

표면, 계면, 박막 자성에 대한 전자 구조 이론

홍순철

울산대학교 물리학과
경남 울산시 남구 무거동 산 29

이재일

인하대학교 물리학과
인천시 남구 용현동 253

(1995년 8월 14일 받음)

I. 서 론

표면, 계면, 박막 계에 대한 자성 연구는 실용적인 응용 가능성과 고체 내부와는 다른 특이한 현상으로 인해 지난 십여년간에 걸쳐 실험적으로나 이론적으로 많은 관심을 끌어 왔으며 고체물리나 재료과학 분야에서 그 중요성이 증대되고 있다.[1-3] 표면에서 규칙적인 격자가 끊어지거나 원자 조성이 달라짐으로 인해 표면, 계면, 박막계에서는 고체 내부와는 다른 독특한 현상이 생긴다. 예를 들어 전자 상태가 국재화되고 자기 모멘트가 증가되며 또 수직 자기 이방성이 생기거나 복잡한 자기 질서가 생기기도 한다. 이러한 계에 대한 이론적 연구의 일차적 목적은 이들의 본성을 미시적인 차원에서 근본적으로 이해하는데 있다고 할 수 있다. 최근에 들어 실험기술의 발전으로 인해 새로운 구조나 조성을 갖는 인공적인 물질의 제작이 가능하게 되었으며, 이와 병행하여 이들의 특성을 실험적으로 측정할 수 있는 기술도 동시에 발전하여 왔다. 따라서 이론적 연구 또한 이미 얻어진 실험적 결과를 설명하는 데 그치지 않고 아직 실험적으로 행해지지 않은 새로운 물질의 특성을 예측하는 중요한 역할을 할 수 있다.

물질의 특성을 이해하기 위해서는 그 전자 구조에 대한 특성을 계산하는 것이 필수적이라 할 수 있다. 현재 제일 원리 전자구조 계산 방법에는 LMTO[4], 밀접 결합 방법, 유사퍼텐셜 방법[5] 등 다양한 방법이 있으나 Freeman 그룹에서 발전시켜 온 FLAPW 방법[6-7]이 그 정확도 면에서 인정을 받고 있다.

여기서는 저자들의 연구 결과를 포함하여 지난 십여년간에 걸쳐 FLAPW 방법에 의해 행해진 표면, 계면, 박막 자성에 대한 이론적 결과의 일부를 정리하여 소개하고자 한다. 이 과정에서 관계되는 실험적 결과와 다른 이론적 결과 또한 소개하고자 한다.

먼저 2절에서는 FLAPW 방법을 소개하고 3절에서 여러 계산 결과를 정리한다.

II. FLAPW 방법

물질의 전자 구조 계산에서 중요하게 고려되어야 하는 것은 전자들 사이의 다체 상호 작용이다. 전자들 사이의 복잡한 다체 상호작용이 물질의 다양하고도 미묘한 성질을 결정하기 때문이다. 그러나 아보가드로 수 이상의 수많은 전자들 사이의 상호작용을 직접적으로 취급한다는 것은 현실적으로 불가능하므로, 흔히 밀도 범함수 이론에 의한 국소(스핀) 밀도 근사를 쓰게 된다. Hohenberg와 Kohn[8] 등에 의해 정립된 밀도 범함수 이론은 다체계의 바닥 상태 에너지가 전하 밀도의 일의적 범함수이며 바닥 상태의 전하밀도일 때 그 에너지가 최소값을 갖는다는 정리에 근거하고 있다. 또한 국소 밀도 근사를 쓰면 어떤 한 지점에서의 퍼텐셜을 그 지점에서의 전하 밀도로 표현할 수 있어 다체 전자계의 양자 역학적 운동방정식을 Kohn-Sham 방정식[9]이라는 단일 입자 방정식으로 나타낼 수 있다. 따라서 전자 구조를 알아내려면 이 Kohn-Sham 방정식을 수치적으로 풀면 된다. 단일 입자 방정식을 풀기 위해 기저 함수를 무엇으로 쓰느냐에 따라 에너지 띠 계산 방법이 결정된다. Fig. 1은 필요에 따라 선택할 수 있는 다양한 계산 방법을 요약하여 보여 주고 있다. 이 논문에서 제시되는 여러 이론적 결과들은 Freeman 그룹에서 발전시켜 사용하였던 FLAPW 방법[6-7]에 의한 것이다.

FLAPW 방법에 의해 표면의 전자 구조를 탐구하기 위해 Fig. 2에 주어진 것과 같은 얇은 판(slab) 모형을 이용한다. 이 모형에서는 공간을 세 영역 즉 머핀 틴(muffin-tin: MT) 구 영역, 진공 영역, 그리고 나머지 살창사

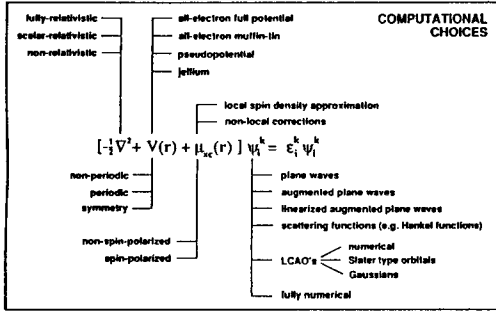


Fig. 1 Schematic diagram of the major choices between different surface electronic methods.

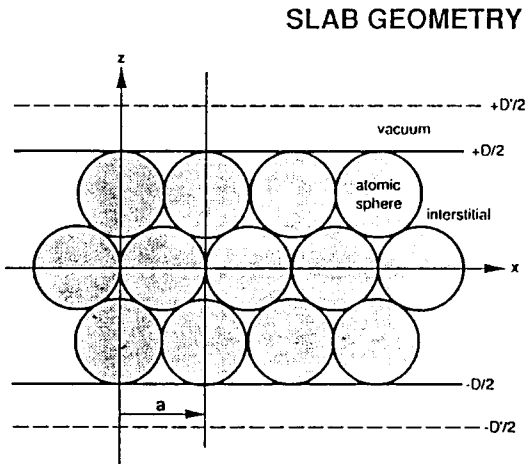


Fig. 2 A slab geometry as used in the FLAPW method.

