

## (Bi,La)FeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 자전효과

이은구<sup>†</sup> · 이종국 · 장우양 · 김선재\* · 이재갑\*\*

조선대학교 신소재공학과

\*세종대학교 나노공학과

\*\*국민대 신소재공학부

## Magnetoelectric Effects in (Bi,La)FeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Ceramics

Eun Gu Lee<sup>†</sup>, Jong Kook Lee, Woo Yang Jang, Sun Jae Kim\* and Jae Gab Lee\*\*

Dept. of Advanced Materials Engineering, Chosun University, #375 Seosuk-dong, Dong-gu, Gwangju 501-759, Korea

\*Dept. of Advanced Institute of Nano Technologies, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

\*\*School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(2004년 10월 29일 받음, 2005년 2월 4일 최종수정본 받음)

**Abstract** Magnetoelectric (ME) effects for lanthanum modified BiFeO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> (BF-xPT) solid solutions have been investigated. The value of magnetoelectric polarization coefficient,  $\alpha_p$  is 10 times greater than that of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The results also show that  $\alpha_p$  is due to a linear coupling between polarization and magnetization, and that  $\alpha_p$  is independent of dc magnetic bias and ac magnetic field. The ME effect is believed to be significantly enhanced due to breaking of the cycloidal spin state of a long-period spiral spin structure, via randomly distributed charged imperfections.

**Key words** ferroelectric, ferromagnetic, magnetoelectric, magnetoferroelectric.

### 1. 서 론

자전(magnetoelectric, ME) 효과는 인가한 자장에 의해 분극이 일어나거나 반대로 인가한 전장에 의해 자화되는 현상이다.<sup>1)</sup> 1960년대에 Astrov<sup>2)</sup>가 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 자전 효과를 발견한 이후로 강자성과 강유전성 간의 상호작용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재까지 단일 상에서 발견된 가장 큰 자전 분극상수(ME Polarization coefficient,  $\alpha_p$ )는 단결정 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 발견되었으며 상온에서  $2.67 \times 10^{-10} \text{C/Oe} \cdot \text{m}^2$  ( $V_{ME} \sim 0.02 \text{V/Oe} \cdot \text{cm}$ ) 값을 갖고 Neel 온도 ( $T_N$ )에서 영이 된다.<sup>3-5)</sup> 단결정 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 반강자성이나 강유전체는 아니다.<sup>6,7)</sup> 높은 자전효과는 자기강유전 (magnetoferroelectric, 강자성이면서 동시에 강유전체) 재료에서 찾았으나 아직 그러한 재료는 발견되지 않았다. 자기강유전 재료는 자발 분극 ( $P_s$ )과 자발 자화 ( $M_s$ ) 2가지 규칙성을 갖고 있다. 현상학적으로는 이들간에 일차, 이차 또는 그 이상의 상호작용이 내재되어 있다.

이러한 자전효과를 갖는 재료는 기억소자, 전장에 의해 조절되는 강자성소자 및 자장에 의해 조절되는 압전소자와 같은 특별한 소자에 응용가능성이 제시되어 관심

이 집중되고 있다.<sup>8)</sup> 따라서, 상온에서 우수한 특성을 갖는 자기강유전 재료를 얻기 위하여 다양한 노력이 있어 왔다. 특히, 페로브스카이트 구조를 갖는 반강자성 BiFeO<sub>3</sub>과 동일한 구조를 갖는 강유전체인 BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, Pb(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>의 고용체에 대해 많은 연구가 있었다.<sup>9-12)</sup> 이러한 고용체는 BiFeO<sub>3</sub>의 구조를 바꾸어주어 강유전특성과 강자성특성에 영향을 미치므로 자전특성을 향상시킬 수 있다.

