

# 表面ナノ構造とスピン機能デザイン

大阪大学 大学院工学研究科 応用物理学専攻 助手 中西 寛

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

E-mail hiro@dyn.ap.eng.osaka-u.ac.jp

## 1. 表面ナノ物性デザインのための表面系の取り扱い

### 1.2. 始めに

この講義の前半部は表面系を始めて取り扱う方の為に、第一原理計算のバルクとは異なる設定事項、および、表面での反応ダイナミクスの考察のための反応に關与する原子・分子のポテンシャル計算法について述べます。後半では、表面ナノ物性デザインの試みの具体例として、スピブリッジについてご紹介します。

### 1.2. 表面系計算の入門

#### コンテンツ

- ・表面第一原理電子状態計算
  - ・スラブモデルとスーパーセル表現
  - ・真空層の取り扱い
  - ・スラブモデルにおける  $k$  ポイントサンプリング
- ・表面反応ダイナミクス
  - ・原子・分子のポテンシャル計算
  - ・反応解析例

## 2. ナノ物性デザインの試み例:スピブリッジ

### 2.1. スピブリッジについて

走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針を固体表面に接触し再び引き上げた時に、探針と固体表面間に原子サイズの架橋が形成される (図 2.1 左上) [1]。この原子架橋は、ユニバーサルな量子化コンダクタンスが室温で観測されることから、興味もたれ精力的に研究されてきた。現在、特に Au、Al、Na などからなる原子架橋では、実験、理論両面からの研究が進み、原子架橋特有の構造、探針を動かした時の構造変形、またその時の量子化コンダクタンス変化等の実像がほぼ明らかになりつつある [2-4]。

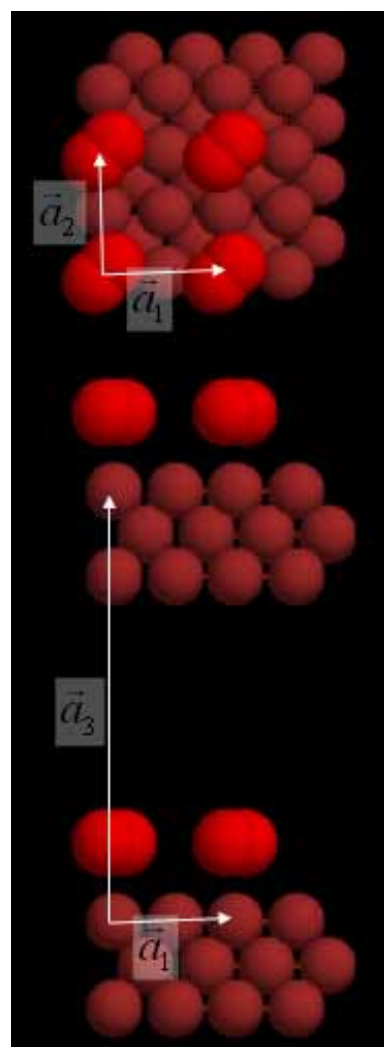


図 1.1 表面電子状態計算の設定例

赤：吸着分子

茶：表面原子

一方、Fe、Ni等の磁性元素からなる原子架橋の実験は、非磁性元素に比べれば、まだ絶対数が少なくあまり調べられていないが、スピン自由度が加わる分、磁性という色が付き、豊かな物性が期待される[5,6]。

