

Co계 자성합금 나노와이어의 특성에 영향을 미치는 전기화학적 변수

이종욱 · 박호동 · 이관희[†] · 김궁호 · 정원용^{††}

한국과학기술연구원 재료연구부

(2005년 6월 7일 접수 : 2005년 6월 27일 채택)

Electrochemical Factors Affecting the Magnetic Properties of Co based Magnetic Nanowires

Jong Wook Lee, Ho Dong Park, Kwan Hyi Lee[†], Gyeong Ho Kim, and Won Young Jeung^{††}

Materials Science & Technology Division, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received June 7, 2005 : Accepted June 27, 2005)

초 록

본 연구에서는 고순도 알루미늄 호일($t=300\mu\text{m}$)의 양극산화 공정을 통해 AAO 나노템플레이트를 자체 제조하였고, 이렇게 제조된 형틀을 가지고 교류 나노전주법에 의해 경자성 합금인 CoP와 연자성 합금인 CoFe를 나노와이어로 제조하였다. 대표적인 Co계 자성합금인 CoP와 CoFe 나노와이어는 각기 독특한 자기적 성질을 나타내었다. 경자성 CoP 합금 나노와이어의 경우 교류 인가전압에 따라 hcp와 fcc가 혼재된 구조가 형성되어 자기적 특성에 영향을 미쳤다. 또한 높은 포화자화 값을 갖는 CoFe 연자성 합금 나노와이어는 박막 도금 시와는 달리 이상합금도금현상이 거의 나타나지 않았으며 Co₃₀Fe₇₀에서 가장 좋은 238 emu/g의 포화자화값을 나타내었다.

Abstract: We have investigated the electrochemical factors affecting the magnetic properties of hard magnetic CoP nanowires and soft magnetic CoFe nanowires fabricated by ac electrodeposition into self-made AAO(anodic aluminum oxide) nano-templates. AAO template having nano scale pores of high aspect ratio has been prepared through 2-step anodizing of aluminum foil in sulfuric acid. Hard Magnetic properties of CoP nanowires were highly conditional on the applied ac potential which could be a decisive factor to make CoP nanowires made up of either pure hcp crystals or a mixture of hcp crystals and fcc crystals. On the contrary to CoFe films, there was no anomalous codeposition in the electrodeposition of soft magnetic CoFe nanowires which exhibited their best saturation magnetization of 238 emu/g at the composition of Co₃₀Fe₇₀.

Keywords : Nanowire, Electrodeposition, AAO, CoP, CoFe.

1. 서 론

전자소자의 고집적화, 소형화가 진행됨에 따라 나노 수준의 초미세 패턴을 갖는 구조의 필요성이 증대되고 있으며, 이와 같은 요구를 충족시키기 위해서는 나노미터 크기의 점, 선 및 면을 자유자재로 만들 수 있는 기술의 확보가 선행되어야 한다는 필요성에서 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁻¹⁵⁾ AAO(Anodic Aluminum Oxide) 나노 템플릿 기술은 전기화학적 양극산화 기술을 이용한 bottom-up 방식의 기반기술로서 나노 스케일의 기공이 수직으로 배열된 알루미늄 산화물 형틀을 만들고, 이 틀 속에 원하는 물질을 넣어서 나노 dot, 나노 wire 및 나노 tube 등을

구현하게 된다. 현재 top-down 방식의 기술인 전자빔(electron-beam), STM 및 AFM 등을 사용하여 나노 스케일의 기본 단위를 만들 수는 있으나 비용이 많이 들고 면적이나 생산성이 극히 제한되어 있어서, 상업적이고 경제적인 생산기술이 되기는 어려울 것으로 예상된다. 이에 비해 AAO 나노 템플레이트는 비용이 적게 들고 생산성도 높기 때문에 나노 홀의 크기와 분포를 효율적으로 제어할 수 있다면 나노구조물을 제조할 수 있는 효과적이고 경제적인 방법이라고 할 수 있다.

