

헤테로 구조 Cu-Fe 나노분말의 제조 연구

엄영랑* · 이희민 · 이창규
한국원자력연구원, 원자력나노소재응용랩

Study of Mechanically Alloyed Nano Cu-Fe Particles With a Hetero-Structure

Y R. Uhm*, H. M. Lee and C. K. Rhee

Nuclear Nanomaterials Development Lab., Korea Atomic Energy Research Institute,
P. O. Box 105, Yuseong, Daejeon, 305-600, South Korea
(Received February 15, 2007; Accepted March 10, 2007)

Abstract The magnetic alloys of Cu-Fe ($\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ and $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$) were prepared by a mechanical alloying method and their structural and magnetic behaviors were examined by X-ray diffraction and Mössbauer spectra. The magnetization curves did not distinctly show the saturation at 70 kOe for the concentrated alloys of $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ and $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$. The Mössbauer spectrum of $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ at room temperature shows one Lorentzian line of the paramagnetic phase, whereas the Mössbauer spectrum of $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$ consists of sextet Lorentzian line at room temperature and a centered doublet line. The Mössbauer spectra of $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$ measured in the temperature ranges from 13 to 295 K, implies that $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$ consists of two magnetic phases. One superimposed sextet corresponds to the ferromagnetic iron in Cu and the other one indicates the superparamagnetic iron rich phase.

Keywords : Mechanical alloying, Cu-Fe, Hetero structure

1. 서 론

나노 크기의 결정립을 갖는 자성 재료는 부피에 비해 결정립 계면이 매우 크고, 결정립이 다 자구 형태보다는 단 자구 형태로 존재하는 등 기존의 재료와는 상이한 물성을 나타내는 것으로 알려져 있다¹⁾. 자성 재료의 결정립이 작아지면 초상자성(superparamagnetism) 효과와 같은 기존 벌크 재료에서와는 전혀 다른 특성이 나타나게 된다^{2,4)}. 특히, 나노 결정의 Ni, Cu-Co, Cu-Fe 등 강자성 합금에서는 분말 내부와 표면간의 교환상호 작용에 의해 특이한 효과가 나타난다고 보고 되고 있다⁵⁻⁷⁾. 자성입자는 한계 크기 이하에서는 단 자구 형태로는 존재하지 못하며 단 자구 형태로 존재한다. 때문에 자성 나노입자를 제조한다면 대부분 단 자구 상태를 갖는 입자가 될 것이다. 결정립계의 크기와 자기적 특성간의 상호 관계는 오

랜 기간 동안 연구되어 온 과제이다^{2,4)}. 최근, 자성재료에서의 나노 결정에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며 이들을 자기기록 매체나 센서로 응용하고자 하는 노력이 진행 중이다^{4,5)}.

일반적으로 자성재료의 온도에 따른 자화곡선은 Langevin함수를 따르게 된다. 그러나 제조방법에 따라 단일상이 아닌 immiscible한 복합상이 나타나게 되고 이로 인해 비정상적 자기적 특성을 보이게 된다. 가스응축법(gas condensation)이나 기계적합금화(mechanical alloying, MA)법으로 만든 나노 결정 구조를 가지는 Ni, Cu-Co, Cu-Fe 등의 합금에서는 고전적인 초상자성 이론으로 설명할 수 없는 비정상적 자기 현상이 두드러진다^{8,9)}. 본 논문에서는 기계적 합금화법으로 Cu-Fe 나노 분말을 제조하여 Fe의 도핑양에 따라 나타나는 자기적 현상을 연구하고자 한다.

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-4835; E-mail : uyrang@kaeri.re.kr]

2. 실험방법

자성체 나노분말 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ 와 $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$ 은 기계적 합금화법으로 제조되었다. 기계적 밀링(milling)은 실온의 아르곤(Ar)분위기에서 72시간동안 수행하였으며, 이 후 액체질소를 주입한 후 약 3시간 동안 밀링을 수행하였다. 제조된 분말의 결정구조와 자성특성은 X선 회절과 고자기장 펄스 마그네토미터(pulse magnetometer) 그리고 뫼스바우어 스펙트럼(Mössbauer spectrum)을 이용하여 확인하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기⁹⁾로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사 제품의 Rh금속에 들어있는 실온상태의 30 mCi의 Co 단일 선원을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 기계적 합금화법으로 제조된 Cu-Fe합금 분말의 X선 회절 측정 결과이다. X선 측정으로 기계적합금법으로 제조된 $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$, $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$, 그리고 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ 은 면심입방체(face centered cubic, fcc)구조의 단일상으로 제조되었음을 확인 할 수 있었다. 평균 입자크기는 X선 주회절 피크(peak) (111)의 선폭

