연 엑스선을 이용한 다강 물질 연구

DOI: 10.3938/PhiT.23.047

박 재 훈

Study of Multiferroic Materials by Using Soft X-rays

Jae-Hoon PARK

The interplay between charge, spin, and orbital degrees of freedom, which has become a new paradigm in condensed matter physics over the last two decades, evokes various emerging phenomena, including colossal magnetoresistance, half-metallicity, and multiferroicity. Among these, multiferroic materials exhibit multifunctional magnetoelectric effects due to the intercoupling of coexisting magnetism and ferroelectricity. Such multiferroicity results from an intimate coupling of the electron spin described in internal coordinates to the charge/orbital/lattice in real coordinates through a relativistic spin-orbit interaction. Therefore, microscopic studies on individual charge, spin, orbital, and lattice states are required for a fundamental understanding of multiferroicity. Here, we introduce various synchrotron-based soft X-ray experiments to make direct measurements on electronic structures, spin and orbital angular momenta, spin-ordering structures, and/or orbital anisotropy in various multiferroic materials, and we discuss the intercoupling mechanism of charge/spin/orbital/lattice states.

물질에서 자유도(degrees of freedom)를 갖는 전하-스핀-궤도-격자(charge-spin-orbital-lattice)들이 상호작용(interplay)을

통해 다양한 복합 결합 현상(emerging phenomena)들이 발견되면서 응집물질물리 연구 분야에서 이들 현상들에 대한 연구가 지난 십여 년간 활발히 진행되어 왔다. 이러한 현상들로는 초거대전향(colossal magnetoresistance; CMR),^[1] 반쪽 강자성 도체(half metallic ferromagnet),^[2] 다강체(multiferroicity)^[3] 등을 들 수 있다. 이들 중 다기능적 자전(magnetoelectric) 현상을 보이는 다강 물질은 두 가지의 독립적인 성질인 전자의 스핀을 기반으로 하는 자기적 특성과 전자의 전하를 기반으로 하는 유전체적 특성이 공존하면서, 상호 결합(intercoupling)을 통해 자전 현상을 보이는 특성을 갖는다.^[4] 이와 같은 다강적 특성은 internal coordinates에서 정의되는 전자의 스핀과 real coordinates에서 정의되는 전하/궤도/격자가 상대론적 양자 역학에 기인하는 스핀-궤도 결합(spin-orbit coupling)으로 인한 긴밀한 결합(intimate coupling)의 결과로 이해될 수 있다. 따라서 다강체 특성의 근본적인 이해를 위해서는 전하-스핀-궤도-격자 등의 미시적 규명이 선행되어야 한다. 이에 방사광 가속기 연 엑스선을 이용한 다양한 미시적 측정 방법을 활용 다양한 다강체 물질들에서 전자의 상태, 스핀 및 궤도 운동량(spin and orbital momentum), 스핀 정렬 구조, 궤도 비등성(orbital anisotropy) 측정을 통한 이들 물리량들 및 상호 결합에 대한 미시적 규명 연구를 소개하려 한다.

육방 구조 YMnO₃ 다강 물질에서의 강유전성 원인 (Ferroelectric Origin in Multiferroic Hexagonal YMnO₃)

육방(haxagonal) 구조 YMnO₃은 Mn 3d 전자 스핀에 의한

저자약력

박재훈 교수는 미국 미시간대학(Ann Arbor) 이학 박사(1993)로서, 미국 루슨트 테크놀로지 벨연구소 연구원(1994-1996), 미국 브룩헤븐 연구소 연구원(1996-1999)을 거쳐 현재 포스텍 물리학과 교수로 재직 중으로 상호결합복합기능성 물질 연구단 단장 및 막스프랑크 한국-포스텍 연구소장 겸 복합물질 센터장으로 활동 중이다. (jhp@postech.ac.kr)

REFERENCES

- [1] Y. Tokura, Rep. Prog. Phys. **69**, 797 (2006).
- [2] J.-H. Park *et al.*, Nature **392**, 794 (1998).
- [3] T. Kimura and Y. Tokura, Annu. Rev. Mater. Sci. **30**, 451 (2000).
- [4] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Mater. **6**, 13 (2007).

