

## MgCCo<sub>3</sub>(001)표면의 전자구조와 자성

김영구 · 이재일\*

인하대학교 물리학과, 인천 402-751

(2004년 5월 18일 받음, 2004년 6월 5일 최종수정본 받음)

MgCCo<sub>3</sub>에서 Mg와 Co로 이루어진 (001)표면(MgCo-Term) 또는 C와 Co로 이루어진 (001)표면(CCo-Term)의 전자구조와 자성을 FLAPW 에너지띠 방법을 이용하여 이론적으로 계산하였다. MgCo-Term의 경우 표면에서 Co원자의 자기모멘트는 1.00  $\mu_B$ 로서 가운데 층에 비하여 많이 증가하였고 표면 바로 밑층에서는 가운데 층과 비슷한 값을 보였다. CCo-Term의 경우 Co원자의 자기모멘트는 표면에서 뿐만 아니라 표면 바로 밑층에서도 증가하여 각각 0.75와 0.80  $\mu_B$ 의 값을 나타내고 있다. C와 Mg원자는 두 경우 모두 Co원자와 반대방향으로 스핀분극되었다. 계산된 상태밀도로부터 이러한 표면에서의 자기모멘트의 증가는 Co-3d 띠의 국소화에 의함을 알 수 있었고 여기서 Co-3d와 C-2p 사이의 띠 혼성이 중요한 역할을 하였다.

**주제어** : MgCCo<sub>3</sub>, 전자구조, 자성, 상태밀도

### I. 서 론

페로프스카이트 구조를 가지는 비산화물인 MgCNi<sub>3</sub>[1]는 약 8 K에서 도체로부터 초전도체로 전이를 일으킨다. 페로프스카이트 MgCNi<sub>3</sub>에서 Mg원자는 입방체의 꼭지점에 놓여있고, C 원자는 체심에 있으며 Ni원자는 면의 중심에 위치하고 있다. 이 물질은 강자성 전이금속인 Ni이 상대적으로 큰 비율을 차지함에도 불구하고 초전도현상을 나타내어 많은 관심을 끌고 있다.

이와 더불어 원자의 주입이나 치환에 의한 물질의 특성에 대해서도 활발한 연구가 진행되고 있다. Kim 등[2]은 제일원리적방법인 all-electron full-potential linearized augmented plane wave(FLAPW) 방법을 이용하여 Fe이나 Co를 MgCNi<sub>3</sub>에 첨가한 MgCNi<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>의 경우  $x=2$ 가 되기 전에 강자성을 가지고 MgCNi<sub>3-x</sub>Co<sub>x</sub>의 경우  $x=2$ 에서 강자성으로의 전이가 일어남을 알았다. Co나 Fe로 Ni원자를 완전 치환한 경우 중 MgCCo<sub>3</sub>에서 Co의 자기모멘트는 0.39  $\mu_B$ 이고 MgCF<sub>3</sub>에서 Fe원자가 가지는 자기모멘트는 1.42  $\mu_B$ 으로 나타났다. Szajek [3]의 자체충족적인 tight-binding linear muffin-tin orbital (TB-LMTO)방법을 이용한 연구에서도 Co나 Cu를 매우 작은 비율로 첨가하였을 때는 자기질서를 일으키지 않음을 보여 주었다. 강자성 전이금속인 Ni를 첨가하거나 치환하였을 때와는 달리 C원자의 위치에 B이나 N원자를 치환하거나[4] Mg 원자 대신에 Li, Al 또는 Na원자를 치환하였을 때[4, 5]의 효과에 대하여도 연구가 진행되어왔다.

