

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24540344

研究課題名(和文)電界操作による表面界面磁性の制御：第一原理計算による理論的予測

研究課題名(英文)Electric-field-control of magnetism at surfaces/interfaces: first principles prediction

研究代表者

中村 浩次 (Nakamura, Kohji)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70281847

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)：金属表面界面・薄膜磁性に対する第一原理計算を行い、Fe/MgO 界面の界面垂直磁気異方性、ボロン不純物の混在による界面垂直磁気異方性と電界効果の消失、Co/Ptの結晶磁気異方性とキュリー温度の電界効果を明らかにし、3d遷移金属多層膜や希土類超薄膜、有機金属分子系における巨大な結晶磁気異方性を提案した。また、外部電場下における伝導度の第一原理手法を開発し、Fe薄膜における伝導度に対する電界効果を示した。Fe2原子層膜のペイン歪に対する電界による構造相変態の制御には、スピンスパイラル構造のような複雑な磁気構造の導入が必要であることも示唆した。

研究成果の概要(英文)：Magnetism of metal surfaces/interfaces and in thin films and the electric-field-induced modifications were investigated by using of first principles calculations. We found that the interfacial perpendicular magnetocrystalline anisotropy (PMA) appears at the Fe/MgO interface but the B impurity favors to segregate to the interface so as to decrease the interfacial PMA. Large PMA in the 3d transition-metal multilayers, the rare-earth metal ultra-thin films, and the organometallic molecules were predicted from first principles calculations. Moreover, conductivity of the Fe thin films in an electric field were successfully demonstrated by first principles calculations, and the study of the structural and magnetic stabilities of the Fe bilayers suggests that the electric-field-induced modification of the fcc and bcc stackings of the bilayers, as demonstrated by experiments, needs a help of the spin-spiral structure formation.

研究分野：計算物理学

キーワード：表面界面磁性 電界操作 第一原理計算

## 1. 研究開始当初の背景

表面界面やナノスケール構造体における磁性研究において、現在の残されている課題の一つに電界操作(外部電場印加)による強磁性体薄膜の磁性制御が挙げられる。この試みは例えば、マルチフェロイック物質など絶縁体材料の電気磁気効果を活用して十数年前から盛んに行われてきた。最近では、遷移金属表面や遷移金属薄膜/酸化物界面で結晶磁気異方性エネルギーが電界により変化することが示されてきた。2007年にFePt(PePd)/電解液界面系で初めて実験で確認され、その後、Fe(Co)/MgO界面やFeCoB/MgO界面系でも観測されている。特に、遷移金属薄膜/MgOヘテロ界面は高いトンネル磁気抵抗を与える基本構造であり、電界効果が室温で実現されている点で重要な発見である。第一原理計算を中心とした理論的計算からも電界により強磁性体薄膜の結晶磁気異方性エネルギーが変化することが示されている。

遷移金属薄膜における電界効果は、誘導電荷や表面界面原子の局所変位を通して、フェルミ面の電子構造が変調されるものと考えられる。このメカニズムからも理解されるようにフェルミ面近傍の電子状態に敏感な磁氣的性質は外部電場印加により制御可能であることが示唆される。そこで、本研究では、遷移金属表面界面・薄膜における結晶磁気異方性、磁気依存伝導特性、磁気弾性特性に対する電界効果を第一原理計算により解析する。

## 2. 研究の目的

表面界面磁性・薄膜に対する電界効果を理解にあたり以下3課題に取り組む。

【電界操作による結晶磁気異方性の制御】結晶磁気異方性は磁化容易軸や熱安定性、保持力などを決める重要な磁氣的性質であり、その制御は基礎的観点のみならずデバイス応用に向けても重要な課題である。本研究では、これまでの研究の対象であったFe/MgO界面に対して、実際に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。ここでは、不純物(ボロン)が混在した界面構造の構造安定性を決定し、結晶磁気異方性エネルギーとその電界効果を調べる。さらに、Fe以外の遷移金属薄膜にも展開させ、結晶磁気異方性等の磁氣的性質に対する電界効果を持つ遷移金属薄膜を提案する。

