

(100) MgO 기판에 성장한 CoFe₂O₄ 박막의 물리적 및 자기적 특성에 관한 연구

이재광* · 채광표

건국대학교, 광전자물리학과, 충주시 380-701

이영배

한중대학교, 물리학과, 동해 240-150

(2006년 2월 20일 받음, 2006년 4월 13일 최종수정본 받음)

단결정 상태의 CoFe₂O₄ 박막을 rf magnetron sputtering 증착법을 이용하여 (100) MgO 기판 위에 성장시켰다. X-선 회절기, Rutherford back-scattering 분석기와 고감도 주사전자현미경을 이용하여 측정된 결과 증착된 박막이 기판과 잘 정렬되어 성장한 것을 확인할 수 있었다. 600°C의 기판 온도에서 성장한 페라이트 박막은 약 200 nm 크기의 사각형 형태로 규칙적으로 분포되어 있음이 관찰되었다. 그러나 700°C의 기판 온도에서 성장한 박막은 불규칙한 모양으로 이루어져 있었으며 30 nm에서 150 nm에 이르는 다양한 입자 크기를 보이고 있었다. 섭동자화기를 이용한 자기이력곡선 측정 결과 성장한 박막의 자화용이축이 기판과 수직하게 배열하는 것을 알 수 있었다. 또한 MgO 기판과 성장 박막과의 격자상수 차이로 인하여 기판과 수직인 방향의 보자력은 매우 큰 값을 나타내었다. 즉 평행한 방향의 보자력은 283 Oe이고 수직인 방향의 보자력은 6800 Oe였다. 700°C의 기판 온도에서 성장한 페라이트 박막은 600°C의 기판 온도에서 성장한 박막의 보자력 및 포화자화 값과 유사한 값을 보였으나 각형비는 급격하게 감소하였다.

주제어 : 페라이트 박막, cobalt 페라이트, 자기변형, 증착방법

I. 서 론

Co 페라이트 박막은 독특한 자기적 특성 때문에 자기저장 혹은 초단파 소재와 같은 분야의 응용소재로 많은 주목을 받고 있다[1-3]. (100)면의 MgO 기판에 Co 페라이트를 epitaxial하게 성장시키는 경우 기판과 성장 박막의 격자상수 차이로 인하여 자기변형이 발생하고 자기변형에 의하여 큰 보자력을 가지게 된다[1, 4]. 이러한 자기적 특성을 얻기 위해서는 박막의 결정성이 좋아야하므로 laser ablation 증착법이 주로 사용되고 있다. Laser를 활용한 증착법은 고품질의 박막을 얻는데 유리한 반면 실용화를 위한 넓은 면적의 증착에는 어려운 문제점을 지니고 있다. 한편 sol-gel 법과 같은 습식 방법으로 박막을 성장시키는 경우 넓은 면적에 페라이트 박막을 성장시킬 수 있는 장점이 있으나 불규칙한 입자의 크기, 박막 표면의 큰 거칠기 및 원하는 자기적 특성 (높은 보자력과 균일한 자기적 방향성)을 얻을 수 없는 단점이 있다[5]. 최근에는 MBE를 이용하여 epitaxial Co 페라이트 박막을 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. MBE를 이용한 증착법은 laser를 이용한 방법과 같이 고비용의 장비를 필요로 하며 넓은 면적의 박막 성장이 어려워 실용화가 쉽지 않다[6]. 이와 달리 sputtering 법을 이용한 페라이트 박막 증착

은 상대적으로 넓은 면적에 습식제조법보다 좋은 품질의 박막을 제조할 수 있으므로 널리 사용되고 있다. 산화물 박막의 성장을 위하여 열산화한 Si 기판이 주로 사용하고 있으나 비정질의 기판에 증착한 페라이트 박막은 방향성 없이 성장하며 그 결과 특정한 자기적 방향성을 가지고 있지 않게 된다[7-9]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 Co 페라이트 박막의 MBE나 laser ablation 증착에 단결정 MgO 기판이 많이 사용되고 있으나 sputtering을 이용한 증착법에서는 아직 좋은 실험 결과가 발표되지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 rf magnetron sputtering 방법을 이용하여 (100) MgO 기판 위에 기판 온도 400~700°C에서 Co 페라이트 박막을 성장시키고자 하였다. 성장시킨 박막을 고분해 X-선 회절기, Rutherford 역산란 분석기(RBS), 고감도 주사전자현미경(FESEM) 및 섭동자화기(VSM)를 이용하여 분석하였으며 박막의 구조, 성분, 결정상태, 표면모양 및 자기적 특성 등에 대하여 연구하였다.

