



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월04일

(11) 등록번호 10-2028557

(24) 등록일자 2019년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 41/22 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
C04B 35/26 (2006.01) H01F 1/00 (2006.01)
H01F 10/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01F 41/22 (2013.01)
C01G 53/40 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0095584

(22) 출원일자 2018년08월16일

심사청구일자 2018년08월16일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110023056 A*

KR1020170128776 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

조옥

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

조재현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

전용준

전체 청구항 수 : 총 20 항

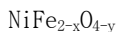
심사관 : 조성찬

(54) 발명의 명칭 상온 다강성 물질 및 그 제조 방법

(57) 요약

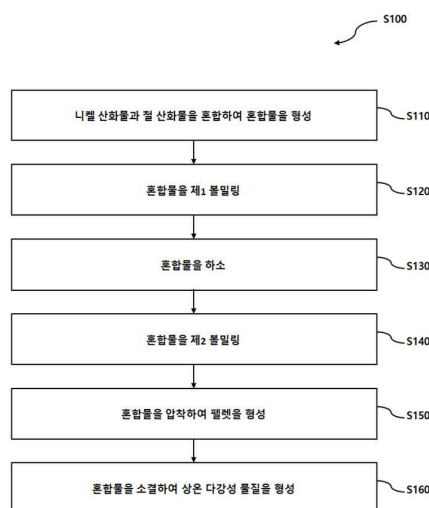
본 발명은, 상온에서 강자성과 강유전성을 가지는 상온 다강성 물질을 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함한다:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 4 미만의 수이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 35/26 (2013.01)

H01F 1/009 (2013.01)

H01F 10/20 (2013.01)

C01P 2002/32 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415153707

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지수요관리핵심기술개발(에특)

연구과제명 송배전선로 모니터링용 2-2 connectivity 복합체 자기전기 에너지 하베스터 개발

기 여 율 1/1

주관기관 전자부품연구원

연구기간 2017.10.01 ~ 2018.09.30

명세서

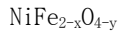
청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1의 화합물을 포함하고,

NiFe_2O_4 에 비하여 높은 포화자화와 높은 자기전기 계수를 가지는, 상온 다강성 물질:

<화학식 1>



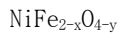
상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 4 미만의 수이다.

청구항 2

하기의 화학식 1의 화합물을 포함하고,

단범위 원뿔형 나선 스핀 배치에 의하여 유도된 다강성을 가지는, 상온 다강성 물질:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 4 미만의 수이다.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 0.6 이하의 수이고, 상기 y는 0 초과 0.9 이하의 수인, 상온 다강성 물질.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 화학식 1에서, 상기 x와 상기 y의 비율은 2:3을 가지는, 상온 다강성 물질.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 상온 다강성 물질은 비화학양론적 조성을 가지는, 상온 다강성 물질.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 상온 다강성 물질은 스핀넬 입방체 구조를 가지는, 상온 다강성 물질.

청구항 7

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 상온 다강성 물질은 단일상(single phase)으로 구성된, 상온 다강성 물질.

청구항 8

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 상온 다강성 물질은 다결정 벌크 형상 또는 단결정 형상을 가지는, 상온 다강성 물질.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 상온 다강성 물질은 단범위 원뿔형 나선 스핀 배치에 의하여 유도된 다강성을 가지는, 상온 다강성 물질.

청구항 10

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 상온 다강성 물질은 강자성과 강유전성을 가지는, 상온 다강성 물질.

청구항 11

니켈 산화물과 철 산화물을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

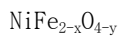
상기 혼합물을 하소하는 단계; 및

상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 상온 다강성 물질은, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하고, 단범위 원뿔형 나선 스핀 배치에 의하여 유도된 다강성을 가지는, 상온 다강성 물질의 제조 방법.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 4 미만의 수이다.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 혼합물을 형성하는 단계와 상기 하소하는 단계 사이에, 상기 혼합물을 제1 불밀링하는 단계를 더 포함하는, 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 13

청구항 11에 있어서,

상기 혼합물을 하소하는 단계와 상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계 사이에, 상기 혼합물을 제2 불밀링하는 단계를 더 포함하는, 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 14

청구항 11에 있어서,

상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계를 수행하기 전에,

상기 혼합물을 압착하여 펠렛을 형성하는 단계를 더 포함하는, 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 15

청구항 11에 있어서,

상기 하소하는 단계는, 800℃ 내지 1000℃ 범위의 온도에서, 2 시간 내지 6 시간 범위 동안 수행되는, 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 16

청구항 11에 있어서,

상기 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계는, 1000℃ 내지 1400℃ 범위의 온도에서, 2 시간 내지 6 시간

범위 동안 수행되는, 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 17

청구항 11에 있어서,

상기 하소하는 단계 및 상기 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계는 공기 중에서 또는 불활성 분위기에 서 수행되는, 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 18

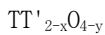
청구항 11에 있어서,

상기 니켈 산화물은 NiO 를 포함하고, 상기 철 산화물은 Fe_2O_3 를 포함하는, 상온 다강성 물질의 제조 방법.

청구항 19

하기의 화학식 2의 화합물을 포함하고, 단범위 원뿔형 나선 스핀 배치에 의하여 유도된 다강성을 가지는, 상온 다강성 물질:

<화학식 2>



상기 화학식 2에서, 상기 T 및 T'는 서로 다른 원소로서, 코발트, 니켈, 및 철 중 어느 하나이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 4 미만의 수이다.

청구항 20

제1 강자성 산화물과 제2 강자성 산화물을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

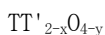
상기 혼합물을 하소하는 단계; 및

상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 상온 다강성 물질은, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 단범위 원뿔형 나선 스핀 배치에 의하여 유도 된 다강성을 가지는, 상온 다강성 물질의 제조 방법.

<화학식 2>



상기 화학식 2에서, 상기 T 및 T'는 서로 다른 원소로서, 코발트, 니켈, 및 철 중 어느 하나이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 4 미만의 수이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 상온 다강성 물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자기장으로 전기적 성질을 제어하거나 전기장으로 자기적 성질을 제어할 수 있는 물질계와 이러한 물질계를 이 용한 응용 소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 다강성 물질은 똑같은 상에서 강자성 및 강유전 성질을 모두 가지고 있다. 그러므로, 전기장은 상기 물질의 내부의 자화를 변화시킬 수 있고, 외부 자기장은 유전 분극 을 유도할 수 있다. 이러한 현상은 자기전기 효과로 알려져 있고, 이 효과를 보이는 물질을 자기전기 결합 다 강체라 부른다. 이러한 전기적 자기적 분극의 양쪽 특성은 디바이스의 디자인 자유도를 높일 수 있는 장점이 있다. 따라서, 다강성 물질은 강유전성과 강자성 특성을 함께 지니고 있기 때문에 정보 저장매체, 스핀트로닉 스 센서 등 다양한 분야에서 응용이 가능하다. 그러나 종래의 다강성 물질들은 자기장으로 유도되는 전기 분극

이 아주 낮은 온도에서만 일어나거나 상온에서 아주 높은 자기장을 걸어주었을 때에 일어난다. 따라서 상온에서 종래의 다강성 물질을 전자기 소재 분야에 적용한다는 것은 한계가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) WO 2016-147000 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 상온에서 강자성과 강유전성을 가지는 상온 다강성 물질 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0005] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 상온 다강성 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함한다:

[0007] <화학식 1>

[0008] $\text{NiFe}_{2-x}\text{O}_{4-y}$

[0009] 상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 4 미만의 수이다.

[0010] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 0.6 이하의 수이고, 상기 y는 0 초과 0.9 이하의 수일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 x와 상기 y의 비율은 2:3 을 가질 수 있다.

[0012] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 비화학양론적 조성을 가질 수 있다.

[0013] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 스핀넬 입방체 구조를 가질 수 있다.

[0014] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 단일상(single phase)으로 구성될 수 있다.

[0015] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 다결정 벌크 형상 또는 단결정 형상을 가질 수 있다.

[0016] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 NiFe_2O_4 에 비하여 높은 포화자화와 높은 자기전기 계수를 가질 수 있다.

[0017] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 단범위 원뿔형 나선 스핀 배치에 의하여 유도된 다강성을 가질 수 있다.

[0018] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 상온 다강성 물질은 강자성과 강유전성을 가질 수 있다.

[0019] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 상온 다강성 물질의 제조 방법은, 니켈 산화물과 철 산화물을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 하소하는 단계; 및 상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 상온 다강성 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함한다:

[0020] <화학식 1>

[0021] $\text{NiFe}_{2-x}\text{O}_{4-y}$

[0022] 상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 4 미만의 수이다.

- [0023] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 혼합물을 형성하는 단계와 상기 하소하는 단계 사이에, 상기 혼합물을 제1 불밀링하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 혼합물을 하소하는 단계와 상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계 사이에, 상기 혼합물을 제2 불밀링하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계를 수행하기 전에, 상기 혼합물을 압착하여 펠렛을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 하소하는 단계는, 800℃ 내지 1000℃ 범위의 온도에서, 2 시간 내지 6 시간 범위 동안 수행될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계는, 1000℃ 내지 1400℃ 범위의 온도에서, 2 시간 내지 6 시간 범위 동안 수행될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 하소하는 단계 및 상기 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계는 공기 중에서 또는 불활성 분위기에서 수행될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 니켈 산화물은 NiO 를 포함하고, 상기 철 산화물은 Fe₂O₃ 를 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 상온 다강성 물질은, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함한다:
- [0031] <화학식 2>
- [0032] $TT'_{2-x}O_{4-y}$
- [0033] 상기 화학식 2에서, 상기 T 및 T'는 서로 다른 원소로서, 코발트, 니켈, 및 철 중 어느 하나이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 4 미만의 수이다.
- [0034] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 상온 다강성 물질의 제조 방법은, 제1 강자성 산화물과 제2 강자성 산화물을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 하소하는 단계; 및 상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 상온 다강성 물질은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함한다:
- [0035] <화학식 2>
- [0036] $TT'_{2-x}O_{4-y}$
- [0037] 상기 화학식 2에서, 상기 T 및 T'는 서로 다른 원소로서, 코발트, 니켈, 및 철 중 어느 하나이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 4 미만의 수이다.