물질은 표면에서 덩치상태와는 다른 특성을 보여주고 있는데 이는 표면상태의 존재와 줄어든 좌표수 및 대칭성이 물질

표면의 전자구조에 영향을 주기 때문이다. 자성을 예로 들면, 표면의 자기모멘트가 덩치상태에 비해 20~300% 정도 증가한다는 것이 이론적으로나 실험적으로 밝혀지고 있다. Jin 등[6]은 FLAPW방법을 이용하여 MgCF<sub>3</sub>(001)표면에서 철의 자기모멘트가 MgFe면으로 끝날 때 2.51  $\mu_B$ 이고, CF<sub>3</sub>면으로 끝날 때 1.97  $\mu_B$ 임을 보여주었으며, 이는 덩치상태의 값보다 각각 73%와 37% 증가하였다.

이 논문에서는 또 다른 Mg-C-TM(자성전이금속) 물질인 MgCCo<sub>3</sub>(001)표면의 전자구조와 자성을 이해하기 위하여 FLAPW방법을 이용하여 Mg-Co로 끝나는 경우(MgCo-Term)와 C-Co로 끝나는 경우(CCo-Term)에 대하여 제일원리적 계산을 수행하였다. 계산방법과 사용된 모형은 II절에서 기술하였고 III절에서 결과를 제시하고 논의를 하였으며 IV절에서 결론을 요약하였다.

### II. 계산방법

MgCCo<sub>3</sub>에서 서로 다른 원자층을 표면으로 하는 계의 전자구조와 자성을 연구하기 위하여 Mg, Co원자로 끝나는 층을 표면(MgCo-Term)으로 하는 계와 C, Co원자로 끝나는 층을 표면(CCo-Term)으로 하는 두 경우를 고려하였다. 두 계는 각각 페로프스카이트 MgCCo<sub>3</sub>에서 [001] 방향을 가지는 표면으로 이루어진 9층의 단일한 얇은 박막으로 구성하였다. 2차원 격자상수는 7.20 a.u.로 잡았으며, 이는 덩치상태 MgCNi<sub>3</sub>[1]의 실험값에 해당한다. 층 사이의 거리는 이차원 격자상수의 반인 3.60 a.u.로 잡았으며 표면원자들의 재구성 등은 고려하지 않았다.

전자구조를 계산하기 위해 단일 입자 방정식인 Kohn-Sham 방정식[7]을 FLAPW방법[8]을 이용하여 자체 충족적으로 풀

\*Tel: (032) 860-7654, E-mail: jilee@inha.ac.kr

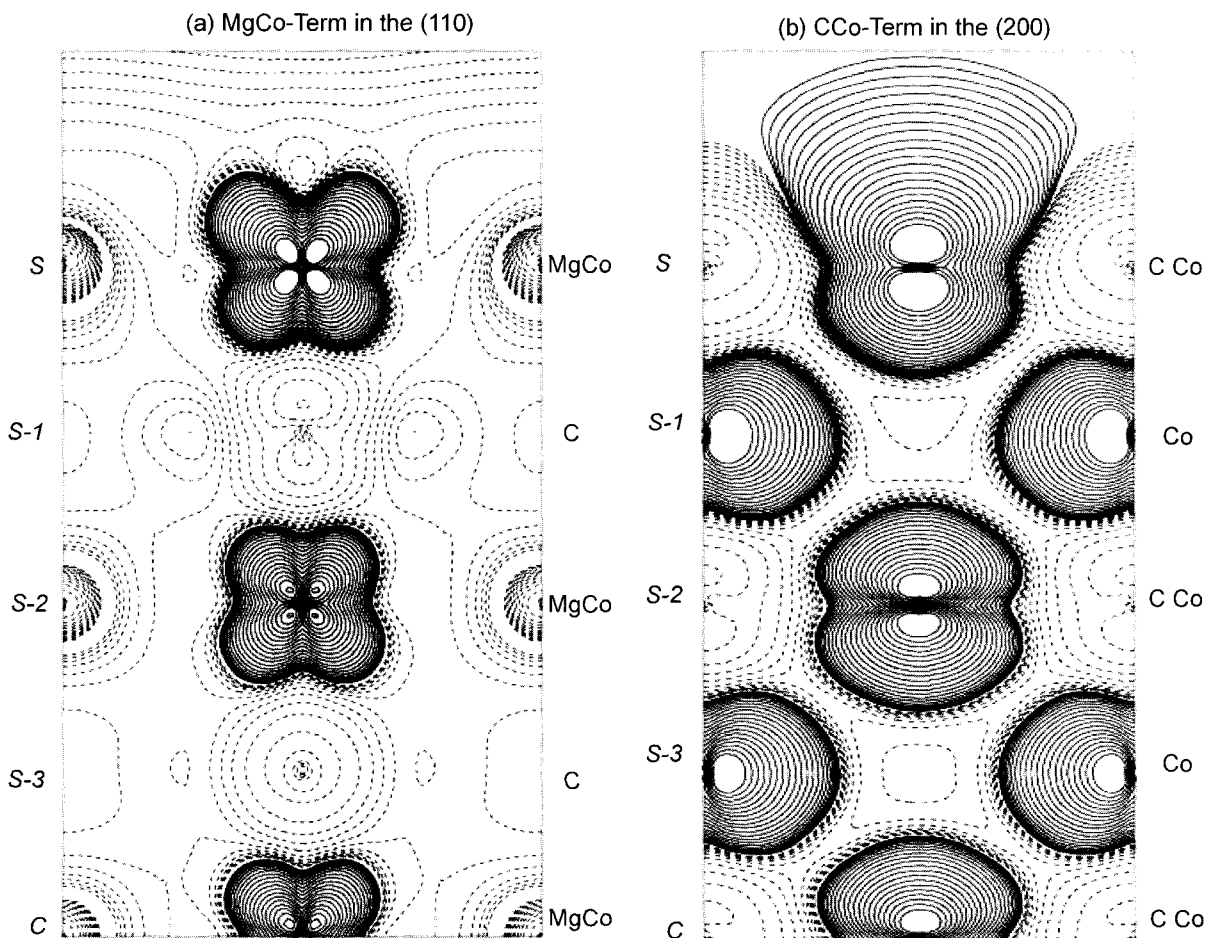
었다. 교환-상관 퍼텐셜은 일반기울기근사(Generalized Gradient Approximation: GGA) [9]를 이용하였다. 제1브릴루앙 영역(Brillouin Zone: BZ)내의 적분은 대칭성을 고려하여 2차원 브릴루앙 영역 중 1/8에 해당하는 기약영역내에서 21개의 특별한 k-점들에 대해 에너지 고유 값을 계산하였다. 각 k-점당 약 1600개의 기저함수를 사용하였다. 머핀 톨(MT) 구내의 전하와 퍼텐셜을 기술하기 위해 각운동량  $l \leq 8$  까지의 격자조화함수를 이용하였다. Mg와 Co 그리고 C원자의 MT구의 반지름은 각각 2.50, 2.30, 1.20 a.u로 택하였다. 핵심전자는 완전히 상대론적으로 취급하였고 가전자는 준 상대론적으로 취급하였다[10]. 입력과 출력 전하밀도와 스핀밀도의 제곱-평균-제곱근(root-mean-square)값의 차가  $1.0 \times 10^{-4}$  electrons/(a.u.)<sup>3</sup> 이하일 때 자체 충족적 조건을 만족하는 것으로 간주하였다.

### III. 결과 및 논의

먼저 기본적인 전자구조와 자성을 이해하기 위해 그림 1에

(a) MgCo-Term의 (110)평면과 (b) CCo-Term의 (200)평면에서의 스핀밀도 분포를 제시하였다. 가장 낮은 등고선은  $1.0 \times 10^{-4}$  electrons/(a.u.)<sup>3</sup>을 나타내며 이웃한 등고선들은 계속 배로 증가하는 값을 나타낸다. 실선은 양의 스핀밀도를 표시하고 점선은 음의 스핀밀도를 나타낸다. 이에 따라 Co원자의 전자들은 양으로 스핀분극되며 Mg와 C원자는 음으로 스핀분극 됨을 알 수 있었다. MgCo-Term의 경우 Co 원자 위치에서 스핀밀도는 dxy-비슷한 모양을 하고 있으며 표면에서 스핀밀도는 대각선 방향으로 부풀어 있음을 볼 수 있다. CCo-Term의 경우 스핀밀도의 이러한 부풀음이 더욱 뚜렷하게 나타나는데 이는 표면 Co원자의 자기모멘트가 상당히 증가하고 있음을 시각적으로 보여 주는 것이다.

다른 원자로 끝나는 두 개의 전자구조와 자성을 정량적으로 살펴보기 위해 표 1에 각층에서 머핀 톨 구내의 전자수 스핀과 궤도 운동량의 양자수에 따라 분리한 값과, 각 원자가 가지는 자기모멘트 값을 제시하였다. 가운데 층에 놓인 Co 원자의 자기모멘트는 MgCo-Term인 경우  $0.33 \mu_B$ 이고 CCo-Term인 경우  $0.36 \mu_B$ 로서 등치상태 MgCCo<sub>3</sub>에서의 값인



**Fig. 1.** Spin density contour plots of (a) the MgCo-Term in the (110) plane and (b) the CCo-Term in the (200) plane, for the MgCCo<sub>3</sub>(001) surface. The solid and dashed lines represent the positive and negative spins, respectively.

**Table 1.** *I*-decomposed majority and minority spin electrons inside the MT spheres, and layer-by-layer magnetic moments (in unit of  $\mu_B$ ) for the MgCo-Term and CCo-Term.

MgCo-Term											
		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>M</i>			<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>M</i>
Co( <i>S</i> )	↑	0.17	0.13	4.18	1.00	Mg( <i>S</i> )	↑	0.21	0.17	0.04	-0.06
	↓	0.17	0.15	3.16			↓	0.23	0.20	0.05	
Co( <i>S</i> -1)	↑	0.19	0.23	3.86	0.37	C( <i>S</i> -1)	↑	0.27	0.44	0.01	-0.02
	↓	0.19	0.24	3.48			↓	0.27	0.46	0.01	
Co( <i>S</i> -2)	↑	0.19	0.23	3.88	0.41	Mg( <i>S</i> -2)	↑	0.21	0.22	0.07	-0.03
	↓	0.19	0.24	3.46			↓	0.22	0.24	0.08	
Co( <i>S</i> -3)	↑	0.19	0.23	3.88	0.41	C( <i>S</i> -3)	↑	0.27	0.44	0.01	-0.02
	↓	0.19	0.24	3.46			↓	0.27	0.46	0.01	
Co( <i>C</i> )	↑	0.19	0.23	3.85	0.33	Mg( <i>C</i> )	↑	0.21	0.22	0.07	-0.03
	↓	0.19	0.24	3.50			↓	0.22	0.24	0.08	

CCo-Term											
		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>M</i>			<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>M</i>
Co( <i>S</i> )	↑	0.19	0.20	4.01	0.75	C( <i>S</i> )	↑	0.27	0.42	0.00	-0.03
	↓	0.19	0.21	3.26			↓	0.28	0.45	0.00	
Co( <i>S</i> -1)	↑	0.20	0.22	4.07	0.80	Mg( <i>S</i> -1)	↑	0.21	0.22	0.07	-0.05
	↓	0.19	0.24	3.26			↓	0.22	0.24	0.08	
Co( <i>S</i> -2)	↑	0.19	0.23	3.86	0.36	C( <i>S</i> -2)	↑	0.27	0.44	0.01	-0.02
	↓	0.19	0.24	3.48			↓	0.27	0.46	0.01	
Co( <i>S</i> -3)	↑	0.19	0.23	3.90	0.44	Mg( <i>S</i> -3)	↑	0.21	0.22	0.07	-0.04
	↓	0.19	0.24	3.44			↓	0.22	0.24	0.08	
Co( <i>S</i> )	↑	0.19	0.23	3.86	0.36	C( <i>C</i> )	↑	0.27	0.44	0.01	-0.02
	↓	0.19	0.24	3.45			↓	0.27	0.45	0.01	

