Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 12, с. 959 – 963

Теоретическое исследование спиновой поляризации и магнитных свойств пленочных структур (Co, Fe)/MgO

А. О. Шориков[+*1)], *Н. А. Виглин*[+]

[+]*Институт физики металлов, Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия*

[*]*Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 16 апреля 2025 г.
После переработки 14 мая 2025 г.
Принята к публикации 18 мая 2025 г.

В рамках метода GGA + U были исследованы электронная структура и магнитные свойства тонкопленочных структур (Co,Fe)/MgO. Было получено, что деформация в слое Co, вызванная разницей постоянных решеток, приводит к формированию антиферромагнитного порядка, что может вызвать ухудшение поляризационных характеристик контакта. С помощью моделирования растяжения решетки ОЦК-Co было показано, что смена дальнего порядка с ферромагнитного на антиферромагнитный может быть вызвана увеличением межатомного расстояния.

DOI: 10.31857/S0370274X25060168, EDN: JXOGXX

Введение. В настоящее время существует большой научный и коммерческий интерес в создании устройств, обладающих спин-зависимым туннельным эффектом между ферромагнитными (ФМ) электродами, разделенными изолирующим оксидным барьером [1, 2]. Современные теоретические методы расчета электронной структуры позволяют с помощью численного моделирования находить материалы, имеющие оптимальные поляризационные характеристики. Большая часть коммерческих приложений в настоящее время сосредоточена на системах с туннельными барьерами из аморфного оксида алюминия из-за относительной простоты выращивания адгезивного слоя оксида алюминия без сквозных отверстий (pin holes). Однако эти системы трудно смоделировать в рамках расчетных методов на основе теории функционала плотности (ТФП) из-за отсутствия дальнего порядка и какой-либо известной связи между структурными параметрами оксидной пленки и ФМ электродов. Более подходящими для теоретического моделирования интерфейса ФМ металла и диэлектрика являются тонкие слои кристаллического оксида магния MgO, обладающего кубической структурой. В работе [3] было экспериментально показано наличие спиновой поляризации в латеральных спиновых устройствах с туннельными контактами (ТК) на основе “сэндвича” $Co_{0.9}Fe_{0.1}$/MgO/InSb. Однако между различными образцами наблюдался большой разброс величины спиновой поляризации в пленке полупроводника InSb. Такое поведение было объяснено в рамках первопринципных расчетов, в которых было показано, что за счет большой разницы постоянных решеток InSb и MgO ($\approx 37\,\%$) происходит формирование дефектов, которые ухудшают характеристики барьера MgO и могут приводить к возникновению прямого контакта металла и полупроводника (pin holes). Рассогласование параметров решетки наблюдается и на втором интерфейсе $Co_{0.9}Fe_{0.1}$/MgO, что так же может ухудшать поляризационные характеристики. Ранее для аналогичных ТК с тонким слоем диэлектрика были проведены теоретические расчеты из первых принципов, показывающих наличие спин-зависимого сопротивления в ТК Fe/MgO/Fe [4], Co/MgO/Co и FeCo/MgO/FeCo [5], Fe/ZnSe/Fe [6]. Однако в данных работах не учитывались искажения за счет деформации, вызванной эпитаксиальным напряжением, и параметр решетки фиксировался равным значению для чистого железа/кобальта.

В данной работе в рамках первопринципных методов было рассмотрено влияние деформации, вызванной эпитаксиальным напряжением, на магнитные электронные свойства интерфейса (Co, Fe)/MgO. Было показано, что, хотя интерфейс может обладать спин-зависимым сопротивлением, сильная деформация делает энергетически более выгодным АФМ ближний порядок, что может приводить к существенному ухудшению его характеристик.

1)e-mail: alexey.shorikov@gmail.com

Метод. Расчеты зонной структуры $\varepsilon(\mathbf{k})$ были выполнены с использованием ТФП с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) для обменно-корреляционного функционала в форме PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [7]. Учет кулоновских корреляций был выполнен в рамках метода GGA + U [8, 9]. Все расчеты электронной структуры и релаксация позиций атомов были выполнены с помощью программного пакета Quantum Espresso [10], псевдопотенциалы были взяты из библиотеки стандартных псевдопотенциалов для твердых тел [11]. Энергия обрезания плоских волн для волновых функций была задана равной 70 Ry, а энергия обрезания плоских волн для зарядовой плотности – 650 Ry. В плоскости интерфейса была использована k-сетка 8×8, для расчета кубических ячеек была использована k-сетка $8\times8\times8$. Метод GGA + U с полной релаксацией позиций атомов хорошо зарекомендовал себя и был использован ранее для исследования структурных и магнитных свойств кальциевого ортоферрита $CaFeO_3$, где позволил получить описание фазового перехода под давлением в хорошем согласии с экспериментом [12], а также при исследовании магнитных свойств тонких пленок $LaNiO_3$ [13] и тонкой пленки $YFeO_3$ по подложке $SrTiO_3$ [14]. Хотя считается, что метод GGA + U подходит в основном для сильно коррелированных систем, расчеты, выполненные для чистых $3d$ металлов, показывают, что применение поправки на кулоновское отталкивание U позволяет получить лучшее согласие с экспериментом для структурных и магнитных характеристик. Так, например, Вега и др. [15] применяли метод GGA + U с параметром $U_{\text{eff}} = U - J$, равным 3.2 эВ ($U = 3.5$ эВ, $J = 0.3$ эВ), для изучения влияние электронных корреляций на температурнозависимую электронную структуру ФМ кобальта в структуре ГЦК. В работе [16] для исследования α, β и ε фаз Co использовалось эффективное значение U_{Co}, равное 3 эВ. В работе Y. Shoaib Mohammed и др. [17] были использованы значения, равные 2.5, 1.8 и 2.4 эВ для Fe, Co и Ni, соответственно. В данной работе были использованы значения U_{eff}, равные 3 эВ для Co и 2.5 эВ для Fe.

Результаты и их обсуждение.

Двухслойная структура Co/MgO. Несмотря на существенное развитие вычислительных методов и мощности вычислительных систем, моделирование структурных и спектральных свойств в рамках первопринципных расчетов сталкивается с существенными трудностями при увеличении числа атомов в элементарной ячейке больше нескольких сотен. В данной работе предпринята попытка теоретического описания магнитных характеристик латерального спинового устройства для исследования спиновой поляризации представляющего собой трехслойный сэндвич $Co_{0.9}Fe_{0.1}$/MgO/InSb, состоящий из толстого слоя монокристаллического InSb, на грани (110) которого магнетронным распылением нанесен тонкий слой MgO толщиной 18 Å, и следующим слоем достаточно толстые контакты (Fe, Co) толщиной 600 Å. Моделирование такого сэндвича в рамках ТФП целиком невозможно, поэтому расчеты для обоих интерфейсов были проведены независимо. В данной работе был рассмотрен только один интерфейс (Fe, Co)/MgO. Интерфейс MgO/InSb был исследован в предыдущей нашей работе [3], в которой было показано, что такая большая разница постоянных решеток может привести к отрыву пленки и формированию сквозных отверсий. Необходимо отметить, что разница постоянных решетки InSb и MgO составляет $\approx 37\,\%$, и для таких тонких пленок деформация, вызванная эпитаксиальным напряжением, ожидается существенной [18]. На втором интерфейсе постоянная решетки MgO на $\approx 20\,\%$ больше постоянной Co. Можно предположить, что при такой большой разнице постоянных решеток деформация, вызванной эпитаксиальным напряжением, на интерфейсе MgO/Co также будет существенной, и в результате не возникнет слоя Co с параметрами решетки MgO, а только фрагменты такой структуры, с большим количеством протяженных дефектов. Однако непосредственно в слое интерфейса за счет большой деформации можно ожидать существенного изменения магнитных свойств, что объяснило бы разницу характеристик латеральных устройств. Для проверки данного предположения был сконструирован набор сверхъячеек, состоящих из 10 слоев MgO и 10 слоев Co в ОЦК структуре, образующих интерфейс, с другой стороны отделенных слоем вакуума 19 Å (рис. 1). Необходимо отметить, что 10 слоев MgO имеют толщину 13.6 Å, что очень близко к эксперименту. Пленка (Fe, Co), смоделированная в расчете, существенно тоньше использованной в эксперименте, но, к сожалению, провести расчеты для пленки толщиной 600 Å технически невозможно. Однако 10 слоев достаточно, чтобы смоделировать искажения, возникающие из-за разницы постоянных решетки. В рамках первопринципных расчетов была выполнена полная релаксация всех позиций кобальта и 5 слоев MgO, близких к интерфейсу. Оставшиеся позиции атомов в пленке MgO фиксировались для моделирования массивной подложки. В слое интерфейса один атом Co заменялся на атом Fe, а в случае пленки из чистого Co, атомы в слое интерфей-

