

Mn_{1-x}Cr_xPt₃ 박막의 자기 및 자기광학 특성

박문기 · 조재경

경상대학교 전자재료공학과, 항공기부품기술연구소
경남 진주시 가좌동 900, 660-701

(1998년 5월 6일 반음, 1998년 10월 30일 최종수정본 반음)

Mn_{1-x}Cr_xPt₃ 합금 박막을 유리기판상에 rf 마그네트론 스펀터법으로 전이금속(Mn, Cr)과 Pt층을 적층하여 증착한 후 열처리함으로써 제조했다. 제조한 박막들의 소각 및 광각 x-선 회절 분석, 자기 히스테리시스 루우프, 커 스펙트럼을 실온에서 조사했다. 제조한 박막들은 (111)면이 막면에 평행으로 강하게 우선 배향된 AuCu₃ 형의 규칙합금 구조를 나타냈다. 포화자화는 Cr 치환량(x)이 증가함에 따라 감소하다가 x = 0.58 부근에서 영에 가까워진 후 다시 증가하여 x = 0.77 이상에서는 거의 일정한 값을 나타냈다. 이것은 폐로자성이 MnPt₃(x = 0)에 Cr을 치환하면, Cr의 자기모멘트가 Mn과 반강자성적으로 결합하여 포화자화가 감소하다가 Cr 치환량이 더욱 증가하면 Cr의 기여가 지배적이 되어 다시 증가하기 때문으로 생각된다. MnPt₃의 경우에는 자화용이축이 막면에 평행이었으며, Cr 치환량이 증가함에 따라 수직자기이방성이 증가하여 x = 0.58 이상에서는 수직자화막이 얻어졌다. 또한, 이 영역에서 Cr 치환량이 증가함에 따라 보자력도 증가하여 CrPt₃의 경우에는 약 4 kOe의 큰 값을 나타냈다. Cr 치환량에 따른 커 회전각의 변화 추이는 포화자화의 변화 추이와 경향이 유사했다. x = 0.77과 x = 1의 경우에는 극적외선 영역에서의 커 회전각이 기존의 광자기기록매체인 TbFeCo를 능가했다.

I. 서 론

광자기 기록 매체에 대한 연구가 시작된 이래 지난 40년간 보다 큰 커 회전각을 나타내는 재료를 찾기 위해 많은 연구가 수행되어 왔지만, 실온에서 큰 커 회전각을 나타내는 재료는 수 종류가 알려져 있을 뿐이다. 1960년대 이후 연구되어온 MnBi 박막은 파장 700 nm에서 1.6도에 달하는 큰 커 회전각을 나타내지만, 저온상과 금냉 고온상과의 상전이와 큰 결정립에 의한 매체 잡음의 문제 때문에 실용화에는 미치지 못했다 [1]. 1973년대에 발견된 TbFeCo계 비정질 합금 박막은 파장 1000 nm에서 약 0.3도의 비교적 작은 커회전각을 나타내나, 비정질이므로 매체 잡음이 작고, 제반 자기 특성이 우수한 것에 힘입어 현재 광자기 기록 매체로 실용화되고 있다. 1980년대초에 발견된 PtMnSb 박막은 740 nm에서 2도에 달하는 큰 커 회전각을 나타내지만 수직자화막이 얻어지지 않아 실용화되지 못했다 [1]. 1980년대 후반에 보고된 Co/Pt 다층박막은 400 nm에서 0.7도의 큰 커회전각을 나타내므로 단파장용 기록매체로 연구되고 있다 [1]. Kato 등이 1993년에 보고한 MnPt₃ 규칙 합금 박막은 파장 1000 nm 약 1.2도의 큰 커 회전각을 나타내지만 역시 수직자화막이 얻어지지 않고 큐리온도가 97 °C로 낮아, 광자기 매체로

