

## 호이슬러 구조 기반의 $N_{(2-0.5n)}O_{0.5n}KCa$ ( $n = 0\sim 4$ ) 화합물의 반쪽금속성 및 자성에 대한 제일원리 연구

Beata Bialek · 이재일\*

인하대학교 물리학과, 인천시 남구 용현동 253, 402-751

(2013년 11월 19일 받음, 2013년 12월 10일 최종수정본 받음, 2013년 12월 11일 게재확정)

최근에 발견된  $d^0$  반쪽금속성을 가지는 호이슬러 화합물  $N_2KCa$ 와  $O_2KCa$ 이 합금을 이루었을 때 그 반쪽금속성과 자성을 제일원리 방법을 이용하여 연구하였다. 계산을 통해 얻은 상태밀도와 총 자기모멘트를 통해 고려의 대상인  $N_{1.5}O_{0.5}KCa$ ,  $NOKCa$ ,  $N_{0.5}O_{1.5}KCa$  등 세 가지 화합물 모두 반쪽금속성 나타냄을 알 수 있었다. 이들 화합물에서 N 원자와 O 원자의 자기모멘트는 순수물질에 비해 상당히 증가하였으며, K 원자의 자기모멘트는 상당히 큰 음의 값을 가졌다. 각 원자들의 자기모멘트와 계산된 원자별 상태밀도를 연관시켜 자성과 반쪽금속성을 논의하였다.

**주제어** : 반쪽금속성, 호이슬러 화합물, 전자구조 계산,  $d^0$  자성체

### I. 서 론

한 쪽 스핀 채널은 금속성을 띠고 다른 쪽 스핀은 반도체 또는 부도체적 성격을 가지면서 강자성을 나타내는 물질을 반쪽금속이라 한다. 따라서 반쪽금속은 페르미 준위에서 한 쪽 스핀만 전도성을 가져 스핀 분극이 100%가 되기 때문에 스핀전송과 관련되는 응용물질로 매우 유용하다.

반쪽금속 물질로는 de Groot 등이 처음 발견한 반호이슬러 구조의  $NiNbSn$ [1]를 위시하여, Co나 Fe 또는 Mn 기반의 호이슬러 물질[2], 철이나 크롬 산화물[3, 4] 등을 들 수 있다. 이들 물질은 비교적 큰 자기모멘트와 높은 큐리온도로 인해 관심을 끌고 있다.

연구자들은 실험적 또는 이론적 시도를 통해 지속적으로 새로운 반쪽금속 물질을 발견하려고 노력하여 왔다. 이러한 시도 중 최초의 성공이라고 할 수 있는 것은 Akinaga 등[5]이 발견한 첨가연광(zinc-blende; ZB) 구조의  $CrAs$ 로서, 이들은 전자구조 계산을 통해 ZB 구조의  $CrAs$ 의 반쪽금속성을 예측하고 실험적으로 합성에 성공하였다. 그 후  $CrTe$ 나  $CrSe$  등 [6, 7] 여러 전이금속 pnitides 물질이 반쪽금속성을 가짐을 발견하였다.

전자구조 계산을 통해 반쪽금속을 발견하려는 여러 가지 시도를 한 결과, 비교적 최근에 전이금속을 포함하지 않으면서 반쪽금속성을 나타내는 물질이 발견되게 되었다. Kusakabe 등[8]과 Volnianska 등[9]은 ZB 구조를 가지는  $II^A-V$  화합물

인  $CaP$ ,  $CaAs$ ,  $CaSb$  등과  $CaN$ 이 반쪽금속성을 가짐을 예측하였고, Sieberer 등[10]도 ZB  $AB(A=Ca, Sr, Ba; B=N, P, As, Sb)$  화합물이 반쪽금속성을 가질 수 있음을 보였다. 또한 ZB 구조와 암염 구조를 가질 수 있는  $SrC$ 나  $BaC$ 도 반쪽금속성을 가짐이 발견되었다[11, 12]. 위와 같은  $II-V$ 나  $II-IV$  화합물에 이어 암염이나 ZB 구조를 가지는  $I-V$  화합물인  $NaN$ 과  $KN$  등도 반쪽금속성을 가진다는 것이 보고되었다 [13]. 이러한 물질들이 자성을 가지는 것은 주기율표에서 두 번째 줄에 배열되어 있는 C, N, O 원자 등 가벼운 원자에서 p 전자들이 분극되기 때문이다.