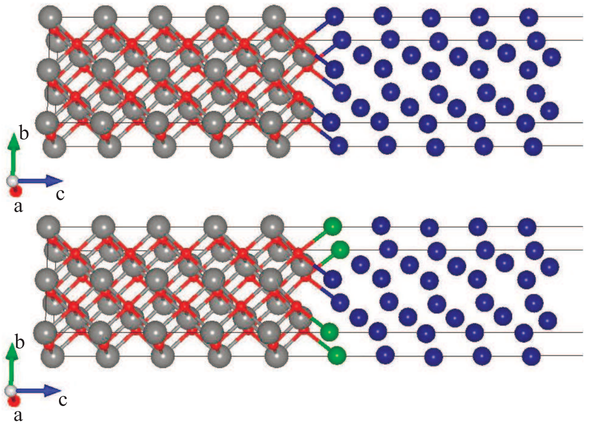

Рис. 1. (Цветной онлайн) Сверхъячейка, моделирующая интерфейс Co/MgO (сверху) и $Co_{0.95}Fe_{0.05}$ /MgO (снизу). Синие шары – атомы Co, зеленые – Fe, красные – O, серые – Mg

са рассматривались как неэквивалентные (Co1 и Co2 на рис. 2).

Рассчитанные плотности состояний представлены на рис. 2. Для интерфейса двухслойной пленки Co/MgO расчет показал, что вследствие гибридизации s-, p- и d-состояний Co с p-состояниями O в MgO, вблизи интерфейса двух приграничных слоях произошло изменение зонной структуры. В двух приграничных слоях происходит металлизация, и в запрещенной щели возникают преимущественно p-состояния кислорода. В глубине пленки зонная структура сохраняется такой же, как и для стехиометрического образца с запрещенной щелью 4.5 эВ. В приграничном слое d-зона Co расщеплена вследствие корреляционных эффектов, и занятые состояния лежат в области от -6 до 0 эВ, а пустые образуют пик вблизи 2 эВ относительно уровня Ферми. На уровне Ферми присутствуют преимущественно d-состояния Co, имеющие заметную спиновую поляризацию. Необходимо отметить, что относительные вклады s-, p- и d-состояний в приграничных слоях Co и MgO, имеющих металлический характер, отличаются для разных направлений спина, что, как было показано в работе [6], приводит к возникновению спин-зависимого туннельного сопротивления и появлению спиновой поляризации в слое полупроводника.

