강자성 $Fe_{16}N_2$ 화합물에서의 Fe 자기모멘트의 증가

민 병 일
포항공대 물리학과
경북 포항시 790-600

김 창 석
한국표준연구소
대덕연구단지 P.O.Box 3

(1991년 9월 9일 받음)

$Fe_{16}N_2$의 전자, 자기적구조를 이해하고자 우리는 자체충족적 국재 밀도함수 근사 LMTO(Linearized Muffin Tin Orbital)밴드 방법을 이용하여 전자구조이론 연구를 수행하였다. $Fe_{16}N_2$ 금속 화합물의 기저상태의 물리적 파라미터들, 즉 에너지 밴드, 상태밀도, Stoner 상수, 자기 모멘트 등을 구하여 이들의 전자기적 물성을 고찰하고 이들을 토대로 하여 이 화합물의 자기적 구조와 Fe 원자에서의 자기모멘트 증가를 미시적으로 고찰하였다. $Fe_{16}N_2$에 존재하는 3 종류의 Fe 원자, FeⅠ, FeⅡ, FeⅢ 원자들의 자기모멘트는 각각 2.13, 2.50, 2.85 μ_B로 주어져 N 원자에서부터 멀리 떨어져 있는 FeⅡ, FeⅢ 원자들에서 큰 자기모멘트 증가를 얻었고 Fe 원자의 자기모멘트 결정에는 주위 국재환경이 매우 중요하다는 결론을 얻었다. Fe 원자당 평균 자기모멘트는 2.50 μ_B로 계산되어 보고된 측정 산출치(~3.0 μ_B)보다는 적은 값을 얻었다.

Ⅰ. 서론

1970년대초에 Kim and Takahashi[1]는 질소분위기에서 증착한 Fe 박막이 매우 큰 포화자석밀도를 갖는다는 것을 발견하고 이 초고포화 자화현상이 박막중 형성된 $Fe_{16}N_2$ 질화물에 의한 것임을 보고하였다. 그들은 이 Fe-N 박막을 α-Fe와 $Fe_{16}N_2$가 섞여있는 polycrystal로 추정하고, 박막의 측정 포화자속밀도(약2.58 T 정도)로부터 $Fe_{16}N_2$의 Fe 원자의 평균 자기모멘트, 3.0 μ_B를 산출하였다. 이 값은 bcc α-Fe 순금속에서의 자기모멘트(2.22 μ_B)보다 훨씬 큰 값이다(bcc α-Fe의 포화자속밀도는 약 2.2 T). 이러한 큰 포화자석밀도는 자성재료로서의 응용성이 매우 높기때문에 이후 이 물질에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 최근 Komuro등 [2]은 MBE 방법으로 Fe/GaAs(100) 기판 위에서 $Fe_{16}N_2$ 단결정 제조에 성공하여 이 시료의 포화자속밀도가 자성재료중 가장 큰 2.8~3.0 T(Fe 원자당 평균 자기모멘트는 3.1~3.3 μ_B에 해당됨)가 됨을 보고하였고 그외 여러 다른그룹에서도[3,4] 이 물질에 대한 유사한 연구결과를 발표하여 Kim and Takahashi[1]의 결과를 확인하였다. Sakuma[5]는 Fe_3N, Fe_4N, Fe_8N(=$Fe_{16}N_2$)등 Fe-N계의 전자, 자기적 구조를 LMTO(linearized muffin tin orbital) band방법[6]을 사용하여 이론적으로 고찰하였다. $Fe_{16}N_2$의 경우 그는 Fe 원자의 평균 자기모멘트로 2.43 μ_B를 얻어 bcc α-Fe의 자기모멘트보다는 크나 실험산출치보다는 작은 값을 얻었다.

본 연구에서 우리는 전자구조이론을 사용하여 $Fe_{16}N_2$의 미시적 전자, 자기적 구조연구를 수행하여 Fe 원자에서의 자기모멘트 증가를 이해하고자 하였다. Fe금속의 d-band 전자와 N 원자의 s,p-band 전자간의 상호작용과 Fe-Fe 원자간의 상호작용이 자성에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 하였다. Band 방법으로는 자체충족적(self-consistent) 국재 밀도 함수(local density functional) [7] LMTO 방법을 사용하였고 Brillouin zone 적분은 tetrahedron 방법을 사용하였다.

한국자기학회지 Volume 1, Number 2, November 1991

Ⅱ. 결정구조

$Fe_{16}N_2$(α''-phase) 화합물의 기본 구조는 그림 (1)과 같이 8개 (2×2×2)의 bcc Fe unit cell에 N 원자가 z-축 방향으로 두개의 Fe 원자(FeⅠ)사이에 끼워진 모양인데 이 N 원자가 포함된 FeⅠ-FeⅠ의 bond length는 길어지고 반대로 N 원자가 포함안된 FeⅠ-FeⅠ의 bond length는 짧아져 전체적으로 xy-평면이 z-축을 따라 교대로 변형된 구조를 갖고 있다. 따라서 $Fe_{16}N_2$ 화합물은 그림 (2)와 같이 body centered tetragonal(bct) 결정구조를 가지며 D^{4h}_{17} symorphic space group을 갖는다[8]. Primitive bct unit cell에 1 formula unit(Fe_8N), 9개의 원자가 존재하여 1개의 N-원자와 3 종류의 Fe(2FeⅠ, 4FeⅡ, 2FeⅢ) 원자들 8개로 구성된다.

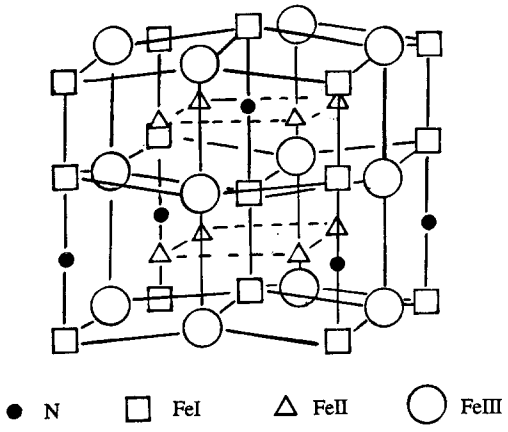

Fig. 1. Crystal structure of $Fe_{16}N_2$.

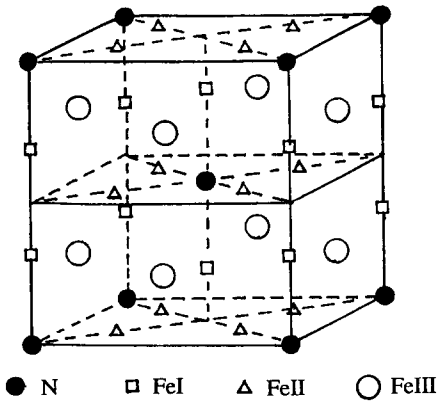

Fig. 2. Body centered tetragonal(bct) unit cell of $Fe_{16}N_2$. lattice constants of a and c axis are 5.72 and 6.29 A, respectively.

Unit cell내 각 원자들의 위치는 표 (1)과 같이 주어진다. N 원자는 6개의 Fe 원자로 둘러싸인 octahedral interstitial site에 존재하나 z-축에 위치한 Fe 원자(FeⅠ)와의 거리가 xy-평면에 위치한 Fe 원자(FeⅡ)와의 거리보다 약간 짧은 형태를 갖고 있다. FeⅢ 원자는 N 원자에서 가장 멀리 떨어져 있으며 8개의 최근접 FeⅡ 원자로 구성된 tetragonal 구조의 중심에 위치한다. 따라서 주위 국재환경은 α-Fe의 구조와 비슷하나 최근접 Fe 원자간의 거리는 α-Fe의 경우보다 길어진다.

Table 1. Atomic positions in Fe_8N_2 bct unit cell.

