

X선회절에 의한 Pt/Co 인공격자 다층막의 구조평가

김찬욱, 조남웅

(재)포항산업과학연구원, 포항, 790-330

Structural characterization of Pt/Co modulated films by X-ray diffraction

Chan Wook Kim and Nam Woong Cho

RIST, Pohang 790-330, Korea

요 약 2원동시 RF magnetron 방법을 이용하여 조건별(sputtering gas압력, buffer층 유무 및 etching여부 등)로 제작된 Pt/Co 인공격자 다층막($[Pt10.7\text{\AA}/Co2.8\text{\AA}]\times 12$)의 구조정보에 대하여 알아보았다. 다층막 구조평가는 X선 회절측정을 이용하여 행하였으며 구조에 대한 정보를 보다 면밀하게 평가하기 위해서 다층막 모델을 제작하여 얻어진 결과를 실험결과와 비교분석 하였다. 제작된 다층막 구조모델의 계산결과를 실측치와 비교하면 peak의 위치나 회절강도가 상당히 일치하였으며 이것은 구조모델이 실제의 Pt/Co 인공격자 다층막구조를 잘 반영하고 있음을 알 수 있었다.

Abstract X-ray diffraction patterns of Pt/Co modulated films prepared by RF co-magnetron sputtering method was investigated. Modulated films($[Pt10.7\text{\AA}/Co2.8\text{\AA}]\times 12$) were deposited on glass substrate with various sputtering conditions: sputtering with variations of gas pressures, sputtering with Xe instead Ar gas, and etching of the buffer layers.

In order to obtain the structural information of Pt/Co modulated films, the structural model was constructed and calculated data of the model were compared with experimental ones. Comparison results showed that there were good agreements in satellite peak position and its intensity between them. This suggests that the realistic Pt/Co modulated film can be reproduced by our structure model.

1. 서 론

최근, 산업의 고도화 및 정보화가 급속히 진전됨에 따라 이에 부응하기 위해 대용량 고밀도기록매체의 연구개발에 초점이 모아지고 있다. 현재, 연구개발이 활발히 진행되고 있는 분야는 레이저광을 이용한 광메모리 분야이며 그 중에서도 수직자화막을 이용하여 소거 및 overwrite를 가능케한 광자기 메모리재료에 대한 연구개발이 급속히 추진되고 있다. 수직자화를 나타내는 재료로서는 현재 Tb-Fe계등을 중심으로한 희토류-천이금속계(이후 RE-TM계로 칭함)아몰퍼스합금이 가장 유력한 재료이며 이 아몰퍼스합금을 이용한 광자기디스크는 이미 상업화되어 있는 상태이다.

한편, DuPont사의 연구그룹[1]이 고주파 스퍼터링으로 제작한 Pd/Co금속다층막이 수직자화막임을 최초로 입증한 이래, 귀금속/강자성 금속계(이후 NM/TM계로 칭함)금속다층막[2,3]이 수직자화가 가능하며 또한 polar kerr 회전각이 bulk강자성체 금속박막보다 크게 되는 사실 등이 연이어 보고되기에 이르러 NM/TM계 다층막이 광자기디스크 재료로서의 실용화 가능성을 밝게 해 주고 있다. 더우기 NM/TM계 다층막은 RE-TM막과는 달리 내부식성이 우수하여 산화물형성에 의한 자기특성이 열화되지 않기 때문에 NM/TM다층막은 일약 차세대 광자기 메모리의 유력한 후보재료로 부상되고 있다. 그러나 광자기 메모리재료의 필수조건인 수직자기이방성의 원인에 대해서는 극히 기초적인 연구[4]가 일부 이루어지고 있으나 명확한 원인에 대해서는 아직 밝혀져 있지 않다. 따라서 NM/TM계다층막이 광자기 물성을 발현하는 메커니즘을 규명하고 나아가서는 이 다층막재료를 이용한 광자기메모리의 실

용화를 도모하기 위해서도 이 NM/TM계 다층막의 구조에 관한 보다 많은 정보를 필요로 하고 있다.

본 연구에서는 2원동시 RF magnetron방 법으로 제작한 Pt/Co 인공격자 다층막에 대해 X선 회절측정을 행함과 동시에 다층막의 구조모델을 제작하여 비교분석함으로써 이 다층막의 구조에 관한 기초적인 정보에 대해 알아 보았다.

