

B2 구조 FeX(X = Al, Si, Ni, Ga, Ge, Sn) 합금의 자기변형에 대한 제일원리계산

이선철 · Dorj Odkhuu · 권오룡 · 홍순철*

울산대학교 물리학과, 울산시 남구 대학로 93, 680-749

(2013년 7월 18일 받음, 2013년 8월 22일 최종수정본 받음, 2013년 8월 22일 게재확정)

본 연구에서는 대표적인 강자성 금속인 Fe에 비자성 원소가 치환된 비교적 단순한 B2 구조의 FeX(X = Al, Si, Ni, Ga, Ge, Sn) 합금의 자기변형계수를 제일원리계산으로 수행하여 Fe 기반 합금이 희토류 원소 기반 자기변형 물질인 Terfenol을 대체할 수 있는 가능성을 탐색하였다. 계산방법으로 자성 연구에 가장 적합한 것으로 알려져 있는 총퍼텐셜 선형보강 평면파(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave; FLAPW) 방법을 사용하였으며 일반화 물매근사(generalized gradient approximation: GGA)을 도입하여 전자 상호간의 교환-상관 퍼텐셜을 기술하였다. B2 구조의 FeX(X = Al, Si, Ni, Ga, Ge, Sn)의 합금들 중에 FeSi와 FeGe은 비자성 상태가, 그 외 나머지 합금은 강자성 상태가 안정된 것으로 계산되었다. FeAl, FeNi, FeGa, FeSn의 자기변형계수는 각각 -5, +6, -84, -522ppm으로 계산되어 FeSn은 큰 자기변형을 가질 수도 있음을 예측하였다.

주제어 : 자기변형, 제일원리계산, 철 합금, 자성

I. 서 론

자성체에 자기장을 가하면 거의 모든 경우에 길이의 변화를 동반하는데 이러한 현상을 자기변형(magnetostriction)이라고 부른다. 1842년 제임스 줄(James Joule)에 의해 강자성체인 니켈(Ni)에서 처음으로 발견된 이후[1] 코발트, 철 등의 합금에서도 자기변형 효과가 나타난다는 것을 발견하였으며 현재 여러 부분에서 응용되고 있는데 진동 발생기, 기계 진동 제어, 선형 모터, 초음파 발생기, 초음파 가공, 액추에이터, 센서 등에서 응용되고 있다.

희토류 금속인 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 사마륨(Sm) 등에 철(Fe)을 혼합하여 제조된 합금에서 높은 자기변형효과가 관찰되면서 희토류 기반 합금이 주목을 받게 되었는데 예로 TbFe₂와 SmFe₂은 각각 ~2600ppm[2]과 ~2000ppm[3]의 아주 높은 자기변형계수를 가지는 것으로 보고되었다. 기계적인 특성이 개선된 Terfenol-D(Ter = Terbium, fe = iron, nol = Naval Ordnance Laboratory, D = Dysprosium)이 지금은 널리 사용되고 있고 대표적으로 Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.95}은 1500ppm의 자기변형계수를 보여 주고 있다. 하지만 희토류 금속은 가격이 매우 비싸고, 포화자화를 얻기 위해 높은 자기장을 요구되며 깨짐성이 큰 것이 단점이다. 더욱이 희귀성으로 인하여 언제라도 품귀 현상을 겪을 수 있다. 그러므로 지구상에 풍부한 원소인 철, 코발트, 니켈로 대체하는 방안을 모색하는

것이 절실하다. FeGa 합금에서 그 가능성이 확인되고 있는데, Ga 농도가 17% 정도일 때 Terfenol-D의 1/4보다 약간 큰 400ppm의 자기변형계수를 가지는 것으로 보고되고 있다 [4]. FeGa 합금이 큰 자기변형을 갖는 원인을 제일원리계산으로 규명한 바 있다[5, 6].

