을 가지며, 입방 스피넬구조를 지니고 있는데, 이 페라이트(ferrite)의 원형은 Fe_3O_4 즉, 자철광(magnetite)이다. 이러한 자철광필름은 스피넬 결정 구조와 유사하면서도 입방형 대칭성을 가지고 있는 역 스피넬 결정구조를 가지고 있다. 이 실험에서는 이러한 일반적인 필름형태의 자철광에 불순물로서 전이금속이 첨가된 금속 혼입 자철광필름의 각 구조적, 물리적특성을 조사하였다.

Figure 3에는 각 전이 금속들이 포함된 금속 혼입 자철광필름 중의 대표적인 조성을 지니는 종들과 순수한 자철광 필름과의 비교 결과가 도식화 되어있다. Fe_3O_4 , $M_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($M = \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$)는 거의 같은 격자상수(약 $8.39 \text{ \AA}$)를 가지고 있으며 기본 결정은 입방 스피넬 구조를 지닌다. 각 시료들의 격자 상수를 Table I에 나타내었다.

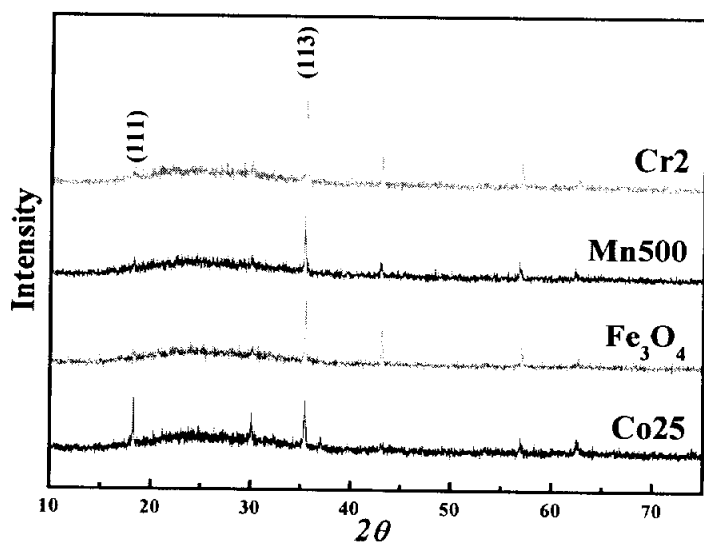


Figure 3. X-ray diffraction patterns of transition metals(Co, Mn, Cr)-doped LEP films.

Table I. Lattice parameters of metals (Co, Mn, Cr)-doped LEP films.

Sample	Lattice parameter	Sample	Lattice parameter	Sample	Lattice parameter
Co05	8.3882	Mn50	8.4127	Cr2	8.3969
Co10	8.3871	Mn100	8.4055	Cr3	8.3926
Co15	8.3804	Mn200	8.4208	Cr4	8.4100
Co25	8.3840	Mn300	8.4192	Cr5	8.3930
Co35	8.3774	Mn500	8.4200	Fe ₃ O ₄	8.3900
Co40	8.3679	Mn700	8.4349		
Co50	8.3546				

페라이트에서 Mn, Co, 및 Cr 의 이온산란능력(scattering power)은 Fe이온의 값과 크게 다르지 않으므로 XRD 패턴 또한 유사할 것으로 예측된다. 실험 결과 XRD 패턴에서 각 샘플들의 주요피크는 각각 세기는 다르지만, 모두 같은 위치에서 나왔다. 따라서, 원래 Fe_3O_4 가 가지고 있는 입방 스피넬의 동일한 결정구조를 가지고 있다고 할 수 있다. 그러나, 주의 깊게 보아야 할 부분은 Co 가 삽입되어 있는 자철광 필름이다. Co 가 주입되어 있는 결정에서는 각 조성에 따라, 비이상적인 거동을 보인다. 그것은 Co 의 Fe 에 대한 몰분율의 변화에 따라 특정 (111)면이 증가되는 점이다. 이러한 거동은 Co25 에서 피크의 세기 비율 즉, I_{111}/I_{311} 이 증가함($110\% \pm 30\%$)을 나타낸다. Co 와 Mn 의 각 조성에 따른 I_{111}/I_{311} 의 비율을 Figure 4에 나타내었다.

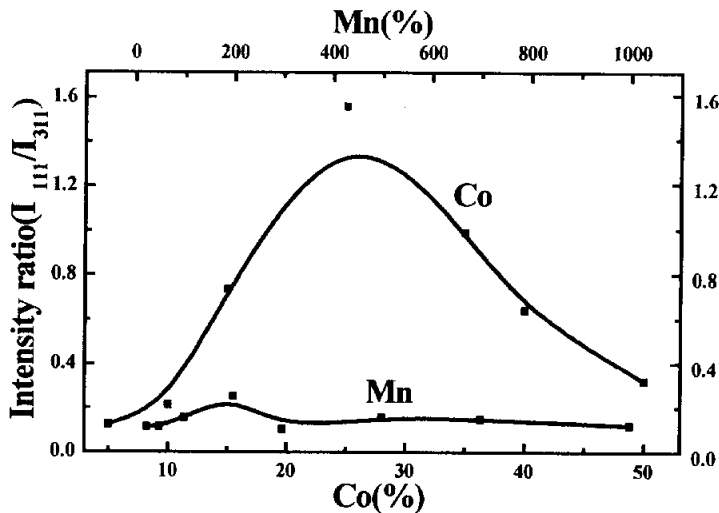


Figure 4. The relationship between the nominal concentration of impurities (Co and Mn) and the intensity ratio (I_{111}/I_{311} on the XRD patterns).

일반적인 자철광필름의 경우, I_{111}/I_{311} 가 8% 내외 정도 임을 감안하면, Co25의 I_{111}/I_{311} 세기비율은 약 160% 정도로서, (111)면으로 아주 큰 비등방성을 지니고 있다. 이러한 비등방성은 Figure 3에 나타낸 바와 같이 다른 전이 금속의 첨가에서는 보이지 않는다. 이것은 Co의 첨가에 따라, 성장된 (111)면은 입방스피넬 구조에서 Fe^{2+} 의 자리를 Co^{2+} 가 일부 채워지면서 Co 와 Fe 간의 구조적인 반발력으로 인하여 비틀어진 형태를 지님을 예상할 수 있다. 이에 근거하여 Co 가 혼합된 자철광 필름이 보다 특이한 자

기적인 성질을 지니게 되는 것이다. 따라서 구조적으로 비등방성을 지니는 (111)면으로 보다 쉽게 자화가 일어나게 되고 그에 따른 실험적 증거는 뒤에 다시 언급하겠다. 또한 Figure 4에 나타난 바와 같이, Co 가 첨가됨에 따라 구조적인 비등방성은 Co 의 혼합비율 25%를 전후로 증가하였다가 Co 의 첨가량이 늘어남에 따라 오히려 비등방성은 감소됨을 볼 수 있다. 따라서 적절한 양의 Co 의 첨가가 비등방성을 결정짓는 주요인이 된다.

필름의 제조에서 또 다른 중요한 요인은 반응시간과 반응 온도이다. Figure 5에는 85 °C 온도에서 합성한 Co25 자철광필름의 각 증착 시간에 따른 필름의 XRD 패턴을 나타내었다. 5분 이하의 증착 시간을 가지는 필름은 옅은 갈색이 되고 그의 XRD 패턴은 두드러진 결정성이 나타나지 않았다. 그러나 반응시간을 증가 시킴에 따라 뚜렷한 자철광필름의 입방스피넬구조를 지니는 결과가 나오게 되었다. 이에 따른 I_{111}/I_{311} 의 비율 또한 증착 시간에 영향을 받고 있음을 알 수 있는데, 긴 반응시간에서 더욱 더 비등방적으로 구조화된 필름이 제작되었음을 알 수 있다. 각 증착 시간에 따른 두께 변화는 10 분 ~ 20 분 동안, 각각 200 nm, 380 nm 로써 시간의 증가에 따라 필름의 두께가 증가하였다. 이것은 금속 양이온과 산소 음이온이 조밀 쌓임(close-packed layer)을 하며 스피넬 구조를 형성하여 층층이 배열되는 배열 되는 결과이다.

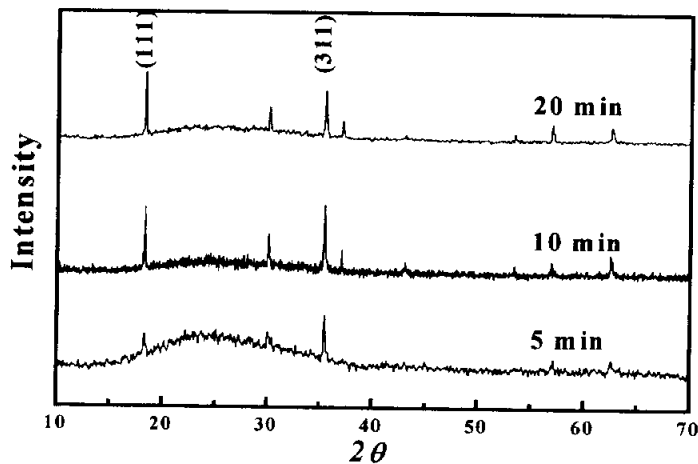


Figure 5. The intensity ratio, I_{111}/I_{311} of Co25 films depends on the reaction time. The films were deposited at 85 °C.

그러므로, 각 반응 시간의 증가에 따라 반복적인 화학반응이 비등방성을 증가 시킨다. 이로써 Co 에서 성장방향은 <111>면으로 성장되는데, 이것은 Co^{2+} 와 스피넬구조에서의 팔면체자리(O_h)의 강한 상호작용이 존재함을 보여준다. 이러한 Co 에서 나타나는 비등방성 거동은 Mn 과 Cr 에서는 나타나지 않는다.

자철광 필름의 형성에 영향을 끼치는 또 다른 중요한 요인은 온도 조절이다. 348 K 에서 393 K까지의 각 온도에 따른 Co25 의 XRD 패턴을 Figure 6에 도식화 하였다. 깨끗한 표면 상태를 가지며 잘 정렬된 구조를 지니게 하는 적절한 조건은 393 K 으로서 XRD 패턴에서도 높은 세기 값을 지니며 정렬된 입방 스피넬 구조를 형성한다. 이에 비하여 348 K 이하의 온도에서는 자철광필름이 형성되지 않는 강한 온도 의존성을 보인다. 그러나 필름의 비등방성을 결정하는 I_{111}/I_{311} 의 세기는 변화하지 않았다. 따라서 (111)면의 구조적인 비등방성을 지니게 하는 요인은 온도의 변화가 아니라 Co 의 조성과 반응 시간에 영향을 받게 됨을 알 수 있다.

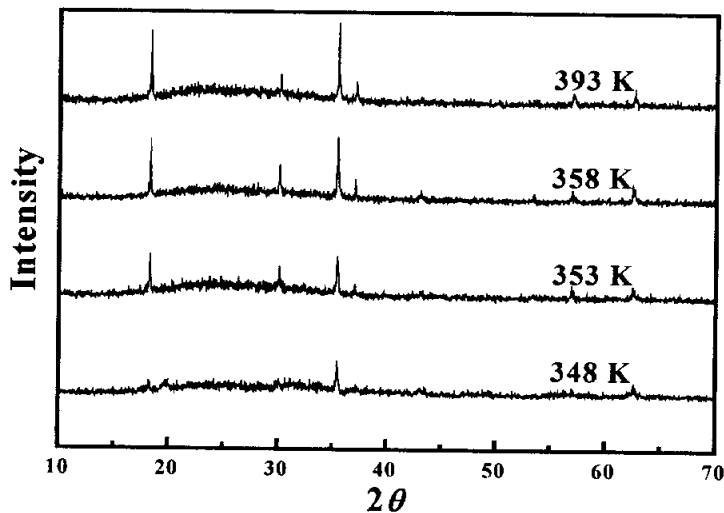


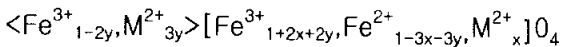
Figure 6. X-ray diffraction patterns of Co25 films, which were deposited at the marked temperature.

금속 자철광 필름들의 각 금속에 대한 정성 정량 분석을 유도쌍 플라즈마(ICP)를 통하여 실시한 결과 다음과 같은 조성으로 분포되어 있음을 알 수 있다. 각 샘플들의 이온 종의 농도를 Table II에 나타내었다.

Table II. Impurity(Fe, Mn, Cr) concentrations of the doped Fe₂O₃ films. The concentrations were measured by ICP.

Sample	Co/Fe	Sample	Mn/Fe	Sample	Cr/Fe
Co05	1.40	Mn25	0.85	Cr2	1.17
Co10	5.80	Mn50	1.30	Cr3	1.02
Co15	10.50	Mn100	2.30	Cr4	0.80
Co25	15.70	Mn300	5.20	Cr5	0.75
Co35	22.00	Mn500	5.00		
Co40	25.00	Mn600	3.40		
Co50	28.00	Mn700	7.50		
		Mn1000	6.90		

각 금속 양이온들이 역 스피넬구조의 자철광에 혼입되어있는 경우에 각 이온들이 차지하는 농도는 산화상태와 결정장안정화 에너지와 밀접한 관계가 있다. 이러한 2가의 양이온 금속이 주입된 자철광 필름은 일반적으로 다음과 같은 구조를 지니게 된다.



만일, 불순물 금속이 Co 라면, Co²⁺(d7)는 팔면체자리 위치 안정화 에너지(octahedral site stabilization energy, OSSE)가 30.9 kJ/mol 이고 Fe²⁺(d⁶), Co³⁺ 는 16.3 kJ/mol 이므로 Co 의 OSSE 가 더 크므로 +2가 형태로 O_h 자리에만 자리하게 된다.² 또한 Co25의 경우에는 ICP 결과에 따른 농도 계산으로부터 추정하면, 화학식은 Fe_{2.59}Co_{0.41}O₄ 가 된다.

그리고, Mn 이 금속의 자리를 대신하게 되면, Mn²⁺ 의 OSSE 은 0 kJ/mol 이고, Mn³⁺ 의 OSSE 는 95.3 kJ/mol 으로, 만일 Mn 이 Mn³⁺ 의 형태로 들어가 있다면, 스피넬 구조에서 Oh site에 들어가서 안정화 되므로, 8.2% 보다는 높은 비율을 가질 것으로 예상되었다.² 그러나, 초기 Mn 의 분율이 높더라도 자철광 필름 내에서는 Mn 의 양이 적은

것으로 보아 Mn 은 + 2의 산화수(oxidation number)를 지닐 것이다. 따라서, Mn^{2+} 가 결정장 안정화 에너지 없이 페라이트의 격자 점에 위치할 것으로 판단된다.² Mn500 의 경우에 ICP 에 의해 추정된 조성은 $Fe_{2.79}Mn_{0.21}O_4$ 이었다.

Cr^{3+} 의 OSSE 는 157.6 kJ/mol 로써 Fe^{2+} 에 비해 아주 높다. 따라서, 고농도의 Cr 이 포함된 $Cr_xFe_{2-x}O_4$ 자철광필름이 형성 될 것으로 예상 되지만, 실제 필름에서는 Cr 이 거의 포함되어있지 않았다. 이에 대한 결과는 XRD 패턴과 Mössbauer 스펙트럼, 온도에 따른 비저항 측정등에서도 동일한 결과를 보여주고 있다.

Figure 7 및 Figure 8에 자철광에 코발트를 첨가하여 각각의 몰 비에 대한 XRD 패턴 변화를 나타내었다. XRD 결과는 JCPDS 값을 이용하여 분석하였다.²⁹ 각 필름들의 측정은 Co5 부터 Co50 까지 합성하여 측정되었다. Co 가 혼입된 자철광 필름은 혼입된 Co 의 양이 증가함에 따라 주 피크인 (311)면에 대한 (111)면으로의 성장을 뚜렷이 보여주고 있다. 이 증가된 비등방성은 Co25 에서 최대를 보이며, 더욱 더 증가된 비율에서는 오히려 감소됨을 보여준다. Figure 9, Figure 10에서는 Mn 이 혼입된 자철광 필름의 XRD 패턴을 나타내었다. Mn 에서는 Co 의 경우와 같은 (111)면으로의 뚜렷한 성장은 보이지 않고 있다. 그러나 Mn 의 혼입 비율이 적은 경우에는 비약적으로나마 나타나지만 그 이후에는 전혀 보이지 않음을 알 수 있다. Figure 11은 Cr 이 혼입된 자철광 필름의 XRD 패턴 변화인데, 자철광 필름과 같은 패턴을 지니고 있다. Cr 은 5 % 이상으로는 혼입되지 않아 필름 생성 자체가 불가능했다. 이로써 Cr 이 자철광 필름의 생성을 방해하는 역할을 하는 것으로 추정 된다. 이러한 결과는 후에 설명할 Mössbauer분광법과 비저항등에서도 동일하였다.

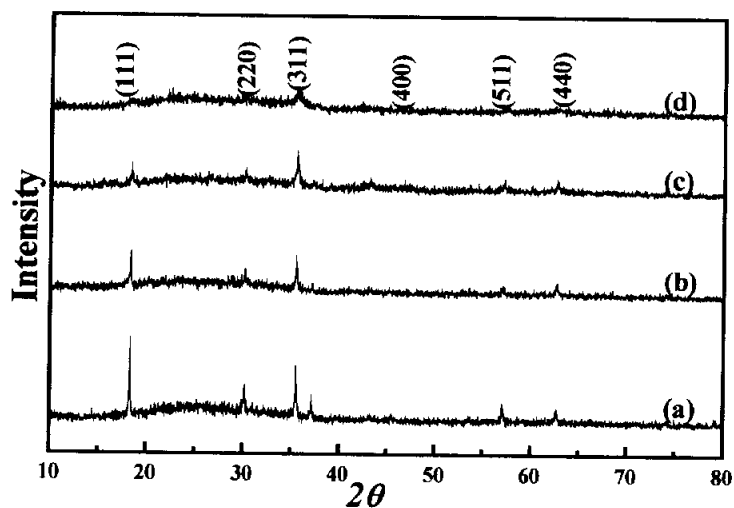


Figure 7. X-ray diffraction patterns of Co-doped LEP films which were deposited at 85°C. (a) Co25, (b) Co35, (c) Co40, and (d) Co50.

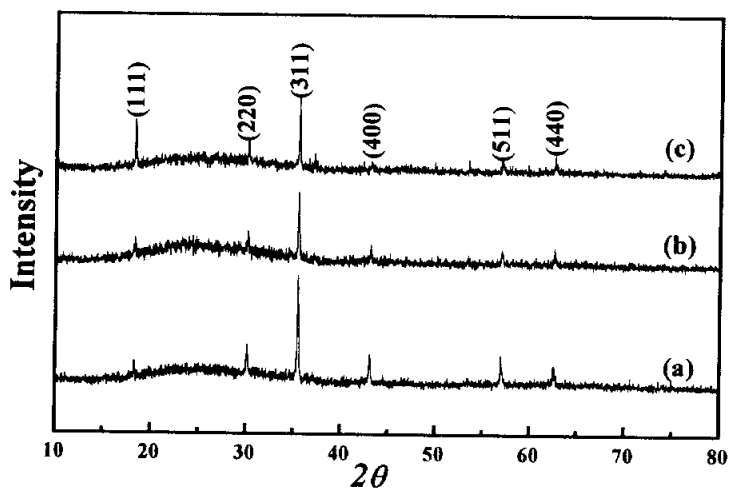


Figure 8. X-ray diffraction patterns of Co-doped LEP films which were deposited at 85°C. (a) Co5, (b) Co10, and (c) Co15.

