

LaCo₁₃ 희토류-전이금속 화합물의 전자기적 물성연구

민병일

포항공대 물리학과
경북 포항시 790-600

손진군

산업과학기술연구소, 자성재료 연구분야
경북 포항시 790-600

(1993년 1월 12일 받음)

희토류-전이금속 화합물, LaCo₁₃에 대한 자체충족적 국재밀도함수근사 LMTO (Linearized Muffin Tin Orbital) 에너지 띠 전자구조 계산을 토대로 하여 이 물질의 상자성, 강자성상에서의 자성을 포함한 전기적, 자기적 물성을 고찰하였다. 강자성상에서의 CoI, CoII 원자들의 자기모멘트는 각각 1.34, 1.65 μ_B 로 계산되었으며 이는 Co 원자당 평균 자기모멘트 1.60 μ_B 에 대하여 실험치 1.56 ~ 1.68 μ_B 와 유사한 결과를 얻었다.

1. 서 론

LaCo₁₃ 화합물은 현재까지 알려진 희토류-전이금속간 화합물중 가장 많은 양의 전이금속을 함유하는 화합물로 알려져 있으며 따라서 상당히 큰 자속밀도를 갖고 있다 (상온에서 1.3 Tesla; Curie 전이온도, $T_c = 1318K$) [1]. 그러나 LaCo₁₃ 화합물은 대칭성이 높은 입방형구조 (cubic NaZn₁₃ type) 를 갖고 있기 때문에 자기이방성(magneto-crystalline anisotropy)은 그리 크지 않고 따라서 연구자석으로서의 가능성은 아직은 작은 편이나 이 방향으로의 응용성에 대한 많은 연구가 진행중이다.

재미있는 점은 La 외의 다른 희토류 원소들의 경우 RCo₁₃ 조성의 화합물 구조가 안정하지 못하며 또한 Co와 같은 그룹의 3d-띠 전이금속 원소인 Fe, Ni 등은 안정한 LaFe₁₃ 및 LaNi₁₃ 화합물 구조를 갖지 못하여 LaCo₁₃만이 독특한 입방형 화합물 구조를 갖는다는 것이다 [2]. Fe, Ni 의 경우에는 Si, Al 등을 첨가하면 안정한 입방형 NaZn₁₃ 구조를 갖는다는 것이 알려졌다 [3, 4]. 그리고 LaCo₁₃에 Ga 을 첨가하면 입방형에서 정방형(tetragonal) 구조로의 구조 상전이 가 일어난다는 것도 보고 되었다 [5]. 이러한 구조 안정성과 전자구조, 자성등과의 관계에 대한 미시적 연구는 우리가 아는 한 아직 없는 상태이고 LaCo₁₃ 자체에 대한 전자구조 연구도 현재까지 보고된 바

가 없는 실정이다.

이 논문에서 우리는 LaCo₁₃ 화합물의 구조 안정성과 전자구조, 자성등과의 관계를 규명하는 연구의 첫 시도로서 LaCo₁₃ 화합물의 전자구조에 대한 연구를 수행하여 상자성상과 강자성상에서의 전자기적 물성을 고찰하였다. 전자간 교환 상관 (exchange-correlation) 상호작용은 국재 밀도함수근사 (local density functional approximation) 방법 [6]을 쓴 von Barth-Hedin form을 사용하고 에너지 띠 구조와 상태밀도(density of states)는 LMTO (Linearized Muffin-Tin Orbital) 방법 [7]과 Gaussian Broadening 방법 [8]을 각각 이용하여 자체충족적 (self-consistent) 방법으로 구하였다.

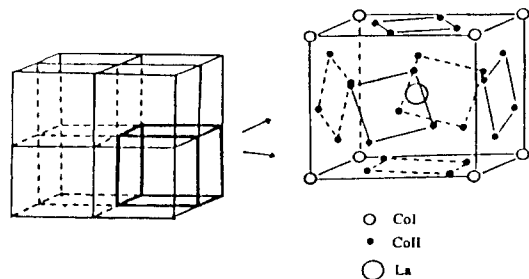


Fig. 1. Crystal structure of LaCo₁₃ (cubic NaZn₁₃-type : $a = 11.30 \text{ \AA}$).

