

비정질 CoZrNb 박막의 불균일 구조와 고주파 자기특성에 관한 연구

정인섭

삼성전기, 종합연구소

허재헌

삼성종합기술원, 소재부품연구소

(1991년 9월 3일 받음)

스퍼터링에 의해 형성된 비정질 $\text{Co}_{87}\text{Zr}_1\text{Nb}_9$ 박막을 TEM과 EDS로 분석하여 박막의 구조적 그리고 조성적 불균일성을 관찰하였다. 특히 기판 bias를 가한 상태에서 제조된 박막을 회전자장 열처리했을 때는 Co-rich 지역과 (ZrNb) oxid-rich 지역의 조대한 조직으로 분리되었으며, 이러한 박막의 자기적 특성은 'ultra-soft'한 성질을 나타내었다. Ultra-soft한 박막은 $H_c=0.18$ Oe, $H_k=0.55$ Oe, $M_r/M_s=0.75$ 의 자기적 특성과 overdamping된 고주파특성, 그리고 외부자계에 대한 자화율 변화곡선이 가역적이고 연속적이라는 특이한 현상을 보인다. 조성적으로 불균일한 박막의 ultra-soft한 특성은 Co-rich 입자들이 exchange coupling energy와 magnetostatic coupling energy를 최소화 하기위해 만드는 vortex 형의 자화분포로써 설명되었다. 즉 vortex는 여러개의 Co-rich 입자들로 형성 되어있는 것으로 추정되며, 수평, 수직방향으로의 반자장 계수(demagnetizing factor)가 각각 flux closure 와 flux reversal에 의해 무시되기 때문에 vortex로부터 CoZrNb 박막의 ultra-soft 특성을 설명할 수 있었다.

I. 서론

스퍼터링에 의해서 형성된 박막은 구조적 그리고 조성적으로 불균일한 상태에 있으며, 이러한 박막의 불균일성은 비정질 연자성박막의 자기적특성을 결정하는 중요한 인자로 밝혀져 왔다[1].

자성체 박막의 미세한 구조적 불균일은 투과전자 현미경(TEM)에 의해 직접 관찰될 수 있으나, 전자빔이 nanometer 크기의 조직을 직접 해석할 수 없기 때문에 조성적 불균일은 Curie 온도의 측정과 같은 간접적인 방법으로 관찰되어왔다.

본 연구에서는 구조적, 조성적 불균일성을 갖는 비정질 Co계 합금 박막을 제조하여 연자성 박막의 ultra-soft한 성질과 [2] 불균일 구조와의 관계를 파악함으로써, 자기 헤드에 적합한 연자성 박막제조에 이용하려는 시도를 하였다. 일반적으로 Co계 연자성 박막을 제조할때는 기판 bias를 가하는 것이 효과적이며, [3, 4] 특히 CoZrNd 박막을 자기헤드에 적용할 때는 자기이방성과 보자력을 줄이기 위해 회전자장 열처리가 필수적인 것

으로 알려져 있으므로,[5,6] 본 연구에서는 회전자장 열처리된 CoZrNb 합금 박막의 구조적 불균일은 TEM으로, 조성적 불균일은 windowless EDS detector가 장착된 주사투과전자 현미경(STEM)으로 직접 관찰하였다.

조성적 불균일의 직접적인 관찰은, 미세한 CoZrNb 박막구조가 열처리후 서로 다른 명암을 갖는 (즉 다른 조성을 갖는) 조대 구조로 변함에 따라 전자빔의 크기보다 크기 때문에 가능했다.

열처리된 CoZrNb 박막의 자기이력곡선과 고주파 투자율 측정이 수행되었으며, 이러한 자기특성은 박막의 조성적, 구조적 불균일과 연관되어 설명되었다. 특히 실험적으로 측정된 고주파 투자율 곡선을 근거로하여, Co 성분이 많은 지역에서의 vortex형 자기 spin 분포와 vortex사이의 interaction을 CoZrNb 박막의 ultra-soft한 특성해석에 이용하였다.

