

## (CrAs)<sub>3</sub>(MnAs)<sub>3</sub>(110) 초격자의 전자구조와 자성에 대한 제일원리 연구

이재일 \*

인하대학교 물리학과, 인천, 402-751

홍순철

울산대학교 물리학과, 울산, 680-749

(2005년 11월 30일 받음, 2005년 12월 15일 최종수정본 받음)

Zinc-blende 구조를 가지는 CrAs와 MnAs에서 (110)면 원자층으로 이루어진 초격자의 자성을 제일원리 방법을 이용하여 연구하였다. 이를 위해 CrAs와 MnAs의 (110)층이 각기 세 층씩 교대로 반복되는 (CrAs)<sub>3</sub>(MnAs)<sub>3</sub>(110) 초격자계의 전자구조를 총 퍼텐셜 선형보강평면파동(F LAPW) 에너지띠 방법을 이용하여 계산하였다. Cr-As로 이루어진 층과 Mn-As로 이루어진 층이 접합되는 계면에 있는 Cr과 Mn 원자의 자기모멘트를 계산한 결과 각기 3.07  $\mu_B$ 와 3.74  $\mu_B$ 로 가운데 층의 Cr과 Mn의 자기모멘트 값인 3.06  $\mu_B$ 와 3.76  $\mu_B$ 보다 약간 크거나 작았다. 계산된 상태밀도로부터 이 계의 전자구조와 반쪽금속성을 고찰하였다.

주제어 : (CrAs)<sub>3</sub>(MnAs)<sub>3</sub>(110), 반쪽금속성, 자성, 전자구조, 상태밀도

### I. 서 론

한쪽 스핀의 전자상태는 금속성을 가지고, 다른 쪽 스핀의 전자상태는 부도체나 반도체적 성질을 가지는 반쪽금속 물질은 스핀트로닉스에 응용가능성이 크기 때문에 많은 관심을 끌고 있다. 반쪽금속성을 나타내는 물질은 1980년대에 de Groot 등이[1] 반 호이슬러 구조를 가진 NiMnSb에서 이론적으로 발견한 이래 여러 종류의 물질이 제안되거나 합성되었다 [2-6]. 최근에는 전이금속과 V족이나 VI족 원소로 이루어진 zinc-blende 구조를 가진 반쪽금속물질에 관심이 증가되고 있다. 이들 zinc-blende구조의 반쪽 금속물질은 큰 자기모멘트와 높은 큐리 온도를 가지고 있으며, zinc-blende 구조를 가지는 반도체와 접합성이 좋다는 장점을 지니고 있다 [7].

Zinc-blende 구조를 가진 반쪽금속물질을 찾기 위해 V, Cr, Mn과 같은 전이금속과 As, Sb, P, S 등 V족이나 VI족 원소로 이루어진 다양한 계에 대해 반쪽금속성이 나타나는 격자상수나 평형상태의 격자상수에 대해 많은 이론적 연구가 행해졌다 [8-16]. 이 중 CrAs과 CrSb은 실제로 Akinaga 등과 [8] Zhao 등이[17] 분자살켜쌓기 방법을 이용하여 합성하였다. CrAs는 400 K 이상의 온도에서도 강자성을 띠며 단위세포당 자기모멘트는 3  $\mu_B$ 로 측정되었다. 그러나 CrAs나 CrSb 외에 zinc-blende 구조를 가진 다른 반쪽금속물질은 아직 합성되지 않고 있으며, CrAs나 CrSb도 어느 정도 이상 두껍게 성장시킬 수 없는데, 이는 zinc-blende 구조가 NiAs 구조에 비해 에너지적으로 불안정하기 때문이다.

이러한 이유로, zinc-blende 구조에 기반을 둔 다층구조에 대해 반쪽금속성을 검토하는 연구도 행해지고 있다. Mavropoulos 등과[7] Nagao 등은[18] CrAs 또는 CrSb이 III-V족 반도체인 GaAs 나 InSb와 층구조를 이룬 계에 대해 이론적 연구를 하였으며, Fong 등[19]은 (CrAs)<sub>1</sub>(MnAs)<sub>1</sub>(001)와 (CrAs)<sub>2</sub>(MnAs)<sub>2</sub>(001) 초격자에서 전자구조를 계산하고 그 반쪽금속성에 대해 검토하였다.

