

## 단결정 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>의 자기감수율

차정원 · 남균\*

연세대학교 물리학과, 강원도 원주시 흥업면 매지리 234, 220-710

김철구

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

(2007년 5월 8일 받음, 2007년 6월 14일 최종수정본 받음)

bcc-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> 구조를 가지고 있는 단결정 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>를 성장 시킨 후 4~300 K 사이의 온도 영역에서 자기감수율을 측정했다. 측정된 자기감수율을 측정된 Nd<sup>3+</sup> 기저상태가 결정장의 영향을 받아 발생하는 에너지 갈라짐에 의한 이론적인 자기감수율값과 비교했다. 분석 결과 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> 결정체 안에 있는 Nd<sup>3+</sup> 이온의 경우에는 결정장에 의한 영향이 거의 없음을 알 수 있었다. 또한 T<sub>c</sub>가 53 K인 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>의 자발자기화의 온도에 따른 곡선이 J=9/2에 해당하는 Brillouin function과 일치함을 확인했다.

**주제어** : 단결정 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, 결정장 효과, 자기감수율, 자발자기화, Brillouin function

### I. 들어가는 말

bcc-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> 구조를 가지고 있는 희토류 원소와 S, Se, Te와의 결합물질에 대한 결정학적 연구는 이들 결합물질이 가지고 있는 흥미로운 전기적, 자기적 연구의 기초가 되었다[1]. 이들 화합물들은 대부분 자기적 모멘트를 보유하고 있으며, 상온에서 저온으로 온도를 내리며 자성을 측정을 할 경우 상자성체에서 강자성체로, 그리고 상온에서의 입방구조가 저온에서는 정방구조로 구조적인 전이를 보이는 흥미로운 성질도 보유하고 있다[2-6]. 이들 중 4f 전자를 가지고 있지 않기 때문에 자기적 모멘트가 없는 La<sub>3</sub>S<sub>4</sub>와 La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>의 경우에는 온도가 낮아짐에 따라 상자성체에서 강자성체로의 자기적인 변환 성질은 가지고 있지 않지만, 구조변환의 성질은 보유하고 있으며 동시에 초전도 전이를 보인다.

이와 같이 다양한 물리적 성질을 보유하고 있는 Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>형 화합물 중에서도 Ce와 Pr의 결합물은 다른 희토류 원소와는 달리 Ce<sup>3+</sup>과 Pr<sup>3+</sup> 이온이 주위의 결정장에 의한 영향을 크게 받고 있기 때문에 고체내에서의 결정장 효과에 대한 연구대상으로 특히 주목을 받고 있다[7]. Woo 등의 연구에 의하면 결정장에 의한 영향으로 6중 축퇴 상태인 Ce<sup>3+</sup> 이온의 바닥 상태인 F<sub>5/2</sub>는 4중 축퇴 상태인 Γ<sub>7</sub>과 2중 축퇴 상태인 Γ<sub>8</sub> 상태로 갈라지게 된다[7]. 이 결과 Ce<sup>3+</sup> 이온의 온도에 따른 역자기 감수율 1/χ는 Γ<sub>7</sub>과 Γ<sub>8</sub>의 에너지의 차이가 커짐에 따라 저온에서 자기모멘트 값이 상온에서의 자기모멘트 값에 비해 작아져서 직선이 아닌 곡선의 형태를 띠게 된다. 이는 대

부분의 희토류 원소를 포함한 화합물의 온도에 따른 역자기 감수율이 직선이 되어 Curie-Weiss 형태의 모습을 띠고 있는 것과 크게 다른 점이다. 따라서 Pr<sup>3+</sup>에 비해 하나의 4f 전자를 더 가지고 있는 Nd<sup>3+</sup> 이온이 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> 내에서 주위의 결정장에 의한 영향을 받아 저온에서 자기모멘트 값이 작게 되는지를 확인하는 것도 흥미로운 과제의 하나이다.

실제로 Nd<sup>3+</sup> 이온을 포함하고 있는 화합물에서 Nd<sup>3+</sup> 이온이 결정장에 의한 영향을 받고 있다는 사실은 많은 연구에 의해 알려졌다[8, 9]. 고온초전도체인 NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>에 대한 Likodimos 등의 온도에 따른 자기감수율 측정결과에 의하면 Nd<sup>3+</sup> 이온이 결정체 내에서 결정장 효과를 크게 받는 것으로 밝혀졌다[8]. 따라서 온도에 따른 1/χ 곡선이 직선이 아닌 곡선이 됨을 발견했다. 한편 Furrer 등은 NdP와 NdSb에 대한 중성자 산란 측정을 통해 Nd<sup>3+</sup>의 기저상태인 I<sub>9/2</sub>가 결정장에 의해 4중 축퇴된 Γ<sub>8</sub><sup>(2)</sup>의 바닥상태와 그 위의 2중 축퇴된 Γ<sub>6</sub>다시 그 위에 4중 축퇴된 Γ<sub>8</sub><sup>(1)</sup> 상태로 갈라지며, NdP의 경우 Γ<sub>8</sub><sup>(1)</sup>와 Γ<sub>8</sub><sup>(2)</sup>의 간격이 169 K이고, NdSb의 경우에는 104 K임을 밝혔다[9]. 그러므로 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> 내에서도 Nd<sup>3+</sup> 이온이 결정장 효과를 받는다면 에너지 갈라짐에 의해 어떤 상태가 기저 상태가 되며 그 위의 상태와는 얼마만한 에너지 차이를 가지고 있는지를 확인 하는 것도 자기감수율 측정으로 결정해야 할 일이다.

