

RF Magnetron Sputtering으로 제작된 MnSbPt 합금박막의 자기광학적 성질

송영민 · 이경재 · 김종오

충남대학교 공과대학 재료공학과

대전광역시 유성구 궁동 220

(1996년 2월 8일 받음, 1996년 4월 30일 최종수정본 받음)

본 실험에서는 magnetron sputtering 법으로 MnSb 합금에 Pt가 고용된 형태의 MnSbPt 합금박막을 제조하였다. 제조된 박막을 300°C에서 3, 4, 5시간 각각 대기중과 진공중에서 열처리하여 자기적 성질과 자기광학적 성질의 변화를 조사하였다. 전 조성에 걸쳐 대기중 열처리에 의한 자기적, 자기광학적 성질은 열화되지 않아 대기중에서의 기록과정에 문제가 없음을 관찰하였다. 진공중에서 300°C 4시간 열처리한 $Mn_{45}Sb_{35}Pt_{20}$ 의 경우, 550 nm의 입사파장에서 약 0.82°의 Kerr 회전각을 보여 고밀도기록의 가능성을 보여 주었다. 그러나 수직자화막은 얻을 수 없었으며 보자력은 약 400 Oe 이하로 실용적 측면에서는 많은 문제점이 남아 있다.

I. 서 론

자기광 기록방식은 이미 1950년대 부터 연구가 시작되어 현재의 낮은 기록속도등에도 불구하고 많은 연구가 진척되어 이미 생산 단계에 이르렀으며, 기존의 자기기록방식에 비하여 기록밀도가 월등히 높아 수 GB에 이르는 기록 밀도를 보이고 있다. 또한 매체와 헤드간의 마찰 등에 의한 열화가 전혀 없어 새로운 정보의 저장 기술로 각광을 받을 것으로 전망된다¹⁾. 그러나 현재까지의 자기광 기록 매체는 장광장 반도체 레이저를 광원으로 이용하고 있어 고밀도의 기록에 한계가 있으며, 현재까지 개발된 매체의 경우 신호 즉 Kerr 회전각이 ~0.5° 이하의 값을 보이고 있어, 낮은 신호대 잡음비(S/N Ratio)를 가지게 되어 그 응용에 한계를 보이고 있다²⁾.

일반적으로 자기광 기록 매체는 i) 높은 Kerr 회전각 ii) 1 KOe 이상의 보자력 iii) 큰 수직자기 이방성 iv) 300°C 이하의 낮은 큐리온도 v) 작고 안정한 자구 등의 요건이 필요하다³⁾. 그러나 현재 활발히 연구가 진척되고 있는 Co/Pt, Co/Pd, TbFeCo 등의 경우^{4, 5, 6)} 약 0.2~0.5°의 비교적 작은 Kerr 회전각을 보이고 있다. 특히 현재 이용되어지고 있는 TbFeCo의 경우, 단파장측으로 이동할수록 Kerr 회전각이 더욱 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 희토류 원소를 이용함으로써 매체의 화학적 안정성이 낮아서 대기중에서의 산화나, out-gassing 등의 문제를 유발함으로써 기록된 정보의 안정성에 문제가 있다^{1, 2, 3)}.

PtMnSb 합금계는 P. G. Van, Eagen 등이 1.11°의 Kerr 회전각을 얻은 이후⁷⁾, 연구가 진척되어 벌크⁸⁾ 또

는 박막⁹⁾으로 제조되어 그 가능성을 보인바 있으나, 높은 Kerr 회전각에도 불구하고 작은 보자력과 수직자기 이방성 등의 결점을 보임으로써 실용에 실패하였다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 특수 열처리¹⁰⁾, 다층막¹¹⁾, 인공 격자¹²⁾, 미세가공¹³⁾ 등의 방향으로 많은 연구가 진행되어지고 있다.

PtMnSb 합금계는 fcc 형태의 결정 구조인 C1b구조를 가짐으로써 작은 일축자기이방성을 가지게 된다¹⁴⁾. 본 실험에서는 HCP 형태의 NiAs 구조 이므로 일축자기이방성이 클것으로 기대되는 MnSb합금에 Pt를 치환형으로 고용시킨 MnSbPt 합금박막을 제조하여 구조와 자기적 성질 및 자기광학적 성질을 조사하여 높은 Kerr 회전각을 실현하면서 열악한 자기적 성질의 개선을 시도하였다. 이때 시편의 조성은 Pt, Mn, Sb 3원 상태도 상의 NiAs 구조의 한계선¹⁵⁾을 고려하여 Pt의 조성을 20% 이하로 조절하였다.

