

ErFe₂O₄ 다결정체 시료의 자기적 특성 연구

김재영 · 이보화*

한국외국어대학교 물리학과, 경기 용인시 처인구 모현면 왕산리 산89, 449-791

(2008년 9월 26일 받음, 2008년 10월 20일 최종수정본 받음, 2008년 10월 21일 게재확정)

Rare-earth iron oxide ErFe₂O₄의 다결정체 시료의 자기적 특성을 연구하였다. 단일상의 다결정체 ErFe₂O₄ 시료를 CO/CO₂ gas 분위기에서 고체상태반응법으로 합성하였다. X-ray diffraction 측정을 통해 ErFe₂O₄ 시료는 space group $R\bar{3}m$ Rhombohedral 구조를 가지며, 온도에 의존하는 magnetization 측정을 통해 250 K에서는 자기적 전이가, 220 K에서는 구조적 전이가 일어나는 2단계 상전이 현상을 확인하였다.

주제어 : ErFe₂O₄, 다결정체, 상전이, 열잔류자화

I. 서 론

Multiferroic이란 강유전성(ferroelectricity)과 강자성(ferromagnetism)이 모두 존재하는 물질이다. 21세기 초 RMnO₃ (R = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) 및 RMn₂O₅ 물질이 주목받기 시작하여, 최근 spinel oxide, y-type hexaferite, 황화물 및 다양한 물질에서 multiferroic 특성에 관한 연구가 이루어지고 있다. 이러한 multiferroic 물질에서 거대 Magnetolectric(ME) 효과가 발견되어, 차세대 메모리분야 및 센서분야에서 새로운 응용이 기대될 것으로 예측되고 있다[1]. 최근 LuFe₂O₄에서 Fe²⁺와 Fe³⁺ 이온의 charge ordering에 의한 강유전성이 발견되었다[2]. 또한, LuFe₂O₄에서 관측된 실온에서의 거대한 magneto-dielectric 효과는 이 물질의 응용 가능성이 매우 높음을 잘 보여주었다[3]. Multiferroic 물질인 LuFe₂O₄이 속해 있는 RFe₂O₄(R = Y, Ho, Er, Tm, Yb and Lu)는 R₂O₃ layer와 Fe₂O_{2.5} layer가 c-axis을 따라 교대로 쌓여있는 space group $R\bar{3}m$ Rhombohedral 구조의 물질이다[4]. 같은 결정학적인 자리를 차지하는 Fe²⁺과 Fe³⁺ 이온은 +2.5의 평균 값을 가지고 있으며 국소화된 Fe moment 사이에서 강한 자기적 상호작용으로 인해 250 K 이하의 온도에서 magnetic ordering이 일어난다[5]. 일반적으로 stoichiometric YFe₂O₄에서는 2단계 상전이가 일어나지만[6], 시료의 조성비에 민감한 차이를 보여 non-stoichiometric YFe₂O₄에서는 2단계 상전이 현상이 나타나지 않는다[7]. 2단계 상전이는 YbFe₂O₄, TmFe₂O₄와 LuFe₂O₄에서는 일어나지 않으나, 비교적 YFe₂O₄와 격자 상수가 비슷한 stoichiometric ErFe₂O₄에서 일어난다고 알려져 있다[8]. 이러한 stoichiometric ErFe₂O₄의 다결정체 시료의 합성에는 산소 분압 조절을 위해

H₂/CO₂ gas가 이용되었는데[8], 최근 관심을 보이고 있는 LuFe₂O₄의 경우는 CO/CO₂ gas가 이용되고 있다[5]. 본 연구에서는 CO/CO₂ gas를 이용한 ErFe₂O₄ 다결정체 시료의 합성조건을 찾아내고, 2단계 상전이 현상을 자기적 특성 측정을 통해 알아보았다.

II. 실험 방법

본 연구에 이용된 ErFe₂O₄의 다결정체 시료를 고체상태반응법으로 제작하였다. Er₂O₃(99.99%)와 Fe₂O₃(99.99%)의 분말을 Er:Fe = 1:2의 비로 잘 혼합한 후 마노유발을 이용하여 매우 고르게 갈아서 전기로의 온도를 900 °C로 유지시키면서 24시간 열처리 한 뒤 다시 마노유발을 이용하여 고르게 갈고 혼합하였다. 혼합된 분말을 프레스와 20 mm×10 mm 몰더를 이용하여 두께 1.5~2 mm의 pellet을 만들어 Al₂O₃ boat 에 담아 tube furnace에서 CO(33%)/CO₂ gas를 흘려주며 후열처리를 하였다. 상의 형성은 후열처리 온도, 후열처리 시 사용하는 분위기 gas와 연관이 있기 때문에 gas를 변경하면서 다양한 온도 T_d(1100, 1200, 1250 °C)에서 각각 12 시간 열처리를 하였다. 이렇게 제작된 ErFe₂O₄ 다결정체는 X선 회절분석(x-ray diffraction method, Rigaku Miniflex)을 이용하여 단일상이 형성되어 있는지 확인하였다. 자기적 특성은 VSM(Vibrating Sample Magnetometer, Lake Shore Model 7300)을 이용하여 측정하였다.

III. 결과 및 토의

시료들의 열처리 온도와 분위기 gas에 따른 결정구조를 X선 회절분석을 이용하여 분석하였다. Fig. 1은 CO(33%)/CO₂ gas 분위기에서 1100 °C의 온도로 열처리한 시료의 결

*Tel: (031) 330-4362, E-mail: bwlee@hufs.ac.kr

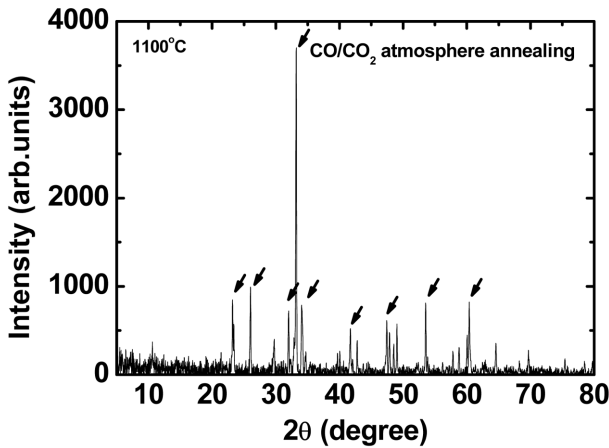


Fig. 1. XRD pattern for ErFe_2O_4 prepared in CO/CO_2 gas at 1100°C for 12 h.

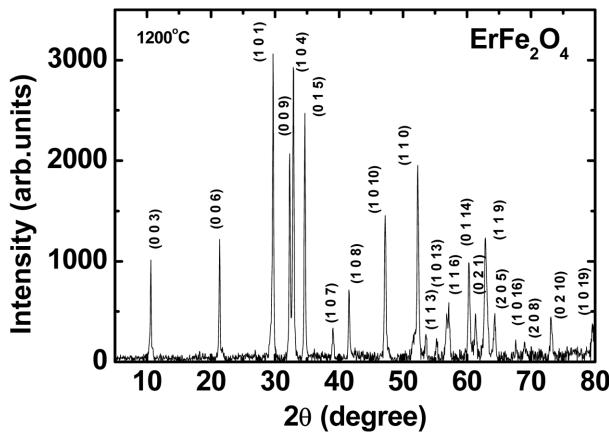


Fig. 2. XRD pattern for ErFe_2O_4 prepared in CO/CO_2 gas at 1200°C for 12 h.

과로, $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ gas 분위기에서 12시간 동안 1200°C 로 열처리한 시료(그림 없음)에서 나타난 Er_2O_3 의 peak은 보이지 않으나, ErFeO_3 상(그림에서 화살표 표시가 된 peak)이 형성되었다. CO/CO_2 gas 분위기에서 1200°C 의 온도로 열처리한 경우(Fig. 2)에는 Er_2O_3 와 ErFeO_3 와 같은 2차상이 없는 단일상의 ErFe_2O_4 이 형성되었다. 후열처리 온도가 1250°C 이상인 경우 시료가 녹아버려 1200°C 가 ErFe_2O_4 의 이상적인 합성온도임을 알 수 있었고, H_2/CO_2 gas가 아닌 CO/CO_2 gas 에서도 ErFe_2O_4 가 합성되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 1 kOe의 외부자기장에서 시료의 온도변화에 따른 magnetization $\sigma(T)$ 을 나타낸 그림이다. 자화율은 외부자기장을 가하지 않고 시료의 온도를 저온으로 냉각시킨 후, 외부 자기장 1 kOe를 가해준 상태에서 시료의 온도를 올려주면서 σ 값을 측정하는 zero field cooling(ZFC) 방법과 외부자기장을 가해준 상태에서 시료를 냉각시키면서 σ 값을 측정하는

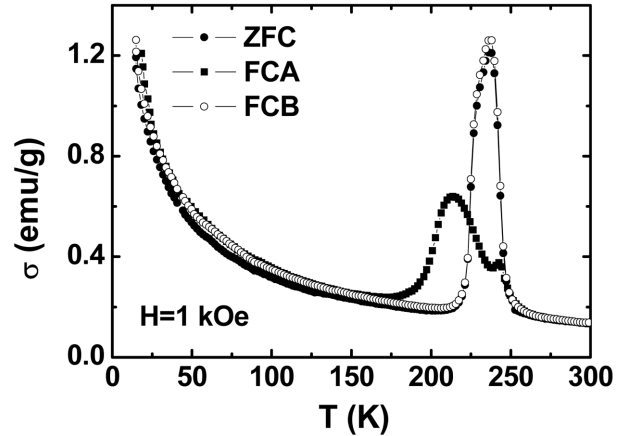


Fig. 3. Magnetization data for ErFe_2O_4 in a field of 1 kOe.

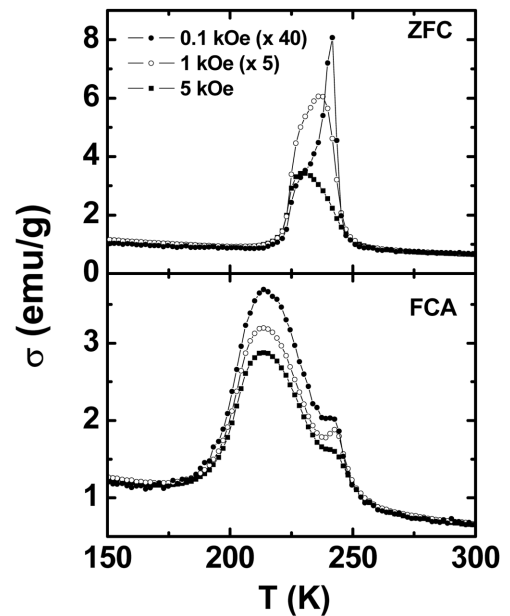


Fig. 4. ZFC and FCA measurements for ErFe_2O_4 .

field cooling(FCA) 방법으로 측정하였다. ZFC의 경우 220~250 K 영역에서 두 번의 전이가 일어난다. 250 K에서 일어나는 전이는 Fe의 자기 모멘트에 의한 자발자화로 유도된 반강자성 자기적 전이이며, 220 K 근방에서 일어나는 두 번째 전이는 구조의 변화에 의한 것으로 알려져 있다[8]. FCA의 경우 field cooling 효과가 나타난다. 반강자성 전이가 일어나는 250 K 부근에서는 특이한 점이 보이지 않으나, field cooling 효과에 의해 2번째 전이는 ZFC의 경우보다 40 K 낮은 180 K에서 일어난다. 외부 자기장을 가해준 상태에서 시료를 냉각시키고 다시 외부자기장 하에서 온도를 올리면서 측정하는 field cooling(FCB) 측정결과는 ZFC 결과와 매우 비슷한 특성을 보인다.

Fig. 4는 자기적 전이가 일어나는 구간의 온도에서 외부자

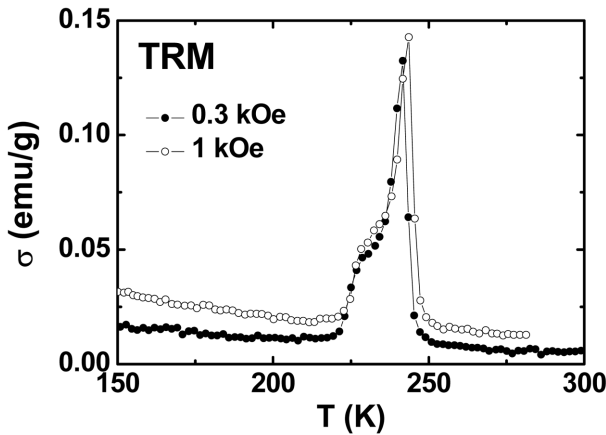


Fig. 5. Temperature dependence of thermoremanent magnetization for ErFe₂O₄.

기장의 크기를 달리하여 측정된 ErFe₂O₄의 ZFC 곡선과 FCA 곡선을 비교한 것으로, 0.1 kOe에서 측정된 값에 40배, 1 kOe에서 측정된 값에 5배를 곱한 것이다. FCA의 경우 외부 자기장의 크기 변화에 따라 자기적 특성의 변화가 없으나, ZFC의 경우 자화율이 외부 자기장에 변화에 민감한 반응을 보인다. 외부 자기장의 크기가 증가할수록 0.1 kOe에서 측정 시 나타난 240 K에서의 peak는 완만해지고, 225 K에서의 shoulder는 사라진다.

Fig. 5는 외부 자기장 하에서 시료의 온도를 저온까지 냉각시키고 외부 자기장을 영으로 만든 상태에서 온도를 올리면서 σ 값을 측정된 열잔류자화(thermoremanent magnetization: TRM) 곡선이다. TRM은 자성체가 고온에서 전이 온도를 거쳐 천천히 식어갈 때 외부 자기장에 의하여 잔류자기를 얻게 되는 현상으로, 작은 ferromagnetic cluster의 연속적인 정렬에 의한 현상으로 설명할 수 있다[9]. Fig. 5에서 알 수 있듯이 TRM의 급격한 변화가 220 K와 250 K에서 일어났다. 이는 220~250 K에서 ferromagnetic cluster가 연속적으로 정렬한 것으로 볼 수 있다. 250 K는 반강자성 전이가 일어나는 온도로 TRM이 변화하는 온도와 일치하며, 220 K는 구조적

전이가 일어나는 온도와 일치한다.

IV. 결 론

고체상태반응법을 이용하여 CO/CO₂ gas 분위기에서 단일상의 ErFe₂O₄ 다결정체 시료를 합성하였다. 온도에 의존하는 magnetization 측정과 TRM 측정을 통해 250 K에서는 자기적 전이가 220 K에서는 구조적 전이가 일어나는 2단계 상전이 현상을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 한국외국어대학교 2008년도 교내연구비 지원에 의한 연구 결과임.

참고문헌

- [1] Y. Tokura, J. Magn. Magn. Mater., **310**, 1145 (2007).
- [2] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kito, Nature, **436**, 1136 (2005).
- [3] Y. Zhang, H. X. Yang, Y. Q. Guo, C. Ma, H. F. Tian, J. L. Luo, and J. Q. Li, Phys. Rev. B, **76**, 184105 (2007).
- [4] N. Ikeda, K. Kohn, H. Kiyo, J. Akimitsu, and K. Siratori, J. Phys. Soc. Jpn., **63**, 4556 (1994).
- [5] K. Yoshii, N. Ikeda, Y. Matsuo, Y. Horibe, and S. Mori, Phys. Rev. B, **76**, 024423 (2007).
- [6] Y. Nakagawa, M. Inazumi, N. Kimizuka, and K. Siratori, J. Phys. Soc. Jpn., **47**, 1369 (1979).
- [7] T. Sugihara, K. Siratori, I. Shindo, and T. Katsura, J. Phys. Soc. Jpn., **45**, 1191 (1978).
- [8] J. Iida, M. Tanaka, H. Kito, and J. Akimitsu, J. Phys. Soc. Jpn., **59**, 4190 (1990).
- [9] J. Iida, M. Tanaka, Y. Nakagawa, S. Funahashi, N. Kimizuka, and S. Takekawa, J. Phys. Soc. Jpn., **62**, 1723 (1993).

Magnetic Properties of Polycrystalline ErFe_2O_4

J. Kim and B. W. Lee*

Department of Physics, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin, Gyeonggi 449-791, Korea

(Received 26 September 2008, Received in final form 20 October 2008, Accepted 21 October)

We have investigated the magnetic properties of ErFe_2O_4 . Stoichiometric polycrystalline sample of ErFe_2O_4 was prepared by solid-state reaction method in a stream of CO/CO_2 gas. The X-ray power diffraction pattern shows that the diffraction peaks are indexed with respect to the rhombohedral structure with a space group of $R\bar{3}m$. The temperature dependent magnetization for ErFe_2O_4 shows two-step phase transitions at about 220 and 250 K. The transition at 250 K is an antiferromagnetic transition and that at 220 K is a structural transition.

Keywords : ErFe_2O_4 , polycrystalline, phase transition, thermoremanent magnetization