

Tb_{3-x}Bi_xFe₅O₁₂(x = 0.5, 0.75, 1.0, 1.25)의 자기적 특성 연구

박일진 · 김철성*

국민대학교 나노전자물리학과

(2006년 10월 9일 받음, 2006년 10월 24일 최종수정본 받음)

Sol-gel법을 이용하여 단일상을 갖는 Tb_{3-x}Bi_xFe₅O₁₂ 분말 시료를 제조하였으며, 그 결정학적 및 자기적 특성을 x-선 회절법(XRD), 진동 시료 자화율 측정법(VSM), Mössbauer 분광법으로 연구하였다. XRD 분석 결과 결정구조는 *1a3d*의 공간그룹을 갖는 cubic 구조임을 알 수 있었고, Bismuth의 치환량이 x = 0.5, 0.75, 1.0 및 1.25로 증가할수록 격자상수가 각각 a₀ = 12.466 Å, 12.487 Å, 12.499 Å, 12.518 Å로 선형적으로 증가함을 확인할 수 있었다. VSM을 이용한 온도에 따른 자기모멘트 측정 결과 Bismuth의 치환량이 증가하면 Néel 온도는 증가하며 compensation 온도는 감소함을 확인할 수 있었다. 또한 field cooled 조건에서 비정상적인 음의 자화값이 관측되었다. Mössbauer 스펙트럼은 4.2 K에서부터 Néel 온도까지 측정하였으며, 분석 결과 상온에서 모든 시료의 이성질체 이동치의 값은 평균적으로 0.27 mm/s로 철의 이온상태가 +3가임을 확인할 수 있었다.

주제어 : sol-gel법, Tb_{3-x}Bi_xFe₅O₁₂, 음의 자화값, Mössbauer 분광법

I. 서 론

Garnet은 뛰어난 광자기 특성을 가지는 대표적 물질이다. 여러 가지 조성을 갖는 garnet 중 (TbBi)₃Fe₅O₁₂은 1.3~1.6 μm의 파장 대에서 광 분리기 소자로 응용되는 물질로써 연구되고 있다[1]. Bismuth(Bi)가 RE(rare earth) garnet에 치환되면 spin-orbit coupling을 증대시키며 그 효과로 인해 faraday rotation 이 증가된다고 보고되고 있다[2]. 또한 Bi가 치환된 YIG에서 Bi의 치환에 따른 faraday rotation의 급격한 변화가 반자성 전이에 의한 현상으로 발표되기도 하였다[3]. Terbium iron garnet의 spin 구조는 compensation 온도(T_{comp}) 부근에서 스핀이 재배열 되는 것과 double-umbrella magnetic structure로써 설명된 바 있다[4]. 본 연구에서 우리는 T_{comp} 이하의 낮은 온도에서 음의 자화값을 관측하였다. 극저온에서 큰 모멘트를 가지는 Holmium이 치환된 Ho(Fe_{0.6}Mn_{0.4})₁₂에서도 field cooled 상태에서 음의 자화값을 보였으며 이 효과는 Ho에 의한 큰 자기이방성 에너지로 설명된 바 있다[5]. 본 연구에서는 Bi가 치환된 Tb-garnet에 대해 T_{comp} 이하에서의 비정상적인 음의 자화값과 Bi의 치환에 의해 Tb-garnet이 보이는 여러 가지 자기적 특성의 변화를 진동자화율 측정기(VSM)와 Mössbauer 분광법을 이용하여 설명하고자 한다.

II. 실험 방법

Tb_{3-x}Bi_xFe₅O₁₂는 sol-gel법으로 합성하였으며 출발시료는

순도 99.9 %의 Tb(NO₃)₃·5H₂O, 99.99 %의 Fe(NO₃)₃·9H₂O와 99.99 %의 Bi(NO₃)₃·5H₂O를 사용하였으며 용매로는 acetic acid와 2-Methoxyethanol(2MOE)를 사용하여 액상인 sol을 제조하였다. 제조된 sol을 120 °C에서 48시간 동안 건조하고 400 °C와 900 °C에서 각각 4시간 동안 열처리를 하여 단일상의 Tb_{3-x}Bi_xFe₅O₁₂ 분말을 제조하였다.

