

修士論文

強磁性薄膜の結晶磁気異方性に  
対する外部電場効果

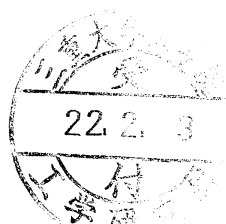
平成 21 年度

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・ナノテクノロジー領域

島袋 力



## 目次

### 第1章 序章

1.1 背景.....	3
1.2 結晶磁気異方性.....	5
1.3 金属薄膜に対する外部電場効果.....	6
1.4 研究の目的.....	7

### 第2章 第一原理 FLAPW 計算

2.1 はじめに.....	8
2.2 密度汎関数法.....	8
2.2.1 Hohenberg-Kohn の定理.....	9
2.2.2 Kohn-Sham 方程式.....	9
2.2.3 局所密度近似.....	11
2.2.4 局所スピン密度近似.....	11
2.3 FLAPW 法.....	12
2.4 Film-FLAPW 法.....	14
2.5 スピン軌道相互作用.....	15
2.6 結晶磁気異方性エネルギー.....	16
2.7 外部電場.....	17
2.8 おわりに.....	18

### 第3章 遷移金属単原子層膜の結晶磁気異方性に対する外部電場効果

3.1 はじめに.....	19
3.2 計算モデル.....	19
3.3 ゼロ電場における結晶磁気異方性.....	20
3.3.1 結晶磁気異方性エネルギー.....	20
3.3.2 バンド構造.....	20
3.3.3 価電子数依存性.....	23
3.4 外部電場印加による結晶磁気異方性の変化.....	24
3.4.1 結晶磁気異方性エネルギー.....	24
3.4.2 電荷密度.....	25
3.4.3 状態密度.....	26
3.4.4 バンド構造.....	27
3.4.5 価電子数依存性.....	31
3.5 FeCo 合金の結晶磁気異方性に対する外部電場効果.....	33



3.5.1	結晶磁気異方性エネルギー .....	33
3.5.2	状態密度 .....	34
3.6	おわりに .....	37
 <b>第4章 MgO 基板上の Fe 単原子層膜の結晶磁気異方性に対する外部電場効果</b>		
4.1	はじめに .....	38
4.2	計算モデル .....	38
4.3	結晶磁気異方性エネルギー .....	40
4.4	状態密度 .....	41
4.5	バンド構造 .....	43
4.6	価電子数依存性 .....	45
4.7	おわりに .....	46
 <b>第5章 モンテカルロ法による磁場-磁化曲線に対する外部電場効果の解析</b>		
5.1	はじめに .....	47
5.2	モデルハミルトニアン .....	47
5.2.1	結晶磁気異方性エネルギー .....	47
5.2.2	交換相互作用エネルギー .....	48
5.2.3	磁気双極子相互作用エネルギー .....	48
5.2.4	外部磁場 .....	49
5.3	モンテカルロ法 .....	50
5.4	計算モデル及び手順 .....	50
5.5	磁場-磁化曲線 .....	52
5.6	おわりに .....	54
 <b>第6章 結論 .....</b>		
		55
謝辞 .....		57
参考文献 .....		58

# 第1章 序章

## 1.1 背景

近年の情報産業の急速な発展に対し、強磁性材料の担ってきた役割は大きく、特に情報記録の分野で多大な貢献をしている。強磁性体は常温において自発磁化をもっており、これを制御して、ある磁化の向きを「0」、それと異なる向きを「1」とすることで情報を記録する磁気記録に利用されている。磁気記録には不揮発性、書き換え可能といったメリットがありコンピュータのハードディスクなどに利用されている。磁気記録装置の記憶容量は年々凄まじい勢いで向上し2009年現在では、製品レベルで面記録密度が数百 GB/inch<sup>2</sup>にまで達している。しかし将来の情報産業においては、現在よりもさらに、高精細な画像記憶、膨大な数の画像記憶、長時間動画記憶等が要求され、情報記憶装置のさらなる記憶容量増大が必要となる。磁気記録装置の記憶容量を増大させるためには、面記録密度の増大、すなわちメモリ素子サイズの微小化が必要であるが、そこには記録媒体の改良、配線技術の改良、読み取りを行う磁気ヘッドの改良など様々な障害がある。とくに磁気記録の書き換えのための磁化反転技術の開発・改良が必要不可欠となる。

強磁性体の磁化方向を反転させる最も一般的な方法は、コイルに電流を流すことによって発生する磁場を用いる方法である。これは磁気記録装置が発明されて以来 100 年以上たった現在でも主流な方法として用いられているが、強磁性素子のさらなる微小化の実現に対して様々な問題点がある。磁場発生のため用いるコイルは電流を流すとジュール熱が発生し、エネルギー損失が発生するだけでなく、その熱によってデバイス自体の温度が上昇し動作に影響を与えてしまう。さらにコイルはその形状のため高集積化には向かないという欠点もある。最も重要な問題は、微小な強磁性体においては、サイズが小さくなるほど磁化方向の反転に要する磁場が非常に大きくなってしまうことである。このことから磁気デバイスの高集積化とともに低消費電力化の課題も重要となっており、現状の磁場制御に替わるより効率的な磁化反転技術の確立が求められている。

そこで現在注目されているのがスピントロニクスという研究分野である。上述した大容量磁気記録装置のような従来の磁性体デバイスは電子の「スピン」の自由度を、トランジスタや半導体レーザのような従来の半導体デバイスは電子の「電荷」の自由度を利用している。それぞれの自由度の制御手段は、スピンにおいては磁場であり、電荷においては電場や光であった。電荷とスピンの研究は磁性体分野・半導体分野として独立して進められ発展してきたが、スピントロニクスは電子のスピンと電荷の双方に着目し、それらを同時

に利用することで、既存のデバイスの限界を打破し、これまでに無い新たな高機能電子デバイスを実現しようというものである。考えられる可能性としては、一つのデバイスで電荷のプラスとマイナスという性質及びスピンのアップとダウンという性質を同時に活用して演算と記憶を実行し、情報処理の高速化・効率化を計るものである。もうひとつは電場による磁化反転や磁場による電気分極の反転といったような、従来とは異なる自由度によって磁化（スピン）や分極（電荷）を制御し、デバイスの低消費電力化と高速化を実現しようというものである。特に後者は、磁気記録装置の磁場制御に替わる手段としての応用が期待されている。

現在試みられている方法の一つが、電流によって直接磁化方向を反転させるスピン注入方式である。これは、強磁性体(固定層)/非磁性体/強磁性体(反転層)のサンドイッチ構造からなる素子に垂直に電流を流し、スピン分極した電流が流れることによって強磁性体層のスピンに回転力を与え、直接的な交換相互作用によって磁化を反転させる方法である。このスピン注入方式は、従来の磁場による磁化反転に必要な電流が磁性体の体積に反比例するため微細化が進むとエネルギー消費が上昇してしまうのに対して、磁化反転に必要な電流は磁性体の体積に比例する。つまり微細化するほど磁化反転に必要な電流が小さく済むことになり、磁気記録装置の高密度化・高集積化に適している。これは次世代の不揮発性メモリの候補の一つである磁気抵抗メモリ（MRAM）に応用されている。しかし現状においては、スピン注入方式による磁化反転に必要な電流密度が大きすぎるため、低消費電力化の弊害となっている。

そのため近年、電場もしくは電場と磁場や電流の併用による磁化反転技術のデバイスへの応用が望まれている。この方法はまだ基礎研究の段階ではあるが、デバイスへの応用が可能になれば、電流による熱エネルギーの損失が抑えられ、磁気デバイスの低消費電力化に大きく貢献するものである。さらに磁場による磁化制御に比べ、電場印加に対する磁化の応答時間が短く、より高速な動作が可能とされている。電場による磁化方向の制御には、強磁性体の結晶磁気異方性が密接に関係しており、結晶磁気異方性に対する電場効果が実験・理論の双方で盛んに研究されている。

これらの研究は次世代デバイスへの応用といった応用的観点からだけでなく、基礎研究の観点からも重要な課題であり、電気磁気効果の理解を助けるものになると考えられる。電気磁気効果とは電場によって磁化を、また磁場によって電気分極を起こす効果のことであるが、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。

## 1.2 結晶磁気異方性

磁気異方性(magnetic anisotropy)とは、磁性体中の磁気モーメントが結晶中の特定の方向に向きたがる性質のことをいう。これを言い換えれば、磁気モーメントが結晶中で取る方向によって磁性体の内部エネルギーが変化する現象のことである。磁気異方性はその起源によって分類されるが、特に結晶の対称性を反映する磁気異方性を結晶磁気異方性(magnetocrystalline anisotropy)という。結晶磁気異方性の主たる起源としては、スピン軌道相互作用(Spin orbit coupling)[1,2]が挙げられる。スピン軌道相互作用とは電子のスピンと、電子の軌道角運動量との相互作用のことであるが詳しくは後述する。結晶中の磁気モーメントの向きによって変化する内部エネルギーのことを結晶磁気異方性エネルギーという。例えば、磁気モーメントがc軸方向を向いているときに磁性体の結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ が最も低い状態であると仮定する。磁気モーメントがc軸と角度 $\theta$ をなすと、 $\theta$ の増加とともに結晶磁気異方性エネルギーは増加し、 $\theta = 90^\circ$ のとき最大となる。この場合、単位体積当りの結晶磁気異方性エネルギーは、磁気モーメントとc軸との間の角度を $\theta$ 、方位角度 $\phi$ をとし(図 1.1 参照)、の級数として展開し、

$$E_{MCA} = K_{u1} \sin^2 \theta + K_{u2} \sin^4 \theta + K_{u3} \sin^6 \theta + K_{u4} \sin^6 \theta \cos 6\phi + \dots \quad (1.1)$$

と表現することができる。この式の $K_{u1}$ 、 $K_{u2}$ 、 $\dots$ を結晶磁気異方性定数という。この $K_{u1}$ が正の場合、 $\theta$ が増加するにつれて結晶磁気異方性エネルギーが増加するので、c軸方向が結晶磁気異方性エネルギーの極小になる方向になり、外部磁場がなければ磁気モーメントはその方向に安定に向く。このような磁気モーメントの安定な方向を磁化容易軸という[3]。逆に、自発磁化が不安定となる方向を磁化困難軸という。

結晶磁気異方性は磁性体のデバイスへの応用上重要な要素となる。ハードディスクなどの磁気ディスクは結晶磁気異方性によって決まる磁化容易軸方向に沿って磁化され、データを記録している。磁気ディスクにおいては長らく面内方向に磁化容易軸をもつ材料を用いた水平磁気記録方式が使用され続けていたが、この方式では安定して大容量化することが困難であった。最近では面直方向に磁化容易軸をもつ材料を用いた垂直磁気記録方式が採用されており、磁気ディスクの大容量化がますます加速した。また 1 ビットあたりの記録領域の微小化に際しては熱揺らぎによる超常磁性化が問題となってくる。ナノスケールの微小磁性体が安定に強磁性として振る舞うためには高い結晶磁気異方性を持っている必要があり、ここでも結晶磁気異方性が重要となる。将来のデバイスへの応用技術として期待される電場による磁化方向制御においても、結晶磁気異方性の制御が特に重要であり、強磁性体の結晶磁気異方性に対する外部電場効果のメカニズムの解明が求められている。



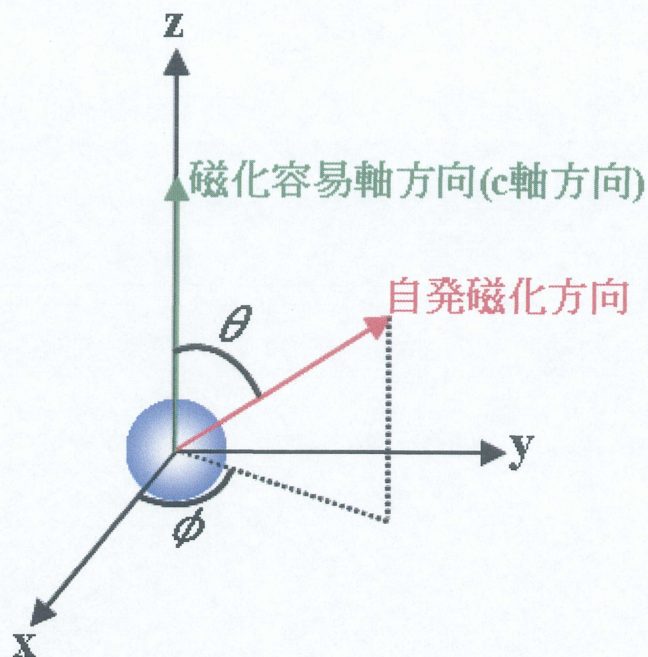


図 1-1 自発磁化方向と磁化容易軸方向の関係

## 1.4 金属薄膜に対する外部電場効果

磁氣的性質と電氣的性質とのつながりに関する研究は19世紀末に Pierre Curie が電気磁気効果の存在を予言して以来、様々な形で行われてきた。電気磁気効果は、それから60年以上たった1960年になってようやく酸化クロムにおいて、実在することが確認された[4]。その後、理論的な研究は発展してきたが、あまりに小さな効果であり、また極低温でしか見られないため、実用には不向きとされていた。しかし近年の結晶成長技術や微細加工技術の発達によって、この分野ではめざましい進展が見られ、電場を用いた磁氣的性質の制御に関する研究もますます盛んになっている。これらの研究は主に強磁性と強誘電性が共存するマルチフェロイック材料において試みられてきたが、最近では遷移金属やその合金または多層膜といったような材料でも研究が行われている。これらの材料は、未だ研究段階で結晶構造が複雑なマルチフェロイック材料に比べて、デバイスへの応用がはるかに容易であるため、次世代のデバイス開発の鍵を握る技術として期待されている。そのなかで最近、電場や電圧を用いた磁化または結晶磁気異方性の制御に関するいくつかの研究結果が報告されている。

実験では、電解質中の FePt および FePd 薄膜において、電圧印加によって薄膜の表面に電荷が蓄積し、その結果、保磁力（結晶磁気異方性に起因する）が数%変化することが確認された[5]。また Fe(001)/MgO(001)や Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>(001)/MgO(001)において、電圧印加によって結晶磁気異方性が変化し、それに伴って磁化方向が面直方向から面内方向へ変化することが確認された[6]。理論計算では、Fe 薄膜において、電場印加によって表面に電荷が誘起され表面層の結晶磁気異方性が変化したことが確認された[7]。この他にもいくつかの研究報告がなされてはいるが、そのメカニズムについては未だ議論の余地があり、結晶磁気異方性に対する外部電場効果の起源は明らかになっていない。

## 1.4 研究の目的

本研究では理論的な観点から、強磁性体薄膜の結晶磁気異方性に対する外部電場効果の検討を行う。なお本節以降は薄膜に印加する電場の記述を、固体内の電子によって発生する内部電場と明確に区別するため、外部電場と表現する。

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の手法について述べる。ここでは、密度汎関数法に基づき、局所密度近似及び Full-potential Linearised Augmented Plane Wave (FLAPW)法[8,9]について記す。第 3 章では第一原理 FLAPW 法による遷移金属単原子層膜の結晶磁気異方性とその外部電場効果の計算結果を示し、電子構造的な観点からそのメカニズムを考察する[10]。第 4 章では第一原理 FLAPW 法による MgO 基板上の Fe 単原子層膜の結晶磁気異方性とその外部電場効果の計算結果を示し、MgO 基板の影響などを電子構造的な観点から考察する[11]。第 5 章では第一原理計算より得られた結果に基づき、モンテカルロシミュレーションを行い、Fe/MgO 及び MgO/Fe/MgO の磁気曲線を求め、外部電場印加による結晶磁気異方性の変化が与える影響について考察した。エネルギー計算には交換相互作用、磁気異方性、双極子相互作用及び外部磁場を考慮したハミルトニアンを用いた。第 6 章では本研究の結論を述べる。

## 第2章 第一原理 FLAPW 計算

### 2.1 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、第一原理FLAPW法(full-potential linearized augmented plane wave method)を二次元系に拡張したfilm-FLAPW法を採用する。次節では基礎となる密度汎関数理論と、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局所密度近似(LDA)を示し、FLAPW法とfilm-FLAPW法について説明する。次にスピン軌道相互作用、結晶磁気異方性エネルギーについて説明する。最後にfilm-FLAPW法における外部電場の取り扱いについて説明する。

### 2.2 密度汎関数理論

密度汎関数法(Density Functional Theory)[12]は金属や半導体などの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計算のほとんどが密度汎関数理論に基づいたものである。

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 $\rho$ とそれに関連する計算法に置き換える試みは、1920年代から始まった。しかし、具体化したのはHohenberg-Kohnの論文が発表された後(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る。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手続きはHohenberg-Kohnの定理[13]に基づくエネルギーの定式化とKohn-Sham方程式[14]を用いた一電子方程式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密度 $\rho(\vec{r})$ 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を示している。Kohn-Sham方程式はHohenberg-Kohnの定理を用いて具体的に多体系の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原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、その差を交換相関エネルギーの中に閉じこ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。

### 2.2.1 Hohenberg-Kohnの定理

密度汎関数理論の基礎を成す定理は、Hohenberg-Kohnの定理である。Hohenberg-Kohnの定理の基本は、次の二つの定理から成る。

- (1) 基底状態が縮退していないとき、基底状態の波動関数 $\Psi$ と外部ポテンシャル $v_{ext}(\vec{r})$ 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 $v_{ext}(\vec{r})$ に対して、

$$E[\rho] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (2.1)$$

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 $\rho(\vec{r})$ に対して最小になる。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と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、この時点では $F[\rho(\vec{r})]$ は未知である。式(2.1)は、外部ポテンシャル $v_{ext}(\vec{r})$ のもとで相互作用しあっている系の全エネルギーが、あるuniversalな汎関数 $v_{ext}(\vec{r})$ を用いて書けることを示している。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なければならないのであるが、密度汎関数理論では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。

