

플라즈마 이온주입 방법에 의한 질화철 제조 및 자기적 성질

김정기 · 김근호 · 김용현

한양대학교 물리학과, 133-791

한승희

한국과학기술연구원 특성분석센터, 130-650

김철성

국민대학교 물리학과, 136-702

(1998년 1월 30일 받음, 1998년 2월 20일 최종수정본 받음)

플라즈마 이온주입 장치를 이용하여 α -Fe foil에 질소 이온을 주입하여 질화철 결정상을 만들었으며, 이때 질소 이온 주입시간을 15분 (FeN15)과 30분 (FeN30)으로 처리하였다. 오제 전자 분광법 (Auger electron spectroscopy : AES)을 이용하여 측정된 주입된 질소 이온의 깊이는 시편 FeN15와 FeN30에서 각각 12000 Å과 40000 Å으로 나타난다. 진동 시편 자력계 (vibrating sample magnetometer : VSM) 측정결과 as-implanted 각각의 시편은 포화자화 값이 순수한 α -Fe foil보다 증가되었으며, 이는 α' -Fe₈N 또는 α'' -Fe₁₆N₂의 결정구조가 그 원인으로 판단된다. 따라서 본 연구는 플라즈마 이온 주입 방법으로 제작된 질화철에서 부분적인 α' 또는 α'' 의 결정구조 형성 가능성을 확인할 수 있었다.

I. 서 론

질화철은 철에 대한 질소의 상대적인 조성에 따라 bcc (body centered cubic) 구조인 α -Fe에서 변형된 bct (body centered tetragonal) 구조의 α' -Fe₈N, α'' -Fe₁₆N₂와 fcc (face centered cubic) 구조인 γ -Fe에서 변형된 γ' -Fe₄N, 그리고 질소의 상대적인 조성이 많은 ϵ -Fe₃N 등으로 분류할 수 있다[1]. 이 중 α'' 과 α' 은 각각의 포화자화가 315 emu/g과 250 ± 10 emu/g으로 순수한 α -Fe의 218 emu/g보다 큰 값을 가지며 γ' 은 193 emu/g로 강자성, γ 와 ϵ 은 상자성 상태로 알려져 있다[2]. Fig. 1에는 대표적인 γ' 과 α'' 의 결정 구조를 나타냈다[3, 4].

이런 여러 결정 상태 중 α' 와 α'' 상태는 1951년 Jack [4]에 의해 처음으로 결정구조와 상태가 결정되었으며, 질소의 상대적 조성에 따라서 c축의 길이가 다른 결과를 나타낸다[5]. 1972년 T. K. Kim과 M. Takahashi가 질화철 박막을 제작하는 과정에서 보자력과 포화자화 값이 큰 상태의 박막이 제작되어 그 원인이 부분적인 α'' 상태의 존

재로 확인되어 그 결정구조의 자기적 성질이 알려지게 되었고[6], 그 제조 방법과 자기적 성질에 관한 연구가 진행되고 있다.

지금까지의 질화철은 벌크와 박막 상태로 만들어 졌는데, 벌크 형태는 철 분말이나 foil을 760 °C 이상에서 수 시간정도 NH₃/H₂을 통과시킨 후 상온이나 액체 질소 또는 액체 헬륨 온도로 냉각시켜 안정적인 상태인 α 와 γ' 의 조성을 억제하는 방법으로 α' 을 제작하여 120 °C에서 수일 정도의 열처리를 통하여 α'' 이 형성되는 과정으로 제작된다[7]. 박막형태는 일반적인 스파터링[8], Facing target 스파터링[9], ion beam 합성 증착[10], 철 박막에 선형 가속기를 이용하여 질소 이온을 주입[11, 12], Molecular Beam Epitaxy(MBE)[13] 등을 이용한 제조 방법과 여러 다른 방법들도 보고되어 있다[14, 15].

