

비정질 Fe₉₀Zr₁₀의 중수소 주입효과

박춘만 · 강세권 · 이경복 · 김철구 · 남균

연세대학교 물리학과

장경호 · 김윤배 · 김창석

한국표준연구소

(1991년 9월 5일 받음)

melt-spinning 방법에 의해 제조된 비정질 Fe₉₀Zr₁₀ ribbon에 전해수소화 반응법에 의해 중수소를 주입하였다. 중수소가 주입된 D₂Fe₉₀Ze₁₀계의 자기적 성질에 대하여 연구하였다. 이 결과와 이미 보고된 수소가 주입된 H₂Fe₉₁Zr₉계의 결과와 비교하여 자기적인 성질에 미치는 phonon의 효과에 대하여 연구하였다. 또한 Mossbauer분광법을 이용하여 Curie온도 T_c를 조사한 결과 중수소가 주입되기 전 시료의 T_c보다 75K 상승하였는데, 이는 수소 주위의 local deformation에 의한 것으로 보인다. 그리고 Mossbauer분광법에서 얻은 D₂Fe₉₀Zr₁₀의 자발 자화율을 온도의 함수로 표시하여, 중수소를 주입하지 않은 Fe₉₀Zr₁₀의 자발 자화율과 비교한 결과 중수소 주입시 교환 상호작용의 요동이 줄어들어 확인되었다.

I. 서 론

비정질 Fe-Zr합금의 중수소 주입효과를 조사하는 것은 몇 가지 이유에서 매우 중요한 실용적 의미를 지닌다. 이미 비정질 Fe-Zr계는 수소를 매우 잘 흡수함이 알려져 있으며[1], 따라서 비정질 Fe-Zr계는 잠재적인 수소 저장 용기로 활용이 기대되고 있다. 또한 Fe의 몰비가 전체의 37.5% 이상인 비정질 Fe-Zr계는 T_c가 200K 정도인 강자성 물질이 되고[2], 이 계에 수소를 주입하면 T_c가 60K 이상 증가하여 상온에서 soft magnets가 된다는 보고가 있었다[3]. 이와같은 T_c의 증가에 대한 원인을 설명하고자 하는 다양한 시도가 있었으며[3, 4], 이들을 이용한 비정질 Fe-Zr 기억소자의 개발 가능성을 생각할 수 있다.

금속의 자기적 성질에 대한 원인은 현재도 명확하게 밝혀져 있지 않으며, 이를 규명하는 것은 물리적으로 매우

중요한 문제중의 하나이다. 금속의 자기적 성질을 spin fluctuation이나[5] spin density wave 등[6]으로 설명하고자 하는 많은 시도들이 있었으나, 이들 역시 금속의 자기적 성질에 대하여 만족할만한 설명을 못하고 있다.

이에 반해 itinerant electron magnetism에 있어서 phonon의 영향이 매우 중요하다는 주장들이 있으며[7], 이는 상당히 논란의 여지를 남기고 있다. 자기적 성질에 대한 이러한 phonon의 영향은 금속 자성 물질의 원소를 동위원소로 대체하면 검증이 가능하리라 생각할 수 있다.

따라서 본 실험은 itinerant electron magnetism의 원인을 규명하는 실험의 준비단계로서 비정질 Fe₉₀Zr₁₀의 시료에 중수소를 주입한 후 자기적 성질의 변화를 측정하여, 수소를 주입한 경우와 비교함으로써 자기적 성질에 대한 phonon의 영향을 밝히고자 하며, 이는 금속 자성의 원인을 탐구하는데 있어서 매우 중요하리라 판단된다.

