

PbO/Bi₂O₃ 변화에 따른 Bi:YIG 단결정 후막의 성장

윤석규[†] · 김근영 · 김용탁 · 정현민* · 임영민** · 윤대호

성균관대학교 신소재공학과

*삼성코닝(주) 연구소 광소자 연구실

**전자부품연구원 광부품연구센터

(2002년 4월 19일 접수; 2002년 5월 25일 승인)

Growth of Bi:YIG Thick Films by Change of PbO/Bi₂O₃ Molar Ratio

Seok-Gyu Yoon[†], Geun-Young Kim, Yong-Tak Kim, Hyun-Min Jung*,
Young-Min Im** and Dae-Ho Yoon

Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Photonic Materials Lab, R & D Center, Samsung Corning, Suwon 442-732, Korea

**Optical Telecommunication Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Pyungtaek 451-865, Korea

(Received April 19, 2002; Accepted May 25, 2002)

초 록

Bi:Y₃Fe₅O₁₂(Bi:YIG)를 (GdCa)₃(GaMgZr)₅O₁₂(SGGG)기판 위에 Liquid Phase Epitaxy(LPE)법으로 단결정 후막을 성장시켰다. 기판회전속도, 과냉도, 성장시간을 고정하여 PbO/Bi₂O₃ 몰 비 변화에 따른 성장된 가네트 결정의 격자상수 변화와 Bi 농도 분포를 조사하였다. PbO/Bi₂O₃ 몰 비가 감소함에 따라 성장된 가네트 결정의 격자상수와 Bi 농도는 증가하는 경향이 나타났으나, 가네트 결정의 두께가 증가됨에 따라 Bi 농도는 감소하는 경향이 나타났다.

ABSTRACT

The single crystalline thick films of Bi:Y₃Fe₅O₁₂ (Bi:YIG) were grown on (GdCa)₃(GaMgZr)₅O₁₂ (SGGG) by Liquid Phase Epitaxy (LPE). The changes of lattice mismatch and Bi concentration were investigated in the thick film growth as a function of PbO/Bi₂O₃ molar ratio, with keeping constant of substrate rotation speed, supercooling and growth time. It was grown that the lattice constant of the garnet single crystalline thick films and Bi content increased with decreasing of PbO/Bi₂O₃ molar ratio. Bi concentration decreased with increasing of the film thickness.

Key words : Garnet, Bi:YIG, LPE, PbO/Bi₂O₃, SGGG

1. 서 론

이트륨 철 가네트(Yttrium Iron Garnet : YIG)는 일반적으로 R₃Fe₅O₁₂ 화학식으로 표시되며 입방정계 결정구조에 속하는 물질이다. 또한 YIG는 I_{a3d} 공간군과 가네트 구조를 갖는 연자성체 페라이트로써, 1956년 Bertaut와 Forrat에 의하여 YIG가 합성되어진 이후로 그에 대한 응용이 다양하여 연구가 활발한 자성재료이다.¹⁻⁴⁾ 그 응용은 크게 세가지로 구분할 수 있는데, 첫째는 자기광학효과를 이용한 것으로 Optical Isolator, Optical Switch, Spatial Light Modulator 등에 응용되고, 두번째는 기포자구(Bobble Memory)를 이용한 비휘발성 기억소자, 셋째는 초고주파

대역에서의 Isolator, Tuned Band-Pass Filter, S/N Enhancer 등 수동소자이다.⁵⁻⁷⁾

수동부품에 응용 가능한 YIG 단결정 박막은 비교적 두꺼운 박막이 필요하므로 Sputtering, Chemical Vapor Deposition(CVD), Molecular Beam Epitaxy(MBE), Pulsed Laser Deposition(PLD)등과 달리 Liquid Phase Epitaxy(LPE)의 방법으로 제작되고있다.⁸⁾ LPE 방법은 결정막의 조성조절이 용이하고, 성장속도가 빠르며, 성장된 단결정 박막의 두께 균일성 및 결정질이 비교적 우수한 장점을 가지고 있다.⁹⁾

가네트 결정에서 희토류 원소자리인 산소의 12면체 자리에 Bi를 치환시키면 패러데이 회전각이 증가하며 패러데이 회전의 크기는 가네트 후막에 고용된 Bi 양에 비례한다.^{10,11)} 또한, Bi 치환량이 많을수록 동일한 회전각을 얻기 위하여 필요한 결정의 두께를 줄일 수 있으므로 Bi 치환량을 증가시킬 수 있는 연구가 필요하다.⁶⁾

