

초교환 상호작용과 비등방성 초교환(Dzyaloshinskii-Moriya) 상호작용

양일규 · 방길현 · 김범현 · 민병일*

포항공과대학교 물리학과, 경북 포항시, 790-784

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

초교환 상호작용은 MnO, MnF₂와 같은 전이금속 화합물에서 나타나는 반강자성을 설명하기 위해서 도입된 상호작용이다. 이 초교환 상호작용에 스핀-궤도 결합 효과를 포함시키면 비등방성 초교환(Dzyaloshinskii-Moriya: DM) 상호작용이 된다. 이 비등방성 초교환 DM 상호작용으로 α-Fe₂O₃, MnCO₃, CrF₃ 등에서 나타나는 약강자성을 설명할 수 있다.

주제어 : 초교환 상호작용, 비등방성 초교환 상호작용, DM 상호작용

I. 서 론

초교환 상호작용은 1959년 앤더슨(P. W. Anderson)의 논문[1]에서 수식체계가 갖추어져 전이금속 화합물에서 나타나는 반강자성을 이해하는 데 중요한 역할을 하였다. MnF₂와 같은 전이금속 플루오르 화합물에서는 망간(Mn) 자기이온 사이에 리간드(F)가 위치하기 때문에 직접적인 교환 상호작용은 거의 일어나지 않는다. 이 경우에는 자기이온 사이에 위치한 리간드가 두 자기이온을 매개하여 반강자성이 나타나는 것이다[2]. 이러한 초교환 상호작용은

$$H = 2J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \quad (1)$$

의 형태로 표현되어 직접적인 교환 상호작용과 같은 형태를 가지지만 $J(>0)$ 의 값이 다르게 나타난다. 식 (1)에서 두 스핀이 서로 같은 방향일 때보다 반대 방향일 때 에너지가 낮게 된다. 즉, 반강자성이 강자성에 비해서 안정하다는 것을 알 수 있다[3, 4].

이러한 초교환 상호작용에 스핀-궤도 결합 효과를 포함시키면 비등방성 초교환 상호작용이 된다. 비등방성 초교환 상호작용은 지알로신스키(I. Dzyaloshinskii)가 현상학적으로 α-Fe₂O₃에서 비평형 스핀이 나타나는 것으로부터 그 존재를 알아내었다[5]. 그리고 1960년에 모리야(T. Moriya)가 앤더슨의 초교환 상호작용의 수식체계에 스핀-궤도 결합을 적용하여 새로운 비등방성 초교환 상호작용의 수식체계를 만들었다[3]. 위 두 사람의 공로에 의해서 비등방성 초교환 상호작용은 DM (Dzyaloshinskii -Moriya) 상호작용이라고도 불리며 그 형태는

$$H_{DM} = \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) \quad (2)$$

와 같다. 비등방성 초교환 DM 상호작용은 자리바꿈에 대해

비대칭을 나타내는 것이 식 (1)의 초교환 상호작용과 다른 점이고, 이것은 스핀-궤도 결합에 의한 것이다. 이러한 비등방성 초교환 DM 상호작용은 그 크기가 초교환 상호작용에 비해 매우 작다. 한편 \mathbf{D} 벡터는 고체결정의 대칭성에 의해서 방향이 결정된다[3].

DM 상호작용은 최근 발견된 다강성(multiferroic) 물질의 물성에 큰 역할을 하는 것으로 알려져 현재 많은 연구의 대상이 되고 있다[6]. 이 해설 논문에서 우리는 초교환 상호작용 해밀토니안에 대하여 먼저 고찰해 보고, 여기에 스핀-궤도 상호작용을 포함할 때 구해지는 DM 상호작용에 대하여 고찰해 보기로 한다. 그리고 실제 물질에서 구현되는 DM 상호작용의 효과에 대하여 알아보기로 한다.

II. 초교환 상호작용(Superexchange interaction)

초교환 상호작용의 식을 구하기 위해 우선 허바드 해밀토니안(Hubbard Hamiltonian)에서 출발한다. 먼저 에너지 준위 겹침이 없는 하나의 d 오비탈을 생각하자. 그리고 쿨롱 상호작용은 같은 이온의 전자 사이에서만 일어나고 다른 이온의 전자와의 상호작용은 무시한다. 이렇게 가정하면 다음과 같은 허바드 해밀토니안을 얻을 수 있다.

$$H = \sum_{nn'} b_{n'n} a_{n's}^+ a_{ns} + U \sum_n a_{n\uparrow}^- a_{n\uparrow}^+ a_{n\downarrow}^- a_{n\downarrow}^+ \quad (3)$$

