連載企画⑦

～第一原理計算（応用編）～

第一原理計算による
表面磁気異方性計算

小田 竜樹・辻川 雅人

金沢大学大学院自然科学研究科数物科学専攻
〒920-1192 石川県金沢市角間町

(2008 年 9 月 4 日受理)

Surface Magnetic Anisotropy Calculation
by the First-principles Approach

Tatsuki Oda and Masahito TSUJIKAWA

Graduate School of Natural Science and Technology,
Kanazawa University
Kanazawa 920-1192

(Received September 4, 2008)

This article describes a brief introduction to the first-principles approach with pseudo-potentials and plane-waves for a surface magnetic anisotropy. The anisotropy energies of the simple linear iron chain and the iron monolayer on platinum (001) surface are presented and are discussed.

KEYWORDS: magnetic anisotropy, spin-orbit interaction, orbital magnetic moment

1. はじめに

ガンバルデラらによって分子線エピタキシャル成長を用いた、白金(997)微斜面段差端におけるコバルト一原子鎖の作製と磁性測定が行われた¹⁾。彼らの研究以後、表面の研究に磁性を考慮した研究が势力的に進められている。それらは特に2次元表面上の1次元ナノ構造といった範疇に属する系としての捉え方もできるし、ステップ構造を利用した自己組織化あるいは自己集合の例としても捉えることができる。磁気異方性として面直磁化を生じる微視的な起源も興味深い。

本稿では、表面磁気異方性について、表面構造の違いによりどの程度の、どのような違いが生じるかといった

素朴な疑問に答えるために行った第一原理計算による研究に基づいて、主要な結果を交えて、研究方法、研究内容およびその周辺の事項を述べる。

白金の表面では、(111)表面が非常に安定であるが、この表面に鉄を積層させてゆくと磁気異方性が変化する²⁾。積層数が3ML程度までは磁化容易軸は面直方向で、それ以後は面内へと変化してゆく。(997)微斜面ではステップ端へ原子が整列すると磁化容易軸は原子鎖に垂直でほとんど面内方向であり、しばらく積層した後、3ML程度までは磁化容易軸は面直方向で、3MLを超えるとステップに沿った面内方向に磁化容易軸が現れる。実験的にはその微視的起源が明らかではないが、積層状態の局所的な構造変化により磁気異方性が変化してゆく結果が得られている。逆に局所構造を上手に利用すれば磁気異方性を設計することが期待できる。

結晶磁気異方性の起源は、スピン軌道相互作用(SOI)にある。結晶中では、結晶場の効果が効いて、軌道磁気モーメントが極端に小さくなっているかあるいは消滅(クエンチ)してしまっている。このため磁気異方性は極端に小さくなる。一方表面上に作られたナノ構造をもつ磁性体では、その構造の異方性のために軌道磁気モーメントがあまりクエンチされずに表れて、磁気異方性に大きく寄与する。磁気異方性エネルギー(MAE)は、異なった磁化方向に対する全内部エネルギーの差であるので、これに大きく寄与するフェルミ準位付近の電子構造が注目される。白金表面上に鉄原子を積層させた系では、磁気異方性の中でも、結晶磁気異方性が大きな寄与を与える。近年の計算機性能向上により、局所密度汎関数近似を用いた第一原理的なアプローチにより、表面のMAEを精度良く見積もることができるようになってきた。

2. 相対論的擬ポテンシャル

原子核周りを運動する電子は原子核の深いポテンシャルにより原子核付近では光速に近い速度で運動すると考えられる。SOIを取り入れて、相対論効果を考慮した方程式を解くことが求められる。一般的にはディラック方程式を解くことになる。これは4成分の波動関数をもつ方程式で、1成分の波動関数をもつシュレディンガー方程式より格段に複雑で計算量も多い。

球対称ポテンシャルの場合は、波動関数を

$$\Psi^{(\pm)}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} g_j(r) Y_{j,\mu}^{(\pm)} \\ if_j(r) Y_{j,\mu}^{(\mp)} \end{pmatrix} \quad (1)$$

とおき, スピン軌道の調和関数を $j = l + \frac{1}{2}$, $\mu = m + \frac{1}{2}$ ($\kappa = -l - 1 < 0$) のとき

$$Y_{j,\mu}^{(-)} = \left(\frac{l+m+1}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{l,m}\left(\begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix}\right) + \left(\frac{l-m}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{l,m+1}\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ 1 \end{smallmatrix}\right) \quad (2)$$

