

초거대 자기저항 $La_{1-x}X_xMnO_3$ 화합물에서의 이중 교환 상호작용

유운중 · 이재동 · 민병일

경북 포항시 포항공대 물리학과

(1996년 12월 6일 받음)

이중 교환작용은 전도전자와 자성을 가진 이온들의 상호작용에 의해 강자성이 나타나는 현상이다. 이중 교환작용의 가장 중요한 특성은 전도도와 자성이 직접적인 관계를 가진다는 것이다. 이것은 최근 산화 망간 계열의 화합물에서 관측되는 초거대 자기저항(CMR; colossal magnetoresistance)과 관련하여 많은 관심을 모으고 있다. 이 논문에서 우리는 이중교환이 무엇인지를 설명하고 이에 관한 고전적인 논의들을 정리하였다.

I. 서 론

자성현상이 인류에 알려진 것은 고대이지만 그 원인이 밝혀지고 연구된 것은 양자이론이 확립되고 난 이후인 1930년대부터이다. 자성(강자성, 반강자성, 준강자성)을 일으키는 원인은 전자들의 교환상호작용이다. 즉 전자들은 파울리의 배타원리에 의해 서로 같은 방향의 스핀을, 혹은 다른 방향의 스핀을 가지려는 경향을 가지고 있다. 자성을 설명하는 가장 기본적인 모델은 하이젠베르크 모델이고 다음의 해밀토니안으로 나타내진다.

$$H_{ex} = -\sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1)$$

위 식에서 \vec{S}_i 와 \vec{S}_j 는 두 전자의 스핀을 나타내고 J 는 교환상호작용 계수로 교환상호작용의 크기를 나타낸다. J 가 양의 값을 가지면 강자성을, 음의 값을 가지면 반강자성을 나타낸다. 어떤 물질에 대해 이 값을 정확히 계산한다는 것은 거의 불가능하다. 그러나 일반적으로 J 는 원자 내에서는 양의 값을, 분자상태에서의 원자간에는 음의 값을 갖는 것으로 알려져 있다. 그런데 자연에는 다양한 강자성 물질이 존재한다. 그러므로 이 모델이 그대로 적용될 수 없다는 것은 쉽게 알 수 있다.

이 문제를 해결하기 위해 교환상호작용 계수(J)가 어떤 특정 거리에서는 부호가 바뀔 것이라는 임의적인 가설이 널리 유행하였다. 1951년 Zener는 경험적인 근거로 이 가설을 반박하고 금속에서 이온의 d전자(혹은 f전자)와 전도전자간의 상호작용이 강자성을 일으킬 것이라는 가설을 세웠다[1]. 이것을 s-d 상호작용 모델(s-d correlation model)이라고 한다.

Zener는 이 가설을 페로프스카이트(Perovskite) 구

조를 가진 $La_{1-x}X_xMnO_3$ (LXMO) 화합물에 적용시켰다[2]. 여기서 X는 Ca, Ba, Sr, Pb 등 2족 원소들이다. 이 물질은, 산소가 음의 2가이온이 되려는 경향이 매우 강하므로 $La_{1-x}^{3+}X_x^{2+}Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3^{2-}$ 으로 생각할 수 있다. 즉 La와 X의 양을 바꿈으로써 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 의 비율을 임의로 조절할 수 있는 것이다. 이 화합물은 1950년 Jonker와 Van Santen[3]에 의해 연구되었다. 이 화합물은 x 가 0이거나 1인 경우 반강자성의 절연체인데 x 가 $0.2 < x < 0.4$ 에서는 강자성과 함께 높은 전기전도도가 나타난다. Zener는 이 전도성이 Mn^{3+} 전자의 Mn^{4+} 로의 전이에 의한 것이라는 가설을 세웠다. 그런데 훈트의 제1법칙에 의해 망간의 d전자들의 스핀은 같은 방향을 가지기 때문에 두 망간 이온의 스핀의 방향이 같을 때에만 전자의 전이가 일어날 수 있다. 그래서 전자의 이동을 가능하게 하기 위해서 망간의 d전자들이 같은 방향을 향하려고 하고, 이것이 강자성을 일으키는 것이다. 이처럼 전도전자를 매개로 하는, 강한 훈트 상호작용에 의한 이온들간의 상호작용을 이중 교환상호작용(double exchange interaction)이라고 한다.

II. LXMO 화합물에 관한 실험들

이중 교환상호작용의 대표적인 예이자 거의 유일한 대상은 LXMO 화합물이다. LXMO에 대한 첫 연구는 1950년 Jonker와 Van Santen[3]에 의해 이루어졌고 55년에는 Wollan과 Koehler[4]에 의해 더욱 상세한 실험이 있었다. 70년 Searle와 Wang[5]에 의해 처음으로 자기저항이 측정되었으며, 92년 이후 매우 큰 자기저항이 확인되고 이것이 공업적으로 중요해지면서 많은 실험들이 이루어졌다[6~10].

LXMO 화합물은 Fig. 1과 같은 구조를 하고 있다. 중

심에는 La 혹은 Ca, Ba, Sr, Pb 등 큰 원자가 자리잡고 있고 각 꼭지점에는 망간이 있고 모서리에는 산소가 자리하고 있다. 그래서 두 이웃 망간 사이에는 항상 산소가 있다.

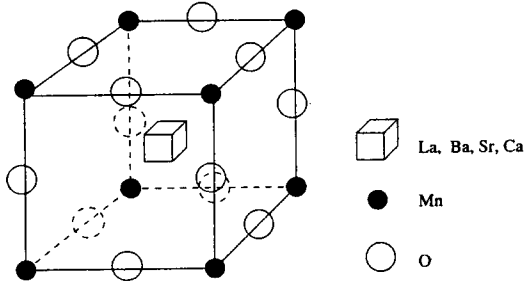


Fig. 1. Crystal structure of LXMO(perovskite structure).

Fig. 2는 Jonker와 Van Santen[3]에 의해 측정된 전기전도도의 변화이며, Fig. 3는 Jonker와 Van Santen[3], 그리고 Wollan과 Koehler[4]에 의해 측정된 x 에 따른 LXMO 화합물의 자기적 특성이다. $0.2 < x < 0.4$ 에서 큰 전기전도도와 강자성이 함께 나타남을 볼 수 있다.