### 2.2.2 Kohn-Sham方程式

KohnとShamはHohenberg-Kohnの定理を元に、N電子波動関数とそれに伴うシュレディンガー方程式を電子密度 $\rho$ 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(2.1)においてのuniversalな汎関数 $F[\rho(\vec{r})]$ を次のように分解する。

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.2)$$

ここで、 $-e$  ( $<0$ )は電子の電荷である。また、式(2.2)の第1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の汎関数であることが保証されるので、基底状態の電子密度 $\rho(\vec{r})$ の汎関数の形で表すことができる。第2項は古典的な電子間のクーロン相互作用エネルギーに相当する。第3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  $v_{nuc}(\vec{r})$  として与えたとき、式(2.2)を式(2.1)に代入して次のように書くことができる。

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int v_{nuc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.3)$$

次に、 $\rho(\vec{r})$  について式(2.3)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なる。

$$N = \int \rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.4)$$

式(2.4)を制約条件として、変分

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.5)$$

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。

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.6)$$

ここで、

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{nuc}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.7)$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.8)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\psi(\vec{r})|^2 \quad (2.9)$$

である。式(2.8)は交換相関ポテンシャル、式(2.8)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、多電子間遠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互作用のない一電子問題を解けば良いことが示された。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  $\rho(\vec{r})$  が十分近い値になるまで計算を繰り返す。すなわち、式(2.6)から式(2.9)までがセルフコンシステントな解を得るまで繰り返し解かれることとなる。これら一連の式をKohn-Sham方程式という。

ひとたび  $\rho(\vec{r})$  が求められれば

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})\{\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] - v_{xc}[\rho(\vec{r})]\}d\vec{r} \quad (2.10)$$

に従って系の基底状態のエネルギーが計算される。

### 2.2.3 局所密度近似

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  $\rho(\vec{r})$  についての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。空間的に電子密度が変動している場合にもその変動は緩やかであって、局所的には位置  $\vec{r}$  の近傍ではその点の電荷密度  $\rho(\vec{r})$  と同じ電荷密度を持つ「一様な電子ガス」と見なすことが出来るものと近似する。そうすると、交換相関エネルギー  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  は、電子密度  $\rho(\vec{r})$  の一様な電子ガスの粒子当たりの交換相関エネルギー  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  を用い、 $\rho$  に  $\rho(\vec{r})$  を代入し、

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}(\rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.10)$$

で評価することができる。この近似を局所密度近似(Local Density Approximation)と呼ぶ。従って、式 (2.8) で与えられている交換相関ポテンシャル  $v_{xc}(\vec{r})$  は、

$$v_{xc}(\vec{r}) = \left. \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\vec{r})} = \left( 1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_{xc}(\rho) \Big|_{\rho=\rho(\vec{r})} \quad (2.11)$$

で与えられる。このようにして、 $\rho(\vec{r})$  についての変分操作は、単に  $\rho$  についての微分操作に置き換えることができる。実際の局所密度近似を用いた計算では、 $\varepsilon_{xc}(\rho)$  がわかれば良いということになる。この交換相関ポテンシャル  $v_{xc}$  の具体的な表式は多くの研究者によって与えられてきているが、本研究では、交換相関ポテンシャル  $v_{xc}$  をHedin-Lunqvistが示した交換相関ポテンシャル  $v_{xc}(\vec{r})$  を用いる[12]。

### 2.2.4 局所スピン密度近似

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

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int d\vec{r} \{ \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \} \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) \quad (2.12)$$

と近似する。これを局所スピン密度近似(Local Spin Density Approximation)と呼ぶ[15]。 $\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))$  は、スピン分極  $m = (\rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r}))$  における一様な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、例えばmajority-spinに対しては、

$$v_{xc}^{\uparrow}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\uparrow}(\vec{r})}$$

$$= \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})}{\partial \rho} \Big|_{\rho_{\uparrow}=\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}=\rho_{\downarrow}(\vec{r})} \quad (2.13)$$

ただし、

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

となる。 $v_{xc}^{\downarrow}(\vec{r})$ も同様に与えられる。よって、式(2.6)、式(2.7)、式(2.9)は、

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}^{\sigma}(\vec{r}) \right] \psi_{i\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

$$v_{eff}^{\sigma}(\vec{r}) = v_{nuc}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}^{\sigma}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\psi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (2.17)$$

となる。ただし $\sigma$ は $\uparrow$ あるいは $\downarrow$ を示す。具体的な $\varepsilon_{xc}$ の表式としてはいくつかの提案があるが、本研究ではvon Barth-Hedinによる表式[16]を用いる。

## 2.3 FLAPW法

FLAPW法[8,17]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。まずLAPW法[18]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[19]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 $\psi_n$ を、エネルギーに依存しない関数 $\psi_i$ を基底関数として用いて、次のように展開する。

$$\Psi_n(\vec{r}, k) = \sum_i C_{in}(k) \psi_i(\vec{r}, k) \quad (2.18)$$

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、 $\psi_i$ 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ばばよい。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マフィ

マフィンティン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ュレー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マフィンティン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はマフィンティン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、 $D_l = [\vec{r} d \ln R_l(\vec{r}; E) / d\vec{r}]_{\vec{r}=s}$  で与えられる）を満足するマフィンティン球内波動関数を、あるエネルギー軌道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、マフィンティン球面上で、それと一次微分まで連続になるマフィンティン球内の波動関数が容易に与えられ、マフィンティン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(2.18)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、マフィンティン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マフィンティン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法で用いたマフィンティン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。

## 2.4 film-FLAPW 法

本研究では、薄膜のような2次元系の計算を扱うために FLAPW 法を film-FLAPW 法に拡張している。film-FLAPW 法は LSDA 基底関数を次のように定めている[2]。

$$\psi_K(r) = \begin{cases} e^{-iK \cdot r} & \text{真空層} \\ e^{-iK \cdot r} \sum_{lm} A_{lm}(K) u_\ell(E_\ell, r) + B_{lm}(K) \dot{u}_\ell(E_\ell, r) i^\ell Y_{lm}(r) & \text{マフィンティン球内} \\ A_{vac}(K) u_K(E_{vac}, z) + B_{vac}(K) \dot{u}_K(E_{vac}, z) e^{iK \cdot r} & \text{格子内領域} \end{cases} \quad (2.20)$$

ここで示している3つの式はそれぞれ真空層、マフィンティン球内、格子間領域のLSDA基底関数である。 $A_{lm}$ 、 $B_{lm}$ はマフィンティン球面上の境界条件によって定まる定数、 $Y_{lm}$ は球面調和関数で各領域の境界で連続になるようにそれぞれの値を定めている。film-FLAPW法では真空層に挟まれた格子間領域とマフィンティン球内の領域で構成される2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。

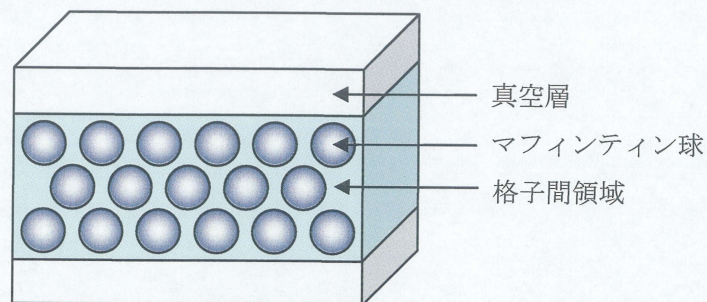


図 2-1 二次元スラブモデル



## 2.5 スピン軌道相互作用

磁気異方性が発現する原因となっているのがスピンと電子軌道間に働く相互作用である。これは、電磁気学により、円電流と磁気モーメントの関係から容易に理解できるものであるが、厳密にはディラックの相対性量子力学を考えなければならない。しかし、まず、簡単のために、これを古典的に考えてみる。まず、図 2.1 に示すような、核電荷  $Ze$  の周りを回る一電子に着目する。今、回転する電子から見ると、核電荷  $Ze(>0)$  は電子回転の逆方向に回転しており、それにより発生する円電流  $i$  が作る磁場  $\vec{H}$  の中に電子はさらされている。

$$\vec{H} = \frac{Ze[\vec{r} \times \dot{\vec{r}}]}{cr^3} \quad (2.21)$$

この磁場を実際に回転している電子の核運動量  $\hbar \vec{\ell} = m_e [\vec{r} \times \dot{\vec{r}}]$  で書くと、

$$\vec{H} = \frac{Ze\hbar \vec{\ell}}{m_e cr^3} \quad (2.22)$$

となり、電子の磁気モーメント  $\vec{\mu}_s = 2\vec{s}\mu_B$  ( $|\vec{s}| = 1/2$ ) に働く磁場中の相互作用  $-\vec{\mu}_s \cdot \vec{H}$  は、 $\mu_B = e\hbar/2m_e c$  を用いて、

$$\vec{\mu}_s \cdot \vec{H} = \frac{e^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2} \frac{Z}{r^3} \vec{\ell} \cdot \vec{s} = \lambda_c \vec{\ell} \cdot \vec{s} \quad (2.23)$$

と書ける。 $\lambda_c$  はスピン-軌道結合定数であり、核のポテンシャルが  $V(r) = Ze/r$  であるとき、

$$\lambda_c = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = 4\mu_B^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (2.24)$$

で与えられる。一方、その起源を与える相対性量子力学では、球対称の  $V(r)$  を与えて得られる方程式の中で、

$$\lambda = 2\mu_B \left( \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \quad (2.25)$$

が得られる。この正しい結合定数  $\lambda$  は量子効果により  $\lambda_c$  の半分の値となっている。

ここで、 $i$  番目の電子のスピンを  $\vec{s}_i$ 、軌道ベクトルを  $\vec{\ell}_i$  とすると、各電子のスピンはスピン間の相互作用を通じて、その電子殻全体の合成スピン

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (2.26)$$

を形成する。同様に、軌道ベクトルは電子殻としての合成軌道運動量、

$$\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i \quad (2.27)$$

を形成する。このとき、スピン軌道相互作用エネルギーは、

$$\omega = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.28)$$

となる。

## 2.6 結晶磁気異方性エネルギー

Neelによって示唆されたように[20]、隣接原子の欠陥や、表面、界面による結晶構造の対称性の低下は結晶磁気異方性を生じさせる。界面、表面での結晶磁気異方性エネルギーはバルクでの値より2、3桁大きな値であり、 $10^{-3}$  eV/atom程度に達する。この結晶磁気異方性は主に $d$  軌道間のスピン軌道相互作用(Spin Orbit Coupling)から生じる。スピン軌道相互作用エネルギーのハミルトニアンは次式で表される。

$$H^{SOC} = \frac{1}{4c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_{0,l=0}}{dr} l \cdot \sigma \quad (2.29)$$

ここで $l$ と $\sigma$ はそれぞれスピンと軌道の角運動量演算子である。しかし、これは結晶場の影響と比較すると非常に小さいため第一原理計算から結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ を決定することは非常に難しかった。

Brooks[21]とFletcher[22]は、遍歴電子模型を用いてSOCを摂動として取り扱うことで、立方晶の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した。かなり大まかな近似と不正確なバンド構造の知識が原因で、これらの著者たちは程よいオーダーだけを得ることができた。その後、Bruno[23]は、定性的な傾向を得ることを目的として、軌道モーメントを含むようにこの手法を拡張し、軌道磁気モーメントと強く結びついている結晶磁気異方性は結晶場と他のパラメーターに敏感に依存することを明らかにした[24]。

$E_{MCA}$ の第一原理計算は、Gayらによって、強磁性Fe、Co、Ni及びV単原子層膜、Fe薄膜Fe/Ag(001)に対して、 $H^{SOC}$ を摂動論的に取り組むことによって行われてきた[25]。ほとんどの第一原理計算では、 $E_{MCA}$ を決定するために、次式で与えられる「力の原理」を採用している[26,27,28]。

$$E_{MCA} = E(\rightarrow) - E(\uparrow) = \sum_{occ'} \varepsilon_i(\rightarrow) - \sum_{occ''} \varepsilon_i(\uparrow) + O(\delta p^n) \quad (2.30)$$

ここで、括弧の中の矢印は磁化の方向を意味しており、 $\varepsilon_i$ は $i$  番目の軌道の固有値を表し、総和は占有状態(occ)のすべてをとる。なお、 $E_{MCA}$  は非常に小さな値であることからブリュアンゾーン内の数値積分を精度よく実行する必要がある。従って、計算には莫大な数（薄膜に対して二次元のブリュアンゾーン内で数千個以上）の $k$  点を使用しなければならない。

## 2.7 外部電場

外部電場はハミルトニアンに新たにポテンシャルの項を加えることで導入される[10]。本研究では次式のハミルトニアンを用いる。

$$H = \nabla^2 + V_{\text{LDA}} + V_{\text{c}} + V_{\text{ext}} \quad (2.31)$$

ここで $\nabla^2$ は電子の運動エネルギー、 $V_{\text{LDA}}$ は前述した局所密度近似に基づく交換相関ポテンシャル、 $V_{\text{c}}$ はクーロンポテンシャル、そして $V_{\text{ext}}$ は外部電場のポテンシャルをそれぞれ示している。クーロンポテンシャルは

$$\nabla^2 V_{\text{c}}(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad (2.32)$$

表される。外部電場のポテンシャルは

$$v_{\text{ext}} = F_{\text{ext}}z \quad (2.33)$$

で表され、格子間領域、マフィンティン球内、真空層に広がっている。ここで $F_{\text{ext}}$ は外部電場の勾配を表し、 $z$ は $z$ 軸方向の位置を表している。外部電場のポテンシャルを各領域に分けてフーリエ変換をすると

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -F_{\text{ext}}z = \begin{cases} F_{\text{ext}} \sum_{\vec{G}} i \frac{2}{G_z^2 \tilde{D}} \left[ \sin \frac{G_z \tilde{D}}{2} - \frac{G_z \tilde{D}}{2} \cos \frac{G_z \tilde{D}}{2} \right] e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} & \text{格子内領域} \\ -F_{\text{ext}} \left[ \sqrt{4\pi} z_{\alpha} Y_{00} + \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r_{\alpha} Y_{10} \right] & \text{マフィンティン球内} \\ -F_{\text{ext}} z \delta_{\vec{G}_{12}=0} & \text{真空層} \end{cases} \quad (2.34)$$

となり、外部電場を印加する際にはこのポテンシャルを加えたシュレーディンガー方程式を用いて自己無撞着な解を求めることになる。

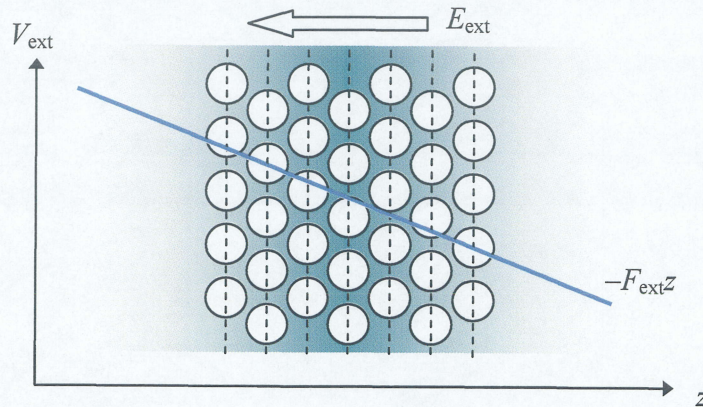


図 2-2 外部電場の模式図



## 2.8 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局所密度近似と局所スピン密度近似について説明し、本研究で用いる FLAPW 法と film-FLAPW 法に関する説明をした。そして最後に、スピン軌道相互作用、結晶磁気異方性エネルギー及び外部電場の導入について説明をした。

## 第3章 遷移金属単原子層膜の結晶磁気異方性に対する外部電場効果

### 3.1 はじめに

本章では、単体で強磁性を示す遷移金属Fe, CoおよびNiの単原子層膜の結晶磁気異方性に対する外部電場効果について検討する。まずゼロ電場での結晶磁気異方性エネルギーをバンド構造、価電子数依存性から解析する。次に面直方向の外部電場印加による結晶磁気異方性エネルギーの変化を調べ、その電子構造的な起源を電荷密度、状態密度、バンド構造、価電子数依存性から考察する。

### 3.2 計算モデル

計算モデルは、Fe(001)、Co(001)、Ni(001)の基板のない単原子層膜を用いた。全系ともに4配位の正方格子とし、面内の原子間距離をそれぞれバルクの原子間距離 (5.45 a.u., 4.83 a.u., 4.83 a.u ) を仮定した。マフィンティン球の半径をすべて系で2.30 a.uとし、基底関数 (平面波) のカットオフを3.9 a.u とした。

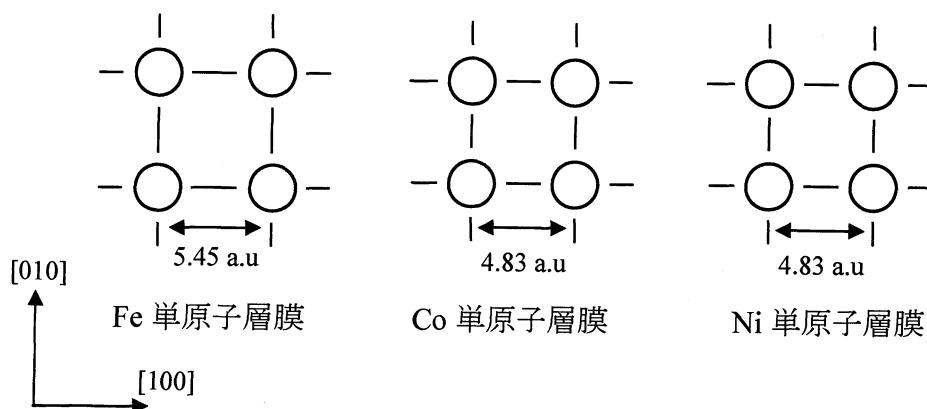


図 3-1 計算モデルの模式図

### 3.3 ゼロ電場における結晶磁気異方性

#### 3.3.1 結晶磁気異方性エネルギー

この節では外部電場がないときの結晶磁気異方性について議論する。結晶磁気異方性エネルギーの計算結果を表 3-1 に示す。ゼロ電場における結晶磁気異方性エネルギーは Fe、Co、Ni 単原子層膜それぞれ 0.19、-1.37、-1.70 meV/atom となった。Fe 単原子層膜は結晶磁気異方性エネルギーが正の値となり面直方向の結晶磁気異方性を持ち、Co、Ni 単原子層膜では負の値となり面内方向の結晶磁気異方性を持つ。

表3-1 ゼロ電場における結晶磁気異方性エネルギー  $E_{\text{MCA}}$  (meV/atom)

モデル	$E_{\text{MCA}}$ (0V/Å)
Fe	0.19
Co	-1.37
Ni	-1.70

#### 3.3.2 バンド構造

ここではそれぞれのモデルの、ゼロ電場における結晶磁気異方性について、バンド構造と結晶磁気異方性エネルギー寄与から解析する。結晶磁気異方性エネルギー寄与とは各k点における結晶磁気異方性エネルギーのことをいい、この値をブリルアンゾーン内のすべてのk点について積分した値が系全体の結晶磁気異方性エネルギーとなる。バンド構造と結晶磁気異方性エネルギー寄与の計算は対称性の高い逆格子点  $\bar{\Gamma}$  (000)  $\rightarrow$   $\bar{M}$  (110)  $\rightarrow$   $\bar{X}$  (100)  $\rightarrow$   $\bar{\Gamma}$  (000) に沿って行った。図3-2の下段にバンド構造、上段に結晶磁気異方性エネルギー寄与の計算結果をそれぞれ点線で示す。軌道の番号1、3、4はそれぞれ  $d_{z^2}$ 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{xy}$  軌道を表し、5と5\*は弱い結合軌道と反結合軌道である  $d_{xz,yz}$  を表している。

結晶磁気異方性はフェルミ準位を横切るマイノリティスピン間のスピン軌道相互作用に起因している。摂動論によると、同じ（違う）磁気量子数  $m$  を持つ占有状態と非占有状態の  $d$  軌道間のスピン軌道結合では正（負）の結晶磁気異方性エネルギー寄与を与える。

##### ■ Fe単原子層膜

$\bar{\Gamma}$  点付近では、-0.05 eVにある占有された  $d_{z^2}$  ( $m=0$ ) 軌道と0.7 eVにある非占有の  $d_{xz,yz}$  ( $m=\pm 1$ ) 軌道とのスピン軌道相互作用によって負の結晶磁気異方性エネルギー寄与が生じている。また  $\bar{M}$  点付近でも、-0.1 eVにある占有された  $d_{xz,yz}$  軌道と0.7 eVにある非占有の  $d_{z^2}$  軌道

とのスピン軌道相互作用によって負の結晶磁気異方性エネルギー寄与が生じている。しかしブリルアンゾーン内の $\bar{\Gamma}$ 点と $\bar{M}$ 点を除いたほとんどの点では占有、非占有 $d_{xz,yz}$ 軌道のスピン軌道相互作用によって正の寄与となり、全体として結晶磁気異方性エネルギーは正の値となる。

#### ■ Co単原子層膜

Co単原子層膜はFe単原子層膜と同じく4配位の正方格子のモデルであるので、バンド構造は全体的に似ている。しかしCoはFeよりも価電子数が多いため、フェルミ準位が上へシフトした形となっている。結晶磁気異方性エネルギー寄与を見てみると、 $\bar{\Gamma}$ 点付近では、 $-0.6\text{eV}$ にある占有された $d_z^2$ 軌道と $0.5\text{eV}$ にある非占有の $d_{xz,yz}$ 軌道とのスピン軌道相互作用によって負の寄与が生じている。また $\bar{M}$ 点を中心にして、 $-0.6\text{eV}$ にある占有された $d_{xz,yz}$ 軌道と $0.4\text{eV}$ にある非占有の $d_z^2$ 軌道とのスピン軌道相互作用による負の寄与の領域が広い範囲に広がっており、全体として結晶磁気異方性エネルギーは負の値となる。

#### ■ Ni単原子層膜

Ni単原子層膜もFe単原子層膜と同じく4配位の正方格子のモデルであるので、バンド構造は全体的に似ている。しかしNiはCoよりもさらに価電子数が多いので、フェルミ準位がより上へシフトした形となっている。結晶磁気異方性エネルギー寄与を見てみると、 $\bar{\Gamma}$ 点付近では、 $-0.8\text{eV}$ にある占有された軌道と $0.2\text{eV}$ にある非占有の $d_{xz,yz}$ 軌道とのスピン軌道相互作用によって負の寄与が生じている。また $\bar{M}$ 点付近でも、 $-0.8\text{eV}$ にある占有された $d_{xz,yz}$ 軌道と $0.05\text{eV}$ にある非占有の $d_z^2$ 軌道とのスピン軌道相互作用によって負の寄与が生じている。さらに $\bar{X}$ 付近でも、 $-0.2\text{eV}$ にある占有された $d_z^2$ 軌道と $0.3\text{eV}$ にある非占有の $d_{yz}$ 軌道とのスピン軌道相互作用によって負の寄与が生じている。これらの結晶磁気異方性エネルギー寄与によって、全体として結晶磁気異方性エネルギーは負の値となる。

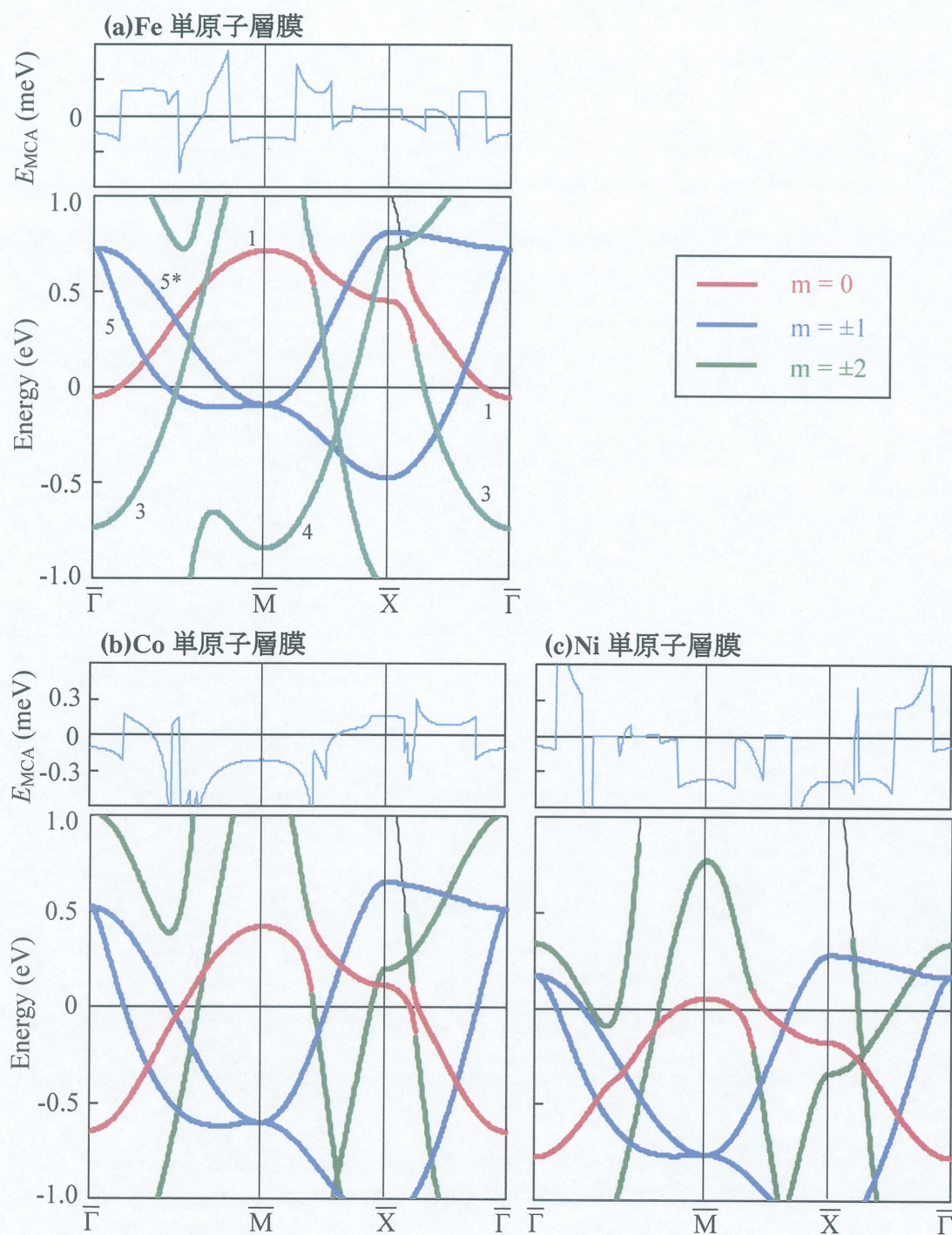


図 3-2 マイノリティスピンのバンド構造 (下段) 及び結晶磁気異方性エネルギー寄与  $E_{MCA}(\vec{k})$  (上段). (a) Fe(001) 単原子層膜. (b) Co(001) 単原子層膜. (c) Co(001) 単原子層膜. 図(a)における 1, 3, 4 はそれぞれ  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$  を表しており、5 と 5\* は弱い結合、反結合軌道の  $d_{xz,yz}$  を表す.



### 3.3.3 価電子数依存性

固定バンドモデルを仮定し、ゼロ電場における結晶磁気異方性エネルギーの価電子数( $N$ )依存性を解析した。その計算結果を図3-3に示す。Fe単原子層膜において、ゼロ電場の結晶磁気異方性エネルギーは価電子数が増加するに従って減少する傾向が見られる。価電子数 $N=8.1$ 以下では結晶磁気異方性エネルギーが正の値を持っているが、それ以上では負の値を持つ。勾配は $N=8$ のとき  $E_{\text{MCA}}/dN = -2.6$  となっており、Fe単原子層膜では価電子数が0.01増加（減少）すると結晶磁気異方性エネルギーが14%減少（増加）することを示している。Coでは勾配は $N=9$ のとき  $E_{\text{MCA}}/dN = 1.1$  となっており、わずかに正の値を持つ。Niでは勾配は $N=10$ のとき  $E_{\text{MCA}}/dN = 2.2$  となっており、正の値を持つ。これらの結果より、結晶磁気異方性は価電子数に強く依存することがわかる。

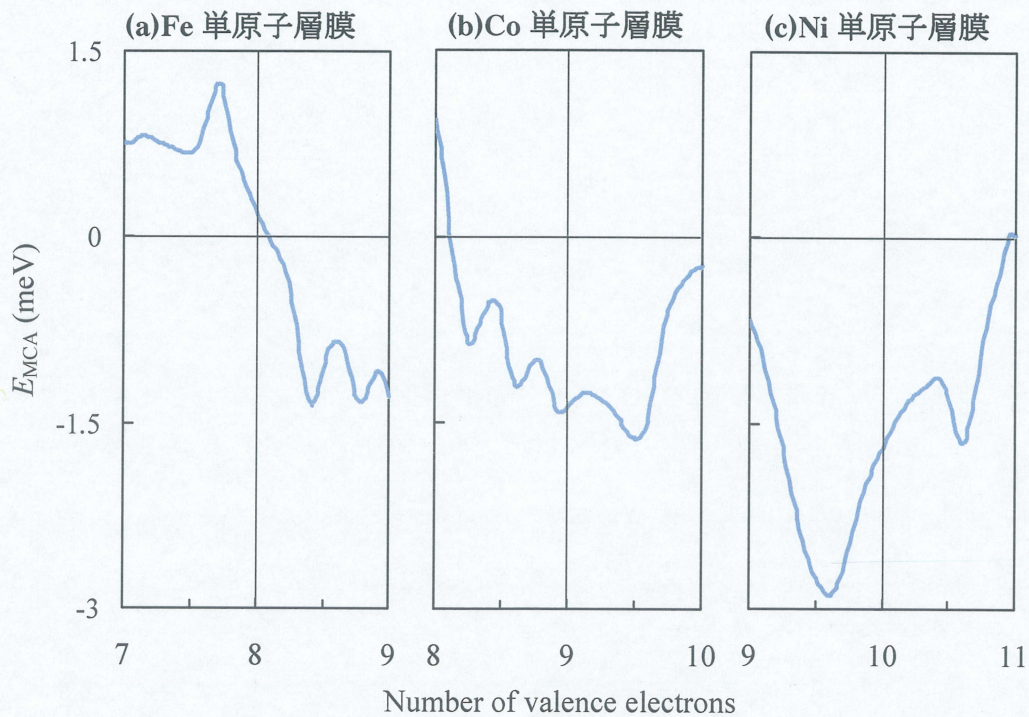


図 3-3 結晶磁気異方性エネルギー $E_{\text{MCA}}$  の価電子数( $N$ )依存性. (a) Fe(001)単原子層膜. (b) Co(001)単原子層膜. (c) Ni(001)単原子層膜.



### 3.4 外部電場印加による結晶磁気異方性の変化

#### 3.4.1 結晶磁気異方性エネルギー

結晶磁気異方性に対する外部電場効果の電子構造的な起源の考察を行う。外部電場を印可したときの結晶磁気異方性エネルギーの計算結果を図3-4及び表3-2に示す。外部電場を印加した場合、Fe単原子層膜では結晶磁気異方性に顕著な変化が見られた。ゼロ電場では結晶磁気異方性エネルギーが0.19 meV/atomであったが、1V/Åの外部電場を印加すると0.02 meV/atomまで減少し、それ以上の強度の外部電場下では結晶磁気異方性エネルギーが負の値となった。このことは外部電場によって磁化容易方向が面直方向から面内に変化したことを示している。

一方、Co、Ni単原子層膜では外部電場を印加しても結晶磁気異方性エネルギーは顕著な変化を示さず、外部電場効果は見られなかった。

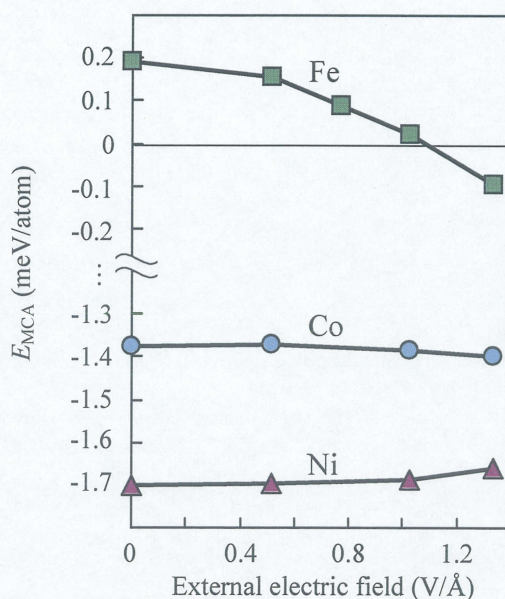


図 3-4 結晶磁気異方性エネルギーの外部電場依存性

表3-2 結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$  (meV/atom). ここで $N$ は価電子数、 $\Delta E_{MCA}$ は $E_{MCA}$ のエネルギー差 $\Delta E_{MCA} = E_{MCA}(0 \text{ V/Å}) - E_{MCA}(1 \text{ V/Å})$ を表す.

