

## 실공간 TB-LMTO-recursion 전자구조 방법에 의한 자성연구 : Fe, Co, Ni

박진호\* · 조화석

영남대학교 물리학과

경북 경산시 713-749

윤석주 · 민병일

포항공과대학교 물리학과

경북 포항시 790-784

(1995년 8월 8일 받음, 1995년 9월 11일 최종수정본 받음)

국소섭동을 포함하는 비대칭성 계의 전자구조 물성을 연구하기 위해서 밀접 결합(tight-binding; TB) linear-muffin-tin-orbital(LMTO) 방법과 회귀(recursion; R) 방법을 결합한 실공간 전자구조 방법인 제일원리-자체충족적-스핀분극 TB-LMTO-R 방법을 개발하였다. 이 방법을 강자성 물질인 bcc Fe, hcp Co, fcc Ni 등에 적용하여 송이의 크기, 회귀 계수, TB-LMTO Hamiltonian의 차수등을 변화시키며 국소 상태밀도와 자기 모멘트등의 수치적 수렴도를 고찰하였다. 송이 크기는 5,000개 원자 이상, 연속 분수 계수  $n$ 은 40이상, TB-LMTO Hamiltonian의 차수는 2차 이상이면 TB-LMTO-R 방법이 기존의 LMTO 방법의 결과와 거의 일치하는 결과를 준다는 사실을 얻었고 실공간 전자구조 방법으로 TB-LMTO-R 방법의 충분한 신뢰도를 확인 하였다.

### I. 서 론

최근 과학 기술의 발달로 초미세 구조를 갖는 시료를 인공적으로 만들 수 있게 됨에 따라 이들의 물성에 큰 영향을 끼치는 비정질성, 표면, 계면 또는 불순물 등에 의한 국소 섭동(local perturbation) 효과 규명에 대한 연구의 필요성이 요구되고 있다. 이러한 국소 섭동을 가지는 비대칭성 계의 전자구조 물성을 연구하기 위해서는, 일반적으로 많이 쓰이는  $k$ -space 방법보다는 실공간(real-space)에서 표현되는 전자구조 방법이 보다 효과적이라 할 수 있다.

실공간 전자구조 방법중의 하나로 많이 사용되는 것으로 Heine, Bullets, Haydock, 그리고 Kelly등이 개발한 회귀 방법[1]을 들 수 있다. 회귀 방법의 장점은 대칭성이 없는 계의 전자 구조를 계산하는데 매우 효율적이며, 국소 상태의 물리량을 구하는데 적합하다는 것이다. 실공간 계산에서 충분한 신뢰도의 계산을 하기 위해서는 수천개 원자들로 이루어진 계를 생각하여야 한다. 파동함수가 이렇게 많은 수의 기저함수로 구성될 때는 최소 기저함수 표현법(minimal basis representation)이 불가피 하여지고 기저함수 자체가 국소화 되어야 한다. Heine등은 밀접 결합(TB) 기저함수를 사용한 회귀 방법으로 송이등 많은 비대칭계의 국소 상태밀도(Local Density of States; LDOS)를 계산하였다. 하지만 이

때 사용된 TB 기저함수는 기존의 체적(bulk) 물질에 대한 전자구조를 사용 하여 얻은 기저함수이다. 따라서 보다 정확한 전자구조를 구하려면 대상 물질에 대하여 제일원리(first-principles)적으로 구한 기저함수가 필요하게 된다.

기저함수를 제일원리적으로 구할 수 있는 가장 효과적인 방법으로  $s$ ,  $p$ 와  $d$ 전자 궤도등의 최소 기저함수 표현법인 linearized muffin-tin orbital (LMTO)방법[2]을 들 수 있다. 최근에는 기존의 LMTO 방법에서 쓰이는 기저함수에 비해 보다 국소화된 기저함수를 사용하는 밀접 결합 LMTO (TB-LMTO) 방법[3]이 많이 사용되고 있다. LMTO 방법은 금속과 금속화합물등의 전자구조 계산에 매우 효율적으로 사용되고 있으며 이 방법은 보다 정확하지만 훨씬 복잡한 계산 방법인 보충 평면파(APW) 방법을 사용하여 얻은 전자구조 결과와 거의 유사한 결과를 준다.

본 연구에서 우리는 비대칭계에 대한 제일원리-자체충족적 전자구조 계산방법 개발을 목표로 TB-LMTO 방법과 회귀 방법을 결합시킨 TB-LMTO-R 방법 개발을 시도하였다. TB-LMTO-R 방법은 TB-LMTO 방법과 회귀 방법의 장점들을 취한 것이다. 즉 TB-LMTO 방법으로 대상 물질에 대한 제일원리 기저함수를 구하고 회귀 방법을 사용하여 실공간에서 비대칭계의 전자구조를 구하는 것이다. 우리는 이렇게 개발한 TB-LMTO-R 계산

방법을 비교적 간단한 강자성 물질인 bcc Fe, hcp Co, fcc Ni 등에 적용하여 이들의 스핀분극된 LDOS와 자기 모멘트 등의 자기물성을 연구하였다. 이로써 TB-LMTO Hamiltonian의 송이 크기와 회귀 계수의 변화에 따른 결과를 알아보고, TB-LMTO Hamiltonian의 차수 변화에 따른 LDOS와 자기 모멘트의 변화를 구하여 기존의 LMTO 방법의 결과와 비교 고찰하였다. 이제까지 TB-LMTO-R 방법과 이를 이용한 계산 결과는 여러 편[3-6] 발표된 바 있으나, 제일원리-자체 총족적 방법으로 스핀분극 연구에 적용한 경우에는 본 계산이 처음인 것으로 알고 있다.

본 논문의 순서는 먼저 기존의 제일 원리 LMTO 기저함수 구성에 대해서 기술하고, TB-LMTO의 기저함수와 Hamiltonian 구성 및 Hamiltonian의 차수(order)에 대해서 논하였다. 다음 LDOS를 계산하기 위한 회귀방법에 대해서 서술하였다. 위의 두 방법을 결합한 TB-LMTO-R 방법을 사용 bcc Fe, hcp Co, fcc Ni 등의 상태밀도와 자기 모멘트를 구하여 기존의 제일원리 LMTO 방법의 결과와 비교, 토의 하였다. 마지막으로 결론을 요약하였다.

## II. 계산 방법론

실공간 회귀 방법을 사용하기 위해서는, 국소화된 기저함수의 TB-Hamiltonian이 필요하다. 이러한 TB-Hamiltonian을 구하기 위하여, 우선 종래의 LMTO 기저함수를 TB-LMTO 기저함수로 변환하는 과정에 대하여 알아보고, TB-LMTO Hamiltonian의 구성 과정에 대하여 논하고자 한다. 마지막으로 회귀 방법에 의한 전자 상태 밀도의 계산 과정을 간단히 기술한다.

### 1. LMTO 전자구조 방법

일반적으로 LMTO 방법에서는 격자공간을 각 원자들이 중심으로 위치한 muffin-tin(MT)-구(sphere)와 이들 MT-구들 사이의 틈새(interstitial)공간으로 구분한다. 각 MT-구 내부의 퍼텐셜은 구대칭이고, MT-구 외부에서는 일정한 퍼텐셜을 가정한다. 이때 R-원자에 중심을 둔 LMTO 기저함수  $x^0(r-R)$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$x_{RL}^0(r-R) = K_{RL}^0(r-R) + \Phi_{RL}(r-R) + \sum_{R'L'} \dot{\Phi}_{RL}(r-R) h_{RL,R'L'} \quad (1)$$

여기서, 지수  $L(=l, m)$ 은 각 운동량 양자수이다.  $K_{RL}^0$ 은 틈새 영역에서 단일 전자 Schrödinger 방정식의 해로

서 표현되고, MT-구 내부에서는 정의되지 않는다.  $\Phi_{RL}$ ,  $\dot{\Phi}_{RL}$ 은 각각 R-원자 MT-구 내부에서 정의되는 계도 각 운동량  $l$ 의 규격화된 파동함수와 파동함수의 에너지 도함수이다.

(1)식의  $h_{RL,R'L'}$ 은 각 MT-구의 표면에서  $x_{RL}$ 의 연속성과 미분 가능성을 만족시켜주고, 계산하고자 하는 고체계의 격자구조 뿐만 아니라, 각 MT-구의 경계면에서 파동함수  $\Phi_{RL}$ 과  $\dot{\Phi}_{RL}$ 에 대한 정보를 포함하고 있다. 따라서 계수  $h_{RL,R'L'}$ 은 구조상수(structure constant)  $S_{RL,R'L'}^0$ 에 의해 표현되고, 이들 구조상수  $S_{RL,R'L'}^0$ 는 물질의 종류에는 무관하고 물질의 격자구조에 의해서만 결정된다.  $S_{RL,R'L'}^0$  행렬의 대각선 성분은 영(zero)이다. 이 구조상수의 행렬의 요소는 원자간 거리  $d = |\vec{R} - \vec{R}'|$ 의 함수로 아래와 같이 표현된다.

$$S_{RL,R'L'}^0 \sim (w/d)^{l+l'+1} \quad (2)$$

이때  $w$ 는 MT-구의 반경이고, 원자간 거리  $d$ 가  $d/w > 10$ 인 원거리 원자간에도  $S_{RL,R'L'}^0$ 는 유한한 값을 갖는다.

계수  $h_{RL,R'L'}^0$ 의 일 전자 Hamiltonian은  $S_{RL,R'L'}^0$ 에 의해 표현되므로 원거리 원자간에도 행렬 요소가 존재하며 따라서 국소화 되지 않은 Hamiltonian이라 할 수 있다. 이렇게 국소화 되지 않은 Hamiltonian은 대칭계의 전자구조를 계산하는 경우에는 큰 문제가 없으나, 비대칭, 비주기적인 경우의 회귀 방법과 같은 실공간 전자구조 계산에는 적합하지 않은 방법이다.

### 2. TB-LMTO 전자구조 방법

국소화된 TB 기저함수를 사용한 Hamiltonian의 행렬 요소들은 원자간의 거리가 멀어지면 비국소화된 기저함수로 표현된 Hamiltonian의 행렬요소들보다 그 크기가 훨씬 빠른 속도로 감소한다(참고 문헌 4의 그림 5를 참조). TB-LMTO에서는 틈새 영역의 파동함수를  $K_{RL}^0$ 로 표현한다. 이웃 원자들의 구조에 대한 정보를 나타내는 면에서는  $K_{RL}^0$ 은  $K_{RL}^0$ 과 같지만,  $K_{RL}^0$ 은 이웃 원자들의 가림 효과를 포함하고 있다. 이 가림 효과를 포함하는 구조상수를  $S_{RL,R'L'}^0$ 로 표현하면 원래의  $S^0$ 와 다음과 같은 관계를 만족한다.

$$S_{RL,R'L'}^0 = S_{RL,R'L'}^0 + \sum_{R'T} S_{RL,R'T}^0 \alpha_{R'T} S_{R'L',R'L'}^0 \quad (3)$$

이를 행렬식으로 표현하면 다음과 같이 표현된다.

$$S^0 = S^0(1 - \alpha S^0)^{-1} S^0 = S^0 + S^0 \alpha S^0 \quad (4)$$

여기서  $\alpha$ 는 격자 가림상수에 해당하며 일반적인 LMTO 기저함수의 구조상수와 국소화된 TB-LMTO 기저함수의 구조상수간의 관계를 나타내고 있다. 격자 가림상수  $\alpha$ 는 원자의 종류에는 무관하고, 각궤도 운동량  $l$ 에 따라 다른 값을 가진다. Andersen 등[3, 4]은 여러 번의 시행착오를 통해 다음과 같은 격자 가림상수를 사용할 때, 일반적으로 LMTO의 기저함수들이 가장 잘 국소화 되고, 구조상수 값도 3번째로 가까운 원자 이상에서는 0 (zero)이 됨을 알았다.

$$\alpha_l = \begin{cases} 0.3485 & \text{for } l = 0 \\ 0.05305 & \text{for } l = 1 \\ 0.010714 & \text{for } l = 2 \\ 0.0 & \text{for } l > 2. \end{cases} \quad (5)$$

위와 같이 가림상수  $\alpha$ 에 의해 표현된 구조상수를 사용한 TB-LMTO를  $\alpha$ -표현이라고 하며, 이때 기저함수는 다음과 같이(1)식과 유사하게 표현된다.

$$x_{RL}^0(\mathbf{r}-R) = K_{RL}^0(\mathbf{r}-R) + \Phi_{RL}(\mathbf{r}-R) + \sum_{R'L'} \dot{\Phi}_{R'LRL}^{\alpha}(\mathbf{r}-R) h_{RL,R'L}^{\alpha} \quad (6)$$

윗 식에서  $\dot{\Phi}^{\alpha} = \dot{\Phi} + \Phi \sigma^{\alpha}$ 이며  $\sigma^{\alpha} = \langle \Phi | \dot{\Phi}^{\alpha} \rangle$  이다.  $h_{RL,R'L}^{\alpha}$ 와 같이  $h_{RL,R'L}^{\alpha}$ 은 각 MT-구의 표면에서  $x_{RL}^{\alpha}$ 의 연속성과 미분 가능성으로부터 다음과 같이 표현된다.

$$h_{RL,R'L}^{\alpha} = (c_{R'}^{\alpha} - E_{vR'}) \delta_{RR'} \delta_{LL} + \sqrt{d_{R'}^{\alpha}} S_{R'L,R'L}^{\alpha} \sqrt{d_{R'L}^{\alpha}} \quad (7)$$

여기서  $E_{vR'}$ 는 LMTO 기저함수를 구하는데 사용하는 에너지 매개변수이고,  $c_{R'}^{\alpha}$ 과  $d_{R'}^{\alpha}$ 는 R-원자의  $l$ -궤도 에너지 띠의 중심과 폭에 관계된 퍼텐셜 계수이다.

실제적인 LMTO 계산에서는 Wigner-Seitz(WS) 구로써 MT-구를 대체하고, WS-구 사이 공간을 최소화하는 atomic-sphere (AS) 근사[2]를 사용한다. 이러한 근사는 fcc, hcp, bcc등과 같이 공극율이 높은 격자구조에서는 매우 좋은 근사이며, 다이아몬드 구조와 같이 그렇지 못한 경우라도 WS-구 사이공간에 빈(empty)-구를 가정하면 꽤 좋은 결과를 얻을 수 있다. AS 근사를 사용하면 (1)식과 (6)식의 첫 번째 항은 무시할 수 있고, 국소화된 TB-LMTO의 단일 전자 Hamiltonian은 다음과 같이 표현된다.

$$H_{RL,R'L}^{\alpha} = E_{vR'} \delta_{RR'} \delta_{LL} + h_{RL,R'L}^{\alpha} c_{R'}^{\alpha} \delta_{RR'} \delta_{LL} + \sqrt{d_{R'}^{\alpha}} S_{R'L,R'L}^{\alpha} \sqrt{d_{R'L}^{\alpha}} \quad (8)$$

다음은 직교화된 TB-LMTO에 대해서 알아보자. 식 (5)와는 다른  $\alpha$ 값을 사용하여 식 (6)의 기저함수를 직교화시킬 수 있다. 즉  $\alpha = \gamma$ 이면 LMTO 기저함수의 성질으로부터  $\sigma^{\gamma} = 0$ 이 된다 [3]. 가림상수  $\gamma$ 를 사용하여 직교화된 기저함수를 사용한 TB-LMTO를  $\gamma$ -표현이라 하며 이때 Hamiltonian은 다음과 같이 표현된다.

$$H^{\gamma} = O^{-1/2} H O^{-1/2} = E_v + h^{\gamma} + h^{\gamma} E_v p^{\gamma} h^{\gamma} \quad (9)$$

퍼텐셜 계수  $p^{\gamma}$ 은 매우 작은 값이므로 식(9)의 마지막 항은 보통 무시한다.  $h^{\gamma}$ 도 에너지 띠의 폭과 중심에 관련된 퍼텐셜 계수를 사용하여 다음과 같이 표현된다.

$$h_{RL,R'L}^{\gamma} = (c_{R'}^{\gamma} - E_{vR'}) \delta_{RR'} \delta_{LL} + \sqrt{d_{R'}^{\gamma}} S_{R'L,R'L}^{\gamma} \sqrt{d_{R'L}^{\gamma}} \quad (10)$$

$$S^{\gamma} = S^{\alpha} (1 + (\alpha - \gamma) S^{\alpha})^{-1} \quad (11)$$

$$\gamma = [1/2(2l+1)](s/w)^{2l+1} \Phi^2(-) \quad (12)$$

여기서  $s$ 는 Wigner-Seitz 반경이고  $\Phi(-)$ 는 Wigner-Seitz 경계면에서 지수 도함수가  $-l-1$ 인 파동함수를 나타낸다.  $S^{\gamma}$ 는  $S^{\alpha}$ 보다 작용 거리가 크기 때문에, Hamiltonian  $H^{\gamma}$ 의 행렬요소는  $H^{\alpha}$ 에 비해서 천천히 감쇄한다 (참고 문헌 4의 그림 5 참고).

식 (12)의  $\gamma$ 는 식 (5)의  $\alpha$ 와는 달리 계산하는 고체계에 따라 그리고 전하 밀도에 따라 다른 값을 가진다. 그러므로 규격화된 TB-LMTO의 기저함수를 이용하여 식 (9)과 식 (10)의 Hamiltonian을 구성하는 것보다는, 국소화된 TB-LMTO Hamiltonian을 이용하여 보다 편리하게 규격화된 Hamiltonian을 구성할 수 있다. 즉  $h^{\gamma} = h^{\alpha} (1 + \sigma^{\alpha} h^{\alpha})^{-1}$ 로 표현할 수 있으므로, 식(9)로부터 다음 관계를 얻는다.

$$H^{\gamma} = E_v + h^{\gamma} = E_v + h^{\alpha} - h^{\alpha} \sigma^{\alpha} h^{\alpha} + h^{\alpha} \sigma^{\alpha} h^{\alpha} \sigma^{\alpha} h^{\alpha} + \dots \quad (13)$$

식(13)의 둘째 항까지를 포함한 Hamiltonian,  $H^{(1)}$

$=H^a = E_v + h^a$ 을 1계 Hamiltonian이라 하고,  $H^{(1)}$ 에 비해  $h^a \sigma^a h^a$  (세제항) 보정항을 첨가한  $H^{(2)}$ 를 2계 Hamiltonian이라 한다. 본 계산에서는 식(13)의 네제항까지를 고려한 3계 Hamiltonian까지 계산하여 보정항의 영향에 대하여 알아보았다.

### 3. 회귀(Recursion) 방법

상태밀도나 자기모멘트등 어떤 물질의 국소 상태의 물리량은 국소 Green 함수로 부터 계산해 낼 수 있다. 즉 국소 Green 함수를 어떤 방법으로 구하였다면 방정식의 고유치나 고유벡터를 구하지 않고도 고체계의 정보를 얻을 수 있는 것이다. 회귀 방법의 기본 개념은 Hamiltonian 대칭 행렬을 3중 대각화된 행렬로 변환시키는 Lanczos의 방법[7]을 사용하여 국소 Green 함수를 직접 구하는 것이라 할 수 있다.

