

Growth and magnetic properties of Tb, Eu, EuTb-substituted garnet single crystal films

G.Y. Kim, S.G. Yoon[†], I.S. Chung*, S.B. Park* and D.H. Yoon

Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Department of Information & Communication Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received June 4, 2004)

(Accepted August 23, 2004)

Abstract Using the PbO-B₂O₃-Bi₂O₃ flux system, (TbBi)₃(FeAlGa)₅O₁₂ (TbIG), (EuBi)₃(FeAlGa)₅O₁₂ (EuIG) and (EuTbBi)₃(FeAlGa)₅O₁₂ (EuTbIG) films were grown on (GdCa)₃(GaMgZr)₅O₁₂ (SGGG) substrates by the liquid phase epitaxy (LPE). The saturation magnetization of the grown TbIG, EuIG and EuTbIG films was about 150, 950 and 125 Oe, respectively. The TbIG films resulted in the single magnetic domain while the EuIG and EuTbIG films were observed to be the multi magnetic domains by magnetic force microscope (MFM).

Key words Garnet crystal, Single crystal growth, YIG, Liquid Phase Eoutaxy, MFM

Tb, Eu, EuTb가 치환된 가네트 단결정 막의 성장과 자기적 특성

김근영, 윤석규[†], 정일섭*, 박승배*, 윤대호

성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

*성균관대학교 정보통신 공학부, 수원, 440-746

(2004년 6월 4일 접수)

(2004년 8월 23일 심사완료)

요 약 (TbBi)₃(FeAlGa)₅O₁₂(TbIG), (EuBi)₃(FeAlGa)₅O₁₂(EuIG), (EuTbBi)₃(FeAlGa)₅O₁₂(EuTbIG) 가네트 막을 PbO-B₂O₃-Bi₂O₃ 용제를 사용하여 (GdCa)₃(GaMgZr)₅O₁₂(SGGG) 기판 위에 liquid phase epitaxy(LPE) 방법으로 성장시켰다. 성장된 TbIG, EuIG, EuTbIG 가네트 막의 포화자계값은 각각 150-Oe, 950 Oe, 170 Oe를 보였으며, magnetic force microscope(MFM) 분석을 측정한 결과 TbIG 막에서는 단일 자구가 관찰되었으며, EuIG와 EuTbIG 막에서는 다 자구가 관찰되었다.

1. 서 론

Yttrium iron garnet(YIG : Y₃Fe₅O₁₂)은 1960년을 전후로 새로운 ferromagnetic material로 주목을 받기 시작하여, Geller[1] 등에 의한 순수한 YIG와 Fe이온을 다른 금속이온으로 치환시킨 YIG의 결정학적 및 자기적 성질이 연구되었으며, Bauminger[2] 등에 의해서 Mossbauer 분광학적으로 연구되었다. YIG는 한 단위포 내에 8개의 분자식 즉, 160개의 원자를 가지며 결정학적으로 세 종류의 서로 다른 자리가 존재한다. a자리 이온은 6배위수를 갖고 산소의 8면체 중심에, c자리 이온은 8배위수를 갖고 산소의 12면체 중심에, d자리 이온은 4배위수를 갖

고 산소의 4면체 중심에 위치한다[3]. 도펀트가 치환된 YIG의 경우 매우 다양한 자성을 보이는 것으로 알려져 있다. 그 응용으로는 크게 두가지로 구분할 수 있는데, 첫째는 자기광학효과를 이용한 것으로 optical Isolator, optical switch, spatial light modulator 등에 응용되고, 두번째는 초고주파 대역에서의 Isolator, tuned band-pass filter, S/N enhancer 등 수동소자에 응용된다[4-6]. 보통 antiferromagnetic coupling을 보이는 두 Fe자리에서 d자리의 Fe 이온을 비자성 이온으로 치환시킬 경우 a자리의 Fe 이온은 short-range antiferromagnetic order가 발생되며, a자리의 Fe 이온을 치환시킬 경우 d자리에서 short-range antiferromagnetic order가 발생된다. 그러므로 이러한 YIG 기본구조에서 a나 d자리의 Fe 이온의 일부를 비자성 이온으로 치환시킬 때 기본적인 antiferromagnetic 구조에 변화가 발생할 수 있다. Y 이온을 일부 치환시킨 Gd 이온은 자기 모멘트를 가지며 d

