≪연구논문≫ Journal of The Korean Magnetics Society, Volume 12, Number 1, February 2002

철을 미량 치환한 La-Sr-Mn-O의 결정학적 및 자기적 특성 연구

안근영 · 심인보 · 김삼진 · 김철성*
국민대학교 자연과학대학 나노 · 전자물리학과, 서울 성북구 정릉동 861, 136-702

(2002년 2월 1일 받음, 2001년 2월 18일 최종수정본 받음)

CMR 자성물질인 LSMO 페롭스카이트 망간산화물에 ^{57}Fe를 미량 치환한 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ 물질에 대하여 그 결정학적 및 자기적 특성을 x-선 회절 실험, 진동시료 자화율 측정 실험, 자기저항 실험, Mössbauer 분광 실험을 통하여 연구하였다. 물을 용매로 한 sol-gel법을 이용하여 단일상의 polycrystalline $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ 분말시료를 합성하였으며, 결정구조는 격자상수 $a_0 = 5.480$ Å, $\alpha = 60.259°$를 갖는 rhombohedral 구조로 분석되었다. 상온에서의 magnetic moment 값은 60.15 emu/g임을 알 수 있었고 퓨리온도(T_C)는 375 K로 결정하였다. Mössbauer 스펙트럼은 20-400 K 영역에서 측정되었으며, 온도증가에 따라 관측되는 비대칭적 선폭증가는 이방성 초미세자기장 요동 모델로 설명할 수 있었다. 이 때 이방성 초미세 자기장이 $+H_0$ 및 $-H_0$로 진동하는 시간 비율은 $P_+ = 0.80$ 및 $P_- = 0.20$으로 분석되었다. 이방성 초미세자기장 요동 진동수로부터 온도변화에 따른 이방성 에너지를 계산하였으며, 150 K에서 124.01 erg/cm^{3}로 최대값을 갖음을 알 수 있었다.

주제어 : 초거대자기저항, Sol-gel, VSM, Mössbauer, 이방성 초미세자기장 요동

I. 서 론

$LaMnO_3$에 Ca을 치환한 Mn계 perovskite 구조(ABO_3)의 물질에서 초거대자기저항 현상이 발견된 이후[1] $R_{1-x}{}^{3+}A_x{}^{2+}MnO_3$ (R=La, Nd, Pr; 희토류금속, A=Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; 2가 양이온)계의 Mn 산화물의 연구가 고감도 자기 저항 센서와 자기기록 등의 활용가능성을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 이와 같은 망간계 산화물의 전도 특성에 대한 설명은 주로 Zener[2]의 이중교환 상호작용을 기본으로 설명되어 왔으나, A. J. Millis[3-5] 등은 T_C 근처에서 금속-반도체의 자성 전이와 자기저항의 정량적인 현상에 대한 실험적 사실을 설명하기 위하여, 페롭스카이트 ABO_3 물질이 강한 전기적 상호작용에 의해 격자의 뒤틀림에 따른 Jahn-Teller 효과를 제안하였다. 이외의 최근 연구 동향은 저온과 금속-반도체 전이 온도 근처에서 전도 특성을 폴라론 효과[6,7]로 설명하기도 하며, 결정립 사이의 터널링 효과 또는 자기 전이온도 근처에서의 절반금속 성질[8]등이 제시 되기도 한다.

따라서 보다 구체적인 CMR mechanism을 물리적으로 설명하기 위해서는 원자의 입장에서 이온들의 분광학적 연구가 필수적이라 할 수 있다. 이러한 관점에서 최근 $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Fe_yO_3$[9,10], $La_{1-x}Pb_xMn_{1-y}Fe_yO_3$[11], $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_3$[12,13] 등과 같은 Fe 이온을 Mn 이온과 미량 치환한 망간 산화물의 연구가 활발히 진행되어 지고 있다. 그러나 CMR 특성에 대한 현상학적 연구가 주류를 이루고 있어 물리적으로 설명 가능한 원자상태의 미시적 연구는 미흡한 상태이다. 본 연구에서는 페롭스카이트(ABO_3) 구조의 망간계 산화물에서 망간 자성 이온들의 역할을 규명하고자 sol-gel법을 이용하여 미량의 철 이온을 치환한 분말시료를 합성하여 거시자성과 미시적인 자기 상호 작용을 연구하여 전기적, 자기적 특성의 원인을 밝히고자 한다.