사용하기에는 문제가 있다 [1]. Vergoehl 등이 1996년에 보고한 CrPt₃ 규칙합금은 파장 1100 nm에서 약 0.37도의 커 회전각을 나타낸다 [2]. CrPt₃ 규칙합금의 커 회전각은 벌크에 대한 보고가 있을 뿐으로 박막에 대한 보고는 없으나, 상기의 박막들의 커 회전각이 기판 쪽으로 빛을 입사하여 측정한 기판(유리)의 굴절률 1.5 만큼 커진 값들이므로, 비교를 위해 CrPt₃ 규칙합금의 커 회전각 0.37도에 1.5를 곱하면 0.55도가 되므로, CrPt₃ 규칙 합금 박막은 비교적 큰 커 회전각을 나타낼 것이라는 것을 알 수 있다.

이와 같이, 이제까지 알려진 큰 커 회전각을 나타내는 재료들은 주로 Mn, Cr, Pt을 포함하고 있으므로, Mn, Cr, Pt의 3성분계 합금의 커 회전각에 대한 연구는 매우 흥미롭다고 할 수 있다. 전이 금속인 Mn 및 Cr과 귀금속인 Pt과의 화합물로 알려져 있는 것으로는 MnPt₃와 CrPt₃가 있는데, 이들은 모두 AuCu₃형 규칙구조의 입방정으로 전이 금속 원자(Mn, Cr)가 단위포의 꼭지점에 위치하고 Pt 원자가 면심에 위치하는 결정구조를 가지므로, MnPt₃와 CrPt₃는 용이하게 고용체를 형성할 것으로 기대된다 [3]. 자기적으로는, MnPt₃는 Mn과 Pt의 자기모멘트가 서로 평행을 이루는 큐리온도 97 °C의 강자성인 반면, CrPt₃는 Cr과 Pt의 자기모멘트가 반평행으로 배열되어 큐리온도 414 °C의 페리자성

을 나타낸다[3].

본 연구에서는, 광자기 기록용 신재료를 탐사할 목적으로 MnPt₃와 CrPt₃의 고용체 박막을 스퍼터법으로 제조하여, 결정학적, 자기적 및 자기광학적 특성을 조사했다.

II. 실험

Mn_{1-x}Cr_xPt₃ ($x = 0, 0.55, 0.58, 0.77, 1$) 다층 박막을 석영 유리 기판상에 rf 마그네트론 스퍼터법을 이용하여 기판을 가열하지 않은 상태에서 제조했다. CrPt₃ ($x = 1$) 박막의 제조를 위해서는 Cr과 Pt 타겟을 사용했고, Table I과 같이 Cr 층의 두께를 4 Å으로 일정하게 유지시키며 Pt층의 두께를 21.5 Å~10.2 Å 까지 변화시켜가며 적층하여 원하는 조성이 얻어지는 조건을 탐사하였고, 전체 막후를 약 2000 Å으로 맞추기 위해 Cr/Pt bilayer의 층수를 80~120으로 하였다. Mn량은 위와 동일한 조건하에서 Cr 타겟 위에 Mn 침을 올려 놓고 침의 개수를 조정하여 변화시켰다. 비교를 위해 MnPt₃ 다층 박막도 Mn과 Pt 타겟을 사용하여 CrPt₃ 다층박막과 유사한 조건에서 제조했다. 사용한 스퍼터러는 두 타겟에 동시에 플라즈마를 발생시킬 수 있도록 3원 2극 구조로 되어 있으며, 플라즈마의 상호 간섭을 막기 위해 분리막을 설치하여 내부를 각 영역으로 독립시켰다. 스퍼터 가스로는 Ar을 사용했고, 스퍼터시의 압력은 약 30 mTorr 이었다.