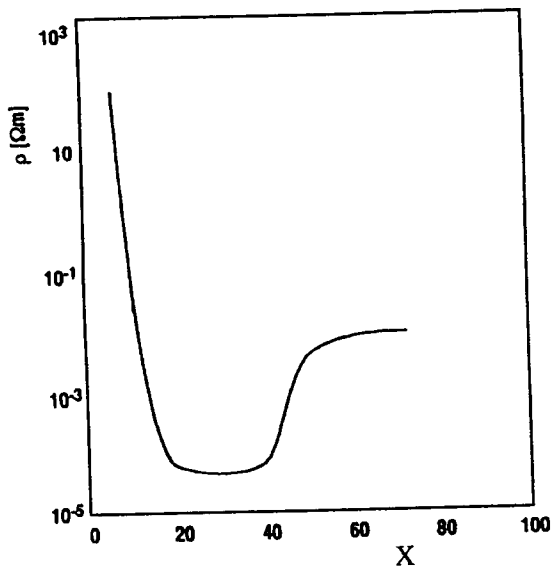
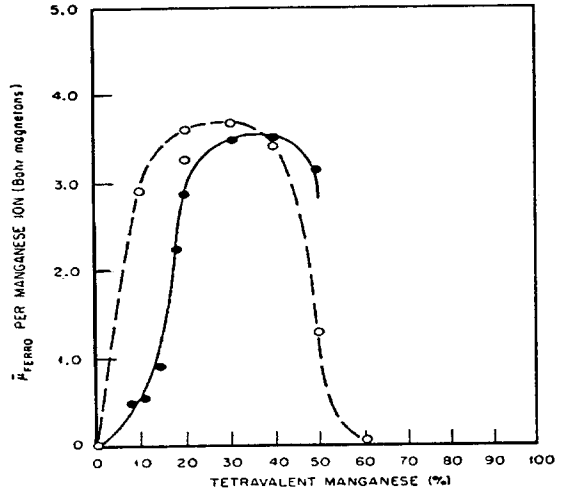
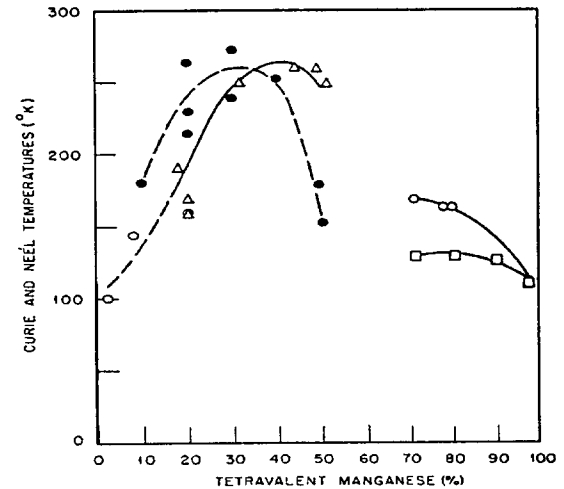


Fig. 2. Electrical conductivity for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with varying hole concentration x . Experimental results from Jonker, and Van Santen[3]. Redrawn from[6].



(a)



(b)

Fig. 3. Magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with varying x . (a) Saturated Ferromagnetism. Open circles are from Jonker, and Van Santen[3] and solid circles from Wollan and Koehler[4]. Redrawn from[4]. (b) Curie and Néel temperature. Solid circles and triangles denote Curie temperatures, and open circles and squares Néel temperatures. Solid circles are from Jonker and Van Santen[3], and others from Wollan and Koehler[4]. Redrawn from[4].

이 구간에서의 전도도는 x 가 0일 때보다 백만배 이상 큰 값이다. 그리고 x 가 0인 때에도 에너지 틈으로 예상되는

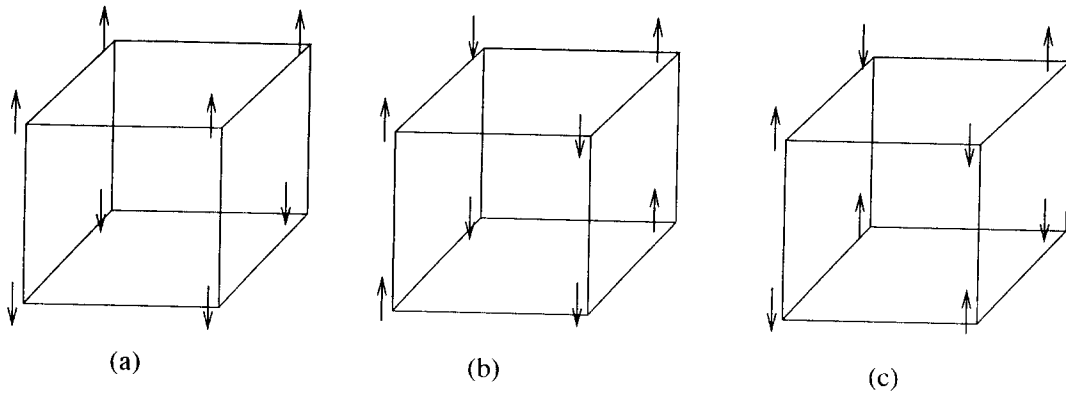


Fig. 4. Various antiferromagnetic spin structures : (a) layer antiferromagnetism (b) chain antiferromagnetism (c) point antiferromagnetism.

전도도보다 큰 전도도가 나타난다고 한다. 이것은 산소의 과잉이나 부족 때문인 것으로 생각된다. 그 자세한 논의는 참고문헌([12])을 참고할 수 있다. 다른 구간에서는 반강자성이 나타난다. 그런데 특이한 것은 다양한 형태의 반강자성이 나타난다는 것이다. $x=0$ 에서는 면 반강자성(layer antiferromagnetism), $x=1$ 에서는 점 반강자성(point antiferromagnetism), x 가 0.5에서 1 사이에서는 선 반강자성(chain antiferromagnetism)과 그의 복잡한 반강자성이 관찰된다[4]. 그 모양은 Fig. 4에 있다. LXMO 화합물의 구조는 x 에 따라, 그리고 온도에 따라 변하는데 완벽한 정육면체인 경우는 드물다. 대체로 x 가 0인 때에는 사각기둥, 강자성 구간과 x 가 1 근처에서는 정육면체 구조에 가깝다고 할 수 있다[4].

Fig. 5는 강자성 구간에서의 온도에 따른 자성의 변화이다. 일반적인 강자성물질(하이젠베르크 모델에 의한 큐리-바이스 자화)과 비교해보면 T_c (큐리온도) 부근에서 강자성이 급격하게 줄어들음을 볼 수 있다. Fig. 6은 x 에 따른 온도와 저항의 관계이다. x 가 1/3인 부근에서 저항이 작음을 알 수 있다. 그리고 강자성 구간에서는 온도가 커짐에 따라 특히 T_c 바로 아래에서 저항이 갑자기 높아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 다음에 설명하겠지만, 자성이 줄어든 때문이라고 추측할 수 있다. 위의 그림을 바탕으로 LXMO의 자성 및 전도도의 상태변화를 Fig. 7와 같이 나타낼 수 있다. 여기서 금속과 절연체의 구별은 전도도의 크기에 의한 것이라기 보다는 온도에 따른 저항 곡선의 기울기에 의해 결정된 것이다.

LXMO 화합물의 가장 중요한 특징은 자기저항(MR ; magnetoresistance)이다. 자기저항은 금속에 자기장을 걸어 주었을 때 전기전도도가 달라지는 정도이다. 자기저

항은 자기장에 의한 저항 변화와 자기장이 없을 때의 저항의 비로 나타낸다. 즉,

$$MR = \frac{\Delta R(H)}{R(0)} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \quad (2)$$

최근에는 매우 큰 자기저항이 발견되면서 자기저항을 $[R(H) - R(0)]/R(H)$ 로 나타내기도 한다.

