

열처리 효과가 CoTi계 박막의 표면자기특성에 미치는 영향

김약연 · 백종성 · 이성재 · 임우영

고려대학교 자연과학대학 물리학과

충남 연기군 조치원읍 서창동 208, 339-700

이수형

청주대학교 이공대학 물리학과

충북 청주시 상당구 내덕동 36, 360-764

(1997년 2월 18일 받음, 1997년 3월 10일 최종수정본 받음)

열처리 효과가 DC 마그네트론 스파터링 방법으로 제작한 $\text{Co}_{1-x}\text{Ti}_x$ ($X=0.13, 0.16, 0.21$ at. %)계 박막의 표면자기특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 제작된 시료를 150 °C, 175 °C, 200 °C, 225 °C 및 250 °C의 공기 분위기에서 각각 1 시간씩 열처리한 후, 강자성 공명 실험을 통해 관측된 스핀파 공명 흡수선의 거동을 고찰했다. 모든 시료에 대해 다수의 volume mode 스핀파와 한 개 또는 두 개의 surface mode 스핀파가 관측되었는데, 대체적으로 이와같은 현상은 시료 양면의 표면이방성이 0 보다 작은 경우에 나타나는 특성이다. 열처리 온도가 150 °C에서 250 °C로 증가함에 따라 K_{s2} 는 -0.11 erg/cm²에서 -0.25 erg/cm²로 미약하게 감소했으며, K_{s1} 은 0.16 erg/cm²에서 -0.53 erg/cm²로 변화하는 모습을 보였다. 이와 같은 현상은 저온 열처리 과정 (150 °C ~ 200 °C)에서 공기쪽 표면층에 존재하는 Ti이 산화하여 공기쪽 표면층의 Co함량이 증가했고, 고온 열처리 과정 (225 °C ~ 250 °C)에서 Co 원자가 확산하므로써 나타나는 현상으로 해석된다.

I. 서 론

박막의 자기적 특성을 고찰하는 과정에서 표면 자기 이방성 (surface magnetic anisotropy)을 조사하는 일은 시료의 특성을 적절히 설명하는데 매우 중요한 요소 중의 하나이다. 일반적으로 자성박막의 표면 및 계면특성은 SQUID[1], Brillouin Light Scattering (BLS)[2], 그리고 강자성 공명 (FMR: Ferromagnetic Resonance)[3] 실험을 통해 규명되고 있다. SQUID 실험은 그 결과를 분석하는 과정이 비교적 간단한 특성이 있으나, 다양한 두께의 시료를 준비해야 하는 번거로움이 수반하며 박막시료 양면의 특성을 명확히 구분하기 어려운 단점을 지닌다. BLS 방법을 사용하면 시료의 미세 자기 특성에 대한 정보를 얻을 수 있으나, 이 방법은 강한 자기 광 상호작용 (magneto-optic interaction)을 갖는 시료에 대해서만 적용할 수 있으며 저온실험이 어려운 단점이 있다. 한편, 강자성 공명 흡수선은 자성박막의 경계조건에 민감한 특성을 가지므로 강자성 공명 실험은 자성박막의 표면특성을 조사하는데 매우 유용한 방법으로 활용된다. 1948년 Kittel[4]은 자성 박막의 FMR 실험에서 관측되는 스핀파 공명 흡수선에 대한 이론적 기반을 제시했으며, 그 후 Seavey 및 Tannenwald 등은 스핀파 곡선을 실험을 통해 확인했다[5]. 또한 실험에서 관측된 스

핀파 곡선을 적절히 설명하기 위한 몇가지 모델이 발표된 바 있다. 일반적으로 강자성 박막의 스핀파 곡선을 해석하는데 다음과 같은 두가지 모델이 사용된다. 먼저, Kittel에 의해 제시된 surface spin pinning model에서는 시료내부가 균일한 자기 특성을 가지며 시료표면에서 스핀이 완전히 고정 (pinning)된 것으로 가정하는데, 이 모델은 Soohoo[6]에 의해 일반화 되어 시료의 다양한 표면조건을 기술할 수 있도록 발전하였으나, 표면이방성의 기원을 기술하기에는 부족한 점이 있다.

다음은 고차의 스핀파 모드가 강한 세기를 갖는 선형 모드와 분리를 설명하기 위하여 Portis[7] 및 Wigen 등[8]에 의해 제시된 volume inhomogeneous model이 있는데, 여기서는 시료표면에서의 스핀고착을 배제한 채 박막의 두께 변화에 따른 시료의 자기적 불균일성을 가정했다.

한편, Co-TM (TM = Zr, Ti, Nb, Hf, etc)계 박막은 항자력이 작고, 포화자화 및 투자율이 큰 모습을 보이며 열적 안정성이 우수한 특성을 갖는 것으로 알려지고 있다[9]. 일축 자기 이방성을 갖는 연자성 박막이 고 투자율을 가지는데, 스파터링 방법으로 제작되는 박막의 경우 자기 이방성은 스파터링 조건에 의해 결정되나, 적절한 열처리 공정을 통해 제작된 박막의 자기 이방성을 향상시킬 수 있다[10]. 그러나 시료를 공기중에서 열처리

하면 시료의 표면 자기 특성이 변하고 연자성 특성이 나빠질 수 있는 위험이 수반되므로, 연자성 박막의 열처리 조건을 결정하는 일은 매우 중요하다.

본 논문에서는 강자성 공명실험을 통해 Ti 함량의 변화와 열처리 효과가 $Co_{1-x}Ti_x$ 계 박막의 표면 자기 특성에 미치는 효과를 조사했다. 이때, 표면층에 존재하는 고 포화자화영역은 Ti의 산화에 의해 형성된 층(layer)이며, 이 층이 volume spin wave mode에 영향을 주는 인자로 작용한다고 보고, 강자성 공명 실험에서 관측된 스핀파를 고찰하여 시료의 표면 자기 이방성의 변화를 조사했다.

II. 실험

본 연구에 사용된 $Co_{1-x}Ti_x$ ($X=0.13, 0.16, 0.21$ at. %)계 박막시료는 직류 마그네트론 스파터링(DC magnetron sputtering) 방법으로 제조하였다. 이때 사용한 기판은 5 mm 두께의 Si(100)-wafer이며, 복합모드형 스파터링 타겟은 직경 100 mm Φ 의 Co-plate 위에 5 mm \times 5 mm 크기의 Ti-소편(chip)을 적절히 배치하여 제작했다. 박막제작시 배경압력(background pressure)은 7×10^{-7} torr, 아르곤 압력(working gas pressure)은 2.5 mtorr 였다. 스파터링 시간을 조절하여 시료의 두께가 약 1750 Å 이 되도록 하였으며, Co-plate와 Ti-소편의 면적비를 적절히 조절하여 Ti 함량이 각각 13, 16, 그리고 21 at. %인 시료를 제작했으며, 이때 시료의 성분은 EDX를 통해 확인했다. 이와 같이 제작된 시료는 각각 공기중 150 °C, 175 °C, 200 °C, 225 °C 및 250 °C에서 1 시간씩 열처리 하였다.

한편 시료의 유효자화, 분광학적 분리인자, 그리고 교환강성상수 등과 같은 물리상수와 표면특성을 고찰하기 위하여 다음과 같은 강자성공명 실험을 수행했다. 먼저, 강자성 공명실험을 하기전에 시료진동형자력계를 사용하여 시료가 포화되는데 필요한 자기장의 범위를 고찰하여 강자성 공명실험에 사용할 마이크로파의 주파수를 결정하는데, 본 연구에 사용된 시료에 대해 공명조건을 고려한 결과 X-band (~9.44 GHz) 마이크로파가 적절함을 알 수 있었다. 그리고, 직경이 3 mm Φ 인 디스크형 시료를 석영봉에 부착한 후, 마이크로파와 정자기장이 서로 직교하는 공동(TE₀₁₁)내에 위치시킨채, 0~17,000 Oe의 정자기장 영역에서 미분형 공명신호를 관측했다. 이와 같은 방법으로 정자기장의 방향을 시료면에 대해 수직 및 수평하게 유지시켜 주면서 실험을 반복했다.

III. 결과 및 논의

자화의 운동방정식과 맥스웰 방정식을 고려하면, 정자기장 H 가 박막시료의 면에 수직하게 인가되고 마이크로파 자기장 h 가 정자기장에 수직한 방향으로 작용하는 경우 동적 자화 m 과 흡수 에너지의 거동을 알 수 있다. 특히, 일축 이방성을 갖는 시료의 동적 자화에 대한 경계조건은 다음과 같이 표현된다[11].

$$A \frac{\partial m}{\partial y} - K_{s1,2} m = 0$$

여기서 $K_{s1,2}$ 는 시료 양쪽면의 표면 자기 이방성 상수(surface magnetic anisotropy constants)이다. 그리고 시료에 흡수되는 에너지의 평균값은 Poynting vector의 평균값 S_{av} 으로 표현되는데, 이는 시료의 임피던스에 비례한다. 즉,

$$S_{av} = \frac{1}{2} \left(\frac{ch}{4\pi} \right)^2 \text{Re}(Z_o + Z_d),$$

여기서, Z_o 및 Z_d 는 시료 양쪽면의 임피던스이다. 따라서, S_{av} 는 표면 자기 이방성 $K_{s1,2}$, 유효 자화 M_{eff} , 분광학적 분리인자 g , Gilbert 감쇠인자 α , 교환 강성상수(exchange stiffness constant) A , 전기비저항 ρ , 그리고 시료의 두께 d 의 함수로 표현됨을 알 수 있는데, 일반적으로 스핀파 모드들의 공명자기장과 그들의 상대적 세기는 $K_{s1,2}$, d , g , M_{eff} 및 A 에 의존하며 선풍은 주로 α 및 ρ 에 의존하는 것으로 알려져 있다.

$Co_{1-x}Ti_x$ ($X=0.13, 0.16, 0.21$ at. %)계 박막시료에 대해 정자기장을 시료면에 수직한 방향으로 인가시켜주면서 측정된 미분형 강자성 공명 흡수선을 Fig. 1, 2 및 3에 나타냈다. 여기서 보면 대체적으로 volume mode의 스핀파와 두 개의 surface mode가 나타남을 볼 수 있다. Fig. 1을 보면, 열처리를 하지 않은 시료(as deposited film)에 나타난 uniform mode(volume mode 가운데 가장 큰 신호)는 열처리 온도가 증가함에 따라 surface mode로 변화하는 모습을 보이며, 열처리 온도가 175 °C에 이르면 새로운 uniform mode가 나타나는 모습을 볼 수 있는데, 이와 같은 현상은 표현에서 Ti가 산화함으로써 나타난 효과로 해석된다. 한편, uniform mode 보다 높은 자기장 영역에 나타나는 두 개의 surface modes(S_1, S_2)는 서로 다른 모습을 보인다. 즉, S_1 의 공명 자기장은 열처리 온도가 225 °C 까지 증가하는 동안 비교적

큰 변화폭을 보이며 높은 자기장 쪽으로 이동하다가 그 이상의 온도에서 낮은 자기장 영역으로 약간 이동하는 모습을 보이나, S_2 의 공명 자기장은 열처리 온도의 증가에 따라 아주 미세하게 높은 자기장 영역으로 이동하는 특성을 나타냈다. 또한 S_1 의 세기는 열처리 온도가 175 °C 까지 증가하는 동안 천천히 감소하다가 그 이상의 온도에서 급격히 증가했는데, S_2 의 세기는 열처리 온도가 증가함에 따라 꾸준히 감소하는 특성을 보였다. 그리고, Fig. 2, 3에서도 uniform mode 및 surface mode의 거동이 Fig. 1과 유사한 모습을 보임을 알 수 있다. 결국, S_1 은 열처리 온도에 민감한 특성을 보이므로 이는 시료와 공기의 계면에서 형성되는 surface mode이며, 열처리 온도에 비교적 둔감한 특성을 보이는 S_2 는 시료와 기판의 계면에 형성되는 surface mode라 할 수 있다. 한편, uniform mode의 공명조건과 volume spin wave mode의 공명조건[12]을 사용하면 M_{eff} , g , 그리고 A 를 얻을 수 있는데 그 결과는 Table I과 같다.