AAO 내의 나노홀 배열이 규칙성과 균일도 면에서 대면적에 걸쳐 완벽하진 않지만 나노 홀 속에 다양한 기능성 재료를 채워 그 배열의 물리적 성질을 살펴봄으로써 초미세 나노패턴의 물성과 응용가능성을 검증하려는 많은 시도가 전 세계적으로 있어왔다.^{1,4-7,9,11-15)} 특히 Fe, Co, Ni 같은 자성 나노와이어 배열을 제

[†]Current address : Johns Hopkins University, kwanhyi@jhu.edu

^{††}E-mail: wyjeung@kist.re.kr

조하여 나노 스케일에서의 자기적 성질을 살펴봄으로써 초고밀도 수직자화 기록매체 같은 IT 분야로의 응용 가능성을 검증하려는 시도가 있어왔다. 그러나 Fe, Co, Ni 같은 단일원소^{1,4,7,9-10)}에 비해 자기적 성질이 월등한 다양한 자성 합금에 대한 시도는 퍼멀로이($\text{Fe}_{21}\text{Ni}_{79}$)⁷⁾같은 일부 합금에 국한되었을 뿐 심도 있는 연구결과가 많지 않으며, 연자성, 경자성 합금 등 자기적 성질이 서로 다른 합금이 동일한 제조조건에서 제조되어 분석된 적도 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 자기적 성질이 우수하다고 알려진 다양한 Co계 자성 합금 나노와이어를 자체 제조한 AAO 나노 템플레이트를 활용하여 제조하였고 그 자기적 특성을 살펴보았다. 특히 Co계 자성합금 중 뛰어난 경자성 합금(hard magnetic alloy)으로 알려진 CoP 합금,⁸⁾ 퍼멀로이와 함께 대표적인 연자성 합금(soft magnetic alloy)으로 알려져 있으나 자기모멘트(포화자화)가 더욱 크다고 알려진 CoFe 합금¹⁶⁾을 나노와이어로 제조하여 나노 스케일에서의 자기적 성질과 이에 영향을 미치는 전기화학적 변수에 관하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 AAO 나노 템플레이트는 순도 99.9% Al ($20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 300\text{ }\mu\text{m}$)을 이용하여, 두 번에 걸쳐 양극산화를 진행하는 2단계 양극산화(2-step anodizing)법으로 자체 제조하였으며, 세부적인 AAO 제조 공정에 대해서는 이미 다른 문헌들에 상술한 바 있다.^{7,13)} 본 연구에서 사용된 AAO의 나노 홀은 직경을 25 nm, 길이를 10 μm 로 균일하게 제어하였다. AAO는 경계층(barrier layer)이라는 산화알루미늄층이 나노 홀의 끝부분에 존재하기 때문에 이 경계층을 제거하고 Au를 스퍼터하여 전극을 만들어준 후 직류 도금을 하거나, 아니면 경계층의 정류 성질을 활용하여 교류 도금을 실시하여야 한다. 본 연구에서는 경계층을 유지한 채 교류도금을 실시하여 나노와이어를 제조하였으며 이때의 전기화학적 변수와 나노와이어의 자기적 특성과의 상호관계를 고찰하였다.

경자성 합금인 CoP 나노와이어는 황산코발트($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 아인산나트륨($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)과 염화암모늄(NH_4Cl)으로 구성된 용액에서 pH와 온도를 각각 5.5와 30°C로 일정하게 유지하고 교류 인가전압을 변화시켜 제조하였다. CoFe 합금 나노와이어의 경우 연자성 합금으로서 조성에 따라 자기모멘트 값이 변화되기 때문에 용액 조성과 나노와이어의 조성변화 사이의 상관관계와 이에 따른 나노와이어의 자기모멘트, 포화자화, 보자력에 대한 영향을 알아보았다. CoFe는 황산코발트($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 황산철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)과 아스코르브산으로 구성된 용액에서 교류 도금을 실시하였으며 이때 두 도금 용액 모두 pH 3.0, 온도 50°C, 교류 인가 전압 14 V로 고정하여 제조하였다.

