≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society, Volume 22, Number 4, August 2012 http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2012.22.4.117

암염 및 Zinc-blende 구조를 가지는 NaN 표면의 반쪽금속성에 대한 제일원리 연구

김동철
한라대학교 전기전자공학과, 강원 원주시 한라대 1길, 220-712

Beata Bialek · 이재일*
인하대학교 물리학과, 인천시 남구 용현동 253, 인천 402-751

(2012년 8월 3일 받음, 2012년 8월 16일 최종수정본 받음, 2012년 8월 17일 게재확정)

각기 암염(rocksalt: RS) 구조와 zinc-blende(ZB) 구조를 가지면서 덩치상태에서 반쪽금속성을 나타내는 NaN 화합물에서 표면의 전자구조를 계산하고 반쪽금속성이 표면에서도 유지되는지를 제일원리 전자구조 계산을 통해 검토하였다. 이를 위해 두 가지 원소를 모두 가진 표면, 즉 RS(001) 표면과 ZB(110) 표면을 고려하였다. 각각의 판에 대해 계산된 자기모멘트는 정수로서 이는 표면에서도 반쪽금속성이 유지됨을 나타낸다. 이러한 사실은 각 원자에 대한 상태밀도를 통해서도 확인할 수 있었다. 각각의 계에서 자기모멘트 값에 대해 N 원자들이 주된 기여를 하였고, 두 계 모두에서 표면 N 원자의 자기모멘트는 덩치 값에 비해 증가하여 각기 0.75 μ_B를 가졌다. Na 원자가 자성에 기여하는 바는 미미하였으며 표면으로 갈수록 그 자기모멘트가 줄어들어 자성을 거의 나타내지 않았다. 반쪽금속성을 나타내는 띠간격의 크기는 가운데 층이나 표면층이나 큰 차이가 없었다.

주제어 : 반쪽금속성, 표면자성, 전자구조 계산

I. 서 론

최근 들어 전자가 가진 스핀을 이용하여 정보기록 및 전달을 증진시키려는 공학적 기술이 발전하고 있으며 이러한 분야를 스핀트로닉스라고 한다는 것은 잘 알려진 사실이다. 스핀트로닉스 응용을 위해서는 스핀분극률이 100 %에 가까운 재료가 유용한데, 이러한 재료에서는 완전한 스핀분극 전류의 흐름이 가능하기 때문이다. 이러한 점에서 한 쪽 스핀채널은 금속성을 갖고 다른 쪽 스핀 채널은 반도체나 부도체적 성질을 가지는 강자성체인 반쪽금속이 관심을 끌고 있다.

반쪽금속성은 de Groot가 반호이슬러 화합물인 NiNbSn에서 처음 발견한 이래[1], 크롬 산화물[2]이나 페라이트[3]에서도 발견되었다. 연구자들은 더 나아가 새로운 반쪽금속 물질을 발견하기 위해 컴퓨터 계산을 통해 전자구조를 예측하는 한편, 이를 실제로 합성하려고 시도하였다. 이러한 과정을 통해 Akinaga 등[4]은 zinc-blende 구조를 가진 CrAs가 반쪽금속성을 가지고 비교적 높은 전이온도를 가짐을 발견하였다. 그 후 CrTe 및 CrSe 등[5, 6] 여러 전이금속 pnitides 물질이 반쪽금속성을 가진다는 것을 발견하였다.

한편, 새로운 반쪽금속 물질을 발견하려는 시도 가운데, 전이금속을 포함하지 않는 물질에서도 자성 및 반쪽금속성을 가지게 되는 특이한 물질을 발견하게 되었다. 예를 들면, Kusakabe 등[7]은 zinc-blende 구조를 가지는 I-V, II-VI 화합물인 CaP, CaAs, CaSb 등이 반쪽금속성을 가짐을 예측하였다. CaAs 등이 자성 및 반쪽금속성을 가지는 것은 As의 4p 전자가 Ca의 t_{2g} d 궤도와 혼성을 이루기 때문으로 설명하였다. 또한 zinc-blende 구조와 암염 구조를 가질 수 있는 SrC나 BaC도 반쪽금속성을 가짐을 발견하였고[8, 9], 나노구조를 가지는 CaN에서도 반쪽금속성이 발견되었다[10]. 이러한 연구는 d 전자를 갖지 않는 자성체 및 반쪽금속에서 구조와 반쪽금속성의 안정성에 대한 연구를 확산시켰다.

최근 들어, Yan은 암염 및 zinc-blende 구조를 가지는 NaN과 KN에서 반쪽금속성을 발견하였고 단위세포 당 자기모멘트가 2 μ_B임을 알아냈다[11]. 반쪽금속 물질을 실제 소자에 응용하기 위해서는 표면 및 계면에서 반쪽금속성을 유지하는 것이 중요하다. 이 논문에서는 zinc-blende와 암염구조를 가지는 NaN 화합물에서 두 가지 원소가 같은 면에 놓인 표면, 즉 zinc-blende 구조에서는 (110)표면, 암염구조에서는 (001) 표면에 대해 그 전자구조를 계산하고 자성 및 반쪽금속성 유지 여부를 전자구조 계산을 통해 검토하고자 한다.

II. 연구방법 및 모형

NaN 화합물에서 Na와 N 원자가 모두 한 층에 놓여 있는 표면을 생각하기 위해 암염(rocksalt: RS)구조에서는 (001) 표면을 고려하였고, zinc-blende(ZB) 구조에서는 (110) 표면을

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

생각하였다. 이들 표면의 전자구조를 계산하기 위해 각기 9층으로 이루어진 판 모형을 도입하였다. 이렇게 하면 9층 중에서 가운데 층은 덩치상태와 비슷한 전자구조를 가질 것으로 예상된다. 각 판에서 층간 간격이나 면내의 원자사이의 거리는 덩치상태의 경우와 같이 택하였다. 이에 따라, RS(001) 판에서는 층간 간격이 5.0005 a.u.이고, ZB(110) 판에서는 3.88872 a.u.이다. 또한 RS(001)면에서 2차원 격자는 한 변이 7.01743 a.u.인 정사각형이고, ZB(110)면의 경우는 10.999 a.u. × 7.777503 a.u.인 직사각형이다.

전자구조 계산방법으로는 FLAPW(Full-potential Liniarized Augmented Plane Wave) 방법[12]을 이용하였다. FLAPW 방법에서는 계산의 편의상, 원자핵을 중심으로 한 머핀틴(Muffin Tin)구와 그 사이 영역을 고려하는데, 각 구조에서 Na 원자의 경우는 머핀틴 반지름을 2.00 a.u., N 원자의 경우는 1.20 a.u.로 잡았다. 구면조화함수에 대한 각운동량 절단값으로 $l_{max} = 8$로 잡았으며, 반핵심전자(semicore)와 가전자 상태의 직교성을 확보하기 위해 explicit-orthogonalization(XO) 방식을 채용하였다[13]. 에너지띠를 계산하는 **k**-점들은 2차원 브릴루앙 영역에서 7 × 7 그물눈코에 의해 자동으로 생성되었으며, 이들 각각의 **k**-점에 대해 Kohn-Sham 방정식[14]을 풀었다. 보강평면파 등을 구성하기 위한 기저 함수의 개수는 원자당 200개 정도로 잡았다.

교환상관 퍼텐셜로는 PBE 형[15]의 일반기울기 근사(GGA)를 이용하였다. 원자가전자들은 스핀-궤도 상호작용을 고려하지 않고 준상대론적으로 취급하였고, 핵심전자들에 대해서는 디락 방정식을 고려하는 완전상대론적 취급을 하였다[16]. 전하밀도와 스핀밀도가 각각 1.0×10^{-4} e/a.u.^{3} 이하일 때 자체충족적 수렴조건을 만족하는 것으로 간주하였다.

III. 결과 및 논의

먼저, RS(001) 판과 ZB(110)판의 자기모멘트를 계산한 결과 각각 18 μ_B로 정수보어마그네톤의 총 자기모멘트를 가졌으며 이는 이들 두 계가 반쪽금속성을 가짐을 나타낸다. 이러한 결과는 Yan의 논문[11]에서 덩치상태의 RS 및 ZB 구조를 가진 NaN이 단위세포 당 2 μ_B의 자기모멘트를 가지는 반쪽금속이라는 계산 결과와도 부합한다.

Table I과 Table II에 각기 NaN 화합물의 RS(001)와 ZB(110)계에서 각층의 원자별로 머핀틴 구내의 전자수를 정리하였다. 편의를 위하여 각운동량과 총 전자수 그리고 자기모멘트도 주어졌다. 이들 표에서 보면, RS(001)계나 ZB(110)계 모두 N 원자들은 자기모멘트의 크기가 0.71에서 0.75 μ_B로서 이들 계의 자성에 대부분을 기여하며, Na 원자의 자기모멘트는 0.007~0.015 μ_B로 자성에 거의 기여하지 않는다는 것을 알 수 있다. N 원자의 경우를 보면, s-전자는 거의 분극이 되지 않고, 거의 모든 자기모멘트는 p-전자의 스핀분극에 의한 것임을 알 수 있다. 이는 덩치 RS나 ZB구조의 NaN에서 자성이 채워지지 않은 N 원자의 p-전자에 주로 기인한다는 Yan[11]의 계산결과와도 부합한다. 또한 Na 원자에서는 그 자기모멘트가 미세하긴 하지만 p-전자가 자기모멘트에 주된 기여를 하고, s-전자는 p-전자와 반대로 스핀분극됨을 알 수 있다.

