

## Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>x</sub>Fe<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>(x = 0, 1)의 뫼스바우어 분광연구

박일진 · 김철성\*

국민대학교 물리학과, 서울 정릉동 861, 136-702

(2008년 1월 15일 받음, 2008년 1월 29일 최종수정본 받음)

Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>x</sub>Fe<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>(x = 0, 1)의 조성을 가지는 분말 시료를 sol-gel 법과 진공봉합 열처리를 이용하여 합성하였다. x-선 회절기, Mössbauer 분광기를 이용하여 시료의 결정구조 및 Ga 이온의 점유도에 관하여 연구하였다. XRD 측정결과 Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>x</sub>Fe<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>(x = 0, 1)의 결정구조는 Ia3d의 공간그룹을 갖는 cubic 구조이며, Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>와 Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>의 격자상수 a<sub>0</sub>는 각각 12.497 Å, 12.465 Å로 분석되었다. Rietveld 분석법을 이용하여 각 이온들이 점유하는 각각의 부격자 위치를 연구하였다. Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 시료의 분석결과, Tb, Bi 이온은 24c 자리에, Fe 이온은 24d, 16a 자리를 점유하였으며, 비자성 이온인 Ga 이온은 모두 16a 자리를 점유하는 것으로 분석되었다. Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>x</sub>Fe<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>(x = 0, 1)의 미시적인 자기구조를 분석하기 위해 시료들의 Mössbauer 스펙트럼을 측정하였다. 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼 측정결과 철 이온들의 흡수 면적비는 Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 경우 24d와 16a 자리에서 각각 60.8%, 39.2%로, Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>의 경우 24d와 16a 자리에서 각각 74.7%, 25.3%로 분석되었다. 철 이온들의 흡수 면적비 분석을 통해 비자성이온인 Ga은 모두 16a 자리를 점유하는 것을 알 수 있었다.

주제어 : 졸-겔법, Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, 보상점, 뫼스바우어분광법, 양이온 분포

### I. 서 론

가넷은 뛰어난 광자기 특성을 보이는 가장 잘 알려진 물질이다. 가넷 계에는 여러 가지 조성이 가능한데 이중 희토류 금속(RE)의 자리에 중희토류(Terbium-Lutetium)가 치환될 경우 장파장대의 영역에서 통신장치에 응용될 수 있는 후보 물질들이다[1]. 비스무스(Bi)가 희토류가넷에 치환되면 스핀-궤도 결합을 증대시키며 그 효과로 인해 페러데이 회전각이 증가된다고 보고되어 있다[2]. 또한 Bi이온이 치환된 이트륨 철 가넷에서 Bi이온의 치환에 따른 페러데이 회전각의 급격한 변화가 반자성 전이에 의한 현상으로 발표되기도 하였다[3]. 이중 Tb-Bi-Ga-가넷 (TbBiGaG)은 장파장대 영역에서의 페러데이 rotator와 내열성의 광분리기 소자로의 응용성이 보고된 바 있다[4]. RE 철 가넷 계에서는 철 이온이 4면체(24d 자리)와 8면체(16a 자리)에 각각 +3가로 존재한다. 이와 같은 가넷 계의 전이금속 자리에 Ga 이온이 치환될 경우 Ga 이온의 부격자 선호도는 온도에 따라 달라지며 낮은 온도에서는 24d 자리, 높은 온도에서는 16a 자리를 선호한다고 보고된바 있다[5, 6]. 이와 같은 Ga의 부격자 선호도는 보상점 온도를 바꿀 수 있고, 여기에서 나타나는 보상(compensation) 현상은 페러데이 회전각의 신호를 바꿀 수 있으므로 소자로서의 응용에 중요한 요소라고 할 수 있다.

본 연구에서는 Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>x</sub>Fe<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>(x = 0, 1)의 조성을 가지는 시료에 대해서 Ga 이온의 치환에 따른 Fe 이온과 Ga 이

온의 결정학적 및 자기적인 16a 자리와 24d 자리로의 부격자 분배와 그에 따른 자기적 특성의 변화를, XRD(X-ray diffraction), VSM(Vibrating Sample Magnetometer), Mössbauer 분광법을 이용하여 알아보고자 한다.

### II. 실험 방법

Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>x</sub>Fe<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>(x = 0, 1) 분말 시료를 sol-gel법으로 합성하였다. 출발시료로는 순도 99.9%의 Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, 99.9%의 Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 99.99%의 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O와 99.99%의 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O를 사용하였으며 용매로는 아세트산과 2-Methoxyethanol(2MOE)를 사용하여 0.1몰의 혼합용액을 제조하였다. 제조된 졸을 120 °C 에서 48시간 동안 건조하고 400 °C에서 유기물을 증발시킨 후 얻어진 분말시료를 pellet 화하여 석영관에 넣고 진공 봉합한 후 1000 °C 에서 10시간 동안 열처리를 하여 단일상의 Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>x</sub>Fe<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>(x = 0, 1) 분말을 제조하였다.

제조된 Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>x</sub>Fe<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>(x = 0, 1) 분말시료의 결정성 및 단일상의 시료임을 확인하기 위해 X-선 회절실험을 하였고 진동시료형자화를 측정기(VSM)를 통하여 온도에 따른 자기적 특성의 변화를 측정하였다. 또한 Fe 이온과 Ga 이온의 자기적인 구조를 확인하기 위해 상온에서 Mössbauer 스펙트럼을 측정하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사 제품의 Rh 금속에 확산시킨 실온상태의 50 mCi의 <sup>57</sup>Co 단일 선원을 사용하였다.

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

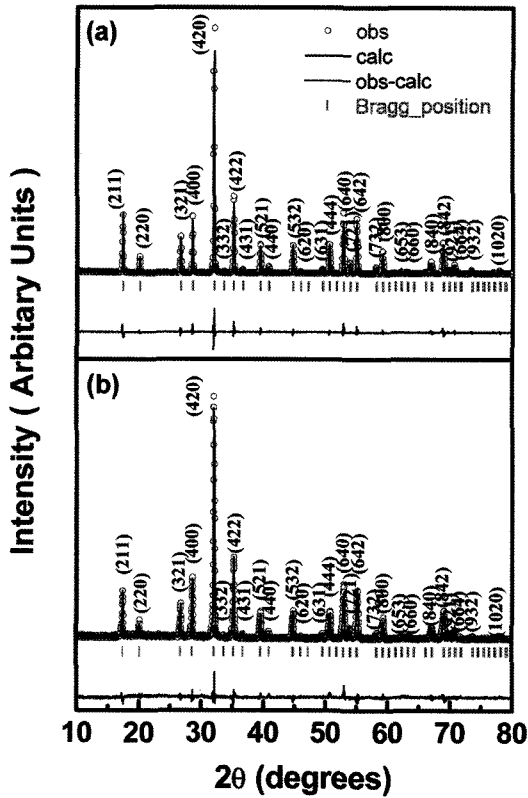


Fig. 1. Rietveld refinement of X-ray diffraction patterns for (a)  $Tb_2Bi_1Fe_5O_{12}$  and (b)  $Tb_2Bi_1Ga_1Fe_4O_{12}$ .

### III. 결과 및 고찰

Fig. 1은  $Tb_2Bi_1Ga_xFe_{5-x}O_{12}$  ( $x=0, 1$ ) 분말시료에 대한 x-선 회절도를 나타낸다. 회절강도의 분석을 위하여 Fullprof 분석프로그램을 이용하여 Rietveld 방법에 의한 분석을 하였으며, 분석 시 사용한 피크의 모양은 Pseudo-Voigt 함수에 맞추어 분석하였다. 결정구조는 공간 그룹이  $Ia\bar{3}d$ 인 Cubic 구조로 분석되었다. 격자상수  $a_0$ 는  $Tb_2Bi_1Fe_5O_{12}$ 는 12.497 Å,  $Tb_2Bi_1Ga_1Fe_4O_{12}$ 는 12.465 Å으로 분석되었다. 이와 같은 격자상수의 차이는 Ga 이온의 이온반경(0.62 Å)이 Fe 이온의 이온반경(0.645 Å) 보다 상대적으로 작기 때문으로 해석할 수 있다. X-선 분석결과로 구해진 각각의 이온들에 대한 위치 파라미터를 바탕으로 부격자 선호도 및 점유도를 고려한 양이온 분포분석 결과, Tb, Bi 이온을 12면체 자리에, Fe 이온을 4면체 자리에, Fe, Ga 이온을 8면체 자리에 위치하는 것을 확인하였다. 분석에 의한 데이터를 정리하여, 밀러지수를 구한 다음 이를 Fig. 1에서와 같이 나타내었다.

Fig. 2와 3은 각각  $Tb_2Bi_1Fe_5O_{12}$ 와  $Tb_2Bi_1Ga_1Fe_4O_{12}$ 의 zero field cooled(ZFC), field cooled(FC) 조건하에서의 온도에 따른 자기 모멘트 변화를 100 Oe의 인가자장 하에서 측정 한 결과를 나타낸 것이다. Ga 이온이 치환되지 않은 시료의

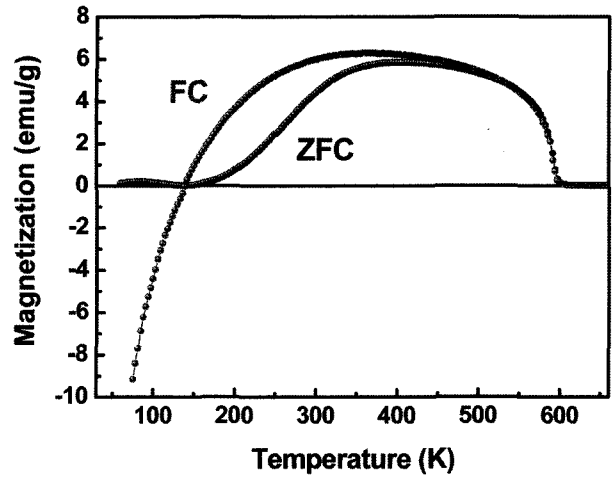


Fig. 2. Temperature dependence of magnetization of  $Tb_2Bi_1Fe_5O_{12}$  with 100 Oe applied field.

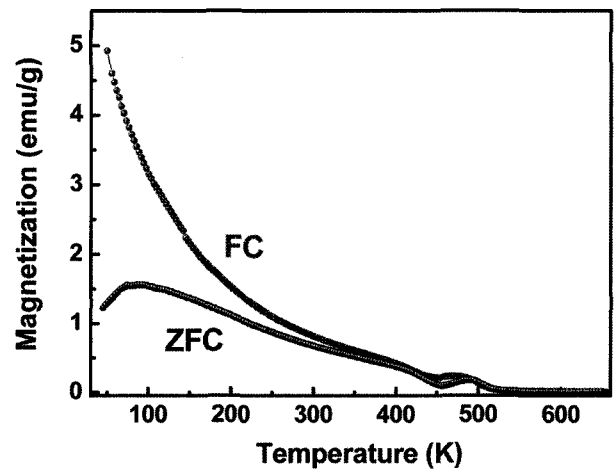


Fig. 3. Temperature dependence of magnetization of  $Tb_2Bi_1Ga_1Fe_4O_{12}$  with 100 Oe applied field.

경우 ZFC 자화곡선에서는 일반적인 보상효과를 보이고 FC 자화곡선에서는 보상점이하의 온도에서 음의 자화곡선을 보여주고 있다. 우리는 이와 같은 현상에 대해 보상점에서의 큰 자기이방성 에너지와 Bi 이온의 치환에 따른 스핀-격자 상호작용에 의한 현상으로 보고한 바 있다[7]. 철 가넷의 결정 내에는 8면체-16a, 4면체-24d, 그리고 12면체-24c 세 개의 부격자가 존재한다. 이온분포는  $\{Re^{3+}\}_3[Fe^{3+}\downarrow]_3(Fe^{3+}\uparrow)_2O_{12}$ 로 나타낼 수 있고, { }은 24c, [ ]는 24d, ( )는 16a의 부격자를 나타낸다. 각각의 부격자의 스핀의 방향은 화살표의 방향을 향하며 Fig. 2에서 보이는 보상효과는 각각의 부격자의 온도에 따른 다른 자화강도에 의해 나타나는 결과이다. Ga 이온이 치환되지 않은 시료에서는 FC 자화곡선에서 음의 자화 값이 관측이 된 반면, Ga 이온이 치환된 시료의 경우 FC 자화곡선에서 음의 자화곡선을 관측되지 않았으며 450 K

