

Al₂O₃을 하지층으로 하는 Ba-ferrite 박막의 제조 및 자기적 특성에 관한 연구

서정철* · 박철진 · 최정완
원광대학교 자연과학부, 익산 570-749

(2005년 2월 22일 받음, 2005년 3월 15일 최종수정본 받음)

Al₂O₃ 기판을 하지층으로 하는 Ba-ferrite 박막을 pulsed laser deposition system으로 제조하여 결정학적 및 자기적 성질을 SEM, Mössbauer 분광법 및 VSM을 사용하여 연구하였다. Ba-ferrite 박막은 Al₂O₃ 기판위에 PLD를 이용하여 기판온도 400 °C, 산소압력 0.1 Torr로 증착 하였고 증착 시간을 달리하여 두께 조절하였다. Ba-ferrite 박막은 5분 증착한 시료에서만 판상으로 결정이 형성되었음을 볼 수 있고 그보다 두꺼운 시료의 경우에는 침상모양과 판상모양이 임의의 방향으로 혼재되었음을 확인하였다. Mössbauer 분광법으로부터 측정된 Ba-ferrite 결정 내 Fe 원자의 스핀 방향은 두께가 얇을수록 판상의 결정이 많이 존재하여 기판에 수직으로 정렬하려는 경향을 보이고 있다. VSM으로 측정된 자기이력곡선은 판상과 침상의 상이한 2가지 형태가 공존하는 것으로 나타났다.

주제어 : Ba-ferrite 박막, Al₂O₃ 기판, Mössbauer, 스핀방향, 자기이력곡선

I. 서 론

Hexagonal Ba-ferrite는 화학적 안정성이 높고 내구성이 강하며 매우 큰 결정자기이방성을 가지고 있어 자기기록 매체로 각광을 받고 있다[1]. Ba-ferrite의 자기적 성질에 관해서는 그 동안 많은 연구가 진행되어 왔으며 그 결과 결정 내에서 Fe³⁺ 이온만이 유일하게 자성을 가지며 5가지의 상이한 위치를 점유하고 있는 것으로 밝혀졌다. 또한 스핀 방향은 모두 육방정의 c축과 나란하고 이들 사이에 초 교환력이 존재하여 동일 또는 반대로 정렬되어있다. 박막으로 제조된 Ba-ferrite에 관하여도 많은 연구결과가 발표되었는데 박막에서의 자기적 성질은 bulk 상태와는 매우 다른 특성을 보이고, 제조 방법 등에 따라서도 큰 차이를 보이고 있다[2]. 특히 박막을 구성하는 Ba-ferrite 원자들이 기판이나 하지층을 이루는 물질과 상호작용을 하여 결정의 형태와 자기적 성질에 많은 차이를 보이고 있다. 따라서 단결정 박막에서 결정의 방향이 기판에 대하여 어떻게 이루어지고 이에 따른 스핀의 방향을 연구하는 것은 매우 흥미로운 일일 것이다[3].

본 연구에서는 Ba-ferrite 결정에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되는 Al₂O₃ 단결정을 기판으로 하는 박막을 제조하고 결정의 모양과 스핀의 방향을 측정하는 연구를 하고자 한다. Ba-ferrite와 Al₂O₃의 결정구조는 유사한 형태를 가지며 [111] 방향의 단결정을 기판으로 하면 동일한 방향의 Ba-ferrite 단결정 박막 형성을 기대할 수 있다.

결정에서 자성 이온의 순수한 스핀 방향을 알아내기 위해

서는 외부의 자기장을 가하지 않은 상태에서 측정이 이루어져야하는데 가장 효과적인 방법 중 하나가 내부전환전자 Mössbauer spectrometer를 이용한 미시적 측정이다[4]. 본 연구에서는 특별히 자연 상태의 Fe에서는 얇은 박막에서 나오는 신호가 미약하기 때문에 95 % 이상의 순수한 ⁵⁷Fe 동위원소만을 사용한 박막을 제조한 후, 이를 내부전환전자 Mössbauer spectrometer로 측정하여 자기적 상태를 미시적으로 분석하고 이를 거시적 측정 결과와 비교 설명하고자 한다.