[†]Corresponding author

Tel: +82-290-7388

Fax: +82-290-7371

E-mail: sgyoon@skku.edu

Table 1
Melt compositions of the grown films employed (molar ratio) and experimental condition

	TbIG : $(\text{TbBi})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$	EuIG : $(\text{TbBi})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$	EuTbIG : $(\text{TbBi})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$
R1 = Fe_2O_3 : R_2O_3	17.56	17.70	19.19
R2 = Fe_2O_3 : Ga_2O_3 + Al_2O_3	10.70	16.14	7.00~15.00
R3 = PbO : B_2O_3	15.59	7.00	7.00
R4 = Garnet : Total solution	0.070	0.110	0.080~0.076
R5 = PbO : Bi_2O_3	2	2	2

자리 자기 모멘트에 구속되어 있으므로 전체적으로는 강자성 성질을 증가시키는 것으로 알려져 있다[1]. Gd 이온은 스핀 파동 선폭(ΔH_k)을 증가시키는 rapid relaxation에 기여하는 spin-orbit coupling이 나타내지 않는 것으로 알려져 있다[7]. 팔면체 자리에 Fe 이온을 In 이온으로 치환시키면 자기 결정 비등방성의 감소를 가져온다. 또한 YIG의 경우 총 자기 모멘트는 같은 종류의 이온인 Fe^{3+} 이온이 a와 d자리에 들어가는 양의 차이에 의해 결정된다.

본 연구에서는 가네트 구조에서 c자리에 치환되는 희토류 이온의 변화와 R2 = $(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 몰비 변화로서의 TbIG, EuIG, EuTbIG 가네트 막에 대한 성장과 자기적 특성을 관찰하였다. 특히, 광 아이솔레이터용 가네트 결정의 조성에 따른 자기 도메인의 구조를 알아보았으며, 이러한 도메인 구조와 자기적 특성의 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

기판으로는 (111) 방위를 갖는 격자상수 12.496 Å의 단결정 가네트($\text{GdCa}_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$ (SGGG) 기판 위에 LPE 법으로 YIG 단결정 후막을 성장시켰다. 원료 파우더를 Blank[8]에 의해 제시된 가네트상을 초정상으로 정출하기 위한 용액의 조성범위를 Table 1과 같이 칭량한 후, 균질한 혼합물을 얻기 위해 건식혼합에 의해 24 h 동안 건식 혼합하였다. 혼합된 분말을 백금도가니에 넣어 240°C/h의 승온속도로 포화온도(TbIG : 805°C, EuIG : 835°C, EuTbIG : 825°C) 보다 100°C 높은 온도에서 6 h 동안 교반기를 사용하여 교반한 후 20°C/h의 냉각속도로 결정 성장온도까지 과냉시켰다. 기판은 trichloroethylene, acetone, methanol, D. I. water 순서로 각각 10분간 초음파로 세정하였다. 세정된 기판은 용액에 침전하기 전에 열충격에 의한 파손을 방지하기 위하여 과냉각된 용액으로부터 10 mm 위의 위치에서 일정시간 유지한 후 용액에 담그어 성장시켰다. 성장이 끝난 기판은 용액 내에서 천천히 인상하여 용액표면과 분리되는 순간, 기판에 묻어 있는 용액잔류물을 제거 하기 위하여 용액위 10 mm 위치에서 900 rpm으로 10분간 회전시켜 용액의 잔류물

