

Co($Al_{1-x}Cu_x$) 합금계의 결정구조 및 자기적 성질에 관한 연구

고관영 · 윤석길* · 류춘희

울산전문대학 금형설계과
*울산 대학교 재료공학과

Structural and Magnetic Properties of Co($Al_{1-x}Cu_x$) Alloys

Kowan-Young-Koh, Sokeel Yoon* and Chun-Hoi Rou

Department of Metal Mould Design, Ulsan Junior College

*Department of Materials Science and Engineering, University of Ulsan

초 록 Co($Al_{1-x}Cu_x$) ($0 < x \leq 0.40$) 합금계의 결정구조 및 자기적 특성을 X-선 회절분석기, 주사전자현미경 그리고 진동 시료형 자력계를 이용하여 조사하였다. X-선 결정구조 및 상분석 결과, 전 조성 범위에서 주상은 격자상수가 약 2.86 Å인 규칙화한 B2(CsCl) 구조를 가지고 있었으며, $x \geq 0.10$ 범위에서는 Cu함량이 많은 제 2상이 존재하였고 격자상수가 약 3.63 Å인 FCC 구조이었다. 자화측정 결과, $x \geq 0.25$ 범위에서는 강자성, $x \leq 0.10$ 에서는 상자성 그리고 $x = 0.15, 0.20$ 에서는 초상자성의 특성을 나타내었다. Cu함량(x)이 증가함에 따라 자화값은 증가하는 현상을 보여주었다. 본 합금계의 측정된 분자당 스핀자기 모멘트 값은 국부환경모델을 이용하여 각 조성에서 계산된 Co원소에 대한 스핀자기 모멘트 값과 잘 일치함을 보여주었다.

Abstract Magnetic properties have been made over a wide range of temperature with vibrating sample magnetometer. Also crystal structures and phase analysis have been investigated with X-ray diffractometer, scanning electron microscope and electron probe micro analysis. The observed intensities suggested that principal phase of the Co $Al_{1-x}Cu_x$ alloys were the ordered B2(CsCl) structure with lattice parameter ~ 2.86 Å. Beyond $x \geq 0.10$ concentration, second phase with abundant Cu atomic element showed FCC structure with lattice parameter ~ 3.63 Å. Alloys with $x \leq 0.10$ showed paramagnetism, with $x = 0.15$ and 0.20 superparamagnetism, and $x \geq 0.25$ ferromagnetism. Magnetization increased as Cu composition(x) increased. The experimental spin magnetic moment values were consistent with calculated Co spin magnetic moment values on the point of view of the local environmental effect theory.

1. 서 론

β -CoAl 합금은 규칙화된 B2(CsCl) 구조를 나타내며 상자성의 자기적 특성을 나타낸다고 알려져 있으나 Al원자에 일부 3d 전이원소(Mn^{1} , Cr^{2} , Ti^{3} , V^{4})를 치환하였을 경우 결정구조 및 자기적 특성은 CoGa 합금계⁵⁾와 유사한 특성을 나타낸다고 현재 보고되고 있는 실정이다. Sellmyer 등⁶⁾은 CoAl 합금계에서의 자기적 특성은 Al원자 격자에서 Co원자에 의해 형성된 국부자기 모멘트에 의하여 해석할 수 있다고 설명한 바 있다.

본 연구에서는 현재까지도 보고된 바 없는

CoAl 합금에 있어서 Al 원자를 Cu원자로 일부 치환했을 경우 결정구조 및 자기적 특성을 조사하고, 이를 해석함에 있어서 국부환경 모델을 적용하여 이의 타당성을 제시하였다.

2. 실험

2.1 합금제조

본 연구에 사용한 합금계는 진공 아르곤 아크-로에서 제조하였다. 이때 합금의 균일화를 위하여 5~8회 정도 뒤집어서 재용해 하였으며 용해시 결손(loss)이 약 0.3% 이하인 합금만을 선택하였다. 각 합금은 분쇄기로 파쇄하여 자화측정 시편과 X-선 분말(약 250mesh)

시편으로 구분하여 사용하였다. 두 시편 모두 균질화, 내부응력제거 및 상의 안정화를 위하여 진공상태의 석영관에 넣어 봉한 후 약 $830 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 약 24시간 소둔 처리를 한 후 수냉시켰다.

2.2 상분석 및 자화측정

X-선 회절 실험은 X-선 회절기(X-ray Diffractometer, JOEL)를 사용하여 실온에서 측정하였으며 Target는 Cu, Filter는 Ni를 사용하였다. 금속조직 검사는 광학 현미경, 주사 전자 현미경 및 EPMA를 이용하였다.

