

Ba-ferrite 박막의 제조 및 자기적 특성에 관한 연구

서정철* · 김대성 · 하태양

원광대학교 물리학과, 익산 570-749

이재광

건국대학교 응용물리학과, 충주 380-701

(2002년 12월 5일 받음, 2003년 3월 24일 최종수정본 받음)

Si 기판 위에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 을 하지층으로 하는 Ba-ferrite 박막을 pulsed laser deposition system으로 제조하여 결정학적 및 자기적 성질을 X선 회절, SEM, Mössbauer 분광법 및 VSM을 사용하여 연구하였다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 박막은 Si 기판위에 PLD를 이용하여 기판온도 400 °C, 산소압력 0.1 Torr로 5분간 증착 하였고 그 위에 두께를 달리하여 Ba-ferrite 박막을 제조하였다. Ba-ferrite 결정은 가늘고 긴 모양의 결정립들로 형성되었으며 두께에 따라 그 모양과 상태가 변화하였다. Mössbauer 분광법으로부터 Ba-ferrite 결정내의 Fe 원자의 스핀 방향은 두께가 얇아질수록 하지층의 영향으로 기판에 수직으로 정렬하려는 경향을 보이고 있음을 확인하였다. 자기이력곡선의 각형비 역시 두께가 얇아질수록 더 크며 이러한 특성은 수평에 비하여 수직의 경우가 더 강하게 나타났다. 보자력 역시 같은 경향을 보이거나 포화자화의 값은 수평의 경우에 더 큰 값을 나타내었다. 결정구조는 Magnetoplumbite로서 두께가 작아질수록 결정상수 a 는 감소하고 c 는 증가하는 경향을 보였다.

주제어 : Ba-ferrite 박막, Mössbauer, 스핀방향, 보자력, 결정구조

I. 서 론

Hexagonal Ba-ferrite는 화학적 안정성이 높고 내구성이 강하며 매우 큰 결정자기이방성을 가지고 있어 자기기록 매체로 각광을 받고 있다[1]. 그러나 고밀도의 자기저장매체로 사용될 경우 얇은 박막의 형태로 제조되어야 하는데 이러한 상태에서 자기적 성질은 bulk 상태와는 매우 다른 특성을 보이고, 제조방법 등에 따라서도 큰 차이를 보이고 있다[2]. 그동안 Ba-ferrite 박막에 관한 연구가 많이 진행되어 왔지만 대부분이 외부와의 상호작용을 통한 거시적 성질만을 측정하였기 때문에 물질이 가지는 순수한 성질을 알 수 없었다. 특히 박막을 구성하는 원자들이 기판과 상호작용을 하게 될 것이며 그 결과 어떠한 형태의 결정이 형성되는가 하는 것이 매우 중요하고, 하지층이 존재할 경우 이들에 의한 영향을 고려하는 것이 매우 흥미로운 일이다[3]. 또한 이러한 물질에 대하여 원자가 가지는 자기적 성질을 아원자 수준에서 미시적으로 관측할 수 있다면 거시적인 현상에 대한 설명이 충분히 보완될 수 있을 것으로 본다. 그러나 극히 얇은 박막의 경우 측정시 외부 작용에 대한 반응의 신호가 약하여 일반적인 방법으로는 측정 자체가 불가능한 경우가 많다. 근래 들어 동위원소로 특별히 제조된 시료에 대하여 내부전환전자 Mössbauer spectrometer를 이용한 미시적 측정이 가능하여 극히 일부에서 진행되고 있으나[4] 박막 제조를 위해 필요한

타겟을 동위원소로 만들기 위해서는 상당히 많은 양의 동위원소가 필요하기 때문에 많은 어려움이 있었다. 본 연구에서는 아주 작은 크기의 타겟으로도 박막 제조가 가능한 Laser deposition system을 개발하여 순수한 ^{57}Fe 동위원소만을 사용한 박막을 제조한 후, 이를 내부전환전자 Mössbauer spectrometer로 측정하여[5] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 을 하지층으로 하는 Ba-ferrite 박막의 두께에 따른 결정의 크기와 형태, 그리고 자기적 성질을 아원자 수준에서부터 미시적으로 분석하고 이를 거시적 측정 결과와 비교하고자 하였다.

II. 실험방법

PLD(Pulsed Laser Deposition)를 이용하여 Si 기판 위에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 하지층을 가장 이상적인 박막의 제조 조건으로 확인된 laser의 출력 5.128 W/cm², 산소의 압력 0.1 Torr, 기판의 온도 400 °C로 5분간 증착 하고, 이를 공기 중 800 °C에서 1 일간의 열처리를 통해 제조하였다. Ba-ferrite 박막은 그 위에 같은 조건으로 증착 시간을 5분, 10분, 15분 그리고 20분간으로 달리하여 제조되었다. 하지층의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 자연상태의 Fe를 사용하였지만 특별히 Ba-ferrite 박막 제조시 사용된 Fe 원소는 Mössbauer 스펙트럼 측정을 위하여 95.3 %로 농축된 ^{57}Fe 동위원소를 사용하였다. XRD를 통하여 시편의 결정상태와 크기를 조사하였고 SEM을 통하여 결정의 모양을, 내부전환전자 Mössbauer spectrometer로 원자의 spin 방향과 결정 성분 등을 분석하였으며, VSM을 통하여 보자력, 자화율, 포

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

화자화, 각형비 등 자기적 특성을 측정하였다.

시편제조에 사용된 laser는 Nd:YAG로서 Spectron Laser Systems 제품이며 단위 면적 당 출력은 5.128 W/cm²로 조절하였고 이때 사용한 총 출력은 80 mW이었다. X선 회절기는 SCIENTEC 사에서 제조된 것으로 타겟으로는 Cu를 사용하였으며 그중 K_α선을 이용하였다. 전자현미경은 Field Emission SEM으로 고배율의 측정이 가능하였으며, 내부전환전자 Mössbauer spectrometer는 전기역학적 sinusoidal 방식으로 γ선 원으로는 Rh에 확산시킨 50 mCi의 ⁵⁷Co 단일선을 사용하였고 detector로는 10%의 CH₄를 혼합한 He gas에 1650 V의 전압을 인가한 proportional counter를 사용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 제조된 시료에 대한 XRD pattern으로 5분 증착한 시료에서는 거의 Ba-ferrite 회절선을 찾아볼 수 없고 단지 c-Fe₂O₃의 회절선만이 존재하고 있다. 그러나 10분 증착한 시료에서는 명확한 Ba-ferrite 회절선을 볼 수 있으며 일부에 약간의 α-Fe₂O₃상이 남아있다. 15분과 20분 증착한 시료에서는 비슷한 모양을 하고 있으며 α-Fe₂O₃상의 존재가 거의 사라지는 경향을 볼 수 있다. 특이한 점은 결정의 축을 따

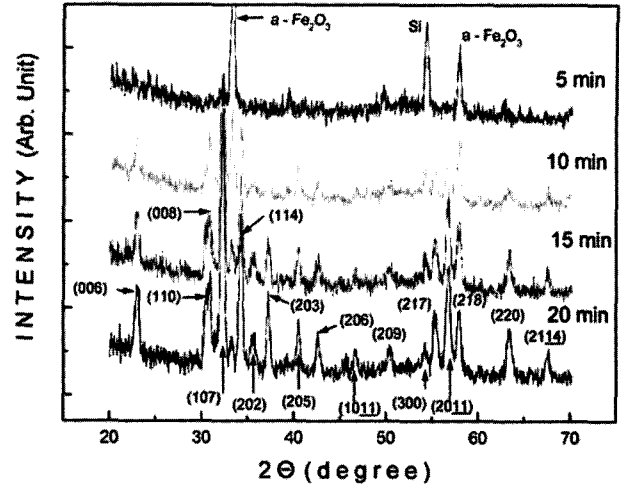


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ba-ferrite films measured at room temperature.

Table I. Crystal lattice parameters

Deposition time	a (Å)	b (Å)	c (Å)
10 min (86 nm)	5.861	5.861	3.331
15 min (129 nm)	5.874	5.874	23.269
20 min (172 nm)	5.885	5.885	23.158

