

A Study on the Magnetoelectric Effect in Lanthanum Modified BiFeO₃-PbTiO₃ Ceramics

Eun Gu Lee,[†] Sun Jae Kim,* and Jae Gab Lee**

Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

*Department of Advanced Institute of Nano Technologies, Sejong University, Seoul 143-747

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

(Received May 2, 2007; Accepted June 11, 2007)

Lanthanum이 첨가된 BiFeO₃-PbTiO₃ 세라믹스의 자전효과에 대한 연구

이은구[†] · 김선재* · 이재갑**

조선대학교 신소재공학과

*세종대학교 나노공학과

**국민대학교 신소재공학부

(2007년 5월 2일 접수; 2007년 6월 11일 승인)

ABSTRACT

Ferroelectric, magnetic, and magnetoelectric effects for lanthanum modified BiFeO₃-xPbTiO₃ ceramics have been investigated. The data show that magnetoelectric polarization coefficient, α_p is due to a linear coupling between polarization and magnetization, and that α_p is independent of dc magnetic bias and ac magnetic field. The values of α_p and magnetic induced susceptibility for lanthanum modified BiFeO₃-xPbTiO₃ ceramics are much larger than those of single BiFeO₃ crystal. We believe that the magnetoelectric effect is significantly enhanced by breaking of the cycloidal spin state of a long-period spiral spin structure due to randomly distributed charged imperfections.

Key words : *Ferroelectric, Ferromagnetic, Magnetoelectric effects*

1. 서 론

인가한 자장에 의해 분극이 일어나거나 반대로 인가한 전장에 의해 자화되는 자전(magnetoelectric, ME) 효과는 1960년대에 Astrov가 Cr₂O₃에서 발견한 이후로 강자성과 강유전성 간의 상호작용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2)} 이러한 자전효과를 갖는 재료는 기억소자, 전장에 의해 조절되는 강자성소자 및 자장에 의해 조절되는 압전 소자와 같은 특별한 소자에 응용가능성이 제시되어 관심이 집중되고 있다.³⁾ 현재까지 단일 상에서 발견된 가장 큰 자전 분극상수(ME Polarization coefficient, $\alpha_p = \frac{\delta P}{\delta H}$)는 단 결정 Cr₂O₃에서 발견되었으며 상온에서 $\alpha_p = 2.67 \times 10^{-10}$ C/Oe-m² ($V_{ME} \sim 0.02$ V/Oe-cm) 값을 갖고 Neel 온도 (T_N)에서 영이 된다.⁴⁻⁵⁾ 그러나, 단결정 Cr₂O₃는 반강자성이나 강유전체는 아니다.^{6,7)} 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 규칙

성을 갖고 있다. 현상학적으로는 이들간에 일차, 이차 또는 그 이상의 상호작용이 내재되어 있다.

대부분의 강자성체는 벌크 상태에서 중심대칭 구조를 하고 있기 때문에 강유전 특성을 갖지않으나 BiFeO₃, BiMnO₃, YMnO₃과 같은 일부 재료에서는 상온에서 자기 강유전 특성을 보이고 있다.^{8,9)} 그 중에서 BiFeO₃ 재료는 강유전체의 Curie 온도 (T_C)가 1103 K으로 높으며, 반강자성 Neel 온도 (T_N)가 643 K로 알려져 있다.¹⁰⁾ 이 결정의 평균 구조는 능면정 ($a_r = 5.61$ Å, $a_c = 59^\circ 40'$)으로 변형된 페로브스카이트 입방구조를 하고 있으며, 육방정계의 (001)_H과 동일 방향인 유사입방 (111)_C 방향으로 3회 회전 축이 있다. BiFeO₃ 결정의 자기모멘트는 Fe³⁺에 의해 이루어지며, Fe³⁺은 이웃하고 있는 6개의 Fe³⁺과 반평행하므로 (001)_H 방향으로 반강자성 규칙성을 보이고 있다. BiFeO₃의 반강자성 구조는 G-형 규칙을 하고 있으나, 긴 영역에서 cycloidal spiral 변조($\lambda = 620$ Å)를 하여 G-형 규칙이 변형되어 있다.¹¹⁾ 즉, 반강자성 벡터와 자전효과가 spiral 변조 주기로 모두 소멸되어 영으로 된다.

