

The Magnetic Anisotropy for 2-Dimensional Transition-Metal Oxide Molecular Magnet

Key Taeck Park*

Department of Nanoelectrophysics, Kookmin University, Seoul 02707, Korea

(Received 31 January 2019, Received in final form 20 February 2019, Accepted 20 February 2019)

We investigated the magnetic anisotropy energy of 2-dimensional transition-metal (TM = Fe, Co, Ni) oxide molecular magnet using 1st principle density functional method with spin-orbit interaction. The calculation results show that the magnetic easy-axis is along the line between TM and TM atoms and the hard-axis is perpendicular to the TMO plane except NiO. Partial electron occupation of d_{yz} orbital induce the unquenched orbital momentum and LS coupling. It makes the easy-axis and hard-axis along x and z direction, respectively. For TMO, FeCoO₂ represents the largest anisotropy energy because of nearly half filled d_{yz} orbital.

Keywords : magnetic anisotropy, density functional methods, molecular magnet

이차원 전이금속 산화물 분자자성체의 자기이방성

박기택*

국민대학교 나노전자물리학과, 서울시 성북구 정릉로 77, 02707

(2019년 1월 31일 받음, 2019년 2월 20일 최종수정본 받음, 2019년 2월 20일 게재확정)

이차원 전이금속(TM = Fe, Co, Ni) 산화물 분자자성체의 자기이방성을 스핀-궤도 상호작용을 포함한 제1원리의 범밀도함수법을 이용하여 계산하였다. 그 결과, NiO를 제외하고 자기용이축은 TM-TM을 잇는 방향이었으며, 자기곤란축은 면내 수직인 방향이었다. 부분적인 d_{yz} 궤도의 전자 점유는 궤도모멘트의 소멸을 막고 스핀-궤도 상호작용을 일으키게 된다. 이러한 궤도의 전자분포는 자기용이축과 자기곤란축을 x 와 z 축 방향으로 유도하였다. 이 물질 중 d_{yz} 궤도에 전자가 반에 가깝게 차 있는 FeCoO₂가 가장 큰 궤도모멘트를 가져 가장 큰 자기이방성을 가지고 있었다.

주제어 : 자기이방성, 범밀도함수법, 분자자성체

I. 서 론

전이금속으로 이루어진 결정은 정육면체 또는 비슷한 구조를 이루고 있어 자기결정이방성(magneto crystalline anisotropy)은 그리 크지 않음을 보여 준다. 희토류금속으로 이루어진 결정은 f 전자가 국재 되어 보다 큰 자기결정이방성을 보여 주고 있다[1]. 또한 전이금속 산화물(hexagonal ferrite 등)은 국재된 d 전자와 육각형 구조로 인하여 전이금속 결정 보다는 큰 자기결정이방성을 보여준다[1].

자기결정이방성에 큰 영향을 주는 것은 구조와 원자의 국재성이다. 이러한 조건을 만족시키는 물질로 저차원의 전이금

속산화물 분자자성체는 원하는 저차원의 구조를 만들 수 있고, 또한 전자도 국재되어 있어 큰 자기이방성을 보일 수 있다. 이차원 NiO 분자자성체는 평면구조로 인하여 큰 자기이방성 에너지를 보여주었다[2]. 그리고 Ni-O-Ni 각도에 따라 자기이방성 에너지의 차이를 나타내었다[2]. 이러한 평면 이차원 분자자성체를 전이금속종류에 따라 어떤 자기적 성질 및 자기이방성을 보이는지 제1원리의 계산으로 이해하려 한다.

저번의 NiO 분자자성체[2]와 같이 자기 특성을 이해하기 위해 배위자 원자(ligand atoms)를 제거한 이차원 평면 전이금속(Co, Fe, Ni) 분자자성체의 제1원리의 계산을 하였다. 배위자 원자를 포함한 실제 전이금속 분자자성체와는 배위자 원자로 인한 다른 자기적 특성이 예상 되지만[3] 전이금속 차이에 의한 자기적 특성을 이해하기 위해 단순한 정사각형 평면 구조의 모델 계산을 하여 큰 자기이방성을 나타내는 물질

을 합성하는 방향을 제시하려 한다.

전이금속 원자에 따른 자기적 특성을 알기 위해 스핀 방향에 따른 총에너지를 계산하여 전이금속 원자 간의 자기적 상호작용과 자기이방성을 연구하였다. 이러한 자기이방성을 상대론적 스핀-궤도 결합작용(spin-orbit coupling)을 포함한 제1원리의 범밀도함수 방법(density functional method)을 통하여 얻을 수 있었다.

II. 분자자성체구조와 계산방법

이차원 구조 분자자성체의 기본이 되는 배위자 원자를 배제한 정사각형 평면 구조를 계산하였다. 전이금속(TM)은 Fe, Co, Ni 원자이며, Fe₂O₂, Co₂O₂, Ni₂O₂, FeCoO₂, CoNiO₂의 평면 구조를 계산하였다. 비교하기 위해 TM-O 사이의 거리는 2 Å로 고정하였다. Fig. 1에 분자 구조와 좌표를 표시하였다.

이 계산은 범밀도함수법(density functional method)[4]에 기반을 두고 국소스핀밀도근사(local spin density approximation) 하에 계산하였으며, linear combination of localized pseudo-atomic orbitals(LCPAO) 방법으로 OpenMX 패키지[5-7]를 이용하였다. 전이금속(TM)원자와 산소원자의 pseudo-potential의 컷오프(cutoff) 반경은 7.0, 5.0 a.u.로 하였으며 수치적분에 에너지 컷오프는 200 Ry로 하였다. 기저함수는 전이금속의 경우 s는 3개, p, d는 2개, f는 1개로 하였으며, 산소원자는 s, p, 2개 d 1개로 계산하였다. exchange-correlation energy는 Ceperley-Alder local spin density approximation 방법[8,9]을 이용하였다.

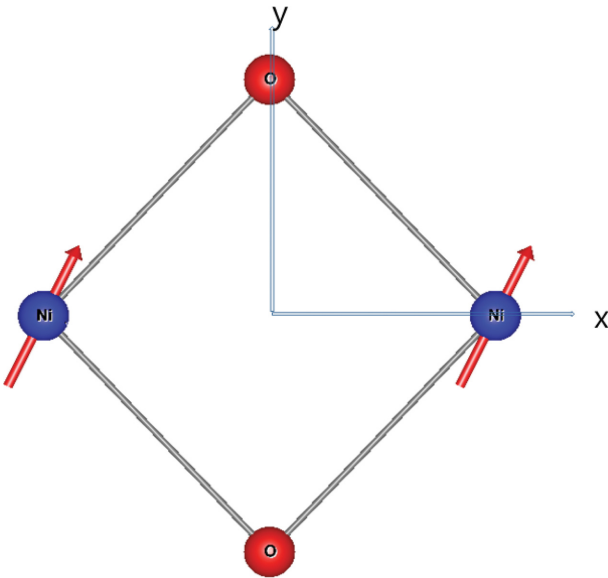


Fig. 1. (Color online) Structure of TMO and coordinate axes.

III. 결과 및 논의

자기이방성에너지를 조사하기 위해 전이금속 원자의 스핀 방향을 같은 방향을 향하도록 구속조건을 유지하며 스핀 방향에 따른 총에너지를 계산하였다. 스핀 방향에 따른 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit interaction)을 포함한 상대론적 계산으로 총에너지를 구하였다.

그 결과 TMO 평면에서 NiO를 제외한 모든 물질이 TM-TM을 잇는 대각선 방향의 스핀배열이 가장 낮은 총에너지를 나타내었다. Fig. 1에서 x 방향으로 표시하였으며 자화용이축(magnetic easy-axis)이다. 평면에 수직방향이 가장 높은 에너지를 보여주었다. z 축이며 자화곤란축(hard-axis)이다. Fig. 1의 y 축은 자기중간축(medium-axis)이다. 저번의 NiO[2]에서는 자화용이축, 곤란축, 중간축이 각각 y, z, x 방향이다.

스핀방향과 결정축과의 각도에 따른 자기이방성에너지는 비대각항을 제외하면 다음과 같이 표현된다[10,11].

$$E(\theta, \phi) = J_{xx}S_xS_x + J_{yy}S_yS_y + J_{zz}S_zS_z \quad (1)$$

$$S_x = S\sin\theta\cos\phi, S_y = S\sin\theta\sin\phi, S_z = S\cos\theta \quad (2)$$

x, y, z 축은 자기용이방향, 자기중간방향, 자기곤란방향을 표시하며, θ 는 구면좌표에서 z 축과의 각도, ϕ 는 xy 평면에서 x 축과의 각도이다. 자기용이축과 자기곤란축의 자기장벽은 $D_1 = J_{zz} - J_{xx}$ 이고, 자기용이축과 자기중간축의 자기장벽은 $D_2 = J_{yy} - J_{xx}$ 이다.

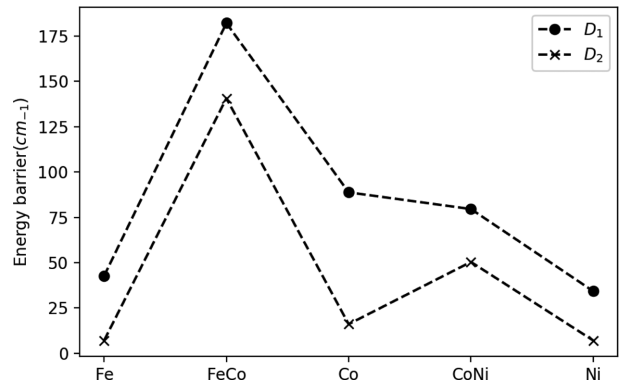


Fig. 2. The magnetic energy barrier D_1 and D_2 .

Table I. The energy barrier parameters and total orbital moments of TMO.

	D_1 (cm ⁻¹)	D_2 (cm ⁻¹)	Orbital moment (μ_B)
Fe	43	7	0.36
FeCo	182	141	1.02
Co	89	16	0.91
CoNi	80	50	0.77
Ni	34	7	0.56

Table I에 자기장벽 D_1 과 D_2 값을 전이금속 종류에 따라 표시하였고, Fig. 1에 그래프로 표시하였다. 자기이방성에너지 (D_1)는 FeCoO_2 에서 가장 큰 값을 나타내고 있으며 d 궤도 전자수가 증가함에 따라 감소하는 것을 보여준다. 총각운동량 (orbital moment)도 FeCoO_2 가 가장 큰 값을 보여주었다.

TMO의 경우 전이금속원자는 +2가의 이온가를 가져 $3d$ 에 에너지준위에 각각 6개(Fe)부터 8개(Ni)의 전자가 차게 된다. Hund 법칙에 의해 5개의 전자가 up-spin 상태를 모두 채우게 되고, 최외각 남은 1개(Fe), 2개(Co), 3개(Ni)의 전자가 down-spin의 준위를 채우게 되어 4(Fe), 3(Co), 2(Ni) μ_B 의 스핀모멘트 값을 가지게 된다. 전이금속원자의 경우 궤도모멘트는 Hund의 법칙에 따라 Co, Ni이 가장 큰 값이 되나, 벌크의 경우 궤도각운동량은 대부분 소멸(quenching) 된다. 자성분자의 경우 스핀-궤도결합(LS coupling)과 이차원 결정장(crystal field)의 영향으로 원자인 경우와 같이 Co, Ni은 작지 않은 궤도모멘트 값을 가지게 된다. 계산된 각운동량 결과를 Table I에 표시하였다. 전이금속 산화물의 자기 이방성은 주로 스핀-궤도 결합에 의해 발생한다. 스핀-스핀 쌍극자 상호작용(dipole-dipole interaction)은 이에 비해 무시할 정도로 작다.

Table II에 전이금속 d 궤도의 전자수와 궤도에 따른 각운

동량을 표시하였다. 궤도의 각운동량은 d 궤도에 부분적으로 전자가 차 있을 때(특히 1/2) 궤도각운동량이 소멸되지 않고 작지 않은 값을 가진다. FeCoO_2 의 경우 yz 궤도에 FeO 또는 CoO 경우보다 반(half filled)에 가까운 전자가 차 있음을 보여주고, xy 궤도는 변함없이 작은 수의 전자가 차 있다. 이러한 전자 분포로 인해 yz 궤도의 각운동량은 FeO나 CoO에 비해 큰 값을 보여준다. 소멸되지 않은 각운동량은 스핀-궤도 결합에 의해 FeCoO_2 에서 자기이방성(D_1)을 크게 증가시킨다. 또한 yz 각운동량이 자기용이축은 x 축 방향을 이룬다. 이러한 궤도 전자의 yz 전자의 점유로 NiO를 제외하고 전부 자기용이축이 x 축이다. NiO는 xy 궤도의 점유율이 반에 가깝고, yz 는 더 많은 전자가 차 있어 xy 궤도의 각운동량이 소멸되지 않아 자기용이축이 나머지 TMO와 달리 y 축이 자기용이축을 이룬다.

이러한 각운동량과 스핀-궤도결합의 관계를 Fig. 3에 보여준다. TMO의 스핀모멘트는 FeO에서 NiO로 가면 감소한다. 궤도모멘트는 FeO와 NiO가 가장 작고 FeCoO_2 가 가장 큰 값을 가진다. 이러한 두 값의 단순한 곱이 Fig. 3의 세 번째 그래프이다. 일반적으로 스핀-궤도결합에너지는 $W = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ 로 표현된다. Fig. 3의 세 번째 그래프는 이러한 스핀, 궤도모멘트 곱의 경향을 Fig. 2의 자기용이축과 자기공란축의 에너지 장벽 D_1 그래프와 유사한 경향을 잘 보여준다.

Table II. The electron occupation number and angular momentum of TMO d orbitals.

	d_{xy}	d_{yz}	$L_{xy} (\mu_B)$	$L_{yz} (\mu_B)$
Fe	0.11	0.14	0.00	0.09
FeCo	0.11(Fe)	0.37(Fe)	0.00(Fe)	0.23(Fe)
	0.12(Co)	0.49(Co)	0.00(Co)	0.26(Co)
Co	0.13	0.65	0.01	0.22
CoNi	0.29(Co)	0.61(Co)	0.02(Co)	0.18(Co)
	0.86(Ni)	0.76(Ni)	0.04(Ni)	0.14(Ni)
Ni	0.67	0.71	0.13	0.01

IV. 결 론

평균 이차원 전이금속산화물 FeO, CoO, NiO, FeCoO_2 , CoNiO_2 자기분자의 자기이방성을 비교하기 위해 제1원리의 전자구조 계산을 하였다. 그 결과 NiO를 제외한 TMO는 전이금속을 잇는 방향(x 방향)이 자기용이축이었으며, 평면에 수직인 방향이 자기공란축(z 방향)이었다. 이러한 이유는 yz 궤도의 부분적으로 차 있는 전자로 인해 각운동량이 소멸되지 않고 남아 스핀-궤도결합을 일으키는 원인이었다.

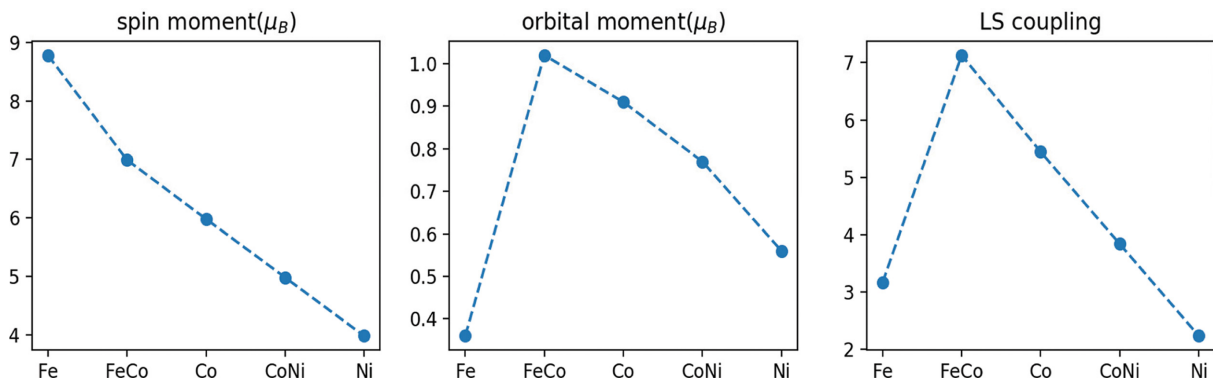


Fig. 3. (Color online) Spin, orbital moment and product of spin and orbital of TMO.

가장 큰 자기이방성에너지를 가지는 물질은 FeCoO_2 이었으며, 다음은 CoO 였다. 이러한 원인은 FeCoO_2 는 다른 TMO에 비해 yz 궤도에 전자가 반(half-filled) 정도 점유하여 큰 궤도운동량을 유발하여 스핀-궤도결합을 하는 이유이다.

이러한 결과로 자기이방성이 큰 분자자성체를 만들기 위해서는 각 궤도의 반에 가까운 전자점유를 유지하는 원소, 분자구조와 배위전자 배치를 만들 필요가 있다.

References

- [1] S.Chikazumi, Physics of Ferromagnetism 2nd Ed., Oxford (1997).
- [2] K. T. Park, J. Korean Magn. Soc. **28**, 152 (2018).
- [3] N. Kirchaner, Analysis of Magnetic Excitations in Molecular Nanomagnets, PhD. Thesis (2012).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [5] www.openmx-square.org.
- [6] T. Ozaki, Phys. Rev. B **67**, 155108 (2003).
- [7] T. Ozaki and H. Kino, Phys. Rev. B **69**, 195113 (2004).
- [8] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [9] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [10] M. R. Pederson, J. Kortus, and S. N. Khanna, Molecular Magnets **91**, 7149 (2002).
- [11] J. Kortus, M. R. Pederson, T. Baruah, N. Bernstein, and C. S. Hellberg, Polyhedron **22**, 1871 (2002).