발명의 효과

- [0038] 본 발명의 기술적 사상에 따르면, 상온 다강성 물질로서 예시적인 페라이트 물질, 예를 들어 니켈 페라이트 (NiFe₂O₄, NFO)을 이용하여 형성할 수 있다. 상기 상온 다강성 물질은 화학양론적 조성으로부터 일부의 Fe₂O₃를 추출하여 비화학양론적으로 유도함으로써, 역 스핀넬 구조의 연성 강자성 페라이트들로부터 강유전성을 유도할 수 있다. 상기 상온 다강성 물질에서, 명확한 압전감응을 가지는 분극 히스테리시스 루프를 압전감응 힘 현미경에 의하여 확인할 수 있었다. Fe₂O₃이 결핍된 다결정 니켈 페라이트는 상온에서 12 mV/0e m의 의미있는 자기전기 전압 계수를 나타내었고, 이러한 자기전기 효과는 248℃ 온도까지 유지되었다. 반면, 단결정 형상에서는 자기전기 전압 계수가 10 배 가까이 더 높게 나타났다. 주사투과전자현미경 결과에 따르면, 유도된 다강성의 가능한 원인으로서 Fe₂O₃ 결핍에 따른 국부적인 왜곡에 의하여 야기된 원뿔형 스핀 배치에 의한 것으로 분석된다. 현재의 연구는 현실적으로 가능한 상온 단일상 다강성 물질의 개발에 대한 가능성을 보여준다.
- [0039] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0040]

- 도 1은 본 발명의 기술적 사상에 따른 상온 다강성 물질의 제조방법을 도시하는 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 주사전자현미경 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 X-선 회절패턴을 검증한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 X-선 회절패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 투과전자현미경 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자화 히스테리시스 루프를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자기전기 계수를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 위상 히스테리시스 루프를 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 압전감응 히스테리시스 루프를 나타내는 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질로서 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 을 나타내는 사진이다.
- 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질로서 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 의 전기 특성 및 자기 특성을 측정하는 장치를 나타내는 개략도이다.
- 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 전류 전압 특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 전압에 따른 전류 히스테리시스 루프를 나타내는 그래프이다.
- 도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자기장에 따른 전류 히스테리시스 루프를 나타내는 그래프이다.
- 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자기 특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자기장에 의하여 유도된 전기 분극의 히스테리시스 루프를 나타내는 그래프이다.
- 도 17은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자기장 하에서의 캐패시턴스를 나타내는 그래프이다.
- 도 18은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자기장 하에서의 유전 상수를 나타내는 그래프이다.
- 도 19는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 압전감응 힘 현미경 결과를 나타내는 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041]

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0042]

다강성(multiferroicity) 물질은 강자성(ferromagnetic), 강유전성(ferroelectric), 및 강탄성(ferroelasticity) 중에 적어도 두 가지 특성을 결합하여 가지는 것으로 정의될 수 있다. 이러한 다강성 물질은 자기전기(magnetoelectric) 커플링(coupling)에 기초하여 완전히 새로운 응용처에 대한 잠재력이 높으므로, 최근에 심도 깊은 연구가 진행 중이다. 또한, 상온에서 작동되는 강유전성 및 강자성을 가지는 단일상 다강성 물질은 전세계적으로 심도 깊게 연구 중이며, 고효율과 고밀도를 가지는 차세대 메모리 장치에 응용될 수 있고, 또한 완전히 새로운 장치 등에 응용될 것이 기대된다.

[0043]

그럼에도 불구하고, 아직까지는 전자 장치에 대한 응용을 위하여, 상온에서의 강유전성 및 강자성을 가지는 다강성 물질을 단일상의 벌크 물질로 구현하지 못하고 있다. 또한, 최신의 기술에서는, 상온 다강성 물질은 대부

본 강유전성 및 반강자성을 가지는 BiFeO_3 또는 박막형 페리자성체 물질들에 국한되어 있다. 상기 BiFeO_3 가 반강자성을 가짐에도 불구하고, 상온 단일상 다강체로서 사용될 수 있는 가능성을 가지기는 하지만, 최근 연구 결과에 의하면 목표 수준에는 아직 도달하지 못하고 있다. 이러한 다강성 물질들을 현실적으로 구현하여 응용하기 위하여는, 반강자성 등과 같은 매우 약한 자성 특성들, 상대적으로 낮은 자기전기 커플링, 강유전성의 손실 등이 극복될 필요가 있다. 또한, 다강성 물질이 단일상을 가지면서 동시에 벌크 형상으로 형성하는 것은 상업적 응용에 보다 더 중요한 점이지만 아직 구현되지 못하는 실정이다.

[0044] 벌크형 다강성 물질들은 일반적으로 반강자성 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 이러한 반강자성 특성을 극복하기 위하여, 최근 연구는 존재하는 다강체 물질들을 조작하는 것에 초점을 두고 있다. 예를 들어 고유의 반강자성이 변형되도록 힘을 인가하는 방법이 있으며, 예를 들어 비스듬한 반강자성을 가지게 하거나, 페리 자성으로 변형하거나, 비고유성 강유전성으로 변형하여 유용한 자력을 전달시키는 방법 등이 있다. 이러한 시도들은 개념적으로는 타당할 수 있으나, 벌크 물질들에 대하여 적용할 수 있는 지는 의문이 있다. 이와 같이 현존하는 전략들이 상당한 기술적 곤란성에 직면하고 있으므로, 이를 대신하여 제조 공정을 개발하여 자성 물질들에 공간적으로 도치된 반 대칭을 도입하는 것이 고려될 수 있다. 예를 들어 강유전성이 활성화되기 위하여는, 높은 수준의 전기 절연이 필요하고, 반전 대칭이 없어야 하는 두 가지 요구사항들이 있다. 따라서, 다강성 물질로 변형하기 위한 최적의 자성 물질들을 선택한다면, 스피넬 페라이트를 제시할 수 있다.

[0045] 이러한 스피넬 페라이트 중에서 니켈 페라이트 (NiFe_2O_4 , NFO)가 현실적으로 가능할 수 있다. 정확하게 말하면, 상기 니켈 페라이트는 역 스피넬 구조를 가지는 페리자성 절연체이다. 그럼에도 불구하고, 상기 니켈 페라이트는 주위 온도들에서 연성 강자성으로 분류되며, 그 이유는 약 570°C 의 상당히 높은 큐리 온도를 가지고, 상온에서 우수한 자성 특성들을 가지기 때문이다. 이러한 관점에서, 상기 니켈 페라이트는 강자성 물질로 지칭되기도 하며, 따라서 상온 다강성 물질로 응용될 수 있다. 상기 니켈 페라이트는 입방체의 밀집 산화물이다. 따라서, 산소 팔면체는 6 개의 이웃 팔면체 산소 팔면체들과 구석을 공유하고, 8 개의 인접한 산소 사면체들과 표면을 공유한다. 이는 각각의 산소 팔면체의 혼란이 높은 수준의 국부적인 대칭성 비 입방체 왜곡을 야기함을 의미하고, 반전 대칭에서 국부적인 파괴를 포함할 수 있다.

[0046] 본 발명의 기술적 사상에 따른 다강성 물질을 구현하기 위하여, 상기 니켈 페라이트에서, 일부의 Fe_2O_3 를 의도적으로 화학양론적 조성으로부터 벗어나게 하였다. 화학양론이 맞는 경우, Fe^{3+} 가 절반은 산소 사면체에 그리고 나머지 절반은 산소 팔면체에 위치하며 서로 반대 방향의 스핀 배열을 가져 오직 Ni^{2+} 의 스핀 모멘트에 의해 강자성을 나타낸다. 즉, 화학양론을 벗어나게 하는 강자성의 존재는 자성 히스테리시스 루프의 측정에 의하여 확인되고, 강유전성의 존재는 전기장에 의존하는 위상 각도 측정에 의하여 확인된다. 이들의 커플링은 다강성을 가짐을 의미하며, 약 $0.22 \text{ mV}/0\text{e cm}$ 의 높은 자기전기 커플링 계수를 나타낸다.

[0047] 본 명세서에 기재된 "상온"은 통상적인 실내 온도를 의미하는 것으로서 의도적으로 온도를 높이거나 낮추지 않음을 의미한다. 구체적으로 상기 상온은, 예를 들어 0°C 내지 40°C 범위의 온도를 지칭할 수 있고, 예를 들어 20°C 내지 30°C 범위의 온도를 지칭할 수 있다.

[0048] 도 1은 본 발명의 기술적 사상에 따른 상온 다강성 물질의 제조방법(S100)을 도시하는 흐름도이다.

[0049] 도 1을 참조하면, 상온 다강성 물질의 제조방법(S100)은, 니켈 산화물과 철 산화물을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계(S110); 상기 혼합물을 제1 볼밀링하는 단계(S120); 상기 혼합물을 하소하는 단계(S130); 상기 혼합물을 제2 볼밀링하는 단계(S140); 상기 혼합물을 압착하여 펠렛을 형성하는 단계(S150); 및 상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계(S160);를 포함한다.

[0050] 상기 니켈 산화물은 NiO 를 포함할 수 있고, 상기 철 산화물은 Fe_2O_3 를 포함할 수 있다. 상기 철 산화물은 Fe_2O_3 분말(Sigma Aldrich, 99%)을 이용할 수 있고, 상기 니켈 산화물은 NiO 분말(Sigma Aldrich, 99.8%)이 이용할 수 있다. 상기 니켈 산화물과 상기 철 산화물은 최종 다강성 물질의 원하는 화학 조성에 따라 투입량이 정해질 수 있다.

[0051] 상기 제1 볼밀링하는 단계(S120)는 탈이온수를 이용하고, 지르코니아 볼을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 제1 볼밀링하는 단계(S120)는, 예를 들어 20°C 내지 30°C 범위의 온도에서, 예를 들어 1 시간 내지 5 시간 범위 동안 수행될 수 있다. 상기 제1 볼밀링하는 단계(S120)는, 예를 들어 25°C 의 온도에서 3 시간 동안 수행될 수 있다.

- [0052] 상기 하소하는 단계(S130)는, 예를 들어 800℃ 내지 1000℃ 범위의 온도에서, 예를 들어 2 시간 내지 6 시간 범위 동안 수행될 수 있다. 상기 하소하는 단계(S130)는, 예를 들어 900℃의 온도에서 4 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0053] 상기 제2 불밀링하는 단계(S140)는 탈이온수를 이용하고, 지르코니아 불을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 제2 불밀링하는 단계(S140)는, 예를 들어 20℃ 내지 30℃ 범위의 온도에서, 예를 들어 5 시간 내지 15 시간 범위 동안 수행될 수 있다. 상기 제2 불밀링하는 단계(S140)는, 예를 들어 25℃의 온도에서 12 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0054] 상기 펠렛을 형성하는 단계(S150)는 2 톤의 무게 하에서 0.5g 형성될 수 있다.
- [0055] 상기 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계(S160)는, 예를 들어 1000℃ 내지 1400℃ 범위의 온도에서, 예를 들어 2 시간 내지 6 시간 범위 동안 수행될 수 있다. 상기 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계(S160)는, 예를 들어 1250℃의 온도에서 4 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0056] 상기 각 단계들은 공기 중에서 수행될 수 있고, 또는 불활성 분위기에서 수행될 수 있다.
- [0057] 상술한 상온 다강성 물질의 제조방법(S100)을 이용하여 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는 상온 다강성 물질을 형성할 수 있다.
- [0058] <화학식 1>
- [0059] $\text{NiFe}_{2-x}\text{O}_{4-y}$
- [0060] 상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 4 미만의 수이다.
- [0061] 상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 0.6 이하의 수이고, 상기 y는 0 초과 0.9 이하의 수일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1에서, 상기 x와 상기 y의 비율은 2:3 을 가질 수 있다.
- [0062] 상기 상온 다강성 물질은 비화학양론적(non-stoichiometric) 조성을 가질 수 있다. 참고로 니켈 페라이트의 화학양론적 조성은 NiFe_2O_4 이다. 상기 상온 다강성 물질은 스피넬 입방체 구조를 가질 수 있다. 상기 상온 다강성 물질은 단일상(single phase)으로 구성된 수 있다. 단일상으로 구성된다는 의미는 하나의 상으로 구성되고 2개 이상으로 상으로 분리되지 않음을 의미하며, 결정 구조적 관점에서는 단결정을 가지거나 또는 다결정을 가지질 수 있다. 상기 상온 다강성 물질은 다결정 벌크 형상 또는 단결정 형상을 가질 수 있다. 상기 상온 다강성 물질은 NiFe_2O_4 에 비하여 높은 포화자화와 높은 자기전기 계수를 가질 수 있다. 상기 상온 다강성 물질은 단범위 원뿔형 나선 스핀 배치에 의하여 유도된 다강성을 가질 수 있다. 상기 상온 다강성 물질은 강자성과 강유전성을 가질 수 있다.
- [0063] 본 발명의 기술적 사상은 상술한 제조방법 및 그에 의하여 제조된 상온 다강성 물질에 한정되지 않고, 상온에서 강자성과 강유전성을 가지는 물질로 확대될 수 있다.
- [0064] 예를 들어, 본 발명의 기술적 사상에 따른 상온 다강성 물질의 제조 방법은, 제1 강자성 산화물과 제2 강자성 산화물을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 하소하는 단계; 및 상기 혼합물을 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다. 여기에서, 상기 제1 강자성 산화물 및 상기 제2 강자성 산화물은 서로 다른 물질로서, 코발트 산화물, 니켈 산화물, 및 철 산화물 중 어느 하나일 수 있다.
- [0065] 상기 상온 다강성 물질은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0066] <화학식 2>
- [0067] $\text{TT}'_{2-x}\text{O}_{4-y}$
- [0068] 상기 화학식 2에서, 상기 T 및 T'는 서로 다른 원소로서, 코발트, 니켈, 및 철 중 어느 하나이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 4 미만의 수이다.
- [0070] 실험예
- [0071] 상온 다강성 물질의 제조
- [0072] 상술한 상온 다강성 물질의 제조방법(S100)을 이용하여 상온 다강성 물질로서 벌크형 산소-결핍 니켈 페라이트를 형성하였다. 구체적으로, 상기 제1 불밀링하는 단계(S120)는 25℃의 온도에서 3 시간 동안 수행하였다. 상

