

修士論文

Co/5d 重金属薄膜へテロ構造の
スピン軌道作用に起因した磁氣的性質

令和2年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 物理工学専攻

ナノサイエンス・テクノロジー領域

永戸優大

目次

第 1 章	序論	3
1.1	スピントロニクス	3
1.2	角度依存磁気抵抗効果	4
1.3	スピン流とスピンホール効果	5
1.4	異常ホール効果	6
1.5	結晶磁気異方性	7
1.6	研究目的と論文の構成	8
第 2 章	第一原理計算による磁氣的性質の計算手法	10
2.1	はじめに	10
2.2	密度汎関数理論	10
2.2.1	Hohenberg-Kohn の定理と Kohn-Sham 方程式	11
2.2.2	局所密度近似と一般化	13
2.3	第一原理計算 FLAPW 法	16
2.3.1	補強平面波法と線形化法	17
2.3.2	全電子フルポテンシャル法	19
2.4	スピン軌道相互作用	21
2.5	各磁氣的性質の計算手法	23
2.5.1	電気伝導度及び角度依存磁気抵抗効果	23
2.5.2	内因性スピンホール伝導度および異常ホール伝導度	24
2.5.3	結晶磁気異方性エネルギー	28
2.6	おわりに	29
第 3 章	Co/5d 金属二層薄膜系における磁氣的性質	30
3.1	はじめに	30
3.2	計算モデル	30
3.3	Co/5d 金属二層薄膜系における角度依存磁気抵抗効果	32
3.3.1	電気伝導度の k 点依存性	32
3.3.2	Co/5d 金属二層薄膜系における角度依存磁気抵抗効果	35
3.3.3	スピン軌道相互作用の切り替えによる考察	37
3.3.4	Co/Pt 系における角度依存磁気抵抗効果の角度依存性及び膜厚依存性	39
3.4	Co/5d 金属二層薄膜系における内因性スピンホール/異常ホール伝導度	45
3.4.1	Co/5d 金属二層薄膜系における内因性スピンホール伝導度	45
3.4.2	Co/5d 金属二層薄膜系における内因性異常ホール伝導度	47
3.4.3	バンド構造及び状態密度からの考察	48
3.4.4	スピン軌道相互作用の切り替えによる考察	69

3.5	Co/5d 金属二層薄膜系における結晶磁気異方性	74
3.5.1	Co/5d 金属二層薄膜系における結晶磁気異方性	74
3.5.2	スピン軌道相互作用の切り替えによる考察	75
3.6	おわりに	78
第 4 章	各磁氣的性質の比較及び考察	79
第 5 章	結論	82
謝辞	84
参考文献	85

第1章 序論

1.1 スピントロニクス

エレクトロニクスの目覚ましい発展は情報化社会の礎となり、産業を支えている。これらエレクトロニクスデバイスの高性能化、微細化は現代社会の IoT (Internet of Things) 化をより一層加速し、我々の生活を豊かにしている。2020 年に入って世界中の生活様式を激変させた新型コロナウイルスによって、我々はこれらのデバイスの重要性を再認識した。企業では感染対策のため在宅勤務にてインターネットを利用したビデオ会議が盛んに利用され、また、自宅で余暇を過ごす時間が増加し、人々の娯楽としてゲームや動画投稿サイトなどが人気を集めた。このように感染症の影響を受けて、世界で利用される電子デバイスはより重要性を増し、使用される情報データの量も増加した[1]。感染症による通信データの増加以外でも機械学習や AI といった大規模かつ大量のデータを要する情報技術の発展により、大規模データストレージの需要が加速している。このようにエレクトロニクスは現代社会にとっては必要不可欠なものである。しかしながら、エレクトロニクスにも課題はある。それは情報の揮発性、消費電力、集積密度である。半導体を用いたデバイスの多くは情報を記憶するために電力を必要とし、外部からの電力が失われると、記憶内容も失われてしまう。このようなデータの揮発性とそれを保持するために必要な電力が半導体デバイスの課題の一つである。集積密度については、著名な半導体の成長指標、ムーアの法則に従い高密度化を実現してきた半導体メモリが、現在は十数 nm スケールに達しており、微細化に限界を迎えつつある。

近年では、それら既存のエレクトロニクスデバイスの課題を解決する手段として、スピントロニクスが注目されている。スピントロニクスとは、電子の持つ「電荷」という自由度を応用したエレクトロニクスに、「スピン」というもう一つの自由度を加え、両方の自由度を利用・応用する工学分野である。スピンを用いたデバイスでは、磁化を利用したデータの不揮発性や、絶縁体中にも伝わるスピン流を利用したジュール熱損失を伴わない情報伝達などの機能が期待されている[2]。そのため、スピントロニクスデバイスは、従来の半導体デバイスに比べて、データの不揮発性、データ処理速度の向上、消費電力の低減、集積密度の向上などの潜在的な利点がある。既存のデバイスの課題を解決し更なる低消費エネルギー、情報化社会ためにスピントロニクスデバイスの開発やその実現化のための材料開発が重要度を増してきている。

これらのスピンを活用したデバイスにおいては、スピン軌道相互作用 (SOC) と呼ばれる電子と電荷の相互作用が重要な役割を担う。電子はスピン角運動量という磁気モーメントの起源である、粒子固有の角運動量を持つ。また電荷をもつ電子が原子核の周りを軌道運動することにより軌道電流が発生する。この軌道電流は軌道角運動量に相当する。この軌道角運動量 (軌道電流) によって生み出される磁場と、スピン軌道角運動量の相互作用がスピン

軌道相互作用である。この相互作用は微小な相互作用であるが、縮退している電子のエネルギー固有値を分裂させる。この微小な相互作用によって、日常よく目にする磁石などの磁気的な性質が発現する。そのほかにも後述する磁気抵抗効果やスピンホール効果などのスピントロニクスに必須の現象の起源となっている。このスピン軌道相互作用は白金、鉛、金といった重金属で顕著に表れることが知られている。実験分野ではコバルトなどの強磁性体と重金属を含んだ構造で様々な磁気的現象・物性について実験が行われており、本研究で取り扱う 5d 重金属と強磁性体コバルトの二層ヘテロ系は適当なプロトタイプであるといえる。本研究ではスピン軌道相互作用に由来する磁気的性質を 5d 重金属と強磁性体コバルトの二層ヘテロ構造系で第一原理計算を用いて予測・解析をする。

1.2 角度依存磁気抵抗効果

磁気抵抗効果は最も著名な磁気的性質のひとつである。磁気抵抗効果とは外部磁場などによって、磁場が変化した場合に材料の電気抵抗率が変化する現象である。通常の強磁性体の磁気抵抗効果の場合は電気抵抗の変化は数%であった。しかし、1988年、巨大磁気抵抗効果 (Giant Magneto-Resistance: GMR) の発見により、電荷を磁化によって操作することが小型デバイスで可能になった。GMRは薄膜(数nm)の強磁性体と非強磁性体を重ねることで数十%の磁気抵抗比が得られる現象である。最近のハードディスク記録の拡大は、この開発が大きく貢献している[3]。一方で規模の小さい磁気抵抗効果もこれらの技術に大きく貢献している。異方性磁気抵抗 (Anisotropic magnetoresistance: AMR) は、1856年にW. トムソンによって初めて観測されたが、その磁気抵抗比はGMRに比べて大変弱い(数%まで)ものだった。しかし、1991年にIBMがAMRをベースにした磁気抵抗方式のリードヘッドを導入したことは技術的に大きな前進であった。AMRヘッドの相対的な磁気抵抗比はわずか1%のオーダーであったが、これは、1957年にハードディスクドライブ (Hard Disk Drive: HDD) が登場して以来、ほぼ年間25%であったHDDの記憶領域密度の成長率を、一気に年間60%にまで高めるのに十分であった。このように磁気抵抗効果はスピントロニクス分野において磁化で電流を操作することを可能にし、記憶デバイスや検出器など様々な応用がなされている。

近年では強磁性体と重金属を含んだヘテロ構造で磁気抵抗効果が研究されている[3]。これは角度依存磁気抵抗効果 (Angular dependent magnetoresistance: ADMR) と知られている。この磁気抵抗効果は磁気平面によって磁気抵抗比が異方性を持つことが特徴である。つまりx方向に流れる電流と磁化のなす角度が、xy(面内水平から面内垂直)、xz(面内水平から面外垂直)、yz(面内垂直から面外垂直)平面で変化した際に、それぞれが異なる磁気抵抗比を持つということである。この変化の規模はAMRと同様の数%程度である。

なぜ、このよう磁性体金属/重金属ヘテロ系で磁気抵抗効果を解析することが重要かを説明するには強磁性体金属と重金属で起こる他の物理現象について触れておく必要がある。

スピントロニクス分野においてスピンの流れ、スピン流は重要な役割を担う。スピン流は up-spin と down-spin の差 ($j_{\text{spin}} = j_{\text{up}} - j_{\text{down}}$) で定義され、スピンが偏極した電流が流れるスピン偏極電流と電流を伴わずスピンの情報のみが伝搬する純粋スピン流がある。スピン偏極電流は電流が流れるためジュール熱消費が発生し、純粋スピン流は電流を伴わないため、ジュール熱消費が発生しない。このため純粋スピン流は低エネルギー消費デバイスへの応用が期待されている。スピン流のデバイス応用への背景には近年のデバイスの小型化がある。スピン流は電流とは異なり保存量ではない。電流は回路を作って一周しても電流は減少せず、一定に保存される。これに対してスピン流は物質内で伝搬される過程でだんだん小さくなっていき、緩和してしまう。このスピン流が緩和しきってしまう長さをスピン流の緩和長と呼ぶ。スピン流の緩和長は数 nm 程度のため、以前は考慮する必要のない量だったが、前述のとおりスピン緩和長と同等程度のサイズのデバイスが実現化されるとスピン流を考慮せねばならず、さらにそれを積極的に利用しようという潮流が生まれた。それに加え、スピン流は絶縁体中を伝わること[13]がわかっているため今後、絶縁体を電気回路に組み込むことにより、機能を拡張することも可能になる。そのほかにもスピン流を磁性体に流し込むことによって磁化を反転させるアイデアなどもある。このようにスピン流は様々な利点を持ちデバイス応用が期待されている。デバイス応用のためにはスピン流の生成・検出・制御を可能にする材料・デバイス開発が必須であり、実験及び理論、シミュレーションなど様々な分野で研究が行われている。

1.3 スピン流とスピントロニクス効果

このように、重金属/強磁性金属系における MR 効果の起源を理解することは、基礎研究と応用の両面からスピントロニクスに貢献することが期待されている。

スピン流を利用したスピントロニクスデバイスにおいてスピン流の生成や検出のために広く利用されているスピントロニクス効果というものがある。スピントロニクス効果 (Spin Hall effect: SHE) [14]は 1971 年に Mikhail I. Dyakonov と Vladimir I. Perel により予測された輸送現象であり、電流が流れる材料上にモット散乱やスピン軌道相互作用によってスピン蓄積が出現し、それに起因してスピン流が生じる。Mikhail I. Dyakonov と Vladimir I. Perel らはスピン流を生み出す正のスピントロニクス効果を予測するとともにスピン流が電流を生じ

る逆スピホール効果 (Inverse spin Hall effect: ISHC) も予測した。この二つのスピホール効果によってスピンの生成・検出が電流を介して可能になった。その後、2003年に村上・永長の二人によってスピホール効果が理論的に説明され、実験観測可能であることを示した[15]。さらに薄膜作成・微細加工技術、スピンの検出技術が発展し、スピホール効果が実験可能になり、2006年には逆スピホール効果も実験にて実証された[16]。2018年の川口・林らの実験ではコバルト/白金の二重層においてスピンの生成効率を示す、スピホール角が最大0.35という予想外の大きな値を示すことが報告された[6

]。このようにスピホール効果を強く発現する材料の探索は今なお活発に行われており、スピントロニクスにおいて重要な研究課題の一つである。

スピホール効果の材料探索が大きな注目を集めているのはその利便性のほかに、効果の機構にある。スピホール効果は、バンド理論に則った、ベリ一位相に由来する材料固有の内因性のスピホール効果と、不純物や欠陥などの外的要因に由来する外因性のスピホール効果がある。そのため様々な材料において、内因性と外因性のどちらが支配的か、どういった要因で高いスピホール角を持つのか、多くの議論がなされている。一方で内因性スピホール効果は前述のとおり、バンド理論に則するため理論計算によって予測が可能である。実際に、半導体[17]や、白金[18]、鉛[19]、金[19]などの金属において内因性機構により大きなスピホール伝導度を持つことが理論計算により予測され、実験においてもそれらは確認されている。

このようにスピホール効果はスピントロニクスにおいて重要な役割を担い、それらの材料開発及び探索は大きな課題であり、それらに対して理論計算を用いて予測することは有効な手段の一つであるといえる。

1.4 異常ホール効果

異常ホール効果はスピホール効果と同様にスピンを生成し、スピンの生成による磁化反転を可能にする効果として注目されている[20]。異常ホール効果について触れる前に、通常のホール効果についても簡単に触れる。ホール効果は電流に対して垂直な外部磁場をかけると、電場と磁場の双方に垂直なホール電圧と呼ばれる起電力が生じる現象で1879年Edwin Herbert Hallによって発見された。このホール効果は、ホール素子のように磁場の検出器に応用、または、半導体の電気的性質の測定に利用される。金属中でも同様の効果は発現するがキャリア密度が高くホール効果によって生じる起電力が微小のためこの効果の利用は半導体で主に行われる。この外部磁場が存在する際に起電力が生じる効果が通常のホール効果である。一方、異常ホール効果は強磁性体で発現する。強磁性体のように磁化をもつ物質中では、通常のホール効果とは異なり、強磁性体自身が持つ磁化によってホール電圧が生じる。異常ホール効果は強磁性体中で発生し、外部磁場を必要としない特徴を持つ。そのためスピホール効果と同様にスピンの生成が可能である現象であるが、スピホール効

果と異なり外部磁場を必要としないという利点を持つ。実験でも、外部磁場を用いずに鉄/白金の合金の異常ホール効果を利用して、鉄/ニッケルの合金の磁化を反転させることが実証された[20]。この鉄/白金の合金のスピンの流を生じる異常ホール効果の生成効率を示す、スピン異常ホール角を見積もったところ 0.25 にも達することがわかり、これは非磁性体重金属のタングステンなどを使用した場合に得られるスピンのホール効果の変換効率に匹敵する。このように異常ホール効果は従来のホール素子のような活用方法にとどまらず、スピントロクス分野においてスピン流生成技術及び情報書き込み技術として注目されている。

異常ホール効果もスピンのホール効果同様、不純物に由来する外因性寄与[22,23,24]とベリ一位相を主原因とする内因性寄与[25]の二つの機構、どちらがこの効果を支配しているか議論が多くなされてきた。本研究で扱うのは後者の内因性の異常ホール効果だが、前者の外因性の機構についてもここで簡単に触れておく。外因性の異常ホール効果は skew 散乱と side jump 機構によって説明される。これらは不純物に由来し、それによってスピンの量子数の異なる電子が異なる散乱のされ方をする。skew 散乱においては結晶中のブロッホ電子が受ける不純物ポテンシャルと伝導電子のスピンの軌道相互作用によって散乱が生じる。side jump 機構では電子が持つスピンの up、down によって、進行方向に対して up、down それぞれに反対に左右にジャンプする現象である。これら二つの外因性機構ではスピンの向きによって散乱方向が異なるため、異常ホール効果の原因として有力であり、実験理論双方で確認されている機構である。長らくの間は外因性機構が有力であるとされてきた。しかしながら近年の量子ホール効果やスピンのホール効果の研究が進み、内因性機構も再び注目を集めている。内因性機構は Karplus と Luttinger によって唱えられ、多バンド理論とスピンの軌道相互作用に由来し、不純物散乱を必要としない。

このように異常ホール効果はスピンのホール効果同様に、次世代のスピントロクスデバイスのために重要な役割を担う可能性を持つ現象であり、高い異常ホール効果を示す材料開発及び探求も課題である。本研究ではこの内因性の異常ホール効果を理論的に計算予測・解析を行う。

1.5 結晶磁気異方性

磁気異方性 (magnetic anisotropy) とは、強磁性体中の磁気モーメントが結晶中で向く方向によって、その物質の内部エネルギーに異方性が生じる性質である。この性質ゆえに材料のエネルギーが磁気モーメントの方向によって (相対的に) 高い内部エネルギーを持ったり、低い内部エネルギーを持ったりする。すなわち材料に、磁気モーメントが向きやすい磁化容易軸、磁気モーメントが向きにくい磁化困難軸が存在することになる。この磁気異方性は磁気記録デバイスに利用されている。例としてはパソコンなどに搭載されている HDD である。HDD では直径が nm サイズの磁石粒子の磁化方向 (S/N) を変化させることによってビットを記録している。この磁化方向を保持するために必要な材料特性が磁気異方性であ

る。現在、この HDD では磁気情報を記録するためにコバルト・白金・クロムの合金などが使用されている。しかしながらコバルト基盤合金を利用した HDD を超える更なる高性能化のためにはこのコバルト基盤合金の磁気異方性を上回る材料を用いたデバイス開発が必要である。また MRAM (magnetic random accesses memory) のような磁気不揮発性メモリを利用したデバイスではこの磁気異方性の大きさがデバイスの熱的安定性にかかわるため、より大きな磁気異方性が HDD と同じように求められる。このように磁気異方性は不揮発性の情報デバイスの性能を左右する重要な物性であることがわかる。

磁気異方性はその原因によって、形状磁気異方性、結晶磁気異方性、誘導磁気異方性に分類される。その中でも、結晶磁気異方性は結晶の対称性を反映し、スピン軌道相互作用に由来する。特に強磁性体薄膜では微視的に結晶磁気異方性エネルギーが薄膜を形成する原子のオンサイトのスピン軌道相互作用に起因することが、いわゆる「Bruno の理論」として知られている[26]。この Bruno の理論はいくつかの磁性多層薄膜で確認されている[27,28,29]。しかしながら、結晶磁気異方性エネルギーは単純に単一原子の寄与だけでは決定されず、複数種類の原子を含む多層膜では、原子層の配置によっても結晶磁気異方性エネルギーが決定されることがわかっている[30,31]。

このように結晶磁気異方性は不揮発性磁気記憶デバイスの高性能化や MRAM といった次世代素子への応用が期待されている。そのためにより大きな結晶異方性を持つ材料の探索とその微視的なメカニズムの解明に注目が集まっている。

1.6 研究目的と論文の構成

本研究では、Co と非磁性重金属 HM (HM =Ta, W, Re, Os, Ir, Pt) から構成される金属薄膜へテロ構造に注目し、角度依存磁気抵抗効果 (ADMR)、内因性スピホール伝導度 (SHC)、内因性異常ホール効果 (AHC)、結晶磁気異方性 (MCA) と原子種及びスピン軌道相互作用の関係性について理論的な観点から系統的に解析する。

以下、本論文の構成を示す。第 2 章では、本研究で用いた第一原理計算とそれを用いた角度依存磁気抵抗効果 (ADMR)、内因性スピホール効果 (SHC)、内因性異常ホール効果 (AHC)、結晶磁気異方性エネルギーの計算手法について説明する。ここでは、基礎となる密度汎関数理論と、実際に計算で扱う際に用いられる種々の近似法と FLAPW 法、スピン軌道相互作用の取り扱い、そして、角度依存磁気抵抗効果 (ADMR)、内因性スピホール効果 (SHC)、内因性異常ホール効果 (AHC)、結晶磁気異方性の計算手法を示す。第 3 章 3 節では、Co と非磁性重金属 HM (HM =Ta, W, Re, Os, Ir, Pt) の薄膜へテロ状態における磁気抵抗効果について検討する。まず算出した結果を先行研究と比較することで本研究に用いた計算手法の妥当性を評価する。さらに、Pt において実験で確認されている膜厚依存性について確認する。その後、電子構造を用いてバンド構造及び状態密度から電気伝導度の変化を考察する。最後にスピン軌道相互作用の寄与について検討する。第 3 章 4 節では第 3

章 3 節と同様の Co と非磁性重金属 HM ($M = \text{Ta, W, Re, Os, Ir, Pt}$) の内因性スピホール効果・異常ホール効果を計算する。ここでも同様に電子構造、バンド構造から各効果の寄与を検討する。またスピン軌道相互作用を各層ごとに切り替え、各層からのスピン軌道相互作用の寄与を算出し考察する。第 3 章 5 節では結晶磁気異方性を前章と同一のモデルで算出した。結晶磁気異方性についてもスピン軌道相互作用を各層ごとに切り替え、各層からのスピン軌道相互作用の寄与を算出し考察する。第 4 章で本研究のまとめとして、第 3 章において算出した角度依存磁気抵抗効果 (ADMR)、内因性スピホール効果 (SHE)、内因性異常ホール効果 (AHE)、結晶磁気異方性エネルギーを系統的に比較し、考察する。

第2章 第一原理計算による磁氣的性質の計算手法

2.1 はじめに

本研究では第一原理計算として密度汎関数理論に基づく全電子フルポテンシャル線形化補強平面波(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave, FLAPW)法を採用する。本章では、第一原理計算による基本的な電子状態の計算手法と角度依存磁気抵抗効果 (ADMR)、内因性スピンホール効果(SHE)、内因性異常ホール効果 (AHE)、結晶磁気異方性エネルギーの導出方法について述べる。まず、前半の 2.2~2.3 節では基礎理論である密度汎関数理論を示し、その後、薄膜構造を取り扱うための film-FLAPW 法について概説する。後半の 2.4~2.5 節では、スピン軌道相互作用のハミルトニアンを導入とそのスピン軌道相互作用に由来した各種磁氣的性質の算出方法を説明する。

2.2 密度汎関数理論

密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) [32]は固体などの多体電子系においてすべての物理量は空間で変化する電子密度の汎関数としてあらわされ、この理論に基づく、電子状態計算手法を密度汎関数法と呼ぶ。密度汎関数理論による電子状態計算は金属や半導体の解析に非常に有効な手段である。現在、数多く行われているマテリアルデザインやマテリアルインフォマティクスなどで活用されている固体電子状態計算はこの密度汎関数法を利用している。

量子力学での基礎方程式であるシュレディンガー方程式が発案されて以来、量子力学を構築する枠組みが急速に作り出されていった。化学の分野においても、量子力学に基づき量子化学の基礎理論が構築された。その中で、多体の電子を考慮した固体のシュレディンガー方程式を解くためにそれを半古典的に扱った多体系の電子構造の理論、Thomas-Fermi 理論が 20 世紀初頭に提案された。このシュレディンガー方程式を波動関数では電子密度を用いて定式化するアイデアは現在の密度汎関数理論のプロトタイプになる。こういった N 電子波動関数とシュレディンガー方程式を電子密度 n とその汎関数に置き換える試みは 1964 年の Hohenberg と Kohn の密度汎関数理論の提唱から本格化し、翌年、1965 年の Kohn と Sham によって定式化され実用的な形となった。

密度汎関数理論による電子状態計算は、Hohenberg-Kohn の定理[33]によるエネルギーの定式化と Kohn-Sham 方程式[34]を用いた一電子描像の方程式の計算からなる。Kohn-Sham 方程式は、基底状態の全エネルギーが電子密度 n の汎関数として表せることを可能にしその電子密度 n の汎関数が基底状態において極値を持つことを証明した Hohenberg-Kohn の定理から、多体電子系の基底状態を導出する方法を与えている。この Kohn-Sham 方程式の優れている点は多体電子系での厳密な運動エネルギーを独立した一原子による仮想的な運動エネルギーに置き換えることによって一電子描像にしている点である。さらにその一電子

描像の際に生じる運動エネルギーの差異を後述する交換相関エネルギーの中で考慮することで全体としての厳密さを保っている。したがって、実際の多体系と理論内の一電子系の差異を埋め合わせる厳密な相関エネルギーの表式を決定することが出来れば、一電子近似方程式を解くことで多体系での厳密な固有関数とエネルギー固有値を得ることが求められることが出来る。この交換相関エネルギーによる厳密さの保存が多体系の波動関数を一つの Slater 行列式[35]で表す Hartree-Fock 法[36]と大きく異なる部分である。

2.2.1 Hohenberg-Kohn の定理と Kohn-Sham 方程式

密度汎関数理論は Hohenberg-Kohn の定理によるエネルギーの定式化と Kohn-Sham 方程式を用いた一電子描像の方程式の計算からなる。密度汎関数理論の基礎の定理である Hohenberg-Kohn の定理は縮退していない基底電子状態に対する次の二つの定理からなる。

- (1) 基底状態の波動関数 φ と外部ポテンシャル $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は、電子密度 $n(\mathbf{r})$ によって一意的に決まる。
- (2) 基底状態エネルギー E は、与えられた外部ポテンシャル $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ に対して、

$$E[n(\mathbf{r})] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (2.1)$$

のような $n(\mathbf{r})$ の汎関数として与えられる。

ここで $F[n(\mathbf{r})]$ は $n(\mathbf{r})$ についての universal (すべてに対して共通な) 汎関数であり、 $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ とは独立である。 $E[n(\mathbf{r})]$ は正しい基底状態の $n(\mathbf{r})$ に対して最小になるため、基底状態の電子密度 $n(\mathbf{r})$ は全エネルギーを最小とする変分原理から決定される。このとき、 N 個の電子系を表現する基底状態の波動関数を求めるためには、本来は $3N$ 次元空間の電子波動関数を解かなければならないが、密度汎関数理論では、 $3N$ 次元空間における電子密度 $n(\mathbf{r})$ を求めればよいことになる。Kohn と Sham は、Hohenberg-Kohn の定理をもとに、 N 電子波動関数とそれに伴うシュレディンガー方程式、電子密度 $n(\mathbf{r})$ とそれに伴う計算方法に置き換える方法を定式化した。式(2.1)における universal 汎関数を次のように分解にする。

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.2)$$

ここで、 $-e(< 0)$ は電子が持つ電荷である。式(2.2)の第一項は基底状態での相互作用のない Fermi 粒子径の運動エネルギーを表し、Hohenberg-Kohn の定理より電子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数であることが保証されるので、基底状態における電子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数として表すことが出来る。第二項は、古典的な静電相互作用エネルギーに相当する。最後の $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ は形式的に、

$$E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.3)$$

と書ける。これは、電子が実際に相互作用していることに起因する運動エネルギーとクーロ

ン相互作用エネルギーであり、多体的な交換相関（exchange-correlation）効果を表す。 $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ の汎関数型は一般の $n(\mathbf{r})$ については未知であり、この項に関しては様々な近似法が考案されている。この交換相関エネルギーの具体的な標識が決まれば、その電子密度 $n(\mathbf{r})$ に関する汎関数微分（電子に対する交換相関ポテンシャルに相当）を決定することが出来る。

$$\mu_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} = \left. \frac{d(\epsilon_{xc}n(\mathbf{r}))}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \quad (2.4)$$

多体電子系の基底状態における全エネルギーは、 $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ を電子が原子核から感じるクーロンポテンシャル $v_{\text{nuc}}(\mathbf{r})$ に置き換えて、式(2.2)を式(2.1)へ代入すると次のように書くことが出来る。

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int v_{\text{nuc}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.5)$$

以上より、式(2.5)において変分原理を用いて一電子方程式の導出を行う。電子数が一定である制約条件

$$N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

のもとに、式(2.5)のエネルギーに対しての変分

$$\frac{\partial}{\partial n(\mathbf{r})} [E[n(\mathbf{r})] - \mu(\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N)] = 0 \quad (2.7)$$

を行うと、有効一電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ のもと、一電子方程式

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

が導出される。ここで、

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n} \quad (2.10)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.11)$$

である。式(2.10)において、 $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ は交換相関エネルギーであり、 $v_{xc}(\mathbf{r})$ は交換相関ポテンシャルを示している。このように、KohnとShamによって、多電子問題が有効一電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ のもとで、見かけ上は電子間の相互作用のない一電子問題に帰着した。これらの式を実際に数値計算により解く場合には、求めるべき電子密度 $n(\mathbf{r})$ がポテンシャル項に含まれているため、自己無撞着に繰り返し計算を実行する必要がある。まず、何らかの電子密度 $n_{\text{in}}(\mathbf{r})$ を仮定して、それに対してポテンシャル計算をして方程式を解き、そこから得られた電子密度 $n_{\text{out}}(\mathbf{r})$ を入力である $n_{\text{in}}(\mathbf{r})$ と比較し、新たな電子密度 $n_{\text{new}}(\mathbf{r})$ として修正したあと、電子密度 $n(\mathbf{r})$ が収束するまでこのループを繰り返す。このような決定された解を自己無撞着場（Self-Consistent Field: SCF）と呼ぶ。これら一連の式をKohn-Sham方程式という。

2.2.2 局所密度近似と一般化

前章にて Kohn-Sham 方程式により、多電子問題を有効一電子問題に書き換えられることを示した。しかし、交換相関エネルギー $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ に関する具体的な表式は決まっていない。実際の計算を進めるためには、 $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ および $n(\mathbf{r})$ についての汎関数微分を理解する必要がある。これらの物理量の具体的な表式を得ることは、多体電子問題を正確に解くことになり、非常に困難である。Kohn と Sham は、密度汎関数理論による具体的な電子計算を提案する際に、エネルギー汎関数の電荷密度依存性に局所的な近似を仮定し、上記の問題を解決した。空間的に電子密度 $n(\mathbf{r})$ が変動している場合にもその変動は緩やかで、局所的には位置 \mathbf{r} の近傍ではその点の電荷密度 $n(\mathbf{r})$ と同じ電荷密度を持つ「一様電子ガス」とみなすことが出来ると近似する。その結果、交換相関エネルギー $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ は、電子密度 $n(\mathbf{r})$ の一様なガスの一粒子における交換相関エネルギー $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ を用いて、

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] \approx \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

で評価することが出来る。この近似を局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA) と呼ぶ。したがって、式(2.10)で与えられている交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ は、

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{d\epsilon_{xc}[n]}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} = \left(\epsilon_{xc} + n \frac{\partial}{\partial n} \epsilon_{xc} \right) \Big|_{n=n(\mathbf{r})} \quad (2.13)$$

で与えられる。このようにして、 $n(\mathbf{r})$ についての変分操作は、単に n についての微分操作に置き換えることが出来る。実際の局所密度近似を用いた計算では、 $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ がわかればよいということになる。

次に、スピン分極した系の場合には、majority spin と minority spin の電荷密度をそれぞれ $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ 、 $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ として交換相関エネルギーを

$$E_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] \approx \int \epsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] (n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

と近似し、これを局所スピン密度近似 (Local Spin Density Approximation: LSDA) [37] と呼ぶ。 $E_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})]$ はスピン分極 $m (= n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r}))$ における一様電子ガスの一電子当たりの交換相関エネルギーである。交換相関ポテンシャルはスピンの向きに依存して、例えば majority spin に対して、

$$\begin{aligned}
v_{xc}^{\uparrow}(\mathbf{r}) &= \frac{\partial E_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})]}{\partial n_{\uparrow}(\mathbf{r})} \\
&= \epsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] + \left(n(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})]}{\partial n} \right) \Big|_{n_{\uparrow}=n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}=n_{\downarrow}(\mathbf{r})}
\end{aligned} \tag{2.15}$$

となる。ここで

$$n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}) \tag{2.16}$$

となる。 $v_{xc}^{\downarrow}(\mathbf{r})$ も同様に与えられる。よって式(2.8)、式(2.9)および式(2.11)はそれぞれ、

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r}) \right] \psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i,\sigma} \psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \tag{2.17}$$

$$v_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r}) = v_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) \tag{2.18}$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 \tag{2.19}$$

となる。ここで、 σ は \uparrow あるいは \downarrow を示す。具体的な交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ は von Barth Hedin による表式[38]など、いくつか提案されている。

ここまで説明してきた局所密度近似では交換相関エネルギー $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ が電子密度 $n(\mathbf{r})$ にのみ依存するとして近似を行ってきた。1980年代、多くの研究者によりこの近似法が改良され、電荷密度とその密度勾配の効果を考慮する近似法が開発された。この近似法を一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA) [39]と呼ぶ。一般化勾配近似では様々な汎関数表式が提案されている。[40-45]一般化勾配近似において、交換相関エネルギーはスピンに依存する電荷密度 $n_{\sigma} = n_{\sigma}(\mathbf{r})$ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) およびその勾配 $\nabla n_{\sigma} = \nabla n_{\sigma}(\mathbf{r})$ の汎関数として

$$E_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) d\mathbf{r} \tag{2.20}$$

で定義される。本論文で扱う手法は、J. P. Perdew, K. Burke および M. Ernzerhof が提案した PBE-GGA 法[39]と呼ばれる近似法を採用する。局所密度近似と同様に、これは交換項と相関項に分解することが出来る。

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] + E_c^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] \tag{2.21}$$

ここで交換エネルギー $E_x^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ は

$$E_x^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n \epsilon_x^{\text{unif}}(n) F_x(s) d\mathbf{r} \tag{2.22}$$

である。ただし、

$$\epsilon_x^{\text{unif}}(n) = -e^2 \frac{3k_F}{4\pi} \tag{2.23}$$

とし、一様電子ガスの極限($s = 0$)において $F_x(s) = 1$ が満たされる。一様でないスピン偏極した電子ガスの線形応答[46,47]、および Lieb-Oxford 束縛条件[48]などの制約条件により、スピン偏極増大因子 $F_x(s)$ は

$$F_x(s) = 1 + \frac{\kappa}{\frac{1+\mu s^2}{\kappa}} \quad (2.24)$$

で与えられる。なお、

$$\mu = \frac{\beta\pi^2}{3} \simeq 0.21951 \quad (2.25)$$

$$\kappa = 0.804 \quad (2.26)$$

$$s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n} = \left(\frac{r_s}{a_0}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\phi t}{c} \quad (2.27)$$

である。

また、相関エネルギー $E_c^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow]$ は、次のようにあらわされる。

$$E_c^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int n[\epsilon_c^{\text{unif}}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] dr \quad (2.28)$$

ここで、

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.29)$$

$$\zeta = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n} \quad (2.30)$$

$$t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n} \quad (2.31)$$

$$\phi(\zeta) = \frac{1}{2}[(1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}}] \quad (2.32)$$

$$k_s = \sqrt{\frac{4k_s}{\pi a_0}} = \sqrt{\frac{4k_s m e^2}{\pi \hbar^2}} \quad (2.33)$$

である。密度勾配関数 H は、電荷密度の勾配 $|\nabla n|$ に関する制約条件 ($t \rightarrow 0, t \rightarrow \infty$ および一様に高密度な電荷分布における極限)のもと、以下の表式で与えられる。

$$H = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right] \right\} \quad (2.34)$$

ここで、

$$\beta \simeq 0.066725 \quad (2.35)$$

$$\gamma = \frac{1-\ln 2}{\pi^2} \quad (2.36)$$

$$\omega = 0.04664 \quad (2.37)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ -\frac{\epsilon_c^{\text{unif}}}{\left(\frac{\gamma \phi^3 e^2}{a_0}\right)} \right\} - 1 \right]^{-1} \quad (2.38)$$

$$\epsilon_c^{\text{unif}}(r_s, \zeta) \simeq \frac{e^2}{a_0} \phi^3 \left[\gamma \ln \left(\frac{r_s}{a_0} \right) - \omega \right] \quad (2.39)$$

従って、相関エネルギーは、

$$E_c^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = -\frac{e^2}{a_0} \int n\gamma\phi^3 dr \ln \left[1 + \frac{1}{\frac{\chi s^2}{\phi^2} - \left(\frac{\chi s^2}{\phi^2}\right)^2} \right] \quad (2.40)$$

で表される。ここで、

$$c = \left(\frac{3\pi^2}{16}\right)^{\frac{1}{3}} \simeq 1.2277 \quad (2.41)$$

$$\chi = \frac{\beta}{\gamma} c^2 \exp\left(-\frac{\omega}{\gamma}\right) \simeq 0.72161 \quad (2.42)$$

である。

2.3 第一原理計算 FLAPW 法

本研究で使用する全電子フルポテンシャル線形化補強平面波（Full-potential Linearized Augmented Plane Wave: FLAPW）法はバンド計算の手法の一つである。バンド計算の方法は FLAPW 法の他にも KKR 法、LMTO（Linear Muffin-Tin Orbital）法、PAW（Projector Augmented Wave）法などが使用されている。その中でも最も精度の高い結果を与えるのが FLAPW 法である。FLAPW 法は後述する APW 法の基底関数を改良した LAPW 法のポテンシャル部分をさらに改良したバンド計算手法である。ここでは APW 法、LAPW 法、FLAPW 法と順を追って説明していく。

Kohn-Sham 方程式を解く際に、一電子方程式における波動関数となる基底関数が必要になる。基底関数は混合基底、局在基底、平面波基底など様々な形が提案されているが、本研究では平面波基底を使用する。本研究で用いた計算手法である FLAPW 法は、マフィンティン球外（格子間領域）では基底関数として平面波が採用され、マフィンティン球内では補強された平面波を用いる。FLAPW 法は後述する APW 法の基底関数を改良した LAPW 法のポテンシャル部分をさらに改良したバンド計算手法である。ここでは APW 法、LAPW 法、FLAPW 法と順を追って説明していく。2.3.1 節では、補強平面波（Augmented Plane Wave: APW）法と数値計算上の非線形問題を解決するために必要な線形化補強平面波（Linearized Augmented Plane Wave: LAPW）法について説明する。次節では、より現実の系に近い原子モデルへの適用のためにマフィンティン球内のポテンシャルを二つの関数成分の積、動径関数と球面調和関数の積で表した、精度が高い全電子フルポテンシャル線形化補強平面波（FLAPW）法について説明する。最後に、本研究で用いた計算モデルである薄膜を取り扱うための全電子フルポテンシャル線形化補強平面波法について説明する。

2.3.1 補強平面波法と線形化法

補強平面波 (APW) 法[49,50]はマフィンティン球内におけるマフィンティンポテンシャルの固有関数を用いて平面波を補強 (Augmentation) する。これは、ある原子の周りで解かれた価電子に対する動径関数がお互いに直交していることから、可能になる。対象とする原子の近傍で、ポテンシャルはほとんど球対称であり、マフィンティン球外 (格子間領域) ではほぼ一定であると考え、マフィンティン球内と球外のポテンシャル形状は次のように二つの場合であらわすことが出来る。

$$v(\mathbf{r}) = \begin{cases} v(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|); |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < S & (\text{inside muffin - tin}) \\ v_{\text{MTZ}} & ; |\mathbf{r} - \mathbf{R}| > S & (\text{outside muffin - tin}) \end{cases} \quad (2.43)$$

ここで \mathbf{R} は原子の位置座標で、 S はその周りに仮定されたマフィンティン球の半径である。MTZは muffin-tin zero を意味し、一定値に仮定されたマフィンティン球外のポテンシャル v_{MTZ} がエネルギーの原点に選ばれる。これがマフィンティン (muffin-tin) 近似である。

同様に基底関数も二つの場合で表し、マフィンティン球外 (格子間領域) では平面波基底関数、マフィンティン球内では動径関数と球面調和関数の積を用いる。

$$\phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & (\text{outside muffin - tin}) \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l a_{lm}^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} R_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|; E) Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}}) & (\text{inside muffin - tin}) \end{cases} \quad (2.44)$$

ここで $R_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|; E)$ は動径関数、 $Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}})$ が球面調和関数、 $a_{lm}^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}$ は展開係数である。また \mathbf{K} は逆格子ベクトル、 \mathbf{k} は第一 Brillouin Zone 内の波数ベクトルである。接続条件から、マフィンティン球面上すなわちマフィンティン球内と球外の境界線上で、それぞれの基底関数は連続となるため、その条件から展開係数 $a_{lm}^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}$ が式(2.45)のように決定される。

$$a_{lm}^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} = 4\pi \frac{j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{K}|S) Y_{lm}^*(\widehat{\mathbf{k}+\mathbf{K}})}{R_l(S; E)} \quad (2.45)$$

ここで式(2.45)の導出に次の恒等式を用いた。

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\widehat{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}}) \quad (2.46)$$

式(2.46)中の j_l は球ベッセル関数であり、

$$j_l \approx \frac{1}{2} \sin x - \frac{lx}{2} \quad (2.47)$$

で定義される。このマフィンティン球内の動径関数と球面調和関数によってあらわされた基底を補強平面波基底と呼び、この基底を用いたバンド計算手法が APW 法である。

つぎに、この補強平面波基底関数を用いて波動関数 $\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を展開する。

$$\psi_i^{\mathbf{k}+\mathbf{K}_i}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) C_i^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \quad (2.48)$$

$\psi_i^{\mathbf{k}+\mathbf{K}_i}(\mathbf{r})$ が一電子ハミルトニアン H_i の固有関数となるには補強平面波基底関数に関連した行列の行列式が

$$\det|(H - E)_{ji}| = 0 \quad (2.49)$$

であればよい。補強平面波基底関数に関連した行列式を計算する際には、この基底関数が一回微分で不連続であることに気を付ける必要がある。この行列式(2.49)を解く際にはある波数 \mathbf{k} を与え、エネルギー軸 E に対して行列式を計算し、 0 となるものを探す。ここで問題になるのは、動径関数 $R_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|; E)$ である。補強平面波基底関数に含まれる動径関数 $R_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|; E)$ がエネルギー E に依存しているため、行列式がエネルギー E に対して変化する。そのため一般化固有値問題を適用することが出来ず、計算時間が膨大となる。また行列要素が動径関数の対数微分を含むため、エネルギーに対して特異性を持ってしまい、固有値を見逃す恐れもある。このような問題は単位胞内の原子数が多く、特定のエネルギー範囲に多数のエネルギー固有値が存在する場合に顕著になる。この問題を解決するために、この行列式をエネルギーの一次まで含む表式を与えたのが線形化 (Linearized) 法である。これによって、固有値問題を一般的な行列の対角化で固有状態を求めることが可能となる。

このように線形化をした補強平面波基底関数を用いたバンド計算法を線形化補強平面波 (LAPW) 法と呼ぶ。この手法では補強平面波基底関数のエネルギー依存性を近似的にあらわし、方程式を対角化法によって解くことが可能となる。式(2.44)の補強平面波基底関数の動径関数 $R_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|; E)$ をエネルギー値 E_l 周りで Taylor 展開によって一次項まで展開する。

$$R_l(\mathbf{r}; E) \approx R_l(\mathbf{r}; E_l) + (E - E_l) \dot{R}_l(\mathbf{r}; E_l) \quad (2.50)$$

ここで、 \dot{R}_l は次のような動径関数のエネルギー E についての微分である。

$$\dot{R}_l(\mathbf{r}; E_l) = \left. \frac{dR_l(\mathbf{r}; E)}{dE} \right|_{E=E_l} \quad (2.51)$$

式(2.44)のマフィンティン球内での補強平面波基底関数は、あるエネルギー値 E_l での動径関数とそのエネルギー微分関数 $\dot{R}_l(\mathbf{r}; E_l)$ によって書き直すと、

$$\phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \phi_{lmn}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}}) \quad (2.52)$$

$$\phi_{lmn}(\mathbf{r}) = A_{lmn} R_l(\mathbf{r}; E_l) + B_{lmn} \dot{R}_l(\mathbf{r}; E_l) \quad (2.53)$$

と書き下される。 n は平面波を判別する逆格子ベクトル \mathbf{K}_n を示す。LAPW 関数は、書き直す前の式(2.44)と比べ、エネルギー E を式中に含んでいないため APW 法の基底関数のエネルギー依存性問題を回避している。また、この新たな表式に含まれる係数 A_{lmn}, B_{lmn} は、式(2.53)の LAPW 基底関数の球表面における関数値とその動径微分が連続となる接続から定まるため、APW 法と同様に恒等式(2.46)を用いて、

$$A_{lmn} = 4\pi S^2 a_{ln} Y_{lm}^*(\widehat{\mathbf{k}}_n) \quad (2.54)$$

$$B_{lmn} = 4\pi S^2 b_{ln} Y_{lm}^*(\widehat{\mathbf{k}}_n) \quad (2.55)$$

$$a_{ln} = \mathbf{k}_n j'_n(\mathbf{k}_n S) \dot{R}_l(S; E_l) - \mathbf{k}_n j_n(\mathbf{k}_n S) \dot{R}'_l(S; E_l) \quad (2.56)$$

$$b_{ln} = \mathbf{k}_n j'_n(\mathbf{k}_n S) R_l(S; E_l) - \mathbf{k}_n j_n(\mathbf{k}_n S) R'_l(S; E_l) \quad (2.57)$$

と表せる。ここで $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} - \mathbf{K}_n$ と表記した。LAPW 法では、このようなエネルギーに依存せず、一階微分まで連続な LAPW 基底関数を用いてバンド計算を行う。ここで、LAPW 法

は平面波を十分な数とるため、格子間領域があっても精度の良い基底系をなすが、APW 法に比べ、さら多くの基底関数が必要となり、計算に必要な行列の次元が非常に大きくなる。しかしながら、標準的な固有値問題に帰着しているため、高い性能のコンピュータであれば計算に適している。

2.3.2 全電子フルポテンシャル法

前節で説明したマフィンティン近似のポテンシャルを用いて平面波を改良した APW 法、LAPW 法を用いることで、最密構造金属 (closed packed metal) などにおいて、高精度な解を得ることに成功した。しかし、半導体、分子系、界面構造を有する系などにおいてポテンシャルを球対称とみなせない場合、ポテンシャルの形状が制限を受けているため、精度・計算上に問題が生じる。例として、ダイヤモンド構造のシリコンなどは金属結合と異なり、共有結合によって原子が異方性の高い結合をしており、ポテンシャルの異方性が高くなり球対称の近似が精度上不適切である。そのためそれらの系に適応するためにも、マフィンティン近似ポテンシャルの球対称の制約を取り除き、一般の形状のポテンシャルにこれらのバンド計算手法を対応させる必要がある。マフィンティン近似の制約を取り除き、一般的周期構造の電荷密度の静電ポテンシャルを得る方法が全電子フルポテンシャル線形化補強平面波 (FLAPW) 法[51,52]である。FLAPW 法はマフィンティン球外のポテンシャルが多重極モーメントのみを通じて電荷依存することを根本的な考えとしている。この FLAPW 方法では、周期的に電荷が分布する結晶のような系では多重極モーメントが材料特有の電荷密度を定義できないため、同様の多重極モーメントを用いて静電ポテンシャルを置き換える擬電荷密度 (Pseudo-charge-density) 法[53]を用いる。FLAPW 法の大まかなフローは以下の五つである。

- (1) 一般形での電荷分布について Poisson 方程式を解く。
- (2) 電荷分布について非線形な交換・相関ポテンシャルを求める。
- (3) 得られたポテンシャルに対し、LAPW 基底関数を用いた行列要素の計算を行い対角化で固有値問題を解く。
- (4) 得られた固有状態を用いて電荷分布を求める。
- (5) これらを行い、自己無撞着な解をもとめる。

つまり前述のポテンシャルの形状一般化は、(1) のポアソン方程式を解く部分に相当する。

ここからは具体的な方法について説明する。まず、電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ は次のように与えられる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_v \rho_v(\mathbf{r}_\alpha) K_v(\mathbf{r}) - 2Z_\alpha \delta(\mathbf{r}_\alpha) & (\text{inside MT sphere } \alpha) \\ \sum_{n,s} \rho_{n,s}^{PW} \cos(\mathbf{k}_n z) \phi_s(\mathbf{r}) & (\text{outside MT sphere } \alpha) \end{cases} \quad (2.58)$$

ここで Z_α は原子核の電荷、 \mathbf{r}_α は半径 S の Muffin-Tin (MT) 球からの距離を表す。式中の $K_v(\mathbf{r}), \phi_s(\mathbf{r})$ は、

$$K_v(\mathbf{r}) = \sum_m C_m(v) Y_{lm}^v(\mathbf{r}) \quad (2.59)$$

$$\phi_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{n_0} \sum_R \exp[iR\mathbf{G}_s \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{t}_R)] \quad (2.60)$$

である。原子核近傍では電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ の急激な変化により、MT 球内の Fourier 成分の収束が遅くなる。MT 球内領域の電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ を正確に扱うために、MT 球外のポテンシャルが MT 球内の電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ の形状に依存せず、この電荷密度の $\rho(\mathbf{r})$ の多重極モーメントのみに依存すると考えのもと、擬電荷密度 $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ を導入する。この擬電荷密度 $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ は次のように表される。

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_s \tilde{\rho}_s(\mathbf{z}) \phi_s(\mathbf{r}) \quad (2.61)$$

$$\tilde{\rho}_s(\mathbf{r}) = \sum_n \tilde{\rho}_{n,s} \cos(\mathbf{k}_n \mathbf{z}) \quad (2.62)$$

$$\tilde{\rho}_{n,s} = \rho_{n,s}^{PW} + \Delta\tilde{\rho}_{n,s} \quad (2.63)$$

$\Delta\tilde{\rho}_{n,s}$ は置き換える前の多重極モーメント q_{lm} と平面波基底における多重極モーメント $q_{n,s}^{PW}$ の差の変数とする関数として

$$\Delta\tilde{\rho}_{n,s} = f(q_{lm} - q_{lm}^{PW}) \quad (2.64)$$

と導入する。置き換えられた $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ から、Poisson 方程式を用いて、MT 球外（格子間領域）のポテンシャルを求める。その後、Dirichlet の境界条件問題により、MT 球外と球内の境界を接続することで、MT 球内のポテンシャルを定義する。次に全ポテンシャルの表式を示す。

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_v V_v(\mathbf{r}) K_v(\mathbf{r}) & (\text{inside MT sphere S}) \\ \sum_{n,s} V_{n,s}^{PW} \cos(\mathbf{k}_n \mathbf{z}) \phi_s(\mathbf{r}) & (\text{outside MT sphere S}) \end{cases} \quad (2.65)$$

擬電荷密度法によって導かれたポテンシャル（式(2.65)）は Poisson 方程式の解を正確に与え、さらに数値解析として効率が良いので、MT 球内及び球外の領域に分割した本手法において、非常に有効な手法であるといえる。

ここからは、本研究で取り扱う薄膜などの二次元系について説明する。二次元系を取り扱うため FLAPW 法を Film-FLAPW 法[54]に拡張する。Film-FLAPW 法では基底関数を次のように拡張する。

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & (\text{outside MT}) \\ \sum_{lm} [A_{lm}(\mathbf{k}) R_l(E_l, \mathbf{r}) + B_{lm}(\mathbf{k}) \dot{R}_l(E_l, \mathbf{r})] i^l Y_{lm}(\mathbf{r}) & (\text{inside MT}) \\ [A_{vac}(\mathbf{k}) R_{\mathbf{k}}(E_{vac}, \mathbf{z}) + B_{vac}(\mathbf{k}) \dot{R}_{\mathbf{k}}(E_{vac}, \mathbf{z})] e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & (\text{vacuum}) \end{cases} \quad (2.66)$$

A_{lm} 、 B_{lm} は式(2.54)(2.55)と同様に、MT 球面上の境界条件によって定まる。球面調和関数 $Y_{lm}(\mathbf{r})$ は各領域での境界で連続のなるように決められている。また、真空層における基底関数は一次元のみ考慮している。Film-FLAPW 法では真空層に挟まれた格子間領域と MT 球内の領域で構成される二次元的に広がったスラブモデルの計算を行うことが大きな特徴である。

2.4 スピン軌道相互作用

軌道角運動量を持つ電子は原子核の周りを回転運動しており、電子の立場から見ると、原子核 Z_e が電子の周りを回転運動していると考えることが出来る。この円運動は電子の軌道角運動量として表される。これは電子の周りに円電流が流れていることに等価であり、円電流によってその内側には磁場 H が生じる。一方、電子には、軌道角運動量とは異なるもう一つの角運動量、スピン軌道角運動量に由来するスピン磁気モーメントがある。スピン軌道相互作用 (Spin Orbit Coupling; SOC) は電子が持つ、円電流に相当する軌道角運動量に由来する磁場とスピン角運動量に相当するスピン磁気モーメントの相互作用である。この SOC はスピン角運動量が生み出す磁気モーメントと軌道角運動量が生み出す磁場が、平行の場合はエネルギー的に安定、反平行の場合はエネルギー的に不安定になる。このためスピン軌道相互作用によって、縮退していた電子のエネルギー固有値が分裂する。

このスピン軌道相互作用のハミルトニアンは次のようにあらわされる。

$$H_{SOC} = \xi(r)\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} \quad (2.67)$$

$\xi(r)$ はスピン軌道相互作用パラメータであり、次のように与えられる。

$$\xi(r) = \frac{\hbar^2}{(2Mc)^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \quad (2.68)$$

ここで c は光の速さ、 m_e は電子の有効質量である。 $\boldsymbol{\sigma}$ は次のような 2×2 の Pauli 行列であり、 $\mathbf{s} = \boldsymbol{\sigma}/2$ を満たす。

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.69)$$

\mathbf{l} および \mathbf{s} は、それぞれ軌道角運動量演算子とスピン軌道角運動量演算子を表す。前述の説明のように式(2.67)で示される SOC のハミルトニアンは電子の持つ軌道角運動量とスピン軌道角運動量の相互作用で表されていることがわかる。

スピン軌道相互作用の計算の際には、スピン方位の自由度が三次元的であるため、計算コストが膨大であり、また、縮退している局在 d 軌道に対して、局所解に陥るなどして計算の精度に問題が生じる。この問題を回避するために、本研究では第二変分法[55]を用いた。第二変分法ではまず、スピンをコリニアな一次元的スピン (up と down の自由度のみ) として扱い SCF 計算を行い、その結果を使用して、スピン自由度を三次元的拡張したノンコリニアなスピンの DFT 計算を行い、SOC ハミルトニアン H_{SOC} の対角化を一回だけ行う。

この第二変分法に従って H_{SOC} を対角化し固有値を得る。 θ, φ を用いた極座標系で表される 2×2 の回転行列 $U(\theta, \varphi)$

$$U(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} & \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ -\sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} & \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

を用いて、式(2.67)の $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l}$ は

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} = U(\theta, \varphi) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} U(\theta, \varphi)^\dagger \quad (2.71)$$

と表現される。これを式(2.69)の Pauli 行列を使って展開すると、

$$\begin{aligned} U(\theta, \varphi) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} U(\theta, \varphi)^\dagger &= U(\theta, \varphi) (\sigma_x l_x + \sigma_y l_y + \sigma_z l_z) U(\theta, \varphi)^\dagger \\ &= U(\theta, \varphi) \begin{pmatrix} l_z & l_x - i l_y \\ l_x + i l_y & -l_z \end{pmatrix} U(\theta, \varphi)^\dagger \end{aligned} \quad (2.72)$$

となり、さらに非対角成分を $l_- = l_x - i l_y, l_+ = l_x + i l_y$ と置き換え、計算を行うと

$$\begin{aligned} U(\theta, \varphi) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} U(\theta, \varphi)^\dagger &= \begin{pmatrix} l_z \cos \theta + \frac{1}{2} l_+ \sin \theta e^{-i\varphi} + \frac{1}{2} l_- \sin \theta e^{i\varphi} & -l_z \sin \theta - l_+ \sin^2 \frac{1}{2} \theta e^{-i\varphi} + l_- \cos^2 \frac{1}{2} \theta e^{i\varphi} \\ -l_z \sin \theta + l_+ \cos^2 \frac{1}{2} \theta e^{-i\varphi} - l_- \sin^2 \frac{1}{2} \theta e^{i\varphi} & -l_z \cos \theta - \frac{1}{2} l_+ \sin \theta e^{-i\varphi} - \frac{1}{2} l_- \sin \theta e^{i\varphi} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.73)$$

となる。ゆえにスピン軌道相互作用で得られる行列要素は

$$\begin{aligned} h &= \langle Y_{l'm'}, \chi_{\sigma'} | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} | Y_{lm}, \chi_\sigma \rangle \\ &= \langle Y_{l'm'} \left| \begin{array}{cc} l_z \cos \theta + \frac{1}{2} l_+ \sin \theta e^{-i\varphi} + \frac{1}{2} l_- \sin \theta e^{i\varphi} & -l_z \sin \theta - l_+ \sin^2 \frac{1}{2} \theta e^{-i\varphi} + l_- \cos^2 \frac{1}{2} \theta e^{i\varphi} \\ -l_z \sin \theta + l_+ \cos^2 \frac{1}{2} \theta e^{-i\varphi} - l_- \sin^2 \frac{1}{2} \theta e^{i\varphi} & -l_z \cos \theta - \frac{1}{2} l_+ \sin \theta e^{-i\varphi} - \frac{1}{2} l_- \sin \theta e^{i\varphi} \end{array} \right| Y_{lm} \rangle \end{aligned} \quad (2.74)$$

と表され、 $\theta = 0^\circ$ および $\varphi = 0^\circ$ のときそれぞれ、それぞれ Z 軸、X 軸に一致する磁化量子化軸を与える。ここで、

$$l_\pm Y_{lm} = \Gamma_\pm Y_{lm \pm 1} \quad (2.75)$$

$$\Gamma_\pm = \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} \quad (2.76)$$

である。最終的に与えられる式(2.74)の行列要素を

$$h = \begin{pmatrix} h_{\uparrow\uparrow} & h_{\uparrow\downarrow} \\ h_{\downarrow\uparrow} & h_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

とすると、

$$h_{\uparrow\uparrow} = \delta_{l'l} \left[\delta_{m'm} (m \cos \theta) + \delta_{m'+1,m} \Gamma_+ \left(\frac{1}{2} \sin \theta e^{-i\varphi} \right) + \delta_{m'-1,m} \Gamma_- \left(\frac{1}{2} \sin \theta e^{i\varphi} \right) \right] \quad (2.78)$$

$$h_{\uparrow\downarrow} = \delta_{l'l} \left[-\delta_{m'm} (m \sin \theta) - \delta_{m'+1,m} \Gamma_+ \left(\sin^2 \frac{1}{2} \theta e^{-i\varphi} \right) + \delta_{m'-1,m} \Gamma_- \left(\cos^2 \frac{1}{2} \theta e^{i\varphi} \right) \right] \quad (2.79)$$

$$h_{\downarrow\uparrow} = \delta_{l'l} \left[-\delta_{m'm} (m \sin \theta) + \delta_{m'+1,m} \Gamma_+ \left(\cos^2 \frac{1}{2} \theta e^{-i\varphi} \right) - \delta_{m'-1,m} \Gamma_- \left(\sin^2 \frac{1}{2} \theta e^{i\varphi} \right) \right] \quad (2.80)$$

$$h_{\downarrow\downarrow} = \delta_{l'l} \left[-\delta_{m'm} (m \cos \theta) - \delta_{m'+1,m} \Gamma_+ \left(\frac{1}{2} \sin \theta e^{-i\varphi} \right) - \delta_{m'-1,m} \Gamma_- \left(\frac{1}{2} \sin \theta e^{i\varphi} \right) \right] \quad (2.81)$$

と表される。

2.5 各磁氣的性質の計算手法

ここでは前の節で触れたスピン軌道相互作用に起因した物理現象を取り扱う方法について述べる。

2.5.1 電気伝導度及び角度依存磁気抵抗効果

磁気抵抗効果とは 1850 年代に発見された物現象である。磁場によって物質の電気抵抗が変化する現象である。もっとも単純な場合は磁場によって生じるローレンツ力が働き固体中の自由電子が進行方向を曲げられることに起因する。この磁気抵抗効果は磁化によって電流を操作するスピントロニクスのもっとも基本的なアイデアの一つである。現在では、トンネル磁気抵抗効果や巨大磁気抵抗効果などがデバイスに利用されている。

角度依存磁気抵抗効果(ADMR)は強磁性体と重金属からなる薄膜ヘテロ構造で観測された磁気抵抗効果で、磁気平面によって磁気抵抗比が異方性を持つことが特徴である。つまり x 方向に流れる電流と磁化のなす角度が、 xy (面内水平から面内垂直)、 xz (面内水平から面外垂直)、 yz (面内垂直から面外垂直) で変化した際にそれぞれが異なる磁気抵抗比を持つということである。この変化の規模は AMR と同様の $\sim 2\%$ である。この抵抗効果の機構は微視的な観点からはいまだ十分な説明がされておらず、界面散乱や重金属の界面誘起モーメントなど様々な影響が議論されている。この磁気抵抗効果は、強磁性体/重金属ヘテロ構造薄膜においてスピンホール効果をはじめとしたさまざまなスピン・電荷の輸送現象が確認されたことで、金属ヘテロ薄膜系の輸送現象を理解するために実験・研究がされている。

本研究の計算手法、FLAPW 法では電気伝導度を DFT 法から算出し、磁化を変化させた場合の電気抵抗 $\sigma_{\alpha\alpha}^M$ を定義して磁気抵抗を算出する。ここで M は磁化の方向を示し、 α は伝導度テンソルの各方向成分 (x, y, z) を表す。三次元での伝導度テンソルは次のようにあらわす。

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy}^z & \sigma_{xz}^y \\ \sigma_{yx}^z & \sigma_{yy} & \sigma_{yz}^x \\ \sigma_{zx}^y & \sigma_{zy}^x & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.82)$$

この伝導テンソルの対角項が電気伝導度、非対角項は後述するスピンホール/異常ホール伝導度に対応する。電気伝導度は Boltzmann の輸送方程式に従って算出する [56]。一般的なキャリア(電子や正孔)の流れは次のように定義される。

$$\mathbf{j} = e \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \quad (2.83)$$

ここで e はキャリアの電荷であり、この和は三次元固体結晶の場合は運動量 \mathbf{k} の三成分である系のすべての波数空間で実行する。 $f_{\mathbf{k}}$ は \mathbf{k} でラベル付けされた電子分布であり、 $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ はその電子分布に属する電子の群速度である。後者は、結晶中の電子の分散関係 (バンド構造) の逆数空間における勾配として次のように定義される。

$$\mathbf{v}_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial \mathbf{k}} \quad (2.84)$$

状態 \mathbf{k} における電子分布は Boltzmann 方程式の解として以下のようにあらわされる。

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} = -\mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{\hbar} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_k \times \mathbf{H} \right) \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{k}} + \frac{\partial f_k}{\partial t} \quad (2.85)$$

この方程式は電子の分布の時間変化が第一項目から順に、拡散、外場、散乱によって依存していることを記述している。外部磁場がない場合、フェルミ粒子の Boltzmann 方程式の定常解はフェルミ分布関数 $f_0(\varepsilon_k)$ である。電子の分布は \mathbf{k} と $-\mathbf{k}$ の場合で等しく、これは式の(2.83)の総和でキャンセルされて、電流がゼロになることにつながります。この式(2.85)を線形化して、第三項の散乱項の緩和時間近似を用いて、外部磁場と温度勾配がない場合、電子の分布は、

$$f_k = f_0(\varepsilon_k) + e \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau_k \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{E} \quad (2.86)$$

ここで τ_k は緩和時間である。さらに一定緩和時間近似を使用し、この式中の τ_k を τ とする。 $\mathbf{j} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E}$ と式(2.83)(2.86)を用いて計算すると、電気伝導度テンソル $\boldsymbol{\sigma}$ は次のようになる。

$$\boldsymbol{\sigma} = e^2 \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \mathbf{v}_k^2 \tau \quad (2.87)$$

この群速度 \mathbf{v}_k は次のような運動量行列から求めることが出来る。

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_k &= \frac{1}{m} \langle \psi_i | \hat{\mathbf{p}}_{\alpha\alpha} | \psi_j \rangle \\ &= - \int \sum_{\mathbf{G}_i} C_{i\mathbf{G}_i}^* e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_i)\cdot\mathbf{r}} \nabla \sum_{\mathbf{G}_j} C_{j\mathbf{G}_j} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_j)\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mathbf{G}_i} C_{i\mathbf{G}_i}^* \sum_{\mathbf{G}_j} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_j) C_{j\mathbf{G}_j} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_j)\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.88)$$

また、原子単位系を用いているので $m = 1, \hbar = 1$ である。運動量の演算子 $\hat{\mathbf{p}}$ は、

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\nabla \quad (2.89)$$

を用いた。

2.5.2 内因性スピンホール伝導度および異常ホール伝導度

スピンホール効果/異常ホール効果は両効果ともにスピンの流れであるスピン流を取り出す物理現象として大きな注目を集めている。また、その効果の原因機構については議論があり、特に不純物などに由来する外因性機構とバンド理論によって説明される内因性機構のどちらの機構が支配的であるかは多くの議論がなされてきた。近年の双方の効果の理解の深まりに伴い、内因性機構による物性予測が成功をおさめ注目を集めた。本研究ではこの内因性機構によって説明されるスピンホール効果/異常ホール効果について理論的に解析する。

