단위 세포당 $n(n=1-4)$개의 원자를 갖는 Ni_n 나노와이어 계의 구조 및 자기적 특성에 대한 제일원리 연구

김동철*

한라대학교 전기전자공학과, 원주 202-712

(2006년 7월 4일 받음, 2006년 8월 24일 최종수정본 받음)

제일원리적 국소 스핀밀도 근사에 의한 계산방법을 이용하여 Ni 나노와이어에 대한 전자구조와 자기적 성질을 연구하였다. 단위 세포당 Ni 원자의 개수($n=1-4$)에 따른 구조적 특성에 따라 각각의 나노와이어에 대한 결합에너지와 자기모멘트를 계산하였다. 계산결과 지그재그-사각형 Ni_4 나노와이어가 에너지적으로 가장 안정하였다. 또한 Ni 나노와이어의 자기모멘트는 선형 나노와이어 Ni_1가 1.34 μ_B/atom로 가장 큰 값을 나타냈으며, 단위 세포당 원자 개수가 증가될수록 자기모멘트는 감소하여 사각형 나노와이어 Ni_4의 자기모멘트가 0.91 μ_B/atom 로 가장 작은 값을 나타냈다. $Ni_n(n=1-4)$의 각각의 구조들에 대한 상태밀도, 에너지 띠 등의 전자구조 계산결과를 제시하고 논의 검토하였다.

주제어 : 나노와이어, 자기모멘트, 상태밀도, Ni

I. 서 론

강자성 나노와이어에 관한 연구는 독특한 자기적 성질과 전달 특성을 갖고 있어 실험적으로나 이론적으로 많은 관심을 끌어왔다[1-3]. 정밀한 규칙성과 높은 밀도의 저장 능력을 갖는 강자성 나노와이어는 반도체, 응용 자기 소자, 자기 광학과 같은 산업기술에 응용성이 크기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다[4, 5]. 특히 Fe, Co, Ni과 같은 강자성 나노와이어의 자기적 성질은 나노와이어의 원자구조 배열과 밀접하게 관련되어 있다[6-9]. 강자성 나노와이어는 제조 방법으로는 MCBJ(Mechanically Controllable Break Junction) 방법 외에 기공 템플릿(porous template)나 탄소나노튜브 캡슐(encapsulation in carbon nanotube) 방법들이 사용되고 있다[10-12]. MCBJ 방법에 의한 나선형 나노와이어는 물질을 파괴되기 전까지 잡아당김에 의해서 만들어진다[13]. Weinert는 총퍼텐셜 보강 평면 파동(Full-potential Linearized Augmented Planewave : FLAPW) 방법을 이용한 계산으로 원자 간의 간격이 2.364 Å인 단원자 Ni 나노와이어의 자기모멘트가 1.07 μ_B/atom 임을 밝혔다[14]. 또한 최근에 Fe 나노와이어에 대한 제일원리적 슈도퍼텐셜 평면 파동 방법을 이용한 계산결과는 원자 간의 간격이 2.25 Å인 단원자 Fe 나노와이어는 3.31 μ_B/atom 자기모멘트를 가졌다[15]. Sen은 Fe 나노와이어에 대한 기하학적 모형으로 월식형(eclipsed), 지그재그형(staggered), 변형된 지그재그 다각형(deformed-staggered polygons) 구조를 제시하였고, 최근의 발표된 Fe 나노와이어 논문에서도 다양한 구조들에 대한 계산결과가 발표되었다[15, 16].

본 논문에서는 Ni 나노와이어의 단위 세포내의 원자수에 따른 안정된 기하학적 구조를 제시하였고, 제일원리적 근사에 의한 계산 방법을 이용하여 각각의 구조들에 대한 와이어 길이, 결합 길이, 결합에너지, 자기모멘트를 계산하였다. 또한 각각의 구조들에 대한 상태밀도, 에너지 띠 계산결과를 제시하고 분석하였다.

II. 기하학적 모형 및 계산방법

Ni 나노와이어의 자기적 성질을 연구하기 위해 Fig. 1과 같이 단위 세포내의 원자수($n=1-4$)에 따라 선형 Ni_1, 지그

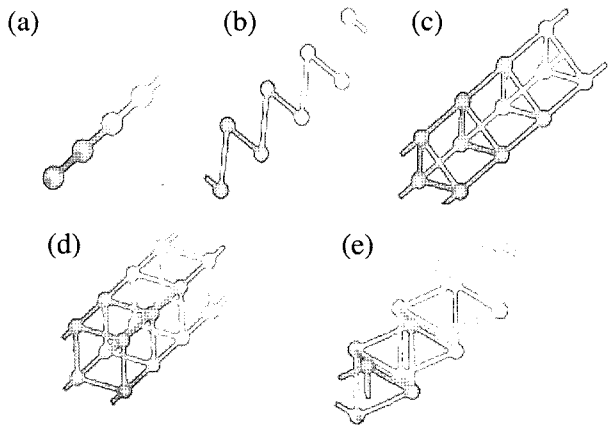

Fig. 1. Optimized geometries of (a) linear Ni_1, (b) zigzag Ni_2, (c) triangle Ni_3, (d) square Ni_4, and (e) zigzag-square Ni_4 nanowires.

*Tel: (033) 760-1253, E-mail: dckim@hit.halla.ac.kr

재그형 Ni_2, 삼각형 Ni_3, 사각형 Ni_4, 지그재그-사각형 Ni_4의 5개 구조를 제시하였다. 기하학적 구조에서 공간 좌표상의 z 축 방향을 Ni 나노와이어의 주축으로 하였다.

전자구조를 계산하기 위해 단일 입자 방정식인 Kohn-Sham 방정식을 자체 충족적으로 풀고[17], 또한 교환 상관 퍼텐셜은 Perdew-Burke-Ernzerhof 방법을 채택하였다. 핵심전자들은 정규화된 Troullier-Martins 슈도퍼텐셜로 취급하였고, 가전자들은 원자 궤도함수 일차결합(Linear Combination of Numerical Atomic Orbitals : LCAO)으로 취급하였다[18]. 본 논문에서 제시되는 여러 이론적인 결과들은 Ordejón 그룹에 의해 개발되어 사용되고 있는 SIESTA 패키지(package)에 의한 것이다[19].

안정된 구조를 찾기 위해 단위 세포내에 있는 모든 원자들은 원자 상호간에 작용하는 힘이 0.01 eV/Å 이하가 되도록 하였다. 와이어 길이가 C인 경우 정방 단위격자의 크기는 $20 \times 20 \times C$ Å 크기를 택하였고, k-점은 대칭성을 고려하여 3차원 브릴루앙 영역에서 28개를 사용하였다. 원자당 결합에너지는 $E_b = E_a - E_t/n$로 계산된다. 여기서 E_b는 결합에너지, E_a는 단원자 에너지, E_t는 n개의 원자에 대한 총에너지를 나타낸다. 계산의 신뢰성을 알아보기 위해 덩치 Ni에 대한 자기모멘트를 계산한 결과 기존에 알려진 값과 같은 0.66 μ_B를 보였기에 여기에서의 계산을 신뢰할 수 있다.

III. 결과 및 논의

Table I은 Ni의 단위 세포내에 포함된 원자수에 따라 와이어 길이, 결합 길이, 결합에너지와 자기모멘트 계산결과를 나타냈다. 와이어 길이가 2.20 Å인 선형구조의 Ni_1은 1.34 μ_B의 자기모멘트를 가졌다. 이 같은 크기는 살창 상수가 3.54 Å인 fcc 구조의 덩치 Ni이 갖는 0.67 μ_B 보다 상대적으로 큰 것이다. 일반적으로 자기모멘트는 결합수에 반비례하므로 선형 Ni_1 나노와이어도 일차원적인 결합을 갖고 있어서 가장 큰 자기모멘트를 보이고 있다. 기하학적 구조에 따라 지그재그-사각형 구조의 Ni_4는 4개의 결합수를 갖고 있지만, 사각형 구조의 Ni_4는 2개의 결합수를 갖는다. 이 두 Ni_4 나노와이어는 결합수가 차이가 있음에도 불구하고 같은 자기모멘트를 보이고 있다. 그러나 지그재그-사각형 Ni_4의 와이어 길이와 결합 길이는 사각형 Ni_4 보다 크게 됨을 볼 수 있다. 또한 결합에너지 E_b도 지그재그-사각형 Ni_4가 가장 크게 되서 가장 안정된 구조임을 알 수 있다[13].

Table I. Geometry, wire length (z), bond length (d), binding energy (E_b), magnetic moment (μ), and number of majority spin bands crossing the Fermi level (n_b) for the Ni nanowires shown in Fig. 1.

