

Magnetism of Pd(111) Thin Films: A First-principles Calculation

Soon Cheol Hong*

Department of Physics and Energy Harvest-Storage Research Center, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received 22 February 2016, Received in final form 23 February 2016, Accepted 23 February 2016)

Pd has the highest magnetic susceptibility among single element metals and often shows ferromagnetism under some special environments. In this paper, we report magnetism of 5- and 9-monolayers (ML) calculated by using full-potential linearized augmented plane wave method. Exchange-correlation interaction is taken into account in local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) and calculational results in LDA and GGA are compared with each other. It is found that calculations by LDA are more reliable compared to those by GGA because LDA prediction of paramagnetism of bulk Pd is consistent with experiments, whereas GGA predicts wrongly ferromagnetism of bulk Pd. Calculational results in LDA on a 5-ML Pd(111) thin film shows a ferromagnetic ground state unlike a paramagnetic ground state of bulk Pd. The center Pd layer of the 5-ML Pd(111) thin film has the largest magnetic moment ($0.273 \mu_B$) among the layers and $|m| = 1$ orbital states play a dominant role in stabilizing the ferromagnetism of the 5-ML Pd(111) thin film. A 9-ML Pd(111) thin film in a ferromagnetic state has almost the same total energy as in a paramagnetic state. Since the magnetization of the 9-ML Pd(111) thin film is stable, the ferromagnetic state may be meta-stable.

Keywords : first-principles calculation, ferromagnetism, thin film magnetism, itinerant magnetism

Pd(111) 박막의 자성: 제일원리계산

홍순철*

울산대학교 물리학과, 울산시 남구 대학로 93, 44610

(2016년 2월 22일 받음, 2016년 2월 23일 최종수정본 받음, 2016년 2월 23일 게재확정)

Pd은 단일 원소 금속 중에서 자기 감수율이 가장 크고 외부 환경에 따라 강자성 특성을 보이기도 한다. 본 논문은 자성 연구에 가장 적합한 FLAPW 방법을 사용하여 5-ML과 9-ML Pd(111) 박막의 자성을 계산하였다. 전자간 교환-상관 상호작용을 고려하기 위해 LDA와 GGA를 도입하여 두 계산 결과를 비교하였다. LDA 계산은 덩치 Pd이 상자성 상태가 바닥 상태임을 예측하여 실험과 일치하는 반면, GGA 계산은 덩치 Pd이 강자성을 갖는 것으로 잘못 예측하여 Pd 자성에 대해서는 LDA 계산이 더 신뢰할 수 있음을 알았다. 5-ML Pd(111) 박막에 대한 LDA 계산 결과에 의하면 상자성 상태가 바닥인 덩치 Pd과는 다르게 강자성 상태가 더 안정적이었다. 박막의 중앙에 위치한 Pd이 가장 큰 자기모멘트($0.273 \mu_B$)를 가지며 중앙 Pd 층의 $|m|=1$ 상태가 덩치의 그것과 큰 차이가 있어 5-ML Pd(111) 박막의 강자성을 유발하는 데 주요 역할을 함을 알 수 있었다. 9-ML Pd(111) 박막은 상자성 상태가 강자성 상태에 비해 안정하였으나 두 상태 사이의 총에너지 차이가 거의 없고 유한한 자기모멘트를 안정적으로 가지는 것으로 계산되어 강자성 상태가 준 안정적임을 보였다.

주제어 : 제일원리계산, 강자성, 박막 자성, 유동 자성

I. 서 론

잘 알려져 있듯이 대표적인 유동 (itinerant) 강자성체는 $3d$ 에너지 띠가 다 채워지지 않은 $3d$ 전이금속인 Fe, Co, Ni

금속이다[1]. 이들과 유사한 전자구조를 가지는 같은 군의 $4d$ 전이금속 Ru, Rh, Pd 금속은 덩치에서는 자성을 띠지 아니한다. 금속이 강자성을 띠기 위해서는 Stoner 기준 $[N(E_F) > 1]$ 을 만족하여야 하는데, 여기서 N 은 원자내 전자간 상호작용의 세기(intraatomic exchange integral)를 나타내며, $N(E_F)$ 는 페르미 준위에서의 상태밀도이다. Ru, Rh, Pd 금속의 에너지 띠 폭이 Fe, Co, Ni 금속의 에너지 띠 폭보다 넓어 Stoner

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.

*Corresponding author: Tel: +82-52-259-2331,

Fax: +82-52-259-1693, e-mail: schong@ulsan.ac.kr

기준을 만족시키지 못하기 때문인 것으로 이해되고 있다. d 외부 환경에 민감하지 않으므로 $4d$ 전이금속을 자성을 갖게 하기 위해서는 $N(E_F)$ 를 높이는 것이 요구된다. 최근의 제일원리계산에서 정방변형으로 Ru의 $N(E_F)$ 를 높여 덩치 Ru이 강자성을 띠는 가능성이 있음을 예측한 바 있다[2].

$4d$ 전이금속 중에서 특히 금속 Pd의 상태밀도 붕우리는 페르미 준위 바로 아래 위치하고 있어 $N(E_F)$ 가 높아서 Stoner 기준을 거의 만족하여 자기 감수율이 단일 원소 금속 중에서 가장 크다. 전기장[3] 혹은 응력[4, 5] 등 환경[6-15] 조절하여 페르미 준위 바로 아래 위치한 붕우리에 영향을 줄 수 있다. 결과적으로 $N(E_F)$ 를 높일 수도 있어 자성이 띠게 할 수 있을 것으로 기대하여 지난 수십 년간 Pd 자성에 대해 많은 연구자들이 높은 관심을 보였다.

에너지 띠 폭이 줄어들면 좁아진 띠 폭에 같은 수의 전자가 채워지면서 자연스럽게 $N(E_F)$ 를 높일 수 있다. 에너지 띠 폭을 줄이는 방법으로 생각할 수 있는 것이 격자상수를 늘리거나 표면, 나노선, 나노 입자와 같이 차원을 줄이는 것이다. 격자상수 3.8907 Å인 Pd를 자연스럽게 늘리기 위해 fcc Pd 층을 격자상수 4.0782 Å인 fcc Au 층 사이에 위치하게 하는 계[Au/Pd/Au]를 생각할 수 있다. Au/Pd/Au에 대한 제일원리계산과 실험에서 Pd이 약간의 자기모멘트(0.02 μ_B)를 가지는 것으로 계산되고[4] 관찰되었다.

두께를 1층에서 21층까지 변화시키면서 계산한 Pd(001) 박막의 자성을 제일원리계산으로 계산하였더니 일정한 주기로 특정한 두께에서만 강자성을 갖는 것으로 예측되었다[16]. 이는 두께에 따른 양자우물 상태 준위 변화에 의한 주기적인 $N(E_F)$ 의 변화에 기인하는 것으로 밝혀졌다.

소자의 자화 방향을 얼마나 용이하게 반전시킬 수 있느냐가 자기 RAM을 상용화하는 데 주요한 인자인데 전류를 이용하는 방법이 거론되고 있다. 전류에 의한 자화 반전은 스핀전달회전(spin transfer torque)과 스핀궤도회전(spin-orbit torque)을 통해서 이루어지는 것으로 알려져 있다. 두 방법 중에서 스핀궤도회전이 좀 더 유망한 방법으로 받아들여지고 있다. 강한 스핀궤도회전을 보이려면 계의 반전 대칭성이 없어야 하는데 결 보기에 반전 대칭성을 갖는 Pd/Co/Pd(111) 계에서 강한 스핀궤도회전이 관찰되고 있다 [17, 18].

본 연구에서는 핵심전자와 가전자 모두를 고려한 총전자 방법인 full-potential linearized augmented plane wave(FLAPW) 방법[19]의 제일원리계산으로 Pd(111) 박막의 자성을 계산하였다. 박막의 두께를 5층(monolayer; ML)과 9-ML로 하여 두께가 박막의 자성 변화에 미치는 영향을 알아 보고 Pd/Co/Pd(111) 계에서 관찰되고 있는 강한 스핀궤도회전의 원인에 대해서도 논의해 보고자 한다.

II. 계산방법

Pd(111) 박막의 자성을 계산하기 위해 FLAPW 방법을 사용해서 Kohn-Sham 방정식[20]을 자체-충족적으로 풀었다. 전자 간 교환-상관 상호작용을 기술하기 위해 Hedin-Lundqvist의 local density approximation(LDA)[21]과 Perdew-Burke-Ernzerhof의 generalized gradient approximation(GGA)를 도입하였고[22], 두 방법으로 얻어진 결과를 상호 비교하였다. 머핀틴(Muffin-Tin) 구 내부의 파동함수, 전하밀도, 퍼텐셜을 $l_{max} = 8$ 까지의 살창조화 함수(lattice harmonics)로 전개하였고, 1.323 Å(2.5 a.u.)의 머핀틴 반지름(MT-radius)을 사용하였다. 기저함수는 원자 당 약 100개를, 2차원 제일 브릴루앙 영역(Brillouin Zones)을 적분하기 위해 15×15 Monkhorst-Pack 그물 k -점을 사용하였다. 자체충족과정은 전하밀도와 스핀밀도의 입력과 출력 간의 차이의 평균제곱근이 1×10^{-4} electron/(a.u.)³보다 작을 때까지 되풀이 하였다.

Pd(111) 박막의 두께는 원자 5-ML과 9-ML으로 하였으며 2차원 격자상수와 층간 거리는 덩치 Pd의 실험치(3.8907 Å)를 그대로 사용하였고 박막 표면에서 일어날 수 있는 층간 거리 이완을 본 계산에서는 고려하지 않았다. 박막을 표현하기 위해서 단일판 모형을 이용하였다.

III. 결과 및 논의

밀도범함수이론에서 가장 기본적인 물리량은 총에너지, 전하밀도, 스핀밀도이다. 총에너지는 계의 바닥 상태를 결정하고, 스핀밀도로부터 각 원자의 자기모멘트를 구한다. Table I 은 전자간 교환상호작용을 LDA와 GGA로 근사하여 덩치 Pd, 5-ML과 9-ML의 Pd 박막에 대해 계산하였을 때 상자성 상태와 강자성 상태 사이의 총에너지 차이($\Delta E = E_{PM} - E_{FM}$)와 각 원자층의 자기 모멘트를 나타내고 있다.

음의 ΔE 는 상자성 상태가 안정함을, 양의 ΔE 는 강자성 상태가 안정함을 의미한다. 표에서 볼 수 있듯이 이전의 계산 결과와 같이 LDA에 의한 계산 결과는 상자성 상태가 강자성 상태에 비해 더 안정한 것으로 예측하여 실험과 일치하였으나, GGA에 의한 계산 결과는 덩치 Pd이 강자성이 더 안정한 것으로 잘못 예측하고 있음을 알 수 있다. Table I의 $N(E_F)$ 는 d 궤도가 기여하는 페르미 준위에서의 상태밀도를 나타내는 것이고 $|m| = 0, 1, 2$ 열은 자기양자수에 따른 기여도를 표시하고 있다. 표가 보여 주는 바와 같이 LDA와 GGA 계산에 의한 $N(E_F)$ 는 각각 2.411 2.399 states/eV/atom로 차이가 거의 없었고 오히려 LDA에 의한 $N(E_F)$ 가 더 큼을 알 수 있다. 강자성이 바닥 상태임을 예측하는 GGA 계산 결과는 GGA가 전자간 상호작용의 세기를 표시하는

Table I. Calculated *m*-projected density of states (states/eV/atom) at the Fermi level, layer-projected magnetic moment (MM, μ_B), and energy difference ($\Delta E = E_{PM} - E_{FM}$, meV) between paramagnetic and ferromagnetic states.

		LDA					GGA						
	Layer	<i>m</i> = 0	<i>m</i> = 1	<i>m</i> = 2	Total	MM	ΔE	<i>m</i> = 0	<i>m</i> = 1	<i>m</i> = 2	Total	MM	ΔE
Bulk	Pd	0.580	0.834	0.997	2.411	0.023	-0.099	0.585	0.819	0.996	2.399	0.231	0.937
5ML	Pd(C)	0.772	1.168	1.074	3.015	0.273	5.998	0.771	1.142	1.063	2.975	0.414	4.373
	Pd(S-1)	0.645	1.170	1.090	2.905	0.267		0.654	1.136	1.093	2.883	0.402	
	Pd(S)	0.679	0.715	1.085	2.479	0.203		0.678	0.695	1.101	2.474	0.293	
9ML	Pd(C)	0.610	0.804	0.978	2.392	0.039	-0.033	0.618	0.787	0.981	2.386	0.247	0.885
	Pd(S-3)	0.548	0.867	0.980	2.395	0.039		0.549	0.851	0.978	2.378	0.244	
	Pd(S-2)	0.585	0.945	1.014	2.543	0.049		0.588	0.917	1.009	2.515	0.282	
	Pd(S-1)	0.609	0.979	1.068	2.656	0.050		0.614	0.940	1.071	2.624	0.308	
	Pd(S)	0.478	0.667	0.956	2.101	0.031		0.478	0.642	0.970	2.091	0.202	

Stoner 매개변수 I 를 Pd에 대해서는 실제보다 과도하게 평가하고 있음을 알 수 있다. 결론적으로 3*d* 전이금속에 비해 4*d* 궤도의 가전자수가 덜 국재화(localized)되어 있는 4*d* 혹은 5*d* 전이금속의 자성을 연구할 때는 GGA를 주의 깊게 혹은 제한적으로 적용할 필요가 있음을 상기시켜 준다.

Pd(111) 박막에 대한 LDA와 GGA 계산을 살펴보면 5-ML 박막의 경우에는 LDA와 GGA에 의한 계산 결과 모두 강자성 상태가 상자성 상태에 비해 각각 원자당 5.998와 4.373 meV의 총에너지 차이로, 혹은 2차원 셀 당 29.99과 21.86 meV의 에너지 차이로 안정한 것으로 나타내었다. 여기서 주목하여야 할 것은 덩치 Pd의 바닥 상태를 상자성 상태로 예측하였던 LDA 계산도 5-ML Pd(111) 박막의 자성 상태를 강자성으로 예측하고 있다. 낮은 온도에서 5-ML Pd(111) 박막의 강자성을 확인하는 실험을 수행해 볼 것을 제안한다. 상자성 상태와 강자성 상태의 총에너지 차이가 오히려 GGA가 예측한 차이보다 크다는 것도 주목할 만 하다. Pd(C), Pd(S-1), Pd(S)의 층별 자기모멘트에 대한 LDA 계산 결과는 0.273, 0.267, 0.203 μ_B 이고, GGA 계산 결과는 0.414, 0.402, 0.293 μ_B 이다.

9-ML 박막의 경우에는 LDA에 의한 계산 결과는 상자성 상태가, GGA에 의한 계산 결과는 강자성 상태가 더 안정한 것으로 예측하여 두 근사 방법에 의한 계산 결과가 상이하였다. LDA에 의한 9-ML 박막에 대한 계산 결과를 덩치에 대한 계산 결과와 비교하면 원자 당 총에너지 차이는 0.03 meV로 무시할 수 있을 만큼 작은 반면 표면 바로 아래 층의 자기모멘트는 0.050 μ_B 로 작지 않음을 보여 주고 있어 9-ML Pd(111) 박막의 상자성 상태는 강자성 상태와 거의 축퇴되어 있는 것으로 볼 수 있다. 9-ML Pd(111) 박막의 상자성과 강자성 상태의 원자당 총에너지 차이에 대한 GGA 계산 결과는 덩치 계산 결과와 유사한 것으로 나타났다.

Pd 자성을 LDA 계산이 GGA 계산보다 더 신뢰성이 있는

것으로 판단하여 앞으로는 LDA 계산 결과를 중심으로 논의를 전개하고 필요의 경우에 한하여 GGA 계산과 비교하고자 한다. 덩치 Pd, 5-ML과 9-ML Pd(111) 박막의 자성에 대한 계산결과를 LDA 계산을 중심으로 정리하면 덩치 Pd은 상자성 상태가 안정하고 5-ML Pd(111) 박막은 층에 따라 0.273~0.203 μ_B 의 자기모멘트를 가지는 강자성 상태가 안정하다. 9-ML Pd(111) 박막의 상자성 상태는 강자성 상태에 비해 아주 작은 에너지 차이로 안정하기는 하지만 약간의 자기모멘트(0.031~0.050 μ_B)를 가지는 것으로 계산되어 두 상태가 거의 축퇴되어 있다고 볼 수 있다. Pd/Co/Pd(111)에 대한 실험에서 보여 주는 자성 비대칭성[17, 18]은 Co 박막 위아래 Pd 박막의 두께의 차이에서 오는 현상일 수 있음을 시사하고 있다.

앞서 말한 바와 같이 Pd(111) 박막이 강자성에 대한 Stoner 기준을 만족하기 위해 $N(E_F)$ 를 높이는 것이 필요한데, Table I에 $N(E_F)$ 를 층별로, 자기양자수로 구분하여 나타내었다. 덩치 Pd의 $N(E_F)$ 는 2.411 states/eV/atom이고 상자성 상태가 안정하다는 사실을 기초로 논의를 전개하고자 한다. 5-ML Pd(111) 박막의 경우에 모든 층의 $N(E_F)$ 가 덩치 값보다 크고 특히 중앙 Pd 층의 $N(E_F)$ 가 3.015 states/eV/atom로 20% 이상 증가하여 중앙 Pd 층이 5-ML Pd(111) 박막의 강자성을 안정화시키는 주 역할을 하는 것을 알 수 있다. 9-ML Pd(111) 박막의 경우에는 다른 층은 감소하였지만 (S-1) 층과 (S-2) 층의 $N(E_F)$ 은 덩치 값에 비해 증가하였다. (S-1) 층의 $N(E_F) = 2.656$ states/eV/atom은 Stoner 기준을 만족시키기 위해 충분히 큰 값이어서 (S-1) 층에서 유발된 강자성 상태가 다른 층의 자성을 유도하여 9-ML Pd(111) 박막 전체가 강자성을 갖을 가능성을 시사하고 있다. Pd(001) 박막에서도 보여 주었듯이 표면 Pd 층이 Pd 박막의 자성 유발에 주 역할을 하는 것이 아닌 점에 주목하면 Pd(111) 박막에서도 양자우물 효과가 Pd(111) 박막의 자성을 유발할 수 있을

것으로 추정해 볼 수 있는데 추후의 연구에서 확인해 볼 필요가 있다.

Pd(111) 박막의 강자성에 어느 층이 주요 역할을 하는지 앞에서 살펴 보았고 지금부터는 어떤 자기양자수의 상태가 주요 역할을 하는지 살펴 보고자 한다. Table I에서 $|m|=0$ 상

태가 다른 자기양자수 상태에 비해 작은 값을 갖는 것은 다른 상태는 양과 음의 두 값을 갖는데 비해 한 값만 갖기 때문이다. Pd(111) 박막의 각 자기양자수 상태의 기여도를 덩치 Pd의 것과 비교해 보면 5-ML Pd(111) 박막의 경우는 박막이 강자성을 갖는 데 가장 큰 역할을 하는 중앙 Pd 층의

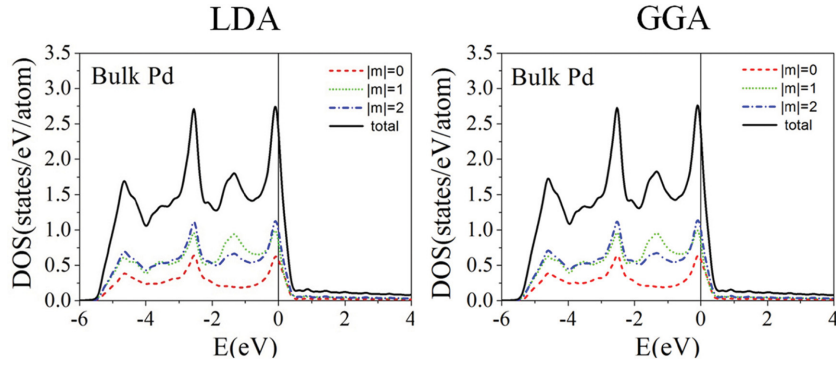


Fig. 1. (Color online) m-Projected DOS of bulk Pd. Solid line denotes total d-orbital-projected DOS.

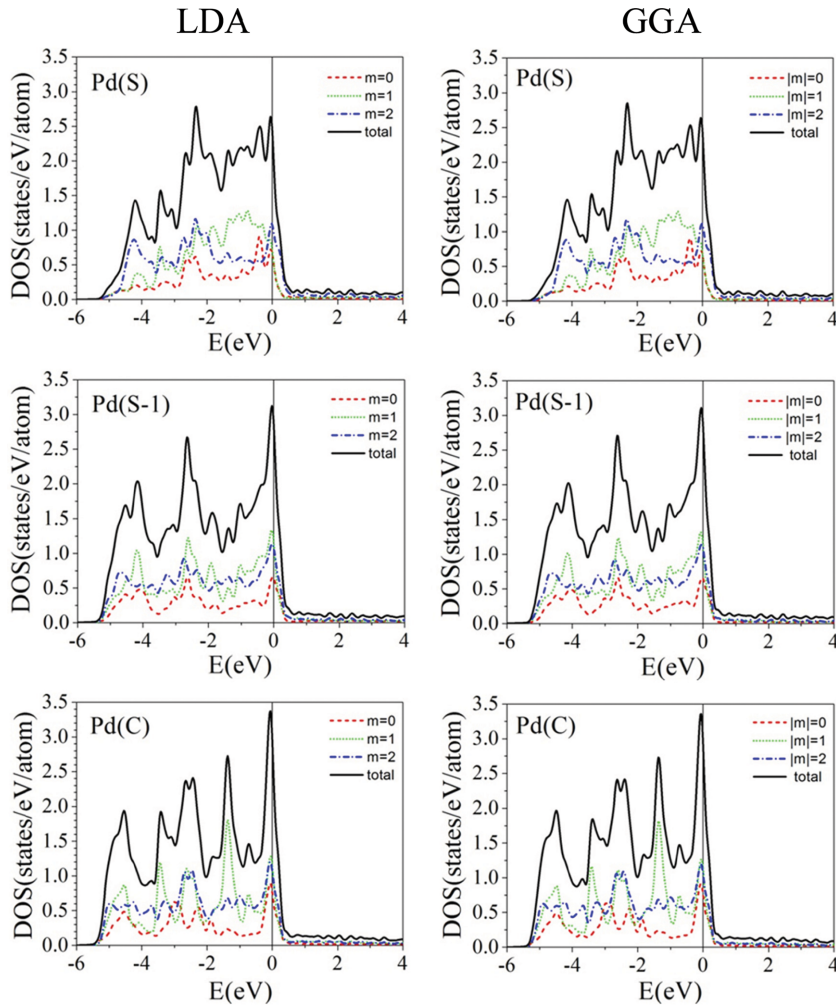


Fig. 2. (Color online) m-Projected layer-by-layer DOS of 5ML Pd(111) thin film.

$|m|=0, 1, 2$ 의 $N(E_F)$ 는 덩치에 비해 각각 33, 40, 8% 더 증가한 것으로 나타났다. (111) 면 위에 분포하는 $|m|=2$ 상태에 비해 면에 수직이거나 다른 층의 이웃 원자 방향을 향하는 궤도 특성을 갖는 $|m|=0, 1$ 상태가 5-ML Pd(111) 박막의 강자성을 유발하는 주요 요인임을 알 수 있었다. 9-ML Pd(111) 박막의 경우는 박막이 강자성을 갖는 데 역할을 하는 표면 바로 아래 Pd 층의 $|m|=0, 1, 2$ 의 $N(E_F)$ 가 덩치에 비해 각각 5, 17, 7% 더 증가한 것으로 계산되어 다른 층의 이웃 원자를 향하는 방향성의 $|m|=1$ 상태의 증가가 강자성을 유발하는 데에 기여한다.

Stoner 기준을 만족하는지 여부를 판단하기 위해 Fig. 1에 상자성 덩치 Pd의 상태밀도를 나타내었는데 자기양자수에 따른 기여를 나누어 표시하였다. 파선, 점선, 파선-점선은 각각 $|m|=0, 1, 2$ 상태의 기여를 나타내고 있고 실선은 d 궤도의 총 상태밀도를 표시한다. 왼쪽 그림은 LDA 계산에 의해, 오른쪽 그림은 GGA 계산에 의해 얻어진 상태밀도를 각각 보여 주고 있다. 앞서 언급하였듯이 LDA 계산은 상자성 상태가 안정함을, GGA 계산은 강자성 상태가 안정함을 서로 상이하게 예측하였지만, 상태밀도에서 두 계산에 의한 차이를 감지하기 어려웠다. GGA에 의해 잘못 예측되는 덩치 Pd의 강자성 상태의 안정성은 전자구조의 차이에서 오는 것이 아니라 GGA에 의해 다소 과도하게 평가되는 Stoner 매개변수 I 에 있음을 다시 한번 더 확인할 수 있다.

Fig. 2는 5-ML Pd(111) 박막의 상태밀도를 층별로, 자기양자수에 따라 구분하여 그린 것이다. 여기서도 LDA와 GGA 계산 결과 사이에 차이를 볼 수 없었다. 5-ML Pd(111) 박막의 강자성을 유발하는 데에 가장 큰 기여를 하는 중앙 Pd 층의 상태밀도를 덩치 Pd의 그것과 비교하여 보면 중앙 Pd 층의 $|m|=1$ 상태밀도의 붕우리가 날카로워지는 등, 큰 차이를 보여 주고 있어 $|m|=1$ 궤도가 5-ML Pd(111) 박막의 강자성을 유발하는 데 주요 역할을 하는 것으로 추정할 수 있다. 상세한 논의는 본 논문의 범위를 벗어나고 두께에 따른 자성의 변화에 대한 체계적인 추가 계산을 통하여 명확히 할 필요가 있다.

IV. 결 론

본 논문은 자성 연구에 가장 적합한 FLAPW 방법을 사용하여 덩치 Pd, 5-ML과 9-ML Pd(111) 박막의 자성을 계산하였다. 격자상수는 덩치 실험값을 사용하였으면 박막에서 층간 표면 이완은 고려하지 않았다. 전자간 교환-상관 상호작용을 고려하기 위해 LDA와 GGA를 도입하였고 두 계산 결과를 비교하고 논의하였다. GGA 계산은 덩치 Pd이 강자성을 갖는 것으로 잘못 예측하였으며 5-ML과 9-ML Pd(111) 박

막은 자성이 강화되어 덩치 Pd보다 큰 자기모멘트를 갖는 것으로 계산되었다.

LDA 계산은 덩치의 자성 바닥 상태가 상자성임을 실험과 일치하게 예측하고 있어 Pd의 물성을 계산하는 데에는 GGA 계산보다 더 신뢰할 수 있음을 알 수 있었다. 5-ML Pd(111) 박막은 강자성 상태가 상자성 상태에 비해 안정적인 것으로 계산되었다. 박막의 중앙 Pd 층이 강자성을 견인하고 이웃 원자로 향하는 방향성을 가지는 $|m|=1$ 상태가 주요 역할을 하는 것을 알 수 있었다. 9-ML Pd(111) 박막은 상자성 상태가 강자성 상태에 비해 안정하였으나 두 상태 사이의 층에너지 차이가 거의 없고 유한한 자기모멘트를 안정적으로 가지는 것으로 추정할 때 두 상태는 거의 축퇴되어 있다고 할 수 있다. 두께에 따라 Pd(111) 박막이 다른 자성을 갖는 계산 결과는 결 보기에 대칭적인 Pd/Co/Pd(111) 계에 대한 실험에서 보여지는 자성 비대칭성이 Co 아래층의 Pd 두께 차이가 그 원인일 수 있음을 의미한다.

감사의 말

이 논문은 2009년도 교육부와 2015년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 임(NRF-2009-0093818, NRF-2015R1A2A2A01003621).

References

- [1] O. Kwon and S. C. Hong, J. Korean Magn. Soc. **25**, 101 (2015).
- [2] D. Odkhuu, S. H. Rhim, N. Park, K. Nakamura, and S. C. Hong, Phys. Rev. B **91**, 014437 (2015).
- [3] Y. Sun, J. D. Burton, and E. Y. Tsymbal, Phys. Rev. B **81**, 064413 (2010).
- [4] S. C. Hong, C. L. Fu, and A. J. Freeman, J. Appl. Phys. **63**, 3655 (1988).
- [5] S. C. Hong and J. I. Lee, J. Korean Phys. Soc. **52**, 1099 (2008).
- [6] V. L. Moruzzi and P. M. Marcus, Phys. Rev. B **39**, 471 (1989).
- [7] H. Chen, N. E. Brener, and J. Callaway, Phys. Rev. B **40**, 1443 (1989).
- [8] A. Delin, E. Tosatti, and R. Weht, Phys. Rev. Lett. **92**, 057201 (2004).
- [9] T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, Phys. Rev. Lett. **91**, 197201 (2003).
- [10] L. Vitos, B. Johansson, and J. Kollar, Phys. Rev. B **62**, R11957 (2000).
- [11] B. Sampedro, P. Crespo, A. Hernando, R. Litrán, J. C. Sánchez López, C. López Cartes, A. Fernandez, J. Ramirez, J. González Calbet, and M. Vallet, Phys. Rev. Lett. **91**, 237203 (2003).
- [12] T. Taniyama, E. Otto, and T. Sato, Europhys. Lett. **38**, 195 (1997).

- [13] S. H. Kim, J. Seo, T. H. Rho, S. C. Hong, H. G. Min, and J.-S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **49**, 1524 (2006).
- [14] J. J. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **50**, 1136 (2007).
- [15] C.-J. Yu, K. Han, E. Kim, S. Suh, Y. M. Lee, and J. Y. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **50**, 1524 (2007).
- [16] S. C. Hong, J. I. Lee, and R. Wu, *Phys. Rev. B* **75**, 172402 (2007).
- [17] S. Kim, S. Jekal, S.-H. Park, S. Lee, H. H. Lee, H.-K. Lee, S. H. Rhim, J.-H. Park, S. C. Hong, and J. Hong, to be published.
- [18] D.-O. Kim, K. M. Song, Y. Choi, B.-C. Min, J.-S. Kim, J. W. Choi, and D. R. Lee, to be published.
- [19] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24**, 864 (1981) and references therein.
- [20] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [21] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 3107 (1977).
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).