

Pd/Co 다층박막의 구조 및 자기적 특성에 미치는 기판온도 및 열적안정성에 관한 연구

하용철 · 김상록 · 이성래

고려대학교 금속공학과

서울특별시 성북구 안암동 5가 1번지, 136-701

김창수

한국표준과학연구원 소재특성평가센터

대전시 유성구 도룡동 1번지, 305-626

(1993년 10월 28일 받음)

Pd/Co 다층박막을 동시열증착장치로 제작하여, 토모크 자력계, 홀 효과 측정장치 및 X-선 회절기를 이용하여 기판 온도, Pd하지층에 따른 구조적 자기적 및 열적 특성변화를 연구하였다. 기판온도가 증가함에 따라 150 °C 까지는 계면구조 및 각 층의 결정성이 향상되고, (111) 집합조직이 발달되었으며 따라서 계면자기이방성 및 수직자기 이방성에너지는 증가하였다. 그러나 보자력은 감소하였는데 이는 입자의 성장으로 인한 자구벽 고착효과 감소에 기인된 것으로 보이며 Pd하지층이 두꺼울 수록 다층박막의 입자크기는 컸다. 200 °C 이상에서는 계면에서 상호확산에 의하여 다층막의 구조의 열화는 촉진되었다. 열처리 초기에 주 피이크 강도의 변화는 컸으며 그후부터는 작은 폭으로 감소하였다. 초기의 큰 강도 변화는 구조이원들의 현상에 기인된 것으로 추측되며 그 후는 확산에 의해서이다. 다층박막의 상호확산에 필요한 활성화 에너지는 14.9 KCal/mole·K 였다.

I. 서 론

Pd/Co 및 Pt/Co 다층박막은 현재 광자기(Magneto-Optic) 기록매체로 실용화되고 있는 희토류-천이 금속 비정질 합금박막에 비하여 화학적으로 안정하고 [1, 2] 기록밀도가 증가되는 레이저의 단파장 영역[3]과 정보의 빠른 기록을 위한 얇은 박막두께 (~150 Å)에서 Kerr 회전각(θ_K)이 증대되고[4-7] 이력곡선의 각형성이 향상되는 특징이 있으므로 Pd/Co 다층박막은 차세대 광자기 기록매체로 전망이 매우 밝다.

이들 다층박막의 자기적 특성 특히 수직자기이방성과 보자력은 Co 층의 두께 및 구조적 특성에 민감하다. 일반적으로 Co가 8 Å 이하에서 수직자기이방성을 나타내고[8-10] 1-2 원자층에서 최적 수직이방성을 보인다 [7]. Pd/Co 다층박막의 성장시 Pd은 fcc<111> 방향으로, Co는 hcp<001> 방향으로 박막에 수직하게 성장된다[11-14]. 광자기기록재료 응용에 있어서 이 다층막 재료의 단점중 하나는 보자력이 비교적 작다는 점으로서 이의 개선이 요구된다. Pd/Co 다층박막의 계면에는 Pd과 Co간의 격자상수 차에 의한 변형과 구조적 및 조성적 거칠기(roughness)등이 존재하게 될 것이며

[15-18] 이러한 계면에서의 결합 정도와 성장 집합조직(texture)등은 보자력과 수직자기이방성(K_u)등의 자기적 성질에 지대한 영향을 끼친다.

계면에서의 결합 정도 및 집합조직은 증착시의 기판 온도, Pd 하지층 두께, 기판의 종류 및 방향성에 의해 좌우된다. 박막 제작시 기판에 증착되는 원자의 이동도는 기판의 온도에 의해 영향을 받게되고, 이것은 증착되는 다층박막 각층의 균질성, 결정성, 계면의 날카로움, 집합조직의 발달 및 입자 크기등에 영향을 준다. fcc Pd(111) 면과 hcp Co(002) 면의 d-spacing은 각각 246 Å, 2.035 Å으로 Pd과 Co가 초격자구조를 형성할 때 격자상수 차이로 인하여 Co층이 2원자층 이하에서는 인장 변형을 받으며 이것이 수직자기이방성에 기여한다 [17, 18]. Pd 하지층은 계면의 결합을 줄여 정합길이 길어지고 (111) 집합조직을 발달시킴으로써 수직자기이방성과 보자력의 향상을 가져온다[7, 18].

