

Heusler 화합물과 Zinc-blende 구조를 가지는 반쪽금속으로 이루어진 초격자의 전자구조와 자성

조이현 · B. Bialek · 이재일*

인하대학교 물리학과, 인천 남구 용현동 253, 402-751

(2008년 9월 18일 받음, 2008년 10월 14일 최종수정본 받음, 2008년 10월 15일 게재확정)

반쪽금속성의 향상을 위한 탐구로 Heusler 구조를 가지는 반쪽금속 Co_2MnSi 와 zinc-blende 구조의 반쪽금속인 MnAs 로 이루어진 초격자계의 자성을 전자구조 계산을 통하여 연구하였다. 여기에서 고려한 초격자계로는 각기 $m(=2,4)$ 층의 Co_2MnSi (CMS) 박막과 $n(=2,4)$ 층의 MnAs (MA) 박막이 (001) 방향으로 쌓인 4개의 계 CMS($m=2,4$)/MA($n=2,4$) 를 고려하였다. 전자구조 계산은 일반기울기 근사(Generalized Gradient Approximation)를 채택한 총퍼텐셜보강평면파(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) 방법을 이용하였다. 계산된 스핀분극 상태밀도는, 고려한 4개의 계 모두가 반쪽금속성을 가지지 않음을 보여주고 있다. 각 원자별 자기모멘트로부터 CMS/MA2 및 CMS/MA4 계에서는 Mn 원자들이 반강자성적 결합을 하게됨을 알았다. 각각의 초격자계에 대한 원자별 상태밀도를 당치 Co_2MnSi 와 MnAs 의 상태밀도와 비교함으로써 초격자 형성이 자성과 반쪽금속성에 미치는 영향을 고찰하였다.

주제어 : 초격자, 제일원리 계산, 전자구조, 자성

I. 서 론

반쪽금속 강자성체란 강자성이면서 전자상태의 한 쪽 스핀 채널, 예를 들어 다수 스핀채널은 페르미 에너지에서 상태밀도를 가지고 있고 다른 쪽 스핀채널은 반도체나 부도체적 성질을 가지기 때문에 페르미에너지에서 에너지 간격이 있는 물질을 말한다. 따라서 전도전자는 한 쪽 스핀만을 가지게 되어 페르미에너지에서 100% 분극이 되기 때문에 반쪽금속물질은 스핀 수송과 관련한 소자에 효율적으로 응용될 것으로 기대되고 있다.

반쪽금속성은 half-Heusler 구조를 가지는 NiMnSb 에서 처음 발견되었으며[1], 그 후 Heusler 구조를 가지는 많은 물질에서 반쪽금속성이 확인되었다. Heusler 화합물 중 특히 Co_2 에 기반한 화합물은 큰 자기모멘트를 가지고 큐리온도도 높아 많은 관심을 끌고 있다. 예를 들어 Co_2MnSi 는 단위화학적 당 5.0 보어마그네톤의 자기모멘트를 가지며[2], 큐리온도도 상당히 높은 약 985 K로 알려져 있다[3].

더욱 훌륭한 성질을 가지는 새로운 반쪽금속 물질을 탐색하는 과정에서 비교적 최근에 zinc-blende(ZB) 구조를 가지는 반쪽금속 물질이 합성되었다. Akinaka 등은 전자구조 계산을 통해 ZB 구조를 가지는 CrAs 가 반쪽금속성을 가짐을 보였고, 곧 이어 박막 형태로 합성에 성공하였다. 실험을 통해 ZB- CrAs 는 400 K 이상의 높은 큐리온도를 가지는 것으로 측정되었고, 단위화학적 당 3.0 보어마그네톤의 자기모멘트를 가진

