

공기 중에서 자기장 열처리된 CoFeSiB 비정질 리본에서의 자기 바이어스 효과

차용준 · 정종률 · 김철기*

충남대학교, 재료공학과, 대전시 유성구 공동 220, 305-764

김동영 · 윤석수**

안동대학교 물리학과, 경북 안동시 송천동 388, 760-749

(2009년 11월 9일 받음, 2009년 11월 30일 최종수정본 받음, 2009년 12월 1일 게재확정)

비대칭 거대 자기임피던스 효과를 보이는 자기장 열처리된 CoFeSiB 비정질 리본에서 자기 바이어스 현상을 MOKE 방법을 이용하여 연구하였다. 열처리 과정에서 리본의 양 표면에 형성된 경자성 결정층이 내부 연자성 비정질 상의 자화특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 열처리 후 화학적 에칭에 의해 한쪽 및 양쪽 표면의 결정층을 깎아낸 시편들을 준비하고 각 시편에 대해 비정질 상의 자화곡선을 MOKE 방법으로 측정하였다. 열처리 과정에서 표면에 형성된 경자성층이 내부의 비정질 연자성 상에 바이어스 자기장을 작용하고 있다는 것과 바이어스 자기장의 방향이 경자성층의 자화방향에 반대 방향임을 자기이력곡선의 이동을 통해 확인하였다.

주제어 : 바이어스 자기장, 자기 임피던스, 비정질 리본

I. 서 론

Co를 주성분으로 하는 비정질 리본은 뛰어난 연자성 특성으로 인해 자기코어나 자기센서 소재로 널리 이용되고 있다. 특히 비정질 리본에서 자기 임피던스 효과와 이를 이용하는 자기센서 개발에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다[1-4]. 자기 임피던스 효과를 이용한 자기센서를 개발하기 위해 비대칭 자기 임피던스 특성이 필요하며 CoFeSiB 비정질 리본을 공기 중에서 자기장 열처리 하는 방법으로 이러한 특성을 지닌 소재를 만드는 방법이 제시되었다[5]. 지금까지의 여러 연구를 통해 비정질 리본이 공기중에서 자기장 열처리 되는 과정에서 표면근처에 HCP-Co, FCC-Co 등의 결정 층이 형성되며, 비대칭 자기 임피던스 특성은 경자성 특성을 지닌 표면 결정층이 내부 연자성 비정질 상에 바이어스 자기장을 작용하기 때문에 나타나는 것으로 밝혀지고 있다. 그러나 이 바이어스 자기장이 어떤 특성을 지니고 있으며 어떤 기구에 의해 발생하는지 등에 대한 논란이 있으며[6-8] 이를 규명하기 위한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 공기 중에서 열처리된 CoFeSiB 비정질 리본에서 자기 바이어스 특성을 근본적으로 규명하기 위해 열처리 후 화학적 에칭 방법으로 양 표면 중 한쪽 면의 결정층을 제거한 시편과 양쪽 면의 결정층을 모두 제거한 시편을 제작하고 MOKE로 자기이력 곡선을 측정하여 표면 결정층의

존재가 비정질 내부 연자성 상의 자화에 미치는 영향을 분석하였다.

II. 실험방법

구입한 롤 급냉법에 의해 제조된 Co₆₆Fe₄Si₁₅B₁₅ 리본(두께 20 μm, 폭 2 mm)을 길이 1.5 cm로 자른 후 380 °C 온도에서 리본의 길이 방향으로 3 Oe의 자기장을 가한 상태에서 8 시간 공기 중에서 열처리하여 비대칭 거대 자기임피던스 특성을 지닌 시편들을 만들었다. 열처리된 시편을 25 % 불산 용액 속에 한 시간 동안 에칭하는 방법으로 표면의 일부를 제거하였다. 이때 양쪽 표면 모두 에칭한 시편과 롤 급냉법에 의해 제조될 때 물에 접촉된 표면 쪽(롤 쪽)을 폴리머로 막아 리본의 양쪽 표면 중에서 제조될 때 공기중에 노출된 반짝이는 표면 쪽(공기 쪽)만 에칭한 시편을 각각 준비하였다. 에칭한 시편의 두께는 주사전자현미경(SEM)으로 리본의 옆면을 찍어 확인하였다.