Green 함수가

$$G(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon + i\delta - H} \quad (14)$$

와 같이 주어질 때  $\vec{R} = 0$ 에 위치한 원자의  $l$ -궤도 LDOS는 다음과 같이 표현된다.

$$N_l(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G_{\alpha, \alpha}(\epsilon). \quad (15)$$

LDOS를 구하고자 하는 원자  $\vec{R} = 0$ 에 대한 기저함수  $|x_{\alpha}\rangle$ 를  $|u_{\alpha}\rangle$ 이라 하면,  $G_{\alpha, \alpha}(\epsilon)$ 는 기저함수  $|u_{\alpha}\rangle$ 에 대한 Green 함수의 기대치  $\langle u_{\alpha}|G|u_{\alpha}\rangle$ 이며  $\text{Im}G$ 는 Green 함수의 허수 부분을 의미한다. 기저함수  $|u_{\alpha}\rangle$  ( $\equiv u_0$ )은 Hamiltonian H의 고유벡터가 아니므로 (15)식을 정확히 구하는 일은 쉬운 일이 아니다.

회귀 방법은 주어진 시도(trial) 벡터  $u_0$ 에 Hamiltonian H를 반복적으로 작용시켜 서로 수직인  $n$ 차원의 기저벡터  $\{u_n\}$ 를 만들어 내고 이 새로운 기저벡터들을 사용하여 (15)식을 구하는 것이라 할 수 있다. 이때 만들어지는 기저벡터들  $\{u_1, u_2, \dots\}$ 은 주어진 기저벡터  $u_0$ 로부터 동일한 거리에 위치한 원자들의 기저함수들의 선형 결합으로 주어진다. 주어진 시도벡터를  $u_0$ 으로 표현하고,  $u_0$ 에 최인접 기저 벡터를  $u_1$ ,  $n$ 번째 인접 기저벡터를  $u_n$ 으로 표현할 때,

$$b_1 u_1 = H u_0 - a_0 u_0 \quad (16)$$

$$b_{n+1} u_{n+1} = H u_n - a_n u_n - b_n u_{n-1} \quad (17)$$

과 같은 관계식을 만족한다. 이때  $a_n, b_n$ 은 기저 벡터  $u_n$ 를 서로 수직 직교하게 하는 회귀 계수들로

$$a_n = u_n H u_n \quad (18)$$

$$b_{n+1} = u_{n+1} H u_n \quad (19)$$

$$u_n H u_m = 0, \text{ if } |n - m| \geq 2 \quad (20)$$

와 같이 주어진다.  $n$ 은 회귀 계수의 차수이다. 본 계산에서는 회귀 계수 ( $n$ )을 최고 50( $a_{50}, b_{50}$ )까지 계산 하여 식(15)에 대한 결과를 구하여 보았다.

TB-LMTO Hamiltonian을 회귀 방법에 의해 직교규격화된 기저벡터에 의한 Hamiltonian으로 변환시키면 다음과 같이 3중 대각화된 형태로 표현된다.

$$H^{tri} = \begin{bmatrix} a_1 & b_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & a_2 & b_2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & a_3 & b_3 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & a_4 & b_4 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & b_4 & a_5 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \quad (21)$$

이렇게 주어지는  $H^{tri}$ 을 이용한 Green 함수 행렬은

$$G_{\alpha, \alpha}(\epsilon) = \langle u_{\alpha} | \frac{1}{\epsilon + i\delta - H^{tri}} | u_{\alpha} \rangle \quad (22)$$

이 되고 이는 다음과 같은 연속 분수 형태로 변환할 수 있다.

$$G_{\alpha, \alpha}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - a_1 - \frac{b_1^2}{\epsilon - a_2 - \frac{b_2^2}{\epsilon - a_3 - \frac{b_3^2}{\dots}}}} \quad (23)$$

식(23)의 Green 함수는  $n$ 번째 이상의 회귀 계수는 무시( $u_0$ 에 대한  $u_n$  이상의 영향을 무시)하거나, 적당한 종결인자로서  $u_0$ 에 대한  $u_n$  이상의 미소 영향을 고려한다. 본 계산에서는 제곱근 종결인자를 사용 하였다. 충분히 큰 회귀 계수 이상에서는  $a_n, b_n$ 가  $a_x, b_x$ 에 수렴하게 된다. 이들  $a_x, b_x$ 는 다음과 같이 에너지 띠의 가장자리 값  $E_B, E_T$ (띠의 바닥(bottom)과 꼭대기(top))에 관계하는 값들이다.

$$a_\infty = \frac{E_T + E_B}{2} ; b_\infty = \frac{E_T - E_B}{2} \quad (24)$$

회귀(Recursion) 방법에 대한 보다 상세한 설명은 참고문헌[1]를 참조하기 바란다.

본 계산에서는 국소스핀밀도와 AS 근사를 사용하였다. 우선 구대칭을 갖는 시도 입력 전자밀도로부터 TB-LMTO 기저함수를 사용하여 Hamiltonian을 구한 다음 회귀 방법에 의하여 LDOS를 구한다. 이렇게 구한 LDOS로부터 다시 다음과 같이 출력 전자밀도

$$4\pi\rho(r) = \sum_l \int_{-\infty}^{E_f} 2N_l(\epsilon) \Phi_l^2(\epsilon, r) d\epsilon \quad (25)$$

를 계산한다. 입력 전자밀도가 출력 전자밀도를 비교하여 둘이 같아질 때까지 반복 계산하는 자체충족적 방법으로 스텝된 전자밀도를 얻게 된다.

### III. 결과와 토의

우리가 개발한 TB-LMTO-R 방법의 결과를 테스트 하기 위하여, 강자성 물질인 bcc Fe, hcp Co와 fcc Ni의 전자 구조와 자기모멘트를 계산하였다. 또한 이들 결과와 기존의 LMTO 방법을 사용한 결과와 비교하여 송이의 크기, 회귀 계수, Hamiltonian의 차수등에 따른 수치적 수렴도를 고찰하였다.

Fig. 1은 송이 크기가 각각 19,000개, 5,000개, 2500개

Table I. Magnetic moments [ $\mu_B$ ] of the central Fe atom depending on the cluster size and the continued fraction coefficients. The TB-Hamiltonian of  $H^{(3)}$  is used.

	19000 atoms	5000 atoms	2500 atoms
n = 50	2.203	2.203	2.203
n = 40	2.203	2.203	2.203
n = 30	2.190	2.186	2.186
n = 20	2.150	2.150	2.150

의 원자로 이루어진 bcc Fe 송이에 대해서 연속 분수 계수(n)를 20, 30, 40, 50으로 변화 시키면서  $H^{(3)}$  Hamiltonian을 이용하여 LDOS를 구한 결과를 보여 준다. 동일한 송이 크기에 대한 결과를 보면 연속 분수 계수를 증가시킬수록 긴범위 효과를 고려하게 되어 LDOS 구조가 LMTO의 결과에 접근해 감을 볼 수가 있다. 한편 송이 크기의 변화에 따른 LDOS의 변화를 보면 가장 작은 2, 500개 원자 송이의 경우 Fermi 준위에서 봉우리 위치가 어긋남을 볼 수가 있다. 5,000개 원자 송이와 19,000개 원자 송이의 경우 LDOS의 비교로는 뚜렷한 차이는 보이지 아니하고 이들의 결과는 기존의 LMTO 방법을 사용한 결과와 매우 유사하다. 또한 Table I에서 보는 바와 같이 자기모멘트 계산에서도 송이크기의 변화에 대해서는 큰 차이를 볼 수가 없고, 연속 분수 계수의 변화에 따라 n이 40이상인 경우 기존의 LMTO 방법으로 계산한 bcc Fe의 자기모멘트의 크기와 매우 유사한 2.203  $\mu_B$ 를

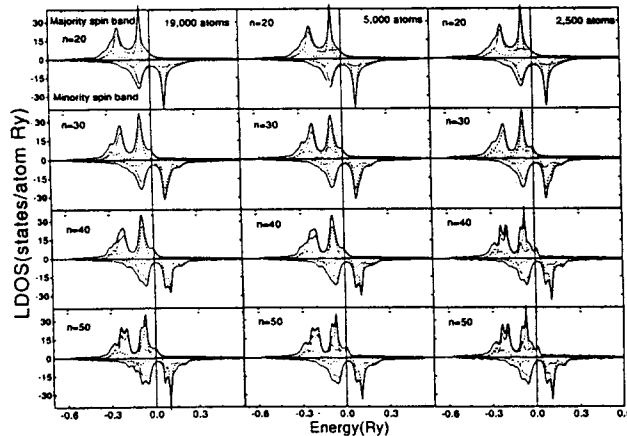


Fig. 1. Local density of states(LDOS) of bcc Fe using continued fraction coefficients of lengths n = 20, 30, 40, 50 and cluster sizes of 19,000, 5,000, and 2500 atoms, respectively. The TB-Hamiltonian of  $H^{(3)}$  is employed. Dot and two-dot-dash lines denote  $e_g-$  and  $t_{2g}-$  symmetry states, respectively. The Fermi level is taken as the zero of energies here, and in the following figures.

얻을 수 있음을 보여준다[8]. 이로써 송이 크기는 5,000 개 원자 정도이고 연속 분수 계수  $n$ 이 40이상이면 TB-LMTO-R 방법이 기존의 LMTO 방법의 결과와 거의 유사한 결과를 준다는 사실을 알 수 있다.

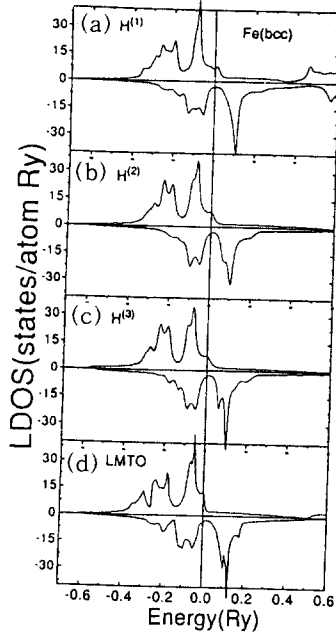


Fig. 2. LDOS of bcc calculated with different approximations to the TB-Hamiltonian. Fe cluster of 19,000 atoms and continued fraction coefficients of lengths  $n = 50$  are used. (a), (b), (c) and (d) are from  $H^{(1)}$ ,  $H^{(2)}$ ,  $H^{(3)}$  and the conventional LMTO, respectively.