BiFeO<sub>3</sub> 재료는 강유전체의 Curie 온도 ( $T_C$ )가 1103 K으로 높으며, 반강자성 Neel 온도 ( $T_N$ )가 643 K로 알려져 있다.<sup>13)</sup> 이 결정의 평균 구조는 능면정 ( $a_c = 5.61 \text{Å}$ ,  $\alpha_c = 59^\circ 40'$ )으로 변형된 페로브스카이트 입방구조를 하고 있으며, 육방정계의 (001)<sub>H</sub>과 동일 방향인 유사입방 (111)<sub>C</sub> 방향으로 3회 회전축이 있다. BiFeO<sub>3</sub> 결정의 자기모멘트는 Fe<sup>3+</sup>에 의해 이루어지며, Fe<sup>3+</sup>은 이웃하는 6개의 Fe<sup>3+</sup>과 반평행하므로 (001)<sub>H</sub> 방향으로 반강자성 규칙성을 보이고 있다. BiFeO<sub>3</sub>의 반강자성 구조는 G-형 규칙을 하고 있으나, 긴 영역에서 cycloidal spiral 변조 ( $\lambda = 620 \text{Å}$ )를 하여 G-형 규칙이 변형되어 있다.<sup>14)</sup> 즉, 반강자성 벡터와 자전효과가 spiral 변조 주기로 모두 소멸되어 영으로 된다. 따라서, 본 연구에서는 BiFeO<sub>3</sub>에 La를 첨가하고 PbTiO<sub>3</sub>과 고용체 [(Bi,La)FeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>]를 만들어 강유전특성과 강자성특성을 측정하고 자전효과

<sup>†</sup>E-Mail : eglee@chosun.ac.kr

변화를 조사하고자 한다.

## 2. 실험 방법

BiFeO<sub>3</sub>(BF)에 La를 0, 10, 20at%를 첨가한 (Bi,L a)FeO<sub>3</sub>과 PbTiO<sub>3</sub>(PT)의 고용체인 [(Bi,L a)FeO<sub>3-x</sub>PbTiO<sub>3</sub>]를 (0.2 < x < 0.55) 제작하였다. 사용된 세라믹 파우더 (Aldrich 사)는 99% 이상의 순도를 갖는 시약용 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>를 사용하였다. 분말의 혼합은 24 시간 동안 ZrO<sub>2</sub> 볼밀로 혼합하였으며, 하소는 750°C에서 4시간하였고 성형 후 밀폐된 도가니에서 1100°C에서 1시간 동안 소결하였다. BF-PT는 약 40%PT에서 rhombohedral-tetragonal morphotropic phase boundary(MPB)를 갖고 전 농도 구간에서 고용체를 형성하는 것으로 알려져 있다.<sup>15)</sup>

성형과 소결 후 시편의 크기를 직경 10 mm, 두께 0.5 mm으로 제조하였으며 120°C 실리콘 오일 내에서 50 kV/cm, 10분간 분극하였고 전극으로는 Ag paste (Dupont 6160)을 사용하였다. 유전특성은 HP4284로 측정하였으며 압전 특성은 Berlincourt d<sub>33</sub> meter를 이용하였다. 강유전체의 분극-전장(P-E), 스트레인-전장(ε-E) 이력곡선은 linear variable differential transducer (LVDT)가 내장된 modified Sawyer-Tower 회로로 측정하였다.

인가한 자장에 의해 유도된 전압 (V<sub>ME</sub>)을 측정하기 위하여 전자석을 이용하여 직류 자장, H<sub>dc</sub>을 0-3000 Oe까지 인가하였으며 동시에 작은 Helmholtz 코일을 이용하여 교류자장, H<sub>ac</sub>을 0.08-1 Oe로 변화시켜 인가하였다. 시편에 유도된 전압 (V<sub>ME</sub>)을 lock-in amplifier를 이용하여 H<sub>ac</sub>의 변화에 따라 측정하였으며 측정 주파수는 10<sup>3</sup>Hz였다. 자전 전압상수 (ME voltage coefficient, α<sub>E</sub>)는 V<sub>ME</sub>을 H<sub>ac</sub>과 시편의 두께 (t)로 나누어서 V/Oe-cm 단위로 계산하였다.

