

## Ab Initio Study for the Magnetic Properties of Strontium Ferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Youngjin Yook, Yong-Chae Chung,\* and Jong-In Im<sup>†</sup>

Simulation Center for Fine Ceramics, KICET, Seoul 153-801, Korea

\*Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received March 20, 2007; Accepted April 30, 2007)

### 제일원리를 이용한 스트론튬 페라이트의 자기적 특성 연구

육영진 · 정용재\* · 임종인<sup>†</sup>

요업(세라믹)기술원 시뮬레이션센터

\*한양대학교 신소재공학과

(2007년 3월 20일 접수; 2007년 4월 30일 승인)

#### ABSTRACT

In this study, magnetic properties of the strontium ferrite were theoretically investigated by Ab initio (first principle) method. The influences of various additives on the magnetic properties of the strontium ferrite were analyzed to designed new composition of the strontium ferrite system with high magnetic characteristics. As shown in the results, the total magnetization of the strontium ferrite was 42.55  $M_B$ . Based on the DOS results, the magnetic characteristics of the strontium ferrite were mainly influenced by Fe atoms at 6 positions in the unit cell. Also the La-Mn strontium ferrite has the superior magnetic property than the Mn strontium ferrite.

**Key words :** Ab initio, First principles, Strontium ferrite, Electronic structure, Magnetic moment

#### 1. 서 론

자성재료의 역사는 기원전으로 올라갈 만큼 긴 역사를 가지고 있지만, 재료의 특성 향상 및 응용이 확대된 시기는 20세기이다. 특히 1930년 아연페라이트, 알니코(Al-Ni-Co) 자석 등이 개발되면서 자성재료의 특성이 크게 향상되었으며, 최근 자성재료 분야도 박막화, 고밀도화가 되어 다양한 용도에 활용이 되고 있다.<sup>1)</sup> 또한 양자역학 출현 이후 고체의 자기적 성질에 대하여 결정장 이론(crystal field theory), 에너지 띠 이론(energy band theory), 교환 상호작용(exchange interaction)과 스핀 파 (spin wave) 등이 소개되었으며, 이를 통해 자기적 성질에 대한 많은 고찰이 이루어지고 있다.<sup>2)</sup>

다양한 이론의 출현 속에서 자성특성을 이해하기 어려웠던 한계를 최근 전산모사 기법을 통해서 극복하려는 연구가 많이 시도되고 있다. 특히 컴퓨터 연산능력 증가와 새로운 알고리즘의 개발은 고체 입자의 전기적 및 자기적 특성 연구에 큰 활력을 불어넣고 있다. 이러한 상황 속에 다양한 연구기관들은 자기저항재료, 비정질합금, 자성박막 등 신소재 개발 등에 전산모사 기법을 많이 활용을 하고 있다.<sup>3)</sup>

본 연구는 재료설계 전산모사 기법 중 양자역학적 계산 분야에서 가장 잘 알려진 제일원리(Ab initio) 방법을 이용하여 스트론튬 페라이트(strontium ferrite)의 자기적 특성을 연구하였다. 또한 다양한 첨가물이 스트론튬 페라이트 결정구조의 안정성 및 전자구조에 미치는 영향을 분석하여 고자기적 특성을 지닌 스트론튬 페라이트 조성을 설계하였다.

#### 2. 계산 방법

본 계산은 제일원리를 이용한 스트론튬 페라이트의 자기적 특성을 이해하기 위해 VASP(Vienna Ab initio Simulation Package) Code를 이용하여 계산을 수행하였다.<sup>4)</sup> 또한 스트론튬 페라이트에 각종 첨가물을 넣었을 때 변하는 자기적 특성과 그 원인을 규명하기 위해 순수한 스트론튬 페라이트의 전자상태밀도, 전하밀도 그리고 스핀 극나뉘 정도의 계산을 통해 가장 큰 자성특성을 나타내는 특수한 Fe 격자점을 지정하고, 그 격자점을 전이금속으로 치환하여 계산을 수행하였다. 그리고 La 및 Mn 원자를 함께 첨가한 페라이트에 대한 자기특성을 계산하고, 단일 원자를 첨가한 페라이트의 계산 결과와 비교 분석하였다.

##### 2.1. 스트론튬 페라이트의 원자좌표 및 격자상수

Fig. 1과 같이 Gorter는 스트론튬 페라이트의 원자구조와 각각의 원자점에서의 magnetic moment를 제시한 바

<sup>†</sup>Corresponding author : Jong-In Im

E-mail : jongin@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2491 Fax : +82-2-3282-7801

