

AgCo 합금박막 및 Fe/AgCo/Fe 삼층막의 자기 및 자기저항 거동

김세희 · 이성래

고려대학교 재료금속공학부

(1999년 2월 5일 받음, 1999년 3월 22일 최종수정본 받음)

조성, 열처리 및 강자성 상하지층이 AgCo 나노입상 합금박막의 거대자기저항과 포화자기장에 미치는 효과에 대하여 연구하였다. 합금박막의 두께가 50 nm 이하에서는 두께가 감소함에 따라 자기저항이 급격히 감소하고 포화자기장은 증가한다. 합금박막의 Co 조성의 증가, 열처리 및 Fe 상하지층의 피복으로 Co입자의 크기 및 밀도의 증가, 표면에서의 스핀전도산란의 감소로 합금박막 두께 감소에 따른 비저항치의 감소 및 포화자기장의 증가를 억제할 수 있었다. 합금박막의 Co 조성이 30 at.%이고 Fe(30 nm)/AgCo(20 nm)/Fe(30 nm)인 삼층박막의 증착된 상태에서 포화자기장이 약 5 kOe, 자기저항값이 약 5 %이었다. 합금박막의 Co 조성을 40 at.%로 증가시키고 300 °C에서 10분간 열처리한 경우 포화자기장은 약 1 kOe로 1/5로 줄었으나 자기저항 값은 5.16 %로 변화가 없었다.

I. 서 론

미세입상합금박막은 비자성도체내에 초상자성 거동을 하는 자성체 입자가 존재하여 계면에서의 스핀의존 산란에 의해 거대자기저항을 나타내는 것으로 알려져 있다[1]. Ag-Co계 합금박막은 Cu-Co계 보다 더욱 고용도가 제한됨으로서 열처리 없이 증착된 상태에서도 큰 자기저항을 나타내어 유리하다[2, 3]. 미세입상합금박막은 다층박막에 비해 제작이 용이하고 열적안정성이 우수하나 본질적으로 포화자기장이 큰 점이 실제 응용 시 단점이다. 이러한 단점을 해결하기 위해 조성 변화와 열처리를 통한 자성체 입자의 크기 및 분포 조절, 제3원소 첨가[3] 등의 방법을 시도하였지만 그 효과는 미흡하다. 합금박막 상하지층의 피복에 의한 합금박막 내의 강자성 입자간의 교환결합효과로 강자성 입자의 switching field 감소 효과가 있음을 보인바 있다[3]. 강자성 상하지층에 의한 교환결합 효과가 나타나려면 합금박막의 두께가 50 nm 이하이어야 한다[3]. 그러나 합금박막의 두께가 감소하면 급격한 저항의 증가 및 비저항치의 감소로 자기저항이 감소된다[3-8]. 특히 50 nm이하에서의 급격한 비저항치의 감소는 미세구조 변화에 의한 원인파[4, 5, 8] 표면에서의 산란에 의한 스핀전도 효과[6, 7]로 해석되고 있다.

Ag-Co합금박막의 조성변화와 열처리를 통한 미세구조의 변화, 즉 입자의 크기 및 밀도의 변화와 합금박막

의 두께가 감소함에 따라 표면에서의 산란에 의한 스핀전도로 비저항치의 감소 방지 및 교환결합 효과를 위하여 강자성체 상하지층을 증착한 삼층막을 이용하여 자기저항 값은 크게 감소시키지 않으면서 포화자기장을 부가적으로 더 줄이고자 하였다.

II. 실험 방법

2.1 시편제조

Ag-Co 합금박막은 순도 99.99 %인 Ag와 Co를 독립된 소스로부터 동시에 증발시키고 2대의 수정 진동자 증착속도 감지 및 제어 장치(XTC)를 사용한 자동제어 동시열진공 증착장비로 제작하였다. Co의 조성은 30 및 40 at.%로 고정시켰다. 자세한 증착 조건은 지난 연구와 동일하다[8].

