

YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$)의 미세구조 및 자성 특성에 대한 $SrTiO_3$ 첨가 영향

장학진 · 윤석영 · 김태옥
부산대학교 공과대학 무기재료공학과

The Effects of $SrTiO_3$ Addition on the Microstructure and Magnetic Properties of YIG

Hak-Jin Jang, Seog-Young Yoon and Tae-Ok Kim
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University
30 Changjeon-dong, Keumjeong-gu, Pusan 609-735

(2001년 1월 6일 받음, 2001년 2월 7일 최종수정본 받음)

초 록 $SrTiO_3$ 첨가량 및 소결온도에 따른 YIG 소결체의 미세구조 및 자기적 특성변화에 대하여 조사하였다. 소량의 $SrTiO_3$ 소결체를 첨가한 결과 소결체의 격자상수는 약간 증가하였으며, 이는 소결시 Y^{+3}, Fe^{+3} 이온이 이온반경이 상대적으로 큰 Sr^{+2}, Ti^{+4} 이온으로 치환되었기 때문인 것으로 추정된다. $SrTiO_3$ 소결체를 0.2mol% 첨가하고, 1420°C에서 소결한 소결체의 밀도는 이론밀도의 98% 이상의 치밀화를 얻을 수 있었다. 상온에서의 포화자화값 (M_s)은 $SrTiO_3$ 소결체의 첨가량이 증가함에 따라 약간 감소하였으나 큰 변화는 없었다. 더욱이 온도에 따른 보자력 (H_c)의 변화는 없었다.

Abstract The effects of $SrTiO_3$ addition and sintering temperature on the microstructure and magnetic properties of yttrium iron garnet (YIG) were investigated. The lattice parameter increasing of sintered YIG with small amount of $SrTiO_3$ addition was supposed to be substituted Y^{+3}, Fe^{+3} ions to Sr^{+2}, Ti^{+4} ions which are relatively large in ionic radius. A YIG specimen sintered at 1420°C with 0.2mol% $SrTiO_3$ showed above 98% densification of theoretical density. Saturation magnetization (M_s) at room temperature decreased a little bit with increasing $SrTiO_3$ addition but no great change. In addition, the coercivity (H_c) was almost not changed by sintering temperature.

Key words : yttrium iron garnet(YIG), saturation magnetization (M_s), coercivity (H_c)

1. 서 론

산화물계 페리자성체인 Yttrium Iron Garnet (YIG) [$Y_3Fe_5O_{12}$]는 고주파영역에서 우수한 자기적성질을 가지므로 마이크로파영역에서 비가역소자, 레이다등의 광자성재료로서 널리 이용되고 있다.^{1~4)} 한편, 마이크로파 자성재료에서 가장 중요한 특성중 하나인 에너지손실을 극소화하기 위하여 치밀하고 균일한 미세구조를 가진 YIG를 합성하기 위하여 조성비의 변화, 첨가제 및 제조공정등 여러 가지 형태의 연구가 진행되어 오고 있다.^{5~8)} 이러한 YIG의 결정구조는 O_h^{10} - $Ia3d$ group에 속한다.⁹⁾ 단위세포는 8개의 $\{Y_3\}$ [Fe_2] (Fe_3) O_{12}]로 이루어져 있고, 여기서 { }는 십이면체 24(c), []는 팔면체 16(a)를 ()는 사면체 24(d)를 나타낸다. YIG의 자기모멘트는 Y^{+3} 이온이 비자성이며, 사면체 구조에 있는 3개의 철 이온과 팔면체 구조에 있는 2개의 철이온이 반강자성 상호작용 결합을 이루고 있기 때문에 단위포당 5 μ_B 를 가진다.¹⁰⁾

최근에는 YIG 결정구조에서 각 부격자의 자성 및 비자성 이온의 점유위치를 기타 금속으로 치환 반응시킨 혼합 페라이트에 대한 연구와 YIG는 매우 높은 온도에서 소결

되는 특성을 가지고 있어 약 1500°C 온도 주위에서 장시간 소결과정이 이루어지므로 소결능을 향상시키는 실험이 활발히 연구되어지고 있는 실정이다.^{11~13)}

본 연구에서는 YIG 소결체의 소결온도를 낮추기 위해 Y^{+3} 이온에 이온반경이 비슷한 Sr^{+2} 를 치환시키고, 전기적 보상으로 Fe^{+3} 이온에 Ti^{+4} 이온을 치환할 수 있는 $SrTiO_3$ 를 소결첨가제로 선택하여 첨가량을 달리하여 소결온도를 변화시켜 얻은 소결체의 결정상, 밀도변화 및 자기적 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구를 위한 전반적인 공정은 그림 1에 나타나 있으며, 시편제작을 위한 시료는 순도 99.9%인 Y_2O_3 , Fe_2O_3 및 $SrTiO_3$ 를 원료 분말로 일반 세라믹 공정을 이용하여 YIG를 제조하였다. Y_2O_3 와 Fe_2O_3 를 2:3의 몰비로 칭량하여 혼합한 후 8시간 습식 혼합하였다. 혼합된 분말은 1300°C에서 6시간 하소하여 일부 YIG 상을 형성시켰다. 하소된 분말은 분쇄한 후 $SrTiO_3$ 를 0.0mol%에서 0.3mol%까지 변화시키면서 첨가하였다. 다시 4시간 습식 혼합후 20MPa 압력으로 성형하고, 200MPa 압력으로 CIP(cold isostatic

pressure) 하였다. 두께가 약 1mm, 직경이 10mm인 디스크 모양의 성형체를 1320°C, 1420°C로 공기중에서 소결하였다. 승온, 냉각 속도는 5°C/min로 조절하여 소결체내의 균열 발생을 억제하였다.

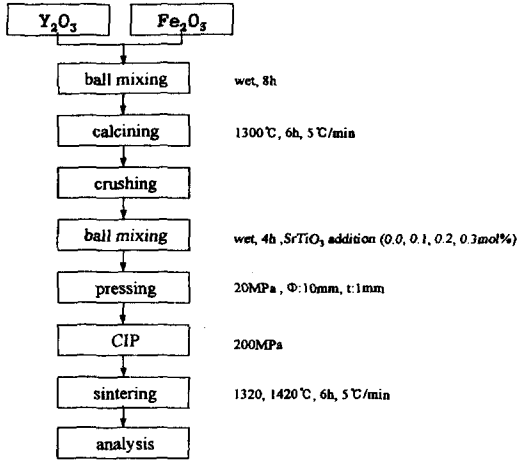


Fig. 1. Overall experimental procedure.

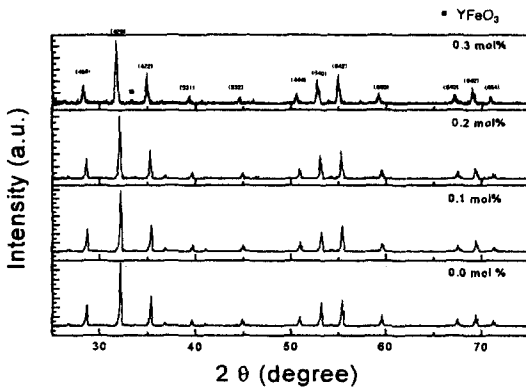


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of YIG sintered at 1420°C with SrTiO₃ from 0.0 to 0.3mol%.

제조된 소결체의 결정상을 분석하기 위해 X-ray diffractometer (D/MAX-11A, Rigaku)를 이용하였으며, 소결온도에 따른 치밀화 정도를 조사하기 위해 아르키메데스법으로 밀도를 측정하였다. 그리고, 소결체의 자기적 특성을 조사하기 위해 시료 진동 자력계 (VSM: model 7300 VSM, Lake Shore)로 외부자기장 2.5kOe로 가하여 포화자화값과 보자력값의 변화를 조사하였으며, SEM (JEOL 4500, JEOL)을 이용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. SrTiO₃ 첨가량 및 소결온도에 따른 결정상 변화

그림 2는 소결온도 1420°C에서 SrTiO₃ 첨가량을 변화시켜 소결한 YIG소결체의 X-선 회절 결과를 나타낸다. 소결 온도에 따른 X-선 회절결과는 변화없이 동일하게 나타났다. 회절도형상의 대부분 피크는 입방정의 YIG 상으로부터 회절된 것이며, 2θ가 약 33°에 1개의 회절피크는 미지의 상으로부터 회절된 것이다. 이 1개만의 회절피크를 이용하여 상을 확인할 수는 없지만 이 피크 위치는 YIG 제조 시 생성될 수 있는 orthoferrite인 YFeO₃의 주피크 위치와 일

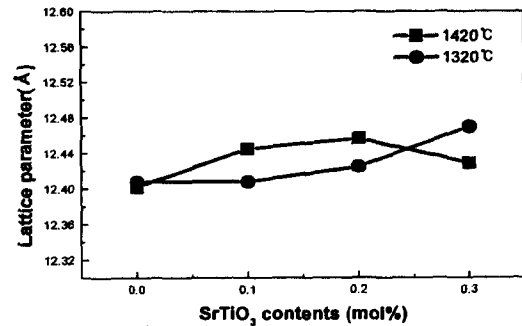


Fig. 3. Variation of lattice parameter of sintered YIG with SrTiO₃ from 0.0 to 0.3mol%.

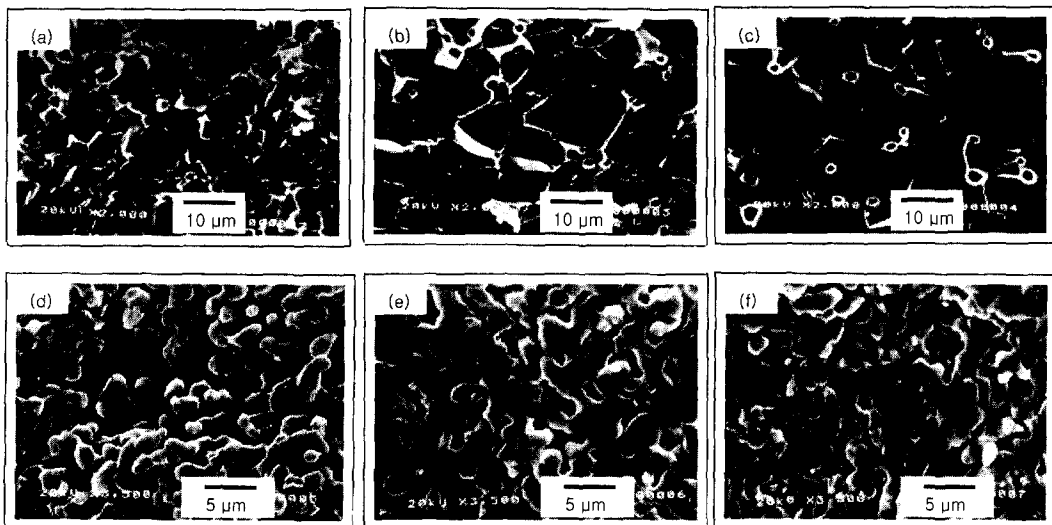


Fig. 4. SEM images of YIG + xSrTiO₃ with (a) x=0.0mol% (b) x=0.1mol% (c) x=0.2mol% sintered at 1420°C and (d) x=0.0mol% (e) x=0.1mol% (f) x=0.3mol% sintered at 1320°C.

치한다.¹²⁾ 한편, SrTiO₃의 첨가량이 증가함에 따라 orthoferrite의 회절피크 강도가 점차 증가하였는데 이것은 일부의 Sr⁺² 이온이 Y⁺³ 이온과 치환을 이루어 Sr⁺²을 일부 포함하는 YIG가 생성되고 이로 인해 과잉의 Y⁺³이온으로 인해 이차상인 YFeO₃상이 형성되어지는 것으로 여겨지며, 이는 고상반응을 통한 YIG의 형성기구를 설명한 Yang et. al.의 연구결과와도 일치한다.¹³⁾ 따라서, 이차상인 YFeO₃상을 줄여 단일상의 입방정 YIG상을 형성시키기 위해서는 시료 제조시 화학적조성에 따른 적정량의 Fe₂O₃보다 조금 더 많은 양을 첨가함으로써 잉여의 Y⁺³이온과 반응시켜 YFeO₃의 생성을 방지할수 있을것으로 여겨진다.

3-2. SrTiO₃ 첨가량 및 소결온도에 따른 격자상수 변화

SrTiO₃ 첨가량을 변화시키면서 각각의 X-선 회절피크로 계산한 격자상수의 변화를 그림 3에 나타내었다. SrTiO₃ 첨가량이 0.0에서 0.3mol%로 증가함에 따라 격자상수는 12.402 Å에서 12.457 Å로 다소 증가하였다. 이와같은 현상은 Y⁺³와 Fe⁺³이온의 이온반경 0.93와 0.64 Å인 반면에 첨가된 Sr⁺²와 Ti⁺⁴이온의 이온반경이 1.13와 0.68 Å으로 이온반경이 다소 크기 때문인 것으로 사료되며, 이는 일반적인 화합물의 격자상수가 mol비에 따라 변화한다는 Vegard's law를 따르는 것으로 추정된다.¹⁴⁾

