



修士論文

反強磁性 Cr_2O_3 ／強磁性 Co 界面
における交換バイアスと外部電場効果
に関する理論的研究

三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 物理工学専攻
ナノデザイン研究室

犬飼 浩



平成 20年度

目次

第1章 序章	4
1.1 研究の背景と目的	4
第2章 交換バイアスと磁気電気効果	7
2.1 電気磁気効果 (ME 効果)	7
2.2 マルチフェロイック	7
2.3 強磁性体/反強磁性体界面と交換バイアス	8
2.4 交換バイアスの電場制御	10
第3章 第一原理 FLAPW 計算	13
3.1 はじめに	13
3.2 密度汎関数理論	13
3.2.1 Hohenberg-Kohn の定理	14
3.2.2 Khon-Sham 方程式	14
3.2.3 一般化勾配近似	16
3.2.4 LDA+U	19
3.2.5 FLAPW 法	20
3.3 おわりに	22
第4章 Cr_2O_3 (bulk) の電子構造と磁気構造	23
4.1 はじめに	23
4.2 計算モデル	23
4.3 電子構造と磁気構造	27
4.4 おわりに	31
第5章 $\text{Co}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 界面の磁気構造と電子構造	32
5.1 はじめに	32
5.2 界面の計算モデル	32
5.3 磁気構造と電子構造	36
5.4 おわりに	42
第6章 $\text{Co}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ モデルへの電場の効果	43
6.1 はじめに	43

6.2 電荷密度、磁気モーメントへの電場の効果	43
6.3 界面の交換相互作用エネルギーへの電場の効果	45
6.4 おわりに	46
第7章 モンテカルロ法による交換バイアスシミュレーション	48
7.1 はじめに	48
7.2 計算方法	48
7.2.1 モデルハミルトニアン	48
7.2.2 交換相互作用エネルギーと磁場	48
7.2.3 結晶磁気異方性エネルギー	49
7.2.4 モンテカルロ法	49
7.2.5 モンテカルロシミュレーションのアルゴリズム	51
7.2.6 キュリー点の算出方法	53
7.3 計算モデル	55
7.4 計算結果と考察	56
7.4.1 交換相互作用エネルギー	56
7.4.2 Cr_2O_3 および Co の相転移温度	57
7.4.3 磁場-磁化曲線	59
7.5 おわりに	62
第8章 結論	63
謝辞	65
参考文献	66

第1章 序章

1.1 研究の背景と目的

コンピュータを代表とする情報機器の発達と共に強磁性体などの情報記録を担う分野、半導体や誘電体といった情報処理を担う分野は大きな発展を遂げてきた。磁性分野の代表であるハードディスク（HDD）は強磁性体の持つ不揮発性、書き換えが可能といった性質を利用し、現在では 500GB/inch^2 もの高密度記録を可能にしている。これは約 36 nm 幅の領域に1つの磁石がある計算になる。1990年代のHDDは約 3mm 幅に1ビット程度の密度であったことを考えれば飛躍的な上昇率である。また、半導体は1947年にトランジスタが開発されて以来、「産業の米」といわれるほど成長し、コンピュータの小型化などに貢献している。また、誘電体はコンデンサの静電容量を増やすために用いられてきたが、電場によって分極方向を操作することのできる強誘電体に注目が集まっており、強磁性体より早い応答速度を持つことから不揮発性メモリの一つである FeRAM などに用いられている。これらの材料は一見かけ離れた性質を持っていると感じるが、物質中の電子が持つスピンや電荷などの性質を利用しているという点では共通しており、強磁性体は電子のスピン、半導体や誘電体は電子の電荷から発生する性質を利用し、情報の記録や演算処理がなされている。そして、近年、電子のスピンと電荷の性質を利用した全く新しい性質を持ったデバイスが登場している。たとえば、巨大磁気抵抗（GMR）は強磁性層と非磁性層が交互に積層した素子の電気抵抗が強磁性層の磁化方向に依存する磁性のスピンと電流の電荷をうまく組み合わせた現象である。これは磁気センサなどへの応用のみならず HDD のヘッドなどにも用いられ、HDDの記憶容量増加に大きく貢献している。また、磁性半導体は電流を流す、流さないといった電荷の性質に加え、電子のスピンも同時に制御することによって半導体の情報処理速度の飛躍的な向上を期待されている。このようにスピンと電荷を同時に扱う分野をスピントロニクスといい、今後の情報デバイス開において重要な位置を占める分野となっている。

スピントロニクス分野の一つの例として、電気磁気効果（ME 効果）と呼ばれる、磁性、誘電性間の相互作用がある。ME 効果の歴史は古く、1800年代にはその存在を予測され、1960年に行われた実験によって確認された。[1] 電気磁気効果を利用すると、電場(磁場)制御によって

磁気(強誘電)ドメインをスイッチさせる新規のデバイスや光の偏光制御を電場および磁場で行うといった磁気光学素子などへの応用が期待できる。一方、ME 効果を示す物質の多くはマルチフェロイックという強磁性と強誘電性の性質を同時に示す物質である。しかし、マルチフェロイックは発見するのが難しく、また、強誘電-強磁性の相互作用は極めて小さい場合がほとんどだったため、これまでに実用化された例は存在しない。[4,5]

ところが、近年、フラストレーション磁性体と呼ばれるものの中で、物質中の磁気秩序により強誘電性が発生する新しいタイプの強誘電体が見つかった。このような強誘電体は磁気秩序が強誘電性の原因となっているので磁場を作用させることによる強誘電性の消失、分極の方向の変化などの強い電気磁気効果を示す。ここ数年で、このような磁気秩序を持つ RMnO_3 、 RMn_2O_5 (R: 希土類元素)、 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ といった強誘電体が多数発見されており、[6-13] 再び電気磁気効果に対する関心が高まっている。

中でも外部電場による交換バイアス制御は実験でも確認されており、電気磁気効果を利用した初めての応用例になると注目されている。[16,17] 交換バイアスは次章で詳しく説明するが、強磁性体(FM)/反強磁性体(AFM)界面の磁気構造に起因する一方性の磁気異方性を発生させる現象のことをいう。つまり、強磁性体の示す磁化曲線が一方向にシフトする現象である。[14,15] そして、電気磁気効果を示す反強磁性体 Cr_2O_3 を用い、 Cr_2O_3 (0001)/[Pt/Co(111)]_n 素子による、交換バイアスの外部電場変化が実験でも報告された。[16] この現象の原因は電場による界面の磁気構造の変化とされているが界面の磁気構造の複雑さから、いまだ詳しく分かっていない。

本研究では、電気磁気効果を示す反強磁性体 Cr_2O_3 と強磁性体 Co の 2 層構造に対して Co(111)/ Cr_2O_3 (0001)界面の磁気構造、界面磁気構造に及ぼす外部電場効果を理論的に決定し、電場による交換バイアス制御の微視的機構を解明する。計算には第一原理 FLAPW 法[18,19]及びメトロポリスモンテカルロ法[20]を用いた。

以下、本論文の構成を示す。第 2 章では、電気磁気効果、マルチフェロイック、FM/AFM 界面に起因する交換バイアス、続いて、外部電場による交換バイアス制御について紹介する。第 3 章では本研究に用いた計算手法について記す。ここでは、密度汎関数法に基づき、一般化勾配密度近似及び Full-potential Linearised Augmented Plane Wave (FLAPW)法について記す。第 4 章では Cr_2O_3 の各計算方法による磁気構造、電子構造について述べる。第 5 章では Co/ Cr_2O_3 界面の磁気構造と電子構造について、第 6 章では Co/ Cr_2O_3 界面の外部電場効果について、第 7 章では、第一原理計算より得られた結果に基づき、FM/AFM 2 層構造において、交換相互作用、磁気異方性、磁場を考慮したハミルトニアンを用いたモンテカルロ法による交

換バイアスシミュレーションの結果を示す。最後に本論文のまとめを述べる。

第2章 交換バイアスと磁気電気効果

2.1 電気磁気効果 (ME 効果)

電気磁気効果という効果は、スピントロニクス分野の一例として古くから研究が続けられているものである。磁性と誘電性の間に働く相互作用を示す言葉で、1960年にAstrovによって、 Cr_2O_3 を用いた実験により、存在が確認された。この効果は電場(磁場)制御によって磁気(強誘電)ドメインをスイッチさせる新規のデバイスや光の偏光制御を電場および磁場で行うといった磁気光学素子などへの応用が期待されていたが、強い電気時期効果を示す物質が発見されなかったことから、これまでに実用化された例は存在しない。

これまで研究されてきたマルチフェロイックは、強磁性と強誘電性が現れる原因が関係ないものがほとんどだった。そのため、磁性と誘電性の結びつきが弱く、現れる電気磁気効果も非常に小さかった。しかし、最近、 RMnO_3 、 RMn_2O_5 (R: 希土類元素)、 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 CuFeO_2 、 CoCr_2O_4 、 MnWO_4 などのフラストレーション磁性体と呼ばれる物の持つ磁気秩序によって強誘電性が生み出されるといった新しいタイプの強誘電体が見つかった。[6-13] これらの物質は磁気構造そのものが強誘電体の原因となっているので、比較的強い電気磁気効果を示している。

現在のところ、磁性と誘電性の結合に関する微視的な起源については明らかになっていない。有力なモデルの一つは、隣接するスピン間にはたらく、 $\mathbf{H}=\mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ で与えられるDzyaloshinskii-Moriya相互作用の逆効果によって、電荷分布が影響を受けるとする考え方(逆D-Mモデル)である。書き換えると $\mathbf{P}_{ij}=\mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ と現され、らせん磁気構造を持つ物質の特定方向への分極の発生を説明することができる。[21,22] 一方、 Cr_2O_3 のようならせん磁気構造を持たない系でも電場による原子の変位から発生する電気磁気効果もあることから、電気磁気効果のメカニズムが完全に明らかになっているわけではない。[23]

2.2 マルチフェロイック

近年、一つの物質内に強磁性と強誘電性を併せ持つ物質が注目を浴びるようになっている。このような物質は強制的秩序を持つ物質といった意味でマルチフェロイック(Multi-ferroic)と呼ば

れるようになっている。このような物質を使うと2つのオーダーパラメータ(磁化と電気分極)を利用した多値メモリ材料などへの応用が考えられる。しかし、強磁性と強誘電性は同時に存在しにくい。多くの強誘電体は遷移金属酸化物である。正に帯電した遷移金属イオンは負に帯電した酸素イオンとイオン結合をする。そして、結合したときの形状に電荷の偏りが見られた場合、その物質は強誘電体となる。このとき、遷移金属イオンがもつd電子は酸素イオンのp軌道へと移動し、d軌道が空になる。一方、強磁性を示すには、d軌道に電子が必要である。このため、強磁性と強誘電性を兼ね備えている物質は非常に少ない。さらにマルチフェロイックの中には「磁場による電気分極の制御」、「電場による磁化の制御」といった磁性と誘電性の間に相互作用、ME効果、を示す物質も存在する。だが、多くのマルチフェロイックは磁性と誘電性の結びつきが弱く、現れる電気磁気効果也非常に小さかった。しかし、最近、 RMnO_3 、 RMn_2O_5 (R: 希土類元素)、 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 CuFeO_2 、 CoCr_2O_4 、 MnWO_4 などのフラストレーション磁性体と呼ばれる物の持つ磁気秩序によって強誘電性が生み出されるといった新しいタイプの強誘電体が見つかった。[6-13] これらの物質は磁気構造そのものが強誘電体の原因となっているので、比較的強い電気磁気効果を示している。

2.3 強磁性体/反強磁性体界面と交換バイアス

原子軌道の3d軌道や4f軌道が非閉殻的な物質は磁性を示すことが知られている。周期律表では遷移元素や希土類元素からなる単金属や合金などが磁性を持つ物質として挙げられる。磁性体は、大きく2つに分類することができ、磁気モーメントが反平行に配列し、全体の正味のモーメントが打ち消し合っているものを反強磁性体(AFM)と呼び、一方磁気モーメントが平行に配列し、強い自発磁化を持つものを強磁性体(FM)と呼ぶ。FMではFe、Niなど、AFMではCrなどの元素が挙げられる。

FM層とAFM層を積層した二重層構造や多重層構造では、FM/AFM界面に起因する一方向性の磁気異方性を示すことが知られている。これは、1956年にMeiklejohnとBean[24]によってCoO/Co層で初めて観測された。77Kに冷却されたCoO/Co層に外部磁場を加えるとFM層であるCoの磁化だけが回転を起こす。このとき生じる磁気異方性により磁気-磁場曲線が正あるいは負の磁場方向にずれが発生し、これが交換バイアスと呼ばれる。

交換バイアスの発生のメカニズムにはFM/AFM界面原子間の磁気モーメント内に働く交換結合が重要な役割を果たしている[14,15]。図2-1(a)(b)に磁化-磁場曲線とFM/AFM膜の磁気配列を

示す。 $T_N < T < T_C$ においてAFM層の磁気配列が無秩序な状態から、 $T < T_N$ まで温度を下げ(図2-1(i)) 磁場を加える。さらに磁場を加えると、AFM 膜の磁気モーメントは強い相互作用により互いに逆を向いているため磁場の影響は受けない。そのため、FM膜は界面原子間の交換結合によりピニングされ、スピンの回転は生じない(図2-1(ii))。また、AFM膜は結晶磁気異方性を持つため、磁気モーメントは方向を変えずFM膜のスピンのみが回転する(図2-1(iii))。また、磁場の向きを変えると大きな磁場を受けることなくFM層の磁気モーメントが回転する(図2-1(iv))。

しかし、前述のモデルによる交換バイアスの大きさは実験による測定値の大きさに比べ1桁ほど大きいことが知られている。これは、界面のラフネスに強く依存することが知られている。例えば、界面で面内に磁化を持つuncompensated界面ではラフネスが多くなることで交換バイアスが減少することが報告されている[25]。一方、前章で述べたように、面内に磁化を持たないcompensated界面は反強磁性体の磁化が垂直になるSpin-flopにより交換バイアスが発生するが界面間のラフネスが重要な要因であることが報告されている[26,27]。このように交換バイアスの発生は界面の磁気構造、欠陥に依存するが定量的な理解には至っていない。

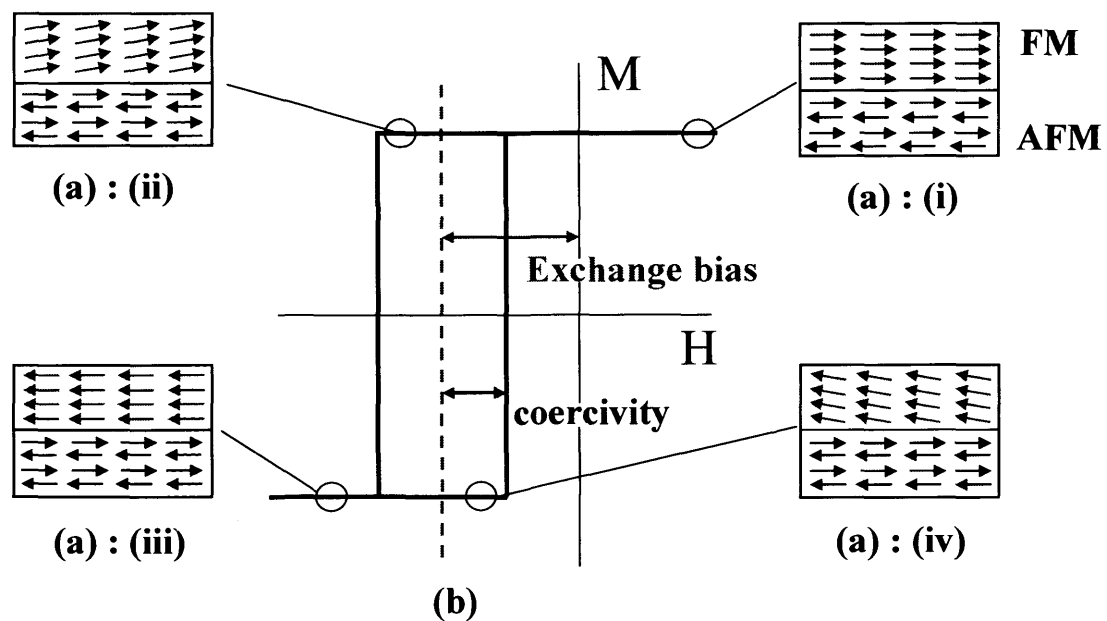


図2-1 : FM/AFM界面のスピン配列(a)とヒステリシスループ(b)の模式図。Hは磁場の大きさ、Mは磁気モーメント、(i)-(iv)は各磁場に対するFM層のスピン配列の模式図[14]

2.4 交換バイアスの電場制御

電気磁気効果を示す物質を用いることによる利点は単一物質で複数の自由度を利用できることにある。また、マルチフェロイックの場合、強磁性、強誘電性ともに不揮発性を示すことからメモリー素子などへの応用によって記録密度の向上などが期待される。さらに、磁性を電場によって作用できるという性質を持つことから、今までとは違った新しいデバイスの開発ができるのではないかと考えられている。その電場による磁性の操作を利用した現象の一つに交換バイアスの電場制御が挙げられる。

交換バイアスの電場制御とは、前節で説明した交換バイアスの量、方向が電場によって変化するという現象である。交換バイアスは強磁性体/反強磁性体素子に発生するが、この反強磁性体に磁気電気効果を示す物質を用い、電場による磁気構造の変化を引き起こし、交換バイアスが増加するとされている。この現象は実験でも報告されており、Borsov らの $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/(\text{Pt}(111)\text{Co}(111))_x$ 薄膜を用いた実験では、素子の cooling 中に磁場 $H=0.6 \text{ T}$ 、電場 $E=\pm 500 \text{ V/m}$ を加えて、それぞれの磁化曲線を描いた。磁場、電場の方向は共に(0001)方向である。その結果、 $E=-500 \text{ V/m}$ の時、Co の示す磁化曲線が負の方向にシフトしたのに対して、 $E=+500 \text{ V/m}$ の時は正方向にシフトし、電場によって交換バイアスの方向を切り替えることに成功した。(図 2-2)[16] 一方、Laukhin らの実験では $\text{Py}/\text{YMnO}_3(0001)/\text{Pt}(001)$ 薄膜を用い、電場を加えながら磁化曲線を描いた。電場は(0001)方向、そして、磁場は電場と垂直方向へ印加した。その結果を図 2-3 に示す。電場を大きくすると保磁力が小さくなり、その結果、交換バイアスが増加した。[17] しかし、これらの実験では交換バイアスが電場によって制御できるということを確認しただけで、その原因については、「界面の磁気構造が電場によって変化するから」などといった仮説があるに過ぎない。