Geometry	z (Å)	d (Å)	E_b (eV/atom)	μ (μ_B/atom)	n_b
linear Ni_1	2.20	2.20	2.40	1.34	1
zigzag Ni_2	2.50	2.29	3.22	1.22	2
triangle Ni_3	2.20	2.29	3.69	1.05	3
square Ni_4	2.28	2.23	3.91	0.91	3
zigzag-square Ni_4	2.67	2.37	4.01	0.92	3

Ni 나노와이어의 전자적 성질을 알아보기 위해 Fig. 2의 Ni 나노와이어의 스핀 분극 에너지 띠구조를 살펴보면, 선형

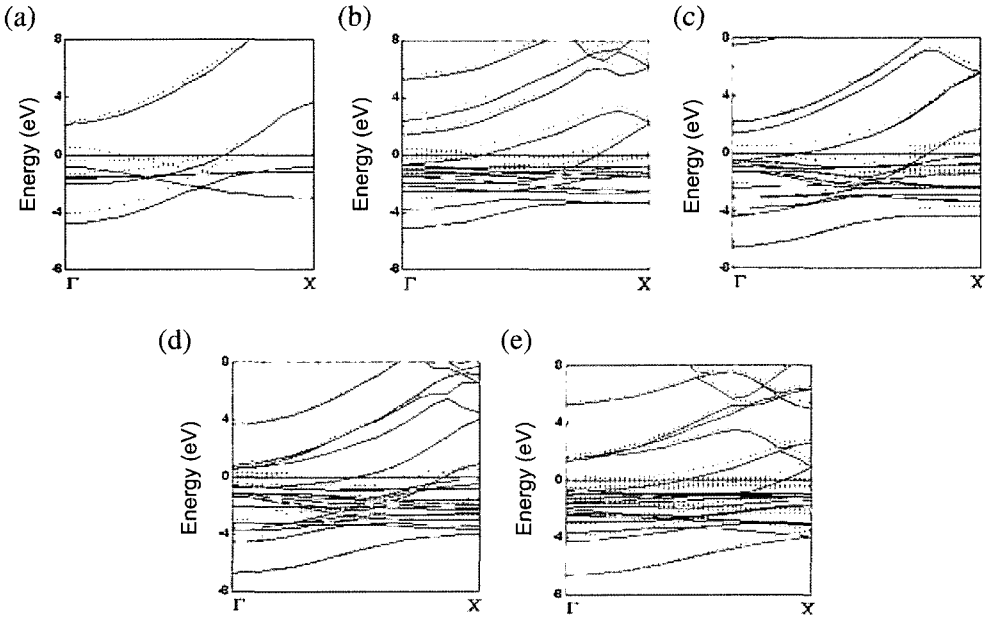

Fig. 2. The band structures of (a) linear Ni_1, (b) zigzag Ni_2, (c) triangle Ni_3, (d) square Ni_4, and (e) zigzag-square Ni_4 nanowires. The solid (dotted) line indicates majority (minority) spin. Fermi level is shifted to zero energy.

Ni_1 나노와이어에 대한 그림 (a)에서 소수 스핀 띠들이 페르미 준위 근처에서 평평하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 이 같은 결과는 이전의 Wimmer의 연구 결과와 일치 한다[20].

Ni_4 나노와이어의 경우, 조밀한 분포의 다수 스핀 띠들이 페르미 준위와 -4 eV 사이에 대부분 분포되어 있고, 폭이 넓게 분포된 s 다수 스핀 띠들은 페르미 준위에 걸쳐 분포되어 있음을 알 수 있다. Stearn의 터널 모델에 의하면 물질의 전도성은 페르미 준위에 걸쳐서 분포하고 있는 s 띠들에 의해서 결정되고, 물질의 전도성은 n_bG_0로 표시된다[21]. 여기서 전도 통로를 나타내는 정수 n_b는 페르미 준위에 걸쳐진 띠의 개수를 나타내며, G_0은 양자 전도 상수(Quantum Conductance Constant) $2e^2/h$이다. 선형 Ni_1 나노와이어는 넓은 폭을 가진 한 개의 다수 스핀 띠와 평평한 두 개의 소수 스핀 띠들이 페르미 준위에 걸쳐져 있다. Ni_1 나노와이어의 경우 전도성에 기여하는 띠는 폭 넓게 분포된 다수 스핀 띠 한 개 이다. 사각형과 지그재그-사각형 Ni_4 나노와이어는 서로 구조가 다름에도 불구하고 둘 다 3개의 다수 스핀(n_b)을 갖는다.

Fig. 3의 (a)~(e)는 각각 Fig. 1의 (a)~(e)에 해당하는 Ni 나노와이어의 스핀 분극 상태밀도를 보여주고 있다. 모든 $Ni_n(n=1-4)$ 나노와이어들은 페르미 준위 아래 대부분을 차지하고 있는 d 띠들의 다수 스핀에 기인해서 강자성을 띤다. 지그재그-사각형 Ni_4 나노와이어의 상태밀도는 덩치 fcc Ni의 상태밀도와 비슷한 양상을 보이고 있다.