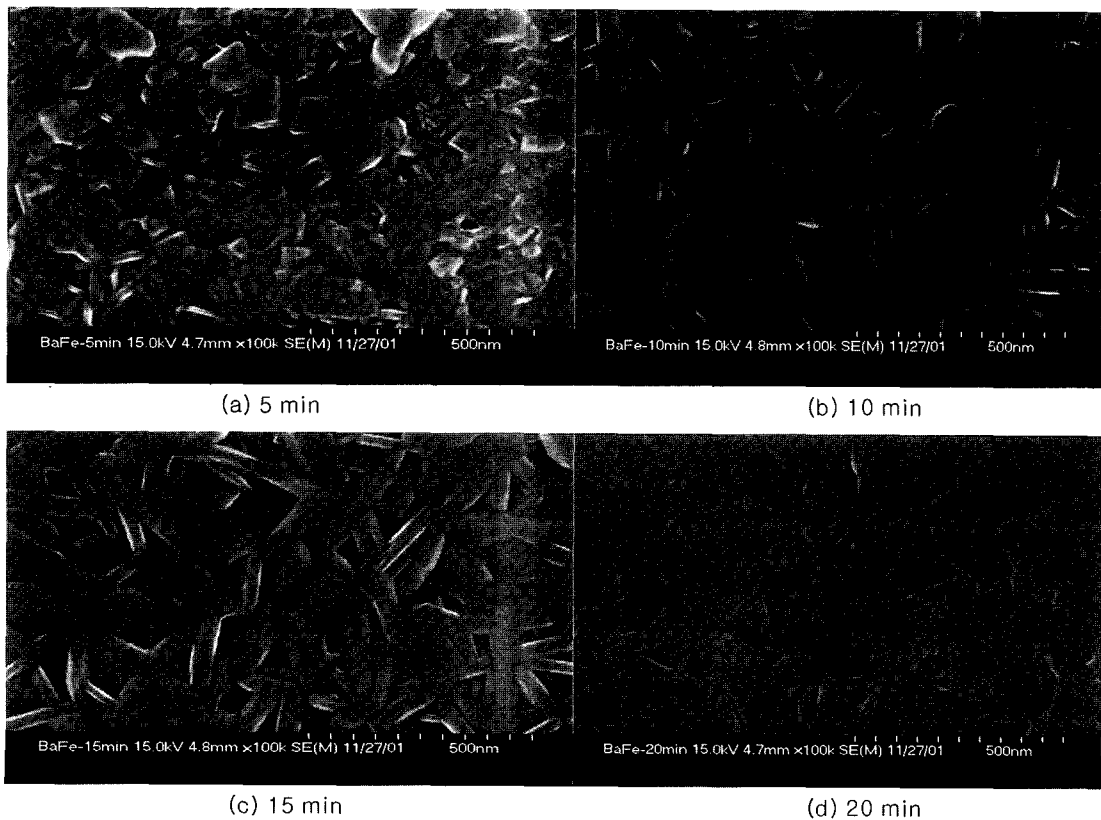


Fig. 2. SEM images of Ba-ferrite film on the surface.

라 존재하는 (006), (008) 등에서 peak의 강도가 크게 나타나 있다. 결정의 크기는 Table I에서와 같이 박막의 두께에 따라서 약간의 차이를 보이고 있는데 일반적인 bulk 상태에서 알려져 있는 값과 비교할 때 두께가 작아질수록 a의 값은 감소하는 반면 c 값은 증가하고 있다. 이와 같은 현상은 하지층을 이루는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정이 hexagonal corundum 구조로서 결정의 크기가 대략 $a = 5.032 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $c = 13.735 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 임을 고려하면 이에 영향을 받은 것으로 볼 수 있다. 그러나 두께가 커질수록 하지층의 영향을 작게 받아 bulk 상태의 값 ($a = 5.888 \text{ \AA}$, $c = 23.22 \text{ \AA}$)[6]에 접근하게 된다.

Fig. 2는 Field Emission SEM으로 10만 배 확대한 시료 표면에서의 모습이다. 5분 증착한 시료에서 대부분이 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정이고 일부 침상의 형태로 Ba-ferrite가 존재하고 있다. 10분 증착한 시료에서는 Ba-ferrite 결정이 형성되어 있음을 확인할 수 있고 일부에서 결정 입자들이 엉겨붙어 덩어리 상태로 존재하고 있다. 15분 증착한 시료에서는 보다 선명한 결정이 형성됨을 확인할 수 있는데, 길쭉한 방향으로 굽기가 일정하게 이루어져 hexagonal 구조의 전형적인 육각기둥의 모습을 갖춘 것으로 보인다. 그러나 20분 증착한 시료에서는 거의 대부분이 결정이 엉겨 붙은 모습을 하고 있는데 이는 온도가 너무 높거나 또는 오랜 시간의 열처리에 기인한 것으로

판단된다. Fig. 3은 두께를 측정하기 위한 박막 단면의 모습이다. 하지층의 두께는 대략 60 nm 정도이고 그 위에 증착한 Ba-ferrite의 두께는 증착 시간 10분, 15분, 20분에 비례하여 86 nm, 129 nm, 172 nm로 각각 측정되었다.

