

# 전이금속산화물 클러스터의 자기구조 및 자기이방성에너지 계산

박기택\*

국민대학교 나노전자물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2010년 12월 14일 받음, 2011년 1월 25일 최종수정본 받음, 2011년 2월 7일 게재확정)

정육면체 전이금속 산화물 FeO, MnO의 자기적 상호작용을 제1원리의 범밀도함수법을 이용하여 계산하였다. 그 결과, 모두 초 교환작용으로 인해 반강자성적 상호작용이 가장 낮은 에너지를 가지고 있었다. 자기이방성은 반강자성 스핀 배열의 FeO 클러스터에서만 발견되었다. 그 원인은 <111> 방향으로 각운동량을 가지는 3d down-spin 전자의 스핀-궤도 결합에 기인하였다.

주제어 : 자기이방성, 제일원리계산

## I. 서 론

Cubane 구조를 가진 전이금속 복합체는 최근 관심을 끌고 있다. 이러한 복합체는 단분자 자성체를 이루며 생물학적 관련성으로 많은 흥미를 끌고 있다[1]. 또한 전이금속 복합체에서 자기이방성을 크게 하기 위한 많은 노력이 있었으며[2], 물리학적으로도 기본적인 자기상호작용에 대한 이해를 하기 위해 이런 복합체의 연구는 중요하다고 생각한다. 이 전이금속 복합체는 전이금속과 산소원자가 이루는 육면체를 기본으로 하고 있으며, 이 육면체가 단분자 자성체의 모든 기본 자기적 성질을 보이고 있다[3].

우선 기본 자기적 성질을 이해하기 위해 배위자 원자 (ligand atoms)를 제외한 육면체의 FeO, MnO의 제1원리의 전자구조 계산을 하였다. 배위자 원자를 포함한 실제 전이금속 복합체와는 조금 다른 자기적 성질이 예상 되지만 기본성질을 이해하기 위해 단순한 구조의 정육면체 모델 계산을 하였다.

기본적 자기특성을 알기 위해 스핀배열에 따른 총에너지를 계산하여 전이금속 원자 간의 자기적 상호작용의 크기 및 방향을 연구하였다. 또한, 스핀방향에 따른 자기이방성(magnetic anisotropy)은 물질의 중요한 자기적 성질의 하나로 자기감수율(magnetic susceptibility), 자화율 등의 기본 성질에 영향을 준다. 이러한 자기이방성을 스핀-궤도 결합작용(spin-orbit coupling)을 포함한 전자구조 계산을 통하여 얻을 수 있었다.

## II. 전이금속 클러스터구조와 계산방법

Cubane 구조 분자자성체의 기본이 되는 Fe<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 육면체는 전이금속에 붙는 배위원자들에 의해 조금씩 정육면체 구조에서 벗어난 모습을 하고 있으나[3], 기본적인 성질을 보

기 위해 정육면체로 가정하고 Fe-O, Mn-O 사이의 거리는 육면체의 평균치 2.11730, 2.17418 Å로 하였다(Fig. 1).

이 계산은 범밀도함수법(density functional method)[3]에 기반을 두고 국소스핀밀도근사(local spin density approximation) 하에 계산하였으며, linear combination of localized pseudoatomic orbitals(LCPAO) 방법으로 OpenMX 패키지[5]를 이용하였다. 전이금속과 산소의 pseudopotential의 컷오프(cutoff) 반경은 7.0, 5.0 a.u.로 하였으며 수치적분에 에너지 컷오프는 140 Ry로 하였다. 컷오프 에너지를 250 Ry까지 올려 에너지 차이를 계산하였으나 140 Ry로 계산한 값과 동일하였다. 기저함수는 Fe, Mn의 경우 s, p, d 는 2개, f는 1개로 하였으며, 산소원자는 s, p, 2개 d 1개로 계산하였다. 이 방법은 pseudo-atomic localized basis 함수[6]와 norm-conserving pseudopotential 법[7]을 이용하여 나노튜브 및 클러스터 계산에 많이 이용되고 있다. exchange-correlation energy는 Ceperley-Alder local spin density approximation 방법[8, 9]을 이용하였다.