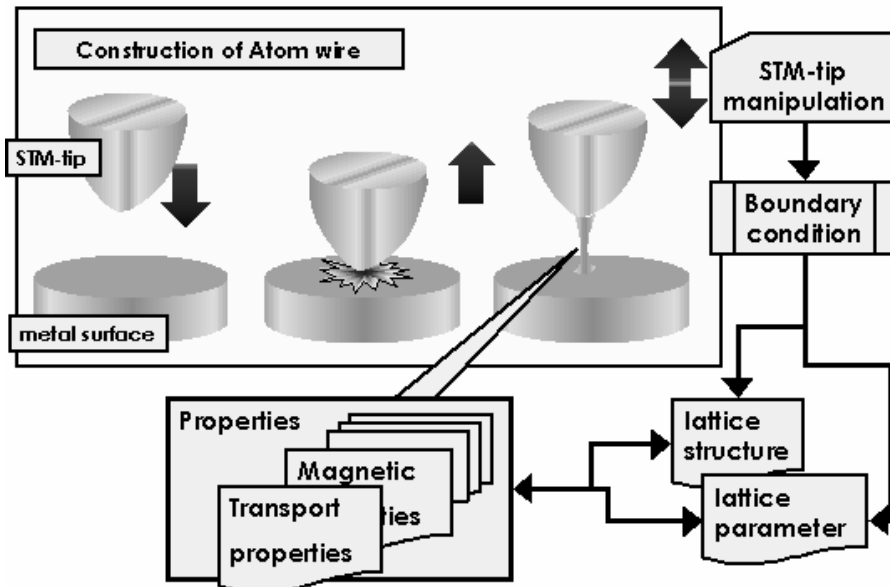


図 2.1 . 原子架橋の作成とナノ物性の制御

この系を我々はスピブリッジと呼んでいる。スピブリッジにおける我々のねらいは、STM探針を操作してスピブリッジの境界条件を変化させ、格子構造、格子定数等の変化を通じて、磁性、スピン偏極に依存した伝導性といったスピンの絡む物性をコントロールすることにある。また、構成元素を替えたり、2種以上を混合して、物性をコントロールする方法もある(図 2.1)。ここでは第一原理電子状態計算を援用して調べてきた、そのような研究の成果について報告する[7-11]。第一原理計算には、交換・相関エネルギーを一般化密度勾配近似(Generalized Gradient Approximation: GGA)[12]で取り扱った密度汎関数法を用いた。また、ここに示す数値計算結果は、平面波基底、擬ポテンシャル[13]プログラムコードDACAPO\*を用いたものである。計算では簡単の為、架橋の全長を無限大とし、スーパーセルを用いてスピブリッジ系を表現した。各原子には、それぞれのバルクでの磁気モーメントを初期値として与え、スピン分極GGAの枠内でセルフ・コンシステント計算を行った。

## 2.2 . 強固な構造を求めて

まず、Feのスピブリッジの構造と磁性状態について、第一原理電子状態計算の結果に基づいて考察してみる。最も簡単な、一直線上にFe原子が並ぶ単原子鎖の磁気モーメントを、原子間距離  $d$  を変えて計算した結果、 $d < 1.6\text{\AA}$ の時、架橋は常磁性状態、 $1.6\text{\AA}$ 以上にスピブリッジを引伸ばすと磁気モーメントが生じ、強磁性状態( $\sim 2\mu_B$ /原子)となった。さらに引き伸ばすと、 $d = 2.0\text{\AA}$ で再び急峻に増加し  $3.3\mu_B$ に達しその後飽和した。しかし、原子鎖軸の垂直方向への原子変位に対する構造の安定性を調べた結果、一直線上に鉄原子が並ぶ構造は不安定で、原子がジグザグに並んだ構造が安定であることがわかった。このジグザグ構造をとる場

\* デンマーク工科大学の第一原理計算プログラム : DACAPO, <http://www.fysik.dtu.dk/>

合、原子鎖は高スピン状態になる[7]。これは、STM探針操作によりスピブリッジの磁性状態を変化させる為には、原子の配列をほぼ一直線上に保たねばならず、単原子鎖の場合は困難であることを意味する。しかし、架橋断面により多くの原子を含む構造であれば、安定に存在しうる可能性があると考えられる。

そこで次に、架橋断面に2個の原子を持つ梯子構造のスピブリッジにおいて安定な構造を探索した。その結果、「ねじれた梯子構造(図2.2)」が安定であることが見出された。この構造は、押し縮めの操作に対し安定で、軸方向の原子間距離  $d$  が、1.10 Å 以上では、高スピン強磁性状態をとる。また、1.10 Å 以下に縮めた場合も構造が壊れることなく常磁性状態に遷移することが見出された(図2.3)。