Fig. 4는 실온에서 측정된 내부전환전자 Mössbauer spectrometer를 사용하여 기판에 수직방향으로 감마선을 조사하여 측정된 모습을 나타내고 있다. 5분 증착한 시료에서는 Ba-ferrite에 의한 스펙트럼이 전혀 보이지 않고 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 추정되는 sextet의 스펙트럼만이 나타났다. 하지층의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 자연상태의 Fe를 사용하였기 때문에 스펙트럼상에 나타날 수 없으므로 결국 Ba-ferrite 결정이 열처리를 거치면서 BaO가 증발하고 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 만 남아있는 것으로 볼 수 있다. 10분, 15분, 20분에서 각각 열처리한 시료에서는 Ba-ferrite에 해당하는 스펙트럼이 분명하게 나타나고 있다. Ba-ferrite 결정에 존재하는 Fe의 5개 sites(12k, 4f_{VI}, 4f_{IV}, 2a, 2b)중에서 12k 자리에 존재하는 Fe 이온이 이 전체의 50%를 차지하고 있고 Mössbauer 스펙트럼 선의 위치가 특별히 다른 선들과 구별되어 있으므로 이것을 기준으로 분석을 시도할 수 있다[7]. 그러나 실제 측정된 결과로는 4f_{VI} 자리의 스펙트럼 면적비가 정상적인 Ba-ferrite 면적비(17%)에 비하여 크게 나타나고 있음을 알 수 있는데 이것은 결정 일부에 존재하는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에

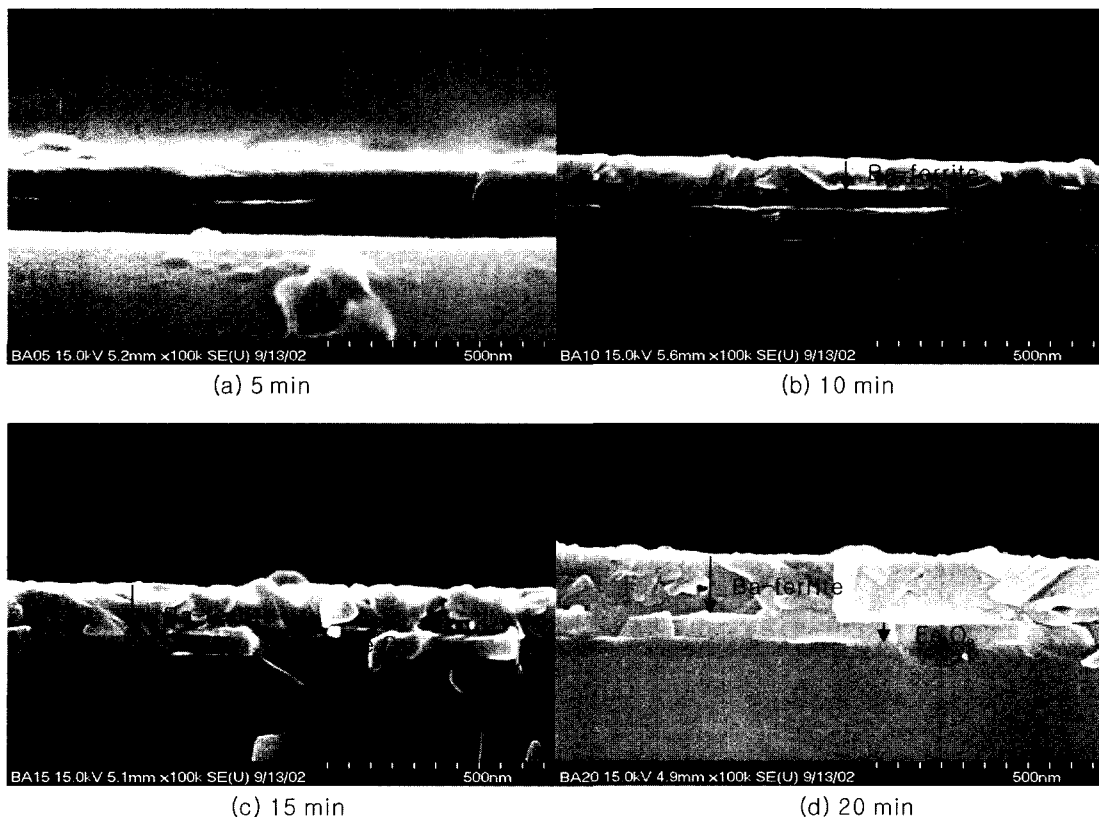


Fig. 3. SEM images of Ba-ferrite film on the cross section.

