

층상 구조를 가진 망간산화물의 전자구조 계산

박기택

국민대학교 물리학과, 서울 136-702

(1999년 3월 16일 받음, 1999년 5월 7일 최종수정본 받음)

층상 페로브스카이트형 구조를 가진 망간 산화물의 전자구조를 이해하기 위하여 단일 층상을 가진 LaSrMnO_4 의 전자구조를 제1원리의 국소 밀도 범함수 이론을 근거로 사용하는 Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 방법으로 구하였다. 또한 홀 농도 변환에 따른 자기구조의 변화의 이해를 위해 Mn^{4+} 의 Sr_2MnO_4 의 전자구조 계산을 행하여 전자구조를 비교하였다. 총에너지 계산 결과, LaSrMnO_4 는 면내의 반강자성 구조가 강자성 구조보다 더 낮은 에너지를 가지고 있었다. 또한, Mn-O 팔면체의 c축으로의 야안-텔러 왜곡(Jahn-Teller distortion)에 의해 에너지 갭이 나타나며, 이에 따른 $3z^2-r^2$ 궤도 정렬에 의해 2차원 면내의 반강자성 상태가 안정됨을 볼 수 있었다.

I. 서 론

페로브스카이트형 전이금속 산화물은 전이금속 물질에 따라 초전도성 물질, 강유전체 등 여러 종류의 성질을 가진 신소재를 만들어 왔다. 또한 희토류 금속의 치환에 의해 전자 수를 조절하고 전이금속과 산소의 거리의 변화를 인위적으로 조절하여 광범위하게 전자상태의 변화를 연구할 수 있었다. 그 중 망간 산화물($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$)은 거대자기 저항 효과가 발견되어 최근 자기 메모리와 스위칭 디바이스에 관련하여 활발한 연구가 이루어지고 있다[1]. 또한 홀 농도 x의 변화에 의해 자기구조의 변화와 결정구조의 변화를 동반하여 크게 관심을 모으고 있다[2].

최근 Tokura 그룹은 층상 구조를 가진 페로브스카이트형 망간 산화물에서도 거대자기저항 효과를 가지는 것을 발견하여 새로운 관심을 모으고 있다[3]. 이 물질은 고온 초전도 물질 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 와 같은 층상 구조를 가지며 층상의 수에 따라 2차원적 구조에서 3차원적 구조로의 변화를 보여준다.

특히 두 층상을 가진 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 물질에서 거대 자기저항 효과를 가지며 홀 농도 x의 변화에 의해 강자성에서 반강자성으로의 자기구조 변화를 보여주고 있다. 이와 같은 자기구조 변화는 층상간의 이중교환상호작용으로 보여지고 있어 물리적으로 자기적 기초 연구에 큰 관심이 모아지고 있으며, 또한, 층상 구조를 가지고 있기에 여러 다른 층상의 치환이나 삽입에 의한 효과를 기대할 수 있다.

그러나, 이러한 층상 페로브스카이트형의 망간 산화물에 대한 전자구조의 이해는 이론적으로 전혀 시도되고 있지 않고 있으며, 이전의 3차원 망간 산화물과의 비교 연

구도 이론적으로 이루어지고 있지 않다. 따라서 본 논문에서는 층상구조를 가진 망간 산화물의 기본적 전자구조를 연구하였다. 층상 페로브스카이트형 구조를 가진 망간 산화물의 전자구조를 이해하기 위하여 LaMnO_3 와 같이 Mn^{3+} 를 가지는 단일 층상을 가진 LaSrMnO_4 의 전자구조를 제1원리의 국소 밀도 범함수 이론[4]을 근거로 사용하는 Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 방법[5, 6]을 이용하여 계산하였다.