Julliere 자성체의 전도 이론에 의하면 거대 자기저항의 크기는 페르미 준위에서의 스핀 분극과 밀접하게 관련되어 있다[22]. 스핀 분극(SP)의 크기는 $SP=(N_{up}-N_{dn})/(N_{up}+N_{dn})$로 표시되는데, N_{up}과 N_{dn}은 페르미 준위에서의 다수 스핀과 소수 스핀에 대한 상태밀도를 나타낸다. 스핀 분극의 값이 음수가 되면 다수 스핀 전자들 보다 더 많은 소수 스핀 전자들이 터널 효과를 가짐을 의미한다[21]. Fig. 3의 상태밀도 그림에서 페르미 준위에서의 소수 스핀 상태밀도가 다수 스핀 보다 큰 것을 알 수 있는데, 이는 모든 $Ni_n(n=1-4)$ 나노와이어들의 스핀 분극이 음수임을 의미한다. 계산된 선형 Ni_1 나노와이어의 스핀 분극의 크기는 0.85 되어, 이는 덩치 fcc Ni의 보다 30 % 큰 값이다[23]. 또한 지그재그 Ni_2와 지그재그-사각형 Ni_4 나노와이어의 스핀 분극은 각각 0.83, 0.87의 크기를 갖는다.

IV. 결 론

단위 세포내의 Ni 원자 개수($n=1-4$)에 따라 갖게 되는 다양한 Ni_n 나노와이어의 구조들을 제시하였고, 이에 따른 각각의 Ni 나노와이어들에 대한 전자구조와 자기적 특성을 제일원리적 계산을 통해서 알아보았다. Ni 나노와이어의 자기모멘트는 선형 나노와이어 Ni_1가 1.34 μ_B/atom로 가장 큰 값을 나타냈으며, 단위 세포당 원자 개수가 증가될수록 자기모멘트는 감소하여 사각형 나노와이어 Ni_4의 자기모멘트가 0.91 μ_B/atom로 가장 작은 값을 나타냈다. Ni 나노와이어들의 자기모멘트가 덩치 Ni 자기모멘트 보다 크게 됨을 알 수 있었다. 또한 Ni 나노와이어에 대한 컨덕턴스는 상태밀도의 페르

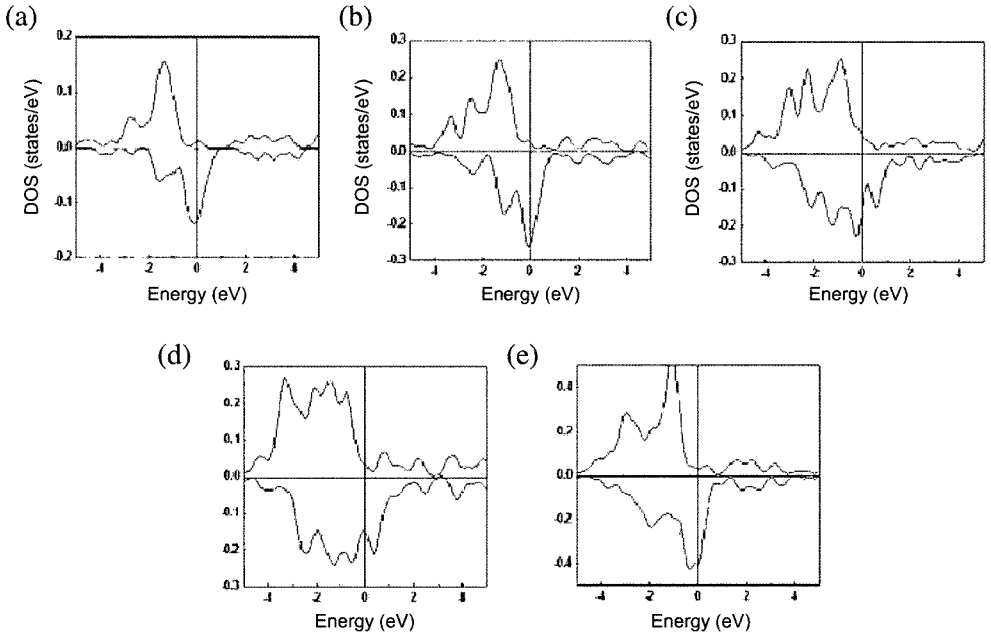

Fig. 3. The DOS of (a) linear Ni_1, (b) zigzag Ni_2, (c) triangle Ni_3, (d) square Ni_4, and (e) zigzag-square Ni_4 nanowires. Fermi level is shifted to zero energy.

