

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19740182

研究課題名（和文）第一原理計算によるマルチフェロイクスの電気分極発現メカニズム解明

研究課題名（英文）First-principles study on the origin of electric polarization in multiferroics

研究代表者

石井 史之（ISHII FUMIYUKI）

金沢大学・数物科学系・助教

研究者番号：20432122

研究成果の概要：酸化物マルチフェロイクスにおいて電気分極発現機構について解明をおこなった。交換歪みによる機構は以前から知られていたが、本研究ではより一般的なスピン軌道相互作用に起因した電気分極発現メカニズムについて、第一原理計算から明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,400,000	0	1,400,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,000,000	180,000	2,180,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：マルチフェロイクス，第一原理計算，電気分極，スピン軌道相互作用，ノンコリニア磁性，Mn 酸化物，ベリー位相，磁性体

## 1. 研究開始当初の背景

近年、磁化  $M$ 、電気分極  $P$  等の複数の秩序変数が共存し、強磁性、強誘電性等の強制的秩序を示すマルチフェロイクス物質は新奇機能の発現に関して、世界的に多くの注目を集めている。特に興味を持たれているのは、秩序変数間（磁化と電気分極）に相関があることであり、電場、磁場により複数の秩序変数を制御できる可能性があり、新しいタイプのデバイス材料としても注目を浴

びている。古くから知られていた物質として、磁場により電気分極が発現する  $\text{GaFeO}_3$ 、電場により磁化が発生する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  など『電気磁気効果』(Magnetoelectric Effect)を示す物質は存在する。一方、既存の物質群ではあるが、試料の純良化と精密測定により、希土類を  $R$  として  $\text{AMnO}_3$ 、 $\text{AMn}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnWO}_4$ 、 $\text{CuFeO}_2$ 、 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  等、近年になってマルチフェロイクス物質として再認識された物質が多くなっ

てきており、観測されている電気分極値も過去のものより一桁程度大きい。これらの系はマルチフェロイクスとして再認識されたことにより、磁気構造の詳細な測定が再びおこなわれている。中性子線回折や放射光を用いた X 線回折などにより、電気分極発生に伴う原子変位が議論されているが、その変位は微小であることから実験的な同定が難しい。他方、これらの電気分極発現機構については、桂・永長らによるスパイラル・スピンのモデル計算による新しい原理が提案されている[PRL 95, 57205(2005)]ものの、物質固有の電子状態に基づいた電子論的解釈には至っていない。磁性原子以外の Bi イオン等が電気分極の起源であるマルチフェロイクス系  $\text{BiMnO}_3$  等について、第一原理計算による研究はされているものの、**スピン軌道相互作用やスピンの向き(ノンコリニア性)を正しく考慮した計算はこれまでに皆無である**。そこで第一原理計算により、スピン軌道相互作用を考慮した電気分極の計算をおこない、電気分極発現メカニズムの解明をおこなうことを目的とした本研究を着想するに至った。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は『**マルチフェロイクス物質の電気分極発現機構を第一原理計算により解明する**』ことであった。特に、巨大な電気磁気効果を示す遷移金属酸化物磁性体を対象に、それぞれの系について電子状態の計算、電気分極の計算をおこない、電気分極発現メカニズムがスピンのスカラー積に起因した交換歪みなのか、ベクトル積に起因した交換歪みであるのかを明らかにすることを目指した。また、電気分極発現メカニズムにおいて、ノンコリニア磁気構造が重要な役割を果たすことから、ノンコリニア磁気構造

の安定性について調べることも目指した。また、同様にスピン軌道相互作用が構造安定性にどのように寄与するかも明らかにすることを目指した。

## 3. 研究の方法

複数のモデル仮想物質、マルチフェロイクス物質、関連物質について第一原理計算をおこない、

(i) 電気分極のスピンの方向依存性が系によって正弦波か余弦波か同定する、(ii) (i) のミクロな起源を電子状態から説明する、(iii) 結晶場、磁性原子の  $d$  電子数、スピン軌道相互作用の大きさなどで電気分極がどう変化するか明らかにする、(iv) 実験的に観測が難しい原子の変位を理論的に求める、の (i)-(iv) の項目について主に研究をおこなう。これらにより、既存の実験結果を系統的に説明できるように電気分極発現機構を明らかにする。発展的なテーマとして、電気分極を反転した場合の磁化の振る舞いについても明らかにすることを旨とし、スピン軌道相互作用を含む第一原理計算手法によって求められたブロッホ波動関数からベリー位相法を用いて電気分極の計算をおこなった。

