First-principles Study of Control on Spin Splittings at Surfaces/Interfaces

メタデータ	言語: jpn
	出版者:
	公開日: 2020-01-08
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者:
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/00056476
	This work is licensed under a Creative Common

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



博士論文 表面及び界面におけるスピン分裂制御 の第一原理的研究

First-principles Study of Control on Spin Splittings at Surfaces/Interfaces

金沢大学大学院自然科学研究科 数物科学専攻

学籍番号 1724012008氏名 山口直也主任指導教員名 石井史之提出年月 令和元年6月

目次

第1章	はじめに	4
第2章	スピン流-電流変換	6
第3章	ラシュバ効果	9
3.1	ラシュバ-ビチコフ効果	10
3.2	逆ラシュバ-エデルシュタイン効果	13
第4章	密度汎関数理論に基づく第一原理計算	15
4.1	ボルン-オッペンハイマー近似	16
4.2	密度汎関数理論	16
第5章	Bi 系界面におけるラシュバ効果の起源	19
5.1	Bi/M(M=Cu, Ag, Au, Ni, Co, Fe)表面合金系	19
	5.1.1 計算方法	20
	5.1.2 Bi/ <i>M</i> -1 層モデル	21
	5.1.3 Bi/Cu(111)、Bi/Ag(111)、Bi/Au(111)の層数依存性	25
	5.1.4 結論	34
第6章	LaAlO ₃ /SrTiO ₃ 界面における歪によるスピン分裂の制御	36
6.1	計算方法	37
6.2	波数空間におけるスピンテクスチャの解析	37
6.3	計算モデル	38
6.4	引張歪	39
	6.4.1 バンド構造と状態密度	41
	6.4.2 スピン分裂の歪依存性	42
	6.4.3 引張歪下でのスピンテクスチャ	43

	6.4.4 結論	48
第7章	終わりに	49
7.1	総括とまとめ	49
7.2	将来展望	49
第8章	付録	52
8.1	SrTiO ₃ の歪誘起分極	52
8.2	LaAlO ₃ /SrTiO ₃ 界面での圧縮歪が及ぼす金属-非金属転移と分極反転の	
	効果	53
8.3	LaAlO ₃ /SrTiO ₃ 界面における引張歪下でのスピンテクスチャ	55

参考文献

58

<u>3</u>

第1章

はじめに

現代の電子機器などを動かす技術はエレクトロニクスの発展によってもたらされたもので ある。例えば、パソコンやスマートフォンなど高速化及び小型化は半導体上の素子の微細 化などによりその集積率が向上したことに一因があるが、微細化の限界に至った際には従 来の電荷、電流を用いるのみのエレクトロニクスでは不十分となる。近年、スピン及びス ピン流を活用したスピントロニクスが注目されている。そこでは主として、スピン角運動 量の流れであるスピン流の制御が課題であり、スピン流を利用することでデバイスの低消 費電力化などが期待される。しかしながら、スピントロニクスがある程度成熟した際には、 従来のエレクトロニクスとの接続が必要不可欠となると考えられる。それによって、スピ ントロニクスデバイスと従来の電子機器を組み合わせた活用が期待されるが、それにはス ピン流と電流との間で高効率な変換が必要である。最近、Bi/Ag 界面系において逆ラシ ュバ-エデルシュタイン効果によるスピン流-電流変換(スピン流を電流へと変換する)現象 [1] が注目され、様々な表面系及び界面系に対して盛んに研究されている。逆ラシュバ-エ デルシュタイン効果は後述するラシュバ効果が起きる界面で発生し、逆スピンホール効果 に代わるスピン流-電流変換現象として期待される。

ラシュバ効果はスピン軌道相互作用の強さを表すスピン軌道結合係数が大きい原子核の寄 与と界面電場が要因であるとされ、その効果係数 α_R (ラシュバ係数)に関して様々な表 面・界面系に対して盛んに研究されてきた。 α_R の制御は spin FET [2] などのデバイス特 性を制御する観点からも重要な問題である。

逆ラシュバ-エデルシュタイン効果によって高効率なスピン流-電流変換を行うには大きな ラシュバ係数 α_R とともに大きな有効緩和時間 τ が必要である。本研究では、以下の通り 遂行した。

- Bi/M(111)-√3×√3R30°(M=Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni) 表面合金の計算。Bi/Ag 表面合金系は3 eV·Å を超える巨大なラシュバ効果を有する系(巨大ラシュバ系) と知られており、基板の原子種を変えることでさらなる巨大ラシュバ系が得られな いかという動機のもと計算を行った。
- 2. LaAlO₃/SrTiO₃ 界面の計算。逆ラシュバ-エデルシュタイン効果はLaAlO₃/SrTiO₃ 界面においても報告されている。LaAlO₃/SrTiO₃ 界面は外部電場による α_R の制 御が可能である [3] など、応用面でも注目されているが、SrTiO₃ の性質である歪 誘起分極を利用して界面電場を制御することで α_R の制御が見込まれる。巨大ラシ ュバ系には α_R は及ばないが、歪誘起分極によっては系の対称性が変わることによ り大きなスピン緩和時間 τ_s を有する永久スピンらせん状態の発生が見込めるため、 その際はより大きなスピン流-電流変換が期待でき、歪による制御の有効性を調べ るという動機のもと計算を行った。

第2章

スピン流-電流変換

将来の IoT(モノのインターネット)社会において、あらゆる機器がネットワークで接続 され、様々な情報・データを共有できるようにすることで、これまでに活用されてこなか ったデータを収集し、状況のモニタリング、ビッグデータ解析などを行い可視化すること で、例えばそれらからの予測に基づいた遠隔での制御など行動につなげることが可能にな るなど、IoT によって人類の生活をより充実させることが期待されている。それを実現す る IoT デバイスにはセンサ類などが必要であるが、身の回りの数多の機器がそうした機能 を持つという性質上、エネルギー供給の観点からそれぞれが自立型デバイスであることが 求められる。そこで重要となるのは光、熱、振動、電波など、身の回りの環境にある自然 のエネルギーや排熱などを回収して電力として得るエネルギーハーベスティング(環境発 電)技術である。環境を改変することで電力を得る水力発電などと異なり、エネルギーハ ーベスティングで得られる電力は小規模であるが、安定した環境下ではセンサ類などのデ バイスの機能を維持するのに十分な電力が安定的に得られるという性質がある。そうした 環境のエネルギーから電流に変換する方法としては、太陽光発電、熱電変換、振動発電な ど様々な方法があって、変換効率を向上させる研究が行われてきており、変換効率の高い 材料や素子を設計したり、新たな機構を見出したりして、実用化を目指し実際に既になさ れたものもある。

最近、スピン流を介したエネルギー変換が提案されており、新たなエネルギーの変換経路 が見出されている。例えば、熱からスピン流、光からスピン流などの変換経路があること が知られている。スピン流とはスピン角運動量の流れであり、アップスピンをもつ電子の 流れを *J*⁺、ダウンスピンをもつ電子の流れを *J*⁻ とすると、スピン流 *J*⁻ は

$$J_s = J_{\uparrow} - J_{\downarrow} \tag{2.1}$$



図2.2: スピン流を介したエネルギー変換

である (図 2.1)。ここで、電流 J_c は $J_c = J_{\uparrow} + J_{\perp}$ である。

純粋なスピン流は、電流と異なり、ジュール熱によるエネルギー損失を生じないという特 徴があり、上手に利活用できれば、消費電力をさらに抑えることができると見込まれる。 また、エネルギーハーベスティング以外にも、熱、スピン流、電流など相互に変換可能で あるので、上手に変換させてエネルギー損失を控えるようにしてエネルギーを有効利用す ることも考えられる(図 2.2)。

スピン流を介したエネルギー変換を考慮することで発電の新たな機構が見出され、より変 換効率の高い変換素子の設計が可能になると期待される。しかしながら、スピン流を介し たエネルギーハーベスティングには、熱または光からスピン流に変換の後に、スピン流か ら電流に変換するスピン流-電流変換が必要である。電流からスピン流に変換される現象 として、スピンホール効果(図 2.3)がよく知られており、その逆過程である逆スピンホ ール効果(図 2.4)はスピン流を電流に変換する。

スピンゼーベック効果 [4] で生じたスピン流を電流に変換することで、通常のゼーベック



図2.3: スピンホール効果。例えば非磁性体(NM)中のスピン軌道相互作用 (SOI: spinorbit interaction) の大きな原子によってスピンの向きによって電子の流れる方向が変わ り、スピン流が生じる。



図2.4: 逆スピンホール効果。スピンホール効果の逆過程である。

効果で得られた電流に加えて、熱電変換効率を高めることが考えられる。スピンゼーベッ ク効果由来のスピン流を高効率に電流に変換できるようになると廃熱再利用によるエネル ギーのより効率的な運用の実現が期待される。近年、逆スピンホール効果に代わる高効率 なスピン流-電流変換現象として逆ラシュバ-エデルシュタイン効果 [1] が注目されており、 エネルギーハーベスティング技術の発展に資すると期待できる。本研究では、そうした高 効率なスピン流-電流変換を起こす逆ラシュバ-エデルシュタイン効果に着目してラシュバ 効果の研究を進めてきた。

第3章

ラシュバ効果

半世紀以上前から固体中の電子のエネルギーを調べる際スピン軌道相互作用(SOI)を始 めとする相対論効果を考慮に入れることの重要性 [5] は指摘され、スピン軌道分裂の研究 の先駆けとしてドレッセルハウス効果 [6] が知られている。1959 年、E. I. Rashba は二編 の論文*1 [7,8] を発表し、ウルツ鉱型構造の結晶のエネルギーバンド構造の群論による解 析を行った。具体的にはまず SOI 無しの場合について論文を発表し、次に発表した論文で SOI 有りの場合について同様の解析を行い、 Γ 点 ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) 近傍で s 電子バンド分散が波数 **k**に線形であり、かつ、ウルツ鉱型構造の *c*軸に垂直な **k**に対し等方的であり極値点の円 が得られるという今日議論されている Rashba 効果、特に、三次元系でのバルクラシュバ 効果を発見した。1984 年、Y. A. Bychkov と Rashba が、ウルツ鉱型構造の結晶バルク の波数 k に線形なスピン分裂が、半導体を始めとする擬二次元電子系でのそれに類似する ことを指摘し、二次元系でのラシュバ効果を見出した [9]。実験では、1996年、初めて角 度分解光電子分光(ARPES)によって Rashba 効果(Au(111) 表面に対して)が観測さ れた [10]。その後、様々な表面・界面系に対して Rashba 効果の研究が行われ、spin FET の提案 [2]、Rashba 効果の制御性 [11-13] など、スピントロニクス応用に向けた研究も盛 んに行われるようになった。また、近年では、大きなスピン分裂を生じる巨大 Rashba 効 果が、二次元系では Bi/Ag(111) 表面合金 [14]、三次元系では BiTeI バルク [15] などに おいて報告されている。