まずは内因性スピンホール効果について説明する。本研究では線形応答理論に基づき、久

保公式を用いて内因性スピンホール効果の計算を行う[19]。以下、内因性スピンホール伝導度を省略しスピンホール伝導度と呼ぶ。前述のように三次元伝導度テンソルは式(2.82)のようにあらわされ、非対角成分がスピンホール効果に対応している。ここでは非対角成分のスピンホール伝導度 σ_{xy}^s に注目して説明する。一般的にスピンホール効果はベリー位相を含んだ久保公式を用いて次のようにあらわされる。

$$\sigma_{xy}^s = \frac{e}{\hbar} \sum_k \sum_n f_{kn} \Omega_n(k) \quad (2.90)$$

ここで e は電荷、 f_{kn} はフェルミ分布関数を示す。ベリー曲率 $\Omega_n(k)$ は

$$\Omega_n(k) = 2 \sum_{n \neq n'} \text{Im} \frac{\langle kn | j_x^z | kn' \rangle \langle kn' | v_y | kn \rangle}{(E_{kn} - E_{kn'})^2} \quad (2.91)$$

のように電子がある固有状態 n' から別の固有状態 n に遷移する確率の積で書ける。ここで分母の $E_{kn}, E_{kn'}$ は第一原理計算より算出される固有エネルギーである。 j_x^z は次のように定義されるスピンの流演算子である。

$$j_x^z = \frac{\hbar}{4} \beta \Sigma v_x \quad (2.92)$$

ここで Σ は式(2.69)と同様の Pauli 行列である。 β は一般的な形の Dirac 行列で次のような形をしている。

$$\beta = \alpha^4 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.93)$$

または v_x, v_y 速度演算子であり、

$$\hbar v_i = \hbar \frac{\partial H(\mathbf{p})}{\partial p_i} \quad (i = x, y) \quad (2.94)$$

を満たしている。スピンホール伝導度は占有状態から非占有状態に遷移した後に、また占有状態に戻ってくるという過程の中でベリー位相を獲得し、それらを全空間で積分することで求めることが出来る。

実際の計算では、FLAPW 法によって、スピン偏極した固有エネルギーを求め、相対論的波動関数 ψ_l^k, ψ_n^k を用いて運動量演算子 \hat{p} からなる次のような行列要素 Π_{ln}^k を計算する。

$$\Pi_{ln}^k = \int \psi_l^k(\mathbf{r}) \hat{p} \psi_n^k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.95)$$

ここで運動量演算子 \hat{p} は式(2.89)と同様である。この運動量演算子と式(2.94)用いてスピン伝導度を算出する。

$$\sigma_{xy}^s = \frac{2ie^2}{m^2 \hbar} \sum_k \sum_n \frac{i \text{Im} [\Pi_{ln}^{kx} \Pi_{nl}^{ky}]}{(\varepsilon_{kn} - \varepsilon_{kl})^2} \quad (2.96)$$

ここで $\varepsilon_{kn}, \varepsilon_{kl}$ はそれぞれ占有状態 l 、非占有状態 n の固有エネルギーを示す。また式(2.96)の分子は次のようにあらわされる。

$$\text{Im}[\Pi_{ln}^{kx}\Pi_{nl}^{ky}] = \frac{1}{2i} [\Pi_{ln}^{kx}\Pi_{nl}^{ky} - (\Pi_{ln}^{kx}\Pi_{nl}^{ky})^*] \quad (2.97)$$

次に異常ホール伝導度について説明する。通常のホール効果は外部電場及び、外部磁場のもとに生じるローレンツ力によって外部電場と垂直方向に金属中に電子の流れが生じる現象である。それに対して、外部電場を必要せず、強磁性体自身の持つ磁化によって生じるホール効果が異常ホール効果である。異常ホール効果の理論は Karplus と Luttinger によって切り開かれた。彼らの示した理論は KL 理論と呼ばれ、多バンド構造とスピン軌道相互作用に由来している。この物質固有の値である、内因性異常ホール伝導度をここでは異常ホール伝導度と定義し、その計算手法について述べる。

異常ホール効果では、バンドの概念、特に異なるバンド間の行列間要素が重要になる。ホール伝導度の式は下記のようにあらわされる。

$$\sigma_{xy} = -\frac{1}{i\omega} [\Phi_{xy}(\omega + i\delta) - \Phi_{xy}(0 + i\delta)] \quad (2.98)$$

ここで $\Phi_{xy}(i\omega)$ はホール伝導度に対応する温度相関関数であり、久保公式を適用して、 Φ_{xy} は次のようにあらわされる。

$$\Phi_{xy}(i\omega) = -\int_0^\beta d\tau e^{i\omega\tau} \langle T_\tau \{ J_x(\tau) J_y(\tau) \} \rangle \quad (2.99)$$

ここで詳しい処理は省略するが、この温度相関関数に対して離散的な虚数振動数の和つまり松原振動数の和を取ると、この式(2.98)の異常ホール効果の式は

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} &= \frac{\hbar}{i} \sum_{k,l \neq l'} \frac{n_F^l - n_F^{l'}}{\omega_{ll'}^2} J_x^{ll'} J_y^{l'l} \\ &= e^2 \hbar \sum_{k,l \neq l'} (n_F^l - n_F^{l'}) \text{Im} \frac{\langle l | v_x | l' \rangle \langle l' | v_x | l \rangle}{(\xi_l - \xi_{l'})^2} \end{aligned} \quad (2.100)$$

電流演算子 $j_\mu^{ll'}$ は速度の定義 $\mathbf{v} = d\mathbf{x}/dt$ に注意しながらハイゼンベルク運動方程式で次のようにあらわされる。

$$\begin{aligned} j_\mu^{ll'} &= e \langle l | v_\mu | l' \rangle = \frac{ie}{\hbar} \langle l | [\mathcal{H}, x_\mu] | l' \rangle \\ &= \frac{ie}{\hbar} \langle l | (\mathcal{H} x_\mu - x_\mu \mathcal{H}) | l' \rangle = \frac{ie}{\hbar} \omega_{ll'} \langle l | x_\mu | l' \rangle \end{aligned} \quad (2.101)$$

で与えられる。ここで次の式

$$A_\mu^{ll'}(\mathbf{k}) = i \int_\Omega \omega_{lk}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial k_\mu} \omega_{l'k}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.102)$$

を用いて、 $\langle l | x_\mu | l' \rangle$ を

$$\langle l | x_\mu | l' \rangle = A_\mu^{ll'}(\mathbf{k}) \quad (\text{for } l \neq l') \quad (2.103)$$

と表すことが出来る。 $\omega_{lk}(\mathbf{r})$ はブロッホ関数 $\phi_l(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \omega_{lk}(\mathbf{r})$ の周期関数部分で、

$\phi_l(\mathbf{k})$ は結晶全体 Ω で規格化されているものとする。この $A_\mu^{ll'}$ をもちいれば電流演算子の非対角行列成分は

$$\mathbf{j}_\mu^{ll'} = \frac{ie}{\hbar} \omega_{ll'} A_\mu^{ll'} \quad (2.104)$$

以上を踏まえて、ここでは省略したが松原振動の和と式(2.104)を用いて、非対角成分を示すと、

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{i\hbar} \sum_{\mathbf{k}, l \neq l'} n_F^l (A_x^{ll'} A_y^{l'l} - A_y^{ll'} A_x^{l'l}) \quad (2.105)$$

と表せる。ここでKL理論において示された次の関係式

$$A_x^{ll'} A_y^{l'l} - A_y^{ll'} A_x^{l'l} = -i \frac{\partial}{\partial k_x} A_y^{ll} + i \frac{\partial}{\partial k_y} A_x^{ll} \quad (2.106)$$

を用いて、

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{\hbar} \sum_l \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\partial n_F^l}{\partial \xi_l} \left(\frac{\partial \xi_l}{\partial k_x} A_y^{ll'} - \frac{\partial \xi_l}{\partial k_y} A_x^{ll'} \right) \quad (2.107)$$

となる。KL理論で示された式(2.106)はベリー曲率を用いて、

$$A_x^{ll'} A_y^{l'l} - A_y^{ll'} A_x^{l'l} = -i \Omega_l^z(\mathbf{k}) \quad (2.108)$$

と表せ、これを用いて、最終的に異常ホール伝導度の式(2.107)は

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^2}{\hbar} \sum_l \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} n_F^l \Omega_l^z = -\frac{e^2}{\hbar} \int_{BZ} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \Omega_n(\mathbf{k}) \quad (2.109)$$

と表される。

2.5.3 結晶磁気異方性エネルギー

磁気異方性とは物質内の磁化が特定の方向に磁化しやすい物性である。磁気異方性は形状磁気異方性と結晶磁気異方性に大きく二種類に分けられる。前者の形状磁気異方性は物質の長軸方向と単軸方向での反磁界が異なることから生じる。この磁気異方性は主に磁気双極子相互作用に由来し、この磁気双極子相互作用は長距離相互作用であり、本研究では取り扱わない。後者の結晶磁気異方性 (Magnetic Crystalline Anisotropy: MCA) は結晶や分子などの物質の磁化方向によって系の内部エネルギーに差が生じることによって磁化困難軸と磁化容易軸ができる性質である。この磁気異方性はスピン軌道相互作用に由来する。本研究で取り扱う磁気異方性はこの結晶磁気異方性である。この結晶磁気異方性が生じさせる磁化困難軸と磁化容易軸との内部エネルギー差を結晶磁気異方性エネルギーと呼ぶ。

結晶磁気異方性は 1954 年に Néel によって、結晶中の点欠陥である空孔や表面や界面といった結晶の並進対称性の失われている場合など、結晶構造の対称性の低下によって生じることが示唆された[57]。実際に、表面や界面での結晶磁気異方性エネルギーはバルクでのエネルギー差よりも 2 桁以上大きい値であり、 10^{-3} eV/atom 程度に達する。この結晶磁気異方性は d 軌道間のスピン相互作用から生じる。スピン軌道相互作用のハミルトニアン H_{SOC} は 2.4 節の式(2.67)のようにあらわされる。しかし、このハミルトニアンによる系の内部エネルギーへの影響は結晶場の影響と比較すると非常に小さい。このため、第一原理計算によって結晶磁気異方性エネルギー ΔE_{MCA} を見積もることは非常に困難だった。そこで、Brooks[58] と Fletcher[59] は遍歴電子モデルを用いて SOC を摂動として取り扱うことで、立方晶中で結晶磁気異方性と軌道角運動量の消失を説明しようと試みたものの、大まかな近似と不正確なバンド構造の知識が原因で程よいオーダーのみを得ることしかできなかった。その後、Bruno[26] が定性的な傾向を得ることを目的にし、軌道磁気モーメントを含むようにこの手法を拡張した。この手法は成功し、軌道磁気モーメントと強く結びつけている結晶磁気異方性は結晶場とほかのパラメータに敏感に依存することを明らかにした[60]。

本研究で取り扱う FLAPW 法では、内殻電子の状態を完全に相対論的に扱い、価電子の状態についてはスピン軌道相互作用を除いて準相対論的に扱う。スピン軌道相互作用を取り除き、純相対論的に価電子を扱うため、スカラー相対論的近似 (Scalar Relativistic Approximation: SRA) に基づいて固有ベクトル算出し、その SRA 固有ベクトルを用いて第二変分法を実行し最終的に FLAPW 法で価電子の状態にスピン軌道相互作用を含めた。スピン軌道相互作用の計算から。結晶磁気異方性エネルギー ΔE_{MCA} を決定するために、本研究では Force 理論を採用する[61,62]。このようにスピン軌道相互作用を含めた実際の計算では ΔE_{MCA} は系内の磁化方向の違いによって生じる全エネルギー差を固有値の和の差

$$\Delta E_{MCA} = E(\rightarrow) - E(\uparrow) = \sum_{occ'} \epsilon_i(\rightarrow) - \sum_{occ'} \epsilon_i(\uparrow) + O(\delta p^n) \quad (2.110)$$

によって与えられる。ここで、括弧内の矢印は磁化方向を示し、 \rightarrow は面内方向の磁化、 \uparrow は垂直方向の磁化を表す。 ϵ_i は i 番目の軌道の固有値を表し、総和は占有状態のすべての和を取る。

なお、一般的に、 ΔE_{MCA} は数 meV 程度の非常に小さい数値であることから、計算の信頼性を確保するために Brillouin Zone 内の k 点を数千から数万点取る必要がある。

2.6 おわりに

本章では、密度汎関数理論の概要にふれ、その基礎となる Hohenberg-Kohn の定理の基本定理を始点として、そこから多体電子のシュレディンガー方程式を一電子の方程式に書き換える Kohn-Sham 方程式の導出の手順を簡単に述べた。その後、Kohn-Sham 方程式に含まれる多体電子系と一電子系の方程式のエネルギー差を補填し、計算の厳密さを担保する交換相関エネルギーの表式として採用した局所スピン密度近似及び、一般密度勾配近似を説明した。さらに本研究で採用した第一原理計算手法である FLAPW 法に関して、その基礎である APW 法および LAPW 法のそれぞれの利点、課題を整理しながら FLAPW 法を説明した。また本研究の計算モデルである薄膜系に対応した二次元のみの周期境界条件を持つ Film-FLAPW 法の波動関数の定義についても触れた。さらに、スピン軌道相互作用のハミルトニアンを変形し、各成分の形を導いた。次の節ではそのスピン軌道相互作用に起因した磁氣的性質の導出方法について説明した。電気伝導度の計算法では、Boltzmann の輸送方程式から伝導度テンソルの対角成分の計算法を示した。内因性スピンホール効果、異常ホール効果の節ではベリー曲率に由来する電子の伝導度の算出方法を示し、伝導度テンソルの非対角成分について説明した。最後に結晶異方性の節では、スピン軌道相互作用を含めた DFT 計算において、第二変分法を用いて Force 理論に従って得られる結晶磁気異方性エネルギーについて簡単に触れた。

第3章 Co/5d 金属二層薄膜系における磁氣的性質

3.1 はじめに

本章では、重金属 HM (=Ta, W, Re, Os, Ir, Pt) を三層重ねた基盤の上に Co を一層積層させた系を中心にスピン軌道相互に起因した各磁氣的性質について、計算を行った結果を報告する。これらの系では序章でもふれたように重金属の SOC の大きさと Co の磁化によって様々な磁氣的性質が生じることが実験で確認されている。しかし、第一原理計算などの理論計算からのアプローチが少ない磁氣的性質や材料系も多く、そのメカニズムや物性が十分理解されているとは言えない。この第三章では第一原理計算を用いて体心立方構造 (bcc) の Co/HM(=Ta, W)(110) 及び面心立方構造 (fcc) の Co/HM(=Re, Os, Ir, Pt)(111) の薄膜ヘテロ構造において角度依存磁気抵抗効果 (ADMR)、スピンホール伝導度 (SHC)、異常ホール伝導度 (AHC)、結晶磁気異方性 (MCA) の関係性を系統的に解析する。

3.2 計算モデル

計算モデルは、先行研究[63]と同一のモデルを採用した。Co はバルク状態では六方最密構造 (hcp) を取っており、(111) 面方向に対して ABABAB…と積層する。一方、Re, Os, Ir, Pt はバルク状態で面心立方構造 (fcc) をとり (111) 面方向に対して ABCABC…と積層し、また、Ta, W はバルク状態で体心立方構造をとり (110) 面方向に対して ABABAB…と積層する。そのため先行研究では重金属三層基盤上の単層 Co が hcp 積層の場合と重金属と同じ積層の場合の二つの系で全エネルギーを計算し安定性を評価した。エネルギー安定性の比較より、重金属上に積層する単層 Co は重金属層と同一の積層構造がエネルギー的に安定になることが分かった。つまり、Co/HM(=Ta, W)(110) では bcc 積層、Co/HM(=Re, Os, Ir, Pt)(111) では fcc 積層のモデルを採用した。先行研究同様、全モデルにおいて積層方向に対しては面間距離の構造緩和を行い最適化したものを用いた。

DFT 計算において使用するパラメータは、本研究では表 3.1 の値を用いた。各モデルの格子定数 a は重金属間の原子間距離を原子単位系 (atomic unit: a.u.) で表した値ある。マフィンティン球の半径を示す、マフィンティン半径は Co に対しては全モデルで 2.2 a.u. を採用した。すべてのモデルの格子定数、マフィンティン半径については表 3.1 にまとめた。また、波動関数の平面波基底展開する際のカットオフ値を $|\mathbf{k} + \mathbf{G}| = 3.9 [\text{a.u.}^{-1}]$ とした。

表 3.1 計算モデルの結晶構造と計算に使用したマフィンティン半径及び格子定数 a

原子	結晶構造	マフィンティン半径[a.u.]	格子定数 a[a.u.]
Ta	bcc	2.4	6.2571
W	bcc	2.5	6.0070
Re	fcc	2.4	7.3936
Os	fcc	2.4	7.2852
Ir	fcc	2.4	7.3164
Pt	fcc	2.4	7.5052
Co	-	2.2	-

3.3 Co/5d 金属二層薄膜系における角度依存磁気抵抗効果

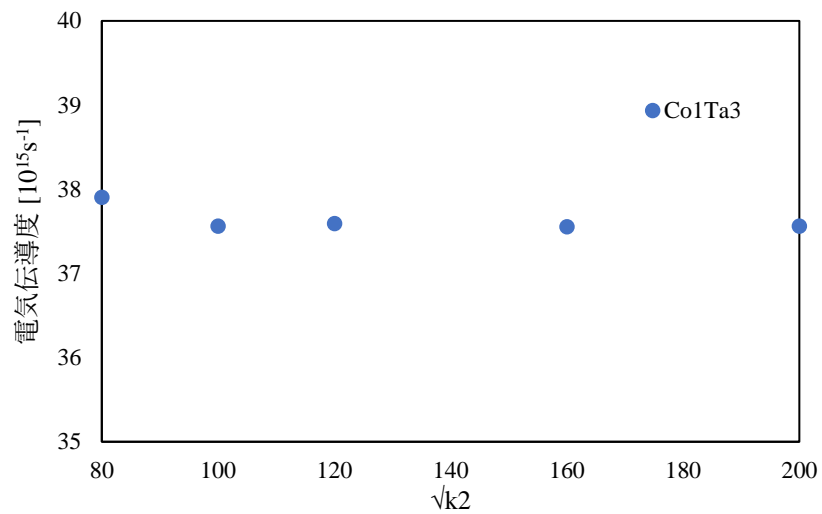
はじめに

この節では第一原理計算を用いて前節で紹介した薄膜ヘテロ構造モデルを使用して磁気抵抗効果の大きさの指標である磁気抵抗比を計算する。磁気抵抗比を求めるために、磁化方向 \mathbf{M} を変化させながら、電気伝導度を算出し、磁気抵抗比を算出する。その後、各金属層からスピン軌道相互作用の寄与を人工的に切り替え、モデルのどの層に磁気抵抗効果が由来するのか解析する。まず、電気伝導度の k 点依存性を確認し、その値のばらつきが十分小さいところで、電気伝導度の計算に必要な k 点を決定する。次に磁気抵抗比をすべての計算モデルで算出する。その後、各層のスピン軌道相互作用を人工的に切り替え、磁気抵抗効果への寄与について検討する。最後に、Co/Pt系において、実験で確認されている磁気抵抗効果の膜厚依存性及び角度依存性について第一原理計算の観点から確認し、検討する。

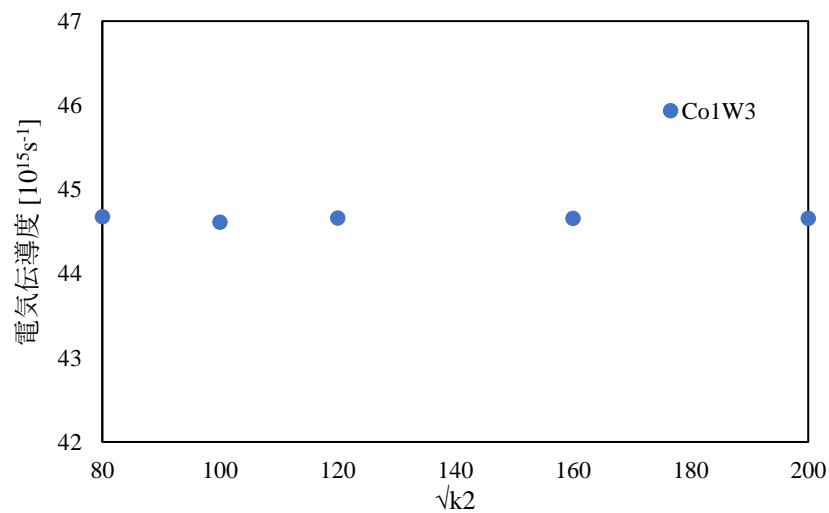
3.3.1 電気伝導度の k 点依存性

この節では第一原理計算を用いて、Coと重金属(=Ta, W, Re, Os, Ir, Pt)のヘテロ薄膜構造の電気伝導度を算出した。第一原理計算では物性値が k 点数によって多少変化する。一般に k 点数は大きくなるほど計算精度が上がる半面、計算コストも増加する。そのため k 点数を変化させていき、物性値がある程度一定の値となり、なるべく妥当な結果を得られ、小さい k 点数を設定する必要がある。図3.1は、 k 点を変化させた際の電気伝導度の k 点依存性についての結果を示した図である。重金属基盤がそれぞれTa, W, Re, Os, Ir, Ptの場合、電気伝導度は 120×120 の場合にほぼ収束しており、 k 点数を 120×120 よりも増やしてもほとんど値が変化しないことを確認した。このことから、これらの系の電気伝導度は 120×120 で収束したとみなした。以降は電気伝導度の計算は 120×120 の k 点を用いてで行う。

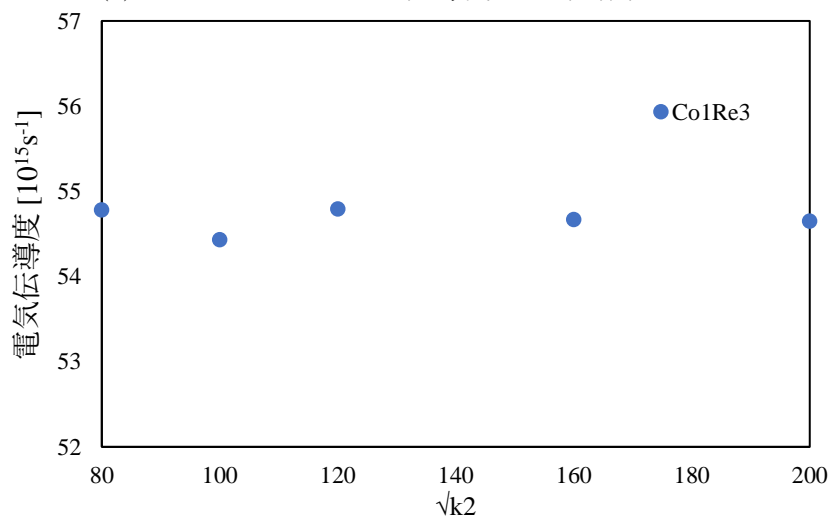
(a) Co/Taにおける電気伝導度のk点依存性



(b) Co/Wにおける電気伝導度のk点依存性



(c) Co/Reにおける電気伝導度のk点依存性



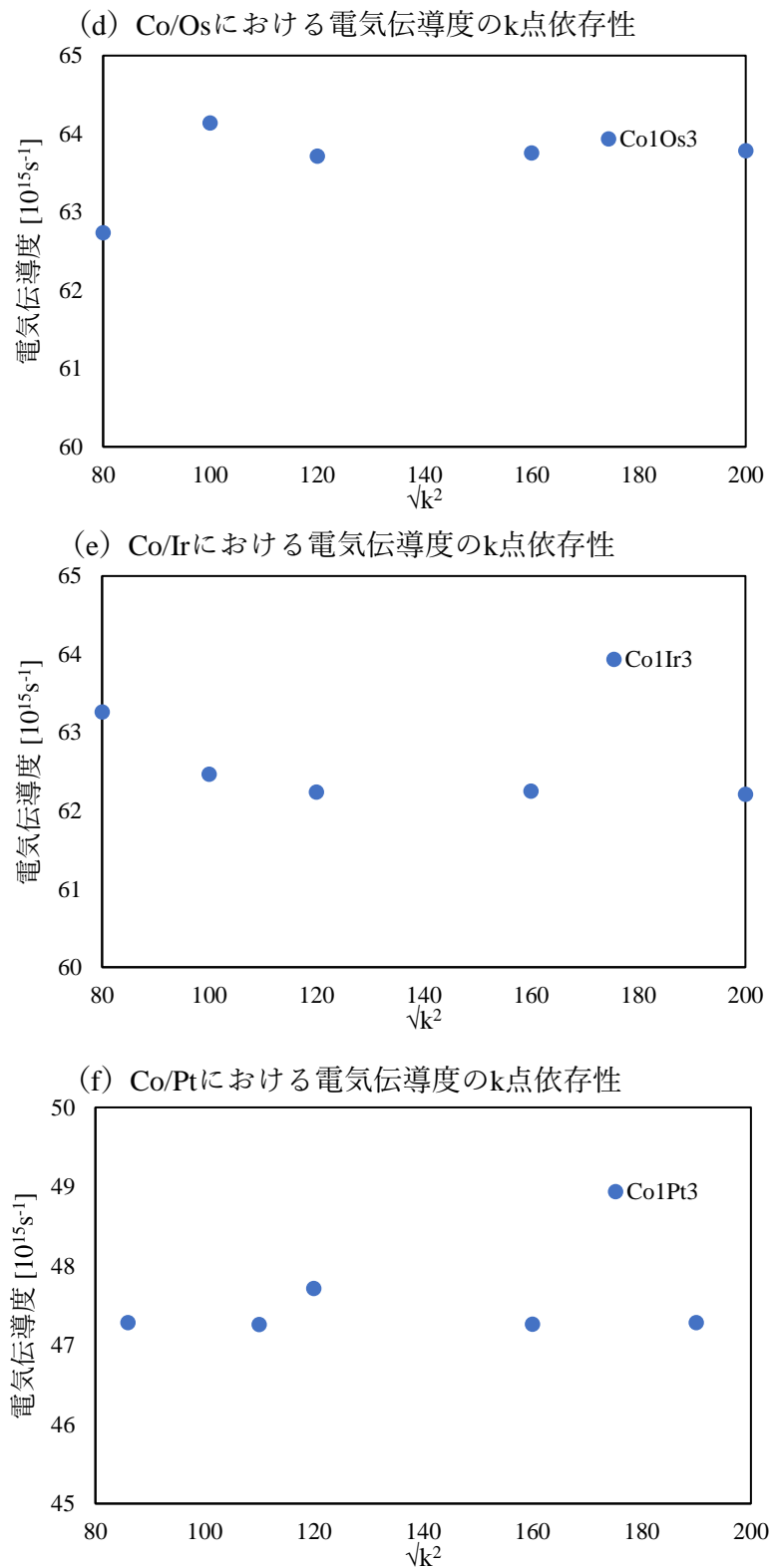


図 3.1 計算モデルにおける電気伝導度のk点依存性。横軸はk点メッシュの数の平方根である。(a)(b)bcc積層構造のCo/Ta, Co/W, (c)(d)(e)(f)fcc積層構造のCo/Re, Os, Ir, Ptの電気伝導度のk点依存性。

3.3.2 Co/5d 金属二層薄膜系における角度依存磁気抵抗効果

本研究では、Co 単層を重金属三層基盤上に積層させたモデルにおける磁気抵抗効果を検討する。採用したモデルはスピン軌道相互作用が大きい 5d 遷移金属 Ta, W, Re, Os, Ir, Pt を採用した。本項では Co_1/HM_3 (=Ta, W, Re, Os, Ir, Pt) のヘテロ薄膜構造における磁気抵抗効果を算出した結果を報告する。各計算モデルは 3.1 節で紹介したものを使用した。格子定数及びマフィンティン半径は表 3.1 の値を使用し、波動関数を平面波基底によって展開する際のカットオフ値はすべて $|\mathbf{k} + \mathbf{G}| = 3.9 [\text{a. u.}^{-1}]$ とした。k 点は先ほどの項で設定した 120×120 である。磁気抵抗効果は磁化の変化に伴う電気抵抗の増減の大きさを示す、次のような磁気抵抗比によってあらわされる。

$$\text{MR}_{xx}^{\text{ZY}} = \frac{\rho_{xx}^{\text{Y}} - \rho_{xx}^{\text{Z}}}{\rho_{xx}^{\text{Z}}} \times 100 = \left(\frac{1/\sigma_{xx}^{\text{Y}} - 1/\sigma_{xx}^{\text{Z}}}{1/\sigma_{xx}^{\text{Z}}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

これは ZY 平面での磁気抵抗比を示す。 σ_{xx}^{Y} は第一原理計算から求められるモデルの電気伝導率である。 σ_{xx}^{Y} の右肩の添え字の Y はモデルの磁化の方向を示し、添え字の xx は伝導度の方向が伝導度であることを示す。 ρ は電気伝導度の逆数、電気抵抗率である。 ρ_{xx}^{Y} についての添え字も電気伝導度と同様である。本研究で取り扱う角度依存磁気抵抗効果 (ADMR) では一般的に実験でこの ZY 平面で磁化を変化させた場合の抵抗の変化が他の場合 (XY 平面、ZX 平面) よりも顕著であり、今後、磁気抵抗比の大きさの議論は原則、この ZY 平面での磁気抵抗比の大きさ $\text{MR}_{xx}^{\text{ZY}}$ を用いて行う。図 3.3 は本研究の各モデルの計算結果と同一のモデル (Co/W, Co/Pt, Co/Ta) を使用した実験結果とを比較した図である。表 3.2 は強磁性体として Co 及びその化合物 CoFeB を含む重金属ヘテロ構造系で行われた先行研究 [6,64,65,66,67] の実験値をまとめたものである。本研究の計算結果は Co_1/HM_3 (=Ta, W, Re, Os, Ir, Pt) において順に $\text{MR}_{xx}^{\text{ZY}}$ は、-1.9, -4.0, -0.2, 0.6, -1.8, -2.6% であった。表 3.2 の実験の結果と比較できる Co/Ta, Co/W, Co/Pt については計算結果の値は二倍以上大きく見積もっていることがわかる。特に Co/Ta では実験値の 18 倍程度大きな値となっている。しかしながら、おおよその大小関係は一致しており、角度依存磁気抵抗効果 (ADMR) の抵抗値の変化の正負も実験及び計算で負に一致している。Co/W と Co/Pt の磁気抵抗比の大小関係については図 3.3 の三角形のプロットの実験結果では Co/W が Co/Pt よりも大きく、それ以外の四角形とクロスマークの実験結果では Co/Pt が Co/W よりも大きい磁気抵抗比を持っている。我々の計算結果は前者の実験結果を支持している。この計算結果が過大に見積もられている原因として、実験で扱われる薄膜ヘテロ構造系の膜厚はおおよそ 3nm 程度以上のものを使用しているが、我々の計算モデルでは 2nm よりも小さいものを扱っている。後述するがこの磁気抵抗効果は膜厚依存が存在し、その影響の可能性が示唆される。また、同様に温度依存性もあり実験では低温のほうが大きな磁気抵抗効果が確認されている。第一原理計算は絶対零度を仮定しているため、温度依存による過剰な見積もりも考えられる。しかしながら、符号やモデル間の大小関係から定性的に磁気抵抗比を確認できたといえる。

