

자성 원자를 치환한 1차원 클러스터의 전자구조 및 자성구조 계산

박기택*

국민대학교 나노전자물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2009년 7월 16일 받음, 2009년 8월 28일 최종수정본 받음, 2009년 8월 28일 게재확정)

Ge 원자로 구성된 1차원 체인형태의 나노클러스터에 자성전이금속 Cr 및 Mn 원자를 치환 하였을 때 자성전이금속 원자사이의 자기적 상호작용을 제1원리의 범밀도함수법을 이용하여 계산하였다. 그 결과 Ge 원자와 전이금속 원자는 반강자성적인 상호작용을 하고 있으며, Ge-Ge원자 또한 반강자성 경향을 나타내었다. 이러한 자기 교환상호작용은 Ge 원자 여러 원자 층을 자화시켜 일어나고 있으며, 그 크기도 작지 않았다. 또한 자기 교환상호작용은 Ge 원자 수에 크게 의존하였다.

주제어 : 자성클러스터, 전자구조 및 자성구조, 제1원리계산, 범밀도함수이론

I. 서 론

최근 나노기술은 급격히 발전하고 있으며, 이러한 기술 및 응용도 많이 요구되고 있다. 이러한 나노 입자의 물리적 기본적 이해는 많이 증가되었으나 기본적 전자구조 및 자기적 성질에 대한 이론적 연구는 아직 부족한 실정이다. 또한 자성을 가지는 유기 및 분자자성체의 성질은 앞으로 많은 응용 분야를 가지고 있으며 새로운 이해가 많이 시도 되고 있다 [1]. 이러한 나노클러스터에 자기적 성질을 가진 전이금속 원자를 치환했을 때 어떠한 전자구조 및 자기구조를 가지는지를 연구하려 한다.

최근 반도체 Si나 Ge에 자기적 성질을 가진 전이금속 Cr, Fe, Mn, Ni 등을 주입하였을 때 강자성성질을 나타내는 묽은 자성반도체(DMS)로 전이 되는 성질을 많이 연구해 왔다[2, 3]. 특히 Ge 반도체에 Mn을 주입한 경우 높은 Tc를 보이고 있어 많은 주목을 받고 있다[4]. 이러한 DMS의 전기 자기적 성질에 대한 실험과 이론은 많으나 이러한 물질의 자기적 성질에 대한 물리적 이해는 아직 이루어져 있지 않은 상태이다. 반도체 내부에 주입된 전이금속 사이의 자기적 상호작용은 잘 알려져 있지 않다. 또한 Spintronics의 응용을 위한 물질내의 스핀 상호작용도 잘 이해되고 있지 않다[5].

DMS 물질과 Spintronics 물질의 실험적 이론적 이해를 위하여, 먼저 반도체 물질내 자기원자 사이의 스핀상호작용을 이해하는 것이 필요하다. 이러한 이해를 위해 가장 간단한 1차원 체인구조의 나노클러스터에 전이금속원자를 치환한 가상 클러스터 계산을 통하여 이론적인 나노 입자의 전자구조 및 스핀 자기상호작용을 이해하려고 한다. 이 연구는 반도체

물질의 기본 원자인 1차원 Ge 나노클러스터에 전이금속 Cr 및 Mn 원자를 치환하여 제1원리의 범밀도 함수법을 사용하여 클러스터의 안정성, 자기적 성질 및 상호작용을 계산하였다. 이러한 계산에서 여러 거리 전이금속을 치환한 클러스터를 계산하여 총에너지를 계산하였고, 전하의 이동, 스핀의 분포 등을 비교하여 클러스터의 기본적 전자구조 상태를 연구하였다.

