

비정질 $\text{Co}_{1-x}\text{Hf}_x$ 박막의 강자성 공명

백종성 · 김약연 · 이성재 · 임우영

고려대학교 자연과학대학 물리학과

충남 연기군 조치원읍 서창동 208, 339-700

이수형

청주대학교 이공대학 물리학과

충북 청주시 상당구 내덕동 36, 360-764

(1997년 5월 19일 받음, 1997년 6월 20일 최종수정본 받음)

Hf 함량과 열처리 효과가 $\text{Co}_{1-x}\text{Hf}_x$ ($X=0.16, 0.24 \text{ at.}\%$) 계 박막의 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 제작된 시료를 다양한 조건에서 열처리한 후, 강자성 공명 실험을 통해 관측된 강자성 공명 흡수선의 변화를 고찰했다. 모든 시료에 대해 다수의 volume mode 스핀파와 한 개 또는 두 개의 surface mode 스핀파가 관측되었는데, 대체적으로 이와 같은 현상은 시료 양면의 표면이방성이 0 보다 작은 경우에 나타나는 특성이다. $\text{Co}_{84}\text{Hf}_{16}$ 박막의 경우 열처리 온도를 225 °C 까지 증가시키는 동안 기관과 접촉하는 시료면의 표면 자기 이방성 상수 K_{S2} 는 -0.07 erg/cm^2 에서 -0.32 erg/cm^2 로 감소했으며, 공기와 접촉하는 시료면의 표면 자기 이방성 상수 K_{S1} 은 0.18 erg/cm^2 에서 -0.47 erg/cm^2 로 변화하는 모습을 보였다. $\text{Co}_{76}\text{Hf}_{24}$ 박막에서는 K_{S2} 는 열처리 온도가 증가함에 따라 -0.31 erg/cm^2 에서 -0.41 erg/cm^2 로 미소하게 감소했으며, K_{S1} 은 열처리 온도가 225 °C 까지 증가하는 동안 -0.19 erg/cm^2 에서 -0.60 erg/cm^2 로 급격히 감소했다. 대체적으로 CoHf 계 박막의 경우 공기와 접촉하는 면의 표면이방성은 열처리 온도와 Hf 함량에 매우 민감한 특성을 보이는데, 이와 같은 현상은 저온 열처리 과정(150 °C~175 °C)에서 공기쪽 표면층에 존재하는 Hf이 산화하여 공기쪽 표면층의 Co 함량이 증가했고, 고온 열처리 과정(200 °C~225 °C)에서 Co 원자가 확산하므로써 나타나는 현상으로 해석된다.

I. 서 론

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 간단하나, 다양한 두께의 시료가 필요하고 박막시료 양면의 특성을 명확히 구분하기 어려운 단점이 있다. BLS 방법을 사용하면 시료의 미세 자기 특성에 대한 정보를 얻을 수 있으나, 이 방법은 강한 자기광 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 스핀파 곡선을 적절히 설명하기 위한 몇 가지 모델이 발표된 바 있다. 일반적으로 강자

성 박막의 스핀파 곡선을 해석하는데 다음과 같은 두 가지 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 일반화되어 시료의 다양한 표면조건을 기술할 수 있도록 발전하였으나, 표면 이방성의 기원을 기술하기에는 부족한 점이 있다.

다음은 고차의 스핀파 모드가 강한 세기를 갖는 현상과 선형 모드의 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 박막은 고 투자율을 가지는데, 스파터링 방법으로 제작되는 박막의 경우 자기 이방성은 스파터링 조건에 의해 결정되나, 적절한 열처리 공정을 통해 제작된 박막의 자기 이방

성을 향상시킬 수 있다[10]. 그러나 시료를 공기 중에서 열처리하면 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 Hf 함량의 변화와 열처리 효과가 $Co_{1-x}Hf_x$ 계 박막의 표면 자기 특성에 미치는 효과를 조사했다. 이때, 표면층에 존재하는 고산화화영역은 Hf의 산화에 의해 형성된 층(layer)이며, 이 층이 volume spin wave mode에 영향을 주는 인자로 작용한다고 보고, 강자성 공명 흡수선을 분석하여 시료의 표면 자기 특성을 조사했다.

