≪연구논문≫ Journal of The Korean Magnetics Society, Volume 8, Number 3, June 1998

MnSbX(X=Pt, Ag) 합금막의 미세구조 및 자기광학적 특성

송민석 · 이한춘 · 김택기
충남대학교 공과대학 금속공학과

김 윤 배
한국표준과학연구원

(1998년 2월 11일 받음, 1998년 5월 30일 최종수정본 받음)

고주파 마그네트론 스퍼터링법에 의하여 두께 약 2000 Å으로 제조한 $(Mn_{0.5-z}Sb_{0.5+z})_{100-y}Pt_y$($0<z<0.03$, $4.1<y<21.7$) 및 $(Mn_{0.5-z}Sb_{0.5+z})_{100-y}Ag_y$($0<z<0.08$, $2.1<y<11.3$)합금막을 300 °C의 진공중에서 열처리한 후, X-선회절장치, 토크자력계, Kerr 효과 측정장치를 이용하여 결정구조 및 자기광학적 특성을 조사하였다. 열처리 후, MnSbPt 합금막은 FCC의 C1b-형구조를 갖으나, MnSbAg 합금막은 HCP의 NiAs-형구조를 갖고 *c*-축이 막면에 수직하게 배향하는 이방성조직이 형성되나 열처리시간이 길어지면 등방성조직으로 바뀐다. 300 °C에서 3 시간 동안 열처리한 MnSbAg 합금막에서 우수한 수직자기이방성이 관측되었으며 $Mn_{47.4}Sb_{47.5}Ag_{5.1}$ 합금막으로부터 $K_1=6.6\times10^5$ erg/cm^3, $K_2=1.9\times10^5$ erg/cm^{3}의 수직자기이방성값을 얻었다. 입사파장 700~1000 nm 범위에서 MnSbPt 합금막의 Kerr회전각은 입사파장이 감소할수록 증가하나 MnSgAg 합금막은 반대경향을 보인다. 입사파장 λ=700 nm에서 $Mn_{41.1}Sb_{44.9}Pt_{14.0}$ 및 $Mn_{47.4}Sb_{47.5}Ag_{5.1}$ 합금막의 Kerr 회전각 θ_k는 각각 1.7°와 0.2°이고 λ=1000 nm에서는 각각 0.6°와 0.97°이다.

I. 서 론

호이슬러합금(Heusler alloy)의 일종이며 C1b-형구조(FCC)를 갖는 MnSbPt 합금[1]은 높은 자기광학적 Kerr 회전각 때문에 광자기기록재료로써 주목받아왔다. 대표적인 예로 Engen[2] 등은 MnSbPt 벌크합금에서 0.93°(λ=633 nm)의 Kerr 회전각을 얻었고, Inukai [3, 4] 등은 MnSbPt 합금막에서 1.8°(λ=633 nm)의 높은 Kerr 회전각을 얻었다. 그 이후, MnSb계 합금막은 스퍼터링과 전자선증착(electron beam evaporation) 등의 기술을 이용하여 수 많은 연구가 행해져왔다[5-8]. 그러나, MnSbPt 합금막은 조밀면이 Mn으로 점유된다는 점에서 MnSb와 유사한 적층구조를 갖지만 자체의 높은 결정학적 대칭성에 기인하여 일축자기이방성을 나타내지 않으므로 수직자기이방성이 얻어지지 않는 문제점이 있다[5]. 한편, Co/Pt[9], Co/Pd[10] 등의 다층막은 수직자기이방성을 나타내지만 Kerr 회전각이 0.2~0.3°(λ=500 nm)로 작아 산업화에 문제점으로 남아있다. 또한, 광자기기록매체의 모든 조건이 만족되어 현재 사용되고 있는 TbFeCo 비정질막은 Kerr 회전각이 0.5° (λ=633 nm) 이하로 비교적 작아서 낮은 신호대 잡음비(signal to noise ratio)를 가지므로 다소 개선의 여지가 있다[11, 12]. 따라서, 본 연구는 MnSb에 Pt(FCC) 대신에 귀금속계열이며 동일한 구조인 Ag(FCC)가 치환된 MnSbAg 합금막을 만들므로써 MnSb계 합금막에서 높은 Kerr 회전각과 수직자기이방성을 동시에 얻을 수 있는지를 조사하는 것이다.