첫 번째 항은 n 번째 위치에서 n' 번째 위치로 스핀방향의 변화 없이 전자가 전달되는 것을 나타낸 것이다. 여기서 $b_{n'n}$ 와 U 는 다음과 같이 표현된다.

$$b_{n'n} = \int \phi_n^*(r) H_{crystal} \phi_n(r) dr \quad (4)$$

$$U = \iint |\phi_n(r_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\phi_n(r_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (5)$$

*E-mail: bimin@postech.ac.kr

즉, b_{nn} 는 결정장 (crystal field)을 포함한 해밀토니안의 행렬 요소이고 전달의 정도를 나타내어주는 성분이다. 그리고 U 는 한 오비탈 내에 두 개의 전자가 있을 때 전자 사이의 쿨롱 상호작용을 나타낸다.

전이금속 플루오르 화합물과 같은 경우는 허바드 해밀토니안에서 b_{nn} 가 U 에 비해 작은 경우이다. 따라서 b_{nn} 가 포함된 첫 번째 항

$$H_1 = \sum_{n,n'} b_{nn'}(a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) \quad (6)$$

을 건드림(perturbation)으로 생각하여 2차 건드림(second order perturbation) 계산을 한다. 이 때 바닥 상태는 각 궤도에 전자가 하나씩 있는 상태이고, 첫 번째 들뜬 상태는 하나의 전자가 옆 궤도로 이동하여 두 개의 전자가 있는 궤도와 비어있는 궤도가 하나씩 존재하는 상태이다. 들뜬 상태는 첫 번째 들뜬 상태만 고려하고, 이 때의 에너지는 바닥 상태의 에너지보다 U 만큼 크다. 이 계산을 수행하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{\langle e_1 | H_1 | g \rangle^2}{E_g - E_{e_1}} &= - \sum_{n,n'} \frac{|b_{nn'}|^2}{U} (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) \\ &= - \sum_{n,n'} \frac{|b_{nn'}|^2}{U} [a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} \\ &\quad + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}] \\ &= - \sum_{n,n'} \frac{|b_{nn'}|^2}{U} [a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} \\ &\quad - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} \\ &\quad + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}] \\ &= - \sum_{n,n'} \frac{|b_{nn'}|^2}{U} [a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} \\ &\quad - a_{n\uparrow}^+ a_{n\downarrow} a_{n\downarrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\uparrow} a_{n\uparrow}^+ a_{n\downarrow} \\ &\quad - \frac{1}{2} (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) \\ &\quad - \frac{1}{2} (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow})] \\ &= - \sum_{n,n'} \frac{|b_{nn'}|^2}{U} \left[1 - \frac{1}{2} - 2S_n^z S_{n'}^z - S_n^+ S_{n'}^- - S_n^- S_{n'}^+ \right] \\ &= - \sum_{n,n'} \frac{|b_{nn'}|^2}{U} \left[\frac{1}{2} - 2\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n'} \right] \quad (7) \end{aligned}$$

이 계산을 위해 페르미온(fermion)의 교환연산(commutation relation)과 다음의 스핀 연산자(spin operator)들을 사용하였다.

$$a_{ns}^+ a_{n's'} + a_{n's'}^+ a_{ns} = \delta_{nn'} \delta_{ss'} \quad (8)$$

$$a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} = 1 \quad (9)$$

$$a_{n\uparrow}^+ a_{n\downarrow} = s_n^+ = s_n^x + i s_n^y \quad (10)$$

$$a_{n\downarrow}^+ a_{n\uparrow} = s_n^- = s_n^x - i s_n^y \quad (11)$$

$$a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} = s_n^z \quad (12)$$

식 (7)의 마지막 결과식에서 스핀에 관련된 항만 따로 모으면

$$H_{superexch} = 2 \sum_{n,n'} \frac{|b_{nn'}|^2}{U} (\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n'}) = 2J(\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n'}) \quad (13)$$

가 되어 초교환 상호작용에 대한 해밀토니안을 만들 수 있다. 앞서도 언급했듯이 n 위치와 n' 위치의 전자의 스핀이 반대가 되는 경우 에너지가 낮아진다. 즉, 반강자성이 안정하게 되는 것이다.