최근에 페로브스카이트 구조를 갖는 반강자성 BiFeO₃과 동일한 구조를 갖는 강유전체인 BaTiO₃, PbTiO₃, Pb(Fc_{0.5}Nb_{0.5})O₃의 고용체는 BiFeO₃의 구조를 바꾸어주어 강유전특성과 강자성특성에 영향을 미치므로 자전특성을 향

[†]Corresponding author : Eun Gu Lee

E-mail : eglee@chosun.ac.kr

Tel : +82-62-230-7203 Fax : +82-62-232-2474

상시킬 수 있어 많은 주목을 받고 있다.^{12,13)} 또한, BiFeO₃ 경우 Fe³⁺ 이온의 전자 hopping에 의한 전기전도 기구로 인하여 비저항이 낮아서 자발 분극 특성을 저하시키는 문제점이 있으나 La 및 Sm 등의 희토류 금속을 첨가하면 저항이 증가되어 유전특성이 좋아지고 BiFeO₃의 spiral spin 구조를 바꿔주어 자전특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.^{3,14)} 따라서 본 연구에서는 BiFeO₃에 La를 첨가하고 PbTiO₃과 고용체 [(Bi,La)FeO₃-PbTiO₃]를 만들어 강유전특성과 강자성특성을 측정하고 자전효과와의 변화를 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

사용된 세라믹 파우더는 99% 이상의 순도를 갖는 Aldrich사의 시약용 Bi₂O₃, Fe₂O₃, La₂O₃, PbCO₃ 및 TiO₂를 사용하였다. BiFeO₃(BF)에 La를 0, 10, 20 at%를 첨가한 (Bi,La)FeO₃과 PbTiO₃(PT)의 고용체인 BF-xPT를 (0.2 < x < 0.55) 제작하였다. 분말의 혼합은 24시간 동안 ZrO₂ 볼로 혼합하였으며, 하소는 750°C에서 4시간하였고 성형 후 밀폐된 도가니에서 1100°C에서 1시간 동안 소결하였다. BF-xPT는 약 0.4 PT에서 rhombohedral-tetragonal morphotropic phase boundary(MPB)를 갖고 전 농도 구간에서 고용체를 형성하는 것으로 알려져 있다.¹³⁾

소결 후 시편의 크기의 크기를 직경 10 mm, 두께 0.5 mm으로 하였으며 120°C 실리콘 오일 내에서 10분간 전장을 50 kV/cm 인가하여 분극하였고 전극으로는 Ag paste (Dupont 6160)를 사용하였다. 유전특성은 HP4284로 측정하였으며 압전 특성은 Berlincourt d₃₃ meter를 이용하였다. 강유전체의 분극-전장(P-E), 스트레인-전장(ε-E) 이력곡선은 linear variable differential transducer(LVDT)가 내장된 modified Sawyer-Tower회로로 측정하였다.

인가한 자장에 의해 유도된 전압(V_{ME})을 측정하기 위하여 전자석을 이용하여 직류 자장, H_{dc}을 0-3000 Oe까지 인가하였으며 동시에 작은 Helmholtz 코일을 이용하여 교류자장, H_{ac}을 0.08-1 Oe로 변화시켜 인가하였다. 시편에 유도된 전압(V_{ME})을 lock-in amplifier를 이용하여 H_{ac}의 변화에 따라 측정하였으며 측정 주파수는 10³ Hz였다.

자전 전압상수(ME voltage coefficient, α_E)는 V_{ME}을 H_{ac}과 시편의 두께 (t)로 나누어서 V/Oe-cm 단위로 계산하였다. 분극과 자화의 상호작용에 의한 자전분극상수, α_p = $\frac{\delta P}{\delta H} = K \epsilon_0 \frac{\delta E}{\delta H}$ 이 되며 여기서 K는 상대 유전율이고 ε₀는 permittivity이다. 자장에 의해 유도된 분극(P)은, P = $K \epsilon_0 \frac{V_{ME}}{t}$ 으로부터 계산하였다. 또한, 자화-자장 이력곡선(DC M-H hysteresis loop) 특성은 SQUID magnetometer (Quantum Design, 모델 XL7)를 이용하여 5 K와 300 K에서 측정 분석하였다.

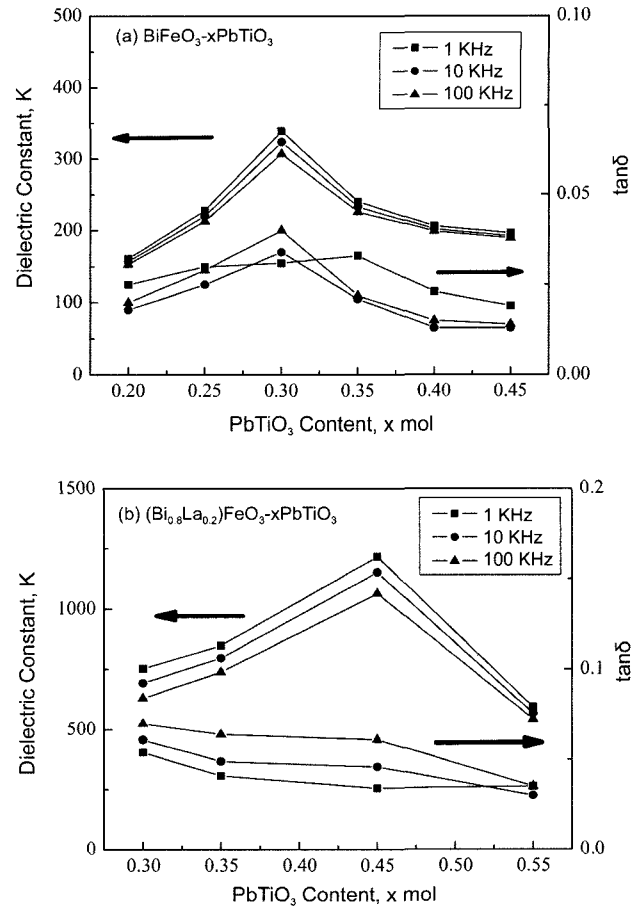


Fig. 1. Dielectric properties of (Bi,La)FeO₃-xPbTiO₃ as a function of PbTiO₃ content for (a) 0% La and (b) 20% La substitution.

3. 결과 및 고찰

La의 첨가가 유전특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 0, 20% La를 첨가한 BF-xPT 시편의 상대유전상수 값의 변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 1 kHz에서 측정한 상대유전상수 값은 La를 첨가하지 않은 시편의 경우 0.3 PT조성에서 330으로 최대값을 나타내었다. 20% La를 첨가한 시편의 유전상수 값은 0.3 PT 조성에서 750 정도로 측정되었고, 0.45 PT 조성에서 최대값을 나타내었다. 즉, La의 첨가는 유전상수가 최대가 되는 PT 조성을 증가시켰으며, 유전 특성을 향상시켰다.

Fig. 2에 BF-0.3 PT 시편의 온도 변화에 따른 유전상수의 변화를 나타내었다. Fig. 2를 보면 20% La 첨가한 시편의 Curie온도 (T_c)는 400-500°C 정도이었다. La의 농도가 증가할수록 상온에서의 유전상수는 증가하나 고온에서의 유전상수와 T_c가 감소하였으며 넓은 온도 범위에서 상변태가 일어나는 diffuse 특성을 확인할 수 있었다.