## 4. 研究成果

2007 年度

第一原理計算によるマルチフェロイクスの電気分極発現機構を調べるため、以下のように電気分極の計算について計算と考察をおこなった。

### (1) ペロブスカイト型結晶について

$\text{LaMnO}_3$  において磁性原子 M によって電気分極がどう変化するか調べる為、 $M[d^1-d^5(\text{Ti}^{3+}-\text{Fe}^{3+})]$  と遷移金属元素を置き換えて、スパイラル磁性における電気分極の計算をおこなった。また、擬ポテンシャル計算の際にスピン軌道相

相互作用パラメータを人為的に増幅することでその効果を調べた。さらに、局所的な歪みを仮定し、磁気構造と格子歪みのカップリングについて考察した。これらから、下記のことが解った。

(i) スパイラル磁性・スピン軌道相互作用による機構

(ii) コリニア磁性・格子歪みによる機構

(iii) コリニア磁性で磁化方向の変化と極性構造による機構

以上の結果は現実の複雑な電気磁気効果の解釈に役立つと考えられる。

(2)  $R\text{MnO}_3$ 系 ( $R$ : 希土類) と三角格子・カゴメ格子系について

試行計算の結果を踏まえて、現実の系として、 $R\text{MnO}_3$ 系 ( $R$ : 希土類) に取り組んだ。 $R\text{MnO}_3$ は希土類の種類によって系統的に歪みと磁気構造が変化することが実験により報告されている。これを踏まえて、まず、歪みと磁気構造の関係を明らかにした。また、 $\text{Mn}$  スピン間の有効交換相互作用の計算をおこない、歪みによってそれらがどう変わるかを明らかにした。実際に電気分極の発現が報告されているのは、 $R$ が  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$  であるが、 $\text{La}$ - $\text{Er}$  まで全ての希土類元素と  $\text{Y}$  の場合について歪みで電子構造、交換相互作用、電気分極がどう変わるか計算をおこない、系統的に電気分極が変化することが解った。また、三角格子・カゴメ格子系に関してもスピン軌道相互作用によって電気分極が発現していることが解った。

2008 年度

(3) 「極性磁性体における電気磁気効果」  
結晶構造が極性を持つ磁性体の『電気磁気効果』について調べた。ペロブスカイト型酸化物と低次元なモデル系について、電気分極を人為的に発生させ、コリニアな磁気構造で磁化方向を変化させて、スピン軌道相互作用を含

んだベリー位相法による電気分極の第一原理計算をおこない、次のことを明らかにした。(

(i) 磁化の方向を変化させることで電気分極が変化すること

(ii) 低次元系ではスピンスパイラル磁気構造ではピッチ方向とその他の方向では化学結合的な環境が異なり、スパイラル磁気構造の違いで電気分極を生ずる

(4) 「人工超格子の計算物質設計と軌道モーメントの電気分極への影響」

$\text{LaAlO}_3/\text{LaMO}_3$  ( $M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) のペロブスカイト型の人工超格子を設計、ノンコリニア磁性を考慮し、スピン軌道相互作用を含んだベリー位相法による電気分極の第一原理計算をおこなった。 $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ 系については、スピン軌道相互作用起源の異方的交換歪みを示し、局所スピンの外積に比例する電気分極が生じることが解った。一方で、 $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ , 系については  $d_1$ ,  $d_2$  電子系であり、軌道モーメントが生じた効果により、単純に局所スピンの外積に比例しないことが明らかになった。

