

CoP 나노선재의 자기적 성질에 미치는 미세구조와 크기 효과

김이진^{*,**} · 이관희^{*,†} · 정원용^{*} · 김광범^{**}

^{*}한국과학기술연구원 금속공정연구센터

^{**}연세대학교 금속시스템공학과

(2003년 4월 2일 접수 : 2003년 5월 12일 채택)

Variation of the Magnetic Properties of Electrodeposited CoP Nanowire Arrays According to Their Size and Microstructure

Yi J. Kim^{*,**}, Kwan H. Lee^{*,†}, Won Y. Jeung^{*}, and Kwang B. Kim^{**}

^{*}Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

^{**}Yonsei University, Seoul 129-749, Korea

(Received April 2, 2003 : Accepted May 12, 2003)

초 록

본 연구에서는 CoP 나노선재의 미세구조 및 크기에 따른 자기적 성질의 변화를 고찰하였다. 우선 나노선재를 제조하기 위하여 기공의 직경이 각각 20 nm, 200 nm인 알루미늄 나노선재들을 제조하였고, 이 나노선재들을 이용하여 전기도금 방법으로 CoP 나노선재를 제조하였다. 직경이 20 nm인 나노선재의 경우 나노선재의 길이방향으로의 각형성 및 보자력이 각각 0.8, 2600 Oe으로서 지금까지 보고된 나노선재들에 비해 우수한 자기적 성질을 나타내었고 전기도금 시 전류밀도의 영향이 거의 없었다. 그러나 직경이 200 nm인 나노선재는 나노선재의 길이방향으로 각형성 및 보자력이 각각 0.15, 1200 Oe으로 20 nm 나노선재보다 현격하게 감소하였으며 나노선재의 자기적 성질이 전류밀도에 따라 많은 영향을 받고 있음을 확인하였다. 즉, 상대적으로 낮은 전류밀도에서 제조된 나노선재일 수록 나노선재와 평행한 방향으로 자화용이축이 배향되어 길이방향으로 각형성 및 보자력이 증가하였다.

Abstract: We have investigated the dimensional and microstructural dependence of magnetic properties of CoP nanowire arrays fabricated by electrodeposition on AAO(anodic aluminum oxide) templates with different-size nanopores. Our results indicate that the magnetic properties of nanowire arrays can be varied with their dimensions and microstructures. As for the CoP nanowire arrays with the diameter of 20 nm, it was found to have the coercivity more than 2.6 kOe due to the shape anisotropy and squareness(Mr/Ms) of ~0.8. The CoP nanowire arrays with the diameter of 200 nm, however, showed very different magnetic properties depending on the current densities. Nanowires fabricated at 5 mA/cm² had stronger tendency to have the preferred crystallographic orientation of (002) parallel to the nanowire than those fabricated at 35 mA/cm². These microstructural differences are the reason why CoP nanowire arrays prepared at different current densities exhibited different magnetic properties.

Key words : CoP, Nanowire arrays, Electroforming, Microstructure, Magnetic properties

1. 서 론

최근 전자소자의 소형화, 집적화 추세에 따라 나노선재 패턴(nanowire pattern)을 소자에 응용하는 연구가 활발하게 진행 중이다¹⁻⁷⁾. 이러한 연구는 수 나노 수준의 규칙 배열된 형태로 제조 가능하다는 나노선재 패턴의 특성을 이용하여 초소형 바코드, LED(Light Emitting Diode)⁸⁾, 단전자 소자⁹⁾ 등의 개발을 그 목적으로 하고 있다. 특히 수직자화기록재료(perpendicular recording media)의 경우 나노선재 패턴은 테라급 기록밀도를

보유한 정보저장재료로 응용될 수 있어 많은 연구가 이루어지고 있다¹⁻³⁾.

나노선재의 자기적 성질에 영향을 미치는 가장 중요한 두 가지 요인은 형상(크기)과 결정방향이라 할 수 있다. 나노선재는 종횡비(aspect ratio)가 매우 크기 때문에 나노선재의 길이 방향으로 자화용이축(magnetization easy axis)이 형성되는 형상자기이방성(shape anisotropy)을 나타낸다⁵⁾. 또한 hcp 구조를 갖는 CoP 합금¹⁰⁾은 결정자기이방성(magneto crystalline anisotropy)에 의해 c축 방향으로 자화용이방향을 가지며 c축이 나노선재와 평행한 방향으로 성장하게 되면 형상자기이방성과 결정자기이방성이 동일한 방향으로 나타나게 되어 그 방향으로 매우 우수한

