

走査トンネル顕微鏡＋近藤効果で観えてくるスピン間相互作用

—数値くりこみ群に基づく理論的解析—

大阪大学大学院工学研究科

精密科学・応用物理学専攻 博士後期課程3年

南谷英美

テクノネット読者の皆様、はじめまして。工学研究科精密科学・応用物理学専攻の博士後期課程に在籍しております南谷と申します。昨年8月に、第三回ロレアルユネスコ女性科学者日本奨励賞をいただいたことを契機に、このたびテクノネットにて私の研究内容をご紹介させていただくことになりました。興味を持っていただければ幸いです。

1. きっかけ

私の研究内容は、金属の表面に磁性原子のダイマーを吸着させた時にどのようなことが起こるか、またそれがどのように実験で観察されるかということ、理論面から探っていこうというものです。磁性原子というのは鉄やコバルトに代表される原子です。これらの原子は原子のまわりに局在したd軌道などに存在する不対電子をもっており、それらの電子のスピンが原子に局在したスピンのように振舞うという特徴があります。局在スピンの2つ以上あると、局在スピン間に相互作用が働きます。この相互作用はスピンの振舞いに大きく関係し物質の磁性を左右します。磁性を測定する方法としては、これまでも磁気円二色性をもちいた方法などが開発されていますが、これらは対象とする物質における平均値を観察しています。個々のスピンについて、その向きなどを測定するという実験方法はありませんでした。しかし、走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy : STM)＋近藤効果で局在スピンやその間の相互作用が、金属表面上の磁性原子では観察できるかもしれないのです。この研究を始めたきっかけは修士論文が終わって次の課題を探しているときに、研究室のOBの方に「なんかこれ面白いよ」と、紹介されたScienceに載っていた論文[1]です。この論文の内容が、金属の表面に酸化物の薄膜を作成し、その上に作ったMn原子の列をSTMで観察したというものでした。STMとえば、今や工学でメジャーな実験方法ですが、その論文では

STMを使って、Mn原子間のスピン-スピン相互作用を測定できたと書いてありました。しかし、結果の図を見てもなんだかステップ形状があることはわかるものの、それがスピン間の相互作用にどういう関係があるのやら、私にはさっぱり理解できませんでした。が、修士課程にて磁性に関連した研究をしていたこともあり、スピン間の相互作用がSTMによってピンポイントで測定できるというところに、興味を持ちました。そこでSTMによる磁性原子の観察例を調べているうちに、もう一つの非常に興味深い実験結果に巡り合いました。それは、2つのCo原子をCu(100)表面に吸着させ、そのCoの原子間距離を変えて微分コンダクタンス(dI/dV)を測定したというものでした[2]。

論文中の図を見ると、 dI/dV のスペクトル形状はCoの原子間距離に応じて、その幅を変えています。考察にはRuderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)相互作用が影響することで、近藤効果によってできるピーク形状が変化したのでは、と説明されていました。近藤効果、RKKY相互作用はその当時、教科書でさらりと流し読んだ程度の知識しかなく、垣間見えた数式の多さから、なんだかやたら難しそうなイメージを持っていました。しかし、研究室にて単一磁性原子における近藤効果のSTM像に関する研究が以前行われていたこともあり、これを発展させれば実験結果を説明できるかもなあと考えて取り組むことに決めました。それが思った以上に大変とは露ほども思わずに…。

2. 近藤効果とは？

このあたりで、一度、先ほどから頻出している近藤効果[3,4]についてご紹介したいと思います。近藤効果は当初、金や銀などの非磁性金属に鉄・コバルトといった磁性金属の原子を少量混入した希薄磁性合金の電気抵抗にある温度で極小値が出る現象として発見されました。格子振動や不純物散乱による電気抵抗は温度のべきに比例し、温度が低下すると単調に減少し