반강자성이 안정한 것은 다음과 같이 생각해볼 수도 있다. Fig. 1의 (a)는 반강자성의 기본상태이며 이는 허바드 해밀토니안 중에서 U 가 포함된 두 번째 항의 고유상태에 해당하기도 한다. 여기에 전달에 해당하는 b_{nn} 가 포함된 첫 번째 항이 건드림으로 포함되면서 (b)와 (c) 같은 상태가 가능해진다. 전체 허바드 해밀토니안의 고유상태는 (a), (b), (c)와 같은 상태들의 합이 되고, 이 때 각각의 상태들이 결합(bonding)되면서 에너지가 낮아진다. 일반적으로 결합할 수 있는 상태들의 수가 많아질수록 에너지는 더욱 낮아진다.

반면, Fig. 2의 (a)는 강자성의 기본상태이다. 그런데 강자성의 경우는 반강자성과는 달리 (b), (c)와 같은 상태가 파울리의 배타원리(Pauli's exclusion principle) 때문에 불가능하다. 즉 같은 오비탈에 같은 방향의 스핀이 동시에 들어갈 수 없기 때문에 강자성의 경우에는 (a) 이외의 상태가 불가능하다. 따라서 전달이 가능한 허바드 해밀토니안의 경우에도 결합할 수 있는 상태가 없다. 그러므로 Fig. 1의 (a)와 Fig. 2의 (a)의 에너지는 같지만 결합 가능한 상태의 수가 반강자성이 많기 때문에 강자성에 비해 반강자성이 에너지가 낮아 안

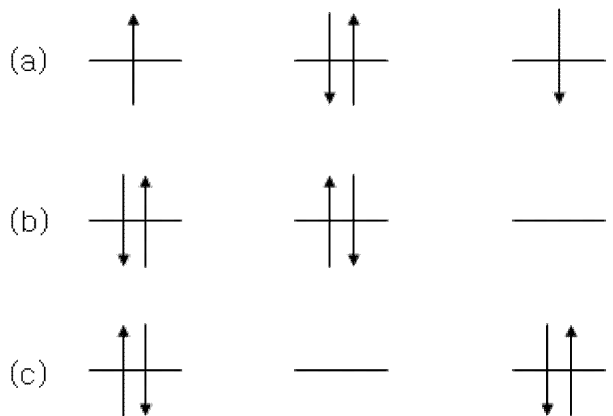


Fig. 1. Possible spin states under the antiferromagnetic ordering.

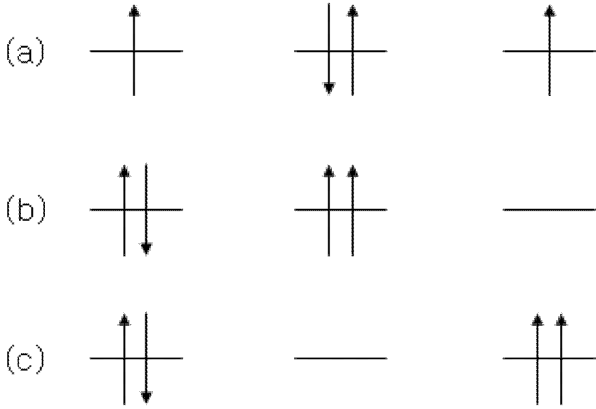


Fig. 2. Spin states of the ferromagnetic ordering. (b) and (c) are forbidden by the exclusion principle.

정한 상태가 된다[7].

III. 비등방성 초교환 상호작용(Anisotropic superexchange interaction)

비등방성 초교환 DM 상호작용은 초교환 상호작용에 스핀-궤도 결합을 포함시킴으로써 수식체계를 만들 수 있다. 여기에서도 역시 d 오비탈을 생각하며 하나의 전자만이 d 오비탈에 있다고 가정하면, 쿨롱 상호작용에 대한 항은 초교환 상호작용과 같다. 하지만 전달에 해당하는 항이 스핀-궤도 결합 때문에 달라진다.

원래 $\psi_{n\uparrow}(r-R)$ 과 $\psi_{n\downarrow}(r-R)$ 은 이온 안에서의 S_z 에 대한 고유함수이다(회살표는 위쪽 방향과 아래쪽 방향에 거의 가까운 스핀 상태를 뜻한다.). 그러나 이것은 스핀-궤도 결합을 포함한 경우에는 더 이상 S_z 에 대한 고유함수가 되지 못하고, S^+ 와 S^- 가 혼합된 스핀상태의 고유함수가 된다. 즉, 스핀-궤도 결합은 파동함수의 스핀상태를 혼합하는 역할을 한다. 따라서 전달이 일어나도 스핀이 바뀌지 않는 초교환 상호작용과는 달리 비등방성 초교환 DM 상호작용은 스핀의 상태가 바뀌어져 전달되는 것이 가능하다.