이 FLAPW 방법은 고체내의 퍼텐셜과 전하밀도를 아무런 근사 없이 수치적으로 구하기 때문에, 층상 구조를 가진 물질에서 전이금속이 포함된 경우에 가장 적합한 방법이라 할 수 있다. 또한 홀 농도 변환에 따른 자기구조의 변화의 이해를 위해 Mn^{4+} 의 Sr_2MnO_4 의 전자구조 계산을 행하여 자기적 구조를 연구하였으며, 총에너지 계산을 통하여 LaSrMnO_4 의 자기구조 안정성을 계산하고 LaMnO_3 와 비교하였다.

II. 결정구조와 연구방법

2.1 결정 구조

$\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ 는 체심 정방구조의 K_2NiF_4 형태의 결정 구조를 가지며(공간군 $I4/mmm$), 이것의 a와 c축의 길이는 각각 3.791, 12.43 Å인 층상 구조를 가지고 있다[7].

반강자성 일 때의 자기구조는 면내에서 반강자성 구조를 가지고 있어 $\sqrt{2}a$, $\sqrt{2}b$, c의 단위 셀을 가져, 상자성 일 때보다 2배의 단위셀을 포함하고 있다. Mn-O 원자가 이루고 있는 팔면체에서 ab면 내의 산소 원자를 $O_{1,c}$ 축 방향의 정점의 산소를 O_2 이라 하였다. K_2NiF_4 구조는

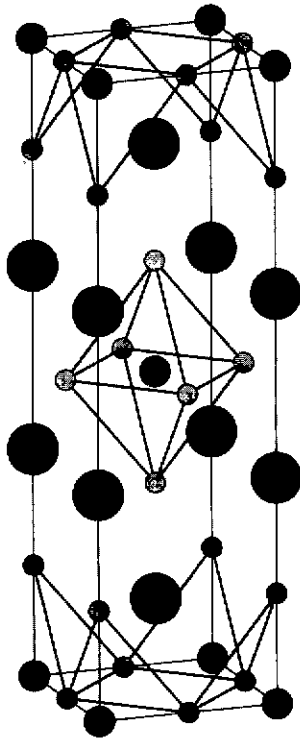


Fig. 1. The crystal structure of K_2NiF_4 , the black, grey and white spheres represent La or Sr, Mn and O atom, respectively.

Fig. 1에 표시하였다.

$LaSrMnO_4$ 는 $\beta-Sr_2MnO_4$ 와 같은 결정, 자기 구조를 가지고 있으며 a와 c축의 길이는 각각 3.794, 13.09 Å이다 [8]. 같은 Mn^{3+} 을 가지는 직방구조의 $LaMnO_3$ 는 A-type의 반강자성 구조를 가지며 Mn-O-Mn 각도가 160도를 이루는데 반해 단일 층상의 망간산화물은 180도의 Mn-O-Mn 형태를 이루고 있다. 그리고, $\beta-Sr_2MnO_4$ 과 비교할 때, 이온 크기가 비슷한 La원자를 치환하였어도 a축의 길이는 변화가 없는데 반해, c축이 크게 늘어 나는 것을 보이고 있다. 이에 따라 결정 내의 Mn-O 팔면체는 Mn의 이온 상태가 Mn^{4+} 에서 Mn^{3+} 로 변화되며, 모양도 c 방향으로 길어진 형태의 팔면체를 가지게 된다. Mn-O 팔면체에서 각각의 원자 사이의 거리를 Table I에 표시하였다. 이 표에서 Mn^{3+} 가 가진 망간 산화물은 야안-텔러 왜곡(Jahn-Teller distortion)에 의해 c축 방향이 길게 늘어난 팔면체를 가지고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 xy 면내에서 다른 Mn-O 거리(1.91, 2.06 Å)를 가지고 c축 방향으로 짧은 Mn-O 거리(1.96 Å)를 가지는 $LaMnO_3$ 와는 다른 형태의 야안-텔러 왜곡의 형태를 가지고 있다.