본 연구에서는 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> 결정체 내에서 Nd<sup>3+</sup> 이온 역시 똑같은 결정구조를 가지고 있는 Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 안에서 Ce<sup>3+</sup> 이온과 마찬가지로 강한 결정장 효과를 받고 있는지를 확인하기 위해 단결정 성장이 쉽지 않은 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> 단결정을 Bridgeman-Stockbarger 방법으로 성장 시킨 후 온도에 따른 자기감수율

\*Tel: (033) 760-2299, E-mail: kyunnahm@yonsei.ac.kr

을 측정했다. 측정된 자기감수율은 Nd<sup>3+</sup> 이온의 결정장 효과에 의한 이론적 에너지 갈라짐 효과와 비교 분석했으며, 큐리온도 이하에서의 자발자기화 곡선이 Brillouin function과 일치하는 지를 확인하기 위한 실험도 수행했다.

## II. 실험

단결정 시료의 크기는 자기적인 성질 이외에도 앞으로 본 연구실에서 측정할 탄성계수의 측정에 사용할 수 있는 최소한의 길이인 5 mm 이상을 성장 시켜야 했다. 또한 입방형 Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> 구조인 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>의 C<sub>3i</sub>나 C<sub>4v</sub>의 측정을 위해서는 [001] 방향이나 [110] 방향으로 길러진 단결정이 필요했다.

이러한 목적에 맞는 단결정 시료의 성장은 상당히 복잡한 과정을 거쳐야 한다. 첫 과정으로 산화 방지를 위해 Ar 가스 분위기에서 Nd를 작고 얇은 조각으로 만든 후 정확한 몰비의 Se과 함께 진공 상태의 quartz관 안에 넣는다. 온도를 갑자기 올리면 quartz관이 폭발하므로 첫 24시간 동안 100 °C에서, 다음 24시간은 200 °C에서, 다음 24시간은 300 °C에서 그리고 다음의 72시간은 400 °C에서 열처리를 한다. 이 때 Se은 주로 Nd의 겉 부분과 반응을 하여 Nd의 표면은 Se이 많은 부분이 되고, 내부는 Nd이 많은 부분이 된다. 따라서 시료의 균질화를 위해 온도를 700 °C로 올려서 7일간 열처리를 해야 한다. 이 과정이 지나면 quartz관 내의 시료는 거의 분말 형태가 된다.

분말형태의 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> 시료를 단결정 성장이 잘 되도록 아랫부분이 가늘고 뾰족하게 제작된 텅스텐 crucible에 넣은 후 Ar 분위기 속에서 plasma를 이용하여 텅스텐 crucible을 sealing 한다. 단결정으로 성장시키기 전에 텅스텐 crucible을 2300 °C로 가열된 high frequency furnace 안에 넣어 분말 시료가 녹을 수 있도록 했다. 이 과정은 시료가 균질화 될 수 있도록 약 1시간 동안 행해진다. 단결정 성장은 단결정 MnF<sub>2</sub>(1.5% EuF<sub>3</sub>)의 성장과 똑같은 Bridgeman-Stockbarger 방법을 사용하여 high frequency furnace의 뜨거운 영역에서 텅스텐 crucible을 회전시키면서 아랫방향으로 한 시간에 0.5 mm의 속도로 내려 보내며 단결정을 성장시켰다[10, 11].

시료의 성장이 끝난 후 측정할 crucible 안에 들어 있는 시료의 dimension은 지름이 7 mm이고 길이가 20 mm이었다. 시료를 crucible로부터 꺼내기 위해 텅스텐 crucible을 부수는 과정에서 대부분의 시료는 4~5 조각으로 갈라진다. 그 중에 가장 큰 조각을 선택하여 탄성계수 측정을 위해 필요한 [001]과 [110] 방향을 얻기 위해 Laue camera를 이용하여 Fig. 1과 같이 Laue pattern을 찍어 원하는 방향을 찾아냈다. Fig. 1에서 보는 것과 같이 입방결정체의 경우 [001] 방향에서 기대할 수 있는 것과 같은 4개의 회전축을 확실히 알아볼

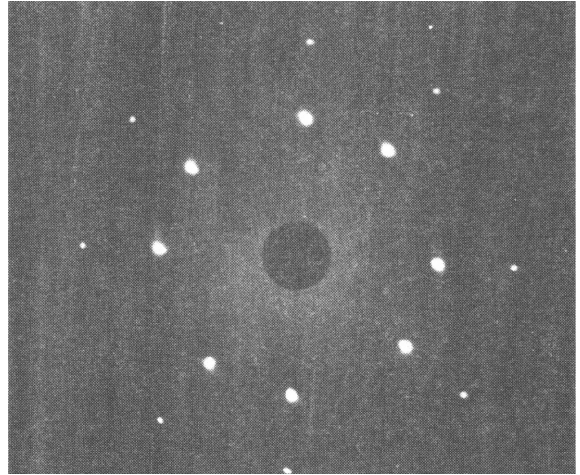


Fig. 1. Laue Pattern of the single crystal Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> [001] plane at room temperature.

수 있다. 이 실험에서 방향의 정확도는 약 0.5도이다.

자기감수율 측정은 Magnetic Property Measurement System의 장비 MPMS-7를 이용하여 측정 하였다. 이 장비는 초전도 SQUID센서를 사용하여 저온에서 작동하며, 시료에 자기장을 가했을 때 생기는 자기장의 변화를 정밀하게 측정하는 장비이다. SQUID 장치는 인덕턴스의 초전도 고리에 걸쳐 있는 두 개의 조셉슨 접합으로 구성되어 있으며, 측정 감도는 10<sup>-8</sup> emu로 미소한 자기장의 변화가 전압의 변화로 나타난다.

## III. 결과 및 논의

bcc-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> 구조를 갖는 희토류 이온 화합물 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>의 unit cell은 Fig. 2와 같다. 한 개의 unit cell 안에는 4개의 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> molecule이 있으며, +3가로 존재하는 12개의 Nd 위치는 (0,

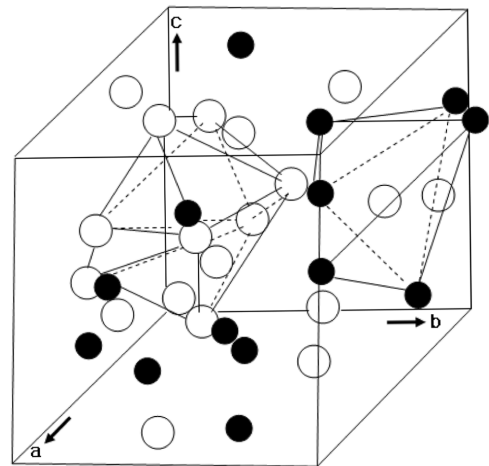
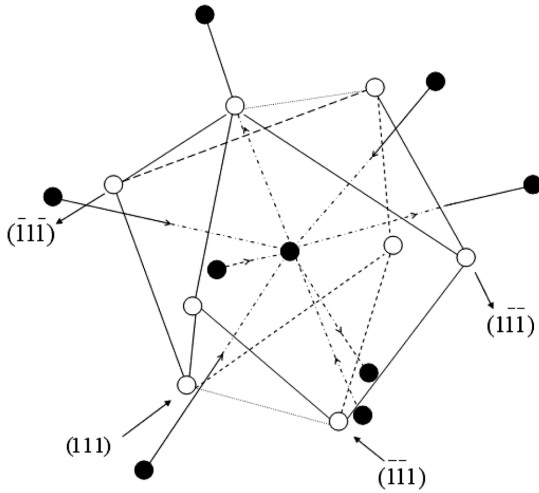


Fig. 2. Cubic unit cell of the Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> structure (●: Nd, ○: Se).



**Fig. 3.** The coordination polyhedra of the cations and anions in Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-type compounds with the lattice constant  $a_0$  for  $u = 1/12$  (Nd ● - 8 Se ○:  $0.346a_0$ , Nd ● - 8 Nd ●:  $0.467a_0$ ).

0, 0)와 (1/2, 1/2, 1/2)로부터 (3/8, 0, 1/4); (1/8, 0, 3/4); (3/4, 1/8, 0); (1/4, 3/8, 0); (0, 1/4, 3/8); (0, 3/4, 1/8)에 있으며, Se는 마찬가지로 (0, 0, 0)와 (1/2, 1/2, 1/2)로부터 (u, u, u); (1/2 + u, 1/2 - u, u) (u, 1/2 + u, 1/2 - u); (1/2u, u, 1/2 + u); (1/4 + u, 1/4 + u, 1/4 + u); (3/4 + u, 1/4u, 3/4u); (3/4u, 3/4 + u, 1/4u); (1/4u, 3/4u, 3/4 + u)에 있다. 단, 여기서 u는 1/12이다.

