

# CoFeSiB 아몰퍼스리본의 열처리에 의한 대바크하우젠 효과

논문  
12-10-21

## Large Barkhausen Effects of CoFeSiB Amorphous Ribbon by Annealing

신용진\*, 소대화\*, 김현욱\*, 강재덕\*\*, 임재근\*\*

(Yong-Jin Shin\*, Dae-Wha Soh\*, Hyun-Ug Kim\*, Jae-Duk Kang\*\*, Jae-Geun Lim\*\*)

### Abstract

In this paper, we measured the Barkhausen effect of CoFeSiB amorphous ribbon and then investigated its possibility to be used as a sensor material. We used a sample of  $(Co_{0.94}Fe_{0.06})_{79}Si_{2.1}B_{18.9}$  which was fabricated by a single roll method. The sample was 12  $\mu m$  thick, 2.5 mm wide and 5 cm long. In order to improve magnetic properties of the sample, we carried out annealing in a magnetic field followed by a post annealing without magnetic field. Experimental results showed that the ribbon had large Barkhausen jump even in weak magnetic field below 0.5 Oe. And, we confirmed that the sample could be used as a magnetic sensor material.

**Key Words(중요용어)** : amorphous(비정질), annealing in the magnetic field(자기중 열처리), large barkhausen jump(대바크하우젠 도약), magnetic sensor(자기센서).

### 1. 서 론

비정질 자성재료합금은 우수한 자기적 성질을 가지고 있으며, 결정자기이방성이 없고, 자화가 자계의 방향으로 회전하기 쉬우며, 고루자율의 연자성재료를 얻을 수가 있으므로, 비정질재료를 이용한 고성능, 고감도의 센서개발이 활발히 진행되고 있다. 비정질 자성재료의 센싱기능으로서 비정질구조의 고저항율에서 기인하는 연질자기특성인 고속응답성, 결정자기이방성의 결여에서 기인하는 자기용력반응성, 유도 자기이방성의 부여로서 제어되는 비선형자기특성, 고자역진동에 의한 자기탄성과 등이 주로 이용되고 있다. 이 중에서 고속응답특성을 갖는 비정질자성재료는 저자계하에서의 자화과정에서 역자구생성에 요구되는 외부자계가 자벽항자력보다 큰자계에 의해서 역

자구생성자계에 도달하게 되면, 자화는 일제히 반전한다. 이것이 대바크하우젠도약 현상이다. 비정질 자성재료는 결정자기이방성이 없기 때문에, 자성재료로서의 결점이 되는데, 이 특성을 역으로 적극이용함으로써 자화반전특성을 얻을 수가 있다. 따라서 자기중 열처리와 소자상태에서의 열처리를 하면 자기이방성이 유도되어 그 부분이 자벽의 피닝 사이트(pinning site)가 된다. 이 특성을 이용해서 비정질리본의 결정화 온도이하에서 적당한 열처리를 하므로서, 대바크하우젠 도약(Large Barkhausen Jump : LBJ)특성을 얻을 수가 있다<sup>1-3)</sup>. 비정질합금의 조성에서는 3d 천이금속계의 대표적 강자성체인 Co, Fe, Ni 등의 합금과 비정질상태로 하기 위해서 비금속계인 B, Si, C, P 등을 제3원소 또는 제4원소로 첨가한 비정질합금이 대표적이며, 형상은 미립자, 세선, 박대, 박막 등으로 하여 범용재료로 주로 이용되고 있다. 부자역을 갖는 Co와 정자역을 갖는 Fe의 합금비가 대략 9:1에서 영자역을 나타내기 때문에 이 부근에서의 조성조정과, 여기에 제 3, 4원소를 첨가하여 영자역 비정질합금을 액체냉법의 단물법으로 제조된 시료리본을 사용하였다<sup>4)</sup>.