^{*1} 後に出た論文は V. I. Sheka と共著である。



図3.1: spin FET の模式図。スピン軌道相互作用(SOI)によって電子は有効磁場を感じ るが、spin FET ではその有効磁場によりスピンが歳差運動を行う。回転周期はラシュバ 効果の強さを表すラシュバ係数など SOI の大きさに依存し、強磁性体のソースから出発 したスピンがドレインの強磁性体に到達したときのスピンの向きでオンオフが区別され る。ゲート電圧(電場)によってラシュバ係数を制御することでスイッチングする[13]。

3.1 ラシュバ-ビチコフ効果

スピン軌道相互作用は電子のスピンと軌道運動の間の相互作用、すなわち、スピン角運動 量と軌道角運動量が結合した相互作用である。スピン軌道相互作用(SOI)は Bi(原子番 号 83)などの重元素の原子核近傍の急峻なポテンシャルや界面電場など空間反転対称性 の破れの効果によって増大される。ラシュバ効果(ラシュバ-ビチコフ効果 [9])は表面電 場、界面電場、外部電場などによって空間反転対称性が破れた表面・界面の二次元電子ガ スにおいて、SOI を起因としてスピン分裂を生じる効果であり、spin FET [2](図 3.1)、 スピン流-電流変換 [1] などスピントロニクス応用上重要である。ラシュバ係数 α_R は SOI の強さを表すスピン軌道結合係数(SOC)が大きい原子核の寄与を起源とするが、表面 (界面) ラシュバ状態の非対称性 [16] も要因であり、 α_R の起源は系により様々である。

スピン軌道相互作用ハミルトニアン H_{SO} はディラック方程式から自然に導入できる。

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} (\nabla V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma}$$
(3.1)

ここで、 \hbar はプランク定数、 m_e は電子の静止質量、V はポテンシャル、 \vec{p} は電子の運動 量、 $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ はパウリ行列である。この相互作用は $\nabla V \times \vec{p}$ に比例する運動量依 存もしくは波数依存の有効磁場がスピンに作用していると理解することができる。

このとき、電場 E_z が垂直に貫く二次元自由電子系を考えると、 H_{SO} に $\nabla V = -eE_z \hat{e}_z$

 $(e は電気素量)、 \vec{p} = \hbar \vec{k_{\parallel}}$ を代入して、

$$H_{SO} = \alpha_R (\hat{e}_z \times \vec{k}_{\parallel}) \cdot \vec{\sigma} = \alpha_R (k_y \sigma_x - k_x \sigma_y) \equiv H_R \tag{3.2}$$

である。このときの H_{SO} を H_R と定めたが、 H_R はラシュバ効果のスピン軌道相互 作用のハミルトニアンであるラシュバハミルトニアンとして知られる。ここで、 $\alpha_R(=e\hbar^2E_z/4m_e^2c^2)$ はラシュバ係数、 \hat{e}_z は z 軸方向の単位ベクトル、 $\vec{k}_{\parallel} = (k_x,k_y,0)$ は波数 ベクトルである。系のハミルトニアン H は自由電子ガスの運動エネルギーとラシュバハ ミルトニアン H_R の和で次のように記述できる。

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m^*} + H_R$$
 (3.3)

ここで、m^{*} は電子の有効質量である。ハミルトニアン H に対して固有値問題^{*2}を解けば、 nearly free electron 近似の下でのラシュバ系に対するエネルギー分散関係が次のように 得られる。

$$E_{\pm}(\vec{k}_{\parallel}) = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} \pm |\alpha_R| k_{\parallel}$$

$$(3.4)$$

ラシュバ係数は次の関係から得られる。

$$\alpha_R = \frac{2E_R}{k_R} \tag{3.5}$$

ここで $E_R = m^* \alpha_R^2 / (2\hbar^2)$ はラシュバエネルギーであり、 $k_R = m^* \alpha_R / \hbar^2$ はラシュバ運 動量オフセット (ラシュバスピン分裂幅に対応) である。実際、これらのパラメータはラ シュババンド構造から決定でき、本研究では、波数空間において縮退点とエネルギーの極 値点との 2 点の情報から E_R 及び k_R を決定した。 E_R の値はその 2 点のエネルギーに関 する差、 k_R の値は 2 点の波数に関する差とした。ラシュバスピン分裂によって 1 組の自 由電子的バンドが高エネルギー側と低エネルギー側に分かれるがいずれかが波数空間にお いて一方が時計回りに、もう一方が反時計回りにスピンの偏極方向が回る特徴的なスピン テクスチャを持つ。ある等エネルギー面で切断した際の例を図 3.2に示す。実際には、 H_R のエネルギー固有値 $\varepsilon_+ = |\alpha_R|k_{\parallel}, \varepsilon_- = -|\alpha_R|k_{\parallel}$ にそれぞれ対応する固有状態

$$|\chi_{+}\rangle = \begin{pmatrix} -ie^{-i\theta} \\ -1 \end{pmatrix}, |\chi_{-}\rangle = \begin{pmatrix} -ie^{-i\theta} \\ 1 \end{pmatrix}$$
(3.6)

から、各波数でのそれぞれの固有状態に対するスピンの偏極方向に相当するパウリ行列の 期待値 $\langle \chi_+ | \vec{\sigma} | \chi_+ \rangle$ 及び $\langle \chi_- | \vec{\sigma} | \chi_- \rangle$ は、

$$\langle \chi_+ | \vec{\sigma} | \chi_+ \rangle = (\sin \theta, -\cos \theta, 0), \langle \chi_- | \vec{\sigma} | \chi_- \rangle = (-\sin \theta, \cos \theta, 0)$$
(3.7)

^{*2} 波数 k が与えられると、固有値問題を解く上で自由電子の運動エネルギーの項は単なる数となり、実際は ラシュバハミルトニアン H_R に対してのみ固有値問題を解けばいい。結局全ハミルトニアン H に対する 固有状態は H_R の固有状態と平面波 $e^{i\vec{k_{\parallel}}\cdot\vec{r}}$ の積となる。



図3.2: ラシュバスピン分裂の模式図。左図はラシュバ効果が生じた場合のエネルギーバン ド構造を表し、*E_R* 及び *k_R* についても図示した。時間反転対称性が破られていない場合、 縮退点は時間反転不変な k 点である波数のみであり、その他の波数についてはエネルギー の縮退が解ける。右図はラシュバスピン分裂に対する運動量空間におけるスピン構造(ス ピンテクスチャ)を表し、矢印はスピンを表す。

となる。ここで、 $\theta = \arctan(k_y/k_x)$ とした。このスピンの偏極方向の回り方のパターン は二次元電子面を貫く表面電場もしくは界面電場の向きに依存し、電場の向きが逆になれ ば α_R の符号も逆になり、スピンの偏極方向の回り方のパターンも逆になる。 α_R の起源 に関して、ラシュババンドに対する電荷密度分布の非対称性であると考えられており、cを光速、Vをポテンシャル、 $|\psi|^2$ をラシュババンドに対する電荷密度分布として、

$$\alpha_R \propto \int d\vec{r} \frac{\partial V}{\partial z} |\psi|^2 \tag{3.8}$$

という関係により表面系における α_R の起源の説明が与えられている [16]。

冒頭で言及したスピン緩和時間 τ_s について τ_s が大きいほど、スピン緩和が起こりにく いことを示しているが、ラシュバスピン軌道相互作用を起因としてスピン緩和が起こる D'yakonov-Perel 機構がある。電子が不純物散乱して波数 \vec{k} が変わることで有効磁場が変 わるため、それと結合するスピンは初期の情報(スピンの方向)を徐々に失っていくこと でスピン緩和が起こる(図 3.3)。



図3.3: D'yakonov-Perel 機構の模式図。 左図は実空間における電子の不純物散乱の前(1) 後(2)を表す。 右図はそのときの波数空間での描像を表し、 矢印は有効磁場を表す。

3.2 逆ラシュバ-エデルシュタイン効果

逆ラシュバ-エデルシュタイン効果 [1] はトポロジカル絶縁体、ラシュバ系が持つ特徴的 なスピンテクスチャを介したスピン流-電流変換現象である。逆ラシュバ-エデルシュタイ ン効果の機構を説明する前にその順過程に相当するエデルシュタイン効果についてまず紹 介する。エデルシュタイン効果 [17] とはフェルミ準位でのスピン運動量ロッキング (電子 の運動方向に対してスピンの方向が決定する現象) が起きるスピンテクスチャによって電 流-スピン流変換 (電流をスピン流へと変換する) をもたらす効果である。そのようなスピ ンテクスチャはトポロジカル絶縁体表面、ラシュバ界面 (表面) で形成される。

次に、エデルシュタイン効果による電流-スピン流変換の過程について記す。まず、スピン 運動量ロッキングが起きるスピンテクスチャを持つフェルミ円を電場を印加することによ りシフトさせることである一方向に偏極した電子スピンが溜まる (非平衡スピン蓄積)。そ して、非平衡スピン蓄積が生じた面に接合された金属があれば、蓄積された電子スピンが その金属層に拡散していくことでスピン流が生成される。

このように界面で生じる電流-スピン流変換をもたらすエデルシュタイン効果の逆過程が



図3.4: ラシュバ界面の模式図。スピン運動量ロッキングによって電子の運動量とスピンの 向きが対応している。



 $\lambda_{\rm IREE} = j_c / j_s \propto \alpha_{\rm R}$

図3.5: 逆ラシュバ-エデルシュタイン効果の模式図。ラシュバ界面に注入されたスピン流 は非平行なスピン蓄積を引き起こし、フェルミ円をシフトさせる。フェルミ円シフトによ り、起電力が発生し、電流が流れ出し、スピン流は電流へと変換される。

逆エデルシュタイン効果であり次に記す通りである (図 3.5)。

ラシュバ界面にスピン流を注入されると、スピン流をスピン運動量ロッキングで検出して 非平衡スピン蓄積を生じる。それと同時にフェルミ円シフトが起きることで起電力が誘起 されて運動量を得た電子によって電流が生成される。

特にラシュバ界面で生じる逆ラシュバ-エデルシュタイン効果の変換効率はラシュバ係数 α_R 及び有効緩和時間*³ τ に比例するとされ、そのスピン流-電流変換の定式化としては j_c を電流密度、 j_s をスピン流密度とすると

$$\frac{j_c}{j_s} = \frac{\alpha_R \tau}{\hbar} \equiv \lambda_{\text{IREE}}$$
(3.9)

であり、変換効率に相当する j_c と j_s の比を λ_{IREE} と定める [1]。

^{*3} 逆ラシュバ-エデルシュタイン効果が生じる際の緩和時間であるが、電子の運動量緩和及びスピン緩和が 影響する。

第4章

密度汎関数理論に基づく第一原 理計算

本研究は、主として密度汎関数理論(DFT: density functional theory)に基づいた第一 原理バンド計算を用いて遂行した。それは、密度汎関数計算や DFT 計算と云ったり、単 に第一原理計算と云うこともあるが、この章ではその第一原理計算のための理論について 簡潔に説明する。

第一原理計算*1とは、結局はそのままでは解けないシュレーディンガー方程式をそのまま 解く代わりに、コーン-シャム方程式に帰着させることで、実験や理論の経験的な情報を用 いずに、原子番号や基礎方程式といった非経験的な情報のみで計算を行うことである。そ れには、第一に断熱近似によりイオン系と電子系に問題を分離、すなわち、イオン系の支 配方程式と電子系の支配方程式に分離してそれぞれを解くことで解いたことになるという 状況に移してから、第二に電子系の支配方程式に、波動関数の代わりに電子密度を用いて 基底状態が定まるという密度汎関数理論を導入することで一体の電子の方程式であるコー ン-シャム方程式に帰着させる。そうして、そのコーン-シャム方程式を自己無撞着計算に より数値的に解くことで基底状態のエネルギー及び電子状態が得られる。それらの過程に ついて以下で説明する。また、この章での説明ではハートリー単位系を用いることにする。

^{*1} 元々の意味はある原理に基づいて非経験的に計算を行うということであり、他の分野では全く異なる内容の計算を指すことがある。

4.1 ボルン-オッペンハイマー近似

物質は原子核と電子から構成される。そこでハミルトニアン H を考慮してみると、

$$H = H_c(\{\mathbf{R}\}) + H_e(\{\mathbf{r}\}) + V_{ec}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$$
(4.1)

である。ここで、 $\{\mathbf{R}\}$ は原子核の座標の集合、 $\{\mathbf{r}\}$ は原子核の座標の集合であり、 H_c は 原子核系のハミルトニアン、 H_e は電子系のハミルトニアン、 V_{ec} は電子-原子核間の相互 作用ハミルトニアンである。解くべき方程式は波動関数 Φ を解とするシュレーディンガ ー方程式

$$H\Phi = \mathcal{E}\Phi \tag{4.2}$$

であるが、そのまま解くのは極めて困難である。いまは、基底状態にある電子系に着目したいので、絶対零度のような低温では、原子核はエネルギー局面において最小値となるような位置で静止し、その状況で電子が運動していると仮定する、すなわち、電子系への原子核系の影響は単にパラメーターとして導入されるとすれば、電子系の波動関数 Ψ は原子核系のハミルトニアン $H_c(\{\mathbf{R}\})$ を除いた $H_e(\{\mathbf{r}\}) + V_{ec}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ に対する固有状態となる。すなわち、近似により解くべき方程式は

$$(H_e(\{\mathbf{r}\}) + V_{ec}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}))\Psi = E_0\Psi$$
(4.3)

である。ここで *E*₀ は基底状態にある電子系の全エネルギーである。この近似によって電子-格子相互作用が考慮できないなどがあるが、本研究での対象には影響しないと考えられる。以下の節より、電子系に限定して説明する。

4.2 密度汎関数理論

ボルン-オッペンハイマー近似により、解くべき方程式は多電子系のシュレーディンガー 方程式になったのであるが、現実にある物質のモデルである系の電子数は多く、現状、こ れを直接解くのは依然として極めて困難である。例えば、多電子系の波動関数 Ψ を一電 子波動関数 u の積の線形結合などで展開するという方策をとるのであれば、パウリの原理 を満たす単一のスレーター行列式を利用するハートリー-フォック近似がある。この場合、 単一の電子配置しか考慮されないため電子相関の効果が完全には取り入れられないのが問 題ではあるが、複数の異なるスレーター行列式の線形結合をとることで異なる電子配置間 の項を考慮する配置間相互作用(CI: configuration interaction)を用いることでより正 確な計算を行うことができる。原理上、線形結合の項数を増やしていくと、真の多電子系 の波動関数に近づくと期待できるが、現状、計算コストの問題で対象物質は小さな分子な どに限られる。現実の固体物質など考慮する場合には、より大きな原子数を扱う必要があ るので、こうした多電子系の波動関数をどうにかするというアプローチでは無理がある。

そこで有効なのは密度汎関数理論である。例えば、〈 $\Psi|H|\Psi$ 〉に関しては変分原理によると 波動関数 Ψ が基底状態の波動関数であるときに最小となる。すなわち、基底状態の全エ ネルギー E_0 として、 $E_0 \leq \langle \Psi|H|\Psi \rangle$ であり、このとき、 E_0 は波動関数 Ψ の汎関数とな っている。密度汎関数理論は波動関数 Ψ の代わりに、 E_0 が密度 n の汎関数にもなってい るとして展開された理論である。

今日では、ホーヘンベルグ-コーンの定理として知られ、原著論文 [18] によると以下の通 りである。

1. 外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ は唯一の $n(\mathbf{r})$ の汎関数である。

2. エネルギー E は正しい $n(\mathbf{r})$ に対して最小となる。

ここで、外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ とは電子-原子核間の相互作用ハミルトニアン $V_{ec}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ について、電子が位置 \mathbf{r} において各原子核の位置に対して感じるポテンシャルである。

量子力学では、 $v(\mathbf{r})$ を与えると Ψ が定まり、 Ψ から n が定まるのであるが、ホーヘンベ ルグ-コーンの定理によれば、基底状態における正しい n に対して $v(\mathbf{r})$ が定まるというこ とになる。すなわち、 $n(\mathbf{r})$ と $v(\mathbf{r})$ は一対一の関係にある。

実際に密度汎関数理論に基づいて計算を行うには、エネルギーが密度の汎関数として変分 原理を適用すればいいのであるが、結局、現時点で最も成功しているのは、一電子軌道 ψ_i を導入して ψ_i で汎関数微分して得られるコーン-シャム方程式 [19] を解くことである。

一電子軌道 ψ_i は以下の式を満たすように定める。

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$
(4.4)

また、全エネルギー $E[n(\mathbf{r})]$ は

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r}n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$
(4.5)

である。ここで、 $T_{s}[n(\mathbf{r})]$ は相互作用の無い電子系の運動エネルギーであり、

$$T_{\rm s}[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \tag{4.6}$$

と表され、 $E_{\rm xc}[n({f r})]$ は交換相関エネルギーであり、あらわに記述すれば、

$$E_{\rm xc}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{\rm xc}(\mathbf{r})$$
(4.7)

であるが、*E*_{xc}[*n*(**r**)] は真の基底状態のエネルギーと整合するように定める。言い換えれば、他の項には含まれていないすべての多体効果を含む項である。

拘束条件 $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$ (規格化条件)の下でラグランジュの未定乗数を ϵ_i とすると、

$$\frac{\delta\left(E[n(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i \left(\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1\right)\right)}{\delta\langle \psi_i |} = 0$$
(4.8)

より、コーン-シャム方程式

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\rm xc}}{\delta n(\mathbf{r})}\right) |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \tag{4.9}$$

が得られる。このとき、軌道 $|\psi_i\rangle$ は互いに直交する。特に複数の異なる波数 k を考慮した際は $i \rightarrow \mathbf{k}n$ として軌道エネルギー $\epsilon_{\mathbf{k}n}$ を描画することにより、エネルギーバンド構造の解析ができる。コーン-シャム方程式は自己無撞着計算、すなわち、反復計算を行うことにより、数値的に解くことができる。

第5章

Bi 系界面におけるラシュバ効果 の起源

最近、Bi/Ag 界面系において逆ラシュバ-エデルシュタイン効果(IREE: inverse Rashba-Edelstein effect)によるスピン流-電流変換 (スピン流を電流へと変換する) 現象 [1] が注 目され、Bi/貴金属界面系 [1]、Bi₂O₃/貴金属界面系 [20] が盛んに研究されている。逆ス ピンホール効果に代わるスピン流-電流変換現象である IREE はラシュバスピン分裂を活 用したものであり、変換効率に相当する IREE length λ_{IREE} はラシュバ係数 α_R に比例す るため、巨大ラシュバ系が得られればスピンゼーベック効果由来のスピン流を高効率に電 流に変換できるため熱電変換効率を高め、廃熱再利用によるエネルギーの効率運用が実現 される。そのためにも、巨大ラシュバ系である Bi 系界面のラシュバ効果の起源または機 構を明らかにすることは重要であり、巨大なラシュバ効果を有する系の探求はそうしたス ピントロニクスデバイスの実用化に大きな進展をもたらすと期待される。

5.1 Bi/M(M=Cu, Ag, Au, Ni, Co, Fe) 表面合金系

Bi/Ag 表面合金において $\alpha_R = 3.05 \text{ eV}$ ·Å を持つ巨大ラシュバスピン分裂が報告されて いる [14]。それに続き Bi/Cu 表面合金においては $\alpha_R=1$ [21](0.82 [22]) eV·Å のラシュ バスピン分裂が報告されている。それら Bi/M 表面合金とは Ag 表面の 1/3 の Ag 原子を Bi に置換した構造をとり、セルは M の FCC(面心立方)(111) 表面を基準として $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期である (図 5.1, 5.2)。図 5.2の d は波形パラメータであり Bi 原子が金属 M の表面よ りどれだけ飛び出ているかを表している。Bi/Cu 表面合金においても、ラシュバスピン分 裂が観測されているため [21,22]、基板の元素である M を Ag、Cu の類似系である 3d 遷



図5.1: Bi/*M*(111)-(√3×√3)*R*30° 構造 (上面図)。ひし形はプリミティブセルを表し、紫 色の丸は Bi 原子、青色の丸は *M* 原子を表している。

移金属、貴金属(Au)として調べると、Bi/M 表面合金のラシュバ効果の場合の数がいく らか見込めると期待できる。本研究では、まず 3*d* 遷移金属、貴金属の代表的な FCC 金属 を *M* とした Bi/*M*(*M*=Cu, Ag, Au, Ni, Co, Fe) 表面合金について α_R の傾向を調べ、 Bi/Cu、Bi/Ag、Bi/Au に対して高精度の α_R の計算を行い、Bi/Au における α_R を予測 した。

