다중강전자 상태를 가진 육방정계물질의 전자구조 계산

박기택*
국민대학교 나노전자물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2007년 8월 10일 받음, 2007년 8월 21일 최종수정본 받음)

다중강전자 상태의 $YMnO_3$, $ScMnO_3$의 전자구조와 자기구조를 국소스핀밀도근사(LSDA)를 이용하여 계산하였다. 강자성 상태이며 강유전 상태의 전자구조는 육방정계 구조로 인하여 Mn 3d 에너지띠가 분리되어 띠틈을 나타내었다. 이러한 에너지 띠틈과 작은 Y, Sc 이온의 반경으로 인하여 $YMnO_3$, $ScMnO_3$는 반강자성 강유전적 성질을 가지는 다중강전자 구조를 가지고 있음을 보았다. 또한 총에너지 계산을 통하여 반강자성, 강유전 상태가 가장 안정됨이 실험과 일치하였다.

주제어 : 제1원리계산, 다중강전자, 총에너지

I. 서 론

희토류 망간산화물($RMnO_3$) 물질은 여러 물리적 성질을 보여주고 있어 최근 많은 연구가 이루어지고 있다. 그 중 큰 이온 반경을 가진 $RMnO_3$(R = La, Ba, Sr)는 orthorhombic perovskite 구조를 가지고 있고 거대자기저항 효과를 보인다. 작은 이온 반경을 가진 $RMnO_3$(R = Y, Sc)은 perovskite 구조가 불안정하여 육방구조(Hexagonal symmetry)를 가지게 된다. 이러한 물질은 강유전적(ferroelectric) 성질을 가지는 것으로 알려져 있다. 육방정계형의 $RMnO_3$는 1963년 Bertaut, Forrat, Fang이 발견하였다[1]. 이후 이러한 강유전적 성질과 자기적 성질은 최근들어 많은 연구가 이루어지고 있다. 다중강전자(multiferroic) 성질을 가지는 이러한 물질은 메모리 소자 등에 응용이 가능성이 많아 새로운 첨단물질로 연구되고 있다[2].

그러나 이러한 연구는 처음 시작단계로, 이러한 물질의 기본 전자구조, 자기적 성질, 강유전적 성질 등에 대한 이론적 연구는 많이 이루어져 있지 않다. 또한 이때까지 강유전체($PbTiO_3$, $BaTiO_3$ 등)에 대한 이론 연구와 자성 물질을 포함하는 강자성체에 대한 연구는 별개로 이루어져 새로운 이론 연구를 원하고 있다[3].

이 논문에서는 국소스핀밀도 근사(LSDA)를 사용한 제1원리의 계산[4]을 통하여 육방구조의 $RMnO_3$(R = Y, Sc)의 전자구조와 자기구조를 밝히고, 강유전상태의 총에너지 계산을 통하여 강유전 상태의 안정성을 연구하였다. 이러한 계산은 $RMnO_3$(R = Y, Sc)의 기본적 자기적, 전기적 성질을 밝히는 데 도움이 되고 새로운 다중강전자 상태의 물질을 개발하는 데 크게 도움이 될 것이다.

II. 결정구조와 연구방법

1. 결정구조

$YMnO_3$는 육방정계 구조(P63cm)를 가지고 있으며 격자상수는 $a = 6.1553$ Å, $c = 11.4026$ Å이다[5]. 각 Mn 원자는 이중 피라미드 구조를 가진 다섯 개의 산소 원자에 의해 둘러 싸여 있다. 한개의 O(3) 원자와 두개의 O(4) 원자는 같