이러한 물질의 자기적 성질은 결정 구조에 매우 민감한데 예를 들어, 덩치 MnPt₃는 강자성이 안정함에도 불구하고 표면에서는 반강자성이 안정하고[7], MnAu₃의 경우는 반대로 덩치는 반강자성이지만 표면에서는 강자성이 더 안정한 것으로 보고되고 있다[8]. 또한 최근 FeGa 합금에 대한 이론 연구에서 L1₀ 나 D0₃ 구조에서 음의 자기변형 값을 가지나 B2 구조에서는 높은 양의 자기변형계수를 가지는 것으로 보고되는 등[9], 자기변형계수도 결정구조에 민감한 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 자성 연구에 가장 적합한 방법으로 알려져 있는 총퍼텐셜 선형보강 평면파(full-potential linearized augmented plane wave; FLAPW) 방법을 사용하여 비교적 간단한 B2 구조의 여러 FeX(X = Al, Si, Ni, Ga, Ge, Sn) 합금의 자기변형계수를 계산함으로써 Fe 합금으로 자기변형계수를 높일 수 있는 가능성을 탐색하고자 하였다.

II. 계산방법

FLAPW 방법[10]을 사용해서 Kohn-Sham 방정식[11]을 자체-충족적으로 풀었다. FLAPW 방법에서는 Poisson 방정식의 해를 구하는 데 있어 퍼텐셜이나 전하밀도에 대해 아무런 형

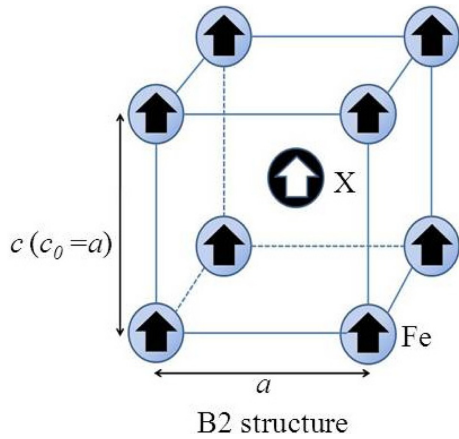


Fig. 1. (Color online) Schematic diagram of B2 structure.

태 어림을 취하지 않는다. Fig. 1은 B2 구조의 FeX(X = Al, Si, Ni, Ga, Ge, Sn)을 보여 주고 있다. B2 구조는 소위 CsCl 구조로서 정육면체 구조이며 정육면체의 모서리에 Fe가, 정육면체의 체심에 X가 위치하여 있는 구조이다. FeX의 격자상수를 0.02 Å 간격으로 변화시키면서 총에너지를 계산하여 격자상수를 우선 구하였다. 교환-상관 퍼텐셜로 Perdew-Burke-Ernzerhof 공식[12]을 사용하였다. 머핀틴(Muffin-Tin) 구 내부의 파동함수, 전하밀도, 퍼텐셜을 $l_{max} = 8$ 까지의 살창 조화 함수(lattice harmonics)로 전개하였고, 머핀틴 반지름(MT-radius)은 Fe, Al, Ga, Ge, Ni의 경우에는 2.20 a.u.으로 두었으며 Sn과 Si는 각각 2.4, 2.0 a.u.를 사용하였다. 제일 브릴루앙 영역(Brillouin Zones)을 적분하기 위해 총