Fig. 3은 Nd를 중심으로 Nd의 첫 번째 이웃과 두 번째 이웃의 위치를 자세히 보여주고 있다. Fig. 3으로부터 Nd를 중심으로  $0.346a_0$ (Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>의 격자상수  $a_0 = 8.524 \text{ \AA}$ )거리에 첫 번째 이웃인 8개의 Se가 있으며, 두 번째 이웃에는 8개의 Nd이  $0.467a_0$  만큼 떨어져 있음을 알 수 있다. 따라서 Nd<sup>3+</sup> 이온은 이들 첫 번째 이웃인 8개 음이온에 의한 결정장을 받게 된다.

8개의 음이온에 의한 결정장 효과에 따른 Hamiltonian은 Furrer 등, Lea 등 그리고 Hutchings에 의하면 다음의 식과 같이 표현된다[9, 12, 13].

$$H = A_4 \langle r^4 \rangle \chi_4 [O_4^0 + 5O_4^4] + A_6 \langle r^6 \rangle \chi_6 [O_6^0 - 21O_6^4] \quad (1)$$

식 (1)에서  $A_4$ 와  $A_6$ 는 결정장의 에너지 척도를 결정하는 계수이다. 또한  $\langle r^4 \rangle$ 와  $\langle r^6 \rangle$ 은 자성전자분포의 4차와 6차 모멘트 값이고,  $\chi_n$ 은 reduced matrix 요소이며  $O_n^m$ 은 Stevens 동등연산자이다[13]. 식 (1)에서 동등연산자  $O_n^m$ 이 4차 항과 6차 항만 나타난 것은 f전자의 경우 대칭성과 회전축을 고려하면 나머지 항들은 0이 되어 사라지기 때문이다. 식 (1)을 Lea 등에 의한 표현식으로 바꾸면 식 (2)와 같이 다시 쓸 수 있다.

$$H = W \left[ \frac{x}{F(4)} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{1-x}{F(6)} (O_6^0 - 21O_6^4) \right] \quad (2)$$

$$\text{단, } A_4 \langle r^4 \rangle \chi_4 F(4) = Wx \quad (3-a)$$

$$A_6 \langle r^6 \rangle \chi_6 F(6) = W(1-x) \quad (3-b)$$

이며,  $x$ 는  $-1 \leq x \leq 1$ 이고,  $F(4)$ 와  $F(6)$ 는 Lea 등에 의해 테이블로 만들어진 수치적인 인자이다. 식 (2)는 행렬식으로 표현할 수 있으며 대각선화하면 모든  $x$ 값에 대한 고유치와 고유함수를 구할 수 있다.

식 (3-a)는 입방결정장의 영향을 받을 때 나타내는 항이며, 식 (3-b)는 정방형 또는 사방형 결정장의 영향을 받을 때 나타나는 항이다. 그러므로 입방결정장 대 정방 또는 사방결정장의 비율은 식 (3-a)를 식 (3-b)로 나눈 값이 된다.

$$\frac{A_4 \langle r^4 \rangle \chi_4 F(4)}{A_6 \langle r^6 \rangle \chi_6 F(6)} = \frac{x}{1-x} \quad (4)$$

Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> 구조를 가진 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>의 경우에는 Nd<sup>3+</sup>가 입방결정장만의 영향 하에 놓여 있기 때문에 정방 또는 사방결정장은 0이다. 따라서 식 (4)는 ∞가 되므로 식 (4)의 오른쪽 역시 ∞가 되려면  $x = \pm 1$ 이 되어야 한다. 따라서 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>의 경우에는 모든  $x$ 값에 대한 계산은 필요 없으며 단지  $x = \pm 1$ 인 경우에만 계산하면 된다. Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 내의 Ce<sup>3+</sup>가 결정장에 의해 갈라지는 에너지 즉 고유치를 계산하면 기저상태인 6중 축퇴되

**Table I.** Eigenvalues and Eigenfunctions of Equation (2) for Nd<sup>3+</sup>.

$J = \frac{9}{2} \rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_8^{(1)} + \Gamma_8^{(2)}$						
$F(4) = 60; F(6) = 2520$						
$x = \pm 1$	$E = \pm 39.20$	$\Gamma_6: 0.6124 \pm \frac{9}{2}\rangle + 0.7638 \pm \frac{1}{2}\rangle + 0.2041 \mp \frac{7}{2}\rangle$				
		$\Gamma_8^{(1)}: a_1 \pm \frac{9}{2}\rangle + a_2 \pm \frac{1}{2}\rangle + a_3 \mp \frac{7}{2}\rangle$				
		$b_1 \pm \frac{5}{2}\rangle + b_2 \mp \frac{3}{2}\rangle$				
$x$	$E$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$b_1$	$b_2$
1.0	-36.65	-0.0541	0.2981	-0.9530	-0.8722	0.4892
-1.0	-17.05	-0.7887	0.5726	0.2238	0.4892	0.8772
$\Gamma_8^{(2)}: a_1 \pm \frac{9}{2}\rangle + a_2 \pm \frac{1}{2}\rangle + a_3 \mp \frac{7}{2}\rangle$						
		$b_1 \pm \frac{5}{2}\rangle + b_2 \mp \frac{3}{2}\rangle$				
$x$	$E$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$b_1$	$b_2$
1.0	17.05	0.7887	-0.5726	-0.2238	0.4892	0.8722
-1.0	36.65	0.0541	-0.2981	0.9530	0.8722	-0.4892

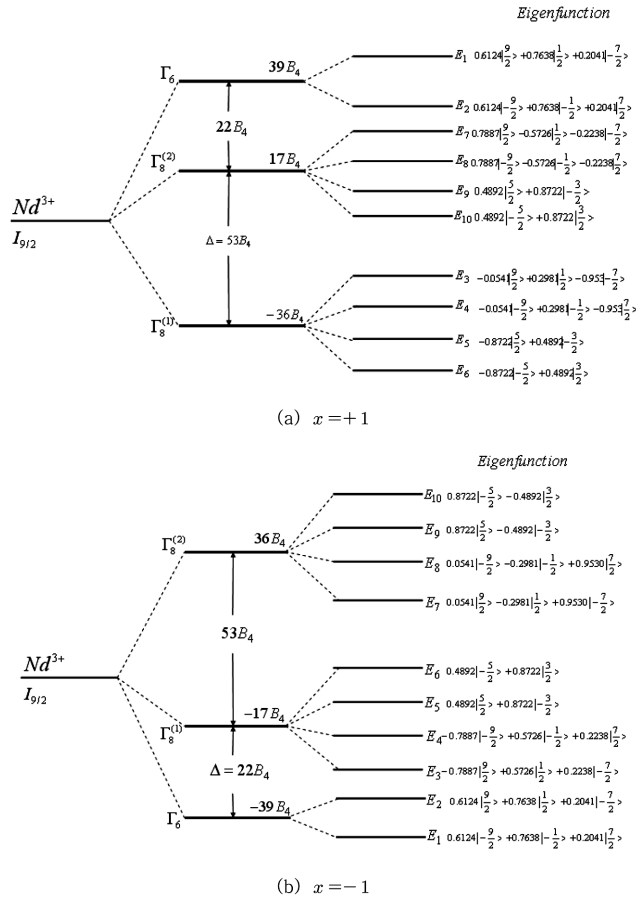


Fig. 4. Energy Splitting of Nd<sup>3+</sup> ion in the crystal field and the external magnetic field at (a)  $x = +1$ , (b)  $x = -1$ .

어있는  $F_{5/2}$ 가 4중 축퇴된  $\Gamma_7$ 과 2중 축퇴된  $\Gamma_8$ 으로 갈라진다 [7, 12, 13]. 그러나 기저상태가 10중 축퇴되어있는 Nd<sup>3+</sup>의 기저상태  $I_{9/2}$ 는 Ce<sup>3+</sup>에 비해 더 복잡한 양상을 띠고 있다.

Lea 등은  $x = \pm 1$  근처에서의 기저상태  $I_{9/2}$ 의 에너지의 고유치와 고유함수를 섭동이론을 이용해서 에너지의 2차 항까지 계산하여 Table I과 같이 구했다[9, 12].

Fig. 4는 Table I을 그린 것으로 그림에서 볼 수 있는 것과 같이  $W = +1$ 일 때는  $I_{9/2}$ 는 4중 축퇴된  $\Gamma_8^{(1)}$  상태가 가장 아래에 놓이게 되며, 그 위에 4중 축퇴된  $\Gamma_8^{(2)}$  그리고 2중 축퇴된  $\Gamma_6$ 로 갈라진다.  $W = -1$ 일 때는  $I_{9/2}$  상태가 갈라져서 2중 축퇴된  $\Gamma_6$ 가 가장 아래에 있고 그 위에 4중 축퇴된  $\Gamma_8^{(1)}$ 와  $\Gamma_8^{(2)}$ 의 순서로 놓여진다.

이들 상태는 외부자기장이 가해지면 축퇴되어 있던 에너지가 Fig. 4의 오른쪽 부분과 같이 모두 갈라지게 된다.

