

CuO 첨가에 따른 $Y_3Fe_5O_{12}$ 소결체의 미세구조 변화

이재동 · 김광석 · 김성재* · 김태옥
부산대학교 공과대학 무기재료공학과
*국방과학연구소
(1998년 3월 2일 접수)

Dependence of Microstructure of Sintered $Y_3Fe_5O_{12}$ in Addition of CuO

Jae-Dong Lee, Kwang-Seok Kim, Seung-Jae Kim* and Tae-Ok Kim

Department of Inorganic Materials, Pusan National University

*Agency for Defence Development

(Received March 2, 1998)

요 약

저융점의 CuO를 이용한 YIG 저온 소결의 가능성을 연구한 결과, 소결 과정에서 CuO는 Fe_2O_3 와 반응하여 액상을 형성하게 되고, 액상에 YIG 결정이 용해되어 냉각시 고용성이 없는 것으로 사료되는 Y 성분은 입자로 이동한 것으로 나타났다. 그리고 CuO량이 8.6 mole%의 조성에서 소결체의 입자는 shape accommodation 작용과 국부적으로 존재하는 액상에 의해 이상 결정입 성장이 일어나 약 150 μm 의 평균 입자 크기를 나타내었다. 그 결과 CuO 8.6 mole% 조성에서 소결체의 결보기 밀도는 최소점을 나타내었으며, 그리고 CuO 첨가량이 32.5 mole% 첨가시 orthoferrite가 2차상으로 나타나 소결체의 포화자화값을 현저히 저하시키는 결과를 보였다.

ABSTRACT

As results of the study on the sinterability of YIG at the low temperature using CuO as additive CuO compound which contain Fe_2O_3 was shown liquid in sintering process, YIG crystal dissolved into CuO compound liquid phase, and then Y element which is considered no solubility in solid CuO compound moved to the grain during cooling. The abnormal grain growth up to 150 μm at CuO 8.6 mole% was shown due to shape accommodation reaction and local liquid distribution. The apparent density of YIG shows minimum at CuO 8.6 mole% due to abnormal grain growth and the saturation magnetization decrease dramatically at 32.5 mole% due to orthoferrite formation.

Key words : Garnet, YIG, Magnetism, Orthoferrite

1. 서 론

최근 마이크로파 통신 공학의 발달과 더불어 이에 소요되는 자성재료도 많은 발전이 있어 왔다. 특히 자성 재료중 마이크로파 페라이트는 1952년 C. L. Hogan이 10[GHz] 대역에서 응용되는 부품으로 발표¹⁾ 이후 현재는 약 30[MHz]-100[GHz]대에서 무선 통신 및 레이더 등의 필수 부품으로 이용되고 있다. 여러 가지 마이크로파 페라이트 재료중 가장 우수한 특성으로 알려지고 있는 $Y_3Fe_5O_{12}$ (Yttrium Iron garnet, YIG)은 1956년 Bertaut와 Forrat에 의해 발견된 이래 지금까지 널리 연구되고 있는 재료이다.²⁾ YIG는 매우 높은 온도에서

소결되는 특성을 가지고 있는 재료로서 약 1500°C 온도 주위에서 5~10시간 동안 소결 과정이 이루어지고 있다. 이때 소결체의 치밀도를 향상시키기 위해 더 긴 시간이 요구되고 있으며, 낮은 온도에서 소결하기 위해 습식법이 연구되어 왔다.³⁾ YIG의 마이크로파에서의 손실 특성은 YIG 조성에 크게 의존하는 것으로 알려져 있는데, 특히 Fe^{3+} 의 화학 양론 조성은 매우 중요하다고 알려져 있으며,⁴⁾ 이와 같은 측면에서 소결 공정에서 소결 온도가 높아짐에 따라 페라이트내 생성될 수 있는 Fe^{2+} 이온은 전체 조성을 화학 양론 조성으로부터 벗어나게 하는 결과가 나타나게 다. 본 연구에서는 저온 소결의 가능성을 검토하기 위한 연구로서, YIG의 기본 조성을 유지하면

서 Cu^{2+} ion이 doctcahedral site에 우선적으로 점령하려는 경향성으로 인해 octahedral site와 tetrahedra site에 의한 자성 특성 효과를 최소한으로 변화시킬 수 있기 때문에^{5,6)} 저온 용점의 CuO를 첨가제로 이용하여 YIG를 소결하였으며, 이에 따른 제반 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

Y_2O_3 (특급시약, Alfa사), Fe_2O_3 (특급시약, Junsei Chemicals사)를 $Y_3Fe_5O_{12}$ 화학 양론 조성으로 한 개의 batch가 300 g으로 하여 칭량한 후 지루코니아볼로 증류수와 함께 24시간 습식 혼합하였다. 혼합 후 비중 차이에 의한 산화물간 분리를 최대한 억제하고, 응집체 형성을 방지하기 위해 넓은 스텐레스판 위에 널리 분포시킨 후 빠른 시간내 건조시켰다.

건조된 시료를 승온 및 냉각 속도를 $3^{\circ}C/min$ 조건으로 $1100^{\circ}C$ 에서 최종 유지 시간을 6시간으로 하여 공기 중에서 하소하였다. 첨가제인 CuO를 0, 8.6, 22.0, 32.5 mole%로 변화시켜 하소 분말에 첨가한 후 습식 분쇄를 6시간하였다. 그리고 결합제(1 wt% PVA)를 첨가하여 과립화를 한 후 최종 크기가 직경 10 mm, 높이 4.8 mm인 원판 형태로 20 MPa로 성형한 후 소결 온도를 각각 $1380^{\circ}C$, $1425^{\circ}C$ 로 하여 승온/냉각 온도, 최종 유지 시간을 각각 $5^{\circ}C/min$, 6시간으로 일정하게 유지하고, 공기 중에서 소결 시편을 제작하였다.

제작된 소결 시편의 결정구조, 미세구조, 자성 특성은 XRD, 전자현미경, 진동시료 자기측정기로써 각각 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 밀도 변화

$YIG+Xmole\%CuO$ 조성에서 $x=0, 8.6, 22.0, 32.5$ mole%로 변화시키면서 소결 온도를 각각 $1380^{\circ}C$, $1425^{\circ}C$ 로 하여, 2시간 동안 공기 중에서 소결한 $YIG+Xmole\%CuO(x=0, 8.6, 22.0, 32.5)$ 시편의 밀도 변화는 Fig. 1과 같다. $1380^{\circ}C$ 에서 소결한 시편에서는 CuO 첨가량 변화에 따라 $x=8.6$ mole%일 때 최소 밀도를 보이고 있으며 x 가 증가함에 따라 소결 밀도가 증가함을 알 수 있다.

그리고 $1425^{\circ}C$ 에서는 x 가 증가함에 따라 큰 폭으로 밀도가 감소함을 알 수 있다. 순수 YIG 경우에는 최종 소결 온도의 증가에 따라 소결 밀도가 증가함을 보이고 있는 반면에 CuO가 첨가된 시편에 있어서는 최종 소결 온도 증가에 따라 소결 밀도는 감소함을 알 수 있다. 본 연구에서 CuO가 첨가된 조성에 있어서 최종 소결온도 변화 실험 결과로부터 $1380^{\circ}C$ 에서 소결한 시편의 밀도

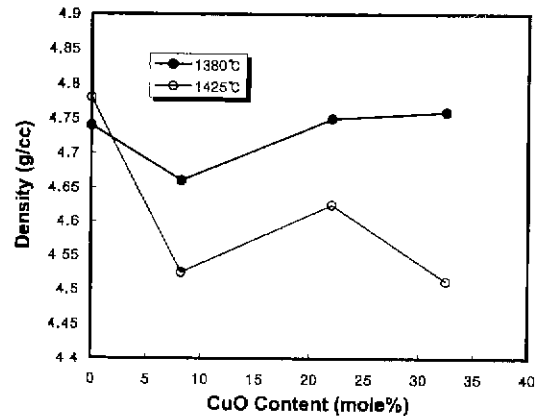


Fig. 1. Density of yttrium iron garnets sintered with CuO contents at $1380^{\circ}C$ and $1425^{\circ}C$ for 4 hours in air.

가 $1425^{\circ}C$ 에서 소결된 시편의 밀도보다 더 우수함을 알 수 있다. 이것에 대한 원인은 과도한 열처리로 인해 전체체의 에너지가 상대적으로 높은 grain boundary에서 부분적으로 물질분해가 발생되어 뒤에서 언급할 X선 분석에서의 $Y_2O_3-Fe_2O_3$ system의 perovskite phase와 EDS분석에서의 $CuO-Fe_2O_3$ system의 spinel phase 등의 제2상의 존재로 인해 밀도가 감소된 것으로 사료되며, 본 논문에서는 결과적으로 밀도 특성이 우수한 $1380^{\circ}C$ 에서 소결한 시편에 국한하여 조사를 하였다.

3.2. 미세 구조 특성

$1380^{\circ}C$ 에서 소결한 $YIG+Xmole\%CuO(x=0, 8.6, 22.0, 32.5)$ 시편에 있어서 연마 후 열부식하여 주사 전자 현미경을 이용하여 미세 구조를 관찰한 결과는 Fig. 2, 3과 같다. Fig. 2, 3에서 x 량이 증가함에 따라 입체의 폭이 매우 발달하여 0.5~0.6 μm 으로 나타나고 있으며, $x=8.6$ mole% 조성에서는 액상량이 부족하여 불연속적으로 액상이 입체에 분포되어 있다. 그리고 기공은 매우 균일하게 입내 및 입계에 분포되어 있다. 그리고 첨가제 변화에 따라 입자의 크기는 약 4 μm 로부터 150 μm 로 까지 변하였다. 그리고 미세 구조내 큰 기공들의 존재 및 입계 분포 특성으로부터 소결 과정에서 액상의 존재에 따른 모세관 압력으로 입자들의 재배열 현상이 일어남을 알 수 있다. 한편 $x=8.6$ mole%의 조성에서 나타난 과대 입자의 원인은 결정 입자 성장 과정에서 불순물과 기공 및 액상과 같은 제 2상은 grainboundary에서 계의 전체에너지를 감소시켜, grainboundary의 이동을 제한하는 제동효과(Drag Effect)로 인해 결정립 성장에 크게 영향을 미치는데, 불연속적인 액상으로 인해 부분적인 입자는 충분한 grainboundary 이동 에너지를 가질

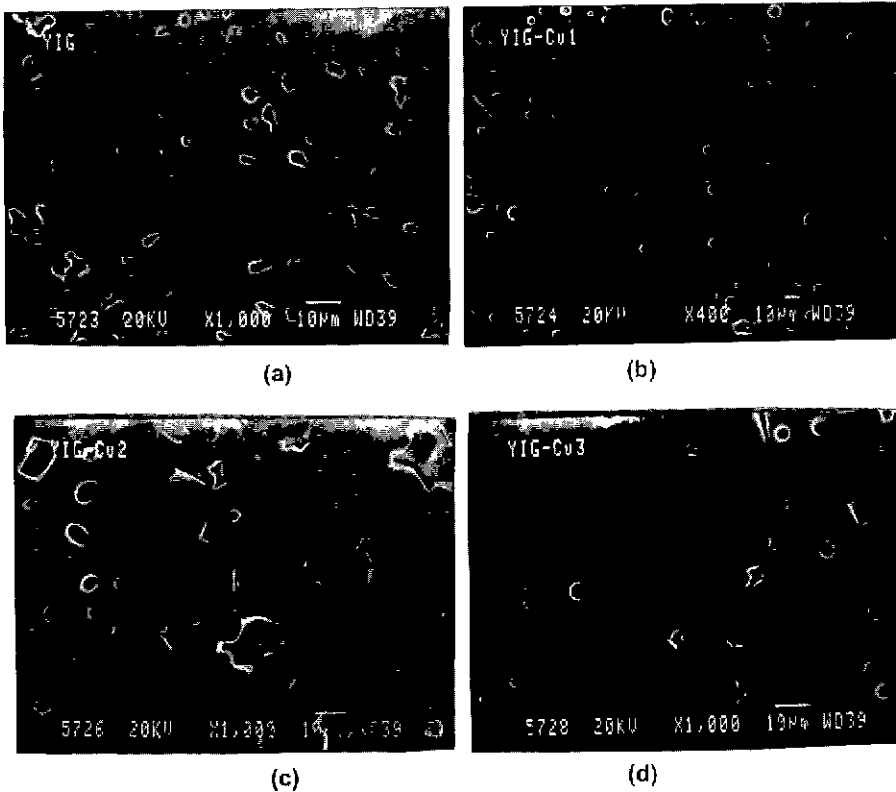


Fig. 2. SEM photographs of yttrium iron garnets sintered with CuO contents at 1380°C for 4 hrs. (a) CuO 0 mole%, (b) CuO 8.6 mole%, (c) CuO 22 mole% and (d) CuO 32.5 mole%

수 있으며, 이에 따른 이상 결정 입자 발생 확률이 높아져 최종 소결 단계에서 중간에 생성된 큰 입자들이 작은 입자들을 흡수하는 현상⁷⁻⁹⁾과 액상 소결에서의 grain shape accommodation 작용에 기인하는 것으로 사료된다.¹⁰⁻¹²⁾ 결정입성장, shape accommodation, 치밀화는 액상 소결의 중간 단계에서 동시에 일어난다. 액상 소결을 위해서 첨가되는 첨가제는 최종 소결체의 전기·자기적 특성을 저하시키는 요인으로 작용할 수 있기 때문에 액상 소결시 액상량은 최소한으로 제한된다.

YIG는 입방체에 가까운 결정 구조를 가지고 있는 재료로서 액상 소결에서 액상이 충분한 경우 입자의 형상은 표면적이 가장 적은 구형을 이루어야 한다. 그러나 액상이 부족하거나 소결 온도가 낮은 경우는 다면체의 입자를 예상할 수 있다. 일반적으로 액상 소결에서 액상의 양은 이론적으로는 26 volume%이지만, 실제로 12~13 volume% 정도이면 정상적인 액상 소결이 이루어지는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서 첨가된 CuO량은 매우 적은 양이므로 정상적인 액상 소결이론을 적용하기가 어려움이 있을 것으로 사료된다. 또한 충분한 액상이 존재하는 액상 소결의 경우에서 입자들의

형상은 입성장 기구에 따라서 좌우될 수 있는데,

1) 작은 입자가 액상에 용해되어 큰 입자로 확산되어 입자 성장이 일어날 때, 확산속도가 매우 늦어 확산된 원소가 큰 입자의 표면에 도착과 동시에 결합하는 경우 즉, 입자 성장에 있어서 확산속도가 율속 기구인 경우 성장하는 입자들의 특징으로서 입자들의 결정면 중 가장 표면 에너지가 높은 면부터 성장하는 특징을 가지게 되어 최종 성장된 입자는 구형에서 벗어나는 다면체를 이루게 된다.

