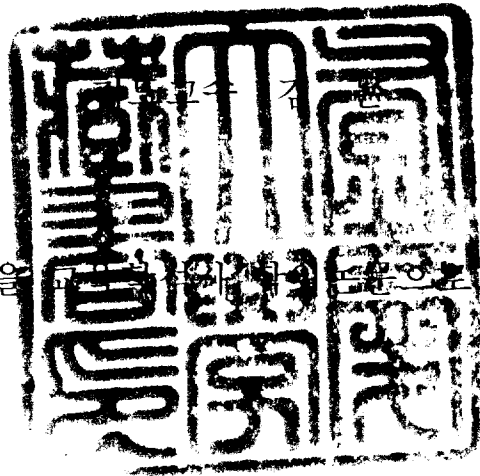


교육학석사 학위논문

전이 금속($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$)이 혼입된
자철광 필름($\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$)의
합성과 자기적 특성

이 논문을 교육학 석사 학위논문으로 제출함.



2005년 8월

부경대학교 교육대학원

화 학 교 육 전 공

양 혜 영

양혜영의 교육학석사 학위논문을 인준함.

2005 년 8 월 31 일

주 심 이학박사 황 금 소



위 원 이학박사 김 돈



위 원 이학박사 강 용 철



목 차

Abstract.....	v
1. 서 론.....	1
2. 실 험.....	6
2-1. 금속 혼입 자철광 필름의 합성.....	6
2-2. 전이 금속 혼입 자철광 필름의 분석.....	10
3. 결과 및 고찰.....	14
3-1. 전이 금속 혼입 자철광 필름의 구조분석 XRD분석.....	14
3-2. 금속 혼입 자철광 필름의 표면분석 - AFM.....	26
3-3. 금속 혼입 자철광 필름의 자화율 측정 - SQUID.....	35
4. 결 론.....	56
5. 참고문헌.....	58

그림 목차

Figure 1. The crystal structure of spinel.....	3
Figure 2. Schematic diagram of light enhanced plating (LEP) method.	9
Figure 3. Denomination of Superconducting QUantum Interference Device (SQUID) and bias circuit (× : Josephson junction , = : electric capacitor, ○ : superconduction loop).	11
Figure 4. The type of flux transformers for SQUID sensor.....	12
Figure 5. X ray diffraction patterns of Zn doped LEP films. The numbers indicate the nominal ratio.....	17
Figure 6. X-ray diffraction patterns of Ni doped LEP films. The numbers indicate the nominal ratio.....	17
Figure 7. Real Zn/Fe ratio, which was estimated by ICP analysis, in $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ film was increased with the nominal ratio.....	21
Figure 8. Real Ni/Fe ratio, which was estimated by ICP analysis, in $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ film was increased with the nominal ratio.....	21
Figure 9. Lattice parameters for real compositions(by ICP) of (a) $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ were roughly increase with the Zn/Fe ratio and (b) $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ were roughly decrease with the Ni/Fe ratio.	22
Figure 10. Real Zn/Fe ratio, which was estimated by EDX analysis, in $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ film was increased with the nominal ratio.....	24
Figure 11. Real Zn/Fe ratio, which was estimated by EDX analysis, in $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ film was increased with the nominal ratio.....	24
Figure 12. The relationship between real and nominal compositions of (a) $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ (b) $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$. The real compositions were measured by ICP and EDX.....	25

Figure 13. (a) VIS absorption spectra of $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4$ films Zn 0~3 % (b) absorption for real compositions at 450 nm.....	28
Figure 14. The height profile of the scratched edge of Zn 0.25 LEP films.....	30
Figure 15. Three-dimensional image of scratched edge of Zn 0.25 LEP films.....	30
Figure 16. Two-dimensional AFM topography of Zn doped LEP films. The shape of microcrystals was changed from polygon to sphere by the Zn doping.....	32
Figure 17. FE SEM images of Zn doped LEP films. The crystallinity of LEP films decreased by the doping.....	33
Figure 18. FE-SEM images of Ni doped LEP films. Large irregular particles appeared on the films by the doping.....	34
Figure 19. Magnetic hysteresis loop of Fe_3O_4 LEP films (a) 300 K (b) 10 K.....	37
Figure 20. Magnetic hysteresis loop of Zn doped LEP films at 300 K.	39
Figure 21. Magnetic hysteresis loop of Zn doped LEP films at 10 K..	40
Figure 22. Magnetic hysteresis loop of Ni doped LEP films at 300 K..	41
Figure 23. Magnetic hysteresis loop of Ni doped LEP films at 10 K..	42
Figure 24. Saturation magnetization (M_s) of (a) Zn-doped and (b) Ni-doped LEP films at 300 K. The atomic ratio (x-axis) was determined by ICP.....	45
Figure 25. Residual magnetism (M_r) of (a) Zn-doped and (b) Ni-doped LEP films at 300 K. The atomic ratio (x-axis) was determined by ICP.....	46

Figure 26. Residual magnetism (M_r) of (a) Zn doped and (b) Ni-doped LEP films at 10 K. The atomic ratio (x-axis) was determined by ICP..... 47

Figure 27. Magnetic coercivity (H_c) of (a) parallel and (b) perpendicular of Zn-doped LEP films at 300 K. The atomic ratio (x axis) was determined by ICP..... 49

Figure 28. Magnetic coercivity (H_c) of (a) parallel and (b) perpendicular of Ni-doped LEP films at 300 K. The atomic ratio (x axis) was determined by ICP..... 50

Figure 29. Field cooled (FC) and zero field cooled (ZFC) magnetization curves of magnetite. Applied field was 200 Oe..... 53

Figure 30. Field cooled (FC) and zero field cooled (ZFC) magnetization curves of Zn doped LEP films. Applied field was 200 Oe., 54

Figure 31. Field cooled (FC) and zero field cooled (ZFC) magnetization curves of Ni doped LEP films. Applied field was 200 Oe., 55

표 목차

Table I. Lattice parameters of metal (Zn, Ni)-doped LEP film.....	16
Table II. The atomic ratio(M/Fe) of the M (Zn and Ni) doped Fe ₃ O ₄ LEP films. The chemical analysis was performed by ICP.....	20
Table III. Compositions of M (Zn and Ni) doped Fe ₃ O ₄ LEP films. The chemical analysis was performed by ICP.....	20
Table IV. The atomic ratio(M/Fe) of the M (Zn and Ni) doped Fe ₃ O ₄ LEP films. The chemical analysis was performed by EDX.....	23
Table V. Compositions of M (Zn and Ni) doped Fe ₃ O ₄ LEP films. The chemical analysis was performed by EDX.....	23
Table VI. Thickness of metal doped LEP films.....	26
Table VII. Root mean square roughness of metal (Zn, Ni) doped LEP films.....	31
Table VIII. Saturation magnetization (M _s) of metal (Zn, Ni) doped LEP films at 300K.....	43
Table IX. Residual magnetism (M _r) of metal (Zn, Ni) doped LEP films at 300K.....	43
Table X. Residual magnetism (M _r) of metal (Zn, Ni) doped LEP films at 10K.....	43
Table XI. Table XI. Magnetic coercivity (H _c) of metal (Zn, Ni) doped LEP films at 300K.....	48

Synthesis and magnetic properties of transition metal ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$)
doped magnetite ($\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$) film.

Hye-Young Yang

*Department of Chemistry, Graduate School of Education
Pukyong National University*

Abstract

Transition metal ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) doped Fe_3O_4 films were deposited on the glass substrate from the aqueous solution by using the light enhanced plating (LEP) method below 373 K. The morphology and thickness of the films were observed by atomic force microscope (AFM). The surface of the M-doped films is consisted of close packed grains, whose diameter is about 300 Å. The root mean square roughness of surface of the films was in the range of 120~698 Å. The thickness of Zn-doped films and Ni-doped films were in the range of 265~573 Å and 270~1445 Å, respectively. X-ray diffraction patterns of the films showed that the deposited films were cubic spinel ferrite. The lattice parameter (Å) of the structure was increased by the incorporation of the Zn, whereas the lattice parameter was reduced by the incorporation of the Ni. It was expected that Zn^{2+} is located in tetrahedral site (T_d) of spinel structure and Ni^{2+} is located in octahedral site (O_h) of that. Saturation magnetization (M_s), residual magnetism (M_r), and magnetic coercivity (H_c) are decreased by the elevated level of the impurities ($\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$). The Zn-doped films had strong superparamagnetic properties ($H_c \approx 52.7$ Oe for Zn/Fe = 1 % and $H_c \approx 57.3$ Oe for Ni/Fe = 30 %) at 300 K. Low temperature (10 K) hysteresis loop of metal doped LEP film showed that magnetization

was not saturated upto 15000 Oe. The blocking temperature (T_B) was increased from ~ 150 K over 300 K by the Ni doping and Zn/Fe = 2 % film have the blocking temperature at 150 K. These characteristic magnetic properties of the film might be promise for the unique magnetic recording material.

1. 서론

일반적으로 Fe^{3+} 를 포함하는 산화물을 페라이트(Ferrite)라 부른다. 이는 예로부터 철 산화물 (Fe_3O_4), 즉 천연자석으로 잘 알려져 있으며, 페라이트는 인류가 알게 된 가장 오래된 자성재료이다.¹

따라서 페라이트는 자기 테이프나 컴퓨터에 이용되는 플로피 디스켓(floppy disket) 등과 같이 정보를 저장하는 자기기록물질로 이용된다. 자성 재료의 자기 모멘트는 외부에서 자장을 걸어줄 때 자장 방향으로 회전하게 되기 때문에 이를 이용하여 자기 모멘트 방향을 상하 두 방향(“+”방향과 “-”방향)으로 배향시키는 것이 가능하게 된다. 만일 자성 박막 재료가 단일축 자기 이방성을 나타낸다면, 자화용이축 방향의 자기이력 곡선은 사각형에 가까운 형태를 나타내며, “+”와 “-”축에 2개의 잔류자화 상태가 얻어진다. 이런 경우 자석의 자화를 서로 독립적으로 자화시킬 수 있으며, 이를 이용하여 정보를 저장할 수 있다. 이것이 자기 기록장치의 기본개념이다. 독립된 자구 중 한쪽 방향으로 자화된 자구를 “0”이라 하고, 다른쪽 방향으로 자화된 자구를 “1”이라 한다면, “0”과 “1”을 나타내는 단위를 1비트(bit : 2진법의 최소 단위)로 하여 정보를 저장할 수 있다.²

자기기록물질에서 잔류자화량(M_r)은 매우 중요하다. 이것은 재료가 기억할 수 있는 최대 자화 강도이어서 기록된 정도를 자기 헤드로 읽을 때 읽는 강도와 관계있다. M_r 값은 포화자화량(M_s)와 관계가 있고 보자력(H_c)는 재료 내 자구의 스위칭 자장의 중간값이다. 보자력이 너무 높으면 자기 헤드는 정보를 기록하거나 기록된 정보를 지우는데 어려움을 겪게 된다. 만일 보자력이 너무 낮으면, 기록된 정보를 안정한 상태로 유지시키기가 어

립다. 이는 내부 혹은 자체 탈자화 현상 및 매체 자체의 자장 등에 의해 기록된 정보가 파괴되기 때문이다.² 따라서 보자력을 증가시키기 위한 많은 연구가 수행되어 오고 있다. 이는 페라이트에 불순물을 첨가하는 방법으로 가장 효율적인 방법은 산화철에 Co를 첨가하는 것이다. 일반적으로 Co는 이방성을 증가시키는 경향이 있고, 낮은 Co를 함유한 산화철은 높은 보자력을 보인다.² 습식으로 합성한 철 산화물 필름에서도 Co를 첨가한 페라이트가 더 높은 이방성을 나타내고 있다.³ Co가 첨가된 산화철에 대한 연구는 계속되고 있는데, 그 주요목적은 보자력을 제어하고, 물리적 및 화학적 안정성 및 경제적인 생산을 위한 것이다.

대표적인 페라이트는 스피넬(spinel)형 구조를 가지고 있으며, 그 조성식은 $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ (M^{2+} 는 2가의 금속이온)이다. 단위세포는 Figure 1 (a)에서 보듯이 8개의 $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ 로 이루어진 입방정계이다. O^{2-} 배치만을 볼 때는 면심입방격자를 형성하며 그 사이사이에 M^{2+} 와 Fe^{3+} 가 들어가 있다. M^{2+} 와 Fe^{3+} 가 들어가 있는 위치에는 Figure 1 (b)와 같이 6개의 산소로 둘러싸인 위치(B위치 또는 16d 위치)가 있다. 단위세포 내에는 8개 통로의 8a 위치와 16개 통로의 16d 위치가 있다. M^{2+} 가 8a 위치에, Fe^{3+} 가 16d에 들어간 경우를 정상 스피넬(normal spinel), Fe^{3+} 의 절반이 8a 위치에 들어가고 나머지 Fe^{3+} 와 M^{2+} 가 16d 위치에 들어간 경우를 역 스피넬(inverse spinel)이라 부른다.¹ 자철광은 역 스피넬 구조로 단위 세포에 포함된 64개의 사면체(T_d) 자리 중 8개 자리에 Fe^{3+} 가 위치하고, 32개의 팔면체(O_h) 자리 중 16개 자리에 Fe^{3+} 및 Fe^{2+} 가 각각 절반씩 자리며 $\langle Fe^{3+} \rangle [Fe^{2+}, Fe^{3+}]O_4$ 로 쓸 수 있다. 여기서 기호 $\langle \rangle$ 는 사면체 자리, 기호 $[]$ 는 팔면체 자리를 의미한다. 자철광은 저온전이(Verwey 전이)온도 이상(> 120 K)에서 전기 전도가 일어나는 것으로 알려져 있는데, 이는 팔면체 자리에 위치한 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 사이에 전자이동이 일어나기 때문으로 알려져 있다.⁴ 자철광의 물

리 화학적 특성은 불순물의 양에 따라 크게 의존됨이 잘 알려져 있다.³⁵ 즉, $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 에서 불순물의 함량(x)에 따라 저온전이(Verwey 전이)가 일어나는 온도가 낮아지고 전기전도도가 감소하는 등의 대표적인 특성이 달라진다. 이러한 물리적 성질의 변화는 불순물의 주입에 따라 팔면체 자리에서 변화된 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 의 비와 직접적인 관계가 있는 것으로 알려져 있다. 따라서, 철 이온의 비는 전이금속(Co, Cr, Mn, Zn, Ti, Zn 등)을 불순물로 자철광의 격자에 주입함에 따라 조절이 가능하다.

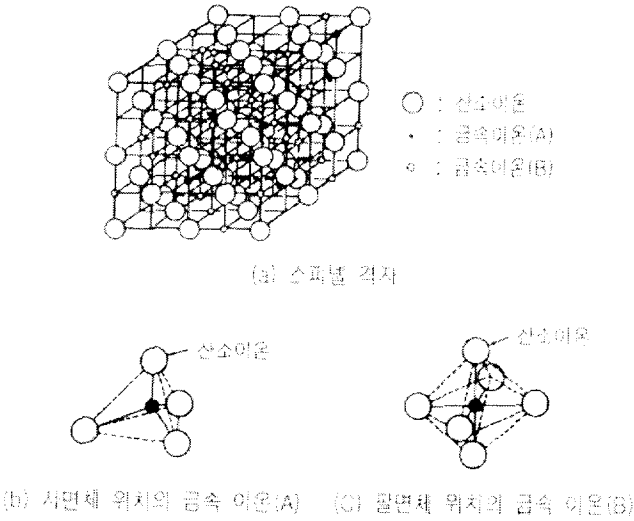


Figure 1. The crystal structure of spinel.