보통의 금속들은 +1% 정도의 자기저항을 가진다. 즉 자기장을 걸어주면 저항이 약간 커진다. 이것은 전자들이

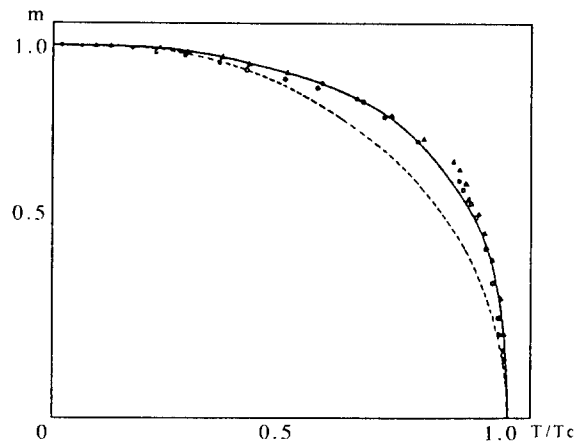


Fig. 5. Magnetism of $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ vs. temperature. Data from Leung *et al.*, [11]. Circles are for $x=0.38$ and triangles for $x=0.31$. Solid and dotted line correspond to the results by Kubo and Ohata(Eq. (41)) and the mean field results for the Heisenberg model, respectively. Redrawn from[18].

로렌즈 힘을 받아 진행방향이 교란되어 불필요한 충돌이 발생하기 때문이다. 거대 자기저항(GMR ; giant magnetoresistance)은 일반적으로 자기저항이 -10 % 이하인 경우를 가리킨다. 즉 자기저항이 크고 동시에 음의 값을 가지는 현상이다. 그러나 거대 자기저항은 단순히 자기저항이 크다는 의미뿐만 아니라, 자기저항이 단순히 전자의 진로의 변형 때문이 아니라 고체내의 자기적 구조의 변형 때문에 생긴다는 의미를 지닌다[13]. 현재 거대 자기저항을 나타내는 물질은 세 가지 종류가 알려져 있

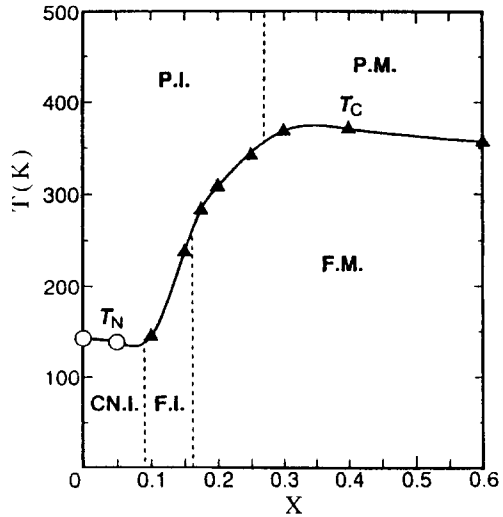
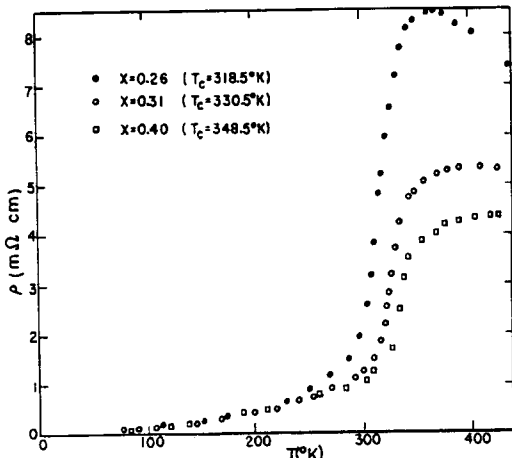


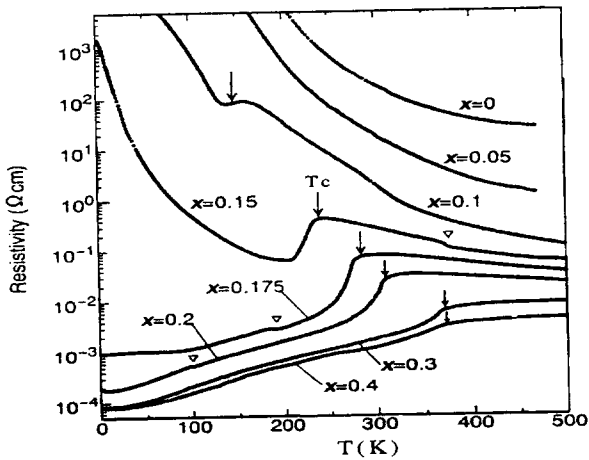
Fig. 7. Magnetic and electronic phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Circles and triangles represent Curie and Néel temperatures, respectively. PI denotes paramagnetic insulator, PM paramagnetic metal, FM ferromagnetic metal, FI ferromagnetic insulator, and CNI canted insulator. Results from Urushibara *et al.* [10].

다. 여러층 구조(multilayer), 난알 구조(granular), 그리고 LXMO 화합물이 그것이다. 앞의 두 경우는, 그 원인이 층 경계와 난알 경계에서의 전자의 충돌 확률이 자성에 관련되어있기 때문인 것으로 알려져있지만, LXMO의 경우에는 다른 원인에 의한 것으로 생각된다. LXMO 화합물이 다른 두 경우와 다른 특징은 자기저항이 매우 크고 방향성이 없다는 것과 포화 전기전도도를 얻기 위해서는 매우 큰 자기장이 필요하다는 것이다.

LXMO 화합물의 경우에는 거대 자기저항보다 훨씬 더 큰 자기저항이 측정되기 때문에 특별히 초거대 자기저항(CMR ; colossal magnetoresistance)이라고 부른다. Fig. 8은 Searle과 Wang[5]에 의해서, 그리고 Helmholt[6] 등에 의해서 측정된 자기저항이다. 앞의 것은 약 20 %의, 뒤의 것은 약 60 %의 자기저항을 나타내고 있다. 자기저항이 최대가 되는 지점은 T_c 바로 앞이다. 전기전도도가 자성의 직접적인 영향을 받는다고 생각하면, T_c 부근은 외부 자기장이 자성에 가장 큰 영향을 줄 수 있는 곳이므로 이것이 잘 설명된다. 또 자기저항의 포화를 얻기 위해서는 6T 이상의 큰 자기장이 필요하다는 것을 볼 수 있다. Fig. 9는 자성과 전기전도도가 매우 밀접한 관계가 있음을 보여주는 실험 결과이다.

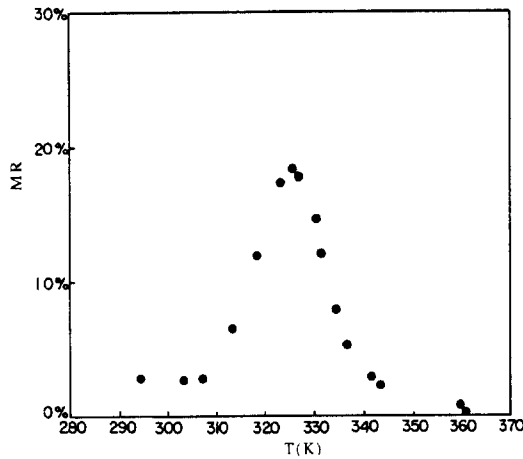


(a)

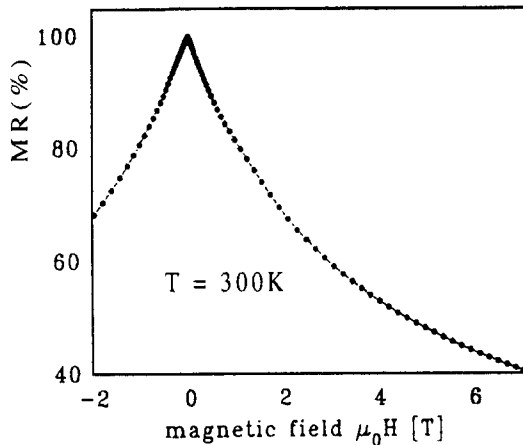


(b)

Fig. 6. Resistivity of LXMO vs. temperature. (a) Data for $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ from Searle and Wang[5]. (b) Data for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ from Urushibara *et al.* [10].



