

α -Fe₂O₃에 첨가한 미소량 Eu 불순물의 효과에 대한 연구

A Study of the Effects of Small Amount of Eu Impurities in α -Fe₂O₃

오창현
(Chang-Heon Oh)

Abstract

Crystallographic, electric, magnetic and heat transition properties of α -Fe₂O₃ have been studied with a small addition of Eu impurities. Hematite(α -Fe₂O₃) is a basic ferromagnetic material having rhombohedral structure, which is similar to perovskites structure. Eu is a rare earth element that has an electric configuration of 4f⁷6s². X-ray diffraction pattern of Fe_{1-x}Eu_xO₃ (x = 0.00, 0.04, 0.06) shows an increment of a value when the amount of Eu impurities increased. The VSM data show an increment of magnetization by increasing the amount of Eu impurity. The one with x=0.06 shows the largest increment of magnetic remanence. The magnetic remanence varied from 0.49×10^{-3} emu/g to 0.62×10^{-3} emu/g when Eu impurity is increased by 2 %. Coercivity is decreased as Eu impurity is increased. Resistances is reduced significantly by Eu impurity. There is a clear difference in temperature-dependent resistance depending on the amount of Eu impurities. Especially, there are cusps between 150 K to 175 K. It indicates the change of electronic quantum states inside the atoms by rare earth impurities in rhombohedral structure. Temperature-dependent heat capacity shows that the most effective amount of Eu impurities is 6 %.

Key Words : Hematite, Eu, Fe₂O₃, Magnetization, Resistance

1. 서론

자성 재료는 전자 정보 통신 산업, 우주 항공 산업, 생명 과학 산업등과 같은 첨단 기술 정립의 광범위한 영역에 걸쳐 활발하게 기술 개발이 이루어지고 있는 산업 선도형 재료이면서 또 산화물 상태의 기본 재료로서의 수요도 확대되고 있는 아주 중요한 기본 재료이다. 기본 자성 재료중에서, 헤마타이트(α -Fe₂O₃)는 안정된 산화물로서 가스센서, 온도센서로도 최근 각광을 받는 물질이다[1-3]. 자성체 응용분야에서는 자기기록의 고밀도화 요

구에 부응하여 보다 큰 매체의 보자력을 요구하고 있다. IBM에서 개발한 MR(magneto resistive) 헤드, 1994년 사이언스지에 발표된 La-Ca-Mn-O 필름에서의 GMR(giant magneto resistive) 현상의 발견[2], 또 현재는 CMR(colossal magneto resistive), TMR(tunneling magneto resistive)등에 대하여 활발한 연구가 진행되어, 세계적으로 MR을 향상시키기 위한 노력을 경주하고 있다.

거대MR은 주로 페로프스카이트계 산화물에서 잘 발견되는데, 간단한 페로프스카이트계 산화물의 구조는 ABO₃의 형태를 가진다. A에는 큰 양이온인 희토류 금속(rare earth material)을, B에는 상대적으로 작은 양이온인 전이금속(transition metal)을 취하여 산소의 음이온과 결합한 구조를 취하게 된다. 페로프스카이트계 산화물은 약 160 K 부근에서 급격한 전기 전도도의 변화가 발생하

연세대학교 초미세표면과학연구소
(서울특별시 서대문구 신촌동 134번지,
Fax: 02-392-1592
Corresponding Author : choh@phya.yonsei.ac.kr)
2002년 10월 15일 접수, 2002년 11월 18일 1차 심사완료,
2003년 3월 20일 2차 심사완료, 2003년 4월 7일 최종 심사완료

여 고온 초전도도체 연구에서 활발하게 다루는 구조이다.

자성 및 유전체 재료기술에서 가장 기본적인 강자성체로 전이 금속인 Fe, Co, Ni 등을 들 수 있다. 강자성은 전이금속의 띠전자에 의하여 좌우되는데, 특히 3d 전자가 갖는 높은 상태밀도로 인하여 양의 교환상호작용을 크게하여 강자성이 증가되는 것으로 알려져 있다.

본 연구는 가장 기본적인 강자성 재료라 할 수 있는 철산화물중, 페로프스카이트구조와 비슷한 구조인, rhombohedral 결정구조를 가지는 헤마타이트(α -Fe₂O₃)에 아주 미량의 희토류 금속인 Eu 이온을 주입하여, 그 결정 구조적, 전기적, 자기적 성질의 변화를 살펴보았다.