II. 결정 구조

LaCo₁₃는 입방형 (NaZn₁₃-type : 그림 1) 결정구조를 갖고 있으며 O_h^h의 공간군을 갖는다. La 원자와 Co I 원자는 입방형 CsCl 구조를 이루고 있으며 4개의 Co II 원자가 입방체의 각 면상에 존재한다. 그림 1과 같이 이들 8개의 작은 입방체가 모여 입방형 conventional 단위 세포를 이루고 있으며 따라서 단위 세포에는 8개의 LaCo₁₃ 분자 (8 formula units), 즉 112개의 원자를 포함한 매우 복잡한 구조를 갖고 있다. 이 conventional 단위 세포는 면심 입방체 구조 (fcc) 를 이루고 있으므로 primitive 단위 cell 당에는 2개의 LaCo₁₃ 분자, 즉 28개의 원자를 포함한 구조에 해당하여 1 종류의 La 원자 2개와 2 종류의 Co원자 26개 (2Co I, 24Co II)로 구성된다 (표 I 참조).

Table I. Atomic positions in LaCo₁₃ primitive unit cell, in unit of primitive lattice vectors.

La	2	0.250	0.250	0.250	0.750	0.750	0.750	
Co I	2	0.000	0.000	0.000	0.500	0.500	0.500	
Co II	24	0.000	0.178	0.122	0.000	0.178	0.122	
		0.000	0.178	-0.122	0.000	-0.178	-0.122	0.000
		0.122	0.000	0.178	0.122	0.000	0.178	0.000
		-0.122	0.000	0.178	0.122	0.000	-0.178	0.000
		0.178	0.122	0.000	-0.178	0.122	0.000	0.000
		0.178	-0.122	0.000	0.178	-0.122	0.000	0.000
		0.678	0.500	0.378	0.322	0.500	0.378	0.000
		0.678	0.500	0.622	0.322	0.500	0.622	0.000
		0.500	0.622	0.322	0.500	0.622	0.678	0.000
		0.500	0.378	0.322	0.500	0.378	0.678	0.000
		0.622	0.678	0.500	0.622	0.322	0.500	0.000
		0.378	0.678	0.500	0.378	0.322	0.500	0.000

La 원자는 24개의 Co II 원자와 근접해 있으며 그 근접거리는 3.29 Å이다. Co I 원자는 12개의 Co II 원자로 둘러싸여 있어 fcc-type 구조와 유사하고 근접거리는 2.45 Å이다. Co II 원자는 1개의 Co I 원자와 가장 가깝게 위치하고 있으며 (2.45 Å) 9개의 Co II 원자와는 2.53 Å 떨어져 위치한다. 따라서 Co I-Co II 원자당 최근접 거리는 hcp 고체 Co (2.51 Å)에 비해 약간 짧고 Co II-Co II 원자당의 근접 거리는 고체 Co에 비해 약간 긴 편이다.

III. 상자성상에서의 전자구조

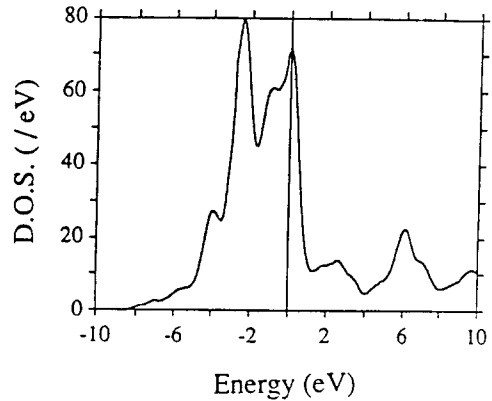


Fig. 2. Total density of states (DOS) of paramagnetic LaCo₁₃.

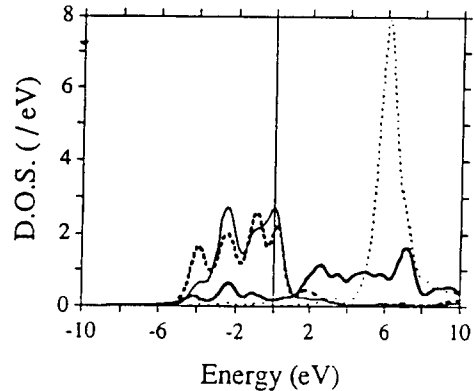


Fig. 3. Site and angular momentum projected local density of states (LDOS) of each atom in the paramagnetic LaCo₁₃. Solid and thick solid lines correspond to the LDOS of Co II -3d and La-5d, and the dotted and thick broken lines correspond to the LDOS of La-4f and Co I -3d, respectively.