Fig. 2는 TB-Hamiltonian의 차수에 따른 Fe 송이의 전자구조의 변화를 보여 준다. 이 계산에서 송이의 크기는 19,000개 원자, 연속 분수 계수는  $n = 50$ 으로 고정하였다. 이들은 다음과 같은 특성을 보이고 있다. Hamiltonian의 차수가 증가함에 따라 기존의 LMTO 결과에 접근하며  $H^{(2)}$ 를 사용하여도 비교적 좋은 전자구조를 얻을 수 있다. 낮은 에너지 영역( $\sim -0.4$  Ry)의 상태 밀도는  $s$ -LDOS에 의한 것이고,  $-0.3 \sim 0.0$  Ry 사이에서 존재하는  $d$ -LDOS는 전형적인 2-붕우리 구조를 잘 나타내주고 있다. 특히 소수(Minority) 스핀의 끝에서 Fermi 준위가 위치하고 있는 것은 기존의 결과들과 잘 일치한다. 하지만  $H^{(1)}$  Hamiltonian을 이용한 결과는 약간의 오차를 포함하고 있음을 알 수가 있다. 특히 점유되지 않은 띠의  $\sim -0.4$  Ry 근처에서 빈 상태가 압축된 결과

Table II. Integrated LDOS of the bcc Fe from the TB-LMTO-recursion method using  $H^{(1)}$ ,  $H^{(2)}$ , and  $H^{(3)}$  with the continued fraction coefficients,  $n = 50$ . Results from the conventional LMTO method are also given for comparison[8].

	$H^{(1)}$	$H^{(2)}$	$H^{(3)}$	LMTO
$N_s(\uparrow)$	0.324	0.309	0.310	0.319
$N_s(\downarrow)$	0.342	0.319	0.317	0.334
$N_p(\uparrow)$	0.357	0.339	0.358	0.389
$N_p(\downarrow)$	0.402	0.380	0.397	0.435
$N_d(\uparrow)$	4.424	4.458	4.436	4.442
$N_d(\downarrow)$	2.150	2.199	2.184	2.102

를 주며 Fermi 준위에서 붕우리의 위치도 약간 어긋나 있음을 볼 수가 있다. 또한 Table II에서와 같이 궤도별 전자의 개수도 기존의 LMTO법의 결과와 비교적 잘 일치하고 있으며 전체 붕우리의 위치와 띠의 폭도  $H^{(3)}$ 로 가면서 진동하면서 LMTO 결과에 접근함을 보인다.

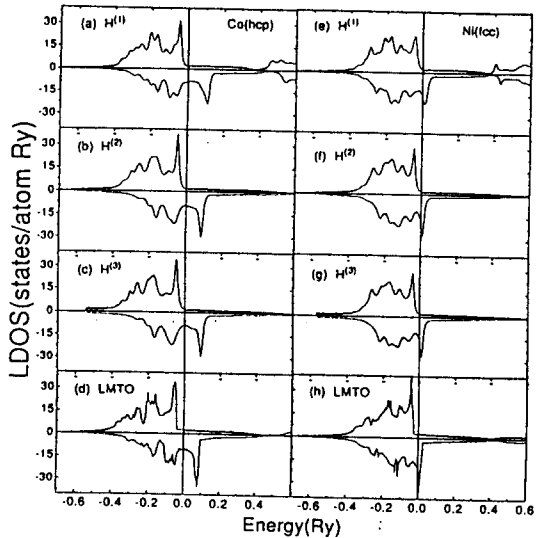


Fig. 3. LDOS of Co and Ni calculated with different approximations to the TB-Hamiltonian. Clusters of 19,000 atoms and continued fraction coefficients of lengths  $n = 50$  are used. (a), (b), (c) are for hcp Co and (e), (f), (g) are for fcc Ni.

Fig. 3은 hcp Co와 fcc Ni의 LDOS를 보여준다. hcp 구조에서는 가림 효과를 포함하는 구조상수를 보간법[5]

Table III. Magnetic moments [ $\mu_B$ ] of Fe, Co, and Ni obtained from the TB-LMTO-recursion method using  $H^{(1)}$ ,  $H^{(2)}$  and  $H^{(3)}$  with  $n = 50$ . Results from the conventional LMTO method are given for comparison[8].

