

Sol-gel법에 의한 BiDy-철 석류석의 합성

박춘만* · 이상훈

서남대학교 물리학과, 전라북도 남원시 광치동 720, 590-711

김승훈

서남대학교 화학과, 전라북도 남원시 광치동 720, 590-711

장희동

한국지질자원연구원 자원활용연구부, 대전시 유성구 가정동 30, 305-350

(2003년 1월 6일 받음, 2003년 2월 3일 최종수정본 받음)

$Dy_xBi_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 가네트 박막을 sol-gel법의 일종인 Pechini법을 이용하여 Al_2O_3 , $Gd_3Ga_5O_{12}$ (111) 평면에 성장시켰다. 단일 조성의 $Dy_xBi_{3-x}Fe_5O_{12}$ 박막을 얻기 위한 열처리 온도는 기판의 종류에 의존하며, 박막과 같은 구조의 $Gd_3Ga_5O_{12}$ (111) 기판의 경우 Al_2O_3 기판을 사용한 경우에 비해 단일 조성을 얻기 위한 열처리 온도가 약 50 °C 감소함을 알 수 있었다. $Gd_3Ga_5O_{12}$ (111) 기판 위에 성장된 가네트 박막의 낱알들은 대부분 기판과 같은 [111] 방향으로 정렬하며, 이 경우 박막의 자기 이력 곡선은 5000 Oe 이상에서도 포화 자기화에 도달하지 못하는 것으로 확인되었다. 이러한 현상의 원인으로 회전 자기화 과정 (rotation magnetization process)에 의한 것으로 추정하였다. Pechini 법으로 성장시킨 $Dy_xBi_{3-x}Fe_5O_{12}$ 박막에서 단위 세포 당 최대 Bi 이온의 양은 2.0 이하임을 처음으로 확인하였고, 이는 LPE 법에 의해 성장된 단결정 가네트의 경우에 알려진 최대 Bi 이온의 양 2.3보다 작은 값이다.

주제어 : 자성 가네트 박막, DyBiIG, sol-gel법

I. 서 론

Bi 이온이 첨가된 자성 철 석류석 박막은 500 nm 근처의 단파장 대에서 큰 자기 광학적 효과로 인하여, 마이크로파 장치, 광 변조기와 같은 자기 광학적 응용 분야만 아니라 유망한 고밀도 광자기 기록 매체로 간주되고 있다[1-3]. 현재까지 자성 철 석류석의 박막 제조에는 일반적으로 단결정 박막을 성장시키기 위하여 LPE(liquid phase epitaxy)를 사용하고, 다결정 박막을 성장시키기 위하여 RF 스퍼터링법, 열분해법, CVD(chemical vapor deposition)와 sol-gel법을 이용한다[4, 5]. 이러한 여러 성장 방법 중 sol-gel법은 낮은 반응 온도를 갖는 등 제조 공정이 간편하여, 산화물 박막의 제조에 비교적 유용한 방법으로 알려져 있다. 예를 들어, 강유전체 박막을 sol-gel법으로 광범위하게 성장시키고 있으며, Bi가 함유된 가네트 박막의 경우 Matsumoto등이 Bi와 Al이 치환된 YIG를 sol-gel법으로 성장시켰다[4].

본 연구에서는 sol-gel법의 일종인 Pechini 방법으로 여러 가지 조성비의 $Dy_xBi_{3-x}Fe_5O_{12}$ (BiDyIG)을 성장시키고, 성장된 박막의 물리적 성질을 비교 연구하고자 한다.

전형적인 Pechini법에서는 일반적으로 필요한 금속 양이온

을 결합시키기 위하여 양이온을 구연산(citric acid: CA)을 이용하여 용액에 녹이고, 에틸렌글리콜(ethylene glycol: EG)을 용액에 첨가한다. 이러한 과정을 거치면 고온에서 CA와 EG 사이에 폴리에스테르화가 액체 용액 속에서 일어나 균일한 sol을 얻을 수 있으며, 결과적으로 금속 양이온들은 유기 물질 속에서 균일하게 분포하게 된다. 이와 같은 Pechini 과정에서 CA가 양이온을 결합시키는 매질로 사용되지만, CA는 Bi 이온을 강하게 묶지는 못한다는 것이 알려져 있다[7]. 그러나 EDTA(ethylene diamine tetraacetic acid)는 적절한 pH 농도에서 거의 대부분의 금속 이온을 묶을 수 있다는 것이 알려져 있으므로 본 연구에서는 양이온의 결합제로서 EDTA를 이용하였다.