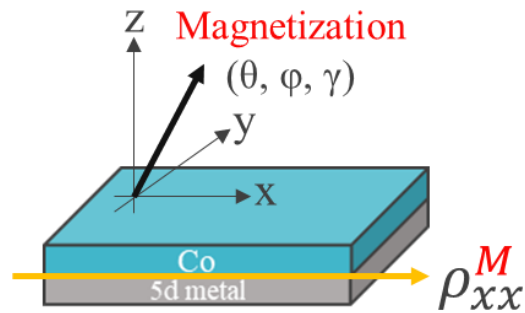


図 3.2 モデルの磁化方向と電気抵抗率の概略図

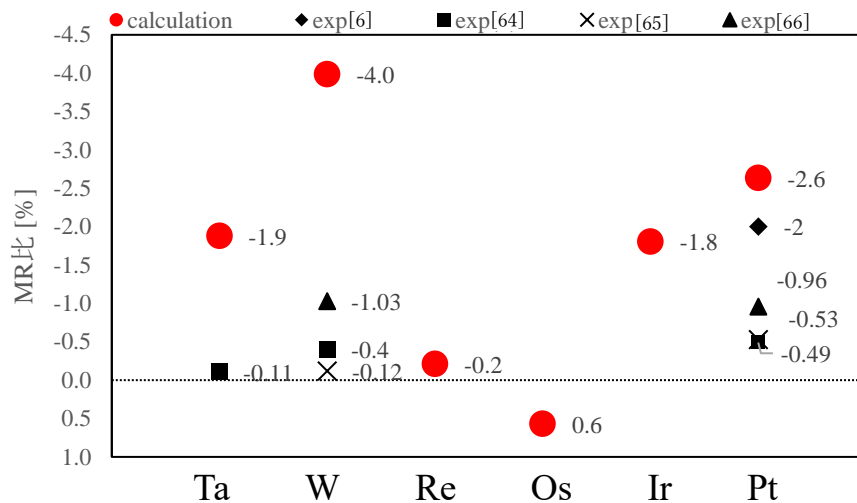


図 3.3 各 Co/5d ヘテロ構造における角度依存磁気抵抗効果(ADMR)の計算結果。横軸は基盤の重金属層の種類を表し、縦軸はそのモデル及び実験材料の ZY 平面で磁化を変化させた場合の磁気抵抗比である。(負の値を上方向にプロットしている。) 赤いプロットは本研究の計算結果を示し、黒いプロットはそれぞれ参考文献の実験結果を示す。

表 3.2 先行研究の磁気抵抗比の実験結果

Pt/Co	W/Co	Ta/Co	Cu/Co	Ti/Co	Pt/CoFeB	W/CoFeB
-2.0[6]	-0.4[64]	-0.22[64]	-0.2[64]	-0.03[64]	-0.45[67]	-0.9[67]
-0.96[66]	-1.03[66]	-	-	-	-	-
-0.53[65]	0.12[65]	-	-	-	-	-
-0.49[64]	-	-	-	-	-	-

*単位は[%]

3.3.3 スピン軌道相互作用の切り替えによる考察

前項では、角度依存磁気抵抗効果(ADMR)を第一原理計算から算出した電気伝導度を用いて磁気抵抗比を求めた。磁気抵抗比の大きさは大きく見積もったものの符号やモデル間の大小関係は実験の結果に定性的に一致したといえる。本項では計算際に各層の SOC 項を 0 にすることで、スピン軌道相互作用(SOC)の寄与を人工的に On/Off と切り替え、その強磁性体層と重金属層からの寄与を検討した。実験の分野ではこの金属二層系での角度依存式抵抗効果の微視的なメカニズムは十分な説明がなされておらず、各実験やモデル計算によって、異方性 sd 散乱や幾何学サイズ効果(Geometric Size Effect: GSE)といった、さまざま要因が示唆され、議論が続いている[67]。ここでは効果の起源であるスピン軌道相互作用による寄与を解析する。

本項の SOC の切り替えによる解析では図 3.4(a)(b)(c)のように Co と重金属層の両原子層の SOC を考慮した場合、Co 層のみを考慮した場合、重金属層のみを考慮した場合の 3 つの場合を比較した。結果は図 3.5 のようになった。Co と重金属の SOC の両方を含む結果(図 3.5 緑色のプロット)と Co のみの SOC を含む結果(図 3.6 青色のプロット)を比較すると Co/W を除きすべての系で Co のみの SOC を考慮した場合で MR 比が 0.1%程度と、非常に小さい値になっていることがわかった。比較的に Co の SOC のみの場合の MR 比が大きい Co/W でも Co のみの SOC を考慮した MR 比がすべての SOC を考慮した MR 比の値の 6 分の 1 以下になっている。このことから、Co 単層のみの SOC の寄与は小さいといえる。一方、重金属層のみの SOC を考慮した場合(図 3.5 灰色)は Co/Os、Co/Ir を除いた系ですべての SOC を含む MR 比の 6 割以上の値を維持した。Co/Ta、Co/Re においては両原子層の SOC を含む結果を上回る MR 比となった。

Co/Os、Co/Ir ではほかの系とは MR 比が異なる挙動を示している。Co/Os においては各原子層それぞれの SOC を考慮した場合には負の MR 比にも関わらず、すべての原子層からの SOC を考慮した場合には正の磁気抵抗効果となり MR 比の符号が反転している。Co/Ir においても Co または重金属層のみの SOC の場合は 0.1%程度の比較的に小さな MR 比にも関わらず、すべての SOC を考慮した場合は 1.8%と 10 倍以上の値となっている。他の系でも切り替えを行った結果を足し合わせても、すべての SOC を含む場合の MR 比と同程度の値にはならないことから、単純な単一種類の原子層からの寄与だけではなく、原子層間の効果も重要であることが示唆される。

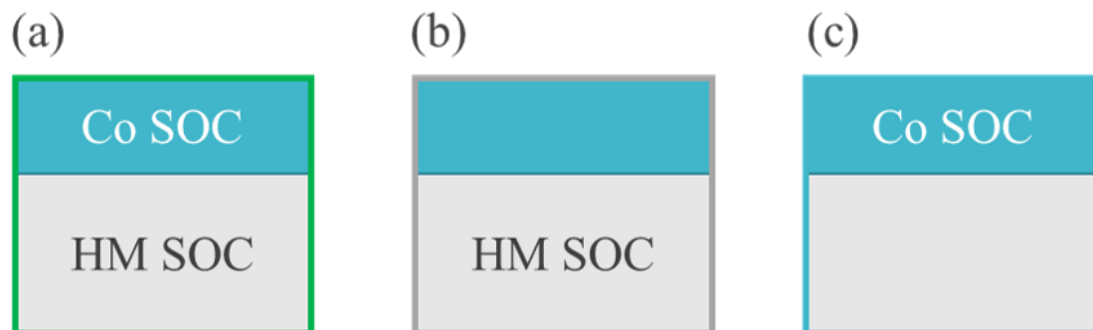


図 3.4 スピン軌道相互作用(SOC)の切り替えた際の計算モデルの概念図。(a)Co 及び重金属(HM)層の両方の SOC を考慮した場合(b)HM 層のみの SOC を考慮した場合(c)Co 層のみの SOC を考慮した場合。

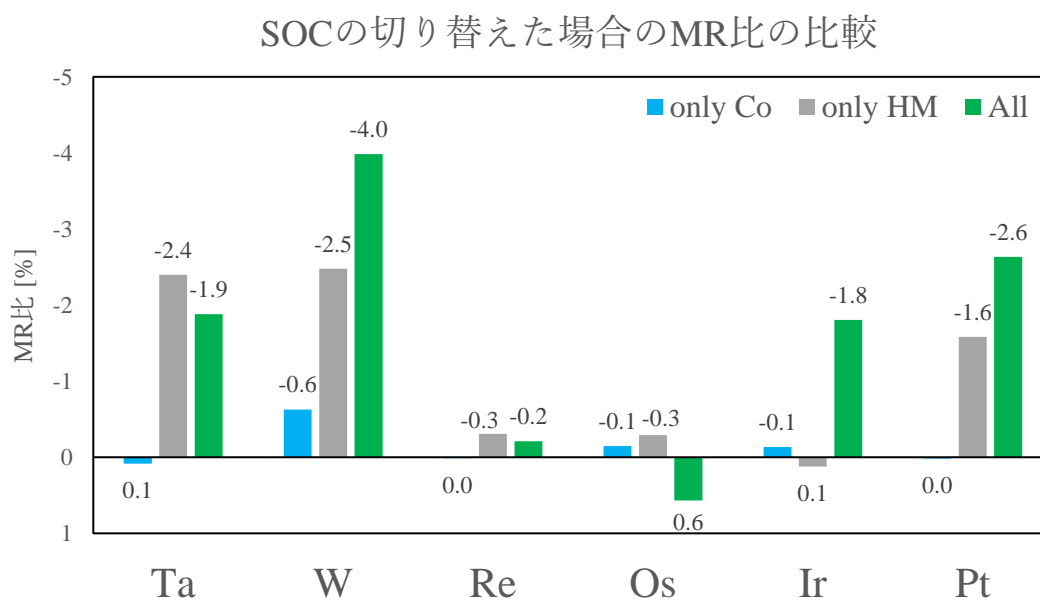


図 3.5 Co/HM モデルにおいてスピン軌道相互作用(SOC)を各原子層で切り替えた際の磁気抵抗比を比較した図。縦軸は磁気抵抗比、横軸は基盤重金属三層の原子種である。緑色のバーは、すべての原子層からの SOC を含む計算結果であり、前項の結果と同様である。青色と灰色のバーはそれぞれ、Co のみの SOC を考慮した計算結果、重金(HM)属層からの SOC のみを考慮した計算結果である。

3.3.4 Co/Pt 系における角度依存磁気抵抗効果の角度依存性及び膜厚依存性

本項では、Co/Pt 二層薄膜系における角度依存磁気抵抗効果(ADMR)に注目して計算を行った。Co/Pt 系は広く実験でも用いられ、角度依存磁気抵抗効果(ADMR)をはじめ、様々な磁気的物性が観測されている。Co/Pt 系において、角度依存磁気抵抗効果(ADMR)はその特徴である、磁化方向が電気抵抗(電流)の方向に対して面内垂直である場合と面外垂直である場合に異方性が生じる、 $R_{xx}^Y \neq R_{xx}^Z$ という関係が実験で確認されている[5]。これは多結晶のバルク的な異方性磁気抵抗効果の場合の面内垂直と面外垂直がほぼ等しい、 $R_{xx}^Y \approx R_{xx}^Z$ の関係とは明確に異なる点である。また Co/Pt 系では図 3.6 のように、Co 及び Pt 層の膜厚の変化によって磁気抵抗効果に変化する、膜厚依存性が確認されている[6]。この膜厚依存性では Co と Pt では振る舞いが異なり、Co の場合は、Co の膜厚増加に伴い、磁気抵抗比の規模も増加の傾向を示す。一方、Pt 層の膜厚依存性は Pt 層がある一定の膜厚、実験の場合は 2~3nm 程度の場合までは増加の傾向をしめし、その膜厚でピーク値を取った後は膜厚の増加に伴って、磁気抵抗の規模が減少していく、いわゆる谷なりの形をとる。

本項では実験において確認されている Co/Pt 系における磁気抵抗効果の二つの特徴である角度依存性と膜厚依存性について第一原理計算から確認する。計算モデルは角度依存性の磁気抵抗効果の計算においては Co 3 層と Pt 9 層の薄膜ヘテロ構造を用いた。この Co3/Pt9 は 3.1 節で紹介したモデルとは異なり、fcc 的に積層した Pt9 層の基盤の上に Co1 層が fcc 的に積層し、その fcc 積層した Co1 層の上に hcp 的に Co2 層が積層した構造をとっている。これは先行研究[63]で最適化された構造で Co と Pt の界面の Co 単層のみ Pt の fcc 構造の影響で fcc 的に積層し、その上に積層する Co はバルク状態での hcp 的な積層となる。磁気抵抗効果の角度依存性を確認するため、磁化方向を ZY 平面、XY 平面、ZX 平面において 45° ずつ変化させながら抵抗率の計算を行った。また、膜厚依存性においては、本研究では Co1 層と Pt2, 3, 6, 9 層及び、Co3 層と Pt3, 9, 12 層からなる二層薄膜モデルを採用し、磁気抵抗比を算出した。このモデルにおいても後者の Co が 3 層を含むモデルでは、角度依存性の確認のために用いた Co3/Pt9 モデルと同様に界面の Co 一層のみが fcc 的に積層したモデルを採用した。

まずは膜厚依存性の結果から報告する。図 3.7 は本研究で算出した膜厚を変化させた場合の磁気抵抗比である。計算では Pt の膜厚を一原子層ごとつまり、ML(モノレイヤー)単位で変化させ、磁気抵抗比の変化を計算している。一方、図 3.6 の実験結果では Pt の膜厚を nm 単位で変化させながら磁気抵抗比の膜厚依存性を計測している。そのため、実験と本研究の計算結果は直接比較することはできない点をここで触れておく。3.3.2 項同様に、磁気抵抗の規模自体は本研究の計算結果は実験結果と比べ、過剰に見積もられている。しかしながら Pt の膜厚が増加した場合の傾向はおおむね実験結果に再現するような増減を示している。本研究結果の場合は図 3.7(a)の Co が一層のモデルでは Pt が 2ML から 3 ML で磁気抵抗比が増加し、3 ML でピーク値を取る。その後、3 ML から 9 ML と Pt の膜厚が増加するに

したがって、MR 比の規模は減少した。先ほど述べた通り、実験と本研究では膜厚の定義が異なるため直接の比較はできないが、磁気抵抗比がある Pt 膜厚でピークを持ちその後 Pt 膜厚の増加に伴い、減少していく谷なりの傾向は実験結果を再現している。図 3.7(b)の Co が 3 層の場合もプロット数は 3 と少ないものの、Pt の膜厚が 3 ML で最も大きな規模の磁気抵抗比を取り、6 ML、9 ML とともに 3 ML より磁気抵抗の規模は減少している。6 ML と 9 ML 比較すると、9 ML の磁気抵抗比のほうが大きく、単調な減少傾向ではなかった。しかしながら、3 ML の場合と比較すると 9 ML も大きく減少しており、6 ML と 9 ML の磁気抵抗比の差も 0.2%未満と比較的小さい差であるため、おおむね実験の結果を再現しているといえる。実験では Co に対しても磁気抵抗比の膜厚依存性が確認されており、Co の膜厚の増加に伴い磁気抵抗効果が増強される傾向がわかっている。実験結果での Co の膜厚が 1nm と 2nm の場合を比較すると Co の膜厚が厚い 2nm の図 3.6(b)の場合ではピーク値を含め複数の Pt 膜厚のモデルで図 3.6(a)の磁気抵抗比を上回っている。しかしながら、本研究結果で Co 膜厚が 1ML の場合と 2ML の場合を比較するとピーク値が 2.6%から 1.6%と Co の膜厚の増加に対して、減少の傾向を示し、実験結果に不一致の結果となった。この不一致の要因として、実験のモデルと計算で用いたモデルの相違が考えられる。本研究で用いたモデルでは Co が 3ML 以下の極薄膜のモデルであり、実験においても Co が nm 程度の極薄膜となっている。理論計算のモデルでは Co は極薄膜でも磁化を失わないが、実際には Co は極薄膜の場合に死活層と呼ばれる磁化が本来の磁化方向に完全に飽和しきっていない場合があることが確認されている。この理論モデルと実験モデルの薄膜 Co の磁化の差異がこの磁気抵抗効果の Co 膜厚依存性が計算結果と実験結果が不一致となった原因と考えられる。また、同様に Co と Pt の界面のも理論モデルは理想的な結晶構造を仮定しているが、実験では界面は理想的ではなく、界面の乱れが生じていることが考えられる。

次に Co₃/Pt₉ 系において、モデルの磁化方向を ZY, ZX, XY 平面で変化させた場合の電気抵抗率の角度依存性について報告する。結果は図 3.9 にまとめた。ここでは磁気抵抗比ではなく電気抵抗率を算出した。電気抵抗比を用いると、基準となる磁化方向、つまり、式(3.1)の分母にあたる磁化を向いている際に磁気抵抗比が必ず 0%になってしまうため、異なる平面間での比較ができない。磁気抵抗率を求めるのは、各磁化方向を向いた場合の電気抵抗の大きさを比較するためである。磁気抵抗率 ρ は電気抵抗 R と導体の長さ l と伝導部の断面積 A を用いて、 $\rho = \frac{RA}{l}$ で表される。図 3.9 の結果から、第一原理計算より算出された電気抵抗率の角度依存性は X. Xiao らの実験結果[4]を再現している。実験結果において抵抗の大小関係は $R_{xx}^Y < R_{xx}^X < R_{xx}^Z$ となっている。同様に、本研究の計算結果も $R_{xx}^Y < R_{xx}^X < R_{xx}^Z$ の大小関係を再現している。また、電気抵抗率の大きさについて、実験は使用された試料である Co/Pt の抵抗率はその電気抵抗値、断面積及び長さから算出するとおおよそ $\rho_{xx}^Z \approx 3.2 \times 10^{-7} [\Omega \cdot m]$ である。本研究の結果は $\rho_{xx}^Z \approx 3.5 \times 10^{-7} [\Omega \cdot m]$ と実験のモデルと比べ多少大きいものの、同程度の規模である。本研究の電気伝導度の算出には式(2.87)を用いており、式中の緩和時間 τ は定数であり、本項の角度依存性の電気伝導度計算では $\tau = 4.5 \times 10^{-15} [s]$ を

使用した。この電気抵抗率では緩和時間 τ が物性値の大小を決める重要な値となるが、磁気抵抗比の算出の際には緩和時間 τ は式(3.1)と式(2.87)からわかるように、キャンセルアウトしており、磁気抵抗比は緩和時間 τ に依存しない。ここで、用いた緩和時間 $\tau = 4.5 \times 10^{-15}$ [s] は古典的な Drude モデルから導かれる金属の緩和時間の $10^{-14} \sim 10^{-15}$ [s]の範囲に収まっており、妥当な値といえる。本研究の計算結果は実験で確認された磁気抵抗効果の角度依存性を示す、磁化方向が電気抵抗(電流)の方向に対して面内垂直である場合と面外垂直である場合に異方性が生じる、 $R_{xx}^Y \neq R_{xx}^Z$ という関係を再現できた。

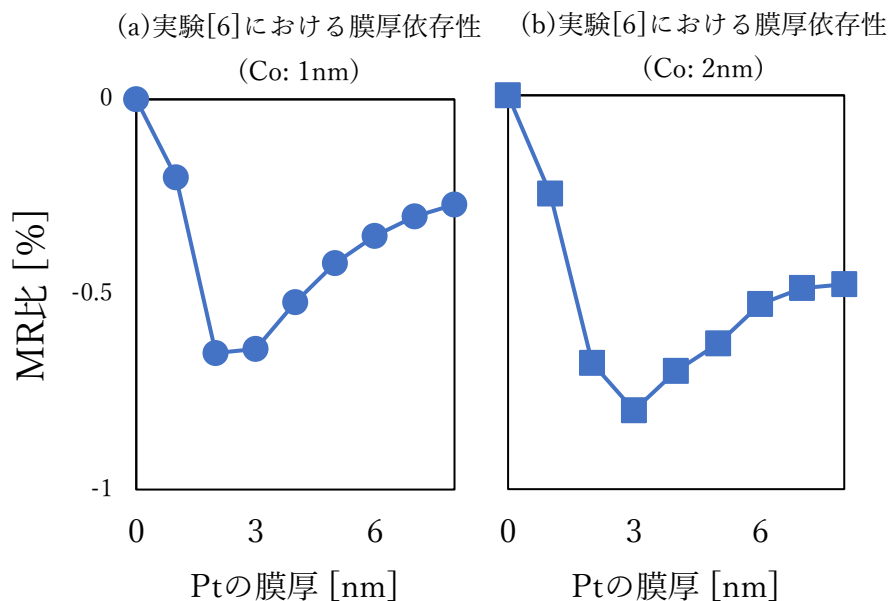


図 3.6 実験[6]での Co/Pt の MR 比の Pt 膜厚依存性。(a)(b)はそれぞれ Co の膜厚が 1nm と 2nm の場合の Pt 膜厚依存性。

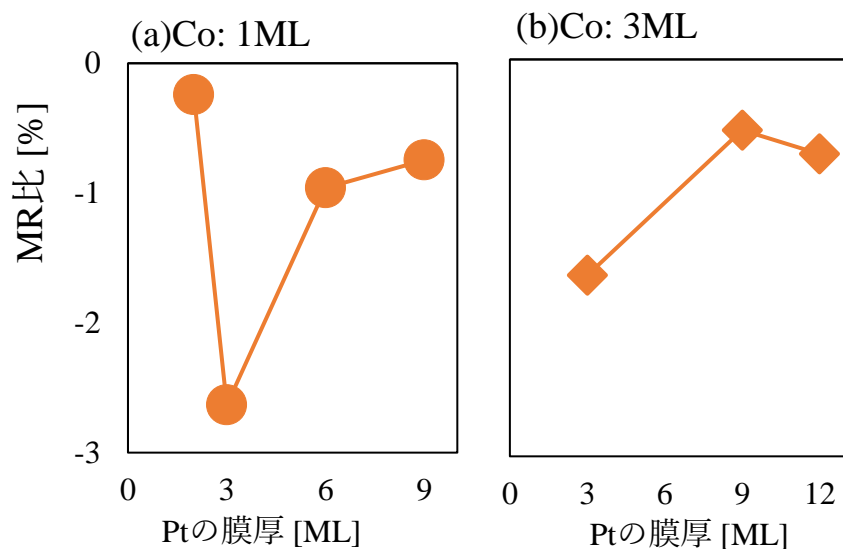


図 3.7 Co/Pt 系における磁気抵抗比の膜厚依存性の計算結果。(a)Co が 1ML の場合の磁気抵抗比の Pt 膜厚依存性。(b)Co が 3ML の場合の磁気抵抗比の Pt 膜厚依存性。

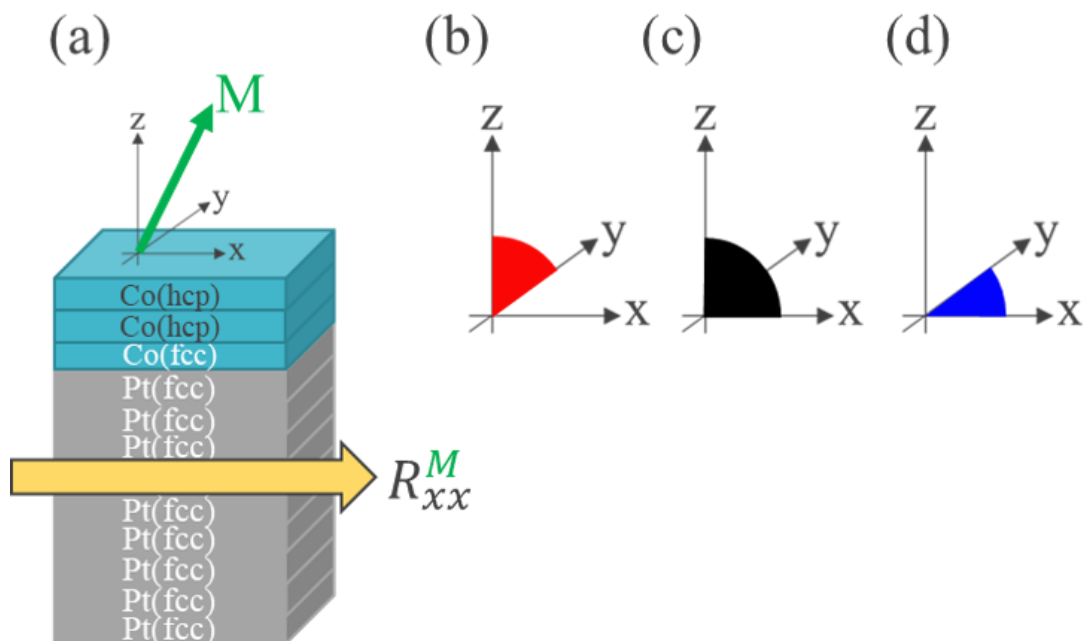


図 3. 8 磁気抵抗効果の角度依存性の確認に用いたモデル図。(a)角度依存の計算に用いた Co3/Pt9 モデル。緑矢印 M は磁化方向、黄色矢印 R_{xx}^M は電気抵抗の方向を示す。(a)(b)(c) はそれぞれ磁化 M を変化した ZY, ZX, XY 平面を示す。

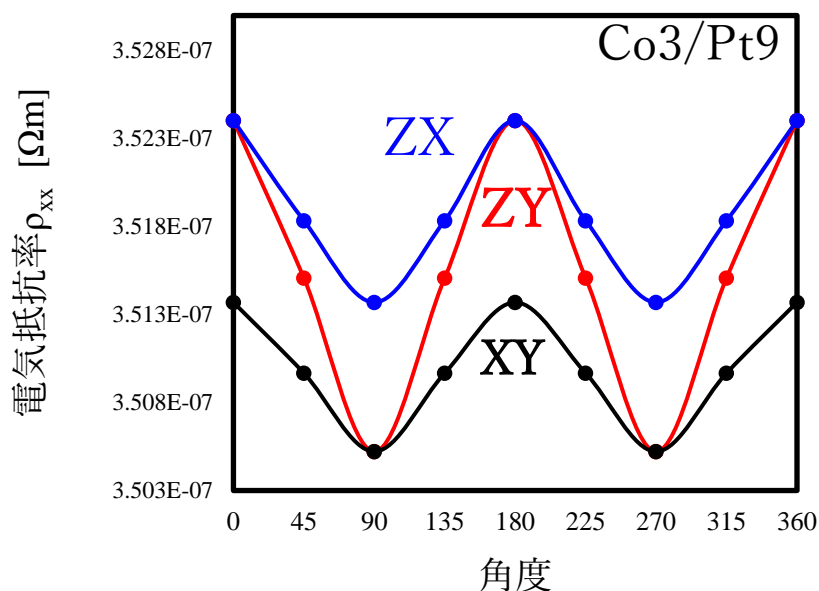


図 3. 9 Co3/Pt9 モデルの電気抵抗率の角度依存性の計算結果。各磁化平面における x 方向の電気抵抗率 ρ_{xx} の角度依存性。青色、赤色、黒色の曲線は ZX, ZY, XY 平面で磁化を変化させた場合の電気抵抗率である。磁化は角度 0 度するとき、ZX, ZY は Z 方向、XY は X 方向を向き、90 度するとき、ZX は X 方向、ZY, XY は Y 方向を向いている。

おわりに

本節では、まず電気伝導度の計算に必要な k 点数を、電気伝導度の k 点依存性を計算し 120×120 で電気伝導度が収束することを確認し、 120×120 に設定した。3.3.2 項では各 Co/5d 重金属薄膜ヘテロ構造において、磁気抵抗比 MR を算出した。この計算結果と実験結果とを比較すると、MR 比は計算結果が大きく見積もられていたものの、材料間の大小関係はおおむね実験結果と一致しており、また、MR 比の正負符号は再現されていた。続く 3.3.3 項ではこの磁気抵抗効果の起源を明らかにするために各原子層のスピン軌道相互作用を人工的に切り替え、その寄与を解析した。その結果から、ほとんどのモデルで重金属層の寄与が大きく、強磁性体層の寄与は小さいことが分かった。3.3.4 項では実験において Co/Pt 系で確認されている角度依存磁気抵抗効果(ADMR)の特徴である、角度依存性及び膜厚依存性について第一原理計算を用いて確認した。まず、膜厚依存性については、本研究の計算結果は Pt 膜厚依存性に対しては実験の傾向を再現することが出来た。一方、Co の膜厚依存性についての計算結果は実験結果の傾向とは異なる傾向を示し、不一致となった。角度依存性の確認の計算では実験結果を再現し、角度依存性のフィンガープリント的な特徴である、磁化方向が電気抵抗(電流)の方向に対して面内垂直である場合と面外垂直である場合に異方性が生じる、 $R_{xx}^Y < R_{xx}^X < R_{xx}^Z$ という関係を確認できた。

3.4 Co/5d 金属二層薄膜系における内因性スピンホール/異常ホール伝導度

はじめに

本節では第一原理計算を用いて、Co/5d 重金属薄膜ヘテロ構造における内因性スピンホール効果および内因性異常ホール効果について解析する。3.4.1 項では内因性スピンホール伝導度の計算結果について報告する。3.4.2 項では同様に内因性異常ホール伝導度の計算結果について報告する。3.4.3 項ではバンド構造及び状態密度などの電子構造からこれらスピンホール効果および異常ホール効果の機構について解析する。3.4.4 項では各原子層のスピン軌道相互作用を人工的に切替えながら、スピンホール伝導度及び異常ホール伝導度を算出し、その寄与等を考察する。

3.4.1 Co/5d 金属二層薄膜系における内因性スピンホール伝導度

本項では Co/5d 重金属薄膜ヘテロ構造における内因性のスピンホール伝導度の計算結果を報告する。本項では電気伝導度に引き続いて、計算に使用する k 点数は 120×120 とし、波動関数を平面波展開する際のカットオフ値 $|k + G| = 3.9$ [a.u.⁻¹] とした。また各重金属 (Ta, W, Re, Os, Ir, Pt) に対応するマフィンティン半径及び格子定数は表 3.1 の値をそれぞれ使用した。表 3.3 に計算したスピンホール伝導度 σ^s をまとめた。本研究で算出したスピンホール伝導度 σ^s の値は、正のスピンホール伝導度 σ^s のピークとして Co/Pt の 2.114×10^3 [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] が最大値、負のスピンホール伝導度 σ^s のピークとして Co/W の -1.221×10^3 [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] が最小値であり、Co/Pt, Co/Ir, Co/Ta, Co/Os, Co/Re, Co/W の順になった。Co/Pt, Co/Ir は正のスピンホール伝導度をもち、Co/Ta, Co/Os, Co/Re, Co/W では負のスピンホール伝導度をもつことが分かった。比較のために先行研究のバルク状態での Co を含まない 5d 重金属単体のスピンホール伝導度の計算値を表 3.4 にまとめた。本研究結果と比較すると、基盤重金属がバルク状態でもつスピンホール伝導度の正負と本研究の結果は一致していることが分かった。先行の理論研究[71]によるとこれら 4d, 5d 重金属のスピンホール伝導度の正負はある程度、価電子数によって整理できることが分かっており、価電子数 n が 5,6 の Nb, Ta, Mo, W は負のスピンホール伝導度を持ち、 n が 9~11 の Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au で正の値をもつことが分かっている。本研究のモデルでも重金属の基盤に対応してこれらの価電子数によって伝導度の符号が整理された。この結果は次項のリジットバンド構造を仮定した解析で露わになるように、電子数によってフェルミエネルギーが決定され、そのフェルミ面の電子状態によって定まるベリー曲率の符号で説明できる。バルク Pt では実験 [69]・理論計算 [70] においても大きな値が確認されており、本研究でも Pt を含む系、Co/Pt おいて 2.114×10^3 [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] とバルク Pt の理論計算値に匹敵する値が予測された。

表 3.3 本研究の Co/5d 重金属薄膜ヘテロ構造におけるスピホール伝導度 σ^s の計算値

	Spin Hall conductivity $\sigma^s \times 10^3 [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$
Co/Ta	-0.15
Co/W	-1.22
Co/Re	-0.64
Co/Os	-0.24
Co/Ir	0.51
Co/Pt	2.11

表 3.4 先行研究のバルク状態の重金属におけるスピホール伝導度 σ^s の計算値

	Spin Hall conductivity $\sigma^s \times 10^3 [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	
Ta	-0.26 [68]	-
W	-0.29 [68]	-
Re	-0.25 [68]	-0.5 [71]
Os	-0.25 [71]	-0.1 [70]
Ir	0.15 [68]	0.15 [70]
Pt	2.2 [18]	2.4 [70]

3.4.2 Co/5d 金属二層薄膜系における内因性異常ホール伝導度

本項では前項に引き続き、Co/5d 重金属薄膜ヘテロ構造における内因性異常ホール効果の計算結果について報告する。k 点数、カットオフ値、格子定数などの計算環境は内因性スピントール伝導度 σ^s の計算と同一である。表 3.5 に本研究で算出した異常ホール伝導度 σ^A をまとめた。算出された異常ホール伝導度 σ^A は、最大値として Co/Ir で $0.865 \times 10^3 [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$, ついで Co/Pt で $0.809 \times 10^3 [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ が正の値のピークをとり、最小値として唯一負の値を持つ Co/W で $-1.047 \times 10^3 [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ 負のピーク値を取る。大小関係は Co/Ir, Co/Pt, Co/Ta, Co/Os, Co/Re, Co/W の順となった。異常ホール伝導度 σ^A はスピントール伝導度 σ^s と同様の Co/Pt と Co/W で正と負のピーク値をとる傾向が確認できた。また、Co/W で負の異常ホール伝導度が算出された。バルク Fe では実験[72]・理論計算[73]はそれぞれ約 $1.0 \times 10^3 [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$, $0.8 \times 10^3 [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ という異常ホール伝導度が報告されている。このバルク Fe の異常ホールで伝導度 σ^A と本研究で算出した異常ホール伝導度 σ^A を比較すると、Co/Pt、Co/W においてバルク Fe に同程度の値が確認できた。

表 3.5 本研究の Co/5d 重金属薄膜ヘテロ構造における異常ホール伝導度 σ^A の計算値

	Anomalous Hall conductivity $\sigma^A \times 10^3 [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$
Co/Ta	0.40
Co/W	-1.05
Co/Re	0.32
Co/Os	0.38
Co/Ir	0.87
Co/Pt	0.81

