망간기반 다강체 물질의 강한 자기전기결합효과와 도메인 특성

DOI: 10.3938/PhiT.23.044

이나라·김미경·최환영·최영재·허남정

Strong Magnetoelectric Coupling and Domain Properties in Mn-based Multiferroics

Nara LEE, Mi Kyung KIM, Hwan Young CHOI, Young Jai CHOI and Namjung HUR

Multiferroics are materials where magnetic and ferroelectric orders coexist and couple to each other. Improper multiferroics are multiferroics in which ferroelectricity is not the primary order parameter and is induced by other orders such as magnetic orders or structural transitions. Recently, the extraordinary physical properties of improper multiferroics have been unveiled in many frustrated magnets. Here, we review the recent progress in characterizing the physical properties and in understanding the mechanism of multiferroicity in improper multiferroics, especially, Mn-based multiferroics.

저자약력

이나라 박사는 미국 Rutgers 대학교에서 다강체 신물질 합성 및 도메인 연구로 2012년 박사학위를 받은 후, 현재 연세대학교 물리학과 BK21 플러스 사업단 연구교수로 재직 중이며, 다강체 및 이리듬 기반 산화물의 합성과 물성연구를 진행 중이다.

김미경 양은 현재 연세대학교 최영재 교수 그룹에서 이중 페로브스카이트계 다강체 단결정 합성 및 물성 측정 연구를 진행하고 있다.

최환영 군은 현재 연세대학교 최영재 교수 그룹에서 이리듬 기반 산화물 단결정 합성 및 중성자 회절 실험을 통한 자성구조 분석 연구를 진행 중이다.

최영재 교수는 미국 Rutgers 대학교에서 전이금속 산화물의 다강성 연구로 2009년 박사학위를 받은 후 동대학교 박사후 연구원을 거쳐, 2011년부터 연세대학교 물리학과 조교수로 재직 중이며 다강체 및 이리듬 기반 산화물 관련 연구활동을 활발하게 진행하고 있다.

허남정 교수는 미국 Rutgers 대학교에서 다강체 망간산화물에서의 전기자 기호과 연구로 2004년 박사학위를 받은 후 2005년부터 미국 Los Alamos National Laboratory에서 박사후 연구원을 거쳐, 2006년부터 인하대학교 물리학과에 부임하여 현재 부교수로 재직 중이며 다양한 신물질의 제작과 물성연구를 진행하고 있다. (nhur@inha.ac.kr)

강유전체는 자기적 정렬과 강유전 정렬이 공존하고 그들간의 상호작용이 존재하는 물질이다. 특히 강유전체라는 물질에서는 강유전성이 주요 질서 매개변수가 아니고 강유전성은 자성 정렬이나 구조적 전이에 의해 유도된다. 근래에 다양한 찢찢맴 자화물(frustrated magnets)에서 이러한 특이 강유전체의 놀라운 물리적 특성들이 발견되었다. 이 글에서는 이와 같은 특이 강유전체, 특히, 망간 기반의 다강체에서 물리적 특성의 측정과 그 물질들에서 다강성의 기작 이해에 대한 최근의 연구 동향을 소개하고자 한다.

서론

다강체 연구는 '찢찢맴 자화물'로 알려진 다양한 물질에서 발견된 자기전기결합 효과(magnetoelectric effect)로 인해 최근 더 활발해졌다. 이러한 새로운 물질들은 복잡한 스핀 구조에 의해 강유전성(ferroelectricity)이 유도되며, 상대적으로 낮은 강유전 임계온도와 $100 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 정도의 작은 강유전 분극을 가지고 있음에도 강한 자기-전기 상호작용을 보여준다. 이러한 자성에 의해 강유전성이 유도되는 특이 다강체들은 반대칭적 교환수축(antisymmetric exchange striction) ($P \propto S_i \times S_j$)과 대칭적 교환수축(symmetric exchange striction) ($P \propto S_i \cdot S_j$) 두 가지의 기작에 따라 분류할 수 있다.^[1]

먼저, 반대칭적 교환수축에 의해 유도되는 강유전성은 나선 스핀구조와 같은 복합스핀구조 자화물에서 역 지알로신스카-모리아(inverse Dzyaloshinskii-Moriya) 상호작용에 의해 공간반전 대칭성이 깨짐으로 생겨난다. 흔히 볼 수 있는 CuO를 비롯하여, RMnO_3 ($R=\text{Tb, Dy}$), $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, 헥사페라이트(hexaferrite) 물질인 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, CoCr_2O_4 , CuFeO_2 , MnWO_4 와 같은 물질이 있다.^[2] 다음으로 대칭적 교환수축에 의한 강유전성은 평행한 스핀구조와 서로 다른 원자격을 가진 이온이 결합되어

REFERENCES

- [1] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Mater. **6**, 13 (2007).
- [2] T. Kimura, Annu. Rev. Mater. Res. **37**, 387 (2007).

