

호이슬러 화합물 Co_2MnSi 에서 전자구조계산을 통한 에너지 간격의 원인에 대한 고찰

김동철*

한라대학교 전기전자공학과, 강원도 원주시 한라대 1길 32, 220-712

이재일

인하대학교 물리학과, 인천 남구 용현동 253, 인천 402-751

(2008년 11월 5일 받음, 2008년 12월 3일 최종수정본 받음, 2008년 12월 5일 게재확정)

호이슬러 구조의 대표적 반쪽금속인 Co_2MnSi 에서 에너지 간격이 생기는 원인을 실제적인 전자구조 계산을 통해 검토하기 위해 호이슬러 구조에서 부분을 이루는 zinc-blende 구조의 CoMn 과 허프 호이슬러 구조를 가진 CoMnSi , 그리고 가상적인 화합물인 Co_2Mn 의 전자구조를 제일원리 방법을 통해 계산하였다. 각 화합물에서 계산된 상태밀도를 이용하여 띠 혼성이나 에너지 간격 등을 고찰한 결과 Co_2MnSi 에서 에너지 간격이 생기는 원인이 Galanakis 등이 설명한 방식이 그대로 적용되지 않았으며, Si 원자의 역할 또한 중요함을 알게 되었다. 각 화합물에서 얻은 다수스핀과 소수스핀 전자수를 통해 이들 화합물의 자성도 고찰하였다.

주제어 : 반쪽금속, 호이슬러 화합물, 전자구조, 자성

I. 서 론

페르미에너지에서 100%의 스핀분극율을 가지는 반쪽금속 강자성체는 스핀주입을 통한 정보저장이나 정보수송과 관련되는 스핀트로닉스 소자에 응용성이 많은 물질로 지대한 관심을 끌고 있다. 반쪽금속성을 띠는 물질로는 de Groot에 의해 half-Heusler(HHS) 구조의 NiMnSb 가 처음으로 소개되었으며[1], 그 후 다양한 구조와 화학적 조성을 가진 반쪽금속성 물질이 합성되거나 예측되었다.

이 중에는 CrO_2 나 Fe_3O_4 와 같은 자성전이금속 산화물[2], $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 과 같은 망가니이트[3], $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ 과 같은 2중 페로브스카이트 물질[4] 등이 있다. 또한 다양한 full-Heusler(HS) 화합물과, Cr이나 Mn이 V족이나 VI 족 원소와 결합한 zinc-blende(ZB) 구조의 다양한 전이금속 화합물에서도 반쪽금속성이 발견되었다[5-10].

이들 HS 구조나 ZB 구조의 반쪽금속물질은 높은 큐리 온도와 큰 자기모멘트를 가질 뿐 만 아니라, 반도체와의 접합성도 양호하여 많은 관심을 끌고 있다. 예를 들어 HS 화합물 중 Co_2 에 기반한 Co_2MnSi 는 약 985 K의 높은 큐리온도[11]와 단위화합식 당 5.0 보어마그네톤의 큰 자기모멘트를 가지는 것으로 측정되었다[6].

이러한 HS 화합물이 반쪽금속성을 가지는 메커니즘, 즉 스핀채널 중 하나에서 에너지 간격이 생기는 원인에 대해

Galanakis 등은 전자구조 이론을 통해 설명하고자 하였다 [6, 7]. 그들은 Co_2MnZ (Z = Al, Si, Ga, Ge and Sn)을 예로 들어 에너지 간격이 생기는 메커니즘을 다음과 같이 설명하였다. 먼저 1 단계로 Co-Co 원자들의 d 전자들이 d-d 혼성에 의해 2개의 e_g , 3개의 t_{2g} 와 2개의 e_u , 3개의 t_{1u} 로 갈라지고, 2단계로 이들 Co 의 d-상태가 Mn의 d 전자와 혼성을 이루게 되는데, Co의 d 상태 중 대칭성으로 인해 2개의 e_u 와 3개의 t_{1u} 상태는 Mn의 어떤 상태와도 결합을 하지 못해 이들 상태는 비결합 상태로 남아 있으면서 채워진 t_{1u} 와 채워지지 않은 e_u 상태 사이에 에너지 간격이 생긴다는 것이다.

