

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24540420

研究課題名(和文) 第一原理計算によるスピン軌道相互作用系の電界効果の研究

研究課題名(英文) First-principles study of physical phenomena induced by spin-orbit interaction

研究代表者

三宅 隆 (MIYAKE, TAKASHI)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能材料コンピューショナルデザイン研究センター・主任研究員

研究者番号：30332638

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：スピン軌道相互作用を考慮した第一原理計算に基づいた結晶、表面の電子状態や磁性の解析手法を整備開発した。磁性体の結晶磁気異方性を軌道磁気モーメント行列(スピンで分解した2x2行列)で表現する2次摂動公式を導き、L10合金に適用した。また、空間反転対称性のない三方晶テルル、セレン結晶の電子構造を調べた。その結果、圧力下で絶縁体から金属に転移し、その過程でワイル半金属相が出現することがわかった。ブリリアンソンのH点の周りで針ねずみ状のスピンテクスチャーを持ち、圧力上昇とともにスピンの回転数が1回から2回に変化することがわかった。

研究成果の概要(英文)：We have developed first-principles calculation methods to analyze physical phenomena originating from spin-orbit interaction. A new formula for the magnetocrystalline anisotropy energy of magnetic materials using orbital angular momentum matrix (2x2 matrix resolved by spin index) has been proposed, and is applied to L10 alloys. Electronic structures of trigonal tellurium and selenium are also studied. These crystals have no inversion symmetry. It is found that a Weyl semimetal phase appears under pressure. The spin texture is hedgehog-like around the H point and the number of spin rotations varies on the k_x - k_y plane.

研究分野：計算物質科学

キーワード：第一原理計算 スピン軌道相互作用 密度汎関数理論

1. 研究開始当初の背景

スピンホール効果、トポロジカル絶縁体、ラシュバ効果、結晶磁気異方性などスピン軌道相互作用に起因した物理現象が近年注目を集めている。これらの研究において第一原理電子状態計算の需要が高まっている。現象の定量的な理解はもちろんのこと、新量子相・機能を実現するための最適な元素や組成を探索する物質設計の手段として重用され、理論、実験にまたがる共同研究も数多く発表されている。

原子番号の大きな元素を含む系で相対論効果が電子構造に決定的な役割を担うことは古くから認識されてきたが、近年の研究の進展に対応するためには電子構造計算に相対論効果を考慮するだけでは十分ではない。ノンコリニア磁性、ワニエ関数、電圧印加などの新しい機能を加えることが求められる。また表面、界面など適用対象が複雑になるにつれ計算規模が増大し、要求される精度も高くなる。そのため方法論とプログラムの世界的な開発競争が続いている。

2. 研究の目的

本課題は手法開発と適用計算の両方を目的とする。手法は標準的な第一原理電子状態計算法である密度汎関数理論に基づく。近年の理論研究ではベリー位相が鍵を握ってきたが、これに関連して電子構造計算では最局在ワニエ関数の手法が大きく進展した。最局在ワニエ関数は、ゲージの自由度を利用してワニエ関数を空間的に局在させる方法で、第一原理有効モデルの構築や効率的に多数のk点をサンプルするなど多様な目的に利用することが出来る。

適用計算は、スピン軌道相互作用系をキーワードに、ラシュバ効果や磁気異方性を主な対象とする。進展の早い分野でもあり、物質系は状況に応じて適宜選択する。研究当初は遷移金属化合物表面の外部電圧効果を第一候補に計画を立てていたが、後述する通り、三方晶テルル、セレン結晶の電子構造の研究に大きな進展が見られた。これらの物質における、スピン軌道相互作用に起因したトポロジカル効果の第一原理的解明を行う。また、磁気異方性の解析手法の開発も行う。

3. 研究の方法

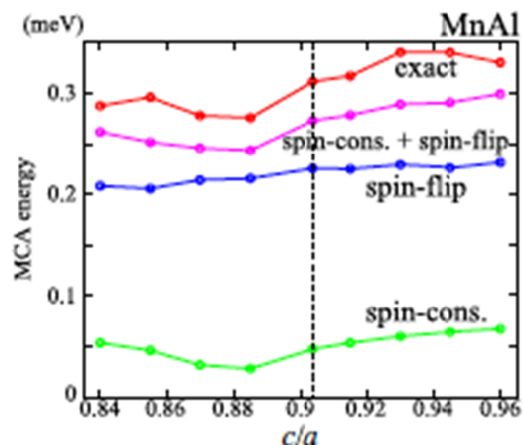
第一原理計算コード QMAS (Quantum Materials Simulator, <http://qmas.jp>)を用いる。平面波基底のPAW法に基づいた標準的な密度汎関数手法によるコードであり、2成分スピノル形式でスピン軌道相互作用を考慮する。全エネルギー差による磁気異方性の直接的な計算では、罰則関数により磁化の方向を制御する。

