

과냉도 및 기판회전조건 변화에 따른 YIG 단결정 후막의 성장

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

성균관대학교 신소재공학과

*전자부품연구원 광부품연구센터

**전자부품연구원 신뢰성평가센터

(2002년 4월 19일 접수; 2002년 4월 29일 승인)

Growth of YIG Thick Films by the Change of Supercooling and Substrate Rotation Speed

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

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

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

**Reliability and Failure Analysis Center, Korea Electronics Technology Institute, Pyungtaek 451-865, Korea

(Received April 19, 2002; Accepted April 29, 2002)

초 록

Liquid Phase Epitaxy(LPE)법을 사용하여 SGGG(111) 기판 위에 PbO/B₂O₃를 용제로 Yttrium Iron Garnet(Y₃Fe₅O₁₂, YIG) 후막을 성장하였다. 기판 회전속도와 과냉도 등의 성장변수가 YIG 후막의 결정성, 화학조성 그리고 성장속도에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 성장온도가 860~910°C까지 증가함에 따라 막의 FWHM 값은 감소하였고, 성장온도 910°C, 120 rpm의 시편회전속도에서 60 µm/h 이상의 높은 성장율을 나타내었다.

ABSTRACT

Pure-yttrium iron garnet(Y₃Fe₅O₁₂, YIG) thick films were grown from a PbO/B₂O₃ flux onto (111) SGGG substrate using liquid phase epitaxy. The effect of substrate rotation speed and supercooling on crystallinity, chemical composition and growth rate of the thick films was investigated. The FWHM of films decreased with increasing of growth temperature from 860 to 910°C. A substrate rotation speed of 120 rpm at 910°C lead to growth rates up to 60 µm/h.

Key words : YIG, Liquid phase epitaxy, Optical isolator

1. 서 론

최근에 마이크로파 회로 기술에서 소형화와 집적화가 가능한 평판회로를 사용하는 경향이 증가하고 있으며, 이런 추세에 부응하기 위해서 페라이트 소자들도 단결정이나 소결체의 사용뿐 아니라, 박막 재료 사용이 필요하게 되었다.^{1,2)} 특히, Yttrium Iron Garnet(Y₃Fe₅O₁₂, YIG)는 1960년을 전후로 새로운 페라이트 소재로 주목을 받기 시작하여 순수한 YIG와 Fe 이온을 다른 금속이온으로 치환시킨 YIG의 결정학적 및 자기적 성질이 연구되고 있으며, 유전 손실과 강자성 공명흡수 선폰이 매우 작은 재료로서, 마이크로파 회로에 사용되는 페라이트 소재로서의 이용가치로 인해 큰 관심을 모으고 있다.³⁻⁵⁾

초기에는 소자로의 응용을 위해 고도로 표면 연마된 벌크형 YIG 단결정이 사용되어 왔으나, 소자의 소형화, 집적화의 필요로 막 형태의 소자가 개발되었다. 이러한 YIG 단결정막을 성장시키기 위한 방법으로 sputtering,⁶⁾ Chemical Vapor Deposition(CVD),⁷⁾ Liquid Phase Epitaxy(LPE)⁸⁾ 등의 방법들이 보고 되고 있는데, sputtering의 경우 박막의 화학조성이 화합물 타겟의 조성과 다르게 나타나고 다결정으로 성장되기 쉽다는 단점이 있으며, CVD법의 경우 후막제조와 높은 광손실을 일으키는 단점을 가지고 있어 사용이 국부적으로 제한이 되고 있다. 그러나, LPE법의 경우 막의 조성 조절이 용이하고 성장 속도가 빠르며 두께 균일성이 우수하고 성장된 막의 결정질이 우수하다. 또한 마이크로파 통신용 소자에 YIG 막을 사용할 경우, 요구되는 막 두께는 통상 20-100 µm이며 optical isolator에 응용 시 200-400 µm의 후막이 요구되고 있어, LPE법이 대부분의 소자로 응용되는 YIG 막을 성

[†]Corresponding author : ytkim@mail.skku.ac.kr
Tel : 82-31-290-7388 Fax : 82-31-290-7371

