ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 24(6), 186-190 (2014) http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2014.24.6.186

Synthesis of Co Diffused Cu Matrix by Electroplating and Annealing for Application of Mössbauer Source

Sang Moo Choi and Young Rang Uhm*
Radioisotope Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon 305-353, Korea

(Received 8 December 2014, Received in final from 12 December 2014, Accepted 12 December 2014)

To establish the coating conditions for ^{57}Co, non-radioactive Co ions are dissolved in an acid solution and electroplated on to a copper plate. Then, the thermal diffusion of electroplated Co into a copper matrix was studied to apply a ^{57}Co Mössbauer source. Nanocrystalline Co particles were coated on a Cu substrate using DC electro-deposition at a pH of 1.89 to 5 and 20~30 mA/cm^2. The average grain size was up to 54 nm as the pH increased to 5. The second phase of Co-oxide was formatted as the pH was increased above 4. The diffusion degree was evaluated by mapping using scanning electron microscopy (SEM). The influence of different annealing conditions was investigated. The diffusion depth of Co depends on the annealing temperature and time. The results obtained confirm that the deposited Co diffused almost completely into a copper matrix without substantial loss at an annealing temperature of 900 °C for 2 hours.

Keywords : electrodeposition, Mössbauer source, recoiless energy, resonance, thermal diffusion

뫼스바우어선원적용을 위한 전기도금과 열처리기법을 이용한 Co가 확산된 Cu기지체 제조

최상무 · 엄영랑*
한국원자력연구원 동위원소이용연구부, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111, 305-353

(2014년 12월 8일 받음, 2014년 12월 12일 최종수정본 받음, 2014년 12월 12일 게재확정)

뫼스바우어 선원 ^{57}Co/Cu의 제조조건을 도출하기 위하여, 금속 분말 코발트(Co)를 황산에 용해시킨 후 H_3BO_3, KOH와 NaCl을 첨가하여 Sulfamate 도금용액을 제조 후 Cu plate 기판에 도금하였다. 도금두께는 4 μm로 일정하게 유지하였다. 전류밀도를 2 mA/cm^{2}와 30 mA/cm^{2}로 유지하면서 pH에 변화를 준 결과 pH가 4 이상으로 증가하면 hcp 결정의 Co 금속 이외의 2차상이 생성되었다. pH가 증가할수록 Co 후막 표면이 거칠어 졌으며 균열된 표면형상을 관찰하였다. pH가 5까지 증가할 경우 평균입도는 54 nmfh 증가함을 확인하였다. 열처리조건을 변화시키면서 Co가 Cu기지 내에 구속되는 온도가 900 °C에서 2 h임을 확인하였다. 열처리는 진공 후 Ar 분위기(1.5 *l*/min)를 유지하면서 수행하였다.

주제어 : 전기도금, 뫼스바우어선원, 퇴튐없는 에너지, 공명, 열확산

I. 서 론

Na 광선을 Na gas가 들어있는 유리 구에 쪼이면 유리 구 속에서 희미한 황색 빛이 나타나게 된다. 이 황색광은 Na 원자가 들뜬 준위에서 바닥 준위로 전이를 할 때 방출된 것으로, Na 광선의 광양자가 유리 구 내에 있는 Na gas의 원자를 바닥 준위에서 들뜬 준위로 올릴 때 공명 흡수가 일어나며 이것이 다시 바닥 준위로 떨어짐으로써 황색 광선을 재방출하게 된다. 같은 개념의 연장에서 원자핵으로부터 방출되는 γ-ray에 대해서도 공명 현상이 가능할 것으로 기대할 수 있으나 γ-ray의 방출 또는 흡수할 때의 되튐(recoil)에너지 때문에 원자핵에서의 감마선 공명현상 관측은 불가능하였다. 그런데, γ-ray를 방출 또는 흡수하는 원자핵을 고체 내에 구속시키면, 고체 전체가 되튐 운동량을 흡수하기 때문에 되튐 에너지는 실질적으로 영이 된다. 이러한 recoilless γ-ray의 방출 또는 흡수를 뫼스바우어(Mössbauer)효과라고 하며[1, 2], 이 원리를 이용하여 핵물리학, 결정학, 화학, 생물학, 지질학, 물