モデル	$N$	$E_{MCA}$ (0V/Å)	$E_{MCA}$ (1V/Å)	$\Delta E_{MCA}$
Fe	8	0.19	0.02	-0.17
Co	9	-1.37	-1.39	-0.02
Ni	10	-1.70	-1.69	-0.01



### 3.4.2 電荷密度分布

外部電場が単原子層膜どの部分に対して作用しているかを議論するために、Fe単原子層膜の電荷密度分布の計算を行った。その結果を図3-5に示す。またマフィンティン球内の電子数を表3-3に示す。

外部電場印加によって単原子層膜表面に電荷が誘起されている。そのため外部電場は遮蔽され、マフィンティン球内の電荷密度はほとんど変化していない。

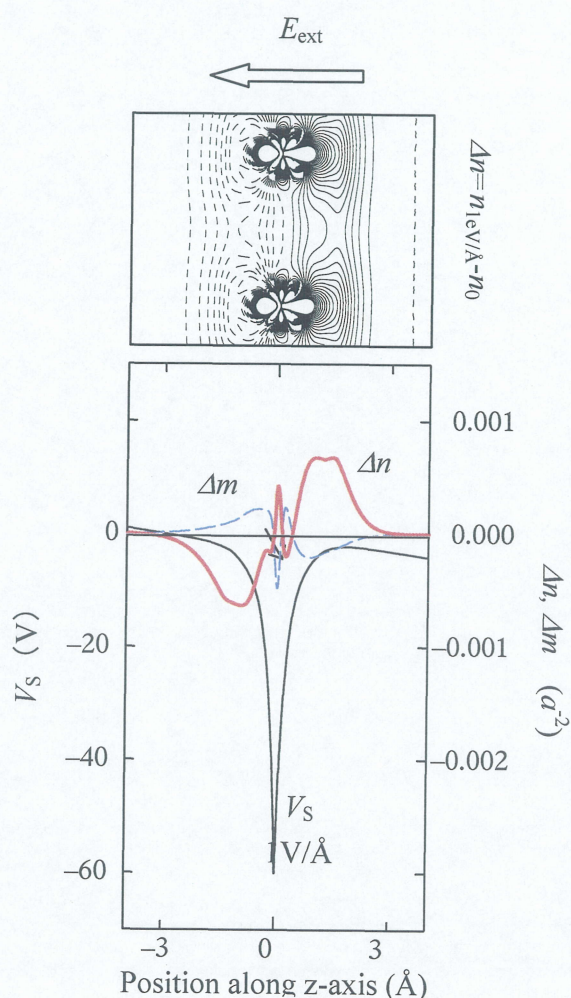


表 3-2 free-standing Fe(001)単原子層膜  
のマフィンティン球内の電子数

	Zero field	1 eV/Å
<i>s</i>	0.343	0.343
<i>p</i>	0.093	0.092
<i>d</i>	5.991	5.991
total	6.429	6.429

図 3-5 外部電場印加による電荷・モーメントの変化



### 3.4.3 状態密度

外部電場印加による電子状態の変化を見るためにFe、Co、Ni単原子層膜のマフィンティン球内の状態密度分布( $N$ )の計算を行った。その結果を図3-6の下段に、外部電場印加による状態密度の変化( $\Delta N$ )を上段に示す。いずれの系もマジョリティスピンはほとんどすべて占有されておりフェルミ準位以下の領域に位置している。フェルミ準位近傍にはマイノリティスピンが位置している。

全系とも外部電場を印加したとき、全体的に大きな変化は見られないが部分的に変化が見られる。結晶磁気異方性の起源となるマイノリティスピンの $\Delta N$ に着目すると、Feではフェルミ準位近傍で大きく変化しているのに対して、Co、Ni単原子層膜ではフェルミ準位以下の占有領域内0~-1eVの範囲で変化している。このことからフェルミ準位近傍での電子状態の変化が結晶磁気異方性に対する外部電場効果の重要な因子であると思われる。

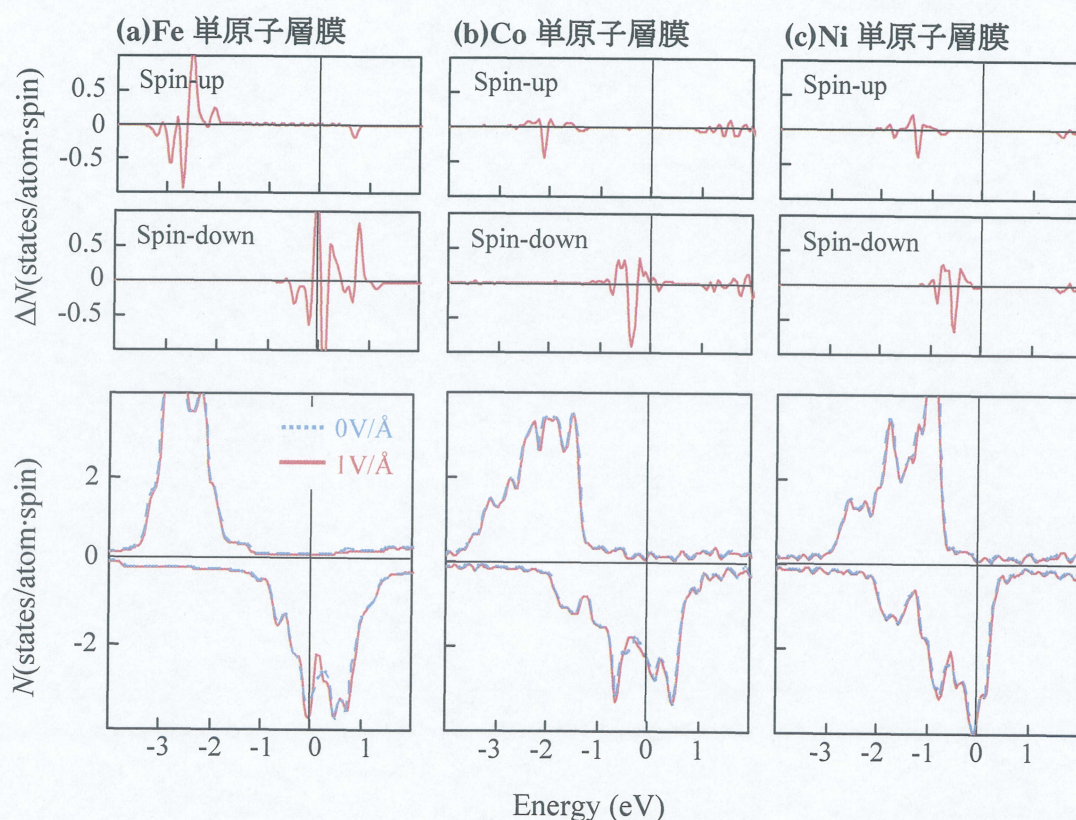


図 3-6 マフィンティン球内の状態密度分布( $N$ ). 実線と点線はそれぞれ1V/Åと0V/Åにおける計算結果を表す. (a) Fe(001)単原子層膜. (b) Co(001)単原子層膜. (c) Ni(001)単原子層膜. 上段の図には外部電場印加による状態密度の変化  $\Delta N = N(0V/\text{\AA}) - N(1V/\text{\AA})$ を示す.

### 3.4.4 バンド構造

バンド構造と結晶磁気異方性エネルギー寄与を解析し、外部電場効果を考察する。外部電場を印加したときのFe、Co、Ni単原子層膜のマイノリティスピンのバンド構造の計算結果を図3-7、3-8の下段に、結晶磁気異方性エネルギー寄与の計算結果を上段にそれぞれ実線で示す。いずれのモデルにおいても、外部電場を印加したとき、バンド構造は全体的には大きな変化は見られないが図3-7の矢印で示したところで部分的に変化が見られる。

まず、外部電場印加によるバンド構造の変化に次いで考察する。Feのバンド構造を見てみると、外部電場印加によってフェルミ準位より上の $\frac{1}{3}(\bar{\Gamma}-\bar{M})$ 、 $\frac{3}{5}(\bar{X}-\bar{\Gamma})$ において、またフェルミ準位より下の $\frac{1}{3}(\bar{X}-\bar{\Gamma})$ においてバンドギャップが生じており、図3-6(a)で示したマイノリティスピンの状態密度分布の変化に対応している。これは、外部電場印加によるz方向反転対称性の消失に起因している。また、外部電場ポテンシャルによって生じる、同じ磁気量子数mを持つp軌道とd軌道との新たな相互作用が重要な役割を担っている。図3-9には $p_z$ 成分と $p_{x,y}$ 成分を示しており、実際にp軌道の成分がフェルミ準位近傍の軌道に現れていることがわかる。それゆえフェルミ準位の上の $\frac{1}{3}(\bar{\Gamma}-\bar{M})$ において、バンド5にある $p_z$ 成分( $m=0$ )がバンド1の $d_{z^2}$ と混成し軌道が分裂している。またフェルミ準位の下 $\frac{3}{5}(\bar{X}-\bar{\Gamma})$ において、バンド3にある $p_{x,y}$ 成分( $m=\pm 1$ )がバンド5の $d_{xz,yz}$ と混成し、さらにフェルミ準位の上 $\frac{3}{5}(\bar{X}-\bar{\Gamma})$ において、バンド5にある $p_z$ 成分がバンド1の $d_{z^2}$ と混成し、それぞれ軌道が分裂している。これらの軌道の分裂はCo、Niでも同じように起こっている。したがって、p軌道の成分は外部電場を印加したときのバンド構造を決定する際に重要な役割を果たす。

次に結晶磁気異方性エネルギー寄与の観点から、外部電場効果変化を考察する。まずは外部電場効果が見られたFeについて考察する。外部電場下の結晶磁気異方性エネルギー寄与の全体の傾向は、ゼロ電場でのそれと比べて、ほとんど同じであるが、図3-7上段の矢印で示したように、部分的に変化が見られる。特に大きな変化が見られる矢印1、2の部分は外部電場によって生じたバンドギャップの位置と対応している。 $\frac{1}{3}(\bar{\Gamma}-\bar{M})$ 付近では、外部電場によって生じたバンドギャップによって $d_{z^2}$ 軌道が押し下げられ、負の結晶磁気異方性エネルギー寄与の領域が拡大している。 $\frac{3}{5}(\bar{X}-\bar{\Gamma})$ 付近でも、外部電場印加によって生じたバンドギャップが $d_{z^2}$ と $d_{xz,yz}$ とのスピン軌道相互作用により、結晶磁気異方性エネルギーの正の寄与が負の寄与へと変化している。またわずかな変化が見られる矢印3、4の部分では外部電場印加によってバンド5と5\*がわずかに上へシフトし、 $\bar{M}$ 点付近の負の寄与の領域がわずかに狭まり正の寄与となっているが、矢印1、2の寄与に比べる小さいものとなっている。そのためブリルアンゾーン全体としては結晶磁気異方性エネルギーが外部電場印加によって減少する結果となっている。

次にCo、Niのバンド構造と結晶磁気異方性エネルギー寄与について考察する。これらは既に述べたように、Feと似た形のバンド構造であるがFeに比べて価電子数が多いのでフェルミ準位が上にシフトした形になる。そのため、Feと同じように外部電場印加によって



$\frac{1}{3}(\bar{\Gamma}-\bar{M})$ 、 $\frac{1}{3}(\bar{X}-\bar{\Gamma})$ 、 $\frac{3}{5}(\bar{X}-\bar{\Gamma})$ においてバンドギャップが生じてはいるが、図3-6上段の状態密度の変化( $\Delta N$ )からもわかるように、フェルミ準位近傍ではバンドギャップが見られず、これらは占有領域の中に位置しているためFeのような結晶磁気異方性エネルギー寄与に変化が現れていない。

これらの結果より、外部電場印加による結晶磁気異方性の変化は、外部電場印加によってフェルミ準位近傍に生じたバンドギャップに起因していると言える。

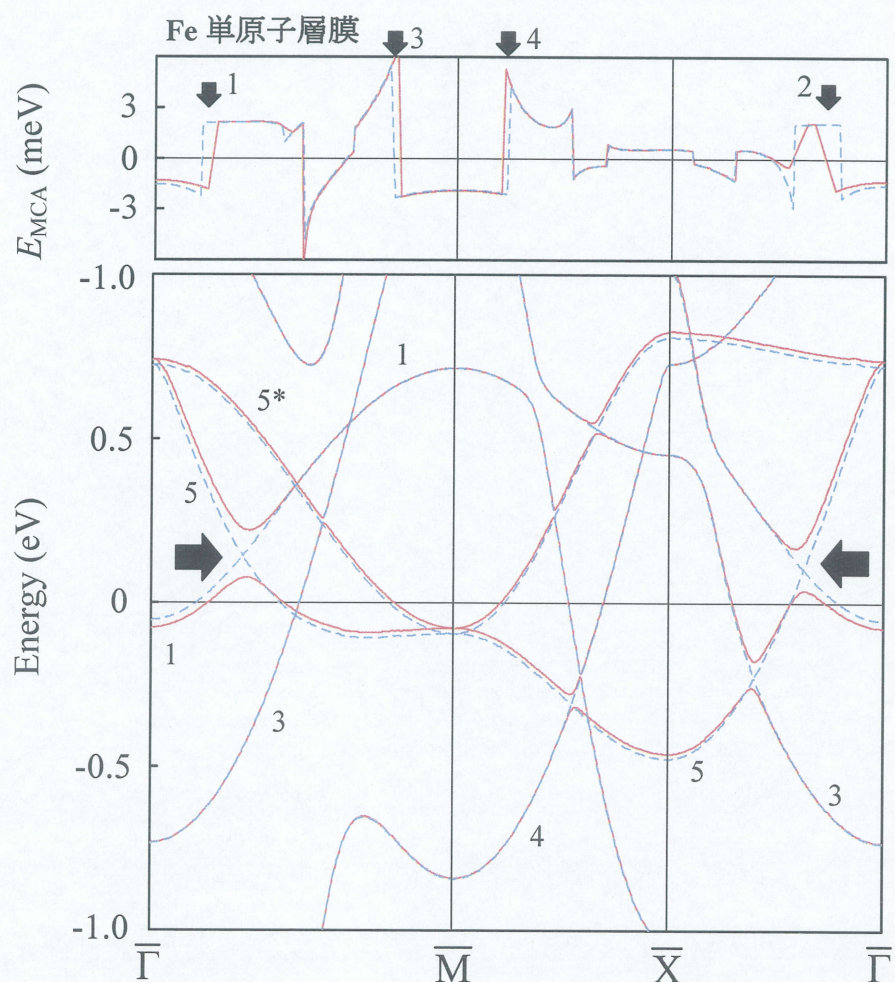


図 3-7 Fe(001)単原子層膜のマイノリティスピンのバンド構造（下段）及び結晶磁気異方性エネルギー寄与  $E_{MCA}(\vec{k})$ （上段）．実線と点線はそれぞれ、外部電場 1V/Å、0V/Å における計算結果を表す．外部電場印加によって矢印で示した位置においてバンドギャップが生じており、 $E_{MCA}(\vec{k})$ に変化が見られる．図の 1, 3, 4 はそれぞれ  $d_z^2$ 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{xy}$ を表しており、5 と 5\*は弱い結合、反結合軌道の  $d_{xz,yz}$ を表す．



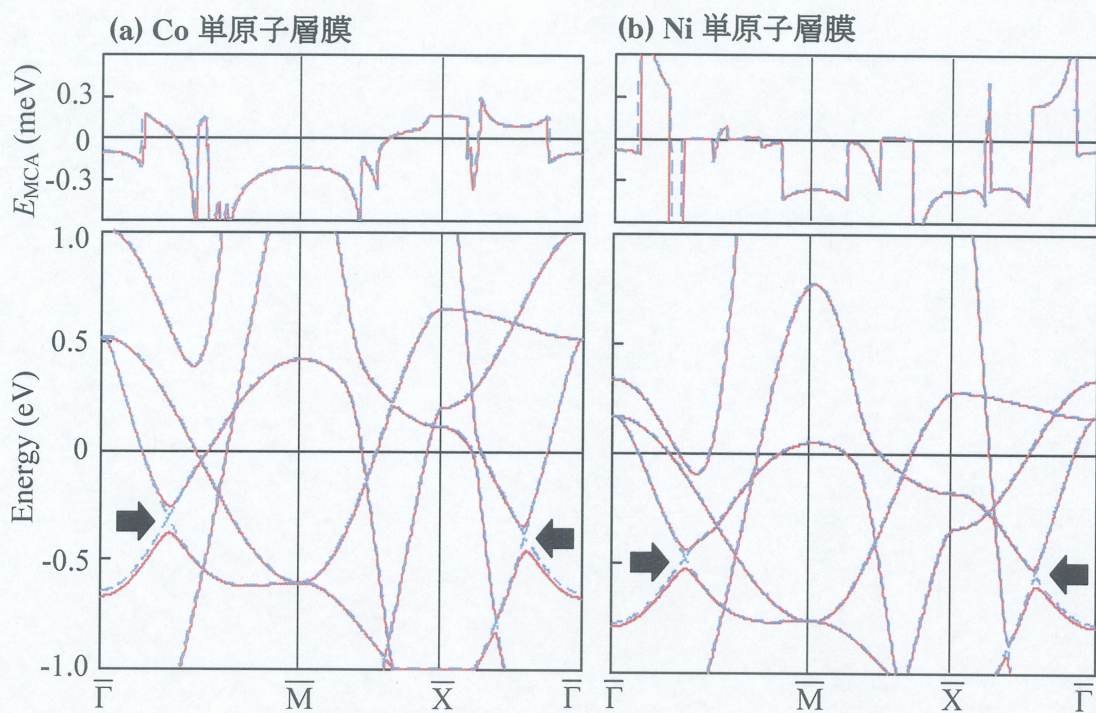


図 3-8 マイノリティスピンのバンド構造（下段）及び結晶磁気異方性エネルギー寄与  $E_{MCA}(\vec{k})$ （上段）. (a) Co(001)単原子層膜. (b) Co(001)単原子層膜. 図の実線と点線はそれぞれ、外部電場 1V/Å、0V/Å における計算結果を表す. 外部電場印加によって矢印で示した位置においてバンドギャップが生じているが、 $E_{MCA}(\vec{k})$  には変化が見られない.