제조한 다층 박막의 화학조성을 electron probe micro-analysis(EPMA)로 분석한 결과, CrPt₃ 박막의 경우 박막 제조 전에 설계한 화학조성과 박막 제조 후의 측정치는 12.5% 내에서 일치했다(Table I). Mn을 포함

한 시료의 경우에도 유사한 결과를 얻었다. 제조한 박막 중 화학량론 조성에 가장 가까운 것(예를 들어, CrPt₃의 경우에는 Table I의 #5, Cr_{0.97}Pt₃)들만을 골라 측정용 시료로 사용했다. 제조한 다층 박막을 규칙합금화하기 위해, Kato등이 MnPt₃의 경우 규칙합금이 얻어진다고 보고한 열처리 조건을 사용했다[1]. 즉, 다층 박막 시료를 800 °C 진공 중에서 15분간 열처리한 후, 10 °C/min의 냉각 속도로 실온까지 냉각시켰다. 대표적인 시료들에 대해 열처리 후 화학 조성을 EPMA로 조사해본 결과 실험 오차 범위 내에서 변화를 보이지 않았다.

제조한 다층 박막 시료 및 열처리한 시료의 결정구조를 x-ray diffractometer(XRD, Cu-Kα)로, 자기특성을 vibrating sample magnetometer(VSM, 인가 자장: 10 kOe)로, 커 희전각 스펙트럼을 편광면 변조법을 이용하여 파장 범위 200~1500 nm에서 빛을 기판 쪽으로 입사하여 커스펙트로미터로 측정했다. 모든 측정은 실온에서 행했다.

III. 결과 및 고찰

열처리전의 다층 박막 시료 중 대표적인 3개의 시료에 대한 소각 XRD 다이어그램을 Fig. 1에 나타냈다. 그림에서 $2\theta=6^\circ$ 와 12° 부근의 피크들은 시료들이 (Mn, Cr)/Pt 층이 교대로 적층된 층상구조를 갖는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 이 피크들이 나타나는 2θ 값은 (Mn, Cr)/Pt 층의 두께를 알면 x-선 회절이론을 이용하여 계산할 수 있다[4]. 설계한 (Mn, Cr)/Pt 층의 두께로부터 계산한 2θ 값과 측정된 라인의 2θ 값은 7%내에서 일치했다.

Table I. Summary of designed parameters for film fabrication and comparison of designed and measured chemical composition for Cr/Pt multilayer films

sample number	Designed				Analyzed	
	Cr content. (x)*	Thickness of Cr layer (Å)	Thickness of Pt layer (Å)	number of bilayer.	Total thickness (Å)	Cr content (x)
1	0.76	4	21.5	80	2040	0.67
2	0.84	4	19.0	80	1840	0.71
3	0.92	4	16.9	90	1881	0.76
4	1.0	4	15.1	90	1719	0.81
5	1.08	4	13.6	100	1760	0.97
6	1.16	4	12.3	100	1630	1.04
7	1.24	4	11.2	120	1824	1.1
8	1.32	4	10.2	120	1704	1.19

*x denotes formula unit of Cr in Cr_xPt₃.

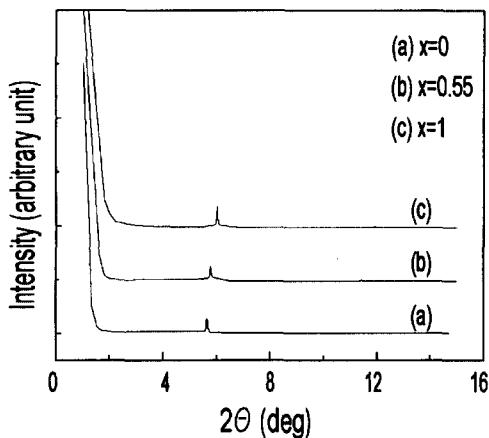


Fig. 1. Small angle x-ray diffraction diagrams of as-deposited $Mn_{1-x}Cr_xPt_3$ multilayer films.

Fig. 2에 열처리 전의 다층 박막 시료중 대표적인 3개의 시료에 대한 평각 XRD 다이어그램을 나타냈다. 시료들 모두에서 Pt (111) 라인이 관찰 되는 것으로부터, 적층된 Pt층은 {111}면이 막면에 평행한 우선 배향을 가지며 성장한 것을 알 수 있다. 이 우선 배향은 그림에서 보듯이 Cr 치환량이 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 그림에서 보듯이 Pt 라인과 함께 시료가 적층 박막인 것에 기인하는 위성 라인들도 관찰된다. 위성 라인들의 회절 차수를 n 으로 나타내어 그림에 표시했다. Cr층에 의한 라인은 관찰되지 않았는데, 그 이유는 Cr층의 두께를 0.4 nm로 얇게 설계했기 때문으로 생각된다.

그림으로는 나타내지 않았으나, 열처리 후의 시료들은 소각 XRD 다이아그램에 회절선이 나타나지 않는

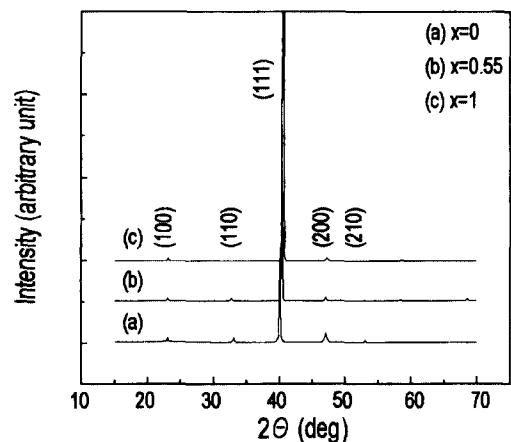


Fig. 3. Wide angle x-ray diffraction diagrams of $Mn_{1-x}Cr_xPt_3$ alloy films being annealed in vacuum at 800 °C for 15 minutes.

것으로부터 합금화가 이루어졌음을 알 수 있었다. Fig. 3에 열처리 후의 시료중 대표적인 3개의 시료에 대한 평각 XRD 다이어그램을 나타냈다. 그림에서 보듯이 시료들은 막면에 평행한 강한{111} 우선배향과 상대적으로 약한{100} 우선배향을 나타냈다. 관찰된(111) 라인은 Cr 치환량이 증가함에 따라 각도가 큰 쪽으로 이동했는데, 이것은 Cr이 Mn보다 원자 반경이 작은 것에 기인하는 것으로 생각된다. $MnPt_3$ 와 $CrPt_3$ 에 대해서 관찰된(111) 라인의 면간 간격은 각각 Kato등이 $MnPt_3$ 규칙합금 박막에 대해 보고한 값과 Vergoehl등이 $CrPt_3$ 벌크 규칙합금에 대해 보고한 값과 일치했다. 또한, 그림에서 보듯이 (100), (110), (210), (211) 라인등의 초격자 라인이 얻어지는 것을 알 수 있다. X선 소멸칙에 의하면 규칙 $AuCu_3$ 구조를 가질 경우에만 짹수와 홀수가 섞인 면지수가 나타나므로[4], 열처리후의 시료들은 $AuCu_3$ 형의 규칙구조를 가지고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 4에 열처리 후의 $Mn_{1-x}Cr_xPt_3$ 박막시료들의 자기 히스테리시스 루우프를 나타냈다. $MnPt_3$ 박막의 경우에는 그림에서 보듯이 자화용이축이 막면에 평행이며, Cr 치환량이 증가함에 따라 수직자기이방성이 증가하여 $x=0.58$ 이상에서는 수직자화막이 됨을 알 수 있다. 또한, 이영역에서 Cr 치환량이 증가함에 따라 보자력도 증가하여 $CrPt_3$ 의 경우에는 약 4 kOe에 달하는 것을 알 수 있다. 수직자기이방성의 원인으로는 결정자기이방성과 박막과 기판과의 열팽창계수의 차에 의한 역자왜효과를 생각할 수 있으나, $Mn_{1-x}Cr_xPt_3$ 와 같은 입방정의 경우 일반적으로 <111> 방향이 자화근원축이

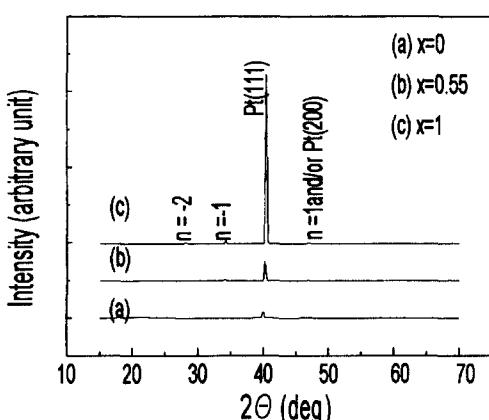


Fig. 2. Wide angle x-ray diffraction diagrams of as-deposited $Mn_{1-x}Cr_xPt_3$ multilayer films.

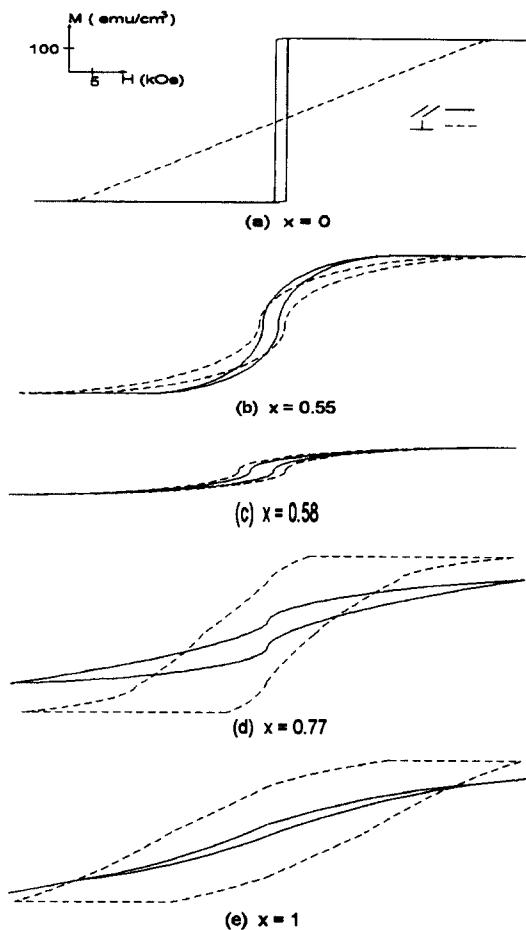


Fig. 4. Magnetic hysteresis loops of Mn_{1-x}Cr_xPt₃ alloy films being annealed in vacuum at 800 °C for 15 minutes. (||) and (⊥) denote loops traced by applying magnetic field parallel and perpendicular to the film plane, respectively.

고 제작한 시료들의 경우 <111> 방향이 막면에 수직으로 배향되어 있으므로 결정자기이방성이 수직자기이방성의 원인이라고는 생각되지 않는다. 본 시료들의 수직자기이방성은 박막과 기판과의 열팽창계수의 차에 의한 역자왜효과에 의한 것으로 추정된다.

Fig. 5에 Cr이 증가함에 따라 Mn_{1-x}Cr_xPt₃의 포화자화가 변화하는 양상을 나타냈다. 포화자화는 Cr량이 증가함에 따라 감소하다가 x = 0.58 부근에서 영에 가까워진 후 다시 증가하여 x = 0.77 이상에서는 거의 일정한 값을 나타냈다. 이것은 서론에서 기술한 것과 같이 MnPt₃가 페로자성인 반면 CrPt₃는 페리자성이라는 것으로부터 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, Mn과 Pt의 자기모멘트가 평행하게 배열되어 있는 MnPt₃의 포화

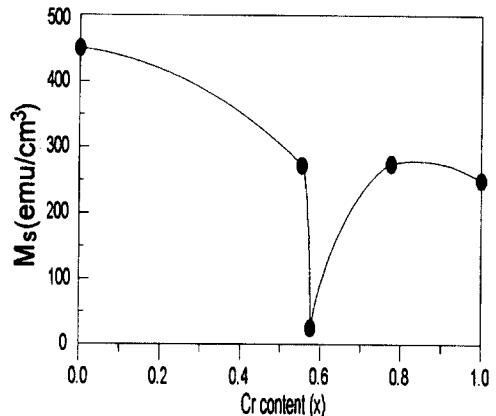


Fig. 5. Dependence of saturation magnetization (M_s) on Cr content for Mn_{1-x}Cr_xPt₃ alloy films being annealed in vacuum at 800 °C for 15 minutes.

자화는 Mn과 Pt의 자기모멘트의 합으로 주어지거나, MnPt₃에 Cr을 치환하면, Cr의 자기모멘트가 Mn과 반강자성적으로 결합하여 포화자화는 Mn+Pt와 Cr의 자기모멘트의 차에 의해 주어지므로 포화자화가 감소하여, Mn+Pt와 Cr의 자기모멘트 차가 영이 되는 조성에서 포화자화가 영이 된 후, Cr 치환량이 더욱 증가하면 Mn+Pt와 Cr의 자기모멘트의 차가 음의 값이 되나 포화자화는 그 절대값으로 주어지므로 포화자화가 다시 증가하기 때문으로 생각된다.

Fig. 6에 열처리 후의 Mn_{1-x}Cr_xPt₃ 박막시료들의 커회전각 스펙트럼을 나타냈다. 그림에서 보듯이, MnPt₃ 박막은 파장 약 400 nm와 1000 nm에서 각각 양과 음의 극대를 갖는 스펙트럼이 얻어졌고, Iwata 등[1]의 보고와 일치했다. Cr 치환량 x = 0.55의 경우에는 파장 약 400 nm에서 양의 극대를 나타냈고 파장 1000 nm에서는 거의 평탄한 형태의 스펙트럼이 얻어졌다. x = 0.58의 경우에는 앞에서 기술한 것과 같이 포화자화의 감소로 커회전각은 작은 값을 나타냈다. x = 0.77의 경우에는 커회전각이 다시 증가하여 파장 약 400 nm 부근에서 양의 극대를 나타냈고, 파장 1100 nm 부근에서 커회전각이 최대 0.65도의 큰 값을 나타냈다. x = 1(CrPt₃)의 경우에는 x = 0.77의 경우와 유사한 스펙트럼이 얻어졌으며, Vergoehl 등[2]의 벌크 시료에 대한 보고와도 유사했다. 이러한 Cr 치환량에 따른 커회전각의 변화 추이는 앞에서 기술한 포화자화의 변화 추이와 경향이 유사했다. 또한, x = 0.77과 x = 1의 경우의 근적외선 영역에서의 커회전각은 기존의 광자기 기록

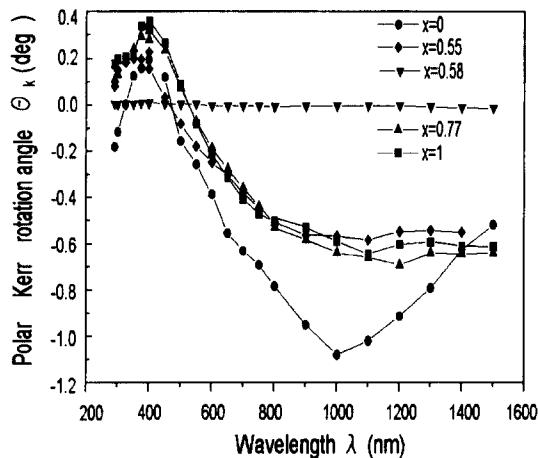


Fig. 6. Spectra of Kerr rotation angle (θ_k) for $Mn_{1-x}Cr_xPt_3$ alloy films being annealed in vacuum at 800°C for 15 minutes.