이(interstitial) 영역으로 나눈다. 이때 각 영역에서의 파동함수는 각 영역의 기하학적 모양에 따른 기저 함수로서 전개한다. 즉 MT구 내에서는 구면 조화함수를 기저함수로 하고 진공영역에서는 2차원적 평면 함수로, 또 사이 영역에서는 3차원 평면 파동 함수로 전개한다. 각 영역에서의 파동함수는 선형화하여 즉 에너지에 대한 1차 미분 함수까지 고려하여 파동함수를 구성하고 이들 함수가 각 영역의 경계에서 연속이 되도록 한다.

단일 입자 방정식에서의 정전 퍼텐셜은 Weinert에 의하여 고안된 유사전하(pseudocharge) 방법을 이용하여 Poisson 방정식을 풀어서 결정한다.[10] 교환-상관 퍼텐셜은 전하 밀도의 함수로 주어진 Hedin-Lundqvist나 von Barth-Hedin[11]등의 함수 꼴을 사용하여 최소 자승법에 의하여 결정한다. 핵심 전자계는 상대론적으로 취

급하며, 원자가 전자는 스핀-궤도 상호작용[12]을 제외한 모든 상대론적 항을 고려하여 준상대론적으로 취급한다. 또한 FLAPW 방법에서는 전하나 스핀 밀도 그리고 퍼텐셜 등에 형태에 따른 근사를 쓰지 않기 때문에 더욱 정확한 결과를 얻을 수 있다. 이렇게 하여 FLAPW 방법이야말로 다른 어떤 전자 구조 계산방법에 비하더라도 표면, 계면등의 다양한 자성 뿐만 아니라 표면에서의 원자의 재배열까지 정확하게 계산할 수 있는 방법이라 할 수 있다. Fig. 3에 FLAPW 방법으로 고체의 전자구조를 계산하기 위한 반복적인 자체충족 과정의 순서도를 도식적으로 나타내었다.

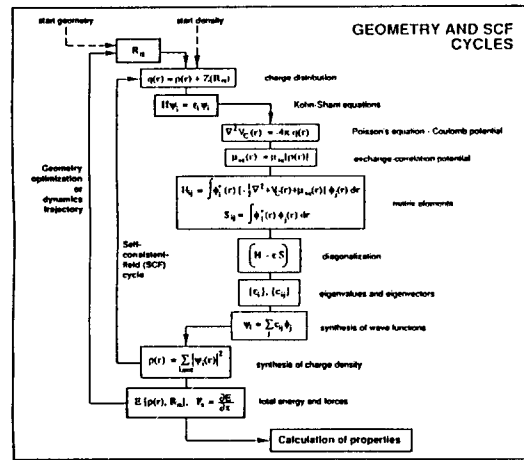


Fig. 3 An iterative, self-consistent procedure to solve the Kohn-Sham equation.

III. 금속 표면에서의 자기 모멘트 증가

표면에서는 고체 내부와는 그 대칭성이 달라지고 이웃 원자 수가 줄어들게 되어 일반적으로 d 에너지띠의 폭이 줄어들어 국소화되며 또한 표면 상태와 표면 공명 상태가 생기게 된다. 이러한 효과는 당연히 표면 근처에서의 자성에도 영향을 미치게 된다. 아주 오래전에 철, 코발트, 니켈 등 강자성 금속에 대한 실험은 이들 표면이 자기적으로 "죽은" 상태 즉 자성을 가지지 않는다는 보고가 있었다. [13] 나중에 이들 실험 결과가 틀렸다는 것이 밝혀졌지만 이들의 실험은 표면 자성 연구에 대한 지대한 관심을 야기시켰다. 또한 최근에 들어 합성기술의 발달에 힘입어 이전에는 가능하지 않던 준안정 상태의 물질도 합성할 수 있게 되었으며, 이러한 물질의 표면 자성에 대한 연구는 저차원 자성에 대한 이해를 더욱 깊게 해주고 있다.

여기서는 먼저 강자성 금속인 철, 코발트, 니켈을 포함 한 3d 전이 금속의 표면 자성에 대한 이전의 연구 결과를 정리하고, 4d 단층 그리고 두가지 금속으로 이루어진 계에서의 표면, 계면 자성을 주로 저자들의 연구 결과를 중심으로 살펴보고자 한다.

1. 3d 전이 금속 표면의 자성

먼저 철, 코발트, 니켈 등 강자성 금속을 중심으로 3d 전이 금속 표면의 자성을 정리하고자 한다. Table I에 안정 상태와 준안정 상태의 3d 전이금속의 표면 자성이 정리되어 있다. 먼저 강자성 금속의 경우는 일반적으로 내부에 비해 표면에서의 자성이 증가됨을 알 수 있다. 예를 들어 bcc Fe(001) 표면의 경우 표면에서의 자기 모멘트가 내부로 간주할 수 있는 가운데 층에 비해 약 30 % 정도 증가되었다.[14] 또한 준안정적인 fcc Fe(001)의 가운데 층의 자기 모멘트는 bcc Fe의 내부 자기 모멘트(2.27 μ_B) 보다 작은 1.99 μ_B 의 자기 모멘트를 갖고 있다.[15]

Table I. Magnetic moment (μ_B) in surface and center layer (bulk) muffin-tinspheres and the corresponding enhancement (in %) for magnetic metal surfaces

System	Surface	Center	Enhancement
bcc Fe(001) [14]	2.96	2.27	30
bcc Fe(110) [16]	2.65	2.22	19
bcc Fe(111) [17]	2.70	2.30	17
hcp Co(0001) [24]	1.76	1.64	7
fcc Ni(001) [21]	0.68	0.56	23
fcc Ni(110) [23]	0.63	0.56	13
fcc Ni(111) [22]	0.63	0.58	9
fcc Fe(001) [15]	2.85	1.99	43
bcc Co(001) [25]	1.95	1.76	11
fcc Co(001) [26]	1.86	1.65	13
bcc Cr(001) [32]	2.49	0.59	322
bcc V(001) [33]	0.00	0.00	-

또한 철의 자성은 주위 환경에 따라 크게 달라진다. bcc Fe(001)이나 fcc Fe(001) 표면의 경우 내부에 비해 30-40 %나 크게 증가하는 반면, bcc Fe(110)의 경우에는 19 % 정도의 증가에 불과하다.[16] 이것은 (110) 표면이 다른 면들에 비해 원자들이 더 밀집되어 있기 때문이다. 또한 이웃 원자의 수가 같은 경우인 bcc Fe(111) 표면[17]에서의 자기 모멘트 증가율(17 %)은 bcc Fe(001) 표면 증가율(30 %)에 비해 반 정도인데, 이것

은 표면자성이 이웃 원자의 수 뿐만 아니라 구체적인 원자 배열에도 크게 관련됨을 말한다.