위에서 기술한 방법과 유사한 철 foil에 질소 이온을 주입하는 방법은 표면의 경도와 부식에 관한 연구[16] 뿐, 그 결정 구조의 변화에 대한 연구는 미비한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 최근에 그 방법이 개발되어 표면 처리 방법에서 기존의 선형 가속기 형태의 이온 주입 방법

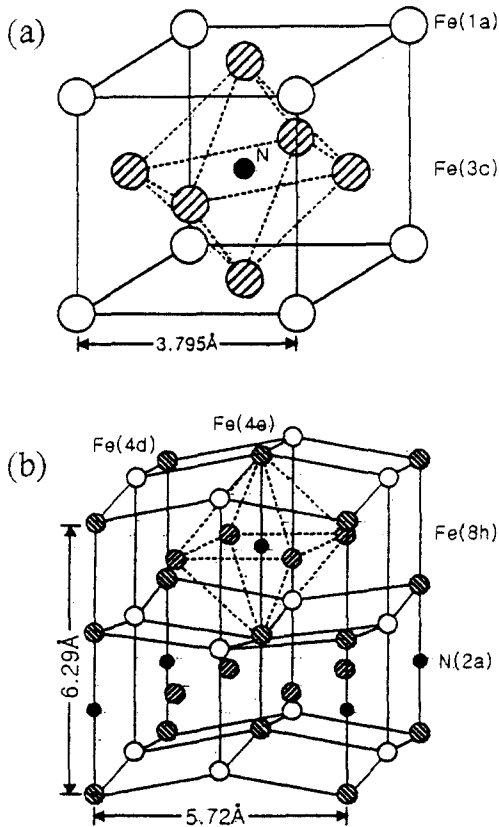


Fig. 1. Crystal structure of (a) γ' -Fe₄N and (b) α'' -Fe₁₆N₂.

과는 다르며 시편의 처리에서 주입양이나 에너지 조절이 쉽고, 대면적 주입이 가능한 플라즈마 이온주입 장치 (Plasma Source Ion Implantation : PSII) [17-20]를 이용하여, 일차적 연구로 bcc 구조의 철 foil에 질소 이온을 주입하여 처리 시간과 처리 후 열처리 온도 변화에 따라 나타나는 다양한 질화철의 결정 구조와 자기적 성질 변화를 X선 회절기 (X-Ray Diffractometer : XRD)와 진동 시편 자력계 (Vibrating Sample Magnetometer : VSM)를 사용하여 관찰하였다.

II. 실험 방법

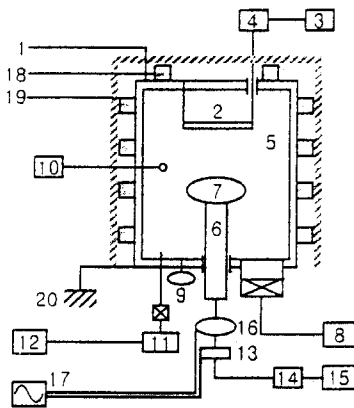
본 연구에의 시편은 철 foil로, 그 크기는 가로 세로의 길이가 25 mm, 두께가 25 μ m 이며 순도가 99.99 %인 Du Pont사의 제품이다. 준비된 시편은 Fig. 2와 같은 PSII 장치에 아르곤 가스를 주입하여 플라즈마를 발생시

킨 후 아르곤 스파터링으로 5분간 처리하여 시편 표면의 산화층 및 불순물을 제거하였다. 그 후 질소 가스를 주입하여 플라즈마를 발생시킨 후 철 foil이 있는 타겟에 100 Hz의 주파수와 펄스 폭이 20 μ s 인 음전압 -60 kV를 가하여 질소 이온을 철 foil에 주입하는 방법으로 질화철 foil 표면막이 조성되었다. 이때 질소 주입 시간이 15분과 30분인 시편을 각각 FeN15와 FeN30로 이름을 붙였다. 제작시 PSII 장치의 실험 조건은 Table I에 나타내었다. 이렇게 제작된 질화철은 진공도 10^{-5} torr를 유지하면서 160 $^{\circ}$ C와 190 $^{\circ}$ C에서 각각 2시간 동안 열처리를 하였다.

철 foil에 주입된 질소 이온의 깊이와 철과 질소의 상대적인 조성은 오제 전자 분광법 (Auger Electron Spectroscopy : AES), 결정 구조의 변화는 입사선으로 특성 파장이 1.541 \AA 인 CuK α 선을 사용하는 Rigaku사의 XRD를 이용하여 측정 각도를 20 $^{\circ}$ 에서 90 $^{\circ}$ 까지 분당 0.02 $^{\circ}$ 씩 scanning 하였으며, 자기적 성질 관측은 Lake Shore사의 Model 7300 VSM을 이용하여 면과 평행한 방향으로 외부 자기장을 가하여 자기 이력 곡선 (magnetic hysteresis curve)을 얻었다.