자화측정은 최대 자기장의 세기가 10kOe인 진동 시료형 자력계(VSM, PARC, Model 155)를 사용하였으며, 액체질소를 이용하여 $77 \sim 800\text{K}$ 온도 범위에서 측정하였다. 저온($77\text{k} \sim$ 상온)의 경우 Cryostat 및 Copper-Constantan 열전대를 이용하였고 고온(상온 $\sim 800\text{K}$)의 경우는 High Temp. Oven 및 Chromel-Alumel 열전대를 이용하였다. 표준 시편으로는 20°C 에서 포화자화값이 55.1 ± 0.1 (emu/g)인 순수한 Ni($>4\text{N}$)시편을 사용했다.

3. 결 과

3.1 결정구조 및 금속조직학 분석

X-선 회절 실험결과, 전 조성 범위에서 주상은 격자상수가 약 2.86 \AA 인 B2(CsCl)구조를 가지고 있었으며, $x \geq 0.10$ 범위에서는 격자상수가 약 3.63 \AA 인 FCC구조의 Cu원자 함량이 많은 제2상이 존재하였다. (그림 1) 또한 $x=0.35$ 합금에서 제 2상의 상분석을 SEM과 EPMA를 이용하여 분석한 결과 주상은 $\text{Co}_{62.319} \text{Al}_{26.066} \text{Cu}_{11.615}$ 조성(at.%)이었고, 제 2상은 $\text{Co}_{11.497} \text{Al}_{5.175} \text{Cu}_{83.392}$ 조성이었다. (그림 2)

3.2. 자기적 성질

진동 시료형 자력계를 이용하여 자화측정을 분석한 결과, $x \leq 0.10$ 범위에서는 σ (자화값)-H (인가자장) 곡선이 적선의 특성을 보여주고 큐리온도가 OK 이하인 상자성(그림 3), $x=0.15$ 와 0.20 에서는 σ -H 곡선이 저온범위에서 온도가 일정할때 비포화적인 특성을 갖고 자기장 증가와 감소시 동일한 자화값을 나타내며 χ^{-1} -T 곡선에서 큐리온도가 약 90K인 초상자성의 특성(그림 4)을 보여주었고 $x \geq 0.25$ 범위에서는 포화적인 σ -H 특성을 갖는 강자성을 나타내었다. (그림 5) 전조성에 대한 실

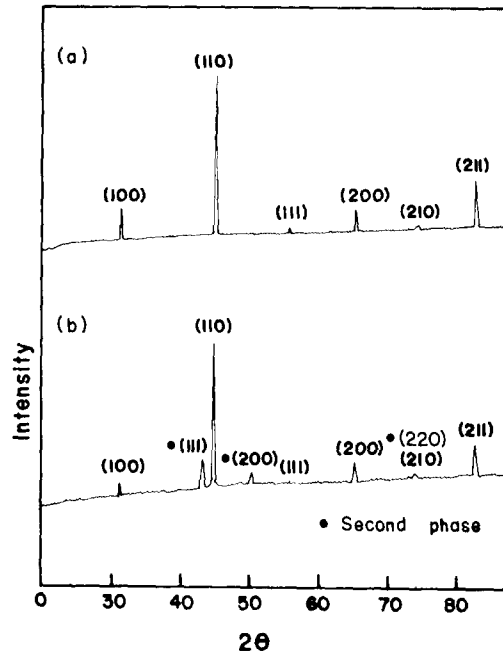


Fig. 1. X-ray diffraction results of $\text{CoAl}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}$ (a) and $\text{CoAl}_{0.70}\text{Cu}_{0.30}$ (b) alloys.

험적인 결과들은 표 1에 나타내었으며, 상자성 큐리온도(T_p) 및 분자당 스핀 자기모멘트($2S$) 값은 χ^{-1} (역자화율)-T(온도)곡선 및 σ_{110} 값으로부터 구하였다. (그림 6, 7) 그리고, Cu조성(x)이 증가하면 자기적 특성치들은 증가하는 경향을 나타내었다.

4. 고 찰

4.1 결정구조 및 상분석

CoAl 합금은 B2(CsCl)구조를 띄고있으며, Co원자는 A격자점(center)을 Al원자는 B격자점(corner)을 점유하고 있다.(그림 8) 이 합금계에서 Al원자에 일부 Cu원자가 치환했을시, 격자점 점유도에 관한 연구결과는 현재 까지 알려져 있지 않고 있다. 그러나 CoAl 합금과 결정 구조 및 자기적 특성이 유사한 FeAl 합금에서 Saleh 등은 중성자 회절실험을 통하여 Cu원자가 Al원자에 일부 치환했을 때 A와 B격자점을 같은 비율로 점유한다고 발표한 바 있다. CoAl 합금계에서도 Cu원자가 A, B격자점을 같은 비율로 차지한다고 가정한다면 Al원자의 A, B격자점 평균점유도는 X-선 회절실험 결과로부터 계산가능하다. 이는