제작된 시료는 Fe_{1-x}Eu_xO₃ (x = 0.00, 0.04, 0.06) 계이다. 불순물 농도에 따른 시료의 결정 구조의 변화 관찰 및 격자상수를 결정하기 위하여 X선 회절기를 사용하였다. 자기상전이를 연구하기 위하여 진동시료자력계(VSM : Vibrating Sample Magnetometer)를 이용하여 상온에서의 hysteresis 곡선과 온도변화에 따른 포화자화를 측정하였다. 전기적 특성 변화를 관찰하기 위하여, 온도 변화에 따른 저항을 측정하였다. 열적 특성 변화를 관찰하기 위하여 온도 변화에 따른 비열을 측정하였다.

2. 실험

시료의 제작은 (Fe₂O₃)_{1-x}(Eu₂O₃)_x (x = 0.00, 0.04, 0.06)의 다결정시료를 직접 합성법으로 제조하였다. 시료 제조시 Electronic Space Products, Inc. 제품인 순도가 각각 99.999 % 이상인 Fe₂O₃와 Eu₂O₃분말을 사용하였다. 10⁻⁴ g의 정확도를 가지는 전기저울로 필요한 양을 측정하여 질구에 잘게 갈아가며 섞었다. 잘게 충분히 섞은 분말을 수압기로 6,000 N/cm²의 압력을 가하여 알약 모양으로 만든 후, 로터리 펌프 및 유화산 펌프를 이용하여 10⁻⁵ Torr의 압력하에 석영관내에서 진공 봉합하였다. 시료는 정확도 ΔT = ±0.5 K인 온도 제어기로 조절되는 전기로에서 열처리를 하였다. 균일상의 시료를 얻기 위하여 750 °C에서 1일간, 950 °C에서 2일간, 1,100 °C에서 2일간 가열한 후 20 °C/hr로 서서히 상온까지 온도를 내려주었다.

제조한 시료의 결정구조를 조사하기 위해 Cu K α 표적 (λ =1.5405 Å)을 가진 Rigaku Co., Japan X선 회절기(model명: CN2029 D/MAX-IA)

를 사용하여 상온에서 X선 회절도를 얻었다. 이때의 주사속도는 0.05 °/min로 분해능을 증가하여 측정하였다.

시료의 자기적 성질을 측정하기 위해 Lakeshore의 진동 시료 자력계와 최대발생 자기장의 세기가 5 kOe인 전자석을 사용하였다. 시료의 자기적 성질을 측정하기 전에 고순도의 Ni을 사용하여 자력계를 보정하였다. 온도변화에 따른 시료의 자기적 성질은 온도조절기(temperature controller)를 써서 100 K로부터 상온까지 온도를 변화시키면서 온도와 자화의 관계를 측정하였다.

원소 원자들의 양자 상태에 어떠한 변화가 발생할 경우, 이는 거시적으로 전기적 성질의 변화를 측정함으로써 알 수 있다. 전기적 성질의 변화는 온도 변화에 따른 저항을 측정하였다. 일반적인 4-probe 기술을 이용하는 nano-ohm meter (Linear Research, LR700)을 사용하였다. 시료는 직경 6mm의 둥근 알약 형태이다. 표면의 불순물 제거를 위하여 사포를 이용하여 표면을 갈아내었으며, 이때 측정 조건을 균일하게 하기 위하여 두께가 2mm가 되도록 하였다. 또 Perkinelmer 사의 DSC-6를 사용하여 온도 변화에 따른 비열의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 X-선 회절

제작된 시료의 결정 구조 파악을 위해서는 X-선 회절 실험을 수행하였다. 각 시료의 X-선 회절 패턴을 그림 1에 표시하였다. 산화철의 한 형태인 α -Fe₂O₃의 결정구조는 rhombohedral D_{3d}^6 공간군을 형성한다. 격자상수 a 와 α (알파)각은 각각 5.424 Å과 55.283 °이다[4].

