

Analysis of Spin state of SrCoO_{2.5+x} by DFT Calculation

류지훈, 임진영*

서울대학교 자연과학대학 물리천문학부, 서울특별시 관악구 관악로 1, 대한민국.
E-mail: espi0409@gmail.com

ABSTRACT

Perovskite 구조를 가진 코발트 산화물 SrCoO₃와 Brownmillerite 구조인 SrCoO_{2.5}의 electronic structure를 제1원리 계산을 통해 분석하였다. 이들의 magnetic structure를 계산하여 실험을 통해 알려진 값과 비교하였고, 각 구조에서 코발트 이온이 갖는 spin state를 확인할 수 있었다. 코발트 이온은 SrCoO₃에서 intermediate spin state(IS)를, SrCoO_{2.5}에서는 high spin state(HS)를 갖는데 이것이 lattice constant의 차이에 의한 것인지, 아니라면 차이의 원인은 무엇인지 density of state를 분석함으로써 알아보았다.

INTRODUCTION

Non-stoichiometric perovskite 구조로서 Brownmillerite-type SrCoO_{2.5}와 cubic perovskite 구조 SrCoO₃는 몇 가지 흥미로운 특징을 가지고 있다. 첫 번째는 SrCoO_{2.5}는 절연체인데 SrCoO₃는 metal이라는 것이고, 두 번째는 SrCoO_{2.5}는 antiferromagnetic(AF) ground state를 갖는 것에 비해[1] SrCoO₃는 ferromagnetic(FM) ground state를 갖는 것이다. [2] 세 번째는 이 물질들이 이렇게 정반대의 성질을 가짐에도 불구하고 적절한 조건-산소 압력, 열 등-을 가해주면 서로의 구조로 transition을 일으킨다는 것이다. [3] 이러한 transition의 과정에 있을 SrCoO_{2.5+x}(0<x<0.5)의 성질은 아직도 많은 연구의 대상이 되고 있다. 본 연구에서는 SrCoO_{2.5+x}의 연구에 앞서 ab-initio 계산을 통해 SrCoO_{2.5}와 SrCoO₃의 전기적, 자기적 성질을 확인하고 각 구조에서 코발트 이온의 spin state의 차이와 그 원인에 대해 discussion 해보려 한다.

METHODS

계산에 사용한 프로그램은 Density functional theory 기반 계산을 수행할 수 있는 Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP)와 결과를 비교해보기 위해 EDISON Nanophysics의 SIESTA를 병행하였다.

계산에서 사용한 구조는 perovskite 구조(Fig. 1. (a))와 brownmillerite 구조(Fig. 1. (b)) 두 가지로 진행하였다. Pseudopotential은 GGA-PBE를 선택하여 각각 GGA+U, spin polarization 계산을 하는데 기본적으로 SrCoO₃의 경우는 FM ordering, SrCoO_{2.5}의 경우는 G-type AF ordering으로 계산하였다. 계산에 필요한 k-point grid는 SrCoO₃에서 8x8x8, SrCoO_{2.5}에서 6x6x2로 하였다. Coulomb interaction U는 [4]를 참조하여 1.5eV로 통일하였다.

RESULT&DISCUSSION

Cell relaxation 과정을 통해 얻은 lattice constant는 SrCoO₃의 경우 a=3.844 Å, SrCoO_{2.5}의 경우 a=5.509 Å, b=5.616 Å, c=15.78 Å이다. 각 구조에 대한 ground state 계산 결과는 Table 1. 에 정리되어 있다. 알려진 대로 SrCoO₃에서는 FM ordering, SrCoO_{2.5}에서는 AF ordering일 때 가장 안정된 상태로 나타났다. 각각의 ground state에서의 magnetic moment도 실험값과 비슷한 결과가 나왔다. 실험값은 SrCoO₃의 경우 2.5μ_B/Co, SrCoO_{2.5}의 경우 모든 site에 대해서 3μ_B/Co 정도이다. [1][2]

전기적 성질과 orbital occupation, spin configuration을 알아보기 위해 추가적으로 density of state를 계산하여 그래프로 그렸다. (Fig. 2.-4.)

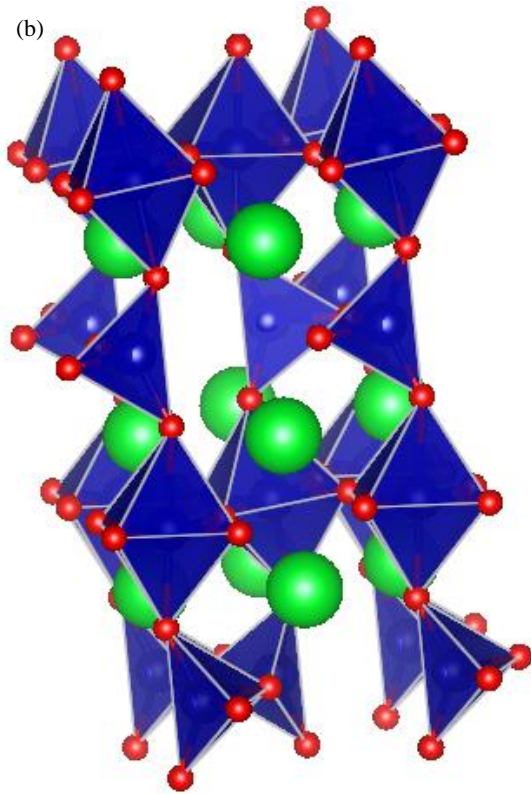
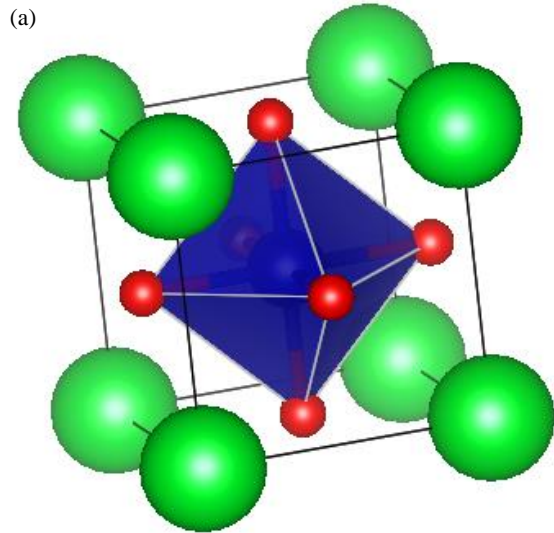


Fig. 1. (a) Perovskite structure (b) Brownmillerite structure. Oxygen vacancy가 한 방향으로 정렬되어 있다.

이론적으로 예측되는 코발트 이온의 valency는 SrCoO_3 에서 $\text{Co}^{4+}(d^5)$, $\text{SrCoO}_{2.5}$ 에서 $\text{Co}^{3+}(d^6)$ 이다. Density of state에서 이것을 확인할 수 있으며 projected-DOS에서 더 자세하게 각 orbital 별로 occupation을 알 수 있다. 각각의 DOS의 특징을 더 자세히 알아보면 다음과 같다.

Structure		FM	G-AF
SrCoO_3	Energy(eV/f.u.)	-	0.225
	Magnetic Moment(μ_B/Co)	2.72	2.85
$\text{SrCoO}_{2.5}$	Energy(eV/f.u.)	0.2	-
	Octahedral Site Magnetic Moment(μ_B/Co)	2.18	2.732
	Tetrahedral Site Magnetic Moment(μ_B/Co)	2.73	2.668

Table 1. 각 구조에 대한 ground state 계산 결과. SrCoO_3 의 AF ordering은 $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$ unit cell에 대해서 계산되었다. $\text{SrCoO}_{2.5}$ 의 경우 magnetic moment값에 site 별로 약간의 fluctuation이 있으나 평균값으로 계산하였다.

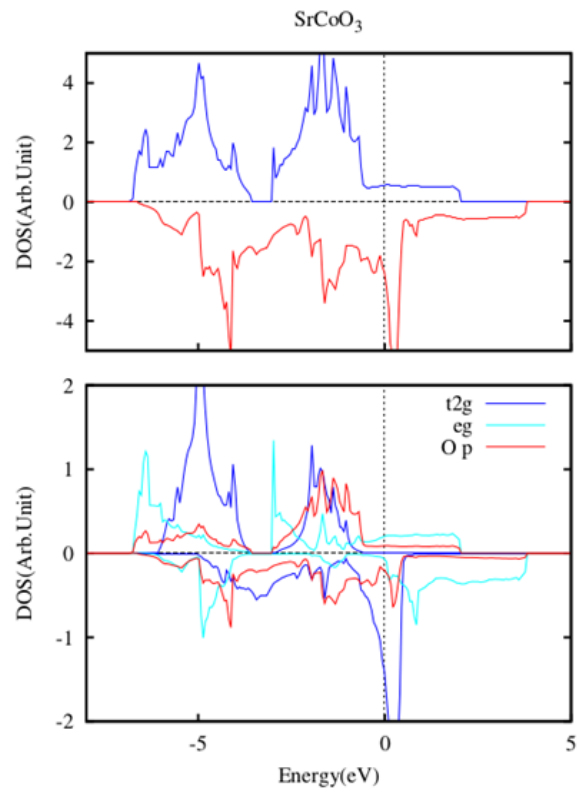


Fig. 2. SrCoO_3 의 total density of state(up)와 projected density of state(down)

Fig. 2.의 DOS를 보면 SrCoO_3 가 metallic material임이 드러난다. Projected-DOS는 오비탈 별로 나뉘어서 그리기 보다는 t_{2g} 와 e_g state로 나누어 그렸는데 이 물질의 cubic symmetry 때문에 d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} pDOS들의 모양, $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 pDOS들의 모양이 같아지기 때문이다. Projected-DOS에서 주목할만한 점으로는 우선

코발트의 e_g 오비탈과 산소의 p 오비탈의 DOS 범위가 비슷하다는 점이 있다. 이것은 두 오비탈의 hybridization이 크다는 것을 의미한다. 코발트의 d 오비탈과 산소의 p 오비탈이 hybridize 되면서 bonding state와 anti-bonding state로 나누어지는데 그래프에서는 t_{2g} 보다 e_g 에서 bonding state와 anti-bonding state 사이의 splitting이 더 큰 것을 볼 수 있다. 뿐만 아니라 e_g 오비탈의 bandwidth가 t_{2g} 보다 넓기 때문에 e_g 의 anti-bonding state는 페르미 레벨 위까지 넓게 퍼져있음을 볼 수 있다. 결론적으로 pDOS 그래프를 통해 SrCoO₃의 spin configuration은 $t_{2g}^{3\uparrow}t_{2g}^{1\downarrow}e_g^{2\uparrow}$ 와 같이 될 것이라 예상할 수 있고 이것을 모든 전자가 up 스핀을 갖는 high spin state(HS)나 전자 3개가 up 스핀을 갖고 2개가 down 스핀을 가져서 스핀이 낮은 상태가 되는 low spin state(LS)와 구별해서 intermediate spin state(IS)라고 부른다.

SIESTA로 그린 그래프(Fig. 3.)에서도 전반적인 특징은 동일하다. 하지만 bonding과 anti-bonding 사이의 구별이 명확하게 드러나지 않는 편이다.

Fig. 4.에서 SrCoO_{2.5}의 밴드는 작은 band gap을 가지는 insulating property를 가짐을 알 수 있다. Tetrahedral site에 대한 분석은 어렵지만, Octahedral site의 코발트는 SrCoO₃에서의 코발트와 비슷한 주변 구조를 가지므로 비교해볼 수 있다.

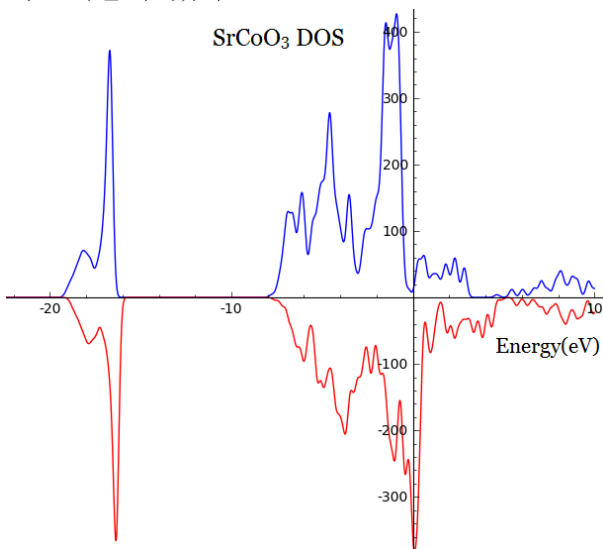


Fig. 3. SIESTA로 그린 SrCoO₃의 density of state. -20eV부터 -16eV 사이에 걸쳐있는 밴드는 Strontium의 밴드이다.

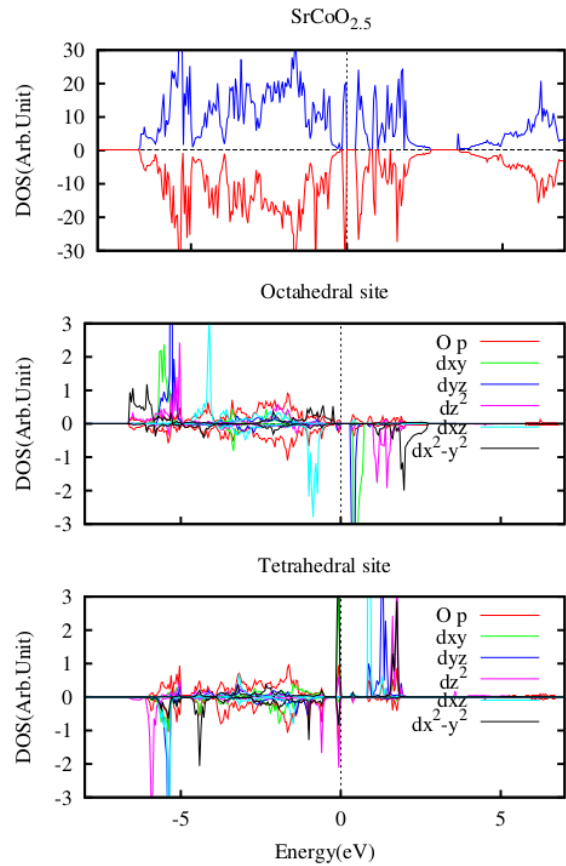


Fig. 4. SrCoO_{2.5}의 total density of state(top)와 octahedral site의 projected density of state(middle), tetrahedral site의 projected density of state(bottom)

Octahedral site의 pDOS를 보면 d_{xz} 오비탈 up spin의 경우 다른 오비탈들보다 그 중심이 더 높은 것을 알 수 있는데 이것은 d_{xz} 오비탈 down spin 전자가 있어서 coulomb repulsion에 의해 에너지가 높아졌기 때문이다. 다른 오비탈들은 그런 경향을 보이지 않으므로 코발트 이온의 spin state는 $t_{2g}^{3\uparrow}t_{2g}^{1\downarrow}e_g^{2\uparrow}$ 가 됨을 알 수 있고, 이것은 HS state에 해당된다.

스핀 상태의 변화의 원인으로서는 일단 구조의 차이, 즉 결합 길이의 차이를 생각해볼 수 있다. SrCoO₃의 Co-O bond length는 a 의 절반인 1.922 Å이고 SrCoO_{2.5}의 octahedral site의 Co-O average bond length는 약 2.063 Å이다. 이는 약 7% 정도의 차이이다. 이에 반해 tetrahedral site의 average bond length는 약 3% 정도 짧아진다. 이에 SrCoO₃과 SrCoO_{2.5}의 차이에는 bond length의 변화가 영향을 끼쳤을 수도 있다는 가설을

세우고 SrCoO₃의 lattice constant를 증가시키고 마찬가지로 DOS를 그려보았으나 Fermi level 위로 퍼져있는 e_g band의 occupation이 변하지 않아서(Fig. 5.) bond length만으로는 충분한 설명이 되지 않는다는 결론을 내렸다.