2.2 자기 및 자기저항 측정

자화값, 포화자기장(H_s), 보자력 및 자기적 성질의 변화는 VSM을 이용하여 상온에서 박막면에 평행한 방향으로 ± 10 kOe까지 자기장을 가하여 측정하였다. 사용한 자기저항 측정 방법은 4 단자 방법을 사용하여 상온, ± 10 kOe 자기장 범위에서 측정하였다. 포화자기장은 전체 자기저항 이력곡선으로부터 50 %의 자기저항비를 얻는데 필요한 외부자기장으로 정의하였다.

III. 연구 결과 및 고찰

3.1 자기적 성질

Fig. 1은 증착된 상태인 40 at.%Co 합금박막의 두께에 따르는 자화곡선이다. 합금박막의 두께가 50 nm 이하에서는 10 kOe에서도 포화되지 않는 초상자성 거동이 대부분을 차지하고 약간의 강자성 특성이 나타나고 있다. 두께가 50 nm 이상에서는 두께가 증가함에 따라 강자성 특성이 증가하여 자화값이 증가하고 있다. 초상자성 거동을 나타내는 순수한 fcc Co 입자의 입계크기가 약 12.5 nm[9]이다. 50 nm 이하에서 초상자성 거동이 주로 나타나는 것은 고해상 투과전자현미경 분석 [8]에서 살펴본 바와 같이 평균 Co입자의 크기가 6.8 nm이하로 존재하므로 Co입자의 대부분은 초상자성 거동을 나타낸다. 50 nm 이상에서 강자성 거동이 증가하는 이유는 두께 증가로 인해 입계크기 이상의 Co입자의 수가 늘어나기 때문이다.

Fig. 2는 조성이 40 at.%Co인 합금박막의 단층박막과 Fe로 피복한 삼층막에서 증착된 상태에서 두께변화에 따르는 포화자기장의 변화를 보여준다. 단층막의 경우 두께가 감소함에 따라 포화자기장이 급격히 증가한다. 그 이유는 지난 연구[11]에서 밝힌 바와 같이 합금박막의 두께가 얇아지면 유효냉각속도의 증가로 Co 입자의 크기 감소, Co-Ag간의 고용도 증가에 의한 Co의 자기모멘트 및 자기이방성의 감소 등으로 Co입자의 초상자성 특성이 더욱 강하게 되어 포화시키기가 더욱 어려워지기 때문이다[8]. 반면에 삼층막의 포화자

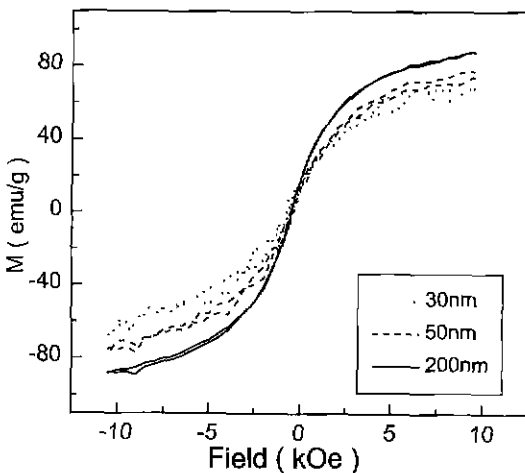


Fig. 1. Magnetization of as-deposited 40 at.%Co alloy films as a function of thickness.

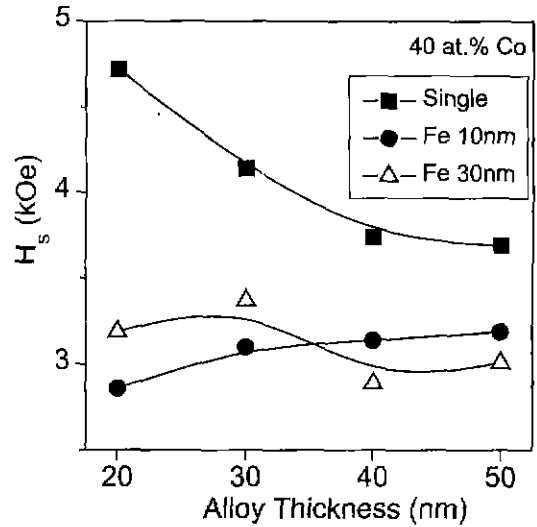


Fig. 2. Saturation field variation of single alloy films of as-deposited 40 at.%Co and sandwich films with Fe layer as functions of alloy thickness and Fe thickness.