II. 실험

본 연구에 사용된 $Co_{1-x}Hf_x$ ($X = 0.16, 0.24 \text{ at.}\%$) 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 Hf-소편(chip)을 적절히 배치하여 제작했다. 박막 제작시 배경압력(background pressure)은 7×10^{-7} torr, 아르곤 압력(working gas pressure)은 2.5 mtorr 였다. 스파터링 시간을 조절하여 시료의 두께가 약 2000 Å이 되도록 하였으며, Co-plate와 Hf-소편의 면적비를 적절히 조절하여 Hf 함량이 각각 16 및 24 at.%인 시료를 제작했으며, 제작된 시료의 성분은 EDX(energy dispersive x-ray spectroscopy)를 통해 확인했다. 이와 같이 제작된 시료를 공기중 150 °C에서 20 분, 1 시간, 3 시간, 7 시간씩 열처리하여 열처리 시간에 따른 시료의 특성 변화를 고찰했으며, 또한 공기중 150 °C, 175 °C, 200 °C 및 225 °C에서 1 시간씩 열처리하여 열처리 온도변화에 따른 강자성 공명 흡수선의 변화를 관측했다.

한편, 시료의 유효자화, 분광학적 분리인자, 그리고 교환 강성상수 등과 같은 물리상수와 표면특성을 고찰하기 위한 강자성공명 실험은 다음과 같이 수행했다. 먼저, 강자성 공명실험을 하기 전에 시료진동형자력계를 사용하여 시료가 포화되는데 필요한 자기장의 범위를 고찰하여 강자성 공명 실험에 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(TE_{011}) 내에 위치시킨채, 0~15,000 Oe의 정자기장 영역에서 미분형 공명신호를 관측했다. 이때 투입한 마이크로파의 전력

은 1 mW이고, 변조주파수는 100 kHz였다. 이와 같은 방법으로 정자기장의 방향을 시료면에 대해 수직 및 수평 하게 유지시켜 주면서 실험을 반복했다.

III. 결과 및 논의

자화의 운동방정식과 막스웰 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 강자성 박막의 경우 동적 자화에 대한 경계조건과 시료에 흡수되는 에너지의 평균값을 고려하여 강자성 공명 흡수선을 분석하면, 시료 양쪽 면의 표면 자기 이방성 상수(surface magnetic anisotropy constants) $K_{S1,2}$ 유효자화 M_{eff} , 분광학적 분리인자 g , 그리고 교환 강성 상수(exchange stiffness constant) A 등의 정보를 알 수 있다[11-13].

Fig. 1에 $Co_{84}Hf_{16}$ 계 박막시료에 대해 정자기장을 시료면에 수직한 방향으로 인가시켜주면서 측정된 미분형 강자성 공명 흡수선을 나타냈다. 여기서 보면 열처리하지 않은 시료의 경우, uniform mode (volume mode 스핀파의 main peak) 스핀파로 예측되는 신호가 복잡한 모습을 보이므로 이를 체계적으로 분석하기 위하여, 먼저 시료를 공기중 150 °C에서 열처리 시간을 변화시켜 주면서 그 특성변화를 관측했다. 공기중 150 °C에서 20 분 열처리한 경우, 열처리하지 않은 시료에서 관측되었던 신호가 volume mode 스핀파와 두 개의 surface mode로 분리되는 모습을 보인다. 열처리 시간이 점차 증가함에 따라 uniform mode 신호는 공명 자기장의 위치변화 없이 그 세기가 약간 증가하는 모습을 보이고, 기판과 접촉하는 시료면에 존재하는 층에 의한 surface mode S_2 는 거의 변화가 없었다. 그러나 공기와 접촉하는 표면층의 surface mode S_1 은 열처리 시간이 증가함에 따라 공명 자기장은 미세하게 높은 자기장 영역으로 이동하고 그 세기는 약간 감소했는데 그 변화 폭은 대체적으로 아주 미약했다. 따라서 이때 관측된 surface mode의 거동을 조사하기 위하여 시료를 좀 더 높은 온도인 175 °C, 200 °C 및 225 °C에서 각각 1 시간씩 열처리 한 후 강자성 공명 흡수선을 측정했다. Fig. 1을 보면 열처리 온도가 증가함에 따라 uniform mode의 세기가 현저히 증가하는 모습을 볼 수 있는데 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 surface mode의 세기가 서로 비슷해지는 현상으로부터 이해할 수 있다. 즉, 시료 양면에서 표면층에 의한 스핀의 고정도가 유사하므로서 uniform mode가 형성되기 위한 조건이 유리

해지기 때문에 해석된다. $\text{Co}_{84}\text{Hf}_{16}$ 계 박막의 경우 surface mode는 열처리 온도 및 시간에 비교적 둔감한 특성을 보이는데 이는 Hf의 함량이 작아서 열처리 과정에서 Hf의 산화 및 확산현상이 미약한데 그 원인이 있는 것으로 해석된다.

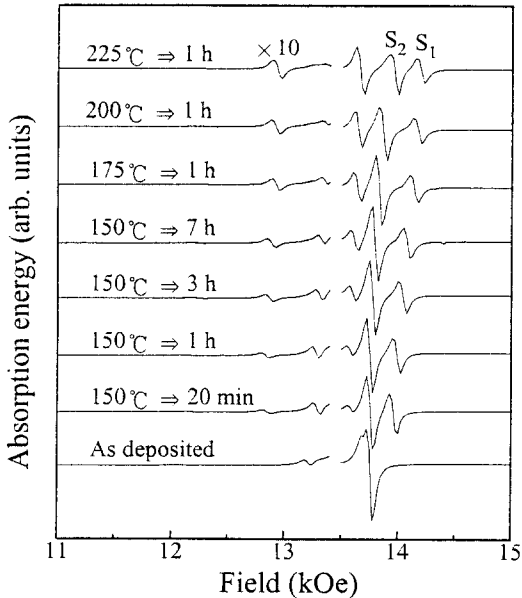


Fig. 1. Spin wave derivative absorption spectra for amorphous $\text{Co}_{84}\text{Hf}_{16}$ thin films at perpendicular configuration.

한편, Hf 함량변화가 $\text{Co}_{1-x}\text{Hf}_x$ 박막의 표면특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Hf 함량을 24 at.%로 변화시킨 후, 앞의 실험과정을 반복했다. Fig. 2에 $\text{Co}_{76}\text{Hf}_{24}$ 계 박막시료에 대해 정자기장을 시료면에 수직인 방향으로 인가시켜주면서 측정된 미분형 강자성 공명 흡수선을 나타냈는데, 여기서 보면 열처리하지 않은 시료에서도 volume mode 스핀파와 surface mode 가 서로 분리된 모습을 보인다. 공기중 150 °C에서, 열처리 시간을 점차 증가시켜 주면서 측정된 강자성 공명 흡수선의 경우, surface mode S_2 는 열처리 시간에 비교적 둔감한 특성을 보이거나 surface mode S_1 은 열처리 시간이 증가함에 따라 급격히 높은 자기장 영역으로 이동하여 열처리 시간이 3 시간이 되면 두 신호가 합성된 모습을 보이다가 그 이상의 열처리 시간에서는 그들의 위치가 서로 뒤바뀐 모습을 보인다. 열처리 온도를 증가시켜주면서 측정된 강자성 공명 흡수선에서도 이와

같은 현상을 볼 수 있다. 즉, 열처리 온도가 증가함에 따라 surface mode S_2 는 천천히 높은 자기장 영역으로 이동하다가 열처리 온도가 200 °C가 되면 낮은 자기장 영역으로 미세하게 이동하는 특성을 보이거나, surface mode S_1 은 열처리 온도의 증가에 따라 급격히 높은 자기장 영역으로 이동하는 현상을 보인다. 따라서 surface mode의 거동을 고려해 볼 때, K_{S_2} 는 열처리 온도에 비교적 둔감하나 K_{S_1} 은 열처리 온도 및 시간에 따라 매우 급격한 변화를 보일 것으로 예측된다. 이와 같은 현상은 Co-TM(TM = Zr, Ti, Nb, Hf, etc)계 박막의 경우 [13], 저온 열처리 과정(150 °C~200 °C)에서 공기쪽 표면층에 존재하는 TM이 산화하여 공기쪽 표면층의 Co 함량의 증가하고, 고온 열처리 과정(225 °C~250 °C)에서 Co 원자가 확산하므로 나타나는 현상으로 해석된다.

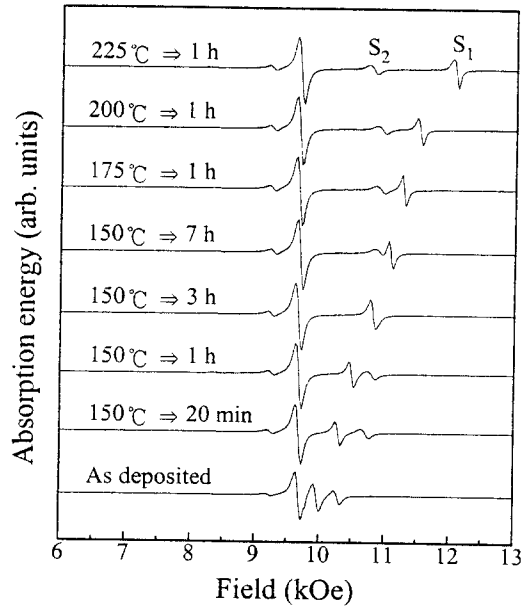


Fig. 2. Spin wave derivative absorption spectra for amorphous $\text{Co}_{76}\text{Hf}_{24}$ thin films at perpendicular configuration.

한편, 열처리 온도변화에 따른 M_{eff} , g , 그리고 정자기장을 시료면에 평행한 방향으로 인가하면서 측정된 공명자기장 $H_{parallel}$ 을 Table I에 나타냈는데, 이때 M_{eff} 및 g 는 uniform mode의 공명조건과 volume spin wave mode의 공명조건[12]를 사용하여 계산한 값이다.

Table I. Resonance field $H_{parallel}$, effective magnetization M_{eff} , and spectroscopic splitting factor g calculated FMR measurement.

ann. temp.	Co ₈₄ Hf ₁₆			Co ₇₆ Hf ₂₄		
	$H_{parallel}$ (Oe)	$4 M_{eff}$ (G)	g	$H_{parallel}$ (Oe)	$4 M_{eff}$ (G)	g
as depo.	810	10700	2.21	1185	6622	2.22
150 °C	810	10540	2.22	1185	6632	2.22
175 °C	810	10600	2.22	1185	6622	2.22
200 °C	810	10610	2.22	1200	6603	2.20
225 °C	810	10620	2.22	1178	6640	2.22

공기와 접촉하는 시료면의 표면 자기 이방성 상수 K_{S1} 및 기판과 접촉하는 시료면의 표면 자기 이방성 상수 K_{S2} 는 스핀과 공명 흡수선에 이론식을 적용한 컴퓨터 fitting 과정을 통해 구해지는데, Fig. 3에 실험에서 얻은 공명자기장에 이론식을 적용하여 컴퓨터 fitting 과정을 통해 계산한 결과를 나타냈다. Fig. 3을 보면 열처리하지 않은 Co₈₄Hf₁₆ 박막을 제외한 나머지 시료의 자화용이축은 시료 면방향으로 존재함을 알 수 있다. Co₈₄Hf₁₆ 박막의 경우 기판쪽 면의 표면 이방성은 열처리 온도가 증가함에 따라 -0.07 erg/cm^2 에서 -0.32 erg/cm^2 로 미소하게 감소하는 특성을 보이나, 공기와 접촉하는 면 (free surface)의 표면 이방성은 열처리 온도가 225 °C까지 증가하는 동안 $+0.18 \text{ erg/cm}^2$ 에서 -0.47 erg/cm^2 로 급격히 감소하는 현상을 볼 수 있다. Co₇₆Hf₂₄ 박막에서는 기판쪽 면의 표면 이방성은 열처리 온도가 증가함에 따라 -0.31 erg/cm^2 에서 -0.41 erg/cm^2 로 미소하게 감소했으며, 공기와 접촉하는 면의 표면 이방성은 열처리 온도가 225 °C까지 증가하는 동안 -0.19 erg/cm^2 에서 -0.60 erg/cm^2 로 급격히 감소했다. 대체적으로 CoHf계 박막의 경우 공기와 접촉하는 면의 표면이방성은 열처리 온도와 Hf 함량에 매우 민감한 특성을 보이는데 이와 같은 현상은 열처리 과정에서 공기쪽 표면층에 존재하는 Hf이 산화하여 공기쪽 표면에서 Co 함량이 상대적으로 큰 새로운 층이 형성되었기 때문으로 해석된다.

IV. 결 론

Hf 함량과 열처리 효과가 Co_{1-x}Hf_x (X = 0.16, 0.24 at. %)계 박막의 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 제작된 시료를 다양한 조건에서 열처리한 후, 강자성 공명 실험을 통해 관측된 강자성 공명 흡수선의 변

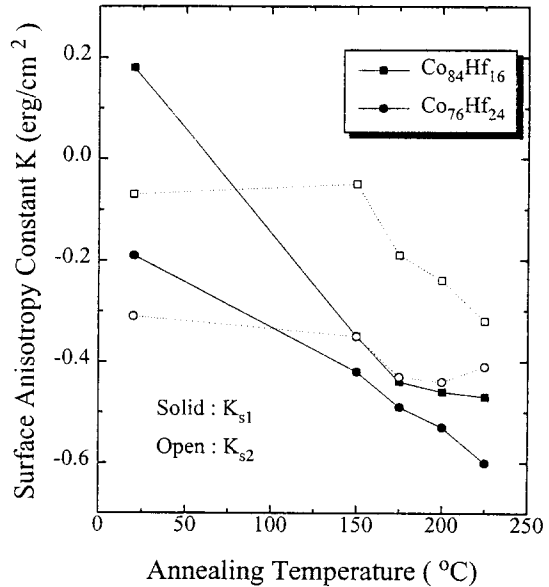


Fig. 3. The surface magnetic anisotropy constants for amorphous Co_{1-x}Hf_x thin films.

화를 고찰했다. 이때, 일축 표면 자기 이방성 (uniaxial surface magnetic anisotropy) 을 갖는 박막에 적용되는 partially pinning model을 적용하여 강자성 공명 흡수선을 분석했다. Co₈₄Hf₁₆ 박막의 경우 열처리 온도를 225 °C까지 증가시키는 동안 K_{S2} 는 -0.07 erg/cm^2 에서 -0.32 erg/cm^2 로 감소했으며, K_{S1} 은 0.18 erg/cm^2 에서 -0.47 erg/cm^2 로 변화하는 모습을 보였다. Co₇₆Hf₂₄ 박막에서는 K_{S2} 는 열처리 온도가 증가함에 따라 -0.31 erg/cm^2 에서 -0.41 erg/cm^2 로 미소하게 감소했으며, K_{S1} 은 열처리 온도가 225 °C까지 증가하는 동안 -0.19 erg/cm^2 에서 -0.60 erg/cm^2 로 급격히 감소했다. 대체적으로 CoHf계 박막의 경우 공기와 접촉하는 면의 표면이방성은 열처리 온도와 Hf 함량에 매우 민감한 특성을 보이는데, 이와 같은 현상은 저온 열처리 과정 (150 °C ~ 200 °C)에서 공기쪽 표면층에 존재하는 Hf이 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 교육부 학술연구조성비 (신소재 분야)의 지원에 의해 수행되었다.

참 고 문 헌

- [1] J. J. Krebs, D. M. Lind, S. D. Berry, J. Appl. Phys. **73**, 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**, 161(1993).
- [4] C. Kittel, Phys. Rev. **110**, 1295(1958).
- [5] M. H. Seavey and P. E. Tannenwald, Phys. Rev. Lett. **1**, 168(1958).
- [6] R. F. Soohoo, Phys. Rev. **131**, 594(1963).
- [7] A. M. Portis, Appl. Phys. Lett. **2**, 69(1963).
- [8] P. E. Wigen, C. F. Kooi, and M. R. Shanabarger, Phys. Rev. Lett. **9**, 206(1962).
- [9] Y. Shimada and H. Kojima, "Sputtering of amorphous Co-Zr and Co-Hf films with soft magnetic properties", J. Appl. Phys. **53**, 3156 (1982).
- [10] Hiroshi Sakakima, "Properties of amorphous alloy films mainly composed of Co-Nb", IEEE Trans. on 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**, 968(1995).
- [13] 김약연, 백종성, 이성재, 임우영, 이수형, 한국자기학회지 **7**, 38(1997).

Ferromagnetic Resonance of Amorphous $\text{Co}_{1-x}\text{Hf}_x$
Thin Films

Jong-Sung Baek, Yark-Yeon Kim, 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 19 May 1997, in final form 20 June 1997)

To investigate the influence of the Hf concentration and the annealing effect in $\text{Co}_{1-x}\text{Hf}_x$ ($X=0.16, 0.24$ at.%) systems, ferromagnetic resonance experiments have been carried out. Spin wave resonance spectra for all samples 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). The surface anisotropy K_{S2} at substrate-film interface is varied slowly from -0.07 to -0.32 erg/cm² and the surface anisotropy K_{S1} at film-air interface is varied from 0.18 to -0.47 erg/cm² with increasing annealing temperature in the amorphous $\text{Co}_{84}\text{Hf}_{16}$ thin films. Also, the surface anisotropy K_{S2} is varied slowly from -0.31 to -0.41 erg/cm² and the surface anisotropy K_{S1} is varied from -0.19 to -0.60 erg/cm² with increasing annealing temperature in the amorphous $\text{Co}_{76}\text{Hf}_{24}$ thin films. We conjecture that the variation of surface anisotropy K_{S1} is due to the increase of Co concentration resulted from Hf oxidation for low temperature annealing (150~175 °C) and the diffusion of Co atoms near the film surfaces for high temperature annealing (200~225 °C).