ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 25(5), 144-148 (2015) http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2015.25.5.144

Growth of Spinel $CoMn_2O_4$ Thin Films and Post-growth Annealing Effects on Their Physical Properties

D. R. Kim, J. K. Kim, S. W. Yoon, and J. H. Song*
Department of Physics, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received 2 October 2015, Received in final form 20 October 2015, Accepted 20 October 2015)

We grew spinel structured $CoMn_2O_4$ thin films and have studied post-growth annealing effects on their physical properties. After post-growth annealing at 700 °C that is lower than the growth temperature (720 °C), crystal structure became cleared accompanying a change of surface structure. In the temperature dependences of magnetization, phase transitions were observed at ~100 K for both before and after post-growth treated samples which were not observed for the bulk. For both samples, ferromagnetic behaviors were observed above 100 K while it turned to ferrimagnetism at low temperature below 100 K. In particular, the ferrimagnetic behavior became strong after the post-growth treatment. These results indicate that the post-growth annealing process plays an important role in determining the physical properties of spinel $CoMn_2O_4$ thin film.

Keywords : spinel, manganese oxide, post-growth annealing, phase transition, ferrimagnetism

$CoMn_2O_4$ 스피넬 박막의 합성과 후열처리가 박막의 물리적 특성에 미치는 영향

김두리 · 김진경 · 윤세원 · 송종현*
충남대학교 물리학과, 대전시 유성구 대학로 99, 34134

(2015년 10월 2일 받음, 2015년 10월 20일 최종수정본 받음, 2015년 10월 20일 게재확정)

스피넬 결정구조를 지니는 $CoMn_2O_4$ 박막을 증착하였으며 이들 박막의 물리적 특성을 후열처리 이전과 이후로 비교 조사하였다. 증착온도인 720 °C보다 낮은 700 °C에서의 후열처리 과정 이후, 열처리 이전의 불분명했던 tetragonal 결정구조가 분명하여졌으며 이는 곧 표면상태의 변화로도 관측되었다. 자성특성의 경우 약 100 K에서 다결정 형태의 벌크에서는 측정할 수 없었던 상전이가 관측되었다. 상전이온도 이상의 온도에서는 전형적인 강자성 특성을 보이는 반면 상전이온도 이하에서는 페리자성 특성을 보였다. 특히 열처리 이후에는 페리자성 특성은 매우 뚜렷하여졌다. 이와 같은 결과는 후열처리과정이 $CoMn_2O_4$ 박막의 물리적 특성을 결정짓는데 필수적임을 의미한다.

주제어 : 스피넬, 망간산화물, 후열처리, 상전이, 페리자성

I. 서 론

금속산화물 물질은 스핀, 전하, 그리고 격자간의 매우 강한 상호작용으로 말미암아 최근 들어 매우 많은 관심을 받아왔다[1, 2]. 특히 페로브스카이트 결정구조에 기반한 구리 산화물 초전도체는 근세기에 들어 가장 폭발적인 관심을 불러일으켰던 물질 중의 하나라고 하여도 과언이 아닐 것이다[3, 4]. 금속산화물은 이러한 초전도 특성부터 시작하여 거대자기저항, 절반금속, 그리고 최근 들어서는 한 물질에서 자성체 특성과 유전체 특성이 동시에 나타나는 다강체(Multiferroic)까지 실로 유용하면서도 독특한 특성을 보여주고 있다[5-9]. 이처럼 매우 광범위한 물리적 특성과 다양한 종류의 금속산화물 중에서 스피넬 결정구조를 지니는 물질은 일반적으로 AB_2O_4의 조성비로 나타내며 이때 A와 B는 양이온으로서 A는 O^{-2}로 이루어진 사면체(tetrahedron)의 중앙에, 그리고 B는 O^{2-}로 이루어진 육면체(octahedron)의 중앙에 각각 위치하게 된다. 이때 일반적으로 A의 양이온은 +2의 원자가를, B의 양이온은 +3의 원자가를 가지게 되는데 이들 A, B 양이온의 종류에 따라서 스피넬구조 물질은 매우 다양한 특성을 지니고 있는 것으로 알려져 있다[10-12].