외부자기장에 의해 갈라지는 에너지를 구했으므로, 외부자기장과 자기화 사이의 관계를 연결시키는 자기감수율  $\chi$ 는 외부자기장  $B_0$ 을 가할 때 자기화  $M(B_0, T)$ 와의 다음 두 관계식을 이용하여 구할 수 있다[14].

$$M(B_0, T) = \frac{\sum_n M_n(B_0) e^{-\epsilon_n/k_B T}}{\sum_n e^{-\epsilon_n/k_B T}} \quad (5)$$

$$M_n(B_0) = -\frac{1}{V} \frac{\partial \epsilon_n(B_0)}{\partial B_0} \quad (6)$$

위의 식에서  $\epsilon_n$ 은  $n$ 번째 준위의 에너지이고,  $k_B$ 는 Boltzman 상수이다. 따라서  $\chi = \partial M / \partial B_0$ 이므로, 온도에 따른 자기감수율  $\chi$ 는 식 (5)와 (6)으로부터 다음과 같이 표현된다.

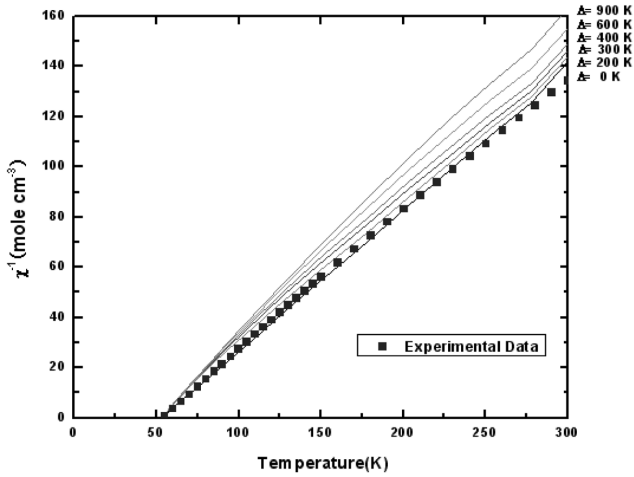
$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\sum_n \left[ \frac{\partial^2 \epsilon_n}{\partial B_0^2} - \beta \left( \frac{\partial \epsilon_n}{\partial B_0} \right)^2 \right] e^{-\beta \epsilon_n} \sum_m e^{-\beta \epsilon_m}}{\left[ \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} \right]^2} - \frac{N}{V} \frac{\sum_n \frac{\partial \epsilon_n}{\partial B_0} e^{-\beta \epsilon_n} \sum_m \beta \frac{\partial \epsilon_m}{\partial B_0} e^{-\beta \epsilon_m}}{\left[ \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} \right]^2} \quad (7)$$

이 식에서  $\beta = 1/k_B T$ 이다. 만약 Nd<sup>3+</sup> 또는 Ce<sup>3+</sup>의 기저상태가 외부 결정장에 의해 갈라지지 않고 축퇴되어 있는 상태로 남아있다면 식 (7)은 정확하게 Curie상수  $C$ 와 상자성 Curie온도  $\theta_{\mu}$ 로 표현되는 Curie-Weiss 법칙  $\chi_{CW} = C/(T - \theta_{\mu})$ 으로 표현된다. 따라서 온도의 함수로  $1/\chi$ 를 그리면 직선이 되어 기울기로부터 구한 유효자기모멘트 값은 Ce<sup>3+</sup>의 경우 2.54  $\mu_B$ 이며 Nd<sup>3+</sup>의 경우에는 3.62  $\mu_B$ 가 된다.

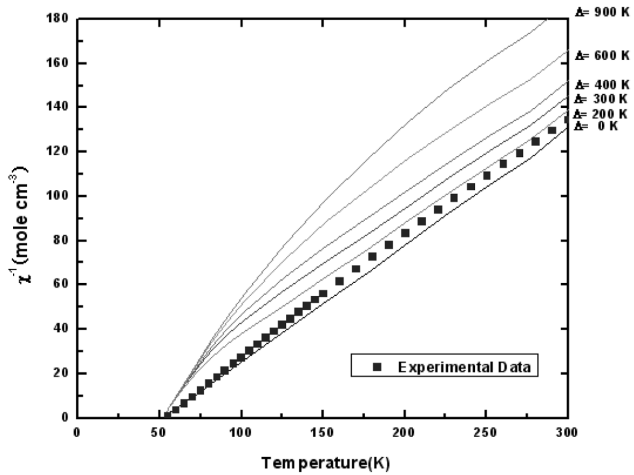
그러나 고체의 자기감수율은 식 (7)로 표현된 Curie-Weiss 항만 있는 것이 아니다. 고체의 자기감수율을 측정하면 Curie-Weiss 항 이외에도 Pauli 상자성 항  $\chi_P$ 와 반자성 기여에 의한  $\chi_{core}$ 가 측정된다. 따라서 고체의 자기감수율을 측정할 때 측정되는 자기감수율은 다음과 같은 식으로 표현된다 [15].

$$\chi_{total} = \chi_{CW} + \chi^P(0) + \chi_{core} \quad (8)$$

그러므로 실험값  $\chi_{total}$ 에서  $\chi^P(0) + \chi_{core}$ 을 빼야 식 (7)로 표현된 이론식과 실험값을 비교할 수 있다. Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>의  $\chi^P(0) + \chi_{core}$  값은 La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>의 자기감수율 값과 같다고 가정하면 구할 수 있다. 왜냐하면 La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>와 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>는 Pauli 상자성에 영향을 미치는 같은 수의 d-전자를 가지고 있으며 결정구조 또한 같고 격자상수 역시 비슷하기 때문이다. 다음 이유는 반자성에 영향을 주는 이온기가 같기 때문이다. 단 하나 다른 점은 La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>에 비해 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>에는 전기적인 성질에는 전혀 영향을 주지 않고 자기적인 성질에만 영향을 주는 f-전자가 세 개 더 있다는 것뿐이다. 따라서 Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>의  $\chi^P(0) + \chi_{core}$  항은 La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>의  $\chi^P(0) + \chi_{core}$ 과 같다고 할 수 있다. 온도에 따른



(a)  $x = +1$

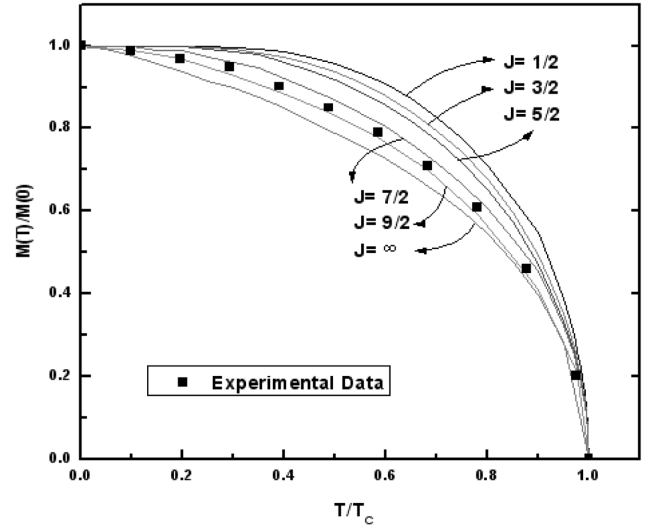


(b)  $x = -1$

**Fig. 5.** Temperature dependence of the inverse magnetic susceptibilities of the  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  with  $T_c = 53$  K for various energy gap  $\Delta$ ; (a) for  $x = +1$  and (b) for  $x = -1$ .

$\text{La}_3\text{S}_4$ 와  $\text{La}_3\text{Se}_4$ 의  $\chi^p(0) + \chi_{\text{core}}$ 은 Westerholt 등에 의해 측정되었다[5, 16]. 그러므로  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$ 의 실험값에서  $\text{La}_3\text{Se}_4$ 의  $\chi^p(0) + \chi_{\text{core}}$  항을 빼주면  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$ 의 순수한 f-전자 기여에 의한 실험값이 되므로 이론값인 식 (7)과의 비교가 가능하다.

Fig. 5(a)는  $\text{Nd}^{3+}$ 의 기저상태  $I_{9/2}$ 가 결정장에 의해 갈라졌을 때(단,  $x = +1$ 인 경우) 가장 아래에 놓인 에너지와 다음의 상태인  $\Gamma_8^{(1)}$ 과 다음의 상태인  $\Gamma_8^{(2)}$ 의 에너지 차이를  $\Delta$ 라 한 것으로,  $\Delta$ 에 따른 역자기 감수율과  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$ 의 실험값이다. 그림에서 보는 것과 같이 실험값은  $\Delta = 0$  일 때의 이론값과 거의 일치한다. Fig. 5(b)는  $x = -1$ 인 경우에 바닥상태인  $\Gamma_6$ 와 그 다음의  $\Gamma_8^{(1)}$  사이를  $\Delta$ 로 놓고 실험값과 비교한 것이다. 역시 이 경우에도  $\Delta = 0$  일 때의 이론값과 동일하다. 어느 경우이건 자기감수율 측정결과는 같은 구조의  $\text{Ce}_3\text{S}_4$ 의 경우와는 달리  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  안에 놓인  $\text{Nd}^{3+}$  이온은 결정장에 의한 영향



**Fig. 6.** Brillouin functions with various  $J$  (■: Experimental values of  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$ ).

을 거의 받지 않음을 알 수 있다. 단  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$ 에서  $\text{Nd}^{3+}$ 의  $x$  값이  $x = +1$  또는  $x = -1$ 인 상태나 하는 것은 중성자 회절 등의 실험을 통해 구해야 할 것이다.

$\text{Nd}_3\text{Se}_4$ 의 큐리 온도  $T_c$ 는 자기감수율 측정 결과 53 K임이 확인되었다. 강자성체에 대한 분자장 이론에 의하면  $T_c$  이하에서 자발자기화  $M_s(\wedge)$ 를 측정하여 온도의 함수로  $(M_s(T))/M_s(0)$ 를 그려보면 Brillouin 함수가 된다[17].

Fig. 6에 시료  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$ 의 온도에 따른 자발자기화 곡선  $M(T)$ 를 측정하여  $(M_s(T))/M_s(0)$ 를 온도의 함수로 그렸다. 동시에  $J = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$ 와  $\infty$ 에 해당하는 Brillouin 함수를 실험 결과와 비교하기 위해 함께 그렸다. Fig. 6으로부터 실험값은  $J = 9/2$ 에 해당하는 Brillouin 함수와 일치함을 알 수 있다. 이는  $\text{Nd}^{3+}$ 의 기저상태가  $J = 9/2$ 임을 확실히 보여주는 결과이다.

#### IV. 맺는말

온도에 따른 자기감수율 측정으로부터  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$ 의 경우 에너지 갈라짐이 거의 없는 이론적인 곡선과 실험값의 일치함으로부터 결정장 효과를 거의 받지 않음을 확인했다.  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$ 의 Curie 온도 53 K 이하에서 측정된 자발자기화 곡선은  $J = 9/2$ 인  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$ 의 Brillouin function 그래프와 일치함을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 한-러 협력 연구(2006-8-1005)의 일환으로 수행되었음을 밝힌다. 본 연구를 위해 자기 감수율

측정을 해주신 부산대학교 유전체 연구소에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

- [1] F. Holtzberg and S. Methfessel, *Journal of Applied Physics*, **37**, 1433 (1966).
- [2] K. Westerholt, F. Timmer, and H. Bach, *Phys. Rev. B*, **32**, 2985 (1985).
- [3] K. Westerholt, H. Bach, and S. Methfessel, *Solid State Commun.*, **36**, 431 (1980).
- [4] K. Westerholt, H. Bach, R. Wendemuth, and S. Methfessel, *Solid State Commun.*, **31**, 961 (1979).
- [5] K. Westerholt, H. Bach, R. Wendemuth, and S. Methfessel, *J. of Phys. F.*, **10**, 2459 (1980).
- [6] K. Ikeda, K. A. Gschneidner, Jr., B. J. Beaudry, and U. Atzmony, *Phys. Rev. B*, **25**, 4604 (1982).
- [7] 이상욱, 이승표, 박진호, 김기홍, 김철구, 남균, *새물리*, **32**, 235 (1992).
- [8] V. Likodimos, N. Guskos, H. Gamari-Seale, K. Koufoudakis, M. Wabia, J. Typek, and H. Fuks, *Phys. Rev. B*, **54**, 12342 (1996).
- [9] A. Furrer, J. Kjems, and O. Vogt, *J. Phys. C: Sol. State Phys*, **5**, 2246 (1972).
- [10] 이준영, 남균, 김철구, *한국자기학회지*, **16**, 261 (2006).
- [11] 권순혁, 남균, 김철구, *한국자기학회지*, **176**, 1 (2007).
- [12] K. R. Lea, M. J. M. Leask, and W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1381 (1962).
- [13] M. T. Hutchings, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turn-bull (Academic, New York, 1964) Vol. 16.
- [14] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, in *Solid State Physics* (Holt Rinehart and Winston, 1976), pp. 644-654.
- [15] K. Nahm, J. S. Kim, K. B. Lee, B. Y. Cha, and C. K. Kim, *J. of Materials Science Letters*, **8**, 1003 (1989).
- [16] G. Becker, J. Feldhaus, K. Westerholt, and S. Methfessel, *Magnetism and Magnetic Materials*, **6**, 14 (1977).
- [17] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. John Wiley & Sons, Inc. (2005).

## Magnetic Susceptibilities of the Single Crystal Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>

Jung Won Cha and Kyun Nahm\*

*Department of Physics, College of Liberal Arts and Sciences, Yonsei University, Wonju 220-710, Korea*

Chul Koo Kim

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

(Received 8 May 2007, in final form 14 June 2007)

The single crystal Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> with the bcc-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> type structure is grown and the temperature dependent magnetic susceptibilities are measured between 4 K and 300 K. The experimental data are compared with the theoretically calculated susceptibilities which depend on the splitting energies of the Nd<sup>3+</sup> ground state under the crystal field effect. We find that the magnetic susceptibility of the Nd<sup>3+</sup> ion in Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> is not affected by the crystal field effect. The spontaneous magnetization curve below  $T_c = 53$  K of Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> corresponds to the Brillouin function of Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> with  $J = 9/2$ .

**Keywords** : single crystal Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, crystal field effect, magnetic susceptibility, spontaneous magnetization, brillouin function