철 석류석의 12면체 버금 살창에 들어가는 Bi 이온은 Fe-O-Fe 사이의 상호작용을 증가시킴으로서, 큐리 온도, Faraday 회전 등 자기적, 자기 광학적 효과에 매우 큰 영향을 미치며, 그 변화는 치환된 Bi 이온의 양에 비례하는 것으로 알려져 있다[8]. 그러나 12면체 버금 살창에 들어갈 수 있는 Bi 이온의 양은 제한되어 있고, LPE법으로 성장된 단결정 BiYIG인 경우 단위 날간 당 약 2.3개의 Bi 이온이 치환되는 것으로 알려져 있다[2]. 그러나 현재까지 sol-gel법으로 길러진 BiDyIG의 경우 최대 치환 가능한 Bi 이온의 양은 알려져 있지 않다. 따라서 본 실험에서는 BiDyIG 자성 석류석 박막에

*Tel: (063)620-0182, E-mail: cmpark@tiger.seonam.ac.kr

서 자기 광학적 효과에 긍정적으로 기여하는 Bi의 최대 치환량을 결정하고, 또한 sol-gel법에서 사용되는 기판과, 박막의 두께에 따른 물리적 성질의 변화를 살펴보고자 한다.

II. 실험 및 결과

2.1. (BiDy)₃Fe₅O₁₂ 용액의 합성

(BiDy)₃Fe₅O₁₂ 용액을 합성하기 위하여 99.9% Bi₂O₃, Dy₂O₃와 Fe(NO₃)₃·9H₂O를 이용하였으며, sol-gel 과정의 complexation/polymerization 제로서 EDTA와 EG를 이용하였다. 먼저 Fe³⁺의 농도가 1.2 M이 되도록 Fe(NO₃)₃·9H₂O를 증류수에 용해시켰다. Dy_xBi_{3-x}Fe₅O₁₂ (x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)의 조성비를 갖는 용액을 만들기 위하여 몰 비에 맞게 Bi₂O₃와 Dy₂O₃를 강한 질산에 가열하면서 녹였다. 질산을 식힌 후, 몰 비에 맞추어 Fe(NO₃)₃·9H₂O 용액을 섞음으로서 혼합 질산염 용액을 만들었다. EDTA를 암모니아수에 가열하면서 녹인 다음, 이미 만들어진 질산염 용액에 혼합하였다. 이 용액에 EG를 첨가하였으며, 본 실험에서는 EDTA와 양이온들의 몰 비는 1:1, EDTA와 EG의 몰비는 1:4를 유지했다.

만들어진 용액은 10시간 동안 reflux 시킨 후, 70°C에서 수분을 증발시켜 농축하였다. 얻어진 점성이 강한 sol 용액에 프로피온산을 첨가하여 용액을 희석시켰다. 수분의 일부를 증발시킴으로서 얻어진 sol은 큰 표면 장력을 갖게 되는데 여기에 프로피온산을 첨가하여 이러한 표면 장력을 감소시킴으로서 기판에 sol이 더 잘 도포되게 하였다. 본 실험에서는 이러한 과정을 거쳐 만들어진 sol 용액을 석영, Al₂O₃, 그리고 (111) 방향의 Gd₃Ga₅O₁₂(GGG) 기판에 spin coating법으로 도포하였다. spin coater의 회전 속도는 약 500 rpm이었으며, 도포된 sol 박막은 98°C에서 10분간 건조시킨 후, 450°C인

대기 중에서 한 시간 동안 preannealing 시켰다. 각기 다른 두께의 박막을 만들기 위하여 도포, 건조, 열처리 과정을 10회, 20회, 30회 반복하여 실시하였으며, 제작된 시료는 최종적으로 각각 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C에서 약 6시간 동안 열처리 하였다.

