反強磁性酸化物表面の電子状態と磁性

—第一原理計算—

小口多美夫・舩田 浩義*

広島大学大学院先端物質科学研究科 ☎ 739-8530 広島県東広島市鏡山 1-3-1

*東京大学生産技術研究所 ☎ 153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1

(2004 年 10 月 4 日受理)

Electronic Structure and Magnetism of Antiferromagnetic Oxide Surface

—First-principles Calculation—

Tamio OGUCHI and Hiroyoshi MOMIDA *

Hiroshima University, ADSM, 1-3-1 Kagamiyama, Higashihiroshima, Hiroshima 739-8530

*University of Tokyo, Institute of Industrial Science, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505

(Received October 4, 2004)

Recent first-principles studies on antiferromagnetic oxide surfaces of MnO(001) and NiO(001) are reviewed. By structural optimization for the surface relaxation, small surface contraction and rampling relaxation where the surface transition-metal ions are displaced outwards are obtained. Surface electronic structures of the both oxides are still insulating and the spin magnetic moment at the transition-metal site is almost unchanged from its bulk value. The most interesting feature is the existence of finite spin magnetic moment at the surface oxygen site despite of no moment at oxygen in bulk by symmetry. The surface spin density distribution may be possibly observed by using exchange force microscopy technique recently proposed.

1. は じ め に

表面や界面では、表面・界面垂直方向の並進対称性およびバルク内部で存在する回転対称性の一部が消失するためバルクとは質的に変わった電子状態が実現されることが期待され、これに起因して種々の興味ある物性の発現が知られている。また、特に表面は外部に曝露されているため、原子や分子による修飾や化学反応・触媒過程の舞台になり、物理学から化学にわたり広い研究分野を形成している。さらに、近年の走査トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunnelling Microscopy) や原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy) 等の原子プローブに関わる測定技術の進展¹⁾により、表面の構造を原子スケールで観測することが可能となり、表面における特異な物性が徐々に解き明かされつつある。

表面や界面における磁性は、応用面からも注目されているが、特に遷移金属系の表面や界面においては電子状態の変化により磁性の発現やエンハンスメントが期待され、その微視的機構の解明に関する研究が活発に行われている。その中でも、第一原理計算に基づく研究は、表面界面の安定構造を非経験的に決定し、磁気モーメントを定量的に予測することが可能で、原子プローブの実験と相補的な意味で重要な役割をもっている²⁾。

これまで、表面磁性に関する第一原理的研究は遷移金属系を中心に行われてきたが、反強磁性を有する絶縁性酸化物表面に関する研究はほとんど報告されていない。本解説では、MnO および NiO の表面構造と磁性に関する第一原理的な研究^{3~5)}の紹介を行う。

MnO と NiO は、FeO や CoO と同様に、NaCl 型の結晶構造をもち、第二種反強磁性体として知られている。第二種反強磁性構造は、Fig. 1 に示すように、(111) 面上の遷移金属イオンの磁気モーメントが強磁性的に配列

E-mail: oguchi@hiroshima-u.ac.jp

Fig. 1. Crystal and magnetic structure of transition-metal mono-oxides, where up and down arrows denote up and down spin at the transition-metal sites (dark gray). Light gray spheres represent O atoms.

し、[111] 方向に互い違いに並んだ磁気秩序となっている。反強磁性状態では立方晶からのわずかな格子歪がある。バルク環境においては、酸素イオン位置は反対方向を向いた磁気モーメントをもつ遷移金属イオンに六配位で囲まれているため、その対称性から有限の磁気モーメントは存在しない。しかしながら、表面酸素位置では真空側の最近接遷移金属イオンがなくなるため、対称性の低下から有限の磁気モーメントをもつことが可能となる。

2. 計 算 手 法

ここでの電子状態計算は局所スピン密度近似 (LSDA: Local Spin Density Approximation) の範囲での密度汎関数理論^{6, 7)}に基づき、Kohn-Sham 方程式は全電子フルポテンシャル線形補強平面波 (FLAPW: Full-potential Linear Augmented Plane Wave) 法⁸⁾によりセルフコンシステントに解かれる。スピン軌道相互作用以外の相対論の効果はスカラー相対論の手法で考慮されている。スカラー相対論の範囲では、スピンは量子力学的状態のよい量子数であるので、スピン σ の電子密度関数は

$$n^{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i, \mathbf{k}}^{\text{occ.}} |\psi_i^{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $\psi_i^{\mathbf{k}\sigma}$ は Kohn-Sham 方程式の解である波数 $\mathbf{k}$ 、バンド指数 i の一電子波動関数である。スピン密度関数は

$$m(\mathbf{r}) = n^{\uparrow}(\mathbf{r}) - n^{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

で定義され、ある原子 α の周りに仮定されたマフィンティン球 (半径 s_{α}) の中での積分値として (g 因子を 2 と仮定して) スピン磁気モーメントは

$$M_s(\alpha) = \mu_B \int_{r_{\alpha} \in s_{\alpha}} m(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_{\alpha} \quad (3)$$

となる。ここで、 μ_B はボーア磁子 ($=e\hbar/2mc=0.927$

$\times 10^{-20} \text{emu}$) である。

Fig. 1 に示した第二種反強磁性 MnO と NiO の平衡格子定数を決定するために、バルク相での全エネルギー計算を実行し、MnO に対して 4.335 Å (実験値 4.445 Å)、NiO に対して 4.084 Å (実験値 4.168 Å) を得た。実際の結晶では、小さな菱面体晶的な磁気的歪みが観測されているが、本研究ではその歪みは議論の対象とはしない。加圧下での磁気的歪みに関する第一原理的な研究については文献^{9, 10)}を参考にするとよい。

MnO(001) および NiO(001) 表面の計算を実行するために、上で得たバルク相の平衡格子定数を面内方向の格子定数としてもつ周期的スラブ構造を仮定し、原子に働く力の計算から全ての原子位置に関して構造最適化を行う。面間の緩和の大きさの程度や中心層での電子状態の様子から、MnO(001) および NiO(001) 表面系では 9 層のスラブモデルで十分であることがわかり、これを用いることとした。

3. 表面構造緩和

ここで対象としているような化合物系の表面では、表面に垂直方向の層としての構造緩和に加えて異種原子が異なる変位を示すいわゆるランプリング緩和が起こる。イオン結晶系の場合、イオン半径と分極の考察^{11, 12)}から、一般に、陰イオンが外側に、陽イオンが内側になるランプリングを起こすと信じられているが、遷移金属酸化物系の多くの場合、そのランプリングは観測するにはたいへん小さい。

表面垂直方向の第 i 層に対する、層としての緩和 D_i とランプリング緩和 R_i を次のように定義する。

$$D_i = \frac{\Delta z_i^a + \Delta z_i^c}{2d_0} \quad (4)$$

$$R_i = \frac{\Delta z_i^a - \Delta z_i^c}{d_0} \quad (5)$$

ここで、 Δz_i^a と Δz_i^c は、それぞれ表面垂直方向の陰イオンと陽イオンのバルク位置からの変位量を示す。また、 d_0 はバルク相での平衡面間距離である。変位は表面真空側 ([001] 方向) を正に仮定しているの、正 (負) 符号のランプリングは陰 (陽) イオンが表面外側へ変位することを意味する。Table 1 と 2 に MnO(001) および NiO(001) 表面での最適化された表面緩和を示す。変位量は最大でも表面位置で 0.05 Å でありたいへん小さい。MnO, NiO とともにランプリングは負であり陰イオンが表面内側へ緩和する。変位の大きさは第 3 層以下では 0.01 Å より小さく NiO に対しては低エネルギー電子回折 (LEED) の実験^{13, 14)}が報告されており、実験の誤差の範囲でよく一致している。ごく最近、MnO および NiO

Table 1. Calculated i -th layer atomic displacement from unrelaxed position Δz_i in Å toward [001] direction, relaxation D_i and rumpling R_i in % for MnO(001).

Site	Δz_i^{Mn} (Å)	Δz_i^{O} (Å)	D_i (%)	R_i (%)
Surface	-0.028	-0.038	-1.5	-0.5
Second	+0.013	-0.017	-0.1	-1.4
Third	+0.003	+0.004	+0.2	+0.0
Fourth	+0.002	+0.004	+0.1	+0.1

Table 2. Calculated i -th layer atomic displacement from unrelaxed position Δz_i in Å toward [001] direction, relaxation D_i and rumpling R_i in % for NiO(001).

Site	Δz_i^{Ni} (Å)	Δz_i^{O} (Å)	D_i (%)	R_i (%)
Surface	-0.002	-0.053	-1.4	-2.5
Second	+0.010	-0.029	-0.5	-1.9
Third	+0.002	-0.003	-0.1	-0.3
Fourth	-0.001	+0.005	+0.1	+0.3

Fig. 2. Calculated partial density of states of surface and center layers in nine-layer MnO(001). Thick and thin solid, and broken lines denote O- p , Mn- d e_g and t_{2g} states, respectively. Top and bottom panels represent the majority and minority spin states, respectively, of each layer. Top of the valence band is taken at the origin of energy. Partial density of states for bulk MnO is also shown for comparison.

表面に対してイオン散乱による表面構造測定が行われ^{15, 16)}, 計算と良く一致した結果が報告されている。

Fig. 3. Calculated partial density of states of surface and center layers in nine-layer NiO(001). Thick and thin solid, and broken lines denote O- p , Ni- d e_g and t_{2g} states, respectively. Top and bottom panels represent the majority and minority spin states, respectively, of each layer. Top of the valence band is taken at the origin of energy. Partial density of states for bulk NiO is also shown for comparison.

4. 表面電子状態

MnO(001) および NiO(001) 系に対して計算された遷移金属イオンの d の e_g と t_{2g} 軌道と酸素 p 軌道に射影した部分状態密度を, それぞれ Fig. 2 と 3 に示す。部分状態密度は表面層と中心層について描かれているとともに, 比較のためバルク相での結果も載せている。MnO と NiO の第二種反強磁性バルク相に対して, LSDA 計算はその値は小さいもののエネルギーギャップを与え, 少なくとも基底状態に関しては絶縁相であることを予測する^{17~19)}。MnO ではそのエネルギーギャップが交換分裂による Mn- d 状態の多数スピンと少数スピンの状態間に存在し, 表面となってもギャップ近傍の電子状態に本質的な変化はない。一方, NiO の場合には, ギャップが少数スピンの t_{2g} と e_g 状態間, すなわち結晶場分裂内に存在するため, 表面ができることにより結晶場分裂が小さくなりギャップ内に表面層にほぼ局在した状態が現れる。しかしながら, そのギャップ内バンドは分散が小さいためギャップを埋めるに至らず, LSDA の範囲におい

てもギャップは維持される。このため、次節に示すように、遷移金属サイトのスピン磁気モーメントは表面とバルクでほとんど変化を示さない結果を導く。NiO(001)でギャップ内に現れた状態の波動関数を調べると、ほぼNi- d の $3z^2-r^2$ の性格をもっている。この軌道は表面真空側に広がりを持っており、バルク相で酸素の p 軌道との反結合状態であったものが、表面ができたことでその p との混成がなくなりギャップ内に現れたものと考えられる。また、この軌道の表面内方向への広がりは小さく、バンド分散がほとんどなくなっている。

Fig. 2と3で、酸素の p 軌道の部分状態密度を見ると、表面サイトでエネルギー的に重心が高くなっていることがわかる。これは、表面では近接原子の欠落によりポテンシャルが浅くなっていることに起因している。バルクではその反強磁性の対称性から酸素の p 状態密度はスピンに依らない。表面系でも第三層以下ではバルクと本質的に同じ状況が実現している。しかしながら、表面近傍では、表面での軌道混成の欠落によって酸素の p 状態密度にスピンによる違いが見られる。このことは、酸素サイトでの有限のスピン磁気モーメントに導くことになる。