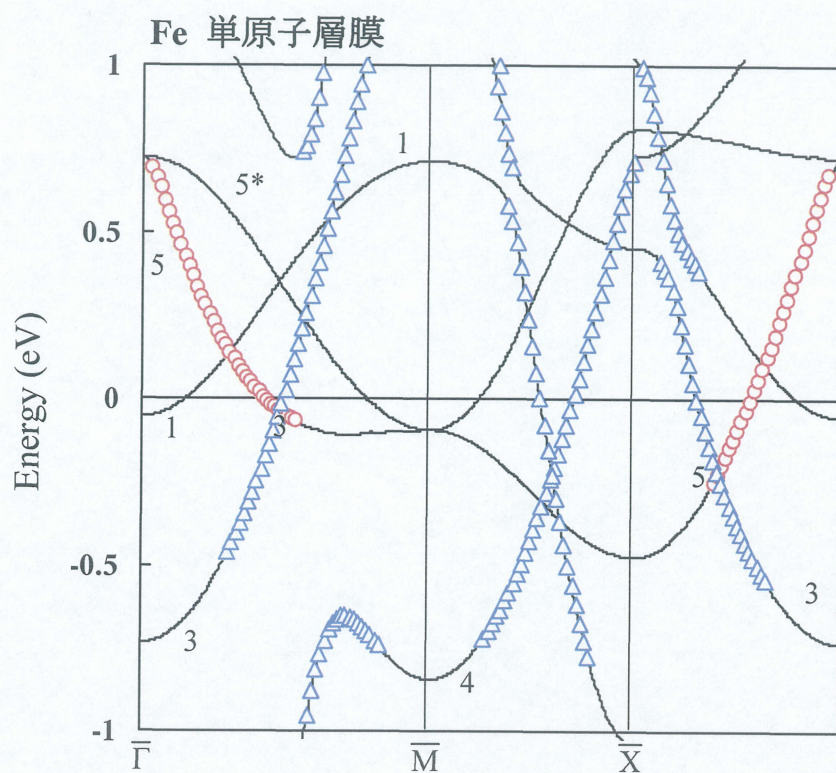


図 3-9 Fe(001)単原子層膜のマイノリティスピンのバンド構造. 軌道に含まれる少量の  $p_z$  軌道成分( $\bigcirc$ )と  $p_{x,y}$  軌道成分( $\triangle$ )を示す. 図の 1, 3, 4 はそれぞれ  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$  を表しており、5 と 5\* は弱い結合、反結合軌道の  $d_{xz,yz}$  を表す.



### 3.4.5 価電子数依存性

固定バンドモデルを仮定し、外部電場を印加したときの結晶磁気異方性エネルギーの価電子数( $N$ )に対する依存性の解析を行った。その計算結果を図3-10に実線で示す。どのモデルにおいても定性的にはゼロ電場のものと一致するが、価電子数によっては大きな変化が見られ、外部電場効果が価電子数に強く依存することがわかる。外部電場印加による結晶磁気異方性エネルギーの変化量が最大なのは、FeとCoの計算結果より、価電子数  $N \approx 8.4$  のときである。これはフェルミ準位が、Feのバンド図 (図3-11(a)) において約0.12eVに相当し、外部電場印加によって生じた  $\frac{1}{3}(\bar{\Gamma}-\bar{M})$ 、 $\frac{3}{5}(\bar{X}-\bar{\Gamma})$  のバンドギャップの間に位置する。

さらに、Feのバンド構造において、フェルミ準位を0.12eV ( $N = 8.4$ に相当)に設定し、このときのゼロ電場と外部電場1V/Åにおける結晶磁気異方性エネルギー寄与の計算を行った。結果を図3-11(b)に示す。結晶磁気異方性エネルギー寄与は  $\frac{1}{3}(\bar{\Gamma}-\bar{M})$ 、 $\frac{3}{5}(\bar{X}-\bar{\Gamma})$  の位置で大きく変化しており、結晶磁気異方性の変化が外部電場印加によって生じたバンドギャップに起因していることを裏付けている。

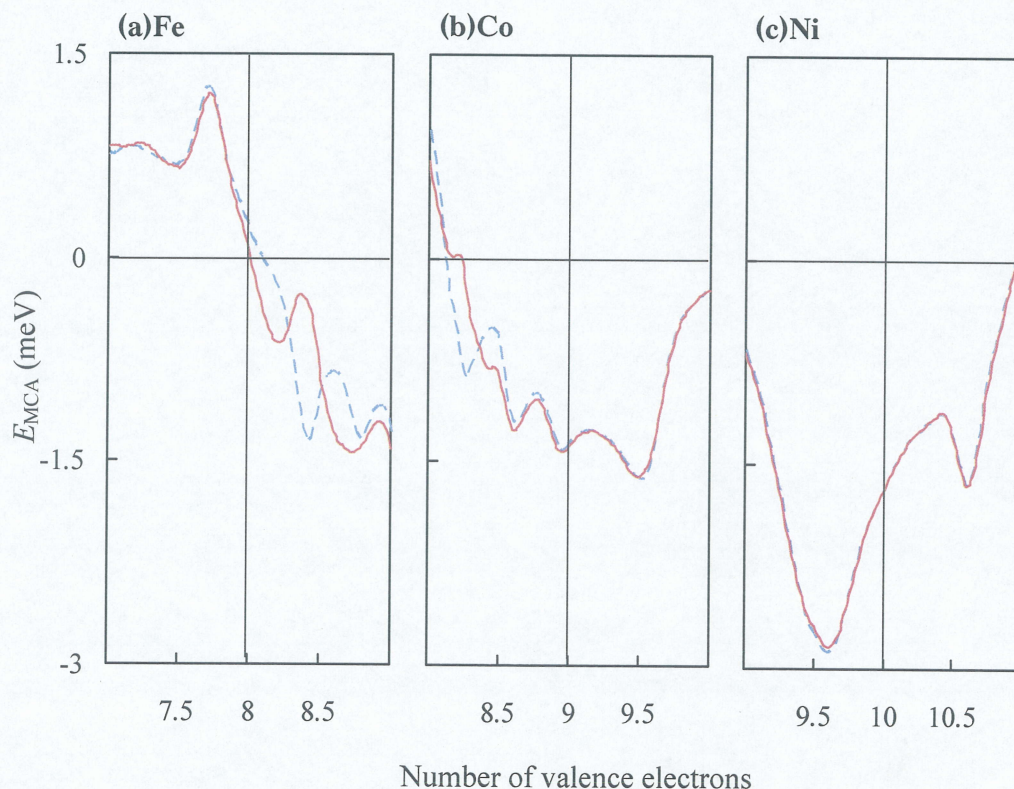


図 3-10 結晶磁気異方性エネルギー  $E_{MCA}$  の価電子数( $N$ )依存性. (a) free-standing Fe(001)単原子層膜. (b) free-standing Co(001)単原子層膜. (c) free-standing Ni(001)単原子層膜. 実線と点線はそれぞれ、外部電場 1V/Å、0V/Å における計算結果を表す。



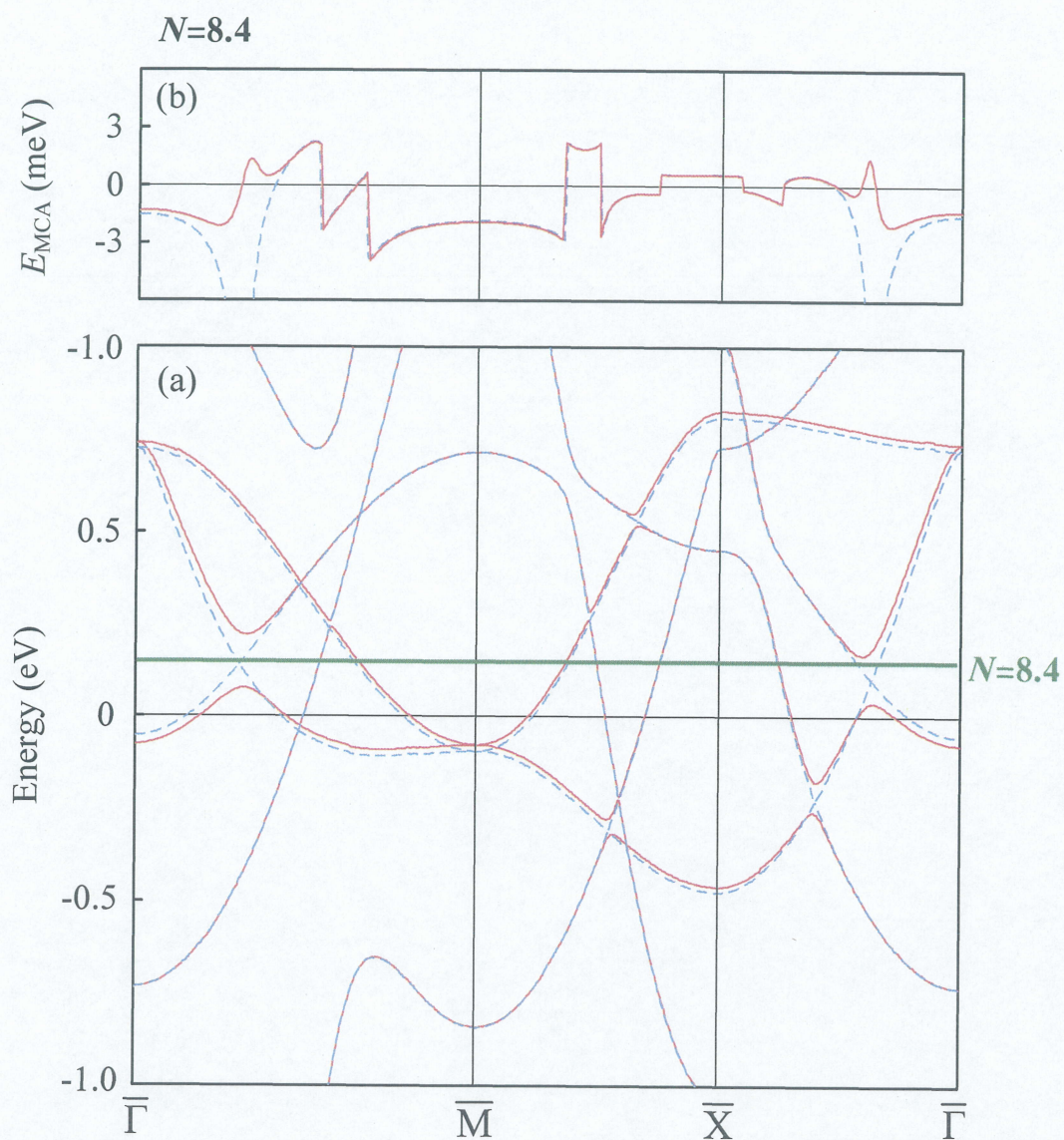


図3-11 (a) Fe(001)単原子層膜のマイノリティスピンのバンド構造. 実線と点線はそれぞれ、外部電場 1V/Å、0V/Å における計算結果を表す.  
 (b)  $N = 8.4$  における結晶磁気異方性エネルギー寄与  $E_{\text{MCA}}(\vec{k})$ . 実線と点線はそれぞれ、1V/Å、0V/Å における計算結果を表す. Fe のバンド構造を固定し、フェルミ準位を 0.12eV ( $N = 8.4$  に相当)に設定し計算を行った.

### 3.5 FeCo合金の結晶磁気異方性に対する外部電場効果

#### 3.5.1 結晶磁気異方性エネルギー

前節の固定バンドモデルの結果より、 $N=8.4$  で巨大な外部電場効果が見られることが示唆された。そこで実際にFe-Co(001)合金のモデルを作成し結晶磁気異方性に対する外部電場効果の検証を行った。計算モデルは $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ 、 $\text{Fe}_{0.50}\text{Co}_{0.50}$ の単原子層膜を用い、格子定数は5.45a.uとした。

ゼロ電場と外部電場1V/Åを印加したときの結晶磁気異方性エネルギーの計算結果と、それらの差 $\Delta E_{\text{MCA}} = E_{\text{MCA}}(1\text{V}/\text{\AA}) - E_{\text{MCA}}(0\text{ V}/\text{\AA})$ をFe、Co、Niの結果と併せて表3-4に載せる。前述したが、Feはゼロ電場において結晶磁気異方性エネルギーが正の値を持っており、外部電場を印加すると0.17meV/atom減少する。しかし $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ ではより巨大な結晶磁気異方性変化がみられた。ゼロ電場において、結晶磁気異方性エネルギーが負の値を持っており、外部電場を印加すると0.70meV/atom増加する。変化量を比べるとFeの約4倍にもなる。この結果は前節の固定バンドモデルでの予測と対応しており、価電子数、つまりフェルミ準位とd軌道の位置関係が外部電場印加による結晶磁気異方性の変化の重要な因子であることを示している。

表3-4 Fe, Co, Ni及びFeCo合金の結晶磁気異方性エネルギー $E_{\text{MCA}}$  (meV/atom). ここで $N$ は価電子数、 $\Delta E_{\text{MCA}}$ は $E_{\text{MCA}}$ のエネルギー差 $\Delta E_{\text{MCA}} = E_{\text{MCA}}(0\text{ V}/\text{\AA}) - E_{\text{MCA}}(1\text{ V}/\text{\AA})$ を表す.

モデル	$N$	$E_{\text{MCA}}$		$\Delta E_{\text{MCA}}$
		0V/Å	1V/Å	
Fe	8	0.19	0.02	-0.17
$\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$	8.25	-1.52	-0.82	0.70
$\text{Fe}_{0.50}\text{Co}_{0.50}$	8.5	-1.74	-1.57	0.17
Co	9	-1.37	-1.39	-0.02
Ni	10	-1.70	-1.69	-0.01



### 3.5.2 状態密度

Fe-Co合金の結晶磁気異方性の変化について詳しく議論するために、FeとFe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>におけるマフィンティン球内の状態密度を計算した。その結果を図3-12下段に、外部電場印加による状態密度の変化 $\Delta N$ を上段に示す。両方の系において、マジョリティスピンはほぼ完全に占有されフェルミ準位下の-1~-4eVのあたりに位置しており、フェルミ準位近傍にはマイノリティスピンが位置している。外部電場を印加したとき状態密度の全体の傾向はゼロ磁場の状態とあまり変わらないが、フェルミ準位近傍のマイノリティスピンに著しい変化が見られる。

図3-13には外部電場印加によるマイノリティスピンの状態密度の変化( $\Delta N$ )をさらに軌道ごとに分解したものを示す。前述したように、両方の系において、外部電場印加によって $d_{z^2}$  ( $m=0$ )と $p_z$  ( $m=0$ )軌道、 $d_{xz,yz}$  ( $m=\pm 1$ )と $p_{x,y}$  ( $m=\pm 1$ )軌道のための強い $p$ - $d$ 混成が見られる。そのためFeでは両方フェルミ準位の下で状態密度の増大とフェルミ準位の上で状態密度の減少が $d_{z^2}$ と $d_{xz,yz}$ の両方で起きており、その結果、結晶磁気異方性エネルギーに負の寄与を与えていると考えられる。対照的に、Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>においては、価電子数が増加しフェルミ準位が $d$ 軌道の状態密度が増大している領域の間に位置するため、結晶磁気異方性エネルギーに正の寄与を与えていると考えられる。この外部電場効果にはCoの状態密度が強く反映されている。

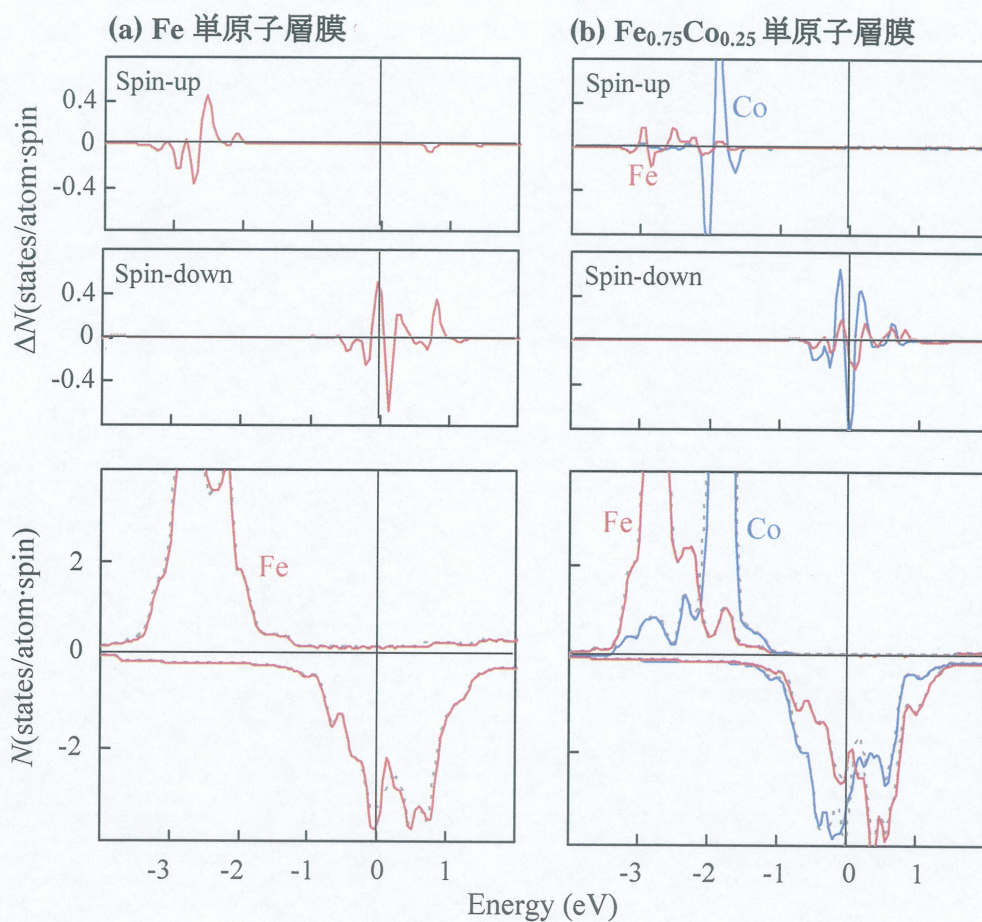


図 3-12 マフィンティン球内の状態密度( $N$ ). 実線と点線はそれぞれ  $1\text{V}/\text{\AA}$  と  $0\text{V}/\text{\AA}$  における計算結果を表す. (a)  $\text{Fe}(001)$ 単原子層膜. (b)  $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}(001)$ 単原子層膜. 上段の図には外部電場印加による状態密度分布の変化  $\Delta N = N(0\text{V}/\text{\AA}) - N(1\text{V}/\text{\AA})$ を示す.