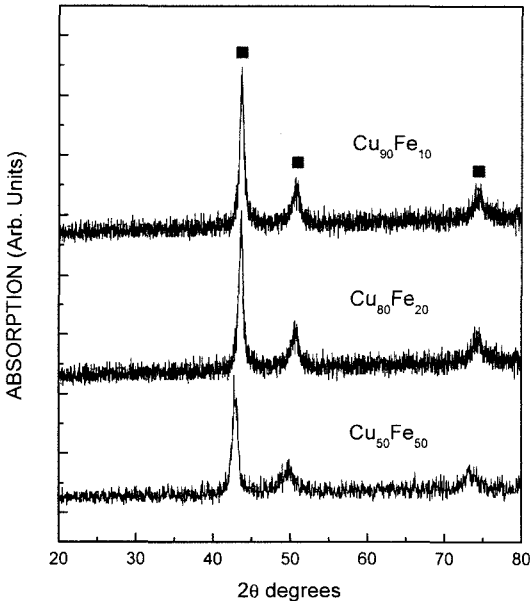


Fig. 1 X-ray diffraction powder diffraction patterns for Cu-Fe alloys.

으로 계산되는 Scherrer relationship을 이용하여 계산하였다. 기계적 합금화로 제조된 Cu-Fe나노 분말의 평균입도는 $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$ 은 115Å, $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ 은 138Å이며, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ 의 경우에는 144Å이다. 단일상의 결정구조로 제조된 것으로 미루어 볼 때 밀링(milling)시간 동안 Fe원자가 Cu matrix안으로 확산되어 제조된 것으로 볼 수 있다.

자화곡선 측정 결과는 제조된 합금 분말이 단일 결정구조를 가질지라도 다양한 자기구조를 가짐을 확인할 수 있다. 단순히 Cu(80%)와 Fe(20%)를 혼합한 경우, 외부자기장을 70 kOe가한 때의 포화자화 값(M_s)은 실온(295 K)에서 40(emu/g)이다. 그러나 시료에 밀링을 가할 경우 포화자화 값은 실온에서 24(emu/g)으로 감소한다. 반면, Cu(90%)와 Fe(10%)를 혼합한 시료의 동일 온도 동일 자기장 하에서의 포화자화 값은 약 19(emu/g)이며, 이를 기계적합금화 처리 후 측정하면 포화자화 값은 $M_s = 14$ (emu/g)으로 감소한다. 이는 밀링시간동안에 Fe원자가 Cu matrix안에 확산되면서 자기모멘트를 이루는 Fe원자들 간의 교환상호작용(exchange interaction)이 감소하는데 그 원인이 있다. 그림 2는 기계적 합금화법으로 제조된 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ 그리고 $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$ 의 외부 자기장을 70 kOe가한 상태에서 측정된 Initial

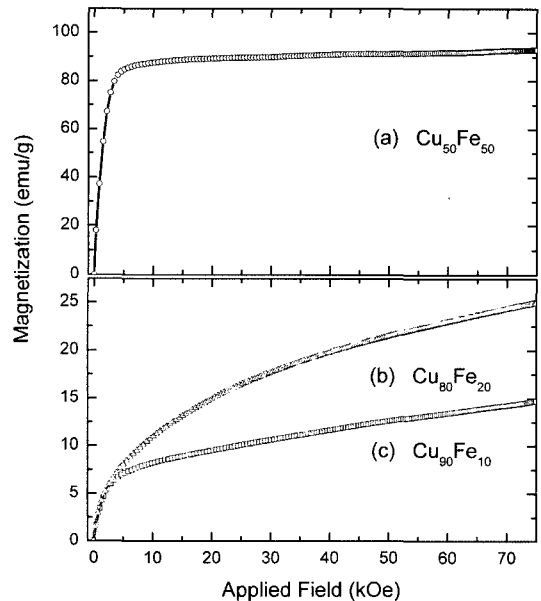


Fig. 2 Initial curves within applied field of ± 80 kOe for (a) $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$, (b) $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$, and (c) $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$ alloys.

(vergin) 곡선이다. $Cu_{50}Fe_{50}$ 의 자화곡선은 외부 자기장이 15 kOe가 되었을 때 이미 포화 값에 도달하여 쉽게 자화반전이 발생하는 것을 확인 할 수 있다. 반면, $Cu_{80}Fe_{20}$ 과 $Cu_{90}Fe_{10}$ 의 자기모멘트 값은 외부 자기장이 70 kOe까지 가해질 때까지 포화 값에 도달하지 못하여 자화반전이 매우 어려운 자기구조가 존재함을 확인 할 수 있다.

