

The Magnetic Anisotropy Energy Calculations for 2-Dimensional NiO Clusters

Key Taeck Park*

Department of Nanoelectrophysics, Kookmin University, Seoul 02707, Korea

(Received 26 June 2018, Received in final form 23 August 2018, Accepted 27 August 2018)

We calculated the magnetic anisotropy energy of 2-dimensional NiO cluster using OpenMX method based on density functional method with spin-orbit interaction. The calculation results show that the magnetic hard-axis is along the line between Ni and Ni atoms and the easy-axis is perpendicular to the hard-axis within plane. From the total energy fitting, the magnetic anisotropy energy is 34 cm^{-1} and increased with decreasing Ni-O-Ni angle.

Keywords : magnetic anisotropy, density functional methods, molecular magnet

이차원 NiO 클러스터의 자기이방성에너지 계산

박기택*

국민대학교 나노전자물리학과, 서울시 성북구 정릉로 77, 02707

(2018년 6월 26일 받음, 2018년 8월 23일 최종수정본 받음, 2018년 8월 27일 게재확정)

이차원 사각형 NiO 클러스터의 자기적 상호작용을 제1원리의 범밀도함수법을 이용하여 계산하였다. 그 결과, 자기곤란축은 Ni-Ni을 잇는 방향이었으며, 자기용이축은 이에 면내 수직인 방향이었다. NiO의 자기이방성 에너지는 정사각형일 때 34 cm^{-1} 이었으며, Ni-O-Ni 각도가 작아질 때 증가되었다.

주제어 : 자기이방성, 범밀도함수법, 분자자성체

I. 서 론

전이금속 분자자성체는 벌크물질과는 다른 많은 특성을 가지고 있다. 이러한 단분자 자성체는 바이오 관련성으로 많은 관심을 받고 있다[1]. 분자자성체는 전이금속과 산소원자가 이루는 클러스터 원자가 기본적 자성특성을 보여준다. 여러 자성특성 중 자기이방성은 자성물질의 이용에 필요한 기본요소이며, 큰 자기이방성을 가진 물질은 앞으로 기록장치 및 전자산업에 필수 물질이다. 그러나 벌크 물질이나 육방체의 분자자성체는 큰 자기이방성을 보여주지 못하고 있다[2]. 하지만 차원을 줄인 이차원 평면 분자자성체는 보다 큰 자기이방성을 보여주리라 예측된다. 이러한 평면 이차원 분자자성체의 자기적 성질 및 자기 이방성을 제1원리의 계산으로 이해하려 한다.

우선 기본 자기 특성을 이해하기 위해 배위자 원자(ligand

atoms)를 제거한 이차원 평면 NiO 클러스터의 제1원리의 전자구조 계산을 하였다. 배위자 원자를 포함한 실제 전이금속 분자자성체와는 배위자 원자로 인한 다른 자기적 특성이 예상 되지만[3] 자기적 특성을 이해하기 위해 단순한 사각형 평면 구조의 모델 계산을 하였다. 따라서 직접적인 실험결과와는 비교할 수 없었으나, 이에 대한 전반적인 자기특성을 연구하였다.

자기특성을 알기 위해 스핀배열 방향에 따른 총에너지를 계산하여 전이금속 원자 간의 자기적 상호작용과 자기이방성을 연구하였다. 자기이방성(magnetic anisotropy)은 자기감수율(magnetic susceptibility), 자화율 등의 자성특성에 영향을 준다. 이러한 자기이방성을 상대론적 스핀-궤도 결합작용(spin-orbit coupling)을 포함한 제1원리의 범밀도함수 방법(density functional method)을 통하여 얻을 수 있었다.

II. NiO 클러스터구조와 계산방법

이차원 구조 분자자성체의 기본이 되는 Ni_2O_2 배위자 원자

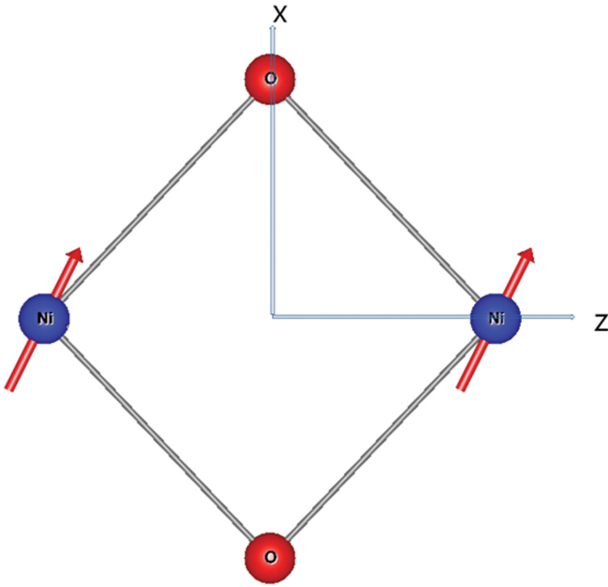


Fig. 1. (Color online) Cluster structure of NiO and coordinate axes. x-axis is magnetic easy-axis and z-axis is magnetic hard-axis.

를 배제한 평면 구조를 계산하였다. 기본적인 성질을 보기 위해 Ni-O 사이의 거리는 2 Å로 하였고, 교환상호작용을 비교하기 위해 Ni-O-Ni 사잇각을 80°, 90°에 대하여 계산하였다(Fig. 1).

이 계산은 범밀도함수법(density functional method)[4]에 기반을 두고 국소스핀밀도근사(local spin density approximation) 하에 계산하였으며, linear combination of localized pseudoatomic orbitals(LCPAO) 방법으로 OpenMX 패키지[5-7]를 이용하였다. Ni 원자와 산소원자의 pseudo-potential의 컷오프(cutoff) 반경은 7.0, 5.0 a.u.로 하였으며 수치적분에 에너지 컷오프는 200 Ry로 하였다. 기저함수는 Ni의 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.

III. 결과 및 논의

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

그 결과 NiO 평면에서 Ni-Ni를 잇는 대각선 방향의 스핀 배열이 가장 높은 총에너지를 나타내었다. Fig. 1에서 z방향으로 표시하였으며 자화곤란축(hard axis)이다. 이에 달리 평

면으로 수직방향이 가장 낮은 에너지를 보여주었다. Fig. 1에 x축으로 표시하였으며 자화용이축(easy axis)이다. 자화용이축과 자화곤란축의 에너지장벽(energy barrier)은 Ni-O-Ni 90° 각도에서는 4.5 meV, 80° 각도에서는 4.8 meV를 얻어 각도가 작아질수록 큰 자기이방성을 보여주었다. NiO 평면에 수직인 y축은 자기중간축(media axis)으로, 자기용이축과의 에너지 장벽은 90°에서는 0.9 meV, 80°에서는 3.9 meV를 보여주었다. 이 또한 Ni-O-Ni 각도가 작아질수록 급격히 증가함을 보였다.

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

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

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

x, y, z축은 자기용이방향, 자기중간방향, 자기곤란방향을 표시하며, θ 는 구면좌표에서 z축과의 각도, ϕ 는 xy 평면에서 x축과의 각도이다. x-z축 자기장벽 $D_1 = J_{zz} - J_{xx}$ 라 하면, 자기곤란축과 자기용이축과의 각도 θ 에 따른 자기이방성에너지는 ($\phi = 0$) 다음과 같이 표시된다.

$$E(\theta, 0) = J_{xx}\sin^2\theta + J_{zz}\cos^2\theta = J_{xx} + D_1\cos^2\theta \quad (3)$$

y-z축 자기장벽 $D_2 = J_{yy} - J_{xx}$ 라 하면, 자기용이축과 자기중간축과의 각도 ϕ 에 따른 에너지($\theta = \pi/2$)는 다음과 같다.

$$E\left(\frac{\pi}{2}, \phi\right) = J_{xx}\cos^2\phi + J_{yy}\sin^2\phi = J_{xx} + D_2\sin^2\phi \quad (4)$$

J_{xx} 는 각도에 의존하지 않는 상수항이다.

Fig. 2(a)는 자기용이축($\theta = \pi/2, \phi = 0$)과 자기곤란축($\theta = 0, \phi = 0$) 사이의 스핀 배열 각도에 따른 총에너지이다. 자기용이축방향의 스핀배열 에너지를 기준으로 하였다. ●과 X는 제1원리로 계산한 값이며, 이 값으로 식(3)에서 D_1 을 구하였다. Fig. 2(b)는 자기용이축($\theta = \pi/2, \phi = 0$)과 자기중간축($\theta = \pi/2, \phi = \pi/2$) 사이의 스핀 배열 각도에 따른 자기이방성에너지이다. ●과 X는 제1원리로 계산한 값이며, 이 값으로 식(4)에서 D_2 을 구하였다. 고차항을 포함하지 않아 D_1 과 D_2 는 각도에 따라 조금씩 편차를 보였으나 Fig. 2에서 보듯이 그 차이는 아주 작아($< 1 \text{ cm}^{-1}$) 식(3), (4)와 잘 맞는 것을 보여준다. 이 평균값을 Table I에 표시하였다. Ni-O-Ni 각도가 작아질수록 에너지장벽 변수 D_1 과 D_2 가 모두 증가한다. 특히 자기중간축 장벽(D_2)가 크게 증가 되었다.

NiO 클러스터의 경우 Ni 원자는 +2가의 이온가를 가져 3d 에너지준위에 각각 8개의 전자가 차게 된다. 교환작용

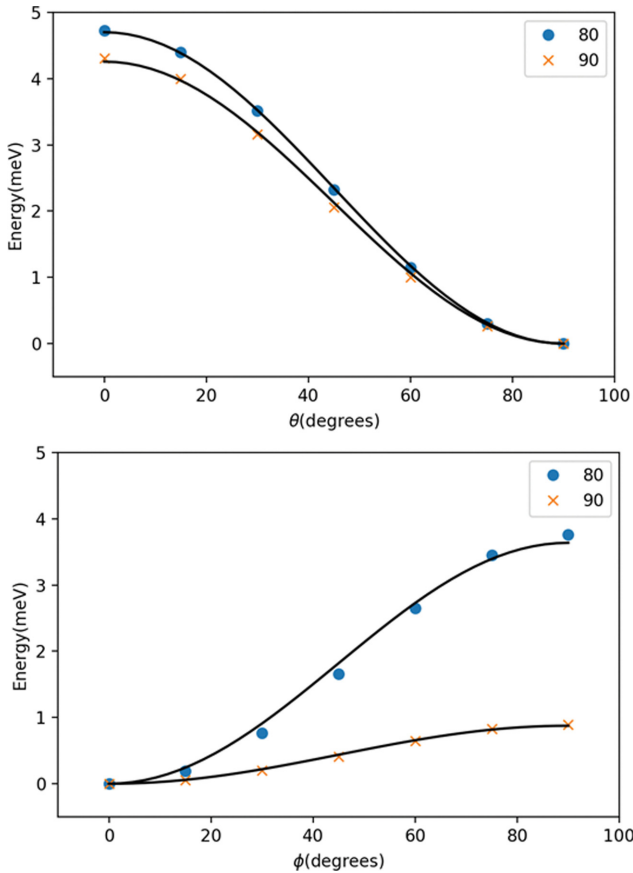


Fig. 2. (Color online) (a) The magnetic anisotropy energy with spin angle $\varphi=0$. (b) The magnetic anisotropy energy with spin angle $\theta=\pi/2$. The dotted circles and crosses represent OpenMX calculations with 80° and 90° Ni-O-Ni angle, respectively. The solid lines are fitting results of eq. (3) and (4).

Table I. The energy barrier parameters and total orbital moment of NiO.

Angle (°)	D_1 (cm ⁻¹)	D_2 (cm ⁻¹)	Orbital moment (μ_B)
80	38	29	0.75
90	34	7	0.56

(exchange interaction)에 의해 up-spin 상태와 down-spin 상태로 나뉘어져, Hund 법칙에 의해 5개의 전자가 up-spin 상태를 모두 채우게 된다. 그 제외한 8개의 전자중 남은 3개의 전자가 down-spin의 t_{2g} 준위를 채우게 되어 궤도자기모멘트의 값을 가지게 된다. 벌크의 경우 궤도각운동량은 소멸(quenching)되나 클러스터의 경우 작지 않은 궤도모멘트 값을 가지게 된다. 이 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 I에 Ni-O-Ni 각도가 작아짐에 따라 궤도모멘트가 증가됨을 보여준다. 이러한 궤도모멘트

증가는 각도에 따른 이방성에너지의 증가를 보여준다.

전이금속산화물의 경우 강상관관계물질(strongly correlated material)로 분류되어 벌크의 경우 국소밀도근사에서는 에너지 위치 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 국소밀도근사 보다 너무 큰(1~2자리) 차를 보여주었다[2]. 실험과 비교하여 분자자성체의 자기이방성에너지는 < 10 K 정도를 보여주는데, 이에 비해 LDA+U는 아주 큰 값을 보여준다[2,13]. 이러한 자기이방성계산, 전기장변화계산 등의 기저상태(ground state)의 계산에서는 국소밀도근사 계산이 유효할 수도 있다. 이 논문에서는 자기이방성 값은 스핀배열에 따른 총에너지 차이는 국소밀도 계산으로 하였다.

IV. 결 론

평균 이차원 클러스터 NiO의 자기이방성을 이해하기 위해 제1원리의 전자구조 계산을 하였다. 특히 NiO 클러스터의 자기이방성을 보기 위해 스핀-궤도 결합을 포함한 상대론적 총에너지 계산을 하였다. 그 결과 이차원 NiO 클러스터는 남은 down-spin 궤도의 전자로 인하여 벌크와는 달리 큰 궤도자기모멘트가 발생하였다. 이로 인한 스핀-궤도 결합으로 평면 내부에서 큰 자기이방성을 보여 주었다. Ni-Ni을 잇는 대각선 방향이 자기공란축이었으며, 이에 수직이고 면에 평행한 방향이 자기용이축이었다. 스핀 방향과 θ 에 따른 자기이방성 에너지는 $\cos^2\theta$ 에 비례하였다. 자기장벽의 크기는 Ni-O-Ni 각도가 90°에서 80°로 작아짐에 따라 4.5 meV에서 4.8 meV로 증가하였다. 이 원인은 궤도모멘트의 증가에 따른 결과이다. 평면에 수직인 방향은 자기중간축으로 자기용이축과의 에너지 장벽은 90°에서는 0.9 meV, 80°에서는 3.9 meV를 보여주었고, Ni-O-Ni 각도가 작아질수록 급격히 증가함을 보였다.

References

- [1] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, and S. Iwata, Science **303**, 1831 (2004).
- [2] K. T. Park, J. Korean Magn. Soc. **21**, 1 (2011).
- [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] 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] M. R. Pederson, J. Kortus, and S. N. Khanna, *Molecular Magnets* **91**, 7149 (2002).
- [11] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and T. 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. Badji, A. Haroun, H. Dreysse, and M. Alouani, *Phys. Rev. B* **81**, 184432 (2010).