그림 2는 실험치 격자 상수 ($a=11.35 \text{ \AA}$)에서 계산된 LaCo₁₃ 상자성상에서의 총 상태밀도 (total density of states : DOS)를 보여준다. 에너지 띠 맨 밑에서부터 페르미 준위 (E_F ; 그림에서 energy = 0)까지의 채워진 에너지 띠 폭은 약 8.5 eV 정도이고 E_F 부근과 그 아래 -5 eV까지의 높은 DOS는 대부분 Co I, Co II 원자들의 3d 띠에 해당하며 E_F 위쪽 6 eV 부근에서의 DOS 봉우리는 La원자의 f 띠에 해당한다. 이는 그림 (3)의 각 원자당의 local DOS (LDOS)를 보면 분명히 볼 수 있

는데 La-*f* 띠의 DOS는 E_F 아래에서는 매우 작음을 알 수 있다. E_F 위와 아래에 넓게 퍼져있는 La-DOS는 La 원자의 5*d*-띠 에 해당하며 Co 3*d* 띠 들과의 혼성 결합 (hybridization bonding)의 영향으로 E_F 에서 낮은 DOS를 갖고 있다.

상자성 상에서의 총상태밀도는 그림에서 보는 바와 같이 페르미 준위에서 매우 높은 DOS값을 갖는다 ($N(E_F) = 71.14 \text{ states/eV}$). 이러한 E_F 에서의 높은 상태밀도는 자기 상전이와 구조 상전이의 가능성이 서로 경쟁함을 알 수 있는데 자기 상전이 현상은 교환상관(exchange correlation) 상호작용에 의한 Stoner 자기화 이론으로 정성적으로 이해 할 수 있다[9]. 즉 Stoner 상수 $S(= N(E_F)I_{xc} : I_{xc} = \text{원자내 교환 상관 적분 (intra-atomic exchange correlation integral)})$ 는 E_F 에서의 높은 DOS로 인하여 1.0 보다 큰 1.3이 되고 따라서 강자성 불안정성 (ferromagnetic instability)을 갖는다.

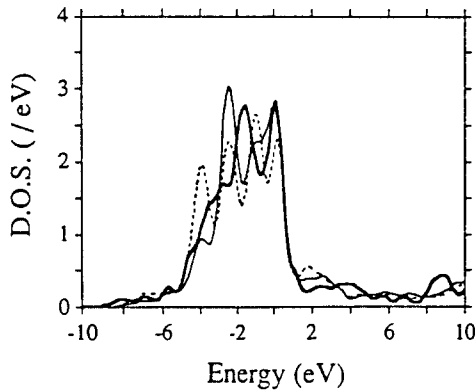


Fig. 4. Local density of states (LDOS) of 2 types of Co atoms in the paramagnetic LaCo₁₃, which are compared with DOS of the hcp bulk Co (thick solid line). The broken and the solid lines denote the LDOS of Co I and Co II, respectively.

그림 4는 2종류의 Co 원자 위치에서의 LDOS 를 보여 준다. Co II의 띠 폭이 Co I에 비하여 약간 좁고 E_F 에서의 LDOS도 Co II에서 높은 것을 볼 수 있다 (Co I의 $N(E_F) = 2.1/\text{eV}$; Co II의 $N(E_F) = 2.8/\text{eV}$). Co II의 띠 폭이 좁고 DOS가 높은 것은 최근접 원자들과의 거리가 Co I의 경우에 비해 약간 커서 3*d* 전자가 상대적으로 국재화 되어 있기 때문이다. 따라서 Co II에서의 자기 불안정성이 보다 커져 Co I에 비해 큰 자기 모멘트를 가질 것이 예상된다. 이를 hcp 고체 Co의 DOS와 비교하면

(그림 4 참조) E_F 에서 고체 Co의 DOS 크기는 LaCo₁₃의 Co II의 LDOS와 비슷한 반면 Co I 원자의 LDOS에 비해 상당히 큰 것을 알 수 있고 따라서 Co I 원자의 자기 모멘트는 고체 Co에 비해 상당히 감소된 값을 가질 것을 예측할 수 있다. 이 결과 역시 hcp 고체 Co에서 최근접 원자간 거리가 LaCo₁₃의 Co I 보다는 크고 Co II와는 근사한 사실과 부합한다.

Table II. Angular momentum projected charge occupancies, Q_l , of paramagnetic LaCo₁₃.

