

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 18 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2011

課題番号：20540334

研究課題名（和文）表面界面のスピン構造とスピン制御：第一原理計算による理論的予測

研究課題名（英文）Spin structures and design at surfaces/interfaces: first principles predictions

研究代表者

中村 浩次（NAKAMURA KOHJI）

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70281847

研究成果の概要（和文）：表面界面のスピン構造と制御に関する理解は科学技術革新において重要な課題である。本研究では、FLAPW 法を用いた第一原理計算により、i) 交換バイアス強磁性／反強磁性 CrSe/MnSe 及び CrTe/MnTe 界面におけるハーフメタル的電子構造、ii) 電気磁気効果を示す有力材料としての Cr₂O₃/Pt 及び Fe/MgO 界面の磁気構造、iii) 遷移金属薄膜の結晶磁気異方性及びスピンスパイラル構造の安定性を明らかにし、iv) 有限温度下における構造安定性を解析するための計算手法を開発した。

研究成果の概要（英文）：Understanding and controlling spin structures at surfaces/interfaces has increased because of their potential technological importance. Here, from the first principles FLAPW calculations, we demonstrated i) half-metallicity at exchange bias ferromagnetic/antiferromagnetic interfaces of CrSe/MnSe and CrTe/MnTe, ii) magnetic structures at Cr₂O₃/Pt and Fe/MgO interfaces as a possibly useful candidate of magnetoelectric materials, and iii) magnetocrystalline anisotropy and stability of spin-spiral structures in thin film transition-metals, and we furthermore developed iv) a method to treat structural and magnetic stability at finite temperatures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009 年度	600,000	180,000	780,000
2010 年度	600,000	180,000	780,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：表面界面磁性学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：表面界面磁性、第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

表面界面のスピン構造やそれに付随した新規な磁性現象が近年の結晶成長・計測技術の向上と共に数多く発見され、今や表面界面スピン研究は世界レベルで飛躍的に展開されている。また、工学的観点からも超高密度記録媒体やスピントロニクスデバイスなどの次世代高度情報処理・通信技術を構築

するためにも原子レベルからの表面界面スピン構造とその物性の知見が不可欠である。この背景に動機づけられるように、表面界面のスピン構造の解明とその物性をデザイン・コントロールすることは科学技術革新に向けて重要な目標となっている。

この背景のもと、第一原理に基づく表面界面スピン構造解析のための全電子スピン構

造計算手法；ノンコリニアスピン film-FLAPW (full-potential linear augmented plane-wave)法を完成させた。これは、従来の第一原理計算で仮定されていたスピン磁化軸に関する近似（コリニア近似）を解除し、原子間のみならず1個の原子内でもスピン磁化軸の方向が異なる intra-atomic ノンコリニア磁性を取り扱うことができる。

2. 研究の目的

前述の計算手法を用いて、これまでに金属系材料を中心とした表面界面のスピン構造の第一原理計算を行ってきた。本研究では、これまでの研究をさらに発展させ、スピントロニクス分野で重要なスピン構造とその制御、スピンピンング効果(スピンの向き固定)、スピンの安定性とダイナミクスをキーワードに、以下4つの表面界面スピンに関する研究を行う。

(1) ハーフメタル強磁性体/反強磁性体界面のスピン構造: 電子スピンの自由度を最大限に生かしたスピントロニクスデバイスを創製するためにはフェルミ面上の電子が完全にスピン偏極したハーフメタル強磁性体の活用が有効である。本研究では半導体構造と整合性のよいハーフメタル強磁性体と反強磁性体の界面のスピン構造を解析し、界面のハーフメタル特性と交換バイアス効果について考察する。

(2) 強磁性体/誘電体界面のスピン構造の理論的予測: 同一結晶内で磁気秩序と誘電的秩序が共存するマルチフェロイック材料は、その物質が持つ電気磁気効果を介して電気と磁気的信号をカップリングさせることができ、機能デバイスやセンサーなどの応用面で注目されている。本研究では反強磁性強誘電体/強磁性体界面のスピン構造を解析して、強磁性と強誘電性を備え持つ人工格子材料を提案する。引き続き、スピントロニクス分野で現在注目されている Fe/MgO 構造に対する界面の電気磁気効果を明らかにし、外部電場印加による磁化方向制御について考察する。

(3) 磁性金属薄膜のナノスピン構造の理論的予測: 表面界面では構造の低対称化や配位数の低下、基板の効果により様々な磁気構造や磁気的性質を示す。本研究では、基板の種類による単原子層薄膜の人工ナノスピン構造の解析を行う。また磁化容易軸や熱安定性、保持力などを決める、ナノ構造体において特に重要な結晶磁気異方性の考察や、ナノ構造体における磁壁やスピンスパイラル構造の安定性について考察する。

