

## 이중 페로브스카이트 구조 $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ 의 전자구조와 자기구조 계산

박기택

국민대학교 물리학과  
서울 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2000년 5월 30일 받음, 2000년 6월 20일 최종수정본 받음)

이중 perovskite구조를 가진 전이금속 산화물  $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ 의 기본 전자구조를 범밀도 함수법을 기초로 한 국소밀도 근사를 이용한 FLAPW방법으로 계산하였다. 여러 자성 구조의 전에너지 계산은 이 물질이 강자성 구조가 반강자성 구조보다 안정됨을 보여 주었다. 각 전이금속의 이온 상태는 자성 구조에 따라 달라짐을 보였다(강자성 :  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  준강자성 :  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). 이것은 전이금속 사이의 초교환작용 이론으로 잘 설명되었고 계산 결과는 최근의 실험과 일치 하였다.

### I. 서 론

최근 페로브스카이트 구조를 가진 전이금속 산화물에 대한 관심이 크게 고조 되고 있다. 이 물질은 강유전체, 고온 초전도체, 초거대 자기저항체 등 여러 분야에 이용되는 첨단 신소재로 이용 되고 있다. 이중 망간 산화물은 초거대 자기저항 효과를 보여 새로운 자성물질에 이용할 성질을 보여주고 있다. 그러나 한 종류의 전이금속 산화물은 실제적으로 자기저항 효과를 이용하는데 강력한 외부 자장을 요구하고 있어 응용에 아직은 문제점을 가지고 있다. 이러한 한 종류의 전이금속을 넘어 두 가지 이상의 전이금속 산화물을 층상 또는 여러 구조의 복합 산화물의 제작으로 이러한 문제를 넘어 서려는 시도가 많이 되고 있다.

이러한 복합적인 신소재는 화학적 합성법으로 전이금속 산화물을 제작할 뿐 아니라 인공적으로 pulsed laser deposition(PLD) 방법으로 인위적인 초격자층[1,2] 제작하게 되었다. 이러한 인공 격자 중 자성 특성을 가지고 있는 두 전이금속의 초격자는 새로운 자기저항 성질 등을 보여 줄 것으로 예측되고 있다. 또한 50년대부터 두 자성물질 간의 산소 원자를 통한 자성 물질의 기초적 성질은 연구되었으나, 최근에 와서 이러한 기본적인 자기적 성질을 연구하는데 새로운 장을 열고 있고 새로운 신소재의 개발을 이루게 되었다. 그러나 이러한 신물질의 자성 특성과 전자 구조 등은 새로운 초기 단계에서 아직까지 실험적으로나 이론적으로 잘 규명되고 있지 않은 상태이다.

그래서 본 논문에서는 이중 페로브스카이트 구조를 가진  $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ 의 자성 특성을 범밀도함수[3]를 기초로 하고 국소밀도 근사를 이용한 Full potential Linear Augmented Plane Wave(FLAPW) 방법[4,5]으로 계산하

였다. 그래서 이 물질의 기본적 전자구조를 밝히고, 여러 스핀 구조에 대한 전에너지 계산으로 안정된 자성구조를 연구하였다. 또한 이러한 자성구조에서 전이금속 간의 산소 원자를 통한 초교환 작용으로 자성구조를 설명하였다.

### II. 결정구조와 연구방법

#### 2.1. 결정구조

$\text{SrTiO}_3(111)$  위 방향으로 성장 시킨  $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ 는 두 전이금속이 G-type으로 배열 되어 있는 이중 페로브스카이트 구조를 가지고 있으며 큐리온도( $T_c$ )는 230 K이다[1]. Fig 1에 이중 페로브스카이트 결정구조를 표시하였다.

단일 전이금속으로 이루어진  $\text{LaFeO}_3$ 는 사방 페로브스카이트 구조를 가지고 격자상수는  $a = 5.556 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.565 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.862 \text{ \AA}$ 이다. 철과 산소 원자로 이루어진 정 팔면체의 형태가 축배열의 뒤틀림(distortion)에 의하여 입방 구조 결정과는 다른 형태로 배열되어 있으며 Néel 온도는 750 K이며, Néel 온도이하에서는 G-Type 반강자성체이다 [6,7]. 그리고  $\text{LaMnO}_3$  역시 사방 구조를 가지고 있으며 격자상수  $a = 5.532 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.742 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.669 \text{ \AA}$ 이며,  $\text{LaFeO}_3$ 와는 달리 A-Type의 반강자성 구조를 가지고 있다. 그러나 이 논문에서는 실험에서 이중 페로브스카이트 물질의 결정구조를 얻을 수 없었기에, 사방구조를 입방구조로 환산한  $\text{LaMnO}_3$ 와  $\text{LaFeO}_3$ 의 격자의 합( $a = 7.744 \text{ \AA}$ )으로 입방구조의 이중 페로브스카이트 계산을 행하였다. 그리고 스핀구조는 강자성 상태와 G-Type의 준강자성 구조 상태를 각각 계산하였다.