최근에는 위와 같은 이원 화합물 뿐 아니라 전이금속을 포함하지 않는 삼원 화합물에서도 반쪽금속성이 발견되었다. Chen 등[14]은 반 호이슬러 화합물인  $GeKCa$  및  $SnKCa$ 가 반쪽금속성을 가짐을 보였고, 좀 더 최근에 Rozale 등[15]이 호이슬러 구조의 화합물  $N_2KCa$ 와  $O_2KCa$ 도 반쪽금속성을 나타낸다는 것을 예측하였다.

본 연구에서는  $N_2KCa$  와  $O_2KCa$  두 물질이 적당한 조성비에 따라 합금을 이루었을 때 그 전자구조와 자성을 탐구함으로써 이들 물질에 대한 반쪽금속성에 대해 이해의 폭을 넓히고자 한다.

### II. 연구방법 및 모형

Rozale 등의 결과에 의하면  $O_2KCa$ 의 평형격자상수는 6.036 Å이고  $N_2KCa$ 의 경우는 이보다 다소 큰 6.236 Å로서, 우리는 두 물질들이 이 두 가지 격자상수를 가질 때의 전자구조를 계산하였다. 그 결과 두 가지 경우의 격자상수에서 두

물질 모두 반쪽금속성을 가졌으며 격자상수에 따른 전자구조의 차이는 거의 없었다. 따라서, 우리는 두 물질을 조합하여 만든 합금의 격자상수는  $O_2KCa$ 의 격자상수인 6.036 Å라 하고 전자구조를 계산하였다. 합금에서 N과 O의 조성비로는 3:1, 1:1, 1:3의 세 가지 경우를 택하였으며 이는 각기  $N_{1.5}O_{0.5}KCa$ ,  $NOKCa$ ,  $N_{0.5}O_{1.5}KCa$ 에 해당한다.

본 연구에서는 고려하는 대상 물질의 전자구조 계산방법으로 FLAPW(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) [16]를 이용하였다. FLAPW 방법에서는 효율적 기저함수 구성을 위해, 핵을 중심으로 한 MT(Muffin Tin)구 영역과 그 사이 영역으로 나누고 MT 구내에서는 구면조화함수를 기저로 택하고 사이 영역에서는 평면파를 기저로 이용하여 보강 평면파를 구성한다. 본 계산에서 사용된 기저함수의 수는 원자당 약 100개이다. N과 O 원자의 MT구 반지름은 2.00 a.u.로 잡았고, K와 Ca 원자의 경우는 2.60 a.u.로 택하였다. 에너지 띠를 계산하는  $k$ -점의 수는 못줄이는 영역에서 56개를 택하여 이 각각의 점들에 대해 Kohn-Sham 방정식[17]을 풀었다.

교환상관 퍼텐셜은 일반기울기 근사(GGA)를 취하였고 PBE 형태[18]의 함수를 이용하였다. 원자가전자들은 준상대론적으로 취급하였고, 핵심전자들에 대해서는 디락 방정식을 고려하는 완전상대론적 취급을 하였다[19]. 자체충족 수렴조건은 전하밀도와 스핀밀도가 각각  $2.0 \times 10^{-4} e/a.u.^3$  이하일 때로 정하였다.

