Si(001)表面上のFe吸着原子の構造と磁性*

鈴木 健司^{*1}・岸 智弥^{*1}・松中 大介^{*1}

Wilson Agerico DIÑO^{*1,*2,*3}・中西 寛^{*1}・笠井 秀明^{*1}

Stable Structures and Magnetic Properties of the Fe Adatom on Si(001)

Kenji SUZUKI^{*1}, Tomoya KISHI^{*1}, Daisuke MATSUNAKA^{*1},

Wilson Agerico DIÑO^{*1,*2,*3}, Hiroshi NAKANISHI^{*1} and Hideaki KASAI^{*1}

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

^{*2}Osaka University Center for the Promotion of Research on Nanoscience and Nanotechnology, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

^{*3}Physics Department, De La Salle University, Taff. Ave., Manila 1004, Philippines

(Received October 29, 2004, Accepted January 8, 2005)

We determine the stable structures of Fe adatoms on Si(001) and investigate their magnetic properties, based on the density functional theory. For the Si(001) surface, we consider the clean surface and the H-terminated surface. We find that the structure of the clean Si surface is reconstructed, but the structure of the H-terminated surface is hardly reconstructed and that the magnetic moment of the Fe adatom on the H-terminated surface is larger than that of the Fe adatom on the clean surface.

1. はじめに

今日、微細加工技術の発達によりナノメートルスケールの構造体が注目を集めている。特に磁性原子からなる薄膜、多層膜、原子架橋、細線、ドットといったナノ構造体の研究はスピントロニクスデバイスの実現を目指して、盛んに研究されている^{1,2)}。

またSiはエレクトロニクスデバイスとして最もよく使われ、技術が蓄積されているため、近年スピントロニクスのデバイスとしても有望視されている。特に清浄なSi(001)表面上のFe薄膜は分子線エピタキシー(MBE)を用いて、非常に多くの研究が行われており^{3,4)}、膜厚が1モノレイヤー(ML)まではFe₃Siに近いアモルファス状態で成長し⁵⁾、その反応は5 MLを超えると、急速に減少し、10 MLからはbcc構造で成長していくことが報告されている⁶⁾。ところが水素原子によりSi表面のダングリングボンドが終端されると、表面は化学的に不活性になることが知られており、例えばNi原子の初期成長過程を調べた実験では、Ni原子はSi内部に拡散せず、クラスターを形成することが報告されている⁷⁾。磁性に関しては、清浄なSi(001)表面上のFe薄膜は室温では3.6 ML、150 Kでは2.3 MLから磁化が現れることが報告されている⁸⁾が、水素終端させたSi(001)表面上に、磁性金属を成長させた場合の表面の磁性についてはほとんど研究が行われていない。

本論文では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、清浄なSi(001)表面、及び水素終端させたSi(001)表面上にFe原子が吸着した時、磁気モーメントが現れるか、ま

たFe原子の吸着に伴う表面構造の変化を調べた。

2. 計算条件

本研究ではFig. 1に示す(2×1)の周期構造の(a)清浄なSi(001)表面と、(b)水素終端させたSi(001)表面を考え、それぞれ格子定数5.43 ÅのSi 5原子層と24.3 Åの真空層で成り立つスラブ模型を用いる。各Si原子層はスーパーセル内に2個のSi原子を含み、最下層はバルクのSi原子の電子状態を再現するようにバルクのSi原子位置に固定し、各Si原子の下側を2個の水素原子で終端させる。清浄表面では表面からSi 4層の原子の位置を、また水素終端させた表面では表面の水素原子の位置もエネルギーが最小となるように最適化を行った。計算手順として、Fe吸着原子をまずFig. 1のサイトAに配置し、Fe原子とSi表面との距離を変化させ、全エネルギーと系全体の磁気モーメントを求める。他のサイト(B~H)についても同様に計算を行う。計算には平面波を基底関数にとり、擬ポテンシャルを用いた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

Fig. 1 A top view of our model system: (a) a clean Si(001)-(2×1) surface and (b) an H-terminated Si(001)-(2×1) surface. The black circles indicate H atoms and white circles indicate Si atoms. We put an Fe adatom on the Si(001) surface at site A-H.

* 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} 大阪大学ナノサイエンス・ナノテクノロジー研究推進機構 (〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)

^{*3} デ・ラ・サール大学 (1004 マニラ, フィリピン)

Fig. 2 The total energy and magnetic moment in the super cell as a function of the distance between the Fe adatom and Si(001) surface in the case of the clean Si(001) surface (a), (b) and the H-terminated surface (c), (d). The total energy for the site D in the clean surface and the site G in the H-terminated surface is taken to be the energy reference. The total energy and magnetic moment for the Fe adsorbed site A–D and site E–H are indicated by the solid circles, open circles, solid squares, and open squares, respectively.

Fig. 3 The stable structures of the Fe adatom on Si(001) surface. (a)–(h) indicate the stable states at site A–H, respectively. The shaded, open, and solid circles indicate Fe, Si, and H atoms.

密度勾配近似で取り扱う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次元ブリュアンゾーン内のサンプリングポイントは6点とする。計算の初期状態としてFe原子の磁気モーメントを2.0 μ_B とし、スピン偏極計算を行う。

3. 計算結果および考察

Fig. 2に、Si表面とFe吸着原子の距離 $d(\text{\AA})$ と全エネルギー、及びスーパーセル内の磁気モーメントの関係を示す。なお、距離 d はダイマーを形成する前の理想表面の1層目のSi原子の位置を原点とする。**Fig. 2(a)**から清浄表面では、各サイトでの極小エネルギーは低い順にサイトD、サ

イトA、サイトC、サイトBであり、**Fig. 2(c)**から水素終端させた表面では、サイトG、サイトH、サイトE、サイトFの順であることがわかる。またサイトDは $d=1.75$ の位置に準安定な状態が存在するが、これはFe原子がダイマーに入り込む際に、Si原子と結合を作るためである。サイトHではFe原子が水素と結合を作る場合($d=2.00$)と、1層目のSi原子と結合を作る場合($d=-0.50$)にそれぞれ準安定状態が生じる。

次にサイトA～Hに磁性原子を吸着させた場合、それぞれの安定な構造を**Fig. 3(a)～(h)**に示す。サイトAでは第1層のSi原子がFe原子と結合を作るために近づいてきて、

Fig. 4 A contour plot of the valence electron charge density distribution in side view for the case of the Fe adsorbed on the clean Si(001) at site D (a) $d=1.0$, (b) $d=0.0$ and on the H-terminated Si(001) at site H (c) $d=1.0$, (d) $d=0.8$.

Fe 原子の真上でダイマーを形成する (Fig. 3(a)). サイト B では, Si 表面の構造が大きく変化し (Fig. 3(b)), サイト C では, 非対称ダイマーが対称ダイマーになる (Fig. 3(c)). またサイト D では, Fe 原子がダイマーの下に入り込んだときが安定な位置となるが, 表面の構造はあまり変化しない (Fig. 3(d)). また水素終端させた表面では, Fig. 3(e)-(h) から Si 表面の構造がほとんど変化しないことがわかる.

安定な状態の磁気モーメントは, サイト A~D では, $0.00 \mu_B$, $1.84 \mu_B$, $0.20 \mu_B$, $0.00 \mu_B$, サイト E~H では, $1.96 \mu_B$, $2.13 \mu_B$, $1.32 \mu_B$, $1.95 \mu_B$ となる. 清浄表面と水素終端させた表面の対応するサイトで比較した場合, 全てのサイトで水素終端させた表面の方が磁気モーメントは大きくなる. Fe 原子が Si 表面に侵入していくに従って, Fe 原子が Si 原子と結合を形成するために磁気モーメントが減少している. 水素終端表面では表面の水素の影響で Si 表面の構造の変化が抑えられ, Fe-Si の結合が弱くなるために, 清浄表面に比べて磁気モーメントはゆるやかに減少していくと考えられる. またサイト D, H で Fe 原子が Si 表面に入り込む前に磁気モーメントが消滅するが, これは Fig. 4 の電荷密度分布から説

明できる. サイト D では $d=1.0$ の場合 (Fig. 4(a)), Fe 原子はダイマーの上に吸着しているために, Si 原子と強く結合し, その結果磁気モーメントが減少している. $d=0.0$ の場合 (Fig. 4(b)), Fe-Si の結合は再び弱くなり, 磁気モーメントが増加する. サイト H でも同様に, $d=1.0$ の場合 (Fig. 4(c)), Fe-Si, Fe-H 間の電荷密度が高くなり, 結合が非常に強くなっていることがわかる. $d=0.8$ の場合 (Fig. 4(d)) は, それらの結合が弱くなり, Fe 原子の磁気モーメントが増加する.

4. 結 論

清浄な Si(001), 及び水素終端させた Si(001) 表面上に Fe 原子を吸着させた時の, Si 表面の構造と磁性について第一原理計算を用いて調べた. これまで知られているように, Fe 原子の影響で, 表面構造は清浄表面では非常に大きく変化したが, 水素終端させた表面ではほとんど変化しなかった. また全てのサイトで水素終端させた表面の方が大きな磁気モーメントが得られた. これらのことから, Si 表面上にスピメモリなどの機能を持つ表面スピントロニクスデバイスを作製する場合, 水素終端させた表面の方が, より産業への応用の可能性が高いと考えられる.

謝辞

本研究の一部はそれぞれ, 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」, 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」, 科学技術振興機構科学技術活用型特定研究開発推進事業の一貫で実施した研究を含んでいます. 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. Kishi, H. Kasai, H. Nakanishi, W. A. Diño and F. Komori: Surf. Sci., 566 (2004) 1052.
- 2) T. Kishi, H. Nakanishi, H. Kasai and A. Okiji: J. Phys. Soc. Jpn., 71 (2002) 2983.
- 3) M. Gallego and R. Miranda: J. Appl. Phys., 69 (1993) 1377.
- 4) G. Creclius: Appl. Surf. Sci., 65/66 (1993) 683.
- 5) J. M. Gallego, J. M. Garcia, J. Alvarez and R. Miranda: Phys. Rev., B 46 (1992) 13339.
- 6) R. Kläsches, C. Carbone, W. Eberhardt, C. Pampuch, O. Rader, T. Kachel and W. Gudat: Phys. Rev., B 56 (1997) 10871.
- 7) M. Yoshimura, I. Ono, and K. Ueda: Appl. Surf. Sci., 130-132 (1998) 276.
- 8) F. Zavaliche, W. Wulfhekel, H. Xu and J. Kirchner: J. Appl. Phys., 88 (2000) 5289.
- 9) B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Nørskov: Phys. Rev., B 59 (1999) 7413.