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

II. 시료제조 및 실험사항

$La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ 분말시료는 Fig. 1에 나타낸 것과 같은 sol-gel 공정으로 제조되었다. Sol의 제조에 있어서 출발 물질의 용해도를 고려하여 acetic acid, ethanol 및 distilled water를 주 용매로 선정하였으며, 착제의 첨가를 조절함으로써 sol의 안정화를 제어하였다.

시료의 결정구조를 확인하기 위해 CuKα선을 사용하는 Philips 회사의 X'pert x-선 회절기를 이용하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer분광기로 측정하였으며 γ선원은 Rh 금속에 확산시킨 실온상태의 30 mCi ^{57}Co 단일선을 사용하였다. 시료의 양은 ^{57}Fe의 밀도가 0.214 mg/cm^{2}이도록 하였고, 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1 인치이고 두께가 0.005인치인 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD 회사의 CS-202 displex 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 사용하였고, 시료의 열전달을 위해 냉매로 He 가스를 순환시켰으며 1 psi 압력을 유지하도록 하였다. 온도측정은 온도조절기(Lake Shore 사 DRC-91C형)를 이용하여 ±0.05 K의 온도 오차 정밀도와 10^{-6} Torr 이하의 진공도를 유지하였다.

자기 모멘트 측정은 LakeShore 회사의 VSM7300을 이용

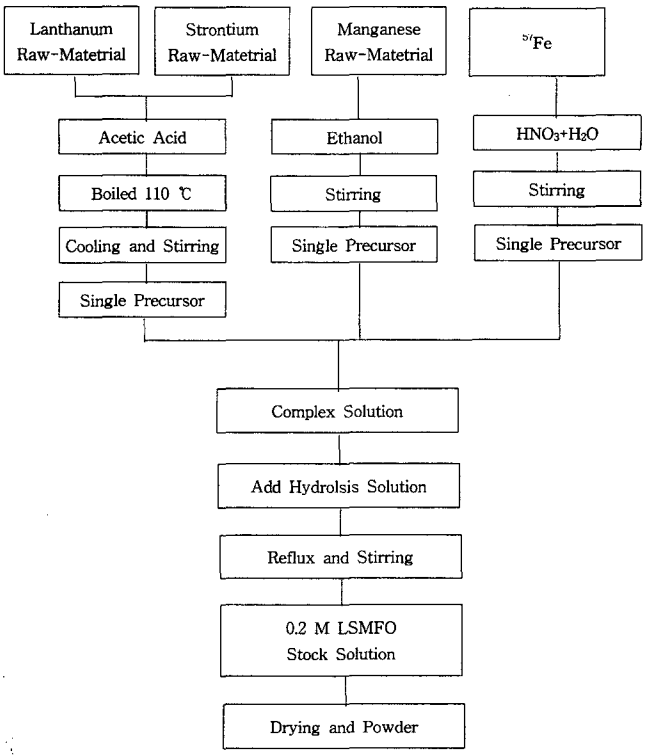

Fig. 1. Overall experimental flowchart for the preparation of water-based sol-gel derived $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$.

하였으며, 액체 질소 온도인 77 K 까지 자기장을 인가하지 않고 냉각한 후 온도를 올리면서 자기장을 인가하여 470 K 까지 측정하였다. 자기저항(magnetoresistance; MR)의 측정은 실험실에서 제작한 Van der Pauw 단자를 이용하여 측정하였고, 시료와 측정 단자의 Ohmic 접촉을 위하여 인듐(In)을 사용하였으며, 측정에 사용된 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ 시료의 크기는 직육면체 형태의 5 mm×5 mm×1 mm 크기로 성형하였다. 인가자기장은 VSM의 전자석을 이용하여 전류 방향과 수직한 방향으로 인가하였으며, 인가 자기장에 따른 저항 특성 곡선은 80 K에서부터 310 K 영역에 걸쳐 측정하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1의 공정으로부터 sol을 건조시켜 만든 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ 분말 시료의 결정화를 위해 산소 분위기에서 1200 °C 6시간 열처리를 수행하였다. 이와 같이 열처리 된 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$의 x선 회절도를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 x-선 회절 패턴은 깨끗한 단일상의 perovskite 구조를 보이고 있으며, cubic 구조로부터 약간 벗어난 rhombohedral 구조로 분석되었다.