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author: Tel: +82-42-868-4835,
Fax: +82-42-868-8448, e-mail: uyrang@kaeri.re.kr

리 금속학 등의 연구에 사용되는 측정 장치가 뫼스바우어분광기이다. 뫼스바우어효과를 보기 위해서는 감마선을 방출하는 방사성동위원소가 고체구조체내에 확산되어있어 감마선 방출시 되튐에너지가 생기지 않게 하는 소스(source)의 제조가 필요하다. 일반적으로 주기율표내 절반이상의 원자들이 뫼스바우어효과를 보이나 측정장치에 응용할 수 있는 적절한 반감기를 가진 원소는 ^{57}Co, ^{119}Sn, ^{151}Eu, ^{237}Np, ^{155}Gd, ^{197}Pt 정도로 요약할 수 있다[3-6]. 이중 가장 범용적으로 사용되는 동위원소는 지구상에 가장 풍부한 물질로 볼 수 있는 Fe 화합물 내 ^{57}Fe와 공명이 가능한 ^{57}Co이다. 때문에 대부분의 뫼스바우어분광기는 ^{57}Co를 선원으로 사용하는 장치가 많다. 이 ^{57}Co의 감마선 퇴튐에너지를 없애기 위하여 Cu, Au, Fe, Pt, Rh, Pd와 같은 금속내에 ^{57}Co 확산시켜 제조하게 되는데, ^{57}Co를 금속 기판에 붙일 때 전기도금기법을 활용하게 된다. [7-9]. 전기도금 방식으로 선원을 제조할 경우 방사성동위원소 취급의 용이성 및 확산열처리시간 감소 등의 이점이 있다. 본 연구에서는 이러한 ^{57}Co 뫼스바우어선원을 제조하기 위하여, Co를 Cu에 전기도금 후 확산 열처리조건을 도출하여 향후 Cu 구조체에 확산된 ^{57}Co/Cu을 제조하는 공정에 적용하고자 하며 이를 바탕으로 상용선원인 ^{57}Co/Rh, ^{57}Co/Pd 등의 제조기반을 확보하고자 한다.

II. 실험방법

Co-sulfamate 도금액으로 Cu plate상에 Co 후막을 얻기 위해 전기도금 공정을 이용하였다. 도금용액과 도금조건은 Table I에 나타내었다. 전기도금 공정으로 Co 도금을 하기 위해 사용한 장비는 Potentiostat/Galvanostat(model No. Versastat3)로 pH와 전류밀도에 변화를 주어 전기도금을 실행하였다. ^{57}Co의 도금은 금속의 동위원소를 산에 녹여 도금용액을 제조하게 될 것임으로, 도금용액은 금속 Co를 황산에 녹여 금속 Co가 0.16 M이 되도록 sulfamate 용액으로 제조하였다. H_3BO_3를 buffer로 활용하였으며, pH는 KOH를 사용하여 1.89 ± 0.2에서 5 ± 0.2까지 조절하였다. 도금 기판은 10 × 20 × 0.125 mm^3 크기의 순도 99.99 %의 Cu plate를 음극으로 사용하였다. 양극기판은 Pt가 코팅된 Ti mesh를 사용하였다. 도금된 Co의 확산열처리는 800, 900, 1000 ºC에서 진공전기로를 이용하여 Ar 분위가 하에서 열처리시간에 변화를 주면서 수행하였다.

Table I. The basic composition of the Sulfamate bath for electroplating.