BF-0.3 PT 시편의 P-E와 ε-E 이력곡선을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)를 보면 0% La 시편의 경우 매우 열악

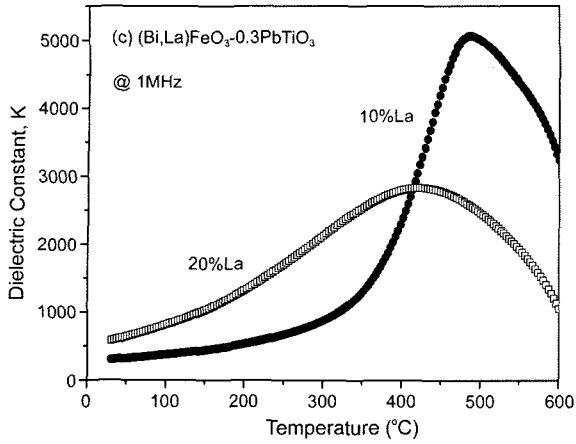


Fig. 2. Dielectric properties of (Bi,L)FeO₃-0.3PbTiO₃ as a function of temperature for 10% and 20% La substitution measured at 1 MHz.

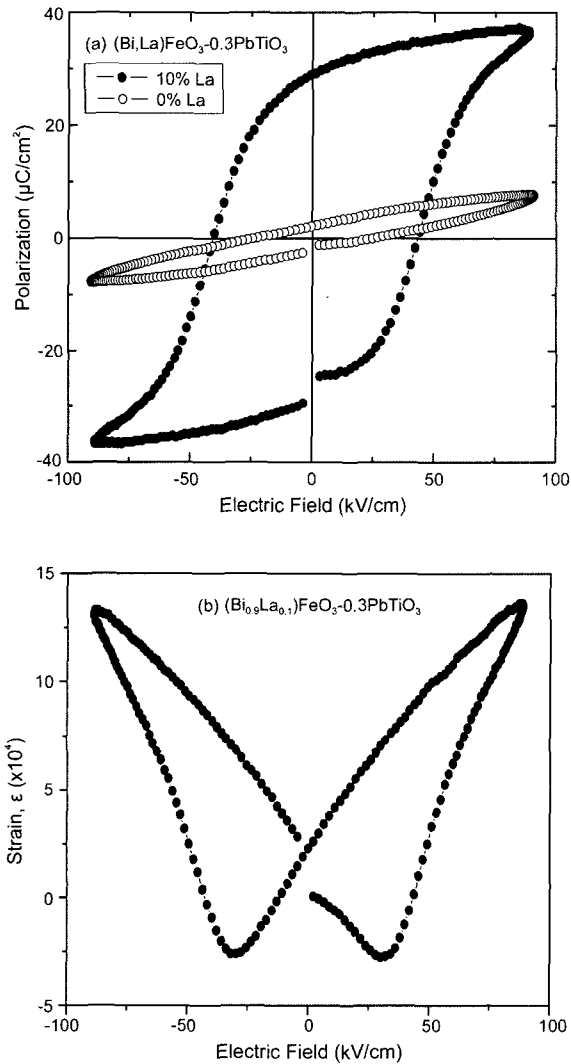


Fig. 3. P-E and ε-E hysteresis loops for (Bi,L)FeO₃-0.3PbTiO₃ ceramics. (a) P-E curve and (b) ε-E curve

한 이력곡선 특성을 보이고 있으나, 10% La을 첨가한 시편의 경우 매우 양호한 이력곡선 특성을 보이고 있으며 잔류 분극과 항전계 값은 각각 30 μC/cm²과 40 kV/cm이었다. 10% La을 첨가한 BF-0.3 PT 시편의 ε-E 이력곡선, Fig. 3(b)을 보면 최대 스트레인 값은 1.3 × 10⁻³이었으며 Berlincourt d₃₃ meter로 측정된 압전상수는 130 pC/N이었다. BF를 근간으로 한 소재의 응용에 가장 큰 장애는 분극시키기에 너무 높은 항전계 (H_c) 값과 좋은 특성의 자전효과를 얻기 어려운 낮은 비저항 (ρ) 값이다. 이러한 단점은 La를 첨가한 BF-PT 고용체를 제작함으로써 항전계 값은 40 kV/cm, 비저항 값은 10¹² Ω·cm 이상을 얻을 수 있었다.