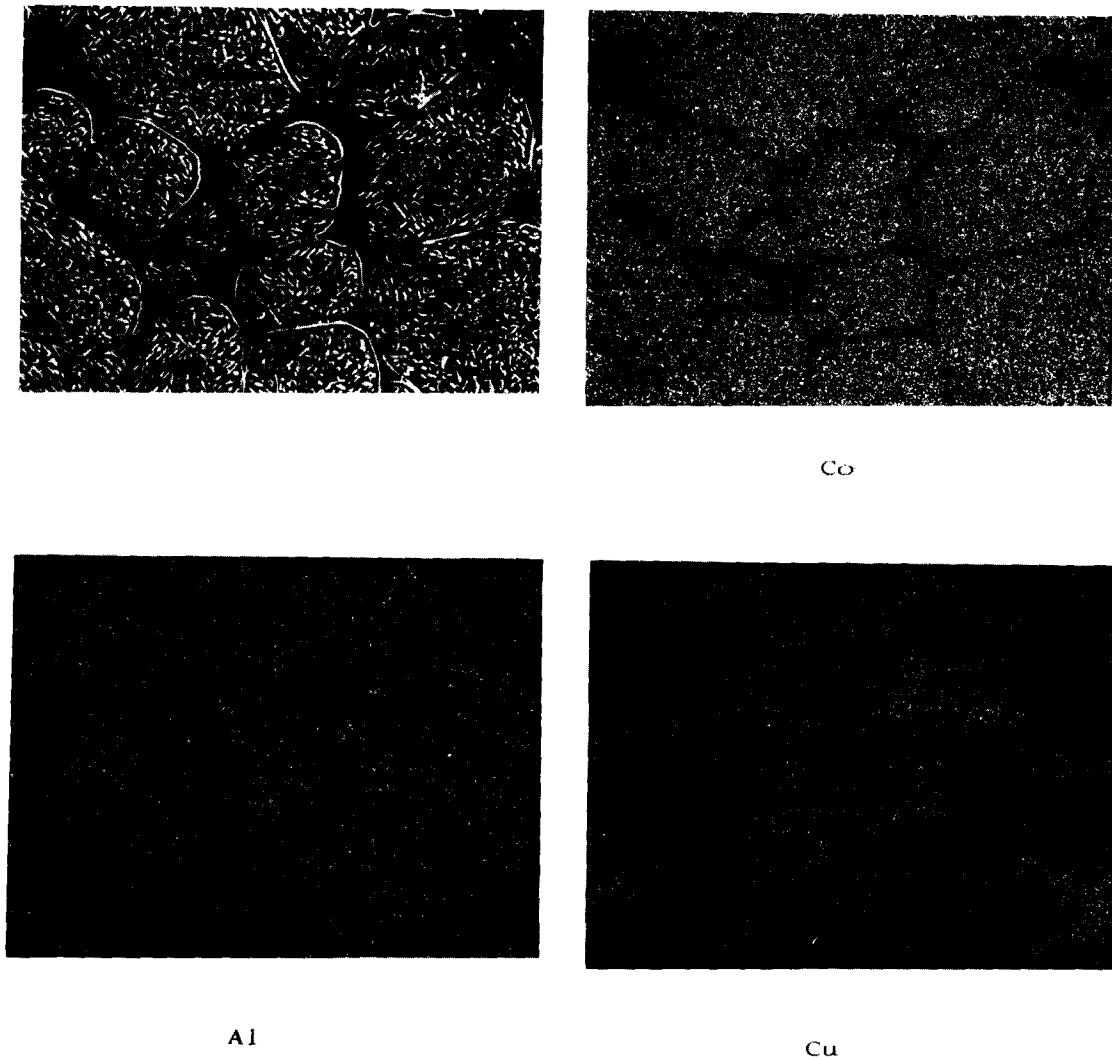


Fig. 2. SEM photographs and X-ray mapping for Co, Al, Cu element in CoAl_{0.65}Cu_{0.35} alloy.

Table. 1 Magnetic properties of Co-(Al-Cu) alloys.

Property \ x	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
$\sigma_{0.0}(\text{emu/g})$	-	-	-	11.0	18.0	25.5	31.0	34.5
$2S(\mu_B)$	-	-	-	0.18	0.31	0.44	0.55	0.62
$T_f(\text{K})$	-	0	95	180	260	390	>390	>390

결정내에 Al원자가 B격자점을 점유하는 확률을 나타내는 규칙인자(α)의 계산으로 나타낼 수 있다. $\alpha=1.0$ 은 B격자점만을 차지하고 (CsCl) $\alpha=0.5$ 는 A, B격자점을 균등하게 차지하는 것(BCC)을 의미한다. (그림 8참조)

고등⁸⁾은 FeAl_{1-x}M_x(M=3d 전이원소) 및 CoAl_{1-x}Fe_x 합금계에서 소둔한 시편의 경우는 규칙인자(α)값이 약 0.94~1.0이고 급속응고 시편의 규칙인자(α)값은 약 0.82~0.90이라고 설명한 바 있다. 본 합금계에서도 규칙인자

