

철 및 코발트-철합금석출 양극산화피막의 초기석출부가 자기특성에 미치는 영향

강희우

주성전문대학 전자통신과
충북 청원군 북일면 덕암리 산4번지, 363-930

荒井賢一

동북대학 전기통신연구소
日本 仙臺市 青葉區 片平2丁目 1-1, 980

(1995년 9월 7일 받음, 1995년 10월 25일 최종수정본 받음)

양극산화피막에 철이온 및 코발트-철혼합이온 등을 전해석출하여 얻어지는 자성막의 입자는, 입자의 크기 D_p 에 따라 모양이 크게 달라진다. D_p 가 300 Å 이상일 때 나무가지모양의 초기석출부가 반드시 생성된다. 이것은 초기석출부의 형상만을 고려할 때 자성막의 국부적충진율을 증가시킴으로, 철석출막의 경우와 같이 항자력 H_c 및 수직자기이방성 K_u 의 감소효과를 가져온다. 코발트-철합금 석출막의 경우, 일부조성에서 초기석출부의 형상효과보다는 여기에 석출한 FeC의 결정배향이 더 크게 작용하여, H_c 의 감소와 $-K_u$ 를 나타내었다. 이러한 초기석출부의 영향이 규명됨에 따라 코발트-철합금 자성막의 제작시 초기석출부의 FeC석출을 억제시키는 방법을 사용, 입자의 조성에서 수직자기이방성을 갖게 하는 것이 가능하였다.

I. 서 론

것을 확인. 보고하였다[3-5].

알루미늄 양극산화피막에 생성된 미세공(micropore) 중에 강자성의 금속이온을 전해석출시키면 막면에 수직으로 침상구조(needle-shaped)의 자성입자가 형성되고, 이 입자의 형상으로부터 큰 수직자기이방성을 나타낸다. 저자는 지금까지 강자성체인 철 및 철-코발트를 석출한 양극산화피막에 대한 자기특성을 조사. 보고하였다[1-4]. 그런데 양극산화 자성피막은 석출입자의 직경이 450 Å 정도로 증가하게 되면, 반드시 막의 제작과정에서 입자의 아래부분의 형상이 크게 달라진다. 양극산화자성막의 입자는 그 형상으로부터 생각할 때 수직자기이방성을 갖는 것이 보통이나, 철-코발트합금이 전해석출된 막의 특수한 조성의 경우, 면내자기이방성을 갖는 특이한 현상이 확인되었다. 이것은 이미 발표된 논문[4]에서 설명한 바와같이, 양극산화막과 알루미늄사이에서 생성된 경계층의 두께를 수백 Å 정도로 얇게 조절할 때 불가피하게 생성되는 것으로, Poto. 1(막두께 5 μm, 입자직경 450 Å)과 같이 나무가지모양(branch-shaped)의 형태를 취하며 금속이온의 전해석출이 가장 먼저 시작되기 때문에, 저자는 이하 초기석출부(botom extremity)라 칭하였다[4-5]. 그런데, 이와같은 초기석출부에는 코발트-철혼합이온을 전해석출시킬 경우, 이 금속외에 또다른 금속 FeC의 아주 강한 결정배향에 의하여 자기특성이 크게 영향받는



Photo. 1. The TEM observation for the bottom extremity of the electrodeposited particles.

본 논문에서는, 초기석출부에 FeC의 석출유. 무에 따라 항자력 및 자기이방성등의 자기특성이 어떻게 변화하는가를 좀더 체계적으로 검토하였다. 즉, 초기석출부의 형상과 자기이방성과의 관계를 조사하기위하여, 먼저 비

자성체인 Cu를 석출하여 초기석출부를 제거한후 철 및 철-코발트합금을 석출시킨 시료와, 철 및 철-코발트를 석출하여 초기석출부를 갖게한 시료, 그리고 초기석출부에 Cu의 석출시간의 변화로 초기석출부의 길이를 다르게한 시료등 3가지 종류의 시료를 각각 제작하였다. 그리고 이들시료가 갖는 초기석출부가 항자력 및 자기이방성에 미치는 영향에 대하여 규명하였다.

II. 시료제작 및 측정

양극산화피막의 제작방법은 이미 보고한 방법과 동일하다[4]. 비자성체인 Cu를 석출하기 위한 전해액은 $\text{CuSO}_4(0.10 \text{ mol/l})$ 와 $\text{H}_3\text{BO}_3(0.48 \text{ mol/l})$ 의 혼합용액(20°C)을 사용하였다. 이때 시료에 흐르는 전류밀도는 0.6 A/dm^2 가 되도록 전압을 조정. 인가했다. 강자성체의 석출입자의 직경은 $150 \text{ \AA} \sim 630 \text{ \AA}$ 까지 변화시킨 것이며, 충전율(packing density)은 0.2로 일정하게 하였다. 그리고, 초기석출부의 형상에서 기인하는 영향을 조사하기 위하여 비자성체인 Cu의 전해석출시간을 0~80 sec의 범위에서 제작하였다. 자성막의 두께는 $5 \mu\text{m}$ 정도로 석출시켰으며, 자기특성측정용 시료는 $1.5 \mu\text{m}$, XRD 분석용 시료는 $3 \mu\text{m}$ 가 될때까지 바르연마를 실시하여 가능한 석출입자를 균일하게 하였다. 측정에 있어서, 항자력은 시료진동형 자력계(VSM), 자기이방성은 토오코법으로, 그리고 합금의 조성은 EPMA를 사용하였다.

III. 실험결과 및 검토

Fig. 1에 초기석출부를 가진 철석출막에 있어서 입자 직경의 변화에 대한 자기이방성에너지의 변화를 나타낸다. 철의 경우, 코발트등에 비하여 결정자기 이방성이 자성막의 자기특성에 미치는 영향이 비교적 작다고 생각되기 때문에, 자기특성은 주로 입자의 형상자기에너지와 입자상호간에 미치는, 정자에너지에 기인하는 에너지를 고려하여 계산하였으며[6], 그값을 점선으로 나타냈다. 그림에서 입자직경이 450 \AA 이하의 시료에 있어서 K_u 의 값은 계산치보다 큰값을 갖지만, 450 \AA 일때는 거의 일치한다. 그리고 입자직경이 더욱더 증가하면 실측치는 반대로 계산치보다 작아진다. 이와같이 입자직경에 따라 K_u 값이 달라지고 있는 이유는, 입자의 형상에 기인한다고 생각된다. 즉, 석출입자의 형상은 위의 계산에 적용한 이상적인 원주입자의 모델과는 정확히 일치한다고 할수 없다. 다시 말해서 입자직경이 200 \AA 정도로 감소하면 양극산화과정에서 굽기의 불균일성이 생기기 쉬운 것이 TEM을 이용

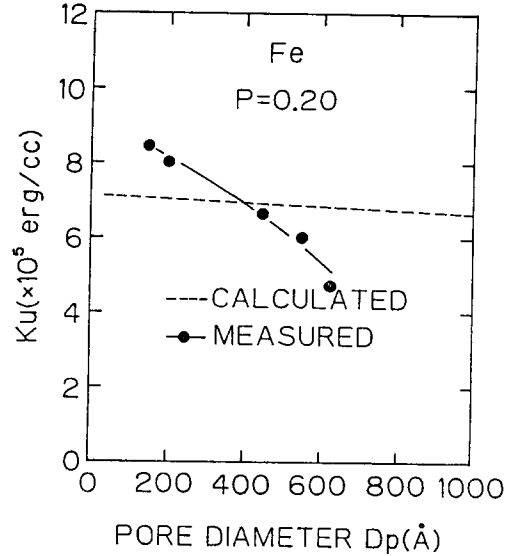


Fig. 1. The relationship between the pore diameters D_p and the magnetic anisotropy energy K_u for the Iron electrodeposited films with bottom extremities.

한 관측으로부터 확인되었다. 그러나 직경이 300 \AA 정도 이상이 되면 전체적인 입자의 측면은 매끄러운 상태로 되지만, 전술한 초기석출부의 생성이 문제로 부각된다. 이것은 양극산화막의 경계층의 두께 조정과정에서 나무가지모양의 복잡한 형태를 갖는다. 또 석출입자의 직경에 비례해서 초기석출부의 직경도 커지기 때문에, 입자직경이 큰 경우에 충전율을 국부적으로 증대시키는 효과를 가져온다. 이로 인해서 초기석출부는 막의 면내방향으로 형상이방성을 갖도록 작용하는 것으로 생각되며, 결국 입자 전체의 수직자기이방성에너지를 감소시키는 원인이라고 생각된다. 이상과 같이, 석출입자의 형상은 입자직경의 크기에 의해 달라지며, 초기석출부의 모양도 크게 변하기 때문에, 이부분에 Cu를 석출시킴으로 초기석출부를 제거한 시료에 대하여 자기이방성 에너지 K_u 와 입자직경 D_p 와의 관계를 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. 실험치는 Fig. 1과는 달리 계산치보다 큰 값을 갖고, 거의 D_p 에 의존하지 않는다. 이것은 초기석출부를 제거함으로써, 초기석출부가 갖는 면내이방성으로 작용하던 얼마간의 작용이 수직이방성의 증가분으로 작용한 결과로 추측된다. 또 직경의 크기에 거의 의존하지 않는 이유는, 자기이방성이 주로 입자의 형상에 관계하고 있는데, 이것은 입자의 형상비율(입자의 직경에 대한 입자의 길이의 비)이 약 15 이상으로 반자계의 영향을 받지않을 정도로 충분히 크고,

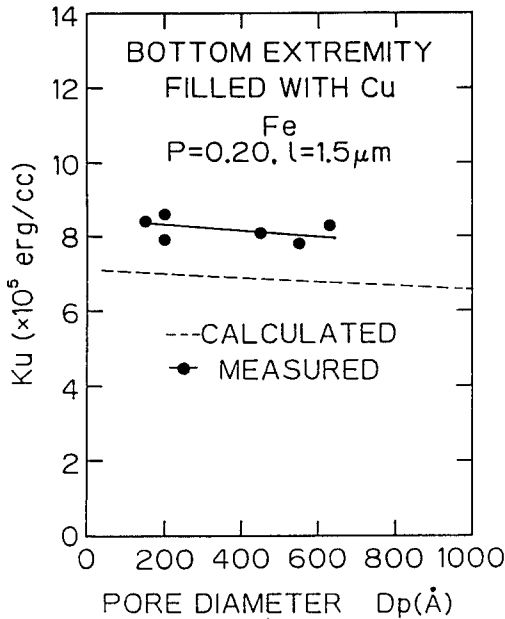


Fig. 2. The relationship between the pore diameters D_p and the magnetic anisotropy energy K_u for the Iron electrodeposited films removed the effect of the bottom extremities by depositing Cu.

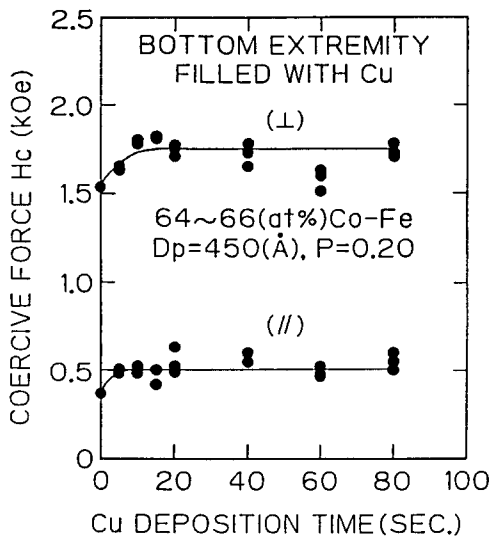


Fig. 3. The dependence of the Cu electrodeposition time when the bottom extremities is filled with Cu on the coercive force H_c for Cobalt-Iron alloy deposited films.

형상자기이방성이 거의 포화하고 있기 때문이라고 생각된다. 이상에서 석출입자직경이 300 Å 정도로 비교적 큰

시료의 경우, 초기석출부를 갖음으로 자기이방성에 영향을 미치고 있는 것이 확인되었다.

다음에 초기석출부의 유·무로 자기특성에 큰 변화를 나타내는 철-코발트합금의 시료와, 철만을 석출한 시료를 선택하여 항자력 및 자기이방성에너지 K_u 에 대한 초기석출부의 길이의존성을 조사했다. Fig. 3은 64 ~ 66 at. % Co를 함유한 철-코발트 합금자성막에 있어서 초기석출부 길이를 파라미터로 하기 위하여, 석출입자의 제일 밑부분에 Cu를 석출하는 시간을 변화시켜 얻어지는 초기석출부의 길이변화에 대한 항자력 H_c 와의 관계를 표시한다. 초기석출부가 존재하는 경우, 막면에 대하여 수직방향의 항자력 $H_c(\perp)$ 는 1500 Oe 정도를 나타내나, Cu 석출시간이 길어짐에 따라 $H_c(\perp)$ 는 증가하고, 석출시간이 20 sec 지나면 $H_c(\perp)$ 는 거의 포화, 1700 Oe 정도로 된다. 이것은 20 sec 정도의 석출시간에 의해 초기석출부가 거의 Cu로 채워진 상태, 즉 초기석출부가 거의 제거되어진 것을 의미한다. 한편, 면내방향의 항자력 $H_c(\parallel)$ 는 처음의 400 Oe로부터 증가, 포화치 500 Oe에 달한다.

자기이방성에너지 K_u 의 초기석출부의 길이의존성을 Fig. 4에 나타낸다. 그림에서 알수 있는 것처럼, K_u 는

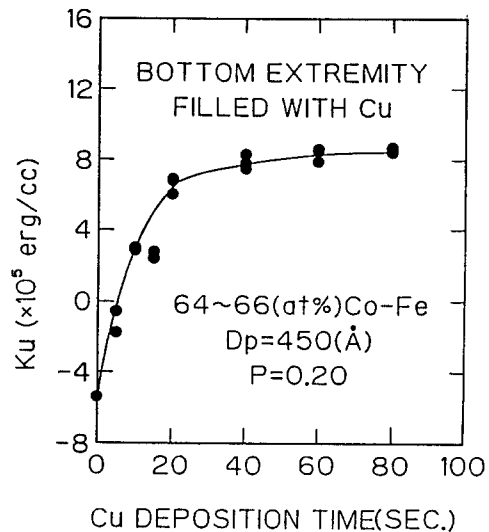


Fig. 4. The dependence of the Cu electrodeposition time when the bottom extremities is filled with Cu on the magnetic anisotropy energy K_u for the samples used in Fig. 3.

-6×10^5 erg/cc로부터 급격히 증가하고, 항자력의 경우와 마찬가지로, 20 sec 정도 Cu를 석출하면 7×10^5

erg/cc로 크게 변화하고, 그후 K_u 는 포화치 8×10^5 erg/cc가 되기까지 완만하게 증가한다. 이와같은 변화는 항자력의 초기석출부 길이 의존성과 같은 경향을 나타내고, 코발트-철석출 양극산화 피막에 있어서 초기석출부의 형상이 항자력 및 자기이방성에너지에 큰 영향을 미치고 있는 것을 알 수가 있다.

이상과 같이, 수직방향의 항자력 및 자기이방성에너지가 초기석출부의 길이에 의존하고 있는 이유를 조사하기 위하여, 동일한 시료에 대하여 XRD 분석을 행하고, 그 결과를 Fig. 5에 나타낸다. 그림에서 (a)는 초기석출부

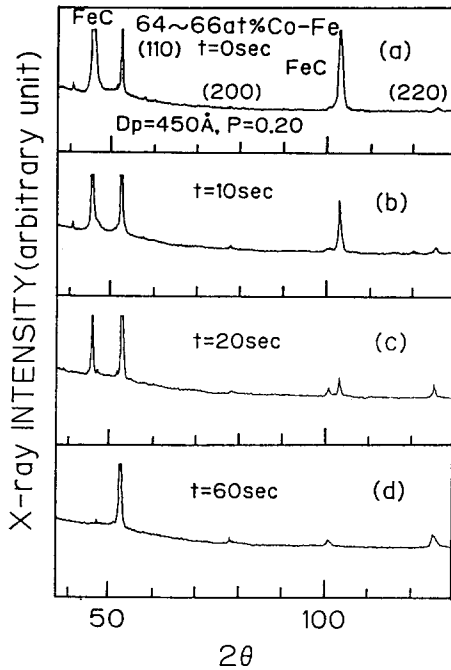


Fig. 5. The XRD patterns for the samples used in Fig. 3 and Fig. 4.

가 존재하는 경우이고, (b), (c), (d)는 Cu를 석출하는 시간을 바꾸어 초기석출부의 길이를 조정하였을 때의 회절패턴을 표시한다. 전술한 바와같이 Cu의 석출시간이 길어지더라도 코발트-철합금의 (110), (200), (220)면 등의 결정배향은 거의 변화하지 않는다. 그러나, FeC의 경우 면간격 2.29 Å과 1.14 Å ($2\theta = 46^\circ, 103^\circ$)의 회절강도가 Cu의 석출시간의 증가와 더불어 크게 약해지는 것으로 볼때, 그림 (a)와 같은 FeC의 결정배향이 자기특성에 주로 영향을 미치고 있는 것으로 사료된다.

다음에 철만을 석출한 시료에 있어서 H_c 및 K_u 에 대한

Cu의 석출시간 의존성을 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타낸다. 코발트-철합금의 시료인 경우에는 초기석출부의 길이가

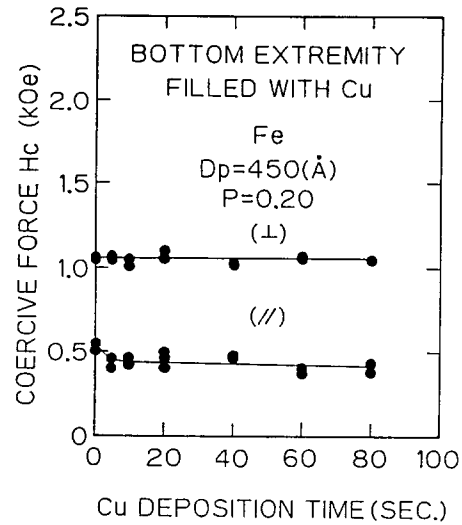


Fig. 6. The relationship between the Cu deposition time when the bottom extremities is filled with Cu and the coercive force H_c for the Iron electrodeposited films.

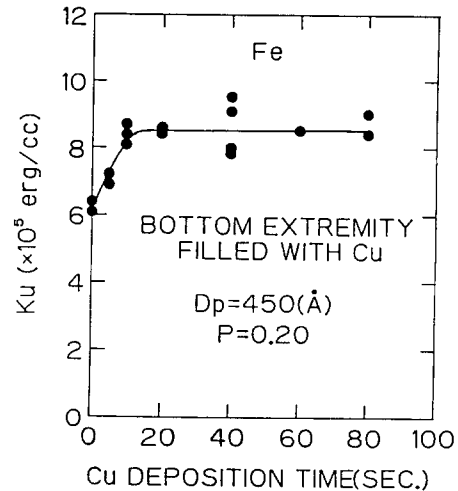


Fig. 7. The relationship between the Cu deposition time when the bottom extremities is filled with Cu and the magnetic anisotropy energy K_u .

좁아짐에 따라 수직방향의 항자력 $H_c(\perp)$ 가 1500 Oe에서 1700 Oe정도로, 면내방향의 $H_c(\parallel)$ 가 400 Oe가

500 Oe로 증가했다. 그러나, 철만의 경우에는 $H_c(\perp)$ 가 1000 Oe정도로 거의 초기석출부의 형상에 의존하지 않는다. 또 $H_c(\parallel)$ 는 10 sec 정도 Cu를 석출시키는 것에 의하여, 500 Oe에서 440 Oe까지 감소하고, 더욱더 석출시간을 길게하면, 400 Oe까지 약간씩 감소한다. 이것은 전술한 내용과 일치하는 것이다.

한편, Ku 에 있어서는 코발트-철의 시료와 같이 20 sec를 석출하는 동안에 6.5×10^5 erg/cc에서 8.5×10^5 erg/cc로 급격히 증가하여 포화치에 달한다. 이들 시료에 대한 XRD 분석결과를 Fig. 8에 나타낸다. 철의 경우에는 코발트-철의 시료와는 달리 입자직경 450 Å의 시료인 경우에도 철이외의 금속의 회절선은 관측되지 않는다. 또

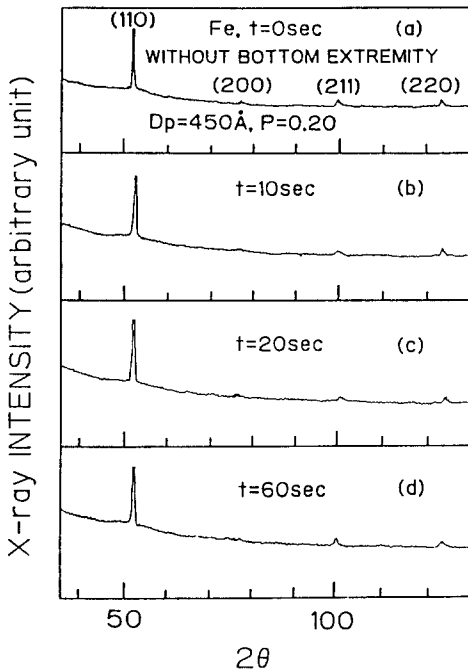


Fig. 8. The XRD patterns for the samples used in Fig. 6 and Fig. 7.

한 Cu의 석출시간에 의하여 철석출입자의 배향도 달라지지 않는 것을 알 수 있다. 이 결과와 그외의 코발트-철합금 조성에서 조사한 결과를 종합하면, 직경이 300 Å 이상으로 증가되면, 조성 45~75 at % Co의 영역에서 초기석출부의 석출상태에 영향을 미친다. 다시말하면, 철-코발트 합금자체의 결정배향성은 거의 변화가 없으나, 강자성 금속인 FeC는 아주 강한 결정배향성을 갖게 되며, 이것에 의해서 자기특성이 크게 영향받는 것이 규명되었다.

또한 초기석출부를 제거할때, FeC결정의 강한 회절선도 같이 없어지고, 자기특성의 특이한 변화는 나타나지 않았다. 반면, 철의 경우는 초기석출부의 유·무에 의한 배향성의 변화는 없다. 또한 코발트-철합금의 경우와는 달리, FeC의 회절선은 전혀 관측되지 않았다. 이와같이 철이나 코발트의 단일 금속이온을 환원석출하는 것과 코발트-철 혼합 이온의 경우와는 어떤 차이가 있어 FeC의 석출유·무에 관계하는지 그 이유는 확실하지 않다.

좀더 초기석출부의 특성을 살펴보기 위하여, 이 부분만을 채취하여 항자력 및 자기이방성에너지를 조사하였다. 즉, 입자직경이 450 Å, 충전율이 0.20일때, 초기석출부에만 철, 코발트-철 및 코발트가 석출되어있는 경우의 항자력 H_c 와의 관계를 Fig. 9에 나타낸다. 그림에서 수직 방향의 항자력은, 코발트-철, 코발트의 경우에 있어서 면

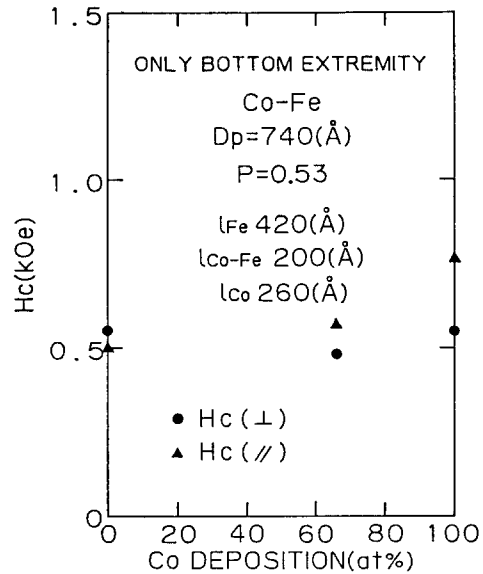


Fig. 9. The values of the coercive force H_c measured to two directions(perpendicular and film plane) for the samples obtained by electrodepositing Iron, Cobalt and Cobalt-Iron alloy respectively(In figure, l_{Fe} , l_{Co-Fe} and l_{Co} represent the lengths of bottom extremity).

내방향의 항자력보다 낮은 값을 나타낸다. 철의 경우, 그외의 시료에 비하여 형상이방성의 영향을 주로 받는다고 생각된다. Fig. 10에 동일한 시료에 있어서 자기이방성에너지 Ku 를 나타냈다. 전체시료의 자기이방성에너지가 약 -10×10^5 erg/cc라는 큰 부(-)의 값을 나타내고, 면내방향이 자화용이축인 것을 알 수 있다. 즉 이것은, 초기

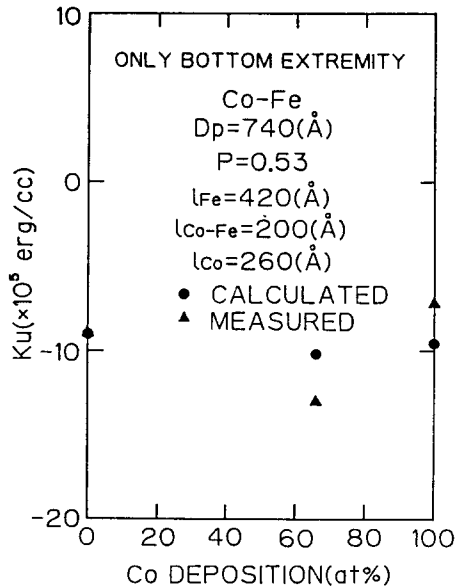


Fig. 10. The values of the magnetic anisotropy energy K_u measured two directions (perpendicular and film plane) for the samples in used Fig. 9.

석출부가 나무가지 모양을 하고 부풀어 있어 그 부분에서의 충진율을 증가시키는 효과를 갖게되고, 막전체적으로는 면내방향으로 형상이방성을 발생시키는 효과를 가져와 결국, 막의 면내방향으로 자화용이축이 형성된다고 추측된다. 결과적으로 석출입자의 직경이 큰 경우, 위와같이 면내방향으로 자화용이축을 갖는 초기석출부와 수직방향으로 자화용이축을 갖는 원주입자로 구성되어 있음을 말할 수 있다.

IV. 결 론

지금까지 설명한 것처럼, 알루미늄 양극산화막의 작성

중에 형성되는 미세공의 크기에 따라 형상이 크게 달라지고, 여기에 철 및 코발트-철합금등의 강자성 금속을 전해 석출할 경우, 석출입자의 형상도 크게 변하게 된다. 즉, 입자의 직경이 300 Å 이상인 경우 생성되는 초기석출부는 면내이방성의 형상효과를 갖음과 동시에, 이 부분에 주로 석출되는 금속 FeC의 결정배향이 자성막의 항자력 및 자기이방성에너지에 영향을 크게 미쳐, 입자전체의 형상이방성에도 불구하고 수직자기이방성에서 면내자기이방성으로 변하게 작용하는 것이 규명되었다. 예를 들면, 철석출막은 FeC의 석출현상은 없는 대신 주로 초기석출부의 형상효과가 자기특성에 영향을 미치지, 코발트-철 석출합금막의 경우는 형상효과보다도 오히려 FeC의 결정배향이 더 크게 관계하였다. 이상의 결과에서, 초기석출부에 Cu를 석출하여 FeC의 석출을 억제시키는 실험에 의하여 석출입자의 크기에 관계없이 수직자기이방성을 갖게할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] K. I. Arai, H. W. Kang, K. Ishiyama, T. Kamigaki, I. Tokunaga, S. Yanagita, S. Tonegawa and K. Hayasaka, IEEE Trans. Magn., **MAG-26**, 2295(1990).
- [2] K. I. Arai, H. W. Kang and K. Ishiyama, IEEE Trans. Magn., **MAG-26**, 1635(1990).
- [3] K. I. Arai, H. W. Kang and K. Ishiyama, IEEE Trans. Magn., **MAG-27**, 4906(1991).
- [4] 강 회우, 한국자기학회지, **4**(1), 25(1994).
- [5] H. W. Kang, ISEM 1994, Advanced Computational and Design Techniques in Applied Electromagnetic Systems, 687(1994).
- [6] M. Masuda, S. Shiomi and M. Shiraki, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, 1680(1987).

The Effects of Bottom Extremity on the Magnetic Properties of Iron and Cobalt-Iron Electrodeposited Anodic Oxidized Films.

H. W. Kang

Department of Electronic Communications, Juseong Junior College

Ken-Ichi Arai

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Japan

(Received 7 September 1995, in final form 25 October 1995)

The micro particle, s shapes of the magnetic films obtained by electrodeposition of Iron ions and Cobalt-Iron mixed ions in aluminum anodic oxidized films are dependent on the size of particle diameter. When the diameter of deposited particles is larger than 300 \AA , the film plane anisotropy caused by bottom extremity increases, and the crystalization orientation of FeC deposited unusually in the part of the bottom extremities affects on the coercive force H_c and the magnetic anisotropy energy K_u . It was confirmed that the shape anisotropy of particle affects on the both H_c and K_u because the FeC did not deposit in the Iron deposited samples entirely, but in the Cobalt-Iron alloy deposited samples, the effects by the very strong crystalization orientation of the FeC is larger than that of the shape anisotropy. From these results, the Cobalt-Iron alloyed films could switchover the film plane magnetic anisotropy to the perpendicular magnetic anisotropy energy by using the constraining method of FeC deposition with Cu deposition instead of Cobalt-Iron alloy in the bottom extremities.