

Fe_{1-x}Co_x계의 결정구조와 자기적인 성질

김정기 · 한경훈

한양대학교, 물리학과, 서울 133-791

서정철

원광대학교, 물리학과, 이리 570-749

(1999년 3월 25일 받음, 1999년 7월 5일 최종수정본 받음)

최대 출력 3.5 kW인 고주파에 의한 알곤 플라즈마 분위기에서 제작한 Fe_{1-x}Co_x (x = 0.2와 0.4)계와 25 μm의 철 박막의 자기적인 성질을 상온에서의 X선 회절과 진동시료자력계를 이용한 자기이력곡선 측정 방법을 사용하여 연구하였다. arc로에서 제작된 시료는 삼단계 처리 가공하였다. 첫째는 수압기로 9,000 N/cm²의 압력을 가하여 알약 형태로 만들었다. 이단계는 압연기로 눌러 얇은 sheet로 만들었다. 삼단계는 시료를 질소 가스 분위기에서 900 °C로 열처리하였다. 일단계 시료의 X선 회절결과는 시료가 균질이며 각 시료는 철과 동일한 bcc 결정구조를 갖는 단일결정상(single crystal phase)임을 보였다. 철 박막은 43 Oe의 항자력과 인가자기장에 대한 자화, 즉 초기 기울기는 0.328 emu/gOe를 나타냈다. 이단계 시료에서는 Co량이 증가함에 따라 항자력과 포화자화값은 증가하였다. 반면 초기 기울기는 감소하였다. 이는 항자력의 증가로 인해서 계면이동이 억제되었음을 의미한다. 삼단계 시료에서 두 시료 모두 포화자화값은 증가하였다. 반면 이들 시료의 항자력은 감소하였다. 3단계 시료의 포화자화의 증가는 열처리로 인한 시료의 X선 회절강도 변화와 연관이 있어 보인다. 또한 몇개의 자기 매개변수를 단순모형을 써서 계산하여 다른값과 비교하였다.

I. 서 론

전이금속(transition metal)인 Fe, Co, Ni은 가장 중요한 강자성체이다. 이러한 강자성은 전이금속의 띠전자에 의해서 좌우되며, 특히 3d 전자가 갖는 높은 상태밀도 또는 양의 교환 상호작용을 크게 하여 강자성을 고양하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 이들 전이금속 원소들과 이들 사이의 합금들은 물질의 자성을 연구하는 도구로서 또는 실질적인 응용면에서의 중요성 때문에 그동안 이에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다. 특히 Fe의 포화자화(saturation magnetization)를 증가시키는 유일한 합금 원소로 Co를 들 수 있는데, 30Co-70Fe (wt. %) 합금은 여러 다른 합금들보다 상온에서 가장 높은 포화자화값(약 240 emu/g)을 갖는다. Elemen에 의해 개발되어 Permendur로 불리는 50Fe-50Co (wt. %) 합금은 포화자화가 230 emu/g, 투자율이 5,000으로 매우 높은 값을 갖는다 [1, 2].

거의 동일한 조성의 FeCo합금은 높은 포화자화, 낮은 자기결정 이방성(magnetocrystalline anisotropy)과 이에 따른 높은 투자율(permeability) 때문에 산업 응용적으로도 중요하며, 조성이 49Fe-49Co-2V (wt.%)인 2V-Permendur와 Supermendur는 최대 투자율이 각각 4,500,

60,000으로 높으며 보자력이 각각 2.0과 0.2 Oe[3-5]로 낮아 쉽게 자화될 수 있기 때문에, 고밀도 정보 저장을 위한 자기기록매체 수요의 증가에 따라 고밀도 기록용 자성 분말로 응용이 기대되어 상업적으로 중요하게 여겨진다. 그러나 연구결과에 대한 자세한 자료가 알려져 있지 않아 이론적, 체계적인 접근과 앞으로 산업 응용적으로 유용한 소재를 개발하기 위해서는 어려움이 많다.

본 연구에서는 Fe와 Co 분말을 사용하여 Fe_{1-x}Co_x (x = 0.2와 0.4) 계를 알곤 플라즈마 분위기의 arc-melting 방법으로 직접 제조하여 X선 회절 분석을 통해 Fe-Co계 합금의 결정구조 변화를 조사하였다. 또한 거시적 자성의 측정도구인 VSM(vibrating sample magnetometer)을 통한 자기 이력 측정 방법으로 포화자화(saturation magnetization), 잔류자화 (remanence), 그리고 항자력(coercive force)값 등을 측정하여 시료의 자기적 성질을 관찰하였다. 이는 앞으로 이 분야에 대한 발전적 연구를 위한 중요한 기준과 필요한 자료를 제공할 수 있을 것이다.

II. 실험

Fe_{1-x}Co_x (x = 0.2와 0.4로 F4와 F3라 칭함.) 시료를 다음과 같이 제조하였다. (Fe,Co)계 합금제조에 사용한 원소

는 Electronic Space Products, Inc. 제품의 순도 99.999% 이상인 Fe와 Co 분말을 사용하였다. 10⁻⁴g의 정확도를 갖는 전기 저울에서 Fe 분말과 Co 분말을 적정량 측정하여 절구에서 혼합한 후 3시간 동안 잘게 갈았다. 충분히 갈아서 혼합된 시료는 수압기(hydraulic press)로 6,000 N/cm²의 압력을 가하여 알약 모양으로 만들었다.

삼한진공 회사의 arc 용해로 시스템(model ; SV RSP-303)에서 최대 출력 3.5 kW인 고주파를 사용해 F4는 16V-180A, F3은 18V-220A의 조건에서 용해하였으며, 이때 시료의 균질성(uniformity)을 위해 3회 이상 뒤집어가며 반복 용해하였다. arc 용해로 내부의 진공을 10⁻⁵ torr 이하로 배기하고 플라즈마 arc 방전을 위한 알곤가스를 36 cmHg까지 채웠다. 합금의 용해시 플라즈마 arc 발생이 용이하도록 극과 시료 사이를 5 mm 간격으로 유지하였다. 용융된 시료는 arc 용해로 내부에서 상온까지 자연 냉각시켰다.

직경이 대략 4~5 mm인 냉각된 반구형의 시료를 수압기로 9,000 N/cm²의 압력을 가하여 알약 형태로 만든 후 산화막 및 불순물 제거를 위해 시료의 앞, 뒷면을 사포(CW1000)로 연마하였다 (1단계 처리라 칭함). 두 번째 단계로 F4, F3를 이중식 압연기로 늘렸으며, 이때 각각의 두께는 0.37 mm과 0.47 mm가 되었다 (2단계 처리라 칭함). 세 번째 단계로 시료를 석영관에 넣고 고순도 질소 가스를 흘려 시료 내부로 산소가 확산되는 것을 방지하면서 900°C에서 2시간 동안 열처리하고 상온까지 자연 냉각시켰다 (3단계 처리라 칭하고 시료이름을 F4h와 F3h라고 함).

시료의 결정확인인 X선 회절기(Rigaku사, Cu K_α, =1.5415Å)를 이용하였으며, 이때 scanning속도를 0.25°/min로 하여 분해능을 증가 시켰다. 거시적 자성의 측정도구인 VSM(vibrating sample magnetometer)은 최대 외부 인가자기장의 크기가 15 kOe인 LakeShore 7300(미국)을 사용하여 시료의 자기능률을 측정하였다. 이때 인가자기장은 시료면에 평행하도록 하였다.

III. 결과 및 고찰

제작된 시료의 균질 여부를 알아보기 위해서, 1단계 처리 시료의 양면에 대한 X선 회절선을 얻었다 (Fig. 1과 2의 a, b). Miller 지수(hkl)는 JCPDS card[6]에 따라 불렀다. Fig. 1(x=0.2)과 2(x=0.4)의 c, d는 각각 2단계 처리 후(c)와 3단계처리 후의 결과(d)이다. 그림에서 보듯이 시

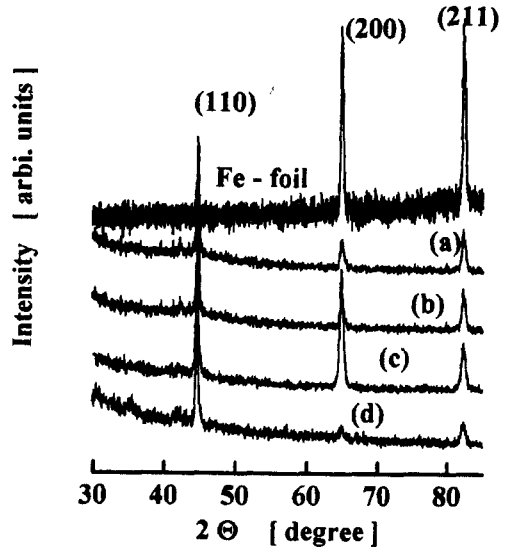


Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of iron-foil, both surfaces of 1st treated ((a) and (b)), 2nd treated (c), and 3rd treated F4 (d).

료의 양면에 대한 회절선은 큰 차이를 보이지 않았으며, 이는 시료가 균질이며, JCPDS card[6]와 비교할 때, 단일상(single phase)임을 의미한다. 2단계 처리인 냉간 압연 후 두 시료 모두, 정도의 차이는 있으나, (200)와 (211)평면에 대한 강도(intensity)의 증가를 보인다. 3단계처리 시료는 (200)과 (211)평면의 강도가 감소하여, 제작 직후의 상

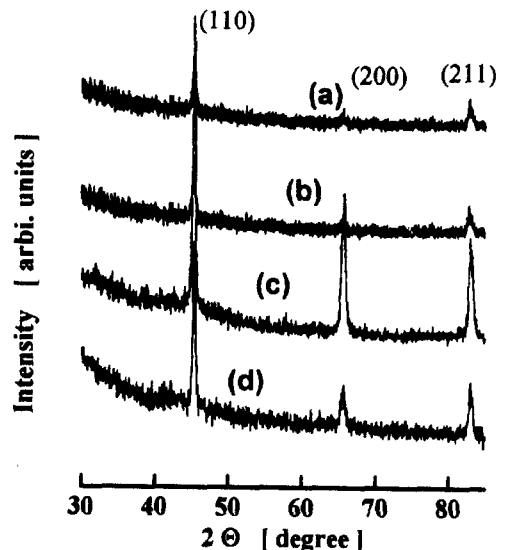


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of both surfaces of 1st treated ((a) and (b)), 2nd treated (c), and 3rd treated F3 (d).

태로 접근함을 볼 수 있다. iron-foil은 두께가 25 m, 순도 99.999 %인 Du Pont사 제품으로 X선 강도의 세기는, Fig. 1에서 보듯이 (200), (211)(두 평면은 비슷한 강도를 보인다)과 (110)의 순서를 보인다. X선 회절선으로부터 F4, F4h, F3와 F3h 시료의 격자상수를 각각 2.870, 2.866, 2.857 과 2.863Å으로 결정하였다[7].

X선 회절선의 강도(intensity)는 아래 식으로 주어진다[8].

$$I = |F_{hkl}|^2 \left\{ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos^2 \theta} \right\} \quad (1)$$

여기서 F_{hkl} , N과 θ 는 각각 구조인자(structure factor), 다중인자(multiplicity factor)와 Bragg각을 의미한다. 구조인자는

$$F_{hkl} = \sum f_i \exp[2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)] \quad (2)$$

으로 나타낸다. 여기서 f_i 는 i 번째 원자의 총산란인자(atomic scattering factor)로

$$f_i = f_o + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (3)$$

이다[8]. Cromer와 Mann[10]은 식(3)에서 f_o 를 해석함수

$$f_o(\sin \theta / \lambda) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp[-b_i \sin^2 \theta / \lambda^2] + c \quad (4)$$

로 나타냈다. 또한 f' 과 f'' 는 보정인자를 의미한다. 식(4)에서 a_i , b_i 나 c 는 각각 원자나 이온에 따라 결정되는 상수이다.

Table I에는 X선 회절선 각각의 Miller 지수(hkl)에 대한 실험(exp)과 식(1)에 의한 계산값(cal) 강도를 적었다.

Table I. The result of X-ray intensities of the samples.

sample prepared by the methods	(hkl)	I(hkl) / I(110) [%]									
		F4		F3		FeCo		Fe-foil		Fe	
		EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL
1st	(1 1 0)	100		100							
	(2 0 0)	27		16							
	(2 1 1)	46		51							
2nd	(1 1 0)	70		100							
	(2 0 0)	100		73							
	(2 1 1)	42		54							
3rd	(1 1 0)	100	100	100	100						
	(2 0 0)	8	14	16	14						
	(2 1 1)	26	27	26	27						
Fe-foil and Fe	(1 1 0)					100	100	14		100	100
	(2 0 0)					14	14	100		20	14
	(2 1 1)					25	27	98		30	27

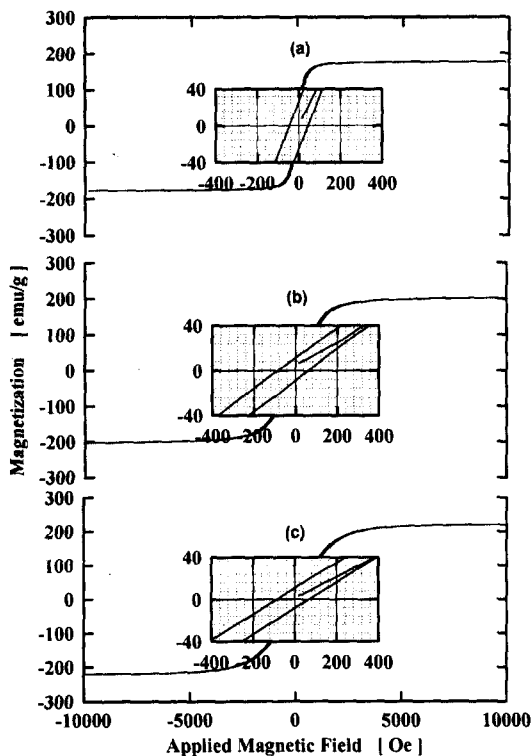


Fig. 3. The magnetic hysteresis curves of (a) iron-foil, (b) F4, and (c) F3 at room temperature.

ordered 상태인 FeCo와 Fe의 실험값은 JCPDS card[6]의 결과를 인용한 것이다. 표에서 보듯이 3 단계처리 시료인 F4h와 F3h, ordered 상태인 FeCo와 Fe에서 실험값은 계산값과 더 잘 근접함을 보인다.

Fig. 3에는 본 연구에서의 시료인 철 박막(a), 2단계 처

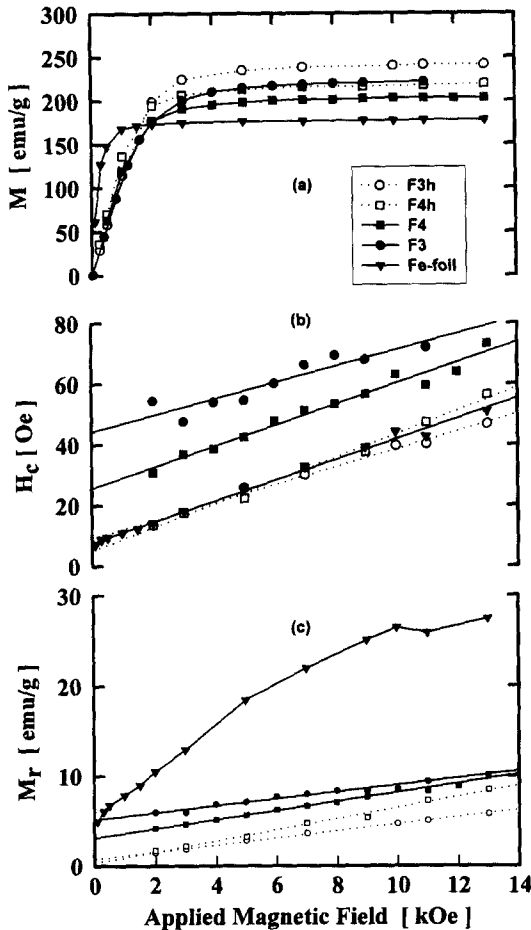


Fig. 4. Dependence of (a) magnetization, (b) coercivity, and (c) remanent magnetization on the applied magnetic field at room temperature.

리시료인 F4(b) 과 F3(c)에 대한 상온에서의 자기이력곡선을 그렸다. 각각에서 모눈금의 가운데 그림은 확대한 것으로, 항자력과 가역 계면변위(reversible boundary displacement) 영역에 대한 자화곡선을 잘 보여준다. 그림에서 보듯이 철 박막, F4와 F3에서의 포화자화는 각각 176, 203과 220 emu/g으로, Co량이 증가함에 따라 증가한다. 한편 가운데 모눈금에서 보듯이 인가자기장에 대한 자화의 변화는 Co량의 증가에 따라 감소하였다. 이는 Co량의 증가에 따라 계면이동이 억제되었음을 의미한다. 전형적인 연자성체인 철은 [100], [110]과 [111]에 각각 easy axis, medium axis와 hard axis을 갖는다. 여기서 easy axis는 (110) 평면과 45도를 이룬다. 이 방향에 자기장을 가하였을 때 나타내는 포화자화는 286.41 K에서

218.210 emu/g이다[11]. 그러나 본 연구에서 철 박막의 포화자화는 같은 온도는 아니지만, 상온에서 이보다 작은 값을 갖는다. 이것은 철 박막에서 easy axis가 인가자기장 방향인 시료면에 놓이지 않았음을 암시한다. 그러므로 본 연구의 자화곡선결과는, 물론 다른 방법에 의한 충분한 연구가 이루어져야 하겠지만, 시료면에 대해서 45도를 이루며 cone을 이루는 easy axis [100]에 의존한다고 추측할 수 있다.

Fig. 4에 본 연구 시료인 철 박막, F4, F4h, F3과 F3h를 자기이력곡선 방법으로 측정된 최대자화(Fig. 4(a)), 항자력(Fig. 4(b))과 잔류자화(Fig. 4(c))의 변화를 인가자기장의 세기에 따라 그렸다. 항자력과 잔류자화는 인가자기장에 대한 일차함수로 가정하여 fitting 분석하였다. (Fig. 4(c)의 잔류자화에서 철 박막은 일차함수를 나타내는 5 kOe까지만을 고려하였다) Table 2에는 분석한 결과를 적었다. 표에서 M_s slope은 초기자화 과정에서 인가자기장에 대한 자화의 변화를 의미한다(Fig. 4(a)에서 일차함수를 나타내는 자기장 범위). 표에서 보듯이 2단계 처리 시료보다 3단계시료가 더 큰 값을 가지며, 두 단계 모두에서는 Fe_{0.6}Co_{0.4} 보다 Fe_{0.8}Co_{0.2}시료가 더 큰 값을 갖는다. H_c slope은 항자력의 인가자기장에 대한 기울기로 모두 양의 값을 갖는다. 즉, 인가자기장의 세기를 크게 할수록 항자력도 증가한다. 그 기울기값의 변화 양상은 M_s slope과 동일한 경향을 갖는다. 포화자화의 크기는 Fig. 3에서와 마찬가지로 F3, F4와 철 박막의 순서이다. 또한 3단계 처리 시료인 F3h와 F4h는 2단계 시료보다는 모두 포화자화 값이 증가하였다. 만약 단일자구(single-domain)입자가 구형이고 시료가 단일 자기결정이방성(magnetocrystalline anisotropy)이면 항자력 H_c , 포화자화 J_s 와 자기결정이방성 계수 K_1 사이에는

$$H_c = \frac{2K_1}{J_s} \tag{5}$$

와 같은 관계식으로 나타낼 수 있다[12, 13]. 식(5)는 자기

Table II. The analyzed magnetic parameters of various specimens from Fig. 4.

sample	M_s slope [emu/gOe]	H_c slope [Oe/kOe]	M_s [emu/g]	H_c at 11kOe [Oe]
Fe-foil	0.328	3.404	177.2	42.63
F4	0.112	3.449	202.9	59.41
F3	0.099	2.680	221.7	72.01
F4h	0.133	3.842	218.9	47.32
F3h	0.113	2.936	241.1	40.21

결정 이방계수가 증가하면 항자력도 증가함을 보인다. 한편 180° 자구구조에서 서로 다른 자구에 인접한 영역은 자구 본래의 스핀 방향으로부터 스핀은 약간 회전하게 되어 자기결정이방 에너지의 증가를 가져와 자구사이의 벽이 갖는 단위 면적당 에너지는 증가하게 된다. 즉 자구벽 에너지는

$$\gamma = 4 \left(\frac{kT_c K_1}{a} \right)^{1/2} \quad (6)$$

로 주어진다. 여기서 k , T_c 와 a 는 각각 Boltzmann 상수, Curie 온도와 격자상수를 의미한다. 물질의 자기적 성질에서 중요한 매개변수로서 자구벽 에너지 외에 자구벽의 두께를 들 수 있다. 자구벽의 두께는 물질의 항자력을 결정하는 중요한 역할을 한다. 일반적으로 영구자석의 경우는 자구벽의 두께가 좁다. 자구벽의 두께는 $\delta = \pi (kT_c / aK_1)^{1/2}$ 로 주어진다. 50Fe-50Co시료에서 항자력은 160 A/m(약 2 Oe)이며, 포화자화는 2.46 T[14], 또는 약 230 emu/g[2]을 나타낸다. Fe-Co계에서 60Fe-40Co와 50Fe-50Co시료는 열처리에 따라 다양한 자기결정이방계수 K_1 값을 갖는다. 즉, 60Fe-40Co와 50Fe-50Co의 경우 K_1 는 각각 약 $6 \times 10^4 \sim 0$ ergs/cm³와 약 $0 \sim 1.7 \times 10^5$ ergs/cm³ [15, 16]를 갖는다. 위에서 언급한 50Fe-50Co시료의 항자력 160 A/m와 포화자화 2.46 T로 식(5)를 써서 구한 자기결정이방계수 K_1 은 약 2×10^3 ergs/cm³이다. 이 값은 위의 60Fe-40Co와 50Fe-50Co시료에 대한 값과 비교된다. 식(5)와 같은 단순모형을 본 연구에 직접 적용한다는 것은 무리일 수 있으나, 실험물리학의 입장에서 그런대로 시도해 볼만한 가치가 있다고 사료되며, 더 나아가 새로운 계를 설계하는데 필요한 정보와 정량적인 수치를 제공할 수 있어 앞으로의 연구에 큰 도움을 예상할 수 있다. 본 연구에서 포화자화의 크기가 가장 큰 F3h 시료에서 항자력 $H_c = 40.21$ Oe와 포화자화 $J_s = 241$ emu/g을 사용해서 자기결정 이방계수를 $K_1 = 1.9 \times 10^4$ ergs/g로 결정하였다. 이 값은 Hall[16]의 약 6×10^4 ergs/cm³과 비교 된다. 또한 이 시료에서 $T_c \cong 700$ °C[17]와 $a = 2.863 \text{ \AA}$ 로부터 자벽 에너지와 자구 두께는 각각 $\gamma = 1.45 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ 와 $\delta = 39 \times 10^{-8} \text{ m}$ 를 얻을 수 있다. 이는 철에서의 $\gamma = 1.1 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, $\delta = 42 \times 10^{-8} \text{ m}$ [18]와 비교된다.

IV. 결 론

Fe_{1-x}Co_x (x = 0, 0.2와 0.4)계의 1단계 처리 시료의 양

면에 대한 X선 회절선은 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 X선 회절결과는 시료가 균질이며 각 시료는 격자상수가 2.870(F4), 2.866(F4h), 2.857(F3)과 2.863Å(F3h)을 갖는 단일상(single phase)임을 암시한다. X선 회절 강도의 계산결과는 3단계 처리 시료인 F4h와 F3h, ordered 상태인 FeCo와 Fe에서의 실험값이 계산값과 잘 일치함을 보여준다. 철 박막은 43 Oe의 항자력과 인가자기장에 대한 자화, 즉 초기 기울기 0.328 emu/gOe를 나타낸다. 그러나 Co 량이 증가함에 따라 항자력과 포화자화값은 증가하였다. 반면 초기 기울기는 감소하였다. 이는 항자력의 증가로 인해서 계면이동이 억제되었음을 의미한다. 그러나 안정된 시료로 간주할 수 있는 3차처리 시료인 F3h와 F4h는 2단계 시료보다 모든 (110)평면 강도와 포화자화값의 증가를 보였다. 특히 자화값의 증가는 시료면에 대해서 45도를 이루며 cone을 이루는 easy axis [100]와 연관이 있어 보인다. F3h 시료에 대한 자기결정 이방계수를 단순한 모형을 써서 $K_1 = 1.96 \times 10^4$ ergs/cm³로 계산하였으며, 자벽 에너지와 자구두께는 각각 $\gamma = 1.45 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ 와 $\delta = 39 \times 10^{-8} \text{ m}$ 로 결정하였다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 한양대학교 교내연구비에 의하여 연구되었음. 또한 한국학술진흥재단 연구비(과제번호 : 1998-015-D00127)의 지원을 받았기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] K. Hoeselitz, *Ferromagnetic Properties of Metals and Alloys*, Clarendon, Oxford (1952), p. 317.
- [2] P. Weiss and R. Forrer, *Ann. Phys.*, **12**, 279 (1929).
- [3] D. H. Wenny, *Bell Labs. Record*, **43**, 257 (1965).
- [4] H. L. B. Gould and D. H. Wenny, *AIEE Spec. Publ.*, **T-97**, 675 (1957).
- [5] R. A. McCurrie, *Ferromagnetic Materials*, Academic Press, San Diego (1994), p. 42.
- [6] *Powder Diffraction File*, JCPDS (U.S.A.), 1980.
- [7] J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **57**, 160 (1945).
- [8] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. Comp. Inc., London (1956), p. 132.
- [9] D. T. Cromer, *Acta Cryst.*, **18**, 17 (1965).
- [10] D. T. Cromer and J.B. Mann, *Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-3816* (1967).
- [11] R. Pauthenet, *Acad. sci. Paris*, **297** (II), 13 (1983).
- [12] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. R. Soc. London*, **A 240**, 599 (1948).

- [13] H. Zijlstra, *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, ed. E. P. Wohlfarth, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam (1982), p. 37.
- [14] R. A. McCurie, Ref. E, 4, p. 9.
- [15] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, Jone Wiley Inc., London (1964), p. 497.
- [16] R. C. Hall, *Trans. Met. Soc. AIME*, **218**, 268 (1960).
- [17] H. P. J. Wijn, *Magnetic Properties of Metals*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (1991), p. 34.
- [18] S. Chikazumi, Ref. 15, p. 188.

The Crystallographic and Magnetic Properties of Fe_{1-x}Co_x System

J. G. Kim and K. H. Han

Department of Physics, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

J. C. Sur

Department of Physics, Wonkwang University, Iri, 570-749, Korea

(Received 25 March 1999, in final form 5 July 1999)

The crystallographic and magnetic properties of the system of Fe_{1-x}Co_x ($x = 0.2$ and 0.4) prepared by microwave arc-melting with the maximum power of 3.5 kW and a iron-foil with thickness of 25 μm have been studied by the methods of X-ray diffraction and the measurement of the magnetic hysteresis using the vibrating sample magnetometer at room temperature. The samples were prepared in three different ways: First, pellet form pressed under the pressure of 9,000 N/cm². Second, thin sheet cold rolled. Third, thin sheet treated with the temperature of 900 °C. The X-ray diffraction pattern of the sample prepared by the first method shows that the crystal structure of the sample is bcc as same as that of Fe with a good uniformity. The iron-foil has the coercivity of 43 Oe and the initial slope of magnetization of 0.328 emu/gOe. The coercivity and magnetization of the sample prepared by the second method increased as the Co content increased. But the initial slop of the magnetization decreased as the Co content increased. This means that the displacement of domain wall is suppressed by the increase of coercivity as the Co content increased. The saturation magnetization of the samples made by the third method increased. On the other hand, the coercivity of these samples decreased. The increase of saturation magnetization of the samples seems to be related to the changes in X-ray intensity after heat treatment. Also some magnetic parameters of the samples were calculated by using a simple model and compared with other values.