ます。ある温度を境に抵抗が増加に転じるという現象は非常に不思議なものであり、長らくその原因は謎でした。これに初めて解決の糸口を与えたのが近藤淳先生です。近藤先生は伝導電子が磁性原子によって散乱されるときに、磁性原子がスピンをもつために、伝導電子と磁性原子のスピンの向きが入れ替わるような過程が存在することが、電気抵抗極小の由来であることを発見されました。こうして近藤効果には磁性原子のスピンの影響していることは判明したのですが、得られた電気抵抗の式には絶対零度で発散してしまうという問題が残り、それ以後数多くの研究者がこの問題にトライしてきました。その結果、芳田奎先生により、極低温では磁性原子の局在スピンと伝導電子が量子的な束縛状態、近藤・芳田一重項を作り、局在スピンを遮蔽していることが判明しました。低温側での近藤・芳田一重項と、高温側での自由な局在スピンという2つの状態の間がどのようにつながるのかということは、後述する「くりこみ群」という素粒子物理学由来の方法によって明らかになりました。また、希薄磁性合金系をモデル化した、アンダーソンモデルに対する厳密解が本学におられた興地先生、川上先生らによって得られ、近藤効果の解明に大きな寄与をしたことも特筆すべき事項でしょう。近藤効果は多数の研究を触発し、物性物理学の進歩の原動力となりました。そして近藤効果は金属中の磁性不純物のみならず、グルーオンによるクォークの閉じ込めやX線吸収端の赤外発散現象にも現れる非常に一般的な現象であることも判明し、物性物理以外の方面にもインパクトを与えました。近年では量子ドットの伝導特性に近藤効果の影響が観測されるなど、ナノテクノロジー分野においても近藤効果の重要性が認識され、発見から50年以上経った現在も近藤効果は精力的に研究されています。

非磁性金属表面上の磁性原子でもこの近藤効果が起こると考えられます。しかも、この近藤効果の影響をSTMにより原子オーダーで観察することができます。近藤効果が起こっている場合、十分な低温では、近藤・芳田一重項が存在することで金属のフェルミレベル近傍にて微分コンダクタンス (dI/dV) が増大します。実験で得られるスペクトルにはこれを反映して、ゼロバイアス近傍に非対称ピーク形状が現れます。ピーク形状が非対称になるのは、STMチップから近藤・芳田一重項を介して表面に流れる電流と、チップから表面へ直接流れ込む電流の干渉 (Fano 効果) の影響を

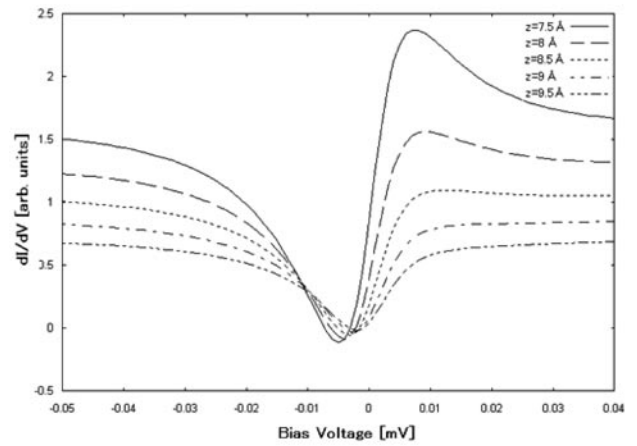


図1 金属表面上の磁性原子に対する dI/dV の数値計算結果の例。島田氏の修士論文より引用。ゼロバイアス付近に Fano 効果由来の非対称なスペクトル形状が現れている

表しています [5-8]。

さて、磁性原子が2つあると、磁性原子のスピ間に働く相互作用も重要となってきます。金属表面上の磁性原子ダイマーの場合、スピ間に働く相互作用として考えられるのが、RKKY 相互作用です。RKKY 相互作用は伝導電子と局在スピン間の相互作用によって生まれるため、近藤効果と起源は一緒です。しかし、近藤効果が個々の局在スピンを遮蔽する方向に働くのに対し、RKKY 相互作用は局在スピ間に磁気的な秩序をもたせるといふ、ある意味、逆の働きをします。2つの磁性原子が伝導電子と相互作用し、近藤効果と RKKY 相互作用が同時に働く、2不純物近藤問題はこれまでも多くの理論的研究がなされてきましたが、STM 観察に即したモデルを用いた解析はありませんでした。私はせっかく実験で面白い結果が出ていることだし実際の STM 観察に沿った理論的研究を行おうと考えました。

3. 出発と蹉跎

はじめに行ったことが、モデル化です。実験を参考にして、図2に示した模式図のような金属表面上に磁性原子1, 2が距離 a を隔てて存在し、磁性原子1の真上に STM チップがあるような系に対応するモデルを考えました。

説明するとあまりに長くなるので割愛しますが、トンネル電流がチップの電子数の時間微分で与えられると考え、ハイゼンベルグの運動方程式と Keldysh グリーン関数法 [9] を用いると、 dI/dV の式として磁性原子の局在軌道の電子の遅延グリーン関数の虚部と実部に比例する式が得られます。ここでのグリーン関

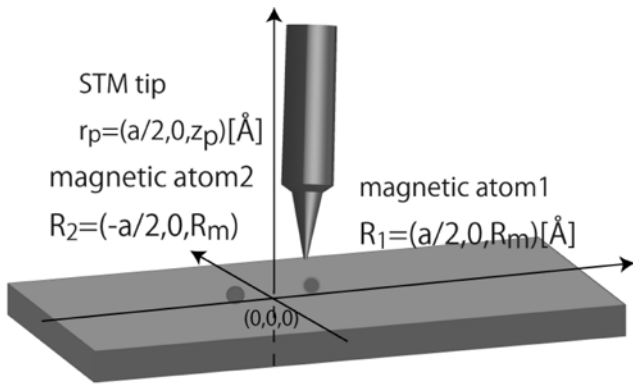


図2 磁性原子ダイマーに対するSTM観察の模式図

数とは、多体系の量子論において使用される、粒子の伝搬を表す関数のことです。遅延グリーン関数の虚部は状態密度に相当する粒子の励起スペクトルを与えます。STMの dI/dV は表面の状態密度に比例することは知られており、遅延グリーン関数の虚部が式中存在するのはこれに対応しています。遅延グリーン関数の実部が dI/dV の式に出てくるのは前述したFano効果を表しています。遅延グリーン関数の計算方法は多数存在するのですが、その中ではじめに用いた方法が磁性原子内の電子間クーロン相互作用 U の摂動展開です。 U の二次まで展開した結果を博士後期課程1年の終わりにやっと得ましたが、指導教官の笠井先生と相談した結果、摂動展開、しかも二次までとなると、説得力に乏しいなあということになりました。このとき、今後の展開として2つの可能性がありました。ひとつは摂動次数を上げること、もう一つは摂動展開以外の計算手法に切り替えることです。実は摂動展開は非常にめんどうくさい計算が多く、しかもそのめんどうくさは次数が上がることで飛躍的に増加します。2次摂動でさえ2不純物系では腕がだるくなるぐらい計算しないとイケないのに、4次摂動に必要な労力は…と考えるだけで頭が痛かったので思い切って計算手法を変えることにしました。そして行き着いたのが数値くりこみ群 [10-14] です。

4. 数値くりこみ群への道

数値くりこみ群というのはおそらくほとんどの人になじみがない用語だと思います。これを使おうと思った当時、私もそれがなんのことやらさっぱり知りませんでした。ただ、知人から「くりこみて何？」と突然聞かれて以来「くりこみ」という若干アヤシげな響きに心ひかれていたのと、不純物問題なら数値くりこ

み群が強いと聞いていたので、無謀にも「なんだか面白そうだし、いっちょやってみよ」と思い立ったのです。いざ始めてみると数値くりこみ群の原著論文をはじめ参考文献はなじみのない記号のオンパレードで正直最初の一か月は「これ無理ちゃうか…」と涙目になりました。ただ、参考文献がかなり丁寧なものが多かったのと、数値くりこみ群を使っていた方の話を直接聞いたこともあり、数ヶ月後には数値くりこみ群の概念が大体わかるようになりました。数値くりこみ群は名前の通りくりこみ群の手続きを数値的に行おうという発想に基づいています。ではそもそもくりこみ群というのは一体どういうものなのでしょうか。