철 산화물 필름 제작방법 중 몇 가지 대표적인 것은, jet vapor deposition, sputtering, pulsed laser deposition, spin spray 등이 있다.²⁵⁻²⁸ spin spray deposition 과 pulsed laser induced vaporization의 방법으로 합성된 Zn ferrite와 Ni ferrite의 연구는 이미 알려져 있다.^{5,6,10,11,29} 그러나 이러한 방법으로 제조한 철 산화물 필름들은 두께 조절이 어렵고 필름의 표면이 균일하지 못하며, 증착 속도가 느리다는 단점을 가진 것으로 알려져 있다.⁷⁻¹⁸

이러한 단점을 보완하여, 1980년대에 편리하고 간단한 철 산화물 필름 증착방법이 Abe에 의해 제시되었다.¹⁹ 이 방법은 100 °C이하의 낮은 온도와 대기압 조건에서 철(II)염화용액과 산화 용액을 기판 위에 교대로 증착시키는 철 산화물 필름을 만드는 효과적인 방법으로서 산소 층과 금속 층간의 반복적인 층상 필름을 쌓아올리는 방법이다. 이는 높은 전도성을 지니는 Fe^{2+} 가 포함된 필름 성장에 아주 유용한 방법으로 알려져 있다.²⁰⁻²¹ 또한, 필름 합성 과정 중 빛을 쏘여주면 필름의 합성 속도가 부분적인 가열효과에 의해 크게 증가되는 점을 응용하여, UV 빛을 필름 합성에 이용하는 방식을 고안하였고, 이를 light enhanced plating (LEP)법이라 명명하였다. LEP법은 비교적 높은 증착 속도(~ 50 nm/min)를 가질 뿐만 아니라 다른 전이금속 이온들의 삼입을 비교적 용이하게 하여 철 산화물 필름의 대량 생산에 응용 가능성을 보여 주고 있다. 또한, 물의 비등점 이하의 저온에서 철 필름을 수용액 상태로 제조하는 아주 손쉬운 방법이며, 합성된 철 산화물 필름은 물과 강한 친화력을 가짐과 동시에, 극성을 띤 일부의 유기 물질들과도 친화력을 가진다. 이러한 방법으로 자철광에 불순물($M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}$)을 혼입한 연구가 수행되었고²⁰ 이 중 일부의 불순물이 주입된 자철광($\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$: $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cr}$) 필름에 대해서는 불순물의 양에 따른 물리적 특성 변화에 관한 연구가 조직적으로 수행된 바 있다.³ 특히

Co가 혼입된 자철광 필름은 높은 부조적인 비등방성을 지니며, 큰 보자력과 포화자화율로 인하여 고품질의 자기기록소자로서의 응용 가능성이 매우 높은 것으로 확인되었다. 이에 비하여 Mn은 자철광 필름에 혼입되어 스피넬 구조의 사면체자리와 팔면체자리를 동시에 점유하며 순수 자철광 필름보다 높은 전기저항과 낮은 자화율을 보인다. 그리고 Cr은 자철광 필름의 스피넬 구조를 점유하기 어려워 순수한 자철광 필름형성을 방해하는 역할을 하는 것으로 알려졌다.³ 그러나 LEP방법으로 Ni 및 Zn이 불순물로 도입된 페라이트 필름에 대한 본격적 연구는 수행된 바 없었다.

특히 분말형(Ni, Zn)Fe₂O₄는 물성적 특징이 뛰어나 실용면에서 중요하게 여겨지고 많은 연구자들의 관심을 받아오고 있으나,³⁰⁻³⁴ 합성한 ZnFe₂O₄나 NiFe₂O₄의 각각에 대한 본격적 연구는 전무한 상태이다. 따라서 Ni 및 Zn이 불순물로 도입된 페라이트 필름을 합성하고 이들의 물리적, 화학적 특성의 연구가 선행되어야 하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 LEP 방법을 이용하여 자성 재료로서 보자력의 조절이 용이할 것으로 생각되는 Zn 및 Ni가 불순물로 도입된 첨가된 자철광 LEP 필름을 합성하고 이들의 물리 화학적 특성을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 금속 혼입 자철광 필름의 합성

LEP 법은 낮은 온도(100 °C 이하)와 대기압 하에서 수용액 상태로 자철광 필름을 합성할 수 있다는 점이 특징이다. 자철광 필름의 합성을 위해서는 반응기 내부로 들어가는 산화 용액과 반응 용액이 일정한 비율로 교차하여 혼입된다. 이 때 반응 온도와 반응 시간, 그리고 용액 흐름 제어 등으로 원하고자 하는 고품질 필름의 합성이 가능하다. 이러한 방법으로 제조된 필름은 얇은 박막(1 μm 이하)을 형성하기 때문에, thin liquid film(TLF)이라고도 한다. 본 실험은 다음과 같은 방법을 통해 고품질의 자철광 박막 필름을 제조하였다.

자철광 필름의 제작을 위해, 자체 제작한 스테인리스스틸 반응기(Figure 2)를 이용하였다. 반응기 사이에 자철광이 증착할 수 있는 유리 기판을 놓는다. 이 기판은 슬라이드 글라스(Environmental Transport Pack사, 25 mm x 75 mm x 1 mm)를 사용하였다. 이를 반응기 내부에 위치시킨 후, 반응기 내부로 서로 다른 두 용액, 즉 반응 용액(Figure 2의 R)과 산화 용액(Figure 2의 O)이 각각의 주입구를 통하여 주입되어 반응기 내부에서 합쳐지게 되어있다. 반응기 내부로 흘러 들어가 합쳐진 반응 용액은 목적물이 되어 기판과 반응기의 스테인리스스틸의 뒷면 부분과의 사이 면(Figure 2의 F)에서 필름 형태로 기판 위에 증착 된다. 금속 자철광 필름의 출발 물질들은 모두 수용액 상태로 준비된다. 먼저 순수한 자철광(Fe_3O_4) 필름 제작을 위해서는 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich사, 순도 99 %, 3.0 g/L) 와

$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ (Katayama Chemical사, 순도 95 %, 5.0 g/L)를 혼합하였다. 용액 내에서 산소에 의한 철의 산화를 막기 위해 용액 속의 산소를 제거해야 한다. 이를 위해 1시간 이상 질소를 불어 넣어 주어 질소 치환한 상태를 준비하였다. 산화 용액으로는 NaNO_2 (Junsei Chemical사, 순도 97 %, 1.0 g/L)용액을 질소 치환하여 사용하였다. 용액 제조에 필요한 증류수는 Barnstead Nanopure II 초순수 세조기에 의해 저항 17.5 M Ω cm 이상으로 정제하여 사용하였다. 준비된 용액이 반응기에 주입될 때의 용액의 흐름은 각 반응 용액에 연결되어 있는 두 개의 액체 크로마토그래피 펌프를 이용하였다. 반응 용액에 연결되어 있는 펌프(Figure 2의 P1)는 6 mL/min의 흐름속도로 5 초간, 산화 용액에 연결되어 있는 펌프(Figure 2의 P2)는 11 mL/min의 흐름속도로 0.5 초간 교대로 주입된다. 이것은 자철광 필름을 층층이 쌓아올리기 위한 방법이다. 이렇게 주입되는 반응용액의 흐름 속도 제어는 각 펌프에 연결되어 있는 컴퓨터에서 Quick Basic 언어로 만들어진 자체 제작 프로그램을 통하여 전체 반응 시간의 기본 단위를 10 분으로 하여 실시하였다. 반응기 내부로 주입된 각 용액들은 각각의 주입구를 통하여 반응기 내부의 아래쪽(Figure 2의 I)에서 합쳐지면서 반응이 시작되는데, 적절한 반응 온도가 필요하다. 온도 조절은 한영전자의 DX-7 온도 조절기(Figure 2의 T)를 통하여 90 °C 이하에서 반응을 제어하였다. 이렇게 적절한 온도와 적절한 반응 속도로 반응기 내부로 흘러 들어간 용액들은 유리기관부분으로 Xe 램프 (Ataco사, XC 300 model, beam focusing : 직경 1 cm 내외)를 이용하여 UV 광선에 조사되면 자철광 필름이 기관 위에 증착되어 형성되고, 남은 용액은 배출구(Figure 2의 D)로 배출되게 된다. 이 때 필름의 가운데 부분(Figure 2의 F)을 가볍게 두드려 준다. 이러한 방법은 유리 기관에 기포 모양이 생기는 것을 방지하여 필름을 더 고르게 잘 만들어지도록 한다. 위의 방법으로 제조된 자철광 필름은 유리 기관 위

에 증착 된다. 증착된 필름은 초음파 세척기 (Ultrasonic사, 1210R DTH model)를 이용하여 5 분간 세척 후 자연 건조 시킨다.

이러한 방법으로 순수한 자철광 필름에 2가의 전이금속(Zn^{2+} , Ni^{2+})이 혼입된 $Fe_3 \times Zn \times O_4$ 와 $Fe_3 \times Ni \times O_4$ 를 제작하였다. 특히 사항은 $Fe_3 \times Ni \times O_4$ 를 제작 할 때는 UV 광선을 조사하지 않고 자연 상태에서 증착하였다. Fe와 전이금속 간의 몰 비는 반응 용액의 농도를 조절하여 조절되도록 하였다. Zn 이 혼입된 자철광 필름, 즉 $Fe_3 \times Zn \times O_4$ 는 $ZnCl_2$ (Junsei Chemical사, extra pure)를 $FeCl_2$ 수용액에 첨가하여 Zn의 몰 비가 Fe에 대하여 0.25 %~10 % 인 수용액을 제조하여 필름을 제작하였다. 또한, Ni이 혼입되어있는 $Fe_3 \times Ni \times O_4$ 는 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Junsei Chemical사, extra pure)를 $FeCl_2$ 수용액에 첨가하여 수용액에서 Ni/Fe의 몰비가 1 %~60 %이 되게 조절한 후 필름을 제작하였다. 여기에서 언급된 전이금속이 함유된 자철광 필름의 시료명은 그 몰 비를 기준으로 명명되어졌다. 예를 들어 Zn 10 필름의 경우에는 반응용액에서 Zn/Fe 의 몰 비가 10 %임을 의미한다. 이러한 필름을 X 선 회절기, 유도 쌍 플라즈마, 에너지 분산 X-선 분광기, 고정밀 자화율 측정기, 원자 힘 현미경 등의 방법으로 분석하였다.

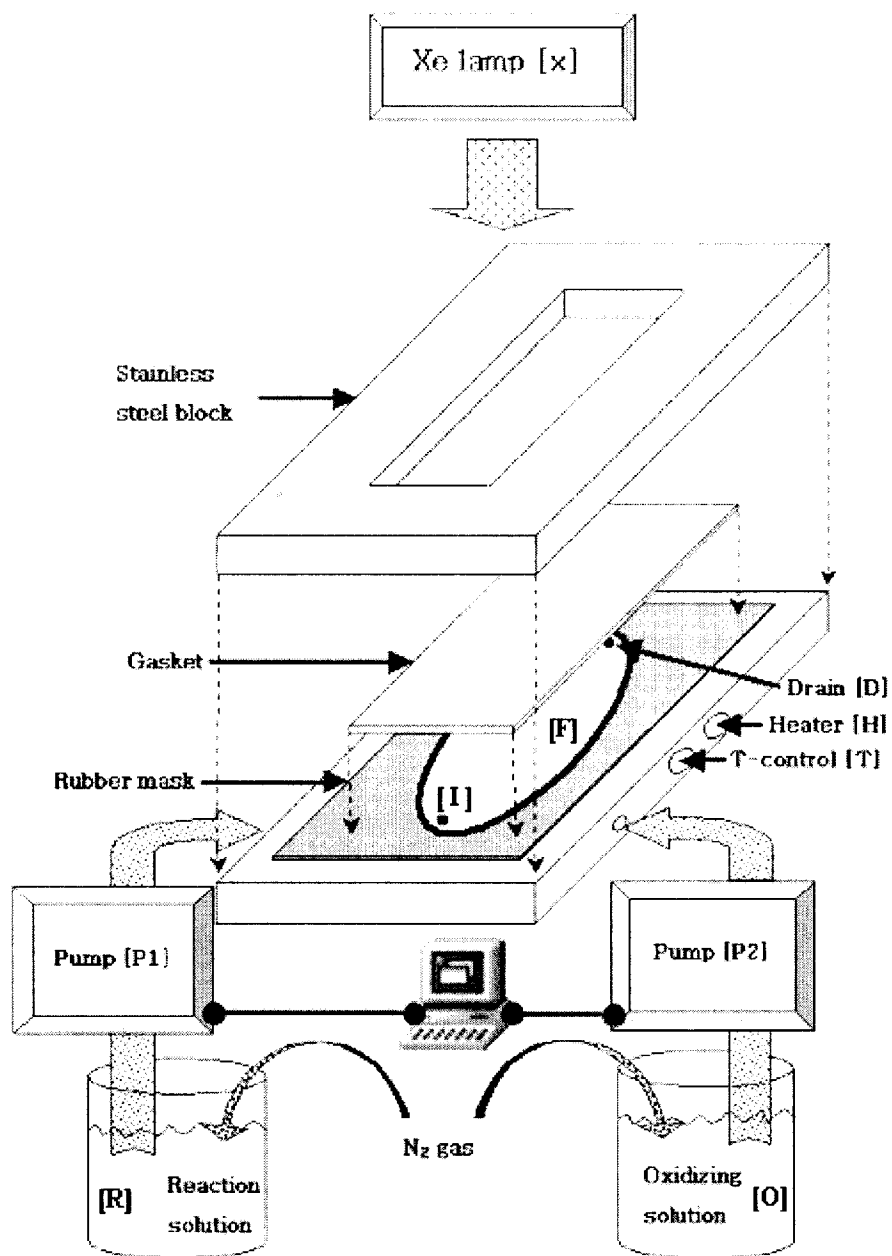


Figure 2. Schematic diagram of light enhanced plating(LEP) method.

2-2. 전이 금속 혼입 자철광 필름의 분석

제조된 자철광 필름은 X-선 회절기 (X ray diffractometer, XRD)를 이용하여 기본 구조를 확인하였다. Philips사의 X'Pert MPD system XRD를 이용하여 Cu K α (K α_1 = 1.54056 Å, K α_2 = 1.54439 Å, K α_1 /K α_2 intensity ratio = 0.5) 파장으로 20°~80°의 2 θ 범위에서 회절선을 얻었다. 측정된 필름의 X 선 결과 값들은 Joint Committee on Power Diffraction Standards(JCPDS) 값으로써 이론적인 자철광 필름과 비교하였다.

시료 내의 금속 성분의 분석은 자철광 필름을 염산(2 % HCl)에 녹여 Perkin Elmer사 (Optima 3300XL)의 유도 쌍 플라즈마 (Inductively Coupled Plasma, ICP)와 Hitachi사(S 2400)의 에너지 분산 X 선 분광기 (energy dispersive x ray, EDX)를 이용하여 정량 분석 하였다.

제작된 필름에서 자기적 성질을 조사하기 위해 Quantum Design사의 고정밀 자화율 측정기 (MPMS XL 7, SQUID)를 이용하였다. 이 기기는 조셉슨접합(Josephson junction)을 가지는 초전도 링으로 구성된 자기장 센서 소자, Superconducting QUantum Interference Device (SQUID)를 이용하여 물질의 자기적 특성을 측정하도록 되어있다. SQUID는 현재 가장 감도가 높은 자장 감지기로서 그 검출 감도는 10^{-7} A/m 정도이다. 두 개의 초전도체를 매우 얇은 절연 막으로 결합시키면, 양자 현상 때문에 초전도 전자쌍들이 절연 막을 관통할 수 있어 초전도 전류가 흐른다. 이 현상을 조셉슨 효과라 하며, 이러한 결합 형태를 조셉슨 접합이라 한다. SQUID는 초전도체만이 지닌 조셉슨 효과와 자속의 양자화 현상을 결합하여 외부 자속의 변화를 전압으로 변환하는 일종의 변환기로, 한 개의 초전도 루프에 한 개 또는 두 개의 조셉슨 접합을 끼워 결합한 자기 센서이다. 초전도 루프에 한 개의 조셉슨 접합을 삽입하여 결합한 것을 RF SQUID, 두 개의

조셉슨 접합을 삽입하여 결합한 것을 DC SQUID라 부른다. RF SQUID는 높은 주파수의 교류 전류로 작동하며, DC SQUID는 직류 전류로 작동한다. Figure 3에 DC SQUID와 RF SQUID의 모양과 bias전류회로가 나타나 있다.

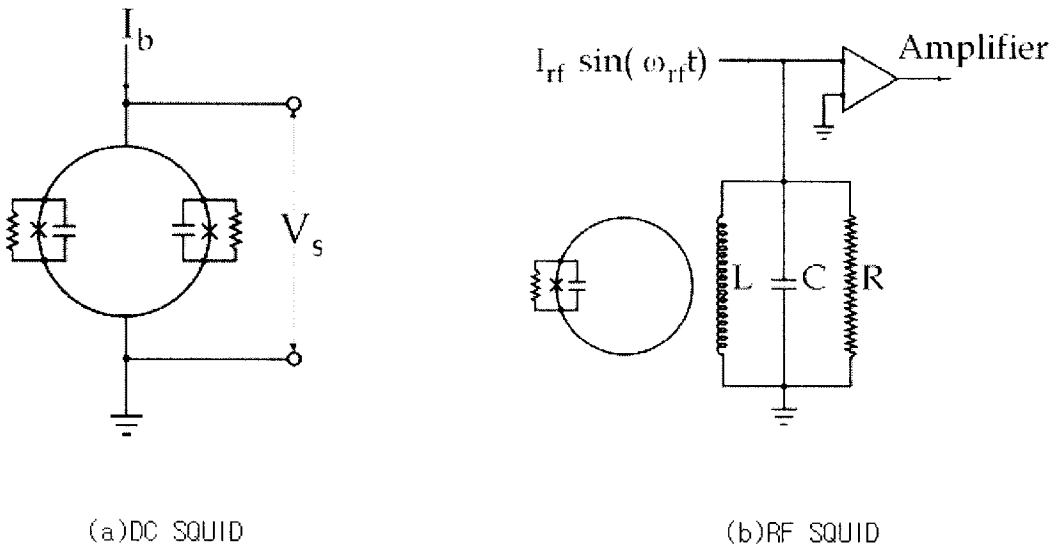


Figure 3. Denomination of Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) and bias circuit (× : Josephson junction, = : electric capacitor, O : superconduction loop).