2.2. (BiDy)₃Fe₅O₁₂ 박막의 물리적 특성

성장되어진 박막의 결정학적 특성은 Cu-Kα선을 이용한 X선 회절(XRD) 실험을 통해 확인하였다. 박막의 조직은 전자 현미경(SEM)을 통해 관측하였고, VSM을 이용하여 상온에서의 자기적 특성을 조사하였다.

그림 1은 sol-gel법으로 Al₂O₃ 기판위에 길러진 Dy_{2.0}Bi_{1.0}Fe₅O₁₂ 가네트 박막의 XRD 자료이다. 700°C 이하에서 열처리 된 박막의 경우, 가네트 상이 대부분을 차지하지만 2θ = 33.1°에서 나타나는 DyFeO₃ 등 다른 상에 의한 peak도 혼재하고 있음을 알 수 있다. 750°C 이상에서 열처리한 경우 가네트 외의 다른 상에 의한 peak는 거의 관찰되지 않으며, 따라서 단일 상의 가네트 박막을 얻었음을 알 수 있다. 또한 XRD 자료상의 주 극대치는 가네트의 (420)면에 의한 2θ = 32.3°에서 관측되었고, 이는 Ma의 연구에서 이미 보고 된 바와 같다[6]. 그림 2는 (111) 방향의 GGG 기판 위에 길러진 Dy_{2.0}Bi_{1.0}Fe₅O₁₂ 가네트 박막의 X선 회절 자료이다. 이로부터 Al₂O₃ 기판위에 길러진 박막과는 달리 700°C에서 열처리 한 경우에도 단일 가네트 상을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 이는 기판의 종류에 따라 단일 가네트 상이 형성되는 열처리 온도가 달라짐을 의미한다. 즉, 기판을, 성장된 박막의 결정 구조와 비슷한 격자 상수를 갖는 GGG로 사용할 경우 다른 구조의 기판을 사용했을 경우보다 결정 성장 온도가 약 50°C 감소함을 알 수 있다. 또한 (111) 방향의 GGG 기판 위에 길러진 가네트

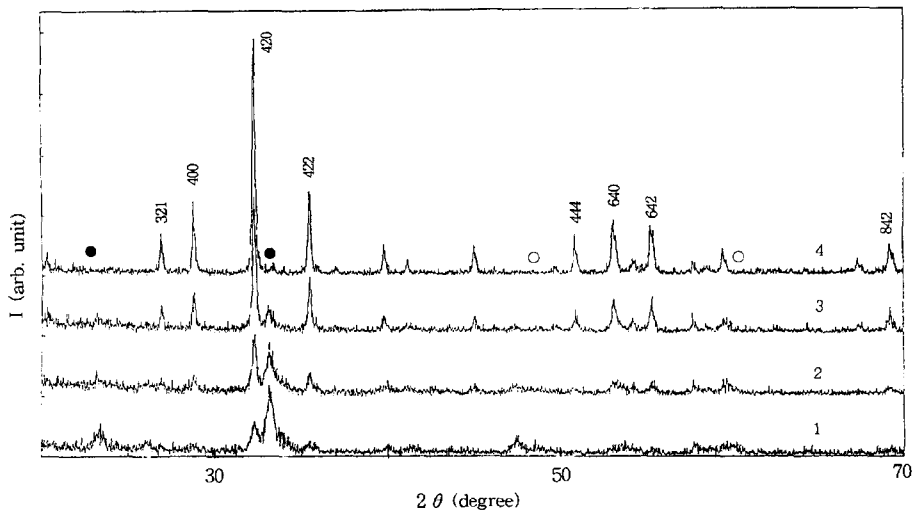


Fig. 1. XRD of Dy_{2.0}Bi_{1.0}Fe₅O₁₂/Al₂O₃ substrate (annealing temperature : 1-600°C, 2-650°C, 3-700°C, 4-750°C; ●-DyFeO₃, ○-α-Fe₂O₃).