Fig. 2에 삽입된 확대 회절도에 보이고 있는 것과 같이, cubic 구조에서는 볼 수 없는 38.5° 부근의 (210) 회절 peak

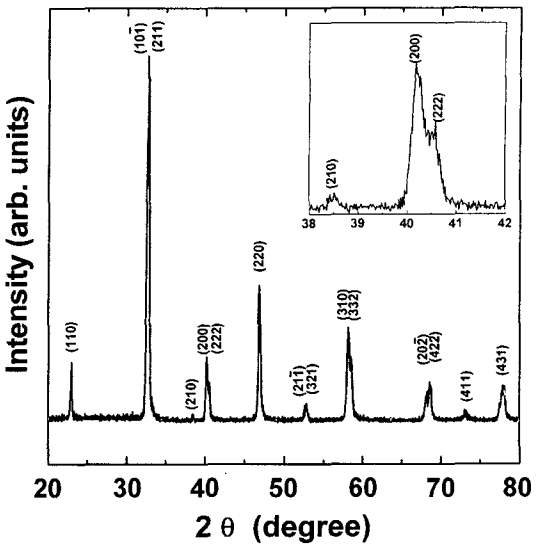

Fig. 2. X-ray diffraction pattern for $La_{a0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$.

의 존재와 40° 부근의 분리된 (200), (220) 회절 peak으로부터 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ 분말 시료의 결정구조는 rhombohedral로 결정할 수 있었으며 격자상수는 a_0=5.480 Å, α = 60.259°로 계산되었다. 이는 J. H Zhang[13] 등이 보고한 결정학적 특성과 일치하는 결과이다. 페롭스카이트형 결정구조에서 rhombohedral 구조는 다음 관계식에 의하여 hexagonal의 Miller 지수를 이용하여 쉽게 분석할 수 있다.

$$h=\frac{1}{3}(2H+K+L),\ k=\frac{1}{3}(-H+K+L),\ l=\frac{1}{3}(-H-2K+L) \quad (1)$$

$$a_R=\frac{1}{3}\sqrt{3a_H^2+c_H^2},\ \sin\frac{\alpha}{2}=\frac{3}{2\sqrt{3+(c_H+a_H)^2}} \quad (2)$$

여기서 h, k, l은 rhombohedral 지수값이며, hexagonal 구조의 지수값 H, K, L로부터 구할 수 있다. 또한 격자상수도 위의 수식에 의해 구할 수 있으며, c_H/a_H의 비가 2.45일 때의 각도 α는 60°가 되고, rhombohedral의 격자점은 면심 입방 격자의 구조를 갖게 된다.

Fig. 3(a)은 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$의 자기이력곡선으로 포화자화 값은 77 K에서 85.15 emu/g이였고 상온에서 60.15 emu/g으로 측정되었다. Fig. 3(b)는 온도 변화에 따른 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$의 자화곡선으로 큐리온도는 375 K로 결정하였다. 이는 원자의 입장에서 불확정성 원리를 만족하는 Mössbauer 분광기를 이용하여 측정한 결과와 같은 결과를 보이고 있다.

Fig. 4는 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ 분말 시료의 큐리 온도를 결정하기 위해 Mössbauer 분광기의 Doppler 속도기를 zero의 속도에 놓고, 온도를 290 K부터 390 K까지 5 K/min의 비율로 온도를 상승 시키면서 각 온도에서 10초의 일정시

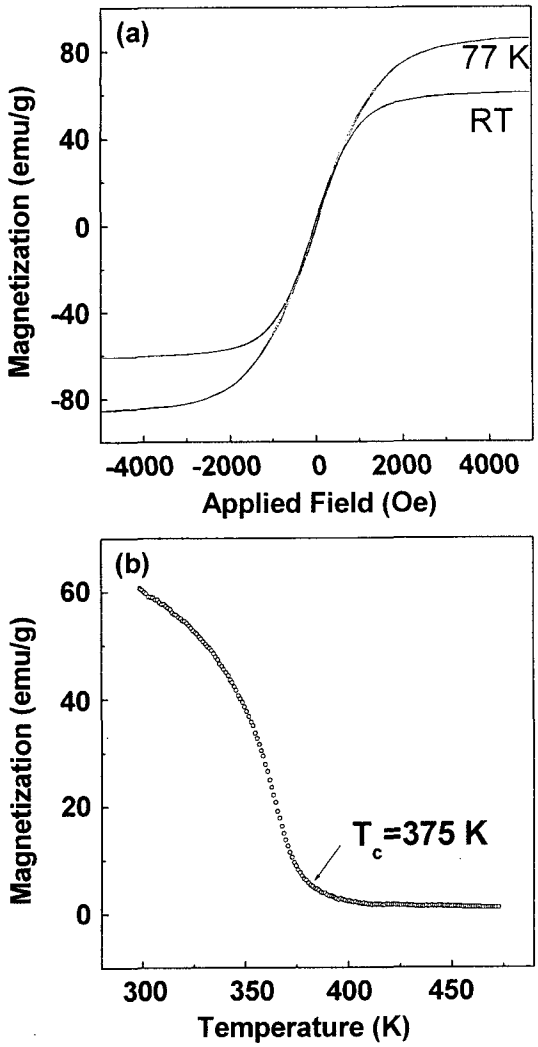

Fig. 3. (a) Hysteresys loops and (b) Temperature dependence of magnetization for $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$.

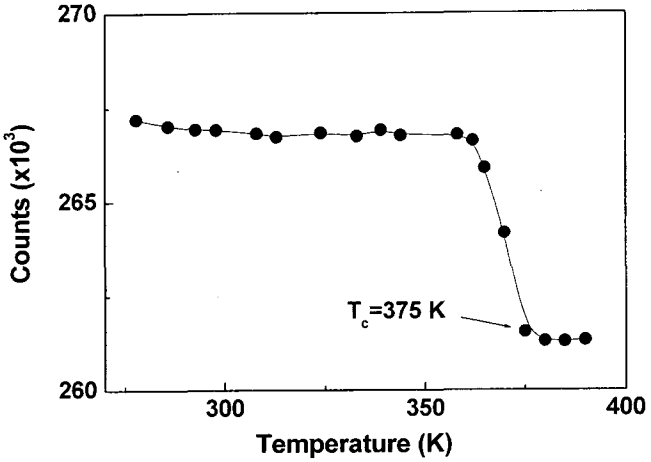

Fig. 4. Counts measured for 10 s at zero Doppler velocity as a function of temperature for $La_{a0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$.

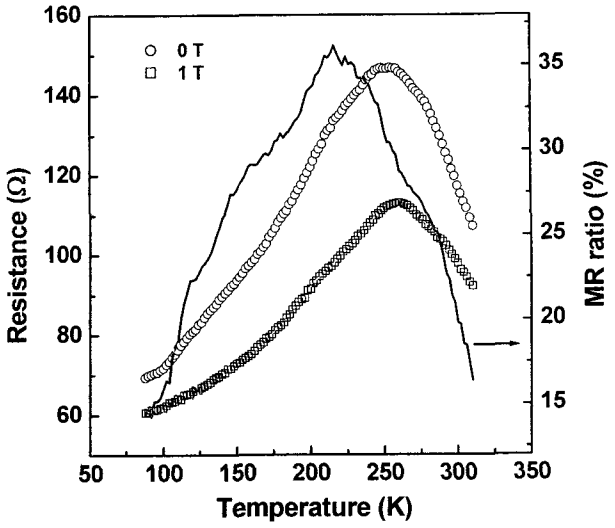

Fig. 5. Temperature dependence of resistance and MR ratio for $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$.

간 동안 계수기에 들어오는 14.4 keV의 γ선의 세기를 계수한 것이다. 강자성체에서 상자성체로 시료의 자기적 배열이 사라짐에 따라 시료에서의 γ선 흡수가 커지고, 따라서 계수기에 들어오는 γ선의 투과계수는 급격히 감소할 것이므로 Fig. 4로 부터 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$의 큐리온도는 375 K로 결정하였으며 이는 Fig. 3(b)의 결과와 잘 일치한다.