Ni(001) 표면은 “죽은” 표면 자성의 가능성으로 인해 활발한 연구가 행해졌다. Ni(001) 자성의 선구적인 계산이 Wang과 Freeman에 의해 행해졌는데, 이들의 계산 결과에 의하면, 실험적 결과와 같이 표면에서 자성이 없어지는 것처럼 나타났다.[18] 그러나 그후 Jepsen 등 [19]이나 Krakauer 등[20]에 의한 좀 더 정확한 계산에서는 표면자성이 내부에 비해 약간 증진되는 결과를 얻었다. Wimmer 등이 수행한 정확한 FLAPW 계산은 표면 자성이 내부에 비해 상당히(23 %) 증가하는 것을 확인시켜 주고 있다.[21] 이러한 이유에서 계산의 정확도의 중요성을 알 수 있다. Ni(111) 표면에 대하여는 그 밀집성으로 인해 내부보다 9 % 정도만 증진되는 것으로 나타났다.[22]

hcp Co(0001)의 경우에는 표면 자성이 내부에 비해 7 % 증가하며[24], 이들 표면보다 밀집성이 덜한 bcc Co(001)[25]과 fcc Co(001)[26]에서는 표면 자기모멘트의 크기가 12 % 정도 증가하였다.

고체 Cr은 (001) 방향으로 스핀밀도파를 가지는 반강자성체로 알려지고 있다. 따라서 한쪽 방향의 스핀만을 갖는 원자로 형성된 Cr(001)면의 표면은 강자성 배열을 할 것으로 예측된다.[27] 실제로 Ferguson이 Cr(001) 표면은 강자성 배열을 한다는 최초의 실험적 보고가 있는 후[28] 다른 실험에 의해서도 이러한 강자성 배열이 800 K 정도까지 유지된다고 확인되었다.[29] 이론적으로는 Alan 등[30]이 밀접 결합 근사 방법에 의해 Cr(001)의 표면에서는 강자성 질서가 형성되며 그 자기 모멘트가 2.8 μ_B 이 된다고 계산하였다. Victora 등[31]도 밀접 결합 방법에 의해 Cr의 표면 자기 모멘트가 3 μ_B 이라고 계산하였다. 그후 Fu 등[32]은 정확한 FLAPW 방법으로 Cr(001)의 표면 자기 모멘트를 계산하였는데, 이들이 얻은 값은 이전에 계산된 값보다 작은 2.49 μ_B 이었지만, 반강자성 질서를 가지는 덩치 Cr에서의 자기 모멘트 (0.59 μ_B)보다 무려 300 % 증진된 값을 가졌다.

덩치 고체에서는 자성을 갖지 않지만 표면에서는 자성을 가지게 되는 소위 “살아 있는 층”의 가능성을 탐구하기 위하여 FLAPW 방법에 의해 V(001) 표면의 자성이 연구되었다.[33] 그 결과 이들 계에서 표면층이 안쪽으로 9 % 정도 수축되어 들어간 상자성 상태가 안정적임이 밝혀졌다. V(001)의 전자 구조를 살펴보면 그 표면 상태가 크롬이나 철과 달리 케르미 에너지보다 약 0.3 eV 높게 위치하고 있어, 표면 상태가 기저 상태의 표면 물성에 기여할 수 없어 V(001) 표면이 덩치와 같이 상자성 남아 있

계 된다. 이러한 이론적 결과와는 달리 Rau 등[34]은 V (001) 표면이 300-450 K에서 장거리 강자성 질서를 일으켜 이것이 650 K까지 유지된다는 실험적 결과를 얻었다. 이러한 이론과 실험의 차이는 V 표면에 산소가 흡착되었거나 표면 구조의 변형에 의한 것으로 추정된다.

2. 4d 전이금속 단층의 자성

4d 전이금속 단층의 전자구조를 논의하기 위해 앞서 상자성, 강자성, 반강자성 상태의 총에너지 결과를 제시한다. Fig. 4는 강자성상태는 반강자성 상태의 총에너지와 상자성 상태의 총에너지의 차를 보여 주고 있다. 동그라미는 강자성 상태를, 네모는 반강자성 상태를 나타내고 있다.

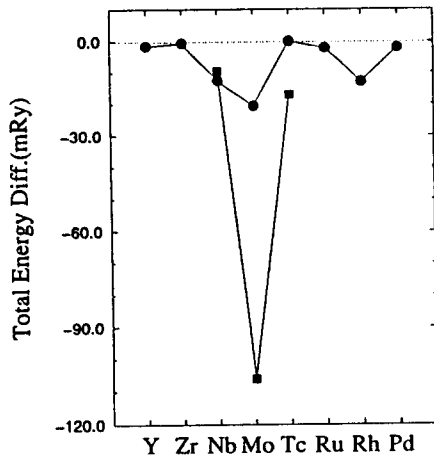


Fig. 4. Total energy of 4d transition metal monolayers in ferro- and antiferromagnetic states with reference of the total energy in paramagnetic state.

비록 Y 원소의 경우 강자성 상태의 총에너지가 상자성 상태의 값과 거의 차이가 없었다 할지라도 모든 4d 전이금속 단층은 강자성 상태가 상자성 상태에 비해 에너지적으로 안정된 것으로 나타났다. 상자성상태에 비해 가장 큰 에너지차 $\Delta E = -21$ mRy로 강자성 상태가 안정한 원소는 d 궤도가 정확히 반이 차 있는 Mo 원소이었다. Nb와 Rh도 꽤 큰 에너지차($\Delta E = -13$ mRy)로 강자성 상태가 안정하였다. 그 외의 원소 Y, Zr, Ru, Pd는 각각 $\Delta E = -1.7, -0.7, -2.2, -2.1$ mRy로 강자성 상태가, Tc는 $\Delta E \leq 0.01$ mRy으로 어느 상태가 안정한지 판단하기가 어려웠다. 상온에서 열에너지가 약 2 mRy인 것을 감안하면 Mo, Nb, Rh 세가지 원소를 제외하면 다른 원소 단층의 강자성 상태는 대략적으로 보아 열요동에 대해 안정하

지 않을 것으로 보인다.

Fig. 4의 네모는 상자성 상태를 기준으로 하여 나타낸 반강자성 상태의 총에너지이다. 4d 전이금속 계열의 중앙에 위치한 Nb, Mo, Tc의 경우 반강자성 상태가 상자성 상태에 비해 총에너지가 각각 9.7, 106, 17mRy 만큼 낮았으며 Mo와 Tc는 강자성 상태에 비해서도 85, 20 mRy 낮아 반강자성 상태가 가장 안정된 상태인 것으로 계산되었고 Nb는 강자성 상태가 반강자성 상태에 비해 근소한 에너지차($\Delta E = 2.9$ mRy)로 안정하였다. 그 외 다른 원소의 경우에는 스핀 분극 계산에서 초기에 반강자성 상태로 강제하여 계산을 시작하였음에도 불구하고 차체충족 과정을 거치면서 강자성 상태 혹은 상자성 상태로 수렴하는 것으로 보아 반강자성 상태가 에너지적으로 불안한 것으로 판단된다.

위와 같은 총에너지 계산 결과를 종합하면 원소 Y를 제외한 모든 4d 전이금속 단층은 강자성 또는 반강자성 상태가 에너지적으로 안정하였고 계열의 중앙에 위치할수록 상자성에 비해 자성상태(강자성 또는 반강자성 상태)가 에너지적으로 더욱 안정함을 알 수 있다.

스핀 분극 계산 결과, 강자성, 반강자성 상태의 4d 전이금속의 자기 모멘트와 초미세장의 세기를 Table II에 나타냈다. 각각의 4d 전이금속 단층은 같은 족에 속하는 3d 전이금속 단층에 비해 작은 자기 모멘트를 가지는 것을 볼 수 있다. 원자 상태에서 d 궤도가 완전히 찬 Pd의

Table II. Magnetic moment (μ_B) and magnetic hyperfine field (kGauss) of 4d transition metal monolayers in ferromagnetic or antiferromagnetic states.

element	state	moment	core	CE	total	Core/M
Y	FM	0.56	-189	112	-77	-338
Zr	FM	0.62	-225	183	42	-360
Nb	FM	2.21	-778	1150	372	-352
Nb	AFM	1.91	-713	1315	602	-374
Mo	FM	2.71	-1002	1397	394	-370
Mo	AFM	3.35	-1272	2309	1037	-380
Tc	FM	0.23	-99	174	76	-423
Tc	AFM	1.58	-632	1560	928	-399
Ru	FM	0.79	-308	697	389	-391
Rh	FM	1.28	-511	660	149	-400
Pd	FM	0.35	-141	338	197	-398

자기 모멘트는 $0.37 \mu_B$ 로 가장 작았고 원자 상태에서 d 궤도가 정확히 반이 찬 Mo 단층의 자기모멘트는 강자성

상태, 반강자성 상태에 대해 각각 2.71 μ_B , 3.36 μ_B 로 4d 전이금속 단층 중에서는 가장 컸다. 앞절에서 논의한 총 에너지 계산 결과와 결부시켜 보면 에너지적으로 강자성 상태가 안정한 원소는 강자성 상태에서 더 큰 자기 모멘트를, 반강자성 상태가 안정한 원소는 반자성 상태에서 더 큰 자기 모멘트를 가지는 것으로 밝혀졌다. 결정 구조가 육각형인 Y, Zr, Tc, Ru의 자기 모멘트는 이웃한 다른 원소에 비해 작은 것으로 계산되었다. 이는 단층의 자기 모멘트를 계산할 때 모든 원소가 정사각형 구조인 것으로 가정하고 한 원자가 차지하는 면적이 덩치 고체 구조에서 한 원자가 차지하는 면적과 같도록 원자간 거리를 둔 것에 기인하는 것으로 판단된다. 원자당 면적이 같으면 정사각형 구조에서 원자간 거리는 육각형 구조에 비해 작아지며, 짧아진 원자간 거리는 자기 모멘트를 줄이게 되는 것으로 보인다.

3. 옷층이 있을때의 표면과 계면의 자성

순수한 표면의 자성도 흥미롭지만, 기저층과 다른 금속이 옷층으로 없어졌을 때 표면과 계면의 자성은 기저층 물질과 옷층 물질의 종류에 따라 다양한 표면, 계면 자성을 나타내고 있어 더욱 흥미롭다.

Table III에서 볼 수 있듯이 강자성 금속인 Fe이나 Co를 귀금속이나 세라믹 물질에 얹으면 그 자기 모멘트가 상당히 증진됨을 알 수 있다. 예를 들어 Fe/Ag(001) [35-37], Fe/Au(001) [38], Fe/MgO(001) [39]의 경우 철 옷층의 자기 모멘트 값이 철 단층의 자기 모멘트 값에 근접한 값을 가지고 있다. 또한 Co/Ag(001) [35]의 경우도 Co 옷층의 자기 모멘트가 덩어리 Co에 비해 25% 정도 증진된 2.03 μ_B 을 나타냈다. 그러나 이들을 Cu에 얹었을 때는 자기 모멘트의 증가가 다소 둔화됨을 알 수 있다. Fe/Cu(001) [40-41]의 경우 철 옷층의 자기 모멘트는 2.69 - 2.85 μ_B 정도이며, Co/Cu(001) [41]의 경우에 Co 옷층의 자기 모멘트가 1.79 μ_B 정도이다.