기 하소하는 단계(S130)는 900℃의 온도에서 4 시간 동안 수행하였다. 상기 제2 불밀링하는 단계(S140)는 25℃의 온도에서 12 시간 동안 수행하였다. 상기 펠렛을 형성하는 단계(S150)는 2 톤의 무게 하에서 0.5g 형성하였다. 상기 소결하여 상온 다강성 물질을 형성하는 단계(S160)는 1250℃의 온도에서 4 시간 동안 수행하였다.

[0073] 이와는 별개로, 단결정 니켈 페라이트를 형성하였으며, 이를 위하여 보락스(Borax) (Sigma Aldrich, 99.5%), Fe_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.995%) 및 NiO (Sigma Aldrich, 99.99%)을 혼합한 후 플럭스 방법을 이용하여 성장시켜 단결정 니켈 페라이트를 형성하였다.

[0074] 상온 다강성 물질의 특성 측정방법

[0075] 상기 상온 다강성 물질의 미세구조 분석을 위하여 표준 세라모그래픽 공정을 이용하였다. 상온 다강성 물질 샘플들은 절단되고 1 μm 마감으로 연마되었다. 연마된 샘플들은 1000℃에서 30분 동안 열 식각되었다. 상기 상온 다강성 물질의 미세구조 분석을 위하여 주사전자현미경(SEM, S-3400N, type II)을 이용하였다. 상기 상온 다강성 물질의 결정구조 분석을 위하여, X-선 회절(XRD, D/MAX2500V/PC, Rigaku) 측정을 수행하였고, Cu-K α 방사, 20도 내지 80도의 2 θ 범위, 및 0.02도의 스텝 크기를 이용하였다.

[0076] 상기 상온 다강성 물질의 강자성 특성을 분석하기 위하여, 진동시료 자화율 측정기(VSM, VSM7300, LakeShore Cryotronics)를 이용하여 자성 히스테리시스 루프를 측정하였다. 자기장 수준은 5000 Oe 이하였다.

[0077] 상기 상온 다강성 물질의 자기전기 커플링 효과를 분석하였다. 자기전기 측정 이전에, 산소-결핍 니켈 페라이트 벌크 샘플들은 0.01 mA 및 3 cm 에서 10 kV로 코로나 극(corona-poled)을 형성하였다. 자기전기 계수 측정을 위하여 하기의 도 11에 도시된 바와 같이 단결정 샘플은 양단부에 은을 코팅하였다. 자기전기 계수를 측정하기 전에, 샘플은 3 kG 자기장에서 40 V의 직류 극을 형성하였다. 자기전기 계수를 측정하기 위하여, 록인 증폭기(lock-in amplifier)(SR850; Stanford Research systems, Sunnyvale, CA) 및 헬름홀츠 코일(Helmholtz coil)을 이용하였고, 동시에 인가된 교류장 및 직류장 하의 샘플들로부터 유도된 전압을 기록하였다.

[0078] 상기 상온 다강성 물질의 압전감응 히스테리시스 루프를 상업적인 원자힘 현미경(XE100, Park Systems)을 이용하여 측정하였다. 상기 측정을 위하여, Pt/Ir 코팅된 말단(PPP-EFM, Nanosensors)을 이용하였다. 캔틸레버의 공칭 공명 진동수는 75 kHz 이다. 상기 캔틸레버의 힘 상수는 2.8 Nm^{-1} 이다. 상기 샘플에 -160 V 내지 160 V 사이에서 변화되는 직류 전압을 인가하고, 변화되는 펄스 직류 전압 하에서 유도된 압전감응을 측정하였다. 구동 전압은 17 kHz 에서 0.2 V 이었다. 셋 포인트는 46 nN 이었다. 샘플은 상부 전극으로 100 nm 은을 가지는 60 μm 벌크 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 을 이용하였다.

[0080] 상온 다강성 물질의 특성 분석

[0081] 표 1은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질을 나타내는 표이다.

표 1

	화학조성	NiO 비율	Fe_2O_3 비율
비교예	NiFe_2O_4	1	1
실시예1	$\text{NiFe}_{1.8}\text{O}_{3.7}$	1	0.9
실시예2	$\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$	1	0.8
실시예3	$\text{NiFe}_{1.4}\text{O}_{3.1}$	1	0.7

[0083] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 주사전자현미경 사진이다.

[0084] 도 2를 참조하면, 상기 상온 다강성 물질로서 벌크형 산소 결핍 니켈 페라이트의 미세구조가 나타나있다. 상기 미세구조에서는, 입자 크기가 1 μm 내지 10 μm 범위로 나타나며, 입자들 사이의 계면은 연속적으로 형성되어 있어 소결이 우수하게 진행되었음을 알 수 있다. 또한, 흑색으로 표시된 바와 같은 공극도 포함하고 있다.

[0085] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 X-선 회절패턴을 검증한 결과를 나타내는 그래프이다.

[0086] 도 3을 참조하면, 니켈 페라이트의 구조를 명확하게 하기 위하여, NiFe_2O_4 에 대하여 계산 및 실제 관찰하여 X-선 회절패턴을 각각 얻었다. 상기 X-선 회절 패턴을 풀프로프 프로그램(fullprof program)을 이용하여 정제하

였다. 도 3에서, "Cal"은 계산 결과이고, "Obs"는 실제 관찰 결과이고, "Obs-Cal"은 상기 실제 관찰 결과에서 계산 결과를 차감한 값이다. 계산에서, 결정 시스템은 입방정이고, 공간군은 227 (Fd-3m)이고, 격자 파라미터는 약 8.33836Å이고, R_p 팩터는 10.8 이고, R_{wp} 팩터는 14.9 이고, R_{exp} 팩터는 9.19 이고, 브래그 R 팩터는 2.41 이고, R_f 팩터는 2.59 이다. 상기 계산 결과와 상기 실제 관찰 결과는 피크 크기에 차이가 있으나, 피크 위치는 일치하는 등 동일하다고 할 수 있다. 따라서, 실험에서 직접 관찰하여 얻은 X-선 회절패턴이 니켈 페라이트를 실제적으로 나타내는 것으로 분석된다.

[0087] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 X-선 회절패턴을 나타내는 그래프이다.

[0088] 도 4를 참조하면, 상기 상온 다강성 물질로서 벌크형 산소 결핍 니켈 페라이트의 X-선 회절패턴이 나타나 있다. 모든 샘플에서 동일한 각도에 피크들이 나타나며, 특별한 피크 발생이 나타나지 않는다. 따라서, 니켈 페라이트에서는 $NiFe_2O_4$ 로부터 $NiFe_{1.4}O_{3.1}$ 까지 산소 결핍이 발생하여도, 동일한 단일상을 유지할 수 있음을 알 수 있다. 이러한 X-선 회절 패턴 결과에 따르면, 네 개의 샘플들이 결핍 수준에 무관하게 약 0.833 nm의 거의 동일한 격자 상수의 스핀넬 입방체 구조를 가짐을 알 수 있다. 실험적인 검출 한계 내에서는 2차상이 발견되지 않았고, 이는 도입된 결핍 수준은 최초 구조의 구조 저항력 한계 내에서 우수함을 나타낸다.

[0089] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 투과전자현미경 사진이다.

[0090] 도 5를 참조하면, 상기 사진은 $NiFe_{1.6}O_{3.4}$ 에 해당하며, 이에 따라 벌크 및 단결정에서 $NiFe_{1.6}O_{3.4}$ 는 입방체 구조임을 알 수 있다. 다강성은 단범위 원뿔형 나선 스핀 배치에 의하여 유도될 수 있다. 상기 투과전자현미경 결과를 얻은 후에, 상기 단면은 높은 수준의 국부적인 구조를 가지는 평균 구조와 비교하기 위하여 더 팽창될 수 있다. 이는 실험 결과들은 설명하기 위하여 도움이 될 수 있고, 전략을 구현하기 위한 성공에 도움을 줄 수 있다.

[0091] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자화 히스테리시스 루프를 나타내는 그래프이다.

[0092] 도 6을 참조하면, -4000 Oe 내지 +4000 Oe 범위의 자기장을 벌크 니켈 페라이트에 인가한 결과 모든 경우에 명확한 자화 히스테리시스 루프를 얻었다. 모든 경우에 상온에서 강자성으로 활성화됨을 알 수 있다. 포화 자화는 $NiFe_2O_4$ 와 $NiFe_{1.8}O_{3.7}$ 는 53 emu/g 으로 거의 유사하게 나타났고, $NiFe_{1.6}O_{3.4}$ 는 64 emu/g 으로 증가되었고, $NiFe_{1.4}O_{3.1}$ 는 46 emu/g 으로 감소되어 최소값을 나타내었다. 이러한 결과는, 자성 특성 향상을 위한 의도된 Fe_2O_3 결핍 양에 최적값이 존재함을 의미한다.

[0093] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자기전기 계수를 나타내는 그래프이다.