【電界操作による磁気依存伝導特性の制御】磁気抵抗や異常ホール伝導など磁気構造に依存した伝導の制御はスピントロニクスにおいて重要な役割を担っている。これらの伝導現象は、フェルミ面の電子構造に強く依存することから、電界によるフェルミ面近傍の電子構造変化を通して、制御できるものと期待される。この背景に基づき、外部電場を考

慮した表面界面・薄膜系の電気・光伝導度の第一原理FLAPW法の開発を行い、遷移金属薄膜に適用する。

【電界操作による磁気弾性特性の制御】磁気弾性効果は、磁歪やインバー、強磁性形状記憶の起源であり、応用上重要な性質である。最近、走査トンネル顕微鏡深針で高電圧印加したFe<sub>2</sub>原子層膜で、構造がbcc積層からfcc積層に無拡散(マルテンサイト)相変態することが示唆されている。この電界効果もフェルミ面の電子構造に強く依存することが推測されることから、本研究でも、磁歪や磁気弾性に起因する無拡散相変態に対する電界効果を考察する。

## 3. 研究の方法

【電界操作による結晶磁気異方性の制御】MgOとFe単原子層(及びFe<sub>3</sub>原子層)からなるFe/MgO(001)構造に対し、原子に働く力及び全エネルギーの計算から安定なFe/MgO界面構造を決定する。また、面直に外部電場を導入し、外部電場下における安定な界面構造を決定する。スピン軌道相互作用を第二変分法で取り入れ、結晶磁気異方性エネルギー(磁化方向が界面に対して面直方向と面内方向にある時の全エネルギーの差)を決定する。また、界面に不純物(酸素やボロン)を導入したときの界面構造の全エネルギー計算を行い、不純物がある場合の界面構造の安定性と結晶磁気異方性を調べる。その他、Co/Pt(111)や3d遷移金属多層薄膜、希土類金属超薄膜、遷移元素を含む有機金属分子にも展開させる。

【電界操作による磁気依存伝導特性の制御】強磁性体などのコリニア磁気構造に加え、複雑なノンコリニア磁気構造にも対応した表面界面・薄膜系の電気・光伝導度の第一原理FLAPW法を完成させる。ここでは、セルフコンシステント計算で得られた波動関数を用いて、電気伝導に関してはボルツマン方程式を、光伝導度に関しては線形応答理論に基づき開発する。基板のないフリースタANDING及びMgO(001)基板上的Fe薄膜における伝導度計算を行い、その外部電場依存性を調べる。

【電界操作による磁気弾性特性の制御】フリースタANDING及びCu基板上的Fe<sub>2</sub>原子層薄膜に対して、bcc構造とfcc構造間を結ぶペイン歪に対する全エネルギーを計算し、これらの構造間の無拡散相変態に対する電界効果を考察する。

## 4. 研究成果

【電界操作による結晶磁気異方性の制御】Fe/MgO(001)界面に対し、ボロンが混在した

時の界面構造の安定性を議論した。計算の結果、ボロンはエネルギー的に界面に偏析する傾向にあった。また、界面に偏析した場合、結晶磁気異方性エネルギーがほぼ零となり、外部電場依存性も消失することがわかった。Co/Pt(111)薄膜における結晶磁気異方性エネルギーとキュリー温度の電界効果も明らかにした。その他、3d遷移元素のみからなる多層薄膜の原子層配列と結晶磁気異方性エネルギーの関係を調べ、強磁性 FeNi 超格子薄膜 (Fe/Fe/Ni/Fe/Ni/Fe/Fe) において巨大な垂直磁気異方性 ( $3\text{meV}/\text{\AA}^2$ ) が得られること、強いスピン軌道相互作用を持つ希土類金属超薄膜では、基板種にも依存するが、Sm 超薄膜で遷移金属超薄膜系と比較して1オーダーも大きな結晶磁気異方性エネルギーになることがわかった。しかし、大きな電界効果は得られなかった。4d系 Ru 金属や有機金属分子 (フタロシアニンやメタロセン) においても巨大な結晶磁気異方性が得られることを示唆した。