스핀-궤도 결합을 포함한 전체 해밀토니안은 다음과 같다.

$$E = \sum_n \varepsilon_n [a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}] + \sum_{n,n'} \{X a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + Y a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} + Z a_{n\uparrow}^+ a_{n\downarrow} + W a_{n\downarrow}^+ a_{n\uparrow}\} \quad (14)$$

그리고 각 항의 계수는 다음과 같다.

$$X = \langle \psi_{n\uparrow} | H_2 | \psi_{n\uparrow} \rangle = \int \psi_{n\uparrow}^* H_2 \psi_{n\uparrow} d\tau = b_{n'n} + C_{n'n}^z \quad (15)$$

$$Y = \langle \psi_{n\downarrow} | H_2 | \psi_{n\downarrow} \rangle = \int \psi_{n\downarrow}^* H_2 \psi_{n\downarrow} d\tau = b_{n'n} - C_{n'n}^z \quad (16)$$

$$Z = \langle \psi_{n\uparrow} | H_2 | \psi_{n\downarrow} \rangle = \int \psi_{n\uparrow}^* H_2 \psi_{n\downarrow} d\tau = C_{n'n}^- (= C_{n'n}^x - iC_{n'n}^y) \quad (17)$$

$$W = \langle \psi_{n\downarrow} | H_2 | \psi_{n\uparrow} \rangle = \int \psi_{n\downarrow}^* H_2 \psi_{n\uparrow} d\tau = C_{n'n}^+ (= C_{n'n}^x + iC_{n'n}^y) \quad (18)$$

$$H_2 = \frac{p^2}{2m} + V(r) + \left(\frac{\hbar}{2m^2 c^2} \right) \mathbf{S} \cdot [\nabla V(r) \times \mathbf{p}] \quad (19)$$

$b_{n'n}$ 는 초교환 상호작용에 의한 전달에 해당하고 $C_{n'n}$ 은 스핀-궤도 결합에 의한 전달에 해당한다. 위의 계수들을 식 (14)에 대입하면 다음과 같은 해밀토니안을 얻는다.

$$E = \sum_n \varepsilon_n [a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}] + \sum_{n,n'} [b_{n'n} (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) + C_{n'n}^z (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) + C_{n'n}^- (a_{n\uparrow}^+ a_{n\downarrow} + C_{n'n}^+ (a_{n\downarrow}^+ a_{n\uparrow}))] \quad (20)$$

전체 해밀토니안인 식 (20)에서 전달에 해당하는 $b_{n'n}$ 와 $C_{n'n}$ 가 한 이온에서 가장 가까운 다른 이온으로 전자를 옮기는데 필요한 에너지인 U (최근접 이온으로 전자가 전달되면서 높아지는 쿨롱 상호작용 에너지의 크기)보다 작기 때문에 전달에 해당하는 항을 건드림 해밀토니안으로 두고 2차 계산을 하면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$E = J(\mathbf{s} \cdot \mathbf{s}') + \mathbf{D} \cdot [\mathbf{s} \times \mathbf{s}'] + \mathbf{s} \cdot \Gamma \cdot \mathbf{s}' \quad (21)$$

J 가 포함된 항은 초교환 상호작용이고 \mathbf{D} 가 포함된 항은 비등방성 초교환 DM 상호작용이며 Γ 가 포함된 항은 유사 쌍극성 상호작용(Pseudodipolar interaction)이다. 각 항은 2차 건드림 계산에서 b^2 , bC , C^2 의 항에 해당한다.

2차 건드림 계산을 수행하여 \mathbf{D} 를 직접 구해보도록 하자. bC 에 해당하는 항은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{bC terms} &= b_{nn'} (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) C_{n'n}^z (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) \\ &+ b_{nn'} (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) (C_{n'n}^- a_{n\uparrow}^+ a_{n\downarrow} + C_{n'n}^+ a_{n\downarrow}^+ a_{n\uparrow}) \\ &+ C_{n'n}^z (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) b_{n'n} (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) \\ &+ (C_{nn'}^+ a_{n\downarrow}^+ a_{n\uparrow} + C_{nn'}^- a_{n\uparrow}^+ a_{n\downarrow}) b_{n'n} (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) \quad (22) \end{aligned}$$

여기서 우선 $b_{nn'} C_{n'n}^z$ 항만을 추려내어 계산해보면

$$\begin{aligned} &b_{nn'} C_{n'n}^z (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) \\ &= b_{nn'} C_{n'n}^z [a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}] [a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}] \\ &+ a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} [a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}] [a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}] \\ &= b_{nn'} C_{n'n}^z [a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}] [a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}] \\ &- a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} [a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}] [a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}] \\ &= b_{nn'} C_{n'n}^z [2S_n^z + S_n^+ S_{n'}^- - S_n^- S_{n'}^+ \\ &- a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= b_{mn}C_{n'n}^z[2S_n^z - 2i(S_n^x S_{n'}^y - S_n^y S_{n'}^x)] \\
 &\quad - \frac{1}{2}(a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow})(a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) \\
 &\quad - \frac{1}{2}(a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow})(a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) \\
 &= b_{mn}C_{n'n}^z[S_n^z - S_{n'}^z - 2i(S_n^x S_{n'}^y - S_n^y S_{n'}^x)] \quad (23)
 \end{aligned}$$

와 같다. 위의 계산에서는 초교환 상호작용을 계산할 때와 마찬가지로 식 (8)~(12)의 교환연산과 스핀 연산자들을 사용하였다. 이와 비슷한 방법으로 다른 5개의 항도 계산하여 정리하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned}
 &-\sum_{n,n'} \frac{1}{U} [b_{mn}C_{n'n}^x \{S_n^x - S_{n'}^x - 2i(S_n^y S_{n'}^z - S_n^z S_{n'}^y)\} \\
 &\quad + C_{mn}^x b_{n'n} \{S_n^x - S_{n'}^x + 2i(S_n^y S_{n'}^z - S_n^z S_{n'}^y)\} \\
 &\quad + b_{mn}C_{n'n}^y \{S_n^y - S_{n'}^y - 2i(S_n^z S_{n'}^x - S_n^x S_{n'}^z)\} \\
 &\quad + C_{mn}^y b_{n'n} \{S_n^y - S_{n'}^y + 2i(S_n^z S_{n'}^x - S_n^x S_{n'}^z)\} \\
 &\quad + b_{mn}C_{n'n}^z \{S_n^z - S_{n'}^z - 2i(S_n^x S_{n'}^y - S_n^y S_{n'}^x)\} \\
 &\quad + C_{mn}^z b_{n'n} \{S_n^z - S_{n'}^z + 2i(S_n^x S_{n'}^y - S_n^y S_{n'}^x)\}] \\
 &= -\sum_{n,n'} \frac{1}{U} [b_{mn}C_{n'n} \cdot \{S_n - S_{n'} - 2i(S_n \times S_{n'})\} \\
 &\quad + C_{mn} b_{n'n} \cdot \{S_n - S_{n'} + 2i(S_n \times S_{n'})\}] \\
 &= \sum_{n,n'} \frac{1}{U} [2i(b_{mn}C_{n'n} - C_{mn}b_{n'n}) \cdot (S_n \times S_{n'})] \quad (24)
 \end{aligned}$$

여기서 n 과 n' 을 모든 이온에 대하여 더할 때 순환 경계조건 (periodic boundary condition)을 적용하여 $S_n - S_n$ 을 소거하였다. 이 결과를 식 (2)와 비교하면 \mathbf{D} 는

$$\mathbf{D} = \frac{2i}{U}(b_{mn}C_{n'n} - C_{mn}b_{n'n}) \quad (25)$$

로 표현된다. 여기서 b 는 초교환 상호작용의 그것과 같고, \mathbf{C} 는 오비탈 준위의 갈림이 스핀-궤도 결합보다 클 때 H_2 의 스핀-궤도 항을 건드림 해밀토니안으로 다루어 계산이 가능하다. 스핀-궤도 결합의 1차 항까지만 계산하면 \mathbf{C} 는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{C} &= -\lambda \left(\sum_{m'} \frac{l_{m'n'}}{\epsilon_{m'} - \epsilon_n} b_{m'n} + \sum_m \frac{l_{mn}}{\epsilon_m - \epsilon_n} b_{n'm} \right) + \mathbf{c}(R' - R) \\
 \mathbf{c} &= \frac{\hbar}{2m^2 c^2} \int \varphi_n^* [\nabla V(r) \times \mathbf{p}] \varphi_n d\tau \quad (26)
 \end{aligned}$$

φ_n 는 이온의 바닥상태 파동함수이고 n, n' 은 바닥 상태, m, m' 은 들뜬 상태를 나타낸다. 그리고 l_{mn} 는 이온의 오비탈 각운동량의 행렬요소이다. 행렬요소를 계산해서 \mathbf{C} 를 구하고 이를 식 (25)에 넣으면 \mathbf{D} 를 얻는다. 이로부터 비등방성 초교환 DM 상호작용은 스핀-궤도 결합의 일차 항에 비례함을 알 수

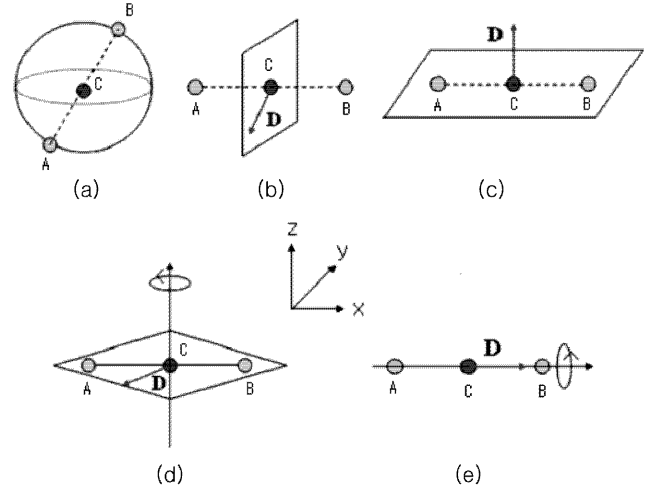


Fig. 3. Symmetry of a crystal and \mathbf{D} vector: (a) inversion symmetry, (b) mirror symmetry with the mirror plane located at the center of two ions, (c) mirror symmetry with the mirror plane which has two ions, (d) two-fold rotational symmetry with the rotational axis which bisect the line connecting two ions, (e) n-fold rotational symmetry with the rotational axis on which two ions are placed.

있다.

위의 방법과 같이 \mathbf{D} 벡터를 구할 수 있으나 결정의 대칭성을 생각하면 간단하게 \mathbf{D} 벡터의 방향을 구할 수 있다. 그러면 결정의 대칭성과 \mathbf{D} 벡터의 방향 사이의 관계를 알아보자. Fig. 3에서와 같이 먼저 A와 B에 각각 위치한 두 이온 1과 2를 생각하자. 그리고 직선 AB를 이등분하는 점을 C라고 하자. 그러면 이제 다음과 같은 5가지 결과를 얻을 수 있다.

(a) 뒤집힘의 중심이 C에 있는 경우(Fig. 3(a)):

$$\mathbf{D} = 0;$$

$\mathbf{D} \cdot (\mathbf{s}_1 \times \mathbf{s}_2)$ 에서 S_1 과 S_2 를 바꾸었을 때 해밀토니안이 같아야 하므로 $\mathbf{D} = -\mathbf{D}$ 가 되어 $\mathbf{D} = 0$ 이 된다.

(b) 대칭면이 C를 통과하는 선분 AB에 수직인 경우(Fig. 3(b)):

$\mathbf{D} \parallel$ 대칭면 또는 $\mathbf{D} \perp AB$;

x 축을 AB에 평행하게 잡으면 거울 대칭에 의해 $s_{1y} \leftrightarrow s_{2y}$, $s_{1z} \leftrightarrow s_{2z}$, $s_{1x} \leftrightarrow s_{2x}$ 을 취하여 해밀토니안이 같아야 한다. 그러면 \mathbf{D} 벡터의 x 성분이 0이 되므로 \mathbf{D} 벡터는 yz 평면, 즉 대칭면에 위치하게 된다.

(c) 대칭면이 AB를 포함하고 있는 경우(Fig. 3(c)):

$\mathbf{D} \perp$ 대칭면;

대칭면을 xy 평면으로 잡은 뒤 거울 대칭을 적용하면 스핀의 x, y 성분은 바뀌지 않고 z 성분만 $s_{1,2z} \leftrightarrow s_{1,2z}$ 로 변한다. 이

때 해밀토니안이 변하지 않으려면 \mathbf{D} 벡터의 x, y 성분이 모두 0이 되어야 하므로 \mathbf{D} 벡터는 z 성분만 남게 된다. 따라서 \mathbf{D} 벡터는 xy 평면에 수직, 즉 대칭면에 수직이다.

(d) 2점의 회전축(2-fold rotational axis)이 C 를 통과하여 AB 선분에 수직인 경우(Fig. 3(d)):

$\mathbf{D} \perp 2$ 점의 축;

회전축이 z 방향에 평행하다면 $S_{1x} \leftrightarrow -S_{2x}, S_{1y} \leftrightarrow -S_{2y}, S_{1z} \leftrightarrow S_{2z}$ 와 같이 스핀성분을 바꾸었을 때 해밀토니안이 같아야 하므로 \mathbf{D} 벡터의 z 성분이 0이 된다. 따라서 \mathbf{D} 벡터는 xy 평면에 위치하고 2점의 회전축에 수직하다.