N 1	(0.00, 0.00, 0.00)
FeⅠ 2	(0.00, 0.00, 0.31)(0.50, 0.50, 0.19)
FeⅡ 4	(0.25, 0.25, 0.00)(0.75, 0.25, 0.00)
	(0.25, 0.75, 0.00)(0.75, 0.75, 0.00)
FeⅢ 2	(0.00, 0.50, 0.25)(0.50, 0.00, 0.25)

Ⅲ. 상자성 $Fe_{16}N_2$의 전자구조

그림 (3)과 (4)는 상자성 $Fe_{16}N_2$의 총상태밀도(total density of states: DOS)와 각 원자당의 국재 상태밀도(site-projected local DOS)를 보여준다. 그림 (3)에서 Fermi level(E_F)에서의 높은 DOS($N(E_F)$=30.3 states/eV)는 대부분 Fe 원자들의 d-band로부터 나오는 것으로 이러한 높은 DOS는 자성이나 구조 상전이에 대한 가능성을 예고한다. 사실 Stoner 자기화 이론에 의한 이 화합

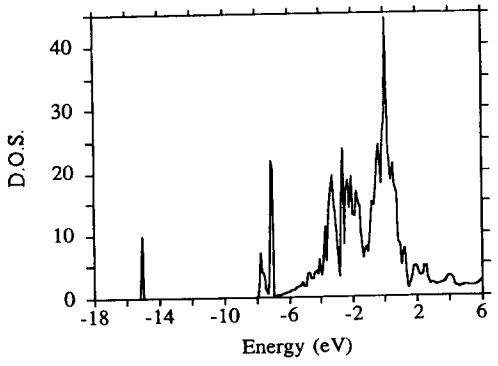

Fig. 3. Total density of states (DOS in units of states/eV) of paramagnetic $Fe_{16}N_2$.

물의 Stoner parameter $S(=N(E_F)I_{xc}$; I_{xc} =intra-atomic exchange correlation integral)는 1보다 큰 1.8정도가 산출되어 α-Fe의 경우와 같이 이 화합물이 강자성상에 대한 불안정성(ferromagnetic instability)이 있음을 알 수 있다.

E_F에서는 각 원자당 local DOS는 그림(4)에서 보듯이 N 원자에서 멀리 떨어진 순(FeⅢ, FeⅡ, FeⅠ 원자의 순)으로 커서 가장 멀리 떨어져 있는 FeⅢ에서 강자성 불안정성이 가장 크고 자기 모멘트도 가장 커짐을 예측할 수 있다. 이는 근접한 N 원자와의 hybridization 상호작용으로 FeⅠ, FeⅡ에서의 band width가 FeⅢ가 band width보다 넓어진 사실과도 관련된다.

E_F에서 ~15 eV 떨어져 있는 narrow DOS는 대부분 N 원자의 s-band에 해당하며 여기에는 near neighbor들인 FeⅠ, FeⅡ의 band states도 약간 섞여 있다. 다음 −8~−7 eV에 위치한 sharp DOS는 N 원자의 p-band와 FeⅠ, FeⅡ의 band states가 hydridize된 상태로 그중 왼편의 조그마한 peak에는 Fe의 s-band, 오른편의 peak에는 Fe의 d-band states가 비교적 많이 혼합된 hybridized DOS이다. −4~−2 eV까지의 넓은 영역에 위치한 높은 DOS는 대부분 3종류 Fe 원자들의 d-band에 기인한 것이며 약간의 N-p band도 혼합되어 있다.

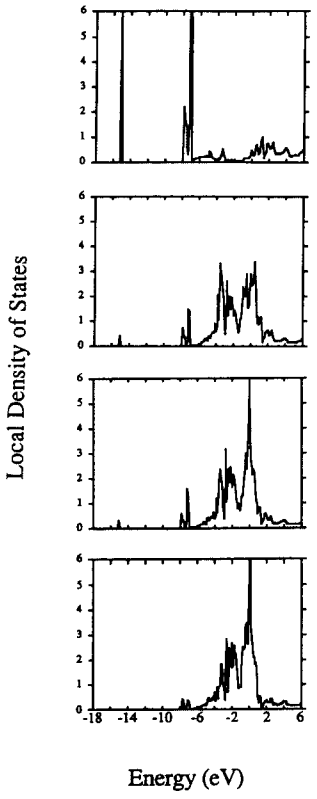

Fig 4. Site projected local density of states(DOS in units of states/eV) of paramagnetic $Fe_{16}N_2$. Panels from the top correspond to the local DOS of N, FeⅠ, FeⅡ, and FeⅢ, respectively.

Ⅳ. 강자성 $Fe_{16}N_2$의 전자구조

그림 (5)와 (6)은 강자성 $Fe_{16}N_2$의 총상태밀도(total DOS)와 각 원자당의 국재 상태밀도(site-projected local DOS)를 보여준다. E_F에서의 total DOS(6.26 states/eV)는 spin up, spin down band의 exchange splitting에 의하여 상자성 DOS의 약 20%정도로 낮아져 안정된 강자성 기저상태를 갖는다. 그림 (6)에서 보듯이 상자성상에서 가장 높은 local DOS(E_F에서)를 가졌던 FeⅢ의 exchange energy splitting이 가장 커서 이에 따른 자기모멘트도 가장 큰 값을 갖는다. FeⅢ의 spin up d-band는 거의 찬 상태를 하고 있는데 비해 FeⅠ의 경우 exchange splitting이 작아져 spin-up band는 high energy쪽으로 약간 shift up하고 spin down band는 shift down하여 약 0.3개의 spin up전자들이 spin down band로 이동하여 자기모멘트가 줄어든 상황이다.

표 (2)는 각 원자 위치에서의 occupy된 전자들의 갯수를 보여준다. FeⅠ, FeⅡ, FeⅢ 원자들의 자기모멘트는

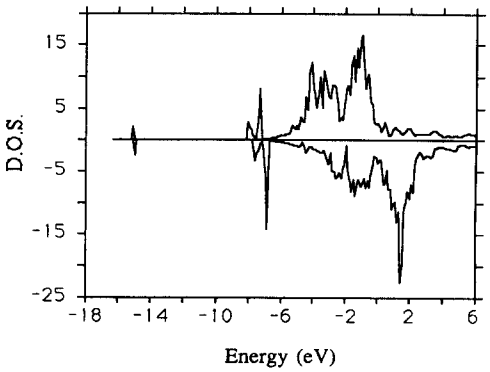

Fig. 5. Total density of states(DOS in units of states/eV) of ferromagnetic $Fe_{16}N_2$.

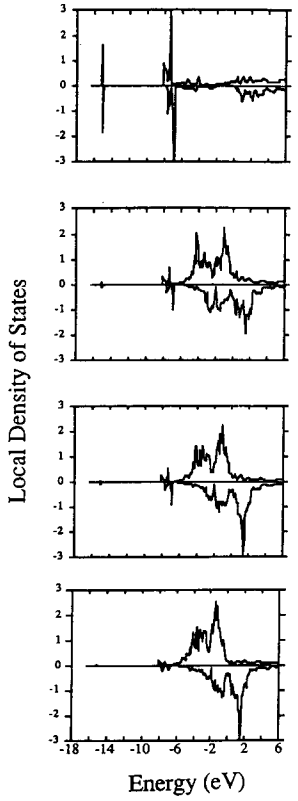

Fig. 6. Site projected local density of states(DOS in units of states/eV) of ferromagnetic $Fe_{16}N_2$. Panels from the top correspond to the local DOS of N, Fe Ⅰ, Fe Ⅱ, and Fe Ⅲ, respectively.

Table 2. Angular momentum and site projected occupancies, $Q1$, of ferromagnetic $Fe_{16}N_2$. ↑ and ↓ denote spin-up and spin-down electrons, respectively. Density of states at E_F, $N(E_F)$. are also provided.

		Q_s	Qp	Qd	$Q\,tot$	$N(E_F)$
N	↑	0.87	1.94		2.81	2.46
	↓	0.82	1.,92		2.75	0.43
Fe Ⅰ	↑	0.30	0.40	4.37	5.07	6.10
	↓	0.31	0.44	2.18	2.94	7.23
Fe Ⅱ	↑	0.30	0.35	4.55	5.20	4.27
	↓	0.31	0.38	2.01	2.70	5.93
Fe Ⅲ	↑	0.33	0.31	4.74	5.38	1.51
	↓	0.34	0.36	1.83	2.53	5.88

각각 2.13, 2.50, 2.85μ_B로 주어져 Fe Ⅱ, Fe Ⅲ에서의 자기모멘트는 bcc α-Fe의 자기모멘트(2.22μ_B)보다 크게 증가된 것을 알 수 있다. 위 세종류 Fe 원자들의 자기모멘트로부터 Fe 원자 평균 자기모멘트는 2.50μ_B가 된다. 이는 Sakuma[5]의 값(2.43μ_B)보다는 약간 크나 실험치보다는 역시 작은 편이다. 우리의 결과가 Sakuma의 결과와 다른 점을 그의 결과중(Fe Ⅰ, Fe Ⅱ, Fe Ⅲ 원자들의 자기모멘트로 각각 2.3, 2.3, 2.9μ_B를 얻음) Fe Ⅰ, Fe Ⅱ의 자기모멘트가 같은 값을 갖는데 비해 우리의 경우 Fe Ⅱ 원자의 자기모멘트가 Fe Ⅰ 원자의 자기모멘트보다 훨씬 크다는 점이다. 우리는 Fe Ⅰ, Fe Ⅱ 원자의 주위 환경이 서로 다르기 때문에 두 원자의 자기모멘트는 서로 다를 것으로 확신한다. 즉 Fe Ⅰ의 경우 N 원자와의 상호작용이 보다 강하기 때문에 자기모멘트도 Fe Ⅱ의 경우보다 작아진다. Fe Ⅲ 원자에서의 자기모멘트 증가는 전체적으로 Fe 원자들 간의 거리가 늘어났고 특히 최근접 Fe Ⅱ와 거리가 bcc α-Fe에서의 Fe 원자간 최근접거리에 비해 약 4% 정도 길어 Fe Ⅲ d-band 전자의 국재화(localization)가 일어난 때문으로 추정된다. 반면 Fe Ⅰ 원자의 자기모멘트 감소는 N 원자와의 hybridization 상호작용과 근접 Fe Ⅱ와의 거리가 bcc α-F의 Fe 원자간 최근접 거리에 비해 오히려 5% 정도 짧아져 Fe Ⅰ d-band 전자의 비국재화(delocalization)가 커진 때문이다. 하지만 Fe Ⅰ에서의 자기모멘트 감소량은 Fe-Al 화합물에서 Al 치환에 의한 Fe 자기모멘트의 감소량에 비하여 보면 매우 작은 편이다[9]. Fe Ⅱ 원자는 주위 근접 Fe Ⅰ, Fe Ⅲ 원자의 영향으로 근접 두 원자의 자기모멘트의 중간값 정도를 갖는다. N 원자도 근방의 Fe 원자들의 영향으로 Fe 자기모멘트들과 같은 방향으로 자화된 0.06μ_B의 자기모멘트를 갖는다. 따라서 unit cell에서의 총 자기 모멘트는 20μ_B가 되고 이는 약 2.3 T의 자속밀도에 해당하여 이 값은 측정치로 산출한 값(2.8~3.0 T)보다는 약간 작은 값이다[1, 2]

V. 결론

$Fe_{16}N_2$의 전자구조를 토대로 하여 이 화합물의 자기적 구조와 Fe 원자에서의 자기모멘트 증가를 미시적으로 고찰하였다. 3 종류의 Fe 원자, Fe Ⅰ, Fe Ⅱ, Fe Ⅲ 원자들의 자기모멘트는 각각 2.13, 2.50, 2.85μ_B로 주어져 N 원자에서부터 멀리 떨어져 있는 Fe Ⅱ, Fe Ⅲ 원자들에서 큰 자기모멘트 증가를 얻었다. Fe Ⅰ 원자의 경우 N 원자와의 강한 hybridization 상호작용과 근접 Fe 원

자들과의 짧은 bond length로 인한 Fe I d-band 전자의 비국재화로 자기모멘트가 bcc α-Fe 보다 줄어들고 Fe III 원자의 경우 근접 Fe 원자들과의 bond length가 bcc α-Fe보다 늘어나 FeIII d-band 전자가 국재화되어 자기모멘트가 증가한다. 이러한 사실로부터 우리는 Fe 원자의 자기모멘트 결정에는 주위 국재환경이 매우 중요하다는 결론을 얻었다.

