≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society, Volume 20, Number 5, October 2010 DOI: 10.4283/JKMS.2010.20.5.173

준이차원 전하밀도파 $CeTe_2$의 각분해 광전자 분광 연구

김대현 · 이현진 · 강정수*
가톨릭대학교 물리학과, 경기 부천시 원미구 역곡 2동 산 43-1 번지, 420-743

김형도
포항가속기연구소, 경북 포항시 남구 효자동 산 31번지, 790-784

민병훈 · 권용성
성균관대학교 물리학과, 경기 수원시 장안구 천천동 300 번지, 440-746

김준원 · 민병일
포스텍 물리학과, 경북 포항시 남구 효자동 산 31번지, 790-784

(2010년 9월 7일 받음, 2010년 10월 8일 최종수정본 받음, 2010년 10월 8일 게재확정)

이 연구에서는 각분해 광전자 분광법(angle-resolved photoemission spectroscopy: ARPES)을 사용하여 전하밀도파(charge-density-wave: CDW)를 형성하는 물질인 $CeTe_2$의 전자구조를 연구하였다. $CeTe_2$의 ARPES 데이터에서는 분산적인 띠들이 분명하게 관찰되었다. $CeTe_2$ 의 일정에너지(constant energy: CE) 맵에서는 4중 대칭성(fourfold symmetry)이 관찰되었으며, 그 형태가 문헌에 있는 $LaTe_2$의 CE 맵과 유사하였다. 이러한 발견은 $CeTe_2$의 CDW 형성이 2×2 형태의 살창 변형에 의한 것임과 4f 전자들이 $CeTe_2$의 CDW 형성에 별다른 기여를 하지 않는다는 것을 나타낸다. 이 연구로부터 $CeTe_2$에서 페르미 준위 근처의 전자들은 주로 Te(1) 5p와 Ce 5d 전자들이며 Te(1) 5p 전자들에 의한 띠가 CDW 형성에 기여하고 Ce 5d 전자들에 의한 띠는 CDW 상태에서도 페르미 준위를 가로지르는 금속성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

주제어 : $CeTe_2$, ARPES, 띠구조, Fermi surface, CDW

I. 서 론

층상 구조를 가진 희토류 칼코겐 RX_2(R = La, Ce 등 희토류 원소; X = S, Se, Te) 화합물은 준 2차원 구조로 인하여 매우 비등방적인 수송 성질을 나타내는데, 특히 정방구조(tetragonal structure)를 가지고 있는 RTe_2(R = La, Ce) 화합물의 물성에 관하여 많은 연구가 보고된 바 있다[1, 2]. RTe_2에서 Te 원자들은 그 위치에 따라 sheet(판자층) 형태를 가진 Te(1) 원자들과 R 원자들과 물결층(corrugated double layres)을 형성하고 있는 Te(2) 원자들의 두 종류로 분류된다(Fig. 1 참조). 비자성 물질인 $LaTe_2$의 바닥상태는 전하밀도파(charge density wave: CDW) 를 형성한다고 보고된 바 있으며, CDW 전이온도는 약 1000 K 로 알려져 있다[3-5]. 반강자성 물질인 $CeTe_2$에서도 전하밀도파와 관련된 유사갭(pseudo gap) 과 초얼개(superstructure) 구조가 관찰된 바 있으며[5], 최근에는 압력을 가하면 초전도성이 나타난다는 보고도 있었다[6]. 이론적 전자구조 연구에 의하면 RTe_2가 CDW를 형성하는 이유가 Te(1) sheet 때문이라고 추측되고 있다. 다시 말하면 RTe_2에서 R 이온은 3가 상태이므로 Te(2)의 5p 띠는 꽉 채워져 있으나 Te(1)의 5p 띠는 덜 채워지므로 Te(1)의 5p 띠에 양공이 존재하게 되어 정상 상태(normal state) 에서는 금속성을 보이나 임계온도 이하에서는 페르미 표면의 겹침(nesting) 현상으로 인하여 전하밀도파가 형성된다는 것이다. 그러나 지금까지 RTe_2에 관하여 보고된