실제 자속 측정 회로에서는 SQUID로 직접 자장을 측정하지 않고, SQUID의 감도를 극대화시키기 위하여 Figure 4와 같이 자속 변환 장치 (Flux transformer)를 사용한다. 자속 변환 장치는 자속을 감지하는 pick up 코일과 이를 SQUID에 증폭시켜 입력해주는 input 코일로 구성되어 있으며 모두 초전도체로 구성되어 있다. Pick up 코일은 많은 자속을

감지하기 위하여 넓은 면적을 지니고 있으며, input 코일은 SQUID에 접속시키기 위하여 SQUID와 비슷한 면적을 지니고 있고 증폭시키기 위하여 여러 번 감겨져 있다.³⁶⁾

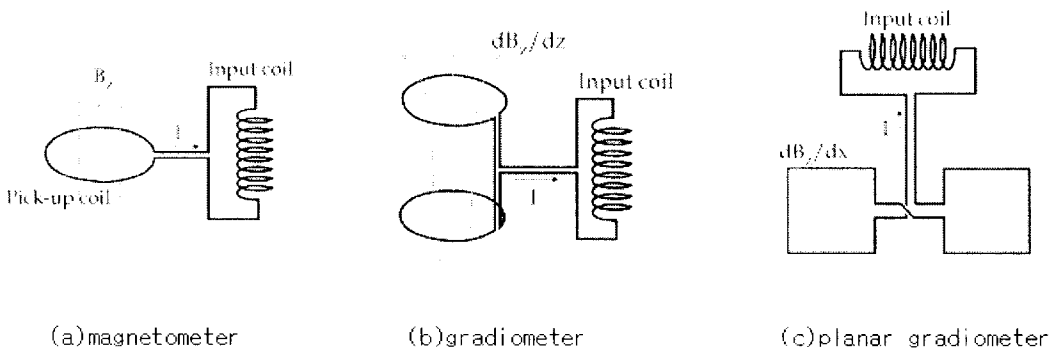


Figure 4. The type of flux transformers for SQUID sensor.

이러한 SQUID를 이용하여 실온(300 K)과 저온(10 K)에서 자기이력곡선(hysteresis loop)을 얻었다. 여기서 자기적 성질을 특징짓는 값으로 단위체적 당 유효 자기모멘트(M_v , magnetic moment of the compound per unit volume, or the magnetization)가 측정되며 이 값에 시료의 밀도를 나누어 주게 되면 단위 질량 당 자기모멘트(M_m , Mass magnetization) 값이 제시된다. 자기장과 자화 사이의 관계를 나타내는 중요한 값으로 자화율(susceptibility)이 있으며 이 값은 M_m/H (H : 걸어준 자기장)으로 정의된다. 그리고 그에 따른 포화자화도(M_s , saturation magnetization)와 보자력(H_c , coercivity)을 계산하였다.

필름 표면의 형상을 알아보기 위해 원자 힘 현미경(atomic force microscope, AFM)과 FE-SEM (Jeol사, Japan, S-2400)을 이용하여 표면형

상(morphology)을 얻었다. AFM은 Park Scientific Instrument 사의 Autoprobe PC model을 사용하였으며, cantilever는 Si_3N_4 contact ultralevers (ULCT-AUMT 25)를 이용하여 contact mode 에서 실시하였다. 스캔 속도는 2 Hz 이하로 하였으며 AFM 을 이용하여 필름의 두께도 측정하였다. 시료의 흡광도는 UV-VIS spectrophotometer (varian사의 CARY1)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전이 금속 혼입 자철광 필름의 구조분석 - XRD

결정성 물질 내 원자 배열과 간격에 대한 많은 지식이 회절법으로 직접 연구되었고, X선 회절은 결정성 화합물의 정성적 확인을 위한 편리하고 실용적인 수단을 제공한다. 주기적으로 반복된 결정 내부에 원자간 거리(~ 1 Å)와 비슷한 광선이 θ 각으로 결정표면에 입사될 때 일부가 원자의 표면층에 의해 산란되고 간섭 현상으로 인해 회절이 일어난다. 각에서 빛살의 보강 간섭을 위한 조건은 층과 층 사이의 수직거리인 변간 거리(d-spacing) d 와 입사각 θ 사이에는 다음과 같은 식을 만족해야 한다.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

이 식은 Bragg식이라고 불리며 결정 구조 확인에 매우 중요한 식이다.³⁷ 이러한 원리를 이용한 X-선 회절법(XRD)은 물질의 구조를 분석하기 위한 기본적인 도구이다. 이로부터 얻어진 결과로 먼저 합성된 입자의 결정성을 확인하고, 비선형 회귀분석법으로 격자 상수 및 결정의 기본 단위(단위 세포)와 관련된 정보를 얻는다.

자철광에 전이금속(Zn^{2+} , Ni^{2+})이 불순물로 첨가된 페라이트 필름을 상온 부근의 낮은 온도에서 LEP법으로 제조하고, 불순물의 첨가에 따른 구조적 변화를 XRD 분석으로 조사하였다.

Zn^{2+} 의 전이 금속이 첨가된 자철광 LEP필름의 XRD 회절선과 순수한 자철광 LEP필름의 XRD 회절선을 비교하여 Figure 5에 나타내었다. Fe_3O_4 및 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4$ 는 유사한 XRD 회절선을 보이고 있으며, 그림에 보인 바와

값이 강하게 나타난 모든 회절선이 자철광 회절선에 대해 지정한 Miller 지수(JCPDS 19-0629)와 잘 일치됨을 볼 수 있다.

각 시료들의 격자 상수들은 Table I에 나타내었다. 회절선으로부터 계산된 격자 상수 값은 Zn의 도입량이 증가함에 따라 증가되어 격자 상수가 8.408 Å에서 8.435 Å까지 증가되었다. Zn의 도입량이 작을수록 순수한 자철광의 격자 상수(8.396 Å)값과 가까운 값을 가지며 Zn의 도입량이 많아질수록 Zn-Fe₂O₄의 격자 상수(8.4411 Å)와 근사한 값을 나타내고 있다. 고체상 반응으로 합성한 단결성 시료 Fe_{3-x}Zn_xO₄에서 $x < 1$ 이하이면 Zn²⁺은 페라이트 스피넬 구조의 사면체(T_d)자리를 차지한다고 알려져 있다.³⁸ 따라서 LEP 페라이트 필름에서도 이온반경이 큰 Zn²⁺(74 pm: CN = 4)가 스피넬의 T_d자리에 있는 Fe³⁺(63 pm : CN = 4)를 대신함에 따라 예상되는 격자 상수의 증가와 대체로 일치된다.

Figure 6에 Ni²⁺의 전이금속이 첨가된 자철광 LEP 필름의 XRD 회절선과 순수한 자철광 LEP 필름의 XRD 회절선을 비교하여 나타내었다. Zn이 첨가된 계와 유사하게 자철광의 Miller 지수(JCPDS 19-0629)와 잘 일치된다. 그러나 Zn이 혼입된 자철광과 달리 순수한 자철광의 격자 상수 보다 다소 감소된 격자 상수(<8.390 Å)를 가진다. Ni의 도입량이 작을수록 순수한 자철광의 격자 상수(8.396 Å)값과 가까운 값을 가지며 Ni의 도입량이 많아질수록 Ni-Fe₂O₄의 격자 상수(8.339 Å)와 근사한 값을 나타내고 있다. Ni²⁺는 큰 팔면체자리 안정화 에너지(OSSE = 86.2 kJ/mol)를 가져 OSSE = 0 kJ/mol 인 팔면체(O_h)자리의 Fe³⁺ 이온 자리를 우선 차지하게 될 것으로 보인다. 따라서 격자 상수의 증가는 이온 반지름이 큰 Ni²⁺(83 pm :O_h site)이 Fe³⁺(78.5 pm : O_h site)를 치환한 것에 기인한 것으로 볼 수 있다. 그러나 Ni²⁺이온 크기가 Zn²⁺에 비해 크지 않아서 격자 상수의 증가가 Zn-Fe₃O₄에 비해 현저하지 않게 된다. 물론 Ni²⁺(69 pm at T_d site)가 T_d

에 있는 Fe^{3+} (63pm at T_d site)를 대신하게 될 경우에도 동일한 격자 상수의 증가를 예상 할 수 있으나, 이는 두 이온들 간의 OSSE의 차이를 볼 때 가능성이 없다고 판단된다.

Table I에 나타낸 비(M/Fe) 이상의 불순물이온/철이온의 비를 가진 수용액에서는 육안으로 확인 할 수 있는 수준의 필름이 합성되지 않았다. 따라서 XRD 분석으로 LEP법을 이용하여 Zn 및 Ni가 혼합된 자철광을 스핀넬 구조를 유지하면서 필름 형태로 만들 수 있음을 확인하였고 Zn^{2+} 은 페라이트 스핀넬 구조의 사면체 자리, Ni^{2+} 는 팔면체 자리를 차지하는 것을 예상할 수 있었다.

Table I . Lattice parameters of metal (Zn, Ni) doped LEP film.

Sample	Lattice parameter(Å)	Sample	Lattice parameter(Å)
Zn 0.25	8.408	Ni 2	8.395
Zn 0.5	8.405	Ni 10	8.390
Zn 1	8.407	Ni 30	8.381
Zn 1.5	8.426	Ni 50	8.371
Zn 2	8.430	Ni 60 *	8.350
Zn 2.5	8.436	Fe_3O_4	8.396
Zn 3	8.435		

* (Ni 60 sample은 XRD pick가 뚜렷하지 않아 단위세포의 격자상수를 $a = d_{hkl} * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ 의 식을 이용하여 직접 계산하였다. 이때 (4, 4, 0)면에 대한 d 값은 1.476 Å이다.

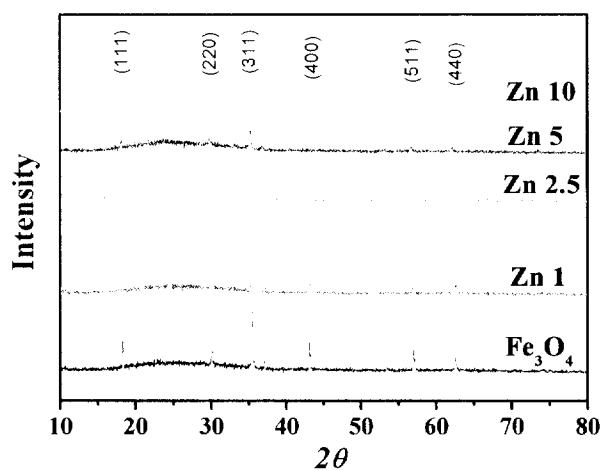


Figure 5 . X-ray diffraction patterns of Zn doped LEP films. The numbers indicate the nominal ratio.

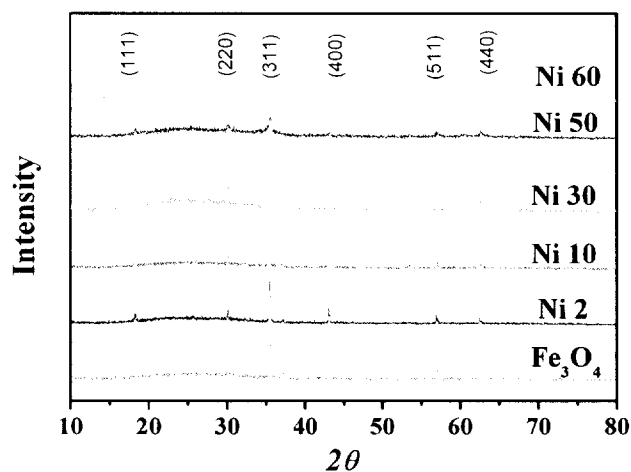


Figure 6 . X-ray diffraction patterns of Ni doped LEP films. The numbers indicate the nominal ratio.

LEP 법으로 합성한 불순물(Zn 및 Ni)이 도입된 자철광 필름들에 존재하는 금속 불순물의 농도를 유도 쌍 플라즈마(ICP)로 분석하여 확인하였고, 분석 결과를 Table II 에 나타내었다. LEP 필름 내에 존재하는 금속이온들의 농도는 다소 변동이 있으나, 반응 용액에서 불순물 이온 종들의 농도가 증가함에 따라 증가하는 추세를 보였다. Figure 7에 반응 용액 내의 Zn/Fe 비와 LEP 필름에서 확인한 Zn/Fe의 비를 그림으로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 합성된 LEP 필름은 Zn/Fe비가 0.4이하의 값을 나타내었고, Zn/Fe비는 점점 증가하였다. Table III에 양이온의 비를 화학식으로 나타내었다. 화학식에서 보듯이 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 는 반응용액중의 불순물의 양과 비례관계가 있음을 볼 수 있고, $\text{Fe}_{3-2x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ 에서 $x < 1.0$ 인 상태의 필름이 합성된다. 이는 Zn이 T_d 자리를 선호한다는 것과 일치하고 있다.^{5,38}

Ni^{2+} 가 혼합된 수용액으로부터 합성된 필름의 실제 농도(Ni/Fe)와 화학식을 Table II 및 Table III에서 수록하였고, Figure 8에 반응 용액 내의 Ni/Fe 비와 LEP 필름에서 확인한 Ni/Fe의 비를 그림으로 나타내었다. Zn 혼입된 시료의 경우와 같이 얻어진 필름의 조성은 사용한 용액에 포함된 Ni이온의 농도에 의존하여 증가되는 경향을 얻을 수 있었다. 하지만 용액에서 Ni/Fe비가 크게 증가하더라도 합성된 필름에서 Ni/Fe는 급격히 증가하지 않았고 $\text{Fe}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 에서 $x > 0.56$ 의 필름은 형성되지 않았다. 큰 열역학적 안정성(큰 OSSE)을 가진 Ni^{2+} 가 OSSE가 0 kJ/mol인 Fe^{3+} (high spin)를 스핀넬 구조에서 치환하는 것이 효과적이 못하다는 것은 이미 언급한 것과 같이 LEP 과정이 단순히 열역학적인 조절에 의한 것이 아님을 보여준다.

Figure 9에서는 ICP로 측정된 실제 농도와 격자 상수와의 관계를 그래프로 나타내었다. 위에서 언급한 결과와 마찬가지로 Zn의 도입량이 증가할수록 격자 상수 값은 증가하는 것을 볼 수 있으며, Ni가 도입된 필름의 경

우에는 Ni의 도입량이 증가할수록 격자 상수 값이 감소되는 것을 볼 수 있다.

Table IV 와 Table V 에는 Zn^{2+} 와 Ni^{2+} 가 혼합된 수용액으로부터 합성된 필름을 EDX로 측정한 실제 농도(Ni/Fe)와 화학식을 나타내었고, Figure 10과 Figure 11에는 반응 용액 내의 Ni/Fe 비와 LEP 필름에서의 EDX로 확인한 Ni/Fe의 비를 그림으로 나타내었다. ICP로 측정한 실제 농도와는 다소 차이를 보이고 있으나 대체로 불순물의 도입량에 따라 실제 농도도 증가하는 것을 볼 수 있다. Figure 12에서는 ICP와 EDX로 측정된 실제 농도를 비교하였다. ICP와 EDX로 측정된 실제 농도는 다소 차이를 나타내고 있지만 비슷한 경향을 나타내고 있다.

Table II. The atomic ratio(M/Fe) of the M (Zn and Ni) doped Fe_3O_4 LEP films. The chemical analysis was performed by ICP.

Sample	Zn/Fe	Sample	Ni/Fe
Zn 0.25	0.042	Ni 2	0.033
Zn 0.5	0.086	Ni 10	0.027
Zn 1	0.056	Ni 30	0.080
Zn 1.5	0.217	Ni 50	0.161
Zn 2	0.229	Ni 60	0.221
Zn 2.5	0.366		
Zn 3	0.394		

Table III. Compositions of M (Zn and Ni) doped Fe_3O_4 LEP films. The chemical analysis was performed by ICP.