장시키고 있다. 또한, 막 성장시 용제의 선택이 중요한 인자이며, 현재 사용되고 있는 용제로는 PbO/B_2O_3 , V_2O_5 , $BaO/BaF_2/B_2O_3$, MoO_3/Li_2O 등이 사용이 되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 LPE법으로 가장 일반적으로 사용되는 PbO/B_2O_3 를 용제로 사용하여 비자성체인 $(GdCa)_3(CaMgZr)_5O_{12}(SGGG)$ 위에 YIG 단결정 후막을 성장시켜 기판 회전속도와 성장시간이 막의 특성에 미치는 광학적 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 (111) 방위를 갖는 격자상수 12.496 Å의 가네트 $(GdCa)_3(CaMgZr)_5O_{12}(SGGG)$ 기판위에 단결정 가네트 $Y_3Fe_5O_{12}$ 후막을 LPE법으로 성장시켰다. 용질인 Y_2O_3 , Fe_2O_3 와 용매로 사용된 PbO , B_2O_3 를 원하는 화학식에 맞춰 칭량하여 24시간 건식 혼합을 한 후 백금도가 나에 넣고 포화온도보다 100°C 높은 1023°C에서 교반기를 사용하여 6시간 동안 균질화 한 후 20°C/h의 냉각속도로 용액을 냉각하여 성장온도까지 과냉시켰다. 기판의 세척은 trichloroethylene, acetone, methanol 그리고 D.I. water를 각각 10분간 초음파세척을 하였다. 세척된 기판을 용액에 담그기전 기판이 열 충격에 의해 파손되는 것을 방지하기 위하여 과냉각된 용액표면으로부터 10 mm 위치로 기판을 낮추어 약 10분간 유지시켜 기판의 온도를 용액의 온도와 유사하게 만든 후 기판을 용액에 침전 후 결정을 성장시킨다. 성장이 완료되면 단결정 막을 용액 위 10 mm 위치로 이동시켜 고속의 회전으로 막 표면

에 붙은 용액을 제거한 후 180°C/h의 속도로 냉각하였다. 상온으로 냉각된 가네트 결정은 결정 표면에 고속회전에 의해 제거되지 않은 용액은 질산용액에 담구어 제거하였다. 본 실험에 사용된 장비의 개략도는 Fig. 1과 같다. 성장된 박막의 두께와 표면상태는 Scanning Electron Microscopy(SEM) 분석을 이용하여 관찰하였다. X-ray 회절분석을 이용하여 단결정으로 성장하였음을 확인하였고, 성장된 YIG 단결정 박막의 격자변형 및 결정성을 Double Crystal Diffractometer(DCD)를 이용하여 Full Width Half Maximum(FWHM)을 측정하고 보다 면밀히 고찰하였다. 또한 성장된 막의 깊이에 따른 농도 분포와 막의 자기특성을 Electron Probe Micro Analysis(EPMA)와 Vibration Sample Magnetometer(VSM)을 통하여 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기판 회전속도가 막 특성에 미치는 영향

Fig. 2에는 성장온도가 910°C로 일정하고 성장시간이 1 시간일때, 기판의 회전속도에 따른 성장속도의 변화를 나타내었다. 회전속도가 60 rpm일때 24 $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 최저치를 나타내었고 회전속도가 증가할수록 성장속도가 증가하다가, 회전 속도가 120 rpm에서 성장속도가 60 $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 가장 컸고, 140 rpm에서는 26 $\mu\text{m}/\text{h}$ 까지 감소하였다. 이는 초기에는 회전속도가 증가할수록 용질의 이동이 빨라져 증착속도의 증가현상을 보이다가 120 rpm에서는 막의 성장속도를 결정하는 율속단계가 물질이동에서 표면반응으로 바뀌기 때문에 증가가 둔화되고 140 rpm에서는 성장속도가 증가하더라도 임계값이 존재하여 임계값 이상의 속도에서는 반대로 핵생성을 억제하여 성장속도를 저하시키는 요인으로 판단된다.

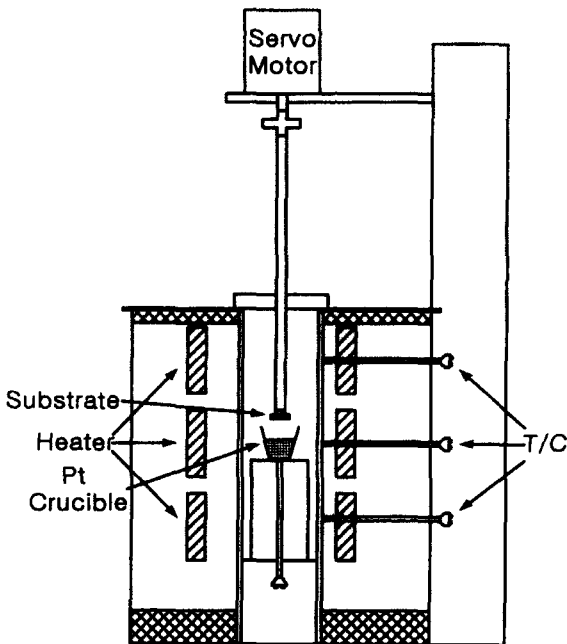


Fig. 1. A schematic diagram of the LPE equipment.

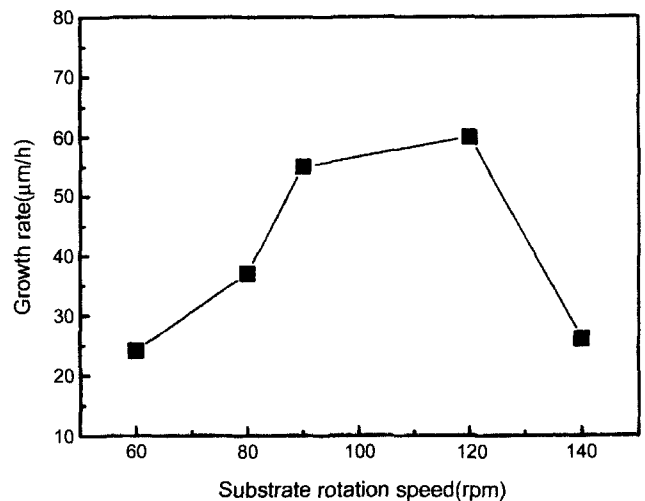


Fig. 2. Growth rate of YIG thick films with different substrate rotation speeds.

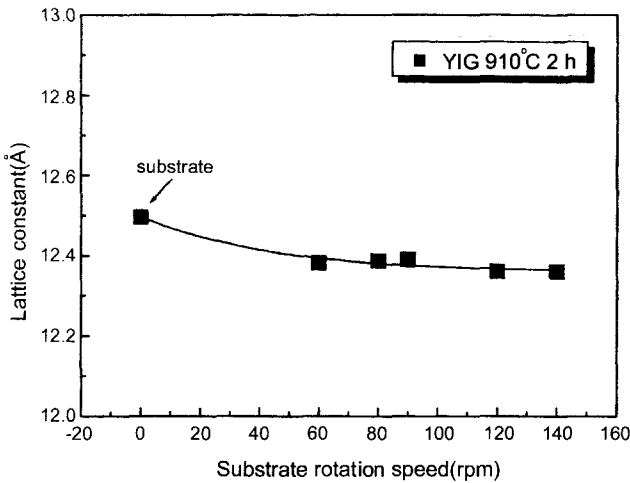


Fig. 3. Lattice constant of YIG thick films under different substrate rotation speeds.

Fig. 3에는 기판 회전속도에 따른 격자상수의 변화를 나타내었다. SGGG 기판의 격자상수는 12.496 Å이며 순수한 YIG의 경우 12.376 Å으로 보고되고 있다.⁹⁾ 기판 회전속도가 증가함에 따라 순수한 YIG의 격자 상수보다 증가된 값을 나타내었는데, 이는 Pb 이온들이 Fe 이온들과 치환된 것으로 사료되며, 이에 대한 자세한 결과는 EPMA 분석을 통하여 나타내었다. 이와 같이 혼입된 Pb 이온은 성장된 막의 격자상수를 증가시키고 일축 자기 이방성 상수값과 전기전도도를 변화시키며, 광흡수율을 증가시킨다. 따라서, 이와 같은 단점을 내포하고 있는 Pb 이온들의 혼입양을 줄이기 위해 800°C 이상의 온도에서 열처리하는 연구가 진행되고 있다.¹⁰⁾

