

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21028

研究課題名(和文) Unravelling the chemical reactivity concept in exchange-split infinite graphene by combined first-principles methods

研究課題名(英文) Unravelling the chemical reactivity concept in exchange-split infinite graphene by combined first-principles methods

研究代表者

エスカニヨ MC (Escano, Mary Clare Sison)

福井大学・学術研究院工学系部門・准教授

研究者番号：80714005

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,500,000円

研究成果の概要(和文)：トンネル磁気抵抗デバイス的一种である Graphene Passivated Ferromagnetic Electrodes (GPFE) デバイスは、Niとグラフェンの膜「G/Ni」で構成されている。Gは酸素に不活性であるが、Niは酸化しやすい。さらに、G/Niがハーフメタル材料かどうかまだ確認されていない。本研究では、第一原理計算法を用いてG/Niの酸化特性、ハーフメタル特性とそのメカニズムを調査した。Gが存在するとNiの酸化を防ぐことになった。G/Ni配座構造によってG/Niのハーフメタルの特性を得た。この成果を物理学会に報告し、ハイライト論文として学術雑誌に掲載された。

研究成果の概要(英文)：Graphene Passivated Ferromagnetic Electrodes (GPFE) device, a type of tunneling magnetoresistive device, is composed of Ni and a graphene layer (G/Ni). G is inert to oxygen, but Ni is easy to oxidize. Also, so far, whether G/Ni is a half-metallic material or not has not been confirmed. In this study, we investigated the oxidation properties and half-metal characteristics of G/Ni and its mechanism by first principles method. The presence of G prevented the oxidation of Ni. Half-metal characteristics of G/Ni were obtained due to G/Ni conformational structure. These results are presented in Physical Society Meetings and are published in academic journals as highlight articles.

研究分野：表面・界面

キーワード：磁気 第一原理計算 強磁性体金属 グラフェン

## 1. 研究開始当初の背景

従来のパソコンのハードディスクドライブ (HDD) に用いられてきたエレクトロニクスデバイスは、近い将来その高機能化や微細化が限界を迎えると予想されている。これに対するブレイクスルーとして期待されるのがスピントロニクス材料の一種であるスピントロニクスデバイスである。スピントロニクス材料は、電子の電荷の自由度を利用するエレクトロニクスに加えて、電子のスピン自由度を利用する磁気工学の2つの分野を応用する。このスピンの自由度と、電子の電荷の自由度を利用して、それぞれエレクトロニクス分野と磁気工学分野では実現できなかった消費電力の極小化や記憶容量の大容量化など、機能性の高いデバイスの実現が期待されている。

HDDにおいて更に感度の高いTMRヘッド (Tunnel Magneto Resistive Head) の開発が進んでいる。TMRヘッドは、トンネル障壁となる厚さ数ナノメートル以下の非常に薄い絶縁体を、2枚の強磁性体金属の電極で挟むような構造をしているTMRデバイスから構成される。この膜面に対して垂直に電圧をかけるとトンネル効果により絶縁体層にも電流が流れる。そして、2つの強磁性体金属は外部に強い磁性を示すが、その2つの磁性の向きが並行のときと反並行のときで、TMRデバイスの電気抵抗が大きく変化する。この現象をTMR効果と呼ぶ。しかし、このTMRデバイスには問題があった。強磁性体金属は空気中ですぐさま酸化してしまい、そのせいでデバイスとして扱えなくなってしまうため、TMRデバイス本来の性能を発揮できないのだ。そのため、TMRデバイス中の強磁性体金属の酸化性を研究することが必要である。また、TMRのハーフメタリック性はまだ確認されていない。ハーフメタリックとは、スピン分極した系において、一方のスピン側ではバンドギャップが開き (絶縁体的なバンド構造) もう片方のスピン側では価電子帯の電子は完全に満たされていない (金属的なバンド構造) のため、ハーフメタル材料ではフェルミエネルギーの電子は一方のスピン状態しかとることができない。ハーフメタル材料はスピンフィルタ材料として期待が高まっている。ハーフメタルを使用すると、TMRは無限トンネル磁気抵抗を示す。

## 2. 研究の目的

TMRデバイス的一种である Graphene Passivated Ferromagnetic Electrodes (GPFE) デバイスは、強磁性体金属であるニッケル (Ni) とグラフェン (G) の膜 (G/Ni) で構成されている。グラフェンは、酸素を含む多くの反応物質に不活性であるが、Niは酸化しやすい。さらに、G/Niがハーフメタル材料かどうかまだ確認されていない。本研究では、G/Niがコスト効果の優れた材料なので、G/Niの酸化特性とハーフメタル特性とそ

のメカニズムを調査する。具体的には、次の4つが本研究の目的である。

- (1) 酸素 ( $O_2$ ) 分子が解離して Ni 系と G/Ni 系へ拡散するために必要な活性化エネルギー (活性化障壁) を求める。
- (2)  $O_2$  が解離して Ni 系と G/Ni 系の活性化障壁の値を比較して、G/Ni 系に対する酸化性のメカニズムを明らかにする。
- (3) ハーフメタリック特性を確認するため、様々な G/Ni 系の配座構造の状態密度を求める。
- (4) ハーフメタリック G/Ni 系の配座構造を確認して、メカニズムを明らかにする。

## 3. 研究の方法

Ni、G/Niの2つの系において、酸素分子が Ni、G/Ni 系の表面に解離、拡散するための活性化障壁を密度汎関数理論 (Density functional theory, DFT) を用いて計算した。また、酸素分子のない Ni、G/Ni 系を状態密度を DFT によって求めた。DFT で実際に計算するための方法として、Kohn-Sham 方程式を用いた。この方程式は現実の相互作用のある系の問題を、仮想的な相互作用のない系の問題に置き換えており、相互作用の効果を有効ポテンシャル ( $V_{\text{eff}}$ ) のかたちで考慮している。 $V_{\text{eff}}$  ポテンシャルは、電子間と電子-イオン間の相互作用ポテンシャルの2つの項から成る。電子-イオン間の相互作用と電子間の相互作用に、それぞれ Projected Augmented Wave (PAW) ポテンシャルと Generalized Gradient Approximation (GGA) 交換相関を用いた。G/Ni 系には遠距離相互作用があるので、Van-der-waals 効果は電子間の相互作用に含まれていた。Ni 系と G / Ni 系を作成するため、スーパーセルが使用された。Ni 系の表面のサイズが (1x1) の単位格子だった。Ni 系に表面の上に G 層を配置して、G/Ni 系を形成して、その G/Ni 系の状態密度を DFT により計算した。 $O_2$  を存在する場合、Ni 系と G/Ni 系の単位格子サイズが (2x2) に増加した。 $O_2$ /Ni 系、 $O_2$ /G/Ni 系のそれぞれの系において酸素分子が Ni 系、G/Ni 系の表面に解離するための必要なエネルギー (活性化障壁) を計算した。

## 4. 研究成果

DFT 計算から  $O_2$ /Ni 系の活性化障壁、 $O_2$ /G/Ni 系の活性化障壁、Ni 系と G/Ni 系の状態密度を求めることができた。 $O_2$ /Ni 系では酸素が Ni 表面に近づくにつれて安定し Ni 系が酸化しやすくなっていること、 $O_2$ /G/Ni 系では、高い活性化障壁があることから Ni 系の酸化が極めて難しいことが分かった。このことから、G 系が Ni 系に高い活性化エネルギーを与え、Ni 系の酸化を妨げる役割があると考えられる。このように、Ni 系の酸化の問題に対処することなく、G/Ni 系を TMR として用いることができる。Ni 系の酸化を妨げることが Ni 系のパッシベーションと呼ばれる。

G系によるNi系のパッシベーションのメカニズムはここで説明する。単一 G 層中のみ (free-standing graphene) の酸素の拡散を研究した。DFT を用いて、活性化障壁を計算した。Free-standing graphene 中の酸素拡散の活性化障壁の値は G/Ni 系の活性化障壁の値とほとんど一致が分かった。

さらに、ハーフメタリック性については、4 つの G/Ni 系の配座構造 (bridge-top graphene, bridge-fcc graphene, bridge-hcp graphene, hcp-fcc graphene, hcp-top graphene, top-fcc graphene) を調査して、それぞれの状態密度を計算した。計算の結果から bridge-top, hcp-top, top-fcc 配座構造のときのみ一方のスピンの側ではバンドギャップが開き、もう片方のスピン側ではフェルミエネルギーに状態密度が生成される。したがって、G / Ni 系のハーフメタル特性をその配座構造で確認できた。これらの G / Ni 系の配座構造におけるハーフメタル特性の表すは、G の sub-lattice 対称性の破壊に関連することが分かった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