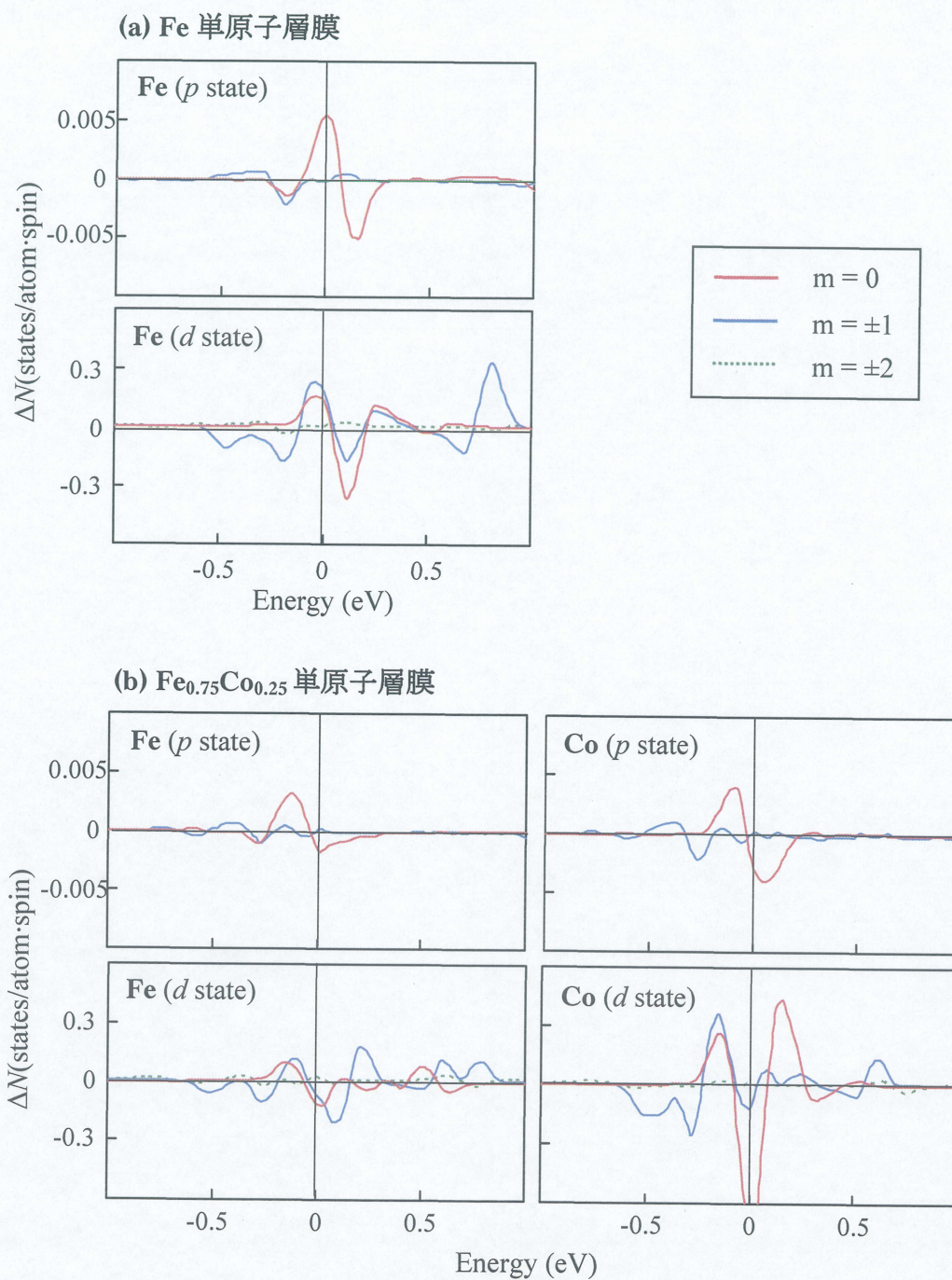


図 3-13 外部電場印加によるマフィンティン球内の状態密度の変化  $\Delta N$ . (a) Fe(001)単原子層膜. (b)  $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ (001)単原子層膜.  $\Delta N$ はマイノリティスピンについてのみ示し、上段には  $p$  軌道、下段には  $d$  軌道についてそれぞれ示した. ここで  $p_0, p_{\pm 1}$ は  $p_z, p_{xy}$ を、 $d_0, d_{\pm 1}, d_{\pm 2}$ は  $d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ をそれぞれ表している.

### 3.6 おわりに

本章では、Fe、Co及びNi単原子層膜の結晶磁気異方性エネルギーの計算結果を示した。そして電荷密度、状態密度、バンド構造および結晶磁気異方性エネルギーの価電子数依存性の計算結果を解析し、結晶磁気異方性に対する外部電場効果の電子構造的な起源の考察を行った。

外部電場を印加した場合、Feでは結晶磁気異方性に変化が見られたが、CoとNiでは変化が見られなかった。状態密度およびバンド構造を解析した結果、結晶磁気異方性の変化が外部電場印加によって生じたフェルミ面近傍のバンドギャップに起因していることがわかった。また結晶磁気異方性エネルギーの価電子数依存性を解析したところ、結晶磁気異方性と外部電場印加によるその変化量は価電子数に強く依存することがわかった。実際にFe-Co合金に結晶磁気異方性の計算を行った結果、 $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ において外部電場印加による巨大な結晶磁気異方性の変化が見られた。これらの結果より、結晶磁気異方性に対する外部電場効果ではフェルミ準位と $d$ 軌道の位置とが重要な因子であると考えられる。



## 第4章 MgO 基板上の Fe 単原子層膜の結晶磁気異方性に対する外部電場効果

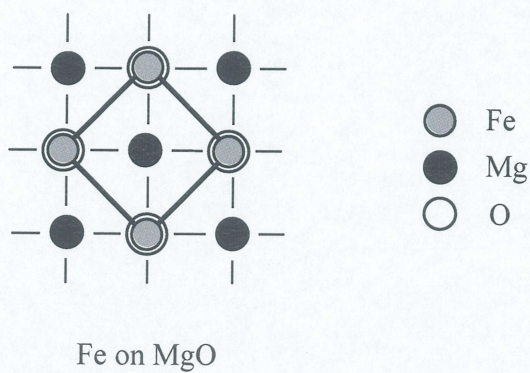
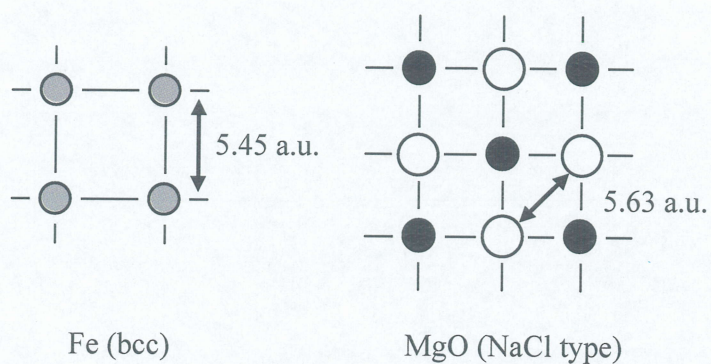
### 4.1 はじめに

本章では、より現実的な系を考慮するために、基板上の強磁性体薄膜の結晶磁気異方性に対する外部電場効果の検討を行う。計算は単原子層膜で外部電場効果が見られたFeについて行い、基板にはMgOを採用する。まず面直方向の外部電場印加による結晶磁気異方性エネルギーの変化を調べる。次に状態密度、バンド構造、価電子数依存性について、Fe単原子層膜との比較を行い外部電場効果とMgO基板の影響について考察する。

### 4.2 計算モデル

計算モデルとして、図4-1に示すようにMgO(001)3層の上においたFe単原子層膜 (Fe/MgO) とMgO(001)3層に挟まれたFe単原子層膜 (MgO/Fe/MgO) を用いる。MgO(001)は面内の格子定数がFe(001)と非常に近く（格子不整合度4%未満）、Fe薄膜の基板としてよく用いられ、本研究では面内の格子定数をMgOの5.63a.uに固定した。Fe原子はMgO基板のO原子上に位置し、Fe層とMgO層の界面距離は第一原理計算によって構造緩和させた値4.35a.uを用いた。マフィンティン球の半径をFe、Mg、Oそれぞれ2.30、2.15、1.80 a.uとし、基底関数（平面波）のカットオフを3.9 a.u とした。

## Top view



## Side view

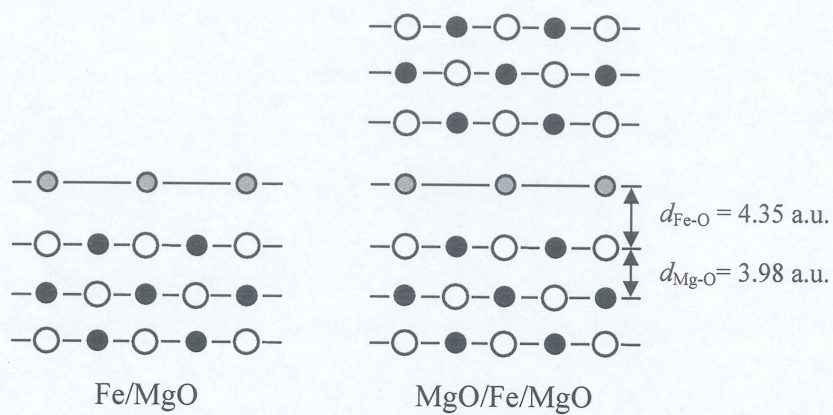


図 4-1 計算モデルの模式図



### 4.3 結晶磁気異方性エネルギー

結晶磁気異方性エネルギーの計算結果を図 4-2 に示す。比較の為に、基板のない Fe 単原子層膜の結果も併せて示す。まずゼロ電場での Fe/MgO と MgO/Fe/MgO の結晶磁気異方性エネルギーはそれぞれ 0.89、1.57meV/atom となり Fe の 0.19meV/atom に比べて面直方向の結晶磁気異方性がより強く現れた。これらに  $1\text{V}/\text{\AA}$  の外部電場を印加したとき Fe/MgO と MgO/Fe/MgO は、Fe が外部電場印加によって結晶磁気異方性エネルギーが減少するのに対して、結晶磁気異方性エネルギーがさらに増加しそれぞれ 1.00、1.67meV/atom となった。Fe/MgO は  $z$  方向に非対称な系なので負の方向の外部電場に対して異なる依存性を持つが、その依存性は正方向の外部電場を印加した場合に比べて弱い。

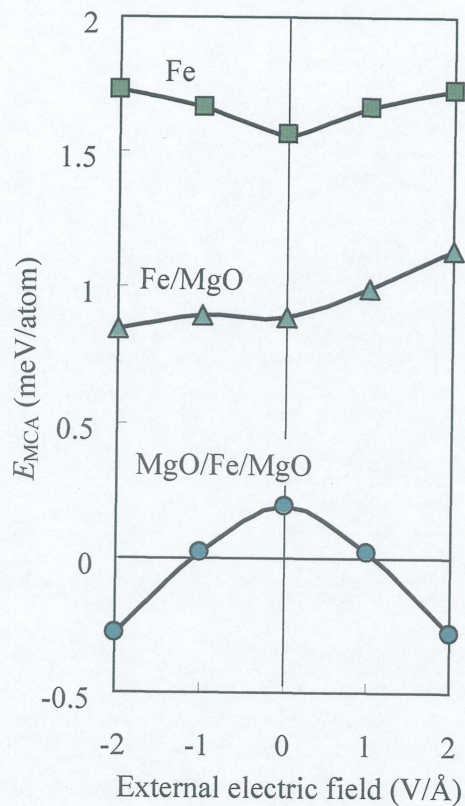


図4-2 結晶磁気異方性エネルギーの外部電場依存性.



## 4.4 状態密度

MgO基板がFeの電子状態にどのような影響を与えるかを検討するために、各モデルのマフィンティン球内の状態密度の計算を行った。Fe原子と界面のO原子の計算結果を基板なしFe単原子層膜の計算結果と併せて図4-3に示す。Fe/MgOとMgO/Fe/MgOにおいて、O原子の状態密度はマジョリティスピン、マイノリティスピンともにほとんどすべて占有されており、-3eV以下の領域に位置している。

磁氣的性質の起源となるFe原子の状態密度は、Fe/MgO、MgO/Fe/MgOともにマジョリティスピンはほとんどすべて占有されており、フェルミ準位以下の-1~4eVの領域に位置している。フェルミ準位近傍にはFe原子のマイノリティスピンの軌道が位置している。

MgO基板上のFe単原子層膜と基板なしのFe単原子層膜の状態密度を比べると、全体的には似ているが、Fe/MgOとMgO/Fe/MgOでは、マイノリティスピンにおいて、Fe原子の $d$ 軌道のピークと界面のO原子の $p$ 軌道との間に相関関係が見られる。つまりFe-MgO界面において、Fe原子の $d_{z^2}$ 軌道とO原子の $p_z$ 軌道との混成が生じている。その結果、図4-3の矢印で示すように、マイノリティスピンの反結合 $d_{z^2}$ 軌道がより高い準位へと押し上げられている。3.3.2で述べたように、フェルミ準位近傍の $d$ 軌道間のスピン軌道相互作用が結晶磁気異方性の起源となっているため、このFe-O混成がFe/MgOとMgO/Fe/MgOの結晶磁気異方性に影響を与えているものと考えられる。



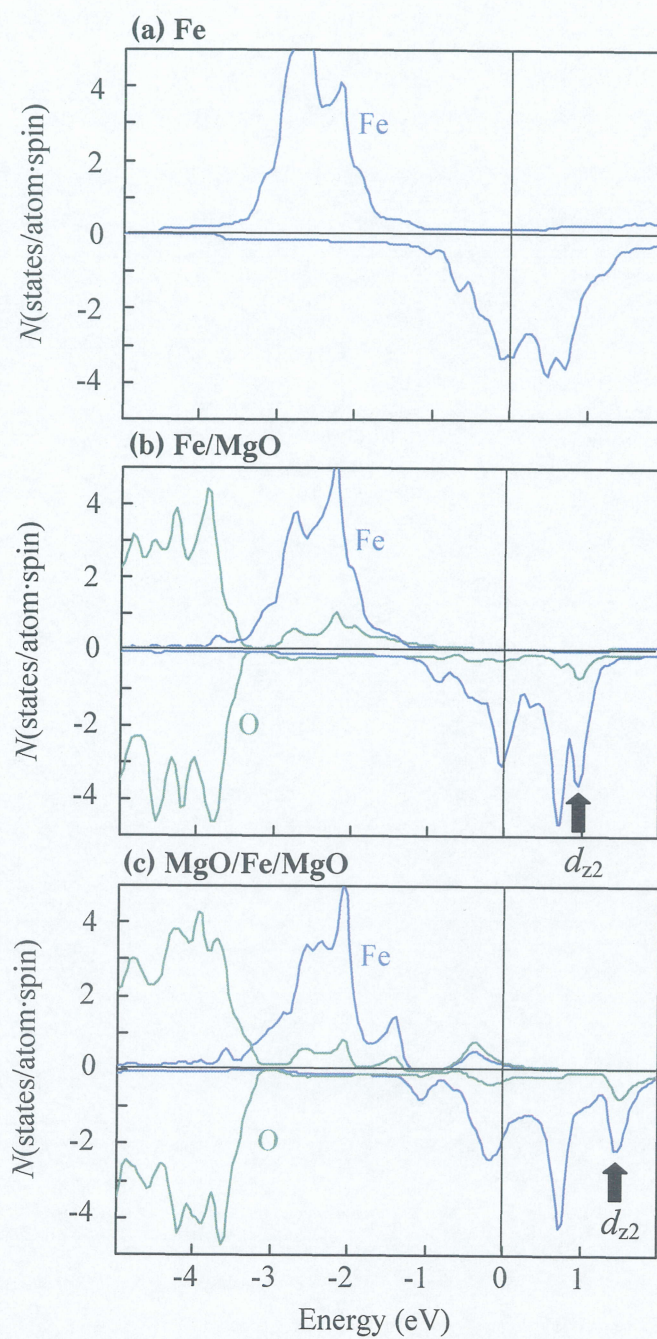


図 4-3 各モデルの界面における Fe 原子及び O 原子の状態密度. (a) Fe 単原子層膜 (b) Fe/MgO (c) MgO/Fe/MgO. O 原子の状態密度は 5 倍して表している. 矢印はマイノリティスピンの反結合  $d_{z^2}$  軌道を表す.



## 4.5 バンド構造

バンド構造と結晶磁気異方性エネルギー寄与を解析し、外部電場効果とMgO基板の影響の考察を行う。計算は対称性の高い逆格子点  $\bar{\Gamma}$  (000)  $\rightarrow$   $\bar{M}$  (110)  $\rightarrow$   $\bar{X}$  (100)  $\rightarrow$   $\bar{\Gamma}$  (000) に沿って行った。その結果を図4-4に示す。

既に述べたが、基板なしのFeは  $\bar{\Gamma}$  点付近では、-0.05eVにある占有  $d_{z^2}$  ( $m=0$ ) 軌道と0.7eVにある非占有  $d_{xz,yz}$  ( $m=\pm 1$ ) 軌道とのスピン軌道相互作用によって負の結晶磁気異方性エネルギー寄与が生じている。また  $\bar{M}$  点付近でも、-0.1eVにある占有  $d_{xz,yz}$  軌道と0.7eVにある非占有  $d_{z^2}$  軌道とのスピン軌道相互作用によって負の結晶磁気異方性エネルギー寄与が生じている。しかしブリルアンゾーン内の  $\bar{\Gamma}$  点と  $\bar{M}$  点を除いたほとんどの点では占有、非占有  $d_{xz,yz}$  軌道のスピン軌道相互作用によって正の寄与となり全体として結晶磁気異方性エネルギーは正の値を持つ。外部電場を印加したとき、フェルミ準位より上の  $\frac{1}{3}(\bar{\Gamma}-\bar{M})$ 、 $\frac{3}{5}(\bar{X}-\bar{\Gamma})$  に生じたバンドギャップが負の寄与を与え(図4-4(a)上段の矢印1、2)、わずかに上へシフトしたバンド5と5\*が、 $\bar{M}$  点付近で正の寄与を与えている((図4-4(a)上段の矢印3、4)。

次にFe/MgOとMgO/Fe/MgOについて考察する。ゼロ電場では結晶磁気異方性エネルギー寄与の全体的な特徴は基板なしのFeと大きく変わらない。しかし前節で述べたように界面のFe-O混成によって  $d_{z^2}$  軌道がフェルミ準位の上へ押し上げられたことで、 $\bar{\Gamma}$  点付近の結晶磁気異方性エネルギー寄与が正の寄与へと変化している。このためFe/MgOとMgO/Fe/MgOは基板なしのFeに比べて結晶磁気異方性エネルギーが高くなっており、面直方向の結晶磁気異方性がより強くなっている。さらにフェルミ準位近傍で外部電場印加によって生じるバンド1とバンド5との相互作用は見られず、 $\frac{1}{3}(\bar{\Gamma}-\bar{M})$ と $\frac{3}{5}(\bar{X}-\bar{\Gamma})$ での結晶磁気異方性エネルギー寄与の変化(図4-4(a)上段の矢印1、2)は見られなくなっている。そのため、外部電場印加によって起こる  $\bar{M}$  点の周りの正の領域の増大(図4-4(b)(c)上段の矢印3、4)のみが見られ、Fe/MgOとMgO/Fe/MgOの結晶磁気異方性エネルギーは増加している。



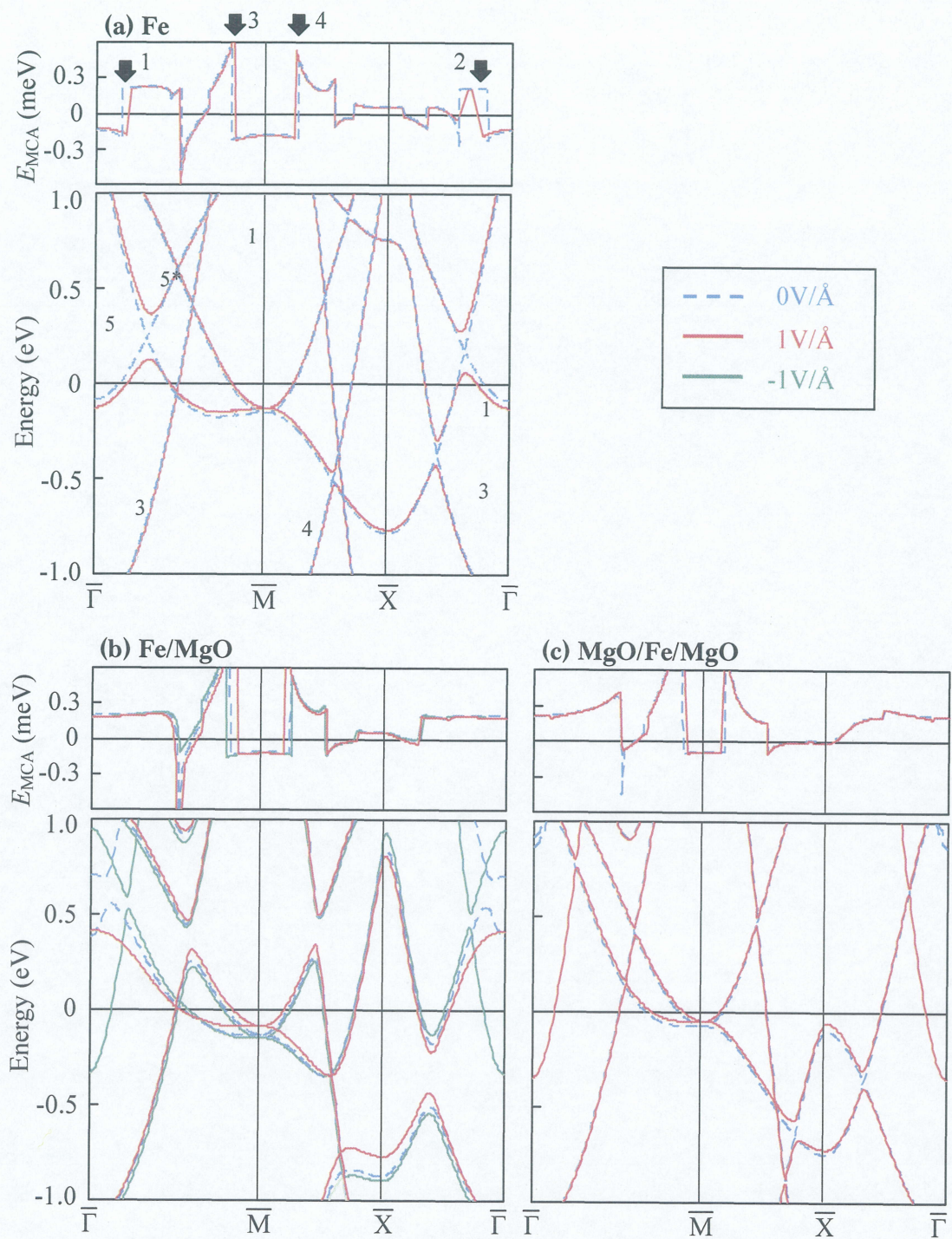


図 4-4 マイノリティスピンのバンド構造（下段）及び結晶磁気異方性エネルギー寄与  $E_{MCA}(\vec{k})$ （上段）. (a) Fe 単原子層膜. (b) Fe/MgO. (c) MgO/Fe/MgO.  $E_{MCA}(\vec{k})$  の矢印は外部電場印加による変化を指している. 図の 1, 3, 4 はそれぞれ  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$  を表しており、5 と 5\* は弱い結合、反結合軌道の  $d_{xz,yz}$  を表す.



## 4.6 結晶磁気異方性の価電子数依存性

固定バンドモデルを仮定して、結晶磁気異方性エネルギーの価電子数( $N$ )依存性を計算した。計算結果をに示す。比較するとそれぞれのモデルの定量的には異なっている。これは図4-3で示した界面でのFe-O混成に起因する。しかし定性的には一致しており、ゼロ電場ではいずれの系においても、結晶磁気異方性エネルギーは正の値を持ち、価電子数が増加するに従って減少する。さらにFe単原子層膜と同じように、価電子数 $N=8.4\sim 8.5$ のとき外部電場印加による結晶磁気異方性エネルギーの変化量が最大となっている。このように全系ともに同じ傾向を示すのは、MgOがフェルミ準位近傍に電子状態を持たないため界面の混成が小さいためだと思われる。そのためMgO基板をつけた現実的な系においても、 $d$ 軌道とフェルミ準位との位置関係が重要な因子であり、前章で見られたようなFe-Co合金の外部電場印加による巨大な結晶磁気異方性の変化が見られることが示唆される。

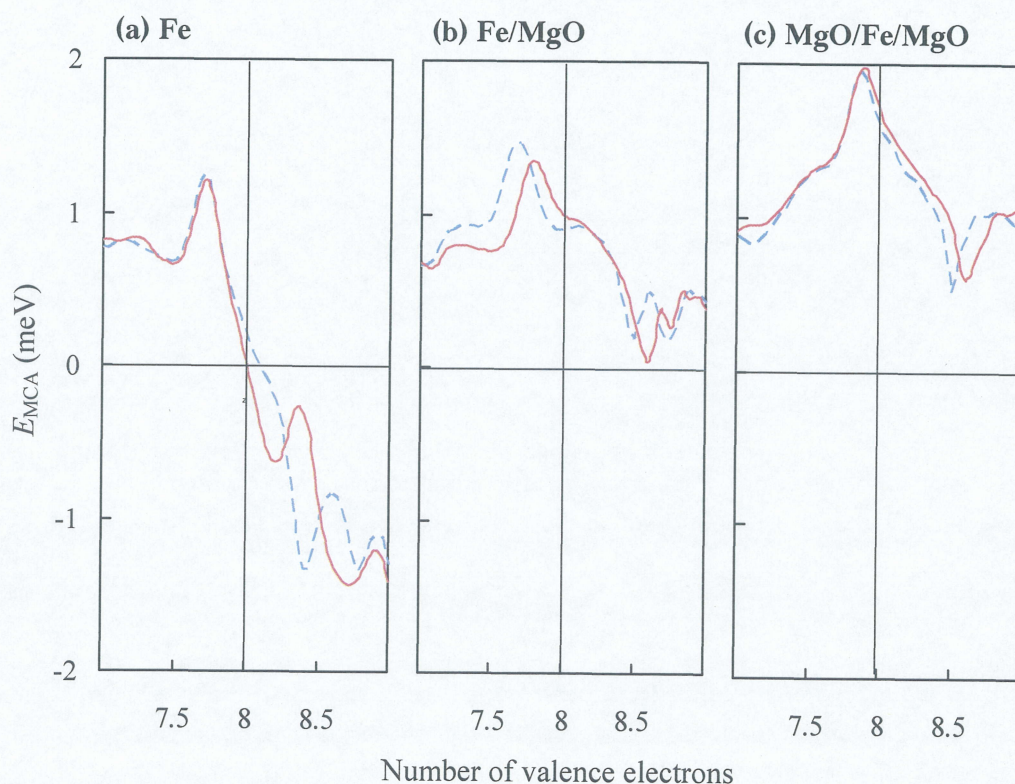


図 4-5 結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ の価電子数( $N$ )依存性. (a) free-standing Fe 単原子層膜. (b) Fe/MgO. (c) MgO/Fe/MgO. 実線と点線はそれぞれ、外部電場  $1\text{V}/\text{\AA}$ 、 $0\text{V}/\text{\AA}$  における計算結果を表す。



## 4.7 おわりに

本章では、Fe/MgO、MgO/Fe/MgOの結晶磁気異方性エネルギーの計算結果を報告した。そして状態密度分布、バンド構造および結晶磁気異方性エネルギーの価電子数依存性の計算結果を、基板なしのFeとの比較・解析し外部電場効果及びMgO基板の影響の考察を行った。その結果、Fe/MgOとMgO/Fe/MgOでは面直方向の結晶磁気異方性が、基板なしのFeに比べて、さらに強くなることがわかった。また外部電場を印加すると基板なしのFeでは結晶磁気異方性エネルギーが減少するのに対して、Fe/MgOとMgO/Fe/MgOでは増加した。これらの違いはいずれも界面のFe-O混成によって $d_z^2$ 軌道が押し上げられていることに起因している。しかし価電子数依存性の結果より、MgO基板上においてもFe-Co合金の結晶磁気異方性に対する巨大な外部電場効果が見られると予測される。

## 第5章 モンテカルロ法による磁場-磁化曲線に対する外部 電場効果の解析

### 5.1 はじめに

これまでの計算により、Fe単原子層膜の結晶磁気異方性が外部電場印加によって変化することがわかった。本章では外部電場印加による結晶磁気異方性の変化を考慮し、メトロポリスモンテカルロ法を用いて、Fe/MgO、MgO/Fe/MgOの磁場-磁化曲線のシミュレーションを行う。次節ではエネルギー計算に用いるハミルトニアンを示し、各項を説明する。さらにモンテカルロシミュレーションについて説明し、本計算のモデルと手順を示す。最後に、計算で求めた磁場-磁化曲線について考察し、磁化方向の外部電場制御の可能性について議論する。

### 5.2 モデルハミルトニアン

本章のメトロポリスモンテカルロ計算でエネルギー計算に用いるハミルトニアンは次のとおりである。

$$H = -D \sum_i \sin^2 \theta - J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \omega \sum_{i,j} \frac{3(\vec{S}_i \cdot \vec{e}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{e}_{ij}) - \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}{r_{ij}^3} - H \sum_i \vec{S}_i \quad (5.1)$$

ここで、第1項は結晶磁気異方性エネルギー、第2項は交換相互作用エネルギー、第3項は磁気双極子相互作用エネルギー、第4項は外部磁場によるエネルギーを表している。以下各エネルギー項についての詳細を述べる。

#### 5.2.1 結晶磁気異方性エネルギー

結晶磁気異方性エネルギーは次の式で表される。

$$E_a = -D \sum_i \sin^2 \theta \quad (5.2)$$

ここで $\theta$ は磁化容易軸と磁気モーメントのなす角度を示している。結晶磁気異方性エネルギーは注目した原子の磁気モーメントの磁化容易軸方向の成分の2乗に結晶磁気異方性定数 $D$ をかけた値で表され、 $D$ が正の場合、磁気モーメントの方向が磁化容易軸に近いほど低

いエネルギーを示し、安定になることがわかる。本計算では第一原理計算の結果に従って磁化容易軸を薄膜の面直方向（z軸方向）にとり、 $D$ の値はFe/MgO及びMgO/Fe/MgOの結晶磁気異方性エネルギーの計算結果を用い、この $D$ を外部電場によって変化させたときの磁場-磁化曲線を調べる。

表5-1 結晶磁気異方性定数 $D$  (meV/atom)

外部電場	0V/Å	2V/Å
Fe/MgO	0.89	1.14
MgO/Fe/MgO	1.57	1.73

## 5.2.2 交換相互作用エネルギー

交換相互作用は原子の持つ磁気モーメント間に働く相互作用で、磁性体が強磁性、反強磁性を示す原因である。交換相互作用エネルギーは次式で表される。

$$E_{ex} = -J_{ij} \sum_{i \neq j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (5.3)$$

ここで $J_{ij}$ は $i$  サイト、 $j$  サイト間の交換積分定数を表し、 $\vec{S}_i$ 、 $\vec{S}_j$ はそれぞれ $i$ サイト、 $j$ サイトの磁気モーメントを表す。交換相互作用エネルギーは交換積分定数 $J_{ij}$ に各磁気モーメントの内積をかけた値で表され、 $J_{ij}$ が正の場合、磁気モーメントは平行に配列した方がエネルギーが低く、強磁性状態が安定となる。一方、 $J_{ij}$ が負の場合、磁気モーメントは反平行に配列した方がエネルギーが低く、反強磁性状態が安定となる。なお本研究では第1近接の交換相互作用のみを考慮する。

### 交換相互作用力の算出方法

計算に用いる交換積分定数 $J$ は第一原理計算により算出された全エネルギーから求める。まずの強磁性状態と反強磁性状態の全エネルギー $E_{FM}$ 、 $E_{AFM}$ を第一原理film-FLAPW法により計算し、そのエネルギー差 $\Delta E (= E_{AFM} - E_{FM})$  が交換相互作用エネルギーからなるものとして式(4.3)より $J$ を求める。

$$E_{AFM} - E_{FM} = -J \sum |\vec{S}_i| |\vec{S}_j| \cos \phi_{i,j}^{AFM} - \left( -J \sum |\vec{S}_i| |\vec{S}_j| \cos \phi_{i,j}^{FM} \right) = 8J \quad (5.4)$$

表5-2に第一原理計算により求めた強磁性状態及び反強磁性状態のFe(001)単原子層の全エネルギーを示す。ここでは強磁性状態の全エネルギーを基準とした。式(5.4)及び表5-2より $J = 36.4$  meV/atom が得られた。



表5-2 Fe(001)単原子層膜の全エネルギー

全エネルギー(meV/atom)	
$E_{\text{AFM}}$	294
$E_{\text{FM}}$	0

### 5.2.3 磁気双極子相互作用エネルギー

磁気双極子相互作用は、交換相互作用と並び、結晶中の磁気モーメント間に働くもう一つの相互作用であり、磁気双極子相互作用エネルギーは次式で表される。

$$E_d = -\omega \sum_{i,j} \frac{3(\vec{S}_i \cdot \vec{e}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{e}_{ij}) - \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}{r_{ij}^3} \quad (5.5)$$

$$\omega = \frac{\mu_0 \mu_s^2}{4\pi a^3}$$

ここで  $\vec{S}_i$ 、 $\vec{S}_j$  はそれぞれ  $i$  サイト、 $j$  サイトの磁気モーメント、 $\vec{e}_{ij}$  は  $i$  サイトから  $j$  サイトへの単位方向ベクトル、 $r_{ij}$  は  $i$  サイトと  $j$  サイトの原子間距離、 $\mu_0$  は真空の透磁率、 $\mu_s$  は比透磁率、 $a$  は格子定数をそれぞれ表す。一般に磁気双極子相互作用は磁性体表面に磁極が現れないような磁気構造を取ろうとする。そのため磁気モーメントの向きは磁性体の形状に強く依存する。なお本研究では  $\omega = 0.05$  meV/atom とし、磁気双極子相互作用を考慮するカットオフは最近接原子間距離 ( $5.45$  a.u.)  $\times 10$  の距離とした。

### 5.2.4 外部磁場

外部磁場と磁気モーメントとの相互作用のエネルギーをゼーマンエネルギーといい、次式で表される。

$$E_z = -\vec{H} \sum_i \vec{S}_i \quad (5.6)$$

ここで  $\vec{H}$  は外部磁場、 $\vec{S}_i$  は  $i$  サイトの磁気モーメントをそれぞれ表す。ゼーマンエネルギーは外部磁場と磁気モーメントの内積で表され、外部磁場方向と磁気モーメントの方向に近いほどエネルギーが低く安定となることがわかる。

