Multiferroic $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ 나노입자의 Mössbauer 연구

이승화*
충주대학교 전자공학과, 충주시 이류면 검단리 123

(2006년 1월 19일 받음, 2006년 1월 28일 최종수정본 받음)

$Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ 분말을 졸-겔법을 이용하여 제조하였다. 결정학적 및 자기적 성질을 열분석장치(TG-DTA), x-선 회절분석기(XRD), 주사전자현미경(SEM) 및 Mössbauer 분광기를 이용하여 연구하였다. $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ 단일상은 600 °C에서 3시간 동안 공기 중에서 열처리하여 얻을 수 있었으며, x-선 회절분석 결과 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ 분말은 rhombohedral 형태로 변형된 단순 perovskite 구조를 가졌으며 이때 격자상수 a=3.985±0.0005 Å, α=89.5°이었다. Mössbauer 스펙트럼 분석결과 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 Néel 온도는 680±3 K임을 알 수 있었다. $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 이성질체이동 값은 0.27 mm/s 값을 가졌으며, 이는 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 Fe 이온이 가지는 이온가는 Fe^{3+}의 high spin 상태임을 보여주었다. $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 결정내의 Debye 온도는 305±5 K이며, 평균 초미세 자기장 $H_{hf}(T)$는 $T/T_N<0.7$ 영역에서 $[H_{hf}(T)-H_{hf}(0)]/H_{hf}(0)=-0.42(T/T_N)^{3/2}-0.13(T/T_N)^{5/2}$로 spin wave가 결정 내에서 잘 여기 됨을 알 수 있었다.

주제어 : Mössbauer 스펙트럼, 졸-겔 제조법, $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$, Debye 온도

I. 서 론

Multiferroic 혹은 다강체란 강유전체 메모리(FRAM), 자기메모리(MRAM) 등에 사용되는 강유전체, 강자성체 등의 성질이 한 물질에서 공존하는 신 물질을 일컫는다[1, 2]. 이들 물질들은 외부 자기장의 인가 여부에 따라 전기적 자발분극(P_S)의 방향이 바뀌거나, 또는 외부 전기장의 인가에 따라 자기 모멘트(M_S)가 변하는 특성을 보이고 있다. 따라서 이러한 자기적 성질과 강유전적 성질의 상호작용을 잘 이해하여 응용하는 경우, 자기장을 통해 강유전적 성질을, 또는 전기장을 통해 자기적 성질을 조작할 수 있어, 새로운 복합형 메모리 및 조절형 센서 등 다양한 응용이 가능해질 것으로 예측되고 있다. 이미, $BiFeO_3$는 능면체(rhombohedral) 형태로 변형된 단순 perovskite 구조이며, 공간군은 $R3c(C_6^{3V})$를 가지며, 높은 큐리 온도 T_C=1103 K 및 Néel 온도 T_N=647 K를 가진 multiferroic의 성질을 가지고 있음이 발표되어졌으며, 더 나아가 $BiMnO_3$ 및 $TbMn_2O_5$ 등 multiferroic의 성질을 가지고 있는 두 물질을 조합한 새로운 형태의 소자 응용을 위해 많은 연구가 진행되어지고 있다[3, 4]. 최근 Wang 등[5]은 pulsed-laser deposition(PLD)법을 사용하여 $SrTiO_3$ 단결정 기판 위에 $BiFeO_3$ 박막을 증착하여 ~150 emu/cm^{3}의 포화자화 및 ~110 C/cm^{2}의 잔류 분극 값을 얻을 수 있었다고 보고된 바 있다. 그러나 γ-선 공명현상을 이용하여 특정 에너지의 미세한 변화 즉, 초미세 자기장 등의 미시적 관점에서의 자성 연구는 거의 이루어지지 않은 상태이다. 이에 본 연구에서는 $BiFeO_3$와 $LaFeO_3$가 조합된 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$를 졸-겔 제조법으로 제조하여 TG-DTA, x-선 회절기, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 열처리조건, 결정구조 및 입자의 크기를 조사하였으며, Mössbauer 분광기를 이용하여 초미세 자기장, Debye 온도 등 미시적 자기적 성질을 조사하였다.