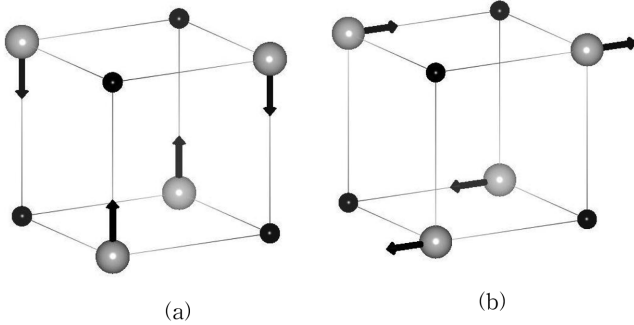
## III. 결과 및 논의

우선, 스핀배열의 안정성을 보기 위해, 스핀-궤도 결합작용을 포함하지 않은 모든 원자가 같은 같은 스핀방향을 가지는 강자성(FM), 두 전이금속 스핀은 up 다른 두 전이금속 스핀은 down 상태인 반강자성(AFM), 한 전이금속 원자의 스핀만 down 다른 세 전이금속원자의 스핀은 down 상태 스핀(FER) 형태의 총에너지를 계산하였다. 그 결과, FeO, MnO 모두 반강자성 상태가 가장 안정됨을 보였으며, FeO의 경우 FER 상태, MnO의 경우 FM 상태가 가장 높은 에너지를 보였다. 이것은 Table I에 FM상태 에너지를 기준으로 나타내었으며, AFM의 팔호 안은 스핀-궤도 결합작용을 포함한 경우의 에너지치이다. 일반적으로 덩어리 전이금속 산화물(MnO,

\*Tel: (02) 910-4755, E-mail: key@phys.kookmin.ac.kr

**Table I.** Calculated total energy (meV) of ferromagnetic (FM), antiferromagnetic (AFM) and ferrimagnetic (FER) states.

	FM	AFM	FER
FeO	0.0	-49.5(-50.3)	29.1
MnO	0.0	-139.9(-153.5)	-105.6



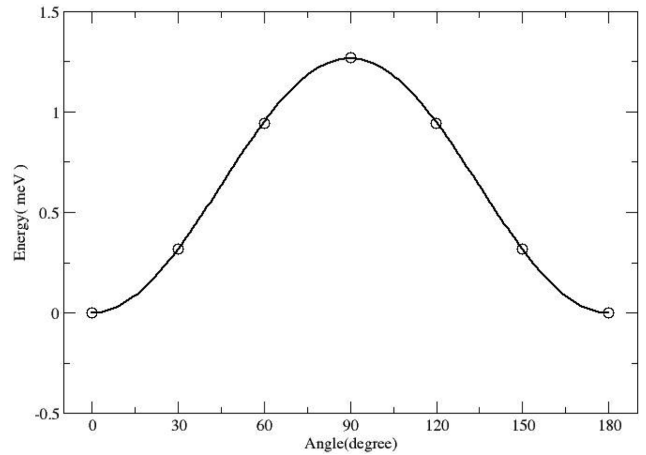
**Fig. 1.** Schematic spin configuration of transition metal mono-oxide cluster.

FeO, NiO 등은 AFM 반강자성 형태를 띠고 있는데[11] 단일 클러스터인 경우도 초교환작용(super-exchange interaction)에 의해 반강자성형태가 안정된 상태임을 보여준다.

자기이방성에너지를 조사하기 위해 반강자성 상태를 유지하며 스핀방향에 따른 총에너지를 계산하였다. 스핀방향을 유지하도록 구속조건을 주어 z-축과 이루는 각도  $\theta$ 에 따른 에너지를 스핀-궤도 결합작용을 포함한 상대론적 계산[5]으로 구하였다. Fig. 1(a)는 스핀방향과 배열을 z-축과 이루는 각  $\theta = 0^\circ$ 인 경우이며 Fig. 1(b)는  $\theta = 90^\circ$ 인 경우이다.

산화물의 자기 이방성은 주로 스핀-궤도 결합에 의해 발생한다. 스핀-스핀 쌍극자 상호작용(dipole-dipole interaction)은 이에 비해 무시할 정도로 작다. 스핀-궤도 결합에너지는  $W = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ 로 표현된다. 여기서  $\vec{L}$ 은 각운동량,  $\vec{S}$ 는 스핀을 표시한다. 정육면체의 전이금속산화물 클러스터의 경우 각 전이금속원자의 각운동량은  $\langle 111 \rangle$  방향의 육면체 꼭지점으로 향한다[10]. 총 스핀-궤도 결합에너지는 반강자성인 경우

$$\begin{aligned}
 W &= -\lambda \frac{L}{\sqrt{3}} (\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \cdot S (\sin\theta \cos\phi \hat{i} + \sin\theta \sin\phi \hat{j} + \cos\theta \hat{k}) \\
 &\quad - \lambda \frac{L}{\sqrt{3}} (-\hat{i} - \hat{j} + \hat{k}) \cdot S (\sin\theta \cos\phi \hat{i} + \sin\theta \sin\phi \hat{j} + \cos\theta \hat{k}) \\
 &\quad - \lambda \frac{L}{\sqrt{3}} (-\hat{i} + \hat{j} - \hat{k}) \cdot S (-\sin\theta \cos\phi \hat{i} - \sin\theta \sin\phi \hat{j} - \cos\theta \hat{k}) \\
 &\quad - \lambda \frac{L}{\sqrt{3}} (\hat{i} - \hat{j} - \hat{k}) \cdot S (-\sin\theta \cos\phi \hat{i} - \sin\theta \sin\phi \hat{j} - \cos\theta \hat{k}) \\
 &= -\frac{4}{\sqrt{3}} \lambda L S \cos\theta
 \end{aligned}$$



**Fig. 2.** The magnetic anisotropy energy of antiferromagnetic FeO cluster.

강자성인 경우는

$$\begin{aligned}
 W &= -\lambda \frac{L}{\sqrt{3}} (\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \cdot S (\sin\theta \cos\phi \hat{i} + \sin\theta \sin\phi \hat{j} + \cos\theta \hat{k}) \\
 &\quad - \lambda \frac{L}{\sqrt{3}} (-\hat{i} - \hat{j} + \hat{k}) \cdot S (\sin\theta \cos\phi \hat{i} + \sin\theta \sin\phi \hat{j} + \cos\theta \hat{k}) \\
 &\quad - \lambda \frac{L}{\sqrt{3}} (-\hat{i} + \hat{j} - \hat{k}) \cdot S (\sin\theta \cos\phi \hat{i} + \sin\theta \sin\phi \hat{j} + \cos\theta \hat{k}) \\
 &\quad - \lambda \frac{L}{\sqrt{3}} (\hat{i} - \hat{j} - \hat{k}) \cdot S (\sin\theta \cos\phi \hat{i} + \sin\theta \sin\phi \hat{j} + \cos\theta \hat{k}) \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

으로 표시된다. 반강자성인 경우는  $\cos\theta$ 에 의존하는 자기이방성을 보이며, 강자성인 경우는 자기이방성을 보이지 않게 된다. Fig. 2에 FeO 클러스터의 반강자성인 경우 스핀 각도에 따른 자기이방성에너지 계산결과를 작은 원으로 표시하였고, 선은 위식에 피팅한 결과를 나타내었다. 강자성인 경우 계산값은 각도에 무관한 에너지를 보여주었다. 일반적으로 보기에 입방구조의 클러스터는 대칭성으로 인해 자기이방성을 보이지 않을 것처럼 보이지만 스핀배열에 따라 다른 결과를 보여주고 있다.

MnO 클러스터의 경우 Mn원자는 +2가의 이온가를 가져 3d 에너지준위에 각각 5개의 전자가 차게 된다. 교환작용(exchange interaction)에 의해 up-spin 상태와 down-spin 상태로 나뉘어져, Hund 법칙에 의해 5개의 전자가 up-spin 상태를 모두 채우게 된다. 그 결과 궤도자기모멘트는 0의 값을 가지게 된다. FeO 클러스터의 경우 최외각 6개의 전자중 남은 1개의 전자가 down-spin의  $t_{2g}$  준위를 채우게 되어 궤도 자기모멘트의 값을 가지게 된다. 덩어리의 경우 궤도각운동량은 소멸(quenching)되나 클러스터의 경우 작지 않은 값을 가

**Table II.** The spin magnetic moment and orbital magnetic moment of one transition metal.

	Spin moment ( $\mu_B$ )	Orbital moment ( $\mu_B$ )
FeO	3.85	0.15
MnO	4.71	< 0.01

지게 된다. 이 결과를 Table II에 표시하였다. 표에 표시한 스핀자기모멘트는 전이금속 원자반경 7 a.u. 안의 up-down 전 하밀도의 차이를 표시하였다. 전체 스핀자기모멘트 4(Fe), 5(Mn)  $\mu_B$  보다 작은 값을 나타내고 있다, 궤도자기모멘트는 Mn의 경우 무시할 정도로 작았다. 이 결과 MnO 클러스터는 스핀배열에 상관없이 자기이방성을 보여주지 않았다.

전이금속산화물의 경우 강상관관계물질(strongly correlated material)로 분류되어 덩어리의 경우 국소밀도근사에서는 에너지간격 등이 제대로 표시되지 않는 문제점이 있었다[11]. 이러한 문제를 해결하기 위해 LDA+U 방법 등[12]을 이용하여 이러한 문제점을 보완하였다. 전이금속산화물 클러스터에서 LDA+U 방법으로 자기이방성 에너지 계산을 하였을 경우 LSDA 보다 너무 큰(1~2자리) 에너지차를 보여주었다. 실험의 경우 분자자성체의 자기이방성에너지는 < 10 K 정도를 보여주는데, 이에 비해 LDA+U 는 과도한 에너지를 보여준다 [13]. 원인으로 과도한 궤도자기모멘트, U에 의한 3d 에너지 준위의 변화 등이 있을 수 있는데, 아직 정확한 원인을 알지는 못하고 있다. 이와 유사한 경우가 전기장변화(electric field gradient) 계산에서도 LDA+U 계산이 실험치보다 너무 큰 값을 주며, LSDA 계산이 오히려 잘 일치 함을 볼 수 있다. 이러한 자기이방성계산, 전기장변화계산 등의 기저상태(ground state)의 계산에서는 LSDA 계산이 유효할 수도 있다.

#### IV. 결 론

Cubane 관련 분자자성체의 자기성질을 나타내는 육면체 구조의 전이금속산화물 FeO, MnO의 자기구조를 이해하기 위해 제1원리의 전자구조 계산을 하였다. 그 결과 총에너지 계산에서 두 물질 모두 초교환작용에 덩어리와 같은 반강자성 형태를 나타내고 있었다. 배위자 원자들의 결합에 의해 구조

의 뒤틀림, 주위 원자에 의한 결합으로 실제 분자자성체의 자기구조는 달라질 수 있으나 기본적 성질은 같으리라 생각한다.

전이금속산화물 클러스터의 자기이방성을 보기 위해 스핀-궤도 결합을 포함한 상대론적 계산을 하였다. 그 결과 FeO 클러스터는 남은 down-spin 궤도의 전자로 인하여 덩어리와는 달리 큰 궤도자기모멘트가 발생하였다. 이로 인한 스핀-궤도 결합으로 반강자성 스핀 배열의 경우 자기이방성을 보여 주고 있으며, 이 에너지는 z-축과 이루는 에 비례하였다. 강자성인 경우는 스핀방향에 무관하여 자기이방성을 보여주지 않았다. MnO 클러스터는 5개의 전자가 up-spin 궤도를 다 채워 궤도자기모멘트가 무시할 정도로 작아, 스핀-궤도 결합으로 인한 자기 이방성을 보여 주지 않았다.

강상관관계물질에서의 자기이방성에너지는 국소스핀밀도계산이 LDA+U 계산보다 나은 결과를 보여주고 있었으며, 이에 대한 분석은 더 많은 연구가 필요하다고 생각한다.

#### 참고문헌

- [1] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, and S. Iwata, *Science* **303**, 1831 (2004).
- [2] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, F. Neese, and J. Kortus, *Chem. Eur. J.* **15**, 4078 (2009).
- [3] T. A. Hudson, K. J. Berry, B. Moubaraki, K. S. Murray, and R. Robson, *Inorg. Chem.* **45**, 3549 (2006).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [5] [www.openmx-square.org](http://www.openmx-square.org).
- [6] T. Ozaki, *Phys. Rev. B* **67**, 155108 (2003).  
T. Ozaki and H. Kino, *Phys. Rev. B* **69**, 195113 (2004).
- [7] N. Troullier and L. J. Martine, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [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] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Clarendon press, Oxford (1997).
- [11] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and Kübler, *Phys. Rev. B* **30**, 4734 (1984).
- [12] M. J. Han, T. Ozaki, and J. Yu, *Phys. Rev. B* **74**, 045110 (2006).
- [13] A. Boussendel, N. Badjii, A. Haroun, H. Dreysse, and M. Alouani, *Phys. Rev. B* **81**, 184432 (2010).

## The Magnetic Structure and Magnetic Anisotropy Energy Calculations for Transition Metal Mono-oxide Clusters

Key Taeck Park\*

*Department of Nanoelectrophysics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea*

(Received 14 December 2010, Received in final form 25 January 2011, Accepted 7 February 2011)

We have studied magnetic structure and magnetic anisotropy energy of cubic transition metal mono-oxide cluster FeO and MnO using OpenMX method based on density functional method. The calculation results show that the antiferromagnetic spin arrangement has the lowest energy for FeO and MnO due to the superexchange interactions. The magnetic anisotropy is only found for antiferromagnetically ordered FeO cluster, since occupied electron of 3d down-spin level induces the spin-orbit couplings with  $\langle 111 \rangle$  directed angular momentum.

**Keywords :** magnetic anisotropy, first principles calculation