시료의 결정 구조 상태 확인을 위한 X선 회절의 Bragg 조건을 $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ 를 적용하였다. 측정오차를 최소로 하기 위하여 θ 값이 90 °로 가까워지도록 측정하였으며, JCPDS card[5]에 따라 Miller 지수[hkl] 적용하였다.

hexagonal 결정구조에서 d_{hkl} 격자상수 a_0 와 c_0 , Miller index (hkl)사이의 관계는 식 (1)에 따라 구하였으며[6],

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} \right) + \left(\frac{l}{c_0} \right)^2 \quad (1)$$

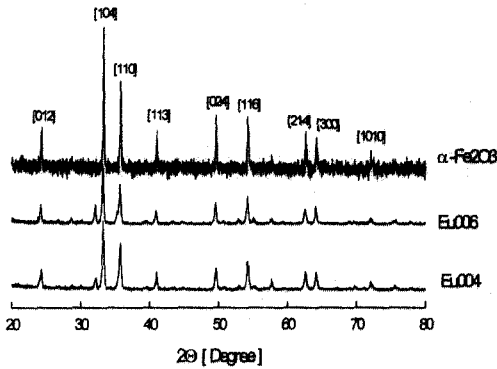


그림 1. X-선 회절 패턴 (a) $x = 0.0$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), (b) $x = 0.06$ (Eu 006), and (c) $x = 0.04$ (Eu 004).

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) $x = 0.0$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), (b) $x = 0.06$ (Eu 006), and (c) $x = 0.04$ (Eu 004).

격자상수 a_0 와 c_0 를 매개 변수화해서 비선형 최소자승법을 이용해서 값을 구하였다. 격자상수 값으로 a_0 와 c_0 에 대해서 $x = 0.04$ 과 $x = 0.06$ 은 각각 5.320 Å, 13.730 Å 그리고 5.425 Å, 13.777 Å를 얻었다. Hematite의 경우 음이온 산소는 육방 밀집구조층(hexagonal closed-packed layer)에, 양이온 Fe는 대칭적으로 octahedral 에 2/3을 차지하고 있다. 이를 rhombohedral 구조로 변환하기 위해서는, hexagonal의 축 a_0 , c_0 를 다음과 같이 변환하여서 구할 수 있다.

$$a = \frac{1}{3} \sqrt{a_0^2 + c_0^2} \quad (2)$$

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2\sqrt{3 + (c_0/a_0)^2}}$$

구한 rhombohedral 격자상수 a , α (알파)값은 $x = 0.04$ 에 대해서 5.512 Å과 59.26° 그리고 $x = 0.06$ 에 대해서 5.559 Å과 59.48° 로, 이는 F. J. Morin[4]에 의해 구한 결과와 비교된다. 격자 상수 분석결과 Eu 의 농도의 증가에 따라 격자상수 a 값이 증가함을 볼 수 있었다.

3.2 VSM 측정

온도에 따른 시료의 자화값의 변화를 살펴보기 위하여, 상온과 104 K에서의 자화값을 측정 하였

다. 자화의 측정은 zero field cooling(ZFC)법을 써서 인가 자기장 100 Oe 하에서 행하였다.

상온에서 $x = 0.0$, $x = 0.04$, 그리고 $x = 0.06$ 에 대하여 각각 0.179, 0.674 그리고 1.614 emu/g를 구하였다. 10 K에서의 경우에는 각각의 시료에 대하여 0.139, 0.561 그리고 1.535 emu/g으로 자화값이 0.1에서 0.14 emu/g 정도 감소하였다. 자화값은 $x = 0.06$ 에서 큰 폭으로 증가했으며, 온도에 따른 자화값의 변화는 $x = 0.04$ 에서 가장 컸다.

Eu 불순물의 농도 증가에 따른 자화값 변화를 상세히 하기 위하여 $x = 0.08$ 시료를 추가 제작하여 측정하였다. $x = 0.08$ 의 경우, 각각 1.916 emu/g과 1.763 emu/g으로 온도에 따른 자화값의 감소를 알 수 있었으나, Eu의 농도 증가에 따른 자화값의 증가폭은 오히려 크지 않았다. spin flip에 의한 자화값의 변화는 관찰할 수 없었다.

시료가 가지고 있는 상온에서의 포화자화, 보자력, 그리고 잔류자화를 관찰하기 위해서 0~±5 kOe 인가자기장 하에서 자기이력곡선을 측정하여 그림 2에 나타내었다.