[0094] 도 7을 참조하면, -1000 Oe 내지 +1000 Oe 범위의 자기장을 인가하여 측정된 자기전기 계수를 나타낸다. 상기 자기전기 계수는 강자성 특성과 실질적으로 동일하게 나타났다. $NiFe_2O_4$ 에 비하여 모든 경우에서 자기전기 계수는 증가되었다. 구체적으로, $NiFe_2O_4$ 의 자기전기 계수와 비교하면, $NiFe_{1.8}O_{3.7}$ 의 자기전기 계수가 증가되었으며, $NiFe_{1.6}O_{3.4}$ 의 자기전기 계수는 상기 $NiFe_{1.8}O_{3.7}$ 의 자기전기 계수에 비하여도 더 증가되었다. 그러나, $NiFe_{1.4}O_{3.1}$ 의 자기전기 계수는 $NiFe_{1.8}O_{3.7}$ 의 자기전기 계수보다는 작고, $NiFe_2O_4$ 의 자기전기 계수에 비하여는 큰 값을 나타내었다. $NiFe_{1.4}O_{3.1}$ 에 비하여 결핍 수준이 더 큰 경우에는 (즉, 철과 산소 비율이 작아짐), 상기 자기전기 계수의 증가 경향이 사라질 수 있다.

[0095] 참고로, 단결정 $NiFe_{1.6}O_{3.4}$ 의 포화 자화는 58 emu/g 으로 측정되어, 상기 벌크 $NiFe_{1.6}O_{3.4}$ 의 포화 자화 64 emu/g에 비하여 작다. 그러나, 단결정 $NiFe_{1.6}O_{3.4}$ 의 항자기성(coercivity)은 60 Oe 으로서 벌크 $NiFe_{1.6}O_{3.4}$ 의 항자기성 10 Oe 에 비하여 대략 6 배로 나타났다.

[0096] 자성 특성들 및 자기전기 계수 각각에 대한 Fe_2O_3 결핍의 최적 수준은 아직은 명확하지 않다. 가능한 설명으로서, 산소 결핍은 압전 효과를 발생시키는 국부적인 비 입방체 왜곡을 촉진할 수 있으나, 4면체 위치들 내에 빈 공간이 증가되어 Ni^{3+} 이온들이 4면체 위치들로 연속적으로 공급되는 것을 또한 허용하게 된다. 이전의 연구에 따르면, 1150°C 이상으로 가열되는 경우 8면체 위치들에 존재하는 Ni^{2+} 가 Ni^{3+} 로 변화된다. 증가된 공극은 Fe^{3+} 에 비하여 작은 Ni 이온들의 크기를 형성하게 되고, 4면체 배위에 대하여 더 적합하게 한다. 이러한 가설

이 수용되는 경우에는, 4면체 배위의 Ni^{3+} 이온들의 자성 모멘트는 최초로 존재하는 Ni^{2+} 이온들의 자성 모멘트를 무효화할 수 있다.

- [0097] 본 발명의 기술적 사상에 따른 상온 강유전성 특성들을 분석하기 위하여, 압전감응 힘 현미경 (PFM)으로 이용하였다.
- [0098] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 위상 히스테리시스 루프를 나타내는 그래프이다.
- [0099] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 압전감응 히스테리시스 루프를 나타내는 그래프이다.
- [0100] 도 8 및 도 9에서, 상기 상온 다강성 물질로서 벌크 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 를 이용하였다. 상기 위상 히스테리시스 루프는 제1 조화 신호로부터 변조된 위상을 이용하였다. 상기 압전감응 히스테리시스 루프는 제1 조화 신호로부터 변조된 압전감응을 이용하였다. 또한, 상기 압전감응 히스테리시스 루프를 측정하기 위하여, 말단부에 17 kHz의 $0.2 V_{\text{rms}}$ 를 인가하고, 펄스 폭이 200 ms 인 펄스 직류 모드를 이용하여 구리 하부 전극에 12.3 mHz의 진동수로 -160 V 에서 160 V로 직류 전압을 변화시켰다. 상기 루프로부터 압전 기여를 추출하기 위하여, 캔틸레버 (cantilever)와 샘플 사이의 캐패시턴스 커플링을 제거하였다. 또한, PFM 위상 신호에 대한 다른 댐핑 기여에 따른 위상 오프셋을 제거하였다. 그 결과 도 9의 압전감응 히스테리시스 루프를 얻었다.
- [0101] 도 8 및 도 9를 참조하면, 벌크 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 는 상온에서 강유전성을 가짐을 알 수 있다. 도 9의 압전감응 히스테리시스 루프에서, -4.5 V 수준의 V_c 전이를 나타냄을 알 수 있고, 이는 벌크의 표면을 향한 빌트인 바이어스 필드 포인팅(built-in bias field pointing)을 의미한다. 전이된 압전감응 히스테리시스 루프는 랜도-데본샤이어(Landau-Devonshire) 이중 우물 자유 에너지도에서 비대칭임을 의미한다. 양의 내부 바이어스 필드는 음 분극의 큰 후측 스위칭에 원인이 되는 것으로 분석된다.
- [0102] 결정학 원리에 따르면, 입방정 대칭에서는 압전 특성들이 나타나지 않는다. 결정입계들이 존재할 때에, 자기전기 계수는 와전류에 의하여 파생될 수 있으므로, 측정된 자기전기 계수의 근원을 풀어내기 위하여 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 을 성장시켰다.
- [0103] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질로서 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 을 나타내는 사진이다.
- [0104] 도 10을 참조하면, 보락스, Fe_2O_3 및 NiO 를 조성에 맞게 혼합한 후 플럭스 방법을 이용하여 성장시켜 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 을 형성하였다. 성장된 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 은 약 0.3 mm 직경과 약 3 mm 길이를 가졌다.
- [0105] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질로서 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 의 전기 특성 및 자기 특성을 측정하는 장치를 나타내는 개략도이다.
- [0106] 도 11을 참조하면, 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ (single crystal)은 절연체의 기저층(nase layer) 상에 위치하고, 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 의 양단부가 은으로 코팅되어 전극(electrode)을 형성하고, 상기 전극은 배선(wire)과 접촉되어 있다.
- [0107] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 전류 전압 특성을 나타내는 그래프이다.
- [0108] 도 12를 참조하면, 벌크(bulk) $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 와 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 각각에 대한 전류 전압 특성을 나타낸다. 벌크 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 의 경우에는 0V에서 5 V 범위에서 전압의 증가에 따라 전류 값이 증가되고, 5 V 이상에서는 전류값이 일정 수준을 유지한다. 반면, 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 의 경우에는, 0V에서 20 V 범위에서 전압의 증가에 따라 전류 값이 계속 증가되며, 증가율은 감소된다. 벌크 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 의 전류 값이 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 의 전류 값에 비하여 약 100배정도 크게 나타난다.
- [0109] 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 전압에 따른 전류 히스테리시스 루프를 나타내는 그래프이다.
- [0110] 도 13을 참조하면, 벌크 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 의 전압에 따른 전류 히스테리시스 루프가 나타나 있다.
- [0111] 도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자기장에 따른 전류 히스테리시스 루프를 나타내는 그

래프이다.

[0112] 도 14를 참조하면, -5000 Oe 내지 +5000 Oe 범위의 자기장을 인가하여, 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 의 자기장에 따른 전류 히스테리시스 루프가 나타나 있다. 전압은 40 V로 인가하였다.

[0113] 도 13 및 도 14의 결과에 따라 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 샘플은 벌크 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 샘플에 비하여 누설 전류가 낮은 것으로 분석된다. 즉, 도 13에서 단결정의 전류값이 다결정의 전류값이 낮은 것을 확인할 수 있다. 벌크와 같은 다결정의 경우에는 미세구조상 결정립계가 존재하고, 그로인하여 누설전류가 발생하는 것으로 인해 허수값이 나타날 수 있다. 이러한 허수값이 존재하므로, 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 은 와전류에 의한 결정입계 효과로부터 자유로운 것으로 분석된다.

[0114] 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자기 특성을 나타내는 그래프이다.

[0115] 도 15에서 (a)는 자화 히스테리시스 루프를 나타내는 그래프이고, (b)는 강자성 히스테리시스 루프 및 자기전기 효과 사이의 상관관계를 나타내는 그래프이고, (c)는 자기전기 전압 계수를 나타내는 그래프이다.

[0116] 도 15를 참조하면, 상온에서의 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 의 자기 특성이 나타나있다. 상기 자화 히스테리시스 루프를 분석하면, 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 는 강자성 특성을 나타냄을 알 수 있다. 상기 자기전기 전압 계수는 벌크 시스템에 비하여 약 10 배 증가됨을 알 수 있다. 결과적으로, $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 단결정은 다강성을 가짐을 확인할 수 있다. 또한, 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 은 벌크 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 에 비하여 높은 자기전기 수치를 가진다. 벌크 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 와 비교하여, 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 은 자기전기 효과의 이방성 정도가 증가되었다. 상기 자기전기 효과의 이방성 정도는 자성 히스테리시스 루프의 항자기성에 비례한다. 전기 폴링(poling) 후에 단결정 샘플의 자기전기 계수가 증가되었으며, 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 의 자성 스핀 및 전기 쌍극자는 동시적인 자기전기 분극 프로세스를 통하여 방위된다. 벌크 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 의 경우와는 다르게, 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 의 자기전기 효과는 높은 자기장에서도 유지된다. 이는 결정입계의 계면이 자기전기 효과에 영향을 줄을 의미한다.

[0117] 도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자기장에 의하여 유도된 전기 분극의 히스테리시스 루프를 나타내는 그래프이다.

[0118] 도 16을 참조하면, 벌크 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 에 대하여 상온에서 자기장에 의하여 유도된 전기 분극의 히스테리시스 루프를 나타낸다.

[0119] 도 17은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자기장 하에서의 캐패시턴스를 나타내는 그래프이다.

[0120] 도 18은 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 자기장 하에서의 유전 상수를 나타내는 그래프이다.

[0121] 도 17 및 도 18을 참조하면, 단결정 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 에 캐패시턴스와 유전 상수는 모든 주파수에서 자기장의 변화에 대하여 변화없이 일정한 상수값을 나타내었다. 따라서, 자성 저항 효과는 $\text{NiFe}_{1.6}\text{O}_{3.4}$ 의 다강성에 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

[0122] 도 19는 본 발명의 일실시예에 따른 상온 다강성 물질의 압전감응 힘 현미경 결과를 나타내는 그래프들이다.

[0123] 도 19에서, (a), (b), (c)는 연속 직류 모드에서의 위상, 진폭, 및 압전감응을 각각 나타내며, (d), (e), (f)는 펄스 직류 모드에서의 위상, 진폭, 및 압전감응을 각각 나타낸다.

[0124] 도 19를 참조하면, 펄스 직류 모드에서는, 압전감응은 댐핑 조성 없이 진폭과 위상으로부터 추출될 수 있다.

