

비정질 SmFe₂ 합금의 자기적 및 자기변형 특성에 미치는 B 첨가와 열처리 영향

최규길 · 장 호

고려대학교 공과대학 금속공학과 성북구 안암동 5가 1번지, 136-701

한석희 · 김희중 · 임상호

한국과학기술연구원 박막기술연구센터 성북구 하월곡동 39-1, 136-791

(2000년 9월 4일 받음, 2000년 10월 6일 최종수정본 받음)

SmFe₂에 해당되는 조성을 가진 비정질 합금 박막에 대하여 자기적 및 자기변형 성질이 B 함량 (최대 약 10 at.%) 및 열처리에 의해 변화하는 거동을 조사하였다. B의 첨가에 의해 낮은 자기장에서의 자기변형은 증가하였으나, 포화 자기변형은 감소하는 경향을 보였다. B를 첨가하지 않은 박막과 B를 9.9 at.% 첨가한 박막을 예로 들면, 30 Oe의 자기장에서 자기변형은 190 ppm에서 333 ppm으로 1.6배 정도 증가하였으나, 5 kOe의 자기변형은 50% 이상 감소되었다. 이러한 자기변형 결과는 B의 첨가에 의해 포화 자화와 같은 고유 자기적 성질은 열화되었으나, 보자력은 향상(감소)된 것에 주로 기인하는 것으로 생각된다. 자기변형 성질은 열처리에 의해 향상되었는데, 최적의 열처리 온도는 300~400 °C이다. 열처리에 의한 이러한 특성 향상은 당초 기대했던 미세한 결정 상 SmFe₂ 상의 석출에 의한 것이 아니라, 응력 완화에 의한 보자력의 감소가 주된 원인으로 생각된다.

I. 서 론

소형이면서도 고도의 기능을 가질 뿐만 아니라, 대량 생산을 통하여 생산가를 획기적으로 저감시키는 것이 가능한 마이크로 디바이스는 21세기를 대표하는 기술 분야가 될 가능성이 매우 크다. 최근 마이크로 디바이스의 설계 및 미세가공 기술은 짧은 역사에도 불구하고 큰 진전이 있어 왔으나, 관련 재료, 특히 구동용 재료는 적절한 것이 개발되지 않아 이에 대한 개발이 절실한 실정이다. 마이크로 머신의 핵심부품인 구동체(액츄에이터)로는 압전 재료 및 형상기억 재료 등 여러 재료가 사용되거나 검토되고 있으나, 구동체의 출력이 작거나 디바이스의 설계가 복잡한 단점을 가지고 있기 때문에, 이의 해결을 위하여 거대 자기변형 박막을 구동체로 사용하려는 노력이 활발하게 진행되고 있다[1-3].

거대 자기변형 재료는 구동용 재료로서 매우 우수한 고유 특성을 가지고 있는데, 구체적인 예를 들면, 자기변형이 크기 때문에 출력이 크고, 변형이 자기 스핀의 회전에 의해 일어나기 때문에 반응속도가 매우 빨라 고주파 응용이 가능하다. 그러나 이 재료의 가장 큰 문제점은 매우 큰 결정자기이방성으로 말미암아, 이러한 우수한 고유 특성이 매우 큰 자기장을 인가하여야만 달성된다는 점이다

[4]. 그러나 실용적인 측면에서 중요한 것은, 낮은 자기장 영역에서 큰 자기변형을 달성하는 것인데, 이는 인가 가능한 자기장의 크기가 통상 수백 Oe 이하로 제한되는 마이크로 디바이스에는 더욱 절실한 문제이다.

이러한 문제를 해결하기 위한 하나의 방편으로서, 과거 본 연구자들은 비정질 Sm-Fe 합금 박막에 대한 연구를 수행하였으며, 이러한 연구의 결과 매우 우수한 자기변형 특성을 얻을 수 있었다[5]. 과거의 연구 결과는 크게 다음의 2가지로 요약될 수 있다. 첫째, 결정 상에서는 SmFe₂ 금속간 화합물에서 가장 우수한 자기변형 특성이 얻어지나, 비정질 상에서는 SmFe₂ 합금에 해당되는 조성보다 낮은 Sm 함량(구체적으로 SmFe₃에 해당되는 조성 부근)에서 더 우수한 특성이 얻어졌다는 점이다. 둘째로는 B의 함량을 0.3~0.8 at.% 범위에서 고정시킨 의사 이원계 합금에 대한 연구를 수행한 결과, 소량의 B 첨가에 의해 자기변형 특성이 향상되었는데, 특히 낮은 자기장에서의 특성 향상이 현저하였다.

본 연구의 아이디어는 이러한 과거의 연구 결과로부터 얻어졌는데, 핵심 아이디어는 다음의 2가지로 요약될 수 있다. 첫째는 SmFe₂ 조성에 해당되는 비정질 합금에서 우수한 특성이 얻어지지 않는 않지만, 열처리에 의해 연자기 특성의 열화를 최소화시키는 범위 내에서, 고유의 자기변

형 특성이 우수함(구체적으로는 큰 자기변형을 가진) SmFe_2 상을 미세하게 석출시킴으로써, 자기변형 특성을 향상시킬 수 있는 가능성을 찾아보는 것이다. 둘째로는 소량의 B 첨가에 의해 자기변형 특성이 향상되었기 때문에, 본 연구에서는 일정한 Sm/Fe 비를 가진 합금에 대하여 B의 함량만을 넓은 범위(최대 9.9 at.%)에서 변화시키면서 자기변형 및 자기적 성질을 조사함으로써, 이러한 합금에서 B의 영향을 보다 체계적으로 조사하고자 하는 것이다.

II. 실험 방법

박막 증착 장치로는 고주파 플라즈마 마그네트론(RF planar magnetron) 방식으로, 타겟이 아래쪽이 위치하고 기판이 위쪽에 설치된 up-sputtering 형이며, 타겟을 음극으로 하는 음극 스퍼터링(cathod sputtering) 형을 사용하였다. 타겟 아래에는 마그네트론을 중심과 가장자리에 링(ring) 형으로 설치하여 누설자계에 의해 플라즈마 발생시에 생기는 Ar^+ 이온들을 타겟 근처에 링 형으로 집속시켜 박막의 증착속도를 증가시킬 수 있도록 하였다. 스퍼터링 가스로는 순도 99.999%의 Ar을 사용하였고, 기판은 p형 Si (100) 단결정을 사용하였다. 기판의 형태는 3가지를 사용하였는데, 박막의 조성과 미세 구조 분석 및 일반 자기적 특성을 측정하기 위해서는 $11.8 \text{ mm} \times 11.8 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ (두께)의 기판을 사용하였고, 자기변형을 측정하기 위해서는 $10 \text{ mm} \times 22 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ (두께) 또는 $4 \text{ mm} \times 24 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ (두께) 기판을 사용하였다. 자기변형 측정용 기판의 두께가 얇은 것은 측정의 정확도를 향상시키기 위함이다. 잔류 가스의 영향을 최소화하기 위해 초기 진공도는 $8 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 이하로 하였다. 타겟의 표면 산화 및 오염을 제거하고, 배기 공정에서 진공조 내에 남아있는 가스를 방출하며, 또한 플라즈마의 안정화를 위해 예비 스퍼터링(pre-sputtering)을 30분간 수행하였다. 스퍼터링 변수 중 투입전력은 300 W로 고정하였으며, Ar 압력은 1, 3, 5 mTorr로 하였다. 박막의 두께는 약 $1 \mu\text{m}$ 로 고정하였다. 타겟으로는 $\phi 100 \text{ mm}$ 순철 타겟 위에 Sm과 B 소편을 올려놓은 복합 타겟을 사용하였으며, B과 Sm 소편의 개수를 적절히 조절함으로써, 가능한 한 조성을 $(\text{SmFe}_2)_{1-x}\text{B}_x$ 로 맞추었다.

열처리기는 진공 중에서 수행하였으며, 석영관 내의 알루미늄 위에 시편을 올려놓은 상태에서 초기 진공도를 $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 이하로 유지하였다. 열처리 온도는 200°C 부터 600°C 까지 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 간격으로 하였으며, 열처리 시간은

1시간으로 고정하였다. 각 온도에서의 열처리 후 자기적 성질을 측정하였다.

박막의 두께는 stylus형의 surface profiler를 이용하여 측정하였다. 위치에 따른 두께 편차를 고려하여 각 시편에 대해 네 모서리의 끝 부분을 측정하고 이를 평균함으로써 두께를 산정하였다. 박막의 조성 중 Sm과 Fe 원소는 EPMA(electron probe microanalysis)에 의해 분석하였는데, 이때 기판의 위치에 따른 조성 편차는 거의 없는 것으로 나타났다. EPMA에 의해 조성분석이 가능하지 않은 B은 spectro-photometry 방법을 사용하여 분석하였다. 박막의 미세 구조는 Cu K α 선을 사용한 x-선 회절 실험에 의해 관찰하였다. 포화자속밀도($4\pi M_s$), 각형비 및 보자력(Hc) 등의 자기적 성질들은 VSM(vibrating sample magnetometer)을 사용하여 측정하였다. 자기변형은 전기용량법 및 광학법을 사용하여 면내 방향으로 자기장을 인가하면서 측정하였는데, 본 연구에서 제시한 결과들은 광학법을 사용하여 측정한 결과들이다.

III. 결과 및 고찰

Sm-Fe 합금 박막에서 B의 영향만을 조사하기 위해서는 Sm/Fe의 비를 가능한 한 일정하게 유지한 상태에서 B의 함량만을 변화시킨 시료를 제작하는 것이 필수적이다. 그러나 스퍼터링 공정으로부터 이러한 조건을 충족시키는 합금 박막을 얻는 것은 현실적으로 매우 어려운데, 이는 본 연구에서와 같이 복합 타겟을 사용하는 경우 더욱 그러할 것이다. 따라서 본 연구에서는 타겟의 형상(configuration)을 체계적으로 변화시킨 일련의 실험들을 수 차례 수행하였으며, 이로부터 Sm/(Sm + Fe)의 조성비가 $32.9 \pm 1.3 \text{ at.}\%$ 범위 내에 있는 시료들만을 선택하였다. 합금의 조성을 SmFe_2 에 해당되는 Sm/(Sm + Fe)의 조성비 (33.3 at.%)에 맞추고자 하였으나, 실제로는 이보다 다소 낮은 32.9 at.%이다.

열처리 과정을 거치지 않은 as-deposited 박막의 경우 x-선 회절 실험으로부터 SmFe_2 에 해당되는 결정 상의 회절 피크가 관찰되지 않는 것으로 미루어, 대부분 비정질 상으로 이루어져 있는 것으로 생각된다. 다만 어떤 시료의 경우 $2\theta = 29^\circ$ 부근에서 미소한 피크가 관찰되었는데, 이는 Sm 산화물(가장 가능성이 있는 것으로는 Sm_2O_3)에 의한 것으로 생각된다. 또한 x-선 회절 실험에 의해 관찰된 미세 구조는 본 연구에서 변화시킨 B 함량의 범위 내에서 B 함량에 영향을 받지 않았다.

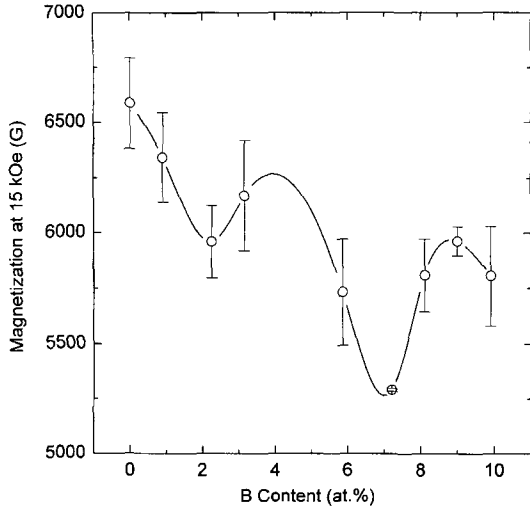


Fig. 1. The value of M_{15} as a function of the B content.

박막의 자기이방성은 고온에서 열처리를 행한 시료를 제외하고는 매우 잘 발달된 면내 이방성을 나타내고 있다. 자기이방성의 정도는 VSM에 의한 자화 곡선을 면에 평행한 방향 및 수직인 방향으로 자기장을 인가하면서 측정함으로써 평가하였다. 고온에서 열처리한 시료의 경우에도 면내 이방성을 보이고 있으나, 면내 이방성의 정도가 열처리를 행하지 않은 시료에 비해 미약하게 나타났다. 본 연구에서 제시한 모든 자기적 성질들은 면내 방향으로 자기장을 인가하면서 측정하였다.

B의 첨가가 자화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Fig. 1에는 as-deposited 박막에 대하여 15 kOe의 최대 인가 자기장에서 측정된 자화(M_{15})를 B 함량의 함수로 나타내었다. 15 kOe의 자기장에서 모든 시료가 거의 완전히 포화되었기 때문에 (이는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 보자력이 200 Oe 이하인 것에 의해서도 예상이 가능하다) M_{15} 의 값은 포화 자화와 유사한 것으로 생각된다. 그림에서 보는 바와 같이 자화는 B 함량이 증가함에 따라 전체적으로는 감소하는 경향을 보이나, 세부적으로는 다소 복잡한 거동을 보인다. 또한 주목할 사항은 측정된 결과의 표준 편차(error bar)가 매우 크다는 사실이다. 이러한 이유는 포화 자화가 B 함량의 함수일 뿐만 아니라 Sm 함량에도 민감한 함수인데, 본 연구에서 Sm/(Sm + Fe)비를 최대한 일정하게 유지하고자 하였으나, 이미 언급한 바와 같이 다소의 분산(± 1.3 at.%)을 보이는 것을 들 수 있다. 또한 박막의 두께 측정과 관련된 오차를 들 수 있을 것이다. 이미 언급한 바와 같이 두께 측정의 정확도를 향상시키기 위하

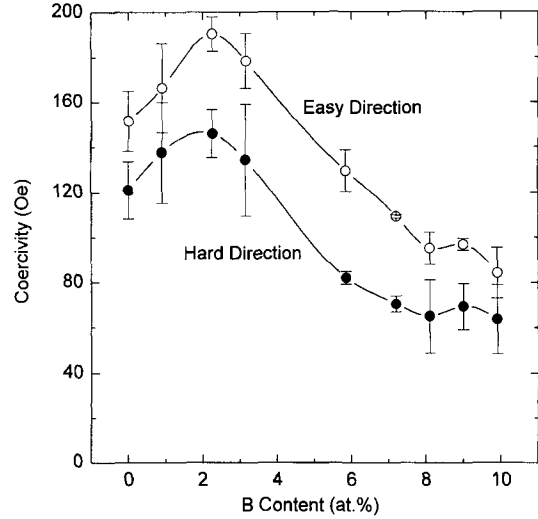


Fig. 2. The value of H_c as a function of the B content. The results measured in the easy and hard directions are indicated by open and filled circles, respectively.

여 하나의 시료에 대하여 네 모서리를 측정하여 다음 평균을 취하였으나, 이와 관련된 오차가 상당부분 존재할 것으로 생각된다. B 함량에 따라 포화 자화가 감소하는 본 연구의 결과는 고유의 자기적 성질이 B의 첨가에 의해 열화되는 것을 의미하며, 이러한 현상은 동일한 합금계에 대하여 비정질 금속응고 리본[6] 및 고속 스파터링에 의해 제조된 비정질 벌크[7]에서 관찰된 결과들과 일치한다. 그러나 과거의 의사 이원계 합금에서 B를 소량 첨가하는 경우 (0.3~0.8 at.%) 자화가 거의 영향을 받지 않은 것으로 관찰되었는데 [8], 이는 첨가된 B 함량이 매우 작았기 때문으로 생각된다. Sm-Fe 합금계에서 관찰된 이러한 결과는 또한 Tb-Fe계 합금에 대하여 유사한 실험을 통하여 제조한 박막들에 대한 결과와도 일치한다 [9, 10]. 천이금속계 합금에서 B의 첨가가 고유의 자기적 성질을 열화시키는 것에 대한 연구는 과거 많이 행해졌으며, 그 원인 또한 전하 이동 모델(charge transfer model) 등에 의해 비교적 잘 설명이 되고 있다 [11]. 그러나, 희토류-천이금속계 합금에서 B의 영향에 대한 연구는 매우 미미한 실정이며, 더욱이 그 원인에 대해서는 알려진 바가 없다. 본 연구에서 B의 첨가에 의해 자화가 감소하는 이유는 다음과 같이 구체적으로 설명될 수 있을 것이다. 비정질 Sm-Fe 합금은 Sm 및 Fe의 부격자(sublattice) 자화가 평행하며 [11], 따라서 전체 격자의 자화는 Sm과 Fe 부격자 자화의 합으로 주어진다. Sm의 4f shell은 깊숙하게 위치하여 가전자의 영향을 거의

받지 않으나, Fe의 3d shell은 외부에 노출되어 있다. 따라서 B이 첨가되는 경우 B의 가전자는 Fe의 3d shell 일부를 채우게 되고 이는 Fe의 자화를 감소시키게 될 것이며, 궁극적으로 Sm-Fe 합금의 자화를 감소시키게 될 것이다.

Fig. 2는 B 함량에 따른 보자력 변화에 대한 결과를 보여주고 있다. Fig. 2에는 2가지 종류, 즉 자화 용이 방향과 자화 곤란 방향에 대한 결과를 보여주고 있다. 박막 시료의 면내에서 이러한 이방성이 발생하는 이유는, 마그네트론 스파터링 시 발생한 누설자계에 의해 유도자기이방성이 생성되었기 때문이다. 그림으로부터 자화 용이 방향에서 측정된 보자력이 자화 곤란 방향에서 측정된 보자력보다 전 B 함량 범위에서 큰데, 이는 잘 알려진 Stoner-Wohlfarth 모델로부터도 익히 예상되는 바이다. 보자력의 B 함량 의존성은 측정 방향에 무관하게 동일하다. 즉, 낮은 B 함량에서 보자력은 증가하다가 B 함량이 더욱 증가하면 다시 감소하는 경향을 보인다. 많은 B 함량에서 보자력이 감소하는 것은 B의 첨가에 의해 합금의 비정질 형성능 향상에 기인한 것으로 이해되고 있는데, 이는 본 연구에서 목표로 했던 바이다. 구체적으로 B의 첨가는 통상의 x선 회절 실험으로는 관찰되지 않는 매우 미세한 결정상의 석출을 억제하거나, 동일한 비정질 상이라 하더라도 비정질의 integrity를 향상시킴으로써 비정질의 구조적 correlation length를 감소시키고 나아가서 합금의 실효적 이방성을 감소시키는 것에 기인한 것으로 이해되고 있다. 그러나 낮은 B 함량에서 보자력이 증가하는 것은 현재로서는 이해하기 쉽지 않다. 이에 대한 원인으로서는 이미 언급한 바와 같이 Sm 함량의 차이(보자력은 Sm 함량의 민감한 함수이며[8], 가급적 본 연구에서 Sm 함량비를 일정하게 하고자 노력하였으나 이 질의 서두에서 언급한 바와 같이 Sm 함량비에 다소간의 편차가 존재함) 및 공정 조건 등을 포함한 다른 외부 요인을 들 수 있을 것이다. 그러나 이에 대해서는 향후 자세한 고찰이 필요할 것으로 생각된다. 낮은 B 함량에서 보자력이 증가한 본 연구의 결과는 과거 이원계 Sm-Fe 합금 박막에 소량(1 at.% 이하)의 B를 첨가하는 경우 보자력이 감소한 과거의 연구 결과[8]와도 일치하지 않는다. 낮은 B 함량에서의 보자력 증가에도 불구하고, B 함량을 4 at.% 이상 첨가하면 보자력이 감소하며 8 at.% 이상에서는 B를 첨가하지 않은 박막의 50% 수준으로 보자력이 감소한다. 참고로 비정질 Tb-Fe 합금 박막에서는 B의 첨가에 의해 보자력이 감소한 것으로 관찰되었다[9, 10].

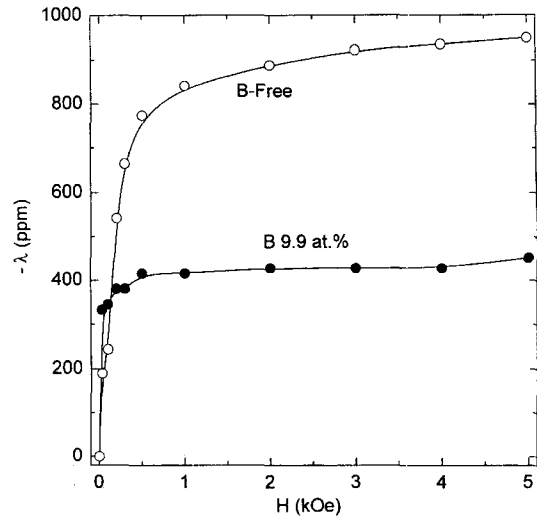


Fig. 3. The value of λ as a function of applied magnetic field for a B-free alloy thin film (open circles) and for a thin film with a B content of 9.9 at.% (filled circles). Since the sign of magnetostriction of Sm-Fe based alloys is negative, $-\lambda$ is actually plotted in the figure so that the data shown are positive.

자기변형이 자기장에 따라서 변화하는 거동에 대한 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 복잡성을 피하기 위하여 Fig. 3에는 B를 첨가하지 않은 시료와 B를 가장 많이 첨가한 시료(B 함량 9.9 at.%)에 대한 결과만을 나타내었다. 그림에서 Sm-Fe 합금 박막은 음의 자기변형을 나타내기 때문에 세로축을 $-\lambda$ 로 나타내었다. 두 시료 모두에서 우수한 자기변형 특성을 보이고 있는데, 특히 낮은 자기장 영역에서의 특성이 우수하다. B의 효과와 관련하여 확연히 드러나는 것은 높은 자기장에서의 자기변형이 B의 첨가에 의해 크게 감소하였다는 사실인데, 이는 B의 첨가에 의해 포화 자화가 감소한 Fig. 1의 결과에 의해 이미 예상되는 바이다. 그러나 높은 자기장에서 관찰된 자기변형 감소처럼 확연히 드러나지는 않지만 실용상 중요한 낮은 자기장 영역에서 매우 중요한 것이 관찰된다. 즉, B의 첨가에 의해 낮은 자기장 영역에서 자기변형이 크게 증가하였다는 점이다. 이를 보다 자세히 나타내기 위하여 Fig. 4(a)-(c)에는 각각 일정한 인가 자기장 30, 100 및 200 Oe에서 자기변형이 B 함량에 따라 변화하는 거동을 나타내었다. Fig. 4에서 확실하게 관찰되는 바와 같이 30 및 100 Oe의 낮은 인가 자기장에서는 자기변형이 B의 함량이 증가함에 따라 증가하나, 200 Oe 이상의 높은 자기장에서는 이와 반대로 감소한다. 구체적으로 30 Oe의 인가 자기장에

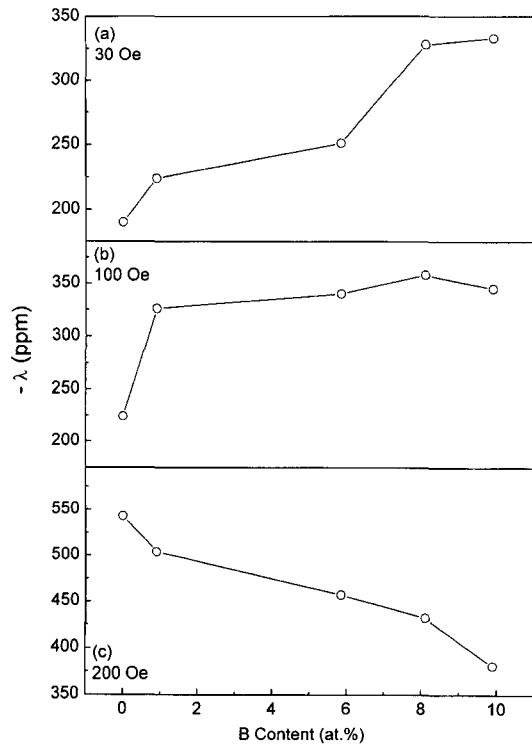


Fig. 4. The value of λ as a function of the B content at fixed magnetic fields of (a) 30 Oe, (b) 100 Oe and, (c) 200 Oe. As in Fig. 3, $-\lambda$ is actually plotted in the figures so that the data shown are positive.

서 B이 첨가되지 않은 시료의 자기변형은 190 ppm이며, B이 가장 많이 첨가된 시료는 1.6배 정도 증가된 333 ppm이다. 낮은 자기장에서 B 함량에 따라 자기변형이 증가하는 것은 실용상 중요한 의미를 지닌다.

열처리에 따른 자기적 및 자기변형 성질의 변화를 관찰하기 위하여 B 함량이 0~7.2 at.% 범위에 있는 시료를 열처리하였다. Fig. 5와 6에는 각각 열처리에 따른 자화 (M_{15}) 및 보자력 변화에 대한 결과를 나타내었는데, 그림의 복잡성을 피하기 위하여 B를 첨가하지 않은 시료와 B 함량이 7.2 at.%인 박막에 대한 결과만을 나타내었다. Fig. 6에 나타낸 보자력의 결과는 자화 용이 방향에서 측정된 것이며, 본 논문에서 결과를 제시하지는 않았지만, 자화 곤란 방향에서 측정된 결과도 보자력의 크기 자체는 작지만 Fig. 6과 유사한 경향을 보인다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 자화는 열처리 온도가 증가함에 따라 서서히 증가하다가 어느 온도 이상이 되면 감소하는 경향을 보이고 있다. 자화가 감소하기 시작하는 온도는 B를 첨가하지 않은 시료는 600 °C이나 B 함량이 7.2 at.%인 박막은 이보다

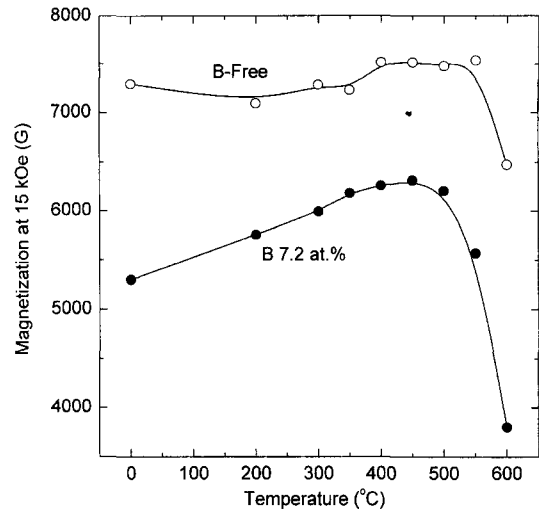


Fig. 5. The value of M_{15} as a function of annealing temperature for a B-free alloy thin film (open circles) and for a thin film with a B content of 7.2 at.% (filled circles).

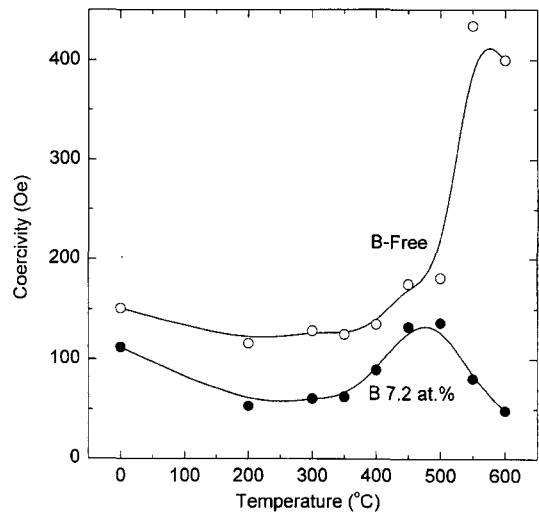


Fig. 6. The value of H_c measured in the easy direction as a function of annealing temperature for a B-free alloy thin film (open circles) and for a thin film with a B content of 7.2 at.% (filled circles).

낮은 500 °C이다. 보자력은 열처리 온도가 증가함에 따라 조금 감소하여 200 °C에서 최솟점을 보인 후 증가하다가 고온에서 다시 감소하는 경향을 보인다. B의 첨가에 따라 자화와 보자력이 변화하는 거동에는 매우 큰 차이가 관찰된다. 자화가 고온의 열처리에 감소하는 정도는 B를 첨가하지 않은 시료보다 B를 첨가한 시료에서 매우 크게 나타나지만, 보자력의 경우는 이와 반대이다. 구체적으로 B이

첨가되지 않은 시료의 경우 보자력은 열처리에 따라 매우 넓은 범위에서 변화하나, B이 첨가된 시료는 보자력의 변화 범위가 상대적으로 매우 좁다. 이러한 차이가 관찰되는 주된 원인은 B을 첨가하지 않은 시료의 경우 열처리 온도가 550 °C 이상이 되면 보자력이 급격하게 증가하기 때문이다. 이와는 달리(포화) 자화의 경우 높은 온도의 열처리에 의해 자화가 감소하는 것은 두 시료 모두에서 관찰되나, 감소폭은 B을 첨가한 시료에서 훨씬 크게 나타났다. 특히 자화 값 자체가 B의 첨가에 의해 크게 감소한 것을 고려하면, 고온의 열처리에 의해 B을 첨가한 시료에서 자화의 상대적인 감소는 B을 첨가하지 않은 시료에 비해 훨씬 크다.

열처리에 따른 이러한 자기적 성질의 변화를 이해하기 위하여 합금 박막들의 미세 구조를 x-선 회절 실험을 통하여 조사하였으며, 이에 대한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에는 450 °C 미만의 온도에서 열처리한 시료에 대한 결과는 나타내지 않았는데, 이는 이러한 온도 범위에서는 x-선 회절 패턴이 as-deposited 상태와 거의 동일하기 때문이다. 예상되는 바와 같이 열처리가 진행됨에 따라 as-deposited 상태에서는 거의 관찰되지 않던 결정 상 피크들이 나타나기 시작하는데, 이러한 현상은 B이 첨가되지 않

은 시료에서 매우 현저하다. B이 첨가되지 않은 시료의 경우(Fig. 7(a)), as-deposited 상태에서도 미소하나마 관찰되었던 $2\theta = 29^\circ$ 부근의 Sm 산화물로 추정되는 회절 피크의 강도가 열처리 온도가 증가함에 따라 증가한다. 아울러 미소하나마 α Fe 상이 석출하기 시작하는데, 이러한 α Fe 상의 석출은 550 °C 이상의 온도에서 현저하다. 또한 550 °C에서는 결정 상 회절 피크들의 강도가 크게 증가되기 시작하는데, 이 열처리 온도에서 관찰되기 시작하는 상들은 입방정 SmO_x 와 $(\text{Fe,Sm})\text{O}_x$ ($2\theta = 24^\circ$ 부근의 피크)로 추정된다. Fig. 7(b)에서 보는 바와 같이 B이 첨가된 시료의 경우는 B이 첨가되지 않은 시료와는 달리 고온에서 열처리를 행하더라도 많은 수의 회절 피크들이 관찰되지 않고, 2가지 종류의 피크, 즉 $2\theta = 29^\circ$ 부근의 Sm 산화물과 $(\text{Fe,Sm})\text{O}_x$ ($2\theta = 24^\circ$ 부근의 피크)로 추정되는 피크가 주로 관찰된다. 한가지 주목할 것은 $2\theta = 29^\circ$ 부근의 Sm 산화물 피크의 강도는 B을 첨가하지 않은 합금 박막과 비교할 때 그 강도가 매우 약하지만, 반면에 $2\theta = 24^\circ$ 부근의 $(\text{Fe,Sm})\text{O}_x$ 으로 추정되는 피크는 B을 첨가하지 않은 합금 박막 보다 매우 강하다. 또한 잘 드러나지는 않지만, B을 첨가하지 않은 합금 박막과 마찬가지로 매우 소

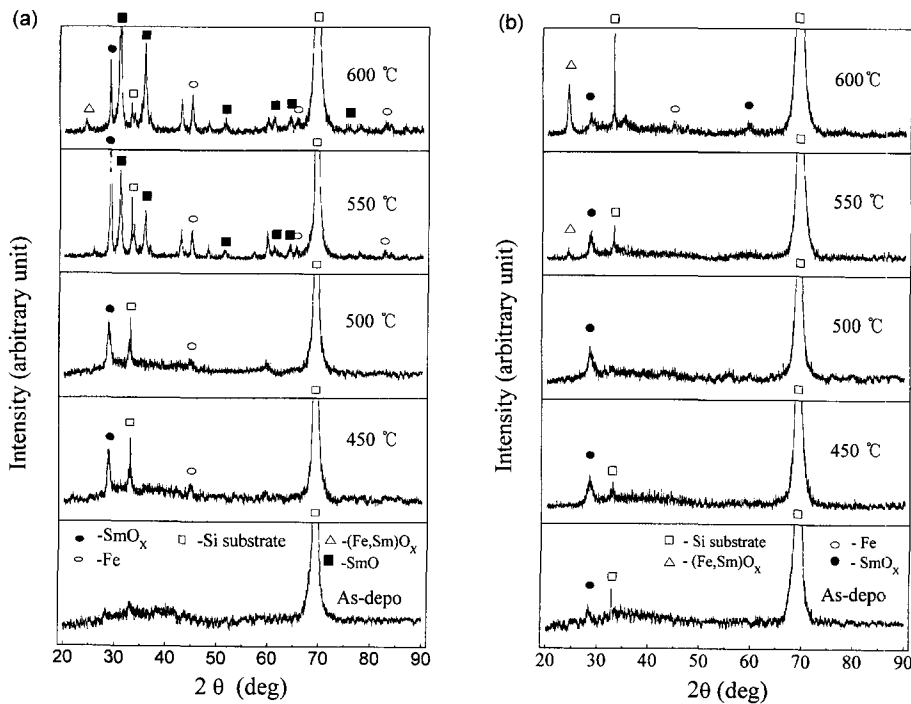


Fig. 7. X-ray diffraction patterns as a function of annealing temperature (a) for a B-free alloy thin film and (b) for a thin film with a B content of 7.2 at.%.

량의 α Fe 상이 석출이 관찰되었다. 여기서 한 가지 언급할 것은 많은 노력에도 불구하고 몇 개의 회절 피크와 관련된 상들이 Fig. 7에서 보는 바와 같이 확인되지 않은 상태이며, 향후 이에 대한 연구를 계속할 예정이다.

열처리에 따른 이러한 석출 거동은 열처리가 진행됨에 따라 SmFe₂ 결정 상이 석출될 것이라는 당초의 기대를 벗어난 것이다. 희토류 원소인 Sm 원소는 산소와의 친화력이 매우 강하기 때문에 Sm 산화물의 생성은 예상되는 바이다. As-deposited 상태의 박막에서도 이러한 산화물 피크가 관찰되는 것이 이를 잘 뒷받침한다. α Fe 상의 석출은 다음과 같이 설명될 수 있을 것이다. Sm-Fe 상평형도에서 관찰되는 바와 같이 SmFe₂ 금속간 화합물의 non-stoichiometry 영역이 매우 좁다[12]. 즉 단일 상 SmFe₂가 존재하는 조성 영역이 거의 line compound에 가까울 정도로 매우 좁다. 이는 합금의 조성이 약간만 벗어나더라도 단일 상으로 존재하지 않고 여러 가지 상으로 존재한다는 것을 의미한다. Sm 산화물의 형성에 의해 기지의 조성이 SmFe₂에 해당하는 조성 보다 Fe의 함량이 많아지게 될 것이며, 따라서 상평형도로부터 철의 함량이 많은 금속간 화합물(예를 들면, SmFe₃ 또는 Sm₂Fe₁₇ 등)의 생성이 예상된다. 그러나 속도론적인 요인 때문에 실제로 이러한 복잡한 화합물이 생성되지 않고, 대신 α Fe 상이 석출되는 것으로 예상된다. 열역학적 측면에서 볼 때, 비정질 상의 열처리에 의해 SmFe₂ 상이 석출되어야 할 것이나 실제로는 석출되지 않은 것 또한 유사한 이유(속도론적인 요인)에 의한 것으로 생각된다.

X선 회절 실험을 통한 이러한 미세 구조 결과로부터 자기적 성질을 설명해 보자. 온도가 증가함에 따라 자화가 서서히 증가하는 경향을 보이는 이유는 α Fe 상의 석출에 기인하는 것으로 생각된다. 왜냐하면, Fe 원소는 비정질 Sm-Fe 합금 상태로 존재할 때보다 결정 상으로 석출할 때 자화의 기여가 크기 때문이다[11, 13]. 그러나 B를 첨가하지 않은 합금에서 α Fe 상의 석출이 많음에도 불구하고 열처리에 따른 자화의 증가가 작은 것을 감안할 때, 열처리에 따른 자화의 증가를 α Fe 상의 석출만으로 설명하는 것은 한계가 있는 것으로 생각된다. 한가지 가능성은 x선 회절 실험으로는 확인이 되지 않지만 열처리에 의해 자화가 큰 미세한 결정 상(예를 들면 SmFe₂)이 석출되는 것을 들 수 있을 것이다. 고온의 열처리에서 자화가 감소하는 원인은 $2\theta = 24^\circ$ 부근의 (Fe,Sm)O_x으로 추정되는 상과 관련이 있는 것으로 생각된다. 처음에는 비자성체인 산화물 양의 급격한 증가와 관련되는 것으로 생각되었다. 그

러나 이러한 설명은 B를 첨가하지 않은 박막에서 많은 양의 산화물이 형성되었음에도 불구하고(x선 회절 강도의 크기로부터 예상되듯이), 오히려 자화의 감소는 B를 첨가한 시료보다 작기 때문에, 단지 산화물 양의 증가만으로 자화의 감소를 설명하는 것은 타당하지 않은 것으로 생각된다. 비정질 Sm-Fe 합금의 기지에 있는 Sm이 산소와 반응하여 비자성상인 Sm 산화물이 형성되는 경우, 이미 언급한 바와 같이, 매우 자화가 큰 α Fe 상의 석출을 촉진시킬 가능성이 있으므로 자화를 증가시키는 측면도 있기 때문에, Sm 산화물의 형성은 자화에 큰 영향을 미치지 않을 수도 있을 것이다. 실제로 B를 첨가하지 않은 합금 박막을 550 °C의 온도에서 열처리한 경우 많은 양의 Sm 산화물이 형성되었으나(Fig. 7(a)), 자화는 거의 감소되지 않은 것(Fig. 5)이 이를 증명한다. 반면에 자화의 기여가 매우 큰 α Fe가 산소와 결합하여 비자성상인 (Fe,Sm)O_x가 형성되면 자화가 급격히 감소되리라는 것을 예상할 수 있다. 실제로 Fig. 5에 나타난 자화의 결과는 Fig. 7의 (Fe,Sm)O_x으로 추정되는 상의 회절 피크의 강도와 매우 잘 연관된다. 이는 B를 첨가한 합금 박막을 600 °C에서 열처리한 경우 확연히 드러난다. 구체적으로, (Fe,Sm)O_x로 추정되는 상의 회절 피크의 강도가 크게 증가하였으며(Fig. 7(b)), 자화는 급격하게 감소하였다(Fig. 5).

200 °C 이하의 열처리 온도에서 보자력이 감소하는 이유는 잔류 응력의 감소에 기인하는 것으로 생각된다. 이후 열처리 온도가 증가함에 따라 보자력이 증가하는 것은 석출물(SmFe₂ 또는 α Fe) 및 산화물의 형성과 관련이 있는 것으로 생각된다. 자기적으로 경한(hard) 상인 SmFe₂ 상의 석출에 의해 보자력이 증가할 것이라는 것은 쉽게 예상되는 바이다. 또한 이원계 Sm-Fe계 합금 박막의 경우 Sm의 함량이 매우 낮은 경우(15 at.% 이하) 통상의 스파터링 공정에 의해 as-deposited 상태에서 α Fe 상이 석출되며, 이러한 미세 구조에서 보자력이 매우 높음을 관찰한 바가 있기 때문에[8], 이러한 설명은 상당한 타당성을 가지는 것으로 생각된다. 특히 B를 첨가하지 않은 합금 박막에서 550 °C의 열처리 후 보자력이 급격하게 증가한 것과 이 온도에서 결정 상 회절 피크의 강도가 크게 증가한 사실은 보자력이 결정 상의 형성과 큰 관련이 있음을 나타낸다고 할 수 있을 것이다. 아주 높은 온도에서 다시 보자력이 감소하는 이유는 Sm 산화물의 형성에 의해 기지 상에 존재하는 Sm 원소의 함량이 감소하기 때문으로 생각된다. 이는 Sm 원소의 자기이방성이 Fe에 비해 상대적으로 매우 큰 것에 기인하는 것으로 생각된다. 기지 상에

존재하는 Sm 함량이 감소함에 따라 보자력이 감소할 것이라는 사실은 비정질 이원계 Sm-Fe 합금에서 Sm 함량이 감소함에 따라 보자력이 감소하는 사실 [8]에 의해서도 뒷받침된다.

자기적 성질과 유사하게 열처리에 따른 자기변형 성질의 변화를 체계적으로 조사하였는데, 열처리에 의해 자기변형 성질 또한 상당한 변화가 관찰되었다. 이는 Fig. 5와 6에서 관찰된 바와 같이 열처리에 따라 포화 자화 및 보자력이 변하는 것으로부터 예상되는 결과이다. B 함량에 관계없이 모든 시료에서 자기변형 성질은 300~400 °C의 온도 범위에서 열처리한 경우 가장 우수하였다. Fig. 6의 결과에서 최소의 보자력은 200 °C에서 얻어졌지만, 이보다 다소 높은 300~400 °C의 온도 범위에서도 이와 유사한 수준의 보자력이 얻어진 것을 감안할 때, 본 연구에서 얻어진 자기변형 결과는 타당성을 가지는 것으로 생각되며, 또한 포화 자화가 이 온도 범위에서 증가하는 것을 고려할 때 특히 그러하다. 열처리에 의한 자기변형 변화를 나타내는 결과의 예로서 Fig. 8(a)와 (b)에는 각각 B를 첨가하지 않은 합금 박막과 B 함량이 5.85 at.%인 합금 박막에 대한 결과를 나타내었다. 열처리 온도는 B를 첨가하지 않은 합금 박막은 400 °C이며, B 5.85 at.%인 박막은 300 °C이다. Fig. 8(a)에서 보는 바와 같이 B를 첨가하지 않은 시료의 경우 열처리에 의해 낮은 자기장에서의 특성은 거의 변화가 없으나, 높은 자기장에서의 자기변형은 다소 증가하였다. Fig. 8(b)의 B를 첨가한 합금 박막의 경우, 높은 자기장 영역에서는 거의 동일한 자기변형을 나타내나, 낮은 자기장에서는 다소 큰 자기변형 특성의 향상이 관찰되었는데, 구체적으로 30 Oe에서의 자기변형값이 251 ppm에서 379 ppm으로 약 1.5배 정도 증가하였다. 이러한 결과는 그 크기는 작지만 열처리에 의해 보자력이 감소한 것에 기인하는 것으로 생각된다. 이러한 열처리 조건에서 포화 자화는 증가하였음에도 불구하고 높은 자기장에서의 자기변형은 증가하지 않았는데, 이러한 결과는 열처리에 따른 자화 증가의 주된 기여가 자기변형이 큰 SmFe₂ 상의 석출보다는 α Fe 상의 석출에 의한 것임을 추측하게 한다. 본 연구에서 결과를 제시하지는 않았지만 열처리 온도를 500 °C 이상으로 증가시키면, 자기변형 특성이 열화되는 것이 관찰되었는데, 구체적으로 낮은 자기장 영역에서의 자기변형 민감성이 낮아지고, 높은 자기장 영역에서의 자기변형 또한 감소하였다. 이는 이러한 열처리 온도 범위에서 관찰된 보자력의 증가 및 또는 자화의 감소(Fig. 5와 6)에 의해 설명될 수 있을 것이다.

