

平成 26 年度 博士論文
遷移金属酸化物のスピン構造と物性の理論的研究

金沢大学大学院自然科学研究科
数物科学専攻

学籍番号 1223102004

氏名 西田 美穂

主任指導教員 石井史之

指導教員 斎藤峯雄, 小田竜樹

提出年月 平成 27 年 1 月

目次

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | 序章 | 3 |
| 1.1 | はじめに | 3 |
| 1.2 | マルチフェロイクス $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ | 6 |
| 1.3 | 遷移金属酸化物界面 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ | 9 |
| 2 | 計算方法 | 13 |
| 2.1 | 密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) | 14 |
| 2.2 | 局所密度近似 | 15 |
| 2.2.1 | 一般化勾配近似 (GGA) | 19 |
| 2.3 | 擬ポテンシャル法 | 19 |
| 2.3.1 | ノルム保存型擬ポテンシャル法 | 20 |
| 2.3.2 | 線形結合擬原子軌道法 (LCPAO 法) | 21 |
| 2.4 | Green 関数法 | 22 |
| 2.5 | Berry 位相法 | 23 |
| 3 | 擬一次元鎖をもつマルチフェロイクス $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ の磁気構造と電気分極の相関関係 | 24 |
| 3.1 | 結晶構造 | 24 |
| 3.2 | 磁気構造 | 24 |
| 3.3 | エネルギー安定性 | 26 |
| 3.4 | 電気分極と交換相互作用 | 28 |
| 3.5 | 交換相互作用 | 31 |
| 3.5.1 | 鎖内交換相互作用 | 32 |
| 3.5.2 | 鎖間交換相互作用 | 32 |
| 3.5.3 | 有効ハミルトニアン | 34 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.5.4 | 有効ハミルトニアンを用いたエネルギー安定性 | 34 |
| 3.5.5 | 数え上げ法 (Exact enumeration) | 35 |
| 3.6 | マルチフェロイクス $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ のまとめ | 38 |
| 4 | 人工超格子 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ の界面における Rashba 効果 | 39 |
| 4.1 | 結晶構造 | 39 |
| 4.2 | バンド構造 | 39 |
| 4.3 | 界面のスピンテクスチャー | 43 |
| 4.4 | 層数依存性 | 44 |
| 4.4.1 | バンドギャップ | 44 |
| 4.4.2 | Rashba 係数 | 44 |
| 4.5 | 人工超格子 $(\text{LaAlO}_3)_n/(\text{SrTiO}_3)_n$ のまとめ | 46 |
| 5 | まとめ | 49 |

1 序章

1.1 はじめに

コンピュータは現代社会において、インターネットやEメールなどのコミュニケーション手段として、日常生活で重要な役割を果たしている。科学研究においてはスーパーコンピュータの高性能化によって、高速で大規模な計算から物質設計や生命科学、気象学で精度の高い予測が可能となった。これらコンピュータを構成するCPUの集積回路には、電界効果トランジスタ (field-effect transistor, FET) が用いられている。その中でも金属電極、酸化膜、シリコン半導体からなるMOSFET(metal-oxide-semiconductor FET) が主流である。MOSFETの構造は、ソースとドレインの2つの電極で半導体チャネルを挟んだ構造をしている。図1はn型MOSFETの模式図である。ゲートに電場を印加することにより、酸化膜とp型半導体の境界である界面に二次元電子ガス(2DEG)層を形成する。このように、ゲート電圧によって、ソースとドレイン間に流れる電流を制御している。MOSFETは酸化膜を薄くすることで電気容量が増えるため、性能は向上する。しかし、酸化膜が薄くなることで、リーク電流が発生し、消費電力が多くなる。また、電流が流れ出すためには、ある程度のゲート電圧を必要としている。そのため、消費電力を押さえることが課題となっている。近年、電子のスピン自由度・流れをデバイスに応用するスピントロニクスの研究が注目されている[1]。スピントロニクスデバイスの実現には従来のデバイスと同様に電場でスピンの流れを制御出来ることが重要である。電場でスピン状態を制御する方法として、電気磁気効果やRashba効果が知られている。

電気磁気効果は、電場による磁気の制御や磁場による電気分極の制御を可能とする。通常、電気的特性と磁気的特性は独立しているが、電気

磁気効果は、この2つの特性が相互作用するのである。電気磁気効果が観測される物質として、マルチフェロイクス [2, 3] が知られている。マルチフェロイクスは電気分極と磁気モーメントの秩序状態が共存する系である。電気磁気効果を使うことで、磁気記録材料の電場による書き込みが可能となるため、マルチフェロイクスの電場による磁気モーメントの制御は大変関心が持たれている。マルチフェロイクスの磁気秩序には、いくつか種類がある。 $R\text{MnO}_3$ (R は希土類) など多くのマルチフェロイクスは、反強磁性のスパイラル磁気構造やらせん磁気構造のノンコリニア磁気秩序である [2, 4]。その一方で、コリニアの磁気秩序をもつマルチフェロイクスも報告されており、 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ が知られている [5]。 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ は、Co, Mn イオンの単一イオン磁気異方性 (single ion anisotropy) から擬一次元イジングモデルとして考えることができる。本研究では、 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ における電気分極とスピン構造の相関について調べた。さらに、擬一次元イジングモデルとして有効ハミルトニアン of 相互作用パラメータを第一原理計算より導出し、磁気相転移温度について評価した。

Rashba 効果 [6] は、スピン軌道相互作用 (Spin Orbit Interaction, SOI) に起因する現象の1つである。SOI は電子スピンの生じる磁気的な相互作用であり、反転対称性の破れた系で Rashba 効果と呼ばれるスピン分裂を起こす。Rashba 効果は運動量空間において等エネルギー面で渦状のスピン状態となる。この Rashba 効果を利用したスピントロニクスデバイスとして、Spin-FET [7] が提唱されている。Spin-FET の構造は、ソースとドレインに磁性体を用いており、スピンの向きをゲート電圧で制御している (図 2)。n 型 MOSFET と同様に界面で 2DEG が生じる。しかし、これはゲート電圧で生じたものではなく、界面閉じ込めによるものである。ゲート電圧は SOI の大きさを制御するためであり、電流のオン/オフ

は SOI の大きさで変化する注入スピンのスピンらせん周期によって決定する。そのため、ドレイン位置でのスピンを反転するだけの電力で、従来の FET より省エネルギーとなる。従来は III-V 族などの化合物半導体で多く研究されているが [1], 近年, 遷移金属酸化物 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ の界面において, 高い移動度をもつ 2DEG が観測 [8] されており, スピントロニクス応用が可能な材料として注目されている [9]. 本研究では, 界面の電子状態について調べ, バンド図とフェルミ面から Rashba 係数やキャリア密度を見積もった。さらに, 運動量空間でスピントクスチャーを描き, Rashba 効果を可視的に確認した。

本研究は, スピントロニクスデバイス実用化に向けた基礎研究である。マルチフェロイクスの 1 つである $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ と 2DEG を有する $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面を対象に研究を行った。相対論的な第一原理計算を用いて, 実験では観測が困難である詳細な磁気構造や界面状態を明らかにした。第一原理計算は, 原子番号と構造のみを用いて計算結果を得ることが出来る。得られた電子状態から, 電子物性を定量的に調べられる。本研究で得られた計算結果は, 今後のスピントロニクスの応用に役立つと考えられる。

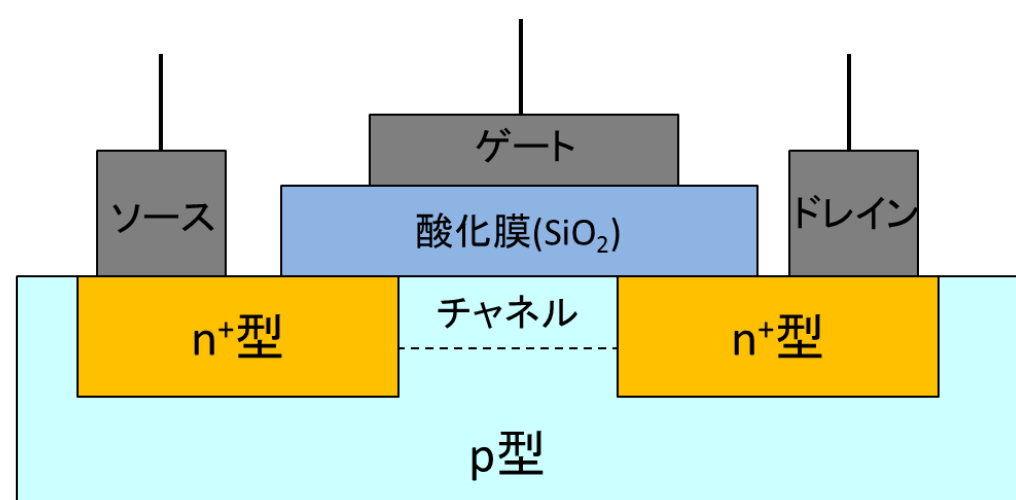


図1 MOSFET の模式図

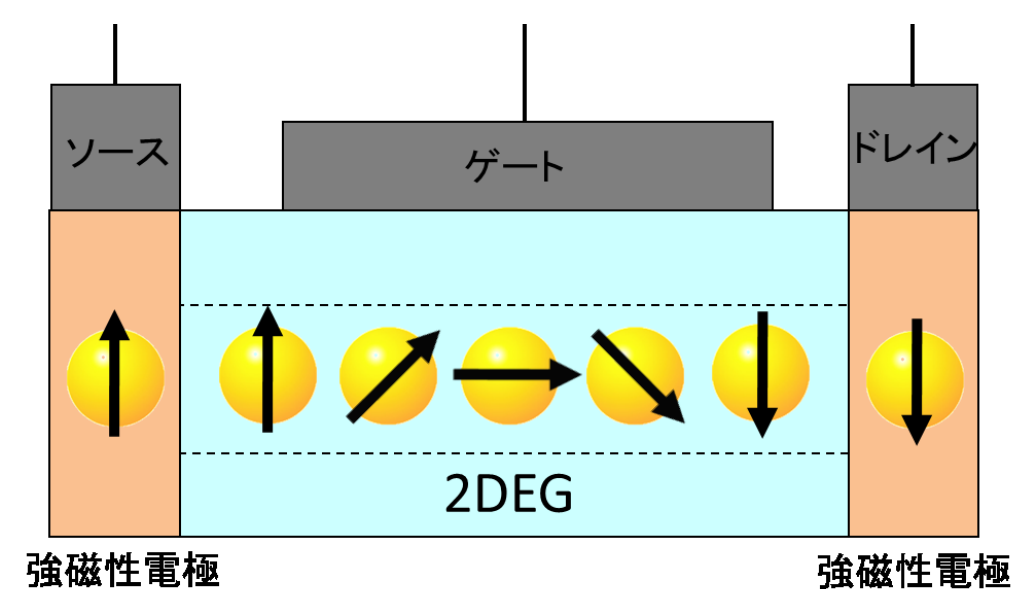


図2 spin-FET の模式図

1.2 マルチフェロイクス $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$

電気磁気効果は、電場による磁気の制御や磁場による電気分極の制御を可能とする。通常の物質において、電気分極は電場によって、磁気は磁場によって制御される。そのため、電気的特性と磁気的特性は独立しているが、電気磁気効果は、次の式のように、この2つの特性が相互作用するのである。

$$\Delta\mathbf{P} = \alpha\mathbf{B} \quad (1)$$

$$\Delta\mathbf{M} = {}^t\alpha\mathbf{E} \quad (2)$$

\mathbf{P} は電気分極, \mathbf{B} は磁場, \mathbf{M} は磁化, \mathbf{E} は電場である。電気磁気効果は1960年に I. E. Dzyaloshinski が Cr_2O_3 を対象に予言し [10], D. N. Astrov が観測に成功した [11]。電気磁気効果は興味深い現象であったが、その効果が小さかったことにより、応用の観点からは精力的に研究は行われなかった。しかし、2003年の木村らの報告により、再び注目を集めることとなった。木村らは、 RMnO_3 において磁気の対称性が破れることで非自明なスピン構造が生じ、電気分極が発生する現象を発見 [12] したのである。この RMnO_3 がマルチフェロイクスであり、この報告以来、マルチフェロイクスはスピントロニクスデバイスに応用できると期待され、活発に研究されている。マルチフェロイクスは、1990年代に H. Schmid によって提唱された [13]。当時は、強磁性、強誘電性、強弾性などのうち複数の性質を併せ持つ物質を意味していた。しかし、21世紀に入り、磁性と誘電性を併せ持った物質という意味で使われることが多くなった [3]。ここでは、磁性と誘電性を併せ持った物質のマルチフェロイクスを対象としている。

マルチフェロイクスの電気磁気効果は、スピン間における交換相互作用のフラストレーションが重要な働きをしている。フラストレーションとは、系全体のエネルギーが高くなり、最安定となる構造がとれない状態

のことである。簡単な磁性体モデルである、イジングスピンモデルにおいては、三角格子系がフラストレーションとなることでよく知らせている。その他に、第二近接までの交換相互作用を取り入れた ANNNI モデル (Axial Next-Nearest-Neighbor Ising model) [14] やスピンの自由度が増えた XY モデルやハイゼンベルグモデルの渦やらせん秩序がある。

マルチフェロイクスでは、 TbMnO_3 , MnWO_4 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, LiCuVO_4 など多くの物質がらせん秩序をしている [15, 16, 17, 18]。一方で、今回の研究対象とした物質 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ をはじめ、 $\text{Lu}_2\text{MnCoO}_6$ や Y_2CoMnO_6 はイジングスピン系である [5, 19, 20, 21]。 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ は擬一次元鎖を有するが、その磁気構造は $\uparrow\downarrow$ と報告されている [5]。この磁気構造は、相互作用の競合、すなわち磁気フラストレーションによって安定化している。図 3 は一次元の ANNNI モデルである。(a), (b) とともにフラストレーションしており、“?” の部分が \uparrow となった場合、 $\uparrow\downarrow$ となる。

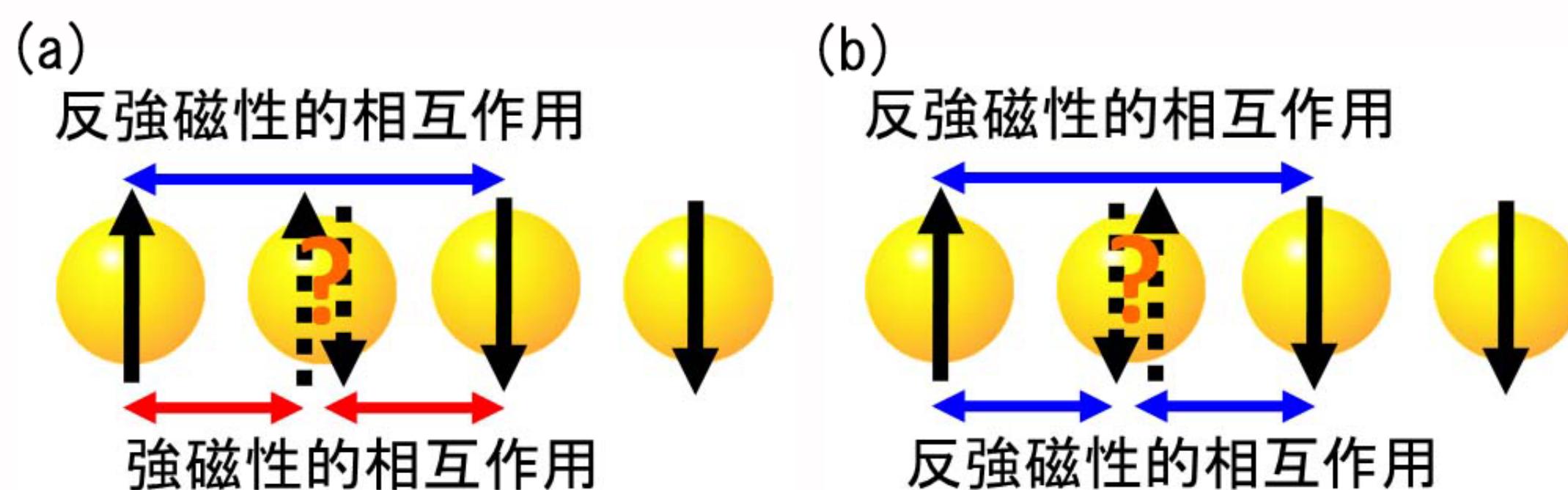


図 3 一次元の ANNNI モデル. 第二近接までの交換相互作用を考慮した. 最近接の交換相互作用を J_1 , 第二近接の交換相互作用を J_2 とする. (a) $J_1 > 0, J_2 < 0$. (b) $J_1 < 0, J_2 < 0$.

$\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ の結晶構造を図 4 に示す。ab 面で見ると、Co と Mn のサイトが三角格子状に配列していることがわかる。また c 軸方向に $(\text{CoMnO}_6)_2$ として、擬一次元鎖 (Co-Mn 鎖) を形成している。 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$

は常温では常磁性体であり, 16.5K 以下で $\uparrow\uparrow\downarrow$ の磁気構造が現れはじめる. この反強磁性相では, 電気分極も生じ, 2K で c 軸方向に $90\text{-}310\mu\text{C}/\text{m}^2$ となる [5, 19]. 従来の考えでは, $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ の自発分極の起源は交換歪みによるものだとされている [22]. 交換歪みは, 全エネルギーが磁性原子と介在する配位子 (酸素原子等) の原子位置に依存し, 交換エネルギーが低くなるように原子が変位する現象である. そのため, 磁性原子は c 軸の正または負方向に微小に原子変位していると考えられている (図 6). そして, 第一原理電子状態計算では, high スピン Co イオンが 0.006 \AA Mn に近づくと報告された [23]. しかし, 点電荷で Co^{2+} , Mn^{4+} として電気分極を見積もると, $19934\mu\text{C}/\text{m}^2$ となる. さらに, Jahn-Teller 歪みを取り入れた電気分極の計算では, $17700\mu\text{C}/\text{m}^2$ と非常に大きく見積もられている [24].

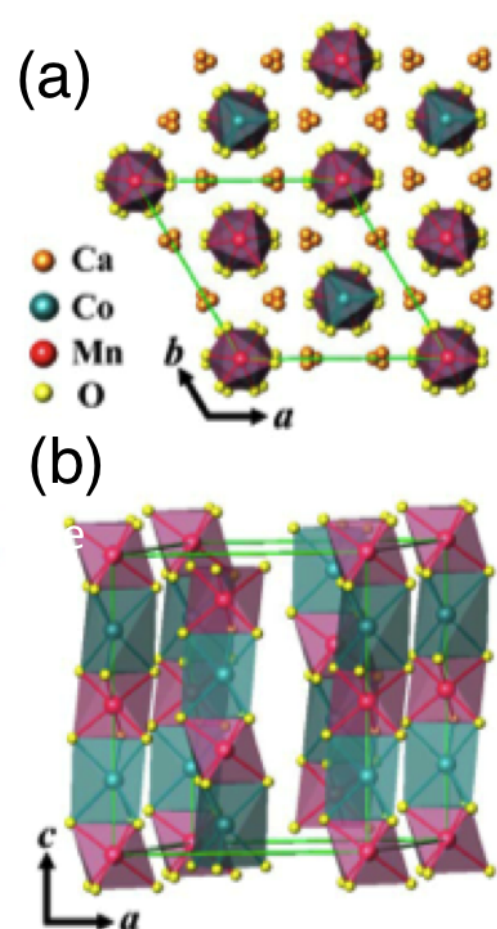


図 4 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ の結晶構造図 [5]. 緑の線は結晶学的ユニットセルを示す.

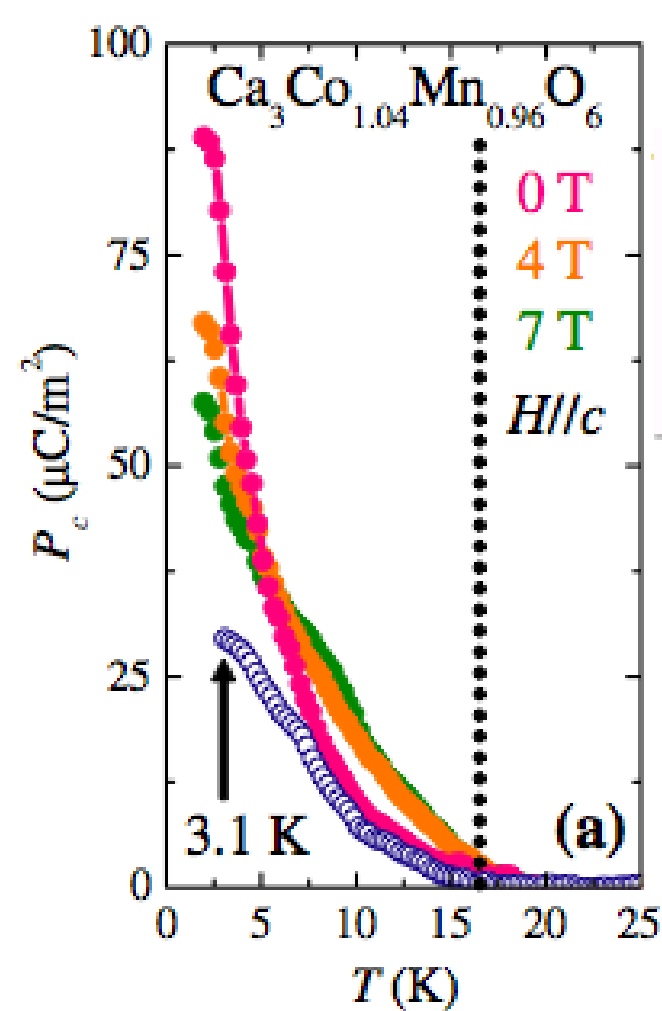


図 5 電気分極と温度依存性. 黒い点線は磁気相転移温度を示す. [5]

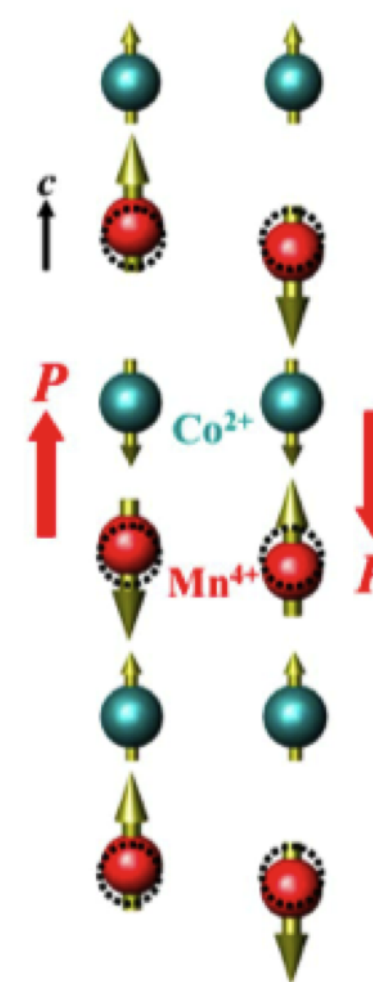


図 6 Co-Mn 鎖の模式図 [5]. 点線は変位前の座標を示す.

理論と実験における電気分極の矛盾として 2 つの理由が考えられる. 第一に, 理論的に見積もった原子変位が大きすぎる事が挙げられる. そ

のため Co-Mn 鎖の電気双極子モーメントが大きくなりすぎていることが考えられる. これまでの報告では酸素原子が 0.05-0.06 Å 変位している [24]. 第二の理由は, 三角格子間の相互作用に起因している可能性がある. $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ では, 結晶構造が ab 面で Co-Mn 鎖が三角格子を形成している. 過去の報告 [24, 23] では鎖内のみの相互作用を考慮しており, 鎖間である三角格子間の相互作用は考えられていない. もし格子間に反強誘電的, 反強磁性的相互作用があれば, フラストレーションを起こし, 秩序化しにくい. 仮に秩序化しても, フェリ誘電性になる可能性がある. つまり, 反強誘電的な揺らぎが電気分極を小さくしている.

本研究では, 鎖間の磁気的な相互作用と電気分極の相関について着目し, 第一原理計算を行った. 原子変位がない pure な電気分極を Berry 位相法を用いて見積る. 電気分極の起源を電子状態から明らかにし, 磁気構造と電気分極の相関について述べた. さらに磁気秩序が 1 サイトずれることで, 電気双極子モーメントが反転することを明らかにした. また, 電気分極が現れる $\uparrow\downarrow$ の磁気構造だけでなく, $\uparrow\downarrow\uparrow$ など含めたすべての磁気構造についてエネルギー安定性を議論した. そのために, Green 関数を用いて, 交換相互作用を見積もった. 更に計算した交換相互作用を用いて, 有効ハミルトニアンを得た. それから, 比熱の計算から磁気相転移温度を見積もった.

1.3 遷移金属酸化物界面 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$

Rashba 効果はスピン軌道相互作用の 1 つで, 1960 年に E.I. Rashba によって提唱された [6]. まずスピン軌道相互作用 (spin-orbit interaction, SOI) について述べる. SOI とは, 電子スピンに生じる磁気的な相互作用である. 電子があるポテンシャル勾配 (電場) ∇V 中を運動量 \mathbf{p} で動く電子スピンに対して, スピン軌道相互作用のハミルトニアンは次のように

書ける.

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{m_e^2 c^2} \sigma \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) \quad (3)$$

c は光速, σ はスピンオペレータである. $\nabla V \times \mathbf{p}$ は電子スピンに対して局所的な磁場として作用している. ポテンシャル $V(r)$ は, 空間反転対称性を保持している場合, H_{SO} の平均値は 0 となる. 実際に電場によって誘起されたスピン分裂, Rashba 効果が実験で報告されている [9].

次に Rashba 効果について述べる. 2次元自由電子ガスの面直電場 ($\nabla V = (0, 0, E_z)$) が印加された場合を考える. Rashba 効果を表すハミルトニアンは次のように書ける.

$$H_R = \alpha_R (k_x \sigma_y - k_y \sigma_x) \quad (4)$$

ここで, Rashba 係数 α_R はポテンシャル勾配を含んでいる. つまり, 電場効果が含まれている. 式 4 に対応する電場の向きと運動量空間におけるスピン渦の関係を図 7 に示す.

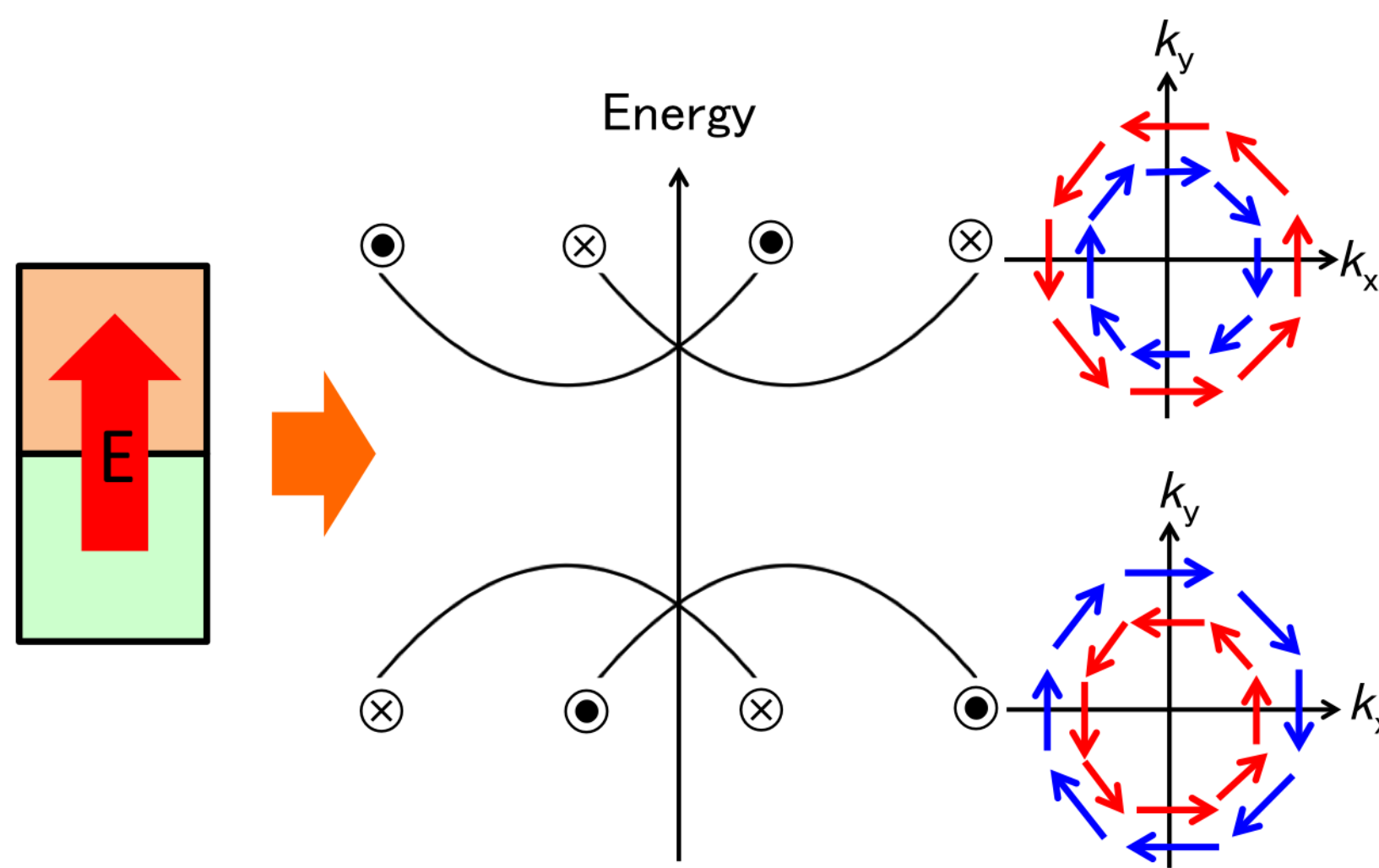


図 7 電場の向きと運動量空間におけるスピン渦の関係

Rashba 効果は, 空間反転対称性の破れが重要となる. 空間反転対称性が存在する物質では, $E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \uparrow)$ が成り立つ. また, 時間反転対称性より, $E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \downarrow)$ が成り立つ. したがって, $E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(\mathbf{k}, \downarrow)$ となり, スピン状態が上下どちらの向きであっても縮退する. 一方で, 空間反転対称性が破れた系では, $E(\mathbf{k}, \uparrow) \neq E(\mathbf{k}, \downarrow)$ となり, スピンの向きによってエネルギーが異なる. つまり, 空間反転対称性の破れた系である界面や表面が存在する系では, Rashba 効果が見られる [25].

表1 Rashba 効果が観測された系と Rashba パラメータ

| 物質 | α_R (eV Å) |
|---|-------------------|
| Au(111) 表面 | 0.33 [26] |
| Bi(111) 表面 | 0.55 [27] |
| InGaAs/InAlAs 界面 | 0.07 [28] |
| LaAlO ₃ /SrTiO ₃ 界面 | 0.02 [9] |

空間反転対称性を破る系として, 人工超格子がある. 人工超格子は, 異なる 2 つ以上の物質を層状に重ね, 組み合わせたものである. 人工超格子にすることで, 単体の物質では持っていなかった物性を持たせることが出来る [29]. この特異な物性は, 界面に由来する. 特に多彩な物性を示すとして注目されている人工超格子は, ペロブスカイト型遷移金属酸化物ヘテロ構造である.

ペロブスカイト型の遷移金属酸化物は, マルチフェロイクスでも注目されている物質であり, 1.2 節で紹介した TbMnO₃ をはじめとする ABO₃ の酸化物の多くは類似の結晶構造を示す. 特に Mn を含んだ希土類マンガ酸化物は, 理想的なペロブスカイト型構造に比べると歪んでいる [3].

LaAlO₃/SrTiO₃ は 2004 年に Ohtomo らが, 高い移動度の 2DEG を観測 [8] したことで盛んに研究をされることとなった. 本来, LaAlO₃ と SrTiO₃ は絶縁体である. しかし, 人工超格子 LaAlO₃/SrTiO₃ では伝導特

性がある. キャリア密度は, 5×10^{13} - $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 程度と見積もられている [30, 31]. これらの報告より, 層の厚さによって, キャリア密度が変化することがわかった. そのため, どの層で界面とするのか, 層の厚さについて, 盛んに研究がされている.

SrTiO₃ 基盤に LaAlO₃ を積層した実験では, LaAlO₃ は 4 層で金属となり [32, 33], キャリア密度は $1.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 程度 [33] と報告されている. 他方で, (LaAlO₃)_n/(SrTiO₃)₂ ($n \leq 5$) のスラブにおける第一原理計算では, 界面が n 型か p 型に関わらず, $n \geq 4$ で金属となり, キャリア密度は $2 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 程度と見積もられている [34]. SrTiO₃ 基盤上 (LaAlO₃)_n ($n \leq 5$) の計算では, 理想的な構造ではすべて金属であるが, 最適化した構造では, $n=5$ で金属となり [35], 人工超格子の計算では, (LaAlO₃)_n/(SrTiO₃)_n ($n \leq 5$) では絶縁体であることが報告されている [36].

Rashba 効果は界面が重要であるが, 実験で詳細に界面状態を調べることは難しい. また, 電子状態は十分に理解されていない. 界面の局所的な電場は電子構造に影響を与える可能性がある. 従って, ヘテロ構造酸化物の Rashba 効果を調べることは, 界面状態を理解するために重要である.

本研究では LaAlO₃/SrTiO₃ の第一原理計算を行った. 界面の Rashba 効果について調べ, 更にスピネクチャーを描いた. 本研究では, LaAlO₃ と SrTiO₃ の層数は 1:1 とし, $n=2-8$ の計算を行った. 人工超格子だけでなく, 表面をもつスラブの計算も行った. 本研究は, 界面状態について詳細に解析を行い, これまで明らかにされていなかったスピネクチャーを明らかにした.

2 計算方法

第一原理計算は原子番号と構造のみによって計算を行う。そのため、実験結果による経験的なパラメータを用いずに計算結果を得ることができる。これは、より一般的に物性の本質について理論計算ができることを意味している。本研究では、コードは OpenMX [37] を用いた。ここでは、第一原理計算の計算手法について説明する。

本研究は、GGA[38] を含んだ密度汎関数理論 (DFT) に基づいた第一原理電子状態計算を行った。擬ポテンシャルはノルム保存型擬ポテンシャル [39] を用いている。OpenMX では、閉じ込め方式による複数の擬原子軌道の線形結合を使用している [40, 41]。部分コア補正 [42] は全ての原子で考えられている。Ca₃CoMnO₆ におけるスピン軌道相互作用については、全エネルギー計算よりエネルギー差が 0.1meV 以下であり、スピン軌道相互作用を考慮しない場合と同じ結果であるので、Ca₃CoMnO₆ ではスピン軌道相互作用がない場合で議論する。自己無撞着計算では、 k 点メッシュ (4,4,4) としている。擬原子軌道は Ca5.0- $s2p2d2$, Co5.5- $s2p2d2$, Mn5.5- $s2p2d2$, O4.0- $s2p2d1$ とした。LaAlO₃/SrTiO₃ の計算では、 k 点メッシュは、 $n \leq 4$ では (8, 8, 1), $n \geq 5$ では (8, 8, 2) としている。擬原子軌道は La6.0- $s3p3d1f1$, Al7.0- $s3p3d1$, Sr10.0- $s3p2d1$, Ti7.0- $s3p3d2$, O5.0- $s3p3$ とした。

Ca₃CoMnO₆ における電気分極の計算には Berry 位相法を用いて計算した [43]。Berry 位相の k 点メッシュは (2,2,8) とした。電気分極の計算では、実験の格子定数と内部パラメータを用いている。鎖内と三角格子を組む鎖間の交換相互作用の計算は magnetic force theorem[44] と呼ばれる Green 関数法を用いて計算した。 c 軸方向にユニットセルを 2 倍にして計算を行い、交換相互作用の値が変わらない事も確認した。

2.1 密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT)

第一原理計算の基本理論となっているのがこの密度汎関数理論 (DFT) である。これは、電子密度 $n(\mathbf{r})$ を用いて、エネルギーや物理量を明らかにする。

DFT の基礎をなす定理が 1964 年に P.Hohenberg と W. Kohn により 2 つの定理が提唱された [45, 46]。この定理を Hohenberg-Kohn の定理という。

1. 基底状態が縮退していないとき、外場 $v(\mathbf{r})$ と基底状態の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ は電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与えると一意的に決まる。
2. 基底状態のエネルギー $E_v[n(\mathbf{r})]$ は正しい $n(\mathbf{r})$ に対して最小になる。(変分原理)

この 2 つの定理より、

$$E_v[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5)$$

と書け、 $F[n(\mathbf{r})]$ は、電子の運動エネルギーと電子間 Coulomb 相互作用エネルギーに関する汎関数である。この $F[n(\mathbf{r})]$ の近似的な表式を求めるために、相互作用のない N 電子系に対する汎関数表式を用いて式 (6) と書き下す。

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (6)$$

密度汎関数理論は基底状態に関しては、量子力学で規定されるシュレディンガー方程式と等価である。しかしながら、汎関数具体的な形がわからないので、近似 (局所密度近似) を導入する必要がある。

2.2 局所密度近似

局所密度近似 [47][46][48][49] は一電子方程式に対する有効ポテンシャルを与える. 同様に有効ポテンシャルを与える近似にハートリー・フォック近似がある. ハートリー・フォック近似は厳密なハミルトニアンに対して多電子波動関数の形を仮定することによって, 近似を導入している. 一方で, 局所密度近似は, 基底状態の電子密度の汎関数である厳密なエネルギー表式からスタートしていき, その電子密度の関数依存性に近似を導入する.

$T_s[n(\mathbf{r})]$ は相互作用のないフェルミ粒子系の運動エネルギーで, その系の電子密度が $n(\mathbf{r})$ となるような有効ポテンシャル v_{eff} が存在するものとする. 式 (6) の右辺第二項目は $n(\mathbf{r})$ の電荷分布による古典的な静電相互作用エネルギーである. $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ は交換相関 (Exchange Correlation) 効果によるエネルギーで, 電子が相互作用していることに起因する運動エネルギーと Coulomb 相互作用エネルギーである. $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ の汎関数型は一般の $n(\mathbf{r})$ については未知である. そこで, 不均一な電子ガスの多体エネルギーを局所的に均一のものに置き換え, 一様電子ガスと見なす. そうすると, 交換相関エネルギー密度 $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ を用いて, E_{xc} は,

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (7)$$

と書ける. 式 (7) において, 電子密度 $n(\mathbf{r})$ に関する汎関数微分は,

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \left. \frac{d(\varepsilon_{xc}(n))}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \quad (8)$$

となる. これは電子に対する交換相関ポテンシャルに相当する. これを踏まえて, 変分原理を用いて一電子方程式の導出を行う.

電子数が一定の条件 (式 (9)) の制限条件のもとに式 (5) のエネルギー

に対して変分をとる.

$$N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (9)$$

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[E_v[n(\mathbf{r})] - \mu \left(\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 \quad (10)$$

式 (6) を用いると,

$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu = 0 \quad (11)$$

となる. ここで, μ はラグランジュの未定係数である. $\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$ を計算するために, 有効ポテンシャル $v_{eff}(\mathbf{r})$ の中の一電子方程式を考える.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (12)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (13)$$

式 (12) の解が求められた場合, $T_s[n(\mathbf{r})]$ は

$$\begin{aligned} T_s[n(\mathbf{r})] &= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int v_{eff}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (14)$$

となる. 式 (14) の $n(\mathbf{r})$ に関する汎関数微分を調べるために, 式 (12) において, $n(\mathbf{r})$, $v_{eff}(\mathbf{r})$, $\psi_i(\mathbf{r})$, $\varepsilon_i(\mathbf{r})$ に微小の変化を考える. それらの 1 次までの変化分を求めると,

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \delta\psi_i(\mathbf{r}) + \delta v_{eff}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \\ = \varepsilon_i \delta\psi_i(\mathbf{r}) + \delta\varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (15)$$

となる. 左から ψ_i^* をかけて積分すると,

$$\begin{aligned} \varepsilon_i \int \psi_i^* \delta\psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \delta v_{eff}(\mathbf{r}) |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \\ = \varepsilon_i \int \psi_i^* \delta\psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \delta\varepsilon_i \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (16)$$

となる. 両辺を i について 1 から N まで和をとると,

$$\int \delta v_{eff}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \delta\varepsilon_i \quad (17)$$

となる. $n(\mathbf{r})$ に関する汎関数微分は,

$$\int \frac{\delta v_{eff}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \frac{\delta\varepsilon_i}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (18)$$

である. 式 (14) の $n(\mathbf{r})$ に関する汎関数微分は,

$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \sum_{i=1}^N \frac{\delta\varepsilon_i}{\delta n(\mathbf{r})} - \int \frac{\delta v_{eff}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - v_{eff}(\mathbf{r}) \quad (19)$$

これに式 (18) を用いて,

$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = -v_{eff}(\mathbf{r}) \quad (20)$$

となる. したがって, 式 (11) より $v_{eff}(\mathbf{r})$ は, 式 (8) を用いて,

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\mathbf{r}) - \mu \quad (21)$$

となる. これより, N 電子系の基底状態を求める問題は, 有効ポテンシャル $v_{eff}(\mathbf{r})$ を 21 のようにとった一電子方程式 (12),(13) を自己無撞着 (self-consistent) に解くこととなる. $n(\mathbf{r})$ が求められれば, 基底状態のエ

エネルギー $E_v[n(\mathbf{r})]$ は, 式 (5), 式 (6) より,

$$\begin{aligned} E_v[n(\mathbf{r})] &= F[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

さらに $T_s[n(\mathbf{r})]$ に式 (14), E_{xc} に式 (7) を代入して,

$$\begin{aligned} E_v[n(\mathbf{r})] &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int v_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

第二項の $\int v_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ は, 式 (21) より,

$$\int v_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \mu_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \mu N$$

となる. ここで式 (9) を用いた. これより, 基底状態のエネルギー $E_v[n(\mathbf{r})]$ は,

$$E_v[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int [\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) - \mu_{xc}(\mathbf{r})] n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \mu N$$

と計算できる.

局所密度近似において交換相関エネルギー $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ は, 式 (7) と表した. これをスピン分極が存在する場合に拡張したのが局所スピン密度近似 (local spin-density approximation, LSDA) であり,

$$E_{xc}[n_+(\mathbf{r}), n_-(\mathbf{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}(n_+(\mathbf{r}), n_-(\mathbf{r}))n_+(\mathbf{r})n_-(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (22)$$

となる. しかし, 局所密度近似や局所スピン密度近似では, 強相関電子系において,

1. 半導体や絶縁体のバンドギャップが実験値より小さくなる.
2. 凝集エネルギーが一般に過大評価されるため, 格子定数が過小評価される傾向がある.
3. 3d 遷移金属の基底状態が正しく与えられない.

などの問題がある. そのため, 局所密度近似や局所スピン密度近似を超える試みがある. それが後述する一般化勾配近似 (GGA) である.

2.2.1 一般化勾配近似 (GGA)

一般化勾配近似 [38] は, 交換ポテンシャルが本来満たすべき条件を強制的に満たすように関数型を決めている. これは一電子スピン密度の空間変動をより正確に取り入れるために微分を考慮した場合, 単に数学的に密度勾配についての展開を行い, それを有限の項で切ったのでは, 交換ポテンシャルの非正值性を破ってしまうためである. 一般化勾配近似にはいくつか種類 (PW91(Perdew-Wang1991)[50], PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)[38] など) があるが, これらの方法はどれも原子における交換エネルギーに対する局所スピン密度近似の誤差が改善されている.

交換相関エネルギーは, 解析関数 f を用いて,

$$E_{xc}[n_+(\mathbf{r}), n_-(\mathbf{r})] \approx \int f(n_+(\mathbf{r}), n_-(\mathbf{r}), \nabla n_+(\mathbf{r}), \nabla n_-(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (23)$$

となる. $\nabla n_+(\mathbf{r})$ といった密度勾配をとって LDA を補正している.

2.3 擬ポテンシャル法

擬ポテンシャル法は非経験的バンド計算手法である. 数値計算上で用いられる近似の精度が十分にわかっている計算手法を用いると, 局所密度近似のような一電子方程式において根本的に仮定されている近似について定量的に評価できる. したがって, 有効性と限界を具体的物質系を用いて議論することが可能である.

2.3.1 ノルム保存型擬ポテンシャル法

1960年代, 擬ポテンシャル法が原理的な面においても, 応用の面においても活発に議論された. しかし, これまでの擬ポテンシャル法は, どこかで実験のデータを利用していたため, 半経験的なものであった. 1979年に Hamann らによって LDA に基づく非経験的擬ポテンシャル法であるノルム保存型擬ポテンシャル法が提案された [39].

非経験的な電子状態計算を行うには, 求められた波動関数から電子密度を求め, さらにそれから有効一電子ポテンシャルを求めた時に, それが $r > r_c$ の領域で真のポテンシャルと一致しなければならない. そのためには, $r < r_c$ での擬波動関数 $\phi_{ps}(\mathbf{r})$ のノルムが真の波動関数 $\phi_t(\mathbf{r})$ のノルムと一致していることが静電ポテンシャルを正しく与えるために必要な条件となる. したがって, 非経験的擬ポテンシャルは

1. 価電子状態の波動関数が $r < r_c$ で節をもたない.
2. $r \geq r_c$ では $\phi_{ps}(\mathbf{r}) = \phi_t(\mathbf{r})$.
3. ノルム保存の条件

$$\int_{r < r_c} |\psi_{ps}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_{r < r_c} |\psi_t(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (24)$$

の条件を満たさなければならない.

特に 3 は, 非経験的な計算を行うために必要なものであり, これよりノルム保存型擬ポテンシャル法といわれる. この条件より, 擬動径関数が真の動径関数と同じ対数微分のエネルギー値をもつ. したがって, 条件 2, 3 より, 擬ポテンシャルは, ある与えられたエネルギー ε での内殻領域からの散乱を正しく記述するばかりでなく, そのエネルギーから外れたところでも 1 次のオーダーまでは正しく記述されている. これより, ノルム保存型擬ポテンシャルは, 精度が高い上, 効率の良い電子状態計算手法で

ある.

ノルム保存型擬ポテンシャル法の手順は,

1. 孤立原子について Kohn-Sham 方程式を解き, 真のポテンシャルエネルギー, エネルギー固有値, 波動関数を求める.
2. 領域 $r > r_c$ で真の波動関数に等しく, $r < r_c$ で節がなく且つノルムが真の波動関数と等しくなるような波動関数を作る.
3. $r = r_c$ で擬波動関数の対数微分が真の波動関数の対数微分に等しくなるようにする.
4. 3 で作られた擬波動関数とその固有エネルギーを再現するようなポテンシャルを作る.
5. 4 のポテンシャルから価電子によるハートレーポテンシャルと交換・相関ポテンシャルを除き, 内殻電子のみによる擬ポテンシャルを作る.
6. 擬ポテンシャルを結晶内の外場のポテンシャルとして局所密度汎関数法によるハミルトニアンを作り, 局在基底で固有値問題を解く.