미 준위에 걸쳐진 다수 스핀 띠의 개수에 따라 선형 Ni_1, 지그재그 Ni_2는 각각 $1G_0$, $2G_0$을 보이며, 삼각형 Ni3, 사각형 Ni_4, 지그재그사각형 Ni_4는 같은 $3G_0$을 나타냈다. Ni 나노와이어들에 대한 상태밀도에서 특히 지그재그사각형 Ni_4 나노와이어의 상태밀도는 덩치 fcc Ni의 상태밀도와 비슷한 양상을 보인다. 다섯 개의 Ni 나노와이어들에 대한 스핀 분극은 모두 음의 값을 나타냈다.

참고문헌

[1] G. A. Prinz, Science, **282**, 1660 (1998).

[2] D. H. Qin, M. Lu, and H. L. Li, Chem. Phys. Lett., **350**, 51 (2001).

[3] M. Zheng, L. Menon, H. Zeng, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, R. D. Kirby, and D. J. Sellmyer, Phys. Rev. B, **62**, 12282 (2000).

[4] R. O'Barr, S. Y. Yamamoto, S. Schultz, W. Xu, and A. Scherer, J. Appl. Phys., **81**, 4730 (1997).

[5] R. Skomski, H. Zeng, M. Zheng, and D. J. Sellmyer, Phys. Rev. B, **62**, 3900 (2000).

[6] A. Fert, and L. Praux, J. Magn. Magn. Mater., **200**, 388 (1999).

[7] D. J. Sellmyer, M. Zheng, and R. Skomski, J. Phys. Condens. Matter, **13**, R433 (2001).

[8] W. Schwarzacher, K. Attenborough, A. Michel, G. Nabiyouni, and J. P. Meier, J. Magn. Magn. Mater., **165**, 23 (1997).

[9] J. Lee et al., J. Appl. Phys., **91**. 8513 (2002).

[10] C. Prados, P. Crespo, J. M. González, A. Hernando, J. F. Marco, R. Gancedo, N. Grobert, M. Terrones, R. M. Walton, and H. W. Kroto, IEEE Trans. Magn., **37**, 2117 (2001).

[11] H. J. Elmers, J. Hauschild, H. Höche, U. Gradmann, H. Bethge, D. Heuer, and U. Köhler, Phys. Rev. Lett., **73**, 898 (1994).

[12] V. Rodrigues, J. Bettini, P. C. Silva, and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett., **91**, 96801 (2003).

[13] E. Tosatti, S. Prestipino, S. Kostlmeier, A. Dal Corso, and F. D. Di Tolla, Science, **291**, 288 (2001).

[14] M. Weinert, E. Wimmer, and J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater., **38**, 23 (1983).

[15] C. Jo and J. I. Lee, Phys. Stat. Sol. (b), **241**, No. 7, 1427 (2004).

[16] P. Sen, O. Gülseren, T. Yildirim, I. P. Batra, and S. Ciraci, Phys. Rev. B, **65**, 235433 (2002).

[17] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A, **140**, 1133 (1965).

[18] O. F. Sankey and D. J. Niklewski, Phys. Rev. B, **40**, 3979 (1989).

[19] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, Phys. Rev. B, **53**, 10441 (1996).

[20] E. Wimmer, H. Krekauer, M. Weinert, and J. Freeman, Phys. Rev. B, **24**, 864 (1981).

[21] M. B. Stearns, J. Magn. Magn. Mater., **5**, 167 (1977).

[22] M. Julliere, Phys. Lett., **54A**, 225 (1975).

[23] A. J. Freeman and R.-q. Wu, J. Magn. Magn. Mater., **100**, 497 (1991).

First-Principles Calculations for the Structual and Magnetic Properties of Ni_n ($n = 1 - 4$) Nanowire Systems

Dong-Chul Kim*

School of Electrical Engineering, Halla University, Wonju 220-712, Korea

(Received 4 July 2006, in final form 24 August 2006)

The magnetic properties of Ni nanowires consisting of one to four atoms are investigated by mean of ab initio spin-polarized density functional calculations. Stability of zigzag-square Ni_4 nanowire is larger than Ni_4 nanowires with square. The magnetic moment of linear Ni_1 is 1.34 μ_B/atom, which is the largest magnitude among moments of five Ni nanowires. The magnetic moment of Ni nanowires show to be decreased by increasing the number of atoms in unit cell. The smallest moment is 0.91 μ_B/atom for square Ni_4 nanowire. The spin polarization of zigzag-square Ni_4 nanowire is 32 % higher than that of fcc bulk Ni.

Key words : nanowires, magnetic moment, spin polarization, Ni