自然界には様々な“スケール”が存在します。スケールは長さであったり、エネルギーであったり時間であったり色々なものが存在しますが、さまざまな大きさのスケールにおける現象が干渉し合うことがあります。小さなスケールでの相互作用が大きなスケールでの現象を変えてしまうのです。感覚的には、点描で有名なフランスの画家、スーラの絵を思い描いていただくといでしょう。スーラの絵は非常に近くに寄りその一部だけを注視すると、赤や青の点々が見えるだけです。しかし、少し離れて全体を見渡すとその点々の集まりは人物や風景の形を取って見えてくるようになります。離れて絵を観たときには、点々の存在はほとんどわからなくなっていますが、もし個々の点の色を変えてしまうと、絵の雰囲気は大きく変わってしまうことでしょう。この点々をスピンに置き換えると、絵はちょうど磁性体に対応します。磁性体においても、ミクロスケールな個々のスピン間の相互作用の大きさがマクロスケールの磁氣的秩序に影響します。そして、くりこみ群の方法はちょっとずつ離れながら絵を見ることに相当します。つまり、スケール変化の影響が物理量にどう影響するかということに注目し、徐々にスケールを大きくしていくのです。おそらくもっとも明快な例は“ブロック・スピン”変換 [15, 16] でしょう。

ブロック・スピン変換はKadanoffらによって、格子点の上に上向きもしくは下向きのスピンがあって、それらの間に一定の相互作用があるという、いわゆるIsingモデルの性質を探るために編み出されました。図3に二次元格子に対するブロックスピン変換の模式図を示します。この方法では3つの段階を繰り返します。第1段階は、格子を決まった数のスピンを含む区

間へ分割します。以下では図3に示すように 3×3 の格子点からなる正方形の区間で分割したとします。第2段階ではその区間内のスピンの値を何らかの方法で平均し、その平均値をもとにその区間全体を一つのスピンのみとみなし、置き換えます（粗視化）。この時点で元の格子より間隔が3倍大きな新しい格子ができています。第3段階では格子間隔を $1/3$ に縮めて元の格子と同じ間隔を持つ状態にします（スケール変換）。この一連の粗視化とスケール変換を行うくりこみ変換を繰り返すことによって短いスケールでのゆらぎが消去され、スピン系の巨視的な磁気的秩序が浮かび上がってきます。

一般的にはスケール変換を行った時に生じるハミルトニアンの変化の重要な部分をくりこみ変換として抽出し、それを繰り返し作用させることで、さまざまなスケールにおける現象を順々に拾っていきます。こうした方法は幅広いスケールで起こる現象が等しく重大な寄与をするような場合、たとえば臨界現象（相転移）に対して非常に有効です。また近藤効果において難しい部分の一つが、局在スピンの相互作用する伝導電子のエネルギースケールが幅広いことであるがゆえに、くりこみ群はここでも威力を発揮し、Wilson は近藤効果の数値くりこみ群による解析によってノーベル賞を受賞しました。また、くりこみ群の方法はパワフルだけでなくフラクタルと通じる場所もある非常に美しい理論です。このようなくりこみ群の力強さと美しさがツボにはまり、それから半年ほどひたすら数値くりこみ群の勉強とその数値計算コードへの実装に励みました。実のところ、プログラミングをほとんどしたことがなかった私には、数値計算コードの実装が最もハードルの高い部分でした。そうこうして得られた dI/dV の数値計算結果が図4です。

