

나노 구조 철띠의 자성과 전자구조에 대한 제일원리 연구

변영신 · 이재일*

인하대학교 물리학과, 인천 남구 용현동 253, 인천 402-751

(2006년 9월 26일 받음, 2006년 10월 17일 최종수정본 받음)

나노 구조 철띠의 자기적 성질을 일반기울기 근사(GGA)를 채택한 전전자 full-potential linearized augmented plane-wave (FLAPW) 에너지 띠 방법을 이용하여 이론적으로 연구하였다. 세 줄, 다섯 줄, 일곱 줄의 철선으로 이루어진 띠에서 가장자리 줄의 자기모멘트는 2.97 또는 2.98 μ_B 로 Fe 단일 직선의 값과 비슷하게 포화된 값을 가졌으며, 가운데 선의 자기모멘트는 2.82 μ_B 로 2차원 격자의 값과 같았다. 일곱 줄로 이루어진 철 띠의 전하밀도나 스핀밀도는 가장자리 영역에서 거의 평평한 분포를 보였는데, 이는 가장자리 원자로부터 배출된 p -전자로 인한 가리기에 의한 것이다. 일곱 줄로 이루어진 철 띠에서 가장자리 원자의 상태밀도는 가운데 원자에 비해 띠폭이 줄어들었는데 이는 가장자리 효과에 의한 띠좁힘 때문이다.

주제어 : 나노 띠, 제일원리 계산, 자기모멘트, 상태밀도

I. 서 론

표면이나 계면, 나노선(nanowire) 등 저차원계는 덩치(bulk) 상태와는 다른 물리적 특성을 나타내기 때문에 학문적으로나 실용적으로 많은 관심을 끌고 있다[1]. 자성을 예로 들면, 철, 코발트, 니켈 등은 표면에서의 자기모멘트가 덩치상태보다 상당히 증가하는데, 한 계산에 따르면 Fe(001) 표면의 경우 자기모멘트가 2.96 보어마그네톤(μ_B)으로 덩치상태로 간주할 수 있는 가운데 층의 자기모멘트인 2.27 μ_B 에 비해 30% 정도 증가하였다[2]. 같은 철에 대해 2차원계인 Fe(001) 단층의 경우도 덩치상태의 살창상수를 가진다고 하면, 거의 3.0 μ_B 의 자기모멘트를 가진다.

자성전이금속 원자로 이루어진 끈은 선이나 나노선의 자성에 대해서도 많은 연구가 이루어졌다. 1983년에 Weinert와 Freeman[3]은 Fe과 Ni 직선의 자성을 Full-potential linearized augmented plane-wave(FLAPW) 방법[4]을 이용한 전자구조 계산을 통해 연구한 결과 Fe 직선은 원자 당 3.3 μ_B , Ni의 경우는 1.1 μ_B 의 자기모멘트를 가진다고 보고하였다.

Nuatiyal 등[5]은 최근에 그룹 8-10에 속하는 원소, 즉 3d, 4d, 5d 원소에 대해 3차원, 2차원, 1차원 등 차원에 따른 전자구조를 계산하고 그 구조적 성질 및 자성에 대해 체계적으로 분석하였다. 3d 자성 전이금속인 Fe, Co, Ni의 경우 차원수가 줄어들면서 당연히 자기모멘트가 증가하고, 원자간 거리는 감소함을 보였다. 또한 4d 전이금속인 Ru, Rh, Pd나 5d 전이금속인 Os, Ir, Pt의 경우 덩치상태에서는 자기모멘트를 갖지 않으나, 2차원이나 1차원의 경우에는 상당한 크기의

자기모멘트를 가지고 있었다. 하지만 1차원의 경우가 2차원의 경우보다 자기모멘트가 항상 크지는 않았는데, 이것은 1차원에서의 평형원자간 거리가 2차원에서의 평형원자간 거리보다 짧은 이유도 있지만, 2차원에서의 자성상호작용의 양상이 1차원의 경우와 다르기 때문으로 해석된다. 한 가지 예를 들면, Rh의 경우, 1차원에서의 원자간 평형거리는 2.27 Å로 2차원의 값인 2.57 Å보다 짧고, 1차원에서의 자기모멘트는 0.22 μ_B 으로 2차원의 값인 1.01 μ_B 보다 작았다.

위와 같이 순수한 1차원, 2차원 및 3차원에서 구조와 자기적 성질 관련성에 대한 연구도 이루어졌지만, 격자구조를 가지는 유사 1차원 나노선에서 안정된 구조와 자기모멘트 사이의 관계에 대한 연구도 이루어졌다. 비교적 최근에 Yang 등[6]은 Fe로 이루어진 직선과 각기 체심입방구조와 면심입방구조의 단위세포가 일렬로 늘어선 철 나노선 등 세 가지 경우에 대해 자기모멘트를 계산하였다. 그 결과 직선은 3.3 μ_B , 체심입방구조 나노선은 3.02 μ_B , 면심입방구조 나노선은 3.06 μ_B 의 자기모멘트를 가졌는데, 이는 잘 알려진 바와 같이 자기모멘트의 크기가 기하학적 차원과 이웃한 원자 수에 의존한다는 것을 보여주고 있다. 또한 본 연구그룹에서도[7], 순수한 직선이 아니라 구조를 가진 Fe 나노선, 즉 Fe₂ 직선, Fe₂-지그재그, Fe₃ 직선, Fe₄의 피라미드구조와 지그재그 정사각형 등으로 이루어진 나노선에서 구조적 안정성과 자성과의 관계를 이론적으로 연구하였다. 여기에서의 주된 연구결과는 원자 당 자기모멘트가 원자간 거리가 짧아지거나 이웃한 원자수가 줄어들수록 자기모멘트가 작아진다는 것이다.

본 연구에서는 대표적 자성 전이금속인 Fe로 이루어진 나노 띠(nanostripe)에 대해 전자구조를 계산하고 이웃한 원자수와 가장자리 효과가 자성에 미치는 영향을 탐구하고자 한다.

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

이를 위해 Fe 원자로 이루어진 직선이 세 줄, 다섯 줄, 일곱 줄로 배열된 나노 띠의 전자구조를 계산하고, 이를 직선, 2차원 정사각형 격자, 3차원 정육면체 격자의 경우와 비교하였다. 실제로 이와 같은 띠를 구현하기는 어렵겠으나 귀금속 위에 철 단층을 자라게 할 경우 어느 정도 띠와 유사한 가장자리를 가진 단층 섬이 자랄 수 있을 것으로 생각된다.

II. 모형 및 계산방법

이 연구에서 고려한 띠 구조로는 각기 Fe 직선이 세 줄, 다섯 줄과 일곱 줄로 이루어진 세 개의 띠이다. 원자간 간격은 Nuatiyal 등이 Fe의 2차원에 대해 얻은 2.41 Å를 택했다. 따라서 세 줄, 다섯 줄, 일곱 줄로 이루어진 각각의 띠는 정사각형이 옆으로 각기 2개, 4개, 6개 이어진 것과 같은 모양을 가진다. 이러한 띠의 결과와 비교하기 위하여 원자간 거리가 역시 2.41 Å로 이루어진 직선, 2차원 정사각형 격자, 3차원 단순입방격자에 대한 계산도 수행하였다. 띠 구조나 직선에 대한 계산을 하기 위해 초세포(super cell)를 택하였으며, 띠 사이의 간격은 10 Å 이상으로 잡아 띠들 사이의 간섭효과가 없도록 하였다.

위와 같은 구조에 대해 전자구조를 계산하기 위해 FLAPW 에너지 띠 계산 방법 하에서 Kohn-Sham 방정식을[8] 자체충족적으로 풀었다. FLAPW 방법에서는 소위 full-potential을 쓰기 때문에 전하나 스핀 밀도 그리고 퍼텐셜 등에 대해 형태에 따른 근사를 쓰지 않는다. 핵심 전자는 상대론적으로 취급하였고, 원자가 전자에 대해서는 스핀-궤도 상호작용을 고려하지 않고 준상대론적으로(semirelativistically) 취급하였다[9]. 전자들 사이의 다체상호작용인 교환-상관 퍼텐셜에 대해서는 PW91 형태의 일반기울기 근사(GGA : Generalized Gradient Approximation)를[10] 이용하였다. 모든 Fe 원자에 대해 반지름을 1.16142 Å(2.2 a.u) 로 택한 머핀-틴(MT : muffin-tin) 구 안에서 전하밀도와 퍼텐셜 및 파동함수는 각운동량 l 값이 8까지 가지는 격자 조화(lattice harmonics) 함수로 전개하였다. 전하밀도와 스핀밀도에 대한 입력과 출력값의 제곱-평균-제곱근(root-mean-square) 값 차이가 10^{-4} electrons/(a.u.)³ 이하일 때 자체충족적인 계산이 수렴된 것으로 간주하였다.

III. 결과 및 논의

Table I 에 각기 세 줄, 다섯 줄, 일곱 줄로 이루어진 Fe 띠에서 원자의 위치에 따른 자기모멘트 값을 제시하였고, 비교를 위하여 1차원 직선과 2차원 단층, 3차원의 단순입방격자의 자기모멘트도 함께 주었다. 표에서 Fe-3, Fe-5, Fe-7 등

Table I. Calculated magnetic moments (in units μ_B) of Fe nanostripes composed of three (Fe-3), five (Fe-5), and seven (Fe-7) Fe atomic chains. E , $E-1$, ..., C denote the edge chain, one chain inside to the center chain, ..., and center chain, respectively. The results of 1D (LC: linear chain), 2D (SQ: square lattice), and 3D (SC: simple cubic lattice) are given for comparison.

Fe stripes				1D, 2D, and 3D		
Fe-3	C: 2.82	E: 2.98		1D(LC)	2.98	
Fe-5	C: 2.82	E-1: 2.82	E: 2.97	2D(SQ)	2.81	
Fe-7	C: 2.82	E-2: 2.84	E-1: 2.85	E: 2.97	3D(SC)	2.47

은 각기 세 줄, 다섯 줄, 일곱 줄의 철 띠를 나타내며, E 는 띠의 가장자리(Edge) 줄을 나타내고, $E-1$, $E-2$ 등은 가장자리 줄에서 가운데(C) 줄 쪽으로 몇 번째인가를 나타낸다. 다섯 줄로 이루어진 띠를 예로 들면, 가장자리(E)가 양쪽에 두 줄, 가장자리에서 가운데 쪽으로 한줄 안쪽 줄인 $E-1$ 줄이 두 줄

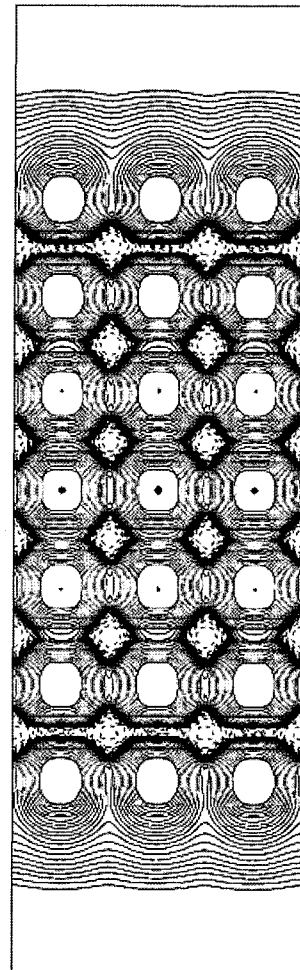


Fig. 1. Spin density of the Fe stripe composed of seven Fe atomic chains. The solid and dotted lines represent the majority and minority spins, respectively. The lowest contour lines starts from $\pm 1 \times 10^{-4}$ electrons/(a.u.)³, and the subsequent lines differ by a factor of $\sqrt{2}$.

있고, 가운데 줄(C)이 한 줄 있다. 표에서 1D(LC)는 1차원의 직선(linear chain)을 나타내고 2D(SQ)는 2차원 정사각형(square)으로 이루어진 단층격자를, 3D(SC)는 3차원의 단순입방격자(simple cubic) 구조를 나타낸다.

Table I에서 보면 다섯 줄이나 일곱 줄로 이루어진 띠의 경우 가장자리(E) 철 원자의 자기모멘트는 $2.97 \mu_B$ 으로, 세 줄로 이루어진 띠의 가장자리 원자의 자기모멘트 값이나 1D 직선의 값인 $2.98 \mu_B$ 과 거의 같다. 이것은 각 띠의 가장자리 줄은 이미 가장자리 효과에 의해 자기모멘트가 포화된 값을 가지게 되어 1D의 값과 같은 값을 가짐을 보여준다. Fig. 1은 일곱 줄로 이루어진 띠의 스핀밀도 분포를 보여준다. 실선은 다수스핀의 밀도를, 점선은 소수스핀 밀도를 나타낸다. 여기에서 볼 수 있듯이 가장자리 원자의 스핀밀도는 바깥쪽으로 불거져 나와 있어, 가장자리 철 원자의 자기모멘트가 가운데 선에 비해 증가함을 알 수 있다. 또한 직선 사이에 점선으로 표시된 음의 스핀밀도가 있음을 볼 수 있고, 특히 가장자리 선과 E-1 선 사이에 음의 스핀밀도가 많이 존재한다. 가운데 선 쪽으로 갈수록 스핀밀도 모양이 원형에 가까워짐을 볼 수 있는데 이것은 자기모멘트가 작아짐을 나타낸다. 실제로 일곱 줄로 이루어진 띠의 경우, E-1의 자기모멘트는 $2.85 \mu_B$, E-2의 자기모멘트는 $2.84 \mu_B$, 가운데 줄의 자기모멘트는 $2.82 \mu_B$ 로 줄어든다. 다섯 줄과 세 줄의 띠에서도 가운데 줄의 자기모멘트는 E-1 줄이나 가운데 줄 모두 $2.82 \mu_B$ 으로 2차원 격자의 값과 같다. 일곱 줄로 이루어진 띠의 경우도 E-1에서 가운데 줄로 올수록 자기모멘트 값이 조금씩 작아져서 가운데 줄은 Fe-5의 가운데 줄이나 2차원 격자의 값과 같다. 그러나 이들 값은 같은 격자상수를 가진 3차원 단순입방격자의 값인 $2.47 \mu_B$ 보다는 상당히 작다. 이들 결과를 최 이웃 원자수와 관련하여 살펴보면, 띠에서 가장자리 원자의 이웃원자 수는 3이고, 그 이외의 원자에 대해서는 이웃원자 수가 4로서 2차원 격자의 값과 같다. 이러한 점에서 띠에서 가장자리 원자를 제외한 원자들의 자기모멘트($2.82 \sim 2.85 \mu_B$)가 2차원 격자의 값과 비슷한 것은 타당하나, 띠에서 가장자리 원자의 자기모멘트가 이웃원자수가 2인 직선의 자기모멘트 값과 비슷한 것은 가장자리에서 원자 끊어짐 효과가 상당히 커서 가장자리 원자의 자기모멘트가 포화된 값을 가진 것으로 생각된다.

위에서와 같이 각각의 띠에서 가장자리 원자를 제외한 철 원자가 2차원 격자의 자기모멘트와 같은 크기를 갖는 것은 이들 안쪽 줄에서 이미 가장자리 효과가 차폐되기 때문으로 생각된다. 이와 같은 가리기 양상은 Fig. 2에 주어진 전자밀도 그림에서도 볼 수 있다. 가장자리 선 바깥 쪽의 전자밀도 분포를 보면 거의 평평하게 분포하여 있음을 알 수 있는데, 이것은 주로 가장자리 원자로부터 p-전자가 빠져나와 가장자

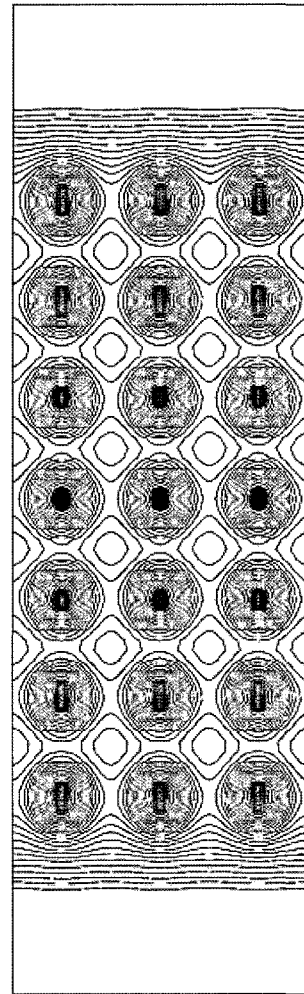


Fig. 2. Electron density contour plot of the Fe stripe composed of seven Fe atomic chains. The lowest contour starts from 10^{-3} electrons/(a.u.)³, and subsequent lines increase by a factor of 2.

Table II. The *l*-decomposed majority and minority spin electrons inside the MT spheres, and the magnetic moments (in units of μ_B) of the Fe atoms in stripes composed of seven Fe lines. E, E-1, ..., C denote the edge line, one line inside to the center line, ..., and center line, respectively.

		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	total	mag. mom. (μ_B)
E	↑	0.20	0.06	4.45	4.71	2.97
	↓	0.16	0.05	1.53	1.74	
	sum	0.36	0.11	5.98	6.45	
E-1	↑	0.18	0.08	4.41	4.67	2.85
	↓	0.16	0.09	1.57	1.82	
	sum	0.34	0.17	5.98	6.49	
E-2	↑	0.18	0.08	4.39	4.66	2.84
	↓	0.16	0.09	1.58	1.82	
	sum	0.34	0.17	5.97	6.48	
C	↑	0.18	0.08	4.38	4.65	2.82
	↓	0.16	0.09	1.59	1.83	
	sum	0.34	0.17	5.97	6.48	

리 효과를 가려주기 때문이다. 이와 같은 현상은 Table II에 주어진 일곱 줄로 이루어진 띠에서 각각의 원자에서 MT 구내의 각운동량에 따른 전자 수를 비교하여 보면 구체적으로 알 수 있다. 가장자리원자에서 MT 구내의 전자수를 안쪽 원자와 비교하여 보면, 가장자리 원자의 총전자 수가 안쪽 원자에 비해 0.08개 정도 작고 이들은 주로 *p*-전자임을 알 수 있다. 즉 가장자리에서는 주로 *p*-전자가 가장자리 쪽으로 빠져나와 원자 끊어짐에 의한 가장자리 효과를 가려주고 있다.

Fig. 3은 일곱 줄의 Fe 선으로 이루어진 띠의 상태밀도 (density of states; DOS)를 보여주고 있다. 페르미 에너지

(Fermi energy)는 0으로 잡았고, 소수스핀의 상태밀도 값은 -1을 곱하여 나타냈다. 가운데 줄 원자에 대한 상태밀도는 꽤 좁한 여러 개의 봉우리가 있는데 반해 가장자리 쪽으로 올수록 이들 봉우리가 합쳐져 커다란 봉우리로 되고 있으며, 이것이 바로 가장자리 효과에 의한 띠좁힘 현상을 나타내고 있다. 특히 소수스핀 전자상태를 보면 가운데 줄에 대해서는 커다란 두 개의 봉우리가 있는데 가장자리 선에 대해서는 이들이 거의 하나로 합쳐져 있다. 이러한 띠좁힘 효과가 가장자리 선 철 원자의 자기모멘트를 가운데 선의 값인 $2.82 \mu_B$ 보다 증가시켜 $2.97 \mu_B$ 이 되게 한다.

IV. 결론 및 요약

각기 세 줄, 다섯 줄, 일곱 줄의 철선으로 이루어진 철띠의 자성을 제일원리 전자구조 계산 방법인 FLAPW 방법을 이용하여 이론적으로 연구하였다. 각 띠에서 가장자리 원자의 자기모멘트는 $2.97 \mu_B$ 이나 $2.98 \mu_B$ 로 Fe 직선의 값인 $2.98 \mu_B$ 과 거의 같았으며 이는 가장자리 선의 자기모멘트가 이미 포화된 값을 가짐을 뜻한다. 가운데 선의 자기모멘트는 세 띠 모두 $2.82 \mu_B$ 로 같은 격자상수를 갖는 2차원 정사각형 삼입 격자의 값인 $2.81 \mu_B$ 과 비슷하였다. 일곱 줄로 이루어진 철띠의 경우 가장자리에서 한줄 안쪽의 자기모멘트는 $2.85 \mu_B$ 로 가운데 줄의 자기모멘트 값에 근접한 값을 가졌는데, 이는 가장자리 효과가 급격히 차폐되기 때문이다. 이러한 차폐효과를 전하밀도 분포에서도 볼 수 있었는데, 이는 가장자리 원자에서 주로 *p*-전자가 바깥 쪽으로 흘러나가 이루어진다.