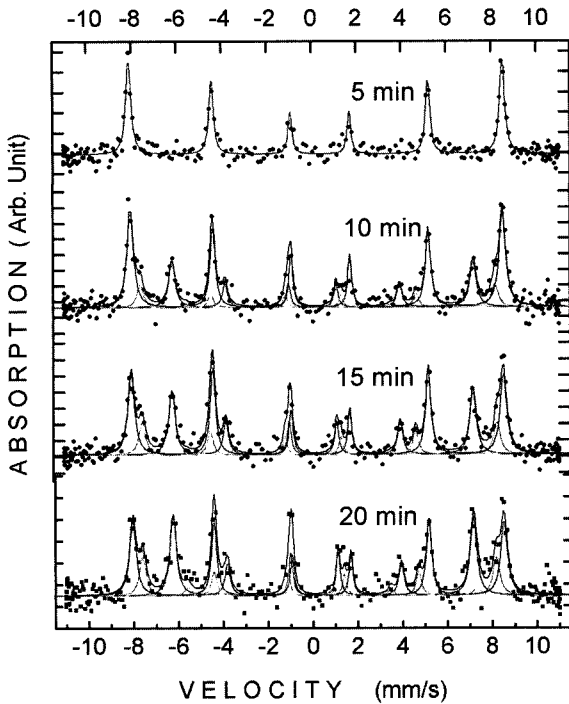


Fig. 4. Conversion electron Mossbauer spectra of Ba-ferrite film obtained at room temperature.

서 나온 스펙트럼이 $4f_{VI}$ 자리의 스펙트럼과 겹쳐진 것으로 볼 수 있다. 이렇게 겹쳐진 스펙트럼의 면적 비율이 Table II에서와 같이 크게 나타나는 이유는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 Mossbauer 스펙트럼이 단일의 sextet이고 동시에 감마선 공명흡수의 비율이 Ba-ferrite에서보다 훨씬 크기 때문이며 실제 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 양은 XRD에 나타난 대로 많지 않다고 볼 수 있다. Ba-ferrite에서 초미세자기장의 크기나 전자기중극자 이동, 그리고 이성질체 이동 값은 bulk 상태와 거의 비슷하게 나타났다.

Mossbauer 스펙트럼에서 감마선 방향에 대한 초미세자기장의 방향 θ 에 의해서 sextet의 공명흡수 면적비가 Table III에서와 같이 결정된다. 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 분포되어 있을 경우에는 평균값이 3:2:1로 되어 분말상태의 시료를 측정할 경우 이에 해당된다[8]. Ba-ferrite 박막에서 측정된 스펙트럼의 상대적 면적비 3:x:1를 Table IV에서와 같이 site별로 구한 결과 x 의 값이 2에서

Table II. Relative intensities of sextet in Fe site

Deposition time	12 k (%)	$4 f_{IV} + 2 a$ (%)	$4 f_{VI} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (%)
10 min	25	13	60
15 min	31	18	50
20 min	34	19	42

Table III. Angular dependence of probability of transition and relative intensity in sextet

Position	Intensity	$\theta = 0$	$\theta = 90$
1	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$	3	3
2	$\frac{2}{3}\sin^2 \theta$	0	4
3	$\frac{1}{6}(1 + \cos^2 \theta)$	1	1
4	$\frac{1}{6}(1 + \cos^2 \theta)$	1	1
5	$\frac{2}{3}\sin^2 \theta$	0	4
6	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$	3	3

Table IV. Intensity ratio of the sextet lines to 3:x:1 in Fe sites

Deposition time	12 k	$4 f_{IV} + 2 a$	$4 f_{VI} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
10 min	1.254	1.456	2.012
15 min	1.300	1.798	2.576
20 min	0.988	1.522	2.368

크게 벗어나 있다. x 값이 2에 가까울수록 초미세자기장은 임의로 분포되어 있다고 볼 수 있지만 그렇지 않을 경우는 감마선 방향(기판에 수직 방향)에 대하여 특정한 방향을 선호하고 있음을 나타내게 된다. 그런데 측정된 sextet의 2, 5번째 흡수선의 면적비가 Table IV에서와 같이 2보다 작은 값을 가지고 있어 초미세자기장의 방향은 기판에 대하여 수직방향의 선호도가 수평방향에 비하여 큰 것을 알 수 있다. 그러나 $4f_{VI}$ 자리에 함께 존재하는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우에는 2에 가까운 값을 가지고 있어 거의 모든 방향에 고루 분포되어 있다고 볼 수 있다.

Fig. 5에서는 박막에 대한 수평방향, 그리고 Fig. 6에서는 수직방향에서의 자기이력곡선을 보여주고 있다. 포화자화 M_s 의 크기는 Table V에서와 같이 모든 시료에 대하여 두께가 증가할수록 증가하고 수평방향의 포화자화가 수직방향에 비하여 크게 나타났다. 그러나 보자력 H_c 에서는 반대로 두께가 증가할수록 감소하고 수평방향보다 수직방향에서 더 크며 각 형비 R 역시 같은 경향을 보이고 있다. 특히 10분 증착한 시료의 수직방향에서 보자력이 5647 Oe, 각형비가 0.865의 매우 큰 값을 보이고 있다. 이러한 값은 다른 물질을 하지층으로 한 박막과 비교할 때 매우 큰 것으로서[9] 그 주된 원인은 하지층을 이루는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 의한 것으로 생각된다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 박막의 자기적 배열은 반강자성체이지만 실온에서 Fe 이온의 자기방향이 서로 약간 기울어진 약강자성체의 성질을 가지면서

Table V. Magnetic properties of Ba-ferrite film

Deposition time	M_r (emu)		M_s (emu)		H_c (kOe)		R	
		⊥		⊥		⊥		⊥
10 min	0.00117	0.00089	0.00195	0.00103	5.227	5.647	0.602	0.865
15 min	0.00221	0.00193	0.00389	0.00251	4.525	4.876	0.571	0.768
20 min	0.00290	0.00243	0.00516	0.00318	3.950	4.219	0.561	0.763

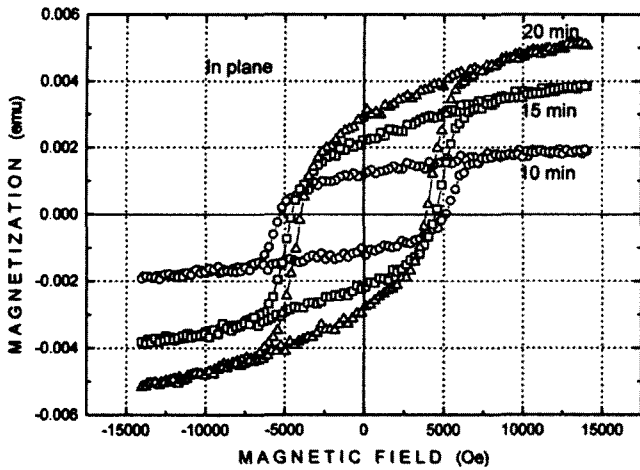


Fig. 5. Hysteresis behavior measured with the applied field in the film plane.

동시에 박막에 수직방향의 선호도가 매우 강한 것으로 알려져 있다[5]. 따라서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 박막을 하지층으로 하는 Ba-ferrite의 경우 이에 크게 영향을 받을 것으로 판단되며 Ba-ferrite의 Fe 이온 역시 초미세자기장이 수직방향을 매우 선호하므로 수직 방향의 보자력이 증가할 것으로 생각된다. 그러나 Ba-ferrite 박막의 두께가 증가할수록 하지층의 영향은 크게 감소할 것이며 그 결과 수직방향의 선호도는 15분, 20분에서 측정된 시료에서와 같이 많이 떨어지게 된다.

