

침상형 Fe-Co 합금입자에서 조성이 초미세자기장에 미치는 효과

박재윤

인천대학교 재료공학과
인천광역시 남구 도화동 177, 402-749

박용환

영동대학교 교양물리
충북 영동군 영동읍 설계리 산 12-1, 370-800

(1998년 1월 26일 받음, 1998년 2월 20일 최종수정본 받음)

침상형 Fe-Co 합금입자는 고밀도 기록용 자성분말로 응용이 기대되는 재료이다. Co 조성 변화에 따른 자기적 성질 중 특히 초미세자기장에 미치는 효과를 Mössbauer 분광법과 투과 전자현미경 (TEM), 그리고 X-선 회절 실험 등을 이용하여 조사하였다. 침상형 Fe_nCo ($n=5, 4, 3, 2$) 합금입자는 화학적 공침법으로 제조하였고, silica 코팅 후에 수소분위기에서 환원 처리하였다. 결정구조는 모든 조성 영역에 걸쳐 체심입방구조로서 Co 조성 값의 증가와 함께 격자상수 값은 감소하였다. Mössbauer 분광 실험을 통하여 Co 조성 증가에 기인된 Co 원자들의 국부적 분포 변화는 초미세 자기장 값의 감소를 초래하였다.

I. 서 론

고밀도 정보저장을 위한 자기기록매체의 수요는 계속 증가하여 최근에는 고보자력의 고 포화자화값을 갖는 입자의 개발이 요구되고 있다. 금속 분말입자, Co-V- Fe_2O_3 입자, 또는 Ba ferrite 입자 등을 중심으로 활발하게 연구가 진행되고 있다 [1]. 미세 금속 분말입자는 그것이 갖는 고보자력과 고 포화자화값으로 인하여 이미 8 mm VCR용 tape에 적용되고 있다. 더욱이 이들 금속계 분말들 중에 Fe, Ni 그리고 Co 사이의 합금 분말은 Ni과 Co 조성값을 변화시켜어 자기 특성을 조절할 수 있으며, 또한 공기 중에 노출되어 쉽게 산화되는 금속 분말입자의 단점을 어느 정도 극복 할 수 있는 것으로 알려져 관심을 끌고 있다 [2], [3].

지금까지 Fe-Co계 합금입자에 관한 연구는 다양하게 이루어져오고 있으나 대부분 자기적 bulk 성질에 초점을 두고 연구되고 있고 [4], [5], Mössbauer 분광실험을 이용한 연구는 구상형의 Fe-Co 입자에서 산화막 특성을 조사한 것이 보고된 바 있다 [3]. 그러므로 실제 기록매체로서 응용 가능성이 큰 침상형 Fe-Co Mössbauer 분광연구는 처음 시도되는 것으로, 본 연구에서는 goethite

를 이용하여 Co 조성이 다른 침상형 Fe-Co 합금 분말 입자를 만들어 Co 조성이 결정구조와 초미세 자기 상호작용에 미치는 효과를 조사하고자 한다.

II. 실험 방법

침상형 Fe-Co 합금 분말입자의 제조를 위한 출발시료는 침상형 α -FeO(OH)를 사용하였다. 침상형 α -FeO(OH)는 고상반응법과 비교하여 고른 혼합과 균일한 분산, 그리고 침상의 형상을 쉽게 얻을 수 있는 화학적 공침법을 [6] 써서 얻었다.

잘 분산시킨 goethite에 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 를 적정 당량으로 첨가하여 2시간동안 교반시킨다. 암모니아수를 이용하여 pH를 조절하고 다시 4시간 교반을 더 하여 goethite 표면에 cobalt hydroxides가 흡착되도록 한다 [1]. 수세 및 건조 처리하여 얻어진 Co가 흡착된 Co-FeO(OH) 입자들은 최종 열처리 과정에서 발생될 수 있는 침상형상의 손상 및 입자들간의 응집 소결반응을 방지하기 위하여 silica로 코팅 처리하였다. Co^{2+} 이온이 goethite 내부로 확산 되도록 300 °C에서 1시간 동안 탈수 건조시킨 후 700 °C에서 1.5시간 열처리하였다. 그리고 500 °C의 수소

분위기에서 30분간 환원 처리하여 침상형 Fe-Co 합금 입자를 제조하였다. 최종 얻어진 Fe-Co 미세분말 시료는 상온에서 공기 중에 노출되어 산화반응을 일으킬 수 있으므로 환원과정 후 즉시 methanols 속에 넣어 보관처리하였다.

준비된 Fe-Co 미세 분말입자들의 형태학적 특징은 투과전자현미경(TEM)으로, 결정구조는 X-선 회절기로 각각 조사하였다. Mössbauer 분광실험은 Z80이 CPU로 내장된 UEC-Z07 microcomputer를 multichannel scaler로 사용하는 등기속도형 Mössbauer 분광계를 써서 Mössbauer 공명흡수선을 상온과 13 K에서 각각 취하였다. ⁵⁷Co의 감마선원은 Rh matrix에 확산시킨 10 mCi 크기의 것을 사용하였고, 시료는 동위원 ⁵⁷Fe 가 0.2 mg/cm²가 되도록 전체시료의 무게를 달아 측정하였다. 극저온 실험은 Cryo사의 REF-399-D22 내부순환형 Mössbauer cryostat system으로 실시하였다.

III. 결과 및 논의

Fe-Co 입자의 크기와 모양을 TEM을 이용하여 조사하였다. Fig. 1은 Fe₄Co 합금 입자의 TEM 실험 결과이다. 입자는 침상형으로 장축 방향으로 0.2 μm의 크기를 갖는 것을 볼 수 있다.



Fig. 1. TEM micrograph of Fe₄Co.

결정구조는 Rigaku 사의 D/MAX 2200H X-선 회절기를 이용하여 측정하였다. 결정구조는 Fe_nCo ($n = 5, 4, 3, 2$)의 모든 n 값 영역에서 체심입방구조를 갖는 것으로 나타났다. 격자상수값은 Nelson-Riley 함수 $(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta})$ 를 $\theta = 90^\circ$ 에 외삽시켜서 최소 제곱법으로 결정하였다. 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었는데 보여진 것과 같이 격자상수값 a_0 은 Co 조성값의 증가와 더불어 점차 감소하며 근사적으로 Vegard 법칙을 따르는 것으로 나타났다. 이것은 Co 원자의 크기(1.67 Å)와 Fe 원자의 크기(1.72 Å)를 비교한 관점에서 예견될 수 있는 것으로 볼 수 있으나, 어느 정도 Vegard 법칙과의 차이는 약간의 공용결합 특성의 존재에 기인하는 것으로 추측된다.

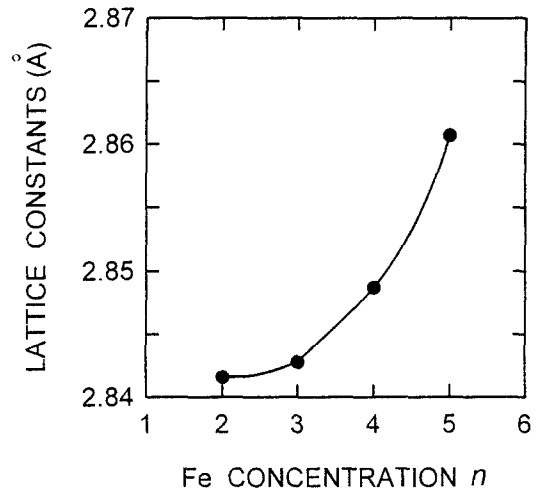


Fig. 2. The Fe concentration n vs lattice constants for Fe_nCo.

Fig. 3과 4는 Co 조성 변화에 따른 Mössbauer 공명 흡수선을 13 K와 상온에서 취한 결과를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 6개의 공명흡수선에서 뚜렷한 선폭의 증가가 일어났는데 상온에서 보다 13 K의 아주 낮은 온도에서 Mössbauer 공명 흡수선들의 선폭 증가가 더 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 온도가 증가함에 따라 선폭의 이상변화가 일어나는 relaxation 효과에 의해서 발생 되는 것이 아니고, 입방정의 체심자리에 있는 Fe 원자를 에워싼 Co 원자들의 무질서한 분포에 기인된 초미세자기장들의 분포 변화로서 해석되어 질 수 있다 [7], [8]. 더욱이 TEM 실험에서 입자의 크기가 0.2 μm 이고

X-선 회절 실험과 Mössbauer spectrum에서 산화물상이 존재하지 않는 것으로 나타났으므로 초상자성에 의한 완화효과가 일으킨 선폭 증가는 아니다. 그러므로 Mössbauer 공명흡수선의 해석은 Fe 원자 주위의 최인접 Co 원자의 개수에 의존되게 되는데, 이와 같은 국부적인 원자배열에 따라 초미세 자기장 값은 변화하여 공명흡수선에 영향을 주게 된다.