한편, 공기와 접촉하는 시료면의 표면 자기 이방성 상수 K_{s1} 및 기판과 접촉하는 시료면의 표면 자기 이방성 상수 K_{s2} 는 스핀파 공명 흡수선에 이론식을 적용한 컴퓨터 fitting 과정을 통해 구해지는데, Fig. 4에 실험에서

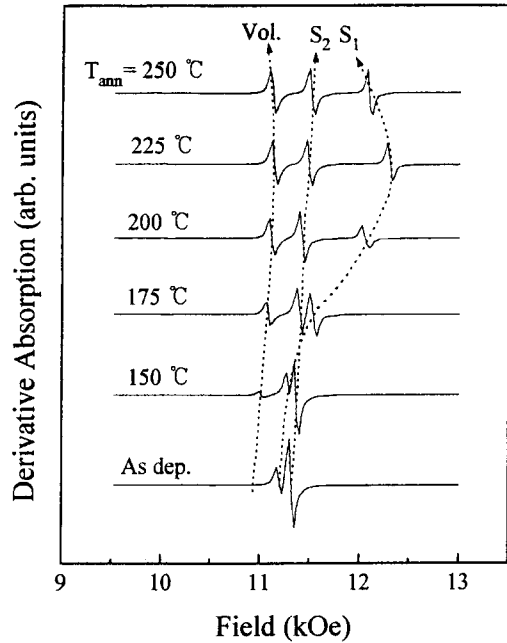


Fig. 2.. Spin wave derivative absorption spectra for amorphous $Co_{44}Ti_{16}$ thin films at perpendicular configuration.

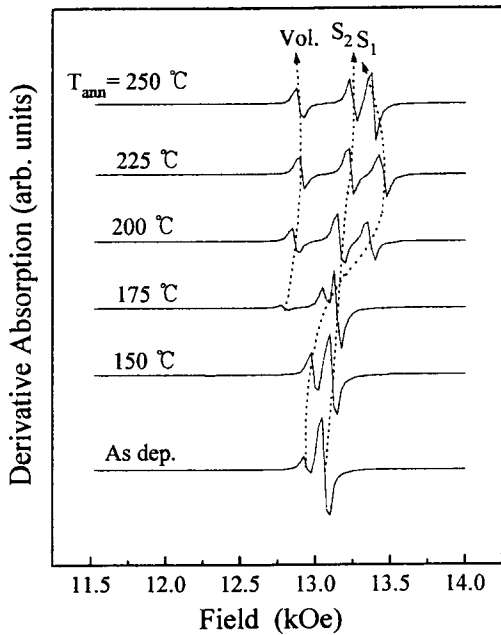


Fig. 1.. Spin wave derivative absorption spectra for amorphous $Co_{47}Ti_{13}$ thin films at perpendicular configuration.

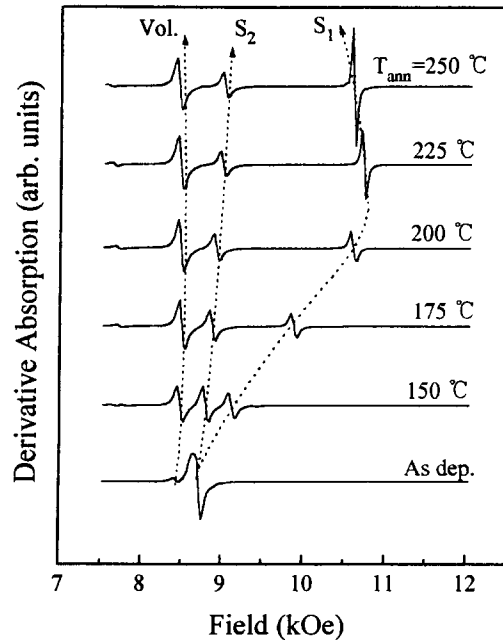


Fig. 3.. Spin wave derivative absorption spectra for amorphous $Co_{79}Ti_{21}$ thin films at perpendicular configuration.

Table I. Effective magnetization M_{eff} , spectroscopic splitting factor g and exchange stiffness constants A calculated FMR measurement.

	$4\pi M_{eff}$ (Oe)	g	$A \times 10^{-6}$ (erg/cm ²)
Co ₈₇ Ti ₁₃	1000 (± 20)	2.17	1.14
Co ₈₄ Ti ₁₆	8170 (± 20)	2.17	0.85
Co ₇₉ Ti ₂₁	5540 (± 20)	2.17	0.51

얻은 공명자기장과 이론식을 적용하여 컴퓨터 fitting 과정을 통해 계산한 공명자기장을 나타냈으며, Fig. 5는 실험에서 얻은 공명 흡수선의 세기 및 이론식을 적용하여 컴퓨터 fitting 과정을 통해 계산한 공명 흡수선의 세기를 보여준다. 이 과정에서, 모드 수(mode number) n 이 작은 경우 공명 흡수선들이 서로 중첩되어 나타나므로 volume mode 스핀파의 세기를 정량적으로 정확히 분석하기는 어렵다. 따라서, fitting 과정에서 공명 흡수선의 상대적인 세기가 어떤 경향성을 갖는지에 문제의 초점을 맞추고 분석했다. Fig. 4를 보면 실험에서 얻은 공명자기장과 fitting 과정을 통해 계산한 이론값이 서로 잘 부합되는 모습을 볼 수 있다. Fig. 5를 보면 열처리를 하지않은 시료의 경우 모드 수가 증가함에 따라 공명 흡수선의 상대적인 세기가 점차 감소하는 경향을 보이나, 열처리 온도가 증가하면 모드 수의 증가에 따라 공명 흡수선의 상대적인 세기는 진동하는 모습으로 감소함을 볼 수 있다. 대체적으로 free surface(공기와 접촉하는 시료면)의 표면 이방성은 실험결과와 잘 부합되는 모습을 보인다. S_1 의 세기는 열처리 온도가 200 °C 까지 증가하는 동안 감소하다가 그 이상의 온도에서는 다시 증가하는 모습을 보인다. 그리고, 열처리 온도가 225 °C 이상이 되면 실험값과 이론값 사이에 비교적 큰 차가 나타나는데, 이와 같은 현상은 열처리 온도가 증가함에 따라 free surface 근처에 자화값이 큰 층이 형성되는 것으로 해석된다. Fig. 6에 컴퓨터 fitting 과정을 통해 얻은 표면 이방성 상수를 나타냈는데, 150 °C 이하에서 열처리한 Co₈₇Ti₁₃ 박막을 제외한 나머지 시료의 자화용이축은 시료 면방향으로 존재함을 알 수 있다. 또한, 기판쪽 면의 표면 이방성은 열처리 온도가 증가함에 따라 -0.11 erg/cm^2 에서 -0.25 erg/cm^2 로 미소하게 감소하는 특성을 보이나, free surface의 표면 이방성은 열처리 온도가 200 °C 까지 증가하는 동안 급격히 감소하다가 225 °C 이상에서는 다시 증가하는 모습을 보인다.

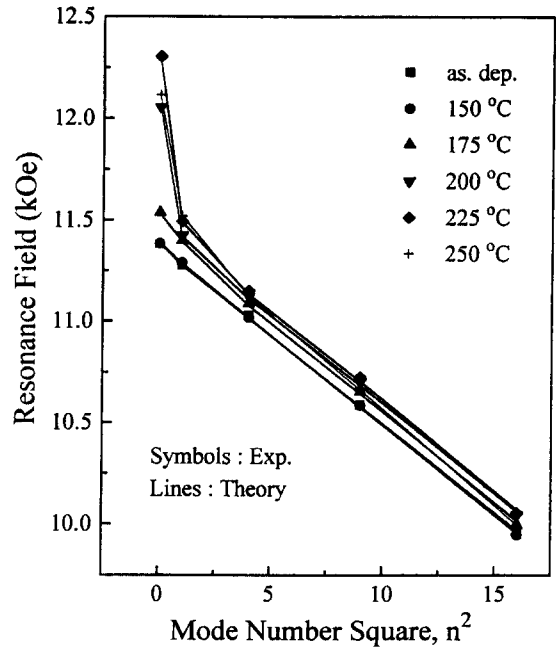


Fig. 4. The fitting results of spin wave resonance fields for amorphous Co₈₄Ti₁₆ thin films.

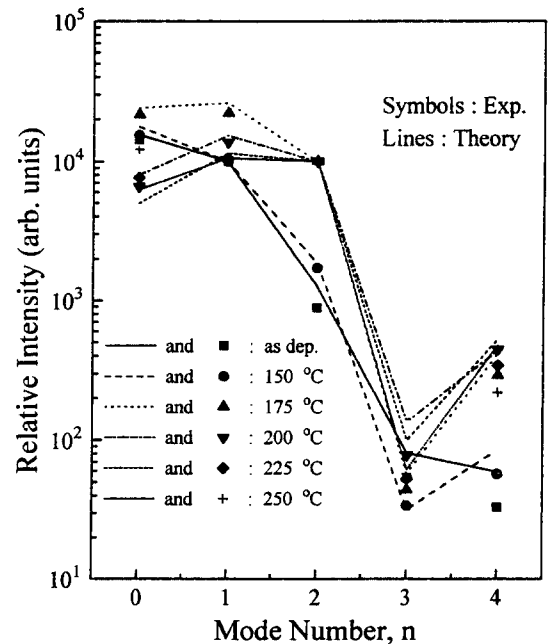


Fig. 5. The fitting results of relative intensities for amorphous Co₈₄Ti₁₆ thin films.

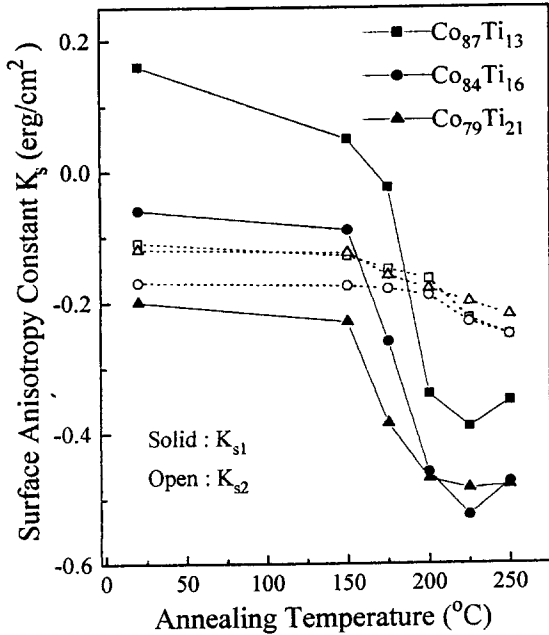


Fig. 6. Annealing temperature dependence of surface magnetic anisotropy constants on both surfaces.

IV. 결 론

150~250 °C 의 온도영역에서 열처리한 $Co_{1-x}Ti_x$ 계 박막의 강자성 공명 흡수선에 일축 표면 자기 이방성 (uniaxial surface magnetic anisotropy)을 갖는 박막에 적용되는 partially pinning model을 적용하여 시료의 표면 자기 이방성을 고찰했다. 열처리 온도가 증가함에 따라 기판과 접촉하는 시료면의 표면 자기 이방성 상수 K_{s2} 는 비교적 완만하게 -0.11 erg/cm^2 에서 -0.25 erg/cm^2 로 감소했으나, 공기와 접촉하는 시료면의 표면 자기 이방성 상수 K_{s1} 은 0.16 erg/cm^2 에서 -0.53 erg/cm^2 로 급격히 변화하는 모습을 보였다. 이와 같은 현상은 저온 열처리 과정 (150 °C ~ 200 °C)에서 공기쪽 표면층에 존재하는 Ti이 산화하여 공기쪽 표면층의 Co 함량이 증가했고, 고온 열처리 과정 (225

°C ~ 250 °C)에서 Co 원자가 확산하므로서 나타나는 현상으로 해석된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 과학재단 특정연구 (과제번호 : 94-0300-07-01-3) 연구비의 지원에 의해 수행되었다.

참고 문헌

- [1] J. J. Krebs, D. M. Lind, S. D. Berry, J. Appl. Phys. **73**(10), 6457(1993).
- [2] J. F. Cochran, J. Rudd, W. B. Muir, Z. Celinski, Phys. Rev. **B42**, 508(1990).
- [3] P. Chubing, D. Chen, D. Daosheng, Solid State Comm. **87**(2), 161(1993).
- [4] C. Kittel, Phys. Rev. **110**(6), 1295(1958).
- [5] M. H. Seavey and P. E. Tannenwald, Phys. Rev. Letters **1**, 168(1958).
- [6] R. F. Soohoo, Phys. Rev. **131**(2), 594(1963).
- [7] A. M. Portis, Appl. Phys. Letters **2**(4), 69(1963).
- [8] P. E. Wigen, C. F. Kooi, and M. R. Shanabarger, Phys. Rev. Letters **9**(5), 206(1962).
- [9] Yutaka Shimada and Hiroshi Kojima, "Sputtering of amorphous Co-Zr and Co-Hf films with soft magnetic properties," J. Appl. Phys. **vol. 53** (4), pp. 3156, April 1982.
- [10] Hiroshi Sakakima, "Properties of amorphous alloy films mainly composed of Co-Nb," IEEE trans. Magn. **MAG-17**, 131 1983.
- [11] G. T. Rado and J. R. Weertman, J. Phys. Chem. Solids **11**, 315(1959).
- [12] 백종성, 김약연, 이성재, 임우영, 이수형, 한국자기학회지 **4**(2), 968(1995).

Annealing Effect of Surface Magnetic Properties in CoTi Thin Films

Yark-Yeon Kim, Jong-Sung Baek, Seong-Jae Lee, and Woo-Young Lim

Department of Physics, Korea University, Chochiwon, Chungnam, 339-700 Korea

Soo-Hyung Lee

Department of Physics, Chongju University, Cheongju 360-764 Korea

(Received 18 February 1997, in final form 10 March 1997)

For amorphous $\text{Co}_{1-x}\text{Ti}_x$ ($X=0.13, 0.16, 0.21$ at.%) thin films deposited by DC magnetron sputtering method ferromagnetic resonance experiments have been used to investigate the dependence of surface magnetic properties according to annealing temperature ($150\sim 225$ °C). Spin wave resonance spectra for all annealing temperatures consist of several volume modes and one (or two) surface mode. It is suggested that both surfaces of the film have a perpendicular hard axis to the film plane (negative surface anisotropy). Also, the surface anisotropy K_{s2} at substrate-film interface is varied slowly from -0.11 to -0.25 erg/cm² and the surface anisotropy K_{s1} at film-air interface is varied from 0.16 to -0.53 erg/cm² with increasing annealing temperature. We conjecture that the variation of surface anisotropy K_{s1} is due to the increase of Co concentration resulted from Ti oxidation for low temperature annealing ($150\sim 200$ °C) and the diffusion of Co atoms near the film surfaces for high temperature annealing ($225\sim 250$ °C).