II. 실험 방법

2.1 박막의 제조

MnSbPt 합금박막은 R. F. magnetron sputter를 이용하여 제작하였다. target 은 Mn과 Sb의 원자 비율이 1 : 1인 순도 99.99% 합금 target 위에 순도 99.9%인 5 × 5 × 0.2t mm의 Pt 칩을 올려놓고 백금의 상대적 숫자와 위치를 조절하여 조성을 변화시켰다. 기판은 18 × 18 × 0.5t mm의 현미경용 커버 글라스를 중크롬산, 반도체용 세척제, 테트라하이드로퓨란, 아세톤, 메칠알콜 등을 이용하여 초음파 세척하여 사용하였다. sputtering 실시 전

의 초기진공도는 10^{-6} Torr 대를 유지하였으며, 작업시 Ar의 압력은 30 mTorr로 고정하여 제작하였다. 성막시 기판의 온도는 실온을 유지하였고, R. F. sputtering power 역시 150 W로 고정하였다. 박막의 두께는 sputtering time을 조절하여 약 4500 Å으로 제조하였다.

2. 2 박막의 열처리

박막의 열처리는 각각 대기 중과 진공 중에서 200, 300, 400 °C에서 3, 4, 5시간 실시하여 가장 큰포화자화 값을 보이는 300 °C-4시간의 최적조건을 찾아내었다.

진공 중 열처리시 진공도는 10^{-5} Torr를 유지하였다. 대기 중 열처리 시에는 진공중열처리 시와 동일한 챔버를 이용하되, 온도의 제어 이외에는 특별한 조치를 취하지 않았다. 각 박막의 열처리 시 온도의 편차는 ± 5 °C 이내였다.

2. 3 박막의 특성 분석

제조된 박막의 결정 구조는 XRD를 이용하여 조사하였으며, 조성의 분석은 EDS를 이용하였다. 자기 광학적 성질, 즉 Kerr loop와 입사 파장에 따르는 Kerr 회전각의 변화는 Xe-Lamp가 장착된 입사파장 가변형 Kerr loop tracer를 이용하여 입사파장을 500~700 nm의 범위에서 50 nm씩 변화 시키면서 측정하였다. 보자력, 포화 자화 등, 그 외의 자기적 성질은 VSM을 이용하였다.

III. 결과 및 토론

3. 1. 박막의 구조

Fig. 1은 열처리 전, 후의 XRD분석 결과이다. 각각

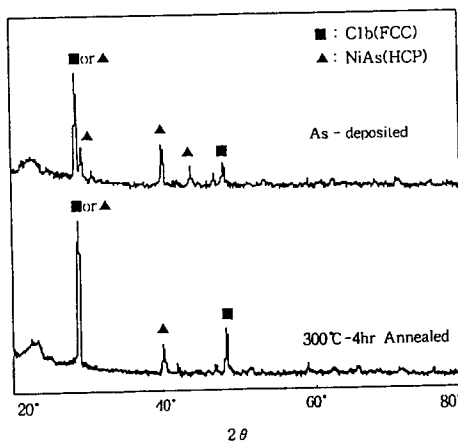


Fig 1. X-ray diffraction patterns of $Mn_{43}Sb_{46}Pt_{11}$, before and after annealing.

$Mn_{43}Sb_{46}Pt_{11}$ 의 최초 증착시와 진공중에서 300 °C에서 4시간 열처리후의 XRD pattern을 나타낸다. 최초 증착시의 피크는 NiAs형과 C1b구조가 혼재함을 보여주고 있으며, 300 °C 4시간 열처리한 경우는, 최초 증착시의 회절상과 비교할 때, 역시 C1b구조와 NiAs구조가 혼재하여 있지만, C1b구조의 피크가 강하게 증가함을 관찰 할 수 있다. 이러한 XRD pattern의 변화로 열처리후 Kerr 회전각이 급격히 증가하는 것이 거대한 Kerr 회전각을 보이는 C1b구조의 증가에 의한 것임을 알 수 있다^[7, 8, 9].