제조된 나노와이어의 형상과 미세구조의 분석은 ESEM(FEI XK-30 FEG, 0.2~3 kV) 및 TEM (Philild, CM-30, Netherlands, 200 kV)을 통하여 확인하였고, 나노와이어 배열의 자기이력곡선과 자기토크 등의 자기적 특성은 VSM (Lake Shore, 7300 series, USA, 25°C)을 사용하였다. 나노와이어의 조성은 EPMA로 측정한 후 다시 TEM 관찰과 동시에 EDX 분석을 통하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)와 (b)에는 자체 제조한 직경 25 nm, 길이 10 μm 의

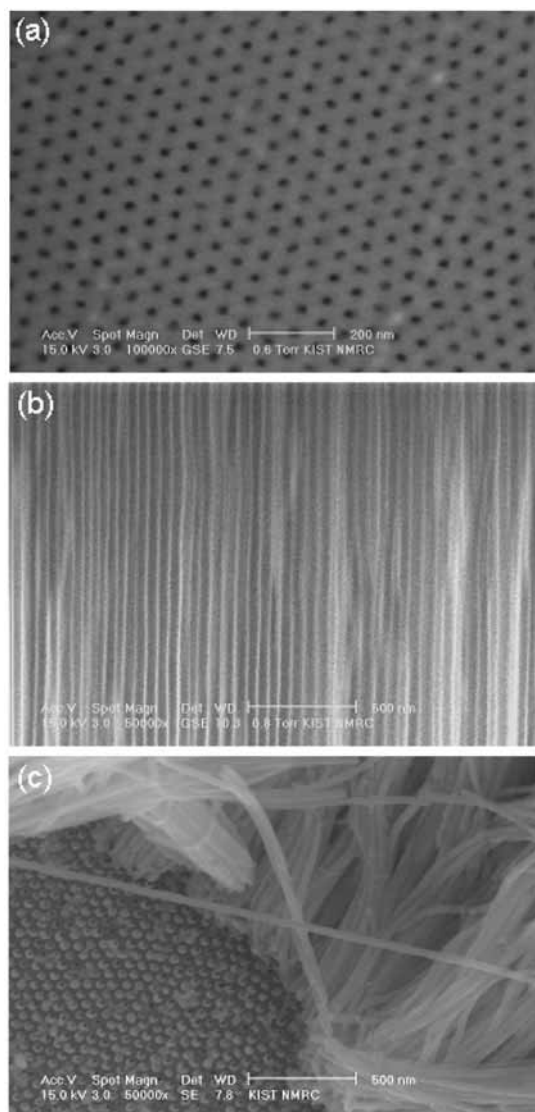


Fig. 1. SEM images of AAO nano-templates and nanowires: (a) a top view image of the AAO, (b) a cross sectional view of AAO, and (c) CoFe nanowires liberated from AAO.

AAO 나노 템플레이트를 관찰한 대표적인 SEM 이미지를 나타내었고, Fig. 1(c)에는 교류도금이 모두 끝난 CoFeNi 3원계 합금 나노와이어를 3 M NaOH 용액에서 AAO를 제거하고 난 후 관찰한 SEM 사진을 나타내었다. 본 연구에서는 Fig. 1의 AAO 나노 홀의 내부에 교류도금을 이용하여 다양한 Co계 합금 나노와이어 배열을 제조하였으며 그 자기적 특성에 영향을 미치는 전기화학적 요인을 살펴보았다.

첫째로 경자성 CoP 합금⁸⁾ 나노와이어를 제조하였다. 경자성 합금의 특성상 보자력이 크고 각형비가 1에 가까운 자기적 특성을 갖는 것이 바람직하며, 사전 실험을 통해 보자력과 각형비에 가장 큰 영향을 미치는 요인이 교류 인가전압이라는 것을 확인하였다. 교류 인가전압이 9 V 이하일 때는 CoP 나노와이어가 제조되지 않았는데, 이는 금속 Al과 나노 홀 사이에 경계층(barrier layer)이라고 불리는 수 나노 두께의 알루미늄 층이 존재하며, 이 경계층을 넘을 수 있을 만큼의 에너지가 공급되어야 교류도금이 가능한데 9 V 이하에서는 넘지 못하였기 때문에 일