Fig. 1. (a) O *K*-edge XAS spectra of YMnO₃ compared with CI and band calculation results. (b) Mn 3d and Y 4d level splittings under different point symmetries.^[6]

반강자성과 Y 이온 변위에 의한 강유전성이 공존하는 다강 물질이다. 이 물질의 반강자성 특성은 초교환 상호작용(super-exchange interaction)을 통한 반강자성 스핀 정렬로 이해할 수 있으나 강유전성의 원인은 불분명하다. 대표적 강유전체인 BaTiO₃의 경우, 강유전성은 d^0 상태를 갖는 Ti⁴⁺와 O²⁻ 사이 비중심성(off-centering) 변위에 의해서 발생하는데, 이는 변위를 통해 Ti 3d와 O 2p 사이의 궤도 혼성의 증가로 인한 에너지 안정화에서 기인한다.^[5] 반면에 Ba²⁺ 이온은 강유전성에는 직접적인 영향을 끼치지 않고, 단지 격자 상수를 증가시켜 Ti⁴⁺ 이온의 변위가 쉽게 일어날 수 있도록 돕는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이와는 달리 YMnO₃의 경우 Y³⁺와 O²⁻ 사이의 변위에 의해서 강유전성이 주도됨에도 불구하고, Y-O 결합이 궤도 혼성을 갖는 공유결합이 아닌, BaTiO₃에서의 Ba-O 결합처럼 이온결합으로 간주되었다. 이에 연 엑스선 흡수 분광 측정을 통해 전자 구조 및 궤도 혼성(hybridization) 상태를 밝힘으로써, 강유전성의 원인이 d^0 상태를 갖는 Y³⁺와 O²⁻ 사이 공유결합으로 인한 강력한 궤도 혼성임을 알 수 있다.^[6]

그림 1(a)에서 보듯이 복잡한 편광의존성을 보이는 O *K*-edge 흡수 분광(x-ray absorption spectroscopy; XAS) 스펙트럼은 Mn 3d, Y 4d, Mn 2sp/Y 5sp 상태가 O 2p와의 결합에 의한 영역으로 나누어지면서 각각의 결합 상태에 궤도 혼성 정보를 직접적으로 제공한다. 밴드 이론에 따르면 이온 결합으로 인해 Y 4d-O 2p 궤도 혼성이 매우 미약한 것으로 나타나는 반면, 스펙트럼을 보면 Mn 3d-O 2p 궤도 혼성보다 더 큰 Y-O 공유 결합을 하는 것으로 나타난다. 이와 같은 스펙트럼은 배위

Fig. 2. (a) Mn *L*_{2,3}-edge and (b) O *K*-edge XAS spectra of hexagonal *RMnO*₃ (*R* = Y, Dy) and orthorhombic *RMnO*₃ (*R* = La, Dy).^[6]

작용 및 다중항을 고려한 MnO₄와 YO₈ 클러스터 [그림 1(b)] 이론 계산(CI theory)을 통하여 분석이 가능하며, 실제 Y 4d-O 2p 간의 매우 강한 궤도 혼성이 존재하는 것으로 밝혀졌다. 이와 같은 결과로부터 YMnO₃에서의 강유전성이 d^0 상태를 갖는 Y³⁺와 O²⁻ 사이 강력한 궤도 혼성에 의한 에너지 안정화에 기인함을 알 수 있다. 이는 BaTiO₃ 강유전성의 원인인 강력한 궤도 혼성 상태를 갖는 Ti (d^0)-O 결합과 유사하다.

