

## The Stoner Instability of a Ferroelectromagnet YMnO<sub>3</sub>

Hyoung Joo Nam

*Davinci College of General Education, Chung-Ang University, Seoul 17546, Korea*

Tae Seong Jeong\*

*College of General Education, Hanshin University, Osan 18101, Korea*

(Received 29 August 2019, Received in final form 31 October 2019, Accepted 15 November 2019)

The Stoner criterion is very useful to find out the magnetic structure of a ferroelectromagnetic compound YMnO<sub>3</sub>. For the non-spin polarized case, the calculations shows that the Fermi level of YMnO<sub>3</sub> is located in the region of a large peak of the density of states, which suggests a Stoner instability of non-magnetic state. The calculated  $IN(E_F)$  of YMnO<sub>3</sub> is 1.08, which implies that YMnO<sub>3</sub> has a Stoner instability. Therefore YMnO<sub>3</sub> favors a magnetic state rather than non-magnetic one. The calculation of electronic structure of YMnO<sub>3</sub> shows that the Mn 3d orbitals and O 2p orbitals are located near the Fermi level and especially Mn 3d states play more important roles for the electromagnetic properties of this compound. The magnetic moment of this compound from local density approximation (LDA) calculation is  $3.3\mu_B$ , which is very close with that of experimental results. In 3d transition metals the d electrons are itinerant, therefore the magnetic properties come from the 3d electron bands.

**Keywords :** magnetic property, electronic structure, stoner instability, YMnO<sub>3</sub>

### 강유전자성체 YMnO<sub>3</sub>의 스토너 불안정성

남형주

중앙대학교 다빈치교양대학, 서울, 17546

정태성\*

한신대학교 평화교양대학, 오산, 18101

(2019년 8월 29일 받음, 2019년 10월 31일 최종수정본 받음, 2019년 11월 15일 게재확정)

YMnO<sub>3</sub>의 전자구조를 계산한 결과 Mn의 3d 오비탈과 O의 2p 오비탈의 일부가 페르미 준위 근처에 존재하고 있으며 이것이 이 물질의 성질을 결정하는데 있어서 가장 중요하다. 국소밀도근사방법(Local Density Approximation, LDA)의 계산 결과 자기 모멘트는  $3.3\mu_B$ 이며 이는 실험에 의한 마그네틱 모멘트는  $3.1\mu_B$ 과 비슷하다. 3d 전자가 자성을 일으키는 3d 전이금속의 경우 전자가 금속에서 돌아다니기 때문에 자성은 3d 전자의 밴드에서 나타난다. 스토너 모델에 대한 기준은 상태 밀도가 페르미 에너지 근처에서 뾰족하며 큰 값을 갖고 이로 인해 스토너 상수인  $I$ 가 상대적으로 작게 계산되어 이 물질이 자성체라는 것을 알 수 있다. 이를 이용하여 YMnO<sub>3</sub>의 경우 계산을 하면  $IN(E_F) = 1.08$ 를 얻을 수 있었고 이는 YMnO<sub>3</sub>도 스토너 불안정성 이론에 따른 강자성을 나타낸다는 것을 의미한다.

**주제어 :** 자기적 성질, 전자구조, 스토너 불안정성, YMnO<sub>3</sub>

## I. 서 론

강유전체(ferroelectrics)는 외부에서 전기장이 주어질 때 내부의 분자들이 외부의 전기장과 반대방향으로 약하게 전기장이 발생하는데 이를 전기적 분극이라 하며, 외부 전기장이 사라져도 전기 분극현상이 그대로 남아 있는 물질로서 일반적으로 정방정계의 페로브스카이트(perovskite)라는 결정구조를 가지고 있는 물질이 대표적이다.

강자성체(ferromagnets)란 외부에서 강한 자기장을 걸어주었을 때 그 자기장의 방향으로 강하게 자화된 뒤 외부자기장이 사라져도 자화가 남아 있는 물질을 말하며 이런 경우 물질을 이루는 각각의 원자가 하나의 자석과 같은 역할을 한다. 이런 물질은 반도체 메모리, 하드 디스크 재료 등 전자기에 많이 사용되며, 더 많은 응용이 기대되는 물체이다.

어떤 물질이 강자성과 강유전성을 모두 가지고 있는 것은 흔하지 않으며 이런 두 개의 성질을 동시에 가지고 있는 물질을 연구하는 것은 흥미로운 것이다. 흔히 이 두 가지의 성질을 가지고 있는 물질을 ferroelectromagnets라 하는데 아래에서는 강유전자성체라 부르기로 하겠다.