Curent density	20, 30 mA/cm^2
Solution pH	1.89, 2, 3, 4, 5
Temperature	27 ºC
Film thickness	4 μm

III. 실험결과 및 고찰

Co의 도금은 음극에 Cu 기판을 놓고 양극에 Pt이 코팅된 Ti mesh를 사용하였으며, 전류를 흘려 줄 때 양이온인 용액내 Co^{2+} 이온이 2e$^-$와 반응하여 Cu 기판 표면에서 환원되어 전착하게 된다. Fig. 1(a)는 고순도 Co 금속분말을 녹인 sulfamate 도금용액을 전류밀도 20 mA/cm^{2}에서 pH에 변화를 주면서 도금한 Co 후막의 XRD pattern 변화를 나타낸 것이다. 도금조 온도는 27 ºC이며, pH가 1.89~3.0 사이에서는 순수한 hcp 구조의 Co 금속이 형성되는 것을 확인하였다. 그러나 pH가 3.0보다 증가하면 산화물 등의 2차상이 생성됨을 확인하였다. Fig. 2(b)는 pH 조건에 따라 도금된 기판 표면 사진으로 pH가 증가할수록 기판표면에 얼룩이 지는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 고순도 Co 금속분말을 녹인 도금용액으로부터 전기도금된 Ni 후막 표면 형상으로 pH 변화에 따른 표면형상

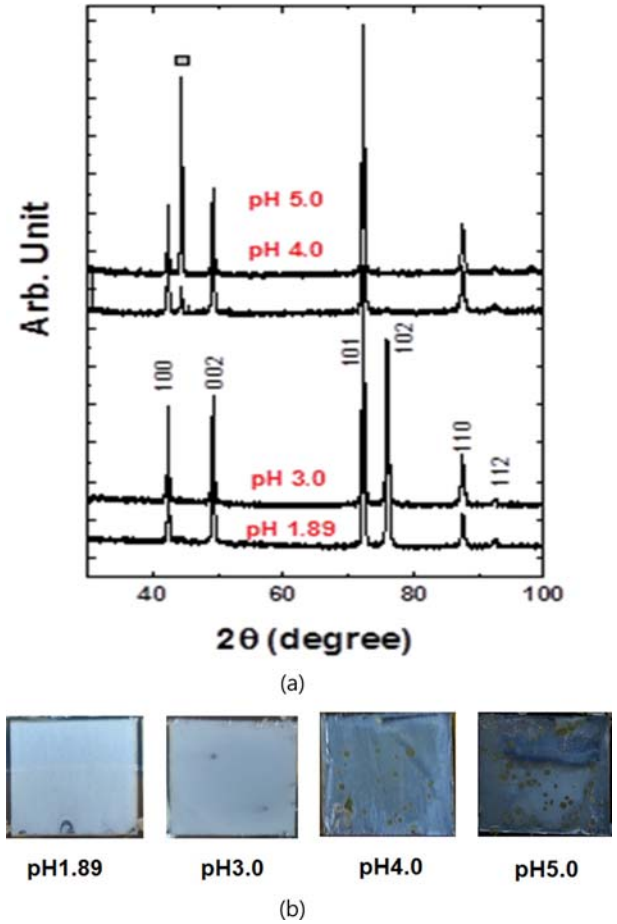

Fig. 1. (Color online) XRD patterns for Co coated Cu sheet (4 μm, 20 mA/cm^2) prepared at pH 1.89, pH 3, pH 4, and pH 5.

