ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 25(5), 139-143 (2015) http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2015.25.5.139

A First-principles Study on the Surface Magnetism of the CsCl Structured Co*X* (*X* = Ti, V, Nb) (001) Surface

Dong-Chul Kim*
Department of Electrical and Electronics Engineering, Halla University, Wonju 26404, Korea

(Received 15 September 2015, Received in final form 24 September 2015, Accepted 30 September 2015)

The surface magnetism of the CsCl structured Co binary compounds, Co*X* (*X* = Ti, V, Nb) (001) surface was studied with the calculated electronic structure data obtained by the full-potential linearized augmented plane-wave (FLAPW) method. The magnetic moment of the surface Co atom of the Co-terminated CoTi(001) system was 1.19 μ_B, which is enhanced compared with that of the Co atom in the center layer. The magnetic moment of the surface V atom in the V terminated the CoV(001) system was 1.64 μ_B, which is more than twice of the center layered V atom. The magnetic moment of surface Co atom in the Co terminated CoV(001) system has the value of 1.34 μ_B, little bit smaller than the bulk value. The magnetism was disappeared in the Co terminated CoNb(001) system, and the magnetic moment of the surface Nb atom in the Nb terminated CoNb(001) system was 0.26 μ_B which is little bit decreased compared to the center layer value.

Keywords : Co binary compounds, surface magnetism, electronic structure

CsCl 구조를 가지는 Co*X*(*X* = Ti, V, Nb) (001) 표면의 자성에 대한 제일원리 연구

김동철*
한라대학교 전기전자공학과, 강원 원주시 한라대 1길, 26404

(2015년 9월 15일 받음, 2015년 9월 24일 최종수정본 받음, 2015년 9월 30일 게재확정)

CsCl 구조를 가지는 CoX(X = Ti, V, Nb) 이원화합물에서 (001) 표면계의 전자구조를 제일원리 전자구조 계산방법을 이용하여 계산하고 표면자성을 연구하였다. Co 원자로 끝나는 CoTi(001)계에서 표면 Co 원자의 자기모멘트는 가운데 층 Co 원자에 비해 상당히 증가한 1.19 μ_B였다. V 원자로 끝나는 CoV(001) 표면계에서 표면 V 원자의 자기모멘트는 가운데 층의 2.5배로서 1.64 μ_B이고, Co 원자로 끝나는 계에서 표면 Co 원자의 자기모멘트는 1.34 μ_B로 덩치 Co 원자에 비해 다소 감소하였다. CoNb(001) 계에서 Nb 원자로 끝나는 계의 경우, 표면 Nb 원자의 자기모멘트는 가운데 층 Nb 원자에 비해 다소 감소한 0.26 μ_B였으며, Co 원자로 끝나는 표면계의 경우 자성이 사라졌다.

주제어 : Co계 이원화합물, 표면자성, 전자구조 계산

I. 서 론

이종 금속간 화합물인 CoTi, FeTi, NiTi 등은 여러 가지 흥미로운 물성으로 인해 많은 관심을 끌어 왔다. 이들은 높은 강도와 높은 용융온도를 가지고 있으며 형성기억 효과를 나타내기 때문에 x-선 흡수 및 방출 스펙트럼[1], x-선 광전자방출[2], 홀 효과[3]나 비열 실험[4] 등 다양한 방법을 동원하여 그 물성을 탐구하여 왔다.

물질의 기본적 성질은 전자구조 계산에서 얻게 되는 상태밀도나 에너지 띠 등을 통하여 이해할 수 있다. 이들 화합물에 대한 전자구조 계산은 Papaconstantopoulos[5, 6] 등에 의해 처음 이루어진 이래 후속 연구가 이어졌다. Eibler 등[7]은 이들 화합물의 전자구조를 계산하고 화학결합과 스펙트럼 사이의 관계를 탐구하였으며 Rhee 등[8, 9]은 이들 화합물의 전자구조와 광학적 성질과의 관계를 연구하였다.