열처리된 각 시편의 자기임피던스 프로파일(외부자기장에 따른 복소 임피던스 절대 값의 변화)은 4단자 전극을 리본의 공기 쪽 표면에 부착한 후 과형발생기와 lock-in amplifier를 이용하여 100 kHz의 주파수에서 측정하였다.

MOKE(Magneto-Optical Kerr Effect)를 이용하여 리본의 길이방향에 대한 자화곡선을 측정하였다. MOKE 장치에서 사용한 광원은 파장이 λ = 633 nm인 HeNe 레이저 빛을 사용하였다. 레이저 빔의 직경은 0.98 mm 였으며 비정질 리본의 흡수계수를 약 κ = 3 정도로 간주하면 레이저 빔이 비정질 리

*Tel: (042) 821-6632, E-mail: cgkim@cnu.ac.kr

**Tel: (054) 820-5450, E-mail: yoon@andong.ac.kr

본을 침투하는 깊이는 약 $\delta = 13.6 \text{ nm}$ ($\delta = \lambda/4\pi\kappa$) 정도이다. 공기 중에서 열처리하는 동안 비정질 리본의 표면에 형성된 경자성층이 내부 연자성층의 자화에 미치는 영향을 분석하기 위해 MOKE 장치를 이용하여 한쪽 및 양쪽 표면을 에칭한 비정질 리본 시편의 자화곡선을 측정하고 분석하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 열처리 하지 않은 원래의 급냉 상태를 지닌 $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ 리본에 대해 100 kHz의 주파수에서 측정된 자기 임피던스 프로파일(길이방향 자기장 H 에 따른 복소 임피던스의 절대값 Z 의 변화)과 MOKE로 측정된 공기 쪽 표면의 자기이력 곡선을 보여 준다. Fig. 1(a)의 자기 임피던스 프로파일은 +5 Oe와 -5 Oe 사이의 자기장에 대해 민감하게 변하며 $H=0$ 을 기준으로 자기장의 부호에 관계없이 대칭적인 모양을 나타낸다. 이 시편의 공기 쪽 면에서 MOKE로

측정한 자기이력 곡선을 보면 본 실험에 사용한 리본의 보자력 H_c 가 약 0.2 Oe 정도로 매우 뛰어난 연자기 특성을 지니고 있음을 보여준다.

Fig. 2는 공기 중에서 열처리한 $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ 리본의 자기 임피던스 프로파일과 공기 쪽 표면의 자기이력 곡선을 보여 준다. Fig. 2(a)에서 보인 공기 중에서 열처리한 시편의 자기 임피던스 프로파일은 열처리하지 않은 경우의 Fig. 1(a)에서 보인 대칭적인 모양과는 현격히 다른 비대칭적인 모양을 보여준다. 자기 임피던스 프로파일은 외부 자기장 H 의 부호가 +인 경우(외부 자기장의 방향이 열처리 시 인가한 자기장의 방향과 같은 경우) 자기장의 세기가 증가함에 따라 완만한 감소를 보이는 반면 H 의 부호가 -인 경우(외부 자기장의 방향이 열처리 시 인가한 자기장의 방향과 반대인 경우) 자기장의 세기가 증가함에 따라 매우 급격히 감소하는 경향을 보인다. 이러한 비대칭형 자기 임피던스 프로파일은 공기 중에서 열처리 한 경우 관측되는 전형적인 결과이다[5]. Fig. 2(b)는

