

비정질 TbFeCo 합금 증착박막의 자기광학효과

Magneto-Optic Effect of Thermal Evaporated Amorphous
TbFeCo Thin Film

박용관*, 양계준**

(Park Yong-Kwan, Yang Kae-Joon)

요 약

최근 광자기 기록매체로 주목받고있는 RE-TM계 비정질 박막을 $Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x}$ ($x=14, 17, 20, 23, 27$ (at%))의 조성비를 갖는 모합금을 만든후 진공증착방법으로 합금박막을 제작하였다. 각시료의 조성에 따른 자기광학효과를 알아보기 위하여 80K 부터 600K 에서 포화자화(M_s)와 보자력(H_c)에 대한 온도의존성과 자기이방성상수(Ku), Polar Kerr 이력곡선을 측정하였다. 또한 Curie온도 근처에서 열처리 시간에 따른 자기 토크 곡선의 변화를 분석 함으로써 합금박막 표면의 산화정도를 정성적으로 평가할수 있었다. 실험결과 $Tb_{22.72}(Fe_{68.78}Co_{8.5})$ 인 시료가 상온에서 8.4kOe의 보자력을 가졌으며 Tb_x ($x=23$ (at%))인 경우가 가장 큰 수직자기이방성을 나타냈다. Polar Kerr 이력곡선은 Tb함량 $x=25\sim 26$ (at%)에서 부호가 반전됨을 알 수 있었다.

Abstract

One of the amorphous rare earth-transition metal (RE-TM) alloy TbFeCo magnetic thin films have a large potential for use as magneto-optical recording media. To study magneto-optic effect of these $Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x}$ ($x=14, 17, 20, 23, 27$ (at%)) thin film alloy systems were deposited on cover glass by thermal evaporation. The temperature dependence of saturation magnetization (M_s) and coercivity (H_c) are measured from 80K to 600K. Perpendicular anisotropy constant (Ku) and polar Kerr hysteresis loops are measured. These thin film surface oxidation is estimated qualitatively by analysis variation of torque curve that measured each annealing time near Curie temperature. At the results specimen $Tb_{22.72}(Fe_{68.78}Co_{8.5})$ has 8.4kOe coercivity and maximum perpendicular magnetic anisotropy appeared Tb_x ($x=23$ (at%)) at room temperature. Polar Kerr hysteresis loop becomes negative at Tb_x ($x=23\sim 26$ (at%)).

* : 성균관대학교 전기공학과

** : 충주공업전문대학 전자과

1. 서론

최근 산업사회가 고도 정보화 되어감에 따라 고밀도 대용량의 정보 기록이 가능한 기록 매체에 대한 요구가 증대되고 있다. 광자기 기록은 종래의 자기기록이 가지는 소거, 재기록 특성과 광기록이 가지는 높은 기록밀도, 기록헤드(렌즈)와 매질간의 비접촉, 임의접근 등의 장점을 동시에 가지므로 차세대 고밀도 기록방식으로 사용될 수 있으며⁽¹⁻³⁾ 기록된 정보는 자기광학효과를 이용하여 검출된다. 희토류(RF) 금속중 중희토류(heavy rare earth) 금속인 Gd, Tb 및 Dy 등과 친이금속(TM) Fe, Co 등을 스퍼터링 또는 진공증착 방법으로 제작한 비정질 RF-TM 합금은 준강자성으로서 특정한 온도와 조성에서 큰 보자력과 균일한 수직자기이방성을 나타내므로 광자기기록 재료로서의 응용이 가능해 이의 연구가 매우 활발하다. 이러한 RF-TM 합금 박막은 이원계합금 박막을 근간으로하여 보다 우수한 자기적, 자기광학적 특성을 얻을 수 있는 GdTbFe, TbFeCo 등의 3원합금 및 4원합금^(4,5)이 광자기 기록매체로서 지속적인 연구가 이루어지고 있다. RF-TM 합금박막의 단점중의 하나는 희토류 금속의 강한 산소 친화력으로 인하여 수직이방성이 감소하고, 자기 토크 곡선의 형태는 자화 용이축에서 조그만 peak가 나타난다. 이러한 비변칙 토오크 곡선을 해석하기 위한 방법이 S. Tsunashima 등에 의해 제안되었고⁽⁶⁾, Pertheil 등은 Gd-Co 토크 곡선에서 180° 자화용이축 부근의 조그만 peak는 2차 이방성 계수(K_{02})의 관계가 $0 < K_{01} < 2K_{02}$ 의 관계를 가지기 때문에 기인한다고 주장하였다⁽⁷⁾

