

Co/Cu인공초격자에서 저온 열처리가 자기저항에 미치는 영향

민경익 · 송용진 · 이후산 · 주승기

서울대학교 공과대학 금속공학과
서울특별시 관악구 신림동 산 56-1, 151-742

(1993년 11월 18일 받음)

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링에 의해 형성된 Co/Cu 인공초격자를 저온에서 열처리함으로써 열적 안정성을 평가하고 열처리에 수반된 계면 반응이 자기저항에 미치는 영향을 조사하였다. Cu 사잇층 두께, Fe 바닥층 두께, 바닥층의 종류에 따른 열처리 거동의 차이를 조사하였으며, X선 회절분석과 저항분석을 통해 계면반응과 자기저항의 상관관계를 검토하였다. Co/Cu 인공초격자를 저온 (450 °C 이하) 에서 급속열처리하는 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 Cu 사잇층 두께가 얇을 때 (7 Å) 에는 기존의 보고와 마찬가지로 자기저항이 일반적으로 감소하였으나 Cu 사잇층 두께가 두꺼울 때 (20~25 Å) 에는 이와는 달리 자기저항이 증가하는 것으로 나타났다. 소각 X선 회절 분석 결과에 의하면, 이는 계면 명확성이 증대되기 때문인 것으로 밝혀졌다. Fe 바닥층 두께가 두꺼울수록 열적 안정성이 우수하였다. (200)우선방위가 발달한 Cu 바닥층의 경우 Fe 바닥층보다 낮은 온도에서 계면반응(Co와 Cu의 분리) 이 일어났는데, 이는 결정방향에 따른 확산속도의 차이로 설명될 수 있었다.

I. 서 론

상온에서 60 % 이상의 거대자기저항이 스퍼터링법에 의해 제조된 Co/Cu 인공초격자에서 관찰된 이후[1], 학문적 흥미와 응용 가능성으로 인해 수많은 연구가 이에 집중되었으며, 최근에 Co/Cu 계 인공초격자에서 저포화자장을 보이는 재료들이 보고됨으로써 응용에의 전망이 한층 밝아지고 있다[2-3].

인공초격자는 다른 원소들이 서로 섞이지 않도록 교대 적층한 것으로서 거대자기저항은 특히 계면 성질에 매우 민감한 것으로 알려져 있다[4]. 따라서 이러한 인공초격자 재료의 저온 열처리는 응용에 앞서 열적 안정성을 평가하거나 열적 안정성을 확보할 수 있는 수단이며, 또한 이에 수반된 계면 반응과 자기저항의 상관관계를 분석함으로써 아직도 완전히 알려져 있지 않은 거대자기저항의 기본 기구를 규명할 수 있는 유력한 방법 중에 하나이다[5-6].

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링에 의해 형성된 Co/Cu 인공초격자를 저온에서 열처리하고 이때 구조적인 차이 즉, 사잇층 Cu 두께, Fe 바닥층 두께, 바닥층의 종류에 따른 계면 반응과 자기저항의 차이를 조사함으로써 열적안정성을 평가하고 계면반응과 자기저항의 상관관계를 규명하고자 하였다.

II. 실험 방법

고주파 마그네트론 스퍼터링에 의해 Co/Cu 인공초격자를 제조하였다. 초기진공은 3×10^{-7} Torr 였으며, 증착시 Ar 압력은 5 mTorr였다. 표면세척을 한 후 자연산화막을 제거한 Si(100) 웨이퍼를 기판으로 사용하고 200 Å 이하의 Fe 또는 Cu를 바닥층으로 하여 Co/Cu 인공초격자를 형성하였다. x Å의 Fe 바닥층위에 y Å Co와 z Å Cu를 N층 교대적층하여 형성한 인공초격자를 $[Cu(z\text{Å})/Co(y\text{Å})]_N | Fe(x\text{Å}) / Si$ 와 같이 나타내었다. 온도의 영향을 잘 관찰하기 위해 급속열처리 (20 초, N₂ 분위기)를 행하였으며, 이때 시편의 온도는 열전대 직접접촉법[7]으로 측정하였다. 또한 안정성을 보기 위해 진공중 관상열처리도 아울러 행하였다. 열처리 온도에 따른 실험결과와 산란을 피하기 위해 시편을 잘게 쪼개어 서로 다른 온도에서 열처리하는 대신에 동일한 시편을 저온에서 먼저 열처리하고 온도를 높여가며 누적적으로 열처리하는 방법을 취하였다. 열처리 전후에 Cu K α 복사선을 이용한 X선회절분석 (소각 및 대각) 과 상온에서 자기저항측정을 행하였다. 자기저항 이력곡선에서 최대저항과 최소저항의 차이를 최소저항으로 나눈 값의 백분율을 자기저항으로 정의하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에 $[Cu(7\text{\AA})/Co(15\text{\AA})]_{30}|Fe(50\text{\AA})/Si$ 시편을 급속열처리하였을 때 열처리 온도에 따른 자기저항

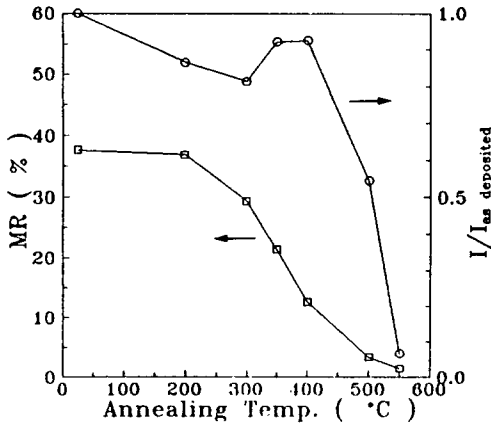


Fig. 1. Dependence of magnetoresistance and low angle X-ray diffraction peak intensity on RTA (Rapid Thermal Annealing) temperature in $[Cu(7\text{\AA})/Co(15\text{\AA})]_{30}|Fe(50\text{\AA})/Si$ sample.

과 소각 X선 회절강도의 변화를 함께 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라, 자기저항은 200 °C 이상에서 일방적으로 감소하였는데, 이는 기존의 보고[6, 8]와 일치한다. 그러나 사잇층 Cu두께가 25 Å으로 증가된 경우의 Co/Cu 인공초격자는 이와 아주 대조적인 양상을 보이는 것으로 관찰되었다. Fig. 2에 $[Cu(25\text{\AA})/Co(15\text{\AA})]_{30}|Fe(50\text{\AA})/Si$ 시편을 급속열처리하였을 때 열처리 온도에 따른 자기저항과 소각 X선 회절강도의 변화를 함께 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 450 °C 까지 자기저항이 증가하였는데, 이때 소각 회절강도가 이에 대응하여 변화하고 있음을 Fig. 2에서 주목할 수 있다. 소각회절강도는 계면주기성 뿐만 아니라 계면거칠기 또는 계면 명확성에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다[9]. 일반적으로 낮은 Ar 압력에서 스퍼터링에 의해 인공초격자를 형성하는 경우 이온충돌효과에 의해 어느 정도의 계면원자섞임이 존재하는 것으로 알려져 있으며[10], MBE 연구결과에 의하면[11-12] (111) 면으로 Co/Cu 인공초격자를 형성하는 경우 다른 면에 비해 계면원자섞임이 심하다. Co와 Cu는 상호고용도가 매우 작고 (< 1%) [13] 스프리노달 분해가 가능하므로[14] 열처리함에 따라

