

페라이트 도금법에 의한 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 박막의 제조와 자기적 성질

하태욱 · 이정식

경성대학교 물리학과
부산시 남구 대연동 110-1, 608-736

김일원

울산대학교 물리학과
울산시 남구 무거동 산29, 680-749

(1998년 7월 24일 접수, 1998년 9월 11일 최종수정본 받음)

페라이트 도금 방법은 진공이 불필요하며 저온($<100^\circ\text{C}$)에서 페라이트 박막을 제작할 수 있다. 이 방법으로 기판 온도 80°C , 산화용액의 pH 7.1~8.8 영역에서 모두 스피넬 구조의 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.162\sim 0.138$) 박막을 얻었다. 이들은 열처리를 하지 않았음에도 불구하고 결정성이 우수한 다결정의 박막을 얻었다. 박막의 성장속도는 산화용액의 pH가 7.1에서 8.8까지 변환에 따라 성장속도가 $143 \text{ \AA}/\text{min}$ 에서 $255 \text{ \AA}/\text{min}$ 까지 증가하였다. 산화용액의 pH가 증가할수록 입경의 크기가 증가하고, 보자력은 감소하였다.

I. 서 론

스피넬 페라이트(spinel ferrite)박막을 제작하는 방법으로서 크게 물리적 방법(PVD)과 화학적 방법(CVD)으로 나눌 수 있다. 물리적 방법은 진공증착법과 스퍼터링(sputtering)방법이 있고, 화학적 방법은 고온 반응법과 화학수송법 등이 있다. 이러한 방법들로 페라이트 박막을 제작할 경우 모두 수 백도 이상의 막 성장 온도를 필요로 하기 때문에 기판(substrate)의 재질에 제한이 있었다. 즉, 고온에서 전혀 손상을 입지 않고 견딜 수 있는 기판 물질만이 가능하고, 고온에서 손상을 입을 수 있는 플라스틱, GaAs-IC 및 종이류 등에 페라이트 박막을 입힐 경우에는 기존의 박막 제작방법으로는 불가능하였다. 이러한 문제점을 해결하는 저온에서($<100^\circ\text{C}$) 페라이트 박막을 제작할 수 있는 방법이 페라이트 도금(ferrite plating)법이다[1-3]. 페라이트 도금방법은 수용액 중에서 박막을 생성하는 방법으로 기판 온도가 100°C 이하로 낮게 할 수 있고, PVD 및 CVD방법에 비해서 복잡한 장치를 필요로 하지 않기 때문에 특히 경제적인 측면에서, 제작 비용을 낮게 할 수 있다는 장점이 있다. 이 페라이트 도금 방법은 중금속 이온을 포함한 폐수 처리방법의 하나인 페라이트화 처리법의 반응을 기판 표면위에서 일어나게 하는 것이며, 그 방법으로 reactor방법, spin-spray 방법, rotating-

disk 방법 및 박액막(thin liquid film)방법 등이 있다[3, 4]. 이들 방법으로 박막의 성장속도(deposition rate)와 막질의 개선을 위해 반응용액(reaction solution)의 pH와 기판온도의 변화와 같은 연구가 수행되고 있다[5, 6]. 그러나 반응용액의 pH가 높으면 페라이트 도금에 사용되기 전에 반응용액 속에서 $Fe(OH)$, $Fe(OH)_2$ 와 같은 침전반응이 일어나 박막의 성장에 나쁜 영향을 미치는 결점이 있었다[7].

본 연구에서는 박액막 방법을 이용하여 박막의 성장속도를 향상시키고 막질의 개선을 위해 반응용액의 pH를 조정하는 대신에 산화용액(oxidizing solution)의 pH를 조정하였다. 기판온도 80°C 에서 산화용액의 pH를 변화시키며 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.162\sim 0.138$)의 박막을 제작하였다. 이렇게 제작된 박막의 성장속도, 조성비, 결정구조, 미세구조 그리고 자기적 성질을 연구하였다.

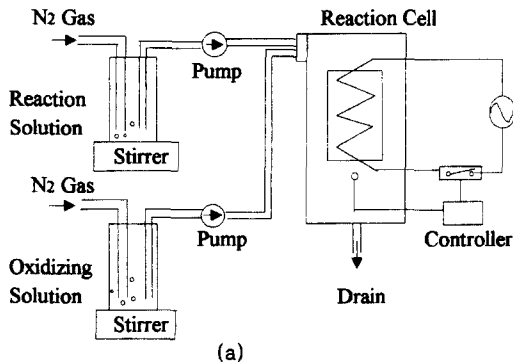
II. 실험

반응용액은 증류수(1.0 l)에 pH 완충제(buffer)로서 작용하는 $CH_3COONH(5.0 \text{ g})$ 를 용해시킨후 N_2 가스로 2시간 동안 bubbling하여 증류수 중에 남아있는 용존산소를 제거하고 $NiCl_2 \cdot 4H_2O(2.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l})$ 와 $FeCl_2 \cdot 4H_2O(12.6 \times 10^{-3} \text{ mol/l})$ 를 용해시켜 준비하였다. 이때 반응용액의 pH는 7.1이었다. 산화용액 역시 증류수

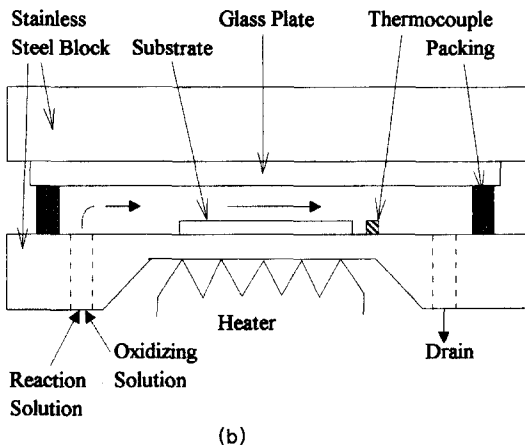
(1.0 l)에 CH₃COONH (5.0 g)를 용해시켜, N₂ 가스를 2시간 bubbling 한 후 NaNO₂(1.0 g)을 용해하여 준비하였다. 그리고 산화용액의 pH조정을 위해 NaOH를 각각 0.0 g, 0.02 g, 0.04 g, 0.10 g 그리고 0.20 g을 넣었으며, 이때 산화용액의 pH는 7.1, 7.6, 7.9, 8.3 그리고 8.8 이었다.

기판으로는 OH기나 COOH기를 가지고 있으며 반응용액에 대해 안정하여야 페라이트 도금에 사용할 수 있다. 그래서 SiO₂, Al₂O₃, glass, 셀룰로스, 아크릴 및 페놀수지 등을 사용하는 것이 가능하다. 본 연구에서는 cover glass(18×18 mm²)를 사용하였다. Glass의 표면에는 SiOH기가 있기 때문에 이 SiOH기가 페라이트 도금에서 기판과 페라이트 층과의 결합에 관여한다[8]. 증성세제로 세척, 초음파 세척, 알코올에 넣어 5분간 끓임과 같은 순서로 세척하여, 세척된 cover glass를 페라이트 도금에 사용하기까지 증류수에 보관하였다.

Fig. 1은 페라이트 도금에 사용된 박막 방법의 장



(a)



(b)

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

치도와 반응조(reaction cell)을 보여준다. 준비된 기판을 반응조에 장치하고 산화용액과 반응용액을 유리판과 기판 사이의 좁은 공간을 통해 일정한 속도, 즉 반응용액 6.4 cm³/min, 산화용액 1.6 cm³/min로 마이크로 튜브 펌프를 사용하여 공급하였다. 이때 기판의 온도는 반응조의 뒤편에 부착된 가열판과 온도계(thermocouple)을 통해 설정온도를 일정하게 유지했으며, 박막이 성장하는 동안 반응용액과 산화용액에는 계속 N₂ 가스를 공급하면서 30분간 유지하였다.