Table I. The crystal and magnetic structure of perovskite mangan oxides

	Sr_2MnO_4	$LaSrMnO_4$	$LaMnO_3$
phase	tetragonal AF(Mn^{4+})	tetragonal AF(Mn^{3+})	orthorhombic AF(Mn^{3+})
Mn-O ₁ (Å)	1.962	2.285	2.18
Mn-O ₂ (Å)	1.896	1.897	1.91, 1.96
c/a	3.299	3.458	

2.2 연구방법

전자구조를 계산하기 위해 범밀도 함수 이론을 기본으로 하는 FLAPW 방법을 이용하였다[5]. 이 계산에서 퍼텐셜이나 전하의 모양을 근사하지 않았으며, 교환 상관 퍼텐셜(exchange-correlation potential)은 Hedin-Lundqvist 형태를 사용하였다. FLAPW 계산에서 원자의 muffin-tin 반경은 각 원자의 이온반경. 갖고 있는 전자수, 원자의 종류등을 고려하여 각각 La,Sr: 3.0 a.u., 2.0 a.u. 및 O: 1.5 a.u.으로 잡았다.

이 때 못줄이는 브릴루앙 영역(Irreducible Brillouin Zone) 내의 k-point의 수는 40개로 모든 경우에서 일정하게 유지하고, 평면파 기저 함수의 수는 약 930개로 놓고 계산하였고, 구 내부의 전하와 퍼텐셜을 위한 구면 기저함수는 각운동량 8가지 전개하였다. $LaSrMnO_4$ 를 계산할 때 La원자와 Ba원자의 퍼텐셜을 가절정근사(virtual crystal approximation)을 사용하여 하였다. 이것은 실험적으로 두 원자의 배열은 규칙적인 배열을 가지고 있지 않으며, 이 원자들의 영향은 페르미 준위 근처에서 멀리 떨어져 최외각 전자가만이 영향을 주기 때문이다.

III. 결과 및 논의

Fig. 2은 $\beta-Sr_2MnO_4$ 의 전상태밀도(total density of states, TDOS)와 Mn, O₁, O₂ Muffin-tin 구 내부의 상태밀도(projected density of states, PDOS)를 표시하였다. Mn의 PDOS를 보면, 팔면체에서 Mn-O₁의 거리와 Mn-O₂ 원자 사이의 거리가 비슷하기 때문에 입방체의 페로브스카이트 같이 t_{2g} , e_g 두 띠구조로 나누어져 있다. 여기에서 t_{2g} 성분의 상태밀도는 e_g 성분의 상태밀도보다 국재되어 있는 것을 보여준다. 또한 면내의 산소(O₁)은 Mn 원자와 강하게 결합하고 있어 넓은 에너지 영역에서의 상태밀도가 퍼져 있는 반면에, 정점의 산소(O₂)는 국재되어 있으며, O₁ 보다 높은 에너지 영역에 존재하고 있다. Mn 원자의 최외각은 $4s^2 3d^5$ 로 이루어져 있어 Mn^{4+} 일 경우 3

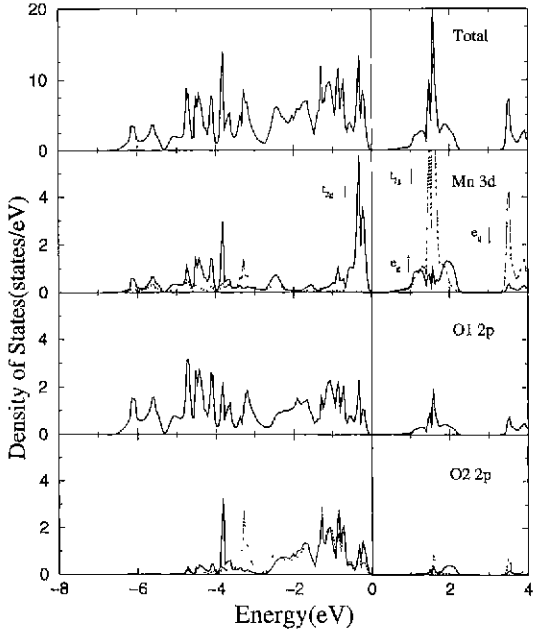


Fig. 2. Total density of states and muffin-tin projected density of states of Sr_2MnO_4 . Solid and dotted lines of 2nd and third figure represent projected density of states for up spin and down spin, respectively