IV. 결 론

Si 기판 위에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 을 하지층으로 하는 Ba-ferrite를 pulsed laser deposition system으로 5분, 10분, 15분, 20분 간 제조하였다. X-선 회절분석과 SEM을 통하여 확인한 결과 5분간 증착한 시료에서는 Ba-ferrite 결정이 형성되지 못하였으나 10분, 15분, 20분간 증착한 시료에서는 결정형성이 충분히 이루어졌고 각각의 모양이 다름을 알 수 있었다. 박막의 단면을 SEM으로 측정된 결과 두께가 10분, 15분, 20분에서 각각 86 nm, 129 nm, 172 nm이며 증착 시간에 정확히 비례함을 확인하였다. 결정의 형태는 Magnetoplumbite로서 두께가 작아질수록 결정상수 a 는 감소하고 c 는 증가하는 경향을 보이고 있다. Mössbauer 분광법으로 측정된 Fe 원자의 초미세자

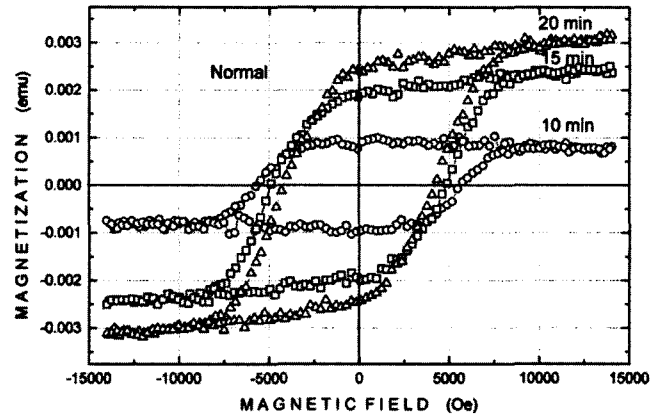


Fig. 6. Hysteresis behavior measured with the applied field normal to the film plane.

기장은 그 크기가 bulk 상태에서와 거의 유사하나 형성 방향이 기판에 수평보다 수직방향의 선호도가 매우 높은 것으로 나타났는데 이는 하지층을 이루는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 영향을 받은 것으로 볼 수 있다. VSM을 사용한 거시적 연구에서 포화자화의 값은 수평의 경우에 더 큰 값을 가지고 있으나 보자력과 각형비는 수평에 비하여 수직의 경우가 더 크게 나타났는데 이는 하지층의 영향을 받은 초미세자기장의 수직방향 선호도와 밀접한 관계가 있음을 보여주고 있다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 원광대학교 교비지원에 의해 연구됨.

참 고 문 헌

- [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] A. T. A. Wee, J. P. Wang, A. C. H. Huan, L. P. Tan, R. Gopalakrishnan and K. L. Tan, IEEE Trans. Magn. **33**, 2986 (1997).
- [4] S. M. Hues, R. J. Colton, E. Meyer and H. J. Guntherodt, Mater. Res. Bull. **18**, 41(1993).
- [5] 서정철, 이호선, 한국자기학회지, **11**, 21(2001).
- [6] C. A. Kramer, J. Jing and U. Gonser, Hyperfine Interactions,

54, 591(1990).

[7] S. Castro, M. Gayoso, J. Rivas, J. M. Greneche, J. Mira, C. Rodriguez, J. Magn. Mater. **152**, 61(1996).

[8] 옥항남, 뫼스바우어 분광학, 민음사, (1996) pp. 67.

[9] 김동현, 남인탁, 홍양기, 한국자기학회지, **11**, 122(2001).

The Preparation and Magnetic Properties in Ba-ferrite Film

Jung Chul Sur*, Dae Sung Kim and Tae Yang Ha

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

Jae Gwang Lee

Department of Applied Physics, Konkuk University, Chungju, 380-701, Korea

(Received 5 December 2002, in final form 24 March 2003)

Ba-ferrite thin films were prepared on Si substrate with α -Fe₂O₃ underlayer by a pulsed laser deposition system and characterized by X-ray, SEM, Mössbauer spectroscopy and VSM. The appropriate conditions of pulsation in α -Fe₂O₃ and Ba-ferrite were the oxygen pressure of 0.1 Torr at a substrate temperature of 400 °C. Ba-ferrite crystals had the forms of ellipsoidal or needle and the grains shaped the more lumps with increasing the film thickness. Mössbauer spectroscopy assured that the direction of atomic spin in Fe ion was not random but had the tendency of arrangement normal to the substrate. The coercive force and squareness of hysteresis were larger in normal than in plane to the substrate but, the magnetic saturation moment was contrary to them. The spin arrangement was strongly affected by α -Fe₂O₃ underlayer and the high coercive force and squareness were influenced by this. The crystal structure was conformed to be a Magnetoplumbite symmetry with the hexagonal unit cell and the lattice constant of *a* increased with increasing film thickness, while *c* decreased

Key words : Ba-ferrite thin film, Mössbauer, atomic spin, coercive force, crystal structure