사방(orthorhombic) 구조를 갖는 DyMnO₃를 박막 형태로 성장시킬 경우 기판에 따라 육방 혹은 사방 구조를 갖는다. 그림 2에서 보듯이 망간 산화물의 경우 육방 구조인가 사방 구조인가에 따라 흡수 스펙트럼이 매우 다르게 나타남을 알 수 있다. DyMnO₃ 경우 육방 구조의 YMnO₃의 경우와 유사한 Mn *L*_{2,3}-와 O *K*-edge 스펙트럼을 보인 반면, 사방 구조 DyMnO₃의 경우 사방 구조의 LaMnO₃와 유사한 스펙트럼을 보인다. 이는 *RMnO*₃의 전자 구조가 그 격자 구조에 의해 결정되며, 따라서 다른 육방구조 *RMnO*₃ (*R* = Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc) 다강체에 있어도 강유전성이 YMnO₃에서처럼 R^{3+} 이온의 d^0 성에 의한 강력한 궤도 혼성에 의해서 유발된다는 것을 의미한다.

다강 물질 GaFe O₃ 준 강자성체의 궤도 및 자기이방성 (Orbital and Magnetic Anisotropy in Multiferroic Ferrimagnet GaFeO₃)

다강 물질에 있어 자기적 특성과 전기적 특성의 결합을 위

REFERENCES

- [5] R. E. Cohen, Nature **358**, 136 (1992).
- [6] D.-Y. Cho *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 217601 (2007).

Fig. 3. (a) Fe L -edge XMCD results of GaFeO₃, (b) XAS spectra of Fe oxides and MCD results of γ -Fe₂O₃.^[9]

해서는 상당한 스핀-궤도 결합이 반드시 요구된다. 그러나 준 강자성체인 GaFeO₃ 다강 물질의 경우 half-full의 이온 상태를 갖는 Fe³⁺ ($3d^5$; $L = 0$)에 의한 자전 현상이 관측되었다.^[7] 따라서 궤도 각운동량 $L = 0$ 의 Fe³⁺ 갖는 이 물질에서 자전 현상은 자연스런 의구심을 낳게 된다. 과연 실제 이 물질에서 L 은 사라지는가? 일정량의 L 이 존재한다면, 그 원인은 무엇인가? 이런 의구심의 답을 위해서 우선적으로 각운동량 L 의 직접적인 측정이 필요하며, 이는 연 엑스선 흡수분광 원편광 이색성(X-ray Magnetic Circular Dichroism; XMCD) 측정을 통해 이루어질 수 있다.

그림 3은 Fe $L_{2,3}$ -edge MCD 결과를 보여준다.^[9] 광자는 우원편광($l_z = +1$)이나 좌원편광($l_z = -1$)이나에 따라 빛의 진행 방향에 대한 각운동량을 가지며, 이 각운동량이 스핀방향과 같은 방향(parallel)이나 반대 방향(antiparallel)이나에 따라 흡수율이 차이(MCD)가 난다. 이와 같은 흡수율의 차이를 통해 물질의 스핀 자기 모멘트(M_s)와 궤도 자기 모멘트(M_L)를 결정할 수 있다.^[8] 그림에서 보듯이 GaFeO₃는 준 강자성 특성으로 인한 MCD($\Delta\rho$) 시그날이 관측되었다. $L_{2,3}$ -edge 영역에 걸친 총 적분량 $\Sigma(\Delta\rho)$ 는 각운동량 L_z 에 비례하는 값으로, 같은 Fe³⁺ 이온의 준 강자성체인 γ -Fe₂O₃ ($\Sigma(\Delta\rho) \approx 0$)와 달리 GaFeO₃의 경우 일정한 값을 가짐으로써 실제로 $L (\neq 0)$ 이 존재함을 알 수 있으며, 정량 분석을 통해 $L = 0.23 \pm 0.04/\text{Fe}$ 의 각운동량 값을 결정할 수 있다. 이 L 값은 Fe³⁺ ($3d^5$; $L = 0$)를 고려할 때 매우 큰 값에 해당한다.