본 논문에서는 실제적인 전자구조 계산을 통하여 위와 같은 설명을 검토하기 위해 Co_2MnSi 화합물에서 부분적인 구성요소로 이루어진 계에 대한 전자구조 계산을 하고 논의하고자 한다.

II. 계산과정 및 방법

HS 화합물은 Fig. 1에 주어진 비와 같이 X_2YZ 로 이루어진 $L2_1$ 구조를 가지는데 이 구조에서 X 원자로 이루어진 fcc 구조 2개와 각기 Y 원자와 Z 원자로 이루어진 fcc 구조들이 원점을 각기 (1/4 a, 1/4 a, 1/4 a)만큼 떨어져 겹쳐있다. 즉 Co_2MnSi 를 예로 들면 원점을 각기 (0, 0, 0)와 (1/2 a, 1/2 a, 1/2 a)에 둔 Co 원자로 이루어진 2개의 면심입방구조(fcc)와 원점을 각기 (1/4 a, 1/4 a, 1/4 a)와 (3/4 a, 3/4 a, 3/4 a)에 두고 Mn 원자와 Si 원자로 이루어진 2개의 fcc 구

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

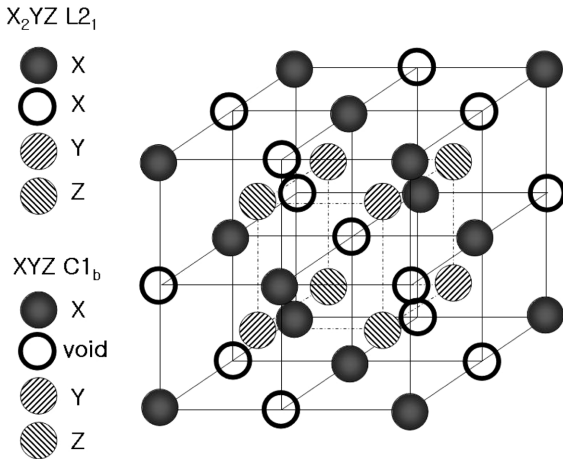


Fig. 1. Crystal structures of Heusler Alloy and half-Heusler compound.

조가 겹쳐있는 것이다. 다른 관점에서 보면 호이슬러 구조는 각기 원점을 (0, 0, 0)와 (1/2 a, 1/2 a, 1/2 a)에 둔 ZB 구조의 CoMn과 CoSi이 겹쳐있다고 볼 수도 있다.

이러한 Co₂MnSi에서 에너지 간격이 생기는 원인을 알아보기 위해 HS 구조의 부분으로 이루어진 계의 전자구조를 계산하고자 한다. 여기서 고려한 부분적 구조의 계는 먼저 Co와 Mn 원자로 이루어진 ZB 구조의 CoMn(CM계)과 여기에 Co가 추가된 가상적 계인 Co₂Mn(C2M), 그리고 CoMn 계에 Si가 추가되어 하프 호이슬러 구조를 가진 CoMnSi(CMS)계이다.

이들 계 모두에 대한 격자상수는 호이슬러 구조의 Co₂MnSi(C2MS)의 격자상수 실험치인 5.75 Å로 잡았다[12]. 이들 계에 대해 전자상태 계산을 위해 총퍼텐셜 평면파 보강 방법[13]을 이용하였으며, 교환상관 퍼텐셜 형태로 PW91형[14]의 일반기울기 근사(GGA)를 이용하였다. 고려한 k-점의 수는 브릴루앙 영역을 11×11×11로 분할하여 얻었으며, 이

들 k-점에 대해 Kohn-Sham 방정식[15]을 풀어 에너지 고유값을 구하였다. 머핀 틴(muffin-tin) 반지름이 각기 2.3 a.u.인 Co, Mn 원자와 2.2 a.u.인 Si 원자에 대해 각운동량 l이 8보다 작은 값을 이용하여 퍼텐셜, 전하밀도와 파동함수를 기술하였다. 원자가전자들은 스핀-궤도 상호작용을 고려하지 않고 준상대론적으로 취급하였고, 핵심전자들에 대해서는 디락 방정식을 고려하는 완전상대론적 취급을 하였다[16]. 입력 및 출력의 전하밀도와 스핀밀도의 제곱-평균-제곱근 값 차이가 모두 1.0×10⁻⁵ electrons/(a.u.)³보다 작아진 경우에 자체충족적 과정이 수렴되었다고 간주하였다.