5. スピン密度と磁気モーメント

スピン密度はLSDA計算における(変分原理に基づく)基本量の1つである。(2)式に定義されたように、スピン密度は上向きスピンと下向きスピンの電子密度の差であるので、一般的に、スピン密度関数はフェルミ準位近傍の電子状態を反映している。遷移金属やその化合物系では、スピン密度は部分的に占有された d 殻に起因するため電子密度と比べて異方的な分布を示す。

Fig. 4にMnO(001)とNiO(001)表面系の(100)断面でのスピン密度を示す。また、Table 3に各サイトにおけるスピン磁気モーメントの大きさを示す。MnO, NiOともに、中心層はバルク様の分布を示す。MnOの場合、Mnサイト周りの分布はほぼ球対称性をもっている。これはMn- d の多数スピン状態がほとんど占有され少数スピン状態がほとんど空であることによる。一方、NiOでは少数スピンのNi- d の e_g 状態だけが空であることによりその軌道の形をしたスピン密度を見ることができ。酸素サイト周りでもスピン密度の分布を見ることができる。しかしながら、その対称性から中心層サイトでの積分値、すなわちスピン磁気モーメントは0である。

表面層では、特に酸素サイトで大きな変化が起こる。バルクと比べて対称性が下がったために、酸素サイトに有限のスピン磁気モーメントを導く。酸素サイトでのスピン磁気モーメントはすぐ下のMnもしくはNiの磁気

Fig. 4. Calculated spin density distribution $m(\mathbf{r})$ of nine-layer MnO(001) and NiO(001) on (100) cross-section. Solid and dashed lines indicate positive and negative density, respectively. Contour lines are plotted from +0.05 to -0.05, with an interval of 0.002 in μ_B/a_0^3 where a_0 is the Bohr radius. Note that high density regions around Mn and Ni atoms are not shown.

Table 3. Calculated spin magnetic moment M_s in μ_B for nine-layer MnO(001) and NiO(001). Calculated results for bulk MnO and NiO are also shown for comparison. These values are evaluated inside muffin-tin radius of 1.1 Å for Mn, 1.0 Å for Ni and 0.8 Å for O.

Site	MnO		NiO	
	Mn	O	Ni	O
Surface	4.13	0.04	1.18	0.07
Second	4.10	0.02	1.18	0.05
Third	4.10	0.00	1.12	0.01
Fourth	4.10	0.00	1.18	0.00
Center	4.10	0.00	1.17	0.00
Bulk	4.10	0.00	1.16	0.00

モーメントと平行である。酸素サイトでのスピン密度の形状はMnOとNiOで異なっている。スピン密度分布は、MnOでは[111]方向を向いているけれども、NiOでは[001]方向に変わる。これは、MnOとNiOでの $d-p$ 軌道混成の微妙な違いに依っていると考えられる。前節の部分状態密度で見たように、MnOでは多数スピン d 状態が占有され少数スピン d 状態が空いている。表面Mnサイトでも同じ状況であり、表面酸素サイトもバルクと類似の状況が起こる。ただし、真空側への混成がなくなった分、酸素サイトにも両スピン状態のバランスが崩れスピン磁気モーメントが発生する。そのため、表面酸素サイトでのスピン密度分布は、第二種反強磁性の対称性を残してバルク様の[111]方向を向く。一方、NiOでは、スピン磁気モーメントを生み出す正孔は少数スピン

の d の e_g 軌道に由来しているの、表面酸素サイトではその軌道と直接的な結合状態をつくっている p_z 軌道が大きく混成の変化を受け、 p_z 様のスピン密度分布が導かれるものと考えられる。

