

## Pd(001) 위에 올려진 Tc 0.5 윗층의 자성과 전자구조

김동철

인하대학교 물리학과, 인천 402-751  
한라대학교 전기·전자·컴퓨터 공학부, 원주 202-712

이재일

인하대학교 물리학과, 인천 402-751

(1999년 9월 27일 받음, 1999년 10월 15일 최종수정본 받음)

Pd(001) 위에 올려진 Tc 0.5(Half-monolayer) 윗층의 자성상태와 전자구조를 FLAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) 에너지 띠 방법을 이용하여 이론적으로 연구하였다. Tc 윗층의 안정된 자성상태를 알아보기 위해 상자성 상태와 강자성 상태의 총에너지를 계산하였다. 계산결과 Tc 0.5 윗층은 강자성 상태가 상자성 상태 보다 에너지적으로 안정하였고 그 자기 모멘트는  $2.09 \mu_B$  이었다. 0.5층 Tc/Pd(001) 에 대한 머핀-핀(MT) 구 내의 전자수와 상태밀도 등의 전자구조 계산결과를 제시하고 논의 검토하였다.

### I. 서 론

표면 및 계면은 덩치와는 다른 대칭성과 축소된 차원으로 인해 독특한 특성을 나타내고 있다. 어떤 물질 표면 위에 윗층이 올려지면 윗층 물질의 종류 뿐 아니라 밑층에 따라 다양하고 독특한 현상들을 보이기 때문에 실험적으로나 이론적 연구대상으로 많은 관심을 끌어들였다[1, 2]. 최근에는 덩치 상태에서는 자성이 없는 Rh과 Ru이 순수한 단층 또는 윗층에 올려졌을 때 자성을 가질 가능성에 관하여 많은 연구가 이루어지고 있다[3-6]. 이와 같이 새로운 자성 물질에 관한 연구는 자기 기록매체, 거대 자기저항 등과 같은 전자산업의 발전과 밀접한 관련이 있다[7].

윗층으로 올려진 Rh와 Ru 단층의 자성은 그 밑층의 종류에 따라 달라진다는 것이 여러 이론 및 실험적 연구결과를 통하여 알 수 있다. 총퍼텐셜 보강 평면 파동(Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave; FLAPW) 방법[8-9]에 의한 계산에 의하면 Rh 단층이 Ag(001), Au(001)과 Cu(001) 밑층 위에 올려진 경우에 자기모멘트는 각각  $1.03 \mu_B$ ,  $1.10 \mu_B$ ,  $0.23 \mu_B$  이었다[10-11]. 한편 Li 등이 수행한 광전자 방출 실험에 의하면 Rh 이 Ag(001) 위에 두꺼운 층으로 올려진 경우에는 자성이 나타나지 않았지만 두께가 얇은 경우에는 자성이 있음을 관찰하였다[12]. 반면에 표면 자기광학 케르 효과(Surface Magneto Optic Kerr Effect) 실험은 Ag(001) 위에 올려진 단층 Rh에서 자성을 검출하지 못했다[13]. 이와 같이 귀금속 위

에 올려진 4d 전이금속 Rh 에 대한 실험결과에서 자성이 관찰되지 않은 것은 밑층의 원자들이 윗층 Rh 위로 올라가는 응리(Segregation)효과에 의한 것으로 지적되었다[14].

Rh와 Ru이 Ag, Au, 및 Cu 등과 같은 귀금속을 밑층으로 갖는 경우는 비교적 큰 자성을 나타내지만 밑층이 Pd 인 경우에는 윗층 Rh 는 자성을 갖지 않는다[15]. 단층 Rh/Pd(001) 이 자성을 갖지 않는 것은 윗층과 밑층 사이에 작용하는 강한 *d-d* 띠 혼성이 윗층의 자성을 감소시키기 때문이다.