II. 실험 방법

PLD(Pulsed Laser Deposition)를 이용하여 Al₂O₃ 기판 위에 Ba-ferrite 박막을 제조하였다. 박막의 제조 조건은 laser의 출력 5.128 W/cm², 산소의 압력 0.1 Torr, 기판의 온도 400 °C에서 가장 이상적으로 제조되었으며 5분간 증착시 약 40 nm로 형성되는 것을 기준으로 하여 5분, 10분, 15분 그리고 20분간 각각 제조하였다. Ba-ferrite 박막 제조시 사용된 Fe 원소는 Mössbauer 스펙트럼 측정을 위하여 95.3 %로 농축된 ⁵⁷Fe 동위원소를 사용하였다. 제조된 박막은 공기 중에서 800 °C 5시간 열처리하였고 5분 증착한 시료에 대해서는 추가로 850 °C 5시간 열처리하여 결정을 완성하였다. 결정의 형성 모양은 전자현미경으로 10만 배 확대하여 확인하였고, 내부전환전자 Mössbauer spectrometer로는 결정의 정확성 및 자성 원자의 spin 방향, 그리고 결정 내 각 위치에서의 자성 크기 등을 측정하였으며, VSM을 통하여 보자력, 자화율, 포화자화 등 거시적인 자성 특성을 측정하였다.

시편제조에 사용된 laser는 Nd:YAG로서 Spectron Laser

*Tel: (063) 850-6195, E-mail: jcsur@wonkwang.ac.kr

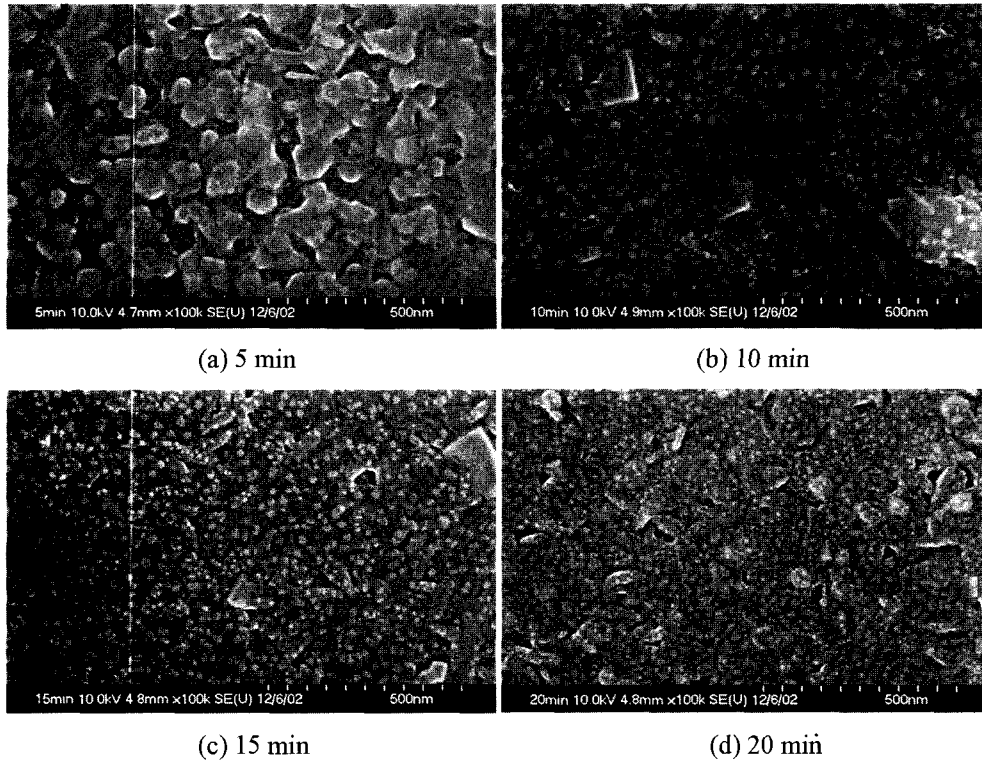


Fig. 1. SEM images of Ba-ferrite film on the surface.

