

Co-Fe석출 양극산화피막의 초기석출부에 석출한 Fe-C가 자기특성에 미치는 영향

강 회우
주성전문대학 전자통신과

The Effects Influenced on the Magnetic Properties by Depositing Fe-C in the Bottom Extremity of the Co-Fe Electrodeposited Anodic Oxidized Films

H. W. Kang
Dept. of Electronic Communication, Juseong Junior College

Abstract

At 34 at% Co-Fe, the aluminum anodic oxidized (alumite) films of particle diameter 150 Å have large perpendicular anisotropy energy and high coercive force. However, for the samples of particle diameter larger than 450 Å, the bottom of each particle forms abnormal part called branch-shaped different from that of particle diameter 150 Å. In this case the magnetic anisotropy energy Ku was about zero at the compositions of 45 and 75 at% Co. Furthermore, at the compositions from 50 to 70 at% Co, the values of Ku became negative value. We confirmed that Fe-C deposited the bottom of particle orient very strongly and it has a large influence upon the magnetic anisotropy energy.

1. 서 론

알루미늄을 양극산화하여 얻어지는 알루미늄 자성 막은, 다음과 같은 특징을 가지고 있다.

- (1) 침상입자(needle-shaped particle)는 막면에 수직으로 수직이다.
- (2) 각입자는 비자성체인 Al₂O₃로 분리되어 있다.
- (3) 입자크기, 입자길이 및 입자간 간격은 전기, 화학적인 방법으로 쉽게 제어할 수 있다.

일반적으로 로타리엔코더용 자기기록매체는, 엔코더의 자기드럼과 MR센서간에 공극이 크기때문에, 자기출력의 감소를 보상하기 위하여, 자기에너지 적(BHmax)이 클수록 좋다. 지금까지 저자는 입자직경(particle diameter)이 150 Å인 알루미늄 자성막의 포화자화, 고향자력 및, 양호한 M-H곡선의 각형비를 갖는 것을 보고하였다[1]. 그러나, 입자직경이 450 Å로 증가하면 금속알루미늄과 미세공(micro pore)사이 존재하는 경계층(barrier layer)의 조정과정에서, 각 미세공의 밑부분에 반드시 나무가지 모양(branch-shaped)의 특이한 형상(이부분은 가장먼저 금속석출을 시작하므로, 여기서는 이하 초기석출부(bottom extremity)라 함.)을 생성시킨다. 본 연구에서는 이러한 초기석출부가 자성막의 자기특성에 미치는 영향에 대하여 보고한다.

2. 시료제작 및 측정

2-1 시료제작

시료에 사용되는 기관은 순도 99.99%, 두께 95 μm의 것을 사용하고, 황산과 수산화 수용액을 사용하였다. 경계층은 양극산화전압 1 V당 10 Å의 크기로 비례하여 생성되기에, 석출입자직경 450 Å의 시료인 경우, 수백 μm 정도로 너무 두껍게 생성되므로, 금속의 환원석출시에 금속이온의 경계층의 통과가 어렵게 되어 균일한 석출이 곤란하게 된다. 따라서 여기서 사용되는 모든 시료는 경계층의 두께를 100 Å 정도로 균일하게 얇아지도록 처리하였다. 이 과정에서 각 미세공의 밑부분에는 반드시 복잡한 형상이 생성되고, 여기에 금속이 그대로 석출되므로, 결과적으로 사진과 같은 모양의 초기석출부를 갖게된다. Co-Fe 합금을 전해석출시키기 위하여, 전해욕으로서 H₃BO₄, CoSO₄·7H₂O와 FeSO₄(NH₄)₂SO₄·6H₂O의 혼합수용액을 사용하였다. 이때 석출금속은 미세공속을 충만히 채우면서 석출하기때문에, 석출입자의 직경은 미세공의 직경과 동일하게 취급한다. 금속의 충전율은 산화피막의 육각형단위셀(hexagonal unit)의 부피와 석출자성입자의 부



사진 1. 석출입자에 있어서 나무가지모양의 초기석출부의 TEM관찰사진

피의 비율 나타낸다. 본 연구에서 제작된 시료는 초기석출부가 있는 경우와, 그리고 이 부분에 비자성체인 Cu를 석출시킨후에 Co-Fe합금을 석출시킨 경우, 즉 초기석출부를 제거한 경우의 시료를 각각 제작하여 자기특성을 비교검토했었다.

