

学位論文要旨
遷移金属酸化物のスピン構造と物性の理論的研究
Theoretical study of the spin structures and physical properties in
transition metal oxide

金沢大学大学院自然科学研究科 数物科学専攻
西田 美穂

要約

To the practical application of spintronic devices, it is important to control the spin current by the electric field in the same manner as conventional devices. As a method for controlling the spin state by the electric field, magnetoelectric effect and Rashba effect are known. Multiferroics show magnetoelectric effect and space inversion symmetry breaking systems show Rashba effect. In this study, we have performed first-principles calculation of multiferroics $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ which show magnetoelectric effect and $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ which show Rashba effect. In $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$, we focus on the relationship between the inter-chain magnetic interaction and electric polarization. we investigate the total energies and electronic states in several magnetic structures. We reveal the direction of the electric dipole moment of a spin chain reverses when the localized spins are shifted to the next site. In $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, we evaluated the Rashba effect for the interface states, as exemplified by Rashba coefficient, carrier density and the electric field at the interface. In addition, we investigate the spin textures in the momentum space.

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。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、消費電力を小さくす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 the 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 は電子スピンに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。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、界面閉じ込みによるものである。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ラjectory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。

2 計算手法

本研究は、GGA [10] 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 [11] 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 [12, 13]。部分コア補正 [14] は全ての原子で考えられている。 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ 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、 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ 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、 \mathbf{k} 点メッシュ (4,4,4) としている。擬原子軌

表1 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。

磁気構造	ΔE (meV/f.u.)	電気分極 ($\mu\text{C}/\text{m}^2$)
M_0	0	1245 (1201)
M_1	+0.10 (0.06)	3719 (3588)
M_2	+2.76 (2.71)	4316 (4181)
M_3	+2.95 (2.86)	1538 (1488)
M_4	+3.43 (3.43)	1544 (1497)
M_5	+3.69 (3.61)	1227 (1187)

道は $\text{Ca}5.0\text{-}s2p2d2$, $\text{Co}5.5\text{-}s2p2d2$, $\text{Mn}5.5\text{-}s2p2d2$, $\text{O}4.0\text{-}s2p2d1$ とした。 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 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 $\text{La}6.0\text{-}s3p3d1f1$, $\text{Al}7.0\text{-}s3p3d1$, $\text{Sr}10.0\text{-}s3p2d1$, $\text{Ti}7.0\text{-}s3p3d2$, $\text{O}5.0\text{-}s3p3$ とした。 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ 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 [15]。 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[16] と呼ばれる Green 関数法を用いて計算した。

3 結果と考察

3.1 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

$\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ における $\uparrow\uparrow\downarrow$ の可能な磁気構造は 64 通りあるが、対称性を考慮することにより 6 種類に分類することができた。 その 6 種類の磁気構造のエネルギー差を表 1 に示す。 この結果より、鎖間の磁気的な相互作用が強いことが明らかとなった。 さらに M_0, M_3, M_4, M_5 と M_1, M_2 の間で電気磁気分極の値に大きく違いが見られた。 これは、 $\uparrow\uparrow\downarrow$ の電気双極子モーメントによるものである。 Co-Mn のスピン鎖は、1 つずれると電気双極子モーメントが反転する (図 1)。 1 本の鎖を μ_C とすると、ユニットセル内に Co-Mn のスピン鎖が 3 本あるため、ユニットセル内では $1\mu_C/\Omega$ と $3\mu_C/\Omega$ (Ω はユニットセルの体積) の 2 通りが考えられる。 つまり、 M_0, M_3, M_4, M_5 と M_1 は $1\mu_C/\Omega$ に、 M_1, M_2 は $3\mu_C/\Omega$ に対応する。

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った。 Co-Mn 鎖は三角格子状に配列しているため、鎖間でフラストレーションが生じている。 有効ハミルトニアンの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 (図 2)。 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

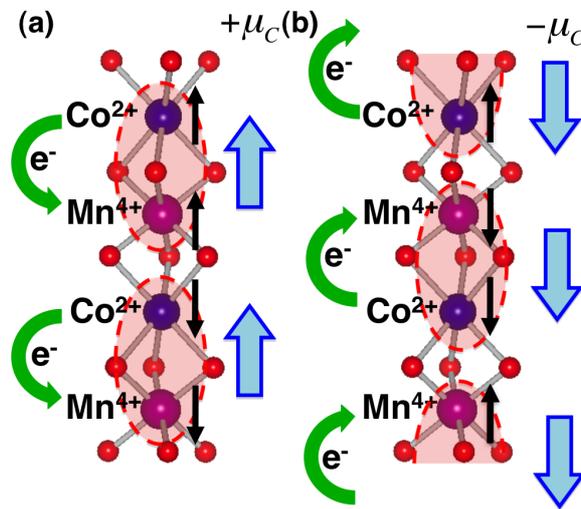


図1 電気双極子モーメントの向き

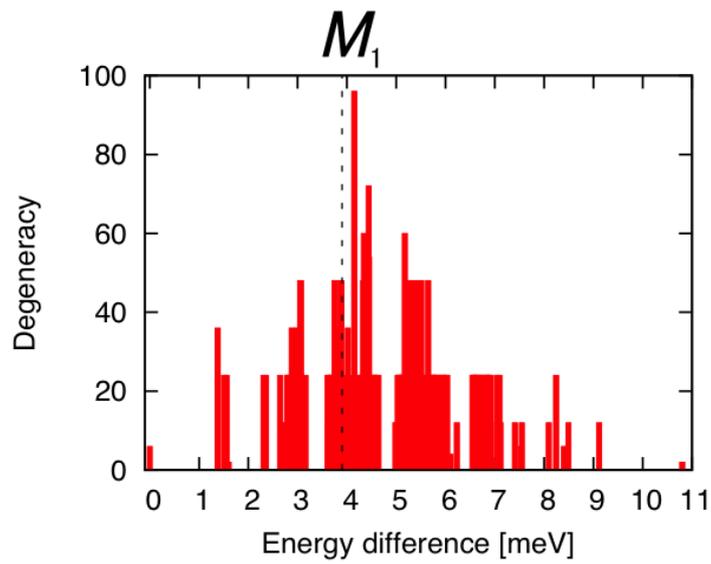


図2 磁気構造のエネルギー分布. 黒の点線は M_1 磁気構造を示している.

度を $T_c = 5.80 \text{ K}$ と見積もった.

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

$(\text{LaAlO}_3)_n/(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n=2-8$) について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 (図 3, 4, 5). 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 (SL の $n=6$, ESM の $n=4$) ではキャリア密度を見積もり, その値はそれぞれ, 4.2×10^{12} , $4.5 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ であった.

図 6 に Rashba 係数の層数依存性を示した. Rashba 係数は, 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.