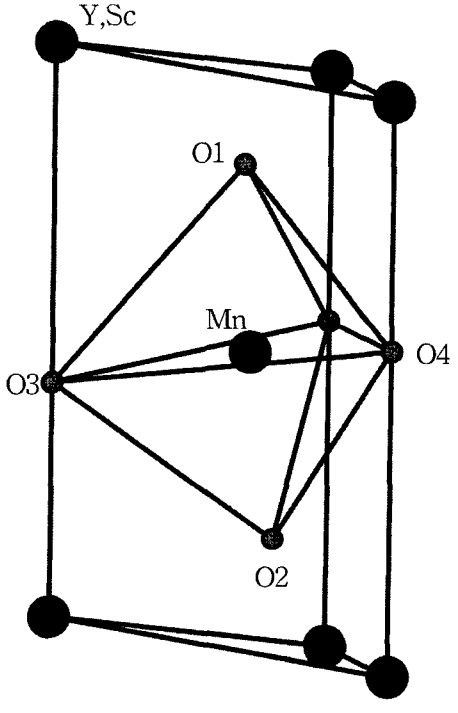

Fig. 1. Crystal structure of $RMnO_3$.

*Tel: (02) 910-4755, E-mail: key@phys.kookmin.ac.kr

은 평면 내에 삼각형을 이루고 있고, O(1), O(2) 원자는 피라미드 정점에 위치하고 있다. 정점의 산소 원자(O(1), O(2))가 같은 면의 원자(O(3), O(4)) 보다 멀리 떨어져 있는 구조를 가지고 있다(Fig. 1). Y^{+3} 이온 반경(0.95 Å)은 La^{+3} 이온 반경(1.14 Å) 보다 작기 때문에 육방정계의 구조를 가지게 된다.

이것의 자성 상태는 아직 잘 알려지지 않고 있으나 $YMnO_3$의 경우 Mn 원자 끼리 반강자성 상태와 유사한 자성 상태인 것으로 추정 된다. 이 물질의 반강자성 전이 온도 T_N= 70 K 근방으로 알려져 있으며, 강유전상태로의 전이 온도는 T_C= 913 K 정도 이다.

$ScMnO_3$도 $YMnO_3$와 같은 육방정계 구조(P63cm)를 가지고 있으며 격자상수는 a = 5.8337 Å, c = 11.1686 Å이다[5]. Sc^{+3} 이온 반경(0.78 Å)은 La^{+3} 이온 반경(1.14 Å) 보다 작기 때문에 육방정계의 구조를 가지게 되며, Y^{+3} 이온 반경보다 더 작기 때문에 작은 격자상수를 가지고 있게 되며 뒤틀린 구조로 인해 강유전 성질을 가지고 있다.

이것의 자성 상태는 아직 잘 알려지지 않고 있으나 $ScMnO_3$의 경우 Mn 원자 끼리 반강자성 상태와 유사한 자성 상태인 것으로 추정 된다. 이 물질의 반강자성 전이 온도 T_N= 129 K 근방으로 $YMnO_3$(~70 K)보다 높으며, 강유전상태로의 전이 온도는 T_C~1000 K 이상으로 알려져 있다.

2. 연구방법

전자구조의 계산은 범 밀도 함수(density functional theory, DFT)를[4] 기반으로 하는 self-consistent full potential linear augment plane wave(FLAPW) 방법[6]을 이용하였다. 그리고 계산에서는 Hedin-Lundqivist 형의 국소스핀밀도 근사(local spin density approximation)를 이용하였다.

FLAPW 계산에서 Muffin-tin 반경은 각 원자의이온 반경, 가지고 있는 전자수, 원자의 종류를 고려하여 각각 Y, Sc: 2.7 a.u., Mn: 2.0 a.u., O: 1.45 a.u.으로 설정하였다. 이 때의 irreducible Brillouin Zone(IBZ) 내의 k-points의 수를 20개로 동일하게 설정하여 계산을 수행했다. 기저함수는 각운동량은 8까지 전개하고, 평면파의 기저함수의 수는 한 원자당 약 60개까지 전개하였다.