[†]Corresponding author : Seok-Gyu Yoon

E-mail : irisun@lycos.co.kr

Tel : +82-31-290-7388 Fax : +82-31-290-7371

본 연구에서는 용제로 사용되는 PbO-Bi₂O₃-B₂O₃를 사용하여 PbO/Bi₂O₃ 몰 비 변화에 따라 성장된 가네트 단결정 후막의 격자상수 변화와 성장된 가네트 결정내로 치환되는 Bi 이온의 농도분포 변화를 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 (111) 방위를 갖는 격자상수 12.496 Å의 단결정 가네트 (GdCa)₃(CaMgZr)₅O₁₂ (SGGG) 기판위에 Liquid Phase Epitaxy(LPE)법으로 단결정 가네트 Bi:Y₃Fe₅O₁₂ 후막을 성장시켰다. 단결정 막의 성장장비는 본 연구실에서 자체적으로 제작한 것으로서, 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 단결정 막의 성장장비는 발열부, 도가니 지지부, 회전부, 기관홀더로 구성되어 있다. 발열부는 외경 15 cm의 알루미늄 튜브 외벽에 SiC 발열체를 3구간으로 나누어 설치하였으며, 각 구간은 개별적으로 동작이 가능하도록 온도 조절기로서 제어하였다. 백금 도가니(crucible)는 용적 100 ml, 두께 0.5 mm로써 Fig. 1과 같이 로내의 hot zone의 중앙에 위치하였으며, 실제 도가니의 온도를 정확히 측정하기 위하여 도가니 위치에 열전대(thermocouple)를 설치하였다.

출발 원료인 Y₂O₃, Fe₂O₅, PbO, Bi₂O₃, B₂O₃를 실험조성에 맞춰 칭량하여 24시간 건식 혼합을 한 후 백금도가니에 넣어 포화온도(860~923°C)보다 100°C 높은 온도에서 교반기를 사용하여 6시간동안 균질화 한 후 20°C/hr의

냉각속도로 용액을 냉각하여 성장온도까지 과냉 시켰다. 준안정 영역으로 냉각된 용액을 과냉각 또는 과포화 되었다고 하며 과냉각(supercooling, ΔT)은 용액의 포화온도(saturation temperature, T_s)와 결정성장온도(growth temperature, T_g)의 차인 T_s-T_g이다. 기관은 TCE(Trichloroethylene)와 아세톤(Acetone), 메탄올(Methanol), 초순수(DI water)를 사용하여 각각 10분간 초음파로 세척하였다. 세척된 기관을 용액에 담그기 전 기관이 열 충격에 의해 파손되는 것을 방지하기 위하여 과냉각된 용액표면으로부터 10 mm 위치로 기관을 낮추어 약 10분간 유지시켜 기관의 온도를 용액의 온도와 유사하게 만든 후 기관을 용액에 담귀 결정을 성장시켰다. 성장이 완료된 후 단결정 가네트 막을 용액 위 10 mm 위치로 이동시켜 고속의 회전으로 막 표면에 붙은 용제를 제거한 후 180°C/hr의 속도로 냉각하였다. 상온으로 냉각된 가네트 결정은 고속회전에 의해 제거되지 않은 용제를 완전히 제거하기 위하여 질산 용액에 담귀 제거하였다.

Double Crystal Diffractometer(DCD)로 가네트 단결정 후막과 기관간의 격자상수 불일치를 조사하였고, X-ray Rocking Curve(XRC)로 가네트 후막의 결정성을 조사하였다. 또한 가네트 후막의 표면형상과 두께를 관찰하기 위하여 Scanning Electron Microscopy(SEM)로 관찰하였으며, Electron Probe Micro Analyzer(EPMA)로 성장두께에 따른 결정의 농도분석을 하였다.

Table 1. Melt Compositions Employed (molar ratio)

	#1	#2	#3	#4	#5
Fe ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2
PbO/Bi ₂ O ₃	2.5	4.0	5.0	7	Bi ₂ O ₃ free
Saturation Temp. (°C)	860	872	885	905	923

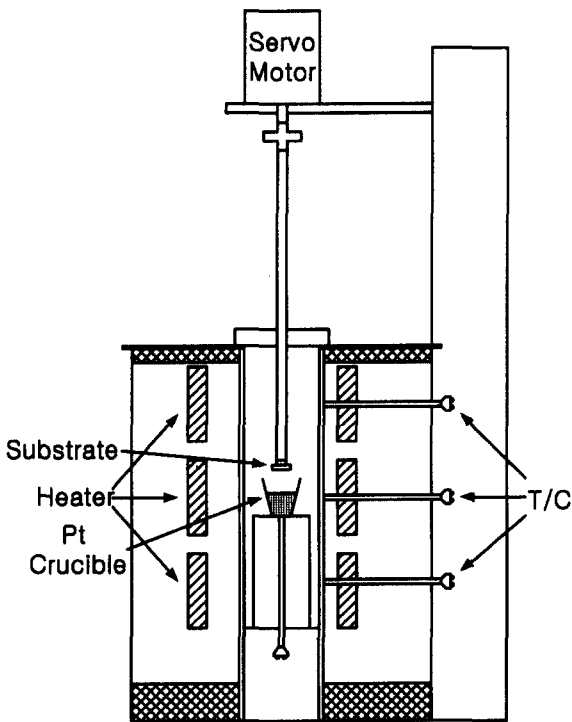


Fig. 1. Schematic diagram of LPE furnace.

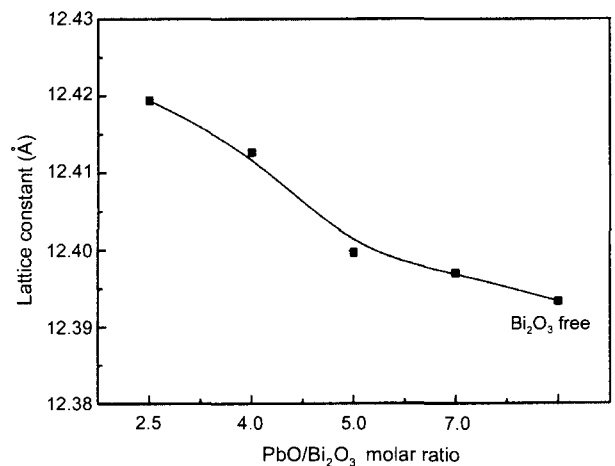


Fig. 2. Lattice constant as a function of PbO/Bi₂O₃ molar ratio for (YBi)₃Fe₅O₁₂ films grown from the flux melts at ΔT=65°C, 60 rpm and 2 h.

3. 결과 및 고찰

용액의 용매, 용질의 조성비 변화는 용액의 포화온도 (T_s)에 영향을 미친다. 용액 전체의 양에 대하여 용질의 양이 많아지면 용액의 포화온도(T_s)는 높아진다. Table 1 은 용질의 조성비가 15.2로서 일정하고 용매의 조성비인 PbO/Bi₂O₃의 몰 비를 2.5~7.0인 범위에서 변화시켜 얻은 결과로서 용액내에 PbO/Bi₂O₃의 몰 비가 감소할수록 포화온도는 낮아졌다.

Fig. 2는 Bi:YIG 단결정 가네트를 PbO/Bi₂O₃ 몰 비에 따른 격자상수의 변화를 측정하여 나타낸 결과이다. 용액 내의 PbO/Bi₂O₃의 몰 비가 증가함에 따라 YIG 단결정 후막의 격자상수는 감소하였고, Bi₂O₃를 첨가하지 않은 경우 성장된 결정의 격자상수는 12.392 Å이었다. 이는 보고

된 Y₃Fe₅O₁₂ 조성의 격자 상수인 12.376 Å에 비해 0.016 Å이 크게 나타났다.¹²⁾ 결정이 성장함에 따라 성장 계면에서 용액내의 용질은 소실되어 용제의 농도가 높아진다. PbO/Bi₂O₃의 몰 비가 감소함에 따라 용액내에는 Bi의 농도가 증가한다. 또한 이온반경이 큰 Pb에 비하여 이온반경이 작은 Bi가 결정내로 치환되는 것이 에너지적으로 안정하다. 따라서 가네트 결정내(산소의 12면체 자리)로 혼입되는 Pb 이온의 양은 감소하게 되고 Bi 이온의 양은 증가되어 가네트 결정의 격자상수는 증가한다.

Fig. 3(a)와 (b)는 YIG 및 Bi:YIG를 65°C 과냉하여 60 rpm의 속도로 기판을 회전시키면서 2 h동안 성장시킨 가네트 결정을 성장두께에 따라 농도 분석한 결과이다. Pb 이온의 경우 성장된 가네트 결정내로 혼입되는 양은 YIG, Bi:YIG에서 0.05 at% 미만의 극히 소량이 Fe 이온의 자리인 산소의 8면체 자리와 4면체 자리에 혼입되었음을 보여주고 있고, 성장두께에 관계없이 일정함을 나타내고 있다. 그러나 Bi:YIG 조성의 가네트 결정에서 결정내로 혼입 또는 치환되는 Pb 이온의 양은 Bi 이온에 비하여 극히 소량임을 알 수 있다. Bi 이온은 Y 이온의 자리인 산소의 12면체 자리에 치환되는 것을 알 수 있었으며, Bi 이온이 성장된 가네트 결정내로 치환되는 양은 결정이 성장됨에 따라 점차 감소되었다.

Fig. 4는 과냉각 55°C, 기판회전속도 60 rpm으로 유지하여 PbO/Bi₂O₃ 몰 비를 변화시켜 얻은 가네트 결정의 두께를 나타낸 결과이다. 결정의 성장속도는 같은 과냉각에서 PbO/Bi₂O₃의 몰 비가 감소함에 따라 증가하였다. 성장 계면에서 Bi 이온의 농도가 증가되고 Pb 이온 보다 Bi 이온이 결정내로 치환되기가 용이하기 때문에 가네트 결정내로 치환되는 Bi 농도는 증가한다. Bi 이온의 치환량이 증가할수록 가네트 결정의 성장속도는 증가한다.⁶⁾ Fig.

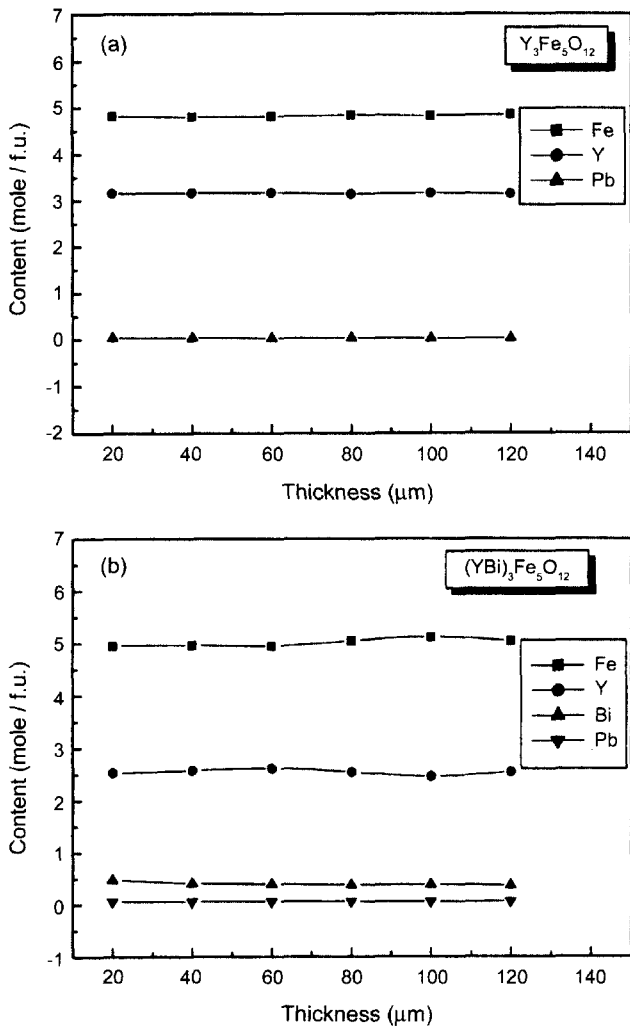


Fig. 3. EPMA content profile of (a) Y₃Fe₅O₁₂ garnet films grown at ΔT=65°C, 60 rpm and 2 h. (b) (YBi)₃Fe₅O₁₂, PbO/Bi₂O₃=4 garnet films grown at ΔT=65°C, 60 rpm and 2 h.

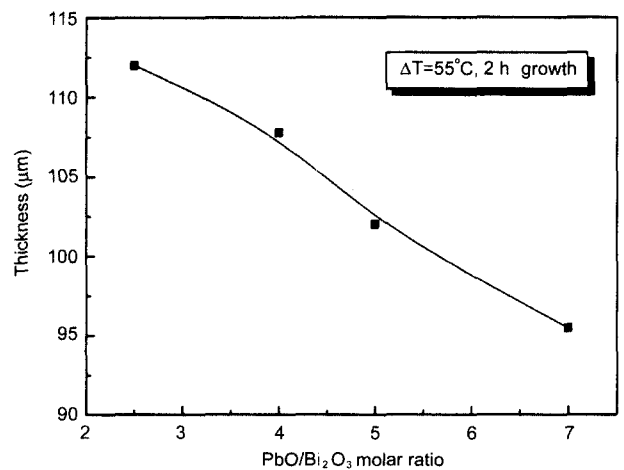


Fig. 4. Thickness of garnet crystal as a function of PbO/Bi₂O₃ molar ratio for (YBi)₃Fe₅O₁₂ films grown from the flux melts at ΔT=55°C, 60 rpm and 2 h.

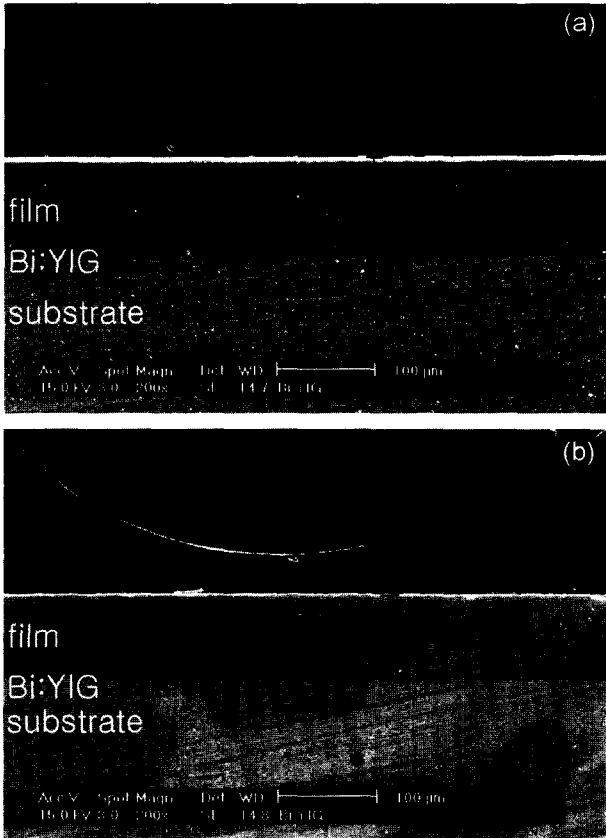


Fig. 5. SEM image, $(YBi)_3Fe_5O_{12}$ films grown from the flux melts at $\Delta T=55^\circ C$, 60 rpm, 2 h (a) $PbO/Bi_2O_3=2.5$ (b) $PbO/Bi_2O_3=7$.

5(a)와 (b)는 PbO/Bi_2O_3 몰 비에 따라 2시간 성장한 가네트 단결정의 단면을 SEM을 이용하여 200배 확대하여 관찰한 사진이다. PbO/Bi_2O_3 몰 비가 2.5일때 최대 $112\ \mu m$ 가 성장되었으며, PbO/Bi_2O_3 몰 비가 7인 경우엔 $96.5\ \mu m$ 가 성장되었다.

Fig. 6은 Bi:YIG 단결정 가네트 후막을 PbO/Bi_2O_3 몰 비 변화에 따른 X-ray rocking curve를 측정한 결과이다. PbO/Bi_2O_3 의 몰 비가 증가함에 따라 성장된 가네트 결정의 FWHM은 증가하였다. Bi_2O_3 가 첨가되지 않은 용액에서 성장된 YIG 단결정 가네트는 기판과 격자상수 차가 크다. 성장된 가네트 결정은 이러한 격자상수 불일치를 감소시키기 위하여 Pb 이온을 결정내로 혼입하여 격자상수 불일치에 대한 에너지를 감소시킨다. 그리고 PbO/Bi_2O_3 의 몰 비가 감소함에 따라 즉, 성장계면 부근의 Bi 이온의 농도가 높아짐에 따라 Bi 이온은 가네트 결정내(산소의 12면체 자리)로 치환되어 격자상수 불일치를 감소시킨다. PbO/Bi_2O_3 몰 비가 감소함에 따라 성장된 가네트 결정의 결정성이 향상되는 것은 가네트 결정내로 치환되는 Bi 이온의 양이 Pb 이온에 비하여 크기 때문에 격자상수를 증가시키는데 기여하는 정도가 크므로 FWHM 값