#### 2.2. 연구방법

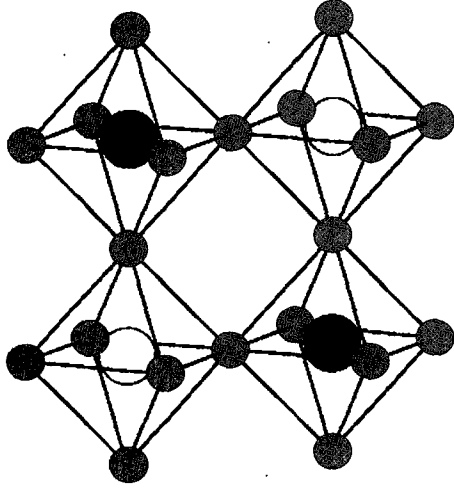


Fig. 1. The crystal structure of double perovskite. The black, white and grey atoms represent Mn, Fe and O atoms, respectively. La atoms are not specified in this.

전자구조의 계산은 범밀도 함수(density functional theory, DFT)를[3] 기반으로 하는 the self-consistent full potential linear augment plane wave (FLAPW) 방법[4]을 이용하였다. FLAPW방법의 기저함수는 단위세포를 겹치지 않는 구들(non-overlapping spheres)과 틈새 공간(interstitial region)으로 나누고, 구 내부의 파동함수는 원자와 비슷한 함수로 설명하고, 틈새 공간은 평면파로 설명하였다.

$$\phi_i(\vec{k}) = 1/\sqrt{\Omega} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{Interstitial}) \quad (1)$$

$$\phi_i(\vec{k}) = \sum_a \sum_{lm} \{ \alpha_{lm}^a(\vec{k}_i) u_l^a(r) + \beta_{lm}^a(\vec{k}_i) u_l^a(r) \} Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{Spheres}) \quad (2)$$

FLAPW 계산에서 Muffin-tin 반경은 각 원자의 이온 반경, 가지고 있는 전자수, 원자의 종류를 고려하여 각각 La: 3.0 a.u., Mn:2.0 a.u., Fe:2.0 a.u., O:1.5 a.u.로 설정하였다. 이 때의 irreducible Brillouin Zone (IBZ) 내의 k-points의 수를 40개로 동일하게 설정하여 계산을 수행했다. 기저함수는 각운동량은 8까지 전개하고, 평면파의 기저함수의 수는 약 600개까지 전개하였다.

### III. 결과와 논의

FLAPW 방법으로 계산한 강자성 상태의 전 상태밀도

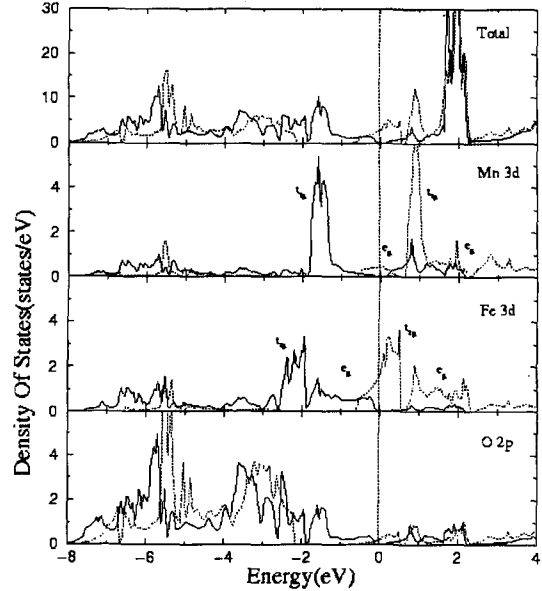


Fig. 2. Total and projected density of states for La<sub>2</sub>MnFeO<sub>6</sub> with ferromagnetic structure. The solid and dotted lines represent major and minor spin states, respectively.

(total density of states, TDOS)와 각 원자의 muffin-tin 구 내의 부분상태밀도(projected density of states, PDOS)는 Fig. 2에 표시하였다.

페르미 준위 근처는 전이금속 3d 상태의 상태밀도를 볼 수 있고 산소원자 2p는 2 eV 밑에 존재하고 있다. 입방상태의 격자구조를 가지기 때문에 결정 장에 의해 전이금속의 t<sub>2g</sub>와 e<sub>g</sub> 상태밀도가 분리되어 있다. Mn 원자의 up spin 상태는 t<sub>2g</sub>와 e<sub>g</sub>의 궤도 분리로 에너지 갭을 가지고 있고, Fe원자의 up spin 상태는 전자가 전부 차 들어 있고 down spin 상태는 t<sub>2g</sub> 궤도가 부분적으로 차 들어 있다. 그래서 Mn 원자는 +4, Fe 원자는 +2 이온상태를 보여주고, 한쪽 스핀만 에너지 갭이 있는 반금속(half metallic) 상태를 보여 준다. 일반적으로 초거대 자기저항 물질은 강자성 반금속 상태의 구조를 가지고 있어, 강자성 상태의 이 물질도 초거대 자기저항 물질이 될 가능성을 보여 준다. 그리고 각각의 스핀 모멘트는 Mn 3μ<sub>B</sub>, Fe 4μ<sub>B</sub>를 나타내어 전이금속 원자당 평균 3.5μ<sub>B</sub>로 계산 되었다. 준강자성 상태의 상태밀도는 Fig. 3에 표시하였다.

이 상태에서는 강자성 상태와는 달리 Mn 원자의 up spin e<sub>g</sub> 궤도는 반이 차 있고, Fe 원자의 up spin은 전부 차 있는 것을 볼 수 있다. 그래서 Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 이온 가를 가지는 반금속 상태를 보여 준다. 그래서 각각의 스핀 모

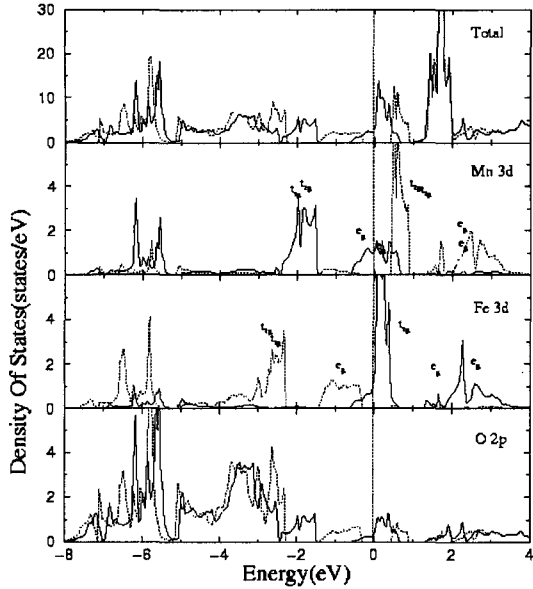


Fig. 3. Total and projected density of states for  $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$  with ferrimagnetic structure. The solid and dotted lines represent major and minor spin states, respectively.

멘트는  $\text{Mn } 4\mu_B$ ,  $\text{Fe } 5\mu_B$ 를 나타내어 전이금속 원자 당 평균  $4.5 \mu_B$ 로 계산 되었다.

이러한 자성 구조에 따라 전이금속의 이온가가 왜 다른지를 초교환작용(super exchange interaction)[8]에 의해 설명할 수 있다. 초교환작용에 의한 에너지 변화는 한 전이금속의 차 있는 준위와 다른 전이금속의 비어 있는 준위 사이의 상호 작용으로 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\Delta E \approx \frac{t^2}{D} \quad (3)$$

여기에서  $t$ 는 전이금속 사이의 전이적분의 크기를 나타내며  $D$ 는 에너지 준위 사이의 에너지 차를 나타낸다. 그래서 강자성 상태인 경우 초교환작용이 일어날 수 있는 경로는 도식적으로 Fig. 4에 표시하였다.

$\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$ 인 경우 초교환작용이  $t_{2g}$ ,  $e_g$  궤도를 통하여 모두가 일어날 수 있으나  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 인 경우  $e_g$  궤도 준위 사이에만 일어날 수 있다. 그래서 강자성 상태에서는  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  이온가를 가지고 있는 것이 더 낮은 에너지를 가지고 있다. 그러나 준강자성인 경우에는  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 가 초교환작용이 일어날 수 있는 경로가 많아 낮은 에너지를 가져, 이런 이온가를 나타내고 있다. 이것은 Fig. 5에 도식적으로 표시하였다.

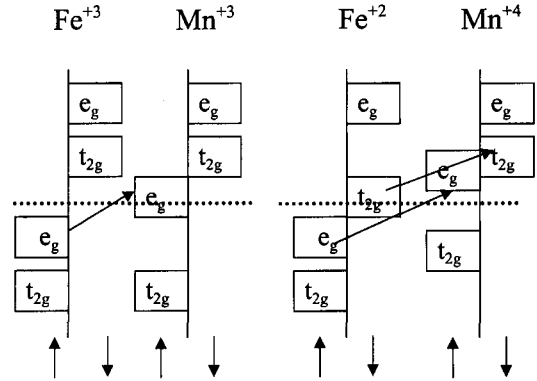


Fig. 4. Schematic diagram of super exchange interactions with ferromagnetic structure.

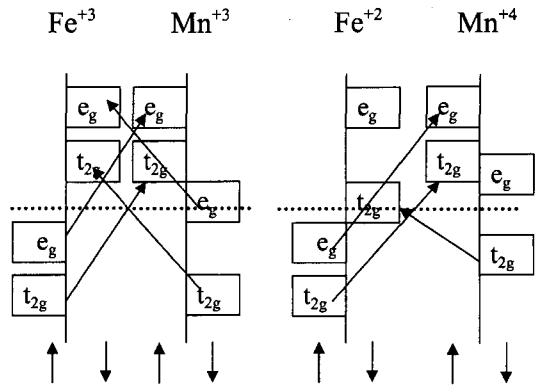


Fig. 5. Schematic diagram of super exchange interactions with ferrimagnetic structure.

강자성상태와 준강자성 상태의 전에너지 계산에서는 강자성상태의 에너지가 단위 세포당 0.56 eV 낮아 이 물질은 안정된 강자성물질임을 보여 주었다. 이것은 위의 초교환작용으로 보면 준강자성상태의 초교환작용 일어날 수 있는 경로가 더 많으나 에너지 준위 사이의 차가 강자성 경우에는 작아 에너지가 더 낮아지는 것으로 설명할 수 있다. 이 결과는 최근  $\text{SrTiO}_3(111)$  격자 위에 성장시킨  $\text{LaMnO}_3\text{-LaFeO}_3(1/1)$  초격자 실험[1]에서  $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$  이중 페로브스카이트가 강자성 상태를 보여주었고, saturation moment( $M_s$ ) 값이  $3.5\mu_B$ 를 나타내어 계산 결과와 잘 일치하고 있다.

일반적으로 전이금속 산화물은 강상관관계를 가진 물질로 분류되어 국소밀도 근사(LSDA) 기반의 계산은 에너지 갭이 나타나지 않거나 작은 문제점을 가지고 있다. 국소밀도 근사를 넘어선 계산은 GGA, LDA+U 방법 등이 있으나 GGA 방법은 지금과 같이 강하게 전이금속과 산소

원자가 결합하고 있는 경우는 LSDA 방법과 별 차이를 보여 주지 못하고 있다. LDA+U 방법은 이 물질에서 두 전이금속을 포함하고 있어 각각의 인위적인 U, J 값의 선택으로 아직 문제점을 내포하고 있다. 이 계산에서 스핀 배열에 따른 에너지 차(0.56 eV)는 이러한 방법을 선택하더라도 LSDA 의 오차보다 더 크기 때문에 결과는 다르지 않으리라 예측된다.

최근의 초격자 실험과 잘 일치 하였다.

### 감사의 글

본 논문은 1998년도 교육부 기초과학 육성 연구비의 지원(과제번호 1998-015-D00125)에 의한 결과입니다.

### 참고문헌

### IV. 결 론

이중 페로브스카이트 구조를 가진 전이금속 산화물  $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ 의 기본 전자구조를 범밀도 함수법을 기초로 하고 국소밀도 근사를 이용한 FLAPW방법으로 계산하였다. 여러 자성 구조의 전에너지 계산은 이 물질이 강자성 구조가 준강자성 구조보다 0.56 eV 낮은 에너지를 보여 주었다. 각 전이금속의 이온 상태는 자성 구조에 따라 다른 상태를 보였다(강자성 :  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  준강자성:  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). 이것은 전이금속 사이의 초 교환작용 이론으로 잘 설명할 수 있었고, 자성구조와 스핀 모멘트 계산 결과는

- [1] K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai, Phys. Rev. B **60**, R12561(1999).
- [2] K.Ueda, H. Tabata and T. Kawai, Science **280**, 1064 (1998).
- [3] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133(1965).
- [4] H. J. F. Jansen and A.J.Freeman, Phys. Rev. B **30**, 561 (1984).
- [5] M. Weinert, J. Mat. Phys. **22**, 2433(1981).
- [6] M. Marezio, P. D. Dernier, Mat. Res. Bull. **6**, 23(1971).
- [7] W. C. Koehler, E.O. Wollan, J. Phys. Chem. Solids. **2**, 100(1957).
- [8] P. W. Anderson, Phys. Rev. **79**, 350(1950).

## Electronic and magnetic structure calculations of $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ with double perovskite oxide.

Key-Taek Park

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

(Received 30 May 2000, in final form 20 June 2000)

We present results based on FLAPW local spin density(LSD) calculations of double perovskite structure oxide  $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ . The total energy calculations with various spin structures show that this material has a stable ferromagnetic spin configuration. The ionic state of transition metals depend on the spin configuration ( $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  for ferromagnetic structure,  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  for ferrimagnetic structure). It is explained by super exchange interaction between transition metals. The calculated magnetic structure is well matched with recent experimental result.