Table 3 に示すように、表面酸素サイトでのスピン磁気モーメントは $0.07 \mu_B$ あり、第三層以下はバルクのように無視できるくらい小さい。さらに、表面酸素サイトのスピン密度は表面に垂直方向に分布をもっているの、スピン偏極の原子プローブによる表面観察の実験はたいへん興味深い。そのような研究の試みを次節で紹介する。

6. NiO 表面の交換力顕微鏡イメージ

交換力顕微鏡 (EFM: Exchange Force Microscopy) は非接触型 AFM のスピン版であり、強磁性探針を用いて表面におけるスピン密度をイメージングする手法である。EFM は磁気力顕微鏡 (MFM: Magnetic Force Microscopy) と類似の実験構成であるが、MFM では探針と表面の距離を比較的確保して磁気双極子相互作用による磁区観察を意図している一方で、EFM では探針と表面の距離を $\text{\AA}$ の程度に置き交換相互作用により原子スケールでのスピン密度分布の観測を狙っている。EFM の実験的実現に対してはいくつかの研究^{20~22)}が報告されており、また、第一原理計算からの交換力の大きさの評価^{23, 24)}がなされている。ここでは、その第一原理計算手法を反強磁性の NiO 表面に応用する。ここでは、バルク層間距離に固定した (構造緩和を無視した) 5 層の NiO(001) スラブに加えて、探針として強磁性 Fe の単層を EFM のモデルとする。

計算された探針に働く力を、表面原子層から測った探針 Fe 原子の高さの関数として Fig. 5 (a) に示す。原子に働く力が 0 の場所を接点点と考えると、Ni 上では $2.2 \text{ \AA}$ 、酸素上では $1.9 \text{ \AA}$ であることが読みとれる。接点点より上で、一般に探針 Fe 原子は Ni 原子よりも酸素原子により強く引かれている。しかしながら、スピンが上向きと下向きの探針に働く力の差

$$F_{ex} = F_{up} - F_{down} \quad (6)$$

として定義される交換力は、酸素サイトより Ni サイトが大きい。Fig. 5 (b) に交換力を探針の高さの関数として示す。Ni 上の探針には、高さ $3.4 \text{ \AA}$ (接点点からの高さで $1.2 \text{ \AA}$) までたいへん強い強磁性的な力が働いている。その高さ以上では、交換力は反強磁性的なものに変わる。一方、酸素上では高さによらず常に反強磁性的な力が働いている。酸素位置でのスピン磁気モーメントはその直下の Ni と同じ方向を向いているので、その反強磁性的な力は酸素を介した第二層 Ni 原子と探針間の超

Fig. 5. (a) Calculated atomic forces of Fe on surface Ni and O sites in antiferromagnetic NiO(001) in nN. Solid (empty) circles and squares denote atomic force of Fe atom on Ni and O sites with parallel (anti-parallel) spin moment to that of Fe, respectively. Solid and broken lines are fitted one to spline functions. Probe height is defined as the distance between the Fe mono-layer and the surface layer of NiO(001). (b) Exchange force on surface Ni (solid circles) and O (solid squares) sites in nN.

交換相互作用的な原因によるものと考えられる。このことから、Ni 上での高さを変えていったときの強磁性的な力から反強磁性的な力への変化は、 dd 間の直接的な交換相互作用から、より真空側へ抜がった sp 状態を介した間接的な超交換相互作用への要因の変化とみることができる。

計算された交換力は 0.1 nN のオーダーであり、最近の非接触型 AFM を用いて十分観測可能な大きさである。接点点近傍の高さで、探針を横方向にスキャンさせたときの交換力を Fig. 6 に示す。これが EFM で期待されるスピンイメージである。探針を接点点の約 $1 \text{ \AA}$ の高さとしたところ、コントラストは弱いが定性的には同等のイメージが得られている。Fig. 6 を見ると、基本的には $[110]$ 方向に第二種反強磁性秩序の (111) 強磁性面を反映した Ni 原子の反強磁性的なイメージ反転が見ら

Fig. 6. Lateral dependence of exchange force on surface Ni and O sites in antiferromagnetic NiO(001) surface. Solid and broken lines represent positive and negative exchange forces. Interval of the force is 0.04 nN.

