

## 균일침전법에 의한 Yttrium Iron Garnet 분말의 합성 및 열분해특성

안영수 · 한문희 · 김종오\*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

\*충남대학교 재료공학과

### Thermal Decomposition and Synthesis of Yttrium Iron Garnet Powder by Homogeneous Precipitation Method

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

Korea Institute of Energy Research, Energy Materials Lab.

\*Chung-Nam National University, Dept. of Materials Engineering

**초 록** YIG 전구체 분말은 요소의 열분해반응을 이용한 균일침전법에 의해서 질산염으로 부터 제조하였다. 침전은 철이온이 먼저 침전한 후 이트륨이온이 침전하는 과정으로 이루어졌다. YIG 전구체 분말은 철산화물과 비정질로 구성되어 있으며 그 분말의 대략적인 화학식은  $2.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_3(\text{OH})_{9-2x}(\text{CO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 로 되어있다. YIG 전구체 분말의 열분해과정은 dehydration, 철산화물의 recrystallization, yttrium carbonate 및 yttrium oxide의 형성과 고상반응등 여러단계로 구성되어 있다. 열처리온도가 증가함에 따라  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 고상반응에 의해  $\text{YFeO}_2$  intermediate을 경유해서 YIG상이 형성됨을 확인하였다. 단일상의 YIG는  $1200^\circ\text{C}$ 에서 6시간 공기중에서 소성함에 의해서 얻을 수 있었다.

**Abstract** YIG precursor particles are obtained by homogeneous precipitation in nitrate salt solution by thermal decomposition of urea. It is found that iron ions begin to precipitate before the yttrium ions does. The precipitate formed is an amorphous oxide phase. The approximate chemical formula of the precipitate is  $2.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_3(\text{OH})_{9-2x}(\text{CO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Thermal decomposition of the precipitate proceeds with the various steps; dehydration, recrystallization of protohaematite, formation of yttrium oxycarbonate and-oxide and solid state reaction. With increasing the heat-treatment temperature, YIG crystallizes via  $\text{YFeO}_2$  intermediate formation by solid state reaction between  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Single phase YIG Powers were obtained by heat-treatment of the precipitate at  $1200^\circ\text{C}$  for 6hrs in air.

### 1. 서 론

Yttrium Iron Garnet( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ; YIG)는 희토류를 포함한 철계 가넷 물질중에서 가장 대표적인 것으로, 그의 자성특성 때문에 컴퓨터의 기억연산소자나 마이크로파의 비가역소자들의 자성재료나 레이저등의 광자성재료로서 광범위하게 이용되고 있는 ferrimagnetic(준강자성)물질<sup>1)</sup>이다. YIG 분말제조를 위해 이용될 수 있는 화학적 합성법으로 매우 다양한 방법이 있으나 일반적으로 공침법<sup>2~5)</sup>이나 금속알콕사이드<sup>6~10)</sup>와 비정질 사이트레이트겔<sup>11~13)</sup>을

이용한 졸겔법이 주로 이용되고 있다. 공침법은 용액 내부에 음이온종이 불연속적으로 유입되어 용액의 농도가 순간적, 국부적으로 변화<sup>14)</sup>하기 때문에 조성의 불균일성을 초래하기 쉽다. 또한 졸겔법은 매우 미세하고 활성이 있고 순도가 높은 분말을 제조할 수 있으나 제조비용이 비싸다는 단점이 있다. 균일침전법은 용해도 한도까지 음이온종이 용액내에서 서서히 유입되기 때문에 침전물이 용액내에서 동시에, 그리고 균일하게 발생될 수 있는 장점이 있다. 이 방법에서 침전제로서 사용되는 요소는 용액내에서 가수분해 반응을 일으켜