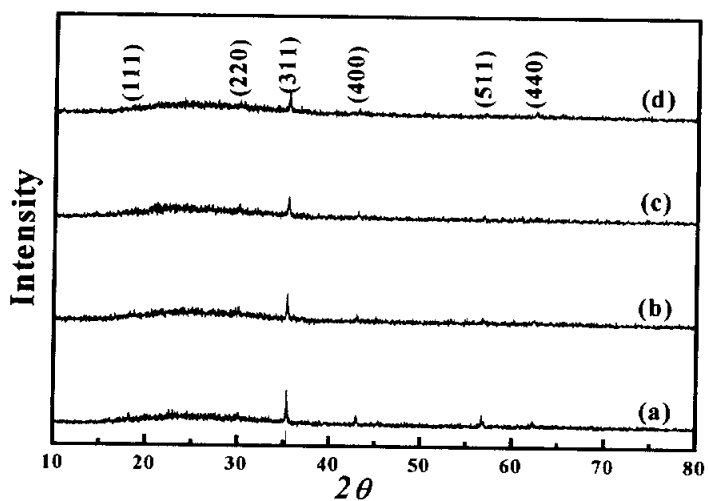


Figure 9. X-ray diffraction patterns of Mn doped LEP films which were deposited at 85°C. (a) Mn500, (b) Mn600, (c) Mn700, and (d) Mn1000.

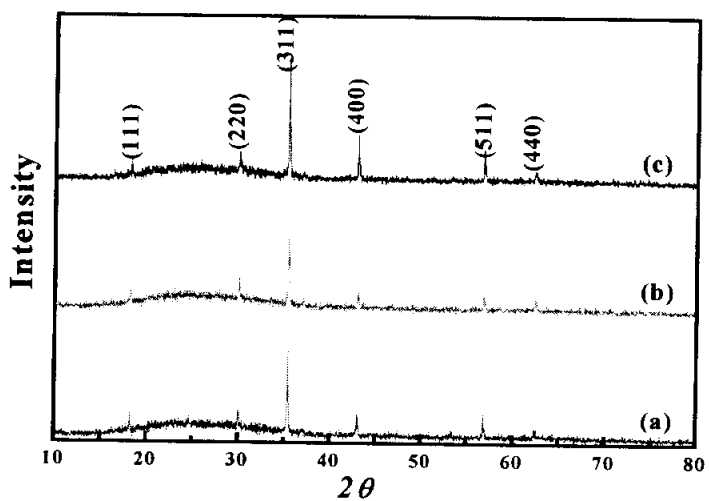


Figure 10. X-ray diffraction patterns of Mn doped LEP films which were deposited at 85°C. (a) Mn100, (b) Mn200, and (c) Mn300.

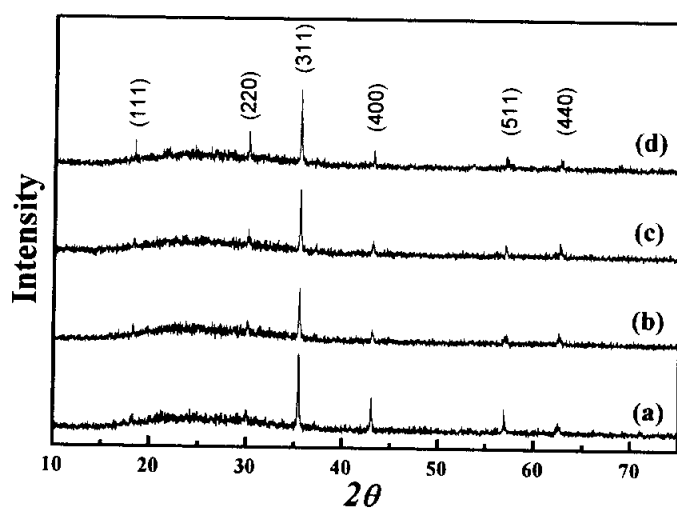


Figure 11. X-ray diffraction patterns of Cr doped LEP films which were deposited at 85°C. (a) Cr2, (b) Cr3, (c) Cr4, and (d) Cr5.

3-2. 금속 혼입 자철광 필름의 표면분석 - AFM

자철광 필름의 표면에 대한 물리적 성질은 혼입된 각 금속과 증착 시간의 영향을 받게 된다. 표면의 입자 모양과 크기 등을 분석하기 위한 주사탐침현미경(Scanning probe microscopes, SPMs)은 원자수준 크기까지 시료의 표면을 자세하게 분해할 수 있는 능력이 있다. SPMs 는 광학현미경이나 전자현미경과는 달리, 시료의 $x - y$ 축에 따른 평면뿐만 아니라 표면의 깊이인 z -축에 대하여도 자세하게 보여준다.³⁰ 이렇게 측정된 결과는 토포그래피(topography)라고 부르는 시료의 아주 작은 표면의 형태를 사진으로 나타낸다.²⁸ 합성된 자철광 필름의 표면형상과 각 입자들의 크기 및 증착 된 필름의 두께를 측정하기 위하여 SPM중에서 원자힘현미경(atomic force microscopy, AFM)을 이용하여 측정하였다. AFM은 날카로운 탐침이 표면 위를 지나가면서 z 축의 변화에 의해 토포그래피를 영상화 하는 장비이다.²⁸ 필름의 형상은 Park scientific instrument 사의 Autoprobe-PC제품을 contact mode로써 측정하였다(C-AFM).

Table III. Thickness of metal doped LEP films. (The thickness were measured by AFM.)

Sample	Thickness (nm)	Sample	Thickness (nm)	Sample	Thickness (nm)
Co5	403.5	Mn25	412	Cr2	446
Co10	293	Mn50	260	Cr3	386
Co15	411	Mn100	430	Cr4	593
Co25	256.6	Mn200	328	Cr5	530
Co35	184	Mn300	390		
Co40	296.5	Mn500	384	*5min.	200
Co50	424.9	Mn600	304	*10min.	256.6
		Mn700	117	*20min.	380
		Mn1000	85		

각 필름의 두께를 Table III에 나타내었다. 모든 필름은 증착 시간을 10분으로 통일하여 실시하였고 각 필름의 두께는 약 200~400nm이다. 필름의 두께는 위의 표에 나타난 바와 같이 각 금속의 조성에 따라 큰 변화를 보이지 않음을 알 수 있다. 그러나 각 필름을 증착시키는 시간과 두께는 밀접한 관계를 지니고 있다. 증착 시간을 5분에서 20분으로 증가시키면 따라, 필름의 두께가 증가 됨을 알 수 있다(Table III참조).

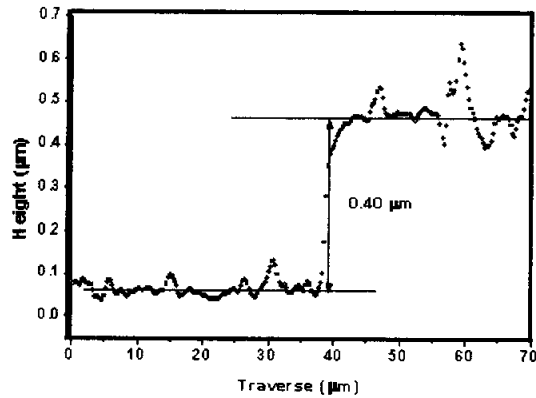


Figure 12. The height profile of the dcratched edge of Co25 LEP film.

AFM 을 이용하여 필름의 두께 측정이 가능한데, 그 방법에 대한 그림이 Figure 12에 나와 있다. 합성된 필름의 일부분을 깨끗이 식각시키는 방법으로 기판 위에 증착 된 필름의 정확한 두께를 측정할 수 있다. 잘려진 면의 그림은 Figure 13에 나와 있다. 이렇게 잘린 면을 기준으로 기판의 면과 증착 된 필름부분의 두께를 컴퓨터 프로세스 과정 (Figure 12)에 의해 평균적인 높이를 측정할 수 있다. 이렇게 측정된 값에 따른 밀도에 비하여 ICP에 의해 측정된 질량환산에 따른 밀도는 약 80%를 나타낸다.³¹ 이렇게 측정된 높이는 필름의 전기 전도성(electrical conductivity)측정과 자화율(magnetic susceptibility)측정에 있어서 아주 중요한 자료를 제공한다.

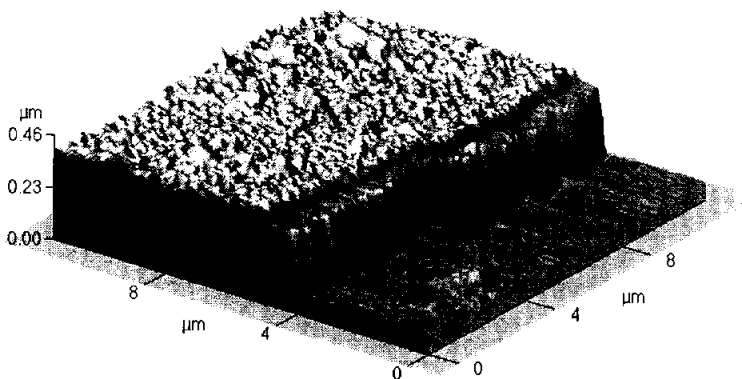


Figure 13. Three dimensional image of scratched edge of Co25 LEP film (three-dimensional image).

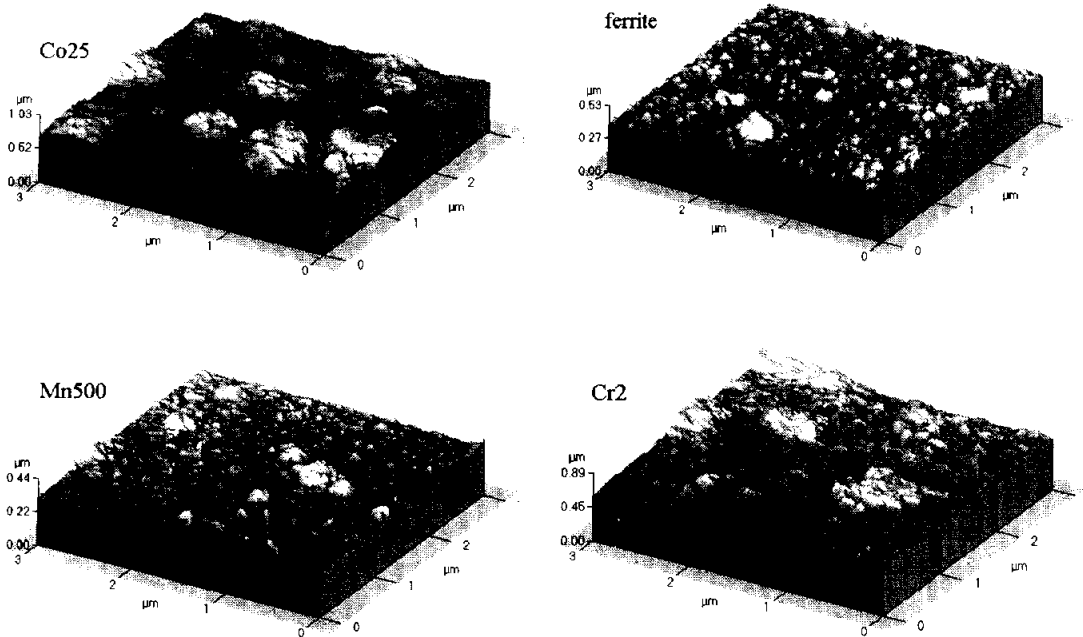


Figure 14. Three-dimensional topographic images of metals (Co, Mn, Cr) doped LEP films(Z mag is 20.09).

Figure 14에는 각 금속들이 불순물로 혼입된 자철광필름과 순수한 자철광필름의 표면을 3차원적인 그림으로 나타내었다. 각 필름의 토포그래피는 높이의 확장성을 의미하는 Z mag 값을 20으로 고정시키고, 모두 동일한 조건에서 3차원 이미지화 한 그림이다. Table IV는 각 필름들의 평균 입자 불규칙성(Root Mean Square Roughness)인데, 각 필름들의 불규칙성은 70~150Å으로서 미세한 입자임을 알 수 있다. Figure 15, Figure 16 및 Figure 17에는 각각 Co, Mn, Cr이 혼합물로 혼입되어 있는 자철광 필름의 2차원적인 토포그래피를 나타내었는데 각 금속 종의 농도에 따라 표면의 변화는 관찰할 수 없었다.

Table IV. Root mean square roughness of the surface of metals (Co, Mn, Cr) doped LEP films.

Film	RMS roughness (Å)	Film	RMS roughness (Å)
Fe ₃ O ₄	95	Mn500	70
Co25	107	Cr2	150

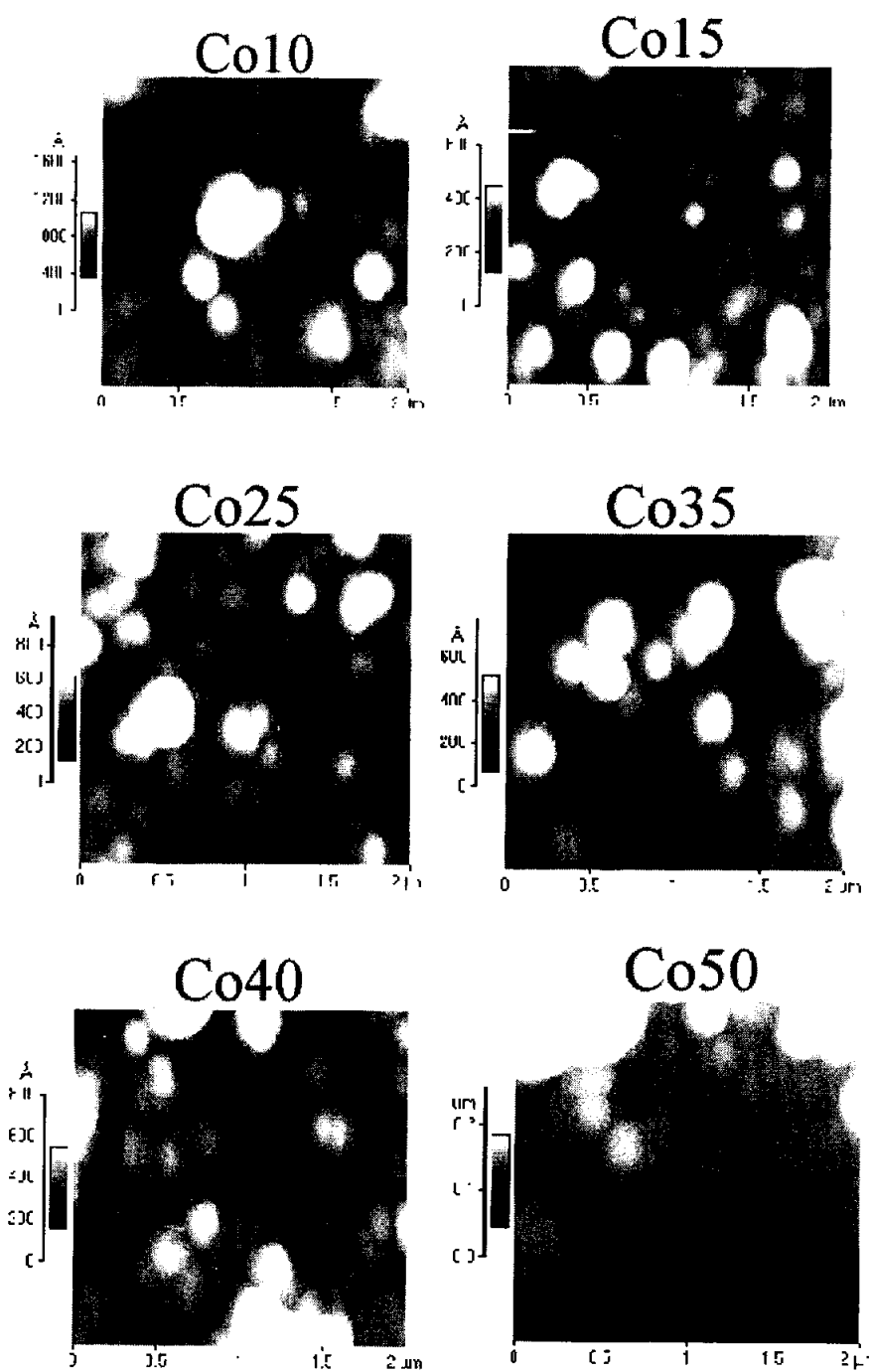


Figure 15. Two-dimensional AFM topographic images of Co doped LEP films.

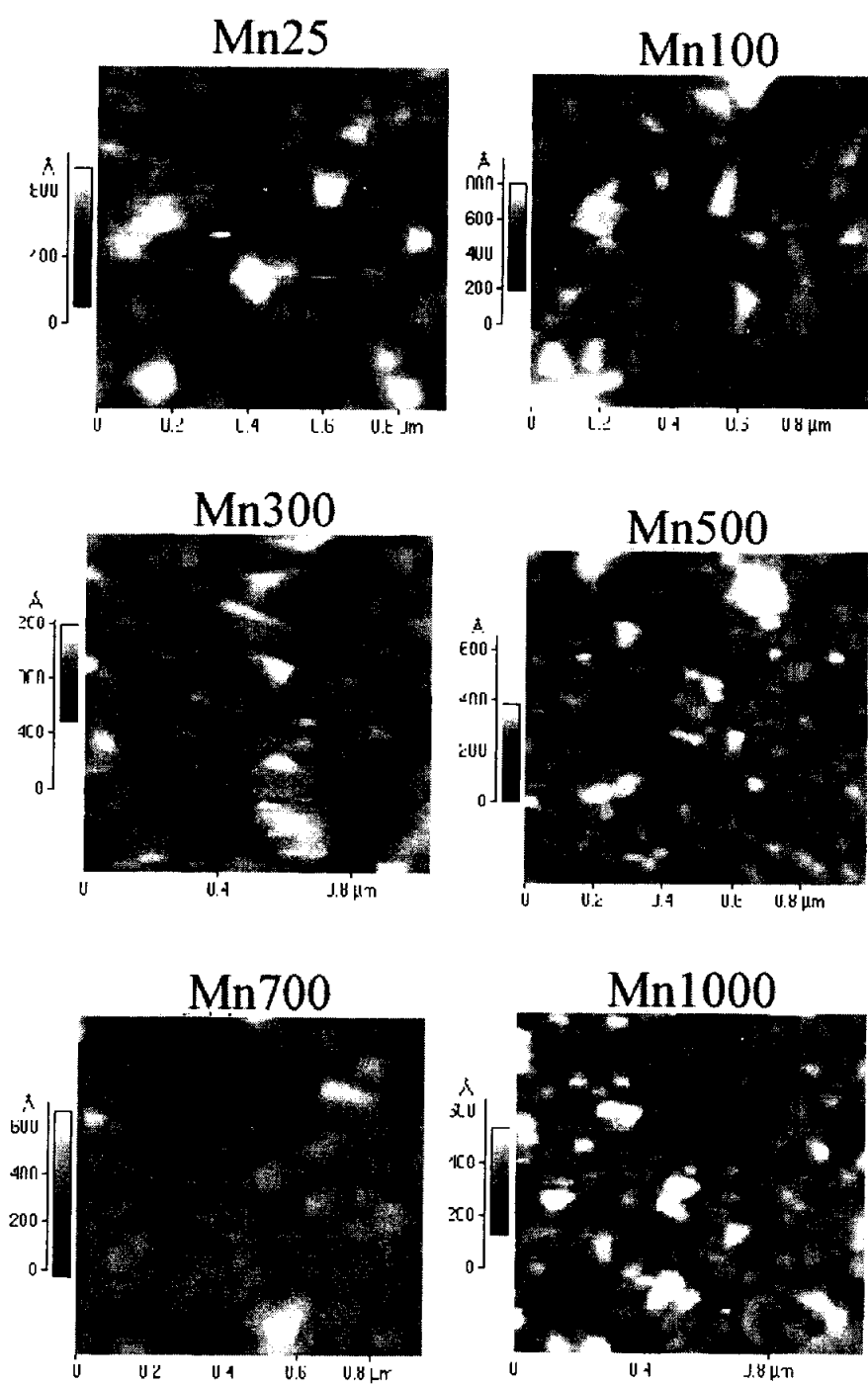


Figure 16. Two-dimensional AFM topographic images of Mn doped LEP films.

