



| | |
|--------------|---|
| Title | Manipulating Electron and Nuclear Spins Dynamics Using Solid Surfaces : A Theoretical Study |
| Author(s) | Arguelles, Elvis Flaviano |
| Citation | 大阪大学, 2017, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/67135 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

Abstract of Thesis

Name (ARGUELLES ELVIS FLAVIANO)

Title

Manipulating Electron and Nuclear Spins Dynamics Using Solid Surfaces: A Theoretical Study
(固体表面を用いた電子・核スピンドYNAMIXS制御に関する理論的研究)

Abstract of Thesis

Solid surfaces have been serving as a playground of physics since the development of ultra-high vacuum environments and advanced experimental techniques for their syntheses and characterizations. Significant discoveries have been unraveled ranging from strange electronic states that are only observable in the presence of surfaces and interfaces, to the better understanding of gas molecules-surfaces reactions. In the past decade, there have been considerable interests in the behavior of electron spins in solid surfaces and their manipulations in electronic devices have given birth to the field of spintronics. Similarly, the effects of solid surfaces on the electronic and nuclear spins of molecules involved in many heterogeneous catalytic reactions have been gaining recognition among surface physicists and chemists. These imply that one can tune the physical properties of solid surfaces by intelligent materials design to influence and manipulate the electronic and nuclear spin states. Fundamental to such design strategies is how to take advantage of symmetry and its breaking processes. Broken symmetries can lead to drastic changes in the electronic, magnetic and structural properties of solids and molecules, which in principle can be used to manipulate the behavior of electron and nuclear spin states. In this dissertation, we presented the manipulations of electrons and nuclei spins using symmetry-driven designs of solid surfaces by considering two case studies using a combination of first principles calculations based on the density functional theory (DFT) and model Hamiltonian calculations. In the first case study, we introduced a new way of designing dilute magnetic semiconductors by taking advantage of the layered structure of a semiconducting oxide in introducing magnetic and non-magnetic impurities. By means of intelligent materials design calculations, we showed how the local symmetry breaking introduced by impurities at the interstitial regions changes the crystal fields of its surrounding in solids and induce electron polarization at the surface layer. We also found that the formation energies of interstitial impurities in a semiconducting lead oxide (PbO) surface are lower compared to their substitutional counterparts due to the unique bonding mechanism with the host crystal atoms. This bonding results in splitting of d-orbitals of interstitials that induce spin-polarization and magnetic moments in the surface. We also found ferromagnetic spin ordering that persists above room temperature which is stabilized by the exchange of electrons between impurities through oxide atoms. Further, we have shown that the magnetic moments are strongly enhanced by hole carrier doping which can be attributed to the emptying of the minority spin states, giving rise to stronger spin-polarization in the crystal. In the second case study, we demonstrated from quantum dynamics calculations how the introduction of steps on solid surfaces breaks the rotational symmetry of adsorbing H₂ that leads to the lifting of the angular momentum levels degeneracies and nuclear spin states transition. We also showed that H₂ adsorption on stepped Pd surface is governed by a highly anisotropic potential energy surface (PES) that favors adsorption of parallel- over perpendicular-oriented molecules. By solving the quantum motion of H₂ in this anisotropic PES, we found that the two lowest energy states correspond to para and ortho nuclear spin isomers, respectively. Upon comparing the gas and adsorbed phase rotational energy levels, we found that ortho H₂ have higher desorption energy compared to para H₂, implying a separation of the nuclear spin isomers by adsorption on stepped metal surface. We further showed that the presence of steps on metal surfaces promotes H₂ nuclear spin transition by enhancing the surface-molecule hybridization. We have concluded that the key to faster ortho-para conversion is to bring H₂ to the so-called molecular chemisorbed state where there is a significant overlap of the surface and molecule wave functions. This is only realized by introducing steps on surfaces.

The results of this dissertation have significant impacts on the design and development of spintronics materials as well as important contributions to the realization of hydrogen-based society.

論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏 名 (Arguelles Elvis Flaviano) | |
|--------------------------------|------------------------------|
| | (職) 氏 名 |
| 論文審査担当者 | 主 査 准教授 Diño Wilson Agerico |
| | 副 査 教授 岡田 美智雄 |
| | 副 査 教授 小口 多美夫 |
| | 副 査 教授 森 伸也 |
| | 副 査 招へい教授 笠井 秀明 (国際交流推進センター) |

論文審査の結果の要旨

本学位論文は対称性を考慮した固体表面の知的設計による電子スピン及び核スピンをいかに制御するかについて調査したものである。

近年固体表面はいわゆる“物理学の遊び場(playground)”とされている。例えば、固体表面または界面でのみ見られる奇妙な電子状態の発見、気体分子-表面間での反応機構のさらなる理解などは科学の発展に寄与している。固体表面を知的に設計することは電子スピン及び核スピンの状態を効果的に制御し、いかに活用するかということである。

次世代スピントロニクス材料の実現には半導体中にスピン分極した電子を生み出した上で、それを制御しなくてはならない。このことは強磁性半導体材料をデザインする重要性を示唆している。本研究では鉛(Pb)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)を不純物原子として層状酸化半導体である酸化鉛(PbO)の層間に挿入し、電子状態について調査した。挿入された不純物原子はPbOの酸素との*d-p*混成軌道を通じ表面層のスピン分極を誘起する。これにより発現する磁気モーメントの大きさは挿入される層間原子がPbの場合は $2.25\mu\text{B}$ 、Fe $3.11\mu\text{B}$ 、Mn $0.94\mu\text{B}$ となり、強磁性化秩序が実現できると結論付けられた。また、磁気スピン化秩序が室温より高い532Kでも存続する可能性も判明した。これらの結果はPbOと類似した構造を持つ他の物質にも拡張が可能である。

スピンは触媒反応にも大きな影響を及ぼす。例えば、吸着分子の電子スピン状態に応じて反応エネルギー障壁の存在が左右される。すなわち電子スピン状態を操り、活性化障壁を上下させるよう触媒をデザインする必要性を示唆している。本研究では、パラジウム(Pd)表面との相互作用による水素分子(H_2)の核スピン状態を操作する方法について調査した。 H_2 はPd(210)で分子の状態を保ったまま化学吸着し、 H_2 の配向によって異方性の高いポテンシャルエネルギー曲面に束縛されていることが見出された。このポテンシャルエネルギー曲面における H_2 の量子運動(回転及び振動)を求めた結果、基底状態と第一励起状態が、それぞれパラ H_2 とオルソ H_2 に対応することが判明した。さらに最もエネルギーの低いパラ H_2 の脱離エネルギーの方がオルソ H_2 の脱離エネルギーよりも10meV小さく、パラ H_2 の脱離が有利に起きることも可能になった。またオルソ H_2 -パラ H_2 の転換確率は H_2 が表面に対して垂直に配向しているとき最も高くなり、摂動計算により求められた転換時間は実験的に得られた結果とよく一致している。これらの結果から表面の電子特性をデザインすることで、非磁性表面でも H_2 の核スピン状態の遷移を促進することが可能であることが示されている。

以上のように本論文は固体表面での不純物原子やステップ構造によって誘起される電子状態の変化について理論的立場から解析し、対称性の破れが果たす役割について研究したものである。

また電子スピン・核スピン状態を制御することにより室温でのスピントロニクスを可能にする材料、及び水素社会実現に向けた触媒材料の設計指針を与えるものである。ここで得られた知見は、応用物理学、特に物性物理学ならびに関連分野の科学及び技術の発展に大いに寄与するものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。