습식합성법을 이용한 YIG-ferrites의 제조공정과 마이크로파 특성 연구

양승진, 윤종남*, 김정식
서울시립대학교 신소재공학과, *전자부품연구원

(The Study on the Fabrication Process and the Microwave Characteristics of YIG ferrites by Using Wet Processing)

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

Abstract

본 연구에서는 아이솔레이터(Isolator)의 핵심소재로 사용되는 YIG-ferrites를 수열합성법에 의해 초미세 분말로 합성하고, 합성된 분말을 원료로 사용하여 제조 공정된 YIG-ferrites 소결체의 미세구조와 전자기적 특성에 관하여 고찰하였다. 수열합성법(Hydrothermal synthesis method)으로 YIG[$Y_3Fe_5O_{12}$] 분말을 먼저 합성하고 Ca, V, In, Al 등을 첨가시킴으로서 $Y_{2.1}Ca_{0.9}Y_{4.4}V_{0.5}In_{0.05}Al_{0.05}O_{12}$의 조성을 지닌 시편을 제조하였다. 초기열처리는 300℃에서 900℃의 온도 범위에서 150℃간격으로 진행하였다. 그 결과 750℃로 초기열처리 하였을 경우 단일 YIG peak가 나타남을 알 수 있었다. 수열합성법으로 제조된 YIG 소결시편의 전자기적 특성은 일반 시약급원료를 사용하여 제조된 소결시편과 비교하여 마이크로파 특성을 평가하였다. 그 밖에 YIG-ferrites의 결정성, 미세구조, 자기적 특성, 마이크로파 특성을 XRD, SEM, VSM, Network Analyzer를 이용하여 고찰하였다.

1. Introduction

산화물계 페리자성체인 Yttrium Iron Garnet [$Y_3Fe_5O_{12}$]는 마이크로파 영역에서 우수한 자기적 성질을 가지므로 이동통신용 부품, 위성방송용 부품, 비가역소자, 레이더등의 핵심 소재로서 널리 이용되고 있다.[1~4] 가네트 페라이트의 결정구조는 $R_3Fe_5O_{12}$의 화학식으로 표시되며, R은 Y 또는 Gd 등의 희토류 원소이다. 가네트 페라이트는 1952년 C.L.Hogan[5]이 10 GHz대에서의 자이로 자기공명을 발표하고, 1956년 Bertaut와 Forrat[6]에 의해 가네트 자성재료가 발견된 이래 마이크로파 부품에 적용시키고자 많은 연구개발이 진행되었다. YIG는 마이크로파용 자성 재료중 손실이 가장 작은 재료로 YIG 단결정의 경우 ΔH는 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 YIG 소결체의 전자기적 특성 및 마이크로파 특성을 향상시키기 위해 습식합성법인 수열합성법을 이용하여 초미세 YIG-ferrites 분말을 합성하였다.

2. Experimantal

본 연구에서는 수열합성법으로 합성된 초미세 YIG-ferrite 분말과, 일반 시약급 원료를

사용하여 각각 YIG-ferrite 소결체를 제조하였다. Ca, V, In, Al의 치환에 따른 가네트 조성식은 $Y_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-y-z-w}V_yIn_zAl_wO_{12}$으로 나타내어지며, x=0.45, y=0.5, z=0.05, w=0.05으로 치환시켜 $Y_{2.1}Ca_{0.9}Fe_{4.4}V_{0.5}In_{0.05}Al_{0.05}O_{12}$시편을 제조하였다.