스피넬 구조를 지니는 금속산화물 중에서 $CoMn_2O_4$는 상

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author: Tel: +82-42-821-5455,
Fax: +82-42-822-8011, e-mail: songjonghyun@cnu.ac.kr

온에서 정방 정계(tetragonal)의 구조를 지니고 있는 것으로 알려져 있으며 격자상수는 a = b = ~8.1 Å, c = ~9.29 Å이다 [13]. 이처럼 $CoMn_2O_4$ 스피넬이 tetragonal 결정구조를 갖게 되는 이유는 +3의 원자가를 지닌 Mn 이온의 *d* 전자궤도에 총 4개의 전자가 차게 되는데, 이중 t_{2g} 궤도에 세 개의 전자가, 그리고 e_g에 한 개의 전자가 차게 되면서 e_g 궤도에 존재하는 한 개의 전자가 cooperative Jahn-Teller 효과를 일으키기 때문이다. 즉 e_g 궤도를 차지하는 한 개 전자에 의한 cooperative Jahn-Teller 효과가 산소 육면체가 뒤틀게 되고 이러한 뒤틀림이 결과적으로 시료의 결정구조에 전체적으로 tetragonal 대칭성을 일으키기 때문인 것으로 알려져 있다[14-16]. 또한 자성특성은 페리자성(ferrimagnetism) 특성을 띠고 있는 것으로 보고되고 있으나 큐리온도(Curie temperature) 값에 대하여서는 일관적이지 않고 보고되는 값이 서로 다른 것으로 알려져 있다. 이러한 Co와 Mn의 전이금속들에 기반한 $CoMn_2O_4$ 스피넬은 실제로 여러 응용 가능성이 있는 것으로 알려져 나노입자 또는 박막의 형태로 많은 관심의 대상이 되어왔다.

최근 들어 여러 산화물에서 자성체 특성과 유전체 특성이 함께 보이는 이른바 '다강체'가 기존 물질의 기능성을 크게 향상시키는 것으로 알려지면서 다양한 산화물들이 집중적인 연구의 대상이 되고 있다. 이러한 다강체 특성을 나타내는 물질로서의 기본적인 요건은 우선 자성을 주는 성분이 함유되어 있어야 하며 여기에 유전체적인 특성을 줄 수 있는 가능성이 있어야 한다는 것이다. 더불어 이들 두 특성간의 상호작용이 필수적으로 동반되어 있어야 한다는 것인데 이러한 측면에서 볼 때 Co와 Mn에 기반한 스피넬은 다강체 특성을 띨 수 있는 가능성이 매우 농후하다고 할 수 있다.

이 연구에서는 이와 같은 $CoMn_2O_4$ 스피넬 박막을 Pulsed Laser Deposition(PLD) 방법으로 증착하고 이들 시료의 물리적 특성을 정밀 측정하여 조사하였다. 챔버에서 꺼내어진 시료에 대해 이후 물리적 특성을 개선하기 위한 후열처리(post-growth annealing) 과정이 이루어졌으며 이의 효과에 대하여 보고한다. 특히 바로 증착된 시료의 자성적 특성과 이후 열처리 과정을 거친 후 박막의 표면 상태변화와 자성특성의 변화에 대하여 면밀히 비교 분석하였으며 이러한 결과를 바탕으로 안정적인 $CoMn_2O_4$ 스피넬 박막의 합성 조건에 대하여 집중 토론한다.

