Soft X-ray Synchrotron-Radiation Spectroscopy Study of Half-metallic Mn₃Ga Heusler Alloy

Seungho Seong, Eunsook Lee, Hyun Woo Kim, D. H. Kim, and J.-S. Kang*

Department of Physics, The Catholic University of Korea, Gyeonggi-do 14662, Korea

M. Venkatesan and J. M. D. Coey

School of Physics and CRANN, Trinity College, Dublin, Ireland

(Received 20 November 2016, Received in final form 14 December 2016, Accepted 15 December 2016)

By employing photoemission spectroscopy (PES) and soft X-ray absorption spectroscopy (XAS), the electronic structure of the candidate half-metallic antiferromagnet of Mn_3Ga Heusler compound has been investigated. We have studied two ball-milled Mn_3Ga powder samples, one after annealing and the other without annealing, respectively. Based on the Mn 2p XAS study, we have found that Mn ions are nearly divalent in Mn_3Ga and that the Mn ions having the locally octahedral symmetry and those having the locally tetrahedral symmetry are both present in Mn_3Ga . We have found relatively good agreement between the measured valence-band PES spectrum of Mn_3Ga and the calculated density of states, which is in agreement with the half-metallic electronic structure of Mn_3Ga .

Keywords : compensated half-metallic ferrimagnet, Heusler compound, PES, XAS

반쪽 금속 호이슬러 화합물 Mn₃Ga의 연 X선 방사광 분광 연구

성승호 · 이은숙 · 김현우 · 김대현 · 강정수*

가톨릭대학교 물리학과, 경기 부천시 원미구 지봉로43, 14662

M. Venkatesan · J. M. D. Coey

School of Physics and CRANN, Trinity College (아일랜드)

(2016년 11월20일 받음, 2016년 12월 14일 최종수정본 받음, 2016년 12월 15일 게재확정)

이 연구에서는 방사광을 이용한 연 X-선 흡수 분광법(soft X-ray absorption spectroscopy: XAS)과 광전자 분광법 (photoemission spectroscopy: PES) 을 이용하여 반쪽금속 반강자성체 후보 물질인 Mn₃Ga 호이슬러 화합물의 전자구조를 연구하 였다. 이 연구에 사용된 시료는 full-Heusler Mn₃Ga로 ball milling 후 열처리하지 않은 시료와 ball milling 후 400 °C에서 열처 리한 두 시료를 사용하였다. XAS 분석에 의하면 Mn₃Ga에서 Mn 이온들의 원자가는 Mn²⁺ 상태임을 알 수 있었으며, 국소적으 로 팔면체 대칭성을 가진 Mn 이온들과 사면체 대칭성을 가진 Mn 이온들이 섞여 있음을 알 수 있었다. 그리고 Mn₃Ga의 가전자 띠 PES 스펙트럼은 전자구조 계산에 의한 반쪽 금속성 상태밀도와 대체로 유사함을 발견하였다.

주제어 : 보상형 반쪽금속 준강자성체, 호이슬러 화합물, 광전자 분광법 연 X선 흡수 분광법

I.서 론

반강자성(antiferromagnetic: AFM) 물질은 하드디스크의 헤 드, MRAM(magnetic random-access memories), 센서와 같 은 마이크로 전자 장치 등에 넓게 응용되고 있다. 이런 장치 들은 계면 교환결합(교환 바이어스 영향)을 통해 기준 층 (reference layer)의 자화를 고정하는데 사용되는 AFM 층 스 핀 밸브와 자기터널접합(magnetic-tunnel-junction: MTJ)을 포 함한다[1]. 반쪽금속성(half metallic) 물질은 한쪽 스핀은 금 속성 전자 구조를 가지지만 다른 쪽 스핀은 절연성 전자구조 를 가져 페르미 준위에서 100%의 스핀분극율을 가지는 물

[©] The Korean Magnetics Society. All rights reserved. *Corresponding author: Tel: +82-2-2164-4382, Fax: +82-2-2164-4764, e-mail: kangjs@catholic.ac.kr

질이다. 그러므로 반쪽금속 물질은 스핀 주입을 통한 정보저 장이나 정보 수송과 관련된 스핀트로닉스 소자에 매우 적합 하다. 반쪽금속성 물질로는 half-Heusler 구조의 NiMnSb 가 de Groot에 의해 처음으로 소개되었으며[2], 그 후 다양한 구 조와 화학적 조성을 가진 반쪽금속성 물질이 합성되거나 예 측되었다. 이 중에는 CrO₂나 Fe₃O₄와 같은 강자성 혹은 준 강자성 전이금속 산화물, La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃와 같은 망간산화물, Sr₂FeReO₆와 같은 이중 페로브스카이트 산화물 등이 있다. 또한 다양한 full-Heusler 화합물과, Cr이나 Mn이 V족이나 VI족 원소와 결합한 zinc-blende 구조의 다양한 전이금속 화 합물에서도 반쪽금속성이 발견된 바 있다[3].

반쪽금속 물질 중 반쪽금속 반강자성체(half-metallic antiferromagnet: HMAFM) 혹은 보상형 반쪽금속 준강자성체 (compensated half-metallic ferrimagnet)는 다른 두 자성 이 온의 자기모멘트가 서로 상쇄되어 알짜모멘트가 거의 0이 되 는 물질로 알짜모멘트가 없기 때문에 스핀트로닉스 분야에서 매우 중요한 물질에 속한다[4-6]. 이론 연구를 통하여[3] 보상 형 반쪽금속 준강자성체에서 단일 스핀 초전도체(single spin superconductor)에 대한 가능성을 발견하기도 했으나 실험적 으로는 아직까지 보상형 반쪽금속 준강자성체 물질이 발견되 지 않은 실정이다.

Mn₃Ga는 보상형 반쪽금속 준강자성체의 후보 물질에 속한 다. Mn₃Ga는 여러 가지 결정 구조로 합성할 수 있는데, 그 중 Mn₃Ga 합금의 일반적인 구조는 육방정계 D0₁₉ 구조와 정방정계 D022 구조가 있다. 그 중 D019 구조는 아크 용해를 통해 얻을 수 있고, D0, 구조는 350~450 ℃에서의 열처리를 통해 얻을 수 있다. 이론적으로는 Mn₃Ga가 입방체 L2₁ 구조 일 때 완전한 보상형 준강자성체라고 예견되었으나[7], L2 구조가 불안정한 구조이기 때문에 보상형 준강자성체인지 여 부를 실험적으로 확인할 수 없었다 또 다른 가능한 구조는 정방정계 L1₀가 있는데 이 구조는 Mn₃Ga 잉곳을 ball milling 하여 얻을 수 있다[8]. Mn₃Ga의 L1₀ 구조는 Fig. 1에서 보 여 주는 바와 같이 Mn-I 이온들로만 이루어진 층과 Mn-II와 Ga 이온들이 무작위로 섞여있는 층이 c축 방향으로 번갈아 가면서 쌓여 있는 구조이다. 이 때 서로 다른 층에 있는 Mn-I 이온들의 자기 모멘트와 Mn-II 이온들의 자기 모멘트 기여가 서로 상쇄되어 보상형 반쪽금속 준강자성체가 된다.

그러나 Mn₃Ga에 관한 선행연구에서 Mn 이온의 원자가, 스핀 배열 상태에 대한 전자 구조에 대한 연구는 아직까지 보고된 바 없다. 또 ball milling 하기 전의 열처리 유무에 대한 차이점 또한 밝혀진 것이 없다. 그러므로 Mn₃Ga의 물 성을 확인하기 위해 이 물질의 전자 및 스핀 구조를 이해하 는 것이 중요하다. 광전자 분광(photoemission spectroscopy: PES)은 고체의 전자 구조를 실험적으로 직접 관찰할 수 있는 매우 중요한 분광 실험 방법이다[9]. 연 X선 광흡수 분광법 (soft X-ray absorption spectroscopy: XAS)과[10, 11] 연 X 선 자기 원편광 이색성(soft X-ray magnetic dichroism: XMCD)은[12, 13] 전이금속 원소들의 원자가와 각 원소 고 유의 자기 모멘트를 결정할 수 있는 매우 효과적인 실험 방 법이다. 이 연구에서는 XMCD, XAS, PES 분광법을 이용하 여 Mn₃Ga의 전자 구조를 연구하였다.

II. 실험 방법

이 연구에서 사용된 Mn₃Ga의 제조 조건은 참고문헌[8]에 설명되어 있다. 먼저 여러 번 아크 용해하여 합금을 만들고, 한 시료는 Mn₃Ga 잉곳을 잘 봉인된 석영관에 넣고 약 400 ℃에서 2주 동안 열처리를 하고 다른 시료는 열처리를 하지 않았다. 그리고, 두 시료 모두 잉곳을 고에너지 분쇄기 로 볼밀링(Ball Milling)하였다. 따라서 이 연구에서 사용된 Mn₃Ga 시료들은 L1₀ 형의 정방정계 구조이며(Fig. 1 참조), 이 사실은 참고문헌[8]에서 보고되었다. 이 시료들의 전자구 조 연구를 위한 방사광 분광 실험은 포항 방사광원(Pohang Light Source: PLS)을 사용하여 수행하였다. 그 중 연 X선 광전자 흡수 분광(XAS) 실험은 PLS의 2A 언듈레이터 빔라 인에서 수행하였으며, 광전자 분광(PES) 실험은 PLS의 8A1 언듈레이터 빔라인에서 수행하였다. 측정 시 분석 쳄버의 진 공은 약 5 × 10⁻¹⁰ Torr 이하의 초고진공으로 유지되었으며, 측 정 시 온도는 XAS는 약 80 K, PES는 상온(300 K)에서 측 정하였다. XAS 측정에는 원편광된 빛을 사용하였으며, 실험 결과는 총 전자 산출법(total electron yield: TEY)에 의하여 저장되었다. 이 논문에 사용한 XAS 스펙트럼들의 에너지 분 해능은 입사 빛 에너지(hv)가 약 600 eV일 때 약 100 meV



Fig. 1. (Color online) The tetragonal $L1_0$ crystal structure of the X_2YZ -type Mn₃Ga Heusler alloy. Y and Z atoms are disordered on one site in $L1_0$. The black outline shows the unit cell of $L1_0$.

≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society Vol. 26, No. 6, December 2016

이다. 이 논문에 사용한 모든 데이터들은 입사 빛의 세기 (flux)에 대하여 규격화 되었다.

III. 실험 결과 및 토의

Fig. 2에서는 열처리한 Mn₃Ga와 열처리를 하지 않은 Mn₃Ga의 넓은 범위의 PES 스펙트럼(Survey PES) 스펙트럼 을 보여 준다(입사 빛 에너지 hv=660 eV로 측정함). 높은 결합에너지(binding energy: BE) 쪽으로 부터 O 1s, C 1s, Mn 3p, Ga 3d의 내각준위(core-level) 피크들과 O Auger 및 Mn Auger 피크들이 공통적으로 관찰되었다. 여기서 약 530 eV에 관찰된 O 1s 피크는 시료 표면에 존재하는 산화물 에 의한 피크로 생각되며, 약 285 eV 근처에 보이는 C 1s 피크는 Carbon 불순물에 의한 피크이다. 일반적으로 복합결 정 상태의 분말 시료들에서는 C 1s 내각준위 피크가 관찰되 는데, 이는 시료를 구성하고 있는 원소들과 화학적으로 결합 된 Carbon이 아니라 일반적으로 분말 표면에 존재하는 Carbon 불순물에 의한 것으로 시료들의 물성에는 별 다른 영 향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다. 열처리 되지 않은 (Not-annealed) Mn₃Ga 시료에서는 시료표면의 불순물 피크를 제외하고 시료 관련 피크들이 잘 관찰되었으므로 시료가 잘 만들어 진 것을 알 수 있다. 다만 열처리를 한 (Annealed) Mn₃Ga 시료에서 Ga 3d 피크가 매우 넓게 (broad) 뭉그러져 잘 관찰되지 않는데, 그 이유는 열처리 과정에서 시료표면의 Ga이 선택적으로 산화되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 3은 두 종류의 Mn₃Ga 시료들에 대하여 측정한 Mn L-edge XAS(2p XAS) 스펙트럼들을 보여 준다. 참고로 Mn +2가 상태인 MnS[14]와 MnO[15], Mn +3가 상태인 Mn₂O₃ [16], 그리고 Mn +4가 상태인 MnO₂ 시료들의 Mn 2p XAS 스펙트럼들을 함께 비교하였다. Mn₃Ga 시료의 경우 열처리한



Fig. 2. (Color online) The survey PES spectra of two Mn₃Ga samples (Annealed and Not-annealed).



Fig. 3. (Color online) Mn 2p XAS spectra of two Mn_3Ga samples (Annealed and Not-annealed), in comparison with reference Mn Oxides, such as MnO (Mn^{2+}), MnS (Mn^{2+}), Mn_2O_3 (Mn^{3+}) and MnO_2 (Mn^{4+}).

시료와 열처리 하지 않은 시료 둘 다 peak의 위치와 스펙트럼 모양이 거의 같게 관찰되었다. 그리고 Mn₃Ga의 스펙트럼은 Mn²⁺인 MnS와 MnO와 모양이 유사하지만, Mn³⁺인 Mn₂O₃와 Mn4+인 MnO2와는 peak 위치와 모양이 많이 다르게 나타났다. 그러므로 이 그림은 Mn₃Ga에서 Mn 이온들이 Mn²⁺ 상태라는 것을 보여 주는 실험 결과이다. 한편 Mn₃Ga의 Mn 2p XAS 스펙트럼들은 MnO나 MnS의 스펙트럼과 매우 유사하지만 세 부적으로는 약간씩 다른 것을 알 수 있다. 예를 들어 Mn₃Ga 스펙트럼에서 약 638.5 eV 근처에 있는 low-energy shoulder 는 MnO와 유사하지만 MnS와는 다르게 보이고, L₂(2p32) 피 크의 모양은 MnS와 유사하지만 MnO와는 달라 보인다. 이러 한 차이점은 Mn₃Ga에서 국소적인 대칭성이 서로 다른 Mn 이온들이 섞여 있기 때문으로 생각할 수 있는데, 이러한 추 측에 대한 근거는 Fig. 4에서 설명할 예정이다. 이러한 추측 을 확인하기 위하여 MnO와 MnS의 Mn 2p XAS 스펙트럼 을 가중 합(weighted sum)을 Mn₃Ga의 Mn 2p XAS 스펙 트럼과 비교해 보았으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서는 MnO와 MnS의 Mn 2p XAS 스펙트럼들의 가중합의 과정(아래쪽 그림)과 Mn₃Ga의 Mn 2p XAS 스펙



Fig. 4. (Color online) Comparison of the Mn 2p XAS spectrum of Mn_3Ga (not-annealed sample) with the weighted sum of those of $MnO(O_h)$ and $MnS(T_d)$.

트럼과 가중합의 비교를 보여 준다(위쪽 그림). 우선 MnO와 MnS의 Mn 2p XAS 스펙트럼의 모양이 다른 이유는 Mn 이온 주위의 국소적 대칭성이 서로 다르기 때문으로 알려져 있다 [17]. 즉 MnO는 rock salt 구조를 이루고, 국소적으로 는 Mn 이온 주위에 O 이온이 6개 존재하여 괄면체를 이루 는 O_h 대칭성을 가지고 있다. 반면 MnS는 Rock Salt, Zinc Blende, Wurtzite의 3가지 구조를 가질 수 있는데, 그 중 Zinc Blende와 Wurtzite 구조에서는 국소적으로 Mn 이온 주 위에 S 이온이 4개 존재하여 사면체를 이루는 T_d 대칭성을 가지고 있다. MnS의 Mn 2p XAS 스펙트럼의 모양이 MnO 와 다르므로 MnS의 Mn 2p XAS 스펙트럼은 Zinc Blende 나 Wurtzite 구조의 MnS에 해당하는 것으로 생각된다.

Fig. 4에서 보여준 바와 같은 가중 합을 이용한 Mn₃Ga의 Mn 2p XAS 스펙트럼의 분석을 통하여 MnO와 MnS의 면 적 비가 약 4:1의 비율로 가중 합한 결과가 Mn₃Ga의 Mn 2p XAS 실험 결과와 가장 유사함을 발견하였다. MnO의 O_h 국소적 대칭성과 MnS의 T_d 국소적 대칭성을 고려하면, 이러 한 분석 결과는 Mn₃Ga에서 Mn 주위에 Ga 이온이 6개 존 재한 팔면체(O_h)의 국소적 대칭성을 가진 Mn 이온들과 Mn 주위에 Ga 이온이 4개 존재한 사면체(T_d)의 국소적 대칭성을 가진 Mn 이온들이 약 4:1의 비율로 섞여 있을 것으로 추정



Fig. 5. (Color online) Comparison of the valence-band (VB) PES spectrum of Mn_3Ga (not-annealed sample) and the calculated full-relativistic DOS for Mn_3Ga (adopted from Ref. [18]).

된다.

Mn₃Ga의 전자 구조 계산으로부터[7, 18, 19] 얻어진 상태 밀도(density of states: DOS)에 의하면, 공통적으로 페르미 준위(E_F)에서 한쪽 스핀의 상태밀도가 다른 스핀에 비해 매 우 작아 반쪽 금속 성질을 보이고 있다. 그러나 우리가 수행 한 일반적인 광전자 분광(PES) 실험에서는 스핀상태를 구분 할 수 없으므로, 두 방향의 스핀분리된 상태밀도의 합이 측 정될 것으로 예상되고, 따라서 가전자띠(valence-band) PES 스펙트럼은 금속성 valence-band PES 모양을 보일 것으로 예상된다. Fig. 5는 Mn₃Ga의 valence-band PES 스펙트럼과 상대론적 전자구조 계산에 의한 DOS를[18] 비교한 것이다. PES 실험에서는 페르미 준위(E_F) 아래쪽 부분만 측정되므로 valence-band PES 실험 데이터와 비교하기 위하여 DOS 계 산 결과에서 페르미 준위(EF) 아래쪽 부분만 취한 후 Gaussian 함수를 이용하여 약간 broadening하였다. 이 그림에 서는 valence-band PES 실험 데이터에서 비탄성 배경 (inelastic background)를 제거하고 비교하였는데 왜냐하면 DOS 계산 결과에는 PES 과정에서 발생하는 비탄성 배경이 포함되어 있지 않기 때문이다. valence-band PES 실험 데이 터에서는 매우 약하지만 EF 근처에 약간의 PES 세기가 관찰 되는 것으로 보아 금속성 전자구조를 나타내는 것으로 생각 된다. Fig. 5의 실험과 이론의 비교 결과에서는 실험데이터와 전자구조 계산 결과 사이에 다소 다른 점이 있지만 전체적인 폭이 유사하며, Er 근처에서 금속성 전자구조가 관찰되는 것 으로 보아 valence-band PES 실험 결과는 계산에 의한 상태 밀도와 대체로 유사하다고 생각된다. 따라서 측정된 Mn₃Ga 의 valence-band PES 실험 결과는 예측된 반쪽 금속성 전자 구조와 위배되지 않는다고 생각된다.

IV. 결 론

PES와 XAS 분광법을 이용하여 Mn₃Ga의 전자 구조를 연 구하였다. 이 연구에서 사용된 시료는 ball-milled 분말 형태 로 열처리한 시료와 열처리하지 않은 두 종류의 시료를 사용 하였다. Mn₃Ga의 Mn 2p XAS 측정을 통해 Mn₃Ga에서 Mn 이온의 원자가가 Mn²⁺ 상태로 존재함을 알 수 있었다. 또한 Mn₃Ga의 Mn 2p XAS 스펙트럼을 팔면체 대칭성을 가진 MnO의 Mn 2p XAS 스펙트럼과 사면체 대칭성을 가 진 MnS의 Mn 2p XAS 스펙트럼의 기중 합과 비교함으로 써, Mn₃Ga에서 O_b의 국소적 대칭성을 가진 Mn 이온들과 T,의 국소적 대칭성을 가진 Mn 이온들이 약 4:1의 비율로 섞여 있음을 알 수 있었다. Survey PES 측정으로 부터 Mn₃Ga 시료가 잘 만들어졌음을 확인하였으며, 가전자띠 (valence-band) PES 스펙트럼에 의하여 Mn₃Ga가 금속 상태 임을 확인하였다. 그리고 Mn₃Ga의 가전자띠 PES 스펙트럼 은 전자구조 계산에 의한 반쪽 금속성 상태밀도와 대체로 유 사함을 발견하였다.

감사의 글

이 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었으며(No. 2016R1D1A1B03932391), 방사광 분광 실험은 포항가속기연 구소와 미래창조과학부(MSIP)의 지원을 받았다.

References

- C. Chappert, A. Fert, and F. N. Van Dau, Nature Mater. 6, 813 (2007).
- [2] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Bushchow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [3] B. G. Park, J. Wunderlich, X. Martí, V. Holý, Y. Kurosaki, M. Yamada, H. Yamamoto, A. Nishide, J. Hayakawa, H. Taka-

hashi, A. B. Shick, and T. Jungwirth, Nature Mater. **10**, 347 (2011).

- [4] W. E. Pickett, Phys. Rev. Lett. 77, 3185 (1996).
- [5] J. H. Park, S. K. Kwon, and B. I. Min, Phys. Rev. B 65, 174401 (2002).
- [6] M. S. Park and B. I. Min, Phys. Rev. B 71, 052405 (2005).
- [7] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, J. Phys.: Condens. Matter 18, 6171 (2006).
- [8] M. Hakimi, M, Venkatesan, K. Rode, K. Ackland, and J. M. D. Coey, J. Appl. Phys. **113**, 17B101 (2013).
- [9] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, Vol. 82 in Solid State Sciences, Springer-Verlag, Berlin (1995).
- [10] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B 42, 5459 (1990).
- [11] G. van der Laan and I. W. Kirkman, J. Phys.: Condens. Matter 4, 4189 (1992).
- [12] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. 68, 1943 (1992).
- [13] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G Meigs, E. Chaban, G H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, Phys. Rev. Lett. 75, 152 (1995).
- [14] S. P. Cramer, F. M. F. De Groot, Y. Ma, C. T. Chen, F. Sette, C. A. Kipke, D. M. Eichhorn, M. K. Chan, and W. H. Armstrong, J. Am. Chem. Soc. **113**, 7937 (1991).
- [15] C. Mitra, Z. Hu, P. Raychaudhuri, S. Wirth, S. I. Csiszar, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, Phys. Rev. B 67, 092404 (2003).
- [16] P. Ghigna, A. Campana, A. Lascialfari, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Tagliaferri, and F. Borgatti, Phys. Rev. B. 64, 132413 (2001).
- [17] J.-S. Kang, G. Kim, H. J. Lee, D. H. Kim, H. S. Kim, J. H. Shim, S. Lee, H. Lee, J.-Y. Kim, B. H. Kim, and B. I. Min, Phys. Rev. B. 77, 035121 (2008).
- [18] B. Balke, G. H. Fecher, J. Winterlik, and C. Felser, Appl. Phys. Lett. 90, 152504 (2007).
- [19] J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, C. Felser, M. C. M. Alves, F. Bernardi, and J. Morals, Phys. Rev. B. 77, 054406 (2008).