

기판온도가 MgO(001) 기판위에서 에피택시성장한 Fe스파터박막의 특성에 미치는 영향

김동우 · 장평우 · 김원태
청주대학교 물리학과, 청주 360-764

유성초
충북대학교 물리학과, 청주 361-763

(1999년 3월 26일 받음, 1999년 8월 13일 최종수정본 받음)

두께 1000 Å 인 순철박막을 MgO(001)기판위에 rf스파터링방법으로 에피택시성장시킨 후 기판의 온도가 박막의 결정학적, 자기적 특성에 미치는 영향을 토크마그네토미터, VSM 그리고 pole figure 등으로 조사하였다. X선 회절 실험에서 기판온도가 증가할수록 (002)회절선의 회절강도가 증가하였다. 그러나 면간거리 $d_{(002)}$ 은 250 °C까지는 감소하였으나 300 °C에서는 증가하였다. 회절강도의 증가와 면간거리의 감소는 순철박막과 기판과의 격자정합의 향상에 기인하는 것으로 생각되었으며 따라서 기판온도가 높을수록 좋은 에피택시박막을 얻을 수 있었다. 250 C에서 성장한 두께 1100 Å 의 순철박막의 결정이방성상수 K_1 은 4.6×10^5 erg/cc로 벌크 단결정순철과 유사한 값을 가지고 있었다.

I. 서 론

최근의 연자성박막의 개발 경향 동향은 비정질재료에서 미세결정합금박막으로 그 추세가 이미 변화하고 있으며 이러한 것은 미세결정합금의 높은 투자율과 포화자화에 기인하고 있다. 이러한 미세결정합금은 Fe-Ta, Fe-Hf, Fe-Zr 등의 이원합금에 질소나 탄소를 함유하는 삼원계박막이며 미세결정합금의 자성물리적인 근원은 입자의 크기가 교환결합길이(Exchange Coupling Length)보다 작아야 한다는 것이다. 이러한 조건하에서는 결정자기이방성은 서로 상쇄되어 자기이방성이 줄어드는 효과를 나타내게 되며 이것이 유효이방성 또는 평균이방성으로 Herzer에 의하면 $\langle K \rangle = \frac{K_1^2 d^6}{A^3}$ 로 주어진다. 여기서 K_1 은 1차 결정이방성상수, d 는 결정립 크기 그리고 A 는 교환상수이다. 미세결정합금의 자기적특성을 이해하고 또 우수한 특성을 가진 박막을 개발하기 위해서는 미세결정의 결정자기이방성, 자기변형 그리고 표면이방성 등을 측정하는 것이 필요하다.

그러나 합금박막의 공학적 또는 물리적 특성은 제조과정에 상당한 영향을 받으며 특히 결정이방성상수를 측정하기위한 에피택시성장의 경우는 더욱 그러하다. 따라서 합금박막을 단결정기판위에 에피택시성장시키기 위해서는 이미 그 값들이 잘 알려진 순철박막을 먼저 작성시켜 에피택시성장조건을 확인할 필요가 있다.

통상 순철 또는 철합금박막의 에피택시성장은 분자선 에피택시(MBE)를 사용하지만 고가의 장비이고 유지보수에 상당한 비용이 필요하므로 사용상 제약이 많다. 따라서 본 연구에서는 약 1000 Å 순철박막을 통상의 스파터링방법으로 MgO(001) 기판위에 성장시킬 때 기판온도가 순철박막의 성장특성과 결정이방성 등의 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하고 그 원인을 고찰하였다.

II. 실험방법

박막의 제조에 사용된 기판은 MgO(001) 단결정으로 일본 Rare metallic사의 두께 0.5 mm, 크기 10×10 mm 인 제품을 사용하였고, 다이아몬드 분(3 μm), Al₂O₃ (3 μm), Al₂O₃(0.05 μm)으로 연마, 재생하여 사용하기도 하였다. 단결정 기판은 10% Isopropyl Alcohol 용액으로 10분간 초음파 세척한 후 고순도의 질소분사방식으로 표면의 오염물질을 제거하여 사용하였다. 타겟은 순도 99.9%, 직경 10 cm인 Fe 타겟(일본, 고순도화학연구소)을 사용하였다.

