

기계적 합금화한 비정질 Fe₅₀Zr₅₀ 분말의 자기특성

이성의 · 나형용 · 김원태* · 유성초**

서울대학교 공과대학 금속공학과

청주대학교 이공대학 물리학과*

충북대학교 자연과학대학 물리학과**

(1996년 12월 1일 받음, 1997년 3월 10일 최종수정본 받음)

회전형 불밀을 이용하여 Ar 분위기에서 기계적 합금화 방법으로 Fe₅₀Zr₅₀ 비정질을 제조하고 이들의 구조 및 자기적 성질을 투과전자현미경과 SQUID 자력계를 이용하여 조사하였다. 기계적합금화법으로 제조된 분말로 부터 얻은 제한시야 회절도형은 두개의 인접한 halo ring 도형을 나타내며, 이것은 비정질이 Fe rich 한 비정질과 Zr rich 한 두 비정질로이 공존하기 때문이다. 기계적 합금화한 Fe₅₀Zr₅₀ 비정질 분말에서 비정질상의 큐리온도로 부터 추정된 강자성 Fe-Zr계 비정질상의 Fe 조성은 100시간 합금화한 경우 65 at % 로서, 이것은 비정질의 상분리가 일어났기 때문이며, 이 결과는 회절도형의 분석결과와 일치한다. 기계적 합금화한 Fe₅₀Zr₅₀ 분말의 스핀과 탄성계수는 100시간 합금화한 경우에는 52.2 meVÅ이고, 200시간 합금화 한 경우에는 63.8 meVÅ으로 합금화시간이 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 200 시간 합금화한 경우 부분 결정화에 의하여 α-Fe가 일부 석출하였기 때문이다.

I. 서 론

기계적합금화법에 의하여 Ni-Nb계에서 최초로 비정질상의 형성¹⁾이 보고된 후, 현재까지 다른 많은 합금계에서도 비평형상 및 비정질상의 제조에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 기계적합금화법을 이용하여 비정질상을 제조할 때에는, 공정조성 부근의 합금에서만 비정질상을 얻을 수 있는 급속응고법과는 달리 넓은 범위의 조성에서도 비정질상을 제조할 수 있기 때문에 새로운 물성을 갖는 비정질상의 형성이 가능하게 되었다.^{2), 3)} 한편 Fe-Zr계는 현재 급속응고법이나 스퍼터링 방법에 의하여 비정질상으로 제조하여 연자성재료로의 응용이 이루어지고 있는 합금계로 공정조성 부근의 비정질상에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 하지만 이 합금계의 경우 중간 조성의 비정질상의 구조 및 자기특성에 대한 연구는 아직 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 급속응고법으로는 제조하기 어려운 Fe-Zr계의 중간조성 범위인 Fe₅₀Zr₅₀의 비정질상을 회전형 불밀을 이용하여 제조한 후 자기특성을 평가하였다. 기계적합금화 방법으로 제조한 비정질 Fe₅₀Zr₅₀ 분말에서의 상분리현상의 가능성을 전자현미경분석에 의하여 확인한 후, 그에 대한 정량적인 고찰을 위하여 저온에서부터의 포화자화값의 변화를 SQUID자력계를 이용하여 조사, 큐리온도 및 비정질상의 교환 상호작용범위의 변화를 분석하였다.

II. 실험방법

Fe (-80 mesh, 99.9 %)와 Zr (-80 mesh, 99.9 %) 분말을 사용하여 Fe 조성을 50 at %로 하여 통상적인 회전형 불밀에서 기계적합금화 하였다. 이때 불과 용기는 모두 스테인레스강으로 제조된 것이며, 불의 직경은 8 mm이었으며, 용기의 내경은 120 mm, 높이는 140 mm이었다. 기계적합금화 과정은 고순도 Ar 분위기하에서 150 rpm의 회전속도로 이루어졌으며, 이때 불과 분말의 중량비는 20 : 1로 하였다. 기계적합금화된 분말의 특성평가를 위하여 100, 200시간 합금화한 분말의 구조 및 포화자화의 온도의존성을 각각 투과전자현미경 과 SQUID를 이용하여 분석하였다. 투과전자현미경관찰을 위하여 분말을 Ni 도금법으로 Ni층에 매몰시킨 후 jet-electro polishing 하였다. 이때 전해액으로는 10 % perchloric acid + 90 % methanol을 이용하였다. 분말의 포화자화값을 온도의 함수로 측정하기 위하여 SQUID자력계를 이용하였다. 본 연구에서는 외부자장을 10 kOe로 하고 5 K 부터 상온까지 온도를 증가시키면서 포화자화값의 변화를 측정하였다. 또한 비정질상의 정확한 큐리온도를 결정하기 위한 Arrot plot를 하기 위하여 외부자장을 4, 6, 8, 10 kOe로 변화시킨 후 같은 방법으로 자화값의 온도의존성을 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 100 시간 기계적 합금화한 Fe₅₀Zr₅₀ 분말의

