

X-선을 이용한 $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x$ 합금계의 화학구조와 전자구조

유권국 · 이주열* · 지현배* · 이연승*

호서대 물리학과, 한밭대 정보통신 컴퓨터 공학부*
(2004년 3월 10일 접수)

Chemical and Electronic structures of $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x$ alloys by X-ray Analyses

K. K. Yu, J. Y. Rhee*, H. B. Ji*, Y. S. Lee*

Department of Physics, Hoseo University
Division of Information of Communication University & Computer Engineering, Hanbat National
(Received March 10, 2004)

요 약

전이금속 갈라이드는 고온 응용성이 높은 물질로 관심을 모으고 있다. CsCl구조를 갖는 것으로 알려진 넓은 조성 범위에서 전이금속 갈라이드에 대해 물리적 특성과 전자구조의 상호관계에 대해 체계적인 연구를 하였다. $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x$ 합금($0.35 \leq x \leq 0.55$)을 arc-melting 방법으로 제작하였으며, 합금 제작 후 시료의 균질성을 높이기 위해 1000 °C에서 48시간동안 열처리 하였다. 결정 구조를 알아보기 위해 x-ray diffraction을 측정된 결과, 이 조성 범위 안에서 모두 CsCl(B2)구조를 갖는 것으로 밝혀졌다. 화학적 상태와 전자 구조를 알아보기 위해서 x-선 광전자 분광, 그리고 x-선 흡수끝머리 부근 미세구조 (XANES)를 측정하였으며, 조성에 따라 서로 다른 물리적 특성을 보였다. 합금제작 과정에서 시료의 산화가 이루어졌으며 포함된 산소는 Ga과 결합하여 Ga_2O_3 상을 이루었다. 전자 구조적으로 Co의 d 전자와 Ga의 p 전자사이의 p-d hybridization에 의해 합금이 형성되었다.

주제어 : CoGa 합금, X선 광전자 분광법, p-d hybridization, x-선 흡수끝머리 부근 미세구조

Abstract

Transition-metal gallides attract wide interest as a candidate for high-temperature structural materials. In a wide composition range, in which it was known that Co-Ga alloy have CsCl (B2) crystallographic structure, a systematic study on the correlation between physical properties and electronic structures of Co-gallides was performed. $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x$ alloys ($0.35 \leq x \leq 0.55$) were prepared by arc-melting method and were annealed at 1000 °C for 48hour to increase the homogeneity. In this composition range all the prepared alloys have the CsCl (B2) structure. The chemical states and the electronic structure were studied by using x-ray photoemission spectroscopy (XPS), and x-ray absorption near-edge structure (XANES), and exhibit different physical properties depending on the composition. During the annealing, a significant oxidation has happened and all the oxygen atoms are incorporated with the Ga atoms to form a Ga_2O_3 phase. In a view point of electronic structure, the $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x$ alloys were formed by the Ga(p) - Co(d) hybridization.

Key Words : CoGa alloy, SXPS, p-d hybridization, XANES

1. 서 론

녹는점이 매우 낮은 Ga($T_M \cong 302.93$ K)은 홀원소 물질로 존재하면 활용도가 낮는데 비하여 전이금속들과 합금계를 이루어 갈라이드(gallides)를 형성하게 되면 산화와 부식에 강하면서, 좋은 밀도 대비 강도 특성을 갖는 등 고온 응용성이 높은 물질로 알려져 있어 그 활용도가 높다. 최근에는 이들의 고온 응용성뿐만 아니라 자성체와 갈라이드 합금 형성 시 갖게 되는 광전기적 특성으로 인하여 반도체 및 광소자로서도 관심을 모으고 있다 [1-3]. 이들 전이금속 갈라이드에 대하여 그 원자 및 화학구조, 그리고 전자구조는 이러한 물리적 특성들과 밀접한 관계가 있다. 본 연구에서는 전이금속 갈라이드 중 Co-Ga합금을 제작하여 결정구조, 화학구조, 그리고 전자구조에 대하여 x-ray diffraction (XRD), x-선 광전자 분광(x-ray photoemission spectroscopy : XPS), 그리고 x-선 흡수끝머리 부근 미세구조 (x-ray absorption near-edge structure : XANES) 등을 이용하여 조사하였다.

2. 실험 방법

$Co_{1-x}Ga_x$ 합금의 제작은 Ga의 양을 $0.35 \leq x \leq$

0.55 ($x = 0.35, 0.40, 0.45, 0.55$)로 하였다. 이 조성비는 그림 1의 Phase diagram에서 볼 수 있듯이 CsCl구조를 갖는 조성 범위에 해당한다 [4].

제작할 합금의 조성비에 맞게 Co와 Ga의 질량을 정밀하게 측정하여 섞은 후 Ar 분위기에서 arc-melting 방법으로 함께 녹여 합금을 제작하였다. 또한, 합금의 균질성을 높이기 위해 결정질 수정 앰플에 넣어 1000°C 에서 48시간동안 열처리하였다 [5].

열처리한 합금의 결정 구조는 XRD를 이용해 조사하였다. 또한, 제작 합금의 조성비 및 화학적 구조 변화를 보기위해 Al $K\alpha$ 선을 이용한 XPS (1200 eV)를 측정하였다. 합금 형성 후의 전자 구조 변화를 알아 보기위해서 XANES를 측정하였다. Ga과 Co K-흡수끝머리 부근 미세구조 빛띠는 포항가속기연구소의 3CI EXAFS beamline 에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

$Co_{1-x}Ga_x$ 합금의 결정 구조를 알아보기 위해 측정한 XRD 빛띠를 그림 2에 나타내었다. 제작된 합금들은 비록 조성이 다르더라도 모두 전형적인 CsCl구조를 갖고 있음을 확인하였다. 그림 2에서 보여주는 제작된 합금들의 조성비에 따른 각각의

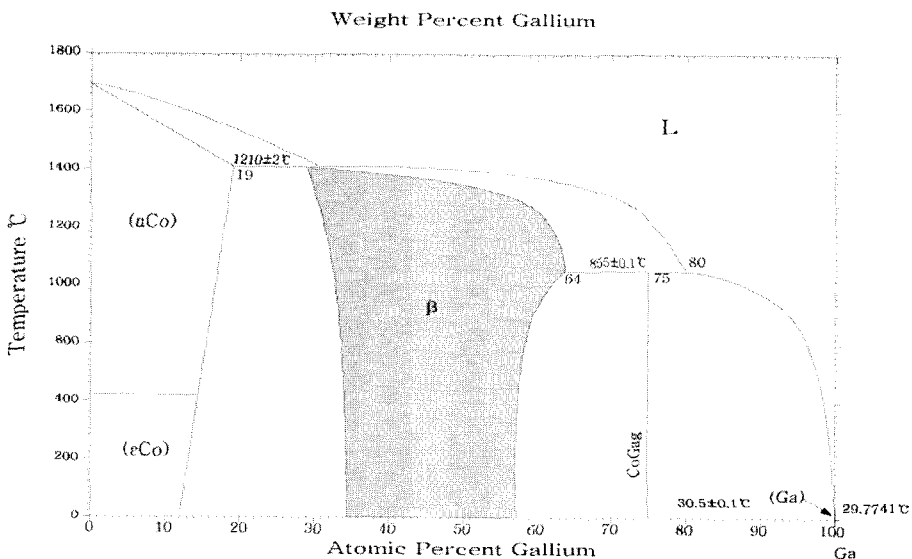


그림 1. $Co_{1-x}Ga_x$ 합금의 Phase diagram

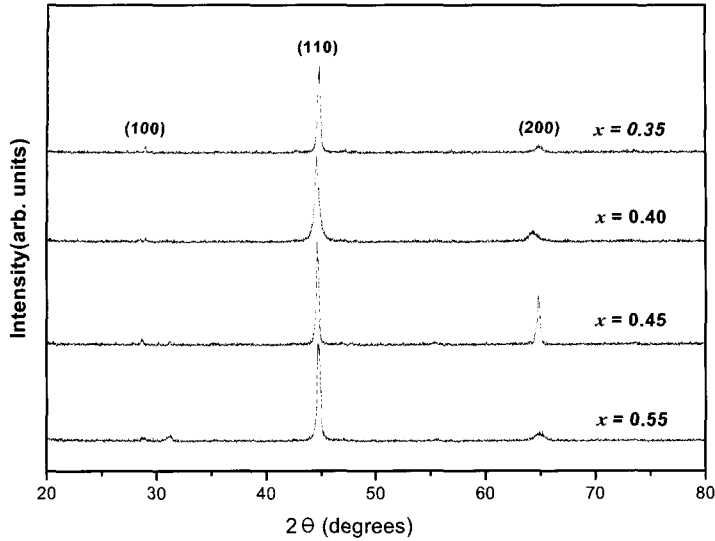


그림 2. 상온에서 측정된 Co_{1-x}Ga_x 합금의 XRD 빛띠

표 1. Co_{1-x}Ga_x 합금의 XRD 빛띠 (110) 봉우리의 2θ와 격자상수의 Ga 조성비에 따른 비교

x (Ga)	2θ (110)	Lattice 상수 (Å)
0.35	44.75	2.863
0.0	44.57	2.887
0.45	44.64	2.871
0.55	44.75	2.863

(110) 봉우리의 2θ 값의 변화에 따른 격자 상수값의 변화를 표 1에 나타내었다. 이상적인 CsCl 구조를 갖는 CoGa 합금의 경우 (110) 봉우리는 2θ = 44.48° 이므로 격자상수는 a = 2.878 Å을 갖는데, 표 1의 값과 비교하여 볼 때 거의 유사함을 알 수 있다[6].

다음은 Co_{1-x}Ga_x 합금들의 조성비를 알아보기 위해 XPS를 측정하였다. 그림 3에서 보아 알 수 있듯이 모든 합금에서 산소가 상당량 검출되었다. 이렇게 검출된 산소가 Co와 Ga 중 어느 원소와 반응하였는지 알아보기 위해서 Co 2p와 Ga 3d 빛띠를 보다 자세히 조사하였다. 그림 4-1에서 볼 수 있듯이 Co 2p 빛띠들에서는 산화의 흔적을 확인 할 수 없었다. 하지만, 그림 4-2의 Ga 3d 빛띠들에서는 CoGa 합금상과 Ga₂O₃상이 공존하는 것을 확인하였다.

결과적으로 Co는 산화되지 않고, Ga만이 산화되었다는 것을 의미한다. Heat of formation(ΔH) 관점에서 보면, Ga₂O₃의 ΔH값 (-1089 kJ/mole)이 Co-oxide의 ΔH값 (-289 kJ/mole) 보다 음의 값으로 매우 크기 때문에 Ga 만이 산화된 것으로 여겨진다. 일반적으로 ΔH값이 음의 값으로 클수록 화합물 형성이 잘 이루어진다. 따라서 본 합금계에서 검출된 산소들이 Co 보다는 Ga과 쉽게 반응하여 Co_{1-x}Ga_x 합금계 내에서 Ga₂O₃상을 형성한 것으로 생각되어진다. 이

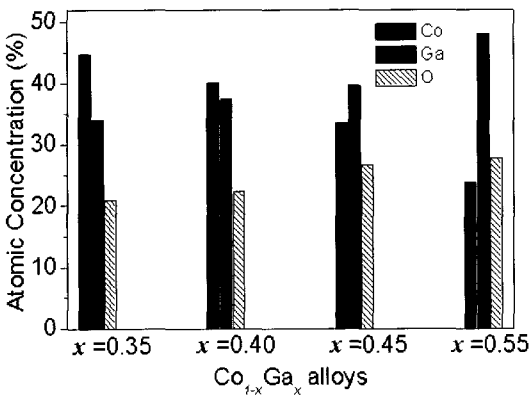


그림 3. Co_{1-x}Ga_x 합금의 전체 조성비 비교

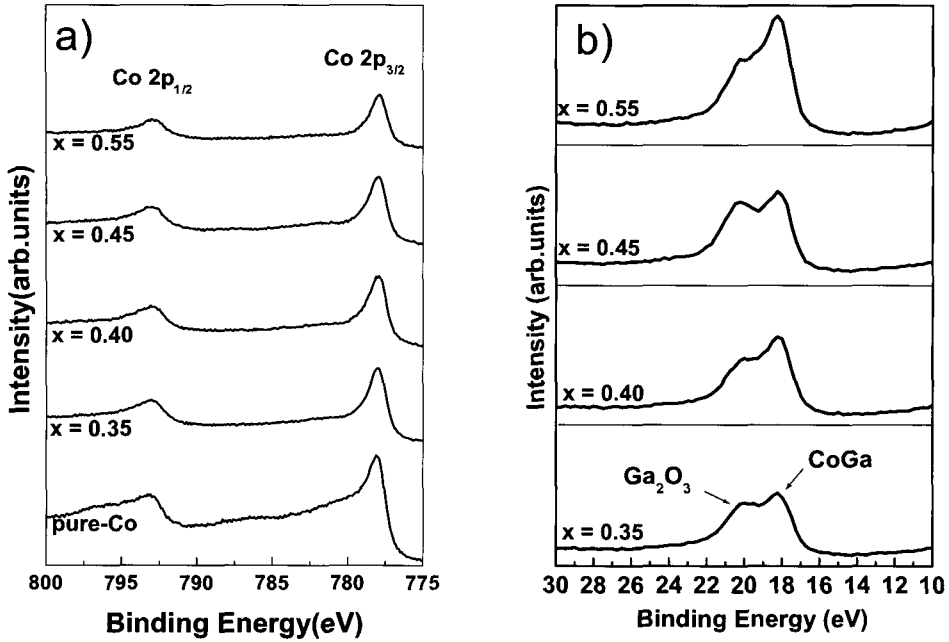


그림 4. $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x$ 합금의 Co 2p(a)와 3d(b) core-level 빛띠

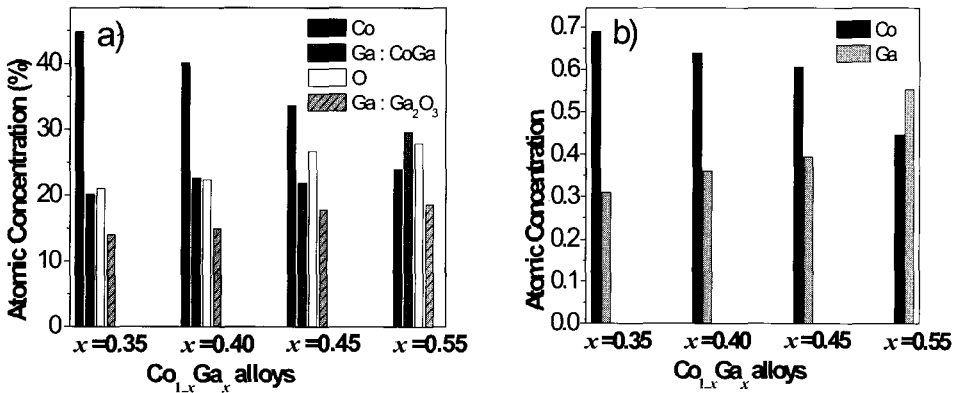


그림 5. Ga_2O_3 의 조성비를 이용하여 계산한 전체 조성비(a)와 순수한 $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x$ 합금의 조성비(b)

때 산소와 결합하고 남은 Ga 원자들이 Co와 합금을 형성하게 됨으로서, $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x$ 합금계는 Co-Ga 합금과 Ga_2O_3 혼합상으로 이루어진 것이라 할 수 있다.