주위 Co 원자수에 따른 Fe 원자의 초미세 자기장 값은

$$H_m = H_o (1 + m \Delta H) \quad (1)$$

으로 나타낼 수 있는데, 여기서 H_o 는 주위에 Co 원자를 갖지 않는 Fe 원자에 대한 초미세 자기장 값이고, m 은 Fe 원자 주위의 최인접 Co 원자의 개수이다. 그리고 ΔH 는 한 개의 Co 원자가 초미세자기장에 영향을 주는 변화량의 크기인 configuration factor 이다. 또한 Co 원자 분포개수에 따른 공명흡수선의 상대적 세기는 다음과 같은

$$p(m, C) = \binom{8}{m} C^m (1-C)^{8-m} \quad (2)$$

확률 분포식을 이용하여 분석하였는데, 여기서 C 는 Co 원자의 조성을 의미한다.

Table I. Probability $p(m, C)$ of Fe atom having the nearest Co atoms for atomic concentration C .

| m | Fe ₅ Co | Fe ₄ Co | Fe ₃ Co | Fe ₂ Co |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0 | 0.2325 | 0.1678 | 0.1001 | 0.0390 |
| 1 | 0.3721 | 0.3355 | 0.2669 | 0.1561 |
| 2 | 0.2605 | 0.2936 | 0.3115 | 0.2732 |
| 3 | 0.1042 | 0.1468 | 0.2076 | 0.2731 |
| 4 | 0.0261 | 0.0459 | 0.0865 | 0.1707 |
| 5 | 0.0042 | 0.0092 | 0.0231 | 0.0683 |
| 6 | 0.0004 | 0.0012 | 0.0039 | 0.0171 |
| 7 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0004 | 0.0024 |

Table I 은 이 분포식의 계산결과이다. Fig. 3과 4의 Fe₅Co에서는 확률분포값에 따라 비교적 확률값이 큰 4종류 ($m=0\sim3$)의 Co 원자 분포에 대응하는 Mössbauer 공명흡수선들을 확인할 수 있는데, 전체 Mössbauer 공명흡수선의 pattern은 대부분 이들의 합으로 나타난 결과이다. 그러나 Fe₂Co에서는 Co 조성이 증가되어 확률분포값 $p(m, C)$ 이 비교적 큰 6종류 ($m=0\sim5$) 값의 Co 원자 분포에 대응하는 Mössbauer 공명흡수선들로 나타났다.

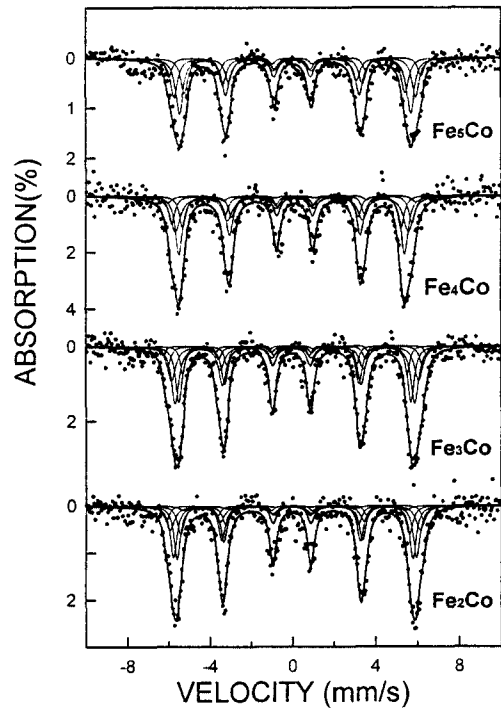


Fig. 3. Mössbauer spectra of Fe_nCo at 13 K.

