

Pulsed Laser Deposition 방법으로 증착된 Fe₃O₄ 나노선의 성장과 특성

윤종구¹, 김진아¹, 윤순길^{1,a}

¹ 충남대학교 재료공학과

Fabrication and Properties of Fe₃O₄ Nanowires Using Pulsed Laser Deposition

Jong-Gu Yun¹, Jin-A Kim¹, and Soon-Gil Yoon^{1,a}

¹ Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Daeduk Science and Technology, Daejeon 305-764, Korea

(Received November 7, 2012; Revised December 6, 2012; Accepted December 10, 2012)

Abstract: Fe₃O₄(magnetite) having half metallic property attracts great attention material with high curie temperature in spintronics. Fe₃O₄ thin films and nanowires were grown onto c-Al₂O₃(0001) at various substrate temperatures. Fe₃O₄ films deposited from 300 to 600°C are influenced by thermal stress induced from mismatch of thermal expansion coefficient between Fe₃O₄ and Al₂O₃ (0001) substrate. The Fe₃O₄ nanowires grown at 640°C showed a diameter of 130 nm and a length of 2-10 μm. The nanowire arrays fabricated by pulsed laser deposition technique have high coercivity(H_c) of 608 Oe and Squareness(M_r/M_s) of 0.68 in perpendicular direction.

Keywords: Magnetite, Fe₃O₄, Pulsed laser deposition, Fe₃O₄ nanowires

1. 서론

Fe₃O₄는 가장 각광받고 있는 half-metallic 물질이다. Half metallic은 Fermi energy level에서 한 방향으로의 스핀만이 존재하여 스핀 분극도가 100%인 재료이다 [1,2]. 스핀 분극도가 높으면 강자성체에서 일반적으로 일어나는 spin-flip scattering 현상이 줄어들어 강자성체의 자화가 평행과 반 평행으로 전환을

이끄는 정도가 증가하여 높은 자기저항비 (MR(%))를 보인다. 특히, 다양한 물리적 특성과, 구조적 특징을 가진 Fe₃O₄ 나노와이어는 우수한 자기적 특성을 보이고 있고 magnetic recording media, magnetic sensor 등 다양하게 이용 가능하다.

Fe₃O₄ 나노선을 성장시킨 방법으로는 AAO template 을 이용한 방법과 [3], Hydrothermal 방법 등이 보고되어 지고 있다 [4,5].

본 연구에서는 아직 까지 보고되지 않은 방법인 PLD (pulsed laser deposition)을 이용해서 Al₂O₃ (0001) 기판 위에 Fe₃O₄ 나노선을 성장시키고 제어할 수 있는 방법을 제시한다.

a. Corresponding author: sgyoon@cnu.ac.kr

2. 실험 방법

본 연구에서는 그림 1 구조의 PLD 방법을 이용하여 Fe_3O_4 박막과 나노선을 Al_2O_3 (0001) 기판에 성장시켰다. 기판은 제한된 시료 사이즈인 고감도 자화측정기 (alternating gradient magnetometer, AGM)을

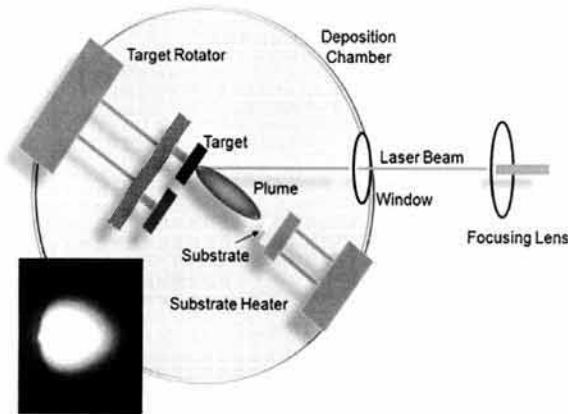


Fig. 1. Schematic diagram of pulsed laser deposition.

Table 1. Experimental conditions for growing nanowires.