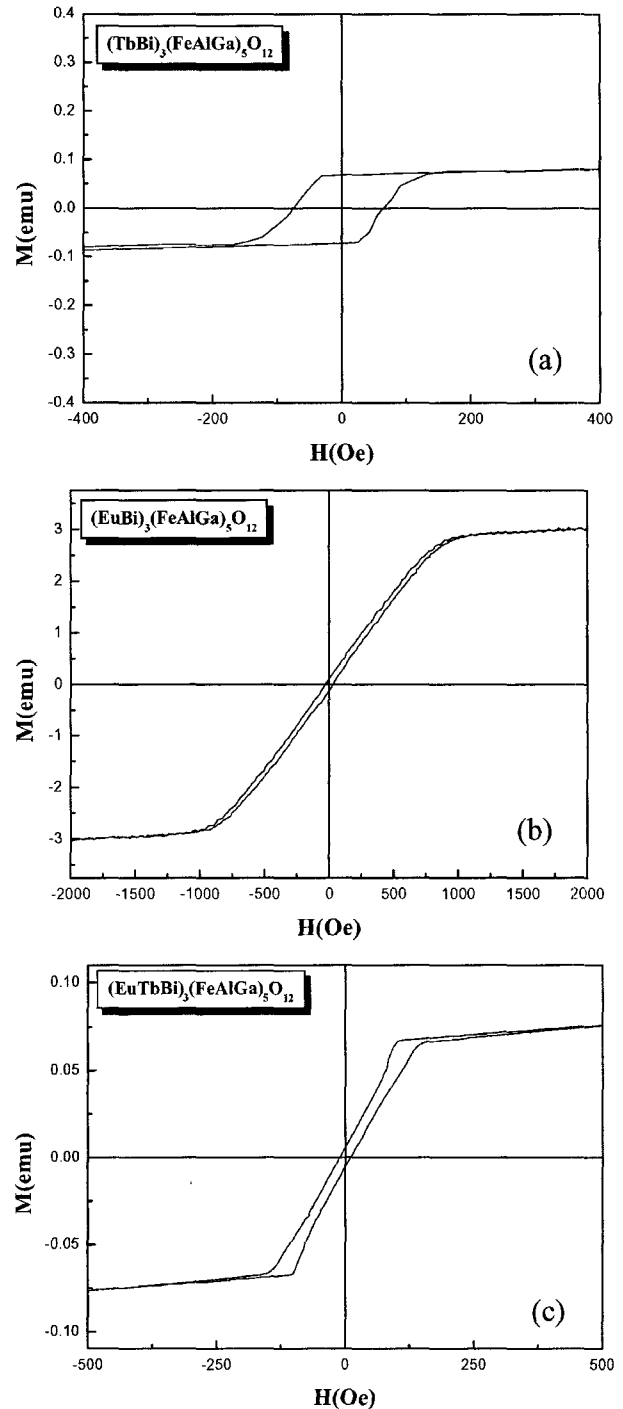


Fig. 1. M-H curve for the (a) TbIG, (b) EuIG and (c) EuTbIG garnet films.

을 제거 하였으며, 용액 10 mm 위치에서 10 min간 고속회전을 유지하였고 180°C/h의 냉각속도로 상온까지 냉각하였다. 상온으로 냉각시켜 성장된 YIG 후막은 원심력에 의해 제거되지 않은 잔류 용액이 시편과 백금홀더 사이에 응고되어 백금홀더에서 기판을 쉽게 분리할 수 없으므로 이를 용이하도록 질산용액에 담겨 용액 잔류물을 제거 후 분리 하였다[9]. 본 실험은 과냉도(ΔT)를 30°C, 성장온도와 기판회전속도를 각각 2 hr, 60 rpm 로 고정하여 성장하였다.

성장된 막의 결정내로 혼입되는 이온의 농도는 electron probe micro analyzer(EPMA)로 관찰하였으며 R2 ($Fe_2O_3/Ga_2O_3 + Al_2O_3$) 몰 비 변화에 따른 포화자계의 변화는 vibrating sample magnetometer(VSM)으로 측정 하였다. 성장된 막의 표면 자구는 magnetic force microscope(MFM)로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

페러데이 회전자의 원리는 자기장에 나란한 방향으로 입사하는 선편광된 빛이 자기장속에 놓여 있는 페러데이 회전자와 상호작용을 통하여 빛의 편광면이 시계방향으로 회전하는 현상을 원리로 한다. 편광면이 회전하기 위해서는 페러데이 회전자를 자기적으로 포화시켜야만 페러데이 현상이 발생하므로 회전자를 자화시킬 수 있는 영구자석이 필요하다. 본 연구에서는 가넷 구조의 c자리를 차지하는 희토류 이온을 변화를 통해 영구자석이 불필요한 페러데이 회전자의 구현과 EuTbIG 막을 통하여 R2 몰 비 값의 변화에 따른 성장된 막에서의 자기적 특성의 변화에 대해 관찰하였다.

Fig. 1(a), (b), (c)는 VSM 결과로 얻은 TbIG, EuIG 와 EuTbIG 가넷 막의 M-H 곡선을 나타내었다. TbIG, EuIG, EuTbIG 의 포화자계는 각각 150 Oe, 950 Oe, 125 Oe이며 Fig. 1(a)인 TbIG 막의 경우 잔류자계는 포화자계와 거의 일정한 값을 가졌으며, 보자력은 64.90 Oe으로 다른 막에 비해 가장 큰 보자력 값을 나타내었다. Fig. 1(b)의 EuIG 막의 경우 잔류자화는 0.1132 emu 으로 다른 막보다는 큰 값을 가지나 포화자화보다 상당히 작은 것을 관찰되었으며, 보자력은 28.49 Oe으로 나타났다. Eu 이온과 Tb 이온이 함께 치환된 Fig. 1(c)의

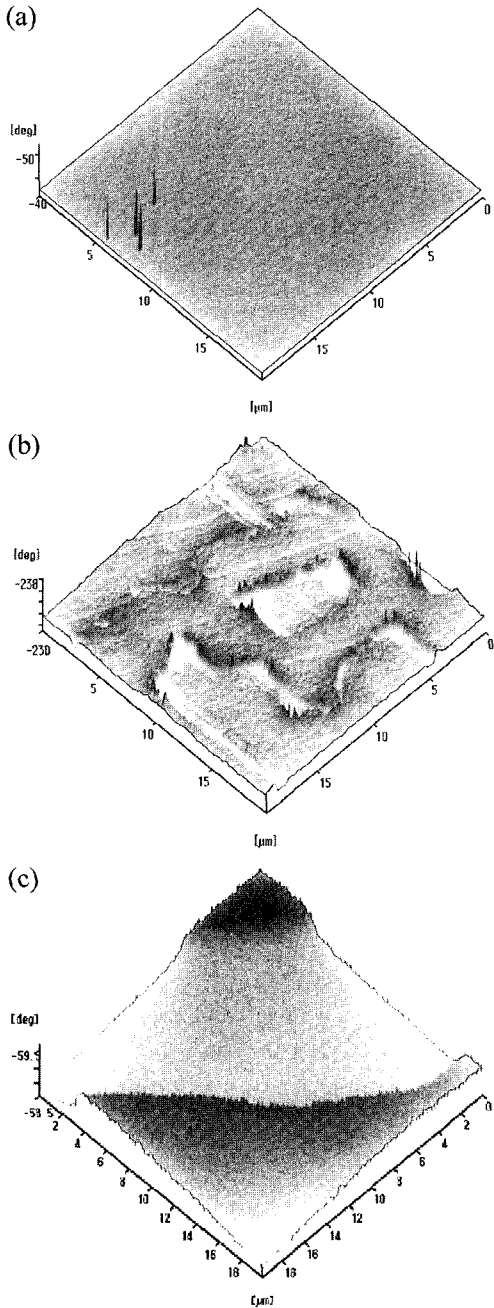


Fig. 2. The MFM images of the surface of the (a) TbIG film, (b) EuIG film and (c) EuTbIG film after removal of the applied an external magnetic field H_c .

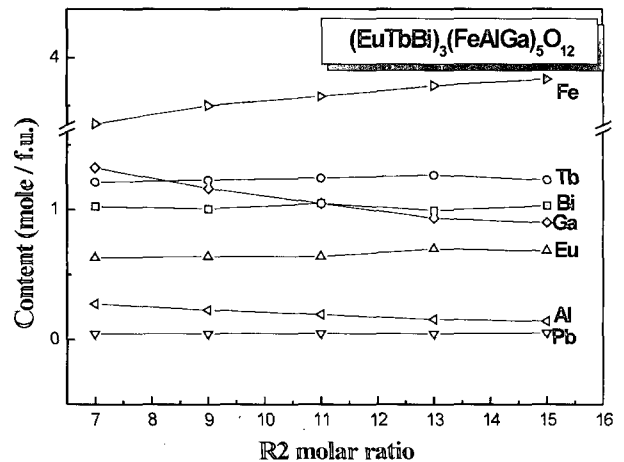


Fig. 3. EPMA content profile of the average content on the total thickness range of EuTbIG films as a function of the R2 molar ratio.