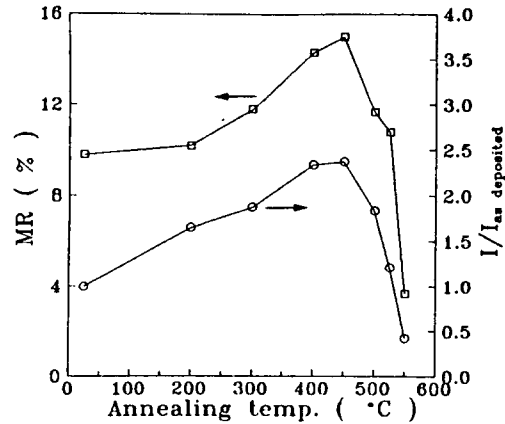


Fig. 2. Dependence of magnetoresistance and low angle X-ray diffraction peak intensity on RTA temperature in $[Cu(25\text{\AA})/Co(15\text{\AA})]_{30}|Fe(50\text{\AA})/Si$ sample.

서 섞여 있던 계면 원자들이 서로 분리될 가능성이 충분히 있다. 이와 같은 관점에서 보면 Fig. 2의 소각회절강도 증가는 계면명확성의 증대에 기인하는 것으로 해석되며, 이때 자기저항의 증가는 이와 직접적으로 관련이 있는 것으로 판단된다. 스퍼터링법에 의해 Fe 바닥층 위에 형성된 $[Cu(25\text{\AA})/Co(15\text{\AA})]_{30}$ 인공초격자는 (111) 우선방위를 보이고 있으며, Fig. 3에서 우선방위의 발달정도는 Fe 바닥층 두께에 영향을 받을 수 있다. 따라서 열처리 거동은 당연히 Fe 바닥층 두께에도 의존할 것이다.

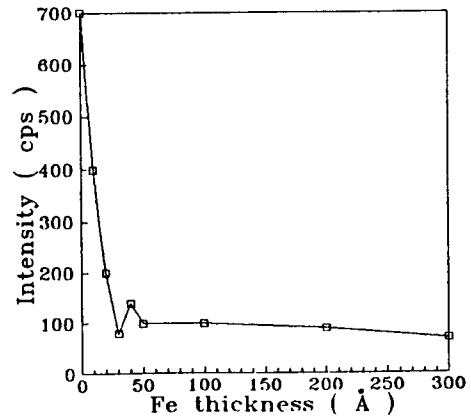


Fig. 3. Change of (111) peak intensity of Co/Cu with respect to Fe underlayer thickness.

Fig. 4에 Fe 두께가 20, 200 Å일 때의 열처리에 따른 자기저항 변화를 함께 나타내었다. 두 경우 열처리 온도에 따른 자기저항의 거동은 비슷하였지만 300~450 °C 열처리시 (111) 우선방위가 발달한 경우 즉, Fe 바닥층 두께가 얇을 경우에 자기저항이 더 급격히 증가하였다. 열처리 시간을 늘리더라도 자기저항의 증가현상은 뚜렷이 관

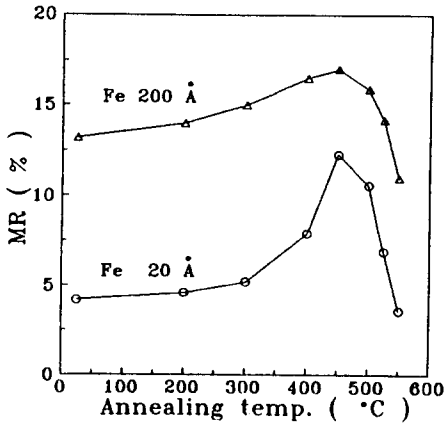


Fig. 4. Comparison of magnetoresistance change in terms of Fe underlayer thickness in [Cu (25Å)/Co(15Å)]₃₀|Fe(xÅ)/Si in the case of RTA.