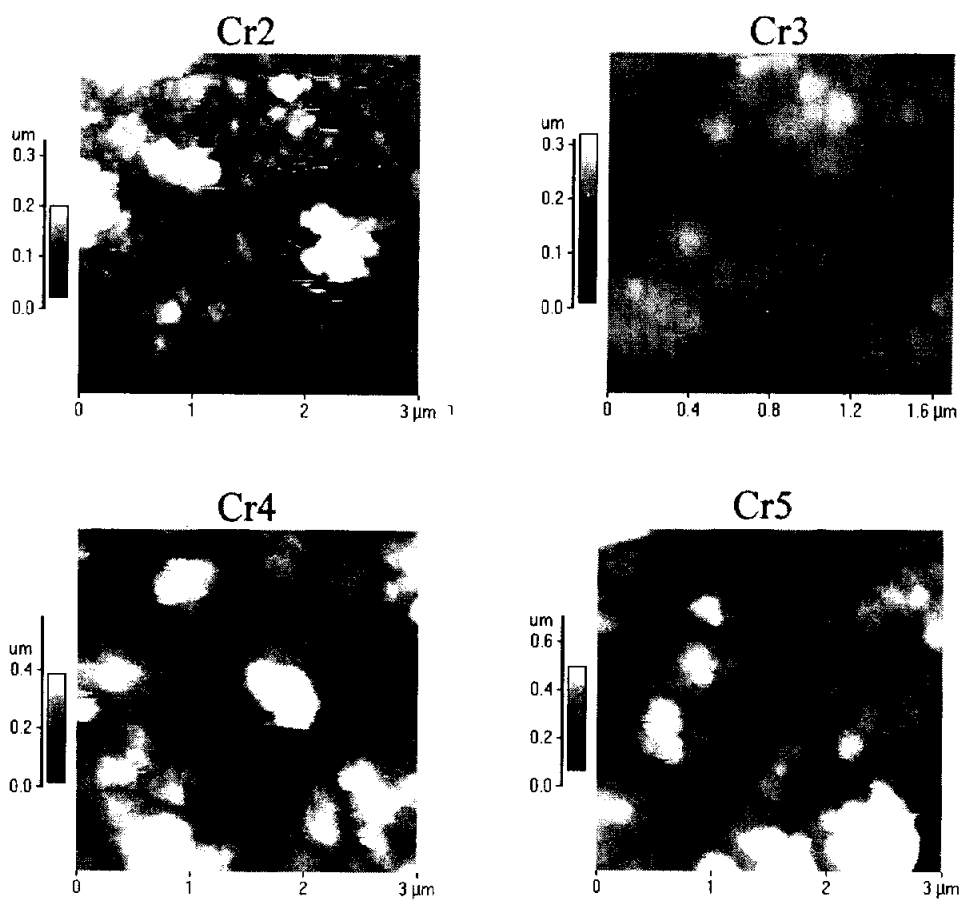
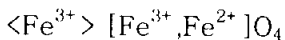


Figure 17. Two-dimensional AFM topographic images of Cr doped LEP films.

3-3. 금속 혼입 자철광 필름의 Mössbauer 분석

Mössbauer분광법은 핵스핀 에너지 준위 사이의 전이에 대한 γ -ray 의 공명흡수를 관찰하는 분광법이다. 즉, γ -ray 를 흡수하여 낮은 에너지 상태에 있는 원자핵이 높은 에너지 상태로 여기되는 결과에 의한 공명 분광법이다.² Mössbauer 분광법은 isomer shift 를 측정함으로써 이들의 구조를 규명할 수 있다. 핵의 바닥상태와 들뜬 상태에 해당하는 에너지 준위들의 변화는 그 핵과 주변 궤도 전자들 사이의 쿨롱 상호작용 때문에 일어난다.² 이 에너지 준위 변화로 인한 알짜 에너지 이동이 나타난다. ^{57}Co 에서 방출되는 γ -ray와 작용하는 Fe는 통상적으로 3가와 2가의 이온으로 존재한다. Mössbauer 분광법에서는 초미세 자기 갈라짐 현상(magnetic hyperfine Zeeman splitting)현상에 의해 자기적 상호작용을 연구할 수 있는데, 만일 자기쌍극자 모멘트를 갖고 있는 ($I>0$)원자핵이 자기장 안에 놓이면, 핵과 궤도전자들에 의한 자기장 사이의 초미세 상호작용 때문에 각각의 핵 에너지 준위는 $(2I+1)$ 개의 부준위들로 갈라진다. 따라서 이러한 원리로서 내부자기장의 특성과 각 양이온의 이온분포를 알아낼 수가 있다. Fe_3O_4 는 역 스피넬 구조를 지니며, Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 가 그 구조들 사이에 위치하게 되는데, 이러한 스피넬구조에서는 O^{2-} 이온들이 조밀한 면으로 쌓아짐으로써 Fe 양이온들이 위치할 수 있는 두가지 다른 위치가 있다. 인접한 산소 원자들에 의해 4배위수를 가지는 사면체자리(tetrahedral site, T_d)와 6배위수를 가지는 팔면체자리(octahedral site, O_h)이다. 이와 같은 역 스피넬 구조에서 3가 이온(Fe^{3+})의 절반은 팔면체 자리에 놓여 있고, 나머지 절반은 사면체 자리에 놓여있게 된다. 2가의 Fe^{2+} 이온들은 모두 팔면체 위치에 놓여 있다. 따라서 미세구조분석이 가능하다. 이 기본적인 Fe_3O_4 의 Mössbauer 스펙트를 Figure 18에 나타내었다. 역 스피넬의 기본구조는 Co와 Mn, Cr을 주입함으로써, 세기 비율이 달라질 것으로 예상된다. 자철광 필름은 여섯 봉우리로 갈라짐 현상을 보이는데, 각 피크의 세기를 나타내는 피크 당 면적비는 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3 으으로써 무질서한 자철광 필름의 모습을 지닌다. 이러한 형태를 지니는 Fe_3O_4 는 스피넬에서 다음과 같은 구조식을 가지게 된다.



팔면체자리에 Fe^{3+} 가 위치하고, 사면체자리에 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 가 자리잡게 되는데 이 팔면체자리와 사면체자리에 위치하게 되는 각 종의 비율은 Figure 18에서 나타내는 바와 같이 T_d/O_h 의 세기비율로서 알아낼 수 있다.

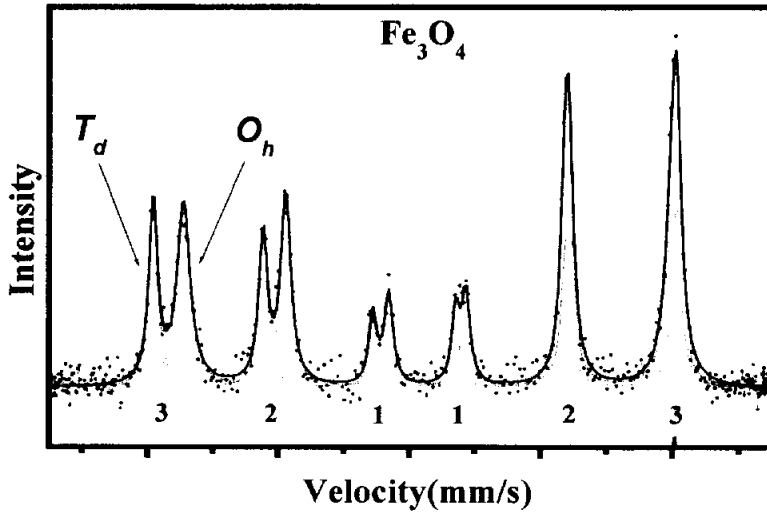


Figure 18. Mössbauer spectra of Fe_3O_4 LEP films.

Co가 삽입되어 있는 철 산화물 필름에서의 Mössbauer 분광을 Figure 19에 나타내었다. Co는 앞서 살펴본 결정장 안정화 에너지로 예상한 바와 같이 Co^{2+} 의 형태로 팔면체 자리에 위치함을 나타내었다.

$$\langle \text{Fe}^{3+} \rangle_{\text{tet}} ([\text{Fe}^{3+}]_{1+2x} [\text{Fe}^{2+}]_{1-3x} [\text{Co}^{2+}]_x)_{\text{Oct}} \text{O}_4$$

Figure 19에서 T_d 와 O_h set의 세기비(면적비)로부터 Co의 분율이 증가함에 따라 O_h 피크의 세기가 점점 감소함을 보이고 있다. 따라서, Co의 적당한 비율만이 O_h 에 들어갈 수 있음을 알 수 있다. 전체 피크에서, 초미세갈라짐현상으로 인한 6봉우리(sextet)의 세기 비율은 3 : 1 : 1 : 1 : 1 : 3 이었다. 이것은 기관에 대하여 수직방향으로 자화가 일어남을 보여준다. 이러한 수직방향의 자화는 Co가 불순물로서 혼입되어 생성된 자철광 필름의 자기기록장치에의 응용성을 나타낸다. 따라서 Co가 혼입되어 있는 자철광 필름의 조성은 다음과 같다.

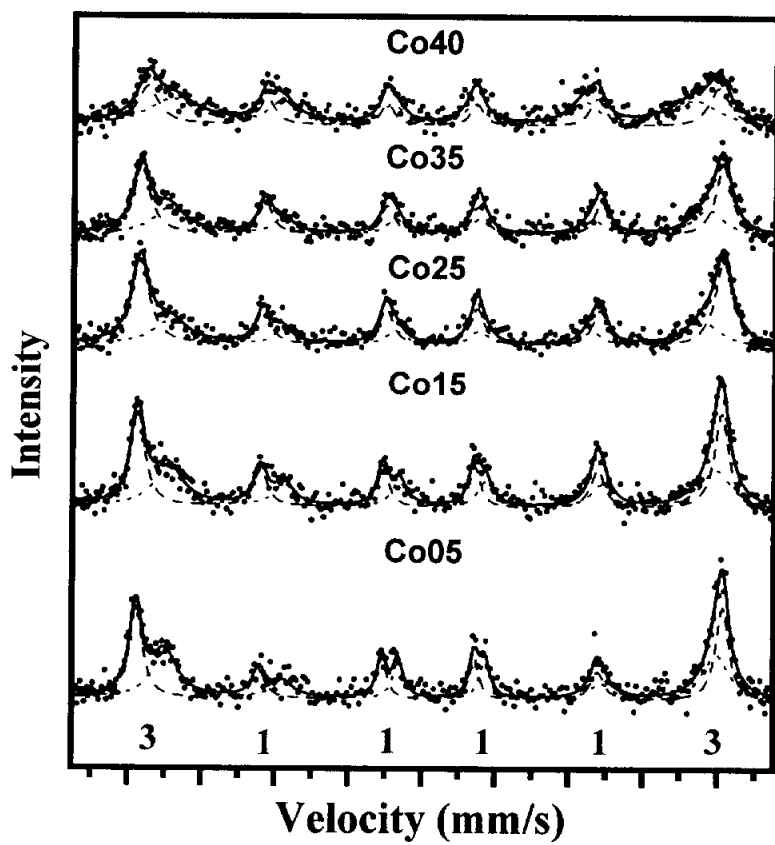


Figure 19. Mössbauer spectra of Co doped LEP films.

여러 가지 조성으로 Mn이 삽입되어 있는 자철광 필름의 Mössbauer spectrum을 Figure 20 및 Figure 21에 나타내었다. 망간이 포함된 자철광 필름에서 Mn은 약 80%가 정상적으로 놓여있지만 나머지 20%는 반전되어 있는 형태로 놓여있다.² 그러나, Mn^{2+} 와 Fe^{3+} 양이온 모두가 d^5 이므로 전체 모멘트가 대략 $5\mu_B$ 정도인 준강자성체(Ferrimagnetic)이다.² Mn이 불순물로 혼입되어 있는 자철광 필름의 Mössbauer 결과에 따른 그 조성은 다음과 같다.

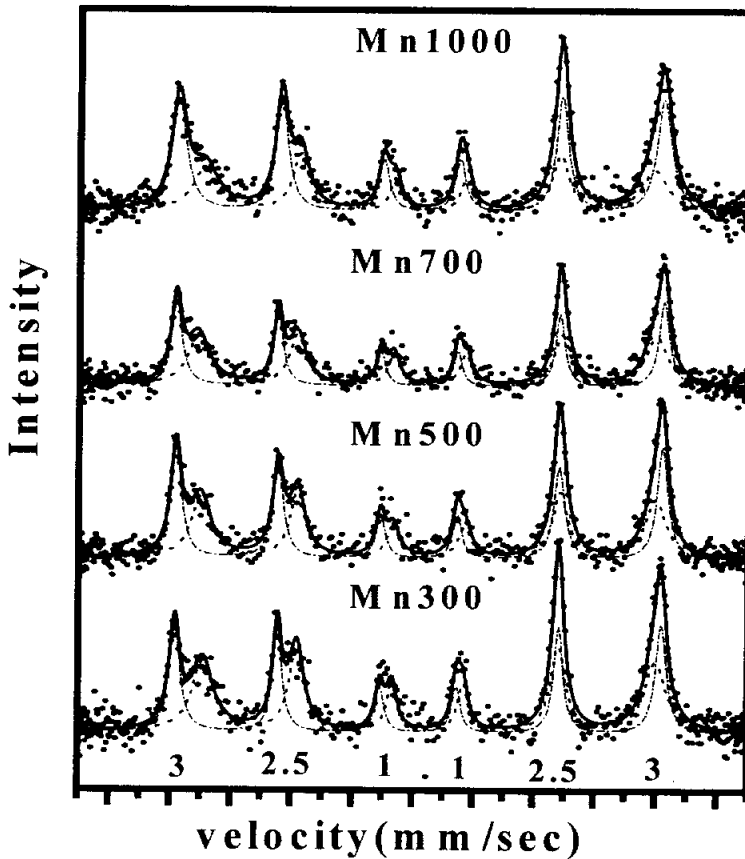
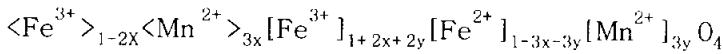


Figure 20. Mössbauer spectra of Mn doped LEP films(Mn/Fe ratio is 300, 500, 700 and 1000 respectively)

Mn의 초미세극 갈라짐 현상(hyperfine splitting)에서 그 비율은 3 : 2.5 : 1 : 1 : 2.5 : 3으로서 기질에 대하여 자기스핀이 부분적으로 평행한 방향으로 배열되어 있음을 알 수 있다.^{32,33} 농도 변화에 대한 Mössbauer 분광에서 사면체자리에 분포하는 Mn의 양과 팔면체자리에 위치하는 Mn의 양의 비 (Mn_{Td} / Mn_{Oh})가 점점 커짐을 보인다

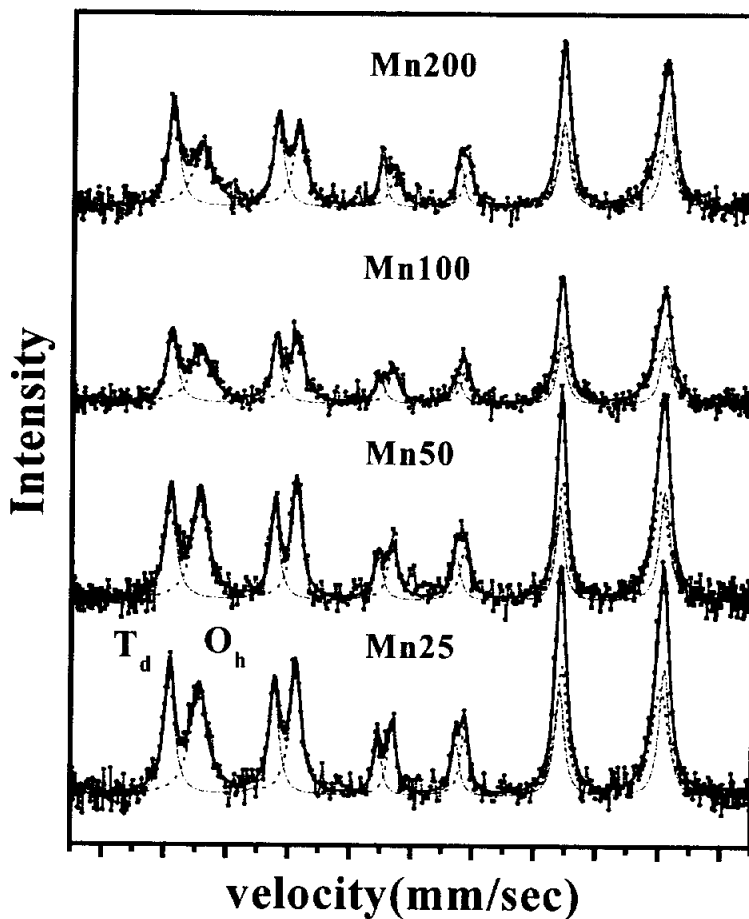


Figure 21. Mössbauer spectra of Mn doped LEP films (Mn/Fe ratio is 25, 50, 100 and 200 respectively).

Figure 22은 Cr이 불순물로 혼입된 자철광 필름의 Mössbauer 분광을 나타내었다. 초미세 자기 갈라짐을 가지는 Cr의 전체적인 비율은 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3 으로서 Fe_3O_4 의 Mössbauer 분광과 다르지 않다. XRD결과에서도 Cr첨가에 대한 패턴변화가 크게 관찰되지 않았으며, Cr의 분포에 대한 정량적인 값을 보여주는 ICP에서도 함량이 거의 0에 가까워 있음을 보였다. 따라서 Cr이 거의 혼입되지 않았음을 고려한 필름의 조성은 다음과 같다.

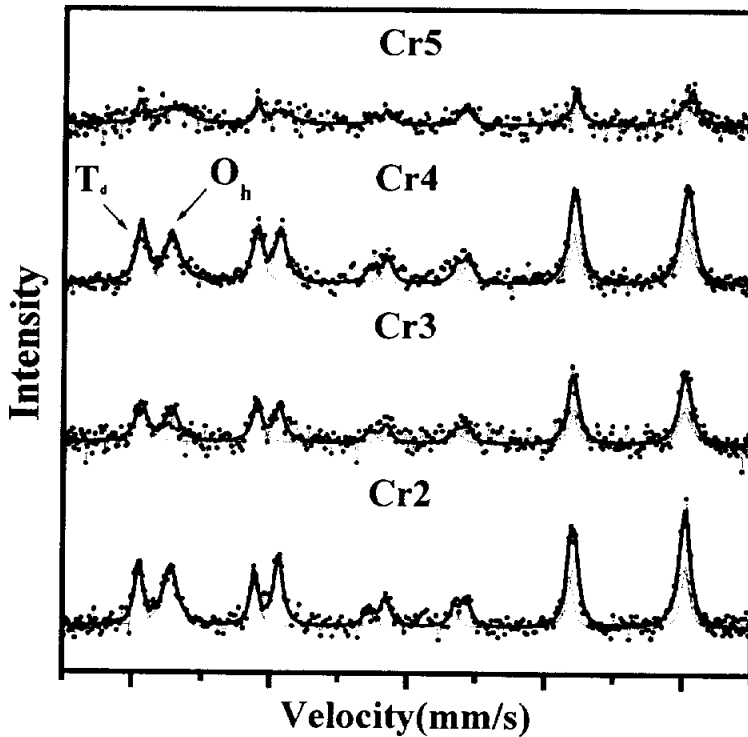
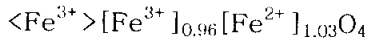


Figure 22. Mössbauer spectra of Cr doped LEP films(Cr/Fe ratio is 2, 3, 4 and 5 respectively).

또한 Cr은 Cr / Fe 비율이 5 % 미만인 경우에만 소량의 자철광 필름이 증착되고 있으므로, Cr의 너무 큰 팔면체자리 안정화 에너지(OSSE)가 자철광필름 생성을 방해하고 있는 것으로 보인다. 또한 Cr이 불순물로서 혼입되어 있는 자철광에 대한 연구는 거의 전무한 상태로 인 것으로 보아 Cr은 자철광 격자 자리를 거의 차지하지 않는 것으로 생각된다. 따라서, 잘 알려진 Cr의 부식방지능력과³⁴ LEP 과정에서 자철광 필름의 형성을 방해하는 효과는 상호연관성이 있을 것이다. 또한 불순물 금속 이온들의 팔면체자리 안정화 에너지(OSSE)의 크기와 형성된 필름의 조성 및 물리적특성이 선형적인 관계가 없음을 분명히 해준다.

3.4 금속 혼입 자철광 필름의 자화율 측정

자철광에 기대되는 최대의 기능은 무엇보다 자기에 관한 능력이다. 그 중에서도 가장 특징적인 것은 다른 금속 자성재료에 비해 전기적인 비저항이 10^5 배나 높다. 따라서 높은 고주파 영역에서 우수한 자기적 특성을 나타낸다는 것이다.³⁵ Figure 23은 LEP 법에 의해 만들어진 Fe_3O_4 자철광필름의 자기 이력곡선이다. 그림에서[//]는 가해진 자기장의 방향에 필름이 평행으로 놓여진 상태의 자기 이력곡선이고, [⊥]표시는 가해진 자기장의 방향에 수직으로 놓여진 것이다. 자성체의 가능한 최대자화 또는 포화자화 (saturation magnetization)는 고체 내에 있는 모든 자기 쌍극자가 외부 자기장에 따라서 정렬될 때 생성되는 자화를 뜻하는데, LEP 방법에 의해 만들어진 자철광의 포화자화율은 67 emu/g 이다. 포화자화율은 철광석의 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ 의 비에 의해 생기는 자기적 특성이다.³⁵ 자기화와 자기소거과정에서 본래 자기방향과 반대방향으로 가해주어야 하는 값인 보자력은 스핀의 자화보전율을 나타내는데, 순수자철광 필름은 평행보자력은 236 Oe 이고, 수직 보자력은 559 Oe 이다. 이러한 자철광 필름은 각 금속들이 불순물로 첨가됨에 따라 포화자화율의 감소가 예상된다.³⁵

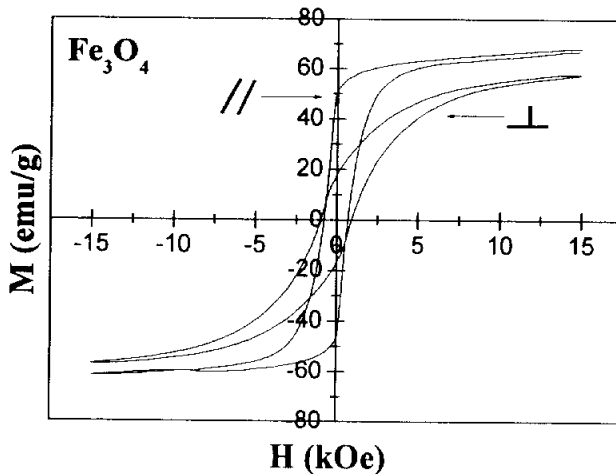


Figure 23. Magnetic hysteresis loop of Fe_3O_4 LEP film.

이러한 자기특성은 외부 자계를 가할 때 자성체가 자화하는 모양을 나타내는 곡선인 자기 이력곡선(hysteresis loop)을 통해 알아낼 수 있다.³⁵ 이 자기 이력곡선은 자계(H)에 대한 자기유도(M)의 관계를 나타낸 것으로써 이를 통하여 보자력과 포화자화율등의 물질의 자기적 성질을 나타내는 중요한 자기 모멘트를 알아내게 된다. LEP 방법에 의해 제작된 역 스피넬 구조의 자철광 필름과 금속 불순물들이 혼입되어 있는 금속(Co, Mn, Cr)혼입 자철광 필름은 진동시료자기측정기(Vibrating sample magneto-meter, VSM)와 SQUID를 이용하여 자기 모멘트를 측정하여 자성체 재료로서의 응용가능성을 살펴 보았다. 각 금속을 혼입한 자철광, Co와 Mn, Cr의 자기이력곡선을 각각 Figure 24 및 Figure 25 과 Figure26 에 나타내었다.

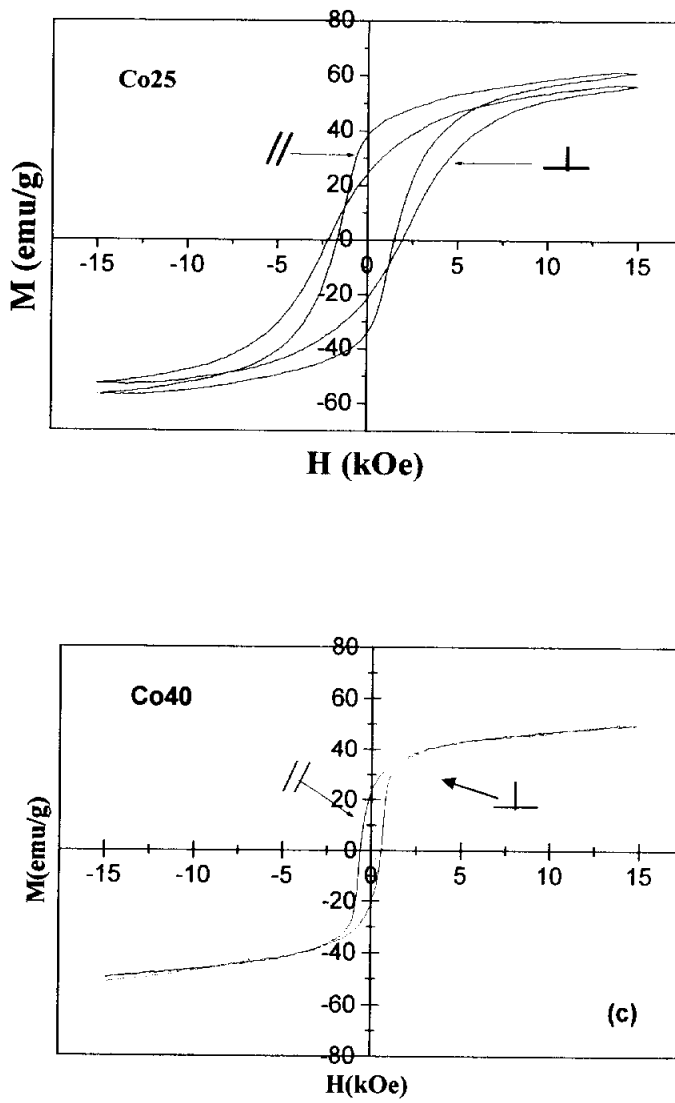


Figure 24. Magnetic hysteresis loop of Co doped LEP films.

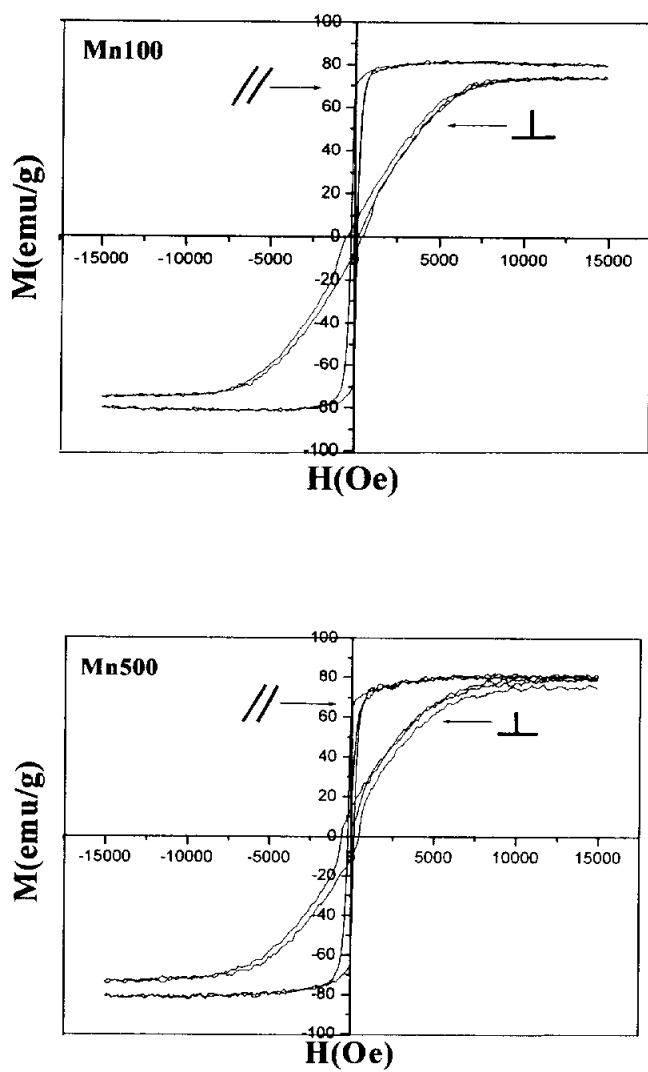


Figure 25. Magnetic hysteresis loop of Mn doped LEP films.

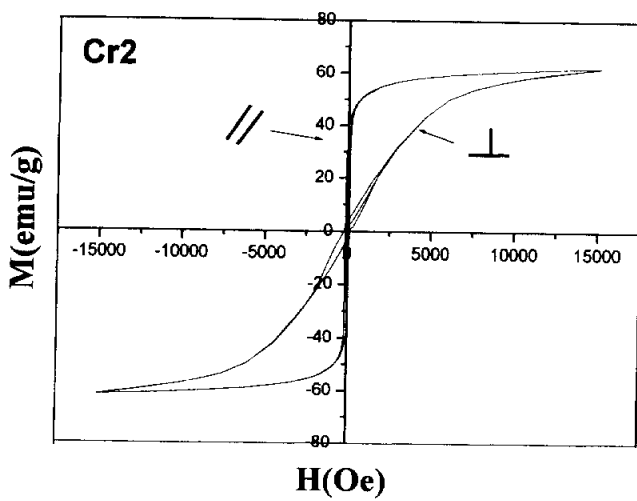
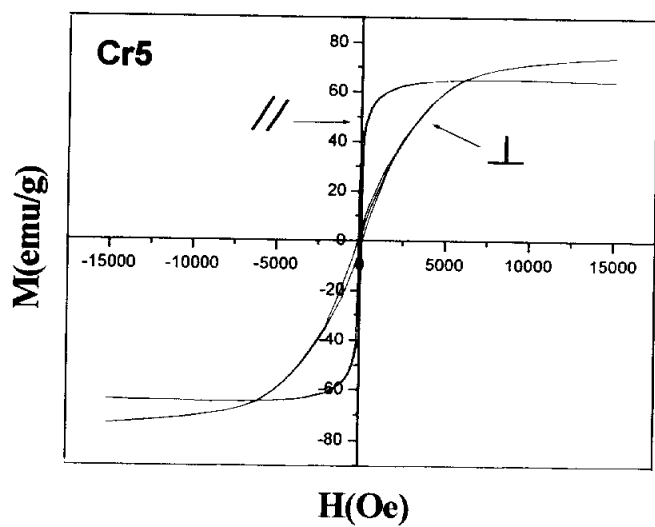


Figure 26. Magnetic hysteresis loop of Cr doped LEP films.

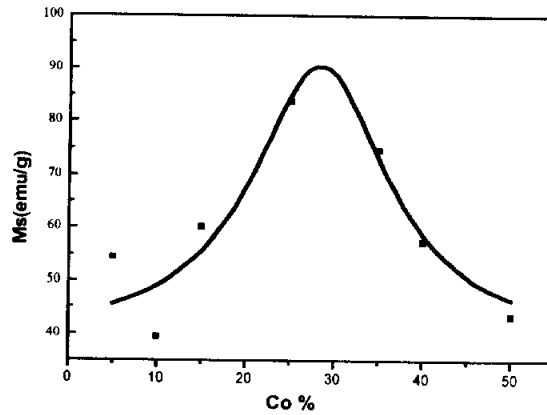


Figure 27. Saturation magnetization of Co doped LEP films.

Co의 여러 가지 조성에 따른 포화자화율은 Figure 27에 나타내었다. 앞서 XRD결과에서 높은 비등방성을 지니는 Co25는 자기장결과에 대해서도 비이상적인 행동을 보인다. Co25 자철광필름의 XRD패턴에서 보이는 (111)면의 성장은 Co25의 특이적인 비등방성이다. Co25의 조성은 $\text{Fe}_{2.59}\text{Co}_{0.41}\text{O}_4$ 인데, 이것은 Abe 등이 보고한 $\text{Fe}_{2.61}\text{Co}_{0.39}\text{O}_4$ 의 자기이력곡선과 유사한 형태이다.²⁶ Co25는 (111)면의 방향으로 쉬운 자기성장축을 지님으로 인한 결과로 Co의 다른 조성에 비하여 높은 포화자화율을 지닌다.

교류자기장에서 자기화와 자기소거과정에서 자기에너지(H)를 본래 자기장 방향의 반대 방향으로 H_c 만큼 가하여야 한다. 이렇게 가해진 자기장(H_c)를 보자력(coercivity)이라고 한다. 각각의 금속종의 첨가에 따른 자기 이력곡선을 이용하여 보자력을 구할 수 있는데,

Co25의 평행 보자력은 1500 Oe이고, 수직 보자력은 2100 Oe로서 이 값은 Fe_3O_4 보다도 큰 값이고, Mn500, Cr2 보다는 4배 이상 더 큰 값이다. 이렇게 자화된 자성체가 나타내는 잔류자화의 세기는 탈자에 필요한 자계의 세기와 같은 것을 의미하므로, 보자력이 크면 안정된 상태에서 고감도를 나타낼 수 있어, 고품질의 기록매체를 얻기 위해서 큰 보자력을 가져야 한다.³⁵ 이러한 특성을 가지게 되면 자기화된 시료에 역자기장이 걸려도 애초의 자기화가 일어난 점까지의 보자력을 능가하지 않는 한 아무런 변화를 가져오지 않는다. 기본적으로 (+)와 (-)의 두 방향으로의 자기화 정렬은 2진법 디지털 표시 방법의 0과 1의 숫자로 표시될 수 있다. Table V에 주요한 화합물의 보자력을 나타내었다.

Table V. Magnetic coercivity of metals (Co, Mn, Cr) doped LEP films.

	Hc (//)	Hc ($\perp$)		Hc (//)	Hc ($\perp$)
Co25	1500	2100	Mn1000	203	336
Co40	585	645	Mn700	180	499
Cr2	111	181	Mn500	187	527
Cr3	94	133	Mn300	171	414
Fe ₃ O ₄	236	559	Mn100	193	455

Mn 의 첨가에 따른 포화자화율의 변화는 앞서 예상대로 농도가 증가함에 따라 포화자화율이 감소함을 보였다. Mn²⁺ 는 자철광의 팔면체 자리와 사면체 자리를 동시에 위치하게 되는데, 80 % 가 사면체자리를 선호함이 알려져 있다.² 팔면체 자리에 위치한 Mn 의 영향으로 인하여 자철광 필름의 스핀넬 구조에서 포화자화율을 저하시키는 효과가 일어난다. 농도에 따른 포화자화율의 변화는 Figure 28에 나타나 있다.

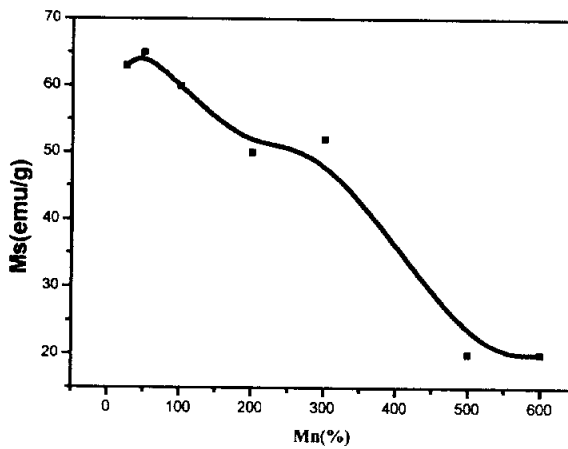


Figure 28. Saturation magnetization of Mn doped LEP films.

3-5 금속 혼입자철광 필름의 전도성 측정-Resistivity

일반적으로 순수한 자철광은 120 K 부근(Verwey 전이온도, T_V)에서 전이가 발생하는 것으로 알려져 있다.³⁶ 자철광은 $\langle \text{Fe}^{3+} \rangle [\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}]$ 의 역 스피넬 구조를 지니고 있는데, 이 전이온도 (120 K)이상에서 팔면체 자리의 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 사이에 전자뿔현상(hopping)에 기인하여 상온에서 $2.5 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$ 정도의 비저항(resistivity, ρ) 값을 가진다. 이러한 전이온도 이하에서는 비저항 값이 급격히 증가하여 금속부도체전이를 지니는데, 저온에서 자철광의 큰 비저항 값은 팔면체 자리에 있는 Fe 이온들의 배열이 거리가 멀어짐에 따라 전자뿔현상을 방해하기 때문으로 알려져 있다.³⁷ 이러한 전이온도(T_V)는 자철광 내의 Fe이온과 산소의 비에 따라 매우 예민하게 변화하게 된다.³⁶ 철 이온과 산소의 비를 조절하기 위해서는 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ 의 비를 조절함으로 가능하게 된다.³⁸ 다른 연구 결과 중에서 불순물의 혼입에 따른 자철광의 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ 비율의 변화로 인하여 사면체자리를 선호하는 Zn^{2+} 의 혼입에 따른 팔면체 자리에서의 Fe^{3+} 의 농도 증가와 팔면체 자리를 선호하는 Ti^{4+} 이온이 불순물로 존재하여 팔면체자리의 Fe^{2+} 의 농도가 증가하였음이 보고되어 있다.^{38,39} 이러한 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ 비의 변화에 따른 자철광의 전기적, 열역학적 특성이 변화하게 된다.

LEP 법에 의해 합성된 시료의 결합량이 양론적 조성을 가지는 자철광과 유사하다면 저온전이가 일어날 것으로 예상되므로 이를 전기전도도의 측정으로 확인해 보았다. 전기전도도의 측정법은 LEP법에 의해 제작된 시료의 전기전도도를 10 K 부터 실온까지 4-극 방법으로 측정하였다. Figure 29에서 Fe_3O_4 , Co25, Mn500, Cr2 의 온도에 따른 비저항 값을 도식화 하였다. 자철광의 비저항은 불순물의 혼입에 따라 증가됨을 예상 할 수 있는데, 이는 스피넬구조에서의 팔면체자리를 차지하는 결합이나 분순물들이 +2 가의 Fe 와 +3 가의 Fe 간의 상호 전자교환에 따른 전도 경로를 방해하기 때문으로 해석된다.

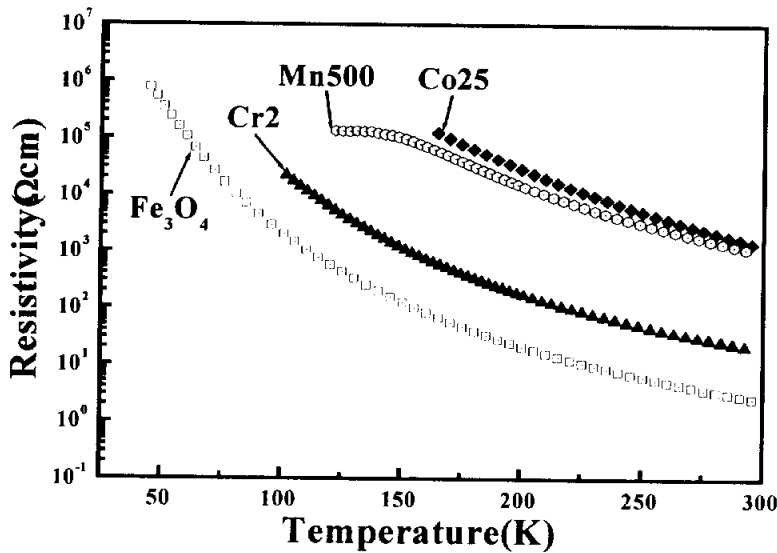


Figure 29. Electrical resistivity of metals (Co, Mn, Cr) doped LEP films.