2. 실험방법

Pt/Co 인공격자 다층막([Pt10.7Å/Co2.8Å]×12)은 2원동시 RF magnetron sputtering법[5]을 이용하여 Pt 및 Co 타겟트가 교대로 회전하는 turn table상에 glass기판을 부착하여 교대로 적층시켜 제작하였다. 다층막 제작시의 sputtering chamber내의 예비 진공도는 1×10^{-4} Pa, sputtering gas압력(Ar혹은 Xe압력)은 2.0Pa로 했다. 투입전력은 600 W, Pt 및 Co monolayer의 막두께는 각각 $2 \sim 5^\circ$ 및 $8 \sim 14^\circ$ 으로 했다. 각 원자층의 두께는 기판회전수와 적층속도를 제어함으로써 임의의 막두께를 얻을 수 있도록 하였다.

제작한 다층막의 조성은 X선 micro-analyzer를 이용하여 측정했으며 또한 다층막의 적층구조(변조주기, 적층수)는 Cu-K α 특성 X선(일본 Rigaku제, 출력50 KV, 120 mA)을 선원으로한 X선회절측정을 행하여 조사하였다. 다층막의 두께는 접촉식 단사측정기를 이용해 평가를 행했다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 금속다층막에 의한 X선산란

결정격자에 의한 X선회절강도 I 는 산란진폭의 제곱에 비례하며 다음과 같이 주어진다 [6].

$$I \propto |F|^2 |G|^2 \quad (1)$$

여기서 F 는 결정구조인자, $|G|^2$ 은 Laue함수이며 결정중의 격자점수가 a, b, c 방향으로 각각 L, M, N 개씩 존재한다면

$$|G|^2 = \frac{\sin^2(\pi Lq \cdot a) \sin^2(\pi Mq \cdot b) \sin^2(\pi Nq \cdot c)}{\sin^2(\pi q \cdot a) \sin^2(\pi q \cdot b) \sin^2(\pi q \cdot c)} \quad (2)$$

이 된다.

여기서 q ($|q| = 2 \sin \theta / \lambda$)는 산란vector를 나타낸다.

sputtering방법 등으로 제작한 금속다층막에서는 고각영역에서의 bragg반사에 의해 출현하는 main peak 주위에 satellite peak와 저각영역에서의 초격자 반사에 의한 peak 등 다층막 특유의 회절패턴을 보이게 된다. 변조구조(modulated structure)를 갖는 인공격자 다층막의 경우는 적층방향(성장방향)으로 진폭변조 및 위상변조 구조를 갖게 된다. 실재는 양자가 존재하는 것이 일반적이거나 여기에서는 단순화시켜 진폭변조만이 존재한다고 가정할 때, 원자산란인자 f 가 국부적인 농도차로 인하여 주기가 Λ 로 증감한다고 하면 bragg조건 이외에 Λ 가 2π 의 정수배이더라도 결정에 의한 산란파의 총화가 0가 되지 않는 경우가 발생한다. 즉, 원자산란인자 f 를

$$f = f(1 + g \cos(2\pi n / \Lambda)) \quad (3)$$

로 나타내면 다층막에 의한 회절파의 합성진

폭 F 는

$$\begin{aligned} F &= f \sum (1 + g \cos(2\pi n / \Lambda)) \exp(2\pi i n h) \\ &= f \sum \exp(2\pi i n h) + fg \sum \exp(2\pi i n (h + 1 / \Lambda)) / 2 \quad (4) \\ &\quad + fg \sum \exp(2\pi i n (h - 1 / \Lambda)) / 2 \\ &\quad (n = 1, 2, 3 \dots) \end{aligned}$$

