

침전법을 이용한 YAG 분말의 합성 및 소결

하성민 · 이재홍 · 박준영 · 심수만[†]

홍익대학교 재료공학부

(2003년 10월 17일 접수; 2004년 2월 2일 승인)

Preparation and Sintering of YAG Powder Prepared by Precipitation

Sung-Min Ha, Jae-Hong Lee, Joon-Young Park, and Soo-Man Sim[†]

School of Materials Science and Engineering, Hongik University, Chungnam 330-701, Korea

(Received October 17, 2003; Accepted February 2, 2004)

초 록

Al 및 Y 질산염 용액에 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3)을 침전제로 사용하여 YAG 분말을 합성하였다. 침전물을 attrition-milling한 결과, Y_2O_3 와 YAG 상이 생성되었으며, 분쇄한 침전물을 1100°C 에서 1시간 하소하여 결정상이 잘 발달된 YAG 단일상 분말을 얻을 수 있었다. 분말의 소결성은 소결조제 SiO_2 (500 ppm Si)의 첨가에 관계없이 매우 우수하였다. 모든 시편은 1300°C 에서 이미 70% 이상의 밀도로 소결되었으며, 1400°C 에서도 ~83%의 밀도를 나타내었다. SiO_2 로 도핑한 시편은 도핑하지 않은 시편 보다 치밀화가 약간 향상되었으며, 1600°C 에서 97%의 소결밀도가 얻어졌다.

ABSTRACT

Yttrium Aluminum Garnet (YAG) powders were synthesized by precipitation of solutions of Al and Y nitrates using ammonium hydrogen carbonate as a precipitant. Y_2O_3 and YAG phases were formed in the precipitates, which had been attrition-milled. Well-crystallized, phase-pure YAG powders were obtained after calcination of the milled precipitates at 1100°C for 1 h. The powders were found to exhibit an excellent sinterability regardless of the addition of SiO_2 (500 ppm Si) as a sintering aid. All samples already densified to relative densities greater than 70% at 1300°C and relative densities of ~83% at 1400°C . The samples doped with SiO_2 showed a little improvement in densification as compared with those for the undoped samples and resulted in a relative density of 97% at 1600°C .

Key words : YAG, Powder, Precipitation, Synthesis, Sinterability

1. 서 론

YAG (Yttrium Aluminum Garnet, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)는 입방정의 garnet 결정구조를 지니는 화합물로서 독특한 광학적, 기계적 성질로 많은 응용분야에서 관심을 받는 재료이다. YAG 단결정은 고체 레이저 발진재료로서 널리 사용되고 있으며, 희토류 원소로 도핑한 YAG 분말은 고에너지의 전자빔에 열안정성과 휘도가 우수하기 때문에 디스플레이 이용 형광체로 각광을 받고 있다.¹⁻³⁾ 또한, YAG의 크릴 저항이 산화물 중에서 가장 우수한 것으로 알려짐에 따라 YAG를 다양한 복합재료의 형태로 제조하여 이를 고온의 산화분위기에서 사용할 수 있는 구조재료로 이용하려는 연구가 이루어지고 있다.^{4,5)} 한편, 다결정 투명 YAG를 제조하여 단결정 YAG를 대체하는 연구도 진행되고

있다.

산화물 혼합법으로 단일상의 YAG 분말과 고밀도의 YAG 소결체를 얻으려면 Al_2O_3 과 Y_2O_3 산화물간의 고상반응이 매우 느리고 YAG의 치밀화도 어렵기 때문에 1600°C 이상의 온도와 장시간의 소결이 필요하며 SiO_2 와 MgO 와 같은 소결조제를 사용해야 한다. 온도가 충분히 높지 않으면 YAG 단일상을 얻을 수 없고 중간화합물인 YAP (Yttrium Aluminum Perovskite, YAlO_3), YAM (Yttrium Aluminum Monoclinic, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) 또는 Al_2O_3 가 YAG와 함께 나타난다.^{1,6)} Ikesue 등⁶⁾은 산화물 혼합법으로 YAG를 제조할 때 YAG가 1500°C 에서 YAP과 함께 생성되기 시작하고 1700°C 에서 단일상으로 된다고 하였다. 또한, 이들은 1750°C 에서 20시간동안 진공 소결하여 단결정과 비슷한 광특성을 지닌 투명 YAG를 제조할 수 있었다고 하였다.⁷⁾ 그러므로 보다 낮은 소결온도와 짧은 소결시간으로 고밀도와 투명성을 얻으려면 반응성이 우수하며 응집체가 없고 미세한 YAG 단일상 분말이 필수적이다.