II. 클러스터구조와 연구방법

Ge 원자의 클러스터 구조는 아직 알려져 있지 않아 Ge 원자가 1차원 체인 형태로 늘어선 모델 구조를 계산하였다. Ge 원자사이의 거리는 벌크일 때의 거리 2.45 Å으로 일정하게 하였다. 10(11)개의 사이트에 8(9)개의 Ge 원자와 2개의 전이금속 M(Cr, Mn) 원자를 배열하여 전이금속 원자사이의 거리를 바꾸어 계산하였다. (n-m)에서 n은 전이금속 원자 사이의 Ge 원자 수이며 m은 전이금속 원자 밖의 Ge 원자수이다. 예를 들어 (2-6)은 Ge-Ge-Ge-M-Ge-Ge-M-Ge-Ge-Ge 원자 배열을 나타낸다. 대칭성을 위하여 8개의 Ge 원자 (0-8), (2-6), (4-4), (6-2), (8-0)과 9개의 Ge 원자 (1-8), (3-6), (5-4), (7-2), (9-0)의 원자 배열을 계산하였다. 이때 전이금속원자 사이의 거리 $r = (n + 1) * 2.45 \text{ \AA}$ 이다. 비교하기 위하여 중심에 1개의 전이금속 원자와 18개의 Ge 원자배열($\text{Ge}_9\text{-M-Ge}_9$)도 계산하였다.

이 계산은 범밀도함수법(density functional method)[6]에 기반을 두고 국소스핀밀도근사(local spin density approximation) 하에 OpenMX 패키지[7]를 이용하였다. 전이금속과 Ge pseudopotential의 컷오프(cutoff) 반경은 6.5 a.u.로 하였으며 수치적분에 에너지 컷오프는 150 Ry로 하였다. 이 방법은

*Tel: (02) 910-4755, E-mail: key@phys.kookmin.ac.kr

pseudo-atomic localized basis 함수[8]와 norm-conserving pseudopotential 법[9]을 이용하여 나노튜브 및 클러스터 계산에 많이 이용되고 있다. exchange-correlation energy는 Ceperley-Alder local spin density approximation 방법[10, 11]을 이용하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 2개의 Cr 원자를 Ge 체인클러스터에 치환한 계산한 결과이다. 그림에서 x축의 거리(r)는 Cr 원자사이의 거리를 표시하며 2.45 Å를 곱한 값이 실제 거리이다. 거리 1 인 경우 Cr 원자 사이에 Ge 원자가 없는 경우(0-8)이며 거리 2 는 한 개의 Ge 원자가 있는 경우이다(1-9). 결합에너지(binding energy E_{BE})는 총에너지(E_{Tot})를 계산하여 Ge_8 , Ge_9 클러스터 에너지(E_{Ge})와 강자성상태(ferromagnetic) Cr_2 클러스터 에너지(E_{Cr})를 뺀 에너지로 계산하였다.

$$E_{BE} = E_{Tot} - E_{Ge} - E_{Cr}$$

결합에너지를 보면 9개의 Ge 원자를 가진 Ge_9Cr_2 의 결합 에너지가 8개의 Ge 원자를 가진 Ge_8Cr_2 보다 큰 것을 볼 수 있다. 이것은 Cr 원자는 +3가의 이온가가 안정되는데 Ge 원자가 많을수록 많은 전자를 줄수 있어 약 0.5 eV 정도의 큰 결합에너지를 보여준다.

Cr 원자 2개를 Ge 나노클러스터에 치환할 때 Cr 원자 2개의 거리에 따른 결합에너지는 Fig. 1에 도표로 그렸다. 가장 큰 결합에너지는 Cr 원자가 $Ge_8Cr_2(Ge_9Cr_2)$ 에서는 2(3)

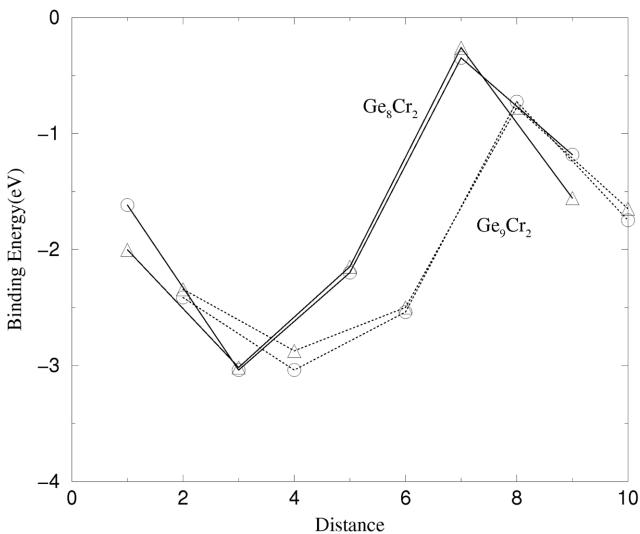


Fig. 1. Binding energy of Cr substituted Ge clusters. The circle and triangle line represent the binding energy of ferromagnetic and antiferromagnetic state for Cr atom, respectively. The X-axis distance is number of layer between Cr atoms.

층(layer) 7.35(9.80) Å 떨어져 있을 때이다. 일반적으로 자기 모멘트를 가진 원자를 치환했을 때 거리가 가까울 때 강한 교환에너지로 인해 결합에너지가 커지는 경우와 다른 결과를 보인다. 이러한 이유는 체인구조의 클러스터인 경우 Cr 이온 사이의 쿨롱 상호작용을 감소시키는 전자 수가 작아 쿨롱 차폐(Screening)가 작은데 기인하는 것으로 보인다. 벌크물질에서는 이 같은 쿨롱 차폐가 커져 좀 더 가까운 거리의 안정성을 나타내리라 예상되어 진다. 계산결과를 나타내지 않았지만 Ge 원자가 18개의 체인클러스터의 경우에도 Cr 원자가 2 층 떨어진 경우가 더 큰 결합에너지를 나타내었다. 이 결과 벌크 반도체에 전이금속을 치환한 경우에도 불안정한 쿨롱 차폐로 인하여 전이금속들이 클러스터를 이루기가 어렵지 않은가 여겨지는데 이러한 점은 더 연구가 필요하다고 여겨진다.

Cr_2 클러스터의 경우 스핀배열은 반강자성(antiferromagnetic) 스핀배열 구조가 안정된다. Ge 클러스터 안에 있을 때 Cr 원자가 직접 상호작용하는 경우(거리 1) 반강자성 스핀구조의 안정성을 보여준다. 그러나 Cr 원자의 거리가 멀어질수록(거리 3, 5, 7) 강자성형태의 스핀 구조가 안정됨을 보여준다. 거리 9, 10 인 경우 Cr 원자가 체인클러스터의 끝 쪽에 있어 한쪽에만 Ge 원자와 결합하여 다른 경향을 보여주고 있다.

Fig. 2는 Mn 원자를 치환한 결합에너지 계산결과이다. Cr의 경우와 비슷한 결과를 보여주고 있다. $Ge_8Mn_2(Ge_9Mn_2)$ 인 경우 Mn 원자가 2(3) 층 떨어진 경우 가장 큰 결합에너지를 보여주고 있다. 또한 Cr과 같이 직접 상호작용하는 경우 반강자성 스핀배열을 가지고 Ge 원자를 통하여 작용할 때는 강자성 스핀배열 안정성을 보여준다. Cr을 치환한 경우와

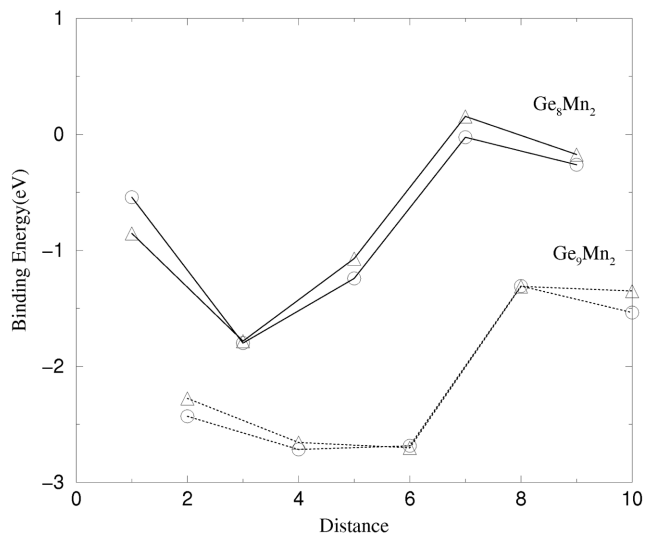


Fig. 2. Binding energy of Mn substituted Ge clusters. The circle and triangle line represent the binding energy of ferromagnetic and antiferromagnetic state for Mn atom, respectively. The X-axis distance is number of layer between Cr atoms.

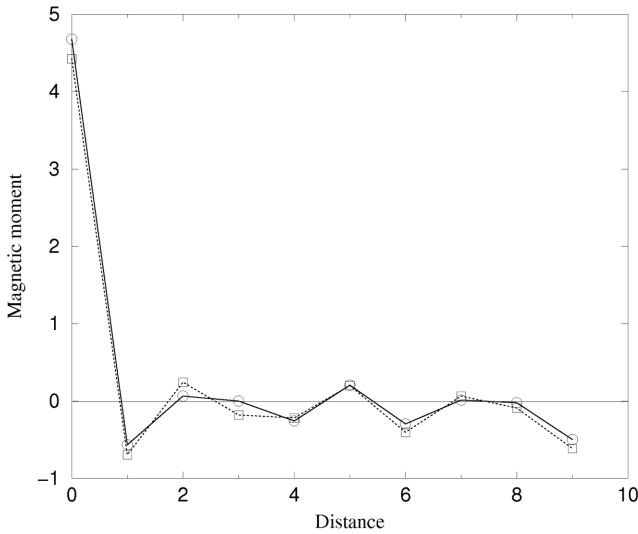


Fig. 3. The magnetic moment (μ_B) for $\text{Ge}_9\text{-M}(\text{Cr, Mn})\text{-Ge}_9$ clusters. The solid and dotted line represents Cr and Mn cluster, respectively. The X-axis distance is number of layer.

비교하여 Ge 원자가 많아질 때 더 큰 결합에너지(~ 1 eV)를 나타낸다. 이것은 Cr 원자에 비해 4s 에너지준위에 1개의 전자가 많아 전자를 받을 Ge 원자의 개수가 늘어나는 것이 더 안정한 상태를 보인다.

Ge 체인클러스터내의 전이금속 원자가 2-3 층 떨어져 안정되는 이유는 전이금속 사이의 Ge 원자를 통한 자기상호교환작용(magnetic exchange interaction)이 꽤 먼 거리까지 이루어지는 결과이다. 먼 거리에서도 자기상호교환작용은 Ge 원자를 통하여 줄어들지 않고 생각보다 원거리의 교환작용이 이루어지고 있다. 이러한 경향을 보기 위해 18개의 Ge 체인클러스터에 중심에 한 개의 Cr, Mn 원자를 넣은 경우 각 원자의 자기모멘트를 Fig. 3에 표시하였다. 첫 번째 가까운 Ge 원자는 Cr, Mn 원자의 자기모멘트 인하여 반대로 정렬이 유도되고 이러한 자기모멘트가 6-7 층 떨어진 곳의 Ge 원자도 작지 않은 경향을 보여준다. 체인구조 클러스터 인 경우 벌크물질보다 쉽게 자화되는 경향은 있지만 벌크 반도체에서도 먼 거리의 자기유도로 인하여 적은 양의 자성 전이금속을 주입해도 강자성 배열을 이루게 되는 원인을 볼 수 있다.

Fig. 4는 Mn 원자를 치환한 클러스터의 스핀배열에 따른 에너지 차이를 나타낸다. Ge_8Mn_2 의 경우 반강자성에서 Mn 원자 거리가 멀어질 때 강자성으로 바뀌는 경향을 보여주며, 이 강자성 경향은 4-6 층 떨어져 있어도 교환에너지가 줄어들지 않는 모습을 보이고 있다. 이러한 경향은 DMS 물질의 스핀정렬이 적은 전이금속 주입에도 일어나는 경향과 일치한다. 그러나 전자를 받아들일 수 있는 원자(acceptor)가 많은 Ge_9Mn_2 의 경우 교환에너지의 크기는 줄어드는 것을 보여준다. 이 결과를 볼 때 DMS 반도체에서 자기적 상호작용은

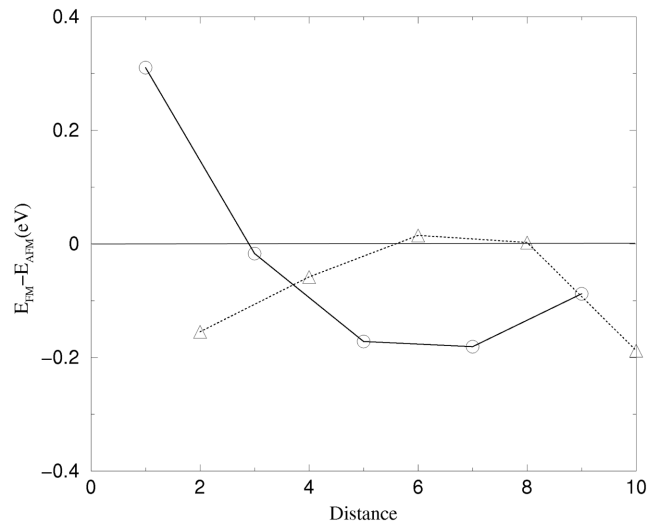


Fig. 4. The energy differences between ferromagnetic and anti-ferromagnetic states. The solid and dotted line represents Ge_8Mn_2 and Ge_9Mn_2 , respectively. The X-axis distance is number of layer between Cr atoms.

Ge 원자의 결합이나 결핍에 의해 크게 영향을 받을 수 있는 것을 보여준다.

IV. 결 론

Ge 원자들로 이루어진 1차원 체인클러스터에 Cr, Mn 원자를 치환하여 이 클러스터의 전자구조 및 자기구조를 제1원리의 범밀도합수 방법으로 계산하였다. 전이금속 간의 거리를 바꾸어 계산한 결과, 전이금속 사이의 거리는 불충분한 쿨롱 차폐로 인하여 2-3 층 떨어졌을 때 가장 큰 결합에너지를 나타내었다. 스핀방향은 직접 교환작용이 일어날 때는 반강자성을 보이고 Ge 원자를 통하여 일어날 때는 강자성을 보였다. 전이금속과 Ge 원자는 반강자성 자기배열을 보였으며 Ge 원자 사이도 반강자성 경향을 보였다. 이러한 경향은 DMS 물질에서도 비슷한 경향을 보일 것으로 예상된다. 자기 상호교환작용은 원거리에서도 Ge 원자의 자화를 통하여 작지 않았으며 Ge 원자의 결합이나 결핍에 큰 변화를 보였다.

참고문헌

- [1] S. J. Blundell and F. L. Pratt, *J. Phys: Condens. Matter*, **16**, R771 (2004).
- [2] Y. D. Park, A. Y. Hanbiki, S. Erwin, C. Hellberg, J. Sullivan, J. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanose, and B. Jonker, *Science*, **295**, 651 (2009).
- [3] A. P. Li, J. Shen, J. Thomsson, and H. Weiering, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 152507 (2005).

- [4] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B. J. Kim, and J.-H. Jung, Phys. Rev. B, **66**, 033303 (2002).
[5] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst., **22**, 65 (1969).
[6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., **136**, 864 (1964).
[7] www.openmx-square.org.
[8] T. Ozaki, Phys. Rev. B, **67**, 155108 (2003). T. Ozaki and H. Kino, Phys. Rev. B, **69**, 195113 (2004).
[9] N. Troullier and L. J. Martine, Phys. Rev. B, **43**, 1993 (1991).
[10] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B, **23**, 5048 (1981).
[11] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., **45**, 566 (1980).

The Electronic Structure Calculations for Transition Metal Substituted Ge Chain Clusters

Key Taek Park*

Department of nanoelectrophysics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 16 July 2009, Received in final form 28 August 2009, Accepted 28 August 2009)

We have studied electronic structures and magnetic properties of one dimensional Ge chain nanoclusters using OpenMX method based on density functional method. The calculation results show the strong antiferromagnetic interaction between Cr and Ge atoms. The magnetic interaction between Ge and Ge atoms are almost antiferromagnetic behaviors. The magnetic exchange interaction are occurred over the several Ge atom layers. The magnitude of this interaction depends number of Ge atom.

Keywords : magnetic cluster; electronic and magnetic structure; ab initio calculation; density functional theory