제한 시야 회절도형을 나타낸 것이다. 그림으로 부터 비정질상으로 인하여 나타난 두개의 diffuse halo ring과 잔류하는 일부의 결정으로부터 회절된 회절점이 있음을 알 수 있다. 두개의 halo ring으로부터 계산한 d-spacing은 각각 약 0.28 nm, 0.22 nm 이었다. 일반적으로 비정질의 회절도형에서 두번째 나타나는 halo 도형의 반지름은 첫번째 halo 도형의 반지름의 약 1.65 배 정도 된다. 따라서 Fig. 1에 나타난 두개의 halo 도형은 동일한 비정질에서 나타난 두개의 halo ring 도형으로 보기가 어려우며, 이들은 각각 기지를 구성하고 있는 서로 다른 두개의 비정질상으로부터 기인 하는 것으로 여겨진다. 이와같이 두개의 비정질링 패턴이 나타난 것은 Fe와 Zr의 Gold-Schmidt atomic radius⁴⁾가 각각 0.128 nm, 0.16 nm로 두원자 크기가 매우 다르기 때문이라 생각된다. 즉 관찰된 두개의 비정질링은 Fe가 rich 한 비정질상과 Zr이 rich한 비정질이 기계적합금화중 생성되어 공존하기 때문이라 여겨진다. 이와같이 두개의 비정질이 공존하는 것은 1) 단일상의 비정질이 생성된 후 두 비정질로의 상분리가 일어나거나 2) 기계적합금화시 합금화가 충분하지 못하여 Fe rich 비정질과 Zr rich 비정질이 생성되는 경우에 나타날 수 있다. 단일상의 Fe-Zr계 비정질 다층박막을 저온열처리 할때, 단일상의 비정질이 Fe rich 비정질과 Zr rich 비정질로 상분리 된다는 보고는 있지만⁵⁾, 본 연구에서의 실험 조건에서는 단일상의 비정질을 관찰하지 못하였기 때문에 어느 기구에 의해서 두가지 비정질상이 생성되었는지는 불 분명하다. 한편 미세 결정으로부터 나타난 회절점들은 α -Fe와 이미 보고된 비자성체인 Φ -Zr₂Fe에 해당 하는 것⁶⁾으로 해석되었다.

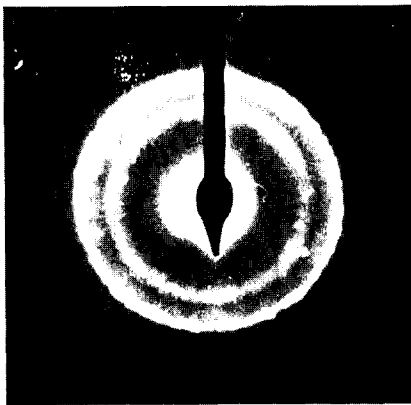


Fig. 1. Selected area diffraction pattern from Fe₅₀Zr₅₀ powders processed for 100 hrs.

Fig. 2는 200 시간 기계적합금화한 Fe₅₀Zr₅₀ 분말의 제한 시야 회절도형이다. Fig. 1의 100 시간 기계적 합금화한 분말에서와 같이 두개의 halo ring 도형과 미세결정 으로부터 생긴 회절점 들이 나타나 있다. 그러나 Fig. 1과 에 비교하여 볼때 결정으로부터 나타나는 회절점의 강도 및 수가 증가하고 있음을 알 수 있다. 이 때 나타난 결정 링들은 그림에 표시한 바와 같이 α -Fe와 Φ -Zr₂Fe에 해당하는 것이다. 이는 합금화시간이 200 시간인 경우에는 그전에 생성된 비정질상의 부분 결정화가 일어나고 있음을 보여주고 있다.

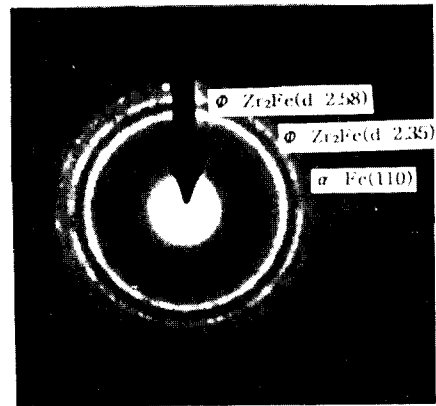


Fig. 2. Selected area diffraction pattern from Fe₅₀Zr₅₀ powders processed for 200 hrs.

Fig. 3은 100 시간 기계적 합금화한 Fe₅₀Zr₅₀ 분말의 온도에 따른 포화자화값의 변화를 나타낸 것으로서 포화자화값의 온도에 대한 미분치도 함께 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 포화자화 값은 감소하고 있으며, 5 K에서 약 36 emu/g, 300 K에서는 약 10 emu/g 정도의 자화값을 보이고 있다. 상온에서 약 10 emu/g 정도의 포화자화를 갖는 것은 분말내에 비정질뿐만아니라 강자성상인 α -Fe가 일부 존재하기 때문 이라 여겨지며 순철의 포화자화값이 약 218 emu/g 임 을 고려하면 α -Fe는 약 5% 정도 잔류하는 것으로 여겨진다. 한편 저온 영역에서의 온도에 따른 포화자화의 감소는 대부분 강자성 비정질상에 의한 것으로 생각된다. 이 때 저온 영역에서의 큐리온도의 존재 여부를 알기위하여 온도에 따른 자화값의 변화를 2차 미분 하여 곡선의 변곡점을 같이 나타내었다. 이 미분곡선 으로부터 저온 영역에서의 큐리온도가 존재하고 있음을 알 수 있다.

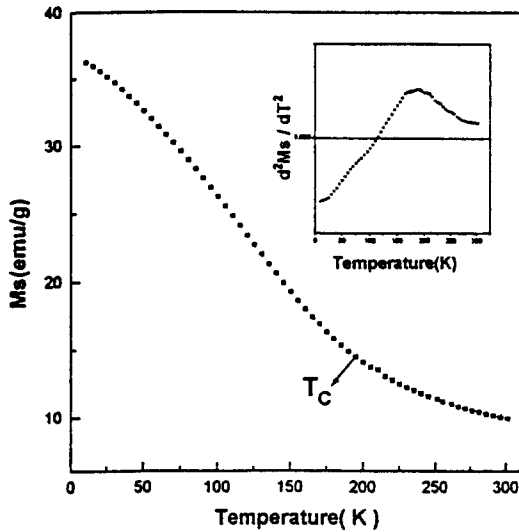


Fig. 3. Variations of saturation magnetization Ms with temperature, obtained from Fe₅₀Zr₅₀ powders processed for 100 hrs.

큐리온도를 정확히 측정하기 위하여 Fig. 4에 외부자장을 달리하여 측정한 온도에 따른 포화자화값으로의 변화로부터 Arrot plot 한 결과를 나타내었다. 이 때 Arrot plot로 큐리온도를 구하는 방법⁷⁾은 다음과 같다. 온도에 따른 자화값과 외부자장은 다음과 같은 식으로 나타내어진다.

$$\alpha_1 (\sigma_s + \sigma_i) + \beta_1 (\sigma_s + \sigma_i)^3 = H \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_i,$$

σ_s : 자발자화에 의한 자화값

σ_i : 유도자화에 의한 자화값

H : 인가자장

이때 σ 는 실험적으로 측정한 자화값이다. 한편 α_1 및 β_1 은 온도의 함수이고 특히 $\alpha_1 = 1.5R(T - T_c)$ 로 표현되며, $T = T_c$ 에서 α_1 은 0이 된다. 한편 위의 식은 다시 정리하면,

$$\alpha_1 + \beta_1 \sigma^2 = H/\sigma \quad (2)$$

따라서 위의 식을 σ^2 을 H/σ 로 plot 하게 되면, $T = T_c$ 에서 원점을 지나는 직선이 되게 된다. Fig. 4는 이 방법으로 5 K부터 상온까지 4, 6, 8, 10 kOe의 자장

하에서의 자화값의 변화를 σ^2 과 H/σ 로 함께 나타낸 후 Arrot plot 한 것이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 195 K에서 원점을 통과하는 직선을 그릴 수 있으므로 이 분말내의 강자성 비정질상의 큐리온도는 195 K이다.

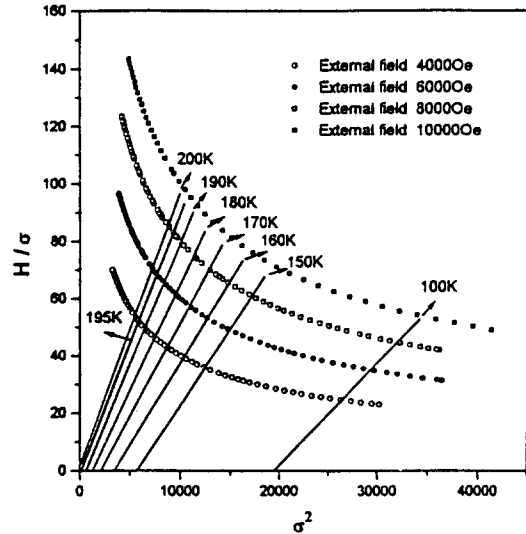


Fig. 4. Arrot plot of magnetization of Fe₅₀Zr₅₀ powders processed for 100 hrs.

Fig. 5는 200 시간 기계적합금화한 Fe₅₀Zr₅₀ 분말의 온도에 따른 포화자화값의 변화를 나타낸 것으로 Fig. 3에서와 같이 온도가 증가함에 따라 포화자화값은 감소하고 있다. 5 K에서의 포화자화값은 47 emu/g, 300 K에서는 15 emu/g 정도로 나타났다. 이 경우 역시 상온에서의 포화자화값은 시료내에 잔류하는 α -Fe 결정 때문이라 여겨지며, 100 시간 기계적합금화한 분말에 비하여 상온에서의 자화값이 약간 증가한 것은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 기계적합금화 시간이 200 시간인 경우에는 그 전에 생성된 비정질의 부분 결정화가 일어나 분말중의 α -Fe 상의 양이 약간 증가하기 때문이라 여겨진다. 역시 2차 미분곡선의 변곡점으로 보아 저온영역에서 큐리온도가 존재함을 알 수 있으며 이것은 비정질 Fe-Zr 상에 의해 나타나는 것이다.

Fig. 6은 200 시간 기계적 합금화한 Fe₅₀Zr₅₀ 분말의 큐리온도를 정확히 측정하기 위하여 앞서와 같은 방법으로 Arrot plot 한 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 215 K에서 원점을 통과하는 직선을 그릴 수 있으므로 이 분말의 큐리온도는 215 K임을 알 수 있다.

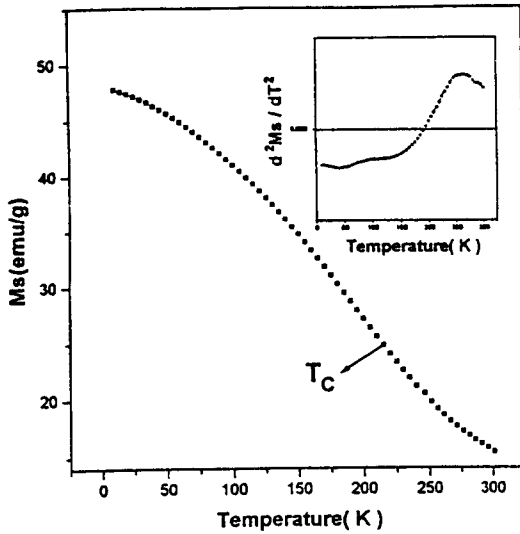


Fig. 5. Variations of saturation magnetization Ms with temperature, obtained from Fe₅₀Zr₅₀ powders processed for 200 hrs.

% 이하인 경우에는 상자성이며, Fe조성이 30 % 이하의 비정질은 저온에서 초전도 현상을 나타낸다.

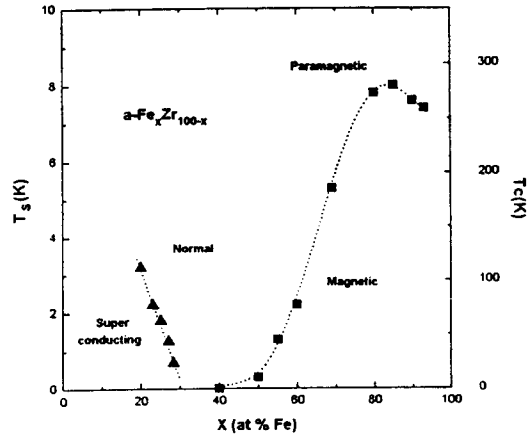


Fig. 7. Curie and superconducting temperatures of Fe-Zr amorphous phase from ref.

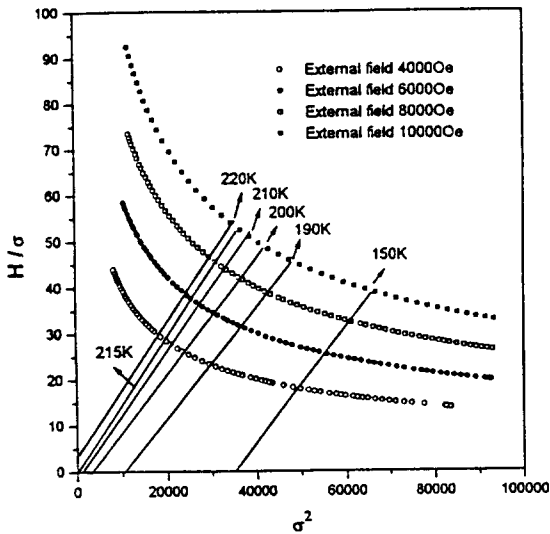


Fig. 6. Arrott plot of magnetization of Fe₅₀Zr₅₀ powders processed for 200 hrs.

Unruh 등은¹⁰⁾ Fe-Zr계 비정질상의 조성에 따른 큐리온도와 초전도 전이온도의 변화에 대하여 보고한 바 있다. Fig. 7은 그 결과를 나타낸 것으로 Fe 조성이 45 % 이상인 경우 비정질은 강자성을 나타내며 이 때의 큐리온도는 Fe의 함량증가에 따라 증가한다. 또한 Fe조성이 45

Fig. 5에 따르면 본 연구에서 100시간 기계적 합금화한 Fe₅₀Zr₅₀ 분말내의 비정질상의 큐리온도는 195 K로서 Fe-Zr계 비정질상에서 Fe 조성이 65 at%에 해당하는 것이다. 이 조성은 분말의 평균조성인 Fe 50 at% 보다 매우 높은 값으로 이는 분말내의 비정질상이 Fe가 rich한 Fe₆₅Zr₃₅ 조성의 강자성 비정질 부분과 함께 Zr이 rich한 상자성 비정질상이 함께 존재하고 있음을 의미하고 있다. 이러한 결과는 Fig. 1의 제한시야 회절도형 분석결과 나타난 두개의 비정질상에 의한 두개의 halo 링의 존재 결과와도 잘 일치하고 있다. 한편 200 시간 기계적 합금화한 분말의 큐리온도인 215 K는 Fe 조성이 70 at%에 해당하는 강자성 비정질상의 큐리온도에 해당하는 것임을 Fig. 5로부터 알 수 있다.

Fig. 8은 기계적합금화한 Fe₅₀Zr₅₀ 분말내의 강자성 비정질상의 자기특성을 알아보기 위하여, 포화자화값의 온도의존성으로부터 Bloch 상수, 스핀파 탄성계수, 교환상호작용 범위를 구하고자 T^{3/2}에 따른 환산자화값의 변화를 나타낸 것이다.

일반적으로 강자성체에 대한 저온에서의 포화자화값의 온도의존성은 Bloch의 T^{3/2} 법칙으로 잘 설명되고 있다.¹²⁾ 이러한 변화는 Heisenberg¹³⁾ 모델과 잘 일치하고 있다. 즉 온도 T에서 포화자화 Ms(T)와 0 K에서의 포화자화 Ms(0)는 다음과 같은 온도의존성을 갖는다.

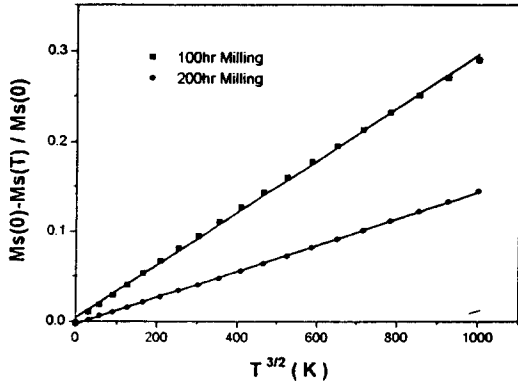


Fig. 8. Variations of reduced magnetization with $T^{3/2}$ from mechanically alloyed Fe₅₀Zr₅₀ powders.

$$\Delta Ms(T) / \Delta Ms(0) = [Ms(0) - Ms(T)] / Ms(0) = B T^{3/2} \quad (3)$$

한편, Bloch의 $T^{3/2}$ 의 법칙에 의하여 구한 Bloch 상수 B값과 자화값의 온도의존 실험 결과를 0 K로 외삽하여 구한 Ms(0)값을 이용하여, 스핀파 탄성계수 D값을 다음식을 이용하여 구할 수 있다.

$$D = (2.612)^{3/2} \left(\frac{g \mu_B}{Ms(0)B} \right) \left(\frac{k_B}{4\pi} \right) \quad (4)$$

여기서 μ_B 는 Bohr magneton, k_B 는 Boltzman 상수, g 는 분광학적 분리인자이다. 강자성체의 경우 실험적으로 구한 g 값은 대부분 2.0~2.2 정도의 값¹²⁾을 갖는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 강자성체의 분광학적 분리인자의 값을 2.0으로 계산하였다.

Table I은 Fig. 8을 이용하여 구한 B값과 그 값을 이용하여 구한 값들을 정리하여 나타낸 것이다. 기계적 합금화시간이 100 시간인 경우 B값은 $28 \times 10^{-5} K^{-3/2}$ 으로 200 시간의 $15 \times 10^{-5} K^{-3/2}$ 보다 큰 것을 알 수 있다. 이 B값으로부터 식 (4)를 이용하여 구한 스핀파 탄성계수 D를 보면, 100 시간 합금화한 경우에는 52.2 meVÅ이고, 200 시간 합금화한 경우에는 63.8 meVÅ로 100시간 합금화한 경우에 비하여 증가하였음을 알 수 있다. 100 시간 기계적 합금화한 분말의 경우를 보면, Fe-Ni계 비정질상¹⁴⁾에서의 D와 비슷한 값을 보이고 있다. 또한 결정질 Fe의 스핀파 탄성계수¹²⁾와 비교하면, 매우 작은 값을 보이고 있다. 이는 비정질합금에서는 교환상호작용이 공간적으로 일정하지 않기 때문에 fluctuation에 의하여 결정질합금보다 magnon의 ther-

mal excitation에 의한 포화자화값의 감소현상이 훨씬 크게 나타나기 때문으로 여겨진다. 또한 합금화시간이 200 시간일 때 스핀파 탄성계수의 값이 커진 것은 부분 결정화에 의하여 큰 스핀파탄성계수를 갖는 α -Fe 상의 석출량이 증가되었기 때문이라 여겨지며, 이러한 결과는 초미세결정 합금의 비탄성 중성자 산란 실험결과와도 같은 경향성을 보인다¹⁵⁾.

Table I. Saturation magnetization at 0K Ms(0), Bloch coefficient B, Curie temperature Tc, and spin wave stiffness constant D.

	Ms(0) emu/cc	B ($10^{-5} K^{-3/2}$)	D (meVÅ ³)	Tc (K)
Fe ₅₀ Zr ₅₀ for 100hrs	258.4	28	52.2	195
Fe ₅₀ Zr ₅₀ for 200hrs	357.1	15	63.8	215
Fe ₁₀ Ni ₁₀ B ₁₉ Si ₁	345.2	21.2	53	187
Fe crystal	1752	0.34	286	1043