분극과 자화의 상호작용에 의한 자전분극상수 (α<sub>P</sub>)는 α<sub>P</sub> = (δP/δH) = Kε<sub>0</sub>(δE/δH) 이 되며 여기서 K는 상대 유전율이고 ε<sub>0</sub>는 permittivity이다. 자장에 의해 유도된 분극(P)는, P = Kε<sub>0</sub>(V<sub>ME</sub>/t) 으로부터 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

BF-xPT 고용체에 La의 첨가가 유전특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 0, 20at% La를 첨가한 시편의 유전상수 변화를 PT의 조성변화에 따라 Fig. 1(a)에 나타내었다. Fig. 1(a)를 보면 La의 첨가는 유전상수를 증가시켰다. 0% La 시편의 경우 0.3PT에서, 20% La를 첨가한 시편의 경우 0.45PT 근처에서 유전상수가 최대가 되었다. 온도 변화에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 Fig. 1(b)를 보면 (Bi,L a)FeO<sub>3-0.3</sub>PbTiO<sub>3</sub>의 Curie온도 (T<sub>c</sub>)는

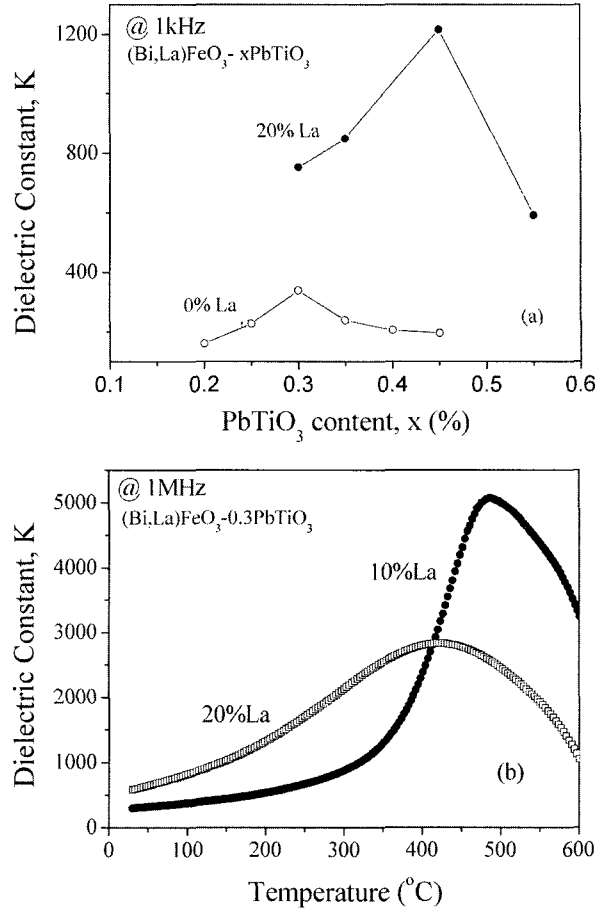


Fig. 1. Dielectric constant of (Bi,L a)FeO<sub>3-x</sub>PbTiO<sub>3</sub> (a) as a function of PbTiO<sub>3</sub> for 0% and 20% La substitution measured at 1 kHz and (b) as a function of temperature for 10% and 20% La substitution measured at 1 MHz.

400-500°C 정도이었다. La의 농도가 증가할수록 상온에서의 유전상수는 증가하나 고온에서의 유전상수와 T<sub>c</sub>가 감소하였으며 diffuse한 상변태가 일어나는 것을 알 수 있다.

Fig. 2에 (Bi,L a)FeO<sub>3-0.3</sub>PbTiO<sub>3</sub> 시편의 P-E과 ε-E 이력곡선을 나타내었다. Fig. 2(a)를 보면 0% La 시편의 경우 매우 열악한 이력곡선 특성을 보이나, 10% La를 첨가한 시편의 경우 매우 양호한 이력곡선 특성을 보이고 있으며 잔류 분극과 항전계 값은 각각 30 μC/cm<sup>2</sup>과 40 kV/cm이었다. Fig. 2(b)에 10% La를 첨가한 BF-0.3PT 시편의 ε-E 이력곡선을 나타내었으며 최대 스트레인 값은 1.3×10<sup>-3</sup>이었으며 Berlincourt d<sub>33</sub> meter로 측정된 압전상수는 130 pC/N이었다. BiFeO<sub>3</sub>를 근간으로 한 소재의 응용에 가장 큰 장애는 분극시키기엔 너무 높은 항전계 (H<sub>c</sub>) 값과 좋은 특성의 자전효과를 얻기 어려운 낮은 비저항 값이다. 이러한 단점은 La를 첨가한 BF-PT 고용체를 제작함으로써 항전계 값은 40 kV/cm, 비저항 값은 10<sup>12</sup>Ω-cm 이상을 얻을 수 있었다.