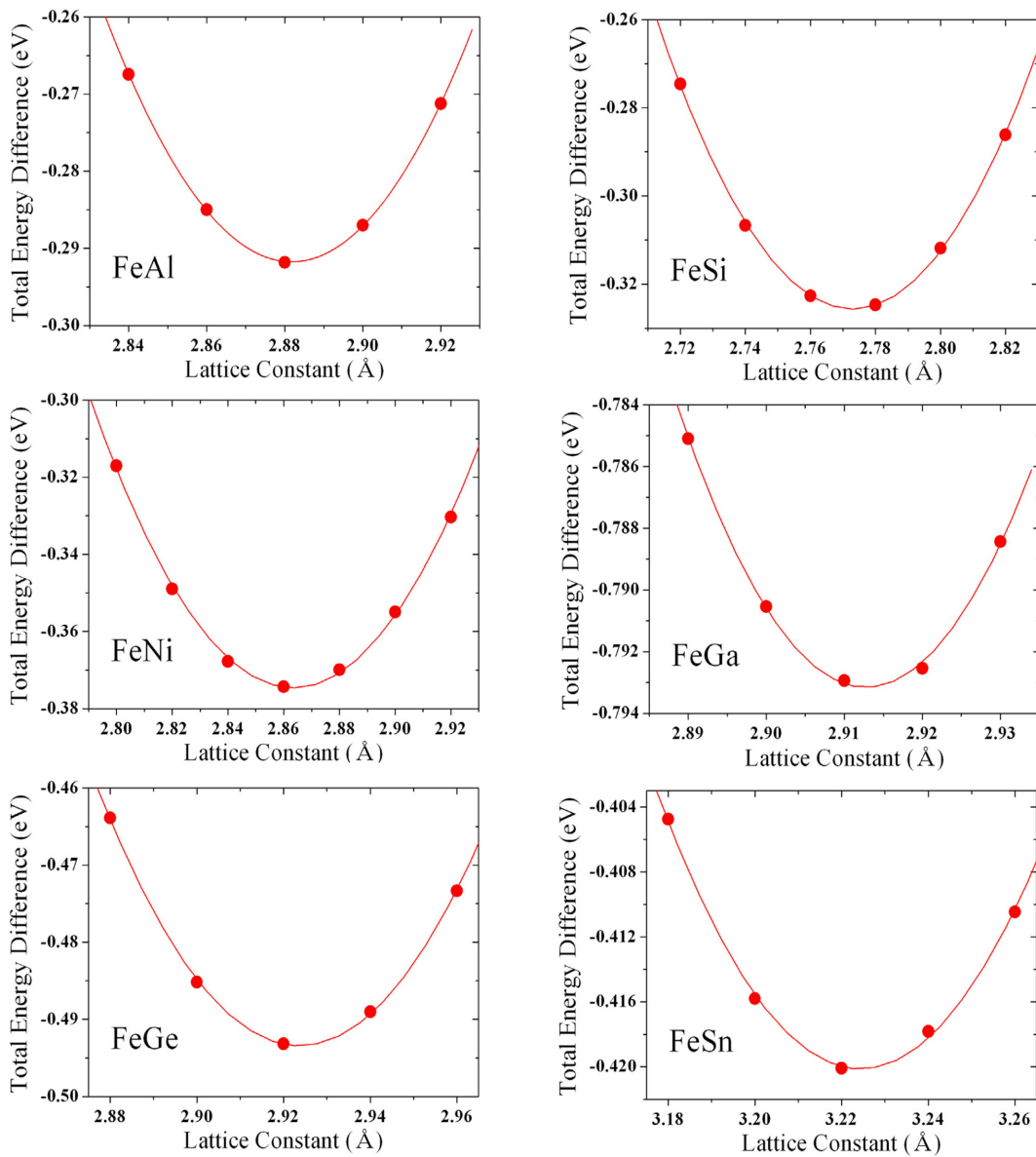


Fig. 2. (Color online) Total energy of FeX (X = Al, Si, Ni, Ga, Ge, Sn) as a function of lattice constant.

4200의 k-point를 사용하였고, 기저함수는 원자 당 약 100개를 사용하였다. 자체충족과정은 전하밀도와 스핀밀도의 입력과 출력 간의 차이의 평균제공근이 1×10^{-4} electron/(a.u.)³보다 작을 때까지 되풀이 하였다.

III. 결과 및 논의

먼저 B2 구조의 FeX(X = Al, Si, Ni, Ga, Ge, Sn) 합금의 격자상수를 결정하기 위해 격자상수를 0.02 Å의 간격으로 변화시키면서 스핀분극 계산을 수행하였다. Fig. 2는 격자상수의 함수로 계산된 총에너지를 보여 주고 있는데 그림에서 원은 계산 결과를, 실선은 계산결과를 fitting한 포물선을 표시하고 있다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 계산결과가 포물선으로 잘 표현됨을 알 수 있고 이는 본 계산이 신뢰할 만한 수준으로 수행되었음을 암시하고 있다. Table I는 격자상수, 탄성계수, 자기모멘트에 대한 계산결과를 원자번호가 커지는 순서대로 정리한 것이다. 스핀분극 계산에서 비자성 상태가 안정한 것으로 밝혀진 FeSi과 FeGe 합금은 자기변형과 무관하므로 격자상수 외에 다른 물성은 계산하지 않았다. Fig. 2와 Table I에서 볼 수 있듯이 B2 구조의 FeX(X = Al, Si, Ni, Ga, Ge, Sn)의 격자상수는 각각 2.882, 2.772, 2.863, 2.913, 2.924, 3.220 Å로 FeSi 합금만 제외하고 Fe의 격자상수(2.867 Å)보다 비슷하거나 큰 것으로 계산되었다.