위의 XPS 결과에 의하면, Co-Ga 합금내에 상당량의 Ga_2O_3 상이 존재한다.[7] 하지만 XRD 빛띠에서 이 Ga_2O_3 상에 대한 정보가 나타나지 않았다. 그것은 Ga_2O_3 가 상온에서 비정질 상으로 존재하기 때문인 것으로 여겨진다. 결과적으로 XRD 빛띠에서 주어진

CsCl 구조는 비정질 상인 Ga_2O_3 상을 제외한 Co-Ga 합금계로부터 주어진 것이라는 것을 알 수 있다.

이렇게 검출된 산소가 전부 Ga과 반응하였다고 가정 한 후 Ga_2O_3 의 조성비를 이용하여 전체 조성비를 다시 계산한 것을 그림 5-1에 나타내었다. 또한, 순수한 Co-Ga 합금의 조성비를 그림 5-2에 나타내었다. 그림 5-2에 나타난 조성비를 보면, 제작된 모든 합금이 산화에 의해 조성이 처음에 의도하였던

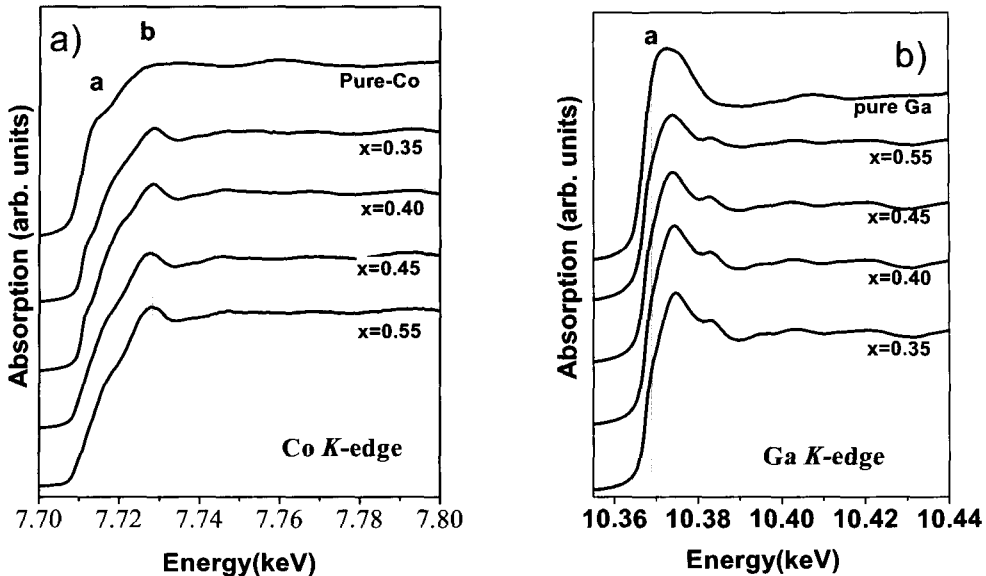


그림 6. a) 순수한 Co K-흡수끝머리, $Co_{1-x}Ga_x$ 합금 형성 후의 Co K-흡수끝머리 부근 미세구조 빛띠의 비교.
 b) 순수한 Ga K-흡수끝머리, $Co_{1-x}Ga_x$ 합금 형성 후의 Ga K-흡수끝머리 부근 미세구조 빛띠의 비교

것과는 달라졌으나, Phase diagram 상에서 CsCl 구조를 갖는 조성영역 안에 포함됨을 확인하였다.

다음은 합금의 전자구조 변화를 알아보기 위해 XANES 빛띠를 측정하였다. 그림 6-1은 Co K-흡수 끝머리 부근 미세구조 빛띠이다. 그림 6-1에서 순수한 Co 시편에 대해, Co K-흡수 빛띠를 보면 흡수 끝머리 앞(pre-edge)에 어깨봉우리(shoulder peak)가 나타나는데, 이것은 Co 자체의 $p-d$ hybridization에 의하여 나타나는 봉우리로 Co의 d -character에 대한 정보를 포함하고 있다. 합금형성 시, Co K-흡수 빛띠는 전형적 CsCl 구조의 흡수 빛띠를 보여주고 있다. Ga의 조성비(x)가 증가함에 따라, 순수한 Co에 비하여 어깨봉우리가 약화되고, 반면에 WL(white line)에 해당하는 봉우리 b가 증가하는 것을 볼 수 있다. WL인 봉우리 b는 selection rule에 의하여 Co의 $1s$ 전자상태에서 비어있는 $4p$ valence 상태로의 전자전이에 의해 형성된 봉우리로 주로 Co의 비어있는 p valence 상태에 대한 변화를 보여주고 있다. 합금형성 시, 이 봉우리의 세기가 증가하는 것은 Co의 $4p$ 상태가 비어간다는 것을 의미한다. 그리고

