

Magnetism and Magnetocrystalline Anisotropy of CoFe Thin Films: A First-principles Study

Eun Gu Kim, So Young Jekal, Oryong Kwon, and Soon Cheol Hong*

Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received 19 February 2014, Received in final form 21 March 2014, Accepted 24 March 2014)

We investigate magnetism and magnetocrystalline anisotropy of CoFe thin films, using VASP code in GGA. In this study Co-terminated and Fe-terminated 5-layer CoFe thin films are employed. The Co-terminated CoFe thin film shows two total energy minima at 2-dimensional lattice constants of 2.45 Å and 2.76 Å. The film of 2.45 Å has fcc-like structure and the film of 2.76 Å has bcc-like structure similarly to a bulk CoFe alloy. And the fcc-like film is more stable by the energy difference of about 160 meV compared to the bcc-like film. The Fe-terminated CoFe film shows very complicated behaviour of total energy which is suspected to be closely related to its complex magnetic structure. The Co-terminated CoFe film of 2.76 Å shows perpendicular magnetocrystalline anisotropy (MCA), while the film of 2.45 Å does parallel MCA. The Fe-terminated CoFe film also exhibits similar MCA behaviour.

Keywords : spin transfer torque, first-principles calculation, magnetocrystalline anisotropy, magnetism

CoFe 박막의 자성과 자기결정이방성에 대한 제일원리계산

김은구 · 제갈소영 · 권오룡 · 홍순철*

울산대학교 물리학과, 울산시 남구 대학로 93, 680-749

(2014년 2월 19일 받음, 2014년 3월 21일 최종수정본 받음, 2014년 3월 24일 게재확정)

본 연구에서는 제일원리계산방법을 이용하여 스핀전달토크(Spin-Transfer Torque: STT) MRAM을 구현하는 데 적합한 물질로 알려진 CoFe 합금 박막의 자성과 자기결정이방성에 대해 계산하였다. CsCl 구조의 CoFe 합금 박막의 자기결정이방성을 계산하기 위해 교환-상관 퍼텐셜은 일반화 물매근사(general gradient approximation: GGA)를 사용하였으며 k -점은 $12 \times 12 \times 1$, 절단 에너지는 400 eV을 사용하였다. CoFe 합금 박막의 층수는 5층으로 하였고 박막 표면이 Co 원자인 경우와 Fe 원자인 경우에 2.2 Å에서 3.2 Å까지 범위에서 2차원 격자상수에 따른 박막의 총에너지를 계산하였다. 총에너지 계산 결과에 따르면 Co 표면의 CoFe 5층 박막의 총에너지는 2.45 Å와 2.76 Å의 두 2차원 격자상수에서 극소치를 가지는데 fcc 형 결정구조를 가지는 2.45 Å의 2차원 격자상수 박막이 bcc 형 결정구조를 가지는 2.76 Å 2차원 격자상수 박막보다 약 160 meV 차이로 더 안정함을 알 수 있었다. 반면 Fe 표면의 CoFe 5층 박막은 상당히 복잡한 총에너지 계산 결과를 보여 주는데 이는 Fe 표면의 CoFe 5층 박막은 복잡한 자성 구조를 가지기 때문일 것으로 판단된다. 2.45 Å의 Co 표면의 CoFe 5층 박막은 표면에 평행한 자기결정이방성을 가지는 반면, 2.76 Å일 때는 표면에 수직인 자기결정이방성을 가지는 것으로 계산되었다.

주제어 : 자기변형, 제일원리계산, 철 합금, 자성

I. 서 론

스핀전달토크(spin transfer torque: STT)를 이용한 자기저항메모리(magnetoresistive random access memory: MRAM)는 차세대 비휘발성 메모리로 활용될 가능성이 높아 최근

이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. STT-MRAM이 산업적으로 활용되기 위해서는 높은 열적 안정성, 낮은 임계전류, 높은 자기저항비의 물성을 갖춘 물질이 요구되고 있으나, 세 조건을 동시에 갖춘 물질을 제조하기가 쉽지 않다. 수직자기이방성의 물질이 높은 열적 안정성과 낮은 임계전류를 동시에 만족시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[1-3].

CoFeB/MgO[1], Co/Ni[2], L_{10} CoPt[4], L_{10} FePt[5], Co/Pd[6, 7], Co/Pt[8, 9] 박막 등이 수직자기이방성을 보여

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.

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

Fax: +82-52-259-2646, e-mail: schong@ulsan.ac.kr

주고 있어 이들을 MRAM에 활용하고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히 CoFeB/MgO는 상온에서도 높은 자기저항비를 가질 뿐 아니라 낮은 전류로 자화 방향을 반전시킬 수 있음이 확인되어[1] STT-MRAM으로 활용될 가능성이 높은 것으로 주목받고 있다.

Fe/MgO에 대한 제일원리계산[10, 11]에서 Fe/MgO가 수직자기결정이방성(magnetocrystalline anisotropy: MCA)을 가지며 그 원인이 MgO와 Fe 계면에서 Fe-3d와 O-2p 상태의 혼합에 의한 것이라고 주장한 바가 있다. 그 주장은 MgO와 Fe 계면에서 O가 부족한 경우에는 페르미 준위 근처의 띠가 O-2p 성분을 가지지 아니하나, 정상적인 경우에는 페르미 준위 근처의 띠가 O-2p 성분을 가지는 것을 근거로 하였다[10]. 같은 논문[10]에서 O가 과다한 경우에는 오히려 수직 MCA가 현저히 약화되는 등 O의 영향이라고 보기 어려운 면이 있을 뿐 아니라 FLAPW 방법을 사용한 다른 계산[12]에서도 Fe-3d와 O-2p 상태의 혼합이 뚜렷하지 않고 같은 2차원 격자상수를 가지는 MgO 기판이 없는 순수 Fe(001) 표면도 상당한 수직 MCA 에너지를 가지는 것으로 계산되어 MgO와 Fe 계면 효과가 주요 원인이 아님을 보고하고 있어 수직 MCA의 원인에 대한 논쟁이 진행 중이다. CoFeB/MgO 박막과 층의 순서를 달리한 MgO/CoFeB 박막의 자성 특성이 다르게 관찰되고 있어 이에 대한 원인을 규명할 필요가 있다.

전이금속/CoFeB/MgO(001)에 대한 실험 연구에서도 수직 MCA가 CoFeB와 MgO 계면의 영향이라고 보는 견해[1, 13]와 전이금속 종류를 달리하거나 두께를 달리하면 MCA가 영향을 받는 것을 관찰함으로써 CoFeB와 MgO 계면의 영향 보다는 전이금속의 영향이 더 크다고 보는 견해가 있다[14, 15].

CoFeB/MgO 박막의 MCA의 근원을 명확히 하기 위해서는 이론 연구를 보다 체계적으로 할 필요가 있다. 본 연구에서는 VASP을 사용하여 2차원 격자상수가 B2(CsCl) 구조의 CoFe 박막의 자성과 자기이방성에 미치는 영향을 계산하여 CoFeB/MgO 박막의 수직 MCA의 근원을 이해하고자 한다. 박막은 Co 표면으로 끝나는 경우와 Fe 표면으로 끝나는 경우 모두를 고려하였고 두께는 5층으로 하였다. 표면이 어떤 원자로 끝나느냐와 박막의 격자상수가 계의 원자 구조, 자성, 자기이방성에 미치는 영향에 대해 논의한다.

II. 계산방법

CsCl 구조의 CoFe(001) 박막의 자성과 자기결정이방성을 계산하기 위하여 Vienna ab-initio simulation package(VASP) [16-18]을 사용하여 스핀-분극 총에너지 계산을 수행하였다.

슈도포텐셜은 projected augmented wave(PAW) 방법[19]으로 생성하였고 400 eV의 절단에너지(cutoff energy)까지 전개한 평면파를 기저 함수로 채택하였다. 실제 물질의 전자 구조에서는 전자들 사이의 다체상호작용을 고려하기 위해 Perdew-Burke-Ernzerhof에 의해 정립된 generalized gradient approximation (GGA) 방법을 도입하였다[20].

CsCl 구조의 CoFe 합금 박막의 표면은 Co로 끝나는 경우와 Fe로 끝나는 경우를 모두 다 고려하였다. Co, Fe 표면의 5층 박막의 총에너지를 2.2 Å에서 3.2 Å까지의 범위에서 2차원 격자상수의 함수로 계산하였는데 층간 거리는 힝과 총에너지 계산을 통해 완전히 이완시켰다. 총에너지 극소점을 구한 다음, 그 극소점의 2차원 격자상수에 대해 MCA 에너지를 계산하였다. 진공영역은 15 Å으로 하여 떨어진 표면과 표면이 상호 영향을 미치지 못하도록 하였다. $12 \times 12 \times 1$ *k*-점 Monkhorst-Pack 그물을 이용하여 2차원 기약 브릴루앙 영역의 50개의 *k*-점을 사용하여 계산하였다.

III. 결과 및 논의

1. 덩치

박막에 대한 계산 결과를 논의하기 위한 기준 자료로 활용하기 위해 덩치 CoFe 합금에 대한 계산을 수행하였다. 우선 격자상수의 함수로 덩치 CoFe 합금의 총에너지를 계산하여 평형 상태에서의 격자상수가 2.85 Å임을 계산하였고 이는 실험치 2.84 Å와 잘 일치함을 확인하였다. 평형 격자상수의 CoFe 합금에서의 Co와 Fe는 각각 1.755와 2.763 μ_B 의 자기모멘트를 가지는 것으로 계산되었다. 이 값들은 해당 덩치의 자기모멘트에 대한 계산 결과치, 즉 덩치 Co의 1.64 μ_B [21]와 덩치 Fe의 2.2 μ_B [22]에 비해 각각 약 7%와 약 25% 증가한 것으로 Co와 Fe 사이의 띠혼합에 의한 것으로 추정할 수 있다.

Fig. 1(a)와 1(b)는 덩치 CoFe 합금의 Co와 Fe 원자에 사영된 상태밀도를 각각 보여 주고 있다. 흥미롭게도 두 상태밀도는 아주 유사함을 볼 수 있는데 이는 Co-d 띠와 Fe-d 띠 사이에 혼합이 아주 강하다는 것을 의미한다. 덩치 hcp Co[23]와 덩치 bcc Fe의 상태밀도[23, 24]와 비교하여 보면 Co의 경우에는 페르미 준위 근처의 소수(minority) 스핀 띠에 상당한 변화가 보이는데 Fe 띠와 혼합되면서 페르미 준위에서의 소수 스핀의 상태밀도가 상당히 줄어드는 것으로 나타났다. Fe의 경우에는 다수(majority) 스핀 상태에 의미 있는 변화가 있었는데 페르미 준위 근처에서 Co와의 띠혼합으로 인하여 다수 스핀 상태가 낮은 에너지 쪽으로 변이하면서 채워져 있지 않았던 상태가 채워지는 것으로 나타났다. 이러한 페르미 준위 근처에서의 상태밀도 변화는 뒤

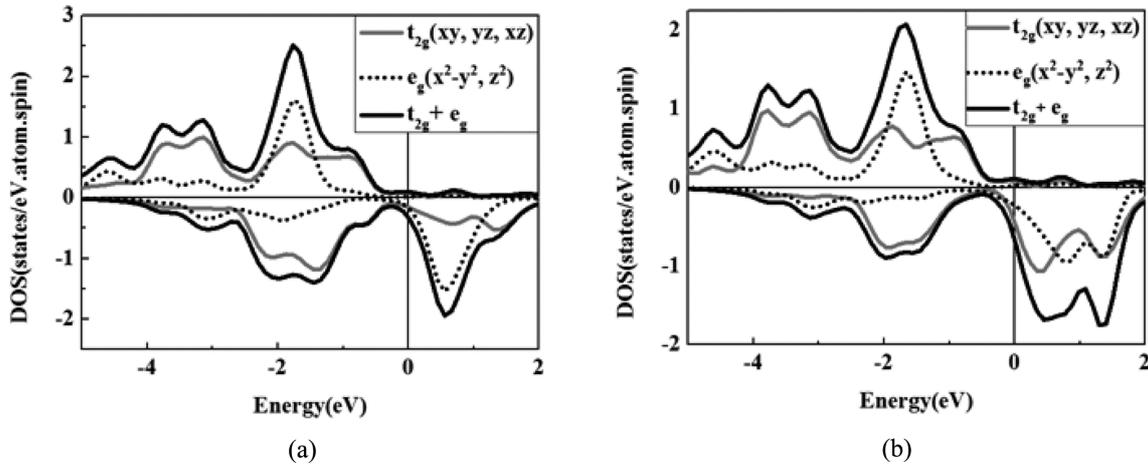


Fig. 1. Atomic-projected density of states of (a) Co atom and (b) Fe atom in a bulk CoFe alloy.

에서 논의할 Co와 Fe의 자기모멘트가 덩치 bcc Fe와 덩치 hcp Co의 자기모멘트에 비해 커지는 원인으로 간주할 수 있었다.

2. 5층 박막

2-1. 원자 구조

Fig. 2(a)와 2(b)는 각각 Co 표면과 Fe 표면인 CoFe(001) 5층 박막의 총에너지를 격자상수의 함수로 계산한 결과를 보여 주고 있다. 그림에서 보여 주듯이 Co 표면의 CoFe(001) 5층 박막은 두 점의 격자상수(2.45 Å와 2.76 Å)에서 극소 총에너지를 가지면서 비교적 단순한 양상을 보이는 반면, Fe 표면의 CoFe(001) 5층 박막의 총에너지는 격자상수 2.50 Å 근처에서 급격한 변화가 있는 등 복잡한 양상을 보여 주고 있다.

급격한 총에너지 변화를 보이는 2.50 Å 근처를 0.01 Å 간격으로 총에너지를 정밀하게 계산하여도 불연속적으로 변하는 특성을 그대로 보여 주고 있으나 본 연구에서 가정하고

있는 collinear 자성 계산에서는 급격한 총에너지변화를 보이는 두 격자상수 구간에서 계산된 자기모멘트는 연속적이었다. 뿐만 아니라 k -점 수, 기저 함수 수를 늘려 가면서 계산의 정확도를 점검하여도 총에너지의 급격한 변화는 유지된다는 점에서 collinear 자성 계산으로는 총에너지의 급격한 변화의 원인을 규명하는 데에는 한계가 있는 것으로 판단된다. Fe 표면의 CoFe(001) 5층 박막은 noncollinear 자성을 포함하여 복잡한 자기 구조를 가지는 것으로 짐작하고 원자구조와 자성에 대해서는 추후의 더 상세한 연구가 필요한 것으로 판단하여 본 논문에서는 논의하지 않기로 한다.

Co 표면의 CoFe 5층 박막을 완전히 이완되었을 때 계산된 층간거리 d_{12} 와 d_{23} 를 c/a 비로 환산하여 보면 2차원 격자상수 2.45 Å일 때는 각각 1.491, 1.591이었으며, 2차원 격자상수 2.76 Å일 때는 각각 0.961, 1.077이었다. 즉, 작은 2차원 격자상수 극소치 2.45 Å에서는 계가 fcc 형의 결정구조를 선호하는 반면, 더 큰 2차원 격자상수 극소치 2.76 Å에서는 계

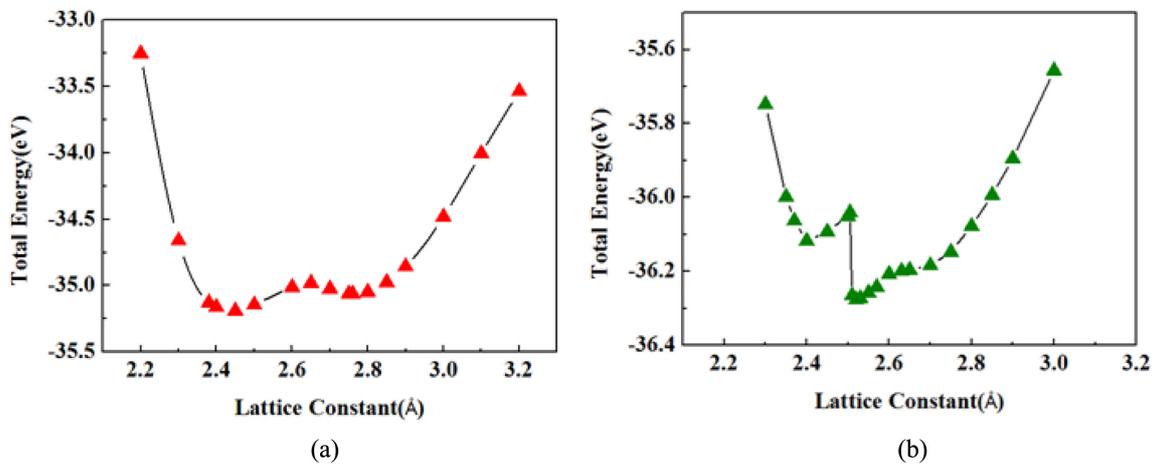


Fig. 2. (Color online) Total energies of (a) the Co-terminated and (b) the Fe-terminated 5-layers CoFe(001) thin films.

가 bcc 형의 결정구조를 선호한다는 것을 의미한다. 여기서 주목하여야 할 점은 Co 표면인 경우에는 작은 2차원 격자상수(2.45 Å)에서의 총에너지가 큰 격자상수(2.76 Å)의 총에너지 보다 약 160 meV 작아 더 안정하였다. 이는 Co 표면의 CoFe 5층 박막은 Fe 원자수에 비해 Co 원자수가 더 많아 bcc 형 구조보다는 fcc 형의 결정구조를 선호하기 때문일 것으로 판단한다.

2-2. 전자구조

Fig. 3(a)와 3(b)는 2차원 격자상수가 2.45 Å일 때와

2.76 Å일 때의 개개 원자에 사영된 Co 표면의 CoFe 5층 박막의 상태밀도를 보여 주고 있다. 위로부터 그림들은 표면 Co 원자, 표면 바로 아래 Fe 원자, 박막 중앙 Co 원자의 궤도별 상태밀도에 대한 것이다. fcc 형의 격자구조를 가지는 2차원 격자상수가 2.45 Å일 때의 Co 표면 CoFe 5층 박막은 덩치 CoFe와는 상당히 다른 전자구조(Fig. 1 참조)를 가진다는 것을 보여 주고 있다. 원자 간의 상호작용이 강해지면서 띠 폭이 덩치 CoFe에 비해 전체적으로 상당히 넓어지거나 표면 Co 원자의 d_z^2 상태만은 국소화되어 있음을 알 수 있다.

2차원 격자상수가 2.76 Å일 때는 Co 표면 이외의 다른 원

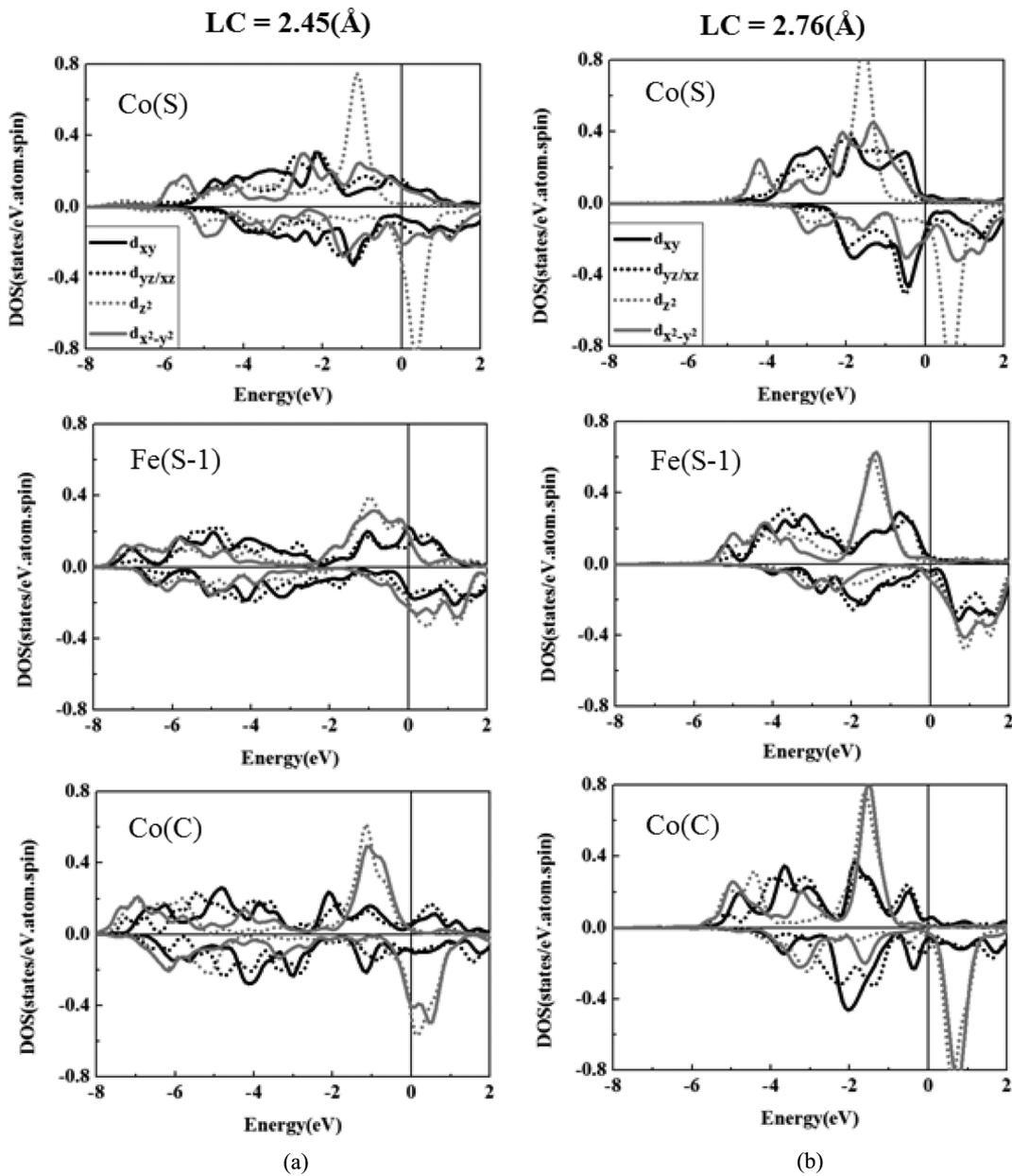


Fig. 3. Atomic-projected density of states of the Co-terminated CoFe thin films with 2-dimentional lattice constants (a) 2.45 Å and (b) 2.76 Å, respectively.

Table I. Magnetic moments (MM) and MCA energies of Co-terminated and Fe-terminated CoFe(001) 5-atomic layer thin films at their respective two equilibrium lattice constants (LC).

| Co-terminated surface | | | Fe-terminated surface | | |
|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
| LC(Å) | E_{MCA} (meV) | MM (μ_B) | LC (Å) | E_{MCA} (meV) | MM (μ_B) |
| 2.45 | -0.251 | Co(S) | 2.40 | -0.113 | Fe(S) |
| | | Fe(S-1) | | | Co(S-1) |
| | | Co(C) | | | Fe(C) |
| 2.76 | +0.363 | Co(S) | 2.63 | +0.617 | Fe(S) |
| | | Fe(S-1) | | | Co(S-1) |
| | | Co(C) | | | Fe(C) |

자층은 덩치의 전자구조를 상당 부분 유지한다는 것을 알 수 있다. 그러나, 표면 Co의 $d_{x^2-y^2}$ 는 중앙 Co 층이나 덩치 CoFe의 Co의 $d_{x^2-y^2}$ 에 비해 띠가 넓어져 있고 덩치에서는 같은 e_g 상태이었던 d_z^2 상태는 표면에서 상대적으로 국소화됨을 알 수 있었다. 표면에 수직 방향의 d_z^2 상태가 이웃 원자 간의 결합에 덜 참여함에 따라 표면에 평행한 $d_{x^2-y^2}$ 가 결합을 더 참여하여야 하기 때문인 것으로 짐작할 수 있겠다.

2-3. 자기모멘트와 자기결정이방성

Table I은 2-1 절에서 언급하였던 CoFe 5층 박막의 Co 표면일 때와 Fe 표면일 때에 두 안정적인 2차원 격자상수에서의 자기모멘트와 자기결정이방성에 대해 계산한 결과를 보여 주고 있다. 작은 2차원 격자상수에서의 자기모멘트는 덩치 CoFe의 자기모멘트에 비해 상당히 작고 자기결정이방성 에너지도 음으로 나타났다. 그것에 반해 큰 2차원 격자상수에서는 표면의 자기모멘트가 Co 표면일 때는 1.778 μ_B , Fe 표면일 때는 2.697 μ_B 로 계산되어 덩치 CoFe의 자기모멘트에 비해 약간 증가하였다.

주목하여야 할 점은 큰 2차원 격자상수에서는 Co 표면과 Fe 표면의 자기결정이방성 에너지가 각각 +0.363 meV와 +0.617 meV로 계산되어 계가 수직자기이방성을 가짐을 알 수 있었다. CoFe 박막이 수직자기이방성을 가지기 위해서는 CoFe 박막을 격자상수가 큰 기판에 성장시키는 것이 바람직하고 Fe가 표면에 노출되게 성장시키는 것이 또한 중요하다 는 것을 예측하고 있다.

IV. 결론 및 요약

본 연구에서는 VASP 방법을 이용하여 CoFe 합금 박막 (001) 표면의 자성과 자기결정이방성에 대해 계산하였다. CoFe 합금 박막의 (001) 표면은 Co 표면인 경우와 Fe 표면인 경우를 가정하였고 박막의 두께는 5층으로 하였다. Co 표면의 CoFe (001) 5층 박막은 fcc 형 결정구조를 가지는 2차원 격자상수 2.45 Å와 bcc 형 결정구조를 가지는 2차원 격자

상수 2.76 Å에서 안정적이었으나, fcc 형 박막이 bcc 형 박막보다 약 160 meV 차이로 더 안정함을 알 수 있었다. 한편 Fe 표면의 CoFe (001) 5층 박막은 상당히 복잡한 총에너지 계산 결과를 보여 주었는데 이는 Fe 표면의 CoFe (001) 5층 박막은 복잡한 자성 구조를 가지기 때문일 것을 판단된다.

2.45 Å의 Co 표면의 CoFe (001) 5층 박막은 표면에 평행한 자기결정이방성을 가지는 반면, 2.76 Å일 때는 표면에 수직인 자기결정이방성을 가지는 것으로 계산되었다. Fe 표면의 CoFe (001) 5층 박막도 큰 2차원 격자상수에서 수직 자기결정이방성을 보여 주었다.

감사의 글

본 연구는 2011년 울산대학교 연구비를 지원 받아 수행되었기에 이에 감사드립니다.

References

- [1] S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H. D. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura, and H. Ohno, Nature Mater. **9**, 721 (2010).
- [2] S. Mangin, D. Ravelosona, J. A. Katine, M. J. Carey, B. D. Terris, and E. E. Fullerton, Nature Mater. **5**, 210 (2006).
- [3] T. Kishi et al., IEDM Tech. Dig. 309 (2008).
- [4] G. Kim, Y. Sakuraba, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki, Appl. Phys. Lett. **92**, 172502 (2008).
- [5] M. Yoshikawa, E. Kitagawa, T. Nagase, T. Daibou, M. Nagamine, K. Nishiyama, T. Kishi, and H. Yoda, IEEE Trans. Magn. **44**, 2573 (2008).
- [6] T. Kato, Y. Matsumoto, S. Kashima, S. Okamoto, N. Kikuchi, S. Iwata, O. Kitakami, and S. Tsunashima, IEEE Trans. Magn. **48**, 3288 (2012).
- [7] M. Jamali, K. Narayanapillai, X. Qiu, L. M. Loong, A. Manchon, and Hyunsoo Yang, Phys. Rev. Lett. **111**, 246602 (2013).
- [8] B. Carvello, C. Ducruet, B. Rodmacq, S. Auffret, E. Gautier, G. Gaudin, and B. Dieny, Appl. Phys. Lett. **92**, 102508 (2008).
- [9] J. H. Park, C. Park, T. Jeong, M. T. Moneck, N. T. Nufer, and

- J. G. Zhu, *J. Appl. Phys.* **103**, 07A917 (2008).
- [10] H. X. Yang, M. Chshiev, B. Dieny, J. H. Lee, and K. H. Shin, *Phys. Rev. B* **84**, 054401 (2011).
- [11] K. Nakamura, T. Akiyama, T. Ito, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **81**, 220409(R) (2010).
- [12] D. Odkhuu, Y. S. Yun, P. Taivansaikhan, and S. C. Hong, to be published.
- [13] W.-G. Wang, M. Li, S. Hageman, and C. L. Chien, *Nature Mater.* **11**, 64 (2012).
- [14] D. C. Worledge, G. Hu, D. W. Abraham, J. Z. Sun, P. L. Trouiloud, J. Nowak, S. Brown, M. C. Gaidis, E. J. O'Sullivan, and R. P. Robertazzi, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 022501 (2011).
- [15] T. I. Cheng, C. W. Cheng, and G. Chem, *J. Appl. Phys.* **112**, 033910 (2012).
- [16] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev B* **54**, 11169 (1996).
- [17] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **5**, 15 (1996).
- [18] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev B* **59**, 1758(1999).
- [19] P. E. Blöchl, *Phys. Rev B* **50**, 17953(1994).
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [21] C. Li, A. J. Freeman, and C. L. Fu, *J. Magn. Magn. Mater.* **94**, 134 (1991).
- [22] S. C. Hong, J. I. Lee, and A. J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mater.* **99**, L45 (1991).
- [23] C. H. Park, B. C. Lee, and J. I. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **47**, 655 (2005).
- [24] S. C. Hong, W. S. Yun, and R. Wu, *Phys. Rev. B* **79**, 054419 (2009).