

YIG, Bi:YIG, TbBi:YIG 단결정 후막의 성장과 특성

윤석규[†] · 김근영 · 김명진* · 이형만* · 김희경* · 윤대호

성균관대학교 신소재공학과

*전자부품연구원 광부품연구센터

(2003년 4월 18일 접수; 2003년 5월 28일 승인)

Growth and Characteristics of YIG, Bi:YIG, TbBi:YIG Single Crystal Thick Films

Seok-Gyu Yoon,[†] Geun-Young Kim, Myoung-Jin Kim,* Hyung-Man Lee,*
Whe-Kyung Kim,* 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

(Received April 18, 2003; Accepted May 28, 2003)

초 록

Y₃Fe₅O₁₂(YIG), Bi:Y₃Fe₅O₁₂(Bi:YIG), TbBi:YIG를 (GdCa)₃(GaMgZr)₅O₁₂(SGGG)기판 위에 Liquid Phase Epitaxy (LPE)법으로 단결정 후막을 성장시켰다. 기판회전속도, 과냉도, 성장시간을 고정하여 치환되는 원소의 종류와 양에 따라 가네트 단결정의 격자상수, Bi 치환양, 표면형상, 자기적 특성을 조사하였다. TbBi:YIG 조성의 경우 격자상수는 12.500 Å으로 기판의 격자상수인 12.496 Å에 근접하게 나타났으며, 포화자계는 150 Oe로 향상된 결과가 나타났다.

ABSTRACT

The single crystalline thick films of Y₃Fe₅O₁₂(YIG), Bi:Y₃Fe₅O₁₂(Bi:YIG), (TbBi)₃(FeAlGa)₅O₁₂ (TbBi:YIG) were grown on (GdCa)₃(GaMgZr)₅O₁₂ (SGGG) by Liquid Phase Epitaxy (LPE). The change of lattice mismatch, Bi concentration, characteristic of magnetic and surface morphology were investigated in the thick film growth as a function of species and amount of chemical element, while substrate rotation speed, supercooling and growth time were kept constant. It was observed that the lattice constant of garnet single crystalline thick films of TbBi:YIG (12.500 Å) is closed to the one of the substrate (12.496 Å). Besides magnetic field of saturation exhibits excellent results (150 Oe).

Key words : Garnet, Bi, TbBi:YIG, LPE, SGGG

1. 서 론

이트륨 철 가네트(Yttrium Iron Garnet : YIG)는 일반적으로 R₃Fe₅O₁₂ 화학식으로 표시되며 입방정계 결정구조에 속하는 물질이다. 또한 YIG는 I_{ahd} 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 초고주파대역에서의 isolator, tuned band-pass filter, S/N enhancer 등

수동소자이다.⁵⁻⁷⁾ 수동부품에 응용 가능한 YIG 단결정 막은 비교적 두꺼운 결정막이 필요하므로 sputtering, Chemical Vapor Deposition (CVD), Molecular Beam Epitaxy (MBE), Pulsed Laser Deposition (PLD) 등과 달리 Liquid Phase Epitaxy (LPE)의 방법으로 제작되고 있다.⁸⁾ LPE 방법은 결정막의 조성조절이 용이하고, 성장속도가 빠르며, 성장된 단결정 막의 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 치환양이 많을수록 동일한 회전각을 얻기 위하여 필요한 결정의 두께를 줄일 수 있으므로 Bi 치환양을 증가시킬 수 있는 연구가 필요하다.⁶⁾

용액의 조성이 일정한 경우 Bi 고용량은 과냉각에 비례한다.¹¹⁾ 따라서, 가네트 단결정 막의 성장속도가 과냉각의 크기에 비례한다면, 과냉각이 큰 상태에서 가네트

[†]Corresponding author : Seok-Gyu Yoon

E-mail : irisyon@lycos.co.kr

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

단결정을 성장시킨다면 성장시간을 단축시킬 수 있을 것이다. 그러나 과냉각의 크기와 플럭스로 사용되어지는 Pb가 결정내로 치환되는 양은 비례한다. PbO/B₂O₃ 용매를 사용하여 PbO/B₂O₃/Bi₂O₃ 변화에 따른 가네트 후막의 성장속도, 표면형상, 특성에 관해 연구된 자료도 없다. 따라서, Bi가 고용된 가네트 후막의 성장속도와 후막의 특성을 밝혀려면 용액의 조성을 체계적으로 변화시키면서 성장온도와 성장시간 의존성, 성장된 결정의 특성등을 알아야 한다.

따라서 본 연구에서는 가네트 박막 성장에 사용되오던 LPE 법을 사용하여 Bi 고용량이 높고 두께 600 μm 이상의 후막 가네트를 성장시킬 수 있는 실험조건을 확립하고자 하는 연구를 수행하였다. 즉, YIG, Bi:YIG, TbBi:YIG 조성의 후막을 성장하는데 치환되는 원소의 종류와 Bi₂O₃의 양을 변화시켜 용액의 특성, 가네트 결정의 성장속도, 표면형상, 자기적 효과, 결정성을 비교하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 (111) 방위를 갖는 격자상수 12.496 Å의 단결정 가네트 (GdCa)₃(CaMgZr)₅O₁₂ (SGGG) 기판위에 단결정 가네트 후막을 Liquid Phase Epitaxy(LPE)법으로 성장시켰다. 성장장비의 계략도는 Fig. 1에 나타내었으며, 발열부, 도가니 지지부, 회전부, 기관홀더로 구성되어 있다. 발열부는 외경 15 cm의 알루미늄 튜브 외벽에 SiC 발열체를 3구간으로 나누어 설치하였으며, 발열체는 개별적으로 동작이 가능하도록 각 구간마다 온도 조절기로서 제어 가능하도록 제작하였다. 백금 도가니(crucible)는 용

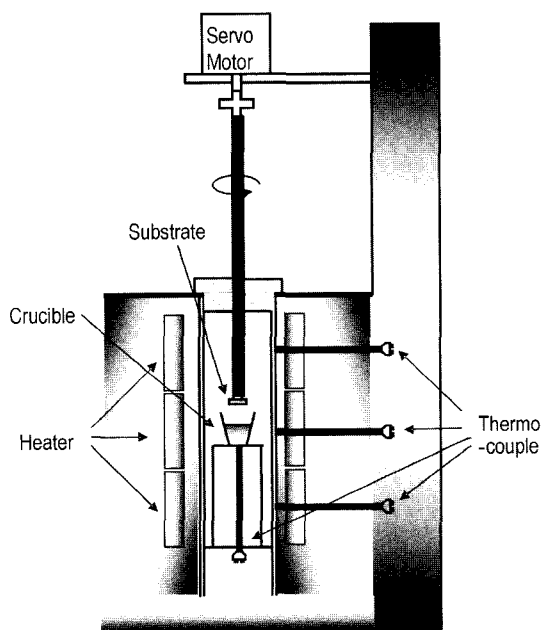


Fig. 1. Schematic diagram of LPE furnace.

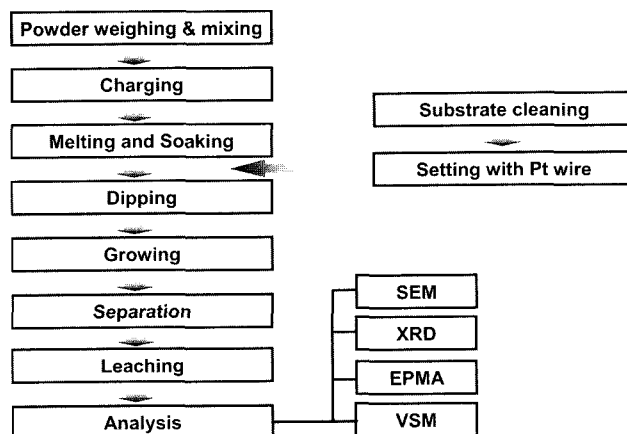


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

적 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. Fig. 2는 가네트 후막 단결정 성장의 실험 공정도를 나타내었다.¹²⁾

가네트 단결정 후막과 기관간의 격자상수 불일치를 조사하기 위하여 Double Crystal Diffractometer (DCD)로 측정하였고, 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 조성분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

LPE 방법에 의한 YIG 단결정 성장은 공정상에 많은 변수가 존재하나 일단 용액의 조성이 선정되면, LPE 공정의 특성상 성장온도(과냉도)와 기관의 회전속도가 단결정 박막의 성장속도와 결정성을 좌우한다. 본 연구에서는 성장온도에 따른 성장조건과 치환되는 원소의 종류와 양을 변화하여 보다 우수한 가네트 단결정 후막 성장조건을 확립하고자 하였으며, 성장된 YIG 단결정 후막의 특성을 조사, 비교하였다.

Table 1은 본 연구에서 수행한 실험조건을 나타내었다. R값의 범위 S. L. Blank¹³⁾에 의해서 정의된 가네트상이 정출될 수 있는 범위내에 위치시켰으며 과냉각(ΔT: 포화온도-성장온도)을 55°C로 일정하게 유지하였다. R1은 철과 희토류 원소의 비를 나타내며, R1 값이 증가함에 따라 포화온도가 증가하는 경향을 나타낸다. R2 값은 철과 자성을 바꾸기 위해 철자리에 치환해 들어가는 갈륨이나 알루미늄의 비를 나타내며, R3 값은 레드옥사이드와 보레이트와의 비로, R3 값이 감소할수록 즉, 보레이트의 함량이 증가할 수록용액의 포화온도는 낮아지고 가네트의

Table 1. Melt Compositions of $Y_3Fe_5O_{12}$, $(YBi)_3Fe_5O_{12}$, $(TbBi)_3$, $(FeAlGa)_5O_{12}$ Employed (Molar Ratio)

	$Y_3Fe_5O_{12}$	$(YBi)_3Fe_5O_{12}$	$(TbBi)_3$ $(FeAlGa)_5O_{12}$
$R_1 = Fe_2O_3 : R_2O_3$	13.59	15.6	17.56
$R_2 = Fe_2O_3 : Ga_2O_3(Al_2O_3)$	-	-	10.7
$R_3 = PbO : B_2O_3$	14.24	10.0	15.59
$R_4 = Garnet : Total Solution$	0.09	0.103	0.07
Saturation temperature (°C)	923	905	805
Growth temperature (°C)	868	850	750

안정영역은 넓히지만, 용액의 점도는 증가한다. R4 값은 용액내 용질의양을 나타내며 대략 8%가 적당하다고 알려져 있으며, 이 값이 증가할수록 결정화 수율은 증가하나, 용액의 포화온도가 상승한다는 단점이 있다.¹³⁾

Fig. 3은 일정한 $\Delta T=55^\circ C$, 2h 성장 조건에서 YFe_5O_{12} , $(YBi)_3Fe_5O_{12}$, $(TbBi)_3(FeAlGa)_5O_{12}$ 조성으로 성장된 결정의 성장속도 변화를 나타내었다. YIG, Bi:YIG, TbBi:YIG의 성장속도는 각각 51, 40.5, 15 $\mu m/h$ 으로 나타나 치환된 원소의 종류가 많아질수록 성장속도가 둔화되었다.

Fig. 4는 garnet 결정을 단면 연마하여 기판에서 성장된 결정방향으로 20 μm 간격을 두고 EPMA 분석한 결과를 나타내었다. Fig. 4(a)~(c)에서 YIG, Bi:YIG, TbBi:YIG의

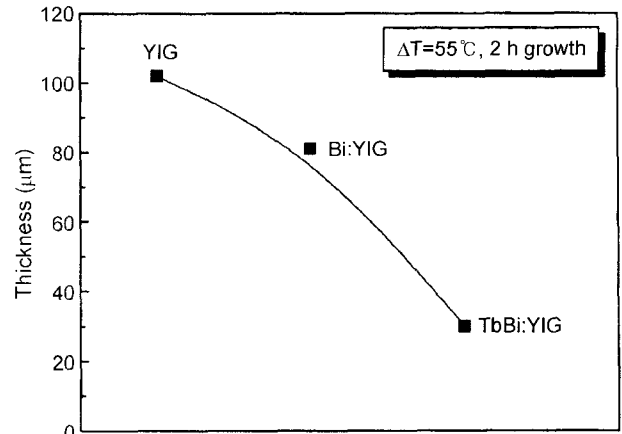


Fig. 3. Change of growth rate for $Y_3Fe_5O_{12}$, $(YBi)_3Fe_5O_{12}$, $(TbBi)_3(FeAlGa)_5O_{12}$ films grown from the flux melts at $\Delta T=55^\circ C$, 60 rpm and 2 h.

경우 Bi를 제외한 원소는 결정이 성장함에 따라 치환된 양의 변화가 거의 없으나, Fig. 4(d)에 나타나듯 Bi:YIG와 TbBi:YIG 경우 성장두께가 증가(성장시간이 증가)함에 따라 성장되는 결정내로 치환되는 Bi 이온의 함량은 감소하였다. Fig. 4(a)와 (b)를 비교하면 Bi 이온은 산소의 12면체 공극인 Y 자리에 치환되는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 4(b)와 (c)에서 Tb 이온은 산소의 12면체 자리에 치

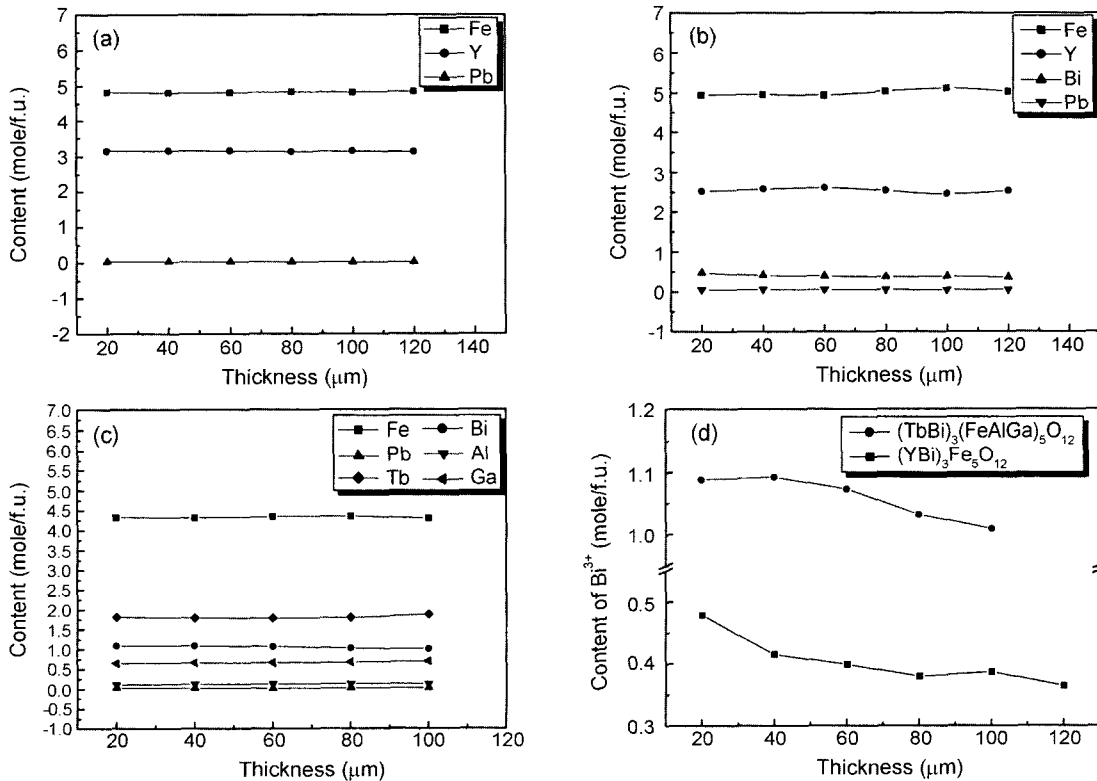


Fig. 4. EPMA content profile of (a) $Y_3Fe_5O_{12}$, (b) $(YBi)_3Fe_5O_{12}$, (c) $(TbBi)_3(FeAlGa)_5O_{12}$, and (d) Bi content of $(YBi)_3Fe_5O_{12}$, $(TbBi)_3(FeAlGa)_5O_{12}$ garnet films grown at $\Delta T=55^\circ C$, 60 rpm and 2 h.

환되며, Al, Ga 이온은 산소의 8면체와 4면체 자리인 Fe 자리에 치환되는 것을 알 수 있다. 결정내 치환되는 Bi의 함량은 Bi:YIG의 경우는 0.4 mole/f.u.인데 반하여 TbBi:YIG는 1.03 mole/f.u.로 월등히 높게 나타났다. Bi 이온의 치환량은 과냉도와 밀접한 관계가 있지만, 결정내로 치환되는 원소의 종류에 따라 Bi 이온의 치환량이 결정된다. 본 실험에서는 과냉도를 고정하였기에 성장될 때 결정내로 치환해 들어가는 원소의 종류에 따라 Bi의 치환량이 변하였다. YIG, Bi:YIG에 비해 TbBi:YIG가 Tb, Ga, Al 등의 원소에 의해 좀더 많은 양의 Bi 이온이 결정내로 치환되었다.

Table 2는 $Y_3Fe_5O_{12}$, $(YBi)_3Fe_5O_{12}$, $(TbBi)_3(FeAlGa)_5O_{12}$ 가네트 단결정 후막을 Table 1의 조성에 따라 성장하여 DCD를 측정 한 결과이다. 성장된 결정을 20° 에서 120° 까

지 θ - 2θ 스캔을 하면 (444)면과 (888)면의 피크가 관찰된다. 낮은 면 지수의 피크 보다는 큰 면지수의 피크가 격자상수 계산시 보다 정확하기에 (888)면의 피크를 선택하여 격자상수를 계산하였다. 스캔 속도는 0.001° 를 0.2초 동안 검출하여 측정하였다. 피크의 위치로부터 격자상수는 YIG, Bi:YIG, TbBi:YIG 각각 12.389, 12.410, 12.500 Å으로 치환되는 원소의 종류와 Bi 이온의 결정내 치환되는 양이 증가함에 따라 결정의 격자상수가 증가하여 기관의 격자상수인 12.496 Å에 근접하는 것을 알 수 있다. 또한 결정성을 판단하기 위한 FWHM의 경우 YIG, Bi:YIG, TbBi:YIG 각각 219.6, 180.2, 118.8 arcsec로서 반가폭이 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, YIG에서 TbBi:YIG로 갈수록 기관과 성장된 결정간의 격자상수가 일치하는 결과와 반가폭의 감소는 결정성이 향상되었다고 할 수 있다.

Fig. 5는 Table 2에 제시된 조건으로 성장하여 플럭스를 제거한 후 결정의 표면 형상을 SEM으로 분석한 결과이다. 3개의 결정 표면에 모두 삼각형 pit을 관찰할 수 있다. 결정의 삼각형 pit의 크기가 YIG, Bi:YIG, TbBi:YIG으로 갈수록 점차 감소되어지고 표면형상도 매끄러워 지는 것을 관찰할 수 있었다. 기관의 표면형상과 삼각형 pit은 기관의 회전속도(용액의 흐름), 과냉도, 결정의 성장속도, 기관과 성장된 후막간의 격자상수 차이 등에 의해 결정되어진다.¹⁴⁾ 따라서 표면형상이 TbBi:YIG의 경우 기관과 막

Table 2. Lattice Constant and FWHM of YIG, Bi:YIG, TbBi:YIG

	2θ (888)	Lattice constant (Å)	FWHM (arcsec)
$(TbBi)_3(FeAlGa)_5O_{12}$	117.17	12.50	118.8
$(YBi)_3Fe_5O_{12}$	118.615	12.41	180.2
$Y_3Fe_5O_{12}$	118.981	12.389	219.6
Substrate (SGGG)	117.278	12.496	36

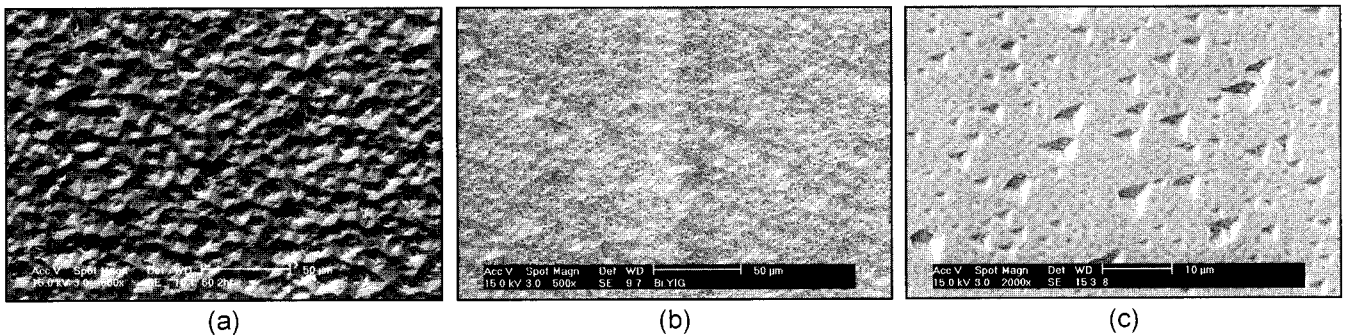


Fig. 5. Surface morphology of (a) $Y_3Fe_5O_{12}$, (b) $(YBi)_3Fe_5O_{12}$, and (c) $(TbBi)_3(FeAlGa)_5O_{12}$ films grown from the flux melts at $\Delta T=55^\circ C$, 60 rpm and 2 h.

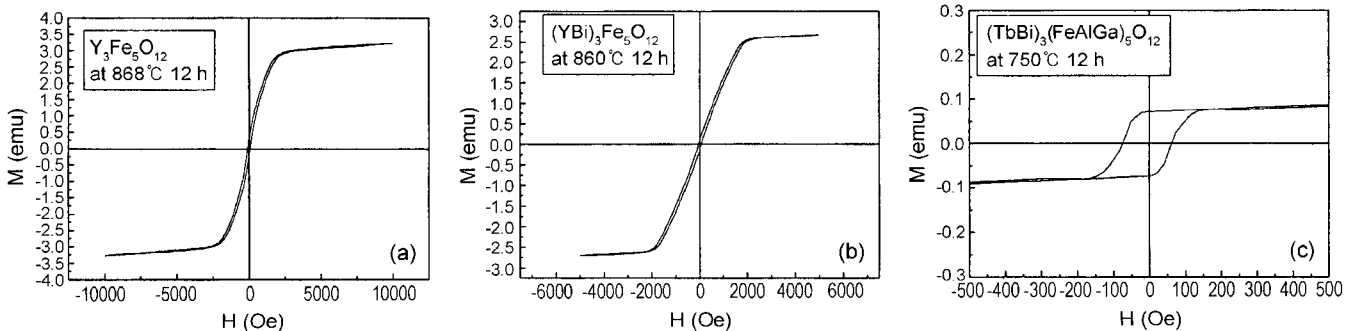


Fig. 6. VSM analysis, (a) $Y_3Fe_5O_{12}$, (b) $(YBi)_3Fe_5O_{12}$, and (c) $(TbBi)_3(FeAlGa)_5O_{12}$ films grown from the flux melts at $\Delta T=55^\circ C$, 60 rpm and 12 h.

간의 격자상수 차가 적고, 성장속도가 느리므로 성장되는 결정의 표면형상이 가장 우수하게 나타났다.

가네트 결정은 자기광학 효과를 이용한 페러데이 효과를 나타내는데, 페러데이 효과는 가네트 결정이 포화 수반되어야 한다. 따라서 실제 아이솔레이터는 가네트 결정을 포화시키기 위한 자석이 포함된다. 같은 자계를 내는 자석을 사용할 경우 가네트 후막의 포화자계의 크기가 작을수록 영구자석의 크기가 작아질 수 있다. Fig. 6은 $Y_3Fe_5O_{12}$, $(YBi)_3Fe_5O_{12}$, $(TbBi)_3(FeAlGa)_5O_{12}$ 가네트 단결정 후막을 Table 1의 조성에 따라 성장하여 VSM을 측정 한 결과이다. YIG, Bi:YIG, TbBi:YIG 각각 1800, 1500, 150 Oe로서 TbBi:YIG의 조성에서 포화자계 값이 현저하게 감소되었다.

4. 결 론

LPE법에 의한 가네트 후막 성장시 YIG, Bi:YIG, TbBi:YIG 조성의 과냉각을 고정하여 결정의 성장속도를 고찰하여 본 결과 YIG가 최대 $51 \mu\text{m/h}$ 의 성장속도를 나타내었다. TbBi:YIG 조성의 경우 성장속도는 낮으나 성장된 결정의 표면형상, 결정성, 자기적 성질은 우수하게 나타났다. YIG, Bi:YIG, TbBi:YIG로 조성이 바뀔 때 따라 Bi 이온의 치환량이 증가하여 성장된 결정의 격자상수를 증가시켜 기판과 성장된 가네트 후막간의 격자상수 불일치를 감소시켜 결정성이 향상되었고, 이에 따라 가네트 후막 단결정의 표면형상을 매끄럽게 만들었다. 그러나 결정내로 치환된 Bi 이온의 양은 성장 계면 전방의 Bi 이온의 감소로 인하여 성장시간이 증가(결정의 성장두께가 증가)함에 따라 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 포화자계는 YIG(1800 Oe)에 비해 TbBi:YIG의 값은 150 Oe로써 가장 낮은 값을 나타내었다. 이상의 결과로서 순수한 YIG와 Bi:YIG에 비해 TbBi:YIG 조성은 결정성, 표면형상, 자기적 성질 등이 우수한 결과를 나타내어 두께 $600 \mu\text{m}$ 의 광 아이솔레이터용 가네트 후막의 제작이 가능하다고 사료된다.

감사의 글

이 논문은 성균관대학교의 2002학년도 63학술연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

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 Ferrimagnétiques 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. Crystal. Growth*, 275-83 (1977).
10. T. Tamaki, H. Kaneda, and N. Kawamura, "Magneto-optical Properties of $(TbBi)_3Fe_5O_{12}$ 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. S. G. Yoon, G. Y. Kim, Y. T. Kim, H. M. Jung, Y. M. Im, and D. H. Yoon, "Growth of Bi:YIG Thick Films by Change of PbO/Bi₂O₃ Molar Ratio," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [6] 589-93 (2002).
13. S. L. Blank and J. W. Nielsen, "The Growth of Magnetic Garnets by Liquid Phase Epitaxy," *J. Crystal. Growth*, **17** 302-11 (1972).
14. T. Hibiya, "Surface Morphologies and Quality of Thick Liquid Phase Epitaxial Garnet Films for Magneto-optic Devices," *J. Crystal. Growth*, **62** 87-94 (1984).