### III. 결과 및 논의

먼저, 순수한  $N_2KCa$ 와  $O_2KCa$ , 그리고 N과 O의 조성비가 3:1, 1:1, 1:3의 경우 즉  $N_{1.5}O_{0.5}KCa$ ,  $NOKCa$ ,  $N_{0.5}O_{1.5}KCa$  화합물에 대해 전자구조 계산으로 얻은 총 자기모멘트는 각기 3.0, 1.0, 5.0, 2.0, 3.0  $\mu_B$ 로서 정수배의 보어 마그네톤 값을 가지기 때문에 이들 물질이 반쪽금속성을 가짐을 알았다. 즉 순수 물질의 경우는 총 자기모멘트를  $M$ , 가전자수를  $z$ 라 할 때

$$M = 16 - z \quad (1)$$

의 관계를 가지고, 합금의 경우에는 단위세포당 원자수가 달라 총 자기모멘트  $M$ 과 가전자 수  $z$  사이에는

$$M = 32 - z \quad (2)$$

의 관계가 있다. 예를 들면, 순수 물질인  $N_2KCa$  경우 원자 N, K, Ca의 가전자수는 각기 5, 1, 2 이므로 단위세포당 가전자수는 13으로 식(1)을 적용하면 3  $\mu_B$ 의 자기모멘트를 갖게 된다. 합금의 경우 단위세포를 잡을 때 각기 정수 개의 원자를 포함하도록 하였기 때문에 예를 들어  $N_{0.5}O_{1.5}KCa$ 의

경우는 단위세포를  $NO_3K_2Ca_2$ 로 생각할 수 있어서 이 경우 총 가전자수는 29개로서 식(2)를 이용하면 자기모멘트가 3  $\mu_B$ 가 되는 것이다. 이렇게 하여 순수물질이나 합금의 경우에 모두 반쪽금속성을 가지며 일종의 Slater-Pauling 거동[20] 규칙을 가짐을 알 수 있다.

FLAPW 방법에서는 각 원자의 MT 구 내에 존재하는 s, p, d 전자 및 자기모멘트를 구할 수 있는데, 순수물질인  $N_2KCa$ 와  $O_2KCa$ 의 경우는 각기 Table I, II에 정리하였으며, 합금인  $N_{1.5}O_{0.5}KCa$ ,  $NOKCa$ ,  $N_{0.5}O_{1.5}KCa$ 의 경우는 각기 Table III, IV, V에 정리하였다.

순수물질의 경우를 보면  $N_2KCa$  경우 N의 자기모멘트는 1.26  $\mu_B$ , K와 Ca 원자의 경우는 각기 0.07, 0.05  $\mu_B$ 로

**Table I.**  $l$ -decomposed electrons within muffin-tin spheres of the atoms in  $N_2KCa$ . The values of magnetic moments (MMs) calculated for the atoms are also given.

Atom	$s$ (↑/↓)	$p$ (↑/↓)	$d$ (↑/↓)	Total (↑/↓)	MM [ $\mu_B$ ]
N	1.69 (0.86/0.83)	2.95 (2.09/0.86)	0.00 (0.00/0.00)	4.64 (2.95/1.69)	1.26
K	0.08 (0.04/0.04)	0.27 (0.16/0.11)	0.19 (0.10/0.09)	0.57 (0.32/0.25)	0.07
Ca	0.11 (0.05/0.06)	0.14 (0.08/0.06)	0.33 (0.18/0.15)	0.63 (0.34/0.29)	0.05

**Table II.**  $l$ -decomposed electrons within muffin-tin spheres of the atoms in  $O_2KCa$ . The values of magnetic moments (MMs) calculated for the atoms are also given.

Atom	$s$ (↑/↓)	$p$ (↑/↓)	$d$ (↑/↓)	Total (↑/↓)	MM [ $\mu_B$ ]
O	1.83 (0.92/0.91)	4.09 (2.29/1.80)	0.00 (0.00/0.00)	5.93 (3.21/2.72)	0.49
K	0.06 (0.03/0.03)	0.23 (0.12/0.11)	0.16 (0.08/0.08)	0.48 (0.24/0.24)	0.00
Ca	0.09 (0.04/0.05)	0.12 (0.06/0.06)	0.27 (0.13/0.14)	0.51 (0.25/0.26)	-0.01

**Table III.**  $l$ -decomposed electrons within muffin-tin spheres of the atoms in  $N_{1.5}O_{0.5}KCa$ . The values of magnetic moments (MMs) calculated for the atoms are also given.