Systems 제품이며 단위 면적 당 출력은 5.128 W/cm^2 로 조절하였고 이때 사용한 총 출력은 80 mW 이다. 전자현미경은 Field Emission SEM으로 10 kV 를 사용하여 측정하였으며, 내부전환전자 Mössbauer spectrometer는 전기역학적 sinusoidal 방식으로 γ 선 원으로는 Rh에 확산시킨 57Co 단일선을 사용하였다. 특별히 고안한 conversion용 detector로는 10%의 CH_4 를 혼합한 He gas에 $1,650 \text{ V}$ 의 전압을 인가한 proportional counter를 사용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 Field Emission SEM으로 10만 배 확대한 시료 표면에서의 모습이다. 5분 증착한 시료에서 6개의 판상으로 기관위에 형성되어있음을 확인할 수 있다. 그러나 그보다 더 두꺼운 시료의 경우에는 판상과 침상이 섞여있고 결정의 방향 역시 임의로 분산되어 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 2는 실온에서 측정한 내부전환전자 Mössbauer spectrometer를 사용하여 기관에 수직방향으로 감마선을 조사하여 측정한 결과를 나타내고 있다. 모든 시료에 대하여 스펙트럼의 전체적인 모양은 Ba-ferrite bulk 상태와 유사하며 자성의 크기도 크게 달라지지 않았다. 그러나 각 공명 흡수선의 면적에서는 변화를 보이고 있는데 특히 5분간 증착한

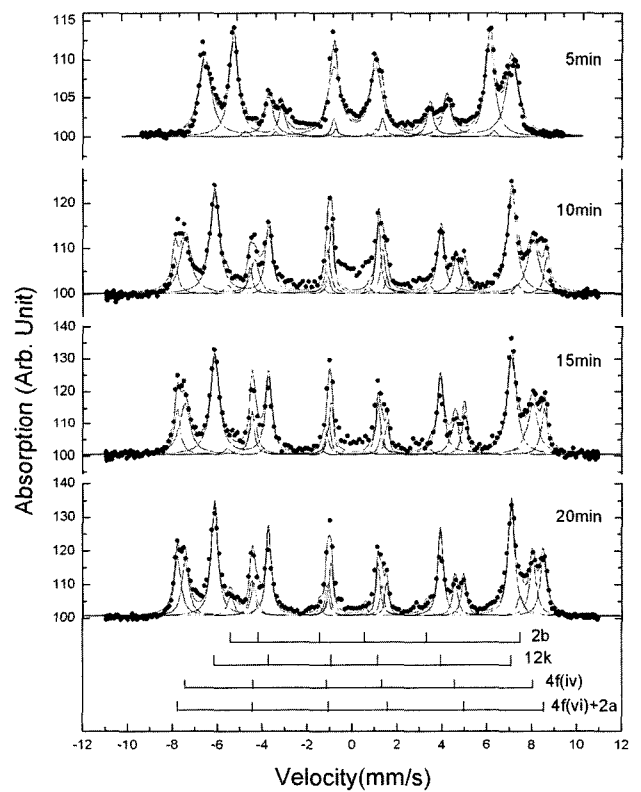


Fig. 2. Conversion electron Mössbauer spectra of Ba-ferrite film obtained at room temperature.

Table I. Mössbauer parameters.