EuTbIG 막은 포화자화가 다른 막에 비해 가장 낮았으며 또한 보자력도 11.15 Oe으로 가장 낮은 값이 관찰되었다. 위와 같은 결과로서, 가넷 결정내로 치환되는 호스트 이온인 희토류 이온의 종류에 의해 성장된 가넷 단결정 막의 자기적 특성이 영향을 받는 것을 알 수 있다.

Fig. 2(a), (b), (c)는 성장된 TbIG, EuIG, EuTbIG 막에 대하여 외부 자기장을 수직으로 걸어준 후 자장을 제거한 상태에서 각각의 막에 대한 표면 자구를 MFM으로 관찰하였다. 관찰 영역의 크기는 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 이며 성

장된 막을 $1.0 \mu\text{m}$ 로 연마하였다. Fig. 2(a)는 TbIG 막의 경우 단일 자구(single domain) 형상이 발견되었고, Fig. 2(b) EuIG와 (c) EuTbIG 막의 경우 자구 벽이 형성된 다자구(multi domain)의 형상이 나타났으며, 자구의 크기도 차이가 나타났다. 이는 Fig. 1에서 막을 포화시킨 후 자계를 제거하면 잔류자화만이 성장된 막에 존재하게 되는데, TbIG의 경우 포화자화에서 잔류자화로의 감소가 없다. 즉, 자구의 스핀 방향이 자계방향으로 회전한 후 자계를 제거하더라도 원래의 위치로 돌아오지 않고 자계 방향과 평행한 방향으로 유지되어 있으므로 MFM 분석에서

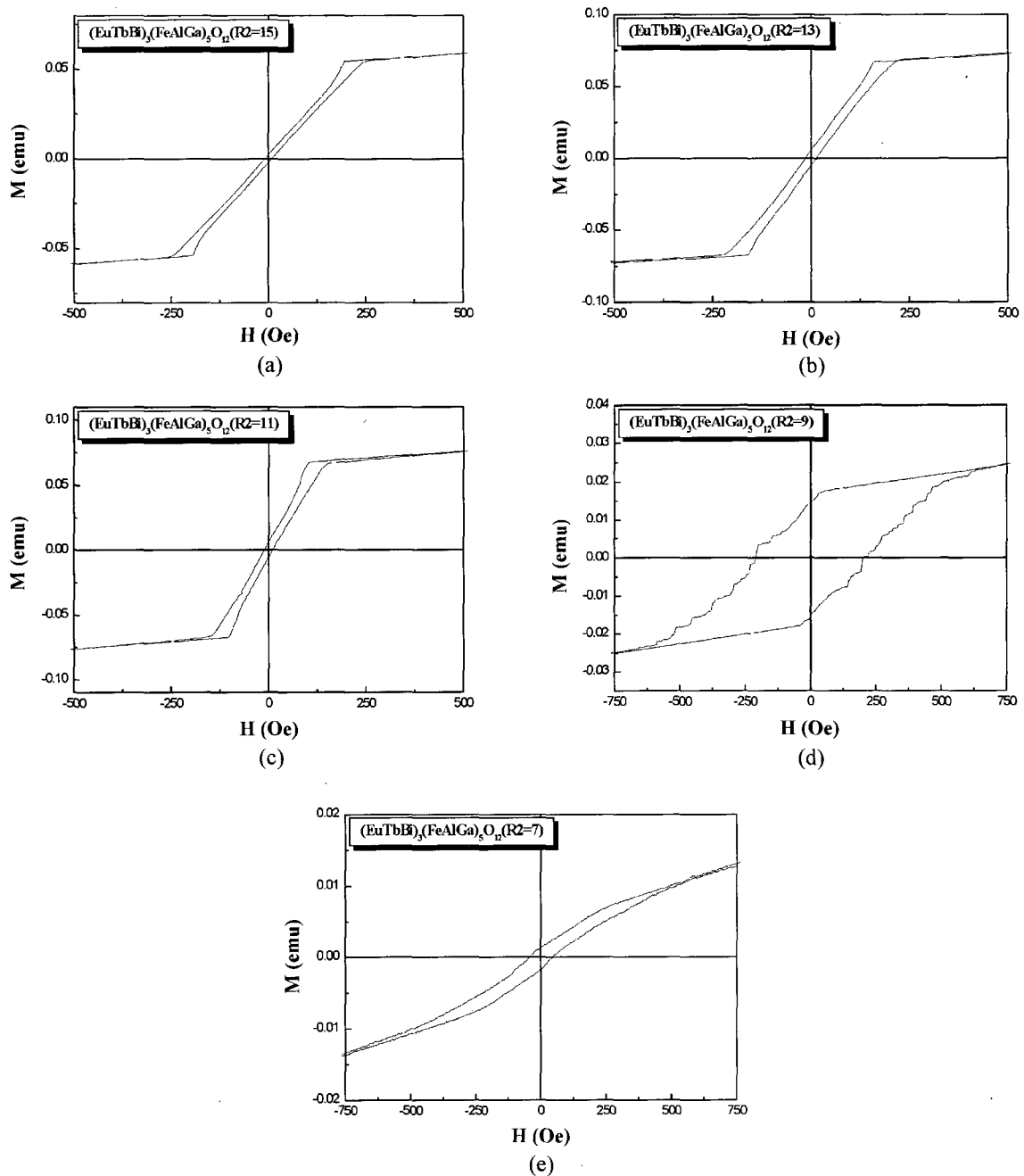


Fig. 4. The M-H curve of the EuTbIG films with the R2 molar ratio.

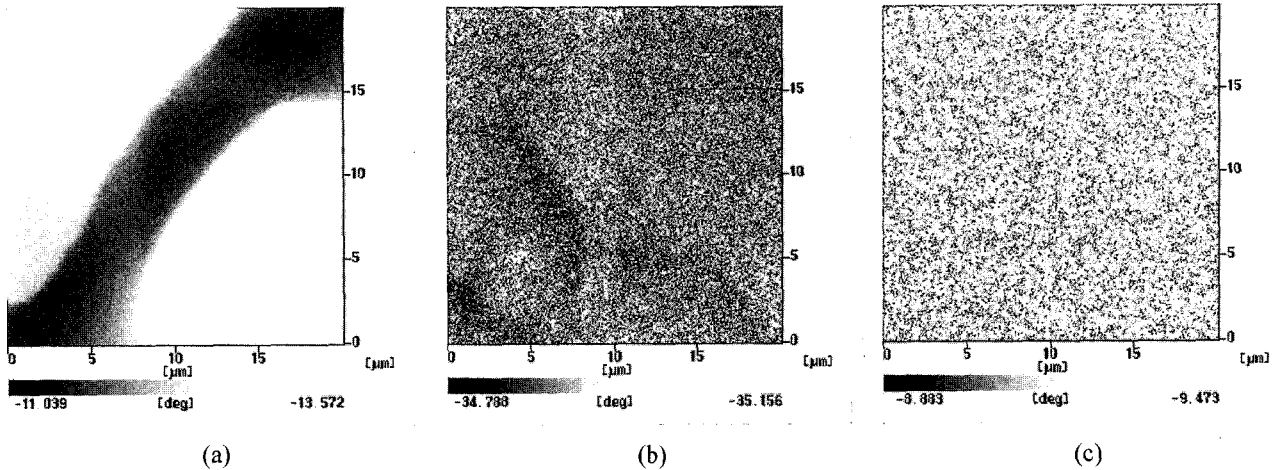


Fig. 5. The MFM image of the grown EuTbIG films by the (a) R2 = 15, (b) R2 = 9 and (c) R2 = 7 molar ratio.

단일 자구의 형상을 나타내었다. EuIG와 EuTbIG 막의 경우 자계를 걸어 막을 포화 시킨 후 자계를 제거하면 잔류 자화가 급격히 감소하여 매우 작은 값을 나타내었다. 즉, 자계 방향으로 자화된 자구의 스핀들이 자계를 제거하면 자계 방향과 평행한 방향으로 유지되지 못하고 여러방향으로 배열된 다자구 형태로 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 성장된 EuTbIG 막에서의 R2 몰 비 값의 변화에 따른 총 두께 범위에 대한 평균 이온 농도를 관찰하였다. R2 몰 비가 증가함에 따라 Ga와 Al 이온의 농도가 감소하였고, 반면 상대적으로 Fe 이온의 농도가 증가하였다. 이는 가장 작은 양이온 자리인 d자리는 비교적 작은 이온인 Fe^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , Al^{3+} 등에 의해 채워지는데(이온반경 : 0.26~0.50 Å), 이 때문에 성장된 가네트 결정구조에서 d자리를 차지하기 위해 Fe, Al, Ga 이온들이 경쟁하기 때문에 상대적인 값을 가지므로 Fe 농도가 증가한 결과가 나타난 것이라고 사료된다.