0.39  $\mu_B$ [2] 보다 약간 작았다. MgCo-Term의 표면에서 Co 원자의 자기모멘트는 매우 증가하여 1.00  $\mu_B$ 로 되었고 표면의 바로 밑층부터는 덩치상태의 값과 비슷한 값을 가졌다. 반면에 CCo-Term의 경우에 Co원자의 자기모멘트는 표면(0.75  $\mu_B$ )에서 뿐만 아니라 표면 바로 밑층(0.80  $\mu_B$ )에서도 상당히 증가된 값을 가졌으며 (S-2)층으로부터는 덩치상태의 값과 비슷한 값을 보여주고 있다. 따라서 표면효과가 CCo-Term의 경우가 MgCo-Term의 경우보다 더 깊은 층까지 영향을 미치고 있다.

표면에서의 전자수의 변화도 표면의 원자종류에 따라 서로 다르게 나타나고 있다. MgCo-Term의 경우 표면에서 Co와 Mg원자의 총 전자수는 가운데 층보다 각각 0.24와 0.14가 감소하였다. CCo-Term의 경우 가운데 층과 비교하였을 때 표면에서 Co와 C원자의 총 전자수의 감소는 각각 0.10과 0.03으로 MgCo-Term의 경우에 비하여 매우 작다. MgCNi<sub>3</sub> (001)표면[11]과 MgCF<sub>3</sub>(001)표면[6]에서도 유사한 특성이 나타나고 있는데 이는 표면에서 C-p 전자의 감소와 관련이 있다. 표면에서 총 전자수 감소에는 p-전자의 기여가 큰데 이는

p-전자가 표면에서 진공영역으로 이동하여 돌연적인 표면생성에 의한 영향을 가려주기 때문이다.

위의 특성을 그림 2에 주어진 것과 같이 층에 따른 스핀분극된 상태밀도를 이용하여 논의하기로 하겠다. 페르미 에너지( $E_F$ )는 영으로 잡았고 실선과 점선은 각각 Co와 Mg(혹은 C)의 상태밀도를 나타낸다. 편의를 위하여 Mg 혹은 C의 상태밀도는 10배로 확대하였고 소수(minority)스핀에는 -1를 곱하였다. 그림 2(a)에서 볼 수 있듯이 MgCo-Term의 표면에서 Co-3d 상태밀도는 매우 뚜렷한 국소화 현상을 보여주고 있다. 가운데 층에서는 EF로부터 2.0 eV 아래에 있던 소수스핀의 Co-3d 봉우리가 표면에서는 매우 작아졌고 표면에서 Co원자의 소수스핀의 3d 띠는 국소화 되면서 높은 에너지 영역으로 이동하였다. EF에서의 소수스핀의 상태밀도의 값도 표면에서는 매우 크게 증가하고 있는데 이러한 사실은 MT 구내에서 Co(S)의 소수스핀 3d 전자의 수가 감소한다는 것과 일치한다. CCo-Term의 경우에도 표면에서 Co-3d 띠가 국소화되지만 MgCo-Term 보다는 정도가 약한 것을 알 수 있다. 페르미 에너지로부터 1.8과 1.2 eV 아래에서 다수스핀과 소수스핀

