

## 제일원리 계산을 이용한 스트론튬 페라이트의 자기적 특성 전산모사

육영진<sup>\*\*\*</sup>, 정용재<sup>\*\*</sup>, 이영진<sup>\*</sup>, 임종인<sup>\*</sup>  
 요업(세라믹)기술원<sup>\*</sup>, 한양대학교<sup>\*\*</sup>

### First-principles study of the magnetic properties of the strontium hexaferrite SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

Young-Jin YOON<sup>\*\*\*</sup>, Yong-Chae Chung<sup>\*\*</sup>, Young-Jin LEE<sup>\*</sup>, Jong-In Im<sup>\*</sup>  
 KICET<sup>\*</sup>, Hanyang Univ.<sup>\*\*</sup>

**Abstract** : 영구자석은 크게 Hard ferrite와 희토류계 자석, 그리고 Alnico 주조자석으로 구별되어진다. 그동안 Hard ferrite는 산업적으로 전자기 응용제품 또는 각종 구동 모터에 응용되어 왔지만, 최근 Nd계 희토류 자석이 고성능 모터의 소재로 급격히 대체되고 있다. 하지만, 희토류계 원료에 비해 동일 중량 대비 40~60배 가량 저렴한 Hard ferrite의 사용은 현재까지도 꾸준히 유지되고 있으며, 최근 자동차 고성능 모터용 Sr ferrite의 개발이 연구 중이다. [2] 본 연구에서는 제일원리 전산모사를 통하여 HCP 구조의 기본 Unit Cell 64개 원자를 가진 Sr-ferrite의 격자상수를 계산하여 기존 연구결과와 비교하였으며, 자화에너지와 자기모멘트를 계산하였다. 또한 향후 각종 첨가물의 영향에 대한 연구를 위해 기본 구조 및 치환 구조에 대해 고찰하였다. 그 결과 가장 안정한 에너지를 갖는 격자상수는 a=5.88, b=23.03으로 계산되어 Kimura et al<sup>[3]</sup>의 측정 결과와 유사한 결과를 얻을 수 있었으며, E<sub>F</sub>가 3.9171, M<sub>B</sub>는 46.6481로 계산되었다. 향후 Sr-ferrite의 구조에서 Fe atom의 일부를 동일주기 원소인 Cr, Mn, Co, Ni, Cu로 치환하여 자기적 특성을 계산하여 본 연구결과와 비교하고자 한다.

**Key Words** : First-principle, Ab-initio, Computational calculation, Sr, ferrite, SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Hexaferrite

## 1. 서 론

1919년 Van Leeuwen은 고전역학에 의하면 입자의 해밀터니안, 즉 에너지는 자기장과 관계없기 때문에 이를 자기장으로 미분하며 0이 되며, 자기모멘트는 자기장이 가해져도 항상 0으로 뒀을 상세히 증명하였다. 때문에 고전역학은 실험적으로 명백히 관찰되고 있는 자기화현상을 설명하지 못한다. 자성현상은 본질적으로 양자역학적 현상이므로 양자역학에 의해서만 설명된다. 하지만, 양자역학적 단원자 모델을 계산하기 위해서는 아보가드로 수 만큼의 전자들의 상관관계를 고려해야 하므로 현재의 컴퓨터 성능으로 계산하기는 사실상 불가능하다. 1964년 Hohenberg와 Kohn이 다체 전자계의 기본 물리량을 공간의 함수로 주어지는 전자밀도로 보는 DFT 이론을 제안하였고, 이후 1965년 Kohn과 Sham이 DFT 이론을 발전시켜 상호작용을 하는 전자계의 에너지 범함수를 가상의 자유전자의 밀도로 표현할 수 있음을 보임으로 양자역학적 슈뢰딩거 방정식의 계산을 가능하게 하였다.<sup>[1]</sup> 이를 통해 자성현상에 대한 양자역학적인 접근이 활발하게 이루어지고 있다. 본 연구는 산업적으로 많은 분야에서 응용되어지고 있는 Sr ferrite의 성능개선을 위해 시도되었다. 영구자석의 자성특성은 3d 전자껍질의 스핀자기모멘트에 의해 나타내어져 희토류계의 4f 껍질의 스핀 및 궤도 자기모멘트에 의한 영향 보다는 낮다는 것이 당연한 결과이지만, 동일 중량 대비 40-60배 가량 저렴한 원료를 바탕으로 현재까

지도 산업적으로 많이 응용되고 있으며, 최근 자동차 모터용 고성능 Sr ferrite의 개발이 진행되고 있다.

## 2. 계산방법

### 2.1 Sr hexaferrite의 원자구조

스트론튬 페라이트 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>은 1개의 Unit의 격자점을 구성하는 스트론튬과 산소이온의 배열은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 가장 밀도가 높은 육방격자상 2차원 배열층이 A,B,A,B,A로 겹쳐진 육방최밀구조를 나타낸다. Fig 1.의 중앙을 경계로 상하 Unit이 180° 회전 대칭으로 되어있기 때문에 2개의 Unit가 1개의 단위포로 구성된다. 스트론튬 페라이트의 1개의 Unit 중에 포함되어 있는 12개의 Fe<sup>3+</sup> 이온 중에 8개의 자기모멘트가 위쪽을 지시하고, 나머지 4개가 아래쪽을 향해 1 Unit 당 5M<sub>B</sub> × ( 8 - 4 ) = 20M<sub>B</sub>, 1 개의 단위포당 40M<sub>B</sub>의 자화를 나타낸다. 이러한 Sr ferrite의 격자상수는 상온에서 a, b=5.8836 Å, c=23.0376 Å 이며, α, β=90°, γ=120°으로 보고된 바 있다.<sup>[3]</sup>

### 2.2 스트론튬 페라이트의 제일원리 계산

SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 제일원리 계산을 VASP code 와 병렬 클러스터로 수행하였다. VASP code는 오스트리아 Wien 대학에서 개발된 코드로 신소재 개발 등 양자역학 계산에 많이 활용되고 있다. 해석조건으로 스핀분극이 고려된 GGA

Potential을 사용하였으며, Hexagonal 구조 계산에 비교적 잘 맞다고 알려진 Gamma  $4 \times 4 \times 2$  자동 mesh를 사용하였다.

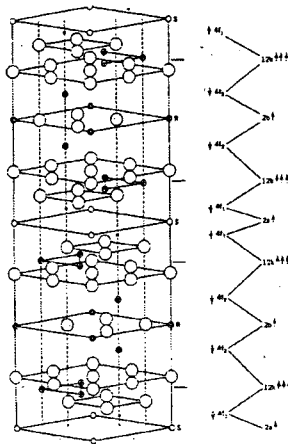


Fig 1. The schematic structure (left) of the hexaferrite SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> with Gorter's magnetic ordering (right)

제일원리 계산방법으로 나타내어질 수 있는 결과는 ① Ground state properties, ② Equilibrium lattice constants, ③ Bulk modulus, ④ Charge density, ⑤ Band structure, ⑥ Density of state 등을 알 수 있다. 본 연구에서는 먼저 격자 상수 변화에 따른 포텐셜 에너지들을 계산하여 에너지 곡선을 얻었으며, 그로부터 안정화 격자상수와 Bulk modulus를 계산하였다. 마지막으로 안정구조에서의 페르미 에너지, 자화모멘트, DOS, 그리고 Band structure를 계산하였다.

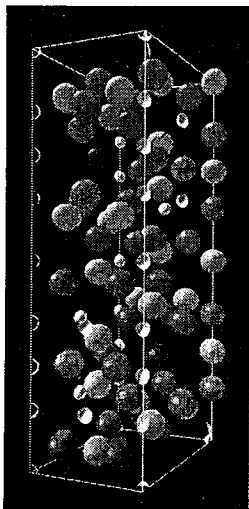


Fig 2. The equilibrium structure of Sr ferrite.

### 3. 결과 및 고찰

안정화 에너지를 갖는 격자상수는 a, b=5.88 Å, c=23.03

Å으로 계산되어 실험적 결과와 유사한 결과를 얻었다. 또한 자화모멘트는 46.6481로 계산되어 이론값인 40보다 15% 더 크게 나왔는데, 이는 산소원자 자리에 스트론튬 원자가 들어가면서 산소원자 5개에 둘러싸인 특수한 3가의 철 이온에 의한 것으로 사료된다. 이로 인해 결정자기 이방성상수 값이 커지게 되고, 경자성재료로 활용되어진다. 따라서 스트론튬 페라이트에서 성능향상이 예상되는 철 원자의 치환점은 스트론튬 원자 측면의 Fe site로 향후 철의 동일주기 원소인 Cr, Mn, Co, Ni, Cu 등을 치환하여 해석하고 자기적 성능 향상 결과를 볼 수 있을 것으로 기대된다.

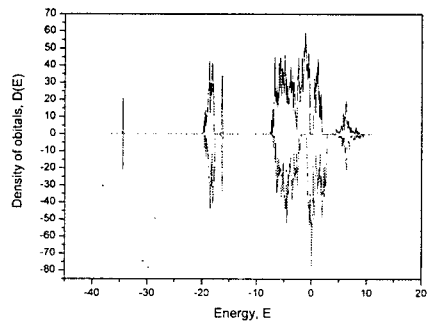


Fig 3. DOS(Density of states) of Sr ferrite

### 4. 결론

SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>는 전형적인 산화물로서 E<sub>F</sub>가 3.9171, M<sub>B</sub>는 46.6471로 계산되었으며, 안정화된 구조는 Fig 2와 같다. 이때의 최적 격자상수는 a, b=5.88 Å, c=23.03 Å으로 계산되어 Kimura et al의 측정 결과와 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 이와 같은 결과를 실험적 결과와 비교할 때 각각의 값이 비교적 정확함을 알 수 있으며, 동일한 방법으로 Fe<sup>3+</sup> ion을 동일주기 원소인 Cr, Mn, Co, Ni, Cu 등으로 치환하여 계산함으로써 치환되기 쉬운 사이트를 제시하고, 치환된 이후의 자기적 및 전기적인 특성을 예측할 수 있을 것이다.

### 참고 문헌

[1] J.SMIT, H.P.J.WIJN. "FERRITES International Edition", p. 177 - 215, 1965  
 [2] 산업자원부, "전기전자부품부문 산업분석", 2002  
 [3] Kimura K, Ohgaki M, Tanaka K, Morikawa H and Marumo F, J.Solid State Chem. 87 p.186, 1990  
 [4] C M Fang, F Kools, R Metselaar, G de With and R A de Groot, J.Phys.:Condens. Matter 15 p.6229-6237, 2003  
 [5] Hanchul Kim, "First-principles calculations : Introduction and applications", Ceramist (in Korea) 18(2), p. 13-19, 2005