강한 자기-전기 상호작용을 가지는 다강체의 진기한 현상

DOI: 10.3938/PhiT.23.043

권상일·신광우·오윤석·김기훈

Novel Physical Properties of Multiferroics with Strong Magnetoelectric Coupling

Sangil KWON, Kwang Woo SHIN, Yoon Seok OH and Kee Hoon KIM

Multiferroics have been known from the 1960s as a material system that has at least two ferroic order parameters simultaneously. Discovery of giant magnetoelectric coupling in rare-earth manganites in 2003^[1,2] has triggered renewed interest in multiferroics, and as a result many new multiferroic materials and novel physical phenomena have been found over the last decade. Large cross-coupling effects, such as electrical control of magnetization reversal and multiferroic quantum phase transitions, represent fascinating dual facets of multiferroic materials and show potential for both applications and for emergent fundamental properties of solids. In this article, starting with a brief review of the newly estab-

lished mechanisms of magnetic ferroelectrics, we introduce the current state of development status for various multiferroics with reference to the magnitude of magnetoelectric coupling. We also review our two recent findings: a large magnetization reversal caused by the electrical field and a manifestation of the quantum fluctuation of spins in the dielectric properties.

다강체는 두 개 이상의 강성이 존재하는 물질계로 1960년대 부터 알려져 왔다. 2003년 희토류가 포함된 망간산화물에서 거대 자기전기결합 효과가 발견되면서 이 물질계에 대한 새로운 관심을 불러 일으켰으며, 지난 10여 년간 많은 신 다강체 물질과 진기한 물리적 현상이 발견 및 연구되었다. 특히, 전기장으로 이룬 자화분극 반전처럼 아주 큰 자기-전기 결합효과나 다강체 양자 상전이는 응용성과 고체의 새로운 근본 물성을 보이는 다강체의 매우 흥미로운 두 가지 양면성을 나타내주고 있다. 이 글에서는 자성 정렬이 유도하는 강유전체에 대한 지금까지 알려진 물리적 기작을 간단히 정리하고, 다양한 다강체 물질의 자기-전기 감수율에 대한 최근 상황을 소개한다. 또한, 본 연구단에서 최근 발견한 두 가지 현상으로, 전기장으로 조절된 아주 큰 자화분극 반전 현상과 유전율로 관측되는 스핀의 양자 요동 현상을 소개한다.

서론

외부 온도, 자기장, 전기장, 압력에 따라 고체 내의 자성, 유전성, 탄성 질서변수들은 다양한 형태로 정렬하거나 무질서해질 수 있는데, 외부에서 인가되고 있는 힘들이 없는 상태에서 그에 대응되는 자발적인 물리량을 가질 때, 강자성(ferromagnetic), 강유전성(ferroelectric), 강탄성(ferroelastic)이라 부른다.

저자약력

권상일 박사는 KAIST에서 핵사페라이트 핵자기공명 연구로 2014년 박사 학위를 받은 후, 현재 서울대학교 김기훈 교수 그룹에서 연구원으로 재직 중이며 다강체 물질의 핵자기공명 연구를 진행 중이다.

신광우 군은 현재 서울대학교 김기훈 교수 그룹에서 다강체물질 단결정합성과 테라헤르쯔, 중성자 산란을 통해 높은 자기-전기 감수율을 가지는 핵사페라이트에 대한 연구를 진행하고 있다.

오윤석 교수는 서울대학교에서 자기장에 의한 무거운 페르미온과 다강체의 상전이 연구로 2010년 박사학위를 받은 후, 미국 Rutgers 대학교 연구원을 거쳐 2014년 8월부터 UNIST 물리학과 조교수로 재직 중이며, 전이금속 산화물과 저차원 금속의 상전이 연구에 많은 관심을 가지고 있다. (ysoh@unist.ac.kr; <http://xpem.unist.ac.kr>).

김기훈 교수는 서울대학교에서 망간산화물의 광학성질 연구로 1998년 박사학위를 받은 후, 미국 Rutgers 대학교 연구원(1998-1999), 서울대학교 연구원(1999-2001), 미국 로스알라모스 연구원(J. Robert Oppenheimer fellow, 2001-2003)을 거쳐 현재 서울대학교 물리학과 교수로 재직 중이며, 첨단복합물질상태 연구단장으로 활동 중이다. (khkim@phy.snu.ac.kr; <http://censcmr.snu.ac.kr>)

REFERENCES

- [1] T. Kimura, *et al.*, Nature **426**, 55 (2003).
- [2] N. Hur *et al.*, Nature **429**, 392 (2004).

