

초미세결정합금 Fe₇₆Cu₁Nb₃Si₁₄B₆의 강자성공명 연구*

이수형 · 김원태 · 장평우

청주대학교 물리학과

김약연 · 임우영

고려대학교 물리학과

(1994년 1월 31일 받음, 1994년 2월 25일 최종수정본 받음)

비정질 Fe₇₆Cu₁Nb₃Si₁₄B₆ 합금을 400 - 700 °C사이에서 50 °C 간격으로 1시간 열처리하여 미세자기구조를 알아보기 위해서 강자성공명 실험을 하였다. 열처리온도에 따른 미세자기구조 변화를 강자성공명 실험을 통해 얻어진 미분흡수선의 선폭 ΔH_{p-p}와 공명자기장의 변화와 관련시켜 정성적으로 고찰한 후 다음을 알 수 있었다. 열처리 온

도 증가하면 공명자기장은 증가한다. 열처리 온도가 400 °C에서 500 °C로 증가하면 비정질상 내에 미세결정이 불균일하게 나타나므로 자기이방성이 증가하기 때문에, 선폭은 증가하고 공명자기장은 감소한다. 열처리 온도가 500 °C에서 550 °C로 증가하면 균일한 미세결정구조가 형성됨으로서 자기이방성이 감소하기 때문에, 선폭은 감소하고 공명자기장은 증가한다. 열처리 온도가 550 °C 이상으로 증가하면 여러가지 결정상들이 혼재한 불균일한 조직에 의해 자기이방성이 증가함으로써 선폭은 증가하고 공명자기장은 감소한다.

I. 서 론

최근 개발된 Fe-Cu-Nb-Si-B 초미세 결정합금(nano-crystalline alloy)[1]은 우수한 연자기특성을 나타내고 있을 뿐 아니라, 높은 포화 자화값과 열적 안정성을 가지고 있어 많은 연구를 하고 있다.

이러한 Fe계 초미세 결정합금은 급냉법에 의해 만들어진 비정질 상태의 합금을 결정화 온도 이상에서 열처리함에 따라 Cu에 의한 α-Fe(Si) 또는 DO₃ Fe₃Si의 핵생성 촉진과 Nb에 의한 결정성장 방해작용에 의해 형성된다[2], [3]고 알려져 있으며, 우수한 연자성 특성은 열처리함에 따라 형성된 α-Fe(Si) 또는 DO₃ Fe₃Si 결정립의 낮은 포화자기변형상수와 작은 결정자기이방성때문인 것으로 보고되었다[4].

강자성 공명은 강자성체가 서로 수직인 배열을 한 정자기장과 마이크로파 사이에 놓여질 때 정자기장에 의해 세차 운동하는 전자 스핀의 세차진동수와 마이크로파의 진동수가 일치할때 일어나는 공명현상으로서 1946년 Griffiths[5]에 의해 Fe, Co, Ni 필름에 대해 최초로 관측되었다. 1947년 Kittel[6]에 의해 반자장을 고려한 이론적 기반이 마련됨에 따라 강자성체의 미세 자기 구조를 밝힐 수 있는 분광학적 분리인자, 포화자화, 이방성 자기장 및 자화의 현상론적 감쇠인자(damping factor) 등을 강자성 공명실험으로부터 구할 수 있다. 특히 공명신호 선폭

의 변화로부터 시편 내부의 자기구조의 변화, 즉 국소자기이방성과 내부자장의 변화를 알 수 있다.

본 연구에서는 급냉법으로 제조한 비정질 Fe₇₆Cu₁Nb₃Si₁₄B₆ 합금을 400~700 °C의 온도범위에서 각각 1시간씩 열처리하여, 각각의 온도에서 열처리한 시료의 미세조직을 TEM을 이용하여 관찰한 후, 강자성공명 실험을 통해 얻어진 미분흡수선의 peak-to-peak 선폭 ΔH_{p-p}와 공명자기장 H_{res}의 변화를 미세조직과 관련시켜 정성적으로 고찰해 보았다.

II. 실험방법

비정질합금의 열처리, 석영튜브 속에 아르곤 가스와 시편을 넣어 밀봉하여 1차 결정화 전후의 온도영역인 400~700 °C에서 50 °C 간격으로 1시간씩 열처리하였다. 그 후 각각의 온도에서 열처리된 시편의 포화자화값과 미세조직을 SQUID susceptometer와 투과전자현미경을 이용하여 조사하였다. 투과전자현미경 시편은 -10 °C의 10vol% perchloric acid + 90vol % ethyl alcohol 용액을 이용하여 twin jet법으로 제조하였으며, 이 시편의 미세조직을 가속전압이 200kV인 Philips사의 CM20 전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

강자성 공명실험은 X-band EPR spectrometer (JEOL RE-2X)를 이용하였으며, TE₀₁₁ mode의 원통형 resonance cavity를 사용하고, 마이크로파 진동수는 8.8 - 9.6 GHz, 최대출력은 200 mW, 최소출력은 0.2 μW,

* 본 연구논문은 1992년도 교육부 신소재 분야 연구지원에 의하여 수행되었습니다.

최대자기장은 1.2 T이며, goniometer와 연결된 석영봉에 부착된 시편이 정자기장과 마이크로파가 직교하는 공동내에서 회전할 수 있도록 되어 있다. 강자성 공명 흡수 곡선은 시편을 길이방향으로 5 mm, 폭방향으로 2 mm로 절단하여 석영봉에 부착시킨 후, 정자기장(0 - 3 kOe)을 시편의 길이방향에 평행하게 가하고 마이크로파(9.44 GHz)의 자기장은 시료의 폭방향으로 가하면서 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 열처리시의 조직변화

Fe계 초미세결정립 합금은 비정질의 결정화에 의해서 제조되며, 본 연구에서 사용한 시료의 열처리에 따른 미세조직 변화는 다른 논문에서 자세히 보고되어 있다[3]. 따라서 본 논문에서는 온도를 달리하면서 열처리한 시료로부터 얻은 강자성공명 실험결과를 그 시료의 미세조직 변화를 이용하여 해석하기 위하여, 각각의 온도에서 열처리한 시료의 미세조직을 간단히 기술한다.

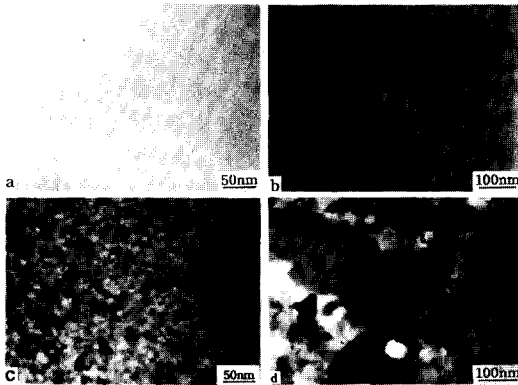


Fig. 1. Transmission electron micrographs of Fe₇₆Cu₁Nb₃Si₁₄B₆ alloy annealed for 1h at various temperatures : (a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 550 °C and (d) 650 °C.

Fig. 1(a) - (d)는 400, 450, 550 및 650 °C에서 1시간 열처리한 Fe₇₆Cu₁Nb₃Si₁₄B₆ 합금의 명시야 투과전자 현미경사진을 나타낸다. 초기 비정질의 합금을 400 °C에서 1시간 열처리하였을때 Fig. 1(a)에서와 같이 투과전자현미경상의 조직사진은 비정질에서의 조직사진과 동일하였으며 결정화가 시작되지 않았다. 그러나 이 비정질 합금을 450 °C에서 1시간 열처리한 시편에서는 Fig. 1(b)에

서와 같이 약 7 nm크기의 미세한 결정이 관찰되며 결정화가 일부 일어 났음을 알 수 있다. 주사열분석실험 결과에 의하면 450 °C에서 1시간 열처리한 시편의 경우 약 15 %의 결정화가 일어났다[3]. 열처리 온도를 500 °C, 550 °C로 증가시키에 따라 결정화율은 각각 0.33, 0.85로 증가하며 α-Fe(Si) 및 DO₃ 구조의 Fe₃Si 결정립의 크기는 각각 약 10 nm와 13 nm로 약간 증가 하였다. 550 °C에서 열처리한 시편의 경우 Fig. 1(c)에 나타난 바와 같이 약 13 nm크기의 결정이 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 열처리 온도를 600 °C로 증가시키면 α-Fe(Si) 및 DO₃ 구조의 Fe₃Si 결정의 크기는 약 20 nm이며, 일부에서는 50 nm 크기의 조대한 DO₃ 구조의 Fe₃Si 결정이 생성되는 등 크기가 불균일 해진다[3]. 650 °C 이상의 온도에서 열처리한 시편의 경우에는 Fig. 1(d)에서와 같이 DO₃ 구조의 Fe₃Si, 정방정 구조의 조대한 결정, 미확인된 미세한 입자 등이 혼재된 매우 불균일한 조직이 관찰되었다[3].

2. 강자성공명 실험

본 실험과 같이 정자기장과 시편의 길이방향이 평행할 때 공명자기장에 대한 일반식은 다음과 같다.

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H_{\text{eff}} (H_{\text{eff}} + 4\pi M_s), \quad (1)$$

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{res}} - H_{\text{dem}} + H_{\text{an}}. \quad (2)$$

여기서 H_{eff}는 시편이 내부에 받는 유효자기장, M_s는 포화자화, H_{res}는 미분흡수선을 적분하여 만든 공명흡수곡선의 peak 값에 해당하는 공명자기장, H_{dem}은 반자장이며 H_{an}은 시편의 자기이방성에 기인된 이방성자기장이다. 또한 ω는 마이크로파의 각진동수이고, γ는 자기회전비 ge/2mc 이다. 여기서 g는 분광학적 분리인자, e는 전자의 전하량, m은 전자의 질량, 그리고 c는 광속이다. 한편, 미분흡수선의 변화에서 측정되는 ΔH_{p-p}은 마이크로파의 진동수에 의존하는 감쇄량 ΔH_{LL}과 진동수에 무관한 ΔH_I의 합으로 표현된다[7], [8]. 여기서 ΔH_I는 시편의 내부 자기장의 균일도 즉 시편의 내부 자기이방성에 의한 기여와 시료내 기공과 표면상태에 따른 변화에 의해서 주로 변화하게 된다. 그러나 비정질 합금을 열처리하면 ΔH_I가 변화하게 되는데 이때 시편내 기공 및 표면상태가 크게 변화되지 않으므로 이의 영향은 거의 무시할 수 있다[9]. 따라서, 마이크로파의 진동수를 일정하게 했을 경우, 열처리 온도에 따른 ΔH_{p-p}의 변화는 내부의 자기이방성에 따라 변화한다고 생각할 수 있다.

Fig. 2는 Fe₇₆Cu₁Nb₃Si₁₄B₆ 합금의 열처리 온도에 따른 강자성공명 실험을 하여 측정된 미분흡수선을 나타내었다. 이 그림에서 보면 열처리 온도의 변화에 관계없이

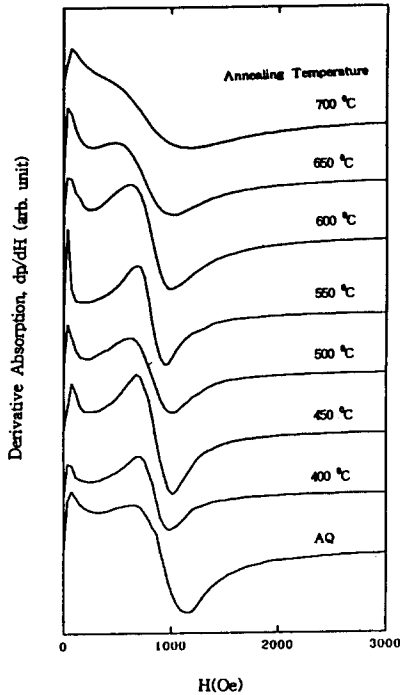


Fig. 2. The derivative absorption curves of Fe₇₆Cu₁Nb₃Si₁₄B₆ alloy with annealing temperature.

모두 하나의 미분흡수선 신호만 나타났으며, 자장이 0 - 100 Oe 부근에 생기는 날카로운 peak를 볼 수 있다. 이 peak는 시편이 자화되면서 상대투자율이 변화하고 이로 인해 cavity 내의 Q 값(quality factor)이 달라지면서 나타나는 것으로 peak의 날카로운 정도로부터 시편의 투자율의 크기를 예측할 수 있다. 왜냐하면 자장을 증가시킬때 시편의 투자율이 크면, cavity 내의 Q 값이 빨리 증가하여 peak는 날카로워지기 때문이다. 따라서 Fig. 2에서 보면 열처리 온도가 550 °C인 시편이 투자율이 가장 크고 연자성이 좋은 것으로 알 수 있다.

Fig. 3은 Fig. 2의 강자성 공명 실험(9.44 GHz)결과에서 측정된 ΔH_{p-p} 의 열처리 온도에 따른 변화를 나타낸다. 이 그림에서 보면 ΔH_{p-p} 가 극소가 되는 점이 2번 있는 것을 알 수 있다. 첫번째 극소가 되는 열처리 온도가 400 °C인 점에서는 앞의 TEM의 결과를 보면 결정화가 일어나지 않았다. 따라서 결정화 되지 않은 비정질 상태에서의 최적 열처리 조건, 즉 비정질 제작시 발생하는 내

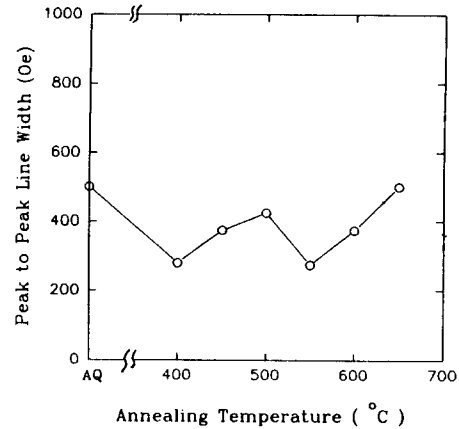


Fig. 3. The peak-to-peak linewidths (ΔH_{p-p}) of Fe₇₆Cu₁Nb₃Si₁₄B₆ alloy with annealing temperature.

부응력이 제거되고 구조완화가 일어나서 자기이방성이 작아지기 때문에, 연자기 특성이 좋아지는 열처리 조건이라고 생각된다. 열처리 온도가 400 °C에서 500 °C로 증가하면 ΔH_{p-p} 가 커지게 되는데 이는 미세결정상의 불균일 생성에 의한 것으로 사료된다. 계속해서 500 °C에서 열처리 온도를 증가하여 550 °C가 되면 자기이방성이 작아져서 ΔH_{p-p} 가 최소가 되는데 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 미세결정상이 85 %를 차지할 뿐만아니라 균일하게 분포함으로써 자기이방성이 작게 되고 연자기 특성이 좋아지게 되는것으로 알 수 있다. 열처리 온도를 550 °C 이상으로 증가하면 미세결정상은 크기가 커지고 불균일하게 분포하며 연자기 특성이 나쁜 또다른 결정상이 생긴다. 따라서 자기 이방성이 커지게 되고 ΔH_{p-p} 가 증가한다고 볼 수 있다. 특히 열처리 온도가 700 °C인 경우는 공명신호가 너무 넓어져서 자장이 작은 쪽의 peak를 판별하기 힘들어 ΔH_{p-p} 와 공명자기장을 측정할 수가 없었다.

Fig. 4는 공명자기장을 열처리 온도별로 나타낸 그림이다. 강자성 공명이 일어날 때 식 (1)에 의해 표현된 공명 자기장은 시편 내부의 자화상태와 유효자기장에 따라 변화하게 된다. 예를 들어 어떤 시편의 내부에 자화상태가 다르고 크기가 강자성 교환거리보다 큰 다른 2개의 자성상이 함께 존재하고 있을때 강자성공명 실험을 하면 자성상에 따라 자화의 상태가 각각 다르게 되고 또한 이들은 서로 교환상호작용을 하지 않으므로 공명자기장이 서로 다른 2개의 공명흡수선이 나타난다. 그리고 비록 자화가 서로 다른 2개의 자성상이 함께 존재하지만 크기가 작고

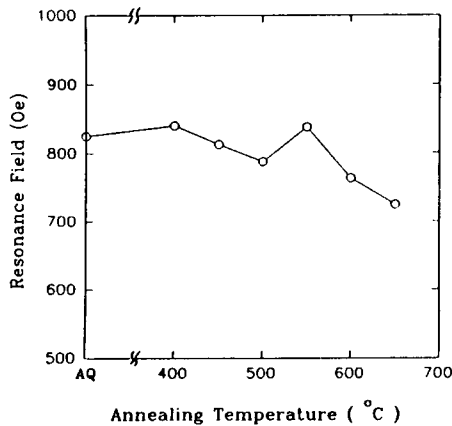


Fig. 4. The resonance magnetic fields of $Fe_{76}Cu_1Nb_3Si_{14}B_6$ alloy with annealing temperature.

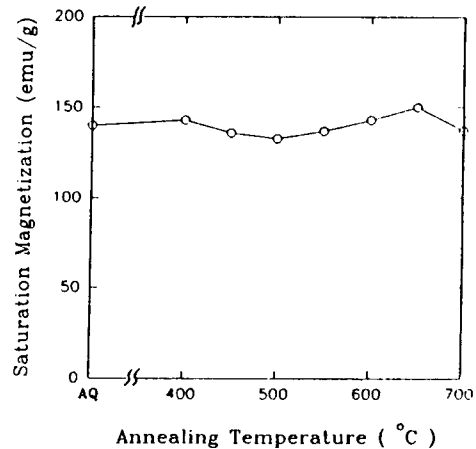


Fig. 5. The saturation magnetization of $Fe_{76}Cu_1Nb_3Si_{14}B_6$ alloy with annealing temperature.

서로 섞여 있는 경우 서로 교환상호작용을 하여 1개의 공명흡수선이 나타난다. 따라서 공명자기장의 변화를 관측함으로써 자성상의 국소자기구조의 변화를 구별할 수 있다.

Fig. 2에 나타난 미분흡수선의 모양으로는 비정질상과 결정상에 의한 흡수를 각각 크게 구별할 수 없으나, Fig. 4에서 보면 열처리 온도를 증가하면 대체로 공명자기장이 감소하는 경향이 보이며, 열처리 온도가 400 °C와 550 °C에서는 증가함을 알 수 있다. 이와같은 공명자기장의 변화는 다음과 같이 설명할 수 있다.

비정질 시편은 두께가 길이와 폭에 비해서 매우 작고, 또한 시편의 길이방향으로 자기장을 가하면 식(2)에 의해 표현된 반자장은 매우 작고, 식(2)에서 만약 이방성자기장이 없거나 크기가 일정하다고 가정하면 공명자기장은 내부유효자기장과 같은 경향을 나타내어야 한다. 또한 식(1)에 의해 표현된 내부유효자기장은 포화자화값의 변화에 반대로 변하게 된다. 따라서 공명자기장은 포화자화값의 변화에 반대의 경향을 보여야 한다. 그러나 Fig. 4에 나타난 공명자기장의 변화는 Fig. 5에 나타난 포화자화값의 변화와 반대의 경향을 보이지 않는다. 이 결과로부터 이방성자기장의 크기가 비정질합금의 열처리 온도에 따라 변화하는 것을 알 수 있다. 그리고 Fig. 5에 나타난 포화자화값은 측정오차 범위내에서 크게 변화하지 않으므로, 식(1)에 의해 표현된 내부유효자기장은 변화되지 않고, 식(2)에 표현된 공명자기장은 시편의 이방성자기장의 크기에 따라 달라진다고 볼 수 있다. 즉 공명자기장이 작아진다는 것은 이방성자기장이 커지게 되어 자기이방성이 크다는 것을 의미한다. 또한 공명자기장이 커지면

자기이방성이 작아진다는 것을 의미한다. 따라서 열처리 온도가 400 °C와 550 °C에서 공명자기장이 증가하는 것은 이때 자기이방성이 작다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 앞에서 언급한 선폭변화의 결과와 잘 일치한다. 따라서 열처리 온도를 증가시키면서 측정된 선폭과 공명자기장의 변화를 다음과 같이 설명할 수 있다. 열처리 온도가 400 °C로 증가하면 선폭은 감소하고 공명자기장은 증가하는 것은 열처리하는 동안 구조완화에 의해서 자기이방성이 감소하고, 열처리 온도가 400 °C에서 500 °C로 증가하면 선폭은 증가하고 공명자기장은 감소하는 것은 비정질상 내에 미세결정이 불균일하게 나타남으로서 자기이방성이 증가한 것임을 알 수 있다. 또한 열처리 온도가 500 °C에서 550 °C로 증가하면 선폭은 감소하고 공명자기장은 증가하는데 이는 시편내에 균일한 미세결정구조가 형성됨으로서 자기이방성이 감소하게 되고, 계속해서 열처리 온도를 550 °C 이상으로 증가하면 선폭은 증가하고 공명자기장은 감소하는 것은 여러가지 결정상들이 혼재한 불균일한 조직에 의해 자기이방성이 증가한 것임을 알 수 있다.

IV. 결 론

단물 급냉법으로 제작된 $Fe_{76}Cu_1Nb_3Si_{14}B_6$ 비정질 합금을 열처리하여 얻어진 초미세 결정 합금을 강자성공명 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 상대투자율의 변화에 따라 나타난 Q 값의 변화로 보아

열처리 온도가 550 °C 일때 시편의 투자율이 가장 큰 것을 알 수 있다.

2. 열처리 온도가 400 °C로 증가하면 열처리하는 동안 구조완화에 의해서 자기이방성이 감소하기 때문에, 선폭은 감소하고 공명자기장은 증가한다. 열처리 온도가 400 °C에서 500 °C로 증가하면 비정질상 내에 미세결정이 불균일하게 나타남으로서 자기 이방성이 증가하기 때문에, 선폭은 증가하고 공명자기장은 감소한다. 열처리 온도가 500 °C에서 550 °C로 증가하면 균일한 미세결정구조가 형성됨으로서 자기이방성이 감소하기 때문에, 선폭은 감소하고 공명자기장은 증가한다. 열처리 온도가 550 °C 이상으로 증가하면 여러가지 결정상들이 혼재한 불균일한 조직에 의해 자기이방성이 증가함으로서 선폭은 증가하고 공명자기장은 감소한다.

참고 문헌

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys, **64**(10), 6047(1988).
- [2] G. Herzer, J. Magn. Magn. Mater., **112**, 258 (1992).
- [3] W. T. Kim, P. W. Jang, S. C. Yu and B. S. Chun ; to be published in Mat. Sci. Eng. A.
- [4] G. Herzer, IEEE. Trans. Magn., **MAG-25**(5), 3327(1989).
- [5] T. H. Noh, M. B. Lee, H. J. Kim and I. K. Kang, J. Appl. Phys, **67**(9), 5586(1990).
- [6] R. C. O'Handley, R. Hasegawa, R. Ray and C. P. Chou, Appl. Phys. Lett., **26**(9), 330 (1976).
- [7] R. S. De Biasi, R. W. D. Rodrigues, J. Mater. Sci., **20**, 845(1985).
- [8] I. C. Baianu, K. A. Rubinson, J. Patterson, J.
- [9] G. Balasubramanian, A. N. Tiwari, C. M. Srivastava, J. Mater. Sci. Lett, **7**, 1083 (1988).

Ferromagnetic Resonance Study of a Nanocrystalline

$Fe_{76}Cu_1Nb_3Si_{14}B_6$ Alloy

Soo-Hyung Lee, Won-Tae Kim, Pyung-Woo Jang

Department of Physics, Chongju University, Chongju 360-764

Yark-Yeon Kim, Woo-Young Lim

Department of Physics, Korea University, Seoul 136-764

(Received 31 January 1994, in final form 25 February 1994)

Ferromagnetic resonance experiment was performed to study the variations of micromagnetic structure with heat treatment of melt spun $Fe_{76}Cu_1Nb_3Si_{14}B_6$ alloy for 1h at every 50 °C in the temperature range of 400 °C - 700 °C. The variations of micromagnetic structure was discussed qualitatively in terms of the variations of line width ΔH_{p-p} and resonance magnetic field H_{res} . With increasing annealing temperature to 400 °C, ΔH_{p-p} decreases and H_{res} increases due to the decrease in magnetic anisotropy resulting from structural relaxation during heat treatment. With increasing annealing temperature from 400 to 500 °C, ΔH_{p-p} increases and H_{res} decreases due to the increase in magnetic anisotropy resulting from the formation of nanocrystalline particles embedded in an amorphous matrix. With increasing annealing temperature from 500 to 550 °C, ΔH_{p-p} decreases and H_{res} increases due to the decrease in magnetic anisotropy resulting from the formation of homogeneous nanocrystalline structure with a minor amorphous phase. Further increase in annealing temperature above 550 °C causes ΔH_{p-p} to increase and H_{res} to decrease due to the increase in magnetic anisotropy due to the formation of inhomogeneous grain structure and intermetallic compounds.