

페로브스카이트 구조를 가지는 $FeCo_3N$ 과 $NiCo_3N$ 의 전자구조와 자성

송기명 · B. Bialek · 이재일*

인하대학교 물리학과, 인천 남구 용현동 253, 402-751

(2008년 6월 3일 받음, 2008년 6월 17일 최종수정본 받음)

페로브스카이트 구조를 가지는 전이금속 질화물인 $FeCo_3N$ 과 $NiCo_3N$ 의 전자구조를 전전자 총퍼텐셜선형보강평면파(all electron FLAPW) 방법에 의해 계산하고, 그 결과를 Co_4N 의 전자구조와 비교함으로써 꼭지점에 위치한 Co 원자(CoI)를 Fe와 Ni 원자로 대체하였을 때의 영향을 탐구하였다. CoI원자를 각기 Fe와 Ni 원자로 대체한 경우에 면심위치의 CoII 원자의 자기모멘트는 1.458과 1.494 μ_B 으로 대체하지 않은 경우와 비교하여 커다란 차이가 없었다. $FeCo_3N$ 과 $NiCo_3N$ 에서 꼭지점에 위치한 Fe와 Ni 원자의 자기모멘트는 각기 3.086과 0.795 μ_B 로 거의 포화된 값을 가졌으며, 국소적 자성을 나타냈다.

주제어 : 전이금속 질화물, 제일원리 계산, 전자구조, 자성

I. 서 론

최근 들어 응용성이 기대되는 좋은 물리적 특성으로 인해 전이금속 질화물에 대한 관심이 점점 증대되고 있다. 이들 화합물은 강도가 클 뿐 아니라 비부식성과 내마모성으로 인해 기계공학 산업에서 많은 응용이 되어왔다. 예를 들어 바나듐 질화물은 강철과 같은 강도가 큰 금속을 만드는데 첨가되며, 절단이나 성형 가공 기구에서 강도를 높이기 위한 코팅물질로도 이용된다[1, 2]. 또한 철질화물과 같이 자성전이금속을 포함하는 질화물은 내마모성을 가지고 있을 뿐 아니라 큰 포화자기화와 낮은 보자력 등의 자기적 특성도 가지고 있어 고밀도 자기기록분야에 높은 응용성을 가지고 있다.

조성이 다양한 철질화물 중 Fe_4N 은 페로브스카이트 구조를 가지는데, 이 구조는 Fig. 1에서와 같이 전이금속 원자로 이루어진 면심입방(fcc) 격자에서 몸통 가운데에 N 원자 한 개가 더 들어있는 구조이다. 이러한 구조적 이유로 인해 꼭지점 위치에 있는 철 원자(FeI)와 면심위치에 놓여 있는 철 원자(FeII)의 기하학적 대칭성이 달라서 그 전자 및 자기적 성질도 차이가 있다. FeI 원자는 그 자성이 국소적 성격을 가지고 큰 자기모멘트를 가지며 면심 위치의 FeII는 유동적 자성 특성이 강하며 자기모멘트가 작다. FeI 및 FeII 원자의 자기모멘트 값은 계산방법에 따라 다소의 차이가 있는데, 한 총퍼텐셜선형보강평면파(Full-potential linearized augmented plane wave: FLAPW)계산에 의하면 각기 2.94와 2.14 μ_B 로 보고되었다[3].

Fe_4N 에서 꼭지점에 위치한 FeI 원자를 다른 원자로 치환한 경우에 전자구조와 자성을 연구한 여러 편의 논문이 있다. 이

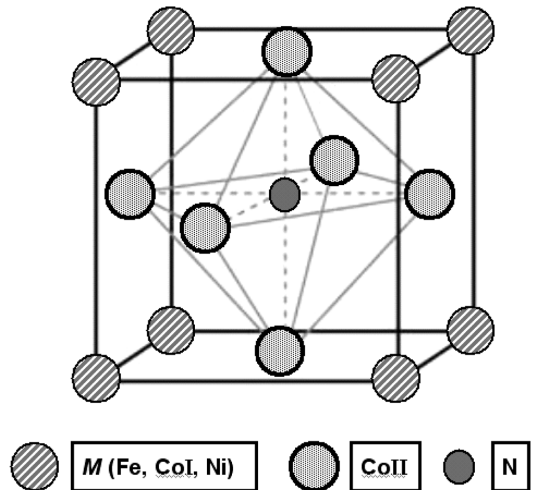


Fig. 1. Perovskite cubic structure of MCo_3N ($M = Fe, CoI, Ni$).

러한 연구는 주로 dos Santos와 Kuhnen 등에 의해 행해졌다. Fe_4N 에서 FeI 원자를 다른 원자로 치환한 경우의 화학식을 MFe_3N 이라하면, M에 해당하는 원자로는 자성원자인 Co, Cr[1], Mn[4], Ni[5]의 경우가 있으며, Ti[1]이나 V[6] 등의 3d 비자성전이금속, Pd[4, 5] 등 4d 전이금속, In[7]이나 Sn[8] 등의 IV족 원소 등이 있다.

이들 MFe_3N 의 전자구조나 자성은 치환된 원자에 따라 달라지는데, V이나 Ti 그리고 In으로 치환한 경우에는 자성을 갖지 않는다고 보고 되었다. Co, Ni, Pd, 그리고 Sn으로 치환한 경우에는 FeII 원자의 자기모멘트가 2.0 μ_B 보다 다소 크거나 비슷한 강자성적 성질을 가졌으나, Cr과 Mn으로 치환한 경우에는 치환한 원자의 자기모멘트와 FeII 원자의 자기모멘트가 서로 반대방향인 준강자성적 성질을 가졌다.

위와 같이 철질화물에 대해서는 비교적 많은 연구가 진행

*Tel: (032) 860-7654, E-mail: jilee@inha.ac.kr

되었으나, CoN, Co₂N, Co₃N 이나 Co₄N 등의 코발트 질화물은 오래 전 스퍼터링 방법으로 합성되었으나 일부 자기적 특성을 연구한 것 외에는[9], 별 다른 연구가 이루어지지 않은 상태이다. 최근에 Matar 등은 페로브스카이트 구조를 가지는 덩치 Co₄N에 대한 전자구조 계산을 하고 꼭지점에 위치한 CoI 원자는 국소적 자성을 가져 자기모멘트가 상당히 크고 면심에 위치한 CoII 원자는 유동적 자성을 가지고 그 자기모멘트가 작다고 논의하였다[10]. 본 연구에서는 Co₄N에서 꼭지점에 위치한 CoI 원자를 다른 3d 자성원소인 Fe 이나 Ni로 치환하였을 때의 자성을 전자구조 계산을 통해 탐구하고자 한다.

II. 계산방법

본 연구의 목적은 Co₄N에서 꼭지점에 위치한 CoI 원자를 Fe 이나 Ni 원자로 치환한 경우와 그렇지 않은 경우의 전자구조와 자성을 비교 검토하는 것이기 때문에, 치환하였을 때의 격자상수도 치환하지 않은 경우와 같다고 가정하고 계산을 수행하였다. 즉 FeCo₃N과 NiCo₃N의 격자상수를 Co₄N의 이론적 격자상수 값인 7.062 bohr로 택하였다. 전자구조를 계산하기 위하여 전전자(all-electron) FLAPW 방법[11]을 이용하여 Kohn-Sham 방정식을 풀었다[12]. 교환상관 퍼텐셜로는 PW91 형태의 일반기울기 근사(GGA)를 채택하였다[13].

Table I. The *l*-decomposed majority and minority spin electrons inside the MT spheres, and the magnetic moments (in units of μ_B) for the FeCo₃N, Co₄N, and NiCo₃N.

Compound	atom		s	p	d	total	mag. mom./f.u. (μ_B)
FeCo ₃ N	Fe	↑	0.149	0.130	4.479	4.765	7.435
		↓	0.141	0.131	1.399	1.679	
		charge	0.290	0.261	5.878	6.444	
		spin	0.008	-0.001	3.080	3.086	
	Co	↑	0.167	0.198	4.303	4.701	
		↓	0.164	0.205	2.845	3.242	
		charge	0.331	0.403	7.148	7.943	
		spin	0.003	-0.007	1.458	1.459	
	N	↑	0.358	0.713	0.004	1.075	
		↓	0.354	0.639	0.004	0.997	
		charge	0.712	1.352	0.008	2.072	
		spin	0.004	0.074	0.000	0.077	
CoCo ₃ N (Co ₄ N)	CoI	↑	0.152	0.128	4.505	4.792	6.345
		↓	0.158	0.140	2.509	2.814	
		charge	0.310	0.268	7.014	7.606	
		spin	-0.006	-0.012	1.994	1.978	
	CoII	↑	0.167	0.196	4.309	4.704	
		↓	0.161	0.202	2.817	3.210	
		charge	0.328	0.398	7.126	7.914	
		spin	0.006	-0.006	1.492	1.494	
	N	↑	0.358	0.704	0.004	1.066	
		↓	0.356	0.648	0.004	1.008	
		charge	0.714	1.352	0.008	2.074	
		spin	0.002	0.056	0.000	0.057	
NiCo ₃ N	Ni	↑	0.157	0.126	4.488	4.778	5.114
		↓	0.174	0.147	3.654	3.983	
		charge	0.331	0.273	8.142	8.760	
		spin	-0.017	-0.021	1.834	0.795	
	Co	↑	0.166	0.194	4.295	4.687	
		↓	0.158	0.197	2.821	3.207	
		charge	0.324	0.391	7.116	7.895	
		spin	0.008	-0.003	1.474	1.480	
	N	↑	0.358	0.697	0.004	1.059	
		↓	0.357	0.652	0.004	1.013	
		charge	0.715	1.349	0.008	2.072	
		spin	-0.001	0.045	0.000	0.046	

APW 방법에서 설정해야 하는 머핀틴(muffin-tin: MT) 구의 반지름으로는 Co 원자와 다른 자성금속원자에 대해서는 2.2 bohr, 그리고 N 원자에 대해서는 그 반값인 1.1 bohr를 택했다. 각각의 MT 구내의 퍼텐셜, 전하밀도, 그리고 파동함수를 기술하기 위해 각운동량 값이 $l=8$ 까지 가지는 격자 조화함수를 이용하여 전개하였다. 원자가전자는 스핀-궤도 상호작용을 고려하지 않는 준상대론적 취급을 하였고 핵심전자에 대해서는 디락 방정식을 바로 푸는 상대론적 취급을 하였다 [14]. 에너지 고유값은 정육면체 브릴루앙 영역의 $1/48$ 을 $9 \times 9 \times 9$ 로 분할하여 생성된 35개의 k-점 (브릴루앙 전 영역에 대해 1680 개의 k-점)에 대해 계산하였다. 자체충족계산과정에서 입력과 출력의 전하밀도와 스핀밀도의 제곱-평균-제곱근 값 차이가 각기 0.2×10^{-4} electrons/(a.u.)³ 보다 작을 때 수렴된 것으로 간주하여 최종결과를 얻은 것으로 하였다.

III. 결과 및 논의

Table I에 FeCo₃N과 NiCo₃N에서 각 머핀틴 구 내의 각운동량에 따른 다수(↑) 및 소수(↓) 스핀 전자 수와 이들 합한 전자(charge)수, 그리고 자기모멘트 값에 해당하는 그 차(spin)를 제시하였다. 비교를 위하여 Co₄N의 자료도 함께 수록하였다.

먼저 표에서 맨 오른쪽 행의 단위조성식 당 총 자기모멘트를 보면 FeCo₃N의 경우 7.435, Co₄N의 경우 6.345, NiCo₃N의 경우 5.114 μ_B 로 Fe 화합물의 경우가 가장 크고 Ni 화합물의 경우가 제일 작는데, 이는 당연히 꼭지점에 위치한 원자들의 자기모멘트 값에 의해 결정된 값이다. Fe 화합물에서 Fe의 자기모멘트는 3.086, Co 화합물에서 CoI의 자기모멘트는 1.978, Ni 화합물에서 Ni의 자기모멘트는 0.795 μ_B 로 거의 포화된 값을 가지면서, Fe 원자에서 Ni 원자로 됨에 따라 1.1에서 1.2 μ_B 정도 씩 작아지고 있다. 이러한 현상은 꼭지점에 놓여 있는 원자의 자성이 국소적 성격을 가짐을 반영하고 있다.

면심위치에 놓인 Co 원자의 자기모멘트는 FeCo₃N의 경우 1.459, Co₄N의 경우 1.494, NiCo₃N의 경우 1.480 μ_B 로 거의 비슷하나, Co₄N의 경우가 제일 크고 FeCo₃N의 경우가 제일 작았다. 이러한 차이는 각 물질에서 Co 원자의 다수스핀과 소수스핀 수의 미세한 차에 의해 결정됨을 알 수 있다. 각 화합물에서 CoII 원자의 총 전자 수는 Fe 화합물, Co 화합물, Ni 화합물의 순서에 따라 7.943, 7.914, 7.895로 조금씩 작아지고 있다. 이는 꼭지점에 놓여있는 원자가 Fe에서 Ni로 됨에 따라 전자친화도가 커지므로 CoII 원자에서 꼭지점에 있는 원자 쪽으로 전자의 이동이 약간씩 증가했기 때문이다. 또한 이는 꼭지점에 있는 자성원자가 면심위치에 있는 Co 원자와 금속결합을 하면서, 유동적 자성을 가짐을 반영하

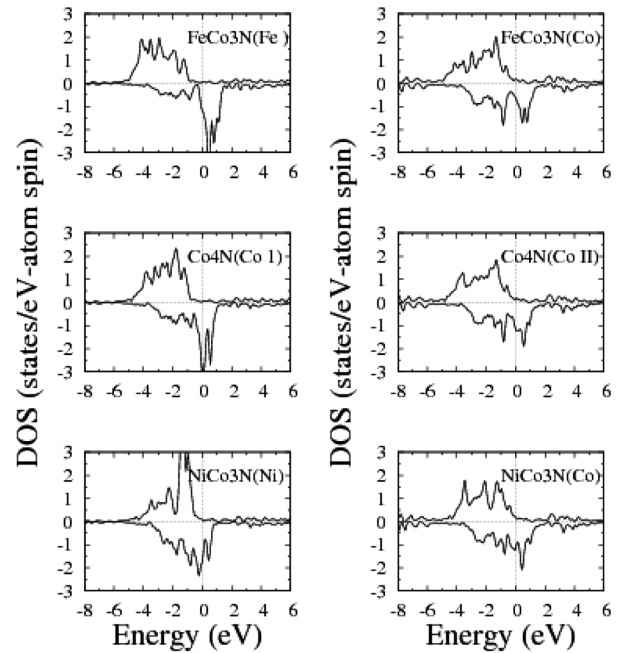


Fig. 2. Atom-resolved spin-polarized density of states (DOS) for FeCo₃N, Co₄N, and NiCo₃N. The Fermi levels are set to zero, and the values of minority spin DOSs are multiplied by -1.

고 있다.

위와 같은 결과는 Fig. 2에서 제시한 원자 별 상태밀도에 의해서도 확인할 수 있다. 왼쪽 패널의 전이금속원자들의 상태밀도를 보면 상당히 국소적 성격을 가짐을 알 수 있고 그 교환분리에너지는 Fe, Co, Ni 원자의 순서대로 약 3.5, 2.5, 1.0 eV 값을 가지고 있어 이들 원자가 가지는 자기모멘트 값과 거의 비례함을 알 수 있다. 또한 페르미 에너지에서 다수스핀 전자의 상태밀도가 거의 0이라는 것은 이들 화합물이 '강한' 강자성물질임을 보여주는 것이다. 그림에서 오른쪽 패널에 있는 면심위치 Co 원자에 대한 상태밀도는 세 물질 모두 비슷한 모양을 보여주고 있으며 그 교환분리 에너지는 약 1.5 eV이다. 이들의 상태밀도가 왼쪽의 상태밀도와 다소 차이가 나는 점은 다수스핀의 경우, 약 -8 eV와 -6 eV 사이와 -0.5 eV와 +4 eV에 작은 봉우리들이 있다는 것인데 이는 서로 가장 가까운 이웃들인 Co d 상태와 N 원자의 p 상태의 혼성으로부터 생긴 것으로 σ , π 결합 및 π , σ 반결합 상태에 의한 것이다.