Ni의 경우는 그 자성이 놓여진 환경에 민감하게 의존한다. Table III에서 보듯이 Cu(001)에 얹은 Ni층의 자기 모멘트는 약 0.35 μ_B 으로서 고체 Ni에 비해 40% 정도 작다. [43] 이러한 자기 모멘트 감소는 주로 Cu로부터 Ni 쪽으로 전하가 이동해와 소수 전자상태를 채우기 때문이다. 특히 Ni/Cu(111)계에서 자기 모멘트의 감소가 두드러진다. [22] Ni-Ag 사이의 상호작용이 매우 작은 것으로 생각되지만, Ni 옷층의 자기 모멘트가 단층에 비해 상당히 작다. Hong 등 [44]은 Ni층이 Ag에 의해 샌드위치되면 그 자성을 완전히 잊어버리는 것을 계산에 의해 확인하였는데, 이는 ARUPS의 실험결과를 설명해 주고

Table III. Magnetic moment(μ_B) and magnetic ground state of magnetic monolayer and adsorption systems

System	Monolayer		Overlayer	
	state	moment	state	moment
Fe/Ag(001) [35-37]	FM	3.20-3.4	FM	2.96-3.01
Fe/Au(001) [38]	FM	-	FM	2.97
Fe/MgO(001) [39]	FM	3.10	FM	3.07
Fe/Cu(001) [40, 41]	FM	3.20	FM	2.69-2.85
Co/Cu(001) [41]	FM	-	FM	1.79
Co/Cu(111) [42]	FM	-	FM	1.63
Co/Ag(001) [35]	FM	2.20	FM	2.03
Ni/Cu(001) [43]	FM	-	FM	0.39
Ni/Ag(001) [35, 44]	FM	1.02	FM	0.57-0.65
Ni/Cu(111) [22]	FM	-	FM	0.34
Mn/Ag(001) [35]	AFM	4.32	AFM	4.11
Cr/Ag(001) [35]	AFM	4.09	AFM	3.57
Cr/Au(001) [46]	AFM	3.84	AFM	3.48
V/Ag(001) [35]	FM	2.87	AFM	2.08
Ti/Ag(001) [35]	FM	1.72	FM	0.34
Pd/Ag(001) [48]	FM	0.40	PM	0.00
Rh/Au(001) [49]	FM	1.56	FM	1.09
Rh/Ag(001) [50]	FM	1.45	FM	0.95
Ru/Ag(001) [50]	FM	2.12	FM	1.57
Fe/Ni(111) [68]	FM	2.49	FM	2.33
Ni/Fe(001) [67]	FM	-	FM	0.83
Fe/W(110) [64]	FM	2.98	FM	2.18
Fe/W(001) [63]	FM	3.10	AFM	0.93

있다. 또한 최근의 SMOKE 실험에 의해 Ag(111) 위의 Ni 옷층이 자성을 완전히 잊어버리는 것이 발견되었는데 [45], 이는 Ag 원자가 표면 Ni 층으로 분결(segregation)되기 때문으로 보인다.

Mn이나 Cr으로 이루어진 단층이나, 이들이 기저층에 한층 올려지면 모두 반강자성 질서를 가지는 것으로 밝혀졌다. Cr/Au의 경우에 Cr층의 자기 모멘트는 매우 커서 3.48 μ_B 이 되며, Cr을 Au로 덮더라도 그 자기 모멘트 값이 그렇게 줄어들지 않는다. [46]

V 단층은 강자성 질서를 가지지만, Ag(001) 기층위에 올려지면 반강자성이 된다. [35] 이러한 상전이는 최근 연구 결과에 의해 밝혀졌듯이 주로 계면에서의 sp-d 혼성으로 인하여 Ag와 V로부터 계면쪽으로 전하 이동이 있기 때문으로 간주된다.

앞에서 보았듯이 Pd 단층은 약한 강자성을 가지지만, Pd/Ag(001) [47-48]이나 Pd/Au(001) [49]은 상자성

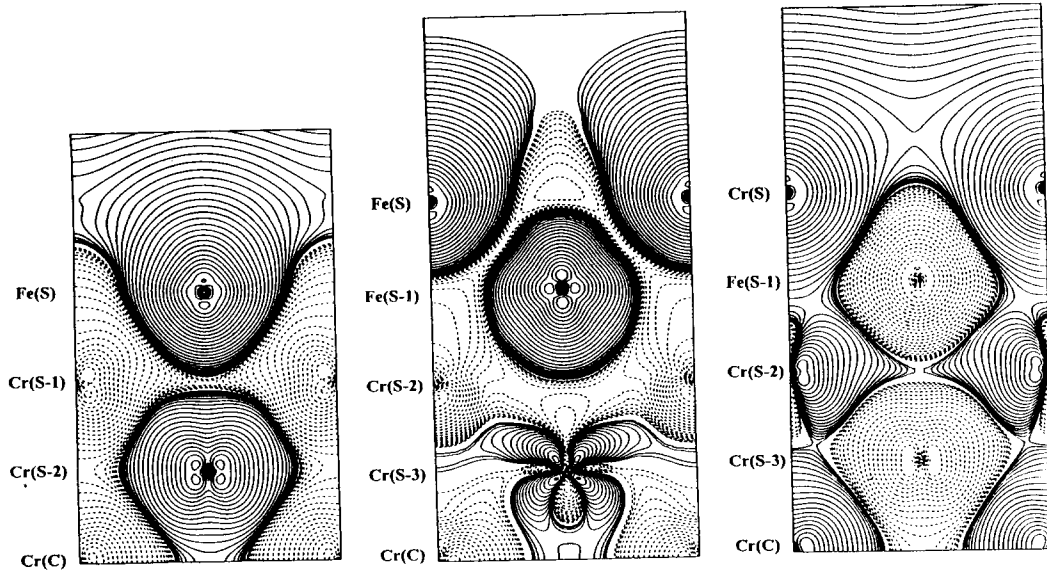


Fig. 5. Spin densities for Fe/5Cr/Fe(001), 2Fe/5Cr/2Fe(001), and Cr/Fe/5Cr/Fe/Cr(001) on the (110) plane in units of $1 \times 10^{-4} e / \text{au}^3$. Subsequent contour lines differ by a factor of 2.