제작한 시료들의 결정구조를 확인하기 위해 x-ray 회절 장치로 Cu-K 선을 이용하여 회절도를 얻었으며, 이 들로부터 격자상수를 얻었다. 도금된 박막의 자기적 특성은 박막을 약 5×5 mm²의 크기로 절편한후 진동형 시료 자력계(VSM; Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하여 H_{max}=10 kOe의 자기장을 부과하면서 박막의 수평방향으로 측정하였다. 박막의 두께와 조성비를 알기 위해 VSM측정에 사용한 시료의 절편을 HCl(1:1)용액에 녹인 후 유도결합 고주파 플라즈마 분광 분석기(ICP; Inductivity Coupled Plasma Spectroscopy)실험을 통하여 박막내의 Ni와 Fe의 원소량을 구하고, 이 원소량으로 부터 박막의 두께를 환산 할 수 있었다. 이때 박막의 밀도는 단결정 시료의 밀도와 비슷할 것이라는 가정하에 행하였으며, Fe₃O₄의 밀도인 5.24 g/cm³를 사용하였다[9]. 그리고 Ni와 Fe의 원소량의 비로부터 박막내의 화학적 조성비를 얻었다. 막의 미세구조는 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscopy)을 사용하여 관찰하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 2는 산화용액의 pH에 따른 Ni_xFe_{3-x}O₄ 박막의 성장속도와 박막의 조성비를 보여준다. 산화용액의 pH가 7.1에서 8.8까지 변화함에 따라 박막의 성장속도는 143 Å/min에서 255 Å/min까지 증가하였다.

수용액중에서 금속이온은 물과 배위결합 또는 정전기적 결합에 의해 물분자에 둘러싸여져 있는 수화금속이온과 가수분해 반응이 일어난 수화금속이온의 형태로 존재한다. 이들 금속이온이 기판표면에 있는 -SiOH기에 흡착을 하게되고 흡착한 금속이온은 산화제에 의해 산화반응이 일어나 페라이트층을 형성한다. 이 페라이트층은 또 이들 금속이온의 흡착자리를 제공하기 때문에 페라이트 박막의 성장반응은 Fe²⁺ 및 다른금속

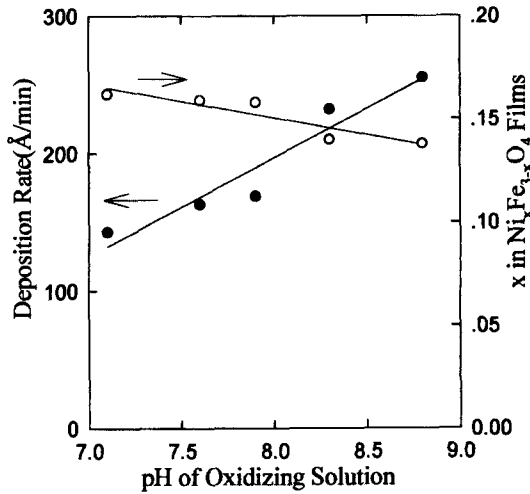


Fig. 2. Deposition rate and chemical composition, x , in $Ni_xFe_{3-x}O_4$ films prepared at $80^\circ C$, plotted as a function of pH in oxidizing solution.

이온 Mn^{2+} 이 기판표면에 흡착하고, 흡착한 금속이온은 산화되어 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 의 반응을 일으킨다. 이와같이 금속이온의 흡착, 산화과정을 반복하여 페라이트 박막이 성장되며, 박막의 성장속도는 금속이온의 흡착량에 따라 결정된다[10, 11]. 이 금속이온의 흡착량은 기판의 온도와 반응용액의 pH에 따라 증가하는 것으로 알려져 있다. 본 연구의 결과는 산화용액의 pH도 금속이온의 흡착량을 증가시키는 요인으로 나타났다. 박액막법에서는 기판표면에 금속이온이 흡착하기 전에 산화용액과 반응용액이 혼합되어 반응용액만의 pH보다 높을 것이다. 산화용액의 pH는 반응용액의 pH상승에도 기여를 하고 산화력을 증가시키는 원인이 되어 산화용액의 pH 증가에 따라 박막의 성장속도는 증가한 것으로 생각된다. 반응용액의 pH를 높이면 반응용액에서 침전이 일어나 기판에 흡착하여야 할 Fe^{2+} 의 양이 줄어들어 박막의 성장속도를 느리게하고, 복합 페라이트를 제작할 경우 원하는 조성비의 시료를 제작하는데 나쁜 영향으로 작용한다[12, 13]. 그러나 본 연구에서의 산화용액의 pH를 높이는 방법을 사용하여, 박막의 성장속도도 향상되었고 반응용액의 침전을 박막을 수 있어 양질의 막을 제작할 수 있었다.

