

급속 응고된 CuCo 리본의 Co 조성에 따른 자기저항 변화

송오성^{1*}, 윤기정¹

Effect of Co content on Magnetoresistance in Rapid Solidified CuCo ribbons

Oh-Sung Song^{1*} and Ki-Jeong Yoon¹

요약 산업적으로 경제적인 급속 응고법과 450℃-1hr 대기 어닐링을 이용하여 ±5000Oe 이상의 고자계에서 5% 이상의 거대 자기효과를 보이는 두께 20μm의 granular CuCo 합금 리본을 제작하였다. Co의 함량에 따른 최대 자기저항 효과를 확인하기 위해서 Co의 함량을 5~30at% 범위에서 변화시키며 아래의 자기저항효과와 포화자화의 자기적 특성과 미세구조를 확인하였다. 최대자기저항 효과는 Cu-10at%Co에서 1.2T에서 5.2%의 GMR ratio를 얻었으며, 0.5T에서는 Cu-8~14at%Co에서 공업적으로 활용이 가능한 3% 이상의 MR ratio를 확보할 수 있었다. 5% 이하의 Co 조성범위 리본에서는 초상자성(superparamagnetic)때문에, 20%이상의 Co 조성의 리본에서는 포화자화는 커지지만 Co 클러스터의 과도 성장으로 MR 효과가 급격히 감소하였다. 대기 분위기의 급속 응고와 열처리에 의한 표면 산화막은 자기저항효과에 큰 영향을 주지 못하였다. 따라서 고자계 센서로 사용되는 CuCo 그래놀라 합금 리본은 8~14wt%Co의 조성 범위에서 공업적 목적에 유리한 거대 자기저항을 갖는 것이 가능하였다.

Abstract By employing a rapid solidification method and atmospheric annealing at 450℃-1hr, we were able to manufacture inexpensively granular CuCo alloy ribbons with thickness of 20μm showing giant magnetoresistance (GMR) ratio of more than 5% at a high magnetic field of 0.5T. To verify maximum MR effect, the MR ratio, saturation magnetization, and microstructure change were investigated with Co contents between 5 and 30 at%. It was possible to obtain GMR ratios of 5.2% at 1.2T, and 3% at 0.5T, which implies an appropriate MR for industrial purpose at a Co content of 8~14%. MR ratio was reduced rapidly at a Co content below 5% due to superparamagnetic effect and at a Co content above 20% due to agglomeration of Co clusters. Surface oxidation during rapid solidification and atmospheric annealing did not have much affect on MR ratio. Our result implies that our economic CuCo granular alloy ribbons may be appropriate for high magnetic field sensor applications with wide content range of 8~14 at%Co.

Key Words : CuCo, amorphous ribbons, nano crystals, magnetoresistance, Co content.

1. 서론

자기저항효과(magneto resistance effect : MR effect)는 외부 자계에 의해 자성체의 자화방향에 따라 전기적인 저항이 변화하는 현상으로서, 특히 1988년 다층 박막에서 Baibich 등이 보고한 4%이상의 거대자기저항효과(giant MR)가 보고된 후[1, 2] 하드디스크의 재생용 센서

로 이용되는 등 산업적인 응용이 진행되어 최근에는 수백 %의 MR 비를 가지는 터널링 MR을 이용한 TMR의 개발[3, 4] 등으로 GMR 현상이 커지면서 더욱 산업적으로 활용하기가 용이하다.

그러나 이러한 거대자기저항 센서들은 주로 매우 복잡한 나노급 두께를 가진 여러 비자성-강자성층의 적층구조로 이루어져서 가공시의 문제와 최종 센서 제품의 가격이 높은 단점이 있었다. 반면에 단층의 자성 박막의 기본적인 MR 효과는 비록 수% 정도로 MR 비는 작지만 간단한 공정으로 목적하는 MR비를 갖도록 하여 산업적으로 활용도가 높은 모터 회전체의 자화극을 바꿔주기 위한 자기 센서로 활용이 가능하고 5000Oe 이상의 고자계

이 논문은 한국학술진흥재단의 2005 해외현지연구인력및 시설활용사업(KRF 2005-212-D00013)지원에 의해 수행되었음.

¹서울시립대학교 신소재공학과

*교신저자: 송오성(songos@uos.ac.kr)

에서 고감도 센서로 활용이 가능하여 공업적인 응용면에서는 충분한 자기저항 특성이 가능하면서도 매우 경제적으로 제작할 수 있는 장점이 있다.[5]

이러한 단층 물질에서의 AMR 효과는 기존의 펄말로이나 단상 자성 금속 박막에서는 1%이하의 MR비가 얻어지는 것이 상례이므로 이를 개선하여 여러 가지 비자성 금속 기지에 나노 크기의 강자성 금속 물질을 효과적으로 석출시켜 이들의 교환 작용을 이용하여 기존보다 큰 자기저항효과를 얻는 그래놀라 자기저항효과가 활발히 연구되었다. 이러한 그래놀라 자기저항은 Ag나 Cu의 기지 안에 급속 응고법[6]이나 도금법[7, 8], 물리적 증착법[9]을 이용하여 박막화가 가능하므로 산업적으로 대량 생산의 가능성이 충분하고 특히 급속 응고법은 대량 생산과 함께 후속 열처리에서도 대기 중에서 열처리하여도 충분한 자기저항효과를 얻을 수 있어서, 내식성이 우수한 50 μ m 두께 이하의 리본형 소자를 만드는데 가장 적합한 것으로 판단된다.

특히 그래놀라 자기저항이 적절한 자기교환을 하기 위해서는 6~12nm의 나노급 클러스터를 형성하여 분산되어 있어야 하므로 적절한 강자성체의 분율이 자기저항효과를 최대화하기 위한 중요한 사항이다.[10]

이러한 배경에서 본 연구에서는 Cu-Co 계에서 Co의 조성을 5~30%로 5%씩 변화시키면서 급속 응고법으로 제조된 리본형 박막을 제조하고, 이들을 모두 450 $^{\circ}$ C에서 1시간씩 열처리하여 클러스터가 형성되도록 하고 이때의 MR비와 포화자화 등의 자기적 특성과 미세 구조를 확인하여 최대 자기저항특성을 가지는 최적의 Co조성을 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

고속 회전하는 1개의 수냉식 롤러가 장착된 급속 응고기를 써서 대기 분위기에서 CuCo 용탕을 고주파유도가 열로 녹이고 고속 회전하는 롤러에 노즐을 통하여 흘려 넣어 롤러에 용탕이 닿는 순간 10⁶K/s 속도로 급속응고가 되면서 두께 20 μ m, 폭 5mm의 리본 형태로 제작되도록 하였다. 마찬가지로 방법으로 Co의 원자조성을 5~30% 범위에서 5%씩 변화시키면서 급속 응고된 리본형 시편을 각각 준비하였다.

완성된 시편은 조성별로 분류하고, 모든 시편을 대기 중에서 450 $^{\circ}$ C에서 1시간씩 열처리를 실시하여 내부에 Co 클러스터가 석출되도록 하였다.

열처리가 완료된 조성별 시편은 자기적 특성분석을 위해서 MR측정과 진동시편자력계 (vibrating sample

magnetometer)를 이용한 분석을 실시하였다. MR측정은 헬름홀츠형의 전자석을 써서 ± 1.2 T 범위에서 외부 field를 바꾸어 주며 자체와 수직하게 전류방향을 갖도록 4단자를 가진 일자형 전기측정기를 써서 자기저항비를 측정하였다.

또한 각 조성별 시편을 진동자력계(Lakeshore사)를 써서 측정, M-H loops를 완성하였고 이때 각 시료의 무게를 측정하여 포화자화의 최종 분석치를 emu/g으로 환산하였다. 보자력과 레머넌스(remanence)도 같이 결정하였다.

또한 시료의 미세구조 분석을 위해서 XRD와 수직단면 주사전자현미경 분석을 실시하였다. XRD분석을 통해서 조성에 따른 상의 변화를 확인하기 위해서 Rigaku사의 Geigerflex DMAX-II XRD분석기를 활용해서 CuK α 선을 발생시켜 2 θ (40~56 $^{\circ}$)에 따른 회절강도를 측정하고 분석하였다.

광발산 주사전자현미경(JEOL사)을 이용하여 리본 시료의 표면을 EDS의 linescan mode를 사용하여 500 μ m를 스캔하여 각 리본의 Co 성분을 측정하여 원래의 용탕 조성과 비교하여 용탕과 리본의 조성이 같음을 확인하고 나서 각 시료의 수직단면의 미세구조 변화를 확인하였다.

또한 20% H₂SO₄ 에칭액에 150초 동안 부식시키고 다시 관찰하여 선택적으로 먼저 부식되는 불균일한 상이 있는지와 표면 산화막의 두께를 정량적으로 확인하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 자성의 변화

그림 1에는 Co의 조성에 따라 변화시킨 경우의 외부자계를 ± 1.3 T까지 변화시킨 경우의 자기저항비를 나타내었다. 먼저 확연하게 6%Co 조성 이하에서는 MR비가 1% 이하로 감소하는데 이는 Sinnecker 등[11]에 의해 보고된 바와 같이 너무 강자성상이 적어서 나노급 클러스터로서 멀리 떨어져서 초상자성(superparamagnetic)상을 형성하고 있다는 간접적인 증거이다. 한편 Co의 조성이 20% 이상이 되어도 MR비가 급격히 증가함을 알 수 있는데 이는 Co의 양이 너무 많으면 Co클러스터들이 응집하여 오히려 MR효과가 작아지는 보고와 일치하고 있다.[12]

따라서 실험결과와 같이 최적의 스핀 교환 작용이 적절한 Co의 조성은 8~14%의 조성범위이고 특히 MR비의 변형이 선형적이 아니라 0.5T까지 급격히 변화하므로 ± 0.5 T 이내에서 센서로서 공업적인 활용이 충분한 3%를

보이기 때문에 Co의 조성범위를 비교적 넓은 8~14%의 조성 범위에서 활용할 수 있음을 알 수 있다.

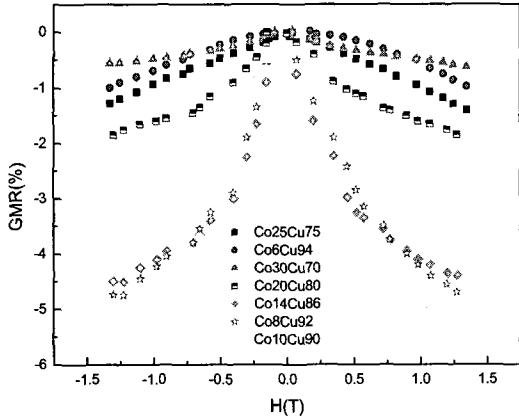


그림 1. 450oC에서 1시간동안 어닐링된 $\text{CoxCu}_{(100-x)}$ 리본 ($x=6, 8, 10, 14, 20, 25, 30$)의 GMR비와 외부자계 그래프 (상은 측정)

그림 2에는 그림 1의 MR비에 측정결과에 근거하여, Co의 조성에 따른 0.3, 0.5, 1.3T의 외부 자계에서의 최대 MR비의 추이를 나타내었다. 이미 설명한 바와 같이 전체 외부 자계변화에 대해 8~14%의 조성범위에서 비교적 높은 자기저항비가 보이고 있으며, 특히 소형 모터의 브러쉬 전극부의 센서의 요구조건에 맞는 외부 자계인 $\pm 0.3\text{T}$ 범위에서도 2%의 MR비를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 외부 자계가 작아지면 MR비도 작아지며 그에 따라 Co조성 공정 구간이 좁아져서 기본적으로 리본 제작의 조성 공정 윈도우가 그만큼 좁아짐을 의미하고 있다.

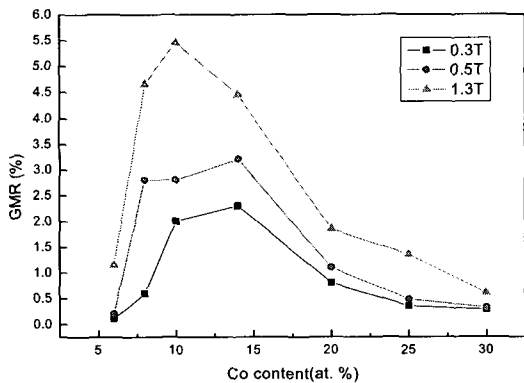


그림 2. 외부 자계 0.3, 0.5, 1.3T에서 Co조성에 따른 GMR 비의 그래프 (상은 측정)

그림 3에는 Co의 조성 변화에 따른 각 리본의 M-H 루

프를 측정된 결과를 나타내었다. 확연히 조성변화에 따라 포화자화값(saturation magnetization, Ms)이 변화하고 있으나 6%Co의 경우는 거의 상자성 특성을 보이고 있어서 6%미만인 경우에는 그래놀라 자기저항 특성을 기대할 수 없음을 보이고 있다.

그림 4에는 그림 3에서 결정한 포화자화의 레마넌스, 보자력의 변화를 Co조성에 따라 나타내었다. 포화자화와 레마넌스는 실험범위 내에서 Co의 조성이 증가함에 따라 선형적으로 증가하고 있어서 가능하면 실험 구간에서 포화자화가 큰 조성을 선택하는 것이 유리하지만, 보자력은 25%이상에서 급격히 증가하므로 그래놀라 자기저항비를 응용할 목적이라면 역시 10~14%정도의 Co조성 범위에서 제조하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있었다. 보자력은 특히 클수록 외부 자계의 변화에 따른 손실 에너지가 증가한다는 물리적 의미가 있으므로 센서용으로는 가능하면 작은 보자력이 유리하지만, 실험에서는 25%Co 조성 이하에서는 큰 차이가 없는 것을 의미하고 있다.

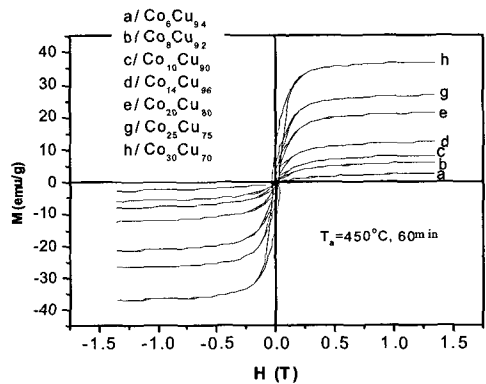


그림 3. 450oC에서 1시간동안 어닐링된 $\text{CoxCu}_{(100-x)}$ 리본 ($x = 6, 8, 10, 14, 20, 25, 30$)의 M-H곡선 (상은 측정)

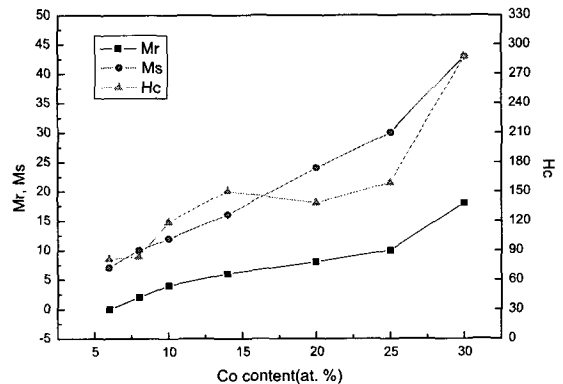


그림 4. Co조성에 따른 포화자화, 잔류자화, 보자력의 그래프 (상은 측정)

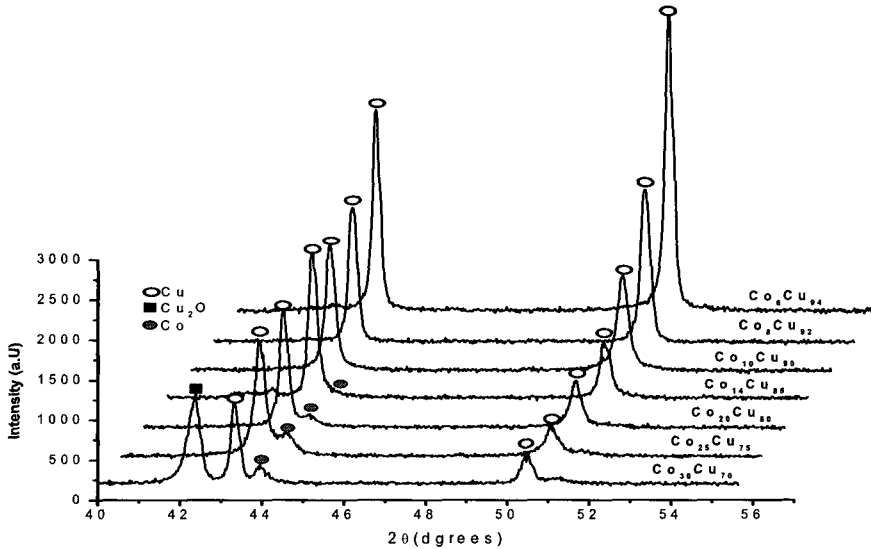


그림 5. 450°C에서 1시간동안 어닐링된 $\text{Co}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ 리본($x = 6, 8, 10, 14, 20, 25, 30$)의 X선 회절 패턴 그래프

그림 5에는 각 조성의 리본 시편들을 2θ 가 $40 \sim 55^\circ$ 범위에서 측정된 XRD 피크의 변화를 3차원적으로 나타낸 것이다. 전체 조성에서 결정화된 Cu의 피크가 있으며 특히 30at% Co에서는 열처리 과정에서 생겨 결정화된 Cu_2O 의 피크가 보인다. 후속 미세구조에서 열처리에 의해 CuO는 모두 생성됨을 알 수 있는데 유독 높은 Co 조성에서만 결정질의 Cu_2O 가 측정된 것은 Co의 조성이 CuO의 결정화와 관계가 있음을 의미한다. 한편 20% Co 이상에서는 결정화된 Co 클러스터의 피크가 보이기 시작하는데, 14%이하의 Co 조성에는 Co클러스터의 피크가 관찰되지 않는 것은 이 조성대의 Co클러스터가 수십 나노미터 크기로 완전한 격자상태를 이루고 있지 않아서 피크 브로드닝(peak broadening) 현상[13]에 의해서 측정이 안 된 것으로 판단된다. 따라서 적정한 MR비를 나타내는 조성에는 Co클러스터가 완전히 결정화되지 않는 14%이하의 조성범위가 유리함을 알 수 있었다.

그림 6에는 XRD로 확인한 Co 나노 클러스터의 물리적인 크기를 추정하기 위한 EDS 선형 성분 분석 결과를 나타내었다. Cu-10%Co 조성의 리본 중심부의 중간부를 선택하여 $1\mu\text{m}$ 범위 내에서 Cu와 Co의 성분을 (a) 열처리 전 리본과 (b)의 450°C -1hr 열처리후의 경우에 대해서 측정하였다. 열처리 전후 클러스터 크기의 변화가 있다면 Co의 조성측정 거리에 따른 평균 조성 변화의 변화를 수반한다고 예상하였으나 본 결과는 열처리에 따라 조성의 변화가 없음을 나타내고 있다. 이러한 결과는 분석 장비의 분해능의 한계에서 기인하는 것으로 거시적으로 Co 두 시편 모두 Co 과잉상에서는 Cu 부족상이 나타나는 성분 피크의 위치는 잘 일치하고 있지만 실제 이들 성분의 표면 분석의 진행이 나노급이 아닌 마이크로급의 범위를 평균하여 계산하므로 본 그래프는 국부적으로 Co 과잉상이 있음을 나타내는 변화를 보여서 열처리 전후 모두 Co의 클러스터가 Cu기지 내에 생성되어 국부적으로 Co과잉상이 존재함을 나타내지만 Co 과잉 클러스터의 분포 및 도나 크기를 정량적으로 표현하기에는 분해능이 적합하지 않음을 알 수 있다.

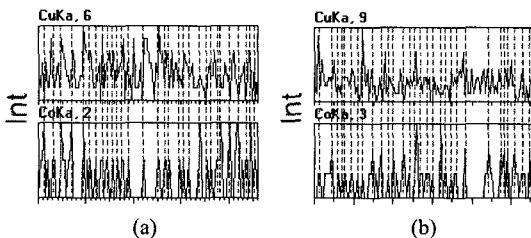


그림 6. (a) 열처리전과 (b) 450°C 에서 1시간동안 어닐링된 $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ 리본의 $1\mu\text{m}$ 선형 분석을 통한 Cu와 Co 원소의 EDS 성분 분석

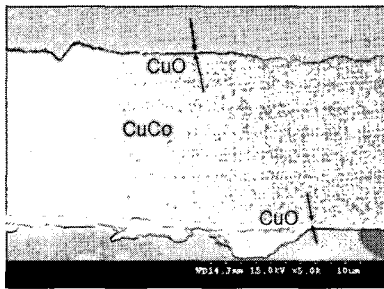
그림 7에는 10, 20, 30% Co 리본의 열처리 전후의 수직단면 주사전자현미경 이미지를 각각 나타내었다.

전체적으로 Co조성에 큰 차이 없이 처음 리본이 생성된 경우의 시편들에서는 표면 산화막이 거의 생성되지 않았고, 후속 450°C -1hr 대기 열처리에 의해 약 500nm 의 산화막이 생성되었음을 알 수 있는데 이들은 전술한 XRD 분석 결과와 같이 결정화 된 Cu_2O 인 가능성이 높았다.

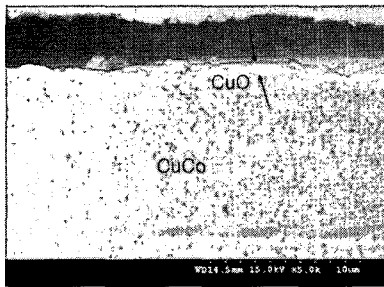
먼저 (a), (b)의 10%Co를 보면 리본의 두께는 변화가 매우 커서 전체 두께가 12 μ m에 불과한 곳도 있으며 황산 용액에 의해서 선택적으로 상대적으로 더 많이 부식되는 상이 존재함을 보이고 있다. 이 상은 특히 표면부에 더욱 많이 모여 열처리에 따라 더 많아지는 것으로 보아 Co 과잉상 부분이 우선 부식되었다고 예상되었다.

(c), (d)의 20%Co의 경우는 표면부 근처에서 조성이 불균일하여 선택적인 부식이 진행되었음을 나타내고 있으며, 따라서 아몰퍼스 리본도 처음 제조 시에 Cu와 Co의 리본의 두께 방향에 따라서는 불균일한 조성을 가지게 되는 것을 알 수 있었다.

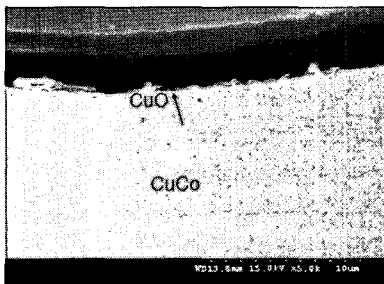
(e), (f)의 30%Co의 경우는 열처리 후의 표면 산화막이 다른 조성보다 더 큰 부피팽창을 하고 국부적으로 응집되었음을 알 수 있는데, 이는 Co 조성이 클수록 Cu₂O의 결정화를 도와주는 것으로 판단되었다.



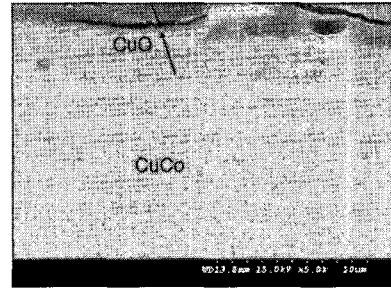
(a)



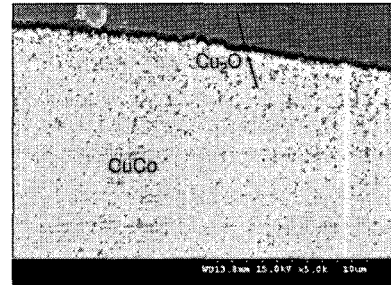
(b)



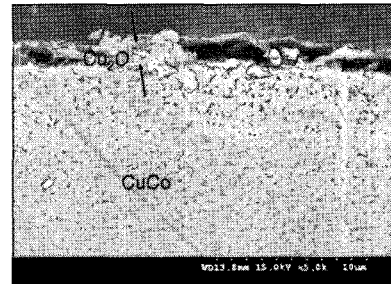
(c)



(d)



(e)



(f)

