

## LPE 성장법으로 성장시킨 La 을 첨가한 YIG 막의 자성특성

### Magnetic Properties of La-doped YIG Films Prepared by LPE(Liquid Phase Epitaxy)

김동영, 한진우, 김명수, 이상석

(Dong-Young Kim, Jin-Woo Hahn, Meyng-Soo Kim, Sang-Seok Lee)

#### Abstract

Single crystalline films of La doped YIG (yttrium iron garnet) were grown by the liquid phase epitaxy. The lattice constants of films obtained by DCD (double crystalline diffractometer) measurement increased with increasing La contents in films. In particular, lattice constants of films grown with Y/La =20 solution were nearly same as those of GGG (gadolinium gallium garnet) substrate. The saturation magnetization measured with VSM (vibrating sample magnetometer) was about 1750 Gauss which is the same as that of pure YIG irrespective of La contents in films. FMR (ferromagnetic resonance) linewidth of La doped YIG was smaller than that of pure YIG. Since appropriate La doping decreases the lattice mismatch between film and substrate, the FMR linewidth decreases with La doping. The optimal amount of La doping for small FMR linewidth was Y/La =20 in this experiment.

**Key Words** : LPE(Liquid Phase Epitaxy), YIG, Ferromagnetic linewidth, lattice parameter

#### 1. 서 론

가네트 구조를 갖는 이트륨-철-가네트( $Y_3Fe_5O_{12}$ : YIG)는 대표적인 연자성체 페라이트로 현재 다양한 응용이 이루어지고 있다. 첫째, 마이크로/밀리미터파 대역(400MHz~40GHz)에서 정자파(magnetostatic wave: MSW)를 이용한 소자로 아이솔레이터, 오실레이터, 대역통과필터, S/N enhancer 등으로 응용된다[1,2]. 둘째는 자기광학 효과를 이용하여 광아이솔레이터, 광스위치, 센서 등에 응용되고 있다[1]. 셋째는 기포자극을 이용하는 것으로 비휘발성기억소자로

응용된다[3,4]. 초기에는 소자로의 응용을 위해 고도로 표면 연마된 벌크형 YIG 단결정이 사용되어 왔으나, 소자의 소형화, 집적화의 필요로 막 형태의 소자가 개발되었다. YIG 단결정 막을 성장시키는 방법으로 스퍼터링법, 수열법, 기상증착법, 에피택상법(LPE) 등이 보고되고 있다. 이들 제조법 중에 액상 에피택상은 막의 조성 조절이 용이하고, 성장속도가 빠르며, 두께 균일성이 우수하고, 성장된 막의 결정성이 우수하여 대부분의 소자로 응용되는 YIG 막의 성장에 이용되고 있다[5,6]. 용제로는 주로  $PbO/B_2O_3$ 가 사용된다. 이 용제는 휘발성이 크며, 백금 도가니와 반응하는 단점이 있지만, 가네트의 용해도가 크고, 용액의 점도가 낮아 막 성장이 빠르며 기판과 용액과의 분리가 용이하다는 장점을 갖는다. 가네트 막을 성장시킬 때 사용되는 기판들은 비자성체인 가네트 물질을 사용하며, 성장되는 막과 비슷한 크기의 격자상수를 갖는 기판을 사용한다. YIG의 격자

한국전자통신연구원 세라믹RF부품팀  
(대전시 유성구 가정동 한국전자통신연구원,  
Fax: 042-860-5804

E-mail : kimdyey@etri.re.kr)

2000년 12월 18일 접수, 2001년 1월 18일 1차심사완료  
2001년 1월 31일 2차심사완료

상수는 12.376 Å로 12.383 Å의 격자상수를 갖는 <111> 방향의 GGG( $Gd_3Ga_5O_{12}$ ) 단결정이 기판으로 주로 사용된다.

YIG 단결정이 MSW(magnetostatic wave) 대역통과 필터에 응용되기 위해서는 50µm 이상의 두께를 가져야 한다. 그러나 순수한 YIG의 경우에는 GGG 기판과의 격자불일치가  $6 \times 10^{-4}$ 으로 15µm 이상의 두께를 가지는 양질의 단결정 막을 얻는 것이 불가능하다고 알려져 있다[7]. 이를 극복하는 방법으로는 YIG에 La과 같은 이온반경이 큰 물질을 첨가하는 방법이 널리 이용되고 있다[8].

본 연구에서는 YIG에 La의 첨가량을 변화시키면서 막을 제조하고, 제조된 막의 강자성 공명선폭을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

에피택셜 방법으로 YIG 박막을 성장시키기 위해 수직 튜브로를 사용하였다. 인상장치는 인상모터와 회전모터로 이루어져 있는데, 인상속도는 0~100cm/min의 범위에서 조절가능하고, 회전속도는 0~200rpm 정도가 가능하였다. 막 성장 시에 기판의 회전속도는 0~135rpm 정도로 유지하지만, 성장 후 분리할 때는 기판에 남아 있는 용액을 제거하기 위하여 고속의 회전이 필요하다.

에피택셜법의 용제로는  $PbO/B_2O_3$ 를 사용하였으며, 이러한 용제와  $Fe_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$  등의 분말을 적당한 비율로 혼합하여 백금도가니에 충전시킨 다음, 백금도가니를 에피택셜 장치에 장착한다. 실험에 사용한 각각의 조성을 표 1에 나타내었다. 전기로의 온도를 1050°C로 올려서 용제가 완전히 녹을 때까지 기다린다. 용제가 완전히 녹아서 부유물이 없는 상태가 되면, 용액의 포화온도를 측정한다. 성장온도는 포화온도보다 25°C 낮은 온도로 고정하고, 성장시 기판의 회전수는 135rpm으로 고정된 후, 성장시간을 30분, 60분, 120분 등으로 변화시키며 막을 성장시켰다. 기판은  $10 \times 10 \text{mm}^2$ ,  $20 \times 20 \text{mm}^2$  크기로 절단한 <111> 배향의 GGG 단결정을 사용하였다. 성장된 막을 붉은 질산용액에 담가 지지대로부터 분리하였다. XRD를 이용하여 성장된 막의 결정 구조를 분석하였고, 마이크로미터를 이용하여 성장된 막의 두께를 측정하였다. WDS(wave dispersive spectrometer)를 이용하여 막의 조성을 분석하였다.

VSM(vibration sample magnetometer)를 이용하여 막의 포화자화 값을 측정하였으며, FMR(ferromagnetic resonance)장치를 이용하여 막의 강

자기공명선폭을 측정하였다.

표 1. 출발용액의 조성.

Table 1. The composition of starting solution.

Composition Ratio (mol %)
$Fe_2O_3 = 8.6$
$PbO = 82.6$
$B_2O_3 = 8.3$
$Y_2O_3 + La_2O_3 = 0.5$
$Y_2O_3/La_2O_3 = 10 \sim 35$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 출발용제의 조성에 따른 포화온도의 변화

그림 1은 출발용제에서 다른 조성은 모두 고정시키고, La과 Y의 비율을 변화시키는 경우의 각 Y/La 비에서의 용액의 포화온도를 보여준다.

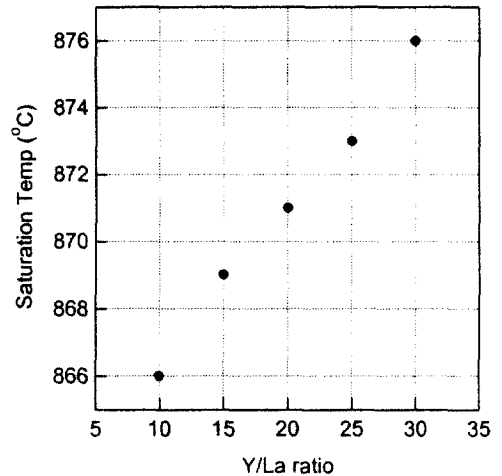


그림 1. 출발용제의 조성에 따른 포화온도의 변화.  
Fig. 1. Variation of the saturation temperature with compositions of starting solution.

다른 조성은 모두 동일하고 La만 들어가지 않은 순수한 YIG 용액의 포화온도는 877°C 이었다. 용제에 첨가하는 La의 양이 증가하면서 포화온도는 거의 직선적으로 감소함을 알 수 있다.

### 3.2 성장막의 조성

그림 2는 WDS 조성분석으로 조사한 출발용제의

조성 변화에 따른 성장막내에 혼입되는 Pb와 La의 양을 보여준다. 본 실험에서는 용제로 PbO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하는데 막의 성장 시에 Pb이온이 막내로 혼입되게 된다. 이때 막내에 혼입되는 Pb이온의 양은 막의 성장속도와 성장온도에 큰 영향을 받는다. 즉 막의 성장속도가 빠를수록, 또한 막의 성장온도가 낮을수록 Pb의 혼입량은 증가한다고 알려져 있다[9]. 그러나 본 연구에서는 막의 성장온도를 출발용액의 조성에 관계없이 포화온도로부터 25°C 낮은 온도로 고정시키고, 또한 성장시의 기관의 회전수도 135 rpm으로 고정시켰다. 이때 막의 성장속도는 출발용액의 조성과의 관계없이 거의 일정한 값을 보여주었다. 따라서 막내에 혼입되는 Pb의 양은 출발용액의 조성에 관계없이 거의 일정하였다. La의 혼입량은 출발용제의 La조성이 증가함에 따라서 직선적으로 증가함을 알 수 있다.

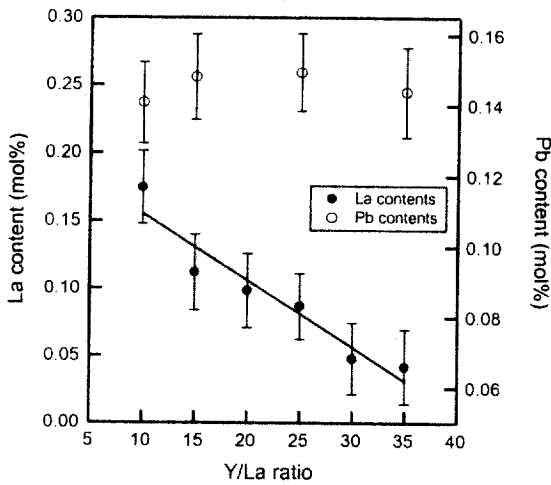


그림 2. 출발용제의 조성변화에 따른 Pb와 La의 혼입량의 변화.

Fig. 2. Pb and La contents of films grown with different compositions of flux.

### 3.3 성장된 막의 결정학적 특성

그림 3은 다른 조성은 모두 고정시키고, La과 Y의 비율 변화시키면서 성장시킨 막의 XRD 록킹곡선(rocking curve) 측정 결과를 보여준다. XRD 록킹곡선 측정 결과로부터 성장된 막의 격자상수를 구할 수 있는데 이를 그림 4에 나타내었다. 첨가되는 La 이온은 YIG중의 Y이온의 자리를 치환하는 것으로 알려져 있다. 이때 La의 이온반경이 Y보다 크므로 성장되는 막의 격자상수는 La의 첨가량이 증가할수

록 커진다고 알려져 있다[7]. 그림4에서 볼 수 있듯이 성장된 막의 격자상수는 La의 첨가량에 대해서 직선적인 관계를 가짐을 알 수 있다.

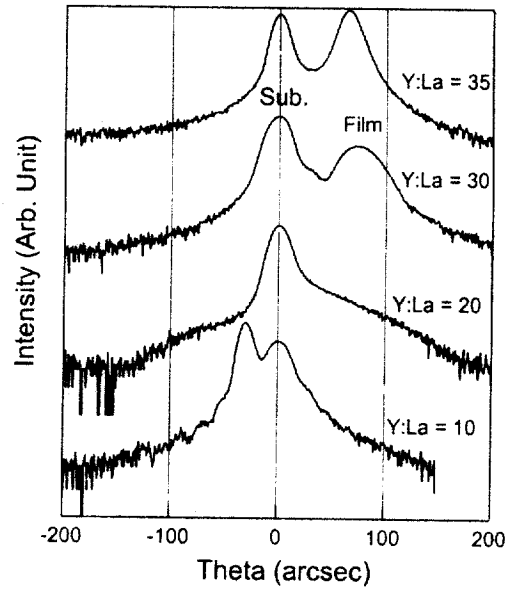


그림 3. La의 첨가량 변화에 따른 XRD 록킹곡선 측정결과.

Fig. 3. XRD rocking curves of films grown with different La contents.

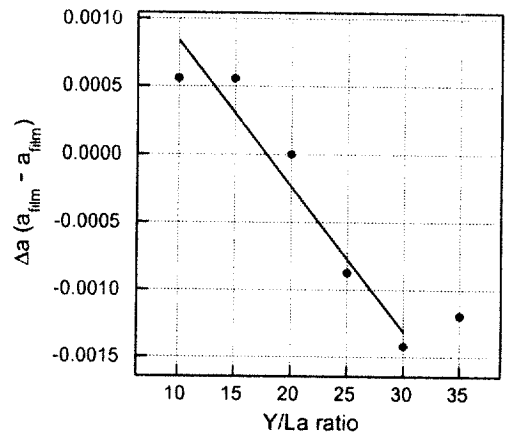


그림 4. La의 첨가량 변화에 따른 성장막의 격자상수 변화.

Fig. 4. Lattice constants of films grown with different La contents.

La의 혼입량이 적은 경우에는 성장된 막의 격자상수가 기판보다 작기 때문에 막에서는 인장응력이 작용한다. 순수한 YIG의 경우, 균열이 없게 성장시킬 수 있는 막의 두께(임계두께)는 15 $\mu\text{m}$  정도이다[7]. 그러나 PbO 계열의 용체를 사용하는 경우에는, 이온 반경이 큰 Pb 이온이 치환되어 격자상수 차이를 감소시켜 수십  $\mu\text{m}$ 까지도 균열이 없는 막을 성장시킬 수 있다. 이 경우는 들어가는 Pb 이온이 Y 자리를 치환하는데 서로 원자가가 다르므로 성장막의 자성 특성(특히 강자성 공명선폭)을 크게 열화시킨다. 따라서 Pb의 혼입을 최소화시키는 것이 바람직하다. La의 혼입량이 증가할수록 막의 격자상수는 증가하여 Y/La = 20인 경우, 막과 기판의 격자상수가 일치하게 된다. La의 혼입량이 가장 적은 Y/La = 35인 조건에서 성장시킨 막은 기판과의 격자불일치가 커서 인장응력을 해소하기 위해 균열이 생기는 것으로 보여진다. 이러한 응력의 해소를 막의 XRD 록킹 곡선의 반폭치(full-width at half maximum)는 Y/La = 30인 조건보다 작아지고, 기판의 격자상수는 더 커지는 것으로 보여진다.

La의 혼입량이 더 증가하면 막의 격자상수가 기판보다 커지게 되어 막에 압축응력이 작용하게 된다. 이러한 응력을 해소하기 위해 막 표면에 돌기모양의 돌출부가 국부적으로 생긴다. 본 실험과 같이 <111> 방향으로 성장된 YIG 막에서는 3회전축을 가지는 hillock의 배열이 관찰된다. 이러한 hillock의 형성에 대해서는 아직 확실한 이론은 없으나, 막에서의 압축응력을 해소하기 위해 국부적인 슬립이 일어나 전이가 생성된 것으로 이해되고 있다[10].

### 3.4 성장막의 포화자화 측정

VSM을 이용하여 막의 자화특성을 측정하였다. 순수한 YIG에 La를 첨가하는 경우, 비자성인 La이 역시 비자성인 Y의 자리를 치환하므로 막의 포화자화값은 La의 첨가량과 관계없이 일정하고 그 값은 순수한 YIG의 값인 1760Gauss인 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 La의 첨가량에 따른 포화자화값의 변화는 관찰되지 않았다. 그림 5에 Y/La가 20인 용액에서 제조한 막의 자화특성곡선을 나타내었다. 그림에서 막의 포화자화 값이 1750Gauss 정도임을 알 수 있다.

### 3.5 성장막의 감자성 공명 선폭 측정

다이아몬드 절단기를 이용하여 시편을 1x1mm<sup>2</sup>의 크기로 절단하여 측정용 시편을 제작하였다. 측정용

시편을 준비할 때, 막의 모서리 부분에 균열이 가지 않도록 주의해야 한다. 시편에 균열이 생기면 결합에 의한 자기적 산란을 증가시켜 측정되는 공명선폭이 크게 나온다. 시편의 두께가 얇은 경우는 문제가 없으나 두께가 두꺼워지면 균열이 가지 쉬워진다.

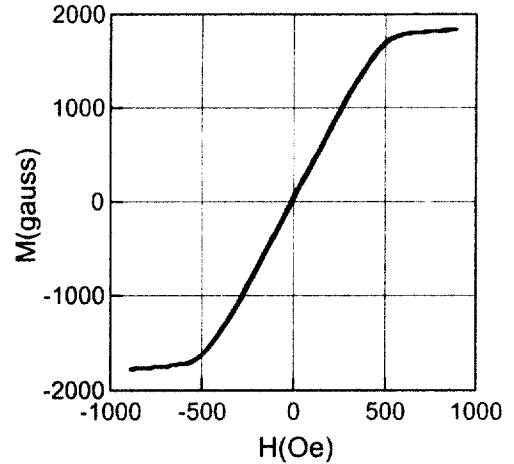


그림 5. Y/La가 20인 용액에서 제조한 막의 자화특성곡선.

Fig. 5. Magnetization characteristics of film grown with the flux of Y/La = 20.

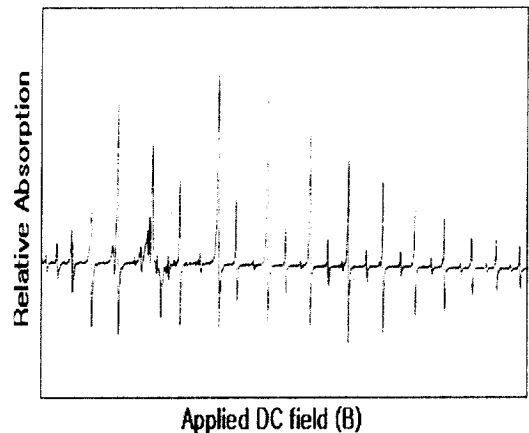


그림 6. 20:1 용액에서 제조한 두께 30 $\mu\text{m}$  막의 강자성 공명 측정결과.

Fig. 6. Ferromagnetic resonance curve for the 30 $\mu\text{m}$ -film grown with the flux of Y/La = 20.

본 연구에서는 두께가 80 $\mu\text{m}$  정도까지는 측정이 가능하였다. 그림 6에 대표적으로 20:1 용액에서 제조한 두께 30 $\mu\text{m}$  막의 강자성 공명 측정결과를 나타내었다.

위의 그림에서와 같이 직류자계의 세기가 변함에 따라 여러개의 공명 피크가 나타나는데 이때 가장 강하게 흡수가 일어나는 점에 대해 절반의 흡수가 일어나는 곳의 폭(full width at half maximum: FWHM)을 공명선폭( $\Delta H$ )으로 표시한다. La의 첨가량을 변화시키며 제조한 시편의 공명선폭 측정결과를 그림 7에 나타내었다.

순수한 YIG의 경우 최적의 조건에서 성장된 10  $\mu\text{m}$  두께의 시편의 강자성 공명선폭이 0.52Oe 정도 이었다.

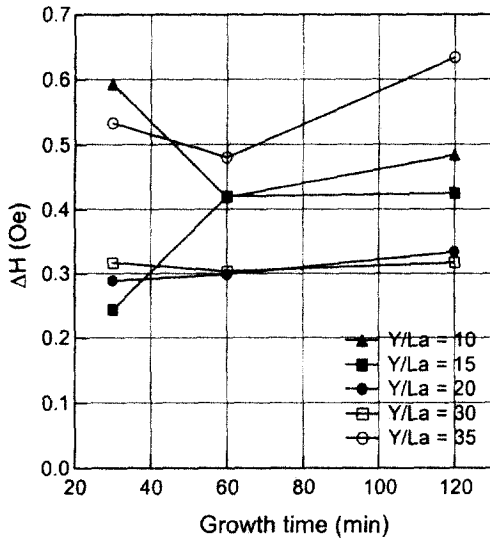


그림 7. La이 첨가된 YIG막의 성장시간에 따른 강자성 공명선폭의 변화.

Fig. 7. FMR linewidths of films different thicknesses and compositions.

일반적으로 시편의 강자성 공명선폭( $\Delta H$ )은 다음과 같은 관계를 갖는다[8].

$$\Delta H = \Delta H_{KL} + \Delta H_{imp} + \Delta H_{def}$$

여기서  $\Delta H_{KL}$  은 Kasuya-Le Craw process에 의해서 발생하는 재료가 가지는 고유한 완화(relaxation) 값

이고,  $\Delta H_{imp}$ 는 valence-exchange 기구와 원자가가 2나 4를 가지는 이온, 희토류이온과 같은 불순물에 의해서 발생하는 완화를 나타낸다. 또한  $\Delta H_{def}$ 는 재료의 내부나 표면에 존재하는 결함 등의 자기적으로 불균일한 영역에 의해서 발생하는 자기적 산란을 의미한다. 본 실험에서는 YIG에 소량의 La만을 첨가 하였으므로  $\Delta H_{KL}$ 는 실험조건에 관계없이 거의 일정하다고 생각된다.  $\Delta H_{def}$ 는 시편내에 존재하는 결함의 양에 비례하므로 성장막의 결함을 줄이는 것이 중요하다. 앞에서 설명했듯이 YIG는 기판인 GGG와 격자상수가 다르기 때문에 막이 성장함에 따라서 막에 응력이 발생하여 결함을 생성시킨다. 막과 기판과의 격자상수가 같을 때, 결함의 농도가 가장 작으며 격자상수의 차이가 커질수록 결함의 농도는 증가하게 된다. 그러므로 Y/La = 20 인 조건에서 제조한 막이 가장 작은  $\Delta H_{def}$ 를 가지며 조성이 Y/La = 20에서 벗어날수록  $\Delta H_{def}$ 는 커진다. 특히 Y/La = 35의 조건에서 제조한 막은 앞에서 설명했듯이 막에 균열이 생기게 되므로  $\Delta H_{def}$ 는 더 급격히 증가하리라고 생각된다.

$\Delta H_{imp}$ 는 성장중에 막 내부로 혼입되는 불순물의 양에 의해서 결정된다. 본 연구에서 막 내부로 혼입되는 불순물로는 Pb이온과 La이온을 생각할 수 있다. 앞장의 조성분석결과로부터 알 수 있듯이 막내로 혼입되는 Pb이온의 양은 Y/La에 관계없이 거의 일정한 값을 보여주고 있다. 그러나 막내로 혼입되는 La의 양은 Y/La가 증가할수록 감소한다. 따라서  $\Delta H_{imp}$ 는 Y/La가 증가할수록 작아질 것으로 생각된다.

성장된 막의  $\Delta H$ 는  $\Delta H_{imp} + \Delta H_{def}$ 가 최소일 때 가장 작은 값을 갖는다. Y/La < 20 인 조건에서 제조한 막은 격자상수가 기판보다 크므로  $\Delta H_{def}$ 가 큰 값을 갖는다. 또한 막내로 Y/La가 감소할수록 막내로 혼입되는 La의 양은 증가하므로  $\Delta H_{imp}$ 도 비례하여 증가한다. Y/La = 20 인 조건에서 성장시킨 막은 기판과 격자상수가 일치하므로  $\Delta H_{def}$ 가 최소가 된다. Y/La > 20 이 되면, 성장막의 격자상수가 감소하여 기판보다 작아지게 된다. 따라서 Y/La의 증가와 더불어  $\Delta H_{def}$ 가 증가하게 된다. 그러나 이 경우에는 막내로 혼입되는 La의 양이 감소하게 되므로  $\Delta H_{imp}$ 는 감소하게 된다. 그러므로 그림 7에 나타난 바와 같이 전체적인 강자성공명선폭  $\Delta H$ 는 Y/La가 20과 30사이의 값을 가질 때 최소가 된다. 그러나 기판과 성장막의 격자상수가 다른 경우는 성장되는 막의 두께가 두꺼워지면 두꺼워질수록 막내에 쌓이는 응력이 함께 증가하므로  $\Delta H_{def}$ 도 증가하게 된다. 따라서

100 $\mu$ m 이상의 두꺼운 막을 성장시키는 경우에는 기판과 성장막의 격자상수를 일치시켜 주는 것이 중요하며 본 연구에서는 Y/La = 20 인 조건이 이러한 두꺼운 막을 성장시키는 가장 적합한 조건으로 생각된다.

Y/La > 30 인 조건에서 성장시킨 막은 기판과의 격자불일치가 커서 성장시킨 막에 인장응력이 발생한다. 이러한 인장응력을 해소하기 위해서 막 내부에 균열이 발생하게 된다. 이러한 경우에는  $\Delta H_{def}$  가 급격히 커지므로, 전체적으로 큰  $\Delta H$  값을 갖는다.

#### 4. 결론

LPE법을 이용하여 La이 첨가된 YIG 막을 성장시켰다. X선 회절분석을 이용하여 La의 첨가량을 변화시키며 제조된 막의 격자상수를 조사한 결과, La의 첨가량이 증가함에 따라 성장된 막의 격자상수도 증가하였으며 Y/La이 20인 경우, 막의 격자상수가 기판으로 사용한 GGG의 격자상수와 일치하였다. 성장된 막의 포화자화 값은 La의 첨가량과 관계없이 순수한 YIG의 경우와 같은 값인 1750 Gauss 정도로 거의 일정하였다. FMR 측정장치를 이용한 막의 강자성 공명선폭을 측정한 결과 막의 공명선폭은 La의 첨가량과 관계없이 모든 경우에 순수한 YIG보다 감소하였다. 실험범위내의 La의 첨가에 대해서 기판과의 격자불일치가 순수한 YIG의 경우보다 감소하기 때문이다. Y/La가 20과 30일 때 소자의 제작에 적합한 50 $\mu$ m이상의 두께에서도 우수한 공명선폭을 얻을 수 있었다.

#### 참고 문헌

[1] R. F. Soohoo, "Microwave Magnetics", Harper & Row Publishers, Ch.9, 1985.  
 [2] 양계준, 박용관, "연자성재료의 기술 현황과 연구 동향", 한국전기전자재료학회지, Vol. 9 No. 1, pp.76 - 92, 1996.  
 [3] L. J. Varnerin, "Approches for Making Bubble Domain Materials", IEEE trans. mag. pp.404 -409, 1971.  
 [4] 민규호, "자기 정보기록 재료의 박막화", 한국전기전자재료학회지, Vol. 7 No. 4, pp.347 - 351, 1994.  
 [5] W. Tolksdorf, "Growth of Magnetic Garnet Single Crystals from High Temperature Solution", Journal of Crystal Growth,

pp.275-283, 1977.  
 [6] H. J. Levinstein, S. Licht, R. W. Landorf, and S. L. Blank, "Growth of High-Quality Garnet Films from Supercooled Melts", Appl. Phys. Lett., pp.486-488, 1971 .  
 [7] H. L. Glass, "Ferrite Films for Microwave and Millimeter-Wave Devices", Proc. of the IEEE, vol. 76, No.2, pp.151-158, 1988.  
 [8] J. M. Desvignes, D. Mahasoro, H. Le Gall, "Narrow FMR Linewidth dependence of growth conditions in LPE YIG Films", IEEE trans. mag. Vol.MAG-23, No.5, pp.3724-3726, 1987.  
 [9] R. Hergt, H. Pfeiffer, P. Gornert, M. Wendt, B. Keszei, J. Vandlik. "Kinetic segregation of lead impurities in garnet LPE films." Phys. Stat. Sol. A, Vol.104, No.2, pp.769-76. 1987.  
 [10] S. L. Blank, J. W. Nielsen. "The growth of magnetic garnets by liquid phase epitaxy." J. Crystal Growth, Vol.17, pp.302-11, 1972.