3. 2 자기적 성질

Fig. 2는 대기중과 진공중에서 300 °C 4시간 열처리 후의 포화자화의 변화를 보여 주고 있다. 진공 중 열처리한 시편의 경우와 대기중에서 열처리한 시편의 경우가 거의 동일함을 알 수 있다. 최대의 포화자화 및 보자력을 보이는 조성은 $Mn_{43}Sb_{46}Pt_{11}$ 이었으며 대기중 열처리에 의해 약간씩의 증가를 보여주고 있다. 이러한 증가는 일반적으로 나타나는 호이슬러 알로이의 특징으로 산소의 적당한 첨가에 의해 구조내의 원자와 산소간의 커플링에 의한 것으로 생각되어진다. 이는 PtMnSb 합금 박막의 산소 분위기 열처리 실험등의 결과로 보고 된 바 있다^[10, 16]. 결국 대기중 열처리 한 시편의 경우에도 자기적성질의 열화가 거의 없음을 보여주는 것으로서 대기중에서 가열에 의해 기록이 이루어지는 자기광 기록방식의 환경을 고려하여 볼 때, 기존의 자기광기록매체에 비하여 높은 화학적 안정성을 보이고 있음을 알 수있다.

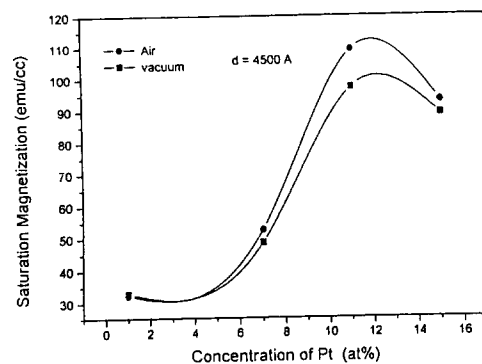


Fig 2. Saturation magnetization as a function of Platinum concentration.

Fig. 3은 열처리 전후의 보자력을 보여준다. 보자력의 경우에도 포화자화와 마찬가지로 대기중의 열처리에 의한 특별한 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 대기중에서

열처리한 경우의 보자력이 진공중에서 열처리한 경우에 비하여 약간의 개선을 관찰할 수 있다. 이는 산소등, 대기 중 열처리의 과정에서 혼입되는 이종원소에 의한 격자의 stress 등에 의한 것이라고 생각되어진다^[10, 16].

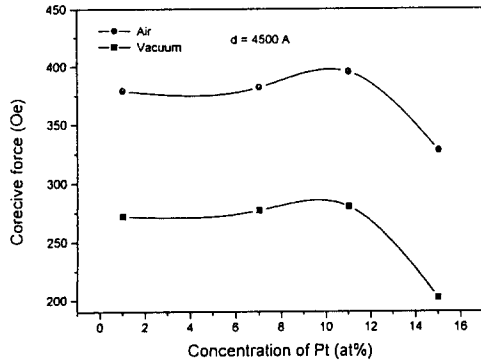


Fig 3. Coercive force as a function of platinum concentration.

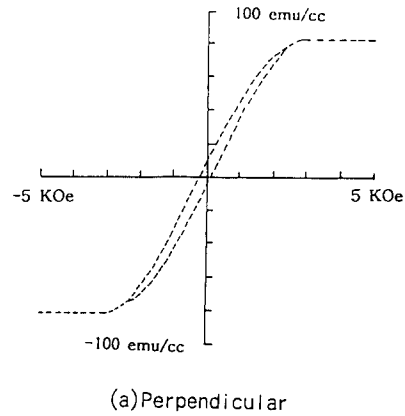
Fig. 4는 300℃에서 4시간 열처리한 $Mn_{43}Sb_{46}Pt_{11}$ 의 각각 수직방향과 수평방향으로의 자기이력곡선이다. 박막면에 수직으로 자장을 걸어주고 측정된 자기이력곡선의 경우 포화에 필요한 자장이 큰 것으로 보아, 수직자화가 이루어지지 않았음을 알 수 있으며, 보자력 역시 적은 값을 나타내고 있다.