3.4.3 バンド構造及び状態密度からの考察

各 Co/5d 重金属薄膜ヘテロ構造におけるスピホール伝導度 σ^S と異常ホール伝導度 σ^A の原子種依存性及びその機構を明らかにするために、バンド構造及び状態密度から考察した。まず、図 3.10 にそれぞれの計算モデルでの状態密度の結果をまとめた。一般的に、スピホール効果、異常ホール効果はフェルミ準位近傍のバンド構造が重要である。スピホール伝導度及び異常ホール伝導度において、正の値の最大値と最小値をもつ Co/Pt と Co/Re を比較してするとフェルミ準位を占有している状態数が二倍程度の差があるものの、負の最大値をもつ Co/W はほかの系と比較してもフェルミ準位近傍の状態数は同程度であり、有意な差異は見当たらない。また、同様に図 3.11~16 にフェルミ準位近傍の各モデルの d 軌道の状態密度を各成分に分け、原子層ごとにスピ軌道相互作用を含めた場合とスピ軌道相互作用を含めない場合をプロットした。Co/W と Co/Pt では Co の d 軌道の状態密度が他の系よりも高く、異常ホール伝導度のピーク値を持ったことが示唆される。

さらに解析をするためにバンド構造、およびその k 点に沿ったスピホール伝導度 σ^S 、異常ホール伝導度 σ^A の分散図を図 3.17、図 3.18 にまとめた。これらの伝導度分散においてはリジッドバンドモデルを仮定した。リジッドバンドモデルとは合金等で混合比が変化した場合、バンド構造や状態密度は不変であり、混合比によって電子数が変化しその結果フェルミエネルギーの位置が変化するとした近似である。図 3.17、図 3.18 ではそれぞれ同様にフェルミ準位を任意のフェルミ準位 $E_F (= E_F - 0.4, -0.2, 0.0, 0.2, 0.4 \text{ [eV]})$ を設定し、それぞれの伝導度を計算した。スピホール効果、異常ホール効果ともに、式(2.90)及び式(2.109)からわかるようにベリー曲率 $\Omega_n(k)$ に依存する。このベリー曲率の分母は占有状態と非占有状態の固有エネルギー差で表される。したがって、ベリー曲率はこの分母が 0 に近づく場合に大きな値をとる。つまり、分母の占有状態と非占有状態の固有エネルギー差が小さい場合にベリー曲率は大きな値を取り、各ホール効果の伝導度への寄与も大きくなる。例として、図 3.17(f)及び図 3.18(f)の Co/Pt の M 点に注目する。バンド図の実線は SOC を含む計算結果、破線は SOC を含まない計算結果である。M 点では SOC によってバンドが分裂しているのが確認でき、スピホール効果および、異常ホール効果のピークが確認できた。同様に Co/Pt の M 点においてはフェルミ準位が+0.2eV, +0.4eV 上にシフトすると異常ホール伝導度、およびスピホール伝導度ともにピークの正負が反転し、+0.4eV で正の値をとる。これはホール効果に寄与するバンドが変化し、ベリー曲率の正負が反転したためであると考えられる。また、前項で触れた価電子による符号の整理について述べる。一般的に電子数が多いほどフェルミ準位は上にシフトしていく。負のスピホール伝導度をもつ Co/Ta, Co/W, Co/Re, Co/Os のフェルミ準位を上をシフトした際のスピホール伝導度の分散図を見ると、多くの k 点で $E_F=0$ のときにあった負のピークが正に反転もしくはゼロになっていることが分かる。このような傾向から、本研究のモデルもバルク 4d,5d 重金属に見られた価電子数によるスピホール効果の正負の整理と同様の傾向が生じたことがわかる。

次に各モデルにおけるスピホール伝導度の大小関係及び正負についてバンド図と分散図から検討する。まず、負のスピホール伝導度をもつ Co/Ta, Co/W, Co/Re, Co/Os においてはフェルミ準位における大きな伝導度のピークは正負ともに見られず、これらの材料系の負の伝導度は Brillouin Zone の対称性の高い k 点からではなくその他の k 点からの寄与であると考えられる。正のスピホール伝導度をもつ Co/Ir, Co/Pt ではフェルミ準位の伝導度分散図に大きな正ピークが見られた。Co/Ir の場合はガンマ(G)点から大きな正の寄与が確認でき、Co/Pt でも同様にガンマ(G)点付近とガンマ点から M 点にかけて正の寄与が確認できた。Co/Ir, Co/Pt とともに正のピークが見られたガンマ点付近では重金属の磁気量子数 $m = \pm 1$ の d 軌道成分が分布しており、その寄与であることが考えられる。

最後に異常ホール効果の各モデルにおける大小関係及び正負について検討する。まず負の値をもつ、Co/W についてのべる。Co/W は本研究のモデルの中で最大の負の伝導度をもつモデルであり、図 3.18(b)のフェルミ準位での伝導度ピークを見ても、全体として負に寄与していることが分かる。またピークをもつバンド構造に着目するとほとんど重金属の d 軌道成分に占有されていないことから、Co からの寄与であると考えられる。ほかの正の伝導度をもつモデル Co/Ta, Co/Re, Co/Os, Co/Ir, Co/Pt ではフェルミ準位の分散図では全体的に正の寄与が確認できた。特に Co/Ir についてはスピホール伝導度でも大きな正の寄与が見られたガンマ点付近から同様に正の異常ホール伝導度のピークが確認できた。

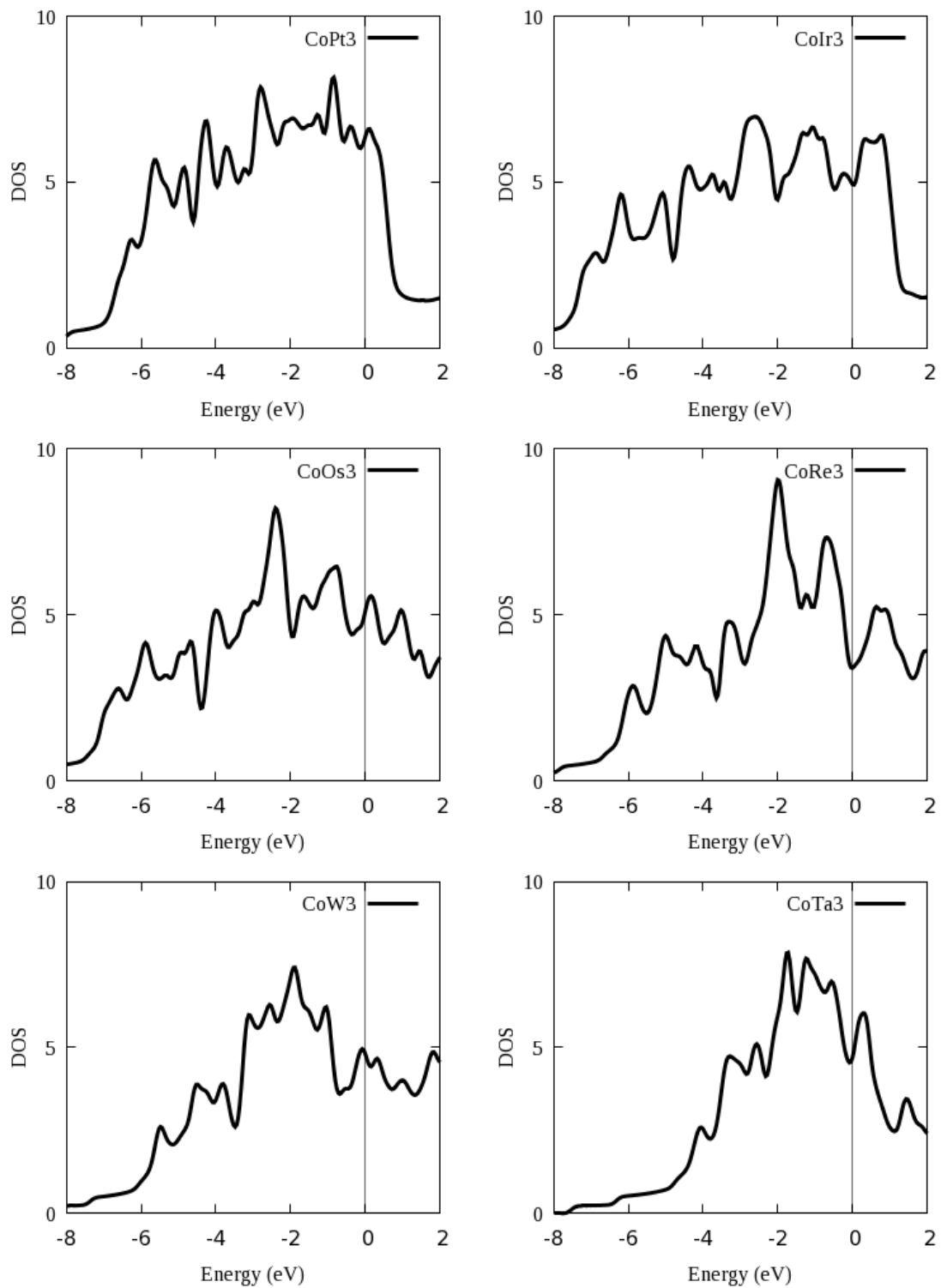


図 3.10 Co/5d 重金属薄膜ヘテロ構造における状態密度の計算結果。フェルミエネルギーを 0eV としてプロットした。

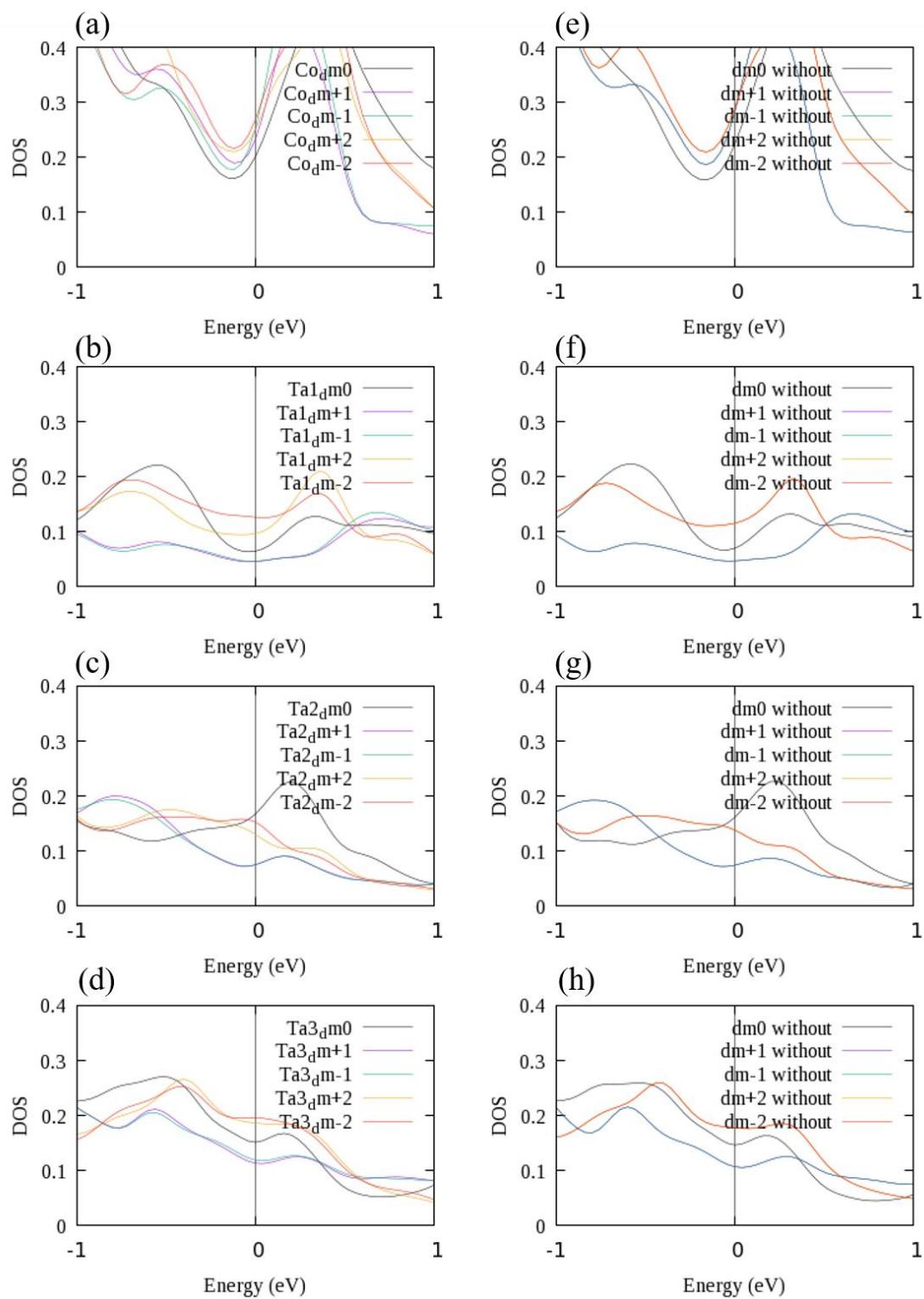


図 3.11 Co/Ta の d 軌道の状態密度。0eV はフェルミエネルギーである。(a)(b)(c)(d)SOC を含んだ計算結果、(e)(f)(g)(h)は SOC を含まない計算結果。(a)(e)は Co、(b)(f)は界面の重金属、(c)(g)は基盤の中心の重金属、(d)(f)は表面の重金属の結果である。

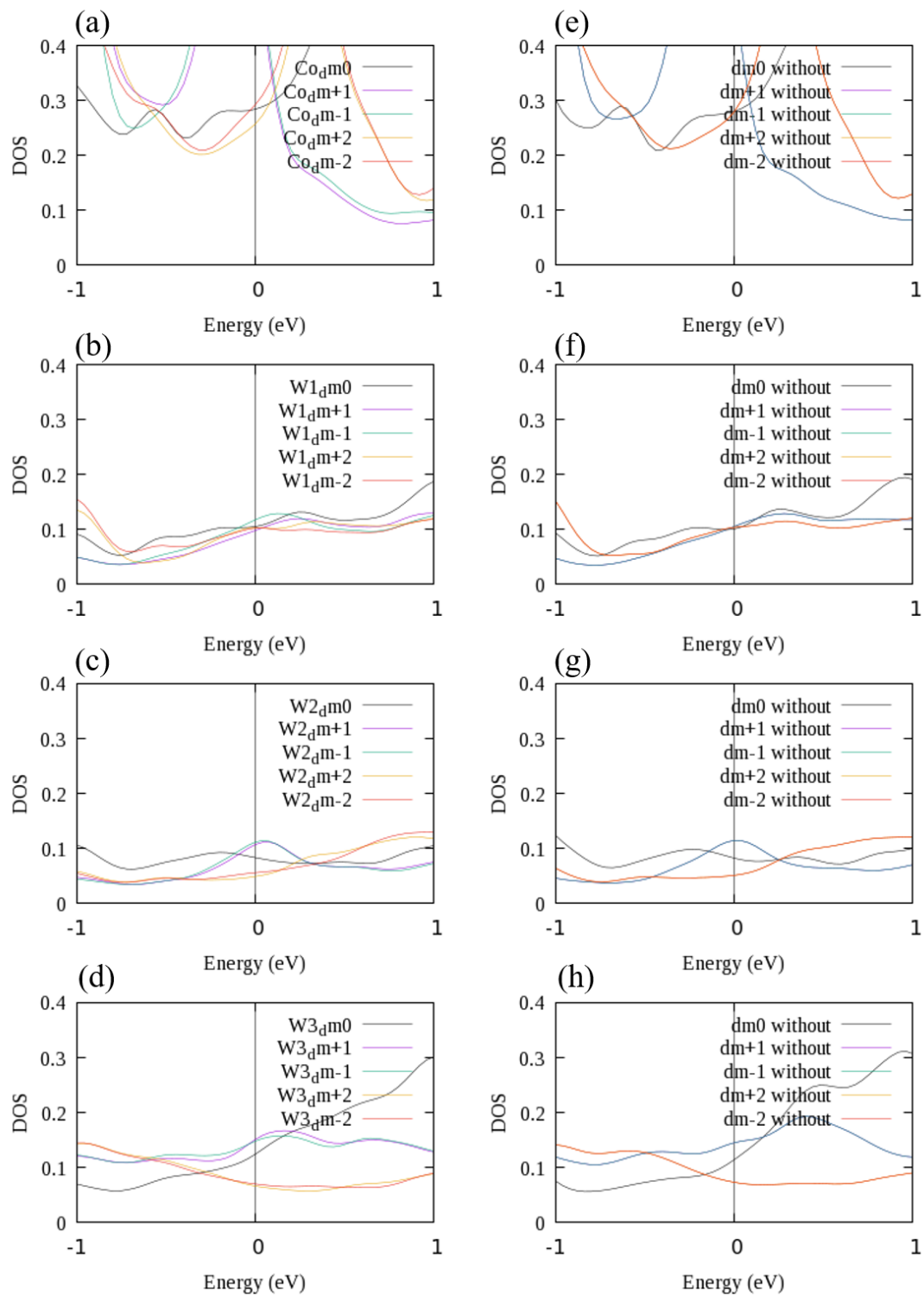


図 3.12 Co/W の d 軌道の状態密度。0eV はフェルミエネルギーである。(a)(b)(c)(d)SOC を含んだ計算結果、(e)(f)(g)(h)は SOC を含まない計算結果。(a)(e)は Co、(b)(f)は界面の重金属、(c)(g)は基盤の中心の重金属、(d)(f)は表面の重金属の結果である。

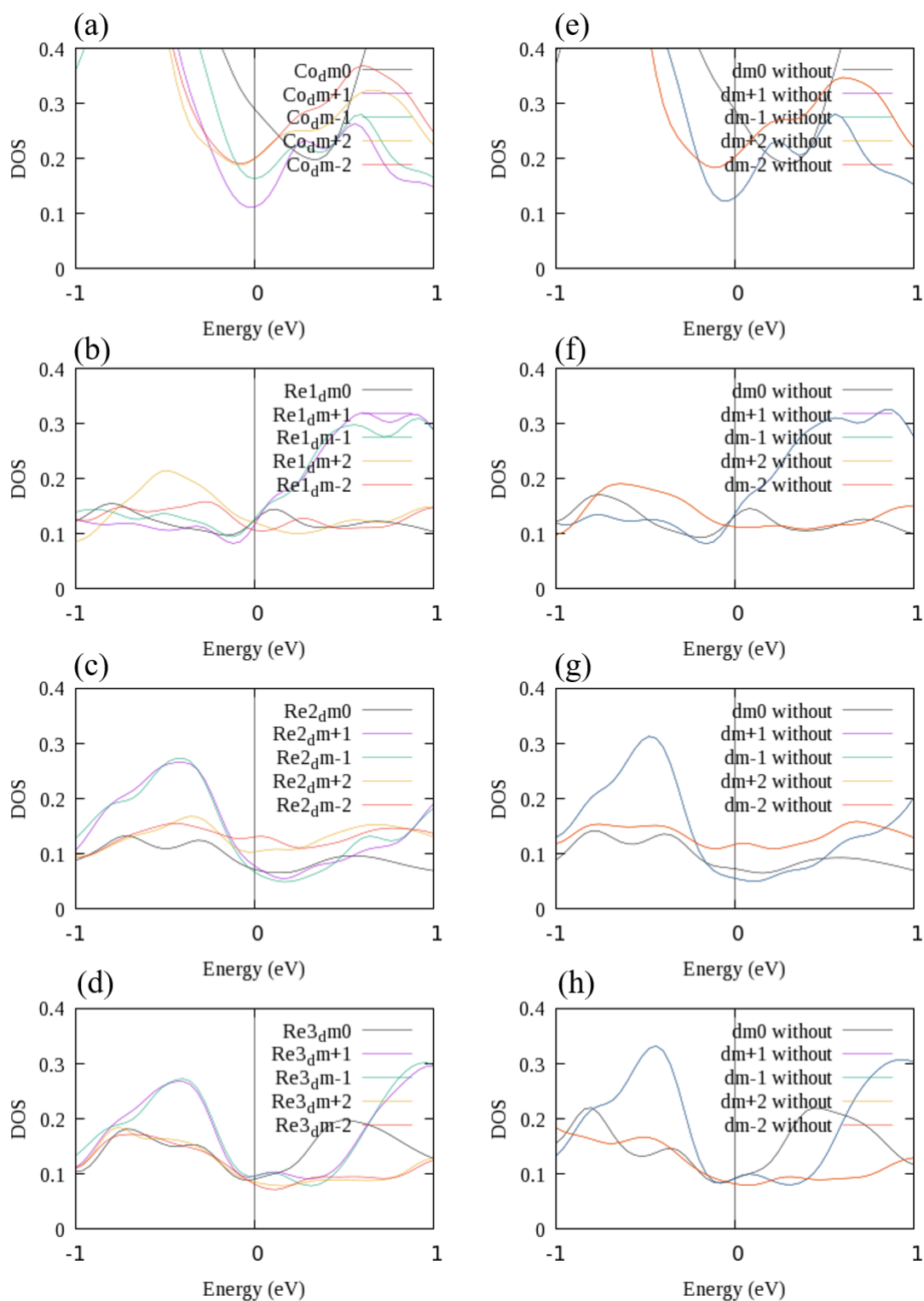


図 3.13 Co/Re の d 軌道の状態密度。0eV はフェルミエネルギーである。(a)(b)(c)(d)SOC を含んだ計算結果、(e)(f)(g)(h)は SOC を含まない計算結果。(a)(e)は Co、(b)(f)は界面の重金属、(c)(g)は基盤の中心の重金属、(d)(f)は表面の重金属の結果である。

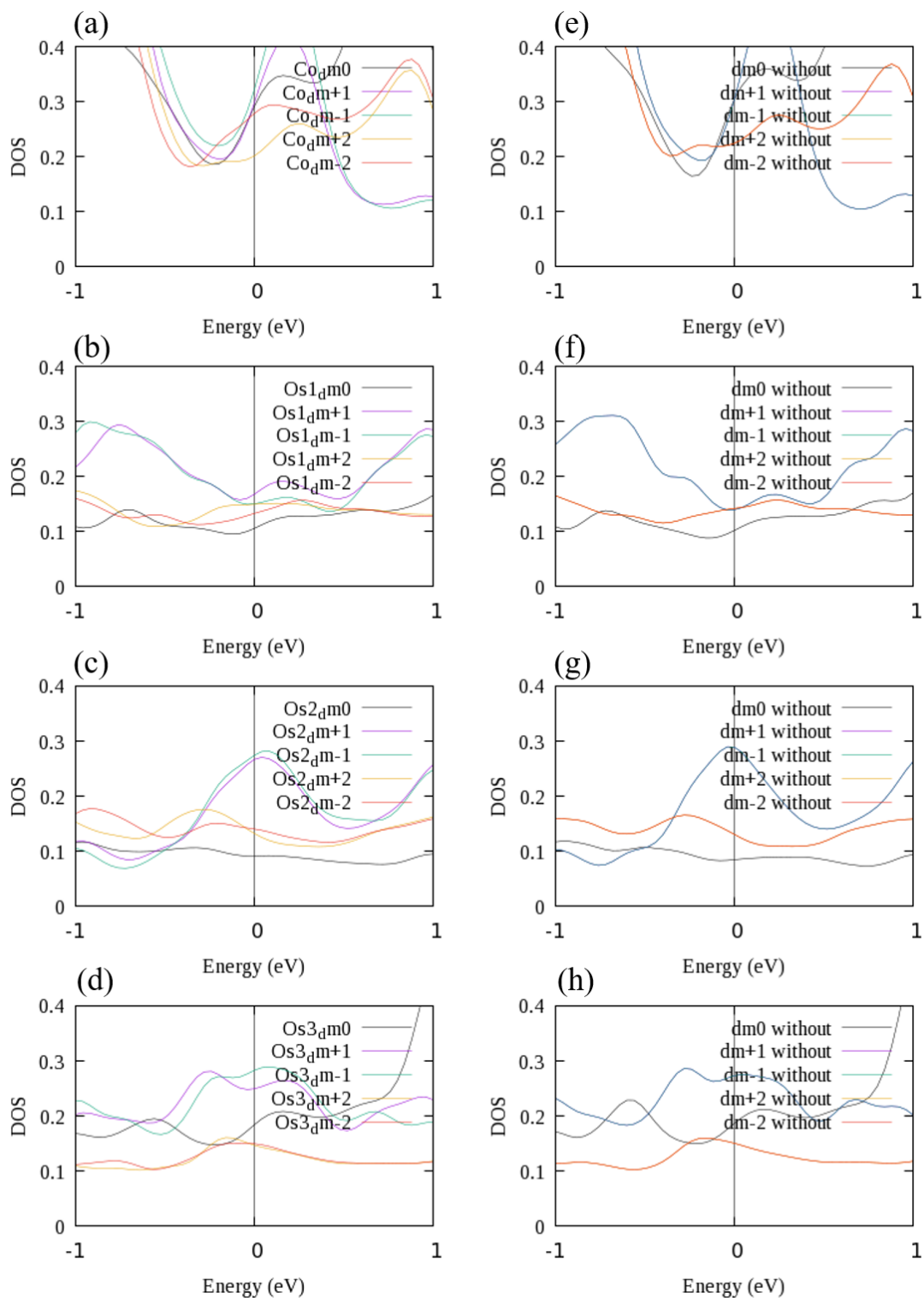


図 3.14 Co/Os の d 軌道の状態密度。0eV はフェルミエネルギーである。(a)(b)(c)(d)SOC を含んだ計算結果、(e)(f)(g)(h)は SOC を含まない計算結果。(a)(e)は Co、(b)(f)は界面の重金属、(c)(g)は基盤の中心の重金属、(d)(f)は表面の重金属の結果である。

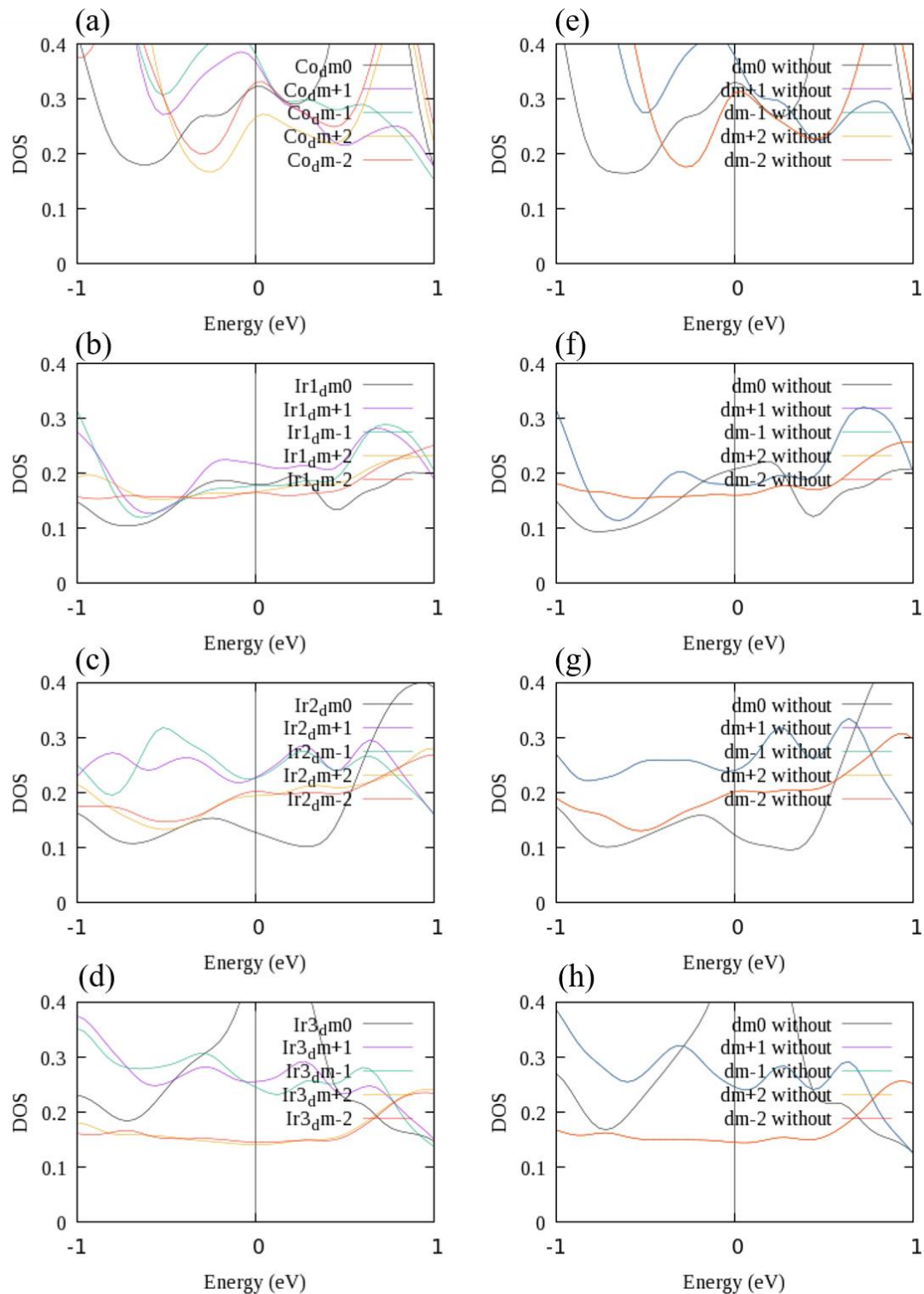


図 3.15 Co/Ir の d 軌道の状態密度。0eV はフェルミエネルギーである。(a)(b)(c)(d)SOC を含んだ計算結果、(e)(f)(g)(h)は SOC を含まない計算結果。(a)(e)は Co、(b)(f)は界面の重金属、(c)(g)は基盤の中心の重金属、(d)(f)は表面の重金属の結果である。