암모니아와 이산화탄소로 서서히 분해되는 특성<sup>14, 15)</sup>을 갖고 있다. Haneda<sup>16)</sup>등은 요소를 이용한 균일침전법에 의해 YIG 분말을 제조하였으며, 또한 Fujita<sup>17)</sup>와 Akinc<sup>18)</sup>등은 이 방법에 의해서 각각 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 복합산화물을 제조하였다고 보고된 바 있다. 본 연구에서는 요소를 이용한 균일침전법에 의해 YIG전구체 분말을 제조하였으며, 그 제조과정중의 침전특성과 그 전구체분말의 열분해특성에 대해서도 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 용액제조

출발원료로는 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O(Aldrich Chemical Co, Inc., 99.9%), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(High Purity Chemical Co., 99.9%) 및 요소((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO; Aldrich Chemical Co. Inc., 99%)를 이용하였다. 침전용액의 제조는 이트륨과 철의 금속 총양이온 농도가 0.096M/1ℓ, 요소의 농도는 1.0M/1ℓ로 되도록 평량한 후, 비이커에 넣어 2차 증류수를 이용하여 전체량이 500mℓ가 되도록 하였다. 이트륨과 철의 이온 몰비는 화학양론적 조성이 되도록 3:5로 하였으며 이용액의 초기 pH는 2.0이 되도록 조절하였다. 또한 YIG전구체 분말의 열분해특성을 규명하기 위하여 이트륨과 철의 질산염을 이용, 각각의 단독 침전용액도 제조하였다. 이때 이트륨 침전용액의 경우, 이트륨 이온농도는 0.036M/1ℓ, 요소농도는 0.375M/1ℓ로 하였으며 철 침전용액의 경우, 철 이온농도는 0.06M/1ℓ, 요소농도는 0.625M/1ℓ로 하였다. 제조된 침전용액들은 물중탕내에 넣어 약 90°C 정도까지 가열하여 소정시간 유지한 후, 침전실험이 완료되면 요소의 가수분해반응이 일어나지 않도록 냉수로 급냉시켰으며 그 침전물들은 원심분리하여 얻었다. 그 침전물은 증류수와 아세톤에 의해 여러번 세척되었고, 그후 진공오븐에서 약 80°C로 24시간 동안 건조되었다.

### 2.2 특성분석 및 열처리

침전특성을 검토하기 위하여 침전실험중 용액내의 pH와 온도가 기록되었으며 앞면이 유리된 물중탕을 통하여 침전과정의 육안관찰도 병행되었다. 합성된 YIG전구체 분말의 morphology는 SEM(philips XL-30, Nether-

lands)과 TEM(philips CM12, Netherlands)에 의해서 분석되었다. YIG전구체 분말의 원소간의 결합형태를 알아보기 위하여 KBr Pellet법을 이용한 IR spectra(FTIR, Nicolet ODXB, America)분석이 수행되었다.

YIG전구체 분말에 대한 열분해특성을 검토하기 위해서는 이 분말외에 이트륨과 철 각각의 단독 침전물에 대한 TG-DSC분석(Netzsch STA 409, Germany)이 수행되었다. 이때 승온속도는 4°C/min로 공기중에서 1200°C까지 가열하였다. 또한 이 열분석 결과를 토대로하여 열분해반응이 일어나는 각각의 온도까지 4°C/min의 속도로 승온하였으며 해당온도에서 10분간 유지하여 YIG전구체 분말을 열처리한 후, 그 온도에서 생성되는 결정상에 대하여 X선 회절분석(Rigaku RTP300RC, Japan)을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 침전특성 및 분말의 형태

요소는 수용액중에서 가열하면 가수분해가 진행되어 다음식과 같이 암모니아와 이산화탄소가 발생된다<sup>14)</sup>. 이 중 이산화탄소는 기체로서 계외로 빠져나가나 대부분의 암모니아는 수용액중에서 용해되어 용액내의 pH를 균일하게 상승시킨다.

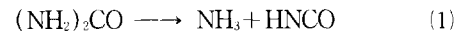


Fig. 1에는 이트륨과 철의 질산염 및 요소가 첨가된 수용액([Y+Fe]: 0.096M, [Urea]: 1.0M)에 있어서 침전과정중에 일어나는 온도와 pH변화를 나타내었다.

용액의 가열과 더불어 나타나는 초기 pH감소는 요소가 분해됨으로서 형성된 intermediate(중간생성물)과 물의 해리상수가 높아지기 때문이다<sup>15)</sup>. 그후 pH의 계속적인 감소가 나타나며 pH 1.7부근에서 용액전체가 철이온의 핵생성에 의해 순식간에 적색으로 변화된다. 이후 용액이 탁해지기 시작하면서 pH 1.5부근에서 철이온의 침전이 발생되며 pH 1.3부근에서는 철이온의 침전이 거의 완료되어 pH가 안정화 된다. 이후 급격한 pH상승이 관찰된다. 이것은 철 이온과의 침전반응이 종료

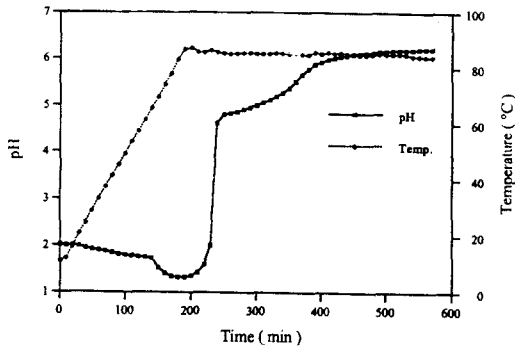


Fig. 1. Variation of pH and temperature with time for precipitation process ([Y+Fe]:0.096M, [Urea]:1.0M)

되어 이 pH영역에서는 요소의 가수분해에 의해 생성된 암모니아와 반응할 금속양이온이 없기 때문에 암모니아에 의한 pH상승으로 생각된다. pH 4.7부근에서는 용액내에서 흰색의 매우 조그마한 고상을 발생시킴과 아울러 침전이 시작되며 pH 5.1부근까지 완만히 변화한다. 그후 pH 6.0까지 비교적 빠르게 변화한 후 그 상태로 거의 일정하게 유지되고 있어 이트륨이온의 침전이 종료되었음을 나타내고 있다.

전술한 바와 같이 이 침전반응은 공침이 아니라 철이온이 먼저 침전하고 그후 이트륨이온이 침전하는 과정으로 이루어짐을 알 수 있다. Y<sub>3</sub>IG분말합성의 경우 철입자 표면에 코팅막을 형성하는 것이 아니라 철과는 독립적으로 일차입자를 형성하고 그 일차입자는 미리 생성되어 있는 성장된 철산화물 이차입자들 사이에 들어가면서 이차입자로 성장하는 것으로 Haneda<sup>16)</sup> 등이 보고한 바 있다. Fig. 2는 YIG전구체 분말에 대한 SEM 사진으로 그 분말은 매우작고 구형에 가까운 형태의 입자들이 서로 agglomerate되어 있음을 보여주고 있다. Fig 3은 이 전구체 분말에 대한 TEM 사진으로 수많은 미세입자들이 모여 하나의 입자를 형성하고 있음을 나타내고 있다.

### 3.2 IR spectra 분석

YIG전구체 분말에 있어서 원소간의 결합형태를 알아보기 위하여 IR spectra 분석이 수행되었다. Fig. 4는 그 전구체 분말에 대한 IR spectra를 보여준다. 이 결과를 보면, 파장 3660-2840cm<sup>-1</sup> 영역에서의 band는 물때문에 나타난다. 왜냐하면 매우 넓고 강력한 O-H

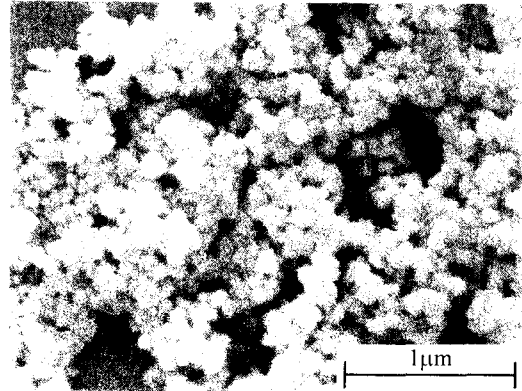


Fig. 2. SEM micrograph for YIG particles prepared with the initial concentration of 0.096M.



