열 분해법으로 제조된 Bi 치환 자기 가넷 박막의 광자기적 성질

김영채·조순철

숭실대학교 전자공학과, 서울 156-743

(1993년 5월 17일 받음, 1993년 6월 8일 최종수정본 받음)

열 분해법으로 $Bi_xDy_{3-x}Al_1Fe_4O_{12}$(x=1, 1.2, 1.5) 자기 가넷 박막을 유리기판 위에 제조하였다. Bi 치환량을 증가시켰을 때 M_s 값은 5 emu/cc에서 12 emu/cc로 증가하였고, 제조된 모든 박막이 수직 자기 이방성을 나타내었다. Bi 양의 증가에 따라 파장 780 nm의 광원을 사용했을 때 패러디 회전각이 0.11°/μm에서 0.20°/μm로 증가하였으며 가넷 결정화 온도는 660 ℃에서 630 ℃로 감소하였다. 또한 보자력은 1200 Oe에서 600 Oe로 감소하였으며 결정립의 크기가 증가하였다. 박막의 두께를 2000 Å에서 4000 Å으로 증가시킴에 따라 H_c가 1750 Oe에서 1200 Oe로 감소했으며 θ_F는 반사광의 간섭 효과에 의해 증가하였다.

Ⅰ. 서 론

기존의 광자기 디스크는 희토류-천이 금속 합금인 TbFeCo 박막을 주로 사용하고 있으나 단파장에서 커 회전각(Kerr rotation angle)이 작고, 부식에 약해 보존 수명이 짧다는 결점을 가지고 있으므로 [1] 제2세대 광자기 디스크 재료로서 단파장에서 패러디(Faraday) 회전각이 큰 산화물 광자기 박막인 가넷 [2-11] 및 초격자 구조를 갖는 PdCo, PtCo 등 [12-14] 부식에 강한 자성 박막이 활발히 연구되고 있다. 종래에는 가넷 박막을 액상성장 방법(Liquid Phase Epitaxy ; LPE)[2]이나, 스퍼터링 방법 [3-6]에 의해 제조하여, 공정이 복잡하고 고가의 기기가 필요하였으나 열분해법[7-9]을 사용하여 가넷 박막을 제조하면 간단한 기기를 사용하여 위의 방법에 상응하는 광자기적 특성을 얻을 수 있는 가능성이 있음이 보고되고 있다. 또한 열분해법을 사용하면 박막의 조성을 간단히 정확하게 변화시킬 수 있는 이점이 있다[7].

광자기 디스크 재료로는 수직 이방성을 가져야 하며 이를 위해 감자계(demagnetizing field)를 줄이도록 적절한 자화(magnetization) 값을 가져야 하며, 큰 보자력(Hc), 큰 패러디 회전각(θ_F)을, 또한 잡음을 줄이기 위해 작은 결정립 크기를 가져야 한다. 열분해 방법으로 얻어진 박막의 자기 이방성은 스트레스에 의한 것으로 알려져 있으므로[7] 적절한 스트레스를 얻을 수 있는 기판이 사용되어야 하며, 가능하면 낮은 제조 온도가 바람직하다.

본 연구에서는 열분해법으로 유리기판 위에 $(Bi, Dy)_3Al_1Fe_4O_{12}$ 박막을 제조하여 그 자기 및 광자기적 성질을 조사 하였다.

Ⅱ. 실험방법

자기 가넷은 $A_3Fe_5O_{12}$의 구조식을 가지며 A는 희토류 원소를 나타낸다. 본 연구에서는 큰 자기 응력 계수 때문에 큰 스트레스 자기 이방성을 얻을 수 있는 Dysprosium (Dy) 가넷을 사용하였으며, 박막 조성 결정에는 다음과 같은 사항이 고려 되었다. Bi는 희토류 원소의 대치 원소로서 박막제조 과정중 어닐링을 통해 다결정화 시키는 과정에서 결정화 온도를 낮추어 주고, 큰 패러디 회전각을 얻도록 해주므로[7] 사용되었다. 그러나 Bi 양의 증가에 따라 보자력이 감소하는 것이 알려져 있으므로 [7], Bi 치환량은 가넷 분자식 당 1.0, 1.2, 1.5 원자로 한정되었다. Fe 원소의 대치용으로 사용된 Al은 가넷 박막의 자화를 줄여 주어 감자화 자계를 줄여 자화가 박막면에 수직으로 존재하게 하며, 보상온도를 상온 근처에 있도록 해주므로 사용되었다. Al 치환량은 분자식당 1원자 이었다.

박막의 제조 공정은 그림 1에 나타내져 있다.

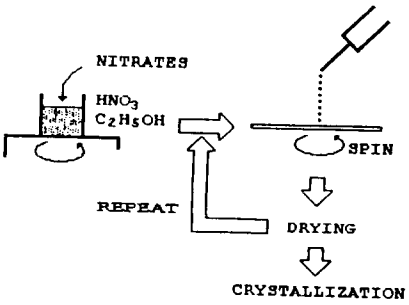

Fig. 1. Fabrication process of garnet films by pyrolysis method.

원하는 조성비에 따라 질산염계 화합물인 $Fe(NO_3)_3 9H_2O$, $Dy(NO_3)_3 6H_2O$, $Bi(NO_3)_3 5H_2O$, $Al(NO_3)_3 9H_2O$ 등과 질산, 알코올 등을 혼합하여 100 ℃ 정도로 가열하여 용액을 만들고 spin coater를 이용하여 Corning 7059 유리기판 위에 코팅을 하였다. 이 기판은 700 ℃ 이상에서도 녹지 않으며 열팽창 계수가 자기 가넷 박막과 유사해서 박막에 균열이 생길 우려가 적고, 또 박막과 기판의 열팽창 계수 차이에 의한 수직 자기 이방성을 제공할 수 있으므로 사용한다. 이때 spin coater의 회전수는 4000 rpm으로 하고 회전 시간은 30초로 하였다. 다음은 전기로를 이용하여 400 ℃에서 10분 동안 dry를 하였다. 이때 용매들이 증발하며 열분해 반응이 일어나 비정질 산화물 박막이 얻어진다. 이때 얻어진 박막의 두께는 1000 Å 정도 이었으며 이과정을 반복하여 원하는 두께의 박막을 얻었다. 시료를 결정화시키기 위해 630-700 ℃ 사이에서 4시간 동안 어닐링 하였다.

제조된 시편은 surface profilometer인 α-STEP을 이용하여 박막의 두께를 측정하였다. DMS 사의 VSM (Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하여 M-H Loop를 측정하여 자화를 구하였으며 파장이 780 nm인 반도체 레이저를 광원으로 사용한 Kerr/Faraday loop tracer를 이용해서 패러데이 회전각과 보자력을 측정하였다. 이때 박막면을 반사면 위에 놓고 반사광을 이용하였다. 가넷 결정화를 알아보기 위하여 Cu-Kα 선을 사용하는 Rigaku 사의 X-ray 회절기를 사용하였다. 다결정의 결정립 크기와 박막 표면 요철을 관찰하기 위해 Nomarski 프리즘이 장착된 Olympus 광학 현미경을 사용하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

Dry에 의해 얻어진 비정질 박막의 어닐링에 의한 결정화를 확인하기 위하여 X-ray 회절기를 사용하였다. 그림 2는 X-ray 입사 각도 변화에 따른 X-ray Peak의 변화와 크기를 나타내고 있는데, 이 Peak는 가넷 박막의 전형적인 값들을 나타내고 있다. 이때 사용한 시편은 조성비가 $Bi_{1.5}Dy_{1.5}Al_1Fe_4O_{12}$이고, 두께가 4000 Å, 어닐링 온도가 700 ℃ 이었다.

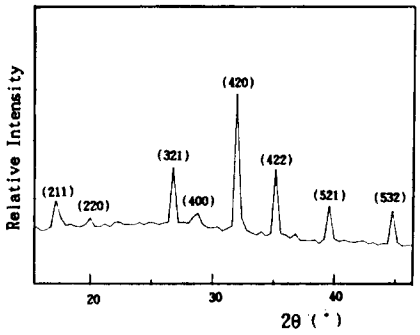

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of $Bi_{1.5}Dy_{1.5}Al_1Fe_4O_{12}$ films annealed at 700 ℃ for 4 hours

박막의 조성비의 화학적 해석은 행해지지 않았으며 박막 제조시 질산염계 화합물의 배합 비율과 거의 비슷하다는 것이 (2 % 이내) 보고 되고 있어[7] 화합물 배합 비율을 조성비로 사용 하였다.

시료의 표면과 결정립 크기를 관찰하기 위해 Nomarski 방법을 사용, 배율 1000배로 찍은 광학 현미경 사진이 그림 3에 나타내져 있다.

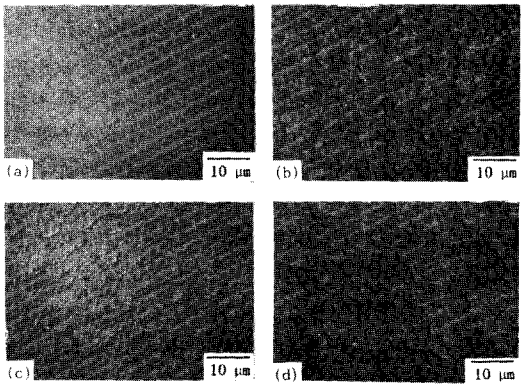

Fig. 3. Morphology of films observed by optical microscope with Nomarski prism (a) After 400 ℃, 10 min. dry (b) $Bi_1Dy_2Al_1Fe_4O_{12}$ film annealed at 680 ℃ for 4 hours (c) $Bi_{1.2}Dy_{1.8}Al_1Fe_4O_{12}$ film annealed at 650 ℃ for 4 hours (d) $Bi_{1.5}Dy_{1.5}Al_1Fe_4O_{12}$ film annealed at 680 ℃ for 4 hours

그림 3(a)는 400 ℃로 10분간 dry 이후 시료 표면(비정질상태)이며, (b)는 $Bi_1Dy_2Al_1Fe_4O_{12}$, (c)는 $Bi_{1.2}Dy_{1.8}Al_1Fe_4O_{12}$ (d)는 $Bi_{1.5}Dy_{1.5}Al_1Fe_4O_{12}$의 조성을 갖는 시료의 표면을 나타낸다. 이때 시료의 어닐링 온도는 각각 680 ℃, 650 ℃, 630 ℃ 이었다. 사진에서 보는 바와 같이 Bi 양이 증가할 수록 결정립의 크기는 증가함을 알 수 있다. 결정립의 크기의 증가는 기록 매체(recording media) 잡음을 증가시키게 되므로 바람직하지 않다. 시료 (b)와 (c)의 어닐링 온도를 680 ℃까지 증가시키며 결정립 크기를 관찰하였으나 거의 변화하지 않았다.

그림 4는 VSM에 의한 자기 이력 곡선 측정 결과이다.

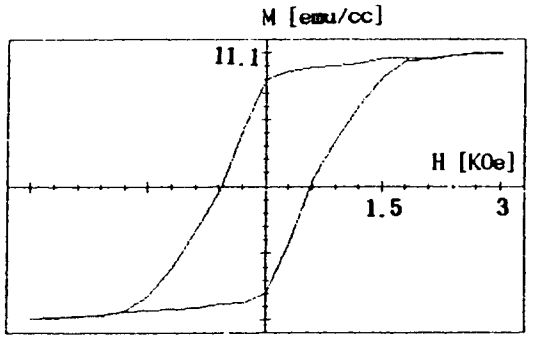

Fig. 4. M - H hysteresis loop of $Bi_{1.5}Dy_{1.5}Al_1Fe_4O_{12}$ film annealed at 680 ℃ obtained by VSM

사용한 시편은 $Bi_{1.5}Dy_{1.5}Al_1Fe_4O_{12}$ 조성을 갖고 680 ℃에서 어닐링 되었다. 자화값은 11.1 emu /cc(1.62×10^{-3} emu) 임을 알 수 있다. 그러나 대부분의 다른 시편들은, 자기 모멘트 값이 상당히 작아 (10^{-4} emu order) 정확한 자화량 측정이 어려웠으나, 대강 5-12 emu /cc 범위 내에 있었으며, Bi 양이 증가함에 따라 자화값이 증가하였다.

그림 5는 전형적인 패러디 광자기 이력곡선을 나타낸다. 광원으로 780 nm 반도체 레이저를 사용하여 패러디 회전각이 0.2° / m 정도로 작으나, 비슷한 조성의 패러디 회전각 측정 결과[8, 9]에 의하면 단파장 (500 nm 정도까지)에서의 패러디 회전각이 780 nm 에서보다 훨씬 크므로 본 실험에서 사용된 시편들도 단파장에서의 패러디 회전각이 훨씬 클 것으로 기대된다.

박막 두께의 변화에 따른 H_c의 변화가 그림 6에 나타내져 있다.

이때 사용된 박막은 $Bi_1Dy_2Al_1Fe_4O_{12}$인 조성을 갖으며 680 ℃에서 4시간 어닐링 되었다. H_c는 두께의 증가에 따라 감소 되었다. 수직 이방성이 기판과 가넷 박막의 열팽

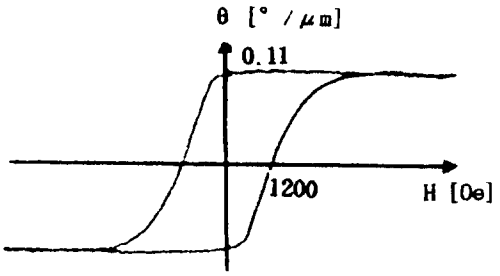

Fig. 5. Faraday hysteresis loop of $Bi_1Dy_2Al_1Fe_4O_{12}$ film annealed at 680 ℃ with 4000 Å of thickness

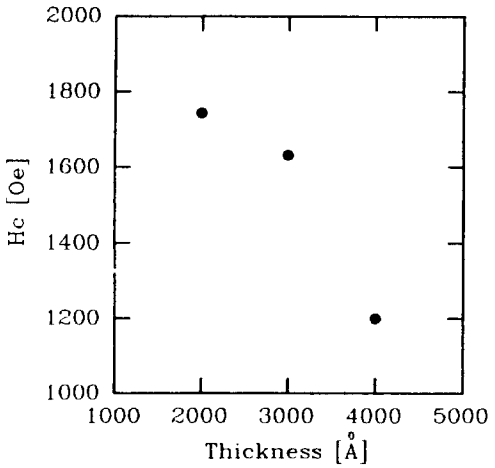

Fig. 6. Coercivity vs. thickness of $Bi_1Dy_2Al_1Fe_4O_{12}$ film annealed at 680 ℃ for 4 hours

창 계수 차이로 인한 스트레스에 기인한 것으로 보고 되고 있으며, 스트레스가 박막과 기판의 경계면에서 가장 크고 기판으로부터의 거리가 증가함에 따라 감소되므로 박막의 두께가 증가함에 따라 H_c가 감소하게 된다.

그림 7은 그림 6과 동일한 조성을 갖는 박막의 두께 변화에 따른 패러디 회전각의 변화를 나타낸다.

이와 같은 두께에 따른 회전각의 증가는 반사면을 사용하여 반사광의 회전각을 측정하였으므로 빛의 간섭 현상에 의한 것으로 사료된다. 따라서 적절한 두께의 박막을 사용하면 패러디 회전각을 최적화할 수 있음을 보여준다.

그림 8은 어닐링 온도의 변화에 따른 H_c와 θ_F의 변화를 나타낸다.

이때 사용된 시편은 $Bi_{1.5}Dy_{1.5}Al_1Fe_4O_{12}$ 조성을 갖고 두께는 4000 Å이었다. 어닐링 온도를 630 ℃ 부터 680 ℃까지 변화 시켰을 때 H_c는 550 Oe에서 850 Oe로 서서히 증가하였으며 θ_F는 0.18° /m에서 크게 변하지 않았다. 이

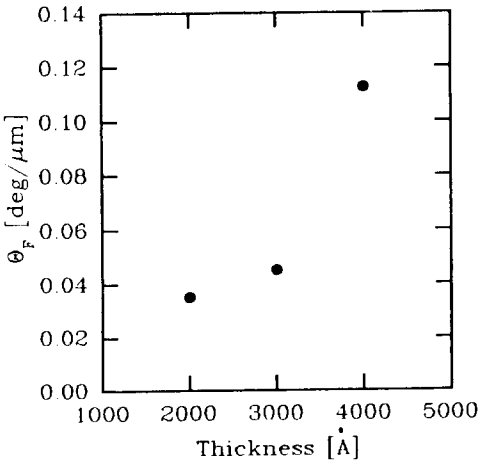

Fig. 7. Faraday rotation angle vs. thickness of $Bi_1Dy_2Al_1Fe_4O_{12}$ film annealed at 680 ℃ for 4 hours

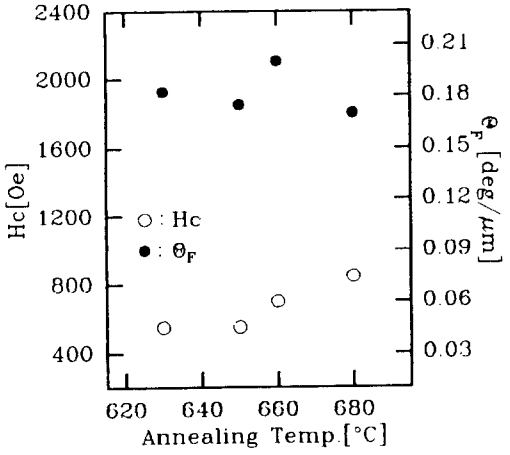

Fig. 8. Coercivity and Faraday rotation angle vs. annealing time of $Bi_{1.5}Dy_{1.5}Al_1Fe_4O_{12}$ film with thickness of 4000 Å

것은 이미 630 ℃ 어닐링에 의해 가넷의 결정화가 완료된 때문으로 믿어진다. 같은 방법으로 어닐링 온도를 변화시키며 θ_F를 측정한 결과 $Bi_1Dy_2Al_1Fe_4O_{12}$ 박막은 660 ℃에서, $Bi_{1.2}Dy_{1.8}Al_1Fe_4O_{12}$ 박막은 650 ℃에서 가넷의 결정화가 완료된 것이 관찰되었다. 즉 Bi 첨가량의 증가에 따라 결정화 온도가 감소되었다.

Bi 첨가량에 따른 H_c의 변화가 그림 9에 내타내져 있다.

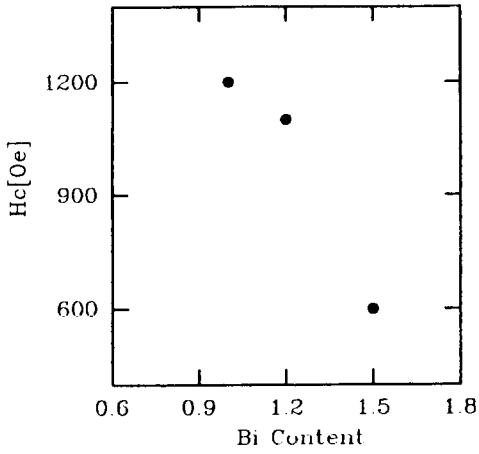

Fig. 9. Coercivity vs. Bi contents of the films

사용된 시편들의 어닐링 온도는 680 ℃, 박막의 두께는 4000 Å 이었다. Bi 함량이 증가 할수록 H_c가 감소하였으며 이것은 자기 보상 온도(compensation temperature)가 측정 온도(상온)에서 멀어지기 때문이다. 높은 광자기 기록 밀도를 얻기 위해서는 큰 M_sH_c가 필요하며 [1], kOe 범위의 H_c가 바람직하다. 따라서 Bi 함량의 증가는 한계가 있음을 알 수 있다.

그림 10은 동일한 시편들의 Bi 함량에 따른 θ_F 변화를 보여준다.

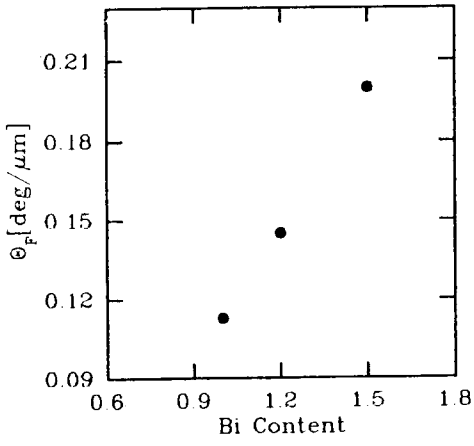

Fig. 10. Faraday rotation angle vs. Bi contents of the films

Bi 양이 증가함에 따라 θ_F가 증가하였다. 큰 θ_F가 광자

기 기록 장치의 재생 출력을 크게 하므로 바람직하나 그림 9에서 본 바와 같이 Bi 양이 증가하면 H_c 값이 감소하고 또한 결정립 크기가 증가하므로 Bi 첨가량을 증가시키는 데는 한계가 있음을 알 수 있다.

Ⅳ. 결 론

열 분해법을 이용하여 Bi 치환된 자기 가넷 $(Bi, Dy)_3Al_1Fe_1O_{12}$ 박막을 유리기판 위에 제조하여 그 자기 및 광자기적 성질을 조사, 광자기 디스크 재료로서의 유용성을 살펴 보았다.

Bi 첨가량을 분자식당 1, 1.2, 1.5 원자로 변화시켰을 때 제조된 모든 박막이 수직 이방성을 나타내었으며 Bi 첨가량의 증가에 따라 자화량이 증가하였다. 또한 Bi 양의 증가에 따라 패러데 회전각이 증가하였으며 가넷 결정화 온도가 감소하였으나 보자력이 감소하고 결정립의 크기가 증가하였으므로 Bi 첨가량을 증가시키는데 한계가 있음을 알 수 있었다. 박막의 두께가 4000 Å까지 증가함에 따라 H_c는 감소하였으며 θ_F는 증가하였다. 따라서 적절한 H_c를 갖으면서 가능한 큰 θ_F를 갖는 박막의 두께가 선정되어야 한다. 결정화 온도는 Bi 양의 증가에 따라 감소하였으며 결정립의 크기나 표면 요철 상태는 어닐링 온도(680 ℃까지)에 따라 거의 변하지 않았다.

감사의 글

본 연구는 1989 년도 과학 재단 연구비 (과제 번호 891-0805-027-2)로 수행되었다.

참 고 문 헌

[1] W. H. Meiklejohn, "A thermomagnetic recording technology" Proc. of IEEE, **74**(11), 1570(1986).

[2] F. Inoue, H. Muthoh, A. Itoh and K. Kawanishi, "Mmagnetic and optical perperties of Co, Bi substituted Garnet filems prepared by the LEP method and its application to thermomagmetic recording" J. Magn. Magn. Mat., **35,** 170(1983).

[3] M. Gomi, T. Tanida and M. Abe, "rf sputtering of highly Bi substituted garnet films on glass substrates for magneto-optic memory", J. Appl. Phys., **57**(1), 3888(1985)

[4] M. Gomi, K. Utsugi and M. Abe, "rf sputtering films of Bi-substituted garnet for magneto-optic", IEEE Trans. Magn., **MAG-22**(5), 1233(1986).

[5] K. Shono, H. Kano, N. Koshino, and S. O gawa, "Microstructure of sputtered ganet films for magneto-optical recording media", J. Appl. Phys. **63**(5), 3639(1988).

[6] M. Gomi, K. Satoh and M. Abe, "Improvement in optic and magnetic properties of Bi-substituted garnet sputtered films of magneto-optical recording", J. Appl. Phys. **63**(8), 3642(1988).

[7] T. Mizuno and M. Gomi, "Magneto-optical properties of Bi-substituted garnet films prepared by pyrolysis", IEEE Trans. Magn., **MAG-22**(5), 1236(1986).

[8] A. Itoh and M. H. Kryder, "Bi-Dy-(Al/Ge) -Fe garnet films for M-O recording prepared by pyrolysis", p. 238-242, MTC Annual Report Carnegie Mellon University. 1987-1988.

[9] K. Odagawa, K. Nakagawa, and A. Itho, "Effect of heat treatment conditions and impurity doping on garnet films for M-O recording prepared by pyrolysis." IEEE Trans. Magn., **MAG-26**(5), 1721(1990).

[10] A. Itoh and M. H. Kryder, "Bi-Dy-(Al/Ge) -Fe garnet films for M-O recording prepared by pyrolysis", p. 238-242, MTC Annual Report Carnegie Mellon University. 1987-1988.

[11] 이형규, *열분해법으로 제조한 가넷박막의 광자기적 특성에 관한 연구*, 석사 학위 논문, 숭실대학교 1991. 2.

[12] P. F. Carcia, "Perpendicular magnetic anisotropy inn Pd/Co and Pt/Co thin- film layered structures", J. Appl. Phys., **63**(10), 5066(1988).

[13] Sung-chul Shin and Anthony C. Palumbo, "Magneto-optical properties of Co/Pd superlattice thin films", J. Appl. Phys., **67**(1), 317(1990)

[14] C. -J. Lin, H. V. Do, "Magneto-optical recording on evaporated Co/Pt multi-layer films", IEEE Trans. Magn., **MAG-26**, 1700(1990).

한국자기학회지 Volume 3, Number 2, June 1993

Magneto-Optical Properties of Bi Substituted Magnetic Garnet Films Fabrication by Pyrolysis Method

Y. C. Kim and S. C. Jo

Department of Electronic Engineering, Soongsil University,

Seoul, 156-743, Korea

(Received 17 May 1993, in final form 8 June 1993)

$Bi_xDy_{3-x}Al_1Fe_4O_{12}$ (x=1, 1.2, 1.5) magnetic garnet films were fabricated on the glass substrates by pyrolysis method. As the Bi content was increased, the saturation magnetization increased from 5 emu/cc to 11 emu/cc and all the films showed perpendicular magnetic anisotropy. As the content of Bi was increased, Faraday rotation angle (θ_F) at 780 nm of the films increased from 0.11°/μm to 0.20°/μm and the garnet crystallization temperature decreased from 660 ℃ to 630 ℃. Also, the coercivity (H_C) decreased from 1200 Oe to 600 Oe and the grain sizes increased. H_C decreased from 1750 Oe to 1200 Oe and θ_F increased due to the interference of the reflected laser light as the thickness of the films increased from 2000 Å to 4000 Å.