

(Fe_{1-x}Co_x)₈₉Zr₁₁ 비정질 자성박막의 자기특성(Ⅰ)

김상원 · 김찬욱

포항산업과학연구원 소재연구부문 전자기연구팀

Magnetic Properties of (Fe_{1-x}Co_x)₈₉Zr₁₁ Amorphous Films(Ⅰ)

Sang Won Kim and Chan Wook Kim

Electromagnetic Materials Laboratory, Advanced Materials Div.,
Research Institute of Industrial Science & Technology (RIST), Pohang 790-600

(1997년도 7월 11일 받음, 1997년 10월 27일 최종수정본 받음)

초록 RF 스퍼터링법으로 제작한 비정질 (Fe_{1-x}Co_x)₈₉Zr₁₁ 자성박막의 자기특성을 Co농도 X에 따라 조사하였다. 130 Oe의 인가자기장중 150°C에서 90분간 열처리하였을 때 X=0.4, 0.5부근의 박막은 높은 자왜를 나타냄에도 불구하고 양호한 연자기 특성을 나타내었다. 특히 X=0.4의 박막에서는 0.25 Oe의 낮은 보자력이 나타났으며, 1MHz, 50mOe의 여기자기장에서 측정된 교류투자율은 900정도였다. 본 연구의 박막에서 얻어진 우수한 자기특성은 외부자기장의 인가에 의해 특성의 변화가 가능한 표면탄성파(surface acoustic wave)소자에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract Magnetic properties of (Fe_{1-x}Co_x)₈₉Zr₁₁ amorphous films fabricated by RF sputtering method have been investigated as a function of Co content X. By means of field annealing at 150°C for 90 minutes in the magnetic field of 130 Oe, the films in the composition range from x=0.4 to 0.5 exhibit good soft magnetic properties in spite of showing the high magnetostriction. Particularly the (Fe_{0.4}Co_{0.4})₈₉Zr₁₁ film among the samples exhibits a low coercivity about 0.25 Oe and the highest AC permeability of 900 at the frequency of 10 MHz in an exciting field of 50 mOe. Those excellent magnetic properties of presently obtained films are expected to apply for a magnetically variable surface acoustic wave (SAW) device.

1. 서 론

표면탄성파(surface acoustic wave, SAW)소자는 통상 VHF 혹은 낮은 UHF(30MHz~800MHz)대역에서 신호처리를 위하여 주로 사용되어지며, 뛰어난 성능, 경량 및 소형성, 저비용성 등은 타기술로는 펼칠수 없는 것들이다. SAW소자는 압전기판위에 일정간격을 두고 2개의 빗살형 전극(Interdigital Transducer, IDT)을 설치하는 것으로 완성되며, 주파수와 시간 응답특성은 전극간 거리 및 모양 등의 기하학적 형상, 기판과 전극물질의 전기·탄성·압전특성에 따라 결정되어지므로 전기적 특성은 고정된다.

한편, 이와같이 고정된 특성의 소자에 있어서 가변이 요구되는 활용의 가능에는 많아 소자에 가변성을 부여하기 위한 시도가 있었으나 과도한 손실, 분산, 복잡성등이 수반되어 실제로 만족스러운 결과는 거의 얻지 못하였다¹⁾. 그러나 비정질 금속합금박막을 2개의 IDT사이의 압전기판 위에 증착시킨 구조의 소자를 제작하고 외부에서 자기장을 인가하면 박막과 기판계면에서의 기계적 결합을 통한 SAW와 박막의 자화간의 결합 그리고 박막중의 자기탄성결합효과 (ΔE 효과)가 유발되어 소자의 SAW속도를 연속적으로 간편하게 제어할 수 있게 된다^{2~6)}. 이때 자성박막재료에 요구

되는 중요한 성질은, 보다 약한 자기장중에서 ΔE 효과를 보다 크게 하기 위하여 높은 자왜, 높은 투자율을 동시에 만족시키는 것이다. 그러나 2가지 특성은 상반되는 자기특성이므로 동시에 만족시키는 재료의 발견은 쉽지 않다.

따라서 본 연구는 재료개발 뿐만 아니라 자성재료의 자기특성과 자기음향특성과의 관계를 명확히 할 목적으로 수행되었으며, 이용한 합금계로는 M. Nose 등⁷⁾에 의하여 리본상태로 제작한 시편에 대하여 기초적 직류자기특성이 조사되었고, 특히 37×10^{-6} 정도의 높은 자왜를 나타내는 조성에서도 0.1 Oe 정도의 낮은 보자력을 나타내는 FeCoZr계 비정질합금을 채용하였다. 그 이유는 이 합금계를 박막으로 제작하면 자왜가 큰 조성에 있어서도 양호한 연자기특성(고투자율)이 나타나 SAW소자에 응용했을 경우 큰 속도변화의 실현이 기대되며 자왜변화에 따른 속도변화를 계통적으로 조사할 수 있었기 때문이었다. 본 보고에서는 일반적으로 박막시편의 경우 기판과 자성박막 사이에서의 계면효과로 별크상태에서는 나타나지 않는 새로운 특성이 나타나는 경우가 있으므로 조사된 자성박막의 자기특성에 대해서만 먼저 기술한다.

2. 실험 방법

순도 99.9 % 이상의 Fe, Co 및 Zr를 사용하여 Ar 가스

분위기에서 아크 용해로 $(Fe_{1-x}Co_x)_{89}Zr_{11}$ 조성의 직경이 5cm인 합금타겟을 제작하였다. 합금박막은 통상의 RF 스퍼터링방법으로 간접접으로 수냉된 직사각형의 용융석영 ($3mm \times 20mm \times 0.5mm$) 기판위에 증착되었다. 박막의 연자기특성 발현을 위한 최적 스퍼터링조건을 이미 예비실험을 통하여 결정한 300W의 투입전력, 24mTorr의 Ar 가스 압력, 33mm의 기판-타겟간 거리로 하였으며, 초기 진공도는 항상 8×10^{-7} Torr 이하가 되도록 하였다. 제작된 전체 박막시편의 두께는 $1.4 \sim 1.5\mu m$ 이었으며 증착속도는 $1.94 \sim 2.08 \text{ \AA/sec}$ 였다.

시편제작 후 박막내에 존재하는 불균일한 내부응력의 완화 및 이방성의 제어를 위하여 150°C 에서 90분동안 수평 혹은 수직자장중열처리(열처리중 인가자기장의 방향을 축정방향에 일치 혹은 90° 로 한 열처리)를 행하였다. 열처리 중 인가한 자기장은 130 Oe이다.

제작된 박막의 성분은 ICP(inductively coupled plasma)법으로 분석하였으며 박막의 조성은 $\pm 0.2\text{at.\%}$ 범위 내에서 잘 일치하였다. 비정질구조의 확인을 위하여 회전쌍음극형강력X-선장치(Rigaku, RU-200B)를 이용하였고 사용한 X-선은 Cu-K α 선이며, 관전압 및 관전류는 각각 40kV, 150mA로 하였다. 결정화온도는 VSM(Toekougyou사, VSM-3형)을 통하여 자화의 온도변화로부터 결정하였으며, 자기이력곡선은 100 Oe의 자기장 인가가 가능한 B-H loop tracer(Riken-Denshi사, BHS-40)로 측정하였다. 교류투자율 및 미분투자율(바이어스 인가자기장에 의한 교류투자율의 변화)은 Impedance Analyzer(YHP사, 4192A 5Hz~13MHz)로 측정하였으며 외부자기장의 인가가 가능하도록 코일정수가 30.1 Oe/A인 코일을 장착하였다. 자외는 Optical cantilever법으로 최고 200 Oe의 자기장중에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에는 제작된 박막의 결정화온도(T_x)의 Co농도의 존성을 나타내었다. 그림에서는 비정질상의 자화가 결정화에 동반하여 증가되기 시작하는 온도와 보자력(H_c)이 결정화에 수반되어 증가되기 시작하는 온도로부터 구한 T_x 를 함께 나타내었다. Co의 농도가 증가함에 따라 약간 감소하고 있는 경향을 나타내고 있는데 전조성에 걸쳐 약 400°C 전후의 값을 나타내고 있다. 이 결과를 시차열분석장치(DTA)로 구한 K. Shirakawa⁶의 결과와 비교하면 전체적 경향은 유사하나 100°C 정도 낮다. 그 이유는 본 연구에서 사용한 박막시편의 Zr량이 약간 많고 자기특성측정법의 쪽이 구조민감이라는 것으로부터 발생된 결과로 생각할 수 있다. Curie온도는 전조성에 걸쳐 결정화온도보다 높았기 때문에 구할 수 없었다.

그림 2에는 제작된 박막에서 얻어진 X-선회절도를 나타내었다. 어느 조성의 시편에 있어서도 44° 부근에서 1개의 브로드한 halo-pattern만이 관측되어 비정질상태의 박막임을 확인할 수 있었다.

그림 3에는 실온에서 얻어진 자기이력곡선으로부터 100

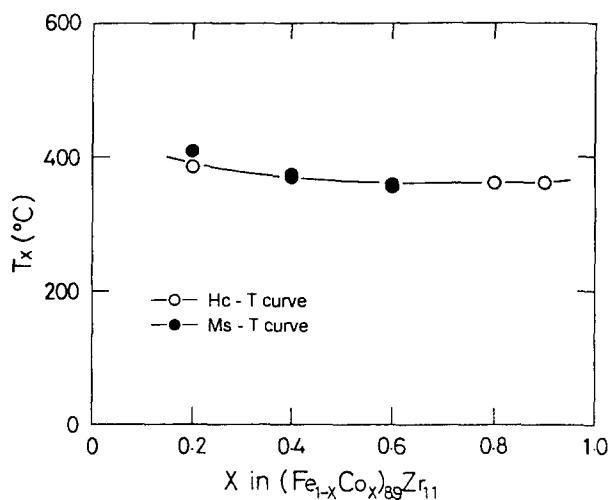


Fig. 1. Dependency of crystallizing temperature(T_x) of $(Fe_{1-x}Co_x)_{89}Zr_{11}$ films on Co content X

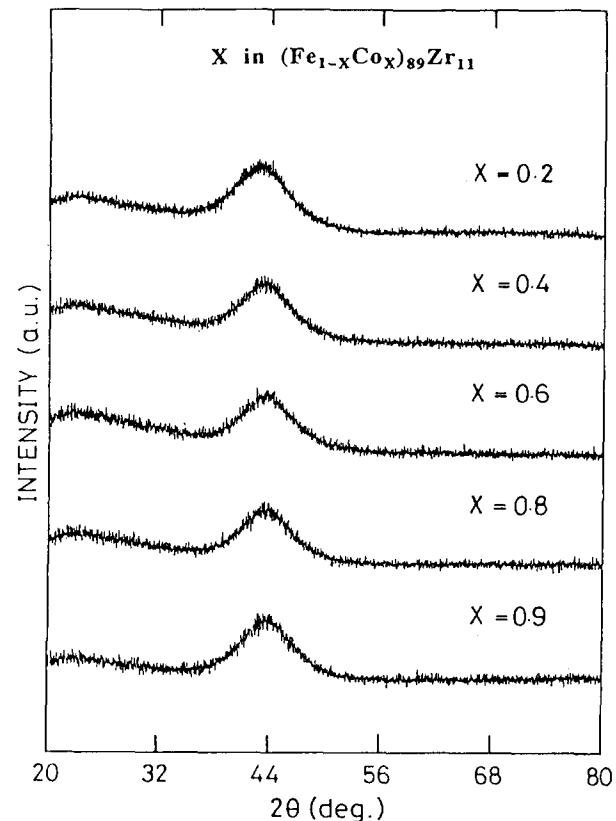


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of $(Fe_{1-x}Co_x)_{89}Zr_{11}$ films

Oe의 자기장에서 구한 자속밀도(B)를 Co농도에 따라 나타내었다. 그림에서 Co농도가 $X=0$ 에서 0.2까지의 자속밀도는 0에서 약 1.4 T까지 급격하게 증가하나 0.2 이상에서는 Co농도의 증가와 함께 약간 감소하고 있다. 이와같은 조성의존성은 M. Nose의 결과⁷와 정성적으로는 일치하고 있으나 M. Nose의 결과에 있어 $X=0.5$ 의 자화는 1.6 T정도인데 반하여 본 연구에서는 0.1 T이상 작은 값을 나타내고 있다. 그 이유는 본 연구에서의 측정자기장이 100 Oe로 작은 자기장이며 Zr농도가 1 % 높았기 때문으로 생각된다.

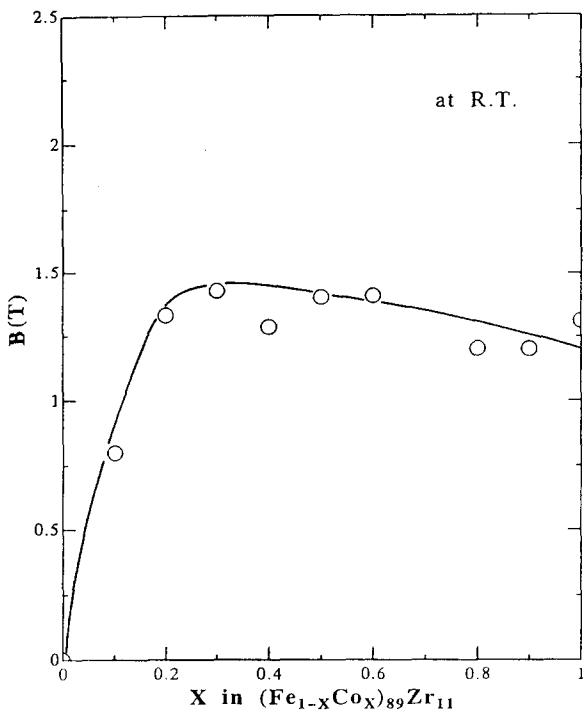


Fig. 3. Dependency of magnetic induction(B) of $(Fe_{1-x}Co_x)_{89}Zr_{11}$ films on Co content X