Figure 29에서 Co25 와 Mn500 의 비교를 통하여 Co 는 Mn 에 비해 적은 양임에도 불구하고, 더 높은 비저항 값을 가지는 것을 볼 수 있다. 이것은 Mn 의 경우에는 팔면체 자리와 사면체 자리를 동시에 위치하게 되고, Co 는 팔면체 자리에만 위치하기 때문이다. 그리고, Co25 에서는 팔면체 자리에 있는 $[\text{Fe}^{3+}]$ 와 $[\text{Co}^{2+}]$ 의 혼입량은 0.82이고, Mn500 의 팔면체 자리를 차지하는 혼합불순물 $[\text{Fe}^{3+}]$ 과 $[\text{Mn}^{3+}]$ 의 양은 0.35로써 혼합물의 양에 따른 비저항 값이 변화됨을 보여준다. 그러나 Cr 의 경우에는 아주 적은 양만이 불순물로 혼입되었을 때 자철광 필름이 생성되고 Cr5 이상의 아주 작은 양의 Cr 혼입자철광 필름은 생성 조차 되지 않았다. 이것은 Cr^{3+} 가 자철광 필름의 형성을 방해하기 때문이고, 따라서 Cr 이 불순물로 혼합되어 있는 자철광의 비저항 그래프는 순수한 자철광의 비저항 그래프와 유사한 모양을 지니게 된다. 이는 XRD와 Mössbauer스펙트럼에서도 같은 결과를 지니고 있다.

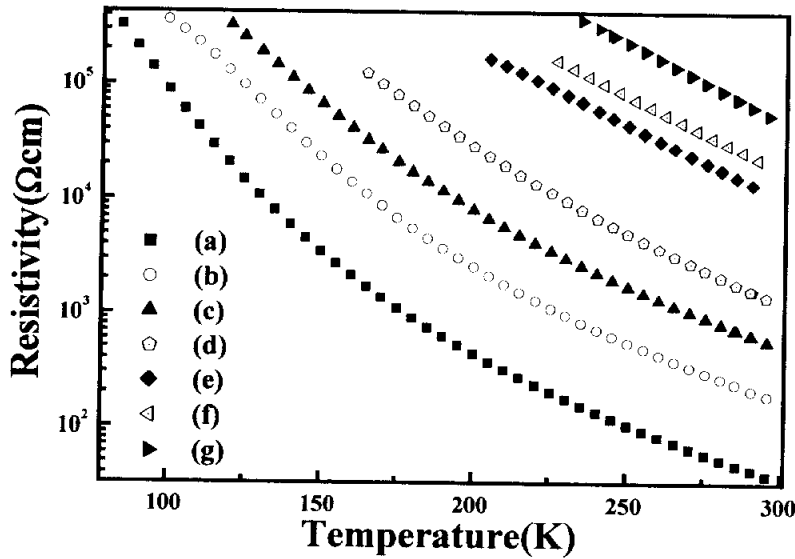


Figure 30. Electrical resistivity of the temperature dependence of Co doped LEP films. (a) Co5, (b) Co10, (c) Co15, (d) Co25, (e) Co35, (f) Co40, and (g) Co50.

Figure 30에는 Co 가 불순물로 혼입되어 있는 자철광 필름의 온도 증가에 따른 비저항 값을 나타내었다. Co 가 혼입된 자철광 필름은 Co / Fe 의 농도비가 5 % 부터 50 % 까지의 필름을 제작하였다. 50 % 이상 Co 농도는 오히려 자철광 필름 생성을 방해한다. Figure 30에서 Co 농도가 증가함에 따라 비저항 값은 증가함을 볼 수 있다. 이 그림에서 자철광과 유사한 모습을 가지는 Verwey 전이온도는 보이지 않았다. 이는 많은 양의 Co 가 혼입되어 있는 결과 이다. Co5 의 경우에는 Fe_3O_4 와 유사한 모습을 보이는 반면, Co50 의 경우에는 완전히 다른 모습을 하고 있다.

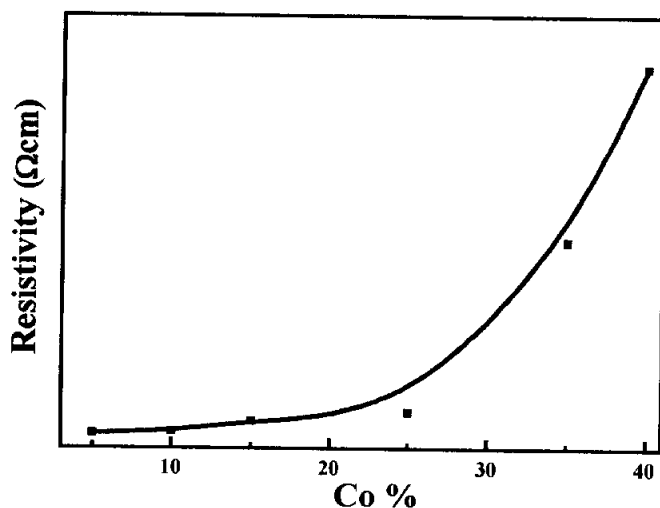


Figure 31. The relationship between the electrical resistivity vs. weight % of Co doped LEP films at room temperature.

Co 의 상온에서의 비저항 값의 변화는 Figure 31에 나타내었다. 상온에서의 비저항 값에 대한 변화는 혼입된 Co 의 양의 변화에 비례함을 보여준다. Co 의 첨가에 따른 각 시료의 비저항 값은 상온에서 확실한 증가를 보여주고 있다. 이것은 Co^{2+} 가 혼입되면 자철광 필름의 스피넬 구조에서 팔면체 자리에 위치하게 되어 Fe 이온들의 상호 전자교환과정을 방해함으로 생기는 결과이다. 위 그림에서 Co 의 첨가에 대해 비저항 값이 25 % 까지는 완만하게 증가되지만 그 이상의 조성에서는 급격히 증가된다. 이는 Co25 가 가지는 구조적인 비등방성이 원인이 되어 Co25 가 비교적 낮은 비저항 값을 가지는 것으로 해석된다.

Mn 이 혼입되어 있는 자철광필름의 온도에 따른 비저항의 변화는 Figure 32에 나타나 있다. Mn 의 Mn / Fe 혼입비가 25 % 에서 1000 % 까지 불순물로 포함되어 있는 필름을 제작하였다. Mn 은 비교적 많은 양이 주입되어도 자철광에 불순물로 혼입되는 양이 아주 적다. 그러므로 각 혼입량에 따른 비저항 값은 전체적으로 비교적 작은 편이지만 Mn 의 경우에서도 혼입되는 양의 증가에 따른 비저항 값도 증가 됨을 보인다. 실온에서의 각 농도에 따른 비저항 값 변화를 Figure 33에 나타내었다. Mn 에서도 Co 의 혼입과 유사한 결과를 보여주고 있다.

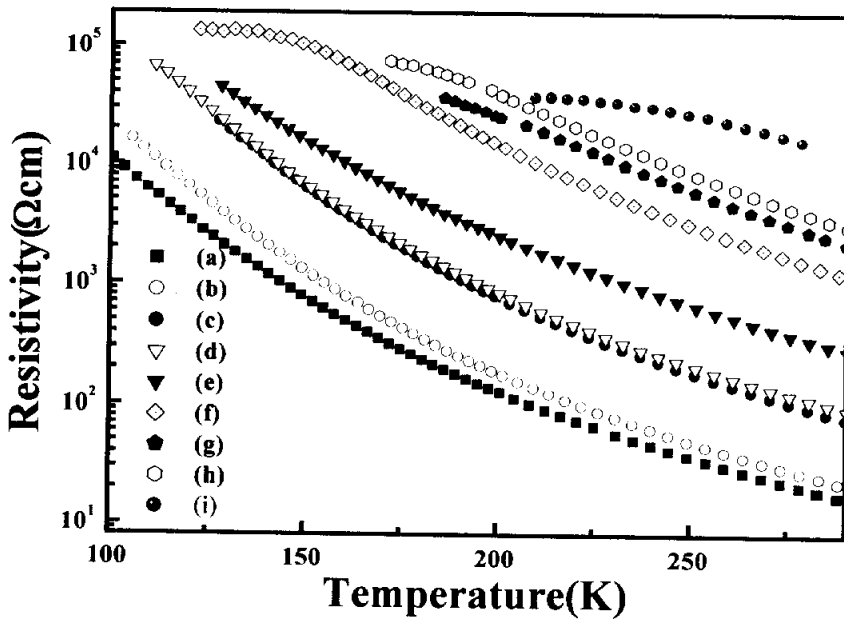


Figure 32. Electrical resistivity of the temperature dependence of Mn doped LEP films. (a) Mn25, (b) Mn50, (c) Mn100, (d) Mn200, (e) Mn300, (f) Mn500, (g) Mn600, (h) Mn700, and (i) Mn1000.

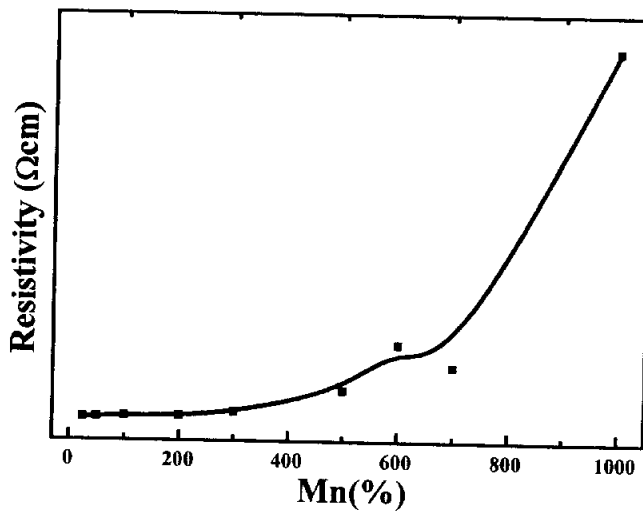


Figure 33. The relationship between the electrical resistivity vs. weight % of Co doped LEP films at room temperature

Cr 이 혼입되어 있는 자철광의 온도에 따른 비저항의 결과를 Figure 34에 나타내었는데, Cr은 자철광의 스핀넬 구조에 위치하기가 대단히 어렵다. Cr 은 Cr / Fe 의 비가 5% 미만의 필름만이 생성되는데, 농도 증가에 따른 비저항의 큰 폭의 변화는 관찰되지 않았다. Figure 35에는 Co 와 Cr 의 각 농도에 따른 활성화 에너지의 변화량을 나타내었다. 온도에 따른 전기전도도의 그래프에서 활성화 에너지는 비저항 그래프의 기울기를 나타내는데, Co 는 농도증가에 따라 활성화 에너지의 증가가 뚜렷함을 보이는 반면, Cr 에서는 활성화 에너지의 변화폭이 작다. 이것은 ICP 결과에서도 이온분포가 극미량이었고, XRD 패턴도 전체적인 변화가 없으며, Mössbauer 결과에서도 자철광과 동일한 양상을 지니고 있음을 고려하면 Cr 이 자철광으로의 혼입이 대단히 어려움을 알 수 있다.

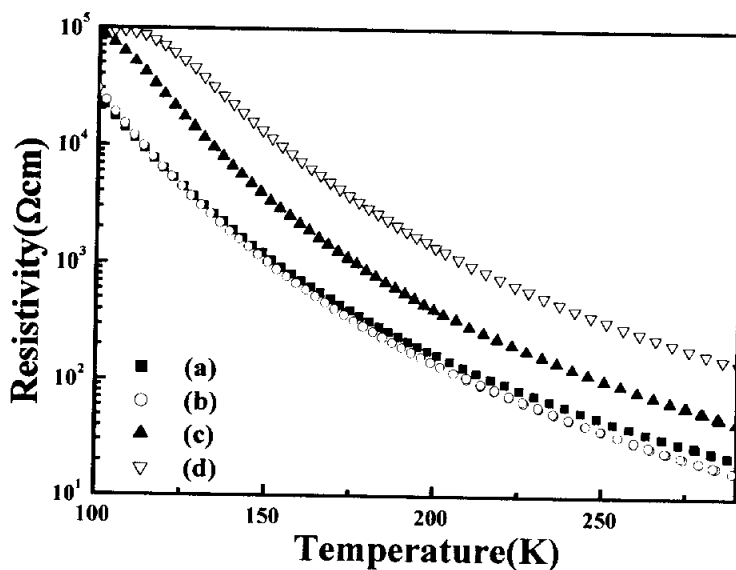


Figure 34. Electrical resistivity of the temperature dependence of Cr doped LEP films. (a) Cr2, (b) Cr3, (c) Cr4, and (d) Cr5.

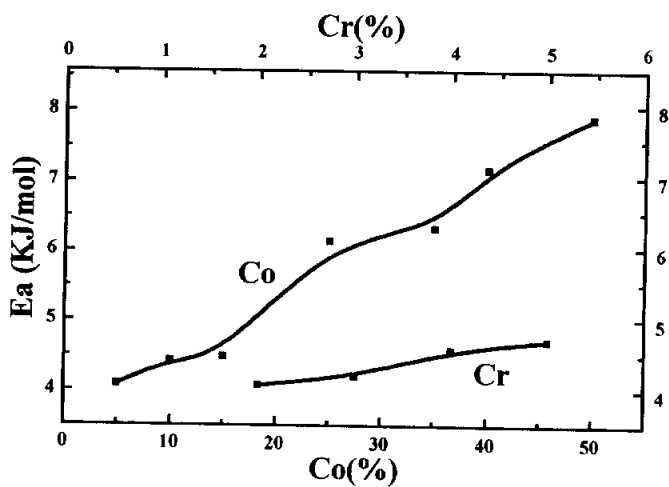


Figure 35. Activation energies, which were estimated in the plot of $\log \sigma$ vs. $1/T$ of Co and Cr doped LEP films.

4. 결 론

본 연구에서는 높은 산업적 응용가치를 가지고 있는 자철광 필름과 전이금속의 첨가에 따른 자철광의 물성 변화에 대하여 살펴보았다. 순수한 자철광에 전이금속(Co, Mn, Cr)들이 불순물로서 첨가된 필름을 제작하여 각 불순물들이 자철광의 물성에 미치는 영향에 대해 물리, 화학적으로 조사하였다. 필름의 제조는 저온에서 수용액으로부터 유리표면 상에 철 산화물을 증착시키는 light enhanced plating(LEP)방법을 이용하였다. 금속혼입 자철광 필름은 불순물을 포함하고 있는 금속염(CoCl_2 , MnCl_2 , CrCl_3)과 FeCl_2 , NaNO_2 의 수용성 용액을 온도와 시간을 조절하여 유리 기판 위에 증착 시켰다. 이 필름들은 금속이온과 산소 이온들이 교대로 원자수준에서 층층이 배열되어 증착되며, 이러한 자철광 필름들은 기본적으로 역 스피넬 구조를 지니고 있다.

이 필름들은 다양한 분석방법을 통하여 그 물리적 화학적 성질을 조사하였다. 먼저, 필름의 구조 분석을 위한 XRD 분석 결과는 각 필름들이 0.839 Å의 격자상수를 가지는 입방스피넬 구조임을 나타내었다. 전이 금속의 혼입에 따른 자철광 필름의 구조 변화는 Co의 첨가에서 두드러지게 나타났다. Co 대 Fe의 비율이 25%인 Co₂₅ 필름의 경우 (111)면이 가장 현저히 성장된 구조적 비등방성을 지니고 있음이 밝혀졌다. 그러나 Mn과 Cr이 혼입된 자철광 필름들은 XRD 결과에서 구조적 변화가 나타나지 않았다. 자철광 필름은 기본적으로 역 스피넬 구조를 지니며, 사면체 자리를 Fe^{3+} 가 차지하고 팔면체 자리를 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 가 위치하게 되는데 Co가 혼입된 자철광 필름은 스피넬 구조의 팔면체 자리 Fe^{2+} 대신에 Co^{2+} 가 위치하게 된다. Co 혼입 자철광 필름에서 나타나는 (111)면으로의 비등방성은 스피넬 구조에서의 팔면체 자리(O_d)에 있는 Co^{2+} 이온의 높은 안정화 에너지에 의해 기인되는 것으로 풀이된다. 그에 비해 Mn은 자철광 필름의 사면체 자리의 Fe^{3+} 자리와 팔면체 자리의 Fe^{2+} 자리에 Mn^{2+} 가 각각 8 : 2의 비율로서 위치하게 되고, Cr은 팔면체 자리의 Fe^{2+} 위치에 Cr^{2+} 의 형태로 혼입될 것으로 예상되어 지나, 성분분석 및 전기저항 측정 결과와 자기적 성질 측정결과 등을 비교하면 Cr이 자철광필름에 거의 혼입되지 않았음을 알 수 있었다. AFM 토포그래피는 조성된 입자 직경이 150~300 nm, 필름 두께는 200 nm~400 nm 정도임을 나타내었다. 이 필름두께는 증착 시간에 의존됨을 알 수 있었다. 각 금속-자철광 필름은 약 70~150 Å 정도의 표면 불규칙도를 지니는 미세한 입자표면을 지니고 있다. 자철광 필름은 자기 초미세 갈라짐 현상으로 인하여 각 피크 당 면적비가 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3의 무질서한 배열을 지니고 있음이 Mössbauer 스펙트럼에서 나타났다. Co가 혼입된 자철광 필름은 각 피크 당 면적

비가 3 : 1 : 1 : 1 : 1 : 3 으로서 기판에 대하여 부분적인 수직방향 자화가 일어남을 보여주었다. 이러한 수직방향으로의 자화는 자기기록 장치로써 Co 가 혼입된 자철광 필름의 높은 응용성을 보여주었다. Mn 이 혼입된 자철광 필름은 각 피크 당 면적비가 3 : 2.5 : 1 : 1 : 2.5 : 3 으로서 기질에 대하여 자기 스핀이 부분적으로 평행 방향으로 배열되어 있음을 알 수 있다. Cr 이 혼입된 자철광 필름은 각 피크 당 면적비가 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3 으로서 순수한 자철광 필름과 동일하다. 이것은 Cr 의 첨가에 따른 자철광 필름의 구조 형성 변화에는 기여하는 바가 없음을 나타낸다. 순수한 자철광 필름의 포화 자화율(M_s)은 67 emu/g 이고 평행보자력($H_{c\parallel}$)은 236 Oe, 수직 보자력($H_{c\perp}$)은 559 Oe 이다. Co 가 혼입된 자철광 필름은 Co 의 첨가에 따라 포화 자화율이 증가되어 높은 구조적 비등방성을 지니는 Co25 의 시료가 가장 높은 포화 자화율 (85emu/g)을 지니고 있고, 평행 보자력은 1500 Oe, 수직보자력은 2100 Oe 로써 구조적 비등방성 지니는 (111)의 성장면으로 쉬운 자기축을 형성하게 된다. Mn 이 혼입된 자철광 필름은 Mn 혼입률이 적은 Mn25, Mn50 의 시료에서는 65 emu/g 의 포화 자화율을 지니지만 Mn 첨가량이 증가할수록 점점 줄어들게 된다. 그리고 보자력은 평행 보자력이 약 193~200 Oe 이고, 수직 보자력은 336~455 Oe 로서 Co 혼입 자철광 필름과는 상당한 차이를 보이고, 순수한 자철광 필름보다도 작은 값을 나타낸다. 이는 자철광 필름의 기본 구조인 스피넬 구조에서 팔면체 자리에 위치한 Mn^{2+} 가 포화 자화율을 저하시키는 요인이 된다. 시료의 전기적 특성을 보여주는 비저항 값은 순수 자철광 필름에 금속들(Co, Mn, Cr)을 첨가함에 따라 증가하게 된다. 이것은 각 금속 종들의 혼입률이 높아짐에 따라 더욱 더 증가하게 되는데, 이는 순수 자철광 필름의 스피넬 구조에서 팔면체자리를 차지하는 +2 가의 Fe 와 +3 가의 Fe 의 상호 전자 교환에 따른 전도 경로를 금속 혼입물들이 방해하기 때문이다.

전이 금속을 포함하는 자철광 필름을 제작하기 위해 간편하고 효율적인 LEP 법을 이용하였다. 제작된 금속혼입 자철광 필름은 각 금속의 혼입에 따라 제각기 다른 특성을 가지고 있었다. Co 가 혼입된 자철광 필름은 높은 구조적인 비등방성을 지니며, 큰 보자력과 포화 자화율로 인하여 고품질의 자기 기록 소자로서의 응용 가능성이 매우 높다. 이에 비하여 Mn 은 자철광 필름에 혼입되어 스피넬 구조의 사면체 자리와 팔면체 자리를 동시에 점유하며 순수 자철광 필름의 자기적, 전기적 특성들을 감소시키는 역할을 한다. 그리고 Cr 은 자철광 필름의 스피넬 구조를 점유하기 어려워 순수한 자철광 필름 형성을 방해하는 역할을 한다. 금속 혼입 자철광 필름의 연구는 더욱 더 효과적인 물성을 지니는 자철광 필름의 발견으로 하루하루 변해가는 정보화 사회의 발전에 크게 기여하게 될 것이다.

