

## 증착법으로 제조한 MnSbPt 합금박막의 자기광학적 특성

이경재 · 송영민 · 김종오  
충남대학교 공과대학 재료공학과

### Magneto-Optical Properties of MnSbPt Thin Films Prepared by Thermal Evaporation

K. J. Lee, Y. M. Song and C. O. Kim

Department of Materials Engineering, Chung-Nam National University

**초 록** 증착법을 이용해 증착시 기판의 온도를 변화시키면서 MnSbPt 합금 박막을 만들고 이를 열처리 한 후 나타나는 자기 및 자기광학적 성질을 조사하였다. Mn<sub>45</sub>Sb<sub>45</sub>Pt<sub>10</sub> 조성의 박막에서 0.85°의 높은 Kerr Rotation Angle 값을 나타내고, 또한 광원의 입사각이 단파장으로 이동하여도 우수한 Kerr Rotation Angle 값을 유지함으로써 자기광 재료로서의 기록밀도 향상가능성이 기대된다. 이 재료가 갖고 있는 열악한 자기적성질도 열처리를 통하여 포화자화값과 보자력의 향상 효과를 얻었지만, 자기광 재료가 갖추어야 할 수직자화를 얻기에는 미흡하여 이에 대한 보완이 필요하다.

**Abstract** The magnetic and magneto-optical properties for a series of MnSbPt alloy thin films prepared by thermal evaporation were investigated with special attention to the effect of the post-annealing treatment. It was found that Mn<sub>45</sub>Sb<sub>45</sub>Pt<sub>10</sub> films annealed at 300°C for 4 hours exhibit high Kerr rotation angle of 0.85° at the wavelength  $\lambda=650\text{nm}$ . Furthermore, these films maintain the Kerr rotation angle as high as 0.5° down to  $\lambda=500\text{nm}$ , which suggest that this media holds promise as a potential magneto-optical recording media candidate for the use of blue lasers. The annealing treatment yields significant enhancement of the saturation magnetization and coercive field, but it does not produce the perpendicular magnetization enough for magneto-optical materials, which is to be more studied.

### 1. 서 론

자기광 효과가 큰 수직자기이방성을 가진 자성박막에 레이저를 이용하여 정보를 기록하고 재생하는 자기광 기록 방식<sup>1~3)</sup>은 1950년대 후반부터 연구가 시작되어 현재 IBM의 Chaudhari 등이 개발한<sup>4)</sup> 회토류-천이금속 합금 박막등이 실용화되기에 이르렀다.

자기광 기록기술은 빛을 이용하므로 매체와 헤드간의 마찰에 따른 열화가 없고, 반복기록이 가능하며, 1Gbit이상의 높은 기록밀도를 갖고 있으므로 앞으로 정보저장의 핵심적인 기술이 될 것이다. 자기광 기록매체가 갖추어야 할 일반적인 요구조건은 수직자기 이방성, 큰 Kerr회전각도( $\theta_K$ )와 낮은 Curie온도 및 적당한 보자력 등을 들 수가 있다.

광 기록재료는 최초 MnBi<sup>5)</sup>재료로 부터 현

재 가장 연구가 활발한 Co/Pd, Co/Pt 초격자 다층박막<sup>6,7)</sup>까지 다양하게 있다.

현재까지 연구되어온 재료중 실용화된 Tb-FeCo 합금박막<sup>8)</sup>은 회토류원소의 강한 산화성으로 인해 재료의 성질이 쉽게 변하고,  $\theta_K$ 가 낮아(0.2~0.3°)이를 보완하는데 주력하고 있다.

본 연구에서 선택한 Heusler합금인 PtMnSb 합금계는 Clb구조<sup>9)</sup>를 갖고 bulk에서 0.93°의  $\theta_K$  값을 보인 후 자기광 재료로 주목받기 시작했다.

그 후 많은 연구가 진행됨에도 불구하고 이 재료는 작은 보자력 값과 수직자화를 이루지 못하는 결점을 보이고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 연구로 산소나 질소 분위기에서 열처리<sup>10)</sup> 하거나 다층막<sup>11)</sup>으로 제작하는 방법을 썼지만 큰 진전을 보이지 못했다.

따라서 본 연구에서는 PtMnSb합금계가 fcc

Table 1. Composition(at%) and Thickness of Evaporated thin films measured by SEM and EDS

| sample No.     | temp. of substrate | Composition(at%)                                   | Thickness |
|----------------|--------------------|--|-----------|
| A <sub>1</sub> | as depo.           | Mn <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub>                  | 6000 Å    |
| A <sub>2</sub> | 100°C              | Mn <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub>                  | 5800 Å    |
| A <sub>3</sub> | 200°C              | Mn <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub>                  | 6000 Å    |
| B <sub>1</sub> | as depo.           | Mn <sub>45</sub> Sb <sub>45</sub> Pt <sub>10</sub> | 6100 Å    |
| B <sub>2</sub> | 100°C              | Mn <sub>45</sub> Sb <sub>45</sub> Pt <sub>10</sub> | 5900 Å    |
| B <sub>3</sub> | 200°C              | Mn <sub>45</sub> Sb <sub>45</sub> Pt <sub>10</sub> | 6000 Å    |
| C <sub>1</sub> | as depo.           | Mn <sub>40</sub> Sb <sub>40</sub> Pt <sub>20</sub> | 6000 Å    |
| C <sub>2</sub> | 100°C              | Mn <sub>40</sub> Sb <sub>40</sub> Pt <sub>20</sub> | 6100 Å    |
| C <sub>3</sub> | 200°C              | Mn <sub>40</sub> Sb <sub>40</sub> Pt <sub>20</sub> | 6100 Å    |

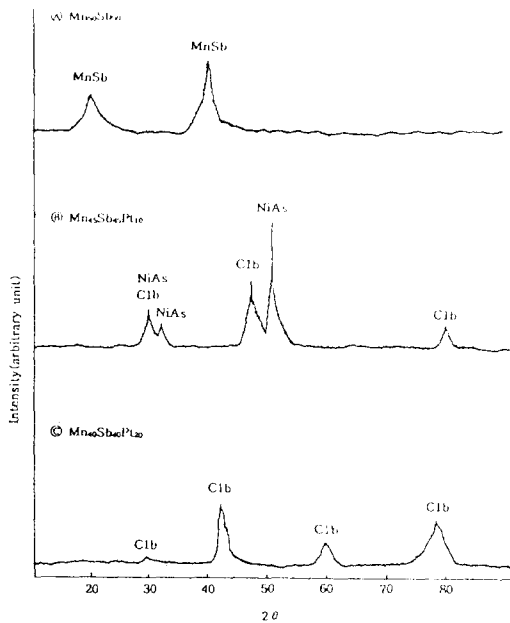


Fig. 1. X-ray Diffraction patterns for the Thin Films after Annealing at 300°C

형태의 Clb구조를 갖기 때문에 낮은 일축자기 이방성을 보인다고 생각하고<sup>12)</sup>, Pt, Mn, Sb 3원 합금의 상태도 상에서 hcp형태의 NiAs구조를 갖는 MnSb합금에 Pt가 치환 고용된 MnSbPt합금박막을 제작하였다. PtMnSb합금과 MnSbPt합금의 차이는 Pt의 조성 20 at%를 기준으로 한다. 이는 이조성을 기준으로 구조적 성질 및 자기적, 광자기적 성질이 변화되기 때문이다. 박막제작시 기판의 온도를 변화시키고, 열처리를 통하여 자기적 성질의 변화와 자기광학적 특성을 알아봄으로써 이 합금이 우수한 Kerr rotation angle( $\theta_K$ )값을 유지하며 열악한 자기적 성질을 개선할 수 있는지

의 가능성을 알아보았다.

## 2. 실험 방법

### 모합금제작 및 기판 세척

모합금은 순도가 각각 99.9% 이상인 재료를 조성 Mn<sub>50</sub>Sb<sub>50</sub>, Mn<sub>45</sub>Sb<sub>45</sub>Pt<sub>10</sub>, Mn<sub>40</sub>Sb<sub>40</sub>Pt<sub>20</sub> at%로 평량하여 Ar가스 분위기에서 고주파 유도 로로 용해하여 제작하였다. 증착시에 기판은 18×18×0.5 t mm의 코닝 글라스를 증크롬산, 반도체용 세척제, 아세톤, 메틸알콜 등을 이용하여 초음파 세척을 한 후 건조하여 사용하였다.

### 증착 및 열처리

제작된 모합금을 가루로 만든 후 텅스텐 boat위에 놓은 후 저항열 증착하였다. 증착시 chamber내의 진공도는 10<sup>-5</sup> Torr를 유지시켰고, 기판의 온도를 상온, 100°C, 200°C로 변화시켜 그 차이를 알아보았다.

증착한 박막을 진공중에서 300°C, 400°C로 각각 4시간씩 열처리하였고 이때의 진공도는 10<sup>-5</sup> Torr를 유지시켰다.

### 박막의 특성분석

제조된 박막의 조성은 EDS로 조사하였고, XRD를 이용해 구조를 분석하였으며, 포화자화값과 보자력 등 자기적 성질은 VSM으로 측정하였다. 파장변화에 따른 자기 광학적 성질은 Xe-Lamp가 부착된 입사파장 가변형 Kerr loop Tracer를 이용해 측정하였다.

## 3. 실험 결과

### 박막의 조성과 구조

SEM과 EDS로 분석한 박막의 조성과 두께는 Table 1. 과 같다.

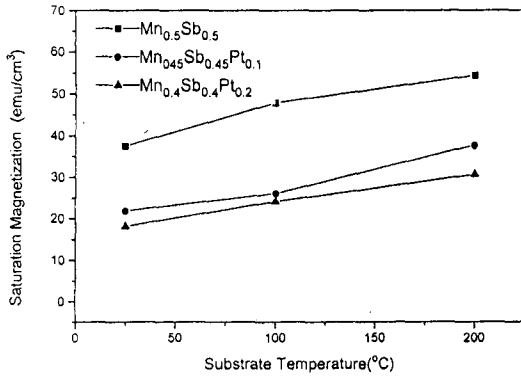


Fig. 2. Change of Magnetization Dependence of Substrate Temperature

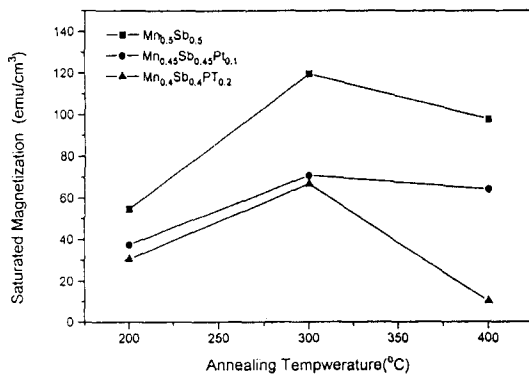


Fig. 3. Saturated Magnetization Dependence on Annealing Temperature (Substrate temp. is 200°C When evaporate)

제조된 박막의 조성과 두께를 일정하게 하기 위하여 증착시 파워와 시간 등 조건을 일정하게 유지한 결과 조성과 두께에서 큰 편차 없이 일정한 박막을 얻었다.

Fig. 1은 300°C에서 4시간 열처리한 각 조성에 대한 박막들의 XRD결과이다. 그림에 나타내진 않았지만 열처리 전에는 거의 peak가 나타나지 않았으나, 열처리 후에는 그림에 나타낸 것처럼 강한 회절 peak를 얻었다. ①의 경우는  $Mn_{50}Sb_{50}$  at% 조성박막의 결과로  $MnSb(NiAs)$  구조만 측정되었고, ②의 경우는  $Mn_{40}Sb_{45}Pt_{10}$  at% 조성으로  $Clb$ 와  $NiAs$  구조가 함께 존재함을 발견하였다. ③의 경우엔  $Mn_{40}Sb_{40}Pt_{20}$  at% 조성으로  $Clb$  구조만이 발견되었다. 이 결과에서 알 수 있는 것은 본 실험에 사용된 Mn-Sb-Pt 합금에서 Pt의 조성을 변화 시킴으로  $NiAs$  구조에서  $Clb$  구조로 변화할 수 있음을 알 수 있다.

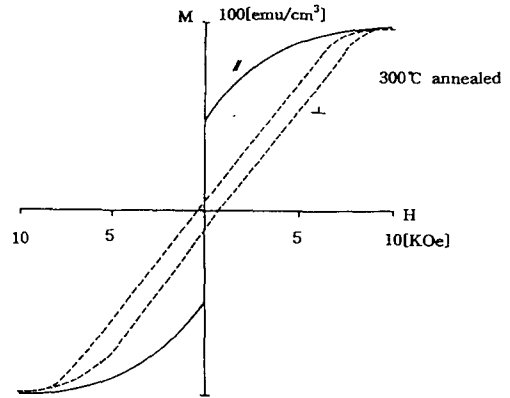


Fig. 4. Magnetization Curves for  $Mn_{45}Sb_{45}Pt_{10}$  Films Evaporated at 200°C Measured by V.S.M // : applied parallel field to film plane ⊥ : applied perpendicular field to film plane

자기적 성질

Fig. 2는 각각 조성이 다른 세모합금을 기관의 온도를 변화시켜가며 증착하였을 때 나타나는 포화자화값의 변화를 VSM을 이용하여 측정한 결과이다. 일반적으로 시편에서 기관의 온도를 높였을 때 포화자화값이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 증착시 입자들이 기관의 온도를 높임에 따라 증착과 동시에 열처리 효과를 가져온 것으로 보여진다. 이 결과와 기관온도를 200°C로 하여 증착한 세 조성의 박막을 다시 300°C, 400°C에서 각 4시간씩 진공중( $10^{-5}$  Torr) 열처리한 박막의 포화자화값을 나타낸 Fig. 3과 비교해 보면 박막이 300°C까지는 열처리 효과에 의해 그 값이 증가하는 경향을 보이고 있으나, 300°C 이상에서는 과시효되어 오히려 값이 감소하고 있음을 알 수 있다. 한편 조성의 변화에 따른

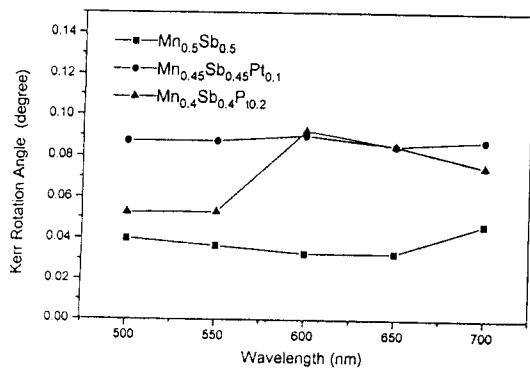


Fig. 5. Dependence of Kerr Rotation Angle on Wavelength for Films Evaporated at Room Temperature.

값의 변화는 Pt의 함량이 증가함에 따라 포화자화값이 감소하는 경향을 보이고 있으며, 이는 앞절에서 언급한 구조와 연관지어 생각해 보면 자기적 성질이 우수한 NiAs구조에서 Clb구조로 변화하기 때문으로 사료된다. Fig. 4는 B조성(Mn<sub>45</sub>Sb<sub>45</sub>Pt<sub>10</sub> at%)박막을 열처리 전과 후를 비교하여 나타낸 자기이력곡선이다. 열처리 전에 비해 열처리 후에 포화자화값과 보자력이 증가했음을 알 수 있다. 이 조성은 결정구조상 NiAs와 Clb구조가 혼재되어 있는 조성으로 다음절인 자기광학적 특성에서 볼 때 Kerr rotation angle( $\theta_K$ )값이 어느 정도 우수하면서 자기적 성질 또한 양호한 조성이다. 이 시편의 단점이 보자력값이 작고(200-300 Oe), 수직자화가 어렵다는 것으로 아직까지 수직자화를 이루었다는 보고가 발표된 적이 없었고, 본 실험에서도 수직자화에는 실패하였으나, 포화자화값이 약간 증가하고, 보자력값이 300°C 열처리시 최대 약 500 Oe까지 향상되는 결과를 얻었다. 이는 조성의 변화와 더불어 열처리 등의 후처리과정을 통해 더욱 큰 보자력값을 얻고, 수직자화의 가능성을 보였다.

#### 자기광학적 성질

Fig. 5는 기판온도를 상온으로 하고 증착한 박막들을 박막의 조성과 레이저의 파장변화에 따른 Kerr rotation angle( $\theta_K$ )이다. 일반적으로 0.1°이하의 아주 적은 값을 보이고 있는데, 이 값은 이미 발표된 sputtering법으로 제조한 박막들에 비해 훨씬 낮은 값을 보이고 있다. 이유로는 증착법으로 제조한 박막이

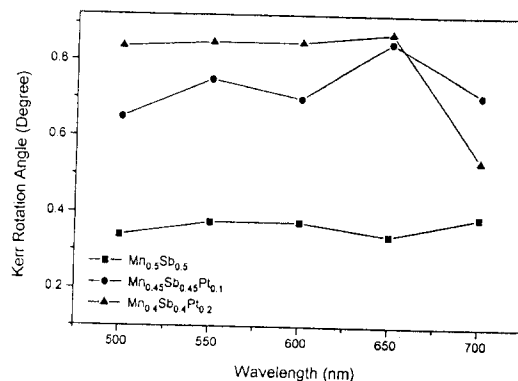


Fig. 6. Dependence of Kerr Rotation Angle on Wavelength for Films Evaporated at 200°C and Annealed at 300°C, 4hrs.

sputtering법에 의해 제조된 시편에 비해 막의 치밀도가 낮아 나타난 것으로 생각된다. 증착법으로 제조한 박막의 치밀도가 낮은 것은 열처리시에 일반적인 대기 중에서 열처리하면 sputtering법으로 제조한 박막은 형태를 유지하나 증착법으로 제조한 박막은 공기와 접촉하여 박막의 표면이 떨어져나가는 현상을 보임으로써도 알 수 있었다. Fig. 6은 기판을 200°C로 가열한 상태에서 증착한 박막을 300°C로 4시간 열처리 후에 측정된 결과로 Fig. 5와 비교하여 Kerr rotation angle( $\theta_K$ )값이 10배 이상 증가한 높은 값을 보이고 있다. 이는 증착시 기판의 온도가 높고 열처리과정을 통해 조직이 치밀화되고, 이 두 결과를 XRD 결과와 비교하여 보면, 열처리 전에는 거의 비정질상태로 peak가 없었으나, 열처리를 통해 결정화가 되고, Kerr rotation angle( $\theta_K$ )값이 큰 Clb구조가 이루어졌기 때문으로 생각된다. 이 두 결과에서 주목할 점은 Mn<sub>45</sub>Sb<sub>45</sub>Pt<sub>10</sub> at%조성의 박막이 현재 상용파장인 633nm뿐만 아니라 그 이하의 파장에서도 우수한 Kerr rotation angle( $\theta_K$ )값을 보임에 따라 자기적 성질이 좀더 개선된다면 차후 기록용량 증대에 효과적인 자기광학재료가 될 수 있다는 것이다.

#### 4. 결 론

실험 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) Mn<sub>40</sub>Sb<sub>40</sub>Pt<sub>20</sub> 조성의 박막을 300°C 열처리 하였을 때 최대 0.87°에 이르는 높은 Kerr ro-

tation angle값을 나타냈다.

2)  $Mn_{45}Sb_{45}Pt_{10}$  조성의 박막은 NiAs와 Clb구조가 혼재하는 조성으로 이 박막을 300°C 열처리 하였을 때 포화자화값과 보자력 값의 증가를 보였으며, 자기광학적 성질에서 광원의 입사파장이 단파장영역으로 이동하여도 0.5° 이상의 높은 Kerr rotation angle값을 나타내었다. 그렇지만 열처리만으로는 수직자화를 이루지 못했기 때문에 이에 대한 보완이 이루어진다면 고밀도 기록재료로 우수한 재료가 될 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

1. M.H. Kryder, J. Appl. Phys., 57(1) 3913 (1985)
2. S.C. Shin. Appl. Phys. Lett., 51(4) 288 (1987)
3. F.J. Gredianus and W.B. Zepper, MRS Bulletin, April (1980) pp.31~38
4. P. Chandhari, J.J. Cuomo, and R.J. Gambino, Appl. Phys. Lett. 22, 337 (1973)
5. W.H.R. Sherwood, F. Foster, and E. Kelly, J. Appl. Phys., 28, 1181 (1957)
6. S.C. Shin and A.C. Palumbo, J. Appl. Phys. 67(1) 317 (1990)
7. S. Hashimoto, Y. Ochiai, and K. Aso., J. Appl. Phys. 67(9), 4429 (1990)
8. S.C. Shin, Journal of Korean Magentics Society. 2 (1992) pp.169~177
9. Migaku Takahashi, H. Shoji, Y. Hozumi, T. Wakiyama, J. Magn. Mater. 131, 6-75 (1994)
10. S.Ohnuma, A. Kunimoto and T. Masumoto, IEEE Trans. Mag. MAG-24 2551 (1988)
11. 國 元晃, 中野内幸雄, 大沼敏弘, 日本應用磁氣學會誌, 14, 157-160 (1990)
12. M. Takahashi, H. Shoji, Y. Hozumi, T. Wakiyama, J. Mag. Mag. Mat'l. 131, 67-75, (1994)