すなわち STM 探針操作により、格子定数を変化させスピブリッジの磁性を変化させることが示された。ここでの磁性変化は、 $d$  バンド幅の制御によるものである[6,8]。

なお、ストレスフリーの状態は、 $d \approx 1.3$  Å で、高スピン状態である。

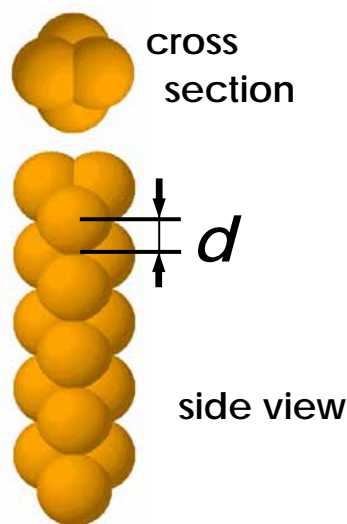


図 2.2 . ねじれた梯子構造

### 2.3 . 部品の交換

スピブリッジの新たなナノ物性を探るべく、構成部品すなわち架橋の構成元素を組替えた場合の特性を調べてみる。いわば合金の磁性状態を平均電子数の関数として与えたSlater-Pauling曲線の原子架橋版作成の試みである。今回は、先に見出した高スピン強磁性状態にある  $d = 1.75$  Å の「ねじれた梯子構造」のFeスピブリッジにおいて、Fe原子をNi原子で置き換えていったFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>合金スピブリッジ(図2.4.)の磁性と電気伝導性の変化をみる。

#### 2.3.1. 合金スピブリッジの磁性

図2.5にFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>スピブリッジの一原子あたりの平均磁気モーメントの計算結果を示す。まず、Feスピブリッジ( $x = 0$  (a))とNiスピブリッジ( $x = 1$  (e))の磁気モーメントは、それぞれ、 $3.2 \mu_B$ /原子、 $0.9 \mu_B$ /原子とバルク結晶中での値、 $2.2 \mu_B$ /原子、 $0.6 \mu_B$ /原子より大きな値になっていることがわかる。また合金スピブリッジでの平均磁気モーメントの大きさは、Slater-Pauling曲線上の対応するバルク合金中での値に比べ、大きな値となった。すなわち押し縮めないスピブリッジにおいて、磁気モーメントは、バルク中より