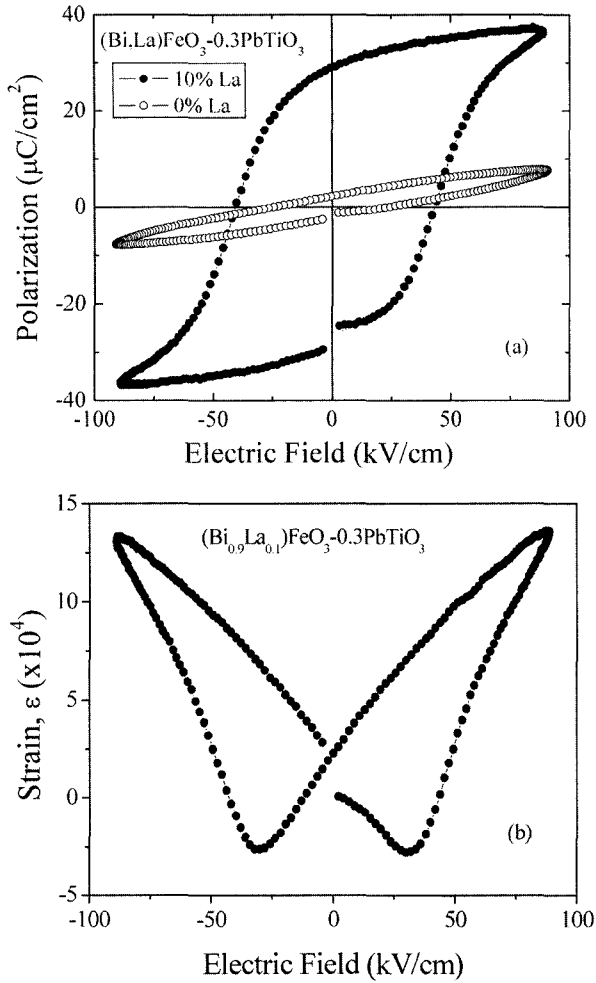


Fig. 2. P-E and  $\epsilon$ -E hysteresis loops for (Bi,Lu)FeO<sub>3</sub>-0.3PbTiO<sub>3</sub> ceramics. (a) P-E curve and (b)  $\epsilon$ -E curve

(Bi<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)FeO<sub>3</sub>-0.3PbTiO<sub>3</sub> 시편의 분극 전·후의 자전 효과를 측정하기 위하여 교류자장에 따른 유도전장 값을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 보면 인가한 자장에 따라 유도된 전장이 선형적으로 증가하였으며, 분극 전에도 자전효과가 존재한다는 것을 알 수 있었다. 즉, 분극하기 전에는 순수 분극과 순수 자화 모멘트 값이 각각 전체적으로 소멸되어 영으로 되지만, 분극-자화 간에는 선형적인 상호 작용이 존재하고 있다는 것이다. 분극 전·후의 자전전압상수 ( $\alpha_E$ ) 값은 각각 4.2과 7.2 mV/Oe-cm이었고 자전분극상수 ( $\alpha_P$ ) 값은 각각 1.4와  $2.4 \times 10^9$  C/Oe-m<sup>2</sup>이었다. 이 값은 인가한 직류 자장 (0-3000 Oe)과 교류 자장 (0.8-1 Oe)의 변화에 관계없이 일정하였다. 분극 후의 자전분극 상수 값인  $2.4 \times 10^9$  C/Oe-m<sup>2</sup>은 단일 산화물로 가장 큰 자전효과를 갖고 있는 단결정 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 약 10배 정도 큰 값이다.

전기와 자기에너지의 비 표현되는 magnetoelectric coupling coefficient ( $k_{me}$ )는 아래 식 (1)과 같이 주어진다.