본 연구에서는 먼저 조성별로 모합금을 만들고 이를 진공증착(resistive thermal evaporation) 방법으로 TbFeCo계 합금박막을 제작하였다. 이 방법으로 제작된 시료의 자기광학적 효과를 80K 부터 600K 까지의 온도 범위에서 진동 시료형 자력계(VSM)로 포화자화(M_s)와 보자력(H_c)을 온도의 함수로 측정하였고 시료의 Kerr 이력곡선을 측정하였다. 또한 RF-TM 합금박막에서 심각한 문제가 되고 있는 희토류 원소의 산화에 의한 자기적 특성 변화를 알아보기 위해 토크 마그네토메터를 사용하여 Curie 온도 부근인 470K 에서 열처리 시간의 경과에 따른 자기이력곡선과 토오크곡선의 변화를 조사하였다

2. 시료제작 및 실험

2-1. 시료 제작

순도 99.99%인 Tb(Aldrich Co.), 순도 99.99%의 Fe와 99.995%의 Co를 사용하여 원자분율이 $Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x}$ 되도록 Tb의 양을 x=14, 17, 20, 23, 27(at%)로 각각 평량하여 석영관에 주입하고 아르곤 가스 분위기에서 고주파유도로(5KW, 400Hz)로 충분히 교반되도록 2분간 용해한 후 모합금을 분쇄하여 74~125 μ m 크기의 분말상태를 0.25g씩 평량하였다. 이 분말을 진공증착방법으로 직경 12.4mm의 합금박막을 제작하였다. 이때 사용된 기판은 현미경용 cover glass(18mm x 18mm)이며, 증발원으로는 텅스텐 보트를 사용하였고, 증착 하기전에 표면의 불순물을 제거하기 위하여 증착시의 전류보다 높은 전류에서 예열 하였다. 증착시 진공도는 $1 \sim 2 \times 10^{-6}$ Torr를 유지하면서 SiO를 20 $\text{\AA}/\text{sec}$ 의 속도로 20초 동안 증착한 다음 TbFeCo합금을 10 $\text{\AA}/\text{sec}$ 로 150초 동안 증착하였다. 그 위에 산화방지 보호막으로 SiO를 처음과 같은 조건으로 한번 더 증착하였다. 증착된 박막의 두께는 surface profiler(Temcor alpha-step, 200)로 측정하였다. 모 합금의 조성과 본 시료의 조성과의 차를 알아보기 위하여 EDX로 분석한 결과는 표 1과 같으며 증착박막의 비정질성을 알아보기 위해 X-선 회절 실험을 수행해 본 결과

표 1. 시료조성의 EDX 분석 결과

Table. 1 EDX analysis results of specimen film

parent alloy	specimen film composition
Tb ₁₄ (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₈₆	Tb _{14.47} (Fe _{77.84} Co _{7.69})
Tb ₁₇ (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₈₃	Tb _{17.65} (Fe _{73.65} Co _{9.29})
Tb ₂₀ (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₈₀	Tb _{19.47} (Fe _{73.65} Co _{10.47})
Tb _{23.3} (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₇₇	Tb _{22.72} (Fe _{68.76} Co _{8.5})
Tb ₂₇ (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₇₂	Tb _{26.12} (Fe _{63.58} Co _{10.7})

는 표 1과 같으며 증착박막의 비정질성을 알아보기 위해 X-선 회절 실험을 수행해본 결과 그림 1과 같이 특정 결정에 대한 peak가 없어 비정질에서 볼수있는 특유의 회절양상이 나타났다. 시료의 열처리는 대기중에서 Curie온도 근처인 470K에서 시간에 따라 수행하였다.

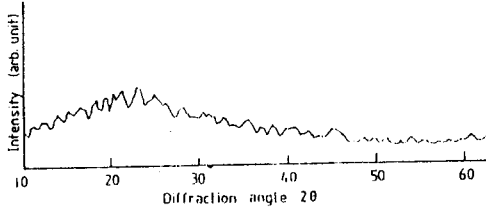


그림 1. $Tb_{26.12}(Fe_{63.53}Co_{10.7})$ 시료의 X-선 회절 패턴
 Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $Tb_{26.12}(Fe_{63.53}Co_{10.7})$ specimen film.

2-2. 자력계에 의한 포화자화 및 보자력의 온도 의존성

포화자화력과 보자력의 온도 의존성은 감도가 0.05~50emu/full scale이고 정밀도가 $\pm 1\%$ 인 시료 진동형 자력계(EG & G PARC Model 155)를 이용하여 측정하였다. 측정 온도 범위는 80K~600K까지로 하였으며, 고온에서 시료의 산화방지를 위하여 sample holder속을 약 2×10^{-4} torr의 진공을 유지하였고, 저온에서 상온까지는 JANIS사의 액체질소 크라이오스태트에 의하여 측정 하였으며 상온에서 600K까지는 molybdenum-wound 로를 사용하였고 온도는 Pt-10% Rh의 열전대를 로속에 부착시켜 측정하였다. 이방성상수 측정은 토크 마그네토미터를 사용하여 니켈선으로 보정한 후 Miyajima등이 제시한 방법⁽⁸⁾으로 구하였다.

2-3. Polar Kerr 이력 곡선 측정

그림 2는 Polar Kerr 이력곡선 측정장치로 He-Ne laser에서 나오는 630nm의 빛은 입사면이 45°로 위치해 있는 편광자를 통과한 후 beam splitter(BS)를 통해 자석에 위치한 시료에서 반사된 빛이 BS에 의해 polarizing beam splitter(PBS)에 도달하게 되면 p성분은 직진하고 s성분은 90° 반사되어 진행하는데 이 두성분의 빛의 세기를 측정하고 증폭하여 A/D 변환기를 통해 퍼스널 컴퓨터에서 데이터를 처리하게 되어 있다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 3은 제작된 박막의 Tb 함량에 따른 포화자화 및 보자력값을 나타낸 것으로 보자력의 변화로부터 상온에서의 보상조성($X_{c.o.m}$)은 25~26[at%] 범위로 Takayama등이 스퍼터링으로 제작한 $Tb_xFe_{0.85}Co_{0.15}$ 합금계의 실험결과⁽⁹⁾와 거의 일치한다. 또한 Tb함량 25[at%] 근처에서 포화자화값은 최저가 되고 보자력은 최대가 되는

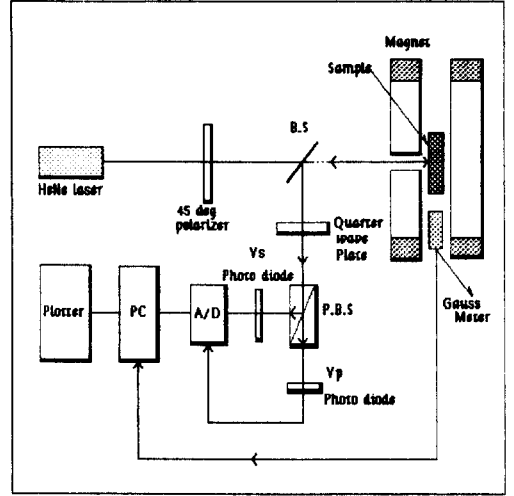


그림 2. Polar Kerr각 이력곡선 측정장치
 Fig. 2. Experimental set-up for polar Kerr angle hysteresis loop measurement.

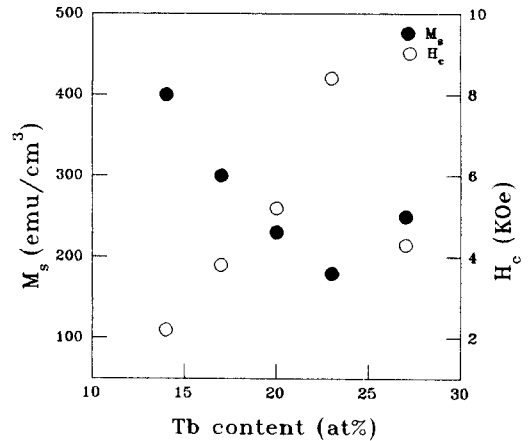


그림 3. $Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x}$ 시료의 Tb 함량에 따른 포화자화 및 보자력
 Fig. 3. Compositional dependence of saturation magnetization and coercivity at room temperature $Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x}$ specimen films

것을 볼 수 있다. 표 2는 $Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x}$ ($x=14, 17, 20, 23, 27$ [at%])의 조성에 따른 측정값을 정리한 것이다.

표 2. 비정질 $Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x}$ 박막시료의 자기적 성질.

Table. 2 Magnetic data of the investigated amorphous specimen $Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x}$. ($M_{s,max}$ is the maximum magnetization occurring in the temperature range $T_{com} < T_{max} < T_c$.)

Sample	T_{com} (K)	T_c (K)	K_u ($\times 10^6$ erg/cm ³)	H_c (Oe) (Room Temp)	$M_{s,max}$ (emu/cm ³)	T_{max} (K)
Tb _{14.47} (Fe _{77.84} Co _{7.69})	< 80	470	1.77	2200	400	310
Tb _{17.65} (Fe _{73.05} Co _{9.29})	150	475	3.6	3800	300	330
Tb _{19.47} (Fe _{73.65} Co _{10.47})	230	480	4.8	4200	230	360
Tb _{22.72} (Fe _{68.78} Co _{8.5})	300	473	5.2	8400	200	390
Tb _{26.12} (Fe _{63.3} Co _{10.7})	420	510	4.1	4300	110	470

그림 4는 Tb_{14.47}(Fe_{77.84}Co_{7.69})의 시료에 대한 포화자화 및 보자력의 온도 의존성을 나타낸 것으로 표 2와 그림 4를 보아 포화자화는 80 K로 부터 온도상승과 함께 증가하다가 310K 일 때 400(emu/cm³)을 나타내고 계속 온도가 증가할수록 감소함을 볼 수 있다. 또한 보자력이 80 K에서 최대이고 400K 부근에서 최소임을 보아 보상온도(T_{com})는 80K 보다 더 저온임을 알 수 있다.

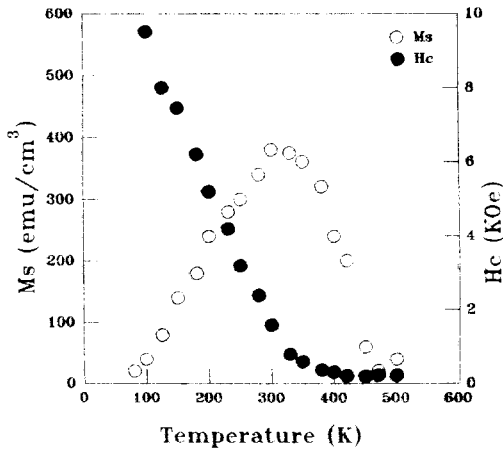


그림 4. Tb_{14.47}(Fe_{77.84}Co_{7.69}) 시료의 포화자화 및 보자력의 온도 의존성
Fig. 4. Temperature dependence of the saturation magnetization and coercivity for Tb_{14.47}(Fe_{77.84}Co_{7.69}) specimen films.