FeAl, FeNi, FeGa, FeSn 합금은 Table I에 나타낸 바와 같이 강자성 상태가 비자성상태에 비해 각각 36, 28, 44, 55 meV의 크지 않은 에너지차로 안정된 것으로 계산되었다. Sn의 원자크도 4임에도 불구하고 FeSn 합금이 강자성인 것은 Sn의 큰 원자 반지름에 의해 FeSn 합금의 격자상수(3.220 Å)가 커진 데 원인이 있는 것으로 판단된다. X의 원자크가 4인 경우에 비자성이 안정되는 경향은 추후 논의가 필요한 것으로 판단된다.

FeAl, FeNi, FeGa, FeSn 합금의 머핀턴 반지름(MT-radius) 내의 Fe와 X의 자기모멘트는 Table I에서 보여주는 데 Fe는 각각 0.74, 2.72, 0.78, 1.83 μ_B 을 가지고 X는 각각

-0.03, -0.70, -0.04, -0.07 μ_B 로 X의 자화방향은 Fe의 자화방향과 반대 방향임을 알 수 있었다. 대체적으로 자성 원소 Ni를 제외한 비자성 원소 X는 Fe의 자기모멘트를 상당히 감소시켰으며 자성 원소 Ni는 Fe 자기모멘트를 약간 증가시키는 것을 알 수 있었다.

자기변형계수를 결정하기 위해서는 정방변형에 따른 총에너지와 자기이방성(MCA)에너지를 계산하여야 하는데 Fig. 3은 정방변형의 함수로 계산된 총에너지와 MCA 에너지를 보여 주고 있다. 여기서 MCA 에너지는 자기모멘트의 방향이 x 축에 나란한 경우와 z 축에 나란한 경우의 총에너지차로 정의된다. 그림에서 채워진 원은 총에너지를, 속이 빈 원은 MCA 에너지에 대한 계산결과를, 선들은 각각의 계산결과를 fitting한 포물선을 표시하고 있다. FeNi를 제외한 합금들은 $c/c_0=1$ 에서 안정함을 보였으며 FeNi의 경우 $c/c_0=1.204$ 에서 총에너지가 최소가 되는 것으로 보아 fcc를 선호하는 Ni의 영향으로 $L1_0$ 가 안정되는 것으로 볼 수 있다. Ni 함량이 적은 Ni_xFe_{1-x} ($x=0.037$ 과 0.0625) 합금에 대한 제일원리계산 [13]에서 자성이 합금의 구조를 결정하는 중요한 역할을 함을 보여 주었고 그 합금의 안정된 구조가 bcc인 것으로 보고된 바 있어 Ni 함량이 많은 B2 FeNi 합금과는 다른 경향을 보임을 알 수 있었다.

자기변형계수는 정방변형(c/c_0)의 함수로 계산된 MCA 에너지 곡선의 일차 미분(E'_{MCA})과 총에너지 곡선의 이차 미분(E''_{TOT})으로부터 다음 식을 사용하여 구할 수 있다[14].

$$\lambda_{001} = \frac{21 E'_{MCA}}{3 l_0 E''_{TOT}} \quad (1)$$

여기서 l_0 는 자기장을 인가하기 전의 시료의 본래 길이이다. 계산된 자기변형계수를 Table I에 나타내었다. B2 FeAl과 FeNi 합금의 자기변형계수는 각각 -5.0, +6.0ppm으로 bcc Fe의 +20ppm보다 작은 것으로 나타났다. Gafenol과 관련이 있는 B2 FeGa는 -84ppm으로 절대치로 bcc Fe보다는 약 4배 정도 높게 나왔다. FeSn 합금의 자기변형계수는 -522ppm으로 대표적인 전이금속 기반 자기변형물질인 Gafenol의 +400ppm

Table I. Calculated lattice constants a , energy differences between NM and FM states DENM-FM, bulk moduli B , tetragonal shear constants C' , moduli of elasticity C_{11} and C_{12} , magnetic moments m , and magnetostriction coefficients λ_{001} .

	a (Å)	ΔE_{NM-FM} (meV)	B (GPa)	C' (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	m (μ_B)		λ_{001} (ppm)
							Fe	X	
FeAl	2.882	36	174	58	251	135	0.74	-0.03	-5
FeNi	2.863	28	175	74	274	126	2.72	-0.70	+6
FeSi	2.772	0	-	-	-	-	-	-	-
FeGa	2.913	44	192	39	244	167	0.78	-0.04	-84
FeGe	2.924	0	-	-	-	-	-	-	-
FeSn	3.223	55	86	8.8	98	80	1.83	-0.07	-522