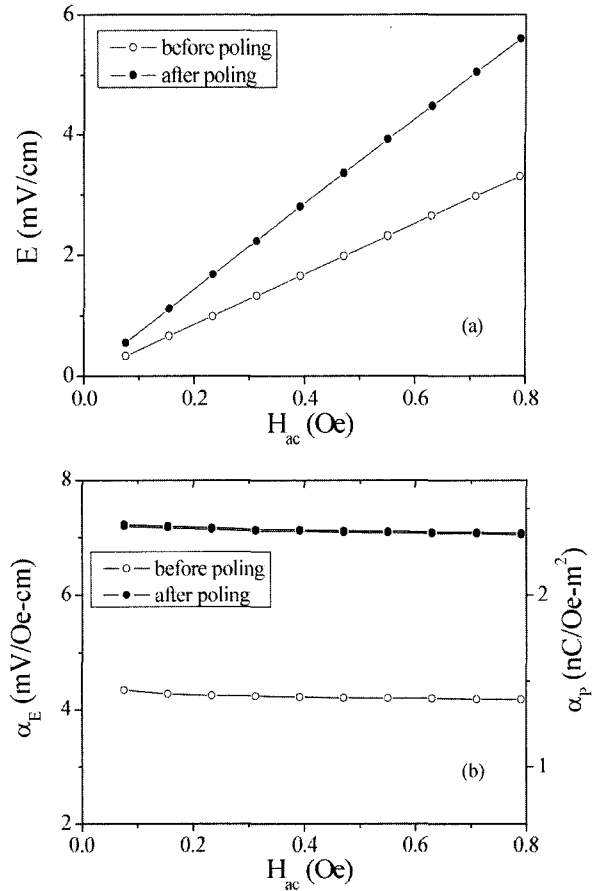


Fig. 3. Magnetic field induced (a) electric field and (b) magnetoelectric coefficient ( $\alpha_E$  and  $\alpha_P$ ) as a function of ac magnetic field for (Bi<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)FeO<sub>3</sub>-0.3PbTiO<sub>3</sub> ceramics.

다.

$$k_{me}^2 = \frac{\epsilon E^2}{\mu H^2} = \frac{\alpha_P^2}{\epsilon \mu} = \frac{c^2 \alpha_P^2}{K} \quad (1)$$

여기서 K는 상대유전상수이고 c는 빛의 속도이다. 이 식에서 상대유전상수 값을 375으로 하여 계산한  $k_{me}$  값은 약 0.04이었다. (Bi<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)FeO<sub>3</sub>-0.3PbTiO<sub>3</sub> 시편의 온도 변화에 따른  $\alpha_P$  값의 변화를 나타낸 Fig. 4를 보면  $\alpha_P$  값은 100°C까지는 거의 일정하였으며 그 이상의 온도에서는 약간 증가하였고 200°C까지도 높은 값을 유지하고 있었다.

(Bi<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)FeO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> 시편의 PT 농도 변화에 따른 자전상수의 변화를 측정하였으며 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 보면 PT 농도가 증가함에 따라 자전상수 값이 증가하였으며 0.45PT의 경우 ( $P_{\text{값}} = 2.7 \times 10^9$  C/Oe-m<sup>2</sup>)이었다. 0.2PT 시편의 자전상수 값은  $1.3 \times 10^9$  C/Oe-m<sup>2</sup>으로 0.45PT 시편의 50% 정도이었는데 이는 0.2PT 시편의 항전장 값이 커서 인가한 분극 전장인 50 kV/cm에서 분극이 안되어 낮은 자전상수를 보이고 있는 것으로

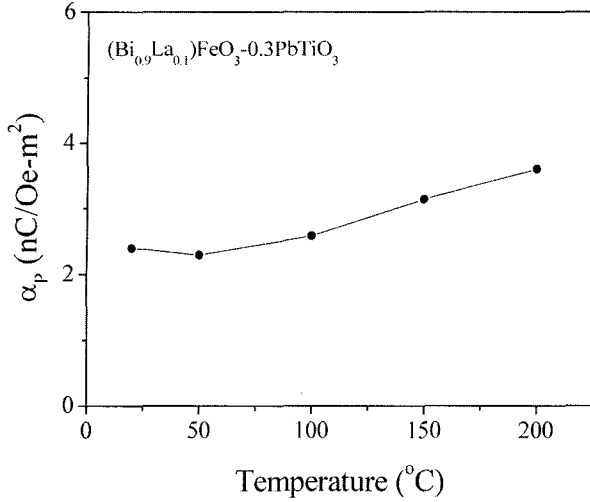


Fig. 4. Magnetoelectric coefficient ( $\alpha_p$ ) as a function of temperature for  $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$  ceramics.