[0125] 캐패시턴스 커플링 기여와 및 압전 기여의 합계는 하기와 같이 나타낼 수 있다.

$$A_{\omega} \cos \Phi_{\omega} = \begin{cases} -\frac{K}{k} \frac{\partial C}{\partial z} (V_c + V_{dc}) V_{ac} + d_{33} V_{ac}, & \text{for } \downarrow \text{ domain (1)} \\ -\frac{K}{k} \frac{\partial C}{\partial z} (V_c + V_{dc}) V_{ac} - d_{33} V_{ac}, & \text{for } \uparrow \text{ domain (2).} \end{cases}$$

[0126]

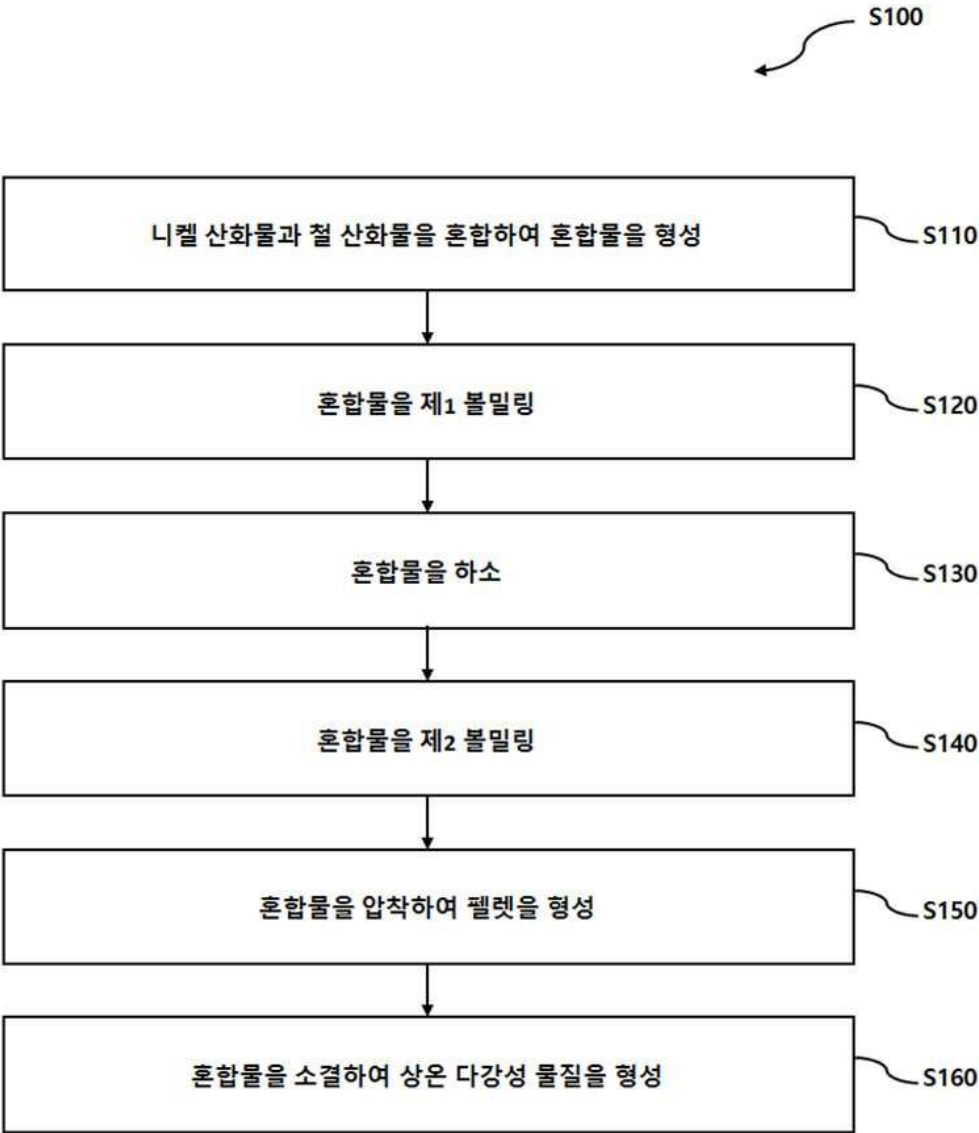
[0127] A_{ω} 는 제1 조화 신호의 진폭이다. Φ_{ω} 는 제1 조화 신호의 위상이다. K는 상수로서, 캔틸레버(cantilever)

이동 제한을 고려하면 일반적으로 1 미만이다. C 는 캔틸레버와 샘플 사이의 전기 캐패시턴스이다. V_c 는 캔틸레버와 샘플 사이의 접촉 전압이다. V_{dc} 는 샘플의 직류 전압이다. d_{33} 는 압전 계수이다. V_{ac} 는 말단에의 교류 전압이다. 상기 식들의 최종 항목은 압전 기여를 나타낸다. 직류 전압이 0에서 식 2에서 식 1을 빼면, 압전 기여를 알 수 있다. 따라서, $d_{33} \times V_{ac}$ 및 위상값의 코사인을 곱하여 압전감응을 산출할 수 있다. 이러한 데이터 산출에 의하여 도 3b와 같은 히스테리시스 루프를 나타낼 수 있다.

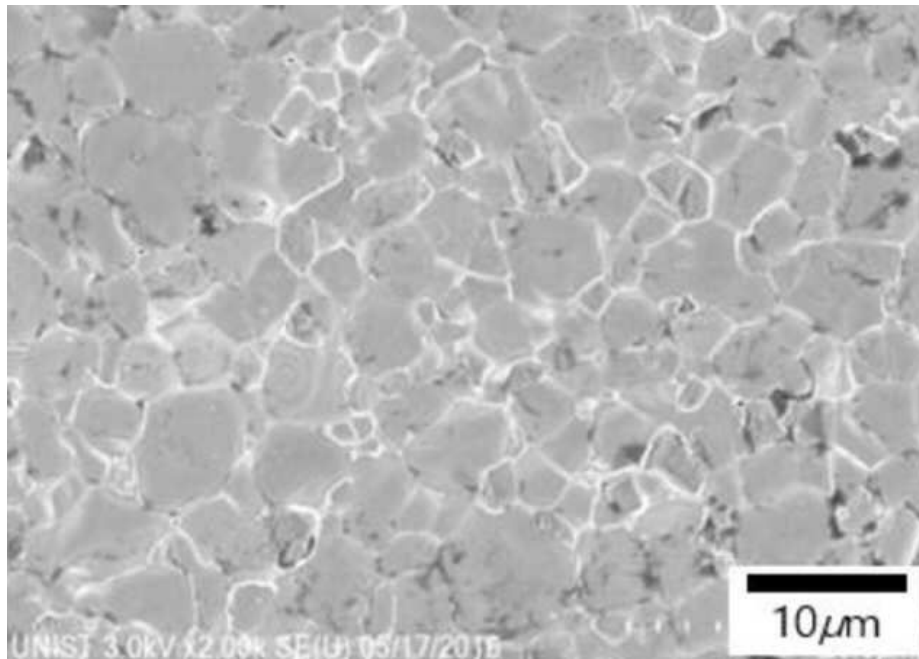
[0128] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

