

Multiferroic h-HoMnO₃의 자기적 성질 연구

김성백 · 금복연 · 김철성*

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉3동 861-1

안성용

삼성전기 Chip부품사업부, 수원시 영통구 매탄3동 314

N. Hur · S. Park · S.-W. Cheong

Department of Physics and Astronomy, Rutgers University, New Jersey 08854, USA

장광현 · 박제근

성균관대학교 물리학과, 수원시 장안구 천천동 300

(2005년 2월 22일 받음, 2005년 3월 16일 최종수정본 받음)

4-point focused floating zone furnace를 이용하여 multiferroic HoMnO₃ 단결정을 제조하였으며, 직접합성법으로 HoMn_{1-x}⁵⁷Fe_xO₃ (x=0, 0.01, 0.02, 0.05) 분말 시료를 제조하여 그 결정학적 및 자기적 성질을 연구하였다. 결정구조는 hexagonal 구조로, (110) 방향이 자화용이축임을 알 수 있었고, 온도 변화에 따른 강유전 상수(dielectric constant ϵ)는 c축과 평행한 방향에서 특이성(anomaly)을 갖는 것으로 나타났다. 이 때 특이성이 나타나는 온도 구간은, c축 방향으로 인가된 자기장 세기에 따라 민감하게 변화함이 관측되고 있어, multiferroic 소자로의 응용 가능성을 제시하고 있다. 한편 Mn 자리에 ⁵⁷Fe를 미량 치환한 분말 시료에 대하여 Mössbauer 분광학적 연구를 수행하였다.

주제어 : multiferroic, Mössbauer, 강유전 상수

I. 서 론

페로스카이트 망간 산화물에서 나타나는 초거대 자기저항(CMR) 특성은 그 응용 가능성뿐만 아니라 그 자체의 물리적 성질 연구만으로도 매우 큰 학문적 가치가 있어 수년간 집중적인 연구의 대상이 되어왔다. 그 중, RMnO₃(R=Sc, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) 물질에서[1, 3] 최근 multiferroic 특성이라고 불리는 즉, 강유전체이면서 동시에 강자성체 특성이 관측되어 주목 받고있다[4]. 이들 물질들은 외부 자기장의 인가 여부에 따라 전기적 자발 분극의 방향이 바뀌거나, 또는 외부 전기장의 인가 여부에 따라 자기 모멘트가 변화하는 특성을 보이고 있다. 따라서 이러한 강유전적 성질과 자기적 성질의 상호작용을 잘 이해하여 응용하는 경우, 자기장을 통해 강유전적 성질을, 또는 전기장을 통해 자기적 성질을 조작할 수 있어, 차세대 메모리 분야 및 센서 분야에서 새로운 spintronic 응용이 가능해질 것으로 예측되고 있다. 이미 Katsufuji[5] 등이 이러한 RMnO₃ 물질들에 대하여, T_N 이하에서의 전자기적 상호작용에 따른 강유전 상수(ϵ)의 특이성

변화를 보고한 이후, 여러 연구 그룹에서 그 응용 가능성 연구를 시도하고 있다[6, 7]. 그러나 강유전체 특성과 동시에 강자성체 성질이 생겨나는 일반적인 원인 및 전자기적 자발 분극의 정적, 동적 상호작용에 대한 질서함수의 근본 기구 등은 아직 잘 이해되지 않고 있다.

일반적으로 RMnO₃(R=희토류 원소) 화합물에서, R³⁺ 이온은 원자번호가 증가함에 따라 이온 반경이 감소하게 되므로, orthorhombic 구조의 LaMnO₃로부터 DyMnO₃ 쪽으로 갈수록 결정학적 뒤틀림이 증가하다가, HoMnO₃ 물질부터는 hexagonal 구조를 갖는 것으로 알려지고 있다[3]. 이에 본 연구에서는 hexagonal 구조의 HoMnO₃ 단결정 시료를 제조하여 각 축 방향에 따른 multiferroic 특성을 측정하고, Mn 자리에 ⁵⁷Fe가 미량 치환된 HoMn_{1-x}⁵⁷Fe_xO₃(x=0, 0.01, 0.02, 0.05) 분말 시료를 제조하여 Mössbauer 분광학적 연구를 수행하였다.