Sample	Formular	Sample	Formular
Zn 0.25	$\text{Fe}_{2.88}\text{Zn}_{0.12}\text{O}_4$	Ni 2	$\text{Fe}_{2.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_4$
Zn 0.5	$\text{Fe}_{2.76}\text{Zn}_{0.24}\text{O}_4$	Ni 10	$\text{Fe}_{2.92}\text{Ni}_{0.08}\text{O}_4$
Zn 1	$\text{Fe}_{2.81}\text{Zn}_{0.16}\text{O}_4$	Ni 30	$\text{Fe}_{2.78}\text{Ni}_{0.22}\text{O}_4$
Zn 1.5	$\text{Fe}_{2.46}\text{Zn}_{0.54}\text{O}_4$	Ni 50	$\text{Fe}_{2.58}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_4$
Zn 2	$\text{Fe}_{2.41}\text{Zn}_{0.59}\text{O}_4$	Ni 60	$\text{Fe}_{2.46}\text{Ni}_{0.54}\text{O}_4$
Zn 2.5	$\text{Fe}_{2.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}_4$		
Zn 3	$\text{Fe}_{2.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}_4$		

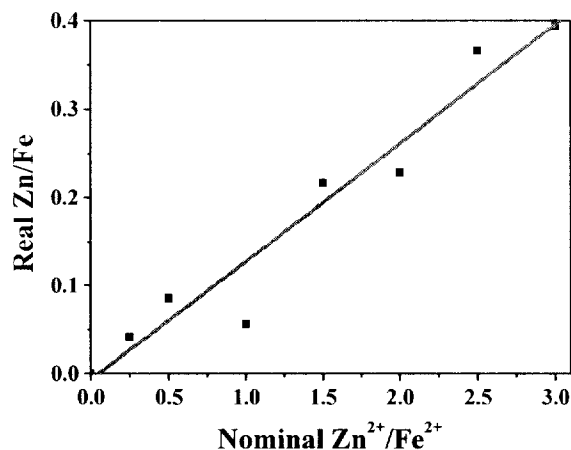


Figure 7. Real Zn/Fe ratio, which was estimated by ICP analysis, in $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ film was increased with the nominal ratio.

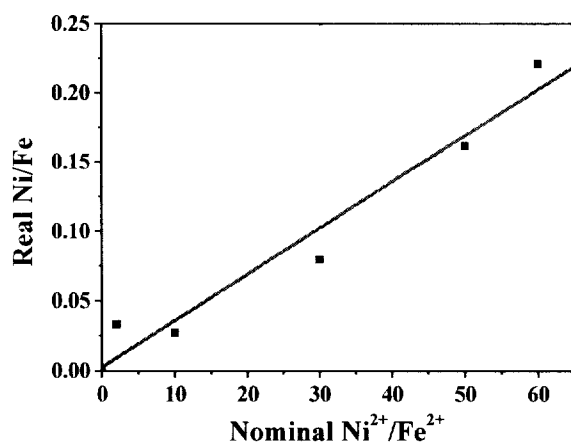
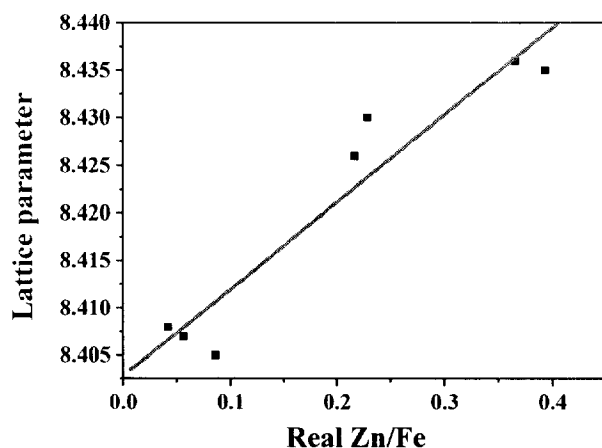
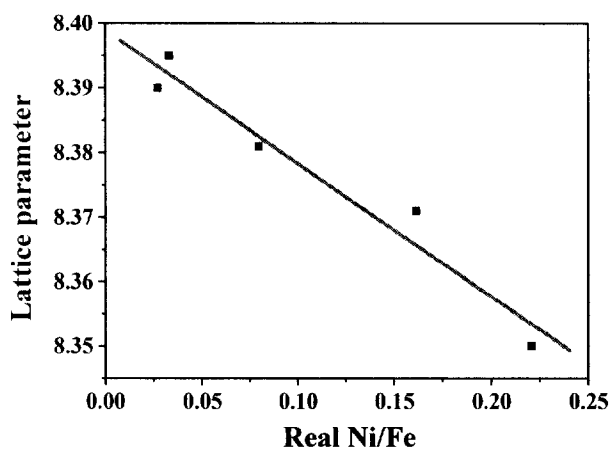


Figure 8. Real Ni/Fe ratio, which was estimated by ICP analysis, in $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ film was increased with the nominal ratio.



(a)



(b)

Figure 9. Lattice parameters for real compositions(by ICP) of (a) $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ were roughly increase with the Zn/Fe ratio and (b) $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ were roughly decrease with the Ni/Fe ratio.

Table IV. The atomic ratio(M/Fe) of the M (Zn and Ni) doped Fe_3O_4 LEP films. The chemical analysis was performed by EDX.

Sample	Zn/Fe	Sample	Ni/Fe
Zn 0.25	0.028	Ni 2	0.013
Zn 0.5	0.062	Ni 10	0.036
Zn 1	0.061	Ni 30	0.123
Zn 1.5	0.221	Ni 50	0.180
Zn 2	0.258	Ni 60	0.243
Zn 2.5	0.399		
Zn 3	0.398		

Table V. Compositions of M (Zn and Ni) doped Fe_3O_4 LEP films. The chemical analysis was performed by EDX.

Sample	Formular	Sample	Formular
Zn 0.25	$\text{Fe}_{2.92}\text{Zn}_{0.082}\text{O}_4$	Ni 2	$\text{Fe}_{2.96}\text{Ni}_{0.04}\text{O}_4$
Zn 0.5	$\text{Fe}_{2.82}\text{Zn}_{0.18}\text{O}_4$	Ni 10	$\text{Fe}_{2.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_4$
Zn 1	$\text{Fe}_{2.83}\text{Zn}_{0.17}\text{O}_4$	Ni 30	$\text{Fe}_{2.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_4$
Zn 1.5	$\text{Fe}_{2.46}\text{Zn}_{0.54}\text{O}_4$	Ni 50	$\text{Fe}_{2.54}\text{Ni}_{0.46}\text{O}_4$
Zn 2	$\text{Fe}_{2.38}\text{Zn}_{0.62}\text{O}_4$	Ni 60	$\text{Fe}_{2.41}\text{Ni}_{0.59}\text{O}_4$
Zn 2.5	$\text{Fe}_{2.14}\text{Zn}_{0.86}\text{O}_4$		
Zn 3	$\text{Fe}_{2.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}_4$		

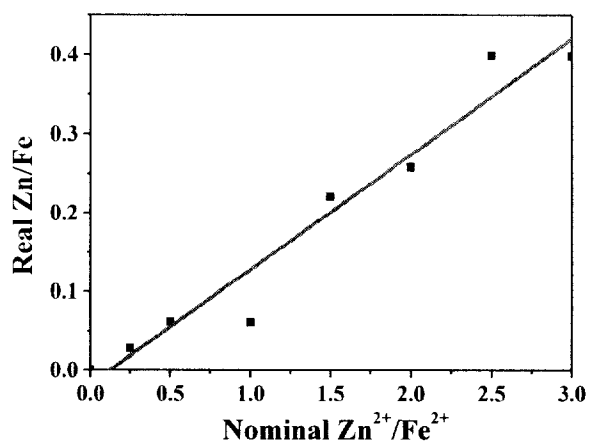


Figure 10. Real Zn/Fe ratio, which was estimated by EDX analysis, in $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ film was increased with the nominal ratio.

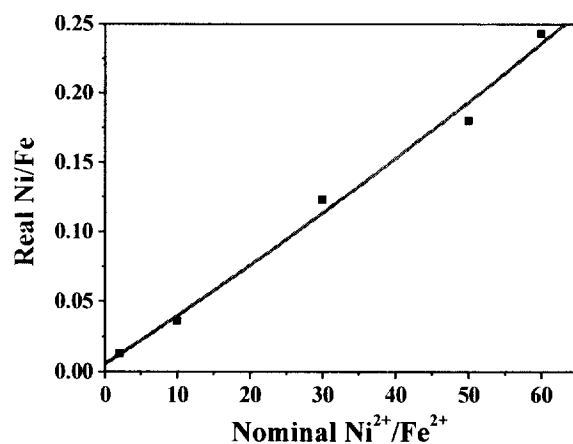
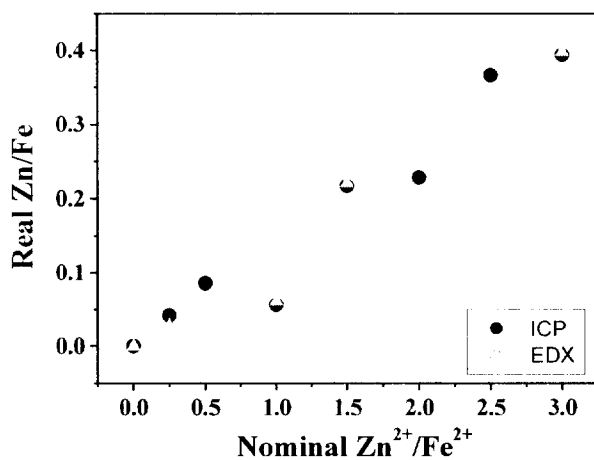
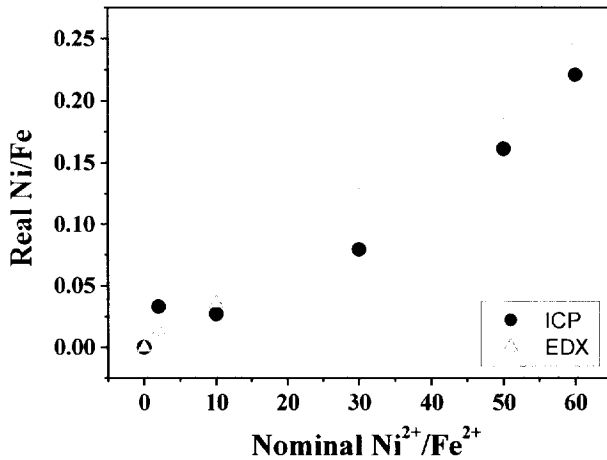


Figure 11. Real Ni/Fe ratio, which was estimated by EDX analysis, in $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ film was increased with the nominal ratio.



(a)



(b)

Figure 12. The relationship between real and nominal compositions of (a) $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ (b) $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$. The real compositions were measured by ICP and EDX.

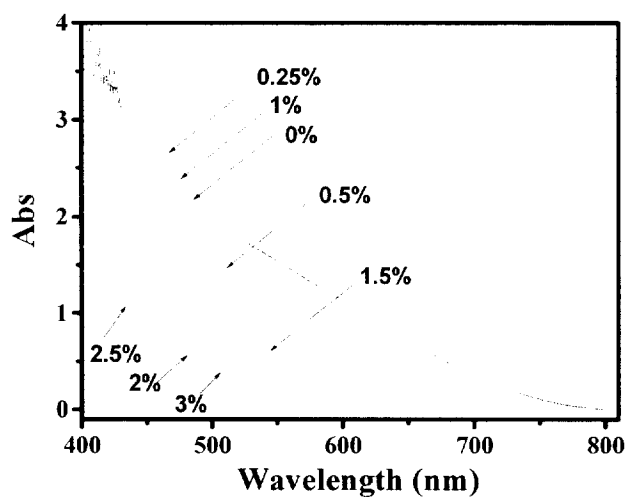
3-2. 금속 혼입 자철광 필름의 표면분석 - AFM

표면의 입자 모양과 크기 등을 분석하기 위한 주사 탐침 현미경 (scanning probe microscopes, SPMs)은 원자수준 크기까지 시료의 표면을 자세하게 분해할 수 있는 능력이 있다. SPMs는 광학 현미경이나 전자 현미경과는 달리, 시료의 x y축에 따른 평면뿐만 아니라 표면의 깊이인 z 축에 대하여도 자세하게 보여준다. 이렇게 측정된 결과는 토포그래피 (topography)라고 부르는 시료의 아주 작은 표면의 형태를 사진으로 나타낸다. 합성된 자철광 필름의 표면 형상과 각 입자들의 크기 및 증착된 필름의 두께를 측정하기 위하여 SPM중에서 원자 힘 현미경(atomic force microscopy, AFM)을 이용하여 측정하였다. AFM은 뾰족한 탐침이 표면 위를 지나가면서 z축의 변화에 의해 토포그래피를 영상화하는 장비이다. 필름의 형상은 Park scientific instrument 사의 Autoprobe PC제품을 contact mode로써 측정하였다(C-AFM).

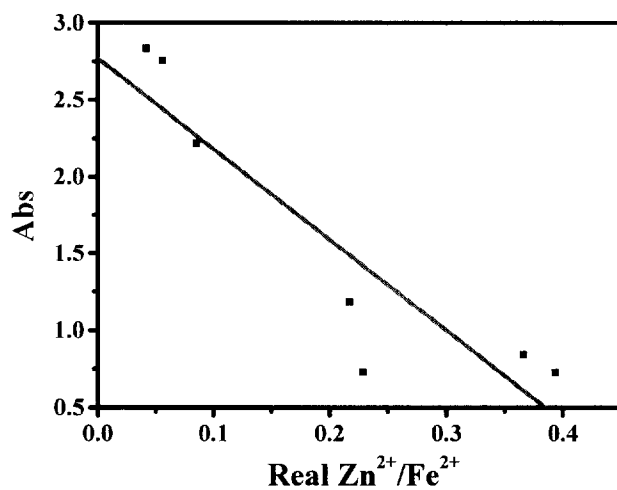
Table VI. Thickness of metal doped LEP films.

Sample	Thickness(nm)	Sample	Thickness(nm)
Zn 0.25	573	Ni 2	294
Zn 0.5	512	Ni 10	322
Zn 1	453	Ni 30	271
Zn 1.5	298	Ni 50	955
Zn 2	326	Ni 60	1445
Zn 2.5	292	Fe ₃ O ₄	330
Zn 3	265		

Table VI에 각 필름의 두께를 나타내었다. 모든 필름은 증착시간을 10분으로 동일하게 실시하였다. Zn이 혼입된 필름의 두께는 약 200 ~ 580 nm이며, 완전한 선형 관계를 가지지는 않지만 정성적으로 물분율이 증가함에 따라 두께가 감소함을 보이고 있다. 이는 증착된 필름의 색과도 동일한 양상을 보이고 있는데 물분율이 적은 필름이 더 진하게 증착되고 있다. 이는 UV-VIS 스펙트럼을 통해서 확인하였으며, Figure 13에 Zn이 혼입된 필름의 UV-VIS 스펙트럼을 나타내었다. 역시 선형관계를 확인할 수는 없지만, Zn의 물분율이 감소함에 따라 흡광도가 증가하는 추세를 확인할 수 있다. 반면 Ni가 혼입된 필름의 두께는 2 ~ 10 %까지는 270 ~ 320 nm로 비슷한 두께를 가지지만 50 %, 60 %의 물분율을 가지는 경우, 두께가 아주 큰 값을 가지는 것으로 측정되었다.



(a)



(b)

Figure 13. (a) VIS absorption spectra of Zn-Fe₃O₄ films Zn 0~3 %
(b) absorption for real compositions at 450 nm.

시료의 면적을 확인하면 측정된 높이는 자화율 등과 같이 단위 질량 당 물성의 양을 표현할 때 질량을 측정하는 좋은 간접적인 방법이 될 수 있다. 즉 LEP 필름의 면적과 높이를 곱한 후 밀도(XRD에서 확인되는 LEP 필름밀도의 80%)를 곱하여 그 질량을 추정하는 것이 가능하다. 위 방법에 대한 상세한 내용은 이미 논문으로 발표되어졌고,³⁹⁾ 여기서는 간단히 기술하고자 한다. Figure 14은 필름 표면에 있는 계단(step)을 가로지르는 하나의 AFM scan 선이다. 이선에서 높이의 차이는 Figure 15에서 보이는 3차원 그림의 계단의 높이 차이와 같다. 이때 LEP 필름의 일부분을 깨끗이 식각시키는 것이 매우 중요하며 필름의 두께를 정확히 측정하는 기본 요소이다. 여기서는 수술용 칼을 이용하여 LEP 필름에 계단 모양을 만들었다. 이렇게 잘린 면을 기준으로 기판의 면과 증착된 필름 부분의 두께를 컴퓨터 프로세스 과정(Figure 14)에 의해 평균적인 높이를 측정할 수 있다. 이렇게 측정된 값으로 계산된 밀도는 ICP 및 XRD에 의해 추정된 밀도의 약 80%를 나타낸다.³⁹⁾

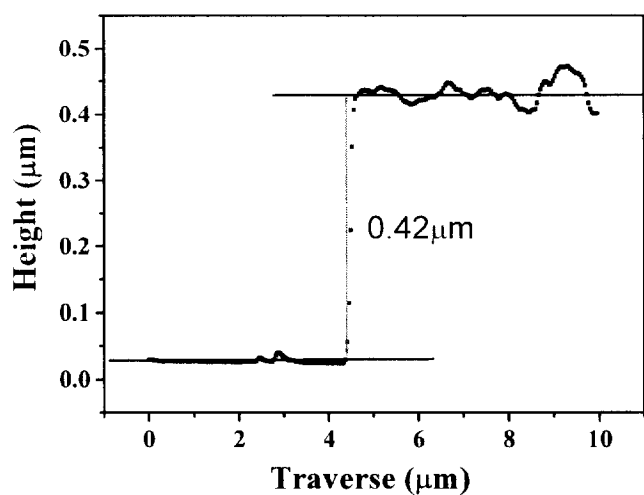


Figure 14. The height profile of the scratched edge of Zn 0.25 LEP films.

