

수용액에서의 스피넬형 자성박막의 제작과 그 특성

◦ 김명호, 장경욱, 최명규
경원전문대

The Manufacturing and Properties of Spinel Ferrite Film in Aqueous Solution

◦ M.H.Kim, K.U.Jang, M.K.Choi
Kyung Won College

Abstract - We have performed spin-spray ferrite plating of $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ ($X=0.47\sim 0.97$) films in the temperature region $T=85[^\circ C]$. A reaction solution and an oxidizing solution were supplied to a reaction chamber by supply pumps. The Zn composition X in the $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ Film increases as the content of $ZnCl_2$ increase, from $X=0.47$ at $0.05(g/l)$ to $X=0.97$ at $0.15(g/l)$. All the films are polycrystalline with no preferential orientation, and the magnetization exhibits no definite anisotropy. Grain size in the films increases as X increases, reaching $0.98(\mu m)$ at $X=0.97$.

1. 서론

각종 조성의 스피넬형 자성박막을 상압(常壓) 및 $100[^\circ C]$ 이하의 수용액 중에서 직접 결정질로서 얻을 수가 있으며, 열처리가 필요없기 때문에 플라스틱등의 유기물을 포함해서 내열성이 없는 물질을 기판으로서 사용할 수가 있는 스피너스프레이법(Spin-Spray method)¹⁾으로 페라이트 박막을 제작하였다.

스핀 스프레이법은 종래의 메끼나 그 외의 페라이트 막 제작방법과는 전혀 다른 원리에 기초하고 있기 때문에 반응액의 함량변화에 따라 제작된 $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ 페라이트 박막의 결정학적 및 자기적 특성 변화를 전자주사현미경, 분광조성분석, X선회절분석, 진동시료형자력계 및 원자간력현미경으로 비교검토한다.

2. 실험

2.1 시편제작

반응액으로는 $ZnCl_2$ 와 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (특급, wako pure chemical, Ltd.)을 용해시킨 수용액을, 산화액으로는 산화제 $NaNO_2$ 와 CH_3COONH_4 (특급, hikotaro shudzui co.,Ltd.)를 용해시킨 수용액을 표 1과 같은 조성으로 하였다.

표 1 시편제작 조건

Table 1 The manufacturing condition of specimen

시편	반응액 [g/l]		산화액 [g/l]		기판 온도 [°C]	시편제작 시간 [분]
	ZnCl ₂	FeCl ₂ ·4H ₂ O	NaNO ₂	CH ₃ COO NH ₄		
S-05	0.05	3	0.5	5	85	30
S-07	0.075					
S-10	0.10					
S-15	0.15					

산화제가 반드시 갖추어야만 하는 조건²⁾으로서, 산화제의 환원전위가 Fe^{2+} 이온의 산화환원전위 $0.77[V]$ 보다 높아야만 한다. 그러나 산화제의 환원전위가 Fe^{2+} 이온의 그것보다 너무 높게 되면 Fe^{2+} 를 산화하는 능력이 강해져서 시편에 흡착된 Fe^{2+} 를 모두 Fe^{3+} 로 산화시켜 Fe_2O_3 를 형성하기 때문에 산화환원전위가 $1[V]$ 인 $NaNO_2$ 가 적당하다고 할 수 있다.

2.2 측정방법

페라이트 막을 형성하는 입자간격 및 입자의 크기는 원자간력 현미경(AFM, Nanoscope IIIa)으로 관찰하였으며, 시편의 두께 및 표면 상태는 전자주사현미경(SEM, JSM-5200)을 사용하여 시편의 파단면을 $20,000$ 배로 확대하여 관찰하였다.

입자의 평균크기는 Jefferies법³⁾으로 구하여 표 2에 나타내었다. 진동시료형자력계(VSM, BHV-30)를 사용하여 시편의 자기적 특성을 측정하였으며, X선회절분석(XRD, Rigaku)으로 시편의 결정학적 특성을 관찰하였다.

시편의 화학적 조성은 슬라이드 글라스 상에 형성되어 있는 페라이트 층을 염산으로 용해하여 측정하는 분광조성분석(ICPAS, SPS-1500VR)법을 사용하였다.

3. 실험 결과

$Fe_{3-x}Zn_xO_4$ 박막의 결정학적 및 자기적 특성의 반응액 함량 의존성을 관찰하기 위하여, 반응액과 산화액의 함량을 표 1과 같이 조성하고 기판의 온도를 $85[^\circ C]$ 로 일정하게 유지시키면서 시편을 제작하여 각종 특성을 측정 한 결과는 표 2와 같다.

표 2 ZnCl₂의 함량 변화에 따른 시편의 제반 특성

Table 2 The properties of specimen due to content variation of ZnCl₂

시편	화학적 조성	입자 크기 [μm]	막의 두께 [μm]	보자력 [Oe]	결정상태
S-05	$Fe_{2.53}Zn_{0.47}O_4$	0.12	0.5	25	우선배향
S-07	$Fe_{2.2}Zn_{0.8}O_4$	0.11	0.45	42	우선배향
S-10	$Fe_{1.6}Zn_{1.4}O_4$	0.13	0.56	44	우선배향
S-15	$Fe_{0.03}Zn_{2.97}O_4$	0.98	1.37	37	우선배향이 관찰되지 않음

반응액인 $ZnCl_2$ 의 함량이 증가(표1)함에 따라 표 2에 서와 같이 페라이트 막내에 함유되는 Zn^{2+} 의 조성은 증가되며 Fe^{2+} 의 조성은 감소된다. 그 이유는 Zn^{2+} 이온과 Fe^{2+} 이온은 스피넬 구조의 A위치를 함께 점유하기 때문에 $ZnCl_2$ 의 함량 증가에 따라 $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ 막 내에서 상

대적으로 Zn^{2+} 이온의 조성이 증가하게 된다고 생각된다. 그림 2는 $ZnCl_2$ 의 함량변화에 따라 $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ 막을 형성하는 입자크기 및 공공(空孔)변화를 관찰한 결과이다. 흰부분은 입자이며, 검은 부분은 입자간의 공공을 나타낸다. $ZnCl_2$ 의 조성이 증가됨에 따라 표 2에서와 같이 입자크기가 증가되며, 그림 2에서와 같이 입자간의 공공도 커지는 것으로 관찰된다.

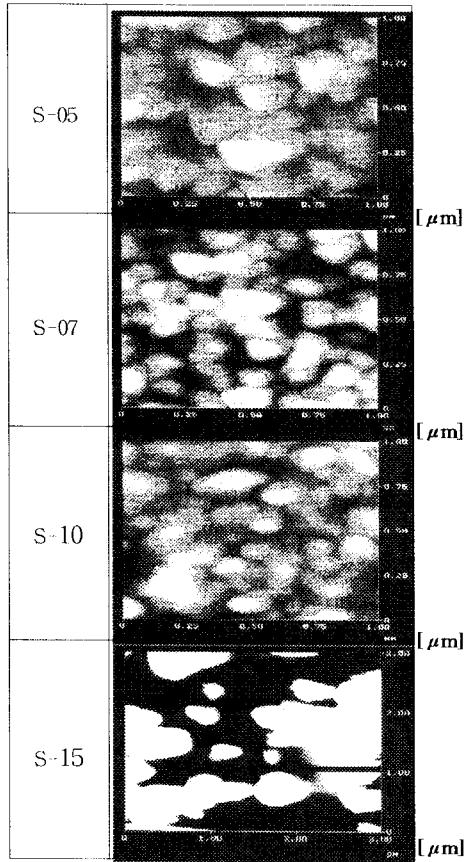


그림 2. $ZnCl_2$ 의 함량변화에 따른 $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ 막의 입자크기 및 간격 변화
Fig.2 Variation of grain size and void of $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ films due to content variation of $ZnCl_2$

그림 3은 $ZnCl_2$ 의 함량변화에 따른 $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ 막의 두께 및 표면상태를 관찰한 결과이다. 시편 모두 구조적으로 연속된 상(相)을 하고 있으며, 막의 단면에 주상(柱狀)구조가 관찰된다. $ZnCl_2$ 의 함량이 증가함에 따라 표면상태도 거칠어지는 것을 알 수 있는데, 이것은 고체 표면으로의 흡착률이 큰 Zn 이온의 조성이 증가됨에 따라 입자의 크기 및 입자간의 공공이 커지기 때문에 형성되는 막의 표면상태도 굴곡이 많은 것으로 관찰된다고 생각된다.

그림 4는 $ZnCl_2$ 의 함량 변화에 따라 제작된 각 시편의 X선회절분석 결과이다. 각 시편에서 (111), (311) 및 (333)면의 피크가 확인되고 있는 바, 전형적인 다결정 스피넬 구조⁴⁾를 나타내는 것으로 관찰된다. S-05, 07 및 10시편은 (311)면에 대한 (111)면의 우선배향이 뚜렷하게 관찰되지만, $ZnCl_2$ 의 함량이 0.15[g/l]로 증가한 S-15시편에서 우선배향이 관찰되지 않는 것은 Zn^{2+} 이온의 과다 흡착으로 인한 화학적 조성비 측면의 불순물화와 입자 크기에 비하여 입자간의 공공이 극단적으로 커진 결정학적 결합과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되며, 향후 이것에 대한 보다 깊은 연구를 할 필요가 있다.

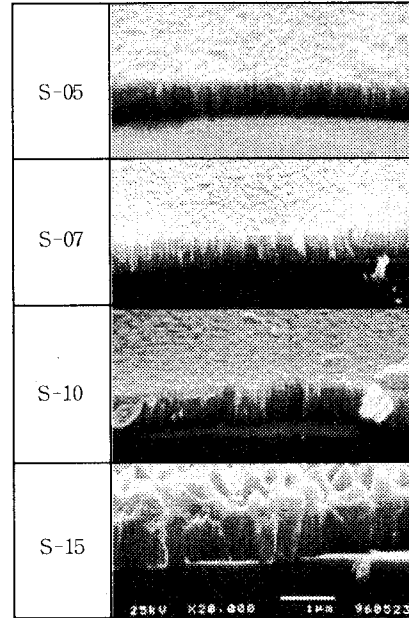


그림 3. $ZnCl_2$ 의 함량 변화에 따른 $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ 막의 두께 변화
Fig.3 Variation of thickness of $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ films due to content variation of $ZnCl_2$

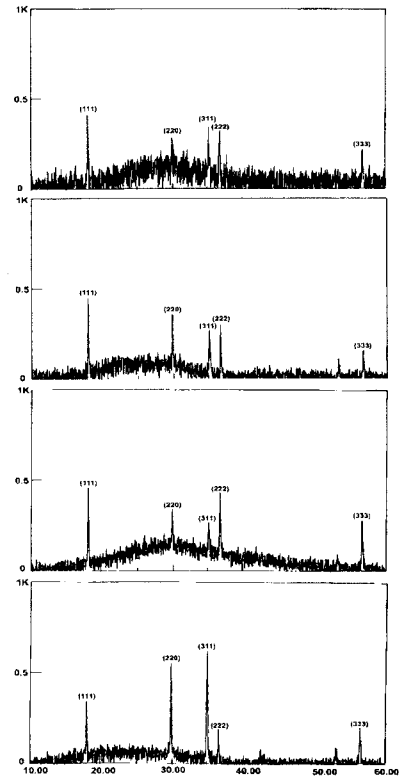


그림 4. $ZnCl_2$ 의 함량 변화에 따른 $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ 막의 X선 회절분석
Fig.4 X-ray diffraction pattern of $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ films due to content variation of $ZnCl_2$
이상의 결과들을 고찰하여 보면, $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ 페라이트 막의 결정학적 및 자기적 특성은 반응액인 $ZnCl_2$ 의 함량 변화에 직접적인 영향을 받는다고 생각된다. 즉 $ZnCl_2$ 의 조성 $X=0.8$ 에서 스피넬 페라이트 결정구조 및 자기적 특성이 뚜렷하게 관찰되며, 조성 X 가 더욱 커지게 되면

입자의 크기가 이상 증대되면서 입자간의 공공이 커지게 되어 결정학적 및 자기적 특성이 저하되는 것으로 관찰되었다.

4. 결 론

반응액인 $ZnCl_2$ 의 함량을 0.05~0.15(g/l)로 변화시키면서 정량펌프로 반응액과 산화액을 30분간 공급하는 스프레이법으로 $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ ($X=0.47\sim 0.97$) 페라이트 막을 제작할 수 있었으며, 그 결과는 다음과 같다.

- (1) 반응액인 $ZnCl_2$ 의 함량이 증가됨에 따라 $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ 페라이트막 내에 함유되는 Zn의 조성 X도 증가하였다. Zn^{2+} 이온과 Fe^{2+} 이온은 스피넬 구조의 A위치를 함께 점유하며, Fe^{2+} 이온보다 Zn^{2+} 이온이 고체 표면으로의 흡착률이 더 크기 때문에, 반응액인 $ZnCl_2$ 의 함량이 증가됨에 따라 스피넬 격자속으로 침투하는 Fe^{2+} 이온과 경쟁관계에 있는 Zn^{2+} 이온의 조성이 증가된다고 사료된다.
- (2) 반응액인 $ZnCl_2$ 의 함량이 증가됨에 따라, 고체 표면으로의 흡착률이 더욱 큰 Zn^{2+} 이온의 조성이 증가되었기 때문에 $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ 페라이트막을 형성하는 입자의 크기 및 막의 두께가 증가하는 것으로 사료된다.
- (3) Fe^{2+} 이온보다 자기적 비등방성에 크게 기여하는 Zn^{2+} 이온의 조성이 증가함에 따라서 $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ 페라이트막의 보자력은 증가하는 경향을 나타내었다.
- (4) 모든 시편은 다결정 스피넬 구조를 나타내었으며, 반응액인 $ZnCl_2$ 의 함량이 적은 경우(0.05, 0.075 및 0.1(g/l) 시편)에는 우선 배향이 뚜렷하게 관찰되었지만, 0.15(g/l)로 증가된 경우에는 우선배향이 관찰되지 않았다. Zn^{2+} 이온의 과다 흡착으로 인한 화학적 조성비 측면의 불순물화와 입자 크기에 비하여 입자간의 공공이 극단적으로 커진 결정학적 결함과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되며, 향후 이것에 대한 보다 깊은 연구를 할 필요가 있다.

[참 고 문 헌]

- [1]. M. Abe et.al., "Ferrite Plating in Aqueous Solution", J.J.APPL.Phys., Vol.22, No.8, pp.L511 ~L513, 1983.
- [2]. Q.Zhang et.al., "Preparation of NiZn Ferrite Films by Spin Spray Ferrite Plating on Oxygen Plasma Treated Substrates", J.APPL.Phys., Vol.73, No.10, pp.6284-6286, 1984.
- [3]. Z.Jefferies, chem. Met. Engrd., P16.503, 1917.
- [4]. S.H. Talisa et.al., "FMR Studies of Spin-Spray Ni-Zn Ferrite Films", J.APPL.Phys., Vol.64, No.10, pp.5819~5821, 1988.