II. 실 험

총 두께 ~50 nm의 $CoMn_2O_4$ 스피넬 박막 증착을 위하여 PLD 방법을 이용하였으며 이때 박막의 소스로서 사용된 타겟은 고체상반응법에 의하여 단일상(single phase)으로 다결정(poly crystal) 형태로 합성되었다. 기판으로는 Nb이 0.1 wt% 도핑된 $SrTiO_3$(100)[이후 Nb-STO(100)] 단결정이 사용되었으며 챔버에 넣기 전 표면은 아세톤과 메틸알코올로 세척되었다. 증착 과정의 초기부터 끝까지 증착 챔버의 산소 압력(P_{O2})은 6 mTorr로, 그리고 증착시의 기판의 온도(T_g)는 720 °C 유지되었으며 이때 박막의 온도는 적외선 온도감지기를 이용하여 정확히 측정되었다. 박막 표면의 결정구조 및 증착상태는 reflection high energy electron diffraction(RHEED)을 이용하였으며 실시간으로 관찰되었다. 외부에서 8 Hz로 발진되는 KrF 엑시머 레이저가 집광렌즈로 집광되어 quartz 창을 통하여 챔버 내부로 입사되었으며 입사된 레이저는 회전하고 있는 타겟의 표면에 쬐어졌다. 증착이 끝난 후 P_{O2} = 6 mTorr로 증착 조건 그대로 유지되면서 기판 히터의 전원을 꺼, 그 상태로 시료의 온도가 실온까지 떨어지도록 하였다. 증착 후 각 시편의 결정 구조는 고분해능 X-선 회절기를 이용하여 정밀 분석되었으며 이때 X-선의 파장은 K-α1인 λ = 1.54056 Å이었다. 시료의 표면 상태는 Atomic Force Microscope(AFM)로 측정되었으며 자기적 특성은 Magnetic Property Measurement System(MPMS)을 이용하여 측정하였다. 이후 각 시료는 튜부 전기로에서 산소를 대기압으로 흘려주며 700 °C의 온도로 5시간 후열처리 하였으며 이러한 후열처리 전과 후의 물리적 특성을 정밀 비교 분석하였다.

III. 실험결과 및 토의

Fig. 1은 PLD 방법으로 합성된 $CoMn_2O_4$/Nb-STO(100) 박막의 열처리 전과 후 X-ray Diffraction(XRD) θ-2θ 스캔 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 증착된 직후 증착장비에서 꺼내어져 후열처리가 이루어지지 않은 시료

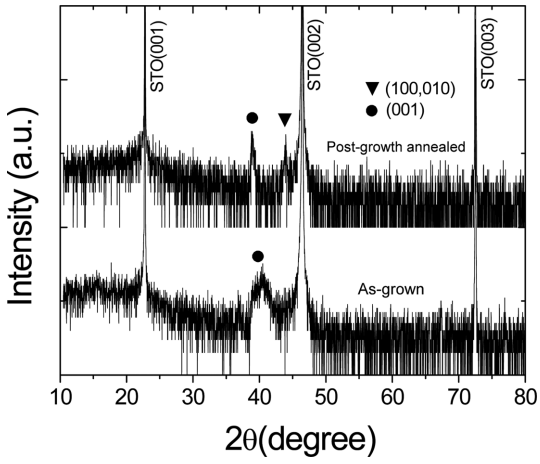

Fig. 1. XRD wide -2 scans for the as-grown and post-growth annealed $CoMn_2O_4$/Nb-STO(100) thin films.