$Ni_xFe_{3-x}O_4$ 박막에서 Ni의 조성비 x 는 산화용액의 pH 7.1 일 때 0.162에서 pH 8.8일 때 0.132로 산화용액의 pH가 증가함에 따라 감소한다. 이는 산화용액의 pH가 증가함에 따라 상대적으로 Ni 이온 보다 Fe 이온의 흡

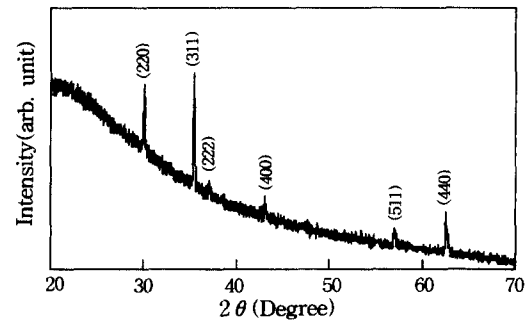


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of $Ni_xFe_{3-x}O_4$ film plated on the glass substrate at pH 8.8.

착률이 증가한다는 것을 알 수 있다. 한편 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 박막을 제조하기 위해 반응용액속에 넣은 금속이온의 조성비를 Ni_xFe_{3-x} 로 나타낼 때 x '는 0.43의 값을 가진다. 박막에서 조성비 x 와 반응용액에서의 조성비 x' 와의 비(x/x')는 0.367~0.321의 값을 가진다. 이 값은 Itoh 등 [14]이 반응용액의 pH 6.9에서 spin spray 방법으로 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 의 박막의 제작에 있어서 x/x' 는 약 0.4의 값을 가진다고 보고한 값과 비슷한 값을 가진다. 그래서 stoichiometric의 조성비 즉 $NiFe_2O_4$ 의 박막을 얻기 위해서는 조성비 x' 가 1보다 훨씬 큰 값을 가져야함을 의미한다.

Fig. 3은 산화용액의 pH가 8.8에서 제작된 $Ni_{0.138}Fe_{2.862}O_4$ 박막의 x선 회절상을 보여준다. 이 회절상은 cover glass위에 제작된 페라이트 박막을 x선 회절기를 통하여 얻은 것이다. 낮은 각도에서 후면효과(back ground)가 높게 나오는데 이를 볼 수 있다. 이 후면효과는 cover glass에 의한 x선 회절상과 일치한다. 그러므로 낮은 각도에서 후면효과가 높게 나오것은 기판으로 사용한 cover glass에 의한 x선 산란으로 볼 수 있다. 실험을 행한 기판온도 $80^\circ C$ 산화용액의 pH 7.1~8.8의 영역에서 모두 스피넬구조의 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.162\sim 0.138$)의 페라이트 박막이 형성되었으며 그들의 격자상수는 0.389 \AA 으로 거의 같은 값을 가졌다.

Fig. 4는 산화용액의 pH가 8.8에서 제작된 $Ni_{0.138}Fe_{2.862}O_4$ 박막의 SEM 사진이다. 박액막법은 기판표면에 금속이온이 흡착하기 직전에 산화용액과 반응용액이 합쳐지기 때문에 이들 용액이 기판에 도달하기 전에 이미 페라이트 입자가 생성될 수도 있을 것이다. 그래서 이들의 입자가 박막의 표면에 흡착한다면, 페라이트 박막의 절개 단면의 모습은 마치 벽돌을 쌓은 것 같은 형상을 할것이다. 그러나 이 박액막 방법은 산화용액과

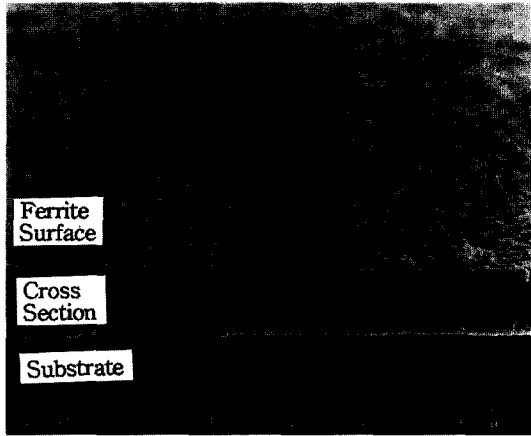


Fig. 4. SEM observation on cross section of $Ni_xFe_{3-x}O_4$ film plated on the glass substrate at pH 8.8.

반응용액이 계속하여 기판위를 흘러 가기 때문에 이미 형성된 입자들은 기판에 흡착하는 경우보다 이 용액들과 함께 흘러가 버리는 것으로 생각된다. 그래서 금속 이온의 흡착과정과 산화과정의 반복에 의해 기동모양으로 성장한 모습을 볼 수있다. 그리고, 산화용액의 pH가 증가할수록 페라이트박막의 입경(grain)의 크기가 증가하고 박막의 두께 역시 증가하였으며, 이 두께는 ICP실험에서 얻은 박막의 두께와 거의 일치하였다.

Fig. 5는 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 박막의 산화용액의 pH에 따른 포화자화 M_s 와 보자력 H_c 을 보여준다. 상온에서 VSM을 이용하여 측정한 data를 ICP 실험에서 얻은 박막의 체

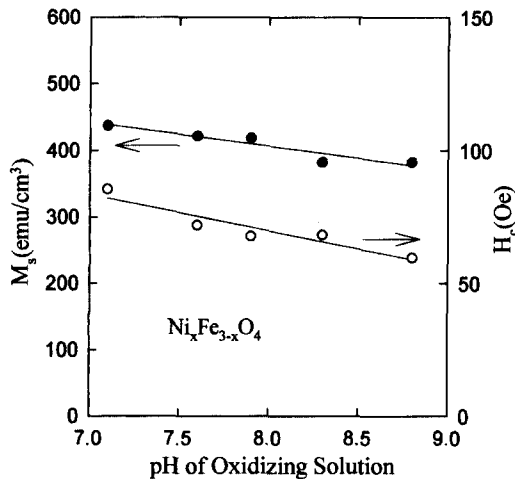


Fig. 5. Saturation magnetization (M_s) and coercive forces (H_c) of $Ni_xFe_{3-x}O_4$ films prepared at 80 °C, plotted as a function of pH in oxidizing solution.

적을 고려하여 M_s 값을 얻었다. 산화용액의 pH가 7.1에서 8.8까지 증가함에 따라 포화자화는 440 emu/cm³에서 380 emu/cm³로 감소하였으며 이들값은 Itoh 등 [14]이 보고한 값과 유사한 값을 가진다. 한편 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 박막의 경우 Ni^{2+} 이온은 역스피넬을 이룬다. 따라서 Fe^{3+} 이온은 사면체자리와 팔면체자리에 같은 수가 들어가고, 그래서 자기모멘트는 사라지고 순자화는 팔면체자리의 Ni^{2+} 이온과 Fe^{2+} 이온의 자기모멘트에 기인한다. 분자당 자기모멘트는 결과적으로 $(4-2x)\mu_B$ 의 값을 갖는다. 산화용액의 pH증가에 따라 Ni의 조성비 x는 감소하고 따라서 포화자화의 값은 증가하여야 한다. 그러나 본 실험의 결과는 포화자화의 값이 약간 감소하였다. 이는 산화용액의 pH증가로 인해 Ni^{3+} , Fe^{3+} 의 존재량이 증가하여 스피넬분포에 어떤변화를 초래한 것으로 생각한다. 보자력은 박막의 두께, 입경의 크기와 모양 그리고 표면상태 등에 의존한다[15]. 산화용액의 pH 증가에 따라 H_c 의 변화는 산화용액의 pH에 따라 입경의 크기가 증가하고, 박막의 두께 역시 증가하여 H_c 는 85 Oe에서 60 Oe로 감소하였다.