공간반전대칭성을 깨는 기작	물질명
구조전이(structure transition) '기하학적 강유전체(geometric ferroelectrics)'	육방정계 $RMnO_3$ ($R = Y, Ho, Er, \dots$)
전하정렬(charge ordering) '전자 강유전체(electronic ferroelectrics)'	$LuFe_2O_4$
자기정렬(magnetic ordering) '자기적 강유전체(magnetic ferroelectrics)'	사방정계 $RMnO_3$ ($R = Tb, Dy, \dots$) RMn_2O_5 $CoCr_2O_4$ Zn_2Y, Co_2Z (헥사페라이트)

Fig. 1. Classification of multiferroics based on the mechanism to generate ferroelectricity.^[3]

두 개 이상의 강성이 한 물질 내에서 동시에 존재하는 물질군을 다강체(multiferroics)라고 부르고, 강유전성의 기작(구조 상전이, 전하 정렬, 자성 정렬)에 따라 기하학적 강유전체, 전자 강유전체, 자기적인 강유전체로 분류되기도 한다[그림 1].^[3] 또한, 강자성과 강유전성은 시간역전대칭성(time reversal symmetry)과 공간반전대칭성(spatial inversion symmetry)에 대해서 자발적으로 대칭성이 깨져있는(spontaneous symmetry breaking) 상태로 이해될 수 있는데, 이는 격자구조 내에 질서 변수의 정렬 상태의 대칭성을 고려함으로써 물질의 강성 상태를 예측할 수도 있게 한다. 물질의 대칭성 분석을 통해서 시간 역전대칭성과 공간역전대칭성이 동시에 깨져있는 물질에서는 자성과 전기성이 상호작용하는 자기-전기 효과가 존재할 것이라는 것이 제안되었고, 1960년 처음으로 Cr_2O_3 단결정에서 자기-전기 효과가 관찰되었다.^[4]

이후 20세기 말까지 몇몇 과학자들에 의해서 자기-전기성에 대한 연구는 계속되었지만, 그 효과가 미비하여 크게 주목받지 못 해왔다. 그런데 2003년과 2004년 $TbMnO_3$ ^[1]와 $TbMn_2O_5$ ^[2]에서 그 동안 연구되어 온 것보다 100배 큰 자기-전기 효과가 관찰되면서, 자기-전기 효과 및 물질에 대한 연구가 주목받기 시작했다. 그리고 강상관전자계(strongly correlated electron system)에서 나타나는 거대자기저항 효과에 대한 물리학계의 연구 성과를 기반으로, 거대 자기-전기 효과에 대한 연구는 대칭성을 이용한 정성적 이해를 넘어 거대 자기-전기 효과가 나타나는 물리적 기작을 밝혀내는 데까지 발전하였다.

기술적으로는 이러한 자기-전기 효과를 정량적인 물리량으로 측정하는 장치가 개발되었고, 지속적으로 새로운 자기-전기 물질을 찾음으로써 전기장으로 자화분극을 조절하거나 자기장으로 전기분극을 조절할 수 있는 기능을 실험적으로 발전시켜 오고 있다. 그리고 자기-전기 효과를 활용하여 초저전력·고효율 메모리 소자나 센서 소자와 같은 새로운 소자의 응용성을 확보하고자 하는 노력이 지속되고 있다.

이 글에서는 다강체 중에서도 특히 자성과 전기성이 상호작용하는 계에 대한 지금까지 알려진 기작과 알려진 물질들을 소개하고, 자기-전기 효과의 정량화된 물리량을 측정하는 방법에 대해서 설명할 것이다. 또한, 최근 연구에서 자기-전기 상호작용이 극대화된 물질들에서 발견된 새로운 연구 결과와 그들의 물리적 원인에 이야기해보고자 한다.

자기-전기 상호작용 기작

자기적 성질과 전기적 성질의 상호작용이 나타나기 위한 선행조건은 강자성과 강유전성이 일단 공존해야 하는 것이다. 하지만, 3d-최외곽전자의 존재 유무를 강자성과 강유전성의 주요 생성 요인으로 볼 때, 두 개의 강성이 동시에 존재하는 상태는 실현이 일반적으로 어렵다. 곧, $BaTiO_3$ 와 $PbTiO_3$ 로 대표되는 강유전체는 전자가 없는 Ti의 d-궤도함수(orbital)가 산소의 p-궤도함수와의 혼성(hybridization)을 통해서 자발적인 전기분극이 되지만, 강자성은 최외곽 d-궤도함수의 전자를 필요로 하여 두 조건은 서로 공존할 수 없는 상태가 되기 때문이다. 하지만, 지난 10여 년간의 물리학자들의 연구를 통해서, 스핀들의 특정 정렬에 의해서 자발적 분극이 나타나는 현상을 설명하는 대표적인 세 개의 기작이 이론적으로 제안되고, 다양한 물질에서 실험적으로 증명되었다.

첫 번째는 역 지알로신스키-모리야(inverse Dzyaloshinskii-Moriya; DM) 상호작용에 의한 공간반전대칭성의 깨짐이다. 스핀 성분을 가지는 자기적인 양이온과 리간드 이온인 산소가 그림 2(a) 왼쪽에서 보는 바와 같이 산소 위치가 공간반전대칭성이 깨지어 정렬되는 경우를 가정하면 $\vec{D} = \lambda \vec{r}_{12} \times \vec{e}_{12}$ 로 묘사되는 지알로신스키 벡터가 유한하게 되고, 결국은 상대론적 보정에 의해 나타난 $H = \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2)$ 로 묘사되는 DM 해밀토니안 항에 의해 스핀이 평행하지 않게 정렬되는 현상은 보통 DM 상호작용으로 알려져있다. 하지만 스핀계의 상호작용에 강한 찢찢맵(frustration)이 존재하여 이미 스핀정렬이 오른쪽 그림처럼 나선(spiral)형태가 되면, 위의 DM 해밀토니안에 의해 산소의 위치가 스핀정렬 전의 평행위치보다 한쪽 방향으로 더 이동하여 전기분극이 스핀 변조(spin modulation) 벡터 방향에 수직으로 생겨나는 현상을 흔히 역 DM 과정이라고 한다. 역 DM 과정인 이유는 DM 과정에서는 스핀정렬이 산소위

REFERENCES

- [3] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Materials* **6**, 13 (2007).
- [4] K. H. Kim, *Phys. High Technol.* **18**(3), 33 (2009); T. H. O'Dell, *The Electrodynamics of Magneto-electric Media* (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1970).

