

Ni 단층이 삽입된 Rh 박막의 전자구조와 자성

김선희 · 장영록*

인천대학교 물리학과, 인천 남구 도화동 177, 인천 402-749

이재일

인하대학교 물리학과, 인천 남구 용현동 253, 인천 402-751

(2005년 1월 21일 받음, 2005년 2월 4일 최종수정본 받음)

비자성 전이금속인 Rh 여러 층 사이에 자성 전이금속인 Ni 한 층을 넣은 4Rh/Ni/4Rh(001) 계에서 Rh과 Ni의 자기모멘트 진동 현상을 FLAPW (full-potential linearized augmented plane wave) 방법을 이용하여 연구하였다. 가운데 층에 있는 Ni의 자기모멘트를 계산한 결과는 $0.34 \mu_B$ 으로 덩치 Ni의 값보다 약 40% 감소한 값이다. Ni과의 강한 띠 혼성으로 Rh의 각 원자 층에 자기모멘트의 변화가 나타났는데 이 변화는 중심에서 표면으로 갈수록 작아지는 감쇠 진동을 하였다. Rh의 영향을 받아 가운데 Ni 층의 페르미 준위가 Ni의 에너지 띠 안쪽으로 이동하여 Ni의 전자수가 줄어들고 있음을 계산된 상태밀도 모양에서 알 수 있었다.

주제어 : Ni, Rh, FLAPW, 자성, 자기모멘트, 감쇠진동, 띠 혼성, 상태밀도

I. 서 론

전이금속에 속하는 4d 원소인 Rh은 덩치(bulk) 상태에서는 자성이 없지만, 표면(surface)이나 계면(interface) 등과 같이 차원이 낮아지는 경우에 자성을 가질 가능성과 그 응용성에 대해 많은 사람들이 관심을 보여 왔다. 예를 들면, 대칭성이 감소된 Rh(001) 표면의 자성에 대해서 서로 다른 연구 결과들이 보고되었다. 이론 계산을 살펴보면, Rh(001) 표면이 상당히 큰 자기모멘트를 가지는 강자성 상태가 된다는 pseudopotential 계산과 함께 [1] FLAPW (full-potential linearized augmented plane wave) 방법으로 계산한 결과에서는 자성을 가지지 않는다는 주장도 [2] 있었다. 광전자 방출 실험에 [3] 의하면, Rh(001) 표면이 자성을 가지기는 하지만 자기모멘트는 매우 작다고 하는 등 Rh 금속 표면의 자성 상태가 무엇인가 하는 문제는 아직 확실하게 해결되지 않은 문제이다.

귀금속인 Ag를 밑층으로 하고 Rh 단층을 윗층으로 얹은 Rh/Ag(001) 계에서, 표면 Rh의 자성을 FLAPW 방법으로 계산한 결과 [4] 자성을 가지기는 하지만 Rh 단층(monolayer)에 비해서는 많이 줄어든 자기모멘트를 보였고, 위에 Ag 한 층을 더 얹은 Ag/Rh/Ag(001) 계의 경우에는 자기모멘트가 훨씬 줄어들었다. 계산 결과와는 달리 실험에서는 Rh/Ag(001) 계가 자성을 가지지 않는 것으로 보고되었고 [5] 그 원인으로는 표면에서의 갈라놓기(segregation)나 섞임

(intermixing) 등이 고려되었다.

자성 물질 불순물을 금속에 넣으면 불순물 주변에 진동하면서 작아져 가는 자기화가 생긴다는 RKKY-Friedel 진동 이론은 [6] 잘 알려져 있다. 그러나 비자성 전이금속 매개 층의 페르미 면에서 특정한 확장 벡터가 자성 다층 박막에서 층 사이의 교환상호작용에 중요한 역할을 한다는 점이 보고되는 등 [7] 전도전자를 자유전자로 근사하는 기존의 이론은 전이금속의 경우에는 미흡함이 있음도 지적되었다. 이는 자성을 갖지 않는 전이금속 사이에 자성 금속 층을 넣었을 경우에는 자기모멘트의 변화에 대한 정확한 이해가 필요함을 의미한다고 할 수 있다.

