

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05454

研究課題名（和文）大規模第一原理バンド計算による長周期整合グラフェンの電子・陽電子状態解析

研究課題名（英文）Analysis of Electronic and Positronic States in Long-Period Matched Graphene using Large-Scale First-Principles Band Calculation

研究代表者

宮下 敦巳（Miyashita, Atsumi）

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 放射線高度利用施設部・主幹研究員

研究者番号：00354944

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：Co₂FeGa_{0.5}Ge_{0.5}(CFGG)結晶において、CFGGの水平方向2単位繰り返し(3×1)構造の表面に、(8×2)構造のグラフェンを整合させ、表面に20 Åの真空層を設けた148原子スラブモデルを用いて第一原理バンド解析を行った。モデルの構造最適化を行った所、CFGG表面とグラフェン層の間隔は2.9 Åとなりファンデルワールス力結合距離となった。グラフェン層のみの電子状態密度を求めた所、スピントロニクス材料としての性質が失われていない事が示唆された。ポジトロニウムの生成確率を推定するため、電子・陽電子密度積を求めた所、スピン偏極率は2%程度であり、スピン注入効率が低い事が予想された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題では、基板物質であるCFGGと長周期で整合するグラフェンのスピン・電子状態を大規模結晶構造に基づく電子・陽電子バンド計算により得ると共に、グラフェンの電子状態解析に極めて有用なポジトロニウム分光のスペクトルを計算し、スピン偏極ポジトロニウム分光実験の詳細な解釈を行っており、実デバイスに利用可能なスピントロニクス材料の評価方法として、大規模結晶構造に基づく電子・陽電子バンド計算が非常に有用な事を示した。

研究成果の概要（英文）：We performed first-principles band analysis using a 148-atom slab model, which consisted of a (3×1) structure of a horizontal two-unit-cell repetition of Co₂FeGa_{0.5}Ge_{0.5} (CFGG) crystal surface with an aligned (8×2) graphene structure and a 20 Å vacuum layer on the surface. After structural optimization of the model, the distance between the CFGG surface and the graphene layer was determined to be 2.9 Å, corresponding to the van der Waals bonding distance. The electronic density of states for the graphene layer alone was calculated, suggesting that the properties as a spintronics material were retained. To estimate the probability of positronium generation, the product of electron and positron densities was calculated, revealing a spin polarization of approximately 2%, indicating a low spin injection efficiency.

研究分野：第一原理バンド解析による表面・界面物性評価

キーワード：陽電子 グラフェン 計算科学 表面 ポジトロニウム分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、トランジスタの微細化による高速化と低消費電力化は性能向上の限界に達しつつあり、シリコンベースのエレクトロニクスデバイスからの脱却が模索されている。そこで注目されているのが、電子の電荷自由度とスピン自由度の双方を同時に制御するスピントロニクス物質である。その中でもグラフェンはスピン - 軌道相互作用が小さいことからスピン緩和時間が長大であり、高いスピン輸送特性を持つことが期待されている。しかしながら、実際のデバイス開発では必ずしも期待された特性が得られていない。それはグラフェンとそれを成長させる基板物質との間には様々な電子状態の関わりがあり、これらを考慮する必要があるにも関わらず、理論的な検証が十分にされていない点にあると考えられる。

グラフェンと良く格子整合する強磁性体結晶上にグラフェンを成長させた場合では結晶構造モデリングも容易であり、その結果、金属 d 軌道とグラフェン 軌道が混成し効率良くスピン注入できるものの、グラフェン自体のディラック点は失われており、スピン輸送特性の劣化が起こる等の考察を行う事が出来た。しかしながら、現実的なデバイスにおいては、必ずしもコンパクトなモデリングが行えるような系ばかりではなく、もっと複雑な周期構造を扱う事が必要となっていた。

2. 研究の目的

スピントロニクス材料においては、スピン注入とスピン輸送の双方をバランスよく満たせる系を導き出すために、グラフェン層と基板との層間隔の調整が重要になるが、基板とグラフェン層とはファンデルワールス相互作用で結びついている事も多く、この様な場合、基板とグラフェン層との格子整合のわずかな違いにより電子構造に大きな影響を与えることがある。これらのことから、実デバイスに利用可能なスピントロニクス材料を評価するには大規模な結晶構造モデルを用いた電子構造解析が必要となることは自明であるが、実験的にスピントロニクス材料表面のスピン状態を評価することは難しかった。我々は電子と陽電子との束縛系であるポジトロニウム(Ps)を用いた分光法に着目し、陽電子源にスピン偏極陽電子ビームを用いる(スピン偏極 Ps 分光法)事で表面第一層のスピン状態を観測できる事を示している。そこで本研究では表面第一層でのスピン状態観測と、大規模原子結晶構造モデルを用いた電子・陽電子バンド構造解析を組み合わせる事で、実デバイスに利用可能なスピントロニクス材料評価を行う事を目的とした。

3. 研究の方法

スピントロニクス材料としてホイスラー合金である $\text{Co}_2\text{FeGa}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ (CFGG) 結晶を用いてモデル計算、及び、スピン偏極 Ps 分光実験を行った。CFGG 結晶において均一な結晶構造を得るために、2 単位繰り返しを基本としてモデル作成を行った。(図 1) また、CFGG 上にグラフェンを整合させるに当たっては、界面に水平方向では CFGG の (3×1) 構造に対し、グラフェンが (4×2) で整合させるような長周期整合構造を用い、格子整合に係る歪を最小限に抑えている。(図 2) 界面に垂直方向では、表面に Fe、Ga、Ge が露出する面を CFGG 層の界面とし、その上下両面にグラフェンを接合させる平板モデルとし、上下グラフェン間の真空層を 20 Å 設ける事で、グラフェン層同士の影響を防いでいる。(図 3) モデル全体としては、148 原子構造モデルとなる。

電子・陽電子バンド構造解析には ABINIT コード を用いた。各原子の価電子としては $3s^2 3p^6 3d^8 4s^1$ (Co)、 $3s^2 3p^6 3d^7 4s^1$ (Fe)、 $3d^{10} 4s^2 4p^1$ (Ga)、 $3d^{10} 4s^2 4p^2$ (Ge)、 $2s^2 2p^2$ (C) を用いており、磁化計算を行う上で十分な価電子数を確保している。CFGG 結晶の計算では $(5 \times 5 \times 3)$ の k 点サンプリングを、平板モデル全体での計算では $(2 \times 5 \times 1)$ の k 点サンプリングを行っている。