である.

2.3.2 線形結合擬原子軌道法 (LCPAO 法)

LCPAO 法は, 原子軌道の線形結合で電子の波動関数を表わしている. 数値原子軌道 $\phi_{i\alpha}$ を用いて Kohn-Sham 軌道 ψ_μ で展開すると, 式 (25) となる.

$$\psi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{i\alpha} c_{\mu,i\alpha} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (25)$$

ここで i はサイト指数, $\alpha \equiv (plm)$ は軌道指数であり, $\phi_{i\alpha} \equiv Y_{lm} R_{ipl}$ である. 球面調和関数 Y_{lm} は, 角運動量量子数 l と磁気量子数 m に依存する. 動径波動関数 R_{ipl} は, i と l , 多重インデックス p に依存する. OpenMX

では, 各軌道に p を 5 つまで取り入れることができる. R_{ipl} は次の条件で生成する.

1. 原子軌道が計算精度内でカットオフ半径を超えると完全に消えなければならない. そして, 運動オペレーターの行列成分が 1 次微分まで連続的になるためにカットオフ半径の周りで 3 次微分まで連続でなければならない.
2. 原子軌道の全てはできるだけ少ない簡単なパラメータで生成されることで, 望み通りの軌道が体系的に数多く利用可能となる.

閉じ込め半径 r_c より外側で R_{iql} を消滅させるために核のポテンシャルは式 (26) とする.

$$V_{core}(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & (r \leq r_1) \\ \sum_{n=0}^3 b_n r^n & (r_1 < r \leq r_c) \\ h & (r_c < r) \end{cases} \quad (26)$$

ここで, b_n は, r_1 と r_c 間で連続的であり, その一次微分も連続的であるように決める.

式 (25) は非スピン分極系で一粒子波動関数の非 Bloch 展開の式であり. スピン分極系や Bloch の波動関数への拡張した波動関数 $\psi_{\sigma\mu}(\mathbf{r})$ は次のようになる.

$$\psi_{\sigma\mu}^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{k}} \sum_{i\alpha} c_{\sigma\mu, i\alpha}^{(\mathbf{k})} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) \quad (27)$$

2.4 Green 関数法

交換相互作用の計算には Green 関数法を用いた magnetic force theorem[44] という手法を用いている. この方法は, 簡単に述べると, スピ

ンを仮想的に少し動かし, エネルギーの変化をみることで交換相互作用 J を求める手法である.

最終的な表式は

$$J_{ij} = \frac{1}{2\pi} \int^{\varepsilon_F} d\varepsilon \text{Tr}[\hat{G}_{ij}^{\uparrow} \hat{V}_j \hat{G}_{ji}^{\downarrow} \hat{V}_i] \quad (28)$$

となる [51]. i と j は原子のサイトを, ε_F はフェルミエネルギーを示す. \hat{G}_{ij}^{σ} は Kohn-Sham 軌道によって構築された 1 粒子のスピン依存 Green 関数で, \hat{V}_i はオンサイトのポテンシャルである.

2.5 Berry 位相法

電気分極の計算には Berry 位相法を用いて計算した [43]. 電気分極の計算では, 実験の格子定数と内部パラメータを用いている. Berry 位相法は, 系全体として電気分極が生じていない状態から生じている状態への変化が断熱的な過程として記述されると考える. ここで注意するのが, この過程で基底状態が入れ替わらないことが要求されていることである. しかし, これは系が常に絶縁体であればこの条件を満たしている.

最終的な表式は

$$P_{\alpha}^{(\lambda)} = \frac{2e}{\Omega} \frac{1}{K_{\alpha}} \int_0^{K_{\alpha}} \langle u_k^{(\lambda)} | \frac{\partial}{\partial k_{\alpha}} | u_k^{(\lambda)} \rangle dk_{\alpha} \quad (29)$$

となる. Ω はユニットセルの体積, α , は格子ベクトル R_{α} に沿った電気分極成分のインデックス, $u_k^{(\lambda)}$ は周期関数, K は逆格子ベクトル, λ は原子変位のようなパラメータ, e は電子の電荷, k は Bloch wave vector である.

3 擬一次元鎖をもつマルチフェロイクス $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ の磁気構造と電気分極の相関関係

3.1 結晶構造

室温の $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ は hexagonal symmetry の K_4CdCl_6 -type の結晶構造で, $R\bar{3}c$ の空間反転対称な空間群に属する [52]. ユニットセルには 6 化学組成 ($Z=6$) の 66 原子が含まれる. 格子定数は $a=9.1314\text{\AA}$, $c=10.5817\text{\AA}$ [52] である. 図 8 は (110) 方向から見た図で, c 軸方向に伸びた 3 本の $(\text{CoMnO}_6)_2$ の擬一次元鎖がある. 1 本の擬一次元鎖は三方晶 CoO_6 と八面体 MnO_6 が面を共有して連なっている. 図 9 は ab 面 ((001) 方向) から見た図である. この図より, $(\text{CoMnO}_6)_2$ の擬一次元鎖が三角格子状に配列している事がわかる.

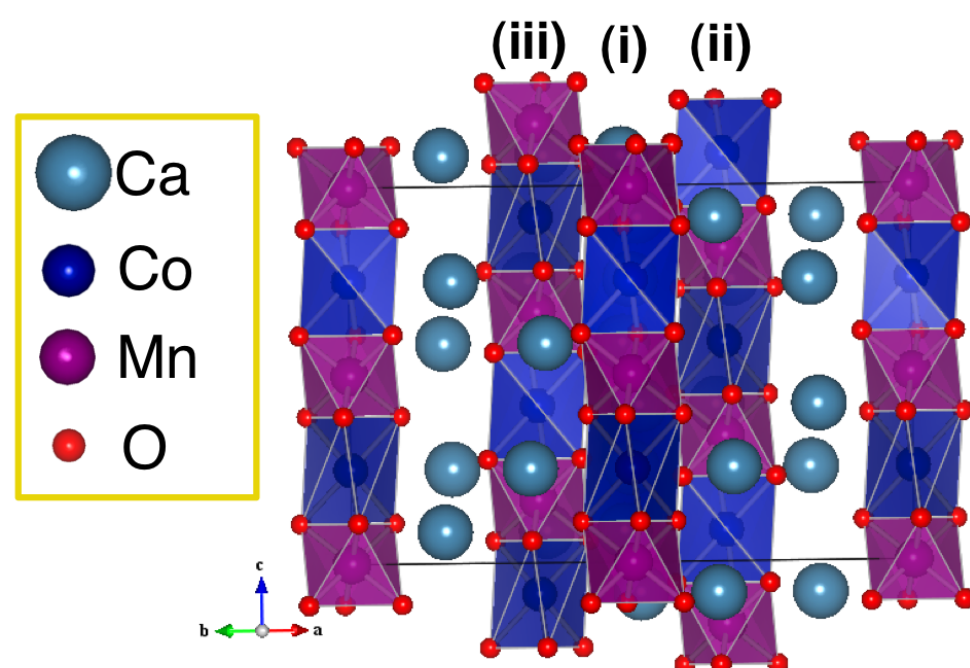


図 8 (110) 方向から見た $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ の結晶構造

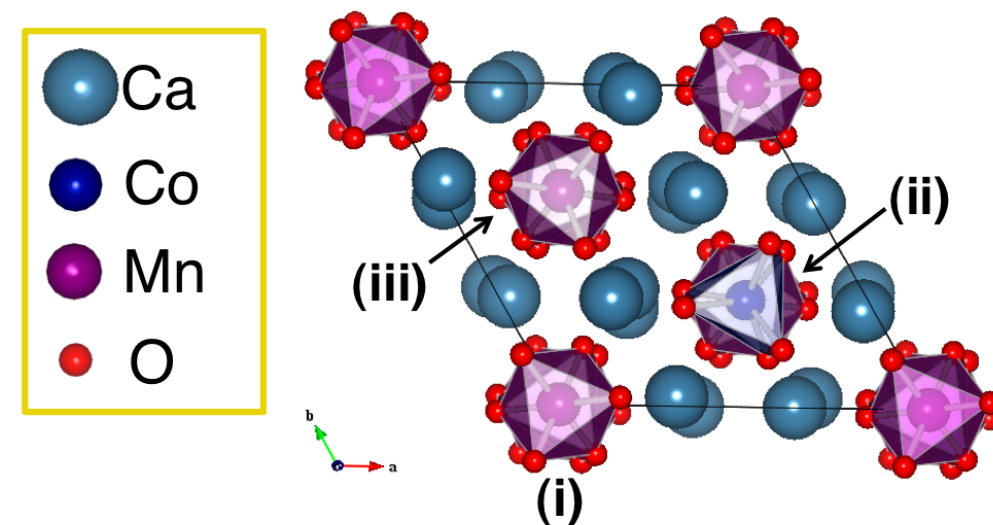


図 9 (001) 方向から見た $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ の結晶構造

3.2 磁気構造

可能なスピン配置はユニットセル内で 4096 通り ($=2^{12}$) である. なぜならユニットセル内に三角格子を組む 3 本の Co-Mn-Co-Mn イジングスピン鎖があり, 12 個の磁性原子があるからである. 上述したように中性子粉末回折測定によって $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ の鎖内の最安定磁気構造は $\uparrow\downarrow$

であることが明らかとなった [5]. そこでまず, 私たちは Co-Mn 鎖の磁気構造を $\uparrow\downarrow$ のみ考える. 図 8, 9 からわかるように, ユニットセル内に 3 本の鎖があり, その 3 本に (i)-(iii) とサイト番号を充てた. 次に三角格子のサイトに注目する. サイトに対応する部分には Co-Mn の擬一次元鎖がある. 図 10 は, 1 本の鎖内磁気原子に 1-4 の番号を付けた図であり, 3 本の鎖の上部にある (i)-(iii) は図 8, 9 のサイト番号と対応している. 図 11 は, 4 種の $\uparrow\downarrow$ を示した図であり, それぞれ (A)-(D) とした. 左の番号 1-4 は図 10 の鎖内サイト番号に対応している. これは後でスピン構造の分類するとき用いる. $\uparrow\downarrow$ のみ考えると, ユニットセル内で考えられる可能なスピン配置は 4096 通りから 64 通りになる. さらに対称性を考慮する事で, 64 通りのスピン構造は 6 種類に分類できる. この 6 種類について計算を行った.

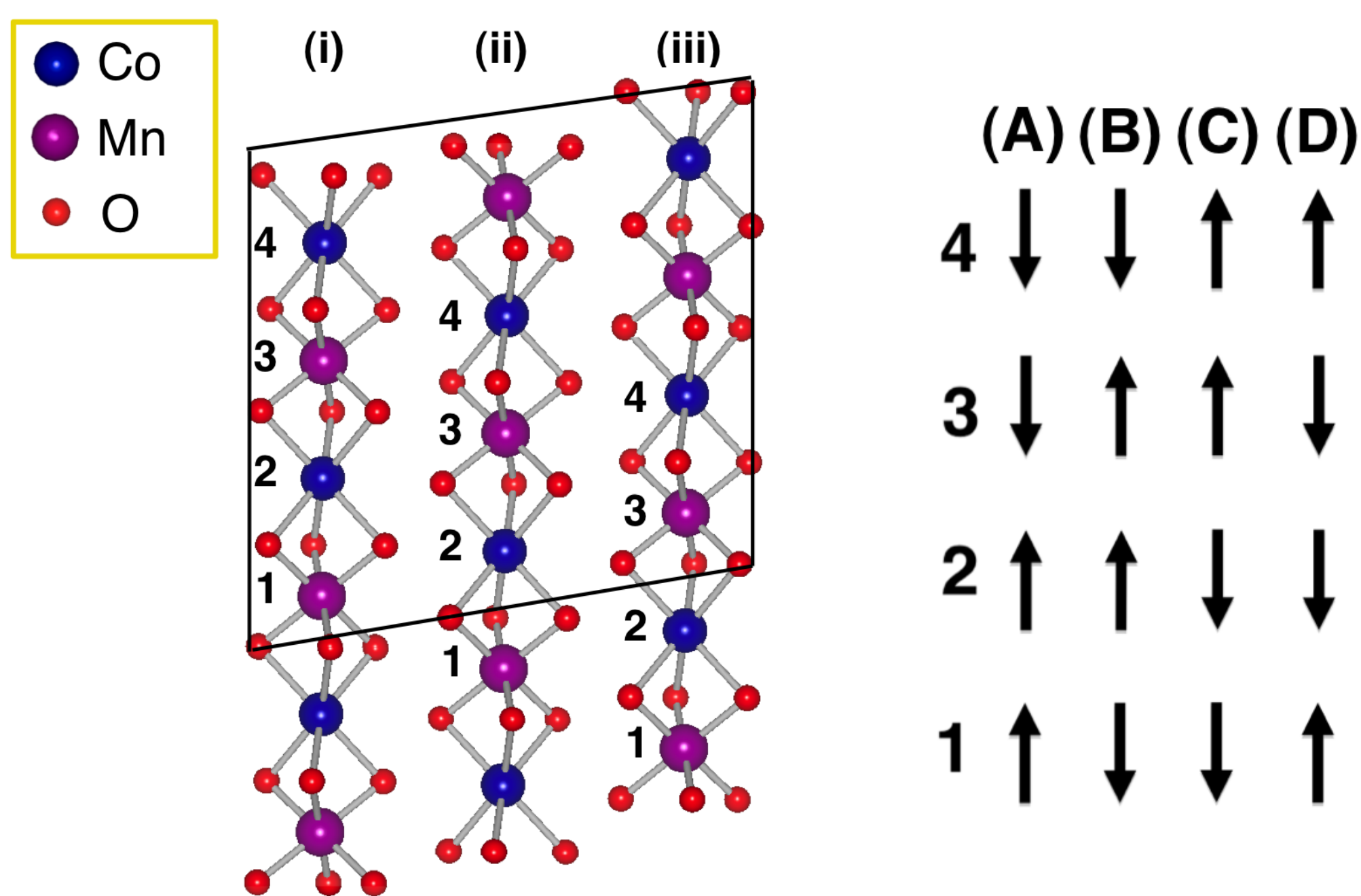


図 10 磁気構造定義

図 11 $\uparrow\downarrow$ スピンの組み合わせ

3.3 エネルギー安定性

鎖内が $\uparrow\uparrow\downarrow$ である非等価な 6 種類のスピン構造のエネルギーを最安定構造から M_i ($0 \leq i \leq 5$) とした. 図 12 に M_0 の磁気構造, 図 13 に M_1 の磁気構造を示す. M_0 構造は最安定の磁気構造である. M_1 構造は実験で観測された構造である [5]. 表 2 は, 最安定な磁気構造からのエネルギー差を示している. エネルギー差は最大で 3.7 meV/f.u. であった. 鎖内が $\uparrow\uparrow\downarrow$ である 6 種類のスピン構造のエネルギー差は, 鎖間の磁気的な相互作用が強い事を示している. 特に, 最安定の構造と 2 番目の構造の M_0 と M_1 は, 差が 0.10 meV/f.u. とほぼ縮退している.

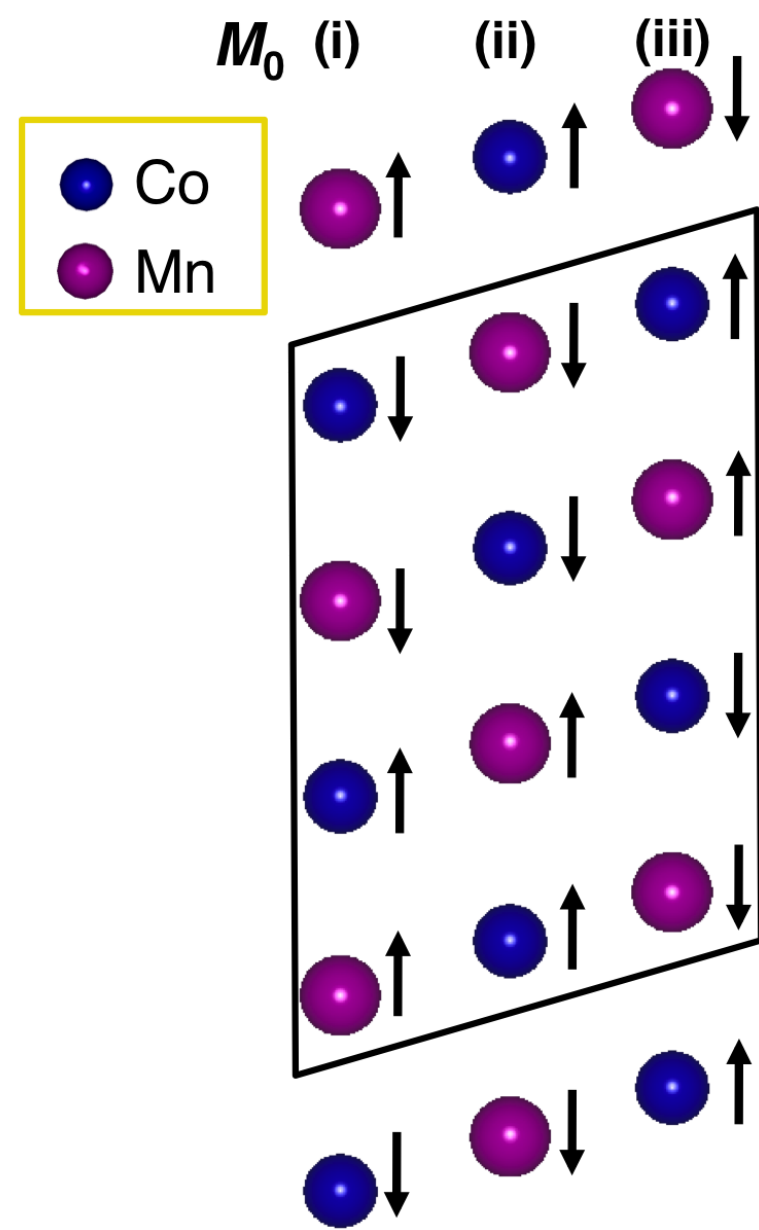


図 12 M_0 磁気構造

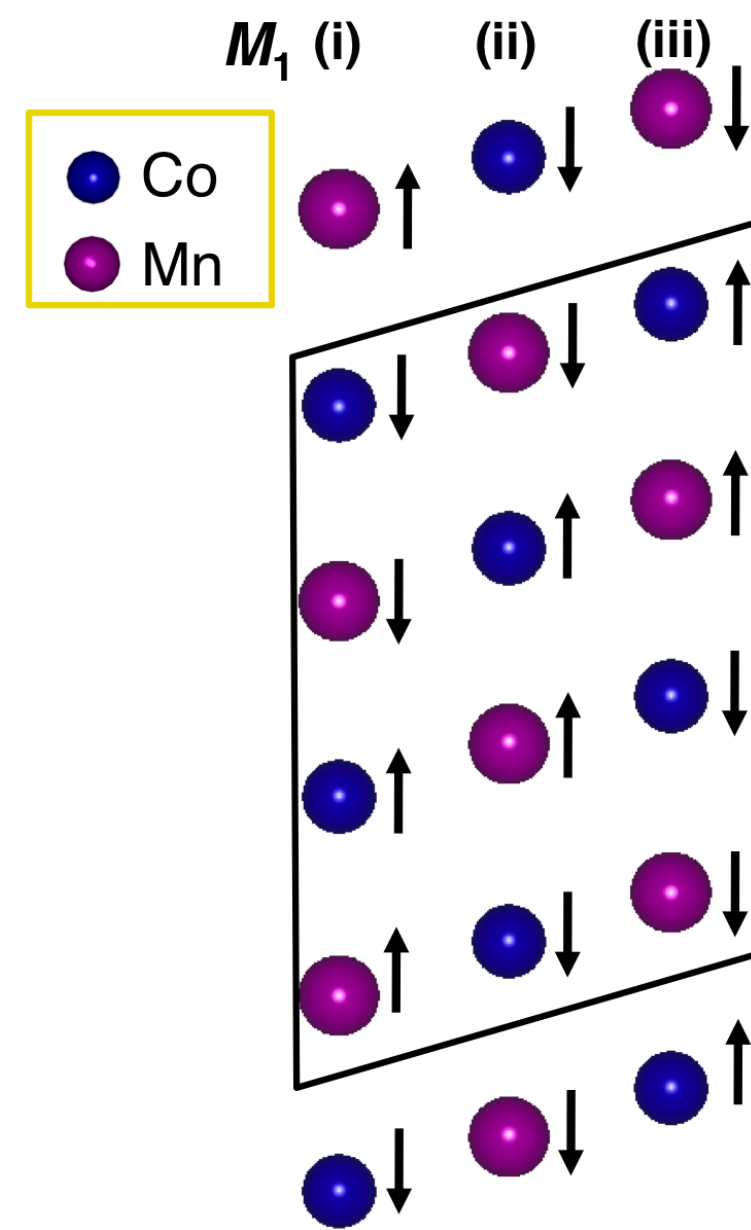


図 13 M_1 磁気構造

次に磁気構造と電気分極の相関を考えるために電子状態を調べた. 6 種の磁気構造 (M_0 - M_5) について, 状態密度 (DOS) はほとんど差がなかった. 図 14 に最安定磁気構造 M_0 の DOS と部分状態密度 (PDOS)

表 2 最安定磁気構造 M_0 からの全エネルギー差 ΔE と電気分極の値を示す. 括弧内の値は SOI を含んで計算した全エネルギー差である. (i,ii,iii) は鎖が $\uparrow\downarrow$ とした時の等価となる磁気構造を示している. (A) から (D) は図 11 の記号と対応している. 表内には 32 の磁気構造があり, 反転対称性の磁気構造は省略した.

| 磁気構造 | 鎖の組み合わせ (i, ii, iii) | ΔE (meV/f.u.) | 電気分極 ($\mu\text{C}/\text{m}^2$) |
|-------|---|-----------------------|-----------------------------------|
| M_0 | (A, B, A), (A, C, D), (D, C, A), (B, C, B), (B, D, A), (A, D, B) | 0 | 1245 (1201) |
| M_1 | (A, C, A), (B, D, B) | +0.10 (0.06) | 3719 (3588) |
| M_2 | (A, A, A), (A, C, C), (C, C, A), (B, B, B), (B, D, D), (D, D, B) | +2.76 (2.71) | 4316 (4181) |
| M_3 | (A, A, B), (B, C, C), (C, D, A), (B, B, C), (C, D, D), (D, A, B) | +2.95 (2.86) | 1538 (1488) |
| M_4 | (A, D, C), (C, C, B), (B, A, A), (B, A, D), (D, D, C), (C, B, B) | +3.43 (3.43) | 1544 (1497) |
| M_5 | (A, D, A), (A, C, B), (B, C, A), (B, A, B), (B, D, C), (C, D, B) | +3.69 (3.61) | 1227 (1187) |

を示す. DOS から明らかであるように, バンドギャップが開いており, その大きさは 0.8eV であった. また, 遷移金属の電子配置は $\text{Co}^{2+}(\text{d}7, \text{S}=3/2)$, $\text{Mn}^{4+}(\text{d}3, \text{S}=3/2)$ の high スピン状態で, スピンモーメントは Co が $2.56\mu_B$, Mn が $2.68\mu_B$ であった. この値は, 過去の第一原理計算の報告 [23] と同程度の値であり, それぞれ $2.64\mu_B$, $2.70\mu_B$ であった.