[†]E-mail: kwanhyi@kist.re.kr

자기적 특성을 나타낸다³⁾. 이러한 이유에서 나노선재 패턴의 활용가치를 극대화하려면, 형상과 결정방향을 제어하고 이들이 나노선재의 자기적 특성에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구가 요구되고 있으나 지금까지는 Co, Ni 등의 단일원소를 이용하여 전기도금 시 외부 자기장이 나노선재에 미치는 영향⁴⁾이나 나노선재간의 상호작용에 의한 자기적 성질의 변화⁶⁾ 등에 대한 고찰이 일부 보고되는 수준에 그치고 있다. 또한 CoP 합금은 순수 코발트에 비해서 자기적 성질이 우수하며¹⁰⁾ 자기기록재료로 널리 사용¹¹⁾되어 왔음에도 불구하고, 현재 나노선재로 제조되었다고 보고된 바 없다. 이러한 이유에서 본 연구에서는 CoP 합금을 각형성 및 보자력이 뛰어난 나노선재로 제조하였으며, 이때 직경이 다른 CoP 나노선재의 특성을 비교하여 자기적 성질의 형상 의존성을 밝히고자 하였다. 또한 전기도금 시 전류밀도를 제어함으로써 분극 조건에 따라 CoP 나노선재의 미세구조 변화를 관찰하였고, 이로부터 미세구조가 나노선재의 자기적 성질에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 CoP 나노선재의 미세구조와 크기 효과를 관찰하기 위해 각각 20 nm와 200 nm의 직경을 갖는 나노선재를 전기도금법에 의해 제조하였다. 나노선재의 제조에 앞서 나노기공의 직경이 각각 20 nm, 200 nm로 규칙 배열된 알루미늄아형틀(template)을 제조하였고, 사용된 형틀의 형상은 SEM(Hitachi, FE-SEM S-4200, Japan) 및 TEM(Philild, CM-30, Netherlands, 200 kV)을 이용하여 확인하였다.

결정성장방향이나 자기이방성에 따른 나노선재의 자기적 특성이 크기(직경)에 따라 다른 경향성을 보일 것으로 예상되었으며, 단자구, 단결정의 구조를 가지고 있을 만큼 충분히 작은 크기와 다자구, 다결정의 구조를 갖는 크기를 고려하여, 직경이 20 nm와 200 nm인 나노선재를 제조한 후 비교 분석하였다. 나노선재의 자기적 성질에 미치는 미세구조의 영향을 고찰하기 위해 본 연구에서는 전기도금 시 전류밀도를 변화시키는 방법을 이용하였다. 일반적으로 저 전류밀도에서 도금될수록 전기도금층의 배향성이 좋고, 결정립의 크기가 커진다고 알려져 있으며¹²⁾, 전류밀도의 변화를 통해 도금 시 분극을 제어하고 이를 통해 나노선재의 미세구조를 변화시키고자 하였다. 전기도금 시 전류밀도는 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 혼합용액에서 5~35 mA/cm^2 로 변화시켰으며 나노선재의 길이는 10 μm 가 되도록 도금시간을 조정하였고, 이 때 용액의 pH 및 온도는 각각 5.5, $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였다. 나노선재의 조성은 TEM 관찰과 동시에 EDX 분석을 통해 확인하였다.

자기이력곡선(hysteresis loops)과 자기 토크(magnetic torque) 등 자기적 특성에 관한 측정은 VSM(Lake Shore, 7300 series, USA, 25°C)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 나노선재 제조에 사용된 알루미늄아형틀의 단면 사진을 나타내었다. Fig. 1(a)는 기공의 직경이 20 nm인 AAO(Anodic aluminum Oxide)의 TEM 이미지로서 나노 기공의 직경 및 배열이 매우 균일하며 또한 면에 수직방향으로 기공이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 1(b)는 기공의 직경이 200 nm인 형틀의 SEM 이미지이며, 직경이 200 nm인 경우 Fig. 1(a)에 비해 다소 균일도는 떨어지지만 면에 수직방향으로