Table I의 RS(001)계의 결과를 보면, Na 원자의 스핀분극은 가운데 층에서 표면층으로 가면서 거의 변화가 없거나 미

Table I. *l*-Decomposed electrons within muffin-tin spheres on the atoms in the surface, subsurface and center layers of the RS NaN (001) system. The values of magnetic moments (MMs) calculated for the atoms are also given.

Atom	*s* (↑/↓)	*p* (↑/↓)	*d* (↑/↓)	Total (↑/↓)	MM [μ_B]
Na (S)	0.037 (0.016/0.021)	0.029 (0.018/0.011)	0.007 (0.005/0.002)	0.075 (0.041/0.034)	0.007
Na (S-1)	0.041 (0.017/0.024)	0.032 (0.020/0.012)	0.008 (0.006/0.002)	0.085 (0.046/0.039)	0.007
Na (C)	0.040 (0.017/0.023)	0.033 (0.021/0.012)	0.008 (0.006/0.002)	0.085 (0.046/0.039)	0.008
N (S)	0.95 (0.48/0.47)	1.20 (0.97/0.23)	0.00 (0.00/0.00)	2.15 (1.45/0.70)	0.75
N (S-1)	0.96 (0.49/0.47)	1.16 (0.94/0.22)	0.00 (0.00/0.00)	2.12 (1.43/0.69)	0.73
N (C)	0.96 (0.49/0.47)	1.16 (0.94/0.22)	0.00 (0.00/0.00)	2.11 (1.42/0.69)	0.73

Table II. *l*-Decomposed electrons within muffin-tin spheres on the atoms in the surface, subsurface and center layers of the ZB NaN (110) system. The values of magnetic moments (MMs) calculated for the atoms are also given.

Atom	*s* (↑/↓)	*p* (↑/↓)	*d* (↑/↓)	Total (↑/↓)	MM [μ_B]
Na (S)	0.040 (0.018/0.022)	0.024 (0.017/0.007)	0.008 (0.006/0.002)	0.076 (0.042/0.034)	0.007
Na (S-1)	0.042 (0.018/0.024)	0.031 (0.021/0.010)	0.009 (0.007/0.002)	0.084 (0.049/0.035)	0.012
Na (C)	0.041 (0.018/0.023)	0.030 (0.021/0.009)	0.009 (0.007/0.002)	0.085 (0.050/0.035)	0.015
N (S)	0.95 (0.48/0.47)	1.20 (0.97/0.23)	0.00 (0.00/0.00)	2.15 (1.45/0.70)	0.75
N(S-1)	0.95 (0.48/0.47)	1.19 (0.94/0.25)	0.00 (0.00/0.00)	2.12 (1.40/0.72)	0.69
N (C)	0.95 (0.48/0.47)	1.16 (0.93/0.23)	0.00 (0.00/0.00)	2.11 (1.41/0.70)	0.71

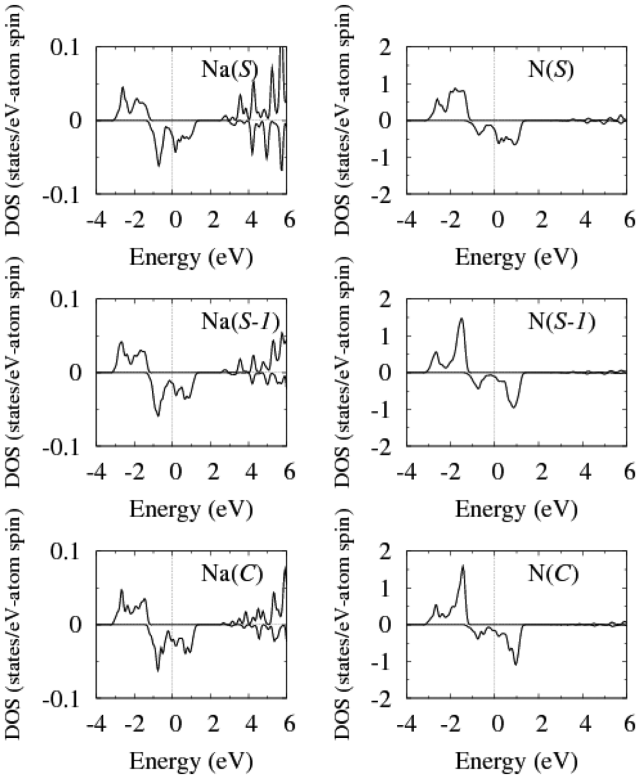

Fig. 1. Atom-projected spin-polarized density of states (DOS) for the chosen atoms of the RS (001) NaN system. The spin-down DOS values are multiplied by a negative number, and the Fermi levels are set to zero.

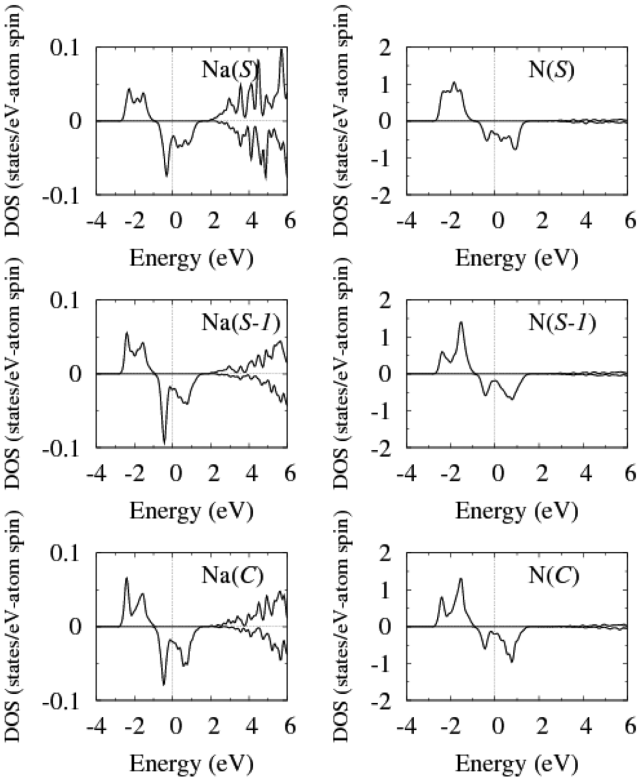

Fig. 2. Atom-projected spin-polarized density of states (DOS) for the chosen atoms of the ZB (110) NaN system. The spin-down DOS values are multiplied by a negative number, and the Fermi levels are set to zero.

세하게 줄어드는 반면 N 원자의 경우 다소 증가함을 알 수 있다. 이는 일반적인 표면효과에 의한 것으로 보인다. Table II의 ZB(110)의 경우에는 Na 원자의 자기모멘트는 표면 쪽으로 갈수록 줄어드는 반면 N 원자의 경우 표면 층의 자기모멘트는 RS(001)의 경우와 같이 0.75 μ_B이다.

또한 RS(001) 계에서 N 원자의 p-전자수를 보면, 일반적인 금속의 경우와 달리 표면층에서 줄어들지 않고 다소 늘어나 있음을 알 수 있다. 이는 표면층이 생기더라도 같은 면내의 원자들 사이의 결합이 유지될 뿐 아니라, 표면층이 형성되면서 결합이 끊어져 생긴 여분의 전자들도 다소 흡수하는 이온성 결합특성이 일부 유지되기 때문으로 보인다. Table II의 ZB(110) 계도 비슷한 양상을 보이고 있다.

Fig. 1 및 2는 각기 RS(001)계와 ZB(110)계에 대한 원자별로 투영시킨 상태밀도를 보여주고 있다. 이들을 보면 두 계 모두에서 다수스핀채널에서 띠간격이 있어 덩치 RS 및 ZB NaN이 반쪽금속성을 발현하게 하고 소수스핀채널은 금속성을 가짐을 알 수 있다. 이때 반쪽금속성을 나타내는 띠간격의 크기는 가운데 층이나 표면층에서 모두 약 3 eV로 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 자성을 결정짓는 다수스핀과 소수스핀 사이의 스핀분리에너지를 보면 가운데 층이나 표면층에서 약 3 eV로서, 두 층의 자기모멘트 값이 비슷하다는 결과와도 일치한다. 한편, 상태밀도의 모양을 보면 가운데 층은 N이나 Na 모두 예리한 봉우리를 가지고 있으나 표면층 상태밀도의 봉우리가 다소 무디어진 것을 알 수 있는데 이는 표면층에서 결합이 끊어지면서 N 원자 및 Na 원자의 p-전자상태가 넓게 분포하기 때문으로 생각된다.

IV. 결론 및 요약

각기 암염구조와 zinc-blende 구조를 가지면서 덩치상태에서 반쪽금속성을 나타내는 NaN 화합물에서 한 평면에 두 가지 원소를 모두 가진 표면, 즉 RS(001) 표면과 ZB(110) 표면에서 반쪽금속성이 유지되는지를 제일원리 전자구조 계산 방법인 FLAPW 방법을 이용하여 탐구하였다. 이를 위해 각기 9층으로 구성한 판 모형을 채택하였다. 계산 결과 각 판의 전체 자기모멘트는 정수 값인 18 μ_B로서 표면에서도 반쪽금속성이 유지됨을 알았다. 이는 각 원자에 대한 상태밀도를 통해서도 확인할 수 있었다.

각 계에서 자기모멘트에 대한 주된 기여는 N 원자의 p-전자에 의해 이루어졌다. RS(001) 계와 ZB(110) 계에서 가운

데 층 N 원자의 자기모멘트는 각기 0.73 및 0.71 μ_B로서 덩치 값에 근사하였으며, 표면의 자기모멘트는 이보다 다소 증가하여 각기 0.75 μ_B였다. 이에 반해 Na 원자가 자성에 기여하는 바는 상당히 작아서, RS와 ZB계에서 가운데 층은 각기 0.008과 0.015 μ_B의 자기모멘트를 가졌다가 표면으로 가면 0.007 μ_B로 줄어들어 거의 자성을 나타내지 않았다.

반쪽금속성을 나타내는 띠간격의 크기는 가운데 층과 표면층에서 그리 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 상태밀도로부터 가운데 층은 N이나 Na 모두 예리한 봉우리를 가지고 있으나 표면층의 상태밀도에서는 그 봉우리가 다소 무디어진 것을 알 수 있는데 이는 결합이 끊어지면서 p-전자상태가 넓게 분포하기 때문으로 생각된다.

참고문헌

[1] R. A. de Groot, F. M. Müller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).

[2] S. P. Lewis, P. B. Allen, and T. Sasaka, Phys. Rev. B **55**, 10253 (1997).

[3] Y. S. Dedkov, U. Rudiger, and G. Guntherrodt, Phys. Rev. B **65**, 064417 (2002).

[4] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, Jap. J. Appl. Phys. **39**, L1118 (2000).

[5] W. H. Xie, Y. Q. Xu, B. G. Liu, and D. G. Pettifor, Phys. Rev. Lett. **91**, 037204 (2003).

[6] I. Galanakis and P. Mavropoulos, Phys. Rev. B **67**, 104417 (2003).

[7] K. Kusakabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 55639 (2004).

[8] M. Sieberer, J. Redinger, S. Khmelevskyi, and P. Mohn, Phys. Rev. B **73**, 024404 (2006).

[9] G. Y. Gao, K. L. Yao, E. Sasioglu, L. M. Sandratskii, Z. L. Liu, and J. L. Jiang, Phys. Rev. B **75**, 174442 (2005).

[10] G. Volnianska and P. Boguslawski, Phys. Rev. B **75**, 224418 (2007).

[11] E. Yan, Physica B **407**, 879 (2012).

[12] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).

[13] M. Weinert, G. Schneider, R. Podloucky, and J. Redinger, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 084201 (2009).

[14] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

[15] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

[16] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).

Half-metallicity at the Surfaces of Rocksalt and Zinc-blende Sodium Nitride

Dong-Chul Kim

Department of Electrical and Electronics Engineering, Halla University, Wonju 220-712, Korea

Beata Bialek and Jae Il Lee*

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

(Received 3 August 2012, Received in final form 16 August 2012, Accepted 17 August 2012)

Compounds such as NaN belong to an interesting class of materials in which a magnetic order may appear despite the lack of d electrons. The magnetic properties of these materials are ascribed to the partially filled p shells. Recently, on the basis of electronic structure calculations from first principles, it has been found that NaN is a ferromagnetic half-metal in rocksalt (RS) and zinc-blende (ZB) structures with half-metallic band gaps in majority electron channels. The former structure has appeared to be more stable. From the first-principles calculation, we found that the half-metallic properties of the bulk RS and ZB NaN are conserved at the RS(001) and ZB(110) surfaces. Due to the interactions between Na s and N p electrons, N atoms become positively polarized. In the RS NaN (001) the calculated values of the magnetic moments of the N atoms is about 0.73 μ_B. The magnetic moment on the N atom in the top most layer of ZB(110) is slightly larger than that of the RS(001) surface, i.e., 0.75 μ_B. The Na atoms in the both structure are hardly polarized.

Keywords : half-metallicity, surface magnetism, electronic structure