본 연구에서는 비자성 4d 전이금속인 Rh 사이에 자성 3d 전이금속인 Ni 단층을 넣었을 경우에, 전자밀도와 자기모멘트가 어떻게 변하는지 FLAPW 방법을 이용하여 알아보았다. 4Rh/Ni/4Rh계에서 머핀-틴(muffin-tin) 구 내부의 전자 수와 상태밀도 등을 계산하고, 가운데 Ni 층의 전자구조와 자기적 성질이 덩치상태나 Ni(001) 표면인 경우와 비교하여 어떻게 변하는지 고찰하였다.

II. 계산방법

비자성 금속인 Rh 사이에 놓인 자성 금속인 Ni 단층의 전자구조와 자성을 연구하기 위해서, Fig. 1에 나타낸 것처럼 9개 층으로 이루어진 4Rh/Ni/4Rh 판(slab) 모형을 이용했다. 가운데 층에 있는 fcc Ni(001)의 살창 상수(lattice constant)는 실험값으로부터 [8] 4.7089 a.u.로 택하였고, Rh 층들 사

*Tel: (032)770-8227, E-mail: yrjang@incheon.ac.kr

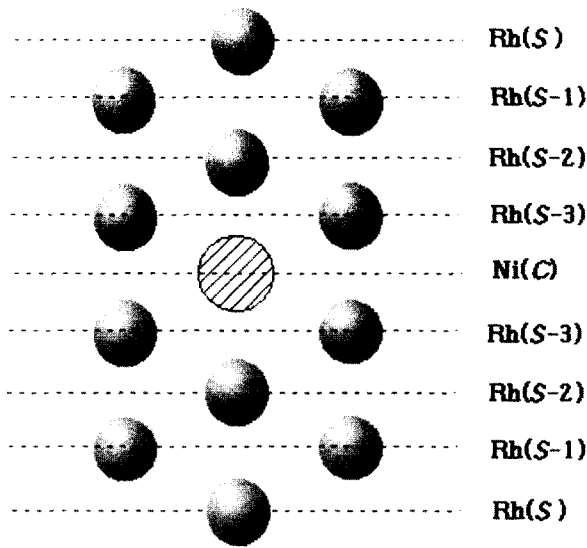


Fig. 1. The slab model for 4Rh/Ni/4Rh system, where S, S-3, and C represent surface, interface, and center layers, respectively.

이의 층 간격은 덩치 Rh의 층 간격인 4.1862 a.u.를 사용하였으며, fcc Ni 층과 fcc Rh 층 사이의 층 간격은 각각의 살창 상수의 평균값인 3.7580 a.u.으로 정했고, 표면 층의 폴립(relaxation)은 고려하지 않았다.

우리가 전자구조 계산에 사용한 FLAPW 방법에서는 [9] 공간을 머핀-틴(muffin-tin; MT) 구 영역과, 머핀-틴 사이의(interstitial) 영역, 그리고 진공(vacuum) 영역 등 세 영역으로 나눈다. MT 구 영역에서는 구면 조화 함수를 기저 함수로 하고, 진공 영역에서는 2차원 평면 함수로, 그리고 사이 영역에서는 3차원 평면 파동 함수로 전개한다. FLAPW 방법에서는 전하나 스핀 밀도 그리고 퍼텐셜 등을 계산할 때 형태에 따른 근사를 쓰지 않기 때문에 더욱 정확한 결과를 얻을 수 있다. 핵심 전자는 상대론적으로 취급하며, 원자가 전자는 스핀-궤도 상호작용을 제외하고 준상대론적으로(semirelativistically) 취급한다.

