

고주파 마그네트론 스퍼터 기법으로 제조된 Ce:YIG 박막의 화학 조성, 미세구조 및 자기적 특성

박명범 · 조남희

인하대학교 재료공학부, 인천광역시 남구 용현동 253

(2000년 5월 8일 받음, 2000년 6월 7일 최종수정본 받음)

고주파 마그네트론 스퍼터를 이용하여 cerium 치환 YIG(Ce:YIG, cerium substituted yttrium iron garnet) 박막을 제조 시 기판유형, 기판온도, 스퍼터전력, 스퍼터가스 등의 증착변수와 증착후 열처리 조건이 박막의 결정성, 화학조성, 미세 구조 그리고 자기적 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 750 °C 이상의 온도에서 수행한 증착후 열처리에 의하여 비정질 박막이 결정화 되었으며, 특히 GGG(gadolinium gallium garnet) 기판 위에 제조된 박막은 강한 우선배향성을 나타냈다. 박막의 조성은 스퍼터가스 내의 산소분율에 민감하게 변화하였으며, 산소 분율이 10 %인 스퍼터 가스(Ar+O₂)를 사용하여 제조된 박막은 Ce_{0.23}Y_{1.30}Fe_{3.50}O₁₂의 조성을 나타내었다. 증착후 열처리 온도가 900 °C로부터 1100 °C로 증가함에 따라, GGG 기판 위 박막의 표면 거칠기는 약 3 nm로부터 40 nm까지 증가하였으며, 보자력과 강자성 공명 선폭은 각각 0.48 kA/m로부터 0.37 kA/m, 12.5 kA/m로부터 8.4 kA/m로 각각 감소하였다.

I. 서 론

통신, 항해, 항공, 레이더 등이 산업 구조의 변화와 함께 크게 발달함에 따라, 방대한 정보량을 신속하게 처리하고 지역 및 지형에 제한 받지 않는 인공 위성을 이용한 통신의 필요성이 증가하게 되었다. 이런 통신에는 X-대 (8~12 GHz)에 해당하는 마이크로파 사용이 필요하고, 이 주파수대에서 정보를 송신하거나 제어하는 마이크로파 회로 및 시스템의 이용이 증가하고 있으며[1], 특히 벌크형 페라이트 소자는 마이크로파 회로에서 공진기, 발진기, 격리자 또는 순회자 소자로서 사용되고 있다[2]. 최근에는 마이크로파 회로 기술에서 평판회로를 사용하는 경향이 증가하고 있으며, 이런 추세에 부응하기 위해서 페라이트 소자들도 단결정이나 소결체의 사용뿐 아니라, 소자의 소형화와 집적화가 가능한 박막 재료 사용이 필요하게 되었다[3-7]. 특히, YIG(yttrium iron garnet) 소재는 X-대에서 유전 손실과 강자성 공명 흡수 선폭이 매우 작은 재료로서, 마이크로파 회로에 사용되는 페라이트 박막 소재로서의 이용 가치가 주목을 크게 받고 있다[2]. 또한 최근에 Ce(cerium)이 치환된 YIG(Ce:YIG) 박막이 매우 거대한 자기 광학 효과와 낮은 손실 값을 나타내어[8-10], 매우 작은 자기 손실이 요구되어지는 마이크로파 통신용 재료로서 주목을 받고 있으며, 몇몇 연구자들에 의해서 연구되어지고 있다[5, 6, 11-14].

YIG 박막을 제조하는 방법에는 단결정 박막은 액상 에

피택시법(liquid phase epitaxy)[3, 4], 다결정 박막은 고주파 마그네트론 스퍼터법(rf magnetron sputter)[5-7, 11-14]과 졸-겔법(sol-gel)[15-17] 등이 이용되고 있다. YIG 박막 제조에 대한 액상 에피택시법에 관한 연구는 많이 진행되어서 공정이 비교적 잘 알려져 있다[3, 4]. 반면에 고주파 마그네트론 스퍼터법에 의한 YIG 박막 제조에 대한 연구는 1970년대 초반에 시작되었으나[12, 13], 공정 변수 제어에 대한 이해 및 우수한 특성을 갖는 박막들의 제조 공정들에 관한 보고는 매우 미미한 실정이다. 특히, 매우 작은 유전 손실과 좁은 강자성 공명 흡수 선폭의 재료로서 각광을 받고 있는 Ce:YIG 박막 제조에 있어서 제조 조건에 따른 박막의 미세 구조 및 자기적 특성에 관한 연구는 아직 매우 미흡한 실정이다.

스퍼터법에 의한 Ce:YIG 박막의 제조시, 다원소로 구성된 화합물 박막의 물성을 제어하기 위해서는 박막의 화학 조성을 정밀하게 조절할 수 있어야 한다. 그러나 스퍼터 기법을 이용할 경우 박막의 화학 조성이 화합물 타겟의 조성과는 일반적으로 다르게 나타난다. 또한 Ce:YIG 박막 내 존재하는 Ce³⁺와 Ce⁴⁺이온은 전자 구조에 의하여 각각 자기 활성화와 자기 비활성의 역할을 하는 것으로 알려져 있으며, 박막의 제조 조건에 따라 Ce 이온의 산화수가 변화한다는 일부의 보고가 있다[8, 18]. 박막 조성의 조절을 위하여 공정 변수의 제어 특히 적당한 스퍼터 가스 선정에 관한 연구가 시도되고 있으나 스퍼터 가스에 의한 박막 조성을 제어하는 과정에서, 표면 거칠기 및 자기적

물성이 더불어 변화하게 된다. 따라서, 스퍼터 가스의 선정뿐만 아니라 기관의 종류, 열처리 온도, 그리고 스퍼터 전력 등의 박막 제조 변수에 따른 박막의 결정성, 화학 조성, 표면 거칠기, 자기적 특성 등과의 복합적인 상관 관계에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터 기법을 이용하여 Ce:YIG 박막의 성장시, 성장 공정 변수와 성장후 열처리에 따른 박막의 미세구조, 화학 조성, 그리고 자기적 특성을 조사하여 제조 공정 변수와 박막의 자기적 물성과의 상호 연관성을 고찰하였다.

II. 실험방법

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 고주파 마그네트론 스퍼터 장치의 개략도이다. 확산 펌프를 사용하여 10^{-6} Torr의 반응실 진공도를 유지시킨 후, Ar-O₂ 혼합가스를 스퍼터 가스로 사용하고자 반응실 내로 주입시켰다. 여기에서 스퍼터 가스의 산소 분율(R%)은 반응실 내로 유입되는 Ar-O₂ 스퍼터 가스 중 산소가 차지하는 비율을 의미하며, 아래의 식 (1)에 의해 표현된다.

$$R\% = \frac{O_2}{Ar + O_2} \times 100 \quad (1)$$

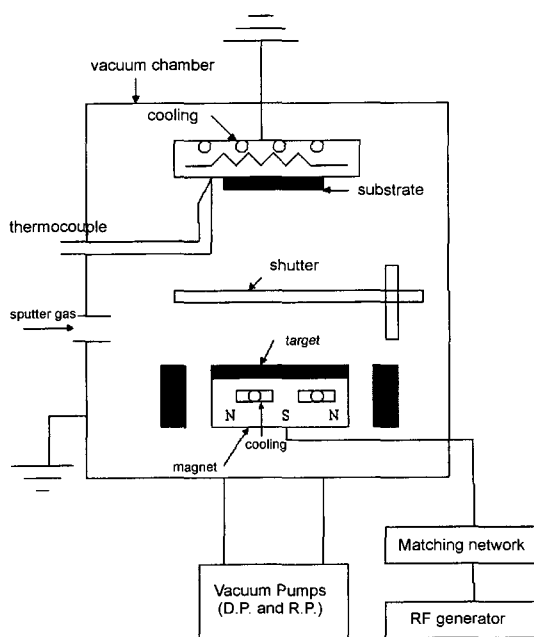


Fig. 1. Schematic diagram of the rf magnetron sputter system.

스퍼터용 타겟은 가압 소결에 의해서 제조된 직경 2", 두께 1/4"의 Y₃Fe₅O₁₂ (99.9%, CERAC, U.S.A.) 소결체와 직경 1/3", 두께 1/10" Ce_{2.5}Y_{0.5}Fe₅O₁₂ 소결체를 각각 이용하였고, 고순도 Ar 가스 또는 일정량의 산소가 혼합된 Ar-O₂ 혼합가스(O₂/(Ar + O₂) = 0/30, 1/30, 3/30, 6/30, 9/30)를 스퍼터 가스로 이용하였다. 기관은 GGG (gadolinium gallium garnet), 실리콘 그리고 광학용 슬라이드 유리(DCIC, U.S.A.) 등을 이용하였고, 기관 온도는 상온~500 °C, 스퍼터 전력은 100~250 W의 조건에서 박막을 성장시켰다. 증착후 열처리하는 500~1200 °C에서, 3시간동안 행하였다. 구체적인 박막 제조 공정 변수를 Table I에 나타내었다.

성장된 박막 두께 측정은 Ellipsometer(Plas-Mos, SD2302)를 사용하였으며, 주사 전자 현미경(Hitachi, X-650)을 이용한 박막 파단면 조사에 의해 교차 확인하였다.

박막의 결정성, 우선 배향성은 박막용 X선 회절 분석기 (Philips, PW3719) θ -2 θ 모드를 이용하여 조사하였다. X선 회절 분석 조건은 가속 전압 40 kV, Cu 타겟, 주사 속도 0.04°/sec, 회절각 (2 θ) 25~60°이었다.

성장된 박막의 화학 조성 분석은 러더퍼드 후방 산란 분광기(RBS: Rutherford backscattering spectroscopy)를 사용하였으며, 입사 입자는 He²⁺, 가속 전압은 2 MeV, 검출 산란각은 170°이었다. RUMP(Rutherford universal manipulation program)를 이용한 시뮬레이션에 의해 박막의 화학 조성을 정량적으로 구하였다[19]. 또한, 박막의 화학 상태 분석을 위해서 X선 광전자 장치(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy, SCI, 2803-S)를 사용하였다.

성장된 박막의 표면 형상과 표면 거칠기를 분석하기 위

Table I. Preparation Conditions of the Ce:YIG Thin Films

Sputtering and annealing parameter	Experimental condition
Target	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Ce _{2.5} Y _{0.5} Fe ₅ O ₁₂
Sputter gas	O ₂ /(Ar+O ₂) = 0/30, 1/30, 3/30, 6/30, 9/30
Substrate	GGG, Si, Glass
Sputter power (W)	100~250
Background pressure (Torr)	1×10 ⁻⁶
Working pressure (Torr)	3×10 ⁻³
Substrate temperature (°C)	R.T. ~500
Presputter time (min)	10
Deposition time (hour)	1, 2
Annealing temperature (°C)	500~1200
Annealing atmosphere	Air
Annealing time (hour)	3

해 AFM(atomic force microscopy: Topometrix, ACCUREX)을 이용하였다.

열처리된 박막의 자기적 물성의 측정은 진동 시편 자기 분석기(TOEL, VSM-P7-15 Model)와 전자 스핀 공명 분석기(Bruker, ESP 300 series)를 이용하였다. 진동 시편 자기 분석은 상온에서 ± 10 kA/m 범위의 인가 자장 범위에서 행하였다. 전자 스핀 공명 분석은 상온에서 주파수 9.77 GHz, 전력 5.02 mW의 고주파를 박막 표면에 평행하게 인가하였으며, 자장은 박막 표면에 수직하게 1000 kA/m 까지 인가하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 박막 성장

상온~500 °C의 기판 온도와 100~250 W 스퍼터 전력의 조건에서 제조된 박막은 모두 비정질 상태를 나타내었다. Fig. 2는 실리콘 기판 위에 500 °C 기판 온도, 150 W 스퍼터 전력, R=0% 조건에서 제조된 박막을 500~850°C 온도 범위에서 3시간동안 열처리한 후 이들 박막으로부터 기록된 XRD θ -2 θ 패턴이다. 750 °C 이상의 온도에서 열처리 함에 따라 비정질이던 Si 기판 위의 박막은 (400), (420), (422), (521) 면이 기판 표면에 평행한 방향으로 배향 되어진 다결정 박막이 됨을 알 수 있다. 열처리 온도가 750 °C에서 850 °C로 높아짐에 따라 피크의 선폭이 증가하는 경향성을 보였으며, 이는 기판의 Si 원자가 박막으로 확산됨에 기인하는 것으로 여겨진다[12]. Si 기판 위에 증착된 박막의 결정성을 향상시키는 적당한 열처리 온도는

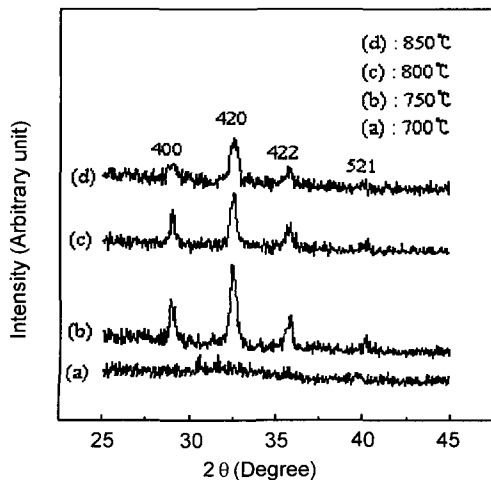


Fig. 2. XRD patterns of the YIG thin films.

750 °C라고 생각되어진다. Fig. 3은 다양한 산소 분율을 갖는 스퍼터 가스를 이용하여 500 °C, GGG 기판, 250 W 스퍼터 전력의 조건에서 성장된 후, 공기 중 900 °C에서 열처리된 박막으로부터 얻은 XRD패턴이다. GGG 기판 위에 성장된 박막을 열처리함에 따라, 증착시 비정질이던 박막이 기판 표면에 평행하게 {111} 면이 놓이는 우선 배향성을 나타냄을 알 수가 있다. Fig. 4에 보이듯이, 사용된 스퍼터 가스 R을 0%으로부터 30%로 변화 시킴에 따른 박막의 (444)면에 해당하는 XRD 회절각(2 θ)이 50.8~52°의 범위에 존재함을 관찰하였다. 특히, R = 10% 조건에서 제조된 박막의 경우, R = 0% 또는 R = 20% 이상의 조건에서 제조된 박막보다 (444) 면에 해당하는 회절각이 약 1°정도 작음을 알 수 있다. 또한, 제조된 박막의 (444) 면에 해당하는 피크는 4개 이상의 피크로 분리되어 있으며, 특히 R = 30% 조건에서 제조된 박막은 많은 피크로 분리되어 있음을 알 수 있다.

YIG, GGG, Si의 열팽창 계수는 각각 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $9.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $4.68 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이며[5, 14, 17], 따라서 GGG 기판이 Si 기판과 비교하여 YIG 박막과의 열팽창 계수의 차이가 적다. GGG 기판의 격자 상수(12.376 Å)는 Si 기판의 격자 상수(5.43088 Å)와는 크게 다르며, 증착하려는 YIG의 격자 상수(12.3774 Å)와 거의 유사하다[21]. 본 실험에서 사용한 GGG 기판은 {111} 표면 방향을 갖는 단결정 기판이며, 따라서 GGG 기판 위에 성장되어진 박막이 Si 기판 위에 성장된 박막과는 달리 증착후 열처리에 의해 기판 표면에 평행하게 {111} 면이 놓이는 강한 우선 배향성을 나타내는 다결정 박막이 되는 것으로 여겨진다.

12 면체 자리(dodecahedral)의 Y^{3+} 이온을 치환하는 Ce 이온은 Ce^{3+} 와 Ce^{4+} 의 산화가가 존재한다[9, 10, 18]. 또한, 8배위 조건에서 Y^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} 이온 반경은 각각 1.02 Å, 1.14 Å, 0.97 Å이다[21]. Y^{3+} 과 치환되는 Ce 이온의 양과 산화상태의 변화에 따라 박막의 (444)면에 해당하는 면간 거리가 변화하며, 따라서 박막의 XRD 회절각이 Fig. 3과 4에서 처럼 변화하는 것으로 여겨진다[9]. 즉, 박막 내 치환 존재하는 Ce 이온이 Ce^{4+} 상태로 존재할 때 박막의 면간 거리가 감소하여 XRD 회절각이 증가하며, 대조적으로 Ce^{3+} 상태로 존재할 때 단위포 크기가 증가하여 박막의 면간거리도 커지며 XRD 회절각이 감소하는 것으로 여겨진다. 박막 제조 조건에 따른 Ce 이온의 산화상태 변화는 다음절에서 구체적으로 언급하였다.

Fig. 3의 박막 격자면 (444)에 해당하는 피크가 다중으로 나타나는데, 이는 SGG($\text{Sm}_3\text{Ga}_0\text{O}_{12}$)와 GGG 기판 위

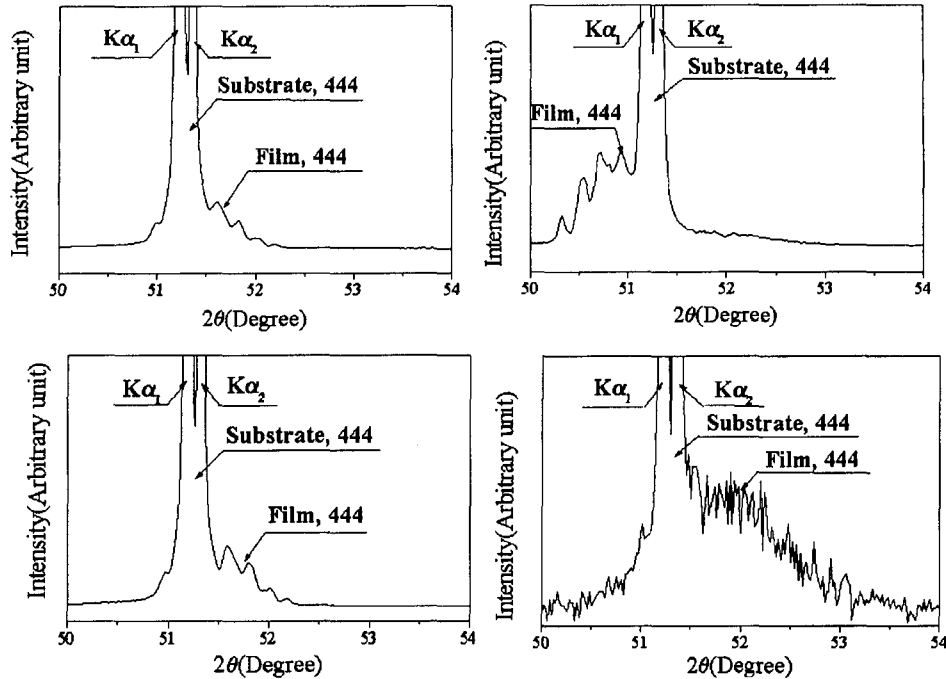


Fig. 3. XRD patterns of the Ce:YIG thin films. The films were grown with sputter gas conditions of (a) R=0%, (b) 10 %, (c) 20%, and (d) 30%, respectively.

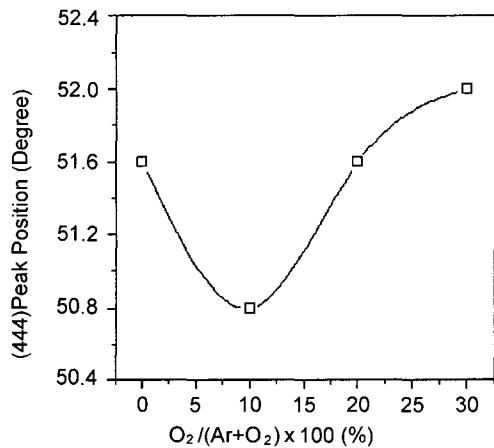


Fig. 4. Variation of the (444) diffraction peak position with R values.

에서 제조된 YIG 박막의 (444)면에 해당하는 XRD 회절 피크 위치 및 회절 세기가 다양하게 나타난다는 일부 보고와 유사한 결과이다[10, 22]. 이러한 현상은, 기판 바로 위에 증착된 하부박막(lower layer)과 하부 박막 위에 증착된 상부박막(upper layer) 사이에 존재하는 응력변형의 차이에 기인하는 것으로 여겨진다.

3.2 박막 화학 조성 및 미세구조

Fig. 5는 다양한 R 값의 조건에서 제조된 박막으로부터 기록된 러더포드 후방 산란 분광 분석 결과의 일부 (R=0%, 10%)이다. 박막 성장시 스퍼터 가스 내에서의 산소 분율의 변화에 따라 박막의 조성이 변화함을 관측할 수 있었다. R=0%, 10%, 30% 조건에서 제조된 박막의 RBS 결과를 바탕으로 시뮬레이션을 수행하여 얻어진 화학 조성은 각각 $Ce_{0.48}Y_{2.88}Fe_{4.56}O_{12}$, $Ce_{0.23}Y_{1.30}Fe_{3.50}O_{12}$, $Ce_{0.24}Y_{1.10}Fe_{3.15}O_{12}$ 이었다. RBS 분석 결과로부터, 스퍼터 가스 내 산소분율(R%)에 따른 박막의 화학 조성에서의 양이온(Ce, Y, Fe)들과 음이온(O)의 비와 양이온들 간의 비를 Fig. 6에 나타내었다.

본 실험에서 R=10% 조건에서 (Ce+Y+Fe)/O는 약 0.43 정도이며, 이는 R=0% 조건에서 0.65의 값과 비교시 크게 감소함을 알 수 있다. 한편 R의 값이 10%로부터 30%로 변화할때 (Ce+Y+Fe)/O의 값의 감소가 다소 둔화되는 경향이 있다. 이런 현상은 순수한 아르곤을 스퍼터 가스로 사용한 경우 타겟 내의 양이온(Y+Fe)이 음이온(O)보다 스퍼터 효율이 크며, 따라서 증착한 박막의 화학 조성은 타겟의 조성보다 양이온/음이온 비가 큰 양이온 과잉 박막이 얻어지는 것으로 여겨진다[23]. 스퍼터 가스내에 산소를

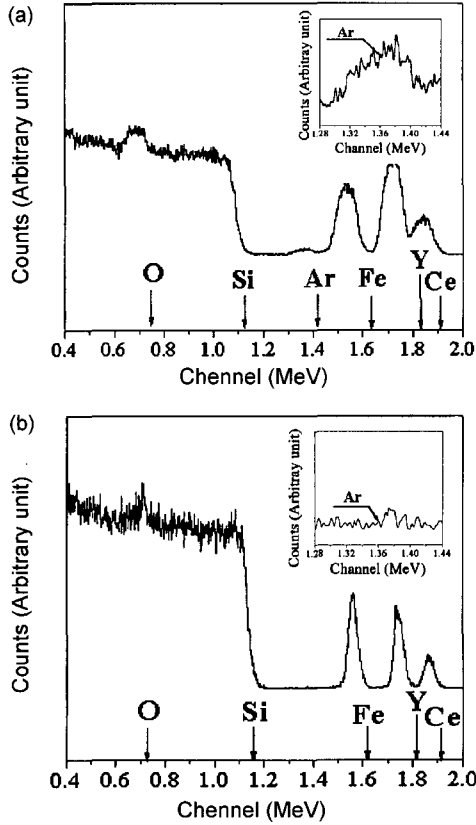


Fig. 5. RBS spectra of the Ce:YIG thin films. The films were prepared on Si substrates at 500 °C with sputter gas conditions of (a) R=0% and (b) R=10%, respectively. The insets are enlarged views of the RBS spectra in a channel ranging from 1.28 MeV to 1.44 MeV.

미량 혼합하게 되면, 혼합된 산소는 산화물 타겟의 표면과 반응을 하여서 산소 과잉의 얇은 층을 만들고, 이 층이 스퍼터 되어서 플라즈마 내의 산소 이온 또는 산소 분자의 흐름을 증가시켜, 박막내의 양이온(Ce+Y+Fe)/음이온(O)의 비를 감소시키게 된다. 스퍼터 가스 내의 산소량이 이보다 증가된 경우, 타겟 표면에 생성되는 산소 과잉층이 포화되므로, 결과적으로 스퍼터 가스 내의 산소량 증가에 따른 박막 내의 음이온(O)의 증가는 둔화된다[23-27].

본 연구에서 R=0% 조건에서 제조된 박막의 조성이 타겟의 조성보다 정량적으로 가장 유사한 $Ce_{0.48}Y_{2.88}Fe_{4.56}O_{12}$ 을 나타내었으며, 스퍼터 가스 내 산소 분율이 증가함에 따라 Y에 대한 Ce의 비가 단조적으로 증가하였다. 스퍼터 가스 내 산소의 분율이 증가할수록 박막 내 단위포의 12면체 자리를 차지하고 있는 Ce의 양이 증가하고, Ce 이온이 박막의 구조(단위포) 및 자기적 특성에 미치는 영향이

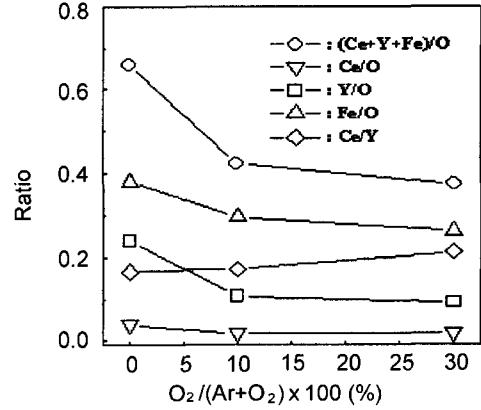


Fig. 6. Variation of cation/anion and cation/cation ratios for the Ce:YIG thin films with the oxygen fraction in sputter gas.

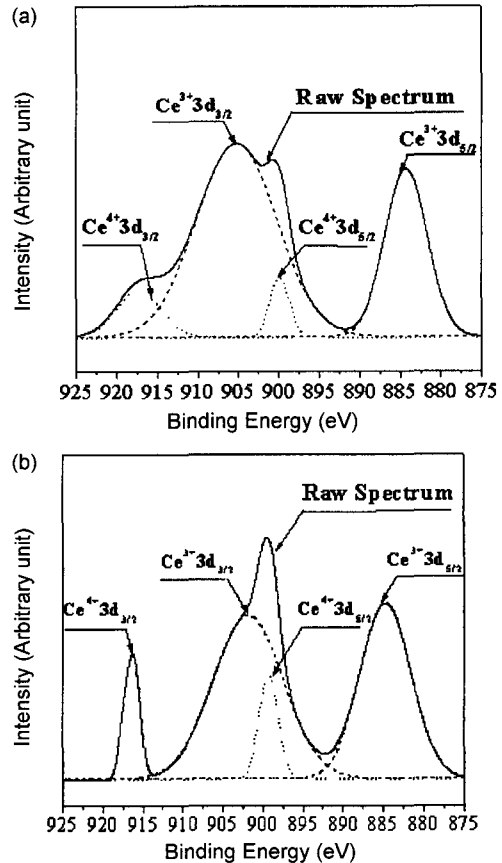


Fig. 7. XPS spectra of Ce 3d_{3/2} and Ce 3d_{5/2} for the Ce:YIG thin films prepared with sputter gas conditions of (a) R=10% and (b) 20%, respectively. The films were grown on Si substrates at 500 °C with a sputter power of 250 W, and then annealed at 900 °C in air for 3 hours.

증가하는 것으로 여겨진다. 한편, R=0% 조건에서 제조된 박막은 Ar이 2.5 mol.% 함유되어 있음을 알 수 있다(Fig. 5). 이는 박막의 결정성을 저하시켜서, R=0% 조건에서 제조된 박막의 조성이 타겟의 조성과 정량적으로 가장 유사함에도 불구하고 R=10%에서 제조된 박막보다 박막의 (444) 면에 해당하는 XRD 회절세가 작은 것으로 여겨지며(Fig. 3), 박막의 자기적 성질에 나쁜 영향을 주는 것으로 여겨진다.

제조 조건에 따른 박막 내 Ce 이온의 화학 상태를 분석하기 위해서 XPS 분석을 수행하였으며, 이 결과를 Fig. 7에 나타내었다. R=10% 이하의 조건에서 제조된 박막 내

Ce 이온은 Ce^{3+} 상태로 주로 존재하는 것으로 여겨진다. 대조적으로, R=20% 이상의 조건에서 제조된 박막 내 Ce 이온은 Ce^{4+} 상태가 크게 증가된 것으로 여겨진다[29]. Fig. 3와 Fig. 4에 보이듯이, Ce 이온의 치환 효과가 없는 R=0% 조건에서 제조된 박막을 제외하면, R=10% 조건에서 제조된 박막의 Y^{3+} 이온(이온반경=1.02 Å)을 치환한 Ce 이온은 Ce^{3+} 상태(이온반경=1.14 Å)로 주로 존재하여, 따라서 박막의 면간 거리를 증가시키는 것으로 여겨진다. 반면에, R=20% 이상의 조건에서 제조된 박막에서 Ce 이온은 Ce^{4+} 상태(이온반경=0.97 Å)가 크게 증가된 상태이며, 따라서 박막의 면간 거리를 감소시키는 것으로 여겨진

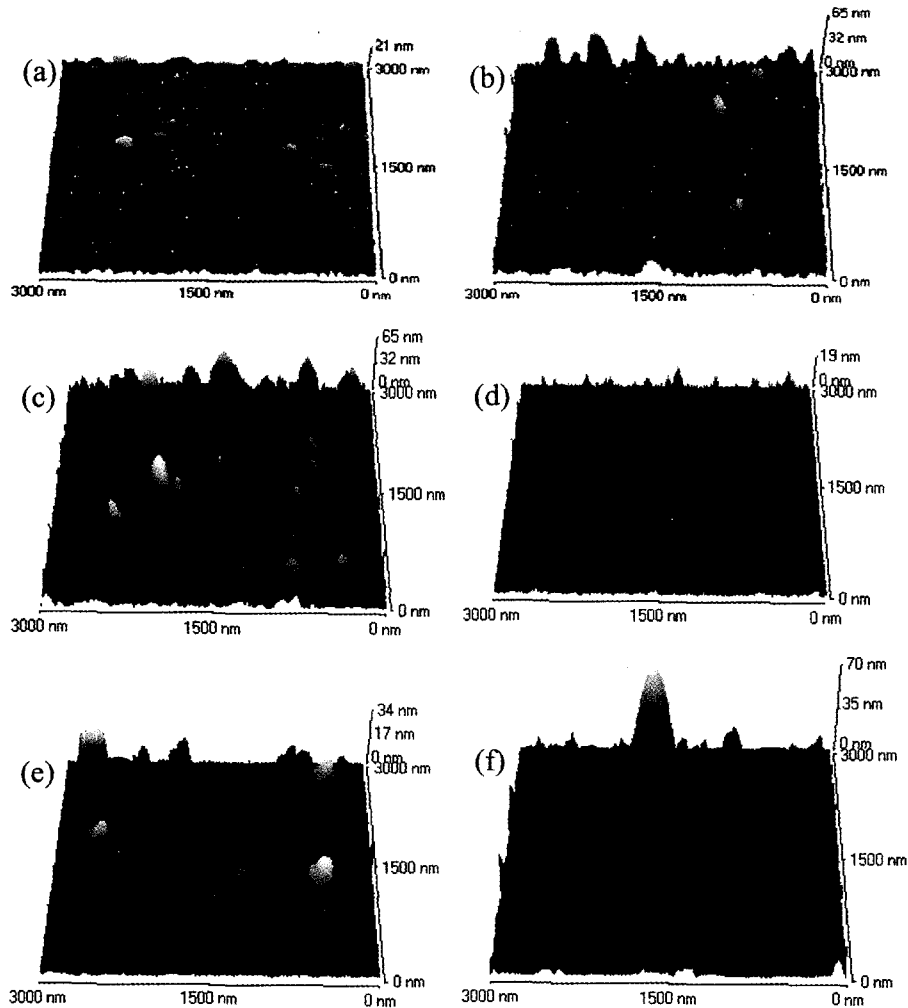


Fig. 8. AFM images of the Ce:YIG thin films. The films were grown on (a)~(c) Si, (d)~(f) GGG substrates at 500 °C substrate temperature with a sputter power of 250 W and sputter gas conditions of (a) R=0%, (b) R=10%, (c)~(f) R=20% sputter gas for 2 hours, and then annealed at (a)~(d) 900 °C, (e) 1000 °C, (f) 1100 °C for 3 hours, respectively.

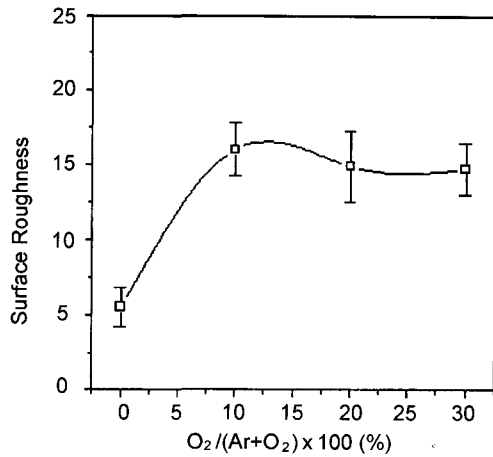


Fig. 9. Variation of surface roughness of the Ce:YIG thin films with R values. The films were grown on Si substrates at 500 °C with a sputter power of 250 W for 1 hr, and then annealed at 900 °C in air for 3 hours.

다. Fig. 3(d)에 보이듯이, R=10% 이하의 조건에서 제조된 박막과 비교하여, R=20% 조건에서 제조된 박막의 12 면체 자리를 Y^{3+} (이온 반경=1.02 Å)과 Ce^{3+} (이온 반경=1.14 Å) 이온보다는 Ce^{4+} (이온반경=0.97 Å) 이온으로 주로 채워지는 것으로 여겨진다. 또한 R=30% 조건에서 제조된 박막 내 Ce^{4+} 이온의 양이 증가하며, 기판의 격자상수와 비교시, 박막의 격자상수가 본 실험조건에서 가장 작아지며, 따라서 박막 (444) 면의 XRD 회절 피크의 분리가 가장 크게 일어나는 것으로 여겨진다.

Fig. 8은 GGG와 실리콘 기판 위에 R=0~30%의 스퍼터가스를 이용하여 제조된 박막을 900~1100 °C 온도에서 열처리하여 제조된 시편으로부터 기록된 AFM 사진이다. Fig. 9에 보이듯이, R=0 % 조건에서 제조된 박막과 비교시, R=10%의 조건에서 제조된 박막은 표면 거칠기가 약 5 nm에서 약 15 nm로 증가하였다. 그러나 스퍼터 가스 내 산소 분율을 R=20% 이상으로 증가시키기에 따라 박막의 거칠기는 더 이상 증가하지 않았으며, 오히려 다소 감소하며 일정한 값을 나타내었다(Fig. 9). R=0% 조건에서 제조된 박막과 비교시, R=10% 조건에서 제조된 박막의 거칠기가 약 3배정도 증가하는 것은 스퍼터 가스 내 혼합되어진 산소가 기판 표면과 반응을 하는 과정에서 박막에 충격을 가하여 박막의 표면 거칠기를 증대시킨 것으로 여겨진다[29, 30]. 반면, 스퍼터 가스 내에 첨가된 산소의 양이 R=20% 이상으로 증가시킬 경우에는, 산소는 박막의 표면 거칠기를 증가시키는 효과는 감소하고, 오히려

감소시키는 작용을 하는 것으로 여겨진다. 따라서 R=20% 이상의 산소가 혼합 되어진 스퍼터 가스를 사용한 박막의 거칠기는 더 이상 증가하지 않고, 거칠기가 작아지는 것으로 여겨진다. 900 °C에서 열처리된 Si 기판과 GGG 기판 위의 박막의 입자 크기는 각각 약 250 nm와 약 100 nm이다. 즉 Si 기판위의 박막이 약 2.5배 크며 표면 거칠기도 약 5배 크다. 이는 GGG 기판이 Si 기판과 비교하여 성장 시키는 Ce:YIG 결정과 격자 일치가 더 잘 되므로, 입자 핵 생성 에너지가 작고, 따라서 초기 핵 생성 밀도가 높아서, 성장된 입자도 작게 나타나는 것으로 여겨지며 [12, 30], 결과적으로 Si 기판 위의 박막과 비교하여 표면의 거칠기가 낮은 것으로 생각된다. GGG 기판 위에 증착된 박막의 열처리 온도가 900 °C로부터 1100 °C로 증가시킬 때, 입자의 크기는 약 100 nm로부터 약 300 nm로 증가하며, 표면의 거칠기는 약 3 nm로부터 약 40 nm로 증가한다. GGG 기판 위에 성장된 박막이 열처리될 경우, 기판 표면에 평행하게 {111}면이 놓이는 우선 배향성을 보이며, 따라서 열처리 온도의 증가에 의해서 입자의 크기 및 높이가 증가하게 되며, 결과적으로 표면 거칠기가 크게 증가하는 것으로 여겨진다.

3.3 자기적 특성

Fig. 10은 R=0, 10, 30%의 조건에서 GGG 기판 위에 성장시킨 후, 900 °C에서 3시간 동안 증착후 열처리된 박막으로부터 기록된 강자성 공명 선폭의 변화이다. R=0%, 10%, 30%인 스퍼터 가스를 사용하여 제조된 박막의 강자성 공명 선폭은 각각 약 13 kA/m, 7 kA/m, 15 kA/m의 값을 나타내었다. R=10% 조건에서 제조된 박막에 비교하여, R=0% 조건에서 제조된 박막의 강자성 공명 흡수 선폭은 약 2배의 값을 보인다. R=0% 조건에서 제조된 박막의 화학조성이 이상적인 $Y_3Fe_5O_{12}$ 의 조성과 유사하지만, 강자성 공명 흡수 선폭이 크게 나타나는 것은 박막 내 잔존하는 Ar에 기인한 것으로 여겨진다. 또한 R=20% 이상의 스퍼터 가스를 사용하여 제조된 박막은 박막 내 Ar은 존재하지 않았으나, XRD 패턴(Fig. 3와 Fig. 4)과 XPS 결과(Fig. 7)에서 알 수 있듯이 Y^{3+} 와 치환 첨가된 Ce 이온중 자기 비활성을 나타내는 Ce^{4+} 상태가 크게 증가하여 박막의 강자성 공명 흡수 선폭이 15 kA/m의 값이 나타나는 것으로 여겨진다. 대조적으로, R=10% 조건에서 제조된 박막은 박막 내 Ar이 거의 존재하지 않았으며, Y 이온과 치환 존재하는 Ce 이온이 R=0% 조건에서 제조된 박막과 비교하여 많은 양 존재하

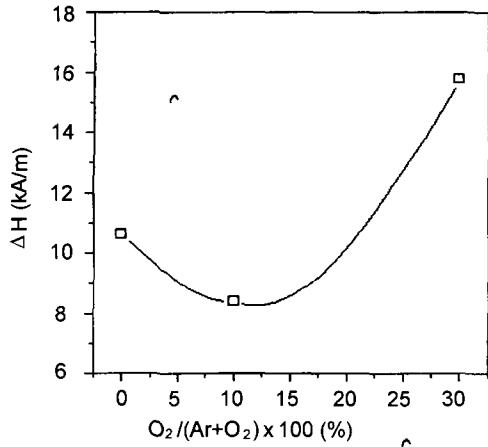


Fig. 10. Variation of ferromagnetic resonance linewidth of the Ce:YIG thin films with R values. The films were grown on GGG substrates at 500 °C with a sputter power of 250 W for 1 hr, and then annealed at 900 °C in air for 3 hours.

였고, 이 Ce 이온이 자기 활성 이온 Ce³⁺ 상태로 주로 존재하여 박막의 강자성 공명 흡수 선폭이 약 7 kA/m이며, 이는 R = 0% 또는 R = 20% 이상의 조건에서 제조된 박막과 비교하여 상대적으로 작은 값을 나타내는 것으로 여겨진다. 이는 Ce:YIG 박막 내 존재하는 Ce 이온이 Ce⁴⁺ 보다는 Ce³⁺으로 존재할 때 자기적 손실을 감소시킨다는 보고와 일치하는 결과이다[5, 18]. 또한, R = 0% 조건에서 제조된 박막을 제외하면, R = 10% 조건에서 제조된 박막의 거칠기는 약 12 nm로서 작은 값을 나타내어 다른 조건에서 제조된 박막에 비교시 상대적으로 좁은 강자성 공명 흡수 선폭을 나타내는 또다른 요인이 된 것으로 여겨진다.

R = 20% 조건에서 GGG 기판 위에 제조된 박막이 900 °C, 1000 °C, 1100 °C에서 열처리된 경우, 강자성 공명 선폭이 각각 12.5 kA/m, 10.9 kA/m, 8.4 kA/m를 나타냈다(Table II). 본 실험에서 이들 열처리 온도의 변화에 따라 결정화도의 차이는 발견하지 못하였으나, Fig. 8에서 열처리 온도의 증가에 따른 치밀화가 진행된 것을 예상할 수 있다. 박막의 거칠기는 열처리 온도가 높아짐에 따라

Table II. Coercive force and ferromagnetic resonance linewidth of the Ce:YIG thin films prepared with R = 20% and a sputter power of 250 W for 2 hr

Substrate	Si		GGG	
Annealing temperature (°C)	900	900	1000	1100
H _c (kA/m)	1.5	0.48	0.41	0.37
ΔH (kA/m)	12.8	12.5	10.9	8.4

증가하는 경향을 보이나, 입자 성장을 통하여 입계의 감소, 박막 내의 응력 감소, 박막의 치밀화를 통한 기공의 제거 등에 기인하여서 강자성 공명 선폭이 감소한 것으로 사료된다[31].

Fig. 2에 보이듯이 Si 기판 위의 박막은 4가지 유형의 우선 배향성 격자면을 보이는 다결정 박막이고, GGG 기판 위의 박막은 기판 표면에 평행하게 {111}면이 놓이는 강한 우선 배향 되어진 다결정 박막이다. LPE법에 의해 제조된 단결정 박막의 강자성 공명 선폭은 1 kA/m 이하의 값을 가진다[3, 4, 14, 31]. 반면에 스퍼터법, 졸-겔법 등에 의해서 제조된 다결정 박막의 경우 수 kA/m-수십 kA/m정도의 값을 가진다[5-7, 11-13, 16, 17]. 본 연구에서 Si 기판 위에서 제조된 박막의 강자성 공명 선폭은 약 15 kA/m-20 kA/m이며, 전형적인 다결정 박막의 값을 나타내었다. 본 실험에서 GGG 기판 위에 제조된 박막은 기판 표면에 평행하게 {111}면이 놓이는 강한 우선 배향된 다결정 박막으로 단결정 박막과 다결정 박막의 강자성 공명 선폭의 중간 정도 값을 보였으며, 성장 후 열처리 조건에 민감한 변화를 나타내었다. 특히, 본 연구에서 GGG 기판 위에 증착하고, 1100 °C에서 열처리한 박막의 강자성 공명 선폭은 약 8.4 kA/m이었다.

R = 20% 조건에서 제조된 Si와 GGG 기판 위의 박막이 900 °C에서 열처리된 경우, 이들의 보자력은 각각 약 1.5 kA/m와 약 0.5 kA/m이다. Si 기판 위의 박막은 GGG 기판 위에 박막과 비교시, 기판과의 격자 상수와 열팽창 계수의 차이가 2배 정도 크므로 박막 내에서 응력이 발생하고[12, 15], 따라서 보자력이 수 배 정도 크게 나타나는 것으로 사료된다. GGG 기판 위에 증착된 박막의 열처리 온도가 900 °C로부터 1100 °C로 증가시킬때, 보자력이 0.48 kA/m로부터 0.37 kA/m로 감소하였다. 이는 열처리 온도가 높아짐에 입자 크기가 커지고 박막 내의 응력이 감소하기 때문에 보자력이 감소한 것으로 사료된다[15, 18]. M. Gomi가 스퍼터 기법에 의해서 유리 기판 위에 제조한 다결정 박막의 보자력은 약 10 kA/m의 값을 가졌다[5]. J. P. Krumme에 의하면 스퍼터 에피택시에 의해서 GGG 계열의 단결정 기판 위에 제조된 강하게 우선 배향 되어진 박막의 보자력은 약 0.1 kA/m의 값을 가졌다[14]. 본 연구에서, Si 기판 위에 제조된 박막의 보자력은 M. Gomi의 유리 위에 제조된 박막의 보자력에 비하여서 약 1/5배의 값을 가진다. 본 실험에서 GGG기판 위에 제조된 다결정 박막의 보자력은 J. P. Krumme에 의해서 스퍼터 에피택시에 의해서 제조된 박막의 보자력보다 수 배 정도

크고, M. Gomi에 의해서 제조된 무작위 배열된 미세구조를 갖는 박막의 보자력 보다 1수십 배의 값을 가진다. 이는 본 연구에서 GGG 기판 위에 제조된 박막이 강하게 우선 배향 되어진 박막이며, 따라서 단결정 박막과 무작위 배열된 미세구조를 갖는 다결정 박막의 보자력의 중간 정도의 값을 가진 것으로 여겨진다. 특히, GGG 기판 위에 성장된 후 1100 °C에서 증착후 열처리된 박막은 J. P. Krumme에 의해 제조된 단결정 박막의 보자력과 거의 유사하였다.