박막의 제조에는 rf 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하였으며 직경 10 cm의 타겟을 3개가 장착되어져 있으며 램프를 사용하여 기판을 700 °C까지 가열할 수 있는 3개의 홀더가 갖추어져 있다. 박막의 제조조건은 Table I과 같으며 4×10^{-7} torr보다 좋은 초기진공도를 유지하게 하

Table I. Sputtering condition for Fe epitaxial films

Base pressure	Flow rate	rf power	Sputter pressure	Deposition rate	Substrate temperature
$<4 \times 10^{-7}$ Torr	10 SCCM	0.38 W/cm ²	0.8 mTorr	0.3 Å/s	room temp. ~300°C

였으며 박막 제조 후 상온에서 18 Å의 SiO₂를 증착하였다. 박막의 두께는 1000 Å으로 유지시켰으며 직경은 10 mm였다.

박막의 결정구조 분석을 위해 phillip's사의 X'pert-MPD 장치에서 Cu_{Kα}선으로 θ - 2θ 스캔방법 및 시편을 고정시킨 상태에서 검출기를 회전시키는 박막스캔방법으로 x-선 회절실험을 행하였다. 또한 4-circle diffractometer를 이용하여 Fe(110)면의 극점도를 얻었다.

박막의 M-H곡선은 자체 제작한 진동시료형자력계 (Vibrating Sample Magnetometer, VSM)를 사용하여 1 kOe의 자장하에서 Fe <100> 방향 및 Fe <110> 방향으로 측정하여 얻었다. 토크자력계로부터도 결정자기이방성상수 K₁를 구하였다. 사용한 토크자력계는 광센서에 의해 토크의 세기가 케환되는 null type 토크자력계로 자체 제작한 것으로 안티몬(Sb) 단결정시료를 사용하여 교정하였고 일축이방성은 Fourier 변환으로 제거하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 기판온도를 달리하며 두께 1000 Å의 박막을 θ - 2θ 스캔모드로 측정한 x-선 회절실험의 결과로 기판의 온도가 높을수록 Fe(002)면의 회절선이 강하게 나타나고 반치폭이 좁아지며 회절각도가 커지는 것을 알 수 있다. 따라서 기판의 온도가 높을수록 Fe(002)면의 에피택시 (Fe(002)/MgO(002))성장이 잘 이루어지는 것을 볼 수 있

다. 일반적인 상변태이론에 따르면 기판온도가 낮으면 핵생성이 촉진되므로 입자가 작아지게 된다. 이와 같은 현상은 실제 최근에 STM(Scanning Tunneling Microscope)에 의한 관찰에서도 확인되었다[1, 2]. 이들은 기판온도가 올라갈수록 핵생성 초기의 섬구조(island)가 커진다는 것을 관찰하였다. 따라서 낮은 기판온도에서 성장한 박막의 결정립은 작아지게 되고 입자간의 접촉하는 면적이 커지게 되어 x-선 회절실험에서 Fig. 1과 같은 결과를 얻은 것으로 판단된다. 입자가 접촉하는 계면에서는 결정의 주기가 약간은 무너지므로 결정입계가 많아지면 회절강도는 줄어들고 또 반치폭은 커지게 된다. 물론 여기에는 STM에서 관찰된 입자간에 미소한 결정방위의 차이가 있어야 이러한 결론이 가능하다. 그러나 통상 표면에서 관찰된 계면이 실제의 입계인 경우가 많으며 또한 MgO(110)면과 Fe(100)면과의 정합이 약 1.9% 정도 차이가 나므로 부정합 때문에 생기는 응력을 완화하기 위한 영역이 존재해야 한다.

Fig. 1에서 기판온도 250 °C까지는 기판에 평행한 결정면의 면간거리는 작아지고 기판온도 300 °C에서는 오히려 커지는 것을 볼 수 있으며 이것을 Fig. 2에 나타내었다. 이러한 원인으로는 첫째 MgO와 Fe의 열팽창계수의 차이와 둘째 온도에 따른 MgO와 Fe격자간의 정합정도 차이를 생각할 수 있다. MgO($\alpha = 138 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)의 열팽창계수가 Fe($\alpha = 118 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)보다 크므로 기판과 박막이 고온에서 상온으로 냉각되면 MgO기판이 더 많은 수축을 하

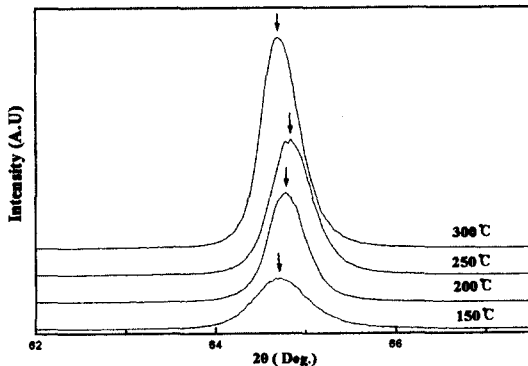


Fig. 1. Intensity and diffraction angle variation of (002) peaks of Fe films with increasing substrate temperature.

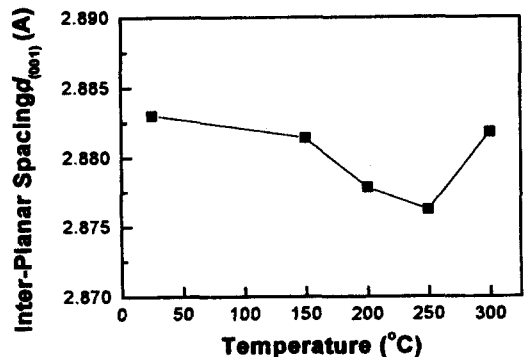


Fig. 2. Variation of inter-planar spacing $d_{(001)}$ with substrate temperature.

게 되므로 박막은 박막면에 수직하게 균일한 인장응력을 받게 된다. 이렇게 될 경우 기판온도가 올라갈수록 기판에 수직한 결정면의 면간거리 d_{200} 과 d_{020} 은 감소하게 되고 대신 Poisson비만큼 기판에 평행한 결정면 (002)의 면간거리 d_{002} 는 커지게 된다. 그러나 Fig. 1에서 기판온도가 250 °C까지 올라갈수록 d_{002} 은 감소하므로 기판과 박막의 열팽창차이가 d_{002} 가 감소하는 원인으로 볼 수는 없다.

Fe가 MgO(001)면에서 에피택시 성장을 하게 되면 Fe(001)/MgO(001), Fe [100]/MgO[110]의 에피택시 관계를 예상할 수 있다. Fe의 격자상수($a = 2.8664 \text{ \AA}$)는 MgO 격자상수($a = 4.132 \text{ \AA}$)의 $1/\sqrt{2}$ 보다 작기 때문에 정합이 잘 이루어지면 기판에 수직한 결정면의 면간거리 d_{200} 과 d_{020} 은 커지게 되고 대신 Poisson비만큼 기판에 평행한 결정면 (002)의 면간거리 d_{002} 는 감소하게 된다. 앞에서 언급한 바와 같이 기판온도가 높아짐에 따라 MgO와 Fe간의 격자정합은 잘 이루어질 것으로 판단된다. 따라서 기판온도에 따른 Fe의 면간거리 d_{002} 감소는 기판온도에 따른 MgO와 Fe원자의 정합정도 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

그러나 기판온도가 300 °C인 시료에서 면간거리를 증가시키는 요인으로는 기판과 박막의 열팽창계수의 차이 또는 MgO와 Fe간의 상호확산을 들 수 있다. 그러나 이 정도의 온도에서 금속과 산화물의 상호 확산이 일어나기가 쉽지 않을 것으로 생각되나 glazing angle x-ray실험에서 그 가능성이 희박하고 확산이 일어나더라도 1 monolayer 이하라는 것이 추측하였다[3]. 본 실험에서 이를 확인하기 위해 300 °C에서 스퍼터한 두께 100 nm의 시편으로 Auger Electron Spectroscopy(AES) 실험을 행한 결과를 Fig. 3에 나타내었으며 표면 에칭면적이 0.5 mm×0.5 mm이고

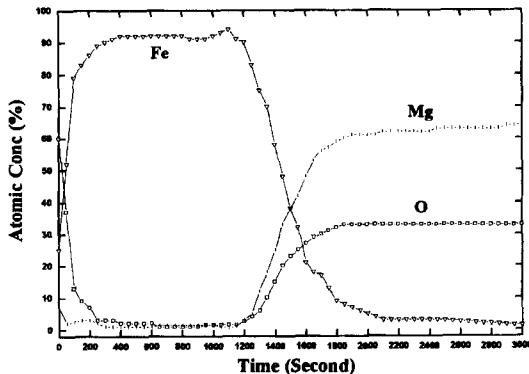


Fig. 3. Depth profile of Fe, Mg and O in Auger analysis.

