

고 분해능 중성자 회절 실험에 의한 $Y\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ ($x = 0.00, 0.01$)의 다강체 특성 연구

김동현 · 김철성*

국민대학교 물리학과, 서울 정릉동 861, 136-702

(2007년 10월 5일 받음, 2007년 10월 22일 최종수정본 받음)

다강체 물질인 망간 산화물 $Y\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ ($x = 0.00, 0.01$)를 졸-겔법을 이용하여 합성하였다. 결정학적 및 자기적 성질을 알아 보기 위해 x-선 회절기, 고 분해능 중성자 분말 회절기, 진동 자화율 측정기를 이용하였으며, 전기적 성질은 Physical Property Measurement System(PPMS)를 사용하여 연구하였다. x-선 회절 분석 결과 $Y\text{Mn}_2\text{O}_5$ 시료의 결정구조는 격자상수 $a_0 = 7.275 \text{ \AA}$, $b_0 = 8.487 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.674 \text{ \AA}$ 을 갖는 단일상의 orthorhombic 구조로 분석 되었고, Fe가 치환됨에 따른 격자상수의 변화는 없었다. $Y\text{Mn}_2\text{O}_5$ 의 중성자 회절 실험 결과 다강체 특성이 발현되는 온도($T_2 = 18 \text{ K}$)에서 격자상수의 변화 및 자기 구조에 의해 나타나는 회절 피크가 변화하는 모습을 확인하였다. 또한 우리는 포스바우어 분광법을 이용한 전기 사중극자 분열값의 확인을 위하여 $Y\text{Mn}_{1.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_5$ 를 합성하였고 $Y\text{Mn}_2\text{O}_5$ 와 $Y\text{Mn}_{1.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_5$ 의 물리적 특성의 변화는 없는 것으로 확인하였다[1]. T_2 에서 전기 사중극자 분열값의 변화가 확인된 $Y\text{Mn}_{1.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_5$ 시료의 유전상수 및 자화율 그래프를 통하여 다강체 특성이 서로 연관되어 상호작용을 함을 알 수 있었다.

주제어 : 다강체, 고 분해능 중성자 회절, 유전상수, 자화율

I. 서 론

전기적 성질과 자기적 성질이 서로 상호 작용을 하여 두 가지 특성이 동시에 발현되는 다강체 물질은 외부 전자기장의 인가 여부에 따라 자발 분극 방향이 바뀌거나 자기 모멘트가 변화하는 특성이 나타나는 물질이다[2-4]. 이러한 연관성을 잘 이해하고 연구 한다면 차세대 spintronics 분야에서 새로운 응용이 가능해 질 것으로 기대되고 있다. 그러나 최근 다강체 물질의 응용 가치로 인하여 그 연구가 활발히 진행 중이지만 특성 발현의 근본은 아직 잘 이해되지 않고 있는 실정이다.

본 논문에서는 약 20 K 온도 영역에서 다강체 특성을 갖는 RMn_2O_5 (R=rare earth) 물질[5-7]에 비 자성 이온인 Yttrium을 치환하여 전자기적 특성을 연구하였다. $Y\text{Mn}_2\text{O}_5$ 물질은 기본적으로 Néel 온도 이하에서 크게 세 가지 특성 변화가 나타나는 것으로 알려져 있다. 자기적 특성이 변하는 Néel 온도($T_N = 45 \text{ K}$) 이하 영역(39~45 K)에서는 Incommensurate (ICM), 전기적 특성이 변하는 electric Curie 온도($T_{CE} = 39 \text{ K}$) 이하 영역(18~39 K)에서는 commensurate(CM), 다강체 특성이 나타나는 온도($T_2 = 18 \text{ K}$) 이하에서 다시 incommensurate (ICM) 구간으로 변하는 것으로 보고되고 있다[8, 9]. 또한 $Y\text{Mn}_2\text{O}_5$ 의 결정구조는 Mn^{3+} 이온을 중심으로 산소 이온이 결합되어 있는 사면체 구조와 Mn^{4+} 이온을 중심으로 하는 팔

면체 구조가 부 격자로 존재하는 orthorhombic 구조로 되어 있다[10]. 이에 본 연구에서는 x-선 회절기, 고 분해능 중성자 분말 회절기, 진동 자화율 측정기, PPMS를 이용하여 부 격자들의 구조 분석을 통한 다강체 특성 발현을 이해하고자 한다.