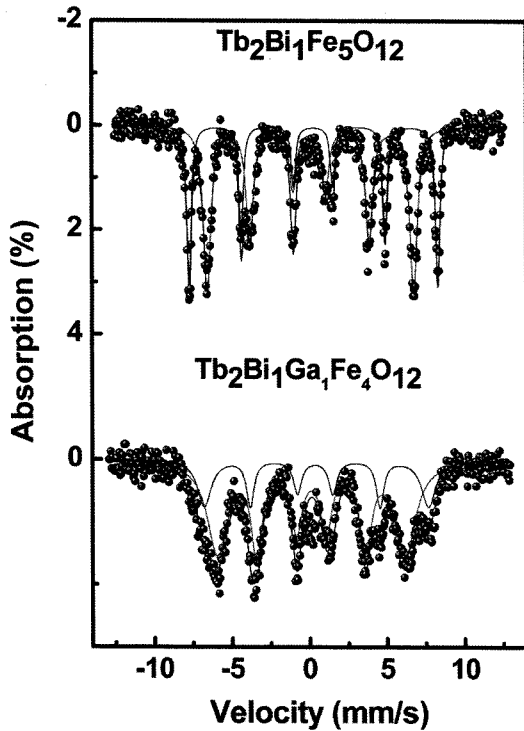


Fig. 4. Mossbauer spectra at room temperature for Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>x</sub>Fe<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub> (x = 0, 1).

부근에서 스핀 재정렬 현상만을 보였다. 또한 Fig. 2와 3의 결과에서 볼 수 있듯이 Ga 이온이 치환된 시료의 경우 Néel 온도의 감소가 나타났다. 이와 같은 현상들은 비자성 이온인 Ga 이온의 치환에 따라 스핀-격자 상호작용의 약해짐으로 인한 결과로 해석할 수 있다. 또한 Bi 이온의 치환에 따라 강해진 a-d 부격자 간의 초교환 상호작용이 증가되었으나[7], 비자성 이온인 Ga 이 x-선 회절도의 분석에서와 같이 16a 자리에 모두 치환됨에 따라 16a 자리와 24d 자리간의 상호작용이 약해져 전체적인 자기모멘트 값이 상대적으로 작아졌음을 알 수 있다.

미시적인 자성특성과 Fe, Ga 이온의 자기적인 부격자 분포를 분석하기 위하여 상온에서 두 시료의 Mossbauer 스펙트럼을 측정하였고 각각의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 실험에 의해 측정된 각각의 스펙트럼들은 각각의 물질 내에서의 Fe 이온들의 거동이 6개의 공명흡수선(sextet)을 보이고 서로 다

른 두 개로 나타남을 알 수 있다. 이것은 가넷에서 Fe 이온이 차지하는 16a 와 24d 자리를 나타내며 바깥쪽의 sextet이 16a 자리, 안쪽의 sextet이 24d 자리를 나타낸다. 본 실험에서 얻어진 포화자화값, 보자력, 공명흡수 면적비, 초미세 자기장, 전기사중극자 분열치, 이성질체 이동치에 해당하는 분석값을 Table I에 정리하여 제시하였다. 특이할만한 점은 Ga 이온이 치환됨에 따라 포화자화 값의 감소, 보자력의 증가, 초미세 자기장의 감소가 나타나는 점이다. 이는 앞서 논의한 비자성이온인 Ga의 치환에 의해 나타난 a-d 초교환 상호작용의 감소로 해석할 수 있다.

16a 자리의 이성질체 이동치( $\delta$ )는 두 시료 모두 0.3 mm/s 정도로 Fe 이온상태가 모두 +3 가의 이온상태임을 알 수 있다. Mossbauer 스펙트럼의 분석을 통해 Ga 이온의 자기적인 부격자 분포를 Fe 이온의 Mossbauer 공명흡수 면적비의 분석을 통해 유추해 볼 수 있다. Table I에 제시한 각 부격자의 공명흡수선의 면적비는 Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 시료의 16a와 24d 자리의 면적비는 각각 39.2%, 60.8%로, Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 시료의 16a와 24d 자리의 면적비는 각각 25.3%, 73.7%로 분석되었다. 당량비 상으로 전이금속 자리에 1/5 만큼 Ga이 치환됐음을 고려할 때, Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 시료는 Fe 이온의 16a:24d의 공명흡수선의 면적비가 대략 3:2의 비율로, Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 시료는 16a:24d의 공명흡수선의 면적비가 대략 1:3의 비율로 각각의 부격자를 점유한다는 것을 알 수 있다. 이는 자기적인 부격자 분포 역시 Ga 이온은 모두 16a 자리만을 점유한다고 해석할 수 있다. 이와 같은 결과는 x-선 회절도의 분석결과 결정학적인 분포와도 일치한다. 위와 같은 결과로 가넷 계에서 Ga 이온의 부격자 선호도를 16a 자리로 바꾸는데 진공중의 고온열처리가 효과적인 방법을 실험을 통하여 확인할 수 있었다.

#### IV. 결 론

Sol-gel법을 이용하여 단일상의 Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>x</sub>Fe<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>(x = 0, 1) 분말 시료를 합성하였다. 결정구조는 Ia3d의 공간그룹을 갖는 cubic garnet 구조임을 확인하였고, Rietveld 분석법을 통하여 비자성이온인 Ga은 결정학적으로 모두 16a 자리를 점유함을 알 수 있었다. 온도에 따른 자기화 실험에서 Ga 이온

Table I. Saturation magnetization ( $M_s$ ), coercivity ( $H_c$ ), absorption area ratio, magnetic hyperfine field ( $H_{hf}$ ), quadrupole splitting ( $\Delta E_Q$ ), and isomer shifts ( $\delta$ ) at room temperature for Tb<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>Ga<sub>x</sub>Fe<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub> (x = 0, 1).

x	$M_s$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	Area ratio (%)		$H_{hf}$ (kOe)		$\Delta E_Q$ (mm/s)		$\delta$ (mm/s)	
			16a	24d	16a	24d	16a	24d	16a	24d
0	10.23	56.6	39.2	60.8	498	413	0.01	0.02	0.28	0.05
1	7.64	229.4	25.3	74.7	449	377	0.04	0.01	0.39	0.09

이 치환되지 않은 시료에서 관측됐던 음의 자화값은 Ga 이온이 치환된 시료에서 관측되지 않았다. Ga 이온의 치환에 따라 포화자화값의 감소, 보자력의 증가, Néel 온도의 감소, 초미세 자기장의 감소가 나타났으며, 이는 비자성이온인 Ga 이온이 모두 16a 자리에 치환됨에 따라 a-d 초교환 상호작용을 약화시킨 결과로 해석된다. 또한 Mössbauer 스펙트럼의 분석결과로 Ga 이온의 자기적인 부격자 역시 모두 16a 자리를 점유하였음을 알 수 있었고 이와 같은 부격자 점유도를 진공중의 고온 열처리로 조절할 수 있음을 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

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

에 감사드립니다.

### 참고논문

- [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] Z. C. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 032501 (2006).
- [5] L. Wilkens, D. Trger, H. Dtsch, A. M. Alexeev, A. F. Popkov, and V. I. Korneev, *J. Appl. Phys.*, **93**, 2839 (2003).
- [6] R. Wolfe, J. Hegarty, J. F. Dillon, Jr, L. C. Luther, G. K. Celler, and L. E. Trimble, *IEEE Tran. Magn.*, **MAG-21**, 1647 (1985).
- [7] I. J. Park and C. S. Kim, *J. Appl. Phys.*, **101**, 09M512 (2007).

## Mössbauer Study of $Tb_2Bi_1Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ ( $x = 0, 1$ )

Il Jin Park and Chul Sung Kim\*

*Department of physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea*

(Received 15 January 2008, in final form 29 January 2008)

$Tb_2Bi_1Ga_xFe_{5-x}O_{12}$  ( $x = 0, 1$ ) fabricated by sol-gel and vacuum sealed annealing process.  $Tb_2Bi_1Ga_xFe_{5-x}O_{12}$  ( $x = 0, 1$ ) have been studied by x-ray diffraction(XRD), vibrating sample magnetometer, and Mössbauer spectroscopy. The crystal structures were found to be a cubic garnet structure with space group  $Ia3d$ . The determined lattice constants  $a_0$  of  $x = 0$ , and 1 are 12.497 Å, and 12.465 Å, respectively. The distribution of gallium and iron in  $Tb_2Bi_1Ga_xFe_{5-x}O_{12}$  is studied by Rietveld refinement. Based on Rietveld refinement results, the terbium and bismuth ions occupy the 24c site, iron ions occupy the 24d, 16a site, and nonmagnetic gallium ions occupy the 16a site. In order to verify the magnetic site occupancy of iron and gallium, we have taken Mössbauer spectra for  $Tb_2Bi_1Ga_xFe_{5-x}O_{12}$  ( $x = 0, 1$ ) at room temperature. From the results of Mössbauer spectra analysis, the absorption area ratios of Fe ions for  $Tb_2Bi_1Fe_5O_{12}$  on 24d and 16a sites are 60.8 % and 39.2 %, respectively, and the absorption area ratios of Fe ions for  $Tb_2Bi_1Ga_1Fe_4O_{12}$  on 24d and 16a sites are 74.7 % and 25.3 %, respectively. It is noticeable that all of the nonmagnetic Ga atoms occupy the 16a site by vacuum annealing process.

**Keywords** : sol-gel method,  $Tb_2Bi_1Ga_1Fe_4O_{12}$ , compensation, Mössbauer study, cation distribution