전자들 사이의 교환-상관(exchange-correlation) 퍼텐셜은 Hedin-Lundqvist 그리고 von Barth-Hedin 공식을 [10] 이용하였고, 각 원자 당 기저함수의 수는 약 80 개를 사용하였으며, Ni과 Rh 모두 반지름을 2.35 a.u.로 정한 MT 구 안에서 전하 밀도와 퍼텐셜 및 파동함수를 전개하기 위해서 각운동량 l 값을 8가지 살창 조화(lattice harmonics) 함수를 이용하였다.

브릴루앙 영역(Brillouin zone; BZ)에 대한 적분은 더 이상 줄일 수 없는 2차원 BZ의 1/8 조각 내에서 36개의 특별한 k 점들에 대한 합으로 계산하였고, 전하밀도와 스핀밀도 각각 입력과 출력값의 제곱-평균-제곱근(root-mean-square) 값 차이가 1×10^{-4} electrons/(a.u.)³ 이하일 때 자체충족적인 계산이 수렴된 것으로 하였다.

III. 결과 및 논의

각 층에 있는 원자별로 각운동량과 스핀에 따라 계산된 MT 구 안에 있는 전자 수와 자기모멘트를 Table 1에 나타냈다. 표면에서 중심으로 가면서 Rh 층에 있는 전자의 수가 점점 많아지는 것을 알 수 있으며, 표면에서는 전자들이 바깥진공 영역으로 이동했다고 볼 수 있고, Rh(S-1) 층이나

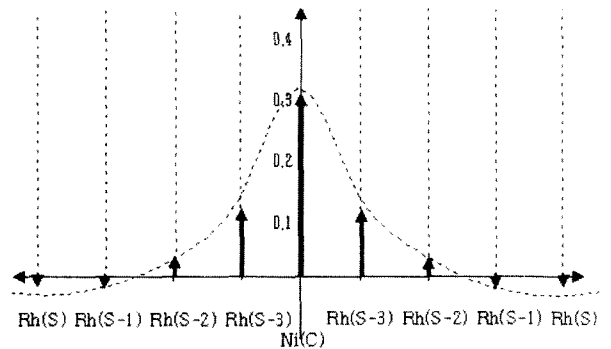


Fig. 2. The calculated magnetic moment (in μ_B) for each layer in 4Rh/Ni/4Rh.

Table 1. Calculated number of electrons within MT spheres for each atom in each layer, and magnetic moment (in μ_B)

layer	s (\uparrow / \downarrow)	p (\uparrow / \downarrow)	d (\uparrow / \downarrow)	total (\uparrow / \downarrow)
	$\uparrow+\downarrow / \uparrow-\downarrow$	$\uparrow+\downarrow / \uparrow-\downarrow$	$\uparrow+\downarrow / \uparrow-\downarrow$	$\uparrow+\downarrow / \uparrow-\downarrow$
Rh (S)	0.160 / 0.160	0.114 / 0.114	3.400 / 3.400	3.698 / 3.701
	0.320 / 0.0002	0.228 / -0.0001	6.800 / -0.0031	7.399 / -0.003
Rh (S-1)	0.164 / 0.165	0.147 / 0.147	3.383 / 3.388	3.726 / 3.731
	0.329 / -0.0003	0.294 / -0.0004	6.771 / -0.0042	7.457 / -0.005
Rh (S-2)	0.166 / 0.166	0.149 / 0.150	3.405 / 3.367	3.752 / 3.714
	0.332 / -0.0001	0.299 / -0.0007	6.772 / 0.0381	7.466 / +0.038
Rh (S-3)	0.170 / 0.170	0.152 / 0.154	3.450 / 3.321	3.803 / 3.676
	0.340 / -0.0003	0.306 / -0.0015	6.771 / 0.1288	7.479 / +0.127
Ni (C)	0.229 / 0.230	0.224 / 0.227	4.322 / 3.978	4.799 / 4.458
	0.459 / -0.0006	0.451 / -0.0030	8.300 / 0.3443	9.257 / +0.341

Rh(S-2) 층보다 중심 Ni 층에 인접한 Rh(S-3) 층에 전자가 더 많은 것은 중심 층에 있는 Ni와 인접한 Rh 층 사이에서 혼성 효과 때문으로 볼 수 있다. 덩치 상태의 Ni 계산 결과와 [11] 비교해 보면, 전자들이 중심 Ni 층에서 인접한 Rh(S-3) 층으로 이동했다는 것을 알 수 있다. 각운동량에 따른 전자 수의 변화를 살펴보면, *s* 전자의 경우에는 표면으로 갈수록 서서히 감소하였으나, *p* 전자 수는 표면으로 갈수록 급격히 감소한다. 이는 일반적으로 표면에서 *p* 전자들이 상당량 감소하는 경향과 일치한다.

자기모멘트는 주로 *d* 전자들에 의해서 정해지는 것을 알 수 있는데, 중심 Ni 층에 인접한 Rh는 Ni와 같은 경향을 보이고 표면에 가까운 Rh는 Ni와 반대 경향을 보여주고 있으며, 이것 역시 Rh와 Ni 사이에 강한 상호작용이 있음을 의미한다. 중심에 있는 Ni 층에서 바깥으로 가면서 자기모멘트가 어떤 변화를 보이는가를 알기 위해서, 자기모멘트를 거리의 함수로 Fig. 2에 나타냈다. 자성체 불순물이 자유전자들 속에 있을 때의 결과인 RKKY-Friedel 진동과 유사한 결과를 보여주고 있으며, 자기모멘트가 진동하면서 작아지는 것을 알 수 있다.

Ni(001) 양면에 4층의 Rh이 있을 경우에 계산된 중심 Ni 층의 자기모멘트는 ($0.341 \mu_B$) 덩치 fcc Ni의 값과 비교할 때 ($0.56 \mu_B$) 약 40% 감소했고, fcc Ni(001) 표면에서 계산

한 [12] 결과와 비교하면 ($0.68 \mu_B$) 약 50% 감소한 결과를 나타냈다. 덩치 fcc Rh는 자성을 가지지 않는다고 알려져 있는데, Ni 층에 인접한 Rh이 자성을 가지고 표면으로 가면서 감소 진동하는 자기모멘트를 가진다는 계산결과는 이웃한 Ni 층과의 상호작용 때문에 영향을 받는다는 것으로 설명된다.

4Rh/Ni/4Rh 계에서 각 층별로 계산된 스핀밀도를 Fig. 3에 나타냈다. 그림에서 실선은 위 스핀(up spin)을 나타내고 점선은 아래 스핀(down spin)을 나타낸다. Ni(C)의 아래 스핀이 Rh(S-3) 방향 쪽으로 갈수록 완만하게 퍼져 감싸는 것을 볼 수 있고, 위 스핀은 원자핵을 중심으로 구형으로 분포하고 있으며 Rh(S-3) 방향 쪽으로 갈수록 위 스핀밀도의 기울기가 증가하고 있다.

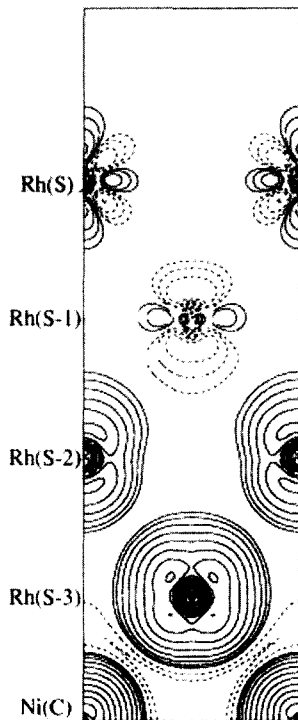


Fig. 3. The calculated spin density of 4Rh/Ni/4Rh. Contours start from $\mp 5 \times 10^{-4}$ electrons/(a.u.)³ and increase successively by a factor of 2. The solid and dashed lines indicate up and down spin density, respectively.

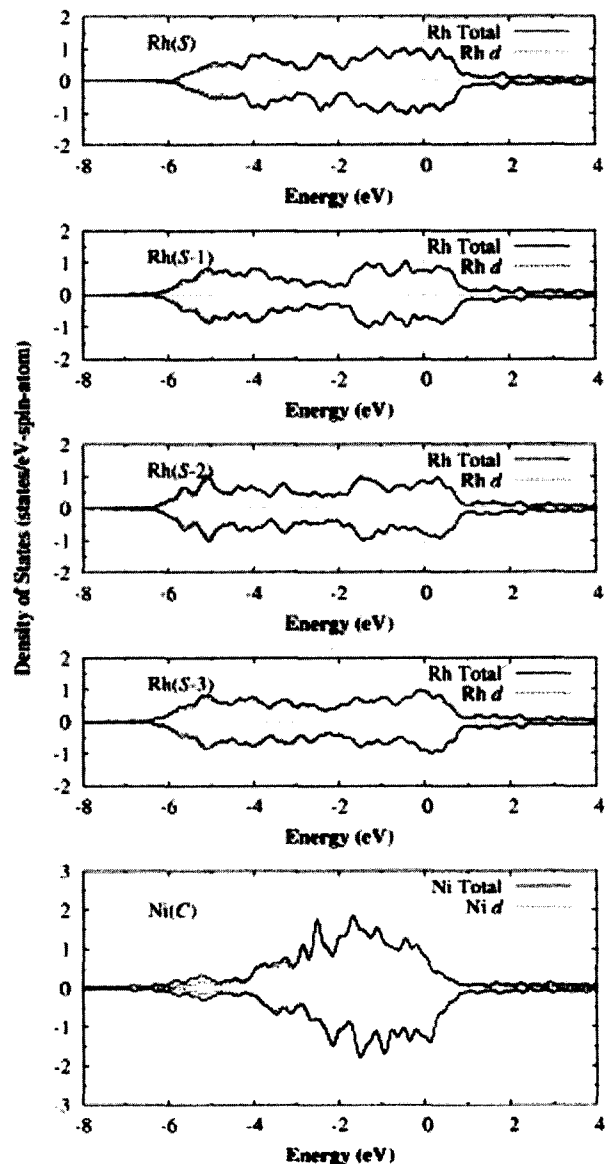


Fig. 4. The layer-projected density of states (DOS) of 4Rh/Ni/4Rh in each MT sphere for up and down spins. The solid and dashed curves represent total and *d* electrons, respectively.

Rh(S-3)는 Ni(C)과 마찬가지로 비교적 구형에 가까운 스핀 밀도를 보여주고 있다. Rh(S-2)의 위 스핀밀도의 분포는 원자핵을 중심으로 두 개의 반달 모양이 보인다. 위 스핀의 반달 모양이 z 축 방향으로 분극되면서 d_{xy} 의 스핀밀도 분포가 안쪽으로 좁아지고 있다. Rh(S-1)의 스핀밀도 분포를 보면 위 스핀은 d_{xy} 모양으로 좁게 분포하고 있고, 아래 스핀은 z 축 방향으로 넓게 분포하고 있다. Rh(S-1)의 아래 스핀은 위 스핀보다 Rh(S)와 Rh(S-2) 방향으로 더 많이 분포하고 있으며, Rh(S-2) 방향보다 Rh(S) 방향 즉 표면으로 갈수록 좀 더 조밀하게 분포하고 있음을 볼 수 있다. Rh(S)에서는 스핀밀도 그림에서 알 수 있듯이 위 스핀과 아래 스핀밀도가 각각 $d_{z^2-r^2}$ 와 d_{xz} , d_{yz} 모양으로 분극되어 있다. 이러한 모양이 나타나는 것은 앞에서 논의하였듯이, 중심에서 표면으로 가면서 Rh의 d 전자들 전체 수는 별로 변화가 없지만 위 스핀 전자의 수는 점점 줄어들고 아래 스핀 전자의 수는 점점 늘어나면서, 결과적으로 자기모멘트가 표면으로 접근할수록 점점 작아지기 때문에 바깥쪽으로 가면서 스핀 밀도 등고선의 모양이 점점 뾰족해지고, Rh(S-1) 층과 Rh(S) 층에 있는 전자들 사이에 퍼텐셜에너지를 가능하면 작게 만드는 전자배치를 하려는 것과 관련이 있다.

자기모멘트와 스핀밀도가 보여주는 결과들의 미시적인 원인을 구체적으로 살펴보기 위해서, 각 층에서 상태밀도(density of states; DOS)를 Fig. 4에 나타냈다. 그림에서 점선으로 된 수직선은 페르미 준위(Fermi level)를 표시한다. Ni와 Rh의 위 스핀과 아래 스핀 상태밀도는 대칭적으로 분포하고 있는 것처럼 보인다. 하지만 자세히 살펴보면 약간의 미세한 차이가 있음을 알 수 있다.

먼저 중심 층 Ni(C)의 상태밀도를 덩치 fcc Ni의 상태밀도와 [11] 비교해 보면, 페르미 준위 부근에서 중심 층 Ni(C)의 상태밀도 봉우리가 낮아졌다. 이것은 중심 층 Ni(C)이 Rh의 영향을 받아 전자를 잃고 Rh의 에너지 준위 상태를 닮아가고 있기 때문이다. 다시 말하면 페르미 준위가 Ni(C)의 에너지 띠 안쪽으로 이동하여 Ni(C)의 전자 수가 변하고 있으며, 원래의 덩치 fcc Ni과는 달리 Rh의 상태밀도를 닮아가고 있고, 이는 중심 층 Ni(C)과 인접한 Rh(S-3) 사이의 강한 띠 혼성이 있음을 의미한다. 덩치 fcc Ni과 비교해 볼 때 높은 에너지 상태에서 봉우리가 낮아졌고, 오히려 낮은 에너지 상태에서 봉우리들이 증가했다. 이러한 모양이 나타나게 된 것은 Ni이 Rh에게 영향을 주기 보다는 Rh층이 덩치 상태를 유지하려는 성질로 인해 Rh층이 중심 층 Ni(C)의 전자구조를 변화시키기 때문이다. 이러한 사실은 앞에서 논의한 것처럼 덩치 fcc Ni 보다 더 작은 자기모멘트를 갖는 원인과도 일치한다.

Rh(S-3)은 약 -4.5 eV~2.5 eV 사이의 비교적 넓은 영역

에 걸쳐서 위 스핀 상태밀도와 아래 스핀 상태밀도가 대칭성이 깨진 형태를 보인다. 또한, Ni(C)의 봉우리들은 불규칙적이고 뾰족한 모양인 반면 Rh(S-3)에서 보이는 봉우리는 비교적 완만하다. 특히 약 -0.5 eV와 -3.5 eV~-2.5 eV 사이에서 상태밀도가 감소하였다. Rh(S-2)는 Rh(S-3)를 비교해 볼 때 -0.5 eV 부근의 봉우리가 커졌고, -2 eV~-1 eV 사이에서도 봉우리가 상당히 커졌다. 또한 -6 eV~-5 eV에서 봉우리 모양이 달라짐을 관찰할 수 있다. Rh(S-1)과 Rh(S-2)의 상태 밀도는 약 -2 eV~-1 eV 사이에선 큰 차이가 보이지 않으나 약 -3 eV~-2 eV 사이에서 Rh(S-1)의 상태밀도 분포가 Rh(S)일 때보다 많이 감소하였다. -5 eV~-4 eV 사이에서는 Rh(S-1)의 상태밀도와 Rh(S-2)의 상태밀도 차이는 별로 없으나 Rh(S-2)의 상태밀도의 봉우리가 약 -4.5 eV 부근에서 낮아졌다. 또한 -5 eV에서 Rh(S-2)의 봉우리가 다른 Rh층에 비해 봉우리 폭이 좁은 것을 볼 때 전자들이 국소화되어 있음을 알 수 있다. Rh(S)의 약 -3 eV~-2 eV 사이에서 상태밀도가 상당히 증가하였다. 이것은 다른 층에서는 볼 수 없는 것으로 표면 효과로 생각된다. 약 -5 eV~-4 eV 사이에서는 상태밀도가 Rh(S-1)의 상태밀도보다 감소하였다.

IV. 결론 및 요약

비자성 4d 전이금속인 Rh 층 사이에 자성 3d 전이금속인 fcc Ni(001) 한 층을 넣었을 경우에, 전자구조와 자성에 대해서 FLAPW 방법을 이용하여 연구하였다.

계산 결과 Rh과 Ni의 자기모멘트가 RKKY-Friedel 진동과 유사하게 진동하는 것을 확인하였고, 중심 Ni 층의 자기모멘트는 덩치 Ni의 값보다 약 40% 감소한 결과를 보여주었으며, 자성 Ni(001) 층이 비자성 물질인 Rh에게 영향을 많이 줄 것 이란 예상과는 달리 오히려 중심 Ni 층이 Rh의 영향을 받아 가운데 Ni 층의 페르미 준위가 Ni의 에너지 띠 안쪽으로 이동하여 Ni 층의 전자 수가 줄어든 결과를 나타냈다. 중심에 있는 Ni 층과 인접한 Rh은 Ni과 같은 자기모멘트 경향을 보이고 표면으로 가면서 반대의 값을 가진다는 것을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 인천대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] I. Morisson, D. M. Bylander, and L. Kleinman, Phys. Rev. Lett. **71**, 1083 (1993).
 [2] M. Weinert, S. Blugel, and P. D. Johnson, Phys. Rev. Lett. **71**,

- 4097 (1993).
- [3] S. C. Wu, K. Garrison, A. M. Begley, F. Jona, and P. D. Johnson, *Phys. Rev. B* **49**, 14081 (1994).
- [4] R. Wu and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **45**, 7222 (1992).
- [5] G. A. Mulhollan, R. L. Fink, and J. L. Erskine, *Phys. Rev. B* **44**, 2393 (1991).
- [6] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954); T. Kasuya, *Prog. Theoret. Phys.* **16**, 45 (1956); K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957); J. Friedel, *Nuovo Cimento, Suppl.* **2**, 287 (1958).
- [7] M. D. Stiles, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 322 (1999).
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. (Wiley & Sons, New York, 1996), p. 23.
- [9] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24**, 864 (1981); M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **26**, 4571 (1982).
- [10] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971); U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [11] In Gee Kim and Jae Il Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **39**, 684 (2001).
- [12] E. Wimmer, A. J. Freeman, and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **30**, 3113 (1984).

Electronic Structure and Magnetism of Ni Monolayer Embedded Between Rh Layers

Sun Hee Kim and Y.-R. Jang*

Department of Physics, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

J. I. Lee

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

(Received January 21 2005, in final form February 4 2005)

A single slab in which one Ni(001) atom layer embedded between two of four Rh layers is considered to examine the oscillation of magnetic moment in each layer. The all electron total-energy full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method was used to calculate the spin densities, magnetic moments, density of states (DOS), and the number of electrons within each muffin-tin (MT) sphere. The magnetic moment of the center layer Ni(C) in the system of 4Rh/Ni/4Rh is calculated to be $0.34 \mu_B$, which is 40% reduced compared with that of fcc Ni(001) in bulk state. This work revealed the non-magnetic transition metal Rh(001) becomes to have magnetic moment at the interface layers by strong band hybridization with Ni(C) when Ni(001) monolayer is inserted, and the magnetic moment shows a damped oscillation as we go from center Ni(C) layer to the surface Rh(S). From the calculated density of states, it is found that the Fermi level shifts inside the energy band of the Ni(C) in affection of Rh(001).

Key words : Ni, Rh, magnetism, magnetic moment, hybridization