Site	Sample	5 min	10 min	15 min	20 min
12k	Hyperfine field (T)	41.2056	41.0364	40.98119	40.99563
	Quadrupole splitting (mm/s)	0.33433	0.35078	0.36584	0.36362
	Isomer shift (mm/s)	0.2999	0.29058	0.29178	0.29655
	Area	0.41024	0.46377	0.45261	0.46042
	Intensity ratio x	0.33285	0.73655	0.66322	0.67766
4f(iv)	Hyperfine field (T)	47.43781	47.99178	48.0513	48.00684
	Quadrupole splitting (mm/s)	0.19939	0.19013	0.19113	0.1945
	Isomer shift (mm/s)	0.21052	0.2024	0.20024	0.21072
	Area	0.1853	0.21855	0.2305	0.21651
4f(vi)+2a	Hyperfine field (T)	50.32527	50.53509	50.62338	50.54258
	Quadrupole splitting (mm/s)	0.05148	0.12549	0.10992	0.1276
	Isomer shift (mm/s)	0.31234	0.30018	0.31626	0.30762
	Area	0.3268	0.22389	0.23111	0.23255
2b	Hyperfine field (T)	40.0068	40.0068	40.0068	40.0068
	Quadrupole splitting (mm/s)	1.20513	1.12731	1.10011	1.25776
	Isomer shift (mm/s)	0.32	0.32	0.35	0.42969
	Area	0.07766	0.09379	0.08578	0.09052

시료에서 큰 차이를 보이고 있다.

Ba-ferrite 결정에 존재하는 Fe의 sites는 모두 5개인데 이들을 위치별로 12k, 4f_{IV}, 4f_{VI}, 2a, 2b로 표기하며 각각에서 6개의 공명흡수선이 나타난다[5]. 그러나 이중에서 2a의 경우는 흡수면적이 작으면서 동시에 4f_{IV}, 4f_{VI}와 거의 동일한 위치에 놓여있기 때문에 구별이 매우 어렵다. 따라서 본 실험에서는 4f_{IV}에 포함된 것으로 놓고 분석하였다. 분석한 결과를 Table I에 나타내었다.

각각의 Fe 이온 site에서 나오는 6개 공명흡수선의 면적 비는 스핀의 방향과 Mössbauer 스펙트럼의 감마선 진행 방향에 따라서 크게 차이를 보이게 된다. 특별히 감마선이 초미세자기장과 평행을 이룰 경우 면적비는 좌우대칭으로 1, 2, 3번 위치에서 3:0:1이 되고 서로 수직일 경우 3:4:1이 된다. 그러나 이들 사이의 각이 여러 가지로 임의 분포되어있을 경우에는 평균값이 3:2:1로 되어 분말상태의 시료를 측정할 경우 이에 해당된다[6].

면적비를 3:x:1로 놓고 x를 구한결과 3개의 시료에서 2보다 작은 1.33~1.47 범위의 값을 가지고 있으나 유독 두께가 가장 얇은 5분 증착 시료에서는 0.67로 2에 비하여 상당히 작은 값을 나타내고 있다. 따라서 대부분의 스핀 방향은 감마선 진행방향과 거의 평행을 이루고 있다고 볼 수 있으며 이는 기판에 수직 방향이 된다. 나머지 시료에 대해서는 일부의 스핀만이 기판에 수직 방향을 나타내고 나머지는 임의의 방향을 향하고 있는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 3에서는 박막에 대한 수평방향, 그리고 Fig. 4에서는 수직방향에서의 자기이력곡선을 보여주고 있다. 포화자화의

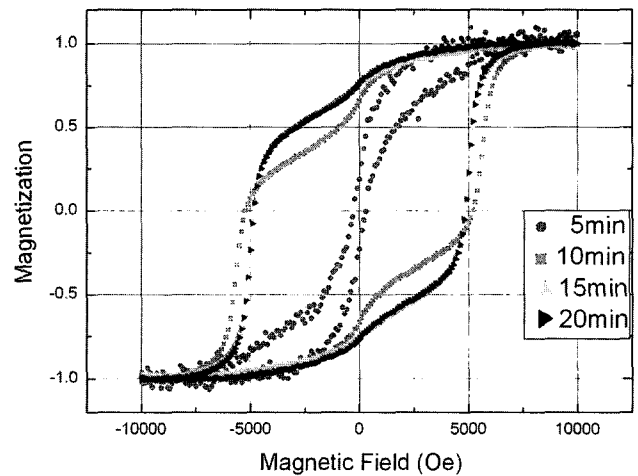


Fig. 3. Hysteresis behavior measured with the applied field in the film plane.