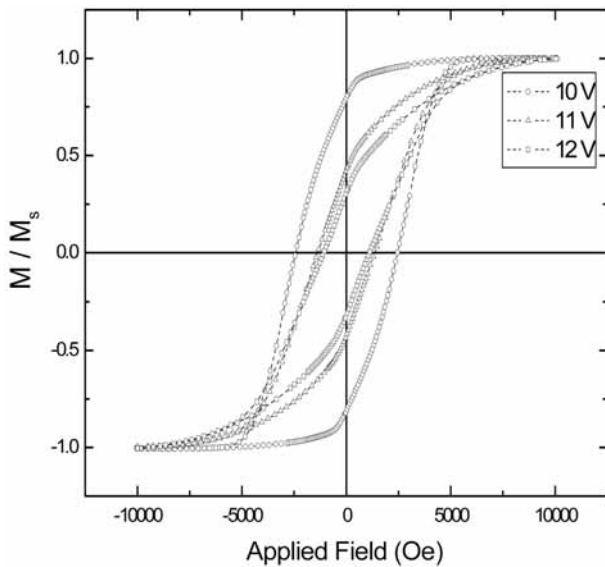


Fig. 2. The variation of magnetic properties of Co(P) nanowire arrays according to the applied potential. Magnetic hysteresis loops were measured for the samples electrodeposited at ac-10 V, ac-11 V, and ac-12 V, respectively.

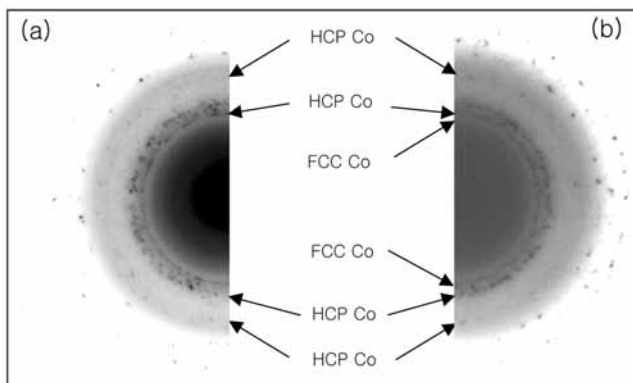


Fig. 3. Electron diffraction patterns of Co(P) nanowires electrodeposited at (a) ac-10 V and (b) ac-11 V, respectively.

어나는 현상으로 유추된다. 교류 인가전압이 10 V 이상에서는 정상적으로 CoP 나노와이어를 합성할 수 있었으며, 각각 10, 11, 12 V로 인가하여 제조한 CoP 나노와이어의 자기이력곡선을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 인가전압이 10 V에서 12 V로 증가함에 따라 보자력과 각형성이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 자성합금의 경우 박막이나 나노와이어에 상관없이 미세구조의 변화가 자기적 성질의 변화로 이어지는 경우가 많으며, 특히 CoP 합금은 미세구조가 자기적 특성에 미치는 영향이 크다는 것이 알려져 있다. 본 연구에서도 TEM을 이용하여 결정구조를 확인하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 교류 도금 시 인가한 전압의 크기는 CoP 나노와이어의 결정방향에는 큰 영향을 미치지 않고 있으나 미세구조가 많이 변화되고 있으며 이로부터 자기적 성질이 변화하였음을 알 수 있다. 즉, 인가전압이 10 V일 때는 Fig. 3(a)에서 보이는 바와 같이 CoP가 순수 조밀육방정

구조의 Co만으로 이루어져 있었다. Co의 경우 상온에서 조밀육방정과 면심입방정 구조가 존재할 수 있으며 면심입방정은 일반적으로 보자력이 수십 Oe에 그치는 연자성 특성을 보이고, 조밀육방정은 결정구조의 특성상 c축 방향으로 이방성이 크기 때문에 c축의 배열 방향에 따라 결정자기이방성이 증가하여 경자성 특성을 보이게 된다. 따라서 Fig. 3(a)의 결과는 10 V에서 제조된 CoP 나노와이어가 경자성 특성이 매우 뛰어난 사실을 설명한다. 이에 반하여, Fig. 3(b)와 같이 교류 인가 전압이 증가하면 연자성 특성을 갖는 면심입방정 구조의 Co가 점차 증가하게 되어 조밀육방정과 면심입방정이 혼재된 구조¹⁶⁾가 나타나며 증가된 면심입방정만큼 보자력과 각형성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 이로부터 CoP 나노와이어의 교류 도금 시 전압을 10 V로 인가하여 제조할 때 경자성 특성이 가장 우수함을 확인하였다.