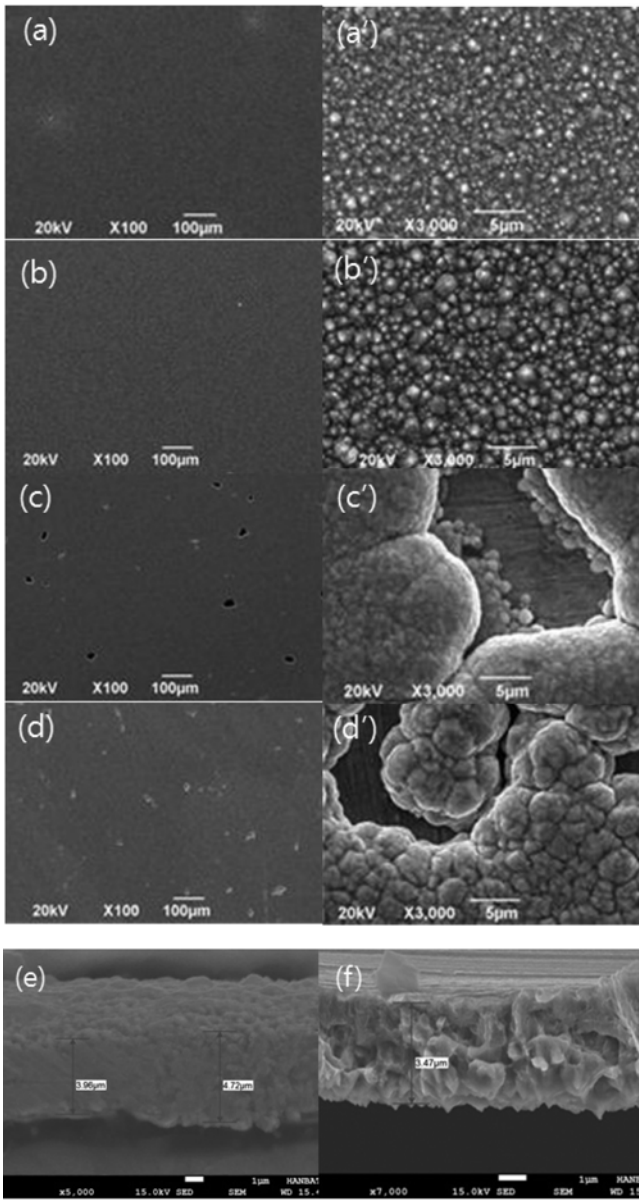

Fig. 2. SEM images for the Co coated Cu sheet at a current density of 20 mA/cm^2 and pH at (a) 1.89, (b) 3, (c) 4, and (d) 5. The magnified images for (a′), (b′), (c′) and (d′). The cross section of the Co deposited at (e) pH 1.89 and (d) pH 4.

을 나타내고 있다. (a)~(d)는 pH 1.89, 3, 4, 5에서 수행한 도금 층의 표면이미지이며, (e)와 (f)는 pH 1.89와 4에서 도금된 층의 측면(cross section) 이미지로 두께를 측정한 것이다. 도금 조건은 전류밀도를 20 mA/cm^{2}로 유지하고 27 ºC에서 수행하였다. 도금 두께는 3.5 μm이 되도록, Faraday 법칙으로부터 도금 시간을 결정하였다[10]. pH가 1.89에서 5로 증가할수록 표면형상은 거칠어지고 hole이 생기는 경향을 나타냈다. 이는 금속 Co가 아닌 이차 상이 형성되면서 기판에 증착되는 퍼텐셜 값이 달라지면서 생기는 현상으로 확인할 수

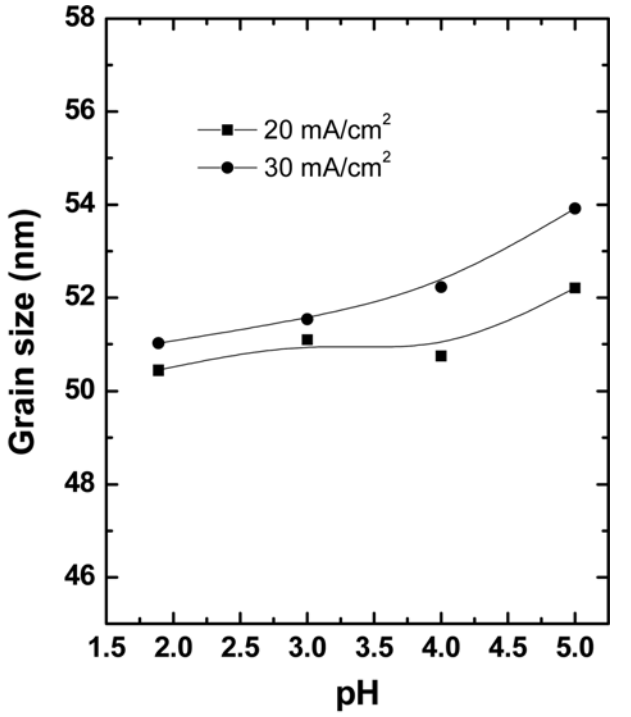

Fig. 3. Average particle sizes for Co on Cu plate deposited at different pH conditions and current densities (20 and 30 mA/cm^2) analyzed by Scherrer relationship of XRD patterns.