Fig. 5는 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ 분말 시료의 인가 자기장에 따른 저항 특성 곡선으로 80 K에서부터 310 K 영역에 걸쳐 인가 자기장 0 T와 1 T하에서 측정되었다. Fig. 5에 보이고 있는 것과 같이 두 저항곡선 모두 금속-절연체 전이 현상을 보이고 있으며 인가 자기장이 없는 경우 금속-절연체 전이온도(TM-I)는 252 K인 것으로 관측되었다. 이 때 자기저항비는 36 %였으며 자기저항비는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{MR ratio} = [R(0) - R(H)]/R(H) \quad (3)$$

원자의 입장에서 미시적 자기특성에 대한 연구는 양자역학적으로 불확정성 원리를 만족하는 실험인 Mössbauer 분광기를 사용하여 20 K~375 K의 온도 영역에서 수행하였다. $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ 분말 시료의 여러 온도에서 취한 Mössbauer 스펙트럼을 Fig. 6(a), (b)에 나타내었다. 20 K에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼은 날카로운 Lorentzian 6선(1 set)의 공명 흡수선으로 x-선 회절 실험을 통한 결정학적 결과와 같이 단일상의 스펙트럼을 보이고 있다. 철을 미량 치환시킨 이유는 $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$의 결정구조적 상황을 변화시키지 않고, 철 이온의 분석을 통하여 Mn 이온의 역할을 규명하기 위해서이다. 스펙트럼 상에서 볼 수 있듯이 온도의 증가에 따라 초미세자기장 값이 감소하는 것을 알 수 있었으며, 상온 온도영역에서부터는 상자성 상이 관측되기 시작하고,

375 K에서는 전형적인 T_C의 형태인 단일선이 관측되었다. 이러한 결과는 Fig. 3(b) 및 Fig. 4의 결과와 일치함을 보이고 있다. 본 연구에서 Fe를 치환하지 않은 시료 $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$의 경우 T_C는 384 K로 결정되었다. 이는 Fe 이온이 Mn에 대하여 반강자성 스핀상태로 치환되며 이에 따라 강자성 상호작용이 약화되어 T_C의 감소를 가져온 것으로 해석된다. 상온 스펙트럼의 이성질체 이동 값은 0.33 mm/s로 측정되었으며, 이로부터 치환되어 들어간 철 이온의 상태는 +3가 임을 확인할 수 있었다. 한편 온도 증가에 따라 Mössbauer 흡수선들은 선폭 증가를 나타내는데, 특히, 1, 2와 5, 6번 공명선의 선폭이 큐리 온도 부근에서 급격히 증가함을 보이는 반면, 3, 4번 공명선의 선폭은 오히려 감소하는 경향성을 보이고 있다. 일반적인 자성 물질에서 관측되는 Mössbauer 스펙트럼의 선형은 철 주변의 이온 분포에 의하여 온도 증가에 따른 선폭 증가가 1, 2와 5, 6번 선폭 뿐만 아니라 3, 4번의 선폭도 거의 같은 비율로 증가하게 되어 1, 6번과 3, 4번이 대칭적 선폭 증가를 보이는 것이 일반적인데 반하여 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$의 경우는 온도 증가에 따라 선폭의 비 대칭성이 커짐을 보이고 있다. 이와 같은 Mössbauer 스펙트럼의 비대칭적 선폭 변화는 결정장(crystal field)에 기인하는 완화 효과(relaxation effect)로 인하여 이방성 초미세자기장이 진동하는 것으로 설명가능하다. 따라서 Blume와 Tjon[14] 등이 제안한 이방성 초미세자기장 요동 모델을 적용하여 비대칭적 선폭 증가를 보이는 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$의 Mössbauer 스펙트럼을 분석 하고자 한다.