Atom	$s$ (↑/↓)	$p$ (↑/↓)	$d$ (↑/↓)	Total (↑/↓)	MM [ $\mu_B$ ]
N	1.75 (0.88/0.87)	2.37 (2.09/0.28)	0.00 (0.00/0.00)	4.12 (2.97/1.15)	1.82
O	1.86 (0.93/0.93)	3.56 (2.38/1.18)	0.00 (0.00/0.00)	5.42 (3.31/2.11)	1.20
K	0.05 (0.03/0.02)	2.30 (0.54/1.76)	0.04 (0.03/0.01)	2.40 (0.61/1.79)	-1.18
Ca	0.05 (0.03/0.02)	0.10 (0.06/0.04)	0.15 (0.09/0.06)	0.33 (0.20/0.13)	0.07

**Table IV.** *l*-decomposed electrons within muffin-tin spheres of the atoms in NOKCa. The values of magnetic moments (MMs) calculated for the atoms are also given.

Atom	<i>s</i> (↑/↓)	<i>p</i> (↑/↓)	<i>d</i> (↑/↓)	Total (↑/↓)	MM [μ <sub>B</sub> ]
N	1.75 (0.88/0.87)	2.36 (2.07/0.29)	0.00 (0.00/0.00)	4.11 (2.95/1.16)	1.75
O	1.86 (0.93/0.93)	3.56 (2.38/1.18)	0.00 (0.00/0.00)	5.42 (3.31/2.11)	0.98
K	0.05 (0.03/0.02)	2.26 (0.47/1.79)	0.05 (0.03/0.02)	2.37 (0.54/1.83)	-1.29
Ca	0.06 (0.03/0.03)	0.10 (0.06/0.04)	0.14 (0.08/0.06)	0.32 (0.18/0.14)	0.05

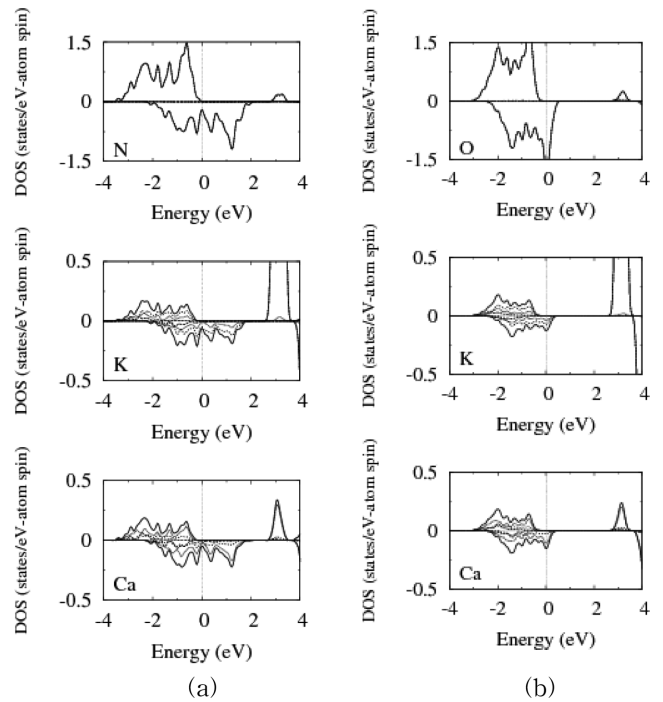
**Table V.** *l*-decomposed electrons within muffin-tin spheres of the atoms in N<sub>0.5</sub>O<sub>1.5</sub>KCa. The values of magnetic moments (MMs) calculated for the atoms are also given.

