

# 동시 진공증착한 Ag-Co 미세입상 합금박막의 구조, 자기 및 자기저항 특성

이수열 · 이성래

고려대학교 공과대학 금속공학과  
서울특별시 성북구 안암동 5-1, 136-701

(1995년 1월 12일 받음, 1995년 2월 17일 최종수정본 받음)

동시 열진공증착한 Ag-Co 미세입상 합금박막의 구조, 자기적 성질 및 거대자기저항 현상에 관하여 연구하였다. 증착된 상태에서 합금박막은 과포화된 Ag 기지와 석출된 Co 입자들이 공존하는 준안정한 fcc 구조를 이루고 있다. Co의 양이 20에서 55 at. %로 증가함에 따라 Ag 기지의 입자크기는 평균 147에서 67Å으로 감소하였고 Ag 기지에 Co의 고용량은 2.5에서 6.7%로 증가하였다.

25 at. % 이하의 조성을 갖는 합금박막은 주로 초상자성 특성을 보였으며 그 이상의 조성에서는 초상자성과 강자성이 혼합된 거동을 보였다. 증착된 상태의 30 at. % 합금박막에서(상온, 10 kOe) 최대 19%의 자기저항비를 얻었다. 증착된 상태에서 대부분의 코발트가 석출되어 있기 때문에 Cu-Co계와는 달리 열처리에 의해서 MR비의 증가는 보이지 않았다.

## I. 서 론

최근 거대자기저항(GMR) 현상은 다층박막[1] 뿐만 아니라 비자성도체기지에 미세한 자성체가 분산된 입상 합금박막[2]에서도 발견됨으로써 그 기구 및 실질적 응용에 대한 연구의 폭을 넓혀 주었다. 현재 GMR 현상은 전도전자와 자성체간의 교환작용에 의한 스핀의존산란에 기인되는 것으로 받아들여지고 있다[3]. GMR비의 크기를 결정하는 스핀의존산란 강도는 전도전자가 자성체와의 교환작용 강도에 직접 의존하게 된다. 기본적으로 미세입상 합금박막에서 GMR비의 크기는 강자성 입자의 크기, 밀도 및 분포에 영향을 받을 뿐만 아니라 자성체의 조성, 계면에서의 농도[4, 5] 및 비자성도체의 비저항이 큰 영향을 끼친다. 또한 도체기지의 평균자유행로가 길어 전도전자들이 무질서 스핀배열을 하는 자성체 입자와 스핀의존산란의 기회가 많을수록 GMR비는 커진다. 즉 도체기지내의 점결함 등이 적을수록 평균자유행로가 길어져 비저항이 감소한다. 또한 강자성체 입자의 계면에서 농도가 높고 농도 기울기가 급할수록 스핀의존산란 강도가 커진다. 따라서 도체기지재료에 자성체 원소의 고용이 제한될수록 유리하다. 상호고용이 제한된 계로서 Cu-Co [2, 6], Ag-Co [7-11], Ag-Fe [7, 12], Ag-FeNi [13] 등이 연구되고 있고 Fe나 FeNi에 비하여 교환에너지가 큰 Co의 경우 MR비가 크다. Cu-Co나 Ag-Co계에서 Co는 fcc 구조를 이루며 증착된 상태에서 Cu에 상당량 고용이 되나 [6, 14] Ag에는 고용이 매우 제한된다. 따라

서 본 연구에서는 Co와의 상호고용도가 Cu-Co계에 비해 적으며 Cu 보다 비저항이 작은 Ag를 기지로 사용한 Ag-Co 합금계에 관하여 조성 및 열처리에 따르는 미세 구조 변화, 자기 및 자기저항 현상에 대하여 연구하였다.

## II. 실험 방법

Ag-Co 합금박막은 순도 99.9%인 Ag와 Co를 독립된 소스로부터 동시에 증발시키고 2대의 수정 진동자 증착속도 감지 및 제어 장치(XTC)를 사용한 자동제어 동시 열진공증착장비로 제작하였다. 증착 중 진공도는  $1 \times 10^{-6}$  Torr를 유지하였으며 Co의 조성은 20에서 55 at %로 변화시켰다. 합금박막의 조성은 ICP를 사용하여 분석 확인하였다. 기판은 corning사의 슬라이드 유리를 사용하였으며 합금박막의 두께를 1000에서 5000 Å으로 변화시켰다. 투과전자현미경 관찰용 시편은 SiO가 피복된 Cu 그리드 위에 400 Å의 합금박막을 증착시켜 제조하였다. 열처리는 300 및 400 °C에서 고순도 아르곤 가스 분위기 하에서 행하였으며, 열처리시간은 10, 30, 60분으로 변화시켰다.

합금박막의 구조는 X-선 회절기를 사용하여 분석하였으며 사용한 X-선은 Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ )이었다. 관찰된 회절 피크의 반가폭으로 Scherrer 식을 이용하여 입자의 크기를 계산하였고 합금박막의 면간격이 베가드 규칙을 따른다는 가정하에 Ag에 고용되는 Co양을 계산하였다. 투과전자현미경(JEOL, 가속전압 120 kV)의 명

시야상으로 합금박막의 미세조직을 관찰하고, 제한시야 회절상으로 합금박막의 결정구조를 분석하였다. 자화값, 포화자계( $H_s$ ), 보자력 및 자기적 성질의 변화는 VSM을 이용하여 상온에서 박막면에 평행한 방향으로  $\pm 10$  kOe 까지 자기장을 가하여 측정하였다. 사용한 자기저항 측정 방법은 4 단자 방법을 이용하였다.

### III. 실험 결과 및 고찰

#### 1. 구조 분석

Fig. 1은 증착된 상태에서의 Co 조성에 따른 X-선 회절상이다. 합금박막은 fcc 구조를 이루고 있으며, Co 조

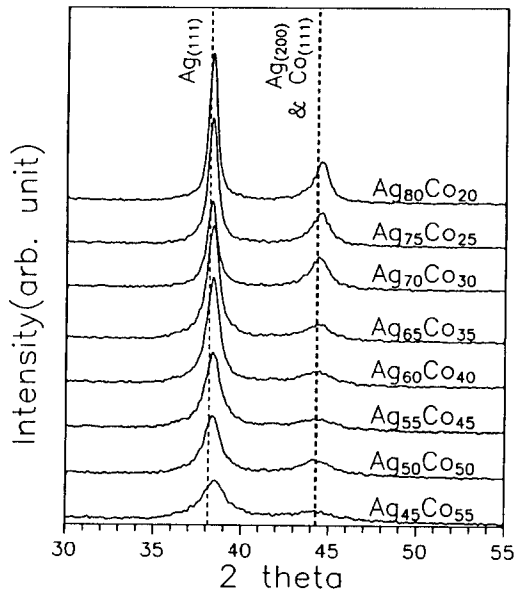


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of as-deposited Ag-Co alloy films.

성이 20에서 55%로 증가함에 따라 Ag(111) 피이크의  $2\theta$  위치는 고각으로 미소 이동되어 d-spacing이 감소된다. 이는 Co 조성이 증가함에 따라 Ag 기지에 Co의 고용이 소폭 증가되었음을 보여준다. Ag(111) 피이크의 회절 강도 감소 및 반가폭의 증가는 Co 함량이 증가함에 따라 상대적으로 Ag의 양이 감소하고 Ag 기지의 입자크기가 감소하기 때문이다. Cu-Co 합금박막에서와 같이[14] Ag-Co계에서도 Co가 hcp가 아닌 fcc구조로 존재한다. 그러나 증착된 상태에서 Co의 크기가 너무 미세하고 Ag(200)과 Co(111) 피이크의 위치가 중첩되어 나타났기 때문에 hcp Co나 fcc Co의 피이크는 확인할 수 없었다.

Fig. 2는 증착된 상태 시편의 X-선 회절상으로부터 구한 Ag의 격자상수, Co의 고용량 및 반가폭으로부터 구

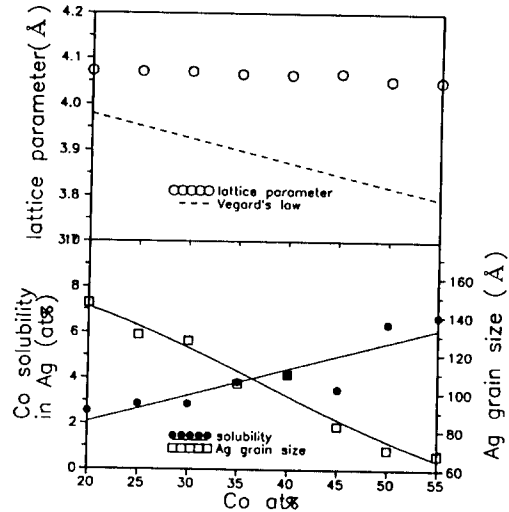


Fig. 2. Lattice parameter, Co solubility in Ag, and grain size of Ag-Co alloy films as a function of Co composition.

한 입자크기를 나타낸 그림이다. 입자크기는 20 at. % Co에서 147 Å이며 55 at. % Co에서는 67 Å으로 감소하고 있다. Co 조성이 증가함에 따라 Co의 고용량은 2.5에서 6.7%까지 증가하였다. 이것은 평형상태에 비하면 상당히 과고용된 것이나 Co의 함량이 20~55 at. %이므로 대부분의 Co는 Ag 기지에 석출되어 있음을 의미한다. 증착된 상태에서의 Co-Cu계의 경우[15] 증착된 상태에서 넓은 조성 범위에서 단상의 fcc 고용체로 존재하는 것과는 달리 Ag-Co계 합금박막은 Ag 기지에 고용량이 매우 제한된다. Cu와 fcc Co의 경우 원자반경 및 격자상수의 차가 각각 2%, 전기음성도의 차이는 5%이나 Ag의 경우 원자반경과 격자상수의 차이는 각각 15%, 전기음성도 차이는 51%로서 매우 크므로 Cu-Co계보다 상호고용이 매우 어려운 계이다.

Fig. 3에는 400 °C에서 열처리시간에 따른 Co의 고용량과 입자크기의 변화를 나타내었다. 열처리시간에 따른 Co의 고용량 및 기지 Ag의 입자크기의 변화를 살펴보면, Ag에 과고용되어 있던 Co가 석출되어 고용량은 감소하고 기지입자의 크기는 증가한다. 이때 Co의 조성이 증가할수록, 즉 고용량이 많을수록 Co의 석출 속도가 빠르며 기지입자의 성장 속도도 빠른 것을 알 수 있다. 이는 증착상태에서 고용량이 많고 기지입자의 크기가 작은 경

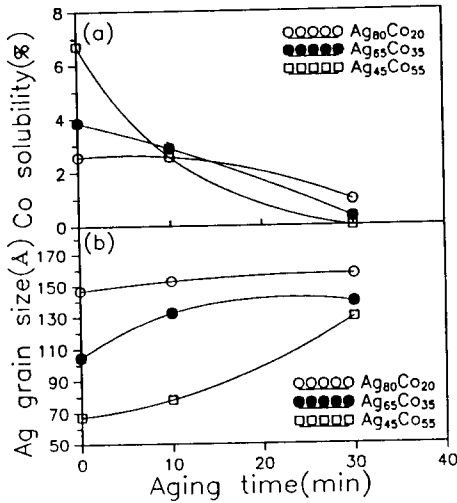
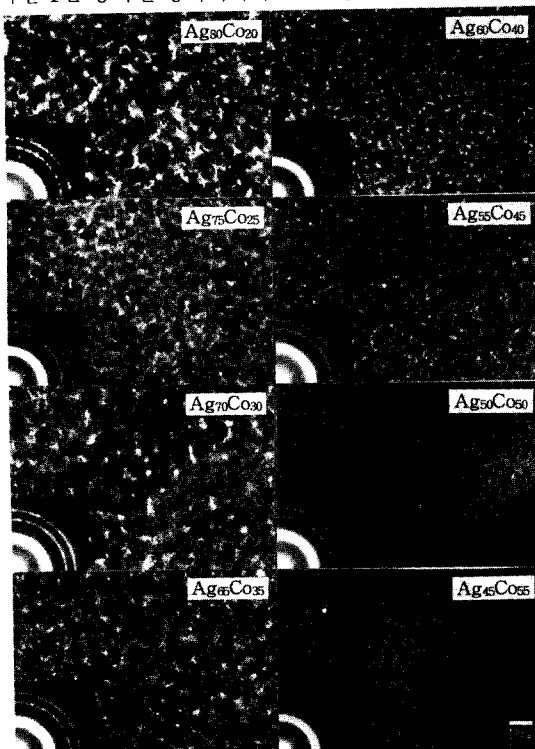


Fig. 3. a) Co solubilities and b) Ag grain sizes as a function of aging time of Ag-Co alloy films. Aged at 400 °C.

우 석출반응 및 입자성장에 필요한 구동력이 크기 때문이다.

사진 1은 증착된 상태에서의 Co 조성에 따른 투과전



311→  
220→  
200→  
111→

자현미경 명시야상과 제한시아 회절상이다. 명시야상 및 회절상으로부터 Co 조성이 증가함에 따라 입자크기가 미세해지고 있다는 것을 알 수 있으며 이것은 앞의 X-선 분석 결과와 잘 일치한다. 제한시아 회절상은 전형적인 미세다결정 구조의 fcc 환도형을 이루고 있으며 Co 함량이 증가됨에 따라 회절환이 점차 두꺼워지며 불분명하게 되어 50 at. % Co의 경우 (111)과 (200) 회절환이 거의 연속적인 분포를 한다. 이는 입자의 크기가 매우 미세하여 질 뿐만 아니라 각 상의 결정상태 (crystallinity)가 나쁘다는 것을 보여주며 고해상 TEM 연구 [16]에서 Co 입자의 결정성이 완전치 않음을 보고한 바 있다. 명시야상에서 상대적으로 밝은 부분이 Co-rich 영역으로 구형이 아닌 불규칙한 입자 형태를 이루고 있으며 40 at. % 이상에서는 서로 연결되어 가고 있다. X-선 분석 결과와 같이 Co 입자에 의한 회절환은 관찰하기 힘들었다.

## 2. 자기적 성질의 변화

Fig. 4는 증착된 상태에서의 Co 조성에 따른 10 kOe의 외부자기에서의 자화값(M) 및 보자력(Hc) 그리

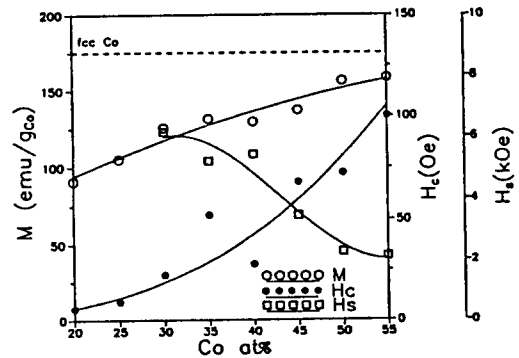


Fig. 4. Magnetization at 10 kOe, coercivity and saturation field of as-deposited Ag-Co alloy films as a function of Co composition.

고 포화자기 (Hs)의 변화를 나타낸 그림이다. 증착된 상태에서 20 at. % Co와 25 at. % Co의 경우 10 kOe의 자기장에서 포화되지 않고 보자력 및 잔류자화가 거의 0에 가까운 초상자성 특성을 대부분 나타낸다. Co 조성이 25 at. % 이하에서는 초상자성체에 가까운 특성을 보이고 그 이상의 조성에서는 강자성 성분이 증가되어 보자력이 증가된다.

증착된 상태에서의 자화값이 fcc Co의 포화자화 값 (176 emu/g Co)보다 적은 이유는 일부 Co는 Ag에 고

용되어 자성을 띠지 못하고 Co 입자들 중 상온 10 kOe의 자계에서 포화되지 않는 초상자성 임계크기 이하의 미세한 입자로 존재하기 때문이다. 그러나 증착된 상태에서 Cu-Co계 [17]에 비하여 같은 Co 조성에서 더 큰 자화값을 갖는다. 이는 이미 언급한 바와 같이 Ag-Co계가 Cu-Co계보다 고용도가 제한되어 증착된 상태에서 이미 Co가 상당량 석출되어 있기 때문이다.

Fig. 5는 400 °C에서 10분간 열처리한 자화곡선으로 Ag 기지에 고용되어 있던 Co가 석출되고 Co 입자의 성

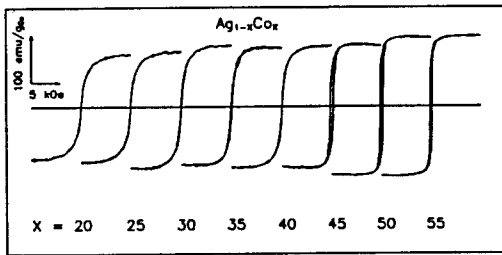


Fig. 5. Magnetization curves of Ag-Co alloy films aged at 400 °C for 10 min.

장으로 인해 증착된 상태에서 초상자성체의 특성을 보이던 25 at. % Co 이하의 조성에서도 강자성 특성을 나타낸다. 30 at. % Co 이하의 조성에서는  $D_p$  이상으로 성장한 Co 입자의 수가 증가하여 포화자화 값이 증가한다. 그러나 Co 35 at. % 이상의 조성에서는 포화자화 값의 변화가 없었다.

Cu-Co계에서는 고용체를 이루는 20 at. % Co에서는 초상자성을 나타내고 25 at. % 이상에서는 초상자성과 강자성이 공존하고 있다. 또한 30 at. % Co 이상에서는 300 °C에서 열처리시 석출된 Co 입자의 크기가 작아 초상자성을 나타내고 따라서 기지 내의 Co 함량만 줄어든 결과를 초래하므로 자화값이 오히려 줄어든다 [17]. 그러나 Ag-Co계에서는 이미 Co가 충분히 석출되어 있으므로 열처리시 자화값이 증가가 상대적으로 적었다.

### 3. 자기저항 변화

Fig. 6은 증착된 상태와 300 °C에서 10분간 열처리한 경우의  $\rho_0$ ,  $\Delta\rho$ , MR의 변화를 나타낸 그림이다. 증착된 상태에서는 Co 조성이 증가함에 따라 입자가 미세해지고 제한된 범위에서 Ag에 고용되는 Co의 양이 많아지므로 입계산란과 점결함에 의한 산란이 증가되어 비저항도 증가한다. 열처리를 행함에 따라 Ag에 고용되어 있던 Co의 석출로 점결함이 감소하고, 입자성장으로 인해 입계

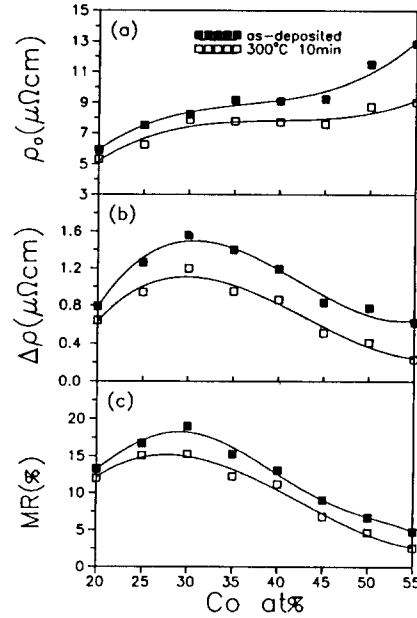


Fig. 6. a) Resistivity, b)  $\Delta\rho$ , and c) MR ratio of as-deposited and aged Ag-Co alloy films as a function of Co composition. Aged at 300 °C for 10 min.

가 감소하므로 비저항은 감소한다.  $\Delta\rho$ 는 자기적 효과에 의한 비저항 값의 차이, 즉 스핀의존산란에 의한 저항 변화이다. 이러한  $\Delta\rho$ 는 Co 조성이 증가함에 따라 증가하여 30 at. % Co에서 최대 값을 보이고 다시 감소한다. 30 at. % Co에서 최대 값을 보이는 것은 이 조성에서 Co 입자의 크기와 분포가 스핀의존산란 효과가 최대가 되는 최적 상태이기 때문이다. Co 함량이 35 at. % 이상으로 증가함에 따라  $\Delta\rho$ 가 감소하는 것은 Co 입자의 성장으로 표면적/체적비가 감소하여 스핀의존산란 효과가 감소하기 때문이다. 또한 Co의 체적이 약 50 % 이상이 되면 석출되어 있는 Co 입자간의 연결로 강자성 교환결합이 이루어지므로 강자성 입자의 스핀무질서 분포가 줄어들어  $\Delta\rho$ 는 더욱 감소한다. 열처리시 역시 Co 입자의 성장으로 인해 스핀의존산란 효과가 감소하므로  $\Delta\rho$ 는 감소한다. 자기저항비는 증착된 상태의 30 at. % Co에서 최대값, 19 %를 보인다. 열처리시  $\Delta\rho$ 의 감소율이  $\rho_0$ 의 감소율보다 더 크므로 MR은 감소한다. Co-Cu계나 스퍼터로 제조된 Ag-Co 합금박막과는 달리 열처리시 자기저항 값이 오히려 감소하는 것은 앞의 구조 분석에서 밝힌 바와 같이 증착된 상태의 전 조성 (20 ~ 55 %)에서 고용량이 극히 제한되어 대부분의 Co가 이미 석출되어 있기 때문이다.

Fig. 7에는 증착된 상태와 300 °C에서 10분간 열처리 한 경우의 Co 조성에 따른 MR 곡선을 나타내었다. 이때 자기장의 방향은 박막면에는 평행하고 전류 방향에는 수

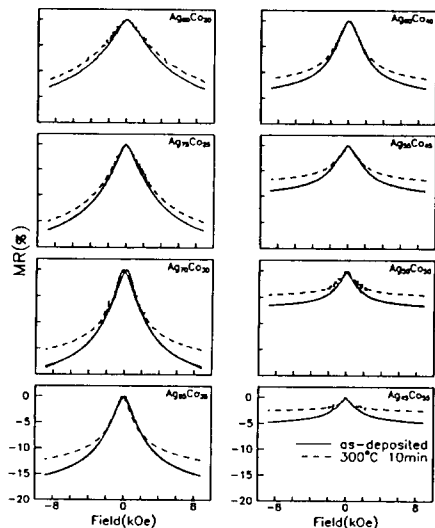


Fig. 7. The MR curves of as-deposited and aged Ag-Co alloy films. Aged at 300 °C for 10 min. The field direction is parallel to the film plane and perpendicular to the current direction.

직한 방향으로 가하였다. 최대 자기저항비를 나타내는 증착된 상태의 30 at. % Co에서 MR 곡선의 기울기는 최대값을 보인다. 자화곡선에서와는 달리 MR 곡선은 8 kOe의 자기장에서도 완전히 포화되지 않고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 Co 입자를 구성하고 있는 Co 원자들이 입자의 내부에서는 강자성 결합에 의해 평행한 자화배열을 하고 있으나 입자의 표면에서는 강자성 결합에 의한 평행한 자화배열을 하지 못하는 Co 원자들이 존재하며, 이러한 Co 원자들이 자기장의 방향으로 완전히 포화되지 못하기 때문으로 생각된다. 열처리시 Co 입자의 성장과 과포화 되어 있던 Co의 석출로 인해 자기저항비와 포화 자계가 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 8에는 자기장의 방향에 따른 자기저항비의 변화를 나타내었다. 박막면에 평행하고 전류 방향에 수직인 경우가 자기저항비가 조금 크게 나타난다. 이것은 이방성 자기저항 효과에 의한 것이며, 합금박막에서의 거대자기 저항 효과에 의한 자기저항 변화는 등방적이다.

증착된 상태에서의 비저항은 Ag-Co계(5 ~ 15 μΩ cm)가 Cu-Co계(30 ~ 50 μΩ cm)보다 적다. 이는 고용도가 적어 증착된 상태에서 이미 Co 입자들이 충분히 석출해 있기 때문이며 따라서 Ag-Co계의 스핀의존산란 효

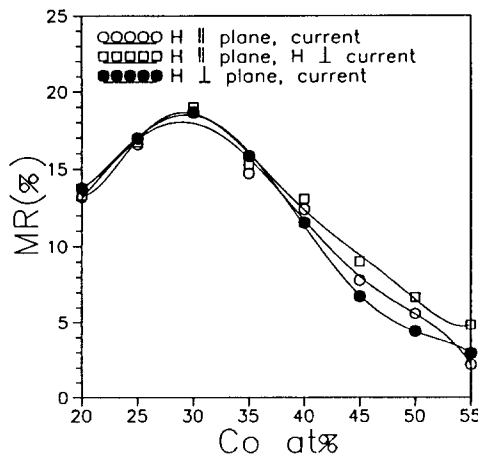


Fig. 8. The MR ratio of as-deposited Ag-Co alloy films as functions of field directions and Co composition.

과가 크며 Δρ 값도 크다. 증착된 상태에서의 자기저항비는 Ag-Co계가 19 %로 Cu-Co계의 1.8 %에 비해 상당히 크다. Cu-Co계에서는 증착된 상태에서 상당량의 Co가 Cu 기지에 과포화 되어 있으므로 비저항이 크게 나타난다. 300 °C 이상의 온도에서 열처리시 과포화 되어 있던 Co의 석출로 인해 기지 내의 점결함이 감소하므로 비저항은 급격히 감소하는 반면 석출된 Co의 성장에 따른 스핀의존산란의 효과는 약간 상승한다. 따라서 Cu-Co계에서는 25 at. % Co, 4000 Å 시편을 500 °C에서 140분간 열처리한 경우 상온에서 12.5 %의 최대 MR비를 보이나[17] Ag-Co계에서는 증착된 상태에서 최대 MR비를 나타낸다.

#### IV. 결 론

동시 열진공증착장비를 이용하여 제작한 Ag-Co 합금 박막의 구조, 자기적 성질 및 자기저항 분석 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 증착된 상태에서의 Ag-Co 합금박막은 Cu-Co계에 비해 고용량이 적으며 대부분의 Co가 석출된 fcc 구조를 이루고 있으며, Co 조성이 증가함에 따라 Ag 기지의 입자크기는 감소하고 Co의 고용도는 증가한다.
- 2) 증착된 상태의 25 at. % Co 이하의 조성에서는 석출된 Co 입자들이 초상자성을 나타내고, 30 at. % Co 이상의 조성에서는 강자성과 상자성이 함께 나타난다.

3) 증착된 상태의 30 at. % Co 합금박막에서 최대 자기 저항비 19 % (상온, 10 kOe)를 얻었다. 열처리에 의해 Ag 기지의 Co 고용도는 감소하였으나 증착된 상태에서 이미 대부분의 코발트가 석출되어 있어 모든 조성에서 자기저항비는 감소하였다.

## 후 기

본 논문은 1993년도 학술진흥재단의 자유공모과제 연구비에 의하여 연구되었음

## I. 참고 문헌

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [2] J. Q. Xiao, J. S. Jiang and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992).
- [3] S. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1855(1992).
- [4] P. Xiong, G. Xiao, J. Q. Wang, J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3220(1992).
- [5] S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1641 (1993).
- [6] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten and G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [7] A. Tsoukatos, H. Wan, and G. C. Hadjipanayis, and Z. G. Li, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 3059(1992).
- [8] J. A. Barnard, A. Waknis, M. Tan, E. Haftek, M. R. Parker, and M. L. Watson, *J. of Mag. Mag. Mats.* **114**, L230(1992).
- [9] M. J. Carey, A. P. Young, A. Starr, D. Rao, and A. E. Berkowitz, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2935(1992).
- [10] W. Y. Lee, V. R. Deline, G. Gorman, A. Kellock, D. Miller, D. Neiman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, *J. Appl. Phys.* **74**, 5871(1993).
- [11] M. B. Stearns and Y. Cheng, *J. Appl. Phys.* **75**, 6894(1994).
- [12] S. A. Makhlof, K. Sumiyama, K. Wakoh, and K. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 1323 (1994).
- [13] J. S. Jiang, J. Q. Xiao, and C. L. Chien, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2362(1992).
- [14] 이 성래, 오 용주, 김 용혁, 대한금속학회지, 인쇄중 (1995).
- [15] J. R. Childress and C. L. Chien, *Phys. Rev.* **B43**, 8089(1991).
- [16] Z. G. Li, H Wan, J. Liu, A. Tsoukatos, G. C. Hadjipanayis, and L. Liang, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3011(1993).
- [17] 이 성래, 오 용주, 김 용혁, 대한금속학회지, 인쇄중 (1995).

# Structural, Magnetic, and Magnetoresistance Properties of Co-evaporated Ag-Co Nano-granular Alloy Films

Soo-Yeol Lee and Seong-Rae Lee

*Department of Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul 136-701*

(Received 12 January 1995, in final form 22 February 1995)

The structure, magnetic properties and magnetoresistance phenomena of Ag-Co nano-granular alloy films prepared by a thermal co-evaporation were studied. Supersaturated fcc Ag-Co solid solution and fcc Co clusters coexisted in the as-deposited state. As Co content increases from 20 to 55 at. % Co, the grain size of the Ag matrix decreases from 147 to 67Å, and the Co solubility in the Ag matrix increases from 2.5 to 6.7%. Ag-Co alloy films having composition below 25 at. % Co showed mainly superparamagnetic behavior and above that composition, they showed both paramagnetic and ferromagnetic behavior in the as-deposited state. The maximum magnetoresistance of 19% at R. T. and 10 kOe was obtained in the as-deposited 30 at. % Co alloy film. Heat treatment did not improve the MR ratio because most of the Co was already precipitated in the as-deposited state.