본 연구에서는 영자역의  $(Fe_{0.06}Co_{0.94})_{79}Si_{2.1}B_{18.9}$  조성을 갖는 두께 12  $\mu m$ , 길이 5 cm 및 폭 2.5 mm의

\* : 명지대학교 공과대학 전자정보통신공학부  
(경기도 용인시 남동 산 38-2, Fax : 0335-336-4321 E-mail : yjshin@wh.myongji.ac.kr)

\*\* : 규동정보대학 전자통신과  
1999년 7월 15일 접수, 1999년 10월 6일 심사완료  
<'99 춘계학술대회에서 추천된 논문임>

비정질리본을 자계중열처리와 무자계중열처리한 후 자기적특성을 조사하여, LBJ특성이 나타남을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 자계중 열처리

본 실험에서는 이방성의 도입과 비정질 제작시에 도입된 내부응력의 완화 및 자벽의 피닝사이트를 도입하기 위한 수단으로서, 비정질 시료리본에 자계중 열처리를 하였다<sup>[1, 2]</sup>. 그림 1은 자계중 열처리로의 개략도이다. 솔레노이드의 길이와 내경은 각각 40 cm와 40 mm이며, 자계는 시료의 길이 방향으로 인가하였다. 그리고 열처리시의 인가자계는 약 150 Oe였으며, 결정화온도 이하인 300°C에서 20분 정도의 자계중열처리를 함으로서 시료리본에 충분한 자기 이방성을 유도할 수 있었다.

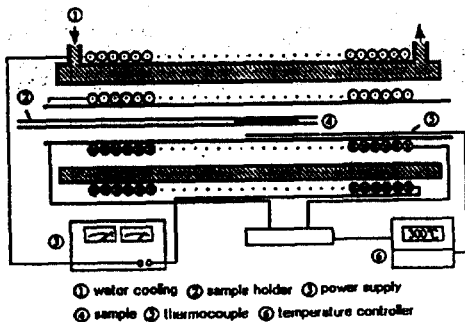


그림 1. 자계중 열처리장치의 개략도.  
Fig. 1. Illustration of annealing furnace in the magnetic field.

### 2.2 자화곡선의 측정

그림 2는 비정질 시료리본의 자화특성을 측정하기 위해서 설계 제작한 자화측정 시스템의 개략도이다. 자계코일(solenoid)의 직경은 4 cm이며, 권선수는 4180회이며, 검출코일과 소자코일의 길이와 권선수는 각각 7 cm, 4000회로 하여 병렬로 연결하였다. 그리고 자기특성은 Bell사의 가우스미터(Gaussmeter 9500)로 측정하였다.

측정한 M-H곡선으로부터 보자력( $H_c$ ), 자화곡선의 쉬프트(shift), 자화반전자계( $H_w$ ) 및 jitter

(ter) 등의 값을 얻었다.

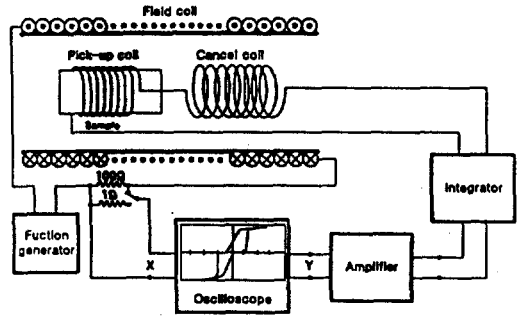


그림 2. 자화특성 측정장치의 개략도.  
Fig. 2. Schematic diagram of measuring system of magnetization characteristics.

그림 3은 측정된 자화곡선의 보자력, 자화반전자계 및 jitter의 값을 도식적으로 나타낸 것이다. 그림 3(a)의 실선은, 측정전의 지류자계와 같은 극성으로 외부자계를 인가하여 측정된 것이며, 점선은 인가자계의 극성을 그대로 하고, 시료의 방향을 180°회전시켜서 측정된 것이다. 따라서, 이 경우는 시료를 180°회전시킨 것 뿐으로서, 지자계에 의한 자화특성의 상대적인 쉬프트에 미치는 영향을 무시하였다.

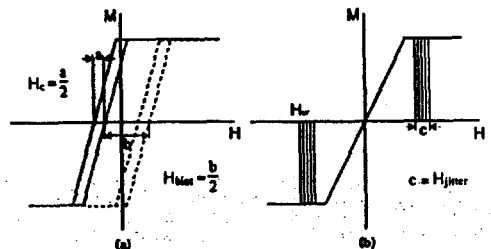


그림 3. 비정질리본의 자화곡선.  
Fig. 3. Magnetization curve of amorphous ribbon.