$j = l - \frac{1}{2}$, $\mu = m - \frac{1}{2}$ ($\kappa = l > 0$) のとき

$$Y_{j,\mu}^{(+)} = \left(\frac{l-m+1}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{l,m-1}\left(\begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix}\right) - \left(\frac{l+m}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{l,m}\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ 1 \end{smallmatrix}\right) \quad (3)$$

とおくと, 動径方向の方程式は,

$$\begin{cases} \frac{dG_j(r)}{dr} = -\frac{\kappa}{r}G_j(r) + \frac{1}{c}(\varepsilon - V(r) + 2c^2)F_j(r) \\ \frac{dF_j(r)}{dr} = \frac{\kappa}{r}F_j(r) - \frac{1}{c}(\varepsilon - V(r))G_j(r) \end{cases} \quad (4)$$

と書くことができる。ここで, Y_{lm} は球面調和関数であり, $G_j(r) = rg_j(r)$, $F_j(r) = rf_j(r)$ である。動径方向の成分は2成分であり, 大きい成分 G_j と小さい成分 F_j がある。この小さい成分の波動関数のノルム (2乗して空間積分したもの) は通常, 光速の2乗に反比例しており非常に小さな値となる。ポテンシャル $V(r)$ を与えると量子数 κ のそれぞれについて, 固有値と動径方向の波動関数を求めることができる。得られた解は, 与えられたポテンシャルに対する相対論効果が十分に取り入れられている。

次に, 価電子の波動関数で, 原子核付近から離れた場所での波動関数を考えよう。1電子固有状態のエネルギー準位は, 電子の静止質量に起因する静止エネルギーに比べて十分小さく, 原子核から離れた場所ではポテンシャルが比較的小さいので, 式(4)の一つ目の式で, $\varepsilon - V(r) + 2c^2 \approx 2c^2$ と近似できて, 相対論効果はずのよう方程式により十分とりいれることができる。

$$F_j(r) = \frac{1}{2c} \left(\frac{dG_j(r)}{dr} + \frac{\kappa}{r} G_j(r) \right) \quad (5)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\kappa(\kappa+1)}{2r^2} + V(r) - \varepsilon \right\} G_j(r) = 0 \quad (6)$$

この式(6)は, シュレディンガー方程式と同じ形であり, この方程式を扱う限り, 非相対論的な場合に用いていた計算コードの多くを流用することができる。

擬ポテンシャル法では, 式(6)を解いて求めた大きい成分の波動関数を, この方程式の原子球外の部分の波動関数として使用する。ウルトラソフト型擬ポテンシャルを作成する場合には, 量子数の値が異なるものの, スカラー相対論的手法³⁾と同様に, 擬ポテンシャルを作成することができる。

3. 磁気異方性エネルギー (MAE) の計算

密度汎関数法のエネルギー汎関数を書いたときに

$$\tilde{E}_{\text{tot}} = E_{\text{tot}} - \sigma S_{\text{en}} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}}[\{\Phi_k\}, \{R_I\}] = & \sum_k f_k \langle \Phi_k | (-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{NL}}) | \Phi_k \rangle \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V_{\text{loc}}(r)n(r) dr \\ & + E_{\text{xc}}[n(r), m(r)] + U_{\text{ion}}[\{R_I\}] \end{aligned} \quad (8)$$

と書くことができる。ここで, S_{en} はフェルミ準位のぼけ幅 σ を導入したことによる電子エントロピー効果の項であり, 計算が安定して収束するように導入されているが使っているぼけ幅は室温に近い $\sigma = 0.027$ eV を用いている。実際の計算においては2成分波動関数 Φ を平面波基底で展開して, その展開係数を波動関数の規格直交性の副条件のもとで, エネルギー汎関数式(7)を最小化することにより決定する。電子密度およびスピン密度ベクトルは, 2行2列の密度行列から

$$\begin{aligned} \rho_{\alpha\beta}(r) = & \sum_k f_k \{ \Phi_{k\alpha}(r) \Phi_{k\beta}^*(r) + \\ & \sum_{lpq} Q'_{pq,\alpha\beta}(r) \langle \beta_p' | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \beta_q' \rangle \} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} n(r) = & \rho_{11} + \rho_{22}, \quad m_x(r) = 2\text{Re}\rho_{12}, \\ m_y(r) = & -2\text{Im}\rho_{12}, \quad m_z(r) = \rho_{11} - \rho_{22} \end{aligned} \quad (10)$$

のように計算される。このような式(7)~(9)の中で, $V_{\text{loc}}^{\text{ion}}$, V_{NL} , $Q'(r)$, $\beta'(r)$ がウルトラソフト型擬ポテンシャルのデータであり, 相対論効果を含んだものとしてあらかじめ原子の計算により作成される。式(9)の下付き p, q は, SOI が考慮されない場合に比べて, その個数は倍に増えている。

例として, 鉄の1次元鎖 (鎖方向を z 軸とする) において, 原子間距離の関数として MAE を計算したものが, Fig. 1 に示している⁴⁾。二つの磁化方向 (x と z 方向) において式(7)を計算し, それらの差が MAE であ

Fig. 1. (color online). Bond length dependences of magnetic anisotropic energies per atom (○) and orbital magnetic moments per atom (△) in the iron chain.