II. 실험방법

$\text{Co}_{87}\text{Zr}_1\text{Nb}_9$ 의 합금타겟으로부터 RF 마그네트론 스퍼

터링하여 유리기관위에 박막을 형성하였으며, 이는 ICP-AES 분석결과 $\text{Co}_{87}\text{Zr}_4\text{Nb}_9$ 의 평균조성을 갖는 비정질 박막이었다. 스퍼터링이 진행되는 동안 기관은 12 rpm으로 계속 회전하였고, 0V 및 -60V의 기관 bias가 가해졌다. 또한 자왜(magnetostriction)가 거의없는 비정질 연자성 박막을 만들기 위해 $\text{Co}_{87}\text{Zr}_5\text{Nb}_8$ 의 합금타겟이 사용되었다. 스퍼터 초기 진공도는 1×10^{-7} Torr였으며, Ar gas 압력은 5mTorr가 사용되었다. 회전자장 열처리하는 1×10^{-4} Torr의 진공속에서 390°C의 온도로 20분간 진행되었으며, 1.8 kOe의 자장이 박막의 면방향(in-plane)으로 가해졌다.

TEM 시편과 자기특성 측정용 시편은 각각 약 20nm 두께의 탄소막이 입혀진 Cu-grid와 25mm 직경의 유리기관위에 직접 CoZrNb 박막을 스퍼터하여 만들었다. 박막의 자기특성(H_c , H_k , M_r/M_s)과 자화율(magnetic susceptibility)은 B-H loop tracer(10 Hz)와 swept frequency permeameter[7]로 각각 측정되었다.

박막의 평균 조성 분석은 ICP-AES를 사용했으며, 박막의 국부적인 조성분석은 windowless EDS detector가 장착된 STEM이 이용되었다. 또한 박막의 표면형상은 120 kV의 가속전압과 약간 underfocus된 phase contrast 기법을 이용한 JEM 200CX TEM에서 관찰되었으며, 박막의 비결정성은 전자회절법으로 확인되었다.

III. 실험결과 및 고찰

기관 bias가 가해지지 않은 상태에서 형성된 비정질 $\text{Co}_{87}\text{Zr}_4\text{Nb}_9$ 박막의 TEM 사진은(그림 1a) 직경이 10nm 보다도 작은 미세한 불균일 구조를 나타내었다. 이러한 구조는 Co-rich 주상입자(어두운 부분)를 (ZrNb)oxide-rich 입계(밝은 부분)가 둘러싸고 있는 조성적 불균일 상태로 추정될 뿐, STEM의 전자빔 크기가 주상입자와 입계의 크기보다 커서 직접적인 증명은 불가능하다.

그림 1a와는 달리 기관에 (-)bias를 가한 상태에서 형성된 박막은 명확한 불균일구조가 나타나지는 않는데(그림 1b), 이는 박막형성 도중에 박막에 혼입되는 산소의 양이 현저히 감소하기 때문이다[4].

회전자장 열처리 한뒤의 박막 표면 형상을 보면 위의 두가지 박막이 역시 현저한 차이를 보인다. 즉 기관 bias가 가해지지 않은 박막은 열처리후에도 거의 변화가 없으나(그림 2a), (-)bias가 가해진 박막은 비정질 상태인 2상의 조대구조를 보인다.(그림 2b) 즉 어두운 부분

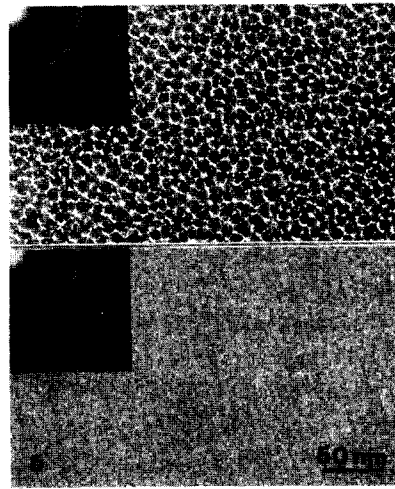


Fig. 1. Surface morphologies and TED of as-deposited $\text{Co}_{87}\text{Zr}_4\text{Nb}_9$ thin films deposited at (a) 0V and (b) -60 V substrate biases.

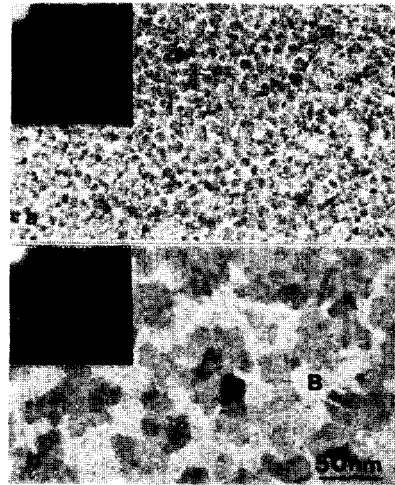


Fig. 2. Surface morphologies and TED of annealed $\text{Co}_{87}\text{Zr}_4\text{Nb}_9$ thin films deposited at (a) 0V and (b) -60V substrate biases.

The films annealed at 390°C for 20min. in vacuum with 1.8 kOe rotating in-plane field.

(그림 2b의 A)은 Co-rich 지역을, 밝은 부분(그림 2b의 B)는 (ZrNb)oxide-rich 지역을 나타내는 것으로 추정되며, 이를 증명하기 위해 windowless detector를 사용한

EDS 분석을 STEM에서 수행하였다.

분석결과(표 1)는 B지역에서는 산소의 양이, A 지역에서는 Co의 양이 각각 많이 검출된 것을 보여준다. 또한 B 지역에서는 산소량이 증가했을 때 Co의 양은 크게 감소하나 Zr이나 Nb의 양은 소량 감소한 것을 알수 있는데, 이는 Zr이나 Nb이 산화물 상태로 남아있기 때문인 것으로 생각된다.

Table 1. The results of compositional analysis of CoZrNb films deposited with substrate bias of -60 V.

Analysis method	Co,Zr,Nb분석(at%)			Co,Zr,Nb,O분석(at%)				
	Co	Zr	Nb	Co	Zr	Nb	O	
ICP-AES	87.22	3.77	9.01	-	-	-	-	
EDS	Area 'A'	87.53	3.82	8.65	72.97	3.15	7.13	16.75
	Area 'B'	84.63	5.10	10.27	51.40	3.07	6.40	39.13

위와같은 실험결과로 볼때, 스퍼터된 비정질 박막의 자기적인 특성은, 자성을 갖는 Co-rich 지역과 비자성의 (ZrNb)oxide-rich 지역의 조성적 불균일을 갖는 박막의 자기적 특성과 연관되어 해석되어야 한다고 결론지을 수 있다.

조성적 불균일이 ultra-soft 한 자성박막 특성에 꼭 필요한 조건인지를 결정하기 위해서 자기이력곡선과 고주파 자화율이 측정되었다. 회전자장 열처리된 300nm 두께의 Co₈₇Zr₄Nb₉ 박막의 자기이력곡선(그림 3)은, 자화용이축 방향의 보자력(H_c)과 자기이방성(H_k)이 각각 0.2 Oe와 0.5 Oe 정도임을 보인다. 또한 M_r/M_s 비의 감소는 수직이방성 성분의 증가를 의미하며, 이는 뒤에 서술될 박막의 자기분포 해석에 큰 도움을 준다.

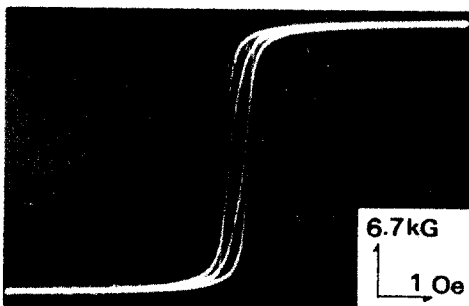


Fig. 3. B-H hysteresis loop of RFA annealed 300 nm thick Co₈₇Zr₄Nb₉ films.

Table 2. Typical magnetic parameters of as-deposited and RFA annealed 300 nm thick Co₈₇Zr₄Nb₉ films.

	H _c (Oe)	H _k (Oe)	M _r /M _s
As-deposited	0.235	13.19	0.95
After RFA*	0.179	0.55	0.75

* RFA at 390°C for 20 min, in vacuum (1×10⁻⁴ Torr) with 1.8kOe rotating in-plane field.