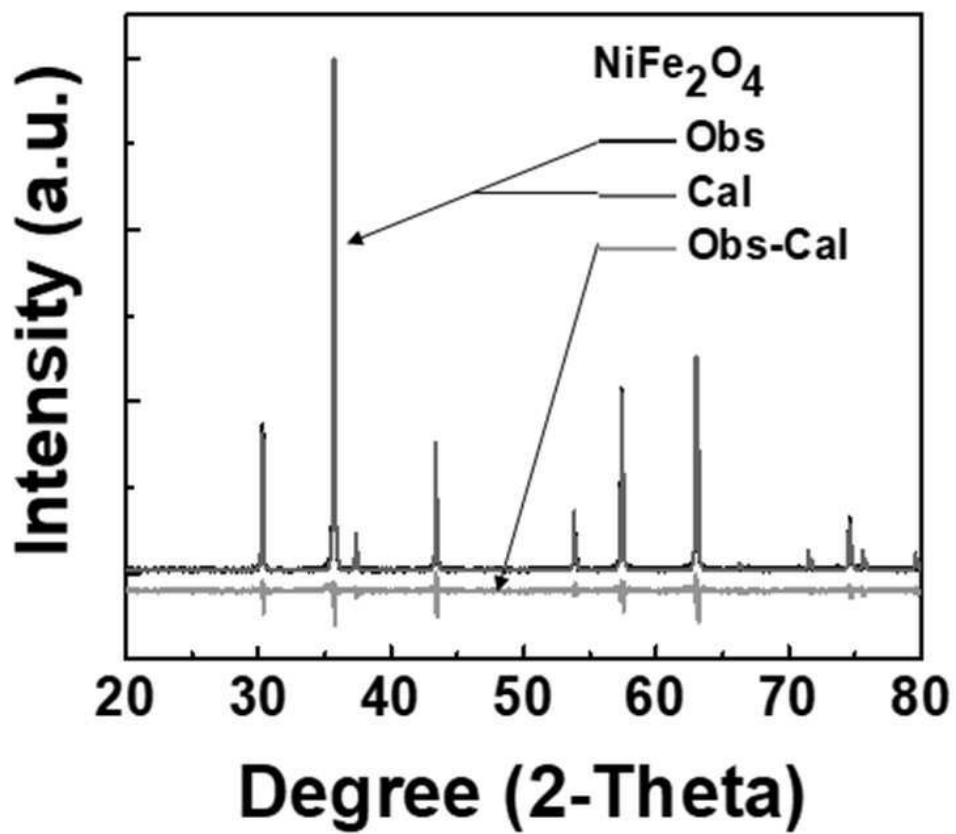
도면1



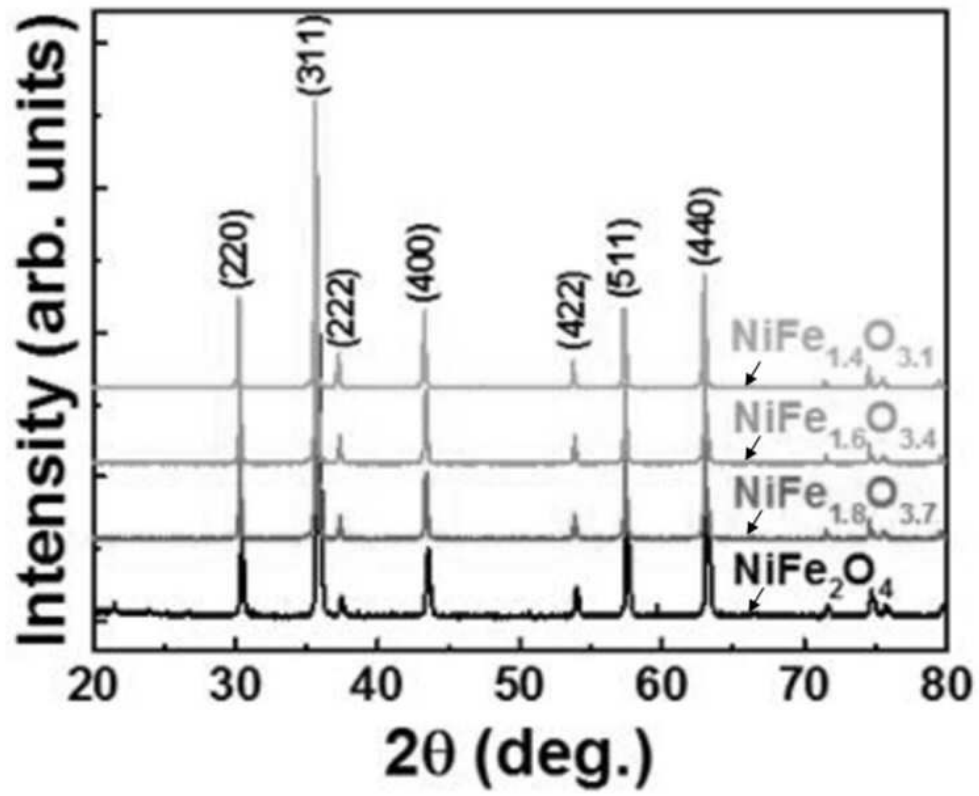
도면2



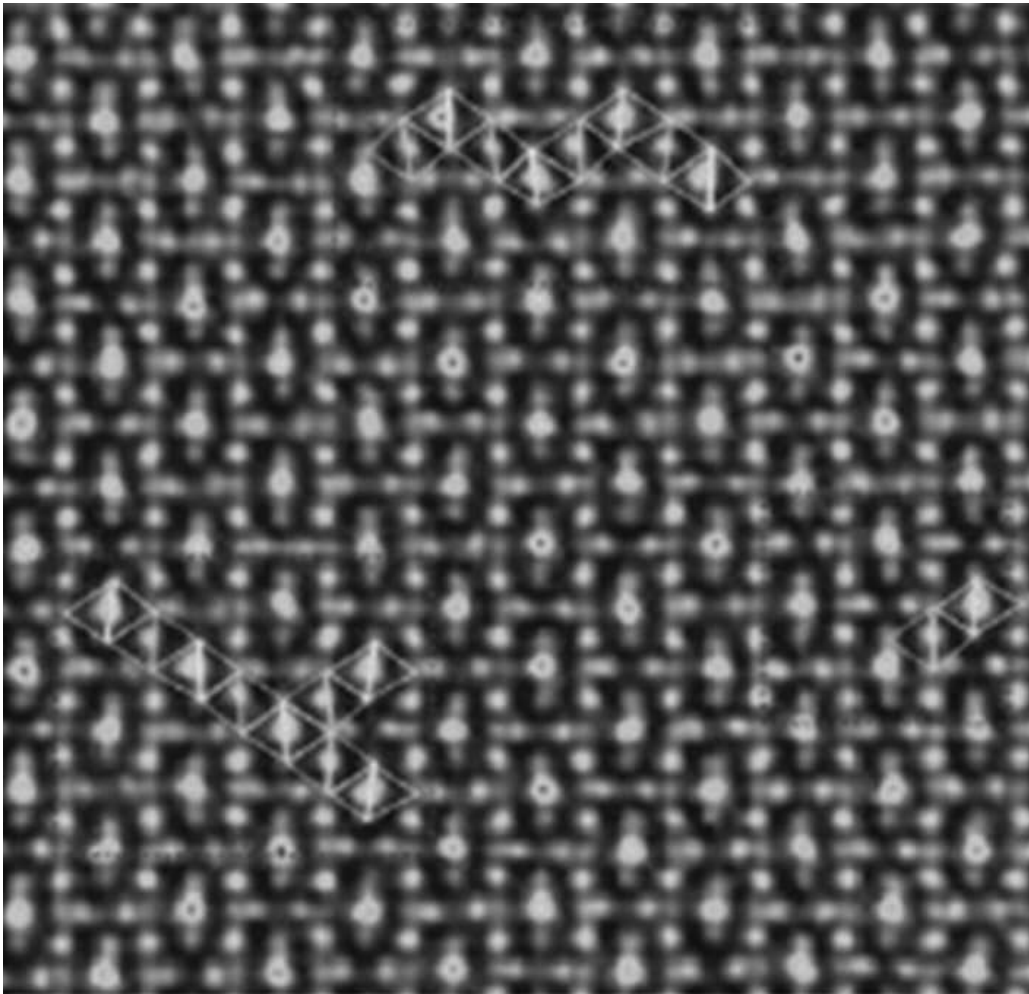
도면3



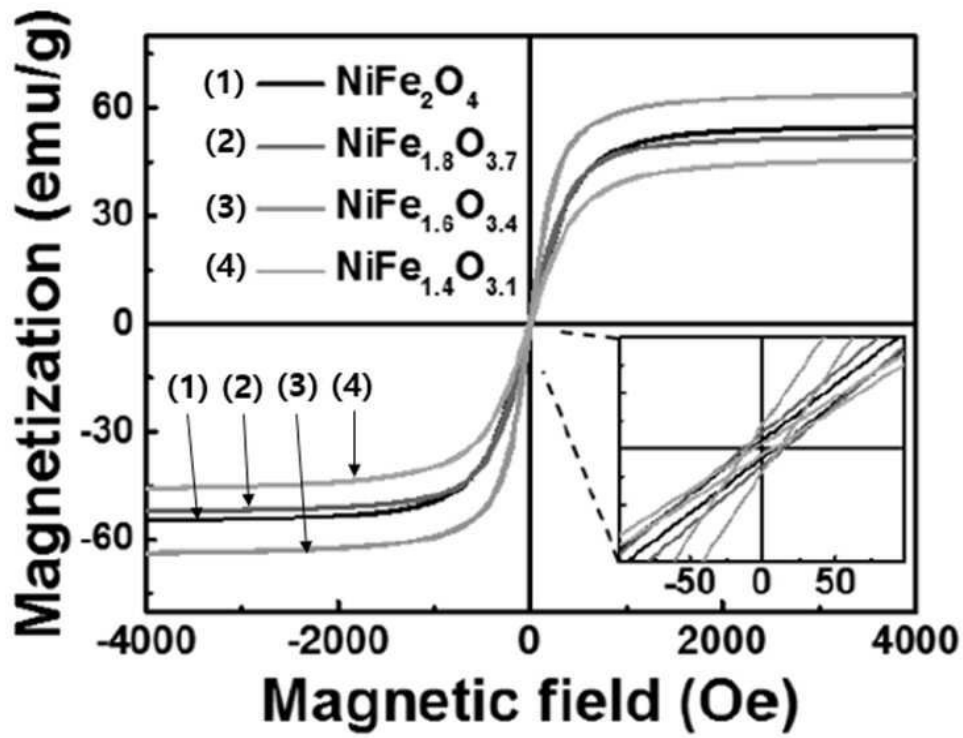
도면4



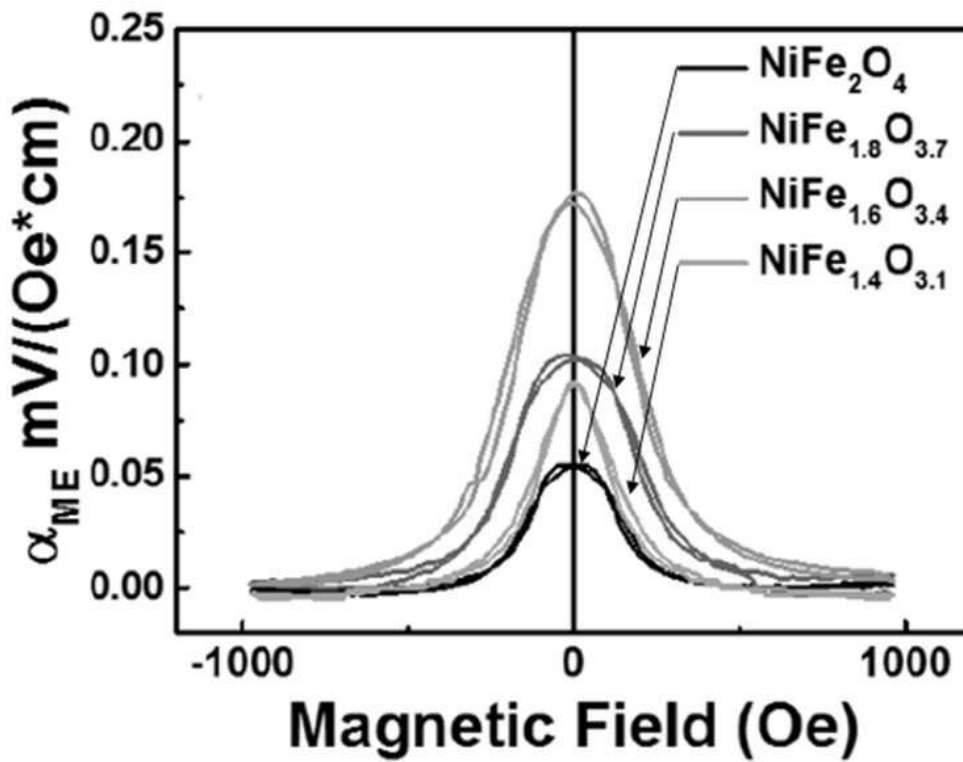
도면5