핵에 작용하는 초미세 자기장 H는 스핀-스핀 완화, 스핀-격자 완화, 스핀파 및 Jahn-Teller 뒤틀림 등과 같은 효과에 의해서 시간에 따라 변할 수 있다. 전기장기울기(electric field gradient)가 고정되어 있고, 초미세자기장이 최대 전기장 기울기 방향($\eta = 0$)의 $+H_0$ 및 $-H_0$ 사이를 임의로 왔다 갔다 하는 경우, 이 때 왔다 갔다 하는 초미세자기장의 진동수 υ가 핵의 Lamor 진동수 υ_L 보다 대단히 빠르면 핵은 H의 평균치만을 관찰하게 될 것이며, υ가 υ_L보다 대단히 느리면 핵은 언제나 H_0를 관찰할 수 있게 된다. 그런데 υ가 υ_L과 크기가 비슷할 때에는 비대칭적인 선폭 증가를 Mössbauer 스펙트럼에서 관측할 수 있게 된다[15]. Fig. 6(a) 및 (b)는 이방성 초미세자기장 요동 모델로 분석된 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$의 Mössbauer 스펙트럼을 보이고 있으며, 각 온도에서의 이방성 초미세자기장 요동 진동수를 나타내었다. 이때 이방성 초미세 자기장이 $+H_0$ 및 $-H_0$로 진동하는 시간

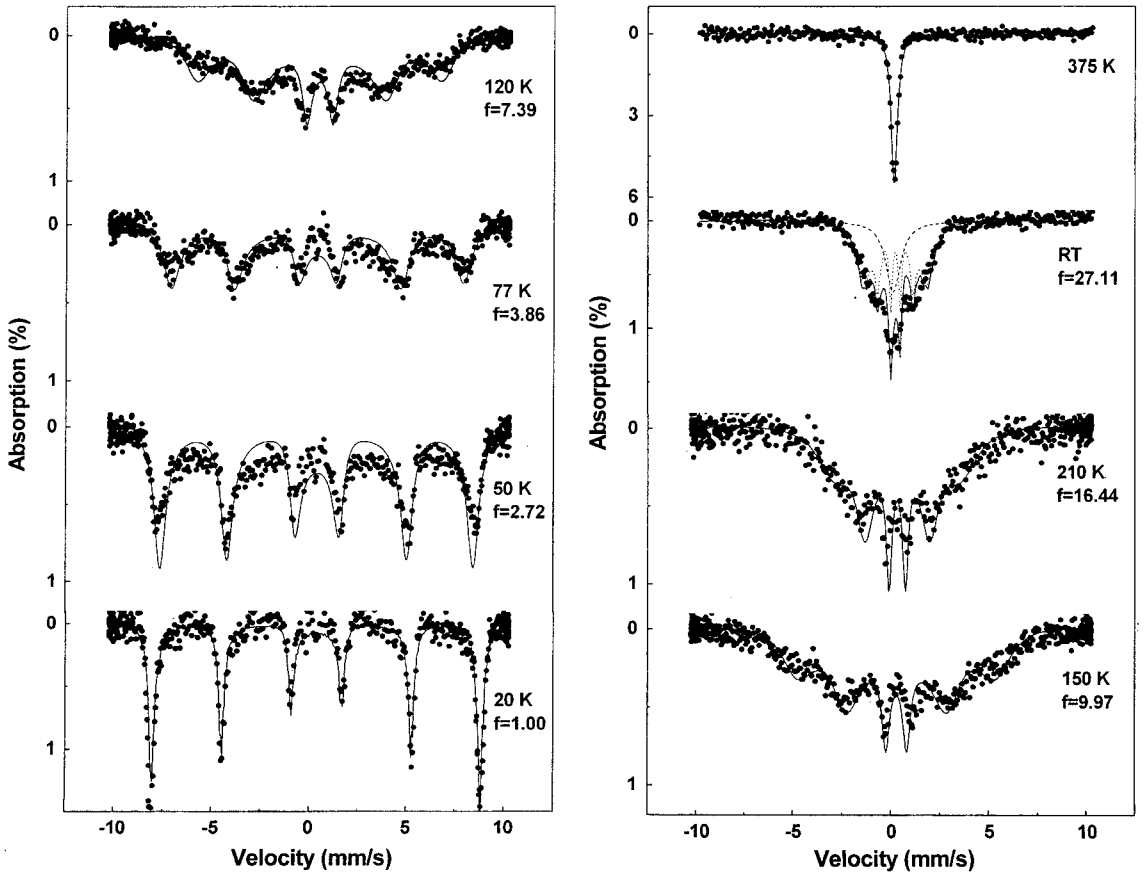

Fig. 6. Mössbauer spectra of $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ at various temperatures. The relaxation frequency f is in units of 0.71×10^7 s^{-1}.