기장은 우선 전체적으로 단층막보다 0.5에서 2 kOe 정도 감소하며 두께가 감소함에 따라 포화자기장이 큰 변화가 없거나 약간 감소한다. 그 이유는 두께가 감소함에 따라 강자성체 상하지층과 합금박막간에 교환결합을 이루는 상대적인 비율이 증가하기 때문이다. 강자성층의 두께를 10에서 30 nm로 증가시켰을 경우에는 포화자기장의 감소에 큰 효과는 없었다. 여기서 상하지층과 합금박막내의 교환결합은 직접 및 간접 교환결합이 모두 포함된다.

Fig. 3은 40 at.%Co 단일층 합금박막과 Fe를 30 nm로 상하지층을 한 3층막의 증착된 상태와 열처리 후의 두께에 따르는 포화자기장의 변화를 보여준다. 단일층 합금박막과 3층막 모두 열처리 후 포화자기장의 감소가 크게 이루어지며 3층막의 경우가 감소 효과가 더 크다. 열처리를 하면 우선 Co 입자크기의 증가, 강자성체 입자에서의 Co 조성의 증가, 점결합 등의 구조결합의 감소가 이루어진다. 따라서 초상자성 거동을 나타내는 Co 입자들의 수가 감소하게 되어 외부자기장의 변화에 의해 spin의 방향이 쉽게 바뀌게 되므로 포화자기장이 감소한다. 단일층 박막에서 열처리 후의 포화자기장의 감소는 합금박막의 두께에 따라 1에서 1.5 kOe 정도이다. 삼층막의 열처리 후의 포화자기장의 감소는 1.5에서 2 kOe 정도로서 삼층막의 경우가 약 0.5 kOe 정도 감소 효과가 더 크다. 단일층 박막의 경우 열처리 전후 모두 두께가 얇아지면 포화자기장이

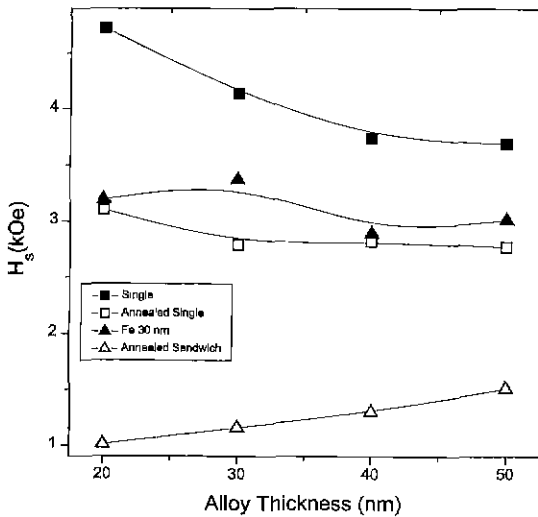


Fig. 3. Saturation field variation of as-deposited and annealed (300 C for 10 min.) single alloy and sandwich films with 30 nm Fe layer as a function of alloy thickness.

증가하고 있다. 이것은 Fig. 2에서 설명한 바와 같이 합금박막의 두께가 얇아짐에 따라 Co 입자크기의 감소, 강자성체 입자에서 Co 조성의 감소 등에 따라 초상자성 특성의 증가로 포화자기장이 증가하기 때문이다. 반면에 삼층박막의 경우에는 열처리 후에는 합금박막의 두께가 얇아지면 포화자기장이 감소한다 이는 Fig. 2에서 설명한 이유와 동일하며 열처리 후에는 Co 입자크기가 증가되므로 강자성층과의 교환결합 효과가 더 커지는 것으로 보인다.

