

## 반강자성 물질의 자기변형

김창근 · 김범현 · 민병일\*

포항공과대학교 물리학과, 경북 포항시 남구 효자동 산31, 790-784

(2008년 7월 28일 받음, 2008년 7월 28일 최종수정본 받음)

자기변형(magnetostriction) 현상은 외부 온도와 자기장이 변할 때 자성체의 모양이나 부피가 변하는 현상이다. 반강자성을 갖는 희토류 원소와 화합물에서의 관측되는 자기변형 현상은 결정장에 의한 결정장 변형(crystal-field striction)과 교환상호작용에 의한 교환 변형(exchange striction)으로 잘 설명할 수 있음이 알려져 있다. 이 해설 논문에서는 결정장과 교환 상호작용을 포함하는 자기변형 표준이론에 대하여 논의하고자 한다.

**주제어** : 자기변형, 희토류 반강자성 물질, 자기변형 표준이론, 결정장 변형, 교환 변형

### I. 서 론

자성체는 외부 온도와 자기장이 변할 때 모양과 부피가 변한다. 이 현상을 자기변형(magnetostriction)이라고 하며, 자성 물질 내부의 자성 모멘트가 외부 온도와 자기장에 반응하며 나타난다. 1842년 줄(James Joule)이 강자성체인 니켈 금속에서 처음으로 이 현상을 발견하였다. 이 현상을 설명하는 이론은 자성 모멘트의 도메인 역학(Domain Dynamics), 결정장 효과(Crystal Field Effects), 자성 탄성 이론(Magnetoelastic mechanism) 등으로 알려져 있다. 그러나 이들 이론은 복잡하게 얽혀 있어 어떤 것이 자기변형을 설명하는 주요한 이론인지 구별하기가 쉽지 않다. 강자성 물체와 달리 반강자성 물체는 온도와 자기장에 따라 다양한 구조를 갖는다고 알려져 있다. 이 성질을 이용하여 자기변형 현상을 설명하는 각 이론의 정확도를 시험해 볼 수 있다. 그 결과 반강자성 희토류 금속의 자기변형 현상은 결정장에 의한 결정장 변형(crystal-field striction)과 교환상호작용에 의한 교환 변형(exchange striction)으로 설명할 수 있다는 사실이 알려졌다[1, 2].

예를 들어 희토류 금속 Dy(dysprosium)에 대해 위 이론으로 계산되는 자기변형 예상 값은 측정된 실험 결과와 잘 일치한다[3]. Dy는 자성 중성자 에돌이(magnetic neutron diffraction) 실험 결과 닐(Neel) 온도  $T_N = 179$  K 이하에서 나선형(helical) 자성 구조를 갖는다. 즉 육방 결정 구조(hexagonal crystal)의 밑면(basal plane)에 위치한 원자들의 자성 모멘트는 서로 평행하지만, 이웃한 밑면에 위치한 원자들의 자성 모멘트와 일정한 각도 차를 갖는다. 이웃한 층 사이의 자성 모멘트들은 약하게 상호 작용하지만, 같은 층에 속한 자성 모멘트들은 강하게 교환 상호작용이 나타난다[4]. Dy

는 퀴리 온도  $T_C = 85$  K 이하 아래에서 강자성 상태가 되는데, 퀴리 온도 근처에서 큰 자기변형이 나타난다[5, 6]. 퀴리 온도 근처에서 나타나는 부피 증가는 교환 상호작용 에너지가 층간 거리에 크게 의존하기 때문으로 알려져 있다[7]. 이상전이의 일차적 특성은 퀴리 온도에서 자기 탄성 에너지(magnetoelastic energy)가 급격하게 변화하는 것과 관계가 있다[8].

이 논문에서는 결정장 상호작용과 교환 상호작용을 포함하는 희토류 금속의 자기변형 표준 이론을 소개하고, 간단한 모델에 대하여 자기변형 현상의 물리적 의미를 설명한다.

### II. 희토류 금속의 자기변형 표준 이론

희토류 금속의 자기변형 표준 이론은 다음 해밀토니안으로 시작한다[1, 2].

$$H = H_{cf} + H_{ex} + H_{Ze} \tag{1}$$

해밀토니안은 결정장(crystal field), 교환 상호작용, 지만(Zeeman) 효과가 기여하는 항으로 구성된다. 각 항들은 아래와 같다.

$$H_{cf} = \sum_{lm,i} B_l^m(i, \bar{\epsilon}) O_l^m(\mathbf{J}_i) \tag{2}$$

$$H_{ex} = -\frac{1}{2} \sum_{ij, \alpha\beta} \mathbf{J}_i^\alpha \cdot \mathbf{J}_j^\beta J_{\alpha\beta}(\bar{\epsilon}, i-j) \tag{3}$$

$$H_{Ze} = -\sum_l g_l \mu_B \mathbf{J}_l \cdot \mathbf{H} \tag{4}$$

식(2)는 결정장 효과를 의미하는 해밀토니안으로 격자 내부의  $i$ -번째 원자가 갖는 총 각운동량  $\mathbf{J}$ 에 대한 스티븐스 연산자 (Stevens operator)  $O_l^m(\mathbf{J}_i)$ , 위치  $i$ 와 격자의 변형  $\bar{\epsilon}$ 와

\*Tel: (054) 279-2074, E-mail: bimin@postech.ac.kr

관계가 있는 결정장 변수  $B_l^m(i, \bar{\epsilon})$ 의 곱으로 이루어져 있다. 결정장 효과는 희토류 원자의 국소화된 4f 전자들이 주변에 있는 이온들에게 느끼는 포텐셜 에너지를 나타내며, 이는 다음의 식으로 표현된다[4].

$$H_{cf}(\mathbf{r}) = \int \frac{e\rho(\mathbf{R})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} d\mathbf{R} = \sum_{lm} A_l^m r^l Y_{lm}(\hat{r}), \quad (5)$$

여기서  $A_l^m = (-1)^m \frac{4\pi}{2l+1} \int \frac{e\rho(\mathbf{R})}{R^{l+1}} Y_{l-m}(\hat{\mathbf{R}}) d\mathbf{R}$  이고,  $Y_{lm}$ 은 구면조화(spherical harmonic) 함수이며,  $\mathbf{r}$ 과  $\mathbf{R}$ 은 각각 4f 전자와 주변에 있는 이온들의 위치 벡터들이다. 4f 전자의 경우 3d 전자와는 다르게 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit interaction) 효과가 강하여 결정장 에너지를 전체 각운동량  $\mathbf{J}$ 를 이용하여 표현하는 것이 유용하다. 따라서, 식(5)는 위그너-에카르트 정리(Wigner-Eckart theorem)를 이용하여 다음의 식으로 교체할 수 있다.

$$H_{cf} = \sum_i \sum_{lm} A_l^m \alpha_l(r^l) \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{1/2} \tilde{O}_{lm}(\mathbf{J}_i), \quad (6)$$

여기서,  $\tilde{O}_{lm}$ 는 구면조화 함수에  $(4\pi/2l+1)^{1/2}$ 를 곱한 식과 동치 관계에 있는 기약텐서(irreducible tensor) 연산자인 라카 연산자(Racah Operator)이며,  $\alpha_l$ 는 스티븐스 인자(Stevens factor)로서 4f 전자의  $L$ ,  $S$  및  $J$ 의 값에만 의존하고,  $m$  값에는 무관하다. 통상적으로  $l$ 이 2, 4, 6 일 때의 경우,  $\alpha_l$ 의 값을  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 로 표현한다. 또한 결정장 에너지는 라카 연산자가 아닌 스티븐스 연산자를 이용하여 전개할 수 있는데, 스티븐스 연산자와 라카 연산자와의 관계식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} O_{l0} &= \tilde{O}_{l0} \\ O_{lm}^c &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\tilde{O}_{l-m} + (-1)^m \tilde{O}_{lm}] \\ O_{lm}^s &= \frac{i}{\sqrt{2}}[\tilde{O}_{l-m} - (-1)^m \tilde{O}_{lm}] \end{aligned} \quad (7)$$

**Table I.** Examples of Racah and Stevens operators.

$(X \equiv J(J+1), J_{\pm} \equiv J_x \pm iJ_y)$	
$\tilde{O}_{0,0} = 1$	$O_2^0 = 3J_z^2 - X$
$\tilde{O}_{1,0} = J_z$	$O_2^1 = \frac{1}{2}(J_z J_x + J_x J_z)$
$\tilde{O}_{1,\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} J_{\pm}^{\pm}$	$O_2^2 = \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)$
$\tilde{O}_{2,0} = \frac{1}{2}(3J_z^2 - X)$	$O_2^{-1} = \frac{1}{2}(J_z J_y + J_y J_z)$
$\tilde{O}_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8}}(J_z J_{\pm} + J_{\pm} J_z)$	$O_2^{-1} = \frac{1}{2i}(J_+^2 - J_-^2)$
$\tilde{O}_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{3}{8}} J_{\pm}^{\pm 2}$	

여기서, 스티븐스 연산자는  $m$ 이 양수이거나 0 일 경우는  $O_{lm}^c$ , 음수일 경우는  $O_{lm}^s$ 에 비례하게 된다. 라카 연산자와 스티븐스 연산자의 간단한 예는 Table I에서 보여주고 있다 [4,9]. 식(6)와 (7)의 결과를 이용하면 결정장 효과는 결국 식 (2)와 같이 표현된다.

식(3)은 각각  $i$ 번째와  $j$ 번째 위치에 존재하는 두 희토류 이온 간의 교환 상호작용(bilinear exchange interaction)  $\mathbf{J}_i \bar{\mathbf{J}}(ij) \mathbf{J}_j$ 을 나타낸다. 이 때  $\bar{\mathbf{J}}(ij)$ 는 상호작용 텐서로서 식(2)의 결정장 변수  $B_l^m(i, \bar{\epsilon})$ 와 함께 결정 내부 원자의 위치에 의존하는 양이다. 위치에 의존하는 특성은 자기탄성 상호작용(magnetoelastic interaction)의 출발점이다[2].

표준 이론의 자기변형 효과를 찾기 위해 결정장 해밀토니안과 교환 상호작용 해밀토니안을 다음과 같이 격자 변형 텐서 성분  $\bar{\epsilon}$ 에 대해 테일러 전개 한다.

$$\begin{aligned} H_{cf} &= \sum_{lm,i} B_l^m(i, \bar{\epsilon}) O_l^m(\mathbf{J}_i) \approx \sum_{lm,i} B_l^m(i, \bar{\epsilon} = 0) O_l^m(\mathbf{J}_i) \\ &+ \sum_{lm,i} \epsilon^{\alpha} \left[ \frac{\partial B_l^m(i, \bar{\epsilon})}{\partial \epsilon^{\alpha}} \right]_{\bar{\epsilon}=0} O_l^m(\mathbf{J}_i) + \dots \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} H_{ex} &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{J}_i \bar{\mathbf{J}}(ij, \bar{\epsilon}) \mathbf{J}_j \approx -\frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{J}_i \bar{\mathbf{J}}(ij, \bar{\epsilon} = 0) \mathbf{J}_j \\ &- \frac{1}{2} \sum_{ij} \epsilon^{\alpha} \mathbf{J}_i \left[ \frac{\partial \bar{\mathbf{J}}(ij, \bar{\epsilon})}{\partial \epsilon^{\alpha}} \right]_{\bar{\epsilon}=0} \mathbf{J}_j + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

자성 자유에너지(magnetic free energy)와 해밀토니안의 관계는 다음과 같다.

$$F_m = -k_B T \ln [Tr(e^{-H/k_B T})] \quad (10)$$

격자 변형은 자성 자유에너지로 구할 수 있다[10, 11].

$$\epsilon_m^{\mu} (T, \mathbf{H}) = - \sum_V s^{\mu\nu} \frac{\partial F_m}{\partial \epsilon^{\nu}} \quad (11)$$

(8), (9)의 해밀토니안을 (10)에 대입한 후 (11)의 식을 계산하여 정리하면 다음과 같이 결정장 효과에 의한 자기변형인 결정장 변형 (13)과, 교환 상호작용에 의한 자기변형인 교환 변형 (14)을 구할 수 있다.

$$\epsilon_m^{\alpha} = \epsilon_{cf}^{\alpha} + \epsilon_{ex}^{\alpha} \quad (12)$$

$$\epsilon_{cf}^{\alpha} = -\frac{1}{V} \sum_{\beta,i} s^{\alpha\beta} \left[ \frac{\partial B_l^m(i, \bar{\epsilon})}{\partial \epsilon^{\alpha}} \right]_{\bar{\epsilon}=0} \langle O_l^m(\mathbf{J}_i) \rangle_{T, \mathbf{H}} \quad (13)$$

$$\epsilon_{ex}^{\alpha} = +\frac{1}{2V} \sum_{\beta,ij} s^{\alpha\beta} \langle \mathbf{J}_i \left[ \frac{\partial \bar{\mathbf{J}}(ij, \bar{\epsilon})}{\partial \epsilon^{\beta}} \right]_{\bar{\epsilon}=0} \mathbf{J}_j \rangle_{T, \mathbf{H}} \quad (14)$$

위 식(13), (14)는 평균장 이론(mean field theory)를 이용하여 계산할 수 있고, 따라서 모든 온도와 자기장 조건에서 자

기변형 이론 예상치를 구할 수 있다[1, 12]. 위 계산 결과와 실제 실험치가 잘 일치하는 원소는 Dy, Ho, NdCu<sub>2</sub> 등으로 알려져 있다[1].

### III. 결정장 변형(Crystal-field striction)에 의한 자기변형의 물리적 이해

위에서 살펴본 이론들의 물리적인 의미를 개념적인 모델로 알아보자. Fig. 1은 결정장 이론이 적용되는 모델을 보여준다. 아래 위로 위치한 두 개의 과란색으로 표시된 양전하가 쿨롱의 법칙에 따라 결정장을 생성한다. 높은 온도에서 4f 전자들이 바닥 상태의 결정장 갈라짐  $\Delta_c$ 보다 큰 에너지를 갖는 경우 Fig. 1a와 같이 오비탈 모양이 구대칭(spherical symmetric)이 되어 격자 변형은 일어나지 않는다. 온도가 낮아져서 4f 전자들이 결정장 갈라짐  $\Delta_c$ 보다 낮은 에너지를 갖게 되면, 낮은 결정장 상태에 전자들이 채워지면서 오비탈의 구대칭이 깨진다. 그 결과 오비탈의 모양은 Fig. 1b와 같이 위 아래에 위치한 양전하가 유도하는 대로 시가(cigar)형 타원 모양을 갖는다. 이 때 위 아래로 길쭉해서 양전하와 가까워진 오비탈이 양이온을 당기면서 식 (10)이 의미하는 결정장 효과에 의한 자기변형이 나타난다. Fig. 1b의 양전하에 표시된 화살표가 자기변형의 방향을 의미한다.

닐 온도  $T_N$  이하 반강자성 상태에서 4f 전하의 오비탈 모양은 스티븐스 인자(Stevens factor)  $\alpha_j, \beta_j, \gamma_j$ 에 의해 결정되는 자기 이방성(magnetic anisotropy)과 밀접하게 관련되어 있다[13]. Fig. 1c에서 나타난 오비탈 모양과 자성 폴립축(magnetic easy axis)의 방향은 스티븐스 인자  $\alpha_j$ 가 음수인 경우이다. Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>가 이에 해당한다. 반강자성으로 정렬된 4f 전자들의 자성 모멘트는 Fig. 1c에서 화살표와 같이 질서를 이룬다. Fig. 1b에서 양전하와 상호작용으로 나타난 시가(cigar)형 타원 오비탈이 자성 모멘트의 정렬과 함께 더욱 크게 변형되어 자기변형이 증가한다. 만일 이 상황에서 강한 외부 자기장을 자성 폴립축에 수직으로 걸어주면 자성 모멘트는 수직으로 정렬하게 되고, 스핀궤도 상호작용에 의하여 오비탈 모양이 시가형에서 팬케이크(pancake)형으로 바뀌게 되어 자기변형이 거꾸로 일어나기도 한다.

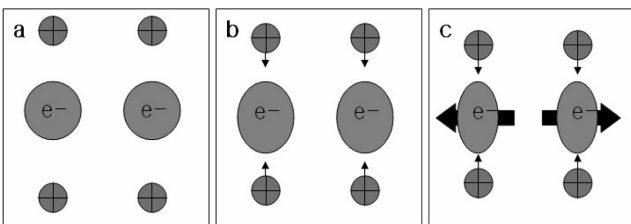


Fig. 1. Magnetostriction by the crystal-field effect[1].

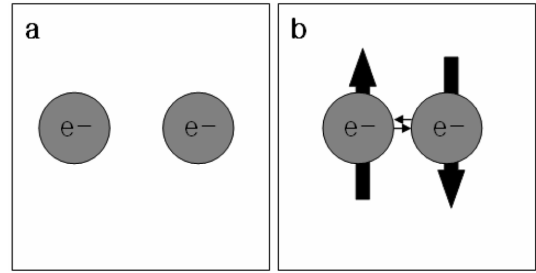


Fig. 2. Exchange striction[1].

### IV. 교환 변형(Exchange Striction)에 의한 자기변형의 물리적 이해

위에서 다룬 결정장 효과를 무시할 경우 교환 변형으로 자기변형을 설명할 수 있다. 궤도 각운동량(orbital momentum)이 0일 때 ( $L=0$ ), 4f 전하는 Fig. 2a와 같이 구대칭(spherical symmetric)을 이룬다.  $L=0$ 인 희토류 이온은 Gd<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup> 등이다. 이러한 경우 자기변형은 결정장에 의한 것이 아니라 전적으로 교환 변형에 의한 것이다. 교환 상호작용작용은 이온 간 거리에 의존하기 때문에, 닐 온도 이하에서 자성 모멘트가 반강자성으로 정렬하면 두 이온은 Fig. 2b와 같이 거리의 변화에 따라 에너지를 낮추게 된다. 이러한 이온의 움직임이 자기변형을 유발한다. 따라서 교환 변형의 경우 결정장 변형과는 달리 평균 자성모멘트가 존재하는 닐 온도  $T_N$  이하에서만 일어난다. 하지만 외부 자기장의 효과는 결정장 변형의 경우와 유사하다.

### V. 요약

외부 온도나 자기장이 변하면 자성 물체는 물질 내부의 자성 모멘트가 적절히 반응하면서 자기변형이 나타난다. Dy와 같은 희토류 반강자성 금속과 금속화합물의 자기변형은 결정장 변형과 교환 변형을 포함하는 자기변형 표준이론으로 잘 설명되며, 이 해설논문에서는 자기변형 표준이론에 대하여 소개 하였다.

### 감사의 글

본 연구는 포항공대 스핀물성 사업단을 통한 과학재단 지원에 의한 것이며 이에 감사 드립니다.

### 참고문헌

[1] M. Doerr, M. Rotter, and A. Lindbaum, *Advances in Physics*, **54**, 1 (2005).  
 [2] P. Morin and D. Schmitt, in *Ferromagnetic Materials*, Vol. 5,

- edited by K. H. J. Buschow and E. P. Wohlfarth (Elsevier, Amsterdam, 1990), p. 8.
- [3] A. E. Clark, B. F. DeSavage, and R. Bozorth, *Phys. Rev.*, **138**(1A), A216 (1965).
- [4] J. Jensen and A. R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism* (Clarendon Press, Oxford, 1991).
- [5] F. J. Darnell, *Phys. Rev.*, **132**(1), 128 (1963).
- [6] F. J. Darnell, *Phys. Rev.*, **130**(5), 1825 (1963).
- [7] S. A. Nikitin, A. M. Tishin, and P. I. Leonitev, *J. Magn. Magn. Mat.*, **92**, 405 (1991).
- [8] M. Rosen and H. Klimker, *Phys. Rev. B*, **1**(9), 3748 (1970).
- [9] P. Lindgård and O. Danielsen, *J. Phys. C: State Phys.*, **7**, 1523 (1974).
- [10] T. H. K. Barron, J. G. Collins, and G. K. White, *Adv. Phys.*, **29**, 609 (1980).
- [11] R. E. Taylor, in *Thermal Expansion of Solids*, Vol. I-4, edited by C.Y. Ho and R.E. Taylor (CINDAS Data Series on Material Properties, ASM International, Materials Park, OH, 1998).
- [12] E. Callen and H. B. Callen, *Phys. Rev.*, **139**(2A), A455 (1965).
- [13] M. T. Hutchings, in *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 16, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1964), p. 227.

## Magnetostriction in Antiferromagnetic Systems

C. G. Kim, Beomhyun Kim, and B. I. Min\*

*Department of Physics, Pohang university of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea*

(Received 28 July 2008, in final form 28 July 2008)

The phenomenon of magnetostriction occurs in magnetic systems when the temperature is changed or the external magnetic field is applied. It is known that the magnetostriction observed in rare-earth elements and compounds is well described by the crystal-field striction and the exchange striction. In this review paper, we discuss the standard theory for the magnetostriction which includes the crystal-field and the exchange interaction.

**Keywords** : magnetostriction, rare-earth antiferromagnetic system, standard theory for the magnetostriction, crystal-field striction, exchange striction