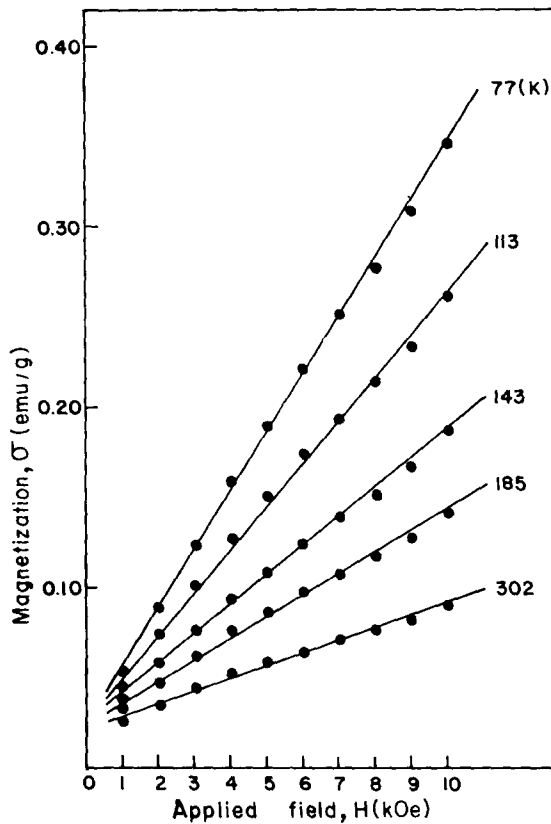


Fig. 3. σ -H isotherms of $\text{CoAl}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}$ alloy

(a) 값은 약 0.94~1.0 값을 나타내었다. 한편 존재하고 있는 주상 및 제 2상의 성분은 SEM과 EPMA 결과에서 $\text{Co}_{62.319}\text{Al}_{26.066}\text{Cu}_{11.615}$ 및 $\text{Co}_{11.497}\text{Al}_{5.175}\text{Cu}_{83.392}$ 로 나타났으나, 이때 제 2상은 Cu함량이 너무 많이 존재하며 Cu의 결정 구조인 FCC를 띄고 있었다.

4.2 자기적 성질

CoAl 합금계의 자기적 성질은 에너지대의 구조 및 전자 상태밀도에 의해서 상당한 영향을 받고 있다고 알려져 있으며 Okochi⁹⁾, Eibler¹⁰⁾ 및 Muller 등¹¹⁾에 의하면 페르미 준위의 전자상태 밀도가 상당히 낮아 전자들이 Localized 현상이 일어난다고 보고하였다. 따라서 이 합금계의 Co원자의 자기모멘트는 평균 $3d+4s$ 전자농도에 의존하는 단순한 Band 모델 보다는 인접원자의 종류와 수에 따라 영향을 받는 Localized 모델에 의해 설명될 수 있을 것이다.

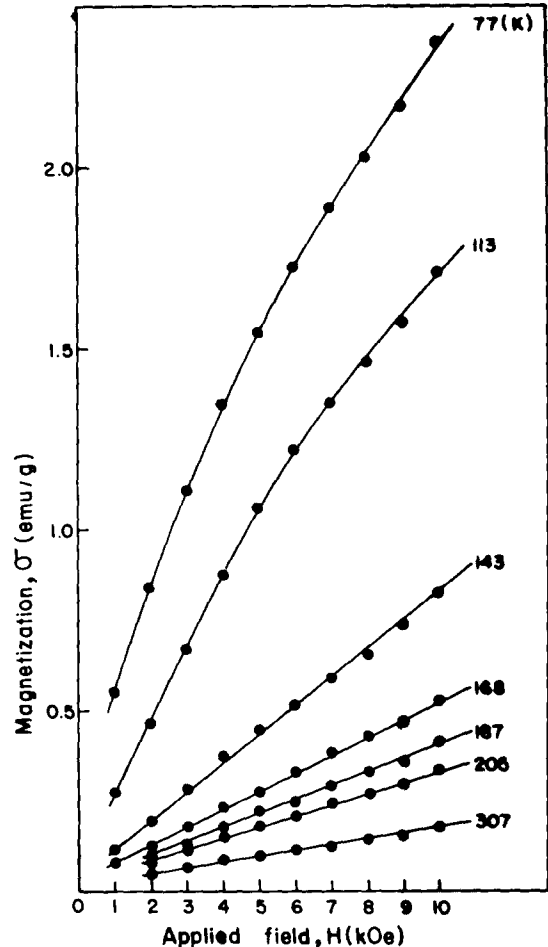
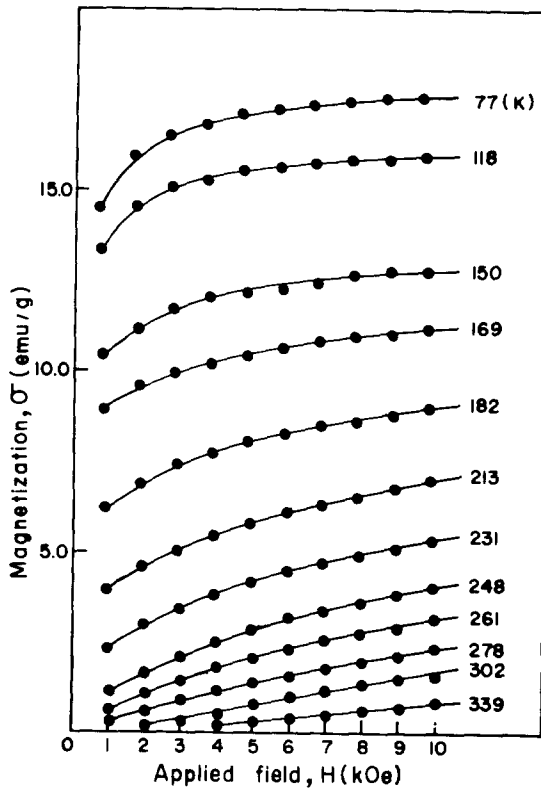