Parameters	Fe_3O_4 nanowires
Target	Fe_3O_4
Laser power density	$2.1 J/cm^2$
Repetition rate	4 Hz
Substrate temperature	$640^\circ C$
Working Pressure	0.01 mTorr
Deposition ambient	Vacuum

이용하기 위해서 5×5 mm 시료를 사용하였다. Fe_3O_4 는 다양한 온도 300, 500, 600, $640^\circ C$ 에서 레이저 밀도 $2.1 J/cm^2$ 로 초 당 4 shots의 레이저가 타겟에 조사되도록 하였다. 타겟과 기판과의 거리는 8 cm를 유지하면서 진공분위기에서 증착압력 1×10^{-5} torr에서 Al_2O_3 (0001) 기판 위에 증착하였다. 각 온도에서 증착된 Fe_3O_4 박막과 나노선은 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 박막에서 나노선으로 성장되는 것을 확인하였다. 그리고 Fe_3O_4 의 결정화와 온도를 올리면서 증착 시 박막에 미치는 영향을

확인하기 위해서 X-ray diffraction (XRD, Rigaku D/MAX-RC)를 이용하였으며, 결정화된 peak의 정확한 위치를 확인하기 위해서 회전 각도를 $1^\circ/min$ 과 2θ 를 0.01° 간격으로 측정하였다. 원자현미경 (atomic force microscope, AFM)을 이용하여 Fe_3O_4 박막의 거칠기 (roughness)와 morphology를 확인하고 EDS (energy dispersive spectrometer) 분석을 통해서 성장된 나노선의 위·중간·아래 부위 별 원소들을 평가하였다. 자기적 특성을 확인하기 위해, AGM을 이용해서 외부자기장 (magnetic field)를 5,000 Oe까지 가해 주면서 Fe_3O_4 나노선의 M-H curve를 확인하였다. AGM의 제한된 시료 사이즈 때문에, 5×5 mm 시료를 사용하였다. 표 1은 Fe_3O_4 나노선의 성장 조건을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

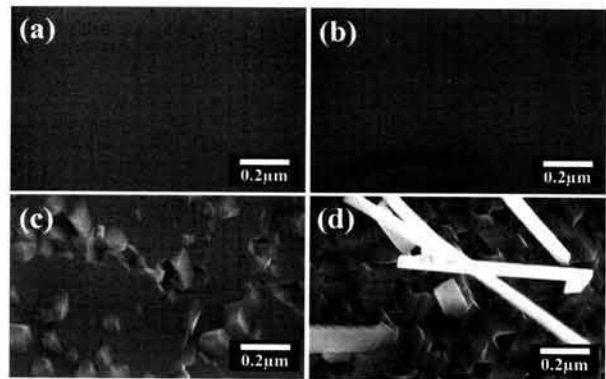


Fig. 2. SEM images of Fe_3O_4 films and nanowires grown onto Al_2O_3 (0001) at (a) 300, (b) 500, (c) 600, (d) $640^\circ C$.

PLD 방법으로 증착되어진 Fe_3O_4 박막과 나노선의 SEM의 이미지는 그림 2에 나타내었다. (a) 300, (b) $500^\circ C$ 에서 증착되어진 Fe_3O_4 의 박막은 매우 치밀한 구조를 보이나, (c) $600^\circ C$ 에서 증착된 Fe_3O_4 박막은 grain들이 커지게 되는 것을 확인할 수 있다. 그리고 (d) $640^\circ C$ 까지 기판 온도를 올려서 증착을 하게 되면 Fe_3O_4 나노선이 성장되는 것을 확인하였다.

그림 3은 PLD 방법을 이용하여 300, 500, 600 그리고 $640^\circ C$ 에서 증착시킨 Fe_3O_4 의 XRD 회절패턴을 나타내었다. PLD 방법으로 증착시킨 Fe_3O_4 는 (111) 우선 성장의 배향성을 가진다 [6]. 기판 온도 $300^\circ C$ 에서

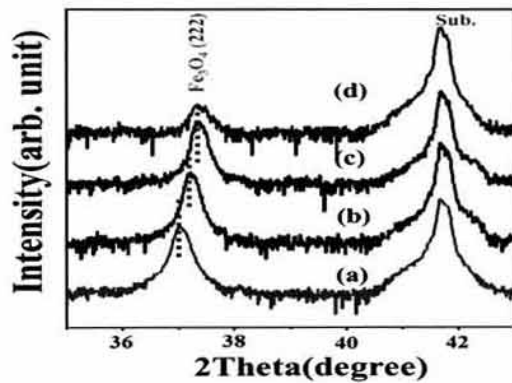


Fig. 3. XRD of Fe_3O_4 films and nanowires grown onto $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ at (a) 300, (b) 500, (c) 600, (d) 640°C.