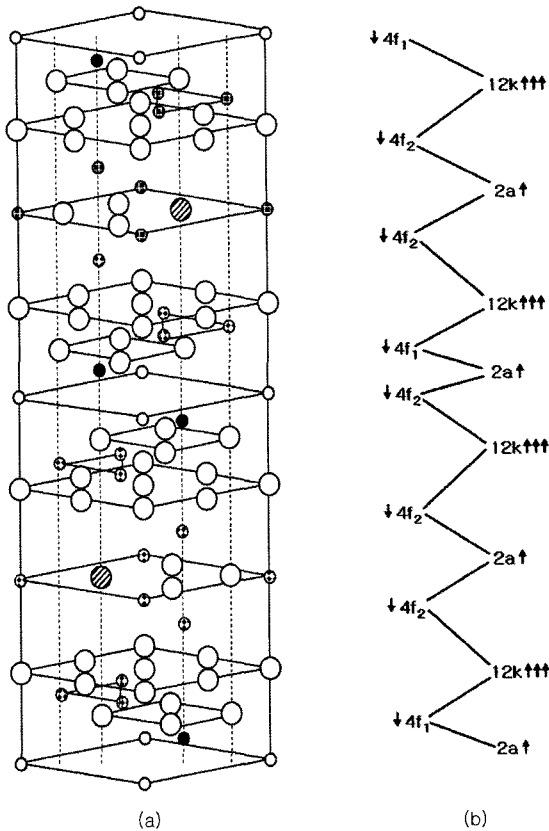


Fig. 1. The schematic structure (a) of the strontium ferrite SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> with Gorter's magnetic ordering (b).<sup>5)</sup>

있다.<sup>5)</sup> 본 연구에서는 이와 유사한 결과를 얻기 위하여 양자역학 접근방법의 제일원리 계산을 사용하였다. 스트론튬 페라이트의 제일원리 계산을 위해 제일먼저 필요한 정보는 결정구조와 원자좌표이다. 순수한 스트론튬 페라이트의 결정구조에 대한 기본적인 정보는 Aleshko 등<sup>6)</sup>이 스트론튬 페라이트 분말의 중성자 회절분석을 통해 계산된 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 구조정보를 사용하였으며, 그 때의 결정구조는 육방정구조(space group=P63/mmc)로 격자상수가 a, b=5.78 Å, c=23.03 Å이었다. 이와 같이 실험적으로 스트론튬 페라이트의 격자 상수를 사용하여 계산할 수 있지만, 본 연구에서는 이론적 접근을 위해 제일원리 계산만으로 격자상수를 구하였다. 먼저 Aleshko 등이 실험한 격자상수 및 원자좌표를 참고로 격자상수를 변경해 가면서 계의 총에너지가 가장 안정된 값을 찾아 그 값을 이론적 격자상수라 하였다. 스트론튬 페라이트는 육방정 구조이기 때문에 a, b 크기는 동일하지만, c 크기가 다르다. 그렇기 때문에 우선 c 크기를 22.98 Å으로 고정시킨 후, a, b 크기를 변경하면서 계산하여 그 값들을 커브 피팅(curve fitting)하여 최소값인 5.5367 Å을 계산하였으며, 동일한 방법으로 a, b 값을 5.5367 Å으로 고정한 후, c 크기를 변화시키면서 계산하여 그 값들을 커브 피팅하여 최소값인 23.1818 Å을 계산하였다. 실험적 방법으로 측정된 격자상

수(a, b=5.78 Å, c=22.98 Å)와 비교하면 각각의 오차가 a, b는 4.21%, c는 0.09%로 Aleshko 등의 실험 결과와 유사하게 계산되었다.

본 계산에 사용된 격자상수는 이론적 격자상수로서 a, b=5.5367 Å, c=23.1818 Å값을 사용하였으며, 이는 가장 안정된 에너지를 구할 수 있는 장점과 효율적인 계산에도 도움을 준다.

### 2.2. 제일원리 계산조건

본 계산에서는 PAW\_GGA 퍼텐셜을 사용하였다. PAW 방법은 스핀 극나뭇(spine polarization) 값이 큰 원자의 계산에 잘 맞는다고 알려져 있으며, 일반화물매근사방법(GGA)은 국소스핀밀도근사방법(LDA)의 단점을 보완한 방법으로 전자밀도의 변화량까지 고려하게 되어 양자계산의 정확성이 비교적 높다. 또한 Kohn-Sham 방정식의 자체충족조건(self-consistent condition)을 10<sup>-4</sup>으로 주었으며, 끊어버림 에너지(cut off energy)는 비교적 높은 450 eV (=33.07 Ry), k-point sampling은 계산의 정확성과 효율성을 고려하여 4×4×2 Gamma 방법으로 계산하였다. 위와 같은 조건으로 스트론튬 페라이트의 제일원리 계산에서 한 번의 계산에 소요된 시간은 6 node(3.2 GHz)의 Gigabit LAN System으로 대략 100시간이었다.

### 3. 결과 및 고찰

제일원리를 이용하여 재료에 대해 얻을 수 있는 주요 결과는 안정화 에너지 및 구조(ground state properties), 전하밀도(charge density), 전자 락구조(band structure), 전자 상태밀도(density of state) 등이며, 위와 같은 결과를 분석함으로써 자기적 및 전기적 특성 등을 알 수 있다. 본 계산에서는 스트론튬 페라이트의 스핀 자기모멘트에 의한 자기적 특성을 전하밀도, 전자상태밀도 등을 통해 중점적으로 살펴보았다.

#### 3.1. 스트론튬 페라이트의 구조적 안정성 분석

제일원리 계산은 원자의 위치와 원자의 종류만 정해진다면 Kohn Sham 방정식의 근사해를 계산하여 원자의 전자상태함수와 에너지 준위를 계산하고, 계산된 전자상태함수와 에너지 준위를 통해서 다양한 결과들을 계산한다.<sup>7)</sup> 이를 응용하면 가능성 있는 구조의 제일원리 계산을 통해 계산된 총에너지를 비교함으로써 자연계에 존재할 가능성이 있는 구조를 결정할 수도 있다. 또한 2.2 절에서 언급한 것처럼 계산의 효율성을 위해 끊어버림 에너지와 K-point 선택 시 안정화 에너지의 수렴 값을 선택하며, 단위 격자 부피변화에 따른 안정화 에너지의 비교를 통해 이론적 격자상수 계산에도 활용된다. 일반적으로 총에너지는 음의 값을 가지고 있으며, 안정화 구조에서 더욱 작은

**Table 1.** Calculated Ground State Energy ( $E_0$ ), Magnetization and Fermi Energy of the Pure and the Partially Substituted Strontium Ferrite by ab-Initio Calculation

	<sup>1</sup> Mn	<sup>2</sup> Fe	<sup>3</sup> Co	<sup>4</sup> Ni	<sup>5</sup> La-Mn
$E_0$ [eV]	-454.8338	-474.5212	-450.5121	-449.2906	-404.5743
Total Magnetization [ $M_B$ ]	46.44	42.55	43.12	47.83	53.16
Magnetization of special atom [ $M_B$ ]	3.524	-3.437	2.370	0.655	3.781
Fermi energy [eV]	4.2640	3.8421	4.1970	4.2441	4.2691
<sup>6</sup> spin polarization [%]	68.25	26.04	36.79	8.31	71.20

(1)SrMnFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>(2)SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>(3)SrCoFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>(4)SrNiFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>(5)La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>(6)Spin polarization [%] =  $(\uparrow N - \downarrow N) / (\uparrow N + \downarrow N) \times 100$  (%)

값을 나타낸다.

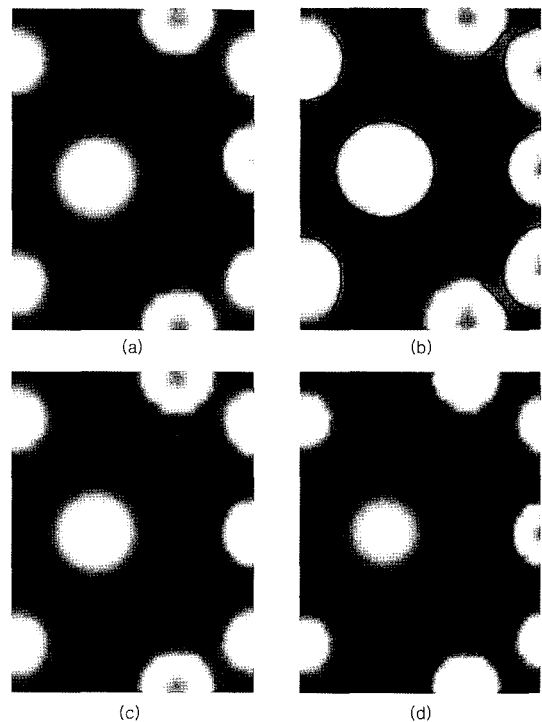
Table 1은 본 연구 결과를 종합적으로 나타낸 것으로 스트론튬 페라이트와 첨가물에 대하여 안정화 에너지, 총 자기모멘트, 특정 원자의 자기모멘트, 페르미 에너지 그리고 스핀 극나뉘짐(spín polarization)을 나타내었다. 먼저 구조의 안정성 측면에서 살펴보면, 순수한 스트론튬 페라이트의 총에너지가 -474.52 eV로 가장 안정된 구조를 나타내고 있으며, 일부 첨가물로 치환된 구조에서는 -450 eV 전후로 안정화에너지가 형성되었으며, 란탄-망간-스트론튬 페라이트의 경우 -404.58 eV까지 높아져 그 구조는 비교적 불안정하다는 것을 알 수 있었다.