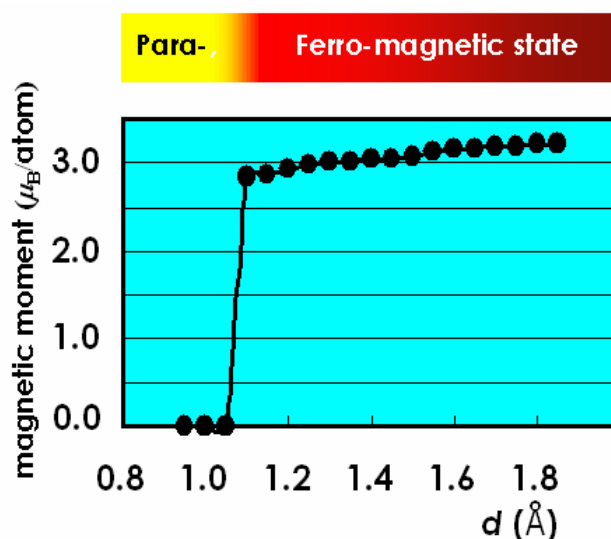


図 2.3. ねじれた梯子構造における磁気モーメントの  $d$  依存性

大きくなる傾向のあることがわかる[7-9]。

次にNi混合比  $\alpha$  依存性について見ると、Feスピブリッジ ( $\alpha = 0$ ) に、Ni原子が混ざるにつれ直線的に平均磁気モーメントが減少していることが見出される。架橋内でのスピ分極の空間分布を調べたところ、スピ分極は各原子に強く束縛されており、 $d = 1.75$  の今回の場合、各原子は独立に磁気モーメントを保持していることがわかった[9]。すなわち、Fe原子1個あたり  $3.2 \mu_B$ 、Ni原子で  $0.9 \mu_B$  の磁気モーメントをNi混合比  $\alpha$  に依存することなく保持し、FeNi合金スピブリッジの平均磁気モーメントはFeスピブリッジ ( $\alpha = 0$ ) とNiスピブリッジ ( $\alpha = 1$ ) の間を線形補完した値をもつことになる。当然ながら、架橋を押し縮めた場合には、原子間の相互作用は強くなり、この関係は崩れる。

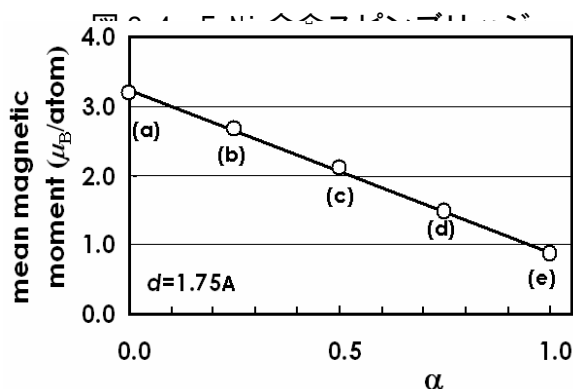
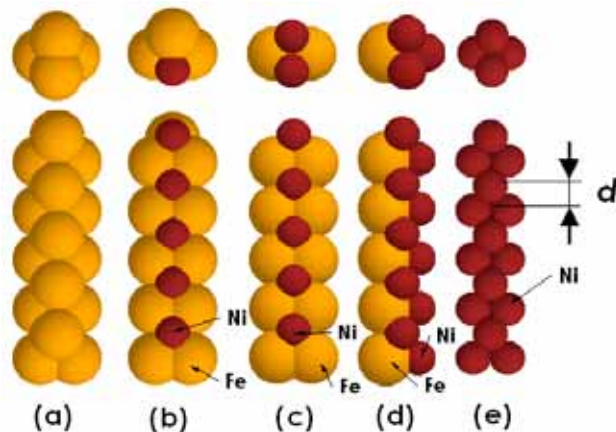


図 2.5. FeNi 合金スピブリッジの磁気モーメント

### 2.3.2. 合金スピブリッジの電気伝導性

図 2.6. に  $\text{Fe}_{1-\alpha}\text{Ni}_\alpha$  スピブリッジの電気伝導度を示す。まず、目につくのが、多数スピ電子の電気伝導度は、Ni混合比  $\alpha$  に依存しないことである。押し縮めないスピブリッジの場合、多数スピ電子の d バンドは、完全にフェルミレベルより下に沈んでいる。(そのため、前項のようにバルクより大きな磁気モーメントをもつ。) したがって、フェルミレベルと交差し電気伝導に寄与するのは、s バンドのみとなる。s バンドは、極めてバンド幅が広いため、多少 Ni 混合比  $\alpha$  が変化し