최근에 Beckmann와 Bergmann은 비정상 홀효과(anomalous Hall effect)와 약한 국소화(weak localization) 실험을 통하여 Pd(001) 위에 올려진 Ru 윗층에서 덮임율에 따른 자성상태의 변화를 관찰하였다[16]. 그 결과 이들은 윗층의 덮임율이 0에서 0.1이 될 때까지 그 자기모멘트가 급격히 증가하여 덮임율이 0.1일 때 최대가 되었다가, 덮임율이 0.1 보다 커지면 점진적으로 줄어든다는 것을 관찰하였다. 여기에서 윗층 Ru의 덮임율이 0.1보다 커질수록 자기모멘트가 감소되는 것은 덮임율이 커지면 Ru 윗층 내의 원자간격이 가까워지고 따라서 Ru 윗층내에서의 *d-d* 띠 혼성이 강해져서 자기 모멘트가 형성되는 것을 방해하기 때문으로 보인다.

Ru 보다 원자번호가 1이 작은 Tc의 단층이 Ag, Au, 및 Pd 위에 올려진 경우에 대한 이론계산에 의하면 Tc이 밑층으로 귀금속인 Ag(001) 가질 때의 자기 모멘트는

0.29  $\mu_B$  이었다[15]. 그러나 밀층 Pd(001)와 Au(001) 위에 Tc 단층이 올려진 경우는 Ag 경우와는 달리 자성이 나타나지 않았다.

본 논문에서는 4d 전이금속인 Pd(001) 위에 Tc 0.5 윗층이 올려졌을 경우의 표면층과 밀층에 대한 전자구조를 계산하고 그 때의 자성상태를 알아 보았다. 이를 위해 상자성 상태와 강자성 상태에 대한 총 에너지를 총퍼텐셜 보강 평면 파동(F LAPW) 에너지 띠 계산 방법을 이용하여 계산하였다. 또한 Pd(001) 위에 올려진 Tc 0.5 윗층 대한 전하밀도, 상태밀도, 에너지 띠 등의 계산 결과를 제시하고 분석하였다.

### II. 계산방법

FLAPW 방법에 의해 0.5 ML Tc/Pd(001)의 전자구조를 연구하기 위해 Fig. 1과 같은 7층의 얇은 박막을 고려하였다. 가운데 5층은 Pd(001)으로 구성하였고 바깥쪽의 표면층은 0.5층의 Tc으로 하였다. 그림에서 보듯이 하나씩 걸러 점선으로 나타낸 위치에는 원자들이 비어있다. 밀층 Pd(S-2)층에서 I와 II의 원자들은 두점(twofold) 회전대칭에 의해서 구별되는 서로 다른 원자들이다. 결정구조가 fcc인 Pd의 격자상수는 실험값인 7.35 a.u.을 택하였고, 원래 hcp 구조를 갖는 Tc은 단위 원자당 부피가 같은 fcc 결정구조로 가정하였을 때의 격자상수인 7.28 a.u.를 그 격자상수로 정하였다. 윗층 Tc과 기저층 Pd(001)사이의 간격은 Tc이 덩치에서 갖는 층 간격과 Pd(001)층 간격의 평균값인 3.66 a.u.으로 하였다.

전자구조를 계산하기 위해 단일 입자 방정식인 Kohn-Sham 방정식[17]을 자체충족적으로 풀었다. 교환 상관 퍼텐셜은 von Barth-Hedin의 공식[18]을 이용하였다. 핵심

전자는 완전히 상대론적으로 취급하였고 가전자는 준상대론적으로 취급하였다[19]. FLAPW 방법에서는 Poisson 방정식의 해를 구할 때 퍼텐셜이나 전하밀도에 대하여 어떠한 형태 근사도 취하지 않는다. 제1 브릴루앙 영역(BZ: Brillouin Zone) 내의 적분은 대칭성을 고려하여 2차원 브릴루앙 영역 중 1/8에 해당하는 기약 영역내의 21개의 특별한 k-점들에 대해 에너지 고유값을 계산하였다. 또한 기저함수는 원자당 약 60개 이상의 평면파를 사용하였다. 머핀틴 구 내의 전하 밀도와 퍼텐셜을 전개하기 위해 각운동량  $l=8$ 까지의 격자 조화함수를 이용하였다. 입력과 출력 전하밀도의 제곱 평균 제곱근(root-mean-square)의 차가  $5 \times 10^{-4} e(\text{a.u.})^3$  이하일 때 자체 충족적인 조건을 만족한 것으로 간주하였다.