그림 5는 Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x} (x=14.17, 20, 23, 27(at%) 합금박막의 각 조성)에 대한 보자력의 온도 의존성을 나타내고 있는데 Tb의 함량이 증가할수록 보상온도는 점점 증가하여 x=22.72에서는 보상온도가 300K로 나타났다. Curie온도(T_c)의 변화는 표 2에서 보아 Co의 함량이 증가할수록 높아짐을 볼 수 있다. 이로부터 전자의 스핀에 기인한 교환력에 의해 Tb와 FeCo가 반강자성 결합을 하여 본 시료는 준강자성임을 확인 할 수 있다. 즉 보상온도 이하에서는 Tb-subnetwork가, 보상온도 이상에서는 FeCo-subnetwork가 우세함을 알 수 있다. (10)

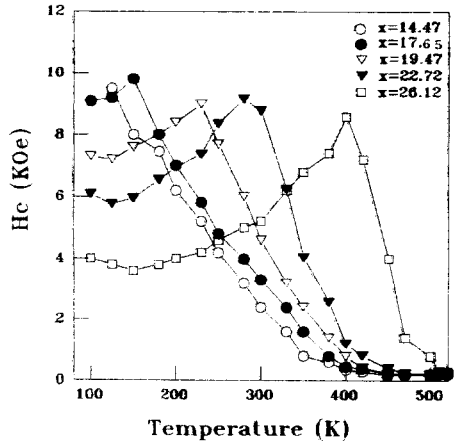


그림 5. Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x} 시료의 조성별 보자력의 온도 의존성
Fig. 5. Temperature dependence coercivity for Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x} specimen films.

그림 6은 Miyajima 방법으로 다섯가지의 시료에 대해 수직이방성 상수를 구한 결과이다. 모든 시료가 비교적 큰 수직이방성을 보이고 있다. 그중 $Tb_{23.72}(Fe_{68.78}Co_{8.5})$ 인 조성이 가장 큰 수직이방성을 가지고 있고, 보상조성 근처까지는 Tb의 함량이 증가 할 수록 수직 이방성상수 K_u 값은 증가 하다가 보상조성 이후로는 감소함을 볼 수 있다.

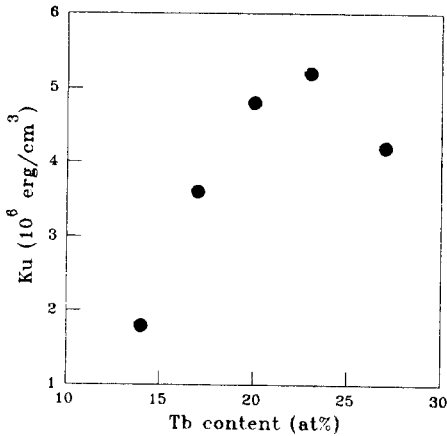
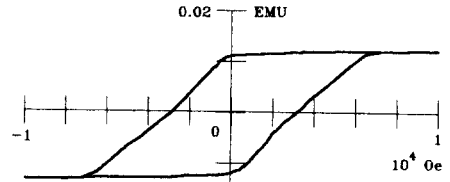


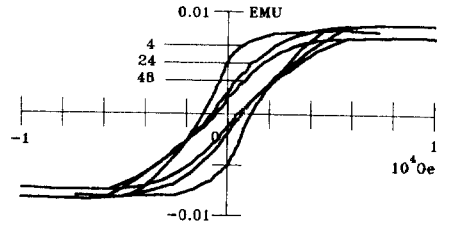
그림 6. $Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x}$ 시료의 Tb 함량에 따른 수직 자기이방성계수

Fig. 6 Compositional dependence of perpendicular anisotropy K_u at room temperature for $Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x}$ specimen films.

그림 7은 470K에서 열처리 시간에 따른 자기 이력곡선의 변화를 보인 것으로 시간이 경과함에 따라 보자력과 이력곡선의 정방성 (squareness)은 급격히 감소하고 포화자화는 서서히 감소한다. 이러한 변화는 T. C. Anthony, R. B. van Dover, E. E. Marinero 등이 TbFeCo 합금의 산화과정은 Tb의 높은 산소 친화력으로 인해 초기에는 주로 Tb의 산화가 압도적이며 시간이 경과되면서 철이금속이 서서히 산화 된다는 주장을⁽¹¹⁻¹³⁾ 뒷받침 할 수 있는 실험 결과로서 포화자화는 잔류자화에 비해 훨씬 느린 속도로 감소하며 잔류자화가 거의 없어진 후에도 포화자화는 초기의 값에서부터 크게 감소하지 않는다. 이는 박막의 합금이 공기중 산소와 결합하여 자기적 성질에 기여하는 금속의 상대적 성분비가 달라져서 전체 자기적 성질에 영향을 미치는 것으로 설명될 수 있다.



(a) non annealing specimen

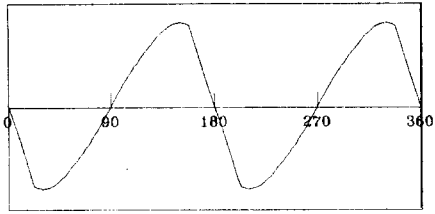


(b) 4, 24, 48 hour annealing specimen

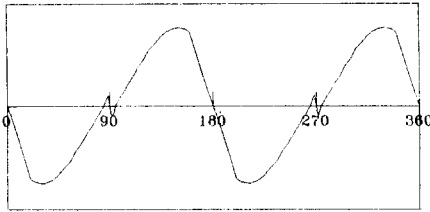
그림 7. $Tb_{14.47}(Fe_{77.84}Co_{7.69})$ 시료의 열처리시간에 따른 자기이력곡선

Fig. 7 Magnetic hysteresis loop of $Tb_{14.47}(Fe_{77.84}Co_{7.69})$ for several annealing time to 470K

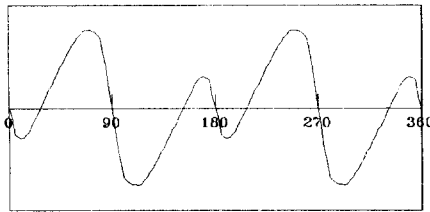
그림 8은 열처리 시간 변화에 따른 토오크 곡선의 변화를 나타낸다. 열처리 전의 곡선(a)는 수직이방성을 갖는 전형적인 형태이며, 한시간 열처리 한 후의 토오크곡선은 (b)에서 보는 바와 같이 90°와 270°(자화용이축)에서 조그만 peak가 나타남을 볼 수 있다. 열처리 시간이 경과 할수록 90°, 270° 부근의 진폭은 점점 커지고, 0°, 180°(자화관란축)부근의 진폭은 작아짐을 볼 수 있다. 그리고 98시간 동안 열처리 한 후의 곡선은 수직이방성이 전혀 없는 곡선의 형태로 역전되는 현상을 볼 수 있다. 이는 수직이방성을 갖고 있던 박막이 열처리 되면서 박막표면에 산소가 침입하여 Tb가 산화 되는것에 기인 한것으로 판단된다. 이러한 비변칙 토오크 곡선의 해석은 본 시료의 경우에도 D. F. Shen 등이 주장한 two-layer model⁽¹⁴⁾로 설명할 수 있다. 즉 박막을 표면의 산화층과 산화되지 않은 내부층으로 분류하여 합금 박막의 총 토크(T_{tot})는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