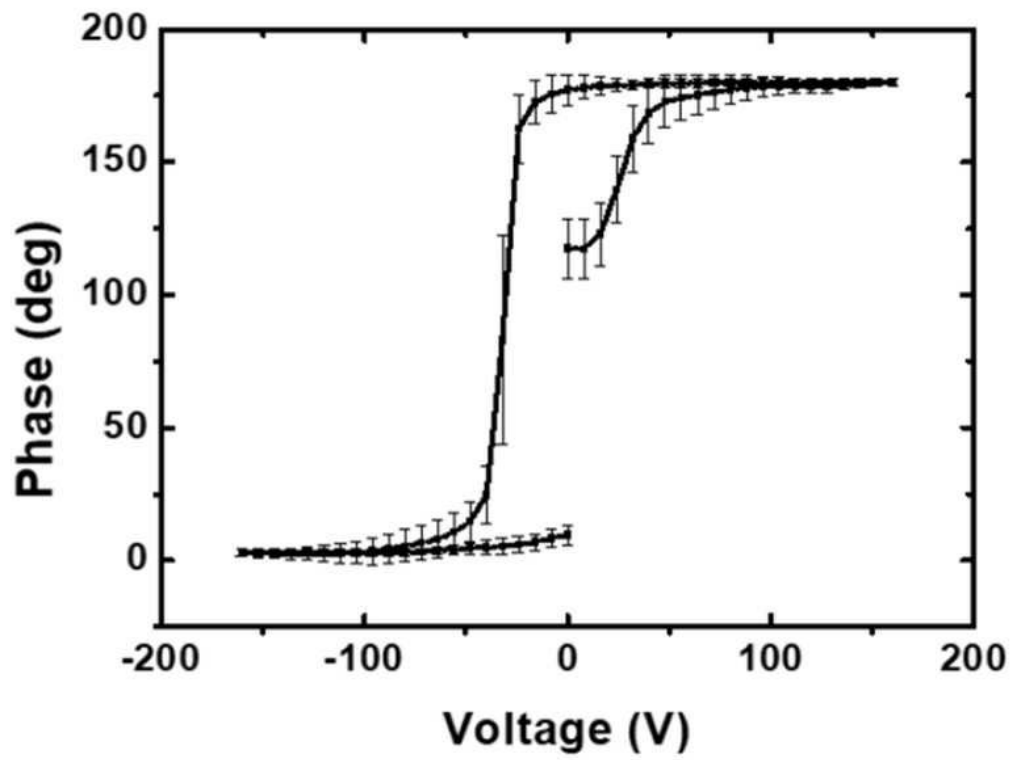
도면6



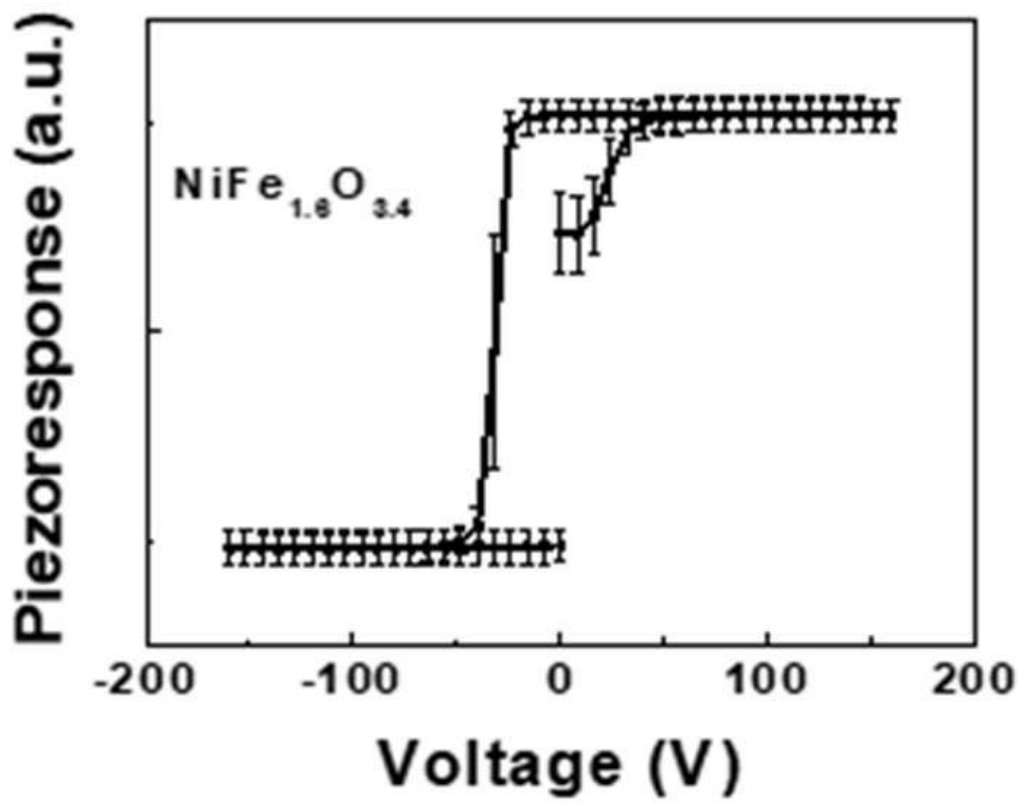
도면7



도면8



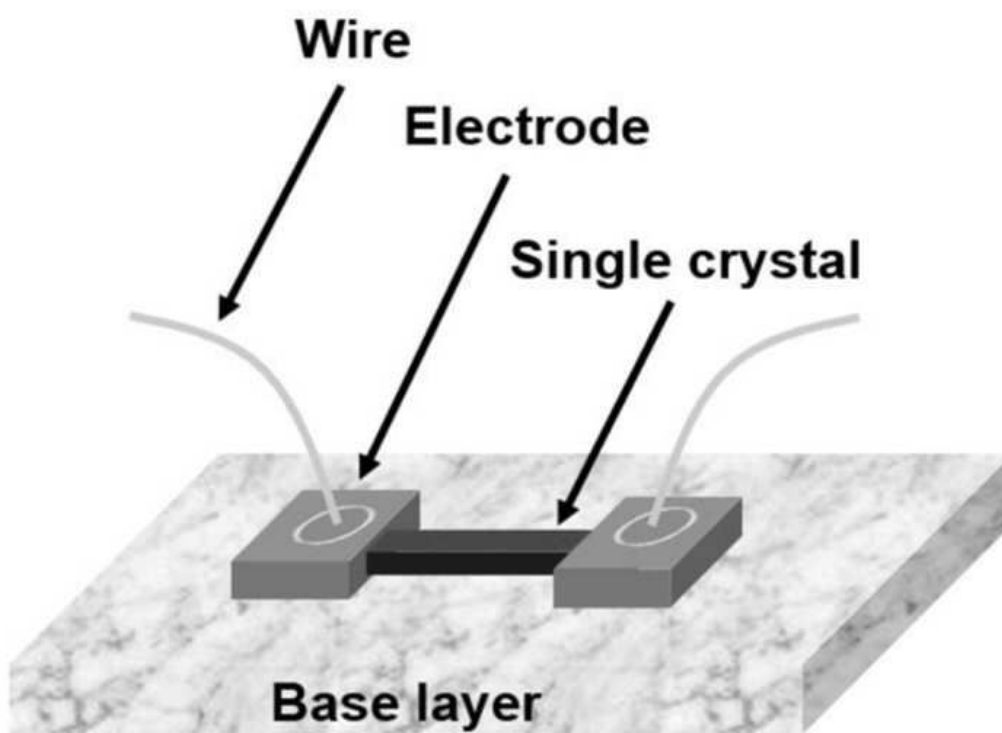
도면9



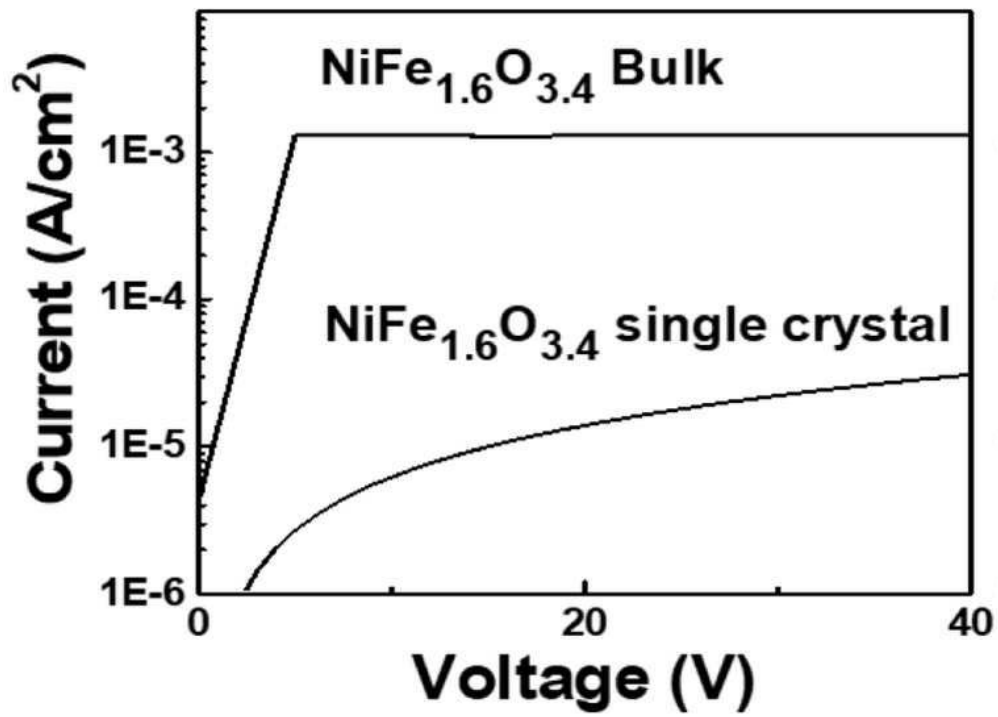
도면10



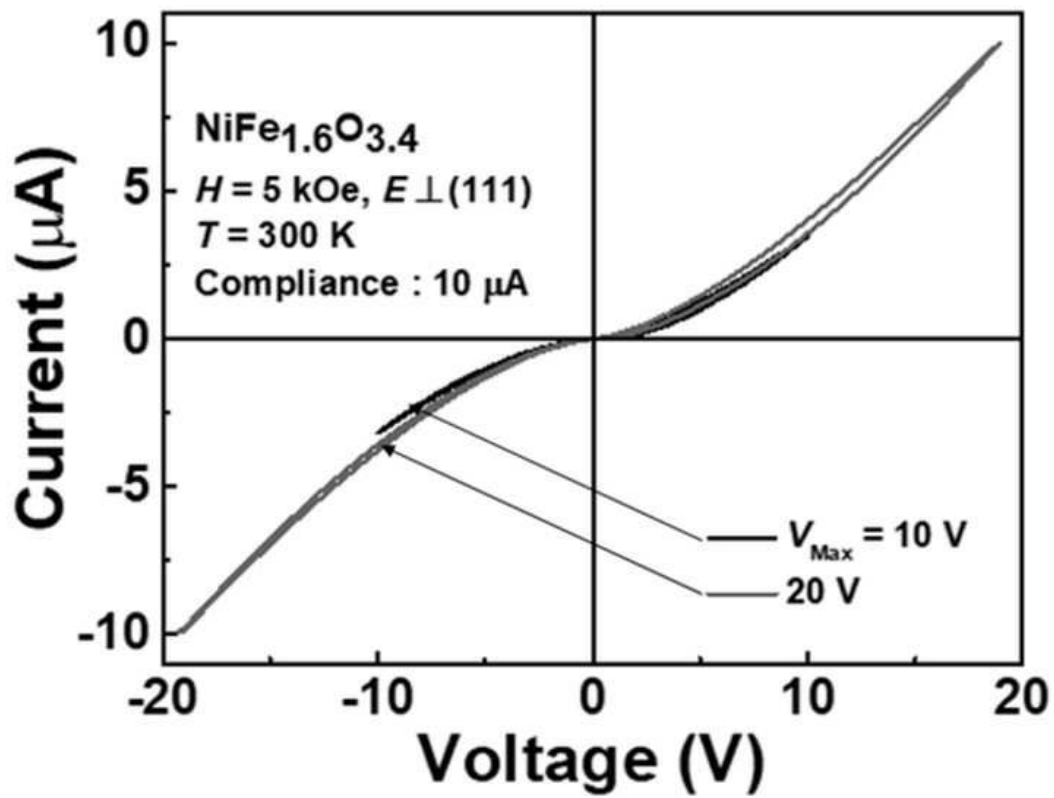
도면11