	Q_s	Q_p	Q_d	Q_f	Q_{tot}
La	0.51	0.69	1.60	0.38	3.18
Co I	0.66	0.85	7.53		9.04
Co II	0.67	0.74	7.57		8.98

표 II 는 각 원자위치에서 채워진 전자들의 갯수를 나타낸다. Co 원자당 3*d*-전자의 갯수는 7.5~7.6개로 hcp 고체 Co의 3*d*-전자의 갯수 ~7.6개와 비슷하며 Co II 원자에서 La, Co I 원자로 전하의 전이가 일어나는 것을 알 수 있다. La 원자의 *f*-띠는 E_F 위에 존재하여 전자가 채워지지 않는지만 혼성 상호작용 (hybridization interaction)의 영향으로 La 원자당 약 0.38개의 전자가 존재한다.

V. 강자성상에서의 전자구조

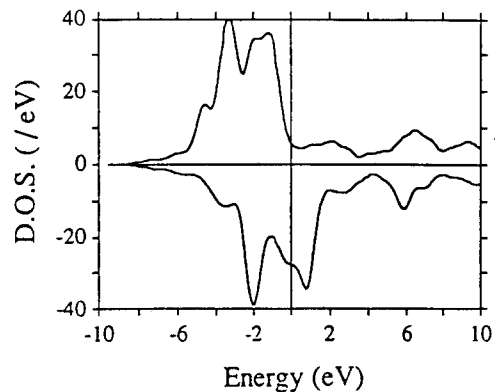


Fig. 5. Total density of states of ferromagnetic LaCo₁₃. Upper and lower curves correspond to spin up and spin down DOS, respectively.

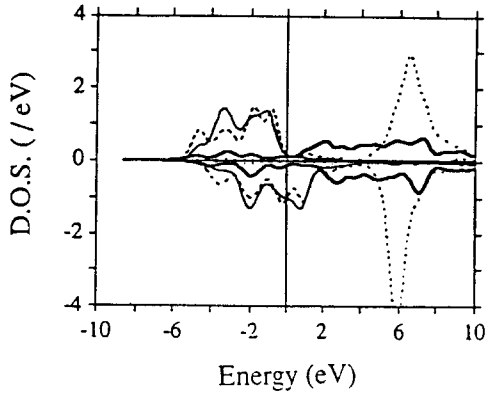


Fig. 6. Site and angular momentum projected local density of states (LDOS) of each atom in the ferromagnetic LaCo₁₃. Solid and thick solid lines correspond to the LDOS of Co II -3d and La-5d, and the dotted and thick broken lines correspond to the LDOS of La-4f and Co I -3d, respectively.

그림 5와 6은 LaCo₁₃ 강자성상 (ferromagnetic phase)에서의 스핀 분극된 (spin-polarized) DOS와 LDOS를 각각 보여 준다. 상자성 상에서의 높은 DOS는 교환상관효과에 의한 띠 분리 (band splitting)로 인하여 spin-up, spin-down DOS로 나뉘어져 E_F에서의 총 DOS가 약 50% 정도 줄어든 것을 볼 수 있다 ($N(E_F) = 33.50$ states/eV). 그림 6에서 보면 Co 원자들의 spin-up의 3d-띠는 페르미 준위 밑으로 이동되어 거의 채워진 반면 spin-down의 3d-띠는 반 정도 보다 약간 많게 채워진 것을 알 수 있다. 그리고 E_F 위 6 eV 부근에 위치한 La 원자 4f-띠의 띠 분리는 Co 원자들의 3d-띠의 경우와는 반대 방향으로 일어나 spin-down 띠의 에너지가 오히려 ~0.7 eV 정도 더 낮아진 현상이 보인다.

Ido 등[1]은 실험적 사실을 토대로 하여 LaCo₁₃의 Co 원자 3d-띠의 평균 LDOS를 도식적으로 제시하였다 (그림 7). 이를 이론적으로 계산된 LDOS (그림 8)와 비교하면 전체적으로 두개의 큰 봉우리 구조를 갖는 Ido 등의 DOS 모양은 Co II의 이론 DOS와 모양은 비슷하지만 페르미 준위의 위치등 많은 차이점이 있음을 알 수 있다. Ido 등의 경우 spin-up 띠에서 페르미 준위는 오른쪽 봉우리의 중앙에 위치한 것에 비하여 이론 DOS에서의 E_F는 봉우리의 오른쪽 가장자리에 위치하여 있고 또한 Ido 등은 spin-up 과 down 띠의 채워진 전자 갯수를 각각 4.80, 3.24로 가정하여 총 8.04의 3d 전자가 채워진 상태로 생각한 반면 이론 결과에서는 Co II의 경우 4.63, 2.91개의

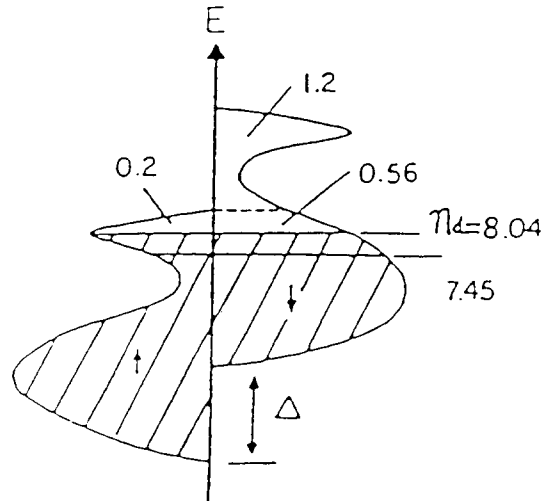


Fig. 7. Schematic DOS of Co 3d-band by Ido et al. [Ref. 1].

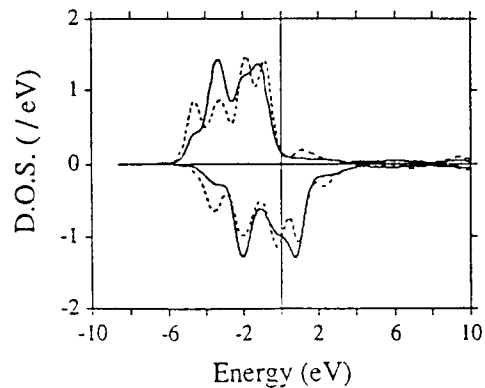


Fig. 8. Site and angular momentum projected local density of states (LDOS) of 2 types of Co atoms in the ferromagnetic LaCo₁₃. Solid and broken lines correspond to the LDOS of Co II -3d and Co I -3d, respectively.

spin-up 과 down 띠가 채워져 (표 II 참조) 총 7.54개의 3d 전자가 채워져 있는 상태이다. Ido 등의 도식적 DOS에서 표시된 띠분리의 크기, Δ, D, 를 이론 DOS에서 구해보면 에너지 위치에 따라 값이 달라지지만 대략 1~2 eV 정도의 크기인 것을 알 수 있다.

표 III은 강자성상 LaCo₁₃ 각 원자위치에서 채워진 전자들의 갯수를 나타낸다. 2 종류 Co 원자들의 스핀 자기 모멘트는 각각 1.34, 1.65 μ_B이며 La 원자의 스핀 자기 모멘트는 Co 원자들의 스핀 자기 모멘트와 반대 방향

Table III. Angular momentum projected charge occupancies, Q_i , of ferromagnetic LaCo₁₃. \uparrow and \downarrow denote spin-up and spin-down electrons, respectively.

		Q_s	Q_p	Q_d	Q_f	Q_{tot}
La	\uparrow	0.23	0.33	0.71	0.16	1.43
	\downarrow	0.27	0.39	0.94	0.19	1.79
Co I	\uparrow	0.32	0.40	4.49		5.21
	\downarrow	0.34	0.46	3.07		3.87
Co II	\uparrow	0.34	0.35	4.63		5.31
	\downarrow	0.34	0.41	2.91		3.66

으로 정렬된 $-0.36 \mu_B$ 로 주어진다. 따라서 primitive 단위 세포에서의 총 스핀 자기 모멘트는 $41.56 \mu_B$ 이고 Co 원자당 평균 자기 모멘트는 $1.60 \mu_B$ 이 된다. 상자성상 전자구조에서 예측하였듯이 Co I, Co II 원자들의 스핀 자기 모멘트는 hcp 고체 Co의 스핀 자기 모멘트(LMTO 계산치[10]: $1.64 \mu_B$)에 비해 Co II에서는 비슷한 반면 Co I의 경우는 크게 감소된 값을 갖는다. Co I에서의 이러한 자기 모멘트 감소는, 앞에서 언급하였듯이, 상대적으로 짧은 최근접 거리 등 주위 환경(local environment) 효과에 기인한 것이다. 이론적으로 구한 자기 모멘트 값은 보고된 실험치들 ($1.56 \mu_B$ [1], $1.58 \mu_B$ [3], $1.68 \mu_B$ [5])과 대체로 일치함을 보여준다(실험치 중 Weitzer 등[5]의 값, $1.68 \mu_B$ 은 다른 실험치들과 비교할 때 너무 크게 측정된 듯하다).

V. 결 론

상자성, 강자성상에서의 LaCo₁₃ 희토류-전이금속 화합물에 대한 전자구조연구를 토대로 하여 전기적, 자기적 물성을 고찰하였다. 상자성상에서 Stoner 상수는 $S=1.3$ 으로 주어져 강자성 불안정성을 예측할 수 있었고, 강자성상에서의 DOS는 상자성 DOS보다 50% 이상 줄어들어 큰 에너지 이득(energy gain)이 있음을 알 수 있었다. E_F 에서의 DOS 크기는 hcp 고체 Co와 비교하여 최근접거리가 짧은 Co I에서는 작고 Co II의 경우는 비슷한 값을 갖는다.

강자성상에서의 Co 원자들의 평균 자기모멘트는 약 $1.60 \mu_B$ 로 계산되었는데 이는 보고된 실험결과들과 잘 일치한다. 이중 12개의 Co II 원자들로 둘러싸이고 최근접

원자간의 거리가 짧은 Co I 원자의 자기모멘트는 hcp 고체 Co에 비하여 감소된 값, $1.34 \mu_B$ 의 크기를 갖고 Co II 원자의 자기모멘트는 hcp 고체 Co의 값과 근사한 값, $1.65 \mu_B$ 를 갖는다.

감사의 글

이 논문은 92년도 문교부 기초과학 연구소의 연구비 지원과 포항공대 첨단재료 물리학 연구센터, 산업과학기술 연구비 지원에 의한 결과임.

참 고 문 헌

- [1] H. Ido, J.G.Sohn, F.Pourarian, S.F. Cheng, and W.E. Wallace, J. Appl. Phys. **67**, 4978 (1990), and references therein.
- [2] K.H.J. Buschow and W.A.J.J. Velge, J. Less Common Metals **13**, 11 (1967); K.H.J. Buschow, Rep. Progr. Phys. **40**, 1179 (1977).
- [3] T. T. M. Palstra, J. A. Mydosh, G. J. Nieuwenhuys, A.M.van der Kraan, and K.H. J. Buschow, J. Magn. Mater. **36**, 290 (1983).
- [4] T.T.M. Palstra, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, and K.H.J. Buschow, Phys. Rev. **B31**, 4622(1985).
- [5] F. Weitzer, K. Hiebl, Yu. N. Grin, P. Rogl, and H. Noel, J. Appl. Phys. **68**, 3504(1990).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964); W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev., **140**, A1133 (1965).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. **B12**, 3060(1975); H.L. Skriver, "The LMTO Method", Springer Series in Solid State Sciences, Vol **41**, Springer-Verlag(1984).
- [8] C. Woodward, B.I. Min, R. Benedek, and J. Garner, Phys. Rev. **B39**, 4853(1989).
- [9] S. Doniach, "Green Functions for Solid State Physics," W.A. Benjamin, (1974).
- [10] B.I.Min, T. Oguchi, and A.J.Freeman, Phys. Rev. **B33**, 7852(1986); B.I. Min and Y. -R. Jang, J.Phys. : Condensed Matter **3**, 5131 (1991).

Electronic and Magnetic Properties of Rare-earth Transition Metal Compound : LaCo_{13}

B. I. Min

Department of Physics, Pohang Institute of Science and Technology,

Pohang, 790-600, Korea

J. G. Sohn

Magnetic Materials Lab. , Research Institute of Industrial Science and Technology,

Pohang, 790-600, Korea

(Received 12 January 1993)

Electronic and magnetic properties of the rare-earth transition metal compound, LaCo_{13} , are investigated by performing self-consistent local density functional LMTO (linearized muffin-tin orbital) band structure calculations for both paramagnetic and ferromagnetic phases of LaCo_{13} . The calculated magnetic moments for the two types of Co atoms, Co I and Co II, are 1.34 and $1.65 \mu_B$, respectively. The average magnetic moment of Co atoms in the ferromagnetic phase of LaCo_{13} is estimated to be $1.60 \mu_B$, which is in fairly good agreement with the experimental values, $1.56 \sim 1.68 \mu_B$.