실험에 의하면  $\text{YMnO}_3$ 는 페로브스카이트 결정구조를 가지고 있으며 강자성과 강유전성의 두 가지 모두의 성질을 갖고 있는 물질로 보고되었다[1]. 이에 따라 이 물질을 보다 근본적으로 연구를 한다면 상당히 흥미로운 연구의 주제가 될 것으로 판단된다.

실험에 의하면  $\text{YMnO}_3$ 는  $T_E \approx 914 \text{ K}$ 에서 강유전성을 보이고 널 온도인  $T_N \approx 80 \text{ K}$ 에서 반강자성(antiferromagnets)의 성질을 나타낸다.  $\text{YMnO}_3$ 는 육방정계(hexagonal)와 사방정계(orthorhombic)의 두 가지 결정구조를 가지고 있는 물질이다. 이 물질의 경우 강자성은 두 가지 모두의 구조에서 발견되나 강유전성은 육방정계의 구조에서만 발견되었다. 이는  $\text{YMnO}_3$ 의 육방정계 결정구조가 가지고 있는 비중심대칭성에서 기인하는 것으로 생각된다[1].

$\text{YMnO}_3$ 의 연구가 흥미로운 이유는 이 물질이 페로브스카이트의 결정구조를 가지고 있다는 것이다. 페로브스카이트는 부도체, 도체, 반도체의 성질 뿐만 아니라 초전도체의 성질도 나타나는 금속 산화물로서 실리콘태양전지를 대체할 차세대 태양전지소재로 주목받고 있는 물질이다.

또한 실험에 의하면  $\text{YMnO}_3$ 에 있어서 강한 안-텔러(Jahn-Teller) 효과가 발견되었다[2]. 안-텔러 효과란 특정한 전자의 구성으로 인한 분자나 이온에 있어서의 기하학적 비틀림(distortion)을 뜻하는데 이는 본질적으로 비선형분자가 공간적으로 비틀린 상태에서 전자가 기저 상태를 이루는 경우, 이러한 비틀림이 전체의 에너지를 낮추기 때문에 에너지 상태의 축퇴(degeneration)를 제거하는 효과를 말한다. 이러한 안-

텔러 효과는 전이 금속의 8면체 복합체에서 흔하게 발생한다. 8면체 복합체의 경우 안-텔러 효과는 홀수 개의 전자들이 궤도를 구성할 때 가장 두드러지는 것으로 알려져 있다. 또한 실험에 의하면  $\text{YMnO}_3$ 는 비 휘발성의 메모리 장치로 활용할 수 있다는 것이 보고되었다[3,4].

이러한 이유로 인해  $\text{YMnO}_3$ 의 독특한 전기 및 자기적 성질을 알아보기 위하여 이를 이론적으로 연구해 볼 필요가 있다. Van Aken 등의 논문은  $\text{YMnO}_3$ 이 강유전성을 나타내는 이유에 대하여 자세히 설명하고 있다[5].  $\text{YMnO}_3$ 의 전자구조(electronic structure)에 대하여는 국소밀도근사방법(LDA)과 LDA+U 방법을 이용한 표준적인 연구 논문도 있다[6,7].

본 논문에서는  $\text{YMnO}_3$ 의 자기적 구조를 알아보는데 집중하고자 한다. 스토너 불안정성(Stoner instability)은 물질이 어떤 자기적 상태를 선호하는지를 파악하는데 있어 매우 유용한 기준이 된다. 또한 범밀도함수이론은 이 기준을 계산하는데 있어 매우 유용하다. 따라서 스토너 불안정성에 대한 이론을 살펴보고, 범밀도함수이론이 어떻게 스토너 불안정성을 계산하는데 적용되는지 알아본 후, 직접  $\text{YMnO}_3$ 의 스토너 불안정성을 계산하여 실험과 비교하고자 한다.

## II. 크리스탈 구조 및 계산방법

$\text{YMnO}_3$ 는 육방정계와 사방정계의 두 가지 결정 구조를 나타내는데 사방정계의 경우는 온도를 1273 K 이상과 높은 압력을 가할 경우에 나타나고, 강유전성과 강자성의 성질은 육방정계의 구조에서 나타나므로 본 연구에서는 육방정계의 결정구조로 계산을 행하였다.  $\text{YMnO}_3$ 에 있어서 이 육방정계의 결정구조는 온도에 따라 약간 다른 구조를 나타내는데 반자성의 임계온도인 80 K와 강유전성의 임계온도 914 K 사이에

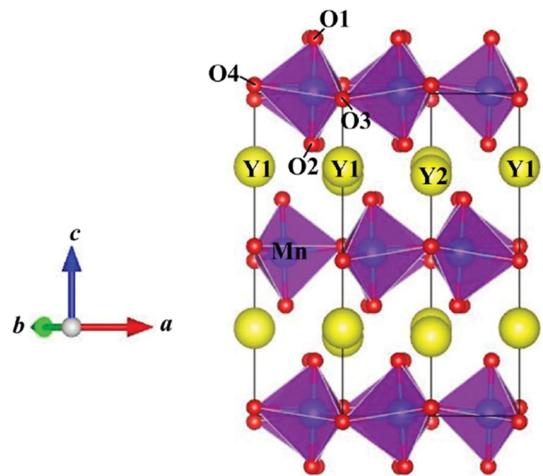


Fig. 1. (Color online) Hexagonal crystal structure of  $\text{YMnO}_3$ ,  $P6_3cm$  space group.

서는  $P6_3cm$ 의 스페이스 그룹으로 914 K와 1273 K 사이에서는 같은 육방정계로서  $P6_3/mcm$ 의 스페이스 그룹이고, 1273 K 이상에서는 육방정계가 다시 약간 변형되어 결정구조가  $P6_3/mmc$  스페이스 그룹이다.

본 연구에서는 범밀도함수 이론을 이용하였는데, 잘 알려진 바와 같이 이 이론은 물질 내부에 전자가 들어있는 구조와 그 에너지를 양자역학으로 계산하기 위한 이론이며, 컴퓨터를 통한 계산 과학의 방법 중 물질의 중요한 성질을 계산하거나 예측할 수 있는데 있어 가장 널리 쓰이는 방법이다. 이 이론에서는 물질내의 많은 전자들의 파동함수 대신 전자 밀도함수로 대체함으로 손쉽게 다체 문제(many body problems)를 계산할 수 있다.

이 이론에서 있어 전자 밀도 함수를 계산하는데 있어서는 공간상의 어떤 점에 전자가 있을 때, 이 전자가 느끼는 퍼텐셜은 다른 모든 곳에서 오는 밀도함수를 통한 평균장(mean field)으로 취급하는 것이 대표적이다. 이러한 퍼텐셜 중 교환-상관 퍼텐셜(exchange and correlation potential) 항이 존재하는데, 이는 어떤 형태를 가지는지 아무도 정확히 모르는 경우의 퍼텐셜로서 보통의 경우 장론(field theory)의 결과를 근사적으로 잘 맞추는 형태를 시도한다. 가장 대표적인 예는 국소 전자 밀도에만 의존하는 것으로서, 이를 국소밀도근사(local density approximation, LDA) 방법이라고 한다. 만약 선형적인 근사법을 쓰게 되는 경우에는 이를 일반화된 기울기 근사법(generalized gradient approximation, GGA)이라고 한다. 또한 기술적으로 공간상의 어떤 점에서 함수 값을 구할 때 모든 공간의 정보를 필요로 하는 경우 이를 논 로컬(non-local) 하다고 말하며, 해당 위치의 정보만 필요한 경우를 국소적(local)이라고 한다. 본 연구의 계산에서는 full potential nonorthogonal local orbital minimum-basis(FPLO) 방법으로 local density approximation(LDA)를 계산하였다. 이는 모든 퍼텐셜을 논 로컬로 취급하여 계산하는 컴퓨터 프로그램으로 많은 연구 결과에서 우수함을 보여주고 있다[8-10].

계산 과정에서 Y 3s, 3p, 3d, Mn 3s, 3p, O 2s, 2p들은 밸런스 상태(valence state)에 포함시켜 계산하였다. 이보다 낮은 상태는 코어(core) 상태로 취급하였다. 또한 Y 4s, 4p,

4d 상태는 상대적으로 확장된 세미코어(relatively extended semicore) 상태로 다루었고, 실험값인  $a = 6.125 \times 10^{-10}$  m,  $c = 11.41 \times 10^{-10}$  m 이용하여 계산을 수행하였고, Table I에서 각 원자의 와이코프 위치와 대칭성을 나타내었다.

### III. 결과 및 토의

우선 Fig. 2에 나타낸  $YMnO_3$ 의 전자구조(electronic structure)를 페르미 준위 근처를 위주로 살펴보면, O의 2p 오비탈은 -3.0 eV에서 2.7 eV 범위까지 넓게 분포되어 있다. Mn 3d 오비탈은 -4 eV에서 +2.7 eV 부분까지 분포되어 있고 일부 영역에서 O 2p 오비탈과 혼성을 이루고 있다. 1.0 eV 근처에는 폭이 약 0.2 eV 정도의 밴드 갭이 존재하고 있다. Mn의 3d 오비탈과 O의 2p 오비탈의 일부가 페르미 준위 근처에 존재하고 있으며 이것이 이 물질의 성질을 결정하는데 있어서 중요하며, 특히 Mn의 3d 오비탈이 이 물질의

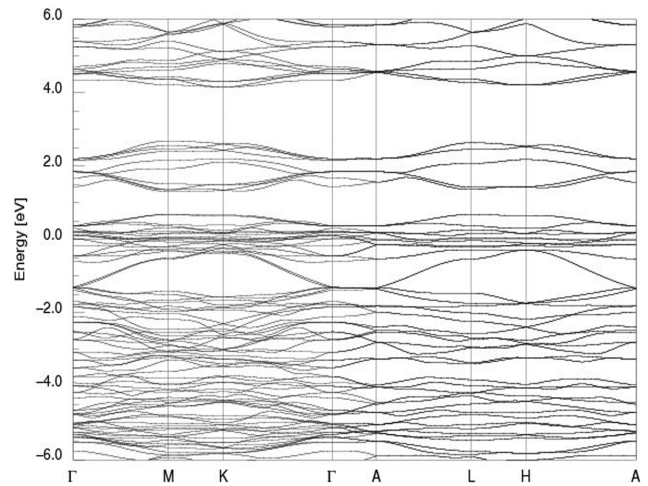


Fig. 2. Electronic structure of  $YMnO_3$  along the symmetry lines. There is a band gap around 1.0 eV.

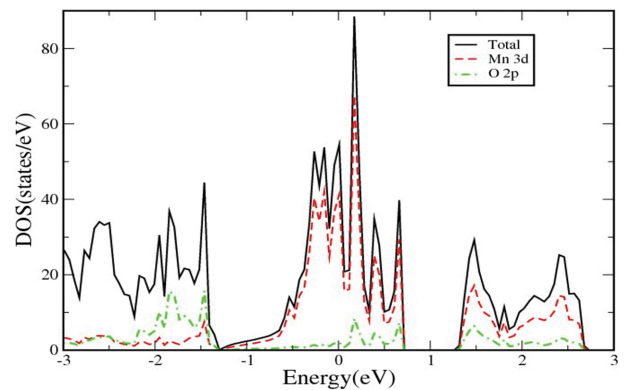


Fig. 3. (Color online) Density of states of  $YMnO_3$ . Mn 3d states have peaks near the Fermi level.

Table I. Wyckoff notations and atomic coordinates for  $YMnO_3$ .

Atom	Symmetry	x	y	z
Y(1)	2a	0.0	0.0	0.0
Y(2)	4b	0.3333	0.6667	0.2266
Mn	6c	0.3212	0.0	0.0
O(1)	6c	0.3071	0.0	0.1699
O(2)	6c	0.6328	0.0	0.3397
O(3)	2a	0.0	0.0	0.4836
O(4)	4b	0.3333	0.6667	0.0164

자기적 구조를 결정하는데 있어 가장 중요한 역할을 한다.

Fig. 3은  $\text{YMnO}_3$ 의 상태밀도를 나타내고 있는데 여기에서 알 수 있듯이 Mn의 3d 오비탈과 O의 2p 오비탈의 일부가 페르미 준위 근처에 존재하고 있으며 뾰족하고 높은 피크가 존재하고 있는 것이 큰 특징이다. 이 피크가 스토너 불안정성을 계산하는데 있어 아주 중요하다.

LDA 계산한 결과 자기 모멘트는  $3.3\mu_B$ 를 얻을 수 있었는데, 이는 실험에 의한 마그네틱 모멘트 값인  $3.1\mu_B$ 과 비슷하다[11].

3d 전자가 자성을 일으키는 3d 전이금속의 경우 전자가 금속속에서 돌아다니기 때문에 자성은 3d 전자의 밴드에서 나타난다. 밴드 자체는 업 스핀 전자와 다운 스핀 전자에 대한 두개의 하위 대역으로 구성되는데, 시스템에 3d 전자가 10개 미만이면 3d 밴드가 부분적으로 채워지게 된다.

시스템이 차별없이 이들 대역을 채우면, 두 개의 하위 대역이 동일하게 채워지게 된다. 그러나 하위 밴드 중 하나의 전자가 다운 스핀에 해당하는 전자를 업 스핀 밴드로 전송할 수 있는 경우, 에너지 감소를 나타낼 수 있는 상호 작용 에너지를 정의할 수 있다. 이 경우 특정한 상황에서는 불안정성이 존재하게 된다. 전자의 이러한 에너지 전체 변화를

$$\Delta E = \frac{n p^2}{N(E_F)} [1 - U_{eff} N(E_F)]$$

로 표현할 수 있는데 여기서 n은 원자당 3d 전자의 총 수이고, p는 다운 스핀 밴드에서 업 스핀 밴드로 이동하는 원자의 비율이며  $U_{eff}$ 는 상호 작용 에너지이고,  $N(E_F)$ 는 페르미 준위에서의 에너지 상태 밀도이다. 여기서 만약 대괄호 안의 양이 양수가 된다면 가장 낮은 에너지 상태는  $p=0$  일 경우이므로 전자가 다운 스핀밴드에서 업 스핀 밴드로 이동할 수 없기에 금속은 비자성이 된다. 만약 대괄호 안의 양이 음수이면 밴드는  $p>0$ , 즉 금속은 강자성을 갖게 된다. 이를 스토너 불안정성(Stoner instability) 또는 강자성 불안정성(ferromagnetic instability)라고 한다. 수식을 살펴보면 이러한 불안정성은 큰 에너지 밀도 뿐만 아니라 큰 교환 상호 작용 에너지에 대해서도 선호된다는 것이 분명하다. s 밴드나 p 밴드의 상태 밀도는 상당히 작기 때문에 부분적으로 채워진 d 밴드인 경우 이러한 상황이 잘 나타날 수 있음을 알 수 있다.

기술적으로 이를 달리 표현하면

$$E_{\uparrow}(k) = \epsilon(k) - I \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N}$$

$$E_{\downarrow}(k) = \epsilon(k) + I \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N}$$

여기서 I는 스토너(Stoner) 매개 변수이고,  $\frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N}$ 는 스핀

업(다운) 전자의 무차원 밀도이며,  $\epsilon(k)$ 는 전자-전자 상호작용이 무시되는 스핀 없는 전자의 분산 관계이다. 여기서  $p = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N} = 0$ 이 되는 경우 상자성을 유지하는 것을 선호하지

만  $IN(E_F) > 1$ (여기서  $N(E_F)$ 는 페르미 에너지에서의 상태밀도)인 경우에는 강자성이 나타난다.

범밀도함수이론은 상자성의 불안정성을 계산하는데 있어 매우 유용하다. 불안정성이 존재한다는 것은 이론적 계산에 있어서 자화율(susceptibility)이 발산하는 것을 의미한다. 이는 Janak 등에 의해 이론적으로 연구되었는데 그의 이론에 의하면 아래와 같이 자화율을 표현할 수 있다[12].

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - IN(E_F)}$$

여기서 분자에 있는  $\chi_0$ 는 페르미 준위에 존재하는 상태밀도와 비례하는 서로 상호작용하지 않는 전자의 파울리 자화율(Pauli susceptibility)을 의미한다. 분모에 존재하는 I는 흔히 스토너 매개변수(Stoner parameter)라 불리는 것으로 범밀도함수 이론에서 이는 교환상관작용(exchange correlation) 항의 제2계 미분과 관련된 것으로 강자성의 자기 밀도(magnetization density)와 연관되어 있다[13]. 범밀도함수 이론에서 파울리 자화율은  $\chi_0 = 2\mu_B^2 N(E_F)$ 로 나타낼 수 있다[14].

범밀도함수를 이용하여 전자의 밴드 구조를 계산하면 페르미 준위에서의 상태밀도를 쉽게 알아 낼 수 있다. 상태밀도의 계산에 의한 스토너 모델에 대한 기준은 상태 밀도가 페르미 에너지 근처에서 뾰족한 큰 피크가 존재하여 기울기가 크다면, 이로 인해 스토너 상수인 I가 상대적으로 작게 계산되어 이 물질이 자성의 성질을 선호한다는 것을 의미한다[15,16].

스토너 불안정성은 그 물질이 자성과 자성이 아닌 상태 중 어떤 것을 선호하는지 알 수 있는 훌륭한 기준이 된다. 스토너 불안정이 존재한다면 그 물질은 상자성보다는 강자성의 상태를 선호한다고 판단할 수 있다. 범밀도함수를 이용하면 이를 쉽게 계산할 수 있다. 따라서 이런 이론을 응용하여 계산을 한 결과  $\text{YMnO}_3$ 의 경우에는  $IN(E_F) = 1.08$ 를 얻을 수 있었고 따라서 이 물질은 스토너 불안정성이 존재하며,  $\text{YMnO}_3$ 는 이 이론에 따라 강자성을 선호한다는 것을 알 수 있다.

실험에 의하면  $\text{YMnO}_3$ 의 경우  $T_N \approx 80 \text{ K}$ 에서 반강자성(antiferromagnets)을 나타낸다. 자성을 선호하는 경우 강자성과 반강자성 중 그 물질이 어떤 상태를 선호하는지는 에너지를 계산해 보면 알 수 있다. 이를 확인하기 위하여 강자성의 경우와 반강자성의 에너지를 범밀도 함수를 이용하여 계산하여 본 결과, 반강자성 상태의 에너지가 강자성의 경우보다 6.3 eV 낮게 나타났으며, 이는 실험에서의 결과와 같이 이 물질은 반강자성의 상태를 선호한다는 결과를 확인할 수 있었다.

#### IV. 결 론

YMnO<sub>3</sub>의 전자구조를 계산한 결과 Mn의 3d 오비탈과 O의 2p 오비탈의 일부가 페르미 준위 근처에 존재하고 있으며 특히 Mn의 3d 오비탈이 이 물질의 자기적 구조를 결정하는데 있어서 가장 중요하다. LDA 계산 결과 자기 모멘트는 3.3 $\mu_B$ 이며 이는 실험에 의한 마그네틱 모멘트의 값인 3.1 $\mu_B$ 과 비슷하다. 스토너 불안정성은 그 물질이 자성과 자성이 아닌 상태 중 어떤 것을 선호하는지 알 수 있는 훌륭한 기준이 된다. 스토너 모델에 대한 기준은 상태 밀도가 페르미 에너지 근처에서 뾰족하며 큰 값을 갖고 이로 인해 스토너 상수인 I가 상대적으로 작게 계산된다. 범밀도함수를 이용하여 YMnO<sub>3</sub>의 스토너 기준을 계산한 결과  $IN(E_F) = 1.08$ 를 얻을 수 있었다. 이는 YMnO<sub>3</sub>의 경우 스토너 불안정성이 존재하며, 이는 이 물질이 강자성의 상태를 선호한다는 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

This work was supported by Chung-Ang University's research fund.

#### References

- [1] Z. J. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **56**, 2623 (1997).
- [2] V. E. Wood, A. E. Austin, E. W. Collings, and K. C. Brog, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 859 (1973).
- [3] N. Fujimura, S. I. Azuma, N. Aoki, T. Yoshimura, and T. Ito, *J. Appl. Phys.* **80**, 7084 (1996).
- [4] N. Jiang and X. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 43 (2015).
- [5] B. B. Van Aken, T. M. Palstra, A. Filippetti, and N. Spaldin, *Nature Materials* **3**, 164 (2004).
- [6] J. E. Medvedeva, V. I. Anisimov, M. A. Korotin, O. N. Mrysov, and A. J. Freeman, *J. Phys. Condens. Matt.* **12**, 4947 (2000).
- [7] M. Qian, J. Dong, and Q. Zheng, *Phys. Lett. A* **270**, 96 (2000).
- [8] K. Koepf and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **59**, 1743 (1999).
- [9] H. Eschrig, K. Koepf, and I. Chaplygin, *J. Solid State Chemistry* **176**, 482 (2003).
- [10] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [11] K. H. Hellwege and A. M. Hellwege (Eds), *Ferroelectrics and related substances*, Springer, Berlin, p. 164 (1981).
- [12] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **16**, 255 (1977).
- [13] S. H. Vosko and J. P. Perdew, *Canadian J. of Phys.* **53**, 1385 (1975).
- [14] K. Schwarz and P. Mohn, *J. Phys. F* **14**, 429 (1984).
- [15] G. S. Knapp, F. Y. Fradin, and H. V. Culbert, *J. Appl. Phys.* **42**, 1341 (1971).
- [16] D. Blach, D. M. Edwards, M. Shimizu, and J. Voiron, *J. Phys. F: Met. Phys.* **5**, 1217 (1975).