Fig. 3. TEM micrograph for YIG particles prepared with the initial concentration of 0.096M.

stretching 흡수가 이 band영역에서 일어나기 때문이다<sup>17)</sup>. 1390과 1510cm<sup>-1</sup>에서의 강력한 band는 carbonate 결합에 해당된다<sup>18)</sup>. 또한 840cm<sup>-1</sup>에서의 약한 band는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 out-of-plane bending과 관계가 있으므로<sup>20)</sup> carbonate의 존재를 더욱 확실히 해준다. 470과 560cm<sup>-1</sup>에서의 broad한 band는 protohaematite로

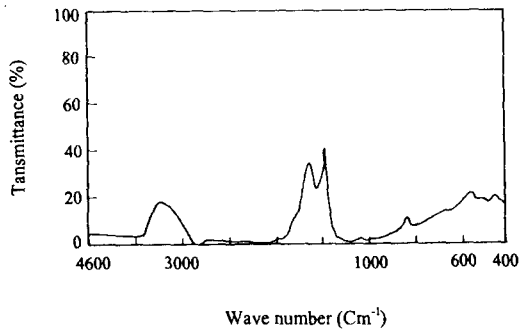
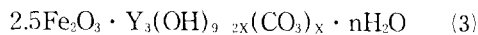


Fig. 4. Infrared spectra for YIG particles prepared with the initial concentration of 0.096M.

알려져 있다<sup>21, 22)</sup>. 이 분석결과로부터 YIG 전구체 분말은 철산화물과 이트륨의 hydroxyl carbonate로 구성되어 있음을 알 수 있다. 또한 이 전구체 분말에 대한 화학식은 침전시킨 hydroxyl carbonate을 가진 이트륨, 또는 이트륨과 알루미늄의 혼합물에 관한 연구<sup>13, 15)</sup>를 참고로하여 이 침전물에 대한 화학식은 다음과 같이 가정되었다.



### 3.3 열분해특성

YIG 전구체 분말에 대한 열분해특성을 규명하기 위하여 이 분말외에 이트륨과 철이온 각각의 단독침전물에 대해서도 열분석이 수행되었다. 또한 XRD 분석을 통해서 열분해 과정에서 형성된 결정상에 대해서도 조사하였다.

열분해 특성분석에 앞서 YIG 전구체 분말에 대한 XRD 분석결과를 보면, Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이 철산화물과 비정질로 구성되어 있다. 철과 이트륨이온 각각의 단독 침전물에 대한 XRD 분석결과를 보면 더욱 확실히 알 수 있다. 즉, 철이온의 단독 침전물은 철산화물인  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 (Fig. 5(b)), 이트륨이온의 단독침전물은 비정질(Fig. 5(c))로 되어 있다. 이때 철산화물은 intermediate 상으로, haematite 격자내에 결합이 존재하기 때문에 protohaematite<sup>23)</sup>로서 알려져 있다. Kato<sup>24)</sup> 등은 요소를 이용한 균일침전법에 의해  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  용액으로부터 haematite 상을 얻었다고 보고한 바 있으나 이 protohaematite의 존재에 대해서는 언급하지 않았다. YIG 전구체 분말에 대한