Fig. 4에 10% La을 첨가한 BF-0.3 PT 시편의 분극 전, 후의 교류자장에 따른 유도전장 값의 변화를 나타내었다. Fig. 4를 보면 인가한 자장에 따라 유도된 전장이 선형적으로 증가하였으며, 분극 전에도 자전효과가 존재한다는 것을 알 수 있었다. 즉, 분극하기 전에는 순수 분극과 자화 모멘트 값이 전체적으로 소멸되어 영으로 되지만, 분극-자화 간에는 상호 작용이 존재하고 있다는 것을 알 수 있다. 분극 전, 후의 자전전압상수 (α_E) 값은 Fig. 4의 기울기에 해당하며 각각 4.2와 7.2 mV/Oe·cm이었다. 또한, 상대유전상수 값을 375로 하여 계산한 자전분극상수 (α_p = Kε_o $\frac{\delta E}{\delta H}$) 값은 각각 1.4와 2.4 × 10⁻⁹ C/Oe·m²이었다. 이 값은 인가한 직류 자장 (0-3000 Oe)과 교류 자장 (0.8-1 Oe)의 변화에 관계없이 일정하였다. 이 값은 단일 산화물로 가장 큰 자전효과를 갖고 있는 단결정 Cr₂O₃보다 약 10 배 정도 큰 값이다.

Magnetoelectric coupling coefficient(k_{me})는 전기와 자기 에너지 밀도의 비로 아래 식 (1)과 같이 주어진다.

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

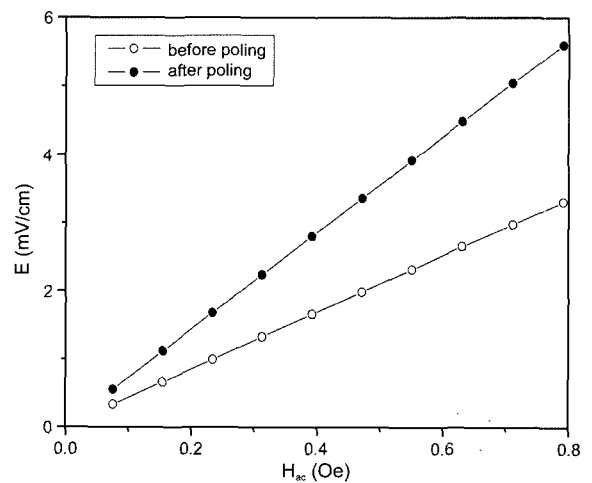


Fig. 4. Magnetic field induced electric field as a function of ac magnetic field for (Bi_{0.9}La_{0.1})FeO₃-0.3PbTiO₃ ceramics.

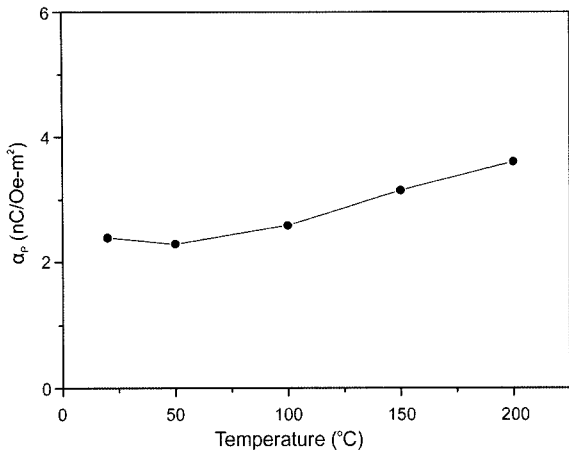


Fig. 5. Magnetolectric coefficient (α_p) as a function of temperature for $(\text{Bi}_{0.9}, \text{La}_{0.1})\text{FeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ ceramics.

여기서 K 는 상대유전상수이고 c 는 빛의 속도이다. 이 식에서 상대유전상수 값을 375으로 하여 계산한 k_{me} 값은 약 0.04이었다. 10% La을 첨가한 BF-0.3 PT 시편의 온도 변화에 따른 α_p 값의 변화를 나타낸 Fig. 5를 보면 α_p 값은 100°C까지는 거의 일정하였으며 그 이상의 온도에서는 약간 증가하였고 200°C까지도 매우 높은 값을 보여주고 있다.