IV. 결 론

1. 기계적합금화한 Fe₅₀Zr₅₀ 비정질 분말에서 비정질상의 큐리온도를 측정하고 그에 따른 강자성 Fe-Zr계 비정질상의 조성을 살펴 본 결과 Fe₅₀Zr₅₀ 분말을 100 시간 합금화한 경우 Fe rich 강자성 비정질상은 평균 Fe 조성보다 큰 65 at% Fe이었고, 그에 따라 나머지 상자성인 Zr rich 비정질상이 존재함을 알 수 있었다. 이 결과는 TEM 분석결과 나타난 두개의 비정질링의 존재와도 잘 일치한다. 합금화시간이 더 오래된 200 시간의 경우 강자성 Fe rich 강자성 비정질상은 70 t% Fe였다.
2. 기계적합금화한 Fe₅₀Zr₅₀ 분말의 스핀파 탄성계수를 살펴보면 100 시간 합금화한 경우에는 52.2 meVÅ이고, 200시간 합금화한 경우에는 63.8 meVÅ으로 합금화시간이 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 200 시간 합금화한 경우 부분 결정화에 의하여 α -Fe가 일부 석출하였기 때문이다.

감사의 글

본 연구중 청주대학교에서의 연구는 1996, 1997년도 청주대학교의 학술연구조성비(특별과제)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. Mckamey and J. O. Scarbrough : Appl. Phys. Let., **43**, 1017 (1982).
- [2] E. Hellstern, L. Schultz : J. Appl. Phys., **63**, 1408(1988).
- [3] C. Michaelsen and E. Hellstern : J. Appl. Phys., **62**, 117(1988).
- [4] C. J. Smithells : in "Metals Reference Book 5th ed.," published by Addison-Wesley (1978), 102.
- [5] H. U. Krebs, D. J. Webb and A. F. Marshall : Phys. Rev. B., **35**, 5392(1987).
- [6] S. E. Lee, H. Y. Ra, T. H. Yim and W. T. Kim : Materials Science Forum, **179-181**, 121(1995).
- [7] K. H. J. Buschow, P. H. Smith : J. Mag & Mag. Mat., **23**, 85(1981).
- [8] E. Ma, M. Atzmon and F. E. Pinkerton : J. Appl. Phys., **74**, 955(1993).
- [9] S. V. Vonsovskii : in "Magnetism Vol 3.," published by John Willey and Son, New York (1986) 422.
- [10] K. M. Unruh, C. L. Chien : Phys. Rev. B., **30**, 4968(1984).
- [11] Z. Altonian, J. O. Stromolsen : Phys. Rev. B., **27**, 4149(1983).
- [12] C. Kittel : in "Introduction to Solid State Physics, 6th ed.," published by John Willey and Sons, New York(1986) pp 422-438.
- [13] S. N. Kaul : Phys. Rev. B., **27**, 5761(1983).
- [14] B. E. Argyle, S. H. Charap : Phys. Rev., **132**, 2051(1963).
- [15] S. C. Yu, H. Kepa, W. T. Kim, T. Zeiske and H. A. Graf : J. Japanese Appl. Phys., **35**, 2642 (1996).

The Magnetic Properties of Amorphous Phase in Mechanically Alloyed Fe₅₀Zr₅₀ Powders

S. E. Lee, H. Y. Ra, W. T. Kim* and S. C. Yu**

Department of Metallurgical engineering, Seoul National University

Seoul 151-742, Korea

*Department of Physics, Chongju University, Chongju, 360-764 Korea**

*Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju, 360-763 Korea***

(Received 1 December 1996, in final form 10 March 1997)

Amorphous Fe₅₀Zr₅₀ alloy has been manufactured by mechanical alloying from pure elemental powders of Fe and Zr in a conventional ball mill under an Ar atmosphere. Structure and magnetic properties of the amorphous phase were studied by transmission electron microscopy and SQUID magnetometry. Selected area diffraction patterns taken from the mechanically alloyed powders showed two halo rings, indicating coexistence of Fe rich and Zr rich amorphous phases in mechanically alloyed powder. Curie temperature of the Fe rich amorphous phase, measured by Arrot plot, was 195 K. Fe content in the ferromagnetic amorphous phase, estimated from the Curie temperature, was about 65 at%. Spin wave stiffness constant of Fe₅₀Zr₅₀ alloys processed for 100 and 200 hrs were 52.2 and 63.8 meV, respectively. The higher spin wave stiffness constant in 200 hrs milled powders may arise from the precipitation of α -Fe by partial crystallization of amorphous phase.