

f 전자가 희토류 화합물의 탄성 성질에 미치는 영향

남균

연세대학교 물리학과, 원주 흥업면 매지리 234, 220-710

유상구*

인천대학교 물리학과, 인천 남구 도화동 177, 402-749

김철구

연세대학교 물리 및 응용물리 사업단, 서울 서대문구 신촌동 134, 120-749

(2005년 8월 25일 받음, 2005년 9월 30일 최종수정본 받음)

따 Jahn-Teller 효과를 기반으로 Th_3P_4 형 구조 화합물인 La_3S_4 와 Ce_3S_4 의 탄성상수 $C'=(C_{11}-C_{12})/2$ 의 차이점을 연구하였다. 같은 구조를 갖는 두 화합물간의 유일한 차이점은 Ce_3S_4 에는 자기적인 성질을 가진 f 전자가 존재한다는 것이다. 입방 결정장에 의해 둘로 갈라져 있는 Ce^{3+} 이온의 f 전자 에너지 상태가 따 Jahn-Teller 효과에 의한 탄성유화 현상에 미치는 영향을 조사하고, f 전자가 탄성유화를 억제하는 것을 보였다. 또한, 탄성상수의 계산을 통하여 얻어진 Ce^{3+} 이온의 에너지 갈라짐 값이 자기 감수율의 측정에 의해 얻어진 실험치에 근접함을 확인하였다.

주제어 : 따 Jahn-Teller 효과, 탄성상수 C' , 탄성유화, 결정장 효과, Ce^{3+} 이온

I. 서 론

Th_3P_4 형 구조를 갖는 La_3S_4 화합물은 페르미 면에 좁은 d-전자 띠가 걸쳐 있으며, 온도를 낮추면 103 K에서 입방구조에서 정방구조로의 구조 상전이가 일어난다. 이때, 탄성상수 $C'=(C_{11}-C_{12})/2$ 은 상전이 온도 부근에서 0 근처로 급격한 탄성유화(elastic softening)를 보인다[1-3]. 이 탄성상수의 유화 현상은 정방변형에 의한 e_g 전자 띠의 갈라짐으로 생기는 자유에너지의 변화에 기인하며, 이것을 따 Jahn-Teller 효과라 부른다[4, 5]. 한편, Ce_3S_4 는 La_3S_4 와 같은 구조이며 거의 같은 격자상수를 갖고 있지만, La_3S_4 에서 보였던 탄성유화 현상이 훨씬 감소되어 있음을 볼 수 있다[6].

이 두 화합물 간의 유일한 차이점은 Ce^{3+} 이온이 La^{3+} 이온에 비해 f 전자를 하나 더 갖고 있다는 것이다. 그러므로, 두 화합물 사이의 탄성성질의 차이는 f 전자의 역할에 기인한다고 볼 수 있다. 또한, Ce과 같은 희토류 원소를 포함하는 화합물들의 물리적 특성들은 f 전자들의 상태에 의해 많은 영향을 받고 있다[7, 8]. 따라서 La_3S_4 와 Ce_3S_4 의 탄성성질을 통해 f 전자의 역할을 보다 깊게 이해함으로써 다른 희토류 화합물들의 물성을 이해하는 데에 도움을 줄 수 있을 것이다.

본 논문에서는 ‘초음파 펄스 에코’ 방법으로 측정된 La_3S_4 와 Ce_3S_4 의 온도에 따른 탄성상수 C' 의 차이점을 설명하기 위하여, 따 Jahn-Teller 효과에 미치는 f 전자의 역할을 조사하였다. f 전자의 역할에 대한 이전의 논문에서는 입방 결정장에 의해 갈라져 있는 f 전자 띠의 갈라짐 효과가 포함되어 있지 않았다[6]. 하지만, 온도를 낮춤에 따라, 여기 되어 있던 전자들이 따 Jahn-Teller 효과와 관계없는 전자 띠로 재배치 된다면, f 전자 띠의 갈라짐 효과가 탄성유화 현상을 억제하는데 기여할 것으로 기대할 수 있다. 또한, 이 에너지 띠의 갈라짐을 고려하여 계산한 탄성상수를 실험치와 비교하면 Ce^{3+} 이온의 에너지 갈라짐 값도 얻을 수 있을 것이다. 따라서, 본 논문에서는 f 전자의 갈라짐이 따 Jahn-Teller 효과에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

II. 탄성상수의 계산

Ce_3S_4 의 f 전자 상태는 입방 결정장에 의해 4개의 Γ_8 띠와 2개의 Γ_7 띠로 갈라져 있다[12, 13]. Ce_3S_4 의 탄성상수에 대한 전자들의 기여를 보다 용이하게 계산하기 위해 Fig. 1과 같은 상태밀도를 가정한다. 페르미 면이 Γ_8 띠에 걸쳐있고, f 전자 띠가 d 전자 띠보다 훨씬 좁다고 가정하면, Fig. 1과 같은 상태밀도로 근사 시킬 수 있다.

그러면, Ce_3S_4 의 전자들의 자유에너지는 정방변형이 가해진

*Tel: (032) 770-8657, E-mail: skyou@incheon.ac.kr

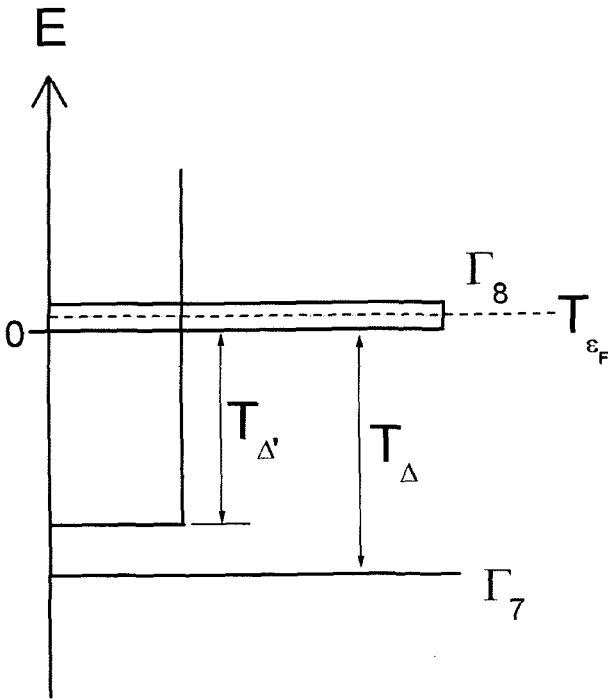


Fig. 1. Density of states for d, Γ_7 and Γ_8 bands.

상황에서 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned}
 F &= -\frac{1}{\beta N} \sum_{k\gamma\sigma} \ln[1 + \exp(-\beta(\epsilon_{k\gamma\sigma} - \mu))] + \mu \\
 &= -\frac{2}{\beta} \int_0^{2\epsilon_F} D_{\Gamma_8}(\epsilon) \ln[1 + \exp(-\beta(\epsilon + G\epsilon - \mu))] d\epsilon \\
 &\quad -\frac{2}{\beta} \int_0^{2\epsilon_F} D_{\Gamma_8}(\epsilon) \ln[1 + \exp(-\beta(\epsilon - G\epsilon - \mu))] d\epsilon \\
 &\quad -\frac{2}{\beta} \int_{-\Delta}^0 D_d(\epsilon) \ln[1 + \exp(-\beta(\epsilon + G'\epsilon - \mu))] d\epsilon \\
 &\quad -\frac{2}{\beta} \int_{-\Delta}^0 D_d(\epsilon) \ln[1 + \exp(-\beta(\epsilon - G'\epsilon - \mu))] d\epsilon \\
 &\quad -\frac{2}{\beta} \ln[1 + \exp(-\beta(-\Delta - \mu))],
 \end{aligned} \tag{1}$$

여기서 D_{Γ_8} 는 직사각형 상태밀도 이고 $D_d(\epsilon)$ 은 계단형 상태 밀도로 다음과 같이 정의하였다. $0 < \epsilon < 2\epsilon_F$ 일 때 $D_{\Gamma_8}(\epsilon) = D_{\Gamma_8}$ 이고 나머지는 0이다. 그리고, $\epsilon > -\Delta$ 일 때 $D_d(\epsilon) = D_d$ 이고 나머지는 0이다. Fig. 1은 에너지 스케일 대신 온도 스케일로 나타내었다($\epsilon = k_B T$). e 는 정방변형을 나타내고, G, G' 은 정방변형에 대한 Γ_8, d 띠와의 결합 상수이다. 위 방정식의 마지막 줄은 Γ_7 띠를 나타낸다.