Fig. 4는 Fe를 30 nm로 상하지층을 한 삼층박막에서 합금박막의 조성과 두께에 따르는 포화자기장의 변화를 열처리 전후에 대하여 나타낸 것이다. Co 조성이 30에서 40 at.%로 증가함에 따라 포화자기장이 약 2 kOe 감소하였다. 이유는 조성이 증가함에 따라 Co입자의 크기가 증가하여 초상자성 거동을 보이는 입자의 수가 감소하게 되어 합금박막내의 강자성체와 Fe 상하지층과의 교환결합이 커져서 스핀의 회전이 용이해지기 때문이다. 열처리를 하면 Co 입자의 성장으로 더욱 포화자기장이 감소한다.

조성 증가(30에서 40 at.%Co)에 의한 Co입자 크기 및 밀도의 증가 효과, Fe 상하지층 피복에 의한 교환결합 효과, 열처리에 의한 Co 입자의 크기 및 조성의 증가 효과 등으로 약 4 kOe 이상의 포화자기장 감소를 얻을 수 있었으나 1 kOe 이하로 감소시키기에는 어려움이 있다.

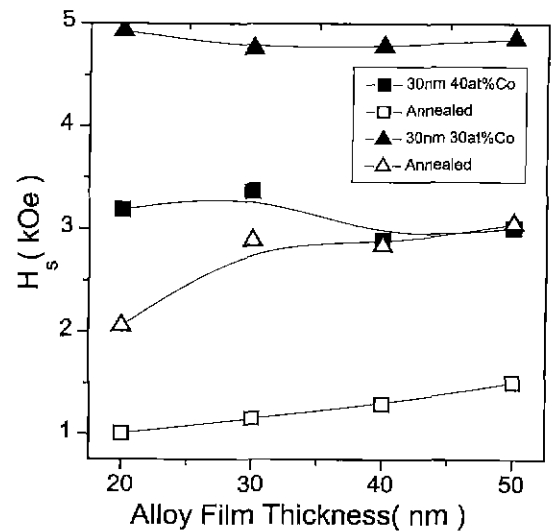


Fig. 4. Saturation field variation of as-deposited and annealed (300 C for 10 min.) sandwich films with 30 nm Fe layer as functions of alloy composition and thickness.

3.2 자기저항 변화

Fig. 5는 증착된 상태의 40 at.%Co 합금박막의 두께 변화에 따르는 단층막과 삼층막의 비저항, 비저항차 및 자기저항의 변화를 보여준다. 단층막의 경우 두께가 감소함에 따라 Co입자의 크기가 감소하여 초상자성 거동을 보이는 Co입자의 수가 증가하게 되고 surface-induced spin flipping[6, 7]로 스핀정보를 잃어서 비저항차가 감소한다. 반면에 삼층막의 경우 두께가 감소함에 따라 합금박막내의 Co입자와 강자성 상하지층간의 교환결합을 이루는 합금박막의 상대적인 비율이 커지므로 Co 원자의 스핀 정렬이 두꺼울 때보다 상대적으로 용이하게 된다. 또한 단층막의 경우에서는 표면에서의 spin-orbit 결합에 의한 스핀전도 산란이 크다. 강자성 상하지층이 있는 경우 surface-induced spin flipping 효과가 감소하게 되어[13] 전도전자가 가지고 있던 spin 정보를 잃지 않게 되므로 스핀의 산란이 증가하여 비저항차가 증가한다. 상하지층의 두께를 10 nm에서 30 nm로 변화시키면 비저항차가 증가한다. 이는 증착 시 강자성층의 일부가 산화되는데 이로 인한 magnetic dead-layer의 상대적인 비율이 강자성체의 두께가 증가함에 따라 감소하기 때문이다. 삼층막의 경우 단층막보다 비저항이 크게 증가하며 이는 지난 연구에서 밝힌 바와 같이 [3] 계면 저항의 증가에 기인된다. Fe 상하지층으로 합금박막내의 Co 입자간의 교환결합 효과와 표면에서의