있다. 결국 도금 측면에서 본다면, 도금 중 pH는 1.89~3 사이를 유지해야함을 학인할 수 있다. 그러나 본 연구의 목적은 도금 조건을 도출하는 것이 아닌, 확산 열처리 이후 Co가 균일 확산되는 조건을 확인하는 것이므로 도금 된 모든 기판을 pH 조건과 무관하게 확산 열처리를 수행하였다. 도금 층의 두께도 이론적인 계산 값과 거의 근접한 값을 가짐을 확인하였다.

Fig. 3은 전류밀도를 20 mA/cm^{2}와 30 mA/cm^2 조건에서 pH를 변화시키면서 도금한 코팅층의 XRD 측정결과로 부터 Scherrer relationship[11]을 사용하여 평균입도를 구한 결과이다. 전류 밀도를 20 mA/cm^{2}에서 30 mA/cm^{2}로 변화시킨 경우에도 도금 양상은 달라지지 않았다. 일반적으로 전류밀도가 증가 할수록 도금속도가 증가하기 때문이다. 도금속도가 증가할수록 도금층의 치밀성은 저하되며 표면의 상태도 거칠게 변화되는 것으로 알려져 있으나 pH 3 이하의 30 mA/cm^{2}까지는 전착이 깨끗하게 되었다[12].

Co가 도금된 기판들을 800 ºC, 900 ºC에서 각각 1 h와 2 h로 열처리를 수행하였다. 기지체로 사용된 Cu 기판은 1050 ºC에서 용융이 시작 됨으로 융점보다 낮은 온도에서 열처리를 수행하였다. 기지체의 융점이 Co보다 더 낮은 경우, 확산열처리는 기지체인 Cu가 코팅 층위로 확산되어 올라오게 된다. Fig. 4는 pH 3에서 20 mA/cm^2 전류밀도로 코팅한 Co/Cu의

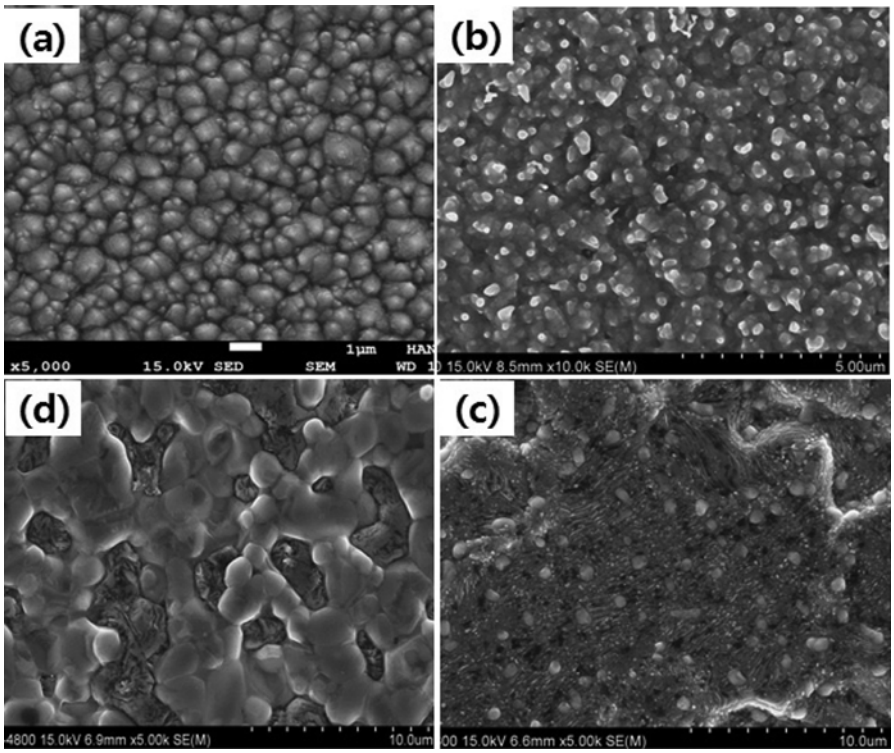

Fig. 4. SEM images for the Co coated Cu sheet (a) pre-annealed sample, and annealed sample at (b) 800 °C for 2 h, (c) 900 °C for 1 h, and (d) 900 °C for 2 h.