GaFeO₃가 갖는 상당히 큰 L 값의 기원은 O K -edge XAS를 이용한 unoccupied state에 대한 전자 구조 측정을 통해 이해할 수 있다. 그림 3(a)에서 보듯이 Fe $3d$ 영역의 XAS 스펙트럼이 상당한 편광 의존성을 나타낸다. 이는 Fe³⁺ ($3d^5$)입에

Fig. 4. (a) O K -edge XAS results of GaFeO₃, (b) Fe $3d$ level splittings, (c) Local distortions of different Fe sites.^[9]

도 불구하고 궤도 혼성에 이방성이 존재함을 의미한다. 이와 같은 궤도 이방성은 격자의 국소 뒤틀림(local distortion)의 결과이며, 이로 인해 $3d$ 에너지 준위의 추가적인 분열(splitting) [그림 4(b)]을 야기함으로써, 전자 구조의 변화 및 상당량의 L 값을 유도하게 된다. 실제로 격자 구조를 살펴보면 매우 독특한 형태의 국소 뒤틀림을 확인할 수 있다. 그림 3(c)에서 보듯이 국소 뒤틀림은 trigonal 뒤틀림에 추가로 L 의 기원이 되는 Fe 이온의 비중심성(off-centering) 변위가 관측된다. 이와 같은 변위는 격자의 b 축 방향으로 주로 나타나는 반면, c 축 방향으로 거의 없음을 알 수 있다. 각 운동량인 L 은 변위 방향의 수직 방향으로 유도되기에 변위 방향을 통해 L 이 c 축 방향으로 가장 큰 값을 갖는 반면 b 축 방향으로 가장 작은 값을 갖게 됨을 알 수 있다. 이와 같은 각운동량의 이방성(aniso-

REFERENCES

- [7] G. T. Rado, Phys. Rev. Lett. **13**, 335 (1964).
- [8] C. T. Chen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 152 (1995).
- [9] J.-Y. Kim *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 047205 (2006).

Fig. 5. (a) Spin tilting DM interaction. (b)-(d) *A*-type spin orderings; *b* sinusoid, *bc* and *ab* cycloids. (e), (f) *A*- and *F*-type coupled cycloids; off-phase, tilted antiphase.^[12]

ropy)으로 인해 준강자성체인 GaFeO_3 가 *c*축의 자기 방향 (magnetic easy axis)을 갖는 자기 이방성(magnetic anisotropy)을 갖는 결과를 낳는다. 이와 같은 자기 이방성은 축에 따른 자화율 측정 결과로부터 확인할 수 있다.^[9]

다강 물질 TbMnO_3 와 $\text{Eu}_{3/4}\text{Y}_{1/4}\text{MnO}_3$ 의 자기 사이클로이드 (Magnetic Cycloids in Multiferroic TbMnO_3 and $\text{Eu}_{3/4}\text{Y}_{1/4}\text{MnO}_3$)

다강 물질 연구에 있어 나선 자기 배열(spiral magnetic ordering)이 강유전성을 유도하며 자전 특성 또한 크게 나타나는 것이 알려지면서,^[3] 이러한 물질들의 전기적/자기적 상관관계에 대한 물성특성 연구뿐만 아니라 전기분극을 유도하는 나선형 자기 배열의 구조를 알아내는 연구 또한 활발하게 진행되고 있다. 이론적으로 이러한 현상은 상대론적 스핀-궤도 결합을 통한 DM(Dzyaloshinskii-Moriya) 상호작용을 통해 이해될 수 있다.^[4,10] 이러한 나선자기배열 다강 특성을 갖는 대표적인

Fig. 6. Mn *L*-edge SXRS results for *F*-type spin orders of (a), (b) TbMnO_3 and (c) $\text{Eu}_{1/4}\text{Y}_{3/4}\text{MnO}_3$.^[12]

물질들로 사방(orthorhombic) 구조의 망간 산화물 $R\text{MnO}_3$ ($R = \text{희토류}$)를 들 수 있다.^[4,11]

$R\text{MnO}_3$ 다강 물질의 경우 기본적으로 *A*-type 스핀 배열을 갖는데, 격자 구조를 보면 그림 5(a)에서 보듯이 O 원자가 *b*-축 방향의 변위되는 격자 뒤틀림이 존재한다. 이와 같은 변위는 DM 상호작용으로 인해 *A*-type 스핀 배열의 스핀 방향의 기울어짐 (tilting)이 발생하여 약 1/50의 작은 양을 갖는 *F*-type의 스핀 배열을 추가적으로 발생시킨다.^[12] TbMnO_3 과 $\text{Eu}_{1/4}\text{Y}_{3/4}\text{MnO}_3$ 는 T_N (~ 42 K와 50 K) 아래에서는 *A*-type *b*-축 sinusoid 배열 [그림 5(b)]을 가지며, 강유전성 전이가 나타나는 T_C (~ 30 K) 아래에서는 각각 *A*-type *bc*와 *ab* 사이클로이드 [그림 5(c)와 (d)] 스핀 배열을 갖게 되는데, 이러한 *A*-type 스핀 배열은 *F*