*Tel: (043) 841-5161, E-mail: swlee@mail.chungju.ac.kr

II. 실험 방법

졸-겔 제조법으로 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ 분말을 합성하기 위한 출발원료로서는 순도 99.99 %의 $Fe_3)_3 \cdot 9H_2O$, 99.9 %의 $La(NO_3)_2$ 및 99.99 %의 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$를 사용하였으며, 용매로는 증류수, $HOCH_2CH_2OH$ 및 CH_3COOH을 1 : 6 : 3의 비율로 혼합하여 사용하였고 참가제로는 CH_3CH_2OH을 사용하였으며, 이때 stock solution의 몰 농도는 0.2 M로 선택하였다. 출발원료를 혼합한 용매를 60 °C에서 12시간 반응을 시켜 완전히 용해 시켰다. 분말시료를 얻기 위하여 진공 오븐에서 100 °C에서 일주일간 건조하여 초기 분말을 제조하였다. 건조분말에 대한 유기물의 분해 및 결정상의 생성들을 확인하고 열처리 조건을 알아보기 위하여, TA Instruments사의 SDT 2900모델을 이용하여 TG-DTA을 수행하였다. 건조된 분말을 TG-DTA로부터 얻은 결과를 활용하여 건조한 분말을 600~900 °C에서 3시간 동안 공기 중에서 열처리하여 시료를 제조하였다. 열처리한 분말의 결정성을 확인하기 위하여, Philips사의 X'pert PW 1827 XRD(CuKα)를 이용하여 x-선 회절도, 격자상수를 구하였다. 또한, 열처리한 분말의 입자크기 및 균일

도를 확인하기 위하여 JSM-6700F사의 SEM을 측정하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형[6] Mössbauer 분광기로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 40 mCi의 ^{57}Co 단일 선을 사용하였다. 시료의 양은 40 mg으로 하였고 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1인치이고 두께가 0.005인치의 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD CS-202 displex 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 사용하였고, 시료의 열전달을 위해 냉매로 He gas를 순환시켰으며 1 psi 압력을 유지하도록 하였다. 온도측정은 온도조절기(Lake Shore 사 DRC-91C형)를 이용하여 0.05 K의 온도 오차의 정밀도와 10^{-6} torr 이상의 진공도를 유지하였다.

III. 실험결과 및 고찰

$Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 정량분석 및 열적 특성을 조사하기 위하여 안정화 제조 조건에 의하여 제조된 분말을 TG-DTA 실험을 수행하였으며, Fig. 1에 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ 겔의 TG-DTA 분석결과를 나타내었다.

약 260 °C 부근에서 관찰되는 발열 피크는 계속되는 가수분해 및 중축합반응의 부산물로서 생성된 유기물의 연소에 의한 것으로 36 %의 중량감소를 수반하고 있으며, 570 °C 이상의 온도에서의 질량 감소는 없었다. 이 온도 영역에서 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ 상의 결정생성이 시작됨을 가늠 할 수 있다. 위의 결과를 이용하여 600에서 900 °C까지에서 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ 분말을 열처리하였으며, 열처리 온도가 800 °C까지는 상온에서 측정한 x-선 회절 측정결과 다른 구조의 형상 없이 순수한 단일상의 시료를 합성할 수 있었으나 900 °C에서 열처리 시 Bi_2O_3의 peak이 나나났으며, 이를 Fig. 2에 나타내었다. 이 x-선 회절도를 자세히 분석해 본 결과 결정구조는 rhombohedral 형태로 변형된 단순 perovskite 구조를 가졌으며, 각 회절선으로부터 얻은 결정상수를 Nelson-Riley 함수에 대하여 그릴 때 나타나는 직선의 절편 값 즉 Nelson-Riley 함수 값이 0이 되는 값을 computer 에 의해 최소자승법으로 맞추어 격자상수 a=3.985±0.0005 Å, α=89.5°을 얻었다.

