

## Pulsed Laser Deposition 방법으로 증착된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노선의 성장과 특성

윤종구<sup>1</sup>, 김진아<sup>1</sup>, 윤순길<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 충남대학교 재료공학과

### Fabrication and Properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanowires Using Pulsed Laser Deposition

Jong-Gu Yun<sup>1</sup>, Jin-A Kim<sup>1</sup>, and Soon-Gil Yoon<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 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:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(magnetite) having half metallic property attracts great attention material with high curie temperature in spintronics. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films and nanowires were grown onto c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) at various substrate temperatures. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films deposited from 300 to 600°C are influenced by thermal stress induced from mismatch of thermal expansion coefficient between Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) substrate. The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>c</sub>) of 608 Oe and Squareness(M<sub>r</sub>/M<sub>s</sub>) of 0.68 in perpendicular direction.

**Keywords:** Magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pulsed laser deposition, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowires

#### 1. 서론

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노와이어는 우수한 자기적 특성을 보이고 있고 magnetic recording media, magnetic sensor 등 다양하게 이용 가능하다.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) 기판 위에 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노선을 성장시키고 제어할 수 있는 방법을 제시한다.

a. Corresponding author; [sgyoon@cnu.ac.kr](mailto:sgyoon@cnu.ac.kr)

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 그림 1 구조의 PLD 방법을 이용하여 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 박막과 나노선을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) 기판에 성장시켰다. 기판은 제한된 시료 사이즈인 고감도 자화측정기 (alternating gradient magnetometer, AGM)을

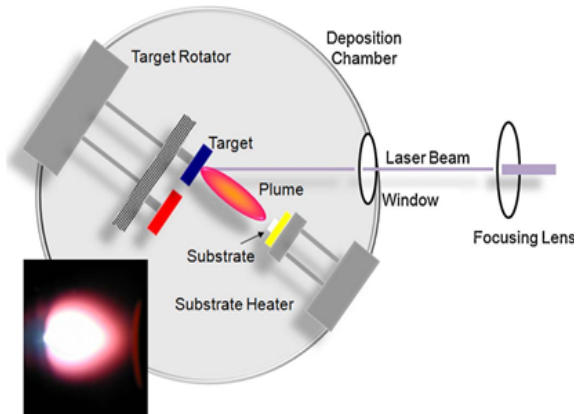


Fig. 1. Schematic diagram of pulsed laser deposition.

Table 1. Experimental conditions for growing nanowires.

Parameters	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanowires
Target	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Laser power density	2.1 J/cm <sup>2</sup>
Repetition rate	4 Hz
Substrate temperature	640°C
Working Pressure	0.01 mTorr
Deposition ambient	Vacuum

이용하기 위해서 5×5 mm 시료를 사용하였다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 다양한 온도 300, 500, 600, 640°C에서 레이저 밀도 2.1 J/cm<sup>2</sup>로 초 당 4 shots의 레이저가 타겟에 조사되도록 하였다. 타겟과 기판과의 거리는 8 cm를 유지하면서 진공분위기에서 증착압력 1 × 10<sup>-5</sup> torr에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) 기판 위에 증착하였다. 각 온도에서 증착된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 박막과 나노선은 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 박막에서 나노선으로 성장되는 것을 확인하였다. 그리고 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>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°/min.과 2theta를 0.01° 간격으로 측정하였다. 원자현미경 (atomic force microscope, AFM)을 이용하여 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노선의 M-H curve를 확인하였다. AGM의 제한된 시료 사이즈 때문에, 5 × 5 mm 시료를 사용하였다. 표 1은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노선의 성장 조건을 나타낸다.

## 3. 결과 및 고찰

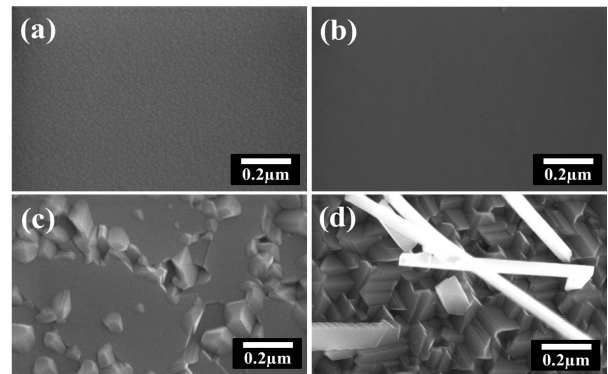


Fig. 2. SEM images of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films and nanowires grown onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) at (a) 300, (b) 500, (c) 600, (d) 640°C.

PLD 방법으로 증착되어진 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 박막과 나노선의 SEM의 이미지는 그림 2에 나타내었다. (a) 300, (b) 500°C에서 증착되어진 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 박막은 매우 치밀한 구조를 보이나, (c) 600°C에서 증착된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 박막은 grain들이 커지게 되는 것을 확인할 수 있다. 그리고 (d) 640°C까지 기판 온도를 올려서 증착을 하게 되면 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노선이 성장되는 것을 확인하였다.

그림 3은 PLD 방법을 이용하여 300, 500, 600 그리고 640°C에서 증착시킨 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 XRD 회절패턴을 나타내었다. PLD 방법으로 증착시킨 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 (111) 우선 성장의 배향성을 가진다 [6]. 기판 온도 300°C에서

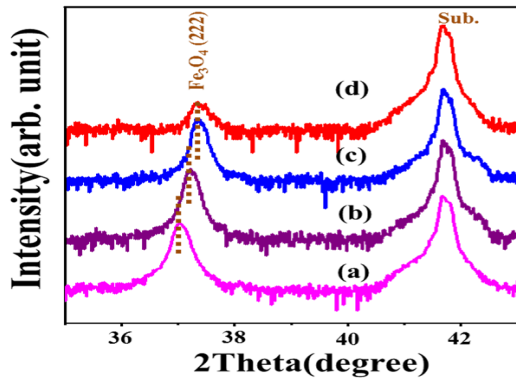


Fig. 3. XRD of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films and nanowires grown onto  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  at (a) 300, (b) 500, (c) 600, (d) 640°C.