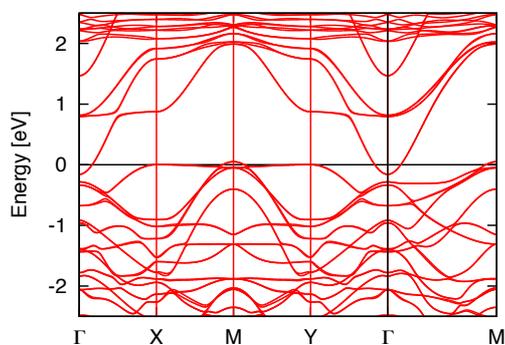


図 3 $(\text{LaAlO}_3)_2/(\text{SrTiO}_3)_2$ の理想的な構造のバンド図

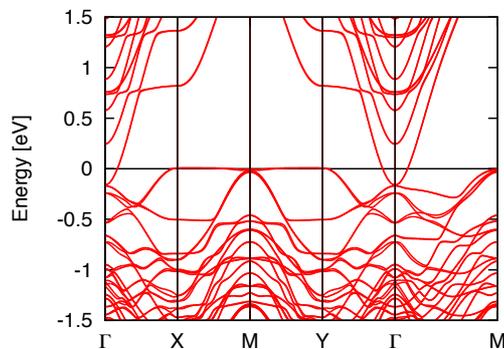


図 4 $(\text{LaAlO}_3)_6/(\text{SrTiO}_3)_6$ の最適化構造のバンド図

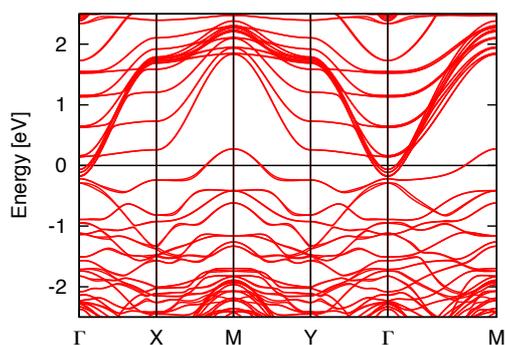


図 5 $(\text{LaAlO}_3)_4/(\text{SrTiO}_3)_4$ のスラブ (ESM) のバンド図

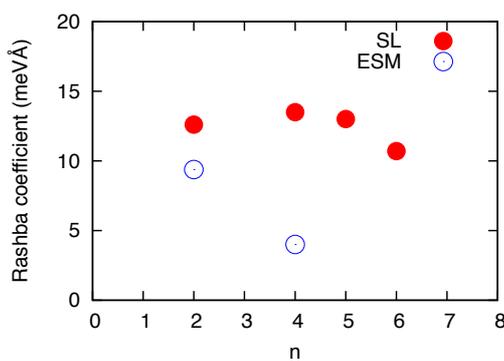


図 6 Rashba 係数と層数依存性. SL は人工超格子, ESM はスラブ構造の結果である.

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。スピント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 (図 7)。界面の電場方向とスピントクスチャーの渦の向きは一致することが確認できた。