둘째로 연자성 합금 CoFe 나노와이어를 제조하였다. 퍼멀로이와 같은 대표적인 연자성 합금도 나노와이어 형태로 제조될 때 형상 자기이방성으로 인해 나노와이어의 길이 방향으로 보자력이 급격히 증가하여 경자성 합금과 같이 거동하는 현상이 보고되고 있으며,⁷⁾ CoFe 합금과 같이 포화자화값이 큰 합금을 직경 25 nm의 나노와이어 형태로 제조된다면 형상적인 특성으로 인해 보자력 값도 크고, 동시에 포화자화도 큰 합금을 제조할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 포화자화 값에 초점을 맞추어 CoFe 연자성 합금을 나노와이어로 제조하였으며, 포화자화는 조성에 의존하는 물질 고유의 자기적 성질이므로 나노와이어의 조성 변화와 포화자화값의 변화를 조사하였다. Fig. 4(a)에는 동일한 용액과 도금 조건에서 CoFe 박막과 나노와이어를 제조하여 측정한 자기적 특성을 나타내었다. Fig. 4(a)에서 알 수 있는 것처럼 CoFe 합금은 박막(□-)으로 전기도금되었을 때는 보자력이 210 Oe으로서 전형적인 연자성 특성을 보이다가 나노와이어(○-)로 제조되었을 때 보자력이 2380 Oe으로 급격히 증가하면서 나노와이어의 길이 방향으로 경자성 특성을 보였다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 퍼멀로이와 유사한 경향으로 보인다. 그러나 포화자화의 경우 박막에서 191 emu/g이라는 우수한 값을 보이다가 나노와이어가 되었을 때 111 emu/g으로 급격히 성질이 나빠지는 현상을 보였다. 포화자화는 조성에 의존하므로 전기도금된 조성이 박막과 나노와이어의 경우 동일한 용액과 도금조건에서도 많이 달라졌음을 의미한다. 따라서 도금액 내의

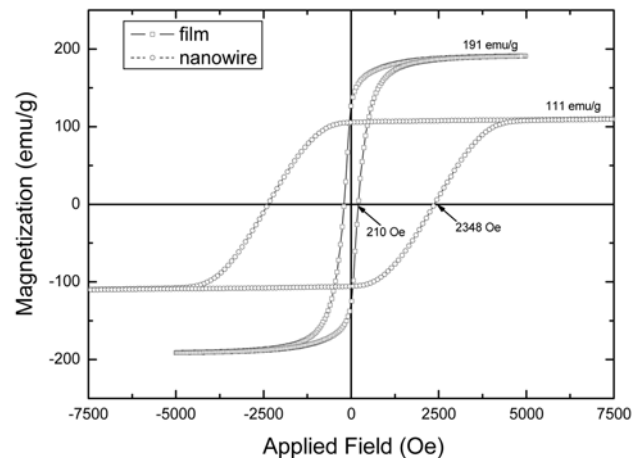


Fig. 4. Magnetic Hysteresis loops of CoFe films(--□--) and nanowires(--○--) electrodeposited at the same conditions.

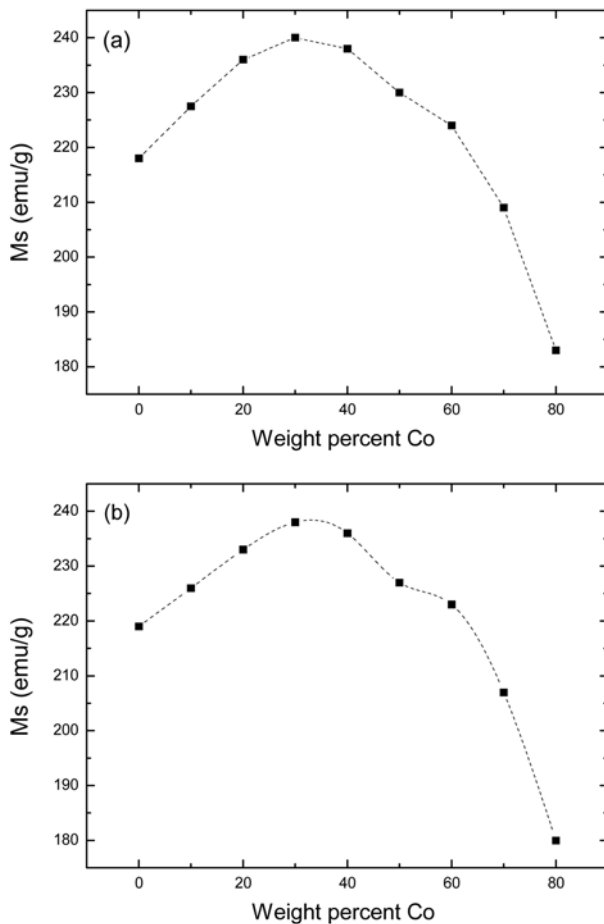


Fig. 5. Variation of the saturation magnetization(M_s) at room temperature with compositions of (a) CoFe films and (b) nanowires.

코발트와 철 이온의 농도비를 제어하여 다양한 조성의 CoFe 박막과 나노와이어를 제조하였으며 그 때 측정된 포화자화값의 변화 추이를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)의 CoFe 박막과 Fig. 5(b) 나노와이어의 두 경우 모두 동일한 경향을 나타내었으며 Co와 Fe의 조성비를 일치시키면 포화자화는 오차범위라 할 수 있는 0~3 emu/g 범위 내에서 서로 일치하는 것을 확인하였다. 특히 Fig. 5에서 보면 조성이 $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{70}$ 일 때 박막과 나노와이어 모두 뛰어난 포화자화값을 보였다. Fig. 6에는 이때의 박막(\square)과 나노와이어(\circ)의 자기이력곡선을 나타내었는데, CoFe 합금 나노와이어는 239 emu/g이라는 큰 포화자화 값과 함께 나노와이어의 특성상 어느 경자성 합금 못지않은 2813 Oe의 보자력을 갖는 매우 우수한 자기적 특성을 나타내었다.

특히 박막의 경우, 철족 원소(Fe, Co, Ni)의 합금 도금에서 관찰되는 이상합금도금현상(anomalous codeposition)에 의해 환원성이 적은 Fe가 Co보다 도금속도가 더 빠르며 용액 중에 Fe의 농도를 원하는 합금 조성보다 적게 넣어야 원하는 합금 조성을 얻을 수 있었으나, 나노와이어의 경우 용액 중에 있는 이온의 양이 나노와이어의 조성비로 이어지는 특이한 현상이 관찰되었다. 이는 아직까지 정확하게 밝혀지거나 보고된 바는 없으나 직경 25 nm의 작은 나노 홀 내부를 통해 이온이 이동할 때의 물질전달 기구(mass transfer mechanism)가 평판 도금 시와는 다르다는 것을 의미하며 이에 대한 이론적, 실험적 연구가

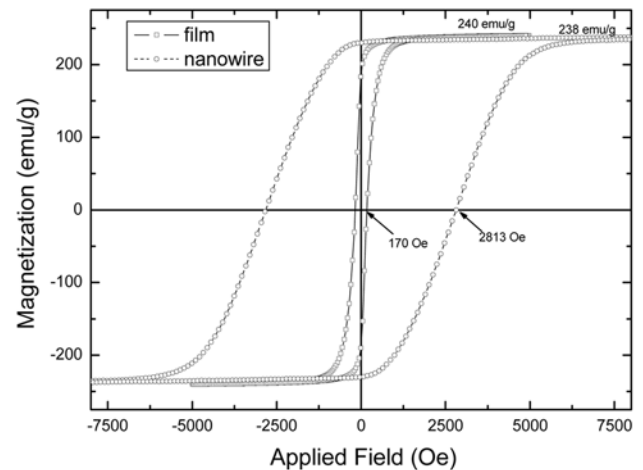


Fig. 6. Magnetic hysteresis loops measured for both of CoFe films (\square) and nanowires(\circ) with the same composition of $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{70}$.