Fig. 1. Ordering of spins in the commensurate ferroelectric phase of YMn_2O_5 .

나타나며 RMn_2O_5 , $\text{Ca}_3(\text{Co,Mn})_2\text{O}_6$, 페로브스카이트(perovskite) 계 RMnO_3 ($\text{R}=\text{Y, Ho, } \dots, \text{Lu}$), DyFeO_3 와 같은 물질들이 있다.^[3] 이 밖에도 육방정계 RMnO_3 ($\text{R}=\text{Y, Ho}, \dots, \text{Lu}$)에서는 경계면에서의 불안정성에 기인한 구조상전이에 의해 특이 다강성이 나타나기도 한다.^[4]

이 글에서는 최근 활발히 연구가 되었던 몇 가지 망간기반 다강체 물질에서 연구된 강유전성의 기원과 물리적 특성에 대해 알아보려고 한다.

본 문

1. RMn_2O_5 ($\text{R}=\text{La-Lu, Y, and Bi}$)

지금까지 연구된 사방정계 구조를 가진 RMn_2O_5 의 강유전 메커니즘은 대칭적 교환수축에 의한 효과로 이해되고 있다.^[5] 그림 1을 보면, YMn_2O_5 에서 $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}$ 로 이루어진 5개의 Mn 스핀들이 c 방향을 따라 고리모양을 이루고 있음을 알 수 있다. 가장 가까이 이웃한 스핀들은 반평행한 스핀쌍을 이루는 반강자성 정렬을 선호하는데, 고리 내에 홀수 개의 스핀들이 있기 때문에 반평행 쌍을 이루지 못하는 짝 짝 현상이 생긴다. 그림 1에서 a 방향을 따라 지그재그로 정렬해 있는 반강자성 Mn 스핀 체인을 살펴보면, 이웃한 두 개의 지그재그 체인 사이에 있는 $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ 스핀 쌍들의 반은 반평행한 스핀쌍을 이루고, 나머지 반은 평행한 스핀쌍을 이룬다. 따라서 b축 방향으로의 스핀 구조는 거의 위-위-아래-위

Fig. 2. (a) Spin structure of GdMn_2O_5 and the direction of the induced polarization when no magnetic fields are applied. (b) Spin structure and the change of the polarization direction when magnetic fields are applied along the a -axis.

구조($\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$)와 비슷한 정렬 상태를 이룬다(그림 1의 오른쪽 모식도 참조). 스핀-교환 에너지를 최소화하기 위해서 피라미드 안에 있는 Mn^{3+} 이온들은 교환수축을 통해 검은색 화살표 방향으로 약간씩 움직인다. 즉, 반평행하는 스핀들끼리는 서로 밀어내고, 평행하는 스핀들끼리는 끌어당긴다. 이러한 패턴은 두 개의 Mn^{3+} 피라미드를 연결해주는 산소 이온을 중심으로 반전대칭을 깨고 b축 방향으로의 전기분극을 유도시킨다. 이러한 Mn 이온들간의 교환수축을 통해 유도되는 강유전분극의

REFERENCES

- [3] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha and S.-W. Cheong, *Nature(London)* **429**, 392 (2004).
- [4] B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti and N. A. Spaldin, *Nature Mater.* **3**, 164 (2004).
- [5] L. C. Chapon, P. G. Radaelli, G. R. Blake, S. Park and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 097601 (2006).

Fig. 3. (a, b) The crystal structure of $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$. (c) Ising chains with the $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ spin order and alternating ionic order.

크기는 약 $400 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 에 달한다.

최근 GdMn_2O_5 에서 다른 RMn_2O_5 보다 약 10배의 큰 크기를 보이는 거대 강유전성이 발견되었는데 그 메커니즘은 다음과 같이 설명된다.^[6] 비등방성이 강한 다른 자성을 띠는 희토류 이온들과는 다르게 Gd이온의 스핀은 등방성을 강하게 띠므로 약 30 K에서 망간 스핀들의 결맞음 정렬이 일어날 때 함께 정렬하며 그 방향은 가장 상호작용이 강한 가까운 Mn 이온의 스핀에 거의 반평행한 방향을 따른다. 이때 b축 방향으로 Gd-Md 스핀 체인들을 보면 앞의 YMn_2O_5 경우에서 설명한 이웃한 두 개의 지그재그 체인 사이에 있는 Mn-Mn 스핀 쌍들 이외에도 Gd-Mn의 스핀쌍들이 대칭적 교환 수축을 통해 상호작용을 하고 있다. Gd와 Mn스핀 구조를 함께 나타낸 그림 2에서 보듯이 이러한 Gd-Mn 사이의 교환 수축은 Mn-Mn 교환수축의 경우와 동일하게 b축 방향으로 강유전분극을 유도하여 전체 강유전분극의 크기를 증가시킨다. 이때 자기장을 a축 방향으로 가해주면 스핀들의 반자성 때문에 Gd와 Mn의 스핀들이 거의 b축 방향을 따라 정렬하며 이 스핀들의 회전은 강유전 분극의 180도 회전을 만들어낸다. GdMn_2O_5 의 경우 외부 자기장에 의해 조절할 수 있는 강유전 분극의 크기 변화가 약 $5000 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 로 지금까지 알려진 다강체에서의 강유전 분극 크기변화 중 최고인 것으로 밝혀졌다.

2. $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$

$\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$ 는 Co 이온의 반이 Mn 이온으로 대체되어

Fig. 4. Magnetization at 1.5 and 4.2 K and the c -axis electric polarization P_c at 1.4 K as functions of the field H applied along the c axis.

있는 아이징(Ising) 체인 구조의 자성체이며 대칭적 교환수축을 통한 1차원 내의 스핀 정렬로 강유전성이 유도되는 대표적인 물질이다 (그림 3(a), (b)).^[7] 가장 가까이 이웃하는 스핀들의 강자성 교환력(J_F)과 그 다음으로 이웃하는 스핀들의 반강자성 교환력(J_{AF}) 사이의 경쟁이 일어날 때, 반강자성 교환력의 크기가 충분히 커서 $|J_{AF}/J_F| > 1/2$ 인 경우를 만족시키면 기저상태의 자기정렬은 위-위-아래-아래 ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$)의 구조를 가진다. 그림 3(c)에 그려져 있는 대로, 두 개의 다른 원자격을 갖는 자성 이온들이 체인을 따라서 교대로 정렬하는 경우, 이 자성 정렬은 반전 대칭을 깨고 교환 수축을 통해서 강유전분극을 유도할 수 있다. 대칭적 교환 상호작용에 의하여 평행하는 스핀 쌍 사이의 거리는 줄어들고 반평행하는 스핀쌍 사이의 거리는 늘어나게 되어 결과적으로, 체인의 방향, c 축 방향으로 강유전 분극이 유도된다. 그림 3(c)의 오른쪽 정렬과 같이, 이온들이 위-아래-아래-위의 자성 정렬을 보일 때에는 반대방향으로 전기분극이 유도될 수 있다.

강유전분극은 상전이 온도인 16.5 K 아래에서 조금씩 나타나기 시작하여, 10 K 아래에서 빠르게 증가하며 1.4 K에서는 약 $140 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 에 다다른다. 그림 4에는 온도가 1.5 K와 4.2 K일 때, 체인 방향으로 걸린 외부 자기장에 대한 자화율 곡선이 나와 있으며, 두 가지의 주된 특징을 보인다. 첫 번째 특징은, 약 10 T에서 Mn^{4+} 가 완전히 포화된 자기 모멘트에 해당하는 $3\mu_B$ 의 넓고 평평한 부분이 존재하는 것이다. 이를 통해 10

REFERENCES

- [6] N. Lee, C. Vecchini, Y. J. Choi, L. C. Chapon, A. Bombardi, P. G. Radaelli and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **110**, 137203 (2013).
- [7] Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **100**, 047601 (2008).

Fig. 5. (a) Crystal structure of hexagonal YMnO₃. (b) A three-dimensional diagram of the hexagonal YMnO₃ structure in ferroelectric state.

T 이상에서는 Mn 스핀이 평행하게 정렬을 하는 것을 알 수 있다. 두 번째는, 25 T 이상에서 오비탈의 큰 영향 없이 고스핀 Mn⁴⁺와 저스핀 Co²⁺가 완전히 정렬했을 때의 포화 모멘트인 4 μ_B 의 값으로 거의 평평한 부분을 이룬다는 것이다. 그러므로, 일렬로 정렬하는 스핀들은 $10 \leq H \leq 25$ T 사이에서는 위-위-위-아래($\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$)의 스핀 상태가 되었다가 더 높은 자기장에서는 강자성이 되는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 정렬 방법은 가장 가까이 이웃한 스핀들의 교환 상호작용과 그 다음으로 가까이 이웃한 스핀들의 교환 상호작용이 서로 경쟁하는 alternating-spin Ising ferrimagnet 모델에서 예견되었으며 이 간단한 모델이 Ca₃Co_{2-x}Mn_xO₆에서 실제로 구현되었다는 것은 물리적으로 중요한 발견이다.^[8]

마지막으로, 외부자기장이 없을 때 기하학적 찢찢매(geometrical frustration)에 의해 형성된 자성 도메인은 1.5 K의 $0 \leq H \leq 10$ T 사이에서 자발자화가 이력곡선의 형태를 띠는 것을 설명할 수 있다. 재미있는 것은, 위-위-위-아래($\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$)의 정렬 상태가 되면 이력곡선은 사라진다. 평평한 부분에서 이력곡선이 사라지는 것은 체인 간의 기하학적인 찢찢매가 사라짐을 의미한다. 그러므로 1차원 자성 구조에서의 상전이는 3차원 격자내의 기하학적인 찢찢매를 완화시키기 위한 것으로 보이므로 이론적인 분석이 요구된다. 강유전분극은 외부자기장에 대해 거대 자기전기 효과(giant magnetoelectric effect)를 보여준다. 그림 4에는 1.4 K에서 측정된 자기장에 대한 강유전분극이 나타나 있다. 외부 자기장은 강유전분극을 빠르게 감소시키며 10 T 이상에서 위-위-위-아래($\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$)의 정렬상태가 될 때, 강유전분극은 완전히 사라지게 된다. 그러므로 이러한 데이터는 자기장에 의한 스핀 구조 변화가 강유전분극의 완전한 소멸을 유도할 수 있음을 보여준다.

Fig. 6. (a, b) TEM image showing six antiphase domains emerging from one central point. (c) Local distortions at the 6 antiphase ferroelectric domain boundaries.

3. Hexagonal RMnO₃ (R=Ho-Lu, Y, Sc, In)

육방정계 RMnO₃ 물질은 복잡한 격자 뒤틀림의 한 부분에 의해 강유전 분극이 발생하는 특이 강유전(improper ferroelectric) 물질 중 하나이다. 강유전 육방정계 RMnO₃는 Mn³⁺O₆의 각 코너를 연결하는 삼각 격자 층으로 이루어진 구조로 구성되어 있다. 쌓여있는 희토류 이온과 Mn-O 층의 크기 차이 때문에 희토류 이온들 중 2/3는 아래 방향으로 1/3은 윗 방향으로 틀어지게 되며 윗방향과 아래 방향으로 틀어진 희토류 이온의 분포 불균형은 c 방향을 따라 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도의 강유전분극을 유도한다[그림 5].^[4]

육방정계 RMnO₃의 강유전 도메인들은 반강자성 도메인들과 친밀하게 결합한 결과로 나타난다. 강유전 전이 온도보다 매우

REFERENCES

- [8] Y. J. Jo, S. Lee, E. S. Choi, H. T. Yi, W. Ratcliff II, Y. J. Choi, V. Kiryukhin, S-W. Cheong and L. Balicas, Phys. Rev. B **79**, 012407 (2009).

Fig. 7. (a) Ferroelectric vortex domain pattern on the surface of an YMnO₃ crystal, and (b) ferroelectric stripe domain patterns of an ErMnO₃ crystal, imaged using an optical microscope. (c) T_c 's of hexagonal REMnO₃ estimated from the formation temperature of vortex-antivortex domain patterns.