개의 전자가 d 에너지 띠를 채우게 된다. 그래서 고체인 경우 상태밀도에서 보면 띠간격(band gap)은 위스핀(up spin) 상태의 t_{2g} 에너지 띠와 e_g 에너지 띠 사이에 나타나게 된다. Hund의 법칙에 따라 3개의 전자는 고스핀(high spin) 상태로 배열하여 Mn 원자는 $3\mu_B$ 의 자기모멘트를 가지게 되나, 고체 내에서 FLAPW 방법으로 계산된 값은 그보다 작은 $2.41\mu_B$ 를 얻을 수 있었다. 이 값은 실험치 ($2.42 \mu_B$)[7]와 완전하게 일치함을 보여 주었고, Pickett 등이 계산한 CaMnO_3 과 비교할 때 조금 작은 값을 보여 주고 있다.

Fig. 3은 $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ 의 에너지 띠 모양을 표시한다. 1.5 eV 영역의 평탄한 에너지 띠는 아래 스핀 상태의 t_{2g} 성분의 에너지 띠를 나타내고 있다. 0에서 2 eV 사이에 넓게 분포한 에너지 띠는 위스핀 e_g 성분의 반결합 상태의 에너지 띠를 나타낸다.

Fig. 4은 LaSrMnO_4 의 전상태밀도와 Mn, O₁, O₂ Muffin-tin 구 내부의 상태밀도를 표시하였다. La 원자를 Sr 원자 대신 치환한 LaSrMnO_4 는 Mn^{3+} 을 가지기 때문에 $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ 보다 1 전자 높은 Fermi 준위를 가진다. 그러나 La 원자 치환에 의하여 단순히 Fermi 준위가 이동하는 것이 아니라, Mn^{3+} 의 자기모멘트 증가에 의해 아래 스핀

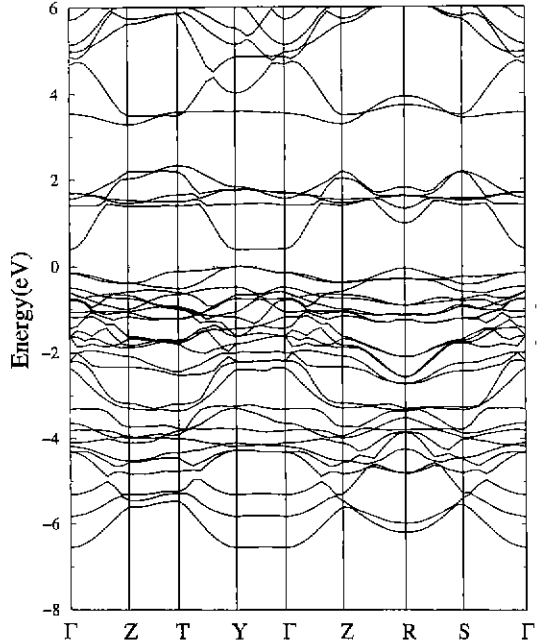


Fig. 3. Energy band structure of Sr_2MnO_4 . Γ , Z, T, Y, R, S represent (0 0 0), (0 0 1/2), (0 1 1/2), (0 1 0), (1/2 1/2 1/2), (1/2 1/2 0) k-points in Brillouin zone, respectively.