찰되었다(Fig. 5). Fig. 4와 Fig. 5에서 열처리온도의 증

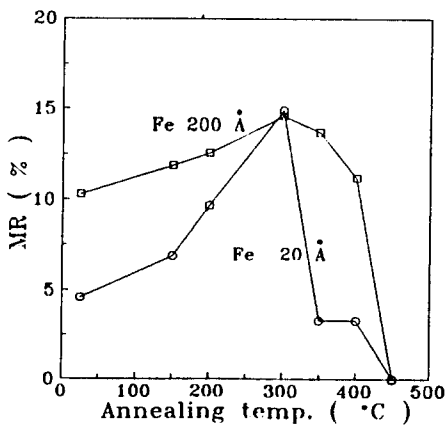


Fig. 5. Comparison of magnetoresistance change in terms of Fe underlayer thickness in [Cu (25Å)/Co(15Å)]₃₀|Fe(xÅ)/Si in the case of the conventional furnace annealing.

가에 따라 자기저항이 감소하는 온도구간에서 (Fig. 4의 경우 450 °C 이상, Fig. 5의 경우 300 °C 이상의 온도구간) Fe 바닥층 두께가 얇을 때에 자기저항이 보다 급격히 감소하는 것으로 부터 Fe 바닥층 두께가 두꺼울수록 열적안정성이 우수함을 알 수 있다.

Co/Cu 인공초격자의 열처리 거동은 결정성장 방향에 따라 다른 것으로 드러났다. Cu를 바닥층으로 사용한 경우에는 Fig. 6과 같이 (100) 우선방위가 발달하며, 이러

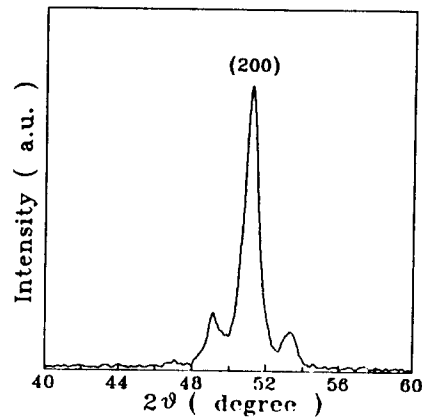


Fig. 6. Typical XRD spectrum of Co/Cu deposited on Cu underlayer.

한 우선방위의 발달은 Cu 바닥층 두께가 증가할수록 더욱 현저하다[3]. Fig. 7에 열처리 온도에 따른 [Cu (20Å)/Co(30Å)]₂₀Cu(200Å)/Si 시편과 [Cu(25Å)/Co(15Å)]₂₀|Fe(200Å)/Si 시편의 자기저항변화를 함께 나타내었다. 두 경우 모두 열처리 온도가 증가함에 따라 자기저항이 증가하나 Fe 바닥층에 비해 Cu 바닥층의 경우 더 낮은 온도에서 (100~200 °C) 자기저항의 현저한 증가가 관찰되었는데, 이는 Fig. 8의 소각 X선 회절 강도의 변화에 비추어 볼 때 계면원자 섞임의 분리가 더 낮은 온도에서 일어났기 때문이라고 생각된다. 이와 같은 반응속도의 차이는 인공초격자의 성장 방향의 차이에서 기인하는 것으로 보인다. 즉, 계면원자섞임의 분리 반응은 박막면에 수직인 방향으로의 원자상호확산에 의해 이루어지는 것이므로 인공초격자가 최조밀면인 (111) 면으로 성장한 경우보다 (100) 면으로 성장한 경우에 반응 속도가 더 클 것으로 예상되며 이는 앞의 실험결과를 설명해 준다.

한편, (100) 우선방위를 나타내었던 Cu 바닥층의 경우

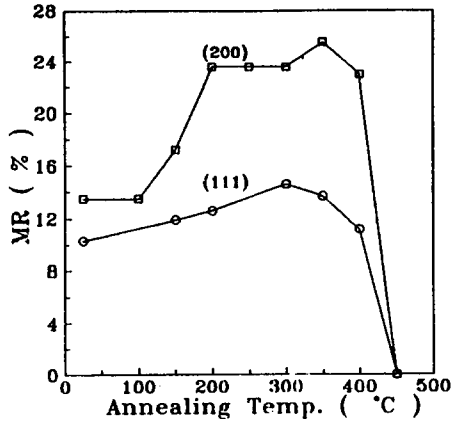


Fig. 7. Comparison of magnetoresistance change with annealing temperature in between (111) and (100) textured samples.

200 °C 이상에서 열처리하였을 때 Fig. 8에서와 같이 소

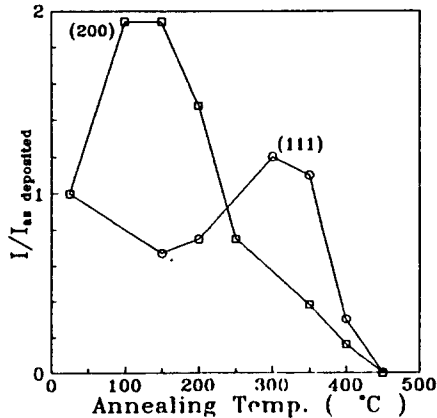


Fig. 8. Comparison of magnetoresistance change with annealing temperature in between (111) and (100) textured samples.

각회절강도가 급격히 감소하여 Fe 바닥층의 경우와는 다른 거동을 보였다. 그럼에도 불구하고 자기저항은 거의 변화가 없음을 Fig. 7에서 주목할 수 있다. 인공초격자의 경우 소각회절강도는 계면명확성을 반영하지만 표면저철기, 전자농도의 변화를 수반한 표면상태의 변화에도 매우 민감하므로[9] 만약 열처리시 표면상태가 변한다면 회절강도는 큰 영향을 받을 수 있다. 그러나 이 경우 인공초격

자의 주기성을 나타내는 대각 위성회절선의 강도는 거의 영향을 받지 않을 것이므로 고각 회절선으로 부터 초격자성을 평가하는 것이 좋다.

Fig. 9에 100 °C 에서 열처리한 경우와 400 °C 까지 열

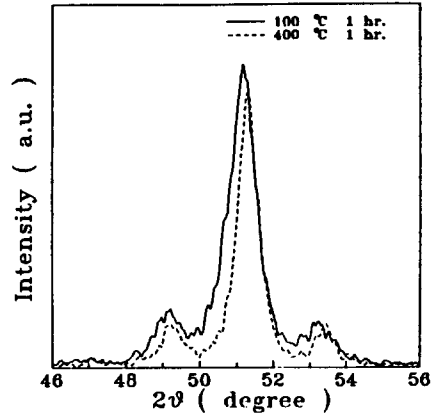


Fig. 9. Comparison of XRD spectra between the samples annealed at 100 and 400 °C

처리한 경우의 대각 X선 회절 패턴을 함께 나타내었다. 회절강도는 거의 차이가 없으며, 주회절선과 위성회절선의 구별이 400 °C 열처리한 경우에 약간 더 뚜렷함을 알 수 있다. 따라서 이로 미루어 보아 200 °C 이상에서 열처리하였을 때 소각회절강도가 감소한 것은 계면의 원자섭임 때문은 아닌 것으로 판단되며, 이는 소각회절강도가 감소하였는데도 불구하고 자기저항은 거의 변화가 없었던 점을 잘 설명할 수 있다.

IV. 결 론

Co/Cu 인공초격자를 저온에서 열처리하였을 때 Fe 바닥층의 경우 사잇층 Cu 두께가 얇을 때 (7 Å) 에는 온도가 증가함에 따라 자기저항이 일반적으로 감소하지만 두께가 두꺼울 때 (20~25 Å) 에는 자기저항이 증가하는 것으로 나타났다. 사잇층 Cu 두께와 Fe 바닥층 두께가 클수록 열적 안정성이 우수하였으며, 열처리 거동은 우선 방위에 크게 의존하는 것으로 드러났다.

감사의 글

본 연구는 한국통신공사 (KTRC) 와 신소재 박막가공

및 결정성장 연구센터 (RETCAM) 의 연구비 지원에 의 해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] S. S. P. Parkin, Z. G. Li, and J. Smith, Appl. Phys. Lett., **58**, 2710(1991).
- [2] M. Jimbo, S. Tsunashima, T. Kanda, S. Goto, and S. Uchiyama, J. Appl. Phys., **74**, 3341 (1993).
- [3] K. -I. Min and S. -K. Joo (submitted to J. Appl. Phys.).
- [4] A. Barthelemy, A. Fert, M. N. Baibich, S. Hadjoudj, F. Petroff, P. Etienne, R. Cabanel, S. Lequien, F. Nguyen Van Dau, and G. Creuzet, J. Appl. Phys., **67**, 5908(1990).
- [5] F. Petroff, A. Barthelemy, A. Hamzic, A. Fert, P. Etienne, S. Lequien, and G. Creuzet, J. Magn. Mater., **93**, 95(1991).
- [6] M. J. Hall, B. J. Hickey, M. A. Howson, M. J. Walker, D. Greig, and N. Wiser, J. Magn. Mater., **121**, 421(1993).
- [7] 민경익, 이석운, 주승기, 대한전자공학회지 **28**권 10-A호, 67(1991).
- [8] M. E. Tomlinson, R. J. Pollard, D. G. Lord, P. J. Grundy, and Z. Chun, IEEE Trans. Magn., **28**, 2662(1992).
- [9] B. K. Tanner, and J. M. Hudson, IEEE Trans. Magn., **28**, 2736(1992).
- [10] S. Joo, Y. Obi, K. Takanashi, and H. Fujimori, J. Magn. Mater., **104-107**, 1753(1992).
- [11] M. T. Johnson, R. Coehoorn, J. J. de Vries, N. W. E. McGee, J. ann de Stegge, and P. J. H. Bloemen, Phys. Rev. Lett., **69**, 969(1992).
- [12] J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, and R. Miranda, Phys. Rev. B, **47**, 13043(1993).
- [13] T. B. Massalski, J. L. Murray, and H. Baker, Binary Alloy Phase Diagrams Vol. 1, ASM, Ohio, (1986), 760.
- [14] T. Kozakai, S. Mizuno, M. Doi, and T. Miyazaki, J. Japan Inst. Metals., **48**, 1138 (1984).

Effect of Low Temperature Annealing on the Magnetoresistance in Co /Cu Artificial Superlattice

Kyeong-Ik Min, Yong-Jin Song, Hoo-San Lee, and Seung-Ki Joo

Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University

San 56-1, Shinrim-Dong, Kwanak-Gu, Seoul 151-742, Korea

(Received 18 November 1993)

Thermal stability of Co /Cu artificial superlattice (AS) prepared by RF-magnetron sputtering and the effect of low temperature annealing on the magnetoresistance of the AS have been investigated in this work. Dependence of annealing behavior on the Cu spacer thickness, Fe underlayer thickness, and kind of the underlayer was examined and the relationship between the interfacial reaction and magnetoresistance was studied. It turned out that when Co /Cu AS was annealed at low temperature (<450 °C), the magnetoresistance could increase in the case of AS with thick spacer Cu (20~25 Å) layer, whereas it decreased in the case of AS with thin spacer Cu (7 Å) layer, which of the former is in contrast with previous reports and the latter is consistent with them. The increase of magnetoresistance is due to increase of interfacial atomic sharpness, which is supported by low angle X-ray diffraction analysis. The thermal stability of Co /Cu AS was better in the case of thick Fe underlayered AS. Interfacial reaction (separation of intermixed Co and Cu) could be observed at lower temperature for (200)-textured samples than for (111)-textured samples, which can be interpreted in terms of interdiffusion kinetics depending on the crystallographic orientation.