

논문 23-3-12

## FeCo 합금의 표면 편석과 질서도

### Surface Segregation and Order of FeCo Alloy

한원근<sup>1,a</sup>

(Wone Keun Han<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

The surface segregation and surface order near the order-disorder phase transition of FeCo alloy was studied through Monte Carlo simulation of an Ising type model Hamiltonian. The results showed that the proper choice of Hamiltonian parameters could reproduce the recent observation of surface order above the transition temperature and that the field term played dominant role.

**Key Words** : FeCo alloy, Surface segregation, Surface order, Phase transition

#### 1. 서론

FeCo 합금은 다양한 조성비(약 40-60% Co)에 대해 낮은 온도에서 질서 상을 갖지만 온도가 높아지면서 조성비에 따라 서로 다른 온도에서 무질서 상으로의 질서-무질서 상전이 과정을 겪는다[1]. 보통의 경우에는, 표면 원자들은 근접 원자 수의 감소로 인해 내부에서보다 약한 결합을 하게 되어 상전이 온도에 접근함에 따라 표면 질서가 내부에서보다 더 빨리 감소하는 경향을 보이게 된다[2]. 하지만 합금의 경우 어떤 한 원자의 표면에서의 농도가 조성비에 비해 증가하는 표면 편석이 가능하게 되면 표면에서의 질서가 합금의 상전이 온도 이후( $T_c$ )까지 남아있기도 한다[3]. 또 이러한 표면 편석에 의해 원자들의 농도 분포가 표면에서부터 내부로 진동하면서 조성비에 접근하는 경향을 보이며, 이 진동의 깊이가 온도의 멱승에 비례함이 알려져 있다[4]. 특히, FeCo(100) 면은 두 하부 격자의 대칭성이 깨지므로 질서도가 남아있을 가능성이 있다[5].

FeCo의 표면을 x-선 산란으로 연구한 결과에 의하면, 표면 편석의 효과에 의해 표면의 질서가

덩어리의 상전이 온도 이후까지 오래 남아 있음이 관찰되었다[3,6]. 본 연구에서는 FeCo(100) 표면에서의 편석과 질서를 Ising 형태의 모형 해밀토니안(hamiltonian)을 이용하여 이를 이론적으로 설명하고자 한다. 이를 위하여 몬테 카를로 모사방법이 사용되었다. 특히, 편석에 의해 형성된 장( $h$ )의 세기에 따른 변화를  $h=0$ (ordinary)에서,  $h=\infty$ (normal)까지 변화시키면서 실험 결과를 설명할 수 있는 해밀토니안의 계수의 범위를 알아보았다.

#### 2. 모형

합금에서 격자 위치에서 원자 교환을 나타내는 모형으로 Ising 모형을 선택하였다[5].

$$H = \sum_{ij} J_{ij} s_i s_j + \sum_i h_i s_i \quad (1)$$

여기서,  $H$ 는 해밀토니안이고  $s_i$ 는 각 원자에 대응되는 스핀으로서  $i$  위치에 Fe(Co) 원자가 있으면  $+1(-1)$ 의 값을 갖게 되는데 이와 같이 표현하면 전체 합금의 구조는  $s_i$ 들의 집합  $\{s_i\}$  즉, 각 격자점에 부여된 스핀 값들을 통하여 알 수 있게 된다. 첫 번째 항은 두 원자 사이의 상호 작용을 나타내며 그 계수  $J$ 의 크기와 부호에 의해 합금이 취하게 되는 구조 즉 질서가 결정되게 된다. 만일  $J$ 의 부호가 양수라면 두 종류의 원자가 서로 인접해

1. 홍익대학교 물리학과

(서울시 마포구 상수동 72-1)