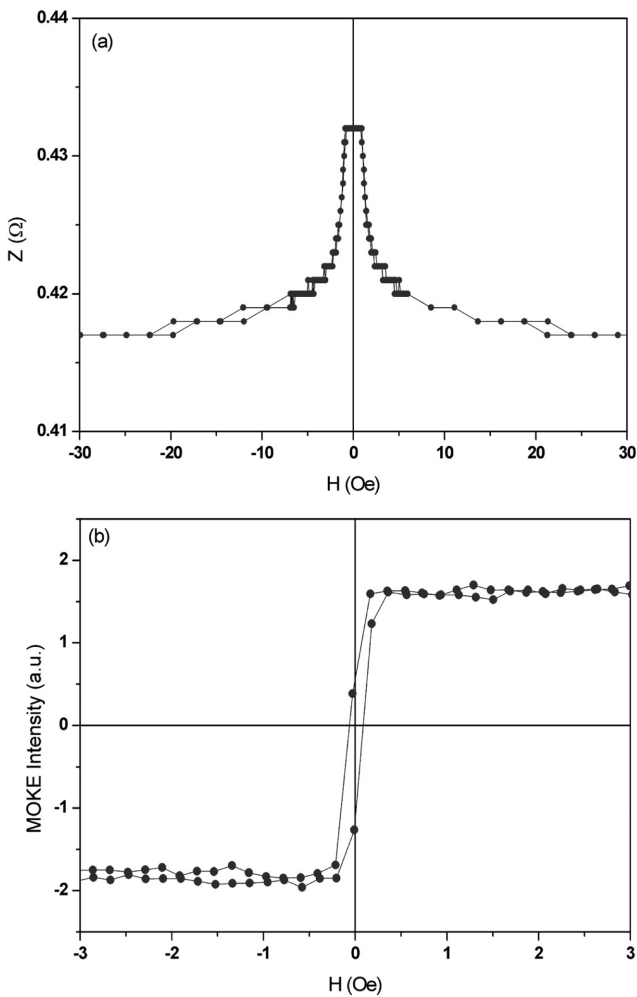


Fig. 1. (a) Magneto-impedance profile at 100 kHz and (b) Magnetization loop of as-quenched $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ ribbon.

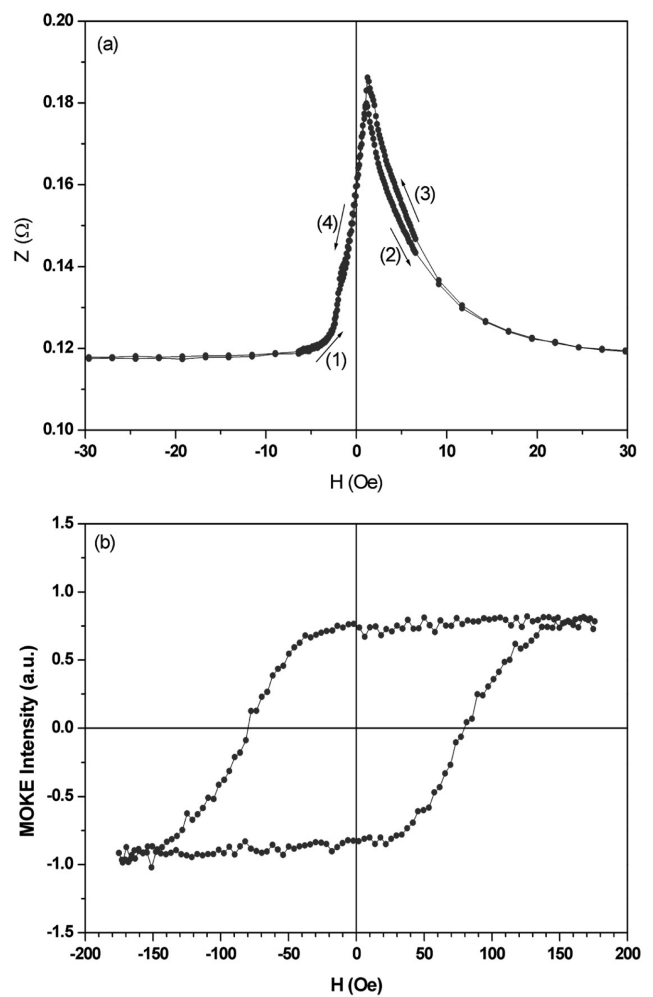


Fig. 2. (a) Magneto-impedance profile at 100 kHz and (b) Magnetization loop of field-annealed $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ ribbon.