뒤따라야 할 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 AAO 나노 형틀을 이용하여 경자성 합금인 CoP와 연자성 합금인 CoFe 나노와이어를 제조하였다. 경자성 CoP 합금 나노와이어의 경우 인가된 전압이 미세구조에 영향을 미치고 이로 인해 자기적 성질이 변화되었다. ac 10 V에서 제조된 CoP 나노와이어는 순수한 육방조밀정으로 구성되어 있으며 경자성 특성이 가장 좋았으며, 더 높은 전압에서는 면심입방정 결정의 양이 증가하면서 점차 그 특성이 감소하였다.

연자성 합금 CoFe 나노와이어를 동일 도금조건에서 박막과 비교한 결과 포화자화 값이 떨어지는 것을 확인하였다. 이는 박막의 경우 이상합금도금현상이 도금에 영향을 미친데 비해 나노와이어의 경우 용액 내 이온의 양이 도금에 영향을 미쳤기 때문임을 알아내었다. 박막과 나노와이어 모두 $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{70}$ 일 때 240 emu/g의 최대 포화자화 값을 보임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 나노바이오-신기술융합(NT-IT)사업(나노 정보소재 합성기술 개발)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. G. Yang, H. Zhu, G. Ni, D. L. Yu, S. L. Tang, and Y. W. Du, "A study of cobalt nanowire arrays", *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **33**, 2388 (2000).
2. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution", *Science*, **272**, 85 (1996).
3. S. Y. Chou, "Patterned magnetic nanostructures and quantized magnetic disks", *Proc. IEEE*, **85**, 652 (1997).
4. S. Ge, C. Li, X. Ma, W. L. Xi, and C. X. Li, "Approach to fabricating Co nanowire arrays with perpendicular anisotropy: Application of a magnetic field during deposition", *J. Appl. Phys.*, **90**, 509 (2001).

5. K. Ounadjela, R. Ferre, L. Louail, J. M. George, J. L. Maurice, L. Piraux, and S. Dubois, "Magnetization reversal in cobalt and nickel electrodeposited nanowires", *J. Appl. Phys.*, **81**, 5455 (1997).
6. J. M. Garica, A. Asenyo, J. Velazquez, D. garcia, and M. Vazquez, "Magnetic behavior of an array of cobalt nanowires", *J. Appl. Phys.*, **85**, 5480 (1999).
7. K. H. Lee, H. W. Lee, W. Y. Jeung, and W. Y. Lee, "Magnetic properties and crystal structures of self-ordered ferromagnetic nanowires by ac electroforming", *J. Appl. Phys.*, **91**, 8513 (2002).
8. K. H. Lee, G. H. Kim, and W. Y. Jeung, "Correlation between magnetic properties of electrodeposited Co(P) and NH_4Cl concentrations in the electrolyte", *Electrochem. Commun.*, **4**, 605 (2002).
9. W. D. William and N. Giordano, "Experimental study of localization and electron-electron interaction effects in thin Au wires", *Phys. Rev. B*, **33**, 8146 (1986).
10. T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, and C. L. Chien, "Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires", *Science*, **261**, 1316 (1993).
11. L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, and A. Fert, "Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires", *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2484 (1994).
12. A. Blondel, J. P. Meier, B. Boudin, and J. Ansermet, "Giant magnetoresistance of nanowires of multilayers", *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3019 (1994).
13. K. H. Lee, G. H. Kim, Y. J. Kim, and W. Y. Jeung, "Formation and Characterization of self-ordered ferromagnetic nanowires by ac electrodeposition", *Mater. Sci. Forum*, **437-438**, 499 (2003).
14. P. R. Evans, G. Yi, and W. Schwarzacher, "Current perpendicular to plane giant magnetoresistance of multilayered nanowires electrodeposited in anodic aluminum oxide membranes", *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 481 (2000).
15. G. Yi, and W. Schwarzacher, "Single crystal superconductor nanowires by electrodeposition", *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1746 (1999).
16. F. Lallemand, L. Ricq, P. Bercot, J. Pagetti, "Effects of the structure of organic additives in the electrochemical preparation and characterization of CoFe film", *Electrochimica Acta*, **47**, 4149 (2002).