II. 실험 방법

습기를 제거한 고순도(99.999% 이상)의 Ho₂O₃, MnO₂, ⁵⁷Fe₂O₃ 분말을 각각 적정 당량비로 혼합한 후, 1200~1400 °C

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

온도 영역에서 3회 이상 열처리(sintering)하여, 고상 반응법(solid state reaction)으로 $\text{HoMn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 분말 시료를 합성하였다. 그 중 HoMnO_3 분말은 다시 마노에서 곱게 갈고, 유압 프레스를 이용하여 직경 5 mm, 길이 7~8 cm 정도의 원기둥 모양으로 성형 한 후 소결시킴으로써, 단결정 성장을 위한 다결정 막대(feed rod)를 제조하였다. 단결정 성장은 4 개의 1 kW 할로겐 램프를 사용하는 4-point focused optical floating zone furnace를 이용하였고, 성장 속도는 5 mm/h로 제어하여, 직경 5 mm, 길이 6 cm의 단결정 HoMnO_3 를 얻을 수 있었다.

분말 시료의 결정구조 분석을 위하여 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하는 Rigaku 회사의 x-선 회절기를 이용하였고, 단결정 시료의 성장 방향 측정은 라우에 패턴으로 확인하였다. Mössbauer 스펙트럼의 실험은 전통적인 전기역학적 등가속도형 분광계를 이용하여 10 K에서부터 상온까지의 온도 영역에서 수행하였으며, 이 때 γ 선원은 Rh 금속에 확산된 50 mCi의 ^{57}Co 단일 선원을 사용하였다. 자화 측정은 Quantum Design사의 SQUID magnetometer인 MPMS를 이용하였고, 같은 회사의 PPMS를 이용하여 열용량 및 강유전 상수를 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

$\text{HoMn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 분말 시료 각각에 대한 상온에서의 x-선 회절도를 Fig. 1에 나타내었다. 모두 단일상의 hexagonal 구조로 분석 되었으며, 그 분석 결과는 Table I에 제시하였다. 한편 Fe 이온의 치환량이 7%가 넘으면 단일상으로 합성되지 못하고 Ho-orthoferrite 등의 이차상을 갖는 것으로 나타났다.

Fig. 2는 HoMnO_3 단결정 및 $\text{HoMn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 분말 시료

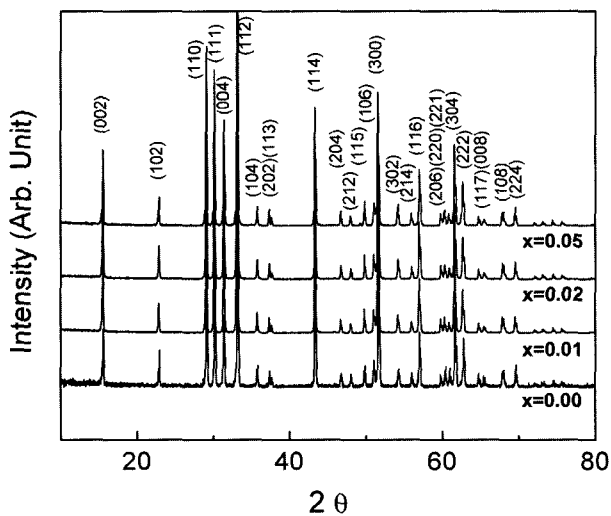


Fig. 1. X-ray patterns for $\text{HoMn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$).