2-2 측정

합금의 조성분석은 EPMA에 의하여, 시료의 결정 배향성은 XRD 해석, 포화자화 및 자기이방성에너지는 VSM 및 토오크법으로 각각 측정하였다. 그리고 석출입자는 TEM에 의하여 관찰되었다.

3. 실험결과 및 검토

그림 1은 입자직경 450 Å이고 초기석출부를 가진 시료에 있어서 자기이방성에너지 Ku의 조성의존성을 나타낸다. Ku의 값은 코발트조성 40at%와 75at%에서 거의 영으로 되고 있으며, 더우기 50at% 및 70at%에서 부(-)의 값으로 변화한다. 이것은 석출입자가 커다란 형상이방성이 있음에도 불구하고, 자성막의 자화용이축이 막면내의 방향에 있는 것을 의미한다. 이 시료에 대하여 XRD 결과들

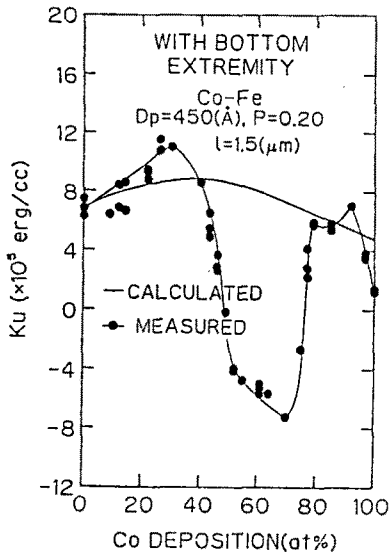


그림 1. 초기석출부를 가진 시료에 있어서의 자기이방성 에너지 Ku와 조성과의 관계

그림 2에 나타낸다. 그림에서 Co-Fe 합금의 회절강도의 변화는 거의 없지만, 또다른 물질이 격자정수 2.29 Å ($2\theta = 46^\circ$) 및 1.14 Å ($2\theta = 103^\circ$)에서 Co-Fe 합금의 강도에 비해서 아주 강한 회절선이 검출된다. 이 물질은 H.C. Ectrom and A. Adock[2]에 의하여 보고된 바 있으며, 강자성체로 Fe-C로 확인되고 있다. Fe-C는 본 시료의 경우, 앞에서 설명한 초기석출부에 주로 검출되며, 또 코발트영역인 hcp구조를 제외한 철의 영역에서만 검출되고 있다. 카본이 석출하는 이유로서, 양극산화과정에서 사용

되는 수산수용액중에 함유된 카본이온이 미세공의 제일 밑부분에 그대로 남아있다가 철과 코발트석출시에 혼입된다고 생각된다. 그림 3에 초기석출부를 제거한 경우의 시료에 대하여 자기이방성에너지 Ku의 조성의존성을 나타낸다. 합금의 전체 조성영역에서 Ku의 값은 수직자기이방성을 나타내고, 초기석출부가 존재할때의 특이한 현상은 제거되었다. 이들 시료에 대하여 XRD 해석을 한결과, 그림 2에서 아주 강하게 관측되었던 Fe-C의 회절선은 거의 무