이들 화합물에서 표면전자구조도 연구되었는데, Canto and de Coss[10]는 CsCl 구조를 가진 FeTi의 (001) 표면에 대해

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author: Tel: +82-33-760-1253,
Fax: +82-33-760-1251, e-mail: dckim@halla.ac.kr

자체충족적 밀접결합 방법을 이용하여 상자성 상태의 전자구조를 계산하였다. 그 결과 Fe 원자가 표면에 나와 있을 경우 국소상태밀도의 많은 부분이 결합상태이며 페르미 에너지에서의 상태밀도 가 덩치 값의 약 160 %가 되었고, Ti 표면 원자의 경우에는 국소상태밀도에서 반결합상태가 많았으며 페르미 에너지에서의 상태밀도는 덩치에 비해 350 %가 됨을 보였다. Kotoreev 등[11]은 상자성 상태의 *X*(*X* = Fe, Co, Ni)Ti에서 (110) 표면의 상태밀도, 전하분포 및 일함수 등을 계산하였다. Man'kovsky 등[12]은 덩치에서 상자성 상태인 FeTi에 대해 (001)면의 전자구조를 계산한 결과, 표면 Fe 원자의 자기모멘트는 약 2.27 μ_B로서 bcc 철과 비슷한 값을 가졌으며 S-1 층의 Ti는 –0.45 μ_B, 가운데 층 Ti원자는 –0.25 μ_B의 자기모멘트를 가짐을 보였다. Kellou 등[13]은 *X*(*X* = Fe, Co, Ni)Ti(001) 표면과 이들 사이의 계면구조에 대한 전자구조와 자성을 제일원리적으로 계산하였다. 그 결과 *X*Ti(001) 계에서 Ti 원자가 표면에 있을 경우 FeTi(001)에서는 0.40 μ_B, CoTi(001)에서는 0.62 μ_B, NiTi(001)에서는 0.73 μ_B로서 자성금속의 원자번호가 커질수록 표면 Ti 원자의 자기모멘트가 증가함을 보였다. 그러나 이들은 Fe, Co, Ni 원자가 표면으로 나올 경우의 계산결과는 제시하지 않았다.

본 연구에서는 덩치상태에서 자성을 가지는 CoTi, CoV 및 CoNb에서 (001) 표면에 대해 스핀 분극 전자구조를 계산하고 그 표면자성을 탐구하고자 한다.

II. 연구방법 및 모형

먼저 Co와 3d와 4d 전이금속 합금인 CoTi, CoV, CoZr, CoNb 등 4개의 화합물이 CsCl 구조를 가질 때 덩치상태에서 자성을 나타내는지 여부를 계산하였다. 그 결과 CoZr 만 상자성 상태가 스핀분극 상태보다 에너지가 낮아 자성을 가지지 않음을 알았다. 이에 따라 CoTi, CoV, CoNb의 세 화합물에서 (001) 표면에 대한 표면 전자구조 계산을 수행하였다.

CsCl 구조를 가지는 이 세 화합물에서 (001) 표면을 생성할 경우 Co로 끝나는 면과 *X*(*X* = Ti, V, Nb)로 끝나는 면이 있을 수 있는데 여기서는 이들 두 가지 표면을 모두 고려하였다. Co 원자나 *X* 원자로 끝나는 두 가지 표면의 전자구조를 계산하기 위해 각기 9개의 원자층으로 구성된 얇은 판 모형을 채택하였으며 각각의 계에서 Co 원자나 *X* 원자가 표면에 놓일 경우 가운데 층의 원자도 Co 또는 *X* 원자가 되도록 하였다. 비교를 위해 이들 세 화합물의 격자상수는 모두 CoTi와 같이 5.652 a.u.로 잡았다 [13].

표면 전자구조를 계산하기 위해 사용한 방법은 FLAPW (Full-potential Liniarized Augmented Plane Wave)방법[14]이다. 이때 각각의 원자의 MT(Muffin Tin)구 반지름은 모두 2.25 a.u.로 잡았으며, 보강평면파를 구성하기 위한 기저 함수의 개수는 원자 당 150개 정도로 택하였다. 2차원 줄일 수 없는 브릴루앙 영역에서 균등하게 분포한 36개의 **k**-점에 대해 Kohn-Sham 방정식[15, 16]을 풀어 에너지 고유값을 얻었다.

PW91 형[17]의 일반기울기 근사(GGA)를 채택하여 교환상관 퍼텐셜을 취급하였으며, 핵심전자들에 대해서는 디락 방정식을 푸는 완전상대론적 취급[18]을 하였으며 원자가전자들에 대해서는 스핀-궤도 상호작용을 고려하지 않는 준상대론적 취급을 하였다. 자체충족적 수렴조건은 전하밀도와 스핀밀도가 각각 2.0×10^{-4} e/a.u.^{3} 이하일 때로 정하였다.

III. 결과 및 논의

Table I, II, III에는 각기 덩치에서 CsCl 구조를 가지는 CoTi, CoV, CoNb의 (001) 표면계에서 각 원자의 MT 구내의 각운동량에 따른 다수 및 소수 스핀 전자수, 자기모멘트 등이 주어져 있다. CoTi 표면계 중 Ti로 끝나는 (001) 표면계를 보면 Ti 표면원자는 표면생성으로 인해 p 전자수 (0.18)가 가운데 층에 비해 (0.24) 많이 줄어 든 것을 알 수 있다. 이 계에서 Ti 표면원자의 자기모멘트는 0.72 μ_B이고 가운데 층 Ti는 자성이 없었으며, S-1 층의 Co 원자의 자기모멘트는 0.98 μ_B이었다. 이들에 대한 상태밀도가 Fig. 1의 오른쪽 패널에 주어져 있는데 표면 Ti 원자와 가운데 원자를 비교해 보면 표면 Ti 원자의 경우 전형적인 표면효과인 다소의 띠좁힘과 스핀분리로 인해 자기모멘트가 발현된 것으로 보인다. 본 계산에서 얻은 각각의 원자의 자기모멘트와 Kellou 등[13]

Table I. *l*-decomposed electrons within muffin-tin spheres on the atoms in the Co- and Ti-terminated CoTi(001) surface systems. The values of magnetic moments (MMs) calculated for the atoms are also given. S, S-1, and C denote the surface-, subsurface- and center layers.

Systems	Atom type	s (↑/↓)	p (↑/↓)	d (↑/↓)	Total (↑/↓)	MM [μ_B]
Co-term	Co(S)	0.40 (0.21/0.19)	0.18 (0.08/0.10)	7.15 (4.17/2.98)	7.73 (4.46/3.27)	1.19
	Ti(S-1)	0.21 (0.10/0.11)	0.22 (0.10/0.12)	1.73 (0.72/1.01)	2.18 (0.94/1.24)	–0.31
	Co(C)	0.44 (0.23/0.21)	0.36 (0.18/0.18)	7.15 (3.98/3.17)	7.96 (4.40/3.56)	0.83
Ti-term	Ti(S)	0.19 (0.10/0.09)	0.15 (0.08/0.07)	1.78 (1.24/0.54)	2.13 (1.42/0.71)	0.72
	Co(S-1)	0.44 (0.23/0.21)	0.36 (0.18/0.18)	7.13 (4.04/3.09)	7.93 (4.46/3.47)	0.98
	Ti(C)	0.22 (0.11/0.11)	0.24 (0.12/0.12)	1.75 (0.88/0.87)	2.22 (1.11/1.11)	0.00

Table II. *l*-decomposed electrons within muffin-tin spheres on the atoms in the Co- and V-terminated CoV(001) surface systems. The values of magnetic moments (MMs) calculated for the atoms are also given. S, S-1, and C denote the surface-, subsurface- and center layers.

Systems	Atom type	s (↑/↓)	p (↑/↓)	d (↑/↓)	Total (↑/↓)	MM [μ_B]
Co-term	Co(S)	0.38 (0.20/0.18)	0.18 (0.08/0.10)	7.12 (4.23/2.89)	7.69 (4.52/3.17)	1.34
	V(S-1)	0.21 (0.11/0.12)	0.22 (0.11/0.12)	1.73 (1.46/1.27)	2.18 (1.69/1.52)	0.17
	Co(C)	0.42 (0.22/0.20)	0.36 (0.18/0.18)	7.08 (4.24/2.84)	7.87 (4.64/3.23)	1.41
V-term	V(S)	0.22 (0.12/0.10)	0.15 (0.08/0.07)	2.80 (2.21/0.59)	3.18 (2.41/0.77)	1.64
	Co(S-1)	0.41 (0.21/0.20)	0.34 (0.16/0.18)	7.10 (4.14/2.96)	7.86 (4.52/3.34)	1.18
	V(C)	0.23 (0.11/0.12)	0.25 (0.12/0.13)	1.73 (1.69/1.04)	3.24 (1.94/1.30)	0.64

Table III. *l*-decomposed electrons within muffin-tin spheres on the atoms in the Co- and Nb-terminated CoNb(001) surface systems. The values of magnetic moments (MMs) calculated for the atoms are also given. S, S-1, and C denote the surface-, subsurface- and center layers.