バンドギャップの小さなテルル結晶では多電子効果をより正確に扱うためにGW近似による自己エネルギー補正を行う。この計算にはFP-LMTOコードを用いる。

4. 研究成果

(1) 計算手法の整備開発としては、QMASによる相対論的密度汎関数法計算とFP-LMTOコードによるGW計算を併用して、相対論効果とGW補正の両方を考慮した電子バンド構造計算手法を作成した。両者をつなぐインターフェースとして、最局在ワニエ関数を用いた。また、表面系を扱うために、最局在ワニエ関数により第一原理タイトバインディングモデルを導出し、表面グリーン関数を用いて表面状態を解析する方法を開発し、テルル表面に適用した。

(2) スピン軌道相互作用の帰結として磁性体で結晶磁気異方性が発現する。磁気異方性の計算には幾つかの手法が知られている。3d遷移金属などスピン軌道相互作用が弱い場合には、スピン軌道相互作用に対する摂動計算が簡便である。全エネルギーに対する2次摂動を出発点として、軌道磁気モーメント行列(スピンで分解した 2×2 行列)を用いた公式を導出した。この公式は、交換分裂が大きく、また多数スピンバンドが完全に占有されている場合には、磁化の方向に対する軌道磁気モーメントの変化と結晶磁気異方性を関係付けたBrunoの公式に一致する。この条件が満たされない場合には、軌道磁気モーメントに対する多数スピンの寄与と少数スピンの寄与の差や、スピン反転の寄与を考慮する必要がある。この方法を $L1_0$ 合金に適用した。図1にMnAlとFePtの結晶磁気異方性の格子定数の比 c/a 依存性を示す。図のexactは、磁化の方向を容易軸と困難軸に固定した2種類の全エネルギー計算の差から求めた値、spin-cons+spin-flipは、2次摂動公式による結果、spin-flipはスピン反転項による寄与、spin-consはそれ以外の寄与である。MnAlではspin-flip項の c/a 依存性は単調である一方で、FePtではspin-flip項により c/a 依存性が決定づけられる。またMnAl, FePtともに2次摂動公式で全エネルギー差による c/a 依存性をよく再現できることがわかった。



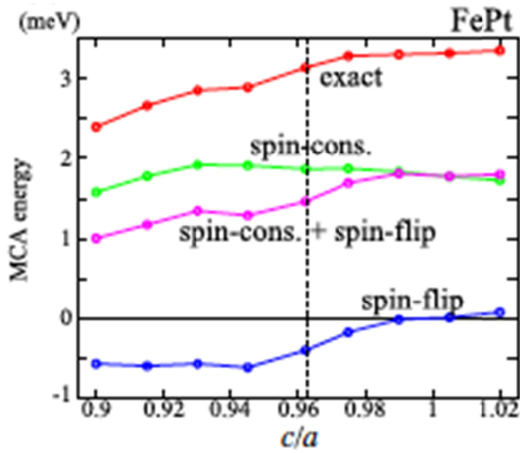


図 1 : 第一原理計算によるMnAlとFePtにおける結晶磁気異方性エネルギーの格子定数の比 c/a 依存性。

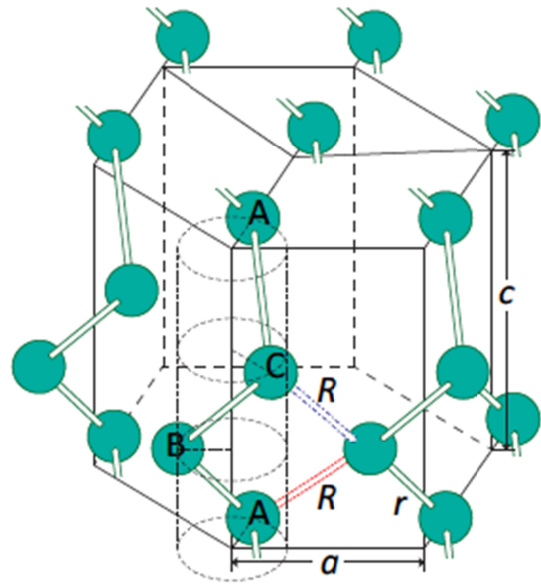


図 2 : 三方晶テルル結晶の構造。

(3) 三方晶テルルとセレンは3回螺旋軸が六方格子に配置された結晶構造を持ち(図2)、螺旋が右向きか左向きかに依存して空間群は $P3_121$ か $P3_221$ となる。そのため空間反転対称性の破れた系として注目される。セレンに比べてテルルは原子番号が大きいためスピ軌道相互作用が大きく、結晶内での電場がスピ軌道相互作用を介して電子構造に与える影響に興味を持たれる。標準的な密度汎関数法計算ではテルルが誤って金属と記述される。そこで、GW近似による自己エネルギー補正を考慮して準粒子バンド構造を求めた。バンドギャップの計算値はテルル(セレン)で0.341eV(1.7eV)で、実験値の0.323eV(2.0eV)と良い一致を示した。圧力下で絶縁体から金属に転移する。この過程で、ワイル半金属相が出現することを見出した。これは、空間反転対称性の破れた現実系でのワイル半金属の最初の例である。圧力下で、ワイルノードは、まずブリルアン・ゾーンのH-Kライン上にモノポール・反モノポール対が現れる。圧力上昇とともに、モノポールがH点方向に、反モノポールがK点方向に移動する。前者はやがてH点に到達し、逆方向から来たモノポールとぶつかる。圧力をさらに上げると、H点に反モノポールが残り、3つのモノポールが3つのH-Aライン上をそれぞれA点方向に移動する。スピテクスチャーを見ると、低圧ではH点の周りで動径方向にスピが向く。これは、金属表面での通常のラシュバ系とは明らかに異なる。高圧下では、H点周りのスピの回転数が1回転から2回転に変化する(図3)。この場合でも、H-Lライン上では、対称性によりスピは動径方向に向く。

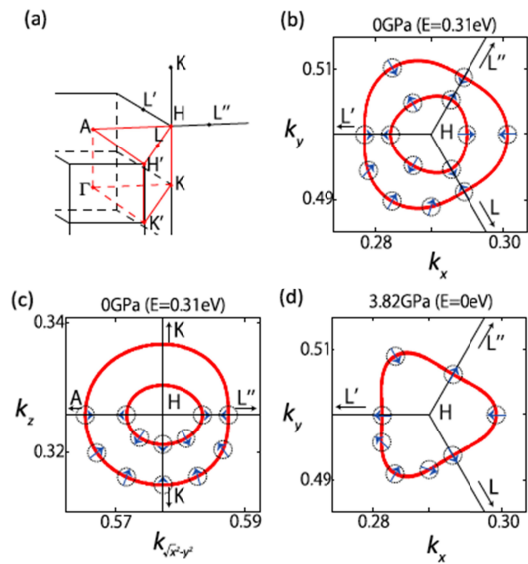


図 3 : テルル結晶のスピテクスチャー。(a)ブリルアン・ゾーン。(b) 常圧でのフェルミ準位の上 0.31eV における結果。(c) 同じ結果を k_z 軸を含む面で切った図。(d)3.82GPaの圧力下での結果。(b)と比較すると、スピの回転数が1から2に変わっている。

スピ軌道相互作用を無視すると、金属相においてディラック分散があらわれる。このディラック分散をグラフェンと比較し、類似性と違いを調べた。違いとしては、テルル、セレンは単位胞に3原子存在するのに対し、グラフェンは2原子からなる。これに対応してテルル、セレンのディラック分散では(スピ縮退以外に)3つの状態がブリルアン・

ゾーンの1点で交差してディラック点を形成するが、グラフェンでは2本の状態がディラック点を形成する。類似性としては、両方の系で飛び移り積分の干渉効果が存在する。グラフェンでは、一つのA副格子点に注目すると、最近接に3つのB副格子点が存在する。この3つの副格子点への飛び移り積分の値は同じで、K点において、それらのホッピング間に干渉がおこり、ギャップがとじる。一方、テルル、セレンでは一つの原子の近傍に一次元鎖内と鎖間のホッピングが存在する。常圧下では鎖内と鎖間の飛び移り積分の値は異なるが、圧力下で鎖間の飛び移り積分が増加し、ある圧力で等価になる。このときにホッピングの干渉効果としてディラック点が形成されると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Motoaki Hirayama, Ryo Okugawa, Shoji Ishibashi, Shuichi Murakami and Takashi Miyake, "Weyl node and spin texture in trigonal tellurium and selenium", Phys. Rev. Lett. **114**, 206401(1-5) (2015). 査読あり
DOI:10.1103/PhysRevLett.114.206401

Motoaki Hirayama, Ryo Okugawa, Shoji Ishibashi, Shuichi Murakami and T. Miyake, "Dirac Point in Trigonal tellurium and selenium", JPS Conf. Proc. **5**, 011024(1-6) (2015). 査読あり
DOI: 10.7566/JPSCP.5.011024

Taichi Kosugi, Takashi Miyake, and Shoji Ishibashi, "Second-order Perturbation Formula for Magnetocrystalline Anisotropy using Orbital Angular Momentum Matrix", J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 044707(1-18) (2014). 査読あり
DOI:10.7566/JPSJ.83.044707

〔学会発表〕(計 11 件)

Motoaki Hirayama, Shuichi Murakami, Ryo Okugawa, Shoji Ishibashi and Takashi Miyake, "Symmetry-based Search for Topological Weyl Nodes and Nodal-lines in Realistic Materials", American Physical Society March meeting, Baltimore (USA), March 14-18, 2016.

Motoaki Hirayama, Ryo Okugawa, Shoji Ishibashi, Shuichi Murakami and Takashi Miyake, "Weyl Nodes in Trigonal Tellurium and Selenium", American Physical Society March meeting, San Antonio (USA), March 4, 2015.

Motoaki Hirayama, Shoji Ishibashi and Takashi Miyake, "Ab initio Study of Weyl Node in Tellurium and Selenium", "International

Workshop on New Frontier of Numerical Methods for Many-Body Correlations — Methodologies and Algorithms for Fermion Many-Body Problems", Univ. Tokyo (Tokyo), February 18-21, 2015.

Motoaki Hirayama, Ryo Okugawa, Shoji Ishibashi, Shuichi Murakami, and Takashi Miyake, "Topological Effects in Tellurium and Selenium", International Symposium on Compuotics: Quantum Simulation and Design (ISC-QSD2014), Koshiba Hall (Tokyo), December 1, 2014.

Taichi Kosugi, Takashi Miyake, and Shoji Ishibashi, "Second-order Perturbation Formula for Magnetocrystalline Anisotropy using Orbital Angular Momentum Matrix", The 15th IUMRS-International Asia Conference (UMRS-ICA2014), Univ. Fukuoka (Fukuoka-shi, Fukuoka), August 26, 2014.

Motoaki Hirayama, Ryo Okugawa, Shoji Ishibashi, Shuichi Murakami, and Takashi Miyake, "Weyl Node in Trigonal Tellurium and Selenium", Computational Science Workshop 2014, International Congress Center (Tsukuba, Ibaraki), August 21, 2014.

平山元昭, 石橋章司, 三宅隆, 「圧力下のセレン, テルルにおけるディラック分散に対するスピン軌道相互作用の効果」日本物理学会第69回年次大会, 東海大学(神奈川県平塚市), 2014年3月28日.

Motoaki Hirayama, Shoji Ishibashi and Takashi Miyake, "Spin-Orbit Effect on Dirac Cone in Selenium and Tellurium under Pressure", American Physical Society March meeting, Denver (USA), March 7, 2014.

小杉太一, 三宅隆, 石橋章司, 「L₁₀型合金の磁気異方性の第一原理計算」日本物理学会第68回年次大会, 広島大学(広島県東広島市), 2013年3月26日.

三宅隆, 「QMASを用いた先進事例紹介: スピン軌道相互作用の実装と応用」OpenMX-QMAS-TOMBOセミナー, 産業技術総合研究所関西センター(大阪府池田市), 2013年3月15日.

小杉太一, 三宅隆, 石橋章司, 「平面波基底+PAW法による相対論的第一原理電子状態計算の実装とL₁₀型合金の結晶磁気異方性の計算」計算物性物理学の最新展開」東京大学物性研究所(千葉県柏市), 2013年1月10-11日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三宅 隆 (MIYAKE, Takashi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域機能材料コンピューショナルデザイン研究センター・主任研究員

研究者番号：30332638

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし