

Orthoferrite LaFeO₃에서의 Mn 치환 효과

채광표 · 이성환 · 이성호

전국대학교 응용물리학과, 충북 충주시 단월동 380-701

이영배

동해대학교 물리학과, 강원 동해시 240-150

(2000년 3월 25일 받음, 2000년 4월 18일 최종수정본 받음)

Orthoferrite LaFeO₃ 화합물에서 Fe 이온의 미량을 Mn 이온으로 치환시킨 시료인 LaFe_{1-x}Mn_xO₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.4)을 제조하여 Mn 이온의 치환에 따른 결정학적 및 자기적 특성의 변화를 밝히기 위하여 x-선 회절기, Mössbauer 분광기, 진동자력계와 초전도 양자간섭계 등을 이용한 연구를 하였다. 제조한 시료는 모든 조성비 범위에서 단일상의 orthorhombic distorted perovskite 구조를 보였다. Mössbauer 스펙트럼은 상온에서 한 개의 육중선(x=0.0)에서 두 개의 육중선 세트(x=0.1, 0.2, 0.4)로 변했다. 특히 x=0.4에서는 상자성의 이중선과 육중선이 중첩된 모양을 보였다. 본 시료에서 Fe는 모두 Fe³⁺ 상태로 팔면체자리에 위치함을 알았다. 또 LaFe_{1-x}Mn_xO₃에서 Mn의 양이 증가함에 따라 포화자화 값은 증가하지만 보자력은 감소함을 알아냈다.

I. 서 론

Perovskite-type 화합물은 전기 세라믹 소재로의 응용성이 크고, 자기적 특성이 불순물 및 격자 결함 등에 따라 매우 민감하게 달라지므로 그 동안 중요한 연구 대상이 되어왔다. 이들은 구성 원소에 따라 강유전성(BaTiO₃), 강자성(SrFeO₃), 약한 강자성(LaFeO₃), 큰 열전도도(LaCoO₃) 등과 같이 다양한 물성을 나타낸다[1]. 그 중에서도 orthoferrite RFeO₃ (R = yttrium 또는 희토류 원소; Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)는 천연광물 CaTiO₃과 같은 perovskite 구조를 갖지만 실제로는 네 개의 RFeO₃ 단위가 monoclinic pseudo 세포 내부에서 사방정계로 뒤틀려 있는 일그러진 perovskite 구조로 되어 있다. 이 때문에 RFeO₃의 단위세포는 입방 구조를 갖지 못하여 입방 관계식 a = b = c/2를 따르지 못하게 되며, 이들 대부분은 반강자성으로 정렬된 이상적인 두 하부 격자들로부터 발생하는 기울어진 스핀 때문에 약한 강자성을 나타내게 된다. 특히 최근에는 일련의 perovskite 구조를 갖는 망간 산화물이 초거대 자기저항 효과(colossal magnetoresistance, CMR)를 나타내는 것으로 알려져 응집 물리 및 자성재료 연구 분야에서 이들에 대한 활발한 연구가 진행 중에 있다[2-7].

본 연구에서는 orthorhombic 결정 구조를 가지며, 약한 강자성을 갖는 LaFeO₃에서 Fe의 일부를 Mn으로 치환한

LaFe_{1-x}Mn_xO₃계를 제조하여 Mn의 치환에 따른 결정학적 특성과 자기적 특성의 변화를 x-선 회절기, Mössbauer 분광기, 진동자력계와 초전도 양자간섭계 등을 이용하여 알아보고자 하였다.

