

修士論文

遷移金属におけるスピンスパイラル構造と電気伝導に関する理論的研究

平成24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

林 宏一

目次

第1章 序章

1.1 背景と目的.....	3
----------------	---

第2章 第一原理 FLAPW 計算

2.1 はじめに.....	5
2.2 磁壁.....	5
2.3 スピンスパイラル構造.....	7
2.4 おわりに.....	9

第3章 計算方法

3.1 はじめに.....	10
3.2 密度汎関数理論.....	10
3.2.1 Hohenberg-Kohn の定理.....	11
3.2.2 Kohn-Sham 方程式.....	11
3.2.3 局所密度近似.....	13
3.2.4 局所スピン密度近似.....	14
3.3 FLAPW 法.....	15
3.3.1 一般ブロッホの定理を適用した波動関数.....	17
3.4 ボルツマン方程式を用いた電気伝導計算.....	18
3.4.1 ボルツマン方程式.....	18
3.4.2 電場 E による電気伝導.....	20
3.4.3 波動関数におけるフェルミ速度計算.....	21
3.5 局所的磁気抵抗比.....	23
3.6 おわりに.....	23

第4章 遷移金属(bcc Fe)におけるスピンスパイラル構造

4.1 はじめに.....	24
4.2 計算モデル.....	24
4.3 bcc Fe における全エネルギーの結果と考察.....	24
4.4 bcc Fe における磁気抵抗の結果と考察.....	29
4.5 おわりに.....	35

第5章 遷移金属(fcc Co)におけるスピンスパイラル構造	
5.1 はじめに.....	36
5.2 計算モデル.....	36
5.3 fcc Co における全エネルギーの計算結果と考察	37
5.4 fcc Co における磁気抵抗の計算結果と考察	41
5.5 おわりに.....	47
第6章 遷移金属(fcc Ni)におけるスピンスパイラル構造	
6.1 はじめに.....	48
6.2 計算モデル.....	48
6.3 fcc Ni における全エネルギーの計算結果と考察	48
6.4 fcc Ni における磁気抵抗の計算結果と考察	53
6.5 おわりに.....	59
第7章 遷移金属系におけるスピンスパイラル構造の比較	
7.1 はじめに.....	60
7.2 各金属の形成エネルギーの比較.....	60
7.3 各金属の磁気抵抗の比較.....	65
7.4 おわりに.....	69
第8章 まとめ	
参考文献	72
謝辞	74

第1章 序章

1.1 背景と目的

磁気記録の分野において薄膜間の磁化配列に依存した磁気抵抗効果(MR 効果)が古くから用いられている。磁気抵抗効果は記録された情報の読み取りをする際に情報を識別する役割を果たすため非常に重要となる。また、磁気抵抗効果の大きさの指標として磁気抵抗比(MR 比)があり、この値が大きいほど情報の識別能力が高くなる。磁気記録装置は時代の流れとともに小型化、大容量化が求められてきた。それには情報の高密度化(記録領域の微細化)が必要となるが、一つあたりの情報の信号が微弱になってしまい情報の読み取りが出来なくなる問題が発生する。この問題を解決するために、大容量化の流れとともに磁気抵抗比を向上させる研究が行われてきた。近年では記録領域の微細化が進みナノ領域における装置開発が行われている。現在の主流はトンネル磁気抵抗素子によるトンネル磁気抵抗効果である。トンネル磁気抵抗素子は2つの強磁性金属の間に絶縁体を挟み込んだ構造をしている。強磁性金属の磁化配列が平行の場合、トンネル効果によって絶縁体に形成されるトンネル障壁に電流が流れるが、反平行な場合はトンネル障壁に電流がほとんど流れないため、抵抗の変化が大きく、非常に MR 比が高い特徴を持つ。しかし一方でトンネル障壁を挟み込んだ構造のため磁気抵抗が高く、高速応答性に欠けるという短所をもつ。この理由により、次世代超高密度磁気記録装置の開発にはナノ領域において低電気抵抗と高磁気抵抗比を合わせ持つ材料が求められている。その一つにナノ領域における磁壁が注目されている。磁壁とは金属の磁化配列が反平行で隣接している場合に、その間を磁化が螺旋状に回転する領域であり、特異な性質を持つため古くから研究されている材料である。また、すでにナノ狭窄型磁壁スピバルブ等[1-3]でモデル化も行われている。

ナノ領域または数マイクロ領域における遷移金属(Fe, Co, Ni)の磁壁は数多くの実験が行われている。C. Hassel らの GaAs にをエピタキシャル成長させた(110)Fe、D. Buntinx らの SiO₂ 基板上に積層させた Co、Y. Wang らの Si 基板上に積層させた Ni 等では、それぞれ磁壁形成に伴い磁気抵抗が増加することが報告されている[4-8]。しかし、一方で、D. Elephant らの単結晶の Fe や D. Kazazis らの GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As に積層させた Co、B. Çetin らのガラス状に積層させた Ni 等では磁壁によって磁気抵抗が減少したことが報告されている[9-11]。このように、近年においても遷移金属(Fe, Co, Ni)の磁壁による固有の磁気抵抗が増加する、減少するという論文は数多く発表されている。これらは、ナノ細線の接続部等に生じる抵抗により精確な磁壁測定が困難なことが考えられる。また抵抗には磁壁抵抗のほかに、格子欠陥や不純物の散乱による残留抵抗、ローレンツ力による磁気抵抗、異方性磁気抵抗等があり、特にローレンツ力と異方性の磁気抵抗は温度による影響を受けやすい[9]。S. G. Kim ら[12]

による実験では(001) MgO 基盤に成長させた(001)bcc Fe の磁壁について MFM を用いて観測を行った。その結果、磁壁形成に伴い 66 (K) 以下では抵抗が減少するが、それ以上では抵抗が増大するという報告がなされている。また、サファイア基板の上にエピタキシャル成長させた(110) Fe の磁壁を MFM により観測した実験では、磁壁形成に伴い、系に対して平行方向と垂直方向の磁気抵抗が減少することが示されている[13]。しかし、温度が 70 (K) 以上では垂直方向の磁気抵抗が平行方向の磁気抵抗より大きく、65 (K) で等しくなり、60 (K) で関係が逆転することが報告されている。これらの報告から、磁壁形成における固有の磁気抵抗は十分に理解されているとは言い難く、磁壁の磁気抵抗に関する基礎研究は未解明な領域である。

この背景のもと、本研究では磁壁構造に類似したスピンスパイラル構造に注目し、一般ブロッホの定理を適用した第一原理計算 [full-potential linearized augmented plane-wave method] を用いて、磁性遷移金属(Fe, Co, Ni)におけるスピンスパイラル構造の磁気構造安定性と磁気抵抗を電子構造の観点から解析する。第 2 章では、本研究のターゲットである磁壁と計算モデルであるスピンスパイラル構造の磁気構造の形成理由を古典的なハイゼンベルグモデルから説明する。第 3 章では、密度汎関数理論に基づく FLAPW 法と磁気抵抗の解析の為に、ボルツマン方程式に基づく電気伝導計算、実空間における空間的な磁気抵抗比の計算について説明する。第 4、5、6 章では、遷移金属 bcc Fe、fcc Co、fcc Ni を一章ずつ取り上げ、スピンスパイラル構造における磁気構造安定性と磁気抵抗について議論する。具体的には、全エネルギーから強磁性状態に対するスピンスパイラル構造のエネルギー差求め、状態密度と電荷密度から磁気構造安定性を議論する。また、スピンスパイラル形成に生じる磁気抵抗比をボルツマン方程式に基づく電気伝導計算から求め、バンド構造と局所磁気抵抗により考察する。第 7 章は、各系におけるスピンスパイラル構造の磁気構造安定性と磁気抵抗について d 軌道の軌道別状態密度と d 軌道の軌道別バンド構造から比較を行う。最後に第 8 章でまとめを行う。

第2章 磁壁とスピンスパイラル構造

2.1 はじめに

本章では、磁壁とスピンスパイラル構造について説明する。次節では、本研究で注目する磁壁の発生場所、種類について記し、形成理由を古典的なハイゼンベルグモデルから考察する。次次節では、計算モデルである磁壁に類似した磁気構造のスピンスパイラル構造の形成理由を古典的なハイゼンベルグモデルから説明する。

2.2 磁壁[14]

キュリー温度よりもはるかに低い温度では強磁性体の磁化は概ね同じ方向に揃っている。しかし、試料全体を調べてみると磁化は飽和磁化よりも低く飽和させるには一定以上の外場をかける必要がある。これらの原因は実際の試料では、数多くの磁区と呼ばれる領域から試料が構成されており(図 2-1)、それらの中で局所的に飽和状態になっているからである。また、異なった軸は必ずしも平行である必要はなく、磁区の形成は、強磁性のほかに反強磁性体、強誘電体、反強誘電体、フェロ弾性体、超伝導体の金属にも生じる。磁壁はこれらの磁区の境界に形成し、磁区と磁区の間で磁化が徐々に変化する領域を指す。また、磁壁には2種類あり、結晶磁気異方性によって軸に垂直に螺旋を組むブロッホ磁壁と軸を含んだ面に沿って回転するネール磁壁がある(図 2-2)。これらの磁壁の幅が磁壁の長さよりも小さければネール磁壁になりやすく、逆の場合はブロッホ磁壁になりやすい。

磁壁の利点として長周期であればあるほど系の交換エネルギーが低くなる特徴がある。これについて古典的なハイゼンベルグの方程式を取り扱うことで説明する。交換エネルギーは

$$E_{ex} = -2jS^2 \cos \theta \quad (2.1)$$

で表すことができる。ここでの J は交換相互作用、 S はスピン量子数である。ここで $\cos \theta$ はテーラー展開すると $\cos \theta = 1 - \theta^2/2!$ となるから交換エネルギーは

$$E_{ex} = jS^2 \theta^2 + \text{constant} \quad (2.2)$$

と表すことができる。また磁壁は π 回転するため、磁壁中に N 層の原子があれば、隣り合う原子の磁化の角度は π/N であり、交換エネルギーは

$$E_{ex} = jS^2 \left(\frac{\pi}{N} \right)^2 + \text{constant} \quad (2.3)$$

となる。ここで、一次元に並んだ $N+1$ 原子の持つ全交換エネルギーは

$$NE_{ex} = jS^2 \pi^2 / N + \text{constant} \quad (2.4)$$

となる。これより N が多いほど全交換エネルギーは下がることが分かる。しかし、実際には異方性エネルギーがあり、磁壁に含まれる磁化は磁化容易軸から大きく外れた方向を持っているため、その兼ね合いによって磁壁の厚さは決まってしまうことになる。

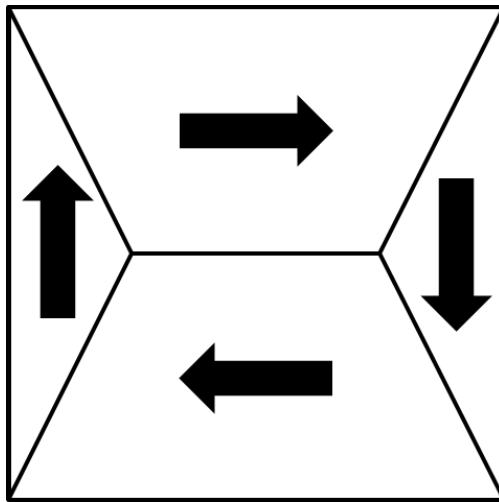


図 2-1 磁区構造

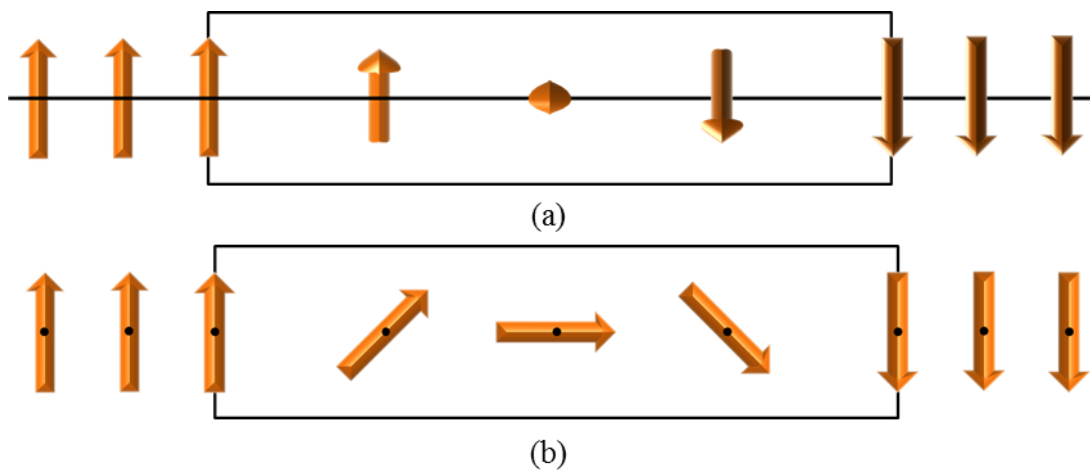


図 2-2 (a)ブロッホ磁壁 (b)ネール磁壁

2.3 スピンスパイラル構造[15]

磁壁は並進対称性を持たないため、第一原理計算では超格子のユニットセルが必要となり膨大な計算時間が不可避となってしまう。そこで一般ブロッホの定理の周期性を利用することにより計算時間を大幅に短縮することが可能なスピンスパイラル構造をモデルとして扱う。スピンスパイラル構造とは、ある軸に沿って原子の持つ磁化が一定の角度ずつ変化していくことで螺旋状に磁化が配置された構造であり、その波数は q で表されるのが一般的である。スピンスパイラル構造は結晶磁気異方性によって軸に垂直に螺旋を組むプロパー・ヘリックスと軸を含んだ面に沿って回転するサイクロイダル・ヘリックスがある。これらのスピンスパイラル構造の模式図を図 2-3 に示す。

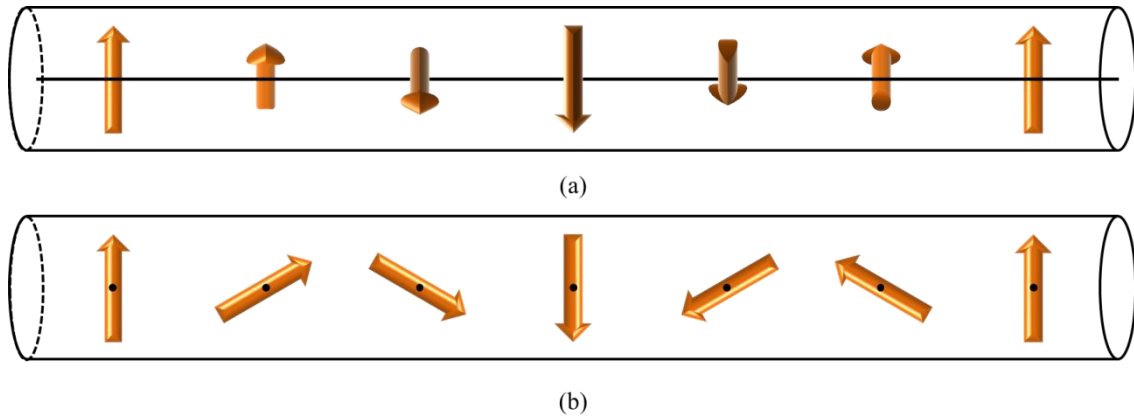


図 2-3 (a)プロパー・ヘリックス (b)サイクロイダル・ヘリックス

これらの構造の形成理由を簡単に述べるため一次元的層状結晶を使い考察する。計算モデルは、面間方向の第一近接原子、第二近接原子の相互作用をそれぞれ $-2z_1J_1$, $-2z_2J_2$ 、面内方向の第一近接原子には $-2z_0J_0$ ($J_0 > 0$) の強磁性的相互作用が働くもの（面内方向の磁化は平行）とする（図 2-4）。この場合、 $J_1 > 0$, $J_2 > 0$ なら強磁性、 $J_1 < 0$, $J_2 > 0$ なら面間方向に反強磁性が生じる。しかし、 $J_1 > 0$, $J_2 < 0$ の場合、または $J_1 < 0$, $J_2 < 0$ の場合には平行、反平行な配列以外のより安定な磁化の螺旋配列が発生する。このモデルにおけるスピン系のエネルギーは

$$E = -\sum_{i,j}^{\text{面内}} 2z_0J_0S_i \cdot S_j - \sum_{i,k}^{\text{面間}} 2z_1J_1S_i \cdot S_k - \sum_{i,l}^{\text{面間}} 2z_2J_2S_i \cdot S_l \quad (2.5)$$

と書ける。ここで螺旋軸を z 軸、磁化が x - y 面を回転するとし、 n を層面の z 方向の番号として層面の位置を c_n とすると各層の磁化は

$$\begin{aligned}
S_{nx} &= S \cos(qc_n + \varphi) \\
S_{ny} &= S \sin(qc_n + \varphi) \\
S_{nz} &= 0
\end{aligned}
\tag{2.6}$$

とかける。ここでの q は螺旋の波数を表し、磁化の周期を決める。 φ は位相を表す。 q には $\cos(qc_0) = \cos(qc_N)$ の周期境界条件を持たせる。また $c_{n+1} - c_n = c$ で螺旋は qc 進むごとに θ だけ回転する。そこで式を式に代入すると、ある位置における原子のエネルギーは

$$E(\theta) = -NS^2(z_0J_0 + z_1J_1 \cos\theta + z_2J_2 \cos 2\theta) \tag{2.7}$$

で表される。各層に対して磁化の変化は一定なので $dE/d\theta = 0$ となり

$$\begin{aligned}
\frac{dE(\theta)}{d\theta} &= -NS^2(z_1J_1 \sin\theta + 2z_2J_2 \sin 2\theta) \\
&= -NS^2 \sin\theta(z_1J_1 + 4z_2J_2 \cos\theta) = 0
\end{aligned}
\tag{2.8}$$

これより、

$$\cos\theta = \frac{-z_1J_1}{4z_2J_2} \tag{2.9}$$

が得られる。この関係が常に成り立つから $q=0$ の場合は $\theta=0$ で強磁性、 $q=\pi/c$ の場合は $\theta=\pi$ で反強磁性、 $0 < q/c < \pi$ の場合は $0 < \theta < \pi$ をとりスピンスパイラル構造になる。

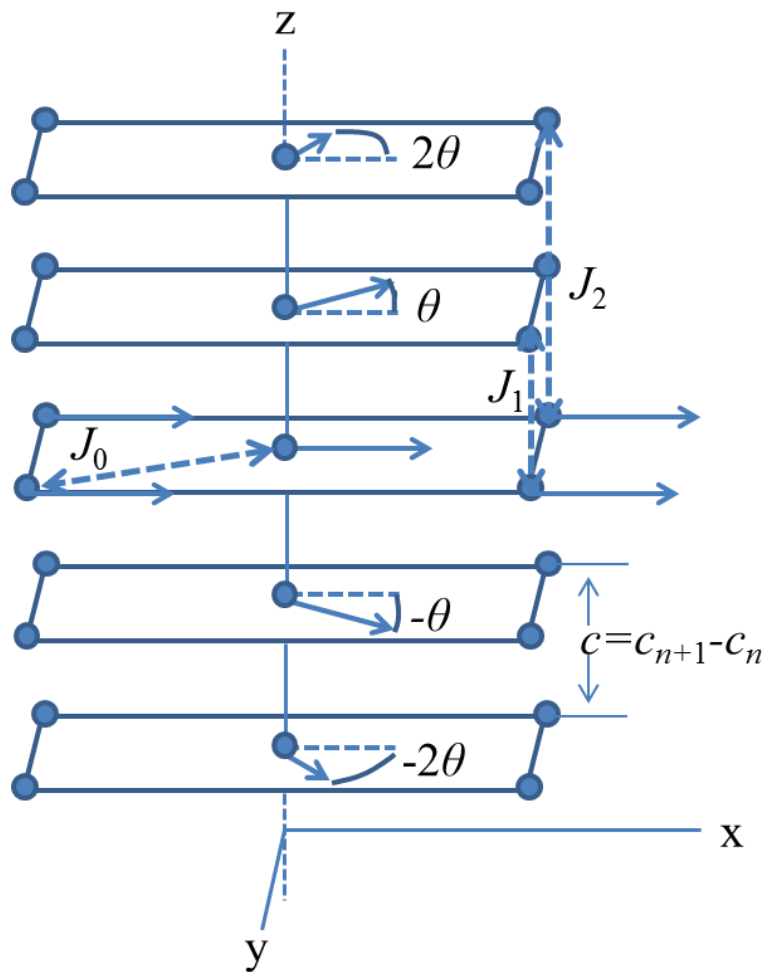


図 2-4 計算モデル

2.4 おわりに

本章では、磁壁とスピンスパイラル構造について説明した。古典的なハイゼンベルグモデルから磁壁の交換エネルギーは磁壁中の原子の層が多ければ多いほど低くなることを示した。スピンスパイラル構造の場合、古典的なハイゼンベルグモデルから境界条件中の q/c が 0 より大きく π より小さい値をとる際にスピンスパイラル構造が形成されることを示した。

第3章 計算方法

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法を採用する。次節では、基礎となる密度汎関数理論を示し、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)、局所スピン密度近似(LSDA)について示す。次々節では、本研究で用いるFLAPW法と本研究の特徴であるスピンスパイラル構造の波動関数を示し、最後に磁気抵抗比を解析する際に用いるボルツマン方程式による伝導計算、局所磁気抵抗比を説明する。

3.2 密度汎関数理論

密度汎関数法(Density Functional Theory)[16]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[17]に基づくエネルギーの定式化とKohn-Sham方程式[18]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。

3.2.1 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 Ψ 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、

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

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 (3.1) 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。

3.2.2 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 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(3.1)における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

一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(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。

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

ここで、

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

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

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

である。式(3.8)は交換相関ポテンシャル、式(3.8)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(3.6)から式(3.9)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

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})\{\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] - v_{xc}[\rho(\vec{r})]\}d\vec{r} \quad (3.10)$$

に従って系の基底状態のエネルギーが計算される。

3.2.3 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、 ρ に $\rho(\vec{r})$ を代入し、

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.11)$$

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 (3.8) で与えられている交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\vec{r})$ は、

$$v_{xc}(\vec{r}) = \left. \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)\rho}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\vec{r})} = \left(1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_{xc}(\rho) \Big|_{\rho=\rho(\vec{r})} \quad (3.12)$$

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 ρ 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、 $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ 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[16]。

3.2.4 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

$$E_{xc} = [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int d\vec{r} \{ \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \} \varepsilon_{xc} \{ \rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \} \quad (3.13)$$

と近似する。これを局所スピン密度近似(Local Spin Density Approximation)と呼ぶ[19]。 $\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))$ 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、

$$\begin{aligned} v_{xc}^{\uparrow}(\vec{r}) &= \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\uparrow}(\vec{r})} \\ &= \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \rho(\vec{r}) \left. \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})}{\partial \rho} \right|_{\rho_{\uparrow}=\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}=\rho_{\downarrow}(\vec{r})} \end{aligned} \quad (3.14)$$

ただし、

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (3.15)$$

となる。 $v_{xc}^{\downarrow}(\vec{r})$ も同様にして与えられる。よって、式(3.6)、式(3.7)、式(3.9)は、

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}^{\sigma}(\vec{r}) \right] \psi_{i\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (3.16)$$

$$v_{eff}^{\sigma}(\vec{r}) = v_{nuc}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}^{\sigma}(\vec{r}) \quad (3.17)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\psi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (3.18)$$

となる。ただし σ は \uparrow あるいは \downarrow を示す。具体的な ε_{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[20]を用いる。

3.3 FLAPW法

FLAPW法[21]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[22]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[23]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。

$$\Psi_n(\vec{r}, k) = \sum_i C_{in}(k) \psi_i(\vec{r}, k) \quad (3.19)$$

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 $1R_y$ 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 $R_i(\vec{r}; E)$ についての対数微分、 $D_i = [\vec{r} d \ln R_i(\vec{r}; E) / d\vec{r}]_{\vec{r}=S}$ 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(3.19)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 $1R_y$ 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。

3.3.1 一般ブロッホの定理を適用した波動関数

3.3節で基底関数の説明を行ったが、本研究ではスピンスパイラル構造を容易に計算するために、一般ブロッホの定理により、さらに周期性を基底関数に与える。一般に超格子のユニットセル(図3-1(a))において一周期が長くなるほど、計算する原子が増えるため、計算時間とデータ量が膨大となってしまい、事実上計算が出来なくなってしまう。スピンスパイラル構造(図3-1(b))は、この例に該当する場合がある。波数 q_{001} が大きい場合は短周期のため、ユニットセルが比較的小さくなり、一周期分の超格子をユニットセルとして計算することが可能である。しかし、波数 q_{001} が小さい場合では、長周期となり、超格子のユニットセルでは非常に多くの原子を計算しなければならない。そこで、スピンスパイラル構造を容易に扱うために、一般ブロッホの定理を用いる。この定理を適用すると第一Brillouin域内の k 点での波動関数 Ψ は基本格子で次のように表すことができる[24]。

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{K=k+G}^{G_{max}} \begin{pmatrix} C_{K-q, \chi_{\uparrow}} e^{-i\frac{q_{\parallel} \mathbf{r}}{2}} \psi_{K, \chi_{\uparrow}}(\mathbf{r}) \\ C_{K+q, \chi_{\downarrow}} e^{+i\frac{q_{\parallel} \mathbf{r}}{2}} \psi_{K, \chi_{\downarrow}}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