분석법은 직경이 수 μm 로 에칭부분의 중심에 조준되어져 있었다. 에칭시간에 따라 Fe, Mg 그리고 O가 점진적으로 감소 또는 증가하는 상당한 상호확산영역으로 간주할 수 있는 영역이 있는 것으로 나타났으나 이것은 같은 온도에서 작성된 두께 50 nm 정도의 Fe박막의 결정이방성상수가 벌크의 값과 거의 비슷하다는 다른 연구자의 결과와 비교하면 해석하기가 쉽지 않다. 그러나 본 실험에서의 분석 빔 역시 유한한 크기를 가지고 있을 뿐 아니라 박막표면의 요철 등으로 분석에 상당한 오차를 가져올 수가 있고 또 MgO가 이온결합을 하고 있음을 상기하면 Mg^{2+} 와 Fe^{2+} 와의 확산은 쉽지 않음을 예상할 수 있다. 특히 300 °C에서 스퍼터한 박막의 경우 수직이방성이 유도되었음을 *M-H*곡선과 Bitter패턴에서 확인할 수 있었다. Fig. 4은 300 °C에서 작성된 순철박막의 수직이방성이 유도된 *M-H*곡선을 나타내고 있다. 박막의 그림 이러한 수직이방성이 자기변형이 있는 연자성박막에서 유도되므로 300 °C에서의 격자상수의 증가는 이러한 열팽창계수의 차이에 의한 잔류응력에 기인한다고 판단된다[4].

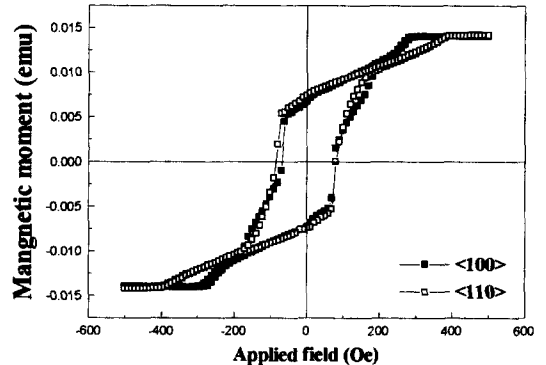


Fig. 4. *M-H* curves of perpendicular-anisotropy-induced Fe films sputtered at 300 °C.

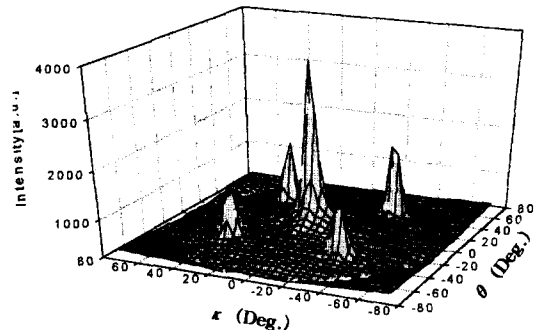


Fig. 5. (110) pole figure of Fe film with four fold symmetry.

Fe 박막의 에피택시의 성장을 재확인하기 위하여 Fe (110)면의 극점도를 구하였다. Fig. 5는 250 °C에서 성장한 박막의 극점도로써 입방단결정에서 볼 수 있는 4개의 {110}면 대칭성을 보여주고 있으며 MgO(001)면의 <110> 방향과 Fe(001)면의 <100> 방향이 평행한 Fe 박막과 MgO 기판과의 에피택시 성장관계를 확인할 수 있다. Fig. 5에서 약간의 background을 볼 수 있고 또 피크의 반치폭이

5~10° 정도로 비교적 크게 나타나는 것은 기판과 박막간의 부정합정도가 약 3.8% 정도이기 때문이다. 그림에서 회절선마다 약간씩의 강도차이가 나는 것은 시편을 4-circle diffractometer의 시편홀더에 정확히 장착하지 못했기 때문이며 정확한 위치를 찾는 것은 많은 시간을 필요로 한다.

Fig. 6은 250 °C에서 생성된 두께 110 nm의 Fe 박막의 VSM 자기이력곡선으로 시편의 자화용이축 [100]방향으로 자장을 가했을 때 Fe 박막은 수십 Oe의 약한 자장에 의해 포화되었으며 자화곡선축 [110]방향으로 자장을 가했을 때에는 수백 Oe의 자장하에 포화되어 자화용이축과 자화곡선축이 명확하게 구별되는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 방향에 따라 명확한 M-H곡선의 차이가 나타나는 것은 우수한 에피택시 성장이 이루어졌기 때문이며 이것은 앞의 x-선 회절실험의 결과와도 잘 일치한다.

Fig. 7은 토크 자력계를 이용하여 얻은 토크 곡선으로 전형적인 이축자기이방성을 나타내고 있다. 인가된 자장이 이방성자장보다 작은 경우에는 자화곡선축 근처에서 불연속적인 자화회전이 일어나게 되어 톱니형의 곡선인 Kondorsky형 곡선이 나타난다. 이방성자장보다 낮은 자장이 자화곡선축 방향보다 약간 작은 각도로 인가되고 있을 경우 포화자화는 초기의 자화용이축에 가까운 각도에 위치하게 된다. 전자석이 회전하여 자화곡선축 방향보다 약간 큰 각도로 자장이 인가되면 전체 자기에너지를 줄이기 위해 포화자화는 자화곡선축을 대칭축으로 하는 불연속적인 자화회전을 하게 된다. 이러한 것이 Kondorsky형 토크 곡선이며 이러한 현상은 이축자기이방성 재료에서만 일어나는 현상은 아니고 자화곡선축방향으로 이방성자장보다 작은 자장이 인가되면 보편적으로 일어나는 현상이다[4, 5]. 따라서 Fig. 6에서 4개의 불연속적인 토크 변화는 이축이방성이 잘 발달되어 있어 Fe 박막의 에피택시 성장이 잘 이루어졌음을 나타내고 있다.

Table II은 VSM과 토크 자력계로 측정한 기판온도에

Table II. Substrate temperature dependence of magnetization and crystal anisotropy constants of Fe films

Substrate temperature (°C)	VSM		Torquemagnetometer	
	$H_k(\pm 1\%)$ (Oe)	$M_s(\pm 2\%)$ (emu/cc)	$K_1(\pm 3\%)$ ($\times 10^5$ erg/cc)	$K_1(\pm 1\%)$ ($\times 10^5$ erg/cc)
250	548	1711	4.7	4.7
100	485	1692	4.1	4.0
25	0	1705	0	0

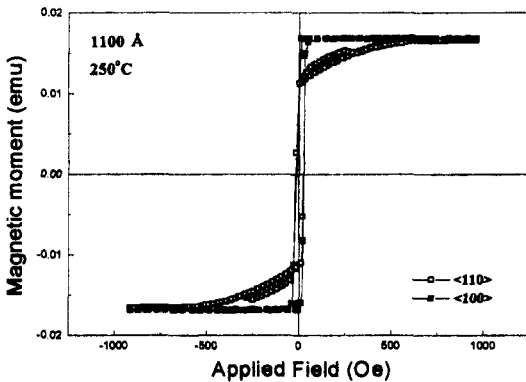


Fig. 6. Hysteresis loop of Fe thin film epitaxially grown on MgO(001).

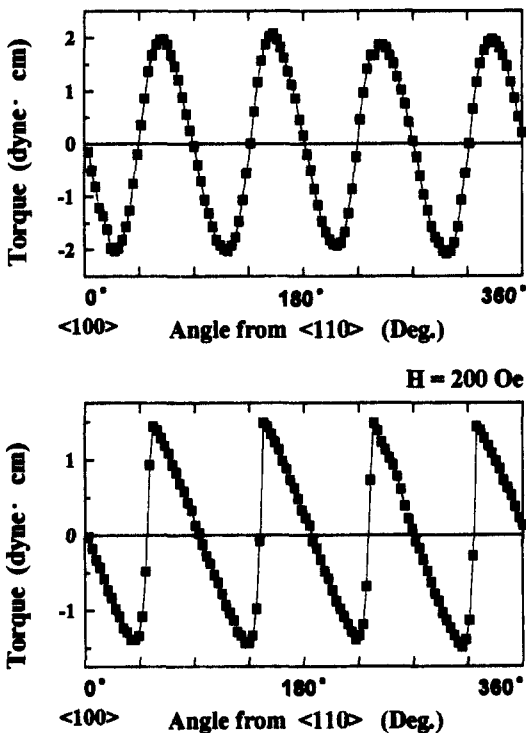


Fig. 7. Torque curves of pure Fe film with biaxial anisotropy.