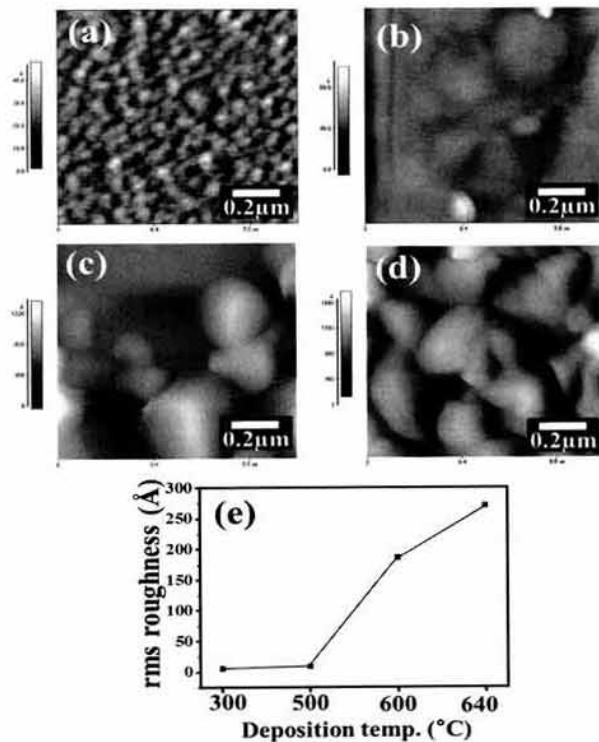


Fig. 4. AFM images of grown Fe_3O_4 films and nanowires onto $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ at (a) 300, (b) 500, (c) 600, (d) 640°C, (e) rms roughness of each grown temperature.

증착된 (a) Fe_3O_4 박막의 (222) 면의 위치는 37.02° 를 확인할 수 있다. 기판 온도를 500°C (37.22°), 600°C (37.37°)로 올려서 증착을 하게 되면, (222)면의 2theta 위치가 높은 각으로 이동하는 것을 확인할 수 있다.

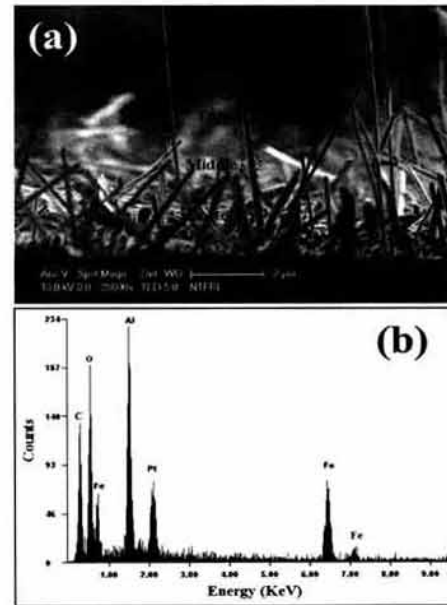


Fig. 5. (a) SEM image of Fe_3O_4 nanowires in cross section and (b) EDS of the Fe_3O_4 nanowires.

Fe_3O_4 나노선이 성장되어지는 조건인 640°C (37.35°)에서는 (222)면의 2theta 위치가 높은 각으로 이동이 없게 된다. 이는 Fe_3O_4 박막과 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판의 열팽창 상수 차이 (Fe_3O_4 : $24.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [10], Sapphire substrate: $4.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)로 인해 기판 온도를 올리면서 박막을 성장 시, 압축응력이 증가하다 증착 후 온도를 내리면서 압축응력이 풀리게 되면서 Grain 사이에 나노선이 성장되는 것을 알 수 있다 [7-9].

그림 4에서는 각 증착 온도에 따른 AFM 이미지를 보여 주고 있다. (a) 300°C에서 증착되어진 AFM 이미지에서는 거칠기가 5.5 Å로 낮지만, 기판 온도를 500, 600°C로 올리게 되면서 8.6 Å, 186 Å로 거칠기가 증가하게 된다. 나노선이 성장되어지는 640°C의 기판 온도에서는 나노선이 없는 부분을 측정하였을 시 271 Å까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

그림 5(a)는 640°C에서 성장되어진 나노선의 SEM 이미지이다. 성장되어진 나노선은 2-10 μm 길이와 약 130 nm의 두께를 가지고 있다. EDS 분석 (b)를 통해서 성장된 Fe_3O_4 나노선의 성분 분석이 이루어졌다.

표 2에서는 Fe_3O_4 나노선의 위·중간·아래 부분을 원자 조성비로 분석하여 Fe와 O가 거의 일정한 나노선이 성장되었음을 확인하였다.

Table 2. Compositional results of Fe₃O₄ nanowires by EDS.