10% La을 첨가한 BF-xPT 시편의 PT 농도 변화에 따른 자전분극상수의 변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 보면 PT 농도가 증가함에 따라 α_p 값이 증가하였으며 0.45 PT 조성의 경우 $2.7 \times 10^{-9} \text{ C/Oe-m}^2$ 이었다. 0.2 PT의 경우는 $1.3 \times 10^{-9} \text{ C/Oe-m}^2$ 으로 0.45 PT의 50% 정도이었는데 이는 0.2 PT 시편의 항전장 값이 커서 인가한 분극 전장인 50 kV/cm에서 분극이 안되어 낮은 자전상수를 보이고 있는 것이다. La의 첨가 효과를 측정하기 위하여 20% La이 첨가된 BF-0.3 PT 시편의 자전분극상수를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7을 보면 Fig. 6의 $(\text{Bi}_{0.9}, \text{La}_{0.1})\text{FeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ 시편에 비해 자전상수 값은

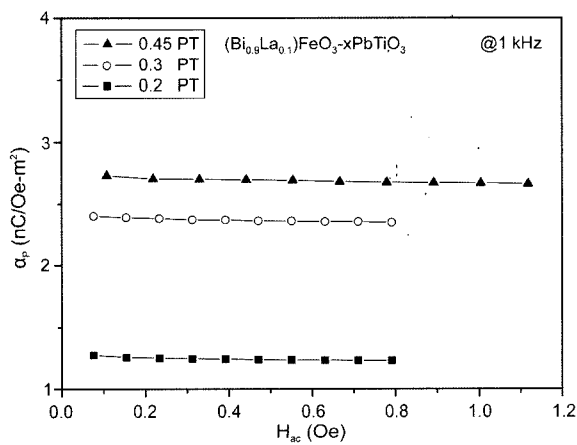


Fig. 6. Magnetolectric coefficient (α_p) as a function of ac magnetic field for various PbTiO_3 content.

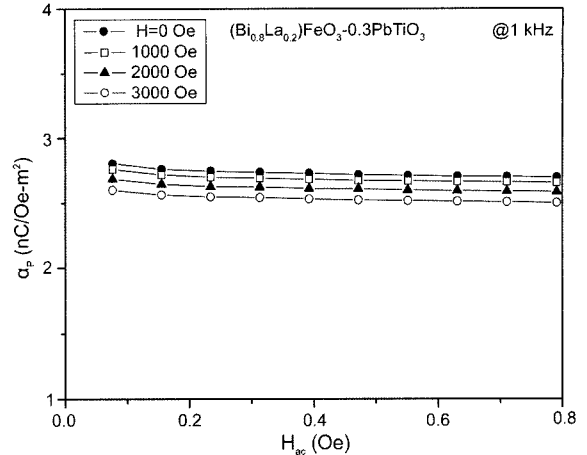


Fig. 7. Magnetolectric coefficient (α_p) as a function of ac magnetic field for $(\text{Bi}_{0.8}, \text{La}_{0.2})\text{FeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ ceramics measured under different dc magnetic field.

약간 증가하였으나 인가한 직류자장이 증가함에 따라 자전상수 값이 감소하였다. 즉, 직류자장 의존성이 나타났다. 이러한 이유는 아직 정확히 알 수 없었고 앞으로 연구해야 할 것이다.

단결정 BiFeO₃과 $(\text{Bi}_{0.9}, \text{La}_{0.1})\text{FeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ 시편의 자화 특성(M-H hysteresis loop)을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8을 보면 반강자성 특성을 갖는 단결정의 경우 매우 낮은 자기 감수율(susceptibility) 값을 보이고 있으나, $(\text{Bi}_{0.9}, \text{La}_{0.1})\text{FeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ 시편의 경우 매우 큰 감수율과 유도자화 값을 보이고 있다. 인가자장이 $5 \times 10^3 \text{ Oe}$ 에서 5 K와 300 K에서 측정한 자화량은 각각 0.5, 0.25 emu/cc이었고 항자계 값은 각각 1.2, 2.6 kOe이었다. 이와 같이 La이 첨가된 BF-PT 공용체는 단결정과는 매우 다른 강유전특성과 자화 특성을 보이고 있다. 이러

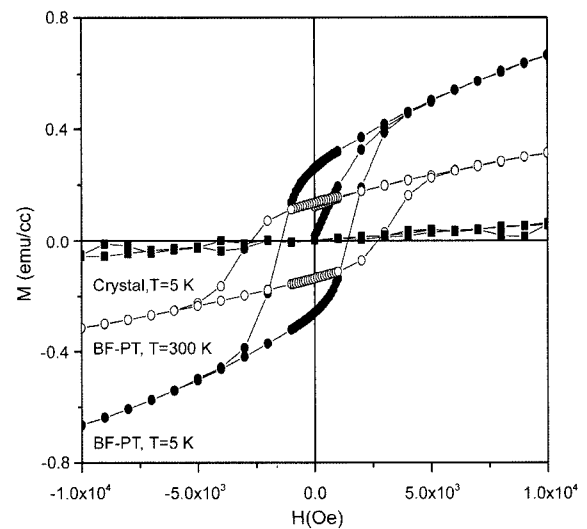


Fig. 8. M-H loops for BiFeO_3 single crystal and $(\text{Bi}_{0.9}, \text{La}_{0.1})\text{FeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ ceramics.

한 결과로부터 단결정에서 나타나는 cycloidal 스핀구조가 고용체에서는 격자 결합에 의해 spiral 스핀 구조가 변화한 것으로 예상할 수 있다.

순수한 단결정과 고용체 재료에서 나타나는 자전 효과의 차이는 Landau-Ginzburg(LG) 자유에너지식^{15,16)}으로부터 설명할 수 있다.

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

여기서 F_L 은 선형 magnetolectric coupling(Lifshitz invariant), F_{exch} 는 inhomogeneous exchange energy, F_{an} 는 magnetic anisotropy energy, F_m 는 magnetic energy이다. 고용체의 영향을 이해하기 위하여 F_{an} 항목에 순수 단결정 자기이방성 상수($K_u^0 = 8.5 \times 10^3 J/m^3$)에 고용체의 격자 결합에 의한 자기이방성 상수(ΔK)를 고려해야 한다. ΔK 는 이온화된 전하(Q)와 분극(P_z)의 상호작용에 의해 일어나는 것으로 가정할 수 있으므로 $\Delta K = QP_z$ 과 같이 표현되며, 외부 전장이 없는 경우의 자전 상수는 아래식 (3)과 같이 된다.¹⁷⁾

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

여기서, α_{eff}^2 는 유효 불균일 자전상수이고 A 는 stiffness 상수이다. 전하를 갖지 않은 결합이 없는 순수한 단결정 재료에서는 α_{eff}^2 이 영되나, 고용체의 경우 임의로 분산된 치환 원소에 의한 전하 결합은 spiral 전자구조에 영향을 주어 스핀 구조가 변하게 되고 자전효과가 나타나게 되는 것이다.

4. 결 론

La이 첨가된 $(Bi,La)FeO_3-xPbTiO_3$ 고용체는 La이 첨가되지 않은 고용체에 비해 상온에서 높은 유전상수와 매우 양호한 강유전 특성을 갖고 있었고, 고온에서 넓은 온도 범위에서 상변태가 일어나는 diffuse 특성을 갖고 있었으며, 단결정 Cr_2O_3 에 비해 약 10배 정도 큰 자전 효과를 나타내었다. 이러한 결과는 분극과 자화 간의 선형 상호작용에 의한 것이었으며 자전상수는 직류 및 교류 자장에 관계 없이 일정하였다. 이러한 현상은 단결정 $BiFeO_3$ 에서 나타나는 spiral 스핀 구조에 의해 자전효과가 소멸되나 $(Bi,La)FeO_3-xPbTiO_3$ 고용체에서는 격자 결합에 의해 주기성이 파괴되어 자전 효과가 나타나는 것으로 설명할 수 있었다.

