

## TbFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.0, 0.25)의 Compensation 효과 및 Mössbauer 분광학적 특성 연구

국민대학교 물리학과      금복연\*, 김삼진, 심인보, 김철성

### Compensation effect and Mössbauer studies of TbFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.0 and 0.25)

Kookmin Univ.      Bok Yeon Kum, Sam Jin Kim, In-Bo Shim, Chul Sung Kim

#### 1. 서    론

Rare-earth orthoferrite라고 불리는 뒤틀린 페롭스카이트 RFeO<sub>3</sub> (R=rare earth or Y, Bi)는 단위포내에 4개의 RFeO<sub>3</sub> 부격자가 존재하며 기울어진 반강자성 결합을 가지고 있다. Orthoferrite는 이들 내에서 일어나는 수많은 자기적인 상변화, rare-earth와 Fe 이온들간의 매우 다양한 상호작용으로 잘 알려져 있다. 이러한 독특한 자기적 성질때문에 그동안 많은 연구가 행하여져 왔다[1-4]. 대부분의 연구들은 기본 물질에 불순물을 첨가하여 물질의 물리적 성질변화를 관측함으로써, 특성기구를 규명하거나 응용 분야에서의 필요한 소재를 개발하는 방향으로 행하여져 왔다.

본 연구에서는 이러한 연구의 일환으로, orthorhombic 결정구조를 갖는 TbFeO<sub>3</sub>[4]에 Mn이 치환된 TbFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.0, 0.25)을 제조하여 결정학적 및 자기적 성질을 이용하여 연구하였다. 시료제조는 높은 열처리 온도와 열적 불안정성으로 인하여 가넷 구조 (Tb<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) 또는 스피넬 구조(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)의 혼상이 되기 쉬워 단일상의 제조가 어려운[2-3] 단점을 극복하기 위하여 졸겔법을 이용하였으며, x-선 회절기(XRD), Mössbauer 분광기, 진동자화율측정기(VSM)로 연구하였다.

#### 2. 실험방법

TbFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 분말을 sol-gel 법으로 제조하였다. 출발원료는 순도 99.99 %이상의 iron(III) nitrate nonahydrate (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O), terbium(III) nitrate pentahydrate (Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O)와 manganese acetate tetrahydrate (Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O)를 사용하였으며, 용매로는 acetic acid, ethanol 및 distilled water를 사용하였다. 이때 stock solution의 물 농도는 0.2 몰로 선택하였다. 혼합 용액을 60 °C에서 12시간 반응을 시켜서 완전히 용해 시켰으며, 이 용액을 상온까지 냉각한 후 다시 12시간 반응을 시켰다. 분말시료를 얻기 위하여 120 °C의 진공오븐 안에서 일주일간 건조하여 건조 gel 분말을 얻었다. 건조된 gel 분말을 공기 중에서 800 °C로 3시간 열처리 하여 단일상의 TbFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>를 합성하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Sol-gel법에 의해 제조된  $TbFe_{1-x}Mn_xO_3$ 의 결정성을 확인하기 위하여 x-선 회절도를 취하였으며 단일상이 제조됨을 알 수 있었다. 보다 정밀하게 시료의 결정 구조, 양이온 분포, 점유도 및 음이온의 위치를 결정하기 위하여 Rietveld 분석법에 의한 정련을 수행하였다. 결정구조는 모두 orthorhombic구조로 확인되었으며,  $x=0.25$ 인 시료의 격자상수는  $a_0=5.317 \text{ \AA}$ ,  $b_0=5.604 \text{ \AA}$ , 및  $c_0=7.598 \text{ \AA}$ 으로 분석되었다.

Mössbauer 스펙트럼은 4.2 K 부터 Néel 온도 사이의 영역에서 측정되었으며 팔면체 자리에 Mn 이온이 분포하게 되는 확률분포 함수를 이용하여 분석하였다[5]. 이성질체 이동값으로부터 Fe 이온상태는 모두 +3가임을 알 수 있었으며,  $x=0.25$ 인 시료의 zero velocity counts와 VSM 측정결과 Néel 온도는 약 550 K로 결정되었다.

한편, 온도 변화에 따른 자기모멘트 곡선은 약 200~500 K 온도 구간에서 특이한 변곡점이 관측되는데, 이는 결정학적 부격자들의 기울어진 반강자성 스핀 구조 때문에 발현되는 compensation 효과로 설명되어진다.

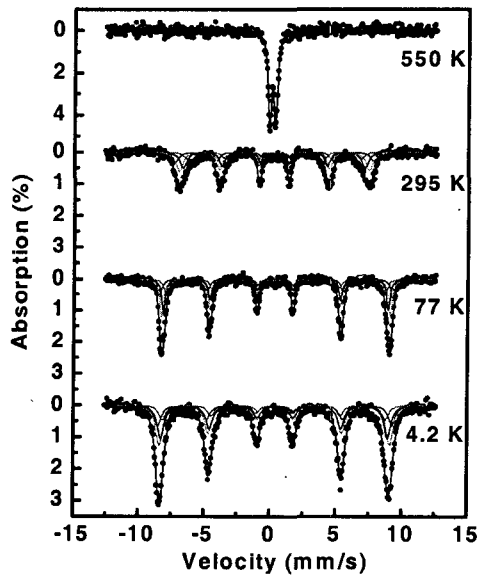


Fig. 1. Mössbauer spectra of  $TbFe_{0.75}Mn_{0.25}O_3$  at various temperature ranging from 4.2 to 550 K.

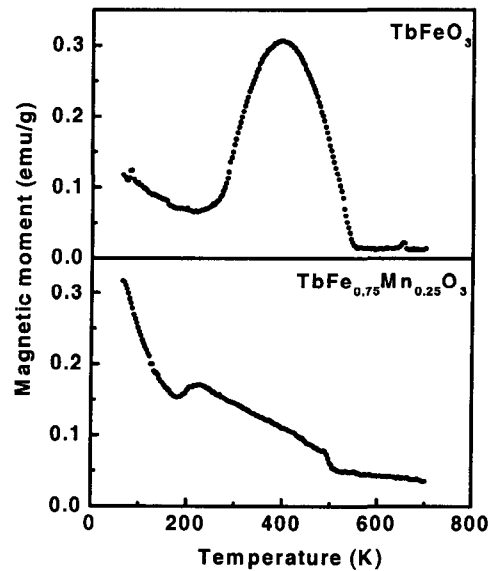


Fig. 2. Temperature dependence of the magnetic moment under an applied field of 200 Oe for  $TbFeO_3$  and  $TbFe_{0.75}Mn_{0.25}O_3$ .

### 참고문헌

- [1] E. F. Bertaut, Magnetism III (1963) ed G. T. Rado and H. Suhl (New York:Academic) 149.
- [2] M. Sivakumar, A. Gedanken, D. Bhattacharya, I. Brukental, Y. Yeshurun, W. Zhong, Y. W. Du, I. Felner, and I. Nowik, Chem. Mater., 16, 3623 (2004).
- [3] S. Mathur, H. Shen, N. Lecerf, A. Kjekshus, h. Fjellvag, and G. F. Goya, Adv. Mater., 14, 1405 (2002).
- [4] D. S. Schmool, N. Keller, M. Guyot, R. Krishnan, M. Tessier, J. MMM, 195, 291

(1999).

- [5] W. C. Kim, S. Park, S. J. Kim, S. W. Lee, and C. S. Kim , J. Appl. Phys., **87** 6241 (2000).