(5) 「スピン軌道相互作用・ノンコリニア磁性と電子状態」

マルチフェロイック系におけるスピン軌道相互作用・ノンコリニア磁性に起因した電気分極の研究と関連して、他の磁性体 ( $\text{Mn}$  酸化物, グラフェンナノリボン) におけるノンコリニア磁性の発現機構やノンコリニア磁性によって電子状態の変化が起こることを明らかにした。また、スピン軌道相互作用と構造の相関を明らかにする研究として、スピン軌道相互作用の強い  $\text{Bi}$  薄膜について、スピン軌道相互作用を考慮した第一原理計算によって安定構造と電子状態を明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

澤田啓介, 石井史之, 齋藤峯雄, “Band-Gap Tuning in Magnetic Graphene Nanoribbons”, Applied Physics Express 誌, 1 巻, 064004(1)-064004(3), 2008, 査読有  
小鷹浩毅, 石井史之(他 5 名, 2 番目), “Relativistic Effect on the Bistability of Bi O12 Nanofims”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 誌, 7 巻, 13-16, 2009, 査読有

澤田啓介, 石井史之, “Carrier-induced noncollinear magnetism in perovskite manganites by first-principles calculations”, Journal of Physics: Condensed Matter 誌, 21 巻, 064246(1)-064246(4), 2009, 査読有

澤田啓介, 石井史之(他 3 名, 2 番目), “Phase Control of Graphene Nanoribbon by Carrier Doping: Appearance of Noncollinear Magnetism”, Nano Letters 誌, 9 巻, 269-272, 2009, 査読有

〔学会発表〕(計 9 件)

石井史之, 尾崎泰助, 永長直人, 寺倉清之, “First-principles study of electric polarization in non-collinear magnetic structure”, 2007 CERC International Symposium, 2007. 5. .22, 東京

石井史之, 尾崎泰助, 永長直人, 寺倉清之, 「三角格子・カゴメ格子系マルチフェロイクスにおけるノンコリニア磁性と電気分極の第一原理計算」, 日本物理学会第 62 回年次大会, 2007. 9. 24, 北海道

澤田啓介, 石井史之, 「ペロブスカイト型 Mn 酸化物の格子ひずみと交換相互作用の第一原理計算」, 日本物理学会第 62 回年次大会, 2007. 9. 21, 北海道

石井史之, 尾崎泰助, 永長直人, 寺倉清之, “First-principles study of electric polarization in non-collinear magnetic structure”, **Fundamental Physics of Ferroelectrics**, 2008.2.11, **アメリカ合衆国バージニア州**

澤田啓介, 石井史之, 「第一原理計算によるペロブスカイト型 Mn 酸化物のノンコリニア磁性」, 日本物理学会第 63 回年次大会, 2008. 3. 24, 大阪

石井史之 “Magnetically driven electric polarization in transition metal oxides from first principles”, OpemX/QMAS Workshop 2008, 2008. 4. .22, 石川 (招待講演)

澤田啓介, 石井史之, “Carrier-induced non-collinear magnetism in perovskite manganites by first-principles calculation”, International Conference on Quantum Simulators and Design 2008, 2008. 6. 2, 東京

澤田啓介, 石井史之, 尾崎泰助, “First-principles calculation of lattice distortions and exchange interactions in perovskite manganites”, International Conference on Quantum Simulators and Design 2008, 2008. 6. 2, 東京

石井史之, 澤田啓介, “マルチフェロイック系 Mn 酸化物における軌道秩序の第一原理計算”, 物性研究所短期研究会 計算物理, 2009. 12.10

〔図書〕(計 1 件)

Spintronics From GMR to Quantum Information, 40<sup>th</sup> IFF Spring School, Juelich 2009, S. Bluegel 他編, F. Ishii(担当部分, 単著): “Electronic Structures of Transition-Metal Oxides”, A5(1)-A5(16), Forschungszentrum Juelich GmbH, 2009 年 3 月.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石井 史之 (ISHII FUMIYUKI)  
金沢大学・数物科学系・助教  
研究者番号 20432122

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし