



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학석사학위논문

영구자석소재 디자인: Fe_3Mn 의 자성과 자기이방성
에 대한 제일원리계산

**First principles calculation on magnetic properties and
magnetic anisotropy Fe_3Mn alloy**

울산대학교
물리학과
홍문봉

영구자석소재 디자인: Fe_3Mn 의 자성과 자기이방성
에 대한 제일원리계산


지도교수 홍 순 철


이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함

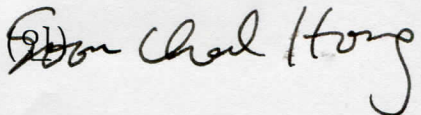
2019년 8월

울 산 대 학 교
물 리 학 과
홍 문 봉

홍문봉의 이학석사학위 논문을 인준함

심사위원 조 성 래 (인) 

심사위원 임 성 현 (인) 

심사위원 홍 순 철 (인) 

울 산 대 학 교
2019년 8월

차 례

I. 서론	1
II. 제일 원리 계산의 이론 및 방법	4
1. 밀도 범 함수론 (Density Functional Theory)	4
1.1. Kohn-Sham 방정식	4
1.2. 일반화 물매 근사(General Gradient Approximation)	9
2. VASP(Vienna ab initio simulation package)	10
III. 계산 모델 및 계산 방법	11
1. 계산방법	11
2. Fe ₃ Mn의 자성	13
3. Fe ₃ MnX의 자성에 미치는 2p 원소 (B, C, N, O) 도핑 효과	19
4. 결론	36
IV. 참고 문헌	37

그림 차례

그림 1. B-H 히스테리시스 곡선	3
그림 2. B, C, N, O를 도핑한 Fe ₃ Mn	12
그림 3. Fe ₃ Mn의 격자상수에 따른 총에너지 계산	14
그림 4. Fe ₃ Mn의 원자별 상태밀도	15
그림 5. Fe ₃ Mn의 원자별 MCA 기여도	17
그림 6. c/a 값에 따른 Fe ₃ Mn MCA 변화 (단, 이 그림은 2p 원소가 들어가지 않은 c/a 변화값을 이용해 계산한 결과다.)	22
그림 7. 도핑 원소에 따른 Fe ₃ MnX (X= B, C, N, O)의 자기이방성	23
그림 8. Fe ₃ MnX (X= B, C, N, O) 원자별 MCA 기여도	24
그림 9. 도핑 원소에 따른 Fe ₃ MnX (X= B, C, N, O)의 포화자화	26
그림 10. Fe ₃ MnB의 Fe _I , Fe _{II} , Fe _{III} 상태밀도	27
그림 11. Fe ₃ MnB의 Mn, B 상태밀도	28
그림 12. Fe ₃ MnC의 Fe _I , Fe _{II} , Fe _{III} 상태밀도	29
그림 13. Fe ₃ MnC의 Mn, B 상태밀도	30
그림 14. Fe ₃ MnN의 Fe _I , Fe _{II} , Fe _{III} 상태밀도	31
그림 15. Fe ₃ MnN의 Mn, B 상태밀도	32

그림 16. Fe_3MnO 의 Fe_I , Fe_{II} , Fe_{III} 상태밀도	33
그림 17. Fe_3MnO 의 Mn, B 상태밀도	34
그림 18. Fe_3Mn 과 2p물질이 도핑된 계의 formation energy	35

표 차례

표 1. Fe ₃ Mn의 기본 물성 c/a, 부피(Å ³), $\mu_0 M_s$ (T), BH _(max) (kJ/m ³), K _u (MJ/m ³), κ , 원자별 자기모멘트(μ_B)	16
표 2. Fe ₃ MnX (X= B, C, N, O) 원자별 자기모멘트	20
표 3. Fe ₃ MnX (X= B, C, N, O)의 c/a, 부피	21

I. 서론

영구자석은 대부분의 전자 전기 제품의 핵심 부품으로 사용된다. 스피커, 이어폰, 풍력발전 모터 등 일상생활에서 널리 사용되고 있다. 특히 중·소형 모터에는 없어서는 안 될 재료이다. 영구자석의 주요한 특성에는 최대자기적에너지, 포화자화, 보자력이 있다[1, 2].

최대자기적에너지는 그림 1은 B-H 히스테리시스 곡선에서 B와 H의 곱의 최대치이다. 영구자석의 종합적인 성능을 나타내는 값이고 높은 최대자기적 에너지를 얻으려면 보자력과 전류자속밀도가 높아야 한다. 최대자기적에너지가 클수록 작은 크기의 영구자석으로도 높은 효율을 낼 수 있다. 포화자화는 영구자석이 공급할 수 있는 자속을 결정한다. 큐리온도는 특정온도 이상으로 넘어가게 되면 영구자석의 자기적 특성을 잃어버리는 중요한 특성이다. 보자력이란 영구자석을 포화시킨 후 역방향으로 자기장을 가해서 자화가 0이 되도록 하는데 필요한 자기장의 세기를 보자력이라 한다. 보자력이 클수록 높은 온도에서도 영구자석의 성질이 유지할 수 있다. DFT 계산에서는 보자력을 구할 수가 없으나 자기이방성은 보자력과 관련된 중요한 성질이다. 자기이방성이 충분하다면 보자력도 충분하다고 볼 수 있다. 자기이방성은 물질이 자화용이 방향으로 자화되면 그 방향을 계속 유지하려는 성질을 가진다. [3-5].

실생활이나 산업에서 사용되는 영구자석은 가격에서는 페라이트 자석성능에서는 희토류 자석을 사용하고 있다. 희토류가 포함된 영구자석의 경우 높은 최대 자기적에너지, 높은 포화자화, 높은 보자력을 가졌지만, 큐리온도가 낮아서 중·소형 모터에 사용되기 어렵고, 희토류 원소가 적은 매장량과 한정된 지역에 편재되어 있어서 수요급증에 따른 자원수급 및 가격 급등의 문제를 가지고 있다. 그로인해 희토류가 포함되지 않은 영구자석을 찾으려고 많은 사람들이 연구 중에 있다. 대표적으로 희토류 없는 영구자석의 대표물질로는 FePd, FePt, CoNi, FeNi 등 L₁₀의 구조를 가지는 물질들이 영구자석으로서의 활용가능성에 대해 실험적으로, 이론적으로 활발하게 연구되어 지고 있다[6, 7].

현재까지 개발된 영구자석을 보면 크게 두가지로 나누어 진다. 첫 번째로 대표적인 강자성 물질인 Fe, Co, Ni이 함유된 영구자석이 있다. 대표물질로는 FeNi, CoNi 등이 있다. Fe의 자기모멘트는 2.1 μ_B 를 가져 다른 강자성인 Co(1.5 μ_B), Ni(0.5 μ_B)에 비해 큰 자기모멘트를 가지고 있다[3]. Fe이 포함된 영구자석의 경우 포화자화가 크다. 두 번째로는 Mn이 함유된 영구자석이 있다. Mn의 경우 고립된 단일 원자일 경우 Mn이 Fe에 비해 대략 2배 정도인 5 μ_B 의 자기모멘트를 가진다. Mn이 포함된 영구자석의 후보물질로 MnAl, MnBi등 있다. MnAl의 경우 순수한 τ 상태의 구조는 L₁₀ 구조로 준안정상태이고 쉽게 β , γ 상태로 변한다. C를 도핑 함으로써 준안정상태에서 안정상태로 된다[8]. C도핑 전 자기이방성 상수가 1.7 MJ/m³, 포화자화는 0.75 T를 가지고 있다[9]. MnBi의 경우 육방정계의 구조를 가지고 있다. MnBi의 자기이방성 상수는 1.55 MJ/m³, 온도가 400 K에서는 BH_(max)는 37 KJ/m³[10]을 가지는 것으

로 나타났다. 이를 통해 Fe_3Mn 이 적합한 후보자라고 생각이 된다. Fe_3Mn 구조가 bcc Fe 위에 bct FeMn구조를 올려진 구조이다. bct구조는 $L1_0$ 구조의 원시날칸이다. 그래서 2p 물질을 도핑 하므로써 높은 대칭성이 깨져 높은 자기결정방성에너지를 얻을 수 있다[11].

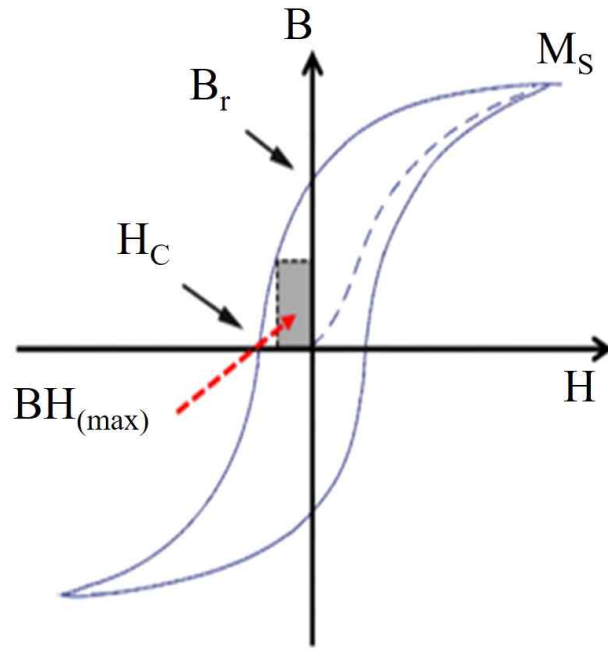


그림 1. B-H 히스테리시스 곡선

II. 제일 원리 계산의 이론 및 방법

1. 밀도 범 함수론(Density Function Theory)

밀도 범 함수론(DFT)은 Thomas [12], Fermi[13]와 Dirac[14]에 의해 제안된 원자 통계 이론이 기원이며 Hohenberg와 Kohn [15], Kohn과 Sham[16]에 의해 정식으로 완성되었다. 밀도 범 함수론 (DFT)은 고체의 전자 구조를 이론적으로 연구하는 데 아주 중요한 도구로 알려져 있으며 다체계 문제를 단일입자의 형태로 취급하는 데 강력한 방법을 제공해준다.