Table I. PSII implantation parameters.

Implanted ion species	N ₂
Microwave power	200 W
Plasma density	about $\sim 10^9$ /cm ³
Total dose	FeN15 about 1×10^{18} # /cm ² FeN30 about 3.8×10^{18} # /cm ²
Electron temperature	5~6 eV
Base pressure	8.8×10^{-6} Torr
Target size	diameter 40 mm
Nitrogen pressure	1 mTorr
Argon pressure	1 mTorr
Pulsed negative bias	Voltage -60 kV Repetition rate 100 Hz Width 20 μ s
Implantation time	15 min., 30 min.



- | | |
|---------------------|--------------------------|
| 1. Vacuum Chamber | 11. Mass Flow Controller |
| 2. Antenna | 12. Working Gas |
| 3. RF Power Supply | 13. HV Divider |
| 4. Matching Network | 14. HV Modulator |
| 5. Plasma | 15. HV Power Supply |
| 6. Target Stage | 16. Current Transformer |
| 7. Target | 17. Oscilloscope |
| 8. Vacuum Pump | 18. Permanent Magnetic |
| 9. Ion Gauge | 19. Lead Shield |
| 10. Langumir Probe | 20. Chamber Grounded |

Fig. 2. PSII Equipment.

III. 결과분석 및 논의

1. 오제 전자 분광법 (Auger Electron Spectroscopy : AES)

Fig. 3(a)와 (b)는 본 연구 시편에 대한 AES 측정 결과로, 가로축은 스파터 시간으로, 분당 식각은 250 Å이다. Fig. 3(a)는 시편 FeN15에 대한 측정 결과로 표면에서는 미세한 양의 산소와 탄소가 존재하며, 표면에서부터 약 1000 Å의 깊이에서 질소의 상대적인 조성이 약 20% 정도로 관찰되고, 그 이상의 깊이에서는 조금씩 감소하여 깊이가 12000 Å 이후에는 질소가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 따라서 이 시편은 12000 Å 깊이까지 질소 이온이 주입되었다고 판단할 수 있으며, 이때 표면에서 250 Å 부근을 제외하면 질소의 상대적 조성은 약 10% 이하라고 판단된다. 결과적으로 철과 질소가 반응하여 질화철 구조가 가능한 부분은 표면으로부터 12000 Å 이내로 판단할 수 있다.

Fig. 3(b)는 시편 FeN30의 결과로 표면에서 질소의 상대적 조성은 약 22% 정도이며, 깊이가 증가함에 따라 감소하여 15000 Å에서 약 15%의 질소 이온의 조성이 관

찰되었다. 깊이에 대한 질소 이온의 조성 감소가 선형적이라고 가정한다면 질소 이온의 주입 깊이는 40000 Å 이상으로, 이 깊이까지 질화철 구조가 가능하다고 판단할 수 있다. 결과적으로 시편 FeN15보다 시편 FeN30이 주입된 질소 이온의 깊이와 그 양이 증가됨을 알 수 있다. 그 증가의 원인은 Table I에서 보인 바와같이 시료 각각의 총 dose양은 약 $1 \times 10^{18} \# / \text{cm}^2$ 과 $3.8 \times 10^{18} \# / \text{cm}^2$ 으로 FeN30 시편의 질소 이온 주입량이 많음을 알 수 있고, 일반적인 이온 주입에서 dose양이 증가함에 따라 그 시편의 표면 온도는 상승하는 것으로 알려져 있는데 [21] FeN30 시편의 경우 주입되는 질소 이온의 증가에 따른 Fe foil 표면 온도의 상승, 온도 상승과 계속되는 주입에 의한 확산 효과의 영향으로 판단된다.

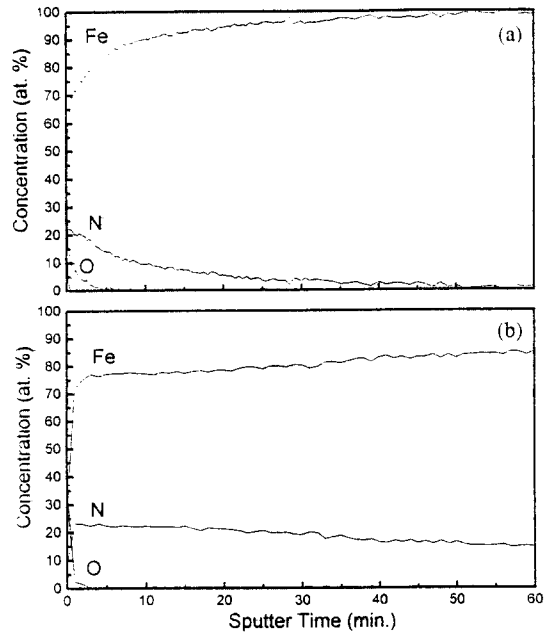


Fig. 3. Auger electron spectroscopy of (a) FeN15 and (b) FeN30.

2. X-선 회절 분석 (X-ray diffractometer : XRD)

본 연구에 사용한 α -Fe foil의 X선 회절 결과로부터 그 격자 상수 a_0 는 Nelson-Riley 함수 [22]

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (1)$$

에 대해 $a_0(\theta)$ 의 값을 일차함수로 그럴 때 나타나는 절편 값, 즉 Nelson-Riley 함수값이 0이 되는 점의 a_0 값을 computer에 의한 최소제곱법으로 격자상수 $a_0 = 2.871 \text{ \AA}$ 를 구했으며 이 값은 분말 상태 철의 격자상수 2.866 \AA [23] 보다 큰 값으로 나타났다.

Fig. 4(a)와 (b)는 각각 시편 FeN15와 FeN30의 as-implanted 및 열처리 온도에 따른 X선 회절 결과이다. X선 측정에서 다양한 결정상을 나타내는 회절선의 구별은 참고문헌[1-6]에서의 data 값을 이용하였다. Fig. 4(a)에서 as-implanted 시편은 α -Fe의 결정 상태에 해당하는 면과 γ' (200)면이 생기고, 42° 부근에 약한 회절선의 강도로 α' (101)면이 생성됨을 알 수 있다. 식(1)을 써서 구한 이 시편의 α -Fe에 대한 격자상수 $a_0 = 2.870 \text{ \AA}$ 는 주입전과 큰 차이가 없음을 알 수 있다. as-implanted 시 조성된 γ' (200)면과 α (200)면은 160°C 에서 열처리 후에는 주입 후 보다 회절선의 강도가 증가됨을 보이며, α (110)면의 회절선 강도는 사라짐을 알 수 있다. 190°C 에서 열처리한 시편은 as-implanted시 조성된 γ' (200)면이 사라지고, α (200)면에 해당하는 회절선의 강도가 as-implanted 보다 줄어 α -Fe와 같은 결정 구조를 나타내며 이 시편을 Nelson-Riley 방법을 이용하여 격자상수를 구한 결과 $a = 2.817 \text{ \AA}$ 으로 주입 전 α -Fe과 비슷한 값을 가진다.

Fig. 4(b)에서 as-implanted 시편은 α (110)면에 해당하는 회절선의 강도가 사라지고, 43° 에서 α' (101)면 또는 α'' (202)면으로 판단되는 면과 γ' (200)면, 69° 에서 ϵ (110)면이 생성되었으며, 56° 의 회절선은 어떤 결정 구조의 면인지 정확히 판단하기 어렵다. 따라서 이 시편은 α 상태와 표면에 형성된 ϵ 그리고 α' 또는 α'' 의 결정상태가 혼합된 형태로 존재한다. 160°C 에서 열처리한 시편은 α' 또는 α'' 과 56° 에서의 회절선 강도가 사라지고, γ' (200)면의 회절선 강도의 감소, α (200)면의 회절선 강도의 증가를 보이며, ϵ (110)면은 계속해서 나타나는 결과를 보인다. 190°C 에서 열처리한 시편은 α (200)면과 α (110)면에 해당하는 회절선의 강도가 as-implanted 시편 보다 상대적인 증가를 보였으며 α' (101)면의 회절선 강도는 상대적으로 감소 하였다.

따라서 as-implanted 시편은 α , γ' , ϵ 그리고 α' 또는 α'' 으로 판단되는 여러 결정 상태가 혼합된 상태로 존재함을 알 수 있었으며, 이 결과는 참고문헌[4]에서 나타나듯이 질소의 상대적 조성에 따라 여러 가지 결정 구조가 가능함을 확인할 수 있었다. 또한 이렇게 생성된 결정 구조는 열처리 온도에 따라 생성된 결정 구조가 증가 또는 감소됨을 알 수 있다.

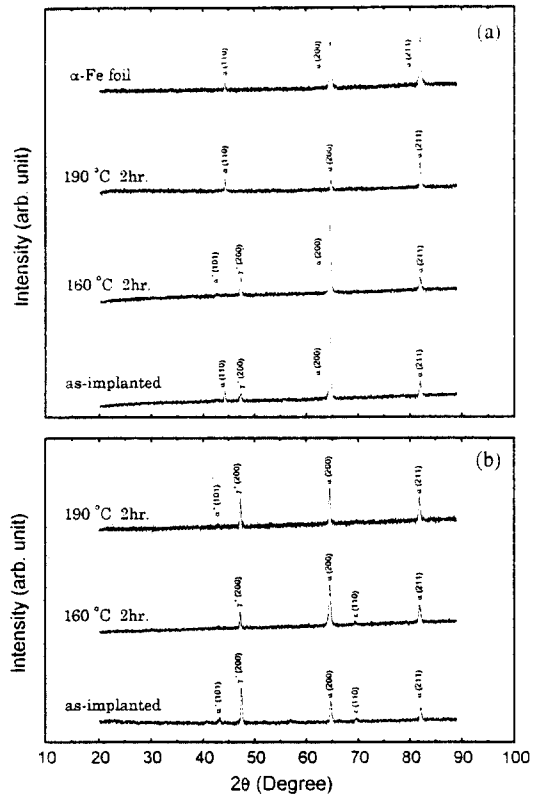


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) FeN15 and (b) FeN30.

3. 진동 시편 자력계 (Vibrating Sample Magnetometer : VSM) 측정

본 연구 시료에 대한 대표적인 자기이력곡선을 Fig. 5에 그렸으며, 이에대한 결과는 Table II에 적었다. 표에서 보듯이 질소 주입전 α -Fe foil은 214.8 emu/g 의 포화자화와 7.94 Oe 의 항자력을 갖는다.

시편 FeN15는 as-implanted와 160°C 에서 열처리한 시편은 항자력과 포화자화 값이 증가되었으며, 190°C 에서 열처리 한 시편은 감소된 결과를 보인다. 이는 Fig. 4(a)에서 알 수 있듯이 as-implanted와 160°C 에서 열처리한 시편은 포화자화 값이 $250 \pm 10 \text{ emu/g}$ 인 α' 과 193 emu/g 인 γ' 의 결정구조가 혼합된 형태로 존재하여 전체적인 포화자화 값의 증가에 영향을 준 것으로 판단되며[2], 190°C 에서 열처리한 시편은 α -Fe foil과 같은 결정상태를 보이지만 α (200)면 회절선 강도의 상대적 감소가 포화자화와 항자력 감소에 영향을 준 것으로 사료된다[24].

Table II. Magnetic properties of FeN15 and FeN30 sample.

sample heat treatment condition	FeN15		FeN30	
	σ_s (emu/g)	H_c (Oe)	σ_s (emu/g)	H_c (Oe)
α -Fe	214.8	7.94		
as-implanted	217.8	8.69	219.5	9.42
160 °C 2 hr.	216.4	9.77	167.0	10.81
190 °C 2 hr.	181.2	5.30	207.6	12.30

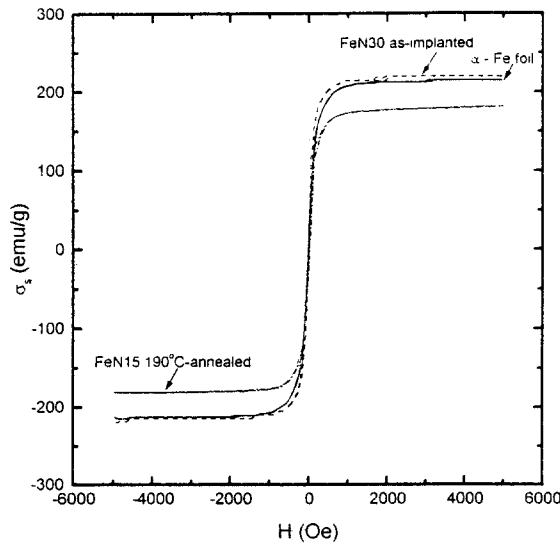


Fig. 5. Hysteresis curves of α -Fe foil, as-implanted FeN30, and 190 °C-annealed FeN15.