IV. 결 론

기판온도 80 °C 산화용액의 pH 7.1~8.8의 영역에서 모두 스피넬구조의 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.162\sim 0.138$)의 페라이트 박막이 형성되었다. 산화용액의 pH가 증가할수록 페라이트박막의 입경의 크기가 증가하고 박막의 두께 역시 증가하였다. 산화용액의 pH가 7.1에서 8.8까지 변화함에 따라 박막의 성장속도는 143 Å/min에서 255 Å/min까지 증가하여 산화용액의 pH도 금속이온의 흡착량을 증가시키는 요인으로 나타났다. $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 박막에서 화학적 조성비 x는 산화용액의 pH가 7.1에서 8.8까지 증가함에 따라 0.162에서 0.138로 감소하였으며 산화용액의 pH가 증가함에 따라 Ni 이온보다 Fe 이온의 흡착률이 증가함을 알 수 있다. 산화용액의 pH에 따른 포화자화값은 440 emu/cm³에서 380 emu/cm³까지의 값을 가진다. 보자력은 산화용액의 pH 증가로 인해 박막의 두께 증가와 입경의 크기 증가에 따라 감소하였다.

참 고 문 헌

[1] M. Abe and Y. Tamaura, J. Appl. Phys. 55, 2614(1984).

- [2] M. Abe and Y. Tamaura, *Advances in ceramics* **15**, 639(1985).
- [3] T. Itoh, M. Abe and Y. Tamaura, *J. Magn. Soc. Jpn.* **13**(sl), 869(1989).
- [4] T. Itoh and M. Abe, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* **232**, 107(1991).
- [5] Y. Tamaura and M. Abe, *J. Colloid and Interface Science* **192**(2), 327(1989).
- [6] Y. Tamaura, Y. Tanno and M. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**(5), 150(1985).
- [7] M. Abe and Y. Tamaura, *金屬表面技術* **38**(9), 416(1987).
- [8] Y. Tanno, M. Abe and Y. Tamaura, *Chem. Soc. Jpn.* (11), 1980(1987).
- [9] S. Chikazumi and Stanly H. Charap, *Physics of Magnetism*, John Wiley & sons, New York (1964) pp. 79-109.
- [10] M. Abe, T. Itoh, Y. Tamaura, Y. Gotoh and M. Gomi, *IEEE Transactions on Magnetism* **MAG-23** (5), 3736(1987)
- [11] M. Abe, Y. Tamaura, Y. Goto, N. Kitamura and M. Gomi, *J. Appl. Phys.* **61**(8), 3211(1987).
- [12] T. Itoh, Y. Tamaura and M. Abe, *sensor技術* **8**(12), 38(1988).
- [13] S. Hori, T. Itoh, M. Abe and Y. Tamaura, *日本應用磁氣學會誌* **15**(2), 339(1991).
- [14] T. Itoh, M. Abe, Y. Tamaura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17**(5), 839(1988).
- [15] E. P. Wohlfarth, *Ferromagnetic Materials*, North-Holland, New York (1980) pp. 381-508.

Preparation of $Ni_xFe_{3-x}O_4$ Films by the Ferrite Plating and Their Magnetic Properties.

Tae Wook Ha and Jeong Sik Lee

Department of Physics, Kyungsung University, Pusan 608-736, Korea

Ill Won Kim

Department of Physics, Ulsan University, Ulsan 680-749, Korea

(Received 24 July 1998, in final form 11 September 1998)

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 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.162\sim 0.138$) films on cover glass at the substrate temperature $80\text{ }^\circ\text{C}$ and pH range of the oxidizing solution, 7.1~8.8. The crystal structure of the samples has been identified as a single phase of polycrystal spinel structure by x-ray diffraction technique. The deposition rate and the grain size of the film increased with the pH of oxidizing solution. The coercive force (H_c) decreased with the pH of oxidizing solution.