II. 실험

Liquid quenching에 의해 비정질이 형성되는 eutectic 영역에 속하는 90 at.%의 Fe와 10 at.%의 Zr합금은 Ar분위기속에서 arc melting법에 의해 만들어졌으며, 합금의 균질성을 좋게하기 위하여 여러번 용융시켰다. Ar 분위기 속에서 melt spinning법에 [8] 의해 약 2mm의 폭과 20 μ m의 두께를 가지는 리본을 만들었다. 시료는 X-선 회절분석을 통하여 비정질임을 확인하였고, 상온에서 자화를 측정과 Mössbauer 측정을 통하여 상자성체임을 확인하였다. 중수소 주입은 보통 사용되는 전해수소화 반응법 [9]에 의해 행하여 졌으며, 전해질은 0.1 mol LiOD를 용해시킨 D₂O를 사용하였고 전류는 100mA를 흘렸다. 반응 시간은 각 2시간, 4시간, 6시간이었으며 주입된 중수소의 양은 수중 형량법 [10]에 의한 밀도 측정으로서 결정하였다.

중수소가 주입된 D_xFe₉₀Zr₁₀은 상온에서 vibrating sample magnetometer를 이용하여 자기이력곡선을 측정하였으며, 온도를 변화 시키면서 Mossbauer 흡수선을 관측하였고, 이 측정 결과로부터 온도에 따른 평균 초미세 자기장의 세기를 구하였다.

III. 결과 및 토의

수중 형량법에 의해 측정된 D_xFe₉₀Zr₁₀의 밀도 변화를 반응시간의 함수로 그림 1에 나타내었다. 오차의 폭이 넓음에도 불구하고 반응시간이 증가함에 따라 D_xFe₉₀Zr₁₀ 밀도의 명확한 증가를 보여주고 있으며, 6시간 반응시 밀도는 0시간과 4시간 사이에서 관찰되는 밀도의 선형적 증가로부터 약간 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 6시간이상 반응시 주입되는 중수소의 양이 포화상태에 이르게 됨을 나타내는 것으로 판단된다. Schroeder는 [11] 비정질 Fe-Zr계에 수소를 주입하였을 때, 수소의 양이 작을 경우 수소는 Zr의 정사면체 구조 속으로 들어가고 수소의 양이 많을 경우, 정사면체 구조를 채운 후 나머지 잉여의 수소는 Fe-Zr계에 남아있는 정사면체 구조를 이루지 못한 excess free volume를 점유한다고 보고하였다. 또한 수소가 정사면체 구조 속으로만 들어갔을 경우에는 시료의 탄성이 크고, 수소가 excess free volume를 점유한 경우는 탄성이 적다고 보고하였다. 중수소를 주입한 D_xFe₉₀Zr₁₀의 경우 모든 시료에서 큰 embrittle 현상을 보였으며, 이는 Schroeder의 해석을 따르면 [11] 주입된 중수소가 excess free volume를 점유하고

있음을 보여주는 것이다. 그림 1에서 관측한 밀도 변화로부터 계산된 중수소의 몰비를 표 I에 실었으며 최대 x=147까지 주입됨을 확인하였다.

Table I. The magnetic properties of D_xFe₉₀Zr₁₀ versus reaction time.

Time(hr)	0	2	4	6
x	0	47	110	147
T _c (K)	235	310	340이상	
σ_{max} (emu/g)		91.6	96.0	90.8
coercive force(Oe)	1.08×10^2	1.04×10^2	1.05×10^2	1.04×10^2

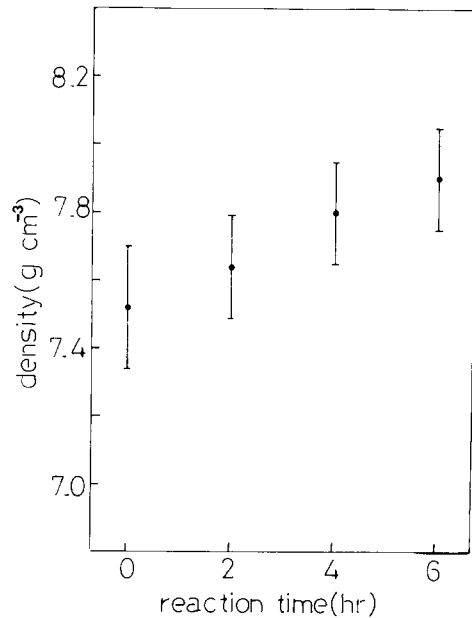


Fig.1. The densities of D_xFe₉₀Zr₁₀ versus reaction time.