III. 결과 및 논의

논의의 편의를 위해 먼저 Fig. 2(c)에 주어진 HHS 구조를 가진 CoMnSi의 상태밀도를 살펴보기로 한다. 이 구조의 상태밀도와 Fig. 2(d)에 주어진 반쪽금속인 HS Co₂MnSi의 상태밀도를 비교하여 보면 CoMnSi의 경우 소수상태에서 에너지 간격이 있으나, 채워진 전자가 전자상태의 위 끝 부분이 그림에서 x축 상의 0인 지점의 페르미 에너지에 걸쳐 있어 완전한 반쪽금속이 되지 못한다는 것이다. 그러나 이들 소수상태밀도의 에너지 간격 아래와 위 쪽 끝이 에리하디는 점과 Table I에 주어진 계의 총자기모멘트가 2.1 보어마그네톤으로 정수에 가깝다는 점에서 하프 호이슬러 구조의 CoMnSi가 거의 반쪽금속에 가깝다고 할 수 있다.

하프 호이슬러 구조에서 에너지 간격이 생기는 원인으로 Galanakis 등은[6, 7] 대표적 HHS 반쪽금속인 NiMnSb와 CoTiSb를 예로 들어 설명하였다. 이들은 NiMnSb 등에서 에너지 간격이 생기는 원인으로 두 전이금속 즉 Ni과 Mn의 d 상태 사이의 강한 혼성으로 인해 생긴 t_{2g}와 e_g의 결합상태와 반 결합상태사이에서 에너지 간격이 생긴다고 논의하고 실제로 ZB 구조를 가진 NiMn과 PtMn의 전자구조를 계산하여

Table I. Number of the decomposed spin-up and -down electrons in muffin-tin sphere for each atom in Co₂MnSi, CoMnSi, Co₂Mn and CoMn compounds.

		s (↑/↓)	p (↑/↓)	d (↑/↓)	Total (↑/↓)	Magnetic moment
Co ₂ MnSi	Co	0.190/0.190	0.203/0.223	4.177/3.124	4.586/3.546	1.039
	Mn	0.170/0.153	0.173/0.171	4.042/1.005	4.403/1.347	3.056
	Si	0.440/0.438	0.545/0.590	0.083/0.102	1.082/1.142	-0.061
CoMnSi	Co	0.187/0.225	0.185/0.247	3.374/3.863	3.757/4.342	-0.585
	Mn	0.166/0.134	0.113/0.122	3.926/1.041	4.215/1.308	2.906
	Si	0.464/0.466	0.471/0.591	0.048/0.052	0.990/1.116	-0.126
Co ₂ Mn	Co	0.204/0.208	0.127/0.127	4.476/2.650	4.817/2.991	1.826
	Mn	0.175/0.177	0.138/0.154	3.997/1.048	4.324/1.388	2.936
CoMn	Co	0.185/0.260	0.091/0.079	2.984/4.196	3.268/4.538	-1.269
	Mn	0.201/0.140	0.097/0.081	4.201/0.670	4.505/0.899	3.606

에너지 간격이 생김을 실증적으로 보여 주고 있다. 본 논문에서도 이러한 점을 검토하기 위해 CoMnSi 와 같은 격자구조를 가진 ZB 구조의 가상적인 CoMn 의 전자구조를 계산하였다. 이 화합물의 상태밀도를 Fig. 2(a)에 보여주고 있는데, 여기서 보듯이 NiMn 과 달리 페르미 에너지에 상태밀도 봉우리가 걸쳐 있어 에너지 간격이 생기지 않았다. 이 상태밀도 봉우리들은 Co와 Mn의 소수 t_{2g} 상태에 의한 것이다. 이러한 점에서 여기서의 CoMnSi 에서는 Galanakis가 논의한바 그대로 적용이 되지 않는다고 할 수 있다. 실제로 ZB- CoMn 에 Si로 이루어진 fcc 격자를 추가하면 HHS 구조의 CoMnSi 가 되고 이 구조의 상태밀도는 앞서 언급한대로 거의 반쪽금속성을 보여주고 있어 Si 원자의 추가가 반쪽금속성 발현에 중요한 역할을 하는 것으로 나타난다. 이는 Si로 이루어진 fcc 격자가 ZB- CoMn 에 추가되면 격자의 기하학적 대칭성 변화로 인해 Co의 d 상태 중 t_{1u} 나 e_u 등의 비결합상태가 생겨 이들이 에너지 간격을 만드는 원인이 된다고 생각된다.

CoMn 에서 Co와 Mn 원자의 자기모멘트는 각기 -1.269와 3.606으로 비교적 큰 크기를 가졌으며, Co와 Mn 원자의 자기모멘트는 서로 반대방향으로 배열되어 있다. 이는 Co_2MnSi 에서 Co로 이루어진 fcc 격자가 빠져 CoMn 에서 Co와 Mn 사이의 거리가 멀어짐으로써 반평행적 교환상호작용을 하기 때문으로 보인다. 이러한 Co와 Mn의 반평행적 배열은 자기모멘트 값은 다소 변하지만 CoMnSi 에서도 그대로 있다.

Galanakis 등은 HS 화합물인 Co_2MnSi 에서 에너지 간격이 나타나는 원인으로 1단계에서 각 Co 원자의 5개의 d 궤도는 2중 겹침상태인 d_{z^2} 와 $d_{x^2-y^2}$, 그리고 3중 겹침상태인 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 로 나뉘고 이들이 다른 Co 원자의 d 상태와 혼성을 이루어 e_g 나 t_{2g} 로 나타낸 결합혼성 상태와 e_u 나 t_{1u} 로 나타낸 반결합상태를 형성하게 된다고 하였다. 이들 혼성된 Co의 d 상태는 다시 Mn의 d 상태와 혼성을 이루는데, Co의 e_g 와 t_{2g} 상태는 각기 Mn의 d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ 그리고 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 상태와 혼성을 이루는 반면 e_u 나 t_{1u} 상태는 Mn의 어떤 상태와도 결합을 이루지 않고 에너지 간격을 준다고 설명하고 있다. 이러한 설명을 검토하기 위해 가상적인 Co_2Mn 의 전자구조를 계산하였으며, 이 물질에서 Co 및 Mn 원자별 상태밀도가 Fig. 2(b)에 나타냈다. 이 그림에서 Co와 Mn의 원자별 상태밀도의 모양으로부터, Co와 Mn의 d 상태 사이에 어느 정도의 혼성이 있음을 볼 수 있으나, Galanakis 등이 설명한 e_u 나 t_{1u} 상태사이의 에너지 간격은 생기지 않음을 알 수 있다. 따라서, Co_2MnSi 계에서 Galanakis 등의 설명이 그대로 적용된다고 하기에는 무리가 있어 보인다. Co_2MnSi 는 Co_2Mn 계에 Si로 이루어진 fcc 격자를 첨가한 것으로 볼 수 있어서, 여기서도 Si의 Co_2MnSi 가 반쪽금속성을 갖는데, Si의 역할이 크다고 볼 수 있다. 이 때 Co_2Mn 계에서 원자별 자기모멘트를

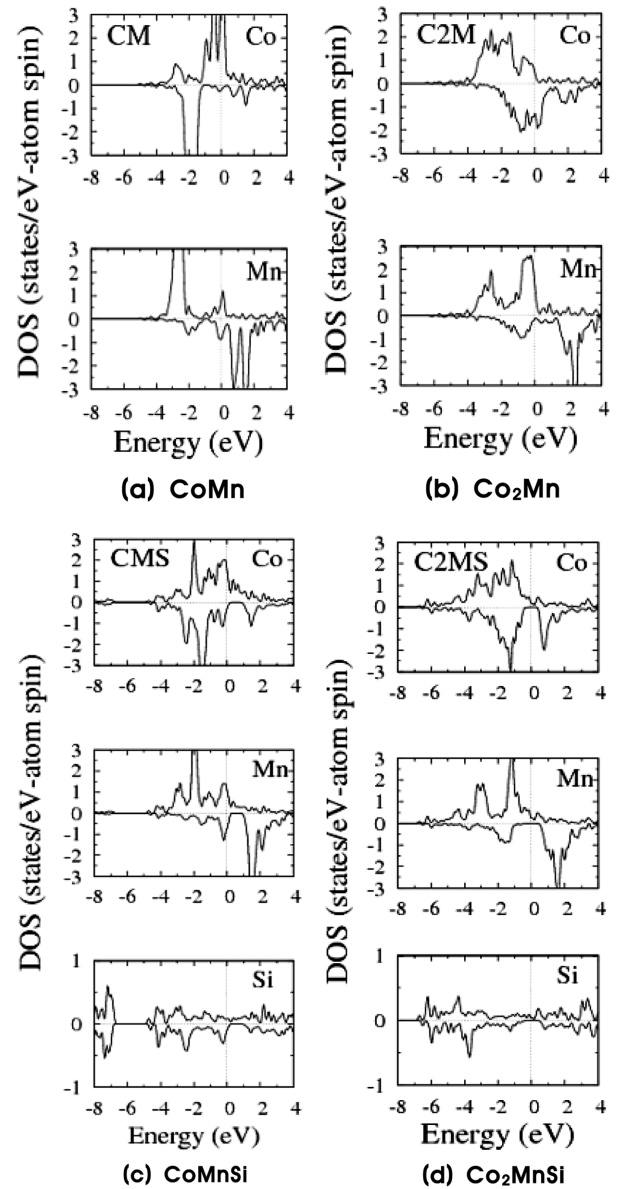


Fig. 2. Atom-resolved spin-polarized density of states for zinc-blende structured CoMn , artificial Co_2Mn , half-Heusler CoMnSi , and full-Heusler Co_2MnSi .

보면, CoMn 이나 CoMnSi 와 달리 Co와 Mn의 자기모멘트가 같은 방향을 가지고 그 자기모멘트 값은 Table I에 제시하였듯이 각각 1.826과 2.936 보어마그네톤이다. 이는 Co_2Mn 구조는 CoMn 에 Co 원자들로 이루어진 fcc 격자를 추가한 것이므로 이로 인해 자성원자들 사이의 거리가 가까워져서 교환상호작용이 자기모멘트의 평행배열이 되도록 바뀌었기 때문이다.

한편, Co_2MnSi 은 CoMnSi 에 Co로 이루어진 fcc 격자를 추가한 구조이므로, 이러한 추가가 상태밀도 변화에 어떤 영향을 주는지를 알아보기 위해 Fig. 2(c)와 (d)에 각기 주어진

이들의 원자별 상태밀도를 살펴보기로 한다. 두 물질들에서 각기 원자별 상태밀도를 비교하여 보면 Co 격자의 추가로 인해 가전자 수가 증가하여 Co₂MnSi의 페르미 에너지가 높은 에너지 쪽으로 이동함을 볼 수 있고 이로 인해 Co₂MnSi의 소수스핀상태에 에너지 간격이 형성되고 반쪽금속성을 가지게 된다. 또한 Co₂MnSi에서는 Co의 다수스핀 상태가 CoMnSi 경우보다 많이 채워지게 되어 Co 원자의 자기모멘트가 양으로 바뀌어 1.039 보어마그네톤이며 Mn 원자의 자기모멘트도 CoMnSi에 비해 다소 증가한 3.056 보어마그네톤을 가진다. 정리하면 HS 화합물인 Co₂MnSi가 반쪽금속성을 갖는 것은 CoMn에서 에너지 간격이 생기는 것이 아니라 여기에 Si로 이루어진 fcc 격자가 추가된 HHS 화합물 CoMnSi가 거의 반쪽금속성을 가지고 여기에 다시 Co로 이루어진 fcc 격자가 추가되면서 페르미 에너지가 높아져 소수스핀 상태밀도에서 Co의 t_{1u} 상태와 e_u 상태 사이에 페르미 에너지가 놓이면서 에너지 간격이 형성된 결과로 볼 수 있다.

IV. 결론 및 요약

HS 구조를 가지는 Co₂ 기반의 대표적 반쪽금속인 Co₂MnSi에서 에너지 간격이 생기는 원인을 실증적으로 검토하기 위해 호이슬러 구조의 부분이라 할 수 있는 Co와 Mn의 두 fcc 격자로 이루어진 ZB CoMn, 여기에 Si으로 이루어진 fcc 격자가 추가된 HHS 구조의 CoMnSi, 그리고 ZB 구조의 CoMn에 다시 Co로 이루어진 fcc 구조가 추가된 Co₂Mn의 전자구조를 계산하고 고찰하였다.

그 결과 ZB 구조의 CoMn가 보인 상태밀도는 ZB-NiMn과 달리 에너지 간격이 생기지 않았으며, Co₂Mn에서 Co 원자들과 Mn 원자의 d 상태들의 혼성관계가 Galanakis 등이 설명한 혼성양상과 차이를 보였다. 오히려 HHS 구조의 CoMnSi가 거의 반쪽금속성을 보이고 있어, Co₂MnSi의 반쪽금속성 발현에는 자성전이 원소들 간의 혼성도 중요하지만, fcc 격자로 배열된 Si가 주는 결정장 영향을 받은 결합, 반결합 상태가 중요한 역할을 하는 것으로 보인다.

ZB-CoMn이나 HHS 구조의 CoMnSi에서 Co와 Mn의 자기모멘트는 반평행으로 배열되어 있는데, CoMnSi에 Co로

이루어진 fcc 격자가 추가되면서, 그 자기모멘트 배열이 같은 방향으로 바뀌고 있다. 또한 CoMnSi에 Co 원자들을 추가하면 Co의 다수스핀상태에 전자들이 더 많이 차게 되어 페르미 에너지가 높아짐으로써 CoMnSi에서 거의 반쪽금속성을 보였던 것이 Co₂MnSi에서는 완전한 반쪽금속성이 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

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] R. J. Solen Jr., *et al.*, *Science*, **282**, 85 (1998).
- [3] H. Gato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomooka, K. Oikawa, T. Kamiyama, and T. Tokura, *Phys. Rev. B*, **69**, 184412 (2004).
- [4] T. Shishidou, A. J. Freeman, and R. Asahi, *Phys. Rev. B*, **64**, 180401 (2001).
- [5] I. Galanakis, *Phys. Rev. B*, **66**, 012406 (2002).
- [6] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B*, **66**, 174429 (2002).
- [7] I. Galanakis, Ph. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 765 (2006).
- [8] J. E. Pask, L. H. Yang, C. Y. Fong, W. E. Pickett, and S. Dag, *Phys. Rev. B*, **67**, 224420 (2003).
- [9] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **39**, L1118 (2000).
- [10] J. H. Zhao, F. Matsukura, K. Takumura, E. Abe, D. Chiba, and H. Ohno, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2776 (2001).
- [11] 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. Matt.*, **12**, 1827 (2000).
- [12] P. J. Webster, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 1221 (1971).
- [13] 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).
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [16] D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C*, **10**, 3107 (1997).

Investigation on the Origin of Band Gap in Heusler Alloy Co_2MnSi through First-principles Electronic Structure Calculation

Dong-Chul Kim*

Department of Electrical and Electronics Engineering, Halla University, Wonju 220-712 Korea

Jae Il Lee

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

(Received 5 November 2008, Received in final form 3 December 2008, Accepted 5 December 2008)

In order to investigate the origin of the band gap in the half-metallic Heusler alloy, Co_2MnSi , through the electronic structure calculation, we have calculated the electronic structures for the compounds consisted of parts of Heusler structures, i.e. zinc-blende CoMn , half-Heusler CoMnSi , and artificial Co_2Mn , using the full-potential first-principles band calculation method. By investigating the band hybridization and energy gap for the calculated density of states for these compounds, we found that the the origin of the band gap is not consistent with the explanation discussed by Galanakis *et al.* We have also discussed the magnetism for these compounds by the calculated number of majority- and minority-spin electrons.

Keywords : half-metal, Heusler alloy, electronic structure, magnetism