로 나타내게 된다. (4)식의 제1항은 변조가 없는 경우의 평균구조를 반영하는 반사를 나타내고 있고 제2 및 제3항은 각각 $h = (n - 1) / \Lambda$, 및 $(n + 1) / \Lambda$ 의 위치에 제1항의 극대치의 $g/2$ 배의 크기를 갖는 peak가 출현함을 의미하고 있다. 즉, 농도변화가 존재하는 방향으로 main peak의 좌우로 주기의 역수에 비례하는 만큼 떨어진 위치에 각각 -1 차 및 $+1$ 차 satellite peak가 출현됨을 의미한다. 그러나 실재는 진폭변조 및 위상변조가 공존하므로 이들 요인들을 고려한 회절파의 합성 진폭을 분석하면 main peak 좌우에 진폭이 서로 다른 $\pm N$ 차 satellite peak ($N = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$)가 존재하며 그 차수가 커질 수록 진폭이 작게 된다. 또한, 초격자의 적층주기 Λ 는 satellite peak 위치로부터 다음과 같이 직접 구할 수 있다.

$$q_1 - q_0 = \frac{1}{\Lambda}, \quad q_0 - q_{-1} = \frac{1}{\Lambda} \quad (5)$$

여기서 q_0 는 main peak의 위치, q_1 및 q_{-1} 은 각각 ± 1 차 satellite peak의 위치를 나타낸다. 또한, (2)식에서 알 수 있는 바와 같이 적층수가 작을 경우(Laue함수의 주차수 N 이 작을 경우)에 나타나는 초격자 반사에 의한 peak는 원자배열에는 무관하며 농도변조에만 의함을 알 수 있다.

3.2. X선회절 데이터의 분석

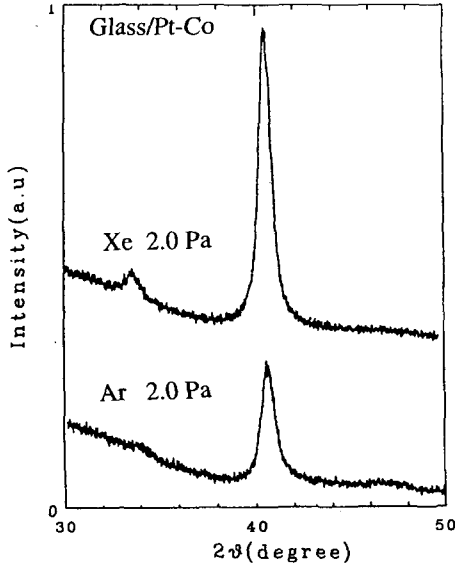


Fig. 1. Comparison between X-ray diffraction pattern of Pt/Co film prepared with Ar sputtering and that with Xe sputtering.

Fig. 1은 압력을 일정하게 하고 sputtering gas만을 달리하여 glass 기판상에 증착한 Pt/Co 다층막의 고각측 X선 회절패턴을 나타낸다. 2θ 가 40.8도 및 33.2도 근방에서 각각 Pt(111) main peak 및 1차 satellite peak가 나타나 다층막 특유의 전형적 회절패턴을 보이고 있으며 Xe sputtering의 경우가 Ar sputtering의 경우보다 Pt(111) main peak 및 그 주위에 출현하는 1차 satellite peak의 강도가 크게 나타나고 있다. 이것은 Pt/Co 계면상에서 Pt원자와 Co원자가 상호 mixing한 상태로 박막의 성장방향으로 농도의 변화가 있음을 의미한다. Fig. 2 및 3은 sputtering gas를 각각 Ar 및 Xe으로 하여 buffer층의 유무효과에 의한 Pt/Co 다층박막의 X선회절패턴의 변화를 비교한 결과이다. 회절패턴은 Fig. 1과 동일한 패턴을 보이고 있으나 Ar sputtering으로 buffer층없이 증착한

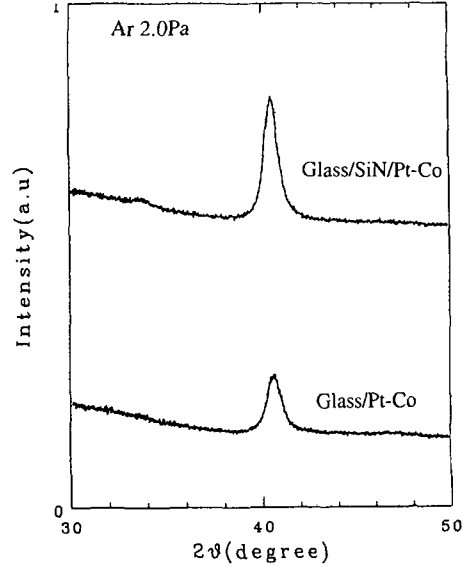


Fig. 2. Effect of buffer-layer on X-ray diffraction pattern of Pt/Co film in case of Ar sputtering.

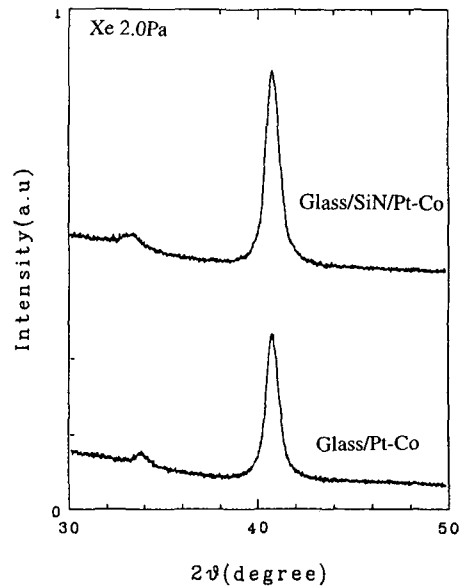


Fig. 3. Effect of buffer-layer on X-ray diffraction pattern of Pt/Co film in case of Xe sputtering.

시료에 대해서는 satellite peak가 거의 관측되지 않고 있으며 buffer 층상에 증착한 시료에 대해서 2θ 가 34° 근방에서 satellite peak로 보이는 강도가 약한 peak가 출현하고 있다. 반면, Xe sputtering으로 제작한 시료에 대해서는 buffer층의 유무에 관계없이 satellite peak가 출현하고 있으며 buffer층이 존재하는 경우가 회절강도가 크게 나타나고 있다. 따라서 이러한 결과로부터 satellite peak 강도가 원자간 mixing 상태 및 농도변조의 척도를 나타냄을 알 수 있다. 또한, sputtering gas 및 buffer층의 유무가 Pt/Co 다층막막의 자기특성에 미치는 영향에 대한 저자의 연구결과[5]와 X선 회절패턴 결과를 비교분석하면 자기특성이 양호한 다층막막을 제작하는 데는 Ar보다 Xe sputtering이 적합함을 보여주고 있으며 Pt원자와 Co원자가 상호 mixing 상태를 잘 반영하고 있음을 알 수 있다.

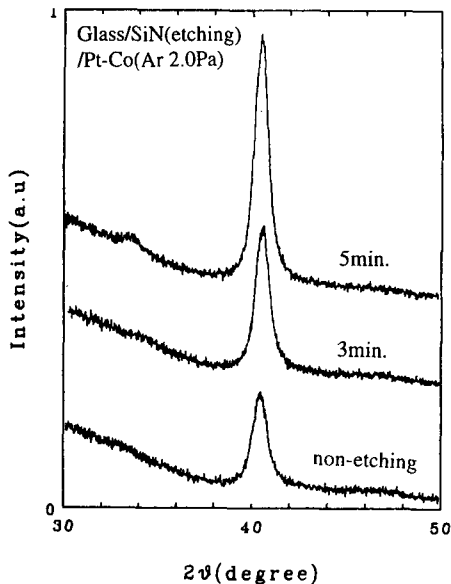


Fig. 4. Etching time dependence of X-ray diffraction patterns in Pt/Co films.

Fig. 4는 에칭정도에 따른 X선회절패턴의 변화를 나타낸다. 에칭을 하지않는 시료에 대해서는 satellite peak가 거의 관측되지 않으나 에칭을 한시료에 대해서는 에칭시간이 길수록 satellite peak 강도가 크게 나타나고 있다. main peak강도 또한 에칭시간에 비례하여 증가하며 5분간 에칭을 행한 시료가 에칭을 행하지 않은 시료에 비해 약2배의 X선 회절강도를 보이고 있다.

Fig. 5에는 glass상에 Xe sputtering으로 증착한 Pt/Co다층막의 저각측 영역에서의 X선 회절패턴을 나타낸다. 다층막의 적층주기가 수원자층 정도의 두께임에도 불구하고 금속 다층막 고유의 변조도를 나타내는 초격자 반사 peak가 명료하게 관찰되고 있으며 시료가 변조구조를 갖고 있음을 보여주고 있다. 적층수는 박막제작시의 설계치대로 12주기였으며 식(5)를 이용하여 산출한 적층주기로부터 변조주기는 13.6\AA 이며 Pt 및 Co의 평균조성은 각각 10.7\AA 및 2.9\AA 임을 알 수 있었다.