る。磁化の方向を、例えば z 方向にそろえるためには、スピン空間の回転行列を波動関数に掛けることになる。

$$U(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} \cos(\theta/2) & e^{-i\varphi/2} \sin(\theta/2) \\ -e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2) & e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \end{pmatrix} \quad (11)$$

といった変換を 2 成分波動関数へ施し、電子系の収束を行うようにした。磁化方向変化による格子歪や平衡原子位置の変化はほとんどないと想定し、原子位置を緩和させずに MAE の計算を行っている。実際 Pt(111) 表面上の鉄 1 層の系で確認した限りでは磁化方向が変化したことによる平衡原子位置の変化は大きくなく、MAE の見積もりにあまり大きな影響を与えない。

軌道磁気モーメントを計算し、Fig. 1 の同じグラフに重ねて、その差を描画した。軌道磁気モーメントは角運動量演算子の期待値を計算することにより求められる。計算式については、紙面の都合上文献⁵⁾を参考にしてほしい。計算されたデータは他の方法で計算された結果を比較的よく再現している。計算された軌道磁気モーメントは、これまで計算した多くの場合、スピン磁気モーメントと平行あるいは反平行になっているが、対称性が低い場合には軌道モーメントとスピンモーメントが平行にならない場合もある。Fig. 1 のグラフからわかるように軌道モーメントの差と MAE が非常によく比例していることがわかる。このときの比例係数は、平均化されたスピン軌道結合係数を $4\mu_B$ で割ったものに近い値である。つまり

$$E(x) - E(z) \cong \xi(m_o(z) - m_o(x)) / 4\mu_B \quad (12)$$

であり、この関係は、Bruno の関係式⁶⁾として知られている。Fig. 1 での具体的な ξ の値は、51 meV である。このような関係式は、磁化がよく発達した単体などの単純な系について比較的よく成立しているようである。

Bruno は、もともと MAE と軌道磁気モーメントとの一般的な関係式を得ているが、後で紹介する鉄白金系などの合金では、簡単な形式に簡略化することはできていない。このような系では白金の SOI が大きく MAE に寄与しているが、白金 5d 軌道での交換分裂は主に鉄 3d 軌道との混成を通して生じるため大きく分裂せず、軌道磁気モーメントからの寄与だけでなく、フェルミ準位付近のスピン反転による電子励起から生じるエネルギー差も大きく寄与するためであると考えられる。

MAE を議論するにはやはり注目する磁化方向に対して内部エネルギー式(7)を計算することが直接的である。必要な計算資源が得られれば、エネルギーを計算するだけなのであまり高度な計算技術を要求されることはない。しかしながら、固体であっても、先に紹介した 1 次元系、あるいは後で紹介する 2 次元系、その他、クラスタなどの 0 次元系であっても、MAE はフェルミ準

位付近の電子構造に対して敏感であるので、フェルミ準位付近を詳細に計算する必要がある。0 次元系以外では、第一ブリルアン域内の波数ベクトル (k 点) 刻みと MAE との関係に注意を払う必要がある。系によっても異なるが、 k 点刻みは、3 次元の 1 方向辺り少なくとも 20 刻み以上必要であり、100 刻み近い計算例も少なくない。

4. 磁気異方性の機構

遷移金属系で MAE を生み出す微視的な機構として、通常二つのことが議論される。一つ目は、次のような機構である。ほとんど縮退した固有状態がちょうどフェルミ準位近傍にあるとする。これらの状態が二つの磁化方向に対して、一つの方向では縮退し、もう一つの方向ではフェルミ準位の上と下に分裂するような場合である。d 軌道を主成分とする系で、例えば量子化軸に垂直に磁化した場合に、d 軌道の磁気量子数 m と $-m$ ($m=1, 2$) が縮退していれば、スピン軌道結合により、磁化が量子化軸成分をもつにつれて固有値の分裂が大きくなり量子化軸方向に磁化をもつと最大になる。その分裂幅は、スピン軌道結合係数 ξ 、磁化方向と量子化軸がなす角 θ とすれば、 $\xi m \cos \theta$ と書くことができる。3 次元固体結晶のバンド構造に慣れている研究者ならば、フェルミ準位でちょうど縮退している軌道が必ずしも多数存在するとは限らないことがわかるであろう。このような寄与は、多くの場合、ブリルアン域内の対称線上や対称点上のかなり制限された k 点についてのみ考慮される効果である。しかしながら、表面磁性 (2 次元系や表面上に作った 1 次元磁性系など) では、このような k 点が比較的多く存在し、大きな磁気異方性を発現することになる。

例として、Pt(111) 表面上に担持されることを想定した原子間距離の鉄の 1 次元鎖の場合、Fig. 2 のようなバンド構造となる。磁化方向が鎖軸に平行な場合と垂直な場合が線種を変えて描かれている。磁化が平行な場合に $m = \pm 2$ のバンドに現れるスピン軌道分裂幅は、先ほどの Bruno の関係式を満たす ξ の値でよく再現される。連続する波数ベクトルの範囲で、上記で説明したような機構により、MAE が大きくなっていると解釈することができる。この系で MAE を詳細に調べた結果、結晶の磁気異方性でたびたび紹介されているような、いわゆる力の定理と呼ばれている固有値の総和の差⁷⁾から MAE を定量的に議論することはできなかった。これは系の低次元性によるものと思われる。

次に MAE の二つ目の機構は、SOI の 2 次摂動である。例えば、磁化の方向を z 軸と x 軸にとった場合の MAE は、

Fig. 2. (color online). Band dispersion of the iron chain with the magnetization parallel to the chain (dotted curves) and the magnetization perpendicular to the chain (full curves).

$$E(x) - E(z) \approx (\xi)^2 \sum_{o,u} \frac{|\langle o | l_z | u \rangle|^2 - |\langle o | l_x | u \rangle|^2}{\varepsilon_u - \varepsilon_o} \quad (13)$$

といったように表される。ただし、ここで o , u は占有、非占有の状態を表す。フェルミ準位を挟む二つのバンド間の遷移に対応する固有状態からの寄与があり、固有エネルギー差が小さければそれだけ大きな寄与を与える。したがってフェルミ準位近傍でのエネルギー状態密度に大きな変化がなければフェルミ準位での状態密度に比例した量として、MAE への寄与がある。ただしフェルミ準位付近だけの寄与だけではない。また式(13)を高精度に計算し、定量的議論ができるかどうかは定かではない。ではなぜこの式を考えるかという点、定性的な議論に有益だからである。式(13)右辺の分母にある行列要素を考える。固有状態を原子軌道に射影した軌道として捉えると、軌道角運動量演算子の行列要素を考えればよいことがわかる。 l_z は、磁気量子数 m を変えない演算子であり、その固有値は m に依存して与えられる。この場合 $m=0$ からの寄与はない。上記の定義で MAE には正の寄与がある。 l_x は磁気量子数 m を一つ変化させる演算子で、MAE には負の寄与がある。 m の等しい成分がフェルミ準位の上と下に存在すれば MAE は増加し、 m 成分が一つ異なる成分がフェルミ準位の上と下に存在すれば、MAE は減少する。

5. Pt/Fe/Pt(001) 表面の磁気異方性

Fe/Pt(001) の系では、表面緩和を考慮して計算を行うと、磁化容易軸が面直方向に得られるものの MAE は非常に小さな値 0.19 meV/Fe であった。Fig. 3 で示すように、Fe/Pt(001) の系を Pt 単層でキャップした系 Pt/Fe/

Fig. 3. (color online). Magnetic anisotropy energies for the iron monolayer systems on Pt(001) surface.

Pt(001) では、MAE の値が 5.20 meV/Fe と得られた。この値は、Fe/Pt(001) の MAE よりも十倍以上大きく、キャップ層の効果により非常に強い面直磁気異方性を示すという結果となっている⁸⁾。Pt 基板層を取り除いた Pt/Fe/Pt_{1ML}(001) の系では Pt/Fe/Pt(001) の系以上に MAE の値が増大し、今回計算を行った系で最も大きな MAE の値が得られた。また、Fe 層を覆う Pt 原子層を 1 層から 2 層に増加させた場合についても計算を行った結果、MAE の値は 1/4 程度まで減少した。キャップ層数の増加による MAE の減少は、Krams らによる Cu(001) 面上の Co 単層⁹⁾ や Újfalussy らによる Au(111) 面上の Co 単層¹⁰⁾ の計算でもみられている。実験との対応もよく、鉄 1 層を白金では挟んだ系においても、低温で面直磁気異方性が観測されている¹¹⁾。