(a)



(b)

Fig. 8. Magnetoresistance of LXMO compounds. (a) $\text{La}_{0.69}\text{Pb}_{0.31}\text{MnO}_3$ in magnetic field of 10 kOe. Data from Searle and Wang [5]. (b) $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ at 300K. Data from Helmolt *et al.* [6].

Ⅲ. 이론적 고찰

3.1 이중 교환 상호작용

Zener는 LXMO 화합물이 $0.2 < x < 0.4$ 에서 전기전도도와 강자성이 함께 나타나는 것을 설명하기 위해서 다음의 가정들을 세웠다[2]: 1) LXMO의 전기전도도는 Mn^{3+} 의 전자가 Mn^{4+} 로 전이함으로써 생긴다. 2) 전도전자는 전이중 스핀의 방향을 바꾸지 않는다. 3) 망간 내

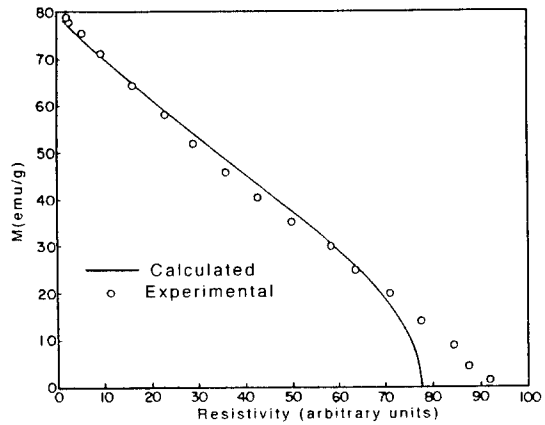


Fig. 9. Magnetization vs. resistivity for $\text{La}_{0.69}\text{Pb}_{0.31}\text{MnO}_3$ from Leung *et al.* [11]. Calculated values are from Eq. (49) by Searle and Wang. Redrawn from [5].

에서 d 전자들의 스핀은 강한 혼트결합 때문에 같은 방향을 가진다.

위의 가정들은 이중 교환작용의 본질에 관한 가정들이며 그 후의 논의들에서도 유지된다. 자성을 일으키는 것은 망간의 d전자들이다. Mn^{3+} 는 4개의 d전자들, Mn^{4+} 는 3개의 d전자들을 갖는다. 그리고 세 개의 d전자들은 t_{2g} 오비탈에 존재하고 나머지 전자들은 e_g 오비탈에 존재한다. 전도전자로 기능하는 것은 Mn^{3+} 의 e_g 전자들이고 나머지 전자들은 이온전자로 기능한다. 위의 가정들을 받아들인다면, 전자의 전이는 망간 원자들의 스핀의 방향이 같은 경우에만 일어날 수 있으므로, 전자의 전이를 통하여 전체 에너지를 낮추기 위해서 망간 원자들은 같은 스핀 방향을 유지하려고 할 것이다. 이것이 강자성을 일으키는 근원이다. 그 상황은 Fig. 10의 (a)와 같다.

그런데 망간들은 항상 산소에 의해 떨어져 있으므로 전자의 전이는 산소를 통해서 혹은 산소를 지나서 일어날 수밖에 없다. 이것은 초교환작용(superexchange)을 상기시킨다. 실제로 x 가 0인 경우와 1인 경우의 반강자성은 초교환작용에 의한 것이라고 생각된다. 이중 교환작용이 초교환작용과 근본적으로 다른 것은 바닥상태에서 에너지의 겹침(degeneracy)을 가진다는 것이다. 초교환작용의 경우 바닥상태에서는 전이가 불가능하고, 들뜬 상태가 되어 산소의 p전자가 이웃의 자성을 가진 이온으로 전이할 때에만 상호작용이 생긴다[14]. 그래서 전도성에 제약을 받고 절연체이다. 그리고 이중 교환작용은 강자성을 이루려는 경향이지만 초교환작용은 반강자성을 이루려는 경향이 있다.

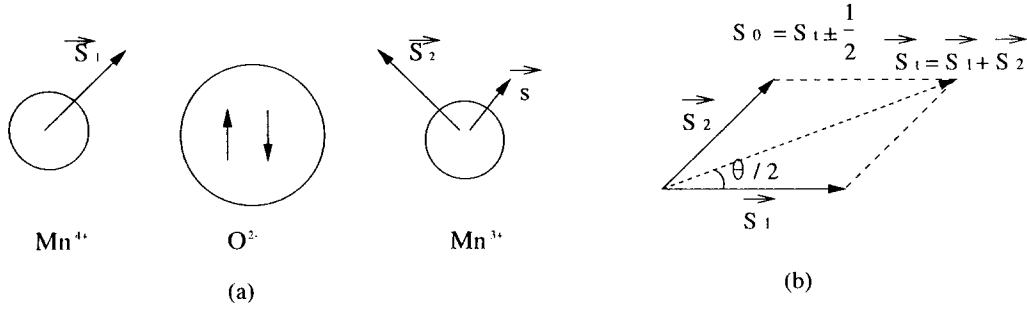


Fig. 10. Schematic representation of the double exchange interaction.

이중 교환작용은 다음의 콘도 살창 모델 (Kondo lattice model)로 표현할 수 있다[15].

$$H = -\sum_{\langle ij \rangle} b_{ij} c_i^+ c_j - J_H \sum_i \vec{\sigma}_i \cdot \vec{S} \quad (3)$$

위의 해밀토니안은 바니어 표현법 (Wannier representation)으로 표현한 것으로, i 와 j 는 각 망간 이온을 나타낸다. $\langle ij \rangle$ 는 이웃하는 이온들간의 관계만을 고려하라는 뜻이다. c_i^+ 는 i 이온에 전자를 하나 만들라는 생성연산자이고, c_j 는 j 이온에 전자를 하나 없애라는 소멸연산자이다. 즉 첫째항은 j 이온에서 i 이온으로의 전자의 이동을 나타내고 있다. 두 번째 항은 전도전자와 이온전자간의 훈트 결합을 표현하고 있으며 J_H 는 훈트 결합 상수이다.

이중 교환작용의 경우 Zener의 가정에 의하여 $J_H \gg |b|$ 이다. $J_H \ll |b|$ 인 경우에는 RKKY 상호작용이 나타난다. RKKY 상호작용은 이중 교환작용의 반대쪽 극이라고 할 수 있다. RKKY 상호작용은 희토류 금속에 주로 나타나는데, 전도전자의 스핀이 이온의 스핀에 의해 극성화되어 그 이온의 스핀의 영향을 다른 이온에 전해줌으로써 자성을 일으키는 현상이다. 이 경우에는 전도전자의 이동, 즉 전도성이 이온의 자성에 크게 영향을 받지 않는다.

이중 교환작용에 관한 정량적인 분석은 Anderson과 Hasegawa에 의해 이루어졌다[16]. Fig. 10에서 망간의 훈트 결합상수를 J_H 라고 하고 첫 번째 망간 원자의 스핀, \vec{S}_1 의 두 고유 방향을 α 와 β 라고 하면 이 두 상태의 에너지는 다음의 고유에너지를 가진다.

$$\begin{aligned} E(d_1\alpha) &= -JS \\ E(d_1\beta) &= J(S+1) \end{aligned} \quad (4)$$

위에서 S 는 \vec{S}_1 과 \vec{S}_2 의 크기이다. 같은 방법을 두 번째 망간 원자에 적용하여, \vec{S}_2 의 두 고유 방향을 α' 와 β' 이라고 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} E(d_2\alpha') &= -JS \\ E(d_2\beta') &= J(S+1) \end{aligned} \quad (5)$$

\vec{S}_1 과 \vec{S}_2 의 사이각을 θ 라고 하면, α , β 와 α' , β' 사이에는 다음의 관계가 성립한다.

$$\begin{aligned} \alpha &= \cos(\theta/2)\alpha' + \sin(\theta/2)\beta' \\ \beta &= -\sin(\theta/2)\alpha' + \cos(\theta/2)\beta' \end{aligned} \quad (6)$$

그리고 전자의 전이확률의 최대값(두 스핀의 방향이 완전히 같은 경우)을 b 라고 최소값(두 스핀의 방향이 완전히 반대인 경우)을 0이라고 하면,

$$\begin{aligned} \langle d_1\alpha | H | d_2\alpha \rangle &= b \\ \langle d_1\alpha | H | d_2\beta \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

이다. 이것을 정리하면 다음의 해밀토니안으로 나타낼 수 있다.

$$H = \begin{matrix} & d_1\alpha & d_1\beta & d_2\alpha' & d_2\beta' \\ \begin{matrix} d_1\alpha \\ d_1\beta \\ d_2\alpha' \\ d_2\beta' \end{matrix} & \begin{bmatrix} -JS & 0 & b \cos(\theta/2) & b \sin(\theta/2) \\ 0 & J(S+1) & -b \sin(\theta/2) & b \cos(\theta/2) \\ b \cos(\theta/2) & -b \sin(\theta/2) & -JS & 0 \\ b \sin(\theta/2) & b \cos(\theta/2) & 0 & J(S+1) \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (8)$$

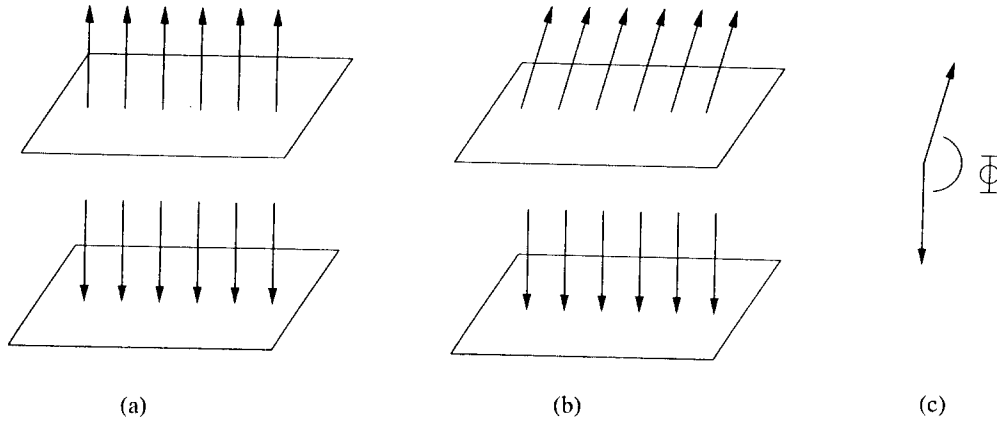


Fig. 11. Magnetic structure of LXMO (a) Case for $x=0$ (b) Case for $0 < x \ll 1$ (c) Angle between neighboring planes.

이것을 $|H-E|=0$ 라는 고유 방정식에 넣어 풀면 가능한 에너지 준위가 구해진다.

$$E = \frac{1}{2} J \pm \sqrt{J^2 \left(S + \frac{1}{2}\right)^2 + b^2 \pm 2 J b \left(S + \frac{1}{2}\right) \cos(\theta/2)} \quad (9)$$

Zener의 세 번째 가정에 의해 $J_H \gg b$ 라고 하면 근호 안의 값이 비교적 크기 때문에 +근은 무시할 수 있다. 그러면 고유에너지는 $E \approx -JS \pm b \cos(\theta/2)$ 로 근사될 수 있다. 결론적으로 전자의 전이확률은, 두 망간 이온의 스핀의 사이각을 θ 라고 한다면, $\cos(\theta/2)$ 에 비례한다는 것이다. 이제 다음의 관계가 유도된다.

$$t_{ij} = b_{ij} \cos(\theta_{ij}/2) \quad (10)$$

여기서 $\cos(\theta_{ij}/2)$ 는 Fig. 10의 (b)에 의해 $|\vec{S}_i + \vec{S}_j|/2S$ 이다. 그런데, 양자적으로 좀더 엄밀하게 계산해보면 다음과 같이 나타내진다[16].

$$\cos(\theta_{ij}/2) = \frac{S_0 + \frac{1}{2}}{2S + 1} \quad (11)$$

3.2 자기적 성질

1960년 De Gennes은 $x=0$ 부근에서 초교환작용과 이중 교환작용이 경쟁을 한다는 가정아래 LXMO 화합물의 성질을 연구하였다[17]. LXMO 화합물은 $x=0$ 에서 Fig. 11의 (a)와 같은 면 반강자성을 나타낸다. 즉 각

층에서는 강자성이 나타나고 층 사이에서는 반강자성이 나타난다. 그런데 $0 < x \ll 1$ 이 되어 층 사이에서 이중 교환작용이 나타나기 시작하면, 이중 교환작용은 1차의 영향을, 초교환작용은 2차의 영향을 끼치기 때문에 기울어진 구조(Fig. 11의 (b))가 될 것이다. 층 내에서의 교환상호작용 계수를 J' ($J' > 0$), 이웃 이온의 개수를 z' , 층 사이의 교환상호작용 계수를 J ($J < 0$), 이웃 이온의 개수를 z 라고 하면, 이온들이 느끼는 교환상호작용에 의한 에너지는,

$$E_{ex} = -Nz'J'S^2 + Nz|J|S^2 \cos \Phi_0 \quad (12)$$

가 된다. 여기서 N 은 단위 부피당 자성을 가진 이온(망간 이온)의 개수이고 S 는 각 이온의 스핀의 크기이고 Φ_0 는 이웃층 간의 사이각이다. 그리고 Zener 전자(전도 전자)의 운동에너지는

$$E_k = -Nx \sum t_{ij} c_i^+ c_j = -Nx \sum t_{ij} e^{ik \cdot (R_j - R_i)} \quad (13)$$

$$= -Nx(z'b' - zb \cos(\Phi_0/2)) \quad (14)$$

이다. $E = E_{ex} + E_k$ 를 최소화 시키는 Φ_0 를 찾아서 그때의 에너지를 구하면 다음과 같다.

$$\cos(\Phi_0/2) = \frac{bx}{4|J|S^2} \quad (15)$$

$$E = N \left[-z'J'S^2 - xz'b' - z|J|S^2 - \frac{zb^2x^2}{8|J|S^2} \right] \quad (16)$$

즉 $0 < x \ll 1$ 에서 반강자성인 각 층들은 기울어진 스핀 구조를 갖는다는 것을 확인할 수 있다. 이것을 유한 온도의 영역으로 일반화시키면 문제는 조금 복잡해진다. 분자장 이론을 도입하면 운동에너지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_k = -Nx \sum t_{ij} c_i^+ c_j = -Nx \sum b_{ij} \cos(\theta_{ij}/2) c_i^+ c_j \quad (17)$$

$$\approx -Nx \sum b_{ij} \langle \cos(\theta_{ij}/2) \rangle c_i^+ c_j \quad (18)$$

$$= -Nx [z \bar{b} \langle \cos(\theta/2) \rangle + z' \bar{b}' \langle \cos(\theta'/2) \rangle] \quad (19)$$

여기서 $\langle \cos(\theta/2) \rangle$ 는 르장드르 함수를 이용하여 계산될 수 있다.

$$\langle \cos(\theta/2) \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l(\cos \theta) \quad (20)$$

$$= -\frac{2}{j_0^2(-i\lambda)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{j_l^2(-i\lambda) P_l(\cos \Phi)}{(2l-1)(2l+3)} \quad (21)$$

위에서 j_l 는 구의 베셀함수(spherical Bessel function)이며 λ 는 평균장이다. 위 식의 유도는 부록에 있다. $\langle \cos(\theta'/2) \rangle$ 에 대해서는, $P_l(1)$ 이 항상 1이므로 다음을 쉽게 유도할 수 있다.

$$\langle \cos(\theta'/2) \rangle = -\frac{2}{j_0^2(-i\lambda)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{j_l^2(-i\lambda)}{(2l-1)(2l+3)} \quad (22)$$

결국 전도전자의 운동에너지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_k = \frac{2Nx}{j_0^2(-i\lambda)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{j_l^2(-i\lambda)}{(2l-1)(2l+3)} [z \bar{b} P_l(\cos \Phi) + z' \bar{b}'] \quad (23)$$

한 이온이 느끼는 평균장을 λ 라고 하면 그 이온의 스핀 방향은 다음의 분포를 이룰 것이다.

$$w(\vec{S}) = \frac{\exp(-\vec{\lambda} \cdot \vec{S}/S)}{\nu} = \frac{\exp(-\lambda \frac{S_z}{S})}{\nu} \quad (24)$$

$$\nu = \int_{-1}^1 du e^{-\lambda u} = \frac{2(\sinh \lambda)}{\lambda} \quad (25)$$

그리고 각 이온의 평균 자성(m)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$m = \frac{1}{\nu} \int_{-1}^1 du u e^{-\lambda u} = -\frac{1}{\lambda} + \coth \lambda \quad (26)$$

여기서 m 은 $\langle S_z \rangle / S$ 로, $-1 \leq m \leq 1$ 이다. 그리고 엔트로피는 다음과 같이 계산된다.

$$S = N \int_{-1}^1 w(u) \ln w(u) du \quad (27)$$

마지막으로 교환상호작용에 의한 항은 다음과 같다.

$$E_{ex} = -Nm^2 S^2 (z' J' + z J \cos \Phi) \quad (28)$$

이제 위의 계산들을 바탕으로 헬름홀츠 자유에너지를 계산하여 그것이 최소가 되는 조건을 찾으면 된다. 여기서 헬름홀츠 자유에너지(F)는, $E_k + E_{ex} - k_B TS$ 로 정의된다. 이것을 Φ 에 대하여 미분한 후 0이 되는 조건을 찾으면,

$$m^2 + \frac{2\xi}{j_0^2(-i\lambda)} \sum_l \frac{j_l^2(-i\lambda)}{(2l-1)(2l+3)} \frac{dP_l(v)}{dv} = 0 \quad (29)$$

여기서 ξ 는 $\bar{b}x / |J| S^2$ 이고 v 는 $\cos \Phi$ 이다. $-1 < v < 1$ 인 영역에서는 Φ 는 0에서 π 사이의 값을 가지며 각 층들은 기울어진 상태가 된다. 그런데 만약 v 가 1 혹은 1 이상의 값을 가진다면 Φ 는 0이 되어 강자성의 상태가 되고, v 가 -1 혹은 -1 이하의 값을 가진다면 Φ 는 π 가 되어 반강자성의 상태가 될 것이다. v 에 1과 -1을 대입하여 그 경계조건을 찾아보면 다음과 같다.

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{j_1^2(-i\lambda)} \sum_l \frac{l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)} j_l^2(-i\lambda) \quad (\text{가운 상태: 강자성}) \quad (30)$$

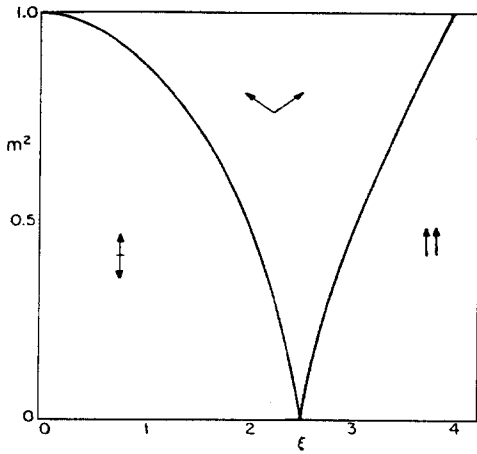
$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{j_1^2(-i\lambda)} \sum_l (-1)^{l+1} \frac{l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)} j_l^2(-i\lambda) \quad (\text{가운 상태: 반강자성})$$

위의 계산에서는 식(26)과 다음의 식이 사용되었다.

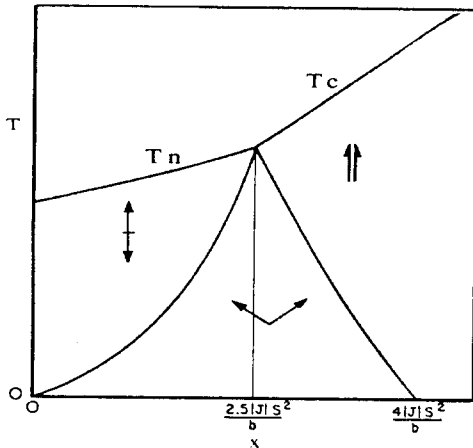
$$\left(\frac{dP_l(v)}{dv}\right)_{v=1} = \frac{1}{2} l(l+1) \quad (31)$$

$$\left(\frac{dP_l(v)}{dv}\right)_{v=-1} = (-1)^{l+1} \frac{1}{2} l(l+1)$$

식(30)은 ξ 와 λ 의 관계에 관한 식이다. 식(26)를 이용하여 우리가 측정할 수 있는 거시적인 물리량인 자성(m)과의 관계에 관한 식으로 고친 후 그 상관관계를 그려 보면 Fig. 12의 (a)와 같다. 자성이 강한 경우(저온인 경



(a)



(b)

Fig. 12. Computational results by De Gennes[17]. (a) Square of magnetization with ξ (b) Magnetic phase diagram near $x=0$.

우)에는 기울어진 구조를 갖고, 자성이 약한 경우(고온인 경우)에는 강자성과 반강자성의 구조를 가지는 것을 알 수 있다. 이것과, 이미 알고있는 온도와 자성의 관계를 이용하여 x 와 온도에 따른 자성구조를 그려보면 Fig. 12의 (b)와 같다. 이 구조는 실제로 근사적으로 관측되고 있다[6].

Kubo와 Ohata는 1972년 강자성 영역에서의 자성과 전기전도도에 관한 이론을 세웠다[18]. 각 스핀들의 방향의 분포는 위에서와 마찬가지로 $w(M) = \exp(-\lambda \frac{M}{S}) / \nu$ 로 나타낼 수 있다. ν 는 $\sum_{M=-S}^S \exp(-\lambda \frac{M}{S})$ 이다. λ 는 $g\mu_B SH_{eff} / k_B T$ 로 평균장(분자장)의 크기를 나타낸다. 그러므로 자성과 엔트로피는 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$m(\lambda)_s = \frac{1}{\nu} \sum_{M=-S}^S \frac{M}{S} \exp\left(\lambda \frac{M}{S}\right) \quad (32)$$

$$= \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} \lambda\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} \lambda\right) \quad (33)$$

$$= B_S(\lambda) \quad (34)$$

$$S(\lambda) = N \sum_{M=-S}^S \left[\frac{1}{\nu_S} \exp\left(\lambda \frac{M}{S}\right) \right] \ln \left[\frac{1}{\nu_S} \exp\left(\lambda \frac{M}{S}\right) \right] \quad (35)$$

운동에너지의 경우에도 De Gennes의 경우와 같이 $E_k = -N \sum \langle \cos(\theta_{ij}/2) \rangle b_{ij} c_i^+ c_j$ 로 나타낼 수 있다. 그런데 Kubo 등은 Anderson 등의 식(11)를 이용하여 $\langle \cos(\theta_{ij}/2) \rangle$ 를 다음과 같이 계산했다.

$$\langle \cos(\theta/2) \rangle = \left\langle \frac{S_0 + 1/2}{2S+1} \right\rangle \quad (36)$$

$$= \frac{\sum_{S_0=1/2}^{2S-1/2} \sum_{M=-S_0}^{S_0} \frac{S_0+1/2}{2S+1} \exp(\lambda \frac{M}{S})}{\sum_{S_0=1/2}^{2S-1/2} \sum_{M=-S_0}^{S_0} \exp(\lambda \frac{M}{S})}$$

$$= \frac{S}{2S+1} \left[\frac{2S+1}{2S} + \coth\left(\frac{2S+1}{2S} \lambda\right) \left\{ \coth \lambda - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} \lambda\right) \right\} \right]$$

이제 자유에너지를 구하여 자유에너지가 최소가 될 조건을 찾으면 된다. 자유에너지는 다음과 같이 나타내진다.

$$F = -Nb \langle \cos(\theta/2) \rangle - k_B T S_S(\lambda) \quad (37)$$

$$= -Nb \langle \cos(\theta/2) \rangle - k_B T (\lambda m_S(\lambda) - \ln v_s) \quad (38)$$

여기서 $dF/d\lambda = 0$ 의 조건으로부터 다음의 식이 유도된다.

$$\lambda = \frac{d \langle \cos(\theta/2) \rangle / d\lambda}{dm_S/d\lambda} \cdot \frac{-b}{k_B T} \quad (39)$$

식(39)에 의하여 T_c 를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$k_B T_c = \frac{1}{15} \cdot \frac{(2S-1)(4S+1)}{S(2S+1)} \cdot (-b) \quad (40)$$

식(40)을 식(39)에 넣으면 다음의 식이 나온다.

$$\frac{T}{T_c} \lambda = \frac{15S(2S+1)}{(2S-1)(4S+1)} \cdot \frac{d \langle \cos(\theta/2) \rangle / d\lambda}{dm_S/d\lambda} \equiv F_S(\lambda) \quad (41)$$

위 식의 $F_S(\lambda)$ 는 하이젠베르크 모델에서의 브릴루앙 함수와 같은 역할을 한다. 식(41)은 수치적으로 계산되어야 한다. 그 결과 얻어지는, S 가 2인 경우의 온도에 따른 자성이 Fig. 5이다. 큐리온도 부근에서의 급격한 자성의 소멸이 잘 설명된다.

3.3 전기전도도

이중 교환작용의 가장 중요한 특성은 전기전도도가 자성의 영향을 직접적으로 받는다는 것이다. 1970년 Searle와 Wang은 드루드 모델(Drude model)을 바탕으로 그 관계를 간단히 유도하였다[5]. 드루드 모델에 의하면 전기전도도(σ)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \frac{e^2 \tau n}{m^*} \quad (42)$$

τ 는 전자의 충돌 사이의 평균시간이고 m^* 는 전자의 유효질량이다. 그런데 τ 는 충돌확률(P_s)에 반비례하므로 전도도는 $\sigma \sim n/P_s$ 로 나타낼 수 있다. 한 망간 이온의 스핀이 위로 향할 확률을 P^+ 라 하고 아래로 향할 확률을 P^- 라고 하면 다음의 관계가 성립한다.

$$P^+ + P^- = 1 \quad (43)$$

$$P^+ - P^- = m \quad (44)$$

m 은 평균자성으로 $\langle S_z \rangle / S$ 이다. 이 식을 풀면,

$$P^+ = \frac{1}{2} (1 + m) \quad (45)$$

$$P^- = \frac{1}{2} (1 - m) \quad (46)$$

그런데 스핀이 위로 향한 전도전자에게는 스핀이 아래인 이온이 불순물로 보이고, 스핀이 아래로 향한 전도전자에게는 스핀이 위인 이온이 불순물로 보일 것이다. 그러므로 $P_s^+ = P^-$ 이고, $P_s^- = P^+$ 이다. 그러므로 전도도는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\sigma_{tot} = \sigma^+ + \sigma^- \sim \frac{N^+}{1-m} + \frac{N^-}{1+m} \quad (47)$$

스핀이 위로 향한 전도전자의 개수는 스핀이 위로 향한 이온의 개수에 비례한다고 할 수 있으므로, $N^+ = (N/2)(1+m)$, $N^- = (N/2)(1-m)$ 이라고 할 수 있다. 그러므로,

$$\sigma_{tot} \sim \frac{1+m}{1-m} + \frac{1-m}{1+m} \quad (48)$$

$$\sim \frac{1+m^2}{1-m^2} \quad (49)$$

위의 결과를 실험결과와 함께 그린 것이 Fig. 9이다. 전도도가 자성에 비례한다는 것은 잘 설명하고 있지만 자성이 낮은 영역에서 잘 맞지 않는다. Okabe는 전자의 유효 질량이 에너지띠의 폭에 반비례한다는 것을 고려하여 오차의 일부를 설명했다[19]. 그리고 최근에 Furukawa는 $S = \infty$ (고전적인 스핀), $D = \infty$ (무한 차원)에서의 쿨도 살창 모델을 풀어서 $\sigma \sim 1/(1-Cm^2)$ 를 유도하였다[15]. 여기서 C 는 x 의 함수이다. 이 결과는 실험결과와 잘 일치한다.