れる。酸素上において有限の交換力が働いているのは、酸素サイトに有限のスピンの磁気モーメントが発現したものをしているのではないことに注意すべきである。酸素サイトにはその直下の Ni と同じ方向に磁気モーメントが発生しており、交換力は反強磁性的である。つまり、この交換力は酸素サイトの磁気モーメントの原因となっている p_z 軌道との直接的な交換相互作用によるのではなく、 p_z 軌道を介した直下の Ni との超交換相互作用による力を見ているのである。しかしながら、この酸素上での交換力の大きさはたいへん小さい。実験における EFM イメージの横方向の分解能にも依存するが、Ni 上で見られる EFM イメージの非対称性は観測可能であるかもしれない。

文 献

- 1) S. Morita, R. Wiesendanger and E. Meyer (Eds.): "Non-contact Atomic Force Microscopy" (Springer-Verlag, Berlin, 2002); E. Meyer, H.J. Hug and R. Bennewitz (Eds.): "Scanning Probe Microscopy" (Springer-Verlag, Berlin, 2004).
- 2) M. Weinert and S. Blügel: "Magnetic Multilayers", ed. by L.H. Bennett and R.E. Watson (World Scientific, 1994).
- 3) H. Momida and T. Oguchi: J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 588 (2003).
- 4) H. Momida and T. Oguchi: "Physics of Spin in Solids: Materials, Methods and Applications", ed. by S. Halilov (Kluwer Academic Publishers, 2004) p. 17.
- 5) H. Momida and T. Oguchi: unpublished.
- 6) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136**, B 864 (1964).
- 7) W. Kohn and L.J. Sham: Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965).
- 8) E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman: Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- 9) T. Sasaki: Phys. Rev. B **54**, R 9581 (1996).
- 10) Z. Fang, I.V. Solovyev, H. Sawada and K. Terakura: Phys. Rev. B **59**, 762 (1999).
- 11) R.D. Shannon and C.T. Prewitt: Acta Crystallogr. Sect. B **25**, 925 (1969).
- 12) J.R. Tessman, A.H. Kahn and W. Shockley: Phys. Rev. **92**, 890 (1953).
- 13) C.G. Kinniburgh and J.A. Walker: Surf. Sci. **63**, 274 (1977).
- 14) M.R. Welton-Cook and M. Prutton: J. Phys. C: Solid St. Phys. **13**, 3993 (1980).
- 15) T. Okazawa, Y. Nakagawa and Y. Kido: Phys. Rev. B **69**, 125412 (2004).
- 16) T. Okazawa and Y. Kido: Surf. Sci. **556**, 101 (2004).
- 17) T. Oguchi, K. Terakura and A.R. Williams: Phys. Rev. B **28**, 6443 (1983).
- 18) K. Terakura, T. Oguchi, A.R. Williams and J. Kübler: Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- 19) K. Terakura, A.R. Williams, T. Oguchi and J. Kübler: Phys. Rev. Lett. **52**, 1830 (1984).
- 20) K. Mukasa, K. Sueoka, H. Hasegawa, Y. Tazuke and K. Hayakawa: Mater. Sci. Eng. B **31**, 69 (1995).
- 21) H. Hosoi, K. Sueoka, K. Hayakawa and K. Mukasa: Appl. Surf. Sci. **157**, 218 (2000).
- 22) H. Hosoi, M. Kimura, K. Hayakawa, K. Sueoka and K. Mukasa: Appl. Phys. A **72** Suppl., S 23 (2001).
- 23) K. Nakamura, H. Hasegawa, T. Oguchi, K. Sueoka, K. Hayakawa and K. Mukasa: Phys. Rev. B **56**, 3218 (1997).
- 24) K. Nakamura, T. Oguchi, H. Hasegawa, K. Sueoka, K. Hayakawa and K. Mukasa: Appl. Surf. Sci. **142**, 433 (1999).