3-3. SrTiO₃ 첨가량 및 소결온도에 따른 미세구조 변화

SrTiO₃ 첨가량 및 소결온도에 따른 소결체의 미세구조를 관찰한 SEM 사진을 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 보이는 바와 같이, 1320 °C에서는 소결정도가 덜 진행되어 기공이 많이 존재하고, 입자가 매우 작음을 알 수 있으며, SrTiO₃ 첨가량이 증가에 따라 소결정도가 향상되어짐을 볼 수 있다. 한편, 1420 °C로 소결온도가 증가됨에 따라 기공이 보다 감소되어 입자성장이 활발히 일어난 것으로 여겨진다. SEM 사진을 통해 측정된 입자의 크기는 소결온도가 1320 °C일 때 2~3 μm 정도였고, 1420 °C에서 9~11 μm 정도로 나타났다.

3-4. SrTiO₃ 첨가량 및 소결온도에 따른 밀도 변화

SrTiO₃ 첨가량 및 소결온도에 따른 YIG소결체의 밀도변화를 그림 5에 나타내고 있고 소결체의 밀도는 소결온도에 매우 민감하게 변화하며, 소결온도가 증가함에 따라 소결체의 밀도가 증가하고 있으며, 소결온도가 1420 °C인 경우에는 순수한 YIG의 격자상수로부터 구한 YIG의 이론밀도인 5.17 g/cm³의 약 98%에 도달하고 있음을 알 수 있었다. 그림 4의 SEM 사진에서 본 바와 같이 소결온도가 1320 °C로 낮은 경우에는 소결체에 많은 기공이 존재하였기때문에 아르키메데스법에 의한 밀도 측정시 밀도값의 편차가 크게 나타났었다. 순수한 YIG 시료의 경우에는 소결 온도가 1320 °C인 경우 제조된 소결체의 밀도가 4.4 g/cm³ 정도로 이론밀도에 비하여 매우 낮으며, 소결온도를 1400 °C 이상으로 열처리하여야만 이론밀도의 98% 정도까지 도달할 수 있었다. 한편, 1420 °C의 소결온도에서 SrTiO₃ 첨가량의 영향을 보면 첨가량이 증가할수록 밀도가 증가하다가 0.2mol%에서 최대의 값을 보였고, 그 이상에서는 변화가 없었다. 이는 XRD분석에서 이미 언급하였듯이, 과량의

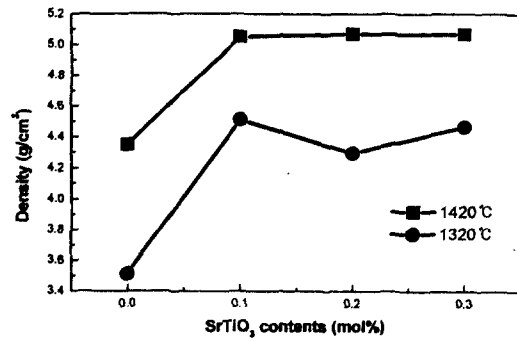


Fig. 5. Variation of the density of sintered YIG with SrTiO₃ from 0.0 to 0.3mol%.

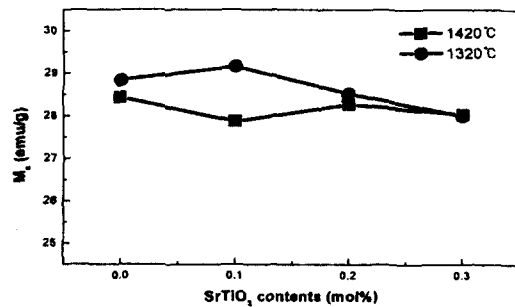


Fig. 6. Variation of saturation magnetization (M_s) of sintered YIG with SrTiO₃ from 0.0 to 0.3mol%.

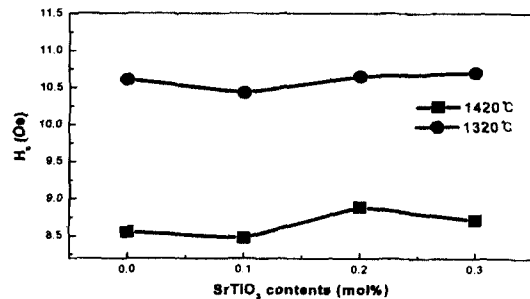


Fig. 7. Variation of coercivity (H_c) of sintered YIG with SrTiO₃ from 0.0 to 0.3mol%.

SrTiO₃ 첨가에 따른 이차상인 orthoferrite YFeO₃이 형성되어 더 이상의 밀도 증가가 없는 것으로 사료된다.¹⁵⁾

3-5. SrTiO₃ 첨가량 및 소결온도에 따른 자기특성 변화

그림 6은 첨가량이 증가함에 따라 소결된 시료에 대하여 포화자화값 (M_s)을 나타낸 것이다. 포화자화값은 첨가량에 따라 28.43 emu/g에서 28.00 emu/g 정도로 다소 감소를 보이고 있다. 이러한 결과는 제 2차상인 YFeO₃의 생성에 의한 것이라 여겨지며, 그 생성량이 적어 포화자화값의 큰 변화가 없는 것으로 사료된다.

한편, 보자력값 (H_c)은 소결온도가 1420 °C인 경우 1320 °C보다 다소 낮았으며, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 이와같은 현상은 일반적으로 보자력값이 소결체의 입자크기에 매우 민감하다는 사실을 반영하는 결과이며¹⁶⁾, 앞서 언급한 SEM을 통한 미세구조 및 밀도분석의 결과와도 일치함을 알 수 있었다. 한편, 그림 7에서 볼 수 있는 것처럼

정하여진 소결온도에서 SrTiO₃ 첨가에 따른 보자력값의 변화는 거의 없었다. 이는 본 연구에 사용된 첨가제 SrTiO₃ 이 YIG 소결체의 자기적 성질에는 별 영향을 주지 않는 것으로 사료된다.

4. 결 론

세라믹 공정중의 하나인 하소단계를 거친 분말에 소량의 SrTiO₃ 첨가하여 YIG 를 소결한 결과, 소결체의 격자상수는 약간 증가하였으며, 이것은 소결시 Y³⁺, Fe³⁺이온이 Sr²⁺, Ti⁴⁺이온으로 치환되었기 때문인 것으로 여겨진다. SrTiO₃ 소결재를 0.2 mol%를 첨가하고, 1420°C에서 소결한 소결체의 밀도는 이론밀도의 98% 이상의 치밀화를 얻을 수 있었다. 상온에서의 포화자력값은 SrTiO₃ 소결재의 첨가량이 증가함에 따라 28.43 emu/g에서 28.00 emu/g으로 약간 감소하였으나 큰 차이를 나타내지는 않았고, 각 온도에서 첨가량 변화에 따른 보자력값은 거의 변화가 없었다. 따라서, 본 실험조건에서 0.2mol% 정도 SrTiO₃를 첨가하고 1420°C에서 소결한 경우 YIG의 자기적 성질에는 영향을 주지않은 채 소결 특성을 향상시킬 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R.H. Knerr, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* Mtt-23, 818 (1975).
2. D.D. Urus and I.D. Bursuc, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-21, 1201 (1985).
3. R.L. White, *J. Appl. Phys.*, **40**, 1061 (1969).
4. J. Nicolas, "Microwave Ferrites", chapter 4 of *Ferromagnetic Materials*, vol 2, edited by E.P. Wohlfarth, (North-Holland Publishers, New York) 257-280 (1986).
5. M. Gomi, T. Okazaki, and M. Abe, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-23, 2967 (1987).
6. K. Matsumoto, K. Yamaguchi, A. Ueno, and T. Fujii, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **14**, 247 (1990).
7. P. Hansen and J.P. Krumme, "Thin Solid Film", **114**, 69 (1984).
8. M. Gomi, T. Tanida, and M. Abe, *J. Appl. Phys.*, **57**, 3888 (1985).
9. G. Menzer : *Die Kristallstruktur der Granate*, Centralbl. Min [A] 344, (1925).
10. M.A. Gilleo and S. Geller, *Phys. Rev.* **110**, 73 (1958)
11. W.R. Holmquiat, C.F. Kooi, R.W. Moss, "Reaction kinetics of polycrystalline yttrium iron garnet", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 194 (1961).
12. Y.Y. Song *et al*, "The effect of Bi₂O₃ additon on the microstructure and magnetic properties of YIG", *J. Magn. Mater.*, **177-181**, 257-258 (1998).
13. R.J. Yang, T.B.Wu, I.N.Lin, "Densification and microstructure developement in the reaction sintering process of yttrium iron garnet", *J. Mater. Sci.*, **25**, 3566-3572 (1990).
14. Dr. Gerhard Winkler, "Vieweg Tracts in pure and applied physics" volume 5. magnetic garnet. Friedr Vieweg & Sohn Braunschweig/Wiesbaden, **34**, 48 (1981).
15. Cullity, "자성재료학", 반도출판사, 508-510 (1996).