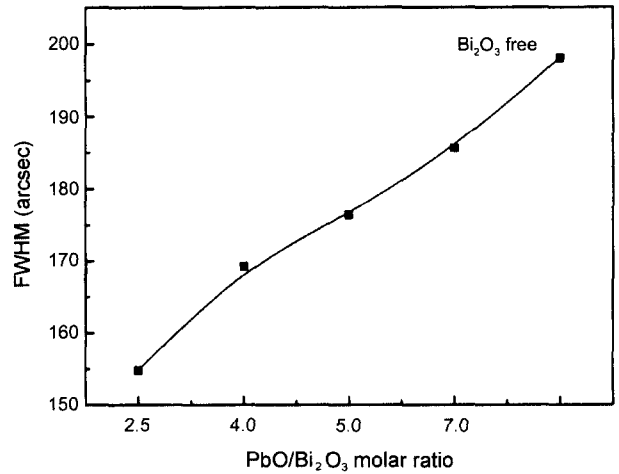


Fig. 6. FWHM as a function of PbO/Bi_2O_3 molar ratio for $(YBi)_3Fe_5O_{12}$ films grown from the flux melts at $\Delta T=65^\circ C$, 60 rpm and 2 h.

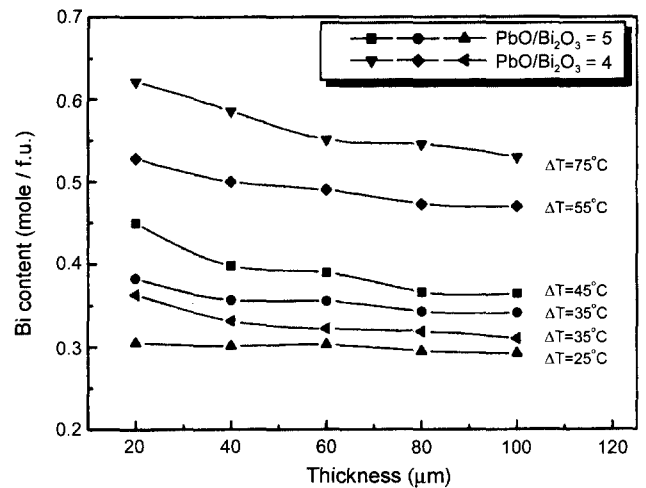


Fig. 7. Bi content profile of $Bi:Y_3Fe_5O_{12}$ garnet films as a function of thickness, PbO/Bi_2O_3 molar ratio and supercooling.

이 작게 나타났다. 그러나 결정내로 혼입되는 Pb 이온의 양은 Bi 이온의 양에 비하여 매우 작기에 성장된 가네트 결정의 격자상수를 증가시키는데 더 큰 기여를 하지 못하기 때문이다.

Fig. 7는 용액의 조성을 $PbO/Bi_2O_3=4$ 와 5로서 일정하게 하고 과냉각을 변화시켜 Bi:YIG 가네트 후막의 성장두께에 따라 Bi의 농도를 분석한 결과이다. PbO/Bi_2O_3 의 몰 비가 5, 과냉각이 $45^\circ C$ 로 일정할 때 가네트 후막내의 초기 0.45인 Bi의 농도는 성장두께가 증가함에 따라 감소하여 가네트 결정의 두께가 $100\ \mu m$ 에서는 0.36으로 감소하였다. 이러한 결과는 가네트 결정이 성장하면서 계면 과포화가 감소되어 결정내로 고용되는 Bi 이온의 양이 감소하였기 때문이었다. 과냉각이 증가함에 따라 성장된 가

네트 후막내로 치환되는 Bi 농도는 증가하였다. 또한 과냉각이 일정할 때 PbO/Bi₂O₃ 몰 비가 증가할수록 가네트 결정내로 혼입되는 Bi 농도는 증가하였다. 과냉각이 증가하면 용액 내에는 Bi 이온의 양이 증가하고 결정내로 고용될 수 있는 성장 구동력이 증가한다. 이러한 성장 구동력의 증가와 성장 계면에서의 Bi 이온의 양이 증가함에 따라 결정내로 치환되는 Bi 이온의 양은 증가하였다.

4. 결 론

LPE법으로 성장시킨 가네트 단결정 후막(YBi)₃Fe₅O₁₂의 성장 특성중 용질인 Fe₂O₃/Y₂O₃의 비는 고정하고, 용매인 PbO/Bi₂O₃ 몰 비 변화, 성장속도, 과냉도에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. DCD를 이용하여 PbO/Bi₂O₃ 몰 비를 변화 시키며 성장된 막의 격자상수를 조사한 결과, PbO/Bi₂O₃의 몰 비가 감소함에 따라 성장된 막내로 치환되는 Bi의 농도가 증가하였다. 결정내로 치환되는 Bi 이온의 양에 비례하여 성장된 막의 격자상수는 증가하였다. 성장된 막을 EPMA를 이용하여 결정의 농도 분석한 결과 과냉도가 증가함에 따라 결정내로 치환되는 Bi 이온의 농도와 결정의 성장속도는 증가하였으나 성장된 결정의 두께 증가에 따라 Bi 농도는 감소하였다. 성장된 가네트 결정의 PbO/Bi₂O₃의 몰 비가 감소함에 따라 결정내로 치환되는 Bi 농도와 격자상수가 증가하여 기관과 성장된 결정의 격자상수 차가 감소하여 결정성이 향상되었다.

REFERENCES

1. S. Geller and M. A. Gilleo, "Structure and Ferrimagnetism of Yttrium and Rare Earth Iron Garnet," *Acta Cryst.*, **10** 239-45 (1957).
2. R. F. Schoo, "Microwave Magnetics," Harper and Row Publishers, Ch9 (1985).
3. F. Bertant and F. Forrat, "Structure des Ferrimagnetiques des Terres Rares," *Compt. Rend.*, **242** 382-84 (1956).
4. C. L. Hogan, "The Ferromagnetic Faraday Effect at Microwave Frequencies and its Applications," *Bell Syst. Tech. J.*, **31** 1-31 (1952).
5. T. Nakano, H. Yuri, I. Sasaki and K. Kihara, "Evaluation of Optical Isolator Applied YIG Single Crystal Grown by the TSFZ Method," *Proc. 4th. Int. Conference on Ferrites*, 223-29 (1984).
6. T. Hibiya, T. Ishikawa, Y. Morishige, J. Nakashima and Y. Ohta, "Growth and Magneto-optical Properties of Liquid Phase Epitaxial Bi-substituted Garnet Films for Optical Isolator," *NEC Res. And Develop.*, **80** 1-9 (1986).
7. K. Kobayashi and M. Seki, "Micro-optic Grating Multiplexers and Optical Isolator for Fiber-optical Isolator for Fiber-optic Communication," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-16** 11-7 (1980).
8. D. Y. Choi, "Studies on the Lattice Distortion and the Surface Structure of YIG Films Grown by LPE Method," Ph. D. Thesis, Seoul National University (1998).
9. W. Tolksdorf, "Growth of Magnetic Garnet Single Crystals from High Temperature Solution," *J. of Crystal Growth*, 275-83 (1977).
10. T. Tamaki, H. Kaneda and N. Kawamura, "Magneto-optical Properties of (TbBi)₃Fe₅O₁₂ and its Application to a 1.5 Wideband Optical Isolator," *J. Appl. Phys.*, **70** [8] 4581-83 (1991).
11. H. Taakeuchi, S-I. Ito, I. Mikami and S. Taniguchi, "Faraday Rotation and Optical Absorption of Single Crystal of Bismuth-substituted Gadolinium Iron Garnet," *J. Appl. Phys.*, **44** [10] 4789-90 (1973).
12. K. Machida, *et al.*, "Magneto-optical Properties of Bi-substituted Epitaxial Rare-earth Iron Garnet Thick Films," *J. Appl. Phys.*, **61** [8] 3256-58 (1987).