Fig. 2. (a) Inverse DM interaction (b) Exchange striction (c) p-d hybridization mechanisms to induce ferroelectric polarization.^[3] (d) Summary of the magnetoelectric materials per above three representative mechanisms. Circles with short dashed lines refer to the ion positions before the spin ordering.

치에 의해 기울임이 일어나지만, 이 경우는 산소위치가 스핀정렬에 의해 이동하기 때문이다. 참고로 스핀이 기울어진(spin canting) 상태에서도 역 DM 과정에 의해서 국소적으로 분극이 생겨나지만 이웃 격자 사이의 국소적 분극이 서로 상쇄되어 거시적인 전기분극이 나타나지는 않는다. 결론적으로 나선 형태의 스핀 정렬이 나타나면 전기분극이 거시적으로 나타나고 이를 체계화하면 전기 분극은 스핀 회전 벡터 e_3 와 스핀 변조 벡터 Q 를 이용하여 $P \propto e_3 \times Q$ 형태로 방향이 정해진다. 흔히 이 기작을 스핀-전류 기작이라고도 부른다. 그림 2(d)에 정리된 것처럼 자기-전기성 물질의 상당수가 역 DM 과정에 의해 자기-전기 상호작용이 나타나는 것으로 알려져 있고, 2000년대 초반 다강체 연구의 첫 시작을 알린 TbMnO_3 , MnWO_4 , 그리고 헥사페라이트(hexaferrite) 등이 이에 해당한다.

두 번째 대표적인 자기-전기성 기작은 대칭적인 교환 상호작용(symmetric exchange interaction)을 하는 자성 정렬에서 나타나는 교환 수축(exchange striction) 기작으로, 그림 2(b)와 같이 이징(Ising) 스핀 상호 작용을 하는 스핀계의 찼찼매이 매우 크면 ($J' > |J|/2$), 위-위-아래-아래(up-up-down-down)와 같은 형태로 스핀들이 정렬을 하게 되면 이웃한 스핀과는 강자성으로 그 다음 이웃과는 반강자성으로 정렬하게 된다. 동시에 이 계의 전이금속이 같은 양전하를 가지지 않고 서로 다른 전하가 가진 이온이 규칙적으로 배열되는 경우가 생길 수 있다(그림에서는 색깔의 다름으로 표시됨). 이때, 평행한 스핀들 사이에는 결합이 가까워지려 하고 반평행한 스핀들 사이에는 결합이 멀어지려 하는 교환 수축 상호작용이 발생한다. 이러한 교환 수축 상호작용은 이온들 사이의 거리를 멀고-가깝

게-멀고-가깝도록 이온들을 이동시키고 서로 다른 이온가로 전하정렬된 비대칭성으로 인해 결국은 전하분포의 공간반전 대칭성을 깨어, 이온이 이동되는 방향으로 전기 분극을 발생시킨다. 대표적으로 $\text{Ca}(\text{Co, Mn})\text{O}_6$, RMn_2O_5 ($R=\text{Tb, Dy, ...}$)가 교환수축 기작으로 자기-전기성이 설명된다[그림 2(d)].

마지막으로 p-d 궤도함수 혼성(orbital hybridization) 기작은 리간드의 p-궤도함수와 자성이온의 d-궤도함수의 혼성이 스핀과 상호작용하여 국소적인 쌍극자를 유도한다[그림 2(c)]. 이 경우 자성이온은 특히 궤도 각운동량(orbital angular momentum)이 존재하는 이온이어야 한다(예: Co^{2+} , d^7). 이 기작은 스핀들 간의 상호작용이 아닌, 스핀을 가진 자성이온 하나와 리간드 이온 사이의 각도와 스핀-궤도 상호작용의 섭동에 의해서 리간드 이온의 전하가 변하여 전기분극이 발생하는 것으로 이해된다. 그리고 스핀-전류 기작으로 설명할 수 없고, 평행하지 않은 스핀들을 가진 다강체를 이해하는데 많은 도움을 주고 있다. $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 와 CuFe_2O_4 가 여기에 속한다[그림 2(d)].

자기-전기 상호작용 크기의 정량적 측정

자기-전기 상호작용은 자기장에 따른 전기분극의 변화나 전자기장에 따른 자화분극의 변화를 나타냄으로, 그 산술적인 크기는 외부에서 인가된 자기장에 따른 전기분극의 변화량 $\alpha \equiv \frac{dP}{dH}$ [그림 3] 또는 전기장에 따른 자성의 변화량 $\mu_0 \frac{dM}{dE}$ 으로 정량화될 수 있다. 이 물리량을 자기-전기 감수율(magnetoelectric susceptibility, α)이라 부르고, 두 값 모두 속도의 역수에 해당하는 s/m (MKS 단위)로 단위가 표현된다. 가우시안(Gaussian) 단위로 이를 환산하고자 하면 빛의 속도 $c (=3.0 \times 10^8 \text{ m/s})$ 를 곱하면 되고, Heaviside-Lorentz 단위(rationalized)의 경우 $c/4\pi$ 를 자기-전기 감수율에 곱하면 얻을 수 있다.

초기 다강체 연구에서는 대부분의 물질들이 작은 자기-전기 상호작용을 보였기 때문에 이를 민감하게 측정할 수 있는 기술이 중요했다. 더욱이 박막형태로 제작된 다강체의 경우, 자기-전기 상호작용을 관측하는데 $\sim 0.01 \text{ pA}$ 이하의 전류를 측정해야 하기 때문에 일반적으로 상용화된 전류계측기로는 측정이 매우 어려웠다. 측정이 이렇게 어려운 것은 시간에 따라 변하는 자기장에 대한 전기분극의 변화량을 전류값으로 측정하게 되는데, 박막 시편은 단결정·다결정에 비해 흔히 최소 1000배보다 더 작은 신호(전류 혹은 전압)를 생성하기 때문이다. 이러한 어려움을 극복하기 위해 락인(lock-in) 증폭기의 위상(phase)에 민감한 측정 원리를 이용하게 되면, 최소 10^{-17} C 진폭을 가지는 전하의 진동도 측정할 수 있다. 즉, 특정 주파수로 진동하는 작은 크기의 교류자기장을 시편에 가하게 되면

Fig. 3. Schematic diagram for magnetoelectric susceptometer.

동일 주파수로 진동하는 전기분극의 신호를 전하 증폭기(혹은 전압증폭기)로 증폭한 다음 락인 증폭기로 읽어 들임으로써 아주 미세한 전하의 진동도 측정하게 되는 것이다 [그림 3]. 그리고 전기분극의 진동과 누설전류의 진동 위상의 차이가 90° 임을 이용하여 누설전류에 의한 자기-전기성 효과의 왜곡을 최소화하여 정확한 α 를 측정할 수 있다는 장점도 지니고 있다.

이를 통해 지금까지 측정된 대표적인 덩어리 다강체들의 α ($=dP/dH$)를 그림 4로 정리하였다. 대부분의 물질의 α 값은 대부분 작아 응용이 가능할 공학적 수치인 1 V/cmG (물질 1 cm 에 1 G 를 가하면 1 V 가 생성됨)를 이루려면 최소한 1000 ps/m 이상의 α 가 필요하다고 볼 수 있다. 이 기준에 맞는 대표적 물질은 그림에서 나타난 대로, Zn_2Y 이나 Co_2Z 형태의 헥사페라이트로 본 연구그룹에서 발견한 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2(\text{Fe}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_{12}\text{O}_{22}$ 과 $\text{Ba}_{0.52}\text{Sr}_{2.48}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ 이 이에 해당한다. 최근 다강체 분야에서 많은 관심을 받고 있는 이 물질계에 대해 보다 자세히 설명하고자 한다.

헥사페라이트에서 전기장에 의한 자화를 반전

육방정계 철산화물(hexagonal ferrite)은 육방결정구조를 가지고 있는 철산화물로 흔히, 헥사페라이트(hexaferrite)라고 불린다.^[5] 이 물질은 S(spinel), T(tetragonal), R(rhombohedral)의 세 가지 결정 블록이 c -축을 따라서 쌓이며, 쌓이는 형태에 따라 그림 5에서 나타난 M, W, Y, Z, X, U 등의 형태가 알려져 있다. 결정과 관련되어 스핀구조도 c -축을 따라 스핀블록 구조를 이루며, 헥사페라이트는 원소들의 조성비, 결정구조, 온도, 자기장에 따라 이런 스핀블록들은 동일직선(collinear)모양, 나선모양(spiral), 세로원뿔모양(longitudinal conical), 가로원뿔모양(transverse conical)과 같은 다양한 자기구조를 가진다. 또

Fig. 4. Magnetoelectric susceptibility (dP/dH) in various multiferroics and wide temperature regions.

한, 용이축(easy-axis), 용이면(easy plane), 용이원뿔(easy-cone) 등 여러 종류의 자기이방성(magnetic anisotropy)을 보인다. 이러한 다양한 자기적 성질 때문에, 헥사페라이트는 무선주파수 여과기, 냉장고 자석 등 우리 실생활에 널리 쓰이고 있는 물질이었다.

흥미롭게도 2005년에는 이 물질군에서 자기장에 의한 전기분극이 관측된 이후, 서울대, 오사카대학, 중국과학원 등에서 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 특히, 이 물질계에서 최근 상온 다강성을 발견하여 세계 많은 연구자들의 관심을 받고 있다. 이들 헥사페라이트 다강체 중 다음 두 가지 물질은 특히 주목할 만하다.

첫 번째로 2010년 보고된 거대한 크기의 자기-전기 감수율을 가지는 알루미늄이 치환된 Zn_2Y 헥사페라이트 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2(\text{Fe}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_{12}\text{O}_{22}$ 의 발견이다.^[7] 이 물질은 30 K 에서 약 $20,000 \text{ ps/m}$ 의 자기-전기 감수율을 가져 기존에 알려진 어떤 물질들보다 큰 α 값을 가진다 [그림 4]. 이 물질의 특징은 스핀 찢짐에 의해 자기구조가 Al이 없을 시에는 나선모양의 구조를 가진다는 점이다 [그림 6]. 이 경우는 역 DM 작용에 의한 전기분극이 없다. 하지만 8%의 알루미늄이 철 이온의 팔면체 위치에 선택적으로 치환되면서 강한 용이면을 가지는 자기이방성이 점차 c -방향으로 변화되면서, 세로원뿔구조 형태로 자기구조가 바뀌었다는 것이다. 이러한 세로원뿔구조는 비록 자기장이 없을 시에는 전기분극이 생성되지 않지만, 자기장에 민감하게 가로원뿔구조로 전환되는데, 이 가로원뿔구조는 역 DM 기작으로

REFERENCES

- [5] J. Smit and H. P. J. Wijn, *Ferrites* (Philips Technical Library, 1959).
- [6] T. Kimura, G. Lawes and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 137201 (2005).
- [7] S. H. Chun *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 037204 (2010).

Fig. 5. Crystal structure and kinds of hexaferrites. *M* refer to divalent ions such as Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} . * refer to the stacking with the mirror symmetry in the *ab*-plane. ' and '' symbols refer to the stacking of the blocks with 120° and 240° rotations along the *c*-axis.

인해 전기 분극이 생겨난다. 결과적으로 매우 작은 자기장 (< 1 mT)에서 전기 분극이 생성되는 이유로 매우 큰 α 값이 나타나는 것이다. 또, 심지어는 적절한 자기장을 가한 상태에서 온도를 낮추거나 온도를 낮춘 상태에서 자기장을 가하고 끄면 가로원뿔구조가 준안정적으로 존재하기도 하여 이 물질의 가로원뿔구조가 매우 큰 α 값에 중요한 이유가 된다.^[8]

이런 큰 α 값과 자기장에 따라 전기분극의 방향이 바뀌는 특징을 가짐으로 인해 최근 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2(\text{Fe}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_{12}\text{O}_{22}$ 에서 외부자기장이 전혀 없이 전기장만으로 자화의 방향을 뒤집는 강한 역 자기-전기 효과(converse magnetoelectric effect)가 최초로 관측되었다.^[9] 그림 7(a)를 보면 15 K에서 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2(\text{Fe}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_{12}\text{O}_{22}$ 에 ± 2 MV/m의 전기장을 걸었을 때, 자화가 $\pm 2 \mu_B/\text{f.u.}$ 정도 변하는 것을 볼 수 있다. 이 정도 크기는 물질의 잔류자화량 $\pm 0.1 \mu_B/\text{f.u.}$ 보다 훨씬 크며, 지금까지 다른 물질에서 보고되었던 전기장에 의한 자화량 변화보다 월등히 크다. 그 결과 전기장에 의해 자화량의 방향이 완전히 뒤집히게 된다. 온도를 높이면 전기장에 의해 자화량이 변하는 크기는 줄어들지만, 약 100 K 가까운 온도까지 자화량이 전기장에 의해 뒤집히는 것을 확인할 수 있었다. 참고로 지금까지 알려진 다른 다강체 물질에서는 전기장으로 자화량 조절을 미미하게 한 적은 있지만, 대부분 자기장 방향을 뒤집지 못하였다. 실사 이루어진 것도 극저온이나 유한한 자기장내에서 아주 선별적으로 가능했을 뿐이었다.

핵자기공명 실험을 통해 전기장에 의한 자기구역 크기의 변화가 이런 현상의 미시적 원인이라는 것을 알아냈다(그림 7(b,c)). 이 결과는 이 물질에서 전기장은 정말 자기장과 같은 역할을 한다는 것을 거시적, 미시적으로 함께 증명함을 의미한

Fig. 6. Spin structure of Zn_2Y ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2(\text{Fe}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_{12}\text{O}_{22}$) and Co_2Z ($\text{Ba}_{0.52}\text{Sr}_{2.48}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$)-type hexaferrites. If Al is not doped, the Zn_2Y material shows the proper screw type spin order. Once the Al ions are substituted, the Zn_2Y material shows either transverse conical or longitudinal conical structure upon having cooled down the sample under magnetic field or not, respectively.

다. 이런 현상이 생길 수 있는 원인은, 이 물질에서 관측된 원뿔 모양의 자성구조가 매우 등방적인 자화분극을 생성한 후, 스핀 전류 효과로 인해 전기분극을 생성하면서, 전기분극과 자화분극간의 결합크기가 매우 큰 상태, 곧, 아주 큰 자기-전기 감수율 상태가 외부자기장 없이 생성되기 때문으로 이해된다. 더불어 이 연구를 통해 자기-전기 감수율이 큰 물질을 합성하기 위한 조건을 제안할 수 있었는데, (1) 우선 물질의 자성구조가 원뿔 모양을 이루어 전기 분극을 생성할 수 있어야 하고, (2) 원뿔 모양 스핀 정렬의 특성처럼 자기이방성이 매우 낮은, 무른 준강자성체(soft ferrimagnet)가 구현되어야 함이었다. 이들 조건이 만족됨으로 인해, 전기장에 의해 자구의 크기가 쉽게 변하여 자화율이 비교적 쉽게 조절될 수 있다는 점을 이해하게 되었다.

다음으로는 주목할 만한 헥사페라이트 물질은 Co_2Z 헥사페라이트 $\text{Ba}_{0.52}\text{Sr}_{2.48}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ 이다. 이 물질에서 단일물질 중에는 처음으로 상온에서 자기-전기 상호작용^[10]과 역 자기-전기 상호작용^[11]이 관측되었다. 2003년, TbMnO_3 와 TbMn_2O_5 에서 강한 자기-전기 효과가 보고될 시에는, 대부분 극저온이나 고 자기장의 조건에서 관측 가능하였다. 따라서 많은 연구자들은 이 성질을 유지하면서 온도를 300 K 이상 끌어 올리는 것이 고온 초전도체를 찾는 것처럼 어려울 것으로 예상하였다. 하지만 상온 자기-전기 상호작용 관찰은 다강체 연구가 집중적으로 시작된 지 10년이 채 되지 않아 이루어졌다.

REFERENCES

- [8] S. Kwon *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 064404 (2013).
- [9] Y. S. Chai *et al.*, Nat. Comm. **5**, 4208 (2014).
- [10] Y. Kitagawa *et al.*, Nat. Mat. **9**, 797 (2010).
- [11] S. H. Chun *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 177201 (2012).

Fig. 7. Magnetization (M) change under electric field (E) observed in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2(\text{Fe}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_{12}\text{O}_{22}$. Red and blue lines refer to the cases for different electric and magnetic poling configurations. (b) Relative intensity change of nuclear magnetic resonance (NMR) signal. The NMR signal becomes proportional to the volume of magnetic domain walls. Thus, electric field induces the change in the volume of the magnetic domain walls. (c) Schematic figure showing the domain wall motions and the change of domain area under electric field. Once electric field is applied, the domains parallel to the electric dipole become wider while the one antiparallel should become smaller.^[9]

헥사페라이트 물질의 상온 다강성은 두 가지 요건을 충족시키므로 가능하였다. 곧, 상온에서 전기분극이 유도될 수 있는 자기구조를 가진 점과, 비저항이 굉장히 큰 부도체였다는 점이다. 두 번째 조건은 간단해 보이지만, 실제로는 그렇지 않다. 사실, 알루미늄이 치환된 Zn_2Y 헥사페라이트에서도 이미 중성자 산란을 통해 상온에서도 스핀에 따른 강유전성이 보일 수 있는 원뿔형태의 자기구조를 가지고 있음을 알았다. 하지만 약 100 K보다 높은 온도에서는 비저항이 급격히 작아지면서 상온에서는 절연체라고 하기 어려운 정도의 큰 전기전도도를 가지기 때문에 상온에서 자기-전기 효과를 관측하기에 많은 어려움이 있었다. 이런 면에서 Co_2Z 헥사페라이트는 상온에서도 원뿔형태의 자기구조와 큰 비저항을 가지는 두 가지 장점을 만족하는 상온 다강체가 됨이 2010년 발견되었다.^[10] [그림 6] 서울대에서는, 2012년에 단결정 성장이 어려운 상황에서 저항이 매우 큰 Co_2Z 단결정 성장에 성공하여, 보다 큰 자기-전기 감수율을 구현하고, 결정 방향에 따른 측정을 통해 상온에서 전기장을 통한 네 가지 독립적인 자화율 곡선을 관찰할 수 있었다 [그림 8]. 다결정에서는 결정의 방향이 무작위로 배열되어

Fig. 8. Magnetization vs electric field observed in Co_2Z type hexaferrite ($\text{Ba}_{0.52}\text{Sr}_{2.48}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$). The four curves represent the states of 0, 1, 2, 3 (2 bit). Once the four configurations of electric field and magnetic field are written into the material, each curve can be repeatable without losing the written information.

있으며 낱알둘레(grain boundary)를 통해 비저항이 낮기 때문에 이 물질의 본질적인 자기-전기 감수율 관찰과 역 자기-전기 상호작용 측정에 어려움을 겪었지만, 단결정 측정을 통해 이를 명확히 밝혀냈다.

그림 8에서 볼 수 있듯이, 각기 다른 전기적 그리고 자기적 준비과정에 따라 전기장에 따른 자화율이 다르게 변화함을 볼 수 있다. 이는 그 동안 다강체 연구에서 지속적으로 예측했던 멀티비트소자의 가능성을 상온에서 최초로 보였다는 의미를 가진다. 이러한 자화율 변화는 란다우(Landau) 자유에너지로 현상론적인 접근이 가능하다. 이 결과를 자유에너지로 근사했을 때, 전기장의 이차항 계수가 자화율 변화에 지배적인 요소가 된다. 이것은 자기점군의 대칭을 분석을 했을 때에도 같은 결과를 유출하는 점에서 유의미한 접근이라 할 수 있다.

양자요동 다강체 상전이에 미치는 영향

최근 응집물질물리 분야에선 열적 요동이 아닌 양자요동에 의해 일어나는 연속적인 상전이인 양자상전이(quantum phase transition)에 대한 연구가 활발하다. 양자요동에 의해 일어나는 상전이인 만큼, 물질의 양자요동 효과가 두드러지는 극저온에서 관측되고, 상전이를 일으키는 매개변수로는 자기장, 압력, 특정 원소의 치환 등이 있다. 이러한 양자상전이 연구를 통해 양자요동 현상이 고온초전도체, 망간 산화물, 무거운 페르미

Fig. 9. (a) Crystal structure and antiferromagnetic spin chain observed in BiMn₂O₅. (b-d) refer to the schematic spin ordering pattern and net electric polarization (P) (e) H vs T phase diagram showing the magnitude of observed P.^[12]

물질의 물성에 중요한 역할을 한다는 사실이 알려져 있다. 양자상전이이 일어나는 이차상전이 지점을 양자임계점(quantum critical point)이라고 불리며, 양자임계점 부근에선 특정 물리량이 온도나 자기장과 같은 외부 변수에 특별한 지수의 법칙(power-law)을 따르는데, 이를 양자임계현상(quantum critical phenomena)이라고 부른다.

자기-전기 상호작용이 큰 다강체에서도 최근에 스핀의 양자요동이 전기적 상전이에 미치는 영향을 알려주는 흥미로운 연구 성과들이 있었는데, 준전기성 상전이(metalelectric transition)에서 나타나는 임계끝점(critical end point)의 발견과 전기적 성질의 측정을 통해 스핀의 양자요동에 의한 상전이 현상(자성 양자상전이)을 관측하는데 성공한 것이다.

우선 준전기성 상전이에서 나타나는 임계끝점의 발견에 대해 간략히 살펴보자. 준전기성 상전이에서 나타나는 임계끝점과 임계현상은 다강체 BiMn₂O₅에서 관측되었다.^[12] BiMn₂O₅는 그림 9(a)와 같은 구조를 가지고 있다. 이 물질은 자기장을 걸지 않았을 경우, 40 K 아래에서 반강자성 정렬을 보이는데, 이때 자기구조가 위-위-아래-아래 구조가 되어, 앞서 설명한 교환수축 현상에 의해 전기분극이 생겨난다[그림 9(b)]. 이 물질에 자기장을 α -축으로 걸면 스핀 뒤집힘 현상과 유사하게 스핀들이 자기장에 수직인 방향으로 회전하게 되는데 이때의 스핀 구조는 앞서 언급한 교환수축의 작용방향이 반대가 되어 전기분극의 방향도 반대가 되는 준전기성 상전이를 보인다[그림 9(d)]. 준전기성 상전이가 일어나는 임계자기장(H_c)에서, 0.5 K의 극저온까지도 전기분극과 자화량이 불연속적으로 변하지 않고, 유전율과 자기감수율이 발산하지 않으며, 이력(hysteresis) 현상도 보이지 않는데, 이것은 전기분극의 방향이 자기장에 의해 뒤집히는 과정이 일차상전이이 아니라 교차상전이(crossover)에 해당한다는 것을 의미한다. BiMn₂O₅는 스핀 구조가 α -방향을 기준으로 약 $\pm 8^\circ$ 정도 엇갈린 정렬을 하고 있는 것이 알려져 있기 때문에 이러한 현상은 이상한 일이 아니며, 0.5 K 근처 혹은 더 낮은 온도에서는 임계자기장인 18 T 부근에서

임계끝점의 존재를 예상할 수 있다[그림 9(e)].

실제로 0.66 K, 임계자기장(18 T) 부근에서 측정된 자기장에 의한 유전율과 전기분극의 변화는 임계현상의 전형적인 특징인 지수 법칙을 따르는 것으로 관측되었다. 여기서 측정된 임계지수는 준자성 상전이 근처에서 통상적으로 기대되는 3차원 이징 모형을 따르지 않고 평균장(mean-field) 이론에 일치하는 값이었는데, 이는 극저온에서 일어나는 자성양자요동에 의해 유효차원(effective dimension)이 증가되었을 가능성을 시사한다.

BiMn₂O₅ 연구로부터 자기-전기 상호작용이 강한 다강체에서 양자요동의 역할이 중요할 것이라는 암시는 얻을 수 있었지만, 정말 다강체에서 자성양자요동에 의한 스핀 질서-무질서 변화에 따른 전기적 성질의 변화를 관측할 수 있을까? 사실 쉬운 일이 아니다. 최근에 발견된 자기-전기 상호작용이 큰 다강체는 보통 복잡한 스핀 구조에 의해 전기분극이 생겨나는 것인데, 복잡한 스핀 구조를 가지는 물질에 자기장을 걸었을 때 보이는 자기구조 변화는 보통 불연속적이기 때문에 양자상전이에 기반한 임계현상을 보이지 않으며, 연속적으로 변하는 경우가 있다고 해도 스핀들 사이의 상호작용이 매우 크기 때문에 100 T를 넘는 매우 강한 자기장을 걸어야만 하기 때문이다.

이런 어려움에도 불구하고, 최근에 Ba₂CoGe₂O₇에서 전기적 성질의 측정을 통해 자성양자상전이가 관측되었다.^[13] 이 물질은 자기-전기 상호작용이 크면서도 앞서 열거한 어려움으로부터 벗어나 있다. Ba₂CoGe₂O₇는 복잡한 스핀 구조에 의해 전기분극이 생기는 것이 아니라, 앞서 설명한 p - d 궤도함수 혼성 기작에 의해 전기분극이 생긴다. 다시 말해, 여러 자성이온의 상호작용에 의해 전기분극이 생기는 것이 아니라, 하나의 자성 이온에서 전기분극이 생기는 물질이다. 그렇기 때문에 이 물질은 비교적 스핀 구조가 간단하여 자기장에 의한 불연속적인 자기구조 변화를 걱정하지 않아도 된다. 그리고 이 물질이 반강자성정렬을 하는 상전이 온도는 6.7 K인데, 이 온도는 다른 전기-자기 상호작용이 강한 다강체들과 비교할 때, 상당히 낮은 온도이다. 낮은 상전이 온도는 자성이온들 사이의 교환상호작용이 상대적으로 작다는 것을 뜻하기 때문에, 100 T까지 걸지 않아도 자기구조를 충분히 변화시킬 수 있을 것이라 예상할 수 있었고, 실제로 이 물질은 자기장이 증가함에 따라 자화량이 연속적으로 증가하여 0.5 K에선 임계자기장인 약 37 T에서 포화되는 것을 알 수 있었다[그림 10(b)].