이 자화곡선의 쉬프트는 외부자계가 바이어스를 받고 있는 것으로 생각되며, 쉬프트의 크기를 바이어스 자계( $H_{bias}$ )로 하여 그림으로부터 얻어낸다. 보자력

은 자화곡선폭의 1/2로 정하였다. 깃터에 관해서도 그림 3(b)에 나타낸 바와 같이, 반전자계의 오차의 폭을  $H_{Jitter}$ 로 하여 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 열처리에 의한 특성

X선회절분석은 Philips사의 PW1825/00 회절기를 사용하였으며, X선의 파장은  $CuK\alpha_1=1.54060$  Å,  $CuK\alpha_2=1.544439$  Å, 강도(intensity ratio)는 0.400, 그리고 튜브의 전압과 전류는 각각 30 kV, 20 mA 이었고, 회절각 영역( $2\theta$ )은  $20^\circ \sim 70^\circ$  이고,  $3^\circ/\text{min}$  주사속도로 측정하였다. 그림 4는 공기중, 각 온도에서 30분간 열처리한 시료리본 표면의 XRD 패턴이다. 그림에서 보는 바와 같이, 온도  $360^\circ\text{C}$ 부터 리본의 표면에서부터 결정이 형성되기 시작하여, 본 시료의 결정화 온도 부근인  $440^\circ\text{C}$ 에서 30분간의 열처리에서 대부분 표면결정층이 형성됨을 확인하였다.

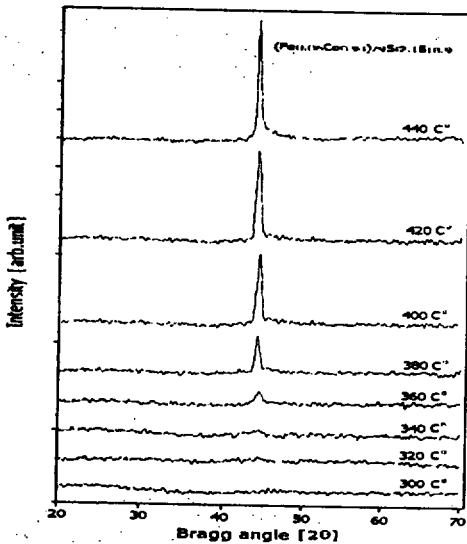


그림 4. 열처리 온도에 따른 XRD 패턴.  
Fig. 4. X-ray diffraction patterns obtained at various annealing temperatures( $^\circ\text{C}$ ).

그림 5는 시료리본의 열처리온도의 변화에 따른 리본 표면을 JEOL사의 JSM-5410의 주사전자현미경

(SEM)으로 2만 배의 배율로 촬영한 사진이다. 사진으로부터 알 수 있는 바와 같이, 열처리 온도가 높아짐에 따라 시료리본의 양 표면, 즉, 프리면과 톨면으로부터 결정층이 내부로 형성되어 가고 있는 것으로 알려져 있다<sup>13)</sup>. 그 이유는 공기 중 열처리시의 B, Si는 산소와 반응하여 양 표면에서 산화층을 형성하며, 이로 인하여 시료리본의 조성결핍이 생겨서 표면 내부로 Co와 Fe가 석출되어 결정층이 형성되는 것으로 생각합니다. 그래서 양 표면으로부터 결정이 증가하고 있으며, 열처리온도가 높아짐에 따라 나노사이즈의 결정립의 수가 증가하고 있음을 알 수 있다<sup>14)</sup>. 이것은 비정질재료의 특성중의 하나로서 결정화온도 이후에서는 결정립의 크기가  $\mu\text{m}$  단위에서 nm단위로 되기 때문인 것으로 생각된다<sup>15)</sup>.

그림 5. 열처리 온도에 따른 SEM 사진.  
Fig. 5. SEM micrographs taken at various annealing temperatures( $^\circ\text{C}$ ).