수열합성법의 출발원료로서 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(98%$_{min}$ Showa Chemicals Co.), $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(99.9% Acros Organics.)를 사용하여 $Y_3Fe_5O_{12}$ 분말을 제조하였다. 증류수 100ml에 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$를 적정 몰비의 양으로 칭량하여 용해시키고, pH 9가 될 때까지 침전제로서 NH_4OH 수용액을 첨가하면서 교반을 한 후 stainless steel autoclave 반응기에 넣어 170℃(7.5MPa)에서 5시간 동안 수열반응 시켰다. 이 때 혼합용액은 지속적으로 교반기로 교반시켜 주었다. 수열 반응을 시킨 혼합용액은 Aspirator로 침전물을 증류수 및 에탄올로 여과·세척한 후, 60℃ 진공 건조기에서 24시간동안 건조시키고 분쇄하여 분말을 제조하였다. 얻어진 분말에 액상혼합법에 의해 $CaCO_3$, V_2O_5, Al_2O_3, In_2O_3를 적정 몰비의 양으로 첨가시켰으며 spray dryer를 이용하여 성형에 용이한 과립화된 분말을 얻었다. 그리고 성형 후 1300℃~1400℃에서 6시간 소결하였다. 그 밖에 XRD, VSM, SEM 등을 사용하여 YIG 시편의 결정, 미세구조, 전자기적 특성 등을 고찰하였다. 또한 마이크로파 특성을 측정하기 위해 Network Analyzer(Adventest R3765CH)를 이용하였다.

3. Results and Discussion

시약급 원료를 사용하여 제조된 $Y_{2.1}Ca_{0.9}Fe_{4.4}V_{0.5}In_{0.05}Al_{0.05}O_{12}$ 시편의 소결온도별 밀도를 Fig. 1에 나타내었다. 1300~1370℃ 소결온도 영역에서 온도가 증가됨에 따라 밀도는 감소하였고, 평균적으로 밀도값은 이론밀도의 95%이상의 치밀화된 소결체를 얻을 수 있었다. SEM을 이용한 미세구조 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 사진에서 보여주는 듯이 기공들이 거의 존재하지 않았으며 1350℃ 소결시편의 경우 평균입경이 1~3㎛로 균일한 grain size를 나타내어 치밀화가 잘 이루어 졌음을 알 수 있다.

Fig. 3에서는 $Y_{2.1}Ca_{0.9}Fe_{4.4}V_{0.5}In_{0.05}Al_{0.05}O_{12}$ 시편에 대한 B-H loop 측정결과를 나타내었다. 포화자화($4\pi M_s$)값이 1097Gauss를 나타내었는데, 이는 소결밀도가 높아짐에 따라 치밀화가 진행되어 자구 벽 이동을 방해하고 내부자기소거효과(Internal demagnetizing effect)를 일으키는 기공등의 감소로 높은 자기적 특성을 나타내였다. Table. 1은 실제로 사용되고 있는 아이솔레이터(Isolator)와 동일한 조건으로 작동되도록 설계 제작된 테스트 지그와 Network Analyzer를 이용하여 측정한 삽입손실(insertion loss), isolation, VSWR/For, VSWR/Rev 값을 나타내었다. 소결온도가 1350℃일 때 가장 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 4에서는 수열합성법에 의해 얻어진 YIG 분말의 초기 열처리 온도별 X-선 회절 spectra를 나타내었다. 300℃, 450℃, 600℃로 열처리한 경우는 비정질 pattern이 나타나며 아직까지 결정화가 되지 않았음을 알 수 있었다. 750℃로 열처리한 경우 YIG 단일상 peak가 나타나며 900℃ 열처리한 경우 intensity가 크게 증가하는 것으로 보아, YIG 결정화가 크게 일어났음을 알 수 있다. Fig. 5는 300℃로 열처리한 분말을 PVA를 첨가하여 1350℃로 소결한 시편의 미세구조로서 치밀화가 잘 일어났음을 알 수 있었다. Fig. 6에서는 수열합성법에 의해 소결한 $Y_{2.1}Ca_{0.9}Fe_{4.4}V_{0.5}In_{0.05}Al_{0.05}O_{12}$ 시편의 B-H loop 특성 결과를 나타내었다. 시약급 원료로 소결된 YIG 시편에 비해 포화자화($4\pi Ms$)값이 다소 낮게 나타났다. 이는 결정입자의 크기 차이 때문인 것으로 판단된다.

4. conclusion

Ca, V, In, Al을 첨가원소로 하는 아이솔레이터용 YIG 페라이트를 시약급 원료와 수열

합성법으로 합성된 초미세 YIG 분말 원료를 각각 사용하여 제조하고, 이들 YIG 시편에 대해 전자기적 특성 및 마이크로파 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시약급 원료를 사용하여 제조된 $Y_{2.1}Ca_{0.9}Fe_{4.4}V_{0.5}In_{0.05}Al_{0.05}O_{12}$ 시편의 경우 높은 밀도 값과 균일한 미세구조를 가졌으며, 포화자화($4\pi M_s$) 값이 1097gauss로서 높은 값을 나타내었다.

2. 시약급 원료를 사용하여 제조된 $Y_{2.1}Ca_{0.9}Fe_{4.4}V_{0.5}In_{0.05}Al_{0.05}O_{12}$ YIG 페라이트 소결시편의 고주파 특성을 network analyzer를 이용하여 측정한 결과, 소결 온도가 1350℃일 때 가장 우수한 마이크로파 특성을 나타내었다.

3. 습식법으로 합성된 초미세 YIG 분말 원료를 사용하여 제조된 $Y_{2.1}Ca_{0.9}Fe_{4.4}V_{0.5}In_{0.05}Al_{0.05}O_{12}$ 시편의 경우 700℃로 초기 열처리하였을 때 YIG 단일상이 나타났으며. 저온 소결이 가능하고, 우수한 마이크로파 특성을 구현할 수 있을 것으로 기대된다.(이에 대한 추후 실험이 진행 중임)

Acknowledgement

본 연구는 전자부품연구원 2001년도 전자부품기반기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

Reference

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. by Wohlfarth, 257-280 (1986)
5. C. L. Hogan, "The ferromagnetic Faraday effect at microwave frequencies and its applications." *Bell Syst. Tech. J.*, **31**, 1-31 (1952)
6.F. Bertaut, F. Forrat, "Structure des ferrites ferrimagnetiques des terres rares", *Compt. Rend.*, **242**, 382 (1956).
garnets", *Bell Syst. Tech. J.*, **43**, 565 (1964)

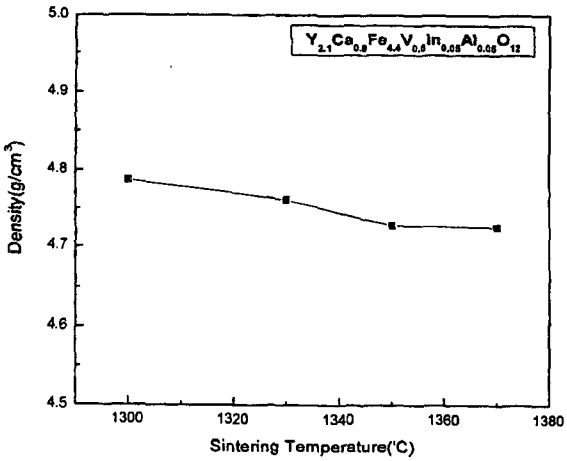

Fig. 1 Densities of YIG ferrites sintered at various temperature.

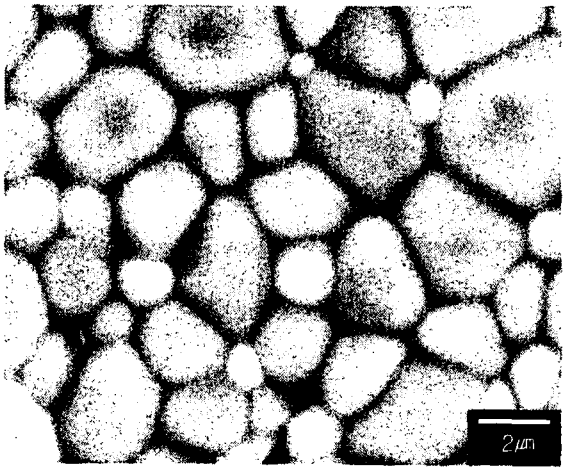

Fig. 2 SEM micrograph of YIG ferrite sintered at 1350℃($Y_{2.1}Ca_{0.9}Fe_{4.4}V_{0.5}In_{0.05}Al_{0.05}O_{12}$)

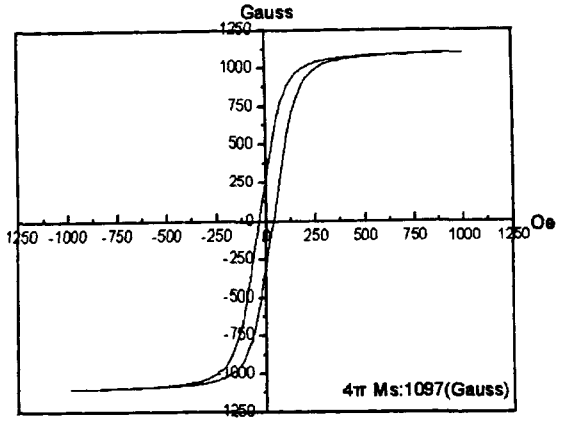

Fig. 3 Hysterisis loop of YIG-ferrites sintered at 1350℃ (Dry method)

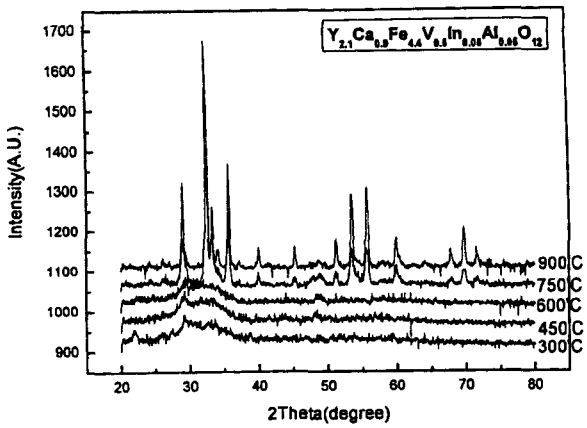

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of YIG-ferrites with the initial annealing temperature.

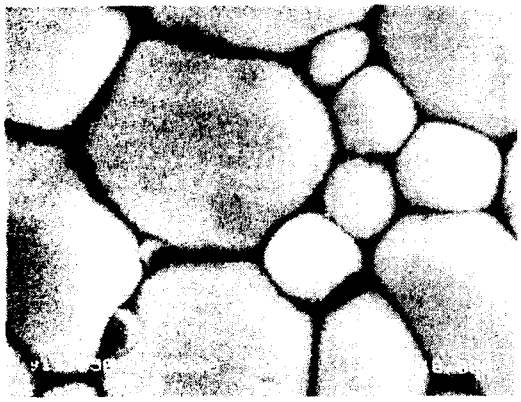

Fig. 5 SEM micrograph of YIG ferrite sintered at 1350℃
($Y_{2.1}Ca_{0.9}Fe_{4.4}V_{0.5}In_{0.05}Al_{0.05}O_{12}$)

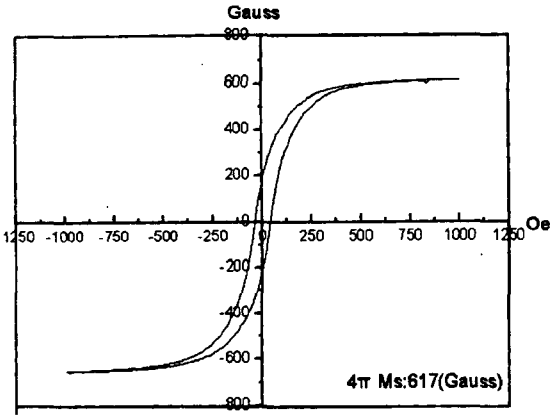

Fig. 6 Hysterisis loop of YIG-ferrites sintered at 1350℃(Hydrothermal synthesis method)

Table. 1 Microwave charateristics of YIG-ferrites sintered at various temperature.

	Insertion loss(dB) (1920~1980Mhz)	Isolation(dB)	VSWR/Forward (1920~1980Mhz)	VSWR/Reverse (1920~1980Mhz)
1300℃	1.30	17.6	1.58	1.88
1330℃	0.87	19.7	1.7	1.25
1350℃	**0.50**	**16.17**	**1.28**	**1.18**
1370℃	1.14	20.8	1.31	1.53