Двухслойная структура (Co, Fe)/MgO. Для моделирования ФМ контакта $Co_{0.95}Fe_{0.05}$, использованного в эксперименте [3], были составлены сверхъячейки, в которых 1 атом кобальта в слое, непосредственно граничащем с пленкой MgO, был заменен на атом железа $Co_{0.95}Fe_{0.05}$. Затем была выполнена полная релаксация позиций, аналогично

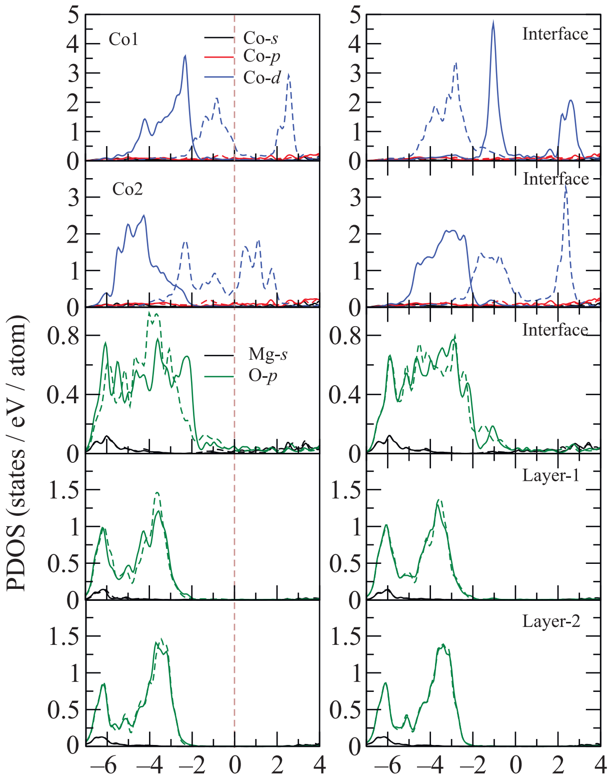

Рис. 2. (Цветной онлайн) Парциальные плотности электронных состояний (DOS) полученные в методе GGA + U для гетероструктуры Co/MgO с ФМ порядком в слое интерфейса (слева) и АФМ (справа), сплошные линии показывают состояния для спина вверх, пунктирные – для спина вниз. На верхних панелях показаны состояния неэквивалентных атомов кобальта Co1 и Co2, расположенных в слое интерфейса. На средней панели показаны суммарные плотности состояний атомов Mg и O в слое интерфейса. На нижних панелях показаны суммарные плотности состояний Mg и O для первого и второго слоев атомов относительно интерфейса

чистой пленке из кобальта. В результате расчета было получено, что более выгодным является АФМ решение: локальный момент на железе направлен противоположно направлению локальных моментов на кобальте. ФМ решение хотя и существует, энергетически менее выгодно, его полная энергия выше на 24 мэВ/атом(Co,Fe). Причиной смены дальнего порядка, очевидно, является сильная деформация, вызванная рассогласованием параметров решетки. Необходимо отметить, что АФМ решение является энергетически более выгодным и для случая пленки без примесей из чистого Co (68 мэВ/атом). Хотя спиновая поляризация в пленке сохраняется, взаимное влияние разнонаправленных локальных магнитных моментов будет уменьшать ее величину и, следовательно, разницу между туннельным сопротивлением в пленке для электронов со спинов вверх и вниз [6]. Кроме того, появление ближнего АФМ порядка вблизи интерфейса может привести к возникновению так называемого "мертвого слоя", что уменьшает проникновение магнитного поля контакта вглубь диэлектрика, и снизить поляризацию тока в полупроводнике. Необходимо отметить, что при замене всех атомов кобальта на железо, а железа на кобальт $Co_{0.05}Fe_{0.95}$, АФМ решение невыгодно и имеет полную энергию на 5 мэВ/атом выше, чем ФМ.

