

열처리온도가 고상에피택시 YIG 박막의 특성에 미치는 영향

장평우*

청주대학교 물리학과
충북 청주시 상당구 내덕동 36

(2003년 9월 3일 받음, 2003년 10월 30일 최종수정본 받음)

통상적인 rf 스파터 장비와 YIG 타겟으로 수 μm 의 Fe-Y-O 비정질상을 Ga-Gd Garnet(GGG) (111) 기판위에 만든 다음 550-1050°C의 온도에서 대기 중 열처리할 때 열처리온도가 결정특성과 자기특성에 미치는 영향을 조사하였다. Fe-Y-O 비정질상의 결정화온도는 줄-겔 분말의 결정화온도보다 훨씬 낮은 600-650°C이었으며, 650°C 이상에서 열처리하면 YIG(888)면의 피크의 강도는 GGG(888) 면 회절강도의 80%정도이고 YIG(888)면의 록킹곡선의 반가폭도 0.14°보다 작아 YIG박막의 우수한 에피택시성장을 확인하였다. 열처리온도가 높을 경우 격자상수가 작아지면서 YIG(888)면의 회절선이 강해지고 좁아져서 높은 온도가 YIG박막의 고상에피택시성장에 유리하였으며 이것은 자화곡선에서도 확인되었다. 또한 높은 온도에서 열처리된 박막에서 수직이방성이 유도되었으며 이것은 기판과 박막의 0.15%의 격자불일치 때문에 생기는 것이다.

주제어 : YIG 스파터박막, 고상에피택시성장, 강자성공명

I. 서 론

Yttrium iron garnet(YIG)은 우수한 광학특성과 우수한 고주파에서의 자기특성때문에 고주파부품, 광학응용기기 등에서 다양한 형태로 사용되어지고 있고, 크기 역시 벌크에서 100 nm의 박막에까지 다양하다. 벌크재료는 다결정 또는 단결정 형태로 실용화되어 사용되어지고 있으며 다결정은 통상의 혼합, milling, 소결 등의 공정을 거쳐서 만들어지고 있다. 단결정 또는 수십, 수백 μm 두께의 YIG는 소결공정으로 만들지 않고 액상에피택시방법(Liquid Phase Epitaxy, LPE)으로 만들어진다. LPE에 의해 만들어진 YIG재료는 isolator 또는 circulator 등의 통신용소자로 사용되고 있다.

박막형태로는 YIG에서 Y를 치환한 $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 박막 등이 수십 년 전 Bubble memory소자로 각광 받으면서 상당한 연구가 되어져 왔으나, 양질의 박막을 얻는 것이 어려웠을 뿐 아니라 경쟁관계에 있던 하드디스크분야와 DRAM분야의 급속한 발달로 현재는 memory소자로서의 연구는 중단되어 있다. 또한 광자기특성이 매우 뛰어나므로 광자기매체로 상당히 연구가 진행되었으나[1,2] 비정질 계통의 광자기박막의 등장으로 자리를 내어주게 되었으며 근래에는 상전이를 이용한 광매체가 실용화됨으로써 광자기분야가 자체가 위축되어져 있는 상황이다. 그러나 memory용 박막의 개발과정에서 값진 많은 연구들이 수행되어 응용면이나 자성기초물성면에서 YIG 박막은 많은 기여를 하였고, 근래에는 광통신의 발달로 wave guide device용 소자에 사용되는 Bi 또는 Ce치환형의 Bi:YIG

또는 Ce:YIG박막들에 관한 연구가 활발하다[3-7].

이러한 YIG박막을 만드는 방법은 열분해법, 스파터법 그리고 laser ablation으로 크게 세 가지로 나눌 수 있다. 열분해법은 알콜계통, 수용액계통 그리고 아세토네이트계통의 용매에 Fe, Y, Gd등이 함유된 질산염계통의 용액을 섞어서 stock solution을 만들고 여러 번 스프인코팅을 행한 뒤 고온에서 열분해(Pyrolysis method)를 시켜 만든다[8,9]. 따라서 이렇게 만들어진 박막은 다결정질이며 필연적으로 열분해시 제거되지 않은 물질들이 박막 내에 존재하게 되므로 연자성의 응용에는 문제가 있다. 또 다른 방법으로는 rf 스파터방법으로 양질의 박막을 얻을 수 있다는 장점이 있으나 스파터 중에 기판에 직접 YIG박막을 에피택시성장을 시키지 위해서는 기판의 온도를 1000 °C 가까이 올려야 한다는 단점이 있다. laser ablation법은 타겟과 박막의 조성을 같게 할 수 있고 또 공정이 비교적 간단하면서 입사에너지가 크다는 장점이 있어 박막의 성장속도가 커다는 장점이 있으나 이 때문에 타겟에서 비산된 알갱이들이 박막표면에 박혀 있는 droplet이 생기고 또 박막이 2 μm 이상의 두꺼워지면 표면에 틈이 생긴다는 단점이 있다[10].

본 연구의 저자는 상온에서 GGG(111) 기판위에 Y-Fe-O 비정질박막을 스파터법으로 만든 뒤 750 °C에서 대기 중 열처리하면 고상 에피택시법으로 양질의 에피택시박막을 얻을 수 있는 가능성을 보고하였으나 실험조건이 매우 한정적이었다[11]. 비슷한 방법을 사용한 다른 연구자의 경우 양질의 박막을 얻지는 못하였다[12]. 따라서 본 연구에서는 에피택시성장에서 가장 큰 영향을 미칠 것으로 예상되는 열처리온도를 실험의 주 변수로 하여 Y-Fe-O 비정질박막을 대기 중에서 열처리할

*Tel: (043)229-8553, E-mail: pwjang@chongju.ac.kr

때 열처리 온도가 YIG박막의 에피택시성장에 미치는 영향을 결정학적, 자기적 특성을 측정함으로써 연구하였다.

II. 실험 방법

Fe₂O₃와 Y₂O₃분말을 분쇄, 혼합, 소결 및 가공공정을 통해 Fe가 2at.%가 더 함유된 2인치의 YIG 타겟을 제작하고 2인치의 Cu back plate에 은페이스트로 부착하여 사용하였으며 rf 마그네트론 스파터장치에서 박막을 제작하였다. 스파터 가스로 Ar+4.8% O₂의 혼합가스를 사용하였으며 스파터 압력과 투입전력은 10 mTorr, 100 W이었고 기판에 흡착된 수분을 없애 박막의 부착력을 높이기 위해 기판을 300-400°C로 가열하였다. 이렇게 만들어진 박막의 자기이력곡선을 측정할 결과 자성을 띄고 있지 않아 비정질상임을 확인할 수 있었다. 기판으로는 YIG와 결정구조가 같고 격자상수가 거의 일치하는 gallium gadolum garnet(GGG)(111)을 사용하였다.

만들어진 2.5-2.8 μm의 Fe-Y-O 비정질박막을 대기 중에서 550-1050 °C의 온도에서 열처리하였으며 이때 상온에서 2시간 만에 열처리온도에 도달하게하였으며 열처리 후 노냉시켰다. 자화곡선은 진동시료형자력계(vibrating sample magnetometer, VSM)에서 측정하였으며 박막의 결정구조를 해석하기 위해서는 x-선회절장치(x-ray diffractometer, XRD)를 사용하였고 자기상분석을 위해서는 x-band의 강자성공명장치(ferromagnetic resonance, FMR)를 이용하였다.

III. 실험 결과 및 토의

두께 2.5 μm의 비정질 Fe-Y-O 박막을 500 °C에서 10시간 동안 대기 중에서 열처리한 후 XRD 실험을 행한 결과 어떠한 YIG 회절선도 확인할 수 없어 결정화가 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다. 이 시편을 다시 각각 550, 600 °C에서 10시간 대기 중에서 열처리하여도 결정화가 진행되지 않았다. 그러나 이 시편을 다시 650 °C에서 10시간 열처리하면 그림 1에서와 같이 YIG의 여러 회절선을 발견할 수 있어 이 실험에서 스파터방법으로 만든 Y-Fe-O박막의 결정화온도는 약 600-650 °C사이에 있음을 알 수 있다. sol-gel방법으로 만들어진 Fe-Y-O 미분의 결정화 온도 800 °C에 비교하면 150-200 °C정도 낮은 것으로 GGG기판이 YIG박막의 핵으로 작용하므로 YIG상의 핵생성과정이 없이 바로 결정성상이 이루어지기 때문으로 생각되어진다[13]. 그러나 그림 1에서 GGG기판의 회절패턴과 비교해보면 다결정의 YIG박막이 생성되고 있어, YIG의 용융점이 1550 °C임을 감안하면 650 °C의 비교적 낮은 온도에서 고상 에피택시 성장이 일어나기는 어렵다는 것을 알 수 있다.

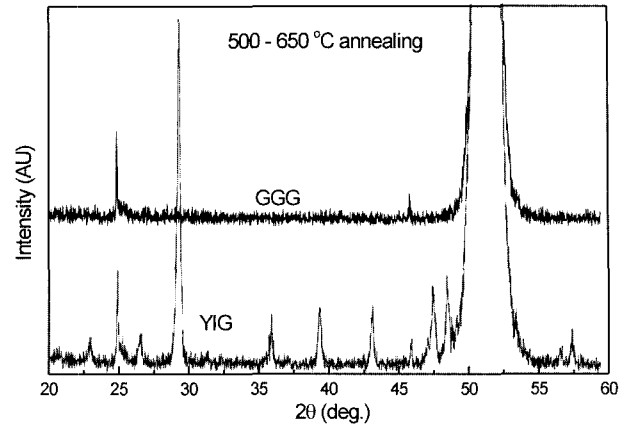


Fig. 1. x-ray diffraction patterns of YIG film annealed 500, 550, 600 and 650 °C subsequently for 10 hrs each.

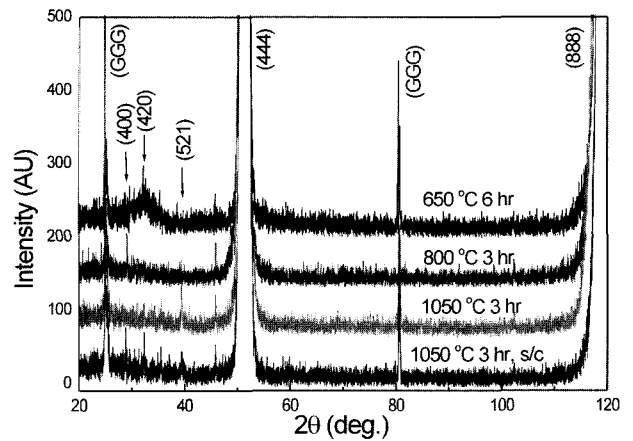


Fig. 2. x-ray diffraction patterns of YIG films annealed at 650-1050 °C for several hrs.

그림 2는 Y-Fe-O 박막을 650 °C에서 6시간, 800 °C에서 3시간, 1050 °C에서 3시간 열처리한 시편들의 x-선 회절실험 결과를 나타낸 것이다. 650 °C에서 열처리한 박막에서는 (420) 회절선이 뚜렷이 나타나나 온도가 증가함에 따라 (420)회절선은 사라지고 1050 °C에서 열처리하였을 경우 분간이 힘든 (400), (521)회절선이 나타난다. 그러나 (521) 회절선의 강도는 (888)회절선의 강도에 비하면 약 1/3000 배정도로 약하게 나타난다. 이상의 그림 1과 2의 결과를 종합하면 비정질의 Fe-Y-O박막에서부터 고상에피택시성장을 통해 YIG 박막을 만들 때 1000 °C이상에서 열처리해야하는 것을 알 수 있다.

GGG(111)기판위에서 에피택시 성장한 YIG박막의 결정특성을 XRD로 분석하고자 할 경우 GGG와 YIG의 격자상수가 거의 비슷하므로 (444)면보다 회절각이 큰 (888)면을 이용하면 두 회절선을 한층 쉽게 분리할 수 있다. 그림 3은 (888)면의 회절패턴을 나타낸 것으로 YIG (888)면의 적분회절강도가 GGG의 것에 약 80%정도로 매우 큼을 알 수 있다. 열처리온도가 낮으면 K_{α1} 복사선에 의한 YIG (888)면의

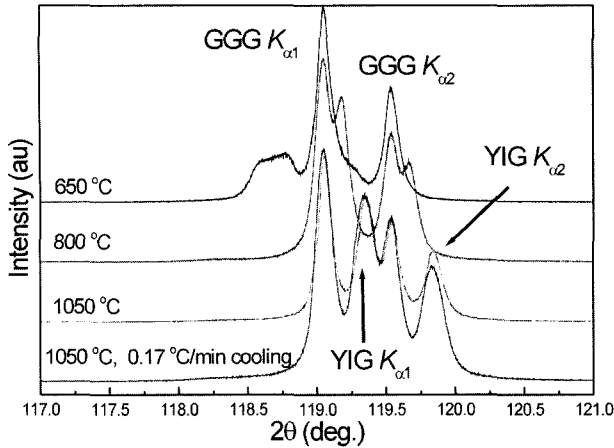


Fig. 3. Variation of x-ray peaks diffracted from (888) plane of YIG films with changing annealing temperature.

회절각이 GGG의 것에 비해 작으나 열처리온도가 증가함에 따라 118.7°에서 높은 각도로 이동하면서 격자상수가 작아지고 있음을 알 수 있다. 또한 1050 °C에서 열처리한 박막에서는 GGG와 YIG 회절선이 뚜렷이 구분되고 있다. 특히 열처리온도가 낮은 650 °C의 경우 $K_{\alpha 1}$ 복사선에 의한 YIG (888)면의 회절피크가 매우 넓게 분포하고 있어 박막 안에서 격자상수가 약간씩 차이가 있는 영역들이 존재하고 고상에피택시성장과정에서 아직 완료되지 않았음을 알 수 있다. 고상 에피택시성장에서는 성장면이 기판과의 경계에서 시작하여 비정질상쪽으로 움직이므로 기판과 가까운 곳에 있는 YIG상의 격자상수는 작고 먼 곳의 격자상수는 클 것으로 예상된다.

GGG와 YIG의 결정구조가 같고 격자상수도 각각 1.2383, 1.2380 nm로 같아 XRD로 에피택시성장을 확인하기 위한 YIG(888) phi scan에서 GGG(12 4 4)면에서 회절된 선을 없애는 것은 실험에서는 불가능하였다. 예를 들어 (12 4 4)면의 경우 GGG와 YIG가 각각 $2\theta = 111.12, 111.48^\circ$ 에서 회절되므로 1/16°의 receiving slit을 사용하더라도 완벽한 분리는 불가능하였다. 에피택시 정도를 평가할 수 있는 또 다른 방법으로 록킹(rocking curve)을 얻어서 그 반가폭을 측정하는 것이 있다. 그림 4는 1050 °C에서 3시간 열처리한 YIG 박막의 (888)면 록킹곡선을 나타낸 것으로 참고로 GGG (888)면의 것도 나타내었다. 그림에서 GGG와 YIG의 반가폭이 모두 0.143°로 같았으며 이것은 사용한 x-선 장치의 광학계 때문에 생기는 것으로 실제 반가폭은 이보다 훨씬 작을 것으로 생각되며 이 연구에서 고상 에피택시성장법으로 우수한 (111) YIG 에피택시박막을 얻을 수 있었다. 그림 4에서 오른쪽에 나타나는 작은 회절선은 $K_{\alpha 2}$ 에 의한 것이다.

열처리온도가 달라지면 이상의 XRD결과에서 예상할 수 있는 것처럼 자기적 특성도 열처리온도에 따라 차이가 날 것으로 예상된다. 그림 5는 열처리온도에 따른 YIG박막의 자기

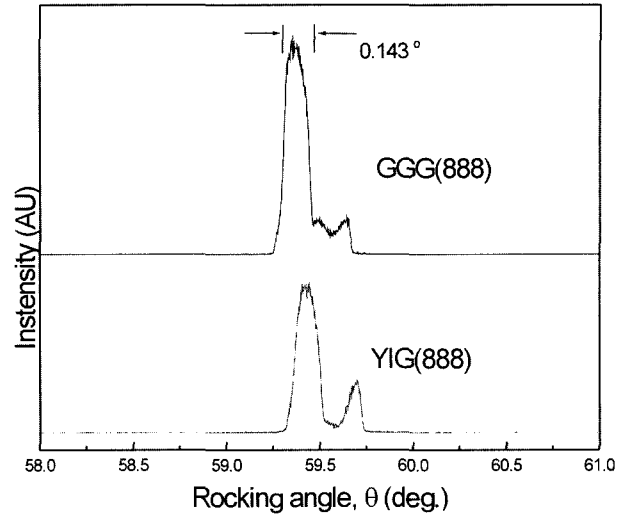


Fig. 4. Rocking curves of (888) planes of YIG films annealed at 1050 °C for 3 hrs.

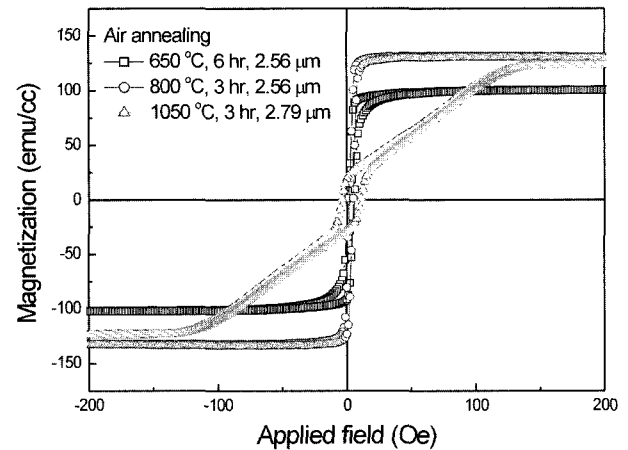


Fig. 5. VSM M-H loops of YIG films annealed at different temperature in the air.

이력곡선의 차이를 나타낸 것이다. 그림에서 열처리온도가 650 °C일 경우 포화자화값이 101 emu/cc이나 열처리온도가 800, 1050 °C로 증가하면 130 emu/cc로 증가한다. 이와 같이 열처리온도가 증가함에 따라 포화자화가 증가하는 것은 앞에서의 XRD실험의 결과와 일치하는 것으로 열처리온도가 낮으면 YIG의 결정화가 완전히 진행되지 않아 포화자화가 낮아지는 것으로 생각된다. 그림 5에서 흥미로운 것은 1050 °C에 열처리한 박막의 경우 수직이방성이 유도된다는 것으로 이 박막의 이력곡선은 연자성박막에서 수직이방성이 유도되었을 때 나타나는 가장 전형적인 형상이다. YIG의 결정이방성 K_1 은 -6.1×10^3 erg/cc이고 K_2 는 이보다 훨씬 작은 -51 erg/cc 정도이므로 $\langle 111 \rangle$ 방향이 자화용이방향이 된다. 따라서 박막 표면과 16.72° 과 이루는 $\langle 1\bar{1}1 \rangle$, $\langle \bar{1}11 \rangle$, $\langle 11\bar{1} \rangle$ 의 3개의 용이축이 존재하고 이 용이축을 박막면에 투영시키면 각각

$\langle 1\bar{2}1 \rangle$, $\langle 12\bar{1} \rangle$, $\langle 2\bar{1}1 \rangle$ 방향이 된다. 만약 자장을 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 방향으로 인가하면 자벽이동이 일어난 뒤 자회회전에 의해 자화가 진행된다. 자회회전이 일어나기 직전에는 $\langle 1\bar{2}1 \rangle$, $\langle 2\bar{1}1 \rangle$ 자구의 자화는 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 자화에 60° 의 각도를 이루게 되므로 $M_{wall} = M_s \cos(16.8^\circ) \times (1 + 2\cos(60^\circ))/3 = 0.63 M_s$ 만큼 자벽이동에 의한 자화가 초기에 생기게 된다. $M_{wall} = 0.63M_s$ 의 값은 반자장을 고려하지 않은 것이므로 반자장을 고려하면 자화벡터가 박막면과 이루는 각도는 16.8° 보다 훨씬 작게 되므로 M_{wall}/M_s 는 0.63 보다 크게 된다. 그러나 그림 5에서 측정된 M_{wall}/M_s 의 값은 0.24 로 예상치보다 훨씬 작다. 이것은 자화벡터가 오히려 박막면과 16.8° 보다 큰 각을 이루고 있다는 것을 의미하고, 박막에는 결정자기이방성보다 큰 다른 종류의 이방성이 작용하고 있음을 알 수 있다. 다른 종류의 이방성으로는 자기변형이방성을 들 수 있고 격자상수의 불일치에 의한 잔류응력과 급냉으로 인한 열적 잔류응력이 그 원인일 수 있다. 냉각속도가 비슷한 800°C 에서 열처리한 박막에서 수직이방성이 나타나지 않고 또 1050°C 에서 열처리한 후 매우 천천히 상온까지 냉각시킨 박막에서도 수직이방성이 유도되고 그림 2에서 회절선의 변화가 없다는 사실에서 급냉으로 인한 잔류응력의 가능성은 없는 것으로 생각된다. YIG의 자왜이방성상수가 $\lambda_{111} = -1.25 \sim -2.73 \times 10^{-6}$ 이고 GGG기판의 격자상수가 YIG박막의 격자상수보다 크므로 박막에 인장응력이 인가되어 수직이방성이 유도된다[10].

YIG박막은 giga herz영역에서의 통신소자로 응용되고 있으므로 강자성공명실험으로 고주파특성 등을 알 수 있을 뿐 아니라 여러 분석기법을 통해 포화자화, 이방성상수, 교환상수 등 자성물리학적 기초상수들을 구할 수 있고 또 자기상을 분석할 수 있다. 그림 6은 열처리온도에 따른 YIG박막의 강자성 공명흡수선의 미분변화를 나타낸 것으로 $650, 800^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시편에서는 스핀파공명(spin wave resonance)이 나타남을 알 수 있다[15]. 스핀파공명은 경자성박막에서는 관찰이 되지 않고 우수한 연자기 특성을 가진 박막에서만 나타난다. 그림 5에서의 보자력이 7.6 Oe 인 1050°C 시편에서는 스핀파공명이 나타나지 않고 보자력이 2 Oe 이하인 $650, 850^\circ\text{C}$ 박막에서 스핀파공명이 나타남에서 알 수 있다. 그리고 박막에 수직인 방향으로 자장을 인가했을 경우 공명자장이 열처리온도가 높을수록 작아지는 것을 알 수 있는데 이것은 그림 5에서와 같이 수직이방성이 유도되었기 때문이다. 그림 6에서 흥미로운 것은 650°C 에서 열처리한 박막에서는 이방성이 작다고 가정할 경우 박막면에 수직과 수평방향의 공명자장을 구하면 Kittel의 식으로부터 160 emu/cc 포화자화를 얻을 수 있다. 벌크 YIG의 포화자화가 135 emu/cc 이고 그림 5에서 VSM으로 측정된 이 박막의 포화자화가 100 emu/cc 인 것을 고려하면 이 결과는 고상에피택시로 YIG박막이 생성되는 초기에 포

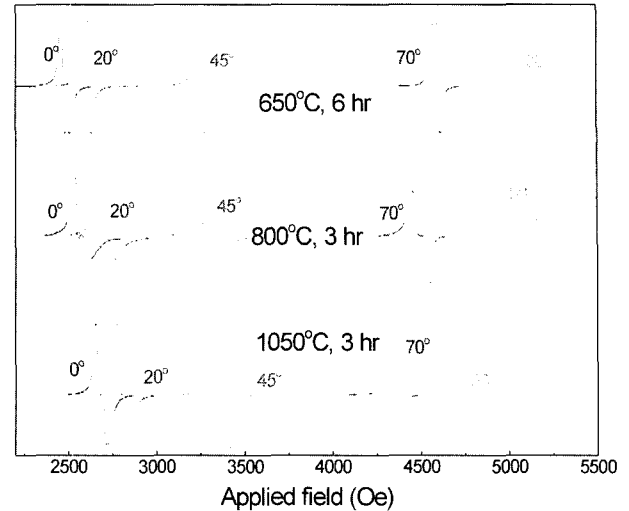


Fig. 6. FMR absorption spectra of YIG films annealed at different temperature in the air.

화자화가 높은 상이 생성된다는 것을 의미하는 것이다. 즉 초기에 포화자화가 높은 상과 비자성상이 혼재되어 있으며, 고상 에피택시성장이 진행함에 따라 자성상의 포화자화는 감소하고 비자성상은 결정화되어 강자성을 띄면서 수직이방성이 유도된다는 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

통상적인 rf 스파터 장비로 GGG (111)기판위에 수 μm 비정질 Fe-Y-O의 산화물을 만들고 공기 중에서 열처리함으로써 고상에피택시법으로 YIG 에피택시박막을 만들 때 열처리 온도에 따른 자기특성과 결정특성을 조사하였다. GGG (111)기판위의 비정질 Fe-Y-O박막의 결정화 온도는 줄-겔 분말의 결정화온도보다 낮은 $600\text{--}650^\circ\text{C}$ 이었으며 열처리온도가 낮을 경우 다결정 박막이 생성되었다. 그러나 650°C 이상의 온도에서 열처리할 경우 YIG(888)면의 피크의 세기는 GGG(888)면의 세기의 80%정도이고 YIG(888)면의 록킹곡선의 반가폭이 0.14° 보다 작아 YIG박막의 성공적인 에피택시성장을 확인할 수 있었다. 열처리 온도가 감소함에 따라 YIG(888)면의 회절선도 넓어지고 세기도 약해졌으며 격자상수는 작아졌다. 높은 온도에서 열처리한 박막에서는 결정구조가 균일해 지고 있음을 XRD실험에서 확인할 수 있어 높은 온도가 YIG박막의 에피택시성장에 유리함을 알 수 있었다. 그러나 높은 온도에서 열처리된 박막에서 기판과 박막의 0.15%의 격자불일치 때문에 수직이방성이 유도되었다.

참 고 문 헌

[1] E. Sawatzky and E. Kay, J. Appl. Phys., **42**(1), 367(1971).

- [2] E. Sawatzky and E. Kay, J. Appl. Phys., **39**(10), 4700(1968).
- [3] M. Gomi, H. Furuyama and M. Abe, Jpn. J. Appl. Phys., **29**(1), L99(1990).
- [4] M. Gomi, K. Satoh and M. Abe, Jpn. J. Appl. Phys., **27**(8), L1536(1988).
- [5] Y. Okamura, T.Kawakami and S.Yamamoto, J. Appl. Phys., **81**(8), 5653(1997).
- [6] Toshihiro Shintaku and Takehiko Uno, Jpn. J. Appl. Phys., **35**(9A), 4689(1996).
- [7] Ming-Yau Chern and Juin-Sen Liaw, Jpn. J. Appl. Phys., **36**(3A), 1049(1997).
- [8] 조순철, “컴퓨터광자기 디스크 기억장치용 자성산화물박막제조에 관한 연구”, 과학기술부 연구보고서, 1991.
- [9] 김호철, “첨단정보소자재료개발에 관한 연구”, 과학기술부 연구보고서, 1994.
- [10] N. B. Ibrahim, C. Edwards, and S. B. Palmer, J. Magn. Magn. Mater., **220**, 183(2000).
- [11] Pyung Woo Jang and Ji Young Kim, IEEE Trans. Magn., **37**(4), 2438(2001).
- [12] M. B. Prak and N. H. Cho, J. Magn. Magn. Mater., **231**, 253(2001).
- [13] M. Pal, D. Chakravorty, Physica E, **5**, 200(2000).
- [14] Pearson, R. F, J. Appl. Phys., **33**, 1236(1961).
- [15] Zhi-quan Han, L. Pust, P. E. Wigen, and P. DeGasperi, J. Magn. Magn. Mater., **140-144**, 733(1995).

Effects of Annealing Temperature on the Properties of Solid Phase Epitaxy YIG Films

Pyungwoo Jang*

Department of physics, Chongju university 36 Naeduck-dong Sangdang-gu Cheongju 360-764, Korea

(Received 3 September , 2003 in final form 30 October, 2003)

Effects of annealing temperature on the crystalline and magnetic properties of YIG films grown by solid phase epitaxy. The epitaxy films were made by annealing Fe-Y-O amorphous films in the air at 550-1050 °C which were sputtered on GGG (111) substrates in a conventional rf sputtering system. Crystallization temperature of Fe-Y-O amorphous films on GGG (111) substrate was between 600 and 650 °C which is much lower than that Fe-Y-O powder prepared by sol-gel method. Excellent epitaxial growth of YIG films could be conformed by the facts that the diffraction intensity of YIG (888) plane was comparable with that of GGG (888) plane and full width at half maximum of YIG (888) rocking curve was smaller than 0.14° when films were annealed at 1050 °C. It could be seen that it is necessary to anneal the films at higher temperature for an excellent epitaxy because lattice parameter of YIG films were smaller and the peak of YIG (888) plane is higher and narrower with increasing annealing temperature. Films annealed at higher temperature shows M-H loop with perpendicular anisotropy which was due to 0.15% lattice mismatch between YIG and GGG.

Keywords : YIG, sputtering, solid phase epitaxy, FMR