열처리한 시편의 공기 쪽 표면에서 MOKE로 측정된 자기이력 곡선을 보여준다. 이 곡선은 열처리하지 않은 시편에서 보인 연자성 특성(Fig. 1(b))과는 달리 보자력이 $H_c = 80$ Oe로 매우 큰 경자성 특성을 지니고 있음을 알 수 있다. 이는 공기 중 열처리 과정에서 비정질 리본의 표면에 경자성 특성을 지닌 층이 형성 되었다는 것을 보여주는 결과이다. 이론적으로 표면의 경자성 층이 내부 비정질 연자성 상에 교환바이어스를 작용한다고 가정하면 비대칭 자기 임피던스 프로파일을 설명할 수 있음을 보인 연구들이 발표 되었다[7, 9, 10].

표면의 경자성 층이 내부 비정질 연자성 상에 일으키는 결합의 존재를 직접적으로 관찰하기 위해서는 표면의 경자성 층이 존재하는 상태에서 내부 연자성 상의 자기이력 곡선을 측정하는 것이 필요하다. 그러나 공기 중에서 열처리 한 경우 양 쪽 표면 모두 경자성 층이 형성된다. 따라서 재료의 표면만 침투하는 MOKE 장치를 이용할 경우 내부 연자성 상의 자기이력 곡선을 측정할 수 없다. 이 문제를 해결하기 위해 공기 쪽 표면만을 불산용액 속에서 1시간 동안의 에칭과정을 수행하였다. 그 결과 공기 쪽 면에는 표면에 형성된 경자성 층이 제거되어 연자성 상이 드러나게 되고, 반대 편 롤 쪽 표면에는 경자성 층이 그대로 남아 있게 된다. 이러한 에칭과정을 통하여 한 쪽 표면만을 에칭한 시편을 준비하였다. SEM으로 에칭 후 두께를 측정한 결과 약 $17 \mu\text{m}$ 였으며 약 $3 \mu\text{m}$ 정도의 두께가 에칭과정 동안 제거되었음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 공기 쪽 표면만 에칭 한 시편의 자기 임피던스 프로파일과 MOKE 측정결과를 보여준다. Fig. 3(a)는 시편을 +방향으로 1000 Oe의 매우 센 자기장에 잠시 노출하여 롤 쪽 경자성 층을 +방향으로 포화 자화 시킨 후 측정된 자기 임피던스 프로파일이며 Fig. 3(b)는 시편을 -1000 Oe에 잠시 노출하여 롤 쪽 경자성 층을 -방향으로 포화 자화 시킨 후 측정된 것이다. 롤 쪽 경자성 층을 +방향으로 포화 자화 시킨 후 측정된 Fig. 3(a)의 프로파일은 여전히 외부 자기장 H 의 부호가 +인 경우 자기장의 세기가 증가함에 따라 완만한 감소를 보이는 반면 H 의 부호가 -인 경우 자기장의 세기가 증가함에 따라 급격히 감소하는 비대칭 프로파일을 보여준다. 열처리 후 에칭하지 않은 Fig. 2(a) 프로파일과 비교해 보면 공기 쪽 한면을 에칭한 경우 비대칭성은 유지되고 있으나 자기장의 사이클 방향에 따른 히스테리시스가 크게 나타남을 알 수 있다(그림 속에 표시된 화살 표 참조). 롤 쪽 경자성 층을 -방향으로 포화 자화 시킨 후 측정된 Fig. 3(b)의 프로파일은 Fig. 3(a)의 프로파일을 $H=0$ 을 기준으로 180도 회전시킨 것과 같은 반전된 모양을 보여준다. 이 경우 외부 자기장 H 의 부호가 -인 경우 자기장의 세기가 증가함에 따라 완만한 감소를 보이는 반면 H 의 부호가 +인 경우 자기장의 세

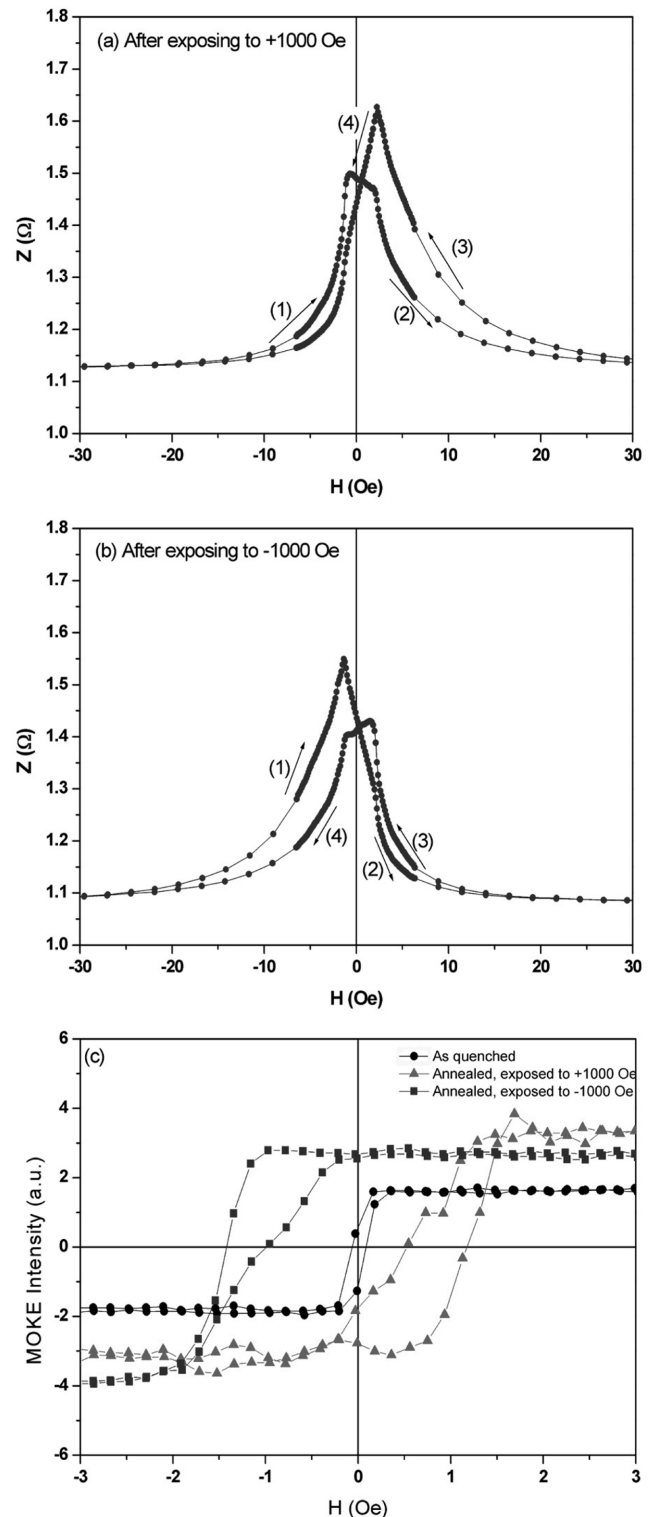


Fig. 3. Magneto-impedance profiles at 100 kHz after exposing to (a) +1000 Oe and (b) -1000 Oe field, and (c) Magnetization loop of field-annealed $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ ribbon that air-side surface is etched for 1 hour.

