

조성 변조된 비정질 $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ 박막의 전해적 수소 취입에 의한 기계적 성질의 변화

이 병 학

삼성전관주식회사 Display연구소

Mechanical Property Change of Compositionally Modulated Amorphous $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ Thin Film by Electrolytic Hydrogenation

Byung Hak Lee

Display R & D Center, Samsung Display Devices Co., Ltd.

575 Shin-Dong, Paldal-Ku, Suwon, Kyung ki-Do, 445-970 Korea

초 록 조성 변조된 비정질 $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ 박막의 자기적 성질과 기계적 성질 변화를 전해적 방법에 의한 수소 취입 시간의 함수로 측정하여, 그 상관 관계를 연구하였다. 박막의 Young's modulus는 진동 cantilever 시료의 공명 주파수를, 10^{-4}nm 의 측정 감도를 지닌 laser heterodyne interferometer를 써서 측정하였다. 농도 2N의 인산 전해액에 침적된 시료에 $26.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류를 흘려 이루어진 수소 취입에 의해, $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ 박막의 포화 자화 정도는 8배, Young's modulus는 18배 가량 증가하였다. $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ 박막의 자기적 성질의 변화가 원자적 scale의 미세 구조 변화에 의한 것이라는 간접적인 증거를 제공하였으며, cantilever 시료의 공명주파수 측정을 통하여 박막재료의 기계적 성질을 연구할 수 있는 새로운 가능성을 제시하였다.

Abstract Magnetic and mechanical properties of compositionally modulated, amorphous $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ thin film were measured as a function of electrolytic hydrogenation charging time, and the relationship between two properties was investigated. The Young's modulus of the thin film was measured from the resonant frequency of a vibrating cantilever sample, using laser heterodyne interferometer which has the displacement sensitivity of 10^{-4}nm . With the hydrogenation by flowing the current of $26.3\text{ mA}/\text{cm}^2$ into the sample, immersed in 2 N phosphoric acid electrolyte, the Young's modulus of $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ film increased 18 times while magnetization increased 8 times. It provided the evidence that the magnetic property change of $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ thin film is ascribed by the atomic scale microstructural change. It also provided the new possibility to investigation of the mechanical property of thin film material with a cantilever sample.

1. 서 론

최근의 연구 결과에 의하면 상당량의 수소가 전해적인 방법에 의하여 조성 변조(Composition Modulation, CM)된 비정질의 FeZr 박막에 취입될 수 있으며, 그 수소 취입량이 균일 조성의 박막보다 크다는 것이 보고되었다¹⁾. 균일 조성 박막의 경우에 대비한 CM 박막에의 수소 취입량의 증가는 매우 커서, 철이 많이 함유된 비정질 합금 박막의 비가역적인 자기 상태의 변화를 가져 오기에 충분하였으

며, 이는 전해적 수소 취입에 의한 것으로는 최초로 보고된 것이다. 이 변화는 순차적 sputtering에 의한 CM 박막의 철이 풍부한 핵의 생성에서 기인한 것으로 알려지고 있다¹⁾. 수소 취입에 대한 이전의 연구 결과 보고에 의하면 수소 취입된 CM 박막의 기계적 성질은 심하게 변할 수 있으며, 이러한 변화의 측정은 수소 취입에 따른 자기적 성질의 변화와, 비가역적인 구조적 재배치를 이해하는데 매우 유익할 것으로 기대되어 진다. 본 연구에서는, 증착 그대로의 상태와 수소 취입이

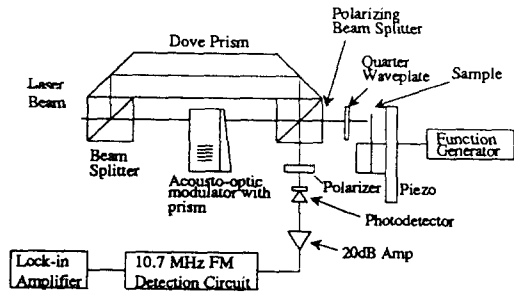


Fig. 1. Schematic of the measurement system including laser heterodyne interferometer.

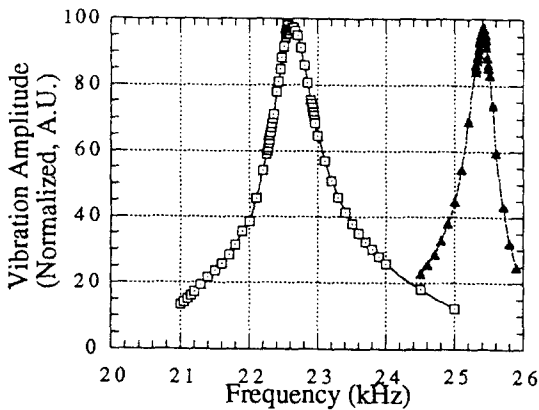


Fig. 2. Resonant frequency of compositionally modulated amorphous Fe₅₀Zr₂₀ sample, before and after electrolytic hydrogenation with 1 second charging at 26.3 mA/cm² current density.

후 상태의 Fe₅₀Zr₂₀ CM 박막의 Young's modulus를 고 감도의 Laser Heterodyne Interferometer(LHI)를 이용한 진동 cantilever 시료의 공명 주파수 법으로 측정하였다.

2. 실험 방법

조성 변조된 비정질 Fe₅₀Zr₂₀ 박막은 MRC model 8667의 sputtering machine을 사용하여, Fe와 Zr의 원소 Target을 순차적으로 Sputtering(RF Diode)하여 150 μ m 두께의 유리 기판 위에 성막하였다. 도달 진공 압력은 5×10^{-7} Torr이었으며, Sputtering시의 Ar 압력은 10 mTorr이었으며 RF power는 1.3kW이었다. 조성 변조는 Fe와 Zr, 두 target을 동시에 sputtering하면서, 기판을 회전시킴으로써 이루어졌다. 기판의 회전 속도는 2rpm이었으며, 성막 속도 및 기판 회전속도가 조성 변조 파장의 결정에 매우 중요한 요소이다. 박막의 두께는 Lift-

off 형태의 Pattern을 Tencor사 제품의 Alphastep Profilometer로 측정하였으며, 139nm이었다. 박막의 두께 및 기판의 회전 수로부터 계산된 박막의 조성 변조 파장은 1nm이었다. 전해적 방법에 의한 박막에의 수소 취입은 전류밀도 26.3mA/cm²의 직류 전류를 농도 2N의 인산 전해액에 담긴 시료에 통과시킴으로써 이루어졌다. 수소 취입 시간은 1초에서 5분까지 변화시켰다. 수소 취입 시간은 전류의 통과 시간을 조정함으로써 이루어졌다. 전류를 통과하지 아니하고 단지 전해액에 담그기만 한 시료에서는 아무런 기계적, 자기적 변화를 관찰할 수 없으므로, 수소 취입 시간은 전류 통과 시간과 같다고 할 수 있다. 이 시료의 크기는 길이 5mm, 폭 2mm, 두께 150 μ m이었으며, 한 쪽 면만이 박막이 증착된 상태이며, 공명 주파수 측정을 위하여 두개의 알루미늄 제 볼록으로 고정되었다. 시료의 고정, 해체에서 오는 측정 오차(cantilever 길이의 변동)를 최소화하기 위하여 시료를 알루미늄 볼록에 고정한 채로 전해적 수소 취입을 행하였다. 자기적 특성의 변화 측정은 진동 자기 측정 장치(Vibrating Sample Magnetometer(VSM, EG&G 사 제품)를 사용하여 이루어졌다. 기계적 특성의 변화는 공명 주파수 측정을 통해 행해졌으며, 이를 위하여, 위에서 언급한 대로 시료가 고정된 알루미늄 볼록을 PZT piezo-electric disc에 고정시켜 진동시키면서, 주파수 변화에 따른 진폭의 의존도를, 공명주파수 대역에서 측정하였다. 150 μ m 두께의 기판 위의 100nm내외의 박막으로 이루어진 복합적 시료를 사용, 이에서 박막만의 기계적 성질을 측정하기 위해서는 매우 고감도의 측정 장치가 필요하다. 이를 위해 LHI³⁾를 사용하였다. 측정 체계의 개략이 Fig. 1에 나타나 있다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 한 cantilever 시료에 있어서, Fe₅₀Zr₂₀ CM 박막의 수소 취입 전과 후의 공명 주파수 변화를 보여 주고 있다. 박막의 Young's modulus는 측정된 공명 주파수로부터 다음 식을 이용하여 구할 수 있다³⁾.

$$f_r = \frac{3.52t_s}{\pi P} \sqrt{\frac{E_s}{3\rho_s}} \sqrt{K}$$

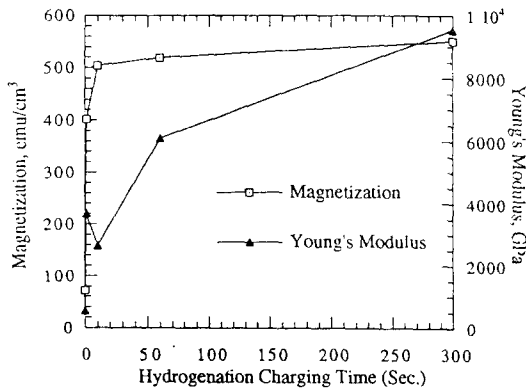


Fig. 3. Young's modulus and magnetization of compositionally modulated amorphous $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ sample, as functions of hydrogenation charging time.

여기서 K 는 복합적 시료를 위한 보정 계수이며, 다음 식으로 표시되어 진다.

$$K = \frac{4 + 6 \frac{t_f}{t_s} + \frac{E_s t_s}{E_f t_f} + 4 \left[\frac{t_f}{t_s} \right]^2 + \frac{E_f}{E_s} \left[\frac{t_f}{t_s} \right]^3}{\left[1 + \frac{E_s t_s}{E_f t_f} \right] \left[1 + \frac{\rho t_f}{\rho_s t_s} \right]}$$

f_s 은 공명 주파수, t 는 시료의 두께, l 은 길이, E 는 Young's modulus, ρ 는 밀도이며, suffix s 와 f 는 각각 기판(substrate)과 박막(film)을 나타낸다. 모든 측정 전에 기판 자체의 Young's modulus를 구하기 위하여 박막이 증착되지 않은 기판 시료의 공명 주파수를 측정하였다. 박막의 밀도는 7.41g/cm^3 으로 간주하였다. 기판의 밀도는 2.4g/cm^3 이었으며, Young's modulus는 26.1GPa 이었다. 이 식을 이용, 측정된 공명 주파수로 부터 구한 증착 그대로의 상태의 $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ CM 박막의 Young's modulus는 535.3GPa 이었다. 이 Young's modulus는 타연구자에 의하여 연구된 조성 변조된 박막 재료의 결과와 비슷하였다⁴⁾. Young's modulus는 수소 취입에 의하여 더욱 증가되며, 수소 취입 시간의 증가에 따라 증가한다. 증착 상태의 박막의 자화는 71.5emu/cm^3 이었으며, 수소의 취입 시간을 증가에 따라, 최고 551emu/cm^3 까지 증가하였다. Fig. 3은 Young's modulus와 자화의 변화를 수소 취입 시간의 변수로 나타낸 것이다. $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ CM 박막의 Young's modulus는 5분간의 수소 취입으로 18배 가량 증가하였다. 같은 시간에 자화는 8

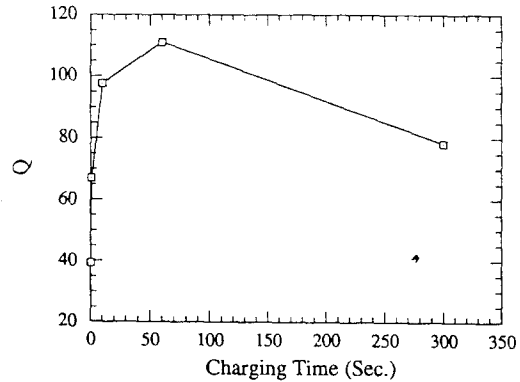


Fig. 4. Quality factor Q change of $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ cantilever as a function of hydrogenation charging time.

배 증가하였으며, 그림에서 볼 수 있듯이, 대부분의 증가는 수소 취입 1초 이내에 일어나는 것을 알 수 있다. 18배의 Young's modulus 증가는 탄소강의 Martensite 변태에서 볼 수 있는 6배 정도의 증가⁵⁾, 혹은 철 단결정 whisker의 수소 취입에 의한 2배 증가⁶⁾보다도 훨씬 큰 증가를 보여 주고 있다. 또한 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 공명진동시 시료의 Q factor가 수소 취입 시간 증가에 따라 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ CM 박막의 내적 마찰(internal friction)이 수소에 의하여 감소하는 것을 의미한다.

4. 토의 및 결론

이미 보고된 바와 같이, 비정질 $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ CM 박막의 전해적 방법 수소 취입에 의한 비가역적 자기적 성질 변화는 철이 풍부한 핵의 형성에서 기인한다고 생각되어져 왔으며, 이러한 변화는 필연적으로 기계적 성질의 변화를 수반할 것이라고 예측할 수 있다. 따라서 금번의 $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ CM 박막의 기계적 성질 변화 측정은 그 간접적인 증거를 제공하였다고 할 수 있다. 증착 그대로의 상태의 $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ CM 박막의 비교적 높은 Young's modulus는 조성 변조된 다른 박막 재료에서 보고된 바 있는, 소위 super modulus 현상으로 이해되어 진다. 이러한 현상에 대하여 Tsakalakos 등은 조성 변조에 의하여 새로이 형성된 Brillouin zone과 Fermi surface와의 상호 작용에 의한 것이라고 추측하였으나⁴⁾, 그에 대한 검증이나 확인은 이루어 지지 않았다. 그러나 이러한 super

modulus 현상은 모두 결정질의 CM 박막에만 보고되었으며, 급변의 $Fe_{50}Zr_{20}$ CM 박막의 경우와 같이, 비정질 박막에 대하여 보고된 것은 없는 것으로 알려져 있다. 이러한 현상이 비정질에서도 가능한 것은 그 특유의 계면 현상으로 볼 수 있을 것이다. 그러나 정확히 어떠한 역학으로 이러한 결과를 가져오는지는 확실치 않다. 단지 O'Handley 등은 비정질 박막 재료의 표면 및 내부에 매우 큰(1~10% 정도) internal strain이 존재할 수 있다고 하여¹⁰⁾, 이러한 strain에 의한 기계적 성질 변화를 추측하여 볼 수 있으나 더욱 체계적인 이론적 뒷받침을 위해서는 추가적인 연구, 즉 조성 변조 파장의 변화에 따른 Young's modulus의 변화 등에 대한 연구가 필요하며, 수행되고 있는 과정 중에 있다. 또 다른 흥미로운 사실은 수소 취입에 따른 Q factor의 변화 추이이다. Fig. 4의 Q factor 값은 박막과 기판의 시료 전체의 Q factor이다. 대개의 경우에 있어서 수소 취입에 의한 금속재료의 internal friction은 증가(Q factor의 감소)하는데 반해^{7, 8)}, $Fe_{50}Zr_{20}$ CM 박막은 정 반대의 경우를 보여 주고 있다. 이는, $Fe_{50}Zr_{20}$ CM 박막 내부에서의 동적 응력 하에서의 수소의 운동 역학이 다른 박막의 경우와는 매우 다르다는 것을 의미하고 있다. 이에 대한 규명을 위한 추가적인 연구도 함께 계획되어 지고 있다.

측정 기술 면에 있어서 진동 cantilever의 공명 주파수 측정을 통한 기계적 성질 연구, 특히 LHI를 이용한 연구 방법은 박막 특성 연구에 하나의 큰 가능성을 제시하였다. 박막 시료라는 특성으로 인하여, 그 기계적 성질의 측정은 매우 어려운 것으로 생각되어져 왔으며, 많은 경우에 있어서 그 정확도와 신뢰성이 문제시되어 왔다. LHI는 그 측정 가능 진폭의 해상도(resolution)가 10⁻⁴nm정도에 까지 이르르고 있어⁹⁾, 매우 정교한 측정이 가능하며, 측정이 비파괴적이며, 적절한 실험 장치가 갖추어 진다면 동시(in situ) 측정이 가능하다. 또한 ellipsometry나 광학 간섭 효과 등을 이용한 경우와는 달리 박막 재료가 광학적으로 투명해야 할 필요가 없어, 시료의 제한

요건도 대폭 완화시킬 수 있기 때문에 많은 분야에 응용이 가능할 것으로 기대되어 진다.

참고문헌 1에 따르면 CM 박막으로의 수소 취입 후, 자기적 성질의 변화는 비가역적이며, 수소의 방출(370K에서 1시간 열처리, 혹은 상온에서 16개월 간 방치) 후에도 상당량의 자기적 성질을 유지하고 있는 것으로 보고되었다. 조성 변조된 것이 아닌 균일질 melt-spun ribbon의 경우, 수소 취입에 의한 자기적 성질 변화는 가역적이어서 수소 방출 후, 바로 그 변화를 잃어 버리게 되는 것이 보고되었다⁹⁾. 따라서 CM 박막의 수소 취입에 의한 변화는 영구적인 원자 scale의 변화를 수반하며 이러한 변화가 자기 및 기계적 성질 변화의 원인이라고 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. B.I. Cho, W. Win, E.J. Yun and R.M. Walser, *IEEE Trans. Magn.* **31(6)**, 3879 (1995)
2. D. Royer and E. Dieulesaint, *Proc. IEEE Ultrasonic Symp.* (IEEE, San Francisco, CA, 1985) vol. 1, pp. 432
3. K.E. Petersen and C.R. Guarnieri, *J. Appl. Phys.* **50(11)**, 6761 (1979)
4. T. Tsakalakos and J.E. Hilliard, *J. Appl. Phys.* **54(2)**, 734 (1983)
5. E. Bain and H.W. Paxton, *Alloying Elements in Steel*, 2nd ed., pp37, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1961
6. E. Lunarsda, *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, ed. R. A. Orini et al. pp321 Noyes Publication, Park Ridge, NJ, 1985
7. B.S. Berry, W.C. Pritchett, *Scripta Metallurgica* **15**, 637 (1981)
8. B.S. Berry, W.C. Pritchett, C.C. Tsuei, *Phys. Rev. Lett.* **41(6)**, 410 (1978)
9. K.-Y. Ho, W.-Z. Chen, R.-L. Gui, *IEEE Trans. Mag.* **26**, 1424 (1990)
10. R.C. O'Handley and S.-W. Sun, *J. Magn. Mater.* **104-107**, 1717 (1992)