II. 실험

LaFe_{1-x}Mn_xO₃시료의 제조는 다음과 같이 원소의 직접 합성법을 이용하였다. 각각의 순도가 99.99% 이상인 La₂O₃, MnO₂, MnO, Fe₂O₃ 등을 적정 당량비로 혼합한 후 마노를 이용하여 곱게 갈아 IR press로 8 ton/cm²의 압력을 가하여 두께 1 mm, 직경 12 mm의 알약 형태로 만들었다. 이 알약 형태의 시료를 전기로를 이용하여 열처리했는데, 온도 상승 중 900 °C에서 2시간 동안 유지시킨 뒤, 1200 °C에서 24시간 동안 열처리를 하였다. 열처리 후 시간당 100 °C씩 시료를 냉각 시켰다. 그리고 이 시료를 곱게 갈아 알약 형태로 만든 후 위와 같은 열처리 과정을 2회 더 반복하였다. 이렇게 제조한 시료를 다시 곱게 갈아 x-선 회절 실험, Mössbauer 분광 실험, VSM 및 SQUID 측정 등에 사용했다.

제조한 각 시료의 결정 구조 확인을 위한 x-선 회절 실험은 Rigaku사의 A-III model을 이용하고, x-선원으로는 CuKα(λ = 1.5418 Å)을 사용하여 분말법으로 실시하였다. 측정시 필라멘트의 전류는 20 mA에서 30 mA, 가속 전압

은 30 keV에서 35 keV 사이에서 변화시켜가며 실험을 하였으며 scanning velocity는 0.05°/min로 측정하였다. X-선 회절 실험을 통하여 얻어진 회절도는 컴퓨터를 이용하여 Cohen의 최소 지승법으로 결정 구조를 분석하였다. Mössbauer spectrum을 얻기 위해 사용된 분광기는 독일 FAST ComTec사의 제품을 사용하였으며, 감마선원으로는 Rh matrix에 증착시킨 ⁵⁷Co를 사용하고, 분광기의 보정을 Mössbauer분광 실험의 표준 시료인 natural iron foil과 α-Fe₂O₃를 사용하였으며 분광기의 교정은 3.4번 흡수선 폭이 0.2120±0.005 mm/s를 유지하도록 하였다. 저온에서의 Mössbauer분광 실험은 헬륨을 냉매로 하는 저온 시스템을 이용하여 실시하였다. VSM과 SQUID 측정은 상온과 5 K에서 각각 실시하였다.

III. 결과 및 논의

ABO₃ 유형의 perovskite 산화물에서는 결정상 및 그 안정성이 A-site 및 B-site의 이온 반경의 비에 크게 의존한다. 이에 관련된 값으로 Goldschmidt[8]는 다음 식으로 정의되는 tolerance factor를 제시하였다.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

여기서 r_A, r_B, r_O는 각각 A-site 이온, B-site 이온 및 산소 이온의 반경이다.

Perovskite 구조의 경우 이 값은 0.75<t<1.00의 범위를 갖게 되며 t가 1에서 크게 벗어날 경우 BO₆ 팔면체에 뒤 틀림이 일어나며, 이에 따른 대칭성의 약화로 전자간의 교환율이 떨어지게 된다. 본 시료 LaFe_{1-x}Mn_xO₃에서는 각각의 이온 반경이 La³⁺=1.15Å, Mn³⁺=0.66Å, Fe³⁺=0.64Å, O²⁻=1.40Å 이므로 x=0.0, 0.1, 0.2, 0.4 일 때의 값이 각각 t=0.8838, 0.8831, 0.8821, 0.8804이 되어 모두 orthorhombic 구조를 갖는 범위에 속함을 알 수 있다. 그림 1은 상온에서 측정된 x-선 회절상이다. 제조한 LaFe_{1-x}Mn_xO₃ 시료가 결정이 잘 이루어졌음을 알 수 있었으며, 모두 단일상의 tetragonally distorted perovskite 구조를 보였다. 이 x-선 회절상에 대한 Miller지수는 격자상수 식

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\sec 2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]$$

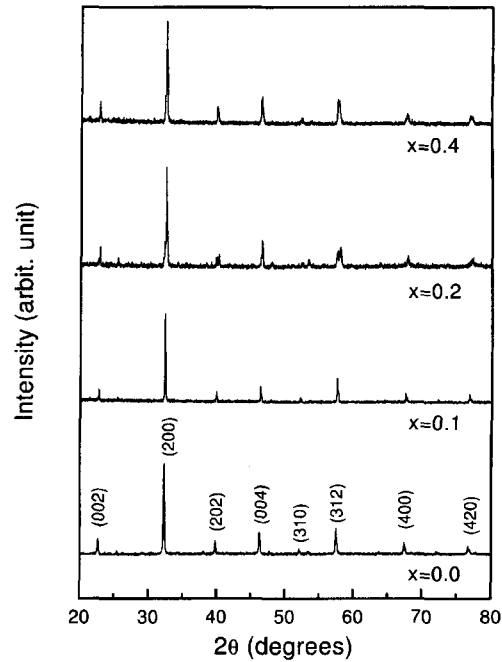


Fig. 1. x-ray diffraction patterns for LaFe_{1-x}Mn_xO₃ at room temperature.

Table 1. Lattice parameters of LaFe_{1-x}Mn_xO₃ at room temperature

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)
0.0	5.558	5.549	7.861
0.1	5.570	5.559	7.881
0.2	5.582	5.516	7.893
0.4	5.543	5.567	7.844

을 이용하여 붙였고, 격자상수는 Cohen의 최소 지승법을 사용하여 구하였는데 그 결과는 표 1과 같다. 표 1에서 보듯이 Mn의 치환량이 증가하여도 어떤 구조적 변화나 lattice effect의 변화가 거의 없음을 알 수 있는데 이는 Mn³⁺과 Fe³⁺의 입자 크기가 유사하기 때문이라는 Jonker의 선행 연구와도 일치한다[9].

그림 2는 상온에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼이다. 순수한 LaFeO₃에서는 전형적인 Zeeman 효과에 의한 날 카로운 여섯 개의 선이 나타났으나 Mn의 치환량이 증가함에 따라 선폭이 넓어지다가 x=0.4 시료에서는 완화 효과에 의한 이중선과 육중선이 중첩된 모양으로 변화하였다. 컴퓨터 fitting결과는 표 2에 나타내었는데 이성질체 이동(IS)값의 크기는 금속 철에 대한 상대적인 크기이며 완화 현상을 보이는 시료(x=0/4) 이외의 시료에서 0.227-0.273 mm/s로 나타났다. 이로부터 Fe 이온의 원자간의 상

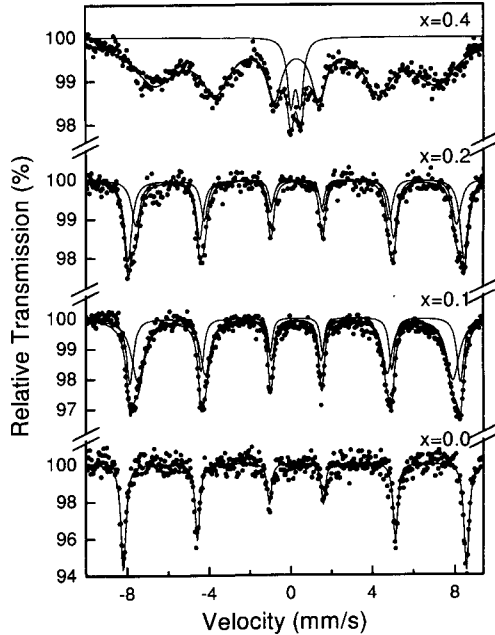


Fig. 2. Mössbauer spectra for LaFe_{1-x}Mn_xO₃ at room temperature.