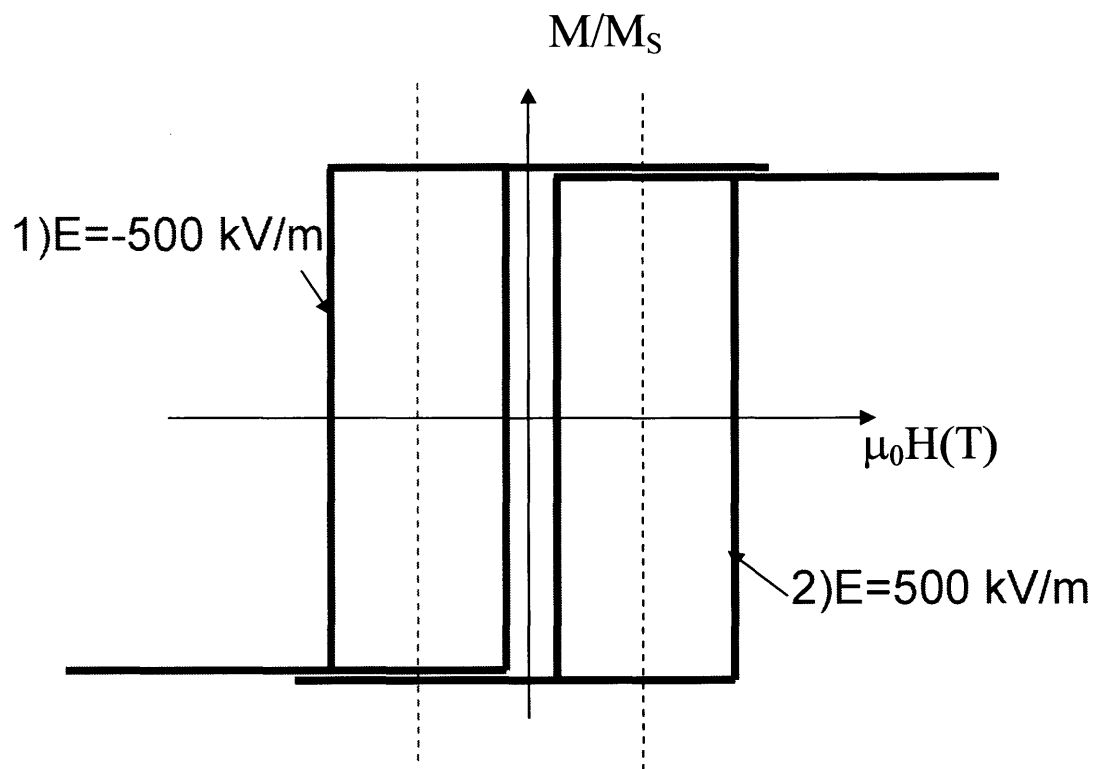


図 2-2 $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/[\text{Pt}/\text{Co}(111)]_n$ における磁化曲線、およびその外部電場による変化
1) $E = -500 \text{ V/m}$ 2) $E = 500 \text{ V/m}$ [16]

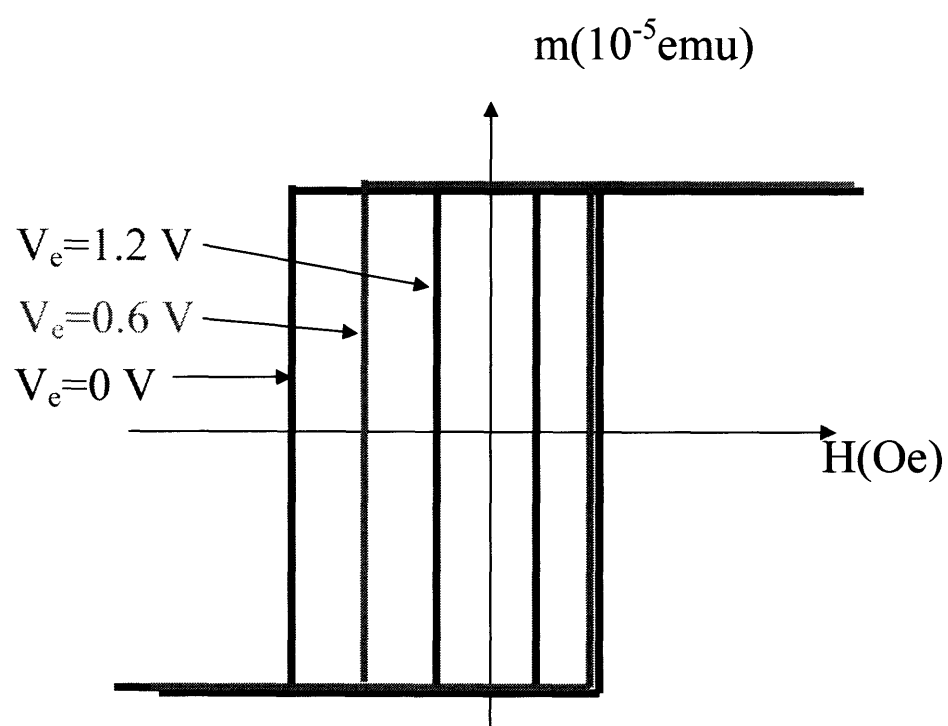


図 2-3 Py/YMnO₃(0001)/Pt(001)における磁化曲線、および外部電場による変化[17]

第3章 第一原理 FLAPW 計算

3.1 はじめに

本章では、第一原理計算の計算手法について述べる。本研究では、密度汎関数理論に基づく FLAPW(full-potential linearized augmented plane wave)法を採用する。次節では基礎となる密度汎関数理論(Density Functional Theory)[19]と、実際に計算機で解く Kohn-Sham 方程式を示す。さらに、Kohn-Sham 方程式を解く際に使用する近似法として GGA(一般化勾配近似)を示し、最後に FLAPW 法について説明する。

3.2 密度汎関数理論

密度汎関数法は金属、半導体などに物質に対して電子状態を計算するのに非常に有効な方法とされており、現在行われている固体電子状態の計算のほとんどが密度汎関数理論を用いている。

N 電子波動関数とそれに伴うシュレーディンガー方程式を電子密度 ρ とそれに関連する計算方法に書き換える試みは、1920 年から始まった。しかし、具体化したのは Hohenberg- Kohn の論文が発表された後の 1964 年のことである。密度汎関数法は 1964 年に Hohenberg と Kohn によって提唱された理論であり、その後、1965 年に Kohn と Sham によって実用的な形に定式化された。密度汎関数理論による電子状態の計算の手続きは Hohenberg- Kohn の定理[20]に基づくエネルギーの定式化と Kohn-Sham[21]方程式を用いた一電子近似の解の計算から成る。

Hohenberg- Kohn の定理は、系の基底状態の全エネルギーが電子状態 $\rho(\vec{r})$ の汎関数として表すことができるという数学的定理を与え、かつその汎関数は基底状態において極値をもつこと示している。Kohn-Sham 方程式は Hohenberg- Kohn の定理を用いて具体的に多体系に基底状態を求める方法を与える。その特徴は、エネルギー表式中に現れる多体系の厳密な運動エネルギーを仮想的な独立電子系の運動エネルギーで置き換えることによって一電子描写にするというものである。その際に比較的小さいと考えられる運動エネルギーの差を生じるが、その差をお

交換相関エネルギーの中に閉じ込めることで全体として厳密さを保っているため、もし厳密な交換相関エネルギーの表式を得ることができれば一電子方程式を解くことで多体系の厳密な固有関数とエネルギー固有値を求めることが可能となる。この厳密性の保存が、多体系の波動関数を一つのスレーター行列式で表す近似から出発する Hartree-Fock 法と大きく異なる点である。

3.2.1 Hohenberg-Kohn の定理

Hohenberg-Kohn の定理は次の二つの定理からなる。

1. 基底状態が縮退していないとき、基底状態の波動関数 ψ と外部ポテンシャル

$v_{ex}(\vec{r})$ は、一電子密度 $\rho(\vec{r})$ によって一義的に決まる。

2. 基底状態のエネルギー E は、与えられた外部ポテンシャル $v_{ex}(\vec{r})$ に対して、

$$E[\rho] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (3.1)$$

のような $\rho(\vec{r})$ の汎関数として与えられる。ここで、 $F[\rho(\vec{r})]$ は universal な $\rho(\vec{r})$ の汎関数であり、 $v_{ext}(\vec{r})$ とは独立である。そして、 $E[\rho(\vec{r})]$ は正しい基底状態の $\rho(\vec{r})$ に対し、最小になる。このとき、基底状態の電子密度 $\rho(\vec{r})$ は全エネルギーを極小にする変分原理から決定される。ここでは、 $F[\rho(\vec{r})]$ は単に universal な $\rho(\vec{r})$ の汎関数とだけ与えた。つまり、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、本来は 3N 次元空間の多電子波動関数を解かねばならないのであるが、密度汎関数理論で 3 次元空間における電子密度 $\rho(\vec{r})$ を求めればよいこととなる。

3.2.2 Khon-Sham 方程式

Khon と Sham は Hohenberg-Kohn の定理を元に、N 電子波動関数をそれに伴うシュレーディンガー方程式を電子密度 ρ とそれに関連する計算法に置き換える方法を定式化した。式(4.1)においての universal な汎関数 $F[\rho(\vec{r})]$ を次のように分解する。

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.2)$$

ここで、 $-e(<0)$ は電子の電荷である。また、式(3.2)の第一項 $T_s[\rho(\vec{r})]$ は基底状態での相互作用のないフェルミ粒子系の運動エネルギーを表す。 $T_s[\rho(\vec{r})]$ は、Hohenberg-Kohn の定理から電子密度 $\rho(\vec{r})$ の汎関数であることが保障されるので、基底状態の電子密度の汎関数の形で表すことができる。第二項は、古典的な電子管のクーロン相互作用エネルギーに相当する。第三項は交換相関エネルギーである。交換相関項を厳密に扱うことは非常に困難であり、解くべき方程式も非常に複雑になる。外部ポテンシャル $v_{ext}(\vec{r})$ は電子の感じる電子核によるクーロンポテンシャルである。従って、多電子系の基底状態の全エネルギーは外部ポテンシャルを $v_{ext}(\vec{r})$ として与えたとき、式(3.2)を式(3.1)に代入して次のように書くことができる。

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int v_{nuc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.3)$$

次に、 $\rho(\vec{r})$ について式(3.3)の変分をとることによって、一電子方程式の導出を行う。N 電子系を扱っているとすると、電子数が一定に保たれる条件は次式のようにになる。

$$N = \int \rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.4)$$

式(3.4)を制約条件として、変分

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (3.5)$$

を行った結果、次式で表される有効一電子ポテンシャル $v_{eff}(\vec{r})$ のもとでの一電子方程式が導出される。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.6)$$

ここで、

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{nuc}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (3.7)$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.8)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.9)$$

である。式(3.7)は交換相関ポテンシャル、式(3.7)中の E_{xc} は交換相関エネルギーを示している。

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 $v_{eff}(\vec{r})$ のもとで、見かけ上電子間の相関作用のない一電子問題をとけばよいことが示された。これらの式を実際に解く場合には、インプットとアウトプットの電子密度 $\rho(\vec{r})$ が十分に近い値になるまで計算を繰り返す。すなわち、式(3.6)から式(3.9)までがセルフコンシステントな回を得るまで繰り返し解かれることとなる。これらの一連の式を Kohn-Sham 方程式という。

3.2.3 一般化勾配近似

前節にて Kohn-Sham 方程式により、多電子問題が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 $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ の具体的な表式は定まっていない。実際の計算を進めるためにはこの $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ および $\rho(\vec{r})$ について汎関数微分がわかる必要がある。しかしながら、これらの物理量の具体的な表式を得ることは、多電子問題を正確に解くこととなり、非常に困難である。そこで、一つの近似を施すことによってこの問題を解決する。近年では、交換相関エネルギー $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ が電子密度 $\rho(\vec{r})$ にだけ依存するとして近似する局所密度汎関数法とは違い、さらに一歩進んで密度勾配に対する依存性の効果を考慮する近似法が開発されるようになってきている。この近似法を一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation:GGA)法と呼ぶ[22]。GGA 法では交換相関エネルギーは

$$E_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r))$$

のように電子密度 $\rho(r)$ とその勾配 $\nabla \rho(r)$ の汎関数として表される。

交換相関エネルギーは次のように表される。

$$E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2} E_x[2n_\uparrow] + \frac{1}{2} E_x[2n_\downarrow],$$

$$E_x[n] = \int dr^3 n(r) \varepsilon_x^{unif}(n(r)) F_x(s),$$

$$\varepsilon_x^{unif}(n(r)) = -\frac{3k_F}{4\pi},$$

$$k_E = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}},$$

$$s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n}$$

$$F_x(s) = \frac{1 + 0.19645s \sinh^{-1}(7.795s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645s \sinh^{-1}(7.7956s) + 0.004s^4}$$

相関エネルギーは

$$E_c[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int dr^3 n(r) \{ \varepsilon_c(r_s, \varsigma) + H(t, r_s, \varsigma) \}$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi m} \right)^{\frac{1}{3}},$$

$$\varsigma = (n_\uparrow - n_\downarrow) / n,$$

$$t = \frac{|\nabla n|}{2k_s \phi n},$$

$$\phi = \frac{1}{2} \left[(1 + \varsigma)^{2/3} + (1 - \varsigma)^{2/3} \right],$$

$$k_s = (4k_F / \pi)^{1/2}$$

関数 H は $H_0 + H_I$ である。

$$H_0 = \phi^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left\{ 1 + \frac{2\alpha}{\beta} \left[\frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \right\},$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{-2\alpha\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta)/(\phi^3 \beta^2)} - 1}$$

$$a = 0.09, \quad \beta = \nu C_c(0), \quad \nu = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}, \quad C_c(0) = 0.004235, \quad C_x = -0.001667,$$

$$H_1 = \nu \phi^3 t^2 [C_c(r_s) - C_c(0) C_x / 7] \exp[-100 \phi^4 (k_s^2 / k_F^2) t^2]$$

係数 $C_c(r_s)$ は

$$C_c(r_s) = -C_x + C_{xc}(r_s),$$

で表され、 C_{xc} は次の関数と一致している。

$$C_{xc}(r_s) = \frac{C_1 + C_2 r_s + C_3 r_s^2}{C_4 r_s + C_5 r_s^2 + C_6 r_s^3}$$

$$C_1 = 0.002568, C_2 = 0.23266, C_3 = 7.389 \times 10^{-6}, C_4 = 8.723, C_5 = 0.472, C_6 = 7.389 \times 10^{-6} \text{ 相}$$

関エネルギー $\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta)$ は次のように表される。

$$\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4,$$

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]}{(2^{4/3} - 2)},$$

$$f''(0) = \frac{4}{9(2^{1/3} - 1)} = 1.709920934,$$

$\varepsilon_c(r_s, 0), \varepsilon_c(r_s, 1), -\alpha_c(r_s)$ は次の関数と一致している。

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, p) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{p+1})} \right]$$

式()と式()から、交換ポテンシャルは

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_x^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta n_\sigma(r)} &= \frac{4}{3} \varepsilon_x^{unif}(n) F_x(s) + \varepsilon_x^{unif} \left\{ s \frac{d^2 F_x(s)}{ds^2} - \frac{dF_x(s)}{ds} \right\} \\ &\quad \times \left(\frac{4}{3} s - \frac{\nabla |\nabla n| \cdot \nabla n}{2k_F |\nabla|^2} \right) - \frac{\varepsilon_x^{unif}(n)}{2k_F |\nabla n|} \frac{dF_x(s)}{ds} \nabla^2 n \end{aligned}$$

相関ポテンシャルは

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E_c^{PBE}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta n_\sigma(r)} = & \varepsilon_c - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial r_s} + H - \frac{r_s}{3} \frac{\partial H}{\partial r_s} - (\zeta - s g n(\sigma)) \left(\frac{\partial \varepsilon_c}{\partial \zeta} + \frac{\partial H}{\partial \zeta} - \frac{\phi'}{\phi} t \frac{\partial H}{\partial t} \right) \\
& + \frac{t}{6} \frac{\partial H}{\partial t} + \frac{7t^3}{6} \frac{\partial}{\partial t} \left(t^{-1} \frac{\partial H}{\partial t} \right) + \frac{tr_s}{3} \frac{\partial^2 H}{\partial r_s \partial t} \\
& - \frac{\nabla n \nabla \zeta}{(2k_s \phi)^2 n} \left\{ \left(t^{-1} \frac{\partial^2 H}{\partial \zeta \partial t} \right) - \frac{\phi'}{\phi} \left[t \frac{\partial}{\partial t} \left(t^{-1} \frac{\partial H}{\partial t} \right) + 2 \left(t^{-1} \frac{\partial H}{\partial t} \right) \right] \right\} \\
& - \frac{\nabla n \nabla |\nabla n|}{(2k_s \phi)^3 n^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(t^{-1} \frac{\partial H}{\partial t} \right) - \frac{\nabla^2 n}{(2k_s \phi)^2 n} \left(t^{-1} \frac{\partial H}{\partial t} \right)
\end{aligned}$$

で表され、 $s g n(\sigma)$ は $\sigma = \uparrow$ で $+1$ 、 $\sigma = \downarrow$ で -1 である。

3.2.4 LDA+U

局所密度近似(LDA)や一般化密度勾配近似(GGA)では電子相関を十分に考慮されていない。そこで、導入された計算方法がLDA+Uである。LDA+Uの全エネルギーを表す式は

$$E^{tot}(\rho, \hat{n}) = E^{LDA}(\rho) + E^{ee}(\hat{n}) - E^{dc}(\hat{n}),$$

$E^{LDA}(\sigma)$ は全電子スピン密度 $\rho^\sigma(r)$ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$)の局所密度スピン関数である。 E^{ee} は電子間の相互作用エネルギーであり、 E^{dc} はDouble-countingの項である。

$$E^{ee} = \frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4}^{\sigma, \sigma'} n_{m_1, m_2}^\sigma \left(\langle m_1, m_3 | V^{ee} | m_2, m_4 \rangle - \langle m_1, m_3 | V^{ee} | m_4, m_2 \rangle \delta_{\sigma, \sigma'} \right) n_{m_3, m_4}^{\sigma'},$$