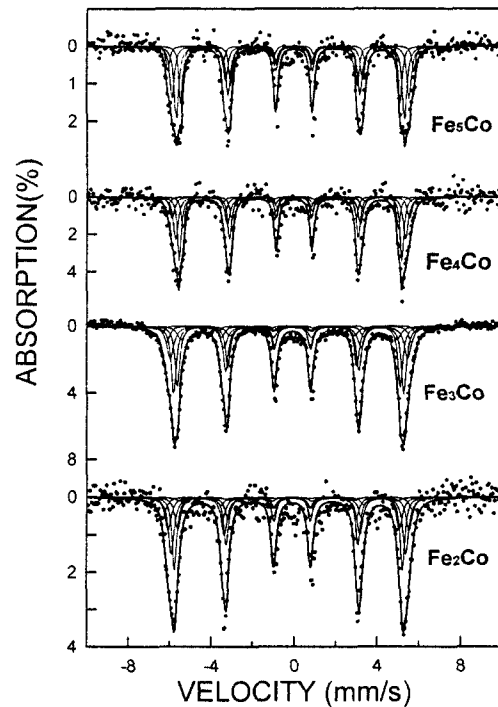


Fig. 4. Mössbauer spectra of Fe_nCo at room temperature.

Mössbauer 분광 실험 결과에 대한 data 분석은 각각의 확률 분포값 $p(m, C)$ 에 대응하는 6개의 Lorentzian 선형을 한 set로 하는 6개 set의 Lorentzian 선형들의

$$y = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^{N=6} \sum_{j=1}^{N=6} \frac{A_{ij} \Gamma_j}{(x - V_{ij})^2 + (\frac{\Gamma_j}{2})^2} \quad (3)$$

합으로 최소제곱법을 사용하여 맞추었다. 여기서 A_{ij} , Γ_j , 그리고 V_{ij} 는 j 번째 set의 i 번째 공명흡수선의 면적, 선폭 그리고 위치를 각각 의미한다.

공명흡수선의 fitting은 각 set 내에서 선폭들은 모두 같고, 흡수세기는 세기값들의 무게 중심에 대하여 좌우 대칭인 구속조건을 주어 실시하였다. 그리고 각 set 내의 흡수선 세기 비는 $I_1 : I_2 : I_3 = 3 : 2 : 1$ 로 고정하였고, 전체확률 분포값의 합이

$$\sum_{i=0}^m p(i, C) \geq 0.99 \quad (4)$$

되도록 하여 분석하였다.

Table II. Some of the results obtained in the least squares fits of 6 sets of six line patterns to Mössbauer spectra of Fe_nCo at room temperature and cryogenic temperature.

| | H_0 at 295 K (kOe) | $H_0 \Delta H$ at 295 K (kOe) | H_0 at 13 K (kOe) | $H_0 \Delta H$ at 13 K (kOe) |
|----------|----------------------|-------------------------------|---------------------|------------------------------|
| Fe_2Co | 322.3 | 9.69 | 332.6 | 10.80 |
| Fe_3Co | 322.9 | 10.96 | 335.9 | 12.49 |
| Fe_4Co | 322.3 | 11.06 | 327.8 | 11.06 |
| Fe_5Co | 328.3 | 13.27 | 331.2 | 15.72 |

Table II은 H_0 과 $H_0 \Delta H$ 의 분석 결과를 보여준다. 여기서 $H_0 \Delta H$ 의 절대값은 보고된 Fe-Cr 과 $Zn_xFe_{1-x}O_4$ 의 결과와는 다르게 Co 조성값의 감소와 함께 증가되는 것으로 나타났다 [7], [8]. Fig. 5는 상온에서 Fe 조성변화에 대한 초미세자기장값의 변화율을 보여준다. n 값이 2에서 5로 증가함에 따라 초미세자기장값의 변화율은 단조 증가하는 것을 보여준다. 이것은 침상형 Fe에서 적은량의 Co 치환은 초미세자기장값에 매우 민감하게 영향을 미친다는 사실을 말해준다.

일반적으로 Fe의 이원계 합금에서는 Fe 원자에 대한

치환은 bulk magnetization 값과 초미세 자기장 값을 감소 시키는 경향이 있는 것으로 알려져 있으나, Fe-Co 합금에서는 약 30 wt% Co 까지 bulk magnetization의 크기를 증가시키는 효과가 있는 것으로 알려졌다 [9]. 그러므로 Mössbauer 분광실험의 결과에서는 Fe 원자에 대한 자성원자인 Co 치환은 3d 전자와 4s 전자 그리고 core s 전자들간의 상호작용에 영향을 주어 초미세 자기장 값의 변화를 일으키는 것으로 볼 수 있는데, 이와 같은 해석은 앞의 결정구조의 해석결과에서 나타난 공유결합성질의 존재와 잘 일치된다고 생각된다.