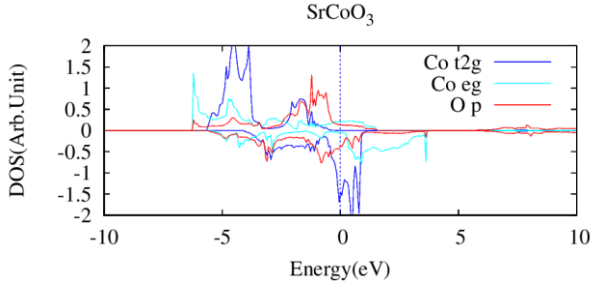


Fig. 5. Lattice constant를 증가시킨 SrCoO₃에 대한 density of state

두 번째 가능성은 charge state가 변하면서, 즉 Co⁴⁺에서 Co³⁺로 바뀌면서 추가된 전자 때문에 코발트의 d band가 전체적으로 낮은 에너지 쪽으로 이동했다는 것이다. 이것은 간단한 계산을 통해 수치적으로 알아볼 수 있는데 밴드의 평균 에너지를 계산하는 것이다.

$$\overline{\varepsilon_{lm}} = \frac{\int \varepsilon D_{lm}(\varepsilon) d\varepsilon}{\int D_{lm}(\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{\sum \varepsilon_i D_{lm}(\varepsilon_i) \Delta\varepsilon}{\sum D_{lm}(\varepsilon_i) \Delta\varepsilon} \quad (1)$$

식 (1)을 통해 (l, m)번째 band의 평균 에너지를 구할 수 있다. 이 방법으로 계산한 평균 에너지가 Table 2. 에 정리되어 있다. Up spin의 occupation이 더 많으므로 계산은 up spin electron으로만 진행하였다. 결과를 보면 산소 원자의 p 밴드는 두 구조에서 거의 평균 에너지가 변하지 않았지만 코발트의 d 밴드는 SrCoO_{2.5}에서 0.6~0.9eV정도 낮은 에너지로 이동한 것을 알 수 있다.

CONCLUSION

SrCoO₃와 SrCoO_{2.5}에 대하여 GGA+U 계산을 수행하여 실험 결과와 일치하는 ground state와 magnetic moment를 얻었다. 그리고 DOS 계산으로부터 spin configuration을 알아내고 스핀 상태의 차이가 어떤 원인으로 만들어진 것인지 확인하였다. 아직까지 코발트 산화물에

	SrCoO ₃		SrCoO _{2.5}
E(t _{2g})	-3.83	E(d _{xy})	-4.72
E(e _g)	-3.56	E(d _{yz})	-4.76
E(O p)	-2.41	E(d _{z²})	-4.17
		E(d _{xz})	-3.32
		E(d _{x²-y²})	-4.13
		E(O p)	-2.37

Table 2. 각 밴드의 평균 에너지 계산 결과. 단위는 eV이다.

대한 이론적 분석은 많이 이루어지지 않은 편이지만 이런 분석을 통해 차후 연구에서 코발트 산화물에 대해 더 많은 것을 알아낼 수 있을 것이라 예상된다.

ACKNOWLEDGEMENT

연구 주제 선정을 도와주시고 평소 많은 조언을 주시는 서울대학교 물리천문학부의 유재준 교수님과 SIESTA를 제공해주신 EDISON 나노물리 센터에 감사 드린다.

REFERENCES

- [1] A. Munoz, C. de la Calle, J. A. Alonso, P. M. Botta, V. Pardo, D. Baldomir, and J. Rivas, Phys. Rev. B **78**, 054404 (2008).
- [2] Y. Long, Y. Kaneko, S. Ishiwata, Y. Taguchi, and Y. Tokura, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 245601(2011)
- [3] W. S. Choi, H. Jen, J. H. Lee, S. S. Seo, V. R. Cooper, K. M. Rabe, and H. N. Lee, Phys. Rev. Lett. **111**, 097401 (2013)
- [4] J. H. Lee, and K. M. Rabe, Phys.Rev.Lett. **107**, 067601 (2011)