II. 실험 방법

다강체 $Y\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ ($x = 0.00, 0.01$) 분말 시료를 졸-겔법 (Sol-gel method)으로 합성하였다[11]. 출발물질은 순도 99.99% 이상의 $Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였고, Ethyl Alcohol, 2-Methoxy Ethanol, Acetic Acid, Distilled water, Ethylene Glycol를 주 용매로 선정하였다. $Y\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ 의 stock solution 제조를 위해 Ethyl Alcohol에 $Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 먼저 충분히 용해시킨 후, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 용해시켰다. 그리고 2-MOE, Acetic Acid, Distilled water 및 Ethylene Glycol 등의 용매를 넣어 반응 시켰다. 이 때 stock solution의 몰농도는 0.2 mol로 선택하였다. 이 용액을 80 °C에서 24시간 동안 교반한 후, 120 °C의 온도 영역에서 건조시켜 분말을 얻을 수 있었다. 이 분말을 다시 400 °C에서 6시간 동안 하소시킨 후, 유압 프레스를 이용하여 $2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 의 bulk형태로 성형시키고, 1100 °C 온도 영역에서 6시간 동안 소결하였다.

시료의 결정구조를 확인하기 위해 Cu선을 사용하는 Philips 회사의 X'pert x-선 회절기를 사용하였다. 자기 구조를 분석

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

하기 위한 중성자 회절 실험은 한국원자력연구소의 하나로 원자로에서 30 MW 출력으로 수행되었다. 중성자 빔은 Ge 단결정 monochromator의 (331)방향으로 반사되어 $\lambda = 1.8350$ Å을 갖는 단일 파장을 이용하였으며, 분말 시료는 한국원자력연구소에서 자체 제작한 두께 0.1 mm의 원통형(8 mmφ×40 mL) vanadium can에 약 4 g 정도를 채워 장착하였다. 이와 같이 준비된 시료 can은 중성자 회절 실험 시료 table 위에 설치된 CCR(closed cycle refrigeration) type 저온 dewar 내에 위치하도록 한 후, 측량기를 이용하여 중성자 빔의 중심 위치 및 높이를 확인하고, 중성자 빔 shutter를 열어 최대 피크의 회절 강도가 10,000 counts 이상이 되도록 측정을 수행하였다. 각 시료에 대한 한 온도 영역에서의 측정 시간은 약 4시간 정도이며, 각 온도 영역마다 5~160°의 각도 범위에서 측정하였다.

자기 모멘트 측정은 LakeShore 회사의 VSM 7300을 이용하였으며, 10 K까지 냉각한 후 온도를 올리면서 100 Oe의 자기장을 인가하여 측정하였다. 유전상수의 측정은 PPMS를 이용하였고 벌크 상태의 시료(2.8×2.4×0.3 mm)를 제작하여 1 MHz의 주파수 영역에서 실험을 진행하였다.

III. 실험결과 및 고찰

줄-겔법으로 제조된 $Y\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ ($x = 0.00, 0.01$) 분말의 결정구조를 확인하기 위하여 x-선 회절도를 취하였고, 분석결과 다른 2차상이 존재하지 않는 순수한 orthorhombic 구조를 가지는 것으로 확인 되었다. 보다 정밀한 x-선 회절도의 분석을 위하여 Reitveld 방법에 의한 Fullprof 컴퓨터 분석 프로그램을 사용하였다.

Fig. 1(a)와 (b)는 각각 $x = 0.00, x = 0.01$ 시료의 x-선 회절도를 나타내고 있다. 그림의 수직선은 Bragg-position으로 결정구조에 의한 회절선의 위치를 나타낸다. 격자상수는 $Y\text{Mn}_2\text{O}_5$ 시료에서 $a_0 = 7.275$ Å, $b_0 = 8.487$ Å, $c_0 = 5.674$ Å으로 분석되었고, $Y\text{Mn}_{1.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_5$ 시료는 $a_0 = 7.276$ Å, $b_0 = 8.486$ Å, $c_0 = 5.675$ Å으로 분석되었다. 분석 결과 철 치환에 따른 격자상수의 변화는 없는 것으로 확인되었다. 이에 대한 자세한 분석 결과를 Table I에 제시하였다.