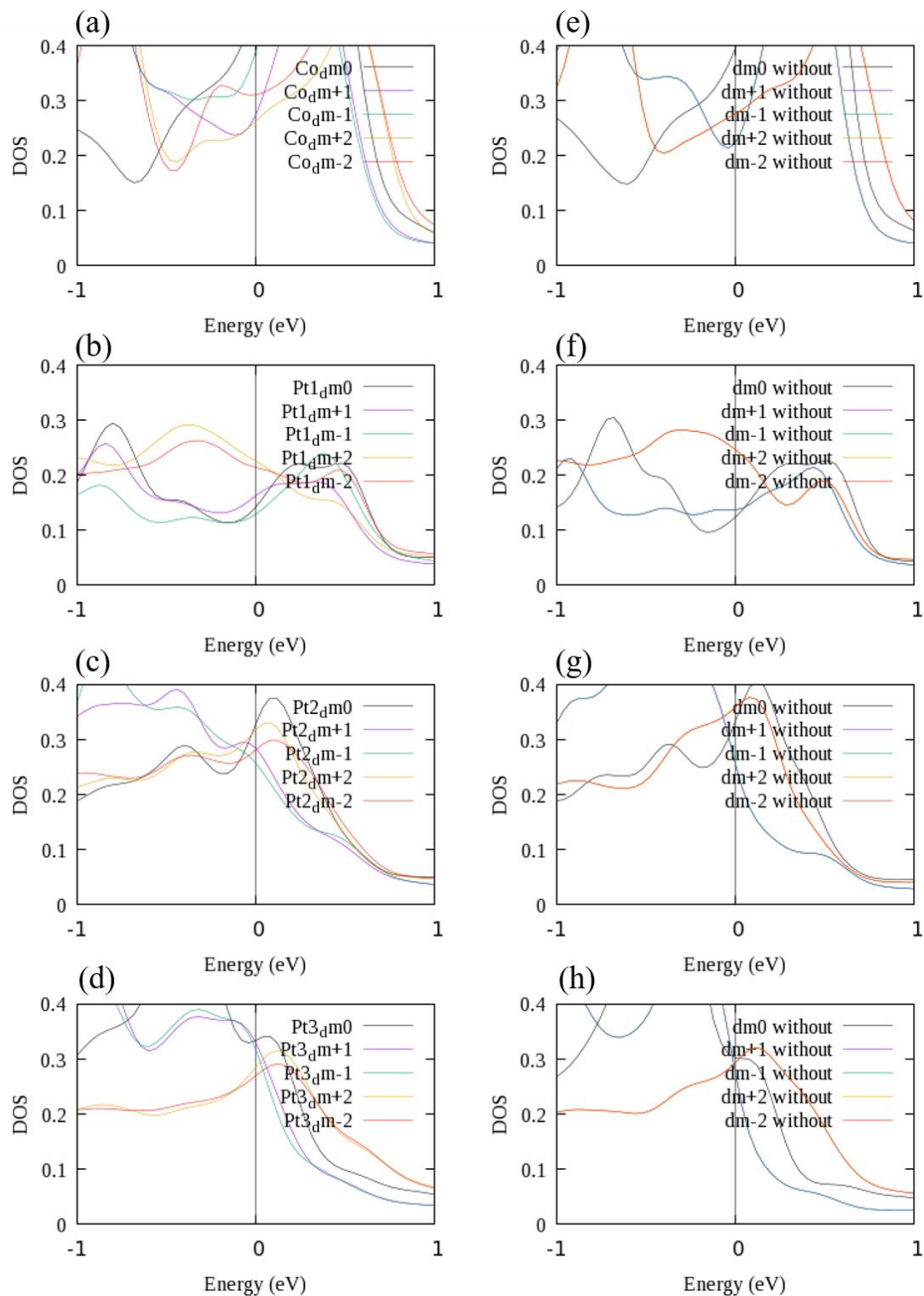
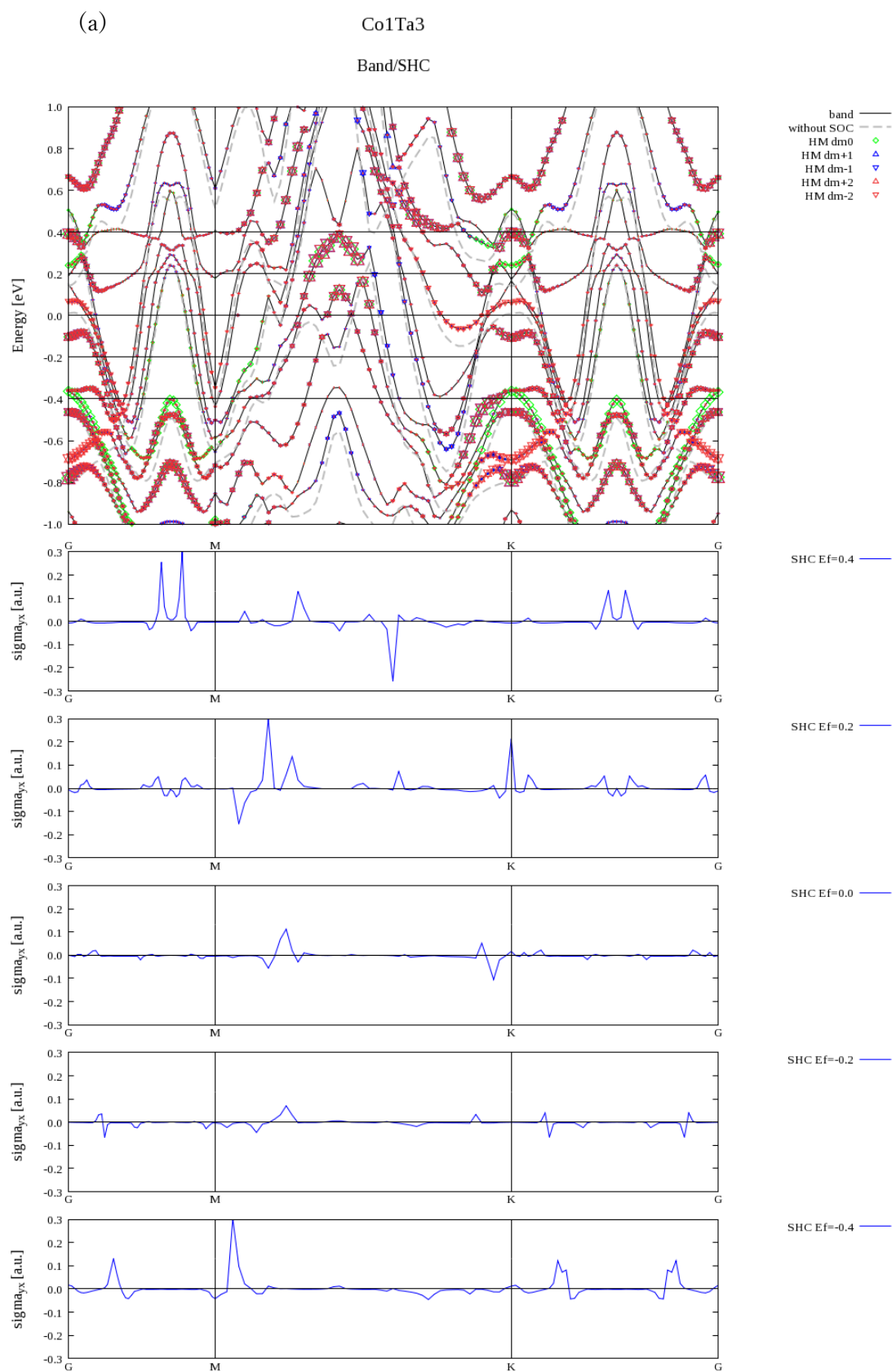
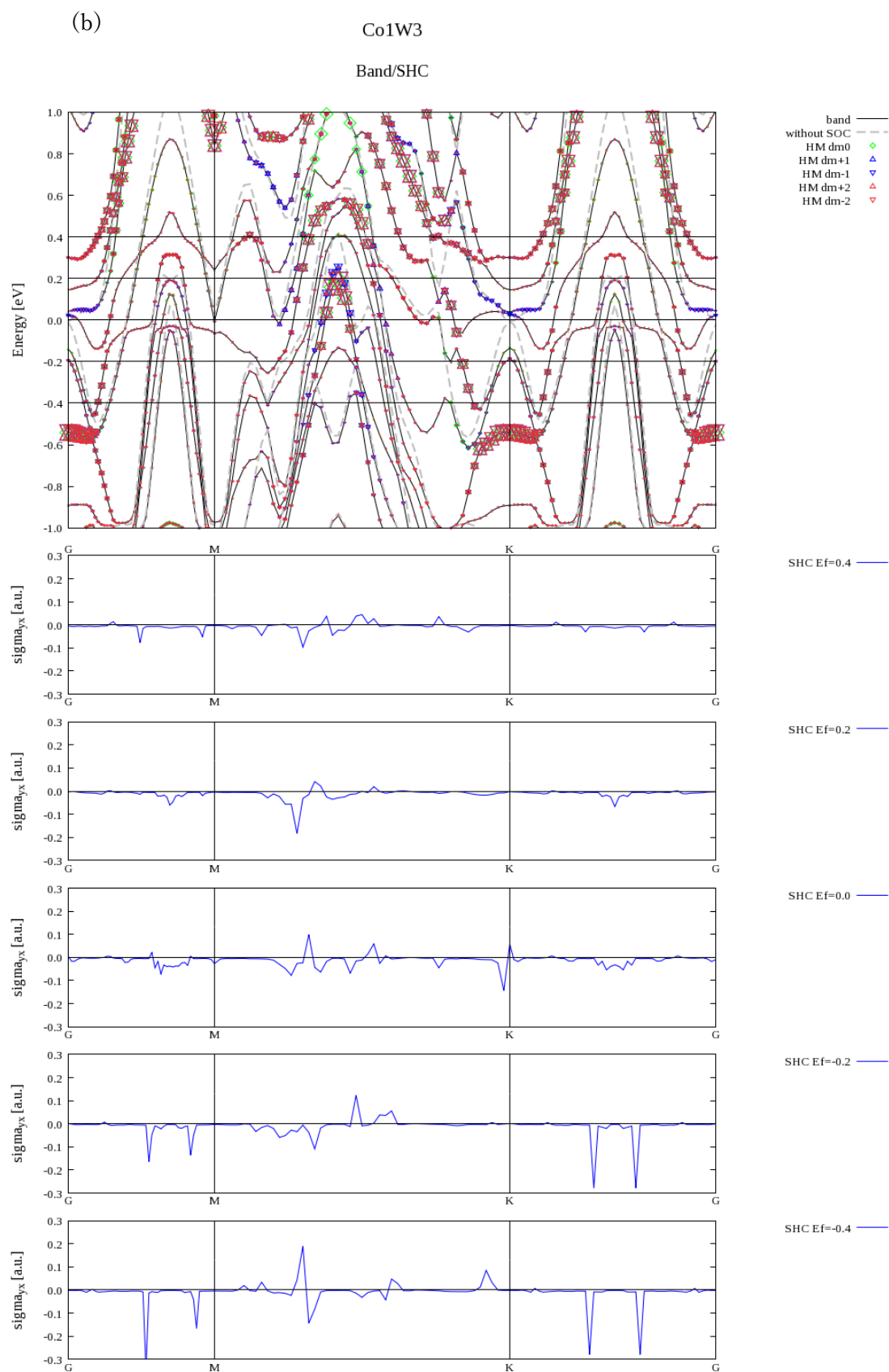
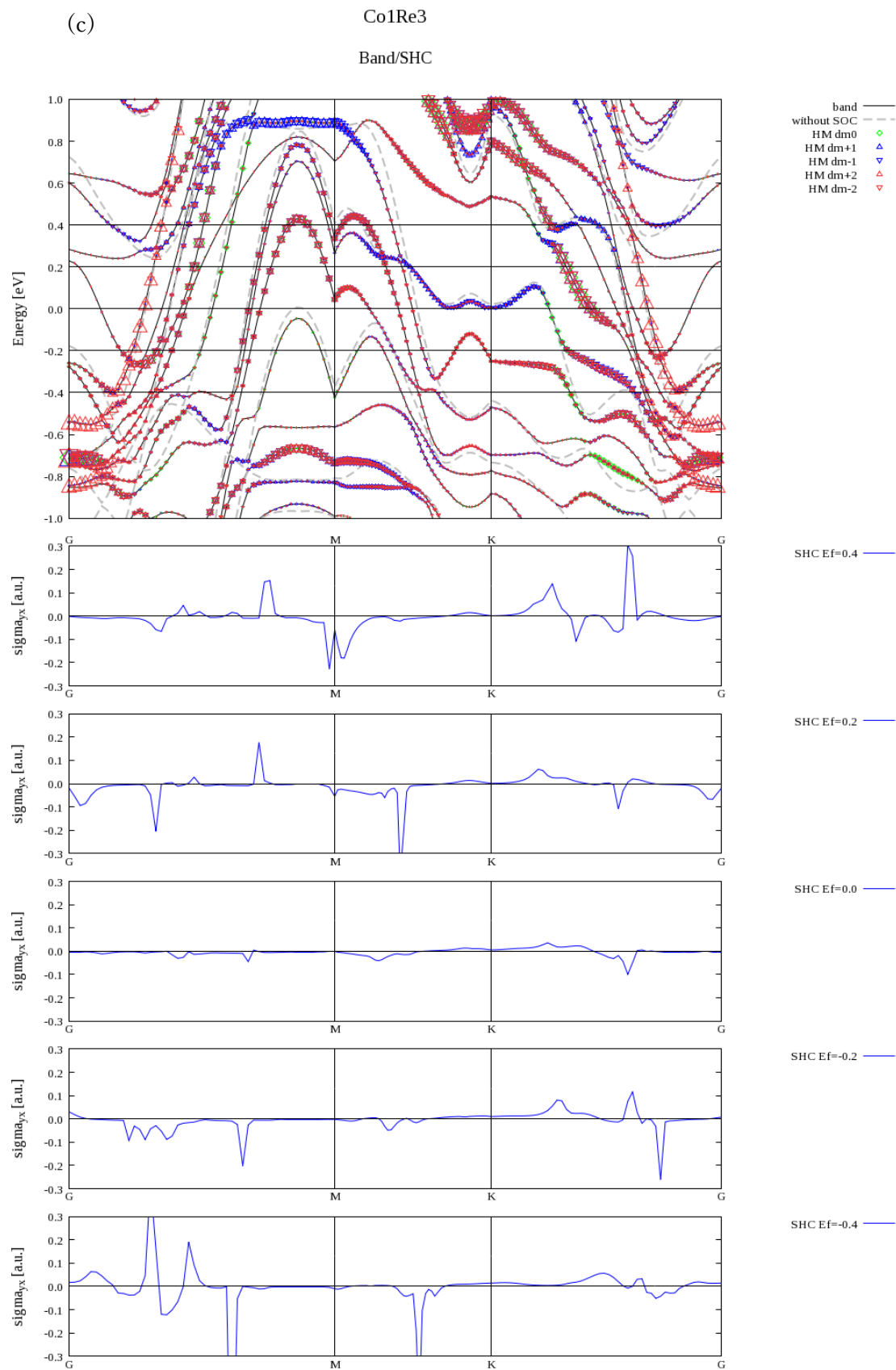
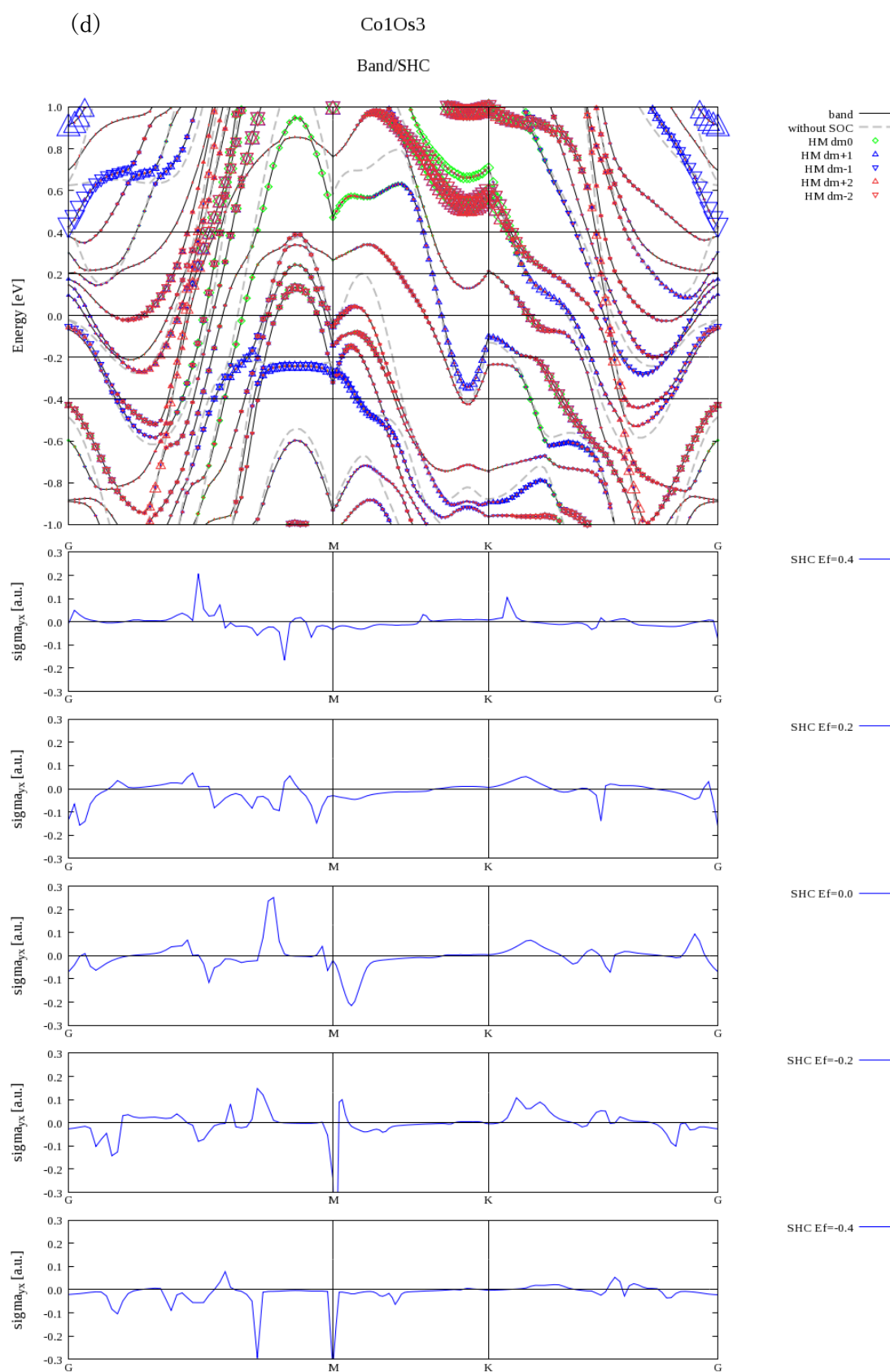


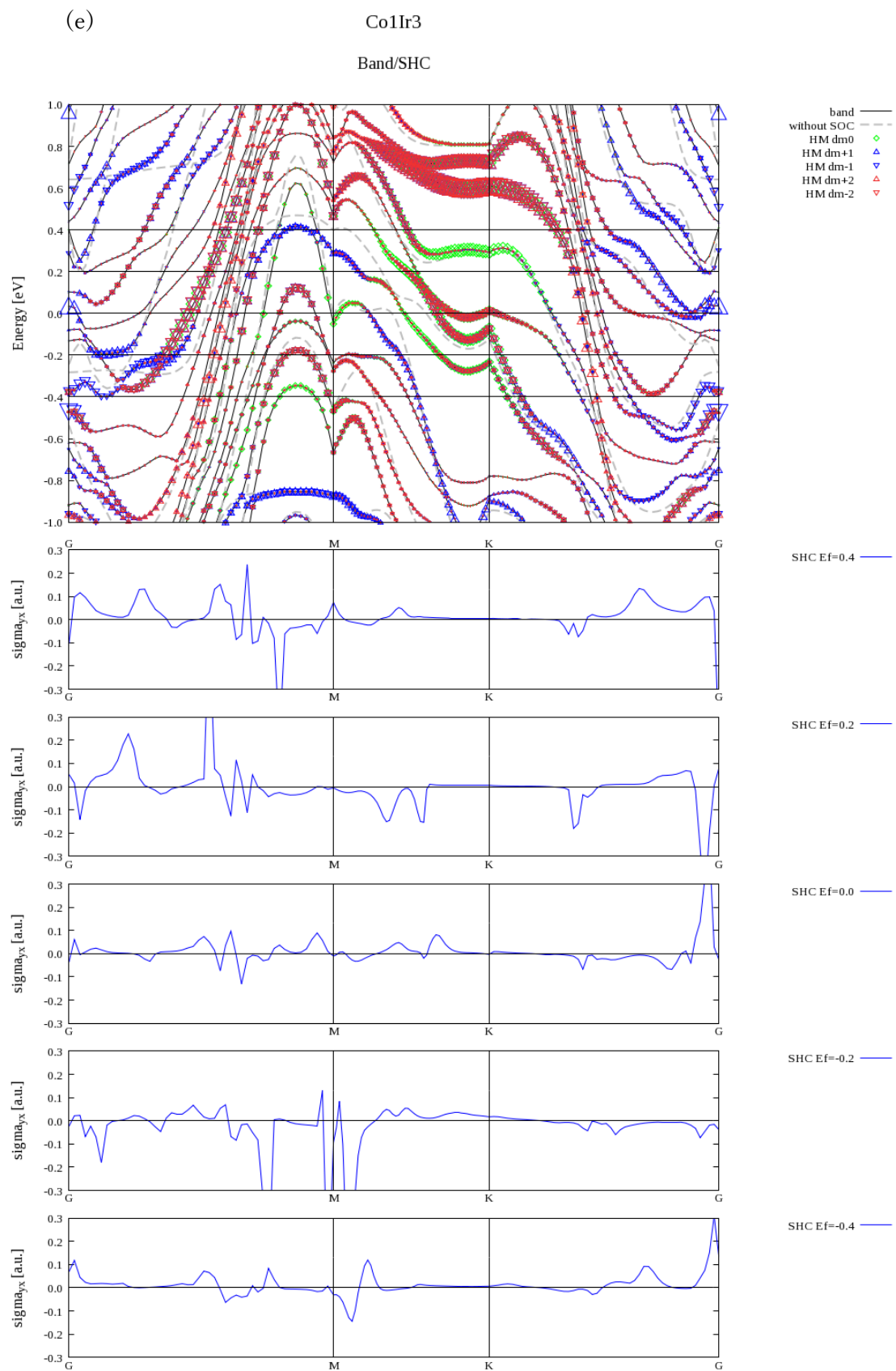
図 3. 16 Co/Pt の d 軌道の状態密度。0eV はフェルミエネルギーである。(a)(b)(c)(d)SOC を含んだ計算結果、(e)(f)(g)(h)は SOC を含まない計算結果。(a)(e)は Co、(b)(f)は界面の重金属、(c)(g)は基盤の中心の重金属、(d)(f)は表面の重金属の結果である。











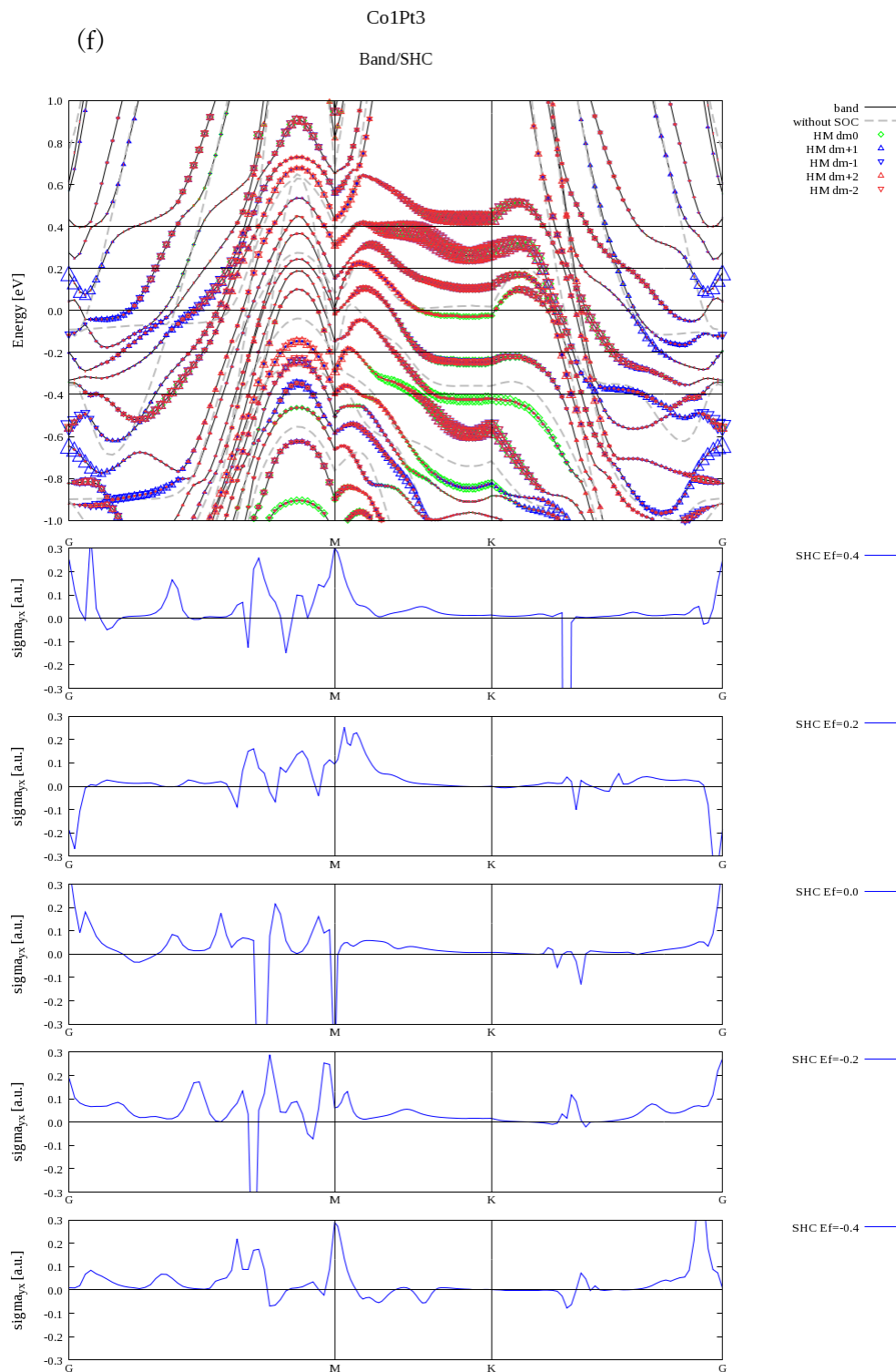
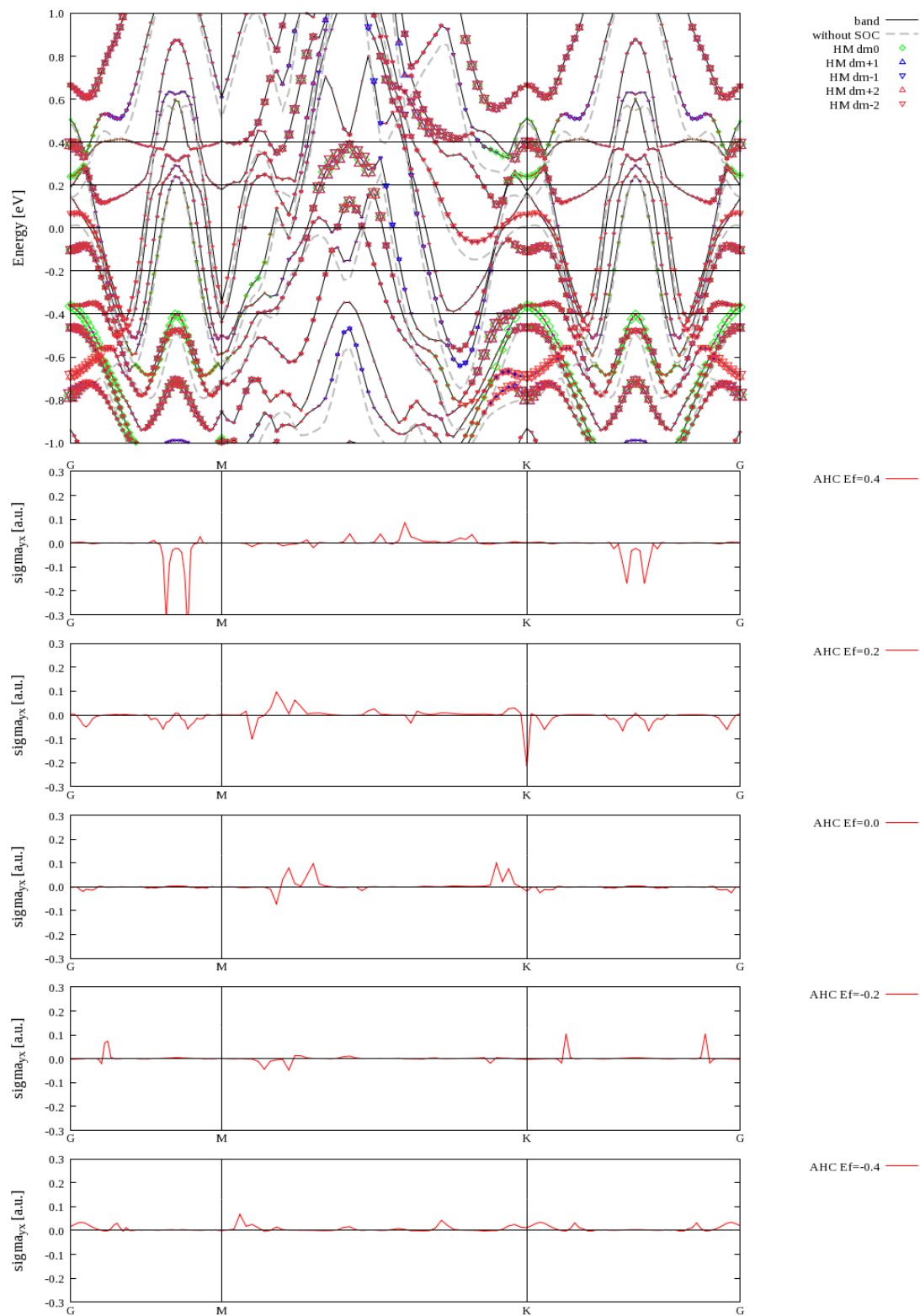


図 3.17 バンド構造(上)とスピンホール伝導度の分散図(下)。(a)~(f)はそれぞれ Co/Ta, Co/W, Co/Re, Co/Os, Co/Os, Co/Ir, Co/Pt の結果を示す。バンド図の赤青緑マーカーは d 軌道の成分を磁気量子数によって分解し 0 重みを 05 倍したものである。伝導度分散図の縦軸の単位[a.u.]は任意単位である。

(a)

Co1Ta3

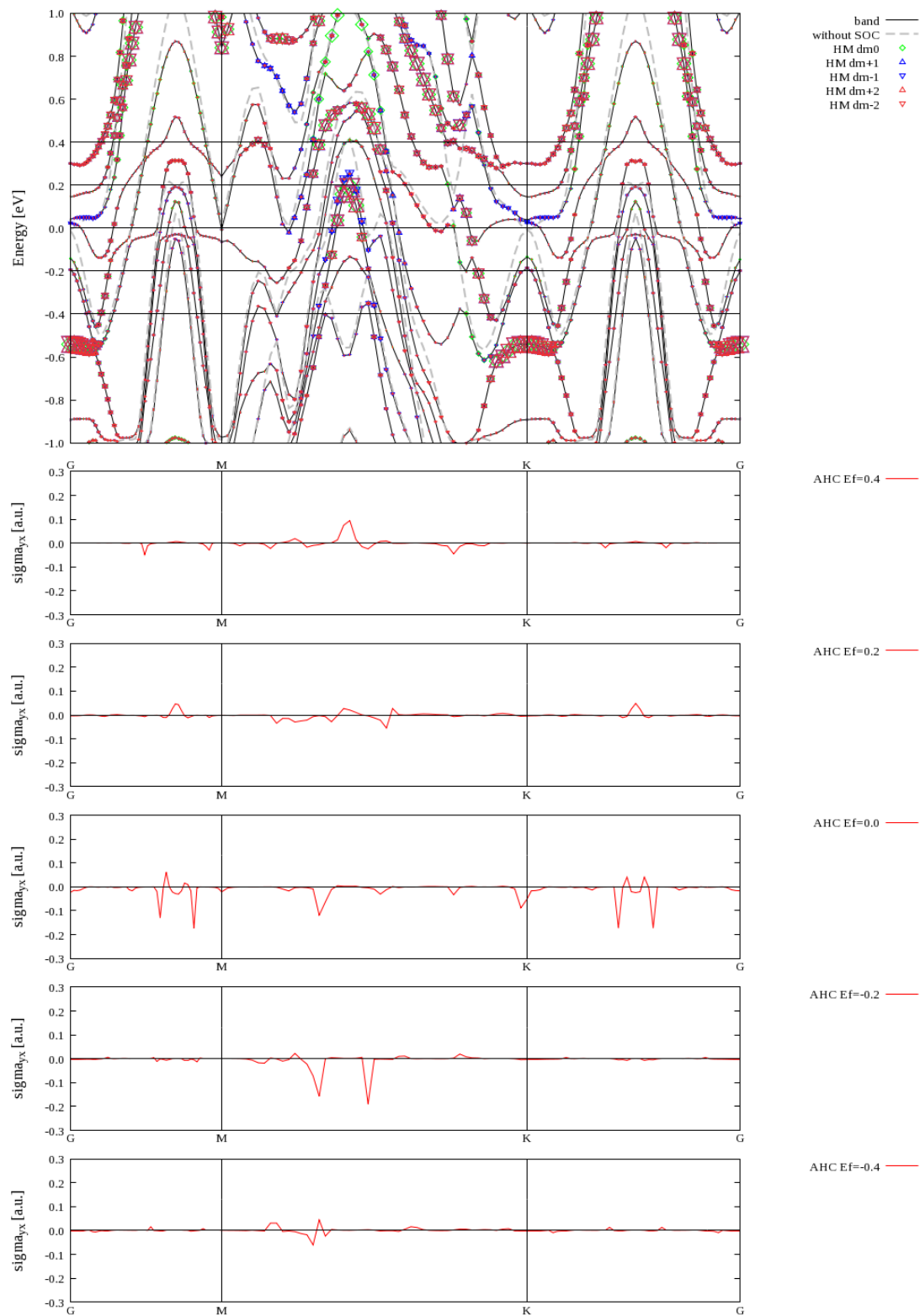
Band/AHC



(b)