5. 참고문헌

1. M. Ijaki, and O. Shinoura, *Adv. Mater.* **2001**, *12*, 142
2. A. R. West, *Basic Solid State Chemistry* (John Wiley & Sons Ltd. 1991)
3. B. L. Halpern and J. J. Schmitt, *J. Vac. Sci. Tech. A*, **1994**, *12*, 1623
4. G. F. Dionne, G. C. Gui, T. McAvoy, B. L. Halpern and J. J. Schmitt, *IEEE Trans. Magn.* **1995**, *31*, 3853
5. B. L. Halpern, J. W. Golz, J. -Z. Zhang, D. T. McAvoy, A. R. Srivatsa and J. J. Schmitt, *Advances in Coating Technologies for Corrosion and Wear Resistant Coatings* (1995); A. R. Srivatsa, C. R. Clayton and J. K. Hirvonen, eds; *The minerals, Metals & Materials Society*, 99
6. J. Golz, J. Z. Zhang, H. Han, B. Motherway, A. Srivatsa, B. L. Halpern and J. J. Schmitt, *Advances in Coating Technologies for Corrosion and Wear Resistant Coatings* (1995); A. R. Srivatsa, C. R. Clayton and J. K. Hirvonen, eds; *The minerals, Metals & Materials Society*, 37
7. H. Herman and S. Sampath, *Ind. Ceram.* **1998**, *18*, 29
8. S. Sampath, R. Gansert and H. Herman, *JOM*, **1995**, *47*, 30
9. J.D. Adam, *Magnetic thin film device* (Academic Press, 2000)
10. R. Nathaway, R. D. Vispute, S. M. Chaudhari, S. M. Kanekar, S. B. Ogale, A. Mitra and S. K. Date, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3197
11. S. B. Ogale and R. Nathaway, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 1367
12. S. B. Ogale, S. M. Kanetkar, S. M. Chaudhari, V. P. Goodbole, V. N. Koinkar, S. Joshi, R. Nawathey, R. D. Vispute, S. K. Date and A. R. Moghe, *Ferroelectrics*, **1990**, *102*, 85
13. V. N. Koinkar, R. Nawathey, S. M. Chaudhari, S. M. Kanetkar, S. K. Date and S. B. Ogale, *Proc. Fifth International Conference on Ferrites, ICF-5*; C. M. Srivastava and M. J. Patni, eds, *1*, 525
14. W. D. Westwood, H. K. Eastwood and A. G. Sadler, *J. Vac. Sci. and Techn.* **1971**, *8*, 176
15. I. Zaquine, H. Benazizi and J. C. Mage, *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 5582
16. A. Morisako, H. Nakanishi and M. Matsumoto, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 5969
17. B. X. Gu, H. Y. Zhang, H. R. Zhai, M. Lu, S.Y. Zhang and Y. Z. Maio, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 3404
18. B.R. Acharya, R. Krishnan, S. Prasad, N. Verkataramani, A. Ajan and S. N. Shringi, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1579
19. M. Abe and Y. Tamaura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, *22*, L511; M. Abe, Y. Tamaura, Y. Goto, N.

- Kitamura, and M. Gomi, *J. Appl. Phys.* **1987**, *61*, 3211; M. Abe, T. Itoh, and Q. Zhang, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **1994**, *15B*, 1117; Q. Zhang, T. Itoh, and M. Abe, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 7171.
20. T. Itoh, S. Hori, M. Abe and Y. Tamaura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *29*, L1458
21. T. Itoh, S. Hori, M. Abe and Y. Tamaura, *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 5911
22. T. Itoh, Q. Zhang, M. Abe and Y. Tamaura, *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 6443
23. T. Itoh, S. Hori, M. Abe and Y. Tamaura, *IEEE Transl. J. Jpn.* **1991**, *6*, 214
24. K. C. Yoo and S. H. Talisa, *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 5533
25. J. M. Honig, *Poc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **1986**, *96*, 391; J. M. Honig, *J. Alloy and Compounds*, **1995**, *229*, 24; D. Kim and J. M. Honig, *Phys. Rev. B*, **1994**, *49*, 4483; A. Kozłowski, P. Metcalf, Z. Kalkol and J. M. Honig, *Phys. Rev. B*, **1996**, *53*
26. M. Abe, Y. Tanno, and Y. Tamaura, *J. Appl. Phys.* **1985**, *57*, 3795; K. Kitamoto, S. Kantake, F. Abe, and M. Naoe, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4708; T. Y. Kim, M. S. Lee, C. S. Lee, Y. I. Kim, J. C. Park and D. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *36*, 1451
27. S. Park, B. L. Clark, D. A. Keszler, J. P. Bender, J. F. Wager, T. A. Reynolds, and C. S. Herman, *Science* (Washington, DC, U.S.), **2002**, *297*, 65.
28. D. A. Skoog, F. J. Holler and T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis* (Freedom Academy Publishing Co. 1999)
29. JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) data base 19-629
30. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57
31. D. Kim, K. S. Hwang, C. S. Lee, J. C. Sur, H. K. Shim and Y. I. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 1313
32. R. M. Conell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides* (VCH, New York, 1996, pp. 146 – 154)
33. A. Vertes, L. Korecz and K. Burger, *Mössbauer Spectroscopy* (Elsevier, Budapest, 1979, Ch. 1)
34. M. Yamashita, et al., *Corrosion Science*, **2003**, *45*, 381
35. 고재귀, 송재만, *자성물리학의 기초와 응용* (숭실대학교 출판부, 서울, 2001)
36. E. J. W. Verwey, *Nature*, **1939**, *144*, 327; E. J. W. Verwey and P. W. Haaymann, *Physica*, **1941**, *8*, 979; E. J. W. Verwey, P. W. Haaymann and F. C. Romeijn, *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 181
37. See for review N. Tsuda, K. Nasu, A. Yanase and K. Siratori, *Electronic Conduction in oxide*, Vol. 1-89 Springer – Verlag Series Solid – state Science Ed. By H. K. Lotsh (Springer – Verlag, London, 1989) pp.207 – 229
38. P. Wang, Z. Kakol, M. Wittenauer and J. M. Honig, *Phys. Rev. B*, **1990**, *42*(7), 4553 ; J.M Honig, *J.Solid state chem.* **1982**, *45*, 1
39. Z. Kokol, J. Sabol and J. M. Honig, *Phys. Rev. B*, **1991**, *44*(5), 21

감사의 글

잠시 눈감은 듯 흘러갔습니다.

20대의 靑春이 여기 남았습니다.

저에겐 또 다른 세상이었습니다.

이곳엔 스승님들이 계십니다.

그리고 선배와 후배, 벗들도...

많은 것을 가르쳐 주셨습니다.

저에겐 어느것 하나 빠짐없는 귀중한 보물들입니다.

더불어 살아가야만 하는 이 공존의 세상에

이 세상 살아가는 방법을 보여주셨습니다.

그 누구보다 현명히 살아갈 수 있는 법을 보여주셨습니다.

그러나 아직도 한참이나 모자란 작은 그릇을 스스로 느낍니다.

이제 그 숭고한 가르침을 바탕으로

새로운 세상에서, 새로운 신분으로

더 많이 보고, 더 많이 느끼며, 더 많이 노력하렵니다.

그리하여 내가 살아가야 할 이 세상을, 이 삶을

충만하게 가꾸어 나가렵니다.

靑春을 팔아 산 經驗입니다.

그 經驗으로 나를 일구어 내 속에 재능을 찾고,

내 능력이 나아가는 곳까지 크게 내딛겠습니다.

經驗을 팔아 世界를 사렵니다.

저의 경험에 도움을 주신 분들이 많이 계십니다. 참으로 고마우신 분들이십니다. 저에게 은혜를 주신 분들이 어찌나 많은지 지면이 한참 모자랍니다. 모두에게 인사 올리기에는 너무도 모자란 지면이기에 짧게나마 감히 感謝의 말을 남기겠습니다.

먼저 저의 대학원 생활에 대한 가장 큰 은사이신 김돈 교수님. 몸소 실천하시는 모습으로 저에게 많은 것들을 말씀해주시고 가르쳐 주셨던 분이십니다. 저의 지식적, 사상적 기반이 되는

많은 모델들을 제시해 주신 분이십니다. 그 분께 깊은 감사의 인사를 올립니다. 저희 과에는 여러 고마운 교수님들이 계십니다. 학자로서의 활기찬 열정을 보여주셨던 강영수 교수님, 젊은 패기로 화학과를 짊어지고 나아가시는 강용철 교수님, 학장님으로서 과의 위상을 높이시는 김세권 교수님, 엄격함 속에서 묻어나온 자상함으로 무지한 저를 일깨워 주셨던 김영일 교수님, 해박한 지식으로 무기화학 뿐만 아니라 과학의 전반적인 세상을 보여주셨던 김주창 교수님, 두터운 안경너머 강한 다부짐으로 무언의 가르침을 주셨던 문성두 교수님, 저음의 중후한 목소리와 밝은 웃음으로 생화학을 지도해 주셨던 문성훈 교수님, 칠판 가득한 판서와 열면 강의로 유기화학을 지도해 주셨던 변상용 교수님, 에세이 문제로 유기화학을 제대로 가르쳐 주신 손병화 교수님, 물처럼 흐르는 강의 아래 저의 무지함이 오히려 더 죄송스러워졌던 심현관 교수님, 학자의 중후한 맛을 지니신 이동재 교수님, 어려운 무기화학의 세계를 보다 가깝게 해 주신 이욱 교수님, Mössbauer 등 저의 실험에 많은 도움을 주신 물리학과 이충섭 교수님, 늦은 밤까지 연구에 몰두하시는 노장의 투혼을 보여주시는 황금소 교수님, 저에게 또 다른 세상을 열어주셨던 일본 金澤大學의 Suzuki 先生 등 모든 교수님께 감사의 인사를 올립니다.

무엇보다도 고마운 사람들이 있습니다. 친누나 같은 자상함으로 든든한 힘이 되어주셨던 명순 선배, 언제나 묵묵히 형을 도와줬던 성철, 제가 일본에 있는 동안 실험을 도맡아 해주었던 고마운 해영, 실험실 굳은 일 마다 않던 주희, 익살스런 웃음으로 힘든 시간 위로해줬던 현우, 황당개그로 너털웃음 짓게 해준 고마운 동춘, 든든한 삼촌 민관형, 원교형, 입학 동기 효준형, 金澤의 재홍형, 졸업 동기 기영형, 양 박사 창원, 분석실험 파트너 주영, 급한 시약을 빨리 처리해주셨던 정화선배, 여러 가지 행정 업무를 지원해 준 혜선 등 많은 사람이 저의 졸업에 힘써 주셨습니다. 또한, 힘든 시간 함께 했던 화학과 대학원생 혜정, 지영, 충길, 호주, 상도형, 옥경, 지현, 성자, 성우, 장동일씨, Mendis, Lazapaxse, Li yong 및 특별한 나의 후배들 성환, 원국, 태호, 범섭, 배성, 덕용, 수정, 수희, 명화, 정화, 범철, 주성, 규상, 현진, 현숙, 재영에게도 고마움의 마음을 전하고자 합니다. 또한, 함께 술잔을 기울였던, 항상 고마운 친구들 정희, 동철, 홍덕, 주현, 태형, 희태, 일희, 국성, 순영, 광호, 승동, 인환, 동환, 종욱, 재훈, 필성, 성일, 용현, 재영, 경원, 경희, Makai, 그리고 먼저 하늘 나라로 가버린 성기에게도 감사의 인사를 때 놓을 수가 없습니다.

물론 가장 고마운 이는 소중한 저희 가족이 되겠지요. 자신보다도 동생의 앞길을 더 걱정해주며 나아갈 길 열어주려 하시는 형님, 무엇을 하던지 동생을 먼저 생각해 주시는 누님, 아픈 형 뒷바라지에 힘드신 형수님, 지치고 힘들 때 웃게 만들어주는 귀여운 조카 송민이, 영은이. 언제 어디서나 제게 힘이 되어준 따뜻한 가족입니다. 그리고, 그 어떤 말이 또 필요하겠습니까. 이 모든 것은, 저에게 있어 세상 무엇보다 소중한 아버지, 어머니 은혜입니다.

마지막으로 모두에게 감사의 마음을 다시 한번 더 전하며, 이 글을 마무리 하겠습니다.

The enhanced anisotropic properties of the $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) films deposited on glass surface from aqueous solutions at low temperature

Tae Young Kim¹, Myung Soon Lee¹, Yeong Il Kim¹,
Choong-Sub Lee², Jung Chul Park³ and Don Kim¹

¹ Department of Chemistry, Pukyong National University, Nam-gu, Busan 608-737, Korea

² Department of Physics, Pukyong National University, Nam-gu, Busan 608-737, Korea

³ Department of Nano Material Science and Engineering, Nano Applied Technology Research Centre, Silla University, Busan 617-736, Korea

E-mail: donkim@pknu.ac.kr

Received 21 February 2003

Published 18 June 2003

Online at stacks.iop.org/JPhysD/36/1451

Abstract

The enhancement of structural anisotropy and magnetic anisotropy in ferrite films, $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$), which were deposited on glass substrates from aqueous solutions by thin liquid film (TLF) method at a low temperature (358 K), was compared in x-ray diffraction, conversion electron Mössbauer spectroscopy, and vibrating sample magnetometer measurements. The experimental results showed that the highly coercive $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ films, maximum coercivity of 0.21 T at room temperature, have a preferential growing direction along the magnetic easy axis of the magnetite, $\langle 111 \rangle$. While anisotropy was enhanced by the addition of Co^{2+} ions in the reaction solution, no enhancement was observed in the TLF-films of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. The enhanced anisotropy is probably caused by the extra stabilization energy of the Co^{2+} ions in the octahedral sites of the spinel and the interactions between the Co^{2+} ions in the spinel. The alternating deposition of metal ions and oxide ions in TLF process, which is a simulation of the atomic layer deposition, may help the alignment. The most anisotropic TLF film was $\text{Fe}_{2.59}\text{Co}_{0.41}\text{O}_4$.

1. Introduction

In modern information technology, ferrite films are very important components for the fabrication of memory and logic devices. The anisotropic nature of the oriented ferrite film, which has especially perpendicularly ordered magnetic spin, is a key property of the high-density information storage [1]. Various techniques have been applied to make good ferrite films: sputtering, pulsed laser deposition, and sol-gel coating [2]. In general, however, the deposited film is amorphous rather than anisotropic crystalline ferrite film.

Abe *et al* [3] demonstrated an excellent ferrite-deposition method. They showed that ferrite films could be deposited on the various substrates from the aqueous solutions of a ferrous and an oxidant by the ferrite-plating method [3]. As

expected in other methods, most of the ferrite-plated films were structurally and magnetically isotropic [3], except cobalt incorporated ferrite ($\text{Co-Fe}_3\text{O}_4$) films [4]. The $\text{Co-Fe}_3\text{O}_4$ films showed highly anisotropic nature in structure and magnetic measurements [4]. However, the workers have paid little attention to investigate the anisotropic nature of the $\text{Co-Fe}_3\text{O}_4$ films. According to the recent reports, anisotropic growing of metal oxides accompanies the layer-by-layer reaction [5] and the oriented attachment of nanoparticles [6]. Both processes are possible in our thin-liquid-film (TLF) method that is a way of the ferrite-plating technique [3, 4]. Therefore, it may be worth to verify the mechanism of TLF deposition.

In this paper, we compare the anisotropic nature of $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) TLF films and suggest a

possible deposition mechanism of the films. The TLF films (Co25 and Mn500) discussed in this paper are selected to compare their physical properties because the concentration of impurity and the electrical conductivity of Mn500 are not far from those of Co25 which is the most anisotropic TLF film.

2. Experimental section

We prepared $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) films using TLF method. In principle, the process is the same as successive-ionic-layer-adsorption-and-reaction (SILAR) [5] that is a good method to deposit highly ordered crystalline oxides (Zn_2SiO_4 , ZrO_2 , and MnO_2) film from aqueous solutions on a glass substrate. The repeated successive-ion layer reaction may result in the formation of an anisotropic ferrite film on the glass substrate in TLF process. In addition to the layer-by-layer reaction, the oriented attachment of ferrite nanoparticles is expected during the TLF process. A proper oxidation of ferrous solution forms a colloidal solution of ferrite nanoparticles, and the attachment between the particles may induce the formation of the anisotropic film.

Brief descriptions of TLF method are as follows. Experimental details were described elsewhere [3,4]. TLF reactor has a narrow gap between a glass substrate and a stainless steel block. TLFs of ferrous ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 3.0 g litre^{-1} , 6 ml min^{-1} or 5 s) and oxidant solutions (NaNO_2 , 1.0 g litre^{-1} , 11 ml min^{-1} for 0.5 s) were alternately supplied to the reactor through the gap with the illumination of focused Xe-lamp (300 W) light. High quality ferrite films were deposited on the gap-side surface of the substrate. The transition metal impurity ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) sources, MnCl_2 and CoCl_2 , were introduced to the FeCl_2 solution. All the films investigated in this report were deposited at 358 K. The temperature of the reactor was carefully controlled ($\pm 0.2 \text{ K}$) with a PID thermo-controller and a home-made chamber. The films deposited were cleaned in an ultrasonic bath for 5 min to remove ferrite nanoparticles, which were physically adsorbed on the surface of the film.

The surface morphology of the films was observed by an atomic force microscope (AFM) with a commercially available cantilever (Si_3N_4) in the air. The thickness of the films was observed also by the AFM and re-checked with total amounts of metal ions that obtained by inductively coupled plasma (ICP) analysis. The ratio of M/Fe was determined by the ICP analysis. The crystal structure of the film was identified by the powder x-ray diffraction (XRD) method with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation at room temperature. The conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) spectrum was taken by a He/CH_4 gas filled proportional counter at room temperature and Co^{57} source doped in metallic rhodium. The resistivity of samples was measured by four-probe dc-method. Magnetic hysteresis loop was recorded by a vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature. Co25 film was deposited from the solution with 25 mol% of Co/Fe and Mn500 was deposited from the solution of 500% of Mn/Fe .

3. Results and discussion

The ICP analysis showed that the cation molar ratio in Co25 (Co/Fe) is 15.7% and the ratio in Mn500 (Mn/Fe) is 8.2%.

Each ratio corresponds to $\text{Fe}_{2.59}\text{Co}_{0.41}\text{O}_4$ and $\text{Fe}_{2.79}\text{Mn}_{0.21}\text{O}_4$. The different level of foreign metal in the films will be related to the crystal field stabilization energy of Co and Mn ions in the spinel structure. This implies thermodynamic stabilization is an important factor in TLF deposition. The octahedral (O_h) site stabilization energy (OSSE) of $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$ is zero, but that of Mn^{3+} is 95.3 kJ mol^{-1} [8]. If the oxidation state of Mn ions in the reaction solution is $+3(\text{d}^4)$, therefore, the ions will be stabilized and located O_h -sites of the spinel and the concentration of Mn ions in the TLF films might be much higher than the observed value, 8.2%. This suggests that the oxidation number of Mn ions in the TLF film is +2 and the ions will locate very hardly at the lattice point of the ferrite without crystal field stabilization energy: the ratio Mn/Fe in Mn500 film is only 8.2%. However, it was known that about 33% of the Mn^{2+} ions were located at tetrahedral (T_d)-sites in MnFe_2O_4 nanoparticles which were synthesized by wet chemistry [9]. Therefore, we assumed our Mn-ferrite TLF films obeyed this site ratio. On the other hand, it is clear that the Co ions in the TLF films will occupy the O_h -sites of the spinel with oxidation number of +2 because the OSSE of $\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$ is 30.9 kJ K^{-1} that is larger than that of Fe^{2+} and $\text{Co}^{3+}(\text{d}^6)$, 16.7 kJ mol^{-1} [8].

The oxidation potentials of $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}(-1.5415 \text{ V})$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}(-1.92 \text{ V})$, and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(-0.771 \text{ V})$ [10] indicate that Mn^{2+} and Co^{2+} ions will not be oxidized until all Fe^{2+} ions oxidized to Fe^{3+} . Because the oxidation power of our TLF process is adjusted to deposit magnetite ($\text{Fe}^{2.67+}$), these potentials reconfirm that the oxidation state of Mn and Co ions in the TLF films is +2.

Figure 1 shows AFM topographical images of (a) Fe_3O_4 , (b) Co25, and (c) Mn500 TLF films. The images were observed under contact mode with a commercially available cantilever, Si_3N_4 , force constant is 0.05 N m^{-1} . The surface consists of pyramidal grains, but fairly flat. The root mean square roughness is about $100 \sim 150 \text{ \AA}$ in the scan range of $2 \mu\text{m}$. The shape of grains is not changed greatly by the addition of transition metal impurities, as shown in figure 1. The appeared grains in AFM images may be a single grain or aggregations of smaller particles as discussed in the previous report [7]. The surface image was sensitive on the experimental conditions but it did not reflect the anisotropic nature of the TLF film.

The crystal structures of Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , and CoFe_2O_4 are cubic spinel with nearly same lattice parameter. In these ferrites, the scattering power of Mn and Co ions is not far different from the value of the Fe ions. Therefore, XRD patterns of $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$, $0 \leq x \leq 0.3$) resemble each other in positions and relative intensities of peaks. Figure 2 shows the XRD patterns of Fe_3O_4 , Co25, and Mn500. All the films were deposited for 10 min at 358 K. The positions (2θ) of main peaks in each pattern are all the same as shown in figure 2. This indicates that all the ferrite films are the cubic spinel as expected from the reported data [3, 7, 11]. However, the relative intensity of a peak (I_{111}/I_{311}) in the pattern of Co25 extremely enhanced as shown in figure 2. The growing of a particular reflection peak in the XRD pattern indicates oriented crystal growing [5, 6]. The reported I_{111}/I_{311} of magnetite is 8% [11], but that of Co25 is about 110% ($\pm 30\%$). This strong enhancement was observed only in Co- Fe_3O_4 films. As shown at the inset of figure 2, the relative intensity depends on the concentration of Co. The I_{111}/I_{311} was maximized

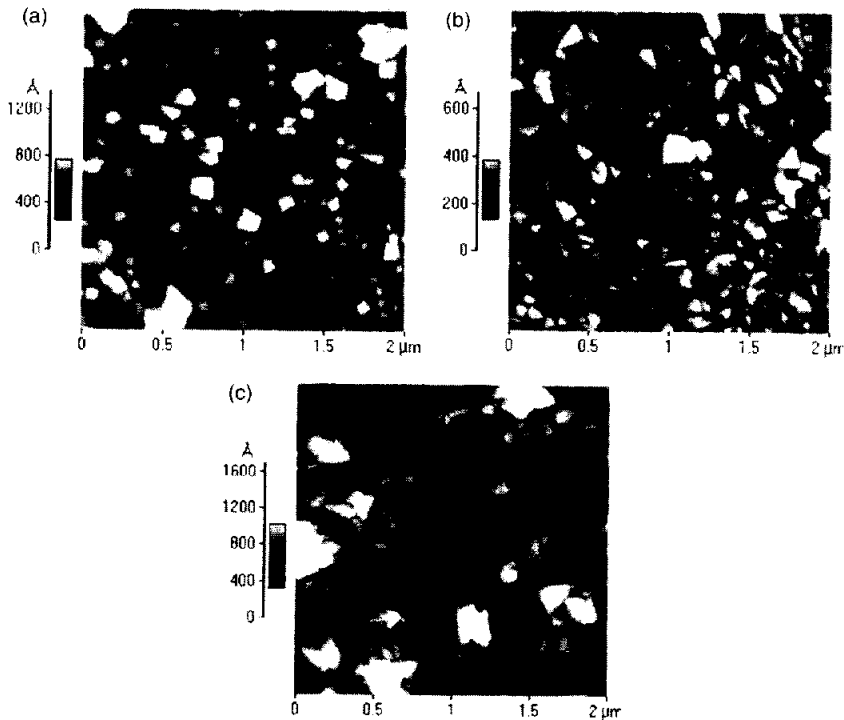


Figure 1. AFM images of TLF ferrite films: (a) Fe₃O₄, (b) Co25, and (c) Mn500. All images taken in contact mode with a Si₃N₄ cantilever at the ambient condition.

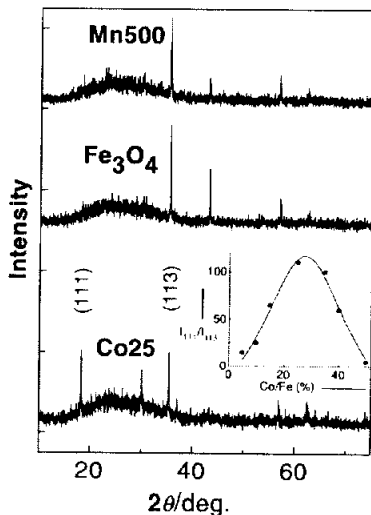


Figure 2. The powder XRD patterns of the Fe₃O₄, Co25, and Mn500. Inset is the plot of the relationship between nominal concentration of Co and the relative intensity of I_{111}/I_{113} .

at around Co25, Fe_{2.59}Co_{0.41}O_{4.00}. We also found that the I_{111}/I_{113} ratio of Co-ferrite films deeply related to deposition time, but there was no dependence on the reaction temperatures (supporting information figure S1(a) and (b)). In addition,

the thickness of a ferrite film depends on the deposition time: ~ 200 nm/10 min and ~ 380 nm/20 min. These suggest that the anisotropy of the Co-ferrite films depends on the number of the repeated-oxidation reaction in the TLF reactor. The oxidation process in TLF process simulates the atomic layer deposition without troublesome thermal decomposition [12]. Alternately supplied positive metal ions and oxide ions to TLF reactor will be deposited on the glass substrate in layer-by-layer along with close-packed layer of the spinel structure. Therefore, the degree of the anisotropy will be increased with the number of the repeated chemical reaction and deposition time on the surface of glass. The anisotropy was reconfirmed by the Mössbauer measurement, as discussed in next section. The growing direction of the Co-Fe₃O₄ films is coincident to the magnetic easy axis, (111), of magnetite. Even though we do not have a reasonable model to explain the relationship between Co level and the anisotropy, we believe that it is the result of the strong interactions between Co²⁺ ions in the O_h -sites of the spinel. The interaction in Co-ferrite was regarded as the main source of the extraordinariness of the ferrite [13].

The oriented attachment [6] can be a main deposition mechanism of TLF, because the produced ferrite nanoparticles during TLF process are in superparamagnetic or weak ferrimagnetic state at the reaction temperature. If then, the deposition process will be affected by the external magnetic field. However, the enhancement was not observed on the XRD patterns of the Mn- and Fe₃O₄-TLF films those were deposited

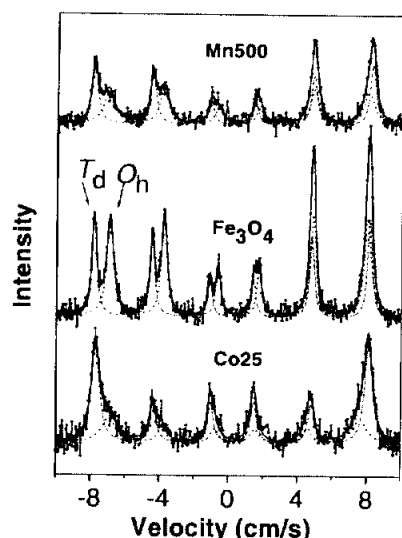


Figure 3. CEMS spectra of ferrite films. Intensity ratio in each sextet which dramatically changed by the transition metal impurities indicate the magnetic anisotropy.

under 0.1 T of magnetic field. Moreover, the enhancement in Co- Fe_3O_4 was not altered by the presence of the external magnetic field during the deposition. This suggests that the oriented attachment may be not a main mechanism of the enhanced anisotropic deposition in TLF process.

The CEMS spectra of TLF films are magnetically split as shown in figure 3. The spectrum of magnetite is consisted of two set of sextets marked by T_d and O_h . Mössbauer parameters of the patterns in figure 3 are close to the known values of magnetite [14, 15], magnetic hyperfine field of T_d site is 49.6 T and that of O_h site is 46.3 T, except the ratios of $I_1 : I_2 : I_3$ and I_{O_h}/I_{T_d} . As shown in figure 3, the intensity ratio is changed by the incorporation of Co and Mn. The intensity ratio for Fe_3O_4 -TLF film is nearly 3 : 2 : 1, but the ratio for Co25 and Mn500 is about 3 : 1 : 1 and 3 : 2.5 : 1, respectively. This indicates that some of magnetic spins tend to aligned in vertical direction of substrate surface in Co25 and parallel direction of substrate surface in Mn500 [14, 15]. It is clear that the vertical magnetization of Co25 is closely related to the structural anisotropy which observed in XRD study. However, the low signal/noise ratio and the ambiguous base line of Mössbauer spectra hindered the quantitative analysis of the degree of anisotropy.

The area ratio (I_{O_h}/I_{T_d}) in each pattern of figure 3 corresponds to the ratio of Fe ions in octahedral [$\text{Fe}^{2.5+}$] and tetrahedral sites (Fe^{3+}). The ratio should be 2 for stoichiometric magnetite (Fe^{3+}) [$\text{Fe}_2^{2.5+}$] O_4 [7]. But, that of our TLF film was less than 1.5 and became smaller by the incorporation of both impurities as shown in figure 3 (see also figures S2(a)–(c) in supporting information). Even though Mn^{2+} do not have OSSE, as discussed in previous section, this fact still strongly supports that both impurities, Co^{2+} and Mn^{2+} , produce Fe^{3+} ions at the O_h -sites. For example, detailed chemical formula for Co25

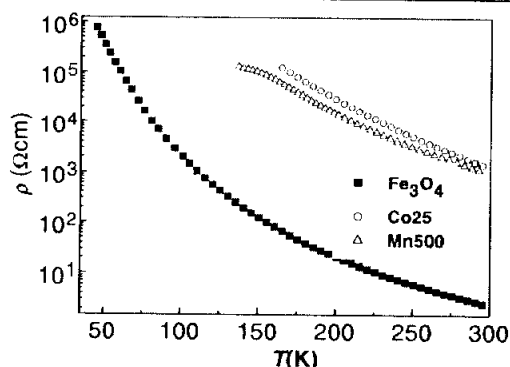


Figure 4. Surface resistivity of TLF films was increased by the incorporation of Co and Mn.

will be $(\text{Fe}^{3+}_{1.00})(\text{Fe}^{2.5+}_{1.18}\text{Fe}^{3+}_{0.41}\text{Co}^{2+}_{0.41})\text{O}_4$, and for Mn500 will be $(\text{Fe}^{3+}_{0.93}\text{Mn}^{2+}_{0.07})(\text{Fe}^{2.5+}_{1.65}\text{Fe}^{3+}_{0.21}\text{Mn}^{2+}_{0.14})\text{O}_4$, where the amount of Co^{2+} and Mn^{2+} was measured by ICP. The increased concentration of the [Fe^{3+}] ions, isolated [Fe^{3+}] ions, which do not take part in the exchange process [16] between [Fe^{2+}] $\leftrightarrow$ [Fe^{3+}] and contribute to I_{T_d} in Mössbauer spectra. In figure 3, the I_{O_h} in Mn500 spectrum is stronger than that of Co25. This reflects that the concentration of [$\text{Fe}^{2.5+}$] ions in Mn500 is higher than that in Co25.

Figure 4 shows the resistivity of TLF films is increased by the incorporation of impurity metals. The exchange process between Fe^{3+} and Fe^{2+} in O_h -sites of the spinel is the well known conduction mechanism of magnetite [16]. Therefore, the resistivity of magnetite increases if the exchange process is suppressed by the presence of impurities or defects in O_h -sites of the spinel. In this context the resistivity data in figure 4, Co25 is more resistive than Mn500, coincides to the estimated ion distributions. The impurity level of Co25 is 0.82, which corresponds to the amount of [Fe^{3+}]+[Co^{2+}], and that of Mn500 is 0.35 which corresponds to the amount of [Fe^{3+}]+[Mn^{2+}]. Moreover, the resistivity of Co25 is about two times higher than that of Mn500 in the wide range of temperature. The results imply that the conduction mechanism of Co- and Mn-ferrite TLF films is the same as magnetite. We also found that the resistivity of the impurity-loaded TLF films greatly depends on x value [4(c)] in $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$, where $\text{M} = \text{Co}$ and Mn , (for Mn, see table S1 of supporting information). These facts support that the phase of M- Fe_3O_4 TLF film is solid solution.

In figure 5, the magnetic hysteresis loops measured in (a) parallel ($\parallel$) and (b) perpendicular ($\perp$) directions to the plane at room temperature are shown. It is worth to note that the loop shape of Co25 is significantly different from others in both plots. The parallel ($H_{c\parallel}$) and perpendicular ($H_{c\perp}$) coercivities of Co25 are 0.15 and 0.21 T, these are about four times larger than Fe_3O_4 and Mn500. The $H_{c\perp}$ of Co25 is comparable to that of the CoFe_2O_4 powder, 0.202 T, and sol-gel coated and sintered $\text{Ti}_{0.2}\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ film, 0.1566 T [17]. These suggest that the Co25 film could be a good candidate for the vertical recording media. We think the anomalous behaviour of Co25 in figure 5 is related to the anisotropies: the film grows along with (111) direction of the spinel and the film magnetized perpendicular direction of the substrate as discussed in the

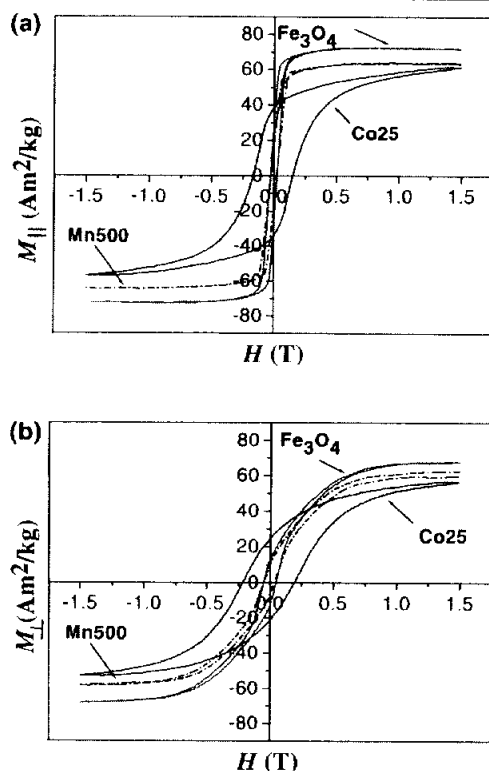


Figure 5. Magnetic hysteresis loops of Fe₃O₄, Co₂₅, and Mn₅₀₀ in (a) perpendicular and (b) parallel to the film surface. Abnormally large H_c will be related to the anisotropic nature of Co₂₅.

XRD and the Mössbauer sections. On the other hand, there was no remarkable difference between Fe₃O₄ and Mn₅₀₀ in the plots except the saturation magnetization (M_s) value as also seen in the XRD analysis.

4. Conclusion

In summary, we observed the most enhanced anisotropy in Fe_{2.59}Co_{0.41}O₄ TLF film. The high coercivity (H_L), 0.21 T, promises that this film is a good candidate for the vertical recording media. The preferred deposition direction of the film coincides with the magnetic easy axis of the magnetite, (111). The enhancement depends on both the number of the deposition reaction and the concentration of Co²⁺ ions in reaction solution. The enhancement was not observed in Mn-Fe₃O₄ and Fe₃O₄-TLF films. Mn²⁺ ions are hardly located in the spinel frame due to the lack of the crystal stabilization energy. The enhanced anisotropy is probably caused by the extra stabilization energy of the Co²⁺ ions in the octahedral sites of the spinel and the interactions between the Co²⁺ ions in the spinel. The alternating deposition of metal ions and oxide ions in TLF process that is a simulation of the atomic layer deposition may help the alignment. The most anisotropic TLF film was Fe_{2.59}Co_{0.41}O₄.

Acknowledgment

This work was supported by Korea Research Foundation Grant (KRF-2001-015-DP0365).

Supplementary materials

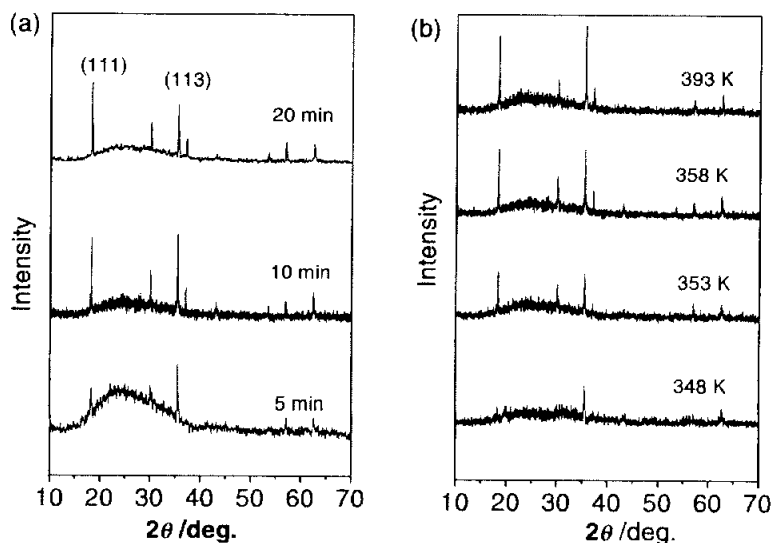


Figure S1. (a) The relative intensity, I_{111}/I_{311} , in XRD pattern of Co₂₅ increases along with the reaction time at constant reaction temperature, 358 K. The deposition time is marked in the plot. (b) I_{111}/I_{311} does not depend on the reaction temperature (>353 K).

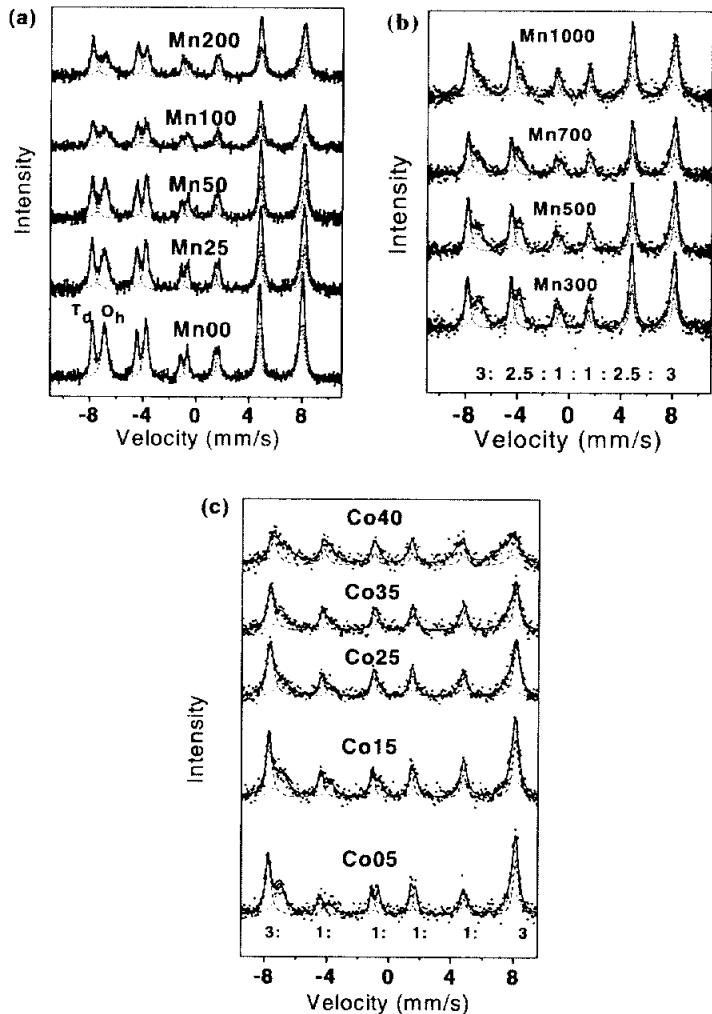


Figure S2. Mössbauer spectra of the Mn-Fe₃O₄, (a) and (b), and Co-Fe₃O₄, (c). The numbers in bottom of (b) and (c) represent the intensity ratios of the peaks.