Acknowledgment

이 논문은 2006년도 조선대학교 연구비의 지원을 받아 연구되었음.

REFERENCES

1. D. N. Astrov, "The Magnetolectric Effect in Antiferromagnetics," *Sov. Phys. JETP* **11** 708-09 (1960).
2. D. N. Astrov, "Magnetolectric Effect in Chromium Oxide," *Sov. Phys. JETP* **13** 729-33 (1961).
3. H. Schmid, "Multi-ferroic Magnetolectrics," *Ferroelectrics* **162** 317-38 (1994).
4. V. J. Folen, G. T. Rado, and E. W. Stalder, "Anisotropy of the Magnetolectric Effect in Cr_2O_3 ," *Phys. Rev. Lett.* **6** 607-08 (1961).
5. B. Krichevstov, V. Pavlov, R. Pisarev, and V. Gridnev, "Spontaneous Non-reciprocal Reflection of Light from Antiferromagnetic Cr_2O_3 ," *J. Phys.: Condensed Matter* **5** 8233-44 (1993).
6. E. Kita, "DC Magnetolectric Effect Measurements by a Squid Magnetometer," *Ferroelectrics* **162** 397-400 (1994).
7. Y. Popov, D. Belov, G. Vorob'ev, A. Kadomtseva, M. Lukina, A. Zvezdin, and M. Tegeranchi, "Magnetolectric Effect and Magnetic Phase Transitions in $(Fe_xCr_{1-x})_2O_3$ Single Crystals," *Sov. Phys. JETP* **82** 479-84 (1996).
8. N. A. Hill, "Why Are There So Few Magnetic Ferroelectrics," *J. Phys. Chem., B* **104** 6694-709 (2000).
9. V. A. Isupov, "Nonlinearity of the Concentration Dependence of the Curie Temperature in Ferroelectric Perovskite Solid Solutions," *Phys. Status Solidi, A* **181** 211-18 (2000).
10. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, and M. Szymanski, "Temperature Dependence of the Crystal and Magnetic Structures of $BiFeO_3$," *J. Phys. C* **13** 1931-40 (1980).
11. I. Sosnowska, T. P. Neumaier, and E. Steichele, "Spiral Magnetic Ordering in Bismuth Ferrite," *J. Phys. C* **15** 4835-46 (1982).
12. M. M. Kumar, S. Srinath, G. S. Kumar, and S. V. Suryanarayana, "Spontaneous Magnetic Moment in $BiFeO_3$ - $BaTiO_3$ Solid Solutions at Low Temperatures," *J. Magn. Mater.* **188** 203-12 (1998).
13. G. A. Smolenskii and V. M. Yudin, "Weak Ferromagnetism of Some $BiFeO_3$ - $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ Perovskites," *Sov. Phys.-Solid State* **6** 2936-42, (1965).
14. A. V. Zaleskii, A. A. Frolov, T. A. Khimich, and A. A. Bush, "Composition-induced Transition of Spin-modulated Structure into a Uniform Antiferromagnetic in a $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ System Studied using ^{57}Fe NMR," *Sov. Phys.-Solid State* **45** 141-45, (2003).
15. I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W. David, and R. Ibberson, "Investigation of the Unusual Magnetic Spiral Arrangement in $BiFeO_3$," *Physica B* **180** 117-18 (1992).
16. B. Ruetter, S. Zvyagin, A. Pyatakov, A. Bush, J. Li, V. Belotelov, A. Zvezdin, and D. Viehland, "Magnetic-field-induced Phase Transition in $BiFeO_3$ Observed by High-field Electron Spin Resonance: Cycloidal to Homogeneous Spin Order," *Phys. Rev. B* **69** 064114 (2004).
17. A. P. Levanyuk and A.S. Sigov, "Defects and Structural Phase Transitions", Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1988.