

초음파 여기법으로 제조한 Magnetite 박막의 미세구조 및 자기특성

인하대학교 세라믹공학과 오춘영*, 오재희

The Microstructure and Magnetic Properties of Magnetite Thin Films Fabricated by Ultrasound-Enhanced Method.

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ., C. Y. Oh*, J. H. Oh

1. 서론

Ferrite plating법은 일종의 무전해 도금법으로서 피도금체의 형상에 관계없이 균일한 두께의 ferrite 박막이 얻어지고 100℃ 이하의 저온에서 제작할 수 있는 장점이 있다 [1], [2].

본 연구에서는 박막표면의 질을 개선하는 방법으로 강력 초음파 (750W, 20kHz)를 반응액에 인가하는 Ultrasound-enhanced ferrite plating법에 의해 Fe₃O₄ 박막을 제조하고, 박막형성조건이 막의 표면상태와 미세구조, 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

반응용액과 산화용액을 정량펌프를 이용하여 일정속도(6.4ml/min)로 반응조에 공급하고, 초음파를 조사하면서 유리기판 위에 magnetite 박막을 제작하였다. 반응액으로는 FeCl₂·4H₂O와 CH₃COONH₄를 용해시킨 수용액을, 산화액으로는 NaNO₂와 CH₃COONH₄를 용해시켜 준비하였다.

반응용액은 증류수(1.0l)에 pH 완충제로서 작용하는 CH₃COONH₄(0.0648M~0.33M)를 용해시킨 후 N₂ 가스로 2시간동안 bubbling하여 증류수에 남아있는 용존산소를 제거한 후, FeCl₂·4H₂O(0.015M)를 용해시켜 준비하였다. 산화용액은 증류수(1.0l)에 CH₃COONH₄(0.0648M~0.33M)를 용해시켜 N₂가스로 2시간 동안 bubbling한 후 NaNO₂(0.00145M~0.0087M)를 용해하여 준비하였다.

기판으로는 slide glass(20×20mm)를 사용하였다. 기판은 메탄올, 아세톤, 에탄올, 중성세제로 세척하였고, 각 단계별마다 증류수로 충분히 세척하여 유기물질을 제거 후 ferrite 도금에 사용하였다.

반응조 내의 온도를 70℃~85℃까지 변화시켜가며 시편을 제작하였고, 반응시간(40분~100분) 동안 N₂ 가스를 계속 공급해주며 반응시켰다. 반응시간동안 반응용액과 산화용액을 교반기를 이용하여 혼합하였고, 반응조는 반응용액이 250ml로 일정하게 유지되도록 정량펌프를 이용하여 drain을 시켰다. 반응이 완료된 시편의 결정상 분석은 박막 X-선 회절 분석기 (Thin-film XRD, Philips PW3719)로, 박막의 두께 및 미세구조를 평가하기 위해 주사 전자 현미경(SEM, Hitachi S-4200)을 사용하였고, 표면 roughness를 측정하기 위해 AFM(Automic Force Microscope, TopoMetrix ACCUREX)을 이용하였다. 자기적 특성은 1660 Signa Processor Model의 VSM(Torque/Vibrating Sample Magnetometer)을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

반응용액(FeCl₂·4H₂O)과 산화용액(NaNO₂)에 ammonium acetate를 7.5g/l(0.097M)를 넣고, 산화용액의 산화제 몰농도를 0.00145M~0.0087M로 변화시키며 반응시켰을 경우, 산화제의 몰농도가 0.00145M~0.00725M 사이에서는 magnetite 단일상을 얻을 수 있었으나, 산화제의 몰농도가 0.0087M일 경우에는 magnetite와 hematite상이 혼재함을 확인할 수 있었다. 이는 산화제의 몰농도가 증가할수록 Fe²⁺→Fe³⁺

이온으로의 산화반응이 진전되어 Fe^{3+} 이온의 양이 많아져 hematite가 불순물상으로 나타나게 된다고 생각된다. Fig. 1은 반응용액과 산화용액에 대한 ammonium acetate 몰농도 변화에 따른 박막의 두께 변화를 나타내었으며, Fig. 2는 반응온도에 따른 박막의 두께변화를 나타내었다. Fig. 3과 Fig. 4는 반응온도에 따른 Hysteresis loop, 포화자화(M_s)와 보자력(H_c)의 변화를 각각 나타내었다.