기가 증가함에 따라 급격히 감소하는 비대칭 프로파일을 보여준다. Fig. 3(c)는 Fig. 3(a)의 자기 임피던스 프로파일과

Fig. 3(b)의 자기 임피던스 프로파일을 보이는 시편에 대해 경자성 층이 제거된 공기 쪽 표면에서 MOKE로 측정된 자기이력 곡선을 보여 준다(자기이력 곡선의 이동에 대한 기준을 위해 열처리하지 않은 시편의 자기이력 곡선도 포함되어 있다). 롤 쪽 경자성 층을 +방향으로 포화 자화 시킨 후 MOKE를 측정된 결과를 보면 자기이력 곡선의 중심이 + 자기장 방향으로 이동되어 있으며 롤 쪽 경자성 층을 -방향으로 포화 자화 시킨 경우 자기이력 곡선은 중심이 - 자기장 방향으로 이동되어 있음을 알 수 있다. 자기이력 곡선의 중심이 이동한 것은 바이어스 자기장이 경자성 층이 제거된 공기 쪽 표면의 연자성 상에 작용하고 있다는 것을 명확히 보여주는 결과이다. 바이어스 자기장(H_{ex})의 방향이 롤 쪽 경자성 층의 자화방향에 의해 반대로 뒤집어 지는 결과로부터 이 바이어스는 표면의 경자성 층과 내부 연자성 상 사이의 결합에 의해 발생함을 알 수 있다. 자기이력 곡선의 중심이 이동한 크기와 방향으로부터 연자성 상에 작용하는 바이어스 자기장의 방향은 표면 경자성 층의 자화방향과 반대 방향이며 크기는 약 0.85 Oe 정도임을 알 수 있다. 자기이력 곡선을 조금 더 세밀히 관찰 해 보면 자기장이 증가할 때 나타나는 자화 곡선과 자기장이 감소할 때 나타나는 자화곡선의 형태가 다르다는 것을 알 수 있다. 롤 쪽 경자성 층이 +방향으로 포화된 경우의 자기이력 곡선은 자기장이 증가할 때 나타나는 자화곡선의 경우 가파르게 증가하지만 자기장이 감소할 때 나타나는 자화곡선의 경우 완만하며 두 계단 형태를 보여 주고 있다. 롤 쪽 경자성 층이 -방향으로 포화된 경우는 이와 반대로 자기장이 증가할 때 나타나는 곡선이 완만하며 두 계단 형태를 보여주고 있다. 이 결과로부터 예칭된 공기 쪽 표면에 H 가 다른 두 개의 상이 존재할 가능성이 있음을 알 수 있다. 두 개의 상은 원래의 비정질상과 일부 남아 있는 결정상으로 추측할 수 있으나 이를 확인하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

Fig. 4는 열처리 후 공기 쪽과 롤 쪽 양 표면을 동시에 불산용액 속에서 1시간 동안 예칭한 시편의 자기 임피던스 프로파일과 MOKE 측정결과를 보여준다. Fig. 4(a)는 시편을 +방향으로 1000 Oe의 매우 센 자기장에 잠시 노출 시킨 후 측정된 자기 임피던스 프로파일이며 Fig. 4(b)는 시편을 -1000 Oe에 잠시 노출 시킨 후 측정된 것이다. 롤 쪽 경자성 층을 +방향으로 포화 자화 시킨 후 측정된 Fig. 4(a)의 프로파일은 $H=0$ 를 기준으로 자기장의 부호에 대해 비대칭이며 비대칭의 형태가 자기장 사이클의 방향에 따라 반대가 되는 것을 보여준다. 이는 공기 쪽만 예칭하여 롤 쪽에 경자성 층이 남아있는 시편의 경우 Fig. 3(a)과 같이 자기장의 사이클에서의 방향과 관계없이 비대칭의 형태가 유지되는 것과 차이가 나는 경향이다. 롤 쪽 경자성 층을 -방향으로 포화