図 14 には Co-Mn 間における O の PDOS も示している. $\text{O}(\uparrow\uparrow)$ は $\text{Co}(\uparrow)\text{-Mn}(\uparrow)$ 間の O を, $\text{O}(\uparrow\downarrow)$ は $\text{Co}(\uparrow)\text{-Mn}(\downarrow)$ 間の O を示している. $\text{O}(\uparrow\uparrow)$ と $\text{O}(\uparrow\downarrow)$ の PDOS を比較すると, 異なっていることがわかる. 実際, 磁性原子のスピンを含めて考えると, 反強磁性構造 $\uparrow\downarrow$ における Mn と Co 間にある O 原子は非等価となる. この対称性の破れが鎖内の電気双極子モーメント, 電気分極の起源となっている. (系全体の電気分極はユニットセル/ Ω で割ったものになる.)

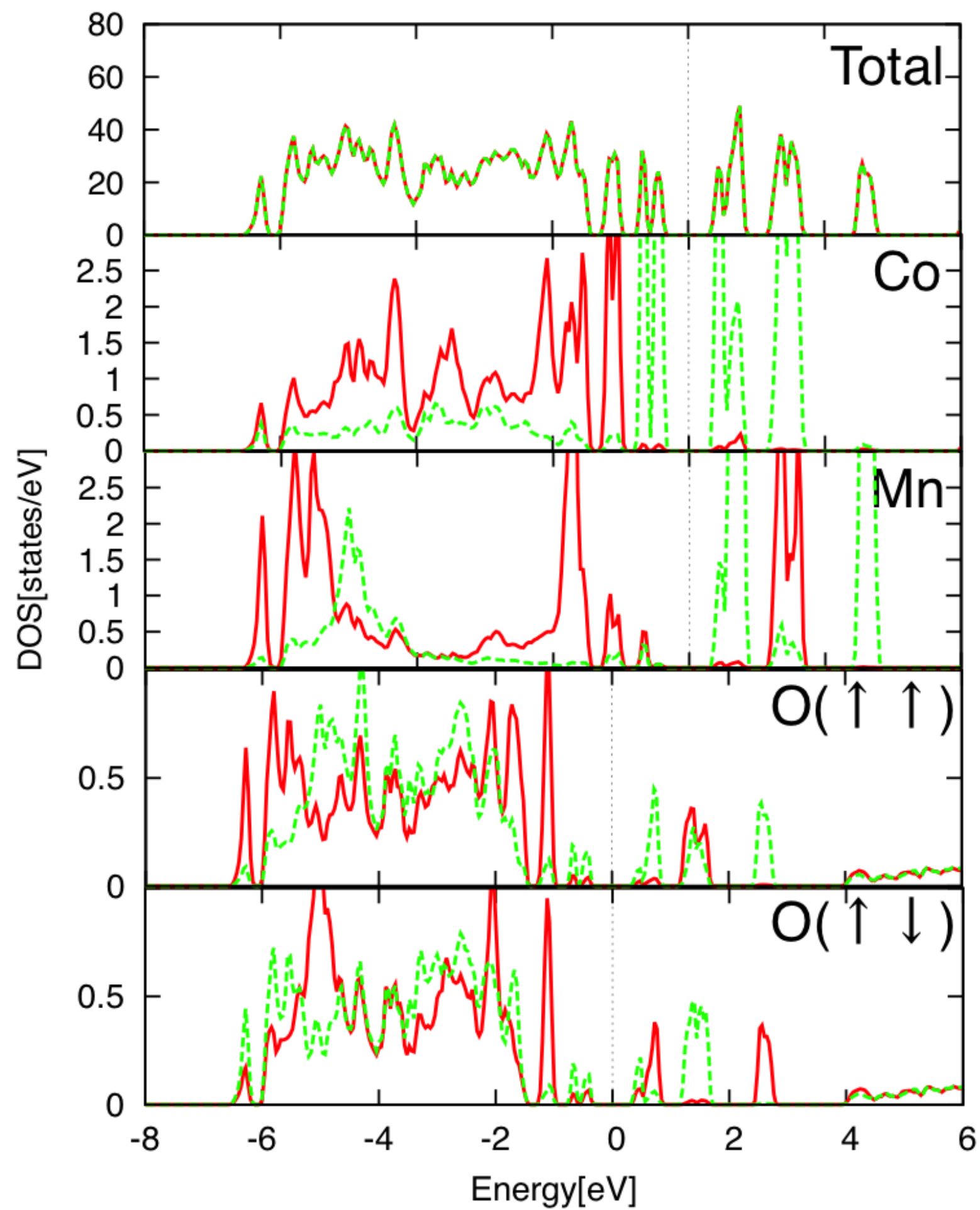


図 14 状態密度と部分状態密度

3.4 電気分極と交換相互作用

純粋な電気分極 (pure electronic polarization) を Berry 位相法により計算した. 6 種の構造における電気分極の値は表 2 に示す. 最安定磁気構造 (M_0 , 図 12) の電気分極は $1245 \mu\text{C}/\text{m}^2$ であり, 準安定磁気構造 (M_1 , 図 13) は $3719 \mu\text{C}/\text{m}^2$ であった. 2 つの構造で電気分極の値が異なる理由に

ついて考える.

最安定磁気構造 (M_0 , 図 12) は (**A**, **B**, **A**) であり, 準安定磁気構造 (M_1 , 図 13) は (**A**, **C**, **A**) である. つまり, これら 2 つの違いは鎖 (ii) の磁気秩序のみである. 上述したように電気分極は, $\text{Co}(\uparrow)\text{-Mn}(\uparrow)$ と $\text{Co}(\uparrow)\text{-Mn}(\downarrow)$ の非等価性に起源がある. O 原子の電子状態は図 14 からわかるように $\text{Co}(\uparrow)\text{-Mn}(\uparrow)$ 間と $\text{Co}(\uparrow)\text{-Mn}(\downarrow)$ 間で異なる. これはすなわち, Co の $\pm c$ 軸方向の O で異なる状態であり, 非対称性が生じていることになる. 補足だが, 3 つの鎖が $\uparrow\uparrow\uparrow$ である強磁性磁気構造, $\uparrow\downarrow\downarrow$ の反強磁性構造は対称性を保持しているため電気分極が 0 である.

図 15 は $\text{Co}(\uparrow)\text{-Mn}(\uparrow)$ のペア間の電荷移動を模式的に示した図である. ここで鎖 1 本の電気双極子モーメントの値を μ_C とおく. 図 15(a) は c 軸正方向の電気双極子モーメント, 図 15(b) は c 軸負方向の電気双極子モーメントを示す. 鎖内のスピンの順序に注目すると, 図 16 に示したように, Co-Mn 鎖のspin配置が 1 サイトずれる事で電気双極子モーメントが反転する. 例えば, (**A**) のspin配置が $+c$ 軸方向に 1 サイトずれると (**B**) になり, 電気双極子モーメントは $+\mu_C$ から $-\mu_C$ と反転する.

ユニットセル内には 3 本の鎖があり, 電気双極子モーメントが 3 本とも同方向の場合は $3\mu_C/\Omega$ となる. Ω はユニットセルの体積である. 一方で, 1 本が反対方向の場合は $1\mu_C/\Omega$ となる. 最安定磁気構造 (M_0 , 図 12) と準安定磁気構造 (M_1 , 図 13) の電気分極を考えると, 図 17(a) と (b) に示すように, $1\mu_C/\Omega$ と $3\mu_C/\Omega$ に対応する. 2 つの磁気構造は鎖 (ii) のみの違いであるが, 電気分極の値は 3 倍異なる. この説明は計算で求めた電気分極値の結果とも一致する.

以上のことをまとめると,

1. 電気分極は鎖内において, spin配置が 1 サイトずれると双極子モーメントが反転する.

2. ユニットセル内の3本のCo-Mn鎖の双極子モーメントの和には4種類 ($\pm 1\mu_C/\Omega$, $\pm 3\mu_C/\Omega$) ある.

このように私たちは原子変位なしでも電気分極が生じる事を示した. ここで実験との対応について考える. 計算で得られた電気分極の値は Choiらや Joらの実験値 $90\text{-}310\mu\text{C}/\text{m}^2$ よりはるかに大きい [5, 19]. 全エネルギー計算から鎖間の磁気的な相互作用が強い事がわかっている. もし ab 面における幾何学的フラストレーションがあれば磁気ドメインが形成され, 電気分極が小さくなる. 例えば 3×3 のユニットセルを考えたとき, 磁気ドメインによって8ユニットセル分は打ち消され, 残った1ユニットセル分のみに μ_C または $3\mu_C$ の電気分極が生じる. すると, 3×3 のユニットセル全体では, μ_C または $3\mu_C$ の $1/9$ の値となる (図 18). 私たちの電気分極値で見積もると, $138\mu\text{C}/\text{m}^2\text{-}413\mu\text{C}/\text{m}^2$ になる. そのため, 鎖間の磁気的相互作用は電気分極の秩序化に重要である.

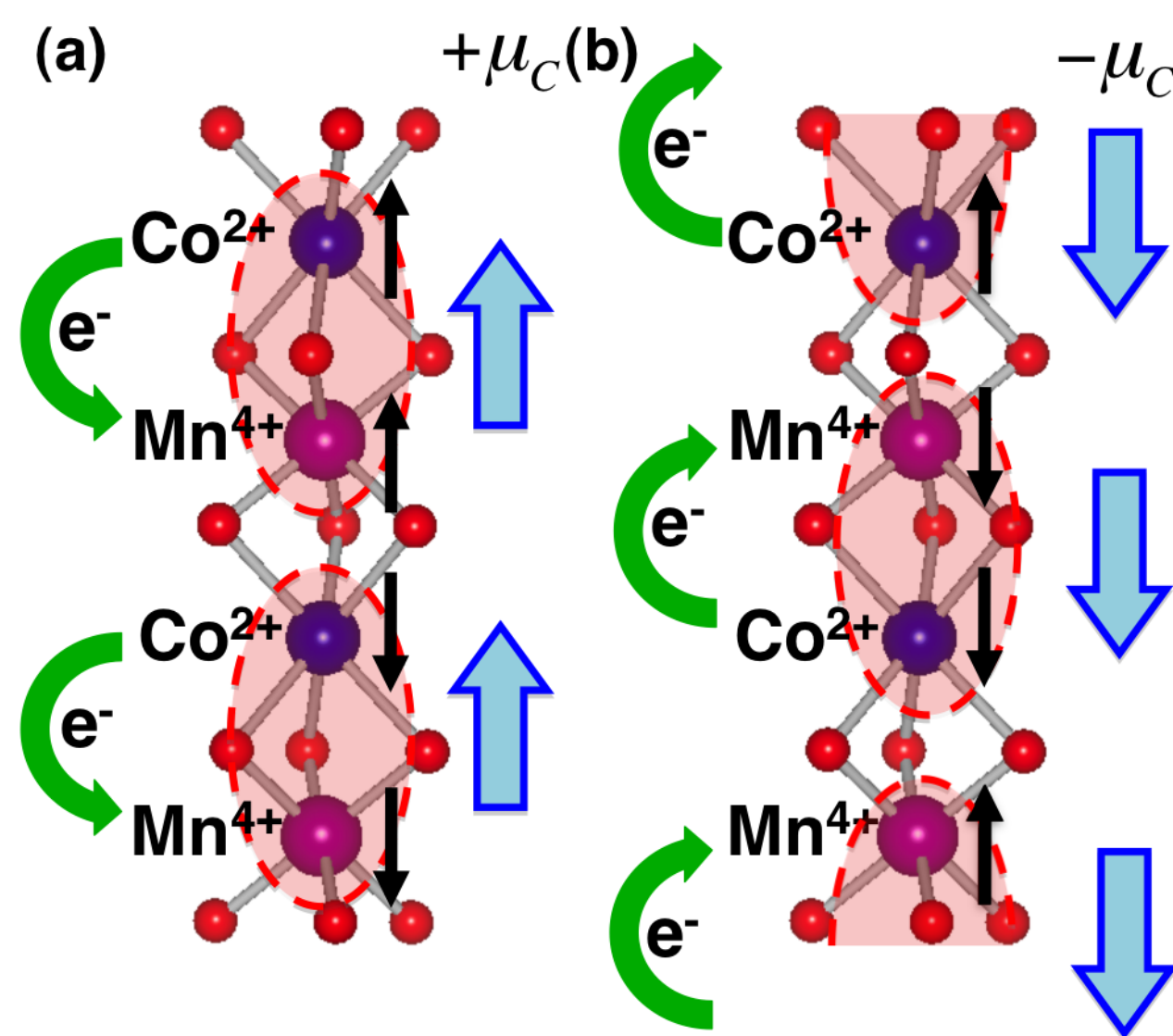


図 15 電気双極子モーメントの向き

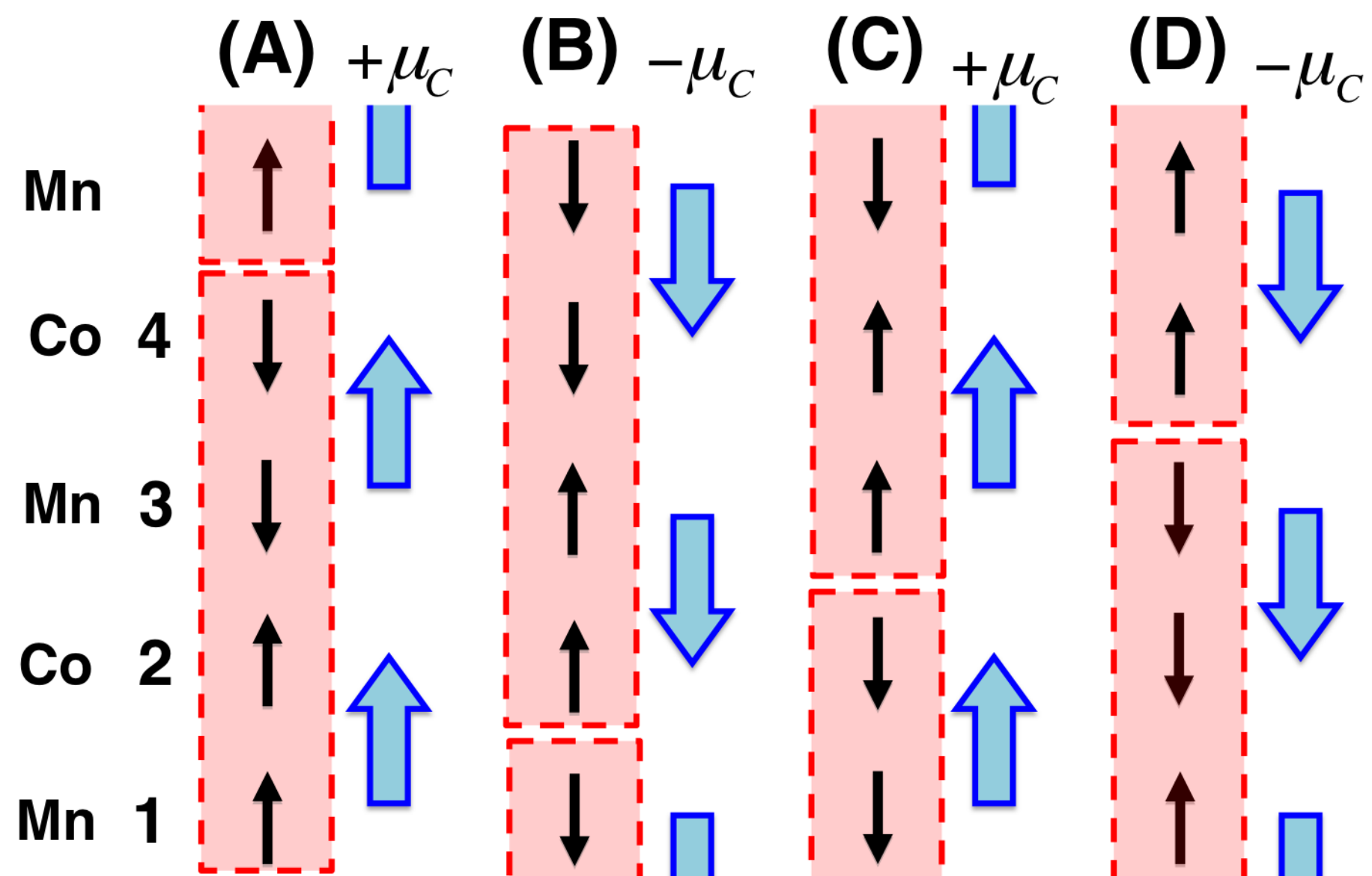


図 16 (A)-(D) の電気双極子モーメントの向き

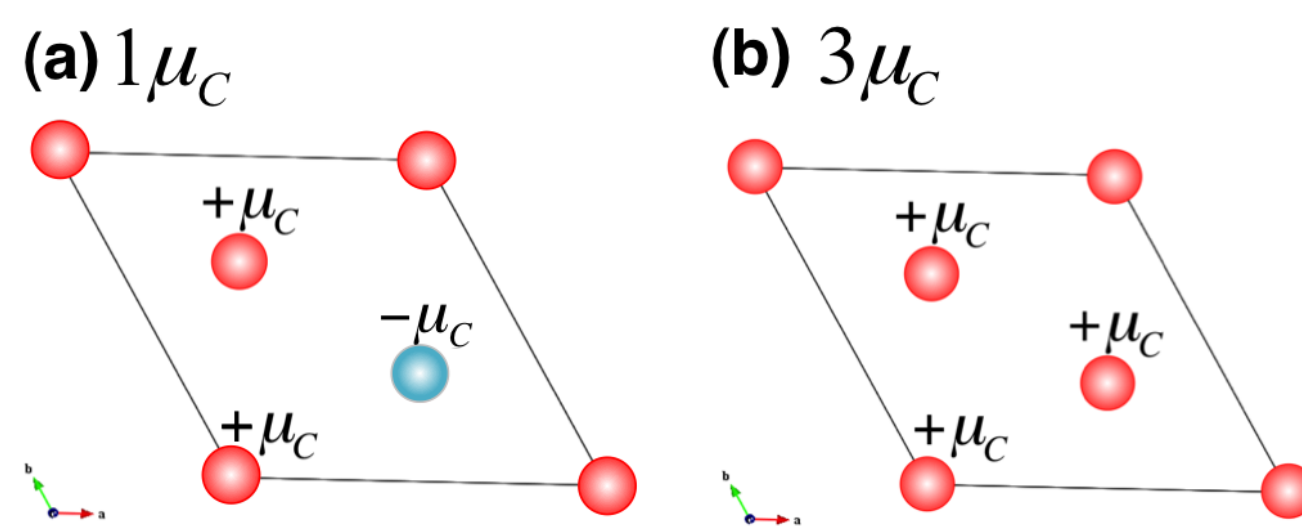


図 17 ユニットセル内の電気分極

3.5 交換相互作用

交換相互作用の大きさを明らかにするために、Green 関数法を用いて磁性原子間の交換相互作用の計算を行った。この方法は磁気構造を参

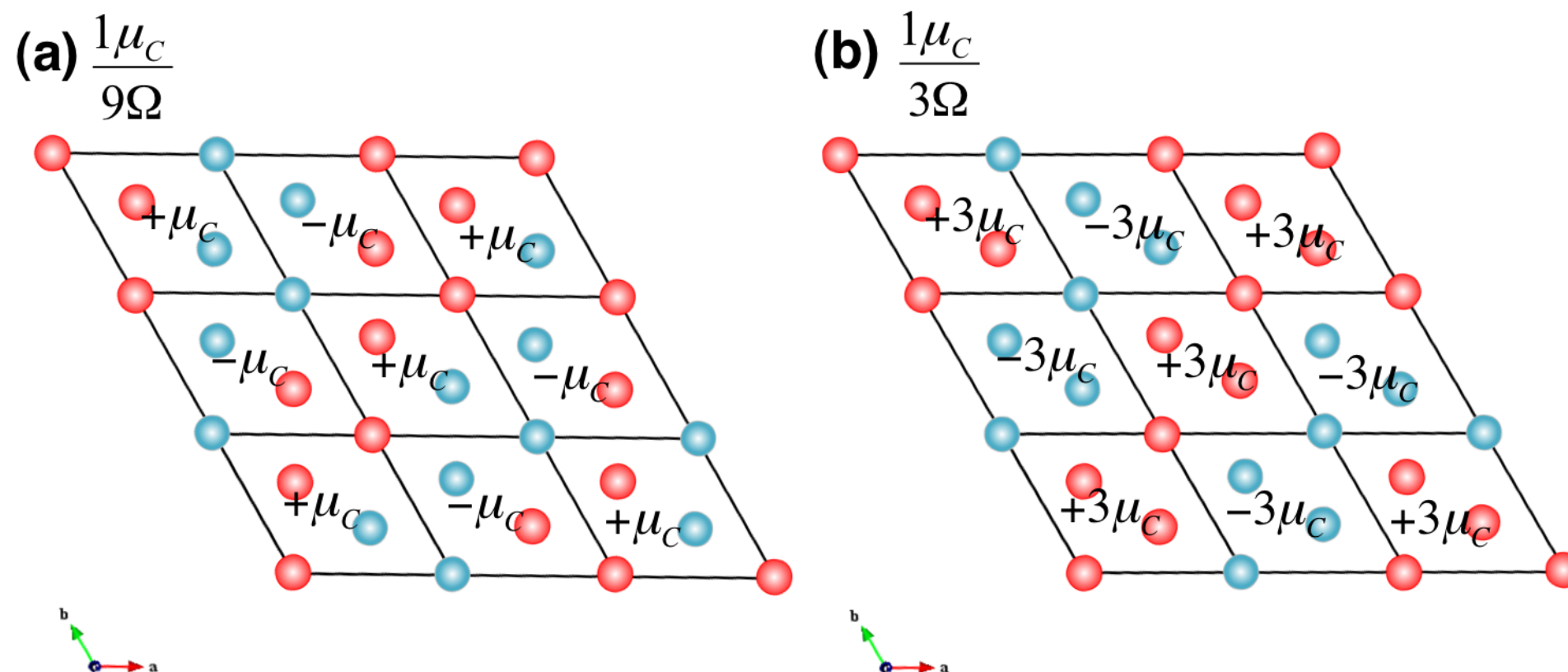


図 18 Ferri 状態の電気分極

照し, 摂動法アプローチによって交換相互作用を計算している. これまで, $\uparrow\downarrow$ について議論してきた. 第一原理計算の結果では, $\uparrow\downarrow$ より $\uparrow\downarrow\uparrow$ の方が全エネルギーが安定であったため, 交換相互作用は $\uparrow\downarrow\uparrow$ の構造から見積もった. 鎖間を考慮すると, $\uparrow\downarrow\uparrow$ の磁気構造には 2 種類に分類される. 交換相互作用の計算では, 最安定の $\uparrow\downarrow\uparrow$ の磁気構造を用いた.

3.5.1 鎖内交換相互作用

はじめに鎖内の交換相互作用を明らかにする. $J_1^{\text{Co-Mn}}$ は最近接の交換相互作用, $J_2^{\text{Co-Co}}$ は Co-Co 間の第 2 近接交換相互作用, $J_2^{\text{Mn-Mn}}$ は Mn-Mn 間の第 2 近接交換相互作用を示す. 計算結果は表 3 に示すように, $J_1^{\text{Co-Mn}}$ は J_2 より大きく, $\uparrow\downarrow\uparrow$ 秩序が安定である. この結果は第一原理計算の結果と一致しており, 過去の第一原理計算の報告 [23] とも一致している.

