Ni(111)表面に吸着した鉄ナノワイヤー内包 カーボンナノチューブの磁性*

箕作 真鑑^{*1}・岸 智弥^{*1}・松中 大介^{*1}・Wilson Agerico DIÑO^{*1,2}
M. M. RAHMAN^{*1}・中西 寛^{*1}・笠井 秀明^{*1}

Magnetic Properties of Fe Nanowire in the Carbon Nanotubes on Ni(111)

Masanori KISAKU^{*1}, Tomoya KISHI^{*1}, Daisuke MATSUNAKA^{*1}, Wilson Agerico DIÑO^{*1,2},
M. M. RAHMAN^{*1}, Hiroshi NAKANISHI^{*1} and Hideaki KASAI^{*1}

^{*1}Department of Applied Physics, Osaka University, Osaka 565-0871, Japan

^{*2}Physics Department, De La Salle University, Taft Ave., Manila 1004, Philippines

(Received October 29, 2004, Accepted February 12, 2005)

We have investigated the magnetic properties of Fe-filled carbon nanotubes (CNT) on Ni(111), based on the density functional theory. Fe-filled carbon nanotubes (CNT) on Ni(111) exhibit spin-polarization when the Fe wire adheres contrary to the Ni surface side. Fe wire has no spin-polarization when the Fe wire adheres adjacent to the Ni surface side. The bonding states between Ni and C atoms affect the magnetic properties of Fe wire.

1. はじめに

磁性原子を内包したカーボンナノチューブ (CNT) は、次世代のナノスケールのデバイスに必要な磁性、次元性、大きさを供給することから、高密度データ記録装置やスピン伝導素子などのスピントロニクスデバイスへの応用が期待され、注目を集めている¹⁻⁴⁾。化学気相成長 (CVD) 法や熱分解により磁性原子である鉄、コバルト、ニッケルを内包した CNT が実際に作製され、鉄、コバルトを内包した CNT は磁気異方性を示し、バルクよりも大きな保磁力を持つことが確認されている¹⁻³⁾。強磁性体から多層カーボンナノチューブにスピン偏極電子を注入すると、電子スピンを保持したまま輸送されることから磁気抵抗効果が観測されたという報告がある^{5,6)}。このように強磁性体とカーボンナノチューブを組み合わせた物質は次世代のデバイスにおいて非常に重要な役割を担うことが期待される。

我々がこれまで行った理論的研究では、直径が約0.4 nm の CNT に鉄ナノワイヤーを内包させた場合には Fe-C 原子間の強い結合が原因で鉄の磁気モーメントは消失し、半導体となる⁷⁾。それに対して、直径が0.4 nm よりも大きい場合には、ナノチューブは強磁性金属となることがわかった⁸⁾。これらの鉄ナノワイヤー内包 CNT をスピントロニクスデバイスに応用する際には、物質の表面においた場合に電氣的性質、磁氣的性質がどのように変化するかを理解することが重要である。本研究では、強磁性金属ニッケル(111)表面上においた鉄ナノワイヤー内包 CNT について第一原理計算を用いて研究を行った結果を報告する。

Fig. 1 Computational model for Fe-filled CNT(3, 3) on Ni(111). Fe nanowire adheres to the contrary side to Ni surface.

2. 計算方法

本研究では、Ni(111)表面を Ni 3 原子層で表し、その上に Fe ワイヤー内包 CNT(3, 3) をおいたスラブ模型 (Fig. 1) を用い、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行った。

スーパーセル内に C 原子 12 個、Fe 原子 1 個、Ni 原子 12 個を含み、サイズは $x=0.25\text{nm}$, $y=0.86\text{nm}$, $z=2.24\text{nm}$ とした (Fig. 1)。Fe ワイヤー内包 CNT(3, 3) は、真空中では Fe ワイヤーは Fe-Fe 原子間距離が 0.248nm の直線構造が安定となり⁷⁾、その安定構造を初期状態として用い、Ni 原子間距離はバルクのときの Ni 原子間距離を用い、Ni 表面間の真空層は Ni_6 原子層分とした。計算には平面波を基底関数にとり、擬ポテンシャル第一原理計算コード DACAPO を用いて、交換相関エネルギーを一般化密度勾配近似 (General-

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

^{*2} デ・ラ・サール大学理学部

Fig. 2 Local Density of States (LDOS) of the Fe atoms d orbitals for the Fe-filled (3, 3) CNT on Ni(111). The Fe nanowire adheres contrary to the Ni surface side (a) and adjacent to the Ni surface side (b), respectively.

ized Gradient Approximation: GGA) で取り扱った⁹⁾. その際の平面波のカットオフエネルギーは35 Ry とし, 2次元ブリルアンゾーン内のサンプリングポイントは16点とした. ナノチューブおよび Ni 表面第2層までを構造最適化し, スピン偏極 GGA 計算を行った.