$Y\text{Mn}_2\text{O}_5$ 분말 시료의 고 분해능 중성자 회절 실험을 4 K부터 상온 영역까지 여러 온도 구간에서 수행하였다. Fig. 2는 4 K에서 측정된 $Y\text{Mn}_2\text{O}_5$ 시료의 고 분해능 중성자 회절도를 나타낸 것이다. 회절도의 결정구조 및 자기구조를 분석하기 위해 Rietveld 정련을 수행하였으며 결정구조는 *Pbam*의 orthorhombic 구조로 결정하였다 이는 x-선 회절도 분석 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 그림 상에 나타난 두 개의 수직선은 결정구조와 자기구조의 회절에 의한 Bragg-position을

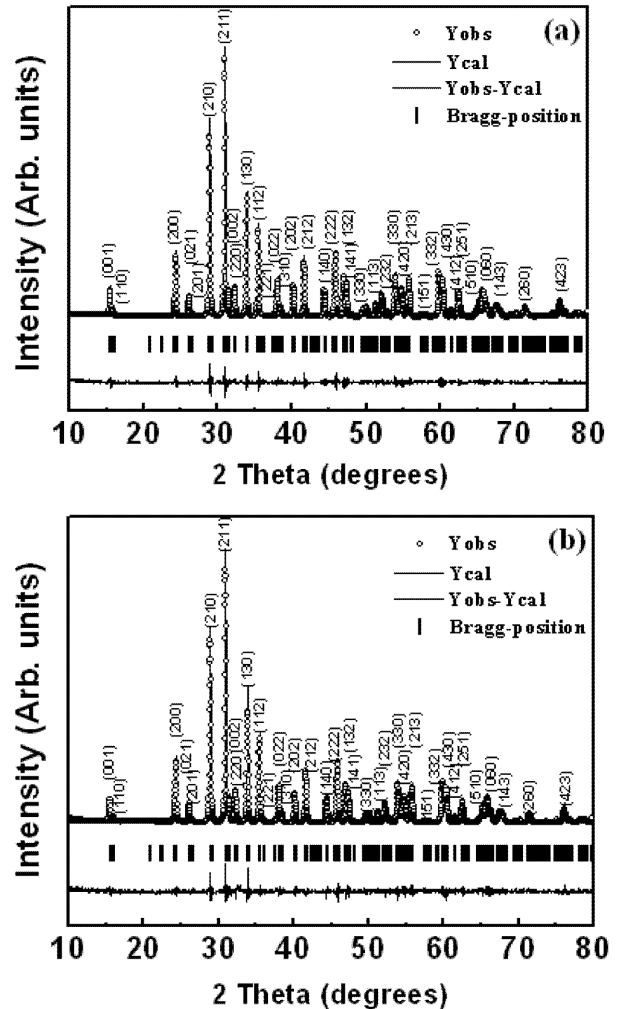


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Y\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ at room temperature. Solid circle represents the observed pattern; continuous lines represent the calculated and difference (obs.-calc.) patterns. Tick markers correspond to the position of the allowed Bragg reflections. (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.01$.

Table I. The structural parameters of $Y\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ at room temperature.

	$x = 0.00$	$x = 0.01$
Space group	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>
Lattice constants a_0 (Å)	7.275	7.276
b_0 (Å)	8.487	8.486
c_0 (Å)	5.674	5.675
Bragg factors R_B (%)	3.2	5.0
R_F (%)	3.3	4.7

나타낸다.