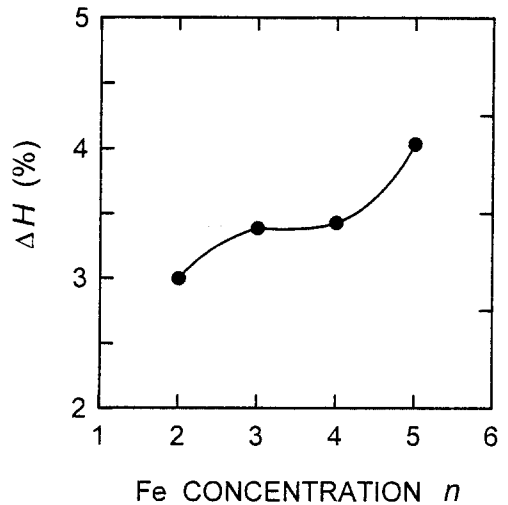


Fig. 5. Fractional change of the magnetic hyperfine field as a function of Fe concentration n at room temperature.

결론적으로 침상형 Fe_nCo ($n=5, 4, 3, 2$) 입자에 대한 Mössbauer 분광실험 결과의 비교를 통하여 Fe 조성의 감소는 초미세 자기장 값의 감소를 가져오고, 순수 Fe에 적은량의 Co 치환은 초미세자기장에 민감하게 영향을 미칠 수 있다. 이것은 완화효과에 의한 것이 아닌 Fe 원자 주위의 Co 원자들의 분포에 기인한 전자분포의 변화로부터 초래된 것임을 알 수 있었다. 또한 일부 공유결합성질의 존재를 확인할 수 있었는데, 이것은 X-선 회절 실험 결과와 잘 일치하였다.

감사의 글

이 논문은 인천대학교 1995년 연구비 지원 사업에 의한 것이며 이에 감사드립니다. 또한 TEM 측정에 도움을 주신

동양화학 중앙연구소의 강규준 부장님 이하 여러분께도
다시 한번 감사 드린다.

참 고 문 헌

- [1] J. H. Hsu, P. C. Kuo, and M. Y. Lin, *J. Appl. Phys.* **69**, 4484 (1991).
- [2] A. Watanabe, T. Uehori, S. Saitoh, and Y. Imaoko, *IEEE Trans. Mag.* **17**, 1455 (1981).
- [3] A. H. Morrish and R. J. Pollard, *Advances in ceramics* **16**, ACS, Columbus, Ohio, (1985) p. 393.
- [4] C. Kurht and L. Schultz, *J. Appl. Phys.* **71** (4), 1896 (1992).
- [5] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, D. van Nostrand Co. Princeton, NJ (1965) p. 190.
- [6] 이종근, 김종욱, 박용혁, 이진성, 이병화 신동우, 세라믹 원료, 반도출판사, (1997) p. 339.
- [7] H. N. Ok and B. J. Evans, *Phys. Rev.* **14**, 2956 (1976).
- [8] W. E. Sauer and R. J. Reynik, *Mössbauer Effect Methodology* **4**, Plenum Press, NY (1968) p. 201.
- [9] B. D. Cullity, *Intro. to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Menlo Park CA (1972) p. 146.

Effects of Composition on Magnetic Hyperfine Field of Acicular Fe-Co Alloy Particles

Jae Yun Park

*Depart. of Materials Science and Engineering, University of Incheon,
Inchon 402-749, Korea,*

Yong Hwan Bak

*Basic Science/Physics, Youngdong University, Youngdong,
370-800, Korea*

(Received 26 January 1998, in final form 20 February 1998)

Acicular Fe-Co alloy particles are one of the candidates for high-density magnetic recording media. We examined the effects of Co additions on the magnetic properties of Fe-Co alloy particles by using Mössbauer spectroscopy, TEM, and X-ray diffraction. Acicular Fe_nCo ($n = 5, 4, 3, 2$) alloy particles coated with silica, were prepared by a chemical coprecipitation method and subsequent H₂ reduction. The crystal structure was found to be cubic in all n ranges. The lattice constant a_0 decreases with increasing Co contents. Analysis of ⁵⁷Fe Mössbauer effect data in terms of the local configurations of Co atoms has permitted the influence of magnetic hyperfine interactions to be monitored.