이 논문에서는 (001)면이 아닌 다른 면을 따르는 층구조를 가진 초격자에 대해 반쪽금속성을 검토하기 위해 (CrAs)<sub>3</sub>(MnAs)<sub>3</sub>(110)에 대해 총 퍼텐셜 선형보강평면파동(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave : FLAPW) 방법을[20] 이용하여 제일원리 계산을 수행하였다.

계산방법과 고려한 초격자구조에 대해 II절에서 설명하였고 III절에서는 계산결과를 제시하고 이에 대한 논의를 하였다. 마지막 IV절에서 간략하게 결론을 요약하였다.

### II. 계산과정

(CrAs)<sub>3</sub>(MnAs)<sub>3</sub>(110) 초격자계를 고려하기 위하여 Fig. 1에 주어진 것과 같이 Cr과 As 원자가 함께 놓인 두 가지 형태의 (110)층인 A와 B층이 A-B-A로 세 층을 이룬 계에 Mn과 As가 같이 놓인 C와 D 형의 층이 C-D-C로 이루어진 세 층이 교대로 반복되는 계를 구성하였다. 즉 이 계에서는 A-B-A-C-D-C의 여섯 층이 초격자를 이룬다. 초격자계의 격자상수는, zinc-blende 구조를 기준으로 하여 CrAs와 MnAs에서 각기 반쪽금속성이 나타나기 시작하는 격자상수인 5.67 Å과 5.75 Å의 평균값으로 5.71 Å(10.790 a.u.)를 택하였

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

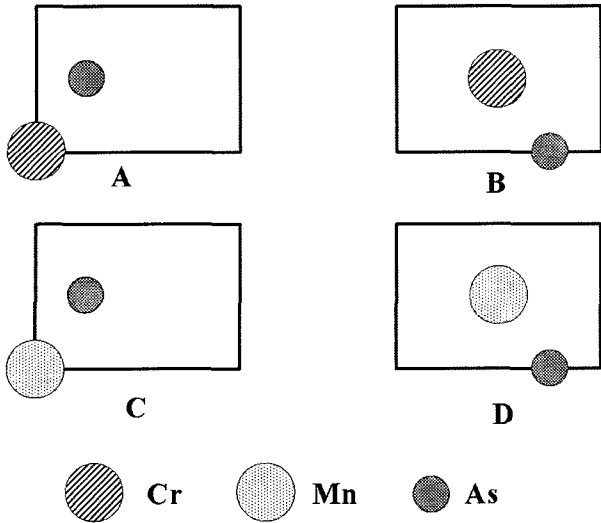


Fig. 1. Schematic representation of two types of (110) atomic planes for zinc-blende CrAs (A and B) and MnAs (C and D).

다[11]. 따라서 Fig. 1의 직사각형에서 가로는 10.790 a.u.이고 세로는 7.630 a.u.이 되며, 초격자계의 단위세포는 이 직사각형을 밑면으로 하고 높이가 22.884 a.u.인 직육면체가 된다.

전자구조를 얻기 위해 매우 정확한 계산결과를 주는 FLAPW 방법을 이용하여 단일 입자 방정식인 Kohn-Sham 방정식을[21] 자체 충족적으로 풀었다. FLAPW 방법에서는 파동함수나 전하밀도 그리고 퍼텐셜에 어떠한 인위적 형태근