### 3.2. 전하밀도 (Charge Density, CD) 분석

전하밀도(charge density)는 3차원 실공간(real space)에 분포한 전자의 밀도를 나타낸 것으로 실제로 전자가 어느 위치에 분포하고 있는지를 확인할 수 있다. 본 데이터는 VASP 상에서 계산된 결과를 원하는 면, 또는 원하는 원자의 전하밀도를 볼 수 있게 개발된 프로그램인 vaspview S/W를 통해 추출하였다. Fig. 2는 스트론튬 페라이트 기본격자에서 (1110)면의 전하밀도를 나타낸 것으로, 특정 원자점을 Mn, Fe, Co, Ni 원자로 치환함에 따라 변화된 전하밀도를 확인하기 위함이다. 중앙의 큰 원자가 Sr 원자를 나타내며, 우측 중앙 부분이 특정 원자점으로써 각각 Mn, Fe, Co, Ni 원자를 나타낸다. 또한 특정 원자점 아래 위로는 O 원자가 분포되어 있으며 산소 원자 층 위와 아래부분에 또 다른 Fe 원자들이 분포하고 있다.

Fig. 2의 (a)를 보면 Mn 원자로 치환된 안정화 구조에서 Mn 원자가 위쪽으로 치우쳐 있음을 알 수 있다. 일반적으로 원점에 존재하는 Fe 원자 특정 원자점에 위치한 Fe 원자간 거리는 5.7557 Å인 반면, 원점 Fe 원자와 Mn 원자간 거리는 6.0152 Å으로 아래층 Fe 원자와는 멀어짐 현상을 위 층 Fe 원자와는 좁아짐 현상을 나타낸다. 일반적으로 자기모멘트는 Fe-Fe 원자간 거리와 많은 상관관

계가 있으며, 이와 같은 구조적인 특성을 자기모멘트와 연결하여 연구된 사례도 많이 보고되었다.<sup>8)</sup> Table 1에 나타난 결과에 의하면 스트론튬 페라이트의 총 자기모멘트가 42.55  $M_B$ 이며, 망간 스트론튬 페라이트의 총 자기모멘트가 46.44  $M_B$ 로 계산되었으며, 특정 원자점의 원자에 대한 자기모멘트도 각각 3.437  $M_B$ 와 3.524  $M_B$ 로 계산되어 자기모멘트의 크기로만 자성특성을 나타낸다면 망간 스트론튬 페라이트가 더 좋은 특성을 가지고 있다고 할 수 있다. 따라서 이와 같은 원인을 전하밀도 측면에서 고찰하면, Mn 원자가 치환되면서 스트론튬 페라이트의 구조

**Fig. 2.** The charge density of (a) Mn, (b) Fe, (c) Co, and (d) Ni (0110) on the plane of the substituted strontium ferrite system.

변형 즉, Mn 원자의 치우침 현상이 발생하며, 결국 자기 모멘트가 상승하는 효과를 가져왔다.

자기모멘트에 영향을 미치는 요인으로 구조적 변화를 들 수 있지만, 또한 원자의 고유 전자스핀밀도에 의한 영향을 들 수 있다. 스트론튬 페라이트에서 Fe 원자 1개가 Mn 원자로 치환된 경우 Mn 원자부분에서 높은 전자스핀 밀도를 나타내고 있으며, Ni 원자로 치환되었을 시에는 비교적 낮은 전자스핀밀도를 나타내고 있다. 이러한 원자 고유의 전자스핀밀도 차이가 스트론튬 페라이트 전체에 영향을 미치며 그로인해 자기모멘트 변화를 가져왔음을 알 수 있다.

3.3. 전자상태밀도 (Density Of State, DOS) 분석

전자구조 계산의 중요한 결과중의 하나로 전자상태밀도(density of state)를 들 수 있다. 전자상태밀도는 각 전자들이 가질 수 있는 상태, 즉 고유값(eigenvalue)들에 대한 전자의 밀도를 나타내며, 스핀 극나뉘 계산을 수행할 경우 각 전자스핀에 대해 따로 그래프를 그릴 수 있기 때문에 각 스핀 극나뉘에 체계에 미치는 영향을 알 수 있다. 또한 부분투영 상태밀도(partial-projected density of states)는 s-, p-, d-, 그리고 f-오비탈에 해당하는 상태밀도가 계산되어 경우에 따라, 각 원소별 또는 원자별 상태밀도를 추출하거나, 해당 오비탈 영향만을 추출한다. 일반적으로 스트론튬 페라이트는 3d 껍질의 오비탈에 의해서 자성특성이 나타나기 때문에 스트론튬 페라이트의 전자상태 밀도에서 d 껍질의 오비탈만을 추출하여 그 결과를 분석하여도 재료의 특성을 확인할 수 있다.

제일원리를 통해서 자성재료를 연구한 유사한 사례를 언급하면, 전자상태밀도의 형태가 페르미 에너지를 0으로 변환하고 spin-down에 -1을 곱했을 때, 에너지가 낮은 부분에서는 spin-up 상태가 주로 나타나고, 에너지가 높은 부분에서는 spin-down 상태가 주로 나타나게 되어 전형적으로 반대칭적인 형태의 그래프가 그려진다.<sup>9)</sup> 본 계산 결과도 이와 유사한 결과를 얻었으며 본 절에서는 전자상태밀도와 자성특성과의 관계를 살펴보고 이에 따른 자성 특성을 예측하였다. Fig. 3의 (a)는 스트론튬 페라이트의

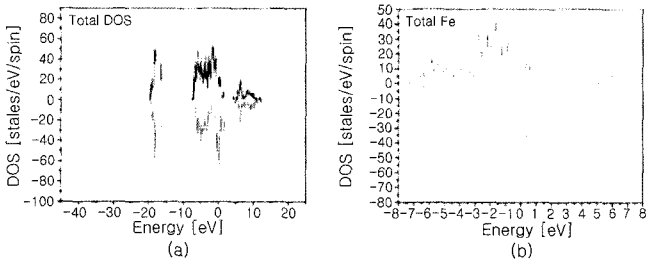


Fig. 3. The density of state (DOS) of the strontium ferrite : (a) the total DOS and (b) the partial DOS at 3d orbital state of the Fe atoms.

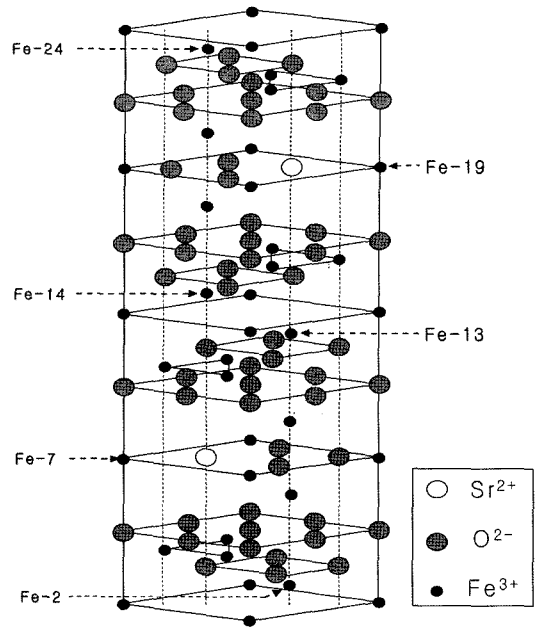


Fig. 4. The schematic structure of strontium ferrite SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. In this structure, 2, 7, 13, 14, 19, 24 Fe atoms are higher influent on magnetization.

전 오비탈 구간에서 형성된 총 전자상태밀도를 나타내었으며, Fig. 3의 (b)는 스트론튬 페라이트를 구성하는 원자 중 Fe가 기여하는 부분 전자상태밀도 중 3d 껍질의 오비탈만을 나타내었다. 총 전자상태밀도에서 -32 eV에 나타나는 피크는 주로 s-오비탈에 의한 영향이고, -17~-10 eV에 나타나는 피크는 p-오비탈에 의한 영향이다. 그리고 스트론튬 페라이트에서 가장 주요한 특성을 가진 d-오비탈은 -5~15 eV에 나타났다. 이는 스트론튬 페라이트의 자기모멘트에 영향을 주는 원자 및 오비탈은 전체적으로 조금씩 자기모멘트에 기여를 하지만, Fe의 3d 오비탈에서 대부분의 특성을 발휘한다.

부분투영 전자상태밀도를 통해서 세부적인 원인을 알 수 있는데, 24개 Fe 원자의 전자상태밀도를 보면 페르미 레벨을 경계로 대칭성이 뚜렷한 6개의 site를 알 수 있다. 그 6개의 Fe site를 Fig. 4에 나타내었다. 이와 같은 비대칭성이 큰 원자 위치는 스트론튬 원자(Fe-7, Fe-19) 옆과 단위격자 중간을 경계로 단위포 2개로 나눌 때 한 개의 단위포 당 상,하부 2개의 원자(Fe-2, Fe-13, Fe-14, Fe-24)임을 알 수 있다. 일부 문헌에 스트론튬 페라이트의 결정 자기이방성의 원인으로 스트론튬 원자의 인근 산소 배위 수가 5개인 철 원자와 길게 형성된 단위포의 구조적 이유라고 언급한 바 있는데, 자성특성을 나타내는 원자의 위치를 고려할 때, 계산 결과와 유사하다고 볼 수 있다.

3.4. 스트론튬 페라이트의 치환원자에 의한 영향 분석

스트론튬 페라이트의 단위격자에는 다양한 Fe 위치가

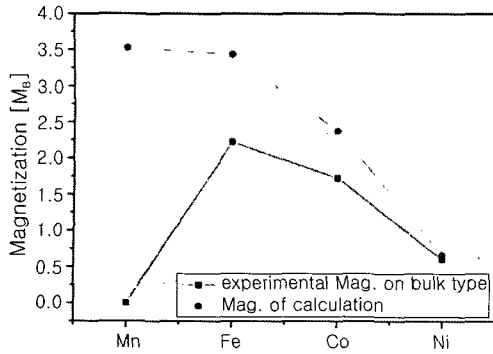


Fig. 5. The comparison of experimental magnetization on bulk type and calculated magnetization of the substitution atom on strontium ferrite.

존재하고, Mn 등 전이금속의 안정화된 치환 위치는 총 에너지를 분석함으로써 결정할 수 있다. 그러나 Mn 등 다양한 전이금속으로 안정화된 치환 위치를 결정하기 위해서는 방대한 계산시간이 필요하다. 본 연구에서는 국부적으로 자기특성이 우수하다고 계산된 단위격자의 Fe 위치 (Fe-7) 원자를 전이금속 원자로 치환된다고 가정하고, Mn 등 전이금속 치환에 의한 자기적 특성의 변화를 알아보고자 하였다.

#### 3.4.1. SrTMFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (TM = Mn, Co, Ni)

총 에너지를 비교를 통해 일부 전이금속으로 치환된 스트론튬 페라이트의 경우 비교적 불안정한 구조이며, 총 자기모멘트는 Co, Mn, Ni 순으로 조금씩 증가함을 알 수 있었다. 따라서 총 자기모멘트로 스트론튬 페라이트의 자성특성을 결정한다면 코발트-스트론튬 페라이트가 가장 특성이 좋으며, 그 다음 망간-스트론튬 페라이트, 마지막으로 니켈-스트론튬 페라이트 순으로 결정지을 수 있고 구조적 안정성은 그 반대의 경향이 나타남을 알 수 있다.

이 같이 계산된 원인을 살펴보면, 어떠한 첨가물을 넣어도 2번, 7번, 13번, 14번, 19번, 24번 총 6개의 원자가 자기모멘트의 대부분을 기여한다. 하지만, 순수한 스트론튬 페라이트에는 2b 위치에 존재하는 2개의 Fe 원자의 자기모멘트가 음의 값을 갖게 되면서 총 자기모멘트가 감소하는 영향을 나타낸다. 그에 비해 다른 첨가 원자를 넣은 구조에서는 코발트의 일부 원자에서만 음의 자기모멘

트를 갖는 원자점이 있기 때문에, 총 자기모멘트는 순수한 스트론튬 페라이트가 가장 작게 계산되었다.

Fig. 5는 스트론튬 페라이트 내 자성특성을 많이 나타내는 원자점에서의 각각의 원자(Mn, Fe, Co, Ni)에 대한 자기모멘트를 나타내었으며, 이 값과 비교할 수 있도록 전이금속 각각의 Bulk 상태의 자기모멘트를 나타내었다. 특정 원자점의 원자가 각각 Mn, Fe, Co, Ni일 때, 자기모멘트가 각각 3.524, 3.437, 2.370, 0.655 M<sub>B</sub>로 계산되었다. 또한 실험적으로 측정된 결과는 Mn, Fe, Co, Ni일 때, 각각 0, 2.2, 1.7, 0.6이었다.<sup>9)</sup> 산소가 포함된 전이금속 원자의 양자역학적 계산 결과와 산소가 없는 Bulk 형태의 전이금속 원자에 대한 실험적 측정 결과의 단순비교에는 무리가 있지만 Fig. 5의 그래프에서도 알 수 있듯이 Ni-O-Fe 관계가 나타내는 자기모멘트는 Ni-Ni이 나타내는 자기모멘트와 비슷하지만, 각각의 (Co, Fe, Mn)-O-Fe가 나타내는 자기모멘트가 Co-Co, Fe-Fe, Mn-Mn이 나타내는 자기모멘트보다 크고, 그 차이도 증가한다. 따라서 Fe-O-Fe가 나타내는 자기모멘트보다 Mn-O-Fe가 나타내는 자기모멘트의 커짐을 알 수 있다.

전자상태밀도 관점에서 다시 한번 살펴보면, 스트론튬 페라이트의 불순물이 나타내는 자성 특성은 Mn, Co, Ni 순으로 갈수록 전자상태밀도의 대칭성이 깨지며, 자성특성이 떨어짐을 알 수 있다.(Fig. 6) 전자상태밀도의 대칭성이 자성특성에 영향을 미치고 있기 때문에, 전자상태밀도의 비대칭성을 정량적으로 분석할 수 있는 방법이 필요하며, 잘 알려진 방법으로는 스핀 극나뭇(spine polarization) 현상이 있다. 자성금속에서는 전자들이 spin-polarized 된 상태로 존재하므로 이를 이용하면 polarized spin current를 발생시킬 수 있다. 이와 같은 성질을 이용하여 고유성질인 스핀(spine)을 이용하는 새로운 개념의 소자들이 제안되고 있으며 스핀트로닉스(spine)라는 새로운 연구 분야가 많은 관심을 받고 있다. 또한 Meservy 등은 스핀 극나뭇의 크기와 자기모멘트는 비례한다는 연구 결과를 보고한 바 있다.<sup>9)</sup>

스핀 극나뭇은 스핀에 따른 비대칭성을 나타내며, 전자상태밀도에서 유도할 수 있다. 계산식은 페르미 레벨에서 spin-up 전자의 상태밀도 크기와 spin-down 전자의 상태밀

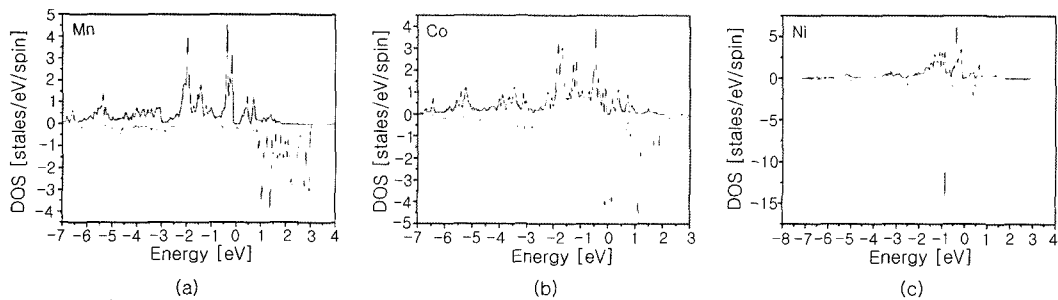


Fig. 6. The density of state on the special atomic position of SrTMFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>. TM is transition metal : (a) Mn, (b) Co, and (c) Ni.

도 크기로 다음과 같이 구한다.

$$SP(\%) = \frac{N\uparrow - N\downarrow}{N\uparrow + N\downarrow} \times 100$$

본 계산에서 스핀 극나뭇은 음의 값으로 대략 1~1.4% 정도 계산되었으며, Fe Bulk 모델에서의 알려진 스핀 극나뭇 값인 55%와는 전혀 다른 값이 계산되었다. 하지만 스핀 극나뭇이 전자상태밀도의 비대칭성을 의미하기에 본 계산에서는 페르미 에너지 이하에서 각각의 전자상태밀도 곡선에 대한 상부면적과 하부면적으로 나누어 그 비를 계산하였다. 그 결과 Mn 68.25%, Fe 26.04%, Co 36.79%, Ni 8.31% 값을 얻었다. 이와 같은 결과의 가장 주된 이유는 spin-up과 spin-down이 교차되는 점이 Mn의 경우 페르미 레벨에 위치하고 있어 높은 값으로 계산되었으며, 그 외는 페르미 레벨 이하에 위치하기 때문에 낮은 값이 계산되었다. 또한 Ni 원자에서는 대칭성이 많이 깨진 것도 스핀 극나뭇 값이 낮게 계산된 원인이다. 결론적으로 스트론튬 페라이트에서 전이금속 첨가제를 넣었을 때, Mn 원자는 더 좋은 자성특성을 나타나게 하고, Ni 원자로 갈수록 오히려 자성특성을 없애는 특성을 나타낸다.

#### 3.4.2. $Sr_{0.5}La_{0.5}MnFe_{12}O_{19}$

산업현장에서 생산하고 있는 스트론튬 페라이트는 순수한 Sr-Fe를 생산하기 보다는 자기적 특성 향상을 위해 La-Sr-Co-Fe 계열을 생산하는 등 다양한 첨가물을 넣는다. 또한 밀도증가, 소결용이 등을 위해 추가적으로 첨가물을 넣어 생산하고 있다. 아직까지는 제일원리 기법이 많이 발달하였다고는 하나 모든 첨가물에 대한 부분을 고려할 수 없으며, 지금까지의 치환구조도 특정 원자점으로서의 치환 가능성에 대한 부분은 여전히 미지수로 남는다. 마지막으로 계산한 구조는 앞서 계산한 Sr-Mn 페라이트에 Sr 원자의 일부를 La 원자로 치환하여 계산하였다. 이러한 구조는 산업현장에서 비교적 높은 자성특성을 나타내며, 실제로 생산하고 있는 전이원소가 포함된 La-스트론튬 페

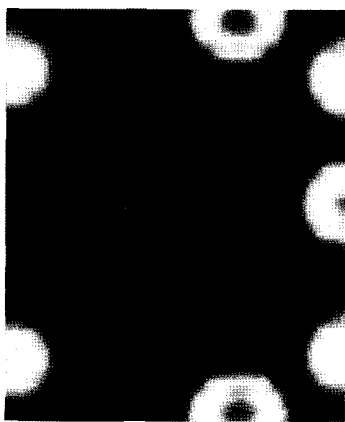


Fig. 7. The charge density of the crystal plane (0110) on La-Mn strontium ferrite  $\langle Sr_{0.5}La_{0.5}MnFe_{11}O_{19} \rangle$ .

라이트를 모사하기 위함이다.

기본적으로 계산된 결과를 Table 1에 나타낸바와 같이 총 자기모멘트 값은 24.9% 높아졌으며, Mn 원자에 대한 자기모멘트 값도 10% 향상된 결과를 보였다. 그 원인으로는 Mn 원자의 치우침과 함께 전자상태밀도의 대칭성 증가 즉, 스핀 극나뭇의 향상을 들 수 있다. 또한 Fig. 7의 전하밀도 상에서 확인할 수 있듯이 Sr 원자에서보다 La에서의 원자에 의한 전하밀도가 훨씬 낮은 값을 띄면서 전체적인 전하밀도를 나타냄에 있어 영향을 미치지 않기에 자기모멘트의 향상 특성이 나타남을 확인할 수 있다. 안정화에너지 측면에서 고찰했을 때, 기존의 Mn 스트론튬 페라이트 때보다 50 eV 정도 높아졌기 때문에 가능성 있는 고특성 신재료라고 할 수 없지만, 일부 원자의 치환에 의해 자기 모멘트 기여값이 커진 것을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

스트론튬 페라이트 및 첨가물 영향에 대한 자성특성 원인을 고찰하기 위하여 순수한 스트론튬 페라이트와 첨가물이 포함된 스트론튬 페라이트의 자성특성과 관련이 있는 미세구조 및 전자구조를 제일원리 방법을 이용하여 계산하였다.

전자구조를 얻기 위해 PAW\_GGA 방법을 이용하여 Kohn-Sham 방정식을 풀었으며, 원점에 존재하는 한 개의 Fe 원자를 제외한 모든 원자에 대해서는 완전히 상대론적으로 취급하였다. 그 외 끊어버림 에너지는 450 eV를 (33.07 Ry) 택하였으며, 입력과 출력 전하밀도와 스핀밀도의 root-mean-square 값 차가  $1.0 \times 10^{-4}$  electrons/(a.u.)<sup>3</sup> 이하일 때 자체 충족적 조건을 만족하는 것으로 간주하였다. 제일원리 계산 결과로 안정화 에너지, 자기모멘트, 페르미 에너지, 전하밀도, 전자상태밀도 등을 얻었으며, 자성특성을 평가하는 기준은 자기모멘트와 스핀 극나뭇의 크기 또는 전자상태밀도의 대칭성으로 평가하였다.

그 결과, 스트론튬 페라이트의 총자기모멘트는 44.52  $M_B$ 로 계산되었으며, 자기모멘트에 크게 영향을 주는 6개의 원자(2, 7, 13, 14, 19, 24)를 확인하였다. 그 중 7번 Fe 원자가 가장 큰 영향을 미치고 있기 때문에 그 원자의 위치를 특정 원자점이라 정의하고 그 위치에 전이금속 원자(Mn, Co, Ni)로 치환한 구조에 대하여 다시 계산하였다. 그 때의 자기모멘트 변화는 기존 스트론튬 페라이트 때보다 각각 9.1%, 1.3%, 12.4% 높아지는 경향을 보였다. 그의 주된 원인은 자기모멘트의 방향, 원자의 위치변화 그리고 원자별 고유 스핀전하밀도의 변화였다. 마지막으로 기존 Sr 원자의 일부를 La 원자로 치환된 Mn-스트론튬 페라이트 제일원리 계산을 수행한 결과 총자기모멘트는 24.9% 증가, 특정 원자점의 자기모멘트는 10% 증가하

였다. 즉, La 원자에 의해 전하밀도가 영향을 덜 받게 되어 Mn의 자성특성을 나타내는 전자상태의 비대칭성이 증가하였고, 결국 자성특성이 좋아짐을 알 수 있었다.

## REFERENCES

1. E. P. Wohlfarth, "Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances," Vol. 3 pp. 3-36, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1982.
2. J. Smit and H. P. J. Wijn, "Ferrites: Physical Properties of Ferrimagnetic Oxides in Relation to Their Technical Applications," pp. 15-29, Philips Technical Library, Eindhoven, 1965.
3. K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe, "Computational Materials Science: From Ab Initio to Monte Carlo Methods," pp. 7-138, Springer, Berlin, 1999.
4. G. Kresse and J. Furthmuller, "VASP the Guide," pp. 33-105, Vienna, 2005.
5. C. M. Fang, F. Kools, R. Metselaar, G. de With, and R. A. de Groot, "Magnetic and Electronic Properties of Strontium Hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  from First-Principles Calculations," *J. Phy.:Condens. Matter*, **15** 6229-37 (2003).
6. O. P. Aleshko, M. K. Faek, and I. I. Yamzin, "A Neutron Diffraction Study of the Structure of Magnetoplumbite," *Kristallografiya*, **14** 447-49 (1969).
7. E. Kaxiras, "Atomic and Electronic Structure of Solids," pp. 238-281, Cambridge University Press, New York, 2003.
8. Y. Byun and J. I. Lee, "First-Principles Study on the Magnetism and Electronic Structure of Fe Nanostripes," *J. Kor. Mag. Soc.*, **16** [5] 229-33 (2006).
9. P. M. Tedrow and R. Meservèy, "Spin Polarization of Electrons Tunneling from Films of Fe, Co, Ni, and Gd," *Phys. Rev. B*, **7** 318-26 (1973).