평균입자 크기는 같은 기계적 합금화 조건하에서 3d 전이금속 Fe의 도핑양이 감소할 수록 작아짐을 확인 할 수 있었다. 자기모멘트는 입자크기와 매우 밀접한 관련이 있다. 입자 크기가 작아질수록 포화자화 값이 작아지며 초상자성 상이 증가할수록 자화반전이 어려워진다. $Cu_{80}Fe_{20}$ 와 $Cu_{90}Fe_{10}$ 는 포화자화 값이 작으며 자화반전도 매우 어려운 상태임을 나타낸다. 이는 두 가지 혹은 그이상의 서로 다른 자기구조가 존재하기 때문이다. 강자성 교환상호작용을 보이는 자기구조는 3 kOe와 같이 매우 작은 자기장 하에서도 쉽게 포화가 되나 초상자성구조를 가지는 자기구조는 높은 외부자기장 70 kOe를 가하여도 포화자화 값에 이르지 못하는 자기구조를 가짐을 확인 할 수 있다. Cu-Fe와 같은 금속 호스트(host)에 자성이온이 도핑된 경우 강자성체를 나타내는 Fe의 자기정렬은 주변에 최소 2개 이상의 Cu가 nearest neighbor로 점유하고 있을 때 즉, Cu-matrix안에 Fe가 점유할 때 나타나는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. Cu-Fe합금이 강자성이 되거나 초상자성이 되는 것은 입자의 크기와 이방성에 의해 결정된다¹¹⁾. 일반적으로 blocking 온도가 하에서 자성입자는 강자성 특성을 가진다.¹⁰⁻¹²⁾ 자화곡선으로부터 제조된 Cu-Fe합금이 나노결정구조를 포함하고 있음을 확인 할 수 있다. 외부자기장에 따른 자기모멘트 값은 같은 3d 전이금속 Fe의 도핑 양과 밀링 후의 입자크기에 의해 결정된다.

그림 3은 실온에서 측정된 $Cu_{80}Fe_{20}$ 의 뫼스바우어 스펙트럼은(Mössbauer spectrum)이다. 뫼스바우어 스펙트럼은 중앙에 한 개의 quadrupole만이 나타난다. 이 경우 합금 분말 내에 Cu-matrix안에 강자성 정렬(ferromagnetic ordering)을 보이던 3d 전이금속 입자가 존재한다고 볼 수 없다. 그러나 실온에서의 측정 결과만으로는 초상자성체를 확인 할 수는 없다. 이전의 연구 등으로 기계적 합금화로 제조된 $Cu_{80}Fe_{20}$ 의 11 K에서 실온(295 K)까지의 중성자회절 결과로 $Cu_{80}Fe_{20}$ 합금의 강자성 자기정렬이 150 K에서 사라

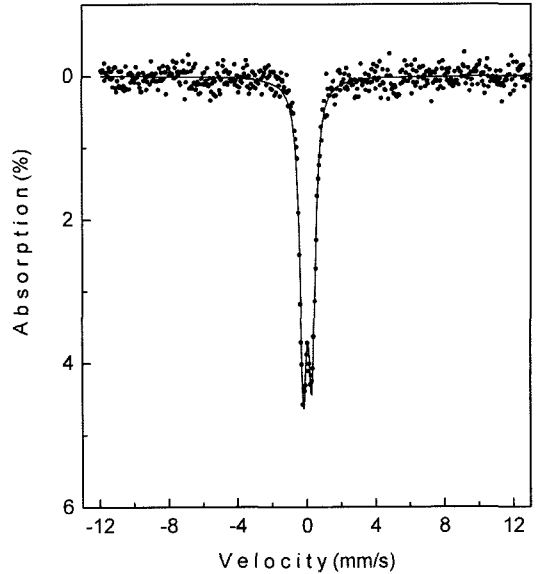


Fig. 3 Mossbauer spectrum for the $Cu_{80}Fe_{20}$ alloy measured at room temperature.

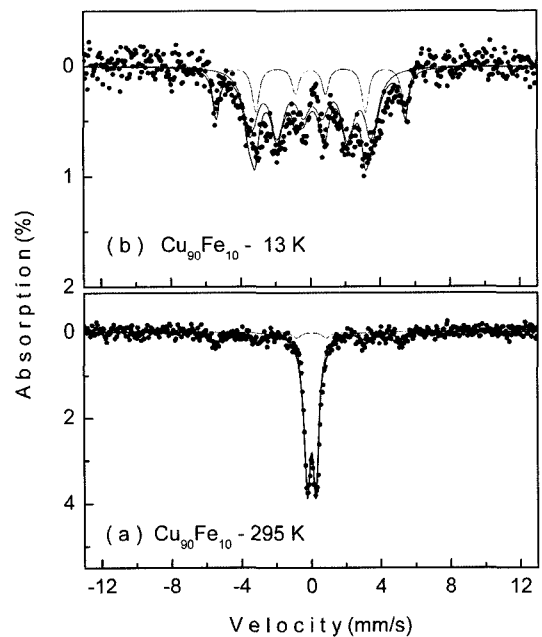


Fig. 4 Mössbauer spectra for $Cu_{90}Fe_{10}$ alloy measured at (a) 295 K and (b) 13 K.

지는 것을 확인 할 수 있다¹³⁾. 때문에 실온에서 측정된 자화곡선과 뫼스바우어 스펙트럼은 제조된 분말이 초상자성 자기정렬을 보임을 확인 할 수 있다.

그림 4는 $Cu_{90}Fe_{10}$ 의 뫼스바우어 스펙트럼이다. 뫼

스바우어 스펙트럼은 13 K부터 295 K까지 측정 하였다. 그림 4(a)는 실온에서 측정한 $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$ 합금의 피스바우어 스펙트럼이다. 스펙트럼상의 6개의 공명 흡수선(zeeman pattern)은 Cu matrix 내의 Fe이온에 의한 강자성 정렬상이다. 스펙트럼 중앙의 quadrupole은 immiscible한 나노크기의 Fe 입자가 분말내에 존재함을 확인 하게 해준다. 초미세자기장(magnetic hyperfine field) 값은 약 333 kOe로 초상자성 Fe상은 실온에서 약 70% 점유하는 것을 확인 할 수 있다. 자화곡선 결과와 비교하여 피스바우어 스펙트럼은 Cu-Fe 합금분말이 초상자성 자기정렬을 보임을 확인 할 수 있다, 그림 4(b)는 13 K에서 측정한 $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$ 의 피스바우어 스펙트럼이다. 스펙트럼 상의 6라인의 공명흡수선 2세트(set)는 Cu matrix안에 도핑된 Fe와 Fe가 과잉된 immiscible한 나노결정상으로 볼 수 있다. 공명흡수선은 전형적인 3:2:1:1:2:3의 비율을 보인다. 초미세자기장 값은 약 337 kOe와 230 kOe이다. 초미세자기장 값이 337 kOe를 보이는 것은 Cu matrix에 Fe가 도핑된 상으로 볼 수 있다. 초상자성 특성은 immiscible한 나노 Fe상으로 저온에서는 강자성 특성을 보인다.

4. 결 론

자성체 나노분말 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ 와 $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$ 은 기계적 합금화법으로 제조 되었다. 평균입자 크기는 Fe의 도핑양이 감소할수록 작아지며 외부자기장에 따른 자기모멘트 값은 인자크기가 작아질수록 감소한다. 자화곡선과 피스바우어 스펙트럼 결과로부터 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ 은 자화반전이 쉽게 일어나는 Cu matrix안에 Fe가 도핑 된 구조만이 존재하는 반면, $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ 와 $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$ 은 Cu matrix안에 도핑 된 Fe에 의한 강자

성상과 Fe가 과잉된 immiscible한 나노결정상으로 구성된 초상자성으로 볼 수 있다.

참고문헌

1. R. W. Siegel and G. E. Fouger: Nanostruct. Master., **9** (1995) 205.
2. M. F. Hansen and S. Morup: J. Magn. Magn. Mater., **184** (1998) 262.
3. R. H. Kodama: J. Magn. Magn. Mater., **200** (1999) 359.
4. Q. Liu and Z. Xu: J. Appl. Phys., **79** (1996) 4702.
5. J. M. D. Coey: Phys. Rev. Lett., **27** (1971) 1140.
6. M. Chatterjee, M. K. Naskar, P. K. Chakrabarty and D. Ganguli: Mater. Lett., **57** (2002) 87.
7. J. T. Kemshead, J. G. Treleaven, F. M. Gibson, J. Uglilstad, A. Rembaum and T. Philip: Prog. Exp. Tumor Res., **29** (1985) 249.
8. 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. Frattni and N. Cowlam: Mater. Sci. Forum, **225-227** (1996) 147.
9. Y. R. Uhm, W. W. Kim, S. J. Kim, C. S. Kim and C. K. Rhee: J Appl. Phys., **93** (2003) 7196.
10. 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: Mater. Sci. Forum, **386-388** (2002) 455.
11. Y. R. Uhm, W. W. Kim and C. K. Rhee: Mater. Sci. Engin. B, **106** (2004) 224.
12. K. E. Gonsalves, S. P. Rangarajan and J. Wang: Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology (Edited by H. S. Nalwa), Academic Press, Vol. 1, **1-21** (2000).
13. Y. R. Uhm, W. W. Kim and C. K. Rhee, "Proceedings of International magnetic conference 2003 (Boston, U.S.A., March 28-April 3, 2003), edited by magnetic society of the IEEE.