Table 2. Mössbauer parameters of LaFe_{1-x}Mn_xO₃, at room temperature.

x	site	H _{hf} (kOe)	δ (mm/s)	ΔE _Q (mm/s)
0.0	O _h 1	519.4	0.227	-0.084
0.1	O _h 1	500.3	0.239	-0.072
	O _h 2	477.1	0.238	-0.051
0.2	O _h 1	508.7	0.264	-0.040
	O _h 2	485.7	0.273	-0.038
0.4	O _h 1	426.29	0.259	-0.073
	doublet	-	0.244	0.464

태가 Fe³⁺임을 알 수 있으며, 치환되어 들어가는 Mn 이온의 양이 증가에 따라 큰 변화를 나타내지 않으므로 시료 내의 Fe³⁺이온들의 S-전자 분포는 Mn의 치환에 따라 거의 영향을 받지 않음을 의미한다. 그러나 치환되어 들어가는 Mn 이온의 양이 증가함에 따라 또 다른 육중선이 나타나는 것은(x≥0.1) 팔면체 자리에 위치한 Fe의 nearest neighbour가 Mn일 때 나타나는 제 2의 육중선으로 볼 수 있다. 사중극자 분열값(QS)은 완화 현상을 보이는 시료(x=0/4) 이외의 시료에서 0.038-0.084 mm/s 범위로 구대칭성이 Mn 이온의 치환에 따라 거의 변하지 않음을 의미한다. 그러나 x=0.4에서 이중선의 사중극자 분열 값은 완화 현상 때문에 0.464 mm/s 큰 값으로 나타났다. 초미세 자기장(H_{hf})값은 Mn의 치환량이 증가할수록 519.4 kOe에

서부터 점차로 감소하여 x = 0.4에서는 초미세자기장 값은 426.29 kOe로 감소하였다. 또한 Mn의 치환량이 증가할수록 스펙트럼 선폭이 넓어지는데 이는 Mn이 Mn₂O₃-Fe₂O₃ 계에서 처럼 일그러진 자리로 들어가려는 경향이 크기 때문이라고 생각된다[10]. 특히 x=0.4에서는 이중선과 육중선과이 중첩된 모양을 보였는데 이처럼 스펙트럼의 비대칭적 흡수선들이 일반적인 분말 시료의 3:2:1의 비율을 나타내지 않고 느슨해진 중앙 이중선을 보이는 것은 완화 효과가 원인이 될 수 있다. 전자적 완화효과에 의한 Mössbauer 스펙트럼의 주요 특징은 비자성 이온의 치환량이 증가함에 따라 Zeeman 효과에 의한 육중선이 넓어지고 바깥선이 사라지면서 가운데 선이 커져가며 중앙의 상자성 peak가 완화가 완전히 일어나기 전까지는 나타나지 않는다. 이와 유사한 스펙트럼은 초상자성 완화효과에 의해서도 나타나지만 자기적으로 질서화된 영역에 의하여 잘 분해된 Zeeman 효과에 의한 육중선 모양과 초상자성 중심 또는 matrix에서 격리된 초상자성 cluster들에서 나온 중앙의 상자성 스펙트럼 선이 동시에 나타난다는 점과 중심선의 세기는 치환량에 따라 증가한다는 점에서 차이점을 보인다.

그림 3은 x=0.4 시료의 상온에서 16 K까지의 Mössbauer 스펙트럼이다. 이들의 분석 결과는 표3에 나타내었다. 저

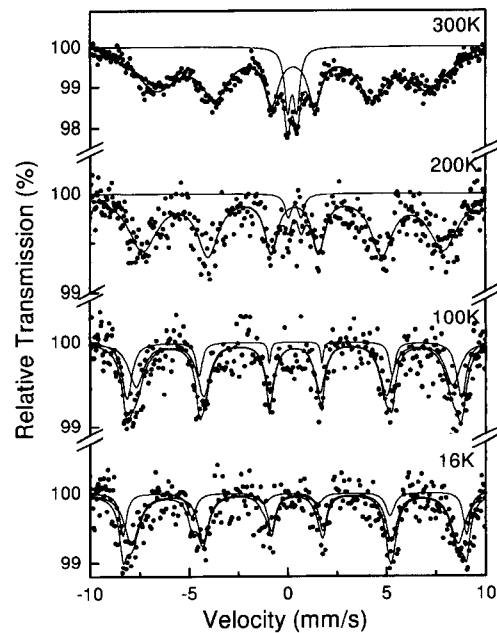


Fig. 3. Mössbauer spectra for x=0.4 in LaFe_{1-x}Mn_xO₃ at low temperature.

Table 3. Mössbauer parameters of $\text{LaFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$, at various temperature

T(K)	site	H_{hf} (kOe)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
300	O_h 1	426.29	0.259	-0.073
	doublet	-	0.244	0.464
200	O_h 1	493.8	0.338	-0.056
	doublet	-	0.424	0.800
100	O_h 1	525.2	0.370	-0.085
	O_h 2	497.2	0.360	-0.036
16	O_h 1	539.2	0.257	0.186
	O_h 2	512.2	0.419	-0.139

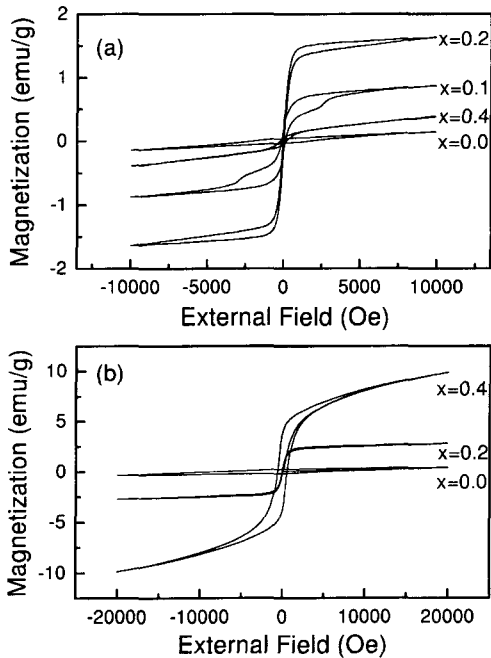


Fig. 4. The hysteresis loops for $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ at (a) room temperature and (b) 5 K.

온으로 내려감에 따라 Mössbauer 스펙트럼은 선폭이 감소하고 100 K에서는 중앙의 이중선은 사라지고 두 개의 육중선 세트만이 남는다. 초미세자기장 값은 293.5~543.7 kOe, IS값은 0.201~0.419 mm/s, QS값은 -0.007~0.392 mm/s로 나타났다. 이와 같은 결과와 상온에서의 분석으로 미루어 볼 때 중앙의 이중선은 열 효과에 의한 전자적 완화에 의한 것이라 생각된다.

그림 4는 상온과 5 K에서 측정된 magnetization의 field 의존성이다. $x=0.0$ 시료는 알려져 있는 대로 전형적으로 약한 강자성 형태이다. $x=0.1$ 과 0.2 시료도 강자성에 가까운 모양을 이지만 $x=0.4$ 시료는 포화되지 않고 반강자

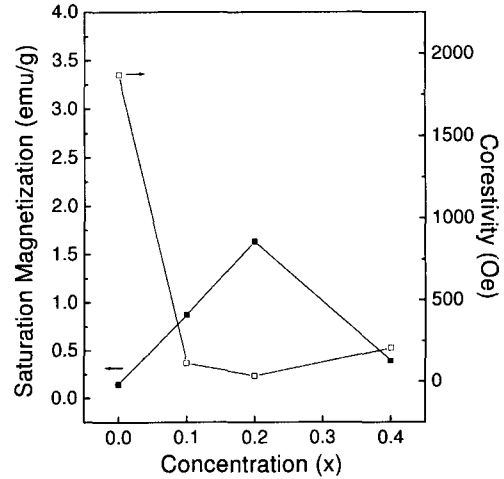


Fig. 5. Variation of the saturation magnetization and the coercivity with x in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ at room temperature.