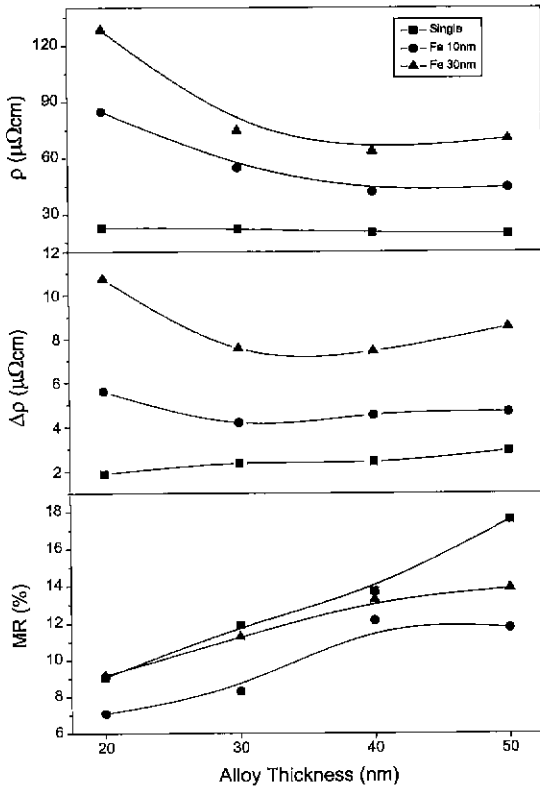


Fig. 5. Resistivity, resistivity change, and MR ratio variation of single alloy films of as-deposited 40 at.%Co and sandwich films with Fe layer as functions of alloy thickness and Fe thickness.

surface-induced spin flipping 감소로 스핀의존산란 강도가 증가하여 비저항차는 두께에 따라 3에서 5배 증가하였지만 비저항 또한 3.5 에서 5.8배 증가하여 자기저항비는 변화가 없거나 오히려 감소하였다.

Fig. 6은 삼층막 증착 시 합금박막층과 강자성체 상하지층의 사이에 산화막을 형성시킬 경우와 산화막을 형성시키지 않는 경우의 자기저항, 비저항, 비저항치의 변화이다. 산화막을 형성시킬 경우 비저항은 증가하지만 비저항차 역시 증가하여 자기저항 값이 증가한다. 산화막을 형성시킬 경우 비저항이 크게 증가하는 이유는 계면 산화층에 의한 계면 저항의 증가에 기인된다 [3]. 산화막을 형성한 경우가 비저항차가 더 큰 이유는 산화층이 외부로 흐르는 전류새어흐름을 방지해 주는 역할을 해줌으로서 보다 많은 전류가 합금박막으로 흐르게 되고 이로 인해 비저항치의 증가가 나타나게 된다 [3]. 본 연구에서의 삼층박막은 강자성 Fe층과 합금박막의 사이에는 산화층이 존재한다.

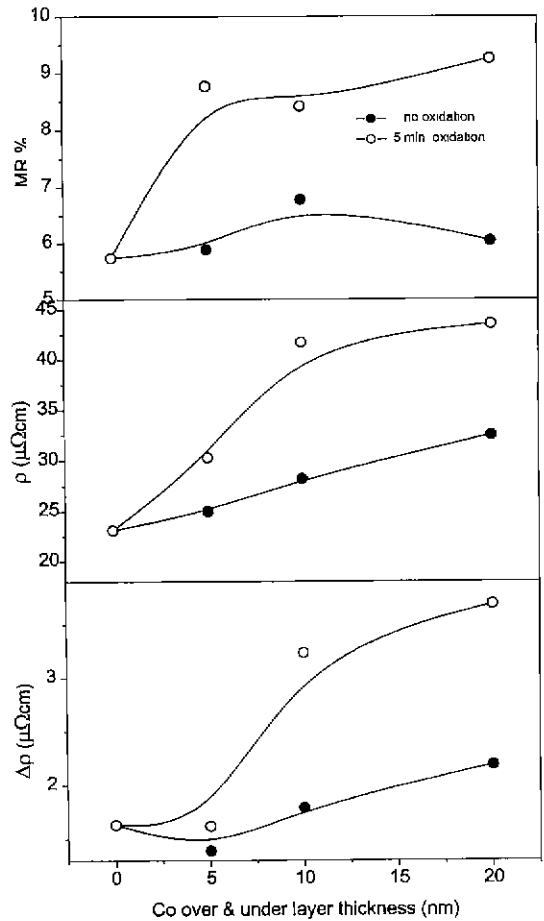


Fig. 6. Resistivity, resistivity change, and MR ratio variation of Co/AgCo/Co sandwich films with and without interface oxidation as functions of Co layer thickness.

Fig. 7은 Fe를 10 nm 상하지층으로 증착한 합금박막의 두께와 조성에 따르는 비저항, 비저항차 및 자기저항비의 거동을 보여준다. Co 조성이 증가함에 따라 Ag에 고용되는 Co의 양이 증가하여 집결함이 증가하고 Ag기지 입자크기가 감소하기 때문에 비저항이 증가한다 [3]. 비저항차는 50 nm 두께의 경우 Co 조성이 증가하면 2.899 $\mu\Omega\text{cm}$ 에서 4.666 $\mu\Omega\text{cm}$ 로 증가했고 두께 감소에 따라 상반된 경향을 보이고 있다. Co 조성이 증가하면 Co 입자크기와 밀도가 증가해서 초상자성 거동을 하는 Co입자의 수가 감소하고 스핀의존산란이 일어날 수 있는 확률이 증가했기 때문이다. Garvin [11] 등에 의하면 Co-Ag 합금박막의 경우 50-55 vol.%Co 이상에서 percolation이 일어난다고 보고되었다. 40 at.% Co는 30 vol.%이므로 조성의 증가가 percolation되지 않

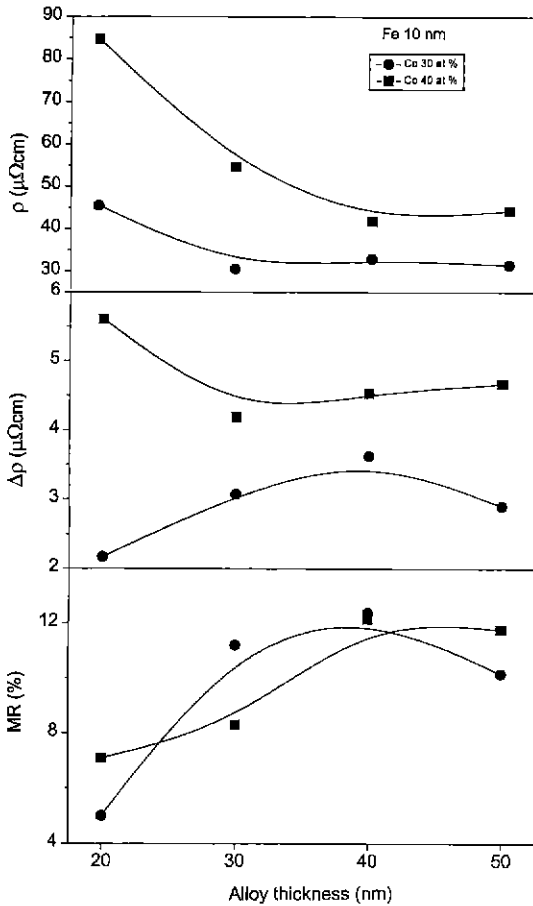


Fig. 7. Resistivity, resistivity change, and MR ratio variation of as-deposited sandwich films with 10 nm Fe layer as functions of alloy composition and thickness.

은 적절한 크기를 갖는 자성체 입자의 수를 증가시켰음을 알 수 있다. 또한 Co 조성이 증가한 경우 두께가 얇을수록 비저항차가 크게 증가한다. 그 이유는 조성이 증가함에 따라 합금박막내의 Co입자가 Fe 상하지층과 효과적으로 교환결합을 일으켜 비저항차의 증가에 기여했기 때문으로 보인다. 그러나 비저항차가 증가했음에도 불구하고 비저항 또한 크게 증가했기 때문에 자기저항비는 거의 증가하지 못했다.