【電界操作による磁気依存伝導特性の制御】コリニア磁気構造及び複雑なノンコリニア磁気構造にも適応可能な外部電場下における電気・光伝導度の第一原理手法 (FLAPW法) を開発した。Fe 単原子層において、電界効果によりフェルミ準位のバンド構造が変化し、面内の伝導度 (異常ホール伝導度) が減少 (増大) すること、電界効果により磁化が面直方向から面内方向に変化した場合、伝導度も不連続に変化し、磁化依存電気伝導度が再現できることを確認した。本計算手法の展開として、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  薄膜表面の非補償な磁化配列に起因した異常ホール効果の可能性も探った。ここでは、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  薄膜に非磁性金属 Au、Pt を積層させ、反強磁性/非磁性界面で生じる異常ホール伝導度を見積もった結果、バルク Fe の異常ホール伝導度にも近い値となり、実験的にも計測が可能であることが示唆された。この異常ホール効果は、界面における電子構造解析から、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  薄膜界面の非補償な磁化配列の影響を受けた Au や Pt 層における伝導電子のスピン分極に起因していることがわかった。

【電界操作による磁気弾性特性の制御】フリースタANDING及び Cu 基板上的 Fe 2 原子層膜に対してベイン歪に対する全エネルギーを計算した結果、bcc 構造と fcc 構造の二つの積層構造がエネルギー的に共存する可能性があること、電界によりそのエネルギー差が変化することがわかった。しかし、実験で観測されている電界による相変態制御の再現にはスピンスパイラル構造のような複雑な磁気構造の導入が必要であることを示唆した。また、従来ではスピンスパイラル構造がスピン軌道相互作用 (ジャロシンスキー・守谷相互作用) に由来していると考えられていたが、本研究で、さらに構造の

低次元化も一つの原因であることを明らかにした。

## 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 17件)

Kenji Nawa, Yukie Kitaoka, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Electronic configurations and magnetic anisotropy in organometallic metallocenes, J. Appl. Phys., 査読有, 117巻, 2015, 17E131/1-3

DOI:10.1063/1.4918966

Kohji Nakamura, Yushi Ikeura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Giant perpendicular magnetocrystalline anisotropy of 3d transition-metal thin films on MgO, J. Appl. Phys., 査読有, 117巻, 2015, 17C31/1-3

DOI:10.1063/1.4916191

Mikito Oba, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, M. Weinert, A. J. Freeman, Electric-field-induced modification of the magnon energy, exchange interaction, and Curie temperature of transition-metal thin films, Phys. Rev. Lett., 査読有, 114巻, 2015, 107202/1-5

DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.107202

Katsuya Masuda, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Structural and Magnetic Stabilities of Fe Bilayers on Cu(111), e-J. Surf. Sci. Nanotech., 査読有, 12巻, 2014, 102-104

DOI:10.1380/ejssnt.2014.102

Koji Hotta, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Role of interfacial B impurity in magnetocrystalline anisotropy at MgO/Fe interface, J. Korean Phys. Soc., 査読有, 63巻, 2013, 762-765

DOI:10.3938/jkps.63.762

Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, M. Weinert, A. J. Freeman, Magneto-transport properties of Fe thin films in an external electric field, J. Korean Phys. Soc., 査読有, 63巻, 2013, 612-615

DOI:10.3938/jkps.63.612

Fumiya Kitanishi, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Structural and elastic properties of magnetic shape memory  $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{In}_x$  alloy, J. Korean Phys. Soc., 査読有, 63巻, 2013, 329-332

DOI:10.3938/jkps.63.329

Koji Hotta, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Tamio Oguchi, A.

J. Freeman, Atomic-layer alignment tuning for giant perpendicular magnetocrystalline anisotropy of 3d transition-metal thin films, Phys. Rev. Lett., 査読有, 110 巻, 2013, 267206/1-4

DOI:10.1103/PhysRevLett.110.267206

Yukie Kitaoka, Toshio Sakai, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Magnetism and multiplets in metal-phthalocyanine molecules, J. Appl. Phys., 査読有, 113 巻, 2013, 17E130/1-3

DOI:10.1063/1.4795742

Kohji Nakamura, Yukie Kitaoka, Toru Akiyama, Tomonori Ito, M. Weinert, A.J. Freeman, Constraint density functional calculations for multiplets in a ligand-field applied to Fe-phthalocyanine, Phys. Rev. B, 査読有, 85 巻, 2012, 235129-1-5

DOI:10.1103/PhysRevB.85.235129

[学会発表](計 6 2 件)

Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, M. Weinert, Electric-field-induced modification in Dzyaloshinskii-Mopriya interaction of Co monolayer on Pt(111), American Physical Society March Meeting 2015, 2016 年 3 月 14 日~2016 年 3 月 18 日, Baltimore (USA)

Kohji Nakamura, Electric-field-induced Modification of Magnetism in Metal Ferromagnets, The 18th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, 2015 年 11 月 9 日~2015 年 11 月 11 日, 東京大学物性研究所(千葉県柏市)

Kohji Nakamura, Masayuki Ikuta, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Anomalous Hall conductivity at uncompensated antiferromagnetic interfaces, 20th International Conference on Magnetism, 2015 年 7 月 5 日~2015 年 7 月 10 日, Barcelona (Spain)

Kohji Nakamura, Mikiito Oba, Toru Akiyama, Tomonori Ito, and M. Weinert, Electric-field-induced modification in Curie temperature of Co monolayer on Pt(111), American Physical Society March Meeting 2015, 2015 年 3 月 2 日~2015 年 3 月 6 日, San Antonio(USA)

Kohji Nakamura, Yushi Ikeura, Toru Akiyama, and Tomonori Ito, Giant perpendicular magnetocrystalline anisotropy of 3d transition-metal thin films on MgO, The 59th Annual Magnetism & Magnetic Materials Conference, 2014 年 11 月 2 日~2014 年 11 月 7 日,

Honolulu(USA)

Kenji Nawa, Yukie Kitaoka, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, and Tomonori Ito, Electronic configurations and magnetic anisotropy in organometallic metallocenes, The 59th Annual Magnetism & Magnetic Materials Conference, 2014 年 11 月 2 日~2014 年 11 月 7 日, Honolulu(USA)

Mikiito Oba, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, and Tomonori Ito, Curie temperature of transition-metal thin films in external electric field, The 59th Annual Magnetism & Magnetic Materials Conference, 2014 年 11 月 2 日~2014 年 11 月 7 日, Honolulu(USA)

Masayuki Ikuta, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, and Tomonori Ito, Surface-induced magnetocrystalline anisotropy of antiferromagnetic Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) films, The 59th Annual Magnetism & Magnetic Materials Conference, 2014 年 11 月 2 日~2014 年 11 月 7 日, Honolulu(USA)

Kohji Nakamura, Mikiito Oba, Toru Akiyama, Tomonori Ito, M. Weinert, A. J. Freeman, Electric-field-induced modification in magnetocrystalline anisotropy, exchange interaction, and Curie temperature of transition-metal thin films, American Physical Society March Meeting 2014, 2014 年 3 月 3 日~2014 年 3 月 7 日, Denver(USA)

Katsuya Masuda, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Structural and magnetic stabilities of Fe thin films on Cu(111), The 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2013 年 11 月 4 日~2013 年 11 月 8 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)

Yukie Kitaoka, Toshio Sakai, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Magnetism and multiplets in meta-phthalocyanine molecules, 58th Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2013 年 1 月 14 日~2013 年 1 月 18 日, Chicago(USA)

Koji Hotta, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Role of interfacial B impurity in magnetocrystalline anisotropy at MgO/Fe interface, The 19th International Conference on Magnetism, 2012 年 7 月 8 日~2012 年 7 月 13 日, Busan(Korea)

Fumiya Kitanishi, Kohji Nakamura, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Elastic anisotropy in ferromagnetic shape

memory alloy of non-stoichiometric  
 $Ni_2MnGa_{1-x}In_x$ , The 19th International  
Conference on Magnetism, 2012年7月8  
日~2012年7月13日, Busan(Korea)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 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：