매체인 TbFeCo를 능가하는 값이 얻어졌다.

IV. 결 론

$Mn_{1-x}Cr_xPt_3$ 합금 박막을 rf 마그네트론 스퍼터법으로 전이금속과 Pt 층을 적층하여 증착한 후 열처리함으로써 제조하여, 결정학적, 자기적 및 자기광학적 특성을 조사했다. 제조한 박막들은 (111)면이 막면에 평행으로 강하게 우선 배향된 $AuCu_3$ 형의 규칙합금 구조를 가지

고 있었다. 포화자화는 Cr 치환량(x)이 증가함에 따라 감소하다가 $x = 0.58$ 부근에서 영에 가까워진후 다시 증가하여 $x = 0.77$ 이상에서는 거의 일정한 값을 나타냈다. 이것은 폐로자성인 $MnPt_3$ ($x = 0$)에 Cr을 치환하면, Cr의 자기모멘트가 Mn과 반강자성적으로 결합하여 포화자화가 감소하다가 Cr 치환량이 더욱 증가하여 Cr의 기여가 지배적이 되면 다시 증가하기 때문으로 생각된다. $MnPt_3$ 의 경우에는 자화용이축이 막면에 평행이었으며, Cr 치환량이 증가함에 따라 수직자기이방성이 증가하여 $x = 0.58$ 이상에서는 수직자화막이 얻어졌다. 또한, 이 영역에서 Cr 치환량이 증가함에 따라 보자력도 증가하여 $CrPt_3$ 의 경우에는 약 4 kOe의 큰 값을 나타냈다. Cr 치환량에 따른 커회전각의 변화 추이는 포화자화의 변화 추이와 경향이 유사했다. $x = 0.77$ 과 $x = 1$ 의 경우에는 근적외선 영역에서의 커회전각이 기존의 광자기기록매체인 TbFeCo를 능가했다.

참 고 문 헌

- [1] S. Iwata, T. Kato, and S. Tsunashima, Jpn. J. Appl. Magn. **20**, 27 (1996) (in Japanese).
- [2] M. Vergoehl and J. Schoenes, J. Magn. Soc. Jpn. **20**, Suppl. No S1, 141 (1996).
- [3] S. Chikazumi, Handbook of Magnetic Materials, Asakura Shouten, 381 (1987) pp 381.
- [4] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison Wesley (1978) pp 383-389.

Magnetic and Magneto-Optical Properties of Mn_{1-x}Cr_xPt₃ Ordered Alloy Films

MoonKi Park and JaeKyong Cho

Department of Electronic Materials Engineering, ReCAPT, Gyeongsang National University,
Chinju 660-701, Korea

(Received 6 March 1998, in final form 30 October 1998)

Mn_{1-x}Cr_xPt₃ alloy films have been prepared by depositing (Mn, Cr)/Pt multilayers using a rf magnetron sputterer followed by heat treatment. Small and wide angle x-ray diffractometry, magnetic hysteresis loops and Kerr rotation angle spectra of the films have been measured and used to investigate structural, magnetic and magneto-optic properties of the films. The films had a crystal structure of ordered AuCu₃ type and the strong preferred orientation of a (111) plane parallel to the film surface. The saturation magnetization of the films was decreased with Cr content reaching almost zero near x=0.58 and then increased for further increase of Cr content up to x=0.77 over that stayed almost constant. This indicated that Cr atoms were antiferromagnetically coupled with Mn atoms. The magnetic easy axis of MnPt₃ (x=0) film was parallel to the film surface but those of the films with x≥0.58 were perpendicular to the film surface. The coercivity of the films with x≥0.58 increased as Cr content increased reaching about 4 kOe at x=1(CrPt₃). The dependence of the Kerr rotation angle on the Cr content was similar to that of the saturation magnetization on the Cr content. The films with x=0.77 and x=1 showed the larger Kerr rotation angle at the wavelengths of near infrared compared to the magneto-optic recording medium, TbFeCo, currently being used.