제조된 Tb_{3-x}Bi_xFe₅O₁₂ 시료의 결정성 및 단일상의 시료임을 확인하기 위해 X-선 회절실험을 하였고 진동시료형자화율 측정기(VSM)를 통하여 온도에 따른 자기적 특성의 변화를 측정하였다. 또한 비정상적인 자화값의 원인을 규명하기 위해 저온영역에서 10 kOe의 외부자기장 하에서 hysteresis loop를 측정하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer분광기로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 확산시킨 실온상태의 30 mCi의 ⁵⁷Co 단일선원을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Tb_{3-x}Bi_xFe₅O₁₂(x = 0.5, 0.75, 1.0, 1.25) 분말시료에 대한 x-선 회절도를 나타내었다. Tb_{1.75}Bi_{1.25}Fe₅O₁₂ 시료의 X-선 회절 실험에 대한 분석은 Rietveld 분석법을 이용하여 분석하였고, 분석결과 *1a3d*의 공간그룹을 갖는 cubic garnet 구조임을 확인할 수 있었다. Tb보다 큰 이온반경(Tb³⁺ = 1.06 Å, Bi³⁺ = 1.17 Å)을 가지는 Bi가 치환됨에 따라 시료의 격자상수는 12.466, 12.487, 12.499, 및 12.518 Å로 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

XRD 분석결과를 통하여 단일상의 Tb_{3-x}Bi_xFe₅O₁₂ 시료를 얻기 위한 Bi의 치환 농도는 x = 1.25 이하로 결정하였다. Bi

*Tel: (02) 910-4752, E-mail: cskim@phys.kookmin.ac.kr

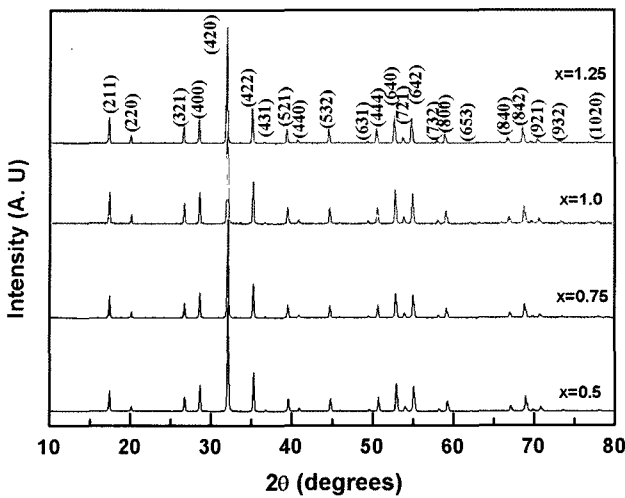


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for $Tb_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ ($x = 0.5, 0.75, 1.0$ and 1.25).

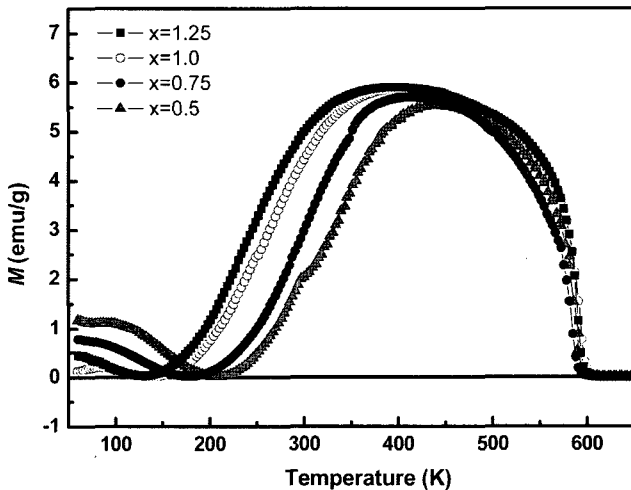


Fig. 2. The temperature dependence of the zero field cooled magnetization of $Tb_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ ($x = 0.5, 0.75, 1.0$ and 1.25) with 100 G applied field (ZFC).

의 치환농도를 1.25보다 많은 양을 치환시키면 $BiFeO_3$ 상이 나타났으며 일반적으로 bulk 시료의 경우 Bi가 1.0 이상 치환되기 어렵다고 알려져 있다.