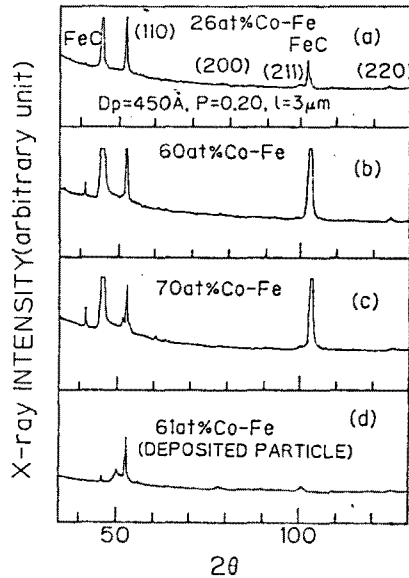


그림 2. 그림 1에서 사용한 시료에 있어서의 XRD 패턴

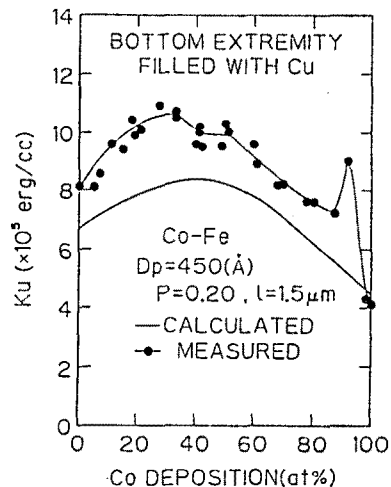


그림 3. Cu를 석출하여 초기석출부를 제거한 시료에 있어서의 자기이방성 에너지와 조성과의 관계

시할수 있을 정도로 감소되었다. 이것을 그림 4에 나타낸다. 이상의 결과로부터 초기석출부에 석출된 Fe-C의 결정 배향이 침입입자의 커다란 형상이방성을 증가하는 큰 자기이방성이 면내방향으로 형성되도록 작용하고있다고 생각된다. 흔히 자성박막의 자화기구는 단자구회전(single domain rotation)에 의한 것으로 설명되고 있다. 그리고 히스테리시스손실에 대한 자성막의 각도 의존성은 이 자

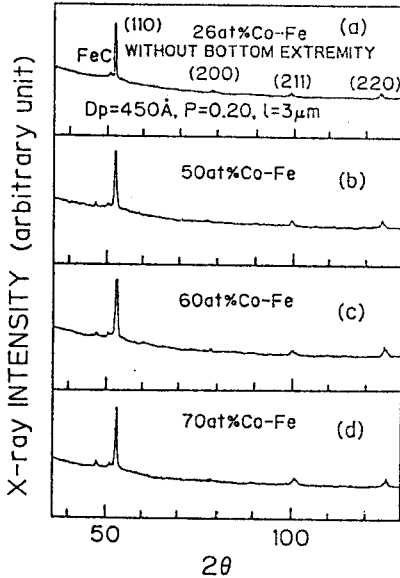


그림 4. 그림 3에서 사용한 시료에 있어서의 XRD 패턴

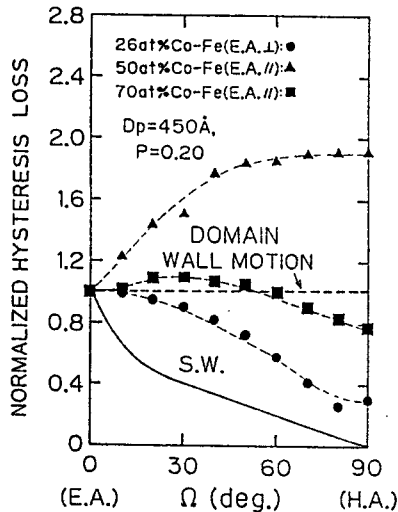


그림 5. 히스테리시스손실에 대한 각도의존성

화기구를 설명하는데 유용하다[3]. 그림 5는 Ku의 값이 크게 변화하는 26, 50 및 70 at% Co의 시료에 대하여 히스테리시스 손실의 각도 의존성을 나타낸다. 50 및 70at% Co의 시료의 경우, 자화용이축(E.A.)은 막면내 방향(film plane direction)이고, 26at% Co의 시료는 막면에 대하여 수직방향이다. 그림에서 Ku가 정(+)의 값을 갖었던 26at% Co의 시료는 S.W. 모델에 근접하고 있으나, 70%의 것은 자벽이동(wall motion)모우드에 가까운 반면, 50at% Co의 시료는 전혀 다른 모습을 보이고 있다. 이렇게 자화과정이 각 시료마다 다른 복잡한 특성을 나타내는 이유와, 제한된 조성에서만 특이한 성질을 나타내는 이유는 확실치 않다.

4. 결론

커다란 수직자기이방성을 갖는 입자직경 150 Å의 시료의 경우와는 달리, 450 Å 시료에서는, 강한 면내자기이방성을 나타내는 조성이 존재한다. 이것은, 주로 미세공의 가장 밀부분인 초기석출부에 석출된 Fe-C의 강한 결정 배향의 유무에 기인하는 것이 밝혀졌다. 즉 초기석출부를 제거함으로써 특이한 면내자기이방성은 커다란 수직자기이방성으로 다시 회복되었다.

참고문헌

- [1] K.I.Arai, H.W.Kang and K.Ishiyama; IEEE Trans. Magn., MAG-27, 4906(1991)
- [2] H.C.Ectrom and W.A.Adock; J.Ameri. Chem. Soc., 71, 1043(1950)
- [3] S.Reigh, S.Shitrikmann and D.Treves.; J.Appl. Phys., 36, 140(1965)