1.1. Kohn-Sham 방정식

Hohenberg와 Kohn, 그리고 Kohn과 Sham은 물질계의 바닥상태 총에너지는 바닥상태의 전하밀도에 의해서만 결정된다고 하였다 [16, 17].

$$E = E[\rho] \quad (6)$$

물질에 대한 양자역학 이론에서 전하밀도를 사용하는 생각은 오래 전부터 시작되었지만 수십년이 지난 후 Hartree-Fock 근사가 개발되면서부터 작은 분자 계에 적용되기 시작했고 고체상태의 계에도 적용되기 시작했다. Slater는 전자기체와 Hartree-Fock 근사를 이용해 고체상태를 계산하는데 사용했다. 이 방법이 X_α 방법이고 보다 정교한 전자구조 계산방법들을 만드는 데 많은 기여를 했다.

전하밀도는 실제 공간의 각 점 r 에서 정의되는 스칼라 함수이다.

$$\rho = \rho(r) \quad (7)$$

전하밀도와 총 에너지는 식 (8)과 같이 원자핵의 종류와 위치에 의존한다.

$$E = E[\rho(r), \{R\}_\alpha] \quad (8)$$

여기서, $\{R\}_\alpha$ 는 고려되는 계의 모든 원자 α 의 위치의 집합이다. 식 (8)은 물질의 전자구조, 그리고 동적인 특성을 원자 세계에서 이해하는 데 중요한 식이고, 식 (8)을 알면 표면 위의 분자들에 대한 평형상태, 그리고 고체의 응집에너지 등 예측할 수 있다. 또한 이 식에서 총 에너지를 각 원자핵의 위치로 미분하면 그 원자에 작용하는 힘을 얻을 수 있어서 계의 안정된 구조를 찾을 수 있다.

DFT에서 총에너지 식 (6)은 운동에너지, 쿨롱(Coulomb) 에너지, 그리고 교환-상관(exchange-correlation) 에너지로 식 (9)와 같이 나눌 수 있다.

$$E = T_0 + U + E_{xc} \quad (9)$$

쿨롱에너지 U 는 고전적인 방법으로 구할 수 있으며, 이것은 다시 전자와 핵사이의 인력, 전자 사이의 반발력, 그리고 핵 사이의 반발력을 나눌 수 있다.

$$U = U_{en} + U_{ee} + U_{nn} \quad (10)$$

U_{en} , U_{ee} , 그리고 U_{nn} 는 식 (11) ~ (13)으로 표현된다.

$$U_{en} = -e^2 \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r)}{|r - R_{\alpha}|} dr \quad (11)$$

$$U_{ee} = e^2 \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (12)$$

$$U_{nn} = e^2 \sum_{\alpha\alpha'} \frac{Z_{\alpha} Z_{\alpha'}}{|R_{\alpha} - R_{\alpha'}|} \quad (13)$$

운동에너지는 T_0 는 더 복잡하다. DFT에 의하면 계의 실제 전자는 전하, 질량, 그리고 밀도의 기여를 가진 유효전자로 바꿀 수 있다. 실제 전자는 모든 다른 전자들의 영향을 받지만 유효전자는 유효 퍼텐셜에 무관한 입자로 움직이므로 T_0 는 모든 유효 전자들의 운동에너지 합으로 나타낼 수 있다.

각각의 유효전자가 단일입자 파동함수 ψ_i 로 기술된다면 계의 모든 유효전자의 운동 에너지는 식 (14)로 나타낼 수 있다.

$$T_0 = \sum_i n_i \int \psi_i^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_i(r) dr \quad (14)$$

식 (14)는 단일 입자의 운동에너지에 대한 기댓값의 합이고, n_i 는 상태 i 에서의 전자의 수로 정의된다.

식 (9)의 마지막 항의 교환-상관에너지 E_{xc} 는 모든 나머지 복잡한 전자의 기여에 의한 에너지를 포함한다. 여기서 가장 중요한 기여는 교환 (exchange)항이다. 전자는 페르미온이므로 파울리의 배타원리를 따르면 같은 스핀을 가진 전자는 같은 궤도에 존재할 수 없기 때문에 전자에 작용하는 평균 쿨롱 반발은 줄어들고 이때 얻어지는 에너지를 “교환에너지 (exchange energy)”라 한다.

각각의 전자가 양의 교환 홀로 둘러싸여 있다고 생각하면 전체 교환 홀을 전 영역에 대한 합하면 전하량 +e인 전하라고 볼 수 있다. 정의에 의해서 반대 스핀을 가진 전자 사이의 추가적인 다체작용을 “상관에너지 (correlation energy)”라 부른다. 운동 에너지와 쿨롱에너지는 부호가 반대이고 비슷한 양이지만 교환-상관 에너지는 쿨롱에너지의 약 10 % 정도이다. 상관에너지는 교환에너지보다 훨씬 작지만 원자 결합의 길이와 세기를 결정하는데 아주 중요한 역할을 한다.

고체 또는 표면 위의 원자의 결합에너지는 총 에너지에 비해서 아주 작아서 약 1~8 eV 정도이다.

밀도 범 함수론에서 아주 중요한 역할을 한 Hohenberg-Kohn-Sham 이론에 의하면 식 (15)와 같이 바닥상태의 밀도에서 총 에너지가 최소값을 가진다.

$$\left. \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} \right|_{\rho = \rho_0} = 0 \quad (15)$$

단일입자 파동함수를 $\psi_i(r)$ 라 하면 전자밀도는 식 (16)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\psi_i(r)|^2 \quad (16)$$

운동에너지에 대한 식(14)에서 보듯이 n_i 는 단일입자 파동함수 ψ_i 로 표현되는 고유상태의 점유수로 정의된다.

식 (14) ~ (16)에서 단일입자 파동함수를 사용했는데, 이 파동함수의 변화는 전자밀도 변화에 대응하므로 식 (15)의 변분 조건으로부터 바닥상태밀도의 단일-입자 파동함수에 대한 조건을 유도할 수 있다. 이 식을 “Kohn-Sham 방정식” (식 (17))이라 한다.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (17)$$

여기서 $V_{eff}(r)$ 는 식 (18)로 나타낸다.

$$V_{eff}(r) = V_C(r) + \mu_{xc}[\rho(r)] \quad (18)$$

쿨롱퍼텐셜연산자 $V_C(r)$ 과 교환-상관퍼텐셜 연산자 μ_{xc} 는 고려되는 계에서 전자의 기여에 의존한다.

이 파동함수들에 대응하는 전자밀도가 총에너지를 최소가 되는 바닥 상태밀도이다. Kohn-Sham 방정식의 해는 식 (19)의 직교규격화 집합 형태이다.

$$\int \psi_i^* \psi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (19)$$

식 (9)에서 총에너지가 세 항으로 나누어지기 때문에 방정식 (식 (17)) 도 세항을 가진다.

운동에너지는 단일입자 슈뢰딩거 방정식의 이계 미분 연산자이므로 계와 무관하다.

점 \vec{r} 에서의 쿨롱퍼텐셜 $V_C(\vec{r})$ 는 계에서 핵과 전자의 전하로부터 만들어지고 식 (20)과 같이 실제공간에서 바로 계산된다.

$$V_C(r) = -e^2 \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r - R_{\alpha}|} + e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (20)$$

응축된 계에서는 쿨롱퍼텐셜을 구하기 위해서는 식 (21)의 Poisson 방정식을 풀면 된다.

$${}^2V_c(r) = -4\pi e^2 q(r) \quad (21)$$

교환-상관퍼텐셜은 식 (22)와 같이 교환-상관에너지와 관계가 있다.

$$\mu_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (22)$$

실계산에서 교환-상관에너지(또는 교환-상관퍼텐셜)는 알려져 있지 않으므로 LDA 나 GGA들의 근사방법으로 구한다.

1.2. 일반화 물매 근사 (General Gradient Approximation)

L(S)DA방법은 국소적으로 균일한 전자기체의 전하밀도를 이용해서 균일하지 않는 계의 전하밀도에 적용시키기 때문에 전이금속과 같은 전하들이 국소화되어 있는 계에 대해서는 잘 맞지가 않았다. L(S)DA에서는 분자나 고체의 결합에너지를 과대 평가하고 반도체의 갭을 과소 평가한다. 그리고 철에 대한 총 에너지 계산에서 bcc Fe일 때 더 낮은 에너지를 가지는 것으로 나타났다. 이런 LDA의 문제점을 보완하기 위해서 최근에 GGA (General Gradient Approximation) 근사방법이 개발되었다[14, 15]. GGA 근사는 교환-상관 함수를 취급할 때 공간의 각 점에서의 전자밀도 뿐만 아니라 전하밀도의 기울기까지 고려하기 때문에 균일하지 않는 계에서 L(S)DA보다 더 좋은 결과를 얻을 수 있다. 그래서 GGA근사를 "nonlocal" 퍼텐셜이라 하기도 한다. GGA는 Perdew와 Wang에 의해 보완되었으며 지금도 지속적인 보완이 되고 있다 [16].

예를 들면

$$E_{GGA} = E_{LDA} + E_x^G + E_c^G \quad (23)$$

이고 Becke가 제안한 교환 E_x^G 항은

$$E_x^G = b \sum \int \frac{\rho_\sigma x_\sigma^2}{1 + 6bx_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma} dx \quad (24)$$

$$x_\sigma = \frac{|\rho|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad \sigma = \uparrow \text{ or } \downarrow \quad (25)$$

이고, Perdew가 제안한 상관 E_c^G 항은

$$E_c^G = \int f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) e^{g(\rho)} |\nabla \rho|^2 dx \quad (26)$$

이다.

2. VASP(Vienna ab initio simulation package)

VASP는 오스트리아 Wien 대학의 이론물리학자인 Kresse와 Hafner에 의해 1993년에 처음 상용화하였으며, 밀도 범함수이론을 기반으로 유사포텐셜 방법과 PAW 방법에 대한 계산이 가능한 프로그램이다. VASP는 MPI(message passing interface)를 이용한 병렬계산이 가능하기 때문에 병렬컴퓨터인 클러스터를 이용하여 빠르게 계산 결과를 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 프로그램의 소스를 구입한 소비자에게 공개하여 직접 프로그램을 검증해 볼 수 있도록 하고 있으며, 지난 수년간 이미 많은 사람들에 의해 검증되어있는 상태이다.

VASP를 이용하여 제일원리 계산을 수행하기에 먼저 필요로 하는 정확도를 얻기 위해 결정해야 하는 k-point와 끊어버림 에너지를 미리 정해야 하고, 앞으로 사용할 각 원자의 유사퍼텐셜이 얼마만큼의 오차를 갖고 있는지를 확인해야 한다. k-point는 역격자 공간에서 전자밀도를 계산하는 선택된 지점이고, 끊어버림 에너지는 평면파 기저모임의 수와 비례하므로 k-point의 수가 많을수록 그리고 끊어버림 에너지가 높을수록 계산의 정확도가 증가한다.

k-point를 결정하는 방법은 1976년에 Monkhorst와 Pack이 제안한 방법이다. 이 방법은 대칭성을 이용하여 고려해야할 k-point를 최소화하기 때문에 매우 효율적이다. Monkhorst-Pack방법으로 k-point를 생성할 경우 일반적으로 짝수를 사용하여 생성하고, 역격자 공간의 원점인 Γ 를 포함하는 경우에는 홀수를 사용하여도 무관하다. 끊어 버림 에너지의 결정은 각 원자의 유사퍼텐셜을 제작할 때 사용한 있는 끊어 버림 에너지의 각원자별 끊어버림 에너지의 최솟값 중에서 가장 큰 원자의 끊어버림 에너지의 최솟값 보다 커야 한다,

Ⅲ. 계산결과

1. 계산방법

Fe₃Mn의 자기적 특성과 자기결정이방성 에너지를 계산하기 위하여 Vienna ab-initio simulation package (VASP)을 이용하여 계산을 수행하였다. 계산에서 사용된 슈도포텐셜은 projected augmented wave (PAW) 으로 생성하였다. 전자들 사이의 교환 상관 작용을 고려하기 위해 Perdew-Burke-Ernzerhof에 의해 정립된 generalized gradient approximation (GGA)방법을 사용하였다. 그림 1에서는 B, C, N, O를 도핑한 Fe₃Mn의 그림이다. 그림 1에서 Fe 원자는 밝은 갈색으로 표현하였고, Mn 원자는 보라색, X (X= B, C, N, O)원자는 검은색으로 표현하였다. 2차원 격자 영역 적분을 수행하기 위해 덩치와 치환한 계에서는 12x12x6 k-점, Monkhorst-Pack 그물을 사용하였다. 끊어버림 에너지(cutoff energy) 450 eV까지의 평면파를 기저함수로 사용하였다. 또한 Fe₃Mn와 B, C, N, O가 도핑된 Fe₃Mn의 자기결정이방성(Magnetocrystalline anisotropy : MCA) 에너지 계산을 수행하였는데 이때는 2차원 역격자 영역 적분을 수행하기 위하여 20x20x10 k-점 Monkhorst-Pack 그물을 사용하였다.

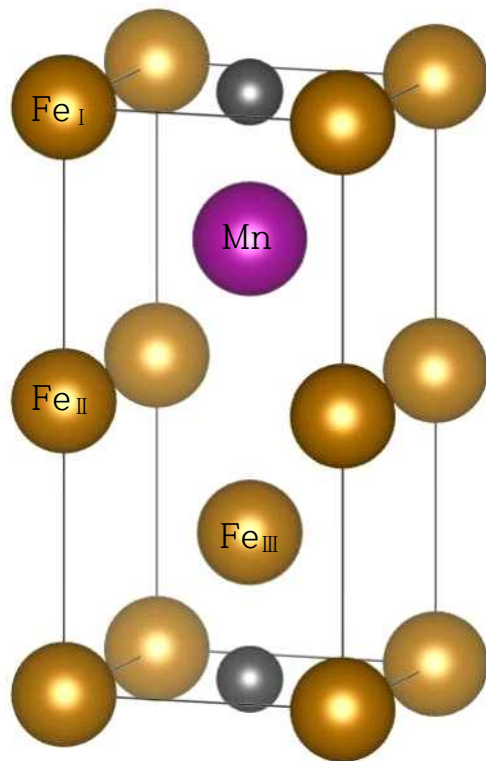


그림 2. B, C, N, O를 도핑한 Fe₃Mn

2. Fe₃Mn의 자성

Fe₃MnX의 계산을 먼저 하기 전에 Fe₃Mn을 먼저 계산하였다. Fe₃Mn의 구조는 세 부적으로는 bcc Fe위에 B2 structure인 FeMn 올라간 정방 결정계 구조이다. a, b 크기는 동일 하지만 c 크기가 다르다. 그렇기 때문에 c를 5~7까지 0.5 Å 씩 증가해 가며 고정한 뒤 a, b 크기를 변화 시키며 계산하여 2차 커브 피팅을 통해 최소 에너지점을 찾았다. 그림 3의 결과로 계산결과 c= 5.692 Å, a= 2.805 Å 일 때 가장 안정하였다.

표 1에서는 Fe₃Mn의 c/a, 부피, $\mu_0 M_s$, 자기이방성 상수, κ , 원자 별 자기모멘트 값을 나타낸 것이다. Fe₃Mn의 c/a는 2.0296, 부피는 44.7688 Å³, 포화자화는 합금의 전체 자기모멘트와 부피를 계산하여 식 (27)로 구할 수 있다.

$$\mu_0 M_s = \frac{\mu_B}{\Omega} \times \mu_0 \quad (27)$$

μ_B 는 합금의 전체 자기모멘트, Ω 는 합금의 부피, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} T \cdot m/A$ 로 진공의 투자율을 나타낸다. Fe₃Mn의 전체 자기모멘트는 7.248 μ_B 이고 부피는 44.7688 Å³이기 때문에 포화자화는 1.89 T 값을 가진다. 자기이방성 상수는 합금의 자기이방성 에너지를 부피로 나눈값이다. 식 (28)에 나타내었다.

$$K_u = \frac{E_{mca}}{\Omega} \quad (28)$$

E_{mca} 는 자기이방성에너지, Ω 는 합금의 부피를 나타낸다. 자기이방성 상수는 0.46 MJ/m³로 계산되었다. κ 는 hardness parameter로 자기이방성 상수와 포화자화값을 이용하여 계산 할 수 있다.

$$\kappa = \sqrt{\frac{K_u}{4\mu_0 M_s^2}} \quad (29)$$

$\kappa = 0.41$ 값을 가진다. Fe₃Mn구조에서 대칭성에 따라 크게 Fe_I, Fe_{II}, Fe_{III} 나누어서 각 원자별 자기적 특성에 대한 기여도를 생각해 볼 수 있다. Fe₃Mn의 자기모멘트는 Fe_I과 Fe_{II}는 1.93 μ_B , Fe_{III} 2.31 μ_B , Mn의 경우 1.08 μ_B 값을 가진다는 것을 확인하였다. Fe_I, Fe_{II}의 경우 Mn과 거리가 가까워서 자기모멘트가 Fe_{III}보다 더 적게 나왔다. 네오디뮴 자석과 Fe₃Mn을 비교 하였을 때 포화자화는 0.39 T 정도 큰 반면

자기이방성 상수는 5.5 MJ/m^3 로 네오디뮴 자석에 비해 매우 작은 값을 가진다.

그림 4에서는 Fe_3Mn 의 상태밀도를 보여 주고 있다. Fe_I , Fe_{II} , Fe_{III} , Mn의 실선은 d_{xy} 상태를 나타낸 것이고, 파선은 d_{yz}/xz 상태를 점선은 d_{z^2} 를 1점 쇄선은 $d_{x^2-y^2}$ 상태의 상태밀도를 나타내고 있다. 페르미 준위를 0으로 설정하였다.

그림 5에서 각각의 원자별로 자기결정이방성에너지를 기여하는지를 나타내었다. Fe_I 과 Fe_{II} 의 경우 $+0.79 \text{ meV/atom}$, Fe_{III} 의 경우 $+0.02 \text{ meV/atom}$, Mn의 경우 $+0.06 \text{ meV/atom}$ 을 가진다.

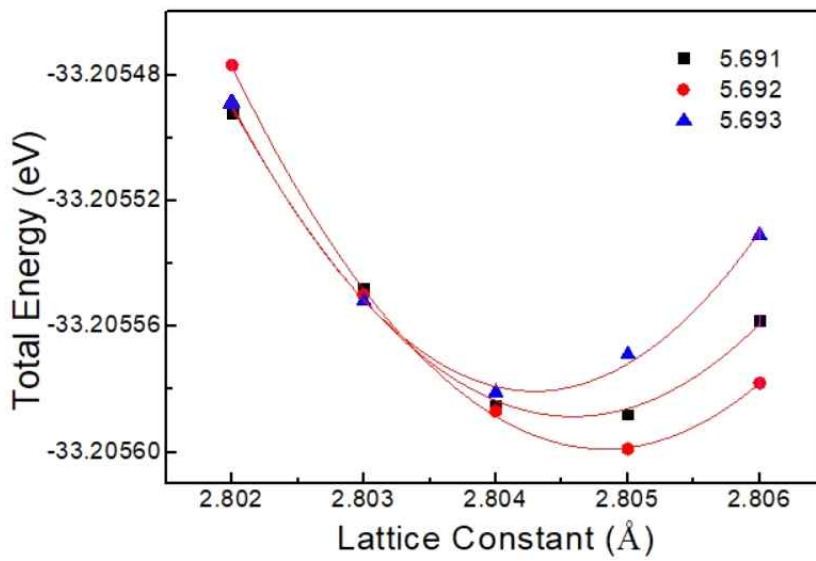


그림 3. Fe₃Mn의 격자상수에 따른 총에너지 계산

표 1. Fe₃Mn 기본 물성 c/a, 부피(Å³), μ₀M_s(T), K_u(MJ/m³), κ, 원자별 자기모멘트 (μ_B)

c/a	Volume	μ ₀ M _s	K _u	κ	Fe _I	Fe _{II}	Fe _{III}	Mn
2.03	45	1.89	0.46	0.41	1.93	1.93	2.31	1.08

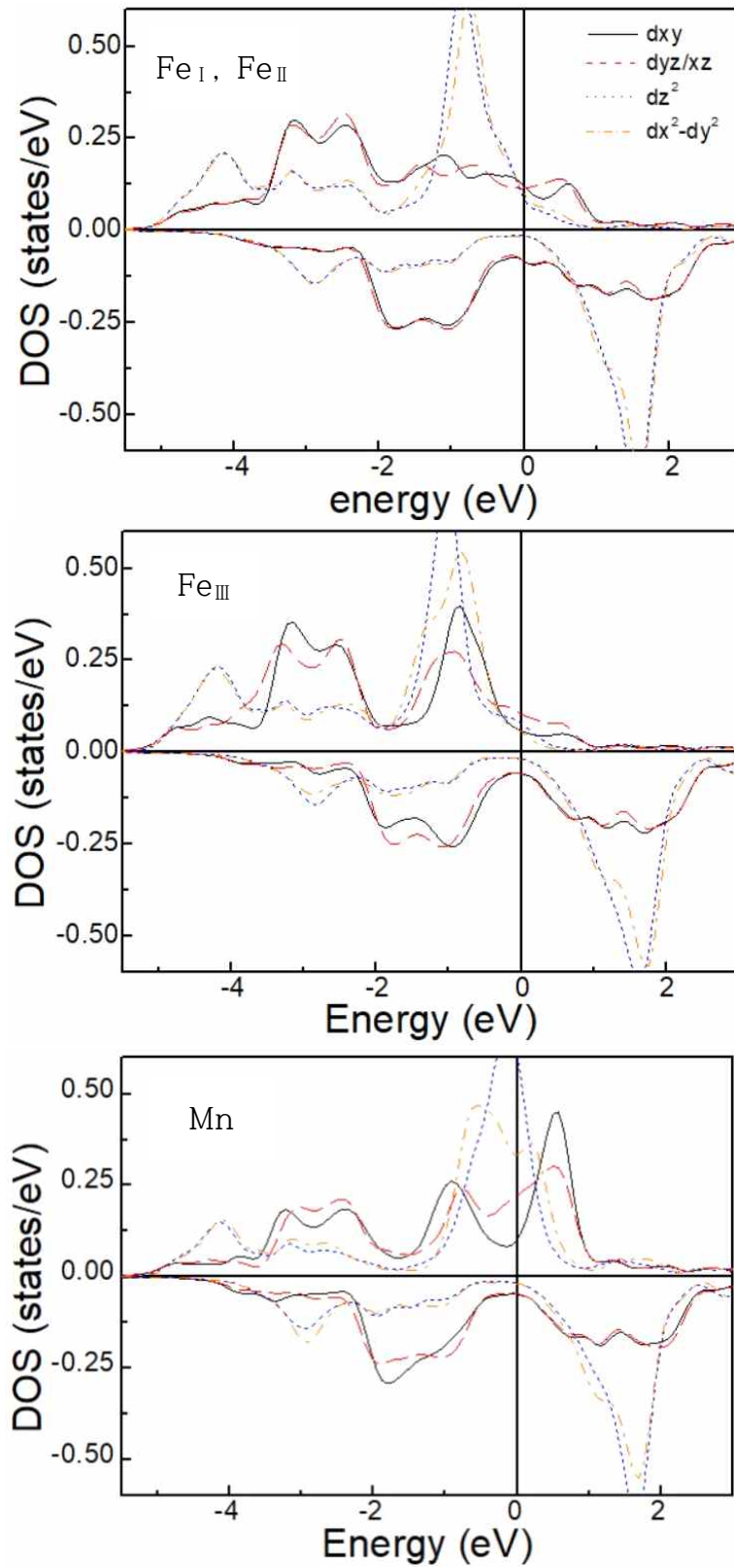


그림 4. Fe₃Mn의 Fe_I, Fe_{II}, Fe_{III}, Mn 상태밀도

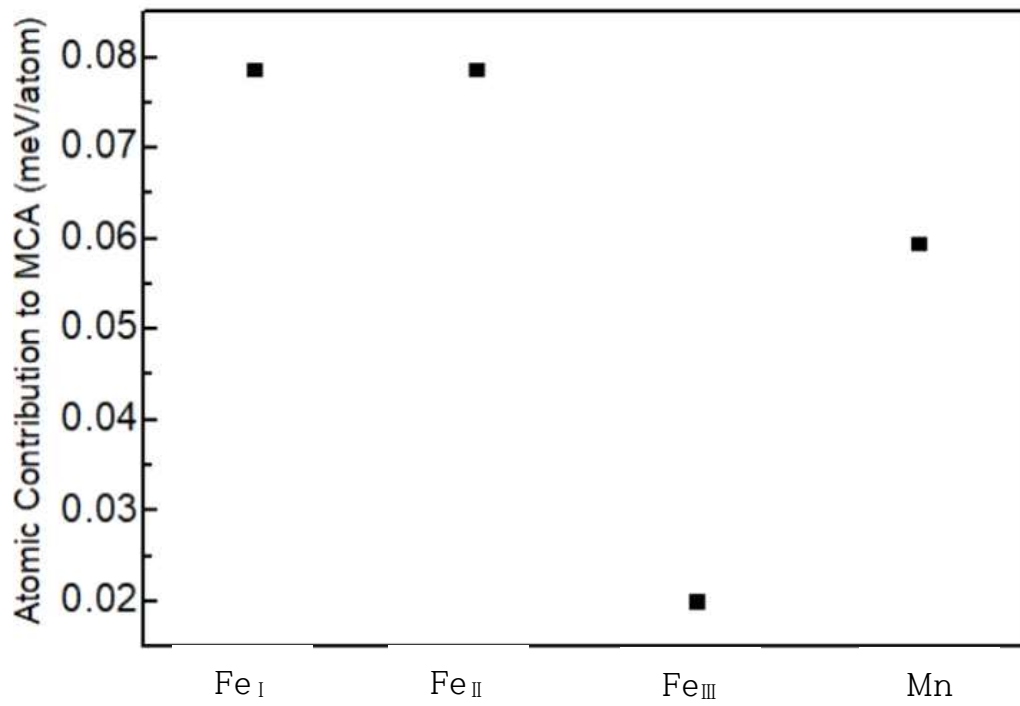


그림 5. Fe₃Mn의 원자별 MCA 기여도

2. Fe₃MnX의 자성에 미치는 2p 원소 (B, C, N, O) 도핑 효과

앞서 Fe₃Mn의 계산결과를 보면 포화자화(1.89 T)는 충분히 크나 낮은 자기 이방성 상수(0.46 MJ/m³)로 인해 자기이방성 상수향상을 위해 2p 원소인 B, C, N, O를 도핑하여 보았다. 도핑을 했을 때 N도핑의 경우 포화자화는 1.17 T로 Fe₃Mn보다 61% 감소하였으나 자기이방성상수는 0.79 MJ/m³로 수직자기이방성상수를 가지고 κ 값은 0.85 로 도핑 전 Fe₃Mn의 자기이방성상수(0.46 MJ/m³), κ (0.41)값의 대략 2배 정도 크게 계산되었다.

표 2에서 2p원소가 도핑 되었을 때의 자기모멘트를 나타내었다. B C N O 도핑 전과 후의 자기모멘트를 비교한 결과 도핑 전 Fe₃Mn의 경우 전체 자기모멘트가 7.25 μ_B 의 값을 가지지만 B, C, N, O를 도핑 후의 전체 자기모멘트는 표. 2에 나타냈다. B, C, N, O순으로 전체 자기모멘트는 7.45 μ_B , 4.79 μ_B , 5.12 μ_B , 5.61 μ_B 이다. B를 제외한 나머지 C, N, O의 경우 전체 적으로 자기모멘트가 떨어졌는데, 그 이유는 Mn의 자기모멘트의 스핀 방향이 반대방향으로 변하여 자기모멘트의 감소를 불러왔다.

표 3에 B, C, N, O를 도핑 후 c/a와 부피의 변화값을 나타내었다. 도핑 전 Fe₃Mn의 c/a값은 2.03을 가진다. B, C, N, O를 도핑 한 후 c/a는 2.32, 2.54, 2.37, 2.47로 나타났다. 2p원소를 도핑후 c/a는 14%, 25%, 16%, 21%로 늘어났다. 부피의 경우는 도핑 전 부피는 44.77 Å³를 가진다. B, C, N, O를 도핑 한 후 부피는 순서대로 53.38 Å³, 48.95 Å³, 50.93 Å³, 56.05 Å³로 나타났다. 그림 6에서 2p 원자별 c/a를 고려한 구조에 대해 자기이방성 상수를 구하였다. 0.00 MJ/m³, 0.03 MJ/m³, -0.37 MJ/m³, -0.60 MJ/m³을 가진다. 그림 7에서 Fe₃Mn에 2p물질을 도핑했을 때 자기이방성상수를 구하였다. 2p물질인 B, C, N, O를 도핑했을 때 N일 때만 수직자기이방성 상수(0.79 MJ/m³)를 가지는 것으로 나타났다. 이로 인해 c/a에 의한 영향보다는 2p 원소의 영향이 자기이방성 상수영향에 큰 것으로 보인다.

그림 8에서 Fe₃Mn (X= B, C, N, O)의 원자별 자기이방성에너지 기여도를 나타내었다. 2p물질을 도핑 했을 때 N을 도핑 한 Fe₃MnN일 때 Fe_I은 수평자기이방성 에너지를 가지고 나머지 Fe_{II}, Fe_{III}, Mn는 수직자기이방성 에너지를 가져 전체 자기이방성 에너지는 수직자기이방성 에너지를 가진다. 나머지 B, C, O의 경우는 Fe_{II}에서는 공통적으로 수직자기이방성 에너지를 가지지만 전체 자기이방성 에너지는 수평자기이방성 에너지를 가진다. 이를 통해 N이 도핑된 Fe₃MnN만이 영구자석으로서 사용할 수 있다.

그림 9에서는 Fe₃Mn에 2p 원소인 B, C, N, O를 도핑 했을 때 포화자화를 나타내었다. 도핑 후 전체적으로 포화자화가 최소 0.261 ~ 0.747 T 만큼 떨어졌다.

그림 10-17의 경우 Fe₃MnX (X= B, C, N, O)의 각각의 원자에 따른 상태밀도를 나타내었다. 실선은 dxy의 상태를 나타내었고, 파선은 dyz/xz의 상태를, 점선의 경우 dz²의 상태를 나타내었다. 1점 쇄선의 경우 dx²-dy²의 상태를 나타내었다. B, C, N, O의 실선은 s상태를 나타내었고, 파선은 py, px상태를 나타내었고, 점선은 pz상태를 나타내었다. 페르미 준위를 0으로 설정하였다.

그림 18에서는 Fe₃Mn과 2p물질이 도핑된 계의 formation energy를 계산해보았다. formation energy(H_f)는 구조가 얼마나 안정한지를 나타내고 식 (30)에 나타내었다.

$$H_f = E_{Fe_3MnX} + 3E_{Fe} + E_{Mn} + E_X \quad (30)$$

formation energy 계산 할 때 전체 합금에 대한 에너지에서 원자별 에너지를 더해 주면 -값이 커질수록 구조가 안정하고 반대로 +값이 커질수록 불안정한 구조를 가진다. Mn의 포메이션에너지를 구하기 위해서는 α -Mn를 계산하여야 하나 α -Mn의 경우 자성구조가 복잡하여 상대적으로 구조가 간단한 bcc와 fcc를 계산하였다. 계산결과 bcc보다는 fcc가 에너지적으로 안정함을 알 수 있었고, 따라서 Fe₃MnX의 포메이션에너지는 fcc를 이용하여 계산해보았다. Fe₃Mn의 formation energy의 경우 +값을 가져 불안정한 구조를 가지는 것으로 나타났다. 그에 반해 2p 물질인 B, N, O가 도핑 되었을 때는 -값을 가져 구조가 안정하다고 나타났다.

표 2. Fe₃MnX (X= B, C, N, O) 원자별 자기모멘트(μ_B)

	B	C	N	O
Fe _I	1.89	1.45	1.56	3.03
Fe _{II}	1.76	1.55	2.05	2.16
Fe _{III}	2.16	1.99	2.03	2.51
Mn	1.76	-0.04	-0.50	-2.23
X	-0.12	-0.06	0.02	0.14
Total	7.45	4.79	5.12	5.61

표 3. Fe₃MnX (X= B, C, N, O)의 c/a, 부피(Å³)

	c/a	Volume
B	2.32	53
C	2.54	49
N	2.37	51
O	2.47	56

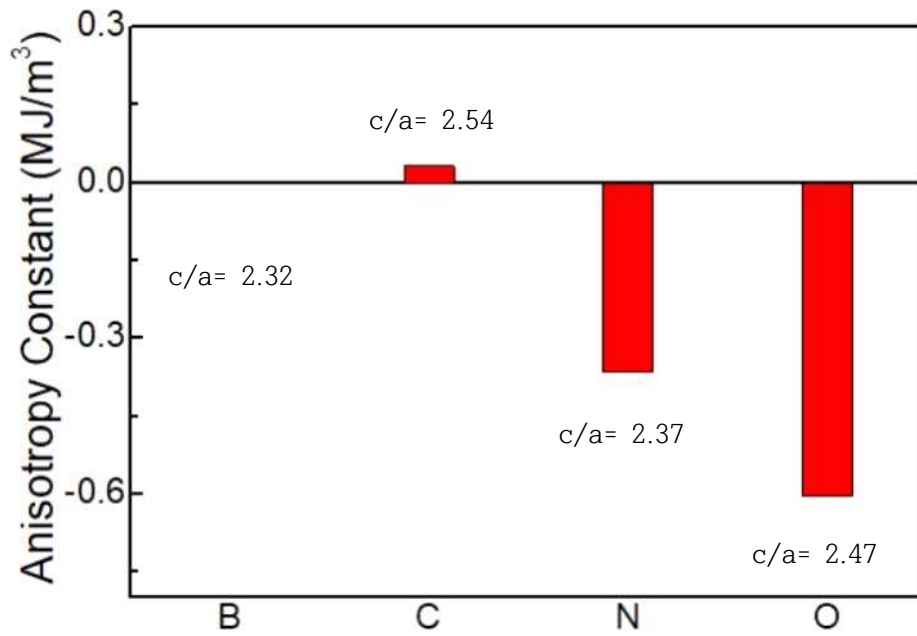


그림 6. c/a 값에 따른 자기 이방성의 변화 (단, 이 그림은 2p 원소가 들어가지 않은 c/a 변화값을 이용해 계산한 결과다.)

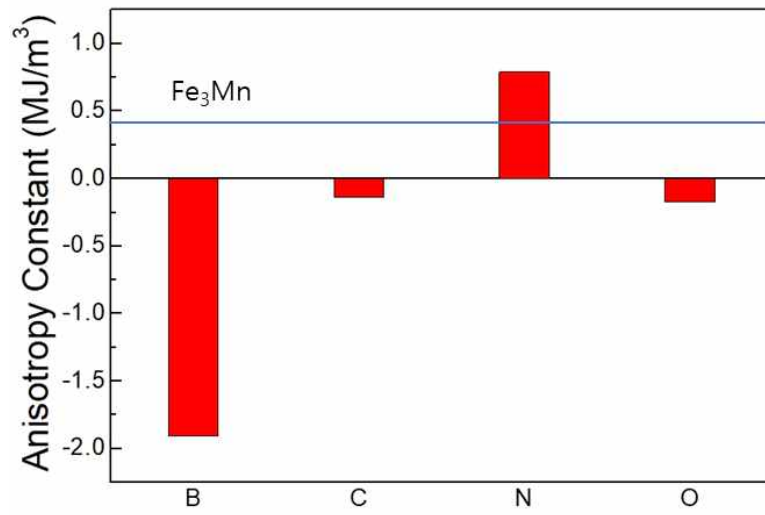


그림 7. 도핑 원소에 따른 Fe₃MnX (X= B, C, N, O)의 자기이방성

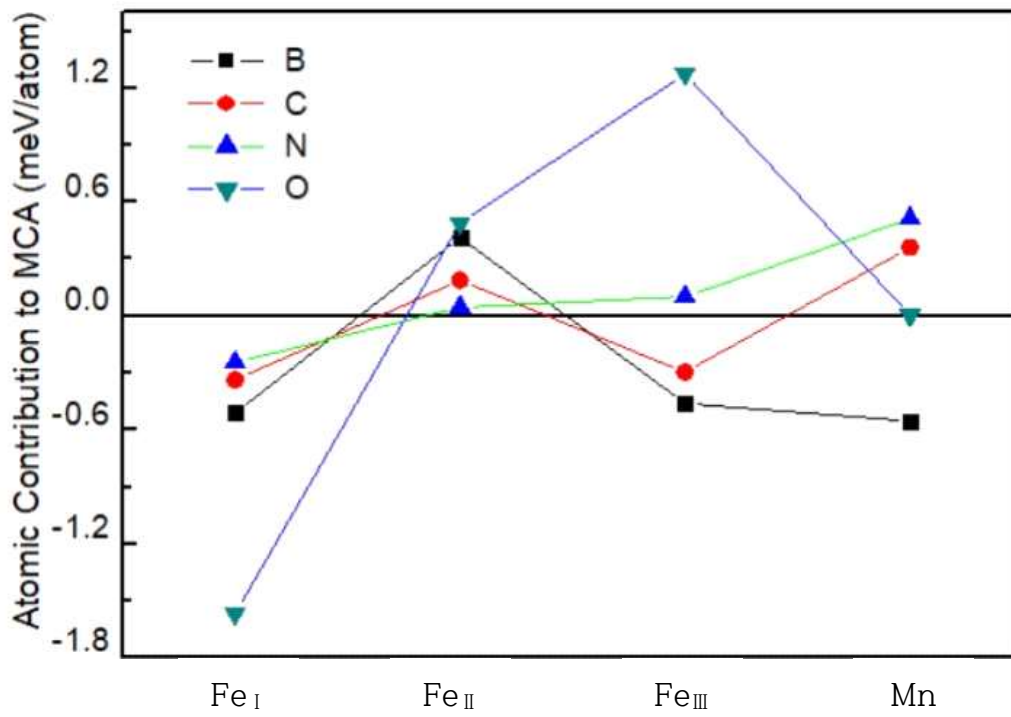


그림 8. Fe₃MnX (X= B, C, N, O) 원자별 MCA 기여도

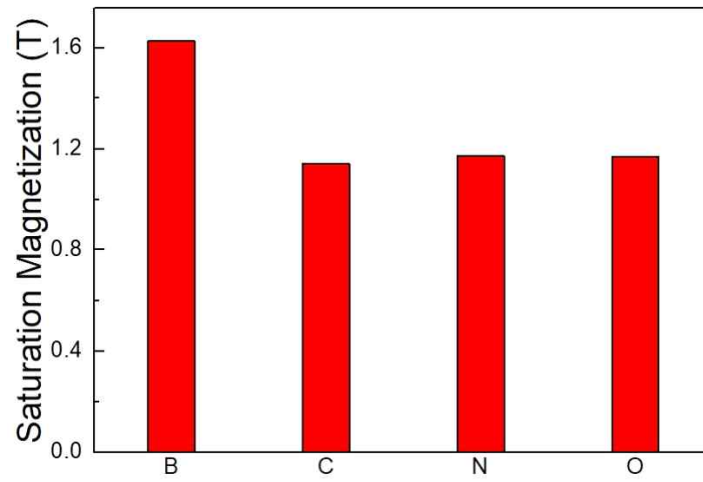


그림 9. 도핑 원소에 따른 Fe_3MnX ($X= \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$)의 포화자화

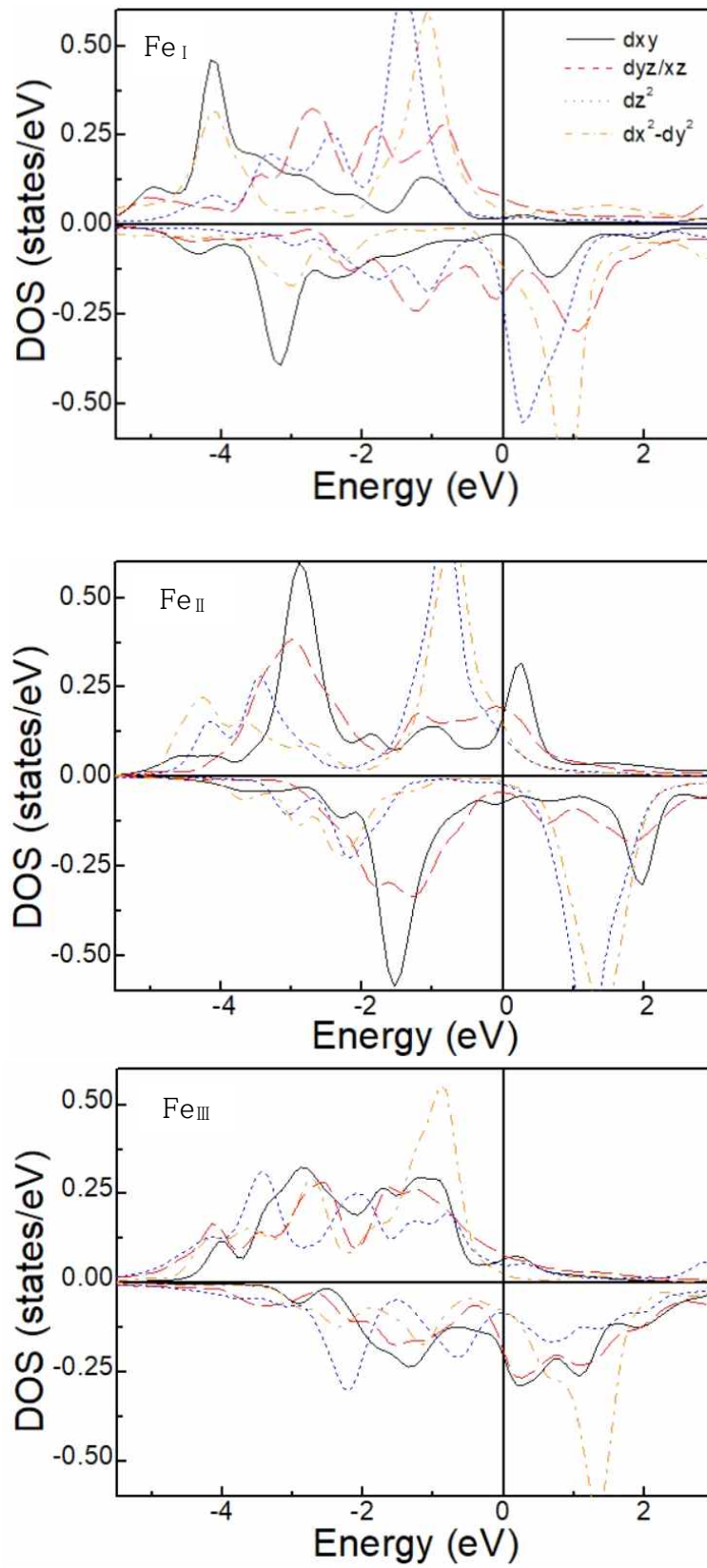


그림 10. Fe_3MnB 의 Fe_I , Fe_II , Fe_III 상태밀도

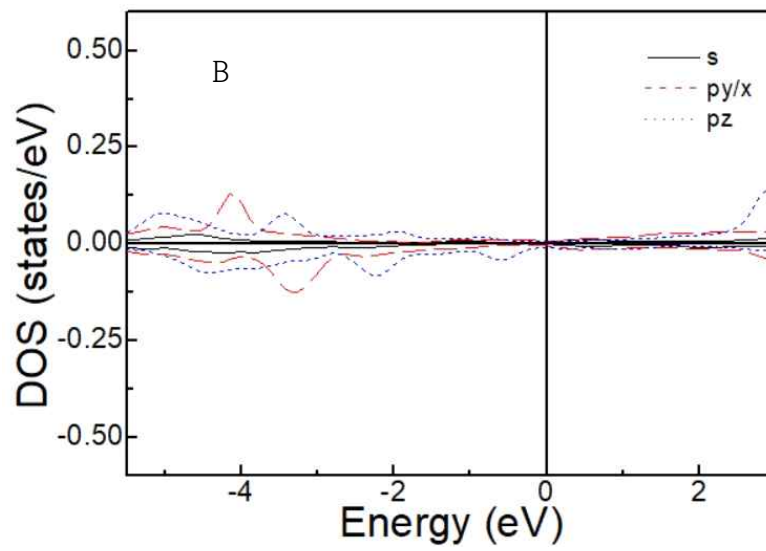
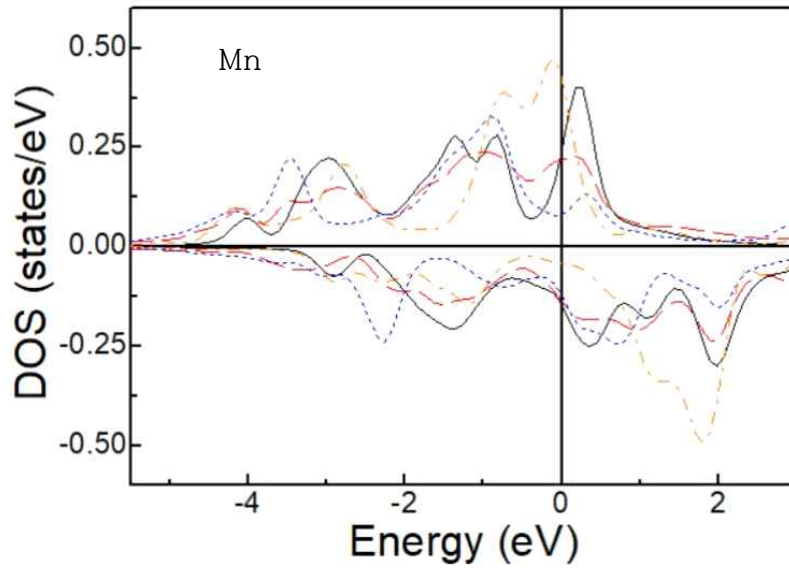


그림 11. Fe₃MnB의 Mn, B 상태밀도

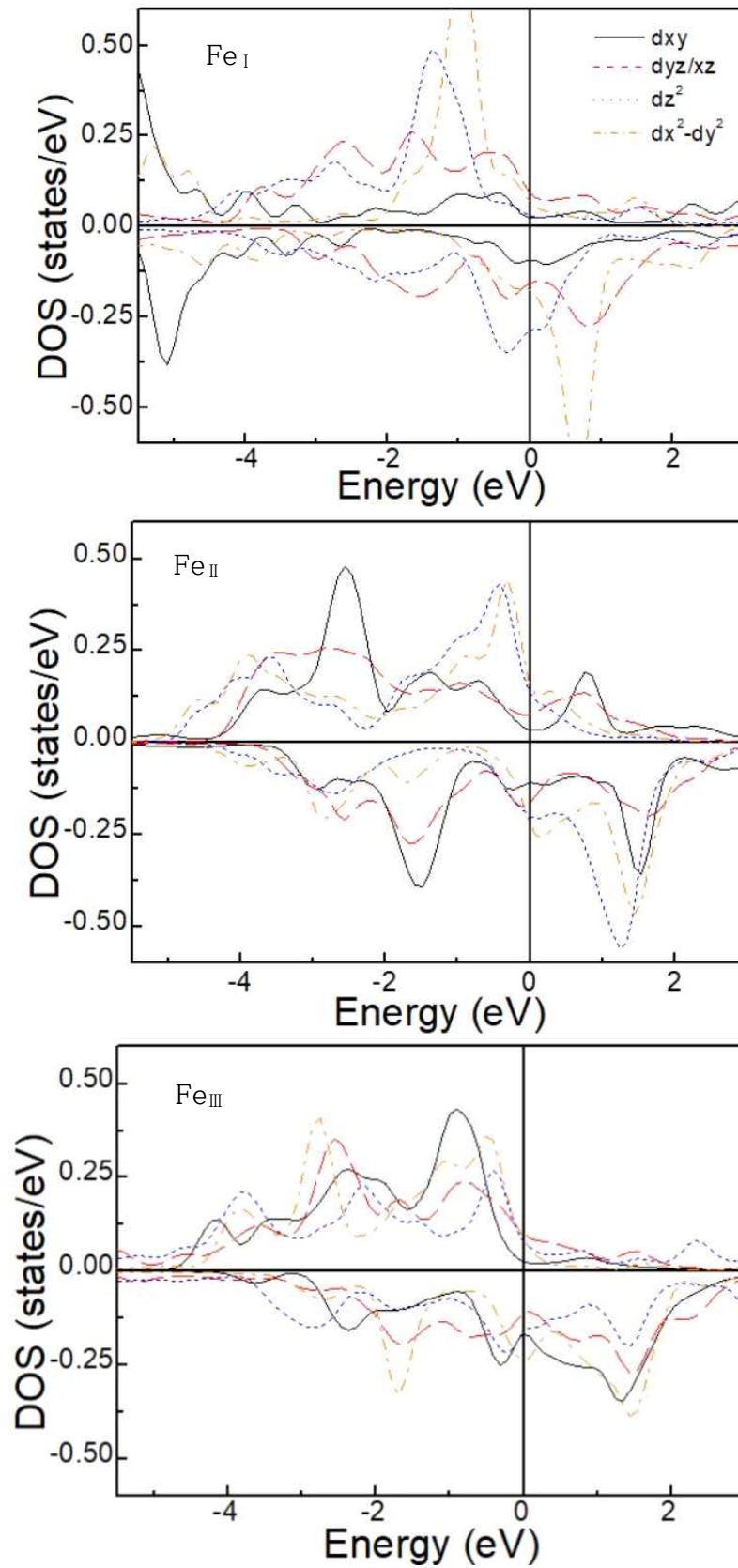


그림 12. Fe₃MnC의 Fe_I, Fe_{II}, Fe_{III} 상태밀도

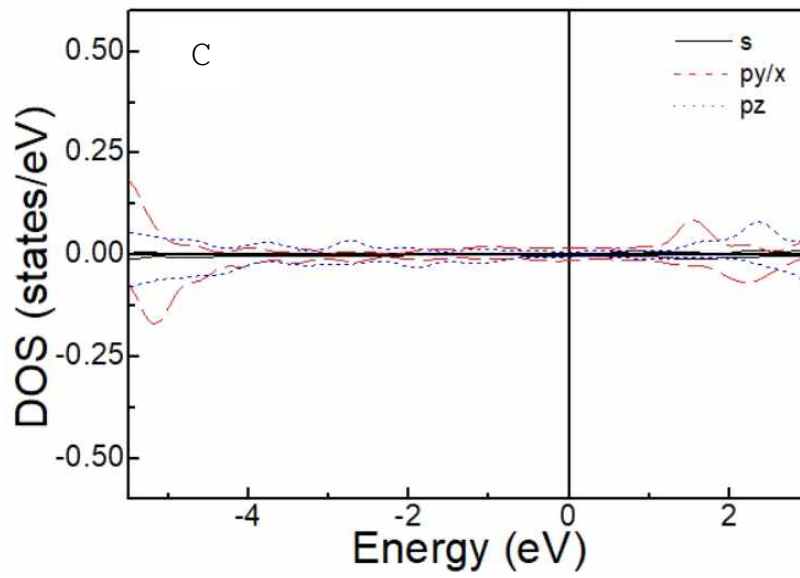
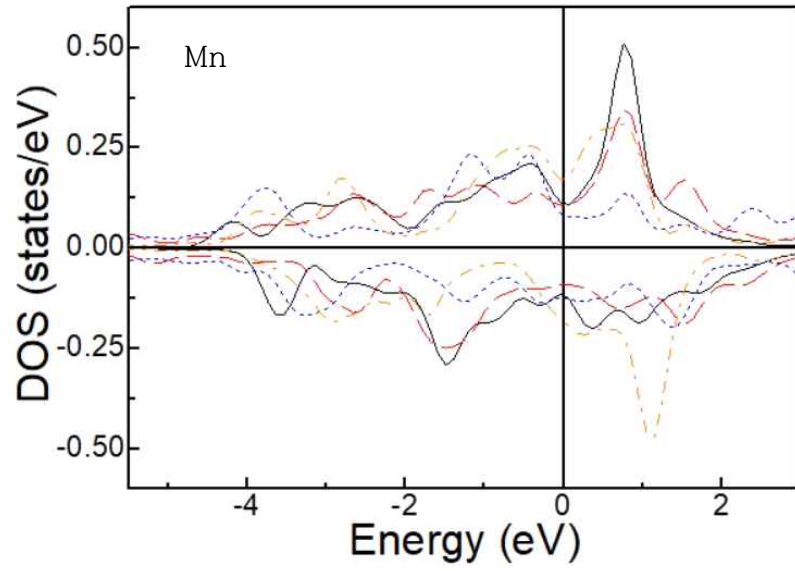


그림 13. Fe₃MnC의 Mn, C 상태밀도

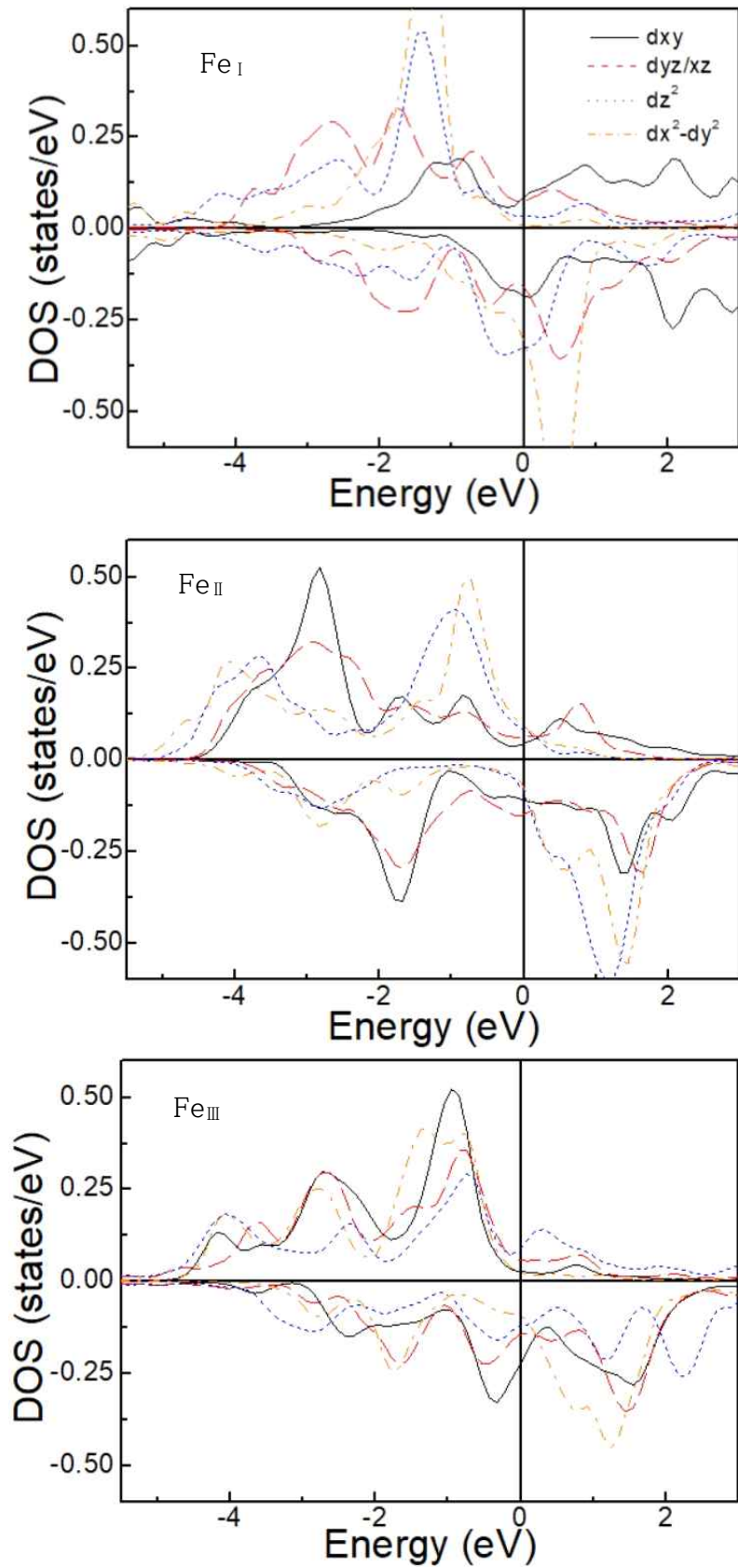


그림 14. Fe₃MnN의 Fe_I, Fe_{II}, Fe_{III} 상태밀도

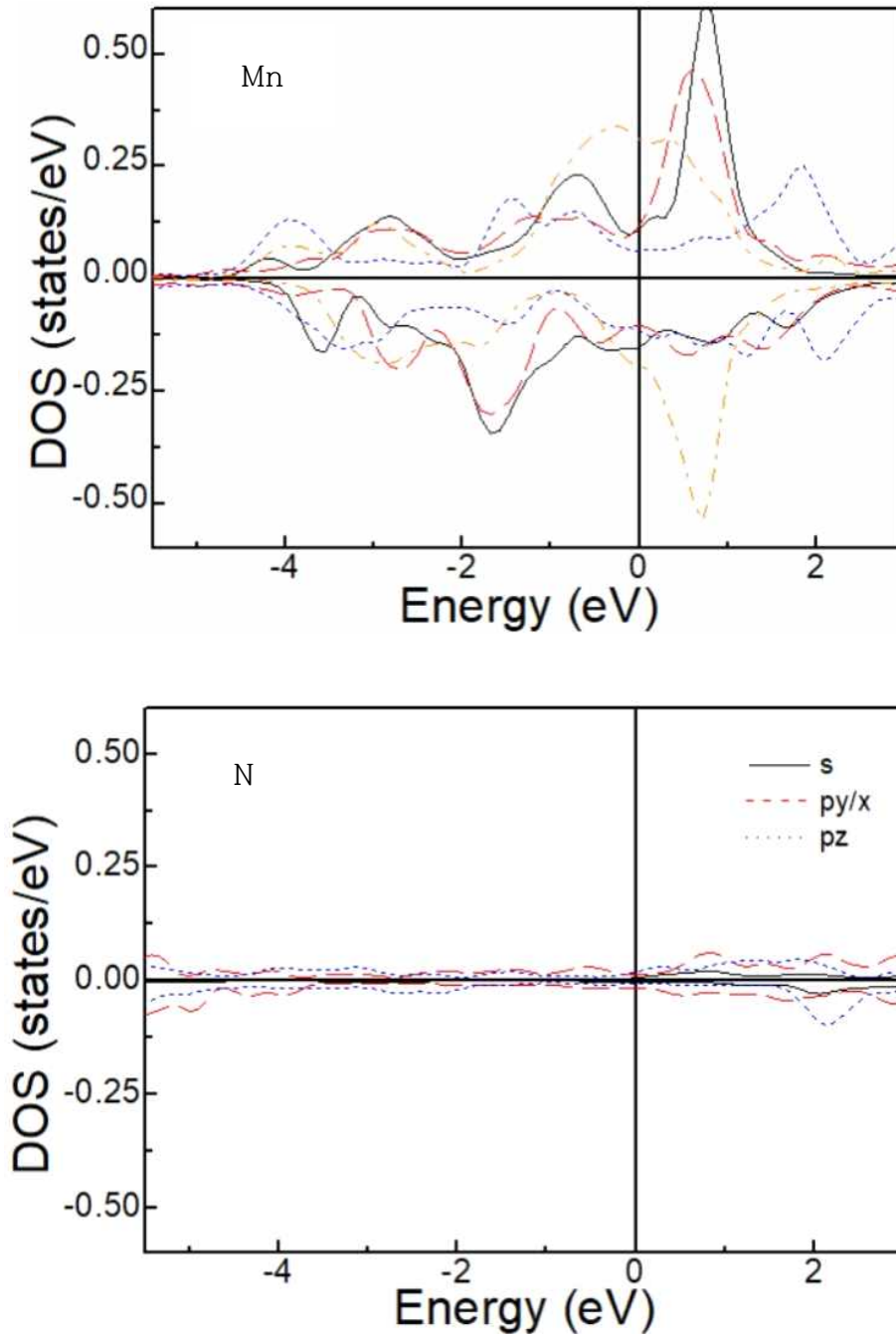


그림 15. Fe₃MnN의 Mn, N 상태밀도

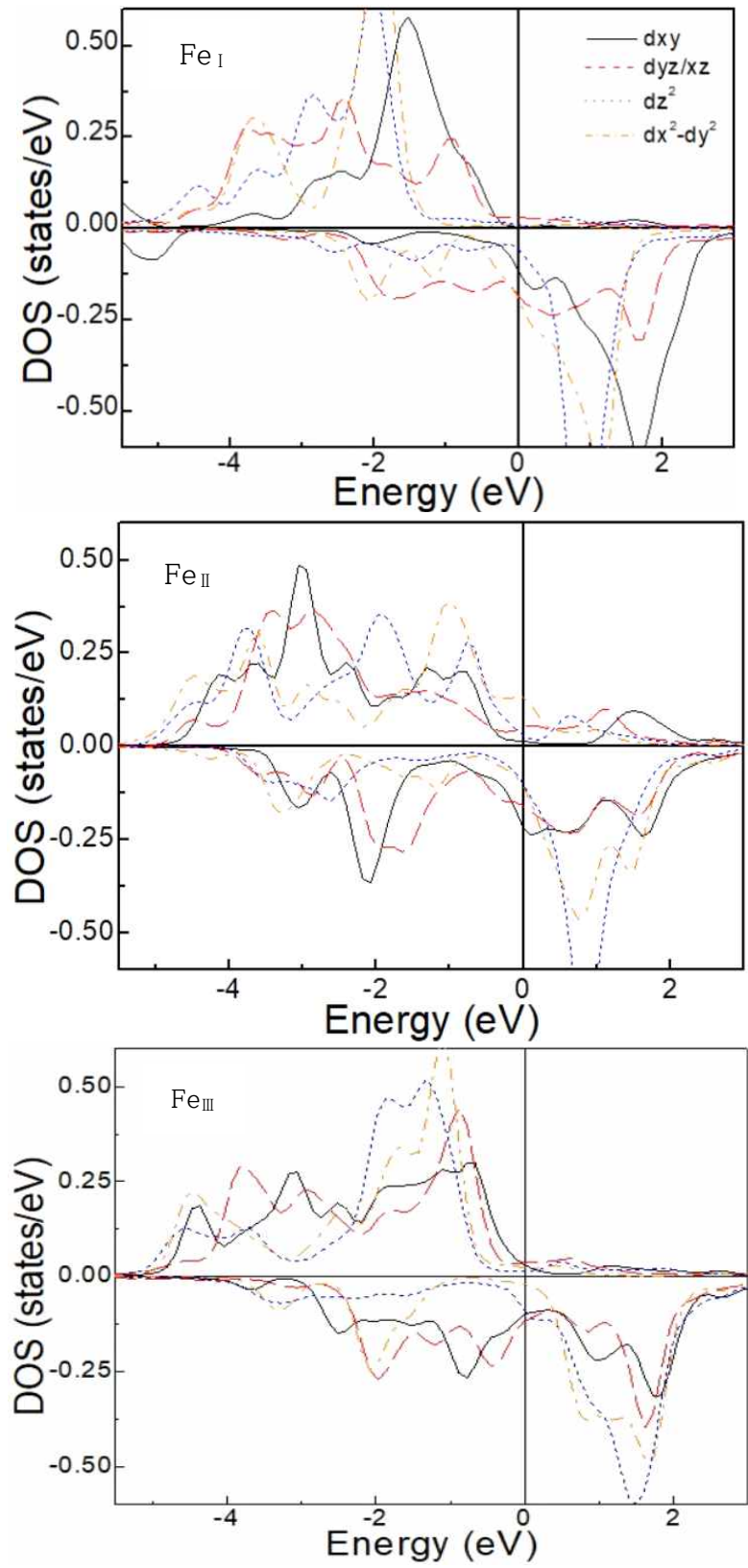


그림 16. Fe_3MnO 의 Fe_I , Fe_{II} , Fe_{III} 상태밀도

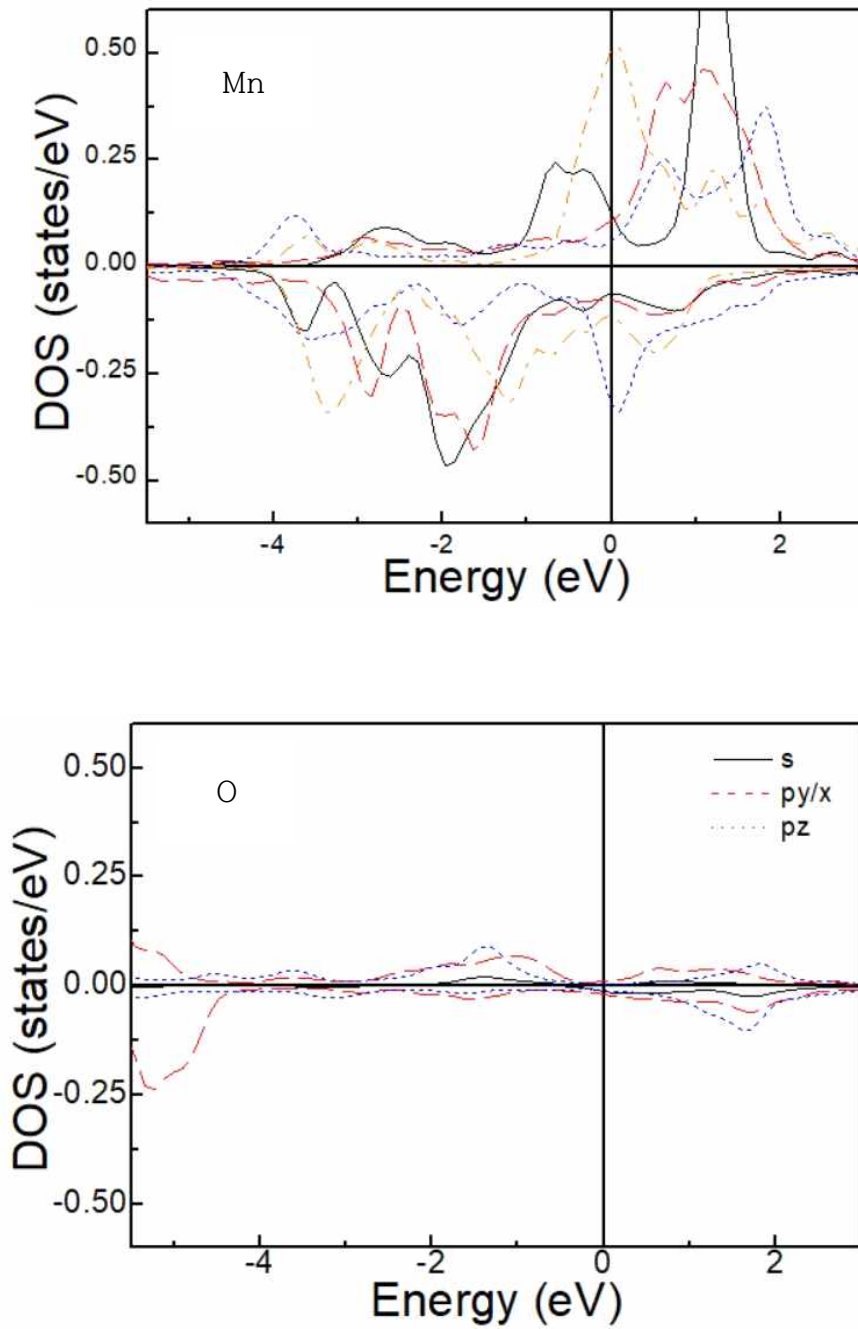


그림 17. Fe₃MnO의 Mn, O 상태밀도

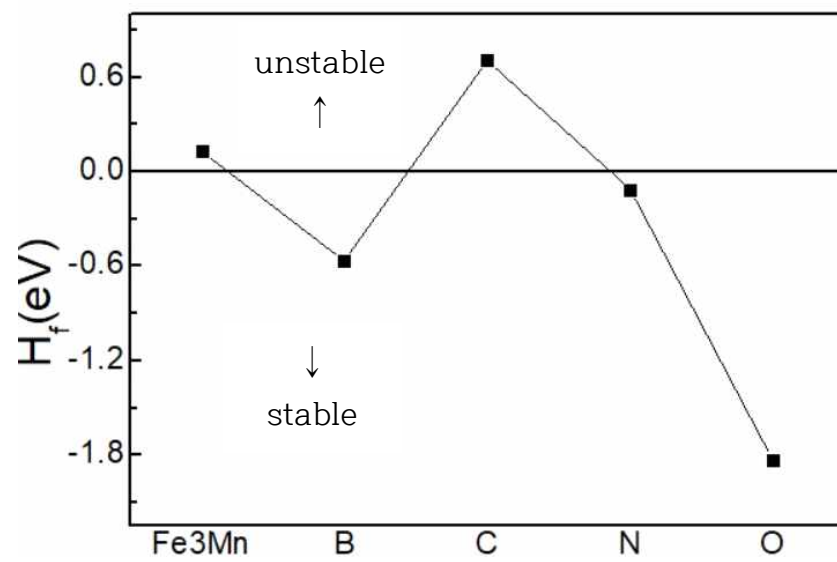


그림 18. Fe₃Mn과 2p물질 도핑된 계의 formation energy

4. 결론

본 연구에서는 VASP 방법을 이용하여 Fe_3Mn 와 Fe_3MnX ($X = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$)의 자성과 자기결정이방성에 대해 계산하였다. 영구자석으로써 사용되려면 높은 포화자화, 자기이방성 상수, κ 를 고려해야 한다. 대표적인 영구자석인 네오디뮴 자석의 경우 포화자화 1.5 T, $\kappa \geq 1$, 자기이방성 상수 5 MJ/m^3 정도의 값을 가진다. Fe_3Mn 과 비교했을 때 포화자화 (0.39 T)만큼 크지만 자기이방성상수 (4.54 MJ/m^3)와 $\kappa \leq 1$ 값이 작다. Fe_3MnB 의 경우 높은 포화자화 (1.63 T)를 가지지만 자기이방성 상수가 수평자기이방성상수 (-1.9 MJ/m^3)를 가지고 있고 κ 의 경우는 자기이방성 상수가 수평자기이방성상수 값을 가지기 때문에 구할 수가 없다. 그로 인해 Fe_3MnB 는 영구자석으로써 사용하기 어렵다. Fe_3MnC , Fe_3MnO 의 경우도 자기이방성 상수가 수평자기이방성상수 값을 가지므로 영구자석으로써는 사용할 수 없다. 그에 반해 Fe_3MnN 의 경우 포화자화 (1.17 T), κ (0.85)를 가지고 수직자기이방성 상수(0.79 MJ/m^3)를 가지고 있다. 네오디뮴 자석과 비교했을 때 포화자화(0.33 T), 자기이방성 상수는 (4.21 MJ/m^3), κ 대략 0.3~5 정도 작은 것으로 나타났다. formation energy의 경우 Fe_3Mn 일 때 +값으로 나타나 불안정하고 2p물질을 도핑 했을 때 B, N, O일 때 -값으로 나타나 안정한 구조를 가지는 것으로 예상 한다.

VI. 참고 문헌

- [1] 홍지상. 한국자기학회지 22, 188-193 (2012).
- [2] R. Skomski, et al. IEEE Trans. Magn. 49, 3215-3220 (2013).
- [3] Li, D. et al. J. Magn. Magn. Mater. 469, 535-544 (2019).
- [4] R. Skomski and J. M. D. Coey. Scri. Mater. 112, 3-8 (2016).
- [5] J. M. D. Coey, Scri. Mater. 67, 524-529 (2012).
- [6] Edstrom, et al. Phys. Rev. B 90, 014402 (2014).
- [7] Miura, Y, et al. J. Appl. Phys. 113, 233908 (2013).
- [8] Fang H, et al. J. Solid. State. Chem. 237, 300-6 (2016).
- [9] V. T. Nguyen, et al. J. Magn. Magn. Mater. 462, 96-104 (2018).
- [10] P. Toson, et al. Phys. Proc. 75, 1410-1414 (2015).
- [11] D. Odkhuu, and S. C. Hong, Phys. Rev. Appl. 11, 054085 (2019).
- [12] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1926).
- [13] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [14] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 376 (1930).
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, 3864 (1964).

[16] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).

[17] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997).