

서큘레이터용 YIG 페라이트의 첨가제에 따른 마이크로파 특성

윤휘영, 윤종남*, 김정식
서울시립대학교 재료공학과, *전자부품연구원

The Study on the Additive Effects on the Microwave Characteristics of YIG ferrites for Circulator

Whi-Young Yoon, Jong-Nam Yoon*, and Jung-Sik Kim
Department of Materials Science & Engineering, The University of Seoul, Seoul
*Korea Electronic Technology Institute

Abstract

본 연구에서는 소결온도와 치환원소에 따른 서큘레이터/아이솔레이터용 YIG 페라이트의 미세구조와 전자기적 특성을 고찰하고자 하였다. Ca, V, In을 치환시킨 YIG 페라이트를 분무건조기를 사용하여 준구형 과립상태로 만들고, 일반적인 세라믹 제조 공정에 따라 1250°C, 1275°C, 1300°C, 1325°C에서 각각 소결하였다. 제조된 YIG 페라이트에 대한 기본 물성과 자기 특성을 밀도측정기, XRD, SEM, VSM, FMR(Ferromagnetic Resonance) 등을 이용하여 측정 분석하였다. Y1.6Ca1.4Fe4V0.7In0.3O12 조성의 YIG 페라이트에 대한 전자기적 특성 측정 결과 1300°C에서 소결한 YIG 페라이트가 높은 포화자화($4\pi M_s$) 값과 낮은 자기공명반치폭(ΔH)을 지닌 우수한 전자기적 특성을 나타내었다.

1. Introduction

가네트 페라이트(Garnet ferrites)를 이용한 마이크로파 부품은 마이크로파 통신, 이동통신, 위성 방송 등의 정보산업과 각종 계측기기 등에 매우 중요한 부품으로서 널리 사용되고 있다. 특히 최근 들어 이동통신 산업의 발달로 무선통신의 핵심부품인 서큘레이터/아이솔레이터(Circulator/Isolator)의 고급화, 소형화 및 다양화를 위한 연구 개발이 활성화되면서 가네트 페라이트에 대한 관심이 확대되고 있다.

가네트 페라이트의 결정구조는 $R_3Fe_5O_{12}$ 의 화학식으로 표시되며, R은 Y 또는 Gd 등의 희토류 원소이다. 가네트 페라이트는 1952년 C.L.Hogan¹⁾이 10 GHz대에서의 자이로 자기공명을 발표하고, 1956년 Bertaut와 Forrat²⁾에 의해 magnetic garnet이 발견된 이래 마이크로파 부품에 적용시키고자 많은 연구개발이 진행되었다. YIG는 마이크로파용 자성 재료중 손실이 가장 작은 재료로 YIG 단결정의 경우 ΔH 는 40 A/m(≈ 0.5 Oe)이다. 이처럼 자기 손실이 낮은 이유는 가네트 구조를 구성하는 모든 부격자점들이 양이온으로 채워져 있고, 이온의 배치가 공간적으로 비교적 균일하기 때문에 결정 자기 이방성이 작아져 자기모멘트가 이방성 에너지에 구속되지 않고 세차운동을 하기 때문에 자기손실이 작아지게 된다.

본 연구에서는 Ca, In, V을 치환 원소로 사용한 YIG 페라이트 분말을 분무건조기로 준구형 과립으로 만들어 일반적인 세라믹 제조 공정 방법에 따라 제조하였고, 소결온도와 치환원소의 조성비에 따른 YIG 페라이트의 미세구조와 전자기적 특성 변화를 조사하였다.