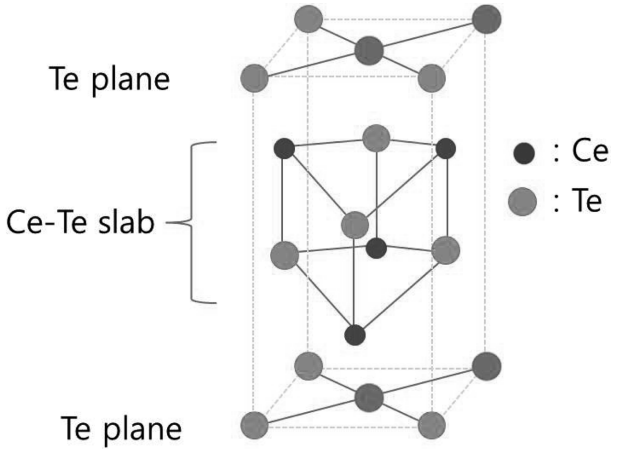

Fig. 1. Sketch of the crystal structure of $CeTe_2$.

*Tel: (02) 2164-4382, E-mail: kangjs@catholic.ac.kr

다수의 각분해 광전자 분광(angle-resolved photoemission spectroscopy: ARPES) 연구 결과에도 불구하고[7-10], 이러한 이론적 추측이 아직 실험적으로 완전히 검증되지 않았다. 최근 발표된 $CeTe_2$[8, 9]와 $LaTe_2$[10]에 관한 ARPES 연구에서 페르미 표면의 nesting으로 인하여 이 물질들의 CDW 상태가 형성되었다고 주장하고 있으나, 그 실험적 근거가 명확하지 않다. RTe_2 화합물의 화학식을 엄격하게 표현하면 화학량론적인(stoichiometric) RTe_2가 아니라 $RTe_{2-x}(x>0)$ 인데, 그 이유는 시료의 제조조건에 따라 Te 이온들의 위치에 빈자리(vacancy)가 많이 생기기 때문이다. 이렇게 만들어진 RTe_{2-x}는 Te 결핍의 양에 따라 RTe_{2-x}의 물성에 큰 영향을 미친다. 그러나 RTe_{2-x}의 Te 빈자리의 양에 따른 전자구조의 체계적인 이해는 아직 매우 미흡한 실정이며, 지금까지 보고된 ARPES 연구 결과에 사용된 RTe_{2-x}(R = La, Ce) 시료들에서의 Te 이온들의 결핍(deficiency)이 어느 정도인지 불분명하다.

이러한 RTe_2 화합물에서 보이는 CDW의 원인과 여러 가지 기이한 자성, 전도성 등의 원인을 이해하기 위해서는 이 물질계의 전자구조연구가 필수적이라 하겠다. 예를 들어 RTe_2의 전하밀도파의 형성에 중요한 역할을 하는 전자들이 어떤 전자들인지, 전하밀도파의 갭의 크기는 어느 정도인지, $LaTe_2$와 $CeTe_2$의 전자구조의 중요한 차이는 무엇이며, Ce 4f 전자들의 역할은 무엇인지 등이 궁금한 점이라 할 수 있겠다. 각분해 광전자 분광법은[11] 고체의 전자구조를 직접 연구할 수 있는 매우 좋은 실험적 방법이며, 특히 페르미 표면의 형태, 겹침 여부 등을 직접 확인할 수 있는 실험 방법이다. 그리고 RTe_2는 준 2차원 구조를 가지고 있으므로, 각분해 광전자 분광법 연구에 매우 적합한 물질계이기도 하다.

이 연구에서는 양질의 $CeTe_2$ 단결정 시료에 대하여 방사광을 이용한 ARPES 연구를 수행하였다. $CeTe_2$가 정방 구조임을 고려하여, Γ-X-Γ, Γ-M-Γ, M-Y-M의 3가지 대칭 방향에 실험적으로 띠 구조를 결정하였으며, Fermi 표면의 형태를 결정하였다.

II. 실험방법

이 연구에 사용된 시료는 $CeTe_2$ self-fluxed Bridgeman 방법으로 기른 매우 양질의 단결정이었다[1]. 시료는 눈으로 보기에도 매우 반짝였으며, 특히 표면을 쪼갠(cleaving) 후에는 더욱 반짝였고, 특히 시료의 모서리가 거의 90도에 가까왔다. 낮은 온도에서의 시료의 비저항이 매우 낮게 측정되었으므로 Te의 결핍이 거의 없는 $CeTe_{2-x}(x \approx 0)$임을 알 수 있었다. 각분해 광전자 분광(ARPES) 실험은 포항가속기연구소의 3A1 언듈레이터 빔라인에서 수행되었으며, ARPES 스펙트럼은 SES-2002 전자에너지 분석기를 사용하여 얻었다. 단결정 시료의 측정 표면은 초고진공 내의 저온에서 시료 표면에 포스트를 붙인 후 쪼개는 방법(cleaving method)을 사용하였다. ARPES 쳄버의 진공은 약 7×10^{-11} Torr였으며, 측정시 시료의 온도는 약 30 K를 유지하였다. 데이터를 얻을 때 사용한 빛 에너지($h\nu$)는 약 30 eV에서부터 115 eV까지 였다. 페르미 준위와 실험적 분해능은 시료와 전기적으로 연결된 Au 금속을 측정하여 결정하였다. 이 논문에 사용한 데이터들의 에너지 분해능은 약 50 meV 였으며, 파동벡터 분해능은 $h\nu$~100 eV 근처에서 약 0.01 $Å^{-1}$이었다. 이 논문에 사용한 모든 데이터들은 입사 빛의 세기(flux)에 대하여 규격화된 데이터들이다.

III. 실험결과 및 토의

Fig. 2(a)와 (b)는 각각 $h\nu = 115$ eV와 $h\nu = 103$ eV에서

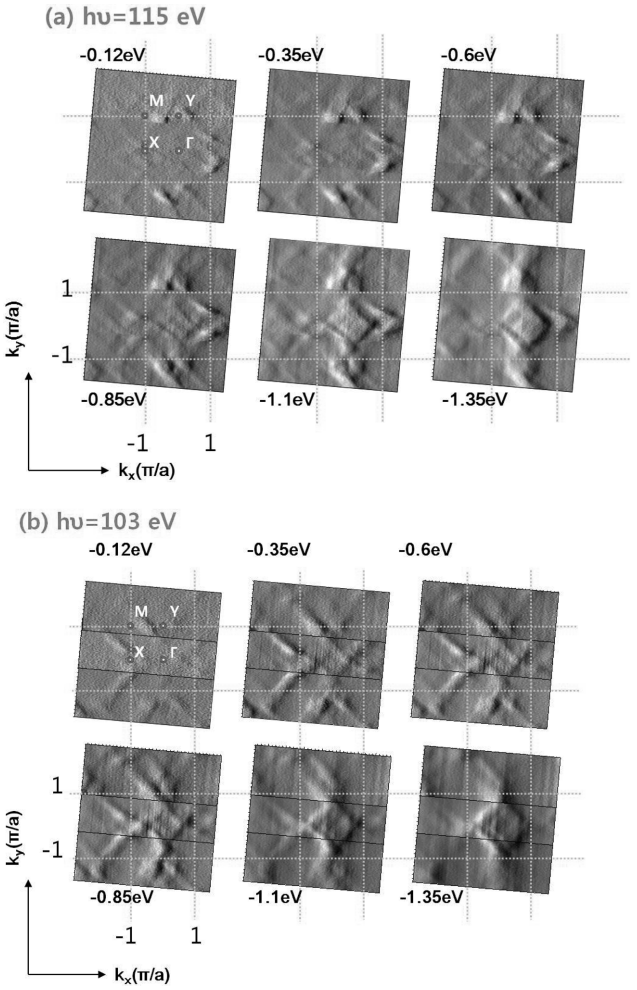

Fig. 2. (a) First derivatives of the constant-energy maps (CE) of $CeTe_2$ for the initial-state energies (E_i) of $E_i = -0.12$ eV, -0.35 eV, -0.6 eV, -0.85 eV, -1.1 eV, -1.35 eV, respectively, which are obtained at $T = 30$ K and with the photon energy of $h\nu = 115$ eV. (b) Similar CE maps with $h\nu = 103$ eV.

측정한 $CeTe_2$의 일정한 에너지 본뜨기(constant energy mapping: CE 맵)를 보여준다. CE 맵은 파동(모멘텀) 공간에서 2차원 평면의 모든 방향으로 측정한 ARPES 스펙트럼들을 일정한 초기에너지(initial energy: E_i)에서 잘라서 만든 파동 공간에서의 2차원 맵이며, Fig. 2에 보여 주는 CE 맵은 각각의 초기에너지 E_i 를 중심으로 ± 100 meV 구간을 적분한 후 1차 미분하여 맵으로 만든 결과이다. 이 그림에서는 초기 에너지 E_i가 −0.12 eV, −0.35 eV, −0.6 eV, −0.85 eV, −1.1 eV, −1.35 eV의 총 6개에 대한 맵을 보여 준다. 맵 위의 그려진 노란색 점선은 브릴루앙 영역(Brillouin Zone: BZ)을 나타내고 있으며, 각 축의 단위는 [π/a]이다. $CeTe_2$의 2차원 평면상의 살창 상수(lattice constants) a와 b가 거의 같으므로($a \approx b$) $\pi/a = \pi/b$ 로 근사하였다. $CeTe_2$의 브릴루앙 영역의 모양에 의하면[12], 패턴의 중앙점이 브릴루앙 영역의 Γ의 대칭점에 해당하며, 수평과 수직방향으로 (1,0) 혹은 (0,1)의 점들은 각각 X, Y 대칭점에 해당하고, 대각방향으로 (1,1)에 해당하는 점은 M 대칭점에 해당한다.

Fig. 2에서 관찰된 사실은 우선 정해진 E_i 값에서는 브릴루앙 영역마다 같은 패턴이 반복된다는 점과 입사 빛의 에너지가 다소 다르더라도 CE 맵의 형태는 대체로 유사하다는 점이다. 그리고 그 모양이 이론적으로 예측된 페르미 면의 모양과 정성적으로 유사하다[12]. $CeTe_2$의 CE 맵에서 가장 중요한 발견은 4중 대칭성(fourfold symmetry)을 가진 모양이 관찰된다는 사실인데, 이러한 발견은 $CeTe_2$의 CDW 형성이 2×1 형태의 살창 변형에 의한 것이 아니라 2×2 형태의 살창 변형에 의한 것임을 나타낸다. $CeTe_2$의 2차원 ab 평면의 lattice constant는 약 $a \approx b \approx 4.47$ Å 이므로, CDW가 형성되기 전의 BZ의 크기는 약 1.4 $Å^{-1}$이다. 이 논문에 사용된 실험결과들의 파동벡터 분해능은 약 ~0.01 $Å^{-1}$ 이므로, 2×1 형태의 살창 변형과 2×2 형태의 살창 변형을 충분히 구분할 수 있는 분해능이다. 한편 Bulk에 2×1 형의 변형이 생긴다면, 2×1변형과 1×2 변형이 섞이는 twinning(결합)이 생길 가능성도 있겠으나, 이 실험결과에서 관찰된 BZ의 모양이 매우 단순하므로 twinning 가능성은 매우 약하다고 생각된다.

그리고 $h\nu = 115$ eV와 $h\nu = 103$ eV의 두 경우 모두 Γ를 중심으로 두 종류의 크기가 다른 다이아몬드 패턴이 관찰되는데, $h\nu = 115$ eV에서 얻은 CE 맵에서 두 종류의 다이아몬드 패턴이 보다 더 잘 구별되어 보인다. 그리고 E_i가 낮아질수록 내부의 작은 다이아몬드 패턴은 크기가 다소 증가하고 외부의 큰 다이아몬드 패턴은 크기가 다소 감소하여 두 개의 다이아몬드 패턴들이 합쳐지는(merge) 경향이 관찰된다. E_i가 낮아짐에 따라 외부의 큰 다이아몬드 패턴의 크기가 감소하는 경향은 포물선 형태의 금속성 띠 구조를 가진 물질의 CE 맵에서 예측되는 전형적인 현상이다. 반면 E_i가 낮아짐에 따라 내부의 작은 다이아몬드 패턴은 크기가 증가하는 경향은 단순한 포물선 띠구조로는 이해하기가 힘들다. 그리고 다른 그룹에 의하여 문헌에 발표된 $LaTe_2$의 경향과는 다소 다른데[10], 그 원인은 아마도 페르미 준위 근처의 복잡한 띠구조에 의한 영향으로 생각된다. 한편 $h\nu = 115$ eV와 $h\nu = 103$ eV의에서 얻은 CE 맵이 다소 다른 이유는 matrix elements의 효과로 생각되는데, 정량적인 해석을 위해서는 matrix elements에 대한 이론적인 계산이 필요하겠다.

Fig. 3(a)와 (b)는 각각 $\Gamma X \Gamma$와 MΓM의 대칭 선을 따라 측정한 $CeTe_2$의 ARPES 데이터의 이미지 상(plot)의 1차 미분결과를 보여 준다. 이 ARPES 데이터들은 $h\nu = 103$ eV에서 측정하였으며, 위에 있는 브릴루앙 영역의 그림에는 ARPES 데이터를 측정한 방향이 표시되어 있다. ARPES 데이터의 이미지 상은 실험적으로 관찰된 대상물질의 띠구조를 나타내므로, 그림에서 관찰된 ARPES 결과는 이 연구에 사용된 $CeTe_2$ 시료가 좋은 질의 단결정이라는 사실과 시료의 대칭 방

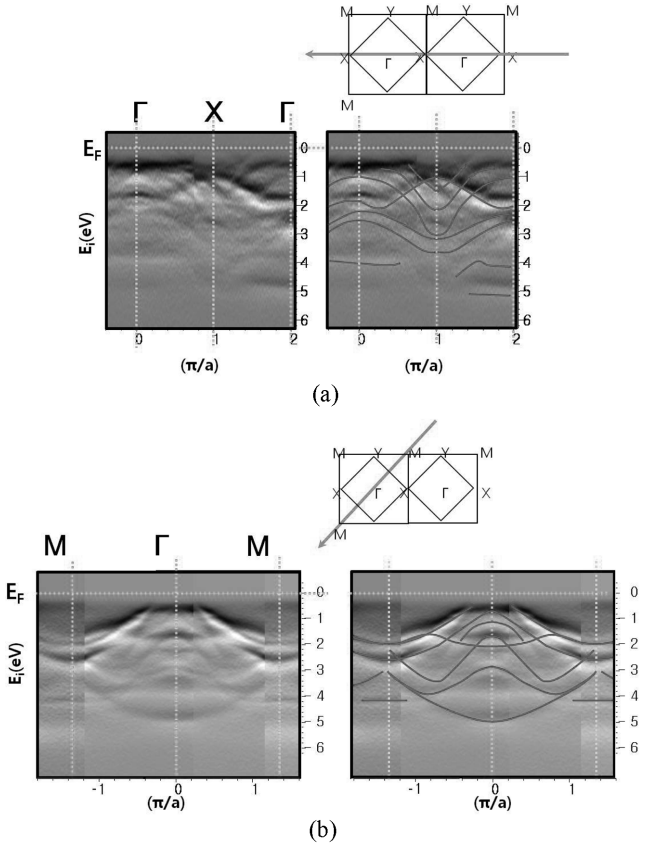

Fig. 3. First-derivative image plots of the ARPES data of $CeTe_2$, taken along the two high symmetry lines of (a) $\Gamma X \Gamma$ and (b) MΓM, respectively. These ARPES data are obtained with $h\nu = 103$ eV. These symmetry lines are denoted in the 2-dimensional cuts of the simple tetragonal Brillouin Zones, shown on the top.

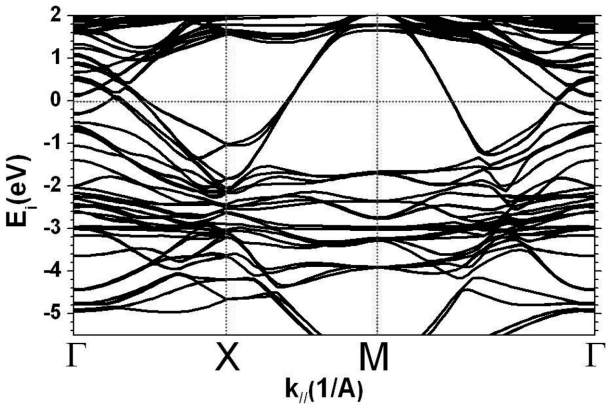

Fig. 4. The calculated band structures of $CeTe_2$, obtained from the LSDA + U calculations. Γ, X, M represent the (0, 0, 0), (1/2, 0, 0), and (1/2, 1/2, 0) *k* points in the simple tetragonal Brillouin Zone, respectively.

향이 실험적으로 잘 결정되었음을 보여 준다. 측정된 $CeTe_2$의 ARPES 이미지 상에서는 분산 관계가 뚜렷하게 관찰되며, 대칭점 Γ, X, M 근처의 띠들에서 대칭 형태가 관찰된다. 그리고 $\Gamma \rightarrow$ X 방향으로 약 1/3 근처에 약하지만 페르미 준위를 가로지르는(crossing) 띠가 관찰된다. ARPES 이미지 상위에 선으로 그려진 띠들은 실험적인 띠들을 좀 더 쉽게 보이게 하기 위하여 그려 넣은 안내선(guide line) 들이다. 실험적으로 관찰된 띠구조는 매우 복잡하므로 이 실험결과만으로는 각 띠의 미시적인 생성 원인(origin)을 이해하기가 쉽지 않다. 따라서 $CeTe_2$의 띠구조를 이해하기 위해서는 이론적으로 계산한 $CeTe_2$의 띠구조와의 비교가 필요한 상황이다.

Fig. 4에서는 제일원리에 의한 $CeTe_2$ 의 띠구조 계산 결과를 보여 준다. 이 계산은 국소 스핀 전자밀도함수 근사법(local spin density functional approximation: LSDA)을 사용하였으며, Ce 4f 전자 간의 강한 쿨롱상호작용(Coulomb interaction) U를 포함시켰다(LSDA + U 계산에 해당함)[12]. Fig. 4에서 보여 준 이론적 띠구조는 $CeTe_2$에서 CDW가 형성되기 전 정상상태(normal state)에 대한 계산결과이다[12]. Fig. 3에서 보여준 $CeTe_2$의 실험적 띠구조와 Fig. 4에 있는 $CeTe_2$의 이론적 띠구조를 비교해 보면, 둘 다 매우 복잡하지만 대체적으로 유사한 형태를 보인다. 그러나 정량적으로는 차이가 있다. 실험적인 띠구조와 이론적인 띠구조 사이에 발견된 차이점은 본 연구의 결과뿐만 아니라 많은 물질들의 ARPES 연구에서 이미 발견된 바가 있는데, 주 원인으로는 이론적으로 고려하지 못한 자체에너지(self-energy) 효과 혹은 matrix element 효과 등의 요인을 들 수 있겠다. ARPES 실험데이터에서 $\Gamma \rightarrow$ X 방향으로 약 1/3 근처에서 관찰된 페르미 준위를 가로지르는 띠는 이론 계산 결과에서도 관찰되지만, 계산결과가 정상상태(normal state) 에 대한 띠구조 계산이라는 점과 ARPES 측정 온도가 CDW 전이 온도(약 1000 K)보다 훨씬 낮은 온도인 약 30 K인 점을 고려한다면, 이러한 일치는 다소 이상하다. 왜냐하면 만약 $CeTe_2$ 에서 2×2 형태의 살창 변형에 의한 CDW가 형성된다면, 정상 상태에서 페르미 준위를 가로지르는 띠가 CDW 상태에서는 에너지 갭을 보여야 하기 때문이다. 그런데 이론 계산에 의하면 정상 상태에서 페르미 준위를 가로지르는 띠가 주로 Te(1) 5p 전자들에 의한 것이므로[12] CDW 전이 온도보다 훨씬 낮은 온도에서 측정한 ARPES 실험데이터에서 페르미 준위를 가로지르는 띠가 관찰되었다는 사실로부터 이 띠의 기원이 Ce 5d 전자들에 의한 것이라는 것을 추측할 수 있다. 이 해석에서 Ce 4f 전자들에 의한 기여를 무시하였는데, 그 이유는 선행 연구에서 Ce 4f 전자들로 채워진 띠(occupied bands)는 페르미 준위에서 매우 멀리 떨어진 곳에(약 1 eV 정도 낮은 곳) 있다는 것이 발견되었기 때문이다[9]. 그러므로 $CeTe_2$의 ARPES 실험결과를(Fig. 3) 이론 계산과(Fig. 4) 비교한다면 $CeTe_2$에서 CDW 변형을 일으키는 전자들은 주로 Te(1) 5p 전자들이며, Ce 5d 전자들에 의한 띠는 CDW 상태에서도 금속성(metallic)을 유지한다는 사실을 나타낸다고 결론을 내릴 수 있다.

IV. 결 론

이 연구에서는 각분해 광전자 분광법(ARPES)을 시용하여 전하밀도파를 형성하는 물질인 $CeTe_2$의 전자구조를 연구하였다. 실험적으로 측정한 ARPES 데이터에서는 분산적인 띠들이 분명하게 관찰되었는데 이는 이 연구에 사용된 $CeTe_2$ 시료가 매우 좋은 질의 단결정 상태임을 나타낸다. $CeTe_2$의 CE 맵에서는 4중 대칭성(fourfold symmetry)을 가진 모양이 관찰되었는데, 이러한 발견은 $CeTe_2$의 CDW 형성이 2×2 형태의 살창 변형에 의한 것임을 나타낸다. $CeTe_2$에서 관찰된 CE 맵은 그 형태가 문헌에 있는 $LaTe_2$의 CE 맵과 유사하였는데, 이러한 발견으로부터 Ce 4f 전자들이 $CeTe_2$의 CDW 형성에 별다른 기여를 하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 이 연구로부터 $CeTe_2$에서 페르미 준위 근처의 전자들은 주로 Te(1) 5p와 Ce 5d 전자들이지만 Te(1) 5p 전자들이 CDW 형성에 기여하고 Ce 5d 전자들에 의한 띠는 CDW 상태에서도 페르미 준위를 가로지르는 금속성을 가진다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이며 (No. 2009-0064246, No. 2009-0079947), 방사광을 이용한

실험이 수행된 포항가속기연구소는 포스텍과 교육과학기술부의 지원을 받고 있다.

참고문헌

[1] B. H. Min, H. Y. Choi, and Y. S. Kwon, Physica B **312-313,** 203 (2002); *ibid* **312-313**, 205 (2002).
[2] M. H. Jung, T. Ekino, Y. S. Kwon, and T. Takabatake, Phys. Rev. B **63**, 035101 (2001).
[3] E. DiMasi, B. Foran, M. C. Aronson, and S. Lee, Phys. Rev. B **54**, 13587 (1996).
[4] A. Kikuchi, J. Phys. Soc. Japan. **67**, 1308 (1998).
[5] K. Stoewe, J. Solid State Chem. **149**, 155 (2000); J. Alloys Comp. **307**, 101 (2000).
[6] M. H. Jung, A. Alsmadi, H. C. Kim, Y. Bang, K. H. Ahn, K. Umeo, A. H. Lacerda, H. Nakotte, H. C. Ri, and T. Takabatake, Phys. Rev. B **67**, 212504 (2003).
[7] T. Ito, H. J. Im, S. Kimura, and Y. S. Kwon, Physica B **378-380**, 767 (2006); J. Magn. Magn. Mater. **310**, 431 (2007).
[8] K. Y. Shin, V. Brouet, N. Ru, Z. X. Shen, and I. R. Fisher, Phys. Rev. B **72**, 085132 (2005).
[9] J.-S. Kang, C. G. Olson, Y. S. Kwon, J. H. Shim, and B. I. Min, Phys. Rev. B **74**, 085115 (2006).
[10] D. R. Garcia, G.-H. Gweon, S. Y. Zhou, J. Graf, C. M. Jozwiak, M. H. Jung, Y. S. Kwon, and A. Lanzara, Phys. Rev. Lett. **98**, 166403 (2007).
[11] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, Vol. 82 in Solid-State Sciences, Springer-Verlag, Berlin (1995).
[12] J. H. Shim, J.-S. Kang, and B. I. Min, Phys. Rev. Lett. **93**, 156406 (2004).

ARPES Study of Quasi-Two Dimensional CDW System $CeTe_2$

D. H. Kim, H. J. Lee, and J.-S. Kang*
Department of Physics, The Catholic University of Korea, Bucheon 420-743, Korea

H.-D. Kim
Pohang Accelerator Laboratory, POSTECH, Pohang 790-784, Korea

B. H. Min and Y. S. Kwon
Department of Physics, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

J. W. Kim and B. I. Min
Department of Physics, POSTECH, Pohang 790-784, Korea

(Received 7 September 2010, Received in final form 8 October 2010, Accepted 8 October 2010)

The electronic structure of charge-density-wave (CDW) system $CeTe_2$ has been investigated by using angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES). The clearly dispersive band structures are observed in the measured ARPES spectra, indicating the good quality of the single-crystalline sample employed in this study. The four-fold symmetric patterns are observed in the constant energy (CE) mappings, indicating the 2×2 lattice deformation in the Te(1) sheets. The observed CE images are similar to those of $LaTe_2$, suggesting that Ce 4f states have the minor contribution to the CDW formation in $CeTe_2$. This study reveals that the carriers near the Fermi level should have mainly the Te(1) 5p and Ce 5d character, that the Te(1) 5p bands contribute to the CDW formation, and that the Ce 5d bands cross the Fermi level even in the CDW state.

Keywords : $CeTe_2$, ARPES, band structure, Fermi surface, CDW