- (1) Mary Clare Sison Escañó, Tien Quang Nguyen, Hideaki Kasai. Spin-up “pristine-like” Dirac cone in bridge-structure graphene on Ni(111). *Applied Surface Science* 427 (2018) 949-952. (査読有)
- (2) Ryan Lacdao Arevalo, Susan Menez Aspera, Mary Clare Sison Escañó, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai. Tuning methane decomposition on stepped Ni surface: The role of subsurface atoms in catalyst design. *Scientific Reports* 7(2017) 1-8. (査読有)
- (3) Mary Clare Sison Escañó, Hideaki Kasai, Masahiko Tani. Symmetry-breaking induced band-splitting in GaAs thin film by first principles calculations. *Journal of Vacuum Society of Japan* 60 (2017) 445-449. (査読有)
- (4) Ryan Lacdao Arevalo, Susan Menez Aspera, Mary Clare Sison Escañó, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai. First-principles study of methane decomposition on B5 step-edge type site of Ru surface. *Journal of Physics: Condensed Matter* 29 (2017) 184001(1)-(7). (査読有)
- (5) Ryan Lacdao Arevalo, Susan Menez Aspera, Mary Clare Sison Escañó, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai. Ru-catalyzed steam methane reforming: mechanistic study from first-principles calculations. *ACS Omega*, 2 (2017) 1295-1301. (査読有)
- (6) Mary Clare Sison Escañó, Hideaki Kasai. A novel mechanism of spin-orientation dependence of O<sub>2</sub> reactivity from first principles method. *Catalysis Science & Technology*, 7 (2017) 1040-1044. (査読有)
- (7) Ryan Lacdao Arevalo, Mary Clare Sison Escañó, Allan Bustria Padama, Hideaki Kasai. Adsorbate-induced demagnetization: borohydride on magnetic substrates. *International Journal of Phillipine Science and Technology*, 9 (2016) 1-5. (査読有)
- (8) Mary Clare Sison Escañó, Tien Quang Nguyen, Hideaki Kasai. Another way of looking at reactivity enhancement in large-area graphene: the role of exchange-splitting from first-principles methods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 26636-26642. (査読有)

[学会発表](計 18 件)

- (1) Mary Clare Sison Escañó, Yu Osanai, Masahiko Tani. Magnetic behavior of As-antisite defect in low-temperature GaAs from first-principles bandstructure with spin-orbit interaction. American Physical Society March Meeting 2018. Los Angeles Convention Center, California, USA. March 5-9, 2018.
- (2) Mary Clare Sison Escañó, Yu Osanai, Masahiko Tani. Magnetic behavior of As-antisite defect in low-temperature GaAs from first-principles bandstructure with spin-orbit interaction. The 42nd Condensed Matter and Materials Meeting. Charles Sturt University, Wagga Wagga, Australia. January 30-February 2, 2018.
- (3) Mary Clare Sison Escañó, Masahiko Tani. Symmetry-breaking induced band-splitting in GaAs thin film by first-principles calculations. JPS (The Japan Physical Society) 2017 Autumn Meeting. Iwate University, Iwate, Japan. September 21-24, 2017.
- (4) Dhony Bacuyag, Mary Clare Sison Escañó, Masahiko Tani. Discriminating surface defects in GaAs(001)-2(2x4) by first-principles method. The 6th

