

Zinc-blende 구조를 가진 CrS(001) 표면에서의 반쪽금속성과 자성에 대한 제일원리 연구

변영신 · 이재일*

인하대학교 물리학과, 인천, 402-751

(2005년 9월 30일 받음, 2005년 10월 12일 최종수정본 받음)

Zinc-blende 구조를 가진 CrS(001) 표면에서의 반쪽금속성과 자성을 제일원리 방법을 이용하여 연구하였다. 이를 위해 (001)면에서 서로 다른 두 개의 원자로 끝나는 면, 즉 Cr원자로 끝나는 (001) 표면(Cr-Term)과 S원자로 끝나는 (001) 표면(S-Term)계의 전자구조를 총 퍼텐셜 선형보강평면파동(F LAPW) 에너지띠 방법을 이용하여 계산하였다. 계산된 상태밀도로부터 Cr-Term과 S-Term계 모두 그 표면에서 반쪽금속성이 유지됨을 알았다. Cr-Term계의 표면 Cr원자의 자기모멘트는 덩치상태($3.61 \mu_B$)에 비해 상당히 큰 $4.07 \mu_B$ 이었으며 S-Term의 경우 표면 바로 밑층 Cr원자의 자기모멘트는 덩치상태에 비해 상당히 감소한 $3.15 \mu_B$ 의 값을 가졌다.

주제어 : CrS, 반쪽금속성, 자성, 상태밀도

I. 서 론

한쪽스핀의 전자상태는 금속성을 가지고, 다른 쪽 스핀의 전자상태는 부도체나 반도체적 성질을 가지는 반쪽금속 물질은 스핀트로닉스에 응용가능성이 크기 때문에 많은 관심을 불러일으키고 있다[1]. 반쪽금속성은 1980년대에 de Groot 등 [2]이 NiMnSb에서 이론적으로 예측한 이래 여러 종류의 반쪽금속성 물질이 합성되거나 발견되었다. 반쪽금속 물질로는 CrO₂ 산화물 [3], La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 등 망간화합물[4], CoS₂ 등과 같은 Pyrite형 물질[5, 6], Sr₂FeMoO₆ 등과 같은 이중 페로브스카이트 물질[7], Fe₃O₄와 같은 스파이넬 구조의 물질 [8], Co₂MnZ(Z=Si, Ge and Sn)와 Co₂CrAl과 같은 호이슬러 합금[9, 10] 등이 있다. 최근에는 CrAs, CrP 및 CrS와 같이 zinc-blende 구조를 가진 반쪽금속의 물질이 합성되거나 이론적으로 예측되었다. Akinaga[11] 등은 분자살켜쌓기에 의해 GaAs 위에 CrAs의 얇은 막을 합성시키는데 성공하였다. CrAs는 400 K 이상의 온도에서도 강자성을 띄며 총자기모멘트는 $3 \mu_B$ 으로 측정되었다. 이들 zinc-blende 구조의 반쪽금속물질은 큰 자기모멘트와 높은 큐리온도를 가지고 있고, 같은 zinc-blende 구조를 가지는 반도체와 좋은 결맞음 접합을 하는 장점을 지니고 있다[1].

그동안 반쪽금속물질에 대해 행해진 실험적 측정은 이론적으로 예측된 100%의 스핀분극을 관찰하지 못하고 있다. 한 가지 예로 Soulen 등이 NiMnSb과 CrO₂, 그리고 LSMO (La_{1-x}Sr_xMnO₃)에서 점접합 초전도 반사도 측정을 한 결과

스핀분극 값이 각각 58%, 90%, 78%인 것으로 나타났다 [12]. 이렇게 실험적 측정과 이론적 예측이 일치하지 않는 이유로, Wijs and de Grot[13]는 표면에서의 대칭성의 깨짐과 원자의 무질서도가 원인이라고 설명하였다.

물질은 표면에서 덩치상태와는 다른 물리적 성질을 나타내는데 이는 표면에서 줄어든 결합수와 대칭성의 깨짐이 그 전자구조에 영향을 주기 때문이다. 이와 관련하여 Galanakis 등 [14]은 full-potential screened KKR 방법을 이용하여 CrAs의 (001)표면의 전자구조를 계산하여, Cr원자로 끝나는 표면의 경우에는 반쪽금속성이 유지되지만 As원자로 끝나는 경우에는 반쪽금속성이 깨짐을 보였다.

이 논문에서는 CrS(001) 표면에서 반쪽금속성과 자성을 이해하기 위해 총 퍼텐셜 선형보강평면파동(F LAPW) 방법[15]을 이용하여 연구하였다. zinc-blende 구조를 가지는 CrS에서 (001)면은 Cr로 끝나는 경우(Cr-Term)와 S로 끝나는 경우(S-Term) 두 가지가 있는데, 본 연구에서는 두 경우 모두 고려하였다. 계산방법과 사용된 모형은 II절에서 기술하였고, III절에서 결과를 제시하고 논의를 하였으며, IV절에서 결론을 요약하였다.

II. 계산과정

CrS의 (001)표면에서 서로 다른 원자로 끝나는 계에 대해 반쪽금속성과 전자구조, 자성을 연구하기 위하여 Cr원자로 끝나는 표면 계(Cr-Term)와 S원자로 끝나는 계(S-Term)의 두 경우를 고려하였다. 필름 FLAPW 방법을 이용하기 위해 Fig. 1에 주어진 것과 같이 Cr-Term의 경우는 9층, S-Term의 경우

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

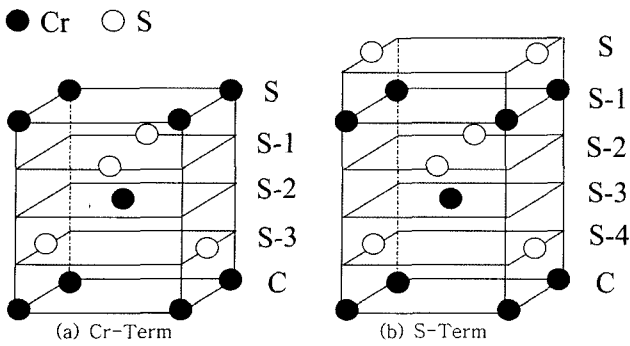


Fig. 1. Schematic representation of the two-types of surface, (a) the Cr-Term and (b) the S-Term for zinc-blende CrS (001).

는 11층으로 이루어진 얇은 판을 구성하였다. 2차원 격자상수는 7.39 a.u로 잡았는데, 이는 가장 안정된 덩치상태의 격자상수에 해당한다. 층 사이의 거리는 2.61 a.u로 잡았으며 표면원자들의 재구성은 고려하지 않았다.

전자구조를 얻기 위해 단일 입자 방정식인 Kohn-Sham 방정식[16]을 FLAPW 방법을 이용하여 자체 충족적으로 풀었다. 교환-상관 퍼텐셜은 Perdew 등의 일반기울기근사 (Generalized Gradient Approximation: GGA)[17]를 이용하였다. 제1브릴루앙 영역(Brillouin Zone: BZ) 내의 적분은 대칭성을 고려하여 2차원 브릴루앙 영역 중 1/8에 해당하는 기약영역내에서 36개의 k-점들에 대해 에너지 고유 값을 계산

하였다. 각 k-점당 기저함수는 Cr-Term의 경우 770개, S-Term의 경우 870개를 사용하였다. 머핀 틴(muffin-tin: MT) 구 내의 전하와 퍼텐셜을 기술하기 위해 각운동량 $l \leq 8$ 까지의 격자조화함수를 이용하였다. Cr과 S원자 MT구의 반지름은 각각 2.40과 1.80 a.u로 택하였다. 핵심전자는 완전히 상대론적으로 취급하였고 가전자에 대해서는 스핀-궤도결합을 고려하지 않고 준 상대론적으로 취급하였다. 입력과 출력 전하밀도와 스핀밀도의 제곱-평균-제곱근(root-mean-square)값의 차가 1.0×10^{-4} electrons/(a.u.)³ 이하일 때 자체 충족적 조건을 만족하는 것으로 간주하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 2의 (a)와 (b)에는 각기 Cr-Term과 S-Term계에서 층별 스핀분극 상태밀도를 보여주고 있다. 페르미 에너지(E_F)는 영으로 잡았고 소수스핀에는 -1을 곱하였다. 여기에서 볼 수 있듯이 두 경우 모두 덩치상태에 해당하는 가운데층 Cr(C)의 경우 소수스핀 상태밀도가 각각 약 3.5 eV의 에너지 간격을 가지고 있어 확연히 반쪽금속성을 보여주고 있다.

Fig. 2(a)에 주어진 Cr-Term의 층별 상태밀도 중 Cr(S)의 소수전자 상태밀도를 보면 페르미 에너지 약간 위 쪽까지 벌어진 에너지간격을 가지고 있어 가운데층과 마찬가지로 반쪽금속성을 유지하고 있음을 알 수 있다. 표면 Cr(S)에서 소수

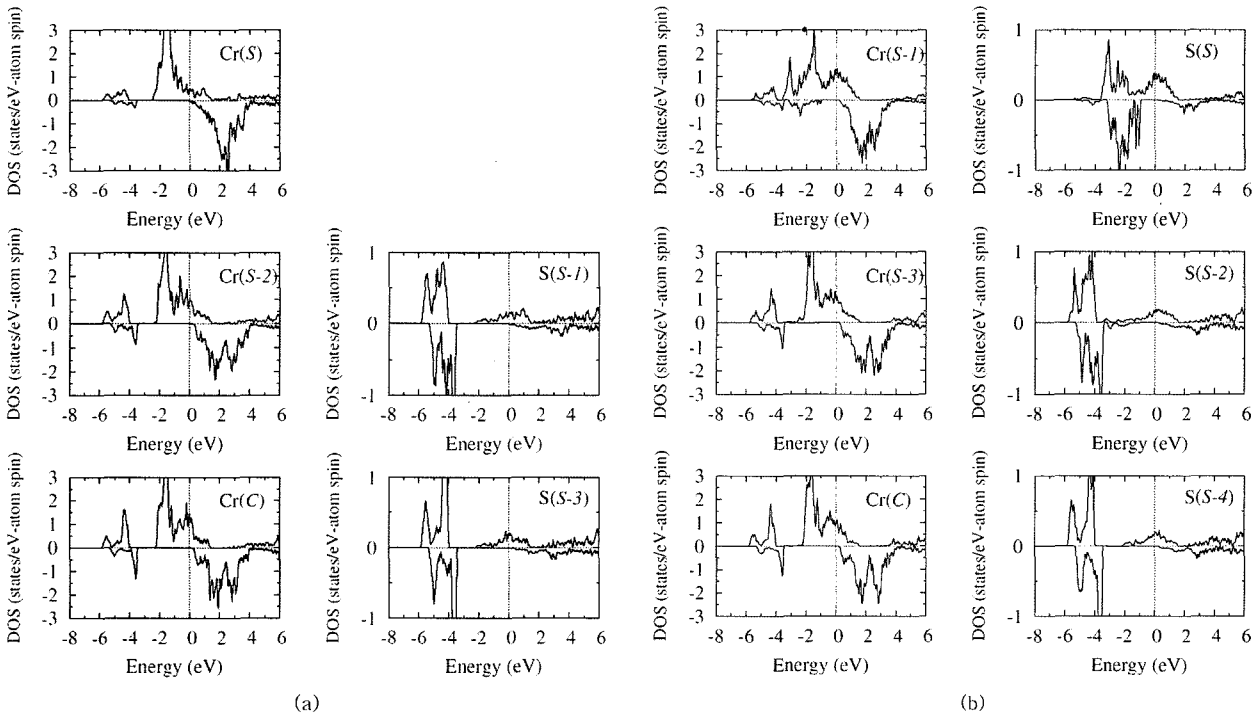


Fig. 2. Layer-projected spin-polarized density of states (LDOS) of (a) the Cr-Term and (b) the S-Term for CrS (001). Fermi levels (E_F) are set to zero.

전자 상태의 에너지 간격은 약 3.4 eV로 덩치상태의 값인 3.5 eV보다 약간 줄어들었다. 또한 가운데층 Cr(C)의 상태밀도에서는 약간씩 떨어져 있던 작은 봉우리들이 표면 Cr(S)의 경우에는 합쳐져서 커다란 봉우리를 만들고 있다. 이는 다른 금속표면과 마찬가지로 표면생성으로 인한 띠좁힘에 의해 상태밀도가 국소화되기 때문이다. 국소화된 다수스핀과 소수스핀사이의 스핀분리도 가운데층에 비해 약간 증가되었음을 볼 수 있다. S(S-1) 원자의 경우에는 표면의 영향으로 -6.0~-4.0 eV 사이의 전자상태가 국소화됨을 볼 수 있다.

Fig. 2(b)에 주어진 S-Term의 경우를 보면 안쪽 층 S원자들의 경우 -6.0~-4.0 eV 사이에 놓인 다수스핀 상태들이 표면에서는 높은 에너지 영역으로 약 2.0 eV 정도 이동하여 페르미에너지에서 증가한 상태밀도를 가지게 된다. 소수스핀의 경우에도 가운데층에서 -5.5~-3.5 eV에 있던 상태들이 약 2.0 eV 위쪽으로 이동하여 에너지 띠간격을 상당히 줄어들게 하지만, 페르미에너지 위쪽의 상태는 거의 변화가 없어 반쪽금속성이 완전히 유지된다. 표면 S층의 소수스핀 띠간격은 약 1.1 eV이다. 표면 바로 밑층인 Cr(S-1)원자의 상태밀도도 표면상태의 영향으로 국소화되었음을 알 수 있다. 보통 반쪽금속성을 갖는 물질들은 표면효과인 띠좁힘에 의해 에너지간격이 줄어들어 반쪽금속성이 깨지기 쉽지만 CrS의 경우 덩치상태일 때 에너지간격이 워낙 크기 때문에 띠좁힘이 일어나도 여전히 반쪽금속성이 유지된다. 또한, S(S)와 Cr(S-1)의 상태밀도 분포의 모양이 비슷한 것으로부터 두 원자의 전자상태 사이에 띠혼성이 증가하였음을 알 수 있다. 이는 표면생성으로 인하여 S(S)원자의 *p* 전자들이 넓게 퍼지면서 Cr(S-1)의 *d* 전자와의 혼성을 증가시키기 때문이다.

Cr과 S로 표면이 끝나는 두 계의 전자구조와 자성을 정량적으로 살펴보기 위해 Table I에 각층 원자의 머핀 띠 구 내에서 궤도각운동량과 스핀에 따라 나눈 전자수와 자기모멘트 값을 제시하였다. 표면에서 전자수의 변화도 표면의 원자종류에 따라 서로 다르게 나타나고 있다. Cr-Term의 Cr(S)원자는, 가운데 층인 Cr(C)에 비해 전자수가 0.1만큼 감소하였는데, 이는 진공영역으로 *p* 전자들이 흘러나갔기 때문이다. S-Term의 경우도 표면에서 *p* 전자들이 빠져나가 S(S-4)층에 비해 S(S)원자의 총전자수가 0.08 정도 감소하여 비슷한 양상을 보여주고 있다. 계산된 자기모멘트를 보면, Cr-Term에서 Cr(S)원자의 자기모멘트는 4.07 μ_B 로 덩치상태(3.61 μ_B)에 비해 상당히 증가하였다. 이는 표면에서의 띠좁힘에 의한 국소화와 약한 공유 결합적 성격을 가진 S(S)의 *p* 전자와 Cr(S-1)의 *d* 전자사이에 혼성에 의해 Cr(S-1)의 다수스핀 *d* 전자가 줄어들고 S(S)의 소수스핀 *p* 전자는 증가하기 때문이다. 앞서 상태밀도에서 보았듯이 Cr(S-2)의 경우에도 같은 효과로 인해 자기모멘트가 3.64 μ_B 로 증가하였다. S(S-1)와 S(S-3)층의

Table I. *l*-decomposed majority and minority spin electrons inside the muffin-tin (MT) spheres, and layer-by-layer magnetic moments (in unit of μ_B) for the Cr-Term and S-Term.

Cr-Term	s	p	d	Total	M (μ_B)
Atom (layer)	\uparrow/\downarrow	\uparrow/\downarrow	\uparrow/\downarrow	\uparrow/\downarrow	
Cr(S)	0.17/0.07	0.10/0.06	4.05/0.12	4.32/0.25	+4.07
S(S-1)	0.58/0.58	0.95/1.05	0.03/0.00	1.56/1.63	-0.07
Cr(S-2)	0.15/0.10	0.16/0.11	3.83/0.28	4.16/0.52	+3.64
S(S-3)	0.58/0.58	0.96/1.05	0.00/0.00	1.56/1.63	-0.07
Cr(C)	0.15/0.10	0.16/0.11	3.81/0.29	4.14/0.53	+3.61
S-Term	s	p	d	Total	M (μ_B)
Atom (layer)	\uparrow/\downarrow	\uparrow/\downarrow	\uparrow/\downarrow	\uparrow/\downarrow	
S(S)	0.60/0.60	0.84/1.10	0.00/0.00	1.45/1.66	-0.21
Cr(S-1)	0.16/0.12	0.15/0.12	3.54/0.47	3.87/0.72	+3.15
S(S-2)	0.58/0.58	0.94/1.06	0.03/0.00	1.55/1.64	-0.09
Cr(S-3)	0.15/0.11	0.16/0.11	3.80/0.30	4.13/0.54	+3.60
S(S-4)	0.58/0.58	0.95/1.05	0.03/0.00	1.56/1.63	-0.08
Cr(C)	0.15/0.11	0.16/0.11	3.81/0.29	4.14/0.53	+3.61

자기모멘트는 -0.07 μ_B 로 Cr과 반강자성적 결합을 보이고 있고 주로 *p* 전자의 스핀분극에 의한 것이다. 반면 S-Term의 경우에 Cr(S-1)는 3.15 μ_B 로 덩치상태에 비해 상당히 감소한 값을 보여주고 있으며 S(S) 경우에 -0.21 μ_B 로 다른 층들에 비하여 음의 값으로 증가하였다. 이 또한 S(S)원자와 Cr(S-1)원자 사이의 혼성에 의해 S(S)원자와 Cr(S-1)원자 모두에서 소수스핀 전자가 증가하고 상대적으로 다수스핀전자가 줄어들었기 때문이다.

IV. 결 론

본 연구에서는 CrS의 (001)표면에서 반쪽금속성이 유지되는지 여부를 제일원리적 에너지띠 방법을 이용하여 연구하였다. 이를 위해 각기 Cr원자(Cr-Term)와 S원자(S-Term)로 끝나는 (001)표면계에 대해 상태밀도를 계산하였다. Cr-Term계에서 표면 Cr의 경우 표면생성으로 인한 띠좁힘에 의해 소수스핀 상태밀도의 띠간격이 0.1 eV 정도 줄어들고 페르미 에너지 위쪽의 상태가 페르미 에너지 쪽으로 약간 퍼지게 되었지만, 반쪽금속성은 유지하였다. S-Term계에서 S(S)층의 경우에는 띠좁힘으로 인해 소수스핀 전자의 띠 간격이 1.1 eV로 덩치상태에 비해 상당히 줄어들었지만 페르미 에너지 위쪽은 덩치상태와 비교하여 큰 변화가 없어서 반쪽금속성을 유지하는데 문제가 없었다. Cr-Term이나 S-Term 모두 일반적인 금속표면과 마찬가지로 표면층에서 *p* 전자가 진공영역 쪽으로 이동하여 표면생성을 기려주고 있다. Cr-Term계에서 Cr(S)원자의 자기모멘트는 4.07 μ_B 로 덩치상태에 비해 상당히 증가하였다. 이는 표면에서의 띠좁힘과 상태밀도 국소화에 의해

증가된 스핀분리 때문이다. S원자들의 자기모멘트는 $-0.07 \mu_B$ 로 Cr원자와 반강자성적 결합을 한다. 반면 S-Term에서 Cr(S-1)원자의 자기모멘트는 $3.15 \mu_B$ 로 덩치상태에 비해 줄어들었고, S(S)원자의 자기모멘트는 $-0.21 \mu_B$ 로 음의 값으로 증가하였는데 이는 S(S)의 소수 p 전자와 Cr(S-1)의 다수 d 전자사이의 띠혼성에 의한 것이다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 핵심기술 개발사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] Ph. Mavropoulos, I. Galanakis, and P. H. Dederichs, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 4261 (2004).
- [2] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 2024 (1983).
- [3] K. Schwarz, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **16**, L211 (1986).
- [4] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1953 (1998).
- [5] R. Yamamoto, A. Machida, Y. Moritomo, and A. Nakamura, *Phys. Rev. B*, **59**, R7793 (1999).
- [6] T. Shishidou, A. J. Freeman, and R. Asahi, *Phys. Rev. B*, **64**, 180401(R) (2001).
- [7] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature*, **395**, 677 (1998).
- [8] W. C. Kim, K. Kawaguchi, N. Koshizaki, M. Sohma, and T. Matsumoto, *J. Appl. Phys.*, **93**, 8032 (2003).
- [9] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, *Physica B*, **245**, 1 (1998).
- [10] G. H. Lee, I. G. Kim, J. I. Lee, and Y. -R. Jang, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **241**, 1435 (2004).
- [11] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1118 (2000).
- [12] R. J. Soulen, Jr., J. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey, *Science*, **282**, 85 (1998).
- [13] G. A. de Wijs and R. A. de Groot, *Phys. Rev. B*, **64**, 020402 (2001).
- [14] I. Galanakis, *Phys. Rev. B*, **66**, 012406 (2002).
- [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, *Ibid.*, **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] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, 13 244 (1992).

First-principles Study on Half-metallicity and Magnetism for Zinc-blende CrS(001) Surface

Y. Byun and J. I. Lee*

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

(Received 30 September 2005, in final form 12 October 2005)

We investigated the half-metallicity and magnetism for the zinc-blende CrS(001) surfaces by use of the full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method. We considered two-types of (001) surfaces terminated by Cr (Cr-Term) and S (S-Term) atoms, respectively. From the calculated layer-by-layer density of states, it is found that both of the systems retain the half-metallicity at the (001) surfaces. The calculated magnetic moment ($4.07 \mu_B$) for the CrS(S) atom in Cr-Term is enhanced considerably compared to the bulk value ($3.61 \mu_B$) while that ($3.15 \mu_B$) of the Cr(S-1) in S-Term is much reduced.

Key words : CrS, half-metallicity, magnetism, density of states (DOS)