ОЦК Co. Смена дальнего магнитного порядка в исследуемой двухслойной структуре может быть вызвана как гибридизацией между d-состояниями Co(Fe) и p-состояниями O в слое MgO, так и сильной деформацией, вызванной эпитаксиальным напряжением, что приводит к увеличению расстояния между отдельными атомами кобальта (железа). Для проверки последнего предположения были выполнены расчеты для минимально возможной модели: сверхъячейки ОЦК кобальта, содержащей 2 неэквивалентных атома. Для моделирования эпитаксиального растяжения тонкой пленки постоянная решетки варьировалась от экспериментального значения, полученного для нормальных условий 2.81 до 4.8 Å. Поскольку в моделируемом интерфейсе (Co, Fe)/MgO вектора элементарной ячейки кобальта имеют разную длину, а в ОЦК Co – вектора одинаковые, для сравнения величины растяжения ячейки было использовано средневзвешенное расстояние между атомами кобальта до второй координационной сферы. В расчетах использовался тот же набор параметров U и J. Результаты расчета представлены на рис. 3. Для малых искажений ФМ порядок имеет существенно меньшую энергию, что согласуется с экспериментом. При увеличении ячейки, которое дает среднее расстояние такое же, как и в интерфейсе, АФМ становится энергетически более выгодным. Также при увеличении расстояния между атомами увеличивается локализация d-электронов, что можно проследить по заселенностям двух формально пустых d-орбиталей. Для ФМ решения в неискаженной ячейке заселенности равны 0.36, но при увеличении параметра ячейки на 20 % резко уменьшаются до 0.02 и продолжают уменьшаться с увеличением межатомного расстояния. Можно сделать вывод, что появление АФМ порядка вызвано в первую очередь увеличением расстояния между атомами. Необходимо отметить, что АФМ решение выигрывает только для высокоспинового состояния d-ионов Co: $\uparrow d^5, \downarrow d^3$, а для промежуточно спиновых состояний ФМ решение всегда имеет меньшую энергию для всех значений объема. Но высокоспиновое решение более выгодно энергетически, и имеет полую энергию ниже на ≈ 0.12 эВ/атом. Наличие близких по энергии решений с разной величиной спина объясняет то, что для двухслойной пленки $Co_{0.05}Fe_{0.95}$/MgO более выгодным в расчетах получилось ФМ решение, при большом числе атомов в процессе самосогласования система может застрять в локальном минимуме энергии. Для более детальных исследований этих отличий могут потребоваться другие более совершенные методы, такие как DFT + DMFT.

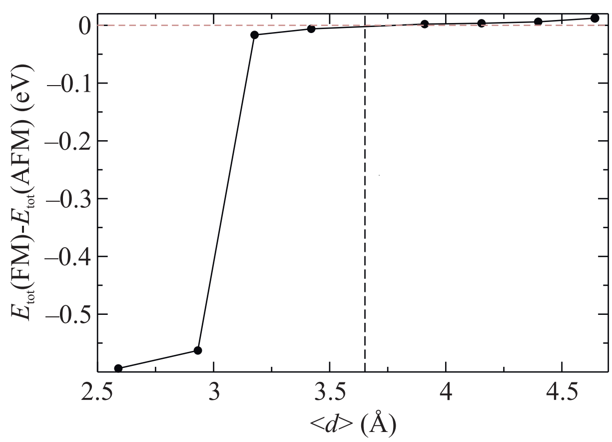

Рис. 3. (Цветной онлайн) Разница полных энергий для ФМ и АФМ порядка в ОЦК кобальте от среднего расстояния между атомами Co. Вертикальная линия соответствует расстоянию, полученному для двухслойной пленки (Co, Fe)/MgO

Заключение. В данной работе в рамках метода GGA + U был выполнен расчет электронной структуры и магнитных свойств двухслойных пленок Co/MgO, (Co, Fe)/MgO. Было показано, что хотя в идеальном случае локальный магнетизм в металлическом контакте может привести к появлению спин зависимого сопротивления ТК, которое вытекает из особенностей симметрии гибридизированных энергетических зон двухслойной пленки ФМ/диэлектрик, сильная деформация, вызванная эпитаксиальным напряжением, снижает эффективность подобных латеральных спиновых устройств с ТК. Для создания эффективного спинового устройства диэлектрический слой должен быть однородным, плоским, не содержать сквозных отверстий и обладать совместимостью как с ФМ металлом, так и полупроводником [19]. Было показано, что из-за сильной деформации, вызванной эпитаксиальным напряжением, возможно возникновение АФМ ближнего порядка как в однородной пленке кобальта так и на примесях железа, что может привести к возникновению мертвого слоя, что уменьшит степень спиновой поляризации в полупроводнике. Был исследован механизм возникновения АФМ порядка, и показано, что данный эффект может быть воспроизведен даже в неискаженной ОЦК структуре кобальта без примесей, и объясняется увеличением межатомного расстояния. Для решения возникающих проблем предлагается использовать буферные слои из оксидов компонентов полупроводникового слоя. К примеру Sb_2O_5 является диэлектриком со щелью 0.38 эВ, и разница в постоянных решетки с InSb составляет $\approx 18\,\%$ для различных кристаллографических осей, и $\approx 20\,\%$ с ОЦК структурой кобальта. Оксид индия In_2O_3 так же является диэлектриком с шириной щели 0.93 эВ, и имеет лучшее согласие в постоянных решетки с InSb $\approx 6\,\%$ и кобальтом $\approx 8\,\%$. Меньшая степень растяжения металлического контакта позволит избежать возникновения мертвого слоя за счет возникновения ближнего АФМ порядка в пленке (Co, Fe) и возникновения большого числа дефектов в пленке диэлектрика, которые могут привести к возникновению сквозных отверстий (pin hole).

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук при частичной поддержке Российского научного фонда (проект # 24-12-00024).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. S. S. P. Parkin, K. P. Roche, M. G. Samant, P. M. Rice, R. B. Beyers, R. E. Scheuerlein, E. J. O'Sullivan, S. L. Brown, J. Bucchigano, D. W. Abraham, Y. Lu, M. Rooks, P. L. Trouilloud, R. A. Wanner, W. J. Gallagher, J. Appl. Phys. **85**, 5828 (1999).
2. C. T. Tanaka, J. Nowak, and J. S. Moodera, J. Appl. Phys. **86**, 6239 (1999).
3. Н. А. Виглин, В. М. Цвелиховская, А. О. Шориков, Т. Н. Павлов, В. В. Проглядо, ЖЭТФ **166**(3), 374 (2024).
4. W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, Phys. Rev. B **63**, 054416 (2001).
5. X.-G. Zhang and W. H. Butler, Phys. Rev. B **70**, 172407 (2004).
6. J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, W. H. Butler, and X. Wang, Phys Rev. B **59**, 5470 (1999).
7. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
8. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
9. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, J. Phys. Condens. Matter **9**(4), 767 (1997).
10. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. (Collaboration), J. Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
11. G. Prandini, A. Marrazzo, I. E. Castelli, N. Mounet, and N. Marzari, npj Computational Materials **4**, 72 (2018).
12. A. Shorikov, JETP Lett **116**(9), 634 (2022).
13. Н. О. Вамбольд, Г. А. Сажаев, И. В. Леонов, Письма в ЖЭТФ **118**(12), 882 (2023).
14. G. S. Dedov and A. O. Shorikov, JETP Lett. **119**(9), 696 (2024).
15. A. Vega and W. Nolting, Physica Status Solidi (b) **193**, 177 (1996).
16. V. A. de la Peña O'Shea, I. de P. R. Moreira, A. Roldán, and F. Illas, J. Chem. Phys. **133**, 024701 (2010).
17. Y. S. Mohammed, Y. Yan, H. Wang, K. Li, and X. Du, J. Magn. Magn. Mater. **322**, 653 (2010).
18. J. Scola, P. Boullay, W. Noun, E. Popova, Y. Dumont, A. Fouchet, and N. Keller, J. Appl. Phys. **110**, 043928 (2011).
19. O. M. J. vant́ Erve, A. L. Friedman, E. Cobas, C. H. Li, J. T. Robinson, and B. T. Jonker, Nat. Nanotechnol. **7**, 737 (2012).