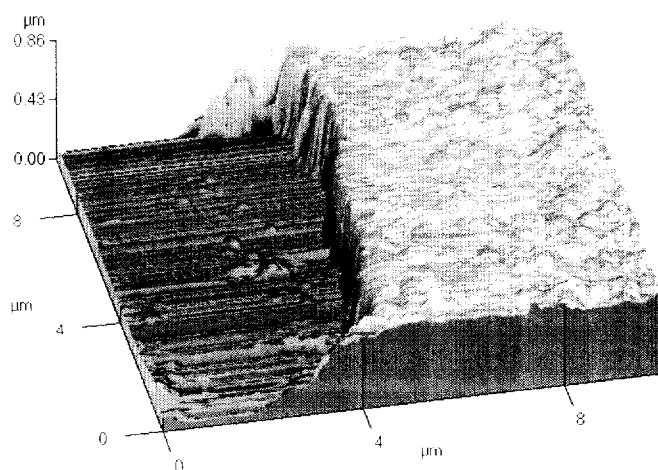


Figure 15. Three-dimensional image of scratched edge of Zn 0.25 LEP films.

Table VII는 각 필름들의 평균 입자 불규칙성(Root Mean Square Roughness)인데, 각 필름들의 불규칙성은 173 ~ 339 Å으로서 미세한 입자임을 알 수 있다. Figure 16은 Zn이 혼합물로 혼입되어 있는 자철광 필름의 2차원적인 토폴로그래피를 나타내었는데 각 금속 종의 농도에 따라 표면의 변화는 관찰할 수 없었다. Figure 17과 Figure 18은 Zn, Ni가 혼입된 자철광을 FE-SEM으로 관찰한 표면 이미지이다. Zn 0.25나 Ni 2의 경우를 보면 순수한 자철광과 아주 흡사한 모양과 크기를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 그러나 불순물의 농도가 증가할수록 불규칙적인 모양을 나타내고 있으며 순수한 자철광의 이미지와 달리 고르지 않은 표면을 가지고 있음을 관찰 할 수 있다.

Table VII. Root mean square roughness of metal (Zn, Ni) doped LEP films.

Sample	RMS roughness (Å)	Sample	RMS roughness (Å)
Zn 0.25	263	Ni 2	144
Zn 0.5	259	Ni 10	159
Zn 1	230	Ni 30	120
Zn 1.5	130	Ni 50	412
Zn 2	162	Ni 60	698
Zn 2.5	139	Fe ₃ O ₄	155
Zn 3	171		

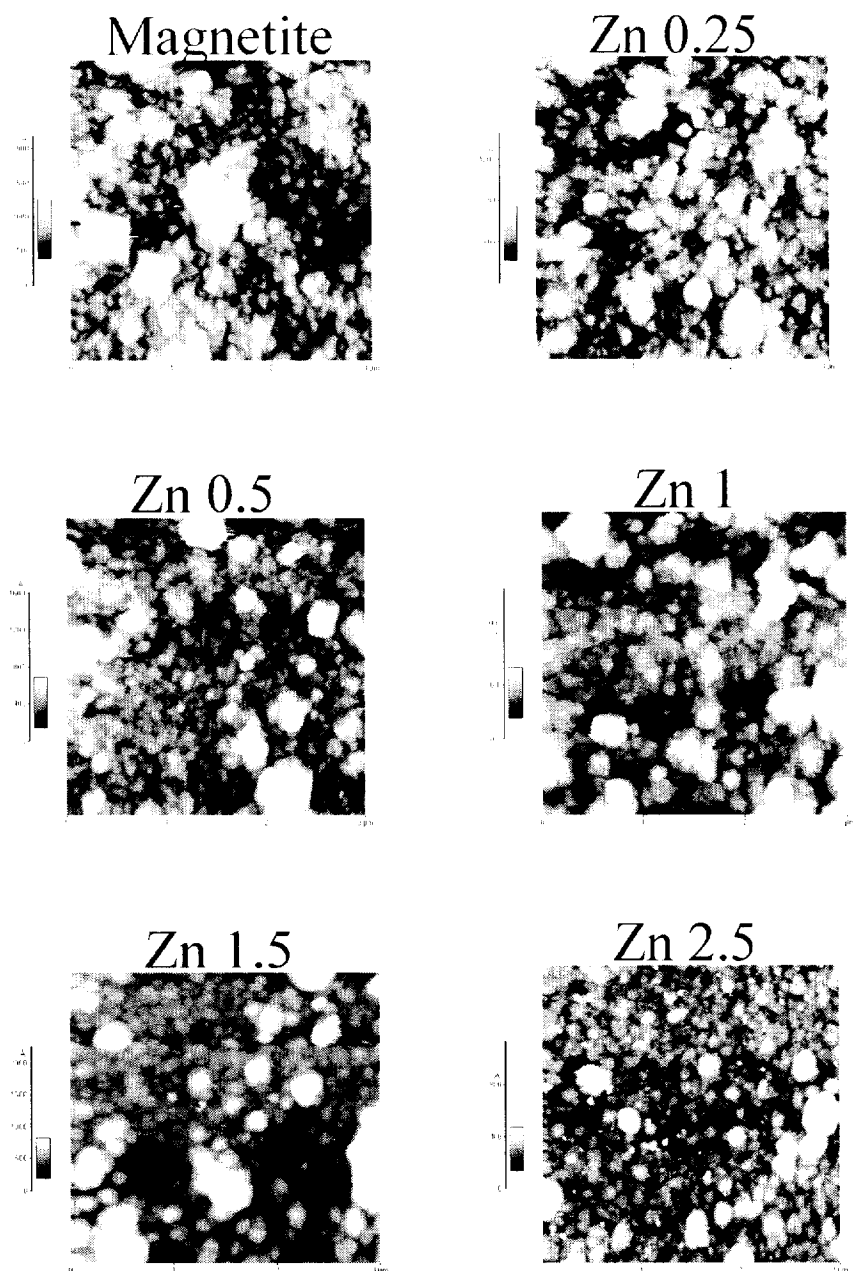
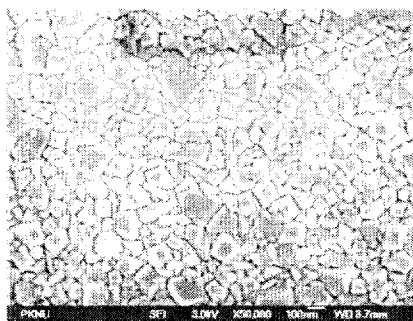
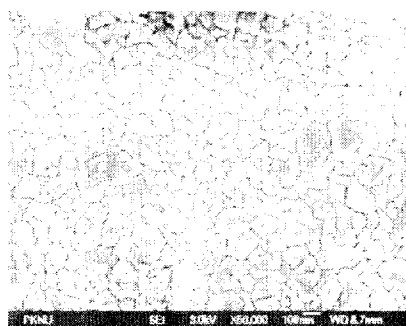


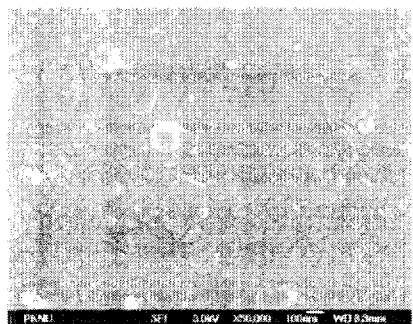
Figure 16. Two-dimensional AFM topography of Zn doped LEP films. The shape of microcrystals was changed from polygon to sphere by the Zn doping.



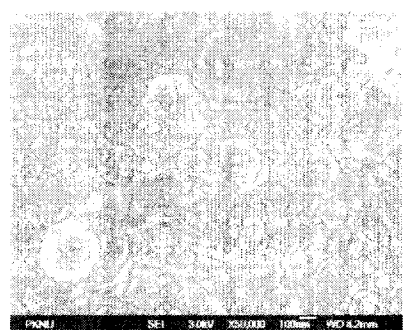
Magnetite



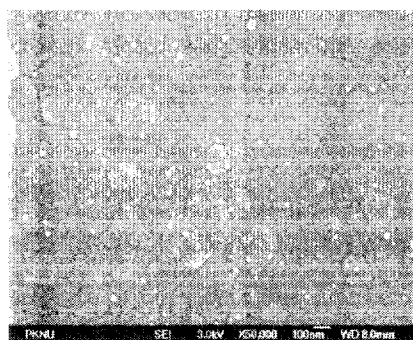
Zn 0.25



Zn 0.5



Zn 1

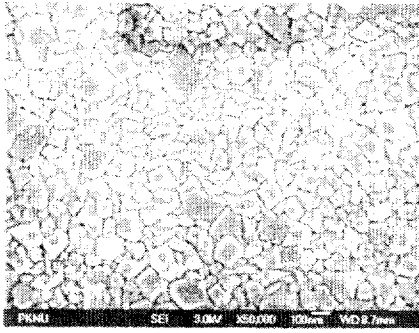


Zn 2

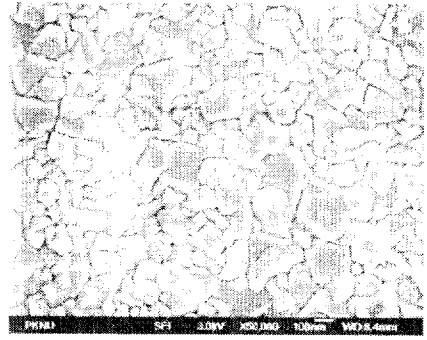


Zn 3

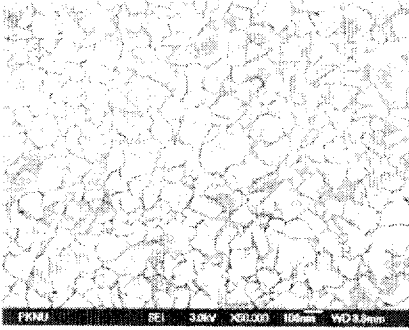
Figure 17. FE-SEM images of Zn doped LEP films. The crystallinity of LEP films decreased by the doping.



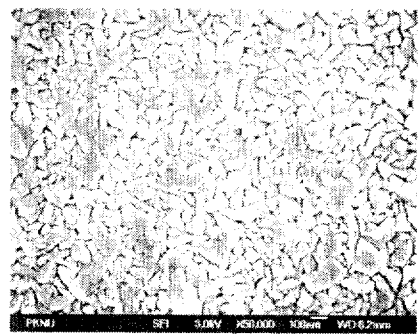
Magnetite



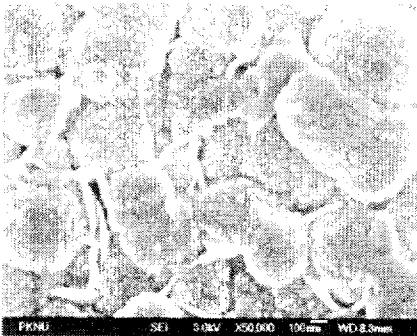
Ni 2



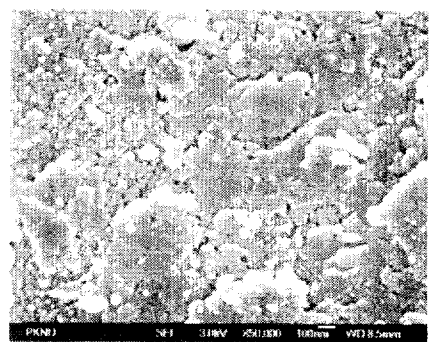
Ni 10



Ni 30



Ni 50



Ni 60

Figure 18. FE SEM images of Ni doped LEP films. Large irregular particles appeared on the films by the doping.

3-3. 금속 혼입 자철광 필름의 자화율 측정 - SQUID

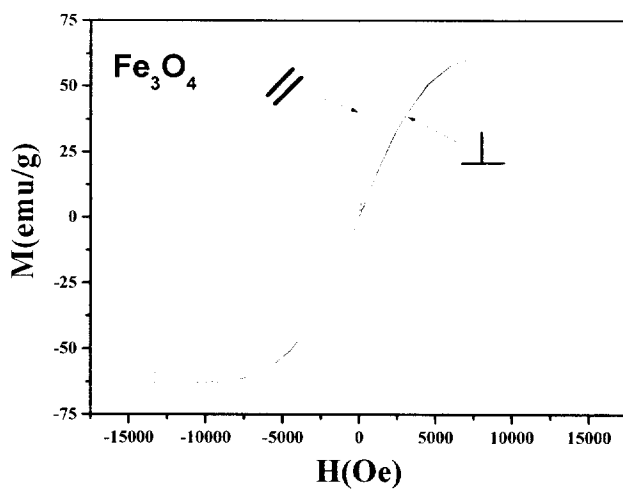
자철광 필름의 유용성에서 가장 중요한 요소 중 하나가 자기적 성질이다. 자철광은 높은 고주파 영역에서 우수한 자기적 성질을 가진다.⁴⁰

LEP방법에 의해 합성된 전이금속(Zn, Ni)혼입 자철광 필름의 자기적 성질을 알아내기 위해 SQUID를 이용하였다. SQUID는 Superconducting QUantum Interference Device의 약자로서, 초전도체에서 일어나는 양자 간섭 현상을 이용한 자장 센서이다. 이 자장 센서는 지구 자기장(5×10^{-5} T)의 약 1 백억 분의 1에 해당하는 10^{-15} T의 미세자장 까지 측정할 수 있는 현재까지 개발된 가장 감도가 우수한 자장 감지기이다. 자기적 성질은 외부 자계를 가할 때 자성체가 자화하는 모양을 나타내는 곡선인 자기 이력곡선(hysteresis loop)를 통해 알 수 있다. SQUID를 이용하여 실온(300 K)과 저온(10 K)에서 자기 이력곡선(hysteresis loop)을 얻었다. 여기서 자기적 성질을 특징짓는 값으로 단위체적 당 유효 자기 모멘트(M_v , magnetic moment of the compound per unit volume, or the magnetization)가 측정되며 이 값에 시료의 밀도를 나누어주게 되면 단위 질량 당 자기 모멘트(M_m , Mass magnetization) 값이 제시된다. 자기장과 자기화 사이의 관계를 나타내는 중요한 값으로 자화율(susceptibility)이 있으며 이 값은 M_m/H (H : 걸어준 자기장) 으로 정의된다.⁴¹ 그리고 그에 따른 포화자화도(M_s , saturation magnetization)와 잔류자화(M_r , Residual Magnetism) 및 보자력(H_c , coercivity)을 계산하였다.

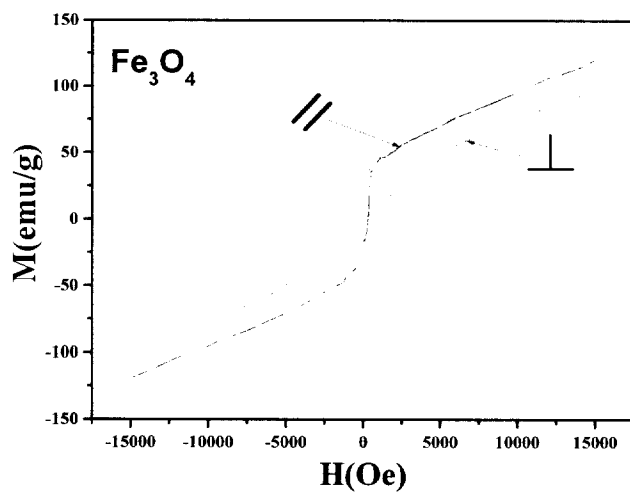
자성체의 가능한 최대자화 또는 포화자화(saturation magnetization)는 고체 내에 있는 모든 자기 쌍극자가 외부 자기장에 따라 서로 정렬될 때 생성되는 자화를 뜻한다. 높은 포화자화율을 가질수록 자기 기록 매체로서

유용하다.¹ Figure 19는 상온(300 K)과 저온(10 K)에서 LEP법에 의해 만들어진 순수한 자철광 필름의 자기 이력곡선이다. Figure 19에서 [//]는 가해진 자기장의 방향에 필름이 평행으로 놓여진 상태의 자기 이력곡선이고, [⊥]표시는 가해진 자기장의 방향에 수직으로 놓여진 필름의 자기 이력곡선을 나타낸다. 상온에서의 자기 이력곡선과 달리 저온에서의 자기 이력곡선은 뚜렷이 포화되지 않는 것으로 나왔다. 순수한 자철광의 포화자화율은 92 emu/g이며,⁴⁷ 포화자화율은 철광석의 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 의 비에 의해 생기는 자기적 특성이다.²⁴ 이 실험에서 측정된 자철광 LEP 필름의 포화자화율은 64 emu/g이었다.

자기화와 자기 소거 과정에서 본래 자기 방향과 반대 방향으로 가해주어야 하는 값인 보자력(H_c)은 스핀의 자화 보전율을 나타내는데, 순수 자철광 필름은 측정 시 가해진 자화에 대한 시료가 평행인 평행 보자력은 153 Oe이고, 수직 보자력은 56 Oe이었다.