Fig. 3은 T_N 이하 온도에서 2θ 가 15°~21° 사이 구간에서의 중성자 회절도이다. T_2 온도를 기준으로 회절 피크의 위치가 달라지는 것을 확인할 수 있는데 이는 $Y\text{Mn}_2\text{O}_5$ 의 자기 구조

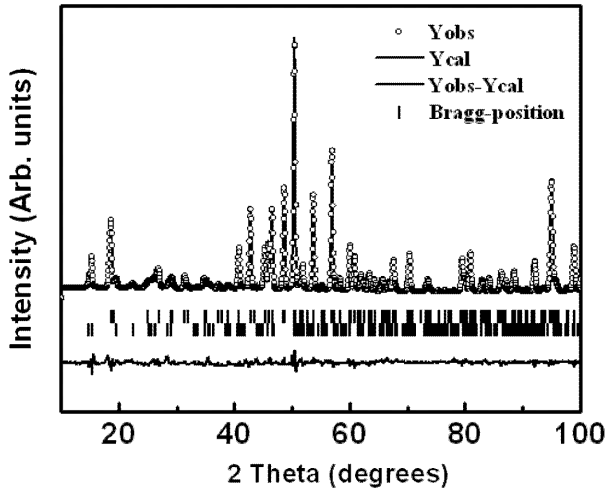


Fig. 2. Refined neutron diffraction patterns of YMn_2O_5 at 4 K. Upper tick marks correspond to the position of the allowed Bragg reflections by crystal structure. Lower tick marks correspond to Bragg position by magnetic structure.

가 변함으로써 나타나는 현상으로 설명되어 진다. 또한 온도가 올라감에 따라 46 K에서의 회절선의 피크는 소멸된 것을 확인할 수 있었고, 이러한 결과는 일정한 패턴으로 정렬되어 있던 스핀들이 온도가 상승함에 따라 열적 거동으로 인한 규칙성을 잃었기 때문인 것으로 판단된다. 다양한 온도 영역대의 중성자 회절 분석 결과 18 K 이하의 온도 영역(ICM)에서의 Propagation Vector q_{ICM} 는 $(0.48 + \delta_x, 0, 0.29 + \delta_z)$ 로 확인되었고, T_{CE} 온도 이하 영역(CM)에서의 Propagation Vector q_{CM} 는 $(0.5, 0, 0.25)$ 인 것으로 확인할 수 있었다. Table II는 CM과 ICM 구간에서의 Reitveld 방법에 의한 Fullprof 컴퓨터 분석 프로그램으로 얻어낸 각 원자의 자기적 파라미터이다. T_2 온도를 기준으로 각 원자들의 자기적 파라미터가 급격히 변하는 것을 확인할 수 있다. 이는 자기 구조의 변화가 발생하여 자성 이온 간의 상호작용을 변화시키고, 이에 따라 발생한 위치 이동이라고 해석할 수 있다.

Fig. 4(a)는 $YMn_{1.99}Fe_{0.01}O_5$ 의 분말을 100 Oe 인가된 외부

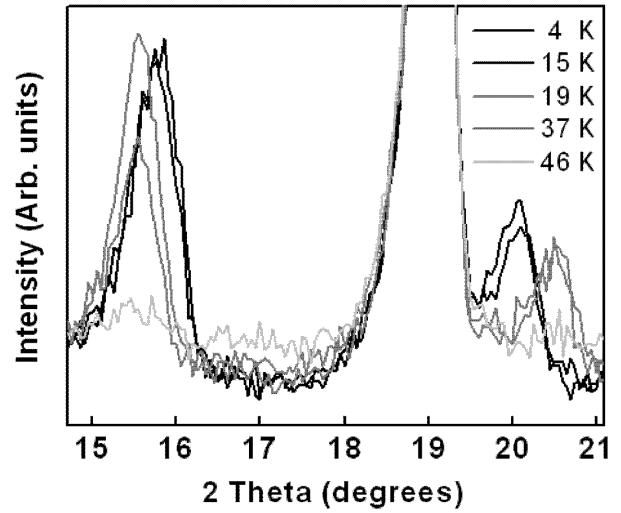


Fig. 3. Neutron diffraction of YMn_2O_5 from 15 to 21 2θ degrees at various temperatures.