낮으며 자기 전이가 발생할 수 있을 만큼 낮은 온도에서 강유전 도메인 벽들은 자기 전기 결합효과로 인해 반 강자성 도메인 경계에 고정되기가 쉬워진다. 그림 6은 YMnO₃ 단결정의 평면 내의 한 방향에 대한 TEM(transmission electron microscopy) 이미지로 중앙의 한 점으로부터 여섯 개의 도메인이 발생하는 마치 클로버 모양을 한 도메인 구조를 보인다. 삼합체화(trimerization)의 결과로 세 종류의 반상(anti-phase) 도메인이 필요하며, 강유전 도메인은 유전분극이 180도 차이가 나는 두 종류가 있으므로, 가능한 경우를 조합해 보면 6가지의 반상 강유전 도메인 상태가 존재할 수 있게 된다. YMnO₃에서의 도메인 패턴은 그림 6에서 보이는 것과 같이 두 가지 종류가 발견되었는데, +와 - 도메인 넓이의 분포가 거의 같은 첫 번째 타입과 +는 좁고 -는 넓은 도메인을 이루고 있는 두 번째 타입이 있다.^[8]

또한 그림 7(a)에서 볼 수 있는 소용돌이(vortex) 모양과는 다르게 그림 7(b)와 같은 선형 도메인 패턴이 희토류 이온의 크기가 다른 RMnO₃ (Ho-Lu) 결정에서 발견되었다. 이러한 선

형 도메인 구조와 소용돌이 도메인 구조의 차이가 발생하는 것은 단결정의 합성 온도가 삼합화 구조의 전이 온도보다 높으나 낮으나에 따라 결정된다. 이러한 특성을 이용하여 모든 RMnO₃ 결정에 대해 선형 도메인이 후처리 과정 이후 소용돌이 도메인 구조로 변하는 특정 온도를 규명해 낼 수 있었다.^[9] 측정된 온도는 YMnO₃의 경우와 비교하여 그림 7(c)에 나와 있다. 그림에서 보이는 도메인 구조의 전이 온도는 RMnO₃에서 삼합화의 상전이 임계 온도임을 밝혀내었다. 또한 RMnO₃ 구조에서 희토류 이온의 크기가 줄어들면서 상대적으로 크기가 작은 희토류 층과 큰 Mn-O 층의 크기 불일치 때문에 유도되는 구조 전이와 함께 임계온도가 급격하게 증가하는 것도 찾아내었다. RMnO₃ 단결정은 Bi₂O₃와 함께 1200도와 950도 사이의 온도에서 천천히 식히는 과정을 통해 만들어지게 되는데 실제로 결정화가 일어나는 것은 950도보다 약간 높은 온도일 것이다. 그러므로 YMnO₃ 단결정은 임계온도 위에서 길러지지만 다른 RMnO₃는 임계온도 아래에서 길러지기 때문에 선형 도메인 패턴 형태가 보이는 것이다. 반면에 소용돌이 도메인 패턴은 크리스탈을 임계온도 위의 온도까지 노출시켰을 때 나타나게 된다.

결론

지금까지 특이한 자성 정렬이나 구조 전이에 기인하는 특이 다강체, 특히 망간산화물 기반의 다강체 단결정의 물리적 특성과 다강성의 발현 원리에 대해 살펴보았다. RMn₂O₅와 Ca₃Co_{2-x}Mn_xO₆는 대칭적 교환수축에 의해 다강성이 발현되는 대표적인 물질로서 특이한 자기 정렬과 이온 정렬로 인한 격자 왜곡으로 강유전성이 유도된다. 이러한 물질에 자기장을 인가하면 자기구조의 변화가 생기고 이에 따라 전기분극이 크게 변하는 자기전기(magnetoelectric) 효과가 나타남을 확인하였다. 또한 육방정계의 REMnO₃는 고온에서 복잡한 격자 왜곡에 의해 전기 분극이 유도되고 저온에서 Mn 스핀이 반강자성 형태로 정렬하는 다강체이다. 고온에서 발생하는 격자 왜곡은 망간 이온의 삼합체화(trimerization)의 결과로 세 종류의 반상(anti-phase) 도메인이 생기고 2방향의 강유전 도메인과 결합하여 6개의 강유전 반상 도메인이 기하학적으로 특이한 모양으로 생성됨을 확인하였다.

REFERENCES

- [9] T. Choi, Y. Horibe, H. T. Yi, Y. J. Choi, Weida Wu and S.-W. Cheong, Nature Mater. **9**, 253 (2010).
- [10] S. C. Chae, N. Lee, Y. Horibe, M. Tanimura, S. Mori, B. Gao, S. Carr and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **108**, 167603 (2012).