계산된 상태밀도를 보면 가장자리 원자의 경우 가운데 줄에 비해 상태밀도 봉우리 들이 합쳐지는 띠좁힘 현상이 나타나고 이에 따라 자기모멘트도 증가하였다.

감사의 글

이 연구는 2006년도 인하대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] A. J. Freeman and R. Wu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **100**, 497 (1991).
- [2] S. Ohnishi, A. J. Freeman, and M. Weinert, *Phys. Rev. B*, **28**, 6741 (1983).
- [3] M. Weinert and A. J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mater.*, **38**, 23 (1983).
- [4] 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).

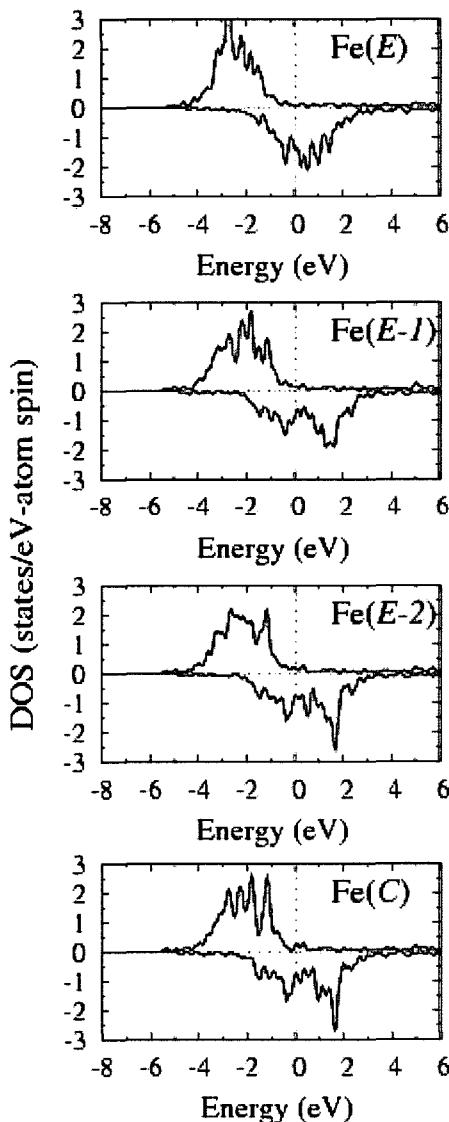


Fig. 3. Spin-polarized density of states (DOS) for the Fe stripe composed of seven Fe atomic chains. *E*, *E-1*, ... and *C* denote the edge line, one line inside the edge line, ..., and center line, respectively. The Fermi levels are set to zero, and the DOS of minority spins are multiplied by -1.

- [5] T. Nautiyal, T. H. Rho, and K. S. Kim, Phys. Rev. B, **69**, 193404 (2004).
[6] T.-J. Yang, Y.-J. Zhao, and A. J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater., **272-276**, 1648 (2004).
[7] C. Jo and J. I. Lee, Phys. Stat. Sol. (b), **241**, 1427 (2004).
[8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., **140**, A1133 (1965).
[9] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C, **10**, 3107 (1997).
[10] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B, **54**, 16533 (1996).

First-Principles Study on the Magnetism and Electronic Structure of Fe Nanostripes

Y. Byun and J. I. Lee*

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

(Received 26 September 2006, in final form 17 October 2006)

We investigated the magnetic properties of Fe nanostripes by using the all electron full-potential linearized augmented plane-wave (FLAPW) energy band method within the generalized gradient approximation (GGA). The magnetic moments of the Fe atoms in the edge Fe chains of the stripes composed of three, five, and seven chains have saturated values of 2.97 or 2.98 μ_B , and the values of the center chains are 2.82 μ_B which is similar to that of 2D square lattice. The charge and spin density contour plots showed that the flat distribution in the edge region of the stripes, and it is due to the spilled out *p*-electrons from the atoms in the edge line. The calculated density of states for the edge atoms in the stripes with seven Fe chains showed that the narrowed width compared to that of center atoms due to the band narrowing effect at the edge.

Key words : nanostripe, first-principles calculation, magnetic moment, density of states