그러면, 탄성상수 $C'_e = (C_{11} - C_{12})/2$ 에 대한 전자 기여 항인 C'_e 은 다음과 같이 계산된다.

$$C'_e = \frac{2}{3} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial e^2} \right)_{e=0} = -\frac{8}{3} G^2 D_{\Gamma_8} (n(0) - n(2\epsilon_F)) - \frac{8}{3} G'^2 D_d n(-\Delta'), \tag{2}$$

위의 식에서 $n(\epsilon)$ 은 페르미 분포함수 $n(\epsilon) = 1/(\exp(\beta(\epsilon - \mu)) + 1)$ 이다. 그리고, 화학퍼텐셜 μ 는 다음과 같이 전자 수(number)의 보존으로부터 결정된다.

$$4n_{\Gamma_8} + 2n_{\Gamma_7} + 4n_d = 4, \tag{3}$$

여기서 n_γ 는 단위셀당 γ 띠 전자의 수이다.

이제, 편리함을 위해 위의 관계식들을 에너지 스케일 대신에 온도 스케일로 바꾸어 나타내면 다음과 같다.

$$C'_e = -B \frac{n_{\Gamma_8}^0}{T_{\epsilon_F}} (n(0) - n(2T_{\epsilon_F})) - B' \frac{n_d^0}{T_{\epsilon_F} + T_{\Delta'}} n(-T_{\Delta'}), \tag{4}$$

$B = 8G^2/3k_B, B' = 8G'^2/3k_B$ 로 정의되었고 $n(T_e) = 1/(\exp(T_e - T_\mu)/T + 1)$ 이다. 그리고 n_γ^0 는 절대 영도에서 단위셀당 γ 띠에 있는 전자들의 수이다. 단위셀당 각각의 전자 띠에 있는 전자수는 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned}
 n_{\Gamma_8} &= n_{\Gamma_8}^0 \frac{T}{T_{\epsilon_F}} \ln \left(\frac{1 + \exp(T_\mu/T)}{1 + \exp((T_\mu - 2T_{\epsilon_F})/T)} \right), \\
 n_d &= n_d^0 \frac{T}{T_{\Delta'} + T_{\epsilon_F}} \ln(1 + \exp(T_{\Delta'} + T_\mu)/T), \\
 n_{\Gamma_7} &= \frac{1}{1 + \exp(T_{\Delta'} + T_\mu)/T}
 \end{aligned} \tag{5}$$

식(4)는 바로 띠 Jahn-Teller 효과를 나타내고 있다. 첫번째 항은 Γ_8 , 두번째 항은 d 띠에 의한 탄성유화를 나타낸다. C'_e 의 형태를 보면, Γ_7 띠에 대한 항이 없다. 왜냐하면, Γ_7 띠의 에너지는 변형 e 에 무관하기 때문이다. 그렇지만, Γ_7 전자 띠는 변형 e 에 의존하는 Γ_8 과 d 띠에 여기된 전자를 제공해 줄 수 있기 때문에 C'_e 에 간접적으로 기여하고 있다. 또한, C'_e 이 변형에 의존하는 전자들의 수에 직접 비례하므로, Γ_7 띠로부터 Γ_8 과 d 띠에 공급되었던 전자들이 온도가 낮아지면서 다시 Γ_7 띠로 되돌아 오면 탄성유화 효과가 많이 감소될 것이라 추측할 수 있다.

Γ_8 띠의 경우, d 띠와 마찬가지로 띠 Jahn-Teller 효과에 의한 탄성유화에 기여하고 있다. 그러나, Γ_8 띠의 상태는 원 자상태에 가깝기 때문에 그것의 띠 폭은 d 띠에 비해 대단히 좁다. 따라서, Γ_8 띠의 탄성유화 효과는 아주 낮은 온도에만 국한될 것이다. 왜냐하면, 낮은 온도에서도 전자들이 그 띠 폭 내부에 거의 고르게 분포할 것이므로 변형 e 에 의해 띠가 들로 갈라져도 내부에너지의 변화가 거의 없을 것이기 때문이다. 그러므로, d 띠에 의한 탄성유화가 나타나고 있는 100 K 이상의 온도 영역에서는 Γ_8 띠에 의한 탄성상수는 거의 상수를 유지할 것이라 추측할 수 있다.

이제, La_3S_4 와 Ce_3S_4 의 탄성상수의 차이가 어디서 오는지 알아보기 위하여 탄성상수를 온도의 함수로 아래와 같이 들

로 분리하였다.

$$C'(T) = C'_d(T) + C'_f(T), \quad (6)$$

여기서 $C'(T)$ 는 Ce_3S_4 의 탄성상수 이고 $C'_d(T)$ 는 La_3S_4 의 탄성상수 이다. 하지만, 이렇게 분리할 수 있는 온도 영역은 La_3S_4 가 정방구조로 상전이 하기 전의 온도 103 K 이상에서만 가능하다. 그리고 $C'_f(T)$ 는 둘 사이의 차이로 함수 형태가 주로 *f* 전자로부터 나오기 때문에 첨자 *f*를 붙였다. 이것은 격자들의 기여를 모두 포함하는 것으로 탄성상수의 격자기여를 분리하여 쓰면 다음과 같다.

$$C'_d(T) = A_d - B_d T - C'_{e,d}(T), \quad (7)$$

$$C'_f(T) = A_f - B_f T - C'_{e,f}(T), \quad (8)$$

여기서 격자기여의 온도 의존성은 열팽창에 의한 선형으로 가정하였다. 그리고, $C'_{e,d}(T)$ 와 $C'_{e,f}(T)$ 는 다음과 같이 정의 된다.

$$C'_{e,d}(T) = B' \frac{n_d^0}{T_{e_f} + T_{\Delta'}} n(-T_{\Delta'}), \quad (n_d = 1) \quad (9)$$

$$C'_{e,f}(T) = C'_d(T) - C'_{e,d}(T), \quad (10)$$

$C'_{e,d}(T)$ 는 La_3S_4 의 전자기여 항이므로 전자 수는 $n_d = 1$ 을 유지하고 있다. 그리고 $C'_{e,f}(T)$ 는 Ce_3S_4 의 전자기여 항 중에서 La_3S_4 의 전자 기여 항을 뺀, *f* 전자만의 역할을 나타낸다.

III. 결과 및 논의

이제, $C'(T)$, $C'_d(T)$ 그리고 $C'_f(T)$ 을 실험 데이터에 맞추어 맺음 변수들을 결정하였다. 맺음 변수들은 Table 1에, 그리고 대응하는 탄성상수의 그래프는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 흰 동그라미들은 La_3S_4 에 대한 $C'_d(T)$ 의 실험값이고, 검은 동그라미들은 Ce_3S_4 에 대한 $C'(T)$ 의 실험값들이다. 그리고, 검은 삼각형들은 두 탄성상수의 차이를 나타내는 $C'_f(T)$ 의 실험치 이다. 그리고, 곡선들은 실험값들로부터 결정된 맺음 변수들을 사용하여 그린 이론 값이다.

$C'_d(T)$ 의 실험값으로부터 A_d , B_d , B' 그리고 $T_{e_f} + T_{\Delta'}$ 값들을 결정하였다. 이 값들은 이전의 논문에서 얻었던 값들과 약간의 차이가 있다[4]. 이전 논문에서는 화학퍼텐셜 μ 를 온도에 무관한 상수로 근사하여 계산하였고, 본 논문에서는 $n_d = 1$ 인 전자수 보존으로부터 결정하였다. 띠 Jahn-Teller 효과의 대략