3.5.2 鎖間交換相互作用

図 19, に示すように, 鎖間の最近接 (Co-Mn), Co-Co 間の第 2 近接, Mn-Mn 間の第 2 近接, Co-Co 間の第 3 近接, Mn-Mn 間の第 3 近接, 第

表3 鎖内の交換相互作用 (meV).

| 磁気構造 (原子間距離 Å) | $J_1^{\text{Co-Mn}}$ (2.65) | $J_2^{\text{Co-Co}}$ (5.30) | $J_2^{\text{Mn-Mn}}$ (5.30) |
|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| AFM($\uparrow\downarrow\downarrow$) | -2.15 | -0.08 | 0.19 |

4近接 (Co-Mn) を $J_1^{\text{Co-Mn}}$, $J_2^{\text{Co-Co}}$, $J_2^{\text{Mn-Mn}}$, $J_3^{\text{Co-Co}}$, $J_3^{\text{Mn-Mn}}$, $J_4^{\text{Co-Mn}}$ とした. 図19に3本の鎖における原子距離をまとめた. 表4に結果を示した. $J_2^{\text{Co-Co}}$ を除いて, 負であり, 反強磁性的相互作用である. 特に $J_2^{\text{Mn-Mn}}$ は鎖間では1番大きく, 更には鎖内の $J_2^{\text{Mn-Mn}}$ より大きい値である. 従って, 鎖間の交換相互作用は重要であることがわかった.

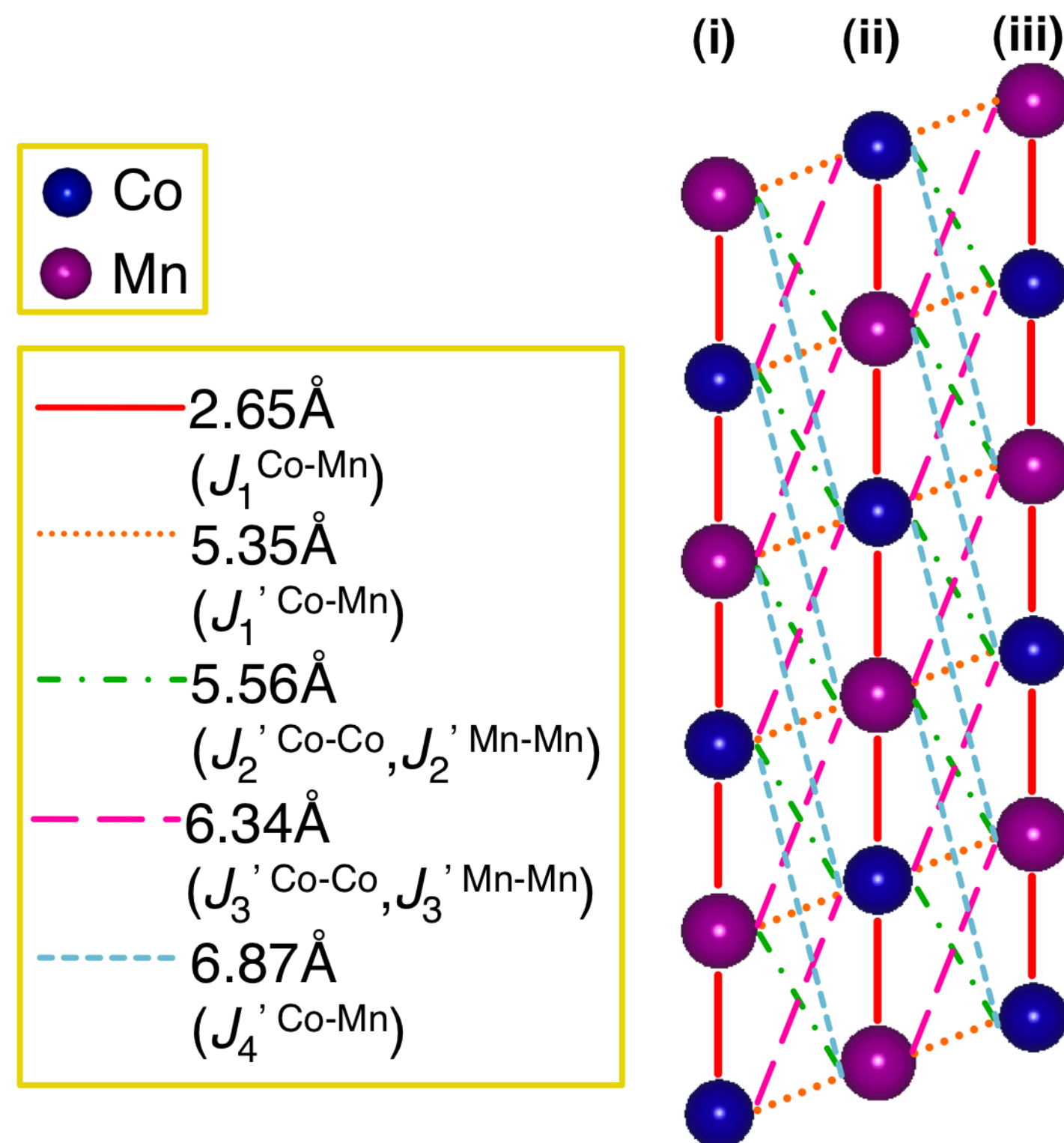


図19 鎖間の距離

表4 鎖間の交換相互作用 (meV).

| 磁気構造 (原子間距離 Å) | $J_1^{\text{Co-Mn}}$ (5.35) | $J_2^{\text{Co-Co}}$ (5.56) | $J_2^{\text{Mn-Mn}}$ (5.56) | $J_3^{\text{Co-Co}}$ (6.34) | $J_3^{\text{Mn-Mn}}$ (6.34) | $J_4^{\text{Co-Mn}}$ (6.87) |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| AFM($\uparrow\downarrow\uparrow$) | -0.03 | 0.01 | -0.43 | -0.06 | -0.02 | -0.02 |

3.5.3 有効ハミルトニアン

ここまで鎖内が反強磁性の $\uparrow\downarrow\uparrow$, $\uparrow\downarrow\downarrow$ について述べてきた. ここで, ユニットセル内において可能なすべての磁気構造について考えるために, 次のように有効ハミルトニアンを定義する.

$$\mathcal{H}_{eff} = \mathcal{H}_{intra} + \mathcal{H}_{inter}, \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{intra} = & - \sum_{i<j} J_1^{\text{Co-Mn}} \sigma_i \sigma_j \\ & - \sum_{k<l} J_2^{\text{Co-Co}} \sigma_k \sigma_l - \sum_{k'<l'} J_2^{\text{Mn-Mn}} \sigma_{k'} \sigma_{l'}, \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{inter} = & - \sum_{i<j} J_1^{\text{Co-Mn}} \sigma_i \sigma_j - \sum_{k<l} J_2^{\text{Co-Co}} \sigma_k \sigma_l - \sum_{k'<l'} J_2^{\text{Mn-Mn}} \sigma_{k'} \sigma_{l'} \\ & - \sum_{m<n} J_3^{\text{Co-Co}} \sigma_m \sigma_n - \sum_{m'<n'} J_3^{\text{Mn-Mn}} \sigma_{m'} \sigma_{n'} \\ & - \sum_{i'<j'} J_4^{\text{Co-Mn}} \sigma_{i'} \sigma_{j'}, \end{aligned} \quad (32)$$

σ は ± 1 , すなわち, イジングスピンである.

3.5.4 有効ハミルトニアンを用いたエネルギー安定性

基底状態の磁気構造を評価するために, 鎖間の交換相互作用を取り入れた有効ハミルトニアンを定義した. ユニットセル内には c 軸方向に Co-Mn-Co-Mn と 4 つの磁性原子が周期境界条件で並んでいる. ユニッ

トセル内には, 3本の鎖があるため, 全部で12個の磁性原子を考える. 前節で述べた有効ハミルトニアン (式.(30) - (32)) を用いて, すべての可能な磁気構造の4096通りにおける全エネルギーを計算した. 最安定の図20に示す, 3本の鎖が $\uparrow\downarrow\uparrow$ となる磁気構造 M_0^{AF} であった. この結果は第一原理計算の結果とも一致する. 図21は図20(a)の鎖(iii)のスピンを1サイトずらした磁気構造である. この磁気構造は $+3.16$ meV/f.u. エネルギーが高い. ここでも鎖間の交換相互作用が強い影響があることがわかった.

実験で観測されている $\uparrow\uparrow\downarrow$ の磁気構造 (M_1 , 図13) については, 最安定の図20より $+3.90$ meV/f.u. エネルギーが高かった. 6種類の $\uparrow\uparrow\downarrow$ 磁気構造 (M_0 - M_5) の磁気構造に関しても鎖間の交換相互作用が強く影響している. M_1 とのエネルギー差は -0.28 meV/f.u. から $+1.64$ meV/f.u. 程度である.

図22は式.(30) - (32) を用いて, 4096通りの磁気構造を考えた時のエネルギー分布である. 4096通りある磁気構造は対称性を考慮することで, 187種のグループに分けられる. これら4096通りの磁気構造は狭いエネルギー分布である. 特に実験で観測された磁気構造 M_1 のエネルギー (3.90 meV/f.u.) より低い磁気構造は1094通りも存在する. 図22では点線で示した部分が M_1 のエネルギーに該当する. これは, 3本の鎖が三角格子状に配列し, なおかつ反強磁性的交換相互作用のために磁氣的フラストレーションをしているためである. この特徴は, 中性子回折測定によって報告されている長距離秩序 [5] の起源と考えられる.

3.5.5 数え上げ法 (Exact enumeration)

統計物理学における数え上げ法 (Exact enumeration) [53] は, 簡単なモデルの分配関数を評価するための古典的な方法である. 磁気相転移温度を見積もるために, 有効ハミルトニアンから計算した全エネルギー差を

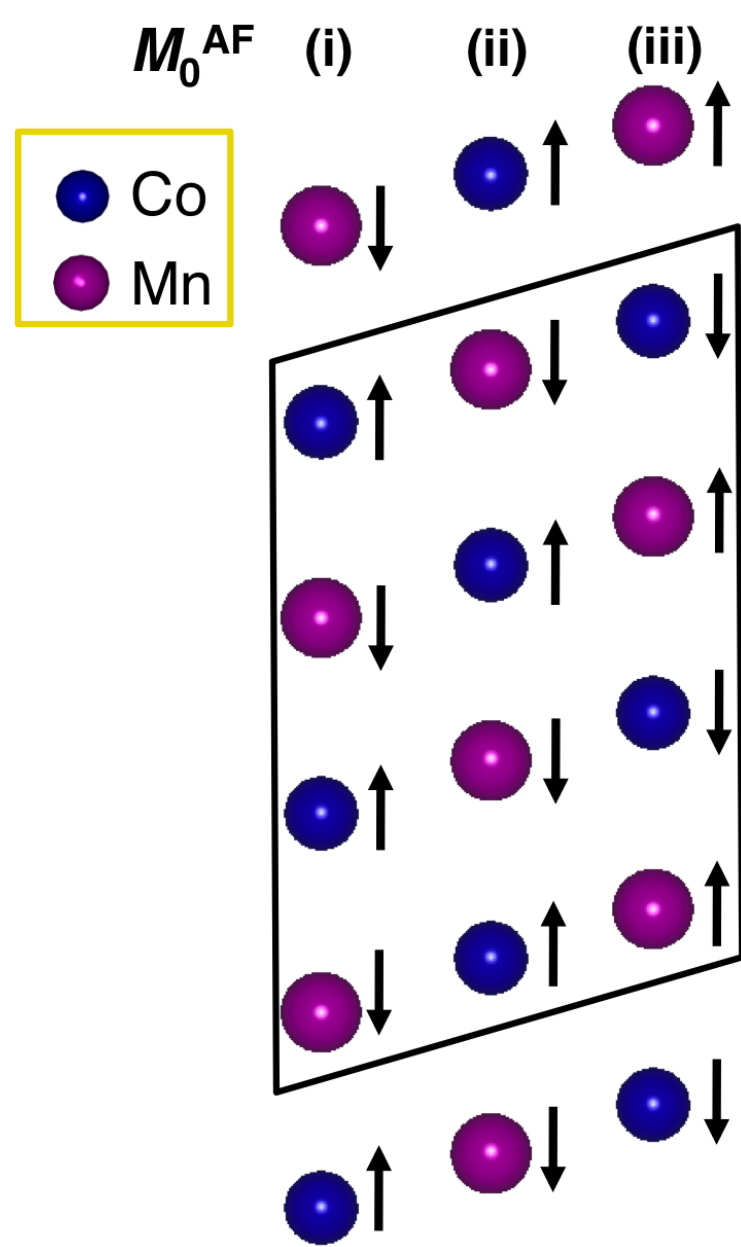


図 20 M_0^{AF} 磁気構造

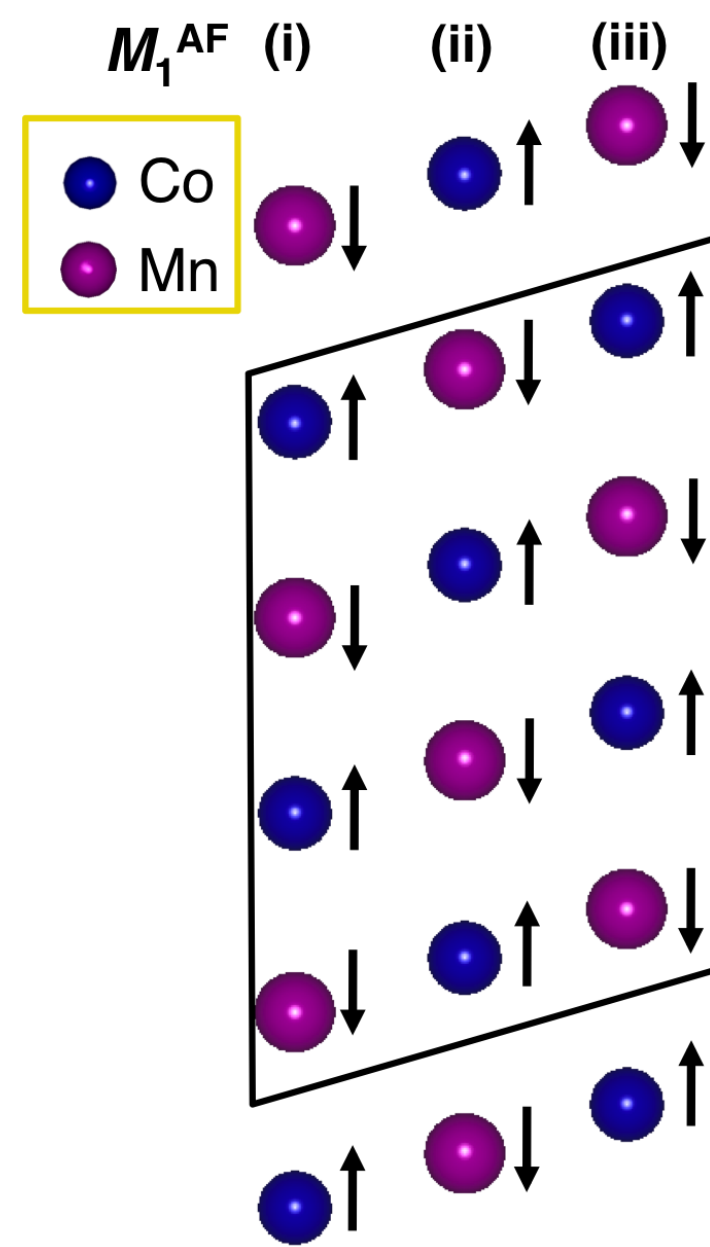


図 21 M_1^{AF} 磁気構造

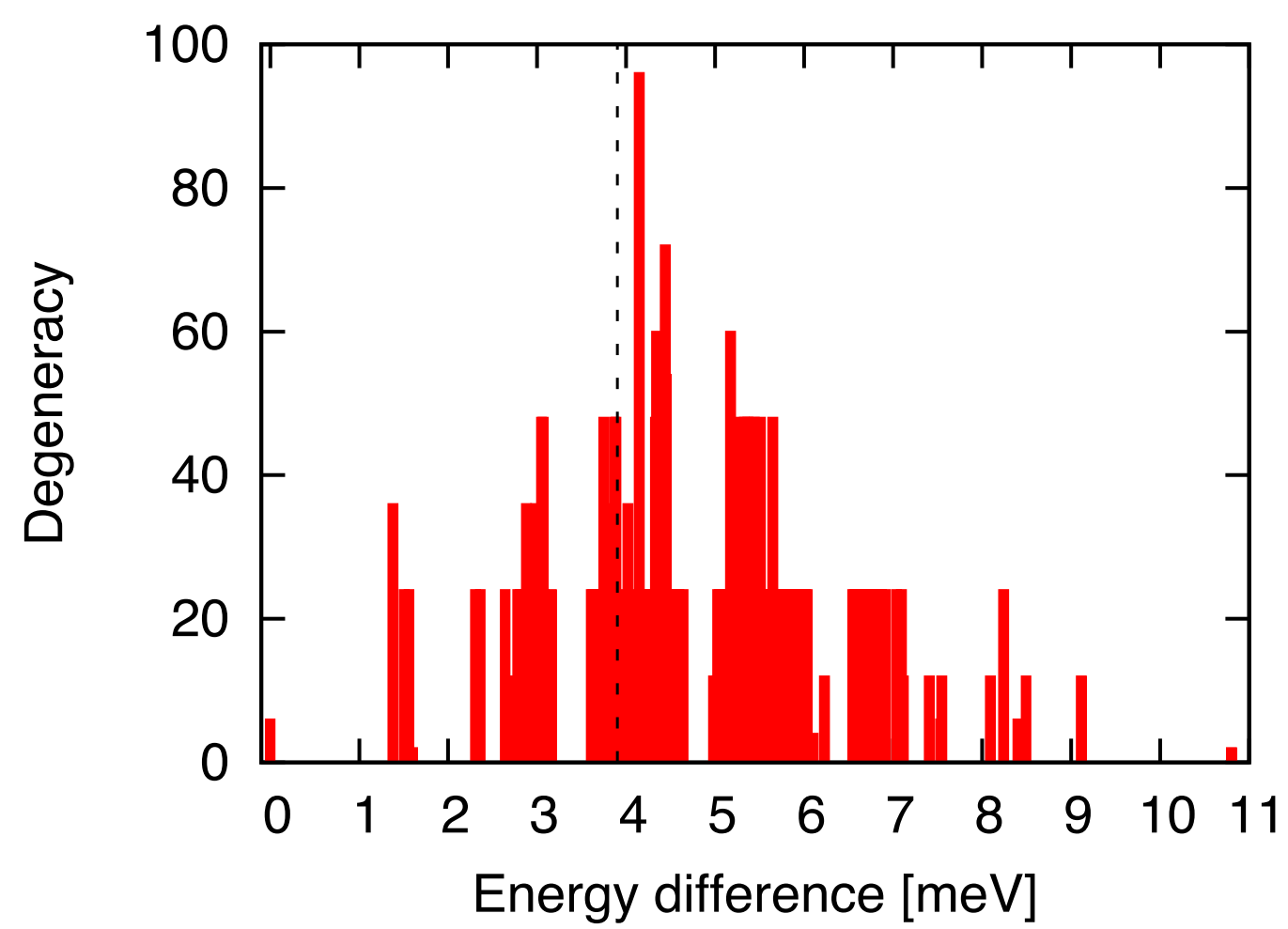


図 22 磁気構造のエネルギー分布

用いて, 分配関数 Z を計算した. それから, エネルギー期待値 $\langle E \rangle$ と比熱 $\langle C \rangle$ を求めた. 計算式は次である.

$$Z = \sum_i^{4096} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (33)$$

$$\langle E \rangle = \sum_i^{4096} \frac{E_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{Z} \quad (34)$$

$$\langle C \rangle = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T} \quad (35)$$

k_B はボルツマン定数, T は温度である. 図 23 に結果を示す. 比熱のピークから磁気相転移温度を見積もると, $T_c = 5.80 \text{ K}$ であった. 実際に報告されている磁気相転移温度は $T_c = 16.5 \text{ K}$ [5] で, 同程度のオーダーである.

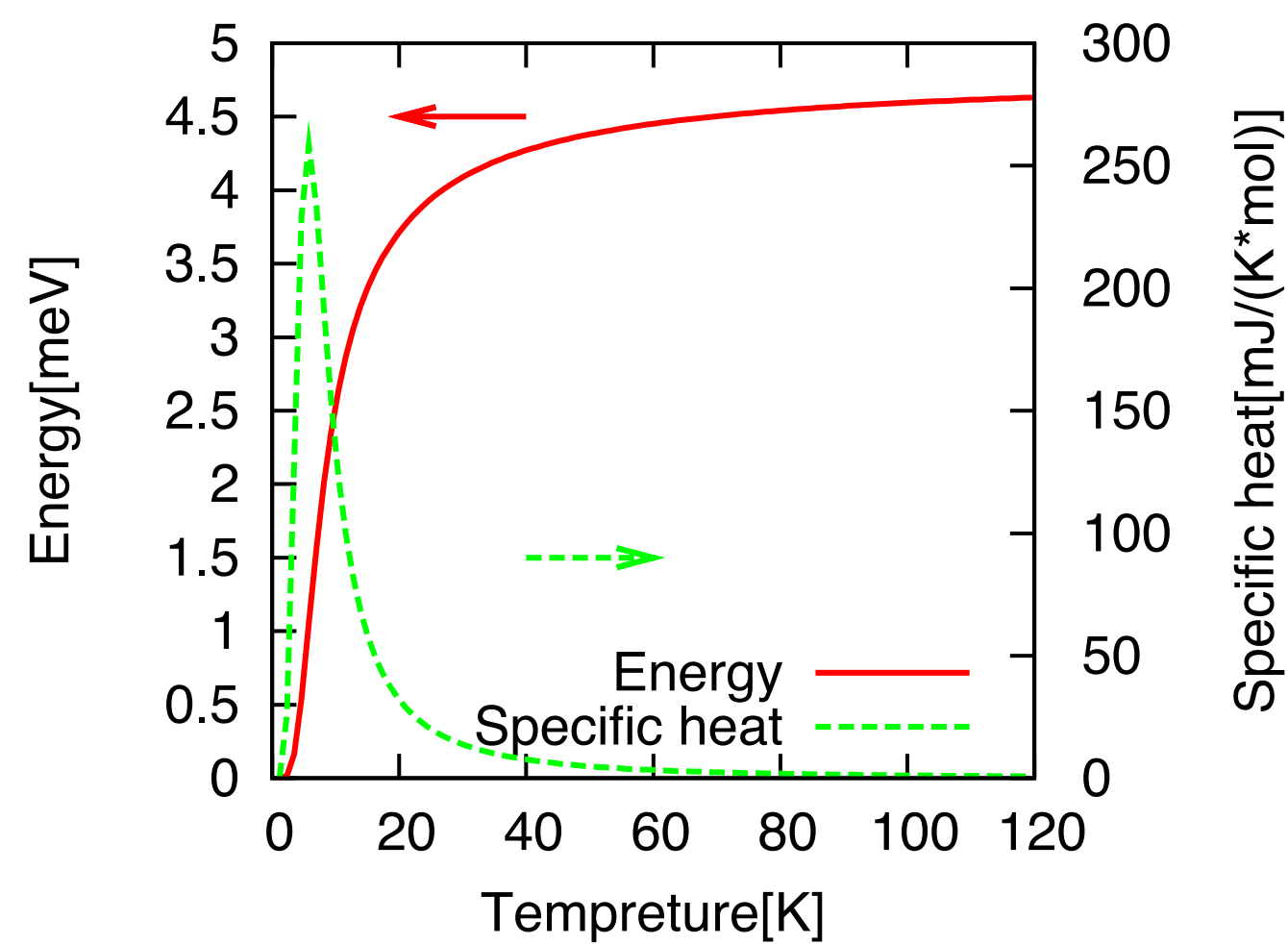


図 23 数え上げ法

3.6 マルチフェロイクス $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ のまとめ

私たちは $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ の第一原理電子状態計算を行い, 詳細な電子状態と磁気構造の変化による電気分極の反転を明らかにした. 私たちは第一原理計算により, O の部分状態密度が $\uparrow\uparrow$ と $\uparrow\downarrow$ で異なる事より対称性が破れ, 電気分極の起源となっていることがわかった. 電気分極の計算では鎖内が $\uparrow\downarrow\downarrow$ であっても, 磁気構造によって電気分極が ferro electric や ferri electric 状態となる. Green 関数法を用いた交換相互作用の計算では, 鎖間の相互作用は反強磁性的相互作用であり, 鎖間でフラストレーションが生じている. この起源は鎖間 Mn-Mn であり, 鎖内 Mn-Mn の交換相互作用より大きい. このように磁気構造と電気分極に強い相関があることが明らかとなった. 有効ハミルトニアン of 相互作用パラメータを第一原理計算により導出し, 全磁気構造についてのエネルギー分布を見積もった. エネルギー分布の幅は狭く, 交換相互作用の結果からも言えるように, 三角格子を形成する鎖間は反強磁性的相互作用の為に, フラストレーションをしている. 更に, 数え上げ法を用いて磁気相転移温度を $T_c = 5.80 \text{ K}$ と見積もった. 実験値 (16.5K) とは同程度のオーダーであった.

