

Ferrite plating 방법에 의한 $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ 박막 제작과 자기적 성질

하태욱 · 이정식

경성대학교 이과대학 물리학과

부산시 남구 대연동 110-1

(1995년 11월 28일 받음, 1996년 7월 29일 최종수정본 받음)

Ferrite plating 방법은 진공이 불필요하고, 저온($< 100^\circ\text{C}$)에서 페라이트 박막을 제작할 수 있다. 이 방법으로 유리 기판위에 80°C 에서 $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($x = 0.0 \sim 0.023$)의 페라이트 박막을 제작하였다. 박막은 60분간 성장시켰으며, 막의두께는 약 9000 \AA 이었고, 거울면과 같은 광택을 지녔다. X-선 회절 실험으로 스피넬 구조의 단일상을 확인하였다. $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ 박막의 구성비 x 는 반응용액에서의 구성비 x' 에 비해 매우낮다($x/x' = 0.04$). Fe_3O_4 ferrite 박막의 포화자화(M_s)는 480 emu/cc 로써 bulk 시료와 비슷한 값을 가졌다.

I. 서 론

산화물 자성체인 스피넬 페라이트(spinel ferrite)는 화학적 물리적으로 상당히 안정하다. 그 특성 때문에 자기기록 재료, 통신용재료, 자석재료 등 광범위하게 이용되고 있다. 그러나 대부분은 ceramic 혹은 단결정 등의 bulk 형태와 페라이트 입자를 분산시켜 이용되는 경우가 많다. 고밀도화를 추구하는 자기 기록 매체의 용도에는 스피넬 페라이트 박막이 필요하기 때문에 이 분야의 연구가 활발하다. [1, 2, 3]

스피넬 페라이트 박막을 제작하는 방법으로는 크게 물리적 방법(PVD)과 화학적 방법(CVD)으로 나눌 수 있다. 물리적 방법으로는 진공증착법과 스퍼터링(sputtering) 방법이 있고, 화학적 방법으로는 고온반응법과 화학수송법등이 있다. 그러나 기존의 이러한 방법들로 페라이트 박막을 제작할 경우 모두 수 백도 이상의 막 성장 온도를 필요로 하기 때문에 기판(substrate)의 재질에 제한이 있었다. [4] 즉, 고온에서 전혀 손상을 입지 않고 견딜 수 있는 기판 물질만이 가능하고, 고온에서 손상을 입을 수 있는 플라스틱(plastic), GaAs-IC 및 종이류 등에 페라이트 박막을 입힐 경우에는 기존의 박막 제작방법으로는 불가능하였다.

Masanori Abe는 이러한 문제점을 해결하는 저온에서($< 100^\circ\text{C}$) 페라이트 박막을 제작할 수 있는 새로운 방법인 페라이트 도금(ferrite plating)법을 개발하였다. [5, 6, 7] 페라이트 도금 방법으로는 reactor방법, 박액막(thin liquid film)방법, spin-drip방법 및 spin-spray방법 등이 있다. 이 방법들을 이용해서, 복사기에 사용되는 toner 및 carrier, 센서(sensor) 물질로 사용되는 pH 센

서 및 urea센서, 자기기록 매체로 사용되는 $Fe_{3-x}M_xO_4$ ($M = Ni, Co, Zn, Mn, Cr$) 등을 제작할 수 있는 것으로 알려졌다. [8] 페라이트 도금방법은 수용액 중에서 박막을 생성하는 방법으로 기판 온도가 100°C 이하로 낮기 때문에 GaAs-IC나 플라스틱(PET, PMMA) 등의 내열성이 없는 물질을 기판으로 사용하는 것이 가능하다. 또 CVD 방법 등의 건식법에 비해서 복잡한 장치를 필요로 하지 않기 때문에 특히 경제적인 측면에서, 제작 비용을 낮게할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구는 80°C 에서 cover glass 위에 박액막법을 이용하여 반응용액에 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ($0 \sim 0.4 \text{ g}$) 첨가 함에 따라 $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($x = 0.0 \sim 0.023$) 박막을 제작하고 제작된 박막의 결정구조, 자기적 성질을 연구하고, 막의 성장 모습을 관찰하고자 하였다.

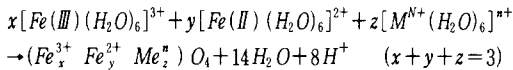
II. 페라이트도금의 원리

일반적으로 도금(plating)이라는 것은 금속염 수용액의 전기분해에 의한 전해도금, 금속염 수용액에 첨가한 환원제의 환원력을 이용하는 무전해 도금으로 분류되는데, 이러한 도금에서는 수용액중의 금속이온은 환원되어 전극 또는 이에 상당하는 고체표면 위에 금속 피막의 형태로 석출된다.

페라이트 도금 방법에서는, 금속염 수용액 중에서 금속 이온을 수용액중의 산소에 의해서 산화시켜, 페라이트 복합 산화물 박막을 제작한다. 산화반응을 이용한다는 점이 종래의 도금방법과 큰 차이가 있다. 이 페라이트 도금 방법은 중금속 이온을 포함한 폐수 처리방법의 하나인 페라이트화 처리법의 반응을 기판 표면위에서 일어나게 하는

것이다. [9. 10]

금속이온의 흡착장소가 되는 -OH 기 및 -COOH 기 등이 표면에 나와 있는 기판에 Fe²⁺ 및 다른 금속이온 (Mⁿ⁺)를 포함한 수용액을 흘려 보내면 이러한 이온들이 흡착된다. 다음으로 산화제에 의해서 흡착된 Fe(II)이온을 산화시키면, 기판 표면에 페라이트 층이 형성된다. 이 페라이트 층의 표면에는 -OH기가 있기 때문에 또 다시 금속이온이 흡착되어, 같은 과정이 반복하게 되어 페라이트 층이 성장되게 된다. 이것을 화학 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



이 반응에 의해 생성하는 페라이트 입자는 반응초기에 페라이트의 핵이 형성되면 그 표면위에서만 반응이 일어나고, 용액중에서의 핵 생성반응은 일어나지 않는다.

III. 실험 방법

기판은 cover glass (18 mm x 18 mm)를 사용하였다. 기판은 중성세제로 세척후, 중성세제 속에 넣어 10분간 초음파 세척을 하고, 다시 증류수에 넣어 10분간 초음파 세척 하였다. 이렇게 세척한 것을 알코올 속에 넣어 5분간 끓인 후 증류수중에서 페라이트 도금에 사용되기 까지 보관하였다.

반응용액은 반응용기에 증류수 1000 cc를 넣은후 완충제로써 CH₃COONH₄ (5.0 g)을 넣은후 N₂ 가스로 bubbling을 2시간 동안 시행하였다. 이 완충제는 반응과정에서 생길 수 있는 HCl로 인해 pH 값의 저하를 막고 막의 질을 향상시킬 수 있다고 보고되고 있다. [13, 14, 15] 이렇게 함으로서 증류수 중에 남아있는 용존산소를 제거하고 각시료에 따라 Table I 과 같이 금속염을 용해시켜 반응용액을 준비하였다.

Table I. Aqueous used in ferrite plating.

sample	FeCl ₂ 4H ₂ O	MnCl ₂ 4H ₂ O
a	2.0 g	0.0
b	2.0 g	0.1 g
c	2.0 g	0.2 g
d	2.0 g	0.3 g
e	2.0 g	0.4 g

산화용액 역시 반응용기에 증류수 1000 cc를 넣은후 CH₃COONH₄ (5.0 g)을 넣고, N₂ 가스 bubbling을 2시간한 후 NaNO₂ (1.0 g)을 용해시켜 준비하였다. 이렇게 기판, 반응용액 및 산화용액의 준비는 모두 실온에서 행하였으며, 반응용액의 pH 값은 7.1이었다.

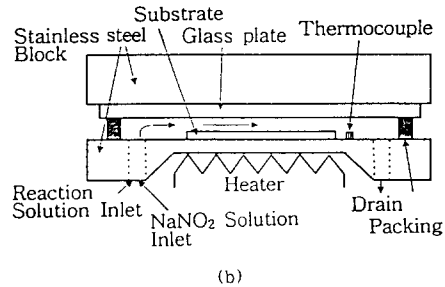
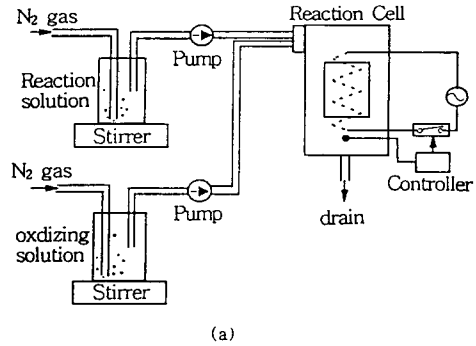


Fig. 1. Apparatus for ferrite plating by thin liquid-film method. (a) and reaction cell (b).

