

## YIG 단결정 후막의 열처리의 효과

김근영<sup>†</sup> · 윤석규 · 김용탁 · 이성문 · 윤대호  
성균관대학교 신소재공학과  
(2003년 6월 7일 접수; 2003년 7월 7일 승인)

### Effect of Annealing for YIG Single Crystal Thick Films

Geun-Young Kim,<sup>†</sup> Seok-Gyu Yoon, Yong-Tak Kim, Sung-Mun Lee, and Dae-Ho Yoon

Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea  
(Received June 7, 2003; Accepted July 7, 2003)

#### 초 록

Liquid Phase Epitaxy (LPE)법으로 Yttrium Iron Garnet (YIG:Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) 단결정 후막을 성장시킬 때 PbO계 용제에서는 Pb 이온이 성장되는 결정내로 혼입되어 성장된 막의 격자상수를 증가시키고, 일축 자기이방성 상수값(Ku)을 변화시키거나 전기 전도도를 변화시킨다. 또한 광 흡수율을 증가시키는 등의 성장된 막의 물성에 악영향을 미친다. 열처리 후 Pb 이온의 휘발로 인한 결정내의 농도감소로 성장된 단결정 후막의 격자상수가 평균 0.0115 Å 감소하였다.

#### ABSTRACT

When the PbO-based flux system is used in the Liquid Phase Epitaxy (LPE) method for Yttrium Iron Garnet (YIG) thick film, the effect of Pb ions incorporated into the grown crystal; increase the lattice parameter, changed the uniaxial magnetic anisotropy constant (Ku) or conductance of grown film. It exerts a bad influence on physical property such as increasing optical absorption of grown film. The content of the Pb ion in crystal was decreased by volatilization of Pb ion after annealing; therefore, the lattice parameter of film was reduced on an average 0.0115 Å by the the Pb ion.

**Key words :** Yttrium Iron Garnet (YIG) thick film, LPE, Pb ion, Lattice parameter, Annealing

#### 1. 서 론

화학식 {Y<sub>3</sub><sup>3+</sup>}[Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>](Fe<sub>3</sub><sup>3+</sup>)O<sub>12</sub>로 나타내어지는 Yttrium Iron Garnet (YIG:Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)는 가네트 구조를 가지며 공간군 I<sub>a3d</sub>에 속하는 입방정으로, 산소 12면체 공극자리 { }에 Y<sup>3+</sup> 이온을 산소8면체 공극자리 [ ] 및 4면체 공극자리 ( )에 Fe<sup>3+</sup> 이온을 갖는다. 이와 같이, YIG는 양이온 자리가 모두 채워져 있으며, 이온들의 배치가 공간적으로 비교적 균일하고, 자성이온이 Fe<sup>3+</sup> 이온만으로 이루어져 있으며, 결정자기 이방성이 작기 때문에 알려진 마이크로파 재료중 자기공명손실(또는 자기공명선폭)이 가장 작은 재료이다.<sup>1)</sup> 따라서, 자기손실이 작은 재료가 요구되는 isolator, circulator, oscillator 등의 마이크로파 통신용 소자에 YIG가 사용되어 왔다.<sup>2,3)</sup> 단결정 YIG 후막은 주로 Liquid Phase Epitaxy (LPE)법으로 제조되는데, LPE 법은 flux 법을 개량한 것으로 초크랄스키법으로 성장시킨 비자성 가네트 (gadolinium gallium garnet, Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)괴를 절단 연마하여

기판으로 사용하고, 용제와 YIG 원료의 용융액 속에 기판을 침적하여 YIG 막을 성장시키는 방법이다.<sup>1)</sup> LPE 법은 막의 조성 조절이 용이하고, 성장속도가 빠르며, 두께 균일성이 우수하고, 성장된 막의 결정성이 우수하여 대부분의 소자로 응용되는 YIG 막의 성장에 이용되고 있다.<sup>4,5)</sup>

용제로서 PbO계를 사용한 LPE 법은 결정을 성장시킬 때 불가피하게 Pb 이온들은 YIG 단결정 후막 내부로 혼입이 되며, 혼입 정도는 성장 온도와 성장비율에 의존한다. Pb 이온의 함유량의 증가로 성장된 단결정 후막의 격자상수가 증가한다.<sup>6)</sup> 성장된 단결정 후막과 기판과의 격자불일치는 성장 분위기에서의 Pb 함유량에 의해 조절이 가능하다는 이점도 가지고 있지만, 반면 Pb 이온의 결정내 혼입으로 인해 성장된 단결정 후막에서 광흡수와 같은 악영향이 발생하여 자기광학 소자로서의 응용에 있어서의 문제점을 일으키기도 한다. 또한 YIG 단결정 후막을 정자기파 소자로 응용하기 위해서는 좁은 자기공명 선폭 (Ferromagnetic Resonance Line-Width : ΔH)을 가져야 한다. Desvignes 등<sup>7)</sup>은 과냉각을 크게 하여 막의 성장속도를 빠르게 했을 때, ΔH 값이 증가하는 것을 관찰하였는데 이는 빠른 성장속도에서 Pb 이온의 혼입량이 증가했기 때문이라고 보고하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Geun-Young Kim  
E-mail : chitajiang@skku.edu  
Tel : +82-31-290-7388 Fax : +82-31-290-7371

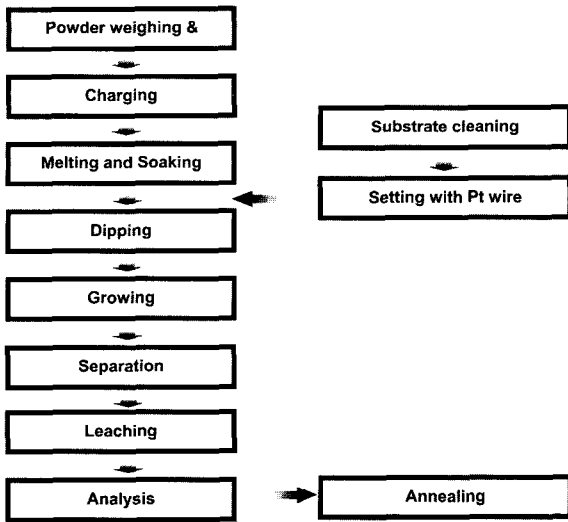


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

따라서, 본 연구에서는 PbO계의 용제를 사용하여 LPE 법으로 성장시킨 YIG 단결정 후막에서의 열처리 후의 특성 중 성장된 단결정 후막에서의 Pb 이온의 거동을 관찰하였다.

### 2. 실험방법

전반적인 실험과정은 Fig. 1에 나타냈으며 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 원료로 사용하였다. 기판은 (111) 방위를 갖는 격자상수 12.496 Å의 단결정 가네트 (GdCa)<sub>3</sub>(GaMgZr)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (SGGG)를 사용하였다.

원료과우더를 실험조성에 맞춰 칭량한 후, 균질한 혼합물을 얻기 위해 건식혼합에 의해 24 h 건식 혼합하였다. 혼합된 분말을 백금도가니에 넣어 180°C/h의 승온속도로 포화온도 900~950°C 보다 100°C 높은 온도에서 6 h 동안 교반한 후 20°C/h의 냉각속도로 결정 성장온도까지 과냉시켰다. 기판은 trichloroethylene, acetone, methanol, D. I water를 사용하여 각각 10분간 초음파로 세정하였다. 세정이 된 기판은 용액에 담그기 전 열충격에 의한 파손을 방지하기 위하여 과냉각된 용액으로부터 10 mm위의 위치에서 일정시간 유지한 후 용액에 담그어 성장시켰다.<sup>8)</sup>

열처리로서 성장이 완료된 시편을 공기 중에서 분당 3°C의 승온속도로 1150°C까지 승온 후 20 h 유지한 후 분당 3°C의 냉각속도로 상온까지 냉각하였다. 열처리 전과 후의 시편은 Double Crystal Diffractometer (DCD)로 YIG 단결정 후막과 기판간의 격자상수 불일치를 조사하였고, X-ray Rocking Curve (XRC)로 성장된 단결정 후막의 결정성을 조사하였다. 성장된 단결정 후막의 표면형상은 Scanning Electron Microscope (SEM)로 관찰하였으며 성장된 결정내로 혼입되는 이온의 농도는 Electron Probe Micro Analyzer (EPMA)로 관찰하였다.

Table 1. Melt Compositions of Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Employed (Molar Ratio) and Experimental Condition

	# 1	# 2	# 3	# 4
R1		13.598		
R2		14.244		
R4		0.090		
Saturation temp. (Ts, °C)	923			
Supercooling (ΔT, °C)	10	20	30	40
Growth temp. (Tg, °C)	913	903	893	883
Growth condition	60 rpm, 2 h			

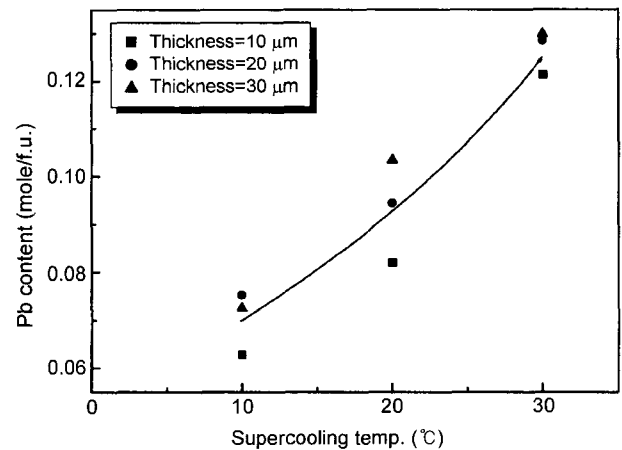


Fig. 2. EPMA concentration of Pb ion in Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnet thick films about growth thickness as a function of supercooling temperature.

### 3. 결과 및 고찰

Table 1은 본 연구에서 수행한 실험조성을 나타내고 있으며, S. L. Blank<sup>9)</sup>에 의해 제시된 가네트상을 초정상으로 정출하기 위한 용액의 조성범위에 위치하였다. 각각 시편들의 조성은 일정하게 유지하면서 과냉도(ΔT)를 변화시켜 단결정 후막을 성장시켰다. 성장된 후막의 포화온도 (saturation temperature, Ts)는 923°C였으며, ΔT를 10~40°C 변화시켜 YIG 단결정 후막을 성장하였다.

Fig. 2는 성장시간과 기판회전속도를 2 h, 60 rpm으로 유지하여 ΔT를 변화시켜 얻은 YIG 단결정 후막의 Pb 이온의 농도분포를 나타낸 결과이다. ΔT가 증가할수록 성장되는 막으로의 Pb 이온의 혼입량이 증가하였다. 이는 ΔT가 증가함에 따라 Pb<sup>2+</sup> 보다 이온반경이 작은 Pb<sup>4+</sup>가 안정하고, 이온반경이 작아질수록 YIG 단결정 후막내로 혼입될 때 유발되는 응력이 작아져 보다 많은 Pb가 결정내로 혼입되었다.<sup>10,11)</sup> 또한 성장되는 두께가 증가할수록 즉, 성장시간이 증가함에 따라 결정내로 혼입되는 Pb 이온의 양이 커지는 경향을 보였다. 이는 막이 성장함에 따라 계면 부근 용액에서는 용질이 소실되어 용제의 농도가 높아지게 되고 그 때문에 막으로 혼입하는 Pb 이온의 농도

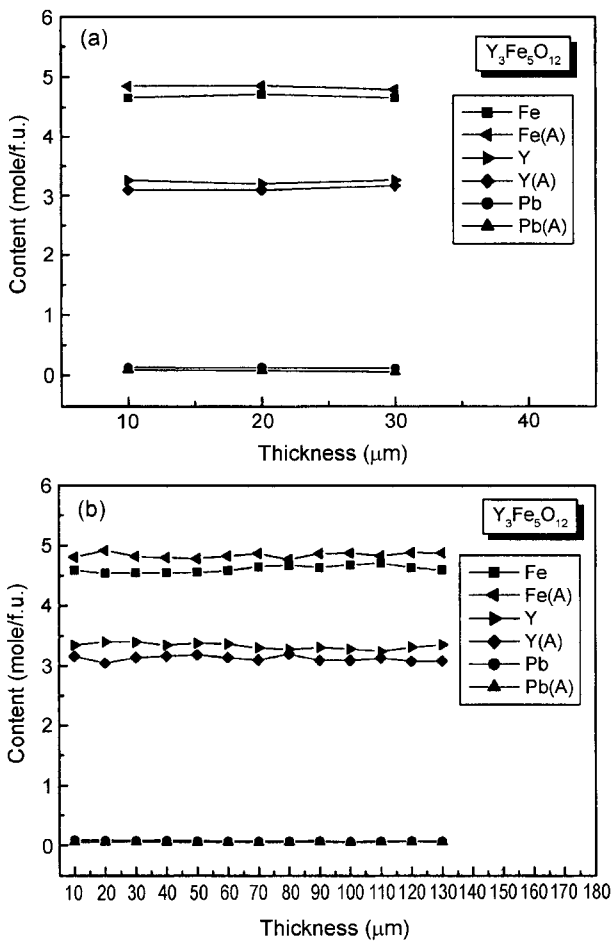


Fig. 3. EPMA concentration profile of (a)  $Y_3Fe_5O_{12}$  garnet thick films grown at  $\Delta T=30^\circ C$ , 60 rpm and 2 h (b)  $Y_3Fe_5O_{12}$  garnet films grown at  $\Delta T=10^\circ C$ , 100 rpm and 2 h before and after annealing. "(A)" indicate that annealed for 20 h at  $1150^\circ C$ .

가 높아졌다.

Fig. 3(a)와 (b)는 성장된 YIG 단결정 후막의 단면을 연마하여 기판의 끝부분부터(후막성장방향) 10  $\mu m$  간격을 두고 성장두께에 따라 농도 분석한 결과를 열처리 전과 후로 비교하였다. Fig. 3(a)는  $\Delta T=30^\circ C$ , 기판회전속도 60 rpm으로 2 h 성장한 YIG 단결정 후막의 농도 분포를 열처리 전후로 나타낸 결과이고, (b)는  $\Delta T=20^\circ C$ , 기판회전속도 60 rpm에서 2 h 동안 성장한 YIG 단결정 후막의 농도 분포를 열처리 전후로 나타낸 결과이다. 그림에서 열처리 후 결정내로 혼입되는 이온들의 농도 분포는 상대적인 값으로 Pb 이온의 감소로 Fe 이온의 농도가 증가하고 Y 이온의 농도는 감소하는 결과를 보였다. 이는 열처리로 인해 Fe 이온의 자리인 산소의 8면체 공극자리와 4면체 공극자리에 혼입되어진 Pb 이온의 휘발로 검출되는 Fe 이온의 농도가 증가되었고, 또한 상대적으로 검출되는 Y 이온의 농도가 감소하기 때문이다.

Table 2. DCD Analysis of (a) and (b)  $Y_3Fe_5O_{12}$  Garnet Films Grown at  $\Delta T=10\sim 40^\circ C$ , 60 rpm and 2 h. Before and After Annealing

	Before		After	
	Lattice constant ( $\text{\AA}$ )	FWHM (arcsec)	Lattice constant ( $\text{\AA}$ )	FWHM (arcsec)
# 1	12.383	244.8	12.382	615.6
# 2	12.389	255.6	12.378	273.6
# 3	12.394	212.4	12.375	414
# 4	12.394	273.6	12.379	403.2