위 방법으로 강유전상태(FE), 상유전상태(PE)의 $RMnO_3$의 전자구조 계산을 하였다. 여기에서 각각 강자성상태(FM), 반강자성상태(AFM)의 총에너지 계산을 하여 안정성을 비교하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 2은 LSDA 근사를 이용하고 FLAPW 법으로 계산한 강유전체(FE)이며 강자성 상태(FM)의 $YMnO_3$의 Muffin-tin

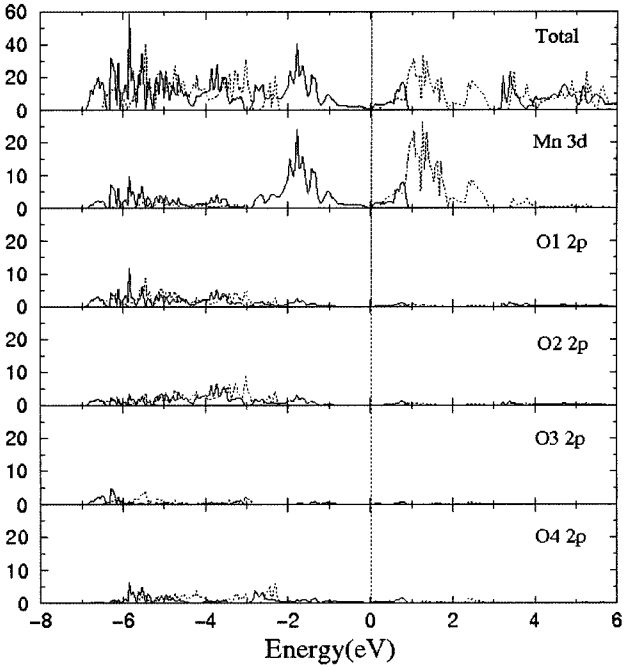

Fig. 2. Total and patial density of states of $YMnO_3$ with ferromagnetic and ferroelectric state. Solid and dotted lines represent up-spin and down-spin density of states, respectively.

구내의 부분 상태밀도(partial density of states, PDOS)와 총상태밀도(Total density of states)를 보여준다. 산소 원자의 2p 에너지상태는 Mn원자의 3d 에너지상태보다 4 eV 정도 밑에 존재하고 있다. Mn 원자는 육방정계의 결정구조로 인하여 3d 에너지띠는 분리되게 된다. Mn원자는 +3가를 가지게 되어 4개의 3d 전자는 소수 스핀 띠를 채우게 되고, 1개의 소수 스핀 띠는 비게 된다. 그래서 이러한 육방정계 대칭으로 인하여 에너지 띠틈을 가지게 된다. 이 에너지 띠틈은 LSDA 계산에서는 아주 작게 나타났다(<0.1 eV). 또한 에너지 갭은 육방정계 구조의 $YMnO_3$의 안정성을 보여 주고, 강유전적 성질을 띠게 되는 중요한 이유가 된다.

일반적으로 대표적인 강유전체 $PbTiO_3$ 같은 경우 Pb-O 사이의 강한 결합이 강유전 상태의 안정성을 보이는 것에 비해 $YMnO_3$는 Y-O 사이의 결합은 이온 결합이 강한 경향을 보여준다. 이러한 이온결합성에도 불구하고 작은 이온 반경(Y^{+3})으로 인한 육방정계의 구조적 안정성과 에너지 띠틈으로 인하여 이 물질은 강유전적 성질과 자기적 성질을 가지게 된다.

Table I은 $YMnO_3$의 화학식 당 총에너지 계산 결과를 보여 준다. 반강자성 상태(AFM)이며 강유전 상태(FE)가 강자성 상태(FM)보다 낮은 에너지(-22 meV)를 보여 주었다. 이 계산에서 반강자성 상태는 실험에서 나타내는 반강자성 상태(non-collinear spin state)와는 조금 차이가 있다[7-9]. 아직

Table I. Calculated total energies with ferromagnetic (FM), antiferromagnetic (AFM), ferroelectric (FE), paraelectric (PE) states.

상태	$YMnO_3$ (meV)	$ScMnO_3$ (meV)
FM, FE	0	0
AFM, FE	–22	–28
FM, PE	30	108
AFM, PE	73	60

실험에서 확립된 반강자성 상태가 없어 일반적인 반강자성 상태(collinear spin state)를 계산하였다. 그럼에도 $YMnO_3$는 반강자성상태가 안정됨을 이론에서는 보여주었다. 상유전 상태(PE)의 에너지는 강유전적 상태보다 높은 에너지를 보여주어, 이 물질이 강유전 상태가 안정적임을 이론적으로 보여 준다.

앞으로 Tc 이상의 온도에서 상유전 상태를 보이는 구조의 연구와 자기적 스핀 구조, 온도에 따른 격자 상수 변화 등의 정확한 실험적 사실이 요구되어진다.

Fig. 3은 LSDA 근사를 이용하고 FLAPW 방법으로 계산한 강유전 상태(FE) 강자성 상태(FM)의 $ScMnO_3$의 Muffin-tin 구내의 부분 상태밀도(PDOS)를 보여준다. 이 결과 $YMnO_3$와 같이 Mn 원자는 육방정계의 결정구조로 인하여 3d 띠는 분리되게 된다. Mn원자는 +3가를 가지게 되어 4개의 3d 전자는 소수 스핀 띠를 채우게 되고, 1개의 소수 스핀 띠는 비게 된다. 그래서 이러한 육방정계 대칭으로 인하여 3d 에너지띠 분리를 나타낸다. 그러나, Y 이온보다 작은

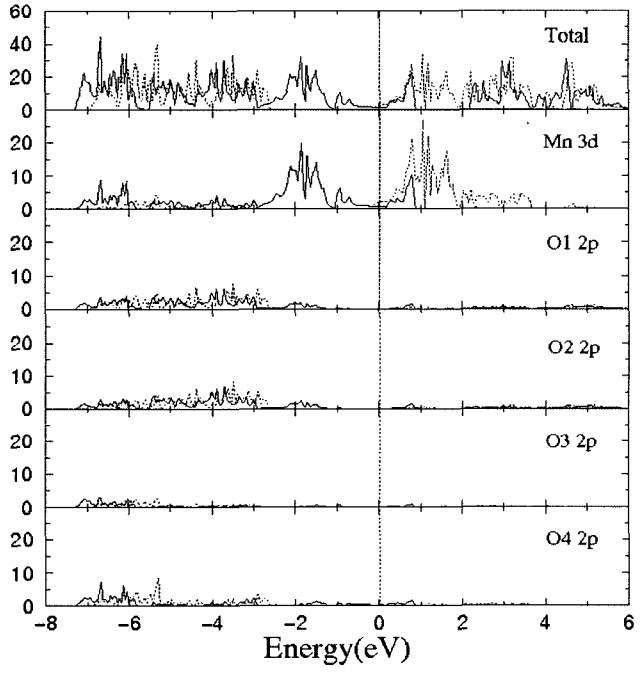

Fig. 3. Total and patial density of states of $ScMnO_3$ with ferromagnetic and ferroelectric state. Solid and dotted lines represent up-spin and down-spin density of states, respectively.

Sc 이온 반경으로 인해 Mn-O 사이의 거리가 가까워서 더 큰 Mn 에너지 띠 폭을 보여 $YMnO_3$ 처럼 작은 에너지 띠틈(<0.1 eV)은 보여주지 못하고 있다. LSDA 계산에서는 일반적으로 에너지 띠틈은 작게 나타나거나 나타내지 못하는 경우가 있다. LSDA 계산의 경우, 과도한 Mn, O 원자 사이의 결합으로 에너지 띠틈을 나타내지 못하고 있다. 에너지 띠틈은 육방정계 구조의 $ScMnO_3$의 안정성을 보여 주고, 강유전적 성질을 띠게 되는 중요한 이유가 되나 LSDA 계산에서는 3d 에너지 분리로 인하여 에너지가 낮아져 안정적인 상태를 나타낸다.

$ScMnO_3$에서도 Sc-O 사이의 결합은 이온 결합이 강한 경향을 보여준다. 이러한 이온결합성에도 불구하고 $YMnO_3$와 비슷하게 작은 이온 반경(Sc^{+3})으로 인하여 육방정계의 구조적 안정성과 에너지 띠틈으로 인하여 이 물질은 강유전적 성질과 자기적 성질을 가지게 된다.

Table I은 단위 $ScMnO_3$ 화학식 당의 총에너지 계산 결과를 보여 준다. 반강자성 상태(AFM)이며 강유전 상태(FE)가 강자성 상태보다 낮은 에너지(–28 meV)를 보여 주었다. 이 계산에서도 반강자성 상태는 실험에서 나타내는 반강자성 상태와는 조금 차이가 있다. 아직 실험에서 확립된 반강자성 상태가 없어 일반적인 collinear spin 반강자성 상태를 계산하였다. 상유전 상태(PE)의 에너지는 강유전적 상태보다 높은 에너지(+108 meV)를 보여주어, 이 물질 또한 강유전적 안정성을 이론적으로 보여 주었다.

IV. 결 론

육방정계 구조를 가진 다중강전자 물질인 $YMnO_3$, $ScMnO_3$의 전자구조와 자기구조를 국소스핀밀도근사(LSDA)를 이용하여 계산하였다. 자성상태이며 강유전적 상태의 전자구조는 육방정계 구조로 인하여 3d 에너지띠가 분리하여 에너지 띠틈을 나타내었다. 이러한 에너지 띠틈과 작은 Y이온의 반경으로 인하여 $YMnO_3$는 반강자성 강유전적 성질을 가지는 다중강전자 구조를 가지고 있음을 보여주는 반면, ScMnO3는 Mn-O 사이의 거리가 가깝고 LSDA 계산에서 과도한 Mn-O 결합으로 에너지 띠틈을 보여 주지 못하였다. 그러나 총에너지 계산에서 다중강전자 상태(반강자성, 강유전 상태)가 가장 안정됨을 볼 수 있었다. 총에너지 계산에서 강유전적 상태의 에너지가 상유전 상태에 비해 약 100 meV 정도 낮은 에너지를 가지고 있었다.

참고문헌

[1] E. F. Bertaut, F. Forrat, and C. R. Fang, Acad. Sci., Paris, **256**,

1958 (1963).
[2] D. Frohlic, St. Leute, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev, Phys. Rev. Lett., **81**, 3239 (1998).
[3] N. A. Hill, J. Phys. Chem. B, **104**, 6694 (2000).
[4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., **136**, 864 (1964).
[5] A. Munoz et al., Phy. Rev. B, **62**, 9498 (2000).
[6] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B, **26**, 4571 (1981).
[7] A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Lope, M. T. Casais, J. L. Martinez, and M. T. Fernandez, Phys. Rev. B, **62**, 9498 (2000).
[8] J. A. Alonso, M. J. Martinez, M. T. Casais, and M. T. Fernadez, Inorg. Chem., **39**, 917 (2000).
[9] T. Katufuji, M. Masaki, A. Machida, M. Moritomo, K. Kato, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, K. Kitazawa, and H. Takagi, Phys. Rev. B, **66**, 134434 (23002).

The Electronic Structure Calculations for Hexagonal Multiferroic Materials

Keytaeck Park*
Department of Nano Electronic Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 10 August 2007, Revised 21 August 2007)

We have studied electronic structures and magnetic properties of $YMnO_3$, $ScManO_3$ with hexagonal structure using Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) method based on LSDA method. LSDA calculation results show that multiferroic $YMnO_3$ shows energy gap due to hexagonal symmetry and magnetic interaction. Because of insulating gap and small Y ion, $YMnO_3$ shows magnetic and ferroelectric state. However, $ScMnO_3$ does not show the energy gap because of strong hybridization of Mn-O for LSDA calculation. We confirmed the stability of multiferroic state for $YMnO_3$ and $ScManO_3$ using total energy calculations. The antiferromagnetic and ferroelectric states have the lowest energy about 100 meV.

Keywords : first principle calculation, multiferroic, total energy