Systems	Atom type	s (↑/↓)	p (↑/↓)	d (↑/↓)	Total (↑/↓)	MM [μ_B]
Co-term	Co(S)	0.40 (0.20/0.20)	0.20 (0.10/0.10)	7.22 (3.61/3.61)	7.82 (3.91/3.91)	0.00
	Nb(S-1)	0.18 (0.09/0.09)	0.20 (0.10/0.10)	2.14 (1.07/1.07)	2.56 (1.28/1.28)	0.00
	Co(C)	0.46 (0.23/0.23)	0.38 (0.19/0.19)	7.23 (3.62/3.61)	8.10 (4.06/4.04)	0.02
Nb term	Nb(S)	0.16 (0.08/0.08)	0.13 (0.07/0.06)	2.23 (1.24/0.99)	2.54 (1.40/1.14)	0.26
	Co(S-1)	0.46 (0.24/0.22)	0.39 (0.20/0.19)	7.15 (4.22/2.93)	8.03 (4.68/3.35)	1.33
	Nb(C)	0.18 (0.09/0.09)	0.22 (0.11/0.11)	2.19 (1.24/0.95)	2.63 (1.46/1.17)	0.29

의 계산결과를 비교하여 보면 이들의 결과는 Ti 표면원자는 0.62 μ_B, 표면 아래층 Co 원자는 0.93 μ_B으로서 본 계산의 결과에 비해 다소 큰 자기모멘트를 가졌다. 이는 채택한 MT 구 반지름의 값이 다른 것이 이유인 것으로 보인다. Co 원자로 끝나는 표면계는 표면 Co원자는 1.19 μ_B로 덩치상태의 결과로 간주할 수 있는 가운데 층 Co원자의 값인 0.83 μ_B보다 상당히 증가하였다. Ti(S-1)층의 자기모멘트는 –0.31 μ_B로

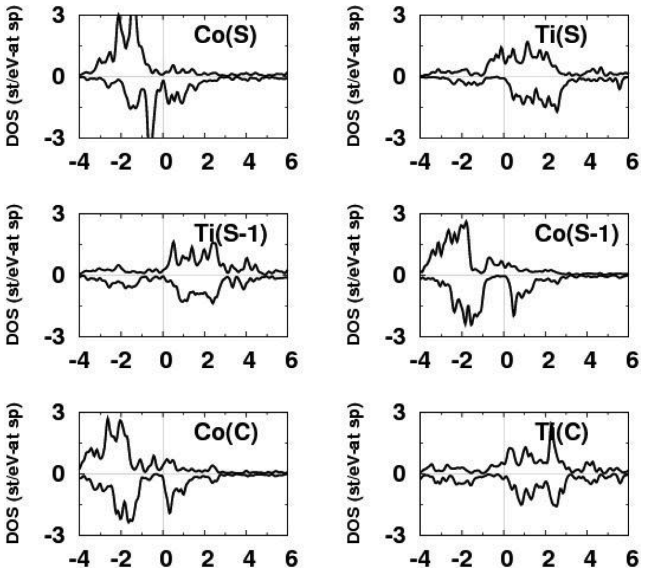

Fig. 1. Atom-projected spin-polarized density of states (DOS) for the chosen atoms of the Co- (left-pannels) and Ti-terminated (right-pannels) CoTi(001) surface. The spin-down DOS values are multiplied by a negative number, and the Fermi levels are set to zero.

서 음의 값을 가졌다. 그런데 Kellou 등은 Co 원자로 끝나는 표면계의 계산결과는 제시하지 않아 비교를 할 수 없다. 이들 Co 원자로 끝나는 CoTi(001) 표면계의 원자별 상태밀도는 Fig. 1의 왼쪽 패널에 제시되어 있는데, 표면 Co 원자의 상태밀도를 보면 소수스핀의 경우 –0.7 eV 부근에 예리한 표면상태가 생성되었고 가운데 층 Co 원자에 비해 스핀 분리가 증가하여 자기모멘트가 증가하였다고 볼 수 있다.

Table II에는 CoV(001) 표면계에서 각 원자에 속한 소수스핀 및 다수 스핀 전자수와 자기모멘트가 주어져 있다. Co로 끝나는 (001) 표면에서는 Co p-전자수 (0.18)가 가운데 Co 원자층에 비해 반으로 줄어들었으며 p-전자에 의한 스핀 모멘트는 –0.02 μ_B이었다. 이러한 효과와 d-전자에 의한 자기모멘트가 가운데 층의 Co 원자에 비해 감소하여 표면 Co 원자의 자기모멘트는 가운데 층 Co 원자에 비해 0.07 μ_B 줄어든 1.34 μ_B를 가졌다. 이 계에서 S-1층의 V 원자의 자기모멘트는 0.17 μ_B로서 V 원자로 끝나는 CoV(001)계에서 덩치상태로 간주할 수 있는 가운데 층 V 원자의 0.64 μ_B에 비해 상당히 감소하였다. Fig. 2의 왼쪽 패널에 주어진 Co 원자로 끝나는 CoV(001)계의 상태밀도에서 표면 Co 및 가운데 층 Co 원자의 경우를 비교하여 보면 표면원자의 경우 CoTi(001)계와 마찬가지로 –0.7 eV에서 예리한 표면상태가 존재한다는 것을 제외하면 두 경우 모두 비슷한 양상을 보이고 있다. V 원자로 끝나는 CoV(001) 표면계에서 표면 V 원자의 자기모멘트는 1.64 μ_B로 가운데 층 V의 0.64 μ_B에 비해 무려 2.5배 정도 증가하였다. 이는 Fig. 2의 오른쪽 패널에서 보듯이 표면 V 원자에서 스핀분리가 상당히 증가하였기 때

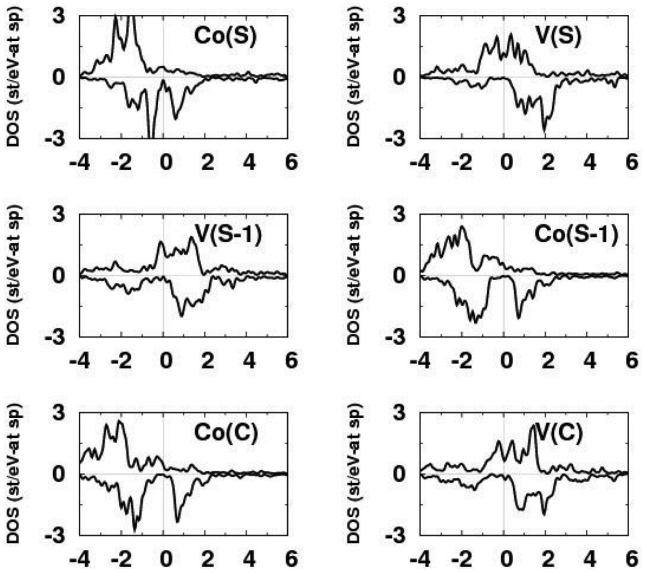

Fig. 2. Atom-projected spin-polarized density of states (DOS) for the chosen atoms of the Co- (left-pannels) and V-terminated (right-phannels) CoV(001) surface. The spin-down DOS values are multiplied by a negative number, and the Fermi levels are set to zero.

문이다.

Table III에는 CoNb(001) 표면계에 대한 자료가 정리되어 있다. 이 표에서 보듯이 Nb 원자로 끝나는 CoNb(001)계에서 표면 Nb 원자의 자기모멘트는 0.26 μ_B로서 가운데 층 Nb 원자의 0.29 μ_B에 비해 다소 줄어들었으나 S-1층의 Co 원자의 자기모멘트는 덩치의 값과 비슷한 1.33 μ_B를 가졌다. 이

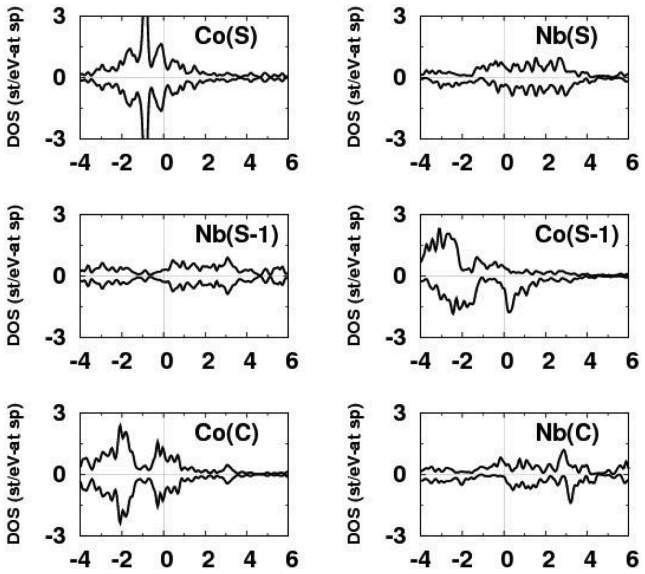

Fig. 3. Atom-projected spin-polarized density of states (DOS) for the chosen atoms of the Co- (left-pannels) and Nb-terminated (right-pannels) CoNb(001) surface. The spin-down DOS values are multiplied by a negative number, and the Fermi levels are set to zero.

는 Fig. 3의 오른쪽 가운데 패널의 상태밀도에서도 확인할 수 있다. 한가지 흥미로운 것은 Table III에서 보듯이 Co 원자로 끝나는 CoNb(001) 표면계는 모든 원자의 자기모멘트가 0에 가까워 자성이 죽어버리는 것을 알 수 있다. Fig. 3의 왼쪽 패널에 주어진 상태밀도에서 표면 Co 원자와 가운데 층 Co 원자의 경우를 비교하여 보면 표면 Co 원자의 경우 다수 스핀이나 소수 스핀 전자의 경우 모두 –1.0 eV 부근에서 표면 상태를 나타내고 띠좁힘이 있으나 두 원자 모두 스핀분리는 없어 자기모멘트가 0임을 보여주고 있다.

본 연구에서는 CoZr 이 덩치에서 상자성을 나타내기 때문에 표면계에 대한 전자구조를 계산하지 않았으나, 추후의 과제로 FeTi(001)계[13]에서처럼 표면에서 자성이 발현되는지 여부를 확인해 볼 필요성이 있다.

IV. 결론 및 요약

덩치상태에서 CsCl 구조를 가지는 Co와 *X*(*X* = Ti, V, Nb) 이원화합물에서 (001) 표면계의 전자구조를 FLAPW(Full-potential Liniarized Augmented Plane Wave) 방법[14]을 이용하여 계산하고 그 표면자성을 탐구하였다. 이를 위해 각기 Co 또는 *X* 원자로 끝나는 9층으로 구성된 단일판 모형을 채용하였다.

Co 원자로 끝나는 CoTi(001)계에서 표면 Co 원자는 –0.7 eV에서 예리한 표면상태를 나타냈으며 그 자기모멘트는 가운데 층 Co 원자의 0.83 μ_B에 비해 상당히 증가한 1.19 μ_B였다. V 원자로 끝나는 CoV(001) 표면계에서 표면 V 원자의 자기모멘트는 가운데 층에 비해 2.5배 커진 1.64 μ_B였으며 Co 원자로 끝나는 경우 표면 Co 원자의 자기모멘트는 1.34 μ_B로서 가운데 Co 원자에 비해 다소 감소하였다.

CoNb(001) 계의 경우 Co 원자로 끝나는 표면계의 경우 자성이 사라졌으며 Nb 원자로 끝나는 계의 경우 표면 Nb 원자의 자기모멘트는 가운데 층 Nb 원자에 비해 0.03 μ_B 감소한 0.26 μ_B였다.

감사의 글

이 연구는 2013년도 한라대학교 교내연구비 지원에 의한 것입니다.

References

[1] N. Motta, M. de Crescenzi, and A. Balzarotti, Phys. Rev. B **27**, 4712 (1983).
[2] J. H. Weaver and D. T. Peterson, Phys. Rev. B **22**, 3624 (1980).
[3] R. S. Allgaier, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 1293 (1967).

[4] E. A. Starke, C. H. Cheng, and P. A. Beck, Phys. Rev. **126**, 1746 (1962).
[5] D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **11**, 4801 (1975).
[6] D. A. Papaconstantopoulos and D. J. Negal, Int. J. Quantum Chem. S **5**, 515 (1971).
[7] R. Eibler, J. Redinger, and A. Neckel, J. Phys. F **17**, 1533 (1971).
[8] J. Y. Rhee, B. N. Harmon, and D. W. Lynch, Phys. Rev. B **54**, 17385 (1996).
[9] J. Y. Rhee, B. N. Harmon, and D. W. Lynch, Phys. Rev. B **59**, 1878 (1999).
[10] G. Canto and R. de Coss, Surf. Sci. **465**, 59 (2000).
[11] Yu M. Kotoreev, A. G. Lipnitskii, E. V. Chulkov, and V. M. Silkin, Surf. Sci. **507-510**, 199 (2002).
[12] S. V. Man'kovsky, A. A. Ostroukhov, V. M. Floka, and V. T. Cherepin, Vacuum **48**, 245 (1997).
[13] A. Kellou, Z. Nabi, A. Tadjer, N. Amrane, N. Fenineche, and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (b) **239**, 389 (2003).
[14] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
[15] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
[16] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
[17] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
[18] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).