### 5.3 モンテカルロ法

モンテカルロ法(Monte Carlo method)とはシミュレーションや数値計算を、乱数を用いて行なう手法の総称である。特に固体物理の分野で広く用いられており、本研究でも用いる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ための計算方法である。図5-1にメトロポリスモンテカルロ法におけるエネルギーの関係の模式図を示す。

ここでは、初期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 $\Delta E = E_j - E_i$ とし、 $\Delta E$ が負( $E_i > E_j$ )ならば、系の状態を $j$ に更新する。逆に $\Delta E$ が正( $E_i < E_j$ )ならば系の状態を $j$ に更新する確率を $\exp(-\Delta E/k_B T)$ とする。ここで $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度を示している。ここまでの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可能であると数学的に示されている。

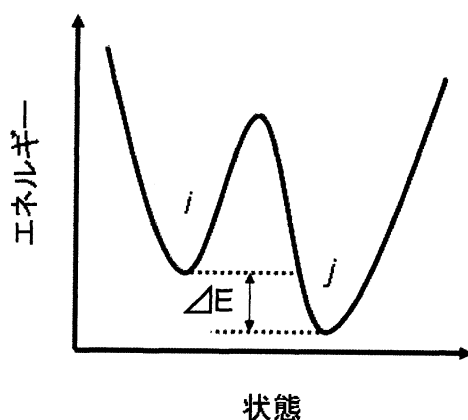


図 5-1 モンテカルロ法におけるエネルギー関係の模式図

### 5.4 計算モデル及び手順

計算にはハイゼンベルクモデルの Fe(001)の単原子層膜を用い、xy 方向に周期境界条件を採用したモデルについてメトロポリスモンテカルロ法を用いた計算を行う。

計算全体の流れは図 5-2 のフローチャートに示した。まず乱数を用いて注目する原子のサイトを決定する。次に結晶磁気異方性、交換相互作用、磁気双極子相互作用及び外部磁場を考慮したハミルトニアンを用いて注目した原子のエネルギーを計算し、そのときのエネルギーを $H_i$ とする。次に、乱数を用いて注目した原子の磁気モーメントの方向を変更する。

そしてハミルトニアンを用いてエネルギーを計算し、その結果を  $H_2$  とする。  $H_1 \leq H_2$  ならば磁気モーメントを元に戻し、  $H_1 \geq H_2$  ならば温度  $k_B T$  に対して統計力学に基づきの  $w = \exp(\Delta E / k_B T)$  の確率で磁気モーメントを元に戻すようにする。原子のサイトを選んでからここまでの工程を原子数回繰り返す工程を1モンテカルロステップとして数える。

本研究では初期状態を強磁性状態に設定し、強磁場中で系が安定するまでモンテカルロステップを繰り返し、安定した後、外部磁場を変化させ 3000 モンテカルロステップの計算を行い、その平均の磁化を求めた。

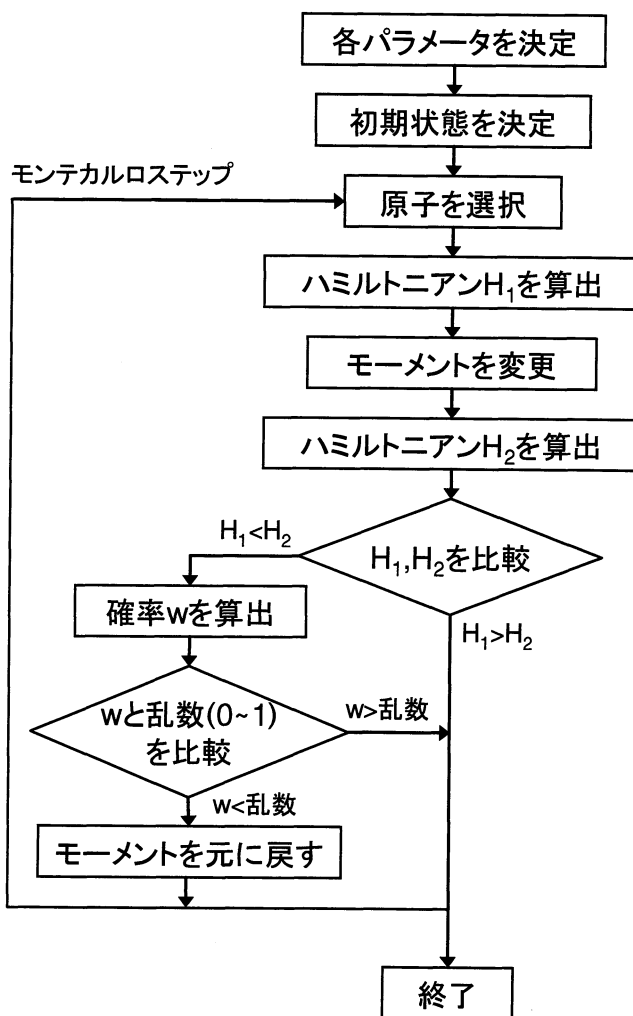


図5-2 モンテカルロシミュレーションのフローチャート



## 5.5 磁場-磁化曲線

Fe/MgO、MgO/Fe/MgO について、式(5.1)のハミルトニアンを用い、ゼロ電場及び 2V/Å の外部電場を印加した場合の磁場-磁化曲線をメトロポリスモンテカルロ法で計算した。図 5-3 に Fe/MgO、図 5-4 に MgO/Fe/MgO の z 方向及び x 方向に磁場を印加した場合の計算結果をそれぞれ示す。

Fe/MgO においては z 方向、x 方向ともに明確なヒステリシスループを示した。しかし z 方向は x 方向よりも大きな保磁力を持ち、z 方向の磁化容易軸を持つことがわかる。これは、薄膜のような形状において面内方向に磁気モーメントを向けようとする磁気双極子相互作用よりも、Fe/MgO の面直方向の結晶磁気異方性が強く効いているためだと考えられる。外部電場を印可した場合、外部電場によって面直方向の結晶磁気異方性がさらに強くなるので、z 方向の保磁力は増大し、y 方向の保磁力は減少した。

MgO/Fe/MgO においては、z 方向では明確なヒステリシスループを示したが、x 方向では保磁力がほとんど見られなかった。これは、MgO/Fe/MgO が Fe/MgO よりもより強い面直方向の結晶磁気異方性を持つため、z 方向により大きな保磁力を持ち、x 方向の磁気モーメントが不安定であるためだと考えられる。外部電場を印可した場合、外部電場によって面直方向の結晶磁気異方性がさらに強くなるので、z 方向の保磁力は増大した。

外部電場印加によって、Fe/MgO では約 20%、MgO/Fe/MgO では約 12%の z 方向の保磁力の増加が見られ、外部電場は Fe 単原子層膜の磁氣的性質に対して十分大きな効果を示す事がわかった。さらに膜厚が大きい系では、磁気双極子相互作用がより強く働き、面内方向に磁化容易軸を持つと考えられる。そのため、外部電場印加により結晶磁気異方性エネルギーが増加し、面直方向の結晶磁気異方性を強めることによって、磁化容易軸が面内方向から面直方向へと切り替わる。この磁化容易軸の変化に伴って強磁性薄膜の磁化方向の切り替えが可能となり、将来、結晶磁気異方性を利用した磁化方向の外部電場制御の可能性が示唆される。

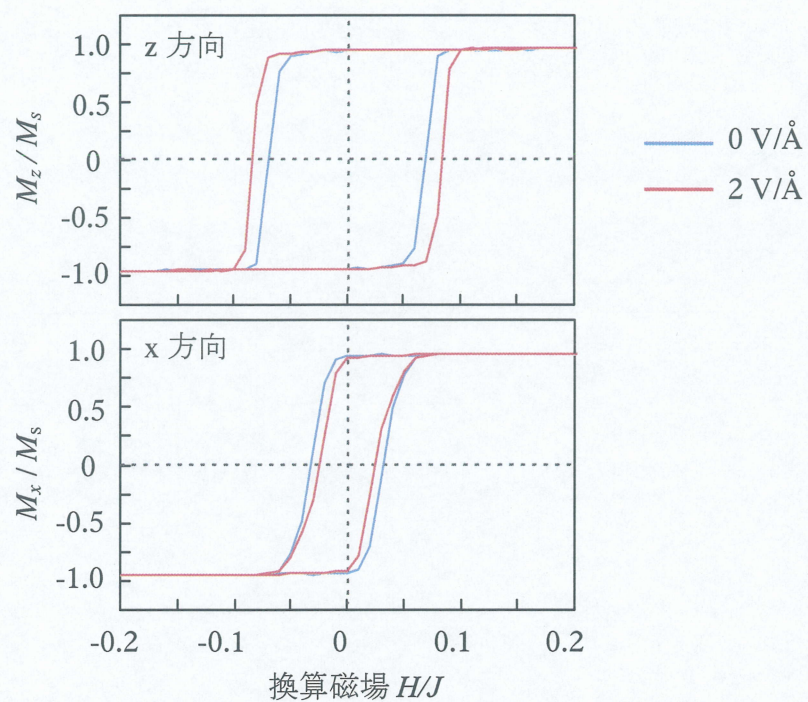


図 5-3 Fe/MgO の磁場-磁化曲線

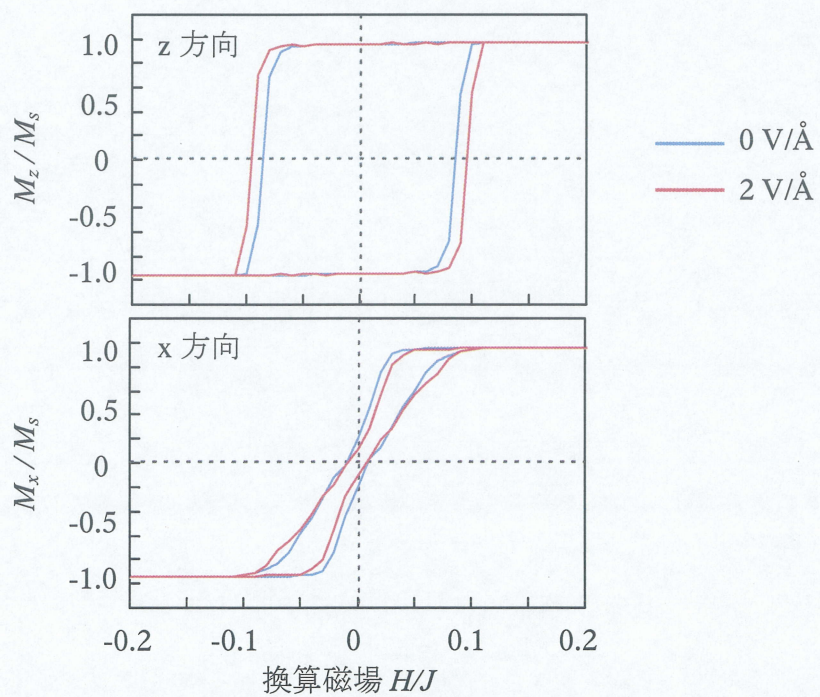


図 5-4 MgO/Fe/MgO の磁場-磁化曲線

## 5.6 おわりに

本章では、ハイゼンベルクモデルのFe/MgO、MgO/Fe/MgOの磁場-磁化曲線を、メトロポリスモンテカルロ法を用いて計算し、磁化方向の外部電場制御の可能性について議論した。その結果、Fe/MgO、MgO/Fe/MgOともに、外部電場印加により結晶磁気異方性が変化することによって、保磁力が大きく変化することが分かった。このことから膜厚が大きい系では、外部電場印加によって磁化容易軸を面内方向から面直方向へと切り替えることによる、磁化方向制御の可能性が示唆された。



## 第6章 結論

本研究では、今後の磁化制御技術への応用が期待され、また基礎的観点からも重要な課題となっている強磁性薄膜の結晶磁気異方性に対する外部電場効果に着目し、第一原理 film-FLAPW 法及びメトロポリスモンテカルロ法を用いて理論的検討を行った。具体的には (i) Fe、Co、Ni 単原子層膜の結晶磁気異方性に対する外部電場効果、(ii) Fe/MgO、MgO/Fe/MgO の結晶磁気異方性に対する外部電場効果、(iii) Fe/MgO、MgO/Fe/MgO の磁場-磁化曲線について理論的に考察した。本章ではその結論を述べる。

- (i) Fe 単原子層膜は面直方向の結晶磁気異方性を持つが、外部電場を印加したところ、結晶磁気異方性が大きく変化し、外部電場が約  $1\text{V}/\text{\AA}$  以上になると結晶磁気異方性が面直方向から面内方向へと変化した。この変化は外部電場印加によって発生したバンドギャップに起因している。結晶磁気異方性は  $d$  軌道間のスピン軌道相互作用に起因するが、バンドギャップの発生によってフェルミ準位近傍の  $d$  軌道の位置が変化し、その結果、結晶磁気異方性に変化が生じている。一方、Co、Ni 単原子層膜では外部電場印加によって結晶磁気異方性に変化が見られなかった。これは Co、Ni が Fe に比べ価電子数が多いため、外部電場印加によって発生したバンドギャップは占有領域内に位置し、フェルミ準位近傍の軌道が変化しないためである。これらの結果から、結晶磁気異方性に対する外部電場効果にはフェルミ準位と  $d$  軌道の位置関係、すなわち価電子数が重要な因子であり、フェルミ準位がバンドギャップ近傍に位置する  $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$  単原子層膜ではより大きな結晶磁気異方性の変化が見られた。
- (ii) より現実的な系を考慮するため MgO 基板上の Fe 単原子層膜において、結晶磁気異方性に対する外部電場効果を考察した。MgO 基板上の Fe 単原子層膜は面直方向の結晶磁気異方性が強くなっており、また外部電場印加によってより強くなることがわかった。これは MgO 層と Fe 層の界面で生じるわずかな Fe-O 混成に起因している。しかし結晶磁気異方性は外部電場印加によって大きな変化を示しており、MgO 基板上の Fe 単原子層膜でも外部電場効果が見られた。また結晶磁気異方性変化は価電子数に依存しており、単原子層膜と同様、FeCo 合金でより大きな外部電場効果が見られることが予測された。
- (iii) 磁化方向の外部電場制御の可能性について議論するために、ハイゼンベルクモデルの Fe/MgO、MgO/Fe/MgO の磁場-磁化曲線を、メトロポリスモンテカルロ法を用いて計算し、磁化方向の外部電場制御の可能性について議論した。その結果、Fe/MgO、

MgO/Fe/MgOともに、外部電場印加によって、保磁力が大きく変化することが分かった。このことから膜厚が大きい系では、外部電場印加によって磁化容易軸を面内方向から面直方向へと変化させることによる、磁化方向制御の可能性が示唆された。

以上の結果により、強磁性薄膜の結晶磁気異方性に対する外部電場効果は外部電場印加によってバンドギャップに起因し、材料の価電子数が重要な因子であることを明らかにした。また、外部電場効果は基板と強磁性薄膜との界面の電子状態も考慮に入れなければならないが、合金系などで価電子数を制御することで、より巨大な外部電場効果の発現の可能性を示すことができた。これらの外部電場印加による結晶磁気異方性の変化量は、薄膜の磁化方向の安定性に影響を与えるのに十分大きな値を示しており、外部電場による磁化方向制御の可能性が示唆された。



## 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、中村浩次准教授、秋山亨助教授に深く感謝の意を表します。また石濱裕典さん、犬飼浩さんには磁性体分野の研究活動の基礎を指導して頂きました。同期の安味大輔君、石牟禮直生君、近藤智之君には研究活動や授業においての助言等、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、学部生に感謝します。

## 参考文献

- [1] R. Wu and A. J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 498 (1999).
- [2] K. Nakamura, *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 14405 (2003)
- [3] 近角聰信, 強磁性体の物理(下), 新興社
- [4] D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **11**, 708 (1960)
- [5] M. Weisheit *et al.*, *Science* **315**, 349 (2007)
- [6] T. Maruyama *et al.*, *Nature Nanotechnology* (2009)
- [7] Duan *et al.*, *Phys. Rev. Lett* **101**, 137201 (2008)
- [8] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24**, 864 (1981).
- [9] K. Nakamura, *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 14405 (2003)
- [10] K. Nakamura, R. Shimabukuro, *et al.*, *Phys. Rev. Lett* **102**, 187201 (2009)
- [11] R. Shimabukuro, K. Nakamura, *et al.*, *Physica E*, in press.
- [12] L. Hedin, and B. I. Lundqvist, *J. Phys.* **C4**, 2064 (1971).
- [13] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [14] W. Kohn, and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [15] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, and S. Lundqvist, *Solid State Comm.* **11**, 149 (1972).
- [16] J. von Barth, and L. Hedin, *J. Phys.* **C5**, 1629 (1972).
- [17] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **26**, 4571 (1982).
- [18] O. K. Andersen, *Phys. Rev* **12**, 3060 (1972).
- [19] T. L. Louchs, *The Augmented-Plane Wave Method* (Benjamin, New York) (1967).
- [20] L. Neel, *J. Phys. Radium* **15**, 225 (1954).
- [21] H. Brooks, *Phys. Rev.* **58**, 909 (1940).
- [22] G. C. Fletcher, *Proc. Roy. Soc. London* **67**, A 505 (1954).
- [23] P. Bruno, *Phys. Rev. B* **39**, 865 (1989).
- [24] P. Bruno, J. P. Renard, *Apply. Phys. A.* **49**, 499 (1989).
- [25] J. G. Gay, R. Richer, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2728 (1986).
- [26] J. G. Gay, R. Richer, *J. Appl. Phys.* **61**, 3362 (1987).
- [27] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, M. H. F. Schuurmans, *Phys. Rev. B* **42**, 1553 (1990).
- [28] A. R. Mackintosh, O. K. Andersen, in: M. Springford (ED.), *Electrons at the Fermi Surface*, Cambridge University Press, Cambridge, (1980).