

# Y 이온의 $d^0$ -성에 의해 유도되는 YMnO<sub>3</sub>의 강유전성

조덕용<sup>1\*</sup>, 김재영<sup>2</sup>, 박병규<sup>3</sup>, 노기정<sup>3</sup>, 박재훈<sup>2</sup>, 노한진<sup>1</sup>, 김범준<sup>1</sup>, 오세정<sup>1</sup>, 박현민<sup>4</sup>, 안재석<sup>5</sup>,  
H. Ishibashi<sup>5</sup>, 정상욱<sup>5</sup>, 이정혁<sup>1</sup>, P. Murugavel<sup>1</sup>, 노태원<sup>1</sup>, A. Tanaka<sup>6</sup>, T. Jo<sup>6</sup>

<sup>1</sup>물리·천문학부, 서울대학교

<sup>2</sup>포항 가속기 연구소

<sup>3</sup>물리학과, 포항공과 대학교

<sup>4</sup>한국 표준 과학 연구원

<sup>5</sup>물리·천문학부, Rutgers 대학교, 미국

<sup>6</sup>양자물질부, 히로시마 대학교, 일본

## 1. 서론

육방 (hexagonal) 구조의 이트륨 망간 산화물 YMnO<sub>3</sub>는, 상온에서 망간의 3d 전자에 의한 반강자성과 이트륨 원자의 변위에 의한 강유전성을 동시에 띠는 다강성 (multiferroic) 물질이다. 대표적 강유전체인 BaTiO<sub>3</sub>의 경우, 강유전성을 주는 이온의 변위는 주로  $d^0$  상태를 갖는 Ti<sup>4+</sup> 이온에 의해 일어나며 이는 Ti 3d와 O 2p 사이의 궤도 혼성에 의한 에너지 안정화에 의해서 이루어진다. Ti<sup>4+</sup> 이온이 강유전성에 있어 핵심적인 역할을 하는 반면, 큰 Ba<sup>2+</sup> 이온은 격자 상수를 약간 크게 만듦으로써 Ti<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup> 변위가 쉽게 일어나도록 돕는 것을 제외하고는 변위에 직접적인 영향을 끼치지 않는 것으로 알려져 있다.

그러나 이와 달리 육방 YMnO<sub>3</sub>의 경우, 실제 물질의 강유전성은 Y-O 변위에 의해 주도됨이 최근 밝혀졌다. 그럼에도 불구하고, Y-O 결합은, BaTiO<sub>3</sub>의 Ba-O 결합처럼 거의 이온결합을 하는 것으로 간주되면서, 이온 쌍극자 상호작용에 의한 정전기적 에너지에 의해 강유전성 변위가 발생하는 것으로 예측되었다.

이 논문은 이트륨 원자와 산소 원자 사이의 궤도 혼성의 정도를 실험적으로 관측함으로써, 이 물질의 강유전성의 발생 원리를 파악하는 데 초점을 두었다.

## 2. 실험방법

포항 방사광 가속기의 2A EPU 빔라인에서, YMnO<sub>3</sub> 단결정의 O K, Mn L<sub>2,3</sub> 흡수끝 X선 흡수실험을 수행하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

그림 1(a)에서 보이는 것과 같이, O K-흡수끝 X선 흡수실험을 통해 궤도 혼성의 정도를 살펴본 결과, 기존의 예측과 달리, 매우 강한 Y 4d-O 2p 궤도 혼성이 시료의 c축 방향으로 이루어져 있음을 알게 되었다.