V^{ee} はクーロン相互作用、 $\langle \quad | \quad \rangle$ は角積分を示す。

F_k はスレーター積分、 $|lm\rangle$ は $d(f)$ は球形波長、 n_{m_1, m_2}^σ はスピン軌道空間における $d(f)$ の行列である。

$$\langle m_1, m_3 | V^{ee} | m_2, m_4 \rangle = \sum_k a_k(m_1, m_3, m_2, m_4) F_k,$$

$$a_k(m_1, m_3, m_2, m_4) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-1}^k \langle lm_1 | Y_{kq} | lm_2 \rangle \times \langle lm_3 | Y_{kq}^* | lm_4 \rangle,$$

Double Countingの項はLDAの全エネルギーのatomiclike臨界を満足するように取られる。

$$E^{dc}(\hat{n}) = \frac{U}{2}n(n-1) - \frac{J}{2}\sum_{\sigma}n^{\sigma}(n^{\sigma}-1),$$

U と J は次のように与えられる

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m_1, m_3} \langle m_1, m_3 | V^{ee} | m_1, m_3 \rangle,$$

$$J = U - \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m_1, m_3} \left[\langle m_1, m_3 | V^{ee} | m_1, m_3 \rangle - \langle m_1, m_3 | V^{ee} | m_3, m_1 \rangle \right]$$

3.2.5 FLAPW 法

FLAPW法[23, 24]は線形バンド計算法の中の一つである。バンド計算法と一口に言ってもその計算方法は本研究の計算に利用したFLAPW法をはじめ、KKR法、LMTO法等、多岐にわたる。後に述べるFLAPW法はLAPW法を拡張したものであるので、まずLAPW法[25]について記述する。LAPW(linearized-augmented-plane-wave)法に関する詳細な論文は1975年にO.K.Andersenによって発表された。以来線形バンド計算の種々の方法が考えられてきた。KKR法やAPW法[26]では行列要素がエネルギー依存性を持つため、固有値を求める際に非常な労力を必要とする。そこで、行列要素のエネルギー依存性をなくし、標準的な固有値問題に帰着させ、計算を効率的に進めることが線形バンド計算の目的となる。固有値 $E_n(k)$ に対応する固有関数 ψ_n を、エネルギーに依存しない関数 ψ_i を基底関数として用いて、次のように展開する。

$$\Psi_n(\vec{r}, k) = \sum_i C_{in}(k) \psi_i(\vec{r}, k) \quad (3.10)$$

これはごくありきたりの手順であるが、問題はできるだけ少ない基底関数で精度のよい計算をするには、 ψ_i としてどんな関数を用意するかということである。原子核を中心として適当な半径 S の球を仮定し、この球(マフィンティン(MT)球という)の内側と外側を別々に考察する。外側の領域は格子間領域と呼ばれるが、その領域では電子の感じるポテンシャルは緩やかに変化する。したがって、格子間領域の波動関数を記述するには単純な解析関数を基底に選べばよい。この関数を包絡関数と呼ぶ。一方、深いポテンシャルを持ったMT球内では波動関数は空間的に激しく変化するが、ポテンシャルが球対称で近似できるので与えられたエネルギーについてシ

シュレディンガー方程式を数値的に解くのは容易である。ただし、この解のエネルギー依存性が重要であり、それをまともに考慮しようとするためにAPW法等では基底関数のエネルギー依存性がもたらされた。しかしながら、通常、われわれが問題にするエネルギー領域はフェルミレベルあたりの $1Ry$ 程度のものであり、その程度の範囲内では任意のエネルギーの波動関数のMT球内の振る舞いは適当な2個の波動関数の線形結合でよく表現することができる。特に、AndersenはMT球面での与えられた境界条件(それは動径波動関数 $R_l(\vec{r}; E)$ についての対数微分、 $D_l = \left[\vec{r} d \ln R_l(\vec{r}; E) / d\vec{r} \right]_{r=S}$ で与えられる)を満足するMT球内波動関数を、あるエネルギー軌での解とそのエネルギー微分を用いて精度よく表現する表式を与えた。したがって、包絡関数が与えられれば、MT球面上で、それと一次微分まで連続になるMT球内の波動関数が容易に与えられ、MT球外をカバーする基底関数が定まる。格子間領域は比較的単純な関数で記述し、ポテンシャルが深くなる領域はその領域を正しく記述する別の関数につなぐ。このようにポテンシャル変動の小さい領域での波動関数のよい近似となる単純な解析関数を、ポテンシャル変動の大きい領域での解につなぐことを包絡関数の補強(augmentation)といい、効率のよい基底関数を作る際の重要な概念である。このようにして基底関数を作るのは、式(3.10)の展開を少数項で打ち切るのに有効である。LAPW法では包絡関数として平面波を用いている。この平面波は十分たくさんとるので格子間領域があってもよい基底系をなす。基底関数の数を考えるとLAPW法はAPW法等に比べて、一般により多くの基底関数が必要になる。それは、APW法ではMT球内の波動関数として求められるべき固有エネルギーのものがあらかじめ基底関数に組み込まれているからである。LAPW法はAPW法に比べて大次元の行列を扱わねばならないが、標準的な固有値問題に帰着できるのでスーパーコンピュータには適している。近年のコンピュータの性能や並列化の技術によりそれが可能となった。ただ、注意しなければならないのは、MT球内の波動関数の処理の仕方のため、あまり広いエネルギー領域はカバーできないということである。もしも、広いエネルギー領域を扱おうとするならば、それを $1Ry$ 程度のいくつかの領域に分け、各領域を代表するエネルギー別の波動関数とそのエネルギー微分を用いて、それぞれのエネルギー領域でMT球内波動関数の処理をしなければならない。これを怠るとしばしば、"ghost band"と呼ばれる実体のないバンドが出現する。LAPW法で用いたMT近似は結晶のポテンシャル形状に制限をつけているが、そうした制限を除いて一般の形状のポテンシャルを扱おうとする一つの方法がFLAPW(full-potential LAPW)法である。FLAPW法では、

1. 求められた一般の形の電荷分布についてポアソン方程式を解く
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関し、LAPW法の基底を用いた行列要素の計算を行い、その固有値を解く
4. 得られた固有状態を用い電荷分布を求める

を行い自己無撞着(self-consistent)な解を求めることになる。

本研究では次式のLAPW基底関数を用いる。

$$\phi(\vec{r}; k) = \begin{cases} e^{ik\vec{r}} & \text{格子内領域} \\ \sum_{lm} \left\{ A_{lm}(k) u_l(\epsilon_l, \vec{r}) + B_{lm}(k) \dot{u}_l(\epsilon_l, \vec{r}) \right\} i^l Y_{lm}(\tilde{\vec{r}}) & \text{MT 球内} \end{cases} \quad (3.11)$$

ここで、 k は波数、 $\tilde{\vec{r}}$ 角度変数、 A_{lm} 、 B_{lm} はMT球面上の境界条件によって定まる定数、 Y_{lm} は球面調和関数である。

3.3 おわりに

本章では、基礎理論である密度汎関数理論から、多電子系のシュレーディンガー方程式を電子密度の汎関数とそれに関連する計算方法に書き換える Kohn-Sham 方程式について説明した。さらに、Kohn-Sham 方程式を解く際の近似法として一般化勾配近似について説明した。最後に、本研究で用いる FLAPW に関する説明をした。

第4章 Cr₂O₃ (bulk) の電子構造と磁気構造

4.1 はじめに

Cr₂O₃は磁気電気効果の研究で幅広く用いられ、交換バイアスの電場制御を試みた実験でも使われている。交換バイアスなどの現象を理解するためには bulk の磁気構造や電子状態のより詳細なデータが不可欠である。本章では Cr₂O₃ の磁気構造や電子状態を第一原理 FLAPW 法によって解析し、実験との比較を行い、議論していく。

4.2 計算モデル

図 4-1 に Cr₂O₃(hcp)の unit cell を示す。結晶構造はコランダム構造を持ち、(0001)方向に見ていくと、O の層と Cr の層が交互に現れる。また、Cr は O に対して 6 配位となり、逆に O は Cr に対して 4 配位となる。格子定数は $a=4.96\text{\AA}$, $c=13.566\text{\AA}$ とした。表 4-1,2 に Cr₂O₃ の unit cell および unit vector を示す。なお、近似方法は LDA, GGA, GGA+U(U=1,2,3,4eV)を用い、MT 球の半径を Cr は 2.2 a.u、O は 1.2 a.u、基底関数(平面波)のカットオフを 3.9a.u とした。

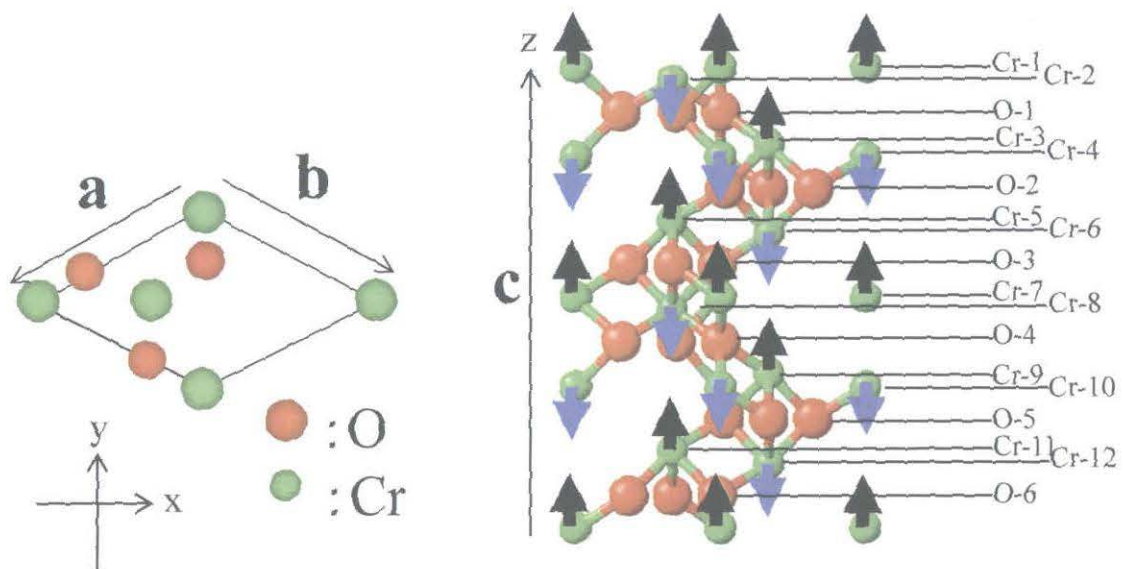


図 4-1 Cr_2O_3 の unit cell 及び磁気構造

表 4-2 Cr₂O₃ の unit vector

	unit vector(Å)		
atom	x	y	z
a	-4.287	-2.475	0.000
b	4.287	-2.475	0.000
c	0.000	0.000	13.566

4.3 電子構造と磁気構造

計算の結果求められた磁気構造を図 4-1 に示す。(0001)面内で磁気モーメントを打ち消しあい面内の正味の磁化を持たない磁気構造を持った。これは実験で得られた結果を再現した。しかし、Cr の持つ磁気モーメントについて違いが生じた。その結果を表 4-3 に記す。

磁気モーメントの大きさは LDA<GGA<GGA+U の傾向が見られ GGA+U では U の値が大きくなるにつれて磁気モーメントも増加していった。ただ、いずれの計算方法も実測値に比べ、磁気モーメントを小さく算出されていることが分かった。これは、内殻部の電子状態が計算によって正確に再現されていないためと考えられる。そのため、より正確な計算結果を求めるためには、今までとまったく違う計算方法を用いる必要がある。

次に、図 4-2 に第一原理計算により求めた Cr_2O_3 の各近似方法による状態密度を示す。図のように計算方法の違いによりバンドギャップに違いが生じているのが分かった。表 4-1 に近似方法の違いによる Cr のバンドギャップの変化と実験値を示す。LDA や GGA で求められたバンドギャップはそれぞれ 0.72 eV、1.2 eV であり、実験値 3.3eV とはかけ離れた結果が得られた。これは密度汎関数法で用いられている局所密度近似が強相関電子系に対しては良い近似になっておらず、Cr の持つ局在した 3d 軌道間の有効クーロン相互作用が LDA や GGA では正しく表現されていないためである。この問題を解決するため、GGA+U を用いて、 Cr_2O_3 のバンドギャップを再現した。GGA+U では U の値が大きくなるにつれてバンドギャップも大きくなる傾向を示した。本研究では、バンドギャップの計算値と実験値の違いに注目し、その差異が小さい U=3.0 eV を採用し、今後の研究では U=3.0 eV の値を用いた計算を行っていく。最後に U=3.0eV の時の Cr と O 局所状態密度を図 4-3 に示す。Cr、O 共にバンドギャップを持っており、さらに、Cr、O 間での d-p 軌道の混成が確認でき、Cr-O 間での結合が生じていると考えられる。

表 4-3 各種計算手法による磁気モーメントとバンドギャップの変化

	LDA	GGA	U=1.0eV	U=2.0eV	U=3.0eV	U=4.0eV	Experiment _[36-39]
magnetic moment (μ_B)	2.48	2.54	2.63	2.65	2.67	2.69	3.8
band gap (eV)	0.72	1.2	2.16	2.72	3.12	3.52	3.3

表 4-1 Cr_2O_3 unit cell の各原子の座標

atom	site	internal position		
		a	b	c
Cr	Cr-1	0.667	0.333	0.500
	Cr-2	0.000	0.000	0.362
	Cr-3	0.333	0.667	0.333
	Cr-4	0.667	0.333	0.195
	Cr-5	0.000	0.000	0.167
	Cr-6	0.333	0.667	0.029
	Cr-7	0.667	0.333	0.000
	Cr-8	0.000	0.000	-0.138
	Cr-9	0.333	0.667	-0.167
	Cr-10	0.667	0.333	-0.305
	Cr-11	0.000	0.000	-0.333
	Cr-12	0.333	0.667	-0.471
O	O-1	0.640	0.667	0.431
		0.333	0.973	0.431
		0.027	0.360	0.431
	O-2	0.693	0.000	0.264
		0.307	0.307	0.264
		0.000	0.693	0.264
	O-3	0.973	0.333	0.098
		0.667	0.640	0.098
		0.360	0.027	0.098
	O-4	0.640	0.973	-0.069
		0.333	0.360	-0.069
		0.027	0.667	-0.069
	O-5	0.693	0.693	-0.236
		0.307	0.000	-0.236
		0.000	0.307	-0.236
	O-6	0.973	0.640	-0.402
		0.667	0.027	-0.402
		0.360	0.333	-0.402