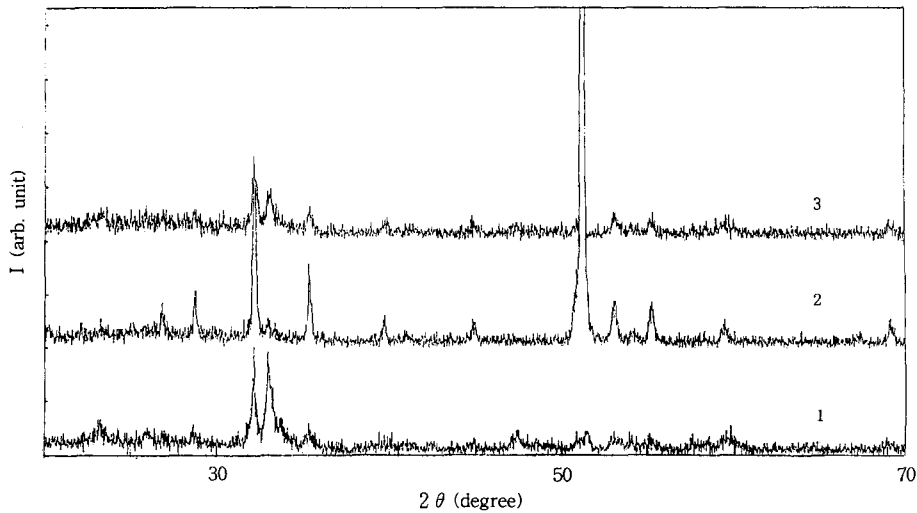


Fig. 2. XRD of $Dy_{2.0}Bi_{1.0}Fe_5O_{12}/GGG$ substrate (annealing temperature : 1-600 °C, 2-700 °C, 3-650 °C).

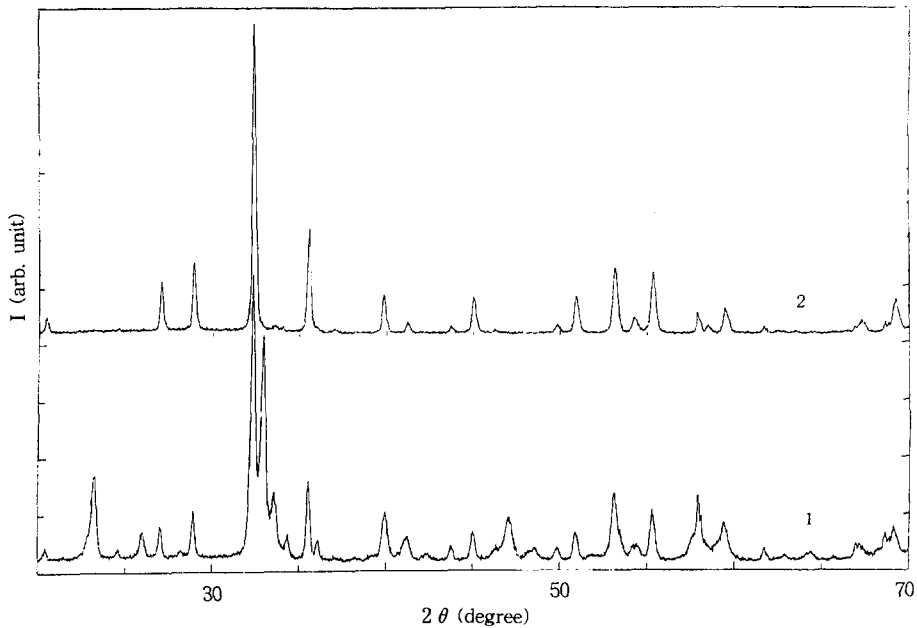


Fig. 3. XRD of $Dy_xBi_{3-x}Fe_5O_{12}/Al_2O_3$ substrate (1-x = 1.0, 2-x = 1.5 : annealing temperature 750°C).

박막의 경우 주 극대치는 $2\theta = 51.5^\circ$ 에서 나타나는데 이는 가네트의 (444)면에 의한 회절 극대로 알려져 있으며[6], 따라서 길러진 가네트 박막은 기판과 같이 주로 [111] 방향으로 성장되었음을 알 수 있다. LPE법으로 성장 되어진 단결정 희토류-철 가네트의 경우, 단위 격자에 들어갈 수 있는 최대 Bi 이온의 수는 2.3 정도로 알려져 있으며 이러한 Bi에 의한 희토류 이온의 치환은 큐리 온도를 상승시키고 2.5-4.5 eV의 에너지 영역에서 Faraday 효과를 증가시키는 등 자기적, 자기광학적 효과에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그림 3은 Al_2O_3 기판위에 sol을 도포한 다음 750 °C에서 열처리한 $Dy_{1.5}Bi_{1.5}Fe_5O_{12}$ 와 $Dy_{1.0}Bi_{2.0}Fe_5O_{12}$ 가네트 박막의

XRD 자료이다. $Dy_{2.5}Bi_{0.5}Fe_5O_{12}$ 박막과 $Dy_{2.0}Bi_{1.0}Fe_5O_{12}$ 박막의 XRD 자료는 $Dy_{1.5}Bi_{1.5}Fe_5O_{12}$ 박막의 XRD 자료와 거의 같은 형태를 보이며, $Dy_{1.5}Bi_{1.5}Fe_5O_{12}$ 조성의 sol로부터 형성된 박막은 $2\theta = 32.3^\circ$ 에서 주 극대치가 나타나는 단일 가네트 상이 형성되나, $Dy_{1.0}Bi_{2.0}Fe_5O_{12}$ 조성의 sol로부터 만들어진 박막에서는 $\alpha-Fe_2O_3$, Bi_2O_3 등 다른 여러 가지 상이 형성됨을 알 수 있다. 따라서 Pechini법에 의한 DyBiIG의 합성의 경우 단일 가네트 상을 얻을 수 있는 최대 Bi의 양은 LPE법에 의한 단결정의 경우보다 적은 2.0 Bi atom/unit cell 이하임을 알 수 있으며, 이는 Matsumoto 등이 보고한 유리 기판위에 BiAl:YIG를 sol-gel법으로 성장시킨 경우 단일

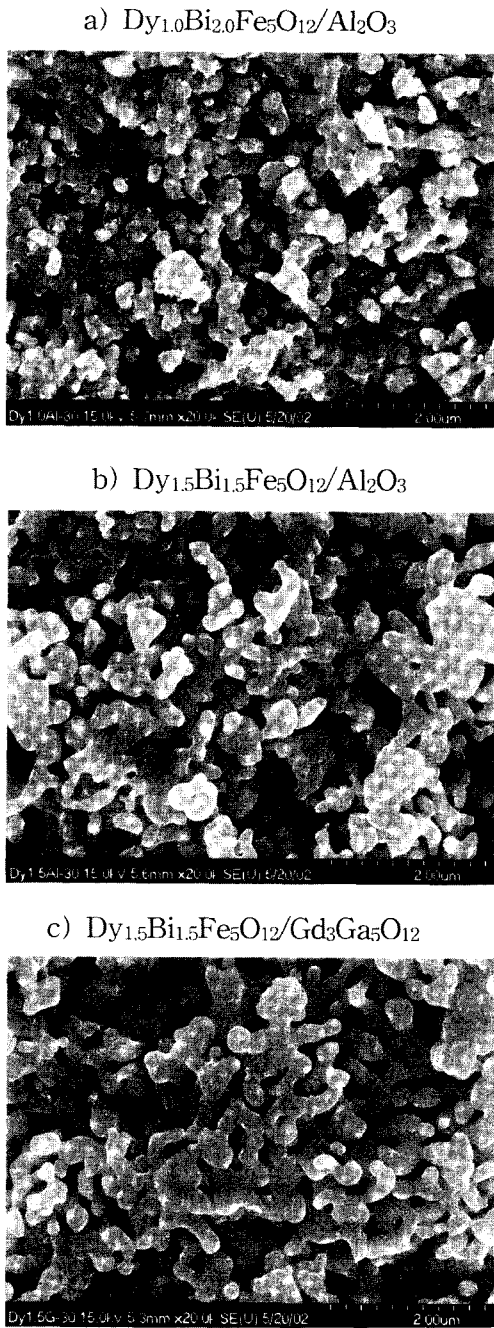


Fig. 4. SEM of $Dy_xBi_{3-x}Fe_5O_{12}$. a) $Dy_{1.0}Bi_{2.0}Fe_5O_{12}/Al_2O_3$ substrate, b) $Dy_{1.5}Bi_{1.5}Fe_5O_{12}/Al_2O_3$ substrate, c) $Dy_{1.5}Bi_{1.5}Fe_5O_{12}/GGG$ substrate.

상이 형성되는 최대 Bi 함유량 2.0 Bi atom/unit cell과 거의 같은 값을 알 수 있다[9].

그림 4의 a)와 b)는 각각 Al_2O_3 기판위에 길러진 $Dy_{1.0}Bi_{2.0}Fe_5O_{12}$ 와 $Dy_{1.5}Bi_{1.5}Fe_5O_{12}$ 의 SEM 사진이다. 성장된 $Dy_{1.0}Bi_{2.0}Fe_5O_{12}$ 의 낱알의 크기는 $Dy_{1.5}Bi_{1.5}Fe_5O_{12}$ 의 낱알 크기보다 비교적 작음을 알 수 있다. 그림 c)는 GGG (111) 평면에 길러진 $Dy_{1.5}Bi_{1.5}Fe_5O_{12}$ 의 사진으로서 Al_2O_3 기판 위

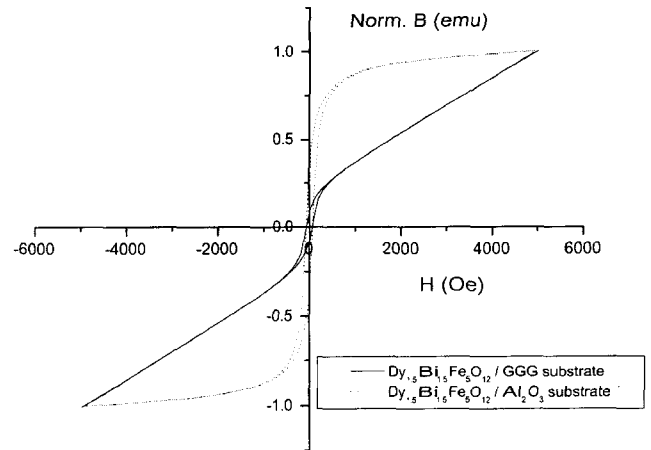


Fig. 5. Magnetic Hysteresis Curve of $Dy_{1.5}Bi_{1.5}Fe_5O_{12}$ (1- Al_2O_3 substrate, 2-GGG substrate).

에 길러진 $Dy_{1.5}Bi_{1.5}Fe_5O_{12}$ 의 낱알 크기와 형태에서 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이로부터 길러진 박막에서의 낱알 크기는 기판의 종류보다 조성비에 강하게 의존하며, Bi 이온의 치환량이 많을수록 낱알 크기가 작아짐을 확인할 수 있다.

그림 5의 a)와 b)는 각각 Al_2O_3 와 GGG (111) 평면에 길러진 $Dy_{1.5}Bi_{1.5}Fe_5O_{12}$ 의 상온에서의 자기 이력 곡선이다. 두 박막의 보자력(coercive force)은 약 70 Oe 정도로 비슷한 값을 보이나 자기 이력 곡선은 다른 특성을 보인다. 특히 GGG (111) 평면에 길러진 박막의 경우 외부 자기장의 세기를 5000 Oe 까지 증가시켜도 포화 자기화에 도달하지 않고 자기화 곡선이 계속 증가함을 알 수 있으며, 이러한 현상은 $Dy_{2.0}Bi_{1.0}Fe_5O_{12}$ 박막의 자기 이력곡선에서도 관측된다. 이는 기판을 따라 [111] 방향으로 주로 정렬한 $Dy_{1.5}Bi_{1.5}Fe_5O_{12}$ 의 낱알들은 [111] 방향과 다른 방향의 easy axis를 가지고 있으며, 외부 자기장의 세기가 0 Oe로부터 증가함에 따라, 처음에 임의의 방향으로 배열하였던 자기 모멘트가 easy axis를 따라 배열한 다음 외부 자기장의 세기가 점차 강해짐에 따라 자기화의 방향이 외부 자기장과 나란한 방향으로 점차 이동하는 회전 자화 과정(rotation magnetization process)이 일어나는 것으로 추정된다.