(as-grown)에 대해서는 2θ ≃ 40.3°에서 폭이 대략 ~2.5°인 매우 넓은 픽이 관측되었으며 2θ ≃ 44.0°, 즉 STO(002) 기판 픽의 왼쪽 어깨부분에서는 그다지 뚜렷하지 않은 픽이 관측되었다. 이들 픽에 대한 격자간격(d-spacing) 값은 ~8.944 Å와 ~8.225 Å으로서 벌크의 격자상수 값(a = b = 8.1 Å, c = 9.29 Å)과 비교하여 보았을 때 다소 차이는 있으나 각각이 c-축[$CoMn_2O_4$(001)] 그리고 a,b-축 격자[$CoMn_2O_4$(100,010)]에 기인한 것으로 볼 수 있다. 이들 2θ ≃ 40.3°의 넓은 픽과 2θ ≃ 44.0°의 희미한 픽은, 후열처리를 거치지 않은 박막의 경우 격자상수의 변이 폭이 매우 크고 결정구조가 제대로 형성되지 않았음을 의미한다. 그러나 700 °C의 후열처리 이후에는 그림에서 보는 바와 같이 2θ ≃ 39.95°에서의 픽이 후열처리 이전의 2θ ≃ 40.3° 픽과 비교하여 폭이 매우 좁아졌으며 2θ ≃ 44.0°에서는 픽의 모양이 매우 뚜렷하여졌다. 이는 증착온도 T_g = 720 °C보다 낮은 온도인 700 °C의 후열처리 효과에 의하여 시료의 결정성이 매우 향상되었음을 나타낸다. 또한 이미 설명한 바와 같이 a,b-축과 c-축의 격자상수들이 동시에 측정됨은 $CoMn_2O_4$(100,010)/Nb-STO(100), $CoMn_2O_4$(001)/Nb-STO(100)의 결정방향들이 동시에 섞여있음을 의미한다.

일반적으로 후열처리에 의하여 시료의 결정의 구조가 바뀌면 표면의 상태도 역시 바뀔 것이라 예상된다. 이렇듯 후열처리에 의한 결정구조 변이와 수반되는 박막 표면 상태의 변화를 관찰하기 위하여 후열처리 이전과 이후의 시료 표면을 AFM으로 측정하였으며 각각의 결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 여기에서 보이는 바와 같이 열처리 이전에는 대체로 둥그런 모양을 지니고 지름이 대략 수백 nm의 크기를 갖는 알갱이(grain)들이 관측되었다. 이때 Fig. 2(b)에서 관측되는 바와 같이 알갱이들의 지름은 수백 nm로 컸으나 표면의 요철은 ~10 nm 내외였다. 이러한 시료의 표면이 후열처리 이후에는 Fig. 2(c)에서 보는 바와 같이 둥그런 모양은 사라지고 가느다란 직육면체들이 자가 조립(self assembled)된 것과 같은 모습을 보인다. 특히 특이한 점은 Fig. 2(d)에서 보는 바와 같이 후열처리 이후 표면의 요철이 ~20 nm로 열처리 이전보다 2배 정도 커졌고 알갱이들의 간격도 매우 좁아졌다고 하는 것이다. 이러한 결과는 첫째, 700 °C에서의 열처리 과정을 거치면서 그림1에서 설명한 바와 같이 박막의 결정구조가 tetragonal 구조로 더욱 명확하여졌으며 둘째, 이러한 결정구조 변화가 기다란 직육면체가 자기조립된 것과 같은 표면 상태 변화의 직접적인 원인이 됨을 의미한다.

Fig. 3(a)와 3(b)는 각각 후열처리 이전과 이후 시료들의 자화(magnetization)에 대한 온도의존성 측정결과이며 이때 측정을 위하여 100 Oe의 외부자기장을 박막의 표면과 평행한 방향, 즉 Nb-STO[100] 방향으로 가해주었다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 열처리 이전과 이후 큐리온도는 ~160 K이었으며 이는 벌크의 값과 매우 유사하다[13]. 벌크에서의 측정결과와 비교하여 보았을 때 자화 온도의존성은 100 K 이상에서는 열처리 이전과 이후 모두 벌크의 경우와 비슷한 모양을 보인다[13]. 그러나 100 K 이하에서는 벌크의 경우와 비교하여 매우 다른 경향을 보이며 또한 열처리 이전과 이후에도 크게 다르다. 우선 열처리 이전의 경우를 보면 ~90 K 정도에