#### 3.2 비정질리본의 열자기특성

본 실험에서 사용한 시료리본의 열자기특성은 진동 시료자력계(VSM)로 측정하였다. 표준 전자석사이

의 홀드에 시료리본을 넣어 자화하여 상하로 약 0.1~0.2 mm 정도의 간격으로 80 Hz의 저주파수로 진동시켜, 온도(R.T~600℃)를 가하면서 리본시료의 자화에 따라 발생하는 자계에 의해 샘플코일내에 진동자속을 유기시켜서, 그 교류신호를 취하여 열자기특성을 측정하였다. 그림 6에 시료리본의 열자기특성을 나타내었다. 강자성체의 자발자화는 온도의 상승에 따라 감소하여 큐리온도에서 자화(M)가 0으로 되는데, 비정질리본에서는 그림 6과 같이 자화가 0으로 되지 않고 최저값으로 되었다가 다시 상승하기 시작한다. 이 때 자화가 최저로 되는 점을 큐리온도( $T_c$ ; 441℃)이며, 온도의 상승에 따라 자화가 다시 상승하기 시작하는 점을 결정화온도( $T_x$ ; 451℃)로 큐리온도 보다 높게 나타났다. 이 때문에 비정질리본의 열처리온도를 결정화온도이하에서 시행할 필요가 있다.

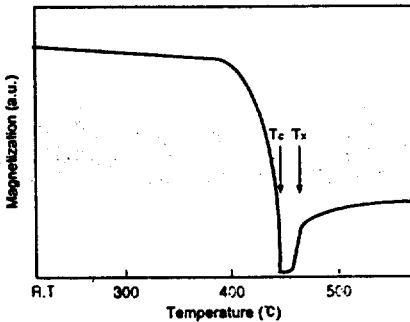


그림 6. 비정질리본의 열자기특성  
Fig. 6. Thermomagnetic properties of amorphous ribbon.

### 3.3 바크하우젠 도약

본 실험에서 대바크하우젠 도약 특성을 얻기 위해서 열처리단계를 다음과 같이 즉, 1단계 150 Oe의 자계중열처리(annealing in field : F.A)를 F.A로, 2단계 무자계중열처리(annealing without field : A)를 A로 약기하기로 한다.

그림 7(a)는 300℃에서 15분 동안 열처리(F.A)를 한 자화곡선이며, 그림 7(b)는 그림(a)와 같이 열처리(F.A)를 한 후에 소자상태에서의 열처리(A)를 380℃에서 30분간 시행한 시료의 자화곡선이다. 즉, 시료에 2단계의 열처리(A)를 행하므로써 LBJ특성을 얻을 수가 있었다. 소자상태에서의 비정질리본은 다자구 구조를 하고 있기 때문에, 이 상태에서 열처리A

를 하면 자벽부분에서는 스핀의 회전방향으로 자기이방성이 유도되며, 그 결과 자벽의 고착이 일어난다. 이 자벽을 핀드자벽(pinned wall)이라고 하며, 이 자벽은 인가자계의 변화에 관계없이 이동하지 않는 자벽이다. 바크하우젠 도약은 핀드자벽의 자벽함자력보다 큰 자계가 인가되면, 이 자벽이 디피닝(depining)되기 때문에 일어나는 것으로 생각된다<sup>11)</sup>.

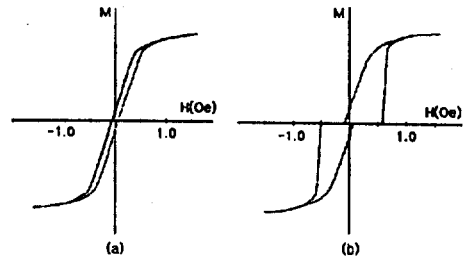


그림 7. 바크하우젠 점프 전(a)과 후(b)의 자화곡선  
(a) F.A300℃ 15분,  
(b) F.A300℃ 15분, A380℃ 30분.  
Fig. 7. Magnetization curve measured before (a) and after(b) the Barkhausen jump.  
(a) F.A300℃ 15 min,  
(b) F.A300℃ 15 min, A380℃ 30 min.

### 3.4 시료리본의 자화특성

앞에서 기술한 바와 같이, 본 연구에서 사용한 비정질리본의 바크하우젠 도약특성을 조사하기 위하여, 제 1단계로 시료리본을 결정화 온도이하에서 열처리(F.A)를 300℃에서 20분 한 다음, 교류소자 한 뒤에, 다시 2단계 열처리(A) 380℃의 시간에 따른 바크하우젠 도약특성을 그림 8에 나타내었다.

자화곡선의 측정은 시료에 60Hz의 교류여자자계를 인가하면서 자화곡선을 10회 반복하여 측정했으며, 매회 반복할 때 마다 작은 오차가 나타나는데, 이것은 교류자계에 의한 시료내의 자벽의 jitter에 의한 것으로 알려져 있다. 그림에서의 자화의 급격한 상승, 즉, 바크하우젠 도약은 시료단에서부터 진행된다는 것이 알려져 있다<sup>12)</sup>. 도약전에는 시료단에 복수의 핀드자벽이 있어서, 피닝으로부터 벗어나는 자벽이 매회마다 다르게 되는데, 이것이 jitter의 원인인 것으로 알려져 있다<sup>13)</sup>.

그림 8에서 알 수 있는 바와 같이, 자화반전자계

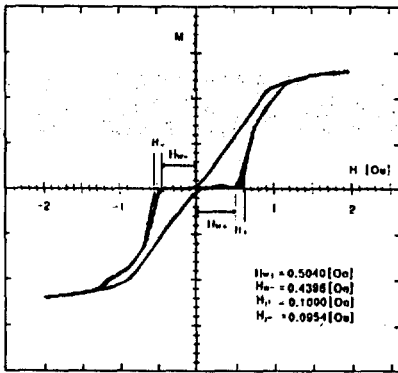
( $H_w$ )가 열처리 시간이 지남에 따라 약간씩 작아지고 있으며 깃터는 조금씩 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 시료리본의 자화과정에서 표면결정층이 관여하고 있는 것으로 생각된다.

그림 9는 대바크하우젠 도약이 일어나는 자화반전 자계( $H_{w+}$  or  $H_{w-}$ )의 열처리(A) 380℃의 시간에 따른 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 20분 이후부터는 열처리시간에 관계없이 그 변화가  $\pm 0.01$  Oe 정도로서 거의 안정하였으며, 본 연구에서 사용한 리본시료가  $H_{w+} \approx 0.5$  Oe,  $H_{w-} \approx -0.4$  Oe 부근의 미약자계에 의해서 큰 바크하우젠 도약이 일어나고 있음을 확인하였다.

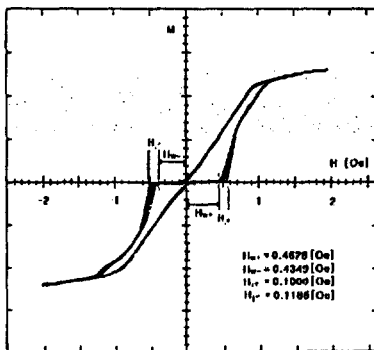
그림 10은 열처리(A) 380℃의 시간에 따른 깃터( $H_{j+}$ ,  $H_{j-}$ )의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 깃터자계는 적지만 약간 증가하고 있으나 열처리시간 40분 이후에서는 거의 일정하다. 이것은 앞에서도 언급한 바와 같이, 열처리에 의한 표면

결정층이 자화과정에 영향을 미치는데, 이 결정층을 묶은 질산( $HNO_3$ )으로 화학에칭하여 두께를 제거해감에 따라, 바이어스자계( $H_{bias}$ )는 감소하는 반면 보자력( $H_c$ )은 증가하는 것으로 보고하고 있다<sup>[1]</sup>.

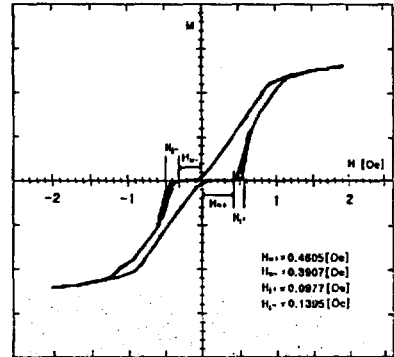
그림 11은 열처리(A) 380℃의 시간과 자화반전자계( $H_w$ )의 관계를 나타낸 것이다.  $H_w$ 는 열처리(A) 380℃의 20분 정도에서 급격히 증가하여, 40분 이후에서는 완만한 증가를 보이고 있으며, 약 0.7 Oe 부근에서 거의 포화되는 경향을 나타내고 있다. 이 자화반전자계의 값은 핀드자력의 자벽항자력이 아니고,



(a) F.A300℃ 20 min, A380℃ 10 min.



(b) F.A300℃ 20 min, A380℃ 30 min.



(c) F.A300℃ 20 min, A380℃ 60 min.

그림 8. 열처리(A380℃) 시간에 따른 시료리본의 M-H곡선 (바크하우젠 도약).

Fig. 8. M-H loop of sample ribbons (Barkhausen jump) with the of annealing time.

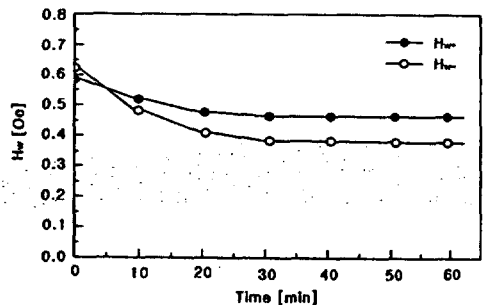


그림 9. 열처리(A380℃) 시간에 따른 자화반전자계의 변화.

Fig. 9. Variation of reversal magnetization field with the variation of annealing time(A380℃).

새로운 자벽(domain wall)이 핵생성(nucleate)됨으로써 일어나는 자계값으로 생각된다.

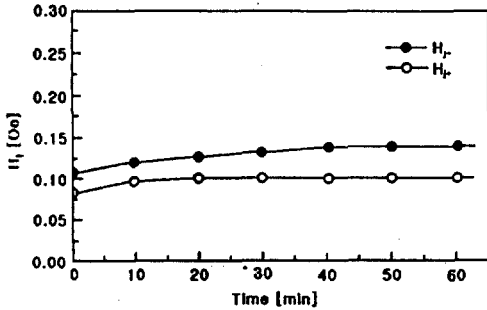


그림 10. 열처리(A380°C) 시간에 따른 jitter자계의 변화.

Fig. 10. Variation of  $H_{jitter}$  with the variation of annealing time(A380°C).

$H_{bias}$ 는 결정층의 석출에 의하여 생기는 것으로 생각되며, 결정층은 370°C에서 20분 정도의 열처리에 의해서 형성되면서  $H_c$ 를 감소시켜서 연자기특성을 개선시키는 것을 알 수 있었다.

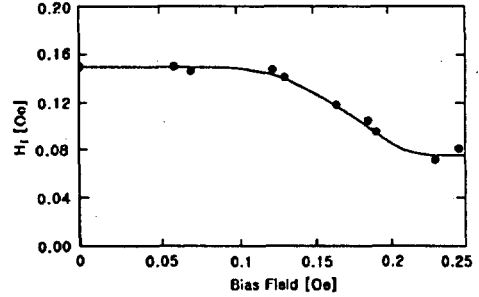


그림 12. 바이어스자계에 의한 jitter자계의 변화(A380°C, 10분).

Fig. 12. Variation of  $H_{jitter}$  by  $H_{bias}$  (A380°C, 10 min).

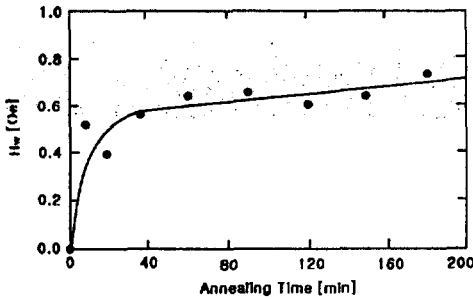


그림 11. 자화반전자계의 열처리(A380°C)시간의존성.

Fig. 11. Annealing time(A380°C) dependancy of  $H_w$ .

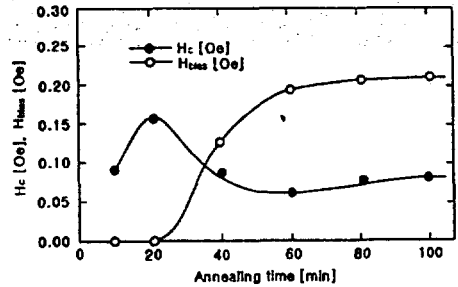


그림 13. 보자력과 바이어스자계의 열처리(A370°C) 시간 의존성.