2. Experimental

Y₂O₃(99.9%, Johnson Matthey Co.), Fe₂O₃(99.95%, Johnson Matthey Co.), CaCO₃ (99%, Johnson Matthey Co.), V₂O₅ (99.8% Johnson Matthey Co.), In₂O₃ (99.9% Johnson Matthey Co.)를 원료로 사용하여 일반적인 세라믹 공정에 따라 YIG 페라이트 시편을 제조하였다. 원료를 정확

한 비율로 칭량한 후, 에탄올에 습식 혼합하여 24시간 동안 불밀링 하였고, 1170°C에서 10시간 동안 하소시켰다. 하소된 YIG 분말을 준구형의 과립으로 만들기 위하여 결합제(PVA+PEG)와 함께 증류수에 혼합하여 spray dry 용 slurry를 만들었고, nozzle atomizer type의 spray dryer(Buchi사 Mini Spray Dryer B-190)를 사용하여 약 5 ~ 20 μm 정도 크기의 준구형 과립 분말을 얻었다. 준구형 과립 분말을 원통형 몰드에 넣고 약 40 MPa의 압력을 가하여 직경 6 mm, 두께 약 0.5 mm의 디스크 형태로 성형하였고, 각각 1250°C, 1275°C, 1300°C, 1325°C에서 4시간 동안 소결하였다.

Ca, V, In의 치환에 따른 가네트의 일반 조성식은 $\text{Y}_{3-2x}\text{Ca}_{2x}\text{Fe}_{5-x-y}\text{V}_x\text{In}_y\text{O}_{12}$ 으로 표시될 수 있다. $x=0.7$ 로 고정시키고 In의 치환량을 $y=0.1\sim 0.5$ 까지 변화시켜, 위와 동일한 방법으로 성형체를 제조하여 1300°C에서 4시간 동안 소결하여 YIG 가네트의 자기적 특성 변화를 관찰하였다. 소결시편은 아르키메데스법을 이용하여 부피 밀도를 구하였고, X-선 회절 분석(Zeifert 3000 diffractometer)을 통하여 결정상을 조사하였으며, 주사전자 현미경(JEOL JSM-5800)을 통하여 YIG 페라이트의 미세 구조를 관찰하였다. VSM을 이용하여 포화자화($4\pi\text{Ms}$)값을 측정하였고, FMR(Ferromagnetic Resonance) 실험을 통하여 자기공명반치폭(ΔH)을 측정하였다.

3. Results and discussion

소결 온도에 따른 $\text{Y}_{1.6}\text{Ca}_{1.4}\text{Fe}_4\text{V}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{12}$ 조성의 소결체의 밀도를 Fig. 1에 나타내었다. 소결 온도가 높아짐에 따라 밀도도 증가하여 1300°C에서 소결한 시편이 4.34 g/cm^3 을 나타내었다. 그러나 이는 이론 밀도(5.17 g/cm^3)의 84%로, 순수한 YIG에 비해 다소 낮은 밀도를 나타냈다. 1325°C 소결 시편은 1300°C 소결 시편보다 다소 낮은 밀도값을 나타내었다. SEM을 통하여 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 2와 Fig.3에 나타내었다. 1300°C 소결시편은 결정립이 약 2~5 μm 로 기공이 거의 관찰되지 않은 반면, 1325°C 소결시편은 일부 결정립의 조대화 현상이 나타났고 오히려 더 많은 기공들이 관찰되었으며, 이는 소결밀도의 감소와 일치하였다.

Fig. 4에 소결 온도에 따른 $\text{Y}_{1.6}\text{Ca}_{1.4}\text{Fe}_4\text{V}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{12}$ 조성의 가네트에 대한 X선-회절 결과를 나타내었다. X-선 회절 spectra로부터 각각의 온도에서 소결된 시편은 전형적인 YIG의 X선 회절패턴과 잘 일치함을 알 수 있었으며, 온도변화에 따라 결정구조의 변화는 거의 없다. Fig. 5에 소결 온도에 따른 YIG의 포화 자화($4\pi\text{Ms}$) 값과 보자력(H_c) 값을 나타내었다. 소결 온도가 상승함에 따라 보자력이 감소하고 포화 자화값은 증가하여 1300°C에서 667 Gauss를 나타내었다. 이는 소결 온도 증가에 따른 결정립의 성장 및 치밀화 증가에 따라 자화 기구중 domain 벽 이동이 용이하게 되어 보자력이 감소하고 포화 자화값이 증가하게 되는 것으로 생각된다. 1325°C 소결 시편은 포화 자화값이 625 Gauss로, 1300°C 소결 시편에 비해 약간 떨어지는 특성을 보였다. 강자성 공명 실험(FMR)을 통해 소결 온도에 따른 YIG의 자기 공명 반치폭(ΔH)의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 가장 밀도가 높고 치밀화된 1300°C 소결 시편이 100 Oe로 가장 낮은 값을 보였지만 순수한 YIG에 비해 다소 높은 값을 나타냈다. 이는 시편의 구형 가공시 발행한 오차와 순수한 YIG에 비해 상대적으로 낮은 밀도 때문인 것으로 생각된다.

In의 치환량을 0.1 mol부터 0.5 mol까지 치환시켜 1300°C에서 소결시킨 결과 In의 치환량이 증가함에 따라 밀도는 점차 감소하였다. 이는 녹는점이 낮은 In의 첨가에 의한 영향으로 사료되며, In의 치환량이 증가함에 따라 고밀도의 YIG상을 얻기 어렵다는 것을 알 수 있다.¹⁾ In 치환량에 따른 YIG의 X-ray 회절 그래프를 Fig. 7에 나타내었다. In을 0.1 mol부터 0.5mol까지 치환시킨 시편은 모두 YIG의 X선 회절패턴과 잘 일치하고 있으나, 0.5 mol을 치환시킨 시편에서는 YFeO_3 가 제2차상으로 나타나는 것이 관찰되었다. 많은 양의 In이 치환됨에 따라 상분리 현상이 일어남을 알 수 있다. In 치환량이 0.1 mol일 때 포화 자화($4\pi\text{Ms}$)값은 680 Gauss를 나타냈고, In의 치환량이 증가할수록 포화 자화값은 점차 감소하였다. 이는 비자성 이온인 In^{3+} 이온이 팔면체 자리에 치환되어³⁾ In의 치환량이 증가할수록 팔면체 자리와 사면체 자리의 초교환 상호작용이 감소하게 되고, 그 결과 자기 모멘트 값이 감소하게 되어 포화 자화값은 감소하는 것으로 생각된다. 0.5

mol 치환된 시편의 경우 포화 자화값은 608 Gauss로 급격하게 감소하였고, 이는 상대적으로 많은 In의 치환량과 상분리 현상에 의해 발생된 제2상의 영향인 것으로 사료된다.

자기 공명 반치폭(ΔH) 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다. In의 치환량이 증가할수록 ΔH 값은 감소하여 0.3 mol 일 때 가장 낮은 값인 100 Oe를 나타냈지만, 치환량이 더 증가함에 따라 ΔH 값은 오히려 증가하였다. In^{3+} 이온은 반경이 0.8 Å으로 팔면체 자리의 Fe^{3+} 이온과 치환되어 이방성에 의한 자기 공명 선폭을 작게 하는 것으로 알려져 있으나, In의 치환량이 많아지면서 밀도의 감소와 기공률의 증가로 인해 ΔH 값은 오히려 감소하는 것으로 사료된다.