으로 밝혀졌다. 그렇지만 Rh/Ag(001) 이나 Rh/Au(001) 계에 대해서는 Zhu 등이나 Eriksson 등이 각기 norm 보존 유사퍼텐셜과 LMTO 방법을 써서 계산한 바에 의하면 비교적 큰 것으로 나타났고[47], Rh/Ag(001)에 대해서는 최근에 정확한 FLAPW 방법에 의한 계산에서도 확인되었다.[50] 이들 계산에 의하면 Rh층의 자기 모멘트는 단층의 자기 모멘트 값인 $1.45 \mu_B$ 보다 40% 정도 감소한 $0.95 \mu_B$ 를 가지고 있는데, 이는 4d 금속의 자성이 환경에 매우 민감함을 뜻한다.

전이 금속 기층에 자성 윗층을 얹으면 매우 독특한 자성이 나타난다. Fe/Cr, Fe/Cu, Co/Cr과 Co/Ru 등에서는 강자성 질서를 가진 얇은 Fe이나 Co층이 자성이나 비자성층들이 이들 사이에 끼어 있음으로써 서로 반강자성적으로 연결되어 있다.[51-54] 또한 $\text{Fe}(111)_n/\text{Ru}(0001)$ 윗층계[55]나 hcp Fe_n/Ru_m 초격자계 [56]에서는 Fe층의 수인 n이 윗층계에서는 2보다 작을 때 초격자계에서는 4보다 작을 때 “자성적으로 죽은” 것으로 알려지고 있다. 더욱 놀라운 것은 처음 2나 4층의 Fe는 계속 강자성 Fe층을 쌓더라도 자성이 되지않는다는 것이다.

최근에 들어 거대 자기 저항(Giant Magnetoresistance : GMR) 현상이나 층간 상호작용 문제 등으로 인해 Fe/Cr, Co/Cu, Co/Au[57-59] 등의 초격자계가 많은 관심을 끌고 있다. 최근에 Fe/Cr계에 대한 층간 상

호작용과 표면, 계면 자성의 탐구를 위하여 Fe/5Cr/Fe(001), 2Fe/5Cr/2Fe(001), 그리고 Cr/Fe/5Cr/Fe/Cr(001) 계의 전자구조를 FLAPW 방법으로 계산하였다.[60] 이들 각각의 계에 대한 스핀 밀도가 Fig. 5에 그려져 있다. 또한 각각의 계에 대하여 계산된 자기 모멘트를 보면, Fe/5Cr/Fe 계에서는 그 값이 $2.43 \mu_B$ [Fe(S)], $-0.66 \mu_B$ [Cr(S-1)], $0.67 \mu_B$ [Cr(S-2)], $-0.69 \mu_B$ [Cr(C)] 이었고, 2Fe/5Cr/2Fe에서는 $2.84 \mu_B$ [Fe(S)], $1.87 \mu_B$ [Fe(S-1)], $-0.17 \mu_B$ [Cr(S-2)], $0.03 \mu_B$ [Cr(S-3)], $-0.05 \mu_B$ [Cr(C)] 이었으며, Cr/Fe/5Cr/Fe/Cr(001)계에서는 $3.02 \mu_B$ [Cr(S)], $-1.43 \mu_B$ [Fe(S-1)], $0.27 \mu_B$ [Cr(S-2)], $-0.42 \mu_B$ [Cr(S-1)], $0.57 \mu_B$ [Cr(C)]이었다. 이 결과에서 재미있는 것은 2Fe/5Cr/2Fe에서 Cr층들의 자기모멘트가 매우 작은 값들을 가지고 있다는 점이다. 이러한 사실은 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 원자가 전자들 중 일부는 +로, 일부는 -로 분극된 것과 관계가 있다. 또한 Cr/Fe/5Cr/Fe/Cr(001)계에서 표면 Cr층의 자기모멘트가 $3.02 \mu_B$ 로 매우 큰 값을 갖는다. 이러한 계산 결과들은 Cr/Fe(001) 초격자나 윗층 계에서의 결과들과 정성적으로 일치한다.[61, 62]

Fe/W(001)계에서는 매우 강한 계면에서의 혼성으로 인해 강자성이 없어지고 오히려 반강자성이 나타난다. [63] 반강자성 상태의 층에너지가 상자성상태보다 Fe 원

자당 0.01 eV 낮다. 이때 철의 자기 모멘트의 크기는 0.93 μ_B 로 상당히 작아지나 측정 가능하다. 재미있는 것은 이렇게 약화된 철의 자성이 Fe 층을 추가로 쌓으면 회복된다는 것이다. 2Fe/W(001)의 경우 표면층과 그다음 층의 자기 모멘트가 각기 1.68과 2.43 μ_B 이다. W(110)면 위에서는 Fe 옷층은 강자성 상태로 남아 있으나 표면층의 수축이완에 따라 자기 모멘트의 크기가 현저히 변한다.[64] 평형위치에서의 자기 모멘트값은 상당히 줄어들어 고체 bcc Fe에서의 값 정도인 2.18 μ_B 을 갖는다. 여기에 Ag층을 더 쌓으면 Fe층의 이완을 약화시키지만 철의 자기 모멘트의 크기를 변화시키지 않는다. 이러한 이론적 예측과는 달리 Ag/Fe/W(110)에 관한 한 실험 결과는 Fe의 자기 모멘트가 고체에 비해 14% 정도 증가된다고 보고하고 있어[65] 엄밀한 연구가 요구된다.