성과 약한 강자성이 중첩되어 스핀이 기울어진 상태임을 보인다. 5 K에서 측정한 결과에서 보자력은 Mn 이온의 치환량이 많을수록 빠르게 감소하지만 포화 자화는 증가함을 알 수 있다. 특히 $x=0.4$ 시료가 상온에서 $x=0.1$ 시료보다도 포화자화 값이 더 작게 나타난 것은 열 효과에 의한 것으로 앞에서 Mössbauer 스펙트럼에서 나타난 완화 현상에 의한 이중선의 발생과도 일치하는 내용임을 확인할 수 있다.

IV. 결 론

원소의 직접 합성법으로 제조한 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)는 perovskite 구조를 갖고, Mn의 치환량이 증가함에 따라 격자상수는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

상온에서 측정된 $x=0.0$ 시료의 Mössbauer 스펙트럼은 선폭이 좁은 한 개의 Zeeman 효과에 의한 육중선에서 Mn의 치환량이 증가함에 따라 두 개의 육중선 세트($x \geq 0.1$)로 변하고, $x=0.4$ 에서는 이중선과 육중선과의 중첩된 모양을 보인다. 이 때 $x=0.4$ 에서 나타나는 중앙의 이중선은 열 효과에 의한 완화효과가 원인이라고 생각된다.

거시적인 자성은 $x=0.0$ 시료는 알려져 있는 대로 전형적으로 약한 강자성이며, $x=0.1$ 과 0.2 시료도 강자성에 가까운 모양을 이지만 $x=0.4$ 시료는 포화되지 않고 반강자성과 약한 강자성이 중첩되어 스핀이 기울어진 상태임을 보인다. 보자력은 Mn 이온의 치환량이 많을수록 빠르게 감소하지만 포화 자화는 증가함을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] H. Yamamura, H. Haneda *et al.*, Proceedings Inter. Conference on Ferrites, Center for Academic Pub. Japan (1980) pp 397.
- [2] 김철성, 심인보, 이등수, 김창식, Neco Phys. **29**, 772 (1989).
- [3] B. Fisher, L. Patigan, and G. M. Reisner, Phys. Rev. **B54**, 17438 (1996).
- [4] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S. W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- [5] S. Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel, and R. Ramesh, Science **264**, 413 (1994).
- [6] 박승일, 김철성, 한국자기학회지, **8**, 335 (1998).
- [7] K. Lia, X. W. Wu, K. H. Ahn, T. Sulchek, C. L. Chien, and J. Q. Xiao, Phys. Rev. **B54**, 3007 (1996).
- [8] V. M. Goldsmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Element, VII (1927).
- [9] G. H. Jonker, physica **20**, 1118 (1954).
- [10] N. N. Greenwood, and T. C. Gibb, Mössbauer spectroscopy, Chapman and Hall. London (1972). pp 272.

Effects of Mn-doping in Orthoferrite LaFeO₃

Kwang Pyo Chae, Sung Hwan Lee, and Sung Ho Lee

Dept. of Applied Physics, Konkuk University, Chungbuk 380-701, Korea

Young Bae Lee

Dept. of Physics, Tonghae University, Tonghae 240-150, Korea

(Received 25 March 2000, in final form 18 April 2000)

Crystallographic and magnetic properties of the Mn-doped orthoferrite LaFe_{1-x}Mn_xO₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.4) system have been investigated by means of x-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy, vibrating sample magnetometer and superconducting quantum interference device. The structure of the system was found to be orthorhombic distorted perovskite structure. At room temperature, the Mössbauer spectra for x=0.0 consists of one Zeeman sextets from Fe³⁺ ions at octahedral sites. The Mössbauer spectra of two Zeeman sextets (x ≤ 0.1) change one Zeeman sextets and a paramagnetic doublet (x=0.4). The saturation magnetization increases but the coercivity decreases with increasing x in LaFe_{1-x}Mn_xO₃.