### III. 결과 및 논의

Pd(001) 위에 올려진 Tc 0.5 윗층의 자성상태를 알아보기 위해 상자성 상태와 강자성상태의 총에너지를 계산하였다. 계산 결과 강자성 상태의 총에너지가 상자성 상태보다 0.69 eV 낮기 때문에 강자성 상태가 에너지적으로 안정된 것으로 나타났다. 이 때 윗층 Tc의 자기모멘트는 상당히 큰 값인 2.09  $\mu_B$ 를 가졌다. Tc 0.5 윗층이 이렇게 큰 자기모멘트를 갖는 것은 근본적으로 원자 사이의 간격이 커져서 전자상태 특히 d-전자들이 국소화되었기 때문이다. 최근에 FLAPW 방법에 의한 0.5층 Ru/Pd(001)계산결과에 의하면 윗층 Ru 역시 강자성 상태가 에너지적으로 안정하였고 그 때의 자기모멘트는 2.11  $\mu_B$ 으로 0.5층 Tc/Pd(001)보다 약간 큰 값을 가졌다[20]. 그 이유는 윗층 전이금속과 밀층 Pd와의 격자상수 차에 기인한 것으로 추정된다.

밀층 Pd(S-1)는 자기모멘트가  $-0.07 \mu_B$ 으로 자성을 거의 갖지 않으나, Pd(S-2)와 Pd(C)층에서는 각각  $-0.43 \mu_B$ ,  $-0.48 \mu_B$ 으로 상대적으로 큰 자성을 나타내고 있다. 이렇게 되는 이유를 Fig. 2에 주어진 상태밀도를 이용하여 논의하기로 한다. 윗층 Tc의 상태밀도를 보면 다수상태밀도의 피크(봉우리는) 페르미에서 약 1.5 eV 밑에 놓여 있고 소수상태밀도의 봉우리는 페르미에너지에 놓여 있다. 다시 말해 소수 스핀과 다수 스핀의 스핀 갈라짐이 1.5 eV 정도로서 Tc 윗층이 큰 자기모멘트를 가지는 원인이 된다. 윗층 Tc와 밀층 Pd의 모든 층에서의 상태밀도가  $-6.0 \sim -0.5$  eV 사이에 분포되어 있어 윗층 Tc와 밀층 Pd 사이에 강한 d-d 락 혼성이 있음을 알 수 있다. 특히 Tc