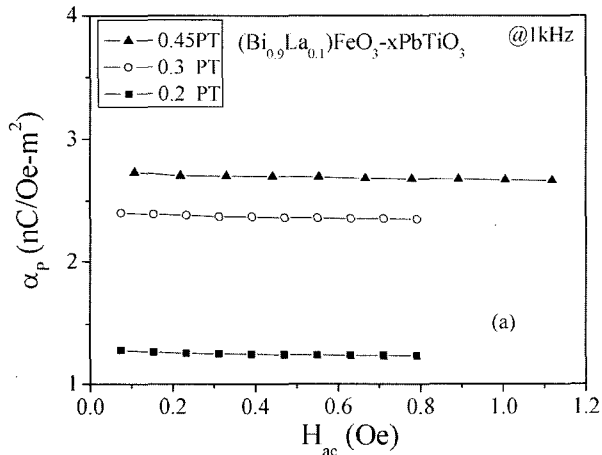


Fig. 5. Magnetoelectric coefficient ( $\alpha_p$ ) as a function of ac magnetic field for various  $\text{PbTiO}_3$  content.

판단된다. La의 첨가 효과를 측정하기 위하여 20% La이 첨가된  $(\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{FeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$  시편의 자전상수를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 보면 Fig. 5의  $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$  시편에 비해 자전상수 값은 약간 증가하였으나 인가한 직류자장이 증가함에 따라 자전상수 값이 감소하였다. 즉, 직류자장 의존성이 나타났다. 이러한 이유는 아직 정확히 알 수 없었고 앞으로 연구해야 할 것이다. 이와 같이 La이 첨가된 BF-PT 고용체는 단결정과는 매우 다른 강유전특성과 자전효과를 보이고 있다. 이러한 결과로부터 단결정에서 나타나는  $\text{cycloidal}$  스핀구조가 고용체에서는 격자 결함에 의해  $\text{spiral}$  스핀구조가 변화한 것으로 예상할 수 있다.

순수한 단결정과 고용체 재료에서 나타나는 자전 효과의 차이는 Landau-Ginzburg (LG) 자유에너지식<sup>16,17)</sup>으로

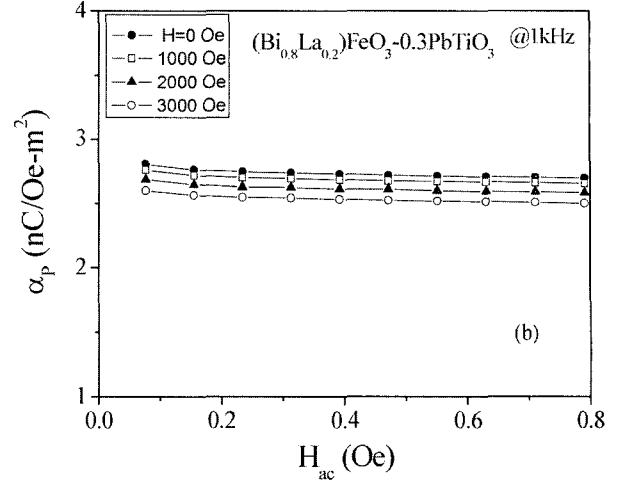


Fig. 6. Magnetoelectric coefficient ( $\alpha_p$ ) for  $(\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{FeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$  ceramics as a function of ac magnetic field under different dc magnetic field.

부터 설명할 수 있다.

$$F = F_L + F_{\text{exch}} + F_{\text{an}} + F_m \quad (2)$$

여기서  $F_L$ 은 선형 magnetoelectric coupling (Lifshitz invariant),  $F_{\text{exch}}$ 는 inhomogeneous exchange energy,  $F_{\text{an}}$ 는 magnetic anisotropy energy,  $F_m$ 는 magnetic energy이다. 고용체의 영향을 이해하기 위하여  $F_{\text{an}}$  항목에 순수 단결정 자기이방성 상수 ( $K_u^0 = 8.5 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ )에 고용체의 격자 결함에 의한 자기이방성 상수( $\Delta K$ )를 고려해야 한다.  $\Delta K$ 는 이온화된 전하(Q)와 분극( $P_z$ )의 상호작용에 의해 일어나는 것으로 가정할 수 있으므로  $\Delta K = QP_z$ 과 같이 표현되며, 외부전장이 없는 경우의 자전 상수는 아래식 (3)과 같이 된다.<sup>18,19)</sup>