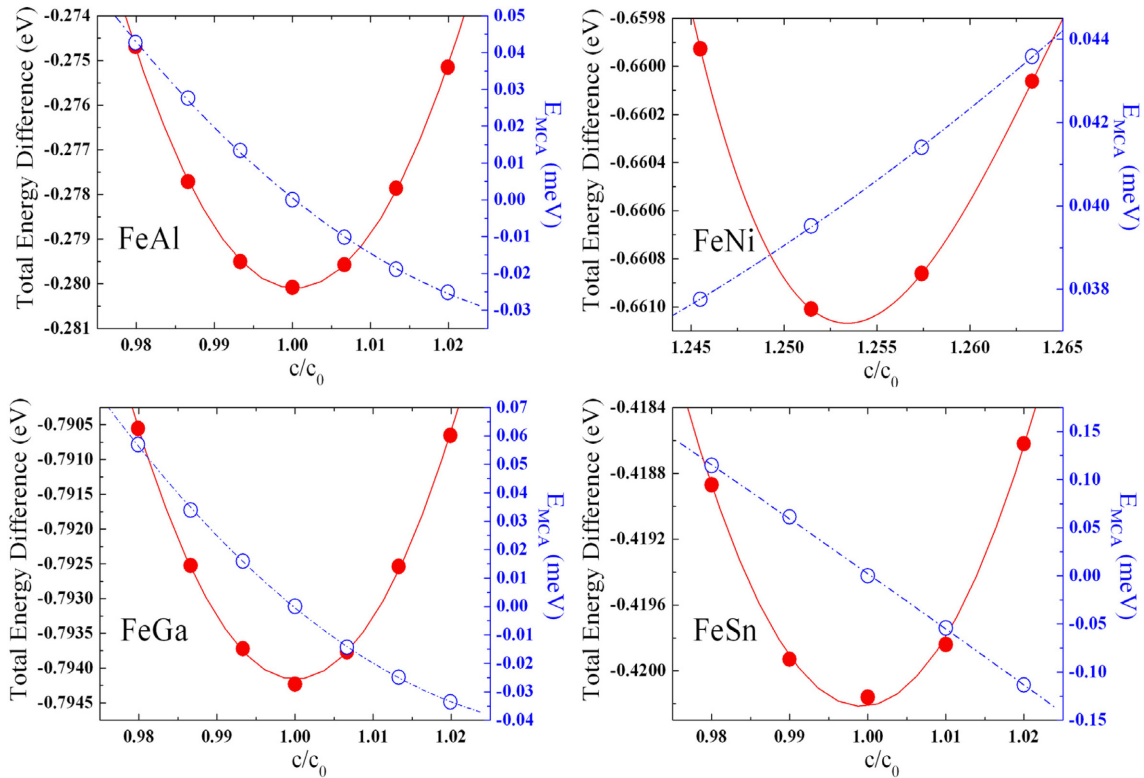


Fig. 3. (Color online) Total energy (solid line) and MCA energy (dashed line) of FeX (X = Al, Ni, Ga, Sn) calculated as a function of tetragonal distortion, c/c_0 .

보다 절대치로는 약 1.3배 높은 것으로 나왔다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 FeSn 합금은 다른 합금에 비해 정방변형에 따른 MCA 에너지 변화가 3~5배 정도 크고 이는 Sn의 스핀-궤도 상호작용이 다른 원소에 비해 크기 때문일 것으로 원인이 있는 것으로 판단된다[15, 16]. 하지만 자기변형계수가 다른 합금에 비해 월등히 큰 다른 이유는 Table I의 정방변형 탄성계수(C) 계산치가 보여 주듯이 다른 합금 보다 B2 FeSn 합금의 정방변형 탄성계수가 4~9배 낮아서 식(1)의 작은 분모가 FeSn 합금의 큰 자기변형계수로 이어진다고 할 수 있겠다. 즉, 자성보다도 탄성이 FeSn 합금이 아주 큰 자기변형계수를 갖게 하는 데 더 중요한 역할을 함을 알 수 있었다.

IV. 결론 및 요약

본 연구는 자성연구에 가장 적합하다고 알려진 FLAPW (Full-potential linearized augmented plane wave) 방법을 사용하여 B2 구조의 FeX(X = Al, Si, Ni, Ga, Ge, Sn)의 자기변형계수를 계산하였다. 교환-상관 퍼텐셜에는 일반화 물매 근사(General gradient approximation; GGA)를 사용하였다. B2 FeX(X = Al, Si, Ni, Ga, Ge, Sn)의 안정화 격자상수는 2.882, 2.772, 2.913, 2.924, 2.862, 3.22 Å로 각각 나

왔으며 FeSi와 FeGe의 경우에는 비자성 상태가, 그 외 FeAl, FeNi, FeGa, FeSn의 경우에는 강자성 상태가 안정하다는 것으로 계산되었다. 머핀턴 반지름(MT-radius) 내에서 철의 자기모멘트는 FeAl, FeNi, FeGa, FeSn에서 각각 0.74, 2.72, 0.78, 1.83 μ_B 이고 X가 자성원소인 FeNi을 제외하고 Fe의 자기모멘트를 상당히 감소시켰다. B2 FeSn 합금의 자기변형계수는 상당히 큰 -522ppm으로 계산되었는데 이는 절대치로 Gafenol의 +400ppm보다 컸다. 이는 FeSn 합금의 정방변형탄성계수가 매우 작아 데 그 원인이 있음을 알았다.

감사의 글

본 연구는 2012년 울산대학교 연구비를 지원 받아 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] J. P. Joule, Ann. Electr., Magn., Chem. **8**, 219 (1842).
- [2] T. Miyazaki, T. Saito, and Y. Fujino, J. Magn. Magn. Mater. **171**, 320 (1997).
- [3] H. Samata, N. Fujiwara, Y. Nagata, T. Uchida, and M. D. Lan, J. Magn. Magn. Mater. **195**, 376 (1999).

- [4] A. E. Clark, K. B. Hathaway, M. Wun-Fogle, J. B. Restorff, T. A. Lograsso, V. M. Keppens, G. Petculescu, and R. A. Taylor, *J. Appl. Phys.* **93**, 8621(2003).
- [5] H. Wang, Z. D. Zhang, R. Wu, and L. Z. Sun, *Acta Mater.* **61**, 2919 (2013).
- [6] Y. Zhang, H. Wang, and R. Wu, *Phys. Rev. B* **86**, 224410 (2012).
- [7] W. Kim, S. C. Hong, J. Seo, S. J. Oh, H. G. Min, and J. S. Kim, *Phys. Rev. B* **70**, 174453 (2004).
- [8] W. Kim, S. J. Oh, J. Seo, H. G. Min, S. C. Hong, and J. S. Kim, *Phys. Rev. B* **65**, 205407 (2002).
- [9] R. Wu, *J. Appl. Phys.* **91**, 7358 (2002).
- [10] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **26**, 4571 (1982).
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 386 (1996).
- [13] G. Rahman, I. G. Kim, and H. K. D. H. Bhadeshia, *J. Appl. Phys.* **111**, 063503 (2012).
- [14] S. C. Hong, W. S. Yun, and R. Wu, *Phys. Rev. B* **79**, 054419 (2009).
- [15] D. Odkhuu and S. C. Hong, *J. Appl. Phys.* **107**, 09A945 (2010).
- [16] D. Odkhuu, W. S. Yun, S. H. Rhim, and S. C. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 152502 (2011).

Magnetostriction of B2-structured FeX (X = Al, Si, Ni, Ga, Ge, and Sn) Alloys: A First-principles Study

Sunchul Lee, Dorj Odkhuu, Oryong Kwon, and Soon Cheol Hong*

Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received 18 July 2013, Received in final form 22 August 2013, Accepted 22 August 2013)

In this study we investigated magnetism and magnetostriction of B2-structured FeX (X = Al, Si, Ni, Ga, Ge, and Sn) using a first-principles method, in order to survey the possibility of developing a transition metal based magnetostriction material. The Full-potential Linearized Augmented Plane Wave method was employed for solving the Kohn-Sham equation within the generalized gradient approximation for exchange-correlation interaction between electrons. FeX alloys are stabilized in ferromagnetic states except for the FeSi and FeGe alloys. Magnetostriction coefficients of FeX (X = Al, Ni, Ga, and Sn) were calculated to be -5, +6, -84, -522ppm, respectively. It is noteworthy that the magnetostriction coefficient (-522ppm) of FeSn is larger than that (+400ppm) of Gafenol.

Keywords : magnetostriction, first-principles calculation, Fe-based alloy, magnetism