다는 것이 확인되었다[4]. 그 이후 ZB 구조를 가지는 다양한 전이금속 V 족 및 VI 족 화합물에서 반쪽금속성이 예측되었다[5]. 이들은 사면체 결정장 환경 하에서 p-d 혼성을 하는 공유결합적 전자상태로 인해 비교적 넓은 에너지 띠 간격을 가지는 것으로 알려져 있다. 그러나 두 종류의 원소로 이루어진 이들 ZB 구조는 준안정적이기 때문에 실제로 합성되기 어려운 점이 있다. 따라서, 반도체 등을 밀층으로 할 때 ZB 구조 반쪽금속의 적층 조건에 대한 검토나 두 종류의 ZB 반쪽금속들이 초격자를 이루었을 때의 반쪽금속성에 대한 연구가 행해지기도 하였다[6-8]. 또한 반강자성적 반쪽금속에 대한 고찰을 위하여, Nakao는 사면체 구조를 가지는 $\text{CrX}/\text{FeX}(111)$ ($X=\text{S}, \text{Se}$)의 초격자계에 대한 전자구조를 계산하였다[9, 10]. 반쪽금속의 응용을 위하여 금속이나 반도체 또는 절연체와의 계면에서의 성질이 중요하기 때문에 이러한 연구로서 Heusler 반쪽금속인 Co_2ZrSi 과 반도체 ZnTe 로 이루어진 초격자의 전자구조 이론 연구[11]와 Co_2MnGe 와 귀금속 Au 로 이루어진 다층박막에서 자성에 대한 실험적 연구가 있다[12].

본 논문에서는 반쪽금속성 향상에 대한 하나의 시도로 Fig. 1(a)와 같은 Heusler 구조의 반쪽금속과 Fig. 1(b)에 주어진 ZB 구조의 반쪽금속으로 이루어진 초격자계의 전자구조를 계산하여 반쪽금속성의 유지 여부와 자성에 대해 이론적 고찰을 하고자 한다. Heusler 반쪽금속으로는 대표적이라 할 수 있는 Co_2MnSi 를 고려하였고 이와 초격자를 이룰 ZB 반쪽금속으로는 Co_2MnSi 와 격자상수가 비슷하면서 같은 Mn 원소를 포함하는 MnAs 를 고려하였다.

*Tel: (032) 860-7654, E-mail: jilee@inha.ac.kr

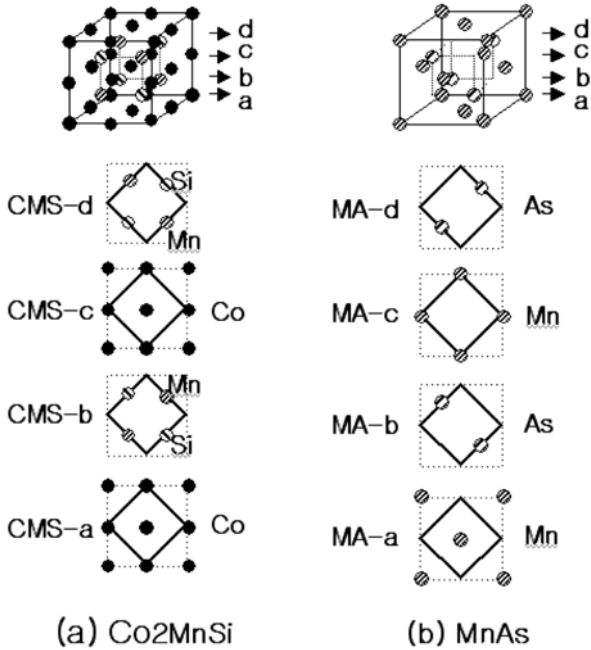


Fig. 1. Crystal structures of Huesler Alloy Co₂MnSi and zinc-blende MnAs.

II. 모형 및 계산방법

Heusler 구조의 반쪽금속과 ZB 구조의 반쪽금속으로 이루어진 초격자로는 Fig. 2에 주어진 4개의 계를 고려하였다. 즉 Fig. 1(a)에 주어진 덩치 Co₂MnSi(CMS)에서 (001) 면으로 배열된 CMS-a와 CMS-b의 2층과 Fig. 1(b)의 덩치 ZB-MnAs(MA)에서 MA-a와 MA-b의 2층으로 이루어진 4층이 반복되는 초격자계(Fig. 2(a)), CMS-a, b의 2층과 MA-a, b, c, d 4층의 총 6층으로 이루어진 계(Fig. 2(b)), CMS-a, b, c, d 4층과 MA-a, b 2층으로 된 6층의 초격자계(Fig. 2(c)), 그리고 각기 4층의 CMS-a, b, c, d와 4층의 MA-a, b, c, d로 이루어진 8층의 초격자계(Fig. 2(d))를 고려하였다. 이때 각 초격자계에서 각 층의 원자들은 Fig. 2에 나타낸 바와 같다. 격자상수로는 Co₂MnSi의 실험치인 10.86593 a.u.를 이용하였다[13].

각각의 계에 대한 전자구조를 계산하기 위하여 PW91 형태 [14]의 일반기울기 근사(GGA) 하에서 FLAPW 방법[15]을 이용하여 Kohn-Sham 방정식을 풀었다[16]. APW 방법에서 이용하는 머핀틴(muffin-tin: MT) 구의 반지름으로는, Co 원자와 Mn 원자에 대해서는 2.3 a.u., Si와 As 원자에 대해서는 2.2 a.u.를 이용하였다. 각운동량 l 이 8 보다 작은 값을 이용하여, 각 MT 구내의 퍼텐셜, 전하밀도와 파동함수를 기술하였다. 핵심전자에 대해서는 다락 방정식을 직접 푸는 완전상대론적 취급을 하였으며[17], 원자가전자에 대해서는 스핀-궤도 상호작용을 고려하지 않고 준상대론적 취급을 하였

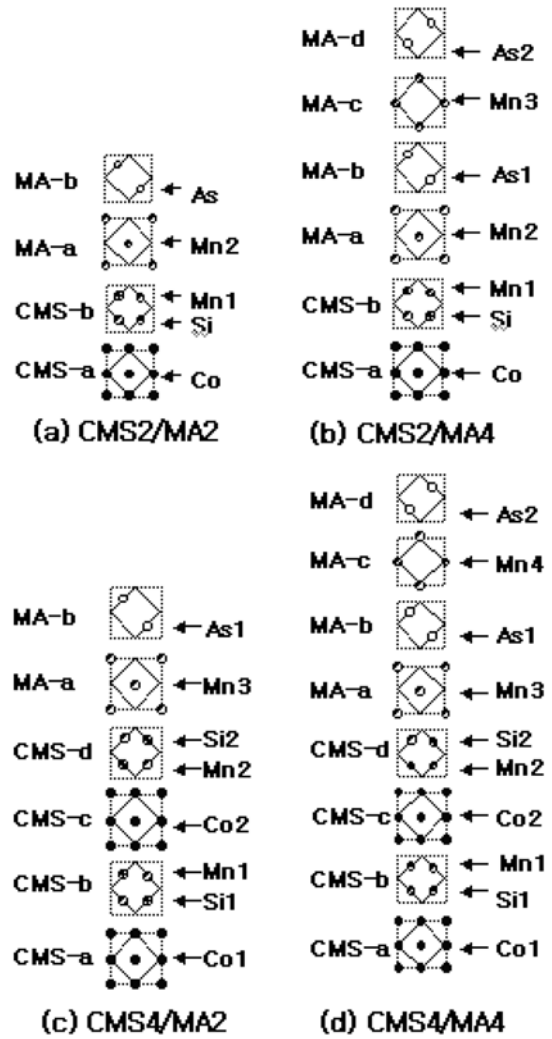


Fig. 2. Considered four superlattice systems consisted of (a) two zinc-blende layers and two Heusler layers (CMS2/MA2), (b) four zinc-blende layers and two Heusler layers (CMS2/MA4), (c) two zinc-blende layers and four Heusler layers (CMS4/MA2), and (d) four zinc-blende layers and four Heusler layers (CMS4/MA4).

다. 에너지 고유값 계산은 줄일 수 없는 브릴루앙 영역을 계에 따라 9×9×7이나 9×9×5 등으로 분할하여 얻은 k-점에 대해 계산하였다. 자체충족계산과정에서 입력과 출력의 전하 밀도와 스핀밀도의 제곱-평균-제곱근 값 차이가 각기 1.0×10⁻⁵ electrons/(a.u.)³ 보다 작아졌을 때 수렴한 것으로 간주하였다.

III. 결과 및 논의

Table I에는 앞서 기술하였듯이 Heusler 구조의 Co₂MnSi (CMS) m(=2,4) 층의 박막과 ZB 구조의 MnAs(MA) n(=2,4) 층의 박막의 조합으로 구성된 4개의 초격자에 대해

Table I. The magnetic moments of each atom type for four superlattice systems.