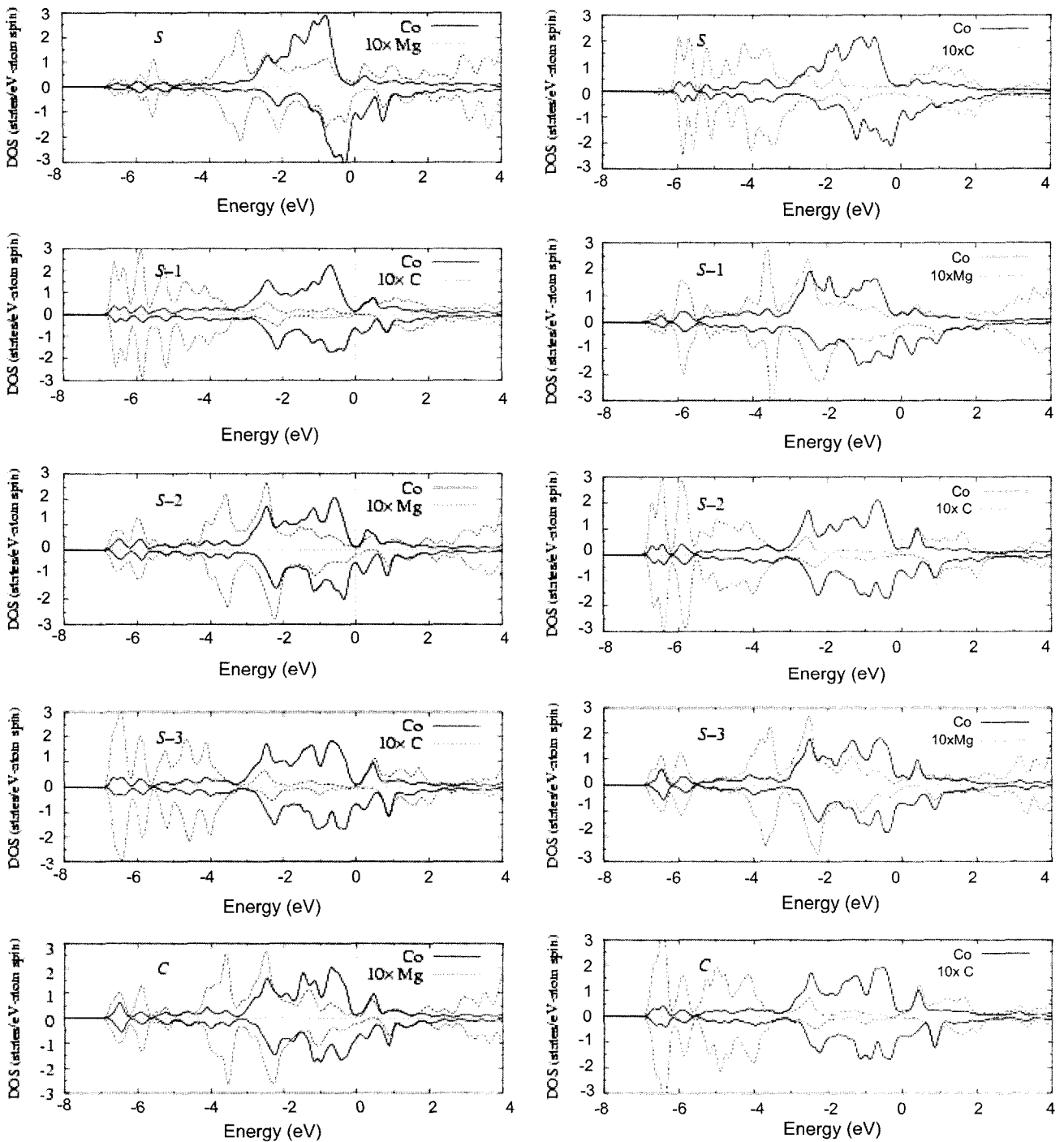


Fig. 2. Layer-projected spin-polarized density of states (LDOS) of (a) the MgCo-Term and (b) the CCo-Term of MgCCo<sub>3</sub>(001). Fermi levels ( $E_F$ )s are set to zero.

C(S)-2p 락에서 새로운 봉우리가 나타남을 볼 수 있고 이들은 Co(S)의 3d 락 뿐만 아니라 아래층의 Co(S-1)-3d 락와도 강한 혼성을 나타내고 있다. 이러한 락 혼성에 의해 표면에서 Co(S)의 3d 락의 국소화가 약화되고 표면효과가 표면 밑층에도 영향을 줄 수 있다.