크기는 전 시료에서 수직방향의 포화자화가 수평방향에 비하여 크게 나타났으며, 보자력이나 잔류자화 역시 같은 경향을 보이고 있다. 특이한점은 이력곡선의 모양이 단일 형태가 아니라 여러 가지 모양이 합쳐진 복합적인 모습을 보여주고 있는 것이다.

기판 위에 판상으로 존재하는 결정이 대부분인 5분 증착 시료에서는 초기의 자화가 매우 빠르게 진행되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 나머지 시료에서는 보자력이 5,000 Oe 정도의 비교적 큰 값을 가지며 초기에 약간의 빠른 자화경향을 나타내고 있다. 과거에 연구된 결과에 의하면 Si이나 다른 기판위에 침상으로만 형성된 Ba-ferrite 박막의 경우에 보자력

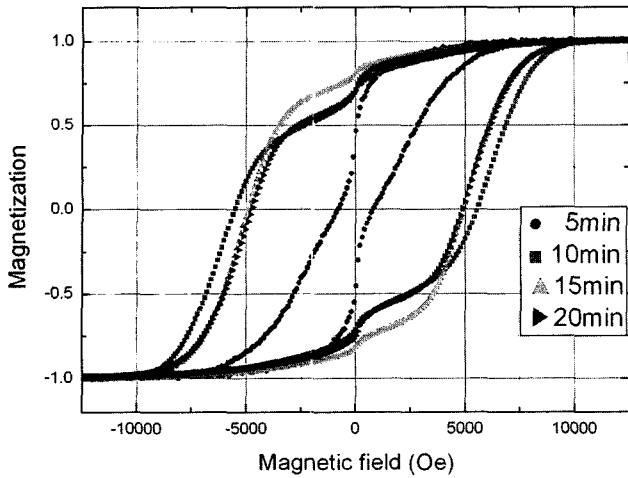


Fig. 4. Hysteresis behavior measured with the applied field normal to the film plane.

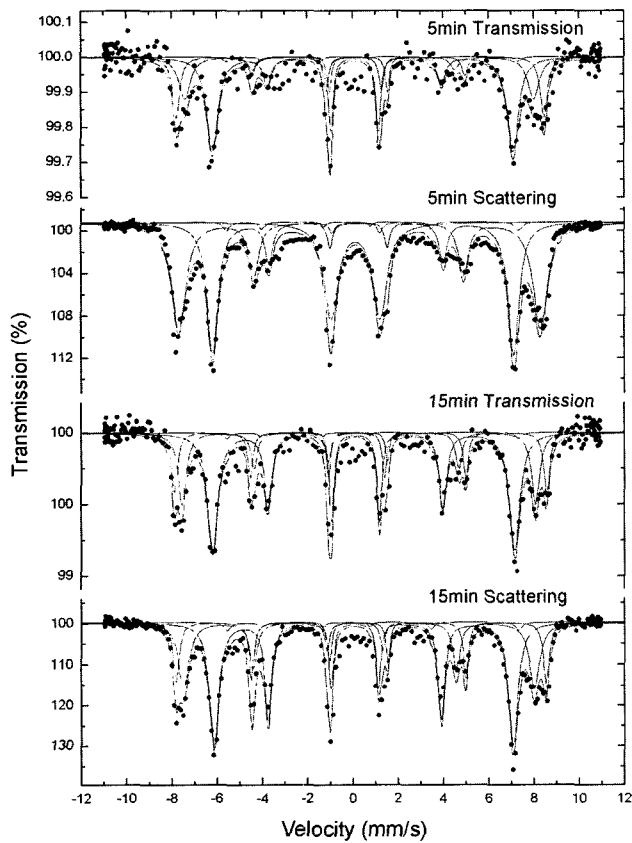


Fig. 5. Conversion electron Mössbauer spectra and Transmission Mössbauer spectra of 5 and 15 minutes deposited Ba-ferrite film.