	Fe	Co	Ni
$H^{(1)}$	2.212	1.606	0.620
$H^{(2)}$	2.210	1.530	0.526
$H^{(3)}$	2.203	1.542	0.550
LMTO	2.254	1.598	0.609

으로 구하였다. 두 경우 모두 전형적인 box형 LDOS를 잘 나타내어 주고 있다. 여기서도 bcc Fe의 경우와 같이 Hamiltonian 차수가 증가할수록 LMTO 결과에 접근함을 보이고 있으며  $H^{(2)}$ 의 결과는  $H^{(3)}$ 의 결과와 매우 유사함을 보여 준다. 한가지 특이한 것은  $H^{(3)}$  Hamiltonian을 이용한 계산에서 두 경우 모두 띠 바닥 부근의 s-band가 상당히 압축된 결과를 보여 준다는 것이다. Table III에서 보면 자기모멘트의 경우도 LMTO 결과에 근접한 결과를 얻었으나 Hamiltonian 차수가 증가하면 오히려 기존의 LMTO 결과에 비해 나빠지는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 bcc Fe에 비해 hcp Co와 fcc Ni의 경우 보다 큰 송이를 필요로 하는데 기인한 듯하다.

#### IV. 결 론

비대칭계에 대한 제일원리-자체 총족적 전자구조 계산을 위하여 TB-LMTO 방법과 회귀 방법을 결합한 TB-LMTO-R 방법을 개발하였다. 이렇게 개발한 TB-LMTO-R 계산방법을 비교적 간단한 강자성 물질인 bcc Fe, hcp Co, fcc Ni등에 적용하여 이들의 스핀분극된 LDOS와 자기모멘트등을 계산하고, 대상 송이 크기, 회귀 계수, TB-LMTO Hamiltonian의 차수 변화에 따른 전자구조의 변화를 고찰하였다.

TB-LMTO-R 방법을 bcc Fe, hcp Co, fcc Ni등에 적용하여 기존의 LMTO 방법의 결과에 수렴하는 전자구조를 얻을 수 있었다. bcc Fe의 경우 송이 크기는 5,000개 원자 이상, 연속 분수 계수  $n$ 은 40이상, Hamiltonian의 차수는 2차이상이면 TB-LMTO-R 방법이 기존의

LMTO 방법의 결과와 거의 유사한 결과를 준다는 사실을 확인하였다. 이로써 우리가 개발한 스핀 분극된 TB-LMTO-R 방법의 신뢰도를 확인하였고, 이를 이용하면 기존의 k-space 방법으로는 연구하기 어려운 자기 다층박막을 비롯한 여러 비대칭성 고체계에 대한 전자구조 연구를 제일원리적인 방법으로 매우 효율적으로 계산할 수 있으리라 기대한다.

#### 감사의 글

이 논문은 학술진흥재단의 연구비지원과 한국표준과학 연구원의 연합 협동연구사업 지원에 의한 결과입니다.

#### 참 고 문 헌

현주소: 포항공과대학교 물리학과

- [1] V. Heine, R. Haydock, and M. Kelly, in *Solid State Physics* edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull(Academic, New York, 1980), V35.
- [2] H. L. Skriver, *The LMTO Method* (Springer Series in Solid-State Sciences edited by M. Cardona, P. Fulde, and H. -J. Queisser, New York, 1984, Vbf 41).
- [3] O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. bf 53, 2571(1984).
- [4] O. K. Andersen, O. Jepsen and D. Glötzel, in *Highlights of Condensed-Matter Theory*, edited by F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi(North-Holland, New-York, 1985
- [5] H. J. Nowak, O. K. Andersen, T. Fujiwara and O. Jepsen, Phys. Rev. B44, 3577(1991)
- [6] A. M. Bratkovsky and A. V. Smirnov, J. Phys. : Condens. Matter 5, 3203 (1993)
- [7] C. Lanczos, J. Res. Natl. Bur. Stand. Sec. B45, 255(1950)
- [8] This work and B. I. Min and Y-R Jang, J. Phys. : Condens. Matter 3, 5131 (1991)

# Real-space TB-LMTO-recursion Electronic Structure Calculations for Ferromagnetic Fe, Co, and Ni

J. H. Park<sup>1</sup> and H. S. Cho

*Department of Physics, Yeungnam University,*

*Kyungsan 713-749, Korea*

S. J. Youn and B. I. Min

*Department of Physics,*

*Pohang University of Science and Technology,*

*Pohang 790-784, Korea*

(Received 26 June 1995, in final form 18 July 1995)

In order to study electronic structures for locally disordered systems, we have developed a first-principle self-consistent-spin-polarized real space band method (TB-LMTO-R), which combines the tight-binding(TB) linear-muffin-tin orbital(LMTO) band method and the recursion(R) method. The TB-LMTO-R method has been applied to ferromagnetic bcc Fe, hcp Co, and fcc Ni. With varying cluster sizes, recursion coefficients, and the order of the TB-Hamiltonian, we have calculated the local density of states(LDOS) and magnetic moments. It is found that the calculation with 5,000 atoms cluster, 40 continued fractions, and the second-order TB-Hamiltonian yields a convergent result in agreement with those from the conventional LMTO. In this way, we have demonstrated a physical transparency of the TB-LMTO-R method as a real space description.