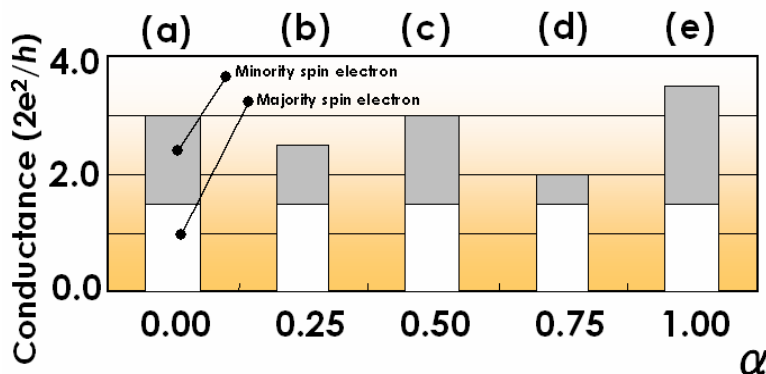


図 2.6. FeNi 合金スピブリッジのスピ依存電気伝導度  
白抜きおよび灰色部分は、それぞれ多数スピ電子および少数スピ電子による電気伝導度への寄与を表す。

ても、フェルミレベルと交差するサブバンド数は、変化しない。その結果、多数スピ電子の電気伝導度は、Ni混合比  $\alpha$  に依存せず、固定される。それに対し、少数スピ電子の d バンドは、フェルミレベル近傍にあり、Fe および Ni 原子の配置により敏感にエネルギーが変化し、

フェルミレベルと交差するサブバンド数は変化する。また s バンドにおいても、フェルミレベル近傍で d バンドと交差するため、ギャップが生じフェルミレベルと交差するサブバンド数が変化する。このため、電気伝導度は、Fe、Ni 原子の配置により、敏感に変化することになる。この性質を利用すればスピンプリッジを通過する電流のスピンの偏極をコントロールすることができる。たとえば図 2.6. の (a) (c) では、スピン偏極度 0、(b) (d) では、スピンプリッジの磁化方向にスピン偏極した電流、(e) では逆方向にスピン偏極した電流を得ることができる。

#### 2.4. 終りに

第一原理電子状態計算を援用して、スピンプリッジ系のナノ物性を、制御する試みの一端を紹介した。現在、STM による原子操作技術を用いれば、表面上に自由に原子を配置し、ナノ構造を作成することが可能となりつつある。このような現状を踏まえると、これらスピンプリッジの新規なナノ物性探査は、学術的に興味深いばかりでなく、次世代のスピントロニクス・デバイスの機能設計などの工学への応用という意味においても有用な知見を与えるニューフロンティアの開拓であると考えられる。

なお、本報告は、ナノ物性の学術的探査、方法論の確立、技術開発、ナノマテリアルデザイン、デバイスデザイン等の研究の総体からの抜粋であり、それぞれ、文部科学省科学研究費補助金(課題番号 13650026)、文部科学省科学技術振興調整費(先導的研究等の推進)「ナノスピントロニクスのデザインと創製」(平成 14 年度採択) および新エネルギー・産業技術総合開発機構「材料ナノテクノロジープログラム」、科学技術振興事業団「計算科学技術活用型特定研究開発推進事業」で実施した研究を含んでいます。

#### 参考文献

- [1] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature* **32** (1998) 780.
- [2] P. A. Serena and N. Garcia eds, *Nanowires*, Series E: Applied Sciences, **340** (1997) (Kluwer Academic Publishers, The Netherlands).
- [3] H. Kasai, T. Kakuda and A. Okiji, *Surf. Sci.* **363** (1996) 428.
- [4] Y. Kawahito, H. Kasai, H. Nakanishi and A. Okiji, *Surf. Sci.* **409** (1998) L709.
- [5] F. Komori and K. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 3786.
- [6] Y. Morigaki, H. Nakanishi, H. Kasai, and A. Okiji, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 2682.
- [7] H. Nakanishi, H. Kasai and A. Okiji, *Surf. Sci.* **493** (2001) 757.
- [8] H. Nakanishi, H. Kasai, T. Kishi, F. Komori and A. Okiji, *Surf. Sci.* **514** (2002) 161.
- [9] H. Kasai, H. Nakanishi, T. Kishi, F. Komori and A. Okiji, *Surf. Sci.* **514** (2002) 156.
- [10] H. Nakanishi, H. Kasai, T. Kishi, F. Komori and A. Okiji, *Physica E*, **18** (2003) 251.
- [11] H. Nakanishi, H. Kasai, T. Kishi, F. Komori and A. Okiji, *Applied Surf. Sci.* **212-213** (2003) 829.
- [12] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6671.
- [13] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47** (1992) 10142.