Fig. 13. Annealing time(A370°C) dependancy  $H_{bias}$  and  $H_c$ .

그림 12는 바이어스자계( $H_{bias}$ )의 증가에 의한 jitter의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서  $H_j$ 는 jitter의 폭으로서 자계의 값으로 표시한 것이다. 시료리본에 열처리(A) 380°C에서 10분간 한 것에서  $H_{bias}$ 의 증가에 따라서  $H_j$ 의 값은 점차로 감소하고 있으므로, 자기특성이 개선되고 있음을 확인하였다.

그림 13은 열처리(A) 370°C의 시간에 따른 시료리본의 보자력( $H_c$ )과 바이어스자계( $H_{bias}$ )의 변화를 나타낸 것이다.  $H_{bias}$ 는 20분 이상의 열처리에서 나타나며, 80분에서 포화하는 경향이 있다. 즉,  $H_c$ 는 잔류용력의 완화에 의해서 증가하는데,  $H_{bias}$ 가 생기면 감소하고 있다. 이것은 비정질상이 결정화됨에 따라

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여 얻은 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. 시료리본의 표면결정층은 360°C 이후의 열처리에 의해서 형성되며, 2단계 열처리를 370°C에서 20분 이상 실시함에 따라 보자력( $H_c$ )은 감소하는 반면, 바이어스자계( $H_{bias}$ )는 증가하여 jitter자계( $H_j$ )를 감소시키므로서 연자기특성이 향상됨을 확인하였다.
2. 2단계 열처리한 비정질시료리본은  $\pm 0.5$  Oe 정

도의 미약한 자계에 의해서도 큰 바크하우젠 도약이 일어난다는 것을 확인하였다.

- 열처리한 시료리본은 반전자계( $H_w$ )와 바이어스 자계( $H_{bias}$ )의 영향에 민감한 반응을 나타냈으며, 자기센서로서의 특성을 가지고 있음을 확인하였다.

### 감사의 글

"본 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 대학부설 연구소지원에 의하여 연구되었음".

### 참고 문헌

1. 中野忠幸, 山崎二郎, "磁壁ピンニングによるアモルファ스薄帯バルクハウゼン跳躍センサ—素子", 日本電氣學會誌, Vol. 115-A, No. 10, pp. 896-992, 1995.
2. J. Yamasaki, "Sensing Function Amorphous Magnetic Materials", 日本應用磁氣學會誌, Vol. 16, No. 1, pp. 14-22, 1992.
3. F. B. Humphrey, "Large Barkhausen Effect and Matteucci Effect in Amorphous Magnetostrictive Wires for Pulse Generator Element", IEEE Trans. Magn., MAG-Vol. 21, pp. 2017-2019, 1985.
4. 石川義和, 三浦 登, 磁性物理學とその應用, 裳華房, pp. 209-218, 1984.

5. H. Chiriac, M. Marinescu, "Magnetic properties of  $Nd_5Fe_{77}Co_5B_5CuNb_3$  melt-spun ribbons", Journal of Applied Physics, Vol. 83, No. 11, pp. 6628-6630, 1998.
6. Y. K. Kim, W. S. Cho, T. K. Kim and C. O. Kim, "Temperature dependence of magnetoimpedance effect in amorphous  $Co_{66}Fe_4NiB_{14}Si_{15}$  ribbon", Journal of Applied Physics, Vol. 83, No. 11, pp. 6575-6577, 1998.
7. R. Grössinger, D. Holzer, CKussbach, H. Sassik, R. Sato Turtelli, J. PSinnecker, E. Wittig, "High Temperature Behaviour of FINEMET Ribbons in the Amorphous and in the Nanocrystalline State", IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 31, No. 6, pp. 3883-3885, 1995.
8. J. M. Blanco, L. Dominguez and P. Aragonese, "Large Barkhausen Jump in Relaxed Co-Rich Amorphous Alloy Ribbons", IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 33, No. 5, pp. 3778-3780, 1997.
9. J. Yamasaki, T. Chuman, M. Yagi and M. Yamaoka, "Magnetization Process in Hard Axis of Fe-Co Based Amorphous Ribbons with Induced Anisotropy", IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 33, No. 5, pp. 3775-3777, 1997.