(4) 有限温度における表面・界面スピン構造とスピンドイナミクス: 有限温度における表面界面のスピン構造の安定性とスピンドイナミクスに関する理論的計算手法の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) ハーフメタル強磁性体/反強磁性体界面のスピン構造: ハーフメタル強磁性体/反強磁性体界面の候補として、半導体と整合性の良い閃亜鉛鉱型構造の遷移金属カルコゲナイド系の CrSe/MnSe 及び CrTe/MnTe の界面構造に注目し、それらの界面の電子構造とスピン構造を解析する。また、全エネルギー計算から界面の磁性原子間に働く交換相互作用力を見積り、モンテカルロ法により CrSe/MnSe 及び CrTe/MnTe 二層構造体の交換バイアスのシミュレーションを行う。

(2) 強磁性体/誘電体界面のスピン構造: 電気磁気効果を持つ反強磁性体を用いた、外部電場印加による交換バイアス制御を考察するために、コランダム型構造の反強磁性 Cr₂O₃ の電気磁気効果に着目し、その基礎となる Cr₂O₃(0001)表面及び Pt(111)/Cr₂O₃(0001) 界面の構造とスピン構造、さらに外部電場印加によるスピン構造の変化を解析する。引き続き、Fe/MgO 構造に対するスピン構造(結晶磁気異方性)を解析する。

(3) 基板界面制御による人工ナノスピン構造の創製: フリースタンディング及び基板上の 3d 遷移磁性金属の単原子層薄膜のスピン構造(結晶磁気異方性)を系統的に考察する。ここでは、薄膜との混成が強い 4d と 5d 非磁性金属(W, Mo, Nb, Ta)の基板を用いる。さらに、スパイラルスピン構造の第一原理 FLAPW 法の開発を行い、フリースタンディング及び基板上の単原子層遷移金属薄膜における自発的ノンコリニアスピン磁性について考察する。

(4) 有限温度におけるスピン構造とスピンドイナミクス: 上記 A-D の研究内容は絶対ゼロにおけるスピン構造の解析であることから、有限温度における表面・界面のスピン構造の安定性とスピンドイナミクスの理論的解析法を開発する。ここでは、第一原理計算から見積もった交換相互作用力に基づき、モンテカルロ法を用いて、有限温度におけるスピン構造を決定する。また、有限温度を考慮した密度汎関数法を検討し、これまでに開発してきた第一原理 FLAPW 法に導入する。

4. 研究成果

(1) ハーフメタリック強磁性体/反強磁性体界面のスピン構造：半導体と整合性の良い閃亜鉛鉱型構造をもつ遷移金属ブニクタイト及びカルコゲタイトの電子構造と磁気構造を、局所密度近似(LDA)及び一般化密度勾配近似(GGA)に基づいた第一原理 FLAPW 法を用いて、系統的に調べ、CrSe/MnSe と CrTe/MnTe が有力なハーフメタリック交換バイアス材料の候補であることを提案した。ここでは、uncompensated AFM 界面ではハーフメタリック界面が形成されること、compensated AFM 界面では FM 層の Cr 磁気モーメントが AFM 層の Mn 磁気モーメントと垂直に配列し、界面のハーフメタリック性が僅かに崩れること、これらの界面の磁気構造は基板による正方晶歪によりコントロールできることを明らかにした。しかし、Mn 3d 電子の局在性をより正しく記述するためには電子相関を考慮した解析がさらに必要であることから、LDA+U に基づいた第一原理 FLAPW 法を用いて、CrSe/MnSe と CrTe/MnTe 界面の電子構造と磁気構造を再検討した。ここでは、パラメーター U を Mn 3d 軌道に対して 0-6eV、Cr 3d 軌道に対して 0-3eV に変化させて、界面のハーフメタリック性に対する電子相関の効果も調べた。計算の結果、電子相関の効果も考慮しても、uncompensated AFM 界面では、界面の Cr と Mn 磁気モーメントが反強磁性的に配列することにより界面のハーフメタリック性が維持されることがわかった。以上のことから、CrSe/MnSe と CrTe/MnTe 界面はハーフメタリック交換バイアス界面の有力な候補であり、これらを活用することによりハーフメタリック強磁性体に対する一方向性の結晶磁気異方性の付加や保持力の増大などの磁化制御が可能になるものと考えられる。実際に、モンテカルロシミュレーションを用いて磁場・磁化特性を解析した結果、交換バイアスの発生が可能であることを示唆できた。

(2) 強磁性体/誘電体界面のスピン構造：コランダム型構造の反強磁性 Cr₂O₃ の電気磁気効果に着目し、その基礎となる Cr₂O₃(0001) 表面及び Pt(111)/Cr₂O₃(0001) 界面の構造を第一原理 FLAPW 法を用いて決定した。Cr₂O₃ 表面に関して、表面構造に依存して電子構造が顕著に変化することがわかった。例えば、最表面が O 層となる表面構造ではバンドギャップがバルクのものに比べて顕著に小さな絶縁的構造となり、O 層に Cr が 1 層吸着した表面構造ではバンドギャップが O 層で終端された構造に比べ倍程度増大し、エネルギー的に安定な絶縁体構造になった。しかし、

O 層に Cr が 2 層吸着した場合には金属的になった。第一原理計算で得られた全エネルギーから O 原子化学ポテンシャルに対する相関を決定し、O 層に Cr が 1 層吸着した表面構造がエネルギー的に安定であることを確認した。また、磁気構造が表面構造緩和(表面 Cr 層と O 層との面間距離)に強く依存することがわかった。Pt/Cr₂O₃ 界面構造においては、界面の Cr と O 原子位置の間にあるフッロサイトに Pt が位置した界面構造がエネルギー的に安定になり、界面 Cr-O 層の面間距離が前述の Cr₂O₃ 表面のものに比べ大きくなった。その結果、界面の Cr 磁気モーメントが反転することがわかった。これは Cr₂O₃ 界面における磁気構造安定性を決定する上で界面構造緩和が重要な役割を担っていることを示唆している。

引き続き、Fe 単原子層膜、Fe(001) 表面、Fe/MgO(001) 界面における結晶磁気異方性の電界効果について解析し、遷移金属表面界面でも外部電場を印加することにより、誘導電荷やスピン密度変化あるいは原子の変位を介して結晶磁気異方性を制御することが可能であることを理論的に示した。さらに、実際の複雑な遷移金属薄膜/MgO 界面構造における結晶磁気異方性の電界効果を評価するために、界面に O や B 不純物が混入した Fe/MgO(001) 界面の構造安定性と結晶磁気異方性を解析した。第一原理計算から得られた全エネルギーから、O 原子の化学ポテンシャルに対する界面構造の相関を作成した。その結果、界面 FeO 層は高い雰囲気酸素分圧下でのみ安定であること、B 原子は Fe 層内部に留まるより界面に析出する方が安定であることがわかった。また、垂直磁気異方性を持つ Fe/MgO 理想界面に対し、B 原子が存在する Fe/FeB/MgO 界面では垂直磁気異方性が消失することがわかった。引き続き、外部電場下における Fe/FeB/MgO の結晶磁気異方性の変化を計算した結果、外部電場依存性はほとんど観測されなかった。これは界面の B 原子により界面 Fe 層-MgO 層間距離が増大し、Fe dz²-O pz 混成が弱まるためである。

(3) 磁性金属薄膜のナノスピン構造の理論的予測：基板の無いフリースタンディング及び基板上の 3d 遷移磁性金属(Fe)の単原子層薄膜の結晶磁気異方性を第一原理 FLAPW 法を用いて決定した。基板には 4d と 5d 非磁性金属(W, Mo, Nb, Ta)の基板(110)を用いた。フリースタンディングの Fe 単原子層は垂直磁気異方性を示すこと、一方、W(110)及び Mo(110) 基板上では面内磁気異方性を Nb(110)及び Ta(110) 基板上では面直磁気異方性を示すことがわかった。以上のことから、基板の種類により結晶磁気異方性を制御できることを示唆できた。

引き続き、遷移金属薄膜におけるスパイラル磁気構造の理論的予測を行うために、一般ブロッホ定理を適用した第一原理 FLAPW 法を開発した。この計算手法を用いて、フリースタンディング及び W(110)基板上の Fe 単原子層膜に対して、スピンスパイラル構造の安定性を解析した結果、フリースタンディング Fe(110)単層膜では[001]方向の波数ベクトル q_{001}/a (≈ 0.14) を持つスパイラル磁気構造が強磁性状態よりも安定で、この安定化はフェルミ面のネスティング効果に起因すること、W 基板上の Fe (110) 単層膜に対しても、 q/a が 0.1 近傍まで全エネルギーが強磁性状態のものに比べほとんど変化せず、Fe 単原子層膜の交換スティフネスが約零の値であることを明らかにしてきた。しかし、これらの計算ではスピン軌道相互作用が考慮されていないのが現状である。そこで、スピン軌道相互作用を考慮したスパイラル磁気構造の第一原理計算手法を開発し、Fe/W(110)系のスパイラル磁気構造の安定性について考察した。ここでは、一般ブロッホ定理を適用した FLAPW 法で得られた波動関数を新たに基底関数として採用し、第二変分法を用いてスピン軌道相互作用を考慮した全エネルギーを求めた。Fe/W(110)系の計算の結果、スピン軌道相互作用を考慮することにより、スパイラル磁気構造 ($q/a=0.1$) の全エネルギーが強磁性状態のものに比べ約 1 meV 程度高くなり、実験結果と同様に、強磁性状態が安定であることがわかった。これはスパイラル磁気構造における容易軸からの磁化方向のずれにより系のエネルギーが増大されるためであると考えられる。