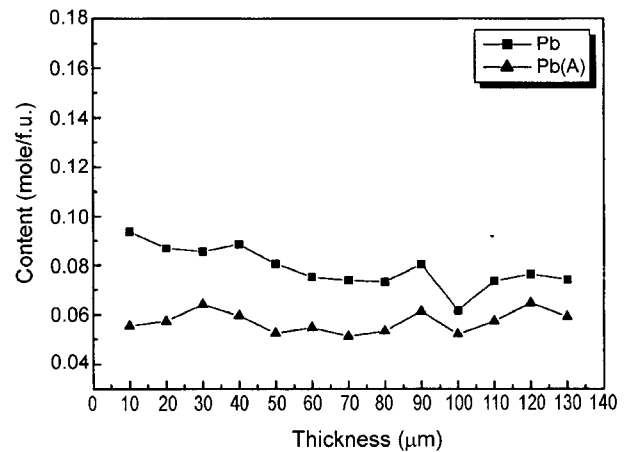
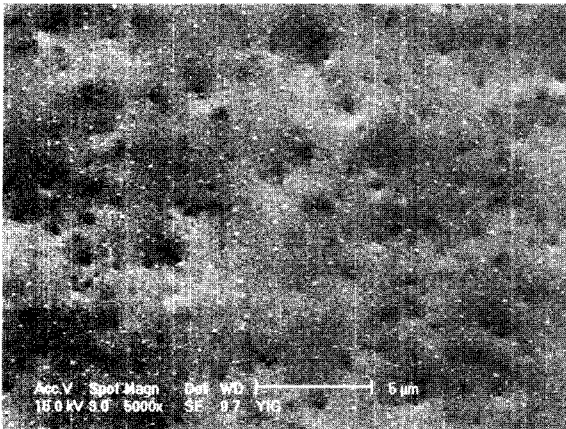


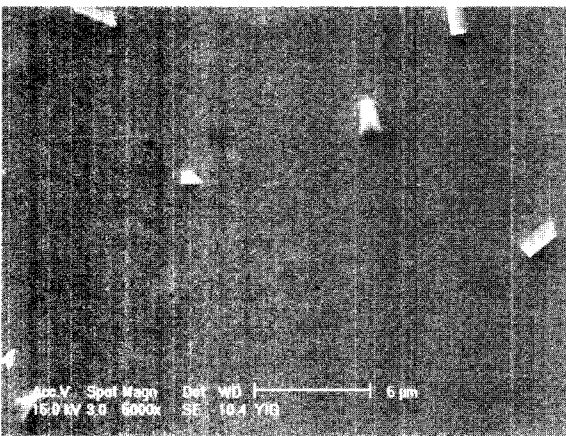
Fig. 4. EPMA concentration profile of Pb ion of  $Y_3Fe_5O_{12}$  garnet films grown at  $\Delta T=10^\circ C$ , 100 rpm and 2 h before and after annealing. "(A)" indicate that annealed for 20 h at  $1150^\circ C$ .

Table 2는  $\Delta T=10\sim 40^\circ C$ , 기판회전속도 60 rpm에서 2 h 성장한 YIG 단결정 후막을 열처리 전후로 DCD를 측정 한 결과이다. 열처리 후 격자상수는 감소하였고, Full Width at Half Maximum (FWHM) 값은 증가하였다. Fig. 4는  $\Delta T=30^\circ C$ , 기판회전속도 60 rpm으로 2 h 성장시킨 YIG 단결정 후막에서의 성장두께에 대한 Pb 이온의 열처리 전후의 농도 분포를 분석한 결과이다. 열처리 후 결정내의 Fe 이온의 자리를 차지하고 있던 Pb 이온이 성장된 단결정 후막의 두께에 관계없이 전반적으로 감소한 것을 확인할 수 있다. 결정의 격자상수가 감소된 원인은 결정성장시에 혼입되었던 Pb 이온은 열처리에 의해 표면으로 이동하고 대기중의 산소와 결합하여 Pb 산화물을 형성하여<sup>11)</sup> 결정내에서 자리잡고 있던 Pb 이온이 표면으로 이동하게 된다. 따라서 결정의 격자상수는 감소하여 기판과 결정의 격자상수차를 증가시켜 결정성을 감소시켰기 때문이다. 또한 결정내로 혼입되었던  $Pb^{2+}$ ,  $Pb^{4+}$ 가 고온( $800^\circ C$ )으로 승온시  $Pb^{2+}$ 로 환원됨에 따라 발생하는 응력에 의해서도 결정성이 저하되었다고 사료된다.

Fig. 5(a)와 (b)는  $\Delta T=20^\circ C$ , 기판회전속도 60 rpm으로 2 h 성장시킨 YIG 단결정 후막의 열처리 전과 후에서의



(a)



(b)

Fig. 5. SEM image, surface morphology of (a) and after annealing (b) for  $Y_3Fe_5O_{12}$  films grown at  $\Delta T=20^\circ C$ , 60 rpm and 2 h.

표면형상을 SEM을 이용하여 관찰한 결과이다. 열처리 전인 (a)와 비교해서 열처리 후인 (b)의 표면형상은 매끄러워졌고 열처리 후 성장된 단결정 후막의 표면에는 피라미드 형태의 결함이 관찰되었다. 이는 열처리 후 기판과 성장된 단결정 후막과의 격자불일치가 감소함으로써 표면의 형상이 매끄러워졌고, 또한  $Pb^{4+}$  이온에서 이온반경이 큰  $Pb^{2+}$  이온으로의 환원이 됨으로써 발생하는 응력을 해소하기 위해서 피라미드 형태의 결함인 hillock이 형성된 것이다.<sup>11)</sup> (Ion radius,  $Pb^{4+}=0.84 \text{ \AA}$ ,  $Pb^{2+}=1.20 \text{ \AA}$ ).

#### 4. 결 론

본 연구는 열처리를 통한 성장된 YIG 단결정 후막에서의 효과로 Pb 이온의 거동을 관찰해 본 결과, 성장된 단

결정 후막으로의 Pb 이온의 혼입은 용액의 과냉각이 증가할수록 증가하는 경향을 보였고 성장두께에 증가함에 따라 Pb 이온의 결정내로 혼입되는 양이 증가하는 경향을 보였다. 열처리 후 가넷 단결정내의 Pb 이온의 농도 감소로 인하여 결정의 격자상수가 평균  $0.0115 \text{ \AA}$  감소하였고 열처리 동안 이온반경이  $Pb^{4+}$  이온보다 큰  $Pb^{2+}$ 로 환원되면서 발생하는 응력의 발생으로 인하여 FWHM 값이 평균 180 arcsec 증가하여 결정성이 저하되는 결과가 나타났다. 이러한 격자상수 불일치와 환원에 의한 응력을 해소하기 위한 피라미드 형태의 결함인 hillock이 시편의 표면에 관찰되었다.

#### REFERENCES

1. A. Paoletti, "Physics of Garnet," 1-539, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1978).
2. R. F. Soohoo, "Microwave Magnetics," Harper and Row Publishers, Ch. 9 (1985).
3. Y.-K. Park and K.-J. Yang, "The Present Technical Condition and a Trend of Research for Soft Magnetic Materials," *The J. Kor. Inst. Elect. Mater. Eng.*, **9** [1] 76-92 (1996).
4. W. Tolksdorf, "Growth of Magnetic Garnet Single Crystals from High Temperature Solution," *J. Cryst. Growth*, **42** 275-84 (1977).
5. H. J. Levinstein, S. Licht, R. W. Landorf, and S. L. Blank, "Growth of High-quality Garnet Films from Supercooled Melts," *Appl. Phys. Lett.*, 486-88 (1971).
6. D. C. Miller and R. Caruso, "Stress Relief in Magnetic Garnet Films Grown by Liquid Phase Epitaxy," *J. Cryst. Growth*, **27** 274-81 (1974).
7. J. M. Desvignes, D. Mahasoro, and H. L. Gall, "Narrow FMR Linewidth Dependence on Growth Conditions in LPE YIG Films," *IEEE Trans. Magn.*, **23** [5] 3724-26 (1987).
8. 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  $PbO/Bi_2O_3$  Molar Ratio," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [6] 589-93 (2002).
9. S. L. Blank and J. W. Nielsen, "The Growth of Magnetic Garnets by Liquid Phase Epitaxy," *J. Cryst. Growth*, **17** 302-11 (1972).
10. H. L. Glass and M. T. Elliott, "Accommodation of Pb in Yttrium Iron Garnet Films Grown by Liquid Phase Epitaxy," *J. Cryst. Growth*, **27** 253-60 (1974).
11. G. B. Scott and J. L. Page, "Pb Valence in Iron Garnets," *J. Appl. Phys.*, **48** [3] 1342-49 (1977).