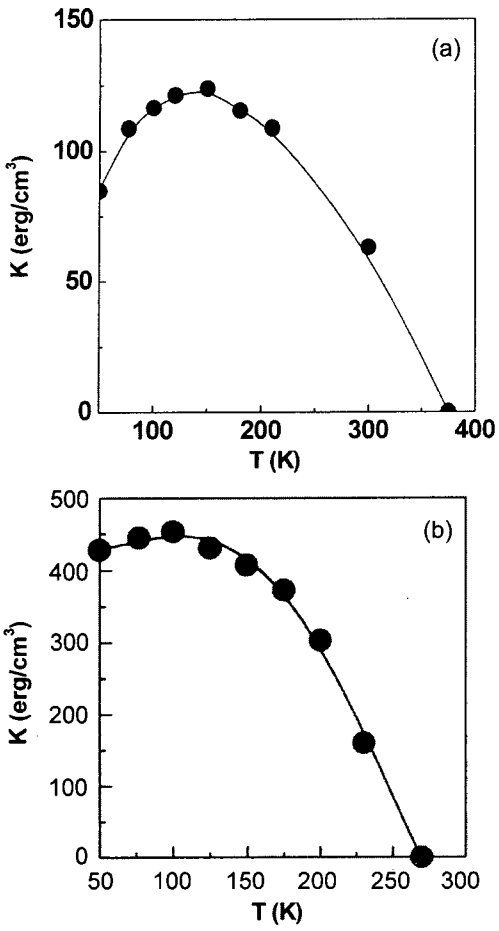

Fig. 7. Temperature dependence of the anisotropy energy K (a) $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$, (b) $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$[16].

비율은 $P_+ = 0.80$ 및 $P_- = 0.20$으로 분석되었다. 또한 자기 모멘트 완화 시간에 의한 요동진동수는

$$f = f_0 \exp[-KV/k_BT] \quad (4)$$

로 나타나며, f_0는 진동 계수, K는 단위 부피 당 유효 이방성 에너지이고 V는 결정입자의 평균 부피이다. 입자의 부피 V는 x-선 회절도의 주 peak의 선폭을 이용하여 Debye-Scherrer's 식에 대입하여 입자의 평균 크기를 구하였으며 평균크기는 2.24×10^{-20} cm^{3}다. 수식 (4)에서 보이는 것과 같이 온도에 따른 요동진동수는 이방성 에너지 K와 평균 부피 V에 의존한다. 온도에 따른 열적 팽창과 평균부피의 변화가 있다하더라도 그것은 무시할수 있으리 많큼 작은 값이므로 상온에서의 평균부피를 사용하였으며 그 결과 각 온도에서의 이방성 에너지 K를 수식 (4)에 의해 계산할 수 있다. 이방성 초미세 자기장 요동을 이용하여 분석한 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$의 요동진동수로부터 구한 이방성 에너지는 150 K에서 124.01 erg/cm^{3}로 최대값을 갖으며 이를 Fig. 7(a)에 나타내었다.

이러한 완화효과에 기인하는 이방성 초미세자기장 진동 현상은 Sr을 Ca으로 치환한 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$에서도 나타나는데[16], Fig. 7(b)와 같이 이 물질에서의 이방성 에너지 최대값은 100 K에서 453 erg/cm^{3}로 보고되었다. 이렇듯 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$의 이방성 에너지가 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$의 이방성 에너지 값보다 작게 관측된 이유에 대하여, Ca 보다 이온 반경이 큰 Sr이 perovskite 구조의 A-site에 위치함으로써 $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ 구조가 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ 구조 보다 상대적으로 작은 결정 이방성을 갖기 때문으로 설명할 수 있겠다.

이러한 field fluctuation 현상이 자기저항 효과에 미치는 원인에 대하여 외부자기장은 field fluctuation을 억제시키는 역할을 함으로써 spin polarization ratio가 커지고 따라서 전도전자의 이동이 용이해져 자기저항 효과가 크게 나타난다고 해석 할 수 있다. 이 결과는 negative MR 현상이 spin fluctuation에 기인한다는 Hwang[17] 등의 주장과 일치하는 내용이며, 많은 CMR 물질에 대하여 이 현상이 나타나는 것으로 보고되어 지고 있다. 따라서 본 연구의 Mössbauer 분광실험에서는 위와 같은 field fluctuation을 직접 관측했다는데 그 중요성이 있다고 할 수 있다. 기존의 거시적 자기 특성 측정 장비로는 국소적으로 변하는 field fluctuation을 관측할 수 없었으나, 원자의 입장에서 불확정성 원리를 만족하는 Mössbauer 분광실험의 도입으로 그 측정이 가능할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 KISTEP 원자력 연구기반 확충사업(M201060001-01B0200-00610) 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormark, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, Science, **264**, 413(1994).
[2] C. Zener, Phys. Rev. B, **81**, 440(1951).
[3] A. J. Mills, P. B. Littkewood, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett., **74**, 5144(1995).
[4] A. J. Mills, B. I. Shraiman, and R.Mueller, Phys.Rev.Lett., **77**, 175(1966).
[5] A. J. Mills, J. Appl. Phys., **81**, 5502(1997).
[6] J. M De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. del Moral and Z. Arnold, Nature, **386**, 256(1997).
[7] C. H. Booth, F. Bridges, G. J. Snyder and T. H. Geballe, Phys. Rev. B, **54**, R15 606(1996).
[8] Warren E. Pickett, Phys. Rev. B, **57**(10), 613(1998).
[9] S. B. Ogale, R. Shreekala, Ravi Bathe, S. K. Date, and S. I. Patil, B. Hannoyer, F. Petit, and G. Marest, J. Phys. Rev., **57**(13), 7841(1998).

[10] B. Hannoyer, G. Marest, J. M. Greneche, Ravi Bathe, S. I. Patil, and S. B. Ogale, Phys. Rev. B, **61**(14), 9613(2000).
[11] J. Gutierrez, A. Pena, J. M. Barandiran, J. L. Pizarro, T. Hernandez, L. Lezama, M. Insausti, and T. Rojo, Phys. Rev. B, **61**(13), 9028(2000).
[12] A. Ajan, N. Venkataramani, S. Prasad, S. N. Shringi, A. K. Nigam, and R. Pinto, J. Appl. Phys., **83**(11), 7169(1998).
[13] J. H. Zhang, X. J. Fan, C. S. Xiong, X.-G. Li, Solid State Comm., **115**, 531(2000).
[14] M. Blume and J. A. Tjon, Phys. Rev. **165**, 4469(1968).
[15] 김성백, 김철성, 새물리, **43**(6), 341(2001).
[16] Chul Sung Kim, Seung Iel Park, Jung Chul Sur and Bo Hwa Lee, IEEE Trans. on Magn., **35**, 2868(1999).
[17] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett., **77**, 2041(1996).

Crystal Structure and Magnetic Properties of Iron Doped La-Sr-Mn-O

Geun Young Ahn, In-Bo Shim, Sam Jin Kim and Chul Sung Kim*
Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 1 February 2001, in final form 18 February 2002)

The iron-doped perovskite $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ compound has been studied by x-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and vibrating sample magnetometry. The single phase of the polycrystalline $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ powder has been prepared by a waterbased solgel method. Crystalline $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ was a rombohedral structure with lattice parameters $a_0 = 5.480$ Å, $\alpha = 60.259^{\circ}$. Mössbauer spectra of $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ have been taken at various temperatures ranging from 20 to 400 K. As the temperature increases toward the Curie temperature, $T_C = 375$ K, the Mössbauer spectra show line broadening and the difference between the 1, 6 and 3, 4 linewidths is caused by the anisotropic hyperfine field fluctuation. The anisotropic field fluctuation of $+H$ ($P_+ = 0.80$) is greater than $-H$ ($P_- = 0.20$). We calculated that the anisotropy energy was 124.01 erg/cm^3 for $T = 150$ K which is associated with the large line broadening.

Key words : CMR, Sol-gel, VSM, Mössbauer, Anisotropic hyperfine field fluctuation