고주파 자화율 χ_i(α)는 측정시 가해지는 직류자계와 교류자계가 서로 수직한 방향에서 측정되는 것이며, α는 직류자계와 자화용이축 사이의 각도이다. (그림 4)

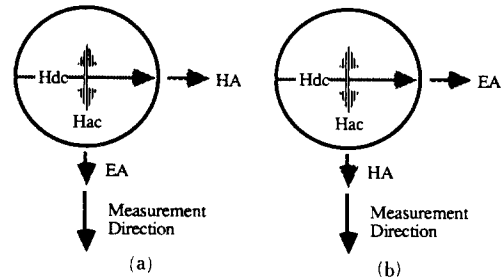


Fig. 4. Geometry of various field directions for susceptibility measurement. (a) $4\pi\chi_i(\pi/2)=4\pi\chi(\pi/2, 0, 0)$ (b) $4\pi\chi_i(0)=4\pi\chi(0, \pi/2, \pi/2)$

그림 5는 회전자장 열처리된 시편의 고주파 특성을 보여주고 있으며, 2 MHz와 200 MHz 사이에서 overdamping 됨을 알 수 있다. 그림 6a-c는 10 MHz에서 측정된 고주파 자화율과 직류자계(-5 Oe부터 5 Oe까지)와의 관계에 대한 측정실험 결과이다. 고주파 자화특성곡선은 직류자계가 증가할때와 감소할 때 가역적(reversible)으로 거의 동일하게 나타나며, 연속곡선을 그린다. 특히 그림 6c의 χ_i(0) 곡선이 가역적이고 연속적인것을, 보통의 연자성 박막의 χ_i(0)가 비가역적이고 불연속적인 것과(그림 7) 비교하면, 본 실험에서 사용된 회전자장 열처리된 CoZrNb 박막이 자기적으로 더욱 soft하다는 것을 알수 있다. [2] 측 완전히 등방성인(isotropic) ultra-soft 자성박막은 어느 방향으로 직류자계를 가하더라도 가역적이고 연속적으로 고주파 자화반응을 보이기 때문이다.

위에서 밝혀진 회전자장 열처리된 -60 V biased

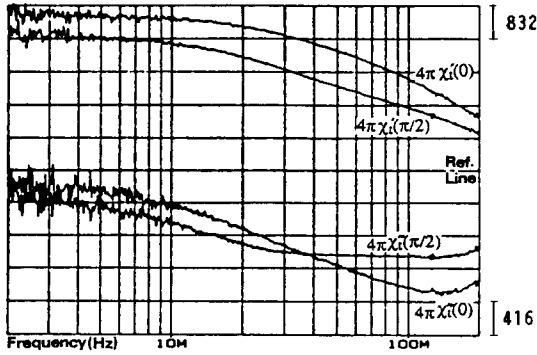


Fig. 5. Typical susceptibility spectra $4\pi\chi_i(\pi/2$ and $0)$ showing the real and imaginary parts above and below the reference line respectively for a $\text{Co}_{87}\text{Zr}_4\text{Nb}_9$ amorphous film ($t=300\text{nm}$).

$\text{Co}_{87}\text{Zr}_4\text{Nb}_9$ 비정질 박막의 ultra-soft 한 성질은 다음과 같은 조건에 의해 만족된다.

- (1) $H_c=0.18\text{ Oe}$, $H_k=0.55\text{ Oe}$, $M_r/M_s=0.75$ (표 II)
- (2) 고주파 자화 특성곡선이 overdamping 된 relaxation type(그림 4).
- (3) 직류자계에 따른 고주파 자화를 특성곡선이 가역적이고 연속적임(그림 6).

그림 4의 overdamping 된 특성곡선은 자기 spin의 균일한 회전(uniform rotation)을 갖는 박막의 선형적인 형태로 모든 방향으로의 반자장계수(demagnetizing factor)가 무시되고 ($D_x=D_y=D_z=0$) damping 계수가 클때 형성된다. 또한 그림 6의 특성곡선은 외부자장에

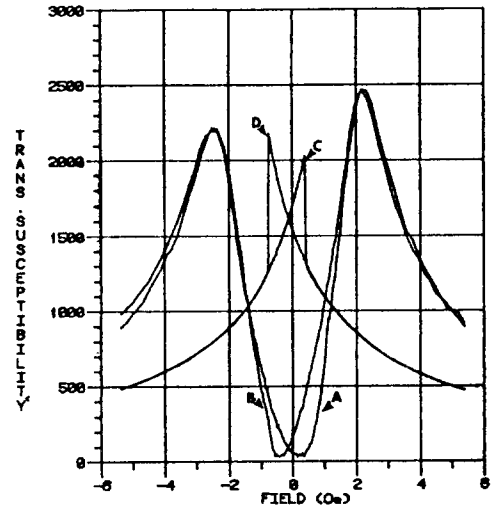


Fig. 7. Typical susceptibility spectra with DC bias field at 10 MHz of soft magnetic film. Curves A and C for increasing H_{dc} and curves B and D for decreasing H_{dc} .

Curves A and B for $4\pi\chi_i(\pi/2)$ and curves C and D for $4\pi\chi_i(0)$

따른 vortex의 자화분포(magnetization distribution)가 가역적이고 연속적으로 이동할 때 발생된다. (그림 8) 따라서 ultra-soft 박막의 자화분포는 그림 9에서와 같이 vortex의 집합으로 추정된다. [2, 8] 이러한 경우, 평면 상으로는 자화분포가 거의 등방성이며, 평면 반자장 계수는 vortex 사이의 계면에서 flux closure에 의해 거의

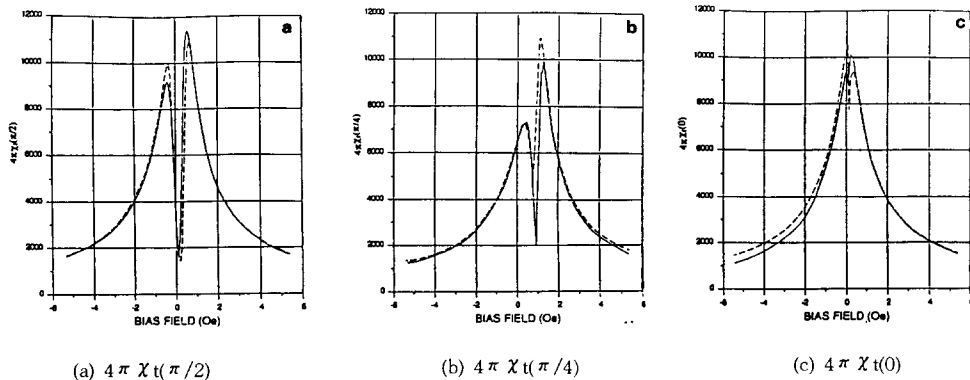


Fig. 6. Susceptibility spectra with DC bias field at 10 MHz of a $\text{Co}_{87}\text{Zr}_4\text{Nb}_9$ amorphous film. Broken and solid curves for increasing and decreasing DC field, respectively.

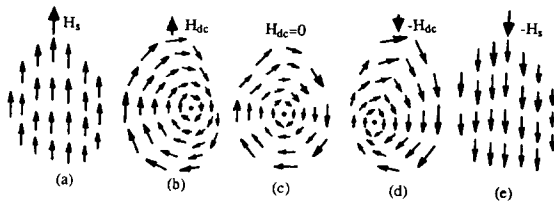


Fig. 8. Two-dimensional array of spins in a vortex at various DC bias fields.

- (a) $H_{dc} = H_s$, saturation state
- (b) $0 < H_{dc} < H_s$, buckled state
- (c) $H_{dc} = 0$, remanent state
- (d) $-H_s < -H_{dc} < 0$, buckled state
- (e) $-H_{dc} = -H_s$, saturation state after switching

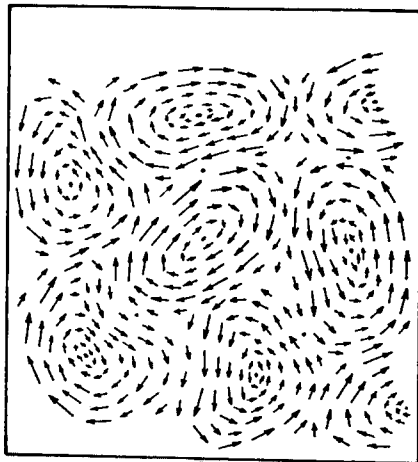


Fig. 9. Proposed two-dimensional array of non-uniform magnetization distributions at remanent state in the film with heterogeneous structures.

무시된다. (즉 최소 exchange coupling energy) 또한, 박막에 수직한 방향으로의 반자장은 각 vortex 중심의 Bloch point에서 flux reversal에 의해 거의 무시될 수 있다. (즉 최소 magnetostatic coupling energy)

Vortex 사이의 magnetostatic energy와 exchange energy가 무시될 정도로 작고, 각 vortex 고유의 자기이방성이 불규칙한것을 볼때, 그림 9의 자화분포는 ultra-soft 박막의 미소한 자기이방성을 만족시킨다,

그림 9와 같은 vortex는 많은 Co-rich 입자들로 구성되어 있으며, 자기적인 특성 조건은 Co-rich 지역으로부터

발생되는 것이라고 여겨진다. [8] 박막 전체가 균일한 조성으로 이루어져 있는 경우 앞에서 밝혀진 ultra-soft의 세가지 조건이 얻어질 수 없었다. 그러나 회전자장 열처리하여 조성적 불균일구조가 형성되면 exchange energy가 최소화되고, Co-rich 입자들은 서로 집합체를 이루어 magnetostatic energy를 최소화하기 위한 vortex를 형성하게 된다.

IV. 결론

본 실험에서는 CoZrNb 합금의 스퍼터링 박막과 회전자장 열처리로부터 종래에는 볼 수 없었던 극히 soft한 (ultra-soft) 연자성 박막을 제조하였으며, 이를 실험적으로 분석하였다. 스퍼터링에 의해 형성된 $Co_{87}Zr_1Nb_2$ 비정질 박막을 회전자장 열처리하면, 조성적으로 불균일한 상태, 즉 Co-rich 입자지역과 (ZrNb)oxide-rich 입자 지역으로 분리되어 나타나는 것을 관찰하였다. 이러한 박막의 자기적 특성은, 보자력과 자기이방성이 매우 작고, overdamping 된 고주파 자화특성을 보이며, 직류자계에 따른 자화율 특성곡선이 가역적이고 연속적이다. 위와 같은 ultra-soft한 자성박막의 특성들은 exchange coupling energy와 magnetostatic coupling energy가 최소화 되도록 Co-rich 입자들이 vortex와 같은 자기분포를 형성하기 때문인 것으로 설명되었다.

참고 문헌

- [1] I. S. Jeong, A. P. Valanju and R. M. Walser, J. Appl. phys. **64**, 5679(1988).
- [2] I. S. Jeong and R. M. Walser, IEEE Trans. Magn. **MAG-25**, 3366(1989).
- [3] A. P. Valanju, I. S. Jeong, D. Kim and R. M. Walser, J. Appl. Phys, **64**, 5443(1988).
- [4] I. S. Jeong, Proc. 1st Korea-Japan Joint Symposium on Dry Process Technology on New Materials, Oct. 1990, Seoul, Korea
- [5] Y. Shimada, Phys. Stat. Sol.(a) **83**, 255(1984). IEEE Trans. Magn. **MAG-22**, 89(1986).
- [6] E. Louis, I. S. Jeong and R. M. Walser, J. Appl. Phys. **67**, 5117(1990).
- [7] C. A. Grimes, P. Trouilloud and R. M. Walser, IEEE Trans. Magn, **MAG-24**, 603(1988).
- [8] 정인섭, 한국자기학회 추계 논문발표대회 제출 1991, 11

Study on Heterogeneous Structures and High-Frequency Magnetic Properties of Amorphous CoZrNb Thin Films

In-Seop Jeong

Samsung Electro-Mechanics Co. Ltd. R&D Center

Jae-Hun Hur

Samsung Advanced Institute of Technology

(Received 3 September 1991)

Structural and compositional heterogeneities of sputter deposited, amorphous $\text{Co}_{87}\text{Zr}_{11}\text{Nb}_2$ thin films were investigated using TEM and EDS with windowless detector. The films deposited with substrate bias and annealed in rotating magnetic field showed two amorphous phases of Co-rich region and (ZrNb)oxide-rich region, and revealed 'ultra-soft' magnetic properties. Reversible bias-responses and overdamped frequency responses, along with small H_c , H_k and M_r/M_s ratio, give the possibility of ultra-soft magnetic behavior for CoZrNb thin films. We proposed the vortex type magnetization distribution in remanent state which was correlated with the thin film heterogeneity. Then, the ultra-soft characteristics of the compositionally heterogeneous films were explained by the spin vortices that minimized the total magnetostatic and exchange coupling energies.