(4) 有限温度におけるスピン構造とスピンダイナミクス：有限温度下における原子配列やスピン配列に関する構造安定性を解析するための計算手法を開発した。原子配列に関する計算には、結晶格子上の点、対、三角形、四面体などのクラスターの原子配列を表す相関関数を導入したクラスター展開法に基づき、第一原理計算から得られた全エネルギーからクラスター有効相互作用力を抽出し、エントロピー項に平均場あるいはメトロポリスモンテカルロ法に基づいた計算手法を開発した。なお、ここでは多元合金系を取り扱うために、多元系クラスター展開法を開発した。その応用として、III-V 族混晶磁性半導体 ($Ga_xIn_yMn_{1-x-y}As$ 及び $Ga_xIn_yMn_{1-x-y}N$) や磁性遷移金属を含む混晶酸化物 ($Al_2O_3-Cr_2O_3$) の構造安定性の計算を行った。一方、スピン構造解析手法として、対及び四体の交換相互作用力を考慮したメトロポリスモンテカルロ法を開発し、その応用として、(Cr,Mn)Se や (Cr,Mn)Te 系のスピン構造安定性を解析した。引き続き、電子系の温度効果を考

慮した第一原理計算手法として Fermi 分布を導入した計算手法を検討し、本研究で開発してきた第一原理 FLAPW 法への導入アルゴリズムを得ることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① Yukie Kitaoka, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Structural stability and electronic properties in $Al_2O_3-Cr_2O_3$ mixed crystal, Journal of Crystal Growth, 査読有、2012 年、連載決定
- ② Masahiro Miyake, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Structural stability of Mn-doped GaInAs and GaInN alloys, Journal of Crystal Growth, 査読有、2012 年、連載決定
- ③ Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, M. Weinert, A. J. Freeman, Role of an interfacial FeO layer in the electric-field-driven switching of magnetocrystalline anisotropy at the Fe/MgO interface, Physical Review B, 査読有、81 巻、2010、220409-1-4
- ④ Kohji Nakamura, Riki Shimabukuro, Yuji Fujiwara, Toru Akiyama, Tomonori Ito, A. J. Freeman, Giant modification of the magnetocrystalline anisotropy in transition-metal monolayers by an external electric field, Physical Review Letters, 査読有、102 巻、2009、187201-1-4
- ⑤ Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, A. J. Freeman, Role of spin-orbit coupling in spin-spiral structures in Fe monolayer on W(110): A first-principles noncollinear magnetism study, Journal of Applied Physics, 査読有、105 巻、2009、07C304-1-3

[学会発表] (計 27 件)

- ① 中村浩次、遷移金属表面界面の電気磁気効果と結晶磁気異方性、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 22 日、富山市
- ② Yuta Kato, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Structural and magnetic stability at Cr_2O_3 (0001) surfaces under external electric field, International Conference of Asian Union of Magnetic Societies, 2010 年 12 月 8 日、Jeju, Korea
- ③ Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, M. Weinert, A. J. Freeman, Electric field-driven magnetocrystalline anisotropy

switching of surface Fe monolayer on MgO、
55th Annual Conference on Magnetism and
Magnetic Materials、2010年11月16日、
Atlanta、USA

- ④ Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori
Ito, A. J. Freeman、Electric field-induced
change in magnetocrystalline anisotropy in
ferromagnetic transition-metal thin films、
International Conference on Magnetism、
2009年7月30日、Karlsruhe、Germany
- ⑤ Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori
Ito, A. J. Freeman、Role of spin-orbit
coupling in spin-spiral structures in Fe
monolayer on W(110): A first-principles
noncollinear magnetism study、53rd Annual
Conference on Magnetism and Magnetic
Materials、2008年11月12日、Austin、
USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 浩次 (NAKAMURA KOHJI)
三重大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70281847

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：