II. 실험방법

MnSbX(X=Pt, Ag) 합금막은 고주파 마그네트론스퍼터링법을 이용하여 유리기판 위에 직경 14 mm가 되도록 제작하였다. 성막조건은 초기진공도 1×10^{-6} Torr, Ar분압 5 mTorr, 고주파전원출력 100 W로 두께가 약 2000 Å이 되도록 하였으며, 조성은 Mnsb 타겟과 제 3 원소조각의 면적비로 조절하였다. 제 3 원소의 조성을 달리하여 제조한 MnSbX 합금막의 자기 및 자기광학적 특성은 진공분위기에서 열처리한 후 조사하였다. 열처리에는 진공관상로(Lindberg제)를 사용하였으며 300 °C, 2×10^{-5} Torr의 진공분위기에서 0.5~10 시간 동안 행하였다. 박막의 결정구조 분석에는 X-선회절장치(XRD: Rigaku제, DMAX 2000)를 이용하였고 조성분석에는 전자탐침미소분석기(EPMA: CAMECA제, SX-50)를 이용하였다. 제조된 MnSbX 합금막의 포화자화

및 보자력은 시료진동형자력계(VSM : LDJ model 9600)를 이용하여 ±5 kOe의 인가자장으로 측정하였으며 자기이방성은 자작한 토크자력계(Torque magnetometer)를 이용하여 측정하였다. 자기광학적 성질은 Xe-광원이 장착된 파장가변형 Kerr 효과 측정장치(Kerr loop tracer: Mizojiri, S/N 6161)를 이용하여 측정하였다. 이 때 입사파장은 700 nm에서 1000 nm까지 100 nm 단위로 변화시켰고, 인가자장은 ±9 kOe으로 하였다.

III. 실험결과 및 고찰

MnSb타겟위에 제 3 원소조각을 올려놓아 면적비에 의한 조성이 $(Mn_{0.5}Sb_{0.5})_{100-y}X_y(1\leq y\leq 10)$가 되도록 스퍼터링한 MnSbX(X=Pt, Ag) 합금막의 조성은 예상과는 다르게 $(Mn_{0.5-z}Sb_{0.5+z})_{100-y}Pt_y(0<z<0.03,\ 4.1<y<21.7)$ 및 $(Mn_{0.5-z}Sb_{0.5+z})_{100-y}Ag_y(0<z<0.08,\ 2.1<y<11.3)$으로 분석되었다.

Fig. 1은 $Mn_{41.1}Sb_{44.9}Pt_{14.0}$ 합금막의 열처리 전과 후의 X-선회절상으로 열처리시간에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 열처리전에는 기판의 온도가 상온이므로 급속응고에 의한 비정질상이 형성되어 2θ= 40° 부근에서 완만한 회절피크가 나타난다. 하지만, 300 °C에서 열처리한 $Mn_{41.1}Sb_{44.9}Pt_{14.0}$ 합금막은 C1b-형구조(FCC)를 갖음을 알 수 있다. MnSbPt 합금막은 Pt의 조성과 열처리시간에 관계없이 C1b-형구조을 갖는다. C1b-형구조는 결정학적 대칭성이 높아 일축이방성을 갖지 못하므로 수직자기이방성이 얻어지지 않으며 [5] 고밀도 광자기기록재료로써 바람직하지 못하다.

Fig. 2는 $Mn_{48.9}Sb_{49.0}Ag_{2.1}$ 합금막의 열처리 전과 후의 X-선회절상을 열처리 시간에 따라 나타낸 것이다. 열처리 전의 MnSbAg 합금막은 MnSbPt 합금막과 같이 비정질구조를 이루지만 300 °C에서 열처리하면 NiAs-형구조(HCP)가 형성된다. NiAs-형구조의 MnSb 합금은 *c*-축을 자화용이축으로하는 일축결정자기이방성을 나타내나 박막으로 제조시 자화용이축이 막면에 평행하게 성장하여 수직자기이방성을 나타내지 못하는 것으로 알려지고 있다[7]. 그러나, 그림에서 볼 수 있듯이 300 °C에서 1시간 동안 열처리한 $Mn_{48.9}Sb_{49.0}Ag_{2.1}$ 합금막의 경우 NiAs-형구조의 (002) 회절선만이 출현하며 이로부터 *c*-축이 막면에 수직하게 성장함을 알 수 있다. 이는 열처리시간이 3 시간일 때 가장 뚜렷하며 열처리시간이 증가하면 점차 등방성조직으로 바뀌게 된다.

Fig. 3은 시료진동형자력계를 이용해서 300 °C에서

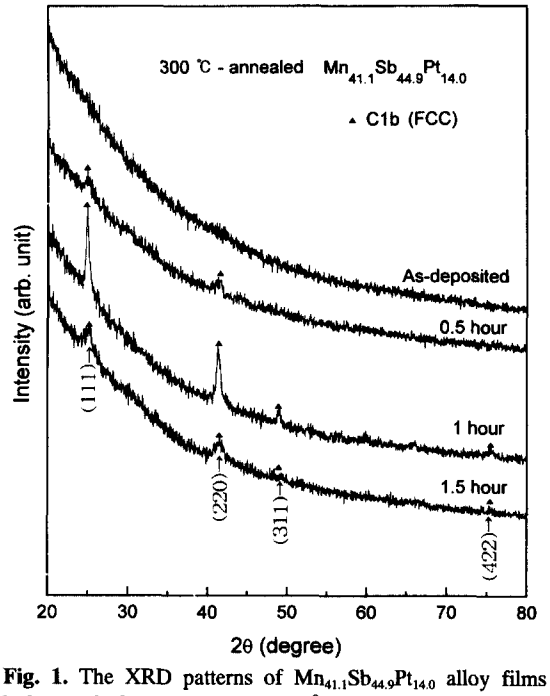

Fig. 1. The XRD patterns of $Mn_{41.1}Sb_{44.9}Pt_{14.0}$ alloy films before and after annealing at 300 °C.

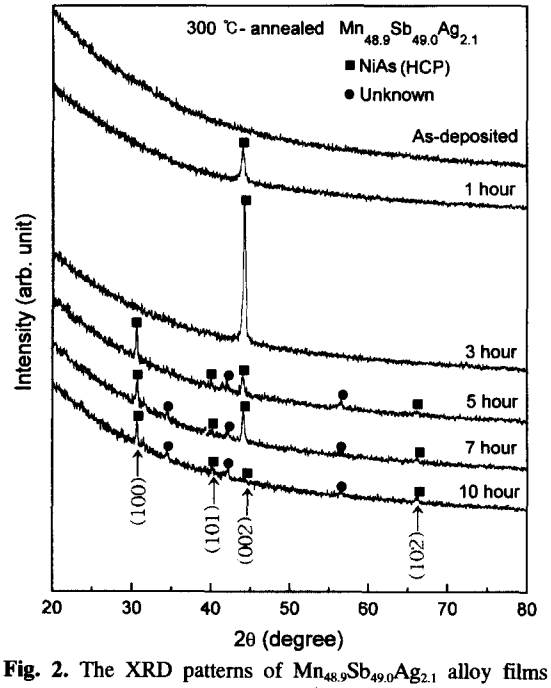

Fig. 2. The XRD patterns of $Mn_{48.9}Sb_{49.0}Ag_{2.1}$ alloy films before and after annealing at 300 °C.

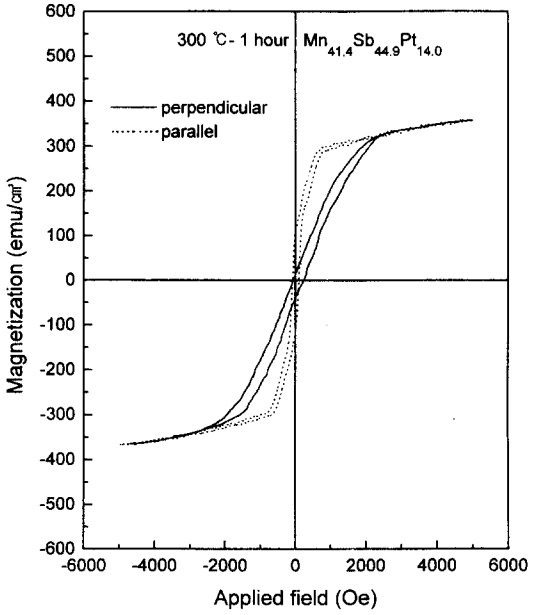

Fig. 3. The hysterisis loops measured parallel (---) and perpendicular (—) to the film plane for $Mn_{41.1}Sb_{44.9}Pt_{14.0}$ film annealed at 300 °C for 1 hour.

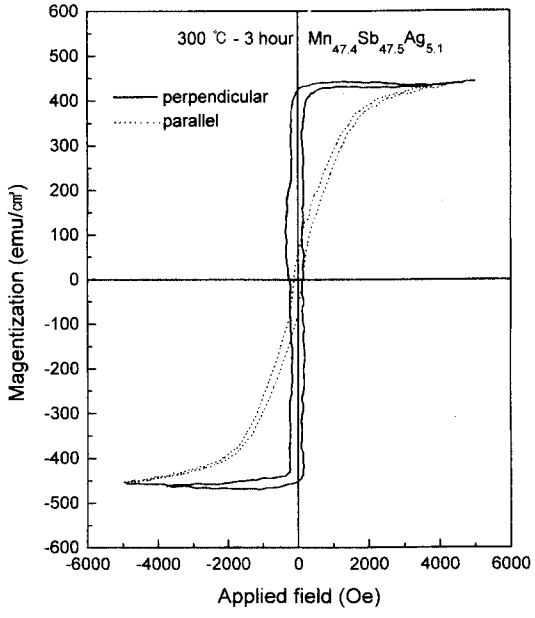

Fig. 4. The hysterisis loops measured parallel (---) and perpendicular (—) to the film flane for $Mn_{47.4}Sb_{47.5}Ag_{5.1}$ film annealed at 300 °C for 3 hours.

1 시간 동안 열처리한 $Mn_{41.1}Sb_{44.9}Pt_{14.0}$ 합금막의 자기이력곡선을 측정한 것으로 점선은 자장을 막면에 평행하게 인가했을 때이고 실선은 수직하게 했을 때의 자기이력곡선이다. 그림에서 보는 바와 같이 시료의 막면에 자장을 평행하게 인가했을 때가 수직할 때보다 쉽게 포화되며 이로부터 자화용이축이 막면에 존재함을 알 수 있다. 그러나, X-선회절시험에서 *c*-축이 막면에 수직하게 배향된 것으로 판명된 $Mn_{47.4}Sb_{47.5}Ag_{5.1}$ 합금막의 경우를 박막의 형상자기 이방성을 고려하면 Fig. 4와 같이 막면에 수직으로 측정한 자화곡선이 평행하게 측정한 곡선보다 쉽게 포화됨을 나타낸다. 이는 막면에 수직으로 성장한 NiAs-형 집합조직의 수직자기이방성에 기인하는 것으로 사료된다. 한편, 시료진동형 자력계를 이용하여 측정한 MnSbPt 및 MnSbAg 합금막의 포화자화 M_S는 Pt 및 Ag 조성에 따라 변화하는 것으로 조사되었다. 예를들어 MnSbPt의 경우 $Mn_{41.1}Sb_{44.9}Pt_{14.0}$ 조성에서 M_S=370 emu/cm³이나 Pt의 함유량이 증가할수록 증가하여 $Mn_{38.1}Sb41.2Pt_{20.7}$에서 M_S=720 emu/cm³로 최고치를 나타낸 후 감소하는 경향을 보였다. 또한, MnSbAg의 경우도 Ag 함유량이 증가함에 따라 포화자화가 증가하며 $Mn_{47.4}Sb_{47.5}Ag_{5.1}$에서 M_S=430 emu/cm³로 최고치를 나타낸 후 $Mn_{42.8}Sb45.9Ag_{11.3}$ 조성에서 M_S=200 emu/cm³로 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 5는 Fig. 2 및 Fig. 4의 결과에서 수직이방성이 기대되는 $Mn_{47.4}Sb_{47.5}Ag_{5.1}$ 합금막의 자기이방성을 조사하기 위하여 막면에 평행하게 8.5 kOe의 자장을 인가한 후 시계방향으로 전자석을 회전시켜 토크곡선을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 인가자장과 자화가 이루는각을 θ라 하고 형상자기이방성상수를 K_S라고할 때, 자기이방성에너지 E_a는 다음 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_a = (K_S - K_1)\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta \qquad (1)$$