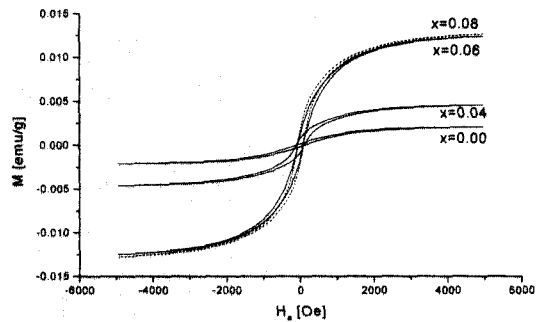


그림 2. 상온 5 kOe의 자장으로 측정된 시료의 자기이력곡선.

Fig. 2. Hysteresis curves of the samples measured with 5 kOe field at r.t.

자기 이력 곡선에서 보면, $x = 0.08$ 과 $x = 0.06$ 은 거의 같은 크기의 자화값을 보이나 이는 최대 인가 자기장 하에서 포화되지 못하고 있기 때문이다. 측정된 시료 모두 최대인가자기장 하에서 포화되지 않았다.

보자력과 잔류 자화값의 비는 $x = 0.08$ 이 $x = 0.06$ 의 경우보다 약 0.56×10^{-5} 정도 큰 값을 가지고 있다. 자기이력실험에서 얻은 포화자화(M_s), 보자력(H_c), 잔류자화(M_r)와 잔류자화와 보자력의 비(M_r/H_c)를 표1.에 적었다.

표 1. 시료의 자기적 특성.

Table 1. Magnetic parameters of the samples.

sample	M_s [emu/g] ($\times 10^{-2}$)	H_c [Oe]	M_r [emu/g] ($\times 10^{-3}$)	M_r/H_c [emu/g Oe] ($\times 10^{-5}$)
$x=0.00$	0.2068	113.62	0.1708	0.1504
$x=0.04$	0.4622	108.92	0.7914	0.7266
$x=0.06$	1.2392	71.443	1.3849	1.9038
$x=0.08$	1.2644	76.127	1.8795	2.4689

Eu 불순물의 농도 증가에 따라 자화의 크기는 증가하는 추세를 보였으며, $x = 0.06$ 에서 가장 큰 증가치를 나타내었고, $x = 0.08$ 에서는 자화의 증가치가 그리 크지 않았다. 인가 자기장이 0일 때 얻어지는 자화량을 나타내는 잔류자화값을 보면, Eu의 농도가 0.02씩 증가함에 따라서 약 0.49×10^{-3} 에서 0.62×10^{-3} 사이로 증가함을 알 수 있다. 한편, 시료가 가지고 있는 고유의 자화량을 0으로 만드는 데 필요한 자기장을 나타내는 보자력은 그 반대로 Eu의 농도 증가에 따라서 감소함을 알 수 있다.

3.3 전기 저항의 측정

Eu 불순물에서의 전기적 변화를 살펴보기 위한 실험으로, 일반적인 4-probe 기술을 이용하는 nano-ohm meter (Linear Research, LR700)을 사용하여 $x = 0.00$, $x = 0.04$, $x = 0.06$ 그리고 $x = 0.08$ 에 대하여 10 K에서 상온까지 온도를 변화하면서 저항의 변화를 관찰하여 그림 3에 표시하였다. 실험 결과는 Eu의 농도 변화에 따라 전혀 다른 전기적 성질을 나타냄을 관찰 할 수 있었다.

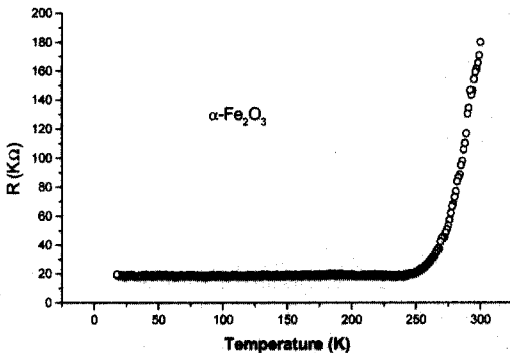


그림 3a. 온도에 따른 $x = 0.0$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 저항.
Fig. 3a. Resistance curves depending on temperature for the samples $x = 0.0$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

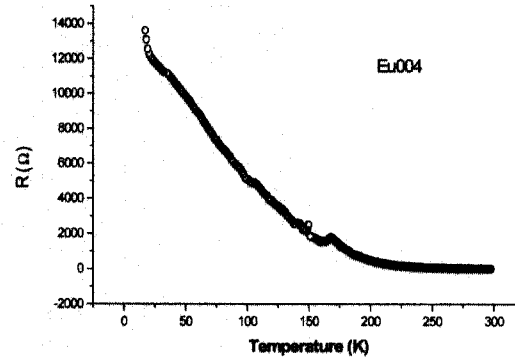


그림 3b. 온도에 따른 $x = 0.04$ (Eu 004)의 저항.
Fig. 3b. Resistance curves depending on temperature for the samples $x = 0.04$ (Eu 004).

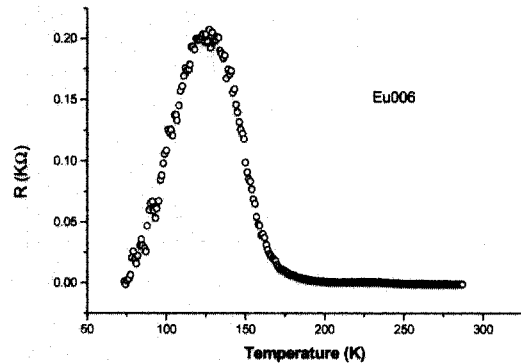


그림 3c. 온도에 따른 $x = 0.06$ (Eu 006)의 저항.
Fig. 3c. Resistance curves depending on temperature for the samples $x = 0.06$ (Eu 006).

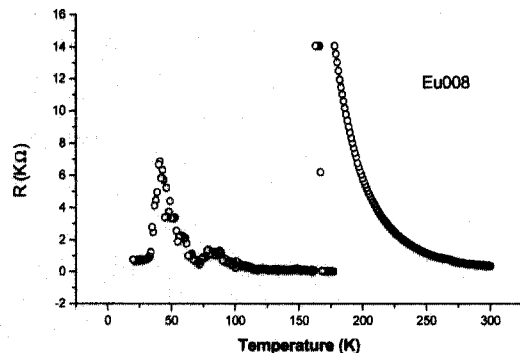


그림 3d. 온도에 따른 $x = 0.08$ (Eu 008)의 저항.
Fig. 3d. Resistance curves depending on temperature for the samples $x = 0.08$ (Eu 008).

그림 3a는 헤마타이트의 경우로, 저온에서 저항이 약 20 KΩ 정도로 매우 크다. 그림 3b, c에서 아주 미량의 Eu 불순물에 의해서도 저항값이 수백Ω 정도로 급격히 감소함을 알 수 있다. Eu 불순물 주입시 150 K에서 175 K 부근에서 저항의 급격한 변화가 일어남을 관찰 할 수 있다. 그림 3d에서, x=0.08의 경우에는 불연속적인 변화 곡선이 관찰되었다. 이 온도 영역은 페로프스카이트계열의 산화물에서 고온 초전도 현상이 발견되는 온도 영역이다. 부도체 상태에서 내부 양자 상태의 변화에 의해서 Cooper Pair가 형성되면서 초전도 현상이 발견되는 것으로 이해되는 온도 영역에 해당한다. Eu 불순물에 의한 전기 저항의 변화는 이 온도 영역에서의 내부 양자 상태의 변화가 발생하였음을 암시한다.

3.4 비열의 측정

온도에 따른 시료의 비열 실험으로, Perkinelmer사의 DSC-6을 이용하여, 220 K부터 400 K사이의 비열의 변화를 측정하여 그림 4에 표시하였다

Eu 불순물의 농도가 증가함에 따라 x = 0.06까지는 비열이 감소하였으나, x = 0.08에서는 오히려 비열이 다시 증가하여 x = 0.00와 x = 0.04사이의 범위에서 비열이 온도에 따라 변함을 관찰할 수 있었다.

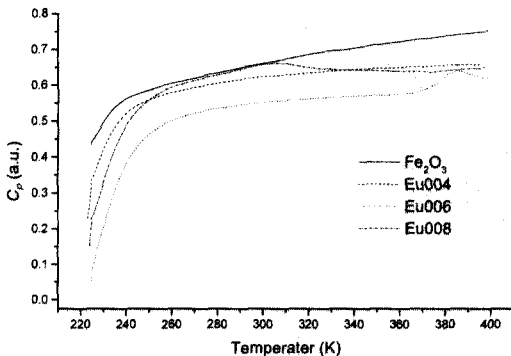


그림 4. 온도에 따른 시료의 비열.

Fig. 4. Heat Capacitance curves depending on temperature for the samples.

4. 결론

rhombohedral 구조를 가지는 α-Fe₂O₃에 희토

류 금속인 Eu를 불순물로 미량 주입하여 그 결정 구조적, 전기적, 자기적 성질의 변화를 연구하여 보았다. X-선 회절 실험 결과, 격자상수 a, a 값은 x = 0.04에 대해서 5.512 Å과 59.26 ° 그리고 x = 0.06에 대해서 5.559 Å과 59.48 ° 로 Eu의 농도의 증가에 따라 a(알파)값이 증가함을 볼 수 있었다.

거시적 자기상전이를 연구하기 위한 VSM 실험 결과, 자화값은 Eu 불순물의 농도 증가에 따라 커짐을 알 수 있었으며, 농도 증가에 따른 변화의 폭은 x = 0.06에서 가장 큰 값의 증가를 나타내었다. 상온에서의 hysteresis 곡선은, Eu의 농도가 0.02씩 증가함에 따라서 약 0.49×10⁻³ emu/g에서 0.62×10⁻³ emu/g 사이로 잔류자화값이 증가함을 보여주었다. 보자력은 반대로 Eu의 농도 증가에 따라서 감소함을 알 수 있었다.

전기 저항의 실험 결과 미량의 Eu 불순물에 의해서 전체 저항값의 급격한 감소가 관찰되었으며, 150 K에서 175 K 부근에서 저항의 급격한 변화가 일어남을 관찰 할 수 있었다. 페로프스카이트 구조와 비슷한 rhombohedral 구조의 산화물 내에서, 희토류 계열의 불순물에 의하여 내부 양자 상태의 변화가 발생함을 알 수 있었다.

온도 변화에 따른 비열 측정에 의하여, Eu 불순물의 농도가 6 %일 때 가장 효과적인 변화가 발생함을 알 수 있었다.

감사의 글

먼저 이 연구를 수행할 수 있는 계기를 만들어 주신 연세대학교 초미세 표면과학연구소의 황정남 소장님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 시료의 제작과 실험에 도움을 주신 한양대학교의 김정기 교수님과 한국외국어 대학교의 이보화교수님께 깊은 감사를 드립니다. 또 실험이 가능하게 지원하여준 한국학술진흥재단에 감사를 드립니다. 이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 (KRF-2000-037-DA0014) 지원에 의하여 연구되었습니다.

참고 문헌

[1] 이은태, 장건익, 정용선, "PECVD 법에 의한 가스센서용 다공성 α-Fe₂O₃ 박막제조", 전기전자재료학회논문지, 12권, 2호, p. 158, 1999.
[2] Il-Kwang, Seung-II Jeong, Gi-Su Oh,

Chung-Sik Shin, and Tae-Young Park,
"Photoelectrochemical Characterization of
GaAs and Doped Fe₂O₃ Semiconductive
Electrodes", Proc. 5th ICPADM, p. 581, 1997.

- [3] 강희복, 이동희, 김상영, 한성진, 성영권, "Fe₂O₃계 NTC thermistor의 첨가물 영향", 한국전기전자재료학회 1989년 춘계학술대회논문집, p. 93, 1989.
- [4] F. J. Morin, "Magnetic Susceptibility of α Fe₂O₃ and α Fe₂O₃ with added titanium", Phys. Rev., Vol. 78, p. 819, 1950.
- [5] Powder Diffraction File, JCPDS(U.S.A), 1980.
- [6] J. G. Kim, Y. J. Kim, and Y. K. Hong, "The Spin-flip transition in the system of (Fe₂O₃)_{1-x}(In₂O₃)_x", Sing. J. Phys., Vol. 8, p. 53, 1991.