그림 2는 상온에서 측정된 비정질 D₁₇Fe₉₀Zr₁₀의 자기이력 곡선이다. 비정질 D₁₇Fe₉₀Zr₁₀은 상온에서 강자성체로 전이하였으며, 또한 연자성 특성을 나타냄을 알 수 있다. 그림 2로부터 구한 σ_{max} 는 91.6 emu/g이며 coercive force는 1.8×10^2 Oe이다. x=110과 147일 때의 자기이력 곡선은 그림 2와 매우 유사하여 모두 상온에

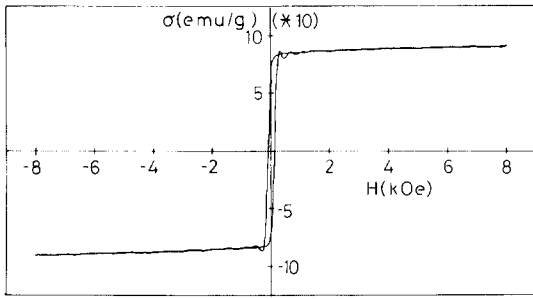


Fig.2. B-H hysteresis graph of D_xFe₉₀Zr₁₀.

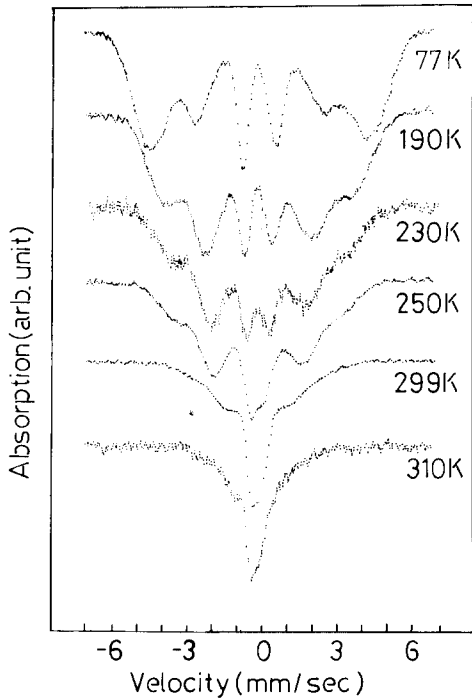


Fig.3. Mössbauer spectrums of D₄₇Fe₉₀Zr₁₀ at various temperature.

서 연자성 특성을 나타냄을 알 수 있었으며, x=110일 때 $\sigma_{max}=96.0$ emu/g과 coercive force= 1.05×10^2 Oe이고, x=147일 때 $\sigma_{max}=90.8$ emu/g 그리고 coercive force= 1.04×10^2 Oe임을 측정하였다. 이러한 값들은

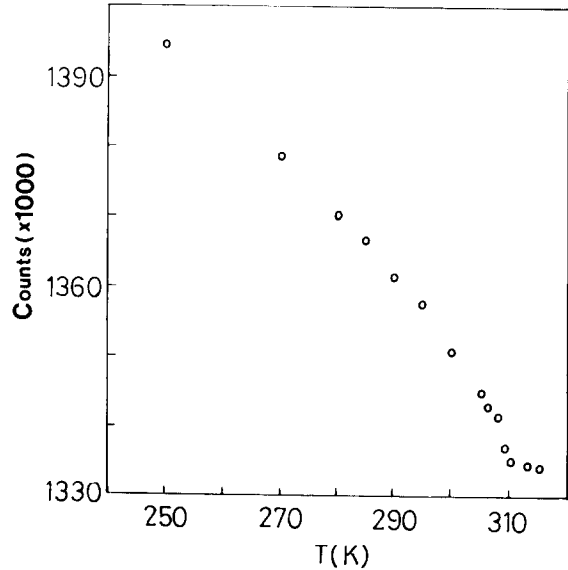


Fig.4. Mössbauer counts of D₄₇Fe₉₀Zr₁₀ at zero velocity versus temperature.

$\sigma_{max} = \pm 2.6$ emu/g, coercive force = $\pm 0.005 \times 10^2$ Oe의 오차 범위내에서 동일하고, 따라서 σ_{max} 와 coercive force는 주입된 중수소의 양에 의존하지 않음을 보여준다.

D₄₇Fe₉₀Zr₁₀의 온도에 따른 Mossbauer 흡수선의 변화를 그림 3에 나타내었다. 또한 γ -선원의 속도가 0일 때 온도에 따른 D₄₇Fe₉₀Zr₁₀ Mössbauer spectrum의 세기를 그림 4에 그렸다. 저온에서는 시료가 강자성체이므로 4중극 분열을 한다. 따라서 γ -선원의 속도가 0일 때 γ -선의 흡수가 줄어들어 count수가 많아지고, 온도가 증가함에 따라 4중극 분열이 줄어들므로 γ -선의 count수가 줄어들음을 알 수 있다. 그림 3,4에서 T=310K에서 완전히 상자성체로 변화하였음을 알 수 있다. 이는 중수소가 주입되지 않은 Fe₉₀Zr₁₀의 $T_c=235K$ [12]와 비교하면 T_c 는 75K 상승하였음을 알 수 있으며, 또한 이성질체 이동 δ 는 Fe₉₀Zr₁₀의 -0.11 mm/sec[13]과 비교하면 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이러한 T_c 변화의 원인은 작은 이성질체 이동과 급격한 magnetic ordering의 변화로부터 Wronski 등의 해석[4]에 따라 interstitial deuterium 주변의 local deformation에 의해 Fe원자간의 교환 상호작용이 크게 변하기 때문인 것으로 판단할 수 있다. 이러한 local deformation은 중수소 자체의 크기에 의한 Fe-Fe 원자간 거리의 팽창, 중수소 주입에 의한 internal stress의 변화, 그리고 중수소에 의한 전기적 상호작용 등에 의

해 나타날 수 있다. 그러나 이러한 local deformation의 정확한 원인을 규명하기 위하여 비정질 구조 분석을 통하여 중수소 주입에 따른 Fe-Fe 원자간 간격과 배위수에 대하여 계속적인 연구가 필요하다. 한편 이와같이 T_c 가 75K 상승한 결과는 Fujimore 등이 보고한[3] $H_{43}Fe_{91}Zr_9$ 의 경우에 T_c 가 수소 주입전보다 57K 증가한 보고와 거의 같은 크기로서, Fe-Zr계에서는 수소 또는 중수소를 주입하였을 때 자기적 성질의 변화에 차이가 거의 없음을 나타내는 것이다.

그림 5는 $D_{110}Fe_{90}Zr_{10}$ 의 온도에 따른 Mössbauer 흡수선의 변화를 그린 것이다. 최하단의 290K 측정 결과는 358K까지 온도를 상승시키면서 흡수선을 측정한 후 다시 290K으로 온도를 내려 흡수선을 측정한 것이다. 그림으로부터 $D_{110}Fe_{90}Zr_{10}$ 인 경우 358K에서도 여전히 강자성체임을 알 수 있다. 그러나 358K까지 온도를 상승시킨 후 290K에서 측정한 Mössbauer 흡수선은 온도를 상승시키기 전의 Mössbauer 흡수선보다 사중극 분열의 세기가 감소한 모양을 보여준다. 이러한 Mössbauer 흡수선 모양의 변화 원인을 조사하기 위하여 $D_{110}Fe_{90}Zr_{10}$ 을 24시간동안 373K에서 열처리한 후 다시 온도를 변화