사를 사용하지 않는다. Cr과 Mn 그리고 As의 모든 원자에서 핵심전자는 완전히 상대론적으로 취급하였으며 가전자에 대해서는 스핀-궤도결합을 고려하지 않고 준 상대론적으로 취급하였다 [22]. Cr과 Mn의 머핀 틴(muffin-tin : MT) 공의 반지름은 둘 다 2.25 a.u.로 잡았으며 As 원자에 대해서는 2.20 a.u.로 잡았다. 사이영역의 파동함수를 기술하는 보강평면파동에 대한 에너지 끊음 값은 12.25 Ry로 택하였는데, 이는 약 1400개의 기저 평면파동함수에 해당한다. 전하밀도와 퍼텐셜을 기술하기 위한 스타힙수에 대한 끊음 값은 64 Ry를 이용하였다. 각각의 머핀 틴 공 안에서 전하와 퍼텐셜을 기술하기 위해 각운동량  $l \leq 8$ 까지의 격자조화함수를 이용하였다. 제1브릴루앙 영역(Brillouin Zone: BZ)내의 적분은 대칭성을 고려하여 1/48에 해당하는 기약영역 내에 있는 36개의 k-점들에 대해 에너지 고유 값을 계산하였다. 교환-상관 퍼텐셜은 Perdew 등의 일반기울기근사(Generalized Gradient Approximation: GGA)[23]를 이용하였다. 입력과 출력 전하밀도와 스핀밀도의 제곱-평균-제곱(root-mean-square)값의 차가  $1.0 \times 10^{-4}$  electrons/(a.u.)<sup>3</sup> 이하일 때 자체 충족적 조건을 만족하는 것으로 간주하였다.

### III. 결과 및 논의

Fig. 2에 (110)면을 따라 서로 계면을 이루는 층에 놓여 있는 Cr과 Mn 원자 즉 Cr-I 과 Mn-I, 그리고 각기 CrAs(110)

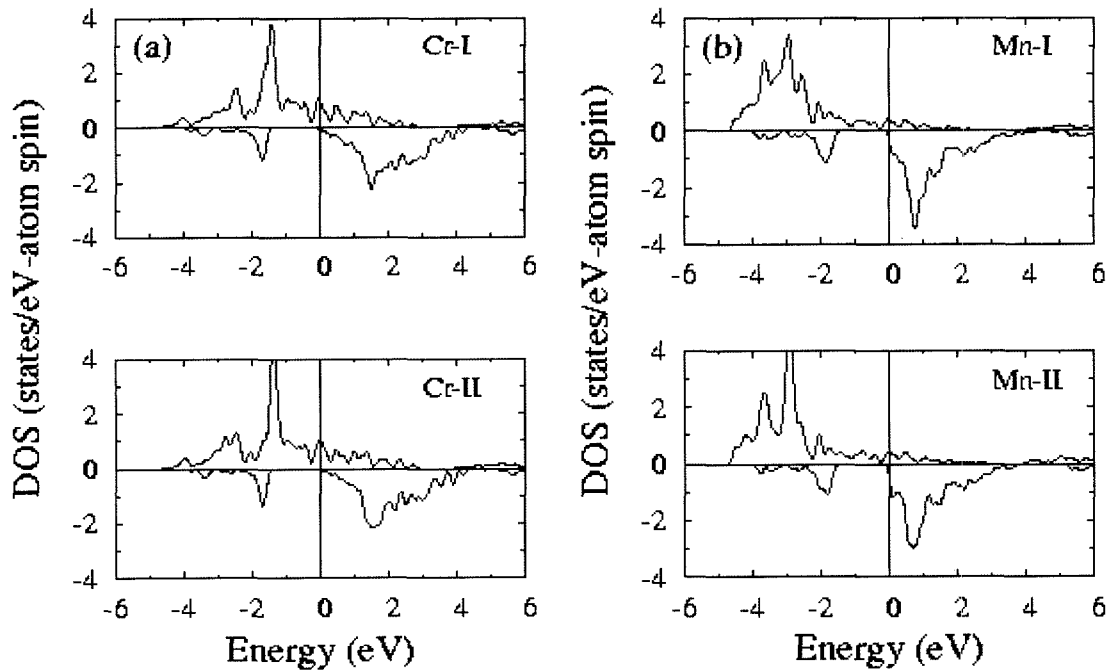


Fig. 2. Atom-projected spin-polarized density of states (DOS) for the (a) interface Cr and Mn atoms (Cr-I and Mn-I) and (b) atoms in center layers (Cr-II and Mn-II). Fermi levels ( $E_F$ ) are set to zero and minority spins are multiplied by  $-1$ .

의 세 층과 MnAs(110)의 세 층의 가운데에 놓여 있는 Cr과 Mn 원자 즉 Cr-II 와 Mn-II에 대한 스핀분극 상태밀도가 주어졌다. 여기서 페르미 에너지( $E_F$ )는 0으로 잡았고 소수스핀에는 -1을 곱하였다.