ここでの q_{\parallel} はスピンスパイラル構造の波数ベクトル、 $e^{-iq_{\parallel} \mathbf{r}/2} \psi_{K}(\mathbf{r})$ は一般ブロッホの定理を適用したLAPW基底関数である。一般ブロッホの定理を用いた計算では、波動関数 Ψ にあらかじめ周期性が取り込まれているため、超格子を定義しなくても、最小のユニットセルを定義すれば短周期、長周期に関わらず、超格子と同じ磁気構造を再現することができる。それ故、 q_{\parallel} を選択することで、あらゆる q_{\parallel} に対応した計算を行うことができる。

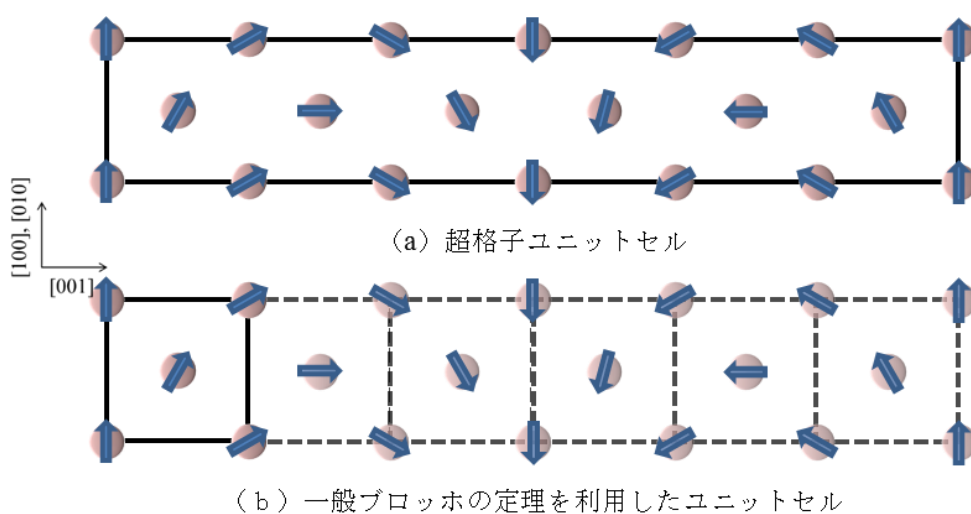


図3-1 超格子のユニットセル(a)および一般ブロッホを利用したユニットセル(b)

3.4 ボルツマン方程式を用いた電気伝導計算[25]

3.4.1 ボルツマン方程式

スピンスパイラル構造形成に伴う磁気抵抗を議論するためにボルツマン方程式について説明する。金属中に存在する伝導電子は、電場や磁場、温度を印加することで加速されると結晶内の不純物や格子振動などの周期的な影響により散乱され、外場から受けたエネルギーを失い定常状態に達する。このような電子の輸送現象を扱う場合の基礎的な方程式にボルツマン方程式があり、

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{拡散項}} + \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{外場項}} + \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{散乱項}} \quad (3.21)$$

で表される。 f は位相空間 (\mathbf{r}, \mathbf{k}) を座標とする電子分布を表し、右辺は左から拡散項、外場項、散乱項を表す。これらの項により定常状態となると $df/dt = 0$ となり

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{拡散項}} + \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{外場項}} + \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{散乱項}} = 0 \quad (3.22)$$

が成り立つ。本研究では温度一定で計算を行うため、拡散項はゼロになる。以下で、外場項と散乱項について示す。

(a) 電場 \mathbf{E} による効果 (外場項)

本研究では電場を印加した際の電気伝導計算を行うため、電場により、伝導電子が加速される効果について考える。結晶内電子の群速度は

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon \quad (3.23)$$

により定義される。ここで、電場 \mathbf{E} が作用した場合、群速度 \mathbf{v} の波束に場が単位時間あたりにする仕事を考えると

$$(-e)\mathbf{E} \cdot \mathbf{v} = \frac{(-e)}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) \quad (3.24)$$

となる。この時、電子のエネルギー変化は

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon}{d\mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} \quad (3.25)$$

とある。ここで、式(3.24)と式(3.25)を等しいとおくことにより、

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{(-e)}{\hbar} \mathbf{E} \quad (3.26)$$

を得る。この式より、電場は金属中の伝導電子の波数ベクトル \mathbf{k} を変化させるから位相空間 (\mathbf{r}, \mathbf{k}) を変化させる。時刻 t において位相空間 (\mathbf{r}, \mathbf{k}) における電子分布 $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ は時刻 $t - \Delta t$ における位相空間 $f(\mathbf{r}, \mathbf{k} - (\partial\mathbf{k}/\partial t), t - \Delta t)$ と等しいと仮定すると電場による変化は

$$\begin{aligned} \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{field}} &= \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t - \Delta t)}{\Delta t} \\ &= \frac{f\left(\mathbf{r}, \mathbf{k} - \frac{\partial\mathbf{k}}{\partial t}, t - \Delta t\right) - f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t - \Delta t)}{\Delta t} \\ &= -\left(\frac{\partial\mathbf{k}}{\partial t}\right)_{\text{field}} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial\mathbf{k}} \\ &= \frac{(-e)}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (3.27)$$

となる。

(b) 不純物や格子振動による効果 (散乱項)

散乱項は加速された電子を結晶内の不純物や格子振動などにより、拡散と外場の変化をくいとめて定常状態にもちこむ効果である。散乱項は緩和時間を考慮すると

$$-\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{scatter}} = \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}, T)}{\tau} = \frac{\phi(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\tau} \quad (3.28)$$

で表される。ここの $f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}, T)$ はフェルミ・ディラック分布関数である。

3.4.2 電場Eによる電気伝導

(a)、(b)の各項を用い本研究で用いたボルツマン方程式に基づく電気伝導の式を導出する。式(3.22)に式(3.27)と式(3.28)代入すると

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial k} \mathbf{v}_k \cdot (-e)E = \frac{\phi(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\tau} \quad (3.29)$$

を得る。 \mathbf{k} 空間における電子の総数は

$$N = \frac{V}{4\pi^3} \int f_0(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (3.30)$$

で表される。ここでの V は \mathbf{k} 空間で積分した範囲の実空間における体積である。これより、単位体積あたり ($V=1$) における電流密度は、 $\mathbf{J} = n(-e)\mathbf{v}$ であるから

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \frac{(-e)}{4\pi^3} \int \mathbf{v}_k f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \\ &= \frac{(-e)}{4\pi^3} \int \mathbf{v}_k (f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \\ &= \frac{(-e)}{4\pi^3} \int \mathbf{v}_k \phi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (3.31)$$

となり (ここでは $\int \mathbf{v}_k f_0(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = 0$ を用いた) ここで式(3.29)いと

$$\mathbf{J} = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3} \int \mathbf{v}_k^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \mathbf{E} d\mathbf{k} \quad (3.32)$$

となる。また、FLAPW法では絶対零度で計算を行うので、フェルミ・ディラック分布はフェルミ準位にしか依存しない。そのため、

$$\mathbf{J} = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3} \int \mathbf{v}_k^2 \mathbf{E} \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F) d\mathbf{k} \quad (3.33)$$

となり、電気伝導は、

$$\sigma = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3} \int \mathbf{v}_k^2 \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F) d\mathbf{k} \quad (3.34)$$

で導出される。

3.4.3 波動関数におけるフェルミ速度計算

3.42節では電場 E による電気伝導を求めた。この節では、式(3.34)中にあるフェルミ速度について第一原理計算から求めた波動関数を用い導出する。バルク状態では、図3-2に示すようにcell内の波動関数を格子間領域、マッフィンティン球内と区別して考えるため、速度計算も区別して考える必要がある。そのため、量子力学における速度は

$$\begin{aligned} v_k &= \frac{1}{m} \langle \psi_i^\sigma | \mathbf{P} | \psi_j^\sigma \rangle_{\text{cell}} \\ &= \frac{1}{m} \left[\langle \psi_i^\sigma | \mathbf{P} | \psi_j^\sigma \rangle_{\text{I}} + \langle \psi_i^\sigma | \mathbf{P} | \psi_j^\sigma \rangle_{\text{MT}} \right] \end{aligned} \quad (3.35)$$

により表される。以下では、2つの項について別々に詳細を述べる。また、Hartree単位系より \hbar が1であるから運動量の微分演算子は

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} -i\nabla & 0 \\ 0 & -i\nabla \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

を用いた。

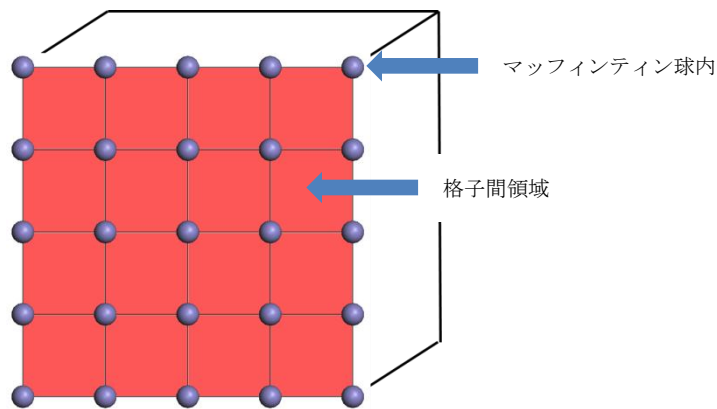


図 3-2 バルク状態における波動関数の区分け

(a) 格子間領域(I)

格子間領域の波動関数は

$$\psi_{\text{I}}^1 = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{G_i} C_{iG_i} e^{i(k+G_i)r} \quad (3.37)$$

で表される。ここで、 $1/\sqrt{\Omega}$ は規格化定数、 k は波数、 C は展開係数を表す。これを用いると格子間領域における速度は

$$\begin{aligned}
\langle \psi_i^\sigma | \mathbf{P} | \psi_j^\sigma \rangle_I &= -\frac{i}{\Omega} \int \sum_{G_i} C_{iG_i}^* e^{-i(k+G_i)r} \nabla \sum_{G_j} C_{jG_j} e^{i(k+G_j)r} d^3 r \\
&= -\frac{i}{\Omega} \sum_{G_i} C_{iG_i}^* \sum_{G_j} i(k+G_j) C_{jG_j} \int e^{i(G_j-G_i)r} d^3 r \\
&= \sum_{G_i} C_{iG_i}^* \sum_{G_j} (k+G_j) C_{jG_j} \frac{1}{\Omega} \int e^{i(G_j-G_i)r} d^3 r
\end{aligned} \tag{3.38}$$

で表される。

(b) マッフインティン球内(MT)

マッフインティン球内の波動関数は

$$\begin{aligned}
\psi_i^{\text{MT}} &= \sum_{G_i} C_{iG_i} e^{i(k+G_i)r} \sum_{lm} [A_{lm,G_i} u_l + B_{lm,G_i} \dot{u}] Y_{lm}(\tilde{r}) i^l \\
&= \sum_{lm} [A_{lm,i} u_l + B_{lm,i} \dot{u}] Y_{lm} i^l
\end{aligned} \tag{3.39}$$

で表される。ここで、 \tilde{r} は角度変数、 A_{lm,G_i} 、 B_{lm,G_i} はマッフインティン球面上の境界条件によって定まる定数、 Y_{lm} は球面調和関数である。これを用いるとマッフインティン球内における速度は

$$\begin{aligned}
\langle \psi_i^\sigma | \mathbf{P} | \psi_j^\sigma \rangle_{\text{MT}} &= \sum_{l'm'} \sum_{lm} \int [A_{l'm',i}^* u_{l'} + B_{l'm',i}^* \dot{u}_{l'}] Y_{l'm'}^* (-i\nabla) [A_{lm,j}^\sigma u_l + B_{lm,j}^\sigma \dot{u}_l] Y_{lm} i^{l-l'} d^3 r \\
&= -i \sum_{l'm'} \sum_{lm} i^{l-l'} (A_{l'm',i}^* A_{lm,j}^\sigma \int u_{l'} Y_{l'm'}^* \nabla u_l Y_{lm} d^3 r \\
&\quad + A_{l'm',i}^* B_{lm,j}^\sigma \int u_{l'} Y_{l'm'}^* \nabla \dot{u}_l Y_{lm} d^3 r \\
&\quad + B_{l'm',i}^* A_{lm,j}^\sigma \int \dot{u}_{l'} Y_{l'm'}^* \nabla u_l Y_{lm} d^3 r \\
&\quad + B_{l'm',i}^* B_{lm,j}^\sigma \int \dot{u}_{l'} Y_{l'm'}^* \nabla \dot{u}_l Y_{lm} d^3 r)
\end{aligned} \tag{3.40}$$

で表される。

以上(a),(b)を用いて第一原理計算からフェルミ速度 v_k を求める。

3.5 局所磁気抵抗比(LMR比)[26]

磁気抵抗の寄与を空間的に解析するために局所磁気抵抗比について説明する。STMの実験において針から試料表面のある位置 r に流れる電流は、

$$I = I_0 \left(1 + P_{\text{Sample}} P_{\text{Tip}} \vec{\mu}_{\text{Sample}} \cdot \vec{\mu}_{\text{Tip}} \right) \quad (3.41)$$

として考えることができる。 $\vec{\mu}$ は針と試料表面の位置 r における磁化の基本ベクトル、 P は局所的なスピン偏極で

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (3.42)$$

で表される。ここでの n_{\uparrow} と n_{\downarrow} は局所的なアップスピンとダウンスピンの状態密度を表す。本研究の磁気抵抗比は $\text{MR} = (R_{\text{Spiral}} - R_{\text{Ferro}}) / R_{\text{Ferro}}$ から計算するため、局所的な磁気抵抗比も

$$\text{LMR} = \frac{\frac{V}{I_{\text{Spiral}}} - \frac{V}{I_{\text{Ferro}}}}{\frac{V}{I_{\text{Ferro}}}} = I_{\text{Ferro}} \left(\frac{1}{I_{\text{Spiral}}} - \frac{1}{I_{\text{Ferro}}} \right) \quad (3.43)$$

として考える。ここで、式(3.46)を代入すると、

$$\text{LMR} = \frac{P_{\text{Tip}}}{1 + P_{\text{Spiral}} P_{\text{Tip}} \vec{\mu}_{\text{Spiral}} \cdot \vec{\mu}_{\text{Tip}}} \left(P_{\text{Ferro}} - P_{\text{Spiral}} \vec{\mu}_{\text{Spiral}} \cdot \vec{\mu}_{\text{Tip}} \right) \quad (3.44)$$

となる。今回は、かっこの中に注目し、LMRとして表示した。

3.6 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を示した。また、本研究で用いる FLAPW 法とスピンスパイラル構造の波動関数について述べ、最後に磁気抵抗の計算手法としてボルツマン方程式による伝導計算と局所的磁気抵抗比を説明した。

第4章 遷移金属 (bcc Fe) におけるスピンスパイラル構造

4.1 はじめに

本章では、bcc Fe におけるスピンスパイラル構造の磁気構造安定性と磁気抵抗について考察を行う。磁気構造安定性については全エネルギー計算から強磁性状態に対するスピンスパイラル構造のエネルギー差を計算し、d 軌道の状態密度および電荷密度により安定性の議論を行う。磁気抵抗についてはボルツマン方程式に基づく電気伝導計算から強磁性状態に対する磁気抵抗比を導出し、バンド構造および空間的な磁気抵抗から発生原因を探る。第一原理計算の手法として局所密度近似 (LDA) を用いる。

4.2 計算モデル

遷移金属(bcc Fe)におけるスピンスパイラル構造の第一原理計算を行うにあたり、図 4-1 に示したように磁化を z 方向に沿って z-x 平面に回転させた体心立方構造(bcc)を用いる。格子定数は 2.87 Å を用いる。

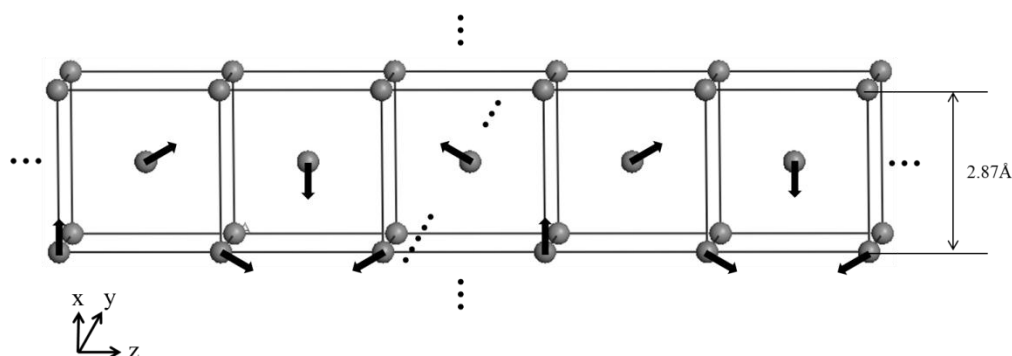


図 4-1 bcc Fe の計算モデル

4.3 bcc Fe における全エネルギーの計算結果と考察

LDA を用いて bcc Fe の強磁性状態($q_{001}=0.0$) 及びスピンスパイラル構造($q_{001}=0.1\sim 0.4$) における全エネルギー計算を行った。ここでは、MT 球の半径を 2.3 a.u、基底関数 (平面波) のカットオフを 3.9 a.u とした。図 4-2 はスピンスパイラル構造の形成エネルギー

ー（スピンスパイラル形成時と強磁性状態のエネルギーの差）を示す。形成エネルギーは波数の増加に伴い2次関数的に増加することがわかった。また、この関数から最小二乗法を用いて導出した交換スティフネス定数は 1.70844×10^{-11} (J/m)、交換相互作用は 2.45161×10^{-21} (J) となった。モンテカルロシミュレーションより求めた、交換相互作用 J とキュリー温度 (bcc: $k_B T_c = 2.12J$) の関係から、bcc Fe のキュリー温度を 753 (K) と見積もった。実験結果のキュリー温度は 1043 (K) [27] であることから実験結果を再現することがわかる。図 4-3 は bcc Fe の d 軌道における up スピンと down スピンの状態密度である。 $q_{001}=0.0$ に比べ、 $q_{001}=0.1$ はフェルミ準位における up スピンと down スピンがそれぞれ増加した。しかし、 $q_{001}=0.2$ では down スピンは増加したが、up スピンは著しく低下し、 $q_{001}=0.3, 0.4$ においても同様の傾向を示した。 $q_{001}=0.2$ 以降は up スピンが減少傾向を示すが $q_{001}=0.0$ のバンド構造から大きく変化したため、不安定になったと考えられる。

図 4-4 は電荷密度の分散（スピンスパイラル構造と強磁性状態の電荷密度の差）と電荷密度の計算モデルを示す。計算モデルは z 軸方向に沿って磁化が変化するようにとり、電荷密度の分散は計算モデルの中心位置にある 3 つの白い原子周辺の電荷密度を表示した。また、電荷密度は黒色が増加、白色が減少を示す。スピンスパイラル形成に伴い、電荷密度が最近接原子間では増加し、第二近接原子間では減少する傾向にあることがわかった。この変化により、bcc Fe の形成エネルギーは増加したと考えられる。

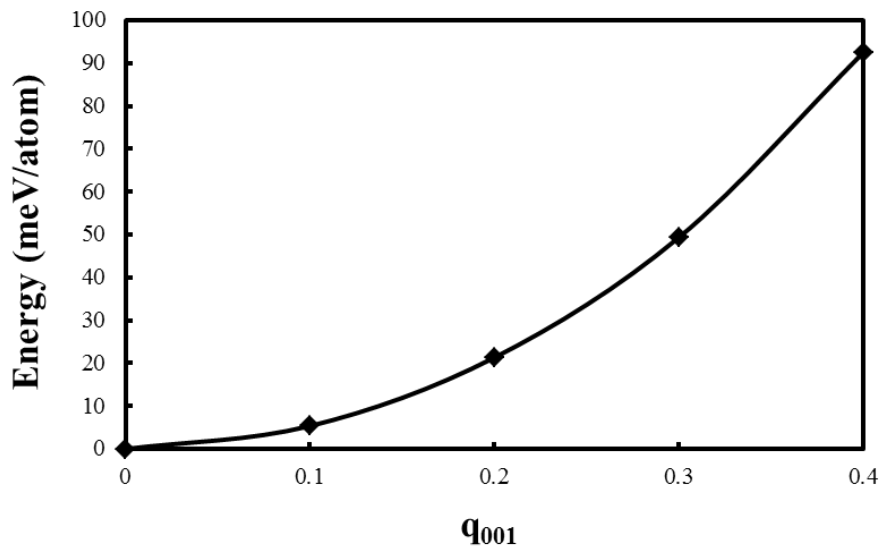
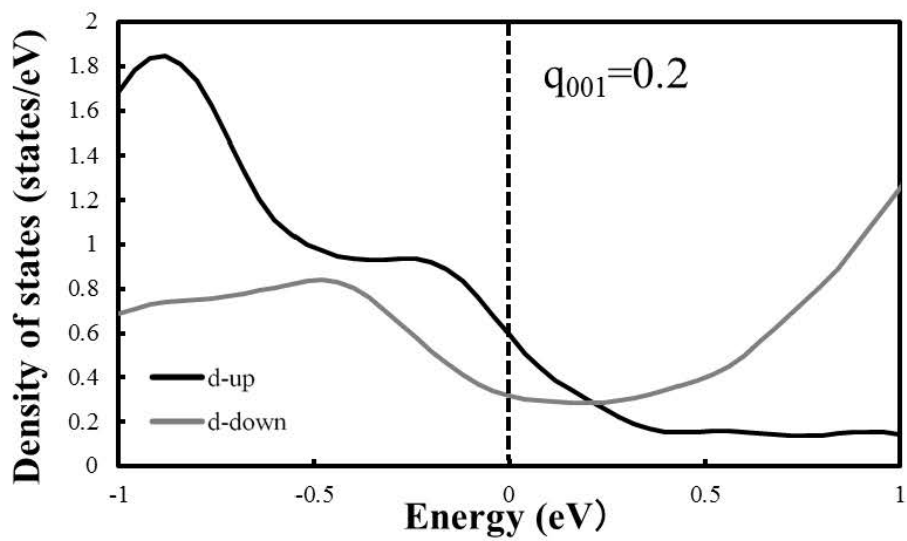
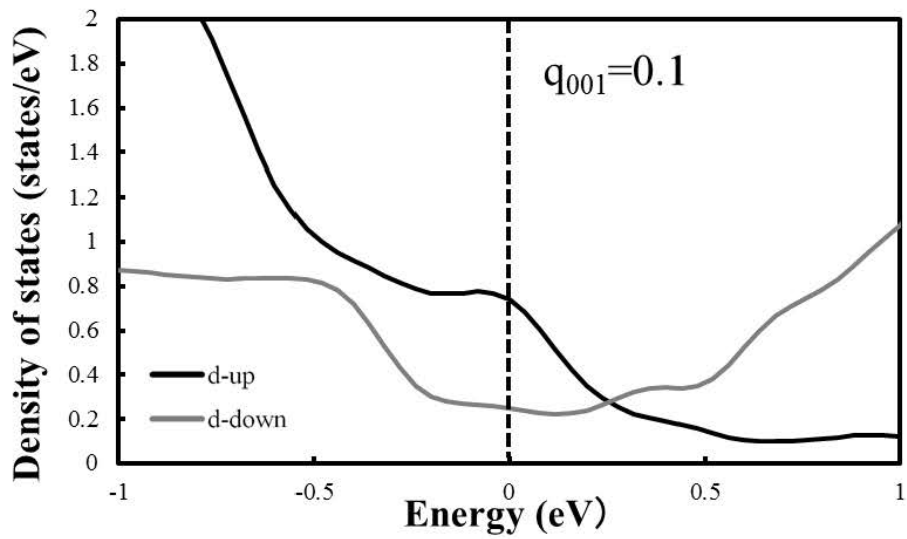
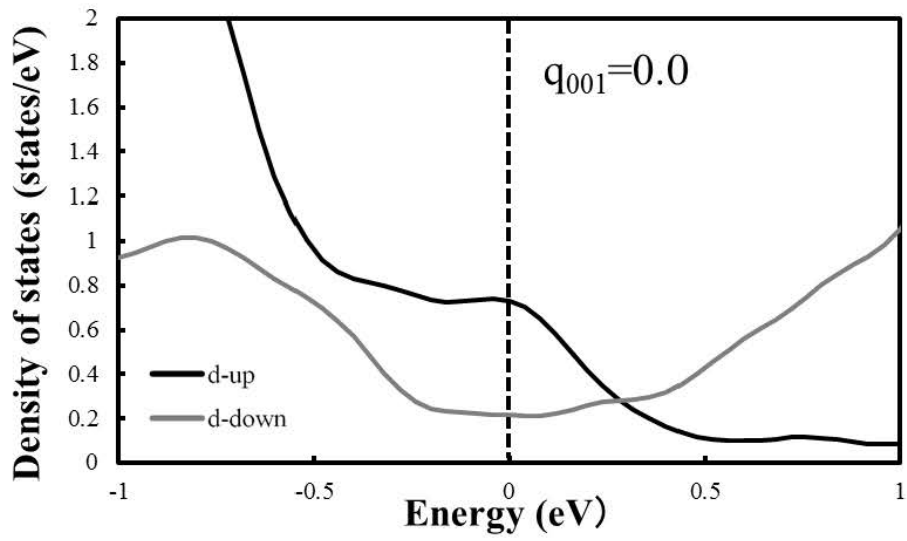


図 4-2 bcc Fe における形成エネルギーの q_{001} 依存性



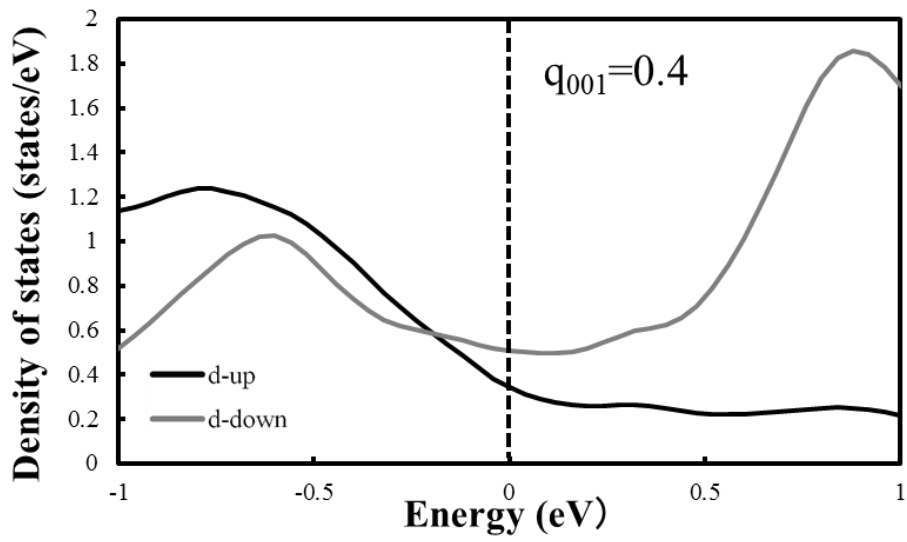
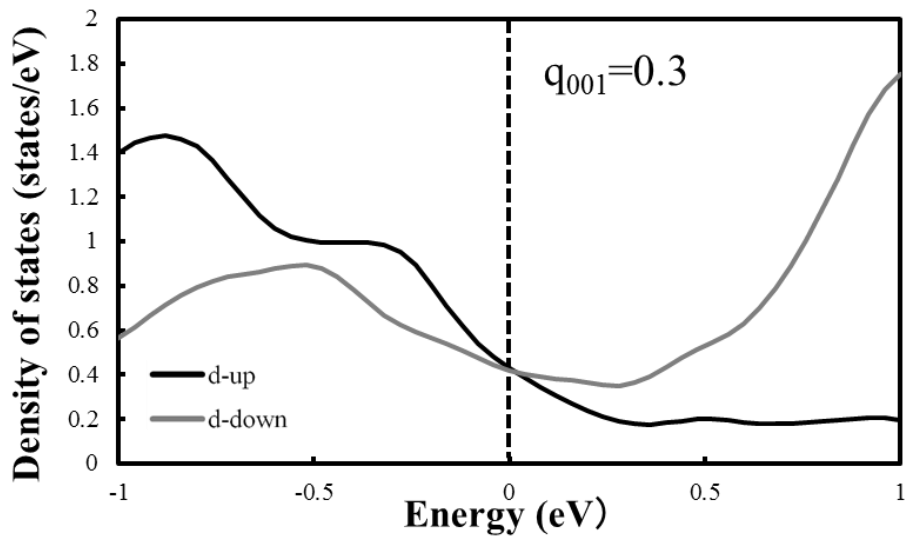


図 4-3 d 軌道における up スピンと down スピンの状態密度

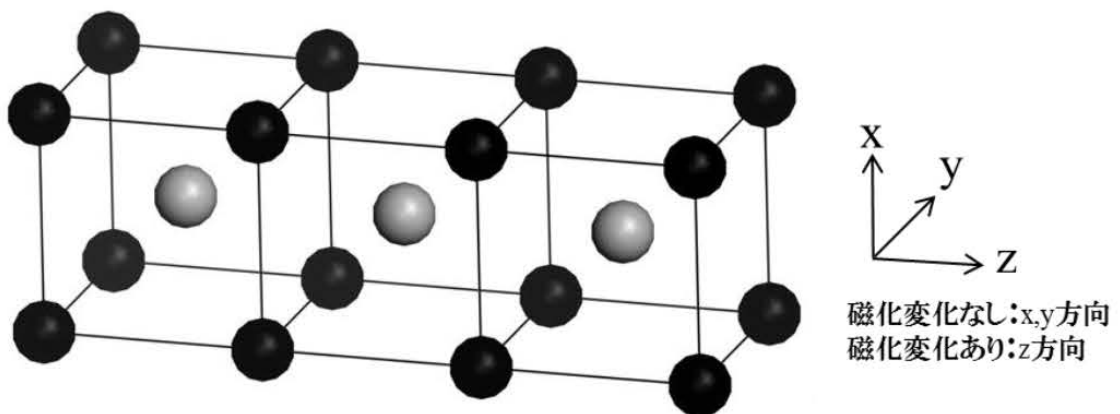
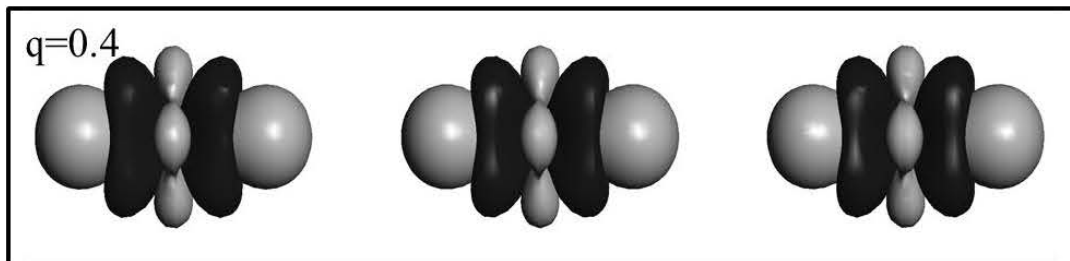
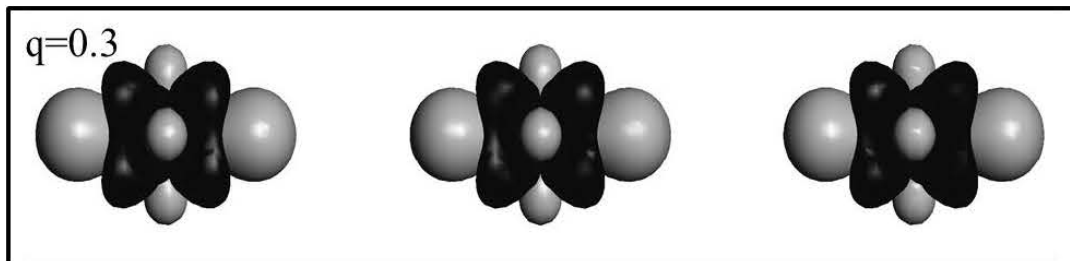
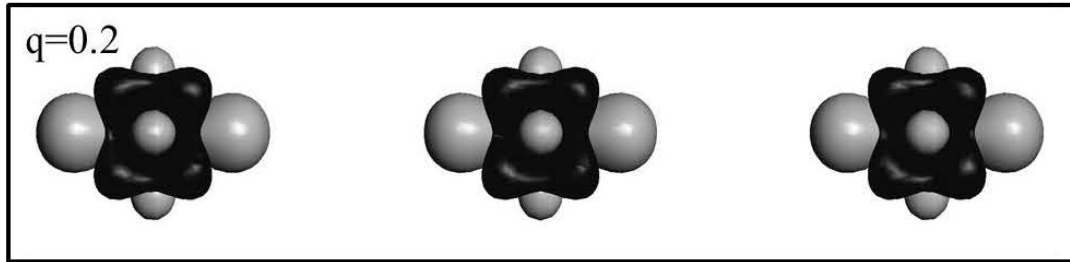
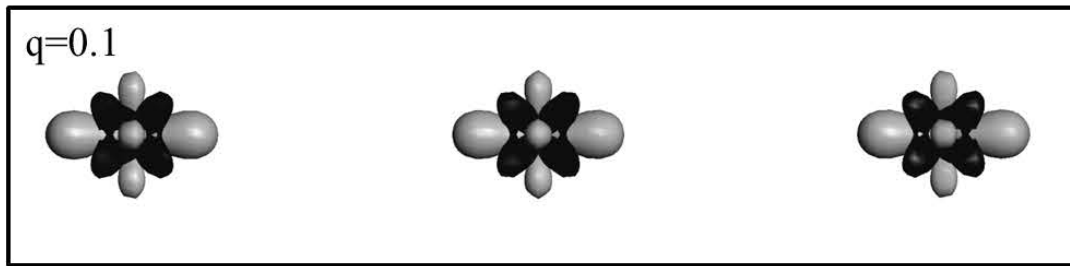


図 4-4 電荷密度の分散と電荷密度の計算モデル

4.4 bcc Fe における磁気抵抗の計算結果と考察

bcc Fe の磁気抵抗について議論するために 3 章に示した一般ブロッホの定理を適用した波動関数の計算結果を第一原理計算から求め、式(3.34)のボルツマン方程式に適用することで強磁性状態に対する磁気抵抗の計算を行った。ただし、緩和時間は一定と考えた。その結果を図 4-5 に示す。スピンスパイラル構造の形成により、bcc Fe の磁気抵抗が増加する傾向を示した。図 4-6 は Γ 点から H 点におけるバンド構造を表す。 Γ 点から H 点の方向は磁気抵抗を計算した(001)方向(磁化が変化する方向)に対応する。また、図中の赤い線はフェルミ準位におけるバンドの勾配の大きさを表す。スピンスパイラル構造形成により系が不安定になり、波数の増加とともに全体的にバンドの幅が減少した。そのため、電子の局在性が強くなり、電子の遍歴性(軌道間の混成)が弱まる傾向になった。これによりフェルミ順位における各バンドの勾配も小さくなった。 $q_{001}=0.2$ 以降では、H 点に近い位置のバンドがフェルミ準位よりも下に来ることで勾配がなくなったことがわかる。各 k 点上に位置するバンドは電子が取り得る固有値を示している。よって、フェルミ準位におけるバンドの勾配は式(3.23)より、フェルミ準位における伝導電子の速度となる。それ故、波数の増加とともにフェルミ準位における勾配が低下し、伝導電子の速度が低下することからバンド構造からも磁気抵抗が増大する傾向を見ることができた。

図 4-7 はフェルミ順位における up スピンと down スピンの電荷密度を示す。青色の領域は 0 (electron/bohr³)を表し、白色、赤色の順に電荷密度が増加することを示す。up スピンを見ると $q_{001}=0.2$ までは電荷密度が最近接原子間に増加傾向するが、それ以降では減少傾向になった。down スピンでは波数の増加とともに最近接原子方向に電荷密度の増加が見られた。また、これらの電荷密度から強磁性状態に対する局所磁気抵抗比を求め、その結果を図 4-8 に示す。中央右のカラーバーは白色が 0 (%) を示し、赤色は増加、青色は減少を表す。また、全系とも緑矢印の磁化が示すように、ユニットセルの左側の磁化が上向きになる様に固定し、それぞれの波数に対して横軸に沿って磁化を変化させた。全系とも磁気抵抗比が原子内の領域では増加し、格子間領域では減少する傾向にあることがわかった。また、 $q_{001}=0.1, 0.2$ において磁化の向きが反並行な原子位置で磁気抵抗が最も増大する傾向にあることがわかった。 $q_{001}=0.3, 0.4$ においては $q_{001}=0.2$ からアップスピンの電荷密度が減少し始め、磁化の向きが反平行な場所が増えるため、原子内の領域で磁気抵抗の差がほとんどなくなった。

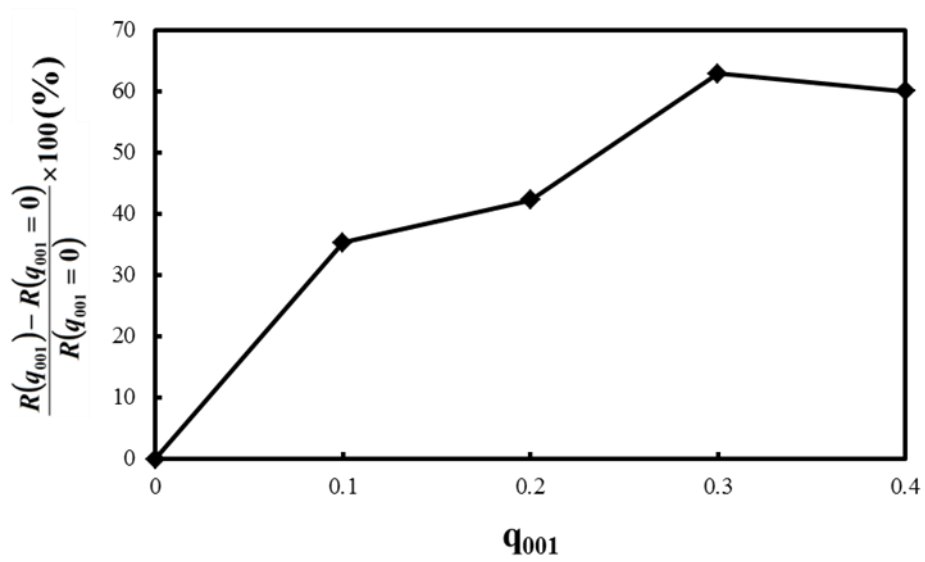
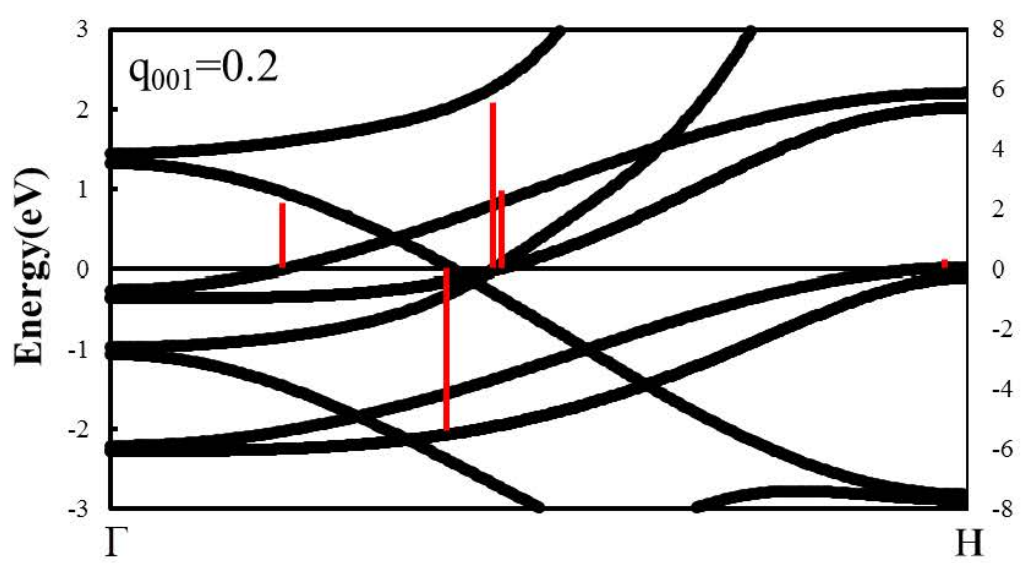
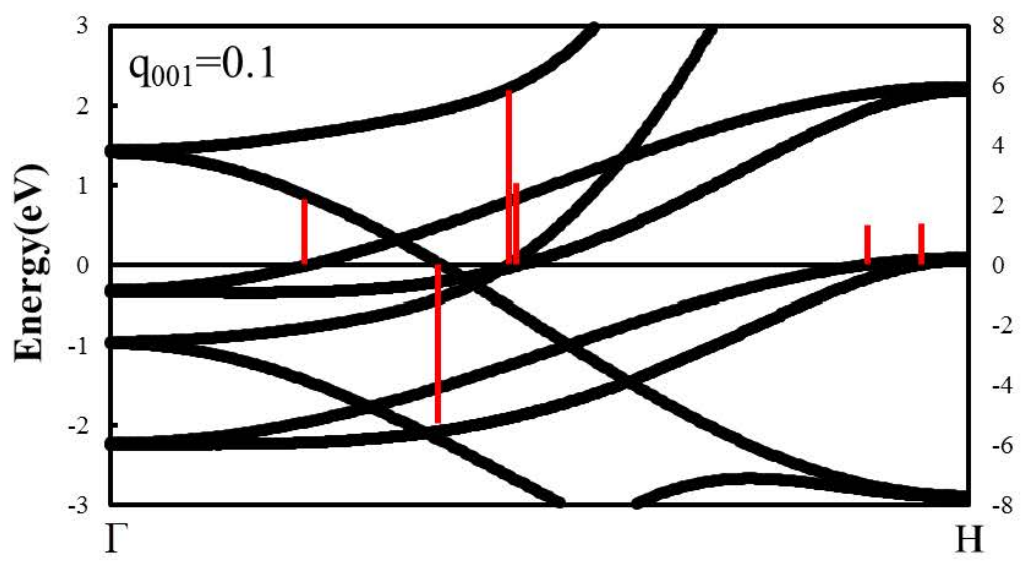
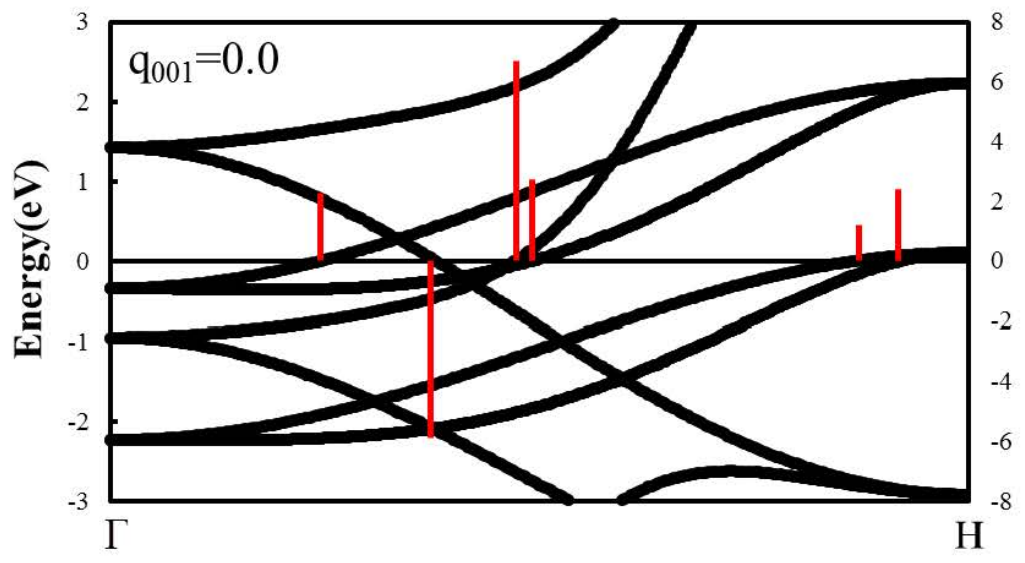


図 4-5 スピンスパイラル構造形成に伴う bcc Fe の磁気抵抗比



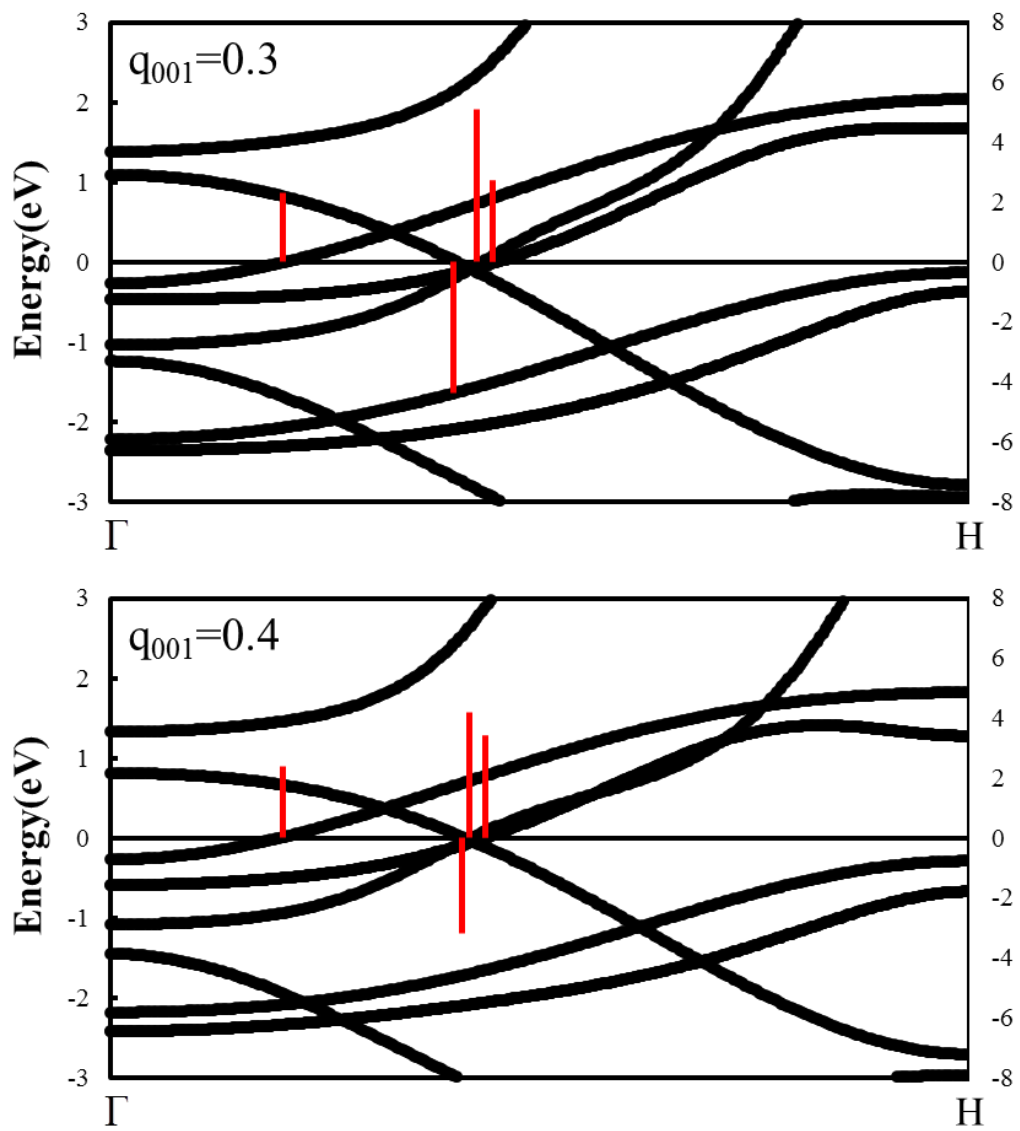


図 4-6 Γ 点から H 点におけるバンド構造

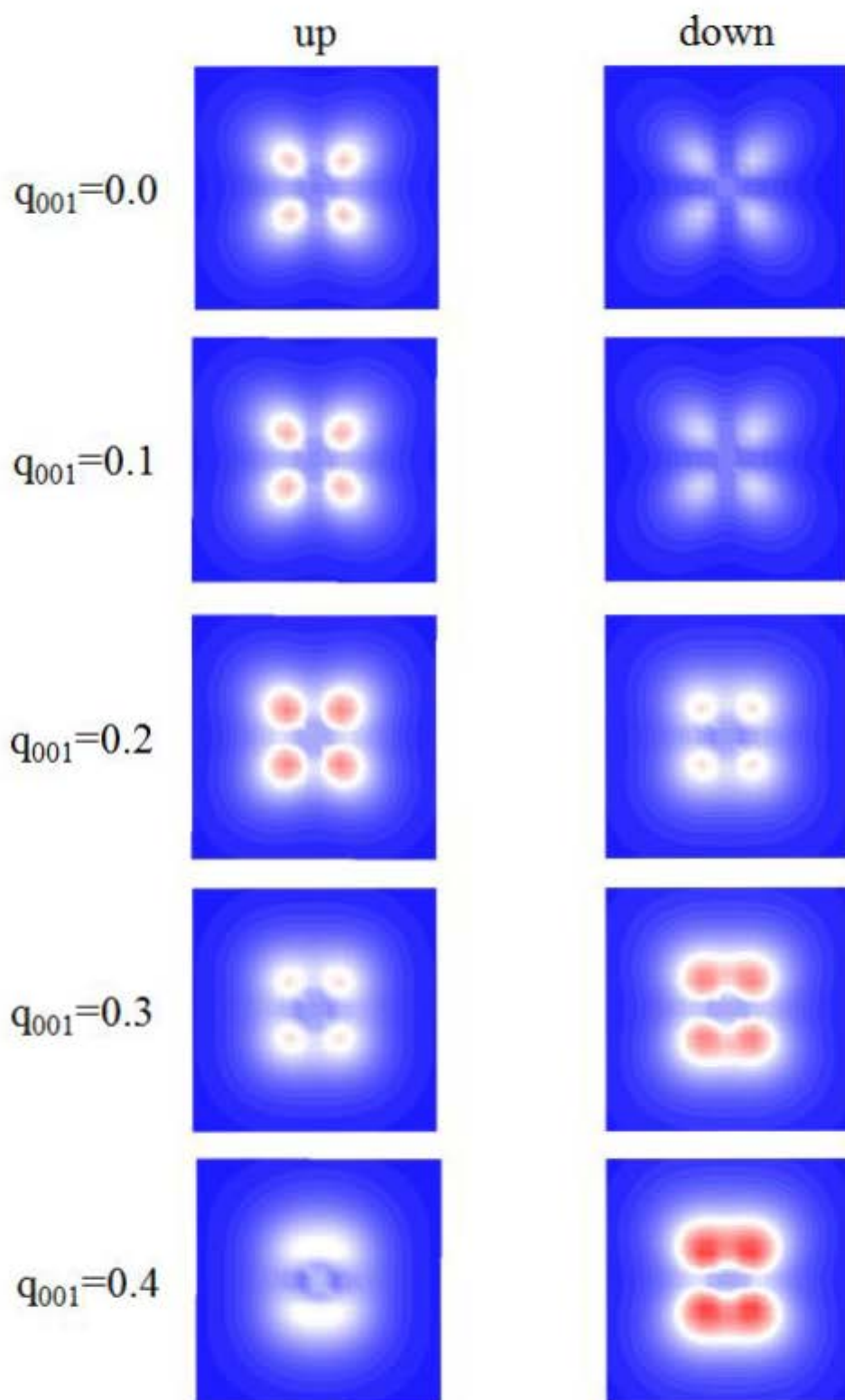


図 4-7 フェルミ順位における up スピンと down スピンの電荷密度

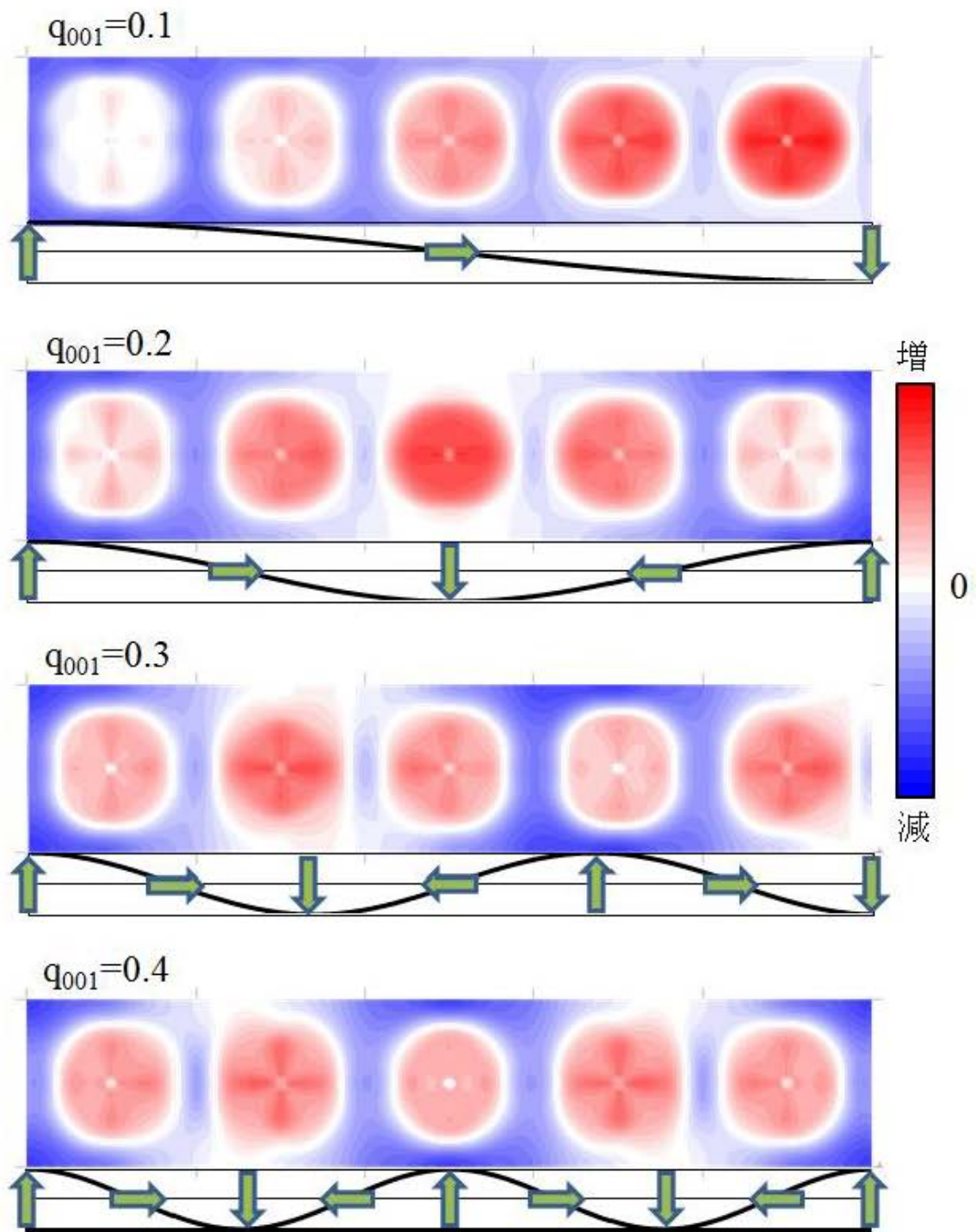


图 4-8 局部的磁气抵抗比

4.5 おわりに

本章では bcc Fe のスピンスパイラル構造における磁気構造安定性と磁気抵抗を議論するために、第一原理計算から全エネルギー、状態密度、電荷密度、磁気抵抗の計算を行った。計算の結果、bcc Fe のスピンスパイラル構造は強磁性状態に比べて全エネルギーが増加し、スピンスパイラル構造形成に伴い、フェルミ準位における状態密度が増加することから系が不安定になることがわかった。さらに、スピンスパイラル構造形成に伴い、電荷密度が最近接原子間では増加、第二近接原子間では減少する傾向を示し、この動きが系を不安定にさせる要因になることが考えられる。スピンスパイラル構造による磁気抵抗変化はボルツマン方程式に基づく電気伝導計算から強磁性状態と比べて増加することがわかった。また、バンド構造から系が不安定になり、電子の局在化することが磁気抵抗を増大させる要因であると考えられる。また、スピンスパイラル構造の実空間上における磁気抵抗は、原子内の領域では増加、格子間領域では減少することがわかった。

第5章 遷移金属 (fcc Co) におけるスピンスパイラル構造

5.1 はじめに

本章では、fcc Co におけるスピンスパイラル構造の磁気構造安定性と磁気抵抗について考察する。磁気構造安定性については全エネルギー計算から強磁性状態に対するスピンスパイラル構造のエネルギー差を計算し、d 軌道の状態密度および電荷密度により安定性の議論を行う。磁気抵抗についてはボルツマン方程式に基づく電気伝導計算から、強磁性状態に対する磁気抵抗比を導出し、バンド構造および空間的な磁気抵抗から発生原因を探る。第一原理計算の手法として局所密度近似 (LDA) を用いる。

5.2 計算モデル

遷移金属(fcc Co)におけるスピンスパイラル構造の計算をするにあたり fcc Co の格子定数は 3.54\AA を用いた。なお、fcc Co は本来、六方最密構造($a=2.51\text{\AA}, c=4.07\text{\AA}$)であるが、充填率が面心立方構造と同じ 74%である為、六方最密構造の一原子あたりの体積求め、面心立方格子のユニットセル (4 原子) あたりの体積に換算し立方体の一辺を格子定数とし求めた。また、スピンスパイラル構造は図 5-1 のように Z 軸に沿って Z-X 平面を回転するモデルを用いた。

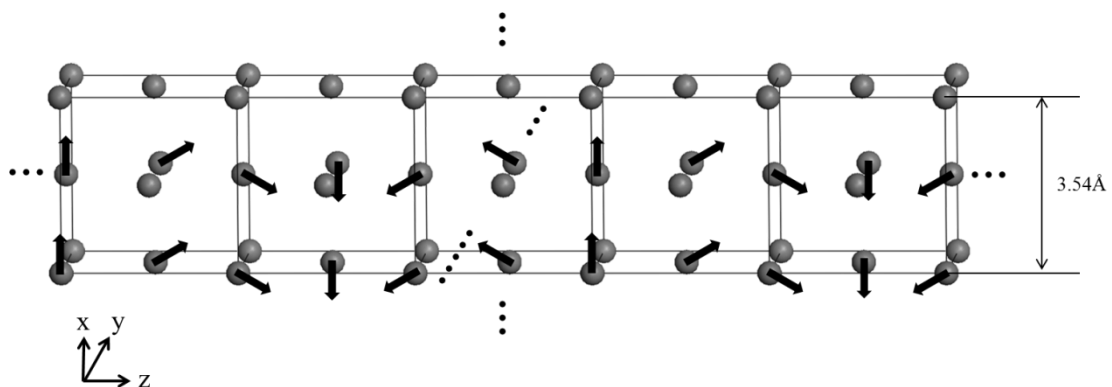


図 5-1 fcc Co の計算モデル

5.3 fcc Co における全エネルギー計算結果と考察

LDA を用いて fcc Co の全エネルギー計算を行った。ここでは MT 球の半径を 2.3 a.u、基底関数（平面波）のカットオフを 3.9 a.u とした。図 5-2 は fcc Co の形成エネルギーの q_{001} 依存性を示す。スピンスパイラル構造形成による系のエネルギーは強磁性状態に比べ、波数の増加とともに増加することがわかった。実験において磁壁は強磁性状態よりも不安定であるため、この結果は妥当であると言える。この関数から最小二乗法を用いて導出した交換スティフネス定数は 1.36875×10^{-11} (J/m)、交換相互作用は 2.02136×10^{-21} (J) となった。モンテカルロシミュレーションより求めた交換相互作用 J とキュリー温度 (fcc: $k_B T_c = 3.26 J$) から fcc Co のキュリー温度を 995 (K) と見積もった。実験におけるキュリー温度は 1388 (K)[27] であるため、実験結果を再現することが分かる。図 5-3 は、d 軌道における up スピンと down スピンの状態密度を示す。フェルミ準位における up スピンと down スピンの状態密度が波数とともに、それぞれ増加する傾向となり、系が不安定になることを確認した。

図 5-4 は電荷密度の分散（スピンスパイラル構造と強磁性状態の電荷密度の差）と電荷密度の計算モデルを示す。計算モデルは z 軸方向に沿って磁化が変化するようにとり、電荷密度の分散は計算モデルの中心位置にある 3 つの白い原子周辺の電荷密度を表示した。また、電荷密度は黒色が増加、白色が減少を示す。スピンスパイラル形成に伴い、電荷密度が最近接原子間では減少し、第二近接原子間では増加する傾向にあることがわかった。これにより、fcc Co の形成エネルギーは増加したと考えられる。

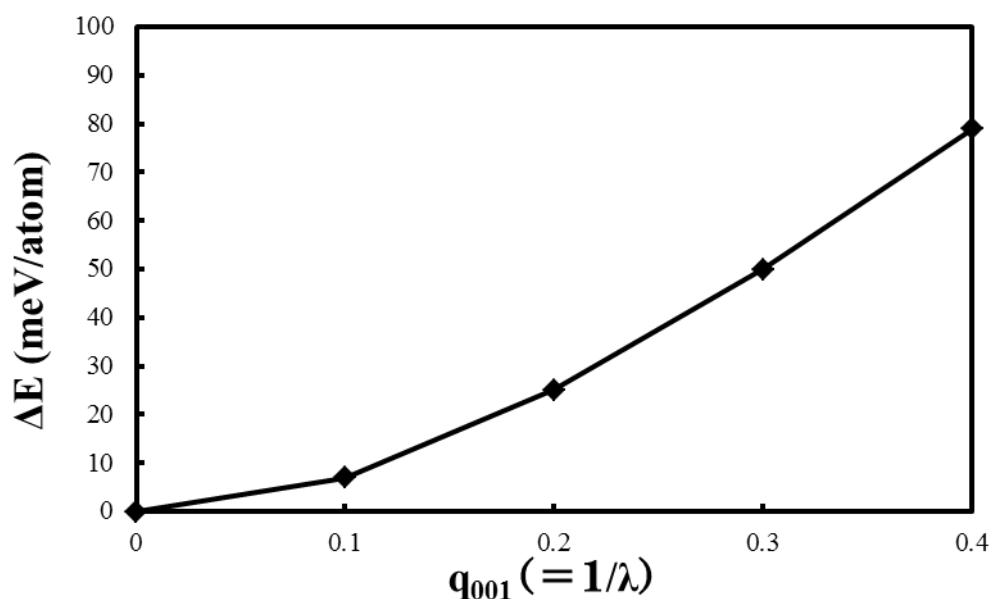
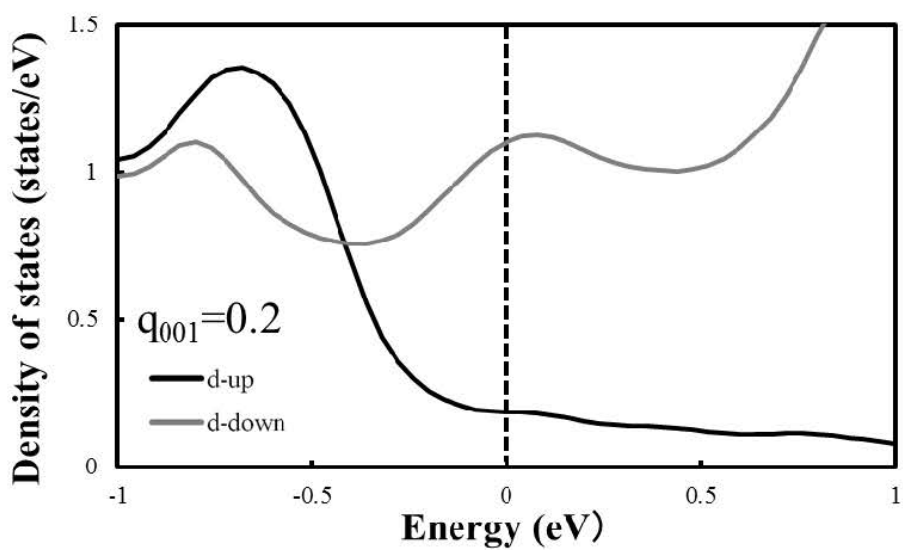
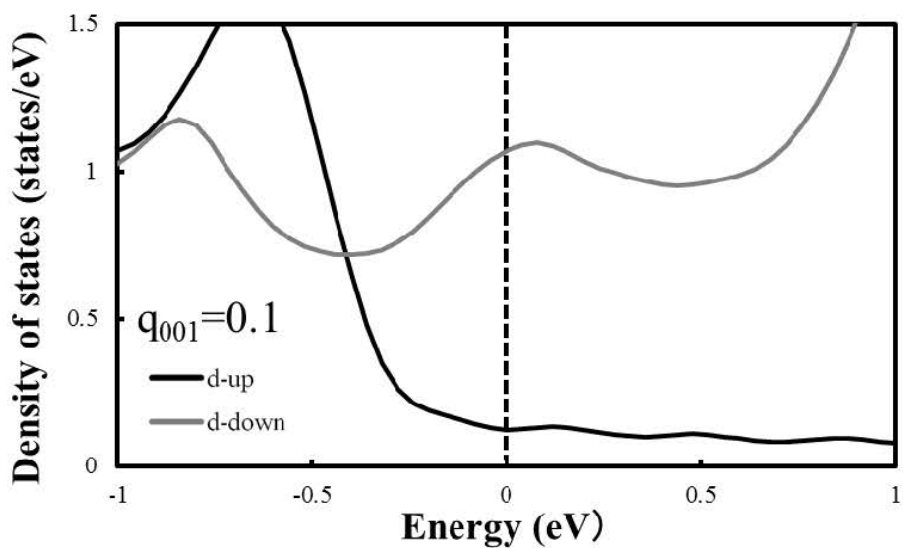
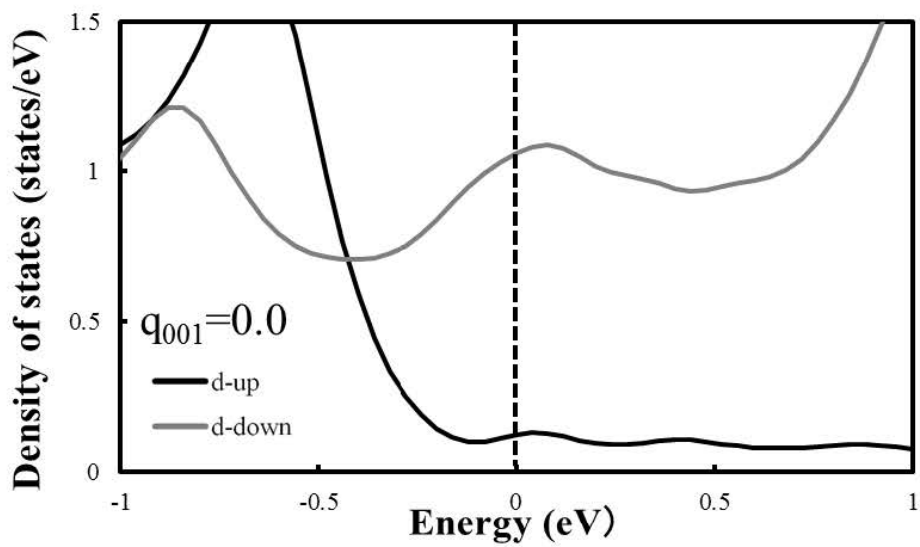


図 5-2 形成エネルギーの q_{001} 依存性



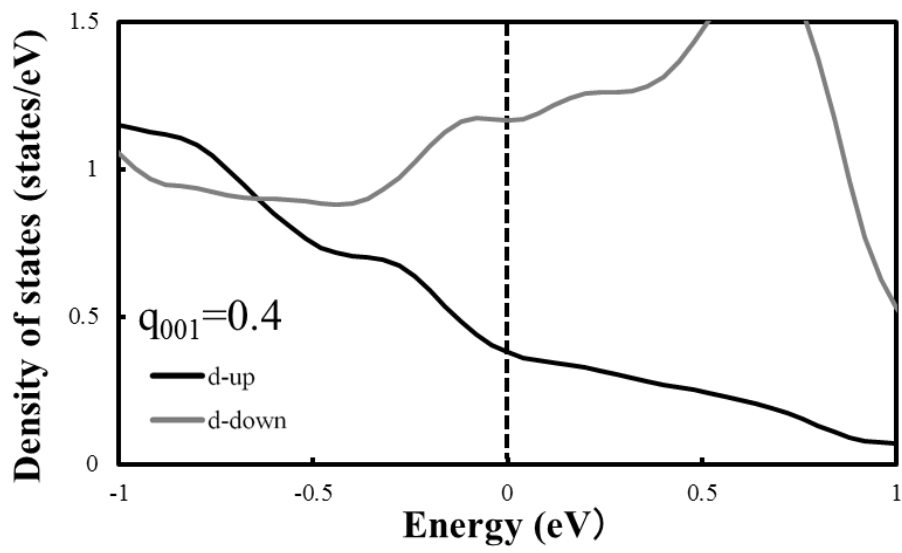
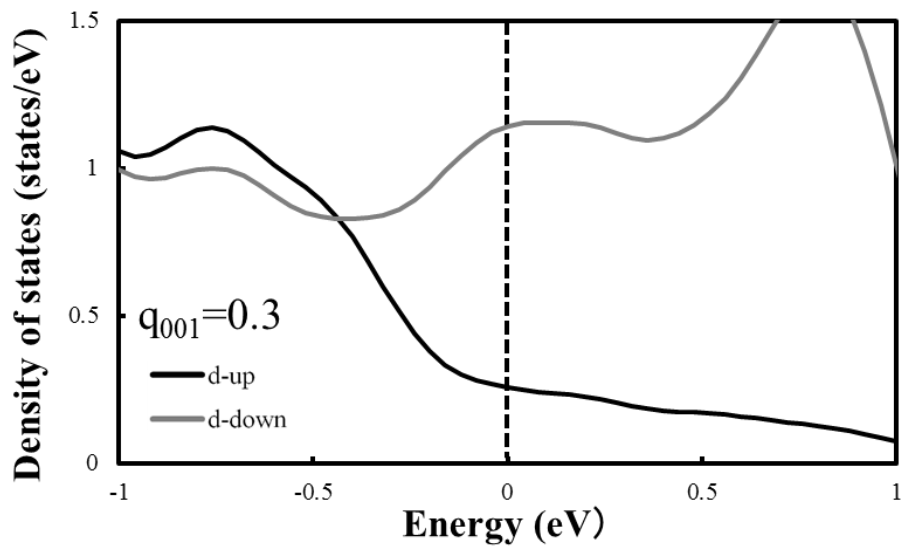


図 5-3 d 軌道における up スピンと down スピンの状態密度

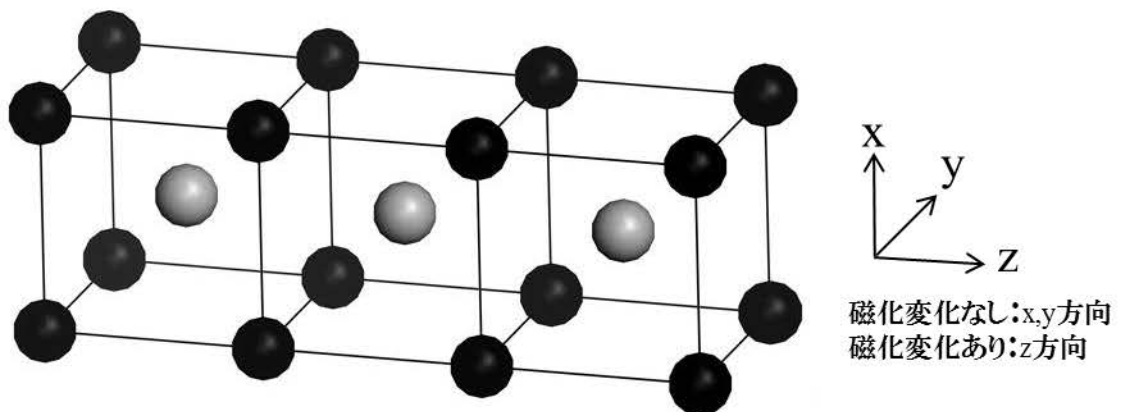
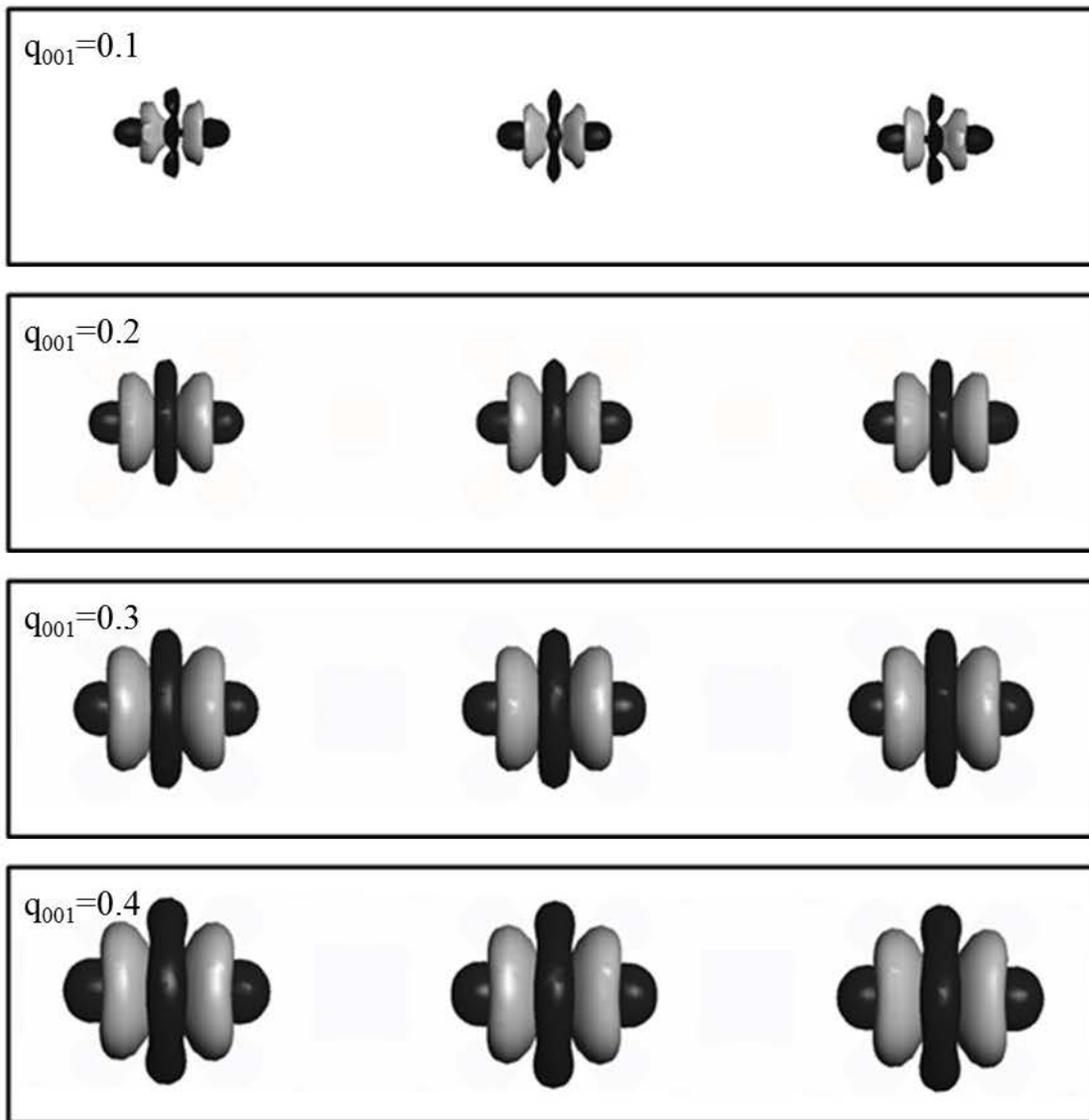


図 5-4 電荷密度の分散と電荷密度の計算モデル

5.4 fcc Co における磁気抵抗の計算結果と考察

fcc Co の磁気抵抗を議論するために一般ブロッホの定理を適用した波動関数の計算結果を第一原理計算から求め、ボルツマン方程式に適用することで強磁性状態に対する磁気抵抗比の計算を行った。ただし、緩和時間は一定と考えた。その結果を図 5-5 に示した。fcc Co は強磁性状態に比べ、スピンスパイラル構造を形成した際に磁気抵抗が増加することがわかった。また、図 5-6 は Γ 点から X 点におけるバンド構造を示す。 Γ 点から X 点は磁気抵抗を計算した(001)方向(磁化が変化する方向)に対応する点である。図中の赤い線はフェルミ準位におけるバンドの勾配を表す。黄色い線は縮退をしているバンドの勾配である。波数 q_{001} が増加するにつれバンド幅が小さくなり、電子の局在化によって、波数増加とともにフェルミ準位におけるバンドの勾配が徐々に小さくなることが確認できる。また、 $q_{001}=0.4$ において Γ 点と X 点に近いバンドがフェルミ準位を交わらなくなり 5 つあった勾配が 3 つに減少した。各 k 点におけるバンドはその位置における電子の固有値を示すため、フェルミ準位におけるバンドの勾配は式(3.23)よりフェルミ準位における結晶内電子の速度となる。fcc Co の場合、波数が増加するごとに電子の局在化が強くなり、フェルミ準位における勾配が減少することで伝導電子の速度が低下する。それ故、バンド構造からも磁気抵抗の増大を確認することが出来た。

図 5-7 はフェルミ準位における up スピンと down スピンの電荷密度を示す。青色の領域は 0 (electron/bohr³)を表し、白色、赤色の順に電化密度が増加することを示す。up スピンは波数の増加とともに第二近接原子方向に電子の増加が見られた。down スピンは第二近接原子方向の(001)方向(磁化が変化する方向)に大きく増大することがわかった。

これらの電荷密度から強磁性状態に対する局所磁気抵抗比を求め図 5-8 に示す。中央右のカラーバーは白色が 0 (%) を示し、赤色は増加、青色は減少を表す。また、全系とも緑矢印の磁化が示すように、ユニットセルの左側の磁化が上向きになる様に固定し、それぞれの波数によって横軸に沿って磁化を変化させた。fcc Co において、原子内の領域と原子間領域とも抵抗が増加することがわかった。また、強磁性状態の磁気抵抗は比較的 low、反強磁性状態の磁気抵抗が高いことから反強磁性状態で電子を阻害していると考えられる。そのため、波数が多いほど反強磁性状態が増え、電子を阻害する領域が増えるため、fcc Co の磁気抵抗は増加したと考えられる。

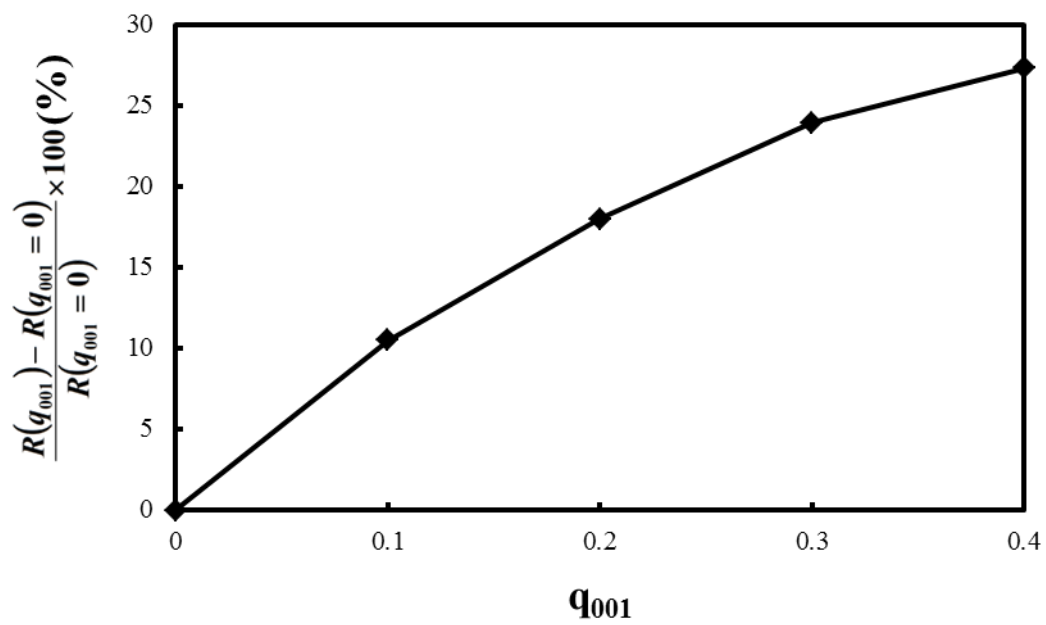
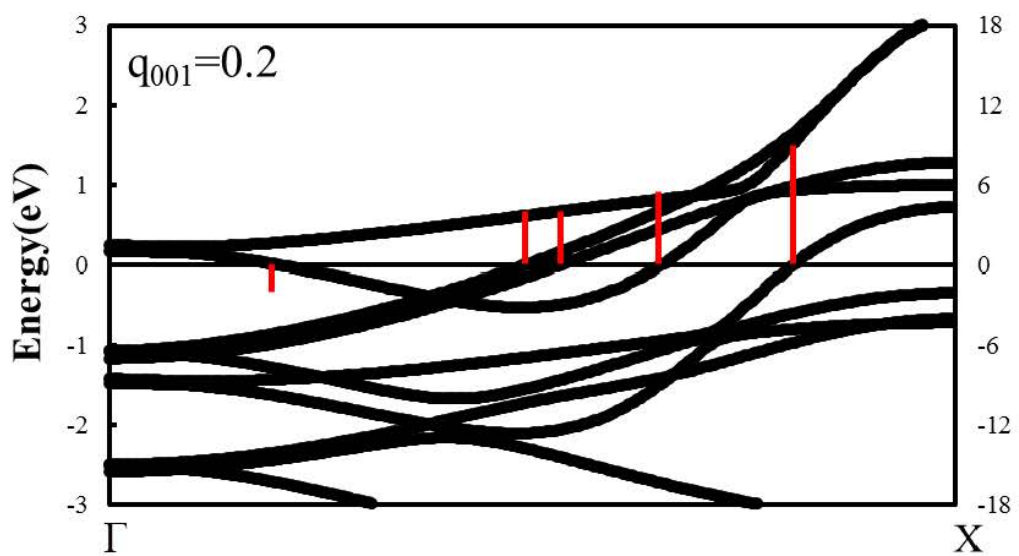
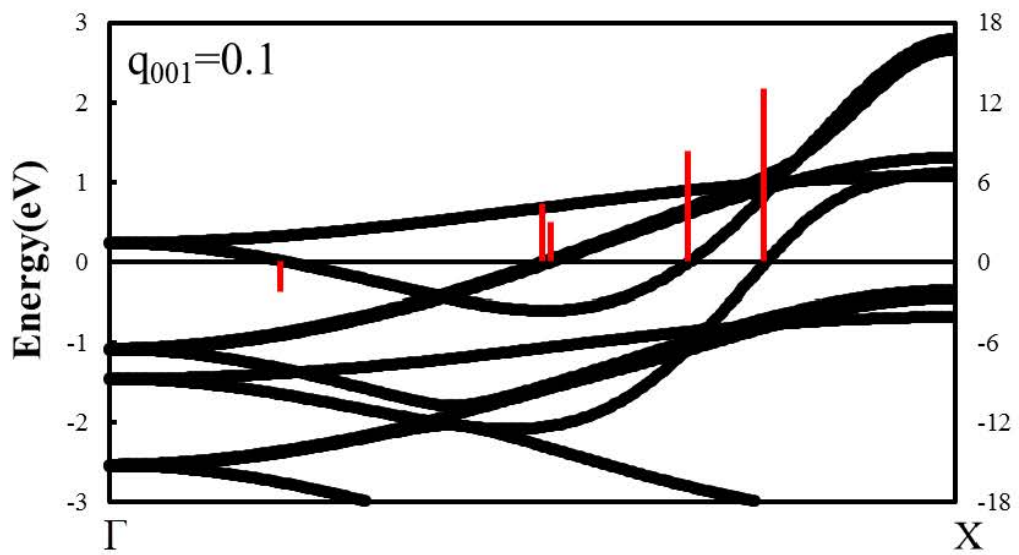
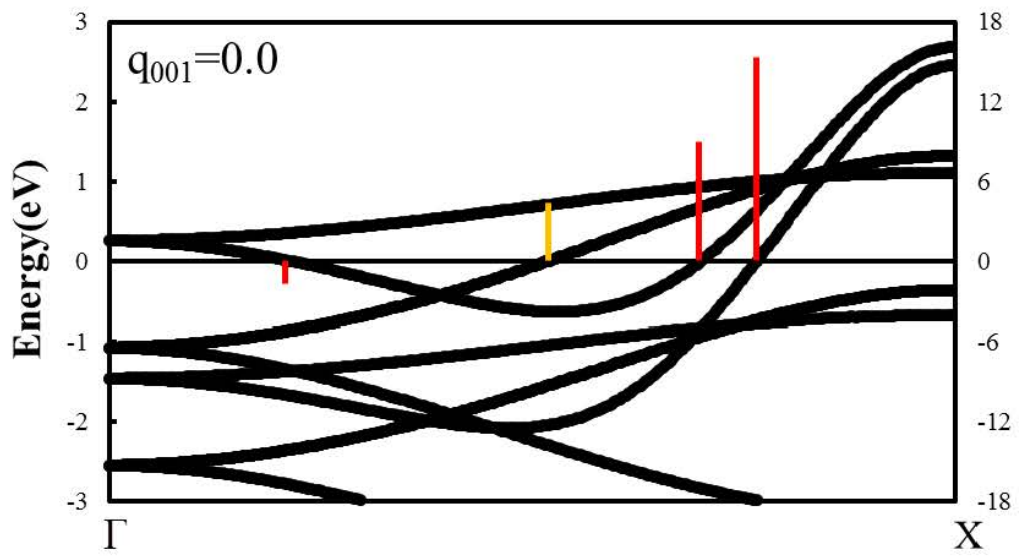


図 5-5 fcc Co の磁気抵抗比の q_{001} 依存性



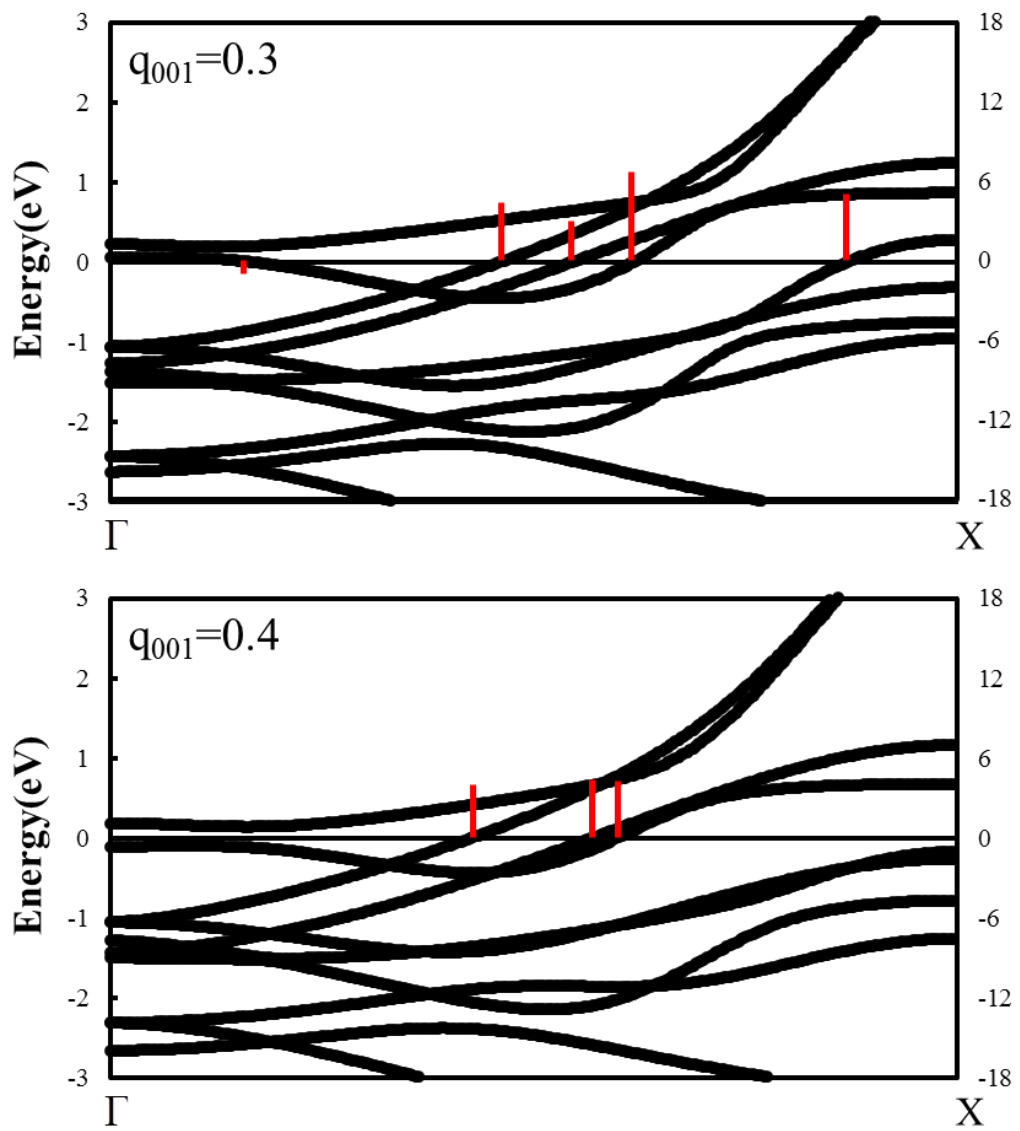


図 5-6 Γ 点から X 点におけるバンド構造

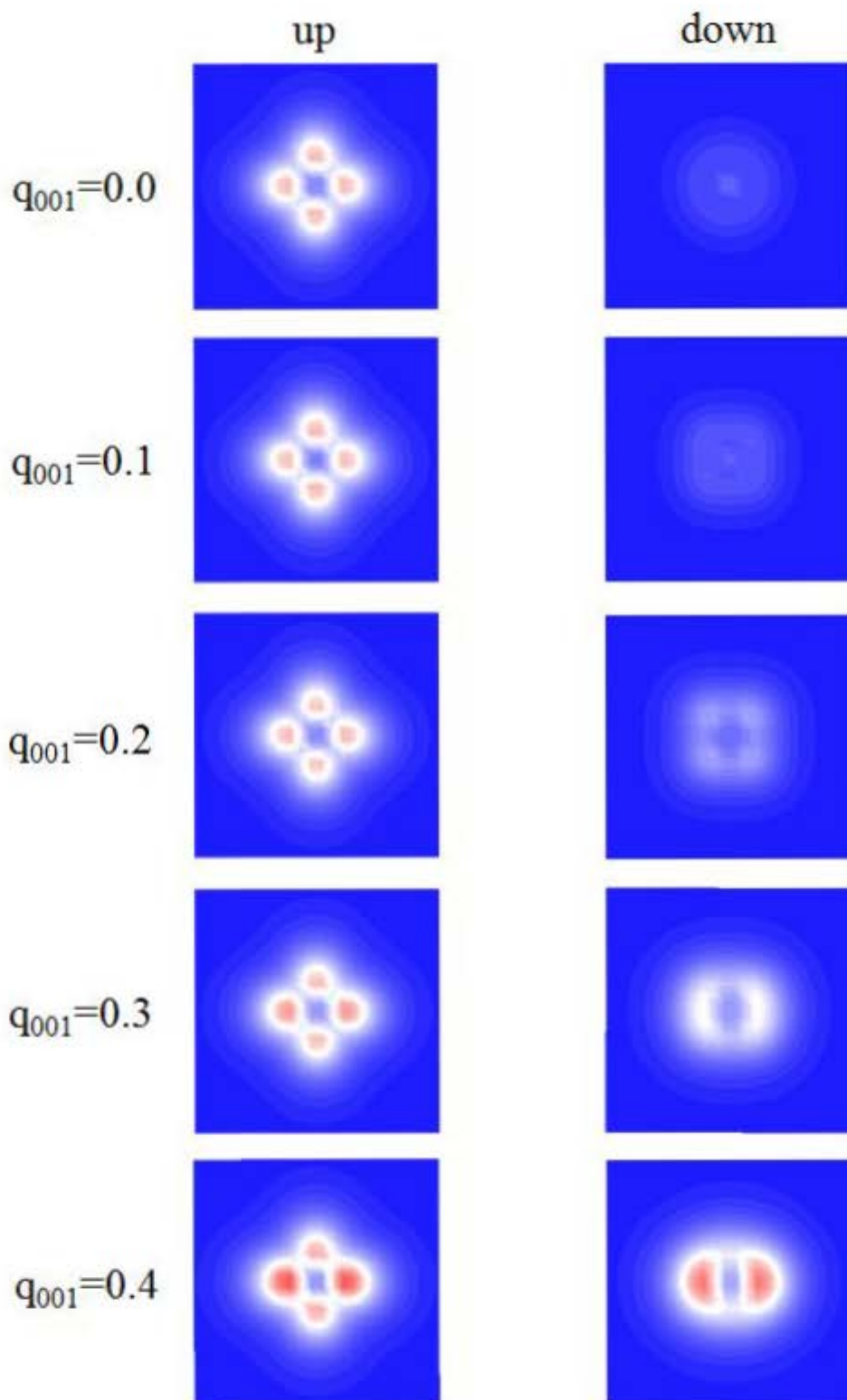


図 5-7 フェルミ順位近傍における up スピンと down スピンの電荷密度

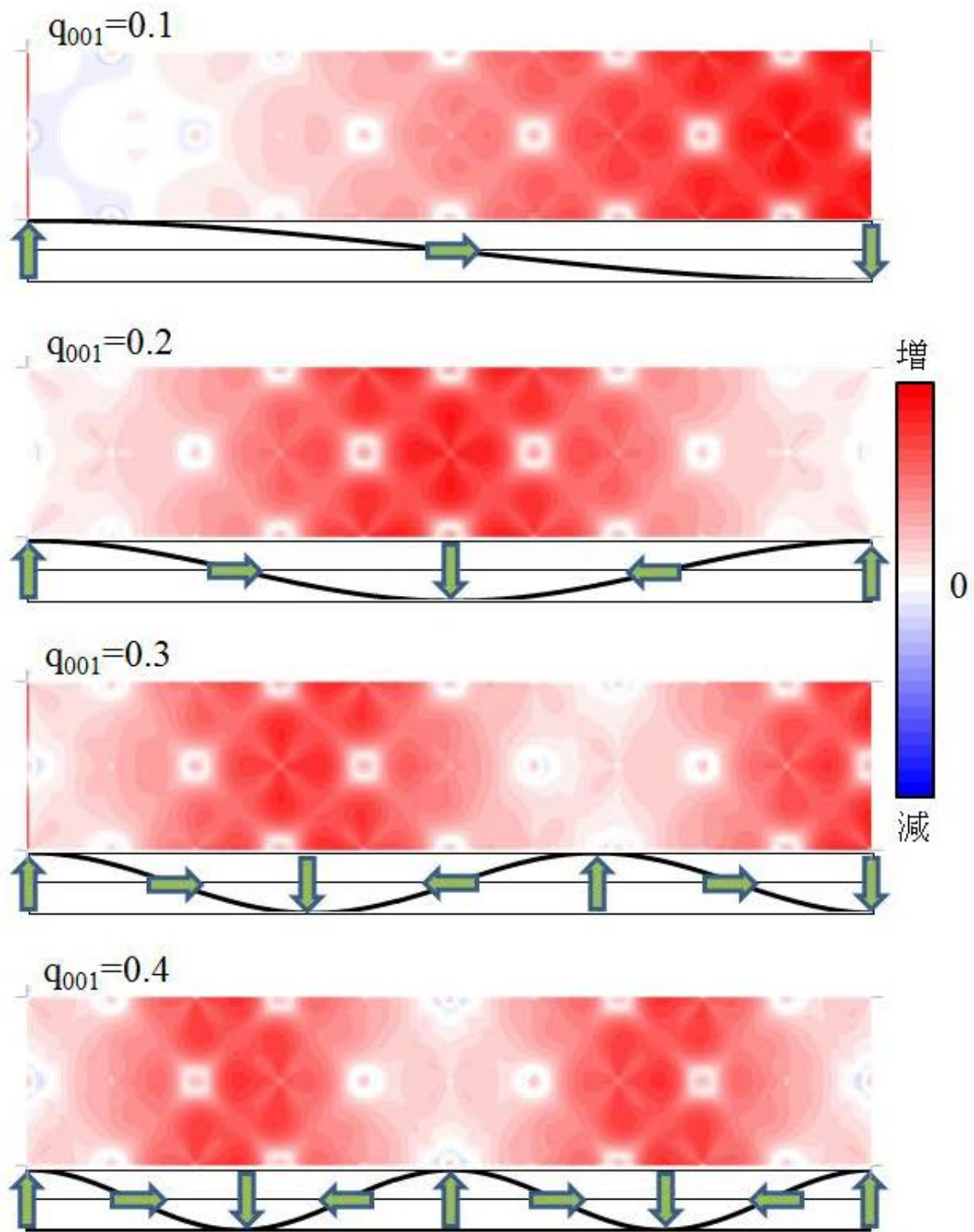


图 5-8 局所的磁気抵抗比

5.5 おわりに

本章では fcc Co のスピンスパイラル構造における磁気構造安定性とその磁気抵抗を議論するために、第一原理計算から全エネルギー、状態密度、電荷密度、磁気抵抗の計算を行った。計算の結果、fcc Co はスピンスパイラル構造により、フェルミ準位における状態密度が増加し、全エネルギーが増加することがわかった。また、スピンスパイラル構造形成により電荷密度が最近接原子間で減少、第二近接原子間で増加することがわかった。スピンスパイラル構造の磁気抵抗については、強磁性状態と比べて磁気抵抗が増大し、バンド構造から電子の局在化が原因であることを明らかにした。空間的な磁気抵抗は原子内領域と格子間領域とも磁気抵抗が増加することがわかった。また、磁化の向きが反平行な場合、最も抵抗が大きくなった。そのため、波数が多いほど反強磁性状態が増え、電子を阻害する領域が増えるため、fcc Co の磁気抵抗は増加したと考えられる。

第6章 遷移金属 (fcc Ni) におけるスピンスパイラル構造

6.1 はじめに

本章では、fcc Ni におけるスピンスパイラル構造の磁気構造安定性と磁気抵抗について考察する。磁気構造安定性については全エネルギー計算から強磁性状態に対するスピンスパイラル構造のエネルギー差を計算し、d 軌道の状態密度および電荷密度により安定性の議論を行う。磁気抵抗についてはボルツマン方程式に基づく電気伝導計算から、強磁性状態に対する磁気抵抗比を導出し、バンド構造および空間的な磁気抵抗から発生原因を探る。第一原理計算の手法として局所密度近似 (LDA) を用いる。

6.2 計算モデル

スピンスパイラル構造の計算をするにあたり、fcc Ni の格子定数は 3.52 \AA を用いた。また、スピンスパイラル構造は fcc Ni と同様、Z 軸に沿って Z-X 平面を回転するモデルを用いた。

6.3 fcc Ni における全エネルギーの計算結果と考察

LDA を用いて強磁性状態($q_{001}=0.0$) およびスピンスパイラル構造($q_{001}=0.1\sim 0.4$)における全エネルギー計算を行った。ここでは、MT 球の半径を 2.3 a.u. 、基底関数 (平面波) のカットオフを 3.9 a.u. とした。図 6-1 は fcc Ni における形成エネルギーの q_{001} 依存性を示す。スピンスパイラル構造形成に伴い、波数が大きいほど強磁性状態からエネルギーが増加した。また、この曲線から求めた交換スチフネス定数は $1.36875 \times 10^{-11} \text{ (J/m)}$ 、交換相互作用は $1.2045 \times 10^{-21} \text{ (J)}$ となった。モンテカルロシミュレーションより求めた交換相互作用 J とキュリー温度(fcc: $k_B T_c = 3.26J$)から fcc Ni のキュリー温度を 569 (K) と見積もった。実験におけるキュリー温度は 627 (K) [27]であるため、実験を再現していることがわかる。図 6-2 は d 軌道における up スピンと down スピンの状態密度を示す。波数 q_{001} が増加するほど、bonding と anti-bonding がそれぞれフェルミ順位に近づいていく。このことから、フェルミ順位における up スピンと down スピンの状態密度がどちらも増加する傾向となった。また、 $q_{001}=0.4$ ではフェルミ順位に down スピンの状態密度がピークにくることがわかる。

図 6-3 は電荷密度の分散 (スピンスパイラル構造と強磁性状態の電荷密度の差) と電荷密度の計算モデルを示す。計算モデルは z 軸方向に沿って磁化が変化するようにとり、電

荷密度の分散は計算モデルの中心位置にある3つの白い原子周辺の電荷密度を表示した。また、電荷密度は黒色が増加、白色が減少を示す。スピンスパイラル形成に伴い、電荷密度が最近接原子間では減少し、第二近接原子間では増加する傾向にあることがわかった。これにより、fcc Ni の形成エネルギーは増加したと考えられる。

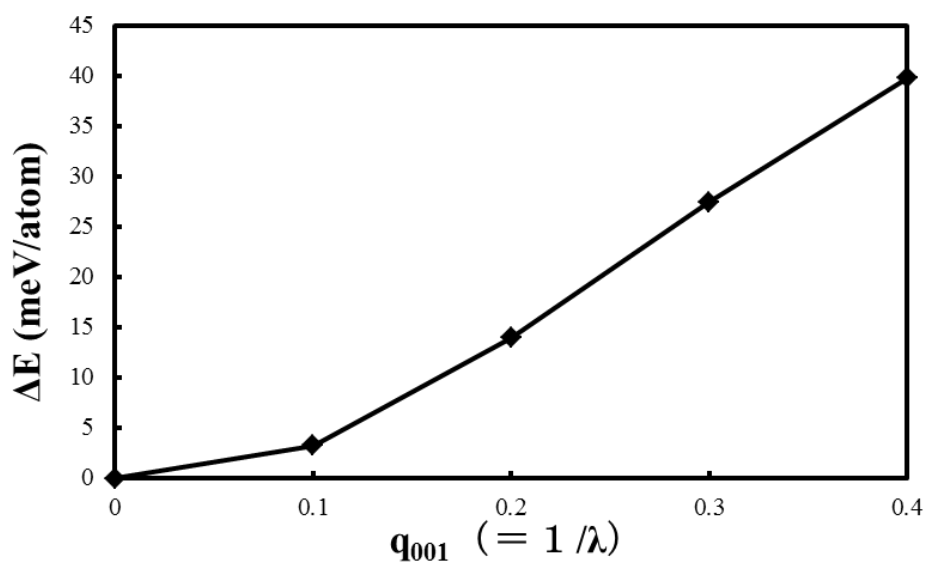
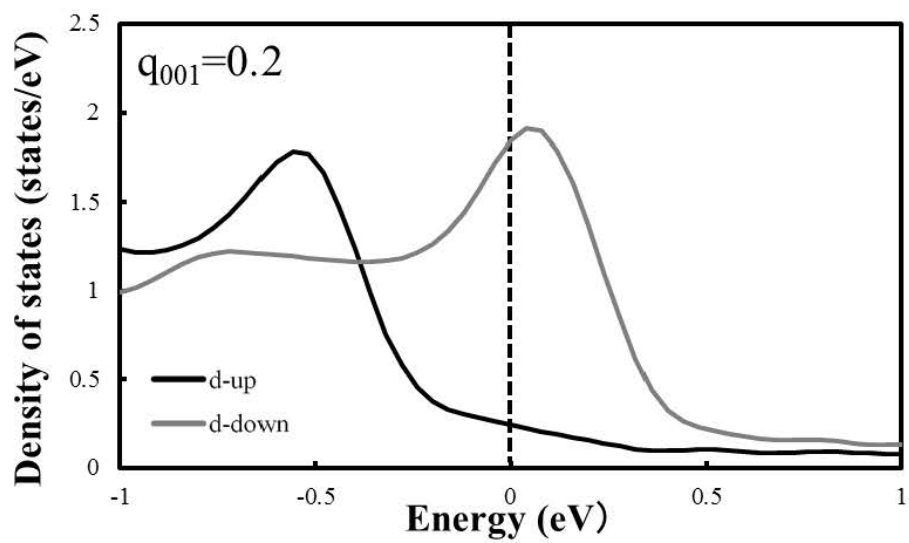
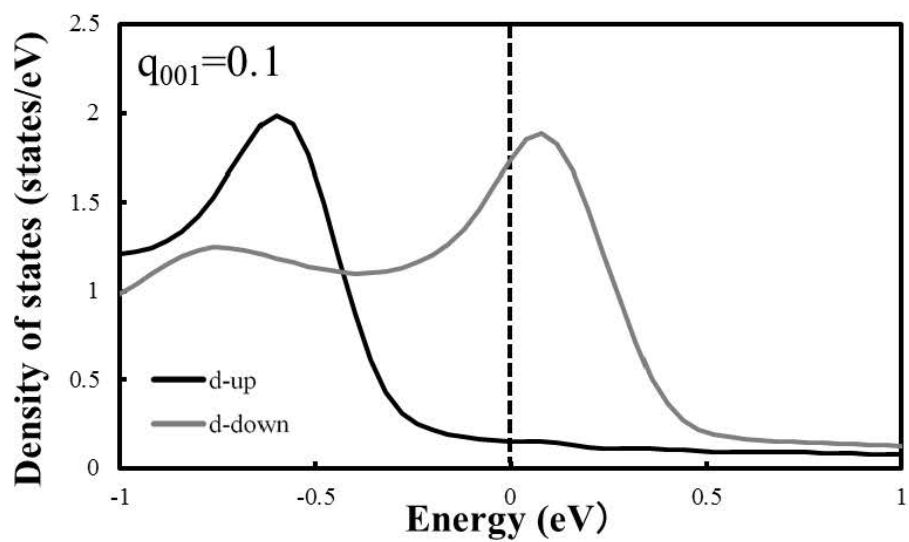
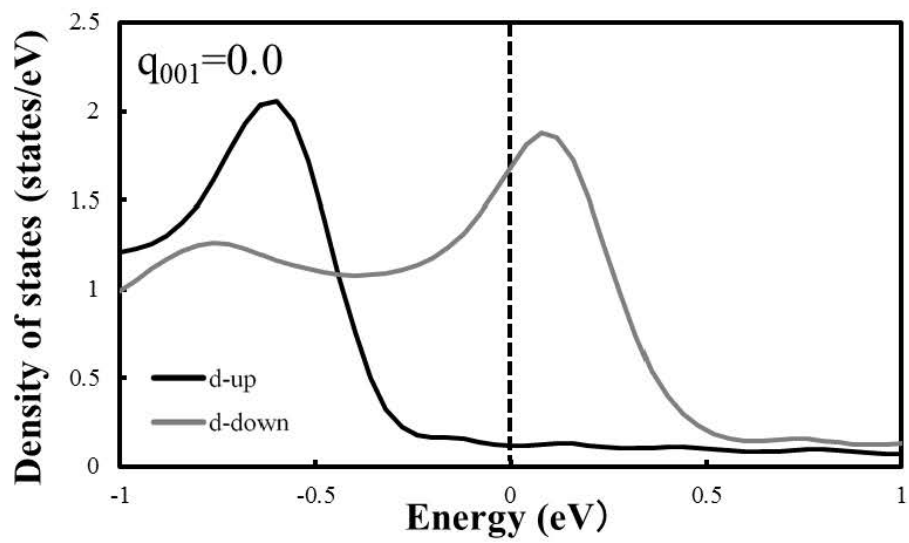


図 6-1 fcc Ni おける形成エネルギーの q_{001} 依存性



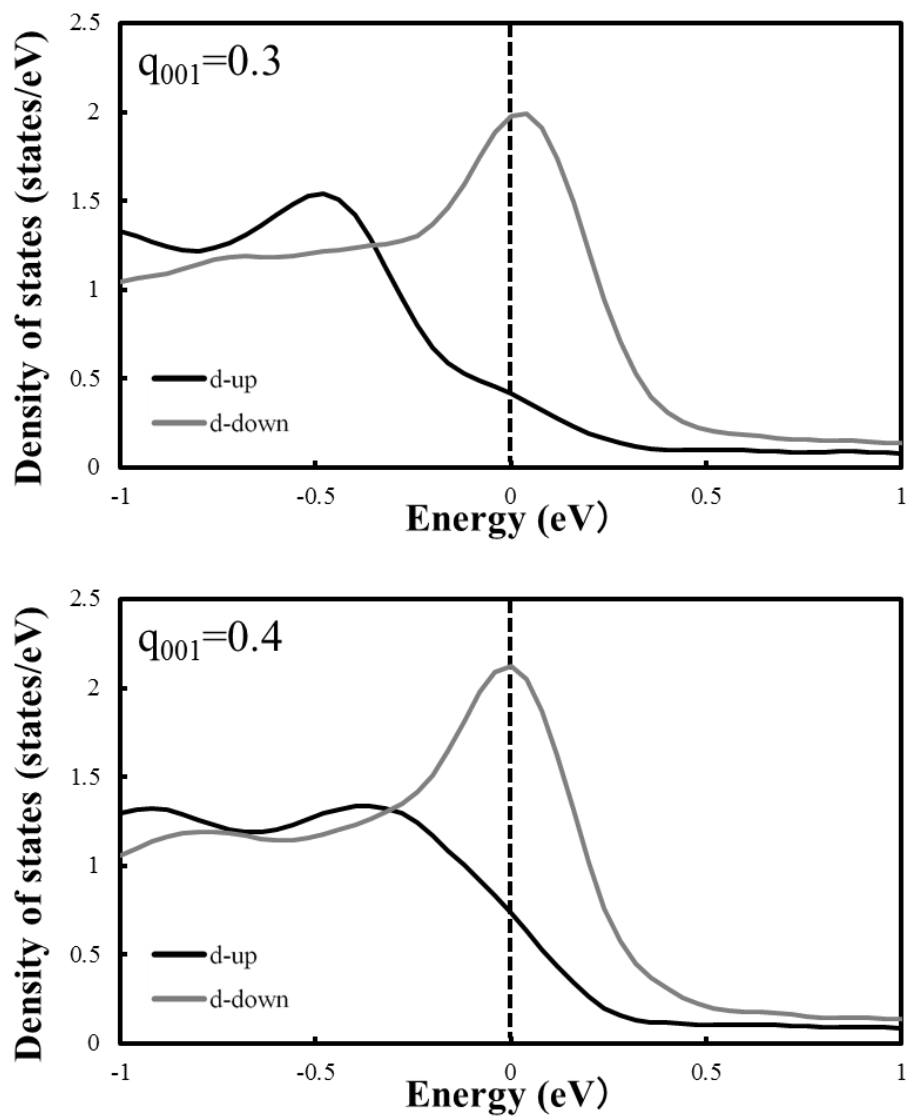


図 6-2 d 軌道における up スピンと down スピンの状態密度

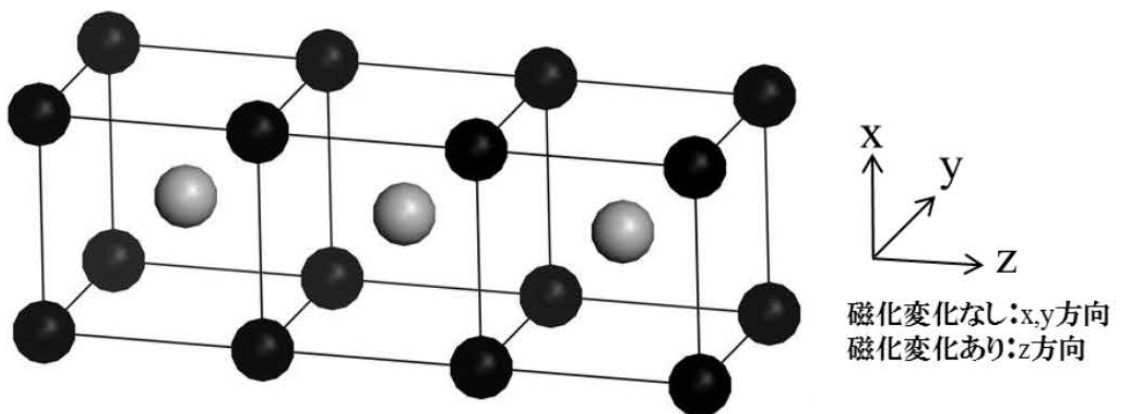
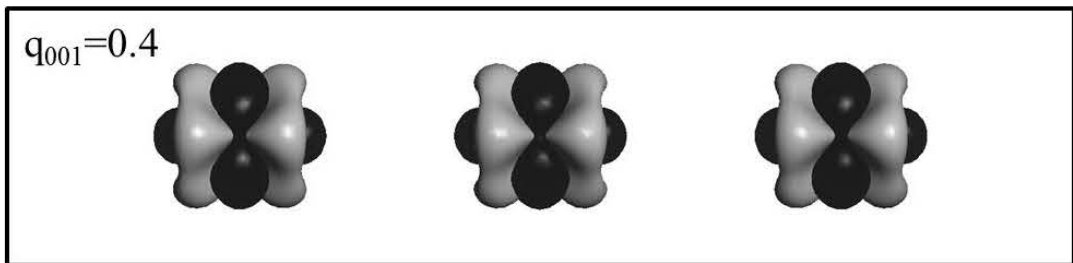
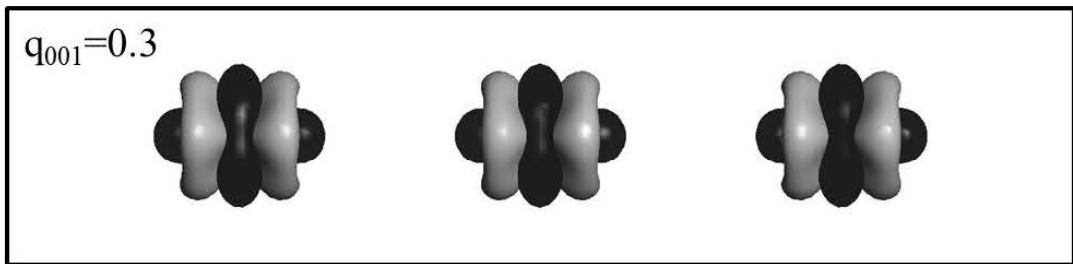
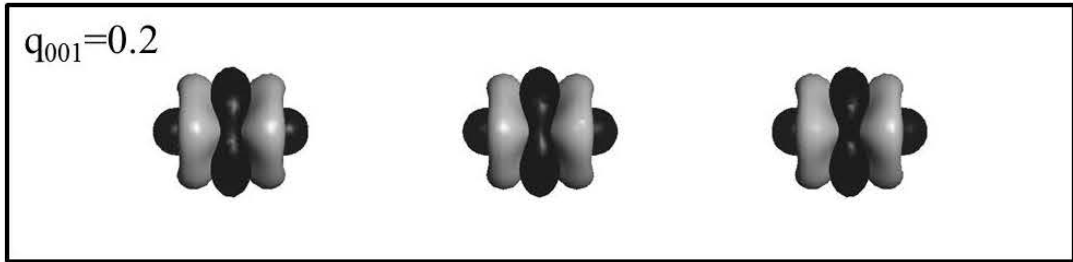
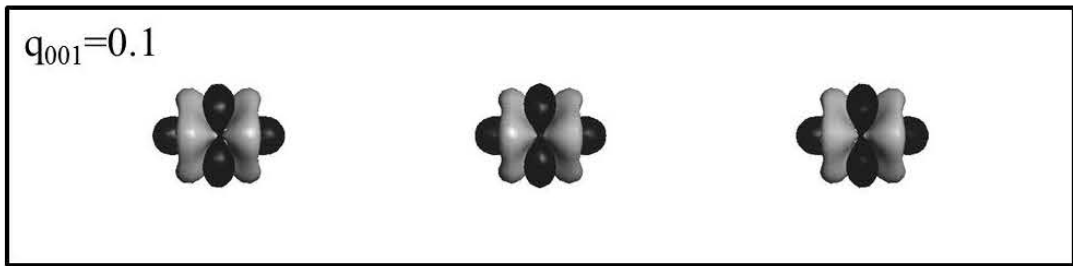


図 6-3 電荷密度の分散と電荷密度の計算モデル

6.4 fcc Ni における磁気抵抗計算と考察

fcc Ni の磁気抵抗を議論するために一般ブロッホの定理を適用した波動関数の計算結果を第一原理計算から求め、ボルツマン方程式に適用することで強磁性状態に対する磁気抵抗比の計算を行った。ただし、緩和時間は一定と考えた。その結果を図 6-4 に示した。fcc Ni は強磁性状態に比べ、スピンスパイラル構造を形成した際に磁気抵抗が増加することがわかった。また、図 6-5 は Γ 点から X 点におけるバンド構造を示す。 Γ 点から X 点は磁気抵抗を計算した(001)方向(磁化が変化する場合)に対応する点である。また、図中の赤い線はフェルミ準位におけるバンドの勾配を表す。黄色い線は縮退をしているバンドの勾配である。波数 q_{001} の増加によりバンド幅が減少し、電子の局在性が強くなり、電子の遍歴性(軌道間の混成)が弱まる傾向になった。これは、フェルミ準位におけるバンド勾配(波数 k に対するエネルギー固有値の勾配)が小さくなることを示している。バンドの勾配は磁気抵抗と反比例の関係にあるため、バンド構造からも磁気抵抗の増大を確認した。

図 6-6 はフェルミ順位における up スピンと down スピンの電荷密度を示す。青色の領域は 0 (electron/bohr³)を表し、白色、赤色の順に電荷密度が増加することを示す。波数 q_{001} の増加と共に、アップスピンの場合、電荷密度が第二近接原子方向に増大し、ダウンスピンの場合、電荷密度が第二近接原子間の磁化が変化する場合に増大することがわかった。

これらの電荷密度から強磁性状態に対する局所磁気抵抗比を求め図 6-7 に示す。中央右のカラーバーは白色が 0 (%) を示し、赤色は増加、青色は減少を表す。また、全系とも緑矢印の磁化が示すように、ユニットセルの左側の磁化が上向きになる様に固定し、それぞれの波数によって横軸に沿って磁化を変化させた。fcc Ni において、原子内の領域と原子間領域とも抵抗が増加することがわかった。また、強磁性状態の磁気抵抗は比較的 low、反強磁性状態の磁気抵抗が高いことから反強磁性状態で電子を阻害していると考えられる。そのため、波数が多いほど反強磁性状態が増え、電子を阻害する領域が増えるため、fcc Ni の磁気抵抗は増加したと考えられる。

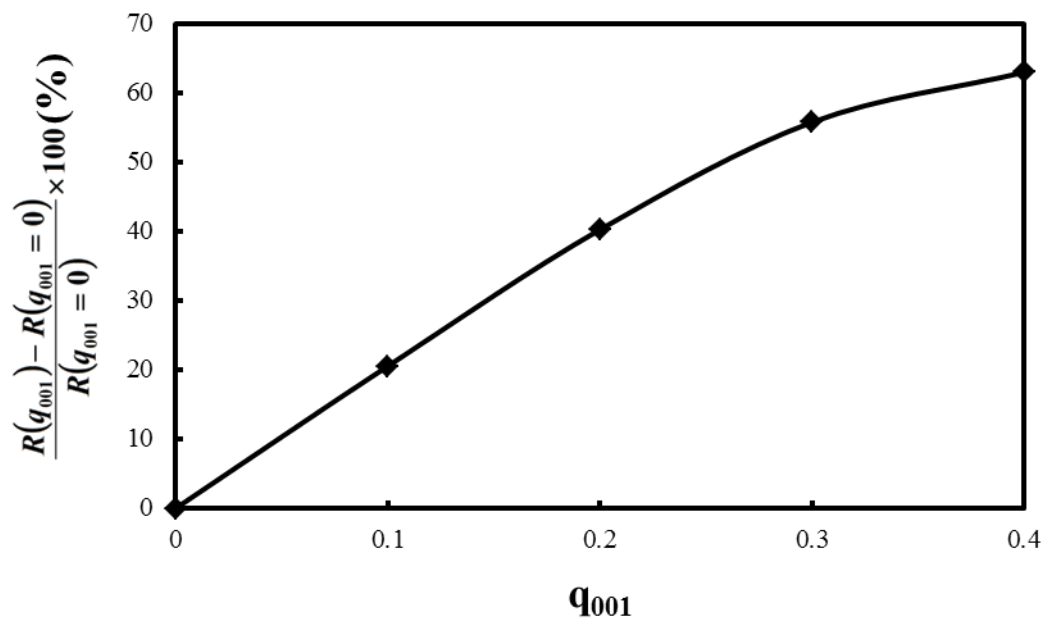
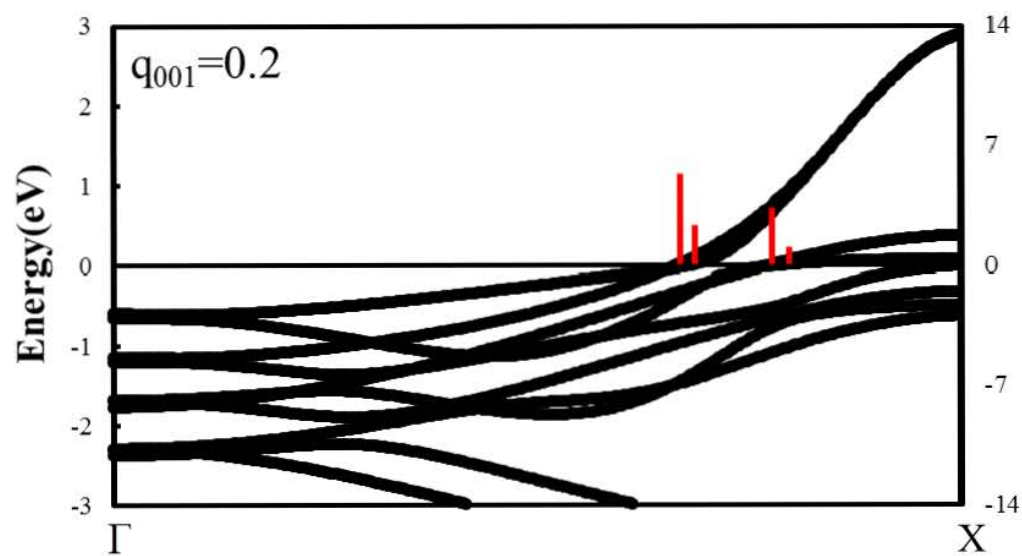
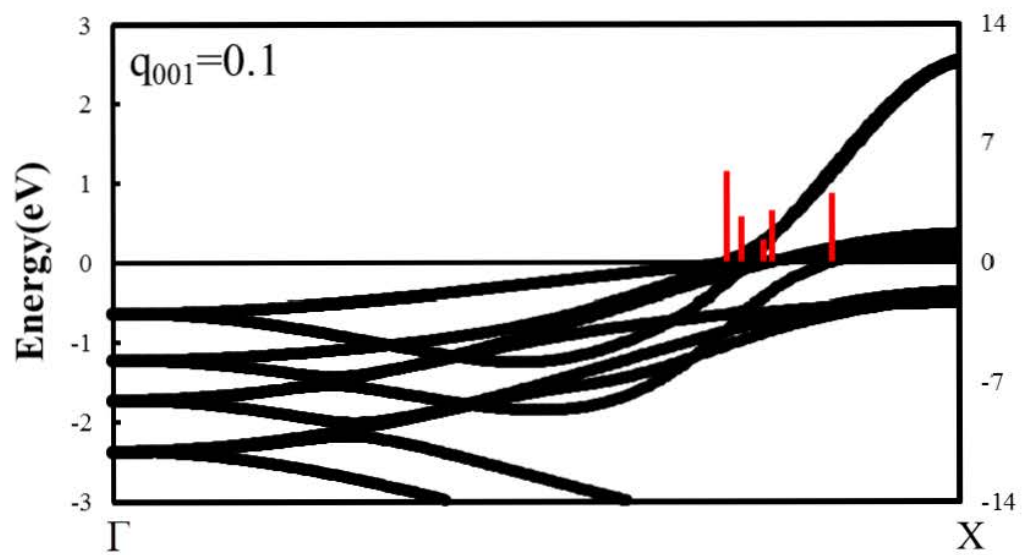
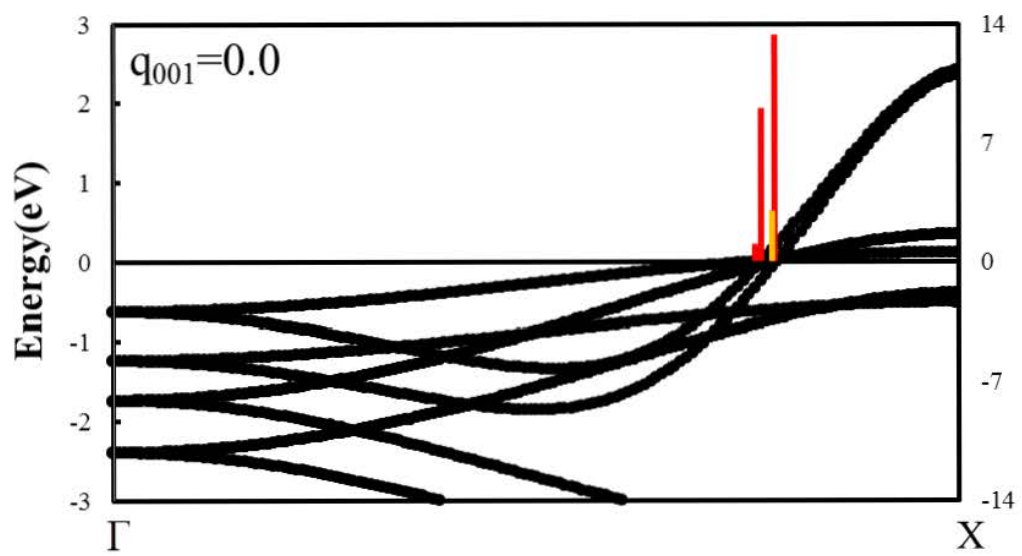


図 6-4 fcc Ni における磁気抵抗の q_{001} 依存性



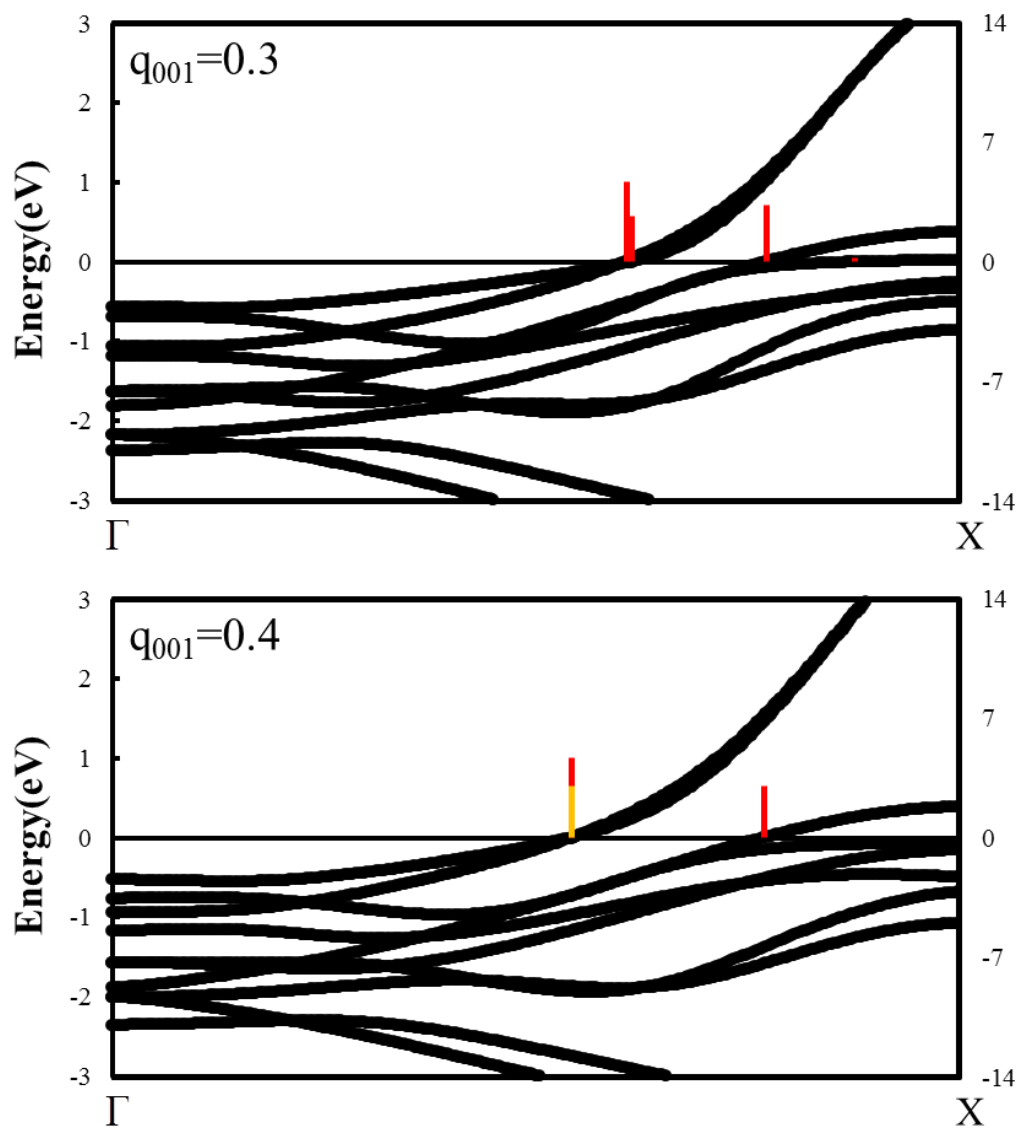


図 6-5 Γ 点から X 点におけるバンド構造

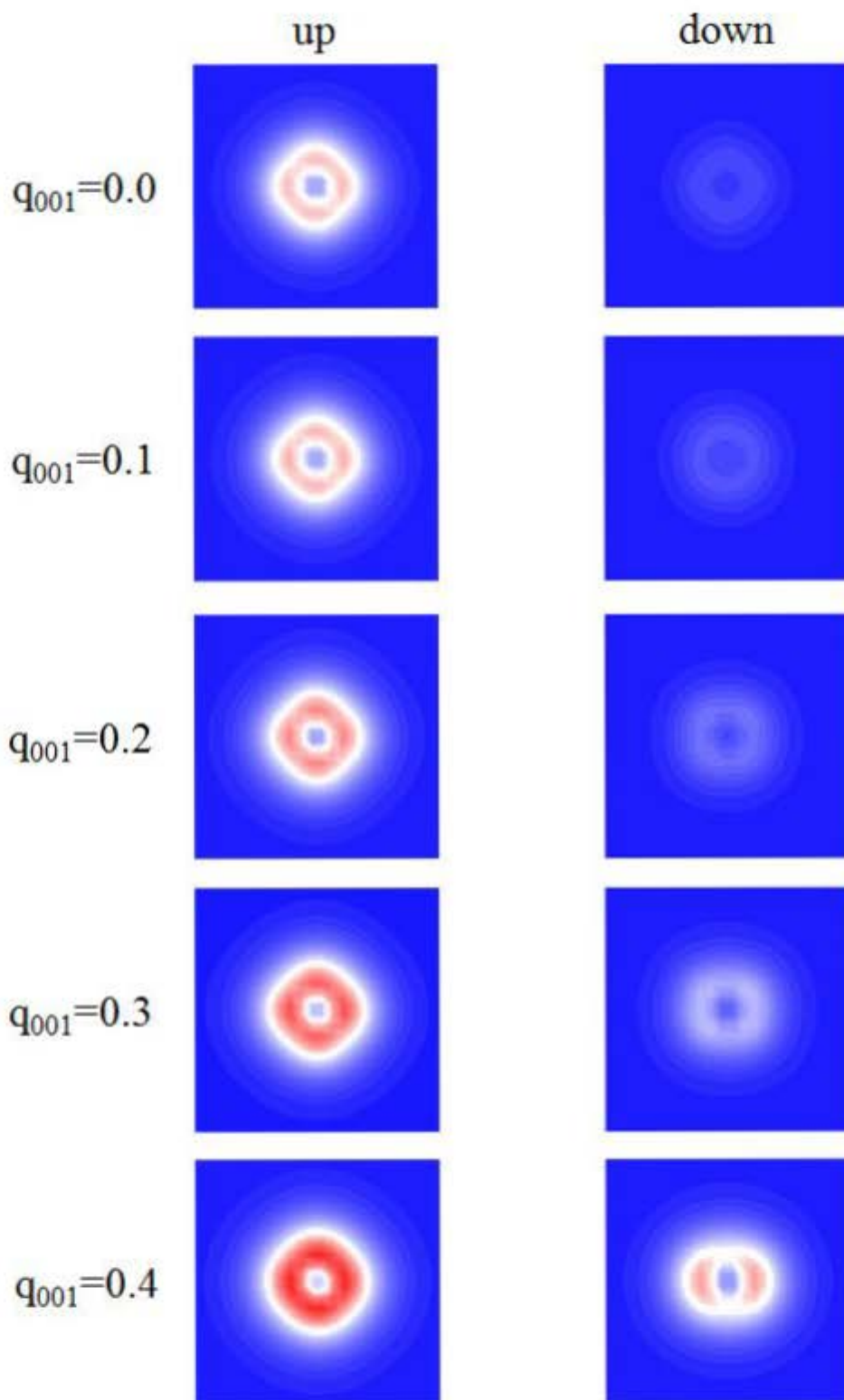


図 6-6 フェルミ順位における up スピンと down スピンの電荷密度

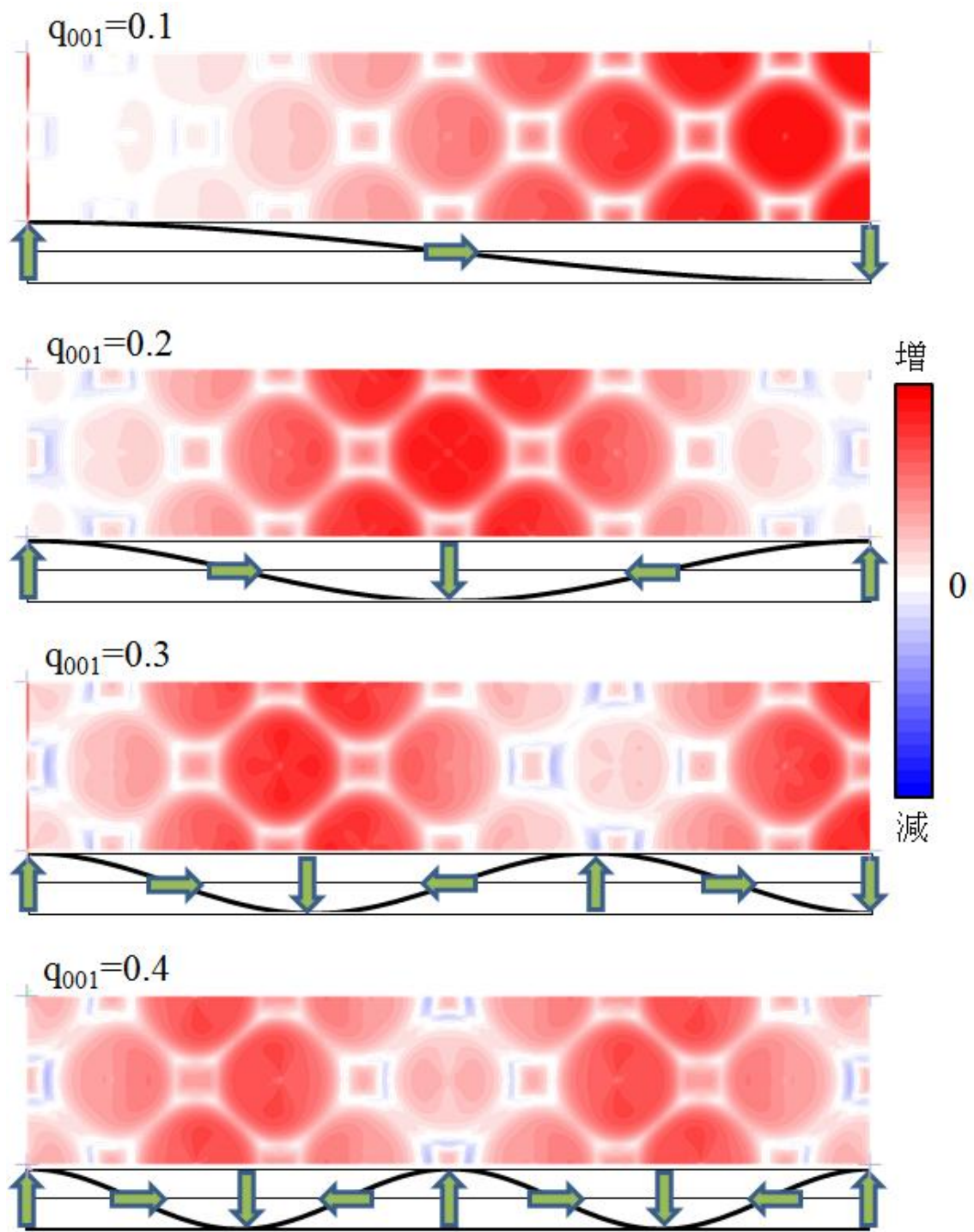


图 6-7 局所的磁気抵抗比

6.5 おわりに

本章では fcc Ni のスピンスパイラル構造における磁気構造安定性とその磁気抵抗を議論するために、第一原理計算から全エネルギー、状態密度、電荷密度、磁気抵抗の計算を行った。計算の結果、fcc Ni はスピンスパイラル構造により全エネルギーが増加し、波数 q_{001} の増加に伴いフェルミ準位における状態密度が増加することがわかった。また、スピンスパイラル構造形成により電荷密度が最近接原子間で減少、第二近接原子間で増加することがわかった。スピンスパイラル構造の磁気抵抗については、強磁性状態を比べて磁気抵抗が増大し、バンド構造から電子の局在化が原因であることを明らかにした。空間的な磁気抵抗は原子内領域と格子間領域とも磁気抵抗が増加することがわかった。また、磁化の向きが反平行な場合に最も抵抗が大きくなった。そのため、波数が多いほど反強磁性状態が増え、電子を阻害する領域が増えるため、fcc Ni の磁気抵抗は増加したと考えられる。

第7章 各金属におけるスピンスパイラル構造の比較

7.1 はじめに

この章では各系における形成エネルギーの比較を d 軌道における軌道別状態密度から行い、各系における磁気抵抗の比較を d 軌道の軌道別バンド構造から行う。また、実験における磁壁の大きさは 50~1000nm の範囲で行われる為、強磁性状態と該当する $q_{001}=0.1$ を比較する。

7.2 各金属の形成エネルギーの比較

図 7-1 は各金属における形成エネルギーの q_{001} 依存性を示す。波数 $q_{001}=0.1$ において、形成エネルギーは一様に増加し fcc Co、bcc Fe、fcc Ni の順に高くなることがわかった。図 7-2, 7-3, 7-4 は bcc Fe、fcc Co、fcc Ni の d 軌道における軌道別状態密度を表す。ここでは系の安定性を議論するため電子のエネルギーが比較的高い、フェルミ準位から -0.01 (htr) 下までの範囲で考察を行う。

波数 $q_{001}=0.0$ の場合、アップスピンにおいて bcc Fe、fcc Co、fcc Ni とも t_{2g} 軌道 (xy, yz, zx 軌道) が支配的となった。ダウンスピンでは bcc Fe は t_{2g} 軌道、fcc Co は e_g 軌道 ($3z^2-r^2, x^2-y^2$ 軌道)、fcc Ni はフェルミ準位近傍で t_{2g} 軌道、フェルミ準位から遠いところで e_g 軌道が支配する占有状態となり、系によって占有状況が異なることがわかった。また、最も形成エネルギーへの影響が大きい軌道は、bcc Fe ではアップスピンの t_{2g} 軌道、fcc Co ではダウンスピンの e_g 軌道、fcc Ni ではダウンスピンの t_{2g} 軌道と e_g 軌道であることがわかった。

波数 $q_{001}=0.1$ において、磁化の変化により z 方向の対称性が変わるため、xy 軌道と yz, zx 軌道、 $3z^2-r^2$ 軌道と x^2-y^2 軌道の縮退がそれぞれ解けることを確認した。そのため、もっとも支配的な軌道が bcc Fe では、アップスピンの xy 軌道、fcc Co でダウンスピンの $3z^2-r^2$ 軌道、fcc Ni で yz 軌道と $3z^2-r^2$ 軌道となることがわかった。

また、図に表示したエネルギーの範囲で各軌道の状態密度を積分した結果、d 軌道の状態密度の中で bcc Fe はダウンスピンの xy 軌道が 0.126 (states) で最も大きくなり、fcc Co と fcc Ni はアップスピンの yz 軌道と zx 軌道がそれぞれ 0.079 (states)、0.095 (states) で最も大きい変化をした。これらの軌道の増大により、磁気構造が不安定になったと考えられる。

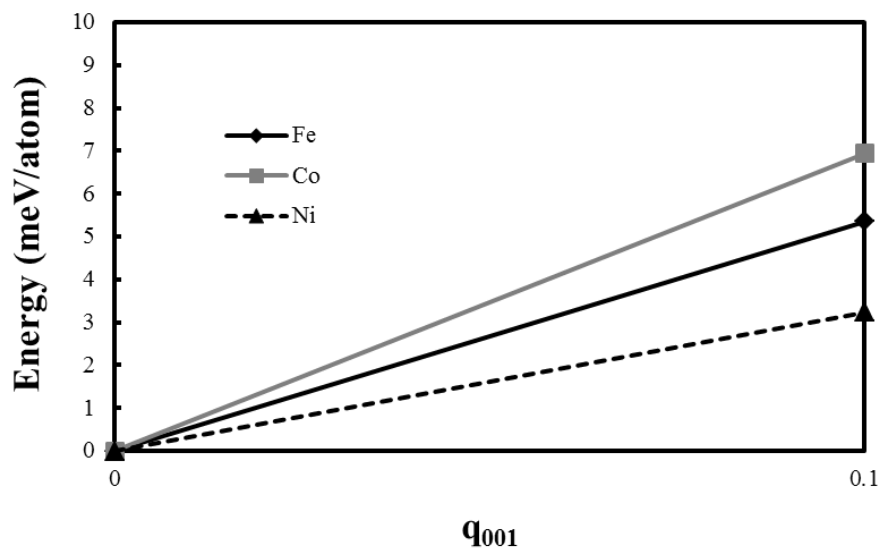


図 7-1 各金属における形成エネルギーの q_{001} 依存性

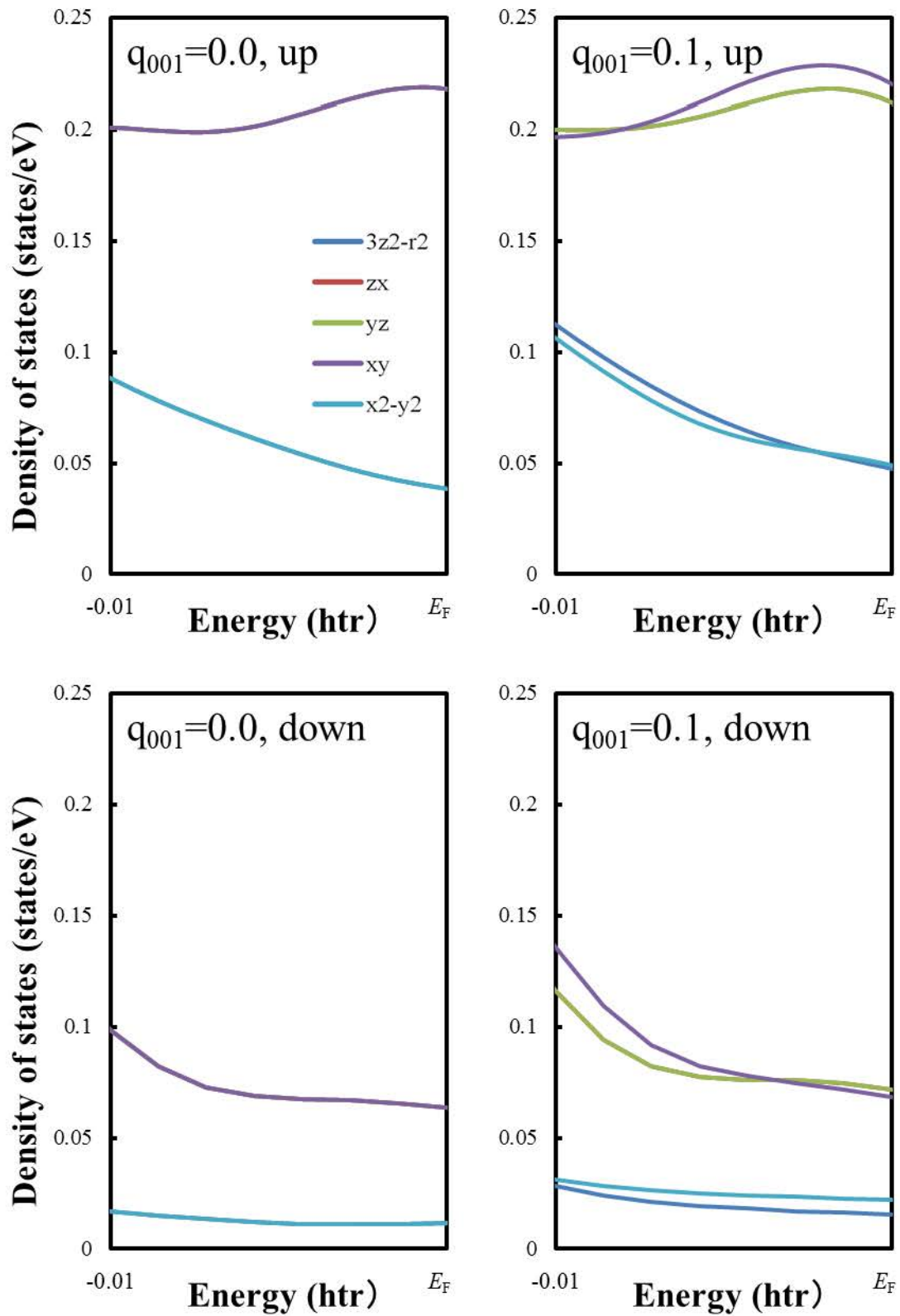


図 7-2 bcc Fe の d 軌道における軌道別状態密度

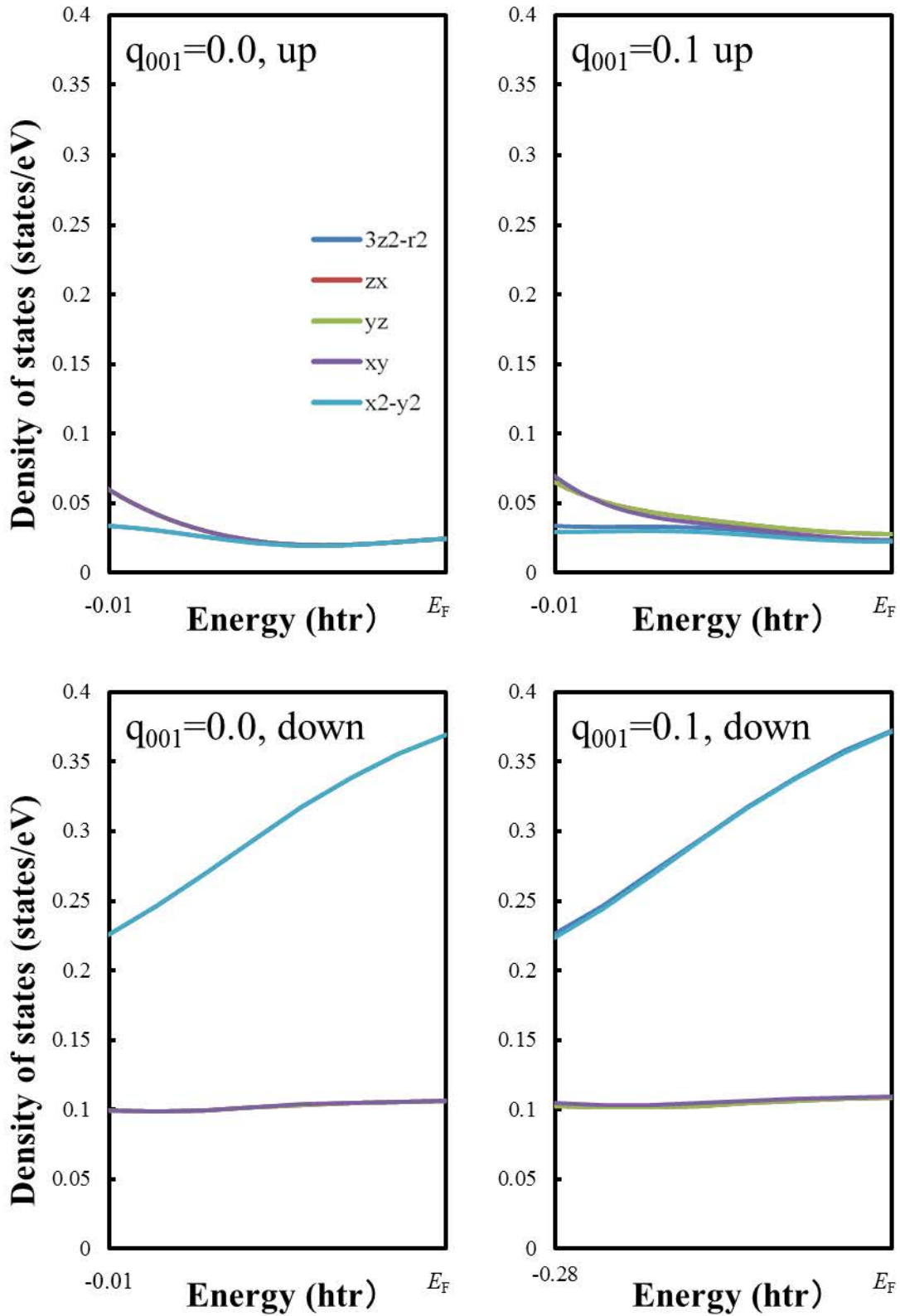


図 7-3 fcc Co の d 軌道における軌道別状態密度

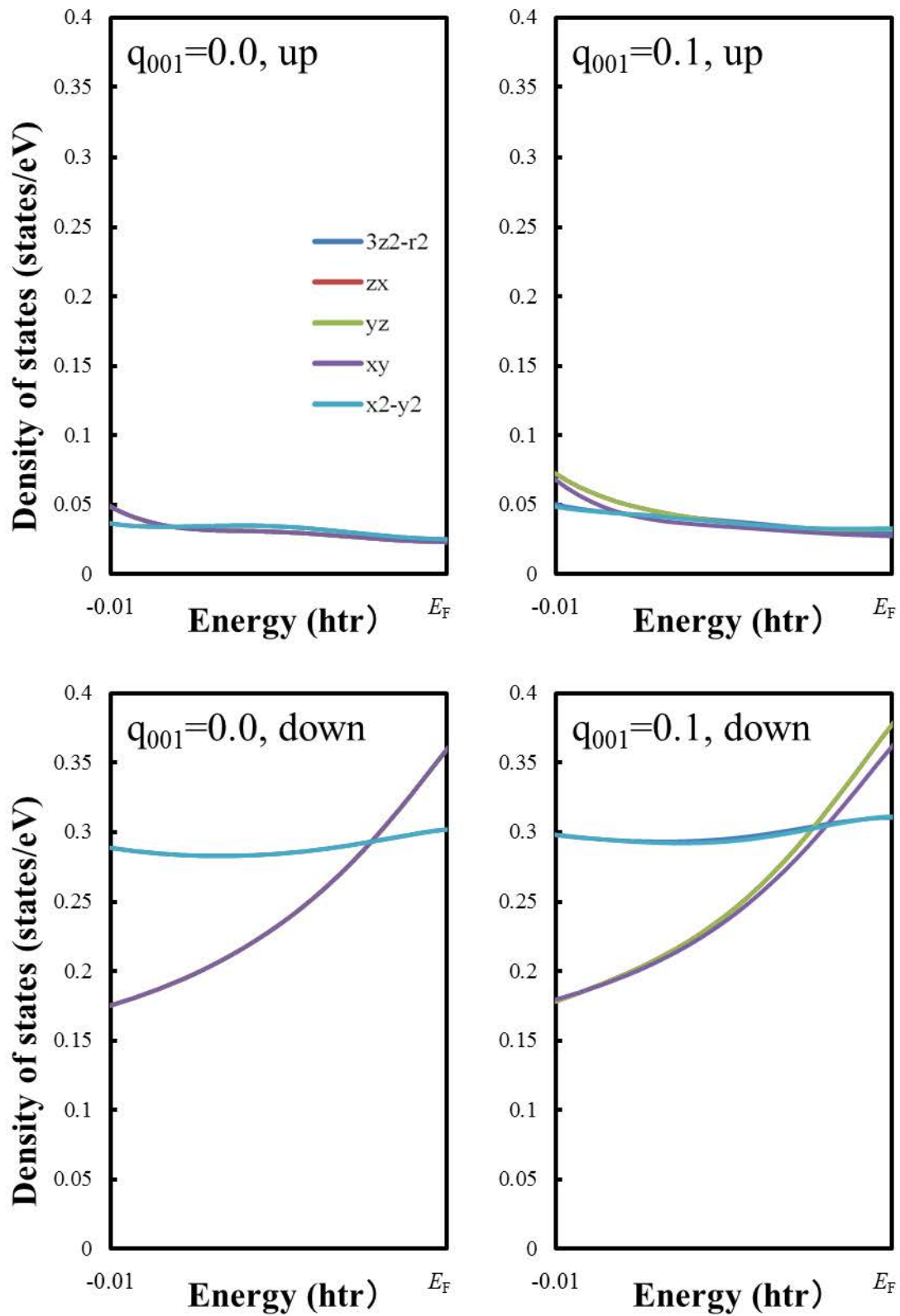


図 7-4 fcc Ni の d 軌道における軌道別状態密度

7.3 各金属の磁気抵抗の比較

図 7-5 は各金属における磁気抵抗比の q_{001} 依存性を示す。磁気抵抗比は bcc Fe, fcc Ni, fcc Co の順に増大することがわかった。図 7-6, 7-7, 7-8 は bcc Fe, fcc Co, fcc Ni の d 軌道の軌道別バンド構造を示す。前述したとおり、磁気抵抗はフェルミ準位におけるバンド勾配が影響する。ここでは、この考えを基に d 軌道の各軌道の影響を考察する。

$q_{001}=0.0$ (強磁性状態) の場合、アップスピンにおいて bcc Fe で $3z^2-r^2$ 軌道と t_{2g} 軌道 (xy, yz, zx 軌道)、fcc Co と fcc Ni で $3z^2-r^2$ 軌道、ダウンスピンにおいては bcc Fe で x^2-y^2 軌道と t_{2g} 軌道、fcc Co と fcc Ni で e_g 軌道と zx 軌道、yz 軌道がフェルミ準位で勾配を持つことがわかった。 $q_{001}=0.1$ になるとスピンスパイラル構造によりバンドの軌道が入れ替わった。また、アップスピンの場合、フェルミ準位において bcc Fe では x^2-y^2 軌道が現れ、fcc Co と fcc Ni では $3z^2-r^2$ 軌道が消え、zx 軌道と x^2-y^2 軌道が現れた。ダウンスピンの場合、フェルミ準位に bcc Fe では $3z^2-r^2$ 軌道が現れ、fcc Co と fcc Ni では zx 軌道と yz 軌道が入れ替わった。以上から、各金属とも複数の軌道により磁気抵抗が発生することが分かった。また、fcc 構造の fcc Co, fcc Ni は bcc Fe に比べ、バンド構造が比較的似ていることから磁気抵抗に参与する軌道が同じになった。

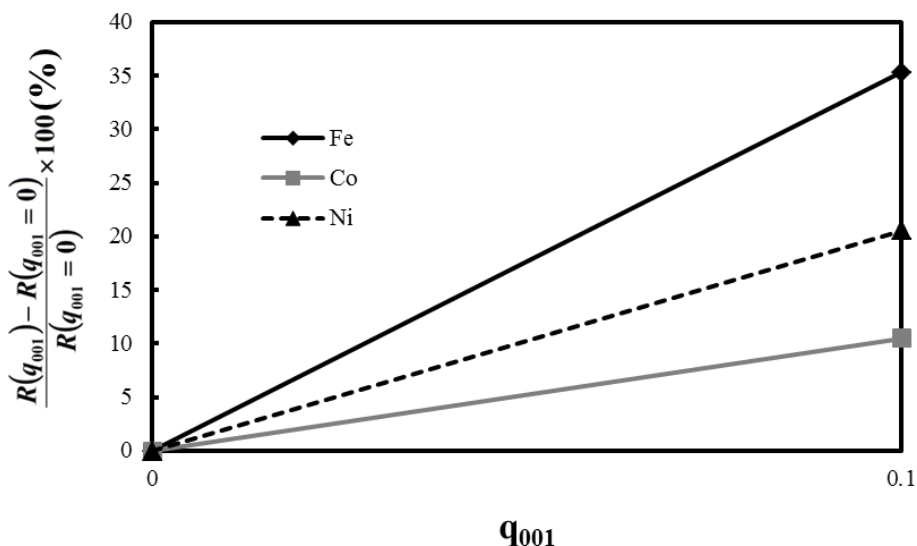


図 7-5 各金属における磁気抵抗比の q_{001} 依存性

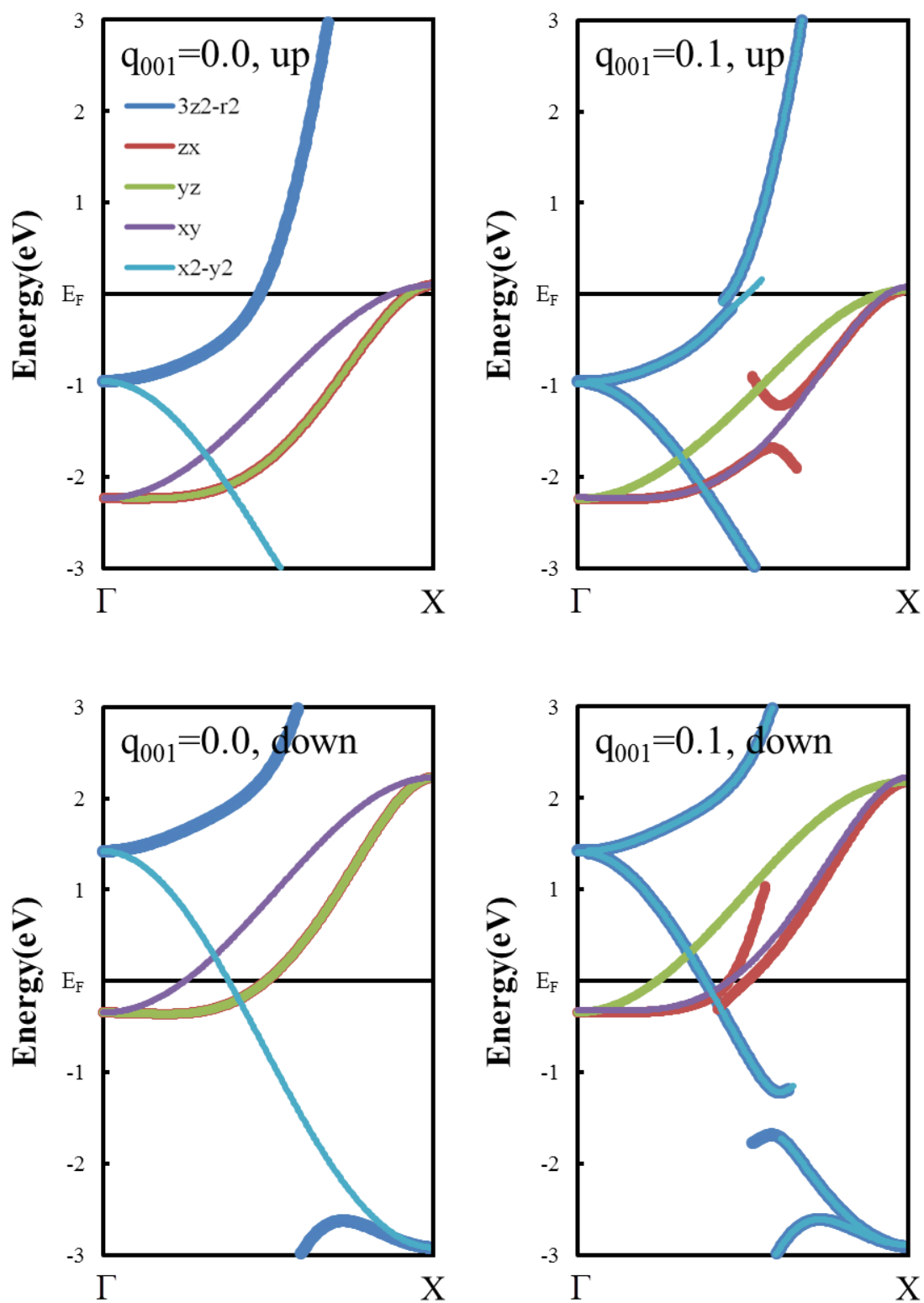


図 7-6 bcc Fe の軌道別バンド構造

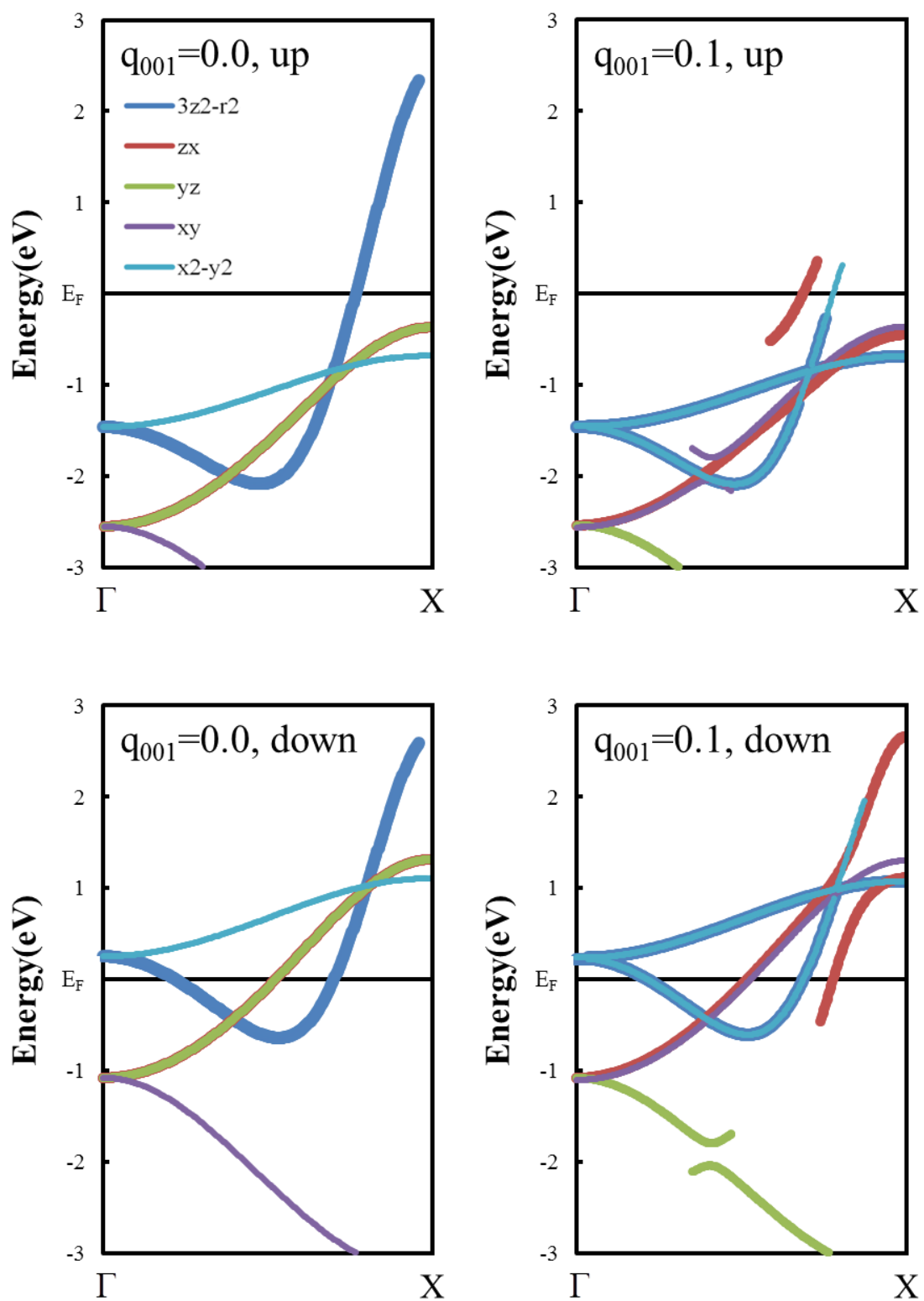


図 7-7 fcc Co の軌道別バンド構造

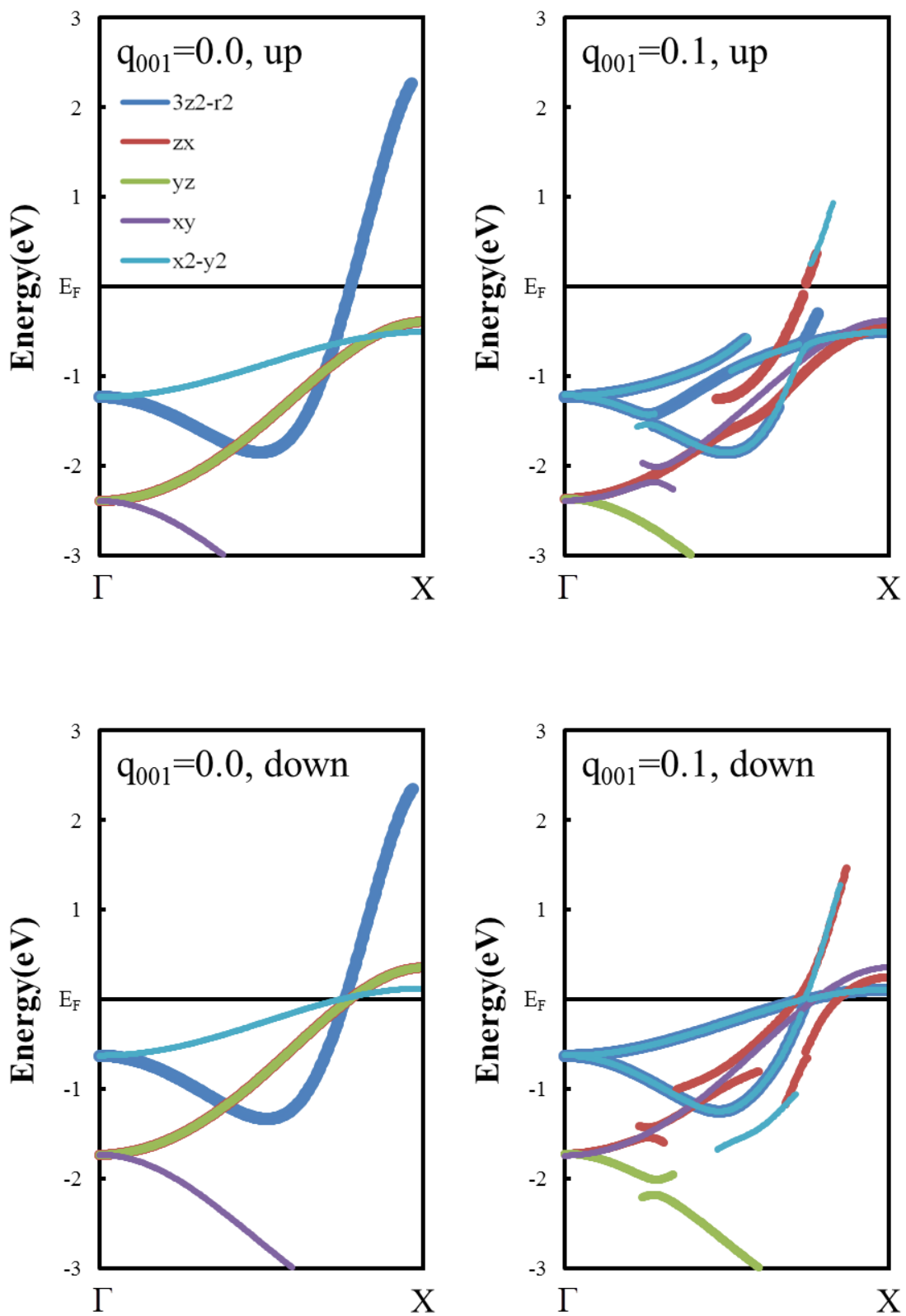


図 7-8 fcc Ni の軌道別バンド構造

7.4 おわりに

本章では、各金属における形成エネルギーと磁気抵抗の比較を行った。波数が $q_{001}=0.1$ になると、各系とも形成エネルギーは増加し fcc Co、bcc Fe、fcc Ni の順に高くなることがわかった。また、軌道別状態密度を見ると、各軌道で支配的な軌道が異なり、 $q_{001}=0.0$ では、bcc Fe でアップスピンの t_{2g} 軌道、fcc Co ではダウンスピンの e_g 軌道、fcc Ni ではダウンスピンの t_{2g} 軌道と e_g 軌道であることがわかった。 $q_{001}=0.1$ では、z 方向の対称性がなくなるため、軌道の縮退が解け、bcc Fe で、アップスピンの xy 軌道、fcc Co でダウンスピンの $3z^2-r^2$ 軌道、fcc Ni で yz 軌道と $3z^2-r^2$ 軌道となることがわかった。

また、波数が $q_{001}=0.1$ になることで bcc Fe はダウンスピンの xy 軌道、fcc Co と fcc Ni はアップスピンの yz 軌道と zx 軌道がそれぞれ最も大きい変化をした。これらの軌道の増大により、磁気構造が不安定になったと考えられる。

磁気抵抗比は bcc Fe, fcc Ni, fcc Co の順に増大することがわかった。また、磁気抵抗の発生は複数の軌道が寄与することが分かった。また、fcc 構造の fcc Co、fcc Ni は bcc Fe に比べ、バンド構造が比較的似ていることから磁気抵抗に関与する軌道が同じになった。

第 8 章 まとめ

本研究では、磁壁に類似したスピンスパイラル構造に注目し、一般ブロッホの定理を適用した第一原理 FLAPW 法を用いて、磁性遷移金属(bcc Fe、fcc Co、fcc Ni)におけるスピンスパイラル構造の磁気構造安定性と磁気抵抗を解析した。第一原理 FLAPW 法には LDA を用いた。以下、その成果を示す。

第 1 章では、次世代超高密度磁気記録装置の開発におけるナノ細線等による磁壁の有用性と遷移金属の磁壁による磁気抵抗の計測実験の現状について説明した。第 2 章では、磁壁とスピンスパイラル構造の形成理由について古典的なハイゼンベルグモデルから説明し、強磁性状態と反強磁性状態に比べ、磁壁の交換エネルギーが低くなることを示した。第 3 章では、密度反関数に基づく FLAPW 法の計算方法と磁気抵抗を議論するためにボルツマン方程式に基づく電気伝導計算、実空間における空間的な磁気抵抗比の計算を示した。

第 4、5、6 章では、各章で bcc Fe、fcc Co、fcc Ni を一つずつ取り上げスピンスパイラル構造における磁気構造安定性と磁気抵抗について議論した。全系とも、スピンスパイラル構造形成によって d 軌道における状態密度が不安定な状態になり、全エネルギーが増大することを確認した。実験において強磁性状態に対して磁壁は不安定である為、実験事実と一致する結果になった。また、波数 q_{001} が増加するにつれて bcc Fe において電荷密度が最近接原子間で増加、第二近接原子間で減少、fcc Co と fcc Ni では最近接原子間で減少、第二近接原子間で増加する傾向にあることがわかった。ボルツマン方程式に基づく電気伝導計算では、波数 q_{001} が増加するにつれ、全系とも磁気抵抗が増大することを確認した。バンド構造の波数 q_{001} 依存性を調べた結果、全系とも、波数 q_{001} の増加によりバンド幅が減少し、電子の局在性が強くなり、電子の遍歴性(軌道間の混成)が弱まる傾向にあった。これは、電気伝導を決定するフェルミ準位におけるバンド勾配が小さくなることを示しており、磁気抵抗はバンドの勾配に反比例することから、スピンスパイラル形成による磁気抵抗比の増大が電子の局在化に起因することが示唆される。また、スピンスパイラル構造体の実空間における局所的な磁気抵抗比より、磁気抵抗が、bcc Fe では原子内の領域で増加し、格子間領域で減少、fcc Co と fcc Ni では原子内の領域と格子間領域とも減少することがわかった。

第 7 章では、各系における形成エネルギーと磁気抵抗の比較を行った。スピンスパイラル構造の形成に伴い、形成エネルギーは fcc Co、bcc Fe、fcc Ni の順に高くなることがわかった。状態密度を見ると各系によって支配的な軌道が異なり、波数 q_{001} がゼロから 0.1 に変化した場合、bcc Fe はダウンスピンの xy 軌道、fcc Co と fcc Ni はアップスピンの yz 軌道と zx 軌道がそれぞれ最も大きい変化をした。これらの軌道の増加が形成エネルギーに大きく影響を与えたと考えられる。スピンスパイラル形成に伴い、磁気抵抗比は bcc Fe、fcc Ni、fcc Co の順に増大することがわかった。バンド勾配の観点からみると、各金属とも複数の軌道が磁気抵抗に影響を与えることがわかった。

以上の研究成果により、遷移金属(bcc Fe、fcc Co、fcc Ni)において、磁壁形成により、電子の局在化が生じ、磁気抵抗比が増大することを明らかにすることができた。

参考文献

- [1]K. Shirafuji, H. Endo, H. Suzuki, M. Doi, M.Takagishi, H. N. Fuke, H. Iwasaki, and M. Sahashi **32**, 515 (2008).
- [2]K. Matsushita, J.Sato, H.Imamura, and M. Sasaki, J. Magn. Soc. Jpn **34**, 323 (2010).
- [3]H. Fukuzawa, H. Yuasa, S. Hashimoto, and H. Iwasaki, Appl. Phy. Lett. **87**, 082507 (2005).
- [4]C. Hassel, S. Stienen, F. M. Römer, R. Meckenstock, G. Dumpich, and J. Lindner, Appl. Phy. Lett. **95**, 032504 (2009).
- [5] C. Hassel, F. M. Römer, N. Reckers, F Kronast, G. Dumpich, and J. Lindner J. Magn. Magn. Mater. **323**, 1027 (2011).
- [6]D. Buntinx, S. Brems, A. Volodin, K. Temst, and C. V. Haesendonck, Phys. Rev. Lett. **94**, 017204 (2005).
- [7]W. Lee, F. Q. Zhu, and C. L. Chien, Appl. Phys. Lett. **88**, 122503 (2006).
- [8]Y. Wang, C.H. de Groot, D. Claudio-Gonzalez, and H. Fangohr, Appl. Phy. Lett. **97**, 262501 (2010).
- [9]D. Elefant, and R. Schäfer, Phys. Rev. B **82**, 134438 (2010).
- [10]D. Kazazis, B. Schüler, M. Granada, U. Gennser, and G. Faini, Superlattice. Microst. **52**, 11 (2012).
- [11]B. Çetin, and N. Giordano, Mater. Sci. Eng, B **84**, 133 (2001).
- [12]S.G. Kim, Y. Otani, K. Fukamichi, S. Yuasa, M. Nyvlt, and T. Katayama J. Magn. Magn. Mater. **198**, 200 (1999).
- [13]U. Rüdiger, J. Yu, S. S. P. Parkin, and A. D. Kent, J. Magn. Magn. Mater. **198**, 261 (1999)
- [14]C. Kittel : キッテル固体物理学入門 (丸善株式会社, 2005).
- [15]安達健悟 : 化合物磁性 局在スピンの系 (裳華房, 1996).
- [16] L. Hedin, and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [17] P. Hohenberg. and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [18] W.Kohn, and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [19] O. Gunnarson, B. I. Lundqvist, and S. Lundqvist, Solid State Comm. **11**, 149 (1972).
- [20] J. von Barth, and L. hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [21] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **26**, 4571 (1982).
- [22] O. K. Andersen, Phys. Rev **12**, 3060 (1972).
- [23] T. L. Louchs, The Augmented-Plane Wave Method (Benjamin, New York) (1967).
- [24]K. Nakamura, N. Mizuno, T. Akiyama, and T. Ito MMM (2006).
- [25]T. J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. V. Badding and J. O. Sofo Phys. Rev. B **68**, 125210 (2003).
- [26]P. A. Ignatiev, O. O. Brovko, and V. S. Stepanyuk Phys. Rev. B **86**, 045409 (2012).

[27]R. C. O'HANDLEY : Modern Magnetic Materials (A Wiley-Interscience Publication, 2000).

謝辞

本研究を行うに当たり、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、佐野和博教授、秋山亨助教に深く感謝の意を表します。同期の北西史弥さん、杉谷龍彦さん、堀田浩司さん、村瀬功さんには研究活動や授業において助言等、様々な議論をして頂きました。また山下智樹先輩、北岡幸恵先輩にも色んな面でお世話になりました。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。