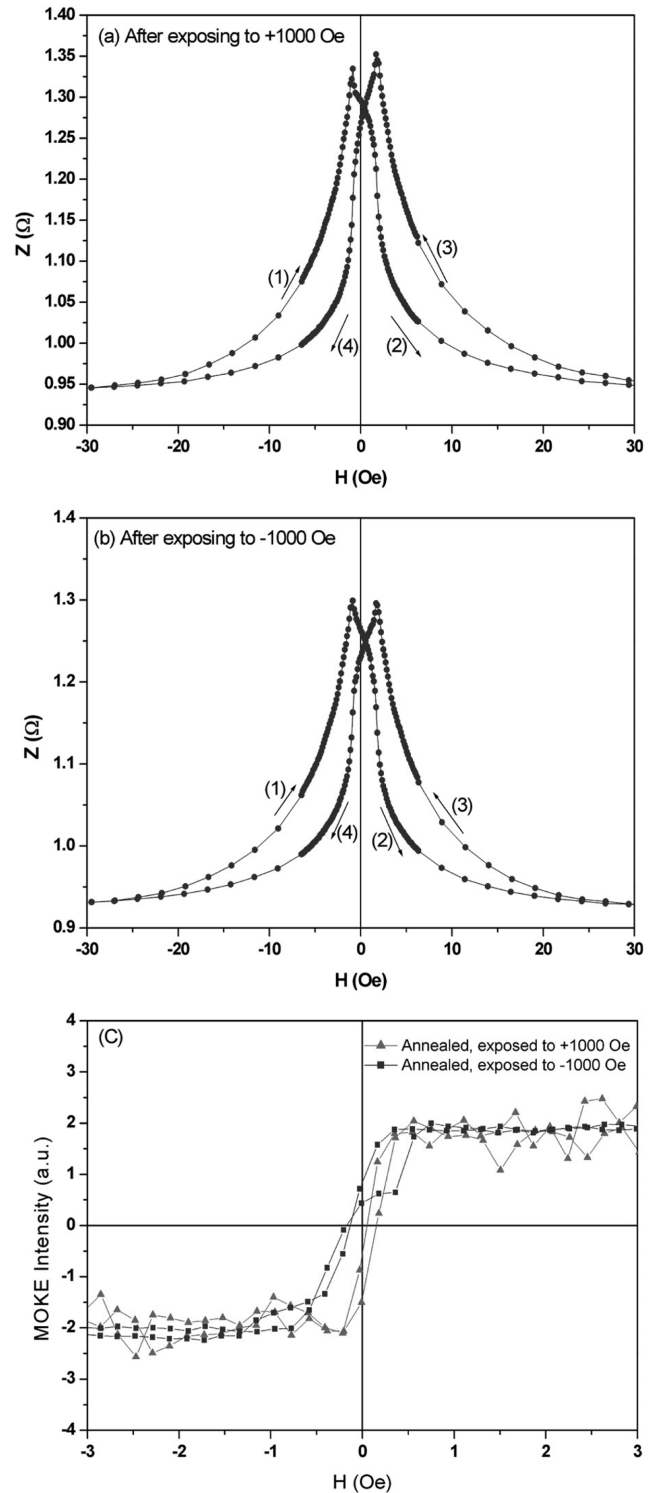


Fig. 4. Magneto-impedance profiles at 100 kHz after exposing to (a) +1000 Oe, (b) -1000 Oe field and (c) Magnetization loop of field-annealed $Co_{66}Fe_4Si_{15}B_{15}$ ribbon that both surfaces of air and roll sides are etched for 1 hour.

자화 시킨 후 측정된 Fig. 4(b)의 프로파일은 Fig. 4(a)의 프로파일을 $H=0$ 수직축으로 180도 회전 시킨 것과 같은 반전

된 모양을 보여준다. Fig. 4(c)는 공기 쪽과 물 쪽 양 표면을 동시에 불산용액 속에서 1시간 동안 에칭한 시편에 대해 공기 쪽 표면에서 MOKE로 측정된 자기이력 곡선이다. 이 결과는 자기이력 곡선의 중심이 조금 이동한 것을 보여주나 이동한 크기가 한쪽 표면만 에칭하여 반대 쪽 표면에 경자성 층을 남겨 둔 Fig. 3(c)의 경우보다 매우 적다는 것을 보여준다. 이로부터 양쪽 면을 모두 에칭한 경우 내부 연자성 상에 작용하는 바이어스 효과가 매우 약화되었다는 것을 알 수 있다. 양쪽 면의 에칭시간을 더 늘려 양 쪽 면에 형성된 경자성층을 모두 제거한 시편은 바이어스 효과가 완전히 사라져서 대칭적인 자기 임피던스 프로파일을 보임을 확인하였다.