スピン偏極 Ps 分光測定に先立っては超高真空中で 700 K の加熱を行い、試料表面での汚染を除去している。

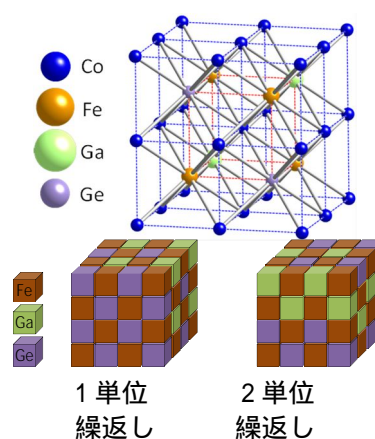


図 1 CFGG 結晶モデル
均一にするには少なくとも
2 単位の繰り返しが必要

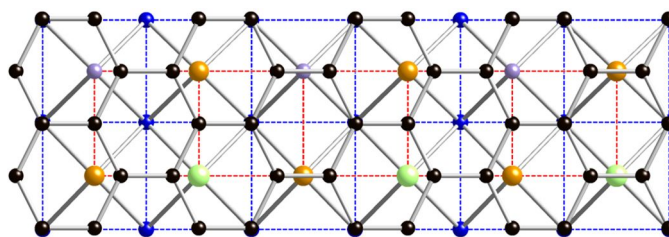


図 2 CFGG (001) 上にグラフェンが乗った平板モデル。
CFGG (3×1) 、グラフェン (4×2) の 148 原子

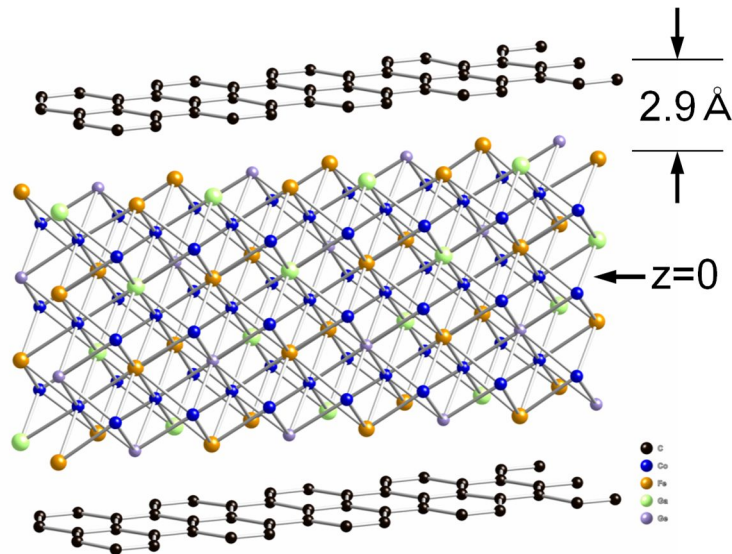


図3 グラフェン/CFGG 平板モデルの全体図
 グラフェンとCFGG間はファンデルワールス結合距離となっている。

4. 研究成果

平板モデルの構造最適化の結果、CFGGの表面とグラフェン層との間隔は約2.9 Åとなり、共有結合ではなくファンデルワールス力にて接合している距離である事が分かった。平板モデル全体で電子構造計算を行った後に、グラフェン層に属する原子による電子状態密度(DOS)のみを抽出した所(図4) やや基板との間にd-sp軌道混成がみられるものの、ほぼグラフェンとしての特徴であるディラックコーンを残しており、スピントロニクス材料としての性質が失われていない事が示唆された。これは、Ni(111)やCo(0001)上のグラフェンでは共有結合距離にグラフェン層があり、強いd-sp軌道混成が起きていた事と対称的であり、グラフェンの特質を失っていない代わりに基板層からグラフェン層へのスピン注入が微弱なことが予想された。

CFGG結晶でのPsの仕事関数(ϕ_{Ps})は-4.87eVとなった。よって、Psは自発的に表面に放出される事が期待された。これは表面グラフェン層を除去した後に測定で得られている65%と言う高いPs生成確率を裏付けている。それに対して、表面にグラフェン層が乗っている場合、Ps生成確率は30%程度にしかならず、その低い生成確率の原因が不明であった。

そこで、グラフェン表面でのPsの生成確率を推定するため、モデル表面における陽電子密度を導出し、電子密度との密度積を求めた。CFGG(001)基板表面上にグラフェンが乗った場合での密度積を図5に示す。陽電子密度は物質内部では小さく表面近傍の真空領域で大きい為、電子・陽電子密度もグラフェン表面にて最大値を取っている。通常、陽電子は電子密度の高い領域から逃れるため表面の真空側に溜まるが、このモデルにおいてはCFGG表面とグラフェン層の間隔がファンデルワールス力結合距離と比較的広がっているため、両層間にも陽電子密度を持っている。電子・陽電子密度積を見てもCFGGとグラフェン間で密度積の高い領域が出来ており、この領域で陽電子が電子にトラップされてしまい、表面でのPs生成に寄与出来ない事が予想された。これがグラフェン上でのPs生成率が低い事の原因であろうと考えられた。

CFGGでの ϕ_{Ps} は-4.87eVであったが、フェルミ準位(E_F)から $E_F - |\phi_{Ps}|$ の範囲内にエネルギーを持つ電子は物質内部から放出されPs生成に寄与する。よって表面Psの偏極率を評価したい場合、 $E_F \sim E_F - |\phi_{Ps}|$ の範囲でPs偏極率を積分する必要がある。図6にCFGGのみの場合とグラフェン/CFGG平板モデルのそれぞれについて、エネルギー毎の電子・陽電子密度積、及び、 E_F から指定のエネルギーEまでを積分し、累積スピン偏極率として表したものを示す。電子・陽電子密度積においては正方向がメジャースピンの密度積、負方向がマイナースピンの密度積として表している。累積スピン密度積で評価すると、CFGGの ϕ_{Ps} である $E = -4.87\text{eV}$ でのスピン偏極率は、CFGGのみの場合は12%程度であるのに対し、グラフェンが上に乗った場合はわずか2~3%程度

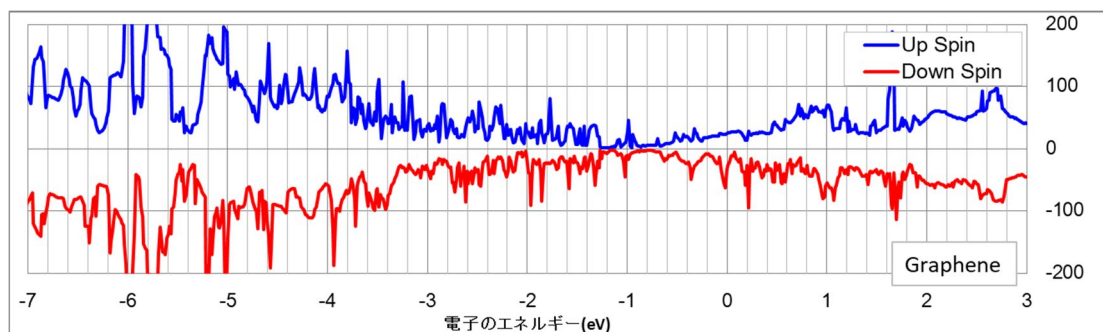
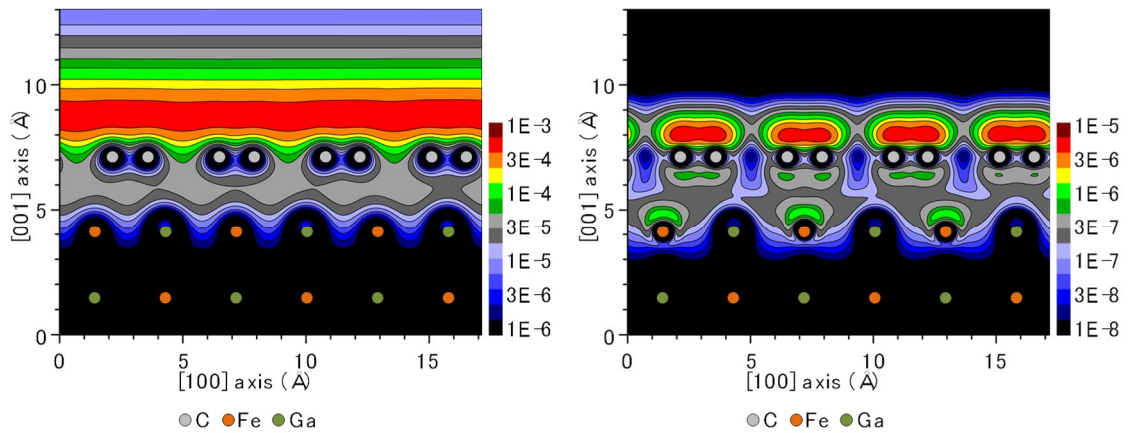


図4 CFGG(001)平板上にグラフェンが乗るモデルでのグラフェン層のみのDOS



陽電子密度 電子・陽電子密度積
 図5 グラフェン/CFGG(001)の陽電子密度および電子・陽電子密度積鉄、ガリウムないし炭素を通る断面での空間分布。

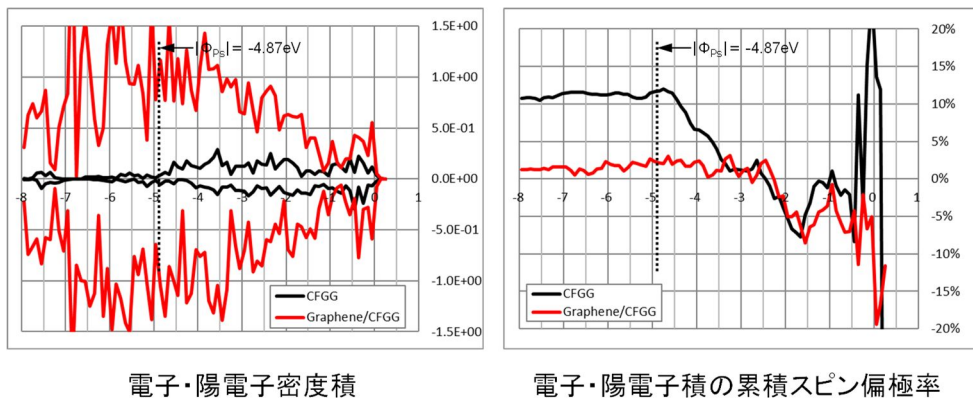


図6 エネルギー毎の電子・陽電子密度積と $E_F \sim E$ の累積スピンの偏極率

で低下している事が分かった。スピンの偏極 P_s 分光測定においては、グラフェンが乗っている場合は1%程度しかスピンの偏極率が無いのに対し、グラフェンを除去してCFGG表面を露出させた場合には4%程度まで上昇しており、シミュレーションは測定結果を良く説明しているものと思われる。なお、測定結果においてはシミュレーションの値よりスピンの偏極率が低く出ているが、これはグラフェン層を除去するために行ったArスパッタリングにおいて結晶構造に乱れが生じているため、あるいは、表面の汚染等と考えられる。また、グラフェン/CFGG系においてスピンの偏極率が低い事はグラフェン層へのスピン注入効率が低い事を示しており、グラフェン層のみのDOSを抽出した結果から得られた予想と符合している。