Fig. 4는 성장온도 910°C에서 기판 회전속도 60 rpm으

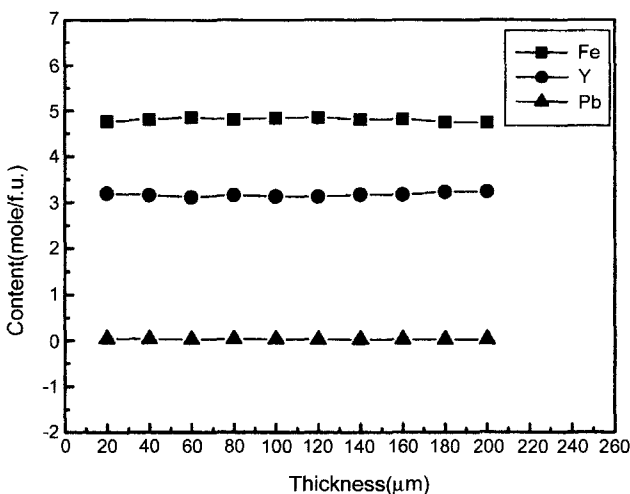


Fig. 4. EPMA content profiles of YIG thick films at 910°C, 60 rpm for 10 h.

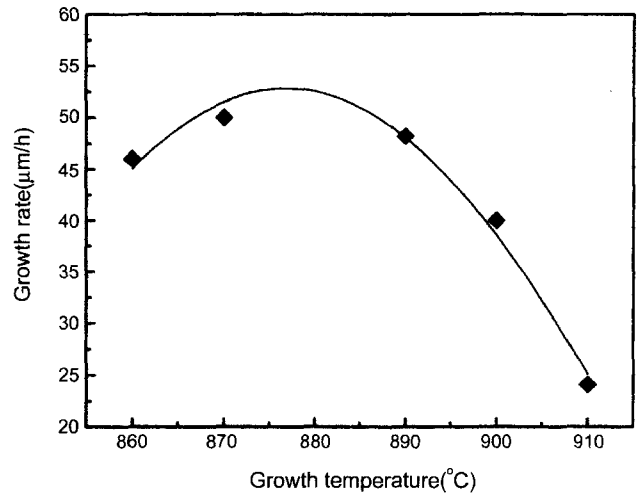


Fig. 5. Growth rate of YIG thick films under different growth temperatures.

로 10시간 동안 성장시킨 YIG 후막을 20 μm 간격으로 성장두께에 따른 농도 profile을 나타내었다. Y₃Fe₅O₁₂ 구조에서 O₁₂를 기준으로 Y, Fe, Pb 모두 깊이에 따라 일정한 값을 나타내었으며 미량의 Pb 이온들이 검출됨에 따라 Fig. 3에서 설명한 격자상수의 변화를 뒷받침 하고 있다. 이와 같은 Pb 이온의 검출은 성장전 Pb의 증발로 막에 성장되는 경우와 Fe와 치환하여 성장된 경우이며, 열처리를 통하여 Pb 이온들의 양을 절반 이상 감소시킬 수 있으리라 사료된다.

3.2. 성장온도가 막 특성에 미치는 영향

성장온도는 실제적으로 과냉각을 의미하며, 과냉각도는 용액의 포화온도와 성장온도의 차이를 말하는 값이지만 과포화도와 선형적인 관계를 갖는다. 성장온도 실험은 측정된 포화온도 923°C를 기준으로 63~13°C로 각각 과냉각하여 성장온도 860~910°C에서 회전속도를 60 rpm으로 고정한 후 성장시간 1 h 동안 YIG 단결정 박막을 성장하여 성장온도에 따른 성장율을 Fig. 5에 나타내었다. 성장온도가 증가함에 따라 성장율은 증가 후 감소하였으며 870°C에서 최고 48.2 μm/h의 성장율을 보였다. 이처럼 막의 성장율이 증가 후 감소하는 원인은 도가니 벽면에서 성장하는 미소결정(microcrystal)으로 인한 성장율의 감소와 용액의 과포화도가 상대적으로 낮기 때문에 일정두께 이상 성장하면 과고용했던 용질을 전부 소모하게 되기 때문이다. Fig. 6(a)와 (b)에는 기판 회전속도와 성장온도 변수 중 성장온도 910°C에서 기판회전속도 60 rpm으로 8시간 동안 성장시킨 255 μm 후막의 표면형상과 cross-section을 SEM 분석을 통하여 나타내었다.