4. Conculsion

Ca, In, V을 치환원소로 하는 서클레이터/아이솔레이터용 YIG 페라이트를 제조하여 소결온도와 치환원소의 치환량에 따른 미세구조와 자기적 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\text{Y}_{1.6}\text{Ca}_{1.4}\text{Fe}_4\text{V}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{12}$ 조성의 YIG 페라이트를 소결온도를 달리하여 실험한 결과, 1300°C에서 소결된 YIG 페라이트가 가장 높은 밀도를 보였고, 자기적 특성 역시 가장 우수하였다.
2. In의 치환량을 변화시켜 1300°C에서 소결한 $\text{Y}_{1.6}\text{Ca}_{1.4}\text{Fe}_{4.3-y}\text{V}_{0.7}\text{In}_y\text{O}_{12}$ 시편의 경우, In이 0.1 mol 치환된 YIG 페라이트가 가장 높은 밀도와 높은 포화 자화($4\pi M_s$) 값을 보였으나, 자기 공명 반치폭(ΔH)은 In이 0.3 mol 치환된 YIG 페라이트가 가장 낮은 값을 나타내었다.
3. 서클레이터/아이솔레이터 부품용 YIG 가네트는 가장 치밀화되고 높은 밀도를 가지는 온도에서 소결되어야 자기적 특성이 우수함을 알 수 있었다. 또한 YIG 가네트에 다른 원소를 치환하여 실험한 결과, In이 약 0.3 mol 치환되었을 때 가장 우수한 자기적 특성을 가짐을 알 수 있었다.

References

1. C. L. Hogan, "The ferromagnetic Faraday effect at microwave frequencies and its applications." *Bell Syst. Tech. J.*, **31**, 1-31 (1952)
2. F. Bertaut, F. Forrat, "Structure des ferrites ferrimagnetiques des terres rares", *Compt. Rend.*, **242**, 382 (1956).
3. S. Geller, M. A. Gilleo, "Structure and ferromagnetism of yttrium and rare earth iron garnets", *Bell Syst. Tech. J.*, **43**, 565 (1964)
3. S. Geller, M. A. Gilleo, "Structure and ferromagnetism of yttrium and rare earth iron garnets", *Acta Cryst.*, **10**[3], 239 (1957)

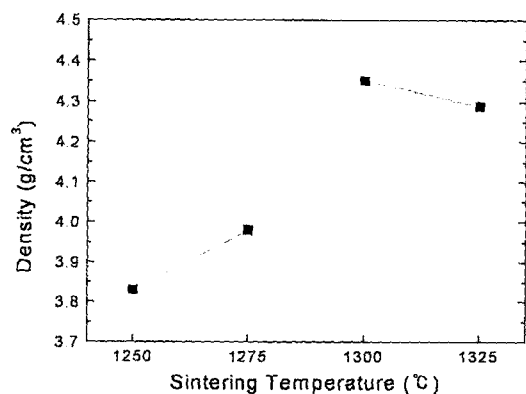


Fig. 1. Densities of YIG ferrites sintered at various temperatures.

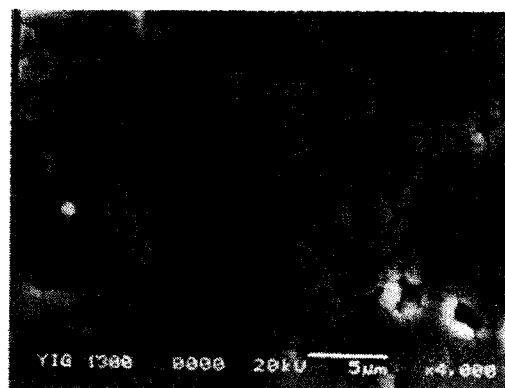


Fig. 2. SEM micrograph of YIG ferrite sintered at 1300°C.

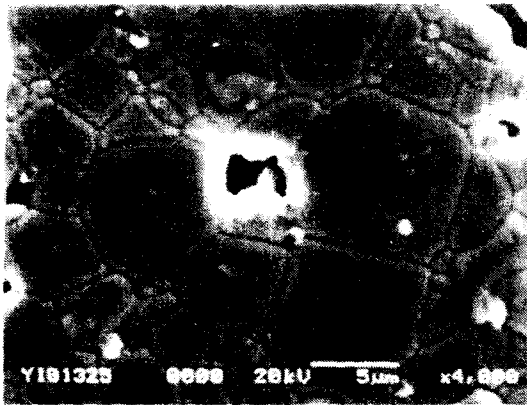


Fig. 3. SEM micrograph of YIG ferrite sintered at 1325°C.

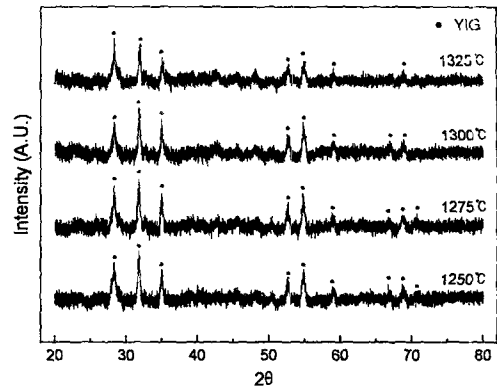


Fig. 4. X-ray diffracton patterns of YIG ferrites sinterd at various temperatures.

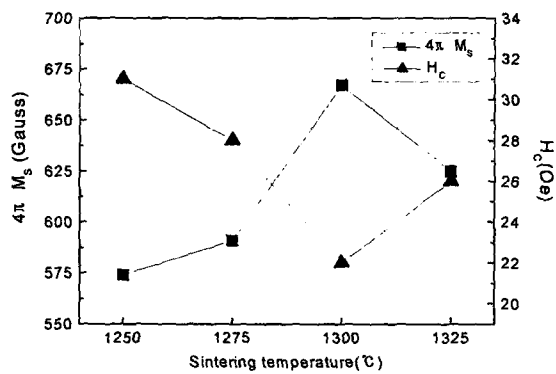


Fig. 5. Magnetic properties of YIG ferrites sintered at various tempertures.

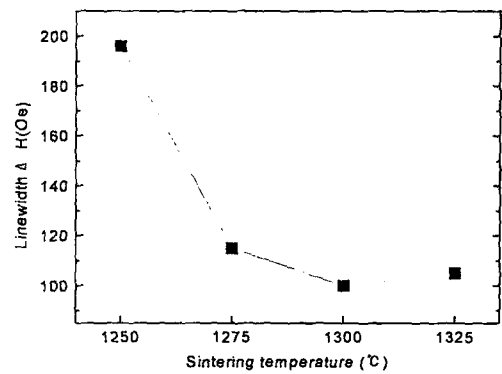


Fig. 6. Ferromagnetic resonance line widths of YIG ferrites sintered at various temperatures.

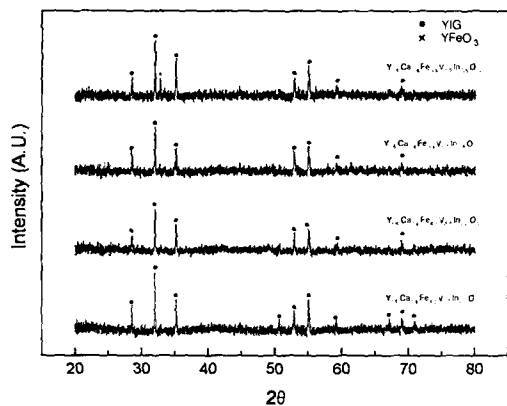


Fig. 7. X-ray diffracton patterns of YIG ferrites with In content.

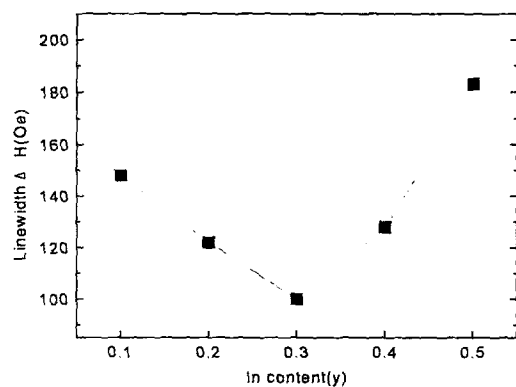


Fig. 8. Ferromagnetic resonance line widths of YIG ferrites with In content.