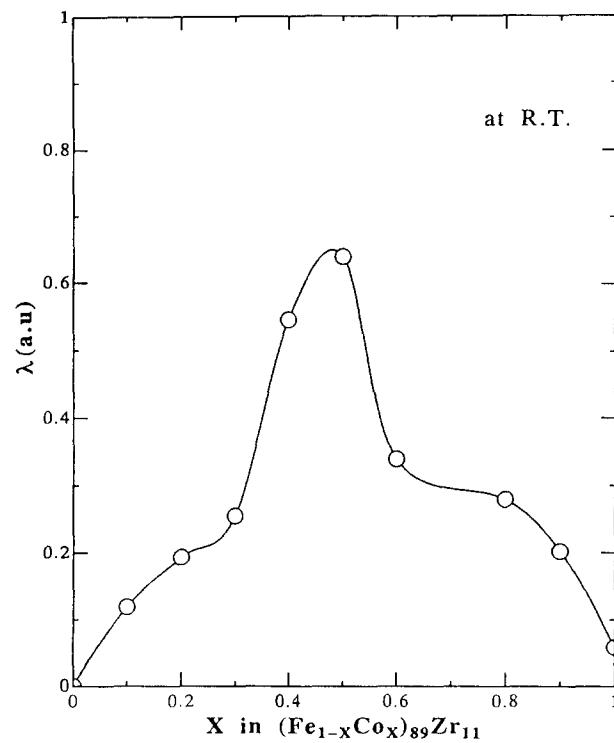


Fig. 5. Dependency of magnetostriction(λ) of $(Fe_{1-x}Co_x)_{89}Zr_{11}$ films on Co content X

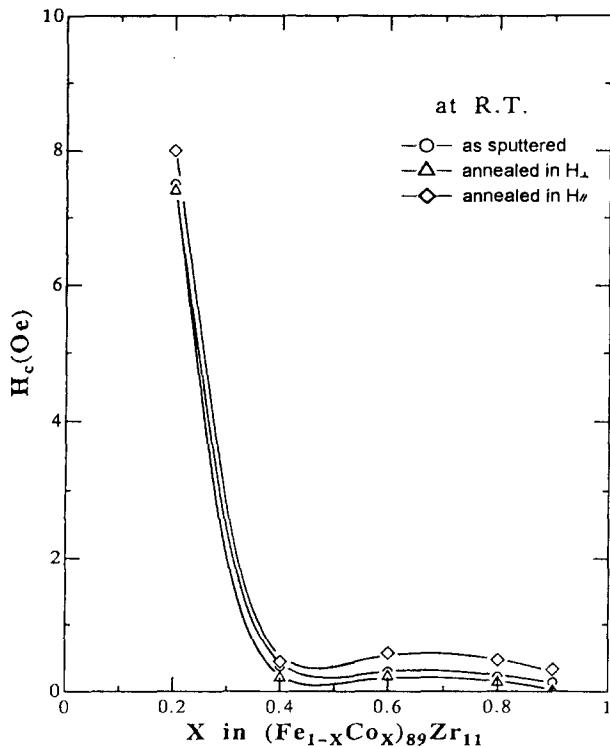


Fig. 4. Co content X dependency of coercivity(H_c) of $(Fe_{1-x}Co_x)_{89}Zr_{11}$ films

다. 특히 이 결과에서 주목되는 것은, $X=0$ 일 때 자속밀도가 0이 되는 등 높은 Fe농도에서 급격하게 감소하는 이상성인데 Curie 온도의 감소와 밀접한 관계가 있다^{9~12)}.

그림 4에는 자기이력곡선으로부터 측정한 보자력(H_c)의 Co농도의존성을 나타내었다. $X=0.2$ 에서 Co농도가 증가함에 따라 급격히 감소하며 열처리방법에 따라 차이는 있으나 $X=0.6$ 부근에서 작은 극대값을 나타내고 있고 $X=0.2$ 에서의 결과를 제외하면 기판위에 증착된 박막임에도 불구하고 0.5 Oe이하의 양호한 값을 나타내고 있다. 절대값에 있어서는 M. Nose의 결과보다 다소 증가하였으나 자왜가 큰 조성영역에서 극대를 나타내는 등 전체적으로는 정성적으로 잘 일치하고 있다.

그림 5에는 자왜(λ)의 Co농도의존성을 나타내었다. 박막의 자왜량은 기판과 박막으로 구성되는 복합시편의 금힘량으로부터 계산되기 때문에 기판의 두께는 박막의 두께에 대하여 가능한 한 얇은 쪽이 바람직하다. 따라서 기판으로 두께가 0.12mm의 유리를 사용하고 자성박막의 두께를 0.7 μm 로 한 새로운 시편을 제작하여 200 Oe의 자기장중에서 자왜를 측정하였다. 측정된 그래프로부터 자왜를 계산할 때 제작된 박막의 Young율을 실험을 통하여 구하지 못하였으므로 Co농도에 따라 거의 변화가 없다고 간주하고 전조성에 있어 일정한 값을 대입하였다. 실제로 $Fe_{80-x}Co_xB_{20}$ 비정질합금의 Young율은 전조성 영역에 있어 ± 5 % 정도밖에 차이를 나타내지 않으며 $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$ 비정질합금은 ± 10 % 정도밖에 차이를 나타내지 않는다는 보고가 있기 때문이었다¹³⁾. 따라서 그림에는 조성에 따른 상대적 자왜값을 나타내었다. 그림에서 자왜는 전조성 영역에서 양(+)의 값을 나타내고, $X=0.5$ 에서 극대를 이루고 있음을 알 수 있다. 그러나 리본상태에서 얻어진 M. Nose의 결과에

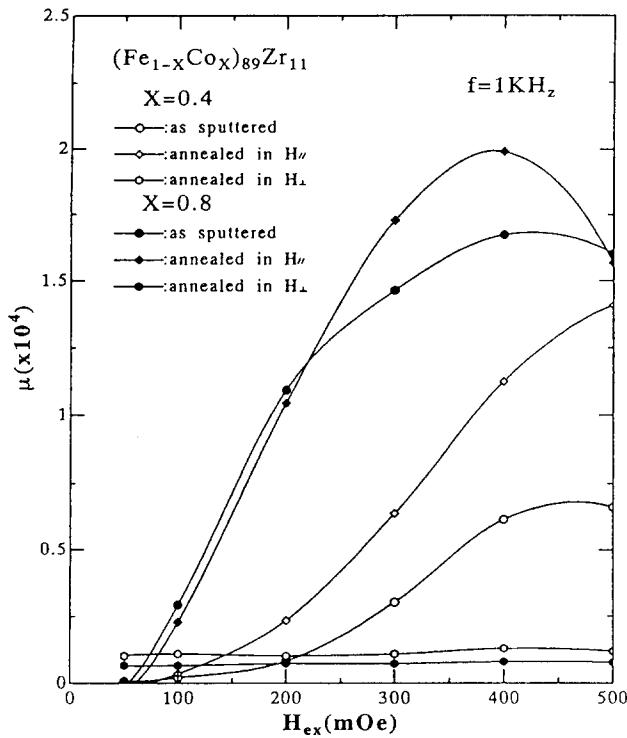


Fig. 6. Exciting field(H_{ex}) dependency of permeability(μ) of $(Fe_{1-X}Co_X)_{89}Zr_{11}$ ($X=0.4, 0.8$) films

서는 $X=0.5$ 에서 브로드한 극대를 나타내고 있는 것에 반하여 박막에서는 $X=0.4, 0.5$ 에서 급격히 증가하는 차이가 보인다. 이것은 기판의 영향으로 나타난 결과로 생각되며, $X=0.5$ 에서의 값은 리본에서 얻어진 37×10^{-6} 에 거의 필적하는 값이라 추측된다.

한편, 서론에서 언급한 바와 같이 SAW의 속도변화는 자웨의 역효과에 의하여 얻어지는 것이다. 아무리 자웨가 큰 재료라 할지라도 재료의 내부를 전파하는 SAW가 자성박막의 자화과정에 아무런 변화도 일으키지 않는다면 속도변화는 발생하지 않는다. 여기서 SAW가 자웨를 통하여 자성박막의 자화과정에 미치는 영향을 조사하기 위하여 SAW의 에너지에 상당하는 교류자기장으로 자화시키는 교류투자율의 측정이 중요한 의미를 가진다. 즉 자화과정의 변화에 미치는 SAW의 영향이 간접적으로 추측되어 향후 속도변화의 해석에 있어 매우 도움이 되는 정보를 제공하여 주기 때문이다.

그림 6에는 1kHz의 주파수에서 교류투자율(μ)의 여기자기장의 존성을 나타내었다. 그림에는 자웨가 큰 조성인 $X=0.4$ 와 작은 $X=0.8$ 의 박막에 대해서 열처리 전후에 얻어진 결과를 함께 나타내었다. 어느 결과에 있어서도 여기자기장이 커짐에 따라 투자율은 커지고 보자력에 상응하는 자기장에서 최대를 나타내고 있다. 투자율은 열처리법과 조성에 따라 다르고 평행자장중열처리한 $X=0.8$ 에 있어서의 최대투자율은 400 mOe의 여기자기장에서 얻어졌다. 그러나 50 mOe의 미소한 여기자기장부근에서 수직자장중열처리의 경우 자웨가 큰 $X=0.4$ 의 투자율이 0.8보다 오히려 높게 나타났는데 이 결과가 매우 중요한 의미를 가진다. 즉,

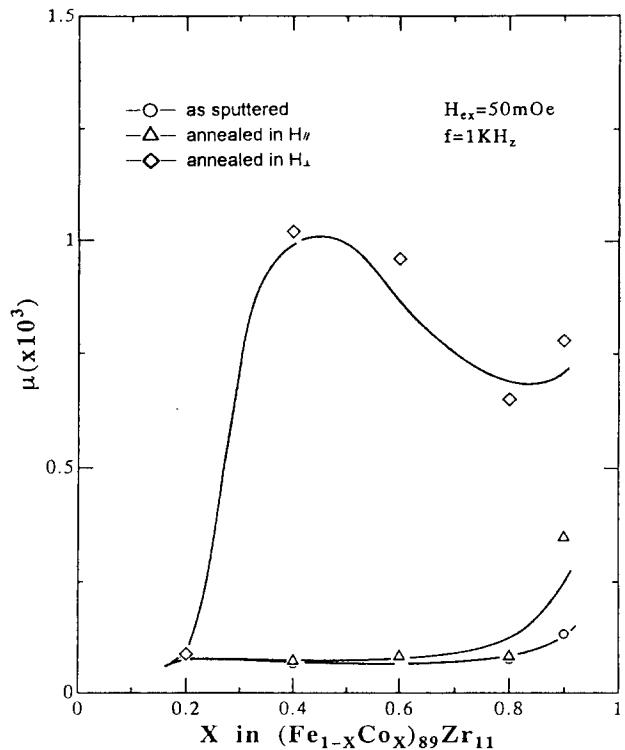


Fig. 7. Dependency of permeability(μ) of $(Fe_{1-X}Co_X)_{89}Zr_{11}$ films on Co content X

SAW가 자성막의 자화과정에 미치는 에너지가 50 mOe이 하가 된다고 예측되는 바 실제 SAW의 자웨에 의해 생기는 자극의 계산에 따르면 1mW, 20mW 입력의 빗살형 전극이 초래하는 자기장이 각각 5 mOe, 20 mOe정도가 된다는 보고가 있기 때문이다^[4].

그림 7에는 1kHz, 50 mOe의 여기자기장에서 측정한 교류투자율의 Co농도의 존성을 나타내는데, 수직자장중열처리를 한 $X=0.4$ 부근에서 최대값이 나타나 있다. 이와같이 $X=0.4$ 가 높은 자웨의 조성이면서도 높은 투자율을 나타낸 것은, 열처리 과정에 있어 기판의 열팽창율($0.4 \times 10^{-6}/^\circ C$)과 박막의 열팽창율($-13 \sim 10 \times 10^{-6}/^\circ C$)^[5]과의 차이로 박막내에 유기되는 응력과 조성에 따른 자웨의 크기에 밀접한 관련이 있는 것으로 추측된다. 즉, 열처리중에 박막내에 불균일하게 존재하였던 내부응력은 거의 대부분 완화되나 냉각과정에서 기판과 박막의 열팽창율 차이로 박막내에는 새로운 압축 혹은 인장응력이 생성되고, 이것과 미소교류여기자기장에 의하여 구동된 자웨가 결합하여 거의 $X=0.4$ 부근의 조성에서 자화과정이 왕성하게 이루어질 최적의 응력상태를 이룸으로써 나타난 결과로 생각된다. 이 부분에 대한 고찰을 보다 명확하게 하기 위하여 현재 구체적 실험을 진행중에 있다. 이 결과로부터 $X=0.4$ 의 박막은 SAW소자에 응용할 자성박막으로 유망한 재료임을 알 수 있다. 그러나 실제로 소자에 응용하기 위해서는 훨씬 높은 고주파 대역에서의 투자율 특성이 중요하므로 주파수의 존성을 조사하였다.

일반적으로 고주파 대역에서는 자벽이동에 수반하여 발

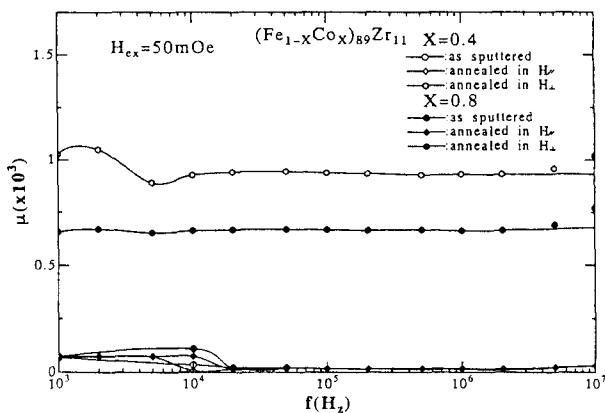


Fig. 8. Frequency(f) dependency of permeability(μ) of $(Fe_{1-x}Co_x)_{89}Zr_{11}$ ($X=0.4, 0.8$) films