Fe 원자당 평균 자기모멘트는 2.50μ_B로 계산되어 측정 산출치(~3.0μ_B)보다는 적은 값을 얻었다. 우리는 이러한 실험과 이론의 차이를 두가지 측면에서 분석해 볼 수 있다. 그 첫째는 우리의 이론적 접근방법이 $Fe_{16}N_2$의 전자, 자기적구조를 시술하는데 미흡할 가능성과 둘째는 실험에 이용한 박막시료가 Fe와 $Fe_{16}N_2$, 두 종류의 성분만으로 구성되는 것이 아니라 더 큰 자기모멘트를 갖는 다른 성분이 존재할 수 있는 가능성이다. 두번째 가능성에 대해서는 Nakajima등[3]이 N-ion implanation 방법으로 만든 Fe-N계 화합물중 α'-martensite 성분이 포함되어 있다고 보고한 예를 들 수 있다. 아뭏든 이에 대한 문제 해결에는 이론, 실험 양면에서 보다 심도 있는 연구가 필요하리라 본다.

감사의 글

이 논문은 포항공대와 포항공대 첨단재료물리학 연구센터(SRC)를 통한 과학재단의 지원에 의하여 연구 되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] T.K Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett. **20**, 492(1972).

[2] M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono, and Y. Sugita, J. Appl. Phys. **67**, 9(1990);M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono, and Y. Sugita, J. Magn. Soc. Jpn. **14**, 701(1990).

[3] K. Nakajima, S. Okamoto, and T. Okata, J. Appl. Phys. **65**, 1(1989);K. Nakajima and S. Okamoto, Appl. Phys. Lett. **54**, 19(1990);K. Nakajima and S. Okamoto, Appl. Phys. Lett. **56**, 92(1990);Nakajima and S. Okamoto, J. Magn. Soc. Jpn 14,271(1990);Nakajima and S. Okamoto, M. Takata, and H. Sekizawa, J. Magn. Soc. Jpn. **15**, 703(1991).

[4] See also the special issue of J. Magn. Soc. Jpn. **15**, No.3(1991) ***on a prospect of*** $Fe_{16}N_2$.

[5] A. Sakuma, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2007(1991) and preprint.

[6] 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).

[7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864(1964);W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133(1965).

[8] P. Villars and L. D. Calvert, "***Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases***", American Society for Metals, (1985).

[9] B. I. Min, T. Oguchi, H. J. F. Jansen, and A. J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. **54-57**, 1091(1986).

한국자기학회지 Volume 1, Number 2, November 1991

Enhancement of Fe Magnetic Moments in Ferromagnetic $Fe_{16}N_2$

Byung Il Min
Department of Physics
Pohang Institute of Science and Technology
Pohang, Kyungbuk 790-600 Korea

C. S. Kim
Korea Standards Research Institute
P. O. BOX 3 Taedok Science Town, Taejon 305-606

(Received 9 September 1991)

In order to investigate electronic and magnetic properties of $Fe_{16}N_2$ ferromagnet, we have performed electronic structure calculations employing the self-consistent local density functional LMTO(linearized muffin tin orbital) band method. We have obtained the ground state parameters, such as band structures, density of states, Stoner parameters, and magnetic moments. Based on these results, we have investigated microscopically the magnetic structure and the enhancement of Fe magnetic moments in this compound. Magnetic moments of 3 types of Fe(Fe Ⅰ, Fe Ⅱ and Fe Ⅲ) in $Fe_{16}N_2$ are 2.13, 2.50, and 2.85 μ_B, respectively. Large enhancement of Fe magnetic moment is observed in Fe Ⅱ and Fe Ⅲ, which are located rather far from N. This implies that local environment is very important in determining the Fe magnetic moments in this compound. Our value of average magnetic moment per Fe atom, 2.50 μ_B, is a bit smaller than the reported estimate, ~3.0 μ_B, from the experiment.