Table I. Lattice parameters for $\text{HoMn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) at room temperature.

x	a (Å)	c (Å)	ca
0	6.1351	11.4133	1.8603
0.01	6.1394	11.4032	1.8574
0.02	6.1387	11.4044	1.8578
0.05	6.1432	11.4020	1.8560

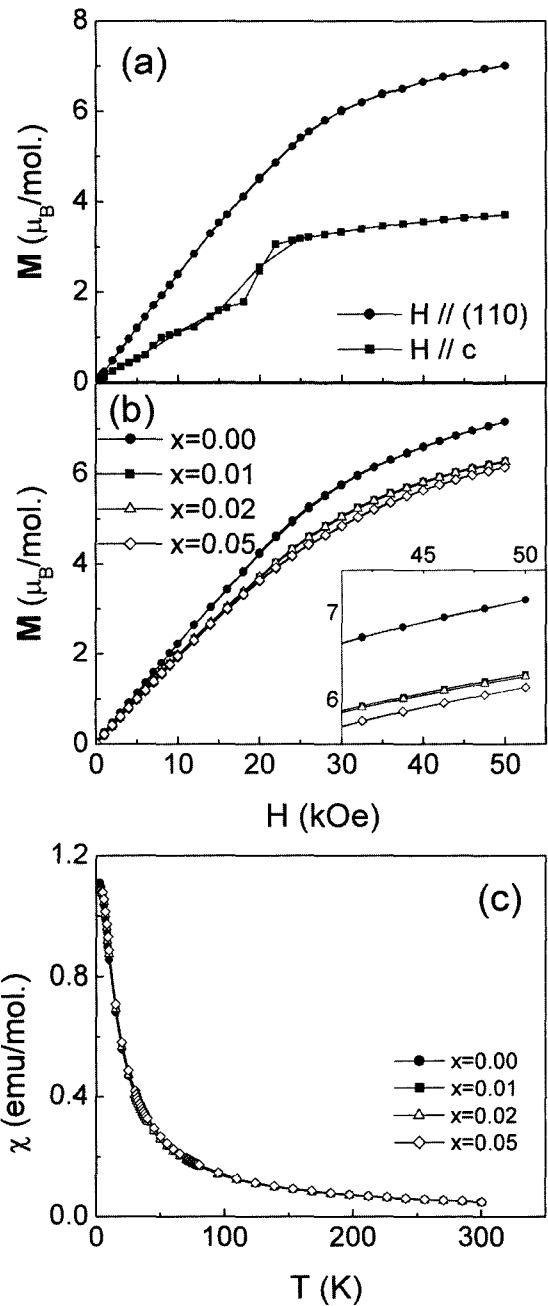


Fig. 2. M-H curves of (a) HoMnO_3 single crystal, (b) polycrystalline $\text{HoMn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) powders, (c) temperature dependence of magnetic susceptibility for $\text{HoMn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.05$) powder.

에 대한 자기 특성 측정 곡선이다. Fig. 2(a)의 자기장 변화에 따른 자기 모멘트 곡선에 보이는 것과 같이, hexagonal HoMnO₃ 단결정의 자화용이축은, c축과 수직인 (110) 방향임을 알 수 있다. 또한 Fig. 2(b)로부터 HoMn_{1-x}⁵⁷Fe_xO₃ 분말 시료에서 Fe 치환량이 증가할수록 자기 모멘트가 감소하고 있음을 알 수 있는데, 이는 Fe³⁺ 이온이 팔면체 구조의 Mn³⁺ 이온간의 교환 상호작용을 약화시킨다고 설명할 수 있다. Fig. 2(c)는 HoMn_{1-x}⁵⁷Fe_xO₃ 분말 시료에 대한 온도 변화에 따른 자화 곡선을 보이고 있다. 여기서 x=0인 분말 시료의 경우, Curie-Weiss 온도는 $\theta_p = -17$ K, 상자성 유효 자기 모멘트(effective paramagnetic moment)는 $\mu_{eff} = 11.3 \mu_B$ 로 분석되었으며, 이론적 계산 값 $\mu_{eff} = [\mu_{eff}(Mn)^2 + \mu_{eff}(Ho)^2]^{1/2} = 11.5 \mu_B$ 와 거의 일치하는 결과를 얻을 수 있었다[8]. 이 때 Mn³⁺ 이온의 μ_{eff} 는 스핀 모멘트만 존재한다고 가정할 경우

4.9 μ_B 이고, Ho³⁺ 이온은 10.4 μ_B (J=8)의 값을 갖는다.

온도 변화에 따른 강유전 상수의 변화는, hexagonal HoMnO₃ 단결정의 c축과 평행한 방향으로 전기장을 인가하였을 때, 40 K 부근에서 피크(peak) 형태로 강유전 상수 값이 갑자기 변화하는 특이성이 관측 되었다. 이를 Fig. 3(a)에 보이고 있다. 또한 전기장 방향과 같은 방향으로 자기장을 함께 인가하였을 때, 이와 같은 강유전 상수의 특이성 곡선이 나타나는 온도 구간은, 자기장 세기가 증가함에 따라 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 자기장을 이용하여 강유전적 성질을 제어할 수 있다는 사실을 증명하고 있으며, spintronic 소자로의 높은 적용 가능성을 직접적으로 보여주는 결과라고 할 수 있다. 한편 Fig. 3(b)에 보이고 있는 것과 같이, c축과 평행한 방향으로 측정된 단결정 HoMnO₃의 열용량(heat capacity) 특성 곡선은 세 곳의 온도 영역에서 transition을 보이고 있는데, 5 K 부근과 73 K 부근의 온도 영역은 각각 Ho 및 Mn 이온의 spin ordering transition이고, 36 K 부근의 transition은 Mn 이온의 스핀 재정렬(spinn reorientation)하는 온도 구간으로 보고된 바 있다[9]. HoMnO₃에 대한 온도변화에 따른 강유전 상수의 특이성은 Mn 원자의 스핀 재정렬 온도 구간에서 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에 HoMn_{0.95}⁵⁷Fe_{0.05}O₃의 Neel 온도(T_N) 이하에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼을 나타내었다. 결정학적으로 Fe 이온은 Mn의 팔면체 자리 한 site만을 점유할 수 있으므로, Mössbauer 스펙트럼은 Lorentzian 6 line 함수를 이용하여

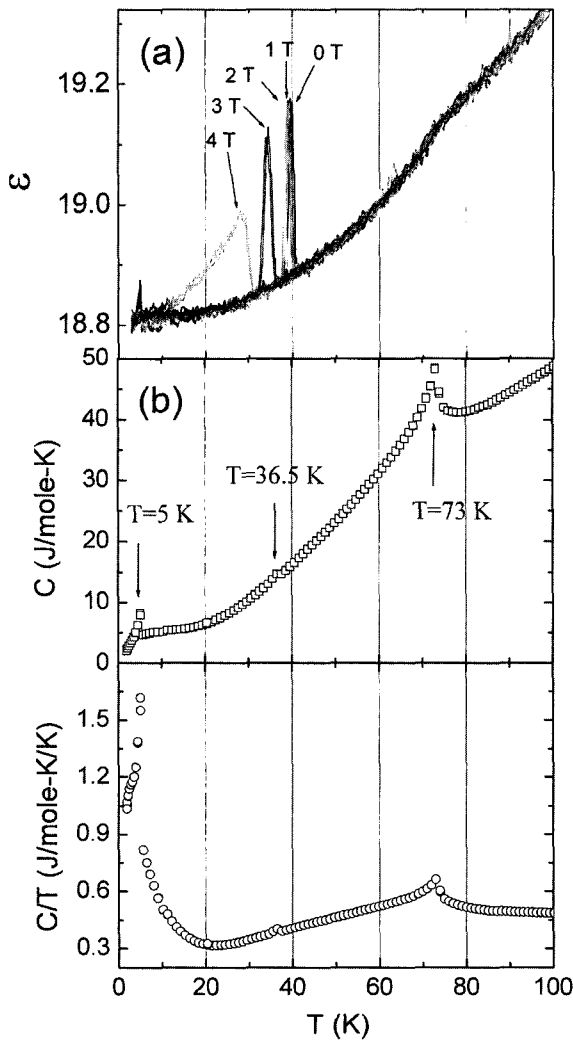


Fig. 3. (a) Temperature dependent on dielectric constant for HoMnO₃ single crystal (E//c, H//c), (b) features in dielectric constant are coincident with those in C(T) and C/T for HoMnO₃ single crystal.

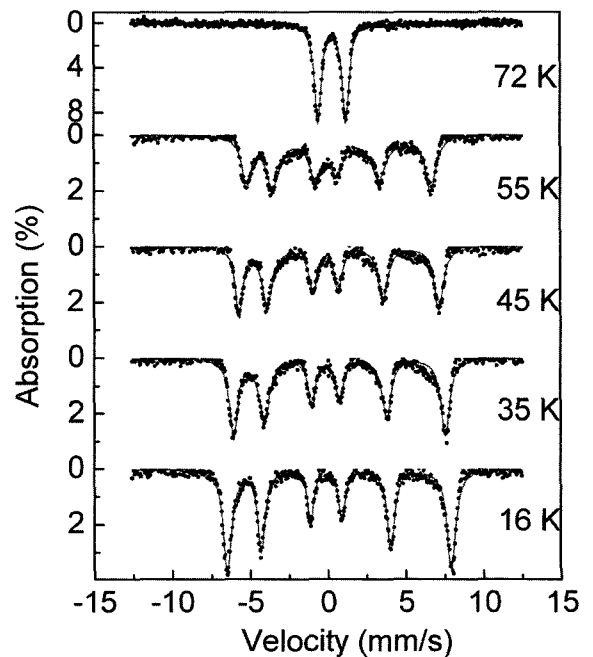


Fig. 4. Mössbauer spectra of HoMn_{0.95}⁵⁷Fe_{0.05}O₃.

Table II. Mössbauer parameters for $\text{HoMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (H_{hf} : hyperfine field, E_Q : quadrupole splitting, δ : isomer shift).

T (K)	H_{hf} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)
16	447.8	0.43	0.32
25	437.4	0.44	0.31
35	423.6	0.45	0.31
45	399.4	0.44	0.31
55	367.8	0.41	0.31
65	297.3	0.30	0.31
72	-	1.80	0.30
RT	-	1.86	0.18

분석하였다. 그리고 그 결과는 Table II에 제시하였다. 초미세 자기장은 온도가 증가함에 따라 감소하다가 72 K에서 전형적인 T_N 의 형태인 2 line의 스펙트럼이 관측되었다. 이는 Fig. 3(b)로부터 T_N 이 73 K 부근으로 측정된 결과와 일치하는 결과이다. 한편, 72 K의 Mössbauer 스펙트럼에서 보이는 두 공명흡수선 사이의 거리는 1.80 mm/s로 분석되었고, T_N 이하에서의 Mössbauer 스펙트럼에서도 1, 2번 공명흡수선 사이의 거리와 5, 6번 공명흡수선 사이의 거리가 서로 크게 차이는 나타나는 비대칭성을 보이고 있다. 이는 전기사중극자 분열값이 0 mm/s에서 크게 벗어나는 값으로, Fe 주변의 이온 분포가 결정학적으로 비대칭 구조를 가짐을 의미하고 있다. 전기사중극자 분열은 6 line의 Mössbauer 공명흡수선 위치로부터 다음 식에 의해 그 값이 얻어졌다.

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2}(V_6 - V_5 + V_1 - V_2) \quad (1)$$

여기서 V_i 는 i 번째 Mössbauer 공명흡수선의 위치를 mm/s의 단위로 표시한 것이다. 따라서 16 K에서는 0.43 ± 0.01 mm/s, 상온에서는 1.86 ± 0.01 mm/s의 전기사중극자 분열값을 갖는 것으로 분석되었으며, 이는 결정학적으로 Ho^{3+} 이온이 주변에 7개의 산소 음이온과 결합하는 과정에서 양이온과 음이온의 분포에 대칭성이 깨져, c 축 방향을 따라 전기적 자발 분극(electric polarization)을 형성하고 있으므로 설명되어질 수 있다. 한편, 상온에서의 이성질체 이동값은 금속철에 대하여 0.18 mm/s로 나타났는데, 이는 Fe 이온이 +3가의 이온 상태에 있음을 보여주고 있다.

IV. 결 론

Hexagonal 구조를 갖는 HoMnO_3 단결정 및 단일상의 $\text{HoMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 분말 시료를 제조하였다. 단결정 시료로 측정된 HoMnO_3 의 자화용이축은 c 축이었으며, 강유전 상수의 특이성 변화는, c 축과 평행한 방향으로 전기장 및 자기장을 인가하였을 때 나타남을 알 수 있었다. Mössbauer 스펙트럼은 Lorentzian 6 line 함수를 이용하여 분석하였으며, 매우 큰 값의 전기사중극자 분열값을 갖는 것으로 분석되었다. 이는 결정학적으로 Ho^{3+} 이온이 산소 음이온과 비대칭적으로 결합함에 기인하여 c 축 방향을 따라 전기적 자발 분극을 형성하고 있음으로 해석할 수 있다.

감사의 글

이 연구는 학술진흥재단(KRF-2002-00070-C00037)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Matinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martinez, and M. T. Fernandez-Diaz, Phys. Rev. B, **62**, 9498(2000).
- [2] Hisashi Sugie, Nobuyuki Iwata, and Kay Kohn, J. Phys. Soc. Jpn., **71**, 1558(2002).
- [3] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B, **68**, 060403(2003).
- [4] Nicola A. Hill, J. Phys. Chem. B, **104**, 6694(2000).
- [5] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi, Phys. Rev. B, **64**, 104419(2001).
- [6] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, Nature, **426**, 55(2003).
- [7] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S-W. Cheong, Nature, **429**, 392(2004).
- [8] A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Matinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martinez, and M. T. Fernandez-Diaz, Chem. Mater., **13**, 1497(2001).
- [9] P. A. Sharma, J. S. Ahn, N. Hur, S. Park, Sung Baek Kim, Seongsu Lee, J.-G. Park, S. Guha, and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett., **93**, 177202(2004).

Magnetic Properties of Multiferroic h-HoMnO₃

Sung Baek Kim, Bok Yeon Kum and Chul Sung Kim*

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

Sung Yong An

Samsung Electro-mechanics Chip Components Division, Suwon 442-743, Korea

N. Hur, S. Park and S.-W. Cheong

Department of Physics and Astronomy, Rutgers University, New Jersey 08854, USA

Kwang-Hyun Jang and J.-G. Park

Department of Physics, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received 22 February 2005, in final form 16 March 2005)

Multiferroic HoMnO₃ single crystal was prepared using 4-point focused floating zone furnace, and polycrystalline HoMn_{1-x}⁵⁷Fe_xO₃ (x=0.00, 0.01, 0.02, 0.05) powders have been prepared by solid state reaction. Their magnetic and crystallographic properties are studied using MPMS, PPMS, and Mössbauer spectroscopy. The crystal structure is found to be a hexagonal and a magnetic easy-axis is (110) direction. As the external applied magnetic field increases, temperature of the dielectric constant anomaly is decreased. HoMn_{0.95}⁵⁷Fe_{0.05}O₃ shows huge quadrupole splitting value from the Mössbauer spectra.

Key words : multiferroic, Mössbauer, dielectric constant