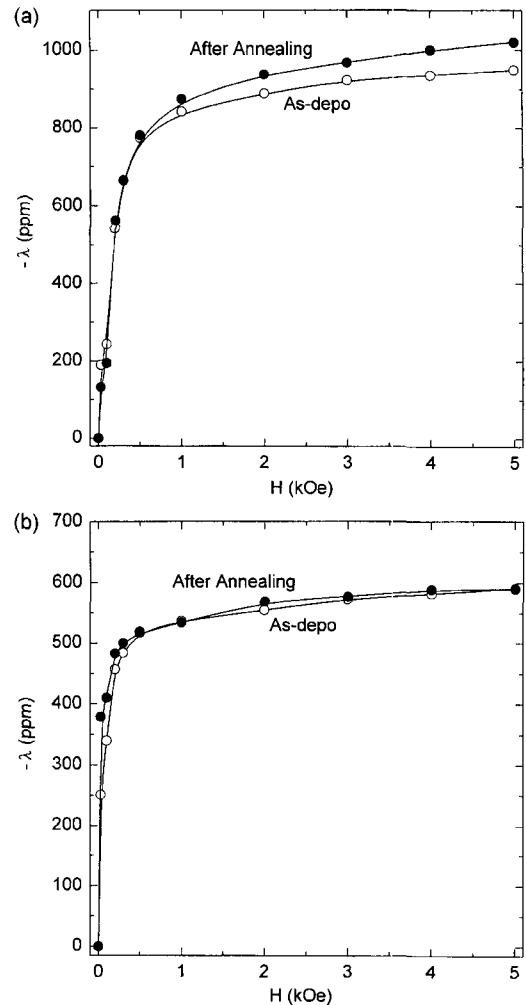


Fig. 8. The value of λ as a function of applied magnetic field for samples in the as-deposited (open circles) and annealed states (filled circles). The results are (a) for a B-free alloy thin film (at an annealing temperature of 400 °C) and (b) for a thin film with a B content of 5.85 at.% (at an annealing temperature of 300 °C). As in Fig. 3, $-\lambda$ is actually plotted in the figure so that the data shown are positive.

IV. 결 론

과거의 연구에서 비정질 Sm-Fe 합금 박막의 경우 가장 우수한 자기변형 성질은 SmFe₂ 금속간 화합물보다 낮은 Sm 함량에서 얻어진 것으로 보고되었다. 그러나, 결정 상에서는 SmFe₂ 금속간 화합물이 가장 우수한 자기변형 성질을 보이기 때문에, 본 연구에서는 SmFe₂에 해당되는 조성의 비정질 합금 박막에 대하여 B 첨가 및 열처리 효과를

조사함으로써 비정질 Sm-Fe 합금 박막의 특성을 더욱 향상시키고자 하였다. 포화 자화는 B 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 보자력은 예상과는 달리 낮은 B 함량(약 3 at.%)에서는 증가하였지만 많은 B 함량에서는 크게 감소하였다. 실용상 중요한 낮은 자기장에서의 자기변형은 B 함량이 증가함에 따라 거의 단조적으로 증가하였다. 그러나 포화 자기변형은 B 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 본 연구에서 행한 열처리 온도 범위 (600 °C 이하)에서, 당초에 기대했던 매우 미세한 SmFe₂ 결정 상은 통상의 x-선 회절 실험으로는 관찰되지 않고, Sm 산화물, (Sm,Fe) 산화물 및 α Fe가 석출된 것으로 관찰되었다. 이는 열처리에 의해 포화 자기변형이 미소하게 변화한 것에 의해서도 뒷받침된다. 열처리에 의한 보다 자세한 석출 거동을 이해하기 위해서는 전자현미경에 의한 추가적인 연구가 필요한 것으로 생각된다. 응력 완화로 추정되는 기구에 의해 보자력은 열처리에 의해 감소되었으며 자기변형 특성은 향상되었는데, 최적의 열처리 온도는 300~400 °C이다.

참고문헌

- [1] T. Honda, K. I. Arai, and M. Yamaguchi, *J. Appl. Phys.* **76**(10), 6994(1994).
- [2] E. Quandt, B. Gerlach, and K. Seemann, *J. Appl. Phys.* **76**(10), 7000(1994).
- [3] S. H. Lim, S. H. Han, H. J. Kim, Y. S. Choi, Jin-Woo. Choi, and C. H. Ahn, *IEEE Trans. Magn.* **34**(4), 2042(1998).
- [4] A. E. Clark, *Ferromagnetic Materials* vol. 1, North-Holland Publishing Co. Amsterdam (1980), Chap. 7.
- [5] S. H. Lim, Y. S. Choi, S. H. Han, H. J. Kim, T. Shima, and H. Fujimori, *J. Magn. Magn. Mater.* **189**(1), 1(1998).
- [6] S. R. Kim, and S. H. Lim, *J. Alloys Comp.* **258**, 163(1997).
- [7] H. Fujimori, J. Y. Kim, S. Suzuki, H. Morita, and N. Kataoka, *J. Magn. Magn. Mater.* **124**, 115(1993).
- [8] Y. S. Choi, S. R. Lee, S. H. Han, H. J. Kim, and S. H. Lim, *J. Appl. Phys.* **83**(11), 7270(1998).
- [9] Y. S. Choi, S. R. Lee, S. H. Han, H. J. Kim, and S. H. Lim, *J. Alloys Comp.* **258**, 163(1997).
- [10] S. H. Lim, Y. S. Choi, S. H. Han, H. J. Kim, T. Shima, and H. Fujimori, *J. Magn. Soc. Japan* (in Press).
- [11] P. Hansen, *Handbook of Magnetic Materials* Vol. 6, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1991), Chap. 4.
- [12] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* Second Edition Vol. 2, p. 1773.
- [13] M. Seqqat, M. Nagues, O. Crisan, V. Kuncser, L. Cristea, A. Jianu, G. Filoti, J. L. Dormann, D. Sayah, and M. Godinho, *J. Magn. Magn. Mater.* **157/158**, 225(1996).
- [1] T. Honda, K. I. Arai, and M. Yamaguchi, *J. Appl. Phys.*

Effects of B Addition and Heat Treatment on the Magnetic and Magnetostrictive Properties of Amorphous SmFe₂ thin Films

K. G. Choi and Ho Jang

Department of Metallurgical Engineering Korea University, Anam-dong, Sungbuk-ku Seoul 136-701, Korea

S. H. Han, H. J. Kim and S. H. Lim

*Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
P.O. Box 131 Cheongryang Seoul 136-791, Korea*

(Received 4 September 2000, in final form 6 October 2000)

Effects of B addition and heat treatment on the magnetic and magnetostrictive properties of amorphous SmFe₂ thin films are investigated. A significant improvement in the magnetostrictive properties at low magnetic fields is observed with the addition of B. This improvement, however, is achieved at a heavy cost of intrinsic properties such as saturation magnetostriction. For example, at a magnetic field of 30 Oe, magnetostriction of a thin film with a B content of 9.9 at.% is increased from 190 to 333 ppm, but saturation magnetostriction is decreased by more than 50 %. This result is in accord with the deterioration (reduction) of saturation magnetization and the improvement (reduction) of coercive force at this B content. The magnetostrictive properties are also improved by annealing and optimum annealing temperature is found to be in the range 300~400 °C. The main reason for the improvement is mainly considered to be due to the reduction of coercive force caused by stress relief, not due to the ultrafine SmFe₂ precipitates which were originally expected to form by annealing.