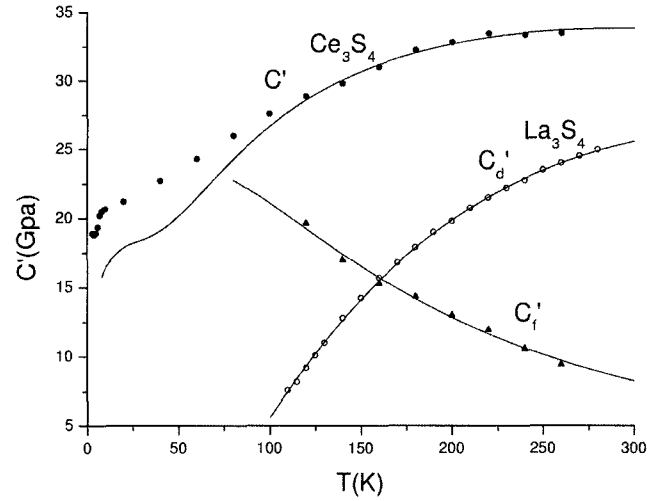


Fig. 2. Elastic constants, $C'(T)$, $C'_d(T)$ and $C'_f(T)$. Solid lines are fitted curves.

적인 모양을 보고자 한다면 화학퍼텐셜을 상수로 근사 시켜도 무방하지만, 본 논문에서처럼 Γ_7 전자 띠의 기여가 전자수 보존으로부터 나오는 경우에는 반드시 화학퍼텐셜의 온도 의존성을 고려해야 한다.

C'_f 에서 $A_f - B_f T$ 는 Ce_3S_4 와 La_3S_4 의 격자기여의 차이 이다. La 보다 Ce이 약간 더 무겁고 온도 의존성은 둘이 거의 비슷할 것이므로, A_f 는 양의 값으로, B_f 는 아주 작은 값으로 선택하였다. 그러므로, C'_f 의 온도 의존성은 주로 *f* 전자에 의한 $C'_{e,f}(T)$ 로부터 온다. 또한, *f* 전자들은 거의 평평한 띠를 가지므로, Γ_8 띠는 띠 폭 가운데에 페르미 온도($T_{e_f} = 5$ K)를 갖는 직사각형 상태밀도로 가정하였다. Γ_8 띠는 변형 *e*가 가해지면 대칭성에 의해서 두개의 띠로 갈라진다. 그렇지만, 이 띠로부터 나오는 띠 Jahn-Teller 의 탄성유화 효과는 띠 폭에 해당하는 10 K 부근과 이하에서 나타날 것이다. 따라서, Γ_8 띠도 103 K 이상에서만 정의되는 C'_f 의 형태에 거의 기여하지 않는다. 실제로, Ce_3S_4 의 탄성상수 $C'(T)$ 를 보면 10 K 부근과 이하에서 급격한 유화현상이 나타나고 있으며, 이것은 좁은 Γ_8 띠로부터 나온 탄성유화 성분이다. 이 영역에서 이론치가 실험치보다 더 낮게 나왔는데, 본 논문에서는 6.5 K 부근에 있는 강자성으로의 상전이를 고려하지 않았기 때문이다. 강자성 상전이가 탄성을 약간 강화시키는 것으로 알려져 있다[14, 15].

그러면, C'_f 의 기울기는 주로 Γ_7 전자 띠의 존재와 관련이 있다. Γ_7 띠는 탄성상수에 직접적으로 기여하지 않지만 전자

Table 1. Fitted parameters.

T_{e_f} (K)	T_{Δ} (K)	$T_{\Delta'}$ (K)	B (GpaK)	B' (GpaK)	A_d (Gpa)	A_f (Gpa)	B_d (Gpa/K)	B_f (Gpa/K)
5	220	163	1000	163296	77.1	25.2	0.056	0.005

수 보존($4n_{\Gamma_8} + 2n_{\Gamma_7} + 4n_d = 4$)에 의해 간접적으로 영향을 미치고 있다. Γ_7 띠로부터 여기된 열전자들이 d 와 Γ_8 띠에 들어가 탄성유화에 기여하다가, 온도가 낮아지면 다시 Γ_7 띠로 되돌아가면서 탄성유화를 완화시키고 있다. 그러므로, Ce_3S_4 탄성유화는 f 전자의 Γ_7 띠에 의해 기울기가 억제되어 La_3S_4 의 탄성상수와 다른 모양을 보이고 있다.

C'_f 의 실험값으로부터 맺음 변수 값 $T_\Delta = 220$ K을 얻었다. 이 값은 Γ_7 과 Γ_8 의 에너지 갈라짐을 나타내며, Ce_3S_4 에 대한 자기 감수율의 측정으로부터 얻어진 250 K 값과 잘 일치하고 있다[9]. 다른 화합물이지만, $Pb_{1-x}Ce_xSe$ [10], CeB_6 [11]에 대한 실험치 268 K, 530 K과도 비교될 수 있겠다.

IV. 결 론

결론적으로, La_3S_4 와 Ce_3S_4 의 탄성상수의 차이를 띠 Jahn-Teller 효과를 기반으로 분석하였다. Ce_3S_4 에서 Γ_8 띠에 의한 탄성유화는 좁은 띠 폭 때문에 10 K 부근과 이하에서만 나타났고, Γ_7 띠는 온도가 낮아지면 d 와 Γ_8 띠로부터 전자들을 회수하면서 탄성 유화를 억제 시켰다. C'_f 으로부터 Γ_8 과 Γ_7 띠 사이의 에너지 갈라짐은 220 K이었고 이 값은 다른 실험 값과 잘 일치하였다.

감사의 글

본 연구결과는 2004년 연세대학교 매지학술 연구비에 의한 것으로 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] J.-S. Kang, K. Nahm, C. K. Kim, C. G. Olson, J. Pelzl, J. H. Shim, and B. I. Min, Phys. Rev. B, **66**, 075108(2002).
- [2] K. Westerholt, H. Bach, and S. Methfessel, Solid State Commun., **36**, 431(1980).
- [3] K. Westerholt, F. Timer, and H. Bach, Phys. Rev. B, **32**, 2985(1985).
- [4] Y. Cho, K. Nahm, and C. K. Kim, Phys. Status Solidi (b), **144**, K81(1987).
- [5] C. K. Kim, K. Nahm, Y. Cho, H. Futterer, and J. Pelzl, J. Phys. F; Met. Phys., **18**, L271(1988).
- [6] T. H. Cho, K. Nahm, S. K. You, C. K. Kim, and J. Pelzl, Appl. Phys. A, **70**, 595(2000).
- [7] J. E. Han, M. Alouani, and D. L. Cox, Phys. Rev. Lett., **78**, 939(1997).
- [8] A. C. Hewson, The Kondo Problem to Heavy Fermions (Cambridge 1993) and references therein.
- [9] I. Moerke, E. Kaldis, and P. Wachter, Phys. Rev. B, **33**, 3392(1986).
- [10] X. Gratens, S. Charar, and M. Averous, Phys. Rev. B, **56**, 8199(1997).
- [11] E. Zimigiebl, B. Hillebrands, S. Blumenrder, and G. Gntherodt, Phys. Rev. B, **30**, 4052(1984).
- [12] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York 1964).
- [13] A. K. Bhattacharjee and S. Rodriguez, Phys. Rev. B, **6**, 3836(1972).
- [14] T. S. Kwon, K. Nahm, Y. Cho, H. Futterer, C. K. Kim, and J. Pelzl, Solid State Commun., **74**, 1233(1990).
- [15] D. K. Ray and S. K. Ghatak, Phys. Rev. B, **36**, 3868(1987).

Effects of f Electrons on the Elastic Properties of Rare Earth Compounds

Kyun Nahm

Department of Physics, Yonsei University, Wonju 220-710, Korea

Sang Koo You*

Department of Physics, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

Chul Koo Kim

Institute of Physics and Applied Physics, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received 25 August 2005, in final form 30 September 2005)

The elastic constants, C' , of Th_3P_4 -type structure compounds, La_3S_4 and Ce_3S_4 , have been analyzed on the basis of band Jahn-Teller mechanism. The distinct difference between two compounds lies in the fact that Ce^{3+} ion has a f electron which produces magnetism. It is shown that the band Jahn-Teller effect is sensitively influenced by the energy splitting of f electronic bands by a cubic crystal field in Ce_3S_4 , and f electrons suppress the elastic softening effect. The energy splitting value obtained from the calculation of elastic constants is found to agree well with the experimental value obtained from the magnetic susceptibility measurement.

Key words : band Jahn-Teller effect, elastic constant, C' , elastic softening, crystal field effect, Ce^{3+}