(a)



(b)

Figure 19. Magnetic hysteresis loop of Fe_3O_4 LEP films (a) 300 K
(b) 10 K.

각 전이 금속(Zn, Ni)를 혼입한 자철광의 상온(300 K) 자기 이력곡선과 저온(10 K) 자기 이력곡선을 Figure 20, Figure 21, Figure 22, Figure 23에 나타내었으며 이러한 자기 이력곡선을 이용하여 포화자화도(M_s , saturation magnetization)와 잔류자화(M_r , Residual Magnetism) 및 보자력(H_c , coercivity)을 계산 할 수 있었다. Table VIII에 상온(300 K)에서 자기장을 15 kOe ~ 15 kOe 영역에서 변화시켜가면서 자화도를 측정한 결과로 전이금속(Zn, Ni)을 혼입한 자철광과 순수한 자철광의 포화자화율과 잔류자화를 나타내었다. Zn이 혼입한 자철광은 순수한 자철광의 포화자화율보다 낮은 포화자화율을 가지며 Zn의 함유량이 높아질수록 포화자화율이 감소하는 것으로 나타났다. Zn이 혼입된 자철광 중에서 최고자화율은 84.30 emu/g의 값을 갖는 것으로 측정되었다. Ni가 혼입한 자철광 역시 Ni의 함유량이 증가할수록 포화자화율이 감소하는 것으로 나타났다. Ni가 함유된 자철광의 최고자화율은 Ni 30에서 53.18 emu/g의 값으로 측정되었다. 하지만 같은 방법으로 저온(10 K)에서 반복한 결과는 최고로 가해진 자기장인 15 kOe에서도 뚜렷하게 포화가 되지 않는 양상을 보이고 있다.

Table IX와 Table X에 각각 300 K와 10 K에서의 Zn, Ni가 혼입된 필름의 잔류자화량을 비교하였다. 온도가 낮아지면 대체적으로 상자기성을 강하게 나타내는데 이 경우에도 마찬가지로 300 K에서 보다 10 K에서 잔류자화량의 값이 더 크게 나타나는 것을 볼 수 있다.

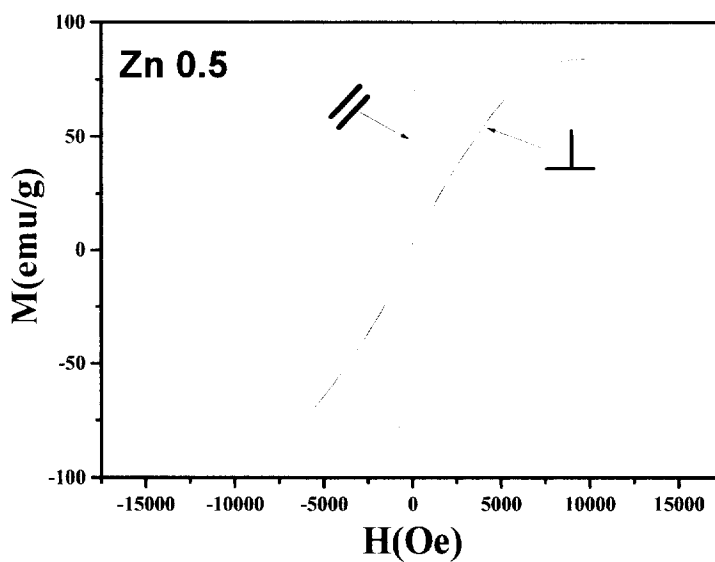
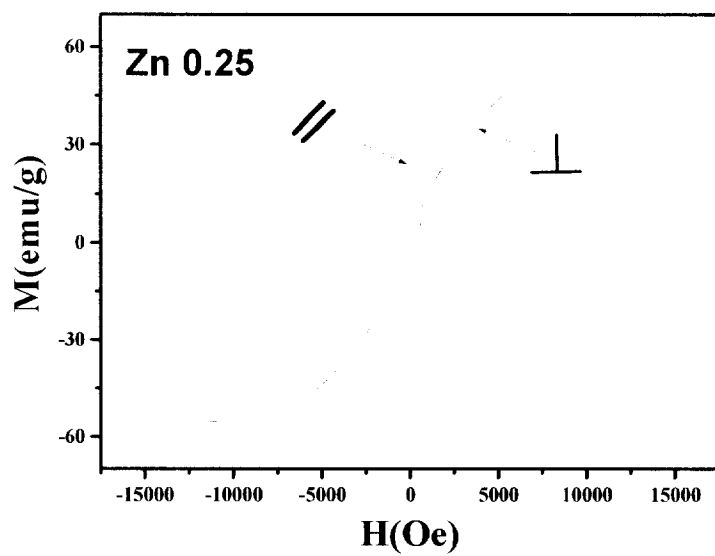


Figure 20. Magnetic hysteresis loop of Zn doped LEP films at 300 K.

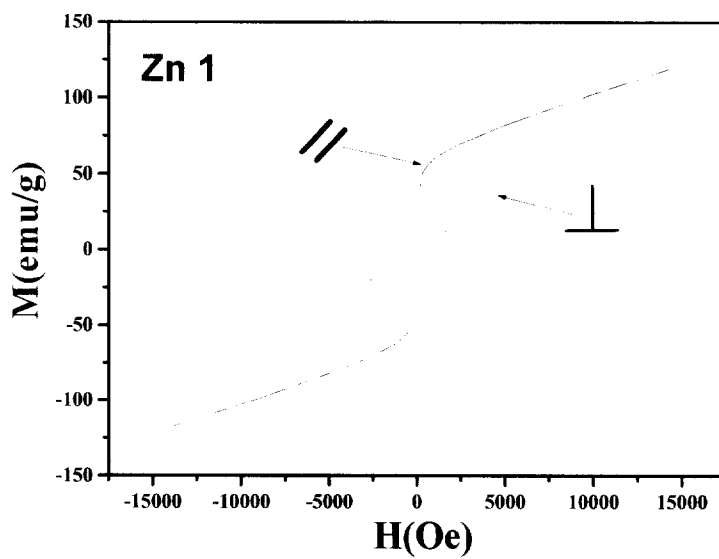
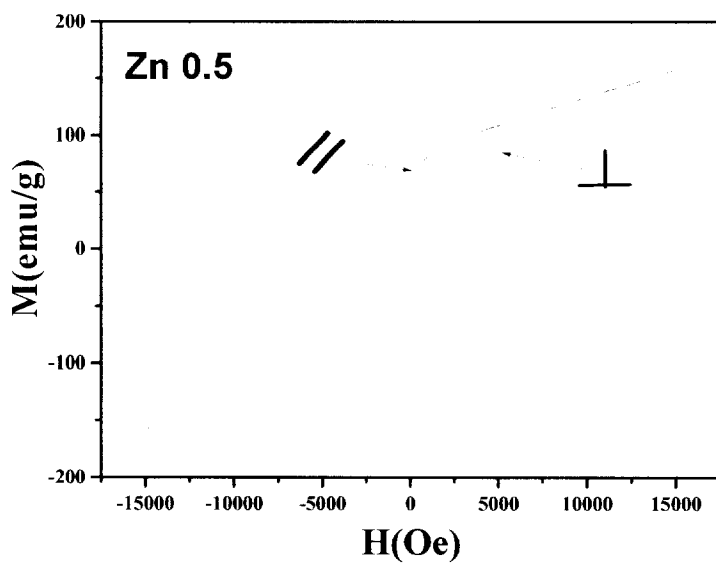


Figure 21. Magnetic hysteresis loop of Zn doped LEP films at 10 K.

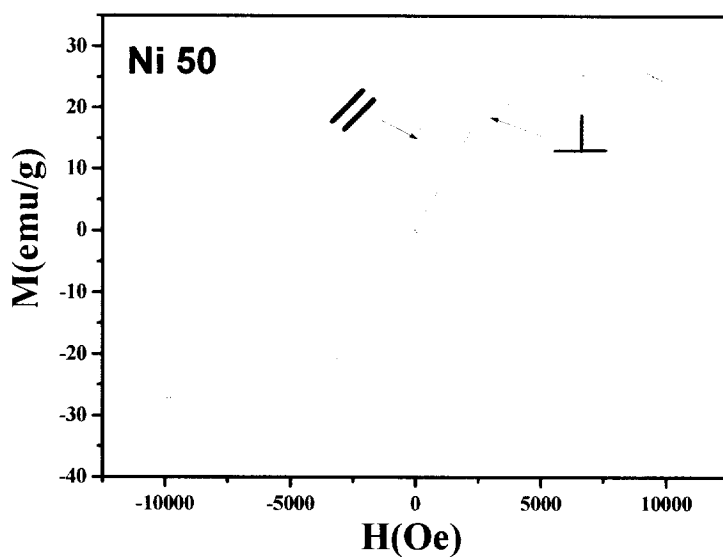
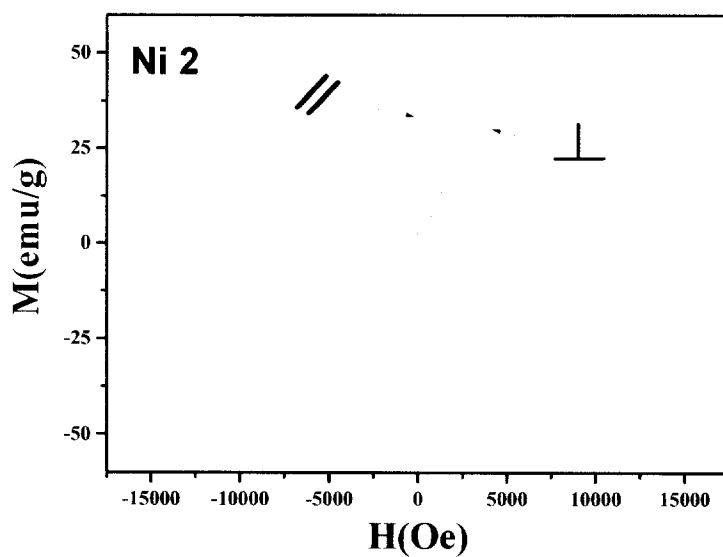


Figure 22. Magnetic hysteresis loop of Ni doped LEP films at 300 K.

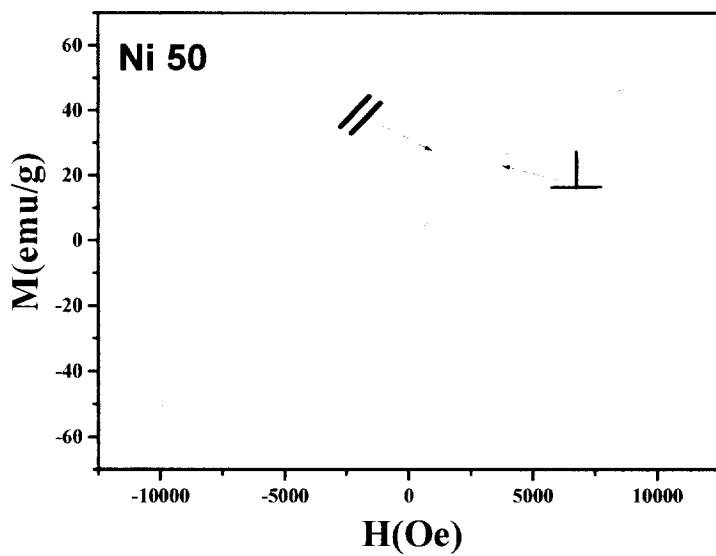
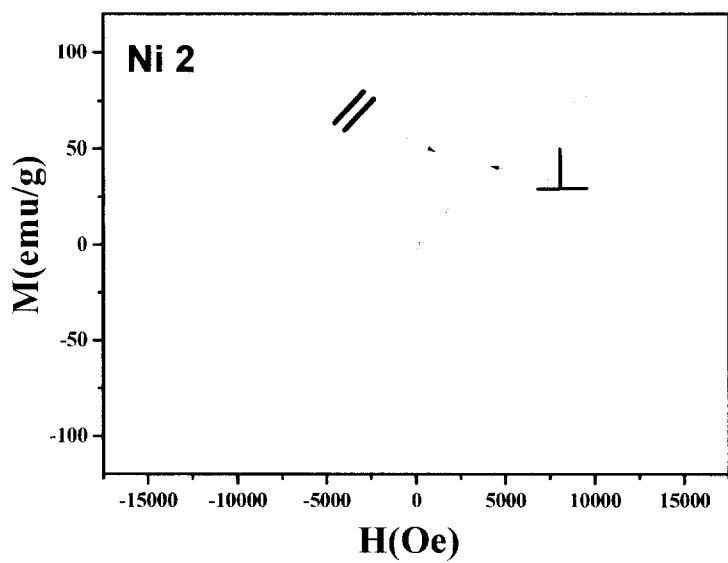


Figure 23. Magnetic hysteresis loop of Ni doped LEP films at 10 K.

Table VII. Saturation magnetization (M_s) of metal (Zn, Ni) doped LEP films at 300K.

Sample	$M_s, //$ (emu/g)	$M_s, \perp$ (emu/g)	Sample	$M_s, //$ (emu/g)	$M_s, \perp$ (emu/g)
Zn 0.25	56.65	55.55	Ni 2	46.42	48.30
Zn 0.5	83.16	84.30	Ni 10	41.17	41.61
Zn 1	63.04	63.76	Ni 30	53.18	51.72
Zn 1.5	55.76	57.44	Ni 50	26.67	27.20
Zn 2	56.66	53.82	Ni 60	18.68	17.45
Zn 2.5	26.46	26.41	Fe ₃ O ₄	64.82	62.83
Zn 3	41.90	40.77			

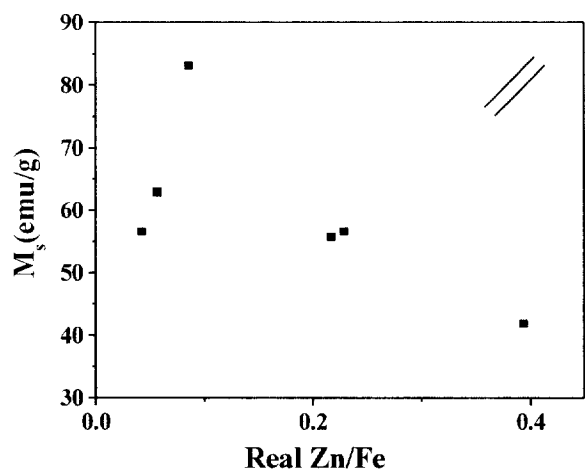
Table IX. Residual magnetism (M_r) of metal (Zn, Ni) doped LEP films at 300K.

Sample	$M_r, //$ (emu/g)	$M_r, \perp$ (emu/g)	Sample	$M_r, //$ (emu/g)	$M_r, \perp$ (emu/g)
Zn 0.25	36.97	6.00	Ni 2	28.76	3.15
Zn 0.5	59.01	2.79	Ni 10	26.40	1.23
Zn 1	40.60	3.29	Ni 30	34.14	1.87
Zn 1.5	33.79	2.08	Ni 50	9.08	0.62
Zn 2	34.31	6.06	Ni 60	2.94	2.31
Zn 2.5	7.45	0.55	Fe ₃ O ₄	33.56	3.12
Zn 3	12.50	1.99			

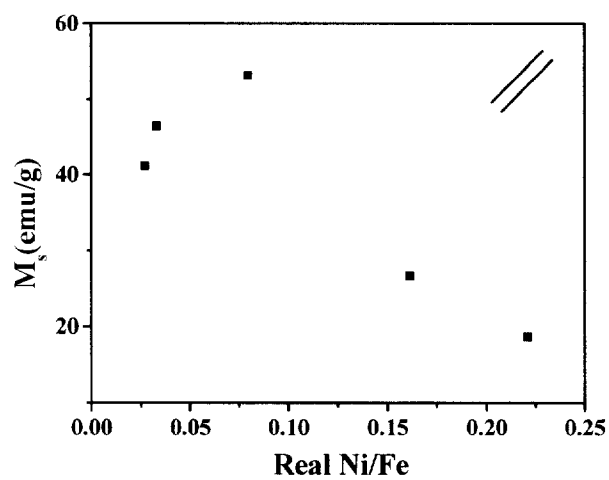
Table X. Residual magnetism (M_r) of metal (Zn, Ni) doped LEP films at 10K.