4 人工超格子 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ の界面における Rashba 効果

4.1 結晶構造

図 24 に人工超格子 $(\text{LaAlO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ の構造を示した. ここでは SrTiO_3 基盤を想定し, 面内の格子定数は SrTiO_3 の格子定数である $a=b=3.905 \text{ \AA}$ [54] とした. 面内格子が基盤に固定されている場合, c 軸は体積を保存するように弾性変形し, 変形の程度はポアソン比によって決定すると考えられている [55]. そのため, c 軸方向の格子定数はバルク時の体積を保存するようにして決定した. $n=2$ の場合は, $c=14.9445 \text{ \AA}$, $n=4$ の場合は, $c=29.8890 \text{ \AA}$, $n=6$ の場合は, $c=44.8334 \text{ \AA}$ としている. スラブの計算では, 上下に 5 \AA 真空をとっている. スラブの計算には, 有効遮蔽媒質法 (effective screening medium, ESM) を用いている. この手法は電荷を有するスラブモデルや電場印加条件下にあるスラブモデルについての第一原理計算である [37, 56, 57]. この方法では, スラブの表面方向に 2 次元の周期境界条件を保ち, 垂直方向には 1 次元の周期境界条件を与える. その 1 次元境界条件の下での Poisson 方程式をグリーン関数法によって解く.

4.2 バンド構造

図 25 に理想的な原子位置で計算を行った場合のバンド図を示す. $(\text{LaAlO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ は金属であった. この結果は過去の研究と一致している [34, 58]. Γ 点近傍で electron pocket が見られ, このバンドは LaO 界面の隣の TiO_2 層における Ti の d 軌道である. M 点近傍では, hole pocket が見られ, このバンドは SrO 界面の隣の AlO_2 層における O の p 軌道である. これらの結果は, 界面を介して TiO_2 層への electron doping, AlO_2 層への hole doping と考えられる. 実験では $(\text{LaAlO}_3)_n/\text{SrTiO}_3$ ($n \geq 4$) で

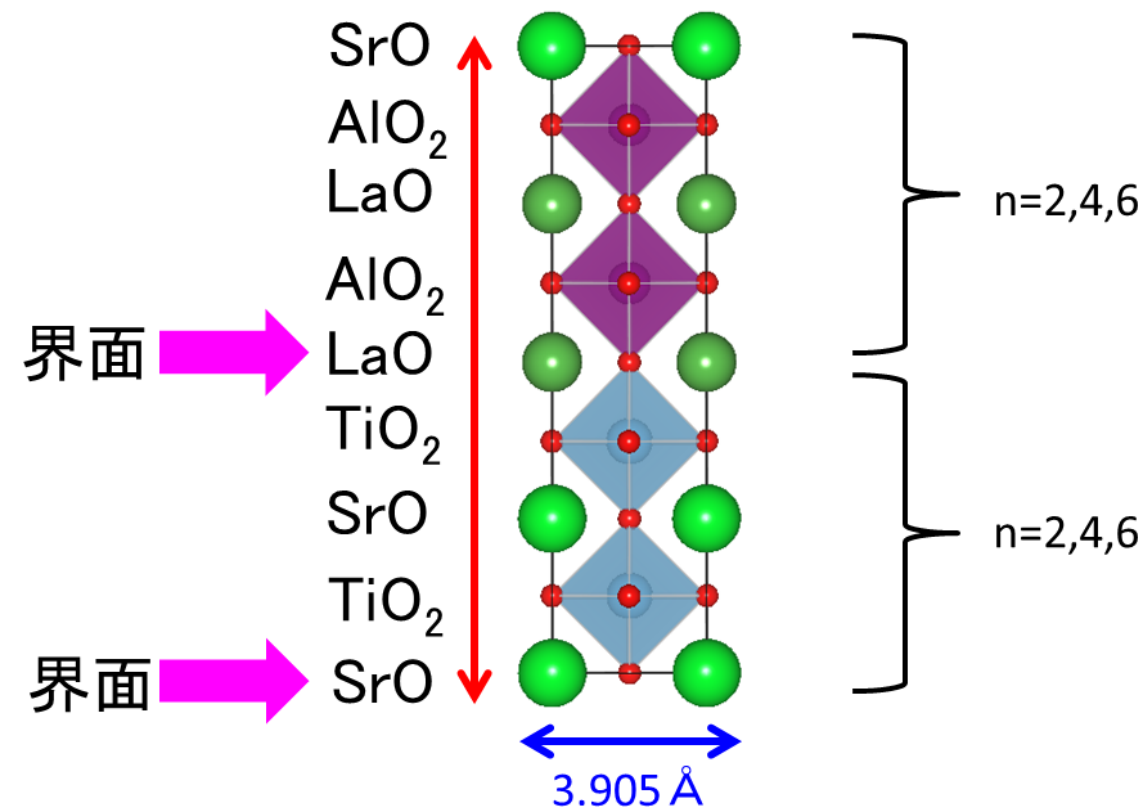


図 24 $(\text{LaAlO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ の結晶構造. 界面は SrO と LaO とし, n を増加させていく.

金属状態が観測されている [32].

次に Γ 点の Rashba 分裂に着目する. 図 26 は Γ 点の拡大図であり, バンド分裂していることが確認できる. Rashba 係数は自由電子モデルから $\alpha_R = \frac{4E_R}{\Delta k_0}$ として見積もることが出来る [25]. E_R は SOI の強さ (Rashba エネルギー), Δk_0 は \mathbf{k} における内側と外側のバンドの差 (Rashba 分裂の強さ) である (図 27). Γ 点近傍における, 求めた Δk_0 と E_R はそれぞれ $8 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ and $2.6 \times 10^{-3} \text{ meV}$ である. α_R は $17.9 \text{ meV} \cdot \text{ \AA}$ となった.

最適化した $(\text{LaAlO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ についても同様にして見積もると, α_R は $12.6 \text{ meV} \cdot \text{ \AA}$ となった. 最適化した構造では理想的構造より 0.1 \AA 原子変位している. 理想的な構造では界面電場が $369 \text{ meV} \text{ \AA}^{-1}$ であったが, 最適化したことで, $72 \text{ meV} \text{ \AA}^{-1}$ と減少した. この大きさは, 実験で見積もられた値 [59] と同程度である. この界面電場の値は, shallow core 状態である $\text{Ti}3s$ の PDOS からピークとなるエネルギーを層ごとに求め, 界面電場 $E = \frac{\Delta E_s}{\Delta z}$ として計算した. ΔE_s はエネルギー差, Δz は原子間距離である. 界面電場が最適化することで減少したことにより, Rashba 係数 α_R も減少した. 最適化した構造で $(\text{LaAlO}_3)_n/(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n=4-6$) に対

しても α_R を見積もったが, $1\text{meV} \cdot \text{\AA}$ 程度の違いであった. 最適化した構造では, ($n \geq 6$) で金属となった (図 29, 30, 31, 32).

実験では $\alpha_R=18\text{ meV} \cdot \text{\AA}$ と報告されており [9], 同程度の値であった.

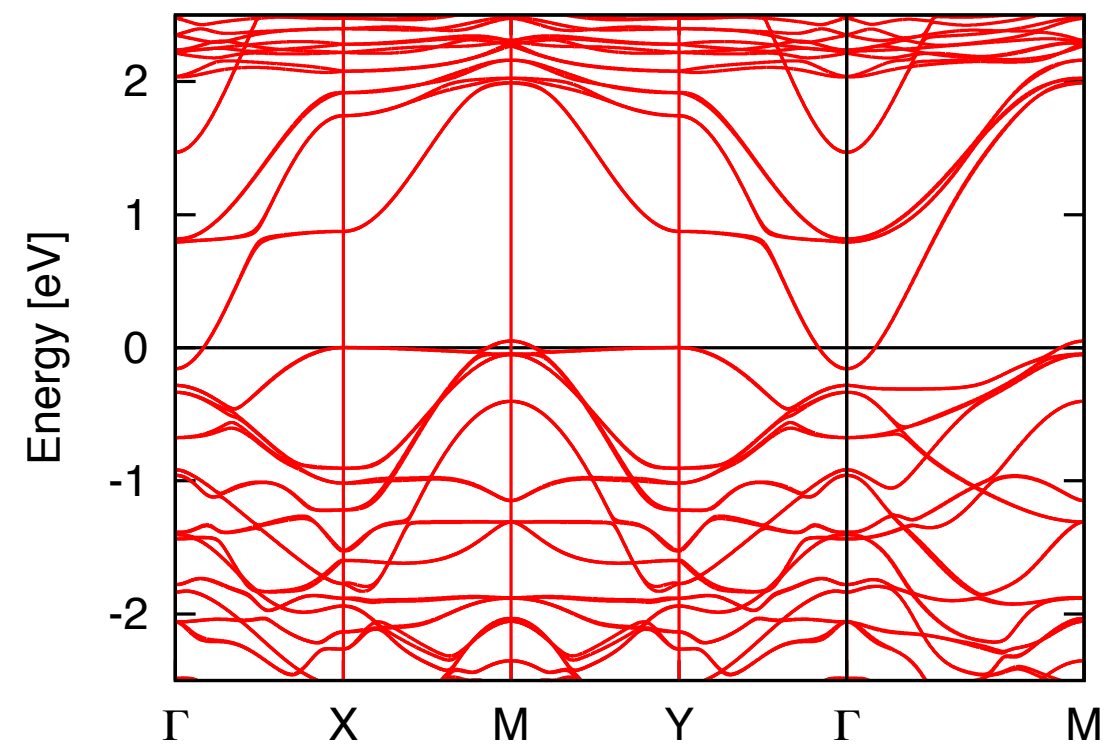


図 25 $(\text{LaAlO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ の理想的な構造のバンド図

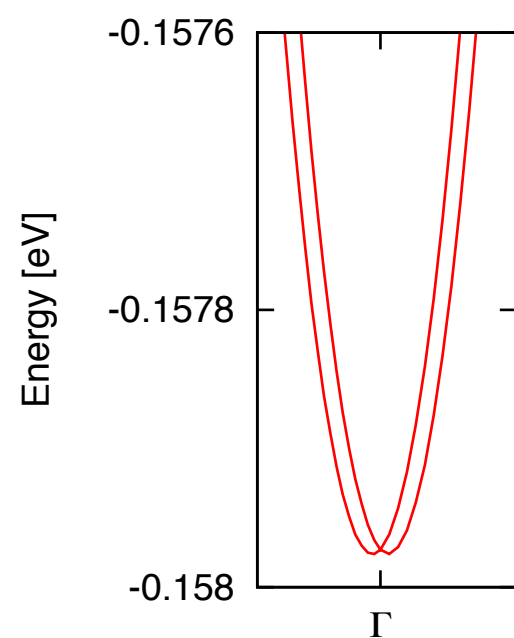


図 26 $(\text{LaAlO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ の Γ 点近傍の拡大したバンド図

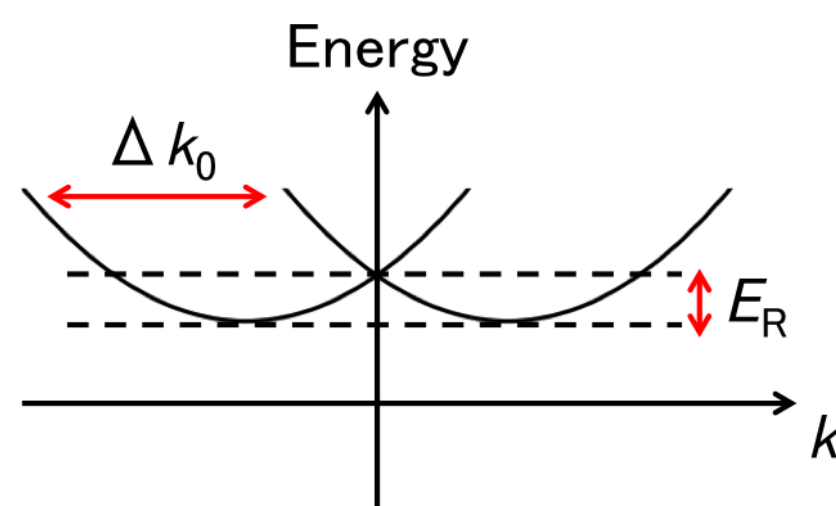


図 27 Rashba 係数の計算方法

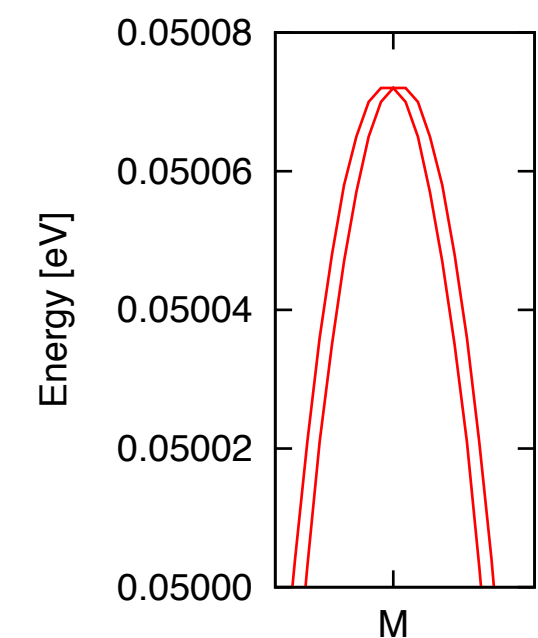


図 28 $(\text{LaAlO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ の M 点近傍の拡大したバンド図

スラブの計算のバンド図を図 33 に示す. バンドギャップは 0.20eV であった. バンド図からわかるように, $(\text{LaAlO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ の中間の状態のように思える. そのため, 最適化した構造より少ない層数で金属となることが予想でき, 実際に $n=4$ で金属となった (図 34). しかし, 超格子の構

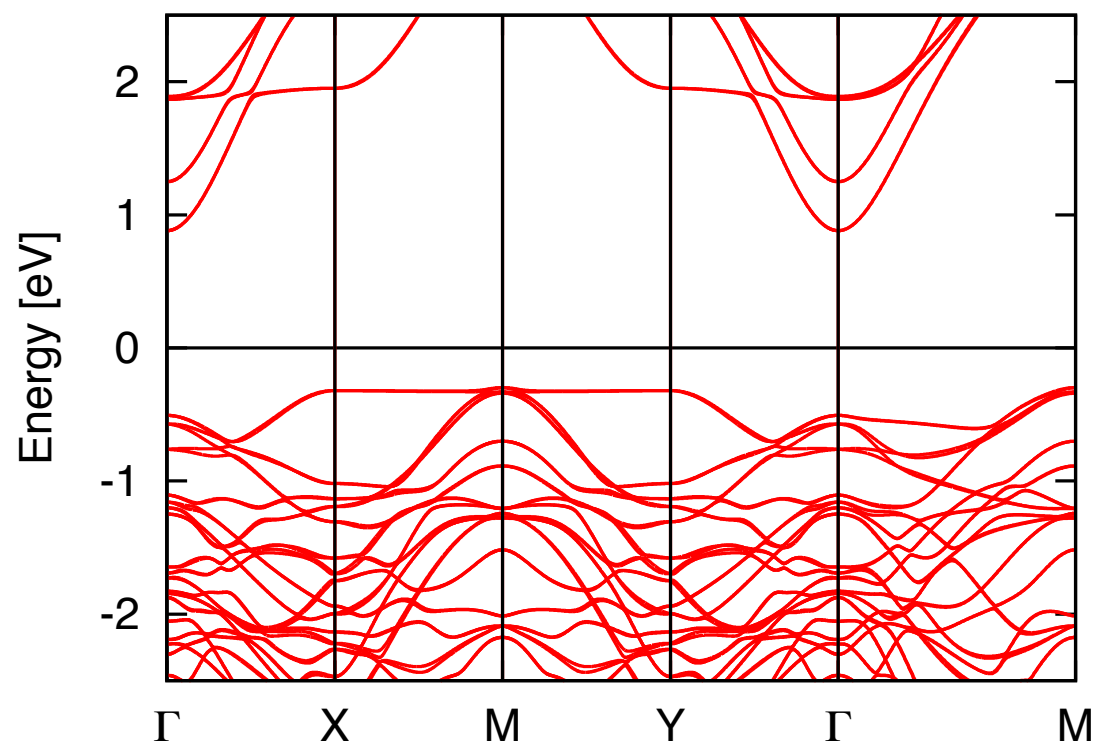


図 29 $(\text{LaAlO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ の最適化構造のバンド図

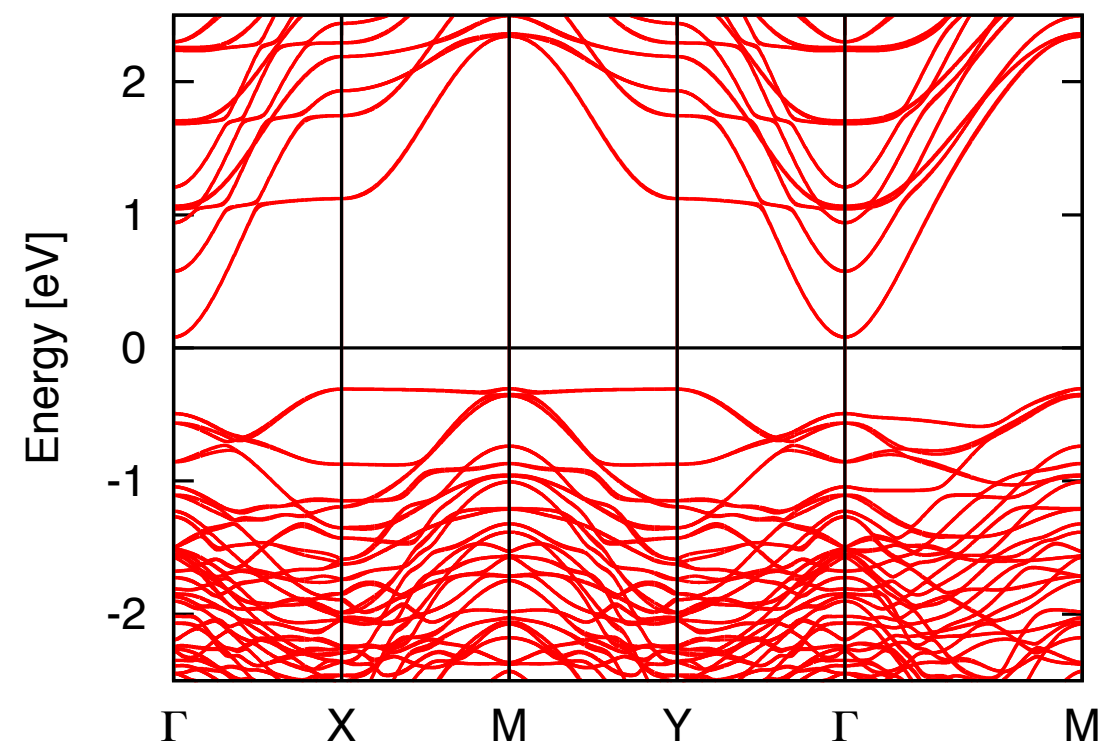


図 30 $(\text{LaAlO}_3)_4/(\text{SrTiO}_3)_4$ の最適化構造のバンド図

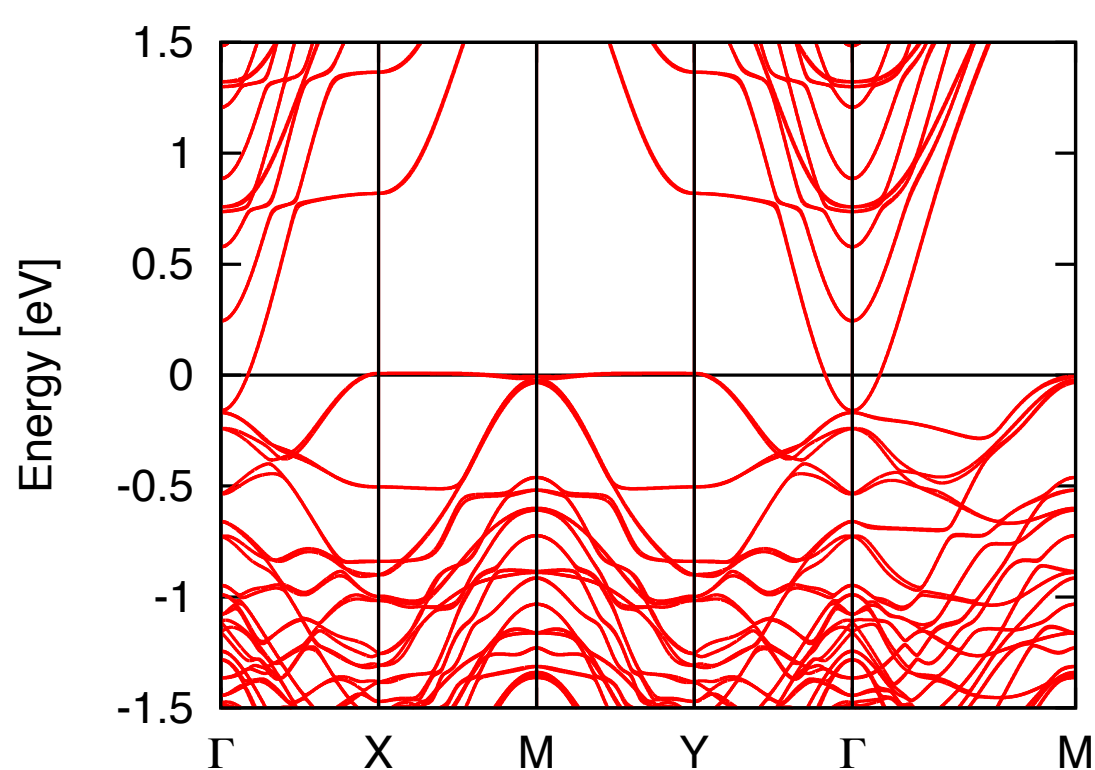


図 31 $(\text{LaAlO}_3)_6/(\text{SrTiO}_3)_6$ の最適化構造のバンド図

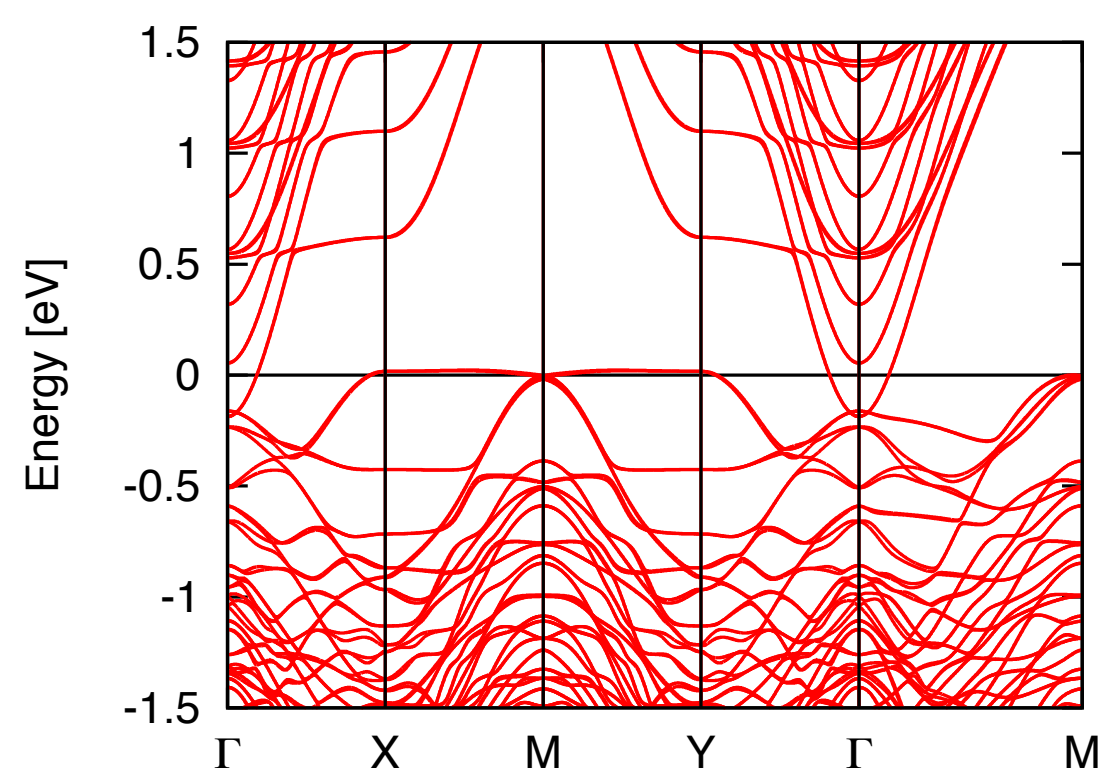


図 32 $(\text{LaAlO}_3)_8/(\text{SrTiO}_3)_8$ の最適化構造のバンド図

造と大きく異なる点として、M 点の価電子帯バンドが大きくことなっている。これは、 AlO_2 表面の O のバンドである。スラブでは、最下層の SrO と最上層の AlO_2 は表面となっている。この表面状態が表れている。

Δk_0 はスピンヘリックスを評価する上で、重要な量である。スピンヘリックスは Spin-FET に応用することが出来る [7]。スピンヘリックスの周期は $L = \frac{2\pi}{\Delta k_0}$ と求めることが出来る。理想的な構造 $(\text{LaAlO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ における Γ 点の Δk_0 は $5.8 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ であった。従って、 $L = 10.8 \times 10^3 \text{ \AA}$ となる。

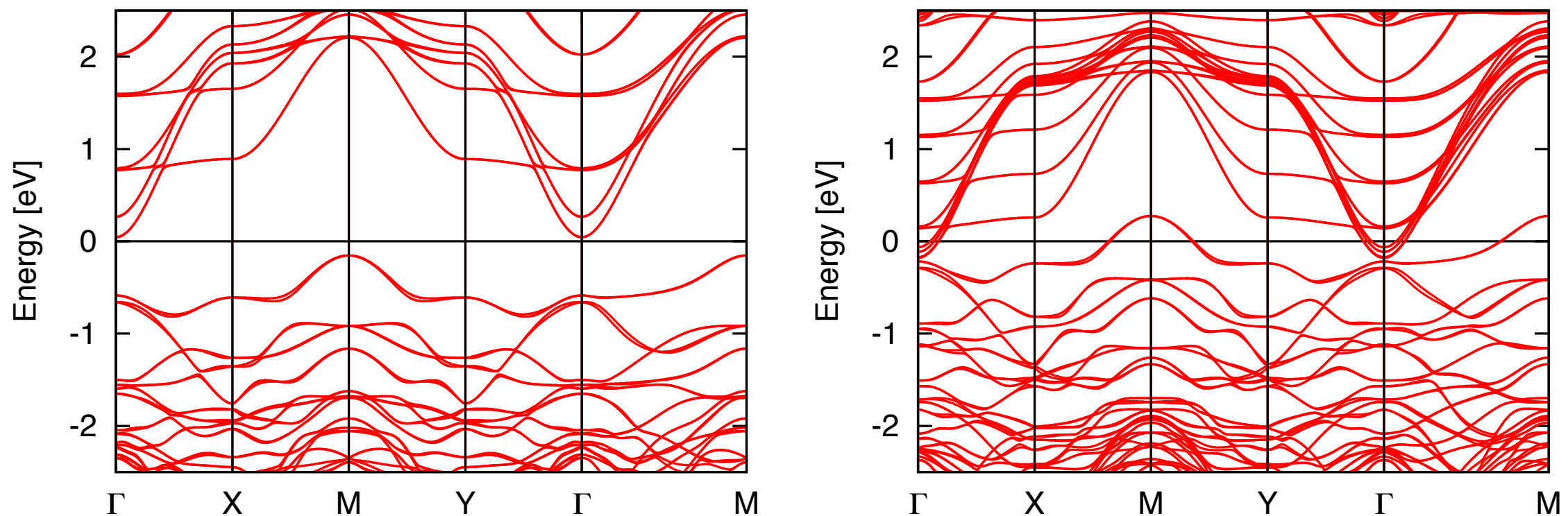


図 33 $(\text{LaAlO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ のスラブ (ESM) のバンド図 図 34 $(\text{LaAlO}_3)_4/(\text{SrTiO}_3)_4$ のスラブ (ESM) のバンド図

図 28 は M 点のバンド図を拡大した図である. 同様にして M 点についても見積もると, $\Delta k_0 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ と, Γ 点より大きい値であった. 従って, $L = 5.1 \times 10^3 \text{ \AA}$ となる.

Γ 点と M 点のスピンのヘリックスの周期は異なることは, hole と electron のキャリアによってスピンのヘリックスの周期が変わることを意味している.

4.3 界面のスピントクスチャー

図 35 に $(\text{LaAlO}_3)_6/(\text{SrTiO}_3)_6$ の理想的な構造のブリルアンゾーンにおける hole pocket バンドと electron pocket バンドのスピントクスチャーを示す. z 方向のスピンの成分は, ほぼ 0 であった. 図 35(a) と (b) は electron pocket バンドを示す. 図 35(a) が (b) よりエネルギーが低いバンドである. このバンドについて原子分解をした. その結果, 90% とほとんどの成分が LaO 界面の隣の TiO_2 層における Ti 成分であることがわかった.

エネルギーの低いバンド (図 35(a)) は反時計回りであり, エネルギーの高いバンド (図 35(b)) は時計回りのスピントクスチャーである. このスピントクスチャーは Rashba 効果のハミルトニアン $H_R = \alpha_R(k_x \sigma_y - k_y \sigma_x)$ に起

源があり, $\alpha_R > 0$ と対応する. つまり, 界面における電場の向きは c 軸正方向である. これは LaO 層から TiO₂ 層への電荷移動に対応している. 図 35(c) と (d) の hole pocket バンドについても同様の議論が出来る. 図 35(c) が (d) よりエネルギーが低いバンドである. 原子分解をすると, 60% が SrO 界面の隣の AlO₂ 層における O の成分であった. 残りの成分は他の層の O の成分である. エネルギーの低いバンド (図 35(c)) は時計回りであり, エネルギーの高いバンド (図 35(d)) は反時計回りのスピン渦である. Rashba 効果のハミルトニアンとは $\alpha_R < 0$ と対応し, c 軸負方向の電場の向きである. これは SrO 層から TiO₂ 層に電荷移動をしていないことと一致する.

4.4 層数依存性

ここでは, (LaAlO₃)_n/(SrTiO₃)_n の計算結果を層数依存性に着目し, 結果をまとめた. 4.2 節で少し述べたが, 層数を増やすことで界面が金属状態を示す. そのため, 層数の依存性を調べることは, spin-FET の実用化に重要である.

4.4.1 バンドギャップ

図 36 にバンドギャップの層数依存性を示した. 金属となった場合 (SL の $n=6$, ESM の $n=4$) はキャリア密度を計算した. キャリア密度はバンド図から見積もった. キャリア密度はそれぞれ, 4.2×10^{12} , $4.5 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ であった. 実験では, $5 \times 10^{13} - 2 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ 程度 [30, 31] で, 同程度である.

4.4.2 Rashba 係数

図 37 に Δk_0 の層数依存性を示した. また, 図 38 に Rashba 係数の層数依存性を示した. さらに, 図 39 には界面電場と層数依存性を示した. これらは同じオーダーであり, 層数によって, 大きく変わることはなかった. スラブ状態の方が Rashba 係数は小さい傾向があり, それは界面電場にも

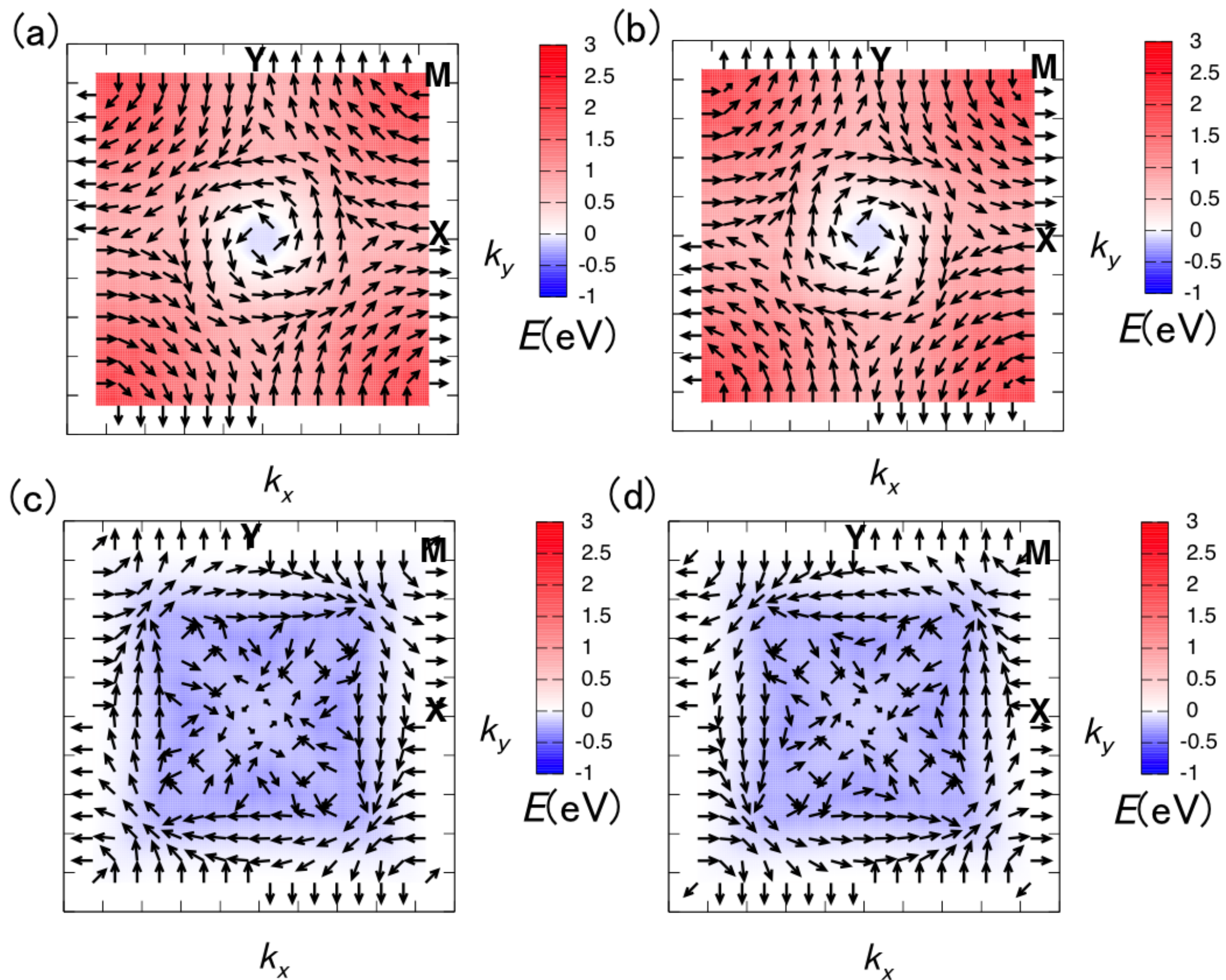


図 35 $(\text{LaAlO}_3)_6/(\text{SrTiO}_3)_6$ の最適化した構造のスピンテクスチャー

現れている。

界面電場は 2 種類の方法で見積もっており、1 つは前述した Shallow core から見積もる方法である。もう 1 つの方法として、層ごとに DOS を計算し、価電子帯トップの傾きから見積もった (図 40)。つまり、界面電場 $E = \frac{\Delta E_{DOS}}{z}$ として計算した。 ΔE_{DOS} は価電子帯のトップのエネルギー差、 z は原子間距離である。どちらの方法でも同程度の値が見積もられている。Rashba 係数と同じような振る舞いをしていることがわかる。

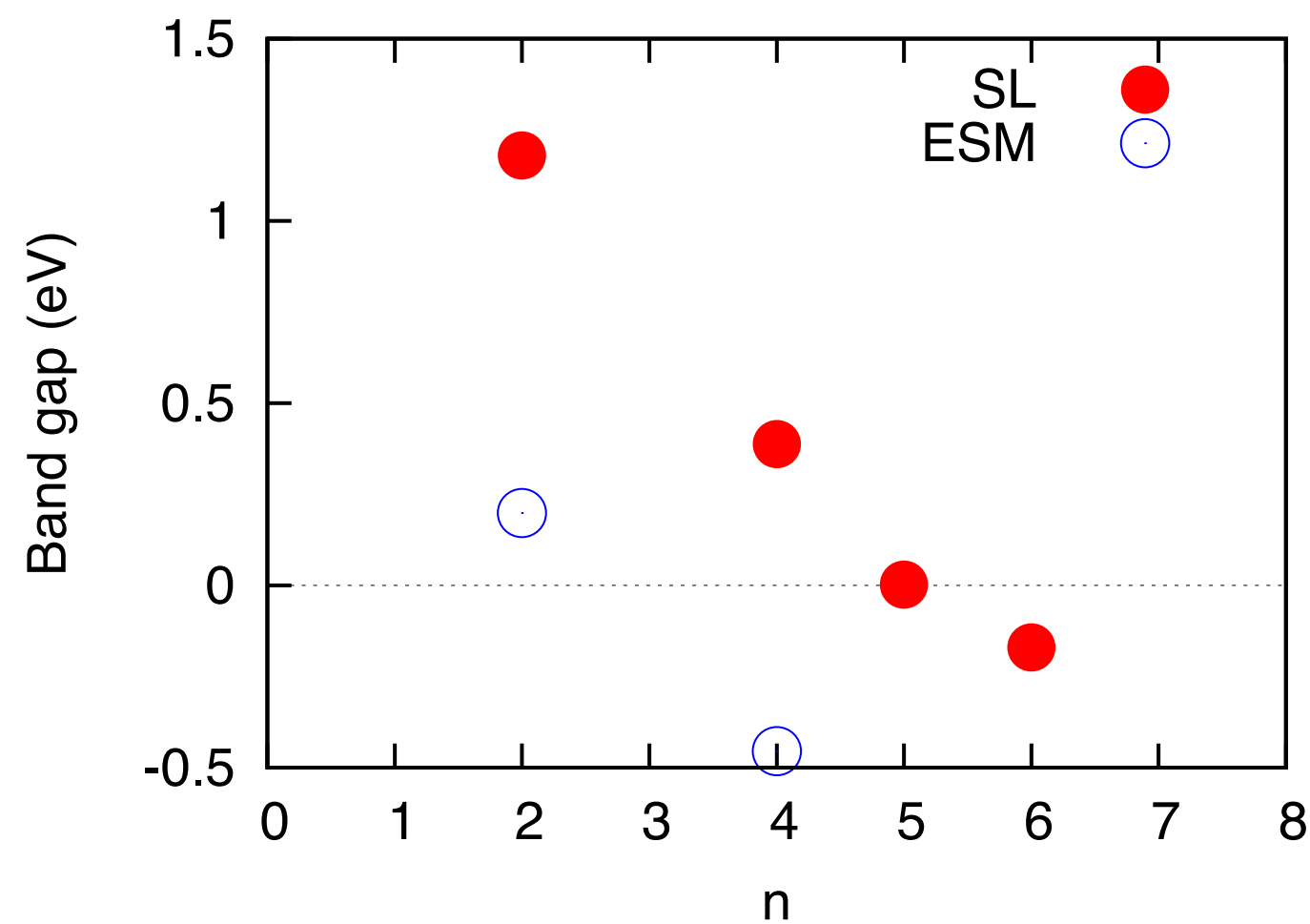


図 36 バンドギャップと層数依存性. SL は人工超格子の最適化した構造, ESM はスラブの結果である. 負の値は金属であり, electron pocket バンドの最低エネルギーと hole pocket バンドの最高エネルギーの差を示している.

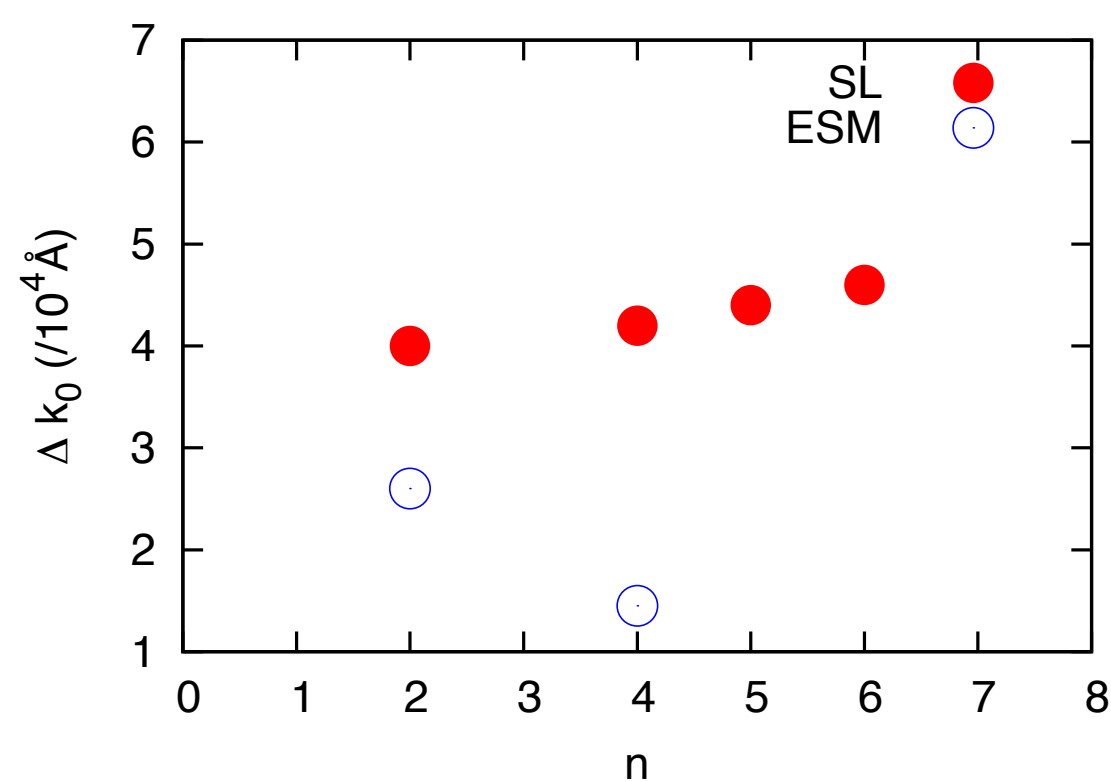


図 37 Δk_0 と層数依存性

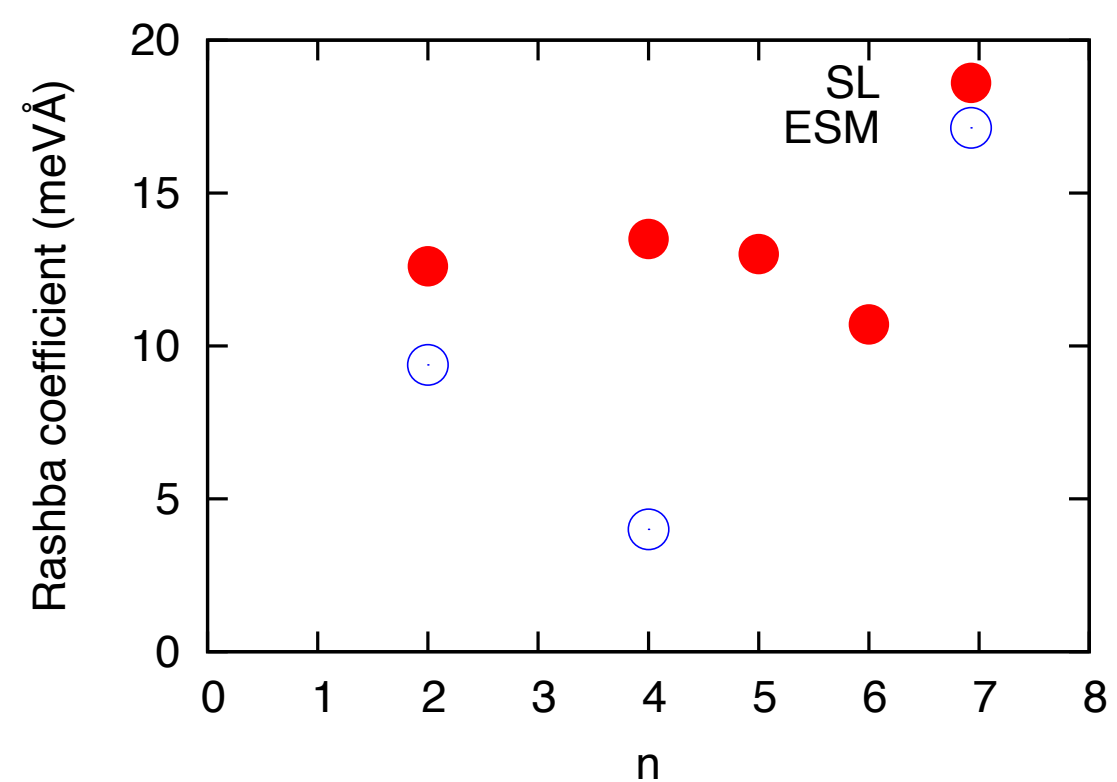


図 38 Rashba 係数と層数依存性

4.5 人工超格子 $(\text{LaAlO}_3)_n/(\text{SrTiO}_3)_n$ のまとめ

人工超格子 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ の第一原理計算を行った. 理想的な構造では $n \geq 2$, 最適化した構造では $n \geq 6$, ESM の構造では $n \geq 4$ で金属状態となった. 人工超格子では, 界面の効果, スラブ構造では, 表面の効果に

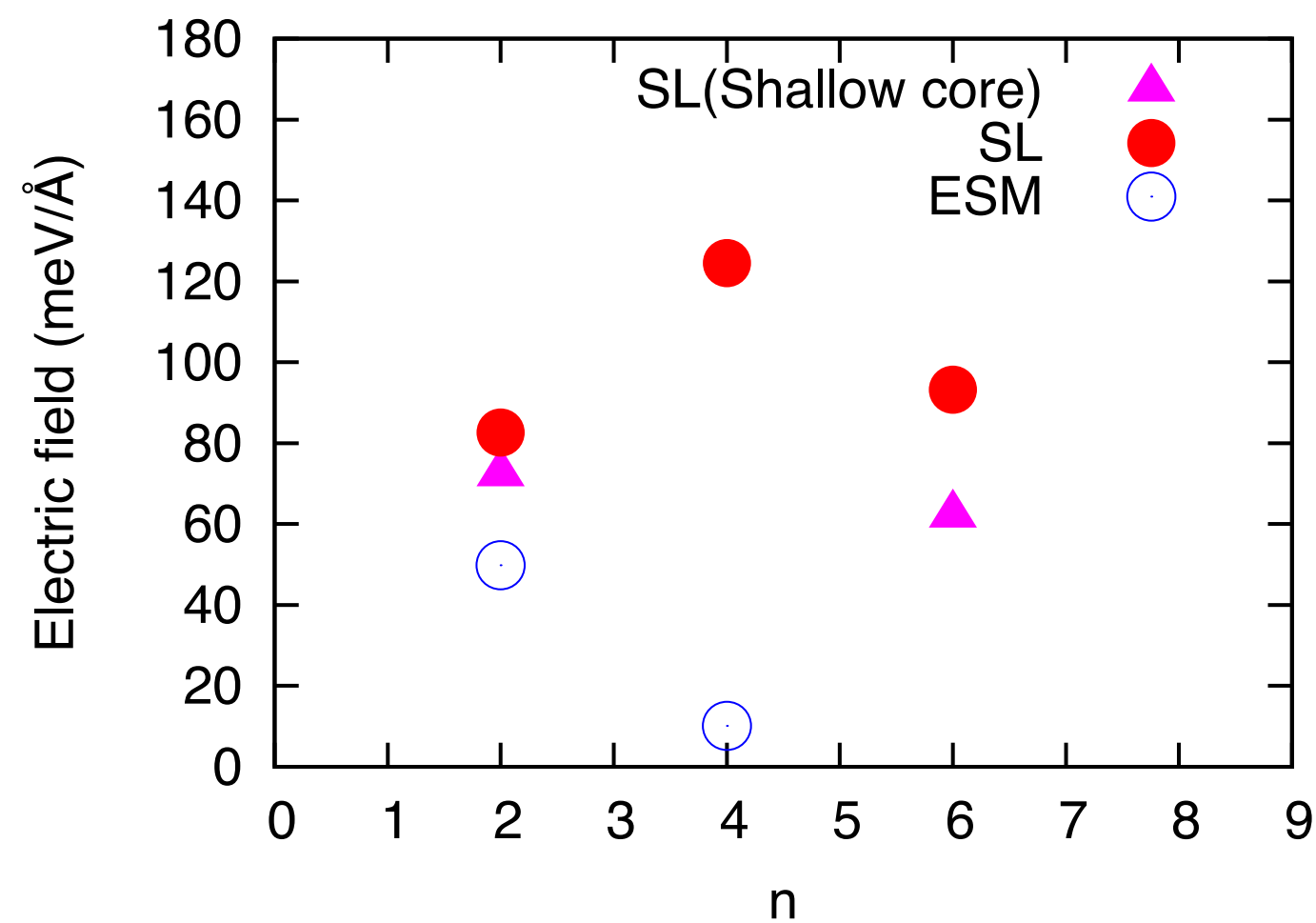


図 39 電場と層数依存性

よって金属状態となっていると考えられる. 金属状態の系では, キャリア密度についても見積もり, 実験の値と同じオーダーであることが確かめられた [30, 31].

金属状態を誘発するためには, 界面におけるキャリアドーピングが重要である. LaO 界面では electron doping, SrO 界面では hole doping となっている. スピンテクスチャーを描くことでスピン分裂と Rashba 効果の渦を確認できた. 見積もられた Rashba 係数は実験値と同じオーダーであった. 界面の電場方向とスピンテクスチャーの渦の向きは一致することが確認できた.

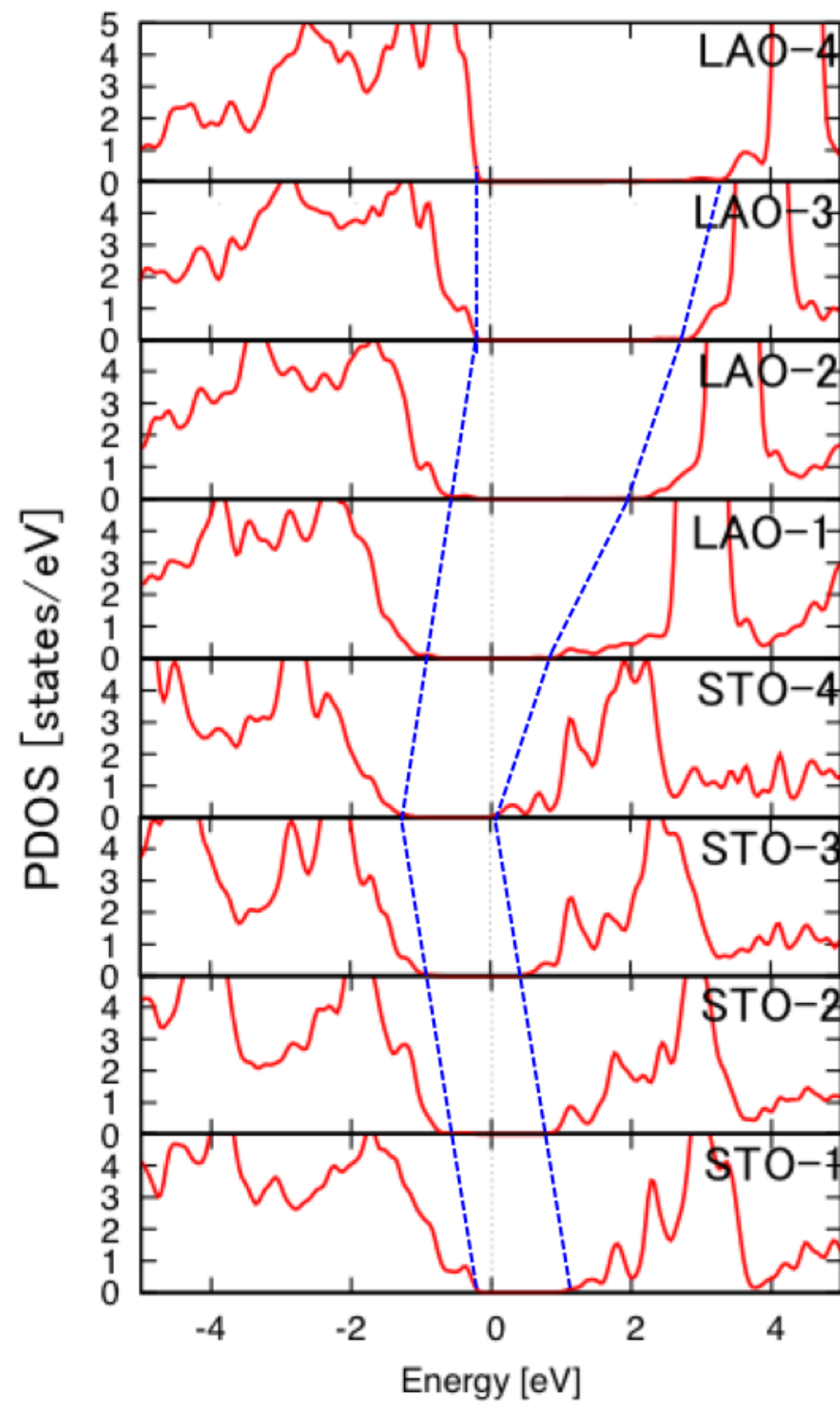


図 40 $(\text{LaAlO}_3)_4/(\text{SrTiO}_3)_4$ の最適化した構造における層ごとの PDOS. 青の点線は層ごとの価電子帯トップと伝導帯ボトムを結んだ線である. STO-1 は最下層の SrTiO_3 を意味している.

5 まとめ

本研究は、電場によるスピン制御を主旨とし、(i) マルチフェロイクス $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ における電気分極とスピン秩序の相関と (ii) $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ の界面における Rashba 効果を明らかにした。(i) マルチフェロイクスでは、スピンのシフトすることにより分極が反転することが明らかとなった。このことより、系全体の電気分極の大きさが変化する。この結果は、これまで理論と実験の間で食い違っていた電気分極の値の理由となる。また、有効ハミルトニアンから、可能な磁気構造についてエネルギー分布を調べたことにより、狭いエネルギー範囲で多くの磁気構造をとり得ることが明らかとなった。これは、電気分極が磁気構造と密接に関係している $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ にとっては、電気分極の値が幾通りもとり得ることを示唆している。(ii) $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ における界面の Rashba 効果では、8 層数以下の人工超格子とスラブの計算を行い、Rashba 係数やスピンヘリックスの周期を見積もった。これらの物理量は、これまで理論計算では見積もられておらず、spin-FET の応用の際に 1 つの指標となり得る。また、界面のスピンテクスチャーを示したことにより、Rashba 効果のスピン渦が可視的に示すことが出来た。原子分解を行うことにより、さらに詳細な情報も得られた。具体的には、スラブの金属状態が界面だけでなく、表面にも起因していたことである。

本研究は第一原理計算計算によって、実験では観測の難しいスピン状態について調べた。マルチフェロイクス $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ の計算では、第一原理計算から有効ハミルトニアンを作成した。 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ の磁気構造はフラストレーションするため、実験では観測することが非常に困難である。本研究では、温度 $T=0$ としてエネルギー分布を見積もったが、モンテカルロ法を用いることで温度と磁気構造の移り変わりを詳細に調べるこ

とが出来る. また, 磁気構造によって電気分極も見積もることが出来るため, 電気分極についても温度依存性が明らかとなる. $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ の第一原理計算からは, Rashba 係数やスピンヘリックスの周期の物理量が明らかとなり, 実験と対応している. 第一原理計算は, 実験と理論を結びつける手法となっており, 新規材料開発に有用である. さらに, 局所的な構造を詳細に調べることを可能としている.

参考文献

- [1] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 76, pp. 323–410, Apr 2004.
- [2] S.W. Cheong and M. Mostovoy. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nat. Mater.*, Vol. 6, No. 13, 2007.
- [3] 有馬孝尚. マルチフェロイクス物質中の電磁気学の新展開. 共立出版, 2014.
- [4] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, and Y. Tokura. Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 92, p. 257201, Jun 2004.
- [5] Y.J. Choi, H.T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong. Ferroelectricity in an ising chain magnet. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 100, No. 4, p. 047601, Jan 2008.
- [6] E. Rashba. Properties of semiconductors with an extremum loop .1. cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop. *Sov. Phys. Solid. State.*, Vol. 2, pp. 1109–1122, 1960.
- [7] S. Datta and B. Das. Electronic analog of the electrooptic modulator. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 56, pp. 665–667, 1990.
- [8] A. Ohtomo and Y. Hwang. A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface. *Nature*, Vol. 427, pp. 423–426, 2004.
- [9] A. D. Caviglia, M. Gabay, S. Gariglio, N. Reyren, C. Cancellieri, and J.-M. Triscone. Tunable rashba spin-orbit interaction at oxide interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 104, pp. 126803(1)–(4), Mar 2010.

- [10] I.E. Dzyaloshinski. On the magneto-electrical effect in antiferromagnets. *Sov. Phys. JETP*, Vol. 10, No. 628, 1960.
- [11] D.N. Astrov. The magnetoelectric effects. *Sov. Phys. JETP*, Vol. 11, No. 708, 1960.
- [12] T. Kimura and T. Goto and H. Shintani and K. Ishizaka and T. Arima and Y. Tokura. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, Vol. 426, pp. 55–58, Nov 2003.
- [13] H. Schmid. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, Vol. 162, pp. 317–338, 1994.
- [14] The ANNNI model — theoretical analysis and experimental application. *Physics Reports*, Vol. 170, No. 4, pp. 213 – 264, 1988.
- [15] T. Arima, A. Tokunaga, T. Goto, H. Kimura, Y. Noda, and Y. Tokura. Collinear to spiral spin transformation without changing the modulation wavelength upon ferroelectric transition in $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 96, No. 9, p. 097202, Mar 2006.
- [16] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima. Ferroelectric polarization flop in a frustrated magnet MnWO_4 induced by a magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 97, No. 9, p. 097203, Aug 2006.
- [17] G. Lawes, A.B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R.J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, and A.P. Ramirez. Magnetically driven ferroelectric order in $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, No. 8, p. 087205, Aug 2005.
- [18] S. Park, Y.J. Choi, C. L. Zhang, and S-W. Cheong. Ferroelectricity in an $s = 1/2$ chain cuprate. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 98, No. 5, p. 057601, Jan 2007.
- [19] Y. J. Jo, Seongsu Lee, E.S. Choi, H.T. Yi, W. Ratcliff, Y.J. Choi, V. Kiryukhin, S.W. Cheong, and L. Balicas. 3:1 magnetization plateau

- and suppression of ferroelectric polarization in an ising chain multiferroic. *Phys. Rev. B*, Vol. 79, No. 1, p. 012407, Jan 2009.
- [20] S. Yanez-Vilar, E. D. Mun, V. S. Zapf, B. G. Ueland, J. S. Gardner, J. D. Thompson, J. Singleton, M. Sanchez-Andujar, J. Mira, N. Biskup, M. A. Senaris-Rodriguez, and C. D. Batista. Multiferroic behavior in the double-perovskite $\text{Lu}_2\text{MnCoO}_6$. *Phys. Rev. B*, Vol. 84, p. 134427, Oct 2011.
- [21] G. Sharma, J. Saha, S.D. Kaushik, V. Siruguri, and S. Patnaik. Magnetism driven ferroelectricity above liquid nitrogen temperature in Y_2CoMnO_6 . *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 103, No. 1, p. 012903, 2013.
- [22] E.A. Harris. EPR of Mn^{2+} pairs in MgO and CaO. *J. Phys. C*, Vol. 5, No. 3, p. 338, 1972.
- [23] H. Wu, T. Burnus, Z. Hu, C. Martin, A. Maignan, J.C. Cezar, A. Tanaka, N.B. Brookes, D.I. Khomskii, and L.H. Tjeng. Ising magnetism and ferroelectricity in $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 102, No. 2, p. 026404, Jan 2009.
- [24] Y. Zhang, H.J. Xiang, and M.-H. Whangbo. Interplay between jahn-teller instability, uniaxial magnetism, and ferroelectricity in $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$. *Phys. Rev. B*, Vol. 79, No. 5, p. 054432, Feb 2009.
- [25] K. Ishizaka, M. S. Bahramy, H. Murakawa, M. Sakano, T. Shimojima, T. Sonobe, K. Koizumi, S. Shin, H. Miyahara, A. Kimura, K. Miyamoto, T. Okuda, H. Namatame, M. Taniguchi, R. Arita, N. Nagaosa, K. Kobayashi, Y. Murakami, R. Kumai, Y. Kaneko, Y. Onose, and Y. Tokura. Giant rashba-type spin splitting in bulk BiTeI. *Nature Mater.*, Vol. 10, pp. 521–526, 2011.
- [26] S. LaShell, B. A. McDougall, and E. Jensen. Spin splitting of an Au(111) surface state band observed with angle resolved photoelec-

- tron spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, pp. 3419–3422, Oct 1996.
- [27] Y.M. Koroteev, G. Bihlmayer, J.E. Gayone, E.V. Chulkov, S. Blügel, P.M. Echenique, and Ph. Hofmann. Strong spin-orbit splitting on Bi surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 93, p. 046403, Jul 2004.
- [28] J. Nitta, T. Akazaki, H. Takayanagi, and T. Enoki. Gate control of spin-orbit interaction in an inverted $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ heterostructure. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 78, pp. 1335–1338, Feb 1997.
- [29] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura. Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nature Mater.*, Vol. 11, pp. 103–113, 2012.
- [30] M. HUIJEN, G. RIJNDERS, D.H.A. BLANK, S. BALS, S.V. AERT, J. VERBEECK, G.V. TENDELOO, A. BRINKMAN, and H. HILGENKAMP. Electronically coupled complementary interfaces between perovskite band insulators. *Nat. Mater.*, Vol. 5, pp. 556–560, 2006.
- [31] J.S. Lee, S.K. Seung, S.R. Lee, J.-W. Chang, H. Noh, L. Baasandorj, H.S. Shin, S.-B. Shim, J. Song, and J. Kim. Gate-controlled metal-insulator transition in the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ system with sub-critical LaAlO_3 thickness. *Phys. Status Solidi RRL*, Vol. 6, pp. 472–474, 2006.
- [32] C. W. Bark, D. A. Felker, Y. Wang, Y. Zhang, H. W. Jang, C. M. Folkman, J. W. Park, S. H. Baek, H. Zhou, D. D. Fong, X. Q. Pan, E. Y. Tsymbal, M. S. Rzchowski, and C. B. Eom. Tailoring a two-dimensional electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ interface by epitaxial strain. *PNAS*, Vol. 108, pp. 4720–4724, 2011.
- [33] A. Annadi, Q. Zhang, X. Renshaw Wang, N. Tuzla, K. Gopinadhan, W.M. Lu, A. Roy Barman, Z.Q. Liu, A. Srivastava, S. Saha, Y.L. Zhao, S.W. Zeng, S. Dhar, E. Olsson, B. Gu, S. Yunoki, S. Maekawa,

- H. Hilgenkamp, T. Venkatesan, and Ariando. Anisotropic two-dimensional electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(110)$ interface. *Nat. comms.*, Vol. 4, p. 1838, 2011.
- [34] S. Ishibashi and K. Terakura. Analysis of screening mechanisms for polar discontinuity for $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ thin films based on ab initio calculations. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 77, No. 10, pp. 104706(1)–(10), 2008.
- [35] R. Pentcheva and W.E. Pickett. Avoiding the polarization catastrophe in LaAlO_3 overlayers on $\text{SrTiO}_3(001)$ through polar distortion. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 102, p. 107602, Mar 2009.
- [36] S. Ishibashi and K. Terakura. First-principles study of polarizability distributions for $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 79, No. 9, p. 094701, 2010.
- [37] T. Ozaki, H. Kino, J. Yu, M.J. Han, N. Kobayashi, M. Ohfuti, F. Ishii, T. Ohwaki, H. Weng, and K. Terakura. <http://www.openmx-square.org>.
- [38] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, p. 3865, Oct 1996.
- [39] N.Troullier and J.L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, Vol. 43, pp. 1993–2006, Jan 1991.
- [40] T Ozaki. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures. *Phys. Rev. B*, Vol. 67, pp. 155108(1)–(5), Apr 2003.
- [41] T. Ozaki and H. Kino. Numerical atomic basis orbitals from H to Kr. *Phys. Rev. B*, Vol. 69, p. 195113, May 2004.
- [42] S.G. Louie, S. Froyen, and M.L. Cohen. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, Vol. 26,

- p. 1738, Aug 1982.
- [43] R. D. King-Smith and David Vanderbilt. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B*, Vol. 47, No. 3, pp. 1651–1654, Jan 1993.
- [44] A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, and V. A. Gubanov. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys. *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 67, No. 1, pp. 65 – 74, 1987.
- [45] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, Vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [46] 小口多美夫. バンド理論 物質科学の基礎として. 内田老鶴圃, 1999.
- [47] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, Vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [48] 鈴木直望月和子. 固体の電子状態と磁性. 大学教育出版, 2003.
- [49] 川村清 寺倉清之金森順次郎. 固体-構造と物性. 岩波書店, 2001.
- [50] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, Vol. 46, pp. 6671–6687, Sep 1992.
- [51] M.J Han, T. Ozaki, and J. Yu. Electronic structure, magnetic interactions, and the role of ligands in Mn_n ($n=4,12$) single-molecule magnets. *Phys. Rev. B*, Vol. 70, p. 184421, Nov 2004.
- [52] V.G. Zubkov, G.V. Bazuev, A.P. Tyutyunnik, and I.F. Berger. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of quasi-one-dimensional oxides Ca_3CuMnO_6 and $Ca_3Co_{1+x}Mn_{1-x}O_6$. *J. Solid State Chem.*, Vol. 160, No. 2, pp. 293–301, Sep 2001.

- [53] H.Gould and J.Tobochnik. *An Introduction to COMPUTER SIMULATION METHODS*. Addison Wesley, 1996.
- [54] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M.E. Hawley, B. Craigo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan, S.K. Streiffer, L.Q. Chen, S.W. Kirchoefer, J. Levy, and D.G. Schlom. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃. *Nature*, Vol. 430, pp. 758–761, 2004.
- [55] 萩本泰史. マンガン酸化物薄膜における電荷軌道秩序ならびに界面物性に関する研究. PhD thesis, 東京大学, 2005.
- [56] First-principles molecular dynamics simulation of biased electrode/solution interface. *Surface Science*, Vol. 601, No. 22, pp. 5237 – 5240, 2007. Proceedings of the 10th ISSP International Symposium on Nanoscience at Surfaces ISSP 10 Proceedings of the 10th ISSP International Symposium on Nanoscience at Surfaces.
- [57] Minoru Otani, Ikutaro Hamada, Osamu Sugino, Yoshitada Morikawa, Yasuharu Okamoto, and Tamio Ikeshoji. Electrode dynamics from first principles. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 77, No. 2, p. 024802, 2008.
- [58] Min Sik Park, S. H. Rhim, and Arthur J. Freeman. Charge compensation and mixed valency in LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerfaces studied by the flapw method. *Phys. Rev. B*, Vol. 74, pp. 205416(1)–(6), Nov 2006.
- [59] G. Singh-Bhalla, C. Bell, J. Ravichandran, W. Siemons, Y. Hikita, S. Salahuddin, A. F. Hebard, H. Y. Hwang, and R. Ramesh. Built-in and induced polarization across LaAlO₃/SrTiO₃ heterojunctions. *Nature Physics*, Vol. 7, pp. 80–86, January 2011.

謝辞

本研究を進めるにあたって、多くの方にご協力していただきました。この場をお借りして感謝の意を申し上げます。

指導教員である石井史之先生には、お忙しい中、理論や第一原理計算で用いた OpenMX に関する事など専門的なことその他、研究発表や論文作成といったまとめるための手順や文章構成の仕方なども丁寧にご指導していただきました。斎藤峯雄先生には、論文投稿の際に論文の添削ご指導をしていただきました。小田竜樹先生、三浦伸一先生には講義やセミナー等で研究を進めるにあたって参考になるアドバイスをいただき、大変勉強になりました。小鷹浩毅さんには、Fermis や研究に関する事で支援していただきました。同研究室の皆様には、計算機のことや助言や大学生活において多くのことで助けていただきました。本当にありがとうございました。

多くの方のご支援、ご協力により本論文を書き上げることが出来ました。深く御礼を申し上げます。