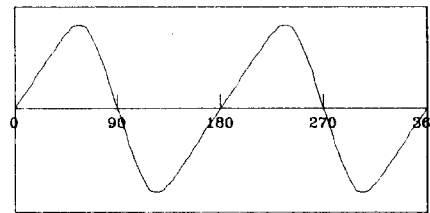
(a) 0 hour



(b) 1 hour



(c) 48 hour



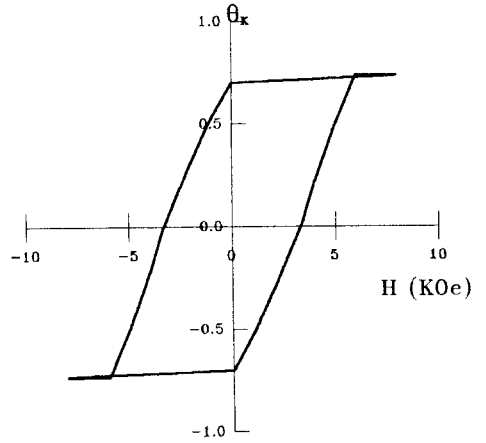
(d) 98 hour

그림 8. Tb_{14.47}(Fe_{77.84}Co_{7.69}) 시료의 열처리 시간별 자기 토크 곡선
 Fig. 8 Torque curves Tb_{14.47}(Fe_{77.84}Co_{7.69}) for several annealing time to 470K.

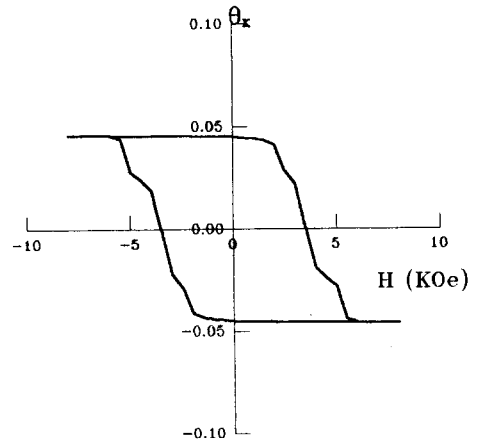
$$\begin{aligned}
 T_{\text{total}} &= Q_{\perp} \sin 2(\phi - \theta_{\perp}) + (V_{\parallel} / V_{\perp}) Q_{\parallel} 2 \sin(\phi - \theta_{\parallel}) \\
 &= Q_{\perp} \sin 2(\phi - \theta_{\perp}) + (h_{\parallel} / h_{\perp}) Q_{\parallel} 2 \sin(\phi - \theta_{\parallel})
 \end{aligned}$$

$V_{\parallel}, h_{\parallel}, Q_{\parallel}$, ($j = \perp$: 내부층, $j = \parallel$: 표면산화층)는

각각 j 번째 층의 부피와 두께, 그리고 θ_j 는 M_j 와 H 사이의 각도, Q_j 는 K_u/HM_j 를 나타낸다. T_{total} 는 환산 토크이고, h_{\parallel}/h_{\perp} 는 박막표면의 산화도를 나타낸다. 이식에 의하면 변수 Q_j 와 h_{\parallel}/h_{\perp} 를 적당히 선택하면 비변칙 토크 곡선을 얻을수 있고, 또한 실험적인 토크 곡선으로부터 박막의 산화정도를 알 수 있다. 그림 9는 Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x}에서 $x = 14, 27$ 에 관



(a) Tb_{14.47}(Fe_{77.84}Co_{7.69})



(b) Tb_{26.12}(Fe_{63.53}Co_{10.7})

그림 9. Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x} 시료의 Polar kerr 이력곡선
 Fig. 9 Polar Kerr hysteresis loop of Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x} specimen films.