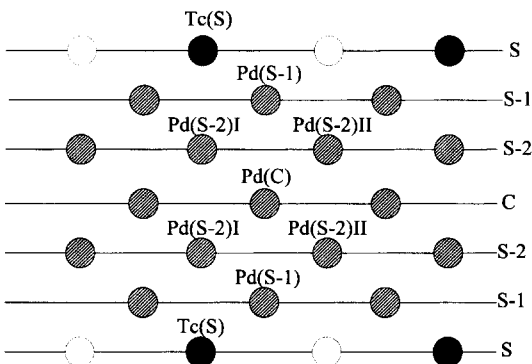


Fig. 1. 0.5-ML Tc/Pd(001) 판 모형의 측면도

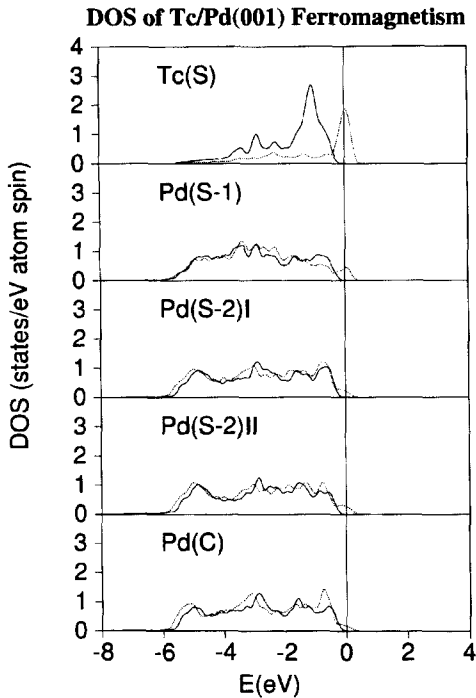


Fig. 2. 강자성 상태에서 0.5-ML Tc/Pd(001)의 상태밀도. 실선은 다수스핀을 점선은 소수스핀을 나타낸다.

윗층과 계면을 이루는 Pd(S-1) 층의 상태밀도는 Pd(S-2)와 Pd(C) 층과는 달리 -4 ~ -3 eV 사이에서 증가된 값을 가지고 두 개의 봉우리를 가지는데 이는 Tc 윗층의 다수스핀과의 강한 띠 혼성효과에 의한 것이다. 이러한 띠 혼성효과에 의해 Pd(S-1) 층은 다른 Pd층에 비해 작은 자기모멘트를 갖는다.

Pd 밀층들의 상태밀도를 비교해 보면 가운데 Pd(C) 층과 Pd(S-2) 층의 상태밀도는 거의 비슷하나 Tc 윗층과 계면을 이루는 Pd(S-1) 층의 상태밀도는 다른 모양을 가지고 있다. 먼저 Pd(S-1) 층의 소수 상태밀도를 보면 페르미 에너지에 작은 봉우리가 걸쳐 있다. 이 봉우리는 Tc 윗층에서 역시 페르미 에너지에 걸쳐 있는 소수 상태밀도 봉우리와 띠 혼성으로 생긴 것임을 알 수 있다. 이 봉우리는 가운데 Pd 층으로 내려 갈수록 작아진다.

Table 1은 각각의 층에서의 머핀-턴(MT) 구 내의 전하량을 스핀과 궤도 운동량의 양자수에 따라 분리하여 나타내고 있다. 일반적으로 윗층의 d-전자가 국소화 되면 s,p 궤도의 전자는 d-전자와 반대방향으로 분극되는데 우리 계산결과는 s,p 궤도의 전자도 d-전자와 같은 방향으로 분극되었다. 그 이유는 윗층의 두께가 0.5층으로 윗층 원자

Table 1. 강자성 상태에서 0.5-ML의 Tc 이 Pd(001) 위에 올려진 경우, 머핀-턴 구 내의 s, p, d, f 궤도의 전자 수와 자기모멘트.

	spin	s	p	d	f	total	Magnetic Moment
Tc(S)	↑	0.10	0.04	3.24	0.01	3.39	2.09
	↓	0.09	0.03	1.17	0.01	1.30	
Pd(S-1)	↑	0.14	0.10	3.85	0.01	4.11	-0.07
	↓	0.15	0.11	3.91	0.01	4.18	
Pd(S-2)-I	↑	0.14	0.11	3.68	0.01	3.95	-0.42
	↓	0.14	0.11	4.10	0.01	4.37	
Pd(S-2)-II	↑	0.14	0.11	3.85	0.01	3.94	-0.43
	↓	0.15	0.11	4.10	0.01	4.37	
Pd(C)	↑	0.14	0.11	3.65	0.01	3.91	-0.48
	↓	0.15	0.11	4.12	0.01	4.39	

들 사이의 간격이 커져서 s,p 전자들도 국소화되었기 때문으로 생각된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 Pd(001) 위에 올려진 Tc 0.5 윗층의 자성상태와 전자구조를 FLAPW 에너지 띠 방법을 이용하여 이론적으로 계산하였다. 윗층 Tc에 대한 강자성 상태와 상자성 상태의 총에너지 차는 -0.69 eV으로 강자성 상태가 에너지적으로 안정된 것으로 나타났다. 이 때 윗층 Tc의 자기모멘트는 2.09  $\mu_B$ 이었다. 이렇게 큰 자기모멘트를 갖는 이유는 당연하지만 윗층 Tc의 원자간의 간격이 커져서 d-전자들이 국소화되었기 때문이다. 또한 밀층 Pd(S-1)은 자성을 거의 갖지 않았고 밀층 Pd(S-2)I, Pd(S-2)II, 및 Pd(C)층의 자기모멘트는 각각 -0.42  $\mu_B$ , -0.43  $\mu_B$ , -0.48  $\mu_B$ 이었다. 계면을 이루는 Pd(S-1) 층은 윗층 Tc와의 강한 띠 혼성 때문에 다른 Pd 층에 비해 상대적으로 작은 자기모멘트를 갖는다. 윗층 Tc의 s,p 전자들도 d-전자들과 같은 방향으로 분극되었는데 이는 얇은 윗층으로 인해 s,p 전자들도 상당히 국소화되었기 때문이다.

#### 참 고 문 헌

- [1] A. J. Freeman and R. Wu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **100**, 497(1991).
- [2] S. D. Bader, *J. Magn. Magn. Mater.*, **100**, 440(1991).
- [3] M. Weinert, S. Blügel, and P. D. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 4097(1993).
- [4] J.-H. Cho and M.-H. Kang, *Phys. Rev.*, B **52**, 13805 (1995).
- [5] S. C. Wu, K. Garrison, A. J. Freeman, and H. Krakauer,

- Phys. Rev., B **30**, 3113(1984).
- [6] C. Li, A. J. Freeman, and C. L. Fu, J. Magn. Magn. Mater., **83**, 51(1990).
- [7] F. J. A. den Broeder, W. Hoving, and P. J. H. Bloemen, J. Magn. Magn. Mater., **93**, 562(1991).
- [8] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev., B **24**, 864(1981).
- [9] M. Weinert, E. Wimmer and A. J. Freeman, Phys. Rev., B **26**, 4571(1982).
- [10] S. Blügel, Phys. Rev. Lett., **68**, 851(1992).
- [11] C. S. Chang, L. H. Cho, J. I. Lee, Soon C. Hong, R. Wu, and A. J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater., **177-181**, 1255(1998).
- [12] H. Li, S. C. Wu, D. Tian, Y. S. Li, J. Quinn, and F. Jona, Phys. Rev., B **44**, 1438(1991).
- [13] G. A. Mulhollan, R. L. Fink, and J. L. Erskine, Phys. Rev., B **44**, 2393(1991).
- [14] Y.-R. Jang, Soon C. Hong, C. S. Chang, L. H. Cho and J. I. Lee, J. Korean Phys. Soc., **34**, 450(1999).
- [15] S. Blügel, Europhys. Lett., **18**, 257(1992).
- [16] H. Beckmann, and G. Bergmann, Eur. Phys., J. B **1**, 229 (1998).
- [17] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., **140**, A1133(1965).
- [18] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys., C **5**, 129(1972).
- [19] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys., C **4**, 2064 (1971).
- [20] D. C. Kim, J. I. Lee, and Y.-R. Jang, J. Magnetism (To be published).

## Magnetism and Electronic Structure of Tc Half-monolayer on Pd(001) Surface

**D. C. Kim**

*Department of Physics, Inha University, Incheon 402-751, Korea  
School of Electrical, Electronic, and Computer Engineering, Halla Institute of Technology, Wonju 220-712, Korea*

**J. I. Lee**

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

(Received 27 September 1999, in final form 15 October 1999)

We have investigated the magnetic properties and the electronic structures of Tc half-monolayer (0.5-ML) on Pd(001) using the full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW) energy band method. We calculated the total energies for ferromagnetic and paramagnetic states to determine the stable magnetic state. The calculated results show that the total energy of the ferromagnetic state is lower than that of the paramagnetic one. The overlayer Tc 0.5-ML has considerably large magnetic moment ( $2.09 \mu_B$ ), while the substrate Pd layers have been negatively polarized. The calculated density of states and total electrons inside the muffin-tin (MT) sphere are presented and discussed in relation with the magnetic properties.