계면에서의 Fe-Ni의 혼성은 Fe의 자성은 약화시키지만 Ni의 자성은 약간 증진시킨다. 최근에 MBE 방법에 의해 Fe(001) 위에 준안정적인 bcc Ni를 성장시키는데 성공하였다.[66] FLAPW 계산에 의하면 1Ni/Fe(001)에서 Ni의 자기 모멘트는 0.83 μ_B 로 상당히 증가하며, 2Ni/Fe(001)에서도 계면 Ni층의 자기 모멘트는 0.69 μ_B 로 표면 Ni층의 값 0.72 μ_B 에 비해 단지 0.03 μ_B 작은 값을 가진다.[67] 이렇게 Ni층을 1층이나 2층 철위에 얹으면 철의 자기 모멘트는 Fe(001) 표면에 비해 11% 정도 줄어든 2.70 μ_B 를 가진다. 비슷한 결과를 Fe/Ni(111)에서도 얻을 수 있는데 여기서는 계면 Ni의 자기 모멘트가 Ni(111) 표면의 값에 비해 6% 증가한 0.67을 가진다.[68] 반면에 Fe의 자성은 고립된 단층에 비해 현저히 작아지는데 이것 또한 계면에서의 교환 상호작용의 결과이다.

마지막으로 원자가 전자의 특성이 주로 s, p인 단순 금속이 이웃 강자성 금속에 미치는 영향을 살펴 보기 위해 Al 단층으로 덮은 Fe(001) 표면의 자성을 연구하였다. 귀금속인 Ag는 Fe 자성에 거의 영향을 미치지 않는 것과 [69]는 달리 Al은 Fe 자성에 크게 영향을 미쳐 이웃한 Fe의 자기모멘트를 1.38 μ_B 로 약 40% 정도 감소시킨다. [70] Ag 원소의 경우 원자가 전자가 주로 d 전자이고 d 에너지 띠는 Fe d 에너지 띠 보다 훨씬 결합 에너지가 커 Fe-d와 Ag-d 사이에 띠혼합이 일어나지 않으며 Ag 원소의 원자가 전자는 s, p 특성을 거의 갖고 있지 않으므로 Ag-s, p와 Fe-d 사이의 띠혼합도 기대할 수 없는 반면, Al 원소의 원자가 전자는 넓게 퍼져 분포하는 s, p 특성을 주로 갖고 있어 Al-s, p와 Fe-d 사이의 띠혼합이 Fe의 자기모멘트를 크게 감소시키는 원인인 것으로 분석된다. S 전자가 크게 기여하는 자기 초미세장의 Fermi 접촉항은 이러한 결론을 뒷받침하고 있다. 혼합되어진 s 전자로

인한 증가분이 자기모우멘트 감소로 인한 감소분을 상쇄하여 이웃한 Fe의 Fermi 접촉항의 크기(-235 kGauss)는 자기모멘트가 크게 증가한 Fe 표면원자(-252 kGauss)와 거의 같은 값을 가지는 것으로 계산되었다.

IV. 결 론

앞에서 예로든 다양한 표면, 계면, 옷층 계에서의 결과를 정리하면 다음과 같다.

- (1) 금속 표면에서는 이웃 원자 수가 줄어들어 이것이 표면에서의 자기 모멘트를 증가시킨다.
- (2) 귀금속이나 세라믹 기층은 대부분의 경우 옷층 자성 금속의 자성에 영향을 주지 않지만, Ni이나 V 옷층에 대해서는 상당한 영향을 준다.
- (3) 비자성 전이 금속과의 강한 혼성 상호작용은 강자성을 약화시키며 보통 반강자성이 되게 한다.
- (4) 비교적 큰 s, p 전도 전자 밀도를 가진 Al은 Al-s, p와 Fe-d 전자간 띠혼합으로 Fe의 강자성을 크게 약화시킨다.

이렇게 여러 표면 계면 계에서의 결과를 살펴 보았듯이 국소 밀도 근사에 의한 제1원리 전자 구조 계산 방법은 표면 및 계면 자성에 대해 상당히 정확한 결과를 주고 있으며, 따라서 여러가지 다양한 실험적 결과에 대해 미시적인 이론적 해석을 가능하게 해주고 있다. 더 나아가 이론적 연구의 예측적인 기능을 활용하면 새로운 자성을 갖는 물질을 개발하는데 활용할 수 있을 것이다.

이 논문에 수록된 연구 일부는 KOSEF-NSF 국제공동연구비, 서울대 SRC, 연세대 SRC의 지원을 받아 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] A. J. Freeman and Ru-qian Wu, J. Magn. Magn. Mater. 100, 497 (1991)
- [2] S. D. Bader, Proc. IEEE 78, 909 (1990)
- [3] J. Mathon, Rep. Prog. Phys. 51, 1 (1988)
- [4] H. L. Skriver, The LMTO Method, Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure, Springer-Verlag, Berlin, 1984
- [5] 모혜정, 에너지 띠 이론 (대우학술 총서), 민음사, 서울, 1989
- [6] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev. B24, 864 (1981) and references therein.