System											
CMS2/MA2	Total	Co	Mn1	Mn2	Si	As					
	2.51	1.02	3.18	-2.69	-0.01	0.03					
CMS2/MA4	Total	Co	Mn1	Mn2	Mn3	Si	As1	As2			
	5.69	1.02	3.14	-2.83	3.66	-0.01	-0.04	-0.07			
CMS4/MA2	Total	Co1	Co2	Mn1	Mn2	Mn3	Si1	Si2	As		
	10.75	0.64	0.85	2.90	2.84	2.22	-0.06	-0.12	-0.06		
CMS4/MA4	Total	Co1	Co2	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	Si1	Si2	As1	As2
	15.31	0.64	0.85	2.92	2.82	2.75	3.73	-0.06	-0.13	-0.13	-0.06

총자기모멘트와 각 원자의 자기모멘트의 값들이 정리되어 있다. 총자기모멘트는 CMS2/MA2계와 CMS2/MA4는 각기 2.51과 5.69 보어마그네톤, CMS4/MA2계와 CMS4/MA4계의 경우는 10.75와 15.31 보어마그네톤으로 모두 정수가 아닌 자기모멘트를 가지고 있다. 반쪽금속성의 주요한 특성 중 하나는 정수의 자기모멘트를 가진다는 점에서 이들 4개의 계는 모두 반쪽금속성을 가지지 않음을 알 수 있다. CMS2/MA2 계의 단위세포는 CMS4/MA4계의 절반에 해당한다고 할 수 있는데, 그 자기모멘트 값(2.51 보어마그네톤)이 CMS4/MA4 값에 비해 1/6 정도 밖에 되지 않는데, 이는 CMS2/MA2 구조와 CMS2/MA4 구조에서 밀층의 Heusler 구조와 계면을 형성한 ZB 구조의 Mn2 원자가 음의 자기모멘트(-2.69 보어마그네톤)를 갖기 때문이다. 즉 CMS2/MA2계에서 ZB-MnAs에서 온 Mn2와 Heusler 구조의 Co₂MnSi에서 온 Mn1가 서로 이웃한 원자층에 놓여 있어, 이들 Mn 원자들 사이의 거리가 원래의 화합물에 비해 약 절반으로 줄어들고 이 거리에서 교환상호작용계수가 음으로 되어 Mn2의 자기모멘트 배열이 Mn1과 반대방향으로 되기 때문이다. 이와 같은 현상은 CMS2/MA4계에서도 나타나 이 계에서 Mn2의 자기모멘트는 -2.83 보어마그네톤을 갖는다.

CMS2/MA2계와 CMS2/MA4계에서 Co 원자의 자기모멘트는 1.02 보어마그네톤으로 덩치 Co₂MnSi에 대한 Galnankis 등의 결과(1.02 보어마그네톤)[1] 이나 본 연구에서 다시 계산한 값(1.03 보어마그네톤)과 거의 일치하였다. 그러나, CMS4/MA2 구조와 CMS4/MA4 구조에서 CMS-a 층의 Co1 원자와 CMS-c 원자층의 Co2 원자의 자기모멘트는 0.64와 0.85 보어마그네톤으로 본래 Co₂MnSi에서의 자기모멘트(1.03 보어마그네톤) 보다 상당히 줄어들었는데 이는 이들 계에서 초격자 형성에 따라 페르미 에너지에서 띠 간격이 없어지고 반쪽금속성이 깨지는 현상과 밀접한 관련이 있다. 이에 대해서는 아래에서 상태밀도를 검토하면서 다시 논의하기로 한다.

또한 이들 계에서 Mn1의 자기모멘트 값은 각기 3.18과

3.14 보어마그네톤으로 Galanakis 등이나(2.97 보어마그네톤) 우리의 다시 계산한 값(3.05 보어마그네톤)에 비해 다소 증가하였다. 한편 원래 ZB-MnAs에서 온 CMS2/MA4계의 Mn3나 CMS4/MA4계의 Mn4 원자의 자기모멘트 값은 각기 3.66과 3.73 보어마그네톤으로 ZB-MnAs에서 Mn의 자기모멘트 값인 3.85 보어마그네톤과 비슷하였다. 이에 반해 CMS4/MA2의 Mn3나 CMS4/MA4의 Mn3도 모두 ZB-MnAs에서 왔지만 그 자기모멘트가 2.22와 2.75 보어마그네톤으로 ZB-MnAs에서 Mn의 자기모멘트 값인 3.85 보어마그네톤 보다 상당히 감소하였는데 이는 원래 ZB 구조에서의 팔면체적 환경이 초격자를 이루면서 바뀐데다 이웃 층 Si 원자의 p 전자와의 혼성에 의한 것으로 생각된다. CMS4/MA2계와 CMS4/MA4계에서 ZB 구조와 Heusler 구조가 서로 접촉한 CMS-d 층의 Mn2 원자의 자기모멘트(2.84와 2.82 보어마그네톤)는 계면 효과로 인해 CMS-b 층의 Mn1(2.90이나 2.92 보어마그네톤) 원자보다 다소 줄어든 것을 볼 수 있다.

Fig. 3에는 Fig. 2에 주어진 각 초격자계에 대한 상태밀도를 보여주고 있는데, 각 층에서 원자형을 나타내는 기호는 Table I이나 Fig. 2에 나타난 것과 같다. 먼저 이들 4개의 계에서 Mn1 원자를 제외한 다른 원자들의 상태밀도가 Fig. 4에 보여준 덩치상태의 Co₂MnSi 이나 MnAs와 달리 페르미 에너지에서 소수스핀의 에너지 간격이 없어져 반쪽금속성이 깨짐을 다시 확인할 수 있다. 특히 CMS4/MA2와 CMS4/MA4계에서 ZB-a 층의 Mn3 원자에 대한 소수스핀상태밀도는 페르미에너지에서 상당한 크기의 상태밀도 값을 보여주고 있는데 이는 Fig. 3(c)와 (d)에서 보듯이 이들 원자의 소수스핀 d-상태가 계면을 이루는 CMS-d 층에 있는 Si2원자의 p-상태와의 d-p 혼성에 큰 영향을 받기 때문으로 보인다. 이러한 영향이 이들 계의 Mn2 원자에도 미치게 되어 Mn2 원자의 소수스핀상태는 페르미에너지에서 다소의 상태밀도 값을 가지고 자기모멘트 값도 덩치 Co₂MnSi 결정 속의 Mn 원자에 비해 다소 감소하게 된다. 이와 비슷하게 이들 계에서 CMS-a 층의 Co1 원자의 d 상태는 계면을 이루는 MA-b 층