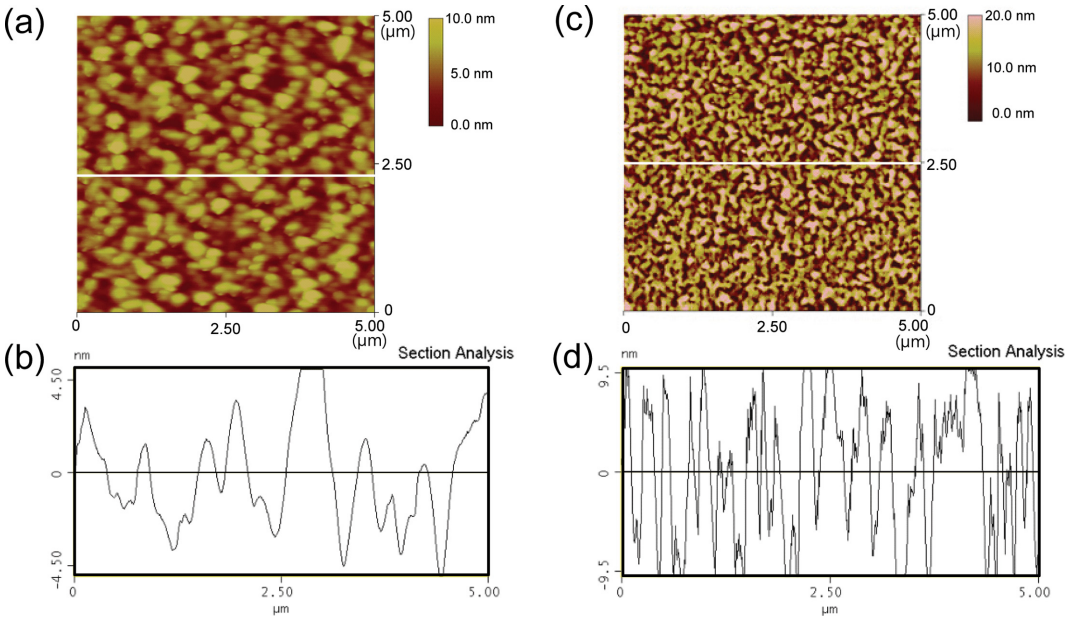

Fig. 2. (Color online) AFM images of (a) as-grown and (c) post-growth annealed $CoMn_2O_4/SrTiO_3$(100) thin films. (c) and (d) show cross section profiles for each.

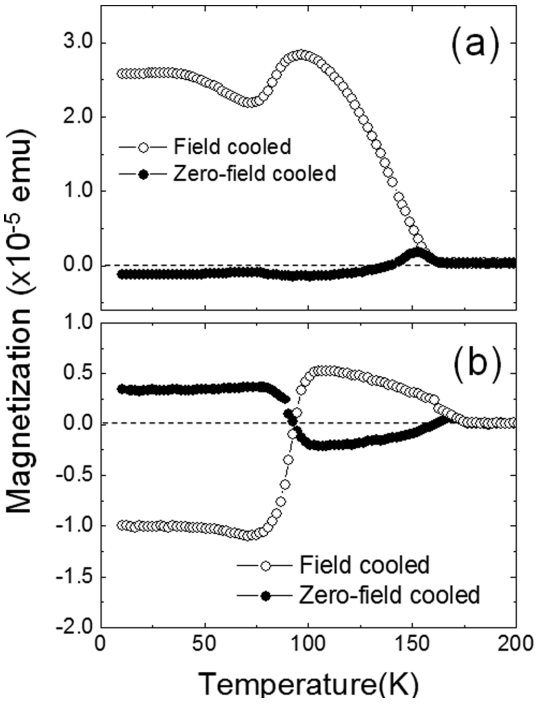

Fig. 3. Temperature dependence of magnetization of (a) as-grown and (b) post-growth annealed $CoMn_2O_4$/Nb-STO(100) thin films.