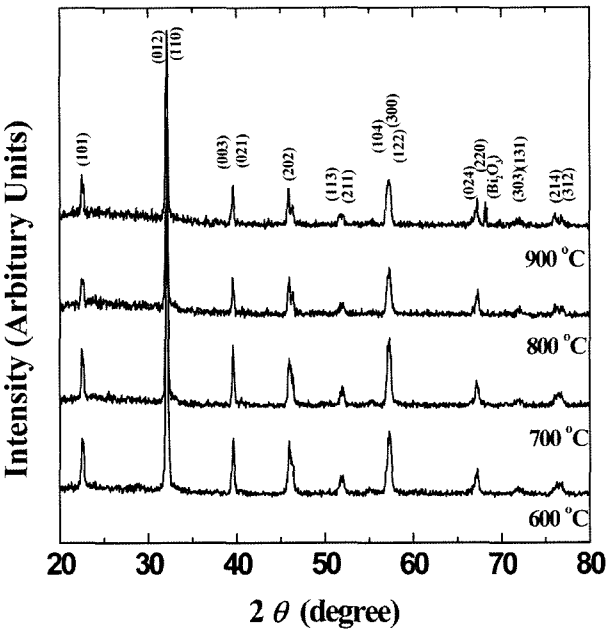

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ at room temperature.

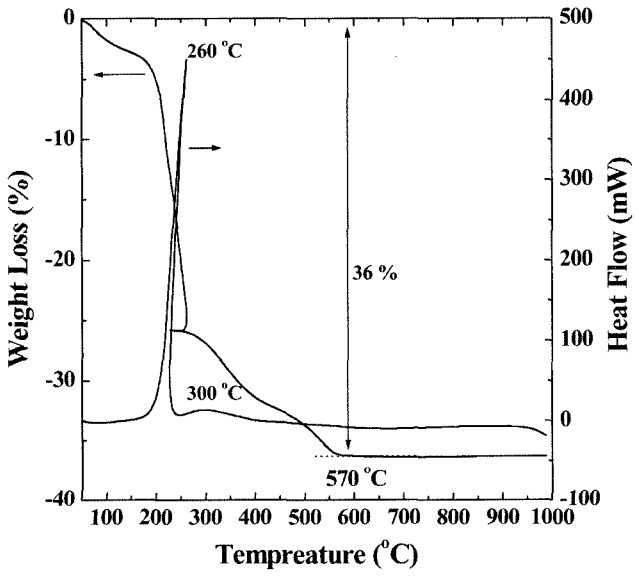

Fig. 1. TG/DTA curves of $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ gel powder.

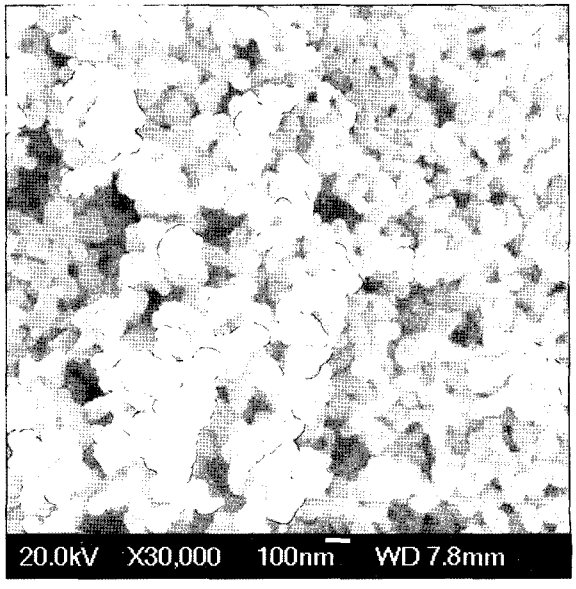

Fig. 3. SEM micrographs of $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ annealed at 600 °C.

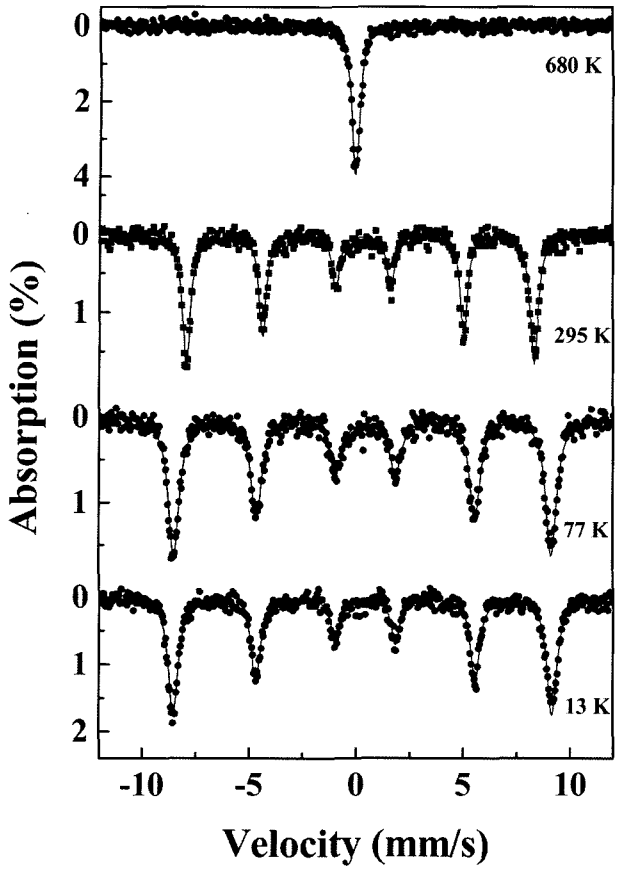

Fig. 4. Mössbauer spectra of $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ at various temperature.

Fig. 3은 600 °C에서 열처리한 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ 다결정의 성장 모양을 보이는 SEM 측정 결과로, 응집된 둥근 모양은 약 90 nm의 크기를 가지며, 졸-겔 방식에 의하여 제작된 시료들의 전형적인 형태를 보이고 있음을 알 수 있다[7].

600 °C에서 열처리한 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 Néel 온도와 미시적 자성 특성을 조사하기 위하여 Mössbauer 스펙트럼을 13 K에서 800 K의 온도범위에서 취하였으며, 대표적인 것들을 Fig. 4에 나타내었다.

Néel 온도 이하의 Mössbauer 스펙트럼은 날카로운 6개의 공명흡수선을 나타내며 이는 Fe-site가 산소팔면체 내에서 단일 site로 존재함을 알 수 있다. 이러한 스펙트럼을 자세히 분석하기 위하여 Lorentzian 선형을 사용하여 최소자승법으로 분석하였으며[8] 이렇게 분석한 결과를 Table I에 보여주고 있다.

Table I에서처럼 13 K에서의 초미세자기장 값은 550 kOe이고, 이성질체 이동값은 0.38 mm/s로 전형적인 Fe^{3+} 이온을 나타내었다. 또한, Mössbauer 분석결과 상온에서 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 이성질체이동 값은 0.27 mm/s 값을 가졌으며, 이는 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 Fe 이온이 가지는 이온가는 Fe^{3+}임을 뒷받침해주는 것이다[9]. 온도에 따른 이성질체 이동값의 감소현상

Table I. Mössbauer parameters for $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$. Magnetic hyperfine field H_{hf}, quadrupole shift ΔE_Q, and isomer shift δ at various temperature T for $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$. δ is relative to the iron metal.