2) 그리고 확산속도가 매우 빠른 경우, 즉 큰 입자의 표면에서의 반응이 율속 기구인 경우, 일반적으로 결정면들간의 표면 에너지의 영향을 크게 받지 않고 구형에 가까운 형태로 결정입 성장이 진행된다. 따라서 액상의 양은 보편적인 세라믹 소결 공정에서 모든 공공을 채우기에는 부족하며, 소결 과정에서 입자 재배열 이후에도 충전체 내부에는 여전히 기공이 존재한다. 이와 같이 액상이 부족한 경우 grain shape accommodation 작용은 소결체를 더욱 치밀한 구조를 이루게 한다. Fig. 3에서 더 많은 공간을 채우기 위해 입자들은 계면 에너지가 가장 낮은 구형으로부터 충전 밀도를 증가시킬 수 있는 계면 에너지가 높은 다면체의 형상을 보이고 있

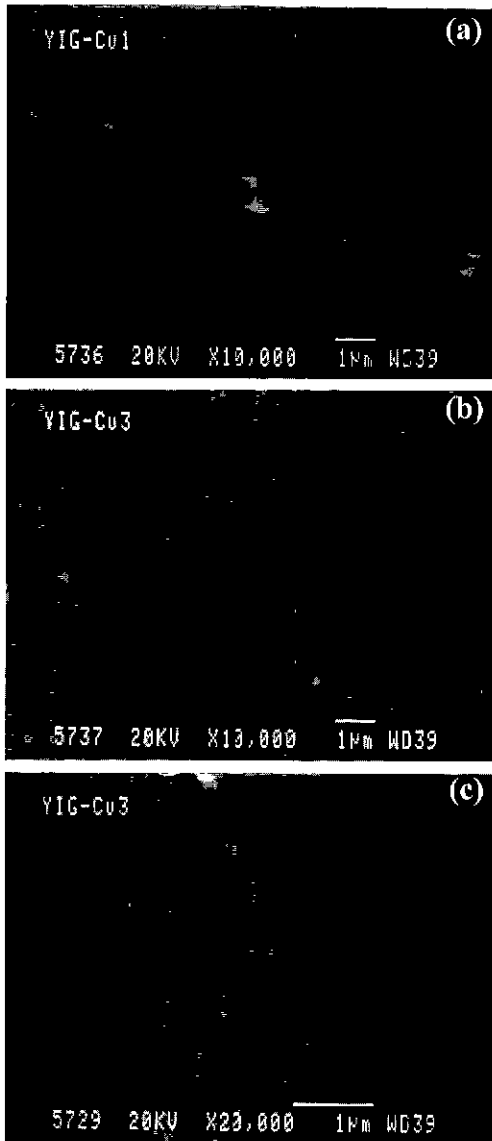


Fig. 3. SEM photographs of grain boundary of yttrium iron garnets sintered with CuO contents at 1380°C for 4 hrs in air. (a) CuO 8.6 mole%, (b) 22 mole% and (c) CuO 32.5 mole%.

다. 즉, 주어진 입자들의 부피에 있어서 Fig. 3과 같은 입자의 형상은 더 넓은 고상-액상간의 표면적을 제공하게 된다. 이때 기공의 제거와 이와 관련된 표면적은 실제 계의 에너지를 감소시키게 되며, 고상-액상 접촉점에서의 고상 입자들의 액상으로의 선택적인 용해 및 재석출 과정에 의해 입자들은 더 높은 충진도를 가지게 된다. 용해 및 재석출 과정에서 입자를 둘러싸고 있는 액상을 통해 물질 전도가 일어나게 되며, 용해 및 재석

출 반응이 활성화적이라고 한다면 액상내에의 입자의 용해도는 필수적이다. 용해 및 재석출 과정 외에도 큰 입자와 접촉하고 있는 작은 입자의 합체과정은 입자 조대화화 shape accommodation 현상을 유발시킨다. 용해 및 재석출 과정에서의 전체 에너지는 반드시 감소하여야 한다. 즉, 기공의 충진에 따라 감소되는 표면 에너지는 입자의 형상이 구형으로부터 grain shape distortion됨에 따른 표면 에너지 보다 커야 한다. 소결 과정에서 shape accommodation 작용은 액상의 부피 분율이 감소함에 따라 증가한다. 그리고 액상량이 충분한 경우에 첨가된 액상은 고상-액상간의 계면을 구형의 입자로 변화시키려는 경향이 있게 된다(grain shape relaxation).

Fig. 3에서 CuO가 22.0, 32.5 mole% 첨가 시에는 균일하고 매우 미세한 입자들이 분포함을 알 수 있으며, 기공은 주로 입계에 위치하고 있으며, 이때 입자의 형상은 CuO가 8.6 mole% 첨가한 경우에 비해 정육면체에 가까운 안정한 다면체를 이루고 있다. 이는 소결 과정에서 생성된 액상량의 증가에 기인한다.

3.3. 입계 특성

Fig. 4은 YIG+Xmole%CuO($x=0, 8.6, 22.0, 32.5$)에서 $x=8.6$ mole%인 소결 시편에 있어서 3개의 입자가 접하는 지점에 대한 전자 현미경 관찰 및 EDS 분석한 결과로서, 입계의 물질은 소결 과정에서 모세관 압력에 의해 입계로 빨려 들어간 형태로써 CuO 첨가제가 소결 중에 액상으로 존재했음을 알 수 있다. 그리고 이 부분에서의 조성은 다량의 Fe와 소량의 Cu로 구성되어 있음을 알 수 있는데, CuO- Fe_2O_3 계에서 CuO가 약 50 mol%인 경우 약 1100°C 이하에서 모두 액상을 형성하게 되고, CuO가 약 90 mol% 이상에서는 액상+CuO, 90 mol%에서는 액상, 그리고 50~90 mol%에서는 액상+spinel(S.S)로 존재하는 것으로 보고되고 있다.¹³⁾ 소결 과정에서 CuO는 소량의 Fe_2O_3 성분과 공정반응(eutectic reacton)을 통해 약 1100°C 부근에서 액상으로 존재하게 되며, CuO- Fe_2O_3 액상에 YIG 결정이 용해되어 냉각 과정에서 CuO- Fe_2O_3 계면 구조의 용해성이 없는 것으로 Y 원소는 입자로 이동한 것으로 생각된다. 이때 CuO 첨가량 증가에 따라 YIG로부터 빠져 나오는 Fe 성분도 증가할 것으로 사료되며, 이 결과로부터 소결체 내부의 YIG 조성은 국부적으로 차이가 있음을 예상할 수 있다. 이와 같은 국부적인 조성 변동은 소결체내 새로운 결정상의 생성을 유도할 수 있음을 알 수 있다. 즉, Fig. 5에서 XRD 분석 결과 $x=32.5$ mole%의 조성에서 orthoferite가 관찰됨을 알 수 있다. 이와 같은 2차상의 생성은 최종 YIG 소결체의 포화차화 특성에 크게 영향을 주는

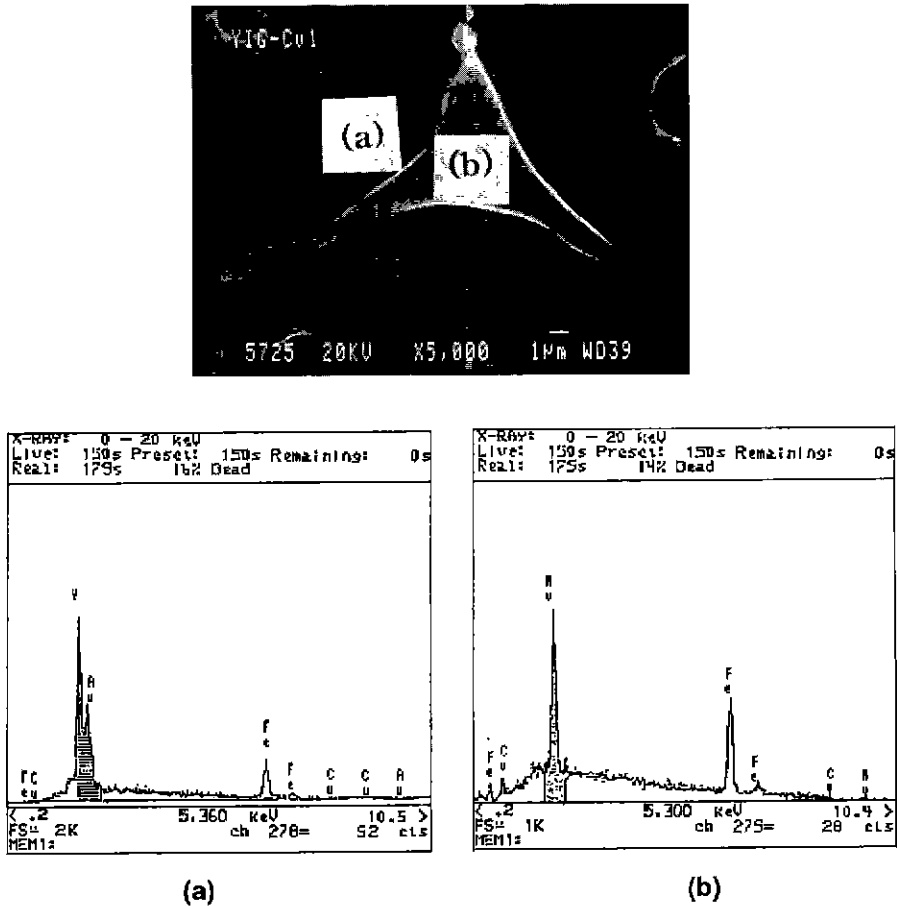


Fig. 4. EDS results of grain and grain boundary of yttrium iron garnets sintered with CuO 8.6 mole% at 1380°C for 4 hrs in air. (a) grain and (b) grain boundary.

것을 알 수 있다.

3.4. 포화자화 특성

YIG+Xmole%CuO(x=0, 8.6, 22.0, 32.5)의 소결체에서 x가 증가함에 따라 포화자화는 Fig. 6에서와 같이 감소함을 알 수 있다. x=0~22.0 mole% 변화 영역에서의 포화자화 변화 기울기는 매우 완만한 반면에 x=22.0~32.5 mole% 영역에서의 포화자화 감소는 매우 급격함을 알 수 있다. YIG+Xmole%CuO 소결체에서 x=8.6, 22.0, 32.5 mole%에 대해서 CuO가 비자성 성분으로 가정하고 포화자화값을 계산해 보면 각각에 대해서 27.87, 26.8, 26.5 emu/g이다. 그러나 실제 측정 결과는 각각에 대해서 27.6, 26.8, 24.1 emu/g으로서 x=8.6, 22.0 mole%에서는 계산값과 측정값 사이에는 큰 차이가 없으며, x=32.5 mole%인 경우에는 계산값과 측정값은 많은 차이가 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 x가 증가함에 따라 YIG 조성으로부터 빠져 나오는 Fe양의 증가로 인하

여 앞의 XRD 분석에서와 같이 매우 자성이 약한 orthoferrite가 생성한 결과로 사료된다.

4. 결 론

다결정 YIG 소결체 제조에 있어서 저온 소결의 가능성을 검토하기 위하여 소결 첨가제로 저융점의 CuO를 이용하여 1380°C에서 소결 특성을 검토한 결과, 소결 과정에서 CuO는 Fe₂O₃와 반응하여 액상을 형성하게 되고, 액상에 YIG 결정이 용해되어 냉각시 고용성이 없는 것으로 사료되는 Y 성분은 입자로 이동한 것으로 나타났다. 그리고 CuO량이 매우 적은 경우 소결체의 입자는 shape accommodation 작용과 국부적으로 존재하는 액상에 의해 이상입 성장에 의해 약 150 μm의 평균 입자 크기를 나타내었다. CuO첨가량이 증가함에 따라 소결체의 밀도는 증가하였으며, CuO첨가량이 32.5 mole%인 YIG 소결체는 orthoferrite가 2차상으로 나타나 소결체

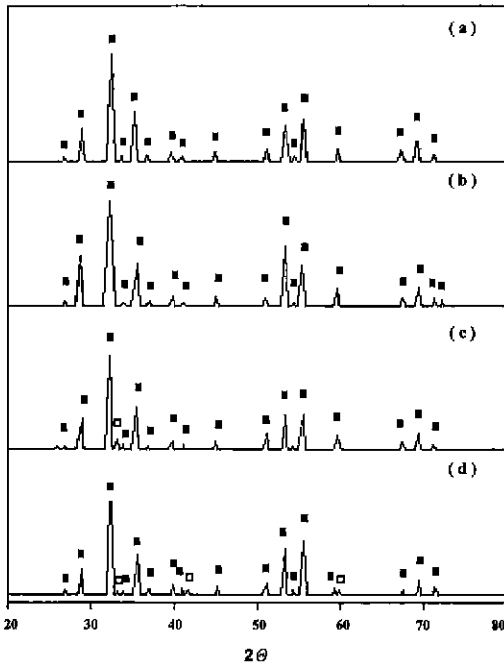


Fig. 5. XRD ($K\alpha$ -Cu) patterns of yttrium iron garnets sintered with CuO contents at 1380°C for 4 hours in air. (a) CuO 0 mole%, (b) CuO 8.6 mole%, (c) CuO 22 mole% and (d) CuO 32.5 mole% (■: garnet phase, □: orthoferrite phase).

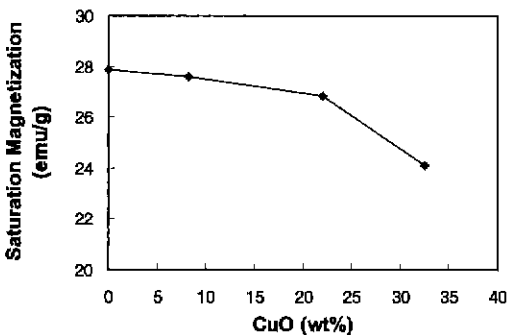


Fig. 6. Saturation magnetization of yttrium iron garnets sintered with CuO contents at 1380°C for 4 hours in air.

의 포화자화값을 현격히 저하시키는 결과를 보였다.

감사의 글

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. C. L. Hogan, "Preparation of Polycrystalline Yttrium Iron Garnet Ceramics," *Bell. Syst. Tech. J.*, **31**, 281-284 (1952).
2. F. Bertant and F. Forrat, "Structure des Ferrites Ferromagnetiques des Terres Rares." *Compt. Rend.*, **242**, 382-384 (1956).
3. W. R. Holmquist, C. F. Kooi and R. W. Moss, "Reaction Kinetics of Polycrystalline Yttrium Iron Garnet," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 194-196 (1961).
4. E. P. Wohlfarth, "Ferromagnetic Materials," North-Holland Publishing Company, **2**, 243-296 (1980).
5. R. Krishnan, "Ferrimagnetic Resonance in Cu^{2+} -Doped YIG." *J. Appl.*, **40**, 1557 (1969).
6. G. A. Novak and G. V. Gibbs, "The Crystal Chemistry of the Silicate Garnet," *Amer. Mineralog.*, **56**, 791-802 (1971).
7. W. D. Kingery, "Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase," *J. Apply. Phys.*, **330**(3), 301-306 (1959).
8. W. D. Kingery *et al.*, "Effect of Applied Pressure on Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(8), 391-395 (1963).
9. M. Randall, "Liquid Phase Sintering," Plenum press, New York and London, 128-143 (1985).
10. R. J. Brook, "Pore-grain Boundary Interactions and Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(1), 56-57 (1969).
11. R. J. Brook, "Fabrication Principle for the Production of Ceramics with Superior Mechanical Properties," *PBCS*, **32**, 7-24 (1970).
12. W. D. Kingery and B. Francois, "Grain Growth in Porous Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(10), 546-547 (1965).
13. A. M. M. Gadalla and J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **65**(1), 14-17 (1966).