

졸-겔법에 의한 Cerium 치환 Nanosize YIG 분말의 합성 및 자기적 특성

장학진 · 김광석* · 윤석영 · 김태옥†

부산대학교 무기재료공학과

*광주과학기술원 신소재공학과

(2001년 9월 4일 접수; 2001년 10월 10일 승인)

Synthesis and Magnetic Properties of Nanosized Ce-substituted Yttrium Iron Garnet Powder Prepared by Sol-gel Method

Hak-Jin Jang, Kwang-Seok Kim*, Seog-Young Yoon and Tae-Ok Kim†

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Department of Material Science and Technology, Kwangju Institute of Science and Technology, Kwangju 500-712, Korea

(Received September 4, 2001; Accepted October 10, 2001)

초 록

Nanosize의 YIG 분말을 자기광학효과에 뛰어난 첨가제인 Cerium을 첨가하여 에틸렌 글리콜 용매로서 졸-겔법을 이용하여 합성하였다. 점도와 pH가 일정한 값을 유지하고, aging시간에 따라 점도변화가 없는 120분에서 150분사이의 반응시간에서 가장 안정한 상태의 용액을 얻을 수 있었다. 건조시킨 YIG 분말로서 DTA 및 XRD 측정결과 800°C에서 단일상의 YIG를 합성할 수 있었고, Cerium 첨가량 증가에 따라 12면체 Y 이온 자리로의 치환에 의해 격자상수가 12.3921에서 12.4130 Å까지 증가하는 경향을 보였다. 800°C에서 1050°C까지 열처리 온도 증가에 따라 평균입자크기는 40 nm~330 nm정도를 보였고, 포화자화값(M_s)은 YIG 결정성 증대 및 미량의 orthoferrite의 감소에 의해 18.37~21.25 emu/g으로 증가하였으며, 보자력(H_c)은 800°C부터 900°C 사이에서는 증가하다가, 그 이상 온도에서는 감소하는 경향을 보였다. Ce 첨가량이 증가함에 따른 보자력값은 큰 변화가 없었으며, 포화자화값은 0.1 mol%일 때 가장 큰 값을 지녔고, 이후 미량의 orthoferrite 증가로 인해 감소하는 경향을 보였으나, 큐리 온도(T_c)에는 영향을 미치지 않았다.

ABSTRACT

Nanosize YIG powders added by Cerium which is excellent element in magneto-optical effect were synthesized by Sol-Gel method using Ethylene Glycol solvent. In 120 to 150 minute reaction time, stable sol solution which showed no change in viscosity, pH, and aging time was obtained. Monolithic YIG was synthesized at 800°C with DTA and XRD measurement and its lattice parameter had a tendency to increase from 12.3921 to 12.430 Å. Increasing annealing temperature from 800°C to 1050°C, average particle size was in the range of 40 nm to 330 nm. Saturation magnetization (M_s) value was increased from 18.37 to 21.25 emu/g due to enhancement of YIG crystallinity and decreasing of orthoferrite phase. On the other hand, coercivity (H_c) value increased up to 900°C and then decreased above 900°C. With increasing Ce addition, coercivity was almost not changed but saturation magnetization value was maximum at Ce 0.1 mol% and then decreased because of increasing a orthoferrite amount. Also, curie temperature (T_c) of YIG were not changed with Ce addition.

Key words : Yttrium Iron Garnet(YIG), Sol-Gel method, Saturation magnetization(M_s), Coercivity(H_c), Curie temperature(T_c)

1. 서 론

가넷형 페라이트는 현재 가장 널리 사용되는 광, 마이크로파 자성재료로서 $R_3Fe_5O_{12}$ 의 화학식으로 표현되고, R은 일반적으로 희토류 원소를 나타내고, 특히 이트륨(Y)이 치환된 Yttrium Iron Garnet(YIG)은 현재 알려져있는 마이크로파 자성재료 중에서 가장 자기 손실이 적은 재료이다.¹⁻³⁾

가넷의 결정구조는 space group Ia3d에 속하는 입방정이

고, 가넷구조를 구성하고 있는 모든 부격자점이 양이온으로 이루어져 있고, 이온의 배치가 공간적으로 비교적 균일하여 자기모멘트가 이방성 에너지에 구속되지 않고 세차운동을 할 수 있기 때문에 자기 손실이 매우 작다.^{4,5)} 가넷의 단위 포는 팔면체 16(a)와 사면체 24(d)자리에 Fe 이온이 초교환 상호작용(superexchange interaction)으로 인하여 spin이 서로 역방향으로 향하여 위치하고, 십이면체 24(c) 자리에 희토류 원소가 위치한다.⁶⁾ YIG의 경우 비자성 이온인 Y에 의해 자기적 성질은 Fe 이온만으로 나타나며 단위포당 5 μ B를 가지고, Y 이온 자리에 치환된 원소에 따라 포화자화

†Corresponding author : kimto@hyowon.pusan.ac.kr

값(M)이 달라질수 있으며, 이온 반경 차이에 의한 결정구조 및 자기 질서 변화에 의해 여러 가지 전자기적 특성에 변화를 줄수 있다.⁷⁻⁹⁾

특히, Ce 이온(1.143 Å)은 같은 희토류 원소로서 Y 이온(1.016 Å)의 이온반경과 거의 흡사하고, 자기광학효과에서 치환되는 원소중 가장 뛰어난 원소로서 알려져 있다. Cerium 치환된 YIG에서 Faraday 회전은 Ce 이온과 Fe 이온 부격자에 의해서 나타나지만, Fe 이온 부격자에 의한 기여는 훨씬 작아서 무시될수 있고, 적은 양의 Ce 이온 첨가에 의해서도 큰 효과를 보인다. 이는 주로 Ce 이온의 4f와 4f5d 전자구조 사이에서 결정장(crystal field)과 초교환 상호작용(superexchange interaction)에 의한 내부 이온 전기 쌍극자(intra-ionic electrical dipole)의 전이에 의한 것으로 알려져 있다.^{10,11)}

한편, 기존의 제조법인 일반세라믹 공정으로의 YIG 합성시 1300°C 이상의 고온 열처리와 반복적인 기계적 혼합이 이루어져야 하기 때문에 이로 인해 고유한 미세 입자적 특성을 잃어버리게 되고, 여러 가지 다른 제조법인 공침법, 열분해법, 졸-겔법 등으로서 미세 분말을 얻는 연구가 많이 진행되어 왔다.¹²⁻¹⁶⁾ 이러한 방법들은 반응 양이온들의 원자 크기의 빠른 반응으로 인하여 더 낮은 합성온도와 더 작은 입자 크기를 가지는 장점을 지니고 있다.

따라서, 본 연구에서는 낮은 합성온도에서 제조할 수 있는 졸-겔법을 이용하고, 자기광학효과에 뛰어난 원소인 Ce 을 첨가제로서 선택하여 nanosize의 YIG 분말을 합성하고, 그 자기적 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

Nanosize의 가넷 분말 제조을 위하여 졸-겔법을 사용하였으며, 세부적인 시료합성의 과정이 Fig. 1에 나타나 있다. 용액의 온도 구배를 줄이기 위하여 증탕조를 사용하였고, 시료의 합성에 사용한 시약은 순도 99.9% 이상의 iron-nitrate ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Junsei), yttrium-nitrate($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Stream) 및 cerium-nitrate($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Junsei)를 적정한 비율로 칭량한 뒤 에틸렌 글리콜 용매에 녹여 80°C의 온도에서 교반하여 졸 상태의 용액을 제조하였다. Cerium-nitrate는 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 mol%로 변화시키면서 첨가하였다. 졸 상태의 용액의 특성을 평가하기 위하여 반응시간 및 aging 시간에 따른 pH와 점도를 microcomputer pH meter (HI-8424, Singapore)와 Ubbelohde viscometer(Cannon instrument, USA)로서 측정하였다. 이 용액을 300°C로 건조시켜 분말을 얻은 후 600°C부터 1050°C까지 열처리를 한 뒤 각각의 분말을 얻었다.

건조된 분말의 온도에 따른 열적 성질을 분석하기 위하여 표준시료로 Al_2O_3 를 사용하고 승온속도를 5°C/min로 하여 시차 열분석기(Shimadzu TA-50, Japan)를 이용하여 조사하였다. 열처리 온도와 조성변화에 따른 YIG 분말의 결정상태 및 Cerium 치환에 따른 격자상수 변화를 알아보기 위하여 Cu-K α 선을 사용한 X-ray diffractometer(Rigaku D/MAX-11A, Japan)를 이용하였고, 회절각(2 θ)은 10~80° 범위에서 수행하였다. Nanosize YIG 분말의 평균 입자크기를 측정하기 위하여 주사전자현미경(Hitachi S-2400, Japan)을 이용하여 조사하였다. 자기적 특성을 조사하기 위해 시료 진동 자력계(DMS VSM 880, USA)로 외부자기장을 10 kOe로 가하여 포화자화값(M_s)과 보자력값(H_c)의 변화를 관찰하였고, 실온에서 700 K까지 온도를 변화시켜 큐리 온도(T_c)의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Sol의 특성 평가

Fig. 2는 반응시간에 따른 용액의 pH, 점도 및 내부온도의 변화를 나타내고 있다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 약 90분 정도에서 급격한 변화가 일어나고 있다. 이 부분에서 pH는 증가하고, 점도는 감소하였으며, 내부온도는 약간 증가하는 다소의 발열반응이 관찰되었다. 이러한 현상들은 졸의 급격한 가수분해 반응에 기인하는 것으로 사료된다. 이미 알려진 바와 같이¹⁷⁾ Fe 이온이 에틸렌 글리콜의 해리와 중합화를 촉진하는 촉매제 역할을 가지고 있으므로 본 계에서의 반응 진행 방향은 주로 Fe 이온과 에틸렌 글리콜간의 상호 작용에 의한 것으로 보여진다.

반응시간 60분이전까지의 1단계 반응에서는 식(1)과 같이 iron nitrate와 에틸렌 글리콜이 각각 해리되고, 물과 수소가

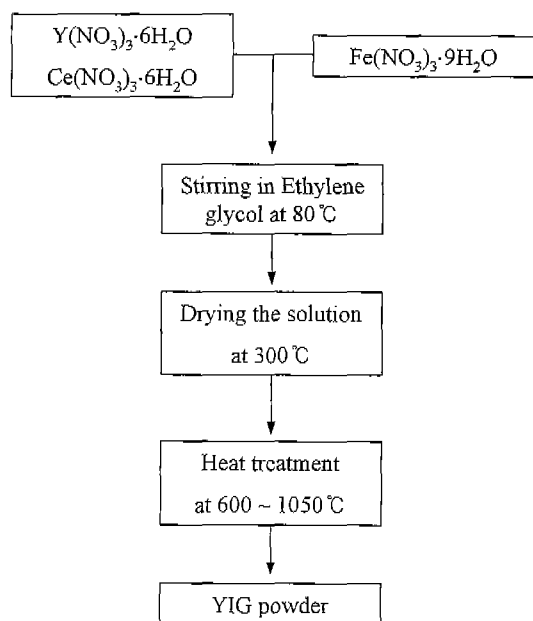


Fig. 1. Preparation process for $Y_{3-x}Ce_xFe_5O_{12}$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$).

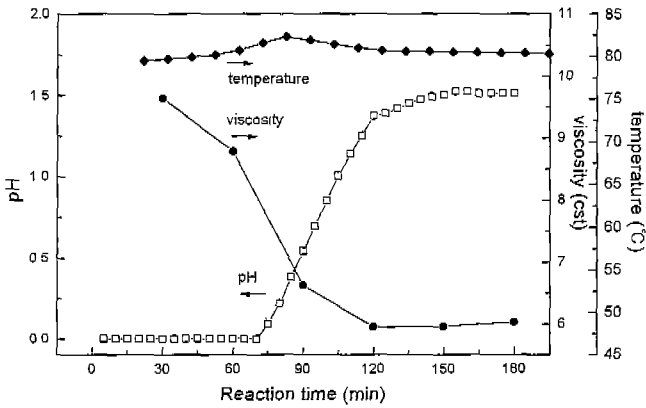
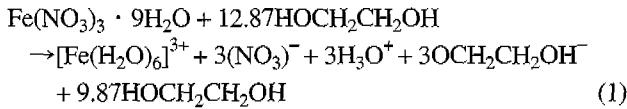
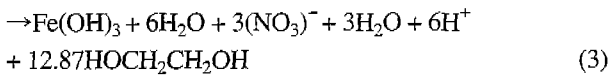
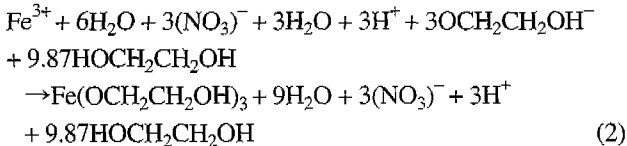


Fig. 2. The variation of internal temperature, pH and viscosity of sols with reaction time.

온 농도증가에 의하여 점도가 감소하고, 강산성을 유지하는 것으로 보인다.



반응시간 60분에서 120분까지는 2단계 반응으로서, 먼저 Fe 이온이 에틸렌글리콜 음이온과 반응하고, 그 다음 가수분해 반응에 의해 철 수산화물이 형성되는 과정이며 이를 식(2), (3)으로 나타내었다. 이때는 가수분해 반응에 의해 내 부온도가 증가하는 발열반응을 보이며, 이로인해 물의 증가로 인한 점도감소와 pH의 증가를 보이는 것으로 추정된다.



3단계 반응은 120분 이후의 반응으로서 식(4), (5)와 같이 중축합 반응에 의해 겔화 반응이 진행되는 것으로 사료되며, 이로 인한 점도상승 효과와 물 양의 증가효과로 인하여 점도가 유지되는 것으로 추측되어진다.

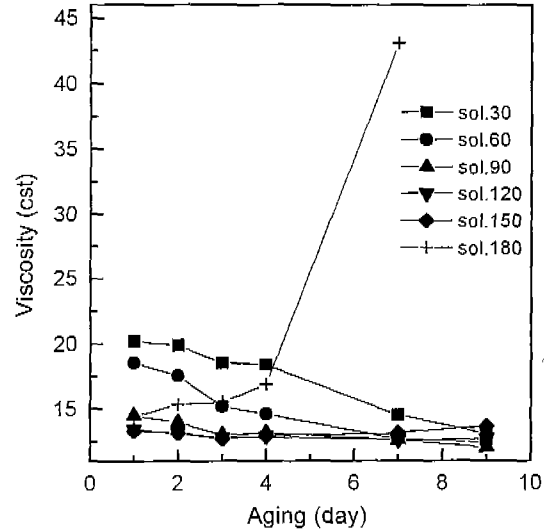
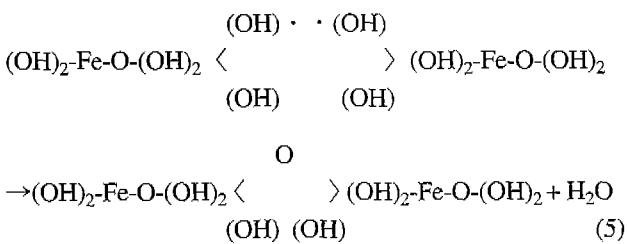
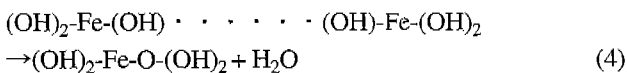


Fig. 3. The variation of viscosity with aging time.

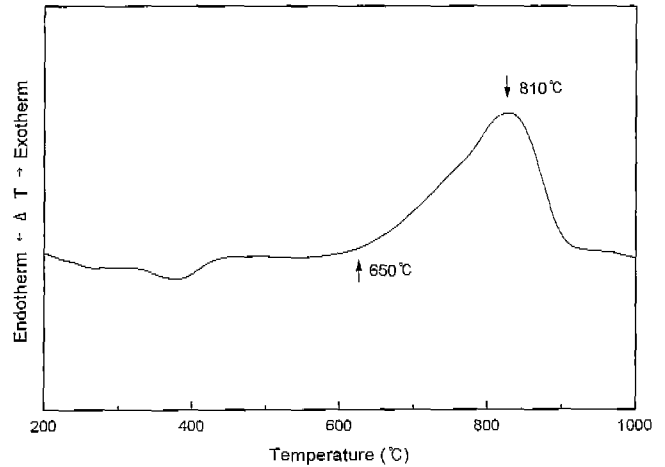


Fig. 4. DTA plot for dried YIG powder.

Fig. 3은 안정한 상태의 용액을 얻기 위하여 반응 시간을 달리하여 만든 용액(30, 60, 90, 120, 150, 180분)을 실온에서 10일간 aging한 결과를 보여주고 있다. 120분에서 150분간 반응시킨 용액이 상대적으로 점도 변화가 없이 안정하였고, 180분 이상의 경우는 급격한 점도 변화가 발생하였다. 따라서, 본 실험에서는 120분에서 150분 사이에서 반응시킨 용액을 건조시켜 nanosize YIG 분말을 합성하여 열처리하였다.

3.2. YIG 분말의 특성 평가

Fig. 4는 건조된 YIG 분말로 얻은 DTA 곡선을 나타낸다. 650°C 부근에서 비정질상으로 부터 결정질이 생기기 시작하고, 800°C 부근에서 YIG 결정화가 일어남을 볼 수 있다. 이는 기존의 세라믹공정에서의 1300°C 보다도 훨씬 낮은 온도에서 YIG를 얻을 수 있음을 알 수 있으며, Fig. 5의

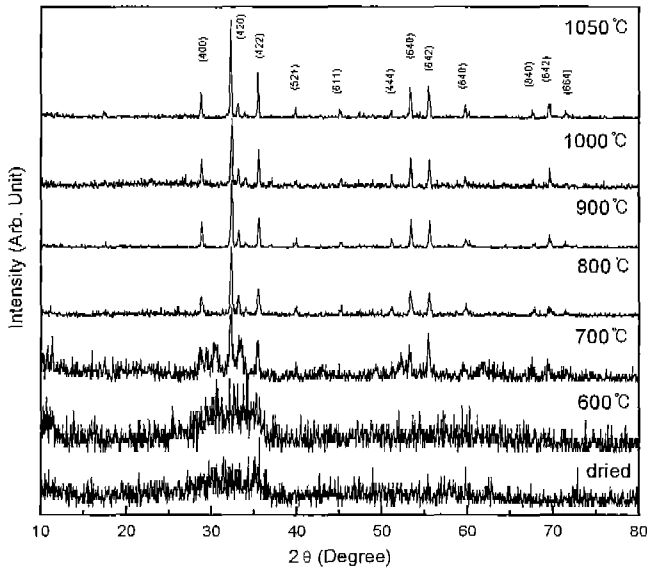


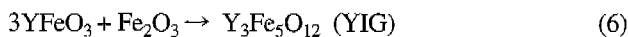
Fig. 5. XRD patterns of YIG heated at different annealing temperatures.

Table 1. Crystallographic Data for the Possible Different Phases

JCPDS card no.	Compound	Name	Space Group	Unit cell parameter(Å)
33-0693	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	Garnet	Ia3d(230)	a=12.3774
39-1489	YFeO ₃	Orthoferrite	Pnma(62)	Orthorhombic a=5.5946 b=7.6053 c=5.2817
33-0664	α-Fe ₂ O ₃	Hematite	R3c(167)	Rhombohedral a=5.0356 c=13.7489
39-1346	γ-Fe ₂ O ₃	Maghemite	P4 ₁ 32(213)	a=8.3515

XRD 회절 패턴으로 재확인 할 수 있었다.

Fig. 5는 건조된 YIG 분말에 대한 열처리온도에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 600°C 이전에서는 피크가 넓게 퍼져 있고, 이는 비정질상에 의해서 넓게 퍼짐이 나타남을 알 수 있었다. 700°C에서는 약간의 YIG상이 생기지만, 또한 여러상이 함께 공존하고 있으며, 이와 같은 가능한 여러 상에 대한 결정학 데이터를 Table 1에 나타내었다. DTA와 XRD 분석 결과로부터 YIG상이 식(6)과 같은 반응에 의해 YIG상이 성함을 알 수 있었다.



한편, 반응중 미반응의 orthoferrite(YFeO₃)가 약간 잔존하고 있으나, 800°C 이후부터는 열처리 온도 증가에 따른 YIG상의 결정화가 더 진행되고, orthoferrite상이 감소하는 것으로 추정된다.

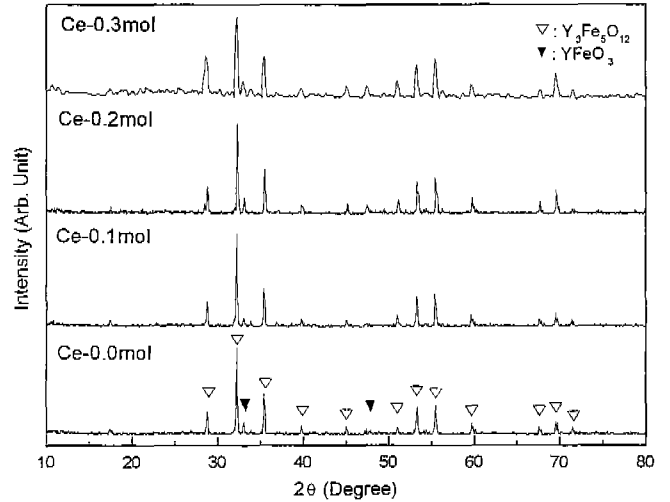


Fig. 6. XRD patterns of YIG annealed at 1000°C with different amounts of Ce contents.

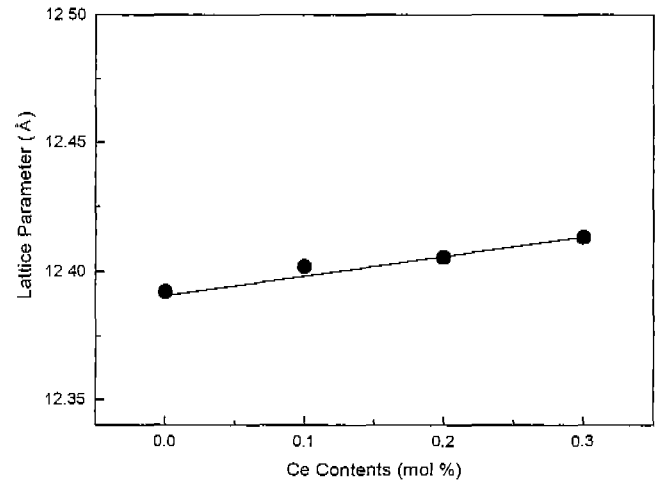


Fig. 7. Dependence of lattice parameter on Ce contents.

Fig. 6은 Ce 첨가량에 따른 YIG 분말의 XRD 패턴을 나타내고 있다. Ce 첨가량에 관계없이 YIG상이 나타남을 보여주고 있으며, Ce량이 증가함에 따라 12면체의 Y 이온 자리에 Ce 치환에 의하여 orthoferrite가 조금씩 증가하는 경향이 나타나며, 이는 다른 연구자와의 결과와도 일치함을 보여준다.^{18,19)}

Fig. 6의 회절 패턴에 Miller 지수를 붙인후 최소자승법으로 격자상수를 계산한 결과 12.3921에서 12.4130 Å로 증가하였으며, 이를 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 치환된 가넷결정($\{R_{3-x}R'_x\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$)의 격자상수는 식(7), (8)과 같은 경험식으로 표현될 수 있다.²⁰⁾

$$r_{avg} = r_R + (r_R - r_r) \frac{x}{3} \quad (7)$$

$$a = b_1 + b_2 r_{avg} + b_3 r_{[Fe_2]} + b_4 r_{(Fe_3)} + b_5 r_{avg} r_{[Fe_2]} + b_6 r_{avg} r_{(Fe_3)} \quad (8)$$

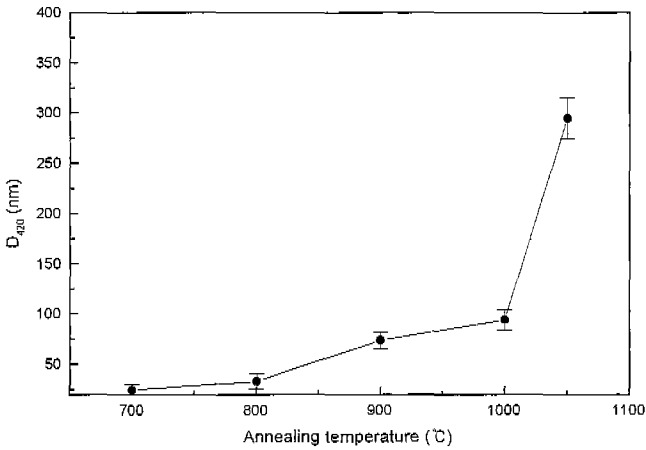


Fig. 8. Mean size calculated by (420) peak of YIG heated at different annealing temperatures.

식(7)의 r_{avg} 는 치환된 희토류 이온 R'_x 의 첨가량에 따른 평균 양이온 반경이며, 식(8)에서 $r_{[Fe_2]}$ 와 $r_{[Fe_3]}$ 은 각각 팔면체와 사면체의 Fe 이온 반경을 나타내며, b_1 에서 b_6 은 경험치에 의한 상수이고, 각각 7.02954, 3.31277, 2.49398, 3.34124, -0.87758, -1.38777을 나타낸다. 본 시험에서 $r_Y=1.016$, $r_{Ce}=1.143$, $r_{[Fe_2]}=0.642$, $r_{[Fe_3]}=0.492$ 로서 계산된 결과

를 식(8)에 대입하여 얻은 결과를 Fig. 7에 직선으로 나타내었으며, 이는 측정된 결과에 의한 값과 계산된 결과값이 잘 일치하는 것으로 보아 Ce 이온이 12면체 자리인 Y 이온자리로 치환되었음을 간접적으로 알 수 있었다.

Fig. 8은 Fig. 5의 XRD 패턴에서 주 peak인 (420)에 대해서 Scherrer 식을 사용하여 평균입자 크기를 추정한 것이다.²¹⁾ 그 식은

$$t = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \tag{9}$$

이고, 여기서, k는 shape factor로 0.9이며, λ 는 X-ray diffractometer에 사용된 Cu- α 파장으로 1.54082 Å, B는 half width peak broadening이며, radian으로 표시되며, θ 는 broadening의 중심각이다. 앞선 XRD 데이터로서 800°C에서 YIG상이 형성되었으며, 계산치에 의한 평균 입자 크기는 40 nm정도의 아주 미세한 입자크기를 가짐을 알 수 있었다. 평균입자크기 경향성을 계산한 결과, 열처리 온도가 900, 1000, 1050°C로 증가함에 따라 각각 80, 100, 300 nm정도로 증가함을 알 수 있었다.

XRD pattern으로 계산된 평균 입자크기를 확인하기 위하여 15 kV로 전자를 가속시켜 30,000배율로 관측한 SEM

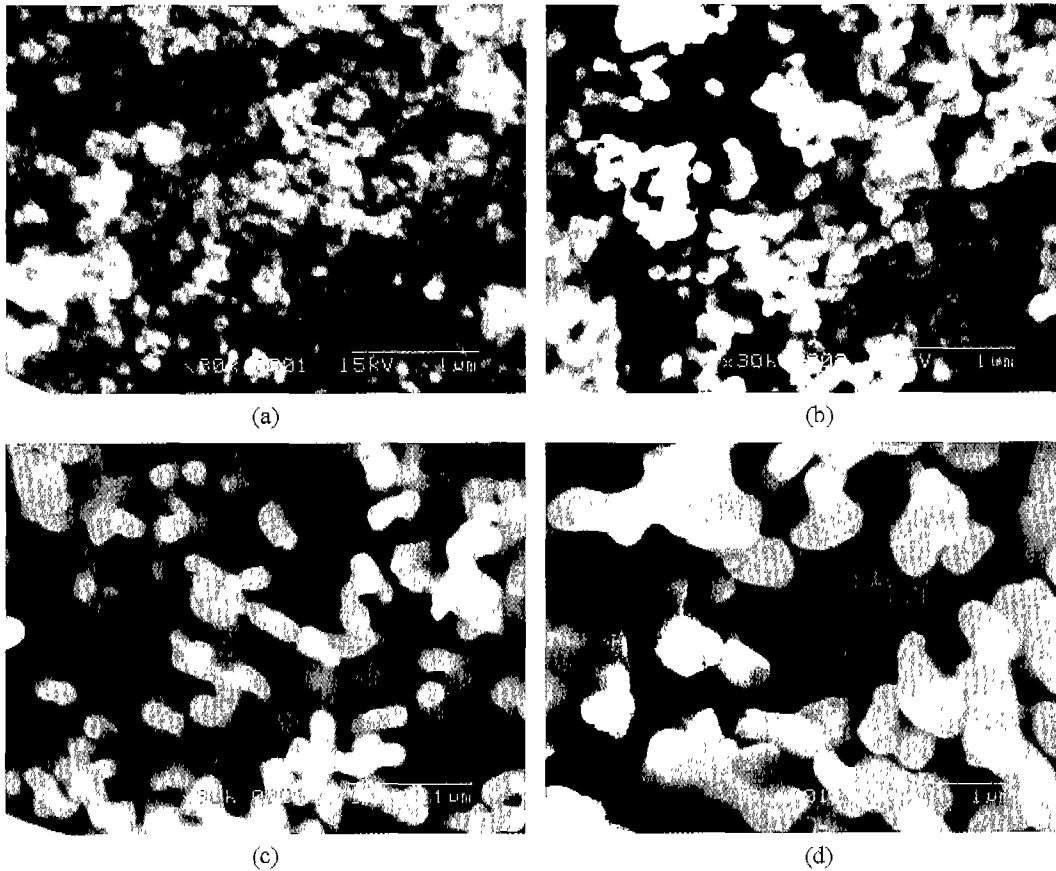


Fig. 9. SEM images of YIG annealed at (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C and (d) 1050°C.

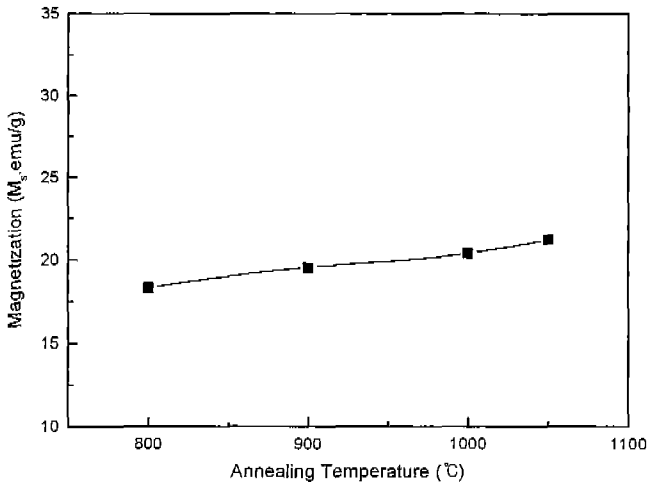


Fig. 10. Saturation magnetization (M_s) of YIG powder annealed with different temperature without cerium.

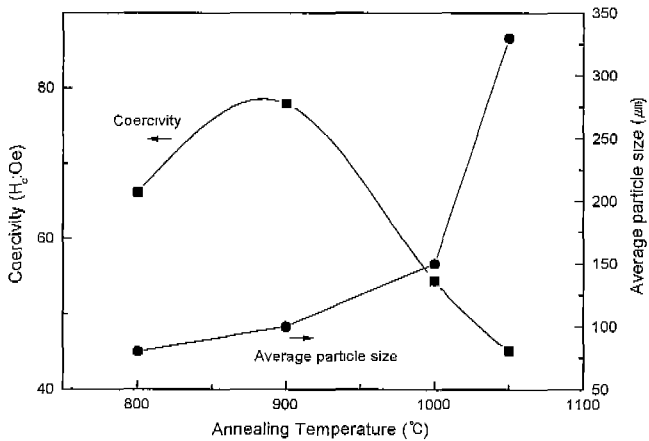


Fig. 11. Relationship between coercivity (H_c) and average grain size with different annealing temperatures.

사진을 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 온도가 800°C에서 1050°C까지 증가함에 따라 각각 약 80, 150, 330 nm로 나타났으며, 이는 앞선 계산된 결과치와 어느 정도 잘 맞았으며, 비교적 낮은 온도에서 수십 nano-size의 YIG 분말을 합성할 수 있음을 확인 할 수 있었다.

Fig. 10은 온도 증가에 따른 포화자화값(M_s) 변화를 나타내고 있으며, 열처리 온도 증가에 따라 포화자화값이 증가하는 경향을 보였으며, 800°C에서 18.37 emu/g 값을 가졌다. 이는 YIG 결정성의 증대 및 앞선 Fig. 5의 XRD 분석 결과와 같이 orthoferrite상의 감소에 의한 것으로 판단되어진다. 1050°C에서는 21.25 emu/g 정도의 값을 나타내었다. 열처리 온도에 따라 평균 입자크기 변화에 따른 보자력(H_c) 관계를 Fig. 11에서 보여주고 있고, 평균 입자크기가 증가함에 따라 보자력값은 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 일반적인 평균 입자크기와 보자력 관계를 잘 따르고 있다.²²⁾ 그러나, 열처리 온도 800~900°C 사이에서 평균 입자크기

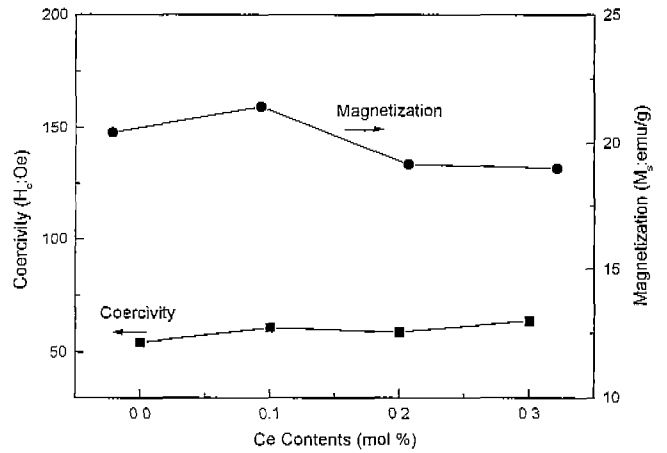


Fig. 12. Magnetic property values (M_s , H_c) of YIG powder annealed at 1000°C with Ce contents.

가 증가함에도 불구하고, 보자력 값이 증가함을 보여주는데, 이는 이때의 입자크기에서 single-domain에서 multi-domain으로 변하는 과정이 있는 것으로 추정된다. 일반적으로 자성 물질에서 입자크기가 감소할수록 보자력값은 증가하다가, 어느 정도 크기에서 multi-domain에서 single-domain으로 바뀌면서 반대되는 경향을 나타내고, 더 작아질수록 보자력 값이 0이 되는 초상자성(superparamagnetic)을 띄게 된다.²²⁾ 본 시편의 경우 약 40~50 nm 정도의 크기에서 이러한 전이점이 존재하는 것으로 여겨진다. Fig. 12는 열처리 온도 1000°C에서의 Ce 첨가량에 따른 포화자화값 및 보자력 값의 변화를 나타내고 있다. Ce 첨가량이 0.1에서 0.3 mol%를 증가함에 따라 평균 입자크기의 큰 변화가 없어 보자력 값의 변화가 없었다. 한편, 포화자화값은 0.1 mol%에서 최대의 값 21.43 emu/g 정도를 보인후 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 본 시편에서 Ce이 첨가되지 않았을 때 Y 이온이 부족한 상태에서 Ce의 0.1 mol% 첨가시 Y 이온 자리로 치환됨에 따라 화학양론비가 정확해짐으로 인해 orthoferrite의 양이 줄어들었고, 더 많은 양을 첨가시 앞서 설명한 Fig. 5의 XRD에서처럼 치환되고 남은 여분의 Y 이온으로 인해 orthoferrite가 증가함으로써 포화자화값이 감소하는 것으로 판단되어진다. Ce 이온의 치환량에 관계없이 큐리온도(T_c)에는 크게 영향이 없이 동일하게 대략 563 K 정도의 값을 지녔고, 이는 단일상의 YIG의 값과 같았다.

4. 결 론

본 연구에서는 에틸렌 글리콜을 용매로 사용하고, 자기광학효과에 뛰어난 Ce 이온이 치환된 YIG를 졸-겔법으로 합성하여 nanosize의 분말을 제조하였으며 그에 대한 결과를 다음과 같이 얻을 수 있었다.

1. 용액 제조시 반응시간 60분에서 120분 사이에서는 급격한 점도와 pH의 변화가 관찰되었으며, 이는 가수분해에

의한 발열반응에 기인하였고, 반응시간 120분에서 150분 사이에서는 큰 변화가 없었고 aging 시간에 대해서도 점도변화가 관측되지 않는 안정한 졸 용액을 얻을 수 있었다.

2. 건조된 YIG 분말의 열처리시 600°C 이전까지는 비정질 상태로 존재하였고, 700°C에서는 YIG상 및 다른 상들이 공존하였으며, 800°C 이후부터 단일상의 YIG상을 얻을 수 있었으며, 이는 기존 세라믹 공정에서의 열처리 온도인 약 1300°C 보다도 훨씬 낮은 온도에서 합성할 수 있음을 확인할 수 있었다.

3. Ce 첨가량에 따라 또다른 제 2상의 출현은 없었고, 거의 완전한 고용이 이루어졌으며, 이로 인해 12면체 Y 이온자리로의 치환에 의해 격자상수가 약 12.3921 Å에서 12.4130 Å로 증가하는 경향을 나타내었다.

4. 평균 입자크기는 XRD로서 계산한 결과 열처리 온도가 800, 900, 1000, 1050°C로 증가함에 따라 각각 약 40, 80, 100, 300 nm 정도의 크기를 보였고, SEM으로 확인한 결과 대략 80, 100, 150, 330 nm 정도의 크기를 나타내었다.

5. 800°C에서 1050°C의 열처리 온도 증가에 따라 포화자화값(M_s)은 YIG 결정성 증대 및 미량의 orthoferrite의 감소에 의해 18.37에서 21.25 emu/g으로 증가하는 경향을 보였다.

6. 평균 입자크기가 증가함에 따라 보자력값(H_c)은 감소하였으며, 800°C에서 900°C 정도에서의 약 40~50 nm 크기에서는 경향성이 반대되는 전이점이 존재하였다.

7. Ce 첨가량이 증가함에 따른 보자력값은 큰 변화가 없었으며, 포화자화값은 0.1 mol%일 때 가장 큰 값을 가졌고, 이후 미량의 orthoferrite 증가로 인해 감소하는 경향을 보였고, 큐리 온도에는 큰 영향을 주지 않았다.

REFERENCES

1. J. Nicolas, "Microwave Ferrites," chapter 4 of *Ferromagnetic Materials*, edited by E. P. Wohlfarth, (North-Holland Publishers, New York), **2**, 257-280 (1986).
2. M. Pardari-Horvath, A. Thavendrarajah and P. E. Wigen, "Ferrimagnetism of Diamagnetically Substituted and Charge Uncompensated Yttrium Iron Garnet," *J. Magn. Magn. Mater.*, **119**, 193-204 (1993).
3. A. Koper, A. Lehmann-Szvreykowska, R. Wojciechowski and M. Mucha, "An Analysis of the Magnetic Ground State in Yttrium Iron Garnets," *J. Phys. Condens. Matter.*, **7**, 1391-1404 (1995).
4. D. Rodic, M. Mitric, R. Tellgren, H. Rundlof and A. Ktremenovic, "True Magnetic Structure of the Ferrimagnetic Garnet $Y_3Fe_5O_{12}$ and Magnetic Moments of Iron Ions," *J. Magn. Magn. Mater.*, **191**, 137-145 (1999).
5. A. G. Teijeiro, D. Baldomir, J. Fivas, S. Paz, P. Vaqueiro and A. Lopez Quintela, "Structural and Magnetic Characterization of YIG Particles Prepared Using Microemulsions," *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144**, 2129-2130 (1995).
6. M. A. Gilleo and S. Geller, "Magnetic and Crystallographic Properties of Substituted Yttrium Iron Garnet, $3Y_2O_3 \cdot xM_2O_3 \cdot (5-x)Fe_2O_3$," *Phys. Rev.*, **110**, 73-78 (1958).
7. S. Mino, A. Tate, T. Uno, T. Shintaku and A. Shibukawa, "Structure and Lattice Deformation of Ce-Substituted Yttrium Iron Garnet Film Prepared by RF Sputtering," *Jpr. J. Appl. Phys.*, **32**, 3154-3159 (1993).
8. T. Hirano, H. Hotaka, E. Komuro, T. Namikawa and Y. Yamazaki, "Magnetic and Magneto-optical Properties of Ca-doped Bi-YIG Sputtered Films," *IEEE Trans. on Mag.*, **28**(5), 3237-3239 (1992).
9. M. Tanno, T. Ryuo, M. Nakazawa and Y. Onuma, "Temperature Drift of a Magnetic Resonance Field for a Rectangular Bi, Ga Substituted YIG Film," *IEEE Trans. on Mag.*, **31**(6), 3452-3454 (1995).
10. Y. Xu, J. H. Yang and G. Zhang, "A Theoretical Investigation on the Strong Magneto-optical Enhancement in Ce-substituted Yttrium Iron Garnet," *J. Phys. Condens. Matter.*, **5**, 8927-8934 (1993).
11. Y. Xu, J. H. Yang and G. Zhang, "Calculation of the Faraday Rotation in RE-substituted Iron Garnets," *J. Appl. Phys.*, **73**, 6133-6135 (1993).
12. Y. S. Ahn, M. H. Han and C. O. Kim, "Synthesis of Yttrium Iron Garnet Powder by Homogeneous Precipitation and its Crystallization," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(6), 693-699 (1996).
13. J-D. Lee, K-S. Kim, S-J. Kim and T-O. Kim, "Dependence of Microstructure of Sintered $Y_3Fe_5O_{12}$ in Addition of CuO," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(10), 1014-1019 (1998).
14. J. L. Rehspringer, J. Bursik, D. Niznansky and A. Klarikova, "Characterization of Bismuth-doped Yttrium Iron Garnet Layers Prepared by Sol-gel Process," *J. Magn. Magn. Mater.*, **211**, 291-295 (2000).
15. X. Ma, S. Zhang, F. Li and D. Que, "Preparation of Bismuth Substituted Dysprosium Iron Garnet Film by a Sol-gel Process," *J. Mater. Sci. Mater. Electro.*, **9**, 347-350 (1998).
16. P. Vaqueiro, M. P. Crosnier-Lopez and M. A. Lopez-Quintela, "Synthesis and Characterization of Yttrium Iron Garnet Nanoparticles," *J. Solid. State. Chem.*, **126**, 161-168 (1996).
17. T-B. Byeon, W-D. Cho and T-O. Kim, "Preparation of Barium Ferrite Thin Film by Sol-gel Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(1), 37-44 (1997).
18. Y. Okaura, J. Kubota and S. Yamamoto, "Cerium Substituted YIG Single Crystalline Film Prepared with Ultra-High-Vacuum Magnetron Sputtering," *IEEE Trans. on Mag.*, **31**, 3289-3291 (1995).
19. M. Gomi, H. Furuyama and M. Abe, "Strong Magneto-optical Enhancement in Highly Ce-substituted Iron Garnet Films Prepared by Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **70**, 7065-7067 (1991).
20. Y. P. Vorobiov and O. V. Carban, "A New Empirical Formula for the Calculation of an Elementary Cell Parameter of Synthetic Oxides-garnet," *J. Solid. State. Chem.*, **134**, 333-343 (1997).
21. Y. R. Uhm and C. S. Kim, "Crystallographic and Mössbauer Studies of Magnetic Garnet $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ by a Sol-gel Method," *J. Kor. Mag. Soc.*, **8**(4), 203-209 (1998).
22. S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, pp. 537-546, Oxford University Press Inc, New York, 1997.