- [7] M. Weinert, E. Wimmer and A. J. Freeman, Phys. Rev. B26, 4571 (1982)
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev B136, 864 (1964)
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A140, 1133 (1965)
- [10] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981)
- [11] J. Callway and N. M. March, in Solid State Physics, vol. 39, eds. F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich (Academic Press, New York, London, 1983).
- [12] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C10, 3107 (1977).
- [13] L. M. Liebermann, D. R. Fredkin and H. B. Shore, Phys. Rev. Lett. 22, 539 (1969); L. M. Liebermann, J. Clinton, D. M. Edwards and J. Mathon, *ibid.* 25, 232 (1970).
- [14] S. Ohnishi, A. J. Freeman and M. Weinert, Phys. Rev. B28, 6741 (1983)
- [15] C. L. Fu and A. J. Freeman, Phys. Rev. B35, 925 (1987)
- [16] C. L. Fu and A. J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. 69, L1 (1987)
- [17] R. Wu, C. Li, A. J. Freeman and G. B. Olson, to be published
- [18] C. S. Wang and A. J. Freeman, Phys. rev. B21, 4585 (1980)
- [19] O. Jepsen, J. Madsen and O. K. Andersen, J. Magn. Magn. Mater. 15-18, 867 (1980); Phys. Rev. B26, 2790 (1982)
- [20] H. Krakauer, A. J. Freeman and E. Wimmer, Phys. Rev. B28, 610 (1983)
- [21] E. Wimmer, A. J. Freeman and H. Krakauer, Phys. Rev. B30, 3113 (1984)
- [22] C. L. Fu and A. J. Freeman, J. de Phys. 49, C8-1625 (1988)
- [23] A. J. Freeman, C. L. Fu and T. Oguchi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 63, 1 (1986)
- [24] C. Li, A. J. Freeman and C. L. Fu, J. Magn. Magn. Mater. 94, 134 (1991)
- [25] J. I. Lee, C. L. Fu and A. J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. 75, 53 (1988)
- [26] C. Li, A. J. Freeman and C. L. Fu, J. Magn. Magn. Mater. 75, 53 (1988)
- [27] W. C. Koehler, R. M. Moon, A. L. Trego and A. R. MacKintosh, Phys. Rev. 151, 405 (1966); S. A. Werner, A. S. Arrott and H. Kendrick, *ibid.* 155, 528 (1967)
- [28] P. E. Ferguson, J. Appl. Phys. 49, 2203 (1978)
- [29] L. E. Klebanoff, S. W. Robey, G. Liu and D. Shirley, Phys. Rev. B30, 1048 (1984); G. Zajac, S. D. Bader and R. J. Friddle, Phys. Rev. B31, 4947 (1985); L. E. Klebanoff and D. A. Shirley, Phys. Rev. B33, 5301 (1986)
- [30] G. Allan, Phys. Rev. B19, 4774 (1979)
- [31] R. H. Victora and L. M. Falicov, Phys. Rev. B31, 7335 (1985); L. E. Klebanoff, R. H. Victora, L. M. falicov and D. A. Shirley, *ibid.* 32, 1997 (1985)
- [32] C. L. Fu and A. J. Freeman, Phys. Rev. B33, 1755 (1986)
- [33] S. Ohnishi, C. L. Fu and A. J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. 50, 161 (1985)
- [34] C. Rau, C. Liu, A. Schmalzbauer and G. Xing, Phys. Rev. Lett. 57, 2311 (1986)
- [35] S. Bluegel, B. Drittler, R. Zeller and P. H. Dederichs, Appl. Phys. A49, 547 (1989)
- [36] C. L. Fu and A. J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. 54-57, 777 (1986)
- [37] R. Richter, J. G. Gay and J. R. Smith, Phys. Rev. Lett. 54, 2707 (1985)
- [38] C. Li, A. J. Freeman and C. L. Fu, J. Magn. Magn. Mater. 83, 51 (1990)
- [39] C. Li and A. J. Freeman, Phys. Rev. B28, 5232 (1984)
- [40] C. Rau, Appl. Phys. A49, 579 (1989)
- [41] C. Li, A. J. Freeman and C. L. Fu, J. Magn. Magn. Mater. 83, 51 (1990)
- [42] R. H. Victora and L. M. Falicov, Phys. Rev. B28, 5232 (1984)
- [43] D. S. Wang, A. J. Freeman and H. Krakauer, Phys. Rev. B26, 1340 (1982)
- [44] S. C. Hong, A. J. Freeman and C. L. Fu, Phys. Rev. B39, 5719 (1989)
- [45] J. Araya-Pochet, C. A. Ballentine and J. L. Erskine, in Magnetic Properties of Low-Dimensional Systems II, eds. L. M. Falicov, F. Nejia-Lira and J. L. Moran-Lopez(Springer-

- Verlag, Berlin, 1990) p. 29.
- [46] A. J. Freeman and C. L. Fu, *J. Appl. Phys.* 61, 3356 (1987)
- [47] O. Eriksson, R. C. Albers and A. M. Boring, *Phys. Rev. Lett.* 66, 1350 (1991)
- [48] M. L. Zhu, D. M. Bylander and L. Kleinman, *Phys. Rev.* B42, 2874 (1990)
- [49] M. J. Zhu, D. M. Bylander and L. Kleinmann, *Phys. Rev.* B43, 4007 (1991)
- [50] R. Wu and A. J. Freeman, to be published
- [51] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988)
- [52] G. Binasch, P. Gruenberg, F. Saurenbach and W. Zinn, *Phys. Rev.* B39, 4828 (1989)
- [53] S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche, *Phys. rev. Lett.* 64, 2304 (1990)
- [54] B. Heinrich, Z. Celinski, J. F. Cochran, W. B. Muir, J. Rudd, Q. M. Zhong, A. S. Arrott and K. Myrtle, *Phys. Rev. Lett.* 64, 673 (1990)
- [55] C. Liu and S. D. Bader, *Phys. Rev.* B41, 553 (1990)
- [56] M. Maurer, J. C. Ousset, M. Piechuch, M. F. Ravet and J. P. Sanchez, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 151, 99 (1989); M. Maurer, J. C. Ousset, M. Piechuch and M. F. Ravet, *Europhys. Lett.* 9, 803 (1989)
- [57] M. N. Baiblich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988).
- [58] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev.* B39, 4828 (1989).
- [59] T. Sinjo and H. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 59, 3061 (1990).
- [60] 김인기, 조이현, 이재일, 홍순철, to be published.
- [61] J. -H. Xu and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* B47, 165 (1993).
- [62] R. H. Victora and L. M. Falicov, *Phys. Rev.* B31, 7335 (1985).
- [63] R. Wu and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 44, 4449 (1991).
- [64] S. C. Hong, A. J. Freeman and C. L. Fu, *Phys. Rev.* B38, 12156 (1988)
- [65] H. J. Elmers, G. Liu and U. Gradmann, *Phys. Rev. Lett.* 63, 566 (1989)
- [66] B. Heinrich, A. S. Arrott, J. F. Cochran, C. Liu and K. Myrtle, *J. Vac. Sci. Technol.* A4, 1376 (1986); B. Heinrich, S. T. Purcell, J. R. Dutcher, K. B. Urquhart, J. F. Cochran and A. S. Arrott, *Phys. Rev.* B38, 12879 (1988)
- [67] J. I. Lee, S. C. Hong and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* (1993)
- [68] R. Wu and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 45, 7205 (1992).
- [69] S. Ohnish, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 30, 36(1984).
- [70] S. C. Hong, J. I. Lee, and A. J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mater.* 99, L45 (1991).