Atom	<i>s</i> (↑/↓)	<i>p</i> (↑/↓)	<i>d</i> (↑/↓)	Total (↑/↓)	MM [μ <sub>B</sub> ]
N	1.75 (0.88/0.87)	2.37 (2.06/0.31)	0.00 (0.00/0.00)	4.13 (2.94/1.19)	1.79
O	1.86 (0.93/0.93)	3.59 (2.29/1.30)	0.00 (0.00/0.00)	5.46 (3.22/2.24)	1.20
K	0.05 (0.03/0.02)	2.12 (0.46/1.66)	0.05 (0.03/0.02)	2.22 (0.52/1.70)	-1.18
Ca	0.06 (0.03/0.03)	0.09 (0.05/0.04)	0.14 (0.08/0.06)	0.31 (0.16/0.15)	0.02

Rozale 등의 결과와 거의 일치하며, O<sub>2</sub>KCa의 경우도 O 원자의 경우 0.49 μ<sub>B</sub>로 이 역시 Rozale 등의 결과와 비슷하며, K와 Ca 원자의 경우는 자기모멘트가 거의 0이다. 이들 두 물질에서 자성에 주로 기여하는 원자는 N과 O로서 주로 이들의 p 전자 분극에 의해 자성이 발현하게 되는 것을 알 수 있으며, 이는 다른 d<sup>0</sup> 반쪽금속과 비슷한 현상이다.

Table III, IV, V에 보인 합금의 경우에는 결정 내에서 서로 인접한 N과 O 원자에 대해서만 전자수와 자기모멘트를 제시하였다. 이들 N과 O 원자의 자기모멘트는 조성비에 따라 다소 차이는 있지만 순수물질의 경우보다 상당히 증가하여 N 원자의 경우는 1.75~1.82 μ<sub>B</sub>, O 원자의 경우는 0.98~1.20 μ<sub>B</sub>를 가졌다. 한 가지 특이한 점으로는 합금의 경우 K 원자의 자기모멘트가 음의 값을 가지면서 그 크기가 상당히 커서 -1.18~-1.29 μ<sub>B</sub>의 값을 가졌다. 각 원자들이 가진 p 전자를 순수물질의 경우와 비교하여 보면, 합금에서는 O와 N 원자로부터 K 원자 쪽으로 각기 0.5에서 0.6개 정도의 p 전자가 이동하고 이들이 주로 음으로 분극하기 때문이다. 하지만 K 원자가 이렇게 비정상적으로 큰 음의 자기모멘트를 가지는 것에 대해서는 다른 연구자들의 검증이 필요하다고 생각된다.

Fig. 1(a), (b)에는 각기 순수한 N<sub>2</sub>KCa와 O<sub>2</sub>KCa의 상태밀도가 주어졌다. 이 그림들을 보면 이들 물질에서 자성은 주



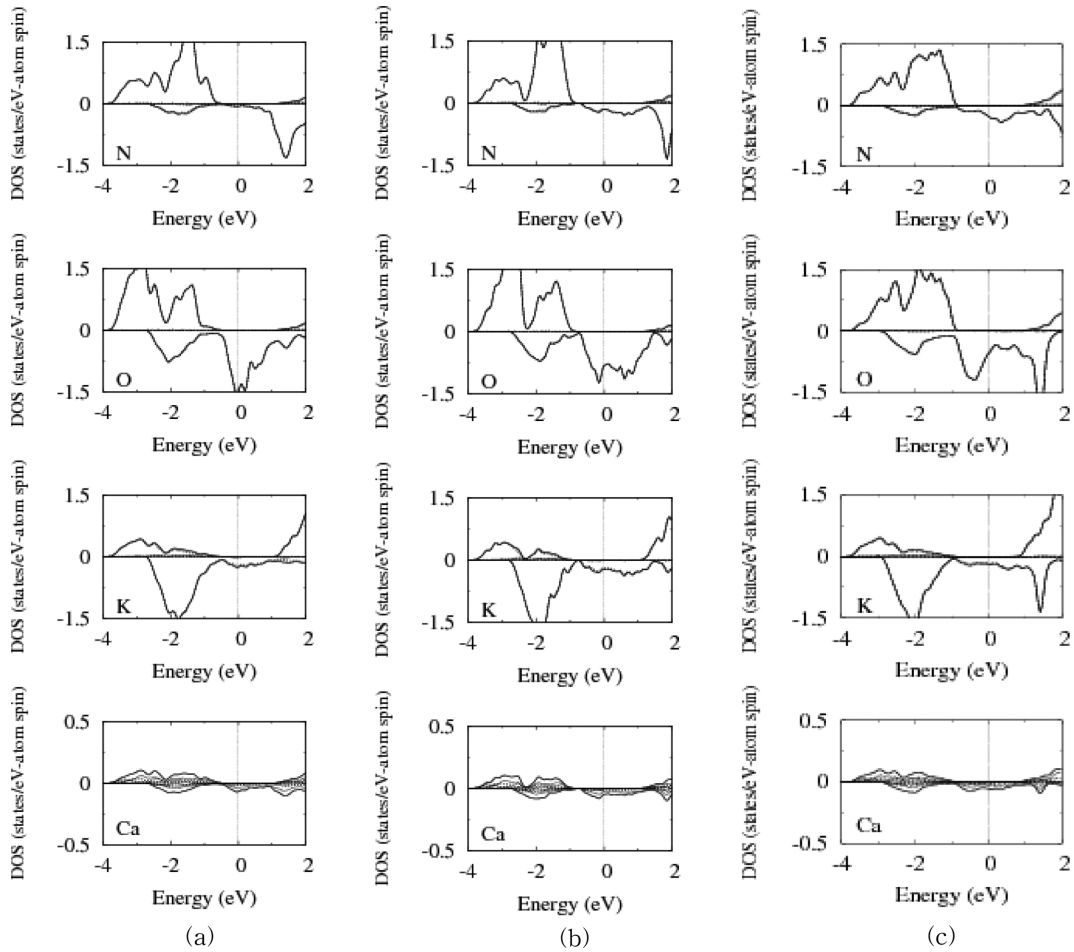
**Fig. 1.** Atom-projected spin-polarized density of states (DOS) for the atoms of the (a) N<sub>2</sub>KCa and (b) O<sub>2</sub>KCa compounds. The spin-down DOS values are multiplied by a negative number, and the Fermi levels are set to zero.

로 N 또는 O 원자에서 나오며 주로 p 전자에 분극에 의한 것임을 다시금 확인할 수 있다. Fig. 2(a), (b), (c)에 주어진 합금의 경우, N<sub>1.5</sub>O<sub>0.5</sub>KCa, NOKCa, N<sub>0.5</sub>O<sub>1.5</sub>KCa의 세 화합물 모두에서 N 원자나 O 원자 모두 p 전자에 분극이 늘어남으로써 자기모멘트가 순수물질에 비해 상당히 증가하였음을 알 수 있다. 또한 K 원자의 경우에 소수 전자의 상태밀도를 보면 -3~-1 eV 사이에 상태에 찬 소수 p 전자의 증가로 인해 큰 음의 자기모멘트 값을 가짐을 알 수 있다.

#### IV. 결론 및 요약

최근에 전자구조 계산으로 반쪽금속성이 예측된 호이슬러 화합물 N<sub>2</sub>KCa와 O<sub>2</sub>KCa이 합금을 이루었을 때의 반쪽금속성과 자성을 제일원리 전자구조 방법인 FLAPW를 이용하여 연구하였다. 고려한 합금 화합물은 N<sub>1.5</sub>O<sub>0.5</sub>KCa, NOKCa, N<sub>0.5</sub>O<sub>1.5</sub>KCa의 세 가지로서 이들 모두 총 자기모멘트가 정수 배의 보어 마그네톤 값을 가져 반쪽금속성을 가짐을 알 수 있었다. 또한 이들 세 화합물에 대해 총 자기모멘트와 가전자 수 사이의 관계를 주는 Slater-Pauling 거동식을 찾아냈다.

이 세 화합물에서 N 원자와 O 원자의 자기모멘트는 조성비에 따라 다소 다르긴 하지만, 순수물질에 비해 상당히 증가하여 N 원자의 경우는 1.75~1.82 μ<sub>B</sub>, O 원자의 경우는



**Fig. 2.** Atom-projected spin-polarized density of states (DOS) for the chosen atoms of the (a)  $N_{1.5}O_{0.5}KCa$ , (b)  $NOKCa$ , (c)  $N_{0.5}O_{1.5}KCa$  compounds. The spin-down DOS values are multiplied by a negative number, and the Fermi levels are set to zero.

0.98~1.20  $\mu_B$ 를 가졌다. 특이한 것은 합금에서 K 원자의 자기 모멘트는 상당히 큰 음의 값인  $-1.18 \sim -1.29 \mu_B$ 를 가지는 것으로 계산결과를 얻었으나, 이에 대해서는 앞으로 다른 연구자들의 검증이 필요하다고 생각된다.

각 물질의 상태밀도는 계산된 자기모멘트와 부합하여 합금에서 N 원자나 O 원자의 증가된 자기모멘트는 p 전자의 스핀분극으로 인한 것이며, K 원자가 음의 큰 자기모멘트를 가지는 것은 소수 p 전자가 증가하기 때문으로 생각된다.

### 감사의 글

이 논문은 인하대학교 연구비 지원에 의한 것으로 감사드립니다.

### 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] I. Galanakis and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **66**, 174429 (2002).  
 [3] S. P. Lewis, P. B. Allen, and T. Sasaka, Phys. Rev. B **55**, 10253 (1997).  
 [4] Y. S. Dedkov, U. Rudiger, and G. Guntherodt, Phys. Rev. B **65**, 064417 (2002).  
 [5] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, Jap. J. Appl. Phys. **39**, L1118 (2000).  
 [6] W. H. Xie, Y. Q. Xu, B. G. Liu, and D. G. Pettifor, Phys. Rev. Lett. **91**, 037204 (2003).  
 [7] J. E. Pask, L. H. Yang, C. Y. Fong, W. E. Pickett, and S. Dag, Phys. Rev. B **67**, 224420 (2003).  
 [8] K. Kusakabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 55639 (2004).  
 [9] O. Volnianska, P. Jakubas, and P. Boguslawski, J. Alloys Compd. **423**, 191 (2006).  
 [10] M. Sieberer, J. Redinger, S. Khmelevskiy, and P. Mohn, Phys. Rev. B **73**, 024404 (2006).  
 [11] G. Y. Gao, K. L. Yao, E. Sasioglu, L. M. Sandratskii, Z. L. Liu,

- and J. L. Jiang, Phys. Rev. B **75**, 174442 (2005).
- [12] O. Volnianska and P. Boguslawski, Phys. Rev. B **75**, 224418 (2007).
- [13] E. Yan, Physica B **407**, 879 (2012).
- [14] J. Chen, G. Y. Gao, K. L. Lao, and M. H. Song, J. Alloys Compd. **509**, 10172 (2011).
- [15] H. Rozale, A. Lakdja, A. Amar, A. Chahed, and O. Benhelal, Comp. Mater. Sci. **69**, 229 (2013).
- [16] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [19] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [20] I. Galanakis, P. H. Mavropoulos, and D. H. Dederichs, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 765 (2006).

## First-principles Study on the Half-metallicity and Magnetism for the Heusler Based Compounds of $N_{(2-0.5n)}O_{0.5n}KCa$ ( $n=0\sim 4$ )

Beata Bialek and Jae Il Lee\*

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

(Received 19 November 2013, Received in final form 10 December 2013, Accepted 11 December 2013)

The half-metallicity and magnetism for compounds of the  $N_{(2-0.5n)}O_{0.5n}KCa$  ( $n=0\sim 4$ ), which was based on the  $d^0$  Heusler half-metals of  $N_2KCa$  and  $O_2KCa$ , were investigated by means of first-principles band calculation method. From the calculated total magnetic moments and the density of states, we found that these three compounds have the half-metallicity. The magnetic moments of the N and O atoms in these compounds were considerably increased compared to those of pure  $N_2KCa$  and  $O_2KCa$ . The K atoms have a large negative magnetic moments. The relationship between the value of magnetic moments for each atom and density of states are discussed.

**Keywords :** half-metallicity, Heusler compounds, electronic structure,  $d^0$  magnet