대칭성의 감소와 축소된 좌표수에 의해서도 표면에서 상태 밀도의 국소화를 정성적으로 논의할 수 있다. 덩치상태의 MgCCo<sub>3</sub>에서 Co원자는 2개의 가장 인접한 C원자를 가지며 이들은 두 겹의 대칭성(two-fold symmetry)을 형성한다. MgCo-Term의 경우 표면의 Co원자는 한 개의 가장 가까운

C원자를 잃어버리며 두 겹의 대칭성이 깨진다. 반면 CCo-Term의 경우 표면의 Co원자는 두 겹의 대칭성을 유지하기 때문에 그 표면층에서 Co-3d 띠의 국소화정도는 MgCo-Term에 비하여 약화된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 Mg-Co원자로 끝나는 경우와 C-Co원자로 끝나는 (001)표면의 전자구조와 자성을 FLAPW 에너지 띠 방법을 이용하여 이론적으로 고찰하였다. MgCo-Term의 경우 표면에서 Co원자의 자기모멘트는  $1.00 \mu_B$ 로서 가운데 층의 값( $0.33 \mu_B$ )에 비하여 크게 증가하였다. CCo-Term의 표면에서도 Co원자의 자기모멘트는  $0.75 \mu_B$ 로 증가하였고 이러한 자기모멘트의 증가는 표면 바로 아래층에서도 나타났다. 이러한 표면에서의 자기모멘트의 증가는 Co-3d 띠의 국소화와 관련이 있음을 알 수 있었고 이는 대칭성의 감소 및 축소된 좌표수와 긴밀한 관계가 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부와 과학재단(KOSEF)에서 후원하는 포항공대 스핀물성연구센터(eSSC)의 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez, Y. Wang, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, M. K. Haas, J. S. Slusky, K. Inumara, H. W. Zandbergen, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Nature (London)* **411**, 54 (2001).
- [2] I. G. Kim, J. I. Lee, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **65**, 064525 (2002).
- [3] A. Szajek, *J. Phys.: Condens. Matter.* **13**, L595 (2001).
- [4] J. H. Shim, S. K. Kwon, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **64**, 180510(R) (2001).
- [5] H. Rosner, R. Weht, M. D. Johannes, W. E. Pickett, and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 027001 (2002).
- [6] Y. J. Jin, I. G. Kim, and J. I. Lee, *Journal of Magnetism*, **7**, 132 (2002).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [8] 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, *ibid.* **26**, 4571 (1982).
- [9] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13 244 (1992).
- [10] D. D. Koelling and B. N. Harman, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
- [11] I. G. Kim, J. I. Lee, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **66**, 174512 (2002).

## Electronic Structures and Magnetism of MgCCo<sub>3</sub>(001)

Ying Jiu Jin and Jae Il Lee\*

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

(Received 18 May 2004, in final form 5 June 2004)

The electronic structures and magnetism of MgCCo<sub>3</sub>(001) surface terminated by the plane with the MgCo-Term (Mg, Co terminated) and the CCo-Term (C, Co terminated) were investigated using the all-electron full-potential linearized augmented plane-wave method. For the MgCo-Term, the magnetic moment of Co atom of the surface is strongly enhanced to  $1.00 \mu_B$ , while the magnetic moment of Co atom of the subsurface is similar to that of the center layers. For the CCo-Term, the magnetic moments of Co atoms are enhanced to  $0.75$  and  $0.80 \mu_B$  for the surface and subsurface layers, respectively. The magnetic moments of C and Mg atoms are coupled antiferromagnetically to that of the neighbour Co atoms. From the calculated density of states, we see that the enhancements of magnetic moments of Co atoms are closely related to localization of the Co-3d states.

**Key words :** MgCCo<sub>3</sub>, electronic structure, magnetism, density of states