3. 3. 자기광학적 성질

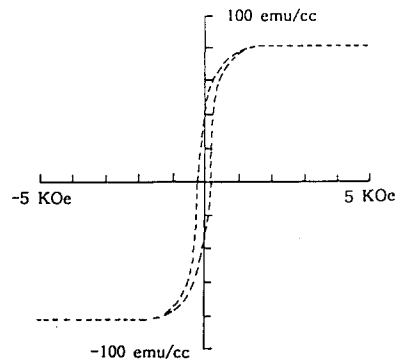
Fig. 5는 진공중 열처리한 시편들의 입사파장에 따르는 Kerr 회전각의 변화를 나타낸 것이다. Kerr 회전각은 조성과 입사파의 파장에 따라 다양하게 변화하고 있다. 특이한 것은 $Mn_{43}Sb_{46}Pt_{11}$ 조성의 박막이 550 nm의 입사파장을 중심으로 하는 좁은 영역에서 다른 시료에 비하여 월등히 큰 Kerr 회전각 0.82° 를 보이고 있다, 이러한 현상에 대한 원인의 규명을 위해서 보다 적극적인 고찰이 요망된다.

Fig. 6은 동일 조성의 시편들을 대기중에서 열처리한 경우의 입사파장에 따른 Kerr 회전각의 변화를 보여주고 있다. 진공중에서 열처리한 경우에 비하여 약간의 감소를 보이고 있다. 이는 대기중에 존재하는 산소등의 출입으로 박막의 표면 조도가 떨어지기 때문이라고 생각 되어진다. 결과적으로 대기중 열처리의 경우 전술한 자기적성질과는 상이하게 광학적인 성질이 관여 되어 약간의 열화가 발생하나, 이는 일반적으로 모든 광자기 매체에 이용되고 있는 적당한 보호층등을 적용함으로써 극복되어질 것

로 생각된다. 이 때 얻어진 Kerr Loop은 대체적으로 VSM의 경우와 동일하였다.



(a) Perpendicular



(b) Parallel

Fig 4. Hysteresis curve of 300℃ 4hours annealed $Mn_{43}Sb_{46}Pt_{11}$ film.

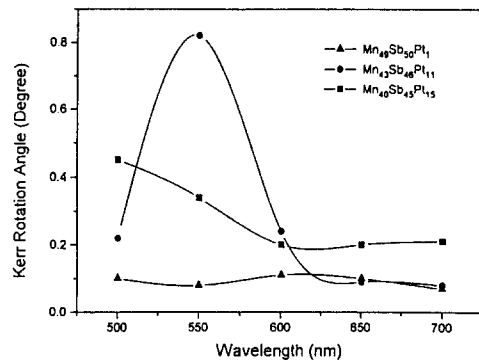


Fig 5. Kerr rotation angles as a function of incident wavelength for MnSbPt films 300℃ 4hours annealed under a 10^{-5} Torr.

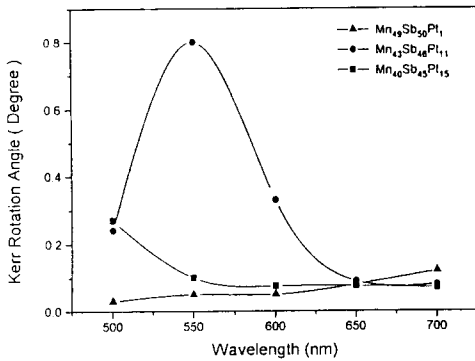


Fig 6. Kerr rotation angles as a function of incident wavelength for MnSbPt films 300 °C 4hrs annealed in the air.

Fig. 7은 진공중에서 300 °C 4시간 열처리한 Mn₄₃Sb₄₆Pt₁₁의 500 ~ 700 nm에 이르는 파장범위에서의 Kerr 회전각의 변화를 TbFeCo, Co/Pt와 비교하기 위하여 함께 나타내었다. 단파장 영역에서 MnSbPt 합금박막은 TbFeCo와 CoPt에 비하여 월등히 큰 Kerr 회전각을 보였으며, 입사파장 550 nm의 경우에서 최대치를 보이고 있다.

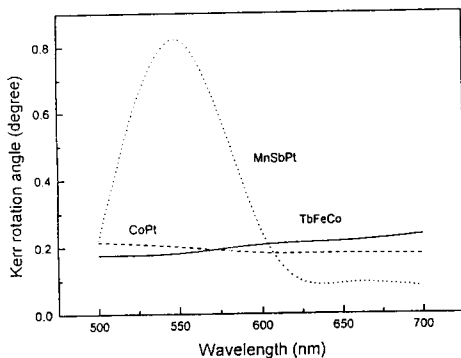


Fig 7. Kerr rotation angles as a function of incident wavelength for some magneto-optical recording media.

