

Li 단층의 전자적, 구조적 성질

이재일, 조이현

인하대학교 물리학과

인천시 남구 용현동 253, 402-751

홍순철

울산대학교 물리학과

경남 울산시 남구 무거동 산 29, 680-749

(1993년 5월 26일 받음, 1993년 8월 21일 최종수정본 받음)

총에너지 FLAPW(Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) 띠 방법을 이용하여 Li 단층의 구조적, 전자적 성질을 연구하였다. 삼각형 격자와 사각형 격자 구조에 대해 Wigner-Seitz의 반경 r_s 를 변화시키면서 총에너지를 계산한 결과 삼각형구조가 안정하였으며, r_s 가 3.7 a.u. 일때 평형이 되었다. 삼각형구조의 자성을 연구하기 위해, 스핀분극을 계산한 결과 r_s 가 4.2 a.u. 일때 금속 강자성 전이가 일어나며 r_s 가 5.3 a.u.에서 완전 스핀분극이 되었다.

I. 서 론

Li는 1s 전자가 2개, 2s 전자가 1개로 이루어진 간단한 금속이지만, bulk 상태에서 몇가지 흥미로운 문제들로 인해 관심의 대상이 되고있다. 이러한 문제중 하나는 Li의 기저상태의 구조에 관한 것이다. 이와 관련하여 대기압에서 온도가 70-80 K 정도에서 체심입방 구조에서 밀집 구조로 상전이 한다는 것이 알려져 있다. 그러나 그 밀집 구조가 면심입방구조라는 실험결과[1]와 육방정계 구조[2]라는 주장이 있었다. Overhauser[3]는 비교적 최근에 중성자 산란 실험을 통해 Li의 기저상태에서 소위 9R 구조를 갖는다고 하였다. 9R 구조는 쌓임 배열이 ABAB...인 육방구조나 ABCABC...인 면심입방구조와 달리 그 배열이 ABABCBAAC...를 갖는다.

Li의 기저상태의 구조에 대하여 이론적으로도 많은 연구가 행해졌다. Dacorogna와 Cohen[4]은 ab initio 슈도 퍼텐셜 에너지의 띠 방법을 이용하여, 입방구조와 육방정계 구조의 총에너지를 비교한 결과 육방정계 구조가 더 안정하다는 결과를 얻었다. 좀 더 최근에 Yu 등[5]은 FLAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) 방법을 통하여 bulk Li이 기저상태에서

*본 연구는 인하대학교 '92년도 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

9R 구조를 갖는다는 것을 이론적으로 확인하였다.

bulk Li에서 관심이 되는 또 다른 문제는 그 자기적 성질과 금속-부도체 전이이다. 이 문제는 본래 저밀도 극한에서 상호작용하는 전자개스의 자성과 관련하여 이론적인 흥미를 끌어들였다. 이러한 문제에 대해 상호작용하는 전자개스계는 Hartree-Fock(HF) 근사하에서 Wigner-Seitz 반경 r_s 가 6.03 a.u. 일때 스핀 밀도파가 형성된다는 계산결과가 있다[6]. 그러나 HF 근사에서는 상관효과가 고려되지 않기 때문에, Anderson[7]은 상관효과가 고려된 Hubbard 모형[8]을 이용하여 가전자수가 1개 이면서 좁은 에너지 띠를 갖는 계에서의 자성을 연구하였다. 그는 이 계에서 내부원자적 쿨롱 상관작용 에너지 U 가 깎충뛰기 상호작용 t 보다 큰 영역에서는 이웃 원자 사이의 상호작용이 반강자성적이라는 결과를 얻었다.

비 균일한 블로흐 전자계의 자성에 대해서는 Slater[9]가 처음 연구를 시작한 이래 많은 연구가 뒤따랐다. Rose 등[10]은 일련의 연구를 통해 가전자수가 1개인 금속에서 금속-부도체 전이를 논의하였다. 그들은 강한 전자-전자 쿨롱 상관 극한에서 총에너지 방법을 이용하여 자성적 전이와 Mott 전이 사이의 관계를 연구하였는데 반강자성 상태가 안정하며 금속-부도체 전이가 반강자성 상태에서 일어 난다는 결론을 얻었다.

실제적 Li에 대해서는 Callaway 등[11]이 상자성 상

태와 강자성 상태의 총에너지를 비교하여 r_s 가 5.56 a.u.에서 부도체적 강자성 상태가 일어난다고 하였다. Min등 [12]은 LMTO-ASA (Linearized Muffin-Tin Orbital method in the Atomic-Sphere Approximation) 방법과 FLAPW 방법 [13]을 써서, Li 등에 대하여 구조적, 자기적 성질에 대한 연구를 하였다. 그들의 결과는 육방정계구조가 체심입방이나 면심입방 구조에 비해 안정하며, 강자성 상태로의 전이와 완전 분극으로의 전이가 각기 r_s 가 6.2 a.u.와 6.4 a.u.에서 일어나며, 부도체로의 전이는 6.5 a.u.에서 일어난다는 것이다.