T (K)	H_{hf} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)
13	550	−0.06	0.38
77	548	−0.06	0.38
180	535	−0.06	0.34
295	505	−0.06	0.27
500	391	0.03	0.12
	±1	±0.01	±0.01

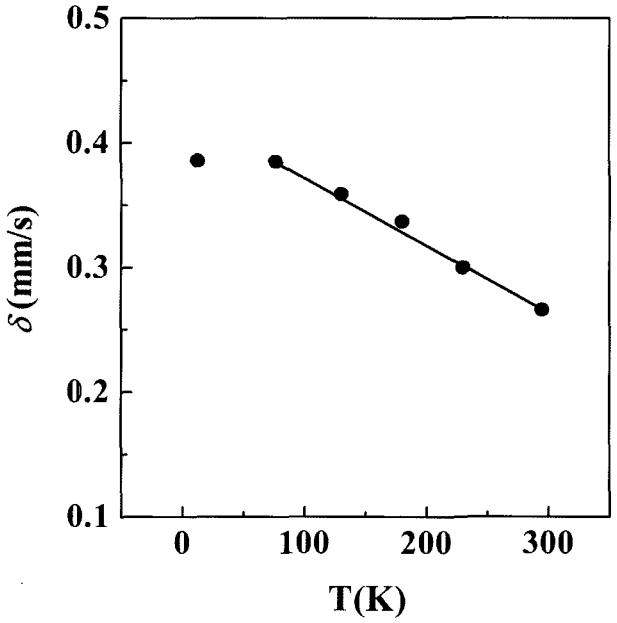

Fig. 5. Temperature dependence of the isomer shift for $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$.

은 이차 도플러 효과로 설명할 수 있겠다. 77 K부터 상온에 걸쳐 이차 도플러 효과에 의한 이성질체 이동 값 δ의 온도의존에 의한 기울기는

$$\frac{d\delta}{dT} = -\frac{3R}{2Mc} \tag{1}$$

로 나타내며, 여기서 R은 이상 기체 상수, M은 고체의 분자량, c는 광속도이다. Fig. 5은 이성질체 이동값의 온도의존성을 나타내고 있으며, 기울기 변화율는 −0.00067 mm/s K로 ^{57}Fe에 대한 이론치[10]와 거의 일치하고 있다.

600 °C에서 열처리한 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 Néel 온도 이상에서의 Mössbauer 스펙트럼은 1 line의 공명흡수선으로 나타났으며, 이는 전기사중극자 분열값이 0 mm/s로 Fe 주변의 이온분포가 결정학적으로 대칭구조를 가짐을 의미하고 있다. 또한, 이때 측정된 Néel 온도는 680±3 K로 결정하였으며, 이는 $BiFeO_3$[5]의 647 K보다 높은 값으로 Bi가 La으로 치환됨에

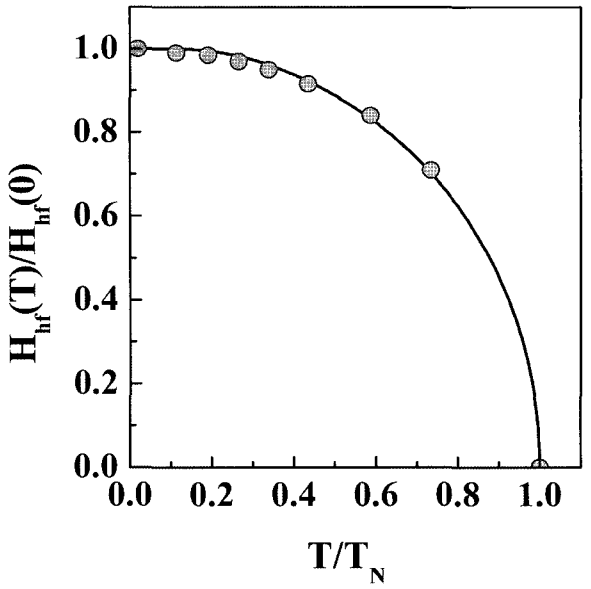

Fig. 6. Reduced magnetic hyperfine field $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$ against reduced temperature T/T_N for $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$. Points marked are the experimental values. The full curve is the Brillouin curve for S=5/2.

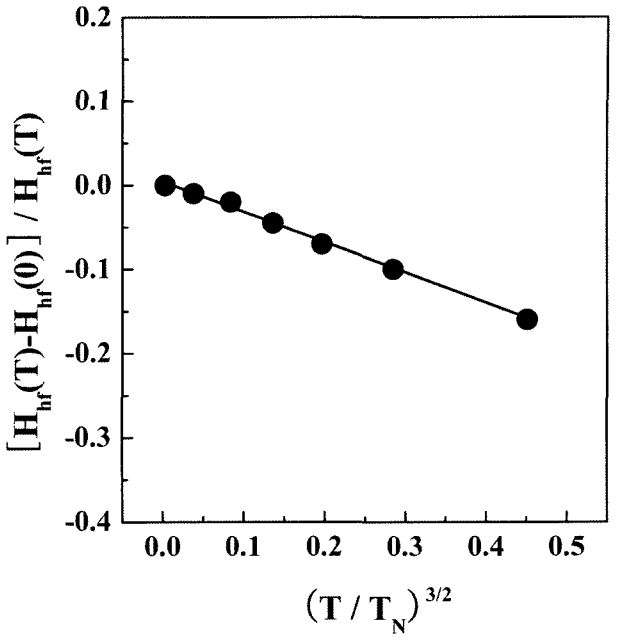

Fig. 7. Fractional change of the average magnetic hyperfine field, Hhf, as a function of $(T/T_N)^{3/2}$ for $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$.

따라 Néel 온도가 증가함을 알 수 있다. Fig. 6은 600 °C에서 열처리한 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 초미세자기장 값의 평균값을 온도에 따른 변화로 Néel 온도 T_N에 대한 환산된 온도 T/T_N에서의 절대 영도에서의 초미세자기장 $H_{hf}(0)$에 대한 환산된 초미세자기장 $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$의 변화값을 나타내고 있다. 원으로 표시된 점들이 Mössbauer 실험값이며 이에 대해 실선으로 표시된 것은 spin 값이 S=5/2인 Brillouin 이론곡선으로써 오차 범위 내에서 명확하게 잘 따르고 있다. 그러므로 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ 내의 Fe^{3+} 이온들은 S=5/2로 high spin 상태임을 알 수 있었다[11].

Fig. 7은 spin wave theory에 의하여 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 T/T_N<0.7 범위내의 온도영역에서 평균 초미세 자기장 값의 온도에 따른 변화를 절대영도에 대한 값에 대한 비로 나타내고 있다. 온도에 따른 초미세 자기장 값은 온도가 증가함에 따라 감소하는데 그 식은 다음과 같다[12].

$$\frac{H_{hf}(T)-H_{hf}(0)}{H_{hf}(0)} = -B_{3/2}\left(\frac{T}{T_N}\right)^{3/2} - C_{5/2}\left(\frac{T}{T_N}\right)^{5/2} \quad (2)$$

여기서 T_N은 Néel 온도이며 $H_{hf}(T)$는 온도 T에서의 초미세 자기장 값이고, $H_{hf}(0)$는 절대영도에서의 초미세 자기장 값이다. 초미세 자기장 실험값에 (2)식을 최소자승값으로 계산한 결과 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 경우 spin wave 상수 $B_{3/2}$=0.42±0.05, $C_{5/2}$=0.13±0.05이였으며, 이 값은 결정성 자성 물질인 α-Fe와 Ni의 $C_{5/2}$ 값인 0.11 및 0.12 보다 큰 값을 가지는데 이는 장파장의 spin wave가 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ 결정 내에서 더 잘 여기 됨을 알 수 있다[13].

$Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 Debye 온도를 결정하기 위하여 되튐에너지 확률(recoilfree fraction) f에 Debye 모델을 도입하면 다음과 같이 된다[14].

$$f = \exp\left[-\frac{3E_R}{2k_B\theta}\left(1+\frac{4T^2}{\theta^2}\int_0^{\theta/T}\frac{xdx}{e^x-1}\right)\right] \quad (3)$$

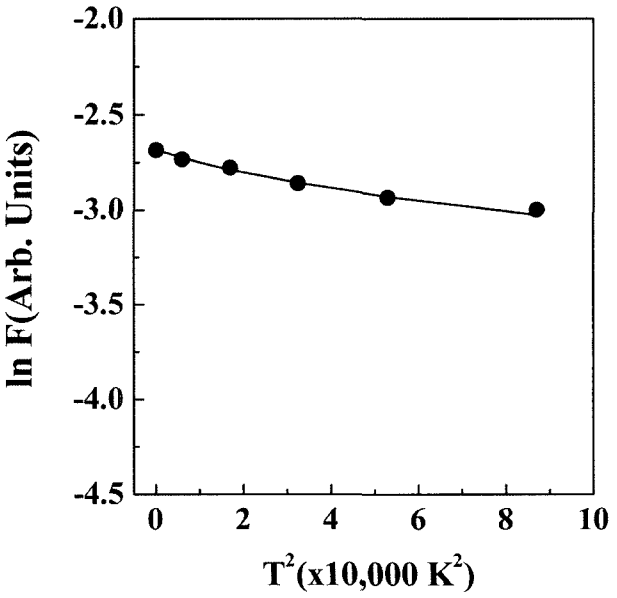

Fig. 8. Natural logarithm of the absorption area, F, vs T^2 for the spectra of $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$.

여기서 E_R은 14.4 keV γ-선에 대한 ^{57}Fe의 되튐에너지이고 θ_D는 Debye 온도이며, k_B는 Boltzmann 상수를 나타낸다. 온도 T에서 Mössbauer 스펙트럼의 전체 공명흡수 면적 F는 f에 비례함으로 $\ln f = \ln F + \text{const.}$의 형태로 쓸 수 있다. 원자의 질량 m, 원자간 거리를 R_0라고 할 때 고체의 녹는 온도 T_B는 $m \cdot \theta^2 \cdot R_0^2$에 비례하므로 Debye 온도는 물체의 굳기를 나타낸다고 할 수 있다.

600 °C에서 열처리한 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 Debye 온도는 Mössbauer 스펙트럼 공명흡수면적의 $\ln F$와 온도 T^2과의 함수로 계산하여 선형관계를 Fig. 8에 나타냈으며, 이로부터 얻은 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$의 Debye 온도는 θ_D=305±5 K로 이는 Blaauv 등[15]이 구한 $BiFeO_3$인 경우의 Debye 온도 340 K보다 작은 값으로 La이 치환됨에 따라 물체의 굳기가 약해진다는 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