어깨봉우리의 약화는 Co 자체에 대한 $p-d$ hybridization이 약화된다는 것을 의미한다.

그림 6-2에서는 Ga K-흡수 빛띠를 보여주고 있다. 순수한 Ga의 경우, Co K-흡수 빛띠와는 달리 Ga K-흡수 끝머리 앞에 어깨봉우리가 나타나지 않는다. 순수한 Ga의 경우 valence에 d 전자가 없기 때문이다. 하지만 합금형성 시, Co의 조성비가 증가함에 따라 합금의 흡수 빛띠에서는 흡수 끝머리 앞에 어깨봉우리가 보다 두드러지게 나타나고 있다. 이는 합금형성 시, 순수한 Ga에서는 존재하지 않던 $p-d$ hybridization이 존재함을 의미한다. 결국 Ga 자체에는 valence에 d 전자가 없기 때문에 이러한 $p-d$ hybridization은 Co의 d 전자와 Ga의 p -전자와의 상호작용에 의해서 형성되었다고 볼 수 있다.

4. 결 론

Ar 분위기에서 Arc-melting 방법으로 제작한 $Co_{1-x}Ga_x$ 합금의 물리적 특성을 Ga 조성변화에 따른 XRD, XPS, XANES 측정을 통해 조사하였으며, 이를

요약하면 다음과 같다.

- 1) 열처리 후의 균질하게 제작된 $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x$ 합금의 결정 구조는 모두 CsCl 구조를 가지고 있다.
- 2) XPS를 이용하여 확인한 결과, 제작된 모든 시료에서 산소가 검출되었음에도 불구하고, Ga oxide를 제외한 순수한 $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x$ 합금 조성비를 계산하면 그 범위가 phase diagram 상의 CsCl 구조를 갖는 영역의 조성비임을 확인하였다.
- 3) 또한, XPS 측정결과 제작 합금의 전체 조성비에서 검출된 산소는 우선적으로 반응하여 Ga_2O_3 상을 형성하므로, CoGa 합금 상과 Ga_2O_3 상이 공존함을 알 수 있었다.
- 4) $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x$ 합금은 Co의 d 전자와 Ga p 전자와의 상호작용인 *p-d hybridization*에 의하여 형성되어졌다.

감사의 말

본 논문은 양자 광기능 연구센터(q-Psi : 한국과

학재단 지원 우수연구센터)와 KRF Grants (KRF-2001-015-DP0193)에 의해 지원되었습니다.

참고 문헌

- [1] R. L. Fleischer, D. M. Dimick, and H. A. Lipsitt, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **19**, 231 (1989).
- [2] F. M. Pan, Ch. Pflitsch, R. David, L. Verheij, and R. Franchy, *Surf. Sci.* **490**, L609 (2001).
- [3] F. M. Pan, L. K. Verheij, R. David, and R. Franchy, *Thin Solid Films* **400**, 22 (2001)
- [4] D. Singh, in *Intermetallic Compounds*, J. H. Westbrook and R. L. Fleisher, Eds., (New York, Wiley, 1994) Vol. I.
- [5] R. Cywinski, J. G. Booth, and B. D. Rainford, *J. Phys. F : Metal Phys.* **7**, 12 (1977).
- [6] L. M. Di, H. Bakker, Y. Tamminga, and F. R. de Boer, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **44**, 6 (1991).
- [7] L.-S. Hsu, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 5 (1998).