REFERENCES

- [12] J. W. Kim *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **106**, 15573 (2009).
- [13] J. W. Kim *et al.*, Nat. Comm. **5**, 4419 (2014).

Fig. 10 (a,b) Magnetization (M) and dielectric constant (ϵ) as a function of magnetic field (H). Insert shows the staggered spin structures below the critical magnetic field ($H_c=37.1$ T) (left) and fully saturated one above H_c . (c) H - T phase diagram. AF, PM, and SP refer to antiferromagnetic, paramagnetic, and spin polarized states, respectively. (d) Dielectric constant follows the $1/T^2$ behavior near the H_c as a result of quantum fluctuation of the antiferromagnetic order.^[13]

그럼 어떻게 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 에서 양자상전이가 일어남을 알았을까? 우선 여러 온도와 자기장에서 유전율과 전기분극이 어떻게 변하는지 측정하고[그림 10(a)], 이들 물리량이 크게 변하는 온도나 자기장을 바탕으로 그림 10(c)와 같은 상도표를 얻었다. 그리고 이러한 전기적 성질의 변화가 자성양자요동에 의한 질서-무질서 변화에 기반한 이차상전이에 의한 것이라는 사실을 자기돌림힘(magnetic torque)의 특징을 통해 확인하였다. 또한, 상도표의 특성은 극저온 0.6 K에서, 이차상전이의 근간이 되는 반강자성 매개변수가 $H_c=37$ T에서 사라지고, 사라진 이후의 자기장 $H > H_c = 37$ T에서도 온도에 비례한 새로운 에너지 스케일이 존재함을 보여주었다. 그리고 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 의 양자임계점(H_c) 부근에서 유전율의 크기가 고전이론에서 예측되듯 온도에 반비례하며 커지는 것이 아니라, 자성양자요동이 직접 전기분극에 영향을 미칠 때 예상되는 온도의 제곱에 반비례하며 커지는 것을 관측하였다[그림 10(d)].

이 모든 현상은 전기적 측정을 통해 자성 양자 상전이의 특성이 모두 관측된 아주 좋은 예가 된다. 실제 이론 연구를 통해, 자기전기결합의 기작인 p - d 궤도함수 혼성 기작 효과에 의해 이 물질의 전기분극이 미시적으로 자기정렬 변수인 반강자성 자기모멘트에 선형결합을 하고 있음을 보일 수 있었는데, 이것이 자성 양자 요동이 전기성질에 나타난 직접적 이유가 된다. 아울러 전기적 성질에 나타난 자성 요동 변수들의 지수 법칙(온도의 제곱에 비례한 자기감수율과 유전율의 온도 변화, 임계자기장 부근에서 자기장의 제곱에 비례해 바뀌는 상평형도 모양은, 이 물질의 양자 상전이가 ab -평면에서 xy -종류를 따르는 스핀 정렬이 아닌 3차원 이징 모델을 따른 반강자성 상호작용계임을 시사하였다. 이는 최근 이 물질의 ab -평면의 스핀 정렬이 정방정계(tetragonal)가 아니고 사방정계(orthorhombic) 격자 구조를 가짐으로 인해, 3차원 이징 모델을 따르는 자성 상호작용이 있음을 예측한 구조 연구 결과와 일치한다. 결론적으로 본 실험 및 이론 결과는 자성 요동이 전기적 성질에 직접 반영됨을 명확히 증명한 최초의 다강체 실험결과라는데 의의가 있다.

결론

앞에서 살펴본 것처럼, 자기-전기 상호작용이 강한 다강체는 지금까지 볼 수 없었던 새롭고 흥미로운 현상을 많이 보여주며 그 응용가능성도 높다. 본 글에서는 강유전성과 자성이 함께 공존하는 다강체 물질의 기본 개념과 다양한 기작을 소개하였다. 특히, 자성이 주된 매개변수 역할을 하며 강유전성을 인가한, 자성-강유전 다강체 물질에 대한 주요한 기작과 물질을 정리하였다. 아울러 지금까지 알려진 자성-강유전성을 보이는 다강체들 중 가장 큰 자기-전기 감수율을 보이는 두 가지 헥사페라이트 물질에서 나타난 현상을 소개했다. 특히 상온 및 저온에서 전기장으로 변화된 큰 자화율 변화와 자화분극 반전은 향후 응용가능성도 내포하고 있다. 또한, 자성의 양자 상전이 현상이나 양자 임계현상이 다강체의 전기적 성질(유전율)에 나타난 물질계 두 가지를 아울러 소개하였다. 이 소개된 연구 결과가 향후 다강체 물질의 이해를 증진시키고 응용에 한 걸음 다가서는데 도움이 되길 바란다.