졸-겔법으로 합성한 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$에 대해 결정학적 및 자기적 성질을 연구한 결과 600 °C에서 분말을 열처리하여 단일상의 $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$를 얻었으며, 결정구조는 rhombohedral 형태로 변형된 단순 perovskite 구조를 가졌으며 이때 격자상수 a=3.985±0.0005 Å, α=89.5°이었다. 또한, Mösbauer spectrum은 13 K부터 800 K까지 취하였으며, 13 K에서의 초미세자기장 값은 550 kOe, Néel 온도는 680±3 K로 결정하였다. 상온에서 이성질체이동값은 0.27 mm/s로 철 이온의 전하상태가 +3 가임을 알았으며, Fe^{3+} 이온들은 S=5/2로 high spin 상태였으며 spin wave 상수는 $B_{3/2}$=0.42±0.05, $C_{5/2}$=0.13±0.05로 측정되었으며, 또한, 물체의 굳기를 나타내는 Debye 온도는 305±5 K로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 지원하는 21세기 프론티어 연구개발사업(수소시업단: M103KW010005-05K2301-00521)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] V. R. Palkar, J. John, and R. Pinto, Appl. Phys. Lett. **80**, 1628(2002).
[2] J. Li, J. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. Wang, B. Ruette, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, and D. Viehland, Appl. Phys. Lett. **84**, 21(2004).
[3] K. Y. Yun, D. Ricinschi, M. Noda, M. Okuyama, and S. Nasu, J. of Kor. Phys. Soc. **46**, 281(2005).
[4] B. Ruette, S. Zvyagin, A. P. Pyatakov, A. Bush, J. F. Li, V. I. Belotelov, A. K. Zvezdin, and D. Viehland, Phys. Rev. B **69**, 64114(2004).
[5] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and 1 R. Ramesh, Science **299**, 1719(2003).
[6] S. Y. An, I. B. Shim, and C. S. Kim, J. Magn. Magn. Mater. **290-291**, 1551(2005).
[7] P. Vaqueiro, M. P. Cosner-Lppez, and M. A. Lopez Quintela, J. Solid State Chem. **126**, 161(1996).
[8] K. U. Kang, H. N. Oak, and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **97**, 10F102(2005).
[9] S. W. Lee and C. S. Kim, J. of Magnetics **10**, 84(2005).
[10] R. V. Pound and G. A. Debka Jr., Phys. Rev. Lett. **4**, 274(1960).
[11] T. Matsumura, R. Kanno, Y. Inaba, Y. Kawamoto, and M. Takano, J. Electrochemical Soc. **149**, A1509(2002).
[12] S. Y. An, S. W. Lee, D. H. Choi, I. B. Shim, and C. S. Kim, Phys. Stat. Sol.(c) **1**, 3310(2004).
[13] C. S. Kim, S. Y. An, Y. R. Uhm, S. W. Lee, Y. B. Kim, and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **83**, 6929(1998).
[14] H. N. Ok, K. S. Back, E. C. Kim, and C. S. Kim, Phys. Rev. B **48**, 3212(1993).
[15] C. Blaauw and F. van der Woude, J. Phys. C; Solid State Phys. **6**, 1422(1973).

Mössbauer Studied of Multiferroic $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ Nanoparticles

Seung Wha Lee*

Department of Electronic Engineering Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

(Received 19 January 2006, in final form 28 January 2006)

La substituted perovskite $BiFeO_3$ have been prepared by a sol-gel method. Magnetic and structural properties of the powders were characterized with Mössbauer spectroscopy, XRD, SEM, and TG-DTA. The crystal structure is found to be a rhombohedrally distorted perovskite structure with the lattice constant a=3.985 Å and α=89.5° . $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ powders that were annealed at and above 600 °C have a single-phase perovskite structure. However, powders annealed at 900 °C have a typical perovskite structure with small amount of Bi_2O_3 phase. The Néel temperature of $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ is found to be 680±3 K. The isomer shift value at room temperature is found to be 0.27 mm/s relative to the Fe metal, which is consistent with high-spin Fe^{3+} charge states. Debye temperature for $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ is found to be 305±5 K. The average hyperfine field $H_{hf}(T)$ of the $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$ shows a temperature dependence of $[H_{hf}(T)-H_{hf}(0)]/H_{hf}(0)=-0.42(T/T_N)^{3/2}-0.13(T/T_N)^{5/2}$ for $T/T_N<0.7$, indicative of spin-wave excitation.

Key words : Mössbauer spectroscopy, sol-gel method, $Bi_{2/3}La_{1/3}FeO_3$, debye temperature