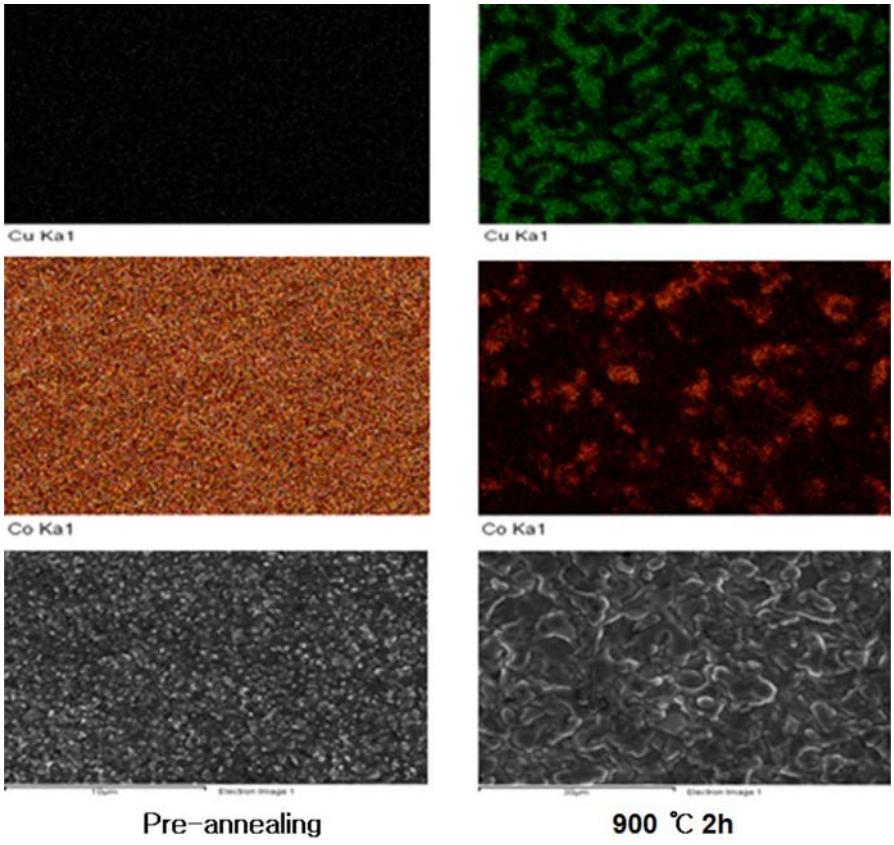

Fig. 5. (Color online) The results of energy dispersive X-ray spectra (EDS) for Co coated Cu (a) pre-annealed, and (b) annealed at 900 °C for 2 h.

열처리 전, 800 ºC에서 2 h, 900 ºC에서 1시간, 그리고 900 ºC에서 2 h 열처리한 시편 표면의 주사전자현미경 측정 결과이다. 열처리 조건은 진공 후 Ar 분위기에서 (1.5 *l*/min)을 유지하였다. 800 ºC부터 입자 표면이 변하기 시작하여 900 ºC에서는 Cu 입자가 표면으로 올라오기 시작하여 2시간이 경과하면 Co 입자들이 Cu 입자들에 덮히면서 기지내부로 위치함을 확인할 수 있었다. 900 ºC에서 1시간 열처리한 경우 Bulk 모양의 Cu 입자와 나노 크기의 Co 입자를 확인할 수 있었다. 이는 주사전자현미경을 측정하면서 EDS(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy) 측정을 통하여 시편에 분포한 원소를 측정함으로서 다시 확인하였다. 이때, 열처리 중 방출되는 gas는 황산용액을 통과하도록 하여 Co 이온이 대기 중으로 빠지지 않도록 처리해준다. 때문에 열처리 중 가스를 통과시킨 황산용액은 다시 포집하여 Co 이온의 존재 여부를 ICP로 측정하여 실제로 방사성동위원소를 이용할 경우의 열처리온도 및 분위기 열처리 조건을 확인하였다. 또한, 열처리 후에 XRD 측정으로 Co가 단일 금속형태로 Cu와 합금이 되지 않음을 확인하였다.