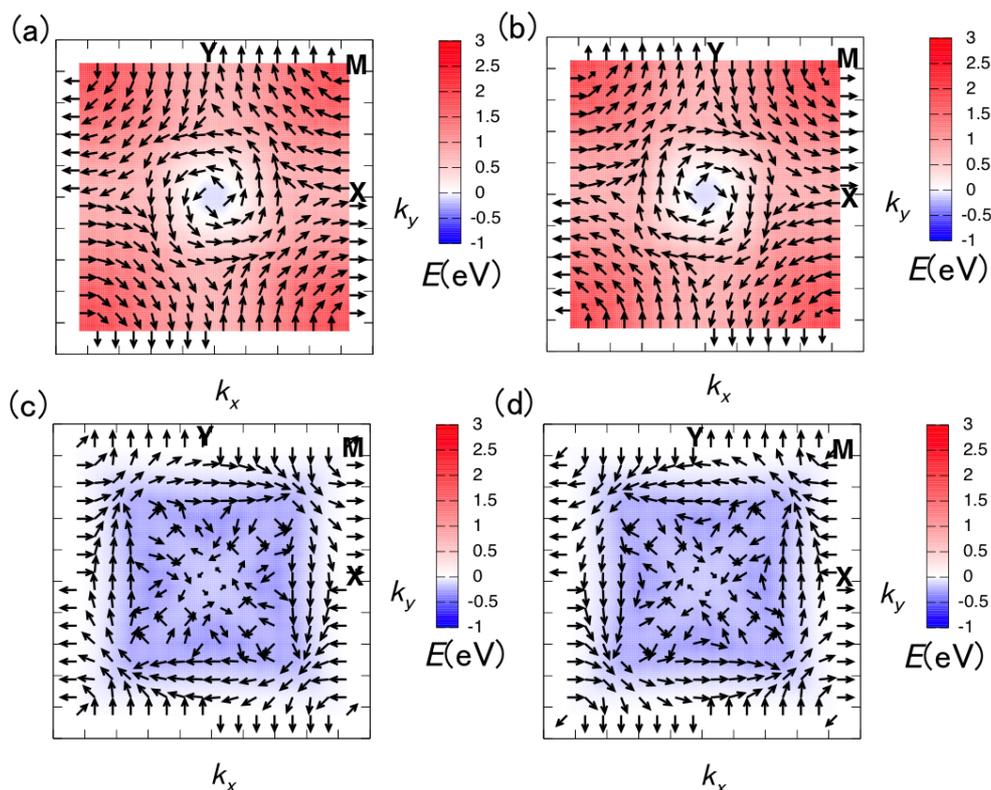


図 7 (LaAlO₃)₆/(SrTiO₃)₆ の最適化した構造のスピントクスチャー

4 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 Ca₃CoMnO₆ における電気分極とスピン秩序の相関と (ii) LaAlO₃/SrTiO₃ 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、スピンがシフトする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。つまり、異なる電気分極を持った磁気構造の $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ が、狭いエネルギー範囲に存在しているので、電気分極の値が幾通りもとり得ることを示唆している。したがって、電気分極が磁気構造と密接に関連している $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ は、電気分極を制御できれば、スピンを制御することが可能であることを示している。(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。スピンの渦の向きは界面電場と一致した。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。界面電場は Rashba 係数と相関があり、界面電場の大きな人工超格子が Spin-FET には重要である。

最後に本研究の発展可能性について述べる。マルチフェロイクス $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ の計算では、第一原理計算からパラメータを求め、有効ハミルトニアンを作成した。これより、有限温度における予測を行った。この手法はマルチフェロイクス全般に用いる事ができ、応用を考えると室温のマルチフェロイクスの物質探索へとつながる。 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ の第一原理計算は、Spin-FET の実現に重要である。本研究では、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った。また Rashba 係数が界面電場に依存して変化する事が明らかとなった。これは外部電場や SrTiO_3 の電気分極で Rashba 係数の制御が期待できる。また、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ の第一原理計算の手法は物質設計に応用が可能である。

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] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, p. 3865, Oct 1996.
- [11] N.Troullier and J.L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, Vol. 43, pp. 1993–2006, Jan 1991.
- [12] T Ozaki. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures. *Phys. Rev. B*, Vol. 67, pp. 155108(1)–(5), Apr 2003.
- [13] T. Ozaki and H. Kino. Numerical atomic basis orbitals from H to Kr. *Phys. Rev. B*, Vol. 69, p. 195113, May 2004.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

遷移金属酸化物のスピン構造と物性の理論的研究

2. 論文提出者 (1) 所属 数物科学 専攻

(2) 氏名 西田 美穂

3. 審査結果の要旨（600～650 字）

1 月 21 日に主査、副査が参加して予備審査を行い、2 月 4 日に学位論文公聴会を行った。公聴会の直後に、主査と副査が協議し、合格と判断した。近年、従来の電子デバイスにおける消費電力の増大によって新しい物理機構で動作するデバイスが望まれている。西田氏は、電子のスピン自由度をデバイスに利用するスピントロニクスに着目した。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異なり、電場でスピンを制御することが重要となる。西田氏は電場でスピン状態を制御することに応用可能な電気磁気効果と Rashba 効果に関して研究を行った。電気磁気効果については、擬一次元イジングスピンをもつ $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ を対象として、電子状態計算を行った。 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ の構造上の特徴である Co-Mn 鎖が三角格子状に配列する点に着目した。そして鎖間の磁氣的相互作用が重要であることを示し、これまで実験と理論の間で異なっていた電気分極値を説明した。また、Rashba 効果については、遷移金属氧化物人工超格子 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ について研究をおこなった。西田氏はスピン軌道相互作用を考慮した電子状態計算により、界面の電子状態について調べ、Rashba 係数と内部電場を見積もった。Rashba 係数は実験と同程度であり、Rashba 係数の起源は人工超格子界面の内部電場によることを明らかにした。以上述べた様に、西田氏の研究は、今後のスピントロニクスデバイス向けの材料開発に有益な知見をもたらす基礎研究であると判断し、合格と結論する。

4. 審査結果 (1) 判定 (いずれかに○印) 合格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博士 (理学)