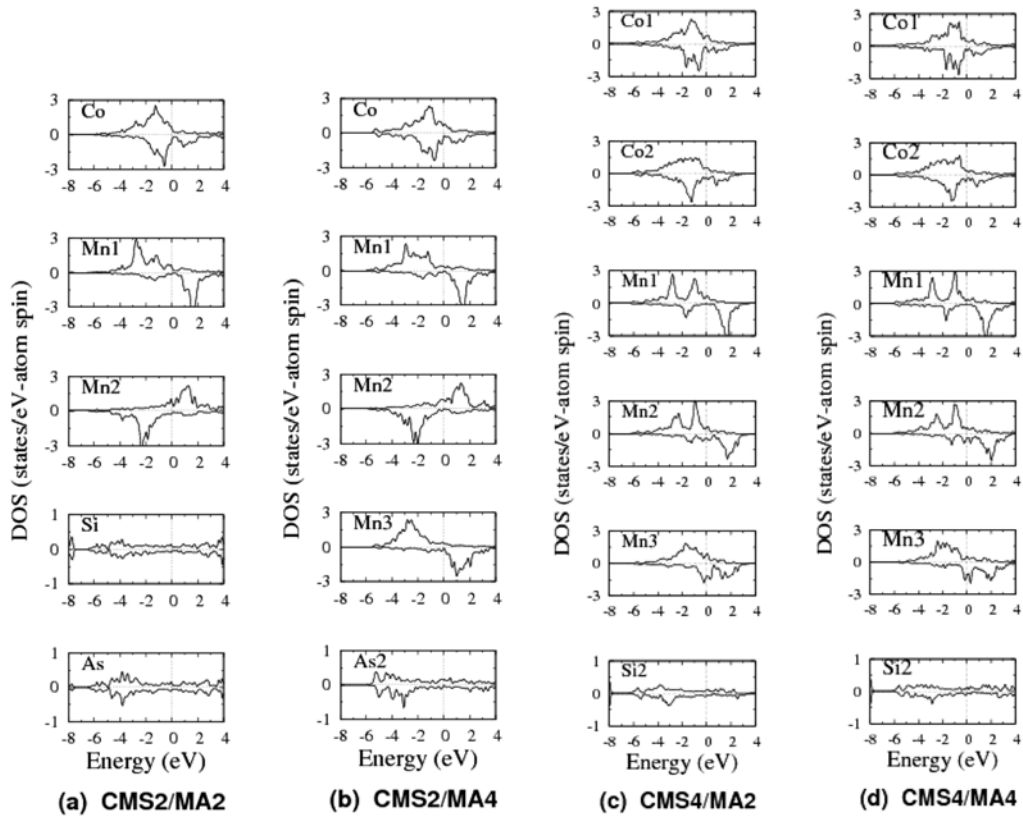


Fig. 3. The calculated atom-resolved density of states (DOS) for (a) CMS2/MA2, (b) CMS2/MA4, (c) CMS4/MA2, and (d) CMS4/MA4 system. All the DOSs are shown spin-up positive and spin-down negative for each atom.

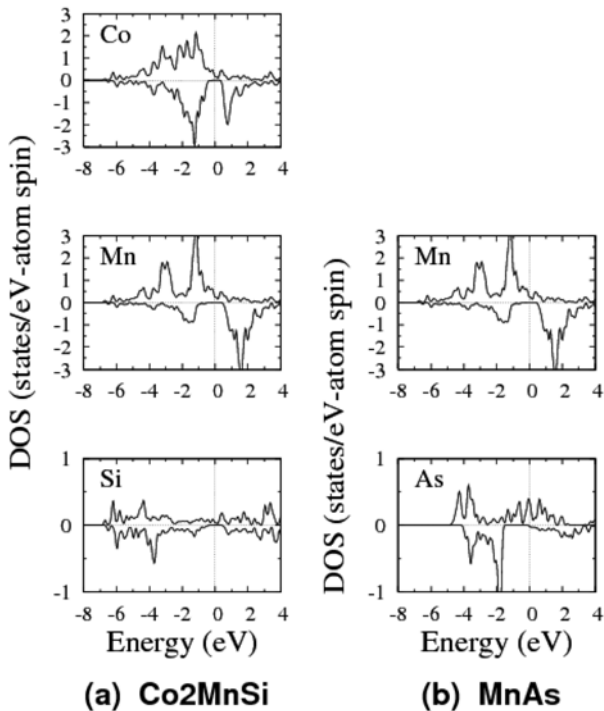


Fig. 4. Atom-resolved density of states for (a) bulk Co_2MnSi and (b) MnAs .

의 As1 원자나 MA-d 층의 As2 원자의 p 상태와 락혼성으로 인해 에너지 간격도 없어지고 자기모멘트 값도 줄어들게 된다.

위에서 본 바와 같이 Heusler 구조의 Co_2MnSi 에 ZB 구조의 MnAs 를 덧붙인 초격자를 형성한 4 종류의 구조에서 반쪽금속의 성질이 없어지는 것을 볼 수 있었다. Fig. 4에서 보였듯이 본래의 덩치 Co_2MnSi 와 MnAs 결정 내에서 반쪽금속성을 나타내는데 기여한 Co나 Mn 원자의 t_{1u} 나 e_u 또는 t_{2g} 나 e_g 의 평평한 전자상태가 초격자를 이루면서 계면에서 팔면체나 사면체 결정장의 대칭성도 깨지고 이웃 계면의 As 나 Si의 p 전자와의 혼성이 커져 반쪽금속성이 깨지게 된다고 볼 수 있다.

IV. 결론 및 요약

Heusler 구조를 가지는 Co_2MnSi 와 ZB 구조를 가지는 MnAs 로 이루어진 4개의 초격자계를 대상으로 전자구조 계산을 수행하여 그 전자구조와 자성을 탐구하였다. 고려한 4개의 초격자 모두 반쪽금속성을 보이지 않았는데 이는 각 계의 총 자기모멘트가 정수 값이 아니며, 계산된 상태밀도에서 에

너지 간격이 없다는 것으로부터 확인할 수 있었다. 이들 초격자계에서 반쪽금속성에 대한 부정적 결과를 얻은 이유는 이들 계의 대칭성이 Heusler나 ZB 구조와 달라지면서, 계면 층에 놓여 있는 Mn 이나 Co 원자의 소수스핀 d 전자가 계면에서 변화한 결정장 대칭으로 인해 Si 나 As의 p 전자와의 락혼성이 증가하고 페르미 에너지에서 에너지 간격이 없어지게 된 결과이다. 이러한 영향의 또 다른 결과로 CMS4/MA2와 CMS4/MA4계에서 Co1 원자의 자기모멘트는 덩치 Co₂MnSi 내의 Co 원자의 자기모멘트 1.02 보어마그네톤보다 상당히 줄어든 0.64 보어마그네톤을 가졌으며, 이들 계에서 Mn3 원자의 자기모멘트도 ZB-MnAs 내의 Mn의 자기모멘트 (3.85 보어마그네톤) 보다 상당히 줄어들어 2.22 나 2.75의 보어마그네톤을 가졌다. 특이한 결과 중 하나는 CMS2/MA2 와 CMS2/MA4계에서 Mn2 원자는 이웃한 Mn1 원자와 반강자성적 상호작용을 하여 -2.69 나 -2.83 보어마그네톤의 자기모멘트를 가지는데, 이는 이들 Mn 원자사이의 거리가 덩치에 비해 절반으로 줄어들어 교환상호작용계수가 음으로 되어 생긴 결과이다.

참고문헌

- [1] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett., **50**, 2024 (1983).
- [2] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B, **66**, 174429 (2002).
- [3] K. Kim, S.-J. Kwon, and T.-W. Kim, Phys. Stat. Sol. (b) **241**, 1557 (2004), P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck, J. Phys. Condens. Matter, **12**, 1827 (2000).
- [4] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, Jpn. J. Appl. Phys. Part **2**, **39**, L1118 (2000).
- [5] J. E. Pask, L. H. Yang, C. Y. Fong, W. E. Pickett, and S. Dag, Phys. Rev. B, **67**, 224420 (2003).
- [6] Y.-J. Zhao and A. Zunger, Phys. Rev. B, **71**, 132403 (2005).
- [7] J. I. Lee, S. C. Hong, and Y.-R. Jang, J. Magn. Magn. Mater., **310**, 2250 (2007).
- [8] C. Y. Fong, M. C. Qian, J. E. Pask, L. H. Yang, and S. Dag, Appl. Phys. Lett., **84**, 239 (2004).
- [9] M. Nakao, Physica B-Cond. Matter, **403**, 1431 (2008).
- [10] M. Nakao, J. Magn. Magn. Mater., **310**, 2259 (2007).
- [11] 김영구, 이재일, 한국자기학회지, **17**(4), 147 (2007).
- [12] J. Grabis, A. Bergmann, A. Nefedov, K. Westerholt, and H. Zabel, Phys. Rev. B, **72**, 024438 (2005).
- [13] P. J. Webster, J. Phys. Chem. Solids, **32**, 1221 (1971).
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
- [15] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B, **24**, 864 (1981), and references therein; M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B, **26**, 4571 (1982).
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., **140**, A1133 (1965).
- [17] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C, **10**, 3107 (1997).

The Electronic Structure and Magnetism of Superlattices Consisted of Heusler- and Zinc-blende Structured Half-metals

Lee-Hyun Cho, B. Bialek, and Jae Il Lee*

Department of Physics, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received 18 September 2008, Received in final form 14 October 2008, Accepted 15 October 2008)

The electronic structure and magnetism of superlattice systems consisted of Heusler compound Co₂MnSi (CMS) and zinc-blende MnAs (MA) are investigated by means of the all-electron full potential linearized augmented plane wave method within the generalized gradient approximation. Four superlattice systems are considered, that is CMS(m)/MA(n), where m and n, being either 2 or 4, denote the number of alternately arrayed layers of the compounds in a superlattice along [001] direction. From the calculated total magnetic moments as well as the total density of states, it is found that neither of the four systems is half-metallic. It is also found that the Mn atoms are antiferromagnetically coupled in the systems of CMS2/MA2 and CMS2/MA4. The total and atom-resolved density of states of the four superlattices are compared with those of the bulk Co₂MnSi and MnAs, and the influences of the change in the systems symmetry on the magnetism and half-metallicity are discussed.

Keywords : superlattice, first-principles calculation, electronic structure, magnetism