Fig. 5는 주사전자현미경 측정 시 원소 분포를 확인하기 위하여 EDS로 측정한 결과로 열처리 전에는 표면에 Cu가 존재하지 않지만 열처리 후에는 Cu가 표면에 올라오면서, 표면을 덮고, 결과적으로 Co가 Cu 기지체내로 들어가게 되는 효과를 볼 수 있다. 이렇게 기지체내로 Co가 존재함으로서 감마선을 방출할 때 되튐에너지 생성을 기지체가 없애주는 효과를 기대할 수 있으며 ^{57}Co/Cu 선원제조 조건을 도출할 수 있었다. 향후 기지체의 융점이 Co보다 높은 Rh, Pt 등의 제조조건 연구를 수행함으로서 뫼스바우어선원제조 조건을 확립할 것이다.

IV. 결 론

금속분말 Co을 용해시켜 제조한 Sulfamate 도금 용액으로부터 Cu plate 위에 Co 후막(Co/Cu)를 재조하였다. pH가 증가할수록 제조된 Co가 순수한 hcp Co상이 아닌 2차상이 존재하였으며, 후막의 입자크기가 커지고 표면이 거칠어짐을 확인하였다. 열처리조건으로 Co가 Cu기지 내에 구속되는 조건은 900 ºC에서 2 h으로 Cu의 융점(1050 ºC)에 근접하면서 기지체내로 Co 갇히는 것을 확인하여 ^{57}Co/Cu제조 조건을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 한국원자력연구원 2014년도 창의연구사업으로 수행되었습니다.

References

[1] C.-J. Song and J. G. Mullen, Nuclear Instruments and Methods **140**, 81 (1977).
[2] C. S. Kim, S. Y. An, Y. R. Uhm, S. W. Lee, Y. B. Kim, and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **83**, 6929 (1998).
[3] A. Mustachi, Nuclear Instruments and Methods **26**, 219 (1964).
[4] J. Stephen, Nuclear Instruments and Methods **26**, 269 (1964).
[5] V. Rusanov, V. Gushterov, L. Tsankov, L. H. Bottger, and A. X. Trautwein Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **269**, 145 (2010).
[6] W. Zhang, Z. Wang, S. Aibao, S. Dengqui, T. Fan, and Q. Su, Applied Radiation and Isotopes **41**, 783 (1990).
[7] I. Cieszykowska, M. Żóttowska, and M. Mielcarski, Applied Radiation and Isotopes **69**, 142 (2011).
[8] R. Gonzales-Ramırez, H. Jiménez-Dominguez, O. Solorza-Feria, E. Ordonez-Regil, A. Cabral-Prieto, and S. Bulbulian, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **174**, 291 (1993).
[9] Izabela Cieszykowska, Małgorzata Zółtowska, Piotr Zachariasz, Andrzeja Piasecki, Tomasz Janiak, and Mieczysław Mielcarski, Applied Radiation and Isotopes **69**, 1193 (2011).
[10] A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek, and M. Baraniak, Surf. Coat Technol. **183**, 127 (2004).
[11] Y. R. Uhm, J. H. Park, W. W. Kim, C.-H. Cho, and C. K. Rhee, Materials Science and Engineering B **106**, 224 (2004).
[12] B. Szeptycka: Russ. J. Electrochem. **37**, 684 (2001).