II. 실험 방법

RF magnetron sputtering 방법을 이용하여 MgO 기판에 다양한 성장 조건에서 Co 페라이트 박막을 성장시켰다. 실험을 위하여 사용한 Co 페라이트 target은 직접 제작하였으며, 증착을 위하여 초기 압력을 3×10^{-6} Torr 이하의 진공 상태

*Tel: (043) 840-3624, E-mail: jglee01@kku.ac.kr

로 유지한 후 산소와 Ar의 비율 1:7로 한 혼합가스를 일정한 속도로 주입하여 chamber 내부 압력을 7 mTorr로 유지하였다. 시료와 target의 거리는 약 7 cm였으며 증착 시 120 W의 rf power를 사용하였다. 이때 RF power의 크기 변화가 박막의 두께와 박막의 표면상태에 미치는 영향을 알아보기 위한 경우를 제외하고는 모든 실험을 120 W에서 실시하였다. 박막 성장을 위한 기판 온도는 400~700°C로 하였으며 2~4 시간 동안 증착하였다. 박막의 두께는 기판 온도와는 무관하게 2시간 증착한 경우 200~220 nm였다. 박막의 표면상태, 성분, 결정화 정도를 조사하기 위하여 FESEM, RBS, 전자주사현미경(Hitachi 3000)에 부착된 성분분석기와 고감도 X선 회절기 등을 이용하였다. 또한 박막의 자기적 특성은 실온에서 섭동자화측정기(Lake Shore 7404)를 이용하여 측정하였으며 최대 1.5 T의 자장을 박막 표면에 수직인 방향과 평행한 방향으로 각각 인가하면서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

X선 회절분석 결과 MgO 기판에 CoFe₂O₄ 박막을 성장시키기 위해서는 급속박막을 성장시킬 때와는 다르게 기판온도를 400°C 이상으로 유지하는 것이 우선적으로 필요함을 알 수 있었다. Fig. 1은 600°C의 기판에서 성장시킨 Co 페라이트 박막의 (511)면 peak 각도에서 phi scan한 결과를 나타낸 것으로 4개의 peak이 90°의 간격을 두고 고르게 분포함을 알 수 있다. 이러한 결과는 성장박막이 기판의 결정 방향과 같은 방향으로 좋은 결정성을 가지면서 성장한 경우에 관측되

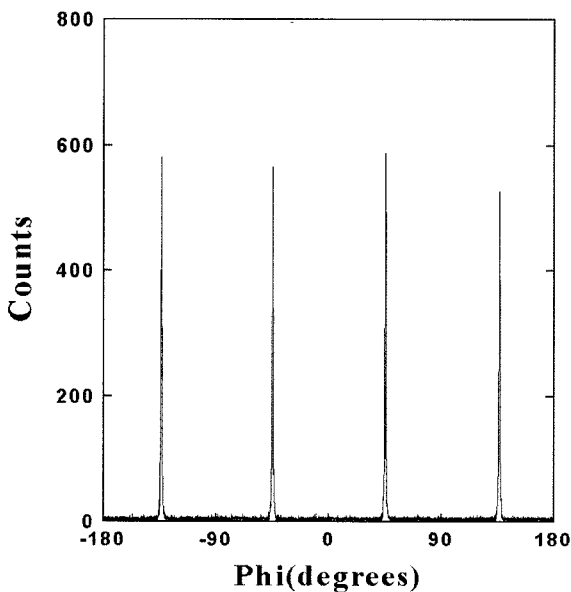


Fig. 1. Phi scans of (511) peak of a cobalt ferrite film grown at the substrate temperature of 600°C.

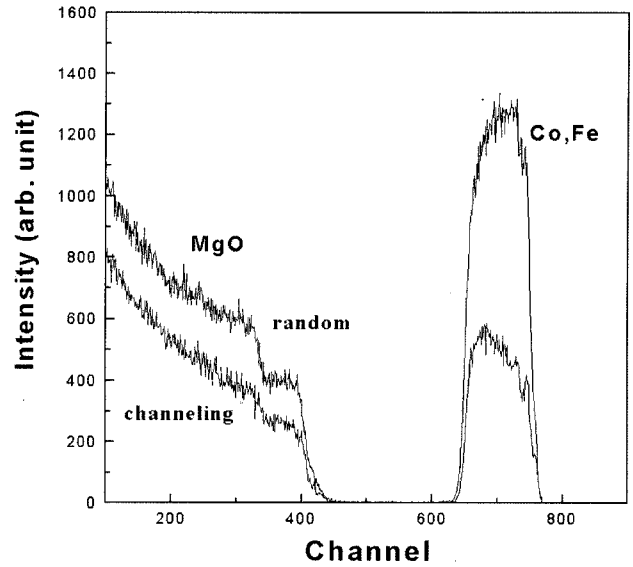


Fig. 2. Rutherford channeling analysis of a cobalt ferrite film grown on (100) MgO substrate at 600°C.