Pd/Co계는 평형상태에서 전율고용체이므로 인위적으로 만든 층상구조의 다층박막은 계면에너지가 높은 준안정상태이므로 상호확산에 의해 평형상태로 돌아가려는 구동력이 크다. 따라서 자기적 광자기적 성질의 열화 정도나 재료의 수명을 예측하기 위해서는 Pd층과

Co층 간의 상호확산에 의한 열적 안정성에 관한 연구가 매우 중요하다.

본 연구에서는 기판 온도 및 Pd 하지층 두께에 따른 다층막의 결정성, 집합조직 및 계면의 날카로움 변화를 분석하고 보자력 및 수직이방성 에너지등의 자기적 특성에 미치는 효과를 연구하였다. 또한 시효실험을 통하여 다층막의 열적 안정성에 관하여 연구하였다.

II. 실험방법

Pd/Co 다층박막은 순도 99.9 % Co, 99.95 % Pd 을 사용하여 2 대의 수정진자 모니터(XTC)에 의해 각 원소의 증착 속도 및 증착된 두께가 자동 측정 및 제어 되는 동시 열진공 증착장치를 사용하여 다층박막을 제작하였다. 증착진 진공도는 $\sim 10^{-7}$ Torr였으며 증착중에는 $\sim 10^{-6}$ Torr를 유지하였다. 상세한 제작방법 및 조건은 전보와 같다[14]. 증착시 기판온도를 50, 100, 150, 200 °C로 변화시켰고, Pd 하지층 두께를 0~400 Å로 변화시켰으며, 기판은 슬라이드 유리, Si(111), 및 Si(100) 웨이퍼를 사용하여 다층박막을 제작하였다.

XRD로써 대각영역의 주 피이크로 구조분석을 하였고 이때 사용한 X-선 회절기는 리가쿠사 회절기 (Geiger flux, model 2023)이며 사용한 X-선은 Cu K_{α} ($\lambda=1.542$ Å)이다. 실험적으로 측정된 피이크의 위치와 강도 및 FWHM (Full Width at Half Maximum)을 이상적 초격자 구조에서 계산한 값과 비교 분석하여 Pd/Co 다층박막 결정성 및 계면의 결합 정도를 예측하였으며 분석방법은 이전 연구와 같다[14, 18]. FWHM으로 부터 Scherrer식을 이용하여 박막면에 수직한 정합길이(coherent length)를 계산하였고 [18] 투과 전자현미경(JEM-1200EX)으로 기판 온도 및 Pd 하지층 두께에 따른 Pd/Co 다층박막의 미세 구조를 분석하였다.

K_u , M_s 는 토오크 자력계를 이용하여 상온에서 구하였으며 홀 효과를 이용하여 홀 이력곡선을 얻어 보자력 및 자기상태를 분석하였다. 상세한 토오크 자력계 조건 및 홀 효과의 측정조건은 전보에서 보고한 바와 같다 [19, 20].

Pd/Co의 원자층 수가 4/1인 박막에 대하여 Ar 분위기에서 시효처리를 하여 각 온도·시간에서의 XRD 주 피이크 강도 변화를 분석하였다. 이로부터 200, 250, 300 °C의 각 시효온도에서 Pd/Co 다층박막의 유효 확산계수를 구하였고 또 확산에 필요한 활성화 에너지를 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 유리 기판위에 제작한 Pd/Co = 9 Å / 2.5

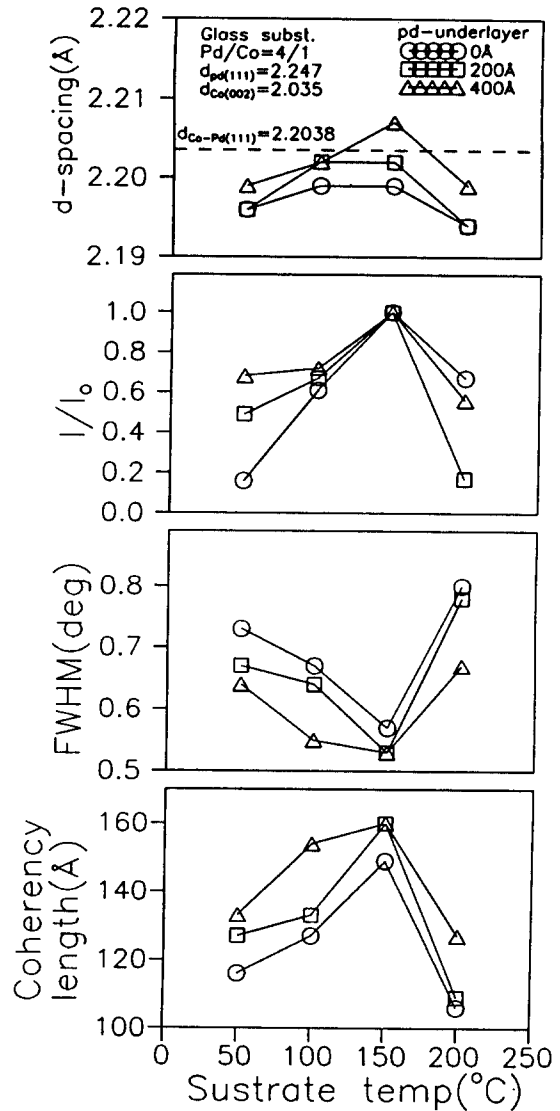


Fig. 1. Variation of d-spacing, intensity, FWHM and coherent length as functions of the substrate temperatures and thickness of Pd underlayer in Pd₄/Co₁ multilayers (number 4 and 1 denote the number of atomic layer)

Å 다층박막의 기판 온도에 따른 Pd/Co(111) 주 피이크의 d-spacing, 강도, FWHM 및 정합길이 변화를 나

타낸 것이다. 기판온도 150 °C까지는 주 피이크의 d-spacing이 증가하며 이상적 초격자 구조를 가정하여 식 $d' = (n_{Co} d_{Co} + n_{Pd} d_{Pd}) / (n_{Co} + n_{Pd})$ 으로 구한 평균구조의 면간거리(d')에 근접한다. 여기서 d_{Co} 는 hcp Co(002)의 면간거리, d_{Pd} 는 fcc Pd(111)의 면간거리, n_{Co} 와 n_{Pd} 는 한 주기 내에서 Co, Pd의 층 수이다. 이는 증착시 원자들의 표면 이동도가 향상되어 다층막 구조가 이상적 구조에 근접하고 있음을 시사한다. 특히 Pd 하지층이 400 Å인 경우 이상적 초격자 구조에서 계산한 d-spacing 2.2038 Å보다 크게 나타나고 있으며 이는 이전의 연구에서 밝힌 바와 같이[22] Pd층 위에 증착된 Co는 Pd(111)과 정합 구조를 이루며 인장 변형을 받고 있기 때문이다. Pd하지층이 두꺼워지면 Pd층의 결정성이 향상되어 Co의 변형이 더욱 커지며 Pd과 정합구조를 이루므로써 d-spacing은 Pd의 d-spacing에 더 근접하게 된다. 또한 Pd하지층은 계면의 결함을 줄이고 각 층의 결정성 및 (111) 집합조직을 발달시킨다[7, 14]. 기판 온도가 상승함에 따라 피이크의 강도 또한 증가하여 기판 온도 150 °C일 때 가장 큰 강도와 최소치의 FWHM 및 최대의 정합길이를 나타낸다. 즉 기판 온도 150 °C에서 (111) 방향성, 계면의 날카로움 및 각 층의 결정성이 가장 향상되고 Co층과 Pd층의 정합구조가 가장 잘 발달되어 있음을 보여 준다. 특히 하지층이 400 Å인 경우 정합길이가 160 Å, 즉 약 15개 주기두께로 정합성이 유지되고 있다. 그러나 기판온도 200 °C에서는 d-spacing, 강도 및 정합길이가 감소하고 FWHM은 증가되는데 이는 계면에서 확산에 의한 층상구조의 열화가 진행됨을 보여준다.

Fig. 2는 기판 온도 및 하지층 두께 변화에 따른 K_u 및 계면이방성 에너지(K_s)의 변화이다. 기판 온도가 상승함에 따라 K_u 및 K_s 는 증가하여, 150 °C에서 최고치를 보인 후 200 °C에서 감소하고 있다. K_u 는 K_s 에 의해 좌우되며 Pd-Co 쌍의 이방성 분포에 의한 Neel형 계면이방성[21]과 위에서 언급한 격자상수 차이에 따른 변형에 의한 자기탄성 이방성(Magnetoelastic anisotropy)이 기여를 하는 것으로 알려져 있다[14, 22]. 따라서 Pd/Co 계면의 조성 및 구조적 날카로움이 좋고 (111) 집합조직이 [23] 발달할 수록 K_s 는 증가하게 되어 K_u 는 증가한다. 200 °C의 경우 Pd/Co 계면에서 상호확산이 일어나므로 계면이방성 에너지의 감소로 K_u 는 감소한다. 하지층이 두꺼울수록 150 °C 이상에서 K_u 의 감소폭이 작아지고 있다. 이 결과로부터 Pd/Co 계면은 150 °C에서 가장 날카로워짐을 알 수 있고, 이 결과는 앞에서 XRD를 통해 살펴본 구조분석 결과와 잘 일치하고 있다.

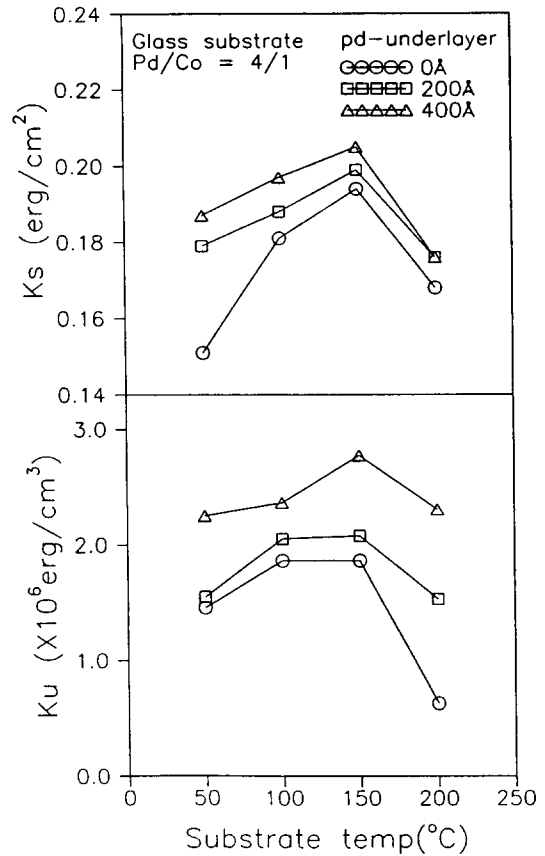


Fig. 2. Variation of a) surface anisotropy energy K_s and b) perpendicular anisotropy energy K_u as functions of the substrate temperatures and thickness of Pd underlayer in Pd4/Co1 multilayers

Fig. 3은 유리 기판위에 제작한 Pd/Co = 9 Å/2.5 Å 다층막의 기판 온도 변화에 따르는 보자력(H_c)의 변화를 나타낸 것이다. Pd하지층이 없는 경우를 제외한 나머지의 경우 기판 온도가 증가함에 따라 보자력이 감소하고 있다. 기판온도 150 °C까지는 계면의 결함이 감소하여 날카로워지고 (111) 집합조직의 발달로 K_s 및 K_u 가 증가되었으므로 일반적으로 보자력도 증가되리라 예측된다. 그러나 보자력의 변화는 반대의 결과를 보여주고 있다. 현재까지 보고된 연구결과를 종합하여 보면 보자력 증가에 미치는 요인으로써는 위에서 언급한 바와같이 조성 및 구조적 계면의 날카로움, (111) 집합조직의 발달과 자기벽이동을 방해할 수 있는 구조로써 치밀한 주상구조(columnar structure)가 효과적이며 따라서 주상구조의 크

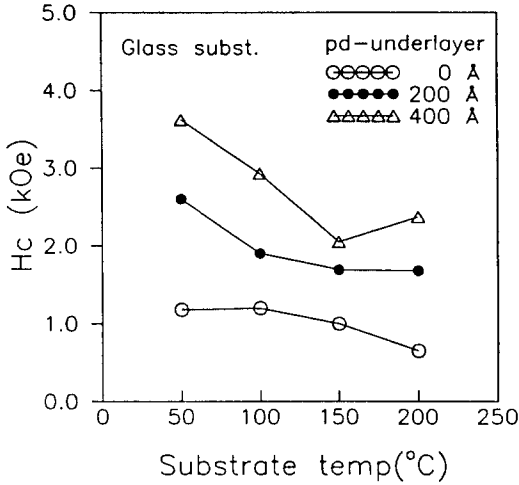


Fig. 3. Variation of coercivity as functions of the substrate temperatures and thickness of Pd underlayer in Pd₄/Co₁ multilayer

기가 작을수록, 즉 입자의 크기가 작을수록 보자력의 증가를 기대할 수 있다. Suzuki[24] 등은 Pt /Co다층막에서 자구벽 고착이 보자력의 주된 기구이며 고착자리(pinning site)의 크기가 수Å일때 즉 계면이 날카로울수록 가장 효과적으로 보자력이 증대됨을 밝혔다.

Fig. 4는 Pd 하지층이 없는 경우에서 기판 온도에 따른 Pd /Co 다층막의 명시야상을 보여준다. 전형적인 미세 다결정 구조의 조직을 보여주고 있으며, 기판 온도가 증가함에 따라 입자 크기가 증가하고 있다. Fig. 5에는 각각의 조건에서 구한 입자 크기의 변화를 나타내었다. Co의 경우 단자구 형성의 임계크기는 약 100 Å으로써[25] 그 이상의 크기에서는 다자구를 형성한다. 단자구 임계크기에서는 역자구의 형성이 주로 자구회전에 의해서 이루어지므로 보자력이 최대치를 보이며, 그 크기 이하에서는 열적 교란 효과에 의해 보자력이 감소하고, 그 크기 이상에서는 다자구형성으로 인해, 역자구 형성이 주로 자구벽 이동에 의해 이루어지므로 또한 보자력이 감소한다. 따라서 입자의 크기가 약 100 Å 까지는 입자 크기가 커지면 보자력이 증가하는 구간이고, 100 Å 이상에서는 다자구를 형성하므로 보자력은 감소하고 있다. 하지층이 없는 경우 100 °C 미만에서는 보자력이 약간 증가하며 이는 Co의 크기가 단자구 임계크기 이하의 크기로 존재하기 때문이다. Pd 하지층이 있는 경우에는 모든 기판 온도에서 Co의 크기가 단자구 임계 크기보다 크므로 기판 온도가 증가함에 따라 입자가 성장하여 보자력은 감소하게 된다.

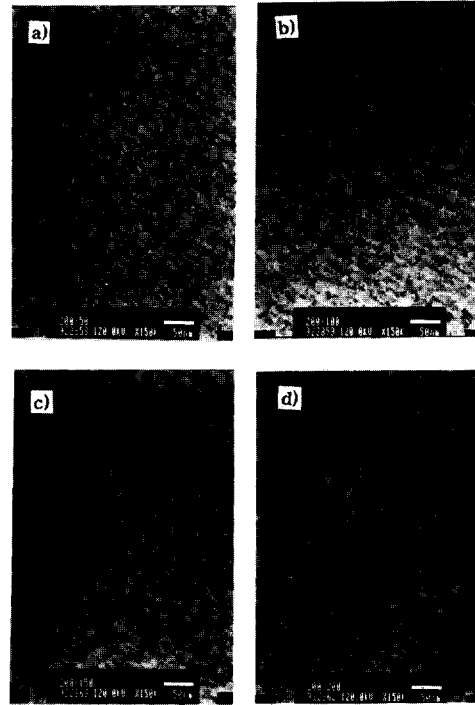


Fig. 4. Bright field images of Pd₄/Co₁ multilayers as a function of the substrate temperatures, a) 50 b) 100 c) 150 d) 200 °C

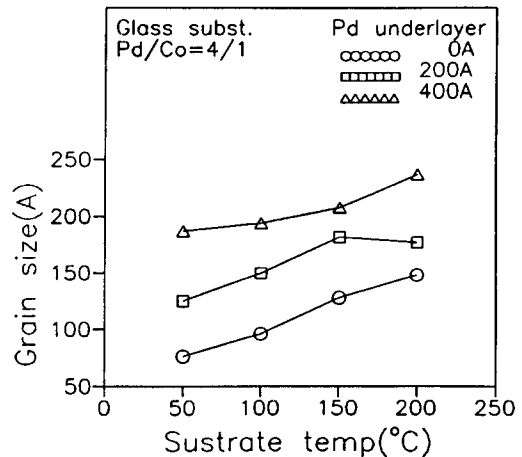


Fig. 5. Grain size variation as functions of the substrate temperature and Pd underlayer thickness in Pd₄/Co₁ multilayers.

Fig. 6은 Pd/Co 다층박막을 Ar 분위기 내에서 시효 처리한 후, 시효시간에 따른 XRD 주 피이크의 강도 변화

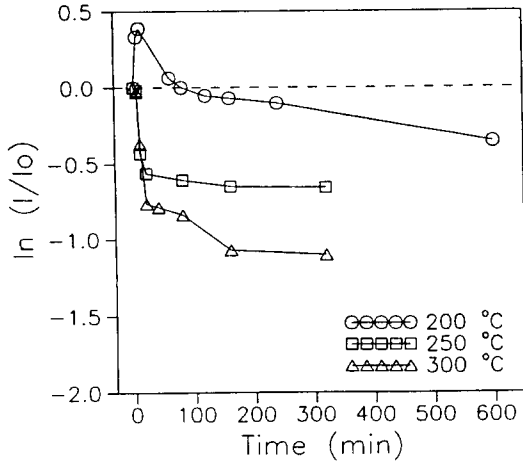


Fig. 6. Normalized XRD intensity variations of the main peaks as a function of aging temperatures in Pd4/Co1 multilayers.

를 살펴본 것이다. 시효온도가 250 °C, 300 °C 인 경우 초기에서는 피이크의 강도가 급격하게 감소하고 있으며, 그 후의 구간에서는 완만하게 감소하고 있다. 초기에 피이크의 강도가 급격하게 감소하는 것은, 이 구간에서는 구조이완(structural relaxation) 등에 의한 원자들의 재배열 등이 일어나기 때문이며[28], 그 이후 구간에서는 상호확산에 의하여 층상구조의 열화가 진행된다. 기판 온도 200 °C에서는 오히려 초기에 강도가 증가하고 있으며, 이는 FWHM도 감소하고 있는 것으로 볼 때 초기에는 계면결함이 제거된 것에 기인된 것으로 보이며 그 이후부터는 확산에 의한 층상구조의 열화가 진행된다. Pd/Co 다층박막의 유효 확산계수, D는 200 °C인 경우는 $9.62 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 250 °C인 경우는 $2.58 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이고 300 °C의 B 구역에서는 $2.58 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{sec}$, C 구역에서는 $9.68 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 을 얻었다. Bröeder는 [26] 300 °C일때 B구역에서 $1.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{sec}$, C 구역에서는 $3.1 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 을 얻었다.

Fig. 7은 앞에서 구한 유효 확산계수를 온도 변화에 따라 Arrhenius 함수에 적용하여 직선의 기울기로써 Pd/Co 다층박막의 확산에 필요한 활성화 에너지를 구하였다. 이렇게 하여 구한 활성화 에너지는 14.9 KCal/mole·K(1.29 eV)였으며, Bröeder[26]의 경우는 1.1 eV다.

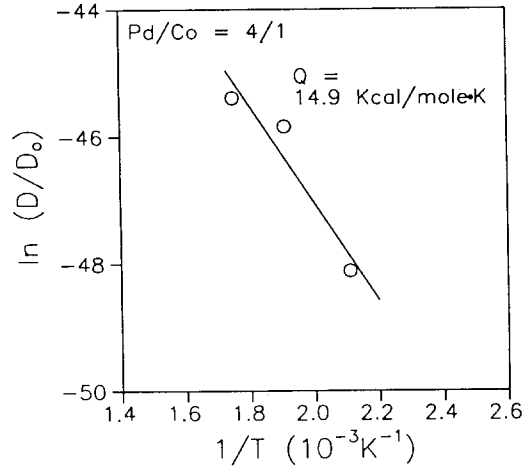


Fig. 7. Arrhenius plot for interdiffusion in Pd4/Co1 multilayers.

IV. 결 론

본 연구에서는 열진공증착에 의해 제작한 Pd/Co다층박막에서 기판온도, Pd하지층, 시효효과에 대하여 구조 및 자기특성의 변화를 연구하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 기판온도의 영향은 구조적으로 Pd하지층의 효과와 동일하게 150 °C까지는 계면의 결합이 감소하고 각층의 결정성과 (111)집합조직이 발달한다.
2. 기판 온도 150 °C까지는 Pd/Co 다층박막의 계면의 구조 및 (111)집합조직의 발달로 계면자기이방성 및 수직자기이방성 에너지가 증가하나 보자력은 감소하였다. 이는 입자의 성장이 주된 원인으로 보이며 Pd하지층이 두꺼울수록 다층막 입자의 크기는 증가된다.
3. 시효온도 200 °C 이상에서 다층막의 층상구조의 열화가 촉진되며 Pd/Co 다층박막의 유효 확산계수 D는 200, 250, 300 °C의 경우 각각 9.62×10^{-20} , 2.58×10^{-20} , $3.55 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 였으며, 확산에 필요한 활성화 에너지는 14.9(1.29 eV) KCal/mole·K였다.

후 기

본 연구는 1992년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비의 지원에 의하여 수행된 결과의 일부이며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] S. Hashimoto, Y. Ochiai, and K. Aso, J. Appl. Phys., **67**, 2136(1990).
- [2] W. B. Zeper and F. J. A. M. Greidanus, J. Appl. Phys., **63**, 4971(1988).
- [3] K. Nakamura, S. Tsunashima, S. Iwata and S. Uchiyama, IEEE Trans. Magn., **MAG-25**, 3758(1989).
- [4] S. Hasimoto and Y. Ochiai, J. Magn. Magn. Mat., **88**, 211(1990).
- [5] Y. Ochiai, S. Hashimoto and K. Aso, IEEE Trans. Magn., **MAG-25**, 3755(1989).
- [6] S. C. Shin and A. C. Palumbo, J. Appl. Phys., **67**, 317(1990).
- [7] Y. S. Park and S. R. Lee, Korean Appl. Phys., **6**, 244(1993).
- [8] P. F. Carcia, J. Appl. Phys., **63**, 5066(1988).
- [9] S. Hashimoto, Y. Ochiai and K. Aso, J. Appl. Phys., **66**, 4909(1989).
- [10] H. J. G Draaisma, W. J. M. de Jonge, and F. T. A. den Broeder, J. Magn. Magn. Mat., **66**, 351(1987)
- [11] N. Sato, J. Appl. Phys., **64**, 6424(1988).
- [12] S. Tsunashima and K. Nagase, IEEE Trans. Magn., **MAG-25**, 3761(1989).
- [13] S. Tsunashima, K. Nagamura and S. Uchiyama, IEEE Trans. Magn., **MAG-26**, 2724(1990).
- [14] Y. S. Park and S. R Lee, J. Korean Inst. Met. Mater., **31(8)**, 1029(1993).
- [15] H. Awano, Y. Suzuki and A. Itoh, IEEE Trans. Magn., **MAG-26**, 2742(1990).
- [16] J. P. Locquet, D. Neerinck and I. K. Schuller, Phys. Rev., **38**, 3572(1988).
- [17] W. Sevenhans, M. Gils, H. Homma and I. K. Schuller, Phys. Rev., **34**, 5955(1986).
- [18] Y. S. Park and S. R. Lee, J. Korean Inst. Met. Mater., **30**, 160(1992).
- [19] J. D. Chung, S. Y. Hwang, S. H. Lee, and S. R Lee, New Phys., **30**, 595(1990).
- [20] S. R. Lee and I. K. Kim, Korean Appl. Phys., **3**, 555(1990).
- [21] L. Neel, J. Phys. Rad., **15**, 225(1954).
- [22] F. J. A. den Broeder and H. C. Donkersloot, J. Appl. Phys., **61**, 4317(1987).
- [23] Z. G. Li and P. F. Carcia, J. Appl. Phys., **71**, 842(1992); S. J. Greaves, A. K. Petford-Long, Y. -H. Kim, R. J. Pollard, P. J. Grundy and J. P. Jakubovices, J. Magn. Magn. Mat., **113**, 63(1992).
- [24] T. Suzuki, H. Notarys, D. C. Dobbertin, C. -J. Lin, D. Weller, D. C. Miller, and G. Gorman, IEEE Trans. Magn., **MAG-28**, 2754(1992).
- [25] B. D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley, 1972, pp. 387.
- [26] F. J. A. den Broeder, D. Kuiper and H. J. G. Draaisma, IEEE Trans. Magn., **MAG-23**, 3696(1987).

Thermal Stability and the Effect of Substrate Temperature on the Structural and Magnetic Properties of Pd /Co Multilayer Films

Yong-Chul Ha, Sang-Rok Kim, and Seong-Rae Lee

Department of Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

Chang-Soo Kim

Korea research Institute of Standards and Science, Materials Evaluation Center, Taejon 305-606, Korea

(Received 28 October 1993)

The effects of the substrate temperature and the Pd underlayer on the structure and the magnetic properties of Pd /Co multilayer films prepared by the thermal evaporation were studied. As the substrate temperature increases up to 150 °C, the crystallinity of sublayers, (111) texture and the interface sharpness of Pd /Co multilayers were improved due to the enhanced mobility of adatoms. As results of that, the perpendicular and surface anisotropy energies were increased but the coercivity was decreased because the pinning sites of domain wall decreased due to the grain growth. The grain size of the multilayers increased with Pd underlayer thickness. Thermal degradation was enhanced at above 200 °C due to interdiffusion at the Pd /Co interface. The intensity of the main diffraction peak rapidly decayed in the initial stage of aging and then decreased slowly. The rapid change of the intensity in the initial stage was speculated to be due to the structural relaxation phenomena and the later stage change was due to the interdiffusion. The activation energy for the interdiffusion in Pd₄ /Co₁ multilayers was 14.9 KCal /mole·K.