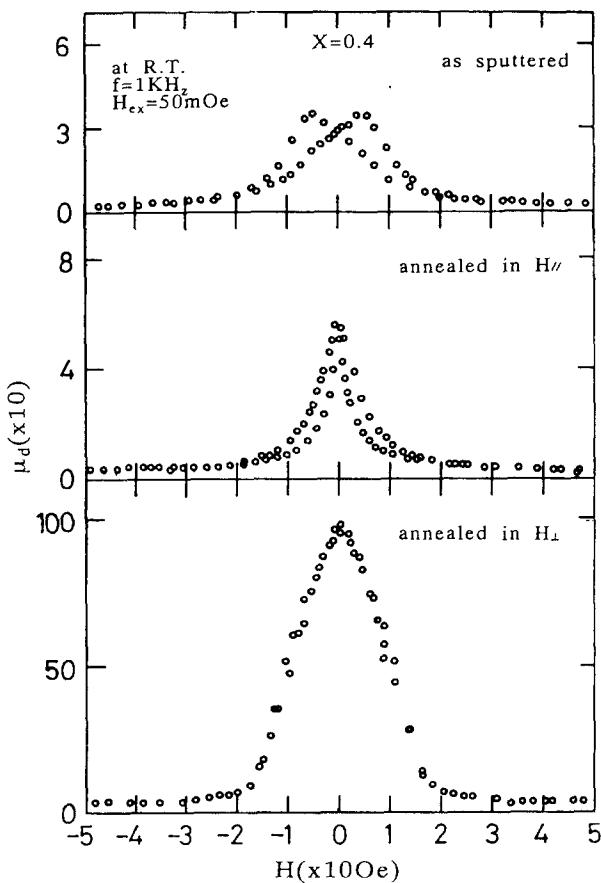


Fig. 9. Dependency of differential permeability(μ_d) of $(Fe_{0.4}Co_{0.6})_{89}Zr_{11}$ film on DC bias magnetic field

생되는 이상화전류가 자벽의 운동을 방해하는 작용을 하기 때문에 투자율은 급격히 감소한다. 그래서 수직자장중열처리에 의하여 자화의 방향을 측정방향에 대하여 직각으로 하여 자벽이동에 의한 자화과정을 회전자화과정으로 변환시켜줌으로써 고주파 대역에서의 투자율 특성을 개선시킬 수 있다¹⁵⁾. 그림 8에는 $X=0.4, 0.8$ 시편에 대해서 자장중열처리 전후에 얻어진 투자율의 주파수의존성을 나타내었다. 측정 여기자기장은 50 mOe이다. 열처리전 및 평행자장중열처리를 한 시편의 투자율은 10kHz 이상의 주파수가 되면

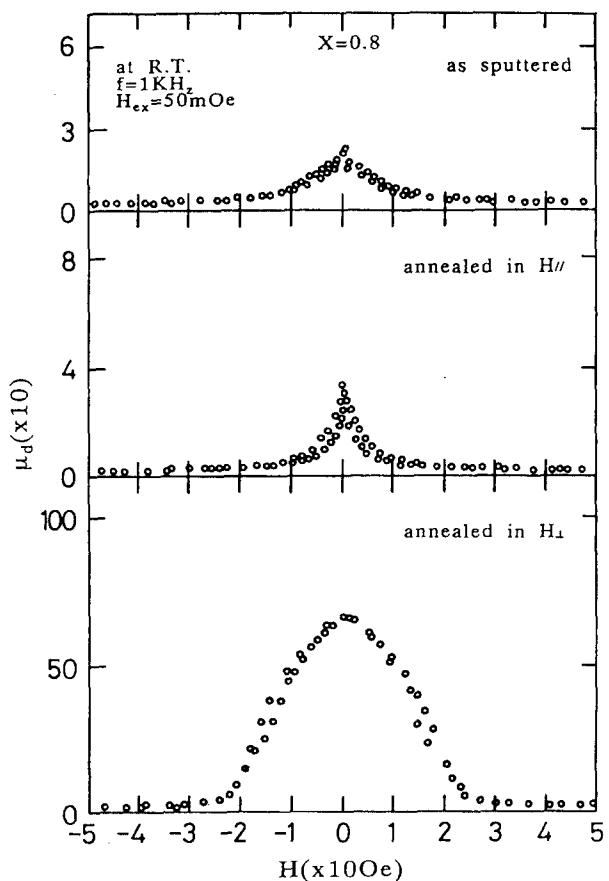


Fig. 10. Dependency of differential permeability(μ_d) of $(Fe_{0.2}Co_{0.8})_{89}Zr_{11}$ film on DC bias magnetic field

급격히 저하하여 거의 0을 나타낸다. 이는 측정방향으로 강하게 형성된 일축이방성에 의하여 180° 자벽이 형성되었기 때문으로 생각되는데 이는 측정된 양호한 각형성의 자기력을 곡선으로부터 추측할 수 있다. 이것에 대하여 수직자장중열처리를 한 시편은 저주파수에서의 값이 10MHz의 고주파 대역에 까지 감소하지 않고 유지되고 있으며 특히 자웨가 큰 $X=0.4$ 에서는 900정도의 값을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 앞서 언급한 박막내부의 최적 응력상태 이외에도 수직자장중열처리에 의하여 시편제조시 시편의 측정방향으로 형성되었던 일축이방성이 완화되고 수직방향으로 적당한 크기의 새로운 이방성이 생겼기 때문에 자화과정도 회전자화로 바뀜으로써 고주파 대역에서 높은 투자율이 나타났다는 것을 의미한다고 생각할 수 있다.

그림 9, 그림 10에는 SAW 속도변화를 자성막의 자기특성과 관련시키기 위하여 이미 실험방법에서 언급한 미분투자율(μ_d)을 1kHz에서 $X=0.4, 0.8$ 에 대하여 측정하고 그 결과를 직류바이어스자기장에 대하여 나타내었다. 미분투자율은 어떤 크기의 바이어스자기장에 있어 미소교류자기장에 의한 미소자화변화를 의미하며, 자기이력곡선상의 접선과 일반적으로 잘 대응하는 것으로 알려져 있다. 그림에서 수직자장중열처리한 결과만 주목하여 보면 자웨가 큰 $X=0.4$ 에서는 이력이 작고 미분투자율의 구동자기장도 ±20 Oe정도인 것에 반하여 자웨가 작은 $X=0.8$ 에서는 상대

적으로 이력이 커지며 구동자기장도 ± 30 Oe정도인 것을 알 수 있다. 0 자기장중에서의 미분투자율은 그림 7의 절대값에 거의 일치하고 있다. 이와같은 특성으로부터도 $X=0.4$ 가 SAW소자의 박막으로써 적합하다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

SAW소자에 응용가능한 자성박막을 개발하기 위하여 용융섹형 기판위에 RF 스퍼터링으로 증착한 $(Fe_{1-x}Co_x)_{89}Zr_{11}$ 비정질 자성박막의 자기특성을 검토하고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) $X=0.4$ 부근의 박막은 자왜가 큰 조성임에도 불구하고 낮은 보자력, 높은 투자율을 나타내어 SAW소자에 적합한 고자왜, 고투자율 재료임을 알았다.

2) 교류투자율은 수직자장증열처리에 의해 크게 개선되었으며, $X=0.4$ 부근의 박막에서는 10 MHz에서 900정도의 최고값을 나타내었다.

3) 보자력은 $X=0.2$ 이상에서 열처리방법에 따라 다소 차이는 있으나 0.5 Oe 이하의 낮은 값이 얻어졌다.

4) 200 Oe의 자기장중에서 측정한 자왜의 Co농도의존성은 M. Nose의 결과와 정성적으로 일치하였다. $X=0.4, 0.5$ 에서 특히 큰 값을 나타내었는데 기판의 영향으로 나타난 결과라 추측된다.

5) 자화의 온도의존성 및 보자력의 열처리온도의존성으로부터 구한 결정화 온도는 Co농도에 의존하지 않고 약 400°C 정도였다.

참 고 문 헌

1. D.C. Webb, D.W. Forester, A.K. Ganguly and C. Vittoria : IEEE. Trans. Mag. **15**, 1410 (1979)
2. A.K. Ganguly, K.L. Davis, D.C. Webb, C. Vittoria and D.W. Forester : Electron. Lett. **11**, 610 (1975)
3. D.W. Forester, C. Vittoria, D.C. Webb and K.L. Davis : J. Apply. phys. **49**, 1794 (1978)
4. E.M. Simpson and W.P. Robbins : IEEE. Trans. Mag. **16**, 919 (1980)
5. M. Yamaguchi, K.Y. Hashimoto, H. Kogo and M. Naoe : IEEE. Trans. Mag. **16**, 916 (1980)
6. K.Y. Hashimoto, M. Yamaguchi, H. Kogo and M. Naoe : IEEE. Trans. Mag. **16**, 3181 (1981)
7. M. Nose : a thesis for doctorate, Tohoku Univesity, Japan (1980)
8. K. Shirakawa, S. Ohnuma, M. Nose and T. Masumoto : IEEE. Trans. Mag. **16**, 910 (1980)
9. K. Fukamichi, K. Shirakawa, T. Kaneko and T. Masumoto : Rapidly Quenched Metals, (eds.S. Steeb, H. Warlimont) 1165 (1985)
10. S. Ohnuma, K. Shirakawa, M. Nose and T. Masumoto : IEEE. Trans. Mag. **16**, 1129 (1980)
11. Y. Obi, L.C. Wang, R. Motsay, D.G. Onn and M. Nose : J. Appl. Phys. **53**, 2304 (1982)
12. 深道明化 : 日本應用磁氣學會 第36回研究會資料, **36-3**, 19 (1980)
13. C.-P. Chou, L.A. Davis and R. Hasegawa : J. Appl. Phys. **50**, 3334 (1979)
14. I-an Feng, M. Tachiki, C. Krischer and M. Levy : J. Appl. Phys. **53**, 177 (1982)
15. H. Fujimori, H. Morita, M. Yamamoto and J. Zhang : IEEE. Trans. Mag. **22**, 1101 (1986)