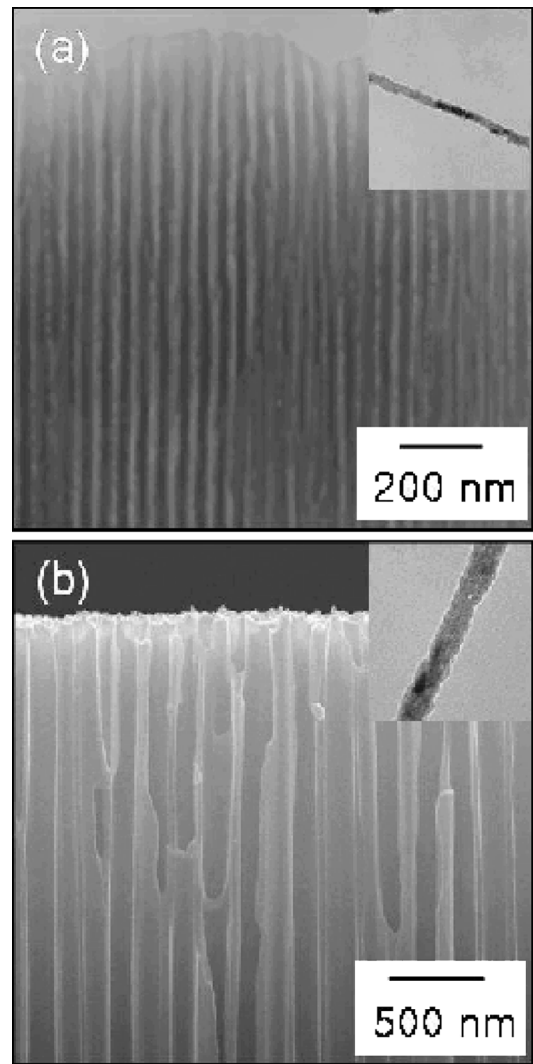


Fig. 1. The cross sectional views of AAO templates with 20 nm diameter (a) and 200 nm diameter (b).

기공이 존재하는 것을 관찰하였다. 이러한 형틀의 형상 관찰을 통해 본 연구에서 사용된 알루미늄아형틀이 집적된 나노선재 패턴을 제조하기에 적합한 형틀임을 알 수 있었다.

Fig. 2는 직경이 각각 20 nm, 200 nm인 CoP 나노선재의 자기이력곡선을 나타낸 그래프이다. 직경이 20 nm인 CoP 나노선재의 경우 Fig. 2(a)에서 보는 것과 같이 나노선재의 길이 방향과 자기장의 방향이 평행하게 인가되었을 때 0.8 이상의 각형성 및 2600 Oe 이상의 보자력을 보였다. 이러한 특성은 단자구 크기보다 작은 20 nm의 직경으로 인해 결정자기이방성이 충분히 감소하였고⁵⁾ 종횡비가 매우 크기 때문에 형상에 의한 영향이 우선적으로 작용하여 나노선재와 평행한 방향으로의 보자력 및 각형성이 우수하게 나타난 것으로 보여진다. 반면에 Fig. 2(b)의 직경이 200 nm인 나노선재의 경우 나노선재와 평행한 방향으로 형상자기이방성이 나타나지만, 20 nm에 비해서 나노선재 방향의 각형성 및 보자력이 감소하는 것으로 보아, 200 nm의 직경에서는 다자구, 다결정이 존재하여 결정자기이방성이 나노선재의 자기적 성질에 영향을 미치고 있으며, 자화율이 결정방향이 나노선재의 길이 방향과 일치하지 않기 때문에 수직자기이방성이 감소했다고 할 수 있다. 따라서 200 nm 나노선재의