REFERENCES

- [10] I. Dzyaloshinskii, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958); T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
- [11] Y. Yamasaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 097204 (2008).
- [12] H. Jang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 047203 (2011).

-type과 싱크로나이즈가 되면서, 각각 tilted sinusoid, off-phase synchronized cycloid [그림 5(e)], tilted antiphase cycloid [그림 5(f)]로 나타나게 된다.

$R\text{MnO}_3$ 다강 물질에서 F -type 스핀 정렬은 A -type에 비해 매우 작기에 일반적인 중성자 실험이나 경 엑스선을 통해서 관측이 어려운 반면 Mn L -edge에 해당하는 연 엑스선 공명산란을 활용할 경우 그 신호가 수천 배로 증폭되기에 관측이 가능하다. 나선형 스핀 배열 구조의 경우 원편광 연 엑스선을 활용할 경우 빛의 chirality와 스핀 정렬의 chirality가 같은 방향(parallel) 혹은 반대 방향(antiparallel)이냐에 따른 반사율이 변하는 성질을 이용 측정이 이루어질 수 있다.

그림 6은 TbMnO_3 과 $\text{Eu}_{1/4}\text{Y}_{3/4}\text{MnO}_3$ 에 대한 Mn L -edge 원편광 연 엑스선을 이용한 F -type에 대한 공명 산란 실험 결과를 보여준다. TbMnO_3 의 경우 [그림 6(a)], 10 K ($< T_C$)에서 연 엑스선의 chirality에 따라 반사율의 차이가 명확히 나타나는 반면, 30 K ($> T_C$)에서는 그 차이가 없어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 A -type으로부터 파생되는 F -type이 T_C 아래에서는 cycloid 배열을 갖는 반면 T_C 위에서는 sinusoid 배열을 갖는다는 것을 직접적으로 보여주는 결과이다. F -type

공명 산란의 세기에 대한 온도 의존성 [그림 5(b)]을 보면 T_C 아래에서의 cycloid 배열이 T_C 위로 가면서 sinusoid 배열로 바뀌었다가, T_N 이 되면서 사라짐을 알 수 있다. 그러나 $\text{Eu}_{1/4}\text{Y}_{3/4}\text{MnO}_3$ 의 F -type 경우 T_C 아래에서도 sinusoid 스핀 배열을 갖기에 연 엑스선 chirality에 따른 반사율 차이가 나타나지 않음을 알 수 있다. 이는 그림 4에서 보듯이 DM 상호작용이 A -type의 b 축과 c 축 성분에 대해서만 F -type을 파생시키기에, A -type bc -cycloid를 갖는 TbMnO_3 의 경우 F -type 또한 bc -cycloid를 갖는 반면, A -type ab -cycloid를 갖는 $\text{Eu}_{1/4}\text{Y}_{3/4}\text{MnO}_3$ 의 경우 F -type이 c 성분만을 갖게 되어 c 축 sinusoid 스핀 배열로 나타나기 때문이다.

결론적으로 방사광 가속기 연 엑스선을 이용하면, 흡수 분광(XAS), 엑스선 자기 원편광 이방성(XMCD), 연 엑스선 공명 산란(Soft x-ray resonance scattering; SXRS)을 활용 전자의 상태, 스핀 및 궤도 운동량(spin and orbital momentum), 스핀 정렬 구조, 궤도 비등성(orbital anisotropy) 등의 미시적 정보를 얻을 수 있다. 이와 같은 미시적 정보는 전하-스핀-궤도-격자의 상호 작용에 의해서 나타나는 다강 현상의 원인 및 원리 규명에 매우 유용함을 알 수 있다.