Fig. 8은 Fe 30 nm로 피복한 40 at.%Co 삼층박막의 열처리에 따른 비저항, 비저항차 및 자기저항비의 변화이다. 열처리를 했을 경우 합금박막의 두께변화에 관계없이 모든 조건에서 비저항과 비저항차가 감소한다. 열처리를 함에 따라 Ag에 고용되어 있던 Co가 석출되어 점결함이 감소하여 비저항이 감소한다. 또한

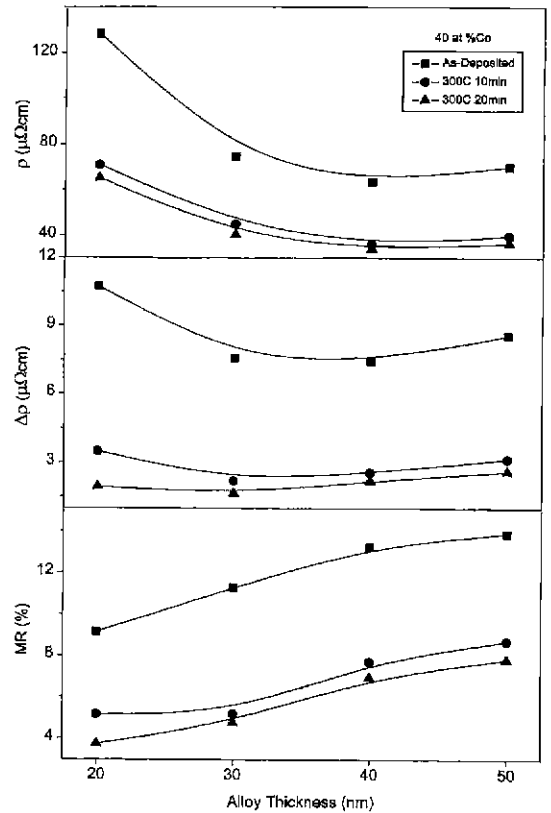


Fig. 8. Resistivity, resistivity change, and MR ratio variation of sandwich films with 30 nm Fe layer of 40 at.%Co alloy film as functions of annealing time and alloy thickness.

Co 입자가 성장하면 표면적 대 부피비가 감소하므로 스핀의존산란이 일어날 확률이 감소하기 때문에 비저항차가 감소한다. 자기저항비는 이런 이유로 비저항의 감소에도 불구하고 비저항차가 크게 감소하여 큰 폭으로 감소하고 있다.

Fig. 9는 20 nm 두께의 단일층 40 at.%Co 합금박막과 상하지층으로 Fe 30 nm를 증착한 삼층박막의 열처리 시간에 따른 자기저항 곡선을 보여주고 있다. Fe 상하지층의 피복 및 열처리 효과를 극명하게 보여 주고 있다.

IV. 결 론

AgCo 합금박막 및 Fe/AgCo/Fe 삼층박막에서 합금박막의 조성 및 열처리에 따르는 자기 및 자기저항 거동에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

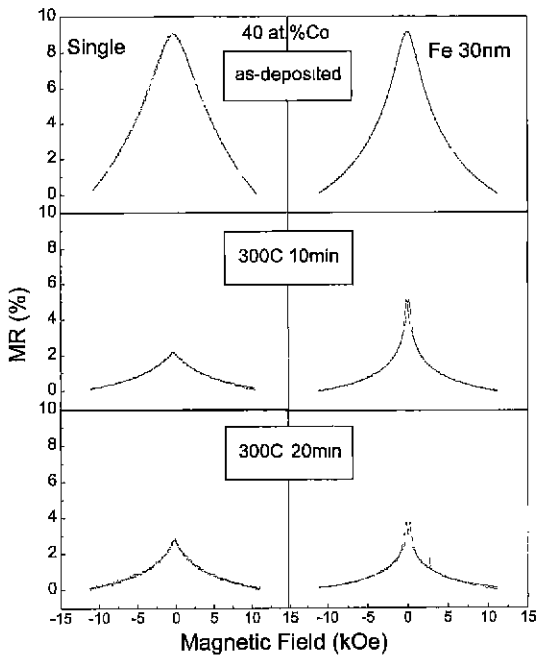


Fig. 9. MR curves of as-deposited and annealed single alloy film and sandwich films with 30 nm Fe layer of 40 at.%Co alloy film.