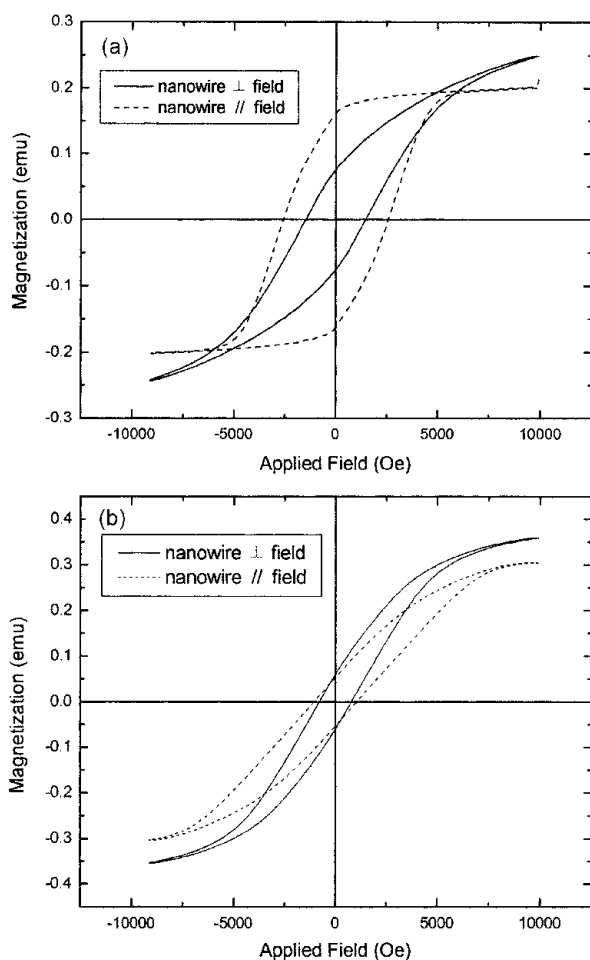


Fig. 2. The hysteresis loops of CoP nanowire arrays with the diameter of 20 nm (a) and 200 nm (b), respectively.

경우 CoP 합금의 결정성장방향에 따라 자기적 성질이 변할 수 있으며, 본 연구에서는 CoP 나노선재의 전기도금 시 전류밀도를 조절하여 결정성장방향을 제어^{10,12}하고 이로부터 나타나는 자기적 성질의 변화를 살펴보고자 하였다.

Fig. 3은 각기 다른 전류밀도에서 도금된 CoP 나노선재의 자기적 특성을 나타낸 그래프이다. Fig. 3(a)에서는 직경이 20 nm인 CoP 나노선재의 경우를 나타내었다. 20 nm의 크기는 단자구, 단결정에 가까운 직경이며, Fig. 3(a)에서 보는 것처럼 보자력이나 각형성 등의 자기적 성질은 전류밀도의 변화에 영향을 받지 않는 것으로 나타났는데 이는 직경이 20 nm인 경우 결정성장방향에 따른 영향은 미미한 수준이며 형상에 의한 영향이 매우 지배적임을 나타낸다. 반면 Fig. 3(b)의 직경이 200 nm인 CoP 나노선재는 전류밀도가 증가함에 따라 보자력과 각형성이 감소하고 있다. 상대적으로 낮은 5 mA/cm²의 전류밀도에서 전기도금되면 충분한 결정화에 의해서 c축의 방향이 도금층 성장방향으로 배향하려는 경향이 크며, 이에 따라 나노선재와 평행한 방향으로 c축이 배향되고 보자력 및 각형성이 향상되었음을 알 수 있다. 그러나 전류밀도가 증가하면 도금 속도가 빠르고 결정화 할 시간이 충분하지 못하므로 c축의 배향이 충분히 이루어지지 못하고 보자력과 각형성의 감소로 이어진다.

전류밀도에 따른 c축의 배향성 변화는 XRD 측정 결과에서 확인할 수 있었다. Fig. 4는 CoP 합금의 X선 회절 결과로서

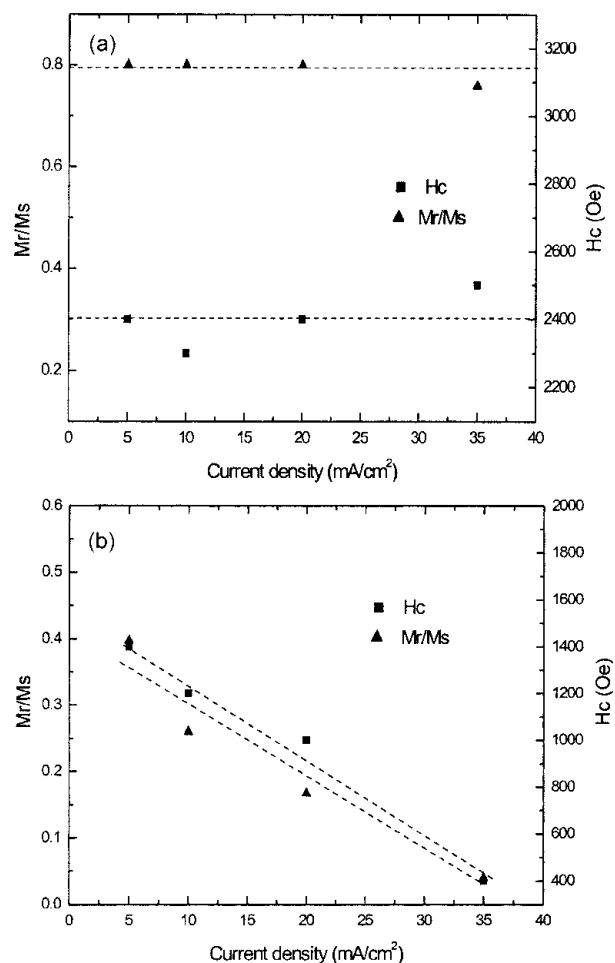


Fig. 3. Variation of magnetic properties depending on the current density. Results are given for CoP nanowires with the diameter of 20 nm (a) and 200 nm (b), respectively.