4. 결론

Ammonium acetate의 몰농도를 증가시켜 200nm 정도의 두께와 평활성이 향상된 magnetite 박막을 얻을 수 있었다. 반응온도가 증가할수록 입자의 크기가 증대되면서 입자간의 공공도 커지게 되어 자기적 특성이 저하되는 것을 관찰할 수 있었다. magnetite박막은 공기 중 산화공정을 거쳐 maghemite상으로 상변화가 일어났으며, 350°C에서 5시간 산화시킨 경우 안정한 maghemite 상이 생성함을 알 수 있었다.

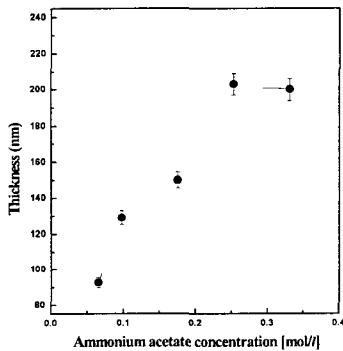


Fig. 1. Thickness of magnetite films of fabricated by ultrasound-enhanced ferrite plating, plotted as a function of ammonium acetate concentration.

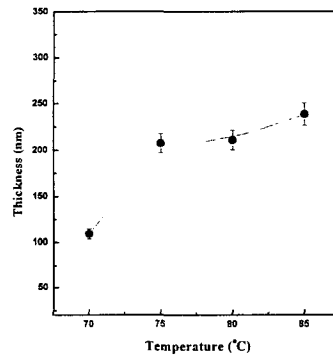


Fig. 2. Thickness of magnetite films fabricated by ultrasound-enhanced ferrite plating, plotted as a function of reaction temperature.

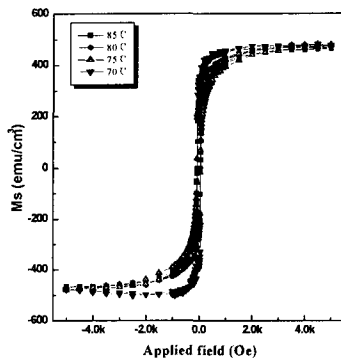


Fig. 3. Hysteresis loops of magnetite films fabricated by ultrasound-enhanced ferrite plating.

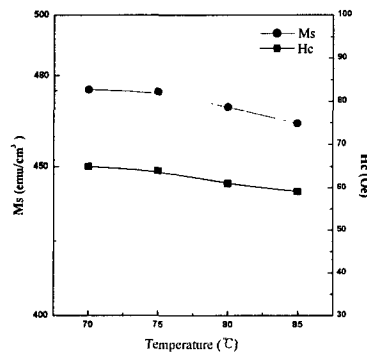


Fig. 4. Relation ship between reaction temperature and magnetic properties of magnetite films fabricated by ultrasound-enhanced ferrite plating.

5. 참고문헌

- [1] M. Abe, "Ultrasound Enhanced Ferrite Plating; Bring Breakthrough in Ferrite Coating Synthesized from Aqueous Solution.", Vol. 33, IEEE Transactions on Magnetics., pp. 3649-3651 (1997)
- [2] M. H. Kim, K. U. Jang, M. Abe, "The Properties and Manufacturing of $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ Films b Spin-Spray Ferrite Method.", Journal of Korean Institute of Electrical Material Engineers., Vol. 1 No.8, pp. 652-657 (1998).