

제일원리계산방법에 의한 결정 구조에 따른 덩치 망간의 전자 구조와 자성 변화 연구 : 면심입방과체심입방 구조의 망간

노태환 · 홍순철
울산대학교 물리학과

<요 약>

덩치 망간의 평형상태에서의 결정구조와 자성 구조는 아주 복잡한 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 자성 연구에서 가장 적합한 방법으로 알려져 있는 Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 방법을 사용하여 격자상수의 함수로 면심입방 Mn 과 체심입방 Mn 의 계산 가능한 자성 상태(상자성, 강자성, 반강자성 상태)의 총에너지를 계산하여 결정구조에 따른 Mn 의 자성 변화를 연구하였다. 계산 결과, 면심입방 Mn 은 반강자성 상태가 안정하고 체심입방 Mn 은 강자성상태가 안정한 것으로 밝혀졌다. 면심입방 Mn 과 체심입방 Mn 의 평형상태의 격자상수는 각각 6.750, 5.314 a.u. 이었고 자기모멘트는 $1.15 \mu_B$ 과 $0.85 \mu_B$ 인 것으로 계산되었다. 면심입방의 경우는 강자성 상태가, 체심입방의 경우는 반강자성 상태가 전혀 안정되지 못하는 것으로 나타났다.

First Principles Calculations on Effects of Crystal Structure on Electronic and Magnetic Properties : fcc and bcc Mn

T.H. Rho and Soon C. Hong
Department of Physics
University of Ulsan

<Abstract>

Manganese is known to have a very complicated crystal structure due to its complex magnetism. In this study we investigated the magnetism of fcc and bcc Mn as functions of lattice constants, using Full-potential Linearized Augmented Plane Wave(FLAPW) method and assuming para-, ferro-, and antiferro-magnetic states. The antiferromagnetic and ferromagnetic states were calculated to be energetically stable for fcc Mn and bcc Mn, respectively. The lattice constants of fcc and bcc Mn at equilibrium are 6.750 and 5.314 a.u. and the magnetic moments are 1.15 and 0.85 μ_B , respectively. The ferro- and antiferro-magnetic states are so unstable (not even metastable) that the states were converged to the other magnetic states in self-consistent calculations.

1. 서론

망간의 안정된 결정구조는 망간의 복잡한 반강자성 상태로 인하여 아주 복잡한 것으로 알려져 있으나, 고온에서는 단순한 결정구조인 면심입방(fcc)이나 체심입방(bcc) 구조으로도 존재한다. 또한 최근 제조 기술의 발달로 적절한 기판을 사용하면 fcc 나 bcc 망간을 안정시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. Mn 원소는 최근의 관심의 대상인 상온 자성 반도체 실현에 중요한 역할을 하고 있고 전이금속과의 화합물에서 화합되는 전이금속에 따라 다양한 강자성 특성을 보이기도 하고 반강자성 특성을 보이기도 한다. 덩치 $MnAu_3$ 는 반강자성인 것에 반해[1] 덩치 $MnPt_3$ 는 강자성인 것을 예로 들 수 있다.[2] 이러한 사실들은 Mn 에 적절한 환경을 조성하면 Mn 의 자성을 조절할 수 있을 것으로 예상된다.

Morruzi 등이 제일원리계산방법 중의 하나인 augmented spherical wave(ASW) 방법으로 fcc 와 bcc 망간의 자성을 비교적 상세하게 연구한 바 있다. fcc 망간에 대한 계산에서 총에너지가 최소가 되는 격자 상수($a=6.50$ a.u.)에서 반강자성 상태가 상자강자성에 비해 안정하나 상자성 상태와는 상태 겹침이 있는 것으로 계산되었다. 격자 상수가 이 보다 큰 경우에는 겹침이 풀어져 반강자성상태가 더 에너지가 낮다는 것을 보여 주었다.[3] bcc 망간의 자성에 대해서도 계산을 수행하였는데 격자 상수 5.26 a.u.에서 강자성 상태가 안정한 것으로 이야기하고 있으나, 정확한 자기모멘트 값을 제시하지 않았으며 반강자성상태에 대해서도 언급하지 않았다.

본 연구에서는 full-potential augmented linearized plane wave (FLAPW) 방법[5]을 사용하여 fcc, bcc 덩치 Mn의 전자구조와 자성을 연구하고자 한다. FLAPW 방법은 ASW 방법보다 정확한 것으로 알려져 있고 전이금속의 자성을 연구하는 데에는 가장 적절한 것으로 인정 받고 있다. 앞에서 언급하였듯이 덩치 Mn 의 결정구조가 복잡함에도 불구하고 fcc, bcc 덩치 Mn 의 물성을 연구하고자 하는 것은 적절한 기판을 선택하면 안정한 fcc, bcc Mn 을 제조할 수 있기 때문이다. 본 논문의 구성을 간략하게 요약하면, 우선 2절에서 사용한 계산 방법을 간단히 소개하고 3절에서 fcc, bcc 덩치 Mn 의 격자 상수에 따른 총 에너지 계산 결과와 전자 구조와 자성에 대한 계산 결과를 제시하고 자성의 결정 구조와

의 관계를 논의하며 4절에서는 내용을 요약하면서 결론을 내린다.

2. 계산방법

본 연구에서 결정 구조와 격자 상수에 따른 Mn 의 자성을 연구하기 위해 FLAPW 방법을 사용하여 Kohn-Sham 방정식을 풀었다. 이 방법은 전위나 전하밀도에 아무런 형태 근사를 아니할 뿐 아니라 핵심 전자를 포함한 모든 전자를 고려하여 계산하는 방법으로 전이 금속, 특히 자성 전이금속의 물성을 연구하는 데 가장 적합한 방법으로 알려져 있다. 교환-상관 전위는 일반구배근사(GGA)[6]를 사용하였다. 핵심전자는 완전히 상대론적으로 다루었으며 가전자는 스핀-궤도 결합항을 제외한 상대론적인 모든 항을 고려하여 준상대론적으로 취급하였다. 머핀틴 구 내부의 파동함수, 전하밀도, 퍼텐셜을 $l_{max}=8$ 까지 격자조화함수로 전개하였다. 기저함수는 원자당 약 100 개를 사용하였고 k-점은 대칭성을 고려하여 더 줄일 수 없는(irreducible) 영역 내에 96 개의 특별한 k-점 수를 사용하였다. 전하밀도와 스핀밀도의 입력과 출력의 차가 $1 \times 10^{-5} \text{ e/(a.u.)}^3$ 보다 작을 때를 자체 충족적이라고 가정하였다.

본 계산에서 반강자성을 고려하기 위해 bcc 결정구조에 대해서는 반강자성 결합은 [001] 방향인 것으로 가정하였고 fcc 결정구조의 경우에는 Morruzi 결과[3]와 비교하기 위해 CuAu 형의 반강자성을 고려하였다.

3. 계산 결과

3-1 총에너지 계산

원자간의 복잡한 자기 결합으로 인하여 망간의 결정구조는 대단히 복잡하여 단위 세포당 원자 수가 28 개나 되는 격자 상수가 89.1 Å인 단순 정육면체이다. 본 연구에서는 기판을 적절히 선택하여 Mn 의 결정구조를 조절할 수 있으므로 fcc, bcc Mn 을 격자 상수에 따른 상자성, 강자성, 반강자성 상태의 총에너지를 계산하여 결정구조와 격자상수에 따른 자성을 연구하였다.

그림 1은 fcc Mn 의 총에너지를 상자성, 반강자성 상태에 대하여 보여주고 있다. 그림에서 다이아몬드와 원은 각각 상자성 상태와 반강자성 상태에 대해 계산된 총에너지를 나타내고 실선은 계산된 총에너지에 대해 최소자승 법으로 구한 적합(fitting) 포물선이다. 자체 충족적인 계산의 시작에서 강자성 상태를 가정하여 계산을 수행하면 반복 과정을 거치면서 상자성 혹은 반강자성 상태로 수렴되어 fcc Mn 은 강자성 상태가 불안정한 것을 알 수 있었다. 그림 1의 적합 곡선으로부터 상자성 상태와 반강자성 상태의 평형 격자 상수는 각각 6.667 a.u. 과 6.750 a.u. 인 것을 알 수 있다. 그림 1에서 보여 주듯이 반강자성 상태가 격자 상수가 6.70 a.u. (3.55 Å) 보다 큰 영역에서는 상자성 상태보다 에너지적으로 안정하였고 6.64 a.u. (3.51 Å) 보다 작은 격자 상수에 대해서는 반강자성과 상자성의 에너지 겹침이 있음을 알 수 있었다.

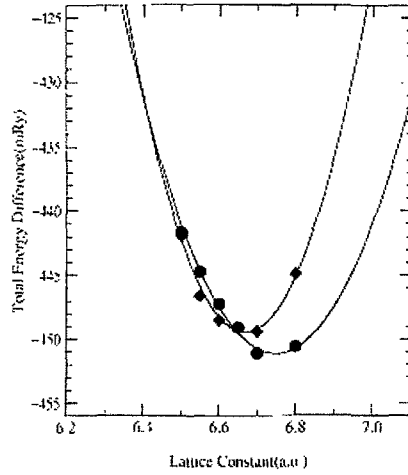


Figure 1. Calculated total energy of fcc Mn as a function of lattice constant.

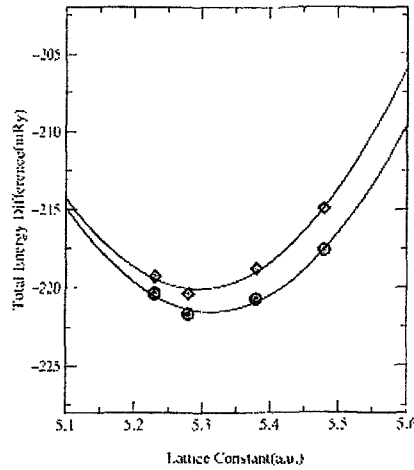


Figure 2. Calculated total energy of bcc Mn as a function of lattice constant.

그림 2는 bcc Mn의 총에너지를 상자성, 강자성 상태에 대하여 보여주고 있다. 그림 1에서와 비슷하게 다이아몬드와 원은 각각 상자성 상태와 강자성 상태에 대해 계산된 총에너지를 나타내고 실선은 적합 포물선이다. 앞의 fcc Mn과는 다르게 bcc Mn은 반강자성 상태가 불안하여 일정한 크기의 자기모멘트를 갖는 반강자성을 가정하고 계산을 출발하였다 하더라도 자체 충족 계산과정에서 원자 당 자기모멘트가 영으로 수렴하여 실질적으로 상자성이 되는 것으로 계산되었다. 강자성 상태의 bcc Mn이 고려된 모든 격자 상수 영역에서 상자성상태에 비해 에너지적으로 안정하고 격자 상수 커짐에 따라 에너지차도 커져 더욱 안정되는 것으로 계산되었다. 그림 2의 적합 곡선은 상자성 상태와 강자성 상태의 평형 격자 상수는 공히 5.314 a.u.임을 보여주고 있다.

3-2 자성

앞 절의 총에너지 결과에서 논의한 바와 같이 fcc Mn 은 강자성 상태가 불안하여 자체 충족적인 계산에서 강자성 상태로 수렴이 안 되는 반면, bcc Mn 은 반강자성 상태가 불안하여 반강자성 상태로 수렴이 안 된다는 것을 알았다. 그림 3과 4는 각각 반강자성 상태의 fcc Mn 과 강자성 상태의 bcc Mn 의 스핀밀도의 등고선을 (110) 면 위에 그린 것을 보여 주고 있다. 실선은 양의 스핀밀도를, 점선은 음의 스핀밀도를 각각 나타내고 있고 이웃 선 사이에는 인자 2로 다르다. 강자성 상태의 bcc Mn 의 스핀밀도 형태는 Fe 의 스핀밀도에서 보여 주는 것과 같이 원자 사이 공간에 뼈다귀 형의 음의 스핀밀도 등고선이 있음을 알 수 있었고 원자 근처에서의 스핀밀도 형태는 fcc Mn 의 경우와 비슷하나 fcc Mn 의 스핀밀도가 더 큰 것을 보여 주고 있다.

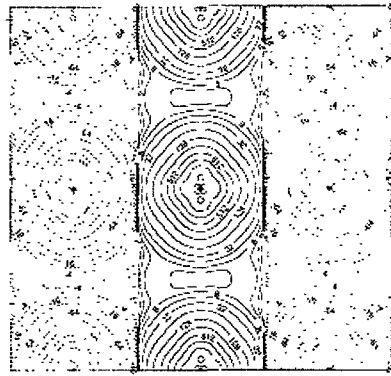


Figure 3. Spin density contour of fcc Mn.

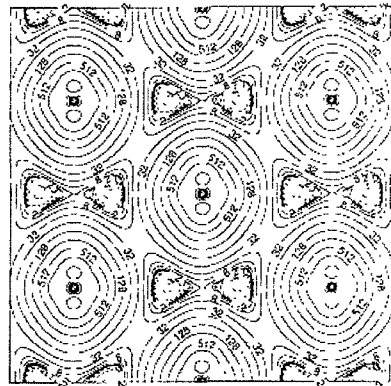


Figure 4. Spin density contour of bcc Mn.

그림 5와 6은 격자 상수의 함수로 계산된 fcc Mn 과 bcc Mn 의 자기모멘트를 나타내고 있다. 계산된 전영역에서 강자성이 안정한 bcc Mn 의 자기모멘트는 격자상수에 커짐에

따라 선형적으로 변하는 것을 알 수 있었고 그 변화는 fcc Mn 에 비해 상대적으로 작았다. 반강자성 상태가 안정한 fcc Mn 는 상자성 상태와 실질적으로 에너지 겹침이 있는 격자 상수 영역에서 자기모멘트가 급격히 변한다는 것을 알 수 있었다.

특정한 기판에 Mn 원자를 흡착시킨다고 할 때 수 원자층이 성장할 때까지는 기판과의 격자 상수 차이로 응력이 작용하게 되고 이 응력을 이완시키기 위해 완전히 bcc 나 fcc 구조에서 성장 방향으로 격자상수 변화(tetragonal distortion)가 생기게 될 것이다. 수 원자층의 초박막에서는 성장방향으로의 병진 대칭이 없기 때문에 초박막은 이차원 격자라 할 수 있다. 이차원 격자의 관점에서 fcc 박막과 bcc 박막은 단지 성장 방향으로의 원자층간 거리가 다를 뿐, 격자 구조 자체는 같다. 그러므로 기판 위에 수 원자층의 초박막은 fcc 나 bcc 어느 쪽이라 단정적으로 말할 수 없게 되어 면심정방구조(face centered tetragonal: fct) 혹은 체심정방구조(body centered tetragonal: bct) 일 경우 어느 자성 상태가 안정될지가 흥미로운 문제로 남아 있다.

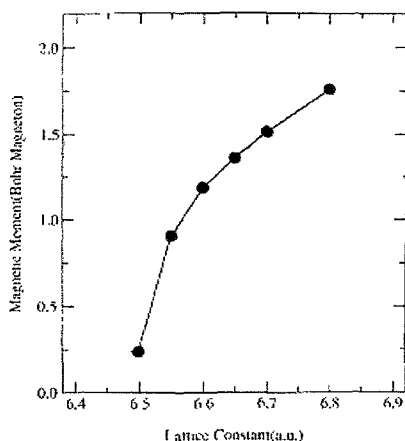


Figure 5. Calculated magnetic moment as a function of lattice constant.

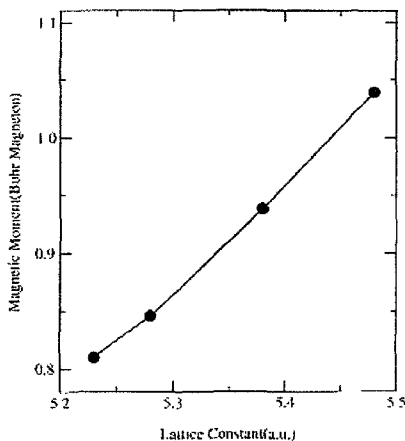


Figure 6. Calculated magnetic moment as a function of lattice constant.

3-3 전자 구조

자성에 미치는 결정 구조의 영향을 미시적으로 설명하기 위하여 단일전자 에너지 스펙트럼을 계산하였다. 그림 7과 8은 각각 반강자성 상태의 fcc Mn 과 강자성 상태의 bcc Mn 의 상태밀도를 보여 주고 있다. 그림에서 실선은 다수 스핀의, 점선은 소수 스핀의 상태밀도를 나타내고 있다. 다수 스핀과 소수 스핀에 상태밀도의 형태가 bcc Mn 의 경우는 교환 에너지 갈림만 있을 뿐 서로 아주 유사한 반면, fcc Mn 의 경우는 교환 에너지 갈라짐은 없고 상대적인 상태밀도의 변화가 자기모멘트를 갖게 한다는 것이 흥미롭다. Fcc Mn 에서 교환 에너지 갈림이 없는 것이 앞 절에서 논의되었던 격자상수가 작은 영역에서 에너지 겹침과 급격한 자기모멘트 변화와 상관 관계가 있을 것으로 추정된다.

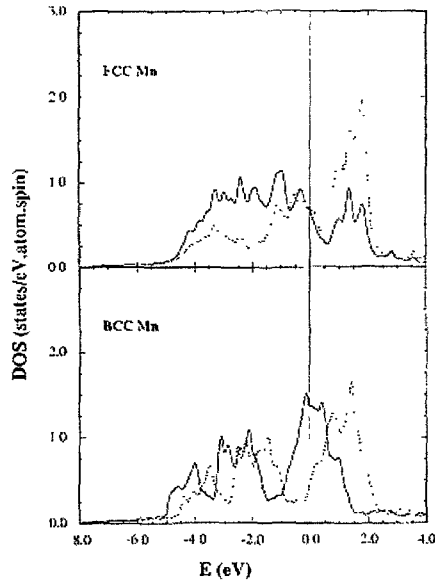


Figure 7. Density of states of fcc Mn and bcc Mn.

4. 요약 및 결론

결정구조에 따른 망간의 자성을 연구하기 위해 제일원리계산방법의 하나인 Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 방법을 사용하였다. 면심입방과 체심입방의 Mn에 대한 격자상수에 따른 총에너지 계산 결과, 면심입방 Mn 은 반강자성 상태가 안정되며, 체심입방 Mn 은 강자성 상태가 안정됨을 알 수 있었다. 평형 상태의 격자 상수는 면심입방 Mn 은 6.750 a.u. 이었으며, 체심입방 Mn 은 5.314 a.u. 이었다. 이 때 자기모멘트는 면심입방과 체심입방의 경우 각각 $1.15 \mu_B$ 과 $0.85 \mu_B$ 이었다. 면심입방의 경우 격자 상수에 따라 자기모멘트가 크게 변하는데 반해 체심입방 Mn 은 격자 상수에 따른 자기모멘트 변화가 크지 않다는 것을 발견하였다. 특정 기판에 Mn 을 성장시킬 경우 불완전한

면심입방이나 체심입방 구조를 가질 것으로 예상되며 이 경우 강자성이 안정될 것인지 반 강자성이 안정될 것이 하는 것은 흥미로운 문제로 남아 있다.

감사의 말

본 연구는 2000년도 울산대학교 학술 연구비 지원에 의해 수행되었으며 지원에 감사 드립니다.

References

1. K. Sato, T. Hirone, H. Watanabe, S. Maeda, and K. Adachi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17**, 160(1962).
2. E.T. Kulatov, Yu.A. Uspenskii, and S.V. Haliiov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **163**, 331(1996).
3. V.L. Morruzi, P.M. Marcus, and J. Kuebler, *Phys. Rev. B* **39**, 6957(1989).
4. V.L. Morruzi, P.M. Marcus, and P.C. Pattnaik, *Phys. Rev. B* **37**, 8003(1988).
5. E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24**, 864 (1981).
6. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865(1996).