

면심입방 금속(Cu, Rh, Pd, Ag) (001) 표면 위의 철 단층의 자성

윤원석 · 차기범 · 노태환 · 한동호 · 홍순철*

울산대학교 물리학과, 울산시 남구 대학로 102, 680-749

(2009년 7월 22일 받음, 2009년 8월 20일 최종수정본 받음, 2009년 8월 31일 게재확정)

준안정 상태인 덩치 fcc Fe는 반강자성 상태가 기저 상태인 것으로 알려져 있고 적절한 fcc 금속 표면 위에 fcc Fe를 성장시킬 수 있음이 보고된 바 있다. 본 연구에서는 fcc 금속 (001) 표면 위의 Fe 원자층의 자성을 연구하기 위해 Cu(001), Rh(001), Pd(001), Ag(001) 표면 위의 Fe 단층의 자성을 제일원리계산 방법 중 자성 연구에 가장 적합한 총퍼텐셜선형보강평면파(full-potential linearized augmented plane wave; FLAPW) 방법을 사용하여 연구하였다. 고려한 계 중에서 2차원 격자상수가 가장 작은 Cu(001) 표면과 가장 큰 Ag(001) 표면 위의 Fe 단층은 강자성이 비교적 큰 에너지 차이로 Fe-fcc 금속 층간 거리에 관계없이 안정적이었고, 중간 크기의 2차원 격자상수를 가진 Rh(001)과 Pd(001) 표면 위의 Fe 단층은 반강자성 상태가 안정적이었으나, 층간 거리가 커짐에 따라 강자성 상태가 안정적일 수도 있는 것으로 계산되었다. 계산된 자기모멘트는 1Fe/Cu(001), 1Fe/Rh(001), 1Fe/Pd(001), 1Fe/Ag(001)의 강자성 상태에서 2.811, 2.945, 2.987, 2.990 μ_B 이었고, 반강자성 상태에서는 2.624, 2.879, 2.922, 3.001 μ_B 이었다.

주제어 : 철, 제일원리 계산, 전자구조, 표면자성

I. 서 론

철은 지구 상에 가장 풍부하게 존재하는 원소 중의 하나로 인체에서부터 자동차, 조선에 이르기까지 여러 영역에서 중요한 역할을 하고 있다. 철의 안정된 결정구조는 체심입방(body centered cubic; bcc)이고 강자성을 가지는 것은 잘 알려져 있고 안정된 bcc 철의 자성에 대해서는 오랫동안 연구되어 왔다. 자성을 결정하는 특성 길이가 원자간 거리의 수배 정도로 아주 짧은 자성을 미시적으로 이해하기 위한 실험 연구는 반도체에 대한 실험 연구에 비해 상대적으로 제한적이었다. 그러나, 원자 수준으로 제어할 수 있는 최근의 실험 기술 발달로 자성에 대한 체계적인 실험 연구도 활발하게 진행되고 있다. 컴퓨터의 계산 능력 향상으로 실질적인 계에 대한 계산 연구도 활발하게 진행되고 있어 자성에 관한 지식 영역을 넓혀 가고 있다.

면심입방(face centered cubic; fcc)은 덩치 Fe의 고온 상(phase)으로서 준안정 구조이다. 상온에서는 준안정 상태인 fcc Fe는 fcc Cu 모체 내의 석출물 형태로, 혹은 적절한 기판 위의 켈링기 성장으로 구현하고 있다. 덩치 fcc Fe에 대한 연구는 이론 중심으로 수행되었는데, 연구 결과에 의하면 덩치 fcc Fe는 덩치 bcc Fe와는 달리 반강자성 상태가 강자성 상태보다 더 안정적이다[1-6]. 개개의 전자들의 자기 방향에 아무런 제한을 가하지 않은 최근의 non-collinear 계산에 의하면 spin-spiral 구조가 fcc Fe의 기저 자기 상태이었고 실험에서 관찰되는 자기구조와 잘 일치하나, 원자당 체적이

실험치 보다 약 7% 작게 나타나 정확한 구조에 대해서는 아직 이견이 있다[7]. 격자상수에 따라 비자성, 반강자성, 강자성, 스핀밀도와 상태가 안정적일 수 있음이 계산되었다.