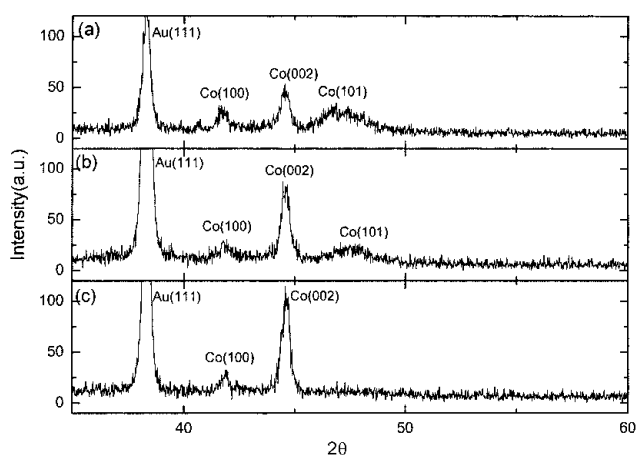


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CoP disk film according to the current densities; 35 mA/cm² (a), 15 mA/cm² (b), and 5 mA/cm² (c).

전기도금 시 전류밀도를 각각 35, 15, 5 mA/cm²로 변화시키면서 측정되었다. XRD 결과로부터 CoP 합금이 순수한 hcp 구조로 이루어져 있으며, 또한 Fig. 4와 같이 전기도금 시 인가해준

전류밀도가 감소함에 따라 Co(002) 피크의 강도가 증가하는 것을 알 수 있었다. Hcp 코발트 결정의 자화용이방향인 (002) 방향이 저 전류밀도 일수록 결정성장방향과 일치하기 때문에 결정자기이방성의 영향이 거의 없는 20 nm 나노선재의 자기적 성질은 전류밀도와 무관하였지만, 200 nm 나노선재의 경우 저 전류밀도에서 도금될수록 나노선재 길이방향으로의 자기적 성질이 향상되었다고 볼 수 있다. 나노선재의 직경 및 전류밀도에 따른 자화용이방향의 변화는 자기 토크(magnetic torque)를 통해서 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 가해진 자기장과 나노선재 사이의 각도에 따른 자기 토크를 나타낸 그래프이다. 자기장(magnetic field)의 방향과 나노선재의 방향이 수직인 위치를 0°로 하여 0°~360°까지 측정하였다. 이 때 가해진 자기장의 크기는 1 Tesla 이고 각도에 따른 자기 토크 값을 통해서 나노선재의 자화용이방향을 확인할 수 있다. 즉, Fig. 5의 자기 토크값이 0인 지점이 자화곤란방향(hard direction)과 자화용이방향(easy direction)을 나타낸다. Fig. 5(a)에는 20 nm 나노선재의 자기 토크를 나타내었다. 20 nm 나노선재의 경우 0°(180°)에서 자화곤란방향, 90°(270°)에서 자화용이방향을 나타내는 것으로 보아 자화용이방향이 정확하게 나노선재의 길이 방향과 일치하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 5(b), 5(c)는 각각 5 mA/cm², 35 mA/cm²의 전류밀도를 가해주어 제조한 200 nm의 직경을 가진 나노선재의 자기 토크를 나타내었으며, 인가해준 전류밀도를 변화시킴으로써 나노선재의