Table S1. Chemical composition and room temperature resistivity of Mn-Fe₃O₄ TLF films.

Sample	(Mn/Fe%) ICP MASS	Resistivity (Ω) at 290 K
Mn25	0.85	17
Mn50	1.3	23
Mn100	3.0	74
Mn300	7.0	99
Mn500	8.2	285
Mn700	11.3	2280
Mn1000	9.9	13400

References

[1] Valenzuela R 1994 *Magnetic Ceramics* (Cambridge: Cambridge University Press) pp 212–13

[2] Simsa Z, Thailades P, Presmanes L and Bonningue C 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **242** 381–3

Samarasekara P, Rani R, Cadieu F J and Shaheen S A 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 5425–7

Cho T S, Doh S J, Je J H and Noh D Y 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2050–2

[3] Abe M and Tamaura Y 1983 *Japan. J. Appl. Phys. Lett.* **22** L511–15

Abe M, Tamaura Y, Goto Y, Kitamura N and Gomi M 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 3211–13

Abe M, Itoh T and Zhang Q 1994 *Trans. Mater. Res. Soc. Japan B* **15** 1117–21

Zhang Q, Itoh T and Abe M 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 7171–3

[4] Abe M, Tanno Y and Tamaura Y 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 3795–7

Kitamoto K, Kantake S, Abe F and Naoe M 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 4708–10

Lee M S, Kim T Y, Lee C S, Park H C, Kim Y I and Kim D 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* at press

- [5] Park S, Clark B L, Keszler D A, Bender J P, Wager J F, Reynolds T A and Herman C S 2002 *Science* (Washington, DC, USA) **297** 65
- [6] Pacholski C, Kornowski A and Weller H 2002 *Angew. Chem. Int. Edn* **41** 1188–91
- [7] Kim D, Lee C S and Kim Y I 1998 *Bull. Korean Chem. Soc.* **19** 533–9
Kim D, Hwang K S, Lee C S, Sur J C, Shim H K and Kim Y I 1999 *Bull. Korean Chem. Soc.* **20** 1313–17
- [8] West A R 1999 *Basic Solid State Chemistry* 2nd edn (New York: Wiley) p 108
- [9] Chen J P, Sorensen C M, Klabunde K J, Hadjipanayis G C, Devlin E and Kostikas A 1996 *Phys. Rev. B* **54** 9288–96
- [10] Lide D R (ed) 1994 *Handbook of Chemistry and Physics* 75th edn (Boca Raton: CRC press) pp 8–23
- [11] JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) data base, pp 19–629
- [12] Haumann D, Becker J, Wang S and Gordon R G 2002 *Science* (Washington, DC, USA) **298** 402–6
- [13] McCurrie R A 1994 *Ferromagnetic Materials Structure and Properties* (San Diego: Academic) p 133
- [14] Conell R M and Schwertmann U 1996 *The Iron Oxides* (New York: VCH) pp 146–54
- [15] Vertes A, Korecz L and Burger K 1979 *Mössbauer Spectroscopy* (Budapest: Elsevier) chapter 1
- [16] Honig J M 1995 *J. Alloy Compounds* **229** 24–39
Honig J M 1986 *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **96** 391–409
- [17] Chae K P, Lee J G, Kim W K and Lee Y B 2002 *J. Magn. Mater.* **248** 236–40

Anisotropic electrical conductivity of delafossite-type CuAlO_2 laminar crystal

M. S. Lee, T. Y. Kim, and D. Kim^{a)}

Department of Chemistry, Pukyong National University, 599-1 Daeyon-dong, Nam-gu, Pusan 608-737, Korea

(Received 7 May 2001; accepted for publication 23 July 2001)

Delafossite-type CuAlO_2 laminar crystals ($R\bar{3}m$) were prepared through melt by a cooling method from 1423 K. The layer-by-layer structure of the crystal was observed. Because of the structural anisotropy of the crystal, electrical conductivity along the ab plane (σ_{ab}) was higher than that along the c axis (σ_c), $\sigma_{ab} \geq 25\sigma_c$. The anisotropy unveiled that the main conduction path of the crystal is closed-packed Cu^+ layers. The values of the activation energies which were estimated from the Arrhenius plot were ~ 0.20 and ~ 0.13 eV for σ_c and σ_{ab} , respectively. The linearity in the $\log \sigma$ vs $(1/T)^{1/4}$ plot and the positive thermoelectric power ($> +300$ $\mu\text{V/K}$) of the crystal suggested p -type variable-range hopping conduction. © 2001 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1405809]

Optically transparent oxides tend to be electrical insulators by virtue of their large electronic band gap (≥ 3.1 eV). It was well known that some n -type (electron) semiconductors, doped oxides of In_2O_3 , SnO_2 , and ZnO , are exceptionally transparent.¹ On the other hand, no transparent p -type (hole) semiconductor was known until the report of the delafossite-type CuAlO_2 film.² Even though the reported conductivity (σ) of the CuAlO_2 film is about 1 Scm^{-1} at room temperature, which is 3–4 orders of magnitude smaller than that of n -type conducting indium–tin oxide,² this material may realize the noble transparent p - n junction: transparent solar cells and ultraviolet-emitting diodes.²

There are three structural motifs in CuAlO_2 : O–Cu–O fragments along with the c axis, AlO_6 layers, and hexagonal Cu layers perpendicular to the c axis (ab plane). It has been expected that the Cu layers would be the conduction path in CuAlO_2 . For example, Ishiguro *et al.* revealed that the Cu–Cu distances (2.86 Å) in the Cu^+ layers are slightly longer than those found in metallic copper (2.56 Å) and suggested that the nonbonding orbital (d^{10}) of Cu^+ ions creates the semiconduction band in the close-packed layers perpendicular to the c axis.³ The results of *ab initio* calculations suggested also that the Cu layers are bonded by weak $\text{Cu}^+(d^{10})$ – $\text{Cu}^+(d^{10})$ interactions.⁴ Recently, Zuo *et al.* observed d -orbital holes and $\text{Cu}^+(d^{10})$ – $\text{Cu}^+(d^{10})$ bonding in Cu_2O with a quantitative convergent-beam electron diffraction technique.⁵ The distance of Cu–Cu in Cu_2O , 3.02 Å, is slightly longer than that in the CuAlO_2 . Therefore, d -orbital holes and $\text{Cu}^+(d^{10})$ – $\text{Cu}^+(d^{10})$ bonding would be the intrinsic nature of the Cu layers and the electrical conductivity of the ab plane (σ_{ab}) of CuAlO_2 would be higher than that of the c axis (σ_c).

The reported σ of bulk⁶ and film² of CuAlO_2 are 1.7×10^{-3} and $9.5 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$, respectively, at room temperature. However, the σ of CuAlO_2 single crystal is not reported by now because it is difficult to get crystals large

enough to measure the electrical properties. Investigation of the electrical properties of crystalline CuAlO_2 will be very helpful to find a reasonable way to enhance the conductivity of the compound. Therefore, we have grown delafossite-type CuAlO_2 laminar crystals and investigated the electrical anisotropy of the crystals.

Laminar crystals of CuAlO_2 were grown from CuAl_2O_4 –CuO melt by a slow cooling method from 1423 K in air. CuAl_2O_4 was prepared from Cu_2O (97%, Aldrich) and Al_2O_3 (99.99%, Aldrich). A pressed pellet of CuAl_2O_4 (~ 0.3 g) was placed on the top of excess CuO (~ 2 g; 99.9%, Aldrich) powder and then followed the reported heating process.³ The powder x-ray diffraction (XRD) pattern of ground CuAlO_2 crystals coincided well with that of the powder diffraction file (PDF: 77-2493), as shown in Fig. 1(a). There was no detectable amount of the precursor, CuAl_2O_4 ; Fig. 1(b), on the pattern. However, the inclusion of small amounts of flux, CuO: marks (*) in Fig. 1(a), was unavoidable. Therefore, the crystals were leached in 1 N HNO_3 for

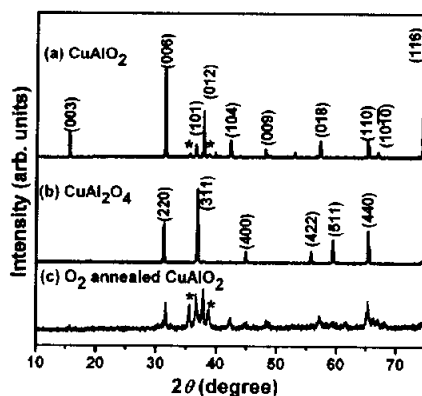


FIG. 1. Room-temperature powder XRD patterns: (a) grounded as-grown CuAlO_2 crystals, (b) CuAl_2O_4 pellet, and (c) annealed CuAlO_2 pellet, for 12 h at 943 K under flowing O_2 . The marks (*) indicate the main peaks of CuO.

^{a)}Electronic mail: donkim@pknu.ac.kr

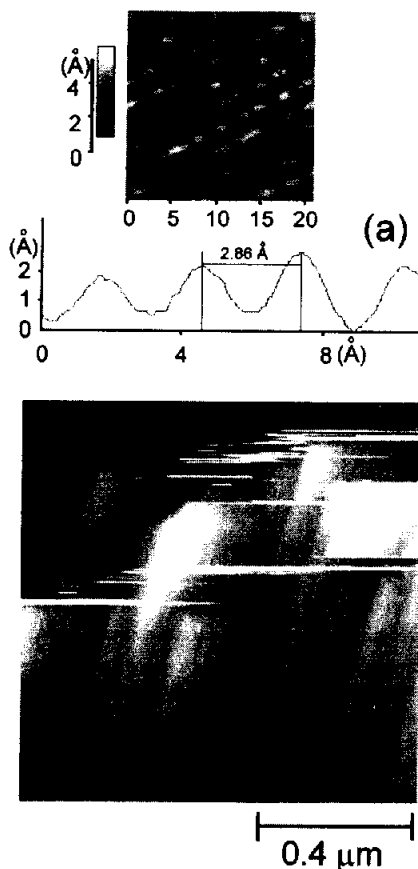


FIG. 2. (a) AFM image of the plane surface of the laminar CuAlO_2 crystal. The distance between close-packed spots is $2.86 \text{ \AA}$, which coincides with the length of the a axis of the crystal. (b) AFM image of the cracked edge of the crystal. The image shows the layer-by-layer structure of the laminar crystal.

three days in order to remove the CuO . The composition of the cleaned crystals was identified by means of energy-dispersive x-ray (EDX) analysis; $\text{Cu:Al}=0.96:1.00$. The laminar crystals were selected to investigate the electrical anisotropy of the CuAlO_2 because the plane surface of the crystal is the ab plane, (001) .³ Dimensions of the selected crystals were $0.9 \times 0.6 \times 0.05 \text{ mm}^3$, typically. The electrical conductivity of samples was measured by means of the automated dc four-probe method. The surface of the crystals was observed by an atomic-force microscope (AFM: PSI Autoprobe-CP) with a commercially available cantilever (Si_3N_4) at the ambient condition.

As shown in Fig. 2(a), the distance between close-packed spots was $\sim 2.86 \text{ \AA}$. That coincides with the distance between Cu ions ($2.86 \text{ \AA}$) in the ab plane of CuAlO_2 . Figure 2(b) is an AFM image of the cracked edge of the laminar crystal. The scratches in the AFM image were caused by the irregular morphology of the area. In the height profile of selected surface layers (not shown), the thickness of a layer ($\sim 16 \text{ \AA}$) approached the c parameter ($16.95 \text{ \AA}$) of the CuAlO_2 unit cell. Therefore, the plane surface of the laminar

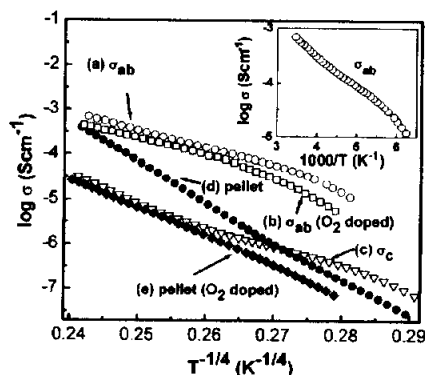


FIG. 3. Temperature dependence of electrical conductivities— σ_{ab} and σ_c indicate conductivities along the ab plane and c axis of the CuAlO_2 laminar crystal, respectively: (a) is along the ab plane of the as-grown crystal; (b) is along the ab plane of the O_2 -doped crystal; (c) is along the c axis of the as-grown crystal; (d) is of the as-grown pellet, and (e) is of the O_2 -doped pellet. O_2 -doped samples, (b) and (e), were annealed for 12 h at 973 K under flowing O_2 . Inset is the Arrhenius plot of the σ_{ab} of the laminar crystal vs $1000/T$.

crystal is the ab plane. Ishiguro *et al.* reported also that the plane surface of the laminar crystal is the ab plane.³

Figure 3 shows the temperature dependence of the conductivity of the crystals. The roughly estimated activation energies (E_a) at the higher temperature region ($>200 \text{ K}$) in the Arrhenius plot, $\log \sigma$ vs $1/T$, were 0.13 eV for σ_{ab} and 0.20 eV for σ_c . These are less than 10% of the optical band gap ($E_g \sim 3.5 \text{ eV}$) (Refs. 2 and 6) of CuAlO_2 . This might be an indication of hole transport in the valence band.^{2,6,7} Within the experimental temperature range, σ_{ab} was higher than σ_c at least 25 times as shown in Figs. 3(a) and 3(c). The high σ_{ab} clearly shows that the main conduction path of CuAlO_2 is the close-packed Cu^+ layers, i.e., the ab plane. This suggests that the close-packed Cu^+ layers would be the main conduction path of the other delafossite-type metal oxides as expected by other workers.⁴

According to the variable-range hopping (VRH) theory,⁷ $\sigma \propto \exp[-(T_0/T)]^{1/(n+1)}$, where n is the dimension of the conduction path, the Cu^+ layers ($n=2$) would obey the $(1/T)^{1/3}$ rule. For conductivity of the close-packed Cu^+ layer (σ_{ab}), however, we found the best linear relationships in the $\log \sigma$ vs $(1/T)^{1/4}$ plot in the high-temperature region ($>180 \text{ K}$), as shown in Fig. 3(a). This indicates that the ab plane is not the perfect two-dimensional structure. The imperfection on the conduction path may be the result of the nonstoichiometric composition ($\text{Cu:Al}=0.96:1.00$) of the crystal.

Even though the exact thermoelectric power (TEP) of the CuAlO_2 samples was not measured due to the thermal and electrical contact problems, the positive TEP of each measurement ($>300 \text{ } \mu\text{V/K}$) was temperature independent in the temperature range of $250\text{--}300 \text{ K}$. Again, this strongly supports VRH p -type conduction. In general, TEP of hopping conductors is independent of temperature: $\text{TEP}_{\text{hopper}} = k_B/q \ln[n/(N-n)]$, where N and n are densities of hopping sites and carriers, respectively.⁷⁻⁹

There might be two possible charge carriers in CuAlO_2 : d -orbital holes in Cu^+ (for example, $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$) and

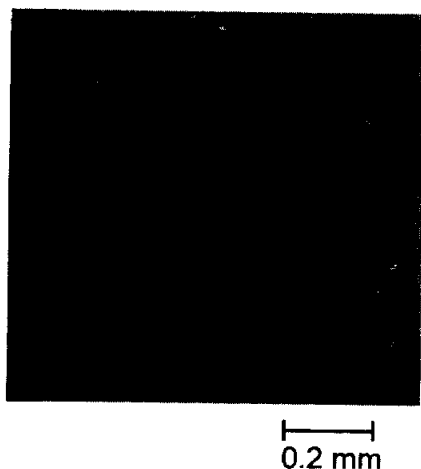


FIG. 4. Optical microscopic picture ($100\times$) of the decomposed surface of the O_2 -doped CuAlO_2 laminar crystal. The crystal was annealed for 12 h at 973 K under flowing O_2 .

Cu^{2+} ions. The formation of the d -orbital holes in Cu^+ would be the intrinsic property of the CuAlO_2 lattice as discussed. Therefore, intentional oxygen doping on CuAlO_2 would be one of the possible ways to increase Cu^{2+} ions in the Cu layers of CuAlO_2 as preformed on CuLnO_2 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) by other workers.¹⁰ They found $\text{Cu}^{+1}\text{LnO}_2$ could be oxidized into $\text{Cu}^{+2.3}\text{LnO}_{2.65}$ by oxygen doping. Therefore, we annealed the laminar crystals and the pressed pellets of CuAlO_2 in the temperature range of 873–973 K for 12 h under flowing O_2 . When the doping temperature was less than 898 K, there were no structural and electrical changes. When the doping temperature was higher than 898 K, however, granular and irregular spots appeared on the surface of the annealed laminar crystals, as shown in Fig. 4. The number of spots was increased with elevated doping temperature. XRD patterns of the annealed pellets showed that the relative intensity of the peaks corresponding to CuO and CuAl_2O_4 was increased with elevated annealing temperature, as shown

in Fig. 1(c). Therefore, it is clear that the doping process decomposes CuAlO_2 into CuO and CuAl_2O_4 . This degradation hindered the charge transportation, as shown in Fig. 3. [Compare Figs. 3(a) with 3(b) for the laminar crystal and Figs. 3(d) with 3(e) for the pressed pellet.]

In summary, we have synthesized delafossite-type CuAlO_2 laminar crystals to investigate the conduction mechanism of the compound. The conductivity of ab plane was at least 25 times higher than that of the c axis of the crystal. The main conduction path of the compound was close-packed Cu^+ layers, and charge carriers were the d -orbital holes in Cu^+ . But Cu^{2+} ions which were formed in the CuAlO_2 by oxygen doping might be not the charge carriers because of the unstable nature of the ions in the CuAlO_2 lattice. Positive thermoelectric power, small E_a , and the temperature dependence of conductivity indicated that the compound is a variable-range hopping p -type semiconductor.

This work was supported by Korea Research Foundation (Grant KRF-99-015-DI0075).

¹T. Otake, K. Ueda, A. Kudo, H. Hosono, and H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. **72**, 1036 (1998); I. Hamberg and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. **60**, R123 (1986).

²H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, Nature (London) **389**, 939 (1997).

³T. Ishiguro, A. Kitazawa, N. Mizutani, and M. Kato, J. Solid State Chem. **40**, 170 (1981); T. Ishiguro, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, K. Tanaka, and F. Marumo, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **B39**, 564 (1983).

⁴A. Buljan, P. Alemany, and E. Ruiz, J. Phys. Chem. B **103**, 8060 (1999).

⁵J. M. Zuo, M. Kim, M. O'Keeffe, and J. C. H. Spence, Nature (London) **401**, 49 (1999).

⁶F. A. Benko and F. P. Koffyberg, J. Phys. Chem. Solids **45**, 57 (1984); Can. J. Phys. **63**, 1306 (1985); Phys. Status Solidi A **94**, 231 (1986).

⁷N. Tsuda, K. Nasu, A. Yanase, and K. Sirtori, Electronic Conduction in Oxides (Springer, Berlin, 1991), and references therein.

⁸P. M. Chaikin and G. Beni, Phys. Rev. B **13**, 647 (1976).

⁹D. Kim and J. M. Honig, Phys. Rev. B **49**, 4438 (1994).

¹⁰R. J. Cava, H. W. Zandbergen, A. P. Ramirez, H. Takagi, C. T. Chen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., J. V. Waszczak, G. Meigs, R. S. Roth, and L. F. Scheemeyer, J. Solid State Chem. **104**, 437 (1993); K. Isawa, Y. Yaegashi, M. Komatsu, M. Nagano, S. Sudo, M. Karppinen, and H. Yamauchi, Phys. Rev. B **56**, 3457 (1997); K. Isawa, Y. Yaegashi, S. Ogata, M. Nagano, S. Sudo, K. Yamada, and H. Yamauchi, *ibid.* **57**, 7950 (1998).