위와같이 bulk 상태 Li에 대해서는 그 구조적, 자기적 성질이 어느정도 밝혀졌다. 본 논문에서는 2차원 Li, 즉 Li 단층의 구조적, 전자적 성질을 총에너지 FLAPW 에너지띠 방법을 이용하여 연구하고 이를 bulk의 경우와 비교하고자 한다. 절에서는 본 연구에 이용한 계산방법을 간단히 소개한다. III절에서는 구조적, 자기적 성질에 관한 계산결과를 제시하고, IV절에서는 결론을 요약한다.

II. 계산방법

먼저 Li 단층에서 사각형 구조와 삼각형 구조중 어느 것이 안정한 구조인가를 알기 위하여 격자상수, 즉 r_s 값을 변화시키면서 FLAPW 에너지 띠 방법 [13]에 의하여 총에너지를 계산하였다. 또한 삼각형구조에 대해서는 스핀분극 계산을 행하여 자기적 성질을 연구하였다.

FLAPW 방법에서는 Poisson 방정식의 해를 구하는데 있어 퍼텐셜이나 전하밀도에 대해 어떠한 형태 근사도 취하지 않기 때문에 [14] 일반적 퍼텐셜에 대한 모든 행렬요소를 전 공간영역에 대해 엄밀하게 고려한다. muffin-tin (MT) 구의 반경을 2.4 a.u.로 잡았으며, 단층의 두께는 r_s 값에 관계없이 6.595 a.u.로 고정시켰다. MT 구내의 전하밀도와 퍼텐셜은 각운동량 $l=8$ 까지의 격자조화함수를 이용하여 전개하였다. 교환-상관 퍼텐셜로는 von Barth-Hedin의 퍼텐셜[15]을 이용하였다.

핵심전자는 완전히 상대론적으로 취급하였고 가전자는 스핀-궤도 상호작용을 제외한 모든항을 고려하여 준 상대론적으로 취급하였다. 또한 사각형 구조에서는 2차원 Brillouin 영역의 1/8에 해당하는 기약영역에서, 삼각형 구조에서는 1/12에 해당하는 기약영역에서, 각기 21개의 k 점에 대해 에너지 고유치를 계산하였다. 사용한 기저함수의 수는 상자성 상태에서는 약 90개, 스핀 분극 계산에서는 약 2×90 개였다. 전하 및 스핀밀도의 입력과 출력의 차가 $5 \times 10^{-4} e / (a.u.)^3$ 이하일때 계산이 자체충족적인 것으로 간주하였다.

III. 계산결과

삼각형구조와 사각형 구조에 대해 r_s 를 변화시키면서 계산한 총에너지가 그림 1에 나타나 있다. 그림에서 보듯

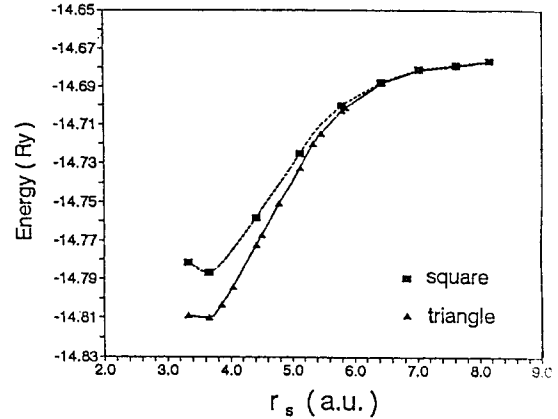


Fig. 1. Total energy of Li monolayer for square and triangular lattices.

이 삼각형 구조가 사각형 구조보다 더 안정하다는 것을 알 수 있다. 이는 bulk의 경우 육방정계 구조가 체심입방 구조나 면심입방 구조등의 입방 구조보다 안정적이라는 결과와 일맥상통한다[2, 5]. 그러나 삼각형 구조에서 평형일때의 r_s 값은 3.7 a.u.로서 bulk의 경우의 3.4 a.u.보다 약간 크다. 또한 r_s 가 7.0 a.u. 보다 클때는 삼각형 구조와 사각형 구조의 총에너지가 거의 같다. 이는 이 정도로 큰 r_s 에서는 구조에 따른 특성이 없어지기 때문으로 생각된다.

위에서 보듯이 삼각형 구조가 사각형 구조보다 안정되기 때문에 삼각형 구조에 대해서만 스핀 분극을 계산하였다. 그림 2에 삼각형 구조에 대하여 r_s 값에 따른 상자성 상태와 강자성 상태의 총에너지 곡선이 그려져 있다. 이 그림에서 보듯이 평형 상태에서는 상자성 상태가 더 안정하다. 이는 그림 3의 상태 밀도로 부터 알 수있듯이 r_s 가 3.7 a.u. 일때는 페르미 에너지에서의 상태 밀도값이 매우 작아 (0.1 states/ev atom) 강자성 상태로 전이가 되는 스토너 조건 [16]을 만족하지 못하기 때문이다.

또한 r_s 값이 약 4.2 a.u. 보다 클 때 강자성 상태로의 전이가 일어나며, $r_s \geq 5.3$ a.u.일 경우에 완전 스핀분극이 일어나게 된다. 즉 $4.2 \text{ a.u.} \leq r_s \leq 5.3 \text{ a.u.}$ 일때 금속자성이 된다. 이 값들은 체심입방 구조를 갖는 Li에서 강자성 상태로 전이가 되는 r_s 가 6.2 a.u.이고 완전 스핀분극이 일어나는 r_s 의 값이 6.4 a.u.라는 결과 [12]와 비교