그림 7. 10%Co, 20%Co, 30%Co CuCo 리본의 450 $^{\circ}$ C-1시간 어닐링 전후의 수직단면 주사전자현미경 이미지들. (a)(b) 10%Co 경우, (c)(d) 20%Co 경우, (e)(f) 30%Co 경우의 CuCo 리본들. (a)(c)(e)가 열처리전의 경우임

4. 결론

기존의 거대 자기 저항 리본형 합금보다 경제적으로 제조하기 위한 급속 응고 공정과 대기중 열처리를 이용한(450 $^{\circ}$ C-1hr) 고자계 자기저항 센서용 CuCo 그래놀라 합금 리본의 적절한 Co 조성 범위가 8~14wt%임을 확인하였다. 더 작은 조성 범위에서는 Co의 초자성화, 더 많은 범위에서는 Co 클러스터의 조대화에 따른 급격한 자기저항효과의 감소가 있었다. Cu 10wt% Co에서 ± 1.2 T에서 5.2%의 거대 자기저항비를 얻을 수 있었다. 기존의 여

리 자성박막의 적층 구조를 이용한 자기저항 소자에 비해 모터 브러쉬용 고자계 센서로서 공업적 적용이 가능한 물성을 가진 리본형 소자의 경제적 생산이 가능함을 확인하였다.

참고문헌

[1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices", *Phy. Rev. Lett.* vol. 61, pp. 2472-2475, 1988

[2] G. Binash, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange", *Phys. Rev. B.* vol. 39, pp. 4828-4830, 1989

[3] S.S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. Rice, B. Bughes, M. Samant, S.H. Yang, "Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers", *Nat. Mater.* vol. 3, pp. 862-867, 2004

[4] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, K. Ando, "Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions", *Nat. Mater.* vol. 3, pp. 868-871, 2004

[5] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, C. L. Chien, "Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems", *Phys. Rev. Lett.* vol. 68, pp. 3749-3752, 1992

[6] 김용혁, 이성래, "Ag-CoFe 합금박막의 자기저항 및 강자성 상하지층의 효과", *한국자기학회*, Vol. 7, No. 6, pp. 308-313, 1997

[7] G.R. Pattanaik, S.C. Kashyap, D.K. Pandya, "Structure and giant magnetoreisitance in electrodeposited granular Cu-Co films", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 219, pp. 309-316, 2000

[8] G. R. Pattanaik, D.K. Pandya, S.C. Kashyap, "Giant magnetoresistance and magnetic properties of electrodeposited Cu-Co granular films", *Journal of Alloys and Compounds* 326, pp. 260-264, 2001

[9] H. Errahmani, A. Berrada, G. Schmerber, A. Dinia, "Magnetic and transport properties of ion beam

sputtered CuCo granular alloys", *Vacuum* 56, pp. 221-226, 2000

[10] G. Wen, H. Zhao, J. Zhao, X.X. Zhang, "Magnetoresistance in as-deposited CuCo granular films", *Materials Science and Engineering C* 16, pp. 81-84, 2001

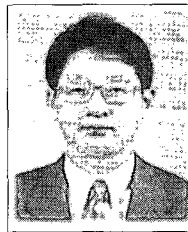
[11] E.H.C.P. Sinnecker, R.S. Freitas, L. Ghivelder, P. Tiberto, A.P. Guimaraes, "Magnetic behavior of granular CuCo alloys", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pp. 242-245, pp. 624-626, 2002

[12] E. Bonetti, L. Del Bianco, L. Savini, P. Tiberto, F. Vinai, "Structural configuration and magnetic properties of the rapidly solidified CuCo alloy", *Nanostructured materials*, vol 12, pp. 891-894, 1999

[13] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 2nd edition, pp. 99-106, Addison Wesley, 1978

송 오 성(Oh-Sung Song)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1988년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학 공학박사)
- 1996년 3월 : NTT기초연구원
- 1997년 8월 : 삼성전자 CPU 기술팀

<관심분야>
자성재료, 주얼리.

윤 기 정(Ki-Jung-Yoon)

[준회원]



- 2006년 2월 : 서울시립대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2006년 2월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 (석사과정)

<관심분야>
자성재료, 반도체 공정.