따른 두께 1000 Å인 박막의 이방성자장(H_k), 포화자화 (M_s), 결정자기이방성상수(K_1)를 나타내고 있다. 기판의 온도변화에 따른 포화자화의 변화는 미미하였지만 결정자기 이방성은 온도가 증가할수록 커져 250 °C에서 벌크 단결정($K_1 = 4.8 \times 10^5$ erg/cc)의 값과 비슷한 값을 나타내었고 상온에서 작성된 박막의 경우는 이방성이 사라져 등방적인 특성을 나타내 온도가 감소할수록 감소하는 경향이 있다. 이방성상수의 변화를 광자기측정법으로 측정한 Jordan의 결과에 의하면 이방성자장($H_k = 2K_1/M_s$)은 기판온도에 큰 영향이 없다고 보고하고 있어 본 결과와는 차이가 있다[1]. 그러나 그들의 결과는 100 Å박막에 대한 것으로 본 연구의 박막과는 두께에서 큰 차이가 있을 뿐 아니라 광자기방법으로 박막표면에서의 이방성을 측정하였으므로 박막전체의 이방성을 대변하고 있다고 생각하기는 힘들다. 더구나 STM으로 표면형상을 관찰할 그들의 결과를 볼 때 기판온도가 증가함에 따라 이방성이 증가하는 것은 당연한 결과로 생각된다.

IV. 결 론

MgO(001) 기판위에 스파터방법으로 약 두께 1000 Å 정도의 Fe박막을 에피택시 성장시킬 때 기판온도가 Fe박막의 구조적, 자기적 특성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 기판온도가 올라감에 따라 기판에 평행한 면의 회절 강도는 계속 증가하였고, 면간거리 $d_{(002)}$ 은 250 °C까지는

감소하다가 그 이후는 오히려 증가하였다. 회절강도의 증가와 250 °C까지 면간거리의 감소는 기판과 Fe박막간의 정합정도가 향상되어 에피택시성장이 촉진되었기 때문으로 생각되었다.

(2) 토크자력계, VSM, 극점도 등의 결과를 종합해 볼 때 스파터방법으로 성장한 Fe박막은 기판온도가 증가할수록 에피택시 성장이 촉진되어 250 °C에서 결정이방성상수 K_1 은 벌크 단결정순철과 유사한 4.6×10^5 erg/cc의 값을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단 학술연구조성비에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

- [1] S. M. Jordan, J. F. Lawler, R. Schad and H. van Kempen, *J. Appl. Phys.*, **84**, 1499 (1998).
- [2] J. F. Lawler, R. Schad, S. M. Jordan and H. van Kempen, *J. Magn. Magn. Mater.*, **165**, 224 (1997).
- [3] B. M. Lairson, A. P. Payne, S. Brennan, N. M. Rensing, B. J. Daniels and B. M. Clemens, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4449 (1995).
- [4] N. Saito, H. Fujiwara and Y. Sugita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19**, 1116 (1964).
- [5] L. Varga and W. D. Doyle, *J. Appl. Phys.*, **79**, 4995 (1996).
- [6] 허 진, 신성철, 한국자기학회지, **5**, 900 (1995).

Effects of Substrate Temperature on the Properties of Sputtered Fe Films Epitaxially Grown on MgO(001)

Dong Woo Kim, Pyung Woo Jang and Won Tae Kim

Department of Physics, Chongju University, Cheongju 360-764

Seong Cho Yu

Department of Physics, Chungbuk University, Cheongju 361-763

(Received 26 March 1999, in final form 13 August 1999)

1000 Å thick Fe films were epitaxially grown on MgO(001) by an rf sputtering and effects of substrate temperature on the structural and magnetic properties were investigated. X-ray diffraction intensity increased with increasing substrate temperature and inter-planar spacing $d_{(002)}$ decrease with increasing the temperature up to 250 °C. The increased intensity and decreased inter-planar spacing were thought to be attributed to the enhancement of lattice match between Fe films and MgO, thus yielding good epitaxial growth. By using torque magnetometer, VSM and pole figure, very nice epitaxial growth of sputtered Fe films on MgO could be confirmed and K_1 value of Fe films grown at 250 °C was 4.6×10^5 erg/cc, which was very similar to that of bulk single Fe crystal.