a. Corresponding Author : wkhan@hongik.ac.kr

접수일자 : 2010. 1. 25

1차 심사 : 2010. 2. 12

심사완료 : 2010. 2. 19

있을 때 계의 에너지가 작아지게 되며,  $J$ 의 부호가 음수라면 서로 같은 종류의 원자가 인접해 있을 때 계의 에너지가 작아지게 된다. 또한,  $J$ 의 크기는 두 원자들 사이의 결합력의 크기 즉 질서의 강도를 결정하게 되고 따라서 상전이 온도는  $J$ 의 크기에 비례함이 알려져 있다. 두 번째 항( $h$ )은 각 원자가 느끼는 장이며 한 종류의 원자를 선호하게 하는 역할을 한다. 내부에서는 대칭성 때문에 작용하지 않게 되며 대칭성이 깨지는 표면 영역에서만 작용하게 된다. 첫 번째 항에서와 같은 에너지적인 고찰에 의하면  $h$ 의 부호는 두 원자 중에 어느 원자를 표면 영역에 보다 더 많이 분포하게 하는가를 결정하는 역할 즉, 편석을 만드는 역할을 하고 그 크기는 편석의 세기를 결정하게 된다. 이 연구에서는 원자들 간의 상호작용의 크기가 격자의 위치에 관계없이 같게 하고 또 그 거리는 셋째 최근접 원자까지 만으로 국한시켰으며 장의 경우는 표면층만을 고려하였다. 이러한 사항들을 포함하면 해밀토니안은  $J_1, J_2, J_3$ 와  $h$ 로 표시할 수 있다. 여기서  $J$ 와  $h$ 의 값은 합금이 이루는 기저 구조 및 상전이 온도 등의 실험결과와의 비교를 통하여 얻어지게 된다.

기저 구조는 합금이 0 K에서 갖는 구조이며, 모형 해밀토니안이 최소의 에너지를 갖는 구조이다. 실험적으로 알려진 FeCo의 기저 구조를 재현하도록  $J$ 와  $h$  값을 결정하여야 한다. 이 연구에서는 기저 구조의 가능성이 있는 모형으로 A형, B형, C형의 네 가지 구조를 가정한 후 원하는 구조에 대해  $J$ 와  $h$ 가 가질 수 있는 값의 한계를 얻어내는 방법을 택하였다.

이제 이들 네 가지 모형들 중에서 실험 결과에 맞는 A1 모형이 기저 구조가 되기 위해서는 A1 구조가 가지는 에너지가 최소가 되어야 하며 그것은 다음의 세 가지 조건을 동시에 만족시켜야 함을 의미한다.

- 1)  $E_{A2} > E_{A1} \iff -2N_s h > 0$
- 2)  $E_B > E_{A1} \iff N(4J_1 - 6J_2) - N_s h > 0$
- 3)  $E_C > E_{A1} \iff N(4J_1 - 4J_2 - 8J_3) - N_s h > 0$

우선 조건 1)로부터  $h < 0$ 이 됨을 알 수 있다. 또한 2)와 3)식에서 보면 첨자  $i$ 는 전체 격자에 걸쳐서 변하는 반면 첨자  $s$ 는 표면에만 국한되므로 위 식은 일반적으로 전체 원자의 수와 표면 원자 수의 비에 의존하게 된다. 하지만 일반적으로 덩어리의 원자 수가 표면의 원자 수에 비해 훨씬 많으므로

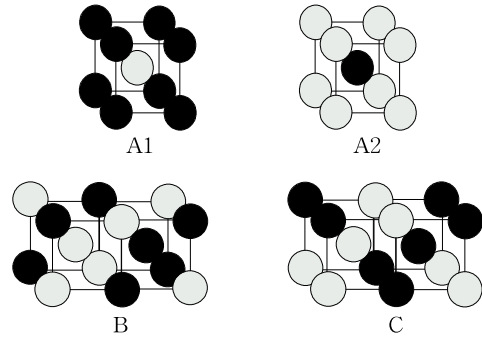


그림 1. FeCo 합금의 기저 상태를 결정하기 위한 네 가지 구조.

Fig. 1. Four different structure to determine the ground state of FeCo ordered alloy.

상호작용 항과 표면 장 항을 서로 독립적으로 각각 양이 되게 해준다면 합금의 크기나 모양에 관계없이 위 식이 성립하도록 해줄 수 있다. 즉,

$$4J_1 - 6J_2 > 0, \quad 4J_1 - 4J_2 - 8J_3 > 0 \quad (2)$$

이렇게 해서  $J$ 와  $h$  값들의 부호와 그 상대적인 크기 관계들이 정해지면 그 구조는 체심 입방 격자 구조에 Fe와 Co 원자가 교대로 나열되어 있는 구조로서 CsCl 구조와 같은 형태가 된다.

### 3. 몬테 카를로 모사 방법

이 연구에서는 합금을 구성하는 두 원자의 조성비가 일정하게 유지되며 또 체심 입방 격자 구조가 상전이가 이루어지는 동안에도 변하지 않는다고 가정한 후 두 원자의 자리바꿈만을 고려했다. 모의실험은 몬테 카를로 방법이 사용되었고 계의 각 단계에서 다음 단계로의 전이는 메트로폴리스 알고리즘에 의해 결정하였다. FeCo의 구조는  $20 \times 20$  크기의 면을  $Z=31$ (또는 61) 층 만큼 쌓아 올린 구조이며 X-Y 평면에 대해서는 주기적인 경계 조건을 적용하여 무한 평면이 되도록 하였고,  $Z=1$ 층과  $Z=31$ 층(또는 61층)이 표면을 형성하도록 하였다. 즉,  $Z$ 에 대해서 홀수인 층에는 Fe가 차지하고 짝수인 층에는 Co가 차지하고 있는 구조가 초기 구조로 주어졌다. 따라서 Fe 원자 개수가 Co 원자 개수보다 한층 만큼 더 많은 조성비를 갖게 되며 이는 FeCo 합금의 조성비에 따른 상전이 온

도 변화에 관한 연구 결과를 보면 상전이 온도가 최대치를 갖는 조성비에 해당한다[1].

이러한 구조에 대해 낮은 온도에서부터 시작하여 높은 온도로 온도를 높여 가면서 계산하였으며 각 온도에 대한 시뮬레이션이 끝날 때마다 그 온도에서의 열역학적인 양들을 구하였다. 하지만 실험 과정에서는 볼츠만 상수( $k_B$ )를 1로 잡아  $J$ ,  $h$  그리고 온도  $T$ 등을 차원이 없는 양으로 계산하였고 이들이 실제 물리적인 의미를 갖기 위해서는 각각 에너지와 온도의 차원이 되도록 변환을 해주어야 하며 이는 실험 연구에서 얻어진 결과들과 비교하는 방법에 의해 가능하다.

각 온도에서의 실험 과정을 보면 먼저 두 원자의 교환 여부를 묻는 과정을 전체 격자 수 만큼 반복하고 이러한 과정을 다시 몬테 카를로 횡수만큼 반복해서 얻어내게 된다. 이 몬테 카를로 반복 횡수는 여러 차례의 예비 실험을 통해 계가 충분히 평형 상태로 되는 횡수를 경험적인 방법에 의해 결정하였는데 이 연구에서는 먼저 통계 처리에 포함하지 않은 상태에서 10000회만큼 반복하여 평형 상태가 되도록 했고 그리고 나서 그 다음 10000회만큼을 더 반복하여 이 때 얻어진 결과만으로 통계 처리에 이용하였다.

먼저 각 온도에서의 계의 내부 에너지와 비열을 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$E = \langle H \rangle \quad (3)$$

$$C_v = \frac{1}{N} \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{k_B T^2} \quad (4)$$

여기서  $\langle \dots \rangle$ 는 열역학적 평균이고,  $E$ 는 계의 각 온도( $T$ )에서의 내부 에너지이고  $C_v$ 는 비열이다. 이를 통해, 상전이 온도 부근에서 내부 에너지가 급격히 변화함과 비열이 발산하는 함을 확인할 수 있다.

그리고 각 층별 질서도와 농도의 변화를 계산하였는데 먼저 질서도를 보면 표면과 덩어리의 질서 구조의 차이를 확인하고 상전이 과정에서 계가 질서 상태에서 무질서 상태로 변화하는 과정을 관측할 수 있게 해준다.

$$\eta(Z) = \frac{1}{N_Z} \left\langle \sum_i s_i^Z s_i' \right\rangle, \quad 0 \leq \eta(Z) \leq 1 \quad (5)$$

여기서  $\eta(Z)$ 는  $Z$ 층에서의 질서도이며  $s_i$ 는 실험 중 스핀 값이고,  $s_i'$ 는 기저 상태에서 주어진 스핀 값

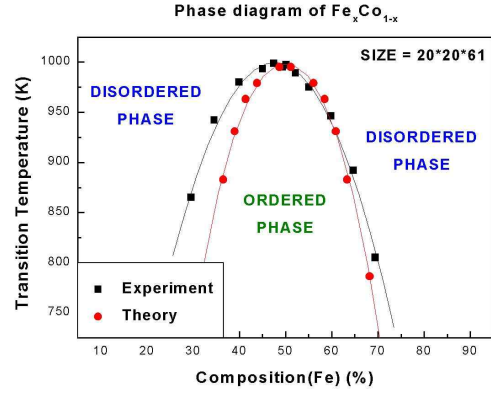


그림 2. FeCo 합금의 상도표.  
Fig. 2. Phase diagram of FeCo alloy.

이고  $N_Z$ 는  $Z$ 층을 이루는 전체 원자의 개수이다.  $\eta(Z)$ 가 1(0)이면 완전한 질서(무질서) 상태를 나타낸다.

마지막으로 두 원자의 층별 농도 변화를 관찰하였다.

$$\lambda(Z) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{N_Z} \left\langle \sum_i s_i^Z \right\rangle + 1 \right), \quad 0 \leq \lambda(Z) \leq 1 \quad (6)$$

여기서  $\lambda(Z)$ 는  $Z$ 층에서의 농도이며  $N_Z$ 는  $Z$ 층을 이루는 전체 원자의 개수이다.  $\lambda(Z)$ 가 1(0)이면 Fe(Co) 원자만 있는 상태이다.

#### 4. 결과

본 계산에서 얻어진 FeCo 합금의 상도표를 그림 2에 나타내었는데 기존에 이미 알려진 실험 결과는 닫힌 사각형으로 표시하였고 이 연구에서 얻어진 것은 열린 원으로 나타내어 비교하였다. 이를 보면 Fe 원자와 Co 원자 간의 조성이 큰 차이를 보이게 되는 가장자리 영역에서는 두 결과가 다소 차이를 보이지만 이 연구에서 수행된 것과 같은 경우인 조성이 50% 근방에서는 두 결과가 잘 일치함을 확인할 수 있으며 이는 최근접 원자들 간의 상호작용만을 고려하여도 FeCo 합금의 임계 현상을 적절히 설명해 줄 수 있음을 보여준다.

그림 3은 장이 있는 경우에 이 장의 세기의 변화에 따른 표면 질서도의 변화 양상을 덩어리와 대비시켜 보여 준다. 그림을 보면 장이 없는 경우

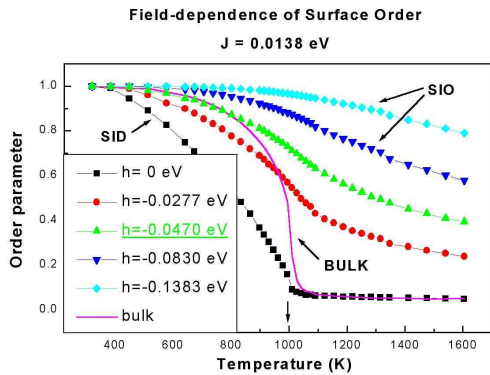


그림 3. 장의 세기에 따른 표면 질서도.  
Fig. 3. Filed dependence of surface order.

에는 덩어리 보다 먼저 무질서해지던 표면이 장이 인가되고 그 세기가 강해짐에 따라 무질서해지는 경향이 점점 둔화되고 있고 또 충분히 강한 장에 대해서는 덩어리보다도 훨씬 더 오랜 동안 질서를 유지함을 알 수 있으며 또 덩어리의 상전이 온도 ( $T_c$ ) 이후에도 표면은 여전히 약하지만 질서를 유지하고 있음을 보이는데 이는  $T_c$ 에 이르러 덩어리는 완전히 무질서해짐으로써 두 원자 사이의 교환 에너지가 거의 0이 된 반면 표면은 장에 의한 질서 유지력 때문에 표면에서의 교환 에너지가 0보다 큼으로써 원자들 사이의 교환이 표면보다는 덩어리에서 활발히 일어나게 되어 표면의 질서가 지속되고 있기 때문인데 이는 결국 장은 표면의 상전이 온도( $T_c^{surf}$ )를 보다 더 높이는 역할을 함을 의미한다.

그림 3에서 보면  $h = 0$  eV인 경우에는 온도가 올라감에 따라 표면에서의 무질서를 시작으로 무질서가 덩어리에까지 영향을 미쳐 결국 상전이 온도 이후에는 둘 다 완전히 무질서하게 되는 표면 유도 무질서(surface-induced disorder: SID) 현상을 보이고 있고  $h = -0.1383$  eV인 경우는 거꾸로 높은 온도에서 낮은 온도의 방향으로 고려해 보면 표면이 먼저 질서 형태를 취하면서 온도가 더 낮아짐에 따라 덩어리에서의 질서를 이끌어 내는 표면 유도 질서(surface-induced order: SIO) 현상이 나타나고 있으며 나머지 경우에는 기존의 실험 결과들에서 알려진 바와 같이 SID와 SIO가 서로 뒤섞여 있는(cross-over) 양상을 보이고 있다.

이러한 장의 역할을 보다 분명히 나타내 주는 현상이 바로 표면 편석인데 표면 편석이란 합금을

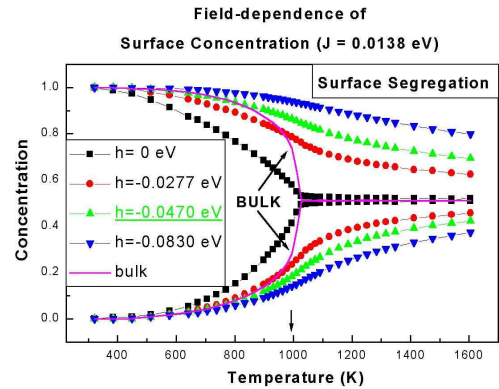


그림 4. 장의 세기에 따른 표면 편석.  
Fig. 4. Filed dependence of surface segregation.

이루는 어느 원자의 표면에서의 농도가 덩어리에서의 농도에 비하여 현저히 높아지는 현상을 말한다. 그림 4를 보면 상전이를 거친 후에 덩어리에서의 Fe 원자의 농도가 50%정도인 반면 표면에서의 농도는 매우 큰 값을 갖고 있으며 이는 장  $h$ 의 세기에 따라 현저히 증가함을 알 수 있다. 이는 초기 조건에 의해 주어진 표면에서의 농도를 어느 정도 유지하고 있음을 의미하며 그 만큼 제 2 층에 있던 Co 원자와의 교환 빈도가 낮음을 의미하게 되어 표면이 보다 더 오래 질서를 유지하게 하는 역할을 한 것으로 해석되며 위의 그림 3에서의 주장을 뒷받침 해주는 것이다.

또한 장이  $h = -0.0470$  eV 정도가 되면 덩어리와 표면의 질서도의 변화 속도가 거의 같아지게 됨이 드러나게 되는데, 이때의  $h$  값은 SIO와 SID가 서로 섞여 있던 상태에서 SIO로의 완전한 전이를 가름하는 경계값이 됨도 알 수 있다.

## 5. 고찰

장이 없는 경우, 상전이 온도 이전에서 덩어리 보다는 표면이 먼저 무질서해지는 경향을 보이는데 이는 표면에서의 대칭성의 결여에 의한 것으로 이해될 수 있다. 예를 들어 합금이 기저 구조인 상태에서만 생각해 보면 덩어리에서는 최근접 원자의 개수가 8개이므로 하나의 원자 쌍을 교환하는데  $28J$ 의 에너지가 증가하는 반면 표면에서는 최근접 원자의 개수가 4개이므로  $20J$ 의 에너지가 증가하게 된다. 따라서 덩어리의 원자 쌍이 교환되기

보다는 표면의 원자 쌍을 교환하기가 더 쉬워지기 때문임을 알 수 있다. 또한 상전이 온도를 지나서는 합금이 완전히 무질서해진 상태이므로 덩어리에서와 표면에서 모두 교환 에너지가 거의 0으로서 같게 되어 덩어리와 표면간의 어떤 선호 경향이 없게 되므로 질서도에 있어서 서로 같은 값을 갖게 된다.

하지만 장이 가해진 경우( $h \neq 0$ ), 이 장은 Fe 원자를 표면으로 보내는 역할을 한다. 만일 Fe 원자가 이미 표면에 있는 경우는 이 Fe 원자를 계속해서 표면에 있도록 속박하는 역할을 한다. 이러한 경향은  $h$ 가 커질수록 강해지며 표면에서의 질서도가 점점 증가하게 된다. 어떤 값에 이르러서는 덩어리에서와 질서도가 같아지게 되고 또 보다 큰  $h$ 의 경우에는 덩어리보다 더 큰 질서도를 갖게 된다. 이를 상전이 온도 이전의 합금의 기저 구조에 대해 다시 분석해 보면,  $h$ 는 표면에서만 작용하므로 덩어리에서의 교환 에너지는 여전히  $28J$ 인 반면 표면에서의 교환 에너지는  $20J - 2h$ 가 된다. 즉, 장  $h$ 에 따라 교환 에너지가 결정되며 이들 두 에너지를 비교해 보면  $h = -4J$  즉,  $h/J = -4$ 인 경우에는 덩어리에서의 교환 에너지와 표면에서의 그것이 서로 같게 되어 덩어리와 표면의 무질서 정도가 거의 같게 되는데 이는 결과에서 나타난 값과 약간의 차이가 있지만 경향은 일치함을 알 수 있다. 둘 사이의 이 차이는 위의 고찰이 기저 구조에 국한된 것인 반면 실제 실험에서는 온도가 올라감에 따라 기저 상태가 아닌 다른 모든 상태에서 값이 얻어지기 때문이며 결과를 자세히 보면  $h = -0.0470$  eV 근처에서 갈라짐을 알 수 있다. 또한 상전이 이후를 보면 덩어리는 이미 완전히 무질서해진 상태이므로 교환 에너지가 거의 0이 된 반면 표면은 장  $h$ 에 의해 강하게 유지되어 Fe 원자의 편석 현상을 보이고 있고 또한 이중 결합성에 의해 둘째 층은 Co 원자가 유도되므로 그 교환 에너지가 0보다 크게 되어 교환하기가 더 어려워지기 때문에 질서도가 덩어리보다 높게 나타나게 된다.

## 6. 결론

표면에서의 대칭성의 결여는 표면이 덩어리보다 먼저 무질서하게 하는 역할을 하는 반면 Fe 원자의 표면 편석은 표면에서의 질서를 보다 오래 유지하는 역할을 함을 알았으며, 완전한 표면 유도

질서가 일어나는 경계값으로  $h_c = -0.0470$  eV를 얻었다.

본 연구를 통하여 x-선 실험을 통하여 얻어진 FeCo 표면에 나타나는 표면 유도 질서 현상을 적절한 헤밀토니안 계수를 택한 Ising 모형으로 설명할 수 있음을 밝혔다. 추후 연구에서 표면에서의 임계 현상을 더욱 세밀하게 살펴보는 것이 요구된다.

## 감사의 글

이 논문은 홍익대학교 2002학년도 학술연구진흥비에 의하여 지원되었음. 본 연구를 도와준 김성민에게 감사드립니다.

## 참고 문헌

- [1] J. A. Oyedele and M. F. Collins, "Composition dependence of the order-disorder transition in iron-cobalt alloys", Phys. Rev. B., Vol. 16, Issue 7, p. 3208, 1977.
- [2] H. Dosch, L. Mailander, R. L. Johnson, and J. Peisl, "Critical phenomena at the Fe<sub>3</sub>Al(110) surface: a glancing angle x-ray scattering study", Surf. Sci., Vol. 279, Issue 3, p. 367, 1992.
- [3] S. Krimmel, W. Donner, B. Nickel, H. Dosch, C. Sutter, and G. Grubel, "Surface segregation-induced critical phenomena at FeCo(001) surfaces", Phys. Rev. Lett., Vol. 78, Issue 20, p. 3880, 1997.
- [4] H. Reichert, P. Eng, H. Dosch, and I. K. Robinson, "Thermodynamics of surface segregation profiles at Cu<sub>3</sub>Au(001) resolved by x-ray scattering", Phys. Rev. Lett., Vol. 74, Issue 11, p. 2006, 1995.
- [5] A. Drewitz, R. Leidl, T. W. Burkhardt, and H. W. Diehl, "Surface critical behavior of binary alloys and antiferromagnets: dependence of the universality class on surface orientation", Phys. Rev. Lett., Vol. 78, Issue 6, p. 1090, 1997.
- [6] U. Ritschel, "X-ray scattering at FeCo(001) surfaces and the crossover between ordinary and normal transitions", Phys. Rev. B., Vol. 57, Issue 2, p. R693, 1998.