켈링기로 생성된 fcc Fe의 자성에 대해서는 원자구조와 자성 사이의 상관관계 관점에서 실험적으로, 이론적으로 많은 연구가 있었다. fcc Fe는 fcc Cu(001) 표면 위에서 안정적으로 성장하는 것으로 관찰되었고 fcc Fe 층의 두께에 따라 다른 자성구조를 보인다. 일반적으로 받아들여지고 있는 Cu(001) 표면 위의 Fe 자성은 i) Fe 층의 두께가 4 층 이하일 때는 정방변형 면심입방(face centered tetragonal; fct) 구조의 강자성 상태가, ii) 4~11 층 사이일 때는 표면은 fct 강자성 상태이고 내부는 fcc 반강자성 상태가, iii) Fe 층의 두께가 11 층 이상이 되게 되면 덩치의 안정된 구조인 bcc가 되면서 강자성 상태가 안정된다는 것이다[8, 9].

최근의 Rh(001) 표면 위의 성장한 Fe 자성에 대한 실험에서 Cu(001) 표면 위의 Fe와는 달리 Fe 층의 두께가 6 층이 될 때까지는 강자성 상태가 관찰되지 않았다[10]. 덩치 fcc Fe는 격자 상수가 증가하면 강자성 상태가 반강자성 상태에 비해 상대적으로 안정되는 것으로 알려져 있는 것[4]을 감안한다면 격자 상수가 작은 Cu(001) 위의 Fe 박막은 강자성을 보이는 반면, Rh(001) 표면 위의 Fe 박막은 반강자성을 보여주는 실험 결과는 격자 상수에 따른 자성의 변화 측면에서 덩치 fcc Fe와는 다른 경향성을 보이고 있다. 다른 경향성의 원인이 어디에 있는지 지금 현재로서는 명확하지 않다.

본 연구에서는 위에서 언급한 다른 경향성에 대한 원인을 규명하고자 비자성 fcc 전이금속 (transition metal; TM)

*Tel: (052) 259-2331, E-mail: schong@mail.ulsan.ac.kr

(001) 표면 위의 Fe 단층의 자성을 제일원리계산 방법을 이용하여 연구하였다. TM 기판으로 각각 3.6149 Å, 3.8034 Å, 3.8907 Å, 4.0862 Å인 격자 상수가 다른 Cu, Rh, Pd, Ag을 사용하였다. 비교하기 위해 기판이 없는 고립된 Fe 단층의 전자구조와 자성을 계산하여 그 결과를 비교 논의함으로써 이차원 격자 상수와 기판과의 락혼합이 fcc Fe의 자성에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

II. 연구 방법

전이금속(Cu, Rh, Pd, Ag) 위의 Fe 단층의 자성을 연구하기 위한 제일원리계산 방법으로 전이금속의 자성 연구에 가장 적합한 것으로 알려져 있는 총퍼텐셜선형보강평면파(full-potential linearized augmented plane wave; FLAPW) 방법[11]을 사용하였다. 전자들 사이의 교환-상관 작용을 기술하기 위해 일반구배근사(generalized gradient approximation; GGA)[12]를 도입하였다. 전이금속과 Fe 층간 거리는 총에너지 계산으로 결정하였다. Cu, Rh, Pd, Ag, Fe의 머핀틴 구의 반경은 각각 2.2, 2.3, 2.3, 2.4, 2.1 원자단위(atomic unit; a.u.)를

사용하였으며, 머핀틴 구내의 전하, 퍼텐셜, 파동함수를 $l_{max}=8$ 까지의 살창조화함수로 전개하였다. 제일 브릴루앙 영역을 적분하기 위해 기약 브릴루앙 영역의 21 특수 k-점을 사용하였고 k-점에 대한 수렴성을 점검하였다. 사이영역에서의 평면파는 12.25 Ry의 기저함수 에너지 절단을 사용하였다. 사이영역에서의 퍼텐셜과 전하밀도를 계산하기 위해 스타함수는 256 Ry의 에너지 절단을 이용하여 기술하였다. 자체충족과정에 대한 기준은 전하밀도와 스핀밀도의 입력과 출력 차이의 평균제곱근이 1×10^{-4} electron/(a.u.)³ 보다 작은 것으로 하였다.

정사각 전이금속 2차원 격자 정중앙 움푹한 자리에 Fe 원자가 흡착하는 것으로 가정하였고 Fe와 전이금속 간의 결합 길이는 총에너지 계산으로 결정하였으나, 전이금속 자체의 결합 길이는 Fe 단층의 자성에 영향을 미치지 못할 것으로 예상하여 전이금속 자체의 표면 이완은 본 연구에서 고려하지 않았다.

III. 계산 결과 및 토의

1. 총에너지 및 자성

Fig. 1(a), (b), (c), (d)는 Cu(001), Rh(001), Pd(001),

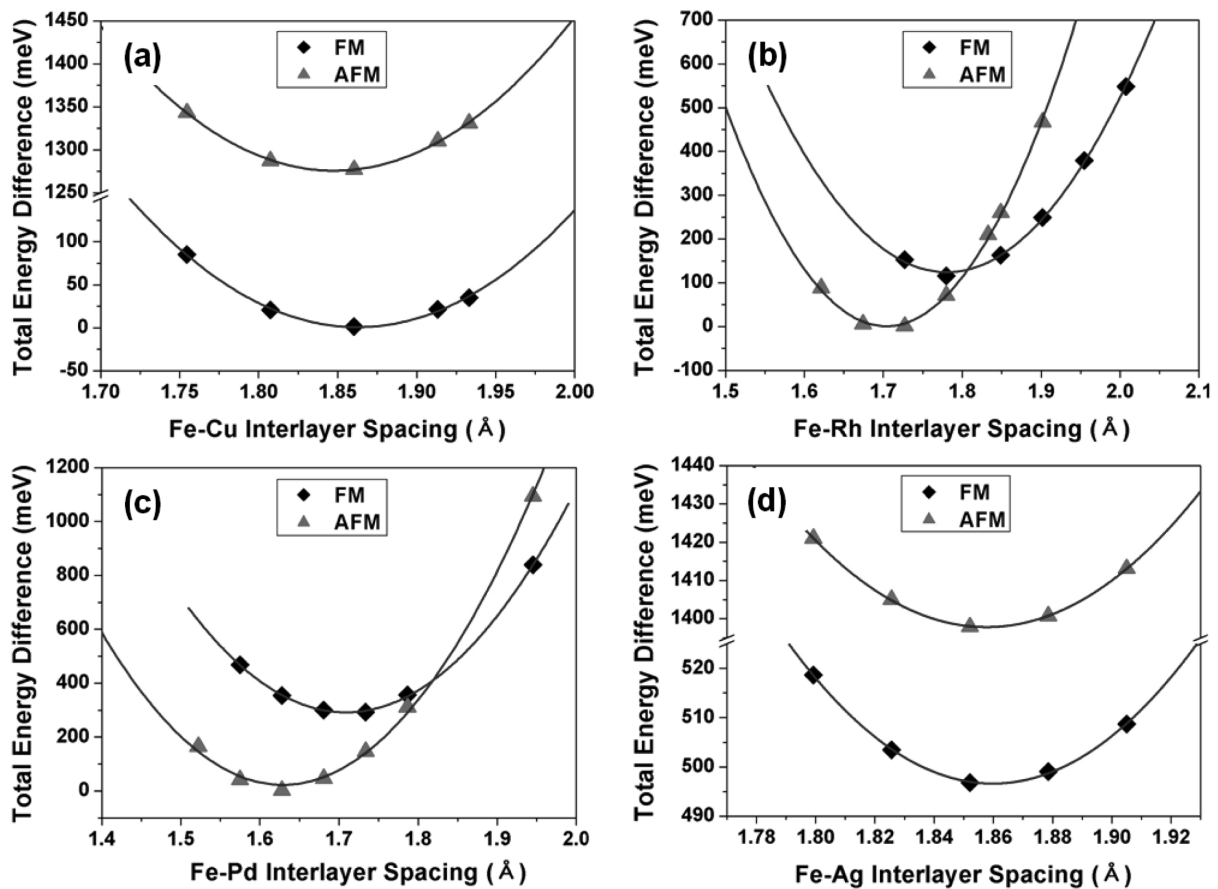


Fig.1. Calculated total energies of (a) 1Fe/Cu(001), (b) 1Fe/Rh(001), (c) 1Fe/Pd(001), and (d) 1Fe/Ag(001).

Table I. Calculated Fe-TM(S) interlayer spacing (IS), Fe-TM(S) bond length (BL), and Fe-TM(S-1) BL in units of Å, respectively.

| System | 2D LC | Fe-TM(S) IS | | Fe-TM(S) BL | | Fe-TM(S-1) BL | |
|------------|--------|-------------|-------|-------------|-------|---------------|-------|
| | | FM | AFM | FM | AFM | FM | AFM |
| Fe/Cu(001) | 3.6149 | 1.863 | 1.855 | 2.596 | 2.590 | 3.670 | 3.662 |
| Fe/Rh(001) | 3.8034 | 1.787 | 1.707 | 2.610 | 2.555 | 3.689 | 3.609 |
| Fe/Pd(001) | 3.8907 | 1.720 | 1.640 | 2.597 | 2.544 | 3.665 | 3.585 |
| Fe/Ag(001) | 4.0862 | 1.860 | 1.858 | 2.763 | 2.761 | 3.903 | 3.901 |

Ag(001) 위에 흡착된 Fe 단층의 총에너지를 Fe-TM(S) 원자 층간 거리의 함수로 계산한 것을 보여 주고 있다. 미름모꼴은 강자성 상태의 총에너지를, 세모꼴은 반강자성 상태의 총에너지를 각각 보여 주고 있다. 직선은 계산 결과를 포물선 곡선 적합(curve fitting)을 한 것이다. 흥미롭게도 2차원 격자 상수가 가장 작은 Cu(001) 표면과 Ag(001) 표면 위의 Fe 단층은 Fe-Cu 와 Fe-Ag 원자 간 거리에 관계없이 비교적 큰 에너지차(Fe 원자쌍 당 약 500 meV)로 강자성 상태가 안정적이었다. 그러나, 격자상수가 Cu 보다 더 큰 Rh(001), Pd(001) 위에 Fe 단층은 반강자성 상태가 안정되고 Fe-Rh, Fe-Pd 원자 간 거리가 커짐에 따라 강자성과 반강자성 상태 간의 에너지 격차가 줄어들어 특정 원자 간 거리 이상에서는 강자성 상태가 안정됨을 알 수 있다. Fe/Rh(001)과 Fe/Pd(001)의 강자성과 반강자성 상태 간의 총에너지 차이는 각각 Fe 원자쌍 당 약 60 meV와 150 meV로 계산되었다.

Fig. 1의 곡선 적합으로 얻어진 Fe-TM(S) 층간 거리, Fe-TM(S) 결합길이, Fe-TM(S-1) 결합길이와 함께 자기모멘트 계산치를 정리하여 각각 Table I과 Table II에 나타내었다. 여기서 (S)와 (S-1)은 표면층과 표면 바로 아래층을 표시한다. Fe/Ag(001) 계를 제외하고 예상대로 Fe-TM(S) 층간 거리는 2차원 격자상수가 클수록 짧아짐을 알 수 있다. Fe/Ag(001)의 경우가 예외인 것은 Ag 금속의 특성상 Fe와 Ag 간의 상호작용이 상대적으로 약하기 때문일 것으로 추측하고 있다.

Table II. Calculated magnetic moments (MM) of Fe/Cu(001), Fe/Rh(001), Fe/Pd(001), and Fe/Ag(001) in units of μ_B . For a reference magnetic moments of free-standing Fe monolayers (ML) with the same lattice constants as that of the substrates are listed also.

| System | 2D LC | MM | |
|---------------------|--------|-------|-------|
| | | FM | AFM |
| Fe/Cu(001) | 3.6149 | 2.811 | 2.624 |
| Free standing Fe ML | | 3.023 | 2.858 |
| Fe/Rh(001) | 3.8034 | 2.945 | 2.879 |
| Free standing Fe ML | | 3.154 | 3.024 |
| Fe/Pd(001) | 3.8907 | 2.987 | 2.922 |
| Free standing Fe ML | | 3.211 | 3.147 |
| Fe/Ag(001) | 4.0862 | 2.990 | 3.001 |
| Free standing Fe ML | | 3.224 | 3.233 |

Fe/Ag(001)을 제외한, Fe-TM(S) 결합길이는 2차원 격자상수와 무관하게 강자성상태에서 약 2.6 Å이었으며, Fe/Ag(001)에서의 결합길이는 2.76 Å으로 계산되었다. 반강자성 상태에서의 Fe/Rh(001)과 Fe/Pd(001)의 결합길이는 각각의 강자성 상태의 결합길이에 비해 약 2 % 짧았고, 강자성 상태가 안정한 Fe/Cu(001)과 Fe/Ag(001)에서는 결합길이는 자성 상태에 거의 무관함을 알 수 있었다.

Cu(001), Rh(001), Pd(001), Ag(001) 표면 위의 Fe 단층의 계산된 자기모멘트는 강자성 상태에서 2.811, 2.945, 2.987, 2.990 μ_B 이었고, 반강자성 상태에서는 2.624, 2.879, 2.922, 3.001 μ_B 로, Ag(001) 표면의 경우를 제외하고 강자성 상태의 자기모멘트가 반강자성 상태에 비해 다소 컸다. 강자성 금속을 귀금속 혹은 세라믹 물질 위에 얹으면 그 자기모멘트가 상당히 증진됨이 이전에 보고된 바 있다[13]. Ag(001) 위의 철이 큰 자성을 갖는 이유는 귀금속의 경우 *d*-전자가 꽉 채워져 에너지적으로 상당히 안정화되어 있어, 위층 원자와의 혼성이 크지 않음에 기인한 결과이다.

위의 결과는 비자성 TM 기판 위의 Fe 단층의 자성은 단순히 격자 상수에 의해 결정되는 것이 아님을 보여 주고 있다. fcc 금속 표면 위의 자성을 덩치 Fe의 자성으로부터 단순히 예상할 수 있는 것은 (i) 적절한 격자상수의 금속 기판에서는 fcc Fe가 성장할 것이고 그것의 자성은 반강자성, (ii) bcc Fe의 격자상수의 2배인 Ag(001) 표면에서는 bcc Fe가 성장할 것이고 그것의 자성은 강자성, (iii) fcc Fe가 성장 하더라도 어떤 격자상수 이상이 되면 강자성 상태가 안전할 것이라는 세가지 점을 예상할 수 있겠다. 앞에서 서술한 바와 같이 덩치 fcc Fe는 반강자성 상태가 바닥 상태이고 격자상수가 커짐에 따라 강자성 상태와 에너지 격차가 줄어들고 약 3.65 Å 이상의 격자상수부터는 강자성 상태가 반강자성 상태에 비해 에너지가 더 낮아지는 것은 잘 알려져 있다[4]. 그러나, 위의 계산결과는 흥미롭게도 2차원 격자상수가 커짐에 따라 오히려 반강자성 상태가 더 강화되는 것을 보여 주고 있는데 이는 덩치의 격자상수에 따른 자성 변화와는 정반대 현상이다.

2. 전자 구조

비자성 금속 기판 위의 Fe 단층의 자성 근원에 대해 미시

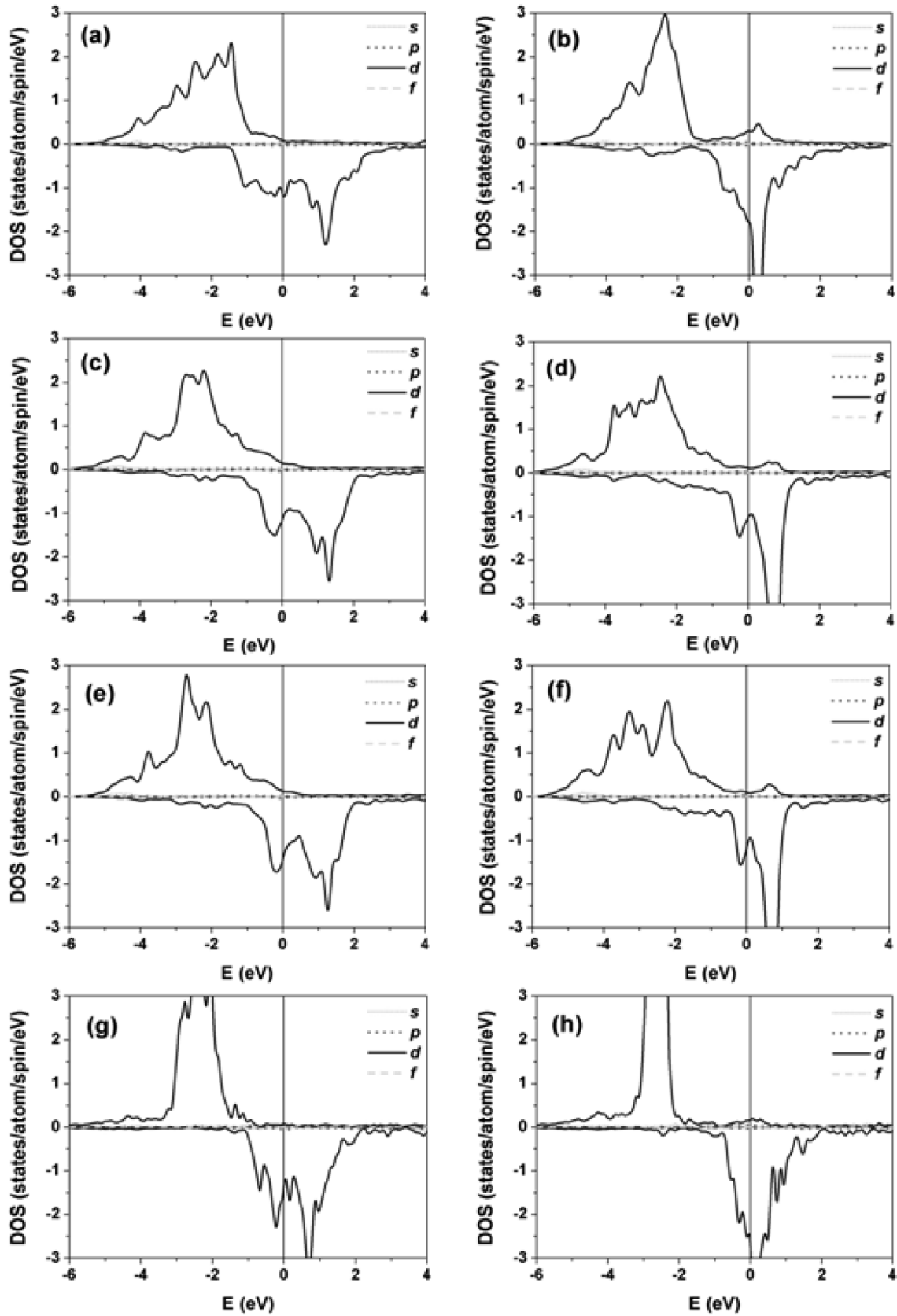


Fig. 2. Calculated atomic projected density of states of the Fe atom on (a) Cu(001) in a FM state, (b) Cu(001) in an AFM state, (c) Rh(001) in a FM state, (d) Rh(001) in an AFM state, (e) Pd(001) in a FM state, (f) Pd(001) in an AFM state, (g) Ag(001) in a FM state, and (h) Ag(001) in an AFM state.

적으로 이해하기 위해 강자성 상태와 반강자성 상태의 Fe 단층의 상태밀도를 Fig. 2에 나타내었다. 소수스핀에 대해서는 계산된 상태밀도에 -1을 곱하여 음으로 표시하여 다수스핀과 비교하기 편하도록 같은 그림 속에 배치하였다. Fig. 2(a)와 (b)는 Fe/Cu(001)의 강자성과 반강자성 상태, Fig. 2(c)와 (d)는 Fe/Rh(001)의 강자성과 반강자성 상태, Fig. 2(e)와 (f)는 Fe/Pd(001)의 강자성과 반강자성 상태, Fig. 2(g)와 (h)는 Fe/Ag(001)의 강자성과 반강자성 상태의 상태밀도를 각각 보여 주고 있다. 그림에서 짧은 점선, 점선, 직선, 긴 점선은 각각 전자의 *s*, *p*, *d*, *f* 상태를 표시하고 있다. 잘 알려진 바와 같이 *d* 전자가 자기모멘트 등 Fe 단층의 자성을 결정하는 데에 중요한 역할을 하는 것을 그림에서 알 수 있다.

본 연구에서 고려한 계의 전반적인 상태밀도의 형상이 결합상태와 반결합상태가 비교적 뚜렷이 구분되어 있는 덩치 bcc Fe의 상태밀도 보다는 구분이 상대적으로 불명확한 fcc Fe의 상태밀도와 유사하여 fcc 금속 (001) 표면 위의 Fe 원자가 fcc 환경에 있음을 알 수 있다. 표면 위에서 줄어든 배위결합수로 인해 에너지 띠폭이 전반적으로 좁아지고 강해진 교환결합으로 교환분리(exchange splitting)가 커져 다수스핀 상태는 덩치 fcc Fe에 비해 에너지가 더 낮아지는 방향으로 변하였으며 소수스핀 상태는 페르미 에너지 준위 위쪽으로 이동하는 것을 그림에서 볼 수 있다.

계산된 모든 계의 다수 스핀 상태는 거의 완벽하게 채워졌고 소수스핀은 결합 상태의 일부가 채워져 계산된 자기모멘트가 $3.0 \mu_B$ 에 가까웠다. 반강자성 상태의 상태밀도가 강자성 상태의 상태밀도에 비해 좀 더 국소화됨을 보여 주고 있다. Ag(001) 표면 위의 Fe 단층의 경우를 제외하고, 반강자성 상태의 경우 이웃 Fe 원자의 소수스핀 상태와의 띠혼합으로 다수 스핀 상태에서 페르미 수준 바로 위에서 조그만한 상태 봉우리가 형성되고 이로 인해 반강자성 상태의 자기모멘트가 강자성 상태에 비해 상대적으로 작아지는 것으로 판단된다.

반강자성 상태가 강자성 상태에 비해 더 안정한 1Fe/Rh(001)과 1Fe/Pd(001)의 상태밀도가 아주 흡사한 것이 흥미롭다. 특히 소수스핀에 대해서는 더욱 유사하다. 1Fe/Rh(001)과 1Fe/Pd(001)는 강자성 상태가 더 안정적인 1Fe/Cu(001)과 1Fe/Ag(001)에 비해 결합상태와 반결합상태의 구분이 상대적으로 뚜렷한 특징을 보여 주고 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 FLAPW 방법을 사용하여 fcc 금속 (001)

표면 위의 Fe 단층의 자성을 연구하였다. fcc 금속으로는 Cu, Rh, Pd, Ag를 사용하였다. Cu, Rh, Pd, Ag(001) 표면 위의 Fe 원자의 전자구조는 덩치 bcc Fe 보다는 덩치 fcc Fe와 유사하여 fcc 금속 (001) 표면 위의 Fe 원자는 fcc 환경 영향 내에 있음을 알 수 있었다.

1Fe/Cu(001), 1Fe/Rh(001), 1Fe/Pd(001), 1Fe/Ag(001)는 각각 강자성, 반강자성, 반강자성, 강자성 상태가 안정적이었다. 격자상수가 작거나 큰 경우는 강자성 상태가, 격자상수가 중간인 경우는 반강자성 상태가 안정적으로 계산되어 격자상수보다는 다른 요인이 자성 상태를 결정하는 중요한 요인일 것으로 결론을 내릴 수 있었다. 계산된 자기모멘트는 1Fe/Cu(001), 1Fe/Rh(001), 1Fe/Pd(001), 1Fe/Ag(001)의 강자성 상태에서 $2.811, 2.945, 2.987, 2.990 \mu_B$ 이었고, 반강자성 상태에서는 $2.624, 2.879, 2.922, 3.001 \mu_B$ 이었다.

감사의 말

이 논문은 2009년 울산대학교 연구비에 의하여 연구가 수행되었기에 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, and Kubler, Phys. Rev. B, **39**, 6957 (1989).
- [2] P. M. Marcus and P. Alippi, Phys. Rev. B, **57**, 1971 (1998).
- [3] P. M. Marcus, V. L. Moruzzi, and S.-L. Qiu, Phys. Rev. B, **60**, 369 (1999).
- [4] D. Lee and S. C. Hong, J. Magnetism, **12**, 68 (2007).
- [5] P. M. Marcus, F. Jona, and S.-L. Qiu, Phys. Rev. B, **66**, 064111 (2002).
- [6] W. S. Yun, G.-B. Cha, and S. C. Hong, J. Magnetism, **13**, 144 (2008).
- [7] M. Marsman and J. Hafner, Phys. Rev. B, **69**, 224409 (2002).
- [8] S. Müller, P. Bayer, C. Reischl, K. Heinz, B. Feldmann, H. Zillgen, and M. Wuttig, Phys. Rev. Lett., **74**, 765 (1997).
- [9] T. Asada and S. Blügel, Phys. Rev. Lett., **79**, 507 (1997).
- [10] C. Hwang, A. K. Swan, and S. C. Hong, Phys. Rev. B, **60**, 14429 (1999).
- [11] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B, **24**, 864 (1981) and references therein. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
- [12] 홍순철, 이재일, 한국자기학회지, **5**(4), 315 (1995).

Magnetism of Fe Monolayers on Nonmagnetic fcc Transition Metal (Cu, Rh, Pd, and Ag) (001) Surfaces

Won Seok Yun, Gi-Beom Cha, Tae Hwan Rho, Dong Ho Han, and Soon Cheol Hong*

Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received 22 July 2009, Received in final form 20 August 2009, Accepted 31 August 2009)

It is well-known that a meta-stable fcc bulk Fe has an antiferromagnetic (AFM) ground state and could be synthesized by growing Fe on a proper fcc metal substrate. In this study magnetism of Fe monolayers on nonmagnetic fcc transition metal (Cu, Rh, Pd, and Ag) (001) surfaces has been investigated using the all-electron full-potential linearized augmented plane wave method. The Fe monolayers on Rh(001) and Pd(001) surfaces were calculated to be stabilized in an AFM state, whereas the Fe monolayers on Cu(001) and Ag(001) surfaces are stabilized in a ferromagnetic (FM) state. Noting that Cu and Ag have the smallest and largest lattice constants and the fcc bulk Fe with a larger lattice constant is getting stabilized in a ferromagnetic state, it is unexpected and interesting. The calculated magnetic moments of the Fe atoms on Cu, Rh, Pd, and Ag(001) surfaces are 2.811, 2.945, 2.987, and 2.990 μ_B in FM states and 2.624, 2.879, 2.922, and 3.001 μ_B in AFM states.

Keywords : Fe, first-principles calculation, electronic structure, surface magnetism