TG-DSC 분석결과는 Fig. 6에 나타내었다. 또한 철과 이트륨이온의 단독침전물에 대한 TG-DSC 분석결과는 각각 Fig. 7, Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 6 열분석결과를 보면, YIG 전구체 분말은 180°C 부근의 흡열 peak로부터 흡착수나 결정수의 제거에 해당되는 dehydration이 일어남을 알 수 있다. 260°C와 280°C 부근에서의 발열 peak는 protohaematite에서 haematite로의 재결정화에 해당된다. 이것은 철이온 단독침전물의 경우인 Fig. 7에서 나타난 바와 같이 220°C와 260°C 부근에서의 뚜렷한 발열 peak에 의해서 이 온도에서 철산화물의 재결정화가 일어남을 확실히 증명해 주고 있다. 열분해온도가 증가함에 따라 YIG 전구체 분말은 500°C와 600°C 부근에서 2개의 흡열 peak를 보이고 있다. 500°C에서의 첫번째 흡열 peak는 yttrium oxycarbonate의 형성과 관계가 있고, 600°C에서의 두번째 흡열 peak는 yttrium oxycarbonate에서 oxide로의 전이를 나타내고 있다. 이들 흡열 peak와 관련하여 이트륨이온의 단독침전물에 대한 TG-DSC 분석결과인 Fig. 8을 보면, 500°C와 600°C 사이에 급격한 무게손실을 보이는 것은  $\text{CO}_2$  가스 증발 등을 수반한 yttrium oxycarbonate의 형성과정이거나 생각된다. 600°C와 620°C 부근에서의 흡열 peak는 각각 yttrium oxycarbonate와 oxide의 형성<sup>15)</sup>과 관계가 있다. 이 결과는 YIG 침전물의 열분석결과와 약간 상이하나 이트륨이온의 단독침전물의 경우는 oxycarbonate에서 oxide로의 전이가 빠르게 일어남을 알 수 있다. YIG 전구체 분말의 경우, 740°C 부근의 발열 peak는  $\text{YFeO}_3$  intermediate와 YIG 상의 결정화에 기인하고 있다.

이트륨과 철이온 각각의 단독침전물에 대한 TG 분석결과를 보면, 이트륨의 경우는 무게손실이 41.7%을 나타내고 있어 수산화물이 아닌  $\text{CO}_3^{2-}$ 와 OH 등이 부착된 complex 형태로 되어 있고, 철의 경우는 무게손실이 7.7%로 있어 수산화물이 아닌 산화물 형태로 되어 있는 것으로 생각된다. YIG 전구체 분말의 열분해과정에서 형성된 결정상에 대한 XRD 분석결과는 Fig. 9에 나타내었다. 이 분석결과를 보면, 300°C로 열처리된 분말의 경우는 단지  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  상에 해당되는 peak만이 나타나고 있

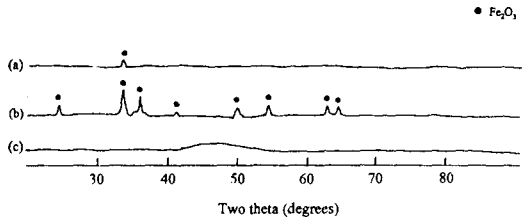


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of mixture of yttrium and iron particles and individual cation particles; (a) Dried mixture of yttrium and iron particles (YIG particles) : [Y+Fe]=0.096M, [Urea]=0.1M (b) Dried iron particles : [Fe]=0.060M, [Urea]=0.625M (c) Dried yttrium particles : [Fe]=0.036M, [Urea]=0.375M.

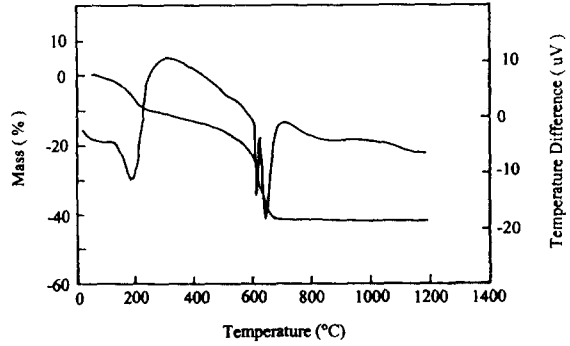


Fig. 8. TG-DSC curve for yttrium particles prepared with the initial concentration of 0.036M.

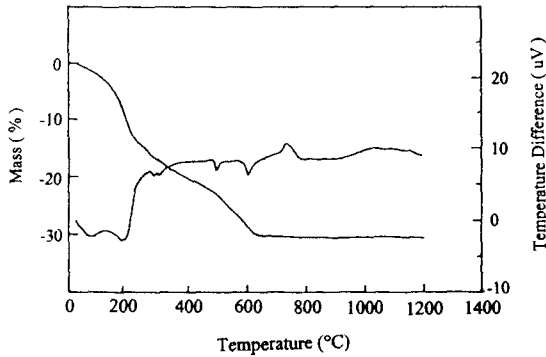


Fig. 6. TG-DSC curve for YIG particles prepared with the initial concentration of 0.096M.

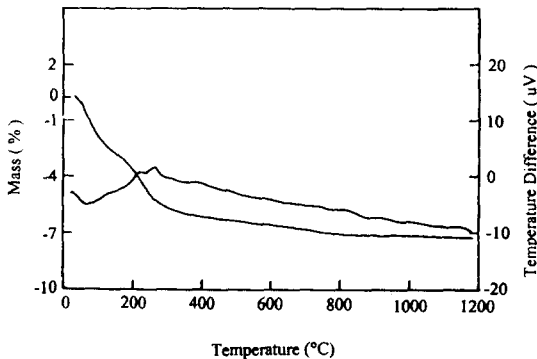


Fig. 7. TG-DSC curve for iron particles prepared with the initial concentration of 0.060M.

고, 이트륨이온의 침전물은 아직도 비정질로 존재하고 있다. 500°C로 열처리된 분말의 경우에서도  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상에 해당되는 peak만이 존재하고 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정상에 해당되는 peak는 보이지 않았으며, 600°C로 열처리된 경우는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

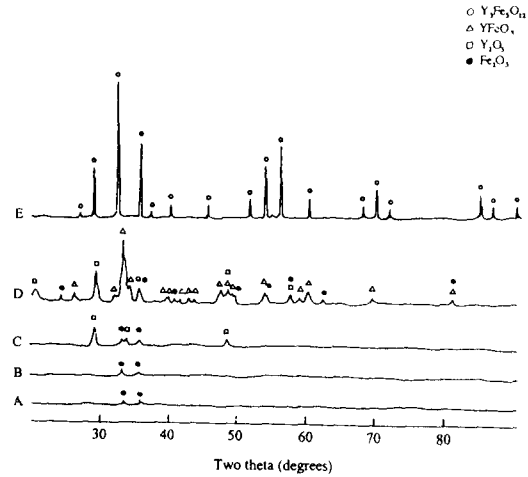
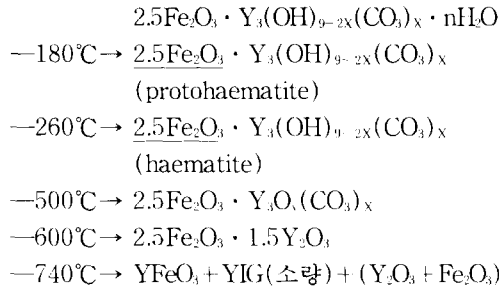


Fig. 9. X-ray diffraction pattern for YIG particles heat-treated at various temperature in air; A : 300°C, B : 500°C, C : 600°C, D : 750°C, E : 1200°C.

의 결정상에 해당되는 peak가 검출되고 있어 이 온도부근에서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 형성됨을 알 수 있다. 750°C의 경우는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 존재하고 있으나 YFeO<sub>3</sub>상이 주된 상으로 있고 YIG상이 소량 형성되어 YIG전구체 분말에 대한 열분석결과와 일치함을 보여주고 있다. 단일상의 YIG는 4°C/min의 승온속도로 1200°C 온도에서 6시간 열처리함으로써 얻을 수 있었다. 전술한 바와같이 YIG전구체 분말에 대한 열분석과 XRD 분석결과로부터 열분해 과정은 다음과 같은 반응으로 요약될 수 있다.



#### 4. 결 론

YIG전구체 분말은 철산염으로부터 요소의 열분해반응을 이용한 균일침전법에 의해 제조하였다. 침전특성은 철이온은 pH 1.3~1.5부근에서 먼저 침전하고 그후 이트륨이온은 pH 4.7~6.2부근에서 침전하는 과정으로 이루어짐을 알 수 있다. 그 전구체 분말은 철산화물과 비정질로 구성되어 있으며 대략적인 화학식은  $2.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_3(\text{OH})_{9-2x}(\text{CO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 로 되어있다. 또한 전구체 분말은 매우작고 구형에 가까운 형태를 갖는 입자로서 서로 agglomerate되어 있음을 알 수 있다.

YIG전구체 분말의 열분해과정은 dehydration, 철산화물의 recrystallization, yttrium carbonate과 oxide의 형성 및 고상반응의 여러단계로 구성되어 있다. 열처리온도가 증가함에 따라 이 분말은 750°C부근에서 YFeO<sub>3</sub>와 YIG상의 결정화가 일어나기 시작하였으며 이 온도에서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상도 존재한다. YIG의 결정화는 고상반응에 의해 YFeO<sub>3</sub> intermediate를 경유해서 진행됨을 확인하였다. 단일상의 YIG는 1200°C에서 6시간 공기중에서 열처리함에 의해서 얻을 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. R.L. White, J. Appl. Phys., 40, (1969) 1061.
2. V. P. Chalyi and K. P. Danil'chenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 9[7] (1973) 1208.
3. K. Ravindran Nair, Am. Ceram. Soc. Bull., 60[6] (1981) 626.
4. N. I. Mezin, E. N. Kuznetsov and N. Yu. Strarostyuk, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 25[7] (1989) 1187.
5. E. N. Lukachina, V. I. Stetsenko and I. V. Ermolenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 14[1] (1978) 102.
6. M. I. Yanovskaya, T. V. Rogova, S. A. Ivanov and N. V. Kolganova, J. Mater. Sci. Lett., 6 (1987) 274.
7. O. Yamaguchi, Y. Mukaida and A. Hayashida, ibid. 9 (1990) 1314.
8. O. Yamaguchi, H. Takemura and M. Yamashita, J. Electrochem. Soc., 138[5] (1991) 1492.
9. C. D. Veitch, J. Mater. Sci., 26 (1991) 6527.
10. A. Bachiorrini, Silicates Ind., 5-6 (1990) 121.
11. V. K. S. Narayanan, N. S. Gajbhiye and D. Bahadur, J. Mater. Sci. Lett. 6 (1987) 281.
12. Vellancheri K., Sankaranarayanan and Namdeo S. Gajbhiye, J. Am. Ceram. Soc., 73[5] (1990) 1301.
13. T. Hattori, Y. Iwadate and M. Fukuda, Jpn. J. Chem. Soc., 6 (1991) 754.
14. P. L. Chen and I-Wei Chen, "Reactive CeO<sub>2</sub> Powders by the Homogeneous Precipitation Method", Department of Materials Science and Engineering University of Michigan 48109-2136.
15. D. Sordelet and M. Akinc, J. Colloid Interface Sci., 122[1] (1988) 47.
16. H. Haneda, T. Yanagitani, A. Watanabe and S. Shirasaki, Jpn. J. Ceram. Soc., 98 [3] (1990) 285.
17. K. Fujita and I. Kayama, ibid. 86[9] (1978) 433.
18. M. Akinc, M. L. Panchula and M. H. Han, J. European. Ceram. Soc., 14 (1994) 123.
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. N. Hakeen, P. Basily, M. Moharam and N. Sagn, J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986) 4.

22. E. Mendelovici, R. Villalba and A. Sagarzazu, Mater. Res. Bull. 17 (1982) 241.
23. S. Yariv and E. Mendelovici, Appl. Spectrosc., 33 (1979) 410
24. A. Kato and Y. Morimitsu, Jpn. J. Chem. Soc., 6 (1984) 800.