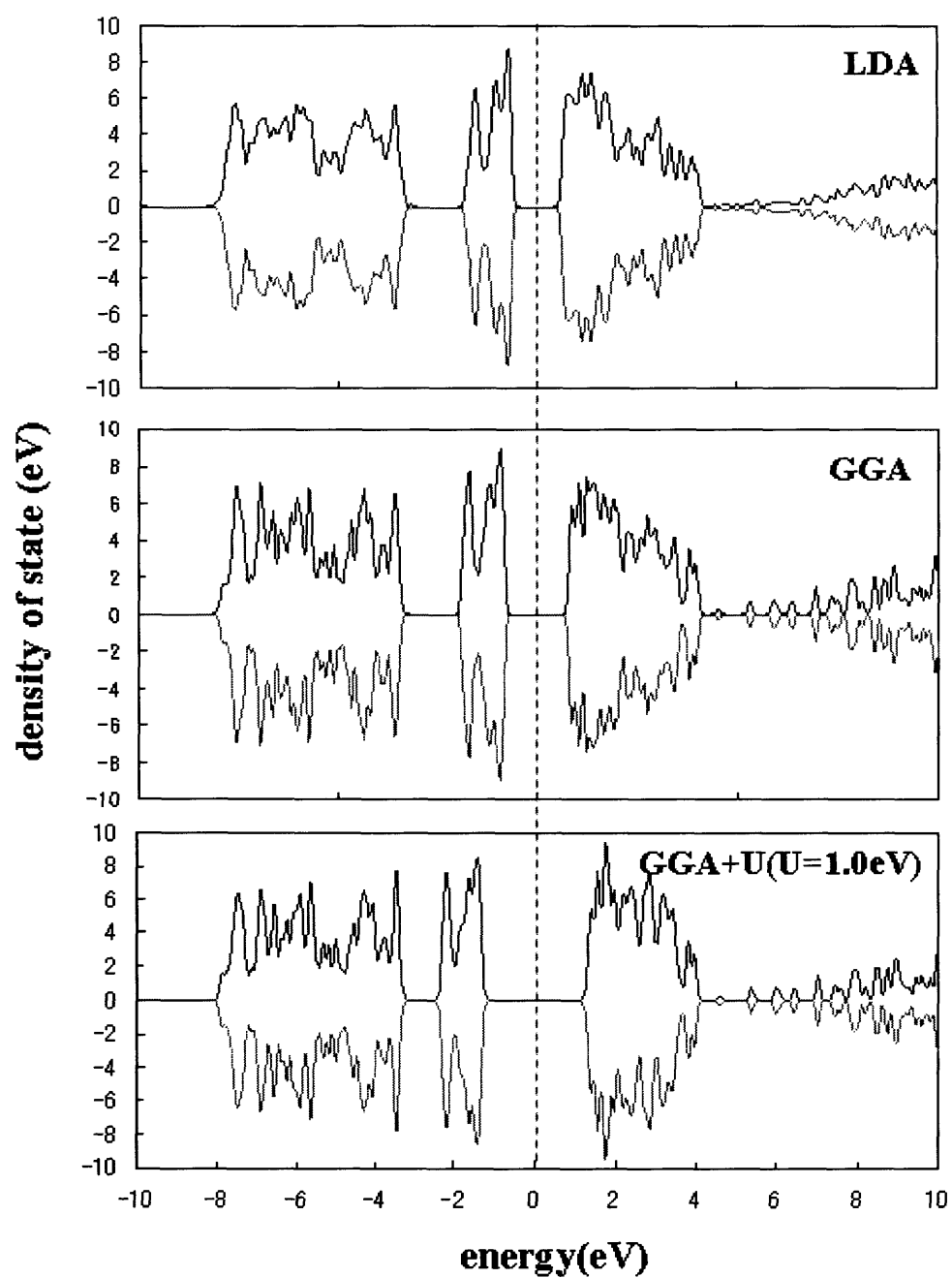


図 4-2 LDA,GGA,GGA+U(1.0eV)における Cr_2O_3 の状態密度

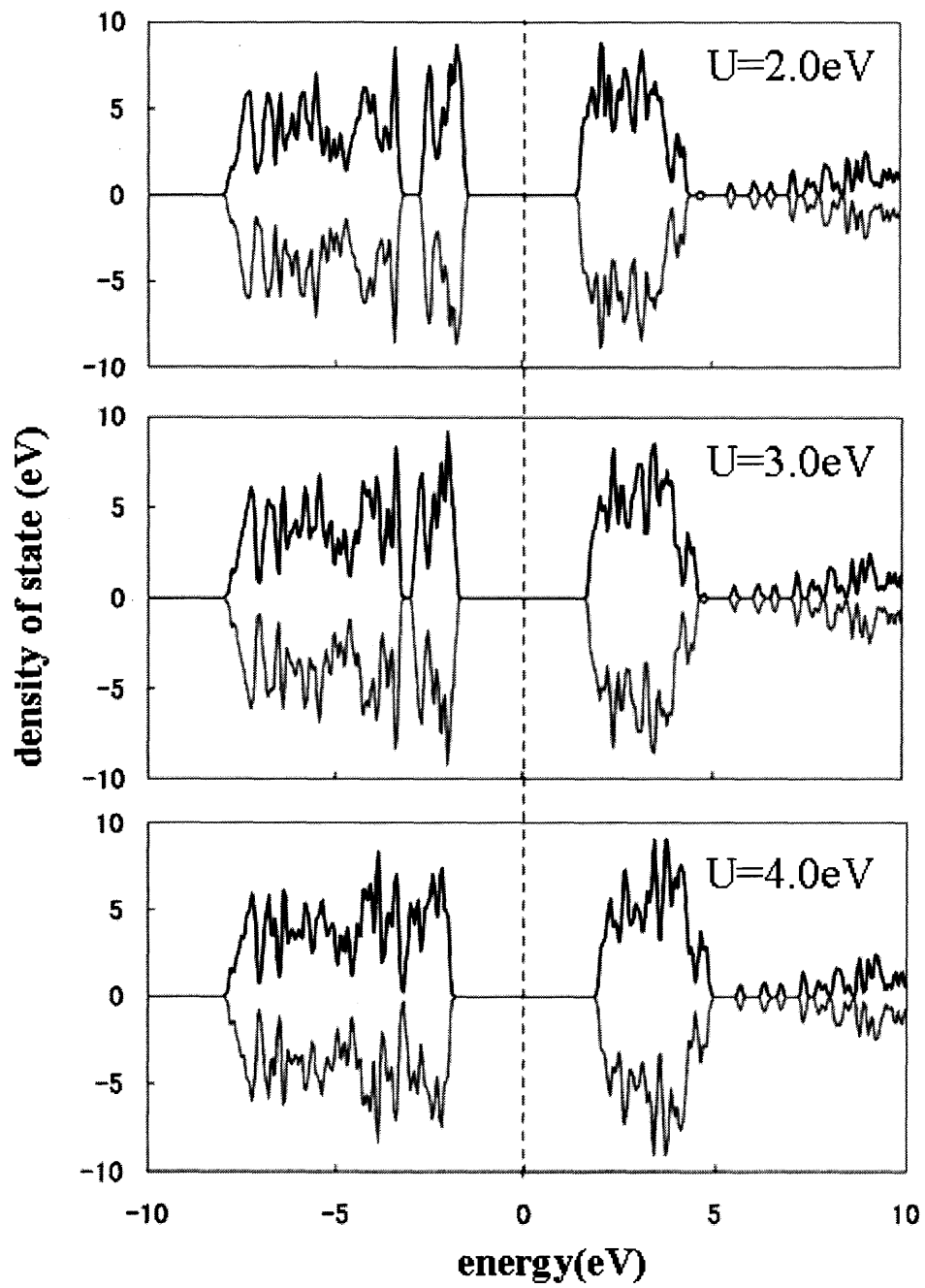


図 4-2 GGA+U (2,3,4 eV) における Cr_2O_3 の状態密度

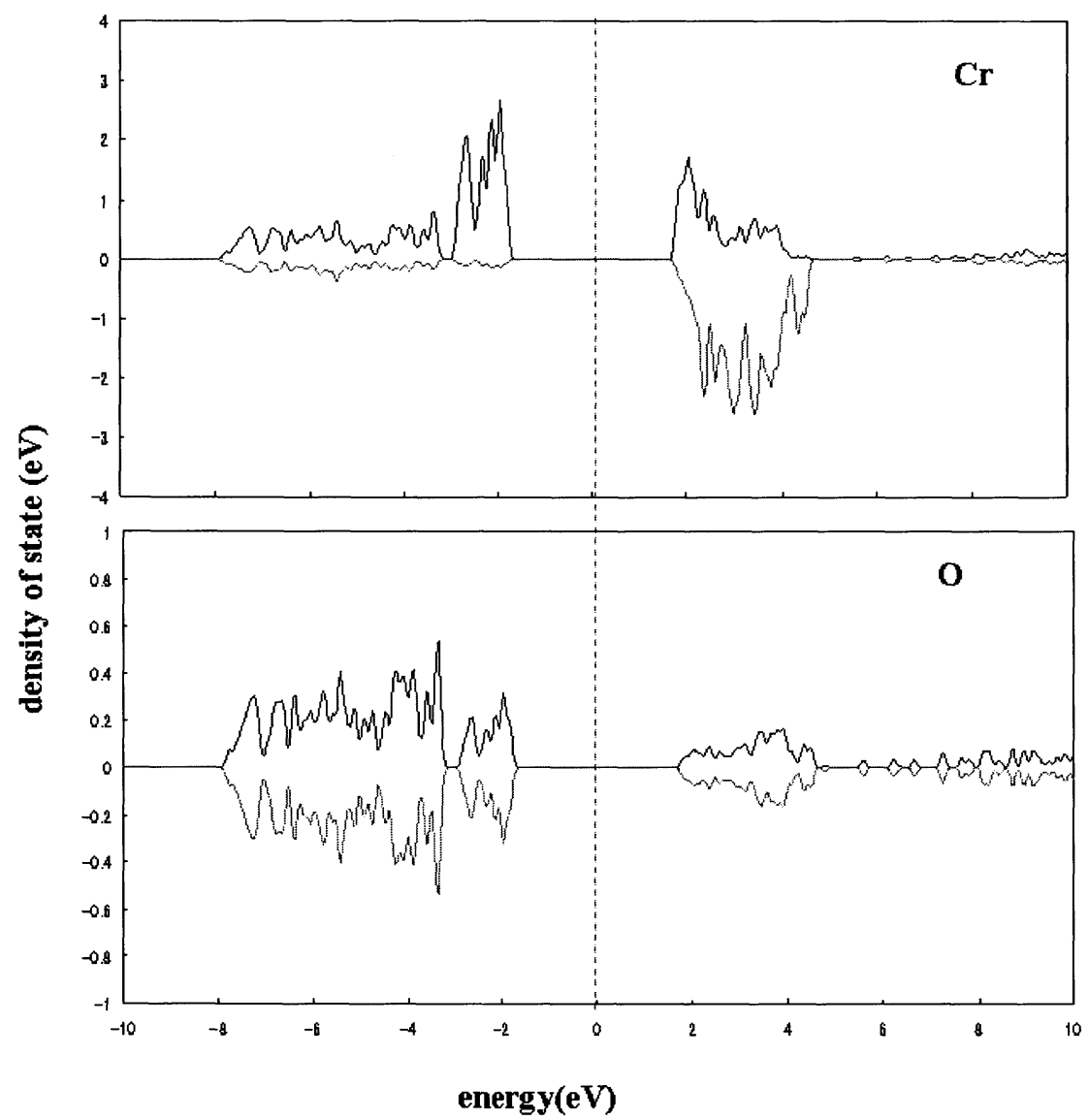


図 4-3 GGA+U ($U=3.0\text{eV}$) における Cr_2O_3 の Cr と O の状態密度

4.4 おわりに

本章では、 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{bulk})$ について磁気構造、磁気モーメント、および電子構造の各計算による解析結果について報告した。磁気構造は計算手法にかかわらず実験と同様の結果が得られた。磁気モーメント、およびバンドギャップについては実験値を過小評価する傾向があったため、GGA+U を用いて、バンドギャップの計算値と実験値が同様の値になるように調整した。以下の計算ではその値を用いて計算を行っていった。

第 5 章 Co/Cr₂O₃ 界面の磁気構造と電子構造

5.1 はじめに

強磁性体と反強磁性体の界面構造は交換バイアスを理解する上で非常に重要である。本章では、強磁性体 Co/反強磁性体 Cr₂O₃ 界面の磁気構造と電子構造について FLAPW 法を用いて解析をする。

5.2 界面の計算モデル

計算に用いた Co(111)/Cr₂O₃(0001)/Co(111)モデルを図 5-1 に示す。Cr が 3 層、O が 4 層からなる Cr₂O₃ を Co (1 層) で挟んだ。格子定数は $a=4.96\text{\AA}$ 、 $c=10.518\text{\AA}$ 、Co(bulk)の格子定数は 2.51\AA であるため、格子不整合度は 1.2%程度である。

界面構造を決定するために図 5-2 に示す 3 つの界面構造を

$$(E_{\text{Co-a-c/Cr2O3}} - (E_{\text{Co-a-c}} + E_{\text{Cr2O3}}))/A_{\text{Co}} = \text{吸着エネルギー}$$

として、格子緩和を考慮しそれぞれの界面構造を比較した。 $E_{\text{Co-a-c/Cr2O3}}$ は type A, B, C 界面を形成した Co/Cr₂O₃ モデルの全エネルギー、 $E_{\text{Co-a-c}}$ は type A, B, C 界面の Co 層の全エネルギー、 E_{Cr2O3} は Cr₂O₃(Cr 層が 3 層、O 層が 4 層)の全エネルギーである。

typeA は Co 原子が Cr の上に存在するように配置したもので、typeB は Co 原子が界面の Cr が不在の O のホローサイトに配置されたモデル。typeC は Cr の上と O のホローサイトに Co が配置されたモデル。これら 3 つの界面構造を緩和させた後、Co 一つ当たりの吸着エネルギーから比較した結果を図 5-2 に記す。typeA は typeB より 240 meV 程エネルギーが高くなり、typeC もまた typeB に比べ 540 meV 程エネルギーが高くなっており、この 3 つのモデルの中では typeB が最も構造安定性が高いことが分かった。表 5-1 に typeB の各原子の座標を記す。以下の研究ではこの界面構造を採用して計算を行っていく。

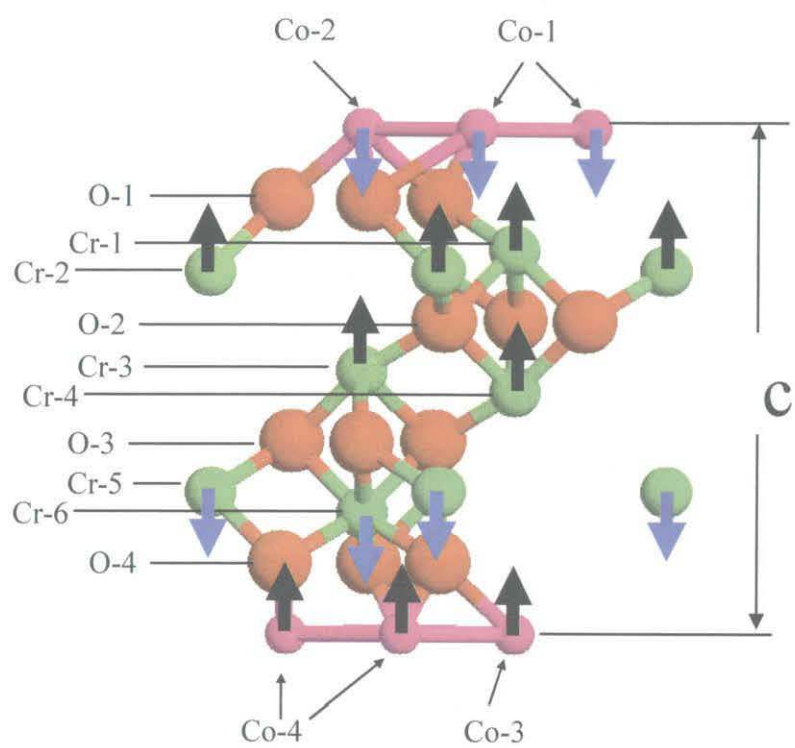


図 5-1 Co(1 層)/Cr₂O₃(3 層)/Co(1 層)モデルと磁気構造


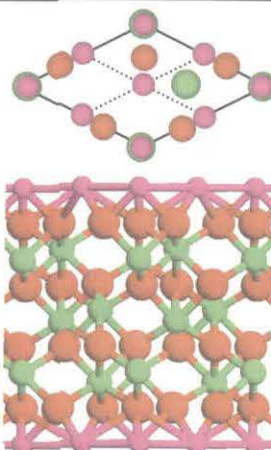
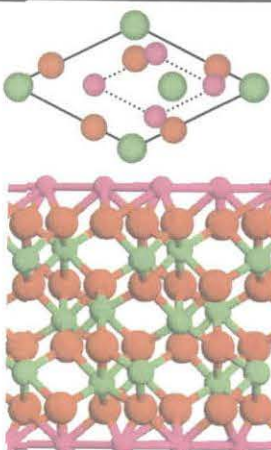
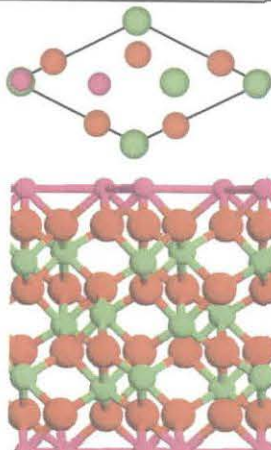
 <p> : Co : O : Cr </p>	 <p>type A</p>	 <p>type B</p>	 <p>type C</p>
<p>吸着エネルギー (meV/Co-atom)</p>	<p>240</p>	<p>0</p>	<p>540</p>

図 5-2 界面構造と吸着エネルギー

表 5-1 Co(1 層)/Cr₂O₃(3 層)/Co(1 層)モデルの各原子の内部座標と z 軸座標

atom	site	internal position		cartesian position(Å)
		a	b	z
Co	Co-1	0.328	0.203	5.259
		-0.203	0.125	5.259
		-0.125	-0.328	5.259
		0.333	0.667	4.520
		0.667	0.333	-4.520
		0.125	0.328	-5.259
	Co-2	-0.328	-0.203	-5.259
		0.203	-0.125	-5.259
Cr	Cr-1	0.667	0.333	2.451
	Cr-2	0.000	0.000	2.176
	Cr-3	0.333	0.667	0.195
	Cr-4	0.667	0.333	-0.195
	Cr-5	0.000	0.000	-2.176
	Cr-6	0.333	0.667	-2.451
O	O-1	-0.315	0.011	3.431
		0.326	0.315	3.431
		-0.011	-0.326	3.431
	O-2	0.973	0.333	1.131
		-0.333	0.640	1.131
		-0.640	-0.973	1.131
	O-3	0.640	0.973	-1.131
		0.333	-0.640	-1.131
		-0.973	-0.333	-1.131
	O-4	-0.326	-0.315	-3.431
		0.315	-0.011	-3.431
		0.011	0.326	-3.431

5.3 磁気構造と電子構造

図 5-1 に計算によって求めた Co/Cr₂O₃ 薄膜モデルの磁気構造について示す。Bulk の Cr₂O₃(0001)面の磁気構造はコンペンサイト面となり、面内に正味の磁化を持たない。このような磁気構造は面内に正味の磁化を持たないため、交換バイアスの発現には向いていない。しかし、Co との界面を形成することにより Cr₂O₃ 界面の Cr の磁気構造がアンコンペンサイト面に再配列することが分かった。この結果、界面に正味の磁化が発生し、この系における交換バイアスの発生に大きく寄与していると考えられる。また、界面の Cr と Co 層間では反平行な界面磁気構造の方が平行な界面磁気構造に比べ、401meV/unit cell 全エネルギーが低く、安定することがわかった。

次に、それぞれ原子の状態密度を図 5-3 に示す。Co との界面を形成したことにより、Cr₂O₃ の状態密度が変化し、界面の Cr と O において、fermi エネルギー上に準位が存在しており、バンドギャップが消失していることが分かる。Fermi エネルギー上の状態密度について表 5-1 に記す。薄膜内部の Cr にも fermi エネルギー上の状態密度が存在しているが、非常に小さい値であることから、これは k 点の少ないことが原因で、より k 点を多くし、計算を行えばおそらく、バンドギャップを形成していると考えられる。また、界面の O の局所状態密度を見ると、広い範囲に状態密度が分布し、ピークを示すパターンが Cr の状態密度と一致していることから、Co-O 間における強い結合が生じていると予測される。

また、磁気モーメントについて表 5-2 にそれぞれのイオンの磁気モーメント、電荷密度を記す。薄膜内部 (Cr-3,4) については界面を形成したことによる影響はほとんどないが、界面の Cr の持つ磁気モーメントは Cr-1=2.614 μ_B Cr-2= 2.701 μ_B 、電荷密度は Cr-1=22.42 Cr-2= 22.20 となり、磁気モーメントは Cr(bulk)= 2.67 μ_B と比べ、より界面に近い Cr-1 の持つ磁気モーメントが小さくなり、界面から遠い Cr-2 は大きくなった。また、電荷密度は Cr(bulk)=22.32 に比べ、Cr-1 の持つ電荷密度が大きくなり、Cr-2 は小さくなったことから、磁気モーメントの変化は界面付近に電荷が集まったためと考えられる。これは、Cr₂O₃ が界面を形成することによって、その対称性が悪くなり、電子の偏在が発生したためであると考えられる。

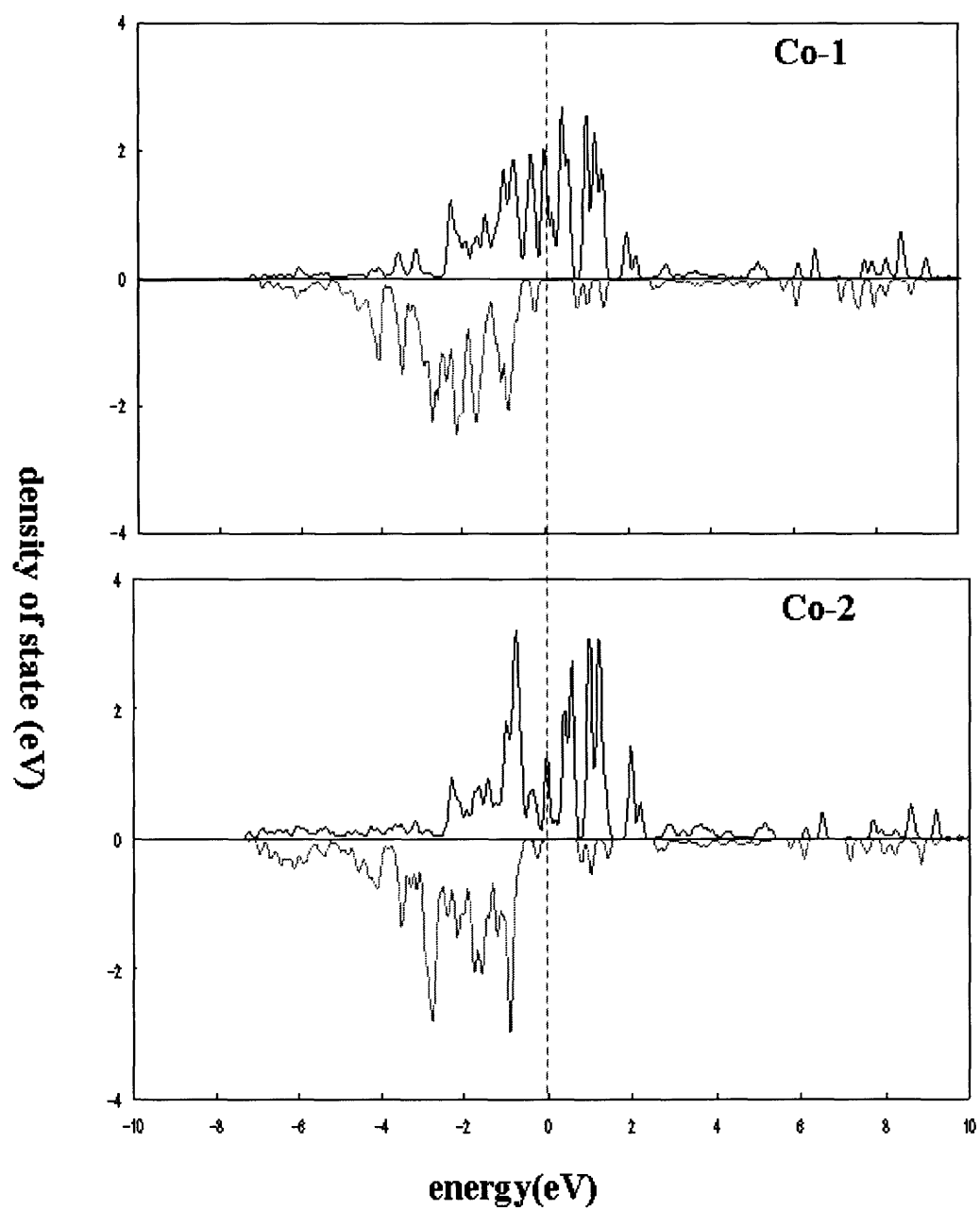


図 5-3 Co/Cr₂O₃ における Co-1,Co-2 の状態密度

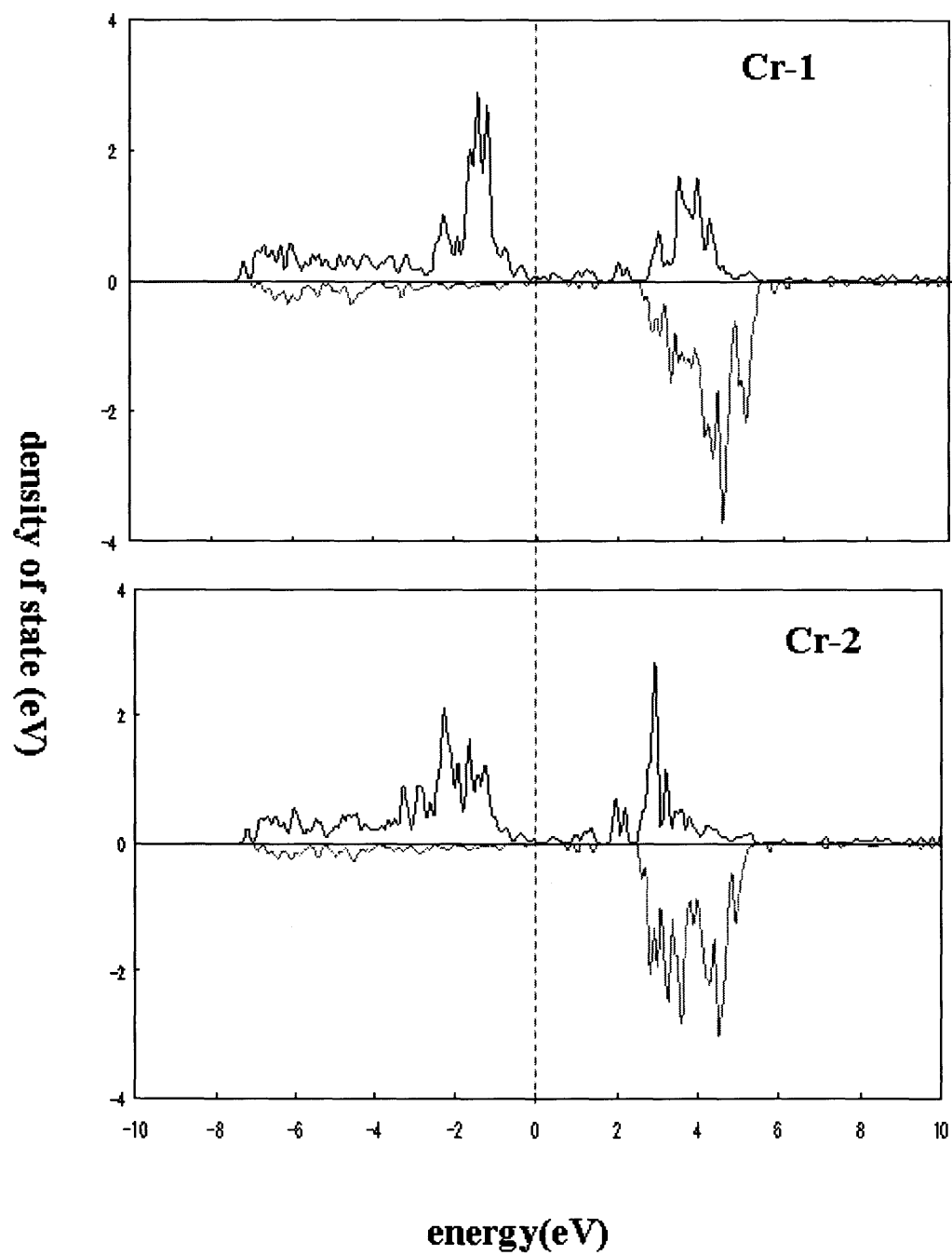


図 5-3 Co/Cr₂O₃ における Cr-1, Cr-2 の状態密度

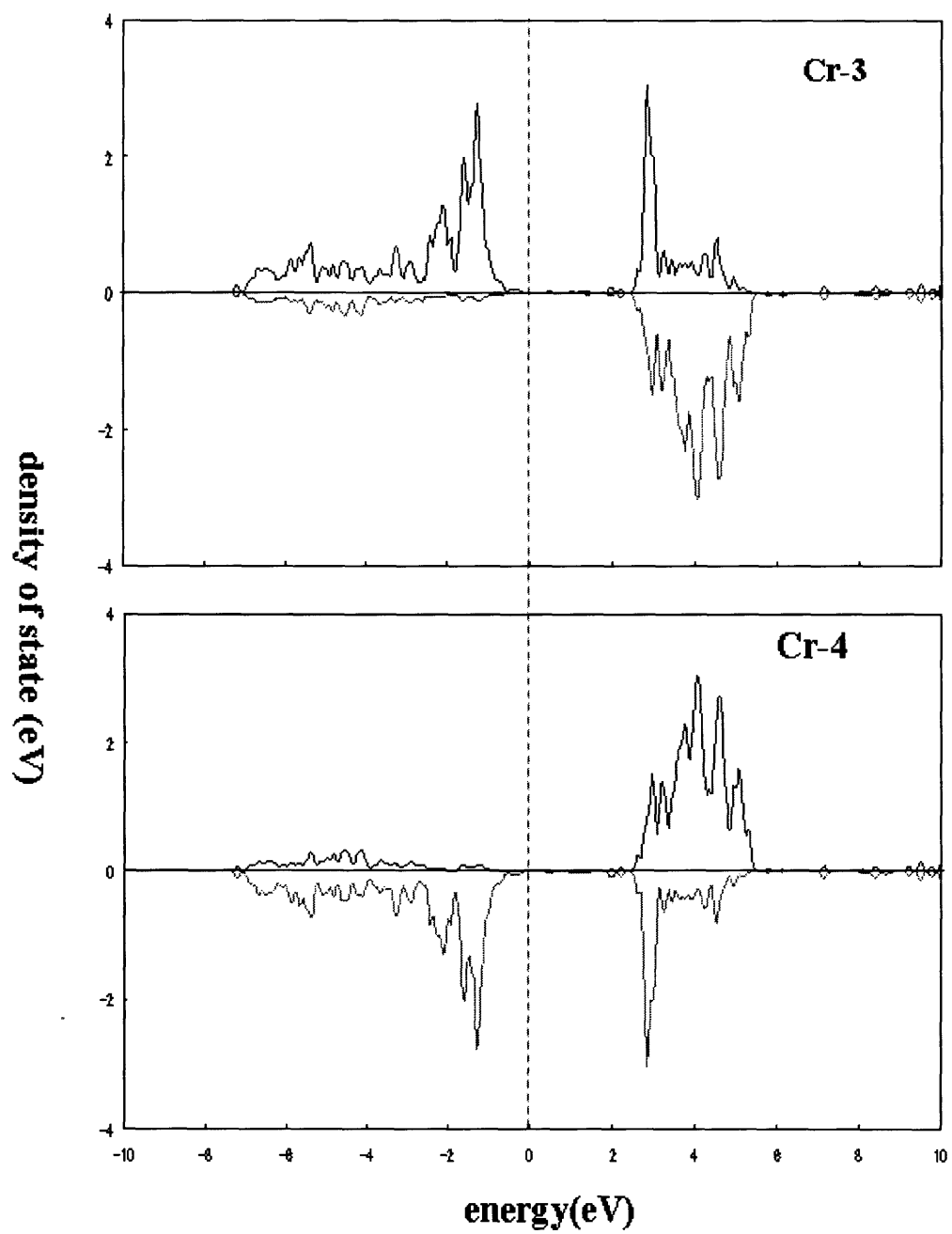


図 5-3 Co/Cr₂O₃ における Cr-3,Cr-4 の状態密度

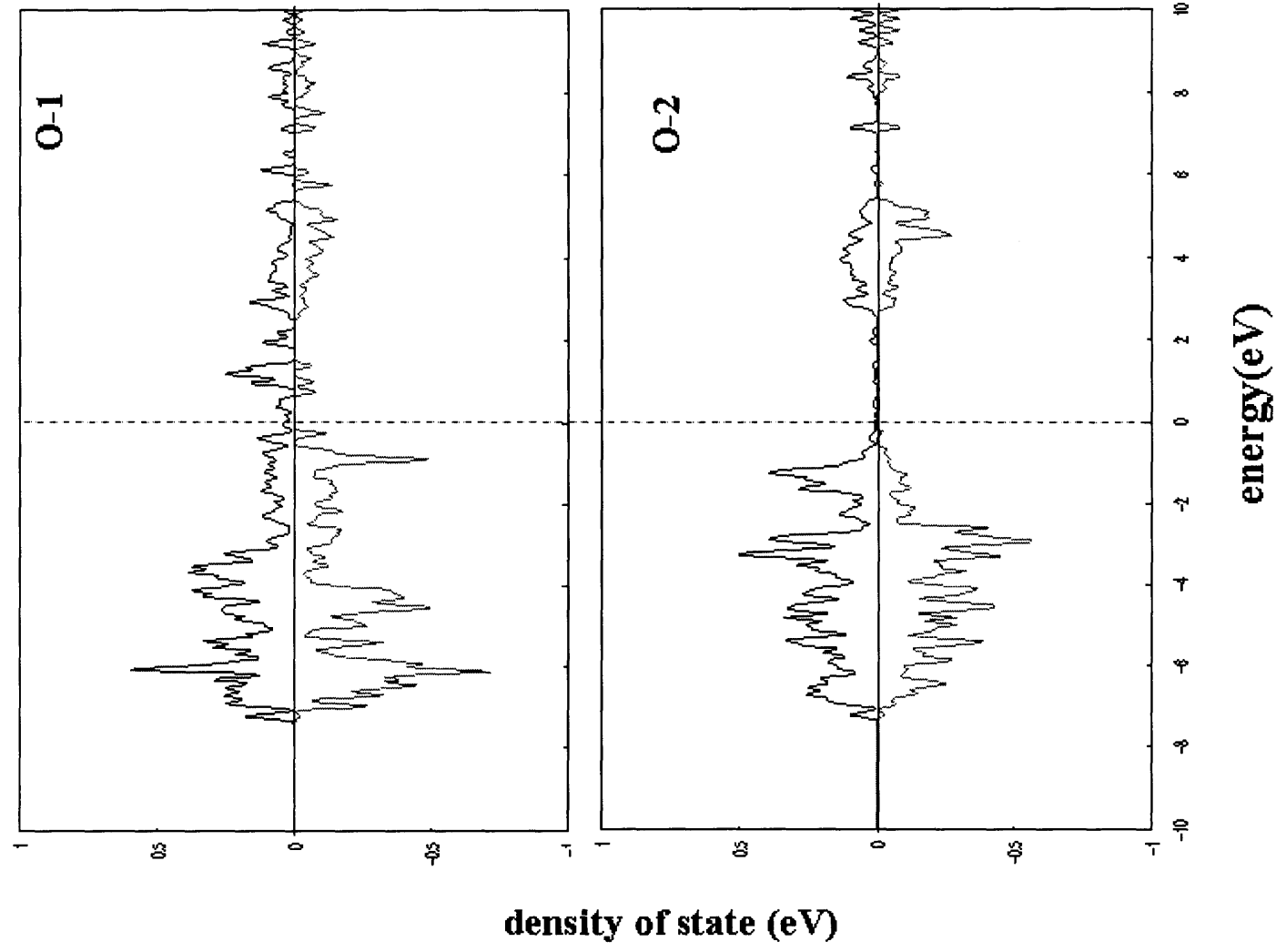


図 5-3 Co/Cr₂O₃ における O-1, O-2 の状態密度

表 5-1 fermi エネルギーの状態密度

atom	site	majority	minority
Co	Co-1	1.921	-0.006
	Co-2	1.079	-0.006
Cr	Cr-1	0.056	-0.001
	Cr-2	0.038	-0.001
	Cr-3	0.008	-0.001
	Cr-4	0.002	-0.008
O	O-1	0.036	-0.001
	O-2	0.006	-0.001

表 5-2 磁気モーメントと電荷密度

atom	site	magnetic moment (μ_B)	charge
Co	Co-1	-2.075	25.638
	Co-2	-2.099	25.618
Cr	Cr-1	2.614	22.420
	Cr-2	2.701	22.203
	Cr-3	2.658	22.310
	Cr-4	-2.658	22.310
O	O-1	-0.107	5.597
	O-2	0.011	5.612

5.4 おわりに

本章では $\text{Co/Cr}_2\text{O}_3$ について、界面の Co の構造を 3 つのタイプから吸着エネルギーによる比較から決定した。また、界面の磁気構造は Co との界面を形成することにより、 Cr_2O_3 の界面の Cr 層のもつ磁気構造が強磁性的に再配列することが分かった。これが、この系における交換バイアス発現の原因と考えられる。また、電子構造はバンドギャップが消失していることが分かった。これは、 Cr_2O_3 層が薄いためと思われる。そして、磁気モーメントについては、界面付近で結晶構造の対称性の崩れからくる電子の偏在、それに伴う磁気モーメントの変化を確認した。

第 6 章 Co/Cr₂O₃ モデルへの電場の効果

6.1 はじめに

この章では Co(111) /Cr₂O₃(0001)/Co(111)モデルへの電場の効果について報告する。実験では電場を加えることによる交換バイアスの変化が報告されている。しかし、外部電場効果の微視的機構は界面構造の複雑さのために未だ明らかにされていない。本研究では FLAPW 法により電場の影響を電荷密度、磁気モーメント、界面の交換相互作用エネルギーの変化などから議論していく。

6.2 電荷密度、磁気モーメントへの電場の効果

図 5-1 に示されたモデルに電場を印加した。電場の大きさは-250mV/Å, -100mV/Å, 0mV/Å, 100mV/Å, 250mV/Å の5つの場合の計算を行った。電場の方向は(0001)方向とした。

電場を印加した結果、Co、Cr、O の持つ磁気モーメントに変化が見られた。表 6-1 に電場を印加したときの各原子の磁気モーメントの変化を示す。電場による磁気モーメントの変化は電場の大きさによってその変化量も比例して大きくなる傾向が見られた。しかし、その変化は 1% に満たず、電場による磁気構造の変化も見られないことから、これらの変化が交換バイアスの変化につながるとは考えづらい。

一方、電場による電荷密度の変化が観測された。図 6-1 に(00-10)面上電場 ($E=250\text{meV}/\text{\AA}$) による電荷密度の変化、および、z 座標ごとに電荷が変化した量を表した図を示す。この図から、O を介した Co と Cr の結合を確認することができ、電場を印加することにより、界面の Cr と Co 層間の結合に変化が生じている。特に O-Co 間の電荷密度の変化が内部の変化に比べ顕著であることから、電場は界面付近に大きく作用していることがわかった。これら界面の変化は Cr と Co 間における交換相互作用力の変化を示唆している。

表 6-1 電場による磁気モーメントの変化

atom	site	magnetic moment(μ_B)				
		-250 mV/Å	-100 mV/Å	0 mV/Å	100 mV/Å	250 mV/Å
Co	Co-1	-2.077	-2.076	-2.075	-2.073	-2.068
	Co-2	-2.100	-2.099	-2.099	-2.099	-2.098
Cr	Cr-1	2.606	2.612	2.614	2.617	2.619
	Cr-2	2.696	2.700	2.701	2.703	2.705
	Cr-3	2.652	2.656	2.658	2.661	2.663
	Cr-4	-2.651	-2.656	-2.658	-2.661	-2.663
O	O-1	-0.109	-0.108	-0.107	-0.107	-0.108
	O-2	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011

