

## Magnetism and Magnetocrystalline Anisotropy of Ni/Fe(001) Surface: A First Principles Study

Oryong Kwon and Soon Cheol Hong\*

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

(Received 12 June 2015, Received in final form 4 August 2015, Accepted 4 August 2015)

Recent theoretical calculations predicted that a system composed exclusively of 3d transition metals without 4d/5d transition metals or rare earth metals can have strong perpendicular magnetocrystalline anisotropy (MCA) if Fe and Ni layers are arranged appropriately. They considered only Fe-terminated surfaces, noting that Fe/MgO(001) and CoFeB/MgO(001) show strong perpendicular MCA. In this paper, we investigate magnetism and MCA of Ni/Fe(001) surface where Ni layer is positioned at the surface, by using complementarily the first principles calculational methods of Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) and Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) method. Comparing results of magnetism and MCA obtained by VASP with the results by FLAPW method, we find the VASP results do not show big difference from results by FLAPW method. Magnetic moments of Fe and Ni are enhanced due to strong hybridization between Fe and Ni bands. MCA of Ni/Fe(001) is parallel to the surface, which implies the surface termination plays a crucial role in determining MCA of a system.

**Keywords :** magnetocrystalline anisotropy, first principles calculation, electronic structure, magnetism

### Ni/Fe(001)의 자성과 자기이방성에 대한 제일원리계산

권오룡 · 홍순철\*

울산대학교 물리학과, 울산시 남구 대학로 93, 680-749

(2015년 6월 12일 받음, 2015년 8월 4일 최종수정본 받음, 2015년 8월 4일 게재확정)

희토류 금속이나 4d/5d 전이금속을 포함하지 않은 3d 전이금속 Fe와 Ni 원소만을 적절하게 배열해도 강한 수직 자기이방성을 가질 수 있음을 예측한 이론 계산 결과가 최근 보고된 바 있다. 그 계산에서는 Fe 층을 표면으로 하는 계단을 고려하였는데 본 논문에서는 Ni가 표면일 때의 자기이방성 에너지를 제일원리계산 방법으로 계산하여 자기이방성을 조절할 수 있는 방안이 있을 수 있는지를 알아 보았다. Fe(001) 표면에 Ni 원소 한 층이 덮였을 때 [Ni/Fe(001)]의 자성과 자기이방성을 제일원리계산 방법으로 VASP과 FLAPW 방법을 상호 보완적으로 사용하면서 계산 결과를 비교해 보았다. VASP에 의한 결과는 FLAPW 방법으로 얻은 결과와 큰 차이가 없었고, Fe와 Ni의 강한 띠 혼합으로 Fe와 Ni의 자기모멘트가 모두 증가하였으며 Ni/Fe(001)은 수평 자기이방성을 가지는 것으로 계산되었다. 원자 별 자기이방성 기여도 계산에 의하면 자기이방성에 결정적인 역할을 하는 것은 Ni 표면 층임을 알 수 있었다.

**주제어 :** 자기이방성, 제일원리계산, 전자구조, 자성

### I. 서 론

강한 수직 자기이방성을 갖는 물질은 정보매체의 저장 밀도를 높이거나 정보 쓰기/읽기 속도를 높이는 데에 필수적이어서 최근 상대한 관심의 대상이 되고 있다[1-8]. 일반적으로

스핀-궤도 결합이 큰 4d/5d 귀금속이나 희토류 금속을 사용하여 강한 수직 자기이방성을 확보하려 노력하고 있다[9-12]. 그러나, 4d/5d 귀금속과 희토류 금속은 지구상에 풍부한 금속이 아니기 때문에 사용에 제약이 있어 귀금속이나 희토류 금속을 사용하지 않고도 수직 자기이방성을 확보하고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다[13, 14].

Fe 원소를 중심으로 Mn, Co, Ni 원소와 결합한 3d 전이 금속만으로 구성된 박막의 자기이방성을 최근 이론 계산을 수

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.

\*Corresponding author: Tel: +82-52-259-2641,

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

행한 바 있는데, Fe와 Ni 원소 층을 적절히 배열하여 큐드자 기양자수  $|m|=2$ 에 해당하는  $d_{x^2-y^2}$ 와  $d_{xy}$ 가 페르미 준위에 가까이 위치하도록 전자구조를 조절하면 3d 전이금속만으로도 충분히 강한 수직 자기이방성을 가질 수 있음을 Hotta 등이 예측한 바 있다[15]. 수직 자기이방성을 보여 주는 대표적인 계가 Fe/MgO(001)과 CoFeB/MgO(001)이므로 Hotta 등은 MgO와의 계면을 이루는 경우를 염두에 두어 Fe 원소 층이 표면 층을 이루는 박막만을 고려하였다.

오래 전에 수행된 바 있는 Ni/Fe(001)의 자성에 대한 제일원리계산에서 Ni과 Fe의 강한 띠 혼합이 Ni과 Fe의 자기모멘트를 증대시키는 것으로 보고한 바 있고[16] Hotta 등이 강한 수직 자기이방성을 가질 것으로 예측한 계가 Fe-Ni 결합 계이리는 점에 주목하여, 본 연구에서는 Fe 원소가 표면 층으로 나오는 대신에 Ni 원소가 표면 층으로 나오는 경우에 자기이방성이 어떻게 거동하는지 알아 봄으로써 강한 수직 자기이방성을 가지는 계를 구성하는 방안에 대한 정보를 제공하고자 Fe(001) 표면에 Ni 원소 한 층이 덮여 있는 계[Ni/Fe(001)]에 대해 제일원리계산을 수행하였다.

## II. 계산방법

Ni/Fe(001)의 자성과 자기결정이방성을 계산하기 위하여 Vienna ab-initio simulation package(VASP)[17-19]와 Full-potential Linearized Augmented Plane Wave(FLAPW) 방법[20]을 상호 보완적으로 사용하여 스핀-분극 총에너지 계산을 수행하였다. VASP 계산에서 슈도포텐셜은 projected augmented wave(PAW) 방법[21]으로 생성하였다. 고유함수와 고유에너지를 구하였으며 2차원 브릴루앙 영역 적분을 수행하기 위해  $18 \times 18 \times 1$   $k$ -점 Monkhorst-Pack 그물을 사용하였다. 전자들 사이의 교환상관 작용을 고려하기 위해 Perdew-Burke-Ernzerhof에 의해 정립된 generalized gradient approximation (GGA) 방법을 도입하였다[22]. 기저함수는 VASP을 사용할 때에는 절단에너지(cutoff energy)는 500 eV까지의 평면파를, FLAPW 방법을 사용할 때에는 원자 당 약 125개 사용하였다. 2차원 격자상수는 덩치 Fe( $a=2.8555$  Å)와 덩치 MgO ( $a=3.01$  Å)의 실험치를 사용하였고 원자 층간 거리는 VASP을 이용하여 에너지 차가  $1 \times 10^{-5}$  eV보다 작을 때까지 이완시켰다. FLAPW 방법에 의한 자성과 자기이방성 에너지 계산은 VASP에서 얻어진 원자 구조를 사용하여 진행하였다.

## III. 결과 및 논의

### 1. 원자구조

Table I은 VASP로 계산하여 얻어진 층간 거리를 나타내고

**Table I.** Interlayer spacings (in Å) of Ni/Fe(001) with 2D lattice constants of 2.8665 Å and 3.01 Å.

	$a=2.8665$ Å	$a=3.01$ Å
Ni(S)-Fe(I)	1.2797	1.1648
Fe(I)-Fe(I-1)	1.4454	1.3930
Fe(I-1)-Fe(C)	1.4109	1.3505

있는데 표면에서는 층간 거리가 줄어 들고 표면 바로 아래층에서는 늘어 난 것을 보여 이러한 경향은 층간 거리가 줄었다 늘었다를 반복하면서 점차 진폭을 줄어 들면서 덩치 값에 수렴하는 전형적인 금속 표면의 층간 거동에 해당된다. 2.8665 Å의 덩치 Fe의 실험치 격자상수 값을 사용한 경우에 Ni(S)-Fe(I) 간의 층간 거리는 1.2797 Å으로 계산되어 Fe 층간의 이완을 고려하지 않은 이전의 계산치 1.265 Å[16]에 비해 약간 컸다. 한편 3.01 Å의 덩치 MgO의 실험치 격자상수 값을 사용한 경우에 늘어난 2차원 격자상수로 인하여 Ni(S)-Fe(I) 간의 층간 거리는 1.1648 Å으로 줄어들었으나, Ni(S)-Fe(I) 결합길이는 2.426 Å으로, 2차원 격자상수 2.8665 Å였을 때 2.397 Å으로 오히려 약 0.03 Å만큼 늘어났고 이는 다음에 논의 할 자기모멘트의 증가와 관련이 있다. 안쪽의 Fe(I)-Fe(I-1)와 Fe(I-1)-Fe(C) 결합 길이에서도 2차원 격자상수 2.8665 Å일 때는 각각 2.490과 2.470 Å으로 덩치 bcc Fe의 결합길이(2.483 Å)와 차이가 1% 미만으로 거의 같았고 2차원 격자상수 3.01 Å일 때는 각각 2.544와 2.521 Å으로 약 2% 정도 길었다.

### 2. 자기모멘트

전하밀도와 스핀밀도가 범함수론 계산에서 가장 기본적인 물리량이다. VASP과 FLAPW 방법으로 계산한 스핀밀도의 결과인 각 원소의 자기모멘트를 Table II에 나타내었다. FLAPW 방법으로 얻어진 자기모멘트 값이 VASP에 의한 값보다 Ni의 경우 약 5%, Fe의 경우 약 3~4% 컸으나, 격자상수가 자기모멘트에 미치는 영향과 층에 따른 자기모멘트 변화에 대해서 두 방법 사이에 차이가 없었다. FLAPW 방법으로 얻어진 결과를 중심으로 이야기하면 Ni의 자기모멘트는 2차원 격자상수 2.8665와 3.01 Å일 때 각각 0.891과 0.884  $\mu_B$

**Table II.** Calculated atomic-resolved magnetic moments of Ni/Fe(001) with 2D lattice constants of 2.8665 Å and 3.01 Å.

	$a=2.8665$ Å		$a=3.01$ Å	
	VASP	FLAPW	VASP	FLAPW
Ni(S)	0.848	0.891	0.839	0.884
Fe(I)	2.650	2.731	2.708	2.791
Fe(I-1)	2.444	2.524	2.516	2.601
Fe(C)	2.371	2.462	2.503	2.590

로 fcc Ni(001)의 자기모멘트 0.68  $\mu_B$ 보다 30% 이상 증가한 것으로 나타났다. 이는 3-4절에서 논의할 상태밀도 그림에서 알 수 있듯이 Ni-d 띠와 Fe-d 띠의 혼합이 증가의 원인이라 판단되어지고 2차원 격자상수가 큰 경우가 차이는 크지 않지만 오히려 작은 것도 띠 혼합이 자기모멘트 증가의 주원인이기 때문일 것으로 판단된다. 이전에 FLAPW 방법으로 얻어진 결과[16]와도 잘 일치하였다.

### 3. 자기이방성

자기이방성 에너지는 표면에 대해 자화 방향이 수직일 때의 계의 총에너지에 대한 평행일 때의 총에너지 차이로 여기서 정의한다. 자기이방성은 스핀-궤도 결합에 의한 것으로 섭동론에 의하면 앞에서 정의한 자기이방성 에너지는 다음과 같이 주어진다.

$$E_{MCA} \approx \xi^2 \sum_{o, u} \frac{|\langle o | L_z | u \rangle|^2 - |\langle o | L_x | u \rangle|^2}{\epsilon_u - \epsilon_o} \quad (1)$$

여기서  $u$ 와  $o$ 는 페르미 준위 위의 안 채워진 상태와 페르미 준위 아래의 채워진 상태를 각각 나타내고  $\epsilon_u$ 와  $\epsilon_o$ 는 각각 그 상태들의 고유 에너지를,  $\xi$ 는 스핀-궤도 결합의 세기를 표시한다. 분모  $\epsilon_u - \epsilon_o$ 가 작을수록 자기이방성 에너지가 커지므로 페르미 에너지 준위 근처의 상태가 자기이방성 에너지를 결정하는 데에 중요한 역할을 한다. 식(1)에서 알 수 있듯이  $\langle o | L_z | u \rangle$  항은 수직 자기이방성에 기여하는 한편,  $\langle o | L_x | u \rangle$  항은 수평 자기이방성에 기여한다. 그래서  $o$  상태와  $u$  상태의 궤도자기양자수가 같으면 수직 자기이방성에, 궤도자기양자수 차이가 1이면 수평 자기이방성에 기여하게 된다. 즉,  $\langle xy | L_x^2 - y^2 \rangle$ 와  $\langle xz | L_z yz \rangle$ 는 수직 자기이방성에,  $\langle z^2 | L_x xz, yz \rangle$ 와  $\langle xz, yz | L_x^2 - y^2, xy \rangle$ 는 수평 자기이방성에 기여한다.

FLAPW 방법으로 계산된 자기이방성 에너지를 스핀 채널로 나누어서 Table III에 보여 주고 있는데 참고로 VASP으로 계산한 값은 괄호 안에 나타내었다. 여기서 UU, DD, UD는  $o$  상태와  $u$  상태가 스핀 상태가 모두 up인 경우, 모두 down인 경우, 서로 다른 경우를 각각 표시한다. VASP에 의한 자기이방성 에너지 값들이 FLAPW 방법에 의해 얻어진 결과와

**Table III.** Spin-channel contributions to magnetocrystalline anisotropy energies of Ni/Fe(001) with 2D lattice constants of 2.8665 Å and 3.01 Å.

	$a = 2.8665 \text{ \AA}$	$a = 3.01 \text{ \AA}$
Total	-0.761 (-0.808)	-0.834 (-0.800)
UU	0.268	0.203
DD	-1.132	-1.271
UD	0.100	0.214

**Table IV.** Atom-by-atom contributions to magnetocrystalline anisotropy energies of Ni/Fe(001) with 2D lattice constants of 2.8665 Å and 3.01 Å.

	$a = 2.8665 \text{ \AA}$	$a = 3.01 \text{ \AA}$
Ni(S)	-0.644	-0.778
Fe(I)	-0.319	-0.422
Fe(I-1)	0.111	0.059
Fe(C)	-0.013	0.005

크게 다르지 않은 것을 보여 주지만, VASP에 의한 결과는 응력이 자기이방성에 거의 영향을 미치지 못하는 것을 보여 주는 반면, FLAPW 방법은 2차원 격자상수가 늘어났을 때(장력을 받았을 때) 절대값이 커지는 것으로 나타났다.

Table III이 보여 주는 바와 같이 DD 채널이 Ni/Fe(001)의 자기이방성을 결정하는 데에 주 역할을 하는데, UU와 UD 채널은 DD 채널과 반대 부호를 갖고 있어 자기이방성의 크기를 다소 줄임을 알 수 있다. UU 채널과 UD 채널의 기여도가 작은 것은 다음 절에 논의 할 상태밀도 그림에서 보는 바와 같이 스핀 up 상태는 거의 완벽하게 채워져 있어 채워지지 않은 상태가 거의 남아 있지 않기 때문이다. Table IV는 자기이방성에 기여하는 부분을 원자층별로 나누어서 FLAPW 방법으로 계산한 결과를 보여 주고 있는데 예상대로 Ni(S)과 Fe(I)가 주 기여를 하는 것을 알 수 있다. 안쪽의 Fe 층의 기여는 크지 않았으며 특히 중앙의 Fe 층의 기여는 거의 무시할 만 하였다.

### 4. 단일 전자 에너지 스펙트럼

Ni/Fe(001)의 자성과 자기이방성을 미시적으로 이해하고자 단일 전자 에너지 스펙트럼을 분석하였다. Fig. 1과 2는 각각 2차원 격자상수 2.8665와 3.01 Å에 대해서, Ni/Fe(001)의 자성과 자기이방성을 결정하는 데에 주요한 역할을 하는 Ni(S)와 Fe(I)의  $e_g$ 와  $t_{2g}$  상태의 상태밀도를 보여 주고 있다. 다수 스핀 상태(majority spin states)는 Ni(S)와 Fe(I) 모두에 대하여 거의 완전하게 채워져 있는데, 특히  $e_g$  상태는 더욱 더 그런 경향을 보여 주고 있다. 그러므로 자기이방성을 포함하여 자성에 대한 다수 스핀 상태의 역할은 제한적이다.

소수 스핀 상태(minority spin states)의 상태밀도는 다소 복잡한 모양을 보여 주고 있는데, 특히 페르미 준위 근처에서는 Ni(S)의 경우는  $e_g$  상태가, Fe(I)의 경우는  $t_{2g}$  상태가 좀 더 복잡한 모양을 보여 주고 있다. 이전의 강한 수직 자기이방성을 보여 주었던 Ni/Fe 혼합계의 상태밀도와 비교하면 전체적으로 유사해 보이나 큰 차이점이 강한 수직 자기이방성의 원인이 되는 페르미 준위 근처의  $x^2 - y^2$  상태가 페르미 준위 아래로 내려가는 반면, 페르미 준위 아래에 위치해 있던 위쪽으로 올라와  $z^2$  상태가 페르미 준위에 걸쳐 있게

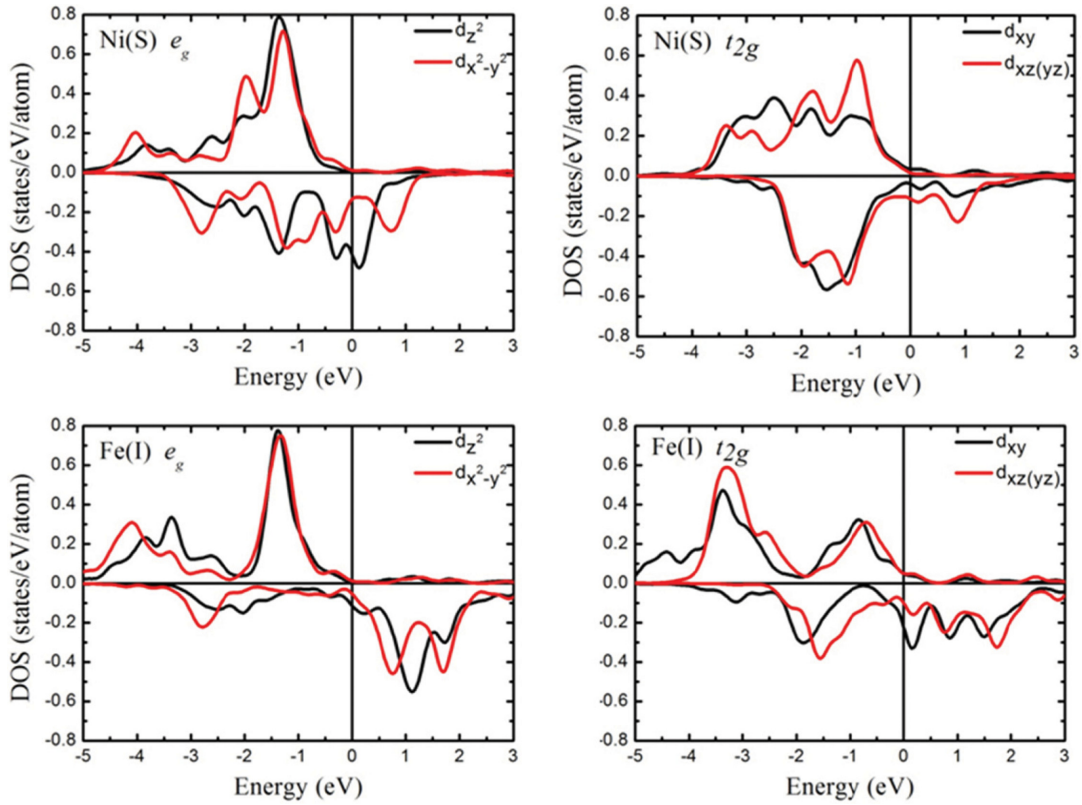


Fig. 1. (Color online) Partial density of states of Ni(S) and Fe(I) with 2D lattice constants of 2.8665 Å.

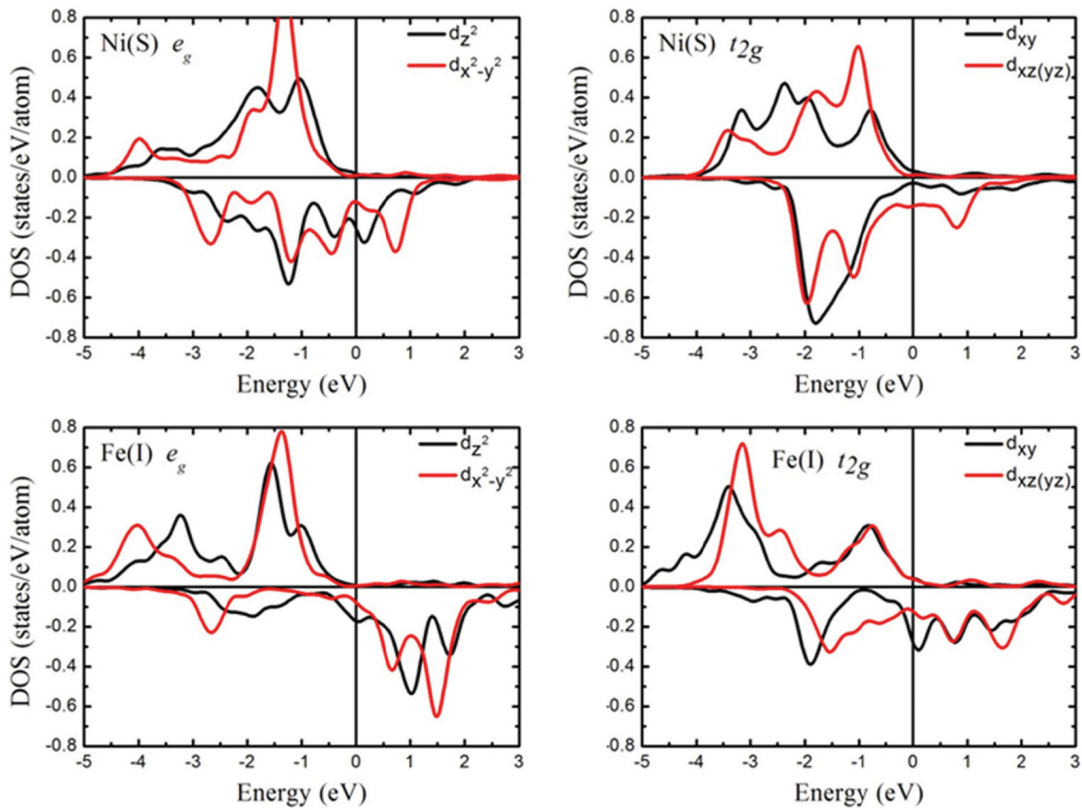


Fig. 2. (Color online) Partial density of states of Ni(S) and Fe(I) with 2D lattice constants of 3.01 Å.

되는 것을 Fig. 1과 2가 보여 주고 있다. 식(1)에서 알 수 있듯이  $z^2$  상태는 수평 자기이방성에만 기여하기 때문에 Fe 원소가 표면에 위치한 Hotta 등의 Ni/Fe 혼합계와 달리 Ni 이 표면에 자리하는 Ni/Fe(001)가 수평 자기이방성을 갖는 것으로 결론을 내릴 수 있겠다.

2차원 격자상수가 늘어나면( $a=3.01 \text{ \AA}$ ) 그렇지 않은 경우( $a=2.8665 \text{ \AA}$ )에 비해 Ni(S)-Fe(I) 층간 거리가 줄어 들게 되면서 아래 Fe 층과의 혼합이 더 강해지게 된다. 그 결과로,  $z^2$  상태 띠의 폭이 더 넓어지고 크기는 줄어드는 반면,  $x^2-y^2$  상태 띠의 폭은 좁아지고 높아지는 것을 보여 주고 있다.  $xz(yz)$  상태도 영향을 받아 페르미 준위 근처의 상태가 높아지는 것을 Fig. 2가 보여 주고 있다. 높아진  $xz(yz)$  상태가 페르미 준위 근처의  $z^2$  상태와  $x^2-y^2$  상태와 결합하여 더욱 더 수평 자기이방성을 갖게 하는 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 VASP과 FLAPW 방법을 상호 보완적으로 사용하여 2차원 격자상수를 덩치 Fe와 MgO의 실험값(각각 2.8665와 3.01  $\text{\AA}$ )으로 한 Ni/Fe(001)의 자성과 자기이방성을 제일원리계산 방법으로 계산하고 분석하였다. VASP으로 얻어진 자기모멘트와 자기이방성 에너지는 FLAPW 방법에 의한 결과들과 큰 차이가 없었다. Ni과 Fe의 강한 띠 혼합으로 격자상수  $a=2.8665 \text{ \AA}$ 일 때 Ni와 Fe의 자기모멘트가 표면과 계면에서 각각 0.891과 2.731  $\mu_B$ 로 모두 증가하였으며 Ni/Fe(001)은 수평 자기이방성을 가지는 것으로 계산되었다. 격자상수  $a=3.01 \text{ \AA}$ 에 대한 계산 결과에 의하면 응력의 영향은 크지 않았다. 원자 별 자기이방성 기여도 계산에서 자기이방성에 결정적인 역할을 하는 것은 Ni 표면 층임을 알 수 있었다. Ni이 표면 층에 위치하느냐 그렇지 않느냐가 자기이방성을 결정하는 데 중요한 요인이라고 결론을 내릴 수 있겠다.

#### 감사의 글

이 논문은 2009년도 교육부와 2015년도 미래창조과학부의

재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 임(NRF-2009-0093818, NRF-2015R1A2A2A01003621).

#### References

- [1] A. D. Kent, Nat. Mater. **9**, 699 (2010).
- [2] S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H. D. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura, and H. Ohno, Nat. Mater. **9**, 721 (2010).
- [3] S. Nakagawa and K.-i. Hirata, J. Magn. **18**, 155 (2013).
- [4] C.-Y. You and H. Kim, J. Magn. **18**, 388 (2013).
- [5] M. B. Hossain, C. G. Kim, B. S. Chun, W. D. Kim, and C. Hwang, J. Magn. **19**, 1 (2014).
- [6] Y. J. Nam, T. Y. Lee, and S. H. Lim, J. Magn. **19**, 232 (2014).
- [7] B. Bialek and J. I. Lee, J. Magn. **20**, 1 (2015).
- [8] H.-S. Whang, S.-J. Yun, J. Moon, and S.-B. Choe, J. Magn. **20**, 8 (2015).
- [9] D. Odkhuu, S. H. Rhim, N. Park, K. Nakamura, and S. C. Hong, Phys. Rev. B **91**, 014437 (2015).
- [10] P. Taivansaikhan, D. Odkhuu, S. H. Rhim, and S. C. Hong, J. Appl. Phys. **117**, 17A327 (2015).
- [11] A. B. Shick, S. C. Hong, F. Maca, and A. I. Lichtenstein, J. Phys.: Condens. Matter **26**, 476003 (2014).
- [12] D. D. Lam, F. Bonell, S. Miwa, Y. Shiota, K. Yakushiji, H. Kubota, T. Nozaki, A. Fukushima, S. Yuasa, and Y. Suzuki, J. Magn. **18**, 5 (2013).
- [13] E. G. Kim, S. Y. Jekal, O. Kwon, and S. C. Hong, J. Korean Magn. Soc. **24**, 35 (2014).
- [14] S. Nakagawa and K.-i. Hirata, J. Magn. **18**, 155(2013).
- [15] K. Hotta, K. Nakamura, T. Akiyama, T. Ito, T. Oguchi, and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett. **110**, 267206 (2013).
- [16] J. I. Lee, S. C. Hong, C. L. Fu, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **47**, 810 (1993).
- [17] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169(1996).
- [18] G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **5**, 15 (1996).
- [19] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758(1999).
- [20] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [21] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953(1994).
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).