IV. 결 론

스퍼터 기법을 이용하여 Ce:YIG 박막을 성장시켰으며, 박막의 성장 공정 변수에 따른 박막의 결정성, 미세구조, 그리고 화학 조성을 분석하고 자기적 물성과의 관계를 고찰하였다. 상온~500 °C 기판 온도, 100~250 W 스퍼터 전력 범위에서 성장된 박막은 비정질이었다. 750 °C 이상의 온도에서 열처리 함에 따라 비정질이던 Si 기판 위의 박막은 (400), (420), (422), (521) 면이 기판 표면에 평행한 방향으로 배향되어진 다결정 박막이 되었고, GGG기판 위의 박막을 증착후 열처리 함에 따라 기판 표면에 평행하게 {111} 면이 놓이는 우선 배향된 다결정 박막이 되었다. 스퍼터 가스 내의 산소 함유량에 따라 박막의 화학 조성이 변화하였으며, R=10% 조건에서 제조된 박막의 Ce 이온은 Ce³⁺ 상태로 주로 존재하였으며, 이 박막의 (444) 면의 면간거리가 R = 20 %이상의 조건에서 제조된 박막의 동일한 면간거리가 보다 크게 나타났다. GGG 기판 위의 박막의 열처리 온도가 900 °C로부터 1100 °C로 증가함에 따라 박막의 입자 크기는 약 90 nm로부터 300 nm로 증가하였고, 표면의 거칠기는 2.5 nm로부터 40 nm로 변화하였으며, 이들 박막의 보자력과 강자성 공명 선폭은 감소하였다. 특히 열처리 온도가 1100 °C일때, 보자력과 강자성 공명 선폭은 약 0.4 kA/m와 약 8 kA/m이었다.

참 고 문 헌

- [1] I. Bahl, Microwave Solid State Circuit Design, Chap. VII, John Wiley & Sons, New York(1988).
- [2] Y. Konishi, Microwave Intergrated Circuit, Marcel Dekker, New York(1991), p. 551.
- [3] P. Hansen, K. Witter and W. Tolksdorf, J. Appl. Phys., **55**, 1052(1984).
- [4] M. Ramesh, D. M. Gaultieri, S. D. Shilliman, J. Peruyero and D. D. Stancil, J. Appl. Phys., **70**, 6289(1991).
- [5] M. Gomi, T. Tanida and M. Abe, J. Appl. Phys., **57**, 3888(1985).
- [6] T. Hirano, T. Namickawa and Y. Yamazaki, J. Appl. Phys., **70**, 6292(1991).
- [7] 박명범, 김병진, 조남희, 한국요업학회지, **36**, 293(1999).
- [8] M. Gomi, K. Satoh and M. Abe, Jpn. J. Phys., **27**, L1536(1988).
- [9] T. Shintaku, A. Tate and S.Mino, Appl. Phys. Lett., **71**, 1640(1997).
- [10] Y. Okamura, J. Kawakumi and S. Yamamoto, J. Appl. Phys., **81**, 5653(1997).
- [11] M.-B. Park, B. J. Kim and N.-H. Cho, IEEE Trans. Magn., **35**, 3049(1999).
- [12] E. Swatzky and E. Kay, J. Appl. Phys., **40**, 1460(1969).
- [13] E. Swatzky and E. Kay, J. Appl. Phys., **42**, 367(1969).
- [14] J. P. Krumme, V. Doormann, B. Strcka and K. Witter, J. Appl. Phys., **62**, 3879(1987).
- [15] K. Matsumoto, S. Sasaki, Y. Yamanobe, K. Yamaguchi, T. Fujii and Y. Asahara, J. Appl. Phys., **70**, 1624(1991).
- [16] J. Cho, M. Gomi and M. Abe, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 2069(1988).
- [17] P. Vaquero, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas and J. M. Grenche, J. Magn. Magn. Mater., **169**, 56(1997).
- [18] G. J. Dierck and S. Samueson, IEEE. Trans. Magn., **31**, 3328(1995).
- [19] L. R. Doolittle, Nucl. Inst. Meth., **B9**, 334(1985).
- [20] S. F. Durrant and M. A. Bica de Morras, J. Vac. Sci. Technol. **A13**, 2513(1995).
- [21] D. R. Lide, CRC Handbok of Chemistry and Physics 74th Edition, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London and Tokyo (1993).
- [22] S. Mino, A. Tate, T. Uno, T. Shintaku and A. Shibukawa, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 3154(1993).
- [23] C. R. Aita, J. Vac. Sci. Technol., **A16**, 1303(1998).
- [24] S. Maniv and W. D. Westwood, J. Vac. Sci. Technol., **17**, 743(1980).
- [25] M. K. Jayaraj, S. Loreti, A. Agati and A. Parretta, Phys. Stat. Sol., **155**, 115(1996).
- [26] D. Rhhde, H. Kersten, C. Eggs and R. Hippler, Thin Solid Films, **305**, 164(1997).
- [27] G. Mohan Rao and S. Mohan, J. Appl. Phys., **69**, 6652(1991).
- [28] R. Vercaemst, D. Poelman, R.L. Van Meirheghe, L. Fiermans, W.H. Laflere and F. Cardon, J. Lumin., **63**, 19(1995).
- [29] C.-C. Lee, D. T. Wei, J.-C. Hsu and C.-H. Shen, Thin Solid Films, **290**, 88(1996).
- [30] C.-A. Anderson, N. M. D. Brown, N. Cui, Z. Liu, A. McKinley and C. G. H. Walker, Surf. Coat. Technol., **97**, 151(1997).
- [31] W. H. de Roode and C. A. P. W. van de Pavert, J. Appl. Phys., **55**, 3115(1984).

Chemical Composition, Microstructure and Magnetic Characteristics of Cerium Substituted Yttrium Iron Garnet Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputter Techniques

M.-B. Park and N.-H. Cho

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon, 402-751, Korea

(Received 8 May 2000, in final form 7 June 2000)

Cerium substituted YIG thin films were grown by rf magnetron sputter techniques. We investigated the effects of post-deposition heat-treatment as well as various deposition parameters such as substrate materials, substrate temperature, sputter power, and sputter gas types on the crystallinity, chemical composition, microstructure and magnetic characteristics of the films. Post-deposition heat treatment over 750 °C was applied to crystallize as-prepared amorphous films, and a strong tendency of particular crystallographic planes lying parallel to substrate surface was observed for the post-deposition heat-treated films on GGG substrate. The chemical composition of the films exhibited a wide range of chemical stoichiometry depending on the oxygen fraction of sputter gas, and in particular the composition of the film deposited in sputter gas with an oxygen fraction of R = 10% was $\text{Ce}_{0.23}\text{Y}_{1.30}\text{Fe}_{3.50}\text{O}_{12}$. With raising the temperature of post-deposition heat-treatment from 900 °C to 1100 °C, the surface roughness of the film on GGG substrates increased from about 3 nm to 40 nm, but their coercive force and ferromagnetic resonance line width decreased from 0.477 kA/m to 0.369 kA/m and from 12.5 kA/m to 8.36 kA/m, respectively.