먼저 (CrAs)<sub>3</sub>(110) 세 층에서 가운데 층 Cr 원자인 Cr-II의 상태밀도를 보면 다수스핀의 경우 -2.7 eV와 -2.3 eV에 놓여 있는 작은 봉우리들과 -1 eV에 비교적 넓게 퍼져있는 상태는 Cr의  $t_2$ -d 전자와 As의 p 전자가 혼성된 상태에 의한 것이다. -1.5 eV에 놓여 있는 높은 봉우리는 대칭성으로 인해 혼성을 이루지 않는 Cr의 e 상태를 나타낸다. 소수스핀의 경우 -1.8 eV에 놓여 있는 봉우리는 As의 p 전자와 Cr의  $t_2$  상태의 혼성상태이며 +1.5 eV의 봉우리는 e 상태에 의한 것이다. 다수스핀과 소수스핀의 e 상태의 봉우리 위치로부터 스핀분리에너지를 대략적으로 계산해 보면 약 3 eV 이다. MnAs(110)층과 계면을 이루고 있는 Cr-I의 상태밀도도 대체적으로 Cr-II의 모양과 거의 같다. 다만, -2.5 eV에 한 개의 작은 상태밀도 봉우리를 볼 수 있는데 이것은 Cr-II의 경우에 -2.3 eV와 -2.7 eV에 있는 두개의 봉우리가 계면을 이룸으로써 한 개의 봉우리로 합쳐졌기 때문이다. 또한 Cr-II의 소수스핀상태에서 +1.5 eV 에 있는 다소 무딘 봉우리 모양의 e 상태가 Cr-I에서는 계면효과로 인해 예리한 모양의 봉우리로 되었다.

Mn의 경우에, MnAs(110)의 세 층 중 가운데 층에 있는 Mn-II의 다수스핀 상태에서 -3.5 eV에 놓여 있는 커다란 봉우리와 -2.1 eV의 작은 봉우리는 e 상태를 나타내며 -3.7 eV 위치에 있는 비교적 큰 봉우리는  $t_2$  상태를 나타낸다. 소수스핀의 경우 -2 eV에 놓여 있는 작은 봉우리는  $t_2$  상태이고 +0.8 eV 위치에 놓인 커다란 봉우리 상태는 e 상태이다. Mn의 경우에도 소수스핀과 다수스핀의 e 상태의 봉우리가 위치 한 에너지 값의 차로부터 스핀분리에너지를 계산하면 대략 3.7 eV로 Cr의 경우보다 크다. 계면 층에 있는 Mn-I의 경우에 +0.8 eV에 있는 소수스핀 e 상태의 봉우리가 다소 예리해졌으며, -3 eV 에 놓여 있는 다수스핀 e 상태가 두 개의 봉우리로 갈라졌는데 이 역시 계면효과에 의한 것이다.

또한 각각의 원자에 대해 페르미 에너지에서 소수스핀 상

태밀도를 살펴보면 그 값이 정확히 0이 아니라 미세한 값을 가지고 있어 (CrAs)<sub>3</sub>(MnAs)<sub>3</sub>(110) 초격자계에서 반쪽금속성이 흐트러짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fong 등이 (CrAs)<sub>1</sub>(MnAs)<sub>1</sub>(001)와 (CrAs)<sub>2</sub>(MnAs)<sub>2</sub>(001) 초격자에서 반쪽금속성이 유지된다는 결과와 다른데[19] 이는 층구조에서 면방향성이 중요함을 나타낸다.

(CrAs)<sub>3</sub>(MnAs)<sub>3</sub>(110) 초격자계 계의 전자구조와 자성을 정량적으로 살펴보기 위해 Table I에 Cr-I, II 그리고 Mn-I, II 원자의 머핀 틴 공 내에서 케도각운동량과 스핀에 따라 나눈 전자수와 자기모멘트 값을 제시하였다. Cr의 경우, 계면 층에 놓인 Cr-I 원자의 자기모멘트는 3.07  $\mu_B$ 이고 가운데 층 Cr-II의 값은 3.06  $\mu_B$ 으로 zinc-blende 구조를 가지는 평형상태의 덩치 CrAs 값인 3.00  $\mu_B$ 보다 다소 커졌다. 이는 여기에서 이용한 격자상수 값이 평형상태의 덩치 격자상수(5.67 Å[11])보다 다소 큰 5.71 Å으로 택하였기 때문이다. Mn의 경우에는 계면 층 Cr인 Cr-I의 자기모멘트 값은 3.74  $\mu_B$ 이고 가운데 층의 Cr-II 원자의 값은 3.76  $\mu_B$ 으로 반쪽금속성을 나타내는 MnAs 에서의 값(4.00  $\mu_B$ )보다 작아졌다. 이 또한 여기에서 이용한 격자상수 값이 반쪽금속성을 나타내는 zinc-blende MnAs의 격자상수(5.75 Å)보다 작기 때문이다. 위와 같이 Cr 원자나 Mn 원자의 자기모멘트 값이 정수 값을 가지지 않는다는 것은 (CrAs)<sub>3</sub>(MnAs)<sub>3</sub>(110) 계가 반쪽금속성을 가지지 않는다는 것을 의미하며 이는 앞서 논의한 상태밀도의 결과와도 부합한다.

위에서 보듯이 계면 Cr-I의 자기모멘트(3.07  $\mu_B$ )가 가운데 층 값(3.06  $\mu_B$ )보다 약간 큰데 반해 Mn의 경우에는 계면 Mn-I의 값(3.74  $\mu_B$ )이 가운데 층의 Mn-II의 값(3.76  $\mu_B$ )보다 약간 작는데 이는 계면효과에 의한 것으로 생각된다.

Table I에는 제시하지 않았지만 Cr-I 과 Cr-II와 각기 같은 층에 놓여 있는 As 원자의 자기모멘트는 각각 -0.22와 -0.25  $\mu_B$ 이고 Mn-I 과 Mn-II 와 같은 층에 놓인 As 원자의 자기모멘트는 -0.17, -0.14  $\mu_B$ 로 음의 값을 가졌다. 즉 Cr과 같은 원자 층의 놓여 있는 As의 자기모멘트의 값이 Mn과 같은 층에 있는 As의 경우보다 절대 값이 컸으며, Cr이나 Mn의 자기모멘트가 큰 층에 놓여 있는 As의 자기모멘트의 값이 Cr과 Mn의 자기모멘트 값이 작은 층에 있는 As에 비해 상대적으로 자기모멘트의 절대 값이 다소 컸다.

#### IV. 결 론

(CrAs)<sub>3</sub>(MnAs)<sub>3</sub>(110) 초격자계의 자성과 전자구조를 제일원리 전자구조 방법인 FLAPW 방법을 이용하여 이론적으로 연구하였다. Cr이나 Mn 원자의 상태밀도를 검토한 결과 그 전체적 모양이 계면 층에 놓인 경우나 가운데 층에 놓인 경

**Table I.** *l*-decomposed majority and minority spin electrons inside the muffin-tin (MT) spheres and magnetic moments (in unit of  $\mu_B$ ) for the Cr-I, Cr-II, Mn-I and Mn-II atoms.

Atom	s		p		d		Total	M ( $\mu_B$ )
	↑/↓	↑/↓	↑/↓	↑/↓	↑/↓	↑/↓		
Cr-I	0.14/0.10	0.10/0.09	3.48/0.45	3.72/0.65	3.07			
Cr-II	0.14/0.10	0.10/0.09	3.47/0.46	3.71/0.65	3.06			
Mn-I	0.17/0.12	0.13/0.10	4.26/0.61	4.57/0.83	3.74			
Mn-II	0.17/0.12	0.13/0.10	4.27/0.59	4.58/0.82	3.76			

우나 커다란 차이가 없었으나, 계면 층에 놓인 경우가 미세하게나마 예리한 모양의 봉우리를 가졌다. 각각의 원자에 대한 상태밀도에서 페르미에너지에서 소수스핀상태밀도 값이 있는지를 검토한 결과 미세하게나마 값을 가졌기 때문에  $(\text{CrAs})_3(\text{MnAs})_3(110)$  초격자계에서 반쪽금속성이 흐트러짐을 알았다. 이 초격자의 격자상수로 zinc-blende 구조를 가지는 덩치 CrAs에서 반쪽금속성을 나타내기 시작하는 격자상수인 5.67 Å보다 큰 5.71 Å을 이용하였음에도 이러한 결과를 얻은 것은 초격자계에서 계면효과가 중요함을 말한다.

계면 Cr과 Mn 원자에 대해 계산된 자기모멘트 값은 각기 3.07과 3.73  $\mu_B$ 으로 Cr의 경우에는 가운데 층에 놓인 Cr-II의 값보다 0.01  $\mu_B$ 만큼 작았고, Mn의 경우에는 가운데 층 Mn-II에 비해 0.02  $\mu_B$ 만큼 컸다. 또한 이들의 자기모멘트 값이 정수가 아닌 것은 이 초격자계가 반쪽금속이 아님을 암시하는데 이는 상태밀도의 계산결과와 부합한다.

### 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] K. Schwarz, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **16**, L211 (1986).
- [3] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature*, **395**, 677 (1998).
- [4] W. C. Kim, K. Kawaguchi, N. Koshizaki, M. Sohma, and T. Matsumoto, *J. Appl. Phys.*, **93**, 8032 (2003).
- [5] R. Yamamoto, A. Machida, Y. Moritomo, and A. Nakamura, *Phys. Rev. B*, **59**, R7793 (1999).
- [6] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, *Physica B*, **245**, 1 (1998).
- [7] Ph. Mavropoulos, I. Galanakis, and P. H. Dederichs, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 4261 (2004).
- [8] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1118 (2000).
- [9] M. Mizuguchi, H. Akinaga, T. Manago, K. Ono, M. Oshima, M. Shirai, M. Yuri, H. J. Lin, H. H. Hsieh, and C. T. Chen, *J. Appl. Phys.*, **91**, 6518 (2002).
- [10] A. Continenza, S. Picozzi, W. T. Geng, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **64**, 085204 (2001).
- [11] J. E. Pask, L. H. Yang, C. Y. Fong, W. E. Pickett, and S. Dag, *Phys. Rev. B*, **67**, 224420 (2003).
- [12] W.-H. Xie, B.-G. Liu, and D. G. Pettifor, *Phys. Rev. B*, **68**, 134407 (2003).
- [13] S. Sanvito and N. A. Hill, *Phys. Rev. B*, **62**, 15553 (2000).
- [14] M. Shirai, *J. Appl. Phys.*, **93**, 6844 (2003).
- [15] M. Shirai, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, S5525 (2004).
- [16] I. Galanakis and Ph. Mavropoulos, *Phys. Rev. B*, **67**, 104417 (2003).
- [17] J. H. Zhao, F. Matsukura, K. Takamura, E. Abe, D. Chiba, and H. Ohno, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2776 (2001).
- [18] K. Nagao, M. Shirai, and Y. Miura, *J. Appl. Phys.*, **95**, 6518 (2004).
- [19] C. Y. Fong, M. C. Quin, J. E. Pask, L. H. Yang, and S. Dag, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 239 (2004).
- [20] 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).
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [22] D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C*, **10**, 3107 (1977).
- [23] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, 13 244 (1992).

## First-principles Study on the Magnetism and Electronic Structure of $(\text{CrAs})_3(\text{MnAs})_3(110)$ Superlattice

J. I. Lee\*

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

S. C. Hong

*Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea*

(Received 30 November 2005, in final form 15 December 2005)

We investigated the magnetism and electronic structures for the layered structures consisting of (110) layers of zinc-blende CrAs and MnAs. We calculated the electronic structures for  $(\text{CrAs})_3(\text{MnAs})_3(110)$  superlattice consisted of alternating three layers of CrAs(110) and MnAs(110) by the full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method. The calculated magnetic moment of Cr in interface layer (3.07  $\mu_B$ ) was slightly larger than that of Cr atom in center layer (3.06  $\mu_B$ ), while that of interface Mn atom (3.74  $\mu_B$ ) was slightly smaller than the value of Mn atom in center layer (3.76  $\mu_B$ ). The electronic structure and half-metallicity in this superlattice were discussed using the calculated density of states.

**Key words** :  $(\text{CrAs})_3(\text{MnAs})_3(110)$ , half-metallicity, magnetism, electronic structure, density of states (DOS)