결정성장방향이 변화할 때 20 nm 나노선재와는 달리 자화용이 방향이 변화되는 현상을 확인할 수 있었다. 200 nm의 경우 Fig. 5(b)에서와 같이 5 mA/cm²의 낮은 전류밀도를 가해주어 도금을 하였을 경우 0°(180°)에서 자화곤란방향, 90°(270°)에서 자화용이방향을 나타내었으며, 이는 직경이 20 nm인 나노선재와 동일하였다. 그러나 35 mA/cm²에서 도금된 Fig. 5(c)에서 자화용이 방향은 60°에서 관찰되었고 나노선재의 제조 시 전류밀도가 상대적으로 높은 경우 c축의 방향이 나노선재와 평행한 방향과 다른 방향으로 성장하여 자화용이방향이 변화하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 CoP 나노선재의 크기 및 미세구조의 영향을 알아보기 위해 직경이 다른 나노선재를 제조하였다. 나노선재의 경우 종횡비가 매우 크기 때문에 나노 선재의 길이 방향으로 형상자기 이방성이 나타난다. 그러나 전기도금 시 결정성장방향에 의해서 나노선재와 다른 방향으로 결정자기이방성이 나타날 경우 형상에 의한 영향과 결정성장방향에 의한 영향이 경쟁적으로 영향을 미치기 때문에 자기적 성질에 영향을 미치게 되며, 그 영향도 나노선재의 크기(직경)와 직접적인 연관성을 갖는다. 20 nm 직경의 나노선재는 형상자기이방성이 우세하게 작용하여 전류밀도에 무관하게 나노선재의 길이 방향으로 우수한 자기적 성질을 나타내지만, 직경 200 nm의 나노선재는 고 전류밀도(ex. 35 mA/cm²)에서 도금될 경우 결정자기이방성의 영향으로 20 nm 직경의 나노선재에 비해 길이 방향의 자기적 성질이 열화된다. 또한 전기도금 시 전류밀도에 따른 c축 배향성의 변화는 XRD 측정으로 확인할 수 있었으며, 자기 토크 측정을 통해 200 nm 나노선재의 자화용이방향이 전류밀도에 따라 변화됨을 관찰하였다.

참고문헌

1. S. G. Yang, H. Zhu, G. Ni, D. L. Yu, S. L. Tang, and Y. W. Du, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **33**, 2388 (2000).
2. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Science*, **272**, 85 (1996).
3. S. Y. Chou, *Proc. IEEE*, **85**, 652 (1997).
4. S. Ge, C. Li, X. Ma, W. L. Xi, and C. X. Li, *J. Appl. Phys.*, **91**, 509 (2001).
5. K. Ounadjela, R. Ferre, L. Louail, J. M. George, J. L. Maurice, L. Piraux, and S. Dubois, *J. Appl. Phys.*, **81**, 5455 (1997).
6. J. M. Garica, A. Asenyo, J. Velazquez, D. Garcia, and M. Vazquez, *J. Appl. Phys.*, **85**, 5480 (1999).
7. K. H. Lee, H. W. Lee, W. Y. Jeung, and W. Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, **91**, 8513 (2002).
8. M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber, *Nature*, **415**, 617 (2002).
9. U. Banin, Y. Cao, D. Katz, and O. Millo, *Nature*, **400**, 542 (1999).
10. K. H. Lee, G. H. Kim, and W. Y. Jeung, *Electrochem. Commun.*, **4**, 605 (2002).
11. T. Homma, Y. Kita, and T. Osaka, *J. Japan Institute of Metals*, **62**, 1025 (1998).
12. J. W. Dini, "Electrodeposition", 141, NOYES Publications, New Jersey (1992).

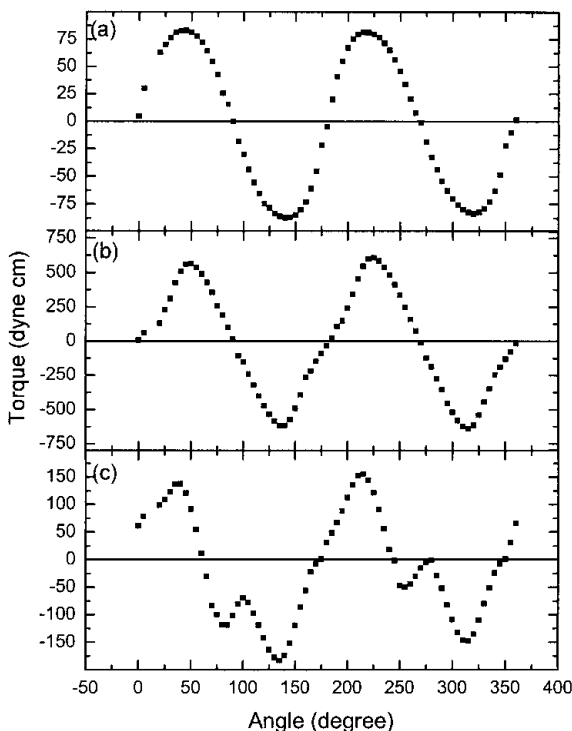


Fig. 5. Magnetic torques as a function of the angle between applied field and the direction perpendicular to the axis of the nanowire. Results are given for the CoP wire diameters of 20 nm (a), 200 nm (5 mA/cm²) (b), and 200 nm (35 mA/cm²) (c).