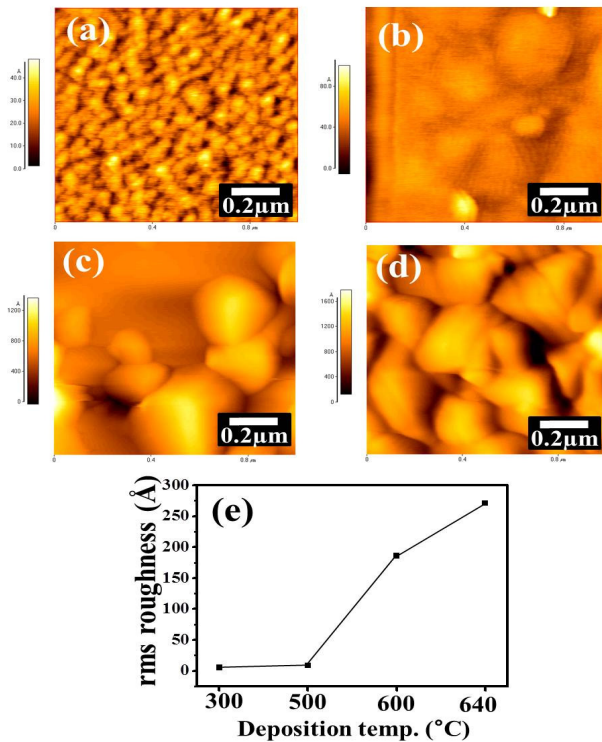


Fig. 4. AFM images of grown  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films and nanowires onto  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  at (a) 300, (b) 500, (c) 600, (d) 640°C, (e) rms roughness of each grown temperature.

증착된 (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  박막의 (222) 면의 위치는  $37.02^\circ$  를 확인할 수 있다. 기판 온도를 500°C ( $37.22^\circ$ ), 600°C ( $37.37^\circ$ )로 올려서 증착을 하게 되면, (222)면의 2theta 위치가 높은 각으로 이동하는 것을 확인할 수 있다.

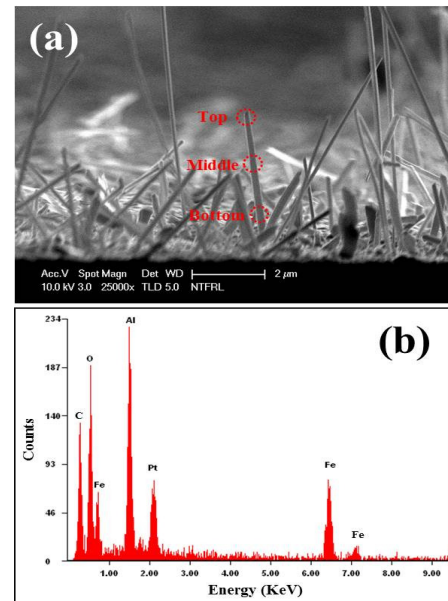


Fig. 5. (a) SEM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanowires in cross section and (b) EDS of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanowires.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노선이 성장되어지는 조건인 640°C ( $37.35^\circ$ )에서는 (222)면의 2theta 위치가 높은 각으로 이동이 없게 된다. 이는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  박막과  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  기판의 열 팽창 상수 차이 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :  $24.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노선의 성분 분석이 이루어졌다.

표 2에서는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  나노선의 위·중간·아래 부분을 원자 조성비로 분석하여 Fe와 O가 거의 일정한 나노선이 성장되었음을 확인하였다.

**Table 2.** Compositional results of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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

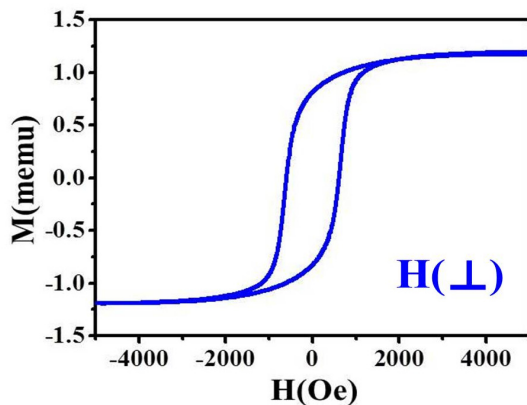
**Fig. 6.** M-H curve of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowires at room temperature.

그림 6은 640°C에서 성장되어진 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노선의 자기적 특성을 상온에서 고감도 자화측정기를 이용하여 외부 자기장이 나노선의 성장 방향에 수직하도록 인가하여 M-H loop을 확인하였다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노선의 squareness ( $M_r/M_s$ ) 값은 0.68을 보였다. L. Y. Zhang 그룹에서 AAO 템플레이트를 이용해서 성장시킨 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노선은 (squareness of 0.7) PLD 방법으로 성장시킨 나노선과 거의 유사한 squareness 값을 보였다 [11].

#### 4. 결론

본 연구에서는 PLD 방법을 이용하여 기판온도 640°C

에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나노선을 성장시켰다. 성장된 나노선은 2~10 μm의 길이와 약 130 nm의 두께를 가지고 있으며, 나노선의 자기적 특성을 고감도 자화측정기를 통해서 1.19 memu의 포화 자화값과 0.68의 squareness 값을 확인하였다. Pulsed laser deposition 방법으로 성장된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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).