시편 FeN30의 as-implanted는 항자력과 포화자화 값이 증가된 결과를 보이며, 190 °C에서 열처리 한 시편은 as-implanted 보다 감소된 결과를 보이고 160 °C에서 열처리 한 시편은 포화자화 값이 감소되는 결과를 보인다. as-implanted 시편에서 항자력과 포화자화 값의 증가는 Fig. 4의 (b)에서 알 수 있듯이 이 시편은 상자성인 ϵ 의 결정상태와 α' 또는 α'' 그리고 γ' 의 결정상태가 혼합된 상태로 전체적인 포화자화 값의 증가 양이 크지 않음을 설명할 수 있다. 160 °C에서 열처리 한 시편은 γ' 과 상자성인 ϵ 결정상태가 α 결정상태와 혼합된 형태이므로 α -Fe 상태보다 포화자화는 감소하고 항자력은 증가 하였다[2]. 190 °C에서 열처리 한 시편은 α , γ' 의 결정상태가 혼합된 상태로 존재하

므로 α -Fe 상태보다 포화자화의 값이 감소 하였으며, 항자력의 증가는 γ' (200)면의 회절선 강도 증가로 판단된다[24].

IV. 결 론

플라즈마 이온주입 장치를 이용하여 두께가 25 μm , 격자상수 $a_0 = 2.871 \text{ \AA}$ 인 bcc 구조의 α -Fe foil에 질소 이온을 주입하여 질화철 표면막 구조를 만들었다.

그 결과 시편 FeN15은 질소 이온이 12000 \AA 까지 주입되어 foil의 전체적인 두께를 고려한다면 시편의 표면에 질화철 구조가 형성되었으며, as-implanted 시편은 γ' , 160 °C에서 열처리 후에는 α' 상태의 결정구조가 부분적으로 형성되었으며, 190 °C에서 열처리 한 시편은 α -Fe foil과 같은 상태의 결정구조가 되었다. 그 결과 포화자화 값은 as-implanted된 시편이 α -Fe foil보다 증가된 결과를 보였으며, 전체적인 항자력은 190 °C에서 열처리 한 시편을 제외하면 크게 변하지 않았다.

시편 FeN30은 질소 이온이 40000 \AA 이상 주입되어 FeN15 보다 많은 부분에서 질화철 구조가 형성되었으며 as implanted 시편은 γ' , ϵ , α' 또는 α'' 의 결정상태가 혼합된 형태로 존재하며, 160 °C에서 열처리 후에는 α' 또는 α'' 의 결정상태가 없어지고, 190 °C에서 열처리 한 시편은 ϵ 의 결정상태가 없어진 결과를 보인다. 그 결과 포화자화 값은 as-implanted된 시편이 α -Fe foil보다 증가된 결과로 연구한 시편 중 가장 많은 증가를 보이며 전체적인 항자력은 크게 변하지 않았다.

이번 연구를 통하여 플라즈마 이온주입 방법을 이용하여 α -Fe foil 표면에 다양한 질화철의 형성 가능성을 확인하였으며, 자기적 성질의 관점에서 그 응용성이 많은 α' 또는 α'' 결정구조의 형성이 가능함을 알 수 있었다. 따라서 연구에 사용한 시편보다 얇은 foil이나 박막은 α'' 결정상태의 제조가 가능할 것으로 기대되며 앞으로 철 박막이나 foil에 플라즈마 이온주입 장치를 이용한 제조방법에 관한 연구와 정확한 자기적 성질 규명을 위해 거시적 및 미시적 방법 모두를 사용하는 연구가 더 진행되어야 하겠다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 한양대학교 교내연구비에 의하여 연구 되었음. 또한 부분적으로 교육부 학술연구조성비 (과제번호 : BSRI-97-2447)에 의해 도움을 받았기에 이에 감사드립니다

참 고 문 헌

- [1] W. E. Wallace and M. Q. Huang, J. Appl. Phys. **76**, 6648(1994).
- [2] Robert M. Metzger and Xiaohua Bao, J. Appl. Phys. **76**, 6626(1994).
- [3] J. M. D. Coey, J. Appl. Phys. **76**, 6632(1994).
- [4] K. H. Jack, Proc. R. Soc. London, Ser. A**216**, 200 (1951).
- [5] K. H. Jack, Proc. R. Soc. London, Ser. A**200**, 200 (1951).
- [6] T. K. Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett. **20**, 492(1972).
- [7] J. M. D. Coey, K O' Donnel, Qi Qinian, E Touchais and K. H. Jack, J. Phys. Cond. Matter **6**, L23 (1994).
- [8] M. H. Kryder, S. Wang and K. Rock, J. Appl. Phys. **73**, 6212(1993).
- [9] C. Lin, D. C. Sun, S. Liu Ming, E. Y. Jiang, and Y. G. Liu, Thin Solid Films **279**, 49(1996).
- [10] T. Weber, L. de Wit, F. W. Saris, and P. Schaaf, Thin Solid Films **279**, 216(1996).
- [11] Kensuke Nakajima and Shoichi Okamoto, Appl. Phys. Lett. **54**, 2536(1990).
- [12] Kensuke Nakajima and Shoichi Okamoto, Appl. Phys. Lett. **56**, 92(1990).
- [13] Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, K. Mitsuoka, and A. Sakuma, J. Appl. Phys. **76**, 6637 (1994).
- [14] M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, T. Wakiyama, M. Kinoshita, and W. Ohta, IEEE Trans. on Magn. **29**, 3040(1993).
- [15] K. Umeda, Y. Kawashimo, M. Nakasone, S. Hardada, and A. Taki, Jpn. J. of Appl. Phys., **23**, 1576 (1984).
- [16] U. Ebershach, F. Henny, U. Winckler, G. Reisse, and C. Weissmantel, Thin Solid Films **112**, 29 (1984).
- [17] J. R. Conrad, S. Baumann, R. Fleming, and G. P. Meeker, J. Appl. Phys. **65**, 1707(1989).
- [18] J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, and Frank J. Worzala, J. Appl. Phys. **62**, 4591(1989).
- [19] S. Han, H. Kim, Y. Lee, J. Lee, and S. Kim, Surf. Coat. Technol. **82**, 270(1996).
- [20] S. Han, Y. Lee, H. Kim, G. Kim, J. Lee J. Yoon and G. Kim, Surf. Coat. Technol. **93**, 261(1996).
- [21] Emanuele Rimini, *Ion Implantation: Basics to Device Fabrication*, Kluwer Academic Publishers, Boston (1995) pp. 59~63.
- [22] Leonid V. Azaroff and Murtin J. Buerger, *The Power Method in X-ray crystallography*, McGraw-Hill, New York(1958) pp. 219~245.
- [23] JCPDS, Powder diffraction file No. 5-0628, New Jersey.
- [24] R. Pauthenet, Conf. on high Field Magn. Amsterdam : North-Holland Publ. Co. 1983, p. 77.

Magnetic Properties and Production of Fe-N Phases by Plasma Source Ion Implantation

J. G. Kim, G-H Kim, and Y. H. Kim

Department of Physics, Hanyang University, Seoul 133-791

S. H. Han

Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650

C. S. Kim

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702

(Received 30 January 1998, in final form 20 February 1998)

Fe-N(iron-nitrogen) crystal phases were prepared by nitrogen ion implantation into α -Fe foil with Plasma Source Ion Implantation (PSII). Ion implantation time of sample is treated 15 minutes (FeN15) and 30 minutes (FeN30). The nitrogen depth profiles measured by Auger electron spectroscopy (AES) were determined to be about 12000 Å and 40000 Å for the samples of FeN15 and FeN30, respectively. The results of vibrating sample magnetometer (VSM) show that the saturation magnetization of the samples of as-implanted FeN15 and FeN30 was higher than that of pure α -Fe foil, which may be owing to α' -Fe₈N or α'' -Fe₁₆N₂ phases. Accordingly this study shows the possibility of the partial formation of α' or α'' phase in iron nitrogen produced by PSII method.