

균일침전법에 의해 염산염으로 부터 제조된 YIG분말의 열분해 특성

안영수 · 한문희 · 김종오*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

*충남대학교 재료공학과

(1996년 4월 17일 접수)

Characteristics of Thermal Decomposition of YIG Powders Synthesized from Chloride Salt by Homogeneous Precipitation

Young Soo Ahn, Moon Hee Han and Chong Oh Kim*

Korea Institute of Energy Research, Energy Mater. Lab.

*Dept. of Mater. Eng., Chung-Nam Nat. Univ.

(Received April 17, 1996)

요 약

YIG전구체 분말은 요소의 열분해반응을 이용한 균일침전법에 의해서 금속 염산염용액으로부터 제조하였다. YIG전구체 분말은 함수산화철(β -FeO(OH))과 더불어 약간의 물과 염소이온을 포함한 yttrium hydroxyl carbonate로 구성되어 있다. 이 분말의 열분해특성은 열분석에서 뚜렷한 발열이나 흡열반응을 보이지 않았지만 함수산화철에서 haematite(α -Fe₂O₃)로의 상전이 및 재결정화, yttrium hydroxyl carbonate에서 oxycarbonate로의 분해, yttrium oxycarbonate에서 oxide로의 전이 등의 반응이 단계적으로 지속적으로 이루어짐을 확인하였다. 열처리온도가 증가함에 따라 850°C 온도이상에서 intermediate상인 YFeO₃와 Fe₂O₃와의 고상반응에 의해 YIG의 결정화가 진행된다.

ABSTRACT

YIG precursor particles were synthesized by homogeneous precipitation via the thermal decomposition of urea in metal chloride salt solution. The precursor particles formed consisted of yttrium hydroxyl carbonate containing some hydrate and chloride ions together with iron oxyhydroxide. Even though the obvious exotherm and endotherm reactions did not appear in the thermal analysis of the precursor particles, thermal decomposition of the particles was proceeded by continuous reaction of step-wise stage; dehydration, phase transition of iron oxyhydroxide to haematite and recrystallization, decomposition of yttrium hydroxyl carbonate to oxycarbonate and conversion of yttrium oxycarbonate to oxide. With increasing the heat-treatment temperature, YIG crystallization proceeded by solid state reaction between intermediate YFeO₃ and Fe₂O₃ above at 850°C.

Key words: YIG (Yttrium Iron Garnet), Synthesis, Homogeneous precipitation, Thermal decomposition, Urea

1. 서 론

Yttrium Iron Garnet(YIG; Y₃Fe₅O₁₂)는 회트류철 가넷물질중에서 가장 대표적인 것으로, 마이크로파 영역에서 비가역소자 등의 자성재료나 레이다 등의 광자성재료로서 널리 이용되고 있는 ferrimagnetic 물질이다¹⁾. 마이크로파 자성재료에서 가장 중요한 특성중의 하나인 에너지 손실을 극소화하기 위해서는 치밀하고 균일한 미세구조를 갖는 것이 요구되고 있다²⁾. 기존의 고상반응법으로는 이를 달성하기 어렵기 때문에 화학

적합성법을 이용하여 미세하고 활성이 좋은 분말을 제조하려는 시도가 많이 행해지고 있다. YIG분말 제조를 위해 공침법³⁻⁶⁾이나 금속알콕사이드⁷⁻¹¹⁾와 비정질 사이트레이트겔^{12,13)} 이용한 졸겔법의 경우는 많이 보고되고 있으나 균일침전법에 의한 YIG분말 합성은 아직 보고된 바 없다. 요소를 이용한 균일침전법에 의해 MgAl₂O₄¹⁴⁾, Yb₃Fe₅O₁₂¹⁵⁾, Y₃Al₅O₁₂¹⁶⁾ 및 Y/Ce compound¹⁷⁾ 등의 복합산화물을 제조했다는 보고는 있다. 본 연구에서는 요소의 열분해반응을 이용한 균일침전법에 의해 금속 염산염용액으로부터 YIG전구체 분말을 제조하였으며 그

제조과정의 침전특성 및 열분해 특성 등을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 침전용액 제조

출발원료로는 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich Chemical Co. Inc., 99.9%), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (High Purity Co., 99%) 및 요소 ($(NH_2)_2CO$; Aldrich Chemical Co. Inc., 99%)를 이용하였다. 침전용액의 제조는 이트륨과 철의 금속총양이온 농도가 0.096M, 요소의 농도가 1.0M이 되도록 평량한 후, 비이커에 넣어 전체량이 500 ml가 되도록 하여 제조하였다. 이때 이트륨 대 철 이온의 몰비는 화학양론적 조성이 되도록 3 : 5로 하였으며 이 용액은 초기 pH는 2.0이 되도록 조절하였다. 또한 YIG전구체 분말에 대한 열분해특성을 규명하기 위하여 이트륨과 철의 염산염을 이용하여 각각의 단독침전용액도 제조하였다. 이트륨 침전용액의 경우, 이트륨 이온농도는 0.036M, 요소농도는 0.375M로 하였으며 철 침전용액의 경우, 철이온 농도는 0.06M, 요소농도는 0.625M로 하였다. 위와같이 제조된 침전용액들은 항온중탕조내에 넣어 약 90°C 정도 까지 가열하여 소정시간 유지한 후, 침전실험이 종료되면 요소의 가수분해반응이 일어나지 않도록 냉수로 급냉시켰으며 그 침전물들은 원심분리하여 얻었다. 그 침전물은 증류수와 아세톤에 의해 여러번 세척되었고, 그 후 진공오븐에서 80°C로 24시간동안 건조되었다.

2.2. 특성분석 및 열처리

침전실험 과정중의 용액내의 pH 및 온도변화를 연속적으로 측정, 기록하기 위하여 pH-meter(TOA, HM-500, Japan)가 이용되었으며 앞면이 유리로 된 항온중탕조를 통하여 침전과정도 관찰하였다. 제조된 YIG전구체 분말의 형태, 결정상은 SEM(Philips XL-30, Netherlands), XRD(Rigaku RTP 300RC, Japan) 및 TEM(Philips CM 12, Neterhlands)에 의해서 분석되었다. YIG전구체 분말에 대한 열분해특성을 규명하기 위하여 이 분말외에 이트륨과 철 각각의 단독침전물에 대해서 TG-DTA(Netzsch 409, Germany) 분석을 수행하였다. TG-DTA 측정 시 조건은 4°C/min의 승온속도로 대기중에서 1200°C까지 가열하였다. 또한 이 열분석결과를 토대로 하여 열분해 반응이 일어나는 각각의 온도까지 4°C/min의 승온속도로 YIG 전구체 분말을 열처리한 후, 그 온도에서 형성되는 생성물에 대해서 X선 회절분석을 수행하였다. 한편 철 산화물이 재결정화됨을 확인하기 위해 BET(Quantasorb, America) 분석도 수행하였다. 이때의 열처리조건은

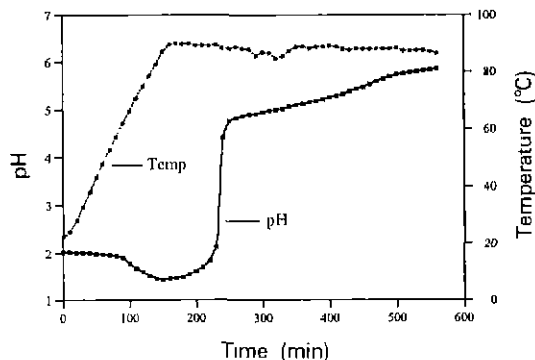


Fig. 1. Variation of pH and temperature with time for precipitation process; $[Y + Fe] = 0.096M$, $[urea] = 1.0M$.

XRD분석을 위한 열처리조건과 동일하게 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침전특성 및 분말의 형태

이트륨과 철의 염산염 및 요소가 포함된 수용액에 있어서 침전과정중에 일어나는 pH와 온도변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1을 분석해 보면, 용액의 가열과 더불어 나타나는 초기 pH 감소는 요소가 가수분해됨으로서 형성되는 intermediate(HNCO)와 물의 해리상수 증가¹⁸⁾ 때문이다. 이후 pH는 계속적으로 감소하여 pH 1.9 부근에서 철이온의 핵생성으로 인하여 순식간에 용액이 황토색으로 변화한다. 시간이 경과함에 따라 용액이 탁해지기 시작하면서 pH 1.6 부근에서 철이온의 침전발생이 시작된다. pH 1.4 부근에서는 철이온 침전발생이 종료되어 pH가 거의 일정한 상태로 있다. 이후 급격한 pH 상승이 일어나는데 이것은 요소의 열분해반응으로 형성된 암모니아와 금속양이온이 이 pH 영역에서는 반응하지 않기 때문에 암모니아에 의한 pH 상승으로 판단된다. pH 4.4 부근에서는 이트륨이온의 핵생성으로 인하여 용액전체가 백색으로 변화한다. 시간이 경과함에 따라 용액내에서 백색을 띤 고상이 발생됨과 아울러 침전이 시작된다. 그 후 pH 5.9 부근에서는 pH가 거의 일정한 상태를 유지하고 있어 이트륨이온의 침전이 종료되었음을 나타내고 있다. Fig. 2에는 이트륨과 철의 염산염용액으로부터 제조된 YIG전구체 분말에 대한 SEM사진을 나타내었다. 그 분말들은 매우 작고 구형에 가까운 형태의 입자들이 서로 agglomerate되어 있음을 알 수 있다. Fig. 3에는 이 전구체 분말에 대한 TEM사진으로 막대모양과 구형에 가까운 형태의 입자들이 모여 하나의

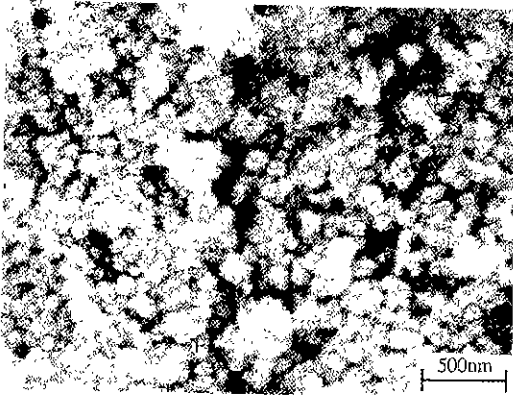


Fig. 2. SEM micrograph of YIG precipitate; [Y+Fe]=0.096M, [urea]=1.0M.

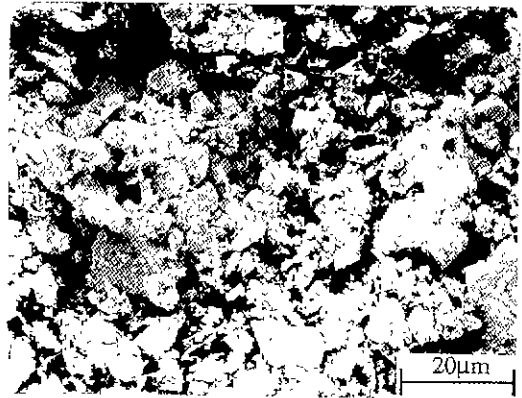


Fig. 4. SEM micrograph of YIG powders heat-treated at 1400°C for 6 hrs; [Y+Fe]=0.096M, [urea]=1.0M.



Fig. 3. TEM micrograph of YIG precipitate; [Y+Fe]=0.096M, [urea]=1.0M.

입자를 형성하고 있음을 보여주고 있다. Fig. 4에는 YIG전구체 분말을 1400°C에서 6시간 열처리함에 의해서 얻어진 YIG분말의 형태를 나타내었다. 이들 입자들은 어떤 일정한 형태를 갖지 않고 쉬하게 cluster되어 있음을 보여주고 있다.

3.2. IR spectra 분석

YIG전구체 분말에 있어서 원소간의 결합형태를 조사하기 위하여 IR spectra 분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 이 분석결과를 보면, 파장 3500

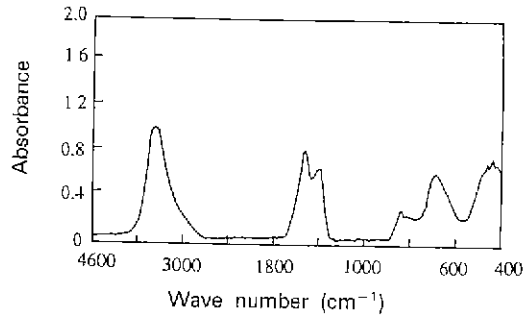
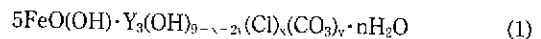


Fig. 5. FTIR spectra of YIG precipitate; [Y+Fe]=0.096M, [urea]=1.0M.

cm⁻¹ 부근의 band는 O-H stretching이 일어나는 영역¹⁹⁾으로 이는 물 때문이다. 1390과 1510 cm⁻¹에서의 강한 band와 840 cm⁻¹에서의 약한 band는 carbonate 결합^{19,20)}과 관련이 있다. 파장 690 cm⁻¹에서의 band는 할로젠화합물에 해당되는 영역²¹⁾이므로 Cl⁻ 이온이 존재함을 알 수 있다. 400~470 cm⁻¹에서의 band는 Fe-O(OH) group에서의 Fe-O lattice vibration²²⁾에 기인된다. 이 분석결과로부터 침전분말은 함수산화철 더불어 약간의 물과 염소이온을 포함한 이트륨의 hydroxyl carbonate로 구성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 이 전구체 분말에 대한 대략적인 화학식은 이전에 연구된 균일침전법에 의해 합성된 이트륨¹⁸⁾, 또는 이트륨과 알루미늄 혼합물¹⁶⁾에 관한 연구를 참고로 하여 다음과 같이 가정되었다.



3.3. XRD분석

YIG전구체 분말에 대한 열분해특성을 규명하기에 앞

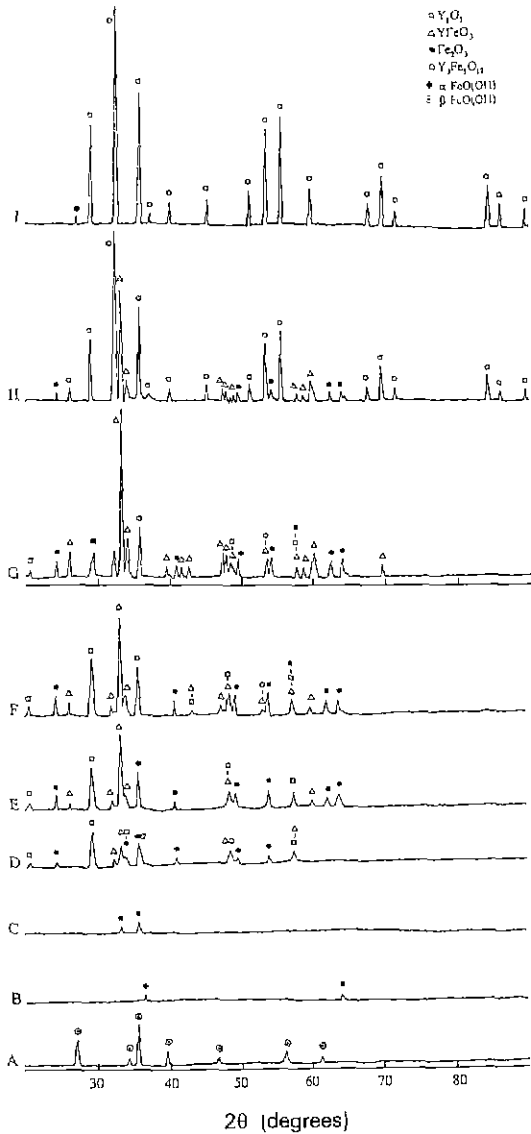


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of YIG precipitate heat-treated at various temperature; A: dried precipitate, B: 300°C, C: 450°C, D: 650°C, E: 750°C, F: 850°C, G: 1000°C, H: 1150°C, I: 1400°C.

서 각각의 단계에서 일어나는 열분해과정을 조사하기 위하여 TG-DTA 측정결과를 참고로 하여 각각의 온도에서 열처리된 YIG전구체 분말에 대해 XRD분석을 수행하였다. 그 XRD 분석결과는 Fig. 6에 나타내었다. 이 XRD 분석결과를 보면, 침전된 YIG전구체 분말은 함수산화철인 β -FeO(OH)상이, 450°C 경우는 α -Fe₂O₃상에 해당되는 회절 pattern을 보였다. 특히 300°C 경우는 철

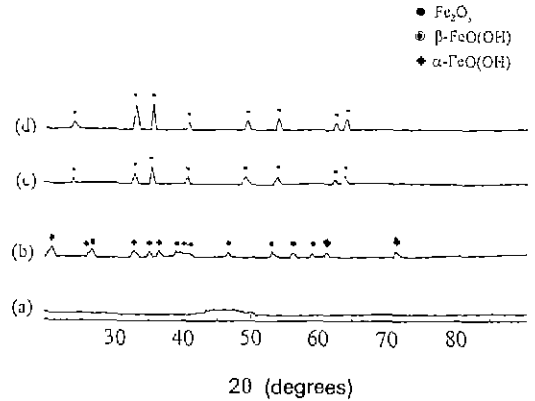


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of individual yttrium and iron precipitate; (a) dried yttrium precipitate: [Y]=0.036M, [urea]=0.375M (b) dried iron precipitate: [Fe]=0.06M, [urea]=0.625M (c) iron precipitate heat-treated at 300°C (d) iron precipitate heat-treated at 400°C.

산화물이 불안정하기 때문에 뚜렷한 회절 pattern은 보이지 않았으나 β -FeO(OH)에서 α -Fe₂O₃로 상전이함을 알 수 있다. 이들 결과와 관련, 좀 더 정확한 결정상분석을 위해서 이트륨과 철 각각의 단독침전물에 대해서 XRD 분석이 수행되었으며 그 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 이 XRD분석결과를 보면, 이트륨 침전물은 비정질로(Fig. 7 (a)), 철 침전물은 함수산화철인 α -FeO(OH) 및 β -FeO(OH)로(Fig. 7(b)) 구성되어 있다. 철 침전물을 300°C, 400°C로 열처리하면 모두 α -Fe₂O₃상에 해당되는 회절 pattern만을 보여 300°C 온도에서 함수산화철이 α -Fe₂O₃로 상전이함을 증명해 주고 있다. 계속해서 YIG전구체 분말에 대한 열처리온도를 650°C로 증가시킨 경우의 XRD분석결과를 보면, 이 온도에서 Y₂O₃상이 형성됨과 동시에 Y₂O₃와 Fe₂O₃와의 고상반응에 의해 YFeO₃상이 형성됨을 알 수 있다. 750°C에서 열처리한 경우는 650°C의 경우와 비슷하나 YFeO₃상에 해당되는 회절 pattern의 강도가 증가함을 보였다. 850°C에서 열처리한 경우는 이 온도에서 Fe₂O₃와 YFeO₃와의 고상반응에 의해 YIG상이 형성됨을 알 수 있다. 열처리온도가 증가된 1150°C의 경우는 YIG상이 주 결정상으로 있으며 이 온도에서 Fe₂O₃와 YFeO₃상만이 존재하여 YFeO₃ 형성반응이 종료되었고, 이후 더 높은 온도에서 열처리할 경우는 YFeO₃와 Fe₂O₃와의 고상반응에 의해 YIG상이 형성되기 시작함을 알 수 있다. 단일상의 YIG는 1400°C에서 6시간 대기중에서 열처리함에 의해서 얻을 수 있었다.

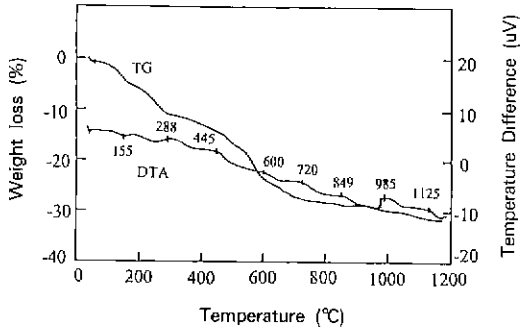


Fig. 8. TG-DTA curve of YIG precipitate; $[Y+Fe]=0.096M$, $[urea]=1.0M$.

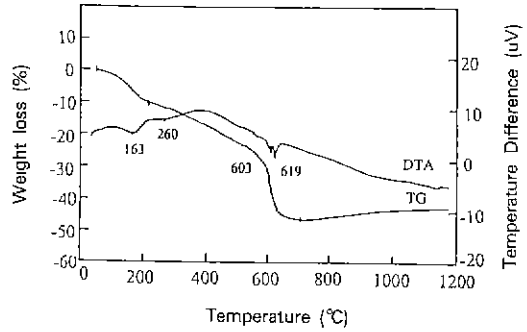


Fig. 10. TG-DTA curve of yttrium precipitate; $[Y+Fe]=0.036M$, $[urea]=0.375M$.

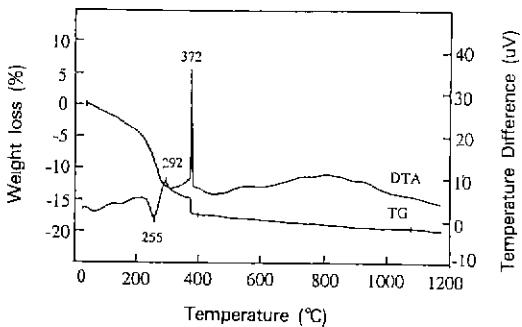


Fig. 9. TG-DTA curve of iron precipitate; $[Y+Fe]=0.06M$, $[urea]=0.625M$.

3.4. 열분해 특성

YIG전구체 분말에 대한 열분해특성을 규명하기 위하여 이 분말외에 철과 이트륨 각각의 단독침전물에 대해서 TG-DTA분석을 하였다. YIG전구체 분말에 대한 TG-DTA 측정결과는 Fig. 8에, 철과 이트륨 각각의 단독침전물에 대한 TG-DTA 측정결과는 각각 Fig. 9, Fig. 10에 나타내었다. Fig. 8의 측정결과를 분석해 보면, YIG전구체 분말에 있어서의 열분해특성은 뚜렷한 발열이나 흡열 peak를 보이지 않고 단계별로 열분해가 지속적으로 이루어짐을 알 수 있다. 철 단독침전물의 경우인 Fig. 9를 분석해 보면, 두 개의 발열 peak를 보이고 있는데 300°C 부근의 발열 peak는 함수산화철이 산화철($\alpha-Fe_2O_3$)로 상전이함에 해당되고, 370°C 부근의 발열peak는 이 산화철이 재결정화함을 나타내고 있다. 이때 낮은 온도의 산화철은 결정격자내에 결함이 존재하므로 protohaematite라 부르고 있고, 이 결정상은 haematite로 상전이²³⁾하는 것으로 알려져 왔다. 이 산화철이 haematite로 재결정화됨을 확인하기 위하여 철 단독침전물을 여러온도에서 열처리한 후, 비표면적을 측정하였으며 그 결과는 Fig. 11과 같다. 초기 비표면적 감소는 함수산화철에 흡

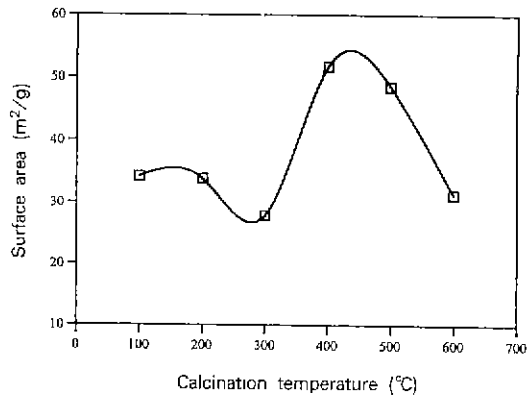
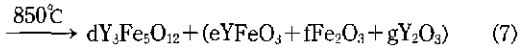
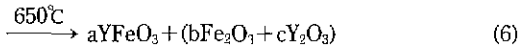
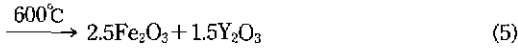
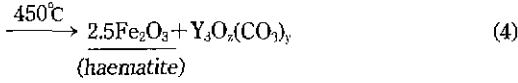
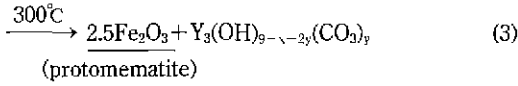
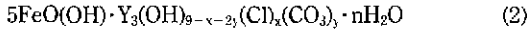


Fig. 11. Relation between change of specific surface area and crystallization temperature of $\beta-FeO(OH)$ to $\alpha-Fe_2O_3$.

착된 수분의 증발 즉, 250°C에서 흡열반응과 관련이 있고, 특히 400°C 부근에서 비표면적이 급격히 증가하여 최대 값을 갖고 그 이후에는 감소하는 것은 열처리온도가 증가함에 따른 기공율의 증가와도 관련이 있지만 이 온도에서 haematite가 재결정화²³⁾를 나타내고 있다. 이트륨 단독침전물의 경우인 Fig. 10을 분석해 보면, 160°C 부근에서의 흡열 peak는 흡착수의 제거에 해당되는 dehydration 과정이다. 260°C 부근에서의 흡열 peak는 hydroxycarbonate에서 oxycarbonate로의 분해에 해당되고, 600°C와 620°C 부근에서의 doublet는 화학적분해와 결정화가 동시에 일어나는 과정을 나타내고 있다. 즉, yttrium carbonate 분해로 인한 흡열반응과 동시에 615°C 부근에서 yttrium oxide로의 결정화에 해당되는 발열반응¹⁷⁾이 일어난다. 전술한 바와 같이 YIG전구체 분말에 대한 XRD 분석과 TG-DTA 분석 결과로부터 YIG전구체 분말의 열분해 및 결정화과정은 다음과 같이 요약될 수 있다.



4. 결 론

YIG전구체 분말은 요소의 열분해반응을 이용한 균일 침전법에 의해서 금속염산염으로부터 제조하였다. 침전 특성은 철이온이 pH 1.6~1.4 부근에서 먼저 침전하고, 이후 이트륨 이온이 pH 4.4~5.9 부근에서 침전하는 과정으로 이루어진다. 이 전구체 분말은 함수산화철(β -FeO(OH))과 더불어 약간의 물과 염소이온을 포함한 yttrium hydroxyl carbonate로 구성되어 있다. YIG전구체 분말의 열분해특성은 열분석에서 뚜렷한 발열이나 흡열 peak를 보이고 있지 않지만, dehydration, 함수산화철에서 haematite로의 상전이와 재결정화, yttrium hydroxyl carbonate에서 oxycarbonate로의 분해, yttrium oxycarbonate에서 oxide로의 전이 등의 반응이 단계별로 지속적으로 이루어짐을 알 수 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 이 분말은 650°C에서 intermediate상인 YFeO₃을 형성하고, 850°C 온도 이상에서 YFeO₃과 Fe₂O₃와의 고상반응에 의해 YIG상의 결정화가 진행됨을 확인하였다.

REFERENCES

1. R.L. White, *J. Appl. Phys.*, **40**, 1061 (1969).
2. R.J. Young, and T.B. Wu, "Densification and Microstructure Development in the Reaction Sintering Process of Yttrium Iron Garnet," *J. Mater. Sci.*, **25**, 3566 (1990).
3. V.P. Chalyi and K.P. Danil'chenko, "Kinetics of the Formation of Yttrium-Containing Ferrites from Metal Hydroxides," *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*,

- 9(7), 1208 (1973).
4. N.K. Ravindran, "Thermoanalytical Studies on Coprecipitated Hydroxides and Carbonates of Yttrium and Iron," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**(6), 626 (1981).
5. N.I. Mezin, E.N. Kuznetsov and N. Yu. Starostyuk, "Ferritization Specifics of Yttrium Ferrogarnet and Orthoferrite Produced from Nitric Acid Solutions," *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **25**(7), 1187 (1989).
6. E.N. Lukachina, V.I. Stetsenko and I.V. Ermolenko, "Mechanism of Yttrium Iron Oxide Formation in the Yttrium Hydroxide-Iron (II) Hydroxide System," *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **14**(1), 102 (1978).
7. M.I. Yanovskaya, T.V. Rogova, S.A. Ivanov and N.V. Kolganova, "Alkoxy Derived Oxide Phases of the System Ferric Oxide-Yttrium Oxide," *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 274 (1987).
8. O. Yamaguchi, Y. Mukaida and A. Hayashida, "Formation and Transformation of Tetragonal Yttrium Iron Garnet," *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1314 (1990).
9. O. Yamaguchi, H. Takemura and M. Yamashita, "Formation of Yttrium Iron Oxides Derived from Alkoxides," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(5), 1492 (1991).
10. C.D. Veitch, "Synthesis of Polycrystalline Yttrium Iron Garnet and Yttrium Aluminium Garnet from Organic Precursors," *J. Mater. Sci.*, **26**, 6527 (1991).
11. A. Bachiormi, "Synthesis of Ferrite Yttrium Iron Garnet," *Silicates Ind.*, **5-6**, 121 (1990).
12. V.K. Sankaranarayanan, N.S. Gajbbiye and D. Bahadur, "Characterization of Dysprosium and Samarium Iron Garnets Synthesized by the Citrate Gel Process," *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 281 (1987).
13. V.K. Sankaranarayanan and N.S. Gajbbiye, "Low-Temperature Preparation of Ultrafine Rare-Earth Iron Garnets," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5), 1301 (1990).
14. K. Fujita and I. Kayama, "Formation of MgAl₂O₄ from the Amorphous Substance Prepared by the Homogeneous Precipitation Method," *Jpn. J. Ceram. Soc.*, **86**(9), 433 (1978).
15. H. Haneda, T. Yanagitani, A. Watanabe and S. Shirasaki, "Preparation of Yttrium Iron Garnet Powder by Homogeneous Precipitation Method and Its Sintering," *Jpn. J. Ceram. Soc.*, **98**(3), 285 (1990).
16. M. Akinc, M.L. Panchula and M.H. Han, "Synthesis of Yttrium Aluminium Garnet Precursor Powder by Homogeneous Precipitation," *J. European Ceram. Soc.*, **14**, 123 (1994).
17. B. Aiken, W.P. Hsu and E. Matijevic, "Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Particles of Lanthanide Compound," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 845 (1988).
18. D. Sordelet and M. Akinc, "Preparation of Spherical,

- Monosized Y_2O_3 Precursor Particles," *J. Colloid Interface Sci.*, **122**(1), 47 (1988).
19. S.D. Ross, "Inorganic Infrared and Raman Spectra," 1st Ed. (McGraw-Hill, London, 1972) p. 150.
 20. C.N.R. Rao, "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy," (Academic, New York, 1963).
 21. R.M.S. Iverstein et al., "Spectrometric Identification of Organic Compounds," 4th Ed. (John Wiley & Sons, New York, 1981) pp. 170.
 22. S. Musis, Z. Orehovec and S. Popovic, "Structural Properties of Precipitates formed by Hydrolysis of Fe^{3+} Ions in $Fe_2(SO_4)_3$ Solutions," *J. Mater. Sci.*, **29**, 1991 (1994).
 23. L. Morkov, V. Blaskov, D. Khssurski and S. Nikolov, "The Thermal Decomposition Mechanism of Iron (III) Hydroxide Carbonate to α - Fe_2O_3 ," *J. Mater. Sci.*, **25**, 3096 (1990).