Fig. 7은 막의 결정성을 조사하기 위해 X-ray를 이용한 Double Crystal Diffractometer(DCD) 분석을 (444)면을 회

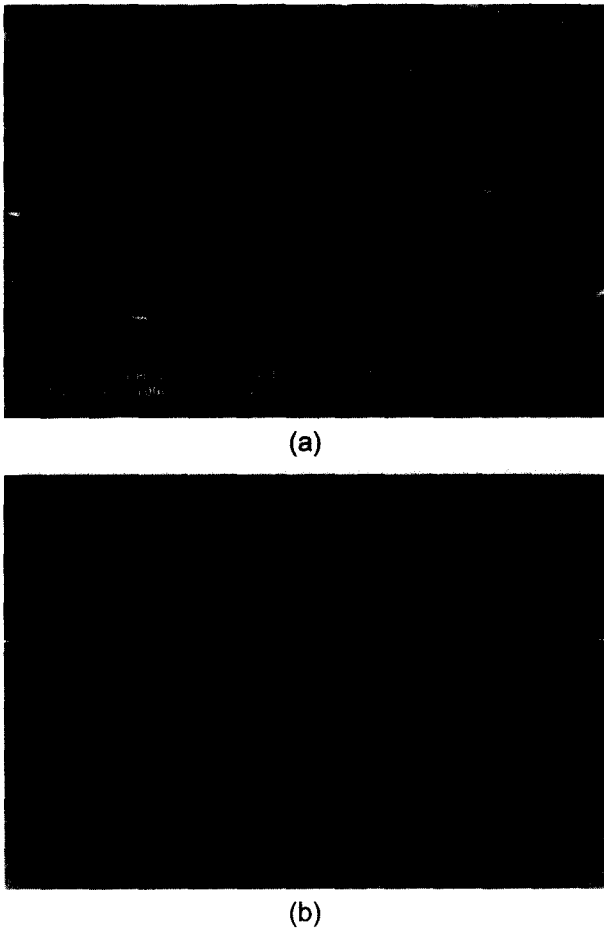


Fig. 6. SEM photographs of YIG thick films for (a) surface structure and (b) cross-section.

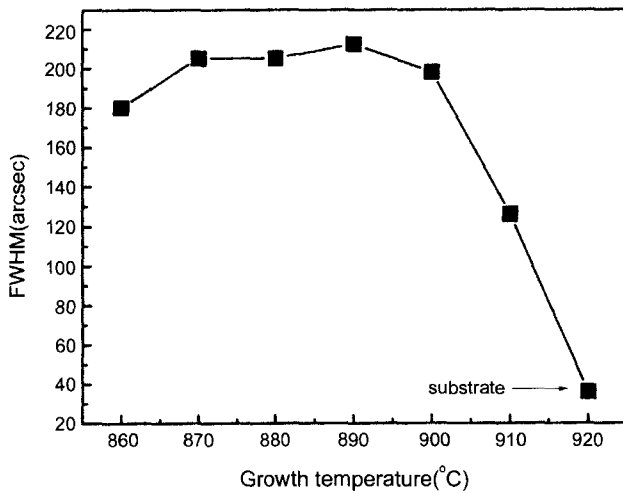


Fig. 7. DCD analysis of YIG thick films at various growth temperatures.

절면으로 하여 rocking curve 결과를 성장온도에 따라 FWHM 값을 나타내었다. FWHM 값은 성장된 YIG 단결정 막의 회전 X-ray peak의 폭을 측정하여 결정성을 정

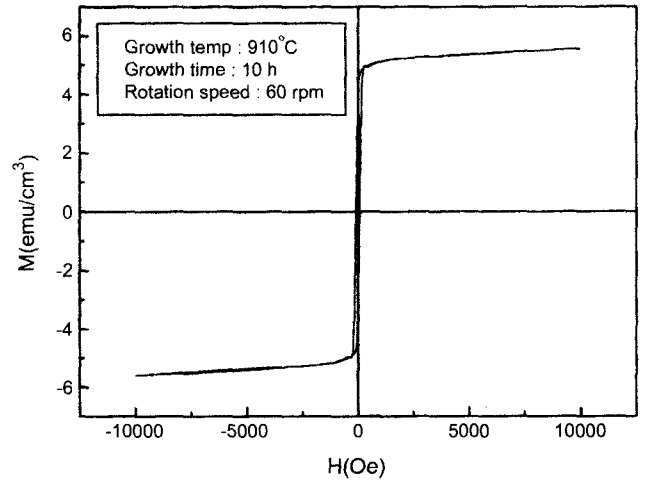


Fig. 8. Hysteresis curves of the YIG thick films at 910°C, 60 rpm and 10 h. The curve measured along the parallel direction.

성적으로 분석하는 방법인데, 일반적으로 FWHM 값이 작을수록 즉, peak 폭이 적을수록 결정성이 좋다고 할 수 있다. 성장온도가 증가할수록 FWHM 값이 감소하였으며 910°C에서 126 arcsec (1/3600)으로 정성적으로 결정질이 우수함을 확인하였다. Fig. 8은 Fig. 6에서 관찰된 고품질의 YIG 후막을 10시간동안 성장시켜 VSM 측정결과를 나타내었으며 1776 Gauss의 포화자화값을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 LPE법으로 YIG 후막을 성장시켰으며 optical isolator에 이용될 수 있는 고품질의 후막을 제작하였다. 최고 60 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 성장속도와 기판 회전속도의 변화에 따라 격자상수는 12.356~12.391 Å으로 변화하였으며, EPMA 분석결과 Pb 이온들이 Fe 이온들과 치환됨으로써 격자상수의 증가 원인을 규명하였다. 또한, 성장온도가 증가할수록 FWHM 값이 감소하였으며 910°C에서 126 arcsec으로 정성적으로 결정질이 우수함을 확인하였고 10 시간 동안 성장시킨 YIG 후막의 VSM 측정결과 1776 Gauss의 포화자화값을 나타내었다.

REFERENCES

1. R. F. Soohoo, "Microwave Magnetics," *Harper & Row Publishers*, ch. 9 (1985).
2. F. Bertant and F. Forrat, "Structure des Ferrimagnetiques des Terres Rares," *Compt. Rend.*, **242** 382-84 (1956).
3. A. Paoletti, "Physics of Garnet," *North-Holland Publishing Co.*, Amsterdam, 521-39 (1978).
4. C. L. Hogan, "Preparation of Polycrystalline Yttrium Iron Garnet Ceramics," *J. Bell. Syst. Tech.*, **31** 281-84 (1952).

5. M. Pardari-Horvath, A. Thavendrarajah and P. E. Wigen, "Ferrimagnetism of Diamagnetically Substituted and Charge Uncompensated Yttrium Iron Garnet," *J. Magn. Magn. Mater.*, **119** 193-204 (1993).
6. M. B. Park, B. J. Kim and N. H. Cho, "Microstructure and Magnetic Characteristic of Yttrium Iron Garnet Thin films Prepared by RF Magnetron Sputter(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [3] 293-300 (1999).
7. S. Okuji, *et al.*, "Effect of Microwave Ferrite on the Density Distribution of Microwave-superposed Inductively Coupled Plasma," *Vacuum*, **59** 686-92 (2000).
8. T. Aoyama, T. Hibiya and Y. Ohta, "A New Faraday Rotator Using a Thick Gd:YIG Film Grown by Liquid Phase Epitaxy and its Applications to an Optical Isolator and Optical Switch," *J. Light. Tech.*, **LT-1** [1] 280-85 (1983).
9. 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).
10. D. Y. Choi and S. T. Chung, "Annealing Behaviors of Lattice Misfit in YIG and La-doped YIG Films Grown on GGG Substrates by LPE Method," *J. Cryst. Grow.*, **191** 754-59 (1998).