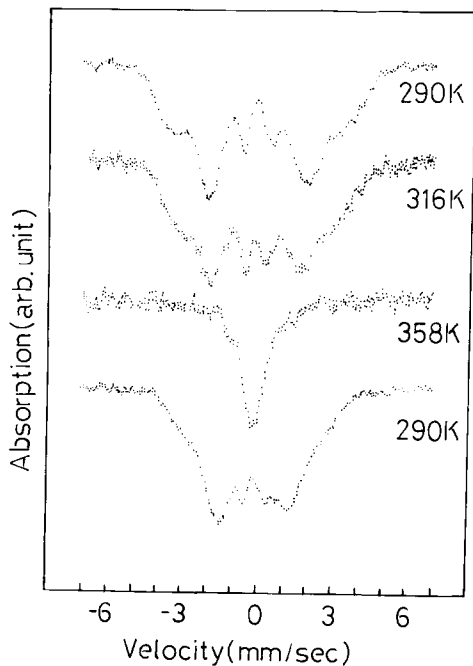


Fig.5. Mössbauer spectrums of $D_{110}Fe_{90}Zr_{10}$ at various temperature.

시키면서 Mössbauer 흡수선을 측정하였다. 그 측정결과를 그림 6에 나타내었고 이 경우 340K에서 상자성체가 되었음을 알 수 있다. 이러한 T_c 의 감소는 $D_{47}Fe_{90}Zr_{10}$ 의 온도에 따른 Mössbauer 흡수선의 변화와 Wronski 등의 결과[4]로부터 373K 이상의 온도에서 열처리시 중수소가 $Fe_{90}Zr_{10}$ 으로부터 방출되기 때문임을 알 수 있다.

그림 7은 $D_xFe_{90}Zr_{10}$ 계에서 $x=47$, $x=110$ 의 Mössbauer 흡수선으로부터 계산된 평균 초미세자기장의 세기를 온도의 함수로 그린 것이다. x 가 증가함에 따라 평균 초미세자기장의 세기는 온도 축을 따라 평행 이동하였음을 알 수 있고, 373K에서 24시간 열처리한 $x=110$ 의 평균 초미세자기장 세기의 그림은 열처리하지 않은 $x=110$ 의 그림과 $x=47$ 일때의 그림 사이에 있음으로서, 373K에서 열처리할 경우 중수소가 방출된다는 앞의 설명과 잘 일치한다.

Fe 또는 Ni과 같은 강자성 결정의 온도에 대한 자발 자화율의 변화는 Brillouin 함수를 따른다는 것은 잘 알려진 사실[14]이며, 비정질 강자성 물질의 온도에 대한 자발 자화율의 값은 같은 온도에서의 강자성 결정보다 작다는 실험 사실이 보고[15]되어 지고 있다. Harris 등

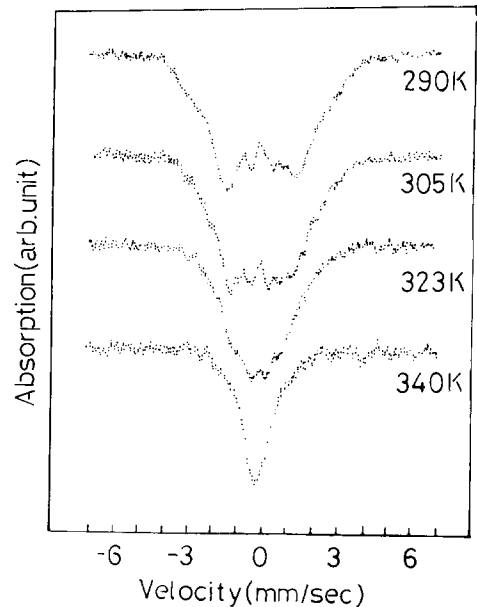


Fig.6. Mössbauer spectrums of $D_{110}Fe_{90}Zr_{10}$ at various temperature. Annealed at 373K for 24 hrs.

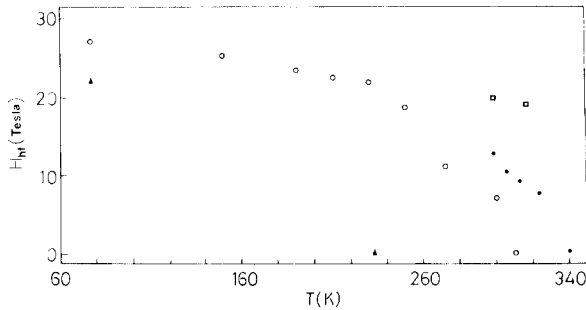


Fig.7. The average magnetic hyperfine field of D_xFe₉₀Zr₁₀ at various temperature.
 (▲ : Fe₉₀Zr₁₀, ○ : D₄₇Fe₉₀Zr₁₀
 ● : D₁₁₀Fe₉₀Zr₁₀ before annealing
 □ : D₁₁₀Fe₉₀Zr₁₀ after annealing)

[16]은 이러한 현상을 교환 상호작용의 요동 때문이라고 설명하였으며, Handrich는[17] molecular field 근사와 교환 상호작용의 요동으로부터 자발 자화율을 계산하였다. Handrich의 결과에 의하면 자발 자화율은

$$\frac{M(T)}{M(0)} = 1/2 \{ B_1 [(1 + \Delta)X] + B_2 [1 - \Delta]X \} \quad (1)$$

로 주어지며, 이때

$$X = \frac{3S}{S+1} \frac{T_c}{T} \frac{M(T)}{M(0)} \quad (2)$$

이고, Δ는 서로 인접한 두 spin사이의 평균적인 교환 상호작용로부터의 요동을 나타내는 양으로

$$\Delta = [\langle \Delta J^2 \rangle / \langle J^2 \rangle]^{1/2} \quad (3)$$

이며, S는 총 각운동량, J는 spin사이의 상호작용을 나타낸다. Kaul 등에 따르면[18], 보통의 비정질 물질인 경우

$$0.3 \leq \Delta \leq 0.5 \quad (4)$$

이나, Yamamoto 등이 실험한 바에 따르면[15] Fe₉₂Zr₈인 경우

$$\Delta = 0.6 \sim 0.8 \quad (5)$$

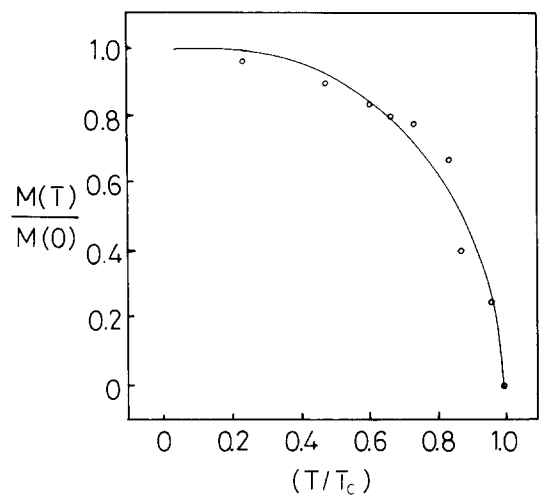


Fig.8. The reduced spontaneous magnetization versus reduced temperature.
 (○ : experimental values
 solid line : M(T)/M(0) after equation(1)
 with Δ = 0.28, and S = 1)

로서 비정상적으로 Δ가 큰 값을 보이고, Fe₉₀Zr₁₀도 비슷한 경향을 보인다고 보고하였다.

한편 Baek 등은[19] Mössbauer 흡수선을 측정하여 얻은 평균 초미세 자기장 H_{hf}(T)는 정확하게 자발 자화율 M(T)에 비례한다는 사실을 확인하였다. 그러므로 그림 7에서 구한 D₄₇Fe₉₀Zr₁₀의 평균 초미세 자기장으로부터 자발 자화율을 계산하여 중수소 주입에 의한 Δ의 변화를 계산할 수 있다. 그림 8의 실선은 실험치로부터 식 (1)에 따라 최소 자승법으로 구한 함수로서 S = 1일 때 Δ = 0.28이 되어 Fe₉₀Zr₁₀의 Δ = 0.6~0.7보다 매우 작은 값을 나타내며, 이는 비정질 Fe₉₀Zr₁₀에 중수소가 주입되면 spin사이의 교환 상호작용의 요동이 작아진다는 것을 의미한다. 이러한 Δ의 감소는 중수소가 주입되는 과정에서 비정질 Fe₉₀Zr₁₀의 일부가 미세한 이동을 하여 원자간 간격의 균일성이 증가되었거나, 또는 비정질 Fe₉₀Zr₁₀내부에 존재하는 dangling bond가 중수소에 의해 소멸됨으로서 감소된 것으로 보인다.

IV. 결 론

비정질 Fe₉₀Zr₁₀에 전해 수소화 반응법을 이용하여 중수소를 주입하여 D_xFe₉₀Zr₁₀계를 제조하였으며, 최대 x

=149까지 주입되었음을 확인하였다. 상자성체 비정질 $Fe_{90}Zr_{10}$ 에 중수소를 주입한 결과 $D_xFe_{90}Zr_{10}$ 는 상온에서 강자성체가 되었으며, 자화율 측정을 통하여 soft magnet가 되었음을 밝혔다. 그리고 $D_xFe_{90}Zr_{10}$ 의 시료에서 x 의 값에 관계없이 상온에서 $\delta_{max} = 93.4 \pm 2.6$ emu/g, coercive force = $1.045 \pm 0.005 \times 10^2$ Oe를 얻었으며, 이러한 사실들로부터 $D_xFe_{90}Zr_{10}$ 의 자성은 interstitial deuterium의 양에 의존하지 않음을 알 수 있다.

$D_xFe_{90}Zr_{10}$ 계의 $x=110$ 에 대한 Mössbauer 측정으로부터 373K 이상의 온도에서의 열처리 후 T_c 가 감소하였음을 관측하였고, 이는 373K 이상에서 중수소가 방출되기 때문으로 해석되며 평균 초미세자기장의 크기의 변화로부터 이것을 확인 하였다. 또한 Mössbauer 측정을 통하여 $D_xFe_{90}Zr_{10}$ 는 $x=47$ 일 때 T_c 가 310K임을 확인하였고 이는 중수소가 주입되지 않은 $Fe_{90}Zr_{10}$ 보다 75K 상승한 것이다. 이러한 T_c 의 상승은 interstitial deuterium에 기인하는 local deformation 때문인 것으로 해석된다. 또한 이와같은 T_c 의 상승은 $H_{43}Fe_9Zr_9$ 의 T_c 상승 57K와 거의 같은 크기로, 이는 자성에 있어서 phonon에 의한 기여가 크지 않음을 보여주는 것이다. 그러나 $D_xFe_{90}Zr_{10}$ 계에서 phonon의 영향을 좀더 정확하게 평가하기 위하여 같은 조건에서의 수소 주입실험이 요구된다. 또한 $D_{47}Fe_{90}Zr_{10}$ 의 초미세 자기장으로부터 이 시료의 spin 사이의 교환 상호작용의 요동을 나타내는 Δ 를 구하였으며, $\Delta=0.28$ 로서 $Fe_{90}Zr_{10}$ 의 Δ 보다 매우 작은값을 얻었다. 이러한 Δ 의 감소의 원인은 중수소가 주입되는 과정에서 비정질 $Fe_{90}Zr_{10}$ 의 일부가 미세한 이동을 하여 원자간 간격의 균일성이 증가되었거나, 또는 비정질 $Fe_{90}Zr_{10}$ 내부에 존재하는 dangling bond가 중수소에 의해 소멸되었기 때문으로 판단되어 진다.

감사의 글

본 연구는 연세대학교 매지 학술 연구소의 학술 연구 지원비에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다. 또한 과학기술처의 1989년도 상온 핵융합 특정 연구비에 의한 연구의 계속적인 결과이기에 감사드립니다.

참고문헌

[1] J. M. D. Coey, R. H. Ryan, D. Gignux, A.

Lienard and J. P. Rebouillat, *J. Appl. Phys.* **53**, 7804 (1982).
 [2] E. Batalla, Z. Altounian and J. O. Strom-Olsen, *Phys. Rev.* **B31**, 577 (1985).
 [3] H. Fujimori, K. Nakanishi, H. Hiroyoshi and N. S. Kazama, *J. Appl. Phys.* **53**, 7792 (1982).
 [4] Z. S. Wronski, A. H. Morrish and A. M. Stewart, *Phys. Lett.* **101A**, 294 (1984).
 [5] J. O. Strom-Olsen, Z. Altounian, R. W. Cochrane and A. B. Kaiser, *Phys. Rev.* **B31**, 6116 (1985).
 [6] S. N. Kaul, *Phys. Rev.* **B27**, 6923 (1983).
 [7] 김덕주, 금속 전자계의 다체이론(민음사, 1986), p. 312.
 [8] A. W. Overhauer, *Phys. Rev.* **128**, 943 (1962).
 [9] C. M. Park, K. B. Lee, C. K. Kim, K. Nahm, K. H. Chang, J. Y. Do, and Y. J. Lee, *New Phys.* **30**, 506 (1990).
 [10] K. H. Chang, J. Y. Do, K. H. Chang and O. R. Koo, *J. Research of K. S. R. I* **3**, 97 (1986).
 [11] Hans-Werner Schroeder, proceedings of the International Conference on Rapidly Quenched Metals(The Metal Society of Japan, Sendai, 1985), p. 1525.
 [12] K. Winschuh and M. Rosenberg, *J. Appl. Phys.* **61**, 4401 (1987).
 [13] M. Fujinami and Y. Ujihira, *J. Appl. Phys.* **59**, 2387 (1986).
 [14] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*(Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976), p. 655.
 [15] H. Yamamoto, H. Onodera, K. Hosoyama, Y. Masumoto and H. Yamauchi, *J. Magn. Magn. Mat.* **34**, 1579 (1983).
 [16] R. Harris, M. Plischke and M. J. Zuckermann, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 180 (1973).
 [17] K. Handrich, *Phys. Stat. sol.* **32**, K55 (1969).
 [18] S. N. Kaul, *Phys. Rev.* **B24**, 6550 (1981).
 [19] H. N. Ok, K. S. Baek and C. S. Kim, *Phys. Rev.* **B24**, 6600 (1981).

The Effect of Deuterium Injection to Amorphous Fe₉₀Zr₁₀

C. M. Park, S. K. Kang, K. B. Lee, C. K. Kim, and K. Nahm

Department of Physics, Yonsei University, Seoul, 120-749

K. H. Chang, Y. B. Kim, and C. S. Kim

Korea Standards Research Institute, Daejeon, 305-606

(Received 5 September 1991)

Deuterium was injected into melt-spun ribbons of α -Fe₉₀Zr₁₀ using the electrolytic hydrogenation method, and the magnetic properties of these α -D_xFe₉₀Zr₁₀ ribbons were studied. By comparing these results with those of α -H_xFe₉₀Zr₁₀, the effects of phonons to magnetic properties were investigated. The Curie temperature T_c and the spontaneous magnetizations of the D₄₇Fe₉₀Zr₁₀ and the Fe₉₀Zr₁₀ were studied using the Mössbauer spectroscopy. From these investigations, it was found that the Curie temperature of D_xFe₉₀Zr₁₀ was 75K higher than that of Fe₉₀Zr₁₀. It was believed that this indicated the importance of local deformation to the amorphous magnetism. Also by comparing the spontaneous magnetizations of D₄₇Fe₉₀Zr₁₀ with those of Fe₉₀Zr₁₀ as a function of temperature, it was found that the deuterium injection reduced the fluctuation of exchange integral.