5.1.1 計算方法

Bi/*M* 表面合金系について、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行った。計算コード は OpenMX(http://www.openmx-square.org/)を用い、計算条件は次の通りである。擬 ポテンシャルはノルム保存型擬ポテンシャル、交換相関項は LSDA-CA [23]、電荷密度 に対するカットオフエネルギーは 200 Ry、*k* 点サンプリングは 8 × 8 × 1 (1-10 層モデ ル)または 12 × 12 × 1 (20 層モデル)を用いた。スラブ計算においてイメージセルと の間の偽の電気双極子相互作用を打ち消すために有効遮蔽体 (ESM: Effective Screening Medium)法を用いた [24]。擬原子基底には Bi8.0-*s*3*p*3*d*2、Cu6.0-*s*3*p*3*d*2、Ag7.0-*s*3*p*3*d*2、 Au7.0-*s*3*p*3*d*2 を用いた。ここで、Xr-*sn_spn_pdn_dfn_f は原子 X の擬原子基底のカットオ* フ半径を r Bohr とし、*s* 性の軌道 n_s 個、*p* 性の軌道 n_p 個、*d* 性の軌道 n_d 個、*f* 性の軌 道 n_f 個を計算で考慮することを意味する。OpenMX において、スピン軌道相互作用は 2 成分スピノル形式の軌道と全角運動量 *j* 依存の擬ポテンシャルを用いて考慮される。また、 本研究では時間反転対称性が破られていない場合に注目するために、いずれの場合も非磁 性解について調べた。



図5.2: Bi/M(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^{\circ}$ 構造 (側面図)

表5.1: M(100) に対する格子定数 a_M 及び Bi/M に対する波形パラメータ d

$\overline{\mathrm{Bi}/M}$	Bi/Cu	Bi/Ag	Bi/Au	Bi/Ni	Bi/Co	Bi/Fe
$\overline{a_M(\text{\AA, expt.})}$	3.615 [26]	4.1 [26]	4.0773 [27]	3.53 [28]	3.5656 [29]	3.613 [30]
$d(\text{\AA})$	1.015	0.690	0.785	0.912	0.929	1.043
$d(\text{\AA, expt.})$	1.02 [31]	0.65 [32]	-	-	-	-

5.1.2 Bi/*M*-1 層モデル

まず、Bi/M(M=Cu, Ag, Au, Ni, Co, Fe)表面合金の傾向を調べるために、1 層モデル を扱った。ここで1 層モデルとは M の表面層に相当する層のみを扱ったもので具体的に は 1/3 層分の Bi、2/3 層分の M で構成された合金 1 層である。1 層モデルで α_R の計算 をする前に、2 層モデル (1 層モデルの下に 1 層の M の層がある) で d の決定を行った。2 層モデルは図 5.2で示された描像に対応している。これらのモデルは Bi/Ag 表面合金に関 する先行研究の計算 [25] を参考にした。2 層モデルによって決定した d は表 5.1の通りで ある。

Bi/Cu、Bi/Ag に関して計算した *d* は実験値とよく合致していることから、Bi/Au、Bi/Ni、 Bi/Co、Bi/Fe に関する結果も妥当であると考えられる。

次に、ラシュバパラメータの計算結果を示す。ラシュババンド構造は図 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8のようになり、いずれも計 4 本のバンドから構成される 2 組のラシュバスピン分 裂が Γ 点まわりにある。



図5.3: Bi/Cu (1 層モデル) におけるラシュババンド (図の赤線部)。以下、バンド構造の 図に関してはエネルギーの基準は特に断りのない限りフェルミ準位とする。



図5.4: Bi/Ag(1層モデル)におけるラシュババンド(図の赤線部)



図5.5: Bi/Au (1層モデル) におけるラシュババンド (図の赤線部)



図5.6: Bi/Ni(1層モデル)におけるラシュババンド(図の赤線部)



図5.7: Bi/Co(1層モデル)におけるラシュババンド(図の赤線部)



図5.8: Bi/Fe(1層モデル)におけるラシュババンド(図の赤線部)

表5.2: Bi/*M*-1 層モデルにおけるラシュバ運動量オフセット k_R 、ラシュバエネルギー E_R 、ラシュバ係数 α_R

М	Cu	Ag	Au	Ni	Co	Fe
(Upper splitting)						
$k_R(\mathrm{\AA}^{\text{-}1})$	0.036	0.075	0.046	0.067	0.077	0.082
$E_R({\rm eV})$	0.068	0.123	0.044	0.135	0.140	0.139
$\alpha_R(\text{eV}{\cdot}\text{\AA})$	3.76	3.28	1.91	4.05	3.71	3.40
(Lower splitting)						
$k_R(\mathrm{\AA}^{\text{-}1})$	0.072	0.124	0.206	0.094	0.113	0.115
$E_R({\rm eV})$	0.093	0.177	0.168	0.107	0.112	0.067
$\alpha_R(\text{eV}{\cdot}\text{\AA})$	2.59	2.85	1.63	2.28	1.98	1.17

それらのラシュババンド (Upper、Lower) に対するラシュバパラメータの計算結果を 表 5.2に示す。これらのパラメータはラシュババンド構造から決定でき、本研究では、波数 空間において縮退点とエネルギーの極値点との 2 点の情報から E_R 及び k_R を決定した。 E_R の値はその 2 点のエネルギーに関する差、 k_R の値は 2 点の波数に関する差とした。

実際に輸送特性に効くと思われるスピン分裂はより縮退点がフェルミ準位に近く、 k_R の大きい Lower のものであると期待されるが、Lower のスピン分裂に対する α_R の傾向は貴金属に対しては Bi/Cu>Bi/Ag>Bi/Au、3d 遷移金属元素に対しては Bi/Ni>Bi/Co>Bi/Feとなっている。しかし、定量的には Bi/Ag の実験値 ($\alpha_R = 3.05 \text{ eV}$ ·Å [14]) は誤差 10%以下でおおよそ合致しているが、Bi/Cu の場合は計算値が実験値 ($\alpha_R=1$ [21](0.82 [22]) eV·Å)を大きく上回っている。これは、計算モデルが 1 層であるため、表面のラシュバ効果を示す表面ラシュバ状態が広がる余地のある十分な膜厚が確保できていないためだと思われる。よって、Bi/Cu、Bi/Ag など Bi/貴金属表面合金に対して ARPES など実験で見えているスピン分裂との対応を調べるために、節 5.1.3にて層数を増やしたより現実に近いモデルでの計算結果を説明する。

5.1.3 Bi/Cu(111)、Bi/Ag(111)、Bi/Au(111)の層数依存性

本節では、Bi/貴金属表面合金について層数依存性を解析した結果について述べる。まず、 10 層モデル (1 層モデルの下に 9 層の *M* の層がある) に対するバンド構造を図 5.9, 5.10, 5.11に、20 層モデル A(1 層モデルの下に 19 層の *M* の層がある) を図 5.12, 5.13, 5.14に 示す。また、参考として、両平面の終端を Bi に置換した 20 層のモデル (Bi/*M* 表面層



図5.9: Bi/Cu(10 層モデル) におけるバンド構造。図の赤線部は Bi に置換した側の表面由 来のラシュババンドを表す。^{*1}

+M18 層 +Bi/M 表面層、以下 20 層モデル B)のバンド構造も図 5.15, 5.16, 5.17に示す。

^{*1} ただし、該当部分は Γ 点近傍のみであり、Γ 点から離れると反対側の表面である貴金属表面由来のバンドと交差しているため、途中赤線部は貴金属表面由来のバンドを示してしまっている。



図5.10: Bi/Ag(10 層モデル) におけるバンド構造。図の赤線部は Bi に置換した側の表面 由来のラシュババンドを表す。



図5.11: Bi/Au(10 層モデル) におけるバンド構造。図の赤線部は Bi に置換した側の表面 由来のラシュババンドを表す。



図5.12: Bi/Cu(20 層モデル A) におけるバンド構造。図の赤線部は Bi に置換した側の表面由来のラシュババンドを表す。



図5.13: Bi/Ag(20 層モデル A) におけるバンド構造。図の赤線部は Bi に置換した側の表面由来のラシュババンドを表す。



図5.14: Bi/Au(20 層モデル A) におけるバンド構造。Bi に置換した側の表面由来のラシュババンドを表す。



図5.15: Bi/Cu(20 層モデル B) におけるバンド構造。図の赤線部はラシュババンドを表 す。



図5.16: Bi/Ag(20 層モデル B) におけるバンド構造。図の赤線部はラシュババンドを表す。



図5.17: Bi/Au(20 層モデル B) におけるバンド構造。図の赤線部はラシュババンドを表す。

M	Cu	Ag	Au
(1 層モデル)			
$k_R(\mathrm{\AA}^{\text{-}1})$	0.072	0.124	0.206
$E_R(\text{eV})$	0.093	0.177	0.168
$\alpha_R(\text{eV}{\cdot}\text{\AA})$	2.59	2.85	1.63
(10 層モデル)			
$k_R(\mathrm{\AA}^{\text{-}1})$	0.036	0.113	0.174
$E_R({\rm eV})$	0.015	0.159	0.056
$\alpha_R(\text{eV}{\cdot}\text{\AA})$	0.83	2.82	0.64
(20 層モデル A)			
$k_R(\mathrm{\AA}^{\text{-}1})$	0.036	0.113	0.113
$E_R({\rm eV})$	0.015	0.156	0.036
$\alpha_R(\text{eV}{\cdot}\text{\AA})$	0.81	2.78	0.64
(20 層モデル B)			
$k_R(\mathrm{\AA}^{\text{-}1})$	0.036	0.113	0.113
$E_R({\rm eV})$	0.015	0.157	0.036
$\alpha_R(\text{eV}{\cdot}\text{\AA})$	0.83	2.79	0.64
(実験値)			
$k_R(\text{\AA}^{-1})$	0.03(0.032)	0.13	-
$E_R(eV)$	0.015(0.013)	0.2	-
$\alpha_{R}(\text{eV}\cdot\text{\AA})$	1(0.82)	3.05	_

表5.3: Lower のラシュバスピン分裂に対するラシュバパラメータの層数依存性。実験値に 関して Cu(括弧なし) は [21]、Cu(括弧あり) は [22]、Ag は [14] より引用。

Lower のラシュバスピン分裂に対して1層モデルの場合と同様にラシュバパラメータを 計算した結果を比較のため1層の値、実験値と共に表 5.3に示す。

10 層まで増やすと Bi/Au を除いて各パラメータはほぼ収束し、また、 α_R に関してはい ずれの系も収束している。20 層まで増やすといずれの系に対してもラシュバパラメータ は収束しており、さらにモデル A、モデル B の各パラメータも合致している。Bi/Cu、 Bi/Ag の収束した各パラメータは、実験値とおおよそ合致していることから、Bi/Au の計 算値は妥当であると考えられる。よって、Bi/Au のラシュバパラメータは k_R =0.113 Å⁻¹、 E_R =0.036 eV、 α_R =0.64 eV·Å と予測される。ここで、層数依存性について、Bi/Ag の値 は insensitive であり、約 3 eV·Å の巨大な α_R を持つが、Bi/Cu、Bi/Au については 1 層