Fig. 4. σ -H isotherms of $\text{CoAl}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}$ alloy

본 합금계의 자기적 성질은 주상이 전적으로 좌우하며 이상에 대하여 국부환경효과를 적용할 때 가장 중요한 요소는 자성원자 Co 원자의 최인접 비자성원자(Al, Cu)수이며 이는 현재까지 알려져 있지 않으므로 위에서 언급한 $\text{FeAl}_{1-x}\text{Cu}_x$ 합금계에서 밝혀진 바와 같이 Cu원자는 A, B격자점을 공히 차지한다고 가정하였다.

한편 Cable 등¹²⁾은 Fe-Al합금계에서 Random Filling Method를 이용한 컴퓨터 모의 실험을 통하여 평균 격자점 점유도가 주어졌을 경우 국부적으로 점유도가 다른 부분들로 구성된다고 하였다. Booth 등¹³⁾은 $\text{FeAl}_{1-x}\text{Cu}_x$ 합금계에서 SANS측정을 이용하여 Magnetic Cluster의 형성을 밝힌바 있다.

위의 결과들을 토대로 $\text{CoAl}_{1-x}\text{Cu}_x$ 합금계에

Fig. 5. σ -H isotherms of CoAl_{0.75}Cu_{0.25} alloy.

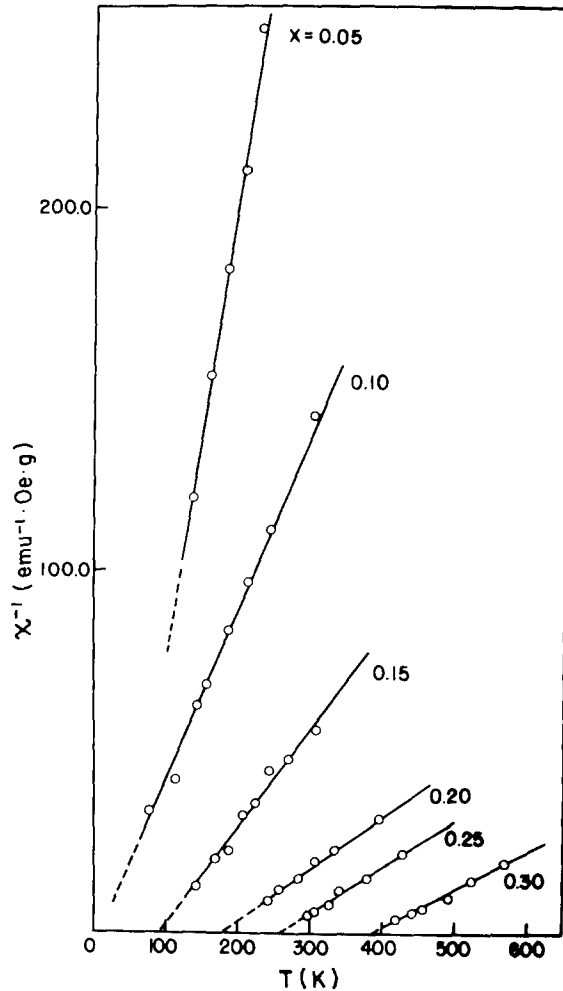
서도 평균규칙도가 주어졌을 때 Al원자가 원래 선호하는 B격자점을 고수하는 부분으로 이루어진 규칙상(Ordered phase)과 A, B 격자점을 동등하게 차지하는 부분으로 이루어진 불규칙상(Disordered phase)으로 구성되어진 비균질형 모델(Heterogeneous model)로 고찰하였다. 두상의 각 원자의 격자점 점유도는 아래에 주어진 바와 같다.

(i) Ordered phase

Atom \ Site	A-site	B-site
Co	$1-(x/2)$	$x/2$
Al	-	$1-x$
Cu	$x/2$	$x/2$

(ii) Disordered phase

Atom \ Site	A-site	B-site
Co	$1/2$	$1/2$
Al	$(1-x)/2$	$(1-x)/2$
Cu	$x/2$	$x/2$

Fig. 6. Reciprocal susceptibility versus temperature for CoAl_{1-x}Cu_x alloys

한편, CoAl_{0.65}Cu_{0.35} 합금일 경우 주상 성분 비 Co_{62.319}Al_{26.066}Cu_{11.615} 조성(at.%)에서 알수 있듯이 주상의 Co원자함량은 B2(CsCl) 구조 기준시, 1보다 함량이 많으므로 초과함량은 항상 B격자점으로 이동한다고 생각할 수 있으며 그러므로 Co원자의 자기 모멘트값은 비자성 원소인 (Al+Cu)원자수에 의해 변한다고 생각할 수 있다.

인접원자의 종류와 수에 따른 Co원자의 자기 모멘트 값은 Amamou¹⁴⁾가 (Ni_{1-x}Co_x)_{0.74}P_{0.14}B_{0.08} 비정질 합금에서의 자기적 특성은 전적으로 Co원자의 자기 모멘트에 의한다고 설명하였고 이를 해석함에 있어서 국부환경 모델

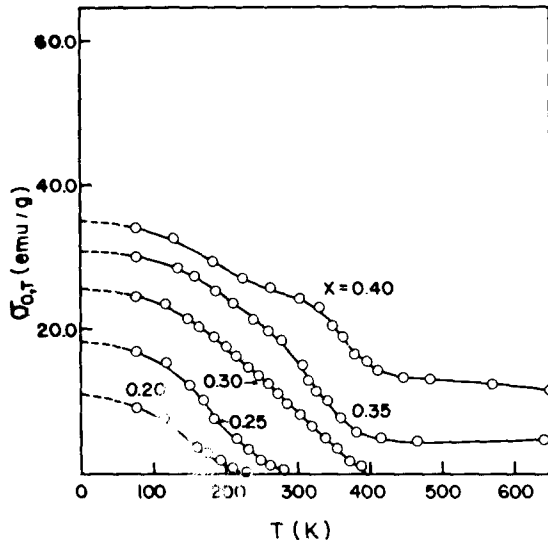


Fig. 7. Spontaneous magnetization versus temperature for CoAl_{1-x}Cu_x alloys.

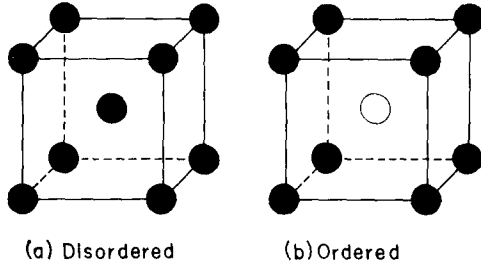


Fig. 8. The unit cell of the disordered and ordered structure of B2.

을 사용할때 Co원자의 자기모멘트는 최인접 Co원자수가 4개 이상일 경우는 1.15 μ_B, 3개 및 2개 일때는 0.50 μ_B, 그리고 1개 이하일 경우는 0.0 μ_B이라고 보고한 바와 같이 가정하였다. (그림 9)

비균질형 모델에서의 분자단위당 자기 모멘트는 다음으로 계산할 수 있다.

$$M = (2\alpha - 1)M_o + (2 - 2\alpha)M_d \quad (1)$$

$$M_o = [(1 - x/2)M_{oA}^{Co}] + [x/2 M_{oB}^{Co}] \quad (2)$$

$$M_d = [1/2 M_{dA}^{Co}] + [1/2 M_{dB}^{Co}] \quad (3)$$

여기서 'o'와 'd'는 규칙상과 불규칙상을 나타내며, 'A'와 'B'는 A격자점과 B격자점을 나타낸다. 각각의 M값은 그림 9를 이용하여 구할 수 있다. 규칙상이 강자성을 띄기 위해서는 M_{oA}와 M_{oB}가 유한한 값을 가져야 하고 결

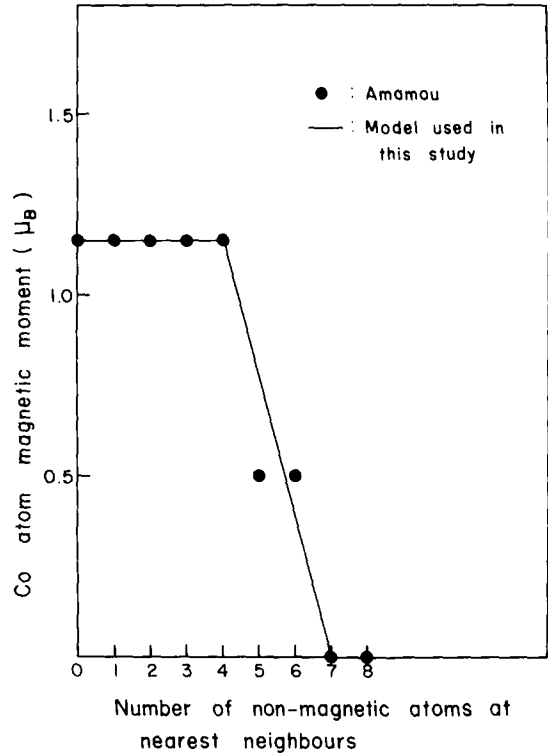


Fig. 9. Variation of the magnetic moment of Co atom with the number of non-magnetic nearest neighbours.

합연결조건¹⁵⁾을 만족하여야 하며 다음으로 표현할 수 있다.

$$8[(1-x/2)] < 7.0 \quad (M_{oA} \neq 0 \text{인 조건}) \quad (4)$$

$$x/2 > 0.178 \quad (\text{규칙상의 결합연결조건}) \quad (5)$$

규칙상의 경우에는 M_{oA}값이 0이 아닐 조건은 식(4)에서 x > 0.25이고 결합연결조건을 만족하기 위해서는 x > 0.36이어야 하나 A격자점에서의 Co원자 분율이 항상 1보다 크므로 나머지는 B격자점으로 이동하여 x > 0.20이면 임계값을 초과하게 된다.

불규칙상의 경우에는 조성(x)에 관계없이 항상 M_{oA}와 M_{oB}값이 0이 아니고 결합연결조건을 만족하고 있다. 그러나 각 상이 강자성을 띠다 하더라도 부피분율이 낮아 작은 Cluster들로 존재한다면 합금전체로서는 강자성이 나타나기 보다는 초상자성의 특성이 나타나게 되고 부피분율이 어떤 임계값 이상으로 증가하여 Cluster들이 연결되면 소지(Ma-

trix)를 형성하여 강자성의 특성이 나타나게 된다. 이에 관한 표현은 다음의 식으로 표시될 수 있다.

$$(2\alpha-1) > 0.304 \text{ (규칙상의 부피연결 조건)} \quad (6)$$

$$(2-2\alpha) > 0.304 \text{ (불규칙상의 부피연결 조건)} \quad (7)$$

식 (1)~(7)이 자기 상태를 형성하며 (그림 10) 그림 10에서 알 수 있는 바와 같이 본합금계의 조성(x)에 따른 자기적 성질의 변화는 위에서 설명한 국부환경 효과의 불규칙상 모델로서 만족스럽게 설명가능하다고 볼수 있다.

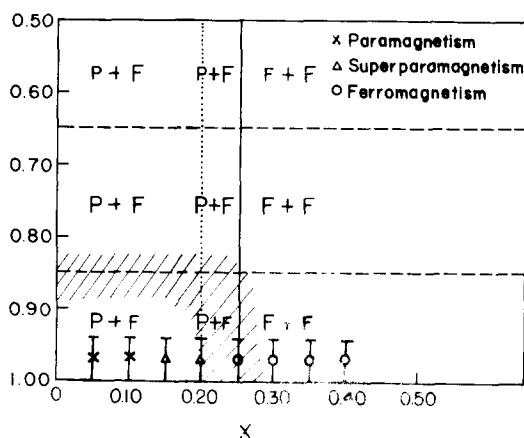


Fig. 10. Magnetic phase diagram of CoAl_{1-x}Cu_x alloys. The solid line is the boundary for cobalt atoms in the ordered phase to assume moments, dotted line is the bond percolation limit for the ordered phase and the broken line is the volume percolation limit for either phases. The shaded area is for possible superparamagnetism. Bigger letters indicate the magnetism of a phase which forms matrixs and smaller letters are for a phase which exists in the form of finite size clusters.

$x < 0.20$ 범위에서는 규칙상은 M_{oA} 값이 0이고 M_{ob} 값은 0이 아니나 최인접 Co원자와의 결합 연결조건을 만족하지 않아 상자성의 특성을 나타낸다. $0.20 \leq x < 0.25$ 범위에서는 규칙상의 M_{oA} 값이 0이고 M_{ob} 값은 0이 아니나 결합연결조건이 만족하여 $x=0.20$ 근처에서는 상자성 또는 매우 약한 초상자성을 띠지만, $x=0.25$ 부근에서는 강한 초상자성 또는 강자성을 띠게 된다. $x \geq 0.25$ 범위에서는 M_{oA} 와

M_{ob} 값이 0이 아니고 결합연결조건을 만족하여 강자성을 띠게 된다. 불규칙상은 모든 조성(x)에 대하여 M_{dA} , M_{dB} 값이 0이 아닌 값을 갖고 결합연결조건을 만족하지만 상(phase)의 분율이 0.304값을 초과하지 않으면 작은 강자성 Cluster들로 존재하게 된다. (식 (7)참고) 본 합금계의 측정된 분자당 스핀 자기 모멘트값(2S)은 각 조성에서 계산한 Co원자에 대한 스핀 자기 모멘트값에 비교적 잘 일치함을 알 수가 있었으며(그림 11), $x=0.40$ 에서 이론치에 벗어나는 현상은 결정구조 결과에서 B2구조의 (110)피크 부근에 분석이 불가능한 미미한 피크가 나타났기 때문이라고 사료된다. 그리고 이 모델의 타당성을 적극검토하기 위해서는 각 합금의 중성자 회절 실험을 통한 A, B격자점의 원자 선호도를 밝혀내어야만 가능하다고 생각한다.

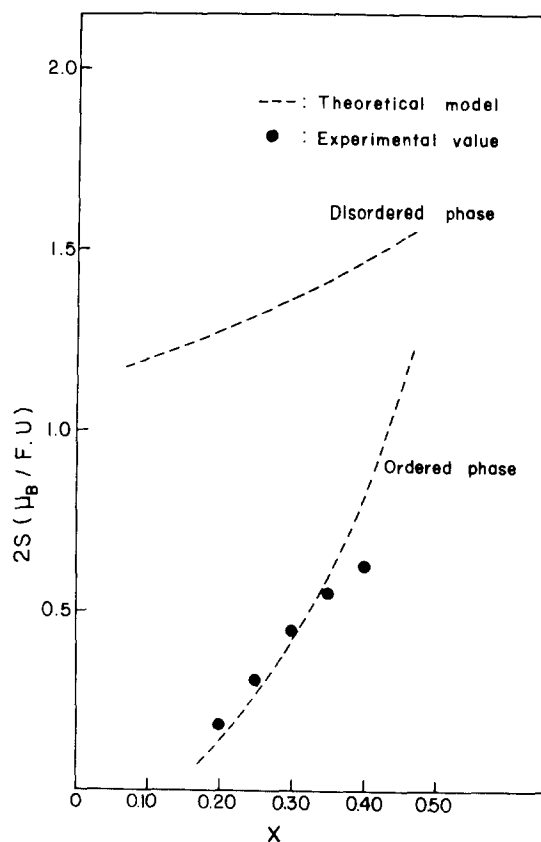


Fig. 11. Measured magnetic moment per cobalt atom are compared with those values calculated for various composition(x).

5. 결 론

CoAl_{1-x}Cu_x 합금계의 결정구조 및 자기적 특성을 고찰한 결론은 다음으로 요약할 수 있다. X-선 회절 실험결과 전조성에서 주상은 B2(CsCl) 구조를 띄고 있었으나 $x \geq 0.10$ 범위에서는 Cu함량이 많은 FCC구조의 제 2상이 존재함을 알 수가 있었다. 자기적 특성은 $x \leq 0.10$ 범위에서는 상자성, $x = 0.15, 0.20$ 에서는 초상자성 그리고 $x \geq 0.25$ 범위에서는 강자성을 나타내었다. 조성(x)의 변화에 따른 자기적 성질의 변화는 국부환경효과의 불규칙 모델을 이용하여 설명할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A.S. Saleh, R.M. Mankikar, J.G. Booth, H. Kepa, and T.J. Hicks : J. Appl. Phys. 61, 4243 (1987)
2. J.G. Booth, R.M. Mankikar and A.S. Saleh : J. Phys. (Paris) Colloq. 49, C8-153 (1988)
3. K. Endo, A. Shinogi, K. Oiwa, M. Date and H. Hiramoro : J. Phys. Soc. Jpn. 53, 1487 (1984)
4. J.G. Booth, R.M. Mankikar and R. Honeybourne : J. Appl. Phys, 67(a) 5271 (1990)
5. J.G. Booth, R. Cywinski : and J.G. Prince : J. Magn, Magn. Mater, 1, 127 (1978)
6. D.J. Sellmyer, G.R. Caskey and J. Frang : J. Phys. Chem. Solids. 33 561 (1972)
7. A.S. Saleh, P.M. Mankikar, S. Yoon, D.E. Okpalugo and J.G. Booth : J. Appl. Phys. 57, 3241 (1985)
8. 고관영, 윤석길 : 한국재료학회지 2, 143 (1992)
9. M. Okochi and K. Yagisawa : J. Phys. Soc. Jpn. 51, 1166 (1982)
10. R. Eibler and A. Neckel : J. Phys. F10, 2179 (1980)
11. C. Muller, H. Winn, W. Blau, P. Ziesche and V.P. Krivitskii, Phys. Stat. Sol (b) 95, 215 (1979)
12. J.W. Cable, L. David and R. Parra : Phys. Rev. 16, 1132 (1977)
13. J.G. Booth and P.K. Lawson, F.R. de Boer and P.H. Frings J. Appl. Phys, 67, 5973 (1990)
14. A. Amamou : IEEE Trans. on Mag. MAG -12, 948 (1976)
15. L. J. de Jongh : Magnetic Phase Transition, Ausloos(Ed), Springer, Berlin, 172 (1983)