이 5,000 Oe 정도이고 각형비가 비교적 큰 이력곡선을 나타내고 있다[3, 7]. 따라서 5분 증착 시료를 제외한 나머지 시료에서 이와 같은 침상의 입자들에 의한 이력곡선과 초기자화가 큰 판상 입자의 이력곡선이 합쳐져 그림과 같은 특이한 모습을 형성하게 되었음을 알 수 있다.

박막의 표면에서부터 두께 깊이에 따라 결정의 형태가 달라지는지를 확인하기 위하여 투과형으로 취한 Mössbauer spectra를 산란형과 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 전체적인 Mössbauer parameter 값들이 두 경우에 거의 일치하여 두께에 따른 변화는 없는 것을 확인할 수 있다.

IV. 결 론

Al₂O₃ 기판을 하지층으로 하는 Ba-ferrite 박막을 pulsed laser deposition system으로 제조한 결과 5분 증착한 시료에서는 주로 판상으로 결정이 형성되었고 그보다 두꺼운 시료의 경우에는 침상모양과 판상모양이 임의의 방향으로 혼재되었음을 확인하였다. 판상의 결정은 기판위에 정렬되어 Fe 원자의 스핀 방향이 결정의 c축, 즉 기판에 수직으로 정렬되어 있음을 확인하였고 침상의 경우에는 임의의 방향을 취하고 있다.

자기이력곡선은 2가지 형태가 공존하는 것으로 나타났는데 초기자화가 빠르게 일어나는 판상의 구조와 보자력과 각형비가 비교적 큰 침상의 구조가 합쳐져 특이한 형태를 취하고 있다.

참고문헌

- [1] R. W. Chantrell, and K. O'Grady, J. Phys. D: Appl. Phys., **25**, 1(1992).
- [2] X. Sui, M. Scherge, M. H. Kryder, J. E. Snyder, V. G. Harris, and N. C. Koon, J. Magn. Mater., **155**, 132(1996).
- [3] 서정철, 김대성, 하태양, 한국자기학회지, **13**, 64(2003)
- [4] S. M. Hues, R. J. Colton, E. Meyer, and H. J. Guntherodt, Mater. Res. Bull., **18**, 41(1993).
- [5] X. Z. Zhou, and A. H. Morrish, J. Appl. Phys., **11**, 5556(1994).
- [6] S. Castro, M. Gayoso, J. Rivas, J. M. Greneche, J. Mira, C. Rodriguez, and J. Magn.
- [7] 김동현, 남인탁, 홍양기, 한국자기학회지, **11**, 122(2001).

The Preparation and Magnetic Properties in Ba-ferrite Film on the Al₂O₃ Substrate

Jung Chul Sur*, Chul Jin Park and Jung Wan Choi

Department of Physics, Wonkwang University, Iksan, 570-749, Korea

(Received 22 February 2005, in final form 15 March 2005)

Ba-Ferrite thin films were prepared on Al₂O₃ substrate by a pulsed laser deposition system and characterized by SEM, Mössbauer spectroscopy and VSM. The appropriate conditions of pulsation in Ba-ferrite was the oxygen pressure of 0.1 Torr at a substrate temperature of 400 °C and the thickness was variable with the deposition time. Ba-ferrite crystals had the forms of hexagonal plate in the 5 minute deposited film and the needle grains coexisted with the increasing film thickness. Mössbauer spectroscopy assured that the direction of atomic spin in Fe ion tends to normal to the substrate in the hexagonal plate. The VSM curves have the two types hysteresis of hexagonal and needle phase.

Key words : Ba-ferrite film, Al₂O₃ substrate, Mössbauer, spin direction, hysteresis