Fig. 2는 zero-field cooled 조건 하에서의 온도에 따른 자기 모멘트 변화를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 Bi의 치환이 증가 할수록 Néel 온도(T_N)는 증가하고 T_{comp} 는 감소하는 것을 알 수 있다. Garnet의 결정 내에는 octahedral-16a, tetrahedral-24d 그리고 dodecahedral-24c의 세 개의 부격자가 존재한다. 이온분포는 $\{Re^{3+}\}_3[Fe^{3+}\downarrow]_2(Fe^{3+}\uparrow)_3O_{12}$ 로 나타낼 수 있고, $\{ \}$ 은 24c, $[]$ 는 16a, $()$ 는 24d의 부격자를 나타낸다. 이중 24c 부격자에 위치하는 저온 영역에서 큰 모멘트를 가지고 있는 Tb의 자리에 비자

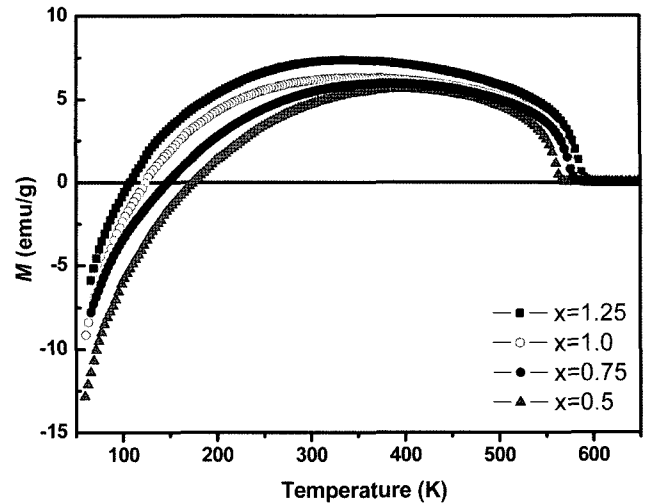


Fig. 3. The temperature dependence of the field cooled magnetization of $Tb_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ ($x = 0.5, 0.75, 1.0$ and 1.25) with 100 G applied field (FC).

성 이온인 Bi가 치환되면서, Fe가 가질 수 있는 16a, 24d 부격자의 알짜 자기 모멘트와 반대방향으로 행하는 24c 부격자의 자기 모멘트 값이 상대적으로 작아지기 때문에 Bi의 치환량이 증가 할수록 T_{comp} 가 감소하는 것으로 보인다. 상온 이상에서는 Tb의 자기모멘트가 시료의 전체 자기모멘트에는 영향을 미치지 않는다. 이것은 Tb의 자기 모멘트가 상온 이상에서는 미약하기 때문이다. 그러나 시료의 전체 자기모멘트에 영향을 미치는 Fe의 조성이 변하지 않았음에도 시료마다 상온이상에서 자기모멘트의 차이를 보이는 이유는 Bi의 증가에 따른 a-d 부격자 간의 초교환 상호작용이 커졌기 때문으로 해석된다. 이와 같은 결과는 Bi가 치환된 YIG[6]나 Gd-garnet과 같은 물질에서도 비슷한 결과를 보여준다[7].

Zero-field cooled 조건하에 온도에 따른 자기화 실험 후 field cooled 조건 하에서 온도에 따른 자기모멘트를 측정하였다. Fig. 3에 제시되어 있는 결과를 보면 zero-field cooled 조건에서는 나타나지 않았던 음의 자화 값이 관측되었음을 알 수 있다. 이러한 현상은 같은 조건하에서 실험된 Tb-garnet의 경우에는 나타나지 않은 결과이다[4].

비정상적인 음의 자화 값의 원인을 규명하기 위해 field cooled된 시료의 저온영역에 대한 보자력을 여러 온도 구간에서 측정하여 field cooled 자화곡선과 비교하였다. 온도에 따른 보자력의 변화를 Fig. 4에 제시하였다.

Fig. 4의 결과를 보면 각 시료마다 T_{comp} 에서 가장 큰 보자력을 가짐을 알 수 있다. 또한 Bi의 치환량이 증가 할수록 보자력의 크기 또한 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 Bi의 치환에 따라서 시료의 자기 이방성 에너지가 커지는 것을 알 수 있었다. 외부 자기장을 100 G에서 5000 G까지 증가시키면서 온도에 따른 자기모멘트를 측정하면 외부자기

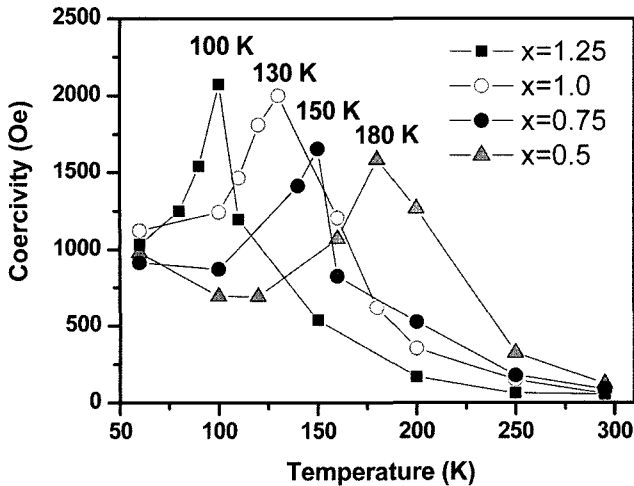


Fig. 4. The temperature dependence of the coercivity of Tb_{3-x}Bi_xFe₅O₁₂ (x = 0.5, 0.75, 1.0 and 1.25).