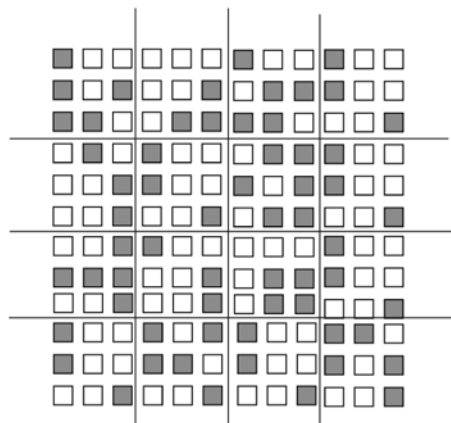


図3 ブロック・スピン変換の模式図 ■は下向きスピンを、□は上向きスピンを表す

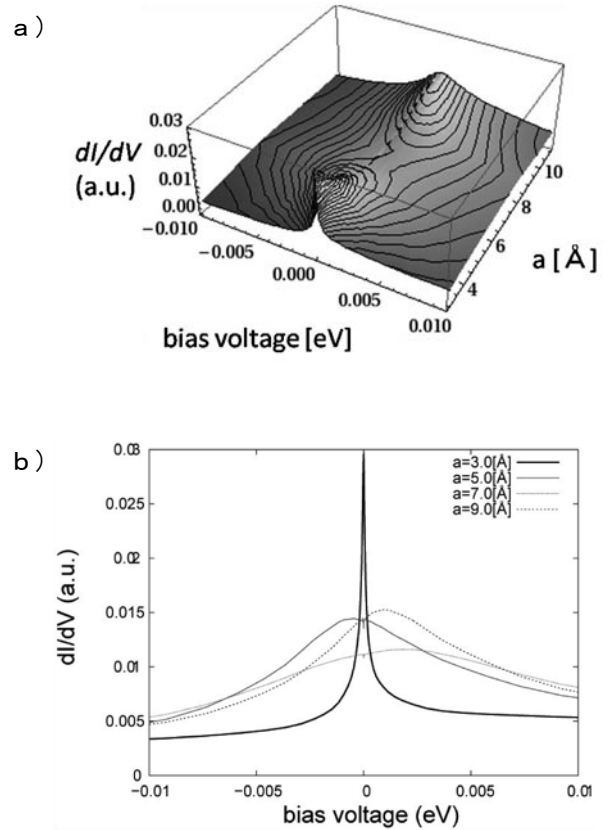


図4 dI/dV の計算結果

- a) 磁性原子間距離 (a) が 3\AA から 11\AA までの dI/dV の計算結果。x 軸はバイアス電圧を、y 軸は磁性原子間距離を、z 軸は dI/dV をそれぞれ表している。
- b) 磁性原子間距離が $3, 5, 7, 9\text{\AA}$ における dI/dV の計算結果。 3\AA では非常に鋭いピーク構造がゼロバイアスにて現れるのに対して、 7\AA では幅の広く、高さが低くなったピークが現れる。

ご覧のように、 dI/dV スペクトルは磁性原子間距離 (a) が広がるにつれて、徐々にその形を変えていきます。同時に計算したスピン相関関数の結果を図5に示します。

スピン相関関数の計算結果とあわせて、反強磁性 RKKY 相互作用が微分コンダクタンスのピークをな

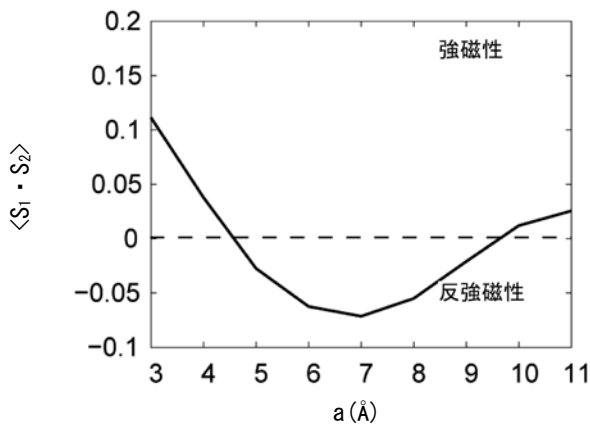


図5 磁性原子間距離 a の関数としてプロットしたスピン相関関数。スピン相関関数が正の値をとる場合は強磁性的、負の値をとる場合には反強磁性的なスピン間の相関が存在する。

