

Magnetocrystalline Anisotropy of α'' -Fe₁₆N₂

Imran Khan, Jicheol Son, and Jisang Hong*

Department of Physics, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

(Received 10 June 2016, Received in final form 25 July 2016, Accepted 26 July 2016)

We investigated the magnetocrystalline anisotropy of pure α'' -Fe₁₆N₂ by using full-potential linearized augmented plane wave method (FLAPW). A very high magnetic moment was obtained for Fe (4d) site due to the lattice expansion in the z-direction, while the magnetic moment of Fe (4e) and (8h) site were suppressed due to hybridization with neighboring N atom. The calculated spin magnetic moments for different Fe sites (4d, 4e and 8h) were in good agreement with previously reported values. Due to the tetragonal distortion, we found a very large uniaxial anisotropy constant of 0.58 MJ/m³. Besides, a high value of magnetization of 1.76 MA/m was obtained. In addition, the estimated coercive field and maximum energy product of 6.51 kOe and 71.7 MGOe were obtained for pure α'' -Fe₁₆N₂. This may suggest that the α'' -Fe₁₆N₂ can be utilized for potential rare-earth free permanent magnet material.

Keywords : coercive field, magnetocrystalline anisotropy, permanent magnet, energy product

α'' -Fe₁₆N₂의 자기결정이방성

Imran Khan · 손지철 · 홍지상*

부경대학교 물리학과, 부산시 남구 용소로 45, 48513

(2016년 6월 10일 받음, 2016년 7월 25일 최종수정본 받음, 2016년 7월 26일 게재확정)

본 연구에서는 순수한 α'' -Fe₁₆N₂의 띠구조와 자기결정이방성에 대한 총 퍼텐셜 선형보강 평면파(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave; FLAPW) 방법을 이용하여 연구하였다. 혼성화된 질소원자로 인해 Fe(4e), Fe(8h) 영역의 자기모멘트가 감소되었지만 z-축 방향의 격자 확장으로 인해 Fe(4d) 영역의 자기모멘트가 매우 커짐을 확인할 수 있었다. 각각의 Fe 영역들(4d, 4e, 8h) 스핀 자기모멘트들은 이전에 알려진 값들과 잘 일치함을 알 수 있다. 정방정계 왜곡으로 인해 0.58 MJ/m³의 매우 큰 일축이방성상수를 구할 수 있었다. 게다가 1.76 MA/m의 매우 큰 자화량 또한 얻을 수 있었다. 또한 순수한 α'' -Fe₁₆N₂의 6.51 kOe의 예측 보자력과 71.7 MGOe의 최대에너지적을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 α'' -Fe₁₆N₂ 구조가 희토류 대체 영구자석으로 이용될 가능성이 있다는 것을 의미한다.

주제어 : 보자력, 자기결정 이방성, 영구자석, 에너지적

I. 서 론

영구자석은 산업전반에 걸쳐 다양한 부품에 상용화되고 있는 매우 중요한 요소이다. 영구자석의 특징을 결정하는 핵심적인 물리량은 에너지적과 보자력인데, 현재 대부분의 영구자석은 SmCo₅, Sm₂Co₁₇, Nd₂Fe₁₄B과 같은 희토류 원소에 기반을 두고 있다[1-4]. 그러나 희토류 원소는 생산지역의 편중성과 비용의 문제로 인해 희토류 원소가 없는 영구자석 개발이 매우 중요한 연구주제로 떠오르고 있다. 이를 해결하기 위

해 비용이 적은 효율적인 영구자석을 만들기 위해서는 값이 싸고 풍부한 원소를 이용하는 것이 중요하다. 철은 지구상에서 가장 흔한 원소 중 하나이며 풍부하게 사용할 수 있고, 또한 슬레이터-폴링 곡선에 따른 높은 자기 모멘트를 가지는 원소이다. 만약에 철을 기반으로 하는 영구자석 개발이 가능하다면 매우 흥미로운 결과가 될 것이다. 이러한 관점에서, 가장 눈에 띄는 후보물질 중 하나는 1972년에 발견된 α'' -Fe₁₆N₂이다[5]. Kim과 Takahashi의 연구결과, 이 물질은 순수한 철에 비해 매우 큰 2050 G의 자화(약 3 μ B/Fe에 해당)를 보유한다는 것을 실험적으로 보고하였다. 하지만, 이후 Nakajima와 Okamoto가 α'' -Fe₁₆N₂ 박막의 자기 모멘트가 2.5 μ B/Fe에 달한다는 것을 실험적으로 보고되었다[6]. 이외에

도 많은 연구결과 2.4~3.5 $\mu\text{B}/\text{Fe}$ 의 서로 다른 자기 모멘트의 결과들이 보고되고 있고 이로 인해 α' -Fe₁₆N₂의 포화 자화에 대한 논쟁이 오랫동안 지속되고 있다[7-14]. 실제로 다양한 방법을 이용하여 α' -Fe₁₆N₂ 박막이나 벌크 물질합성을 시도 하였으나 순수한 구조를 얻는데 많은 어려움이 있고 이러한 이유로 인해 다양한 자기모멘트 값이 보고되고 있는 것으로 보여진다[7, 9, 15-17]. 최근에 S. P. Bennet의 연구진들이 이온-주입법을 사용하여 거의 완벽한(97.2 wt.%) α' -Fe₁₆N₂를 제조하였음을 알렸다[18]. 이 실험결과는 희토류 원소가 없는 영구자석을 만들 수 있다는 것에 대한 가능성을 제시한다고 할 수 있다. 따라서 이런 실험결과를 바탕으로, 본 연구에서는 우선 순수한 α' -Fe₁₆N₂의 기본적 전자구조 및 자기적 특성에 대해 알아보고자 한다. 특히 이 연구의 주 목적은 α' -Fe₁₆N₂의 자기결정방성, 보자력과 에너지적에 대한 계산을 수행하고자 한다.

II. 계산방법

순수한 α' -Fe₁₆N₂는 $a = b = 5.72$, $c = 6.29$ Å의 격자상수를 가지는 체심정방정계(body centered tetragonal; BCT)의 구조를 지닌다[19]. BCT는 I4/mmm의 공간무리, 즉 4d, 4e, 8h의 세 가지 다른 영역의 철 원자로 이루어져있다. 본 연구는 순수한 BCT α' -Fe₁₆N₂의 자기적 특성에 대해 계산을 수행하기 위해 총 퍼텐셜 선형보강 평면파(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave; FLAPW) 방법을 사용하였고, 전하, 퍼텐셜, 파동함수의 확장에 의한 모양 근사는 가정하지 않았다[20-22]. 그리고 중심전자가 가득 차있고, 원자가전자 사이의 스핀-궤도 상호작용은 상대론적 스핀-분극 섭동을 간주했다[23]. 교환-상관 퍼텐셜은 일반기울기 근사(GGA)를 사용하였다[24]. $l_{max} = 8$ 의 구형 조화함수 최대치를 머핀-틴(muffin-tin; MT) 영역의 전하, 퍼텐셜, 파동함수를 확장하는데 사용하였고, MT 반경은 질소원자는 1.3 a.u., 철 원자는 2.1 a.u.로 설정하였다. 그리고 격자틈새 영역에서의 스타함수는 225 Ry의 에너지 절단, 평면파는 14.4 Ry의 에너지 절단을 이용하였다. 그리고 Monkhorst-Pack 방법으로 1331개의 k-point를 사용하였고[25], 모든 물리량은 매우 주의 깊게 확인하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 이상적인 벌크 Fe₁₆N₂의 모식도이다. 녹색, 적색, 오렌지색, 푸른색은 각각 Fe(4d), Fe(4e), Fe(8h), N(2a)를 의미한다. 이는 (2 × 2 × 2)의 벌크 Fe 초격자에 두 개의 질소 원자를 격자사이에 넣은 모양이다. 그러나 질소원자의 존재는 z-축으로 팽창을 유도했고 최종적으로 정방정계 구조로

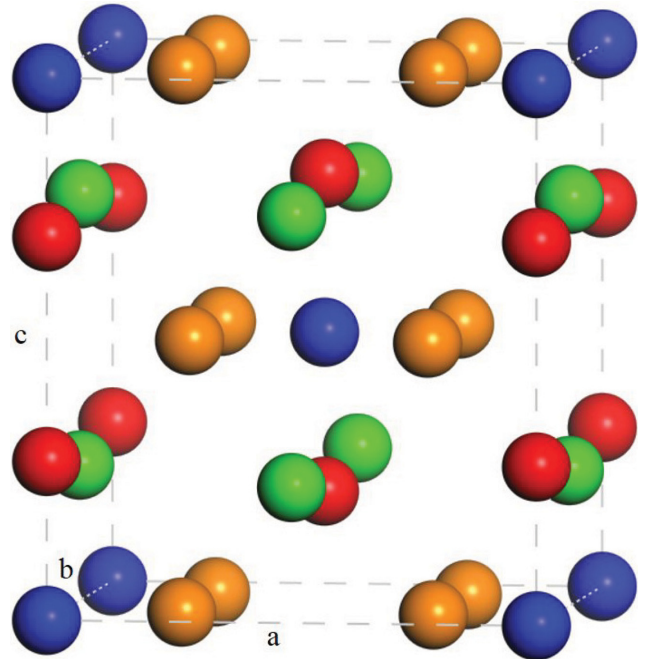


Fig. 1. (Color online) Schematic illustration of unit cell of the α' -Fe₁₆N₂ crystal (with space group I4/mmm).

Table I. Calculated magnetic moments (in μ_B) in muffin-tin radius.

	Fe (4d)	Fe (4e)	Fe (8h)	N (2a)
m	2.87	2.22	2.42	-0.04

왜곡된 형태를 얻었다.

Table I은 질소 원자와 다른 철 원자간의 스핀 자기 모멘트를 계산한 것이다. 여기서 철 원자들의 자기 모멘트가 각각 다른 것을 찾을 수 있었다. Table I에서 Fe(4d) 영역의 높은 자기 모멘트에 비해 Fe(4e), Fe(8h) 영역의 자기 모멘트는 상대적으로 낮아짐을 볼 수 있다. 이러한 이유는 철 원자의 4e 영역과 8h 영역이 비자성 원소인 질소 원자와 첫 번째로 매우 가까이 있고, 그 다음으로 4d 영역의 철 원자가 두 번째로 가까이 있기 때문이다. 이와 같이 혼성화 효과로 인해 Fe(4e) 영역과 Fe(8h) 영역의 자기 모멘트는 Fe(4d) 영역에 비해 감소된다. 총 자기 모멘트는 39 $\mu\text{B}/\text{cell}$ 이며 철 원자당 평균 자기 모멘트는 2.5 $\mu\text{B}/\text{Fe}$ 이다. 이러한 자기 다른 철 원자의 영역에 따른 자기 모멘트와 평균 자기 모멘트는 이전에 보고된 값과 잘 일치하였다[26]

Fig. 2는 α' -Fe₁₆N₂의 가장 많은 대칭성을 지니는 방향에 대한 띠구조이다. 여기서 실선은 다수의 스핀 띠, 점선은 소수의 스핀 띠를, 그리고 중앙의 수평선은 페르미 준위를 나타낸다. 이 띠구조에서 메이저 스핀 띠와 마이너 스핀 띠가 페르미 준위를 거처가는 것은 다른 일반적인 금속에서도 볼 수 있다. 페르미 준위 근처의 띠들은 주로 철 원자의 d 궤도

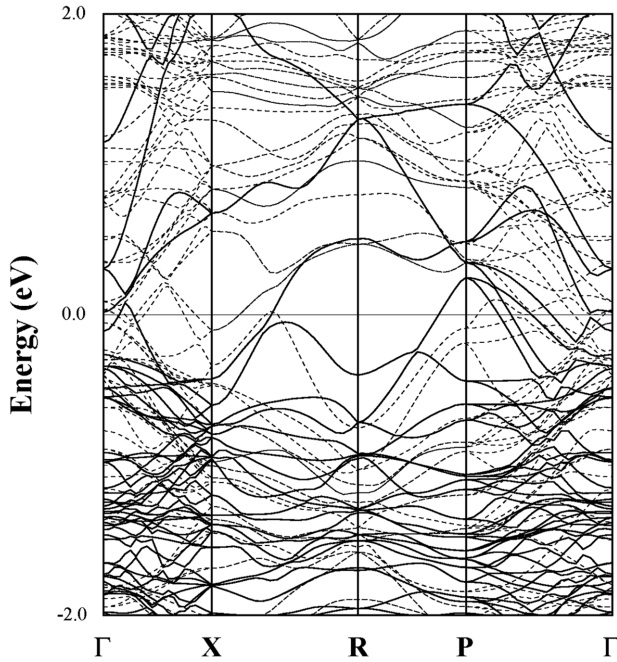


Fig. 2. Calculated energy bandstructures for α -Fe₁₆N₂ along high symmetry directions. The horizontal zero line represents the Fermi level.

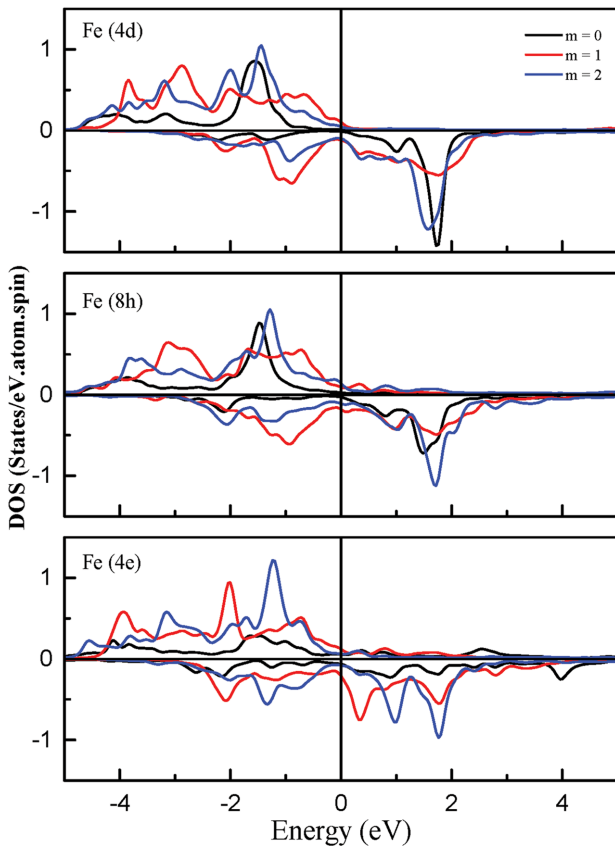


Fig. 3. (Color online) Calculated m-DOS for different inequivalent Fe sites in α -Fe₁₆N₂.

에 의해 발생된다.

다음으로 방위 양자수 분리 상태밀도(m-DOS)를 계산하였다. Fig. 3은 각각 다른 철 원자의 위치에 따른 m-DOS를 나타낸다. 여기서 격자의 왜곡과 비자성인 질소에 의해 각각의 철 원자에 대한 m-DOS가 상당히 많이 다른 양상을 보임을 볼 수 있다. 비자성 불순물인 질소 원자의 존재는 Fe(4d)와 Fe(8h) 영역의 자기 모멘트를 억제하는 결과를 가져오고, 이는 해당 영역의 아랫방향 스핀 상태를 향상시킨다. 이외에도 $m=1$ 과 $m=2$ 의 일부 피크는 소수의 스핀 상태에 보이며 특히 Fe(4e) 영역은 페르미 준위에서 나타난다. 이는 자기 모멘트가 파동함수의 특성에 의존하는 것이 아니라 단순히 윗방향 스핀과 아랫방향 스핀 상태에 의한 차이일 뿐이다. 그러나 자기 결정 이방성은 주로 페르미 준위 근처의 파동함수의 특성에 의존한다. 따라서 이러한 변화가 α -Fe₁₆N₂ 구조의 자기 결정 이방성 향상을 설명할 수 있을 것이라 생각한다.

본 연구에서의 자기 결정 이방성 에너지(E_{MCA}) 값은 돌립 힘 방법론으로 계산하였다[27]. 이 방법론으로 자기 결정 이방성의 각도에 대한 스핀-궤도 결합 해밀토니안에 대한 기대값을 계산할 수 있다. 이 방법은 매우 적은 k-point를 사용하더라도 아주 안정적인 결과를 준다. 이렇게 계산한 결과, 자기 결정 이방성은 0.73 meV/cell로 나타났다. 여기서 네 개의 스핀-궤도 결합 채널(메이저-메이저(UU), 마이너-마이너(DD), 메이저-마이너(UD), 마이너-메이저(DU) 스핀 채널. 여기서 UD와 DU는 동등함)이 존재하기 때문에 스핀-궤도 결합 해밀토니안의 온/오프로 인한 각각의 스핀-궤도 결합 채널을 고려하여 자기 결정 이방성 에너지를 계산하였다[28]. UU, DD, UD의 E_{MCA} 기여도는 각각 -0.54, 0.40, 0.86이며 이는 E_{MCA} 에 UD 스핀 채널의 스핀 뒤집기가 주로 기여하는 것을 보여준다. DD 스핀 채널에 의한 기여도는 UD 스핀 채널이 기여하는 양의 절반에 해당되는 반면, UU 스핀 채널이 총 자기 결정 이방성을 감소시키는 방향으로 영향을 주기 때문에 결론적으로 나쁜 기여를 하는 것을 알 수 있다(in-plane 자기결정 이방성). 4e 영역의 m-DOS에서 페르미 준위 밑에 있는 다수 스핀 채널에서 $m=2$ 상태에 의한 스핀-궤도 결합을 찾을 수 있었고 페르미 준위 위에 있는 소수 스핀 채널에서 $m=1$ 상태에 의한 것 또한 자기 결정 이방성에 크게 기여하는 것을 찾을 수 있었다. 이 자기 결정 이방성 값들을 이용하여 0.57 MJ/m³의 일축이방성상수를 계산할 수 있었다. 이 시스템의 총 자기 모멘트를 이용하여 Fe₁₆N₂ 구조가 내부에서 균일한 자화량을 가진다는 가정 하에 자화량을 계산했고 그 결과 1.76 MA/m의 값을 가짐을 알 수 있었다. 일축이방성상수와 포화 자화를 통해서 다음 공식 $H_c = (2K_u / \mu_0 M_s) \alpha$ 을 이용하여 보자력을 예측할 수 있었다. 여기서 K_u 는 일축이방성상수, M_s 는 포화 자화, α 는 구조상수를 뜻한다. 그 결과

6.51 kOe의 보자력 값을 구할 수 있었다. 포화 자화와 보자력의 관계를 통해 $H_c < (1/2)M_s$ 임을 알 수 있었고, 따라서 다음 식 $(BH)_{max} = (1.2)\mu_0 M_s H_c$ 의 관계식을 이용하여 순수한 α' -Fe₁₆N₂의 에너지적 값 71.7 MGOe을 얻을 수 있었다. 이렇게 계산된 H_c 와 $(BH)_{max}$ 값의 크기는 기존의 실험으로 보고된 보자력(3.3 kOe)[10]과 최대에너지적(20 MGOe)[29]보다 상당히 크다. 그러나 이렇게 계산된 값이 실험요소에 비해 큰 이유는 낱알 경계, 구조적 결함이나 불완전성 같은 미세한 자기적 요소들이 전혀 고려되지 않은 이상적인 상황으로 도출된 값이기 때문이다. 게다가 온도에 의한 효과도 고려하지 않았다. 이렇게 위에서 언급한 요소들로 인해 실제 실험으로 보고된 값과 비교했을 때 다분히 높은 값을 얻게 된 것이다.

IV. 결 론

요약하자면, 총 퍼텐셜 선형보강 평면과 방법과 GGA 방법으로 순수한 α' -Fe₁₆N₂의 전자구조와 자성특성을 찾기 위해 제일원리 계산을 하였다. 비자성 질소원자로 인해 Fe(4e)와 Fe(8h) 영역의 자기 모멘트가 상당히 줄어들었지만 정방향계 왜곡으로 인하여 Fe(4d) 영역의 자기 모멘트가 강화되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 각기 다른 Fe 영역의 자기 모멘트는 주로 N 원자로부터의 거리에 의존한다는 것을 입증한다. 그리고 이러한 왜곡으로 인하여 0.57 MJ/m³의 큰 일축 이방성상수를 가지는 것도 찾을 수 있었다. m-DOS 분석을 통해 Fe(4e) 영역에서 주로 일축이방성상수의 값에 크게 기여하는 것을 볼 수 있다. 또한 순수한 α' -Fe₁₆N₂에서 6.51 kOe의 보자력과 71.7 MGOe의 최대에너지적을 얻을 수 있었다. 이러한 결과로 α' -Fe₁₆N₂는 희토류 금속이 없는 영구자석으로 쓰일 수 있는 잠재력이 충분하다는 것을 제시할 수 있다.

Acknowledgements

This work was supported by the Industrial Strategic Technology Development Program (10062130, Theory-driven R&D for non-centrosymmetric structured rare-earth free Fe-based permanent magnet materials) funded by the Ministry of Trade, industry & Energy (MI, Korea) and by the Supercomputing Center/Korea Institute of Science and Technology Information with supercomputing resources including technical support (KSC-2016-C3-0001).

References

[1] I. A. Al-Omari, R. Skomski, R. A. Thomas, D. Leslie-Pelecky, and D. J. Sellmyer, *IEEE Trans. Magn.* **37**, 2534 (2001).

- [2] A. M. Gabay, M. Marinescu, J. Liu, and G. C. Hadjipanayis, *IEEE Trans. Magn.* **44**, 4218 (2008).
- [3] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, *IEEE Trans. Magn.* **20**, 1584 (1984).
- [4] X. B. Liu and Z. Altounian, *J. Appl. Phys.* **111**, 07A701 (2012).
- [5] T. K. Kim and M. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.* **20**, 492 (1972).
- [6] K. Nakajima and S. Okamoto, *J. Appl. Phys.* **65**, 4357 (1989).
- [7] Y. Sugita, K. Mitsuoka, M. Komuro, H. Hoshiya, Y. Kozono, and M. Hanazono, *J. Appl. Phys.* **70**, 5977 (1991).
- [8] H. Takahashi, M. Igarashi, A. Kaneko, H. Miyajima, and Y. Sugita, *IEEE Trans. Magn.* **35**, 2982 (1999).
- [9] J. Nian, M. S. Osofsky, V. Lauter, L. F. Allard, X. Li, K. L. Jensen, H. Ambaye, E. L. Curzio, and J. P. Wang, *Phys. Rev. B* **84**, 245310 (2011).
- [10] E. Kita, K. Shibata, H. Yanagihara, Y. Sasaki, and M. Kishimoto, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2411 (2007).
- [11] M. Widenmeyer, L. Shlyk, A. Senyshyn, R. Monig, and R. Niewa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **641**, 348 (2015).
- [12] S. Uchida, T. Kawakatsu, A. Sekine, and T. Ukai, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1796 (2007).
- [13] N. Ji, X. Liu, and J. P. Wang, *New J. Phys.* **12**, 063032 (2010).
- [14] L. Ke, K. D. Belashchenko, M. Schilfgaarde, T. Kotani, and V. P. Antropov, *Phys. Rev. B* **88**, 024404 (2013).
- [15] H. Takahashi, H. Shoji, and M. Takahashi, *J. Magn. Magn. Mater.* **174**, 57 (1997).
- [16] T. Weber, L. Wit, F. W. Saris, and P. Schaaf, *Thin Solid Films* **279**, 216 (1996).
- [17] Y. Jiang, M. A. Mehedi, E. Fu, Y. Wang, and J. P. Wang, *J. Appl. Phys.* **115**, 17A753 (2014).
- [18] S. P. Bennett, M. Feyngenson, Y. Jiang, B. J. Zande, X. Zhang, S. G. Sankar, J. P. Wang, and V. Lauter, *J. Minerals, Metals & Materials Society* **68**, 1572 (2016).
- [19] H. Sawada, A. Nogami, and T. Matsumiya, *Phys. Rev. B* **50**, 10004 (1994).
- [20] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24**, 864 (1981).
- [21] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **26**, 4571 (1982).
- [22] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [23] D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 3107 (1977).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [25] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [26] H. Tanaka, H. Harima, T. Yamamoto, H. K. Yoshida, Y. Nakata, and Y. Hirotsu, *Phys. Rev. B* **62**, 15042 (2000).
- [27] X. Wang, R. Wu, D. Wang, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **54**, 61 (1996).
- [28] S. C. Hong, W. S. Yun, and R. Wu, *Phys. Rev. B* **79**, 054419 (2009).
- [29] Y. Jiang, M. A. Mehedi, E. Fu, Y. Wang, L. F. Allard, and J. P. Wang, *Sci. Rep.* **6**, 25436 (2016).