단일상 YAG 분말을 제조하기 위하여 많은 연구자들

[†]Corresponding author : Soo-Man Sim

E-mail : smsim@hongik.ac.kr

Tel : +82-41-860-2518 Fax : +82-41-860-6561

이 침전법,^{1,3,8-11)} 졸-겔법,¹²⁻¹⁵⁾ 분무열분해법,^{16,17)} 연소합성법¹⁸⁾ 등과 같은 화학적 합성법을 시도하였다. 그러나 대부분의 연구결과에서는 YAG 단일상이 직접 생성되지 않고 중간화합물이 나타나며 이들 상을 모두 YAG로 변화시키기 위해서는 여전히 1000°C 이상의 온도에서 장시간 가열이 요구되고 있다. 한편, 수화물 침전법과 졸-겔법을 사용하면 산화물 혼합법 보다 훨씬 낮은 온도에서 YAG 단일상의 분말을 얻을 수 있다. 그러나 미세한 겔 상태의 침전물을 건조하고 하소하는 과정에서 입자들 사이에 심한 응집이 일어나 분말의 성형성과 소결성이 저하되어 고밀도를 얻기가 어려워진다. Sim⁹⁾은 수화물을 침전시켜 YAG 분말을 합성하고 1700°C에서 4시간 소결하여 93%의 밀도를 얻었으며, 치밀화는 1500°C 이상의 온도에서 대부분 일어났다고 하였다. Keller 등¹⁵⁾은 알콕사이드를 가수분해시켜 얻은 분말로 1800°C에서 소결하여 96%의 밀도를 얻었다. De With와 van Dijk¹⁶⁾은 분무건조하여 만든 분말에 SiO₂ 또는 MgO를 도핑한 후 1850°C에서 소결하여 투명한 YAG 다결정을 얻었다고 보고하였다.

최근에는 Li 등^{10,11)}이 침전법에서 침전제로 사용되는 암모니아수 대신 탄산수소암모늄(Ammonium Hydrogen Carbonate, NH₄HCO₃) 용액을 사용하여 소결성이 우수한 YAG 단일상 분말을 ~1000°C에서 합성하고, 1700°C에서 소결조제를 첨가하지 않고도 투명한 YAG를 제조할 수 있었다고 하였다. 또한 분쇄 과정에서 일어나는 기계화학적 고상반응(mechanochemical solid-state reaction)을 이용하여 YAG 분말의 합성을 시도하였다. Zhang과 Saito¹⁹⁾는 boehmite(AlOOH)와 Y₂O₃ 분말을 planetary mill에서 분쇄하는 과정에서 기계화학적 고상반응에 의해 중간화합물인 hexagonal YAP과 YAG가 생성되었고 700°C에서 하소하여 YAG 단일상 분말을 얻었다고 하였다. 한편, Kong 등²⁰⁾은 Al₂O₃와 Y₂O₃ 산화물을 혼합하고 분쇄한 분말을 1000°C에서 하소하여 YAG 상을 얻었다. 이들은 분쇄에 의해 입자가 미세하게 됨으로써 분말의 반응성이 향상되었기 때문이라고 보고하였다.

본 연구에서는 Al, Y 질산염 수용액에 탄산수소암모늄(AHC)을 침전제로 사용하여 얻은 침전물을 분쇄하여 YAG 상형성 거동을 조사하였으며, 하소분말에 소결조제로 SiO₂ (500 ppm Si)를 도핑한 분말과 도핑하지 않은 분말에 대한 소결성을 평가하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 YAG 분말을 합성하고 소결체를 제조하는 공정을 나타낸다. 먼저 출발용액으로서 0.15 M Al(NO₃)₃·9H₂O(99%, Junsei)와 0.1 M Y(NO₃)₃·6H₂O(99.9%, Aldrich) 수용액을 각각 제조하고, 이 용액을 YAG 조성에 맞게 Y:Al=3:5의 몰비로 혼합하였다. 혼합용액을 1.5 M의 AHC

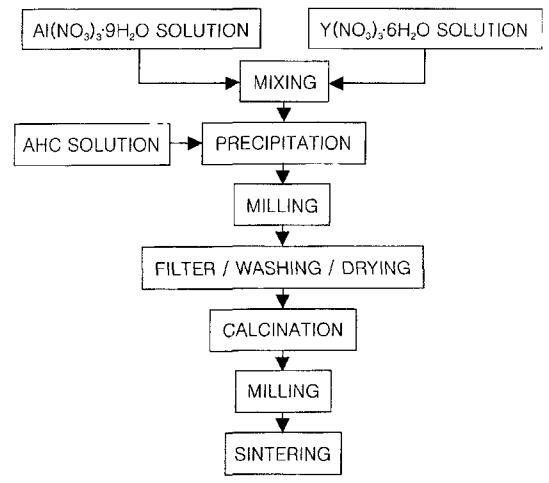


Fig. 1. Flow chart for fabrication of polycrystalline YAG.

(NH₄HCO₃, 99%, Junsei) 수용액에 천천히 주입하고 침전이 모두 일어나도록 교반을 계속하였다. 침전물을 고순도 알루미늄 불(99.9%, ϕ2 mm)로 2시간 동안 600 rpm에서 attrition milling한 후, filter press(YT30 142HW, Millipore)로 여과하고 에탄올(99.9%, Hayman)로 세척을 반복한 후 85°C에서 12시간 건조하였다.

건조한 침전물을 5°C/min의 승온속도로 1100°C에서 1시간 동안 하소하고, 2시간 동안 600 rpm에서 attrition milling하였다. 분쇄한 분말에 소결조제로서 SiO₂ 졸(입경 80 nm, 석경 AT silica sol)을 희석한 후 500 ppm Si이 되도록 분말에 첨가하고 유발에서 혼합하고 건조하여 소결에 사용하였다. 소결시편은 분말에 결합제(0.5 wt% polyvinyl butyral)를 첨가하고 50 MPa의 압력으로 일축 가압하여 직경 1 cm의 pellet 형태로 성형한 다음, 200 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(cold isostatic press)을 하였다. 소결은 시편을 600°C에서 4시간 가열하여 결합제를 제거하고 1300~1600°C의 온도에서 6시간 동안 상압에서 행하였다. 한편, 소결조제를 첨가하지 않은 시편도 위와 동일한 방법으로 성형하여 소결조제를 첨가한 시편과 함께 소결하였다.