여기에서, K_1, K_2는 각각 제 1차 및 제 2차 수직자기이방성상수 이다. 전자석을 회전시킬 때 자화에 의하여 시료에 인가되는 토크 L은 다음과 같다.

$$\frac{\partial E_a}{\partial \theta} = -L = (K_S - K_1 - K_2)\sin 2\theta - \frac{1}{2}K_2 \sin 4\theta \qquad (2)$$

수직자기이방성상수는 측정된 토크곡선을 푸리에(Fourior)분석하여 $sin2\theta$와 $sin4\theta$의 계수로 부터 구할 수 있다. $Mn_{47.4}Sb_{47.5}Ag_{5.1}$ 합금막의 경우 형상자기이방성상수를 $K_S = 2\pi M_S^2$으로 가정하고 Fig. 5의 토크곡선을 푸리에분석한 결과 수직자기이방성상수가 K_1=6.6×10⁵ erg/cm³, K_2=1.9×10⁵ erg/cm³임을 알 수 있었다.

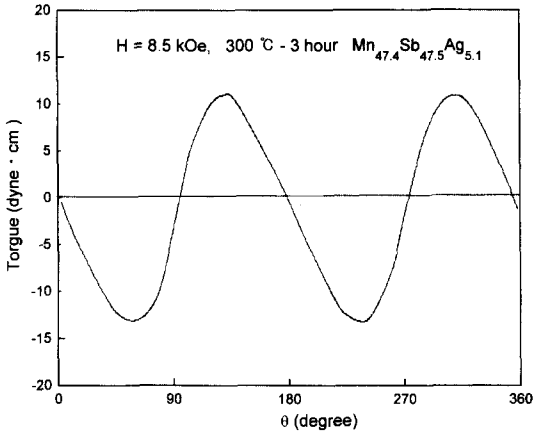

Fig. 5. The torque curve of $Mn_{47.4}Sb_{47.5}Ag_{5.1}$ film annealed at 300 °C for 3 hours in the applied field of 8.5 kOe.

Fig. 6은 300 °C에서 열처리 후 입사파장 1000 nm에서 $(Mn_{0.5-z}Sb0.5+z)_{100-y}Ag_y$(y=2.1, 5.1, 7.0, 11.3 at.%) 합금막의 열처리시간에 따른 Kerr 회전각을 나타낸 것이다. MnSbAg 합금막의 Kerr 회전각은 Ag 조성에 관계없이 열처리시간이 7 시간일 경우 가장 높은 값을 갖지만, Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼 이 때는 이미 다른 피크들의 출현과 동시에 (002) 회절피크의 강도가 급격히 감소하여 등방성조직으로 변화되므로 수직자기이방성은 기대할 수 없다.

Fig. 7은 각각 Kerr 회전각이 가장 높은 300 °C에서 1시간 동안 열처리한 $Mn_{41.1}Sb_{44.9}Pt_{14.0}$ 합금막과 7 시간 동안 열처리한 $Mn47.4Sb_{47.5}Ag_{5.1}$ 합금막에 입사파장을 변화시켜서 측정한 것이다. 그림에서 볼 수 있는

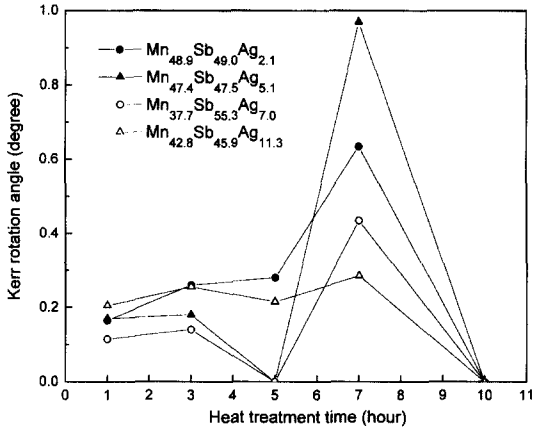

Fig. 6. The Kerr rotation angles of MnSbAg films for the incident wavelength of 1000 nm as a function of heat treatment time.

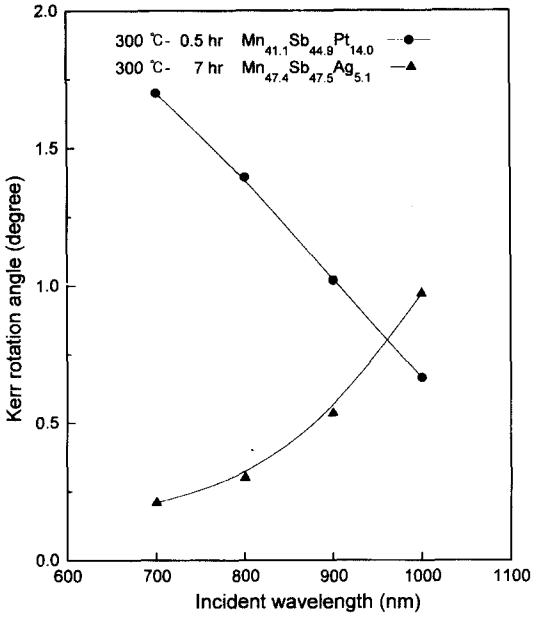

Fig. 7. The Kerr rotation angle of $Mn_{41.1}Sb_{44.9}Pt_{14.0}$ annealed at 300 °C for 1 hour and $Mn_{47.4}Sb_{47.5}Ag_{5.1}$ annealed at 300 °C for 7 hours as a function of incident wavelength.

바와 같이 입사파장 λ=700 nm에서 $Mn_{41.1}Sb_{44.9}Pt_{14.0}$ 및 $Mn_{47.4}Sb_{47.5}Ag_{5.1}$ 합금막의 Kerr 회전각 θ_k는 각각 1.7°와 0.2°이고 λ=1000 nm에서는 각각 0.6°와 0.97°이다. 결과적으로 MnSbPt 합금막의 Kerr 회전각은 입사파장이 감소할수록 증가하나 MnSgAg 합금막은 반대경향을 보인다. 따라서, 본 연구의 MnSbAg 합금막에서는 수직직자기이방성과 높은 Kerr 회전각을 얻었지만 그 파장이 비교적 높고 보자력이 작은 점이 개선되어야 할 문제점으로 남아있다.

IV. 결 론

고주파 마그네트론스퍼터링법에 의하여 두께 약 2000 Å으로 제조한 $(Mn_{0.5-z}Sb_{0.5+z})_{100-y}Pt_y$(0<z<0.03, 4.1<y<21.7) 및 $(Mn_{0.5-z}Sb_{0.5+z})_{100-y}Ag_y$(0<z<0.08, 2.1<y<11.3)합금막을 300 °C의 진공중에서 열처리한 후 X-선회절장치, 토크자력계, Kerr 효과 측정장치 등을 이용하여 미세구조 및 자기광학적특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 비정질 MnSbPt 합금막 및 비정질 MnSbAg 합금막을 300 °C에서 열처리한 결과 각각 FCC의 C1b-형구조 및 HCP의 NiAs-형구조의 결정상이 얻어짐을 알았다.

(2) 300 °C에서 3 시간 이하로 열처리한 MnSbAg 합금막은 NiAs-형구조의 c-축이 막면에 수직으로 배향된 집합조직이 형성되고 수직이방성을 보이나 열처리시간이 3 시간를 초과할 경우 등방성조직으로 변화한다. 300 °C에서 3 시간 열처리한 $Mn_{47.4}Sb_{47.5}Ag_{5.1}$ 합금막의 수직자기이방성상수는 $K_1=6.6\times10^5$ erg/cm^3, $K_2=1.9\times10^5$ erg/cm^{3}이다.

(3) 입사파장 λ=700 nm에서 300 °C, 1 시간 동안 열처리한 $Mn_{41.1}Sb_{44.9}Pt_{14.0}$ 합금막 및 7 시간 동안 열처리한 $Mn_{47.4}Sb_{47.5}Ag_{5.1}$ 합금막의 Kerr 회전각 θ_k는 각각 1.7°와 0.2°이고 λ=1000 nm에서는 0.6°와 0.97°이다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국표준과학연구원 연학협동연구사업의 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] K. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn. **28**, 302 (1970).
[2] P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongebreur and M. Erman, Appl. Phys. Lett. **42**, 202 (1983).
[3] T. Inukai, M. Matsuoka and K. Ono, Appl. Phys. Lett. **49**, 52 (1986).
[4] T. Inukai, N. Sugimoto, M. Matsuoka and K. Ono, J. Mag. Soc. Jpn. **11**(S1), 217 (1987).
[5] M. Takahashi, H. Shoji, Y. Hozumi, T. Wakiyama, Y. Takeda and Y. Itakura J. Mag. Mag. Mat. **131**, 67 (1994).
[6] G. Asti, in Ferromagnetic Materials, vol. 3, K. Boschow and E. Wohlfarth, Eds., Elsevier, Amsterdam, (1990), pp. 398-464.
[7] N. Yoshioka, M. Koshimura, M. Ono, M. Takahashi and T. Miyazaki, J. Mag. Mag. Mat. **74**, 51 (1988).
[8] M. Takahashi, H. Shoji, Y. Hozumi, T. Wakiyama, Y. Takeda and Y. Itakura, IEEE Trans. on Mag. **30**, 4449 (1994).
[9] H. J. G. Draaisma and W. J. M. de Jonge, J. Appl. Phys. **62**, 3318 (1987).
[10] P. F. Carcia, A. D. Meinhaldt and A. Suna, Appl. Phys. Lett. **47**, 178 (1985).
[11] T. Tokunaga, M. Taguchi, T. Fukami, Y. Nakaki and K. Tsutumi, J. Appl. Phys. **67**, 4417 (1990).
[12] R. Krishnan, M. Porte, M. Tessier, J. P. Vitton and Y. Le Cars, IEEE Trans. on Mag. **24**, 1773 (1988).

Microstructure and Magneto-Optical Properties of MnSbX(X=Pt, Ag) Alloy Films

M. S. Song, H. C. Lee and T. K. Kim

Dept. of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

Y. B. Kim

Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-606, Korea

(Received 11 February 1998, in final form 30 May 1998)

Crystal structures and magneto-optical properties of $(Mn_{0.5-z}Sb_{0.5+z})_{100-y}Pt_y$ ($0<z<0.03$, $4.1<y<21.7$) and $(Mn_{0.5-z}Sb_{0.5+z})_{100-y}Ag_y$ ($0<z<0.08$, $2.1<y<11.3$) alloy films prepared by RF magnetron sputtering have been studied by X-ray diffractometer, vibrating sample magnetometer, torque magnetometer, Kerr loop tracer. The crystal structure of MnSbPt and MnSbAg films annealed at 300 °C are C1b-type with fcc and NiAs-type with hcp, respectively. The MnSbAg films have a texture which the c-axis orientation is perpendicular to the film plane by annealing at 300 °C for less than 3 hours. The perpendicular anisotropy constants of the $Mn_{47.4}Sb_{47.5}Ag_{5.1}$ film annealed at 300 °C for 3 hours are $K_1=6.6\times10^5$ erg/cm^3 and $K_2=1.9\times10^5$ erg/cm^3. The Kerr rotation angle of MnSbPt films increases but that of MnSbAg film decreases by decreasing incident wavelength within the range of $700\leq\lambda\leq1000$ nm. High polar Kerr angles of 1.7° (λ=700 nm) and 0.6° (λ=1000 nm), 0.2° (λ=700 nm) and 0.97° (λ=1000 nm) have been obtained from $Mn_{41.1}Sb_{44.9}Pt_{14.0}$ and $Mn_{47.4}Sb_{47.5}Ag_{5.1}$ alloy films, respectively.