3. 計算結果および考察

Ni 表面と反対側のチューブ壁に Fe ワイヤが吸着している場合, 最適化後の構造は Fig. 1 に示すようになり, 最近接 C-Ni, Fe-C 原子間距離は0.197 nm, 0.190 nm となった. そのときの Fe 原子の局所状態密度 (LDOS) を **Fig. 2 (a)** に示す. このとき, Fe 原子と C 原子の結合状態は Ni 表面におく前の状態とほぼ同じで, Fe 原子はほとんどスピン

偏極せず, Fe 原子は金属的性質を持つ (Fig. 2(a)) (C 原子も同様) ことがわかった. C 原子と結合している Ni 原子は $0.2 \mu_B/\text{atom}$ の磁気モーメントを持ち, その他の Ni 原子は $0.6 \mu_B/\text{atom}$ の磁気モーメントを持つことがわかった. それに対して, Ni 表面側のチューブ壁付近に Fe ワイヤが吸着している場合は, Fe 原子は $0.3 \mu_B/\text{atom}$ の磁気モーメントを持ち, スピン偏極することがわかった (Fig. 2(b)). 最近接 C-Ni, Fe-C 原子間距離は, Ni 表面と反対側チューブ壁に Fe ワイヤが吸着している場合と同じ距離となった. エネルギーは Fe ワイヤが Ni 表面と反対側チューブ壁に吸着している場合の方が, スーパーセルあたり 0.6 eV 低くなった.

Fig. 3 は Ni 表面と反対側チューブ壁に Fe ワイヤが吸着している場合と Ni 表面側のチューブ壁付近に Fe ワイヤが吸着している場合の2つの断面 A と B (Fig. 1) における電荷密度分布を示している. Ni 表面と反対側チューブ壁に Fe ワイヤが吸着している場合, Fe 原子は5つの C 原子 (C1, C2, C7, C8, C12) と強く結合していることがわかる (Fig. 3(a), (b)). 一方, Ni 表面側のチューブ壁付近に Fe ワイヤが吸着している場合, Fe 原子の近くの C 原子 (C5, C10) が Ni 原子と結合することにより, その C 原子 (C5, C10) と Fe 原子の結合が弱くなることがわかる (Fig. 3(c), (d)). その結果, Fe 原子は磁気モーメントを持つ. また Ni-C 原子の強い結合が原因で, ナノチューブは金属的性質を示し, C 原子と強く結合した Ni 原子の磁気モーメントは減少する. Fe 原子と C 原子の結合状態が変化することにより, Fe ワイヤの磁性は大きく変化することがわかった.

4. ま と め

Ni(111)表面上に吸着した Fe ワイヤ内包 CNT は, Fe ワイヤの位置に関わらず金属的性質を示すことがわかった. 磁気的性質は CNT 内の Fe ワイヤの位置によって異なることがわかった. Ni 表面と反対側チューブ壁に Fe ワイヤが吸着しているときは, Fe 原子と C 原子の結合状態は Ni 表面におく前の状態とほぼ同じで, Fe 原子は磁気モーメントを生じない. それに対して, Ni 表面側のチューブ壁付近に Fe ワイヤが吸着している場合は, Fe 原子はスピン偏極することがわかった. これは Fe 原子の近くの C 原子が Ni 原子と強く結合し, その C 原子と Fe 原子の結合は弱くなったのである. 以上のように Fe ワイヤ内包 CNT (3, 3) は, 真空中では磁性を持たないが Ni(111)表面におくことで, 磁性を持つ可能性があることがわかった.

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金, 基盤研究 (C) (16510075), 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デザインと創製」(平成14年度採択), 21世紀 COE プログラム「物質機能の科学的解明とナノ工学の創出」, 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」, 科学技術振興機構計算科学技術活用型特定研究開発推進事業の援助を受けてい

Fig. 3 Contour plots of the electron charge density distribution. Figs. (a), (b) and (c), (d) show for the case where the Fe nanowire adheres contrary to the Ni surface side and adjacent to the Ni surface side. Figs. (a), (c) and (b), (d) correspond Sections A and B (Fig. 1), respectively.

ます。また、本研究における計算の一部は東京大学物性研究所、京都大学基礎物理学研究所、および日本原子力研究所関西研究所の計算機を用いて行われています。

〔文 献〕

- 1) T. Mühl, D. Elefant, A. Graff, R. Kozhuharova, A. Leonhardt, I. Mönch, M. Ritschel, P. Simon, S. Groudeva-Zotova and C. M. Schneider: *J. Appl. Phys.*, **93** (2003) 7894.
- 2) A. Leonhardt, M. Ritschel, R. Kozhuharova, A. Graff, T. Mühl, R. Huhle, I. Mönch, D. Elefant and C. M. Schneider: *Diam. Relat. Mater.*, **12** (2003) 790.
- 3) R. Kozhuharova, M. Ritschel, D. Elefant, A. Graff, A. Leonhardt, I. Mönch, T. Mühl, S. Groudeva-Zotova and C. M. Schneider: *Appl. Surf. Sci.*, **238** (2004) 355.

- 4) B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, P. V. Vanitha, A. K. Raychaudhuri and C. N. R. Rao: *Chem. Phys. Lett.*, **362** (2002) 301.
- 5) K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar and H. Ago: *Nature (London)*, **401** (1999) 572.
- 6) B. W. Alphenaar, K. Tsukagoshi and M. Wagner: *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 6863.
- 7) M. M. Rahman, M. Kisaku, T. Kishi, D. Matsunaka, W. A. Diño, H. Nakanishi and H. Kasai: *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** (2004) S5755.
- 8) M. Kisaku, M. M. Rahman, T. Kishi, D. Matsunaka, T. A. Roman, W. A. Diño, H. Nakanishi and H. Kasai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) 882.
- 9) B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Nørskov: *Phys. Rev., B* **59** (1999) 7413.