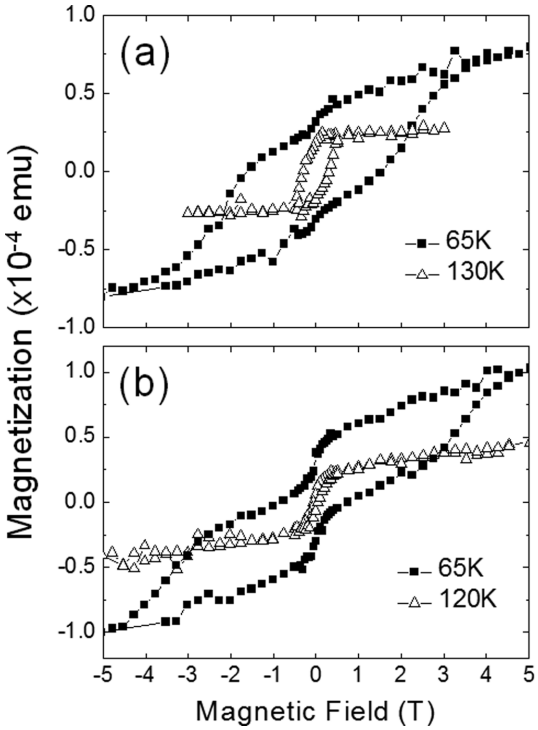

Fig. 4. Magnetization versus magnetic field curves of (a) as-grown and (b) post-growth annealed $CoMn_2O_4$/Nb-STO(100) thin films. The magnetic field was applied along the Nb-STO[100] in-plane direction.

서 Field cooled 자화 온도의존성의 경우 시료의 상변이(phase transition)가 있는 것과 같은 양상을 띤다. 그러나 Fig. 3(b)에서 보는 바와 같이 열처리 이후에는 열처리 이전과는 달리 Zero-field cooled 자화 온도의존성의 경우 100 K 이상 온도에서 음(negative)의 값을 보이던 자화의존도가 온도를 90 K 이하로 내리면서 자화의 값이 ~0.4×10^{-5} emu인 양(positive)의 값으로 바뀐다. 이는 100 K 이상 온도에서와는 달리 90 K 이하에서는 외부에서 걸어준 자기장(100 Oe)의 방향으로 자화의 방향이 바뀌는 것으로 해석된다. 반면 외부 자기장을 걸어주면서 시료의 온도를 낮춘 Field cooled 자화 온도의존성의 경우 100 K 이상에서는 양의 값을 보이던 자화가 90 K 이하에서는 ~-1.0×10^{-5} emu인 음의 값을 보인다. 이와 같은 현상은 상온부터 외부자기장을 걸어주고 시료의 온도를 내려줌으로써 자화의 도메인(domain)을 정렬시키며 자화의 온도의존성을 측정한 Field cooled 측정의 경우, 100 K 이상에서는 자화의 방향이 외부자기장의 방향으로 정렬되어 있다가 온도를 90 K 이하로 내리면서 외부자기장의 방향과 반대 방향으로 정렬됨을 의미한다. 또한 자화의 절대값 크기가 Zero-field cooled보다 큰 것은 같은 방향으로 정렬된 자화의 도메인 크기가 Zero-field cooled의 경우보다는 크다는 것으로 설명된다.

이처럼 특이한 자화 온도의존성을 보이는 시료의 자기적 특성을 보다 세밀히 조사하기 위하여 100 K 이상과 이하에서 시료의 자기이력곡선(*Magnetization* versus *magnetic field*, ***M-H*** curve)을 측정하였으며 Fig. 4는 그 결과를 보여주고 있다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 후열처리를 하지 않은 시료의 경우 Fig. 3(a)에서 보였던 ~90 K에서의 상전이 이상 온도인 130 K에서는 보자력(coercive field)이 ~0.3 T인 전형적인 강자성 특성을 보인다. 더불어 90 K보다 낮은 온도인 65 K에서는 보자력이 ~1.7 T이며 0 T 근처에서 자기이력곡선 모양이 약한 S자 형태를 약한 보이는 약한 페리자성 특성을 보인다. 그러나 열처리 이후 Fig.4(b)에서 보는 바와 같이 90 K 이상의 온도인 120 K에서는 보자력이 열처리 이전보다 크게 줄어들은 강자성 특성을 보였고 90 K보다 낮은 온도인 65 K에서는 보자력이 거의 0 T에 가까웠으며 0 T 근처에서 S자 형태가 매우 크고 뚜렷해진 전형적인 페리자성 특성을 보임을 알 수 있다.

이와 같은 Fig. 3, 4의 자성특성 측정 결과가 의미하는 바는 첫째, 자성의 온도의존성 결과에서 알 수 있듯이 $CoMn_2O_4$ 다결정 시료의 자성특성 측정결과에서는 보이지 않는 ~90 K에서의 상전이가 박막 시료에서는 관측되었으며 이는 방향성을 가진 박막시료에서의 자성특성 분석이 다결정 시료에서 측정할 수 없었던 상전이를 보여줌을 말해주고 있다 [13]. 둘째, Fig. 4(a), (b)에서 알 수 있듯이 비록 증착온도 T_g = 720 °C보다 낮은 온도인 700 °C에서의 후열처리이지만 이

후열처리가 이론계산 상으로 예측되는 $CoMn_2O_4$의 페리자성 특성을 결정짓는데 매우 중요한 역할을 한다는 점이다.

IV. 결 론

스피넬의 결정구조를 지니는 $CoMn_2O_4$ 박막을 증착하였으며 이의 물리적 특성을 측정하였다. 특히 700 °C에서의 후열처리 이후 결정구조, 표면상태, 그리고 자성특성의 변화를 면밀히 조사하였다. 후열처리 과정 이후 tetragonal 결정구조가 더욱 뚜렷해졌으며 표면의 상태는 열처리 이전엔 둥그런 알갱이들이 열처리 이후엔 직육면체들이 자기조립을 한 것과 같은 형태로 변형되었다. 자성특성의 경우, 열처리 이전과 이후 경우 모두 ~90 K 정도에서 다결정의 벌크에서는 측정되지 않았던 상변이가 측정되었으며 이는 결정방향을 지닌 박막이어서 관측될 수 있는 것으로 풀이된다. 100 K 이상에서는 강자성 특성이 측정되었으나 이하 온도에서는 페리자성의 특성이 관측되었고 특히 주목하여야 할 점은 후열처리 과정을 거친 이후 이러한 페리자성의 특성이 매우 크고 뚜렷해졌다는 점이다. 이러한 결과는 후열처리 과정이 $CoMn_2O_4$ 박막의 페리자성 특성을 결정짓는데 매우 중요한 역할을 함을 의미한다.

감사의 글

이 논문은 충남대학교 학술연구비의 지원에 의하여 연구되었음.

References

[1] C. N. R. Rao and B. Raveau, Transition Metal Oxides 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim (1995).
[2] P. A. Cox, Transition Metal Oxides; An Introduction to Their Electronic Structure and Properties, Oxford University Press (1992).
[3] J. G. Bednorz and K. A. Muller, J. Phys. B **64**, 189 (1986).
[4] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
[5] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chenet, Science **264**, 413 (1994).
[6] S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, Nature **392**, 473 (1998).
[7] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, Nature **399**, 560 (1999).
[8] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, Nature **392**, 794 (1998).
[9] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S.-W. Cheong, Nature **429**, 392 (2004).
[10] S. Krupica and P. Novák, Oxides Spinel in Ferromagnetic Materials, Amsterdam: North-Holland Vol. 3, chapter 4 (1982).
[11] R. E. Vandenberghe and E. De Grave, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, (New York: Plenum) Vol. 3, chapter 3 (1986).
[12] M. Han, C. R. Vestal, and Z. J. Zhang, J. Phys. Chem. B **108**, 583 (2004).
[13] S. H. Kang, I. W. Kim, Y. H. Jeong, and T. Y. Koo, J. Cryst. Growth **344**, 65 (2012).
[14] E. Vila, R. M. Rojas, J. L. M. Vidales, and O. Garcia-Martinez, Chem. Mater. **8**, 1078 (1996).
[15] S. T. Kshirsagar and A. B. Biswas, J. Chem. Phys. Solids **28**, 1493 (1967).
[16] D. G. Wichham and W. J. Croft, J. Chem. Phys. Solids. **7**, 351 (1958).