는 결과이다. 고분해 XRD를 이용하여 측정된 박막의 두께는 205 nm였으며 격자 상수가 bulk 시편에 비해 0.5% 정도 감소한 것을 알 수 있었다.

600°C에서 성장한 박막의 결정 상태를 정확하게 알아보기 위하여 RBS를 이용한 channeling 실험을 2 MeV의 He⁴⁺를 사용하여 수행하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다. Channeling count 650과 750 사이에서 나타나는 peak은 Co 페라이트에 포함된 Co와 Fe 이온에 의한 것으로 시편을 돌려서 측정하였을 때 spectrum의 크기가 60% 정도 감소하였다. 이러한 감소는 MgO 기판에 성장한 Co 페라이트 박막이 기판의 결정 방향으로 좋은 결정성을 가지고 성장한 경우에 관측할 수 있는 결과이다. 또한 RUMP 프로그램을 이용하여 측정된 박막의 두께도 XRD를 이용하여 측정된 결과와 일치하는 것을 알 수 있었다.

한편 성장된 박막에서의 입자 크기와 모양, 표면 거칠기를 알아보기 위하여 FESEM을 이용하여 박막의 표면을 관찰하였다. 기판 온도가 400°C 이하인 경우에는 증착된 모든 박막에서 결정화가 일어나지 않아 특정한 형태의 결정상태는 관찰할 수 없었다. 그러나 500~600°C 사이의 기판온도에서 성장한 박막에서는 Fig. 3(a)와 같이 200 nm 정도의 사각형 입자들이 일정한 방향으로 치밀하게 성장한 것을 알 수 있었다. 이와 같이 잘 정돈된 입자들의 형태는 phi scan을 이용한 XRD 측정결과와 RBS를 이용한 channeling 실험결과에서와 같이 Co 페라이트 박막이 기판과 잘 일치하여 기판의 결정 방향과 같은 방향으로 일정하게 성장한 것을 의미한다. 그러나 700°C의 기판온도에서 성장한 박막에서는 Fig. 3(b)와 같이 크기가 30에서 150 nm에 이르는 불규칙한

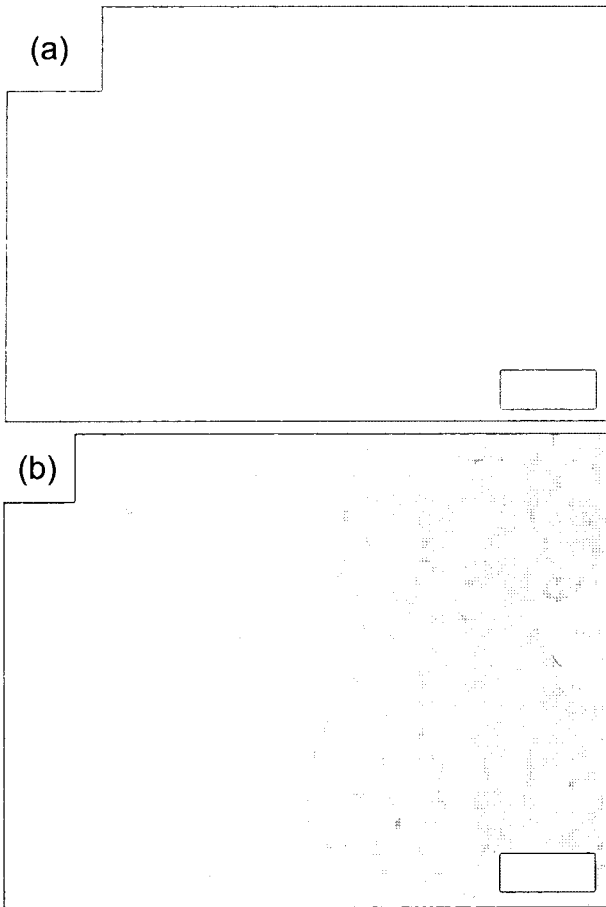


Fig. 3. FESEM micrographs of the ferrite films grown at the substrate temperature of (a) 600 and (b) 700°C, respectively. The marked length is 200 nm.

형태의 입자들이 다양하게 분포하고 있었다. 이러한 불규칙한 입자의 성장은 높은 기판온도가 증착되려고 하는 Co 페라이트 입자들에게 높은 운동에너지를 제공함으로써 입자들이 기판 표면에 고르게 분포하지 못하고 국부적으로 집중되면서 일어나는 것으로 추정되고 있다[9]. 이러한 현상은 본 시료의 경우 기판온도가 600°C 이상일 때 발생하는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 600°C의 기판온도에서 성장한 Co 페라이트 박막 표면에 수직 방향과 평행 방향으로 각각 최대 1.5 T의 자장을 인가하여 실온에서 측정된 자기이력곡선이다. 1.5 T는 MgO 표면의 Co 페라이트 박막을 완전히 자화시키기에는 부족한 자기장이지만 낮은 자기장에서의 박막특성을 연구하기에는 충분한 세기이다. 그림에 나타난 바와 같이 박막 표면에 평행한 방향으로 자기장을 가하며 측정된 자화이력곡선에서는 약 283 Oe의 낮은 보자력이 얻어졌다. 그러나 수직 방향으로 측정된 경우에는 6800 Oe의 매우 큰 보자력을 나타내고 있다. 이것은 박막의 자화용이축이 기판의 표면과 수직한

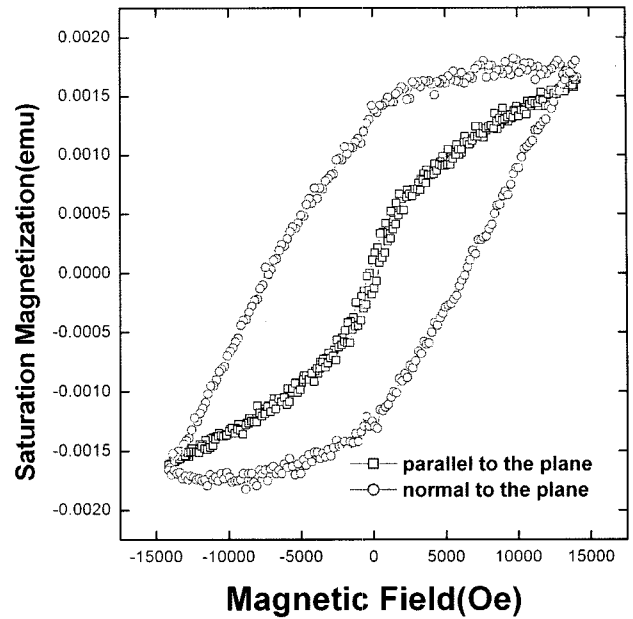


Fig. 4. In-plane and perpendicular hysteresis loops of a cobalt ferrite film grown at the substrate temperature of 600°C.

방향으로 배열하였기 때문이며 이때 큰 보자력이 얻어지는 것은 MgO 기판과 Co 페라이트 간의 작은 격자상수 차가 Co 페라이트에 자기변형(magnetostriction)을 유도하였기 때문이다. 비록 Fig. 4의 자기이력곡선이 laser를 이용한 증착법이나 MBE로 성장시킨 박막의 자기이력곡선에 비해 낮은 각형비(squareness ratio)를 나타내지만 본 연구에서 얻은 박막의 자화용이축이 박막에 수직하게 배열하면서 높은 보자력을 나타내는 것은 rf sputtering 방법을 이용해서도 양질의 Co 페라이트 박막을 성장시키는 것이 가능함을 보여준다. 700°C의 기판온도에서 성장시킨 박막에서는 수직 방향의 보자력이 4725 Oe이고 수평 방향의 보자력이 770 Oe였다. 이와 같은 보자력의 변화는 Fig. 3의 FESEM 관찰 결과에서도 알 수 있듯이 700°C에서는 일부 페라이트 입자가 박막의 방향과 무관하게 무질서하게 성장하였기 때문이다. 보자력과 각형비는 박막의 증착속도에 따라 민감하게 변화했으나 박막의 두께가 300 nm 이하일 경우에는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 또한 박막을 2시간 증착한 경우나 4시간 증착한 경우에도 증착 시간의 증가에 따른 포화자화 값의 증가를 제외하고는 큰 변화를 감지하지 못하였다. 그러나 180 W로 rf power를 증가시켜 증착한 경우에는 박막의 보자력이 2850 Oe로 급격히 감소하였고 각형비도 18% 이상 감소하였다. 이러한 현상은 rf power를 증가시키면 박막의 증착속도도 증가하게 되고 Co 페라이트 입자가 epitaxial하게 성장하는데 필요한 자리 이동 시간이 부족하게 되어 나타난 결과로 생각된다.