장이 증가 할수록 음의 자기화 곡선의 기울기가 점점 작아지다가 T_{comp}에서 측정된 보자력 이상의 외부자기장에서는 양의 자기화 값이 측정됨을 알 수 있었다. Compensation, 즉 16a, 24d 부격자의 알짜 자기모멘트와 24c 부격자의 자기모멘트의 합이 0이 되는 온도에서 큰 이방성 에너지를 가지고, 24c 부격자의 자기 모멘트가 더 커지는 T_{comp} 이하에서 이방성 에너지보다 작은 외부자기장을 걸어주면 외부자기장은 이방성 에너지를 넘어서지 못하고 시료의 전체 자기모멘트가 외부자기장과 반대방향으로 정렬한다. 만약 외부자기장이 T_{comp}에서의 이방성 에너지보다 클 경우, 알짜 자기 모멘트의 합은 외부자기장의 방향으로 정렬해 양의 자기화 값을 나타내는 것으로 해석된다. 또한 Bi의 치환량이 증가 할수록 시료의 이방성 에너지 역시 증가하여 전체 자기모멘트의 방향을 외부자기장과 같은 방향으로 정렬 시키는데 더 큰 외부자기장이 필요하다는 것을 알 수 있다.

온도에 따른 자화 곡선으로 T_N을 결정하는 것은 오차가 있었기 때문에 본 실험에서는 Mössbauer 실험과 연계하여 T_N을 결정하였다. 본 실험에서 얻어진 T_{comp}, T_N, 상온에서의 포화자화 값 그리고 보자력을 Table I에 정리하여 제시하였다. Bi의 치환량이 증가할수록 상온에서의 포화자화 값과 T_N는 증가하고 상온에서의 보자력과 T_{comp}는 감소함을 알 수 있었

Table I. Magnetic moment (M_s) at room temperature, coercivity (H_c), Néel temperature (T_N), and compensation temperature (T_{comp}) for Tb_{3-x}Bi_xFe₅O₁₂.

x	0.50	0.75	1.00	1.25
M _s (emu/g)	6.54	8.92	10.23	12.91
H _c (Oe)	122.9	89.4	56.6	55.1
T _N (K)	615	630	640	655
T _{comp} (K)	180	150	130	110

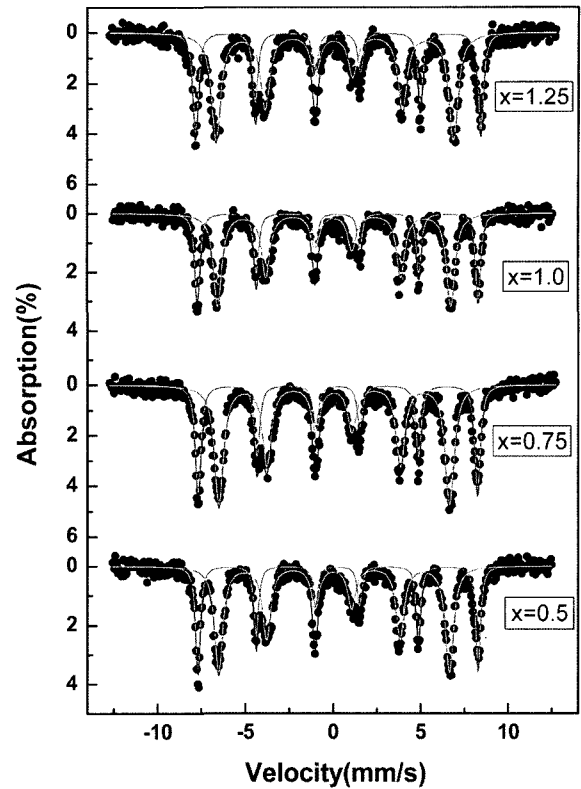


Fig. 5. Mössbauer spectra of Tb_{3-x}Bi_xFe₅O₁₂ (x = 0.5, 0.75, 1.0 and 1.25) at room temperature.

다. YIG에 Bi가 치환될 경우와 마찬가지로 Tb-garnet에서도 Bi가 상온에서의 보자력과 T_N을 제어하는데 효과적이라는 것을 알 수 있었다[8].

Fig. 5는 상온에서 각 시료의 Mössbauer 스펙트럼을 나타내고 있다. 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼 분석결과 이성질체 이동치는 16a site가 0.27~0.28 mm/s로 분석되었고 이는 철의 이온상태가 +3가임을 말해준다. 그러나 24d site에서 이성질체 이동치가 0.05~0.06 mm/s로 분석되었는데 이것은 24d 부격자의 Fe가 Bi와 강한 공유결합적 특성을 보이고 있음을 알 수 있다. 이러한 Fe와 Bi 간의 강한 공유결합적 성질에 의해 개별 부격자간의 상호작용 및 국부적 결정구조의 왜곡에 따른 자기 이방성 에너지가 증가 한 것이라고 해석 된다.

IV. 결 론

Sol-gel법을 이용하여 단일상의 Tb_{3-x}Bi_xFe₅O₁₂ 분말 시료를 합성하였다. 결정구조는 1a3d의 공간그룹을 갖는 cubic garnet 구조임을 확인하였고, 격자상수는 Tb보다 큰 이온반경을 가지는 Bi의 치환에 따라 그 치환량이 증가 할수록 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 온도에 따른 자기화 실험 결

과와 Mössbauer 실험 결과를 연계하여 분석한 결과, Bi의 치환량이 증가 할수록 T_N 와 상온에서의 포화자화 값은 증가하고 상온에서의 보자력과 T_{comp} 는 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과로써 Bi가 Tb-garnet에서 상온에서의 보자력과 T_N 를 제어하는데 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 또한 field cooled 조건하에서 온도에 따른 자기화 실험결과 비정상적인 음의 자화값이 관측되었으며, 이러한 현상은 T_{comp} 에서 각 부 격자간의 상호작용에 따른 큰 자기 이방성 에너지에 의한 것으로 해석되며 Bi의 치환량이 증가할수록 자기이방성 에너지는 증가하는 것을 알 수 있었다. 상온에서 각 시료의 Mössbauer 스펙트럼 분석결과 Fe의 이온상태가 +3가이며 24d site의 Fe 이온들은 Bi 와 강한 공유결합적 특성을 보이고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구 개발 사업(21st Century Frontier R & D program)의 지원에 의해 수행되었으며, 이

에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] G. Y. Zhang, X. W. Xu, and T. C. Chong, *J. Appl. Phys.*, **95**, 5267 (2004).
- [2] G. F. Dionne and G. A. Allen, *J. Appl. Phys.*, **75**, 6372 (1994).
- [3] L. E. Helseth, R. W. Hansen, E. I. Il'yashenko, M. Baziljevich, and T. H. Johansen, *Phys. Rev. B*, **64**, 174406 (2001).
- [4] Y. J. Hong, J. S. Kum, I. B. Shim, and C. S. Kim, *IEEE Trans. Magn.*, **40**, 2808 (2004).
- [5] J. B. Yang, W.B. Yelon, W. J. James, S. Cai, D. Eckert, A. Handstein, K. H. Müller, and Y. C. Yang, *Phys. Rev. B*, **65**, 064444 (2002).
- [6] C.-Y. Tsay, C.-Y. Liu, K.-S. Liu, I.-N. Lin, L.-J. Hu, and T.-S. Yeh, *J. Magn. Magn. Mater.*, **239**, 490 (2002).
- [7] P. Hansen, K. Witter, and W. Tolksdorf, *Phys. Rev. B*, **27**, 4375 (1983).
- [8] 엄영랑, 이재광, 김철성, *한국자기학회지*, **8**, 203 (1998).

Magnetic Properties of Bismuth Substituted Terbium Iron Garnet

Il Jin Park and Chul Sung Kim*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 9 October 2006, in final form 24 October 2006)

$Tb_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ has been studied by x-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometer, Mössbauer spectroscopy. The crystal structures were found to be a cubic garnet structure with space group $Ia3d$. The lattice constants increase linearly with increasing bismuth concentration. With increase of bismuth substitution, the Néel temperature increases but the compensation temperature decreases. We have observed the negative magnetization in Bi-TbIG system which has not been reported in garnet systems. Mössbauer spectra were measured at various temperatures from 4.2 K to Néel temperature. The isomer shifts at room temperature are ~ 0.26 mm/s which is consistent with ferric state.

Key words : sol-gel method, $Tb_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$, negative magnetization, Mössbauer study