Fig. 4는 R2 몰 비 값의 변화에 따른 성장된 EuTbIG 막의 M-H 곡선을 VSM를 이용하여 측정된 결과이다. 성장된 막은 R2 몰 비가 15에서 11로 감소함에 따라 포화자계가 250 Oe에서 150 Oe으로 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 R2 몰 비 값이 9 이하에서는 인가해 준 자계내에서 포화가 일어나지 않는 결과가 나타났다. 또한 Fig. 3 결과에서 R2 몰 비 값이 감소할수록 가네트 결정구조에서 Fe 이온자리에 치환되는 Ga와 Al 이온의 농도가 증가하는데 Fig. 4(a)에서 Fig. 4(e)의 결과로 Fe 이온의 자리에 치환되는 Ga와 Al 이온의 농도가 증가(R2가 감소) 함에 따라 성장된 막의 포화자계는 감소시키지만, 임계값(R2 = 9)을 넘으면 포화자계는 다시 높아지는 결과가 나타났다.

Fig. 5(a), (b), (c)는 성장된 EuTbIG 막에 1,000 Oe의 외부 자계를 인가해 준 후 제거하여 R2 몰 비 값의 감소에 따른 표면 자구의 변화를 나타내었다. Fig. 5(a)

(R2 = 15)와 같이 포화가 된 후막의 경우 자구의 형태를 명백히 관찰할 수 있지만, Fig. 5(b)와 (c)의 같이 포화가 되지 않은 상태의 막은 자구의 형태가 명백하지 않으며, Fig. 5(c)의 경우는 자구를 관찰할 수 없었다.

4. 결 론

TbIG, EuIG, EuTbIG 가네트 막에 대한 가네트 구조에서 c자리에 치환되는 희토류 이온의 변화와 R2 몰 비 값의 변화에 대한 성장과 자기적 특성을 고찰하여 본 결과 희토류 이온의 변화에 대해서는 TbIG 막의 경우 포화자화(150 Oe)는 작으며 보자력(64.90 Oe)이 크므로 MFM 분석결과 단일 자구(single domain)가 나타났다. EuIG와 EuTbIG 막의 경우 포화자화가 각각 950, 125 Oe로 나타났으며, 외부 자계를 가해 성장된 막을 포화시켜 MFM을 측정된 결과 다자구(multi domain)가 관찰되었다. EuTbIG 조성에서 R2 몰 비의 감소에 따라, 성장된 막에서의 Ga와 Al 이온의 농도가 증가하고 상대적으로 Fe 이온의 농도가 감소하여 성장된 막의 포화자화는 감소하여 자구 형상을 명백히 관찰하였으나, 임계값(R2 = 9)을 넘으면 포화자화는 다시 증가하여 인가해준 외부자장에 포화되지 않아 자구의 형상을 명백히 관찰할 수 없었다.

참 고 문 헌

- [1] S. Geller and M.A. Gilleo, "Magnetic and crystallographic properties of substituted yttrium-iron garnet, $3Y_2O_3xM_2O_3(5-x)Fe_2O_3$ ", Phys. Rev. 110 (1958) 73.
- [2] R. Bauminger, S.G. Cohen, A. Manov and S. Ofer, "Study of the internal fields acting on iron nuclei in iron

- garnets, using the recoil-free absorption in Fe^{57} of the 14.4-keV gamma radiation from Fe^{57} ", *Phys. Rev.* 122 (1961) 743.
- [3] S.G. Yoon, "A study of growth and characteristics of bismuth substituted iron garnet single crystal thick films for optical isolator", in ms. Thesis, Sungkyunkwan University (2002) 8.
- [4] 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-9* (1984) 223.
- [5] 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 (1986) 1.
- [6] 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 (1980) 11.
- [7] J. Nicdas, "Ferromagnetic Materials", Ed. by E. P. Wohlfarth 2 (1980) 243.
- [8] S.J. Blank and J.W. Nielsen, "The growth of magnetic garnets by liquid phase epitaxy", *J. Crystal Growth* 17 (1972) 302.
- [9] 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 $\text{PbO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ molar ratio", *J. K. Ceram. Soc.* 39(6) (2002) 589.