Fig. 3과 Fig. 4의 결과를 종합해보면 공기 중에서 열처리된 CoFeSiB 리본 내부의 연자성층에 표면의 경자성 층의 자화방향과 반대방향인 바이어스 자기장이 작용하고 있으며 이것이 비대칭 GMI 현상의 원인임을 실험적으로 확인할 수 있다. 이러한 바이어스 자기장의 원인으로 열처리 과정에서 생성된 CoO와 같은 반강자성 상과의 교환결합일 것으로 생각해 볼 수 있으나 CoO 반강자성 상의 경우 Neel 온도가 293 K이며, 본 시료에서 교환 자기장 특성은 440 K까지 나타나기 때문에 [11] CoO가 교환결합의 원인이 될 수 없다. 현재 가능한 원인으로 다층박막에서 orange peel 결합과 유사하게, 경자성과 내부 연자성층 사이에서 거칠게 형성된 경계면에서 경자성층이 만드는 정자기장이 내부 연자성층에 반대방향의 바이어스 자기장을 만드는 것으로 추측하고 있으며 이를 보다 직접적으로 확인하기 위한 연구가 필요하다.

IV. 결 론

공기 중에서 자기장 열처리한 비정질 $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ 리본을 한 면만 에칭한 시편과 양면을 모두 에칭한 시편에 대해 자기 임피던스 프로파일과 MOKE로 자기이력 곡선을 측정하였다. 그 결과 $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ 리본의 표면에는 경자성 특성

을 지닌 층이 존재하며 내부 연자성 상은 표면의 경자성 층으로 인해 바이어스 자기장을 받고 있음을 알 수 있었다. 바이어스 자기장의 방향은 표면 경자성층의 자화 방향과 반대 방향이며 약 0.85 Oe 정도의 크기를 지남을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 MRCND를 통한 ADD 지원을 받았으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] K. Mohri, T. Kohzawa, K. Kawashima, H. Yoshida, and L.V. Panina, *IEEE Trans. Magn.*, **28**, 3150 (1992).
- [2] M. Vazquez, *J. Magn. Magn. Mater.*, **226-230**, 693 (2001).
- [3] M. Knovel and K.R. Pirota, *J. Magn. Magn.*, **242-245**, 33 (2002).
- [4] S.S. Yoon, P. Kollu, D.Y. Kim, G.W. Kim, Y.J. Cha, and C.G. Kim, *IEEE, Trans. Magn.*, **45**, 2727 (2009).
- [5] C.G. Kim, K.J. Jang, H.C. Kim, and S.S. Yoon, *J. Appl. Phys.*, **85**, 5447 (1999).
- [6] C.G. Kim, C.O. Kim, and S.S. Yoon, *J. Magn. Magn. Mater.*, **249**, 293 (2002).
- [7] J. He, L. Zhou, D.L. Zhao, and X.L. Wang, *J. Mater. Res.*, **24**, 1607 (2009).
- [8] L. Kraus, M. Malatek, K. Postava, and D. Janickovic, *J. Magn. Magn. Mater.*, **290**, 1131 (2005).
- [9] N.A. Buznikov, C.G. Kim, C.O. Kim, and S.S. Yoon, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3507 (2004).
- [10] S.S. Yoon, N.A. Buznikov, D.Y. Kim, C.O. Kim, and C.G. Kim, *Eur. Phys. J. B.*, **45**, 231 (2005).
- [11] C.G. Kim, Y.W. Rheem, C.O. Kim, S.S. Yoon, E.A. Gan'shina, M. Yu. Kochneva, and D.A. Zaichenko, *J. Magn. Magn.*, **268-259**, 170 (2003).

Magnetic Bias Effects in Field-annealed CoFeSiB Amorphous Ribbons

Yongjun Cha, Jong-Ryul Jeong, and CheolGi Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University

DongYoung Kim and SeokSoo Yoon

Department of Physics, Andong National University

(Received 9 November 2009, Received in final form 30 November 2009, Accepted 1 December 2009)

Magnetic bias phenomena of field-annealed CoFeSiB amorphous ribbons showing asymmetric giant magnetoimpedance was investigated by MOKE method. The specimens removed the crystalline layer at one surface side by chemical etching were prepared and measured magnetization curves by MOKE to investigate the effect of the crystalline layer on magnetization of inner soft amorphous phase. We observed the shift of hysteresis loop, and concluded that the crystalline layer exerts bias field effect on inner soft amorphous phase and the direction of bias field is opposite to the magnetization direction of surface crystalline layer.

Keywords : bias field, magnetoimpedance, amorphous ribbon