Co1W3

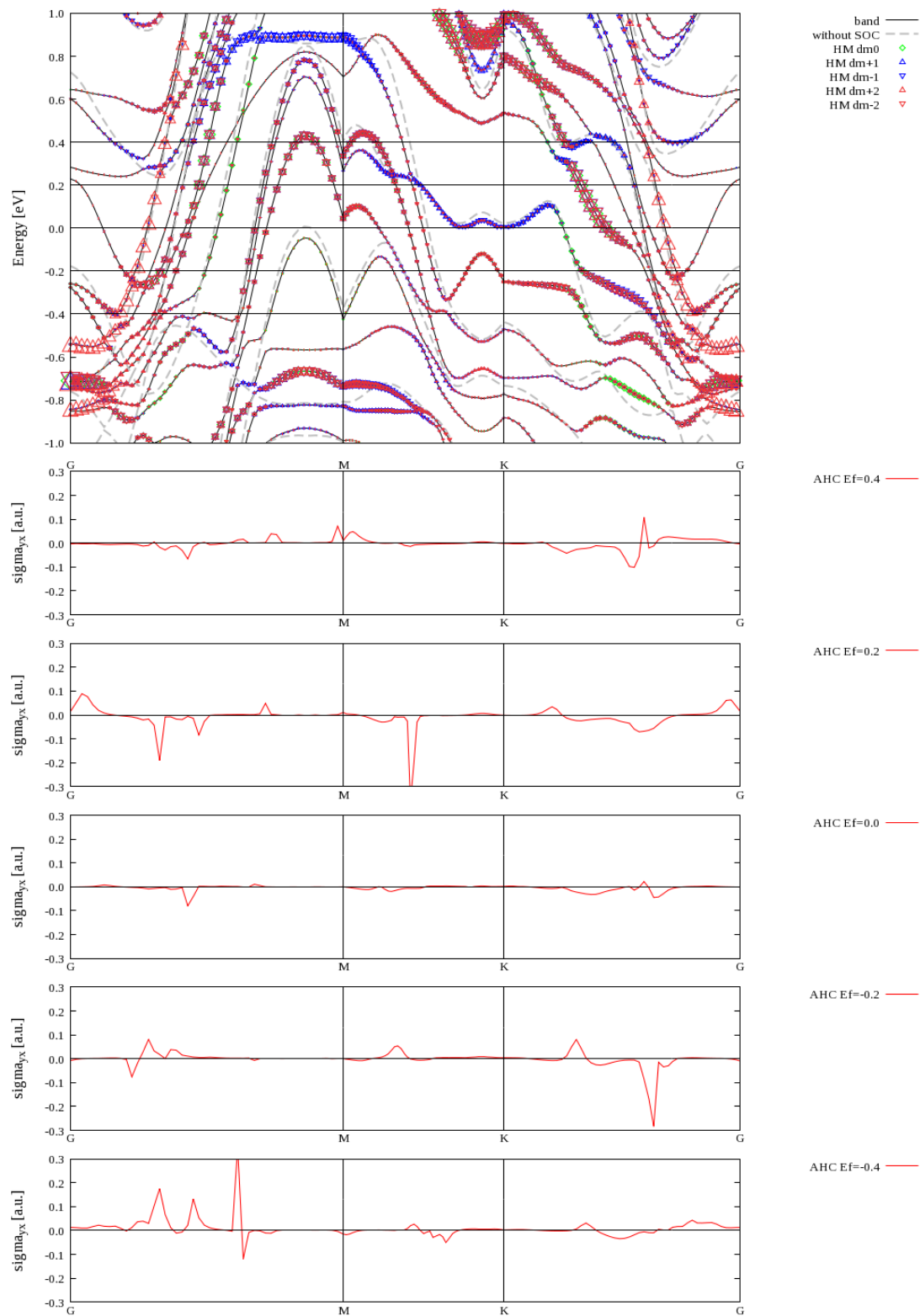
Band/AHC



(c)

Co1Re3

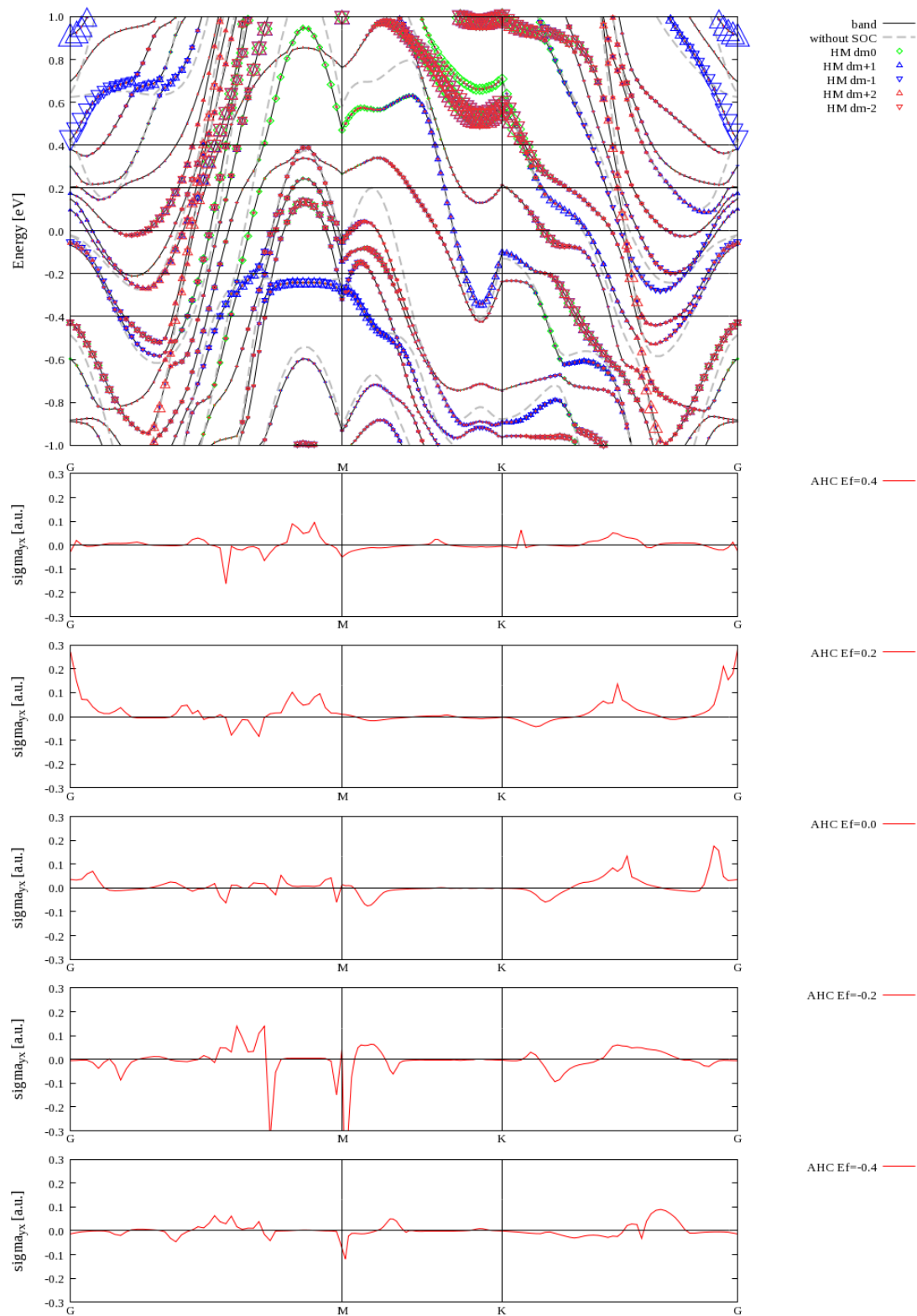
Band/AHC



(d)

Co1Os3

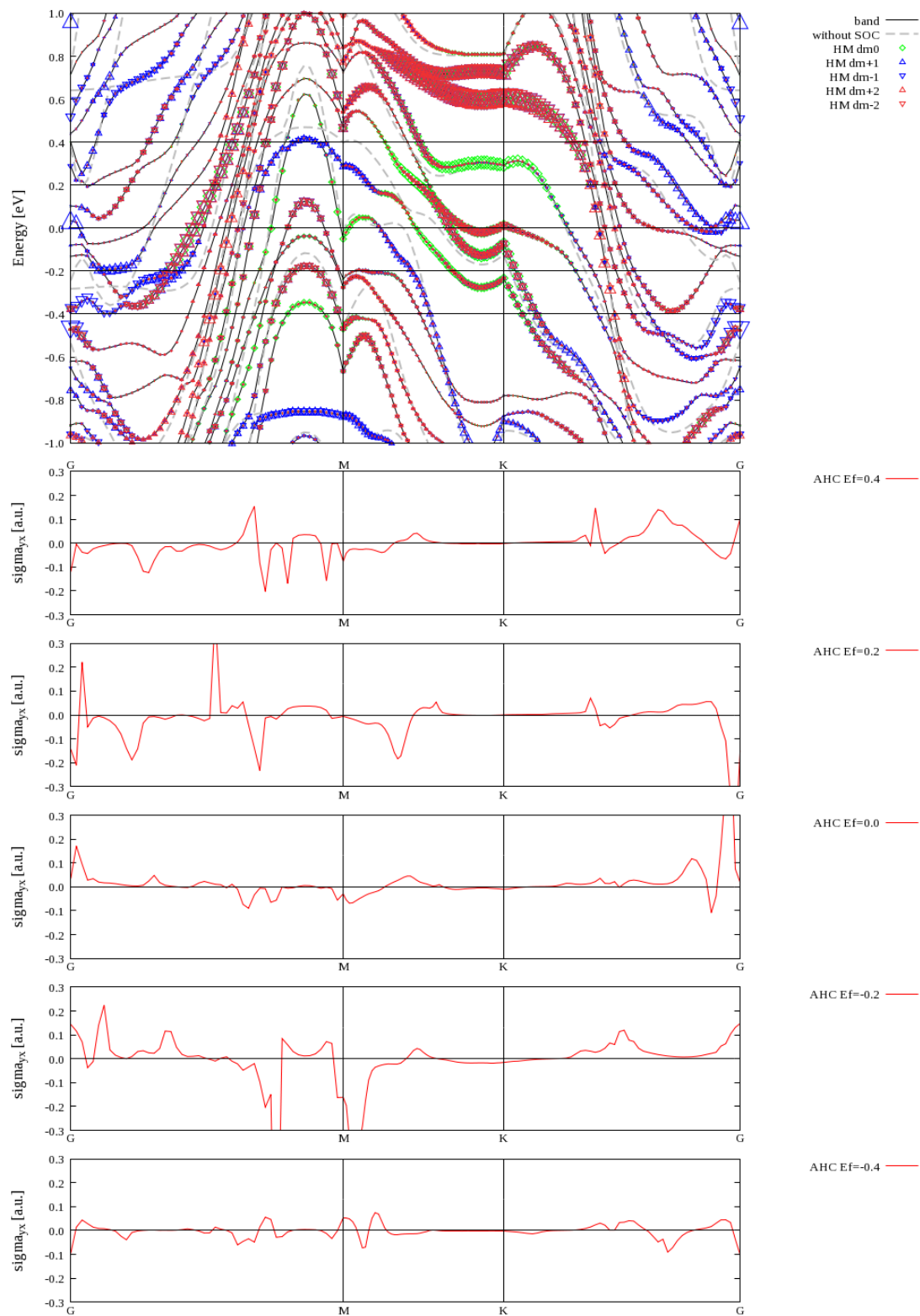
Band/AHC



(e)

Co1Ir3

Band/AHC



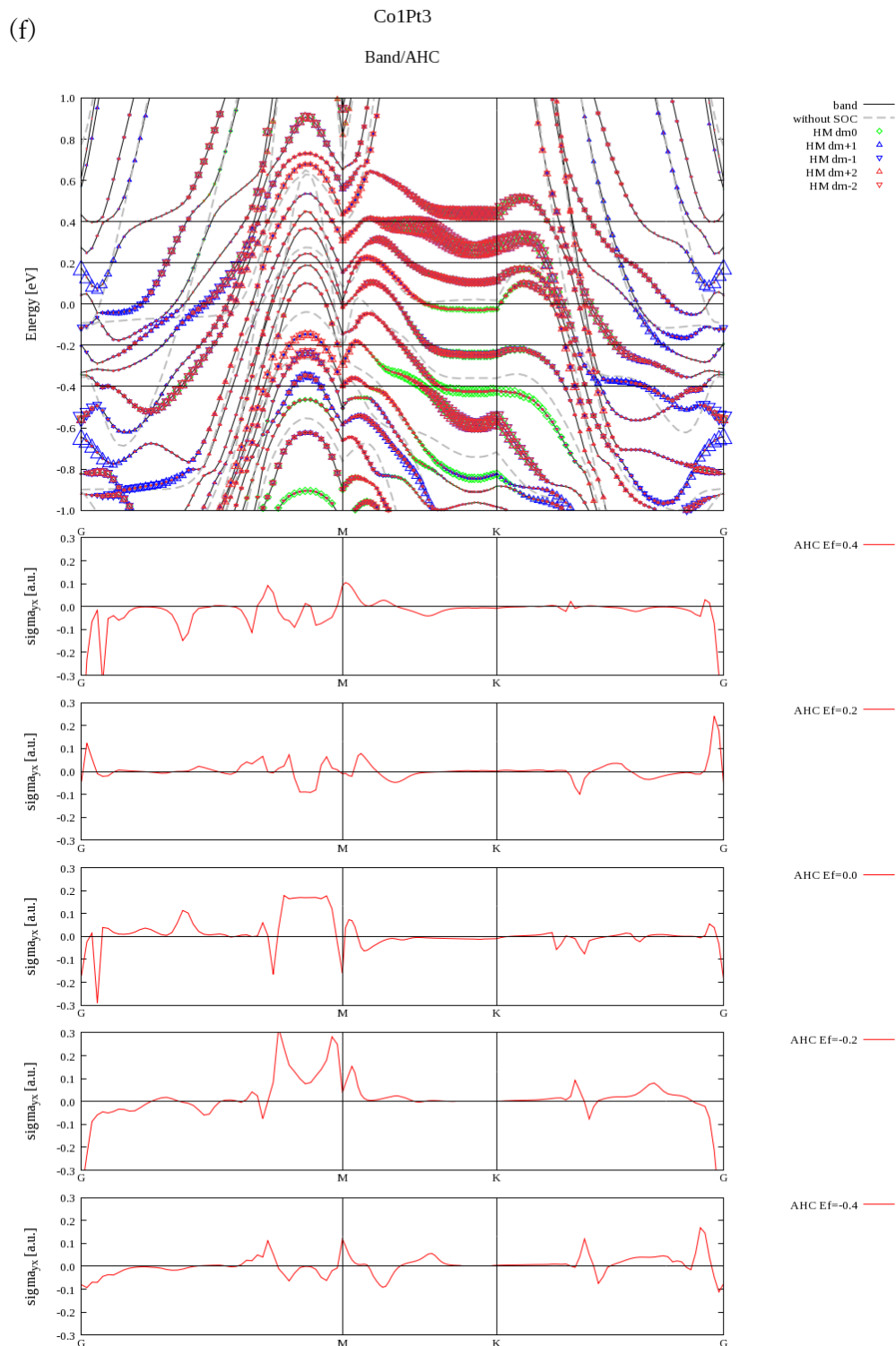


図 3.18 バンド構造(上)と異常ホール伝導度の分散図(下)。(a)~(f)はそれぞれ Co/Ta, Co/W, Co/Re, Co/Os, Co/Os, Co/Ir, Co/Pt の結果を示す。バンド図の赤青緑マーカーは d 軌道の成分を磁気量子数によって分解し 0 重みを 05 倍したものである。伝導度分散図の縦軸の単位[a.u.]は任意単位である。

3.4.4 スピン軌道相互作用の切り替えによる考察

本項では磁気抵抗効果に行った各層のスピン軌道相互作用の寄与に対する解析をスピンホール効果、異常ホール効果に対して行った結果を議論する。本解析では図 3.19 のように重金属層を Co と界面を形成している重金属から HM1 とナンバリングを行い、それぞれ Co, HM1~3 のそれぞれの層の SOC を切り替え、各ホール伝導度を算出し各層からの寄与を算出した。図 3.20、図 3.21 に各層の SOC を人工的に切り替えたスピンホール伝導度、異常ホール伝導度の結果を示す。図 3.20、図 3.21 の HM や CoHM1、HM1-2 といった表記はそれぞれ Co 単層からの寄与、および Co-HM 層間、HM1 層と HM2 層間のスピン軌道相互作用の寄与を示す。すべての図において Full は 3.4.1 項及び 3.4.2 項で議論した全層の SOC をすべて考慮したモデルの持つ各ホール伝導度の結果である。また SUM は各寄与を足し合わせた結果である

まず、図 3.20 のスピンホール効果の単層寄与の結果から議論する。Co/Ta では界面にある HM1 層からの負の寄与が大きく HM2 の正の寄与を打ち消し、全体として負のスピンホール伝導度を持つことが分かった。Co/W では重金属層はすべて負の寄与を持ち、特に表面の HM3 層からの大きな負の寄与があることが分かった。Co/Re では重金属層は Co/W 同様にすべて同程度の大きさの負の寄与を持ち、Co からの正の寄与と打ち消しあい、全体として負の伝導度を持つことが分かった。Co/Os では界面の HM1 層と HM2 層が負の寄与を持ち、表面の HM3 層と Co が正の寄与をもつことが分かった。これらの寄与が打ち消しあい Co/Ta 同様全体として小さい負の伝導度をもつと考えられる。Co/Ir では Co/W と同様に表面の HM2 層と HM3 層からの正の寄与が大きく、全体として正の伝導度を持ったことが分かる。Co/Pt ではすべての単層からの寄与が正であり、これら各層の寄与によって全体として正の伝導度を持つことが予想される。Co/Pt は HM3 層で大きな寄与を持つ Co/Ir とは異なり界面を形成する HM1 層からの寄与が最も大きかった。全モデルを通してまとめると、Co/Ta, Co/Os では正負の寄与を持つ層が存在し、それらが打ち消い合って全体として小さな伝導度となったことが分かった。また、負と正のピーク値のスピンホール伝導度をもつ Co/W と Co/Pt は前者が表面の HM3 層から負の寄与が大きく、後者は対照的に界面の HM1 層からの正の寄与が大きいことが分かった。スピンホール伝導度の層間寄与の結果は Co と重金属間の寄与はすべての系で微小であり、重金属間の寄与は Co/W, Co/Re, Co/Pt, Co/Ir では全体の値とは逆の符号を持っており、そのことから単層の寄与が最終的な伝導度を決定しているといえる。この結果から本研究で使用した Co/5d 重金属系におけるスピンホール伝導度は層間ではなく、おおむね HM 単層の SOC の寄与で符号や規模が支配されていることが明らかになった。

次に図 3.21 の異常ホール伝導度の結果について述べる。Co/Ta においては単層からの正の寄与がほぼなく、HM3 層から他の層より大きな負の寄与があるのみで、全体として正の寄与をもつことの説明ができない。Co-HM 層間の寄与では Co-HM3 間の寄与が HM3 単

層の負の寄与とは異なり正の寄与を持つことが分かった。また、HM2-3の層間寄与が大きく正となっており、このCo-HM3層間、HM2-HM3層間の寄与によって全体として正の伝導度を持つことが説明できる。Co/Wにおいても、単層からの寄与では負の異常ホール伝導度をもつことの説明ができない。しかし層間の寄与に着目すると各層間の寄与がHM1-2層間の微小な正の寄与を除き、負となっており、この層間の寄与によって負の伝導度を持つことが分かる。Co/ReはCo単層からの負の寄与が大きいものの、各HM単層からの正の寄与と打ち消しあって正の伝導度が生じると考えられる。Co/Osは界面のHM1層と表面のHM3層、HM1-2層間とHM2-3層間からの大きな正負の寄与が打ち消しあい小さな正の伝導度となったことが予想される。Co/IrおよびCo/Ptは界面のHM1層からの寄与が大きく大きな正の伝導度をもつことが分かった。異常ホール効果は単純な単層の寄与で説明できたスピンホール効果とは異なり層間の寄与が全体の伝導度の正負や大きさを特徴づけていることが分かった。



図 3. 19 SOC の切り替えを行ったモデルの概念図。本研究では HM1~3 はそれぞれのモデルにおける 5d 重金属 Ta, W, Re, Os, Ir, Pt に対応する。

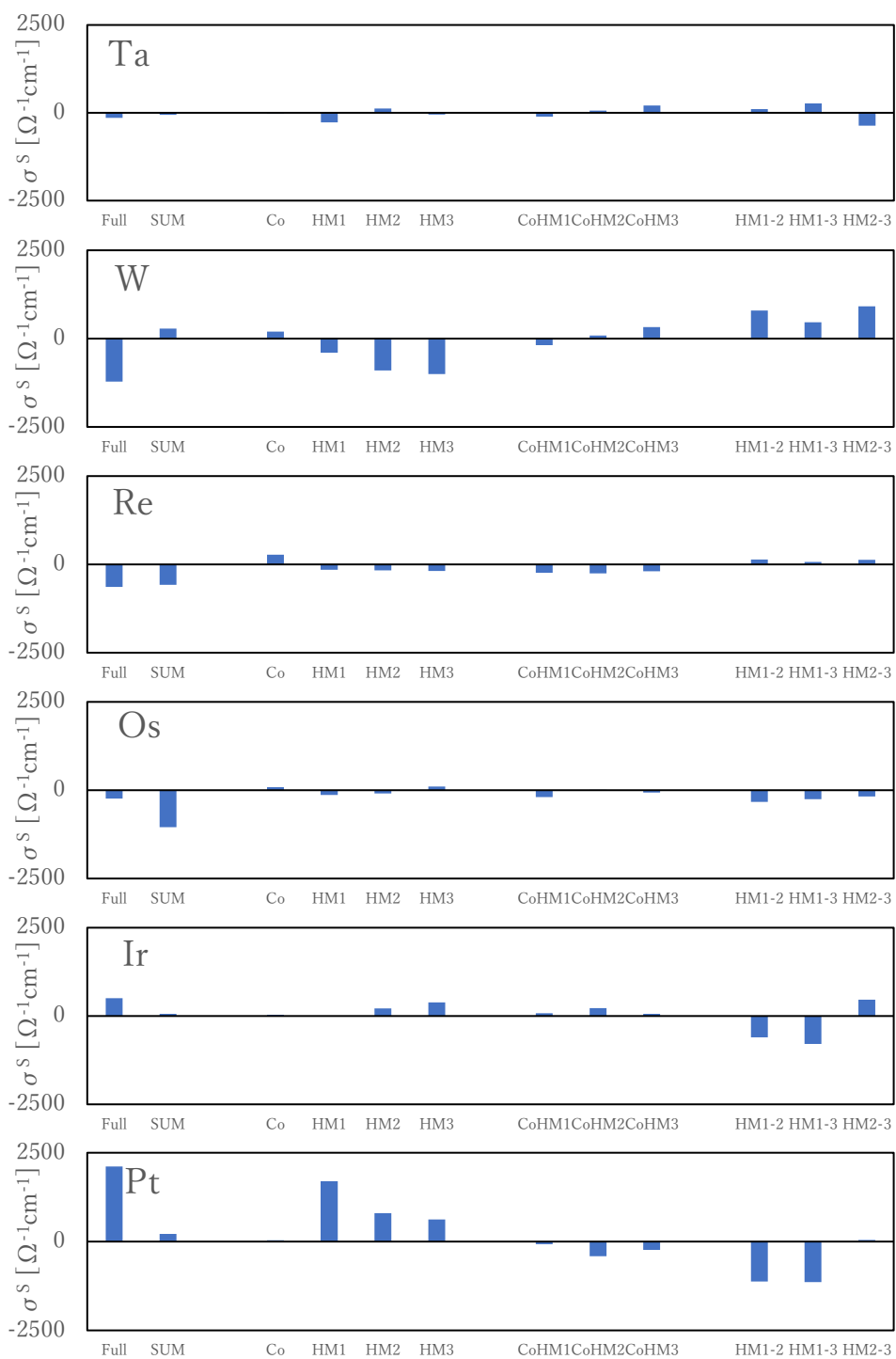


図 3.20 Co/HM モデルにおいて各層の SOC を切り替えたスピンホール伝導度。

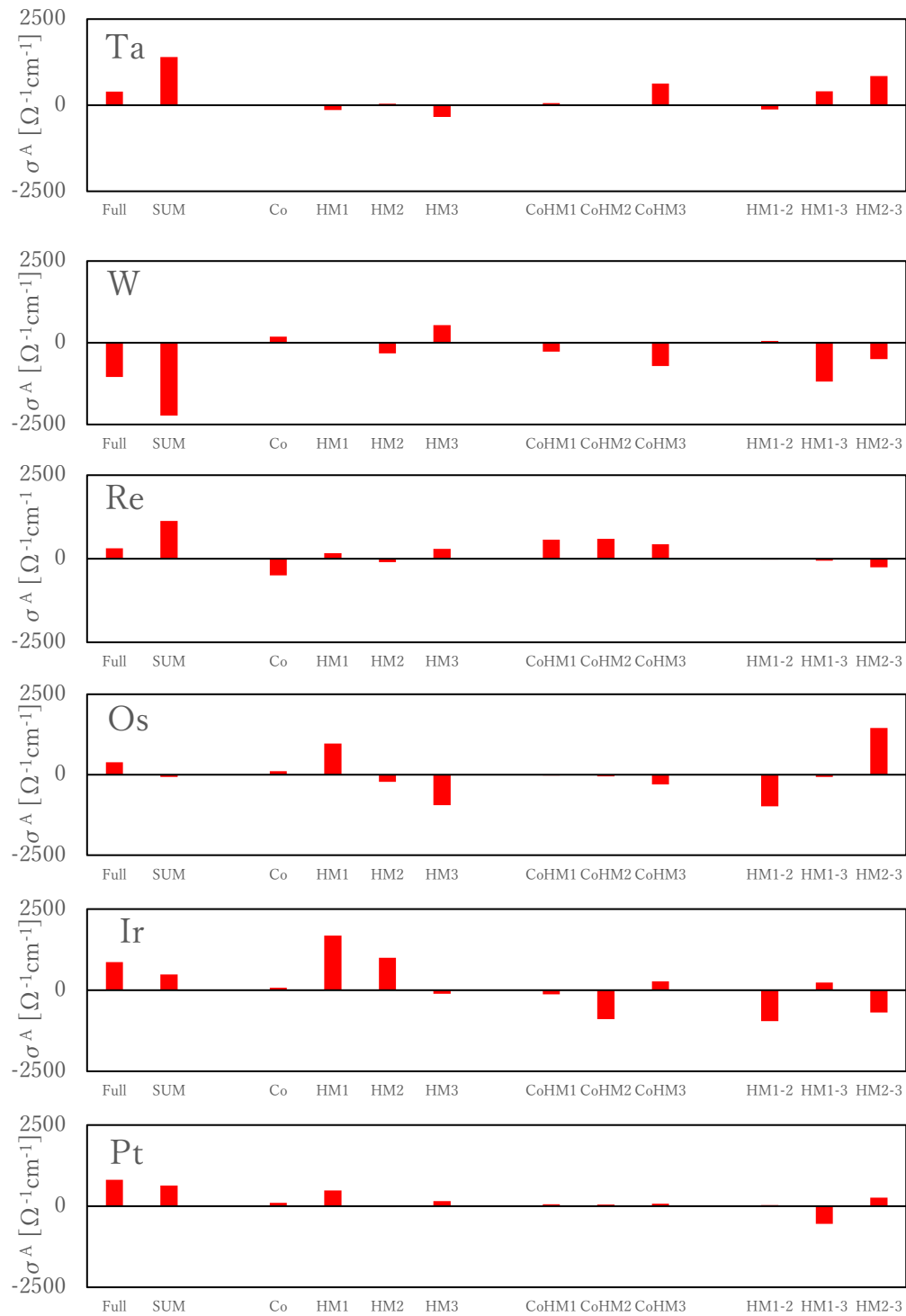


図 3.21 Co/HM モデルにおいて各層の SOC を切り替えた異常ホール伝導度。

おわりに

本節では Co/5d 重金属モデルにおけるスピホール効果および異常ホール効果を解析した。3.4.1 項及び 3.4.2 項では本研究の計算結果と先行研究の結果比較し議論した。スピホール伝導度では重金属単体で見られた価電子数による伝導度の正負の依存性が本研究の Co を含む系でも確認できた。異常ホール効果では Co/W, Co/Ir, Co/Pt でバルク Fe に匹敵する規模の伝導度が予測された。3.4.3 項では状態密度とリジットバンドモデルを仮定したバンド図を用いて簡単に各ホール効果の機構を検討した。3.4.4 項では層ごとに SOC を人工的に切り替えその寄与をモデルごとに議論した。この結果から、スピホール効果は主に単層の SOC からの寄与によってその性質や規模が決定されていることが示唆された。異常ホール効果では層間の寄与が伝導度の正負や規模を決定する重要な役割を持っていることが分かった。

3.5 Co/5d 金属二層薄膜系における結晶磁気異方性

はじめに

本節では、Co/5d 重金属薄膜ヘテロ構造で算出した結晶磁気異方性エネルギーを解析した。3.5.1 項では各モデルで算出した異方性エネルギーを報告する。3.5.2 項では算出した異方性エネルギーに対し、層ごとのスピン軌道相互作用を人工的に切り替えその寄与を考察する。

3.5.1 Co/5d 金属二層薄膜系における結晶磁気異方性

本研究で算出した結晶磁気異方性エネルギーを表 3.6 にまとめた。ここで結晶磁気異方性エネルギー E_{MCA} は式(2.110)で定義されており、負の値の場合は面内方向で磁化が安定し、正の場合は面直方向に磁化が安定することを示す。フリースタンディングの単層コバルトの結晶磁気異方性エネルギーは-1.4 [meV]であり、面内方向の結晶磁気異方性をもつ[63]。計算結果から結晶磁気異方性エネルギーが負の値をもつ Co/W, Co/Re, Co/Pt は面内方向で磁化が安定し、正の値を持つ Co/Ta, Co/Os, Co/Ir では垂直磁気異方性をもつことが分かった。次項ではこの結果に対し各層のスピン軌道相互作用を人工的に切り替え、その寄与や機構を検討する。

表 3.6 各モデルにおける結晶磁気異方性エネルギー

	Magnetocrystalline Anisotropy energy E_{MCA} [meV]
Co/Ta	1.57
Co/W	-2.04
Co/Re	-0.47
Co/Os	0.97
Co/Ir	1.59
Co/Pt	-1.17

3.5.2 スピン軌道相互作用の切り替えによる考察

本項では各層のスピン軌道相互作用を人工的に切り替え、結晶磁気異方性エネルギーを算出した結果を議論する。本計算では前節同様、界面から HM1 と重金属層を番号付けし、それらのスピン軌道相互作用を切り替えた。図 3.22 に各層の SOC を人工的に切り替えた結晶磁気異方性エネルギーの結果を示す。それぞれ単層からの寄与、および Co-HM 層間、HM 層間のスピン軌道相互作用を考慮した結果を示す。層間の寄与は HM1-2 のような形で表記してある。すべての図において Full は前項の全層の SOC をすべて考慮したモデルの持つ結晶磁気異方性エネルギーの結果であり、SUM は各層からの寄与を足し合わせた和である。

図 3.22 の結果から各層、層間の寄与を検討する。まずは垂直磁化をもつ Co/Ta, Co/Os, Co/Ir から触れる。Co/Ta では界面の HM1 層、HM2-3 層間が大きな寄与を持つ。Co/Os では HM1 と HM2 単層が大きな寄与をもち、HM1-3、HM2-3 層間も正の寄与を持つ。Co/Ir では HM2 層のみが大きな寄与をもち単層および層間、双方からの寄与によって系の持つ異方性が決定されている。これらの系では単層からの寄与が大きく全体の異方性に寄与しているといえる。一方で、面内に結晶磁気異方性を示す Co/W, Co/Re, Co/Pt では単層の SOC は系の示す結晶磁気異方性に全く寄与していない。Co/W では単層からの寄与が系の持つ結晶磁気異方性エネルギーに比べ、微小である。Co/W の Co-HM1 層間、HM1-2 層間の寄与に注目するとこれら層間寄与が負の値をもっており、全体として負の結晶異方性エネルギーを持つことが分かった。Co/Re は単層の寄与も層間の寄与すべてが正の寄与であるが、Co-HM1 層間及び HM1-3 層間の寄与が負の寄与となっており、層間の寄与によって系の異方性が決定されていることが示唆された。Co/Pt も Co/Re 同様、単層の寄与がほとんど正の寄与であり、負の結晶磁気異方性をもつことが説明できない。しかし、重金属層間の寄与に着目すると HM1-HM2 層間の寄与が大きく負となっていることが分かる。これらの結果から Co/W や Co/Pt に顕著なように、磁気異方性は層間の寄与によって決定されることが明らかになった。先行の理論研究[74]においても結晶磁気異方性では層間の混合作用が強く寄与していることが明らかにされており、その傾向がこれらの Co/5d 重金属薄膜でも重要な役割を担うことが判明した。

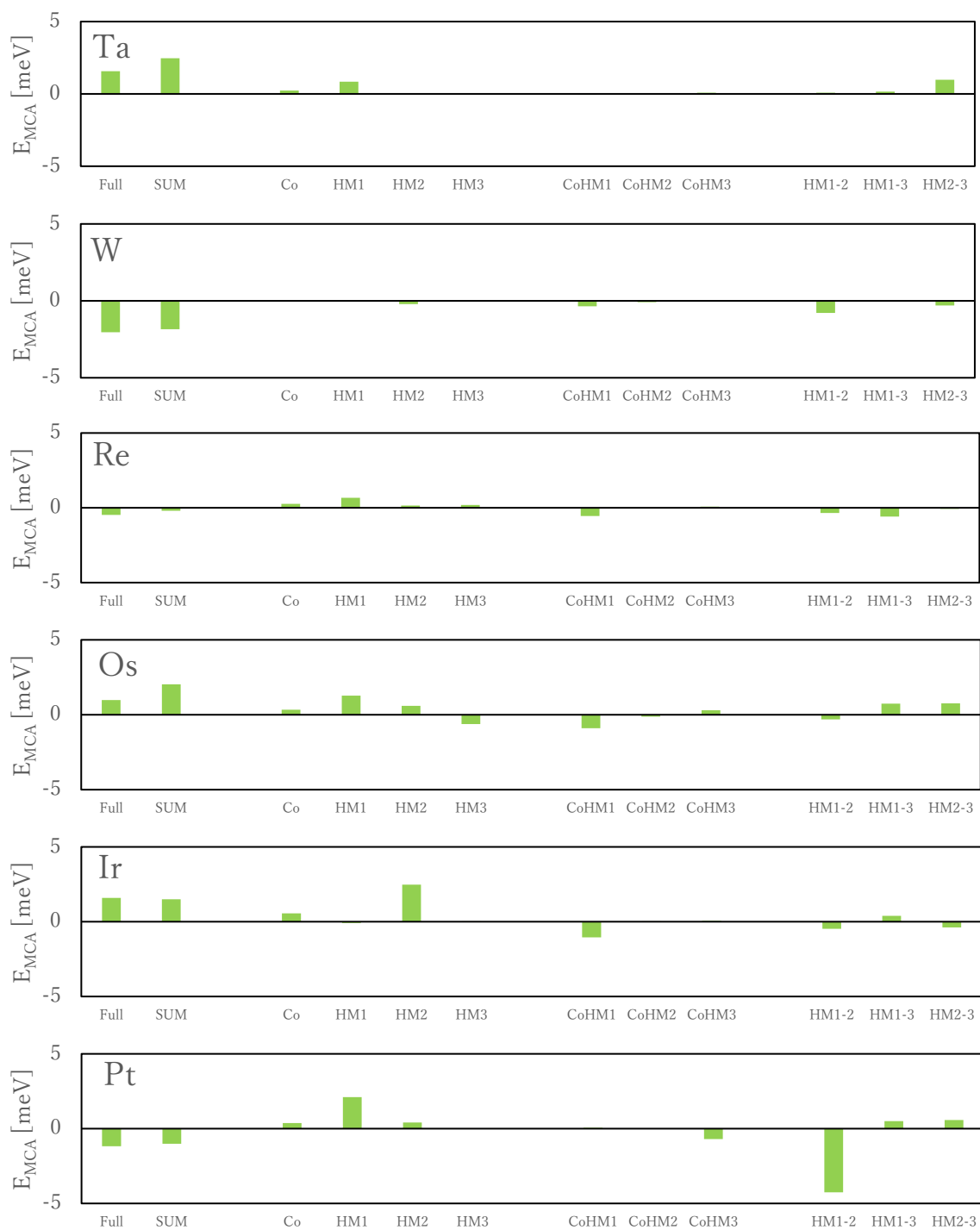


図 3.22 Co/HM モデルにおいて各層の SOC を切り替えた結晶磁気異方性エネルギー。

おわりに

本節では各モデルにおける結晶磁気異方性を算出し、その結果から磁気異方性の由来や機構を各層のスピンの軌道相互作用を人工的に切り替えることで検討した。スピン軌道相互作用切り替えの結果から、垂直磁気異方性をもつモデル Co/Ta, Co/Os, Co/Ir では単層及び層間の双方の寄与が全体の異方性を決定していることが示唆された。一方で面内磁気異方性を示した Co/W, Co/Re, Co/Pt では層間の作用が全体としての傾向を支配していることが分かった。

3.6 おわりに

本章では、Co/5d 重金属薄膜ヘテロ構造において角度依存磁気抵抗効果 (ADMR) 及び、スピホール伝導度 (SHC)、異常ホール伝導度 (AHC)、結晶磁気異方性 (MCA) を第一原理計算を用いて、算出した。

ADMR では、実験値と比較して予測値は過大であるが、5d 重金属種の依存性を定性的に再現し、特に、Co/Pt 系実験における、磁化が電流に対し面外垂直である場合と面内垂直である場合の電気抵抗の異方性を再現した。また、同 Co/Pt 系における ADMR の膜厚依存性についても確認した結果、Pt 薄膜に対しては実験結果を再現し、Co 薄膜では異なる結果であった。これは、実験による Co 薄膜の磁性消失や界面の乱れなどの界面欠陥が考慮されていないことに起因していると考えられる。

SHC では、Co/5d 重金属薄膜の SHC の符号が 5d 重金属バルクの値[3]と同一であり、これは二層薄膜系においても価電子数によって SHC が整理できること、一方、AHC では、Co/W, Co/Ir, Co/Pt において大きな AHC が得られるなど、強磁性体と 5d 重金属の原子種選択が重要であることが示唆された。

MCA においても、Co/Ta, Co/Os, Co/Ir が垂直磁気異方性、Co/W, Co/Re, Co/Pt が面内磁気異方性であることから、強磁性体と 5d 重金属の原子種選択が重要であることが示唆された。

これらの結果から Co/W と Co/Pt はほぼすべての磁氣的性質で高い値を持つこと、各磁氣的性質は SOC の大きさでは単純に整理されないことが明らかになった。また、第 3 章で行った SOC を切り替えた単層及び層間の寄与の結果から Co-重金属間の界面及び、重金属層の寄与を算出した結果、すべての磁氣的性質で重金属層の寄与が全体の値と同符号の大きな寄与をもち、重金属層が支配的であることが示唆された。

第4章 各磁氣的性質の比較及び考察

本研究で算出した磁氣的性質およびスピン軌道相互作用の大きさを図 4.1 にまとめた。まず、全体を通して Co/W はほかの系と比べ、SOC の値が小さいのにもかかわらず、すべての磁氣的性質で高い値を持つことがわかった。Co/Pt は最も高い SOC を持ち、MR 比とスピンホール効果、異常ホール効果で高い値が算出された。同様に SOC の大きい Co/Ir でもスピンホール効果を除く磁氣的性質で高い値を持つ。しかし Co/W よりも大きい SOC をもつ Co/Re, Co/Os では各磁氣的性質において Co/W を上回る規模の値が算出されなかった。これらの結果から各磁氣的性質はある程度 SOC の規模に依存するものの単純に SOC に比例しないことが分かった。

実験では Co/W や Co/Pt などの Co と重金属の多層薄膜系において、高いスピンホール角やスピンホール磁気抵抗効果、結晶磁気異方性が報告されており、その界面作用は未だ詳細な機構が明らかになっておらず、注目が集まっている。ここでは、第 3 章で行った SOC を切り替えた単層及び層間の寄与の結果から Co-重金属間の界面及び、重金属層の寄与を図 4.2 にまとめ、それらの各寄与の依存性を議論する。図 4.2 の結果から、磁気抵抗効果は Co/Re を除き、重金属層の寄与が支配的であるといえる。スピンホール効果はすべての重金属層の寄与が全体の値と同じ符号を持ち、Co/Ir を除き、Co-重金属間の寄与よりも重金属の寄与が大きく、後者が支配的だといえる。異常ホール効果は強磁性体由来の効果であるため、Co/Ta, Co/Re では Co-重金属間の寄与が支配的である。しかし、Co/W, Co/Ir, Co/Pt では重金属の寄与が支配的であるといえる。同様に、結晶磁気異方性でも、強磁性体由来の効果のため全体として Co-重金属間の寄与は重金属層の寄与と比較しても同程度である。しかし Co/Re を除き、重金属寄与が全体の符号と同一の寄与を持っており支配的であるといえる。スピンホール効果では 3.4.1 項のバルク重金属のスピンホール伝導度の符号の比較からも明らかなように重金属種に大きく依存しているといえる。これらの結果から本研究で算出したバンド理論に則した内因性スピンホール効果や磁気抵抗効果などでは Co-重金属間の界面作用は顕著な寄与を持っておらず、重金属による寄与が支配的であることが示唆された。また異常ホール効果や結晶磁気異方性は Co-重金属界面の寄与が比較的大きいものの、全体の値と符号が同一な重金属層の寄与が支配的であるといえる。最後に、各磁氣的性質における Co/W と Co/Pt のピークをバンド構造から金属種の依存性を考察した。図 4.3 に各 Co/5d のバンド構造をまとめた。赤線はフェルミ準位、緑/青のプロットは重金属/コバルトの d 軌道の重みを示している。バンド図からわかるように、コバルトはどの構造でもフェルミ面近傍にバンドが分布している。一方、重金属の d 軌道の分布は Ta から Pt と、原子番号が増加するにしたがって、d 軌道のバンド分布が沈んでいく振り舞いをしている。このふるまいの結果、Co/W と Co/Pt ではバンドの下エッジ部（結合状態）と上エッジ部（反結合状態）にフェルミ準位が位置することによって磁氣的性質のピークが現れたと考えられる。

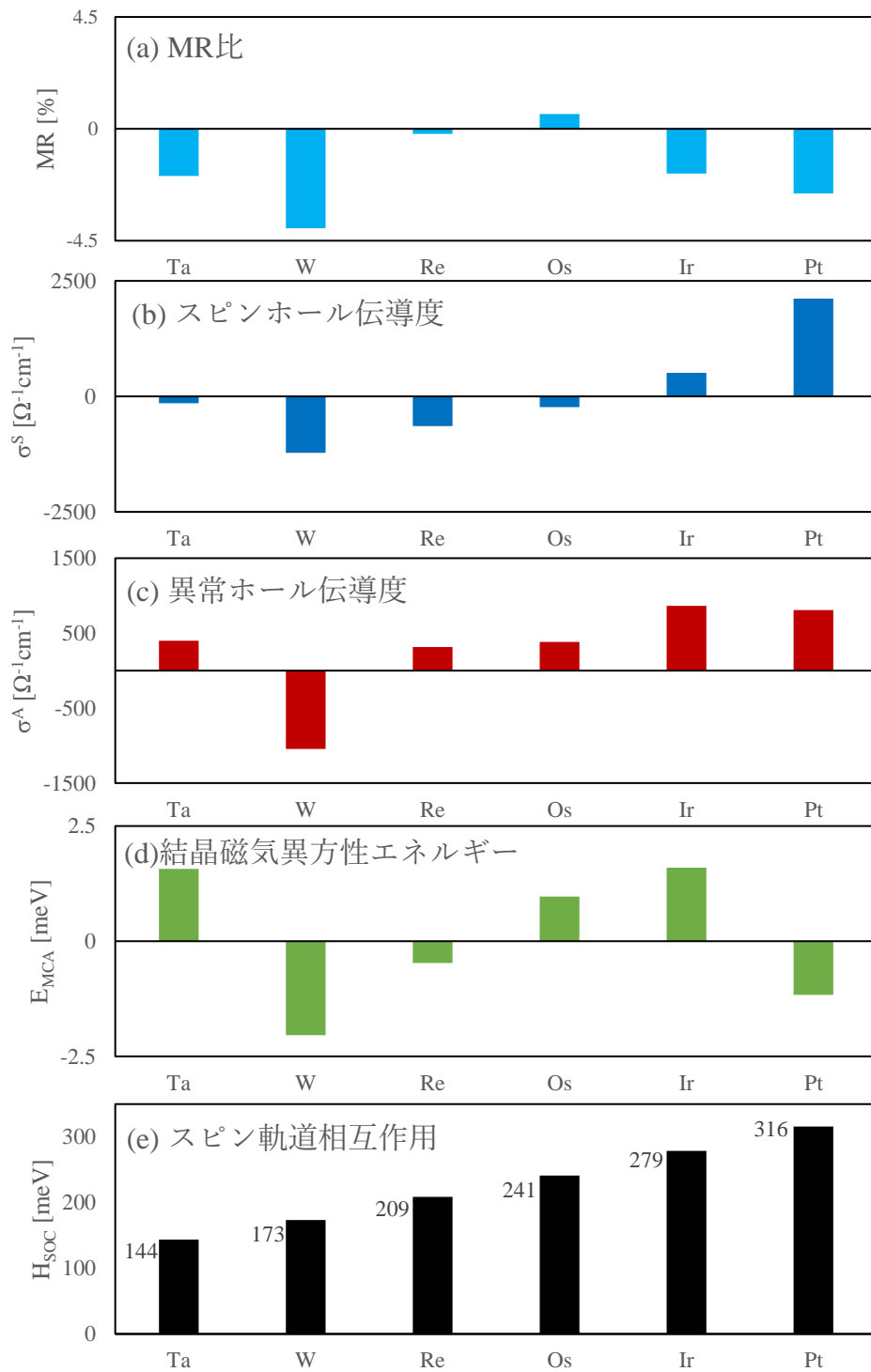


図 4.1 Co/5d 重金属薄膜ヘテロ構造における各磁氣的性質とスピン軌道相互作用の大きさ。

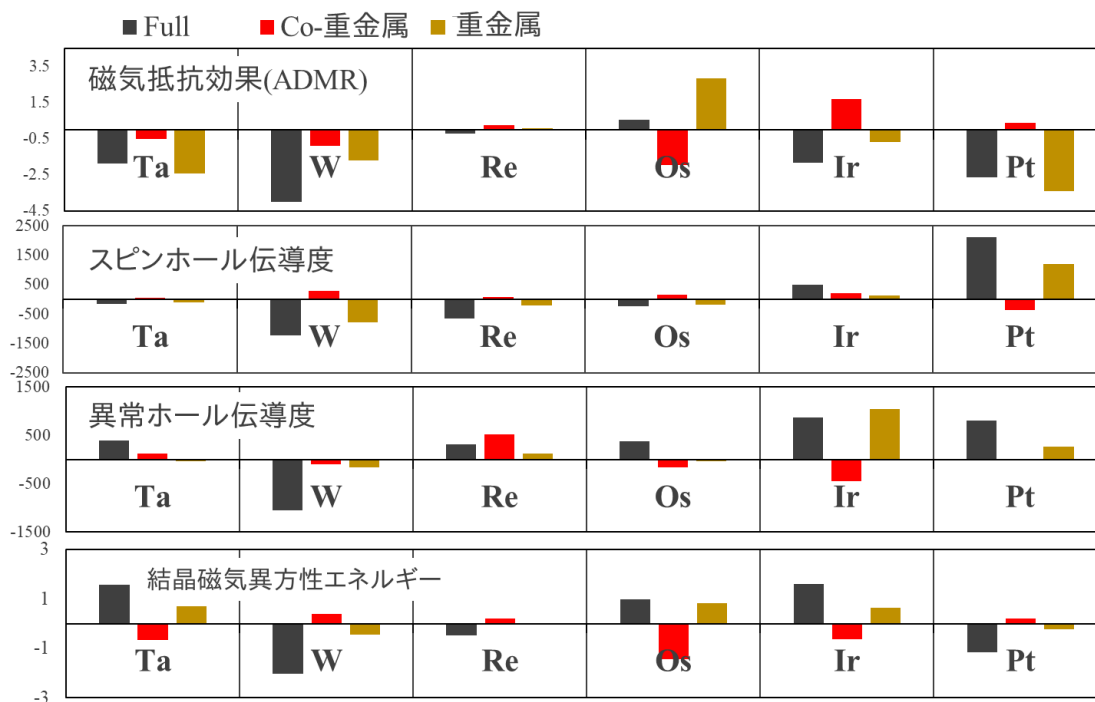


図 4.2 Co/5d 系における各磁気的性質における Co-重金属界面及び重金属層の寄与。

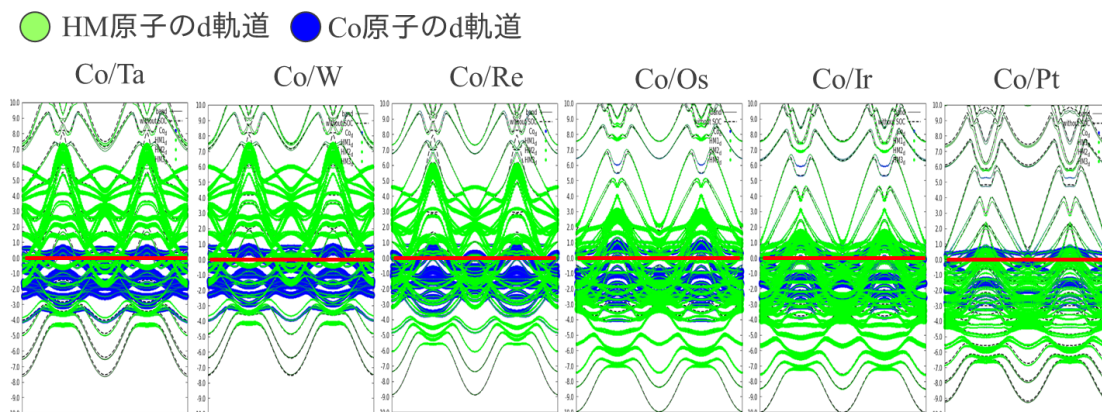


図 4.3 Co/5d における $(-1, -1, 0) \Rightarrow (0, 0, 0) \Rightarrow (1, 1, 0)$ のバンド構造。赤線はフェルミ準位を示し、緑色のプロットは重金属の d 軌道、青色のプロットはコバルトの d 軌道の重みを 0.03 倍したものである。

第5章 結論

本研究では、スピントロニクス分野で、スピン流の生成や検出および磁場による電流操作、不揮発性メモリなどの応用が期待されているスピンホール効果(SHE)、異常ホール効果(AHE)、角度依存磁気抵抗効果(ADMR)、結晶磁気異方性(MCA)といったスピン軌道相互作用に起因する磁氣的性質について理論的研究を行った。特に強磁性体と大きなスピン軌道相互作用をもつ Pt などの重金属を含んだ系ではスピン軌道相互作用に起因する性質が多く報告されている。本研究では各磁氣的性質を系統的に解析するために、実験においても研究がされている Co と 5d 重金属の二層からなる薄膜ヘテロ構造をモデルとして採用した。5d 重金属として Ta, W, Re, Os, Ir, Pt をもちいてこれらの重金属を 3 層重ねた基盤の上に Co を積層させたモデルで、角度依存磁気抵抗効果(ADMR)、スピンホール伝導度(SHC)、異常ホール伝導度(AHC)及び結晶磁気異方性(MCA)を算出した。本研究では全電子フルポテンシャル線形化補強平面波法による第一原理計算手法を用いて各磁氣的性質を計算した。以下結論を述べる。

ADMR では、実験値と比較して予測値は過大であるが、5d 重金属種の依存性を定性的に再現し、特に、Co/Pt 系実験における、磁化が電流に対し面外垂直である場合と面内垂直である場合の電気抵抗の異方性を再現した。また、同 Co/Pt 系における ADMR の膜厚依存性についても確認した結果、Pt 薄膜に対しては実験結果を再現し、Co 薄膜では異なる結果であった。これは、実験による Co 薄膜の磁性消失や界面の乱れなどの界面欠陥が考慮されていないことに起因していると考えられる。

SHC では、Co/5d 重金属薄膜の SHC の符号が 5d 重金属バルクの値[3]と同一であり、これは二層薄膜系においても価電子数によって SHC が整理できること、一方、AHC では、Co/W, Co/Ir, Co/Pt において大きな AHC が得られるなど、強磁性体と 5d 重金属の原子種選択が重要であることが示唆された。

MCA においても、Co/Ta, Co/Os, Co/Ir が垂直磁気異方性、Co/W, Co/Re, Co/Pt が面内磁気異方性であることから、強磁性体と 5d 重金属の原子種選択が重要であることが示唆された。

これらの結果から Co/W と Co/Pt はほぼすべての磁氣的性質で高い値を持つこと、各磁氣的性質は SOC の大きさでは単純に整理されないことが明らかになった。また、第 3 章で行った SOC を切り替えた単層及び層間の寄与の結果から Co-重金属間の界面及び、重金属層の寄与を算出した結果、すべての磁氣的性質で重金属層の寄与が全体の値と同符号の大きな寄与をもち、重金属層が支配的であることが示唆された。

最後に、各磁氣的性質における Co/W と Co/Pt のピークをバンド構造から金属種の依存性を考察した。バンド構造から、コバルトはどの構造でもフェルミ面近傍にバンドが分布している一方、重金属の d 軌道の分布は Ta から Pt と、原子番号が増加するにしたがって、d 軌道のバンド分布が沈んでいく振る舞いをしている。このふるまいの結果、Co/W

と Co/Pt ではバンドの下エッジ部（結合状態）と上エッジ部（反結合状態）にフェルミ準位が位置することによって磁氣的性質のピークが現れたと考えられる。

本研究で対象とした全ての磁氣的性質を通して、それぞれの物性値は、5d 重金属原子層の SOC の大きさ、つまり原子番号の大きさに比例し、Co/W, Co/Ir, Co/Pt で比較的高い値を示す傾向にあった。しかし、その例外もあり、SOC に由来する磁氣的性質はその SOC の大きさでは単純に整理できないことがわかった。ADMR や SHC では、5d 重金属層の SOC の大きさにほぼ比例するが、AHC や MCA では原子層の単層寄与のみでは説明ができず、5d 重金属層の原子層間の効果が重要な役割を担っていることがわかった。

以上の成果は、原子種や組成が本研究の磁氣的性質を制御するための一つの材料設計指針であることを示すとともに、これはスピントロニクス薄膜デバイス開発に向けて重要な知見でもある

謝辞

本論文を作成するにあたって、多大なるご指導とご協力を受け賜りました中村浩次教授に深く感謝の意を申し上げます。中村教授には、研究生活でのご指導やミーティング、学会、海外交流事業など様々な学びの場を与えてくださりました。本年度はコロナ禍と呼ばれる特異な環境の中、オンライン環境など安心して研究できる環境を迅速に提供してくださりました。そしてご多忙の合間を縫って、学生との交流や研究の相談を非常に丁寧に密に行っていただき、本当にありがとうございます。

また、ナノデザイン研究室の秋山亨準教授、2020年にご退官されました伊藤智徳教授、Muhammad Arifinさん、2019年まで研究員として本研究室に在籍されていたバンドン工科大学のAbdul Muizz Pradipto博士には普段のミーティング、講義、研究の助言や議論、学会発表資料の添削などで大変お世話になりました。卒業された先輩の皆様、同期の白木智哉さん、宮前和弥さん、永井勝也さん、清水紀志さん、後輩の皆様にも研究生活で多くの助言をいただき、議論を通し様々なことを学ばせていただきました。

最後に研究生活を通してお世話になりましたすべての方に感謝の意を表し謝辞といたします。

参考文献

- [1] 『国内データ通信量 5 割増 4~5 月、民間調べ』,日本経済新聞, 2020 年 5 月 29 日
- [2] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger, *Science*, 294 (5546), 1488-1495 (2001).
- [3] C. C. A. Fert, and F. N. Van Dau, *Nature Mater.* 6, 813 (2007).
- [4] X. Xiao, J. X. Li, Z. Ding, J. H. Liang, L. Sun, and Y. Z. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 108, 4 222402 (2016).
- [5] M. J. F. Zenga, X. Xiao, C. Zhou, X. Hu, Y. Wu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 508, 166863 (2020).
- [6] M. Kawaguchi, D. Towa, Y.-C. Lau, S. Takahashi, and M. Hayashi, *Applied Physics Letters* 112, 202405 (2018).
- [7] J. Kim, P. SHCng, S. Takahashi, S. Mitani, M. Hayashi, *Phys. Rev. Lett.* 116, 097201 (2016).
- [8] Y. Hiroyasu Nakayama, H. Kanno, T. An, S. Tashiro, A. Nomura Haku, K. Ando, *Phys. Rev. Lett.* 117, 116602(2016).
- [9] Y.M. Lu, J.W. Cai, S.Y. Huang, D. Qu, B.F. Miao, C.L. Chien, *Phys. Rev. B* 87, 220409 (2013).
- [10] B.F. Miao, S.Y. Huang, D. Qu, C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* 112, 236601 (2014).
- [11] A. Kobs, SHC β e, W. Kreuzpaintner, G. Winkler, D. Lott, P. Weinberger, A. Schreyer and H.P. Oepen, *Phys. Rev. Lett.* 106, 217207(2011).
- [12] A. Kobs, H.P. Oepen, *Phys. Rev. B* 93, 014426(2016).
- [13] Y. Kajiwara, K. Harii, S. Takahashi, J. Ohe, K. Uchida, M. Mizuguchi, H. Umezawa, H. Kawai, K. Ando, K. Takanashi, S. Maekawa and E. Saitoh, *Nature* 464 262 (2010).
- [14] M. I. Dyakonov and V. I. Perel, *Sov. Phys. JETP Lett.* 13, 467 (1971).
- [15] S. Murakami, N. Nagaosa, and S. C. Zhang: *Science* 301, 1348 (2003).
- [16] S. O. Valenzuela and M. Tinkham: *Nature* 442, 176 (2006).
- [17] G. Y. Guo, Yugui Yao and Qian Niu: *Phys. Rev. Lett.* 94, 226601 (2005).
- [18] G. Y. Guo, S. Murakami, T.-W. Chen, and N. Nagaosa: *Phys. Rev. Lett.* 100, 096401 (2008).
- [19] G. Y. Guo: *J. Appl. Phys.* 105, 07C701 (2009).
- [20] T. Taniguchi et al., *Phys. Rev. Applied* 3, 044001 (2015).
- [21] T. Seki, S. Iihama, T. Taniguchi, and K. Takanashi, *Phys. Rev. B* 100, 144427 (2019)
- [22] J. Smit, *Physica*, 21, 877-887 (1955).
- [23] J. Smit, *Physica*, 24, 39-51 (1958).
- [24] L. Berger: *Phys. Rev. B*, 2, 4559-4566 (1970).
- [25] R. Karplus and J. M. Luttinger: *Phys. Rev.*, 95, 1154-1160 (1954).
- [26] P. Bruno, *Phys. Rev. B* 39, 865(R) (1989).
- [27] D. Weller, Y. Wu, J. Stöhr, M. G. Samant, B. D. Hermsmeier, and C. Chappert, *Phys. Rev. B* 49, 12888 (1994).
- [28] D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima, A. Carl, M. G. Samant, C. Chappert, R. Mégy, P. Beauvillain, P. Veillet, and G. AHClD, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3752 (1995).
- [29] J. Stöhr, *J. Magn. Magn. Mater.* 200, 470 (1999).
- [30] K. Hotta, K. Nakamura, T. Akiyama, T. Ito, T. Oguchi, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.* 110, 267206 (2013).

- [31] K. Hayashi, A.-M. Pradipto, K. Nozaki, T. Akiyama, T. Ito, T. Oguchi, and K. Nakamura, *J. Electron. Mater.* 48, 1319 (2019).
- [32] L. Hedin, and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [33] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 864 (1964).
- [34] W. Kohn, and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, 1133 (1965).
- [35] Slater, J. Verma, *HC Physical Review* 34 (2): 1293–1322 (1929).
- [36] J. C. Slater, *Phys. Rev. B* 81, 385 (1951).
- [37] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, and S. Lundqvist, *Solid State Comm.* 11, 149 (1972).
- [38] J. von Barth, and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [39] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [40] U. von Barth and L. Hedin: *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [41] J. P. Perdew: *Phys. Rev. Lett* 55, 1665 (1985).
- [42] A. D. Becke: *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [43] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr: *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- [44] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. J. Johnson, M. R. Pederson, D. J. Singh and Carlos Fiolhais: *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [45] B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Nørskov: *Phys. Rev. B* 59, 7413 (1999).
- [46] C. Bowen, G. Sugiyama, and B. J. Alder, *Phys. Rev. B* 50, 14838 (1994).
- [47] S. Morino, D. M. Ceperley, and G. Senatore, *Phys. Rev. Lett.* 75, 689 (1995).
- [48] J. P. Perdew, "Electronic Structure of Solids '91, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin)", 11 (1991)
- [49] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [50] T. L. Loucks, *The Augmented-Plane Wave Method* (Benjamin, New York) (1967).
- [51] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 24, 864 (1981).
- [52] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 26, 4571 (1982).
- [53] M. Weinert, *J. Math. Phys.* 22, 11 (1981).
- [54] K. Nakamura, T. Ito, A. J. Freeman, L. Zhong, and J. Fernandez-de-Castro, *Phys. Rev. B* 67, 14405 (2003).
- [55] C. Li, A. J. Freeman, H. J. F. Jansen, and C. L. Fu, *Phys. Rev. B* 42, 5433 (1990).
- [56] T. J. Scheidtmantel et al., *Phys. Rev. B* 68 125210 (2003).
- [57] L. Néel, *J. Phys. Radium* 15, 225 (1954).
- [58] H. Brooks, *Phys. Rev.* 58, 909 (1940).
- [59] G. C. Fletcher, *Proc. Roy. Soc. London* 67, A 505 (1954).
- [60] P. Bruno, J. P. Renard, *Appl. Phys. A* 49, 499 (1989).
- [61] M. Weinert, R. E. Watson, and J. W. Davenport, *Phys. Rev. B* 32, 2115 (1985).
- [62] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, M. H. F. Schuurmans, *Phys. Rev. B* 42, 1553 (1990).
- [63] 山本拳士, 三重大学大学院工学研究科物理工学専攻修士論文(未公刊) (2016).
- [64] C. O. Avci, K. Garello, J. Mendil, A. Ghosh, N. Blaskakis, M. Gabureac, M. Trassin, M. Fiebig, and P. Gambardella, *Appl. Phys. Lett.* 107, 192405 (2015).

- [65] C. O. Avci, K. Garello, A. Ghosh, M. Gabureac, S. F. Alvarado, and P. Gambardella, arXiv:1502.06898v1. (2015).
- [66] C. O. Avci, K. Garello, A. Ghosh, M. Gabureac, S. F. Alvarado, and P. Gambardella, Nat. Phys. 11, 570 (2015).
- [67] Łukasz Karwacki, et al., Scientific Reports volume 10, 10767 (2020).
- [68] F. Fremiuth, S. Blugel, and Y. Mokrousov: Phys. Rev. Lett. 105, 246602 (2010).
- [69] T. Kimura, Y. Otani, T. Sato, S. Takahashi, and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. 98, 156601 (2007).
- [70] 伊藤貴博, 三重大学大学院工学研究科物理工学専攻修士論文(未公刊) (2017).
- [71] T. Tanaka, H. Kontani, M. Naito, T. Naito, D. S. Hirashima, K. Yamada, and J. Inoue: Phys. Rev. B 77, 165117 (2008).
- [72] P. N. Dheer, Phys. Rev. 156, 637 (1967).
- [73] P. M. Oppeneer, T. Maurer, J. Sticht, and J. Kubler, Phys. Rev. B 45, 10924 (1992).
- [74] Thi Phuong Thao Nguyen, Kunihiko Yamauchi, Kohji Nakamura, and Tamio Oguchi, Journal of the Physical Society of Japan 89, 114710 (2020).