IV. 결 론

R. F. magnetron sputtering 법으로 MnSb 합금에 Pt가 고용된 형태의 MnSbPt 합금박막을 제조하였다. 제조된 박막을 각각 대기중과 진공중에서 300 °C에서 3, 4, 5시간 열처리를 실시하여 자기적 성질과 광자기적 성

질의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열처리후의 박막은 C1b 구조가 증가하여 높은 Kerr 회전각을 나타내었다. 그러나 NiAs 구조의 Mn₄₉Sb₅₀Pt₁은 0.2°에 이르지 못하는 작은 Kerr 회전각을 나타냈다.
2. 300 °C에서 3시간 열처리한 Mn₄₃Sb₄₆Pt₁₁ 합금 박막은 입사파장 550 nm에서 약 0.82°에 이르는 큰 Kerr 회전각을 나타냈다.
3. MnSbPt 합금박막은 대기중 열처리 시에도 자기적 광자기적 특성의 열화를 거의 보이지 않아, 기록된 정보의 안정성을 입증하였다.
4. 보자력과 수직자화는 실용화를 위한 만족할 만한 결과를 얻지 못하였으며, 이에 대한 개선이 따르면 유용한 고밀도 자기광 재료가 될 것이다.

참 고 문 헌

- [1] C. Denis Mee, Eric D. Daniel, Magnetic Recording Handbook 530-634.
- [2] 김순광, 전기전자재료학회지, Vol. 1, 3, 37-45, 1988.
- [3] 신성철, 한국자기학회 V. 2, 169-177, 1992.
- [4] H. J. G. Draaisima and W. J. M de Jonge, J. Appl. Phys. 62, 3318, 1987.
- [5] P. F Carciia, A. D. Meinhardt and A. Suna, Appl. Phys. Lett., 47, 178, 1985.
- [6] 오상호, 주상기, 한국자기학회지, V. 4, 256-262, 1994.
- [7] P. G. Van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongbreur, and Ermen, Applied Physics Letters ncd V. 42, 202-204, 1983.
- [8] Koki Takanashi, Hiroyasu Fusimori, Jun Watanabe, Masuhiro Shoji and Aisaku Nagai, Japanese Journal of Applied Physics V. 27, L 2351-L2353, 1988.
- [9] S. Ohnuma, A. Kunimoto, and T. Masumoto : IEEE Trans. Magn. MAG-24, 2551, 1988.
- [10] 國元 晃, 中野內幸雄, 大沼繁弘, ; 日本應用磁氣學會誌 14, 157-160, 1990.
- [11] K. Matsubara, M. Koyama, T. Kotanagi, Y. Watanabe and T. Yoshitomi; J. Magn. Soc. Jpn., 11(Suppl. S1), 221, 1987.
- [12] 渡邊雅人, 高梨弘毅, 藤森啓安 : 日本應用磁氣學會誌 14, 317, 1990.

- [13] S. Hatta, T. Shiono, H. Adachi, and K. Wasa
; Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L2082, 1987.
- [14] Migaku Takahashi, H. Shoji, Y. Hozumi, T.
Wakiyama J. Mag. Mag. Mat'l. **131**, 67-75,
1994.
- [15] M. Takahashi, Y. Kikuchi, T. Tanaka, and T.
Wakiyama J. Magn. Soc. Jpn., **14**, 147, 1990.
- [16] 細木祐吾, 三上展弘, 野田活幸, 小柳剛, 松原賞衛;
日本應用磁氣學會誌 **15**, 183-186, 1991.

Magneto-Optical Properties of MnSbPt Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

Y. M. Song, K. J. Lee and C. O. Kim

Department of Materials Engineering, Chung-Nam National University

Tae-jon 302-764

(Received 8 February 1996, in final form 30 April 1996)

The effects of annealing after deposition on the magnetic and magneto-optical properties of MnSbPt thin films prepared by rf sputtering were investigated. The MnSbPt alloy thin films were annealed in a vacuum with 10^{-5} Torr and the air, respectively, as a function of temperature and time. The films annealed at 300 °C for 4 hours was found to have the highest value of the saturation magnetization. The films annealed in the air did not show any thermal degradations, which indicates their chemical stability for the magneto-optical recording process. It was revealed that the $Mn_{43}Sb_{46}Pt_{11}$ films annealed at 300 °C for 4hours in a vacuum with 10^{-5} Torr exhibit high Kerr rotation angle of 0.8° for the incident wavelength of 550nm, which is ascribed to the increase of the volume ratio of C1b phase. However, similar to the PtMnSb alloy thin films, these films are still horizontally magnetized and have the coercive field less than 400 Oe.