



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 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](#) 

이학석사 학위논문

Mn₄C의 전이온도에 대한 제일원리 계산

(First Principles Calculations on Critical Temperature of Mn₄C)

2022년 02월

울산대학교 대학원

물리학과

이준규

Mn₄C의 전이온도에 대한 제일원리 계산

지도교수 홍 순 철

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함

2022년 02월

울산대학교 대학원

물리학과

이준규

이준규의 이학석사 학위논문을 인준함

審査委員 임 성 현



審査委員 김 상 훈



審査委員 홍 순 철



울산대학교 대학원

2022년 02 월

국 문 요 약

본 연구에서는 제일원리계산을 통해 자체일관계산을 수행하고 이를 통해 얻어진 고유함수에 Liechtenstein 공식을 적용하여 교환 상호작용 상수를 계산하였다.

제일원리계산은 VASP 을 이용하였고, 교환 상호작용 상수 계산은 TB2J 와 Open Source Package for Material Explorer(OpenMX)의 Jx 코드를 이용하였다. 전이온도에 대한 계산에는 VAMPIRE 를 이용하였다.

자체일관계산 결과, 입방체 Mn_4C 의 격자 상수는 $a=3.784 \text{ \AA}$ 로 실험치 $a = 3.868 \text{ \AA}$ 보다 0.084 \AA 만큼 작았고, 준강자성 상태가 가장 안정한 것으로 계산되어 실험결과와 일치하였다. 이 때 Mn_I 과 Mn_{II} 의 자기 모멘트는 서로 반평행이고 각각 $3.358 \mu_B$, $1.259 \mu_B$ 로 계산되어 총 자기모멘트는 $0.217 \mu_B/f.u.$ 로 얻어졌다. 이 값은 실험치 $0.258 \mu_B/f.u.$ 보다 $0.041 \mu_B/f.u.$ 만큼 작았다.

Mn_4C 의 전이온도 계산에 앞서 대표적인 강자성체인 Fe, Co, Ni 의 전이온도 계산을 수행하여 본 계산의 신뢰성을 확인하였다. 교환 상수 J_{ij} 를 모두 더한 뒤 최인접 원자 z 로 나눈 값을 평균 교환 상수 J 라 하면 $J = \frac{1}{z} \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}$ 로 표현되며, 이 때 각 물질의 평균 교환 상수는 $J_{Fe} = 6.7284 \times 10^{-21} \text{ J/pair}$, $J_{Co} = 5.4201 \times 10^{-21} \text{ J/pair}$, $J_{Ni} = 3.0540 \times 10^{-21} \text{ J/pair}$ 이었다. 평균 교환 상수를 이용하여 Landau-Lifshitz-Gilbert(LLG) 방정식으로 계산된 전이 온도는 $T_c^{Fe} = 1036 \text{ K}$, $T_c^{Co} = 1337 \text{ K}$, $T_c^{Ni} = 698 \text{ K}$ 이었으며, Mn_4C 의 전이 온도는 $\sim 900 \text{ K}$ 로 확인되었다.

차례

서론	1
1 제일원리계산의 이론 및 방법	2
2 계산 모델 및 방법(Calculation Model and Method)	3
2.1 Liechtenstein 방법론	3
2.2 평균장 근사	5
2.3 스핀 동역학	6
3 계산 결과(Calculation Results)	7
3.1 Mn_4C 의 결정 구조 및 자기 구조	7
3.2 Fe, Co, Ni의 교환 상수 및 전이 온도	12
3.3 Mn_4C 의 교환 상수 및 전이 온도	18
4 결론(Conclusion)	24
참고문헌	

표 목록

1-1. Mn_4C 의 자기 모멘트(μ_B)

2-1. Fe, Co, Ni 에 대해 계산된 평균 교환 상수(J) [$10^{-21}J/pair$]

2-2. 대표적인 자성원소 Fe, Co, Ni 에 대해 계산된 전이온도(T_c) [K]

3-1. Mn_4C 에 대해 계산된 유효 교환 상수(J_{ij}) [meV]

그림 목록

1-1. Mn_4C 결정 구조.

1-2. Mn_4C 안정된 격자 상수.

1-3. Mn_4C 자기 구조.

1-4. Mn_I 의 띠 구조와 상태밀도. 위는 다수 스핀, 아래는 소수 스핀이다.

1-5. Mn_{II} 의 띠 구조와 상태밀도. 위는 다수 스핀, 아래는 소수 스핀이다.

2- 1. Fe (bcc)의 원자 간 거리에 따른 교환 상수.

2- 2. Co (hcp)의 원자 간 거리에 따른 교환 상수.

2- 3. Ni (fcc)의 원자 간 거리에 따른 교환 상수.

2-4. Fe 의 온도에 따른 자기 모멘트

2-5. Co 의 온도에 따른 자기 모멘트.

2-6. Ni 의 온도에 따른 자기 모멘트.

3-1. Sublattice Mn_I 의 원자 간 거리에 따른 교환 상수.

3- 2. Sublattice Mn_{II} 의 원자 간 거리에 따른 교환 상수.

3- 3. C 의 원자 간 거리에 따른 교환 상수.

3- 4. Mn_{II} 의 온도에 따른 자기 모멘트.

3- 5. Mn_{II} 의 온도에 따른 자기 모멘트.

3- 6. Mn_4C 의 온도에 따른 자기 모멘트.

서론

자성체는 특정 온도 이상에서 자성을 잃고 상자성체가 된다. 자성체가 자성을 잃는 온도를 전이온도 혹은 임계온도라 한다. 자성을 잃기 전 자성체의 자기 정렬에 따라 강자성-상자성 전이와 준강자성-상자성 전이에 대한 전이온도를 Curie 온도라 하고, 반강자성-상자성 전이의 경우에는 Néel 온도로 부른다. 이 때 강자성, 상자성, 반강자성, 준강자성은 자기 정렬의 상태에 따라 구분된다. 예를 들어 이웃한 두 개의 스핀이 자발적으로 같은 방향으로 정렬되었을 때 강자성, 서로 반대로 정렬되어 스핀의 총합이 0 일 때 반강자성이라 한다. 준강자성은 정렬의 형태가 반강자성과 같지만 두 스핀의 크기가 서로 달라 스핀의 합이 0 이 아닌 경우를 뜻한다. 강자성, 반강자성, 준강자성은 자발적인 자기 정렬인 반면 상자성은 외부자기장이 가해졌을 경우에만 외부자기장과 나란한 방향으로 정렬된다.

대부분의 자성체는 온도가 증가함에 따라 자화가 서서히 감소하다 전이온도 근처에서 급격하게 감소하는 경향을 띄는 것으로 알려져 있다. 이는 강자성체의 자기 정렬이 온도가 증가함에 따라 무질서해지다 전이온도 부근에서 자기 정렬이 상자성으로 급격하게 전이되는 까닭이다.

재료연구원에서 최초로 합성에 성공한 Mn_4C 은 일반적인 강자성체와 다르게 포화자화-온도 곡선의 특정 온도 구간에서 온도가 증가함에도 포화자화가 증가하는 현상이 보고되었다 [16]. 이러한 특성은 $Y_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ 와 같은 준강자성체에서 주로 일어나는 특성이라 알려져 있으며, 이러한 원인은 온도에 따라 부분 격자(sublattice)의 포화자화가 다르게 행동하기 때문이다. Mn_4C 또한 자기 정렬이 준강자성으로 부분 격자인 Mn_I 과 Mn_{II} 의 포화자화-온도 곡선이 상이한 것으로 보고되었다 [16,17,20].

본 연구는 Mn_I 과 Mn_{II} 의 포화자화-온도 곡선의 경향성을 제일원리 계산으로 확인하는 것을 목표로 하였으며, 이를 위하여 기존의 지엽적인 계산 방법들을 하나의 순서로 묶는 작업을 선행하였다. 계산의 신뢰성을 확인하기 위하여 대표적인 강자성체 Fe, Co, Ni 의 자화-온도 곡선을 먼저 확인하였다.

1 제일원리계산의 이론 및 방법

슈뢰딩거 방정식은 전자 하나의 에너지를 계산할 수 있으며, 다음과 같이 표현된다.

$$\hat{H}|\psi(r)\rangle = E|\psi(r)\rangle \quad (1)$$

\hat{H} 는 해밀토니안, $\psi(r)$ 은 전자의 파동함수이며, E 는 고유값이다. Hohenberg-Kohn(H-K) 정리는 다입자계의 파동함수를 기술하는데 있어 바닥상태의 특성은 바닥상태의 전하(스핀) 밀도만으로도 표현이 가능하다는 것을 입증하였다 [23]. 즉, 여러 입자들의 선형결합으로 이루어진 파동함수 $\Psi(r) = \psi_1\psi_2 \dots \psi_{n-1}\psi_n$ 에 대해 바닥상태 에너지를 계산한 것과 여러 입자들의 밀도인 $n(r)$ 에 대해 바닥상태 에너지를 계산한 결과는 동일하며, 하나의 $\Psi(r)$ 은 하나의 $n(r)$ 에 대응하는 일대일 사상임을 밝혀낸 것이다.

H-K 정리는 어떠한 전하 밀도 n 에 대하여 $E_0 \leq E_v[n]$ 의 관계식이 성립함을 입증하였으나 명확한 함수를 구성할 수 있는 방향을 제공하지 않았다. Kohn 과 Sham 은 H-K 정리에서 제공하지 않은 다입자계 바닥상태의 특성을 계산할 수 있는 다음과 같은 방법을 제시하였다 [1,24].

$$E = F[n] = \int dr n(r)V_n(r) + \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle \quad (2)$$

\hat{T} , V_n 과 \hat{W} 는 각각 운동에너지 연산자, 외부 퍼텐셜, 쿨롱에너지 연산자이다.

2 계산 모델 및 방법(Calculational Model and Method)

2.1 Liechtenstein 방법론

범밀도함수론에서 교환 상수를 계산하는 방법은 동일한 결정구조에서 여러 자기 구조에 대한 자체일관 계산을 수행한 뒤, 계산된 각각의 자기구조의 고유값 차이를 이용하는 것이다. 이를 위해 총에너지에서 교환에너지 항을 분리하여 헤밀토니안 연산자를 아래의 식과 같이 표현한 뒤

$$\hat{H} = E_0 + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\langle ij \rangle} J_1 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\langle ij \rangle} J_2 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3)$$

아래의 식과 같이 자기구조 A에 대한 총 에너지를 각각 계산한다.

$$E_A = E_0 + \left(\pm \frac{z_1}{2} J_1 \pm \frac{z_2}{2} J_2 \right) \left(\frac{S}{\hbar} \right)^2 \quad (4)$$

첫번째 항은 스핀의 교환에너지를 고려하지 않은 바닥상태의 에너지이다. 두번째 항은 가장 가까운 원자들의 교환 에너지, 세번째 항은 두번째로 가까운 원자들의 교환에너지이다. 이때 z_1 은 가장 가까이 이웃한 원자의 개수이며, z_2 는 두 번째로 가까이 이웃한 원자의 개수이다. $\pm \frac{1}{2}$ 을 z 에 곱해준 까닭은 앞선 고유 방정식에서 i 와 j 에 대한 중복 연산을 고려하고, 스핀의 방향에 따라 J 의 부호가 달라지기 때문이다. 예를 들어 다음 그림과 같이 두 개의 원자만 있는 계라면,

$$E_{FM} = E_0 + \left(\frac{1}{2} J_1 \right) \left(\frac{S}{\hbar} \right)^2 \quad (6)$$

$$E_{AFM} = E_0 - \left(\frac{1}{2} J_1 \right) \left(\frac{S}{\hbar} \right)^2 \quad (7)$$

$$E_{FM} - E_{AFM} = J_1 \left(\frac{S}{\hbar} \right)^2 \quad (8)$$

따라서 교환 상수 J_1 은 다음과 같이 표현된다.

$$J_1 = (E_{FM} - E_{AFM}) \left(\frac{\hbar}{S} \right)^2 \quad (9)$$

위의 방법은 연립방정식을 이용함으로써 계산이 쉬운 편이나, 이로 인해 찾고자 하는 미지수 J의 수가 늘어날 수록 계산하여야 하는 자기 구조에 따른 고유값 또한 함께 늘어난다는 단점이 있다.

때문에 고려하여야하는 자기 구조의 수가 늘어날 수록 계산이 복잡해지는 어려움이 있다.

반면 Liechtenstein 방법 [5-9]은 단 하나의 자기구조에서 계산된 고유함수와 고유값만으로 교환 상수를 계산할 수 있다는 이점이 있으며, 원자 간의 거리에 따라 교환 상수를 계산할 수 있다. 이 방법은 국소 스핀 밀도의 섭동을 이용하는 아래의 Liechtenstein 공식을,

$$J_{ij} = \frac{1}{4\pi} \int d\epsilon \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1} \text{ImTr}[\hat{\Delta}_i \hat{T}_\uparrow^{ij} \hat{\Delta}_j \hat{T}_\downarrow^{ij}] \quad (10)$$

Korringa-Kohn-Rostoker 그린 함수 수식 체계로 표현하고,

$$J_{ij} = \frac{1}{4\pi} \int d\epsilon \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1} \text{ImTr}[\hat{G}_\uparrow^+ \hat{P}_i \hat{G}_\downarrow^+ \hat{P}_j] \quad (11)$$

$$\hat{P}_i \equiv \hat{H}_{i\uparrow} - \hat{H}_{i\downarrow} \quad (12)$$

효율적인 계산을 위해 Teraswa 가 고안한 다음 식으로 교환 상수를 계산한다.

$$J_{i0,jR} = \frac{1}{4\pi} \int d\epsilon \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1} \text{ImTr}[\hat{G}_\uparrow^+(\epsilon) \hat{P}_{i0} \hat{G}_\downarrow^+(\epsilon) P_{jR}] \quad (13)$$

$$\hat{P}_{iR} \equiv \hat{H}_{iR}^{(KS)}(\uparrow) - \hat{H}_{iR}^{(KS)}(\downarrow) \quad (14)$$

2.2 평균장 근사

Teraswa 가 주기계의 Curie 온도를 계산하기 위해 사용한 평균장 근사식은 다음과 같다 [6].

$$T\langle\vec{s}_i\rangle_z = \frac{2}{3k_B} \sum_j \tilde{J}_{ij}\langle\vec{s}_j\rangle_z \quad (15)$$

$$\tilde{J}_{ij} \equiv J_{ij} - J_{i0,j0}\delta_{ij} \quad (16)$$

$J_{i0,j0}$ 는 Liechtenstein 의 수식체계에서 0 이 되어야할 필요는 없지만, 물리적인 의미를 가지고 있지 않기 때문에 (16)을 사용해 주기합에서 제외하여야 한다.

2.3 스핀 동역학

1925년 Ising은 강자성에 대한 첫 모델을 제시하였다 [11]. 이 모델은 스핀을 다수스핀과 소수스핀 두 상태만을 가정한다. 따라서 3차원 공간에서 허용되는 스핀의 다양한 상태를 설명 하는데 한계가 있다. 이를 보완하기 위하여 몬테카를로 방법 [12,13]과 Landau-Lifshitz-Gilbert(LLG)의 스핀 모델 [14,15]을 도입하게 된다. 본 연구에서는 LLG의 스핀 모델을 적용하였다. 사용한 스핀 헤밀토니안은 다음과 같으며,

$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - k_2 \sum_i S_z^2 - \mu_s \sum_i \mathbf{B}_{app} \cdot \mathbf{S}_i \quad (17)$$

첫 번째 항은 교환상관에너지, 두 번째 항은 자기이방성에너지, 세 번째 항은 외부 자기장에 의한 에너지에 해당한다. 시간에 따른 \mathbf{S}_i 의 변화는 다음의 LLG 방정식에 의해 계산된다.

$$\frac{\partial \mathbf{S}_i}{\partial t} = - \frac{\gamma}{(1 + \lambda^2)} [\mathbf{S}_i \times \mathbf{B}_{eff}^i + \lambda \mathbf{S}_i \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{B}_{eff}^i)] \quad (18)$$

$\mathbf{S}_i \times \mathbf{B}_{eff}^i$ 는 세차 운동을 일으키고, $\mathbf{S}_i \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{B}_{eff}^i)$ 는 유효자기장 방향으로 스핀을 정렬하게 하여 에너지를 감쇠시킨다. λ 는 감쇠상수, γ 는 자기회전비율이다.

3 계산 결과(Calculation Results)

3.1 Mn₄C의 결정 구조 및 자기 구조

최근 새로운 자기 화합물 Mn₄C을 한국재료연구원에서 최초로 합성하는데 성공하였다. 보고에 따르면 Mn₄C의 자기 구조는 준강자성으로 예측되었고, XRD 실험 결과에 의하면 Mn₄C은 격자 상수 $a = 3.868 \text{ \AA}$ 인 그림 1-1의 입방체 페로브스카이트로 보고되었다 [16].

본 연구에서는 제일원리계산으로 안정된 Mn₄C의 격자 상수와 자기 구조에 대해 확인하고 실험결과와 비교하였다. 제일원리계산에는 VASP [2,21,22]을 이용하였다. 전자들 간의 교환 상관 퍼텐셜은 Perdew-Burke-Ernzerhof가 공식화한 일반물매근사(GGA-PBE)를 사용하였다 [4]. 안정된 격자 상수를 찾기 위해 수행된 자체일관계산에는 15x15x15 Monkhorst-Pack k-point 그물을 사용하였으며, DOS 계산을 하기 위해서는 25x25x25 Monkhorst-Pack k-point 그물을 사용하였다.

Mn₄C의 결정구조는 그림 1-1에 나타내었으며, Mn_I은 정육면체의 꼭짓점에 위치하고, Mn_{II}는 면심, C은 체심에 위치한다. 그림 1-2는 총에너지를 격자상수의 함수로 계산한 결과를 보여주고 있는데, 이를 최소자승법을 이용해 가장 낮은 총에너지를 가지는 입방체 Mn₄C의 격자 상수는 $a=3.784 \text{ \AA}$ 로 계산되었으며, 이는 실험치 $a=3.868 \text{ \AA}$ [16]보다 0.084 \AA 만큼 작았다. 자체일관 계산에서 준강자성 상태 이외의 자기 정렬이 계산되지 않아 준강자성 상태가 가장 안정한 것으로 확인되며 이는 실험결과와 일치하였다. 이 때 표 1-1에 각 원자의 자기모멘트를 정리하였으며, Mn_I과 Mn_{II}의 자기모멘트는 그림 1-3에 나타낸 바와 같이 서로 반평행으로 각각 $3.358 \mu_B$, $1.259 \mu_B$ 로 계산되었다. C의 자기모멘트는 Mn_I과 평행하였으며 $0.109 \mu_B$ 로 계산되었다. 총 자기모멘트는 $0.217 \mu_B/\text{f.u.}$ 로 얻어졌다. 이 값은 실험치 $0.258 \mu_B/\text{f.u.}$ [16]보다 $0.41 \mu_B/\text{f.u.}$ 만큼 작았다.

그림 1-4와 그림 1-5에 Mn_I과 Mn_{II} 각각의 띠 구조 및 상태밀도를 나타내었으며, 띠 구조에서 선의 굵기는 해당 상태가 차지하는 점유도에 비례하도록 표현하였다. Mn_I과 Mn_{II}의 띠 구조와 상태밀도가 다르게 나타나는 것은 각각의 점군(point group)이 O_h 와 D_{4h} 으로 다르기 때문이다.

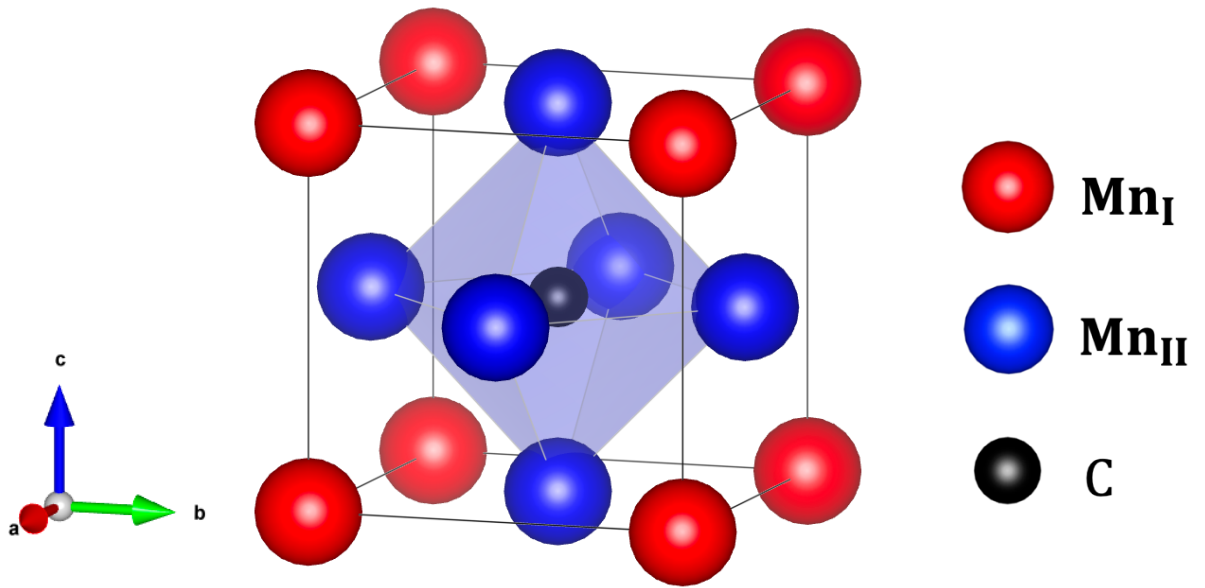


그림 1-1. Mn₄C 결정 구조. Mn_I과 Mn_{II}로 부분 격자가 구분된다. 공간군은 $Pm\bar{3}m$ 이다.

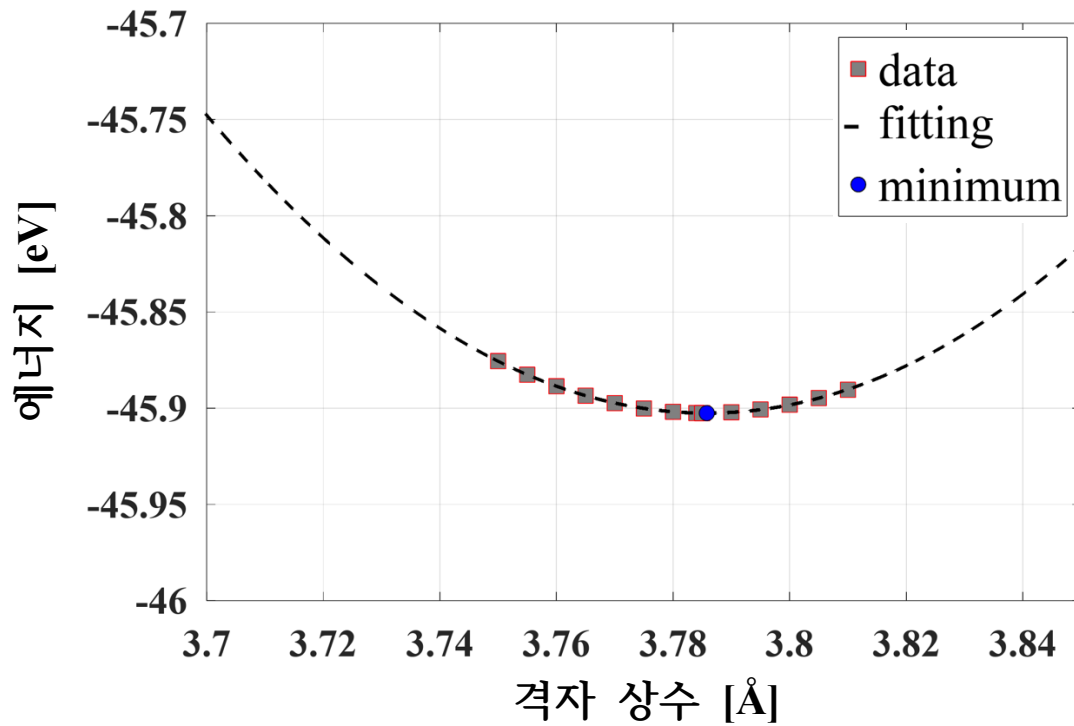


그림 1-2. 격자 상수에 따른 Mn₄C의 총에너지 변화.

적합 곡선은 계산 결과에 대해 최소자승법으로 얻은 2차 곡선이다.

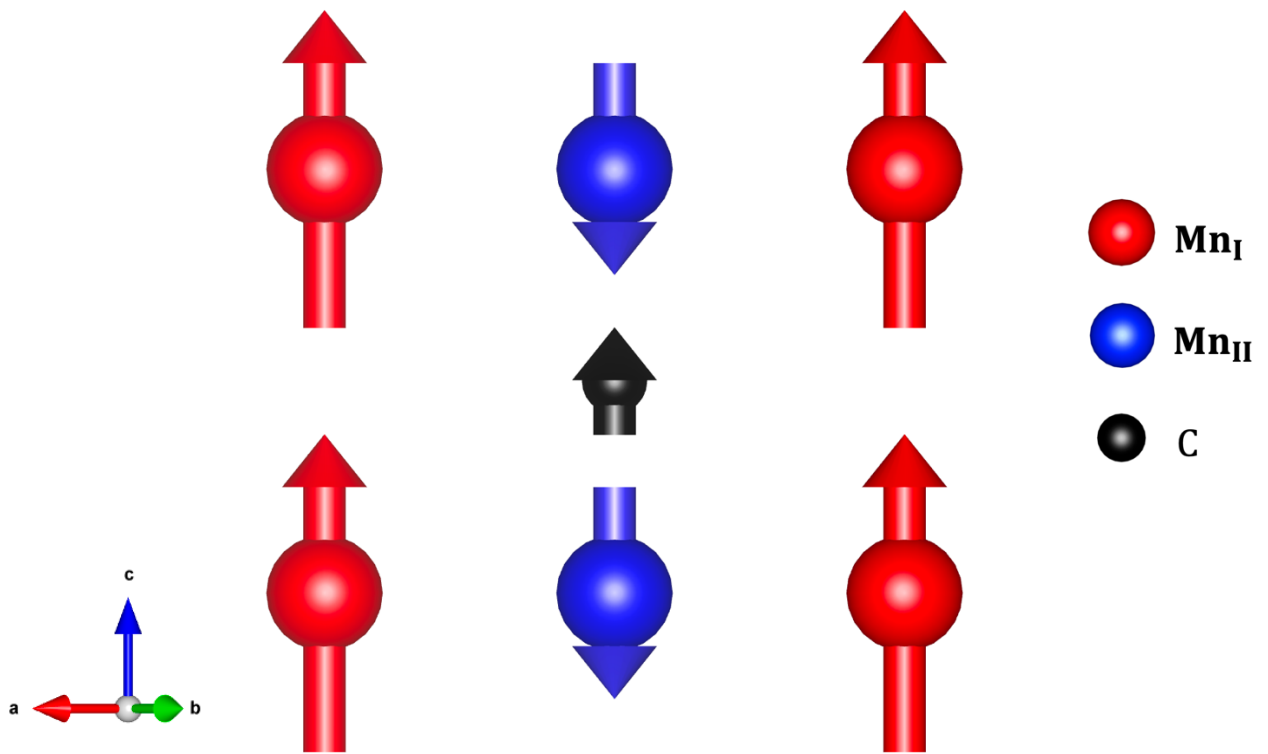


그림 1-3. Mn₄C 자기 구조. (110) 면으로 사영하였다.

표 1-1. Mn₄C 의 자기 모멘트(μ_B)

	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	합계
Mn _I	-0.050	-0.056	-3.253	-3.358
Mn _{II}	0.009	0.007	1.243	1.259
C	-0.017	-0.093	0.000	-0.109

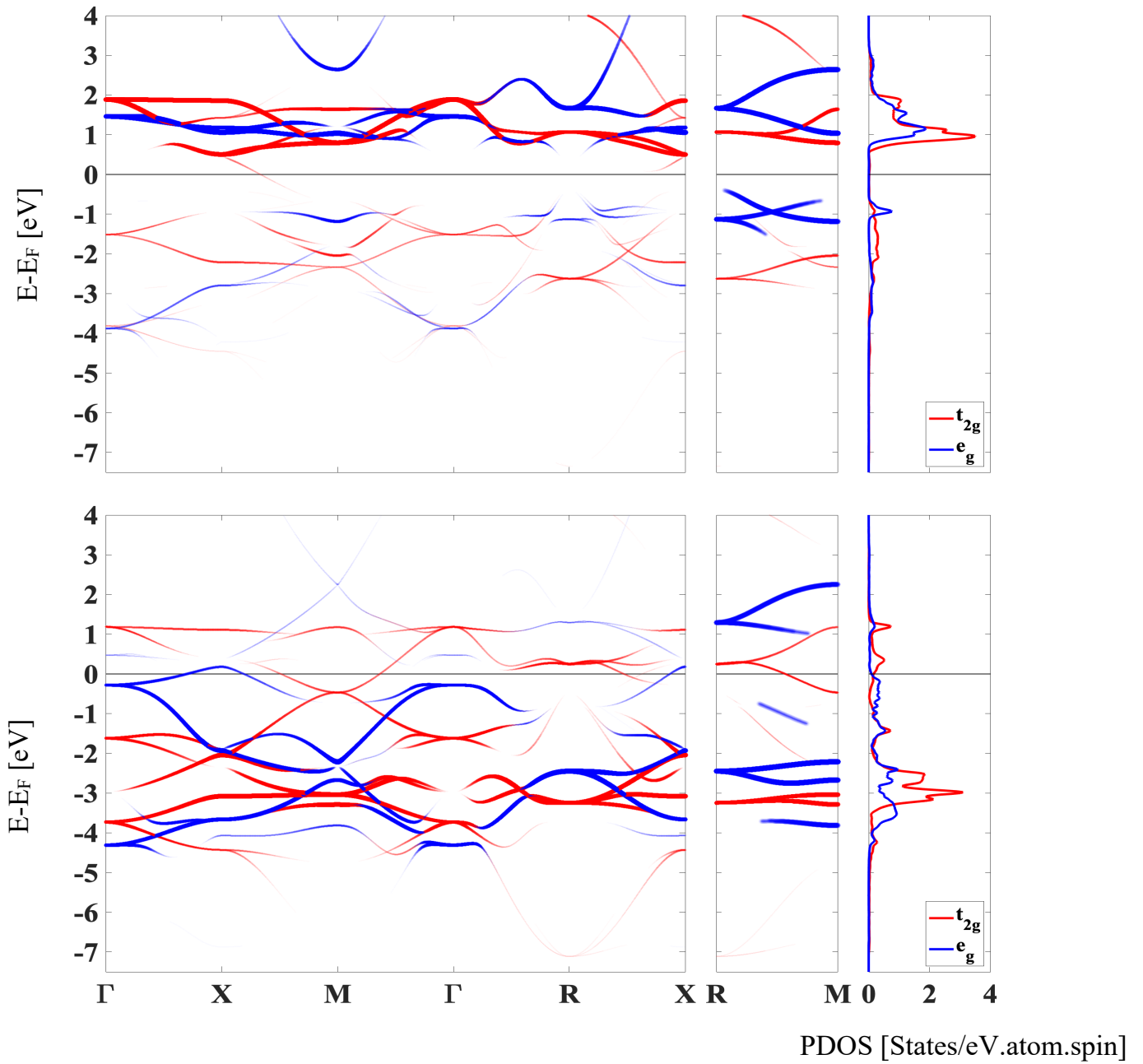


그림 1-4. MnI 의 띠 구조와 상태밀도. 위는 다수 스핀, 아래는 소수 스핀이다.

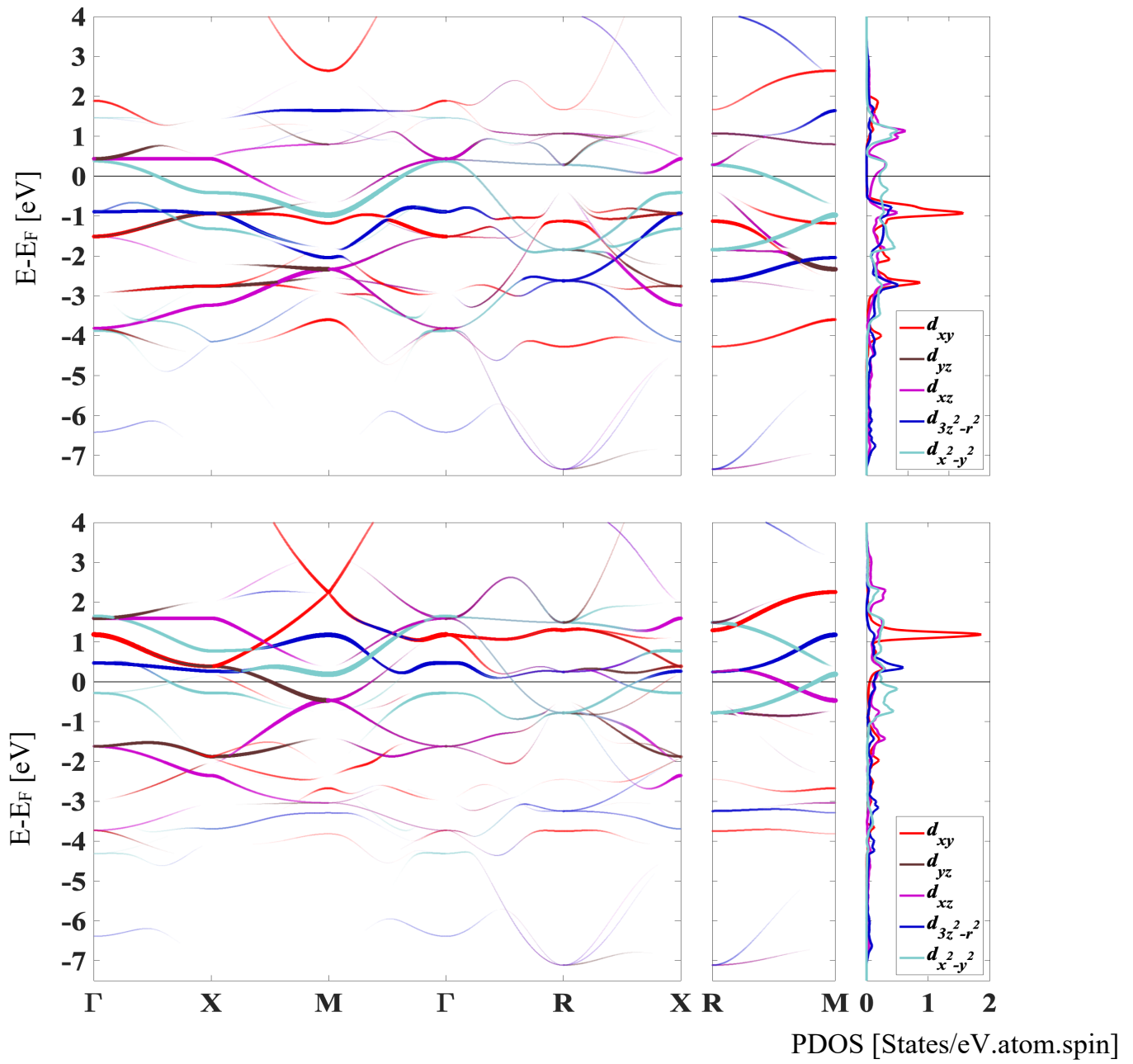


그림 1-5. Mn_{II} 의 띠 구조와 상태밀도. 위는 다수 스핀, 아래는 소수 스핀이다.

3.2 Fe, Co, Ni 의 교환 상수 및 전이 온도

Mn₄C 의 전이온도 계산에 앞서 대표적인 강자성체인 Fe, Co, Ni 의 전이온도 계산을 수행하여 본 계산의 신뢰성을 확인하였다. 제일원리계산은 OpenMX [3]를 이용하였다. 전자들 간의 교환 상관 퍼텐셜은 Perdew-Burke-Ernzerhof 가 공식화한 일반물매근사(GGA-PBE)를 사용하였다 [4]. Fe, Co, Ni 의 격자 구조가 각각 bcc, hcp, fcc 로 상이하여 자체일관계산을 수행할 때 각각 27x27x27, 32x32x20, 24x24x24 Monkhorst-Pack k-point 그물을 사용하였으며, 고유함수를 평면파로 전개하기 위한 차단에너지는 동일하게 600 Ry 를 주었다. Liechtenstein 공식 [5-9]을 적용하여 교환 상수를 계산하기 위해 Fe, Co, Ni 에 대해 각각 27x27x27, 32x32x20, 24x24x24 초격자를 사용하였고 OpenMX 패키지의 Jx [6] 코드를 사용하였다. 평균장근사와 LLG 방정식[14,15]에 의한 Curie 온도 계산에는 표 2-2 에 나타난 계산된 평균 교환 상수 값을 사용하였으며, VAMPIRE [10] 패키지를 이용하여 LLG 방정식을 계산하였다.

자체일관계산을 통해 얻어진 고유함수에 Liechtenstein 공식을 적용하여 거리의 함수로 계산된 교환 상수 값 $J_{i0,jR}$ 을 12 Å 까지 그림 2-1, 그림 2-2, 그림 2-3 에 나타내었으며, 값의 크기는 거리 $r_{i0,jR}$ 만큼 떨어진 두 원자의 스핀이 얼마나 강하게 결합하고 있는지를 의미한다. 따라서 가장 가까운 원자와의 스핀 결합이 가장 강하며, 거리가 멀어질수록 상호작용이 감소하다 일정거리 이상에서 0 에 수렴하는 것을 확인할 수 있었다. 교환 상수 값의 부호는 두 원자의 스핀 결합 형태를 의미하며, 양수일 경우 강자성, 음수일 경우 반자성 결합을 하고 있음을 의미한다. 그림 2-1 과 그림 2-2 에서 강자성체인 Fe, Co 도 특정 거리에서 교환 상수 값이 음이 될 수 있음을 보여주고 있다.

Liechtenstein 의 이전 보고[19]에 따르면 이는 특정 거리의 스핀 결합은 반자성 결합을 선호하지만 세기가 강자성을 선호하는 결합에 비해 상대적으로 약하기 때문에, 전체적인 스핀의 정렬은 강자성으로 정렬되는 것으로 해석된다.

LLG 방정식을 계산할 때 앞서 계산한 교환 상수를 사용하면 계산에 소요되는 시간이 많다는 단점이 있다. Fe 을 예로 들어 설명하자면 27x27x27 초격자의 모든 상호작용 수는 78730 개이며, 이 수만큼의 스핀 헤밀토니안을 계산하여야 한다. 이러한 문제를 보완하기 위해 유효 교환 상수를 사용하면 계산을 78730 개에서 16 개로 줄일 수 있으며, 단순 계산상 4921 배의 시간 차이가 있음을

확인 할 수 있다. 유효 교환 상수는 $J_{ij} = \sum_{\mathbf{R}} J_{i\mathbf{0},j\mathbf{R}}$ 로 표현되며, 이는 결정의 모든 영역에 대해서 i, j 원자 쌍의 유효한 스핀 결합의 세기를 의미한다.

VAMPIRE 는 경우에 따라 교환 상수를 input.ucf(unit cell file)에 입력하거나, 유효 교환 상수를 최인접 원자의 수 z 만큼 나눈 평균 교환 상수 값을 input.mat(material file)에 입력하여 LLG 방정식을 계산할 수 있다. 단원자 물질의 평균 교환 상수는 $J = \frac{1}{z} \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}$ 표현되며 계산된 값을 표 2-1 에 정리하였다. 평균장 근사 및 LLG 방정식에 의해 계산된 각 물질의 온도-자기모멘트는 그림 2-4, 그림 2-5, 그림 2-6 에 나타내었으며 이 때 다음 식을 피팅함수로 이용하였다.

$$m(T) = \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta \quad (19)$$

전이 온도는 표 2-2 에 정리하였으며, LLG 방정식이 평균장 근사에 비하여 실험에서 측정된 전이온도와 더 잘 일치함을 보여줌을 알 수 있다.

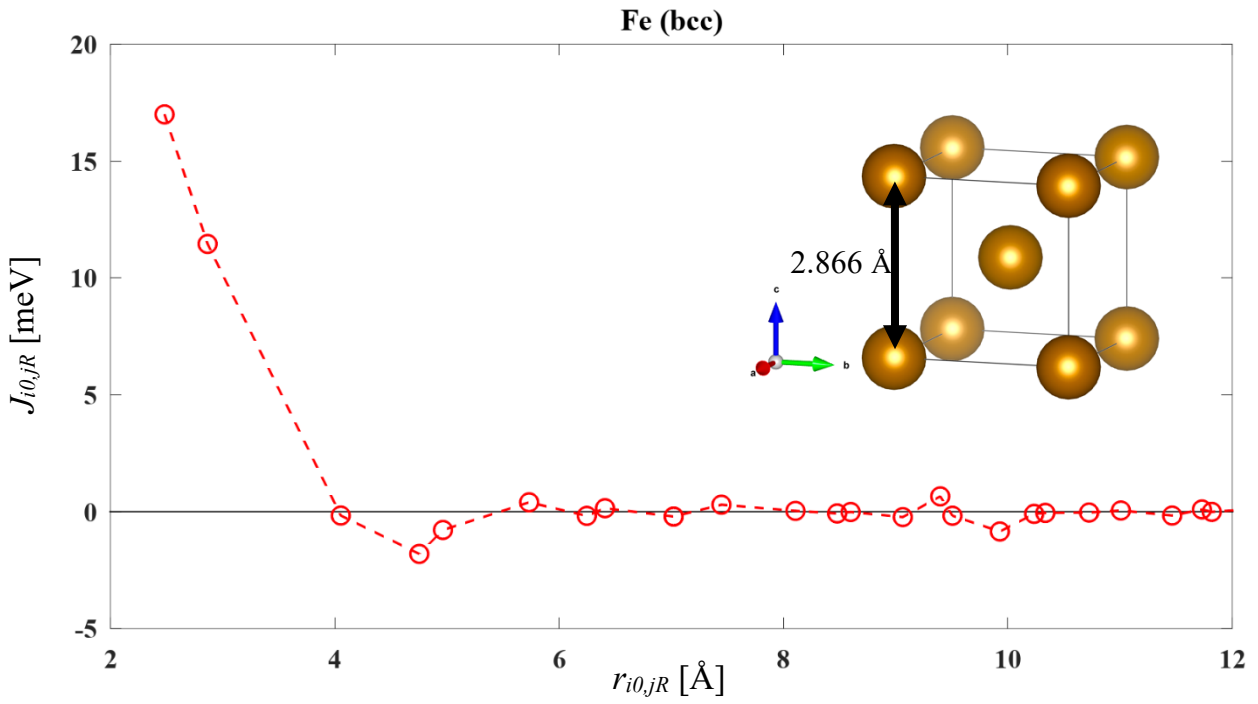


그림 2-1. Fe (bcc)의 원자 간 거리에 따른 교환 상수.

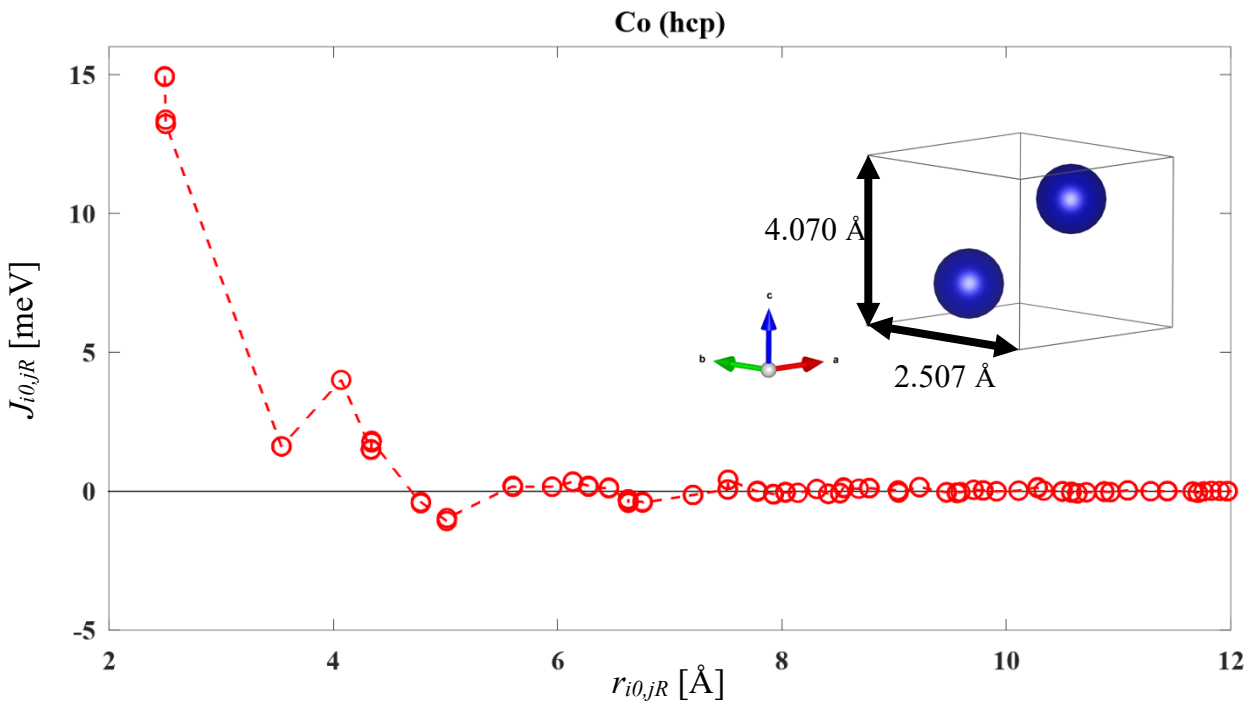


그림 2-2. Co (hcp)의 원자 간 거리에 따른 교환 상수.

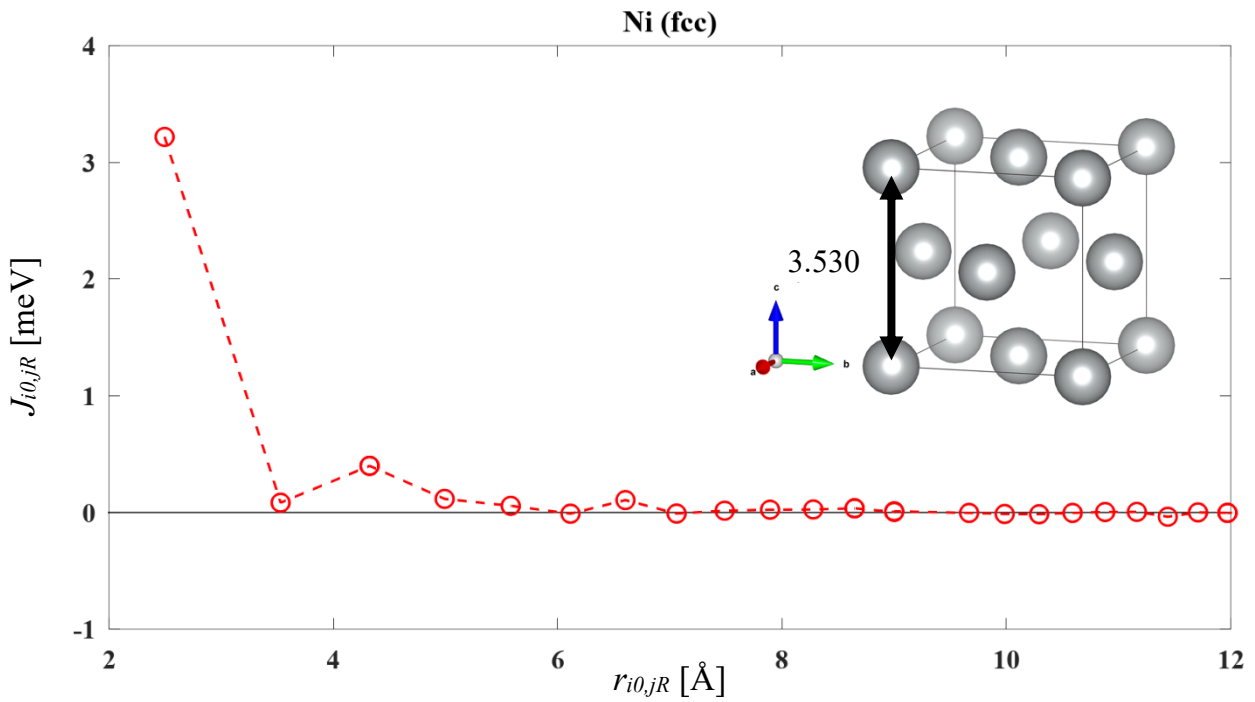


그림 2-3. Ni (fcc)의 원자 간 거리에 따른 교환 상수.

표 2-1. Fe, Co, Ni 에 대해 계산된 평균 교환 상수(J) [10^{-21} J/pair]

	Fe	Co	Ni
J	6.7284	5.4201	3.0540

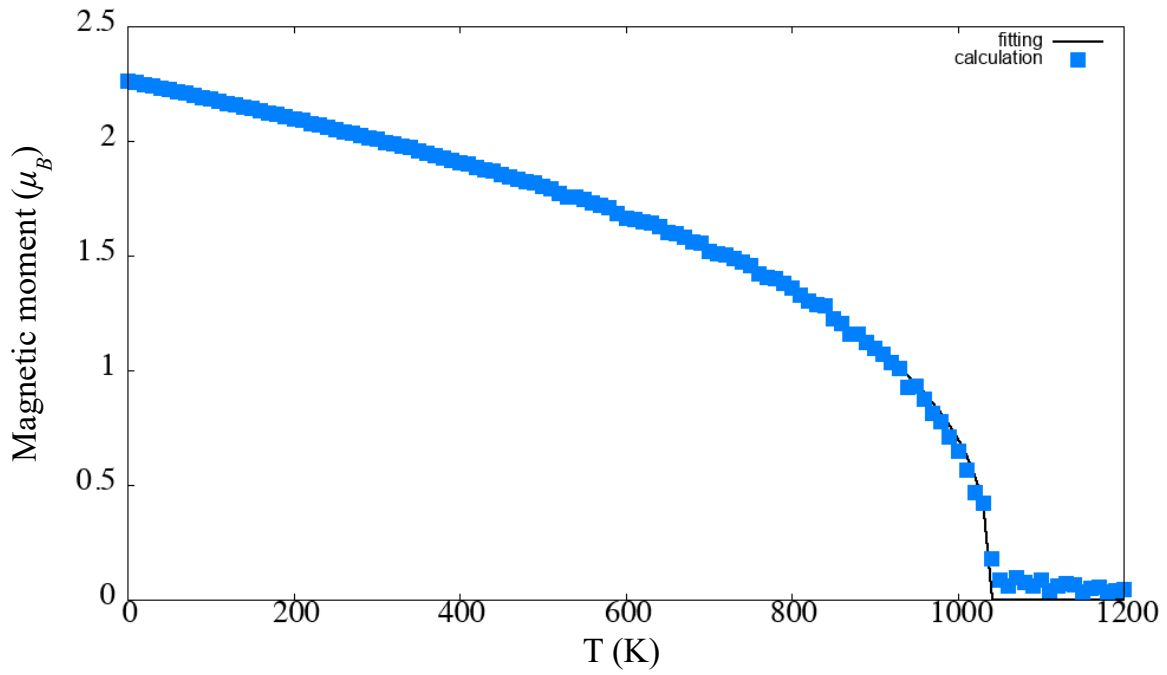


그림 2-4. Fe 의 온도에 따른 자기 모멘트.

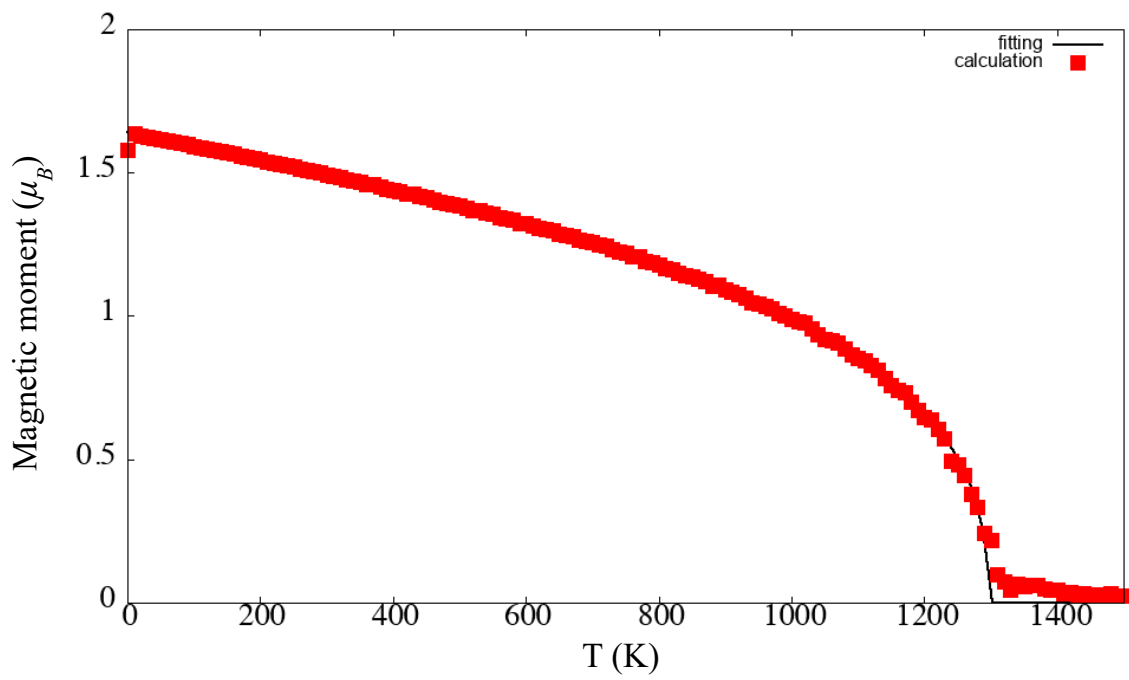


그림 2-5. Co 의 온도에 따른 자기 모멘트.

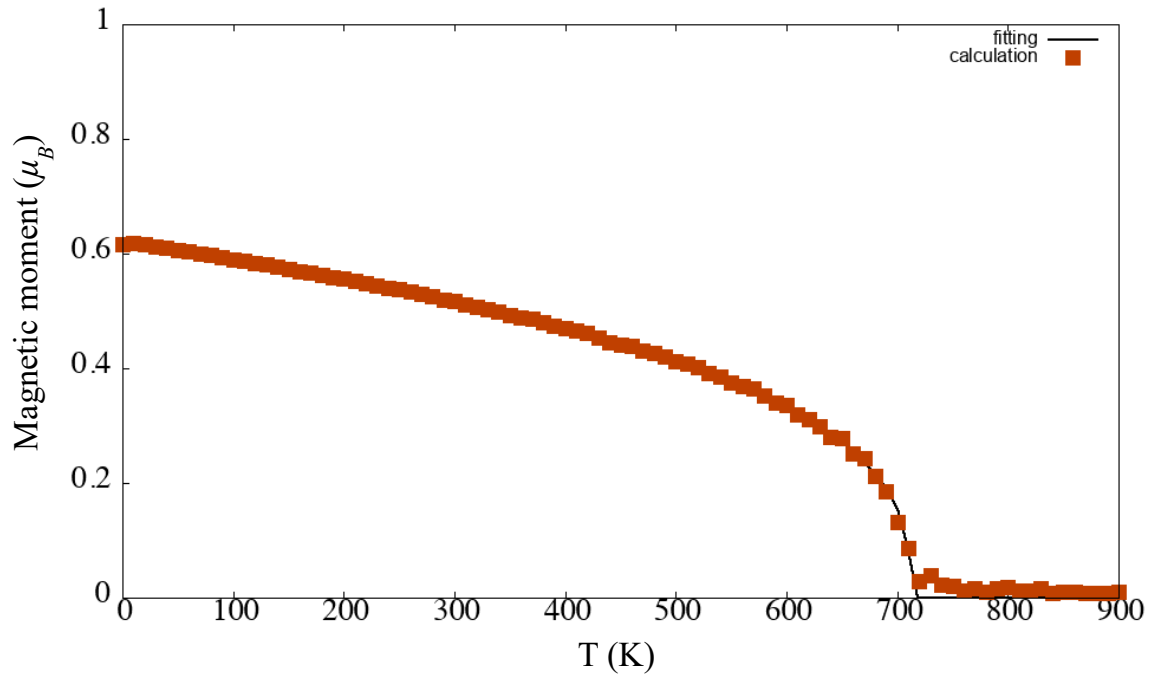


그림 2-6. Ni 의 온도에 따른 자기 모멘트

표 2-2. 계산된 대표적인 자성원소 Fe, Co, Ni 의 전이온도(T_c) [K]

	MFA	LLG	Experimental
Fe (bcc)	1300	1036	1042
Co (hcp)	1570	1337	1388
Ni (fcc)	442	698	630

3.3 Mn₄C 의 교환 상수 및 전이 온도

한국재료연구원의 보고에서 Mn₄C 의 분말이 1 T 의 자기장 내에서 300~590 K 까지 자화가 증가하였으며, 590 K 에서 전이 온도인 870 K 까지 자화가 감소하는 독특한 M-T 곡선이 측정되었다. 준강자성체에 대한 Weiss 의 이론 [17,20]에 따르면 이러한 현상은 준강자성체에서 두 개 이상의 sublattice 가 온도에 따른 자화의 감소폭이 상이할 경우 나타날 수 있다.

앞선 자체일관계산에서 안정된 Mn₄C 의 자기 구조는 준강자성으로 확인되었으며, Mn 이 Mn_I 과 Mn_{II} 두 개의 부분 격자로 구분되는 것을 확인하였다. 따라서 Weiss 의 이론에 근거해 두 부분 격자의 자화 감소폭이 온도에 따라 상이할 것이라는 예측이 가능하였으며, 이를 확인하기 위해 준강자성체의 온도에 따른 자화 변화를 계산하였다.

전이 온도 계산에 필요한 교환 상수를 얻기 위해 제일원리계산으로 계산된 고유함수에 Liechtenstein 공식을 적용하였다. 제일원리계산에는 OpenMX 를 이용하였다. 격자 상수는 앞서 VASP 에서 계산된 안정된 격자 상수 3.784 Å 를 이용하였다. 27x27x27 Monkhorst-Pack k-point 그물을 사용하였으며, 고유함수를 평면파로 전개하기 위한 차단에너지는 600 Ry 를 주었다. Liechtenstein 공식 [5-9]을 사용하여 교환상수를 구하기 위해서 9x9x9 초격자를 사용하였고, 적분은 N_p=60 을 적용하였다. 계산에는 TB2J [9] 코드를 사용하였다.

그림 3-1 은 Mn_I와 다른 원자 사이의 거리에 따른 교환 상수를 보여주고 있으며, Mn_I 은 빨간 원으로, Mn_{II} 는 파랑 정사각형으로, C 는 검은 삼각형으로 나타내었다. 이를 통해 Mn_I 이 다른 원자와 어떤 상호작용하고 있는지를 보다 상세하게 표현하였다. 그림 3-2 와 3-3 또한 Mn_{II}, C 에 대하여 그림 3-1 과 동일한 방법으로 표현하였으며, 그림 3-1 과 그림 3-2 를 비교함으로써 Mn_I-Mn_{II} 의 상호작용이 같음을 확인할 수 있다. 표 3-1 에 정리된 유효 교환 상수를 이용하여 스핀 동역학 계산을 수행한 결과는 그림 3-4, 3-5 와 같았으며, 이 때 Mn_I 과 Mn_{II} 의 온도에 따른 자기 모멘트가 상이하게 감소하는 것을 확인하였다. 이를 다음 식을 통해 계산한 결과를 그림 3-6 에 나타내었다.

$$m(T) = |m_{Mn_I}(T)| - |m_{Mn_{II}}(T)| \quad (20)$$

이 때 총 자기모멘트는 0~400 K 까지 증가하는 것으로 계산되었다. 이 구간은 실험값에서 측정된 300~590 K [16] 과 차이가 있었으나, 온도에 따라 총 자기 모멘트가 증가하는 경향성은 일치하였다. 전이온도는 ~900 K 으로 실험값 870 K [16]과 잘 일치하였다. 전이온도를 보다 정확하게 계산하기 위해서 식 (19)를 이용하여 피팅을 하려하였으나, 0~400 K 구간에서 보이고 있는 온도 증가에 따른 자기 모멘트의 증가하는 것을 표현할 수 없는 한계가 있었다. 이에 보다 정확한 전이온도의 계산을 위해서는 자기 모멘트의 증가를 식에 포함시킨 함수를 찾거나, 증가하는 구간과 감소하는 구간을 나누어 계산하는 방법을 찾을 필요가 있다.

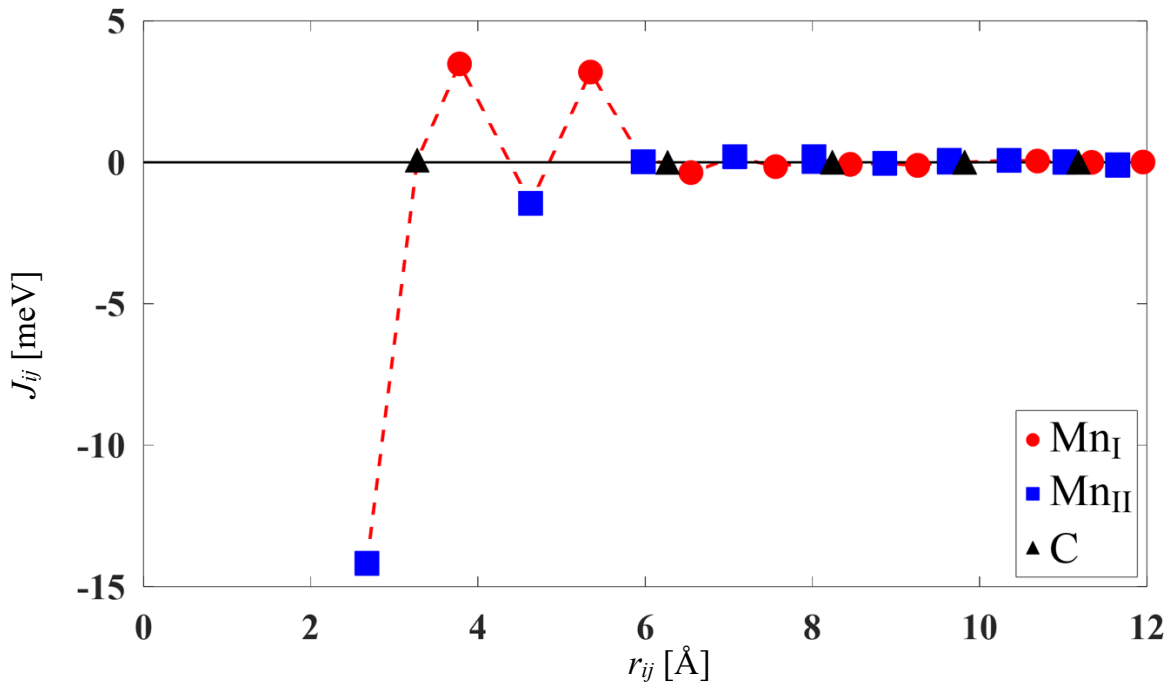


그림 3-1. Sublattice Mn_I 의 원자 간 거리에 따른 교환 상수.

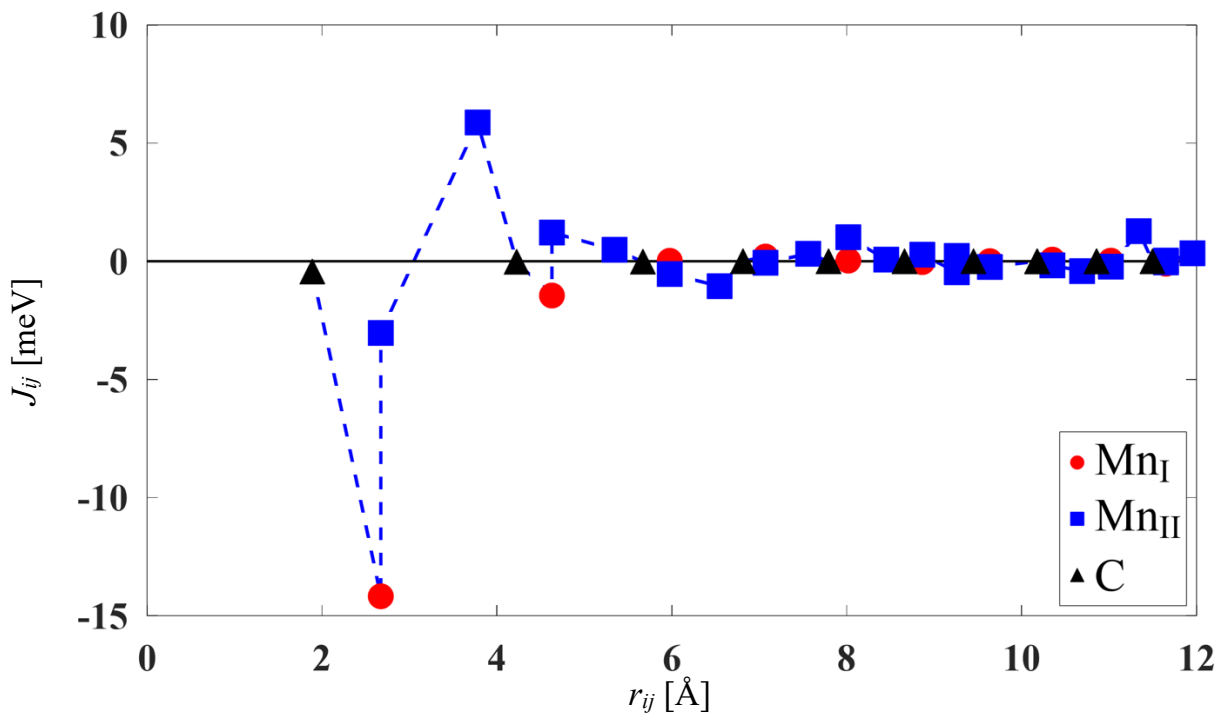


그림 3-2. Sublattice Mn_{II} 의 원자 간 거리에 따른 교환 상수.

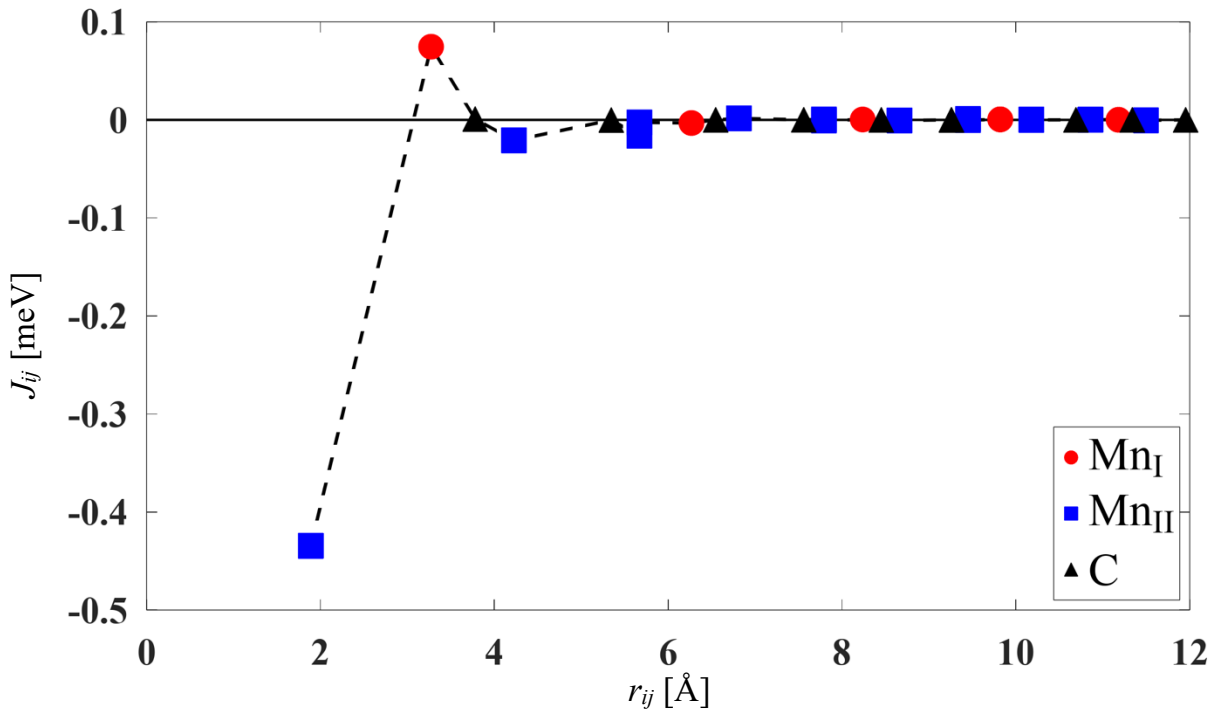


그림 3-3. C의 원자 간 거리에 따른 교환 상수

표 3-1. Mn4C에 대해 계산된 유효 교환 상수(J_{ij}) [meV]

	Mn _I	Mn _{II}	C
Mn _I	56.02	-61.6	0.6
Mn _{II}	-61.6	-14.59	-1.1
C	0.6	-1.1	0.00

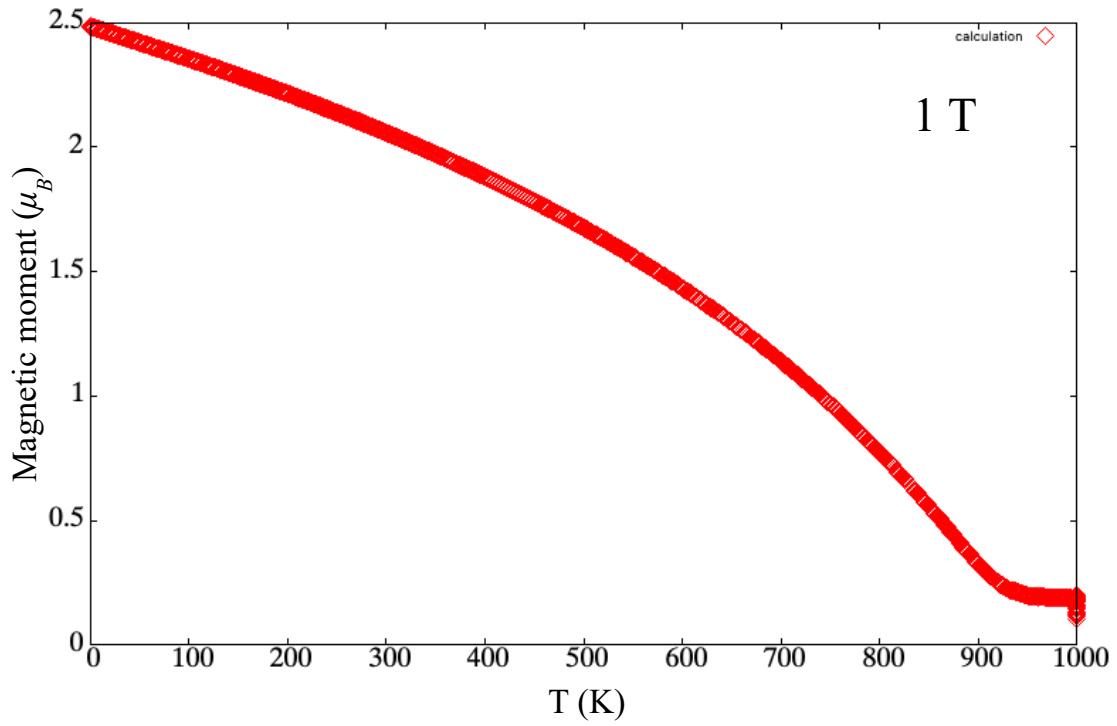


그림 3- 4. MnI의 온도에 따른 자기 모멘트.

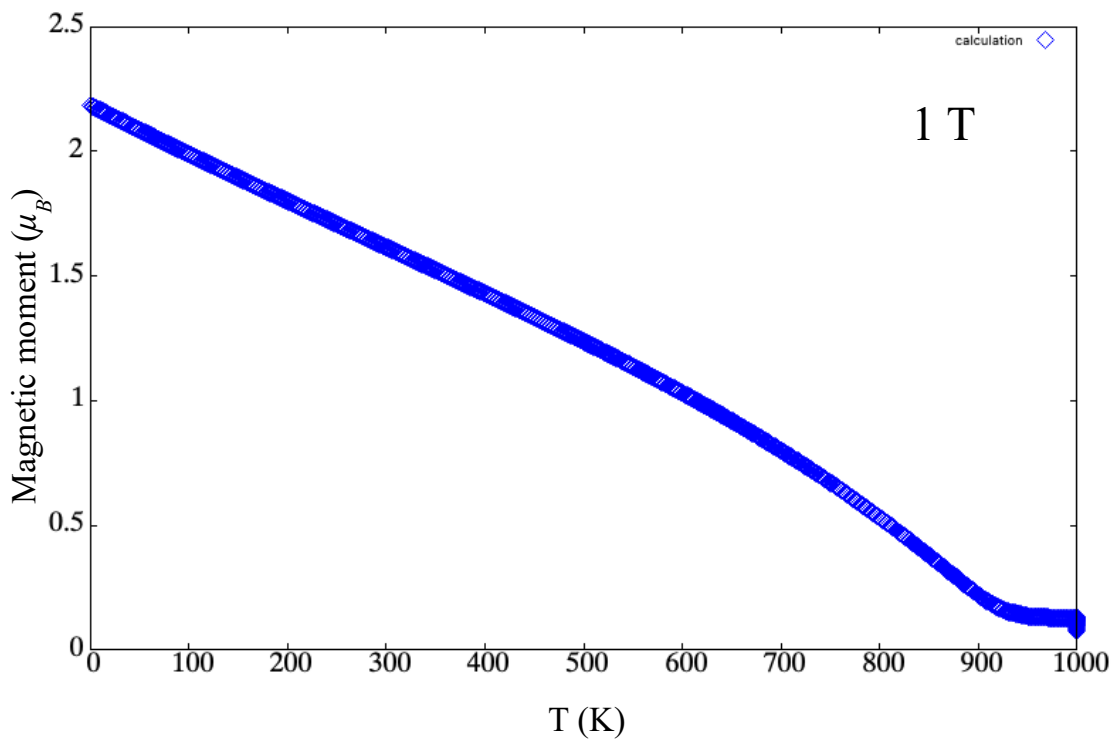


그림 3- 5. MnII의 온도에 따른 자기 모멘트.

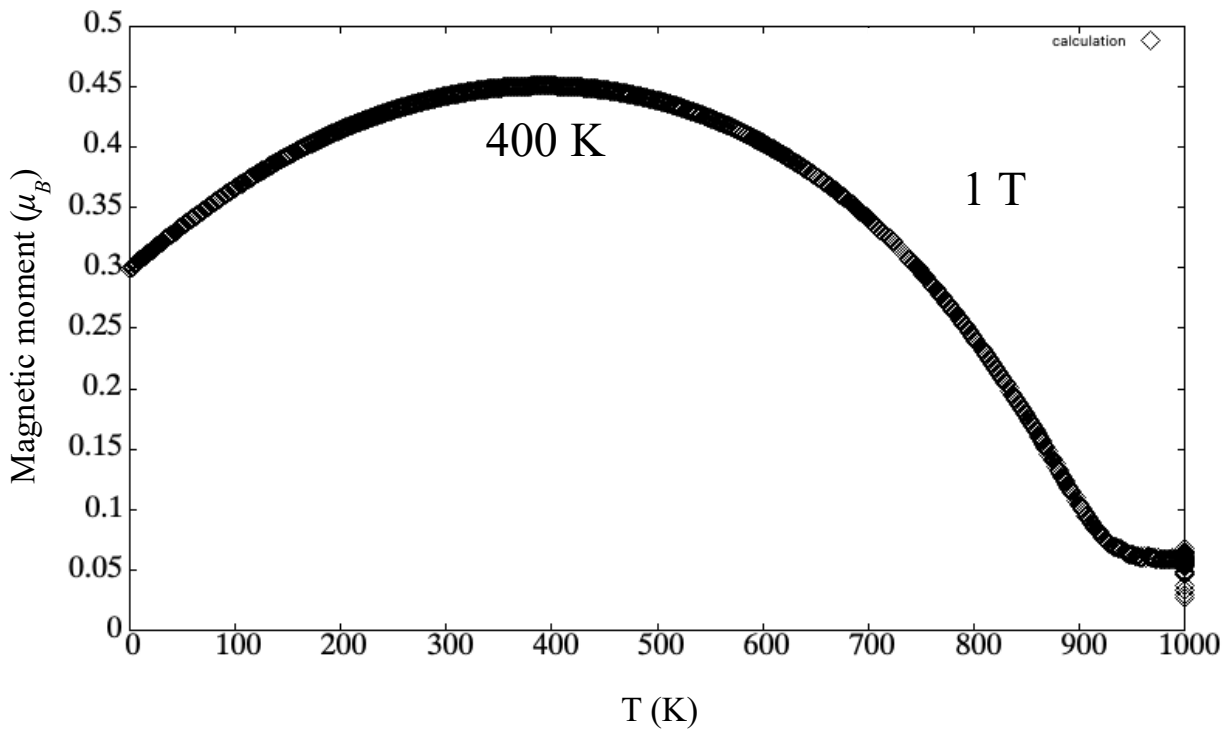


그림 3- 6. Mn₄C 의 온도에 따른 자기 모멘트.

5 결론(Conclusion)

Mn_4C 의 결정구조는 입방체 페로브스카이트로 공간군(space group)은 $Pm\bar{3}m$ 이다. 이때 Mn_I 과 Mn_{II} 의 점군(point group)은 각각 O_h 와 D_{4h} 이며, Mn은 자기모멘트가 Mn_I 과 Mn_{II} 로 구분된다.

제일원리 계산을 통해 얻은 교환 상수를 이용해 스핀 동역학 계산을 수행한 결과 Mn_I 과 Mn_{II} 는 온도가 증가함에 따른 자기모멘트의 변화가 다르게 나타났다. 따라서 총 자기모멘트는 0~400 K까지 증가하는 것으로 계산되었다. 이 구간은 실험값에서 측정된 300~590 K과 차이가 있었으나, 온도에 따라 총 자기모멘트가 증가하는 경향성은 일치하였다. 전이온도는 ~900 K으로 실험값 870 K [16]과 잘 일치하였다. 곡선의 형태가 증가 후에 감소하는 경향성을 띄기 때문에 감소하는 곡선에 대한 기존 피팅 함수는 사용할 수 없는 문제가 있으며, 정확한 값을 계산하기 위해서 적절한 피팅 함수를 찾는 것이 필요하다.

Mn_{II} 와 Mn_{II} 의 교환 상수가 음수로 나타났다. 이는 두 스핀 결합이 반평행한 상태를 선호하지만 Mn_I 과 Mn_{II} 의 스핀 결합이 상대적으로 더 강하여 Mn_{II} 와 Mn_{II} 의 스핀이 평행하게 유지되는 것으로 해석하였다.

Abstract

In this study, self-consistent(SC) first-principles calculations were performed, then Liechtenstein formula was adopted to calculate exchange interaction constants based on the eigenfunctions obtained by the self-consistent first-principles calculations. Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP) was employed for first-principles calculation, TB2J and Jx code of Open Source Package for Material Explorer(OpenMX) was used for exchange interaction constants, and VAMPIRE was adopted for the calculation of the critical temperature.

As a result of an SC calculation, a ferrimagnetic state is most stable, the lattice constant of Mn_4C is 3.784 Å, about 0.088 Å less than an experimental value 3.868 Å, which are consistent with experimental results. In the ferrimagnetic state, the magnetic orientation of Mn_I is antiparallel to Mn_{II} . Magnetic moments of Mn_I and Mn_{II} were calculated to be 3.358 μ_B and 1.259 μ_B , respectively, which results in the total magnetic moment of 0.217 $\mu_B/f.u.$. This value was about 0.041 $\mu_B/f.u.$ smaller than the experimental value of 0.258 $\mu_B/f.u.$

Before calculating critical temperature of Mn_4C , critical temperatures of typical ferromagnetic materials of Fe, Co, and Ni, were calculated to confirm reliability of the present calculational methods. The mean exchange constant $J = \frac{1}{z} \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}$, where J_{ij} is the exchange coupling constant between site i and site j . We have $J_{Fe} = 6.7284 \times 10^{-21}$ J/pair, $J_{Co} = 5.4201 \times 10^{-21}$ J/pair, $J_{Ni} = 3.0540 \times 10^{-21}$ J/pair. Using the mean exchange constants, the critical temperatures calculated by the Landau-Lifshitz-Gilbert equation (LLG) are $T_c^{Fe} = 1036$ K, $T_c^{Co} = 1337$ K, $T_c^{Ni} = 698$ K, and the transition temperature of Mn_4C is ~ 900 K.

참고문헌

- [1] Feliciano Giustino, *Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions* (Oxford: University of Oxford, 2014)
- [2] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993); *ibid.* **49**, 14 251 (1994).
- [3] T. Ozaki, et al., OpenMX package, <http://www.openmx-square.org/>.
- [4] Perdew J., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- [5] M. J. Han, T. Ozaki, and J. Yu, *Phys. Rev. B* **70**, 184421 (2004).
- [6] A. Terasawa, M. Matsumoto, T. Ozaki, and Y. Gohda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 114706 (2019).
- [7] A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, and V. A. Gubanov, *J. Mag. Mag. Mat.* **67**, 65 (1987).
- [8] Taisuke Ozaki, *Phys. Rev. B* **75**, 035123 (2007).
- [9] Xu He, Nicole Helbig, Matthieu J. Verstraete, Eric Bousquet, *Comput. Phys. Commun.* **264**, 107938 (2021)
- [10] R F L Evans, W J Fan, P Chureemart, T A Ostler, M O A Ellis and R W Chantrell, *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 103202 (2014)
- [11] Ising E, *Z. Phys.* **31**, 253 (1925)
- [12] Kodama R and R and Berkowitz A, *Phys. Rev. B* **59**, 6321 (1999)
- [13] Mitsumata C, Sakuma A and Fukamichi K, *Phys. Rev. B* **68**, 014437 (2003)
- LLG
- [14] Boerner E, Chubykalo-Fesenko O, Chantrell R, Heinonen O and Mryasov O, *IEEE Trans. Magn.* **41**, 936 (2005)
- [15] Skubic B, Hellsvik J, Nordström L and Eriksson O, *J. Phys.: Condens. Matter.* **20**, 315203
- [16] Ping-Zhan Si, Hui-Dong Qian, Hong-Liang Ge, Jihoon Park, and Chul-jin Choi, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 192407 (2018)
- [17] Jihoon Park, Hui-Dong Qian, Ping-Zhan Si, Chul-Jin Choi, *J. Magn. Magn. Mater.* **527**, 167765 (2021)
- [18] W. J. Takei, R. R. Heikes, and G. Shirane, *Phys. Rev.* **125**, 1893 (1962)
- [19] A.I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson and V. A. Gubanov, *Solid State Commun.* **54**, 327 (1985).
- [20] Nicola. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge, Cambridge University, 2011).
- [21] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [22] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B 864 (1964).
- [24] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).