분말의 열분해 거동은 TG/DTA(TG-DTA 2000, MAC Science)를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 공기 중에서 1200°C까지 열분석하여 조사하였다. 하소 과정에서의 YAG 상형성은 분말을 1100°C까지 1시간 하소하여 XRD(CuKα, M03XHF, MAC Science)로 조사하고, 소결시편에 대해서도 XRD로 상 분석을 행하였다.

분말의 입도는 레이저 회절 입도분석기(SALD-2001, Shimadzu)로 측정하였으며, 소결시편의 밀도(bulk density)는 Archimedes 법으로 측정하고 상대밀도는 YAG의 이론밀도(4.55 g/cm³)로부터 계산하였다. 분말의 형상과 소결시편의 미세구조는 SEM(JSM-5410, JEOL)으로 관찰하였으며, 소결시편은 3 μm과 1 μm diamond paste로 최종 연마하고 열에칭하였다. Al 및 Y 질산염 수용액의 농도는 ICP

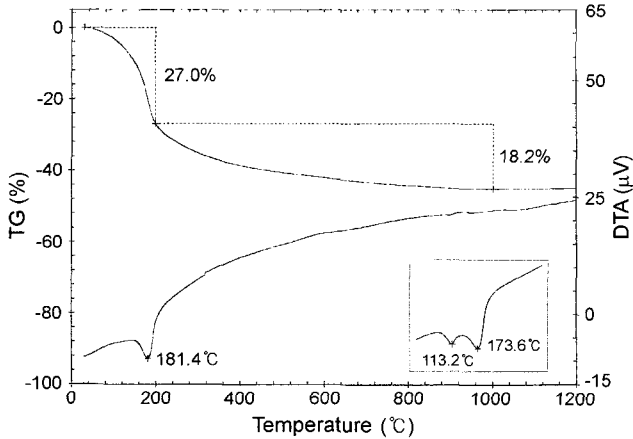


Fig. 2. TG/DTA curves of as-prepared powder at a heating rate of 5°C/min in air.

(Inductively Coupled Plasma)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 attrition milling한 침전물의 열분석 결과(TG/DTA)로서, 침전물의 열분해에 기인하는 흡열 peak가 181°C에서 나타나고 이로 인하여 ~200°C까지 27 wt%의 중량 감소가 급속히 일어났다. 침전물의 분해가 계속됨에 따라 중량감소도 ~800°C까지 완만하게 일어났으며, 전체 중량 감소는 45.2 wt%가 되었다.

침전물이 공침물이면 한 개의 흡열 peak가 나타난다고 알려져 있다. Li 등¹¹⁾은 125°C에서 흡열 peak를 관찰하고, 이 peak는 조성이 $\text{NH}_4\text{AlY}_{0.6}(\text{CO}_3)_{1.9}(\text{OH})_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ 인 공침물의 분해에 의한 것이라고 주장하였다. 그러나, Al과 Y 침전물이 혼합되어 있다면 흡열 peak는 따로 관찰된다. Al 질산염 수용액에서 Al^{3+} 는 AHC와 반응하여 ammonium aluminum carbonate hydroxide($\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$)로 침전되며,²¹⁾ Y 질산염 수용액의 경우 Y^{3+} 는 yttrium carbonate hydrate($\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=2\sim3$)로 침전되는 것으로 알려져 있다.²²⁾ Fig. 2에 삽입된 그림은 분쇄하기 전의 침전물에 대한 DTA 곡선으로서, Fig. 2와는 달리 두개의 흡열 peak가 113°C와 174°C에서 관찰되어 침전물에는 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 와 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 가 혼합되어 있는 것으로 보인다.

Fig. 2의 흡열 peak를 확인하기 위하여 분쇄한 침전물을 여러 온도에서 가열한 후 상분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 분쇄한 침전물(as-prepared)에는 Y_2O_3 와 YAG에 해당하는 회절 peak와 $15^\circ(2\theta)$ 근처에서 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 의 제일 강한 회절 면에 일치하는 peak가 함께 나타났다. 분쇄하지 않은 침전물에는 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (JCPDS Card No. 42-250)의 회절 peak들만이 나타났으며, 문헌에서 보고된 공침물과 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 에 해당하는 회절

peak들은 발견되지 않았다. $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 침전물은 Li 등¹⁰⁾에 의하면 ~185°C에서 강한 흡열반응을 수반하면서 분해한다고 하였다. 따라서, Fig. 3의 XRD pattern에서 보듯이 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 에 해당하는 회절 peak가 200°C에서 사라졌으므로 Fig. 2의 흡열 peak(181°C)는 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 의 분해에 기인한 것임을 알 수 있다.

침전물에서 나타난 Y_2O_3 와 YAG는 침전물을 2시간 동안 attrition milling하는 과정에서 형성된 것으로 보인다. Zhang과 Saito¹⁹⁾는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 가열시켜서 얻은 AlOOH 를 Y_2O_3 와 함께 분쇄한 결과, 기계화학적 고상반응에 의해 120분 후에 hexagonal YAP와 YAG가 형성되기 시작하였고 360분 후에는 모두 YAG가 되었다고 주장하였다. 그러므로 본 연구에서는 침전물의 분쇄과정에서 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 가 분해하여 생성된 Y_2O_3 가 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 의 일부가 분해하여 생성된 AlOOH 와 기계화학적 반응을 하여 YAG가 생성되는 것으로 추정할 수 있다.

YAG 상 형성에는 항상 중간화합물의 생성이 수반되며, 다음과 같은 일련의 반응에 의해 YAG 상이 형성된다.¹⁾ 먼저 YAG의 화학양론적 조성에 관계없이 Y이 풍부한 YAM 상이 900°C에서 나타나 Al_2O_3 와 공존하다가 Al_2O_3 와 계속 반응하여 1100°C에서 YAP이 형성된다. YAP은 1400°C 이상에서 Al_2O_3 과 반응하여 YAG로 변하는 것으로 알려져 있다. 각 상이 생성되는 온도는 분말의 입자

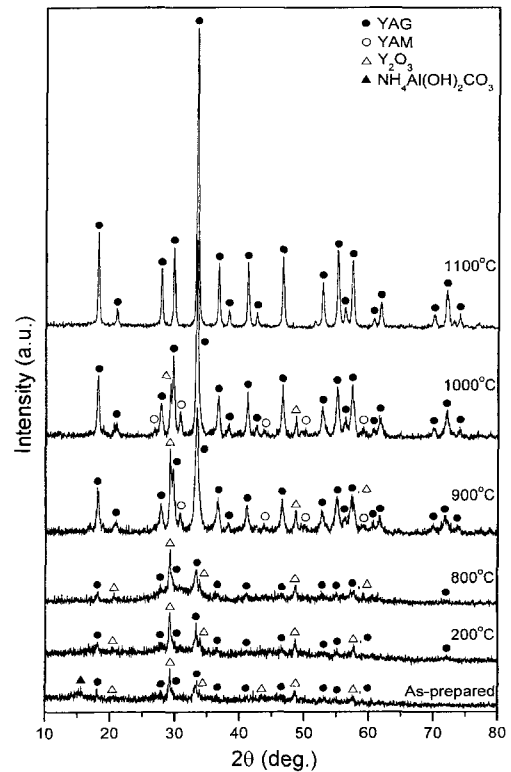


Fig. 3. XRD patterns of the powder heated at various temperatures for 1 h.

크기와 혼합도에 따라 달라진다.^{1,6,7)} 일반적으로 수화물 침전물은 산화물을 혼합할 경우보다 더 낮은 온도에서 YAG가 형성되며, 이 과정에서 중간화합물인 hexagonal YAP이 생성되기도 한다.^{9,12,13,17)}

본 연구에서의 YAG 상형성 거동은 1100°C까지 1시간 동안 하소한 분말의 XRD pattern(Fig. 3)에서 잘 나타나 있다. 침전물과 200°C에서 하소한 분말에서 나타난 Y₂O₃와 YAG는 800°C에서도 존재하고 있었다. 하소온도 900°C에서는 YAG가 계속 생성되어 회절 peak 강도가 증가하였으나, Y₂O₃는 아직 남아있고 미량의 YAM도 함께 나타났다. 이 Y₂O₃는 1000°C에서 대부분 사라진 반면에 YAM는 여전히 남아 있었다. 그러나 1100°C에서는 Y₂O₃와 YAM이 모두 사라지고 단일상의 YAG만이 존재하였으며, 회절 peak 강도로 보아 YAG 결정상이 매우 잘 발달되었다.

하소분말에서 나타난 YAM은 침전물의 열분해에서 생성된 Y₂O₃와 Al₂O₃가 반응하여 형성되었으며, 800°C 이상에서의 YAG는 이 YAM과 Al₂O₃가 반응하여 생성된 것으로 볼 수 있다. 하소한 분말에서는 hexagonal YAP이 전혀 관찰되지 않았는데, 이는 침전물이 Al, Y 침전물로 혼합되어 있어 공침물 보다 Al과 Y의 혼합도가 낮기 때문이다. 혼합도가 높은 공침물에서는 hexagonal YAP이 나타나는 반면에 혼합도가 낮은 침전물이나 산화물 혼합물에는 YAM이 생성되는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 따라서, 본 연구에서의 YAG 상형성은 AHC를 침전제로 사용하여 얻은 공침물과는 전혀 다른 거동을 나타내고 있다. Li 등^{10,11)}은 공침물을 하소하여 900°C에서 YAG와 소량의 hexagonal YAP이 나타나고, ~1000°C에서 모두 YAG로 변화했다고 보고하였다.

Fig. 4는 SiO₂가 도핑되지 않은 분말을 1400°C에서 6시간 소결한 시편의 XRD pattern으로 YAG 상외에 미량의 YAP이 관찰되었으며, 도핑한 시편도 동일한 XRD pattern을 나타내었다. YAP은 1100°C에서의 하소시간이 1시간으

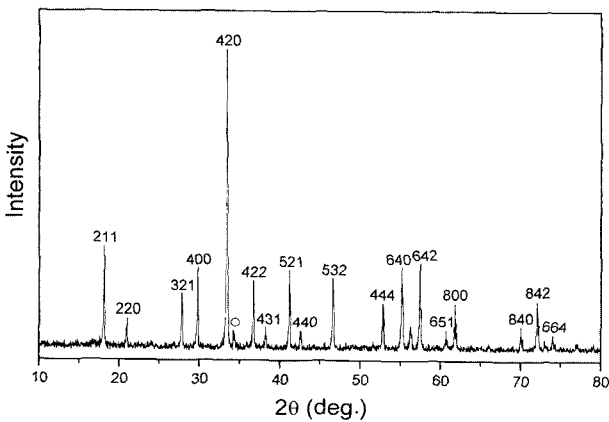


Fig. 4. XRD pattern of the sample sintered at 1400°C for 6 h (○: YAP).

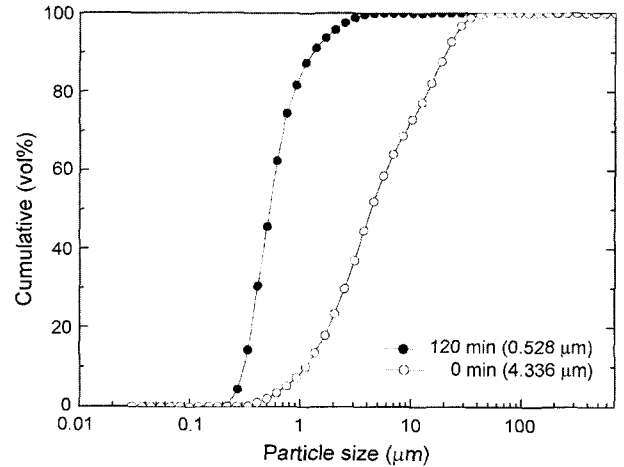


Fig. 5. Particle size distributions of the powders calcined and attrition-milled.

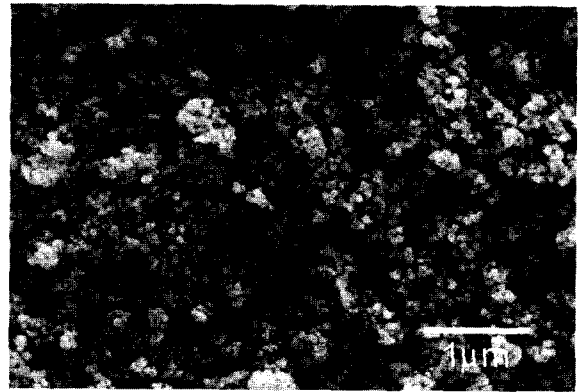


Fig. 6. SEM micrograph showing particle morphology of attrition-milled powder.

로 비교적 짧기 때문에 분말에 여전히 남아있는 Al₂O₃가 YAM과 반응하여 생성된 것으로 추측된다.

Fig. 5는 1100°C에서 1시간 하소하고 attrition milling한 분말의 입도 분포이다. 분쇄하기 전 분말은 평균 입경 4.34 μm으로 입자 크기는 0.3~13 μm인 비교적 넓은 입도 분포를 지니고 있었다. 이 분말을 2시간 분쇄한 결과, 분말의 평균 입경은 0.53 μm으로 감소하였고 입도 분포(0.2~4 μm)는 분쇄 전 보다 더 좁아졌다. Fig. 6의 SEM 사진은 분쇄한 분말의 슬러리를 침강시켜 얻은 것으로 비교적 작은 입자들만 보여주고 있다. 분쇄한 분말은 사진에서 보듯이 대체로 구상의 형태를 하고 있는 직경 ~0.1 μm 정도의 일차입자들이 낮은 하소온도에서도 입자 간 소결로 인하여 응집되어 있다. 입자들은 반응성이 크지만 하소 시간이 짧아서 강응집 입자의 형성이 최대한 억제되었기 때문에 응집입자들은 쉽게 분쇄되었음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 5에서와 같이 분말에는 15% 정도의 큰 입자(>~1 μm)들이 강하게 응집하여 분쇄가 되지 않고 남아있었다.

Fig. 7은 성형시편을 1300°C에서 1600°C까지 각각 6시

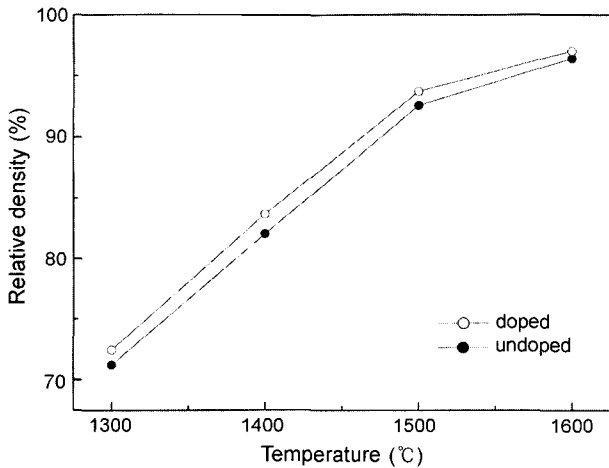


Fig. 7. Relative densities of the samples sintered at various temperatures for 6 h.

간 동안 상압소결한 시편의 상대밀도로서, SiO_2 (500 ppm Si)로 도핑한 시편의 밀도도 함께 나타내었다. SiO_2 로 도핑하거나 하지 않은 시편 모두 1300~1400°C에서 치밀화가 잘 일어났다. SiO_2 로 도핑한 시편의 소결밀도는 1300°C, 1400°C에서 크게 증가하여 각각 72.5%, 83.7%로 나타났다. 밀도 증가는 계속되어 1500°C에서 93.7%가 되었으며, 1600°C에서는 밀도 증가가 약간 줄어들어 97%가 되었다. SiO_2 로 도핑하지 않은 경우, 1300°C에서의 소결밀도 71.5%는 1600°C에서 96.4%로 증가하였으며, 도핑한 시편보다 소결밀도가 약간 낮았다.

YAG는 1300~1400°C에서는 치밀화가 거의 일어나지 않아 소결밀도는 ~70%가 되지 않으며 1500°C 이상이 되어야 치밀화가 진행되는 것으로 알려져 있다.^{6,7,9,16} 본 연구에서 합성한 분말은 SiO_2 의 도핑에 관계없이 소결성이 우수한 것으로 나타났다. 특히, 1300~1400°C 온도 범위에서는 다른 합성법으로 만든 분말보다 소결밀도가 더 높아 SiO_2 의 첨가에 관계없이 1300°C에서 이미 70% 이상의 밀도가 얻어졌으며, 1400°C에서도 ~83%의 밀도를 나타내었다.

구연산젤법으로 만든 분말의 소결밀도는 1300°C와 1400°C에서 각각 58.7%, 68.1%에 불과하였다.²³ Sim⁹은 질산염 수용액에 암모니아수로 침전시켜 만든 분말로부터 1400°C, 1500°C에서 각각 60%, 89%의 밀도를 얻었으며, Li 등¹¹도 같은 방법으로 만든 분말로부터 1500°C의 공기 분위기에서는 63%, 진공에서는 81.2%의 밀도를 얻었다고 보고하였다. 또한 Manalert와 Rahaman¹⁴은 졸-겔법으로 만든 분말로부터 1650°C에서 95%의 밀도를 얻었다고 발표하였다. 이와 같이 1300°C와 1500°C 사이에서 치밀화가 잘 되지 않는 것은 액상법으로 합성한 분말은 반응성이 크므로 YAG 단일상이 저온에서 형성될 수 있으나 하소 과정에서 분말의 응집이 심하게 일어나 성형성과 소결성

이 저하되기 때문이다. Li 등¹¹은 Y, Al 질산염 수용액에 AHC를 첨가하여 얻은 침전물로부터 단일상 YAG 분말을 합성하고, 소결조제를 첨가하지 않고 1500°C에서 2시간 진공소결하여 99.8%의 소결밀도를 얻었다고 하였다. 또한, 이들은 암모니아수를 사용한 경우 보다 AHC를 사용한 분말의 소결성이 훨씬 우수하다고 주장하였다.

소결조제로서 SiO_2 는 YAG의 치밀화를 향상시켜 이론 밀도에 가까운 소결밀도를 얻을 수 있으며, 입성장도 촉진시킨다고 알려져 있다.^{6,7,16} 또한, 비정상 입성장을 억제할 뿐만 아니라 입계에 이차상이 석출되는 것을 막아 미세구조를 향상시킨다고 보고되고 있다. Ikesue 등⁷은 Al_2O_3 , Y_2O_3 분말에 320 ppm의 Si를 도핑하고 1600°C에서 5시간 진공소결하여 98.2%의 소결밀도를 얻었으며, 1750°C에서 20시간 진공소결하여 투명 YAG를 제조하였다고 발표하였다. 그러나 1600°C 보다 낮은 온도에서 소결한 결과는 보고된 적이 없다. 본 연구에서는 Fig. 7에서와 같이 SiO_2 를 도핑한 시편의 소결밀도(97.3%)는 도핑하지 않은 시편(96.4%) 보다 약간 더 증가하였는데, 이는 분말 자체의 소결성이 우수하기 때문에 도핑 효과가 크게 나타나지 않는 것으로 간주된다.

Figs. 8과 9는 1400~1600°C에서 소결한 시편을 연마한 표면의 SEM 사진으로, Fig. 8은 SiO_2 로 도핑하지 않은 시편이며 Fig. 9는 도핑한 시편에 대한 것이다. 도핑하지 않은 시편에서는 Fig. 8(a)에서와 같이 1400°C에서 작은 입자들이 합체하여 큰 입자들이 형성되고 있는 것으로 보아 소결이 상당히 진행되었음을 보여주고 있다. 소결온도가 1500°C로 증가함에 따라 Fig. 8(b)에서처럼 결정립이 뚜렷이 드러났고, 기공의 부피는 1400°C에서 보다 감소하였으며 크기가 더 큰 기공들이 결정립 사이에 존재하고 있었다. 소결온도 1600°C에서는 치밀화와 입성장은 더욱 진행되어 Fig. 8(c)에서와 같이 1~3 μm 크기로 잘 발달된 결정립이 관찰되었으며, 약간의 기공들이 결정립의 접합부에 존재하였다. 결정립의 크기는 Li 등¹¹이 1500°C에서 2시간 진공소결하여 얻은 소결체의 결정립(~1.2 μm) 보다는 약간 크게 나타났다.

SiO_2 로 도핑한 경우, 1400°C와 1600°C에서 소결한 시편(Fig. 9(a)와 (c))은 도핑하지 않은 시편의 결정립과 기공의 크기가 비슷한 미세구조가 관찰되었다. 반면에, 1500°C에서는 도핑하지 않은 시편에 비하여 결정립은 크기가 약간 작고 모양도 비교적 균일하였으며, 기공의 크기도 더 작게 나타났다. 따라서 이들 시편의 미세구조로 보아 SiO_2 가 입성장을 촉진시키는 효과는 나타나지 않는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

Al 및 Y 질산염 수용액에 AHC를 침전제로 사용하여

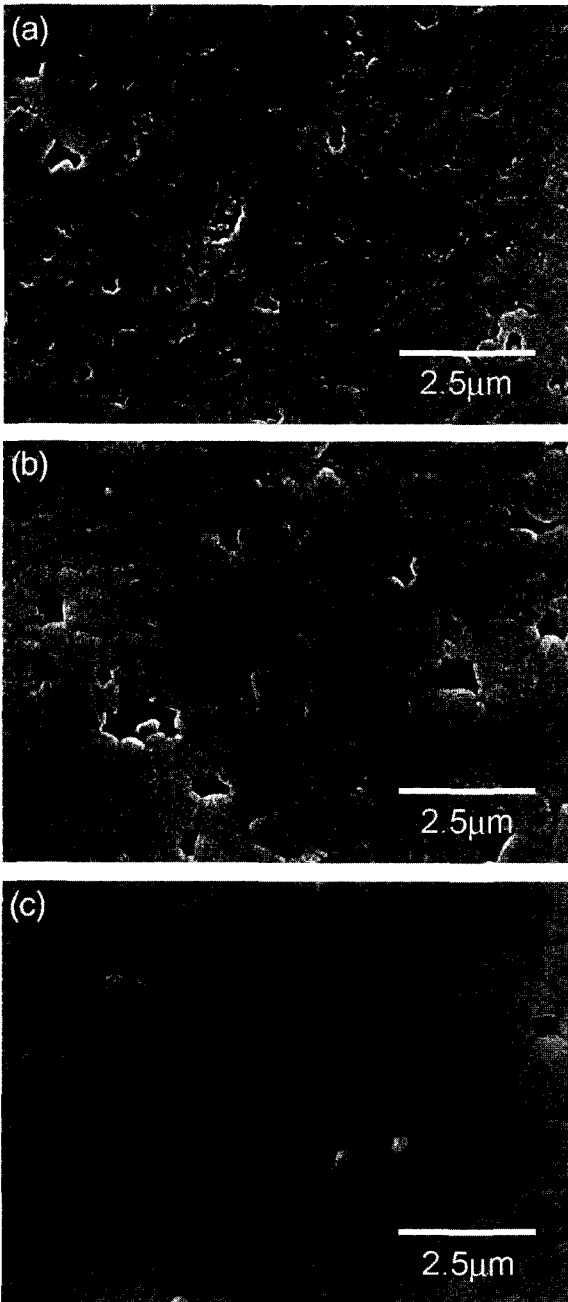


Fig. 8. SEM micrographs of the undoped samples : sintered at (a) 1400°C, (b) 1500°C, and (c) 1600°C.

얻은 침전물을 attrition milling한 결과, 침전물에는 분쇄 과정에서 일어난 침전물의 분해와 고상반응에 의해 생성된 Y_2O_3 , YAG 결정상이 나타났다. 분말에는 하소온도가 증가함에 따라서 YAM도 함께 생성되었으나, 1100°C에서 1시간 하소하여 결정상이 잘 발달된 YAG 단일상 분말을 얻을 수 있었다.

분말의 소결성은 우수하여 소결조제 SiO_2 (500 ppm Si)의 첨가에 관계없이 1300°C의 상압소결에서 치밀화가 잘 일어나서 이미 70% 이상의 소결밀도가 얻어졌으며, 1400°C

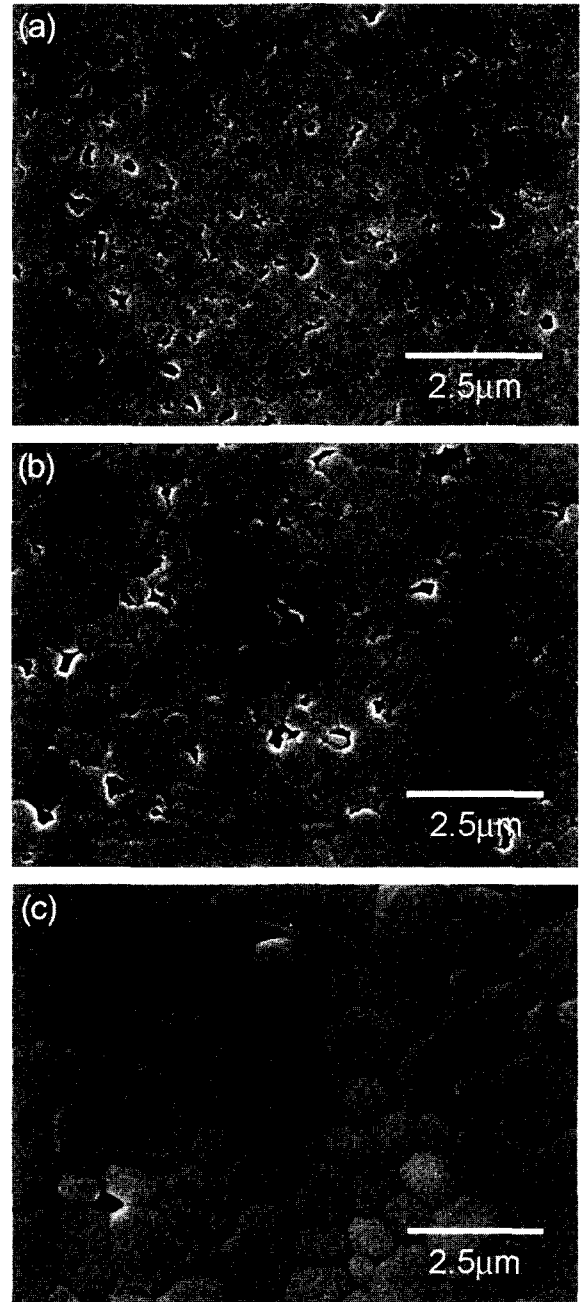


Fig. 9. SEM micrographs of the samples doped with SiO_2 : sintered at (a) 1400°C, (b) 1500°C, and (c) 1600°C.

에서도 ~83%의 소결밀도를 나타내었다. SiO_2 로 도핑한 시편의 소결밀도는 1500°C와 1600°C에서 각각 93.7%, 97%가 되었으며, 도핑하지 않은 시편은 이보다 밀도가 약간 낮았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2001-000-00826-0)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. M. Kinsman, J. McKittrick, E. Sluzky, and K. Hess, "Phase Development and Luminescence in Chromium-Doped Yttrium Aluminum Garnet (YAG:Cr) Phosphors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [11] 2866-72 (1994).
2. Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, S. B. Park, and K. Okuyama, "Photoluminescence Characteristics of YAG:Tb Phosphor Particles with Spherical Morphology and Non-Aggregation," *J. Phy. Chem. Solids*, **60** 1855-58 (1999).
3. I. Matsubara, M. Parathamam, S. W. Allison, M. R. Cates, D. L. Beshears, and D. E. Holocomb, "Preparation of Cr-Doped $Y_3Al_5O_{12}$ Phosphors by Heterogeneous Precipitation Methods and their Luminescent Properties," *Mat. Res. Bull.*, **35** 217-24 (2000).
4. G. S. Corman, "High-Temperature Creep of Some Single Crystal Oxides," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12** [9-10] 1745-66 (1991).
5. T. A. Parthasarathy, T. Mah, and K. Keller, "High-Temperature Deformation behavior of Polycrystalline Yttrium Aluminum Garnet (YAG)," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12** [9-10] 1767-73 (1991).
6. A. Ikesue, I. Furusato, and K. Kamata, "Fabrication of Polycrystalline Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [1] 225-28 (1995).
7. A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, and K. Yoshida, "Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [4] 1033-40 (1995).
8. P. Apte, H. Burke, and H. Pickup, "Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet by Reverse Strike Precipitation," *J. Mater. Res.*, **7** [3] 706-11 (1992).
9. S.-M. Sim, "Characterization of Spray-Dried Yttrium Aluminum Garnet Powder," *Kor. J. Ceramics*, **1** [1] 35-9 (1995).
10. J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, and T. Mori, "Low-Temperature Fabrication of Transparent Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Ceramics without Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [4] 961-63 (2000).
11. J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, and Y. Yajima, "Co-Precipitation Synthesis and Sintering of Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Powders: The Effect of Precipitant," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 2395-405 (2000).
12. S.-M. Sim, K. Keller, and T.-I. Mah, "Phase Formation in Yttrium Aluminum Garnet Powders Synthesized by Chemical Methods," *J. Mat. Sci.*, **35** 713-17 (2000).
13. T. Tachiwaki, M. Yoshinaka, K. Hirota, T. Ikegami, and O. Yamaguchi, "Novel Synthesis of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) Leading to Transparent Ceramics," *Solid State Comm.*, **119** 603-06 (2001).
14. R. Manalart and M. N. Rahaman, "Sol-Gel Processing and Sintering of Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Powders," *J. Mater. Sci.*, **31** 3453-58 (1996).
15. K. Keller, T. Mah, and T. Parthasarathy, "Processing and Mechanical Properties of Polycrystalline $Y_3Al_5O_{12}$," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11** 1122-33 (1990).
16. G. de With and H. J. A. van Dijk, "Translucent $Y_3Al_5O_{12}$ Ceramics," *Mater. Res. Bull.*, **19** 1669-74 (1984).
17. M. Nyman, J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, and T. T. Kodas, "Comparison of Solid-State and Spray-Pyrolysis Synthesis of Yttrium Aluminate Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [5] 1231-38 (1997).
18. S. Roy, L. Wang, W. Sigmund, and F. Aldinger, "Synthesis of YAG Phase by a Citrate Combustion Technique," *Mat. Lett.*, **39** 138-41 (1999).
19. Q. Zhang and F. Saito, "Mechanochemical Solid State Reaction of Yttrium Oxide with Alumina Leading to the Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet," *Powder Tech.*, **129** 86-91 (2003).
20. L. B. Kong, J. Ma, and H. Huang, "Low Temperature Formation of Yttrium Aluminum Garnet from Oxides via a High-Energy Ball Milling Process," *Mat. Lett.*, **56** 344-48 (2002).
21. K. Hayashi, S. Toyoda, H. Takebe, and K. Morinaga, "Phase Transformation of Alumina Derived from Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide (AACH)," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** [7] 550-55 (1991).
22. N. Saito, S. Matsuda, and T. Ikegami, "Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [8] 2023-28 (1998).
23. B.-J. Chung, J.-Y. Park, and S.-M. Sim, "Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet Powder by a Citrate Gel Method," *J. Ceram. Proc. Res.*, **4** [3] 145-50 (2003).