Element	At%(top)	At%(middle)	At%(bottom)
O K	58.82	56.46	58.08
AlK	23.45	23.45	23.66
PtM	03.51	03.13	02.68
FeK	14.21	16.95	15.58

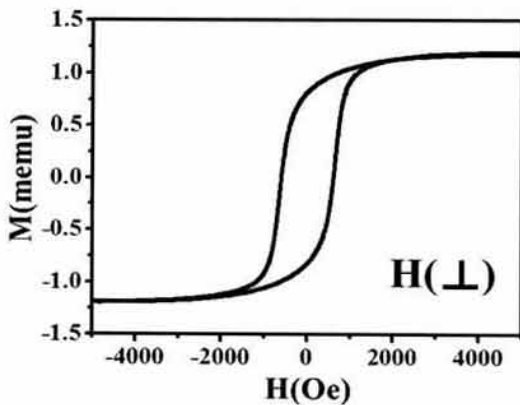
**Fig. 6.** M-H curve of Fe₃O₄ nanowires at room temperature.

그림 6은 640℃에서 성장되어진 Fe₃O₄ 나노선의 자기적 특성을 상온에서 고감도 자화측정기를 이용하여 외부 자기장이 나노선의 성장 방향에 수직하도록 인가하여 M-H loop을 확인하였다. Fe₃O₄ 나노선은 외부 자기장 값이 약 3,000 Oe에서 포화되며, 1.19 memu 포화자화 값을 나타낸다. 포화상태 자화값 대 외부 자기장을 없앤 후에도 남아 있는 잔류 자화값 (remanence) 비를 통해서 강자성 특징을 확인하였다. Fe₃O₄ 나노선의 squareness (M_r/M_s) 값은 0.68을 보였다. L. Y. Zhang 그룹에서 AAO 템플레이트를 이용해서 성장시킨 Fe₃O₄ 나노선은 (squareness of 0.7) PLD 방법으로 성장시킨 나노선과 거의 유사한 squareness 값을 보였다 [11].

4. 결론

본 연구에서는 PLD 방법을 이용하여 기판온도 640℃

에서 Fe₃O₄와 Al₂O₃ (0001) 기판의 열팽창 계수 차이로 인한 압축응력 (compressive stress)을 받게 한다. 증착이 끝난 후, 기판 온도를 낮추게 되면서 압축응력이 풀리게 된 후, Grain 사이에서 Fe₃O₄ 나노선을 성장시켰다. 성장된 나노선은 2~10 μm의 길이와 약 130 nm의 두께를 가지고 있으며, 나노선의 자기적 특성을 고감도 자화측정기를 통해서 1.19 memu의 포화자화값과 0.68의 squareness 값을 확인하였다. Pulsed laser deposition 방법으로 성장된 Fe₃O₄ 나노선은 AAO template을 이용하는 것보다 공정이 보다 간편하면서 우수한 자화값을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2012-0000119).

REFERENCES

- [1] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, 50, 2024 (1983).
- [2] Z. Zhang and S. Satpathy, *Phys. Rev. B*, 44, 13319 (1991).
- [3] L. Zhang and Y. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.*, 321, L15 (2009).
- [4] Z. M. Liao, Y. D. Li, J. Xu, J. M. Zhang, K. Xia, and D. P. Yu, *Nano Lett.*, 6, 6 (2006).
- [5] X. L. Li, F. J. Liu, Y. D. Li, *Mater. Chem. Phys.*, 80, 222 (2003).
- [6] E. J. Preisler, J. Brooke, N. C. Oldham, and T. C. McGill, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21, 1745 (2003).
- [7] Y. W. Park, N. J. Jung, H. J. Jung, A. Chanda, and S. G. Yoon, *J. Electrochem. Soc.*, 157, K119, (2010).
- [8] W. Y. Shim, J. H. Ham, K. I. Lee, W. Y. Jeung, M. Johnson, and W. Y. Lee, *Nano Lett.*, 9, 18 (2009).
- [9] J. H. Ham, W. Y. Shim, D. H. Kim, S. H. Lee, J. W. Roh, S. W. Sohn, K. H. Oh, P. W. Voorhees, P. W. Lee, and W. Y. Lee, *Nano Lett.*, 9, 2867, (2009).
- [10] Gorton, A. J. Joseph, and T. L. *Trans. AIME*, 233, 1519 (1965).
- [11] D. S. Xue, L. Y. Zhang, A. B. Gui, and X. F. Xu, *Appl. Phys. A-Mater.*, 80, 439 (2005).