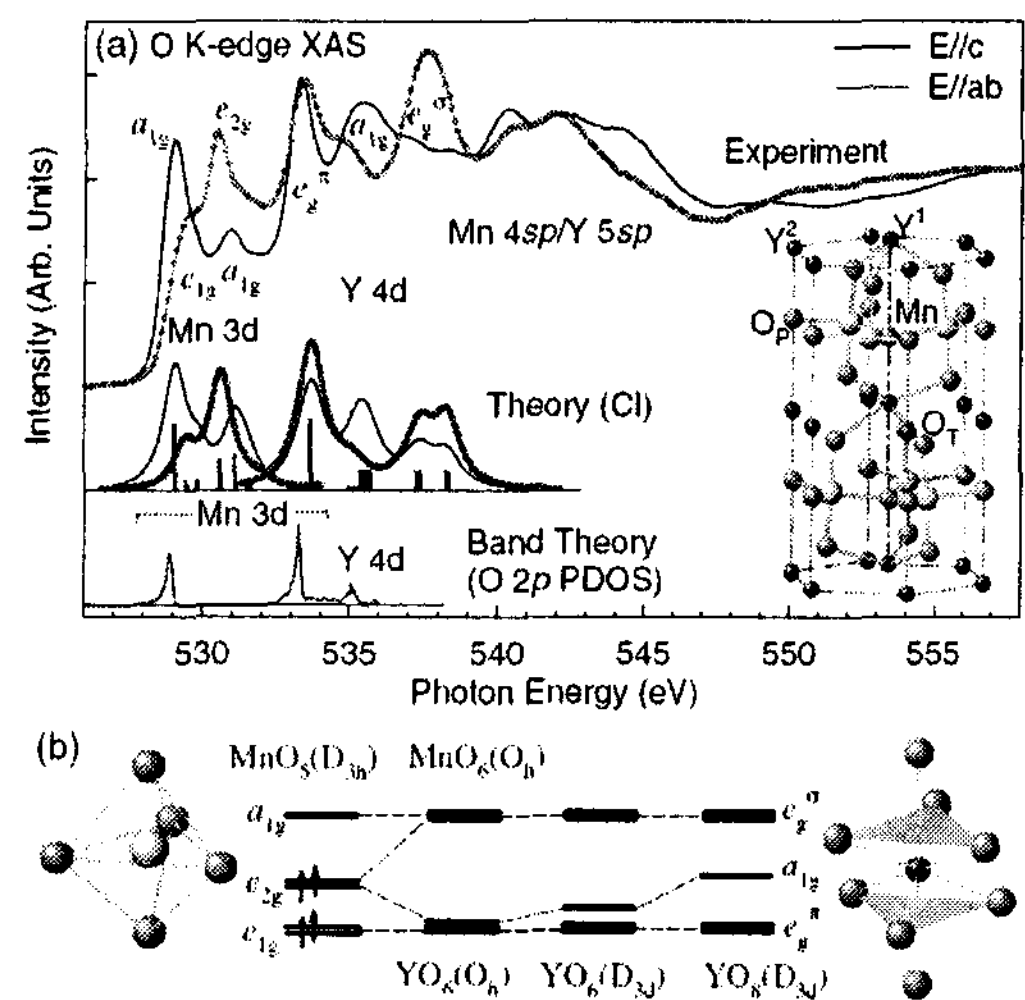


그림 1. (a) YMnO<sub>3</sub>의 편광 의존성 O K-흡수끝 흡수선과 그 클러스터 시뮬레이션 결과. 상온의 격자구조와 띠이론 계산 결과 또한 나타내었다. (b) 결정장의 점대칭군에 따른 에너지 준위 변화.

복잡한 편광의존성 스펙트럼을 분석하기 위해, 배위작용과 원자 다중항을 고려한 클러스터 계산을,  $\text{YMnO}_3$  내의  $\text{MnO}_5$ ,  $\text{YO}_8$  클러스터 [그림 1(b)]에 대하여 수행하였으며, 이를 통해 복잡한 스펙트럼을 분석할 수 있었다.

이와 같은 연구 결과를 통해,  $\text{YMnO}_3$ 에서의 강유전성이  $\text{BaTiO}_3$ 의 Ti-O 결합과 마찬가지로, Y-O 결합의 궤도 혼성에 의해서 유발된다는 것이 밝혀졌다. 이는 일반적인 강유전체에서처럼, Y 이온의  $d^0$ 성이 다강체 육방  $\text{YMnO}_3$ 의 강유전성의 발생원리를 밝히는 결과이다. 물질의 반강자성이 Mn의  $d^4$  전자에 의해 유도되기 때문에, 자성과 유전성이 한 물질에 공존할 수 있게 되었다.

이는 또한 다른 육방구조 망간 산화물 ( $\text{RMnO}_3$ ,  $R = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc}$ ) 다강체에 있어 강유전성이 R 이온의  $d^0$ 성에 의해 유발된다는 것을 의미한다. 그림 2는 망간 산화물이 육방구조 혹은 사방구조 (orthorhombic)의 격자구조를 갖느냐에 따라 변화하는 흡수스펙트럼의 양상을 나타낸다.  $\text{DyMnO}_3$  결정은 박막 성장 시 기판 특성에 따라 육방구조 또는 사방구조로 성장이 가능한데, 그것이 육방구조를 띠는 경우에는 그 Mn  $L_{2,3}$ , O K-흡수끝 스펙트럼들이  $\text{YMnO}_3$ 와 유사하며, 사방구조를 갖는 경우, 사방구조를 띠는  $\text{LaMnO}_3$ 의 스펙트럼과 유사함을 알 수 있다. 이로부터,  $\text{RMnO}_3$ 의 전자구조는 그 격자구조에 의해 결정된다는 사실을 유추할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구는 전자구조 분석을 통해 강유전성의 발생 원리를 규명하는 새로운 실험적 방법론을 제시하였다는 면에서 의의가 있다. 이러한 방법론으로 다른 육방구조 산화물의 특성 뿐만 아니라, 일반적인 강유전체나 다강체 내의 전자 상호작용까지 이해하는 발판을 마련할 것으로 기대된다.

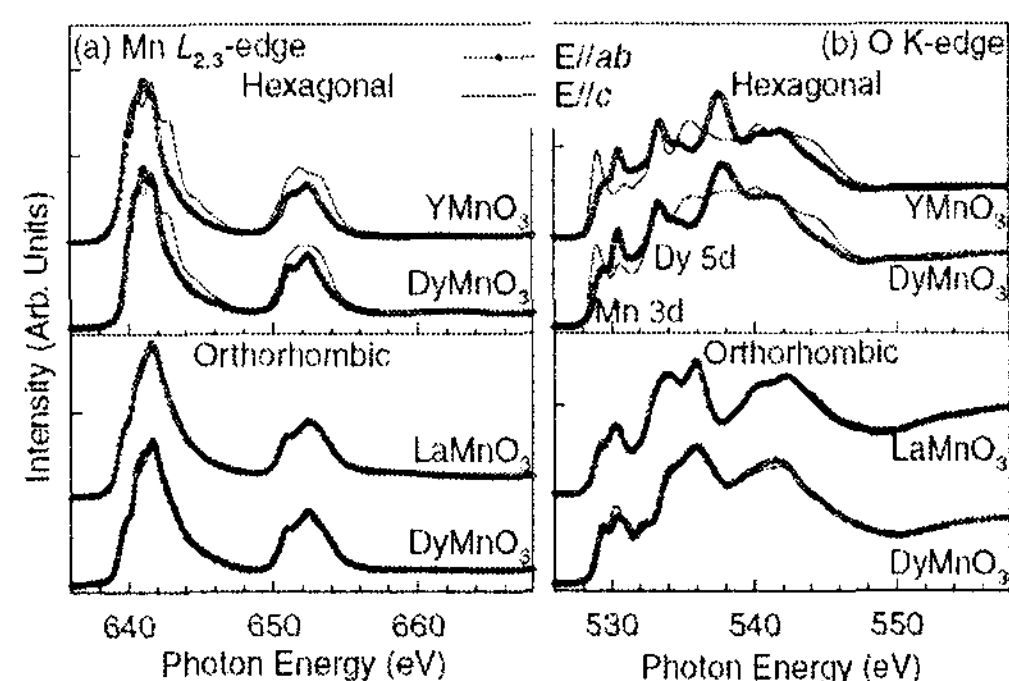


그림 2. 육방구조와 사방구조를 띠는 망간 산화물들의 (a) Mn  $L_{2,3}$ -흡수끝, (b) O K-흡수끝 편광의존성 흡수선들.