III. 결 론

본 연구에서는 $Dy_xBi_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$)의 가넷 박막을 Pechini법을 이용하여 석영, Al_2O_3 와 GGG (111) 평면에 성공적으로 성장시켰다. 단일 $Dy_xBi_{3-x}Fe_5O_{12}$ 박막을 얻기 위한 열처리 온도는 기판의 종류에 의존함을 확인하였으며, Al_2O_3 를 기판으로 사용할 경우 750°C, 박막과 같은 결정 구조를 갖는 GGG (111) 평면을 기판으로 사용할 경우 Al_2O_3 기판의 경우보다 약 50 °C 감소한 700 °C의 열처리

온도를 가지며, 이때 성장된 박막의 낱알은 대부분 [111] 방향으로 정렬함을 알 수 있었다. 이렇게 [111] 방향으로 정렬한 낱알들은 (111) 방향과 다른 magnetic easy axis를 가지고 있으며, 외부 자기장의 세기가 300 Oe보다 강해짐에 따라 자기화의 방향이 외부 자기장과 나란한 방향으로 점차 이동하는 회전 자화 과정이 발생하고, 5000 Oe이상에서도 자기화의 세기가 포화 자기화에 도달하지 않고 계속 증가하는 것을 확인하였다. Pechini 법으로 성장된 $Dy_xBi_{3-x}Fe_5O_{12}$ 박막의 경우 자기 광학적 효과에 큰 영향을 미치는 단위 세포 당 최대 Bi 이온의 양은 LPE 법에 의한 단결정의 경우보다 적은 2.0 Bi atom/unit cell 이하임을 알 수 있고, 이는 유리 기판위에 BiAl:YIG를 sol-gel 법으로 성장시킨 경우의 최대 Bi 함유량 2.0 Bi atom/unit cell 이하와 거의 같은 값인 것을 확인할 수 있었다. 또한 성장된 $Dy_xBi_{3-x}Fe_5O_{12}$ 박막의 낱알은 기판의 종류와 박막의 두께에 관계없이 조성이 같을 경우 낱알의 크기와 모습이 유사하며, 조성이 다를 경우 Bi 함량이 많을

수록 낱알의 크기가 감소함을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] M. H. Kryder, Annu. Rev. Mater. Sci. **23**, 411(1993).
- [2] P. Hansen, W. Tolksdorf, K. Witter and J. M. Robertson, IEEE Trans. Mag. **MAG-20**, 1099(1984).
- [3] M. Pal and D. Chakravorty, Physica E 5, 200 (2000).
- [4] K. Matsumoto, S. Sasaki, K. Haraga, K. Yamaguchi, T. Fujii and Y. Asahara, J. Appl. Phys. **72**, 2467(1992).
- [5] X. Ma J. Mat. Sci. Mater. Electron. **11**, 351(2000).
- [6] X. Ma, Mat. Lett. **43**, 170(2000).
- [7] J. Fransaer, J. Appl. Phys. **65**, 3277(1989).
- [8] A. Paoletti, Physics of Magnetic Garnet, North-Holland, Amsterdam (1978).
- [9] K. Matsumoto, K. Yamaguchi, A. Ueno and T. Fujii, IEEE Trans. J. Mag. Jpn. **TJMJ-6**, 15(1991).

The Growth of Magnetic DyBiIG by sol-gel Method.

C. M. Park* and S. H. Lee

Dept. of Physics, Seonam University, Namwon, 590-711, Korea

Seung Hoon Kim

Dept. of Chemistry, Seonam University, Namwon, 590-711, Korea

Hee Dong Jang

Minerals Utilization and Materials Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 30 Kajungdong Yusongku Daejeon, 305-350, Korea

(Received 6 January 2003, in final form 3 February 2003)

We have grown $Dy_xBi_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) magnetic garnet thin films upon Al_2O_3 and GGG substrate using Pechini process. The annealing temperature to get single phase $Dy_xBi_{3-x}Fe_5O_{12}$ garnet is dependent on substrate, i.e. the annealing temperature for GGG substrate is 50 °C lower than that for Al_2O_3 substrate. The grains of garnet thin film grown on GGG (111) plane align along [111] direction, and in this case the hysteresis curve does not saturate up to $H = 5000$ Oe. We attribute this phenomenon to rotation magnetization process. The maximum amount of Bi substitution in polycrystalline $Dy_xBi_{3-x}Fe_5O_{12}$ thin film prepared by Pechini process is restricted to 2.0 Bi atom/unit cell, and this value is less than that in single garnet crystal grown by LPE method.

Key words : magnetic garnet thin film, DyBiIG, sol-gel