図5.18: Bi/Cu(10 層モデル) における表面ラシュバ状態の電荷密度分布



図5.19: Bi/Ag(10 層モデル) における表面ラシュバ状態の電荷密度分布

の値に比べ収束した値は α_R が 3 倍程度小さくなっている。そこで、1 層モデル、10 層モデルに対して表面ラシュバ状態の電荷密度 $|\psi_{SS}|^2$ を解析した結果について図 5.18, 5.19, 5.20に示す。



図5.20: Bi/Au(10 層モデル) における表面ラシュバ状態の電荷密度分布



図5.21: ラシュバ状態の局在度の観点での Bi/Ag 表面合金における表面ラシュバ状態の 電荷密度分布とポテンシャルの関係の模式図。ラシュバ状態が強く局在するほど、結晶内 部のポテンシャルがラシュバ効果を弱めるのを防ぐ。

まず、Bi/Ag に関して、表面ラシュバ状態の電荷密度分布は層数に対して insensitive な 描像となっている。そのため、 α_R と表面ラシュバ状態の電荷密度分布を結びつける式 $\alpha_R = (2/c^2) \int d\vec{r}\partial_z V |\psi|^2$ [16] を踏まえると、Bi/Ag の α_R も層数に対して insensitive であると考えられる。次に、Bi/Cu、Bi/Ag に関して、表面ラシュバ状態の電荷密度分布 は層数に対して様変わりし、10 層モデルでは非局在化していることが分かる。これは、1 層モデルでは局在するしかなかった表面ラシュバ状態が層が増えることで広がることがで きるようになったからであると考えられ、非局在化が α_R の値を減少させた原因だと推測 できる。対して、Bi/Ag は 1 層モデルのときの電荷密度分布をほぼ保っているために巨大 な α_R を発現すると考えられる。以上のように、 α_R の起源について、局在性と関係がある ことが分かった。 $\alpha_R = (2/c^2) \int d\vec{r}\partial_z V |\psi|^2$ [16] の関係から、強い局在状態が表面などの 境界近傍に存在することが巨大なラシュバ効果の発現に必要であると見込まれ(図 5.21, 5.22)、実際、1 層の超薄膜モデルの場合、どの *M* の場合も 1 eV・Å を超える大きなラシ ュバ係数 α_R が現れた。

5.1.4 結論

本研究では、Bi 系界面におけるラシュバスピン分裂の α_R の傾向に関する研究を行った。 Bi/M(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° (M=Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni) 表面合金の計算を行った。1 層



図5.22: ラシュバ状態の中心位置の観点での Bi/Ag 表面合金における表面ラシュバ状態 の電荷密度分布とポテンシャルの関係の模式図。ラシュバ状態が表面近傍に分布するほど、 急峻な表面ポテンシャルの影響を受けやすい。

モデルにおいては、いずれの場合もフェルミ準位近傍に大きなスピン分裂が存在し、 α_R の大きさの傾向は *M* が貴金属の場合に対しては Bi/Cu>Bi/Ag>Bi/Au、3d 遷移金属元素の場合に対しては Bi/Ni>Bi/Co>Bi/Fe であると予測した。*M* が貴金属(Cu, Ag, Au)の場合の層数依存性について調べ、Bi/Ag の場合のみ表面に強く局在したラシュバ状態が見られ、層数を減らして強く局在させた場合、いずれの *M* の場合も 1 eV・Å を超える大きなラシュバ係数 α_R が得られた。 α_R の起源について、局在性と関係があることが分かり、巨大なラシュバ効果の発現要因の一つとして、強い局在状態が表面などの境界近傍に存在することが必要であることが挙げられる。

第6章

LaAlO₃/SrTiO₃ 界面における歪によ るスピン分裂の制御

LaAlO₃/SrTiO₃ 界面ヘテロ構造は高移動度 2 次元電子ガス(2DEG: two-dimensional electronic gas)を伴う n 型界面を有する [33,34]。近年、LaAlO₃/SrTiO₃ 界面における ラシュバスピン分裂が、外部電場を印加することにより制御可能であることが報告される などスピントロニクス応用に向けて注目されている [3]。さらに、LaAlO₃/SrTiO₃ 界面に おいて逆ラシュバエデルシュタイン効果(IREE)によるスピン流電流変換が実験的に確 認された [35]。IREE は逆スピンホール効果 [36] を利用したスピン流検出に代わる機構と して使われ、IREE の強さはラシュバ係数 α_R 及び有効緩和時間 τ に比例する。したがっ て、LaAlO₃/SrTiO₃ 界面におけるラシュバスピン分裂の制御はその IREE の制御のため に重要である。

3 章において、自由電子近似の下で $\alpha_R \propto E_z$ (E_z は 2 次元系を垂直に貫く電場)と記 述できることを説明したように、外部電場を印加すると α_R を変えることができる。実 際の LaAlO₃/SrTiO₃ 界面の実験では、外部電場を印加しない場合は、物質内部の電場 によって $\alpha_R = 18$ meV·Å のスピン分裂を有するが、電場を印加することによって数倍 にまで変調した例がある [3]。また、酸化物薄膜や超格子においては、基板による歪を電 子状態や物性を制御するのに用いることができ、歪の効果は様々な物質で広く調べられ ている [37]。LaAlO₃/SrTiO₃ 界面に対してもたらす歪の効果もいくつか報告されてい る [38,39]。SrTiO₃ バルクは歪誘起強誘電相転移(質を歪ませたときに、電気分極が誘起 される、すなわち、強誘電体に相転移する現象)を生じる [40]。面直方向を [001] 方向と すると、面内格子定数を縮ませる圧縮歪に対しては [001] 方向に、面内格子定数を伸ばす 引張歪に対しては [110] 方向に原子変位が生じるため、それぞれ、変位方向に沿って電気 分極(歪誘起分極)が発生する。LaAlO₃/SrTiO₃ ヘテロ構造における n 型界面の 2DEG は歪誘起分極によって影響される可能性があるため、スピン分裂、特にスピン軌道結合係 数 α は歪によって変調できる見込みがある。実際、ZnO におけるラシュバスピン分裂は 歪によって変調できると第一原理計算により報告されている [41]。

本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、LaAlO₃/SrTiO₃n 型界面 のスピン分裂に着目し、スピン軌道結合係数 α 及びスピンテクスチャに対する歪の効果を 調べた。詳しくは後述するが、スピン分裂の大きさに対応する α は歪によって変調可能で あり、7% の引張歪では 5 倍まで大きくなる可能性があることが本計算により見出された。 さらに、引張歪の効果は永久スピンらせん(PSH: persistent spin helix)状態 [42–44] を 発現させ、極めて長いスピン緩和時間を有する。PSH 状態は様々なスピントロニクス応 用において重要であると期待される。

6.1 計算方法

LaAlO₃/SrTiO₃界面系について、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行った。計算 コードは OpenMX(http://www.openmx-square.org/)を用い、計算条件は次の通りであ る。擬ポテンシャルはノルム保存型擬ポテンシャル、交換相関項は GGA-PBE [45]、電荷 密度に対するカットオフエネルギーは 300 Ry、k 点サンプリングは 8×8×1を用いた。擬 原子基底は La6.0-*s*3*p*3*d*1*f*1、Al7.0-*s*3*p*3*d*1、O5.0-*s*3*p*3*d*1、Sr10.0-*s*3*p*2*d*1、Ti7.0-*s*3*p*3*d*2 を用いた。ここで、Xr-*sn_spn_pdn_dfn_fは原子 X の擬原子基底のカットオフ半径を r Bohr とし、<i>s*性の軌道 n_s 個、*p*性の軌道 n_p 個、*d*性の軌道 n_d 個、*f* 性の軌道 n_f 個を計算で 考慮することを意味する。OpenMX において、スピン軌道相互作用は 2 成分スピノル形 式の軌道と全角運動量 *j* 依存の擬ポテンシャルを用いて考慮される。

6.2 波数空間におけるスピンテクスチャの解析

波数空間におけるスピン構造を解析するには、k-space spin density matrix

$$\begin{pmatrix} P_{\alpha\alpha}(\vec{k},\mu) & P_{\alpha\beta}(\vec{k},\mu) \\ P_{\beta\alpha}(\vec{k},\mu) & P_{\beta\beta}(\vec{k},\mu) \end{pmatrix}$$
(6.1)

を計算する [46]。ここで、 $P_{\sigma\sigma'}(\vec{k},\mu) = \langle \psi_{\sigma\mu} | \psi_{\sigma'\mu} \rangle$ であり、 $\sigma(=\alpha,\beta)$ はスピン、 \vec{k} は波数、 μ は状態(バンド)、 $|\psi_{\sigma'\mu}\rangle$ はブロッホ状態を表す。得られた k-space spin density matrix は各波数での各状態(バンド)に対するパウリ行列の期待値に相当するため、パウリ行列と同様にして、スピンの方向と大きさが計算できる。



図6.1: LaAlO₃/SrTiO₃ 界面系の計算モデル。図の赤線で囲まれた部分は n 型界面の部分 である。



図6.2: ブリルアンゾーン。図示された経路は図 6.5及び図 6.7のものに対応する。

6.3 計算モデル

LaAlO₃/SrTiO₃ 界面系の計算モデルとして (LaAlO₃)₆/(SrTiO₃)₆の超格子を用いた (図 6.1)。この超格子モデルでは、LaAlO₃ 及び SrTiO₃の層数が小さいと原子緩和させた ときに金属的な 2DEG の状態が記述できないため [47–50]、それぞれ 6 組成分考慮した。 このとき、n 型界面は TiO₂ 面と LaO 面の間の界面であり、ブリルアンゾーンは図 6.2の ようになる。ここで、LaAlO₃、SrTiO₃の格子定数 a_0^{LAO} 、 a_0^{STO} はそれぞれ、3.788 Å [51]、 3.905 Å [52] の実験値を用いた。界面垂直方向の格子定数 c、すなわち、超格子の長さ は歪のない場合とセルの体積が同じになるように定めた。歪は面内格子定数 a を用いて $(a - a_0^{\text{STO}})/a_0^{\text{STO}}$ と定義し、符号が正だと引張歪、負だと圧縮歪に相当する。それぞれの 歪に対して、原子緩和を考慮するために構造最適化を行った。

原子	Δx	Δy
$({\rm SrTiO}_3)$		
Ti	0.12	0.12
O(SrO 面)	-0.26	-0.26
O1(TiO ₂ 面)	0.07	-0.05
O2 (TiO ₂ 面)	-0.05	0.07
$(LaAlO_3)$		
Al	0.11	0.11
O(LaO 面)	-0.21	-0.21
O1 (AlO ₂ 面)	0.03	-0.11
O2 (AlO ₂ 面)	-0.11	0.03

表6.1: n 型界面近傍層の原子の面内方向の変位。 Δx 、 Δy はそれぞれ x、y 方向の変位を 表す。酸素原子は SrO 面に一個、TiO₂ 面に二個存在する。単位は Å である。

6.4 引張歪

引張歪のある LaAlO₃/SrTiO₃ 界面では、SrTiO₃ バルク由来の歪誘起分極が [110] 方向 に沿って現れ、鏡映面が ($\overline{1}10$) に沿うもの一つのみになると見込まれる。実際、原子構造 を最適化することにより、原子変位が [110] 方向に現れる(表 6.1)。

原子変位が [110] 方向であることから、極性も [110] 方向であり、点電荷モデルで電気分 極を計算したものを図 6.3に示す。

3 章でのラシュバハミルトニアンの説明と同様に、y 方向の電場 E_x が印加された二次元 自由電子系を考えると、 $H_{SO} = \frac{\hbar}{4m_e^2c^2} (\nabla V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma}$ に $\nabla V = (-eE_x, 0, 0)$ (e は電気素量)、 $\vec{p} = \hbar(k_x, k_y, 0)$ を代入して、 H_{SO} は α_{xz} を比例定数として、

$$H_{SO} = \alpha_{xz} k_x \sigma_z \tag{6.2}$$

である。ただし、 \hbar はプランク定数、 m_e は電子の静止質量、V はポテンシャル、 \vec{p} は電子の運動量、 $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ はパウリ行列、 $\vec{k}_{\parallel} = (k_x, k_y, 0)$ は波数ベクトル、 $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ はパウリ行列である。系のハミルトニアン H は次のように記述できる。

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m^*} + \alpha_{xz} k_x \sigma_z \tag{6.3}$$



図6.3: LaAlO₃/SrTiO₃ 界面系における電気分極の引張歪依存性。電気分極は点電荷モデルを用いて計算した。 P_x 及び P_y の値はほとんど一致している。

ハミルトニアン H に対して固有値問題を解けば、エネルギー分散関係が次のように得られる。

$$E_{\pm}(\vec{k}_{\parallel}) = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} \pm \alpha_{xz} k_x \tag{6.4}$$

 α_{xz} はラシュバ係数 α_R と同様にバンド構造から決定できる。 $H_{SO} = \alpha_{xz}k_x\sigma_z$ のエネル ギー固有値 $\varepsilon_+ = \alpha_{xz}k_x, \varepsilon_- = -\alpha_{xz}k_x$ にそれぞれ対応する固有状態

$$|\chi_{+}\rangle = \begin{pmatrix} 1\\0 \end{pmatrix}, |\chi_{-}\rangle = \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix}$$
(6.5)

から、各波数でのそれぞれの固有状態に対するスピンの偏極方向に相当するパウリ行列の 期待値 $\langle \chi_+ | \vec{\sigma} | \chi_+ \rangle$ 及び $\langle \chi_- | \vec{\sigma} | \chi_- \rangle$ は、

$$\langle \chi_{+} | \vec{\sigma} | \chi_{+} \rangle = (0, 0, 1), \langle \chi_{-} | \vec{\sigma} | \chi_{-} \rangle = (0, 0, -1)$$
(6.6)

となる (図 6.4)。これは、常にスピンが z 方向に偏極することを示しており、このようなス ピン構造を持つ状態は PSH 状態 [42–44] として知られる。反転対称性のない半導体にお いて存在するドレッセルハウススピン軌道相互作用 $\beta(k_y\sigma_y - k_x\sigma_x)^{*1}$ がある場合にも、ラ シュバスピン軌道相互作用 $\alpha(k_y\sigma_x - k_x\sigma_y)$ との間でドーピングなどでそれぞれのスピン

^{*1} kの線形項のみ考えた場合の表式である。



図6.4: $H_{SO} = \alpha_{xz}k_x\sigma_z$ の場合におけるスピン分裂に対するスピンテクスチャの模式図。 スピンは z 方向に向いているため \bigcirc (+z 方向)及び \bigotimes (-z 方向)の記号であらわした。

軌道相互作用スピン軌道相互作用を一対一に調整することで $H_{SO} \propto (k_y - k_x)(\sigma_x + \sigma_y)$ となり、同様に各波数での各固有状態に対するパウリ行列の期待値を求めると、常にスピンが一軸方向に偏極することが示される。

いま、引張歪のある LaAlO₃/SrTiO₃ 界面では元からある界面を垂直に貫く内部電場に 加え、[110] 方向に内部電場があるとみなせるので、スピン軌道ハミルトニアン H_{SO} は、 $H_{SO} = \alpha_{xy}^{\parallel} k_x \sigma_y + \alpha_{yx}^{\parallel} k_y \sigma_x + \alpha_{[1\bar{1}0]}^{\perp} [(k_x - k_y)/\sqrt{2}]\sigma_z$ となる。ここで、 α_{xy}^{\parallel} 及び α_{xy}^{\parallel} は ラシュバスピン分裂を含む面内成分のスピン分極を持つスピン分裂に対応するスピン軌 道結合係数であり、 $\alpha_{[1\bar{1}0]}^{\perp}$ は面直成分のスピン分極を持つスピン分裂に対応するスピン軌 道結合係数である。以下、 $\alpha_{[1\bar{1}0]}^{\perp}$ を $\alpha_{[1\bar{1}0]}$ と表す。後者はいまの場合歪誘起分極由来であ る。引張歪が大きくなると、 $H_{[1\bar{1}0]z}^{\perp} = \alpha_{[1\bar{1}0]}^{\perp} [(k_x - k_y)/\sqrt{2}]\sigma_z$ は H_{SO} の中でも主となり、 [1 $\bar{1}0$] 方向にスピン分裂が生じる。

6.4.1 バンド構造と状態密度

歪のない場合のバンド構造を図 6.5に示す。図 6.6に示す部分状態密度(PDOS: partial density of states)を解析すると、n 型界面の伝導バンドの底(CBB: conduction band bottom)は主に 3*d*_{xv} 軌道から構成されることが確認され、先行研究と合致した [53]。引



図6.5: 歪のない LaAlO₃/SrTiO₃ 界面系におけるバンド構造。図の赤線部は n 型界面の 金属的な状態である。

張歪がある場合においても、CBB はフェルミ準位より下にあり、界面が金属的であるこ とが分かった。

CBB は Γ 点まわりにあるが、スピン分裂のために Γ 点直上には存在しない。

6.4.2 スピン分裂の歪依存性

ここでは、CBB の点を含む Γ 点まわりのスピン分裂に対してスピン軌道結合係数を見積 もった。引張歪の下で n 型界面に形成された 2DEG において生じた [110] ($\Gamma \rightarrow M$ ')方向に沿った Γ 点まわりのスピン分裂に対するスピン軌道結合係数 $\alpha_{[110]}$ を計算した結果、および、対応する運動量オフセット $k_{[110]}$ を図 6.9に示す。歪のない場合の金属的な界面 状態のバンド図 6.5の拡大図は図 6.7の通りであり、等方的なラシュバスピン分裂が見ら れる。引張歪の場合図 6.8となり、[110] ($\Gamma \rightarrow M$ ')方向には最も大きく分裂しているのに 対し、[110] ($\Gamma \rightarrow M$)方向には分裂が最も小さくなっている。実際、着目するバンドに対 するフェルミ線(運動量空間においてバンドがフェルミ準位を横切る交点)は図 6.10に



図6.6: LaAlO₃/SrTiO₃界面系における状態密度の引張歪依存性

示される通りである(図は引張歪 5% の場合)。図 6.9の $\alpha_{[1\bar{1}0]}$ の歪依存性について、歪 のないときは 6.99 meV·Å であり、先行研究の実験値 18 meV·Å 及び計算値 12.6 meV·Å と同じオーダーである。引張歪が大きくなると、 $\alpha_{[1\bar{1}0]}$ 及び $k_{[1\bar{1}0]}$ がともに単調増加する。 $\alpha_{[1\bar{1}0]}$ の値は引張歪 7% において、歪のない場合に比べておよそ 5 倍の大きさとなる。こ れらの密度汎関数計算の結果は絶対零度の場合に相当するが、実際、SrTiO₃ の歪誘起強 誘電相転移は室温でも生じることが報告されているため [40]、低温の場合に比べると、生 じる電気分極の値はいくらか小さくなると考えられるが、歪による制御は期待できる。

6.4.3 引張歪下でのスピンテクスチャ

引張歪 5% の場合のスピンテクスチャは図 6.11のようになる。それはラシュバ型のスピン テクスチャではないが、フェルミ線に関して内側のバンド及び外側のバンドは向きが反対 のスピンテクスチャを示すため、スピン蓄積を通して、それぞれのフェルミ線が互いに反 対の向きにシフトし、IREE が実現すると期待される。この場合、 $\lambda_{\text{IREE}} = j_c/j_s = \alpha_R \tau/\hbar$ に関して $\alpha_{[1\bar{1}0]}$ が α_R に代わると考えられる。



図6.7: 歪のない場合のバンド構造(図 6.5)の拡大図。

スピン分裂を生じるスピン軌道ハミルトニアンの解析を行うために、スピン分極を面内成 分と面直成分に分けて調べた。歪のない場合、図 6.12のようにほぼ面内成分のみが現れた 典型的なラシュバスピン分裂を生じ、スピン構造は先行研究 [50] に合致する。引張歪のあ る場合、スピン構造は面内成分からも分かる通りラシュバ型ではなくなり(図 6.13)、面 直成分が支配的になる(図 6.14)。これは、スピン分極の面直成分に寄与するスピン軌道 ハミルトニアン $H_{[1\bar{1}0]z}^{\perp} = \alpha_{[1\bar{1}0]}^{\perp}[(k_x - k_y)/\sqrt{2}]\sigma_z$ に由来し、面内成分に寄与するスピン 軌道ハミルトニアンより支配的になるためだと考えられる。このハミルトニアンの場合、 面直成分が異なる k 点に対しほぼ一定になる(ただし、フェルミ線の縮退点を除く)ため、 電子状態は大きな au_s を実現する PSH 状態 [42–44] であると見込まれる。PSH はある一 軸方向のみにスピン分極を生じるため、長いスピン緩和時間 *т*。が期待できる。そのため、 引張歪のある LaAlO₃/SrTiO₃ 界面における τ_s は先行研究 [54-56] と比較して大きいと 期待できるため、より高効率なスピン流-電流変換が見込まれる。また、spin FET [2]の 応用において重要ならせん周期長 $\lambda_{\rm PSH} = \pi/k_{[1\bar{1}0]}$ であるが、引張歪 5% の場合、0.098 μm であり、ZnO(1010) 表面の 0.19 μm [57] と同じオーダー、また、GaAs/AlGaAs 量 子井戸の 7.3-10 µm [44] の数% 以下であるため、引張歪のある LaAlO₃/SrTiO₃ 界面は spin FET の微細化という観点では有用である可能性があると考えられる。



図6.8: 引張歪 5% の場合におけるスピン分裂の拡大図。



図6.9: スピン軌道結合係数 $\alpha_{[1\overline{1}0]}$ の引張歪依存性。



図6.10: 引張歪 5% の場合におけるフェルミ線。



図6.11: 引張歪 5% の場合におけるスピンテクスチャ。曲線はフェルミ線を表す。



図6.12: 歪のない場合におけるスピンテクスチャ。曲線はフェルミ線を表す。



図6.13: 引張歪 5% の場合におけるスピンテクスチャ。面内成分に限って描画。曲線はフェルミ線を表す。



図6.14: 歪のない場合及び引張歪 5% の場合におけるスピンの面直成分の角度依存性。角度 θ の定義は [100] ($\Gamma \rightarrow X$) 方向から反時計回りを正として定めている (図 6.12, 6.13を参照)。

以上のことから、この歪の効果は、 α 、 τ_s の両面から、LaAlO₃/SrTiO₃ における λ_{IREE} [35] を大きくし、高効率なスピン流-電流変換を実現する可能性がある。

6.4.4 結論

LaAlO₃/SrTiO₃ 界面における歪の効果について調べた。特に引張歪の場合、その n 型界 面におけるスピン分裂の界面状態について、IREE に関係するスピン軌道結合係数 α は歪 により制御可能であり、引張歪 7% では歪のない場合に比べ α がおよそ 5 倍になることを 予測した。その際永久スピンらせん状態を伴うことで、極めて長いスピン緩和時間 τ_s が 現れることも予測した。それは同時に引張歪によってスピン寿命が長くなるということで あり、実現すれば 0.1 μ m 程の小さならせん周期長が得られるため、spin FET デバイス の微細化が期待できる。また、酸化物表面及び界面の 2DEG [51,58,59] に関しても、そう したスピントロニクス応用の候補として注目の余地があるが、LaAlO₃/SrTiO₃ 界面にお ける歪の効果はスピン流-電流変換をはじめとした様々なスピントロニクス応用に資する と期待できる。

第7章

終わりに

7.1 総括とまとめ

本研究では、高効率なスピン流-電流変換物質の探求を目指して、巨大なラシュバ係数の観 点から Bi/M(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° (M=Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni)表面合金の計算 [60]、長 大なスピン緩和時間の観点から LaAlO₃/SrTiO₃界面の計算 [61]を行った。Bi/M(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°表面合金は層数依存性を調べることで、Bi/Ag 表面合金のみ強く表面に局 在した、ラシュバ効果を示す状態が現れることが分かり、Ag 以外の基板表面についても層 数が小さくなればそのようなラシュバ状態は強く局在せざるを得なくなり、巨大なラシュ バ係数を示すことが分かった。巨大な α_R の起源について、局在性に関係があることが分 かったため、ラシュバ状態を局在長やワニア関数で表現した際のワニア中心に着目してそ れらの関係を調べるといった解析が有効なのではないかと考えられる。LaAlO₃/SrTiO₃ 界面の計算では歪依存性を調べることで、引張歪がある場合では、長いスピン緩和時間を 持つと期待される永久スピンらせん状態が発現し、さらに、そのスピン分裂が歪によって 大きくなるように制御できることが分かった。LaAlO₃/SrTiO₃ 界面に歪の効果を取り入 れることで、スピン分裂とスピン緩和時間との両方を大きくすることができると期待でき るため、より高効率なスピン流-電流変換の可能性が見いだせた。また、引張歪によってス ピン寿命を長くできる見込みがあるため、spin FET デバイスの微細化が期待できる。

7.2 将来展望

本研究では Bi/M(111) 表面合金の計算からラシュバ係数とラシュバ状態の局在度の関係 について見出したことから、そうしたラシュバ状態の実空間での分布を、局在長やワニア 中心に代表させて、局在長やワニア中心といった量をラシュバ係数の説明変数に利用でき る可能性がある。計算科学に加えデータ科学の手法を導入することで、ラシュバ係数と何 らかの実験で観測できる特徴量や、物質に固有の量や原子構造などの基本的な量と結びつ けば、巨大ラシュバ系の探索の方策が系統的にとれるようになる物質設計指針が得られる と期待できる。本研究では、LaAlO₃/SrTiO₃界面の計算を通じて酸化物界面系における 歪に着目し、内部電場の面内成分が存在することで永久スピンらせん状態が現れたが、例 えば同様に外部電場を印加した場合に、物質によってどのような振る舞いになるのかと いったことも興味深い問題である。また、本研究とは別の研究において、圧縮歪のある SrTiO₃ 表面では誘起される電気分極によってラシュバ係数が 100 meV·Å を超える計算 結果が得られ、すなわち、酸化物であっても歪によって Au(111) 表面のラシュバ係数と 同じオーダーの大きなラシュバ効果が現れる可能性があることを示した [62]。それは、本 研究でのLaAlO₃/SrTiO₃界面の計算と同じく、実験的な検証が必要であるが、SrTiO₃ の歪誘起分極のように酸化物には多彩な性質があるため、それをうまく利用することで、 スピン流-電流変換に限らず高性能もしくは新奇なスピントロニクス材料の設計につなが ることが期待される。さらに、本研究と並行して実験グループとのラシュバ効果による スピン流-電流変換についての共同研究を、アモルファス Bi₂O₃/M(M=Cu, Ag, Au) 界 面 [63] 及びフタロシアニン/Cu 界面 [64] について行ってきたが、これらは周期的な結晶 ではなくアモルファスや有機分子が表面に吸着した不規則系であり、光電子分光実験など では直接ラシュバ効果が観測できない系でもラシュバ効果が発現し、スピン流-電流変換 が生じ得ることが見出された。すなわち、スピン流-電流変換機能の有無を調べることで不 規則系であってもラシュバ効果を観測できると期待される。アモルファス Bi₂O₃/Cu 界 面の共同研究では、さらに、光が入射することで非占有ラシュバ状態を介したスピン流-電 流変換が生じることが分かった [65]。非占有ラシュバ状態はこれまであまり注目されてこ なかったが、光誘起のスピン流-電流変換によって新たなエネルギー変換経路として重要 である。このように、スピン流-電流変換現象によって、不規則系のラシュバ効果、非占有 ラシュバ状態のスピントロニクス応用における重要性が高くなり、スピン流-電流変換物 質の設計にはこれまでのフェルミ準位近傍でのラシュバ状態の探索のみならず、不純物効 果、準結晶、アモルファスや、非占有状態を調べる余地が十分ある。第一原理計算では、 実験では観測が困難な非占有ラシュバ状態を含めたラシュバ効果の高精度な予測が可能で あるため、スピン流-電流変換物質の設計や、その指針の提示には必要不可欠であると見込 まれる。

謝辞

本研究は著者の計算物性研究室での研究生活において学内外の多くの先生、学生の方々の 多大な支援もあって遂行できた。この場をお借りして感謝申し上げる。特に、主任指導教 員である石井史之先生には研究全般についてご指導頂いた。また、同研究室の斎藤峯雄先 生には研究室ミーティングを通じてご助言を頂き、計算ナノ科学研究室の小田竜樹先生、 佐藤正英先生、小幡正雄先生にはジョイントセミナー等を通じてご意見を頂き、そうした フィードバックを受けて研究をさらに洗練させることができた。京大 ESICB の小鷹浩毅 氏にはスピンテクスチャの計算プログラム SOField を基にして大規模系への拡張を施す 際にご協力頂いた。その発展させたプログラムは kSpin という名前で公開され、OpenMX の次期バージョンに収録される。その OpenMX の主開発者である東大物性研の尾崎泰助 先生には GS リーディングプログラム「異分野研究 B」のための研究室受け入れを通じて ご指導頂き、アンフォールディング法を用いたラシュバ効果の解析プログラムを作成する ことができた。また、ナノマテリアル研究所の水野元博先生には GS リーディングプログ ラム「異分野研究 A」のための研究室受け入れに応じてくださり、分子の計算について理 解が深まった。実験グループである東大物性研大谷研究室及び理研 CEMS 量子ナノ磁性 研究チームの方々とのラシュバ効果の共同研究 [63-65] に参画したが、研究を通じて現実 の物質との対応などについて考える機会を頂いた。特に、Bi 系界面の研究に関しては理研 CEMS 量子ナノ磁性研究チームの近藤浩太氏との有益な議論に依るところが大きい。ま た、東大物性研大谷研究室の一色弘成先生には議論をはじめ実験装置のある研究施設の説 明をして頂くなど貴重な情報を得ることができた。GS リーディングプログラムについて は経済的支援やアメリカ物理学会への参加を支援頂いた。また、本研究の一部は日本学術 振興会科研費 JP18J21257 の助成を受けたものである。著者は研究室における留学生の 方々との交流を通じて異文化やコミュニケーションにおいて多くのことを学ばせて頂いた が、特にチューターとして最初に密に交流した Teguh Budi Pravitno 氏、同室で幅広い 話題を提供してくれた Muhamad Nasruddin Manaf 氏には英語でのコミュニケーション 能力の向上において大変お世話になった。また、学生の方々、特に同期である澤端日華瑠 氏、見波将氏には、議論や研究における情報共有、雑談など日々の研究生活の様々なこと において大変お世話になった。諸氏のご支援に対して改めて感謝申し上げる。そして、著 者をこれまで支えてくれた家族に感謝する。

本研究における結晶構造描画には描画ツール VESTA [66] を利用させて頂いた。

第8章

付録

8.1 SrTiO₃の歪誘起分極

LaAlO₃/SrTiO₃の界面電場の制御に SrTiO₃の歪誘起分極を利用することが考えられる。 SrTiO₃ は低温領域において歪誘起強誘電相転移 (対象物質を歪ませたときに、電気分極 が誘起される、すなわち、強誘電体に相転移する現象)を生じる。そこで生じる分極が歪 誘起分極であり、歪によって生じた原子変位由来である (図 8.1)。SrTiO₃の歪誘起分極 を図 8.2に示す。引張歪 (圧縮歪) では [110]([001]) 方向に歪んでいるため [110]([001]) 方 向に分極していて、歪が大きくなるほど歪誘起分極も大きくなる。



圧縮歪: [001]方向に変位

引張歪: [110]方向に変位

図8.1: 歪と原子変位の関係。各原子から伸びる矢印は変位の方向を表す。



図8.2: SrTiO₃ バルクの歪誘起分極

8.2 LaAlO₃/SrTiO₃ 界面での圧縮歪が及ぼす金属-非金属転 移と分極反転の効果

圧縮歪においては強誘電相転移した SrTiO₃ が面直 ([001]) 方向に電気分極を有すること が期待できるため、図 8.3のように電気分極の反転した場合が存在することが考えられ る。圧縮歪の場合、状態密度は図 8.4のようになり、2DEG が消失することが予測され、 先行研究と合致している [53]。圧縮歪 7% で分極反転を考慮すると、状態密度は図 8.5の ようになり、電気分極の方向によっては、2DEG が現れることが分かる。このとき、フ ェルミ準位を横切るバンドについて、純粋なラシュバスピン分裂ではないが、ラシュバ 的なスピンテクスチャが存在する (図 8.6)。このことから、圧縮歪を利用することで、 LaAlO₃/SrTiO₃ 界面に対してスピン流-電流変換のスイッチングの機能を付加すること が可能であると思われる。



図8.3: La $AlO_3/SrTiO_3$ 界面系における電気分極の反転の模式図。上図は元の場合の電気分極の方向を表す $(-P_s)$ 。下図は電気分極が反転した場合を表す $(+P_s)$ 。



図8.4: $LaAlO_3/SrTiO_3$ 界面系における状態密度の圧縮歪依存性



図8.5: 圧縮歪 7% の条件下で分極反転した場合の状態密度

8.3 LaAlO₃/SrTiO₃ 界面における引張歪下でのスピンテク スチャ

本論文の LaAlO₃/SrTiO₃ 界面における引張歪下でのスピンテクスチャについて、詳細な 計算結果を図 8.7に示す。面直 ([001]) 方向のスピン成分に着目すると、少なくとも 3% か ら PSH 状態のような振る舞いになっていることが分かる。



図8.6: 圧縮歪 7% の条件下で電気分極が反転した場合におけるスピンテクスチャ。ラシュ バ的なスピン分裂に関してのみ描いた。曲線はフェルミ線を表す。



図8.7: LaAlO₃/SrTiO₃ 界面における引張歪下のスピンテクスチャ。(a-d) はそれぞれ、 0%、引張歪 3%、引張歪 5%、引張歪 7% の場合の面内スピンテクスチャ。(e-h) は上から [100] 方向、[010] 方向、[001] 方向、[110] 方向、[110] 方向のスピン成分の角度依存性。角 度 θ の定義は [100] ($\Gamma \rightarrow X$) 方向から反時計回りを正として定めている。

参考文献

- R. J. Sánchez, L. Vila, G. Desfonds, S. Gambarelli, J. Attané, D. J. Teresa, C. Magén, and A. Fert, Nat. Commun. 4, 2944 (2013).
- [2] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- [3] A. Caviglia, M. Gabay, S. Gariglio, N. Reyren, C. Cancellieri, and J. Triscone, Phys. Rev. Lett. 104, 126803 (2010).
- [4] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, and E. Saitoh, Nature **455**, 778 (2008).
- [5] R. J. Elliott, Phys. Rev. **96**, 280 (1954).
- [6] G. Dresselhaus, Phys. Rev. **100**, 580 (1955).
- [7] E. I. Rashba, Sov. Phys.-Solid State 1, 368 (1959).
- [8] E. I. Rashba and V. Sheka, Fiz. Tverd. Tela: Collected Papers 2, 162 (1959).
- [9] Y. A. Bychkov and E. I. Rashba, JETP Lett. **39**, 78 (1984).
- [10] S. LaShell, B. McDougall, and E. Jensen, Phys. Rev. Lett. 77, 3419 (1996).
- [11] M. Schultz, F. Heinrichs, U. Merkt, T. Colin, T. Skauli, and S. Løvold, Semiconductor Science and Technology 11, 1168 (1996).
- [12] G. Engels, J. Lange, T. Schäpers, and H. Lüth, Phys. Rev. B 55, R1958 (1997).

[13] J. Nitta, T. Akazaki, H. Takayanagi, and T. Enoki, Phys. Rev. Lett. 78, 1335 (1997). [14] C. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M. Falub, D. Pacilé, P. Bruno, K. Kern, and M. Grioni, Phys. Rev. Lett. 98, 186807 (2007).

- [15] 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, Nat. Mater. **10**, 521 (2011).
- [16] M. Nagano, A. Kodama, T. Shishidou, and T. Oguchi, J. Phys.: Condens. Matter 21, 064239 (2009).
- [17] V. Edelstein, Solid State Commun. **73**, 233 (1990).
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [19] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [20] S. Karube, K. Kondou, and Y. Otani, Appl. Phys. Express 9, 033001 (2016).
- [21] L. Moreschini, A. Bendounan, H. Bentmann, M. Assig, K. Kern, F. Reinert, J. Henk, C. Ast, and M. Grioni, Phys. Rev. B 80, 035438 (2009).
- [22] H. Bentmann, F. Forster, G. Bihlmayer, E. Chulkov, L. Moreschini, M. Grioni, and F. Reinert, EPL 87, 37003 (2009).
- [23] D. Ceperley and B. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [24] M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B 73, 115407 (2006).
- [25] G. Bian, X. Wang, T. Miller, and T. Chiang, Phys. Rev. B 88, 085427 (2013).
- [26] R. Ingen, R. Fastenau, and E. Mittemeijer, J. Appl. Phys. 76, 1871 (1994).
- [27] M. Ellner, K. Kolatschek, and B. Predel, J. Less-Common Met. **170**, 171 (1991).
- [28] J. W. Cable and Y. Tsunoda, J. Magn. Magn. Mater. 140, 93 (1995).
- [29] M. Singh, M. Barkei, G. Inden, and S. Bhan, Phys. Status Solidi A 87, 165 (1985).
- [30] W. F. Schlosser, Phys. Status Solidi A 17, 199 (1973).

[31] D. Kaminski, P. Poodt, E. Aret, N. Radenovic, and E. Vlieg, Surf. Sci. **575**, 233 (2005).

- [32] I. Gierz, B. Stadtmüller, J. Vuorinen, M. Lindroos, F. Meier, J. Dil, K. Kern, and C. Ast, Phys. Rev. B 81, 245430 (2010).
- [33] A. Ohtomo and H. Hwang, Nature **427**, 423 (2004).
- [34] S. Thiel, Science **313**, 1942 (2006).

[35] E. Lesne, Y. Fu, S. Oyarzun, R. JC, D. Vaz, H. Naganuma, G. Sicoli, J. Attané, M. Jamet, E. Jacquet, J. George, A. Barthélémy, H. Jaffrès, A. Fert, M. Bibes, and L. Vila, Nat. Mater. 15, 1261 (2016).

[36] E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara, Appl. Phys. Lett. **88**, 182509 (2006).

[37] O. Diéguez, K. Rabe, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 72, 144101 (2005).

[38] C. Bark, D. Felker, Y. Wang, Y. Zhang, H. Jang, C. Folkman, J. Park, S. Baek,
H. Zhou, D. Fong, X. Pan, E. Tsymbal, M. Rzchowski, and C. Eom, Proc. Natl.
Acad. Sci. 108, 4720 (2011).

[39] D. Doennig and R. Pentcheva, Sci. Rep. 5, 7909 (2015).

[40] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. Hawley, B. Craigo, A. Tagantsev, X. Pan, S. Streiffer, L. Chen, S. Kirchoefer, J. Levy, and D. Schlom, Nature 430, 758 (2004).

[41] M. Absor, H. Kotaka, F. Ishii, and M. Saito, Appl. Phys. Express 7, 053002 (2014).

[42] B. Bernevig, J. Orenstein, and S. Zhang, Phys. Rev. Lett. 97, 236601 (2006).

[43] J. Koralek, C. Weber, J. Orenstein, B. Bernevig, S. Zhang, S. Mack, and D. Awschalom, Nature **458**, 610 (2009).

[44] M. Walser, C. Reichl, W. Wegscheider, and G. Salis, Nat. Phys. 8, 757 (2012).

[45] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

[46] H. Kotaka, F. Ishii, and M. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 035204 (2013).

- [47] S. Ishibashi and K. Terakura, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 104706 (2008).
- [48] M. Park, S. Rhim, and A. Freeman, Phys. Rev. B (2006).
- [49] R. Pentcheva and W. Pickett, Phys. Rev. Lett. (2009).
- [50] M. Nishida, F. Ishii, H. Kotaka, and M. Saito, Mol. Simulat. 41, 923 (2014).
- [51] V. Savchenko, L. Ivashkevich, and V. Meleshko, Inorg. Mater. 21, 1499 (1985).

[52] Y. Inaguma, J. Sohn, I. Kim, M. Itoh, and T. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. 61, 3831 (1992).

[53] Y. Du, C. Wang, J. Li, X. Zhang, F. Wang, Y. Zhu, N. Yin, and L. Mei, Comput. Mater. Sci. 99, 57 (2015).

[54] C. Şahin, G. Vignale, and M. E. Flatté, Phys. Rev. B 89, 155402 (2014).

[55] R. Ohshima, Y. Ando, K. Matsuzaki, T. Susaki, M. Weiler, S. Klingler, H. Huebl,
E. Shikoh, T. Shinjo, S. T. B. Goennenwein, and M. Shiraishi, Nat. Mater. 16, 609 (2017).

[56] M.-J. Jin, S. Y. Moon, J. Park, V. Modepalli, J. Jo, S.-I. Kim, H. C. Koo, B.-C. Min, H.-W. Lee, S.-H. Baek, and J.-W. Yoo, Nano Lett. 17, 36 (2017).

[57] M. Absor, F. Ishii, H. Kotaka, and M. Saito, Appl. Phys. Express 8, 073006 (2015).

[58] P. King, R. He, T. Eknapakul, P. Buaphet, S. Mo, Y. Kaneko, S. Harashima, Y. Hikita, M. Bahramy, C. Bell, Z. Hussain, Y. Tokura, Z. Shen, H. Hwang, F. Baumberger, and W. Meevasana, Phys. Rev. Lett. **108**, 117602 (2012).

[59] K. Yang, S. Nazir, M. Behtash, and J. Cheng, Sci. Rep. 6, 34667 (2016).

[60] N. Yamaguchi, H. Kotaka, and F. Ishii, J. Cryst. Growth 468, 688 (2017).

[61] N. Yamaguchi and F. Ishii, Appl. Phys. Express 10, 123003 (2017).

[62] N. Yamaguchi and F. Ishii, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 16, 360 (2018).

[63] H. Tsai, S. Karube, K. Kondou, N. Yamaguchi, F. Ishii, and Y. Otani, Sci. Rep. 8, 5564 (2018). [64] H. Isshiki, K. Kondou, S. Takizawa, K. Shimose, T. Kawabe, E. Minamitani, N. Yamaguchi, F. Ishii, A. Shiotari, Y. Sugimoto, S. Miwa, and Y. Otani, Nano Lett. 19, 7119 (2019).

[65] J. Puebla, F. Auvray, N. Yamaguchi, M. Xu, S. Z. Bisri, Y. Iwasa, F. Ishii, and Y. Otani, Phys. Rev. Lett. **122**, 256401 (2019).

[66] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 44, 1272 (2011).