

## First-principles Study on the Magnetic Properties of Gd doped Bismuth-Telluride

Tran Van Quang

*Dept. of Physics, University of Transport and Communications, Hanoi, Vietnam*

Miyoung Kim\*

*Dept. of Nano Physics, Sookmyung Women's University, Seoul 04310, Korea*

(Received 8 April 2016, Received in final form 18 April 2016, Accepted 19 April 2016)

Determination of the structural, electronic, and magnetic properties of the magnetically doped bismuth-telluride alloys are drawing lots of interest in the fields of the thermoelectric application as well as the research on magnetic interaction and topological insulator. In this study, we performed the first-principles electronic structure calculations within the density functional theory for the Gd doped bismuth-tellurides in order to study its magnetic properties and magnetic phase stability. All-electron FLAPW (full-potential linearized augmented plane-wave) method is employed and the exchange correlation potentials of electrons are treated within the generalized gradient approximation. In order to describe the localized  $f$ -electrons of Gd properly, the Hubbard +U term and the spin-orbit coupling of the valence electrons are included in the second variational way. The results show that while the Gd bulk prefers a ferromagnetic phase, the total energy differences between the ferromagnetic and the antiferromagnetic phases of the Gd doped bismuth-telluride alloys are about  $\sim 1$  meV/Gd, indicating that the stable magnetic phase may be changed sensitively depending on the structural change such as defects or strains.

**Keywords** : ferromagnetic, magnetic phase stability, thermoelectric, electronic structures calculation, spin-orbit coupling effect, magnetic doping

## Gd 도핑된 비스무스 텔루라이드의 자기적 성질에 대한 제일원리 계산 연구

Tran Van Quang

*Dept. of Physics, University of Transport and Communications, Hanoi, Vietnam*

김미영\*

*숙명여자대학교 나노물리학과, 서울시 용산구 청파로 47길, 04310*

(2016년 4월 8일 받음, 2016년 4월 18일 최종수정본 받음, 2016년 4월 19일 게재확정)

대표적 열전물질인 비스무스 텔루라이드에 자성원자를 도핑한 합금에 대한 구조 및 전자적 그리고 자기적 성질에 관한 연구는 고효율 열전물질의 개발이라는 목적뿐만 아니라 특이한 자기적 상호작용 규명 및 위상절연체 분야에서도 큰 관심을 끌고 있다. 본 연구에서는 희토류 원자로서 매우 국소화된  $f$  전자를 갖는 Gd이 Bi을 치환하여 도핑된 비스무스 텔루라이드 합금의 자성 안정성을 밀도범함수론(Density Functional Theory)에 입각하여 제일원리적으로 연구하기 위하여 모든 전자(all-electron) FLAPW (full-potential linearized augmented plane-wave) 방법을 이용하여 전자구조 계산을 수행하였다. 전자간 교환-상관 상호작용은 일 반기울기 근사법(Generalized Gradient Approximation)을 도입하여 계산하였으며, 국소화된  $f$  전자를 기술하는 데 필요한 Hubbard +U 보정과 스핀-궤도 각운동량 상호작용은 제2 변분법적 방법을 이용하여 고려하였다. 계산 결과, 강자성 안정성을 보이는 Gd 덩치계와 다르게 이 합금은 강자성과 반강자성의 총에너지 차이가  $\sim 1$  meV/Gd 정도의 아주 작은 값으로 얻어져서, 그 자성 안정성은 결합이나 strain 등에 의한 구조변화에 민감하게 의존하여 변할 수 있음을 알 수 있었다. 특히 Gd 스핀자기모멘트는 덩치에서의 값에 비해 감소하였고, Gd에 가장 가까운 Te에 유도 자기모멘트가 형성되는 것으로 미루어 Te를 매개로 한 자성상호작용이 자성 안정성을 결정하는 데에 중요한 역할을 하는 것으로 예측할 수 있었다.

**주제어** : 강자성, 자성 안정성, 열전효과, 전자구조 계산, 스핀궤도 상호작용, 자성도핑

## I. 서 론

절연체에 자성원소를 도핑한 합금의 자성 안정성 및 자성상 호작용의 메카니즘 규명은 스핀트로닉스(Spintronics) 연구의 중요한 주제로서, 1992년 InAs에 자성원소인 Mn을 도핑한 물질에서 홀-매개에 의한 강자성(hole-mediated ferromagnetism)이 보고된 이후 활발히 연구되었다[1]. 주로 Si, Ge 및 (In,Ga)As 등의 III-V 족 뿐 아니라 II-VI 반도체에 이르기까지 다양한 호스트(host)에 3d 전이금속(transition metal)을 희박하게 도핑한 자성반도체(DMS, dilute magnetic semiconductor)에 대한 방대한 실험 및 이론 연구 결과가 발표되었다[2]. 그러나 상온 응용이 가능한 수준의 높은 Curie 온도를 갖는 homogeneous single crystalline DMS의 생성을 제한하는 요소들 - 이를테면 자성원소가 기존 호스트의 원소를 치환하지 않고 원자간(interstitial) 위치로 도핑되어 들어가는 것을 선호하거나 또는 제한적인 자성원소들의 용해도(solubility)로 인하여 일정 수준 이상의 도핑레벨에 이르면 자성원소들이 호스트 내에 고르게 분포하지 않고 국소적인 덩어리로 존재하는 등 - 에 의하여 오랜 연구에도 불구하고 실용화 단계로까지 발전하지 못하였던 것도 사실이다.

최근에 이와 유사한 물질로서 새로이 자성 안정성 및 자성 상호작용 연구의 관심의 대상이 되고 있는 것이 3d 전이금속 또는 희토류 원소로 자성도핑 된 비스무스 chalcogenides 합금이다. 호스트인 비스무스 텔루라이드와 셀레나이드는 전통적이면서도 현재까지도 가장 널리 사용되고 있는 열전(thermoelectric) 물질이다. 사용되지 못하고 버려지는 열을 열전소자를 통하여 재활용하여 환경 및 에너지 문제를 극복하고자 하는 최근의 노력은 전통적인 열전물질들의 열전효율을 개선하려는 고효율 열전물질의 개발 연구로 이어져왔다. 대표적인 노력의 하나로 열전효율을 향상시키기 위하여 물질의 전기전도도를 향상시키는 동시에 열전도도는 감소시키는 것이 효과적임이 알려진 이후로, 상이한 포논 전달 성질을 갖는 물질간의 초격자 등 이질적 구조(heterostructures)의 형성 또는 무거운 원소의 도핑을 통하여 소위 포논막음(phonon blocking) 효과로 열효율을 높이려는 연구가 집중적으로 이루어졌다[3, 4]. 이 가운데 특히 자성원소가 도핑된 비스무스 텔루라이드와 셀레나이드에서 강자성 및 3차원 체적 위상절연체(TI, Topological Insulator) 고유의 디랙-형태(Dirac-like)의 전자구조가 보고되면서 자성 및 위상절연체 연구자들의 주목을 끌었다[5-8]. 다 채워지지 않은  $d$  밴드를 갖고 덩치에서 자성을 띠는 3d 전이금속인 Fe, Co, Ni를 비롯하여 DMS에서도 강자성을 주는 데에 효과적인 도핑원소로 알려졌던 Mn과 Cr 등이 도핑원소로 연구되었으며, 그 가운데 Fe, Cr 및 Mn이 도핑된 비스무스 텔루라이드/셀레나이드에서 강자성 안

정성, 디랙-형태 전자구조 및 덩치 밴드갭 사이의 위상 표면 상태(Topological Surface State)의 이동에 의한 밴드갭 열림 등이 보고되었다[9-11].

반면 Gd 또는 Ce 등의 희토류 원소를 도핑한 합금의 자성 및 위상절연체 관련 연구는 상대적으로 최근에야 발표되고 있다. GdBiTe<sub>3</sub> 박막에서 강자성 안정성과 quantum anomalous Hall 상태가 제일원리계산을 통하여 예측되었으나[12], 실험적으로는 Bi를 치환해 들어가는 Gd의 용해도에 한계가 있음이 지적되고 있으며, Bi<sub>1.98</sub>Gd<sub>0.02</sub>Se<sub>3</sub> 덩치합금과 비평형적으로 키워진  $x < 0.4$ 인 Bi<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> 박막 등에서 모두 상자성(paramagnetic)이 보고되는 등[13, 14] magnetic long-range order는 실험적으로 쉽게 관측되고 있지 않다. 그러나 7개의 unpaired 4f 전자를 갖는 Gd의 경우 전이금속에 비하여 큰 자기모멘트를 갖는다는 점과 +3가의 Bi를 치환하여 들어가는 도핑원소로서 주로 +2가를 갖는 전이금속들은 자기적 impurity로서의 역할과 전하도핑의 효과가 혼재되어 보이는 반면 +3가의 Gd은 순수한 자기적 impurity의 효과만을 기대할 수 있다는 점에서 자성 및 TI 연구 측면에서는 매우 흥미로운 자성도핑이 아닐 수 없다. 특히 매우 최근에 Bi<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>의  $x \sim 0.09$  부근에서 상자성에서 반강자성(antiferromagnetic)으로의 자성상변화가 예측되어 관심 끈 바 있다[15]. 이원합금 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>와 Gd<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>는 덩치계에서 각각 rhombohedral과 orthorhombic structure의 서로 다른 결정구조를 가지는데, 이 두 합금을 반씩 섞어서 같은 Bi와 Gd composition을 갖는 강자성 rhombohedral 합금을 만들 경우, 수직방향의 strain으로 격자상수  $c$ 가 변화하면 금속-비금속 상변화가 유도될 수 있음이 보고되어 있기도 하다[16].

이에 본 연구에서는 강하게 국소화 되어있는  $f$  전자띠를 갖는 대표적인 희토류 원소인 Gd이 비스무스 텔루라이드(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)에 치환 도핑된 덩치 합금 Bi<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>에 대한 제일원리 전자구조계산을 수행하여 구조 최적화 및 자성 안정성을 포함한 자기적 성질을 연구하고, 이에 대한 +U, 스핀-궤도 각운동량 상호작용, 그리고 도핑 레벨 의존성에 대하여 논의하였다.

## II. 계산방법

Bi<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> 덩치계로서  $x = 1, 1/3$ , 그리고  $1/6$ 의 세가지 도핑레벨을 갖는 합금의 전자구조와 자성 안정성을 FLAPW 방법[17]을 채용하여 제일원리적으로 계산하였다. DFT에 기반한 Kohn-Sham 방정식을 자체충족적 띠먹임법으로 풀어서 기저상태의 고유값과 고유상태를 구하였으며 이 때 전자간 교환-상관 상호작용을 나타내는 퍼텐셜은 가장 일반적으로 사용되는 PBE-GGA[18]로 근사하여 기술하였다. 상대적으로 강

하게 국소화 되어있는 Gd 4f 전자간 쿨롱퍼텐셜은 +U 접근법을 통해 Hubbard term을 추가하여 보완하였으며, 이를 위하여 우리는 Gd에 적당한 값으로 알려진  $U = 7.7$  eV,  $J = 0.7$  eV를 사용하였다[19, 20]. 핵심전자(core electrons)는 Dirac 방정식을 직접 풀어서 완전 상대론적으로 취급하였으며, 원자 가전자(valence electrons)들은 준상대론적으로 취급하여 스핀-궤도 각운동량 상호작용(SOC, Spin-Orbit Coupling)을 제 2 변분법적 접근법(the Second Variational Approach)으로 계산에 포함되 역시 자체충족적인 되먹임법으로 계산하였다[21].

호스트 물질인 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 덩치계는 150 meV 근방의 작은 에너지 밴드갭을 가지면서 고대칭 k-point 방향에서 벗어난 위치에 다중의 밴드 극대점/극소점을 보이는 절연체로서 이러한 실험치와 유사한 밴드갭과 전자구조를 얻기 위해서는 Screened Exchange LDA와 같은 보완적인 교환-상관 상호작용 퍼텐셜이 유용함이 알려져 있으나[22], 테스트 계산 결과 우리가 관심을 갖는 구조 최적화와 자성 및 자기적 상태 안정성 등에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 확인되어 이 연구에서는 채용하지 않았다. 파동함수는 원자 주위의 머핀 띠(MT, muffin tin) 영역과 그 사이의 격자틈새(interstitial) 영역으로 나누어 각각 다른 형태의 기저함수를 이용하여 기술한다. Bi과 Gd은 3.0 a.u. 그리고 Te는 2.4 a.u.의 반지름을 갖는 원으로 MT 영역을 잡고, 이 MT 영역 안에서는  $L_{max} = 8$ 의 각운동량 절단값을 채택한 구면격자조화함수(spherical lattice harmonics)로 전개하였으며, 격자틈새영역에서는 원자당 약 100개의 보강평면파 기저함수를 사용하도록 하는 에너지 차단값을 사용하였다.

한편 호스트인 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>를 육방격자(hexagonal lattice)로 나타내었을 때 수평격자상수(in-plane lattice constant) a와 수직 격자상수(perpendicular lattice constant) c의 실험값은 각각 원자단위(atomic unit)로  $a = 8.28$  a.u.와  $c = 45.56$  a.u.로 알려져 있다[23]. Gd 자성도핑의 경우 도핑 원자의 큰 사이즈로 인하여 호스트 물질의 대체 원자 종류에 따라 기존 원자 위치 뿐 아니라 및 격자 상수의 변화가 나타날 수 있고 그와 관련된 연구 결과들이 발표되어 있으나[24], 이 계산에서는 모든 합금에서 격자상수 a와 c 값을 호스트 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>의 실험값으로 고정시키고 Gd을 치환 도핑한 후, 모든 원자에 작용하는 원자힘을 계산하여 힘이 무시할 만큼 작은 값이 될 때까지 원자를 이동하여 평형 위치를 얻는 방법으로 구조를 최적화하였다.

### III. 결과 및 논의

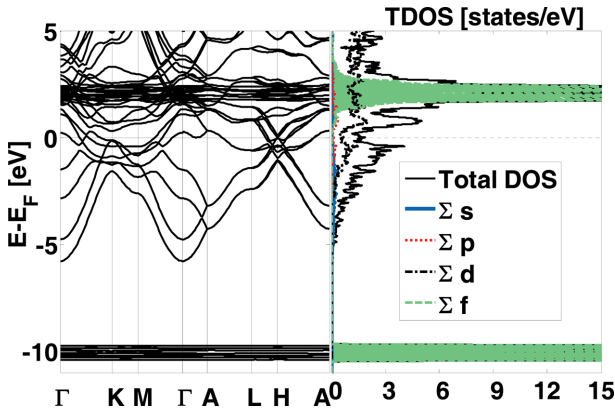
우리는 비교를 위하여 우선 실험적 격자상수 값을 갖는 Gd 덩치의 강자성과 반강자성의 총에너지 차이  $\Delta E = E_{AFM} -$

**Table I.** Comparison of the present and other results of the total energy difference between the antiferromagnetic (AFM) and the ferromagnetic (FM) configurations,  $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$  in meV/Gd, using different exchange correlation potentials for the Gd bulk.

	$\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ in meV/Gd	
	This work	Others
GGA+U	54.99	-
GGA+U+SOC	77.33	70.93 [20]
LDA+U	-	63 [19]
LDA+U+SOC	-	78.62 [20]

$E_{FM}$ (meV/Gd)를 GGA+U와 GGA+U+SOC를 채용하여 계산한 결과를 Table I에 나타내었다. Gd 덩치의 자성 안정성의 제일원리적 계산은 오랜 기간에 걸쳐 논란의 대상이 되어왔는데, 일찌기 hexagonal 구조에서 LDA와 GGA 계산결과 강자성이 반강자성보다 낮은 에너지를 갖는다는 보고는 이후에 원자형태근사(ASA, Atomic Shape Approximation)의 부정확성에 의한 것임이 지적되었고, 정확한 계산을 통해 실험과 일치하는 강자성의 안정성 및 4f의 채워진 majority 스핀 밴드와 비어있는 minority 스핀 밴드의 위치 등의 전자구조는 +U 보정을 채택하여야 얻어진다고 알려져 있다[19, 20]. Table I에 보인 우리의 계산 결과에서 보듯이, SOC를 포함했을 때와 포함하지 않았을 때 모두  $\Delta E$  값이 양수로 얻어져서 강자성 상태가 반강자성 상태보다 에너지가 낮아 더 안정함을 알 수 있었으며, SOC을 고려한 경우에 강자성 안정성이 조금 더 증가하는 것으로 나타났는데, 이러한 경향은 Table I에 보였듯이 기존의 다른 계산과도 일치한다. Gd 덩치의 경우에는 자성에 결정적 역할을 하는 4f 밴드가 극단적으로 원자핵에 국소화 되어 주변의 다른 밴드와의 겹침이 거의 없는 경우로서, 그 자기적 상호작용은 주로 RKKY(Ruderman-Kittel-Kasuya-Yodasida) 기작으로 설명되는데, 이 경우 Gd 원자 사이의 거리( $d_{Gd-Gd}$ )가 증가함에 따라 자성상호작용의 크기가 변할 뿐 아니라 강자성과 반강자성이 교대로 안정화 될 수도 있다. 또한 뒤에서 계산 결과를 논의하게 될 비스무스 텔루라이드 안에 Gd이 도핑된 합금에서도, 가장 큰 도핑레벨인 50% Gd 치환 도핑의 경우라도 순수한 Gd 덩치일 때와 비교하여  $d_{Gd-Gd}$ 가 증가하게 된다. 따라서 우리는 Gd 덩치의 격자상수를 실험값보다 증가시켜가며  $\Delta E$ 를 계산하여 보았는데, 약 23%의 격자상수의 증가를 통해  $d_{Gd-Gd}$ 가 실험값인 6.76 a.u.로부터 증가하여 8.28 a.u.가 되었을 때에도(이  $d_{Gd-Gd}$  값은 뒤에 논의될 Bi<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> 합금의  $x = 1$ 와 1/3인 경우의  $d_{Gd-Gd}$  값과 유사하다) 에너지 차이 값  $\Delta E = 55$  meV를 얻어, 강자성 안정성이 유지됨을 알 수 있었다.

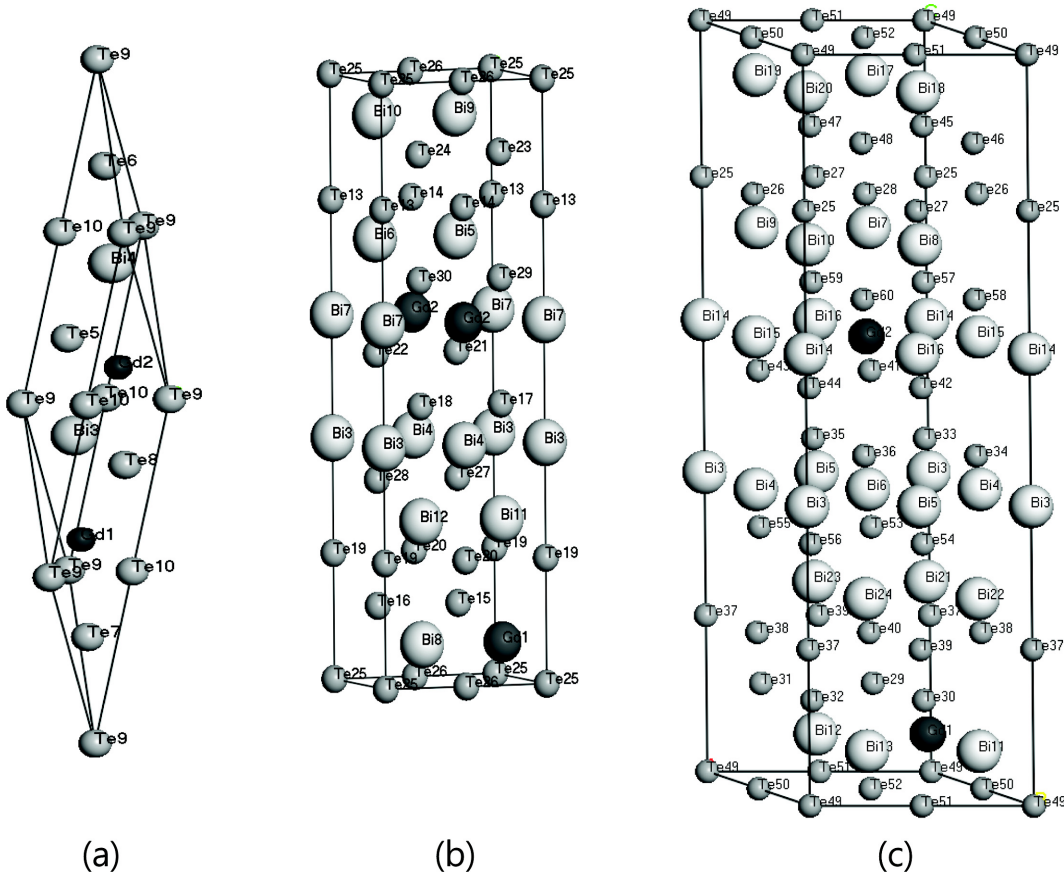
Fig. 1에는 강자성 Gd 덩치의 에너지 밴드와 상태밀도(DOS, density of states)를 GGA+U+SOC로 계산한 결과를



**Fig. 1.** (Color online) The calculated band structure along the high symmetry directions (left) and the total- and the orbital projected-DOS for the ferromagnetic Gd bulk within the GGA+U with the spin-orbit coupling (SOC). Note that the spin is not a good quantum number after the SOC is included and thus the majority and minority spin states appear together.

나타내었다. SOC가 포함된 계산의 경우에는 스핀이 더 이상 잘 정의된 양자수가 아니므로 두 스핀 채널이 완전히 구분되

지는 않으나, SOC 채택 이전의 파동함수와의 겹침을 고려하여 스핀 majority와 minority 밴드로 나누어 논의할 수 있다. Fig. 1의 결과는 (i) 완전히 채워진 4f majority 스핀 밴드가 페르미 에너지( $E_F$ , Fermi level) 아래로 약 -10 eV 부근에 위치하며, 전혀 채워지지 않은 4f minority 스핀 밴드가  $E_F$  위로 약 2.5~3 eV 부근에 위치하고 있음을 보여주며 (ii) 페르미 에너지 주변에는 주로 6s-5d character의 hybridized 밴드가 위치해 있음을 보여준다. +U 효과는 두 4f 스핀채널의 밴드 간격을 크게 증가시키는 것으로 나타났으며, 특히 4f minority 밴드가 GGA에서는  $E_F$  걸쳐서 위치하여 부분적으로 점유되는 밴드로 계산됨으로써 반강자성 안정성의 잘못된 결과를 주었던 것에 반하여[20], +U 보정에 의하여  $E_F$ 의 위쪽으로 멀리 이동하여 점유되지 않음으로써 강자성 안정성의 옳은 결과를 주는 것을 알 수 있었다. 반면, 그림에서 보이는 hybridized 6s-5d 밴드의 약 1 eV 정도의 스핀 분리는 최근에 스핀- 및 각도-분해 광전방출 실험을 통해 얻어진 값인 0.9 eV과도 잘 일치하는 결과인데[25], 이 값은 GGA 밴드에서도 나타나는 것으로서, +U 보정에 의한 영향은 거의 받지



**Fig. 2.** (Color online) The atomic structures of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Te}_3$  bulk alloys considered in this calculation with  $x = 1$  (a),  $1/3$  (b), and  $1/6$  (c). There are two Gd atoms, Gd1 and Gd2, in one unit-cell to represent AFM configuration, which are shown in the black color. Note that in the AFM configuration, the spins of Gd1 and Gd2 align in an antiparallel orientation.

않는 것으로 나타났다. 한편 SOC의 주된 영향은 에너지적으로 축퇴되었던 상태들을 분리하는 효과로 나타났는데, 특히 4*f* 밴드는 그 영향이 뚜렷하여 밴드폭(bandwidth)이 크게 증가하는 것을 볼 수 있었고, E<sub>F</sub> 근처의 5*d* 밴드에서도 이로 인한 밴드 퍼짐(dispersion)에 작은 변화가 관찰되었다.

본 계산에서 채택한 Gd이 Bi을 치환 도핑한 Bi<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> 합금의 x = 1, 1/3, 그리고 1/6에 대한 원자구조를 Fig. 2에 나타내었다. 강자성과 반강자성의 계산을 위하여 한 unit cell 당 두 개의 Gd 원자(Gd1과 Gd2)을 갖도록 잡았으며, 그림에 검은 색으로 나타낸 Gd1과 Gd2의 스핀 방향이 강자성일 때에는 평행하게, 그리고 반강자성일 때에는 반평행하게 정렬하게 된다. 반강자성일 경우 반평행한 스핀 배열을 갖는 Gd1-Gd2 원자간 거리는 8.29(x = 1과 1/3일 때) 및 16.57 (x = 1/6일 때) a.u.로 주어진다. 이러한 형태의 합금에서 도핑되어 들어간 Gd이 균일하게 분포함을 선호하는지 아니면 Gd끼리 덩어리(cluster)를 지어 분포함을 선호하는지, 그리고 반강자성의 경우 어떤 스핀배열을 갖는지 등은 실험적으로 잘 알려져 있지 않다. 본 연구에서 각 Gd composition에 대하여 Fig. 2에 보인 원자와 스핀구조는 계산의 편의성을 위해 채택하였으며, 각 composition에서 우리가 채택한 구조보다 에너지적으로 더욱 안정한 구조가 있을 수 있음을 밝혀준다. 특히 x = 1/3과 1/6 합금은 그림에서 알 수 있듯이 in-plane 방향으로 강자성의 Gd 평면들이 형성되어 있고 반강자성의 경우에는 이 강자성 Gd 평면들이 수직방향을 따라 스핀-업과 스핀-다운으로 교대로 배열되는 특별한 스핀구조이다.

이들의 강자성과 반강자성의 에너지 차이 Δ*E*의 계산 결과를 Table II에 보였다. 계산 결과를 보면 x = 1의 경우는 Δ*E* < 0 이므로 반강자성이 안정함을, 그리고 x = 1/3와 1/6의 경우는 양수의 Δ*E* > 0 이므로 강자성이 안정함을 나타내고 있다. 그러나 Δ*E*의 절대값이 ~1 meV 정도의 아주 작은 값임에 주목하면, 우리 계산으로 얻어진 이들 합금의 자성 안정성은 매우 취약하여, 약간의 구조의 변화 또는 온도 등 환경의 영향으로도 쉽게 변할 수 있음을 알 수 있다. 이들 Δ*E* 값은 앞에서 보인 Gd 덩치의 Δ*E* 값(Table I 참조)에 비해

1/50 정도에 그칠 정도로 매우 작는데, 이러한 약한 자성상호작용은 Gd-Gd 사이 거리 d<sub>Gd-Gd</sub>가 덩치의 경우에 비해 증가하면서 RKKY 형태의 자성 상호작용에서 전형적으로 보이는 거리 증가에 따른 자성상호작용의 약화이거나 또는 강자성에서 반강자성으로 기저상태가 변하는 영역에 위치하는 경우 가능할 수 있다. 그러나 가능성을 점검해보기 위해서 앞에서 언급하였듯이 d<sub>Gd-Gd</sub>가 x = 1(또는 1/3)인 합금의 값과 유사한 8.28 a.u.를 갖는 Gd 덩치에 대해 계산해본 결과, 55 meV의 큰 Δ*E* 값을 얻었으며, 따라서 이러한 설명은 적합하지 않음을 알 수 있다.

여기에서 주목할 점은 Gd의 가장 가까운 위치에 있는 Te 원자에만 최대 0.04 μ<sub>B</sub>에 달하는 자기모멘트가 유도된다는 것이다. 반면, Gd 원자의 MT 내의 스핀 자성모멘트는 같은 d<sub>Gd-Gd</sub> 값을 갖는 Gd 덩치에서의 값인 7.26 μ<sub>B</sub>에 비하여 합금에서는 약 7.04 μ<sub>B</sub>로 감소하는 것으로 나타났다(Table II 참조). 또한 유일하게 반강자성이 안정한 것으로 계산된 x = 1 합금의 경우 강자성 상태에서 Te의 스핀 모멘트가 가장 큰 값을 보였으며 특히 다른 합금의 경우와는 다르게 모두 Gd과 반평행하게 정렬하는 것으로 확인된다. Te의 매개를 통한 Gd 자기모멘트 정렬의 안정화 기작은 기존의 전이금속을 포함하는 DMS에서 p-d hybridization과 유사한데[26], *d* 밴드에 비하여 *f* 밴드는 원자핵 근처에 훨씬 강하게 국소화되어 이웃한 원자의 *p* 밴드와의 overlap이 거의 무시할 수준일 것으로 예측되기 때문에 혼하지 않은 현상이다. 즉 *f* 밴드 기반 자기모멘트간의 정렬에 이웃한 Te 원자와의 hybridization이 중요한 기여를 할 수 있다는 본 연구 결과는 흥미로우며 앞으로 더 자세한 연구가 필요할 것으로 보인다.

#### IV. 결 론

대표적인 희토류 원소인 Gd이 치환도핑된 비스무스 텔루라이드 합금 Bi<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>(x = 1, 1/3, 그리고 1/6)에 대한 자성 안정성 및 전자구조를 연구하고 강하게 국소화된 4*f* 전자의 상호작용에 대한 +U 보정효과와 스핀-궤도 각운동량 상호작용(SOC)의 효과에 대하여 알아보고자 범밀도함수론에 입각한 제일원리 계산을 수행하였다. Gd 덩치의 경우 +U와 SOC를 모두 고려한 경우 강자성 상태가 반강자성 상태와의 에너지 차이 77.33 meV/Gd을 보이며 더 안정된 것으로 나타났다. 이러한 강자성 안정성은 SOC를 고려하지 않았을 때에도, 또는 Gd-Gd 원자간 거리를 실험값으로부터 23%까지 증가시켜 x = 1과 1/3인 합금에서의 값과 같게 하여 계산했을 때에도 유지되는 것으로 나타났다. 반면 Bi<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>의 총에너지 계산의 결과, x = 1에서는 반강자성상태가, 그리고 x = 1/3와 1/6의 경우는 강자성상태가 안정한 것으로 나타났으나 모

**Table II.** Calculated results of the total energy difference between the antiferromagnetic (AFM) and the ferromagnetic (FM) configurations, Δ*E* = E<sub>AFM</sub> - E<sub>FM</sub> in meV/Gd, and the spin magnetic moments of Gd (*m*<sub>Gd</sub>) and Te (*m*<sub>Te</sub>) Muffin-Tins in μ<sub>B</sub> for the Bi<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> bulk alloys with x = 1, 1/3, and 1/6.

	Δ <i>E</i> (meV/Gd)	<i>m</i> <sub>Gd</sub> (μ <sub>B</sub> )		<i>m</i> <sub>Te</sub> (μ <sub>B</sub> )	
		FM	AFM	FM	AFM
x = 1	-1.02	7.04	7.05	-0.04	0.01
x = 1/3	0.94	7.04	7.04	0.02	0.02
x = 1/6	3.30	7.02	7.02	0.01	0.01

든 경우 강자성과 반강자성의 에너지 차이가 덩치 Gd의 값과 비교하여 매우 작은  $\sim 1$  meV/Gd 정도로 계산됨으로써, 이 합금의 자성 안정성은 매우 취약하여 매우 작은 antisites 등의 결함이나 strain 등에 의하여 쉽게 변할 수 있음을 확인하였다. Gd의 가장 가까운 이웃 원소인 Te 원소에 약한 자기 모멘트가 유도되고 Gd의 자기모멘트는 감소하는 것으로 나타났는데 특히 반강자성 안정성을 보인  $x=1$  합금의 경우에만 Te에 유도된 스핀모멘트의 방향이 Gd의 스핀모멘트와 모두 반평행한 것으로 나타나, 이 합금의 자성 안정성 결정에 중요한 역할을 하는 것으로 보인다.

### 감사의 글

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2013R1A1A3013348).

### References

- [1] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2664 (1992).
- [2] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Wilson, G. Spanos, and B. T. Jonker, *Science* **295**, 651 (2002).
- [3] G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nature Mater.* **7**, 105 (2008).
- [4] D. Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, and M. G. Kanatzidis, *Science* **287**, 1024 (2000).
- [5] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, *Nature* **413**, 597 (2001).
- [6] J. Moore, *Nat. Phys.* **5**, 378 (2009).
- [7] R. Yu, W. Zhang, H. Zhang, S. Zhang, X. Dai, and Z. Fang, *Science* **329**, 61 (2010).
- [8] Q. Liu, C. Liu, C. Xu, X. Qi, and S. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 156603 (2009).
- [9] Y. L. Chen, J.-H. Chu, J. G. Analytis, Z. K. Liu, K. Igarashi, H.-H. Kuo, X. L. Qi, S. K. Mo, R. G. Moore, D. H. Lu, M. Hashimoto, T. Sasagawa, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Husain, and Z. X. Shen, *Science* **329**, 659 (2010).
- [10] J. Zhang, C. Z. Chang, P. Tang, Z. Zhang, X. Feng, K. Li, L. L. Wang, X. Chen, C. X. Liu, W. Duan, K. He, Q. K. Xue, X. C. Ma, and Y. Wang, *Science* **339**, 1582 (2013).
- [11] Y. S. Hor, P. Roushan, J. Beidenkopf, J. Seo, D. Qu, J. G. Checkelsky, L. A. Wray, D. Hsieh, Y. Xia, S.-Y. Xu, D. Qian, M. Z. Hasan, N. P. Ong, A. Yazdani, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **81**, 195203 (2010).
- [12] H. J. Zhang, X. Zhang, and S. C. Zhang, arXiv:1108.4857v1 (2011).
- [13] Y. R. Song, F. Yang, M. Y. Yao, F. Zhu, L. Miao, J. P. Zu, M. X. Wang, H. Li, X. Yai, F. Ji, S. Qiao, Z. Sun, and G. B. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 242403 (2012).
- [14] S. Li, S. E. Harrison, Y. Huo, A. Phshp, H. T. Yuan, B. Zhou, A. J. Kellock, S. S. P. Parkin, Y.-L. Chen, T. Hesjedal, and J. S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 242412 (2013).
- [15] J. Kim, K. Lee, T. Takabatake, H. Kim, M. Kim, and M. Jung, *Sci. Rep.* **5**, 10309 (2015).
- [16] T. V. Quang and M. Kim, *J. Appl. Phys.* **113**, 17A934 (2013).
- [17] E. Wimmer, K. Krakauer, M. Wienert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24**, 864 (1981).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [19] A. B. Schick, A. I. Liechtenstein, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **60**, 10763 (1999).
- [20] S. Abdelouhed, N. Baadji, and M. Alouani, *Phys. Rev. B* **75**, 094428 (2007).
- [21] D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
- [22] M. Kim, A. J. Freeman, and C. B. Geller, *Phys. Rev. B* **72**, 035205 (2005).
- [23] A. Adam, *Materials Research Bulletin* **42**, 1986 (2007).
- [24] C. G. Duan, R. F. Sabiryanov, J. Liu, W. N. Mei, P. A. Dowben, and J. R. Hardy, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 237201 (2005).
- [25] K. Maiti, M. C. Malagoli, E. Magnano, A. Dallmeyer, and C. Carbone, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2846 (2001).
- [26] M. Kim and A. J. Freeman, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4983 (2004).