IV. 결론 및 요약

페로브스카이트 구조를 가지는 Co₄N에서 꼭지점에 위치한 Co 원자를 Fe과 Ni 원자로 대치하였을 때의 전자구조를 FLAPW 방법에 의해 계산하고 대치하지 않은 경우와 그 자

성을 비교하였다. 대치한 경우에 먼심위치의 CoII 원자의 자기모멘트는 1.458과 1.494 μ_B 으로 대치하지 않은 경우와 비교하여 커다란 차이가 없었다. 이들 먼심위치 CoII 원자들의 상태밀도는 다수스핀과 소수스핀 사이의 교환분리에너지는 약 1.5 eV이며, 페르미 에너지를 기준으로 -8 eV에서 -6 eV 사이 그리고 -0.5 eV와 +4 eV 사이에 나타나는 작은 봉우리들은 CoII *d* 상태와 N *p* 상태사이의 혼성이 있음을 보여주고 있다. 반면, 꼭지점 위치에 대치하여 들어간 Fe과 Ni의 자기모멘트는 각기 3.086과 0.795 μ_B 로 포화된 값을 가지고 국소적 자성을 나타내고 있었다. 이들 Fe 원자와 Ni 원자의 상태밀도를 보면 그 스핀 분리에너지는 약 3.5 eV와 1.5 eV로 그 자기모멘트 값에 비례하였다. Ni 화합물에서 CoII 원자의 전자수가 Fe 화합물의 전자수 보다 다소 작았는데, 이는 Ni 원자가 Fe 원자에 비해 전자친화도가 크기 때문이다.

참고문헌

- [1] A. V. dos Santos and C. A. Kuhnen, *J. Alloys Comp.*, **321**, 60 (2001).
- [2] A. V. dos Santos, J. C. Krause, and C. A. Kuhnen, *Physica B*, **382**, 290 (2006).
- [3] P. Mohn and S. F. Matar, *J. Magn. Magn. Mater.*, **191**, 234 (1999).
- [4] C. A. Kuhnen and A. V. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater.*, **130**, 353 (1994).
- [5] P. Mohn, K. Schwarz, S. Matar, and G. Demazeau, *Phys. Rev. B*, **45**, 4000 (1992).
- [6] A. V. dos Santos, J. C. Krause, and C. A. Kuhnen, *Physica B*, **382**, 290 (2006).
- [7] C. A. Kuhnen, R. S. de Figueiredo, and A. V. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater.*, **219**, 58 (2000).
- [8] C. A. Kuhnen and A. V. dos Santos, *Solid State Comm.*, **85**, 273 (1993).
- [9] K. Oda, T. Yoshio, and K. Oda, *J. Mater. Sci.*, **22**, 2729 (1987).
- [10] S. F. Matar, A. Houari, and M. A. Belkhir, *Phys. Rev. B*, **75**, 245109 (2007).
- [11] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **24**, 864 (1981), and references therein; M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **26**, 4571 (1982).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [14] D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C*, **10**, 3107 (1997).

A First-principles Study on the Electronic Structures and Magnetism of Antiperovskite FeCo_3N and NiCo_3N

Ki Myung Song, B. Bialek, and Jae Il Lee*

Department of Physics, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received 3 June 2008, in final form 17 June 2008)

We calculated the electronic structures of substituted cobalt nitrides, that is FeCo_3N and NiCo_3Ni , by using the all electron full-potential linearized augmented plane-wave (FLAPW) energy band method, and investigated the influence on the magnetic properties of Co_4N due to the substitution of Co atom located at corner sites by iron and nickel atoms. We found that the magnetic moments of CoII atoms located at the face-center positions in these compounds are almost same to that of Co_4N . The magnetic moments of Fe and Ni atoms in FeCo_3N and NiCo_3Ni are 3.086 and 0.795 μ_B , and they have the localized nature of magnetism.

Keywords : cobalt nitride, first-principles calculation, electronic structure, magnetism