だらかに、強磁性 RKKY 相互作用が鋭くすることがわかりました。これは実験結果とも一致しており、近藤効果を通じて、表面の RKKY 相互作用を検出できることが、理論からも確認することができました。また、図 4-a) に示されているように、ゼロバイアス近傍のピーク形状が鋭い形状からなだらかな形へと磁性原子間距離に応じて徐々に変化するという点も特徴的です。反強磁性 RKKY 相互作用が十分に大きければ、2つの磁性原子のスピン同士が1重項を作り、近藤効果が抑制されると考えられます。近藤効果が起こる領域と反強磁性 RKKY 相互作用が支配的になる領域の間がどのようなになっているかは、盛んに議論されており、臨界現象を生じる場合と、クロスオーバー現象を生じる場合があることが知られています。ピークの形状が次第に広がっていくというこの結果は後者のクロスオーバー現象の存在を示していると考え、現在解析を進めています。

5. おわりに

ひょんなことから始まった磁性原子ダイマーに対する STM 観察についての研究は、ようやく実験結果を理論的に説明できる段階にこぎつけました。固体表面上の磁性原子ダイマーをはじめとする磁性ナノ構造は、スピン自由度を情報の担い手として活用しようというスピントロニクスデバイス材料として期待できます。スピントロニクスは97年のGMRヘッドの発明をはじめとして、日本の人工衛星にも搭載されたMRAM (magnetoresistive random access memory) や新しいところでは先日 IBM が発表した“racetrack”

など、研究が着々と進んでおり、実際のストレージデバイスにも応用されている非常にホットな分野です。またスピンの取りうる2つの状態 (\uparrow と \downarrow) を2進数の0と1に対応させ、スピンの量子力学的な状態を利用して既存のコンピュータでは不可能な超並列処理を行う量子コンピュータの実現につながるとして期待されています。原子オーダーでのスピンの振る舞いを探る我々の研究は、こうしたスピントロニクスに寄与できるでしょう。今後はさらに研究をすすめる、磁場などによってこうしたナノ構造のスピンがどのような影響を受けるか、どうすればスピンを制御できるかなど、次世代デバイスや量子コンピューティングの実現に貢献できるような知見を得たいと考えています。

原稿を書きながらこれまでの研究生生活を振り返ってみると、研究を進める途中、行き詰ったときや、方向を迷った時に周囲の人の助言が大きな助けとなりました。最後に、コメントや議論をしてくださった笠井先生、中西先生、Wilson Agerico Diño 先生、数値くりこみ群について教えていただいた基礎工学研究科の松浦弘泰氏をはじめ皆様に感謝申し上げます。

<参考文献>

- [1] C. F. Hirjibehedin, C. P. Lutz, and A. J. Heinrich: Science, 312, 1021 (2006) .
- [2] P. Wahl, P. Simon, L. Diekhöner, V. S. Stepanyuk, P. Bruno, M. A. Schneider, and K. Kern: Phys. Rev. Lett. 98, 056601 (2007) .
- [3] 山田 耕作「電子相関」岩波書店, (2000) .
- [4] 斯波 弘行「電子相関の物理」岩波書店, (2001) .
- [5] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, and N. S. Wingreen: Science 280, 567 (1998) .
- [6] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz, and D. M. Eigler: Science 306, 466 (2004) .
- [7] H. Kasai, W. A. Diño, and A. Okiji: J. Elec. Spec. Rel. Phenom. 109, 63 (2000) .
- [8] 笠井秀明 日本物理学会誌 54, p. 702, (1999) .
- [9] A. M. ザゴスキ, 「多体系の量子論」シュプリンガー・フェラーク東京, (1999) .
- [10] K. G. Wilson: Rev. Mod. Phys. 47, 773 1975.
- [11] H. R. Krishna-murthy, J. W. Wilkins, and K. G. Wilson: Phys. Rev. B 21, 1044 (1980)
- [12] H. R. Krishna-murthy, J. W. Wilkins, and K. G. Wilson: Phys. Rev. B 21, 1044 (1980)
- [13] A. C. Hewson, “The Kondo Problem to Heavy Fermions” Cambridge University Press, Cambridge, U. K., (1993).
- [14] R. Bulla, T. A. Costi, and T. Pruschke: Rev. Mod. Phys. 80, 395 (2008)
- [15] K. G. ウィルソン 別冊日経サイエンス 121 p158
- [16] 西森秀稔著 「相転移・臨界現象の統計物理学」 培風館 (2006)

(応物 平成 17 年卒 19 年前期 後期在学中)