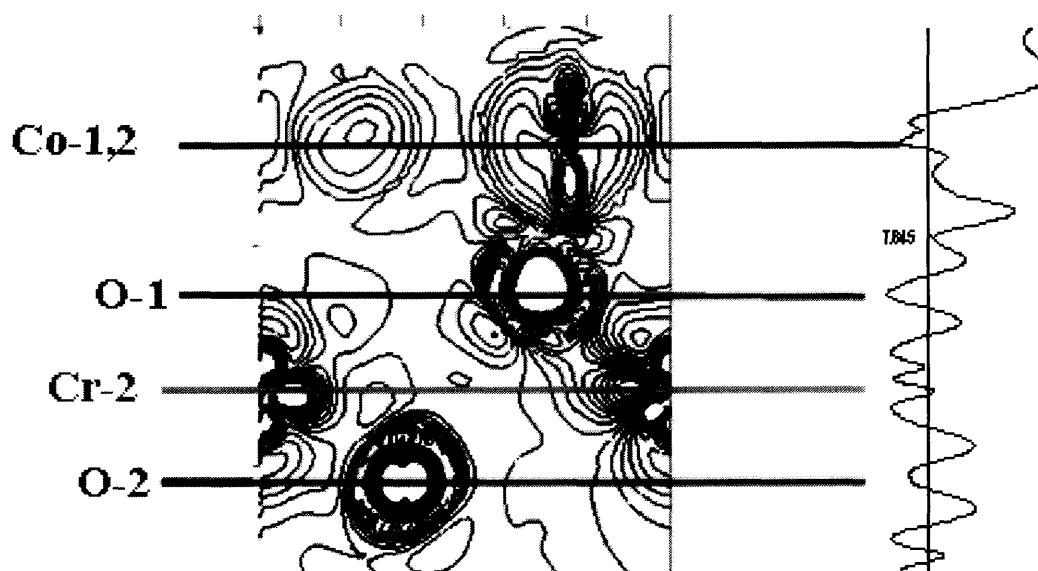


図 6-1 右) 電場印加 ($E=250 \text{ meV/Å}$) による(00-10)面上の電荷密度の変化、右) 電荷密度の Z 座標ごとの変化量

6.3 界面の交換相互作用エネルギーへの電場の効果

電荷密度の図より、界面の電荷密度が変化していることから、界面における交換相互作用エネルギーの変化が予測された。そのことから、図 6-2 のように薄膜モデルの Co の磁化方向を変化させたモデルを用い、Co、界面 Cr の磁気構造が反平行なモデルと並行なモデルの全エネルギーの差を求めた。電場の影響を上下の界面で相殺する可能性があるため、磁化方向を変化させるのは片面だけとした。その結果、電場の有無、そして、電場の方向、大きさによって ΔE に変化が生じることがわかった。その交換相互作用エネルギーの電場依存性を図 6-3 に示す。ただし、 $\Delta E = E_{\text{para}} - E_{\text{anti-para}}$ その変化率は電場を印加していない時を基準として電場の大きさ $E = -250 \text{ mV/\AA}$, -100 mV/\AA , 100 mV/\AA , 250 mV/\AA の時それぞれ、 -12% 、 -6% 、 7% 、 20% の変化を見せ、電場により、 ΔE は直線的な変化を見せることがわかった。この変化は、電場による界面の交換相互作用エネルギーの変化を示している。交換バイアスは FM/AFM 界面の交換相互作用による FM 層のピンニング効果と考えられているので、外部電場による交換バイアスの変化は界面の交換相互作用エネルギーの電場依存性とも無関係ではないと考えられる。

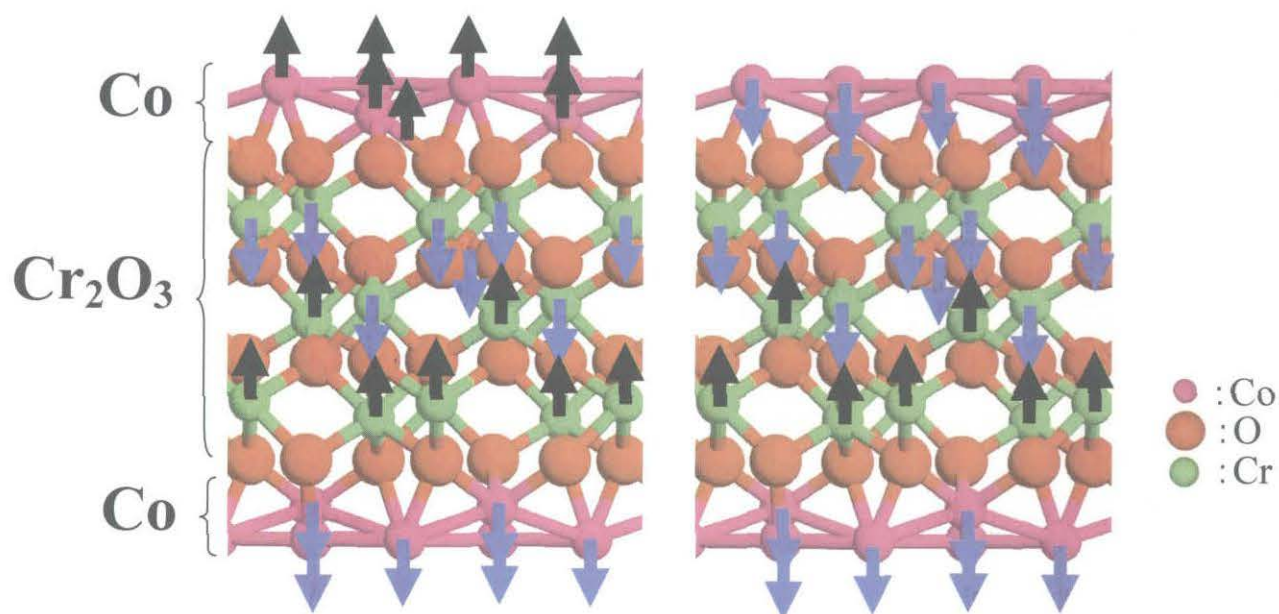


図 6-2 交換相互作用エネルギー計算モデル

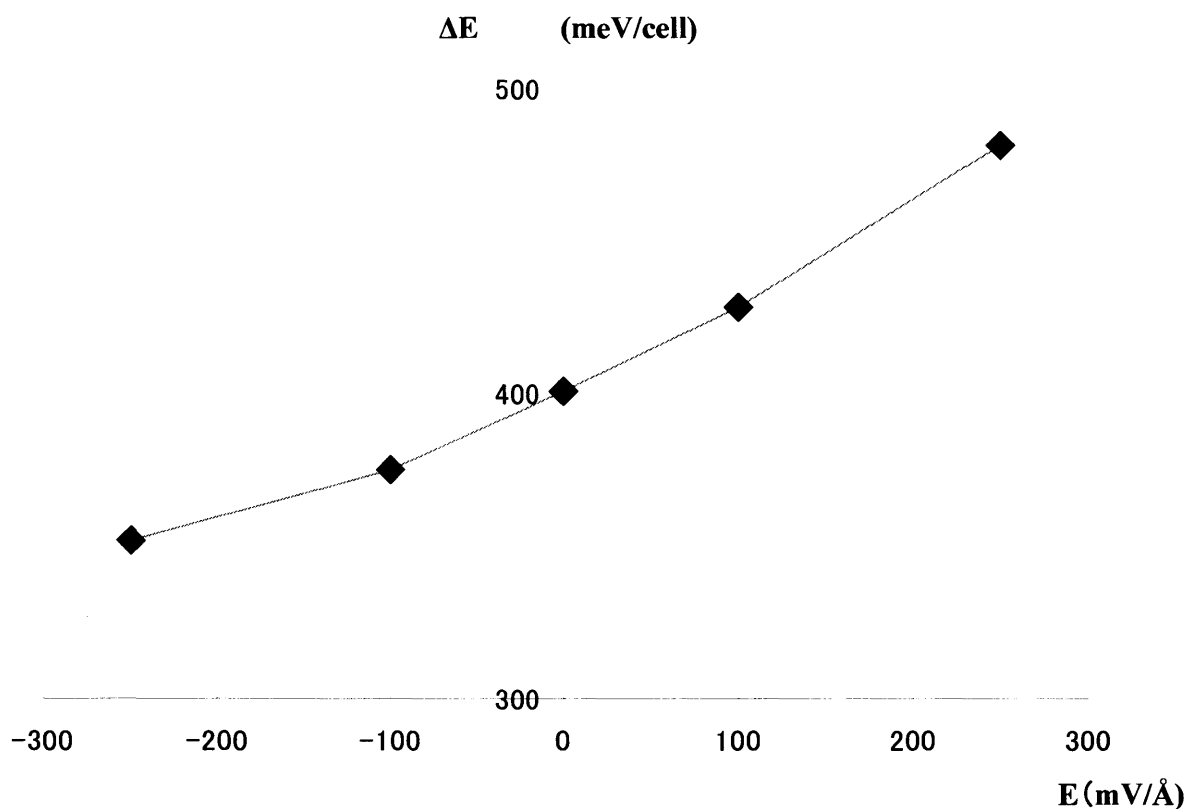


図 6-3 交換相互作用エネルギーの電場依存性

6.4 おわりに

Co/Cr₂O₃ 薄膜に電場を加えた結果、磁気モーメントの変化が見られたが、その変化量は小さく、磁気構造の変化も見られなかったことから、Cr₂O₃ を用いた外部電場による交換バイアスの変化は界面の磁気構造の変化ではないと考えられる。また、電場による電荷密度変化は界面の Cr と Co 層間の電荷密度が顕著に変化していることがわかった。このことから、電場による Co と Cr₂O₃ 間の交換相互作用力に変化があると予測された。この結果から、Co、界面 Cr の磁気構造が反平行、平行なモデルの全エネルギーの差を電場の各電場において比較したところ、図 6-3

のように直線的な電場依存性を示した。この全エネルギー差の変化は電場による界面の交換相互作用エネルギーの変化を示している。交換バイアスは FM/AFM 界面の交換相互作用エネルギーに起因すると考えられているので、この交換相互作用エネルギーの電場依存性は、交換バイアス変化につながると考えられる。

第7章 モンテカルロ法による交換バイアスシミュレーション

7.1 はじめに

第一原理計算より電場による Co/Cr₂O₃ 界面の交換相互作用エネルギーの変化が発生していることがわかった。この結果から、序章で述べた交換バイアスの電場制御は電場による界面の交換相互作用エネルギーの変化が原因であると考え、計算から求めた電場による交換相互作用エネルギーの変化を考慮したメトロポリスモンテカルロ法を用いた交換バイアスシミュレーションを行い、交換バイアスの電場制御の発現の可能性を考察した。まず、交換バイアスの発生にかかわる交換相互作用、結晶磁気異方性、磁場、計算モデルについて述べ、交換バイアスの電場制御の発現の可能性について議論する。

7.2 計算方法

7.2.1 モデルハミルトニアン

本研究では以下のハミルトニアンを用いた。

$$H = -J_{FM} \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - J_{AFM} \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - J_{FM-AFM} \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - K_{AFM} \sum_i (S_i)^2 - H \sum_i S_i \quad (7.1)$$

ここで、第一項は強磁性体の交換相互作用エネルギー項、第二項は反強磁性体の交換相互作用エネルギー項、第三項は界面における強磁性体-反強磁性体間の交換相互作用エネルギー項、第四項は反強磁性体の磁気異方性エネルギー項、第五項はゼーマンエネルギー項を表している。以下各エネルギーの項について述べる。

7.2.2 交換相互作用エネルギーと磁場

磁性体が強磁性、反強磁性を示すような原因は交換相互作用エネルギーによるものである。

交換相互作用は隣り合う原子同士の磁気モーメントを同じ向き、または反対方向に向けようとする作用である。また、磁場は原子の持つ磁気モーメントを磁場方向に向ける作用である。ここでは磁場方向が z 方向に働くものとして交換相互作用エネルギーは以下の式を与える。

$$E = -2J \sum_i S_i \cdot S_j - H_z \sum_i S_{i,z} \quad (7.2)$$

ここで、 J は交換積分定数、 S は磁気モーメントの方向ベクトル、 H は磁場を示している。交換積分は物質により異なり、 $J > 0$ の場合は強磁性体配列、 $J < 0$ の場合は反強磁性体配列の方がエネルギーは低くなり安定となる。ここで、式(7.2)第一項は次式のように近似でき、

$$E = -2JS^2 \cos \varphi \approx JS^2 \varphi^2 + \text{const} \quad (7.3)$$

(7.3)式より、交換相互作用エネルギーは第一近接原子との磁気モーメントのなす角 φ の 2 乗に比例する。

7.2.3 結晶磁気異方性エネルギー

結晶磁気異方性は、磁性体の磁化が結晶の特定の結晶軸の方向に向きたがる傾向であり、結晶中で磁化のとり方向によって内部エネルギーが変化する現象である。これにより、結晶中の磁性体の磁化の向きやすい方向である磁化容易軸と向きにくい方向である磁化困難軸がそれぞれ存在する。本研究では、磁化容易軸を FM/AFM 界面に垂直な方向のみと仮定した。

磁化の方向と磁化軸のなす角を θ とすると、以下の式で表される。

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + \dots \quad (7.4)$$

ここで K は磁気異方性定数であり、 $K > 0$ では θ が容易軸、 $K < 0$ では困難軸を示す。Co の場合、 $K_1 = 4.53 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 、 $K_2 = 1.44 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ であり、第一項に比べ第二項は非常に小さな値になる。本研究では第二項以降を無視する。また、計算に用いた異方性定数は z 方向に $K_{\text{AFM}} = 0.1 J_{\text{FM}}$ を仮定した。

7.2.4 モンテカルロ法

モンテカルロ法は粒子の配列をある確率法則のもとに乱数を用いて作成していく確率論的な方法である。粒子の位置を計算機で発生させた乱数による確率過程に従って、次々に変えていき、そこから磁気構造を導き出す。ここでは、平衡な磁気構造を決定するため、メトロポリス

モンテカルロ法を用いる。以下にその説明を示す。

メトロポリスモンテカルロ法は、ある温度 T における系の平衡状態を調べる方法である。ここでは、ランダムに選んだ系の状態でのエネルギーを E_i 、乱数を用いて状態を変更したときのエネルギーを E_j とする。このエネルギーの差を $\Delta E = E_i - E_j$ とし、 ΔE が負ならば、系の状態を E_j 時の状態に変更する。 ΔE が正ならば磁気モーメントの向きを変更する確率を $\exp(-\Delta E/k_B T)$ とする。ここで k_B はボルツマン定数、 T は温度を示している。この1回の手続きを1モンテカルロステップと呼び、適当な長さのモンテカルロステップの後、系は平衡状態を得ることが示されている。図 7-1 に E_i 、 E_j を決定するための模式図を示す。

以下にモンテカルロステップ内のシミュレーションの流れを示す。

- (1) 系の原子を無作為に選ぶ
- (2) (1)により選ばれた系の状態でのエネルギー E_i を決定する
- (3) 選ばれた原子の持つスピントルを決定し、エネルギー E_j を決定する。
- (4) E_i と E_j を比較し、新しい磁気構造の方がエネルギーが低いのであれば、その構造を採用する。
- (5) エネルギー E_i のほうが低いのであれば、乱数 $w(0 < w < 1)$ と $\exp(-\Delta E/k_B T)$ を比較する。
- (6) $\exp(-\Delta E/k_B T) < w$ ならば、現構造を採用する。 $\exp(-\Delta E/k_B T) > w$ ならば新しい構造を採用する。

以下のようにシミュレーションを行うことで、最終的に一つの系の配列が得られるが、確率過程であるので一度の計算では正しいとはいえない。この一連の流れを繰り返し、その平均を最終的な結果とすることで、十分信頼できる結果が得られる。

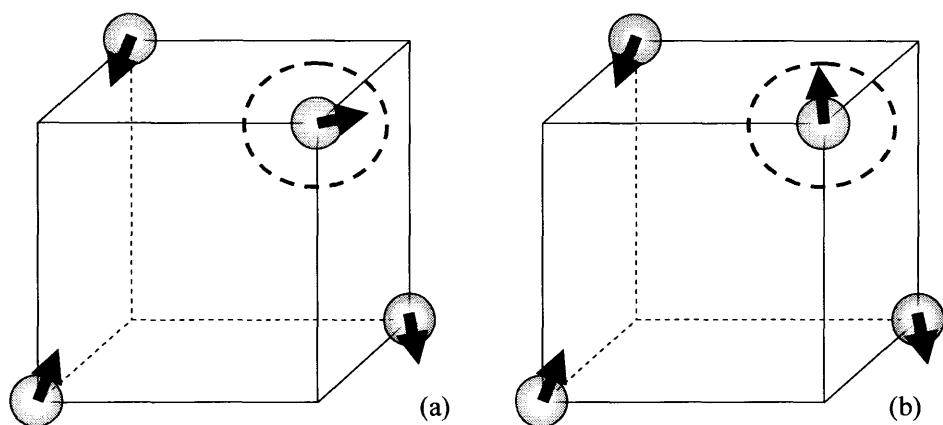


図 7-1：メトロポリスモンテカルロ法における磁気構造決定の模式図。(a)はランダムに選んだ系の状態、(b)は乱数を用いて状態を変更したときの状態。(a)、(b)のエネルギーを計算し、よりエネルギーの低い状態を決定する。青丸はランダムで選んだ原子を示す。

7.2.5 モンテカルロシミュレーションのアルゴリズム

図 7-2 に本研究におけるモンテカルロシミュレーションのフローチャートを示す。まず、系の大きさ（格子数）を決め、磁気モーメントの初期状態 $\{S_i\}_m$ を決定する。次に、式 (7.1) で表されるハミルトニアン H により系全体のエネルギーを計算する。モンテカルロ法によって選ばれた原子に対して $w = \exp(-\Delta E/k_B T)$ の重みをかけ、新しい状態を決定する。平衡状態になるまでモンテカルロステップを行った後、平均の磁気モーメントを計算し、磁気構造を決定及び交換バイアスをシミュレーションする。

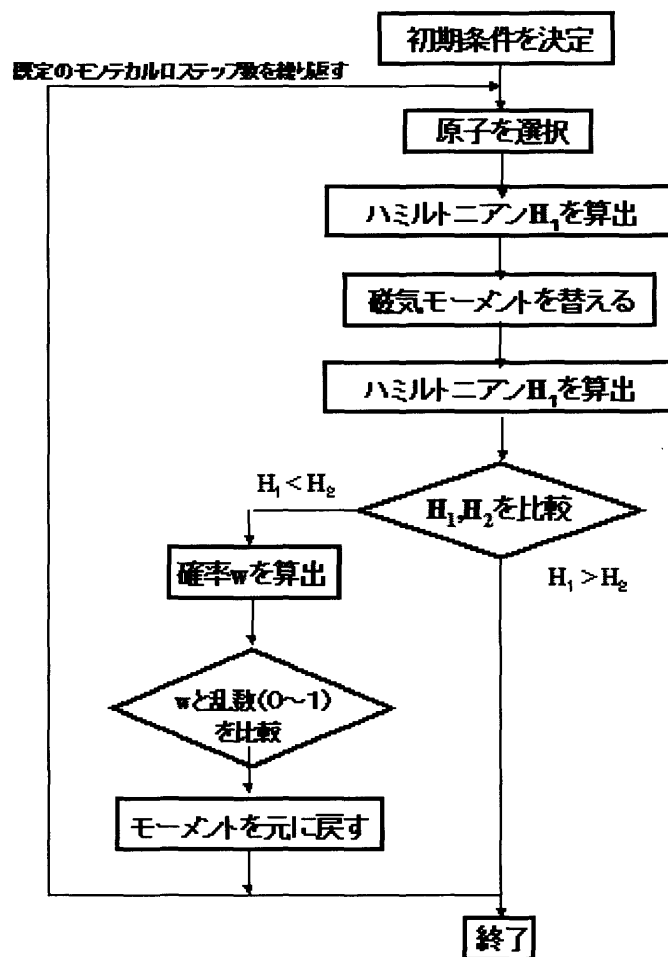


図 7-2 : モンテカルロシミュレーションのフローチャート

7.2.6 キュリー点の算出方法

温度を変化させたときのキュリー点 T_c の算出方法について説明する。キュリー点はモーメント、エネルギー、比熱を利用して見積もるのが一般的である[40]。強磁性体の温度における磁気モーメント、エネルギー、比熱の振る舞いの模式図を図7-3 に示した。ここで(A) は磁気モーメント、(B) はエネルギー、(C) は比熱の温度依存性を表す。(A) から強磁性体では、低温で強磁性を保つことが理解できる。ある程度温度があると磁気モーメントの値は一気に下がってしまう。この温度をキュリー点という。(B) をみるとキュリー点の前後でエネルギーの温度依存性は異なっており、キュリー点よりも低温であればエネルギーは温度に対して徐々に変化するが、キュリー点よりも高温になるところで常磁性になるために、全エネルギーが急激に増大することが分かる。低温では強磁性を保つので温度が上昇してもエネルギーはそれ程変わらない。また、キュリー点よりも高温になると常磁性になり、乱雑な磁気モーメントの配置ではエネルギーはもはや温度の変化には依存しなくなるので、比熱に注目すると(C) のようにキュリー点近傍では著しく大きくなることが分かる。比熱はエネルギーの温度微分に相当し、(B) の傾きにあたる。上に示したとおりキュリー点では温度の変化によって急激にエネルギーが増大するので、極端に比熱が高くなる。

これらの特徴を用いて、温度変化による磁気構造を解析していく。本研究で比熱は以下の式で表している。

$$C_V = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T} \quad (7.5)$$

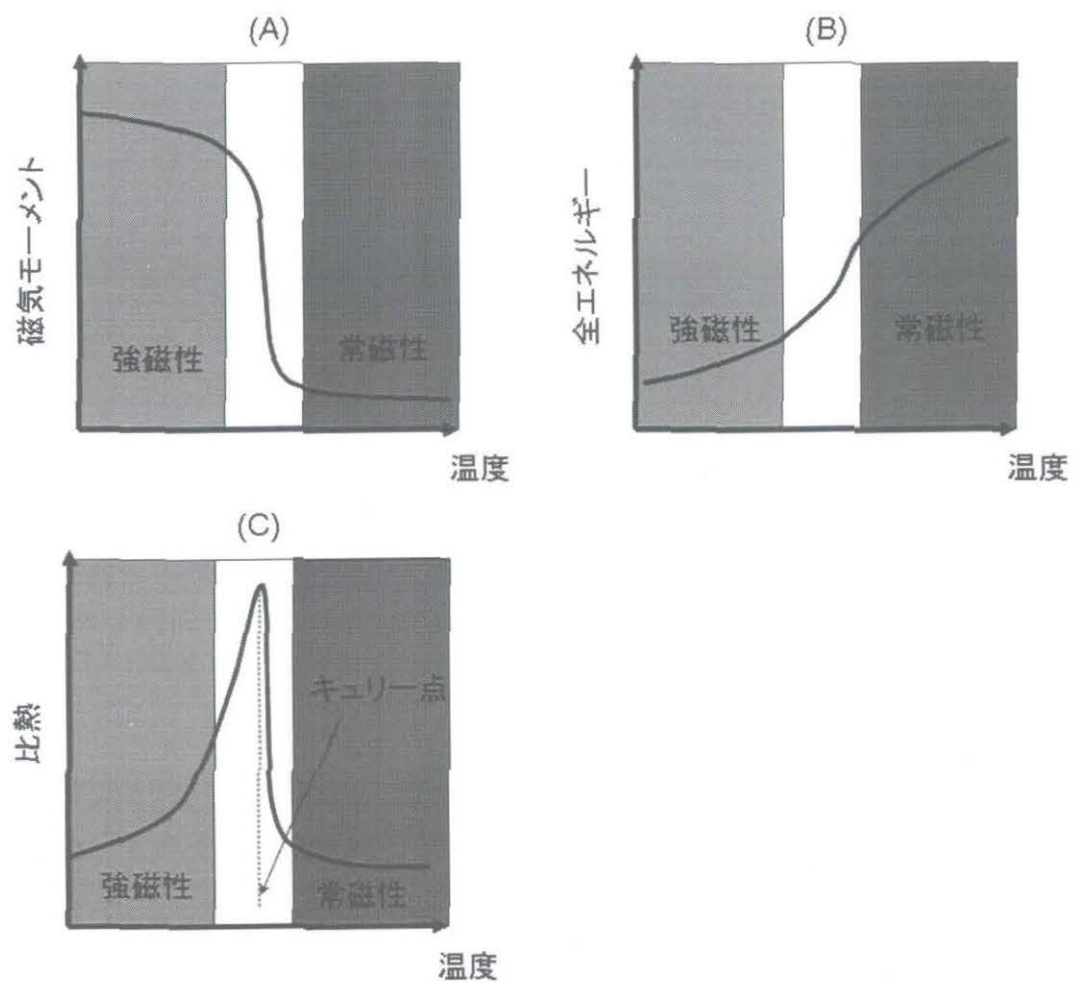


図 7-3 磁気モーメントとエネルギー、比熱の温度依存性

7.3 計算モデル

図 7-4 に本研究のモンテカルロ法計算で用いた FM/AFM 界面モデルを示す。ここで FM 層は Co の結晶構造である fcc(111)、AFM 層は Cr_2O_3 のコランダム構造の Cr、Co は(0001)方向に 60 層、(0100)方向に 60 層、(0001)方向に 21 層、 Cr_2O_3 は(1000)方向に 30 層、(0100)方向に 30 層、(0001)方向に 42 層の FM/AFM 薄膜モデルを用いた。(1000),(0100)方向には周期境界条件を用い、交換相互作用は FM 内では第一近接を、界面及び Cr_2O_3 内部では酸素を介した結合をしている原子間にのみ考慮した。また、モンテカルロステップ数はすべてのモデルで、20000 モンテカルロステップ行っている。

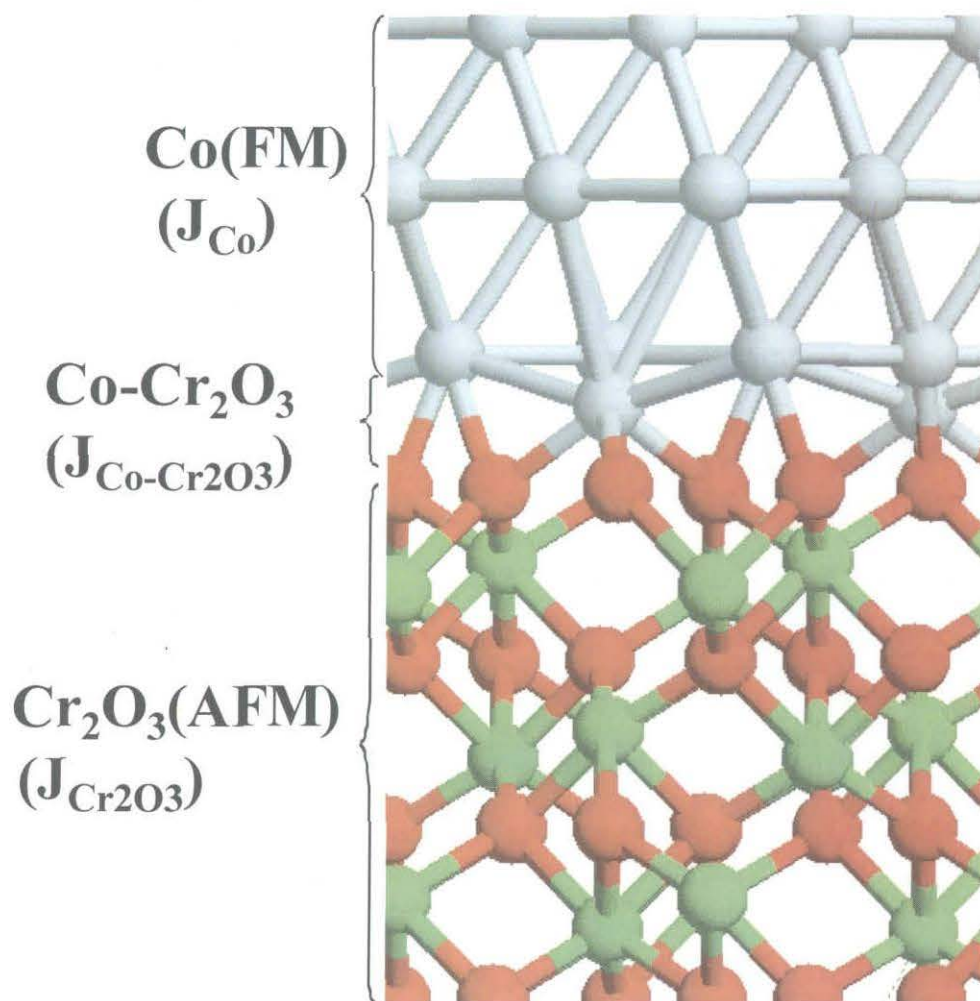


図 7-4 FM/AFM 界面モデル

7.4 計算結果と考察

7.4.1 交換相互作用エネルギー

第一原理計算より、磁気構造の変化による全エネルギーの変化から Co, Cr₂O₃, Cr₂O₃/Co 界面の交換相互作用エネルギーを求めた。交換相互作用エネルギー J は

$$J = \frac{\Delta E}{CA} \quad (7.6)$$

と表わされる。 ΔE はモデルが強磁性磁気構造を持つ時と反強磁性磁気構造を持つ時の全エネルギー差($\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$)、 C は配位数、 A は unitcell 内の原子数である。その計算結果を表 7-1 に示す。Cr₂O₃ の unit cell は Cr が 4 個、O が 6 個からなる。磁性原子は Cr だけなので $A=4$ 。Cr と Cr は O を解して結合しており、Cr-O-Cr の結合の交換相互作用を考慮する。その結合数は 18 /Cr-atom であるが、そのうち反強磁性担っている結合数は 12、よって、 $C=12$ 。 $\Delta E=310$ meV なので、Cr₂O₃ の交換相互作用エネルギーは $J_{Cr2O3}=-6.7$ meV となる。Co でも同様に交換相互作用エネルギーを計算した。Co は fcc 構造であるため、 $C=12$ 、計算で用いた unit cell は Co イオン 2 個からなるモデルで $A=2$ 、 $\Delta E = -577$ meV であるため、Co の結合エネルギーは $J_{Co}=24$ meV となった。Cr₂O₃/Co 界面の Co-Cr の結合は O を介している。Cr₂O₃ と同様に結合数を数えると $C=12$ となり、Co/Cr₂O₃ 界面の ΔE は $E=0$ meV/Å、 $E=250$ meV/Å、 $E=-250$ meV/Å の時、-352 meV、-401 meV、-481 meV であるため、界面の交換相互作用エネルギーはそれぞれ、-33 meV、29 meV、40 meV となった。

表 7-1 Co, Cr₂O₃, Co-Cr₂O₃ 交換相互作用エネルギー

	E(meV/Å)	J (meV)
Co		24
Cr ₂ O ₃		-6.7
Co-Cr ₂ O ₃	E=0.0	-33
	E=-250	-29
	E=250	-40

7.4.2 Cr₂O₃ および Co の相転移温度

Co、Cr₂O₃ の交換相互作用エネルギーを用いて、それぞれのキュリー点、ネール点を求める。計算モデルは Co と Cr₂O₃ を積層させたモデルを用意し、X、Y、Z 軸方向に周期境界条件を採用した。原子数は Co、Cr₂O₃ 共に約 60000 個である。以上のモデルを使い、(7.1)式を用いて、シミュレーションにより Co、Cr₂O₃ の相転移温度(k_BT/J)を求める。しかし、シミュレーションでは、J と S が規格化されているため、相転移温度と交換相互作用の関係を示したキュリー-ワイス理論から求められた式を用いて相転移温度(K)の計算を行う。キュリー-ワイス理論より、相転移温度は

$$T = \frac{2JzS(S+1)}{3k_B} \quad (7.6)$$

で表される。T は相転移温度、J は交換積分定数、z は配位数、S はスピン、k_B はボルツマン定数を表す。(7.1)式を用いた計算では J、S の値を規格化し、磁気異方性は K=0.1 を仮定した。

モンテカルロシミュレーションによって計算された Co の比熱、磁気モーメントの温度依存性を図 7-5 に示す。磁気モーメントの変化を見ると温度が低い場合、磁気モーメントは大きい値を維持しているが、T=3k_BT/J を越えたあたりで急激に減少し、T_c=3.4 k_BT/J 辺りでほとんど磁気モーメントを示していないことが分かる。一方、比熱の変化を見ると T_c=3.2 k_BT/J の時、ピークを示していることが分かる。7.2.7 で説明したように、強磁性体や反強磁性体のような磁気秩序を持っている物体の比熱は相転移温度付近で急激に上昇する性質がある。この 2 点から、Co のキュリー点が T_c=3.2 k_BT/J であり、その温度で強磁性状態から常磁性状態への相転移が行われたと考えられる。ここで、モンテカルロシミュレーションによって求められたキュリー温度(k_BT/J)を(7.6)式を用いてキュリー温度(K)を求める。モンテカルロシミュレーションの結果、キュリー温度は T_c=3.2 k_BT/J で表わされるが、この値は、J、S が規格化されているため、J に第一原理計算で求められた値、J=0.024 meV、Co のスピンの S=3/2 であることを考慮した結果、キュリー温度は、(7.6)式より、T_c=3.2*0.024*((3/2*(3/2+1))/(1*(1+1)))≈1700 K となり、実際の Co のキュリー温度 T_{C-Co}=1395 (K)に近い値となった。

次に、Cr₂O₃ の比熱の温度依存性の図を図 7-6 に示す。比熱のピークは T=0.7 k_BT/J となり、Co と同様にネール温度を求めると、J=-0.067 meV、S=2 なので、T_NCr₂O₃≈271 K、実験値は T_NCr₂O₃=293 K とこちらも比較的近い値となったことから、今回の計算結果は実験と傾向は一

致していると考えられる。

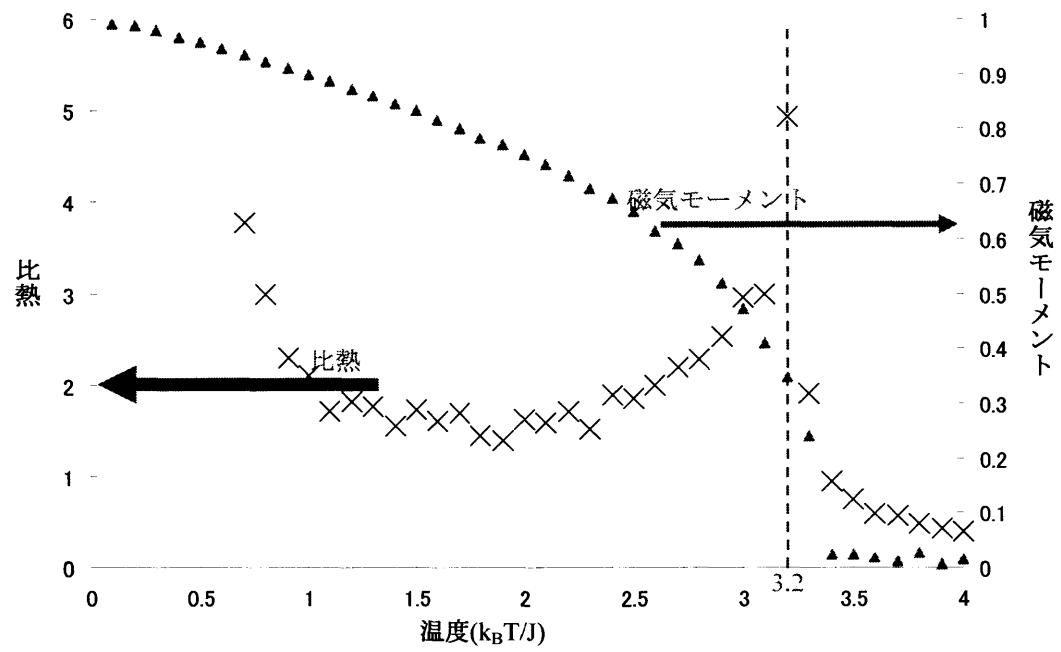


図 7-5 Co の磁気モーメントと比熱の温度依存性

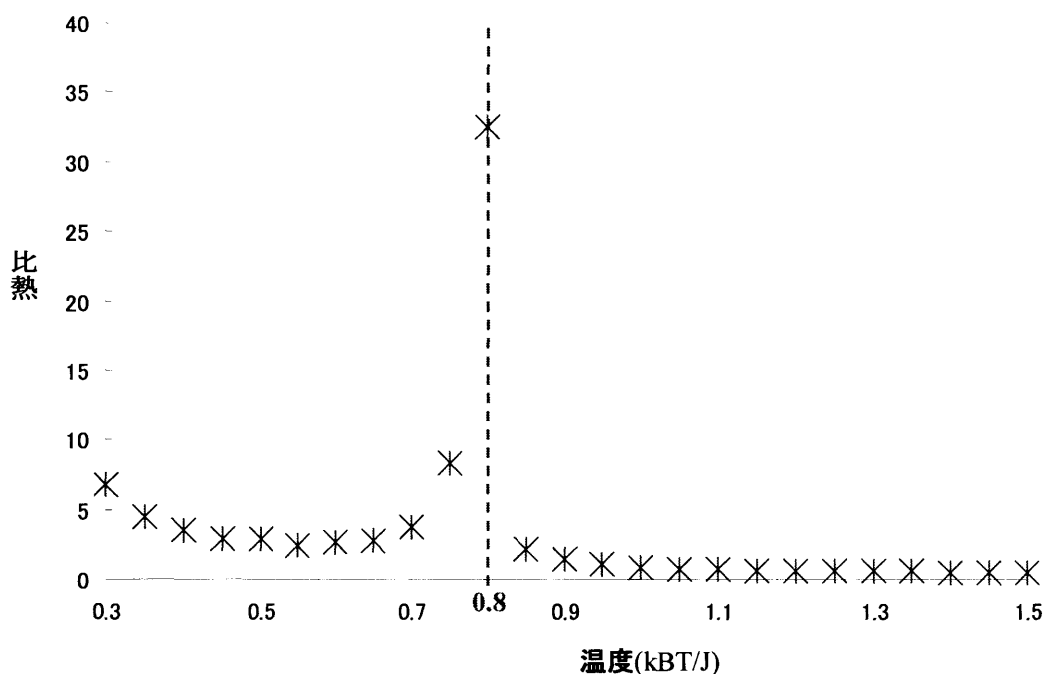


図 7-6 Cr_2O_3 の比熱の温度依存性

7.4.3 磁場-磁化曲線

式(7.1)で示したハミルトニアン及び図 7-3 で示した計算モデルを用い、メトロポリスモンテカルロ法によって磁場-磁化曲線を計算した。現実的な界面磁気構造を作るため、Co のキュリー点以上の温度から磁場を印加しながら徐々に温度を下げるクーリング操作を行った。温度を十分に下げた後、磁場を変化させ、磁化曲線を描いた。電場は常に印加し続けた。電場の影響は、Co/ Cr_2O_3 界面の交換相互作用エネルギーの変化によって表した。電場は $E=250\text{meV/\AA}$ 、 $E=100\text{meV/\AA}$ 、 $E=0\text{meV/\AA}$ 、 $E=100\text{meV/\AA}$ 、 $E=250\text{meV/\AA}$ を使用した。 $E=250\text{meV/\AA}$ 、 $E=100\text{meV/\AA}$ 、 $E=0\text{meV/\AA}$ 、 $E=100\text{meV/\AA}$ 、 $E=250\text{meV/\AA}$ の時、界面の交換相互作用エネルギーはそれぞれ、 $J_{\text{Co-Cr}_2\text{O}_3} = -40\text{ meV/\AA}$ 、 -36 meV/\AA 、 -33 meV/\AA 、 -31 meV/\AA 、 -29 meV/\AA 、である。磁気異方性は $K_{\text{Co}}=2.0\text{ meV/atom}$ 、 $K_{\text{Cr}_2\text{O}_3}=2.0\text{ meV/atom}$ と仮定した。

図 7-7 に $E=-250, -250$ 時の磁化曲線を示す。(a) $E=-250\text{ meV/\AA}$ の時、交換バイアス量は $-0.16\text{ eV}/\mu_B$ となり、また、(b) $E=250\text{ meV/\AA}$ の時、交換バイアス量は $-0.06\text{ eV}/\mu_B$ となった。以上のよ

うに、電場の印加方向を変化させることにより、交換バイアスを変化させることができた。これは、交換バイアスは FM/AFM 界面の交換相互作用に起因するため $J_{\text{Co-Cr}_2\text{O}_3}$ の電場による変化が交換バイアスの電場による変化を引き起こしたと考えられる。また、(a)の時は $J_{\text{Co-Cr}_2\text{O}_3} = -29 \text{ meV/\AA}$ 、(b)の時 $J_{\text{Co-Cr}_2\text{O}_3} = -40 \text{ meV/\AA}$ といったように(b)の方が界面の交換相互作用エネルギーが大きいにもかかわらず、より交換バイアスが大きく発生したのは(a)である。界面の交換相互作用エネルギーが Cr_2O_3 内部の交換相互作用エネルギーに比べて非常に大きいと、磁場によって Co の磁化方向が反転すると界面の交換相互作用により、 Cr_2O_3 の界面 Cr も Co の反転に影響され、磁気構造が反転してしまい、その結果、交換バイアスが発生しなくなる。計算では $J_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -6.7$ に比べ、 $J_{\text{Co-Cr}_2\text{O}_3} = -29 \sim -40$ といったように、界面の交換相互作用エネルギーが非常に大きいことがわかる。そのため、電場によって $J_{\text{Co-Cr}_2\text{O}_3}$ が小さくなると交換バイアス量が大きくなり、 $J_{\text{Co-Cr}_2\text{O}_3}$ が大きくなると交換バイアス量が小さくなったと考えられる。

図 7-8 に各電場における交換バイアス量を示す。E=0 時に比べ、交換バイアスの変化率は $E=250 \text{ meV/\AA}$ 、 $E=100 \text{ meV/\AA}$ 、 $E=100 \text{ meV/\AA}$ 、 $E=250 \text{ meV/\AA}$ のとき、それぞれ、220 %、120 %、-40 %、-20 %となった。電場を正方向に印加した場合と負方向に印加した場合とで、交換バイアス量の電場による変化の大きさに違いがみられる。これは、E=0 時の $J_{\text{Co-Cr}_2\text{O}_3}$ が十分に大きく、Co 層が反転する際、ほとんどの Cr_2O_3 界面のスピンが同時に反転してしまっているためと考えられる。その結果、電場を正方向に加えたとき、界面の交換相互作用エネルギーが大きくなるが、交換バイアス量の変化は小さく、逆に負方向に電場を加えたときの交換バイアス量の変化が大きくなると考えられる。

以上の計算結果から、電場による交換バイアスの変化は電場の影響による FM/AFM 界面の交換相互作用エネルギーの変化が原因の一つであることを示唆された。

また、実験では外部電場の方向を切り替えることにより、磁化曲線がシフトする方向を制御できていたが、このシミュレーションではその結果は得られなかった。これは、本研究では電場による、 Cr_2O_3 の Cr の位置変動を考慮していないためだと考えられる。

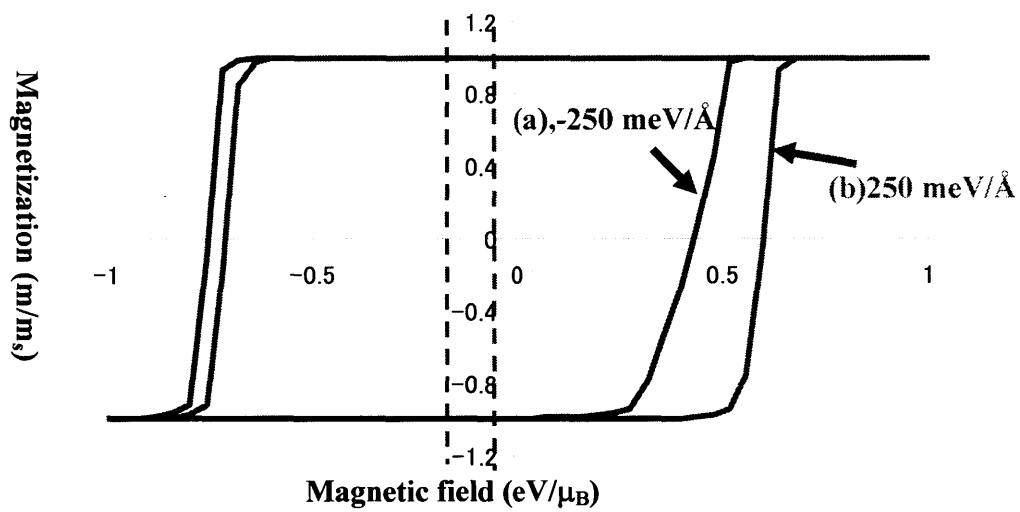


図 7-7 $E=250\text{meV}/\text{\AA}$, $E=-250\text{meV}/\text{\AA}$ における磁化曲線

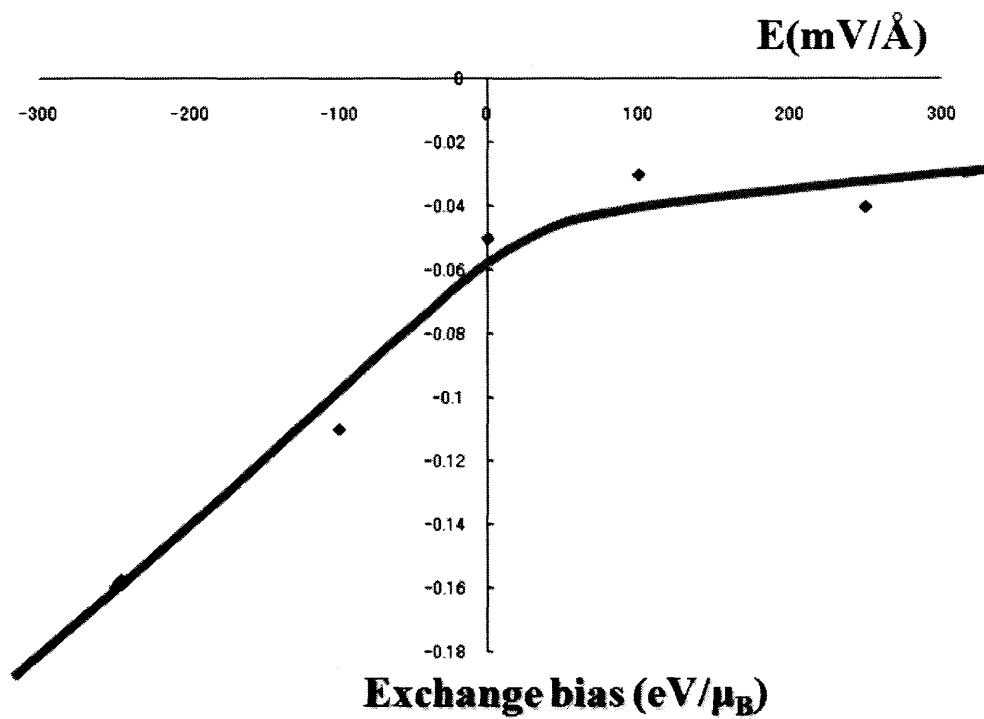


図 7-8 各電場における交換バイアス量

7.5 おわりに

この章では、第一原理計算により求められた結果を踏まえ、FM,AFM,及びFM/AFM 界面の交換相互作用、磁気異方性、磁場を考慮したモンテカルロシミュレーションを行い、Co/Cr₂O₃ モデルにおける交換バイアスおよび、交換バイアスの電場制御の発現の可能性について考察した。

交換積分定数 J は第一原理計算より算出し、シミュレーションを行った結果、交換バイアス量が電場を $E=250\text{meV}/\text{\AA}$ から $250\text{meV}/\text{\AA}$ へ切り替えることにより、220%の変化が起き、電場による交換バイアスの変化を再現した。この計算結果から、外部電場による交換バイアスの変化は電場による界面の交換相互作用エネルギーの変化が原因の一つであると考えられる。ただし、本研究では電場による界面構造の変化を考慮していないため、それらを考慮した更なる研究を要する。

第 8 章 結論

本研究では、今後のデバイスへの応用に期待されている交換バイアスの電場制御について着目し、第一原理計算、FLAPW 法及びメトロポリスモンテカルロ法を用いて、(i) Cr_2O_3 の磁気構造、(ii) $\text{Co}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 界面の磁気構造、(iii) $\text{Co}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}$ モデルへの外部電場効果、(iiii) 交換バイアスの電場制御のメカニズムについて考察した。

- (i) Cr_2O_3 について第一原理計算による磁気構造および電子構造の解析を行ったところ反強磁性構造を示し、バンドギャップも生じており、実験結果を再現した。しかし、Cr の持つ磁気モーメントやバンドギャップは近似方法によってばらつきがあった。本研究ではバンドギャップの実験値と計算値の差異が小さい近似方法である $\text{GGA}+\text{U}(\text{U}=3.0\text{eV})$ を用いて、以下の研究を行った。
- (ii) $\text{Co}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 界面では、まず、界面の構造を決定するため対称性の観点から考えられた 3 つのモデルを比較し、Co イオン 1 個当たりの吸着エネルギーから界面構造を決定した。この界面構造を用い、電子構造および磁気構造の解析を行ったところ、界面を形成することにより、界面 Cr の磁気構造が *compensate* な磁気構造から *uncompensate* な磁気構造へと再配列することが分かった。これは、界面の交換相互作用が Cr_2O_3 内部の交換相互作用に比べ非常に強いため、界面の Cr の磁気モーメントが Co の磁気モーメントに強く影響されたためと考えられる。この再配列がこの系における交換バイアスの発現に大きく関与していると考えられる。
- (iii) $\text{Co}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}$ モデルに外部電場を印加したところ、電荷密度の変化が見られた。特に、電荷密度の変化から界面付近の酸素を介した Co と Cr の結合の変化が見られた。これは電場による $\text{Co}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 界面の交換相互作用エネルギーの変化を示唆する。界面の交換相互作用エネルギーの変化を解析したところ、電場の方向、大きさにより、交換相互作用エネルギーが変動することがわかった。この変化が交換バイアスの電場制御に大きくかかわっていると考えられる。
- (iv) 以上の計算結果に基づき、メトロポリスモンテカルロ法によるシミュレーションを行った。電場による界面の交換相互作用エネルギーの変化を考慮し、FM/AFM

モデルの磁場・磁化曲線をシミュレーションした。その結果、電場を $E=250\text{meV/\AA}$ から 250meV/\AA へ切り替えることにより、交換バイアス量が 220% の変化し、電場による交換バイアスの制御を再現した。以上の結果から、交換バイアスの電場制御の原因は電場による FM/AFM 界面の交換相互作用エネルギーの変化が原因の一つであることを示唆することができた。

謝辞

本研究を行うにあたり、終始、多大なるご指導を賜りました伊藤智徳教授、中村浩次助教授、秋山亨助手に深く感謝の意を表します。伊藤教授には、研究活動に対する緊張感を常に持たせて頂き、社会に踏み出すための心構えを教えて頂きました。中村助教授には指導教員ということもあり、研究のご指導、ご鞭撻だけでなく、学会に投稿する論文の助言、検討、そして発表日に夕食をご一緒頂くなど、細部に至る温かいご配慮を頂いたことに深く感謝いたします。秋山助手には、修士論文をまとめるにあたり、助言を頂き、またパソコンの使い方など日頃の学生生活においてもお世話になり、謹んで感謝いたします。同期の伊藤君、立松君、山下君には研究活動においての助言等、様々な議論をして頂きました。最後に、研究室の生活においてお世話になりましたナノデザイン研究室院生、学部生に感謝致します。

参考文献

- [1] D.N.Astrov, Sov.Phys.-JETP **11**, 708 (1960)
- [2] F. Jona, and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals* (Dover, New York, 1993).
- [3] H.Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317–338 (1994).
- [4] T.Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **64**, 104419 (2001).
- [5] T.Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. takano, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **67**, 180401 (2003).
- [6] T. Kimura, T.Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y.Tokura, *Nature* **426**, 55–58 (2003).
- [7] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guha, S.W. Cheonq, *Nature* **429**, 392–395 (2004).
- [8] G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, and A. P. Ramirez, *Rev. Lett.* **95**, 087205 (2005).
- [9] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. B* **73**, 220401(R) (2006).
- [10] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. kaneko, J.-P. He, T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207204 (2006).
- [11] K. Taniguchi, , N. Abe, T. Takenobu, T., Y. Iwasa, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 097203 (2006).
- [12] O.Heyer, N. Hollmann, I. Klassen, S. Jodlauk, L. Bohatý, P. Becker, J. A. Mydosh, T. Lorenz and D. Khomskii, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, L471-L475 (2006).
- [13] T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 137201 (2005).
- [14] J. Nogues, and I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Matter* **192**, 203 (1999)
- [15] J. Nogues, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, and M. D. Baró, *Phys. Reports* **422**, 65 (2005).
- [16] P. Borisov, T.Eimuller, A.Fraile-Rodriguez, A. Hochstrat, X. Chen, W. K leemann, J. Magn. Magn. Matter **310**, (2007) 2313.
- [17] V. Laukhin, V. Skumryev, X. Martí, D. Hrabovsky, F. Sánchez, M. V. García-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, U.Lüders, J. F. Bobo, and J. Fontcuberta . *Appl. Phys. Lett.***89**, 032510 (2006).
- [18] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24**, 864 (1981).
- [19] K. Nakamura, *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 14405 (2003)
- [20] D.P.Landau et al., *A Guide to Monte Carlo Simulations in Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, Canbridge, 2000.
- [21] Katsura, H., Nagaosa, N. and Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [22] Sergienko, I. A. & Dagotto, E. *Phys. Rev. B* **73**, 094434 (2006).
- [23] G. T. Rado and V. J. Folen, *Phys. Rev. Lett.* **7** (1960) 310

- [24] W. P. Meiklejohn, and C. P. Bean, Phys Rev. **102**, 1413 (1956).
- [25] D. Lederman, J. Noguès, I. K. Schuller, Phys. Rev. B **56**, 2332 (1997).
- [26] N. C. Koon, Phys. Rev. Lett. **78**, 4865 (1997).
- [27] T. C. Schulthess, and W. H. Butler, Phys. Rev. Lett. **81**, 4516 (1998).
- [28] L. Hedin, and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [29] P. Hohenberg, and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [30] W. Kohn, and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [31] K. Nakamura *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 14405 (2003).
- [32] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [33] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **26**, 4571 (1982).
- [34] O. K. Andersen, Phys. Rev. **12**, 3060s (1972).
- [35] T. L. Louchs, The Augmented-Plane Wave Method (Benjamin, New York) (1967).
- [36] L. Finger and R. Hazen, J. Appl. Phys. **51**, 5362 (1980).
- [37] J. Crawford and R. West, J. Appl. Phys. **35**, 2413 (1964).
- [38] J. Zaanen, G. Sawatzky, and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- [39] D. Adler, Solid State Phys. **21**, 83 (1968).
- [40] D. P. Landau, and K. Binder, Phys. Rev. B **24**, 1391 (1981).