Fig. 1(a)는 페라이트 도금에 사용된 박액막 방법의 장치도를 보여준다. 준비된 기판을 반응조 (Fig. 1(b))에 장치하고 산화용액과 반응용액을 glass plate와 기판 사이의 좁은 공간을 통해 일정한 속도, 즉 반응용액 6.4 cc/min, 산화용액 1.6 cc/min로 마이크로 펌프 펌프를 사용하여 공급하였다. 이때 기판의 온도는 반응조의 뒤편에 부착된 가열판과 온도계 (thermocouple)을 통해 설정온도 (80 ℃)를 일정하게 유지했다. 페라이트 박막은 성장하는 동안 반응용액과 산화용액에는 계속 N₂ 가스를 공급하면서 60분간 유지하였다.

제작한 시료들의 결정구조를 확인하기 위해 x-ray 회절 장치로 Cu K_α 선을 이용하여 회절패턴을 얻었다. 도금된 박막의 자기적 특성은 시편 박막을 다이아몬드 절단기를 사용하여 5 mm x 5 mm의 크기로 절편하여 VSM (Vibrating sample magnetometer)을 이용하여 H_{max}

= 10 kOe의 자장을 부과하면서 박막의 수직 및 수평방향으로 측정하였다. 박막의 두께와 박막에서의 화학적 조성비를 알기위해 VSM측정에 사용한 시료의 절편을 HCl(1:1) 용액에 녹인후 원자흡수분광법(AAS) 실험을 통하여 박막내의 Fe와 Mn의 원소량을 구하고, 그 원소량의 비로 부터 박막내의 화학적 조성비를 얻었다. 그리고 박막의 원소량으로 부터 박막의 두께를 환산 할 수 있었다. 이때 박막의 밀도는 단결정 시료의 밀도와 비슷할 것이라는 가정하에 행하였으며, Fe_3O_4 의 밀도인 5.24 g/cc를 사용하였다[16]. 막의 미세구조는 SEM을 사용하여 관찰하였다.

IV. 결과 및 논의

Fig. 2는 반응용액에서의 조성비 x' 와 박막에서의 조성비 x 와의 관계를 AAS 실험을 통해 얻었다. 수평축은 반응용액을 화학식 $Fe_{3-x'}Mn_{x'}$ 로 표현할때 조성비 x' 를 나타내며, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 의 양을 0.0~0.4 g 까지 증가할 때 $x' = 0.0 \sim 0.507$ 의 값을 가진다. 수직축은 박막내에서 $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ 라고 할때 조성비 x 를 표시하고 있다. x' 의 증가에 따라 x 는 증가하고, 그 기울기 (x/x')는 약 0.04로 낮은 편이다. 이는 박막내에서 Mn의 조성비가 반응용액에서의 Mn의 조성비보다 상대적으로 낮다는 것을 의미한다.

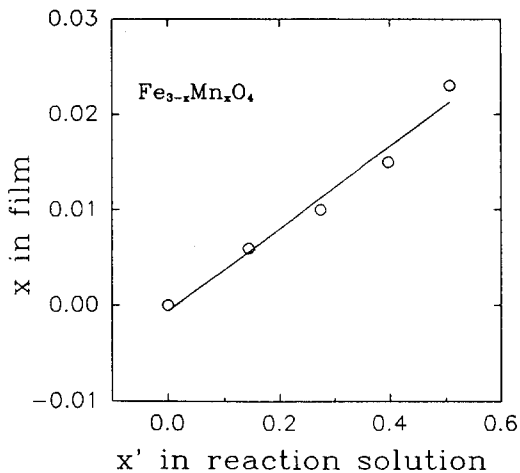


Fig. 2. Chemical composition parameter x in $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ film plotted as a function of x' $Fe_{3-x'}Mn_{x'}$ in reaction solution.

이와같이 반응용액에서 조성비와 박막내에서의 조성비 차이는 Fe와 Mn이온이 고체표면에 흡착하는 정도가 다르기 때문이다. 실제 Mn의 경우 pH 7에서 흡착이 일어나기 시작하여 pH 9~10에서 90% 이상 흡착하는 것으로 알려져 있다. [17, 18] 본실험을 행한 조건에서는 Mn보다 Fe의 흡착율이 훨씬 높았다. 그리고 박막의 두께는 모두 약 9000 Å으로 막성장 속도는 150 Å/min이었다.

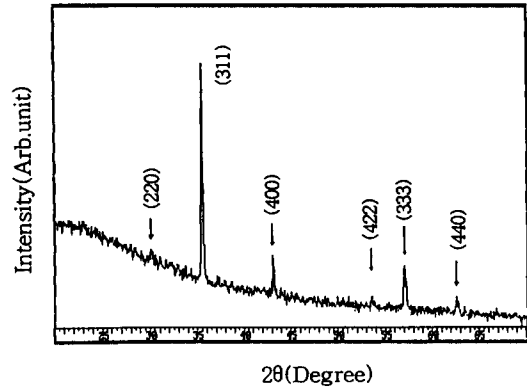


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of Fe_3O_4 film (sample (a)) plated on cover glass.

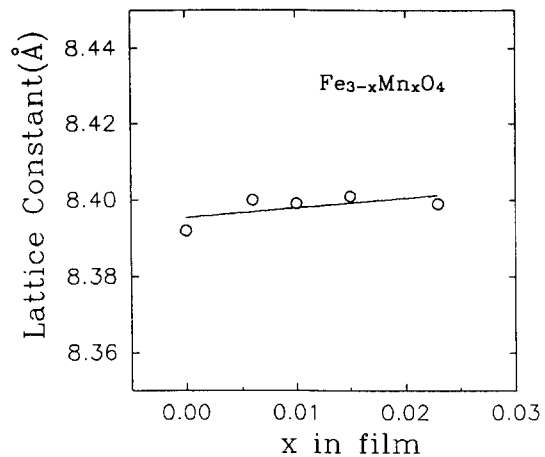


Fig. 4. Lattice constant in $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ films plotted as a function of composition parameter x .

Fig. 3은 시료(a)의 x선 회절패턴이다. 모든 시료는 특정한 선호방향 없이 불순물상이 나타나지않는 spinel 구조의 단일상으로 되었다. 각 회절도에서 구한 격자상수는 Fig. 4에 나타내었으며, Mn이 첨가되지 않은 시료

(a)인 경우 격자상수는 8.392 Å이었으며, 박막내의 Mn의 양이 증가함에 따라 격자 상수는 완만히 증가하는 경향을 보인다. $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ 의 bulk 시료인 경우, $x=0$ 인 Fe_3O_4 의 격자상수는 8.39 Å, $x=1$ 인 $MnFe_2O_4$ 의 격자상수는 8.50 Å로 알려져있다. [16, 19] 제작한 시료들의 격자상수는 bulk 시료와 비교할때 잘 일치한다:

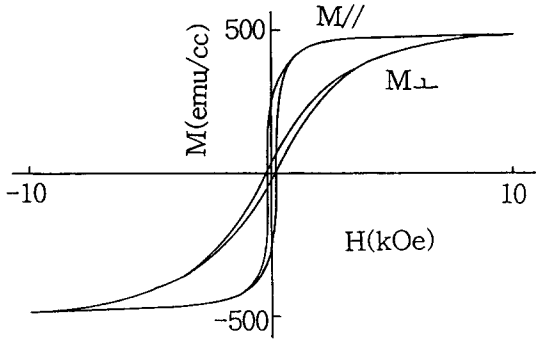


Fig. 5. Magnetization curves for Fe_3O_4 film (sample (a)), measured parallel (//) and perpendicular (\perp) to the film plane.

Fig. 5은 VSM을 사용하여 측정된 자화곡선을 AAS 실험에서 얻은 막의 두께를 고려하여 단위 부피당 자화곡선을 그린 것이다. 박막면에 평행 (M//)과 수직 (M \perp) 자화는 명확한 자기이방성축을 가지지 않는 강자성 형태 특성을 나타낸다. Fe_3O_4 (시료 a)의 경우 포화자화 (M_s)는 수직, 수평에 대해 480 emu/cc를 보였고, 보자력 (H_c)는 약 43 Oe로 나타났으며,

Fig. 6에서 보는 바와 같이 Mn의 함량의 증가에 따라 H_c 와 M_s 는 각각 증가함을 볼 수 있다.

페라이트의 고유자화 (intrinsic magnetization)의 크기는 역스피넬 형태의 이온분포와 A와 B site에서 스핀의 반평행에 의해 설명된다. 이러한 스핀의 배열은 초교환 상호작용의 성질로부터 기대된다. 초교환 상호작용은 A와 B site 사이에 가장 크다. Fe^{3+} 이온은 두자리에 같은 수가 들어가고, 그래서 자기모멘트는 사라지고 순자화는 B site의 M^{2+} 이온의 자기모멘트에 기인한다. Mn 페라이트의 경우 Mn^{2+} 이온의 80%는 정상스피넬을 이루고 나머지 20%는 역스피넬을 이룬다. [16, 19] 그래서 80% 정상스피넬 분포에 의한 자기 모멘트는 $5 \mu_B$ (보아자화) 이고, 20%의 역스피넬 분포에 의한 자기모멘트는 $(4+4)-5=3 \mu_B$ 이다. 그래서 포화자화 M 은 $M=(0.8 \times 5)+0.2 \times 3$ 이므로 Fe_3O_4 의 $4 \mu_B$ 보다

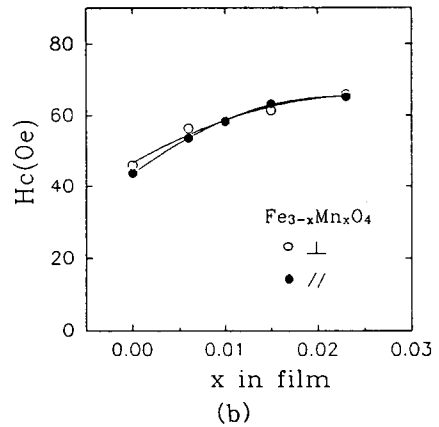
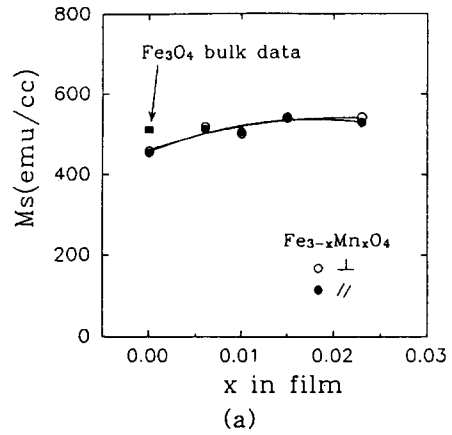


Fig. 6. Saturation magnetization (a) and coercive force (b) of $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ films plotted as a function of composition parameter x .

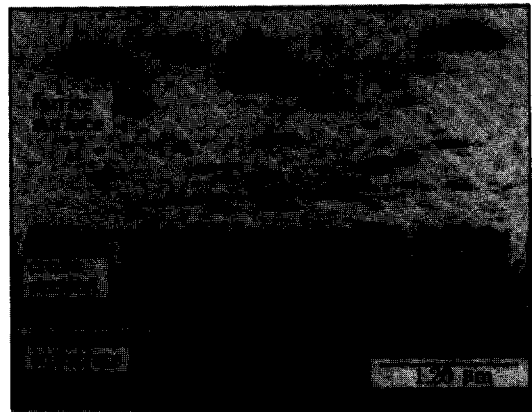


Fig. 7. SEM photograph of the cross section of the sample (c).

크다. Mn^{2+} 이온의 양이 증가할 때 B site에 $4\mu_B$ 인 Fe^{2+} 이온이 $5\mu_B$ 인 Mn^{2+} 이온으로 대체됨으로 인해, 포화자화가 증가한 것으로 사료된다. Fe_3O_4 bulk의 경우 M_s 값 (513 emu/cc) [20]과 비교할때 약간 떨어지나 크게 뒤지지않는 양질의 박막임을 알 수 있다.

Fig. 7은 시료(c)의 SEM 사진으로, 다른 시료의 SEM 사진은 모두 유사하게 나타났다. 막의 표면과 그 절개면을 동시에 관찰하기위해 절개면을 약 5° 기울여 관찰한 것이다. 막의 성장모습은 기둥모양으로 성장하였음을 볼수있고, 막의 두께가 AAS 실험에서 측정된 것과 거의 일치함을 알 수 있다.

V. 결 론

Ferrite plating 방법으로, 반응용액에 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 의 양을 0~0.4g까지 증가함으로써 $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($x=0.0\sim 0.023$)의 페라이트 박막을 제작할 수 있었다. 기판으로 cover glass를 사용하였으며, 기판의 온도는 $80^\circ C$ 를 유지하였다. 이렇게 제작한 박막을 육안으로 관찰할때 유리면과 같은 광택을 가졌다. 또한 손톱으로 긁었을때 흠집이 생기지 않는 강도를 보였다.

X선(Cu K α 선) 회절실험 결과 모든시료는 spinel 구조의 단일상임을 확인하였고, 격자상수는 Fe_3O_4 의 경우 약 8.392\AA 이었으며, Mn의 증가에 따라 격자상수는 증가추세를 보였다. 60분간 반응한 막의 두께는 9000\AA 였으며, 이때 막의 성장속도는 $150\text{\AA}/\text{min}$ 로 계산된다. 반응 pH(7.1)에서 x/x' 는 약 0.04이었다. Fe_3O_4 의 경우 M_s 와 H_c 는 각각 480 emu/cc, 43 Oe로 수직. 수평에 대해 거의 같은 값을 가졌다.

참 고 문 헌

[1] J. S. Lee, T. Itoh and M. Abe, J. Kor. Phys. Soc. **28**(3), 375(1995).
 [2] M. Gormi, H. Furuyama and M. Abe, J. Appl. Phys. **70**(11), 7065(1991).
 [3] A. J. Freeman and Ru-qian Wu, J. Magn.

Magn. Mater, **100**, 497(1991).
 [4] M. Abe, T. Itoh, Y. Tamaura and K. Yoshimura, Proc. ICF-5, India (1989).
 [5] M. Abe and Y. Tamaura, J. Appl. Phys., **55**, 2614(1984).
 [6] M. Abe and Y. Tamaura, Advances in ceramics, **15**, 639(1985).
 [7] T. Itoh, M. Abe and Y. Tamaura, J. Magn. Soc. Jpn., **13**(s1), 869(1989).
 [8] T. Itoh and M. Abe, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, **232**, 107(1991).
 [9] Q. Zhang, T. Itoh and M. Abe, J. Appl. Phys., **73**(10), 15(1993).
 [10] Y. Tamaura, K. Ito and T. Katsura, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **189**(1983).
 [11] M. Abe and Y. Tamaura, Jpn. J. Appl. Phys., **22**, L511 (1983).
 [12] T. Takeda and M. Kiyama, Proc. Int. Con. Jpn., **69**(1970).
 [13] E. W. Gorter, Philips Res. Rep. **9**, 295, 321 and 403(1954).
 [14] T. Itoh, M. Abe and Y. Tamaura, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 839(1988).
 [15] M. Abe, Y. Tamaura, Y. Goto, N. Kitamura and M. Gomi, J. Appl. Phys., **61**, 3774(1987).
 [16] S. Chikazumi and Stanly H. Charap, Physics of Magnetism, John Wiley & sons, New York (1964) pp. 79-109.
 [17] M. Abe and Y. Tamaura, 금속표면기술, **38**(9), 416(1987).
 [18] Y. Tamaura and M. Abe, J. Colloid and Interface Science, **192**(2), 327(1989).
 [19] Alex Goldman, Modern ferrite technology, Van Nostrand Reinhold, New York(1990) pp. 21-43.
 [20] S. Chikazumi, Physics of Ferromagnetism, Tokyo(1978) pp. 212-240.

Preparation of $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ Films by the Ferrite Plating and its Magnetic Properties

Tae Wook Ha, Jeoung Sik Lee

Dept. of Physics, Kyungsoong University, Pusan, 608-736 Korea

(Received 28 November 1995, in final form 29 July 1996)

The magnetic thin films can be prepared without vacuum process and under the low temperature ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$) by ferrite plating. We have performed ferrite plating of $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x=0.0\sim 0.023$) films on glass plate at $80\text{ }^\circ\text{C}$. We got the film 9000 \AA in thickness, having a mirror-like luster. The composition parameter, x , in the $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ films is much smaller than the corresponding one, x' , in the reaction solution ($x/x'=0.04$). The saturation magnetization (M_s) of Fe_3O_4 ferrite film as measured by a VSM was $M_s=480\text{ emu/cc}$ which agrees with Fe_3O_4 bulk samples.