Sample	$M_r, //$ (emu/g)	$M_r, \perp$ (emu/g)	Sample	$M_r, //$ (emu/g)	$M_r, \perp$ (emu/g)
Zn 0.5	59.74	6.99	Ni 2	23.78	2.46
Zn 1	41.82	0.63	Ni 10	25.86	3.11
Zn 2.5	34.25	6.57	Ni 30	36.26	1.75
Zn 3	50.98	6.16	Ni 50	15.21	0.60
Fe ₃ O ₄	25.31	1.83	Ni 60	10.26	2.74

Figure 24에 ICP로 측정된 실제 분율에 따른 Zn, Ni를 혼입한 자철광의 포화자화율을 나타내었다. Zn이 도입된 필름 포화자화율의 경우 실제 분율이 $\text{Fe}_{2.82}\text{Zn}_{0.18}\text{O}_4$ 에서 84.30 emu/g으로 가장 크게 나왔으며 이 값을 제외한 다른 분율의 경우 순수한 자철광의 포화자화율보다 작은 값으로 측정되었으며 불순물의 양이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. Ni가 혼입된 필름의 포화자화율은 순수한 자철광의 포화자화율보다 작은 값으로 나왔으며 역시 불순물의 양이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. Figure 25 에는 ICP로 측정된 실제 농도와 300 K에서 측정된 Zn과 Ni가 혼입된 필름의 잔류자화량을 그래프로 나타내었다. 300 K의 Zn과 Ni가 혼입된 필름의 잔류자화량은 포화자화율과 비슷한 양상으로 불순물(Zn, Ni)의 실제 분율이 증가할수록 잔류자화량도 감소하는 것을 볼 수 있다. Figure 26에는 ICP로 측정된 실제 농도와 10 K에서 측정된 잔류자화량을 그래프로 나타내었다. Zn이 혼입된 경우 농도에 무관하게 나타났으나 Ni의 경우 농도가 증가할수록 잔류자화량이 감소되는 것을 볼 수 있다.

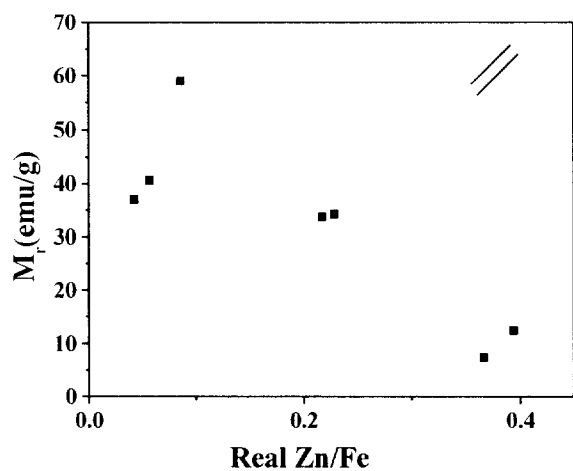


(a)

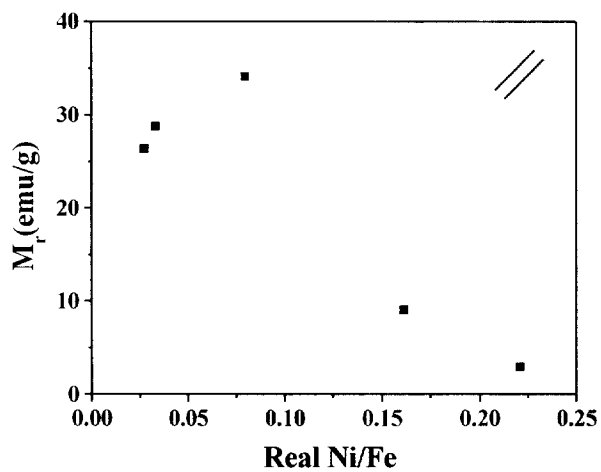


(b)

Figure 24. Saturation magnetization (M_s) of (a) Zn-doped and (b) Ni-doped LEP films at 300 K. The atomic ratio (x axis) was determined by ICP.

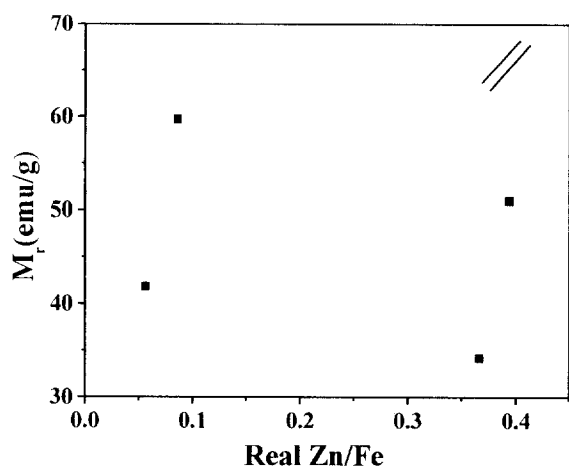


(a)

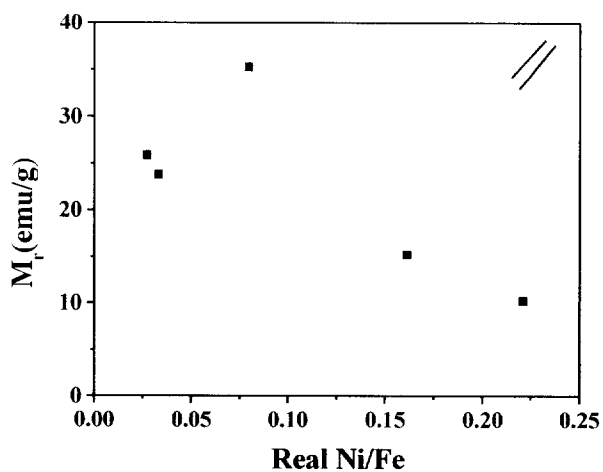


(b)

Figure 25. Residual magnetism (M_r) of (a) Zn-doped and (b) Ni-doped LEP films at 300 K. The atomic ratio (x axis) was determined by ICP.



(a)



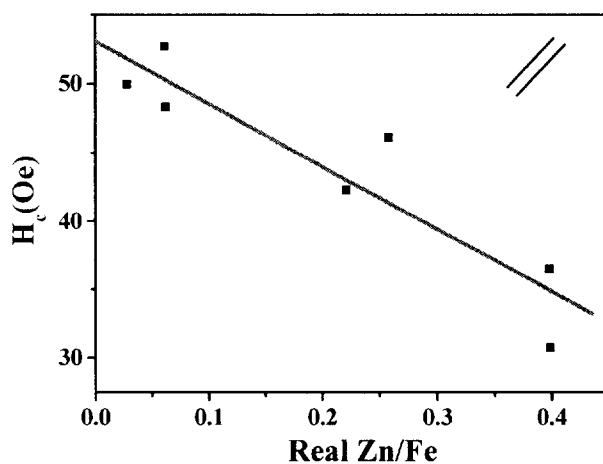
(b)

Figure 26. Residual magnetism (M_r) of (a) Zn-doped and (b) Ni-doped LEP films at 10 K. The atomic ratio (x-axis) was determined by ICP.

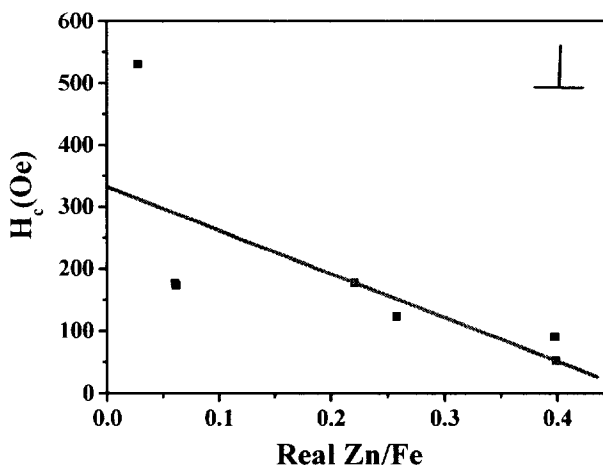
교류 자기장에서 자기화와 자기 소거 과정에서 자기 에너지(H)를 본래 자기장 방향의 반대 방향으로 H_c 만큼 가하여야 한다. 이렇게 가해진 자기장(H_c)를 보자력(coercivity)이라고 한다.^{1,2} 자기 이력곡선을 이용하여 보자력을 구할 수 있는데,^{1,2} 자화된 자성체가 나타내는 잔류자화의 세기는 탈자에 필요한 자계의 세기와 같은 것을 의미하므로 보자력이 크면 안정된 상태에서 고감도를 나타낼 수 있어, 고품질의 기록 매체를 얻기 위해서 큰 보자력을 가져야 한다.²⁴ 이러한 특성을 가지게 되면 자기화 된 시료에 역 자기장이 걸려도 애초의 자기화가 일어난 점까지의 보자력을 능가하지 않는 한 아무런 변화를 가져오지 않는다. 기본적으로 (+)와 (-)의 두 방향으로의 자기화 정렬은 2진법 디지털 표시 방법의 0과 1의 숫자로 표시될 수 있다.^{1,2} Table XI에 Zn과 Ni가 혼입된 필름의 보자력을 나타내었으며 Figure 27, Figure 28은 ICP로 측정된 실제 분율과 Zn과 Ni가 혼입된 필름의 보자력과의 관계를 그래프로 나타내었다. 불순물(Zn, Ni)이 혼입된 필름의 경우 수평 보자력은 순수한 자철광의 수평 보자력보다 작은 값으로 측정되었으며, 수직 보자력은 순수한 자철광의 수직 보자력보다 큰 값으로 측정되었다. 불순물(Zn, Ni)이 혼입된 필름의 보자력은 불순물의 농도가 증가할수록 선형적이지는 않지만 대체적으로 감소하는 경향으로 나타난다.

Table XI. Magnetic coercivity (H_c) of metal (Zn, Ni) doped LEP films at 300K.

Sample	$H_{c, //}$ (Oe)	$H_{c, \perp}$ (Oe)	Sample	$H_{c, //}$ (Oe)	$H_{c, \perp}$ (Oe)
Zn 0.25	49.95	530.30	Ni 2	57.33	524.13
Zn 0.5	48.31	172.92	Ni 10	49.14	368.53
Zn 1	52.70	175.66	Ni 30	57.33	376.72
Zn 1.5	42.27	176.76	Ni 50	40.95	136.49
Zn 2	46.11	122.96	Ni 60	40.95	266.16
Zn 2.5	30.74	52.70	Fe ₃ O ₄	153.00	56.00
Zn 3	36.50	90.30			

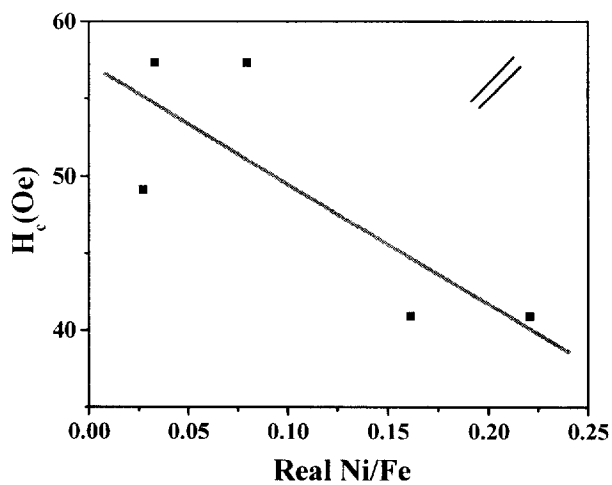


(a)

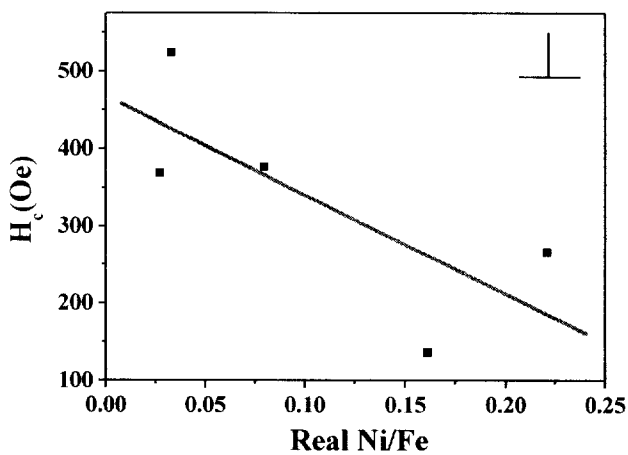


(b)

Figure 27. Magnetic coercivity (H_c) of (a) parallel and (b) perpendicular of Zn-doped LEP films at 300 K. The atomic ratio (x-axis) was determined by ICP.



(a)



(b)

Figure 28. Magnetic coercivity (H_c) of (a) parallel and (b) perpendicular of Ni-doped LEP films at 300 K. The atomic ratio (x-axis) was determined by ICP.

강자성체 혹은 페리자성체인 물질들의 크기가 나노 규모(수 nm)로 작아지면 열에너지에 의한 입자들의 운동이 입자가 가진 자기 스핀에 의한 정렬보다 우세하게 작용하여 물질이 상자성체와 유사한 거동을 하게 된다. 이러한 현상을 가진 물질들을 초상자성(superparamagnetism) 물질이라고 하며 Zero Field Cooling (ZFC) 및 Field Cooling(FC)에 따라 상이한 자화율의 온도의존성으로 확인할 수 있다.⁴⁰ 즉 ZFC, 자기장을 걸지 않고 10 K까지 냉각시킨 후, 200 Oe의 자기장을 걸어주고 300 K까지 온도를 올리면서 측정한 자화도의 변화 양상과 FC조건 즉, 200 Oe의 자기장을 걸어주면서 10 K까지 냉각시킨 후 300 K까지 온도를 올리면서 측정한 자화율의 온도의존성의 확인으로 초상자성의 존재를 확인할 수 있다.⁴⁰ 또한, ZFC와 FC조건으로 측정한 자화율의 온도의존성이 달라지는 온도(blocking temperature : T_B) 확인으로 입자의 크기를 다음 식으로 추정해낼 수도 있다.³⁹

$$T_B = K \cdot V / (30 \cdot k_B)$$

여기서 K 는 비등방성 상수, V 는 평균 입자 부피, k_B 는 볼츠만 상수를 의미한다. T_B 이하에서는 열에너지에 의한 입자의 운동보다 자기 스핀 간의 인력이 더 강하게 작용하며, T_B 이상에서 그 반대가 된다.

Figure 29, Figure 30, Figure 31에 순수한 자철광과 Zn 및 Ni가 혼입된 LEP 필름의 ZFC 및 FC를 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이 ZFC와 FC 과정에 의한 자화율의 차이가 저온에서 나타나므로, LEP 필름은 초상자성의 성격을 상당히 가지고 있음을 알 수 있다. 물론 앞 절의 상온 자기 이력곡선의 측정에서 보는 바와 같이 LEP 필름이 상당한 크기의 잔류자장을 가져, SEM 및 AFM사진에서 확인할 수 있는 바와 같이, 구성 입자가 초상자성을 가지는 크기 이상의 입자로 구성되었음을 예상할 수 있다. 그러나, 자화율의 온도 의존도 측정에서 관측되는 T_B 는 LEP 필름을 구성하

고 있는 입자들 중의 일부는 초상자성을 나타내기에 충분한 크기임을 말한다.

자화율의 온도 의존성 그림에서 주목할 만한 사실은 Zn이 첨가된 LEP 필름은 T_B 가 저온으로 이동하고, Ni가 첨가된 경우는 T_B 가 고온으로 이동하여 Ni 50의 경우는 거의 상온부근에서 T_B 가 나타남을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 불순물인 전이금속들의 효과로 인해 LEP 필름을 구성하고 있는 페라이트의 자기적 특성치가 변형되었거나, 입자의 크기분포가 달라졌기 때문일 수 있다. 그러나, SEM으로 보는 외관상 입자들은 Ni 및 Zn 불순물의 주입에 따라 결정성이 감소되는 것이 확인된다. 그러므로 입자의 크기는 T_B 의 이동에 대한 요인이 아닐 것이라 믿어진다.

또한 LEP필름의 상온부근으로 T_B 이동을 실현할 경우 자장을 이용하여 T_B 이하에서 기록된 정보를 물질의 온도를 T_B 이상으로 승온시키는 작업으로 자기 기록 매체에 저장된 정보를 소멸시키는데 사용될 수 있어 특유한 자기 기록 물질로 사용이 가능할 것이다.

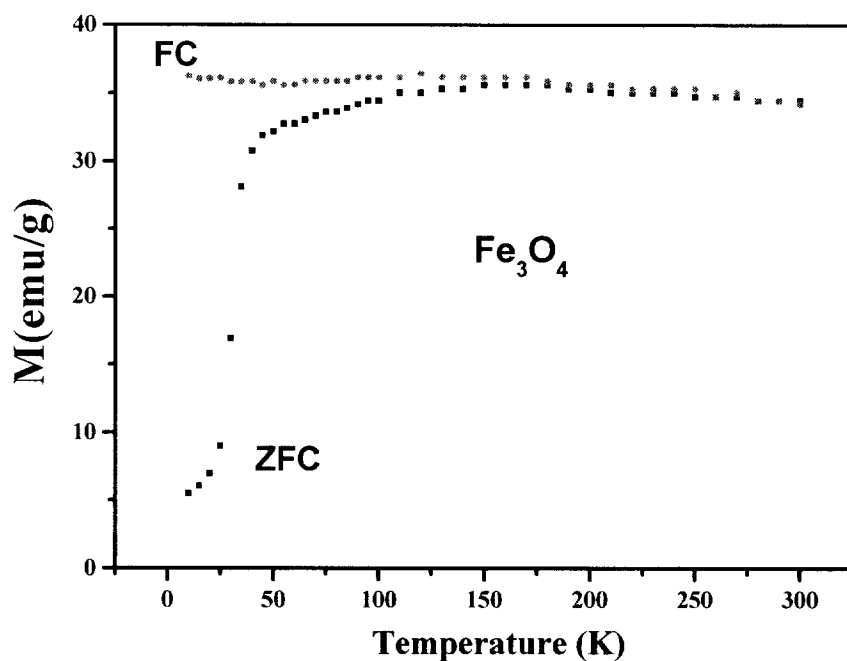


Figure 29. Field cooled (FC) and zero field cooled (ZFC) magnetization curves of magnetite. Applied field was 200 Oe.

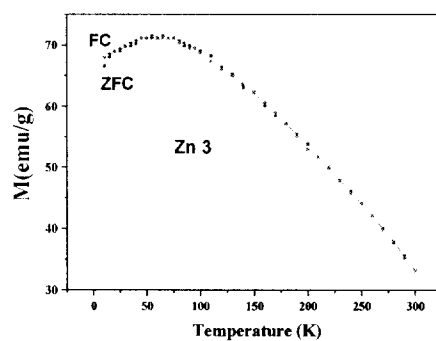
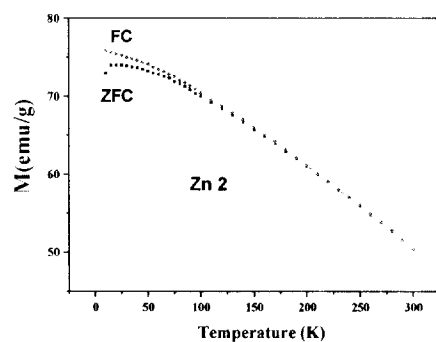
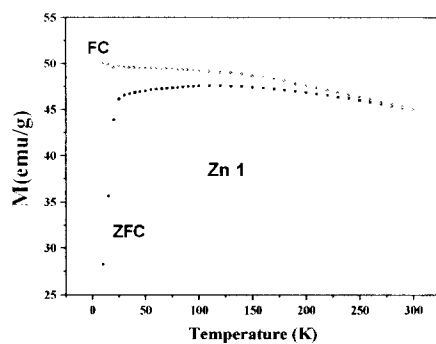


Figure 30. Field cooled (FC) and zero field cooled (ZFC) magnetization curves of Zn doped LEP films. Applied field was 200 Oe.

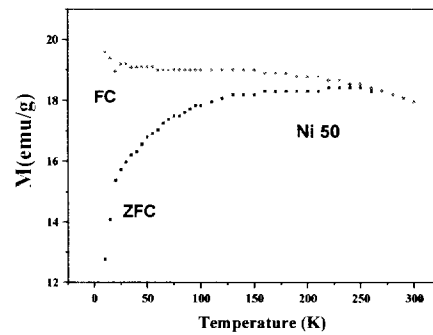
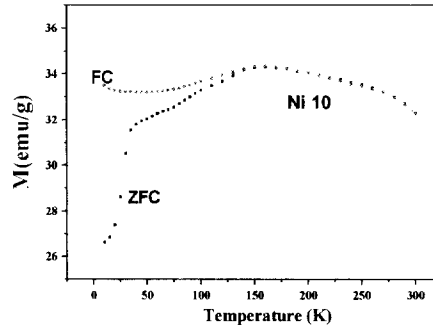
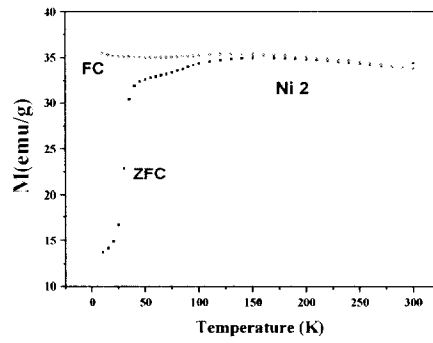


Figure 31. Field cooled (FC) and zero field cooled (ZFC) magnetization curves of Ni doped LEP films. Applied field was 200 Oe.

4. 결론

본 연구에서는 높은 산업적 응용 가치를 가지고 있는 자철광 필름과 전이 금속(Zn^{2+} , Ni^{2+})의 첨가에 따른 자철광의 물성 변화에 대하여 살펴보았다. 순수한 자철광에 전이금속(Zn^{2+} , Ni^{2+})들이 불순물로서 첨가된 필름을 제작하여 각 불순물들이 자철광의 물성에 미치는 영향에 대해 물리적, 화학적 성질을 조사하였다. 필름의 제조는 저온에서 수용액으로부터 유리 표면에 철 산화물을 증착시키는 light enhanced plating(LEP)방법을 이용하였다. 금속 혼입 자철광 필름은 불순물을 포함하고 있는 금속염($ZnCl_2$, $NiCl_2$)과 $FeCl_2$, $NaNO_2$ 의 수용성 용액을 온도와 시간을 조절하여 유리 기판 위에 증착 시켰다. 이 필름들은 금속 이온과 산소 이온들이 교대로 원자 수준에서 층층이 배열되어 증착되며 이러한 자철광 필름들은 기본적으로 단순 입방 스피넬 구조를 지니고 있다.

이 필름들은 다양한 분석 방법을 통하여 그 물리적, 자기적 성질을 조사하였다. 먼저, 필름의 구조 분석을 위한 XRD분석 결과는 각 필름들이 0.839 Å의 격자 상수를 가지는 단순 입방 스피넬 구조임을 나타내었고, Zn^{2+} 은 순수한 자철광 스피넬 구조의 사면체 자리, Ni^{2+} 는 팔면체 자리를 차지하는 것을 예상할 수 있었다. AFM 토포그래피에서 Zn이 혼입된 필름의 두께는 약 200 ~ 580 nm이며, 물분율이 증가함에 따라 두께가 감소하였다. 반면 Ni가 혼입된 필름의 두께는 2~10 %까지는 270~320 nm로 비슷한 두께를 가지지만 50 %, 60 %의 물분율을 가지는 경우, 두께가 아주 큰 값을 가지는 것으로 추정되었다. 각 필름들의 평균 입자 불규칙성은 173~339 Å 으로서 미세한 입자임을 알 수 있다. FE-SEM으로 관찰한 표

면 이미지에서는 Zn이나 Ni의 불순물이 적을수록 순수한 자철광과 아주 흡사한 모양과 크기를 나타내고 있음을 볼 수 있다. Zn이나 Ni가 혼입한 자철광은 함유량이 증가할수록 포화자화율이 감소하는 것으로 나타났으며 Zn이 혼입된 자철광 중에서 최고자화율은 83.16 emu/g의 값을 갖는 것으로 측정되었고, Ni가 혼입된 자철광 중에서 최고자화율은 53.18 emu/g의 값으로 측정되었다. 잔류자화량도 포화자화율과 비슷한 경향으로 나타났으며 저온(10 K)에서는 뚜렷이 포화되는 것을 볼 수 없지만 강하게 상자기성을 나타내는 것으로 나왔다. ZFC-FC 곡선에서는 Zn 2의 경우 페리자성에서 초상자성으로 변하는 T_B (blocking temperature)가 150 K부근에서 나타나는 것으로 측정되었으며, Ni가 혼입된 필름의 경우는 Ni의 함유량이 증가할수록 150 K~300 K에서 T_B 가 점점 증가함을 보이고 있다. 이러한 물성은 전이금속이 함유된 LEP필름이 초상자성/강자성 전이를 이용한 특유의 정보저장 물질로서의 가능성을 보여준다.

5. 참고문헌

1. 진병문 역, *자기공학의 기초와 응용* (2004).
2. 김영희, *자기 및 자성재료* (2000).
3. T.Y. Kim, M.s. Lee, Y.I. Kim, C.S. Lee, J.C. Park, D. Kim, *J. Appl. Phys.* **2003**, *36*, 1.
4. A. R. West, *Basic Solid State Chemistry* (John Wiley & Sons Ltd. 1991).
5. M. Taheri, E. E. Carpenter, V. Cestone, M. M. Miller, M. P. Raphael, M. E. McHenry, V. G. Harris, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 7595.
6. J. Mistrík, R. Lopusník, Š. Višňovský, N. Keller, M. Guyot, R. Krishnan, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **2001**, *226*, 1820.
7. J. Golz, J. Z. Zhang, H. Han, B. Motherway, A. Srivatsa, B. L. Halpern and J. J. Schmitt, *Advances in Coating Technologies for Corrosion and Wear Resistant Coatings* (1995); A. R. Srivatsa, C. R. Clayton and J. K. Hirvonen, eds; *The minerals, Metals & Materials Society*, *37*.
8. H. Herman and S. Sampath, *Ind. Ceram.* **1998**, *18*, 29.
9. S. Sampath, R. Gansert and H. Herman, *JOM*, **1995**, *47*, 30.
10. R. Nathaway, R. D. Vispute, S. M. Chaudhari, S. M. Kanekar, S. B. Ogale, A. Mitra and S. K. Date, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3197.
11. S. B. Ogale and R. Nathaway, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 1367.
12. S. B. Ogale, S. M. Kanetkar, S. M. Chaudhari, V. P. Goodbole, V. N. Koinkar, S. Joshi, R. Nawathey, R. D. Vispute, S. K. Date and A. R. Moghe, *Ferroelectrics*, **1990**, *102*, 85.
13. V. N. Koinkar, R. Nawathey, S. M. Chaudhari, S. M. Kanetkar, S. K. Date and S. B. Ogale, *Proc. Fifth International Conference on Ferrites*, ICF-5; C. M. Srivastava and M. J. Patni, eds, *1*, 525.

14. W. D. Westwood, H. K. Eastwood and A. G. Sadler, *J. Vac. Sci. and Techn.* **1971**, 8, 176.
15. I. Zaquine, H. Benazizi and J. C. Mage, *J. Appl. Phys.* **1988**, 64, 5582.
16. A. Morisako, H. Nakanishi and M. Matsumoto, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 5969.
17. B. X. Gu, H. Y. Zhang, H. R. Zhai, M. Lu, S.Y. Zhang and Y. Z. Maio, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65, 3404.
18. B.R. Acharya, R. Krishnan, S. Prasad, N. Verkataramani, A. Ajan and S. N. Shringi, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 1579.
19. M. Abe and Y. Tamaura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, 22, L511; M. Abe, Y. Tamaura, Y. Goto, N. Kitamura, and M. Gomi, *J. Appl. Phys.* **1987**, 61, 3211; M. Abe, T. Itoh, and Q. Zhang, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **1994**, 15B, 1117; Q. Zhang, T. Itoh, and M. Abe, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 7171.
20. T. Itoh, S. Hori, M. Abe and Y. Tamaura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 29, L1458.
21. T. Itoh, S. Hori, M. Abe and Y. Tamaura, *J. Appl. Phys.* **1991**, 69, 5911.
22. T. Itoh, Q. Zhang, M. Abe and Y. Tamaura, *J. Appl. Phys.* **1991**, 70, 6443.
23. T. Itoh, S. Hori, M. Abe and Y. Tamaura, *IEEE Transl. J. Jpn.* **1991**, 6, 214.
24. K. C. Yoo and S. H. Talisa, *J. Appl. Phys.* **1990**, 67, 5533.
25. J.D. Adam, *Magnetic thin film device* (Academic Press, 2000).
26. B. L. Halpern and J. J. Schmitt, *J. Vac. Sci. Tech. A*, **1994**, 12, 1623.
27. G. F. Dionne, G. C. Gui, T. McAvoy, B. L. Halpern and J. J. Schmitt, *IEEE Trans. Magn.* **1995**, 31, 3853.
28. B. L. Halpern, J. W. Golz, J. Z. Zhang, D. T. McAvoy, A. R. Srivatsa and J. J. Schmitt, *Advances in Coating Technologies for Corrosion and Wear Resistant Coatings*(1995); A. R. Srivatsa, C. R. Clayton and J. K. Hirvonen, eds; *The minerals, Metals & Materials Society*, 99.

29. B. Negulescu, L. Thomas, Y. Dumont, M. Tessier, N. Keller, M. Guyot, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **2002**, *242*, 529.
30. V. G. Harris, N. C. Koon, C. M. Williams, Q. Zhang, M. Abe, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 4561.
31. C. M. Fu, H. S. Hsu, Y. C. Chao, N. Matsushita, M. Abe, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 7127.
32. N. Matsushita, C. P. Chong, T. Mizutani, M. Abe, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 7376.
33. D. Ravinder, K. Vijay Kumar, A. V. Ramana Reddy, *Materials Letters*, **2003**, *57*, 4162.
34. A. M. El-Sayed, *Ceramics International*, **2002**, *28*, 363.
35. M. Abe, Y. Tanno, and Y. Tamaura, *J. Appl. Phys.* **1985**, *57*, 3795; K. Kitamoto, S. Kantake, F. Abe, and M. Naoe, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4708; T. Y. Kim, M. S. Lee, C. S. Lee, Y. I. Kim, J. C. Park and D. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *36*, 1451.
36. <http://kss.super.or.kr/squid.html>
37. D. A. Skoog, F. J. Holler and T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis* (Freedom Academy Publishing Co. 1999).
38. Z. Kakol, J. Sabol, J. M. Honig, *Phys.Rev.B*, **1991**, *43*, 649.
39. D. Kim, K. S. Hwang, C. S. Lee, J. C. Sur, H. K. Shim and Y. I. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 1313.
40. 고재귀, 송재만, *자성물리학의 기초와 응용* (숭실대학교 출판부, 서울, 2001).
41. Z. S. Teweldemedhin, R. L. Fuller, M. Greenblatt, *J. Chemical Education*, **1996**, *73*, 906.
42. M. Ijaki, and O. Shinoura, *Adv. Mater.* **2001**, *12*, 142.
43. S. Park, B. L. Clark, D. A. Keszler, J. P. Bender, J. F. Wager, T. A. Reynolds, and C. S. Herman, *Science* (Washington, DC, U.S.), **2002**, *297*, 65.
44. JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) data base 19-629.

- 45. Z. Kokol, J. Sabol and J. M. Honig, *Phys. Rev. B*, **1991**, *44*(5), 2198.
- 46. P. Wang, Z. Kakol, M. Wittenauer and J. M. Honig, *Phys. Rev. B*, **1990**, *42*(7), 4553 ; J.M Honig, *J. Solid state chem.* **1982**, *45*, 1.
- 47. Z. Kakol, R. N. Pribble and J. M. Honig, *Solid State Communications*, **1989**, *69*(7), 793.

감사의 글

떨리는 마음으로 실험실을 처음 들어서던 때가 생각이 납니다. 인자하신 모습으로 저를 흔쾌히 받아주신 김 돈 교수님의 모습을 생각하면 지금도 가슴이 설레입니다. 항상 자상하신 모습으로 무지한 저를 이끌어 주신 그 고마움은 평생 잊지 못할 것입니다. 항상 건강하시고 행복하시기를 기원합니다. 그리고 바쁘신 와중에도 저의 논문을 심사해 주신 황금소 교수님과 강용철 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 아울러 학부시절부터 지금까지 많은 지식과 신념을 심어주신 이동재 교수님, 김세권 교수님, 손병화 교수님, 김영일 교수님, 심현관 교수님, 문성훈 교수님, 문성두 교수님, 김주창 교수님, 변상용 교수님, 강영수 교수님, 윤소원 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

5년을 동고동락한 실험실 선배님들께 감사를 전하고 싶습니다. 모자란 저를 항상 챙겨주시고 학문적으로 많은 도움을 주신 이명순 선배님...함께 논문 토의를 해 주신 김태영 선배님...저의 논문 때문에 저보다 많이 뛰어다니신 홍성철 선배님...수많은 밤을 함께 지새운 김현우 선배님...부지런함이 무엇인가를 보여주신 이해용 선배님...행정적인 모든 문제를 챙겨주신 이해선 선배님...이 모든 분들께 감사드립니다.

그리고 저의 든든한 99학번 동기들...같이 공부하고 있는 현지영, 최은주, 조영숙 그리고 우리 6공주...성호임, 양현진, 윤현숙, 이유진, 박현영, 손희정...우리 든든한 99머슴들...전규상, 이주성, 배범철, 임종기, 변재홍, 배영진, 이원재, 이한성, 강종호, 차재승, 남성현에게 고마움을 전합니다. 그리고 나의 영원한 친구 미정이...대학원 생활동안 사귄 절친한 동지 목지인 언니...내 인생 최대의 위기 때 저와 함께해 준 박희정 선배님...그리고 많은 추억을 함께한 구본진 선배님에게 깊은 감사를 드립니다.

마지막으로 무한한 사랑과 열정으로 저를 키워 주신 존경하는 아버지, 어머니...사랑하는 동생들...그리고 가족들...모두 사랑하고 감사드립니다... 다시 한번 이 모든 분들께 깊은 감사와 함께 이 논문을 드립니다...