(e) n 점의 축($n \geq 2$)이 AB 를 따라 위치하는 경우(Fig. 3(e)):

$\mathbf{D} \parallel AB$;

스핀의 x 성분은 변하지 않고, 스핀의 y, z 성분은 회전 변환에 의해

$$\begin{pmatrix} S_y' \\ S_z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_y \\ S_z \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} A & -B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_y \\ S_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} AS_y - BS_z \\ BS_y + AS_z \end{pmatrix} \quad (27)$$

가 된다. 이에 맞게 스핀성분을 취하고 $n \geq 2$ 의 조건을 적용

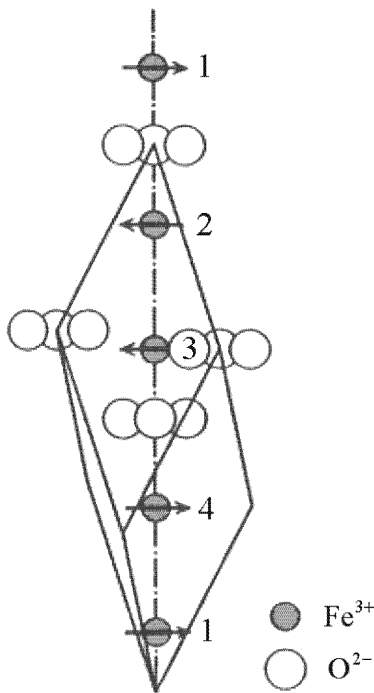


Fig. 4. Crystal structure of hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Reference [4]).

시켜서 해밀토니안이 같도록 하면 \mathbf{D} 벡터의 y, z 성분은 0이 되어 \mathbf{D} 는 x 성분만 남는다. 이는 \mathbf{D} 가 AB , 즉 회전축에 평행함을 뜻한다.

위의 5가지 경우 중에서 (a), (e)의 경우는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (적철석, Hematite) 결정 구조에서 확인할 수 있다. Fig. 4에서 팔면체의 검은색 원이 자기 이온 Fe^{3+} 을 나타낸다. 팔면체의 구조를 보면 2와 3의 가운데에 뒤집힘의 중심이 있는 것을 알 수 있다. 따라서 1과 4, 2와 3에 대해서는 $\mathbf{D} = 0$ 이다. 그리고 헤마타이트는 삼방정계(trigonal) 구조이기도 하므로 3점의 축이 1, 2, 3, 4의 자기 이온을 통과한다. 따라서 1과 4, 2와 3 이외의 짝에 대해서는 3점의 축에 평행한 방향으로 \mathbf{D} 벡터가 존재하게 된다.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 CrF_3 는 약강자성체로서 상자성 감수율(χ , paramagnetic susceptibility)이 널 온도(Néel temperature) 근처에서 급격하게 증가한다. Fig. 5의 사각형으로 표시된 그래프는 CrF_3 의 상자성 감수율을 측정된 그래프이다. 세로축은 감수율의 역수이므로 온도가 낮아지면서 75 K 근처에서 CrF_3 의 상자성 감수율이 발산하고 있다[8]. CrF_3 의 널 온도는 80 K 정도이므로[9] 널 온도 근처에서 상자성 감수율이 급격하게 증가하는 것이다. 이러한 현상은 비등방성 초교환 DM 상호작용으로 설명이 가능하다. 약강자성을 설명하기 위한 이 물질의 해밀토니안은 다음과 같다.

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + B \sum_j S_{jz}^2 + D \sum_{\langle i,j \rangle} (S_{ix}S_{jy} - S_{iy}S_{jx}) \\ + g\mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_j \vec{S}_j \quad (28)$$

첫 번째 항은 초교환 상호작용, 두 번째 항은 비등방성, 세 번째 항은 비등방성 초교환 DM 상호작용, 네 번째 항은 제

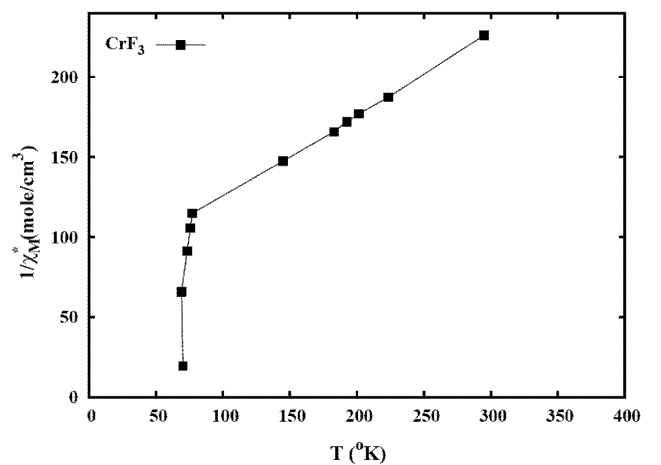


Fig. 5. Paramagnetic susceptibility of CrF_3 as a function of temperature. The y-axis is the inverse of the paramagnetic susceptibility (Reference [8]).

만(Zecman) 에너지를 의미한다. $\langle i, j \rangle$ 는 가장 가까운 이웃 (nearest neighbor)에 대해서만 합을 한다는 뜻이다. 비등방성 초교환 DM 상호작용의 경우 위의 대칭성을 고려한 **D**벡터의 방향 결정에서 회전축 방향인 z성분만 남는다는 것을 밝혔다. 여기서 비등방성 항은 B를 양수라 가정하면 스핀이 z방향에 수직인 방향을 선호함을 나타낸다.

위 해밀토니안에 대해서 분자장 근사법(molecular field approximation)을 적용하여 상자성 감수율을 구하면, z방향의 감수율 $\chi_{||}$ 은 퀴리-바이스 (Curie-Weiss) 법칙을 따르기 때문에 z방향으로는 반강자성임을 알 수 있다 [3]. 그리고 z방향에 수직인 감수율 χ_{\perp} 은 다음과 같다.

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng^2 \mu_B S(S+1) T - T_0}{3k(T - T_N) T - T_N} \quad (29)$$

$$T_N = \frac{JZS(S+1)}{3k} \left[1 + \left(\frac{D}{J} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad T_0 = \frac{JZS(S-1)}{3k} \quad (30)$$

$T_N > T_0$ 이므로 온도가 낮아지며 T_N 에 가까워 질수록 감수율은 증가하여 결국 T_N 근처에서는 발산하게 되어 실험 사실을 잘 설명할 수 있다.

IV. 요약

초교환 상호작용은 자기 이온 사이에 위치하는 리간드가 두 자기 이온을 매개하여 일어나는 것이다. 이는 직접적인 교환 상호작용이 없는 상황에서도 두 자기 이온의 스핀이 서로 상호작용할 수 있게 되어 반강자성이 나타날 수 있게 한다. 그

리고 이 초교환 상호작용에 스핀-궤도 결합을 포함시키면 초교환 상호작용과는 달리 스핀의 상태가 바뀌어 전달되는 것이 가능해진다. 이러한 상호작용을 비등방성 초교환 DM 상호작용이라고 하며 이는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 CrF_3 등에서 나타나는 약 강자성 물성을 잘 기술한다. 그리고 비등방성 초교환 DM 상호작용에서 **D** 벡터는 결정 구조의 대칭성을 고려하면 미리 그 방향을 짐작할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 포항공대 스핀물성 사업단을 통한 과학재단 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다

참고문헌

- [1] P. W. Anderson, Phys. Rev., **115**, 2 (1959).
- [2] L.-P. Levy, Magnetism and Superconductivity, Springer, New York (2000) pp. 77~78.
- [3] T. Moriya, Phys. Rev., **120**, 91 (1960).
- [4] K. Yosida, Theory of magnetism, Springer, New York (1996) pp. 52~55.
- [5] I. Dzyaloshinskii, J. Phys. Chem. Solids, **4**, 241 (1958).
- [6] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Mater., **6**, 13 (2007).
- [7] S. Blundell, Magnetism in condensed matter, Oxford University Press, New York (2001) pp. 77~79.
- [8] W. N. Hansen and M. Griffel, J. Chem. Phys., **30**, 913 (1959).
- [9] E. O. Wollan, H. R. Child, W. C. Koehler, and M. K. Wilkinson, Phys. Rev., **112**, 1131 (1958).

Superexchange Interaction and Anisotropic Superexchange (Dzyaloshinskii-Moriya) Interaction

Il Kyu Yang, Kilhyun Bang, Bum Hyun Kim, and Byung Il Min*

Department of Physics, POSTECH, Pohang 790-784, Korea

(Received 8 October 2007, in final form 8 October 2007)

The superexchange interaction is introduced to explain antiferromagnetic ordering in transition metal compounds such as MnO and MnF₂. The anisotropic superexchange (Dzyaloshinskii-Moriya; DM) interaction can be derived by incorporating the spin-orbit interaction into the superexchange interaction. The anisotropic superexchange DM can account for the weak ferromagnetism observed in transition metal compounds such as $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnCO₃, CrF₃.

Keywords : superexchange interaction, anisotropic superexchange interaction, DM interaction