軌道磁気モーメントについては、全体的に表面に出ている原子の値が大きくなる傾向が得られている。Pt/Fe/Pt(001) や Pt/Fe/Pt_{1ML} の系では、Fe 原子の軌道磁気モーメントが Fe/Pt(001) の系に比べ 1/2 以下まで小さくなっている。ただし、Pt_{2ML}/Fe/Pt(001) の系では、Fe 原子の軌道磁気モーメントが大きく、Fe/Pt(001) の系と同程度であった。

局所状態密度 (LDOS) やバンド構造から、Fe/Pt(001) の系においてフェルミ準位付近にあった Fe 原子の少数スピン状態の $d(xz)$, $d(yz)$, $d(xy)$ 成分が、Pt/Fe/Pt(001) の系では Fe 原子と Pt 原子の混成によりフェルミ準位の下に押し下げられることがわかった。Fe/Pt(001) の系において、 $d(xz)-d(yz)$ と $d(xy)-d(x^2-y^2)$ の組または $d(xz)-d(yz)$ と $d(3z^2-r^2)$ の組といったように磁気量子数 m が一つだけ異なる成分がフェルミ準位の上下に存在している領域があり、式(13)からわかるようにこれらは MAE が負になるように寄与している。Pt/Fe/Pt(001)

の系では、 $d(xz)$, $d(yz)$, $d(xy)$ 成分がフェルミ準位付近から大きく減少したことで、これらの寄与が減少したために MAE が正に大きくなったと考えられる。結果的に Pt/Fe/Pt(001) の系では、Fe 原子の少数スピン状態のフェルミ準位付近における LDOS の形状が、FePt 規則合金に近いものとなっており、強い面直磁気異方性を示すとも考えられる。

6. お わ り に

これまで密度汎関数法の局所密度近似を用いた場合に議論を進めてきたが、その平均場的な取り扱いゆえに電子相関に由来する軌道分裂の効果があらわに取り入れられてはいない。そのため MAE や軌道磁気モーメントにおいて一般論的に過小評価される。このような点を改善するために 3 次元結晶系においては軌道分裂の効果を、例えば、LDA+U といった取り扱いの中で考慮した上で、MAE 等を見積もることも行われている。

MAE の見積もり手法は、比較的単純であるが、通常膨大な k 点を必要とし並列計算機等の使用が欠かせない。表面系ではスラブモデルを使用しており大型計算機が使用されている。単位胞に 20 原子程度を含む白金(664)微斜面段差端鉄鎖の MAE の見積もりや電子構造等の研究が進んでいる。

本稿では、擬ポテンシャル平面波法を用いて磁性表面の磁気異方性を計算する方法の概略を述べて、具体例として鉄鎖および白金表面の鉄層の例を解説した。低次元系ではフェルミ準位付近の軌道縮退により、比較的大き

な磁気異方性を示すことを述べた。また磁気異方性は表面の構造により異なる磁気異方性を示すことが明らかになりつつある。表面の局所構造をうまく作ることで必要な磁気異方性をデザインすることができる可能性がある。

文 献

- 1) P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M.C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern and C. Carbone : *Nature* **416**, 301 (2002).
- 2) D. Repetto, T.Y. Lee, S. Rusponi, J. Honolka, K. Kuhnke, V. Sessi, U. Starke, H. Brune, P. Gambardella, C. Carbone, A. Enders and K. Kern : *Phys. Rev. B* **74**, 054408 (2006).
- 3) D. Vanderbilt : *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- 4) M. Tsujikawa and T. Oda : *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, accepted for publication.
- 5) T. Oda and A. Hosokawa : *Phys. Rev. B* **72**, 224428 (2005).
- 6) P. Bruno : *Phys. Rev. B* **39**, 865 (1989).
- 7) G.H.O. Daalderop, P.J. Kelly and M.F.H. Schuurmans : *Phys. Rev. B* **41**, 11919 (1990).
- 8) M. Tsujikawa, A. Hosokawa and T. Oda : *Phys. Rev. B* **77**, 054413 (2008).
- 9) P. Krams, F. Lauks, R.L. Stamps, B. Hillebrands and G. Güntherodt : *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3674 (1992).
- 10) B. Újfalussy, L. Szunyogh, P. Bruno and P. Weinberger : *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1805 (1996).
- 11) S. Imada, A. Yamasaki, S. Suga, T. Shima and K. Takanashi : *Appl. Phys. Lett.* **90**, 132507 (2007).