3.3. 다층막 모델에 의한 구조평가

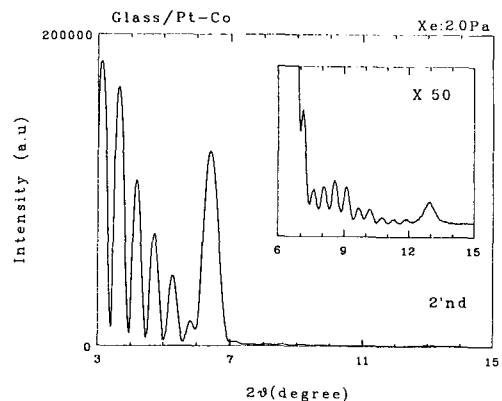


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of Pt/Co modulated film in low-angle region.

이상적인 결정의 X선 회절패턴은 Laue 함수로 나타낼 수 있으나 실제로는 결정내에 여러가지의 불규칙한 인자들을 포함하고 있기 때문에 Laue 함수만으로 나타낼 수가 없다. 따라서 인공격자다층막의 구조를 보다 정밀하게 평가하기 위해서는 다층막 모델제작에 의한 실험결과와의 비교분석이 유력한 연구수단이 되고 있다.

본 연구에서는 Pt(111) 및 Co(111)의 격자정수 및 조성(Pt 및 Co)을 이용하여 실험 데이터의 고각측 satellite 피크위치 및 강도비가 실험결과를 재현하도록 시행착오방법으로 조성변조모델을 제작하였다. 즉, 실측한 X선 회절데이터의 고각측 satellite peak 위치와 강도를 재현하도록 기본격자(Pt/Co[3]/Pt[3])의 주기가 13.328 Å이며 다층막의 평균조성이 $Co_{75}Pt_{25}$ 이 되는 조성변조모델을 Fig. 6과 같이 제작하였다. 층간의 격자정수는 농도를 고려한 각 원자의 격자정수의 평균치를 사용했다.

Fig. 7에 제작한 모델로부터 계산하여 얻어진 X선 산란강도를 나타낸다. Ar sputtering(압력:2.0Pa)으로 제작한 Pt/Co 다층박

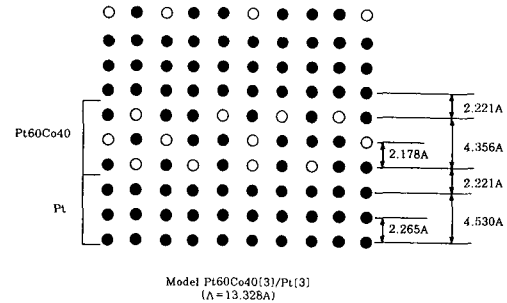


Fig. 6. Schematic diagram of Pt/Co structure model.

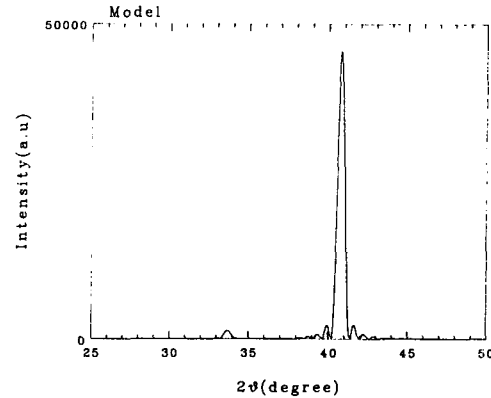


Fig. 7. X-ray diffraction intensities calculated from Pt/Co structure model.

Table 1

Comparison of calculated values of structure model with experimental data

	Experimental	Model
Specification of modulated films	$\Lambda=13.6\text{\AA} \times 12$ Pt10.7 Å/Co2.8 Å	$\Lambda=13.328\text{\AA} \times 12$ Pt6.75 Å/(Pt ₃ Co ₂)6.577 Å
Position of main peak(111), 2θ (degree)	40.86	40.86
Position of satellite peak, 2θ (degree)	33.87	33.83
Intensity ratio of satellite peak to main peak, (111)	3.0 %	2.8 %

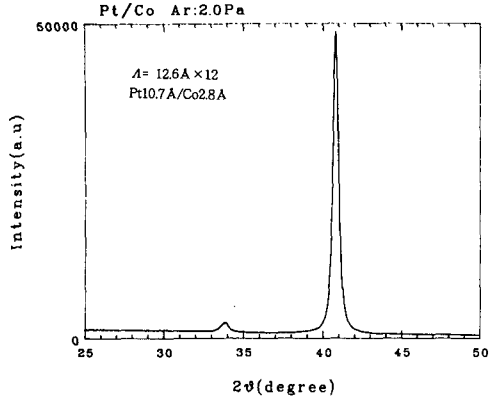


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of Pt/Co modulated film.

막으로 부터 실측한 X선 회절패턴(Fig.8)과 다층막 모델의 계산결과를 비교하면 peak의 위치나 회절강도가 상당히 일치하고 있음을 알 수 있다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 제작된 구조모델이 실제의 Pt/Co 인공격자 다층막구조를 잘 반영하고 있음을 나타내주고 있다. 이 결과는 실제의 다층막 구조를 재현할 수 있도록 구조모델을 제작할 수 있음을 시사하고 있다.

또한, 저각영역에서 초격자 반사피크 이외에 다수의 저강도의 피크가 출현함을 알 수 있는데 이것은 Laue함수의 차수가 작을 경우, 파수 vector에 의한 변화를 고려하면 다층막의 반복주기가 적기 때문에 기인하는 것으로 생각된다. 이러한 결과를 종합하면 Pt/Co 인공격자 다층막($[Pt_{10.7}\text{\AA}/Co_{2.8}\text{\AA}] \times 12$)의 구조는 조성 변조모델로 부터 각층마다 조성이 다른 Pt과 Co의 합금층을 Pt층이 둘러싼 소위 샌드위치형태의 구조를 갖고 있는 것으로 사료된다.

보다 상세한 구조정보를 알아보기 위하여 현재 주기가 100인 2항분포의 조성 변조모델 및 스텝모델을 병행하여 제작함으로써 다층막의 적층구조에 대한 비교검토를 행하고

있으며 이에 관한 연구결과에 대해서는 추후에 보고하고자 한다.

4. 결 론

2원 동시 sputtering법으로 제작한 Pt/Co 인공격자 다층막의 X선 회절패턴을 비교분석한 결과, sputtering gas 압력이 높고 에칭 시간이 길수록, 또한 buffer층이 있을 때가 없을 때 보다, Xe sputtering의 경우가 Ar sputtering 보다 X선 회절피크의 강도가 크게 나타나 satellite peak강도가 농도변조의 척도임을 알 수 있었다.

제작한 시편의 구조분석결과, 변조도를 나타내는 금속 다층막 고유의 초격자반사에 의한 peak가 확인되어 Pt/Co 인공격자 다층막이 적층방향으로 변조구조를 갖고 있음을 보여주었다.

또한, 다층막 모델의 계산결과를 실측치와 비교하면 peak의 위치나 회절강도가 상당히 일치하였으며 이것은 구조모델이 실제의 Pt/Co 인공격자 다층막구조를 잘 반영하고 있음을 의미하고 있으며 시료의 적층구조는 조성이 서로 다른 Pt/Co의 합금층이 Pt층으로 둘러싸인 소위 샌드위치 형태의 구조를 갖고 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] P.F. Carcia, A.D. Meinhardt and A. Suna, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 178.
- [2] F.J.A. den Broeder, D. Kuiper, A.P. van de Mosselaer and W. Hoving Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2769.

- [3] T. Katayama, H. Awano and Y. Nishihara, J. Phy. Soc. Jpn. 55 (1986) 253.
- [4] Akira Yamaguchi, Doctoral dissertation, (Univ. of Tokyo, 1991).
- [5] 金 燦 旭, 大西 厚, 한국재료학회지 4 (1994) 223.
- [6] X-ray diffraction and scattering, Vol. 1 (Seishi Kikuta, Univ. of Tokyo press, 1992) p.91.