IV. 정 리

이중 교환작용은 LXMO 화합물이 $0.2 < x < 0.4$ 에서 강한 전도도와 강자성을 함께 나타내는 것을 설명하기 위해 Zener에 의해 도입되었다. 그리고 Anderson과

Hasegawa는 전자의 전이는 이웃 이온의 스핀의 사이각의 $\cos(\theta/2)$ 에 비례함을 밝혔다. De Gennes과 Kubo 등은 평균장 이론을 도입하여 x 가 0부근에서의 전기적, 자기적 성질과 강자성 영역에서의 자성을 연구하였다. 그리고 T_c 부근에서의 급속한 자성의 소멸을 잘 설명하였다. Searle과 Wang은 드루드 모델을 바탕으로 전도도와 자성의 관계를 해명하려고 시도하여 전도도가 자성에 비례한다는 것을 설명하였지만 실험결과와 차이가 많았다. 최근 Furukawa 등에 의해서 보다 발전된 연구들이 이루어졌다. 그러나 이중 교환작용만으로는 LXMO의 특성을 충분히 잘 설명하는 것은 힘들리라 믿어진다. 이중 교환 작용 내에서 고차의 스핀 상호작용을 고려한 결과 T_c 근처의 금속-절연체 전이나 자기장에 대한 저항의 정상적인 행동, 자기저항의 정량적인 면 등에서 실험 결과를 설명할 수 없음이 보여졌다[20]. 이와 관련하여 주목해야 할 것은 최근에 자기 전도성과 이온격자의 특성이 직접적으로 상호 연관되어있다는 많은 실험적인 보고가 있었고 이는 LXMO 자체가 강한 전자격자 상호작용을 갖고있는 계임을 시사하고 있다[21]. 이를 바탕으로 Millis 등은 안-텔러 효과(Jahn-Teller effect)를 고려하여 LXMO의 많은 특성들을 설명하려고 시도하였다[22]. 그러나 아직도 LXMO의 전도특성과 격자와의 연관성, 광학적 특성, 초거대 자기저항의 정량적 이해등이 만족할 만큼 설명이 되지 않고 있다.

감사의 글

이 논문은 학술진흥재단 연구비 지원(95자유공모)과 일부 한국과학재단 목적기초 연구비 지원(96특정)에 의한 결과입니다.

참고 문헌

- [1] C. Zener, Phys. Rev. **81**, 440(1951).
- [2] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403(1951).
- [3] G. H. Jonker and J. H. Van Santen, Physica **16**, 337(1950) ; G. H. Jonker, Physica **22**, 707(1956).
- [4] E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545(1955).
- [5] C. W. Searle and S. T. Wang, Can. J. Phys. **48**, 2023(1970).
- [6] R. von Helmolt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331(1993) ; R. von Helmolt *et al.*, J. Appl. Phys. **76**, 6925(1994) ; R. von Helmolt *et al.*, J. Magn. Magn. Matter. **151**, 411(1995).
- [7] K. Chahara *et al.*, Appl. Phys. Lett. **63**, 1990(1993).
- [8] H. L. Ju *et al.*, Appl. Phys. Lett. **65**, 2108(1994).
- [9] S. Jin *et al.*, Science **264**, 413(1994).
- [10] A. Urushibara *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 14 103(1995).
- [11] L. K. Leung *et al.*, Can. J. Phys. **47**, 2697(1969).
- [12] J. Briatico *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 14 020(1996).
- [13] P. M. Levy, Soli. Stat. Phys. **47**, 367(1994).
- [14] H. A. Kramers, Physica **1**, 182(1934).
- [15] N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3214(1994).
- [16] P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675(1955).
- [17] P. G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141(1960).
- [18] K. Kubo and N. Ohata, J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 21(1972).
- [19] T. Okabe, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 3442(1995).
- [20] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144(1995).
- [21] H. Y. Hwang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 914(1995) ; M. R. Ibarra *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3541(1995) ; A. P. Ramirez *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 3188(1996).
- [22] A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, Phys. Rev. Lett. **77**, 175(1996).

Double Exchange Interaction in Colossal Magnetoresistance Compounds : $\text{La}_{1-x}\text{X}_x\text{MnO}_3$

Unjong Yu, J. D. Lee, and B. I. Min

Department of Physics, Pohang University of Science and Technology,

Pohang 790-784, Korea

(Received 6 December 1996)

Double exchange interaction leads to the ferromagnetism by the direct coupling between conduction electrons and magnetic ions. The most intriguing feature of double exchange is the explicit connection of the conductivity with the magnetism, which has drawn much interest in relation to the colossal magnetoresistance (CMR) recently observed in manganese oxide compounds. In this review, we explain the basic physics of double exchange and examine the classical discussions.

부록 : $\langle \cos(\theta/2) \rangle$ 의 계산

식 (20)에서 시작한다.

$$\cos(\theta/2) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l(\cos \theta)$$

르장드르 함수의 상호수적 성질을 써서 A_l 을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$A_l = \frac{2l+1}{2} \int_0^{\pi} P_l(\cos \theta) \cos(\theta/2) \sin \theta d\theta \quad (50)$$

$$= \frac{2l+1}{2\sqrt{2}} \int_{-1}^1 P_l(u) (1+u)^{1/2} du \quad (51)$$

르장드르 함수의 생성식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{(1-2uh+h^2)^{1/2}} = \sum_l h^l P_l(u) \quad (52)$$

여기에 양변에 $(1+u)^{1/2}$ 를 곱하여 적분하면 다음과 같은 식이 유도된다.

$$\int_{-1}^1 \frac{(1+u)^{1/2}}{(1-2uh+h^2)^{1/2}} du = \int_{-1}^1 (1+u)^{1/2} \sum_l h^l P_l(u) du \quad (53)$$

$$= \sum_l h^l \int_{-1}^1 (1+u)^{1/2} P_l(u) du \quad (54)$$

$$= 2\sqrt{2} \sum_l h^l \frac{A_l}{2l+1} \quad (55)$$

위 식의 마지막 줄은 식 (51)를 대입한 것이다. 위의 식을 계산하면,

$$\frac{1}{2h} \left[h-1 + (1+h)^2 \frac{\tan^{-1}(h^{1/2})}{h^{1/2}} \right] = 2 \sum_l \frac{A_l}{2l+1} h^l \quad (56)$$

$$A_l = (-1)^{l+1} \frac{2}{(2l-1)(2l+3)} \quad (57)$$

$P_l(\cos \theta)$ 는 비그너의 회전 계수 ($D_{mm'}^l$)를 써서 다음

과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_l(\cos \theta) = N_l \sum_{mm'} Y_{lm}(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}^*(\theta_2, \phi_2) D_{mm'}^l(0, \Phi, 0) \quad (58)$$

N_l 는 틀맞춤상수(normalization factor)이다. 위의 식에서 0이 되지 않는 경우는 $m=m'=0$ 인 경우 뿐이다. 그리고 $D_{00}^l(0, \Phi, 0)$ 는 $P_l(\cos \Phi)$ 이므로,

$$\langle P_l(\cos \theta) \rangle = \langle P_l(\cos \theta_1) \rangle \langle P_l(\cos \theta_2) \rangle P_l(\cos \Phi) \quad (59)$$

$$\langle P_l(\cos \theta_1) \rangle = \frac{1}{\nu} \int_{-1}^1 e^{-\lambda u} P_l(u) du \quad (60)$$

$$= (2/\nu) i^l j_l(-i\lambda) \quad (61)$$

위의 식들을 정리하면 다음을 유도할 수 있다.

$$\langle \cos(\theta/2) \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l(\cos \theta) \quad (62)$$

$$= -\frac{2}{j_0^2(-i\lambda)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{j_l^2(-i\lambda) P_l(\cos \Phi)}{(2l-1)(2l+3)} \quad (63)$$