$$\alpha_{\text{eff}}^2 = \frac{QA}{4\pi P_z} \quad (3)$$

여기서,  $\alpha_{\text{eff}}^2$ 는 effective inhomogeneous 자전상수이고 A는 stiffness 상수이다. 전하를 갖지 않은 결함이 없는 순수한 단결정 재료에서는  $\alpha_{\text{eff}}^2$ 이 영되나, 고용체의 경우 임의로 분산된 치환 원소에 의한 전하 결함은 spiral 전자구조에 영향을 주어 스핀 구조가 변하게 되고 자전 효과가 나타나게 되는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

La이 첨가된 BF-PT 고용체는 양호한 강유전특성과 갖고 있었고, 단결정  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 에 비해 약 10배 정도 큰 자전효과를 나타내었다. 이러한 결과는 분극과 자화 간의 선형 상호작용에 의한 것이었으며 자전상수는 직류 및 교

류 자장에 관계 없이 일정하였다. 이러한 현상은 단결정 BiFeO<sub>3</sub>에서는 나타나는 cycloidal spiral 스핀 구조에 의해 자전효과가 소멸되나, (Bi,La)FeO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> 고용체에 서는 첨가 원소에 의해 주기성이 파괴되어 자전 효과가 나타나는 것으로 설명할 수 있었다.

### 감사의 글

이 논문은 2003년도 조선대학교 연구비의 지원을 받아 연구되었음.

### 참 고 문 헌

- G. A. Smolenskii and I. Chupis, *Sov. Phys. Usp.*, **25**, 475 (1982).
- D. V. Astrov, *Sov. Phys. JETP*, **11**, 708 (1960).
- D. Astrov, *Sov. Phys. JETP*, **13**, 729 (1961).
- V. J. Folen, G. T. Rado and E. W. Stalder, *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 607 (1961).
- B. Krichevtsov, V. Pavlov, R. Pisarev and V. Gridnev, *J. Phys. C: Condensed Matter*, **5**, 8233 (1993).
- E. Kita, *Ferroelectrics*, **162**, 397 (1994).
- Yu. Popov, D. Belov, G. Vorob'ev, A. Kadomtseva, M. Lukina, A. Zvezdin, and M. Tegeranchi, *Sov. Phys. JETP*, **82**, 479 (1996).
- H. Schmid, *Ferroelectrics*, **162**, 317 (1994).
- A. I. Kashlinskii, V. I. Chechernikov and Y. N. Venevtsev, *Sov. Phys.-Solid State*, **8**, 2074 (1969).
- M. M. Kumar, S. Srinath, G. S. Kumar and S. V. Suryanarayana, *J. Magn. Magn. Mater.*, **188**, 203 (1998)
- S. A. Fedulov, P. B. Ladyzhinskii, I. L. Pyatigorskaya and Y. N. Venevtsev, *Sov. Phys.-Solid State*, **6**, 375, (1964)
- G. A. Smolenskii and V. M. Yudin, *Sov. Phys.-Solid State*, **6**, 2936, (1965)
- S. V. Kiselov, R. P. Ozerov and G. S. Zdanov, *Sov. Phys. Dokl.*, **7**, 742 (1963)
- I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier and E. Steichele, *J. Phys. C*, **15**, 4835 (1982).
- A. Fedvlov, P. B. Ladyzhinski, I. L. Pyatigorskaya and Y. N. Venevtsev, *Soviet Phys.-Solid State*, **6**, 375 (1964).
- I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W. I. F. David and R. Ibberson, *Physica B*, **180,181**, 117 (1992).
- B. Ruetter, 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).
- I. Sosnowska and A. Zvezdin, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **140-144**, 167 (1995).
- A. P. Levanyuk and A. S. Sigov, "Defects and Structural Phase Transitions", Gordon and Breach Science Publishers, New York, New York (1988).