- International Workshop on Far-infrared Technologies (IWFIRT2017) and the 2nd International Symposium on Development of High Power Terahertz Science and Technology (DHP-TST2017). University of Fukui, Fukui, Japan. March 7-9, 2017.
- (5) Mary Clare Sison Escaño, Dhonny Bacuyag, Masahiko Tani. Characteristics of band-splitting in GaAs due to spin-orbit interaction by first-principles methods. The 6th International Workshop on Far-infrared technologies (IWFIRT2017) and the 2nd International Symposium on Development of High Power Terahertz Science and Technology (DHP-TST2017). University of Fukui, Fukui, Japan. March 7-9, 2017.
- (6) Mary Clare Sison Escaño. Characteristics of band-splitting in GaAs due to spin-orbit interaction by first-principles methods. 1st Philippines-Japan Terahertz Workshop (PJTW2017). De LaSalle University, Philippines. February 20-23, 2017.
- (7) Dhonny Bacuyag, Mary Clare Sison Escaño, Melanie David, Masahiko Tani. Discriminating surface defects in GaAs(001)- $2(2 \times 4)$  by first-principles method. 1st Philippines-Japan Terahertz Workshop (PJTW2017). De LaSalle University, Manila, Philippines. February 20-23, 2017.
- (8) Mary Clare Sison Escaño. Half-metallicity in "pristine-like" graphene by first-principles method. International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2016). Kobe International Convention Center, Kobe. December 14-16, 2016.
- (9) Mary Clare Sison Escaño. Novel two functionalities in one graphene layer by magnetic effects using DFT and MC simulations. International Workshop on Advanced Materials and Nanotechnology (IWAMN2016). VNU Vietnam-Japan University, Hanoi, Vietnam. November 3-5, 2016.
- (10) Mary Clare Sison Escaño. Novel creation of two simultaneous functionalities in graphene by magnetic effects using DFT and MC simulations. 8th Asian Computational Materials Design (CMD) Workshop. De LaSalle University, Philippines. September 21-23, 2016.
- (11) Mary Clare Sison Escaño. Mechanism of Oxidation Resistance of Ni by Graphene using DFT-vdW method. JPS (The Japan Physical Society) 2016 Autumn Meeting. Kanazawa University, Kanazawa, Japan. September 13-16, 2016.
- (12) Mary Clare Sison Escaño. Reactivity mechanism of carbon due to metal effects. 2016 Japan-Germany Joint Symposium on Advanced Characterization of Nanostructured Materials for Energy and Environment. Hotel Mutterhaus, Düsseldorf, Germany. June 26-30, 2016.
- (13) Mary Clare Sison Escaño. Enhanced reactivity by spin-polarized carbon by DFT. International Workshop on Quantum Engineering Design: Materials Design and Realization. Suita Campus, Osaka University, Japan. March 24-25, 2016.
- (14) Mary Clare Sison Escaño. Shape-dependence of contact stability of metal nanoparticle-carbon composite for energy and biomedical application. NanoIsrael 2016. Smolarz Auditorium, Tel Aviv University, Israel. February 22-23, 2016.
- (15) Mary Clare Sison Escaño. Magnetic substrate effects on the reactivity of platinum and carbon from first-principles methods. Special Lecture in Surface Reaction. Center for Advanced Research of Energy and Materials, Hokkaido University, Japan. December 11, 2015.
- (16) Hideaki Kasai, Ryan Lacdao Arevalo, Mary Clare Sison Escaño. Science as a foundation to realizing designer materials. Materials Research Society (MRS) Fall Meeting and Exhibit. Boston, Massachusetts, USA. November 29 - December 4, 2015.
- (17) Mary Clare Sison Escaño. Mechanism of enhanced reactivity of exchange-split infinite graphene by first-principles methods. JPS (The Japan Physical Society) 2015 Autumn Meeting. Kansai University, Osaka, Japan. September 16-19, 2015.
- (18) Mary Clare Sison Escaño. Reactivity mechanism of exchange-split infinite graphene from first-principles method. 31st European Conference on Surface Science (ECOSS). International Convention Center, Barcelona, Spain. August

31-September 4, 2015.

〔図書〕(計 3件)

- (1) Mary Clare Sison Escano. Electrochemistry Volume 14, Chapter 1: Borohydride electro-oxidation on metal electrodes: structure, composition and solvent effects from DFT. Royal Society of Chemistry, London, 2017, 1-22.
- (2) Mary Clare Sison Escano, Tien Quang Nguyen, Hideaki Kasai. Graphene Science Handbook, Chapter 23: Fundamentals of Si and Hydrogen Interaction with Graphene. CRC Press, USA, 2016, 353-370.
- (3) Hideaki Kasai, Mary Clare Sison Escano. Physics of Surface, Interface and Cluster Catalysis. Institute of Physics, London, 2016, 1-168.

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)  
なし

取得状況(計 件)  
なし

〔その他〕

ホームページ

<http://tenure.u-fukui.ac.jp/~mcescano/JSPS.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

Escano, Mary Clare Sison

福井大学・学術研究院工学系部門・准教授

研究者番号：80714005

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし