

## 전기폭발법에 의한 Ni 및 Ni-Cu 나노 금속 분말의 제조와 자기적 특성연구

박종학 · 엄영랑 · 김경호 · 김홍희 · 이창규

한국원자력연구소, 원자력재료기술개발팀, 대전 유성우체국 사서함 105, 305-600

## Study of Synthesis and Magnetic Properties of Ni and Ni-Cu Nano Metal Powders Prepared by the Pulsed Wire Evaporation(PWE) Method

J. H. Park, Y. R. Uhm, K. H. Kim, W. W. Kim and C. K. Rhee

Nuclear Materials Technology Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon 305-600, Korea

(Received 7 February 2003 ; Accepted form 14 March 2003)

**Abstract** Nanocrystalline materials of Ni and Ni-Cu alloy have been synthesized by the pulsed wire evaporation (PWE) method and these abnormal magnetic properties in the magnetic ordered state have been characterized using both VSM and SQUID in the range of high and low magnetic fields. Ni and Ni-Cu particles with an average size of 20 to 80 nm were found to influence magnetic hysteresis behavior and the results of powder neutron diffraction patterns and saturation magnetization curves are shown to indicate the absence of the NiO phase. The shifted hysteresis loop and irreversibility of the magnetization curve in the high field region were observed in the magnetic-ordered state of both Ni and Ni-Cu. The virgin magnetization curve for Ni slightly spillover on the limited hysteresis loop ( $\pm 20$  kOe). This irreversibility in the high field of 50 kOe can be explained by non-collinear behavior and the existence of the metastable states of the magnetization at the surface layer (or core) of the particle in the applied magnetic field. Immiscible alloy of Cu-Ni was also found to show irreversibility having two different magnetic phases.

**Keywords :** Ni, Cu-Ni, Immiscible alloy, Non-collinear behavior

### 1. 서 론

자성재료에서 결정립크기가 나노 수준으로 작아지면, 기존 벌크 재료에서와는 전혀 다른 초상자성(superparamagnetism) 효과나 거대자기저항(giant magneto-resistance(GMR)) 효과와 같이 예상되지 않았던 특성들이 나타나게 된다<sup>1-4)</sup>. 특히, 나노 결정의 Ni, Cu-Co, Cu-Fe 등 강자성 합금에서는 분말 내부와 표면간의 교환상호 작용에 의해 특이한 효과가 나타난다고 보고되고 있다<sup>5-7)</sup>. 또한 Ni의 경우 나노크기로 결정립이 작아지게 되면 포화 자화값( $M_s$ ), 잔류자화값( $M_r$ ), 보자력( $H_c$ )이 모두 감소하여 연자성 특성이 향상된다. 최근 비자성 전도체 Cu와 강자성 Co 및 Fe를 합금화 하면 다층박막 구조에서 나타나는

거대자기저항 효과가 분말형태의 시편과 단층박막에서도 나타난다는 연구 결과를 발표하여 이들 물질의 연구에 관심이 집중되고 있다<sup>7-10)</sup>. 특히, 자성재료에서의 나노결정합금에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며 이들을 자기기록매체나 센서로 응용하고자 하는 노력이 진행 중이다.

일반적으로 자성재료의 온도에 따른 자화곡선은 Langevin함수를 따르게 된다. 그러나 제조방법에 따라 단일상이 아닌 immiscible한 복합상이 나타나게 되고 이로 인해 비정상적 자기적 특성을 보이게 된다. 이 중 가스 응축법(gas condensation)이나 기계적 합금화(mechanical alloying)법으로 만든 나노 결정구조를 가지는 Ni, Cu-Co, Cu-Fe등의 합금에서는 고전적인 초상자성 이론으로 설명할 수 없는 비정상적

자기 현상이 두드러진다<sup>10-13</sup>). 최근 Yermakov등은 기계적 합금화법보다는 가스 응축법을 이용할 경우 비정상적인 자성 특성이 극대화되는 것을 확인하였다<sup>13</sup>). 이들 합금형태의 자성 재료들은 균일한 단일상 상태가 아닌 immiscible한 복합상 상태로 합금이 이루어져 이들 복합상의 형태 및 구조에 따라 이러한 특이한 자화 현상이 나타나는 것으로 알려져 있으며, 이러한 재료들이 hetero구조를 가짐으로 생기는 비정상적인 자화거동을 설명하기 위한 물리적인 모델도 연구되어지고 있다. 최근 들어 가스응축법이나 기계적합금법보다 분말을 안정적으로 제조할 수 있을 뿐아니라 대량생산화가 가능한 전기폭발법에 의한 나노자성분말제조 연구가 진행되고 있으며 전기폭발방법 역시 복합상 상태의 합금을 제조할 수 있다고 알려져 있다<sup>14</sup>).

본 연구에서는 전기폭발법에 의하여 제조된 나노 니켈(Ni)금속 분말의 자기적 특성과 비자성 Cu를 Ni와 합금 형태로 제조하여 그 자기적 특성을 연구하였다. 기존에 Cu-Co, Cu-Fe등에 관한 연구는 많이 이루어졌으나 Cu-Ni의 경우 실온에서 Cu비율이 40% 이상일 경우 상자성이 되므로 이 합금의 자기적 특성에 관한 연구는 거의 전무하므로 Cu-Ni의 hetero구조에서의 자화거동 현상을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

그림 1은 나노분말 제조에 사용된 전기폭발법의 개

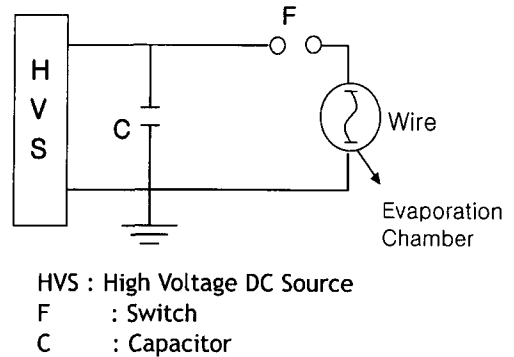


Fig. 1. Schematic illustration for pulsed wire evaporation system.

략도이다. 증발-응축법의 일종인 전기 폭발법 (pulsed wire evaporation method)은 펄스파워를 이용하여 캐퍼시터(capacitor)에 충전된 고전압, 대전류를 금속도선에 순간적으로 방전함으로써 증발, 응축시켜 분말을 제조하는 방법이다. Ni 및 Cu-Ni 금속 와이어(wire)에  $10^{-6}$ 초의 짧은 순간에 대전류를 흘려주어 폭발시켜 나노 분말을 제조하였다. 이 공정은 시간당 3 kW의 적은 에너지 소비와 제조 분말 외에 부산물이 전혀 없는 환경 친화적인 공정이다<sup>15</sup>). 제조된 시료의 결정구조는  $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하는 Philips 사 X'Pert (PW1827) X선 회절기와 고분해능 전자현미경(HRTEM)과 Ge(331) monochrometer를 사용하는 중성자회절 실험으로 분석하였다. 중성자 회절실험에

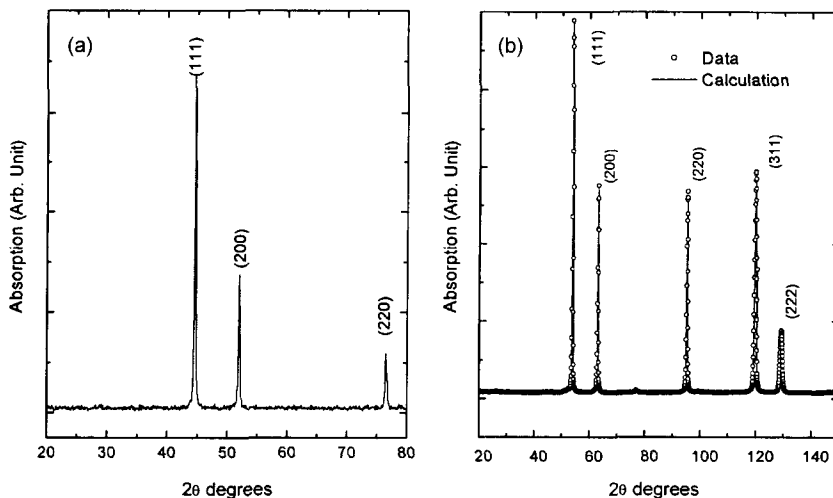


Fig. 2. X-ray diffraction pattern (a) and Neutron powder diffraction pattern for Ni (b).

사용한 파장은  $1.8346 \text{ \AA}$ 으로 한국원자력 연구소의 고분해능 중성자 분말회절장치를 이용하였다. 분말의 자기적인 특성은 진동시료형자력계(VSM)와 SQUID magnetometer를 이용하여 최대 50 kOe의 자기장 하에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 자성체 니켈(Ni) 분말의 구조적 특성과 자기적 특성

전기폭발법을 사용하여 제조한 나노결정 Ni의 결

정구조는 X-ray회절과 중성자 회절 실험(neutron powder diffraction)으로 확인하였다. 그림 2(a)와 (b)는 분말시료의 X 선 회절과 중성자 회절 실험결과이다. 측정 결과 Ni 회절선만이 나타나 Ni분말이 산화되지 않았음을 알 수 있었다. X선회절의 경우 격자상수와 면심입방격자(fcc) Ni의 주 회절선(1,1,1)은 벌크(bulk)상태의 Ni과 동일하며 Scherrer 방정식  $D_{hkl}=k\lambda/B\cos\theta^{16}$ 를 이용하여 계산한 입자크기는 약 40 nm이다. 중성자 회절 결과는 Rietvald 분석법을 이용하여 격자상수와 밀리지수를 결정하였다. 분석 결과 순수한 Ni상만이 존재함을 알 수 있었다.

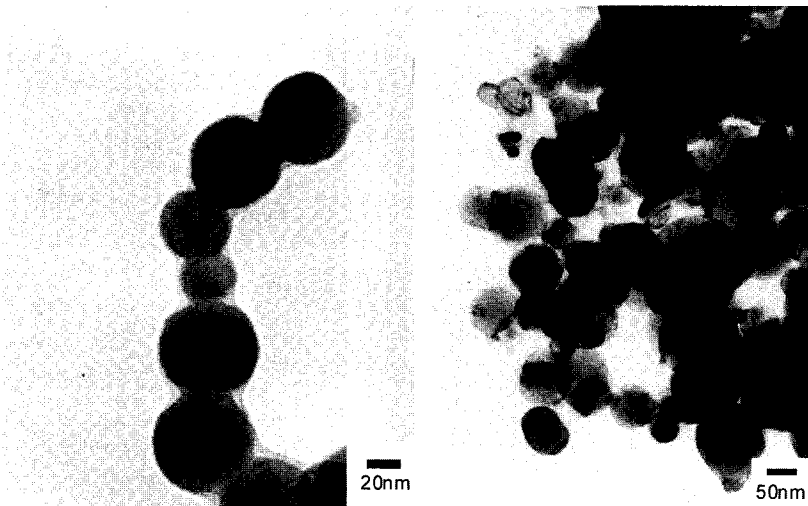


Fig. 3. High resolution transmission microscopy(HRTEM) images for Ni powder.

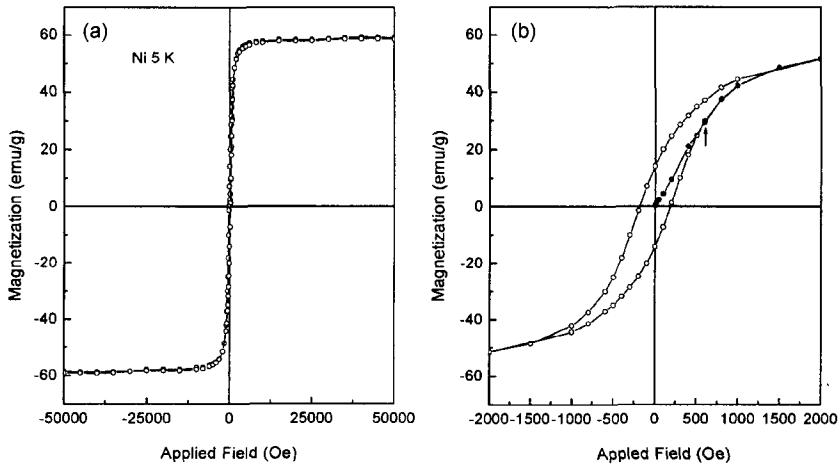


Fig. 4. Hysteresis loop within applied field of  $\pm 50 \text{ kOe}$  for Ni powders at 5 K (a) and hysteresis loop within applied field of  $\pm 2 \text{ kOe}$  for Ni (b).

그림 3(c)와 (d)는 HRTEM(High Resolution Transmission Electron Micrograph) 실험 결과로 분말크기는 약 20~80 nm로 분포하고 있음을 알 수 있으며 입자들은 구형모양을 하고 있다. 입자 크기가 모두 20 nm 이상으로 Ni의 단자구(single domain) 분말이 생성되는 영역을 넘어선다<sup>13)</sup>.

그림 4의 (a)는 외부자기장을 0 → 50 → -50 → 50 kOe 가하면서 측정한 Ni 분말의 5 K에서의 자기이력 곡선이다. 제조된 나노 분말은 X선 회절과 중성자 회절 실험결과 불순물이 없는 Ni만의 단일상으로 이루어져 있음을 확인하였기 때문에 자기이력 곡선 역시 Ni만의 단일상으로 완벽한 대칭으로 나타나야 한다<sup>17)</sup>. 그러나 자기이력 곡선은 약 ±20 Oe 정도 치우쳐 비대칭 곡선을 그리고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 Ni분말 자체에 두가지의 자기구조가 존재함을 의미한다. 그림 (b)는 (a)의 자기이력곡선을 ±2 KOe 영역까지만 확대하여 나타낸 것이다. 보자력 값은 약 160 Oe이며 포화자화 값은 57 emu/g이다. 한편, 자기이력곡선에서 외부 자기장을 2 kOe 가해질 때 initial curve가 자기이력 곡선 밖으로 벗어나는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 initial curve(vergin curve)는 외부 자기장 증가에 따른 자화를 나타내는 것으로 연자성을 가지는 Ni의 경우 자기이력 곡선 내에 그려질 수 밖에 없다<sup>17)</sup>. initial curve가 자기이력 곡선의 범위를 벗어난 이유는 외부자장에 대한 시료의 자화 반전이 매우 어려운 상태임을 의미하며 연자성 재료인 Ni에

서는 볼 수 없는 현상이다. 이러한 특이한 자성 현상은 Ni분말이 가지는 일반적인 자기구조와 함께 자화 반전을 어렵게 만드는 또 다른 자기구조, 예를 들면, Ni중 일부 격자의 스핀에 canting현상이 일어나 spinglass 상태가 생김으로 강자성 특성 이외에 weak-antiferromagnetic 상이 형성되어 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 즉, 외부 자기장이 가해질 때 표면이나 중심입자의 준안정 상태가 존재할 경우, 분말 중심과 표면간의 colinear한 구조(강자성 구조)와 non-colinear (spin canting)한 구조들간의 교환상호 작용이 발생함으로 비정상적인 자성 현상이 나타나는 것으로 볼 수 있다. 실제로 Yermakov 등은 저온에서 Ni 분말에 높은 자기장이 가해질 경우 자화 반전이 용이치 않은 이유는 표면에서의 canting된 스핀에 의한 non-colinear한 자기구조가 존재하기 때문이라 보고하였으며 가스 응축법을 이용할 분말 표면에 free space가 극대화되어 비정상적인 자성 특성이 잘 나타남을 확인하였다<sup>13)</sup>. 나노 분말 Ni의 경우 15 kOe의 외부 자기장이 가해진 경우에도 자화반전이 되지 않음을 알 수 있다. 실온에서의 Ni의 포화 자화값은 4 K에서의 벌크 Ni의 57 emu/g과 같은 값을 가져 산화로 인한 NiO상이 생성되지 않았음을 알 수 있었다. 전기폭발법으로 Ni 금속 분말을 제조할 매우 짧은 시간 동안 매우 안정적인 분말은 얻을 수 있었다. 아울러 평균 입도 40 nm의 입자 크기에서 non-colinear한 교환상호 작용이 존재함을 알 수 있었다.

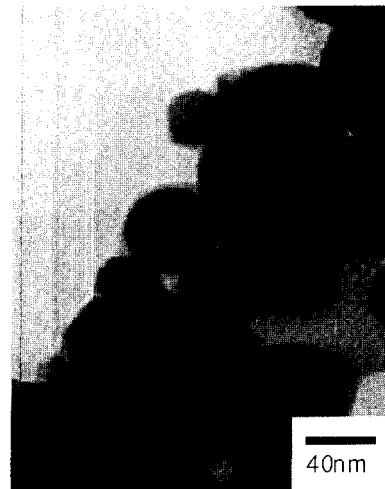
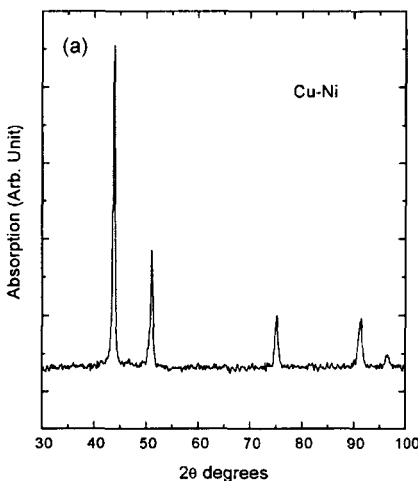


Fig. 5. X-ray diffraction pattern for CuNi powders (a) and TEM images for CuNi powder (b).

### 3.2. Cu-Ni 분말의 구조적 특성과 자기적 성질

X-ray 회절 실험 결과 Cu-Ni 분말은 fcc구조를 가짐을 알 수 있었다. 주 peak의 선폭값으로부터 Scherrer<sup>16)</sup> 방정식을 이용하여 계산한 입자크기는 20 nm이다. 그림 5(a)는 PWE 방법으로 제조한 Cu-Ni 분말의 X-ray 회절도이다. 그림 5(b)는 전기폭발법으로 제조된 Cu-Ni의 HRTEM 측정사진이다. 수 나노미터에서 80 nm 이하까지 입자가 분포되어 있음을 알 수 있다. 자화곡선 측정등을 통하여 볼 때 순수한 Ni의 immiscible한 상태의 20 nm 이하의 미세한 입자가 존재함을 알 수 있게 한다.

자화곡선의 분석으로부터 전기폭발법으로 제조한 합금의 특이한 자화과정을 확인할 수 있었다. 비자성 Cu와 자성이온 Co, Fe를 합금으로 제조할 경우, Co와 Fe의 양이 적을수록 immiscible한 입자가 생성되어 재료들이 hetero구조를 가짐으로 생기는 비정상적인 자화거동을 보이는 것은 이미 보고된 바 있다. 이는 입자 표면에서 극화된 자기모멘트에 의한 non-collinear구조와 내부(core)의 collinear한 자기모멘트 간의 교환 상호 작용이나 Cu-matrix안에 있는 크기가 매우 다른 강자성 비자성의 혼상 cluster와 강자성 cluster의 자기모멘트 효과로 설명할 수 있다. 그런데 이러한 현상이 Cu와 Ni의 합금에서도 같은 양상으로 나타남을 알 수 있었다. Cu와 Ni의 합금의 경우 Ni의 함량이 40%이상일 경우 실온에서는 상자성을 띠게 된다. 본 실험에서 전기 폭발 법으로 제조한 합금은 Cu<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>으로 Ni의 함량이 매우 높은 경우이다.

그러므로 실온에서는 상자성을 띠게 된다. 그러나 그림 5의 자기이력 곡선과 initial 자화 곡선을 비교하면 시료내에 상자성 상태뿐만 아닌 강자성 상태가 일부 존재하는 모습을 보이고 있다. 이는 Ni의 일부가 immiscible한 상태로 존재함을 알 수 있게 한다. 그림 6(a)는 외부 자기장 10 kOe를 가한 상태에서 측정된 상온에서의 자기이력곡선이다. 상자성 상태이므로 포화자화값이 나타나지 않으나 보자력 5 Oe의 자기이력 곡선이 분명히 나타나고 있다. 또한 자기이력 곡선이 외부 자기장 측에 대해 비대칭이 되고 있어 non-collinear한 교환상호 작용이 존재함을 알 수 있다.

그림 6의 (b)는 5 K와 200 K에서 SQUID magnetometer를 사용하여 측정된 initial 자화 값이다. 자화곡선은 서로 다른 자성특성을 가지는 두 개의 상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. Cu-Ni의 자화 곡선은 5 T의 높은 외부 자기장에도 자화 반전을 보이지 않는 상과 작은 외부 자기장에도 쉽게 자화반전이 일어나는 상으로 이루어져 있다. 자화반전이 어려운 이유는 다음 두가지 이유로 볼 수 있다. 첫 번째로 금속내에 비평형 상태가 존재하기 때문이다. 비평형 상태가 생기는 이유는 입자크기가 수 나노미터에서 15 nm에 이르는 초상자성 영역이 존재하기 때문이다. 자화반전이 어려운 또 다른 이유에 대해 Nogueira 등은 자기 모멘트값이 copper matrix내의 cluster크기에 의존한다고 보고하였다<sup>13)</sup>. 그러나 강자성과 Cu와의 합금에서 나타나는 특이한 자화반전의 현상에 대해 Cu내의 강자성 cluster들의 극부 자기모멘트 변화가

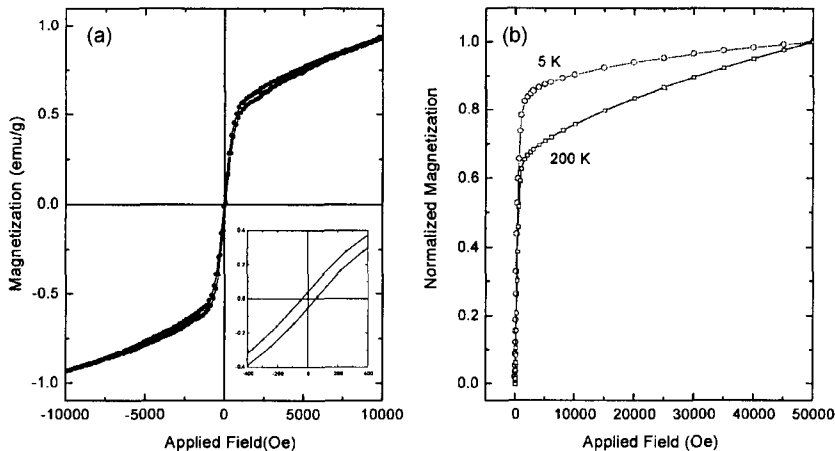


Fig. 6. Hysteresis loop for Cu-Ni powders at room temperature (a) and normalized magnetization curve for Cu-Ni powders (b) at applied field range from 0 to 50 kOe, measured by using a SQUID magnetometer at 5 K and 200 K.

매우 미소하므로 이러한 자화 반전의 어려움은 입자 표면의 non-colinear한 자기구조의 존재로 봐야할 것이다. 특히 전기폭발법으로 제조한 Cu-Ni의 경우 비표면적이 큰 입자가 생성되므로 입자표면의 non-colinear한 자기구조의 생성이 극대화될 것이다.

## 6. 결 론

전기폭발법을 사용하여 제조한 나노결정 Ni과 Cu-Ni의 결정구조는 면심입방구조(fcc)이며 Ni의 경우 산화에 의한 NiO상이 생성되지 않았으며 약 40 nm의 평균입자 크기에서 non-colinear한 교환상호작용이 존재함을 알 수 있었다. Cu-Ni 합금의 경우, 본 실험에서 전기폭발법으로 제조한 합금의 조성이 Cu<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>으로 Cu의 함량이 매우 높은 경우이다. 그러므로 실온에서는 상자성을 띠게 된다. 그러나 자기이력 곡선과 initial 자화 곡선을 비교하면 시료내에 Cu-Ni합금의 상자성 상태 뿐만 아닌 강자성 상태가 일부 존재함을 알 수 있다. SQUID magnetometer를 사용하여 측정된 initial 자화곡선은 Ni과 Cu-Ni이 서로 다른 자성특성을 가지는 두 개의 상으로 이루어져 있음을 알 수 있게 하였다. 또한 Cu-Ni에서의 immiscible alloy의 형성여부는 HRTEM 관찰 등을 통하여 가지적으로 확인을 시도할 필요가 있다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 나노 핵심기술개발사업의 일환인 “나노소재를 이용한 신화학 촉매기술개발사업단”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

## 참고 문헌

1. K. Lu: Mater. Sci. Eng., **R16** (1996) 161.
2. R. H. Kodama: J. Magn. Magn. Mater., **200** (1999) 359.
3. Q. Liu, Z. Xu: J. Appl. Phys., **79** (1996) 4702.
4. J. M. D. Coey: Phys. Rev. Lett., **27** (1971) 1140.
5. V. Franco, X. Batlle and A. Labarta: J. Appl. Phys., **85** (1999) 7328.
6. M. E. McHenry, M. A. Willard and D. E. Laughlin: Prog. Mater. Sci., **44** (1999) 241.
7. Y. G. Yoo, S. C. Yu and W. T. Kim: J. Kor. Phys. Soc., **37** (2000) 565.
8. Y. D. Yao, Y. Y. Chen, S. F. Lee, W. C. Chang and H. L. Hu: J. Magn. Magn. Mater., **239** (2002) 249.
9. L. S. Dorneles, J. G. Borges and L. F. Schelp: Physica B, **320** (2002) 195.
10. S. W. Mahon, X. Song, M. A. Howson and B. J. Hickey: R. Cochrane Mater. Sci. Forum, **225-227** (1996) 157.
11. A. Ye, Yermakov, M. A. Uimin, A. V. Shanuro, A. V. Zarubin, Y. V. Chechetkin, A. K. Shtolz, V. V. Kondratyev, G. N. Konygin, Y. P. Yelsukov, S. Enzo, P. P. Macri, R. Frattini and N. Cowlam: Mater. Sci. Forum, **225-227** (1996) 147.
12. R. N. Nogueira and H. M. Petrilli: Phys. Rev. B, **63** (2001) 012405.
13. A. Ye, Yermakov, M. A. Uimin, A. A. Mysik, A. Yu, korobeinikov, A. V. Korolyov, N. V. Mushnikov, T. Goto, V. S. Gavoko and N. N. Schegoleva: J. Mater., Nano. Mat. (to be published).
14. Y. R. Uhm, S. J. Kim, C. S. Kim, W. W. Kim and C. K. Rhee: J. Appl. Phys. (to be published).
15. Q. Wang, H. Tang, J. Shi and G. Zou: Materials Research Bulletin, **36** (2001) 503-509.
16. Y. R. Uhm, J. G. Lee, K. H. Jeong and C. S. Kim: Mater. Sci. Forum, **373-376** (2001) 165.
17. B. D. Cullity: *Introductoin to Magnetic Materials*, (Anderson-Wesley, Reading, MA, 1972).