상하지층과 합금박막내의 Co입자간의 직간접 교환 결합 효과는 합금박막의 두께가 50 nm 이하에서 유효하다. 그러나 합금박막의 두께가 얇아지면 합금박막 내의 Co의 크기가 감소하여 초상자성 특성이 강하여지고 또한 표면에서의 스핀전도 산란이 강하여져서 자기저항차($\Delta\rho$)가 급격히 감소하게된다. 따라서 Co 함량을 30에서 40 at.%로 증가시키고 열처리를 함으로서 Co입자의 크기 및 밀도가 증가되고 Fe 상하지층의 피복으로 표면에서의 스핀전도산란효과의 감소 및 교환결합 효과로 의 증가 및 포화자기장을 감소시킬 수 있었다.

위의 결과로 조성이 40 at.%Co이고 두께가 20 nm인 합금박막에 상하지층으로 Fe를 30 nm 증착한 삼층막을 300 °C에서 10분간 열처리를 행하고 외부자장을 박막면에 평행하게 가했을 경우 5.16%의 자기저항 값과 1.01 kOe의 최소 포화자기장을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처 미래원천 극미세 구조기술 (nanoMAT2G-18)의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] S. Zhang and P. M. Levy, J. Appl. Phys., **73**, 5315 (1993).
- [2] M. B. Sterns and Y. Chang, J. Appl. Phys. **75**, 6894 (1994).
- [3] 이수열, 이성래, 한국자기학회지, **5**, 48(1995); 김용혁, 이성래, 한국자기학회지, **7**, 308(1997); 김용혁, 이성래, 한국자기학회지, **7**, 31(1997); 김용혁, 이성래, 한국자기학회지, **5**, 451(1995).
- [4] J. R. Mitchell and A. E. Berkowitz, J. Appl. Phys., **75**, 6912(1994).
- [5] J. Wiggins, M. L. Watson and P. A. Gago-Sadaval, and K. O'Grady, J. Appl. Phys., **79**, 5590(1996).
- [6] J.-Q. Wang and G. Xiao, Phys. Rev., **B51**, 51(1995).
- [7] J.-Q. Wang and G. Wang, J. Appl. Phys., **79**, 5587 (1996).
- [8] 이성래, 김세휘, 한국자기학회지, **8**, 131(1998).
- [9] B. D Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley (1972), pp. 410-422; S. R. Lee, J. of Korean Magn. Soc., **5**, 222(1995).
- [10] A. Garvin, M. H. Kelly, J. Q. Xiao and C. L. Chien, J Appl. Phys. **79**, 5306(1996).

Magnetic and Magnetoresistance Behavior of AgCo Alloy Films and Fe/AgCo/Fe Sandwiches

Se-Hwi Kim and Seong-Rae Lee

Division of Materials Science and Engineering Korea University, Seoul 136-701

(Received 5 February 1999, in final form 22 March 1999)

The effect of the composition and the heat treatment on the magnetic and magnetoresistance properties in AgCo alloy films and Fe/AgCo/Fe trilayers prepared by the co-evaporation method were studied. As the alloy film thickness decreases, especially below 50 nm thick, the magnetoresistance decreases and the saturation field increases significantly. The change of the Co content, heat treatment, and deposition of the Fe under/over-layer were effective to prevent the reduction of the and the increasing of the saturation field. For 40 at.%Co sandwiches, the minimum saturation field was obtained in the 20 nm alloy film with 30nm Fe under-over layer annealed at 300 °C for 10 min. Its saturation field and the MR ratio were 1.01 kOe and 5.16 % respectively.