한 polar Kerr 이력곡선이다. 이 두 그림을

비교하여 보면 상온에서의 보상조성 $x=25\sim 26$ (at.%)이하에서 θ_k 는 이점을 경계로 포화 자화와 관계없이 부호만 반대로 되어 polar Kerr 이력곡선이 반대가 되는것을 보이고 있는데 이로써 본 시료의 경우 보상조성 이하에서는 Tb의 자기 모멘트가 우세하여지는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

제안된 방식으로 제작한 비정질 $Tb_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{100-x}$ ($x=14, 17, 20, 23, 27$ [at%])합금박막에 대한 자기광학적 효과를 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- [1] 제작된 각 시료에 대해 자기적 특성을 조사한 결과 전반적으로 높은 보자력과 양호한 정방형의 이력곡선을 가진다. 그중 $Tb_{22.72}(Fe_{68.78}Co_{8.5})$ 인 합금박막이 상온에서 8.4kOe로 나타났다.
- [2] 각 시료에 대해 수직이방성 상수 K_u 를 구한 결과 모든 시료가 비교적 큰 수직이방성을 가지고 있으며 그중 Tb_{23} 인 경우가 가장 큰 수직이방성을 갖고 있다.
- [3] 본 시료의 경우에도 RE-TM합금박막에서의 비변칙 토크 곡선은 two-layer model로 분석 될 수 있다.
- [4] Polar Kerr angle(θ_k)는 보상조성 Tb합량 $x=25\sim 26$ (at.%)부근에서 부호가 반전되고 Tb의 자기 모멘트가 우세하여 진다.

- 1) Y. Togami, IEEE Trans. Magn, MAG-18, 1233 (1982).
- 2) M. H. Kryder, J. Appl. phys. 57, 3913(1985).
- 3) G. Bate, IEEE Trans. Magn, Mat. 54, 1561 (1986).
- 4) M. Hatmann, J. Bratt and B. Jacobs, IEEE Trans. Mag. MAG-20, 1013(1984).
- 5) Y. Togami and R. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. 24, 106(1985).
- 6) S. Tsunashima, K. Imamura, T. Fujii, S. Nchiyama and M. Masupa, J. Appl. Phys. 16, 1051 (1977).
- 7) R. Perthel, W. Keilig, R. Koscicik, U. Popke, & C. G. D. anby, Phys. Status Solidi A 40, K135(1977).
- 8) H. Miyajima, K. Sato and T. Mizoguchi, J. Appl. Phys. 47, 4669(1976).
- 9) S. Takayama, T. Niihara, K. Kaneko, Y. Sugita and M. Ojima, J. Appl. Phys. 61, 1610(1987).
- 10) M. Takahashi, N. Ohta and S. Takayama, IEE E Trans. Magn, MAG-22, 931(1986).
- 11) T. C. Anthony, J. Brug, S. Naberhuis and H. Brirecki, J. Appl. Phys. 57, 213(1986).
- 12) R. B. van Dover, et. al. J. Appl. Phys. 59, 1291(1987).
- 13) E. E. Marinero, D. C. Miller, A. E. Bell, A. Gupta, R. N. Payne & H. Notarys, IEEE Trans. Magn, MAG-23, 2629(1987).
- 14) D. F. Shen and X. Y. Yu, J. Appl. Phys. 67, 5319(1990).

참 고 문 헌

(1992년 8월 24일 접수)



박용관

1935년 9월 16일생, 1958년 2월 인하대 전기공학과 졸업, 인하대 대학원 졸업(1977년 석사, 1987년 공박), 현재 성균관대 전기공학과 교수.



양계준

1955년 9월 25일생, 1978년 2월 충남대 공업교육학과(전기)졸업, 1984년 2월 충북대 전기공학과 졸업(석사), 1990년 성균관대 전기공학과 박사과정 수료, 현재 충주공업전문대학 전자과 조교수.