자기장 하에서 측정된 zero-field-cooling(ZFC) 데이터이다. 자화 곡선은 T_N 이하의 온도 영역에서 급격히 증가하였고, T_{CE} 온도에서 자화율의 증가 현상이 완화되는 모습을 보였다. 또한 T_2 온도에서 자화율 값이 급격히 감소하는 현상이 나타났다. Fig. 4(b)는 PPMS를 이용한 $YMn_{1.99}Fe_{0.01}O_5$ 의 온도에 따른 유전상수 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4(a)와(b)를 통하여 자화율이 변화는 온도에서 유전상수의 변화가 있음을 확인할 수 있었다. 이는 전기적 성질과 자기적 성질이 강한 상관관계를 형성하여 다강체 특성이 발현 된다는 것을 보여준다. T_2 온도에서 다강체 특성 발현을 뒷받침 하는 전기사중극자 분열값의 변화는 부 격자의 비대칭성에 기인한 것으로 설명하였다[1]. 이는 중성자 회절 실험으로 나타난 자기적 파라미터의 변화와 일치하는 결과로 자기 구조 변화에 의한 망간 이온의 위치 변화로 해석이 가능하다.

정리하면, 본 연구에서 $YMn_{2-x}Fe_xO_5$ ($x = 0.00, 0.01$) 분말 시료의 거시적인 자기적 거동에 대한 메커니즘을 알아보기 위하여 자화율 측정기 및 중성자 회절을 통한 결과를 제시하였

Table II. Wyckoff position of magnetic ions in YMn_2O_5 obtained from Rietveld refinements of the 4, 15, 19 and 25 K data.

T(K)	4			15			19			25		
Atomic position	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Mn^{4+}	0	0.5	0.366	0	0.5	0.370	0	0.5	0.248	0	0.5	0.245
	0.5	0	0.366	0.5	0	0.370	0.5	0	0.248	0.5	0	0.245
	0	0.5	0.856	0	0.5	0.860	0	0.5	0.738	0	0.5	0.735
	0.5	0	0.856	0.5	0	0.860	0.5	0	0.738	0.5	0	0.735
Mn^{3+}	0.508	0.447	0.5	0.511	0.450	0.5	0.406	0.344	0.5	0.403	0.341	0.5
	0.699	0.760	0.5	0.703	0.764	0.5	0.581	0.642	0.5	0.578	0.639	0.5
	0.199	0.962	0.5	0.203	0.966	0.5	0.081	0.844	0.5	0.078	0.841	0.5
	0.943	0.260	0.5	0.947	0.264	0.5	0.905	0.142	0.5	0.902	0.140	0.5

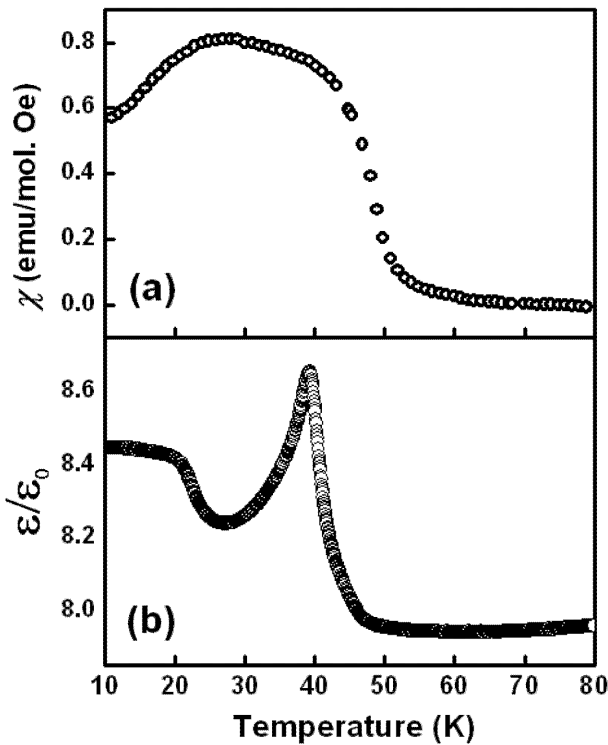


Fig. 4. (a) Magnetic susceptibility of $YMn_{1.99}Fe_{0.01}O_5$ at various temperatures. (b) The temperature dependence of dielectric constants in $YMn_{1.99}Fe_{0.01}O_5$.

으며, 철을 미량 치환하여 피스바우어 분광법을 통한 미시적인 자기메커니즘을 분석하고자 하였다[1]. 이로 인하여 T_2 에서 전기 이중극자 분열값의 변화가 확인된 $YMn_{1.99}Fe_{0.01}O_5$ 시료의 유전상수 및 자화율 그래프를 통하여 다강체 특성이 서로 연관되어 상호작용을 함을 알 수 있었으며, 이는 중성자 회절 및 피스바우어 분광학에서의 결정-전기-자기적인 상호작용이 서로 연관되어 있음을 알 수 있었다. 자성을 띄고 있는 망간 이온이 T_2 온도를 기준으로 자기 구조의 변화가 발생하여 각 원자의 위치 변화를 유발하게 되고, 이온가가 서로 다른 망간 이온의 위치 변화는 전기 분극을 유발하게 된다. 이는 자기 정렬이 전기적 특성 변화에 기인하여 다강체 특성을 보이는 것으로 해석할 수 있는 결과이다.

IV. 결 론

Orthorhombic 구조를 지닌 $YMn_{2-x}Fe_xO_5$ ($x = 0.00, 0.01$)

분말 시료들을 줄-겔법을 이용하여, 다강체 특성 발현에 대한 기본 물성을 연구하였다. 고 분해능 중성자 회절 실험 결과로부터 온도에 의존하는 자기 구조의 변화를 확인하였다. 또한 중성자 회절도 분석을 통하여 propagation vector q_{ICM} ($0.48 + \delta_x, 0, 0.29 + \delta_z$), q_{CM} ($0.5, 0, 0.25$) 및 자기적 파라메타를 결정하였다. 이러한 결과는 $YMn_{2-x}Fe_xO_5$ 분말 시료의 자기 구조 변화에 의한 결정학적 및 전기적 특성 변화를 설명하는 것으로 다강체 특성 발현의 근거로서 그 중요성이 매우 높다고 하겠다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2007-000-20667-0).

참고문헌

- [1] D. H. Kim, S. B. Kim, and C. S. Kim, *J. Appl. Phys.*, **101**, 09M104 (2007).
- [2] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature*, **442**, 17 (2006).
- [3] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature*, **426**, 6 (2003).
- [4] S. B. Kim, B. Y. Keum, S. Y. An, N. Hur, S. Park, S.-W. Cheong, and C. S. Kim, *J. Magnetic (Kor.)*, **15**, 2 (2005).
- [5] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihlinger, and M. Fiebig, *Nature*, **430**, 29 (2004).
- [6] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, S. Guha, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 10 (2004).
- [7] J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martinez, and V. Pomjakushin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 13 (2005).
- [8] Y. Noda, Y. Fukuda, H. Kimura, I. Kagomiya, S. Matumoto, K. Kohn, T. Shobu, and N. Ikeda, *J. Kor. Phys. Soc.*, **42**, 1192 (2003).
- [9] L. C. Chapon, P. G. Radaelli, G. R. Blake, S. Park, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 097601 (2006).
- [10] A. F. Garcia-Flores, E. Granado, H. Martinho, R. R. Urbano, C. Rettori, E. I. Golovenchits, V. A. Sanina, S. B. Oseroff, S. Park, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B*, **73**, 104411 (2006).
- [11] I.-B. Shim, J. H. Yeom, K. R. Choi, C. S. Kim, H. J. Shin, and S. Y. An, *J. Appl. Phys.*, **95**, 707 (2004).

The Multiferroic Properties Study of $\text{YMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ ($x=0.00, 0.01$) by Neutron Diffraction

Dong Hyun Kim and Chul Sung Kim*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, South Korea

(Received 5 October 2007, in final form 22 October 2007)

Compounds of multiferroic materials $\text{YMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ ($x = 0.00, 0.01$) were prepared using the sol-gel method. The crystallographic, magnetic and electric properties are studied using x-ray diffraction (XRD), neutron diffraction, vibrating sample magnetometer (VSM) and physical property measurement system (PPMS). The crystalline structure of YMn_2O_5 was found to be orthorhombic (Pbam) at room temperature. The lattice constants of YMn_2O_5 were determined to be $a_0 = 7.275 \text{ \AA}$, $b_0 = 8.487 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.674 \text{ \AA}$. The lattice constants not changed with Fe concentrations. Our data demonstrate the correlation of magnetic and electric properties in YMn_2O_5 materials.

Keywords : multiferroic, neutron diffraction, VSM, PPMS