의 PDOS도 높은 에너지 상태로 이동하는 것을 그림 4에서 볼 수 있다. 고스핀 상태로 배열할 때 Mn^{3+} 원자는 $4\mu_B$ 의 자기모멘트를 가지게 되나, 고체 내에서 FLAPW 방법으로 계산된 값은 그보다 작은 $3.06 \mu_B$ 를 얻을 수 있었다. 그러나, 실험치에서는 $0.8 \mu_B$ [9] 밖에 되지 않았다. 같은 Mn^{3+} 를 가지는 LaMnO_3 에서는 $3.89 \mu_B$ 의 high spin 상태를 보이고 있어, Mn 원자의 전자가 저스핀 상태로 정렬하는 것은 의외의 것으로 정밀한 실험을 요하고 있다.

Mn-O 팔면체에서 Mn-O₂ 원자 사이의 거리 증가에 의해 e_g 궤도의 분리(x^2-y^2 , $3z^2-r^2$)가 일어나고, c축으로의 Mn $3z^2-r^2$ 와 O의 $2p_z$ 궤도와의 결합이 약해져 이 에너지 띠는 Mn x^2-y^2 와 O p_x , 궤도 결합에 의한 에너지 띠 밑에 존재하는 것을 볼 수 있다(Fig. 5). 따라서 Fig. 4의 Mn PDOS에서 Fermi 준위 바로 밑에 국재된 상태밀도를 볼 수 있으며 Jahn-Teller distortion에 의한 e_g 궤도의 분리가 일어난다. 이와 같은 궤도 분리에 의해 전자는 $3z^2-r^2$ 에너지 띠를 채워 $3z^2-r^2$ 궤도 정렬(orbital ordering)을 보여준다(Fig. 6). LaMnO_3 에서 야안-텔러 왜곡에 의해 면내에서 $3x^2-r^2$, $3y^2-r^2$ 궤도 정렬을 나타내는 것과는 다른 형태를 보여주고 있다.

실험에서 LaSrMnO_4 는 반강자성 부도체이나[10],

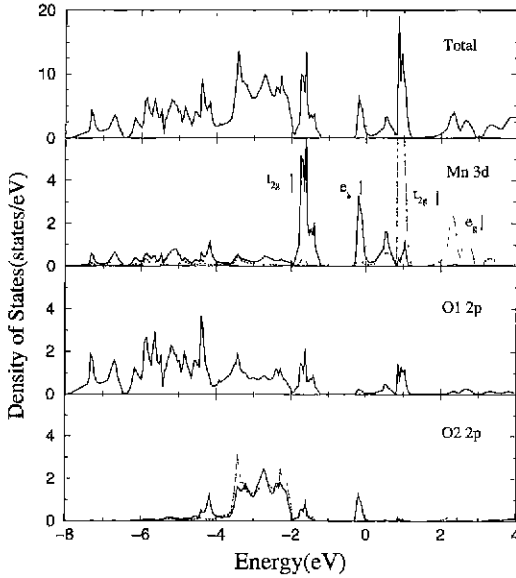


Fig. 4. Total density of states and muffin-tin projected density of states of LaSrMnO₄. Solid and dotted lines of 2nd and third figure represent projected density of states for up spin and down spin, respectively.

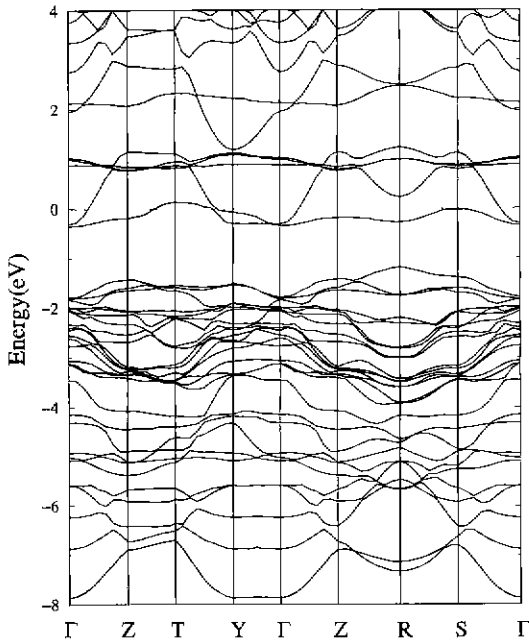


Fig. 5. Energy band structure of LaSrMnO₄. Γ , Z, T, Y, R, S represent (0 0 0), (0 0 1/2), (0 1 1/2), (0 1 0), (1/2 1/2 1/2), (1/2 1/2 0) k-points in Brillouin zone, respectively.

FLAPW 계산에서는 위 계도의 분리가 에너지 갭을 나타낼 만큼 불충분하여 Fermi 준위에서 작은 DOS를 가지는

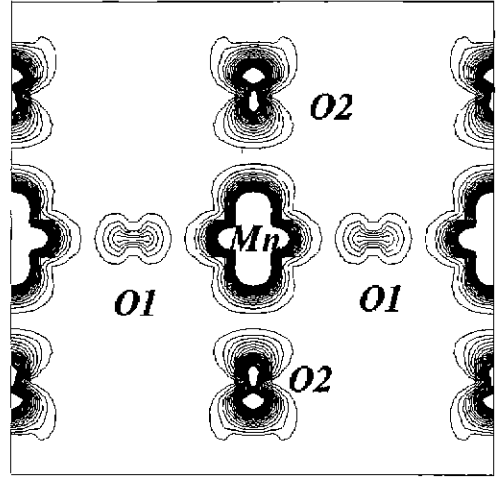


Fig. 6. The charge density plot of (110) plane for LaSrMnO₄ near Fermi level ($0 \geq E \geq -0.5$ eV).

금속 성질을 나타내고 있다. 이것은 계산에서 사용된 국소 스핀 밀도 근사(local spin density approximation)의 문제점이다. 반도체나, 상관효과가 큰 전이금속 산화물에서의 에너지 갭이 실험치보다 작거나, 나타나지 않는 문제점이다[11].

LaSrMnO₄에서 반강자성 상태의 안정성을 보기 위하여 FLAPW 방법으로 전에너지 계산을 행하였다. 강자성 상태일 때의 전 에너지와 반강자성 상태의 전 에너지를 실험치의 결정구조에서 구하였다. 그 결과 반강자성 상태의 전 에너지가 단위 셀당 25.8 meV 더 낮은 에너지를 가져 이 물질에서 반강자성 기저상태가 안정됨을 볼 수 있었다. 이 에너지를 분자장 근사를 이용하여 최근접원자 만을 고려 하면

$$H = - \sum_{j=1}^4 J(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \quad (1)$$

에서 $E(F) = -4JS^2$, $E(AF) = 4JS^2$ 을 얻을 수 있다. 여기에서 J 는 교환 상호작용 계수이고 $E(F)$ 와 $E(AF)$ 는 강자성 상태와 반강자성 상태의 에너지를 나타낸다. FLAPW방법에 얻은 에너지 차로 위 식에서 $J = -0.40$ meV로 계산되었다. Neel 온도(T_N)는

$$T_N = \frac{2S(S+1)}{3k_B} (-4J) \quad (2)$$

에서 150 K를 얻을 수 있었다. 이 T_N 는 실험치 180 K와 비슷하였다. 그러나 일반적으로 분자장 근사로 얻어진

Neel 온도가 크게 나타나기 때문에 실제의 에너지는 더 큰 차이가 있을 것으로 예측된다. 이와 같은 오차는 결정구조를 상온에서의 결정상수를 사용한 것과 에너지 갭이 나타나지 않는 국소 스핀 밀도 근사에 의한 오차로 여겨진다.

LaMnO₃는 A-type의 반강자성을 가져 면내에서는 강자성구조를 가지고 야안-텔러 왜곡에 의해 $3x^2-r^2$, $3y^2-r^2$ 의 궤도 정렬을 이루고 있다. 이와 같은 궤도정렬이 면내의 강자성 구조와 c축으로의 반강자성(A-type) 구조와 관련이 있는 것을 최근 모델 허밀토니안을 사용한 계산에서 보여 주고 있다[12, 13] 그러나 2차원 구조의 LaSrMnO₄는 면내에서 반강자성 형태의 자기구조를 가지고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 LaSrMnO₄에서는 c축으로의 정점의 산소의 Jahn-Teller distortion에 의해 $3z^2-r^2$ 궤도 정렬에 의해 면내의 반강자성 상태가 낮은 에너지를 가지게 되는 것으로 예측된다. 이런 2차원 자기구조에서, 궤도 정렬과 야안-텔러 왜곡이 자기구조에 미치는 영향은 앞으로 많은 연구를 필요로 하고 있다.

IV. 결 론

층상 페로브스카이트형 구조를 가진 망간 산화물의 전자구조를 이해하기 위하여 단일 층상을 가진 LaSrMnO₄의 전자구조를 제 1원리의 국소 밀도 범함수 이론을 근거로 사용하는 FLAPW 방법으로 구하였다. 또한 홀 농도 변화에 따른 자기구조의 변화의 이해를 위해 Mn⁴⁺의 Sr₂MnO₄의 전자구조 계산을 행하여 전자 구조를 비교하였다. 그 결과, SrMnO₃에서 band gap은 up spin 상태의 t_{2g} 에너지 띠와 e_g 에너지 띠 사이에 나타나고, LaSrMnO₄에서는 Jan-Teller distortion에 의한 $3z^2-r^2$, x^2-y^2 궤도 분리에 의해 나타났다.

층에너지 계산으로 LaSrMnO₄는 반강자성 구조가 강자성 구조보다 25.8 meV 더 낮은 에너지를 가지는 것을 알았다. 이것은 LaSrMnO₄에서 Mn-O 팔면체의 c축으로의 야안-텔러 왜곡에 의한 에너지 갭과 $3z^2-r^2$ 궤도 정렬에 따른 에너지 안정성으로 설명할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 1997년도 교육부 기초과학 육성 연구비의 지원(과제번호 BSRI-97-2430)과 일부 과학재단 특정기초 연구비 지원(과제번호 97-0702-0401-5)에 의한 결과입니다.

참 고 문 헌

- [1] R. M. Kusters *et al.*, Physica B **155**, 362(1989).
- [2] J. B. Torrance *et al.*, Phys. Rev. B **45**, 8209(1992).
- [3] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara. and Y. Tokura, Nature **380**, 141(1996).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [5] M. Weinert, E. Wimmer and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **26**, 4571(1981).
- [6] M. Weinert, J. Mat. Phys. **22**, 2433(1981).
- [7] J. Bouloux, J. Soubeyroux, G. Le Flem and P. Hagenguller. J. Solid State Chem. **38**, 34 (1981).
- [8] J. Bouloux, J. Soubeyroux, A. Daoudi and G. Le Flem. Mat. Res. Bull. **16**, 855(1981)
- [9] S. Kawano, N. Achiwa, N. Kamegashira and M. Aoki. Journal De Physique **C8**, 829(1988).
- [10] Y. Moritomo *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 3297 (1995).
- [11] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi and J. Kübler, Phys. Rev. Lett. **52**, 1830(1984).
- [12] A. J. Millis, Phys. Rev. B **55**, 6405(1997).
- [13] R. Maezono, S. Ishihara and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **58**, 11583(1998).

The Electronic Structure Calculation of Layered Mangan Oxides

Key-Taeck Park

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 16 March 1999, in final form 7 May 1999)

The electronic structures and properties of layered perovskite LaSrMnO₄ and Sr₂MnO₄ have been determined using the local-density full potential linearized augmented plane wave method. The total energy calculations show that the antiferromagnetic state has lower energy than the ferromagnetic state in LaSrMnO₄. The Jahn-Teller distortion of Mn-O octahedron produces the energy gap and the $3z^2-r^2$ orbital ordering, which stabilizes 2 dimensional antiferromagnetic state.