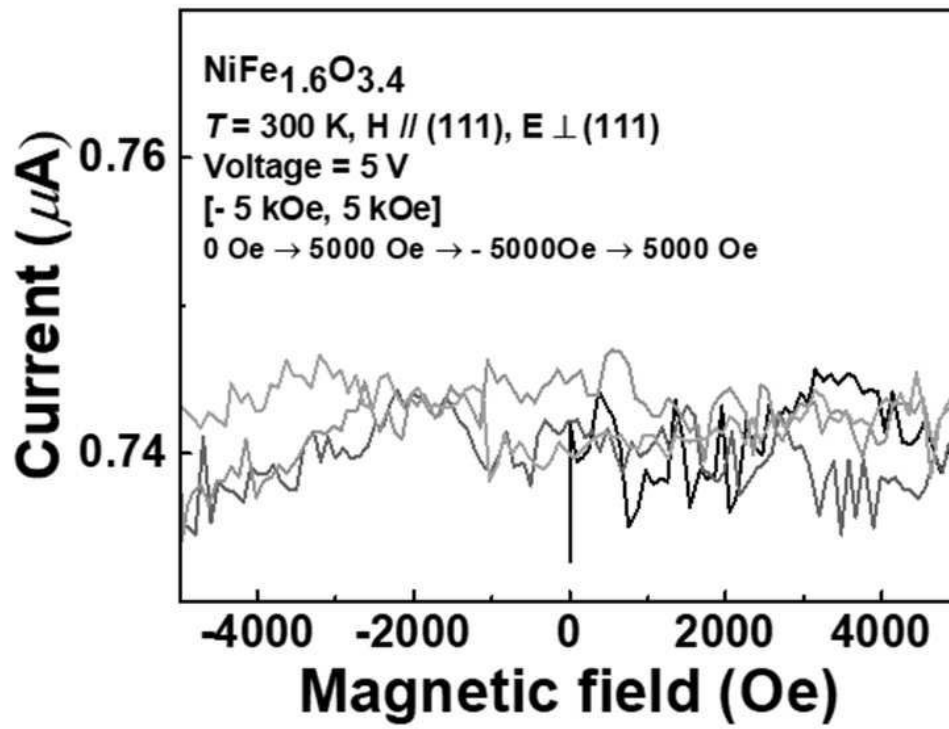
도면12



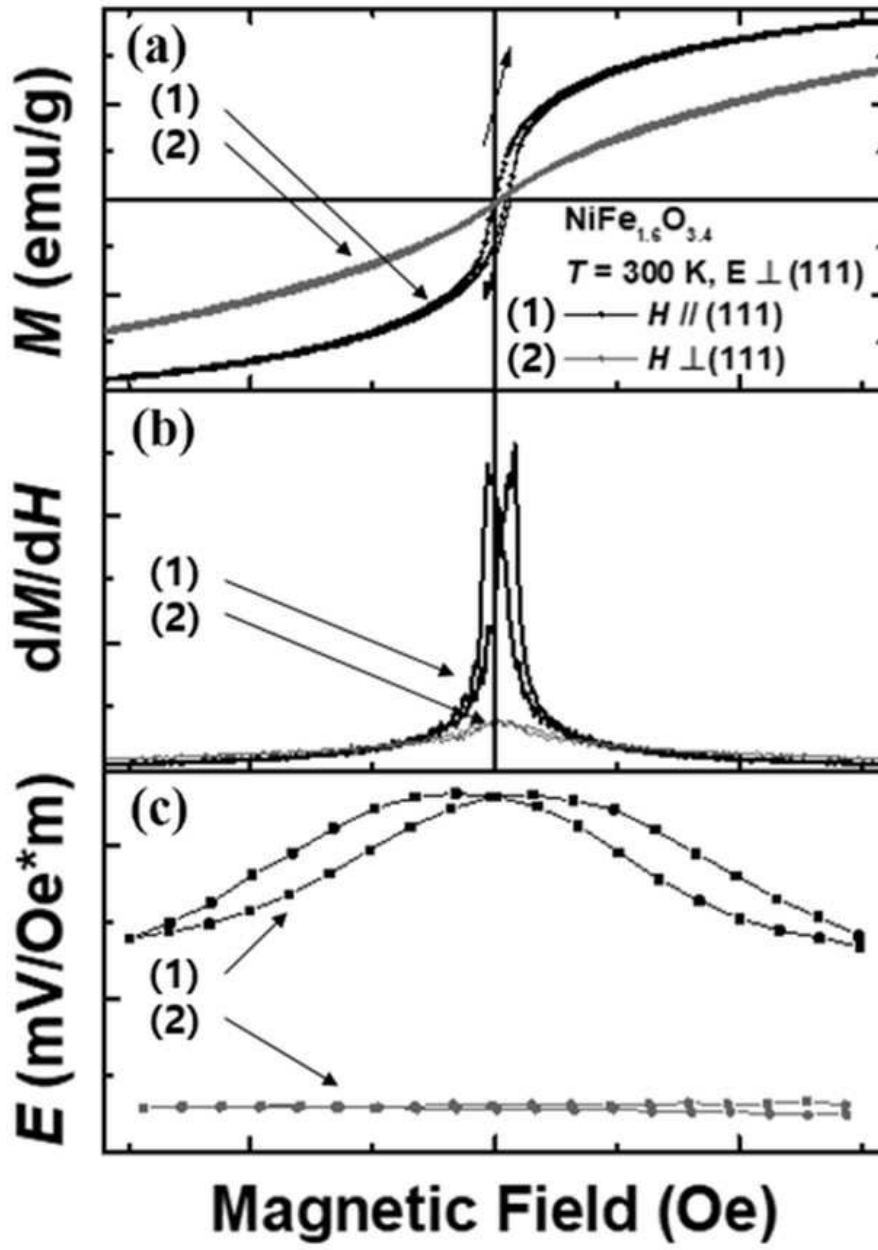
도면13



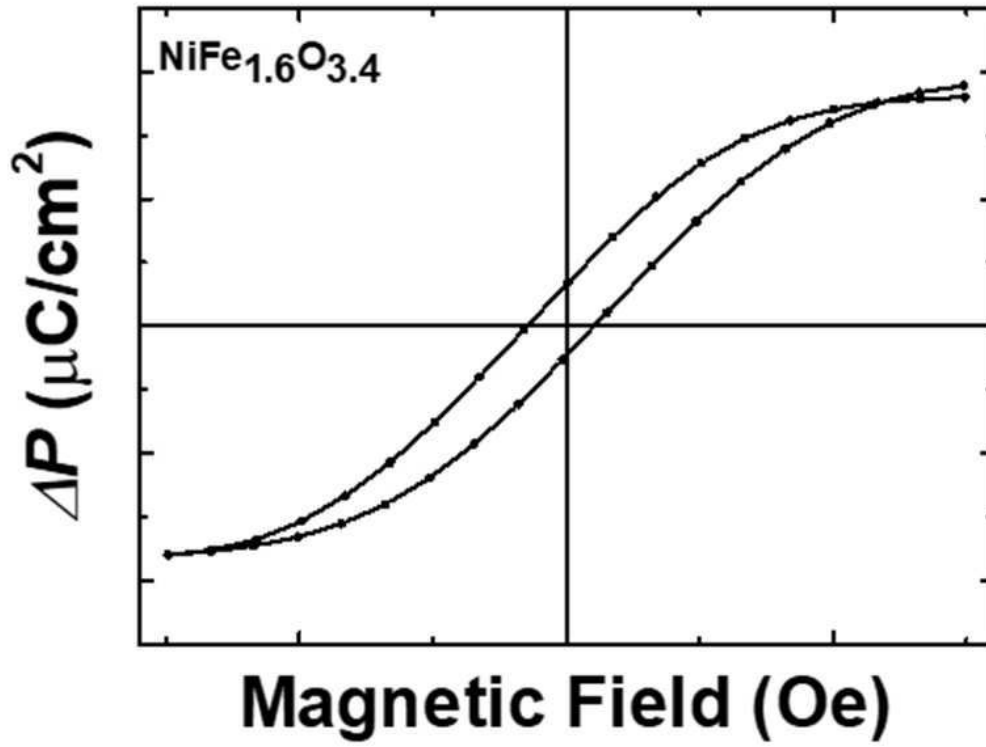
도면14



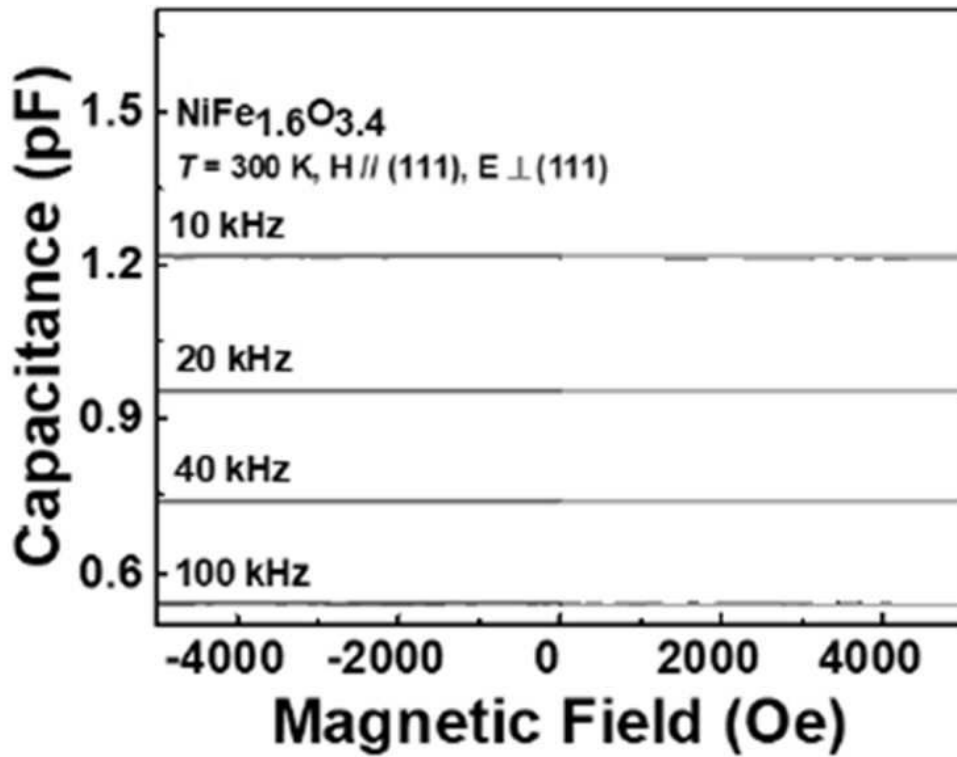
도면15



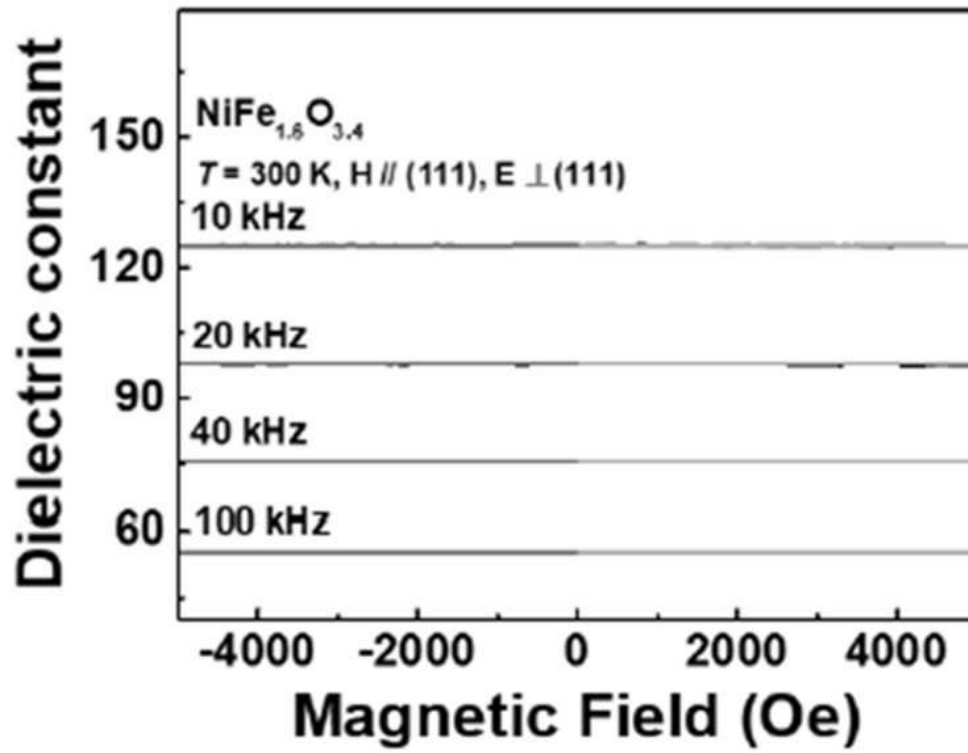
도면16



도면17



도면18



도면19