IV. 결 론

Co 페라이트 박막을 (100) 면의 MgO 기판에 rf magnetron sputtering법을 이용하여 성장시키고 XRD, RBS 및 FESEM 등을 이용하여 박막의 특성을 조사하였다. 그 결과 600°C의 기판 온도에서 120 W의 rf power를 이용하여 성장시킨 박막은 기판과 같은 방향으로 잘 성장한 것을 확인할 수 있었다. 이때 2시간에 걸쳐서 성장한 박막의 두께는 약 200 nm였다. 또한 성장된 박막의 자기적 특성은 각형비를 제외하고는 laser를 이용하여 증착한 박막의 특성과 유사하였으며 박막 표면에 수직인 방향의 보자력은 6800 Oe이고 수평인 방향의 보자력은 280 Oe였다. 이와 같은 자기적 특성은 rf power의 세기와 기판의 온도에 따라 민감하게 변화였다.

감사의 글

본 연구는 건국대학교 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

- [1] N. Hiratsuka, M. Nozawa, and K. Kakizaki, *J. Magn. Magn. Mater.* **176**, 31(1997).
- [2] M. Pardavi-Horvath, *J. Magn. Magn. Mater.* **215-216**, 171 (2000).
- [3] P. C. Dorsey, P. Lubitz, D. B. Chrisey, and J. S. Horwitz, *J. Appl. Phys.* **79**, 6338(1996).
- [4] Y. Suzuki, G. Hu, R. B van Dover, and R. J. Cava, *J. Magn. Magn. Mater.* **191**, 1(1999).
- [5] J. G. Lee, J. Y. Park, Y. J. Oh, and C. S. Kim, *J. Appl. Phys.* **84**, 2801(1998).
- [6] S. A. Chambers, R. F. C. Farrow, S. Maat, M. F. Toney, L. Folks, J. G. Catalano, T. P. Tainor, and G. E. Brown Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* **246**, 124(2002).
- [7] A. Morisako, H. Nakanishi, M. Matsumoto, and M. Naoe, *J. Appl. Phys.* **75**, 5969(1994).
- [8] H. Kim, J. S. Horwitz, A. Pique, H. S. Newman, P. Lubitz, M. M. Miller, D. L. Knies, and D. B. Chrisey, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 4111(1999).
- [9] J. G. Lee, K. P. Chae, and J. C. Sur, *J. Magn. Magn. Mater.* **267**, 161(2003).

CoFe₂O₄ Films Grown on (100) MgO Substrates by a rf Magnetron Sputtering Method

Jae-Gwang Lee* and Kwang Pyo Chae

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

Young-Bae Lee

Department of Physics, Hanzhong University, Donghae 240-150, Korea

(Received 20 February 2006, in final form 13 April 2006)

Single crystalline CoFe₂O₄ thin films on (100) MgO substrates were fabricated using a rf magnetron sputtering method. The deposited films were investigated for their crystallization by X-ray diffraction, Rutherford back-scattering spectroscopy and field emission scanning electron microscopy. When a cobalt ferrite film was deposited at the substrate temperature of 600°C, squared grains of about 200 nm were uniformly distributed in the film. However, the grains became irregular and their sizes also varied from 30 to 150 nm when the substrate temperature was 700°C. Hysteresis loops of a film deposited at 600°C showed that the magnetically easy axis of the film was perpendicular to the substrate surface. Except for the squareness ratio, magnetic properties of the cobalt ferrite films grown by the present rf sputtering method were as good as those of the films prepared by a laser ablation method: The in-plane and perpendicular coercivities were 283 and 6800 Oe, respectively. As the thickness of the deposited film increased twice, the saturation magnetization became double but the coercivity remained unchanged. However, deposition of the Co ferrite films with a higher rf powder decreased the squareness ratio and the perpendicular coercivity of the films.

Key words : ferrite films, magnetostriction, cobalt ferrite, epitaxial deposition