

에어로졸성막법에 의해 제작된 Bi:YIG막에 미치는 에어로졸유량의 영향

신광호*

경성대학교 멀티미디어통신공학과, 부산시 남구 대연동 110-1, 608-736

(2008년 1월 29일 받음, 2008년 2월 14일 최종수정본 받음)

본 연구에서는 Bi:YIG($\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_3\text{O}_{12}$) 막을 에어로졸 성막법을 이용하여 제작함에 있어서, 에어로졸을 구성하는 수송가스의 유량이 막의 자기적 특성과 광학적인 특성에 대하여 분석하였다. 직경 100~500 nm의 Bi:YIG 분말을 질소 가스를 수송가스로 사용하여 성막을 실시하였고, 이 때, 수송가스의 유량은 0.5 l/min~10 l/min 사이에서 변화시켰다. 수송가스의 유량이 증가할수록 Bi:YIG막의 보자력은 51 Oe에서 37 Oe까지 지수함수적으로 감소하였다. 이것은 충돌에너지가 증가함에 따라 막내부 혹은 막표면의 결함이 감소하였기 때문이라고 고찰되었다. 포화자화는 유량이 증가할수록 감소하였는데, 이는 충돌에너지가 강해짐에 따라 결정이 왜곡되는 힘을 받았기 때문이라고 고찰되었다.

주제어 : Bismuth치환 YIG, 에어로졸성막법

I. 서 론

자성 가넷($\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, R: 희토류이온)은 가시광선에서 광통신에 사용하는 파장(적외선, ~1.5 μm)에 걸쳐 강한 광자기효과(Magneto-optic effect)를 나타내므로, 광자기 공간광변조기, 광학 아이솔레이터, 광자기 전류센서 등의 광학적 디바이스를 구현하는 재료로서 널리 사용되고 있다. 이러한 광학적 소자를 개발하기 위해서, 특히, Bi를 치환한 YIG(Yttrium iron garnet)은 광손실인 낮은 반편 광자기적 특성이 우수하기 때문에 주목을 받아 오고 있다[1-4]. 광학소자를 구성하기 위한 Bi:YIG 재료는 단결정성장법, 다결정박막성막법 등 지금까지 다양한 방법으로 제작되어 왔다. 성능면에서는 단결정 Bi:YIG를 이용하는 것이 가장 유리하지만, 단결정 Bi:YIG를 제작하기 위해서는 단결정의 GGG(Gd-Ga garnet)기판을 사용하여야 한다는 제약이 따른다[5]. 따라서, 스퍼터링이나 졸겔법과 같은 박막제작법 등을 이용하려는 시도들이 이루어져 왔다[6-9]. 그러나 스퍼터링법을 이용하여 다결정의 YIG막을 제작할 때에 YIG를 구성하는 각 성분의 스퍼터링수율이 다르므로 목적으로 하는 조성을 얻어내기가 쉽지 않고 광학소자를 구현하기에 적합한 두께(수십 μm)를 얻어내기도 쉽지가 않다. 졸겔법을 이용하여 YIG막을 제작하는 경우, 두께를 증가시키기 위해서 코팅횟수를 증가시키면 열처리 중의 유기물의 영향 및 수축 등의 영향에 의해서 균열이 발생하며 재현성이 좋지 못하기 때문에 양산화에 장애가 된다.

본 연구에서는 기존의 성막법으로 Bi:YIG 후막을 제작함에 있어서 발생하는 문제점을 극복하고 광학아이솔레이터에 용

용하기 위해서, 에어로졸 성막법[10-12]의 적용을 검토해 왔다[13, 14]. 에어로졸성막법은 결정성을 가지는 세라믹분말을 이용하여 직접 분사하여 고착화시키기 때문에 상온에서 결정성을 가지는 세라믹 막을 제작할 수 있고 치밀한 막을 고속으로 성막 할 수 있다는 장점이 있다. 또한 성막 후 높은 온도에서 열처리를 할 필요가 없기 때문에 막의 조성 및 화학양론비의 제어가 용이할 뿐 아니라 다양한 종류의 기판에 광범위한 두께의 세라믹 막을 성막 할 수 있다. 이 때, 원료입자의 충돌속도와 비례하는 에어로졸의 유량은 세라믹 막의 막질을 좌우하는 중요한 파라미터가 된다. 본 논문에서는 에어로졸의 유량이 Bi:YIG막의 광학적인 특성과 자기적인 특성에 미치는 영향에 대하여 조사한 결과를 보고 한다.

II. 실험 방법

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 에어로졸성막장치의 개략도를 나타낸 것이다.

에어로졸성막법을 이용하여 Bi:YIG막을 제작하기 위해서 평균입경 700 nm의 결정성 Bi:YIG($\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_3\text{O}_{12}$)분말을 이용하였다. Bi:YIG원료분말을 대기중에서 1000 °C로 1시간 동안 열처리하여 결정성을 가지도록 한 후, 10시간 동안 100 rpm으로 불밀처리를 함으로써 입경을 조절하였다. Fig. 2는 불밀처리를 하기 전과 후의 입도분포를 측정된 결과이다.

분말은 에어로졸 챔버 내에서 질소가스와 혼합되어 에어로졸을 형성하였다. 이 때, 에어로졸형성을 원활하게 하기 위해서 에어로졸챔버를 30 rpm으로 회전시켰다. Bi:YIG 분말이 함유된 에어로졸은 수송가스의 유량을 0.5 l/min~10 l/min으로 조절하여 노즐로부터 기판(Corning 1737[15])에 분사된다. 기

*Tel: (051) 607-5152, E-mail: khshin@star.ks.ac.kr

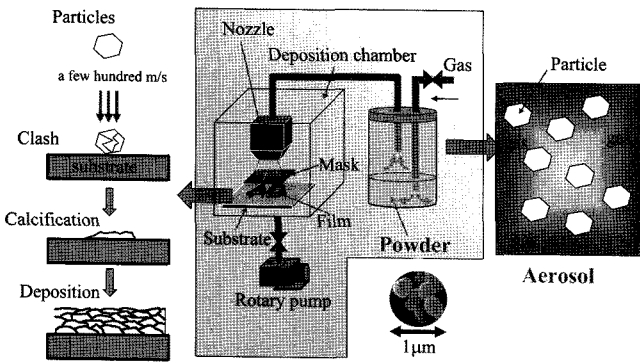


Fig. 1. Schematic illustration of aerosol deposition system.

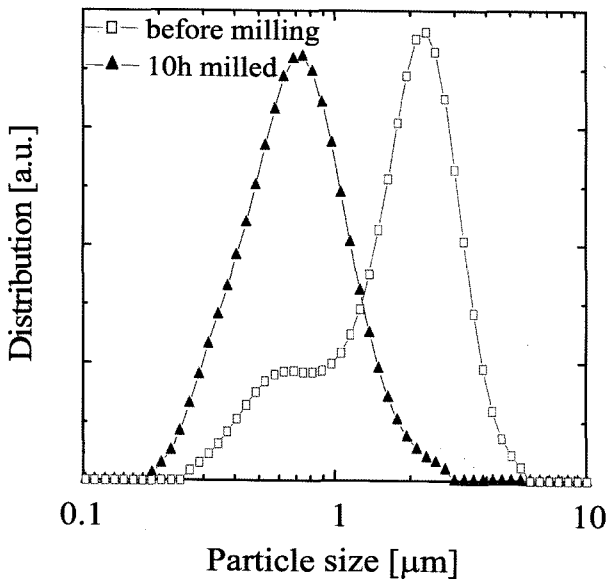


Fig. 2. Bi:YIG particle size distribution.

판과 노즐의 거리는 5 mm로 고정하였다. 상온으로 유지된 성막용 챔버는 기계식 펌프를 이용하여 약 5 Pa 정도의 진공으로 감압하였고 에어로졸의 압력과 성막용 챔버로부터의 흡입력으로부터 가속된 분말이 고속으로 기판에 충돌하면서 분쇄된다. 분쇄된 입자의 표면활성과 충돌로부터 발생한 에너지에 의해서 기판에 부착하게 된다고 알려져 있다. 그러나 에어로졸 성막법에서의 성막 메커니즘에 대하여서는 아직 명확하게 밝혀지지 않은 상태이다. 성막에 사용된 노즐은 10 mm×0.5 mm의 형상을 가진 것을 사용하였다. Bi:YIG막의 자기적인 특성은 시료진동형자력계(Vibrating sample magnetometer; VSM)를 이용하여 최대 ±5 kOe를 인가하면서 측정되었다. 막의 결정성은 X선회절분석기(XRD)를 이용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 3는 수송가스의 유량에 따르는 성막 속도를 나타낸 것

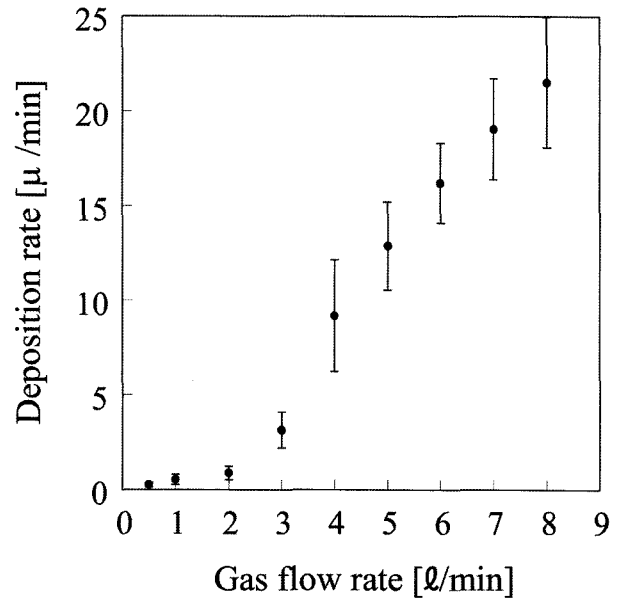


Fig. 3. Carrier gas flow rate dependence of deposition rate.

이다. 이 결과는 Bi:YIG막을 같은 조건으로 3번씩 성막하고 평균 성막 속도를 나타낸 것이다. 유량이 약 2 l/min까지는 매우 낮은 성막 속도(1.8 μ/min)를 나타내고 있으나, 유량이 약 2 l/min 이상인 경우에는 유량에 비례하여 성막 속도가 증가하고 있다.

상기에서 서술한 바와 같이, 수송가스의 유량은 노즐로부터의 분사속도에 직접 비례하게 된다. 노즐의 크기를 고려하여, 유량 0.5 l/min~10 l/min을 분사속도 v 로 환산하면 3.3 m/sec~66.7 m/sec의 속도로 에어로졸이 노즐로부터 분사된다는 것을 알 수 있다. 에어로졸에 포함된 Bi:YIG 입자의 평균 입경 700 nm인 구라고 가정하고, 비중을 3.5 g/cm³라고 하면 개별 입자의 질량 m 은 1.32×10^{-15} kg이라고 볼 수 있다. 따라서, 입자의 운동에너지 ($=1/2 mv^2$ [J])는 유량이 0.5 l/min일 때 7.3×10^{-15} [J]이고, 유량이 10 l/min일 때 2.9×10^{-12} [J]가 됨을 알 수 있다. 만약, 입자의 모든 운동에너지가 기판과의 충돌을 통해서 열에너지(열량) $Q = c \cdot m \cdot \Delta T$ [J]로 변환되었다고 가정하더라도 온도의 변화는 유량이 10 l/min일 때 약 3 °C 정도의 변화가 있을 것으로 예상된다. 여기서, $c \approx 750$ J/(kg · K)[17], m [kg], 그리고 ΔT [K]는 각각 비열, 질량, 그리고 온도의 변화이다. 따라서, 본 실험에서 에어로졸을 구성하는 입자가 기판에 충돌한 후 막으로 고착되는 것은 온도상승 혹은 열 축적 때문만이 아니라는 것을 알 수 있다. 그림 3의 결과에서 0.5 l/min~2 l/min의 영역에서는 유량에 대하여 성막 속도가 비교적 작게 의존하지만, 2 l/min~10 l/min의 영역에서의 성막 속도가 유량에 크게 의존하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과에 대한 원인에 대하여서는 아직까지 명확하게 분

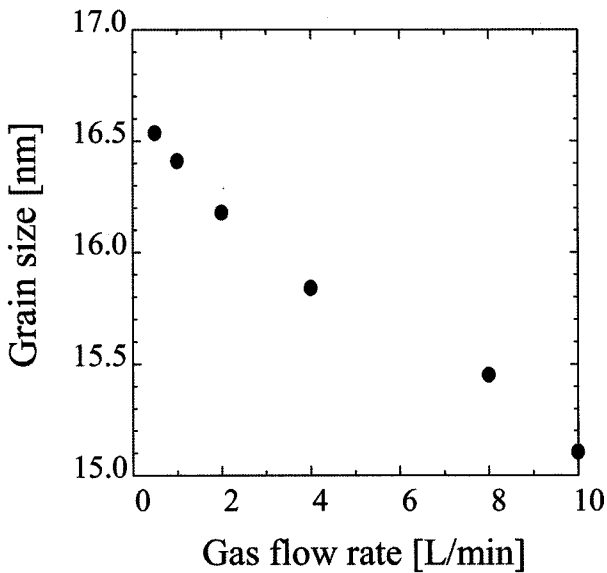


Fig. 4. Carrier gas flow rate dependence of grain size of Bi:YIG films.

석하지는 못하였다. Fig. 4은 수송가스의 유량에 따르는 Bi:YIG막의 결정립의 크기(Grain size)를 나타낸 것이다. 수송가스의 유량이 0.5 l/min에서 10 l/min로 증가함에 따라서 결정립(Grain)이 약 16.5 nm에서 15.5 nm까지 점진적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결정립의 크기 감소는 에어로졸을 구성하고 있는 Bi:YIG 입자의 운동에너지, 혹은 충돌에너지가 커지면 보다 작은 크기로 파쇄되기 때문으로 생각된다. 여기서 Bi:YIG막의 결정립의 크기는 XRD 결과로부터 Scherrer의 식[18]을 이용하여 구하였다. 수송가스의 유량의 증가에 따라 결정립이 작아지는 것은 당연히 입자가 기판에 충돌하는 에너지가 증가하기 때문이다. 여기서 에너지는 상기에서 검토한 결과와 같이, 열에너지 혹은 열 축적이 아니라 기판과 충돌하는 운동에너지를 말한다. 그러나 최대 20 배의 유량의 변화에 대하여 결정립의 크기 변화가 약 7%에 거치고 있다. 이 결과의 대한 정량적인 원인에 대하여서는 현재까지 알려지거나 명확히 설명할 수 있는 방법이 없다. 에어로졸 성막법의 성막기구에 대한 미시적인 분석이 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 5는 Bi:YIG막의 (112)방향의 XRD피크를 수송가스의 유량에 따라서 측정한 것을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이, 수송가스의 유량이 증가함에 따라서, XRD피크의 강도가 감소하고 있다. 이는 입자가 충돌에 의해서 파쇄되면서 결정성이 저하되는 것과 성막시 막 내부에 스트레스가 불균일하게 분포하게 되었기 때문으로 사료된다. 그러나 성막시에 발생한 스트레스는 열처리를 통하여 해소될 수 있다[19].

Fig. 6는 5 kOe의 인가자계에서 분석한 Bi:YIG막의 포화자

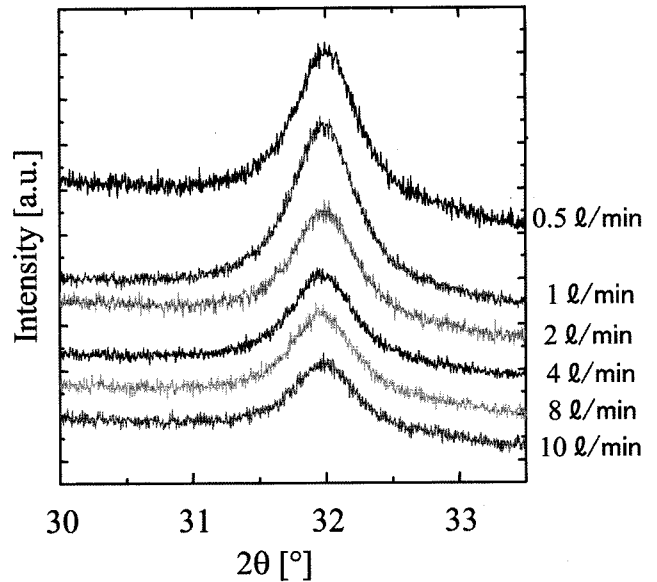


Fig. 5. XRD peaks of (112) direction of Bi:YIG films.

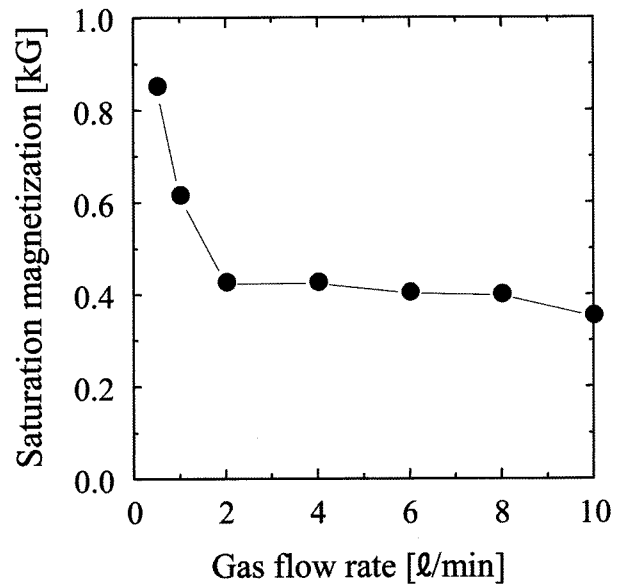


Fig. 6. Carrier gas flow rate dependence of saturation magnetization of Bi:YIG films.

화를 나타낸 것이다. 수송가스의 유량이 0.5 l/min일 때, 약 850 G의 포화자화를 나타내었고, 수송유량이 2 l/min로 증가함에 따라서, 포화자화는 약 420 G로 감소하였다. 이 결과를 분말의 포화자화(~1.6 kG)와 비교하면, 성막이 상온에서 이루어졌고 성막된 Bi:YIG막을 열처리하지 않았음에도 불구하고 수송유량이 0.5 l/min일 때 분말과 비교하여 약 50%의 포화자화가 얻어졌다는 것을 알 수 있다. 수송가스의 유량이 증가함에 따라서 포화자화가 감소하는 것은 입자의 충돌에너지가 증가함에 따라서 Bi:YIG막의 격자 스트레스가 증가하였

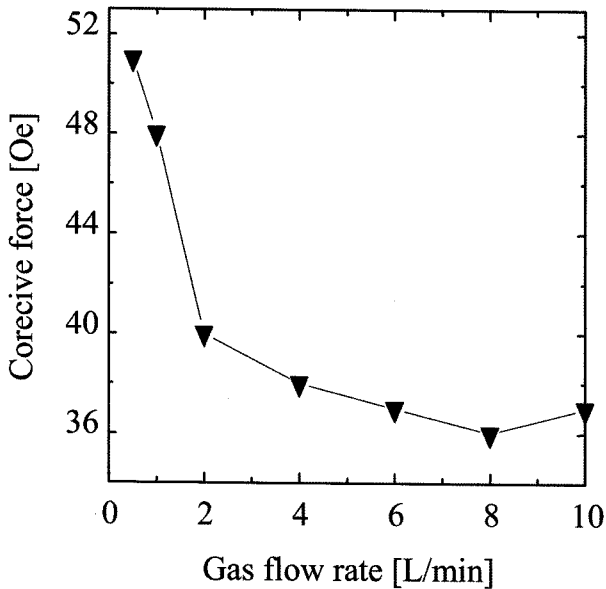


Fig. 7. Carrier gas flow rate dependence of coercive force of Bi:YIG films.

고, 미세하게 파쇄되어서 결정성이 나빠졌기 때문이다[20]. Fig. 6에서 나타낸 것과 같이, 포화자화가 약 2 //min까지는 크게 감소하다가 2 //min 이후에는 유량에 크게 의존하지 않는다는 것을 알 수 있다. 이렇게 2 //min의 유량을 전후로 서로 다른 경향을 나타내는 것은 Fig. 3에서의 결과(성막 속도의 유량의존성)에서도 발견할 수 있었다. 상기한 바와 같이, 현재 이러한 경향의 변화를 나타내는 정확한 메커니즘에 대하여서는 알려져 있지 않지만, 에어로졸 성막법을 이용하여 Bi:YIG막을 성막하는 경우, Fig. 3과 Fig. 6의 결과를 통하여 약 2 //min의 유량을 전후하여 서로 다른 성막 메커니즘이 작용하고 있다는 가정을 할 수 있겠다.

Fig. 7은 수송가스의 유량의 변화에 의존하는 Bi:YIG막의 보자력을 나타낸 것이다. Fig. 7에서 알 수 있듯이, Bi:YIG막의 보자력은 수송가스가 0.5 //min에서 2 //min로 증가함에 따라 51 Oe에서 40 Oe로 급격하게 감소하고 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 2 //min~10 //min의 영역에서는 수송가스의 유량에 대한 보자력은 둔감하게 감소하고 있다. 이러한 결과는 Fig. 6의 포화자화의 수송가스의 유량에 대한 의존성과 매우 유사하다. 수송유량이 증가함에 따라 보자력이 감소하는 것은 입자의 충돌에너지(\propto 유량)가 증가함에 따라서 Bi:YIG막의 광학적인 결함이 감소하였기 때문으로 사료된다. 에어로졸 성막법에서 이러한 광학적인 결함은 입자간의 응집체가 중요한 원인인 것으로 생각된다. 입자간 응집체는 미세한 입자의 충돌에 의해서 쉽게 발생할 수 있다[20]. 에어로졸 성막법에서 응집체가 기판에 부착된 경우, 치밀한 막의 형성을 방해하므로 결함의 원인이 되는 것이다. 실제로 에어로졸 성막

을 실시하는 경우, 에어로졸을 구성하는 입자들은 막으로 축적됨과 동시에 일부의 입자들은 막의 결함의 원인이 되는 입자간 응집체를 에칭하는 역할을 한다[21]. 수송가스의 유량이 작은 경우에는 입자간 응집체가 일부 막에 축적되어 자벽 이동을 방해하는 역할을 하지만 수송유량이 충분히 큰 경우에는 입자간 응집체들이 에어로졸에 의해서 에칭되기 때문에 보자력이 낮아지는 것으로 짐작할 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 광학 소자를 개발하기 위해서 Bi:YIG막을 에어로졸 성막법을 이용하여 유리기판위에 제작하였고, 수송가스의 유량에 따르는 성막 속도, 결정립의 크기, 포화자화, 보자력을 살펴보았다. 수송가스의 유량이 증가함에 따라 성막 속도는 증가하였고, 8 //min인 경우 22 μ m/min의 성막 속도가 얻어졌다. 포화자화와 보자력은 유량이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타내었다. 성막 속도, 포화자화, 그리고 보자력의 유량의존성에 있어서, 2 //min의 유량을 전후하여 서로 다른 경향을 나타내고 있음을 실험결과로부터 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2007경성대학교 학술연구비지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] 奥田高士, 日本応用磁気学会誌, **11**, 147 (1987).
- [2] O. Kamada, H. Minemoto, and S. Ishizuka, J. Appl. Phys., **61**, 3268 (1987).
- [3] H. Takeuchi, Jpn. J. Appl. Phys., **14**, 1903 (1975).
- [4] S. Wittekoek, T. Popma, J. Robertson, and P. Bongers, Phys. Rev., **B12**, 2777 (1975).
- [5] J. W. Nielsen and E. F. Dearborn, J. Phys. Chem. Solid., **5**, 202 (1958).
- [6] J. Bahl, Microwave Solid State Circuit Design, John Wiley & Sons Inc., 325(1998).
- [7] Y. Konishi, Microwave Integrated Circuit, Marcel Dekker Inc., 550 (1991).
- [8] T. Takayama, K. Nakamura, M. Yayoi, M. Inoue, T. Fujii, M. Abe, and K. Arai, J. Magn. Soc. Jpn., **24**, 391 (2000).
- [9] D. S. Todorovsky, R. V. Todorovska, and St. Groudeva-Zotova, Materials Letter, **55**, 41 (2002).
- [10] J. Akedo and M. Lebedev, Appl. Phys. Lett., **77**, 1710 (2000).
- [11] J. Akedo, N. Minami, K. Fukuda, M. Ichiki, and R. Maeda, Ferroelectrics, **231**, 285 (1999).
- [12] M. Lebedev, J. Akedo, K. Mori, and T. Eiju, J. Vac. Sci. Technol. A, **18**, 563 (2000).

[13] M. Mizoguchi, H. Uchida, K. H. Shin, J. Akedo, and M. Inoue, International Conference on Magnetism, Kyoto, Japan, 231 (2006).

[14] K. H. Shin, M. Mizoguchi, and M. Inoue, Journal of Magnetism, **12**, 129 (2007).

[15] <http://www.corning.com/>

[16] E. E. Anderson, Physical Review, **134**, A1581 (1993).

[17] http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-solids-d_154.html

[18] 한봉희, X선회절의 기초, 동명사, 234 (1983).

[19] K. H. Shin, M. Muzoguchi, and M. Inoue, J. of Magnetics, **12**, 129 (2007).

[20] H. Masuda, K. Higashitani, and H. Yoshida, Powder Technology Handbook, 183 (2006).

[21] K. H. Shin, J. of Magnetism, submitted (2008).

Effect of Carrier Gas Flow Rate on Magnetic Properties of Bi:YIG Films Deposited with Aerosol Deposition Method

Kwang-Ho Shin*

Department of Multimedia Communication, Kyungshung University, 110-1 Deayeon-dong, Nam-gu, Pusan 608-736, Korea

(Received 29 January 2008, in final form 14 February 2008)

Bismuth-substituted yttrium iron garnet (Bi:YIG) films, which show excellent magnetic and magneto-optical properties as well as low optical losses by optimizing their deposition and post-annealing condition, have been attracting great attention in optical device research area. In this study, the Bi:YIG thick films were deposited with the aerosol deposition method for the final purpose of applying them to optical isolators. Since the aerosol deposition is based on the impact adhesion of sub-micrometer particles accelerated by a carrier gas to a substrate, the flow rate of carrier gas, which is in proportion to mechanically collision energy, should be treated as an important parameter. The Bi:YIG ($\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) particles with 100~500 nm in average diameter were carried and accelerated by nitrogen gas with the flow rate of 0.5 l/min~10 l/min. The coercive force decreased from 51 Oe to 37 Oe exponentially with increasing gas flow rate. This is presumably due to the fact that the optimal collision energy results in reduction of impurity and pore, which makes the film to be soft magnetically. The saturation magnetization decreased due to crystallographical distortion of the film with increasing gas flow rate.

Keywords : Bismuth-substituted yttrium iron garnet (Bi:YIG) film, aerosol deposition