< 引用文献 >

A. Miyashita et al., Phys. Rev. B **97** (2018) 195405.
 H. J. Zhang et al., Sci. Rep. **4** (2014) 04844.
 X. Gonze, et al., Comput. Mater. Sci. **25** (2002) 478.
 A. Miyashita et al., Phys. Rev. B **102** (2020) 045425.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Maekawa M., Miyashita A., Sakai S., Li S., Entani S., Kawasuso A., Sakuraba Y.	4. 巻 126
2. 論文標題 Spin-Polarized Positronium Time-of-Flight Spectroscopy for Probing Spin-Polarized Surface Electronic States	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 186401
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.126.186401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawasuso A, Maekawa M, Miyashita A, Wada K, Nagashima Y, Ishida A	4. 巻 54
2. 論文標題 Positronium emission from GaN(0001) and AlN(0001) surfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics	6. 最初と最後の頁 205202
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6455/ac32a0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miyashita A., Maekawa M., Suzuki C., Yamamoto S., Kawasuso A., Wang J., Seki T., Umetsu R. Y., Takanashi K.	4. 巻 130
2. 論文標題 Effect of disorder and vacancy defects on electrical transport properties of Co_{2}MnGa thin films grown by magnetron sputtering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 225301
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0071807	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miyashita A, Maekawa M, Shimoyama Y, Seko N, Kawasuso A, Umetsu R Y	4. 巻 34
2. 論文標題 High-density magnetic-vacancy inclusion in Co_{2}MnGa single crystal probed by spin-polarized positron annihilation spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 45701
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-648X/ac3304	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maekawa M., Wada K., Miyashita A., Kawasuso A.	4. 巻 137
2. 論文標題 Construction of a Spin-Polarized Positronium Time-of-Flight Measurement Apparatus	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acta Physica Polonica A	6. 最初と最後の頁 105 ~ 108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.12693/APhysPoIA.137.105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Miyashita A., Li S., Sakai S., Maekawa M., Kawasuso A.	4. 巻 102
2. 論文標題 Spin polarization of graphene on Co ₂ FeGe _{0.5} Ga _{0.5} (001) observed by spin-polarized surface positronium spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 45425
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.045425	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maekawa M., Miyashita A., Sakai S., Kawasuso A.	4. 巻 102
2. 論文標題 Gadolinium-implanted GaN studied by spin-polarized positron annihilation spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 54427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.054427	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawasuso A, Wada K, Miyashita A, Maekawa M, Iwamori H, Iida S, Nagashima Y	4. 巻 33
2. 論文標題 Positronium formation at 4H SiC(0001) surfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 35006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/abbe7a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 宮下敦巳, 前川雅樹, 河褌厚男, 金澤直也
2. 発表標題 FeSi中での陽電子の第一原理バンド計算による解析
3. 学会等名 第59回アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河褌厚男, 宮下敦巳, 前川雅樹, 金澤直也
2. 発表標題 B20型FeSiにおける熱平衡原子空孔生成
3. 学会等名 第59回アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前川雅樹, 宮下敦巳, 河褌厚男
2. 発表標題 プロトンビーム核反応法を用いた陽電子線源開発
3. 学会等名 第59回アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Maekawa Masaki, Miyashita Atsumi, Kawasuso Atsuo
2. 発表標題 Development of spin-polarized positronium time-of-flight method
3. 学会等名 19th International Conference on Positron Annihilation (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kawasuso Atsuo, Miyashita Atsumi, Maekawa Masaki, Suzuki Chihiro, Yamamoto Shunya, Hori Tomohiro, Kanazawa Naoya
2. 発表標題 Thermal vacancy formation and induced magnetism in B20 FeSi studied by spin-polarized positron annihilation spectroscopy
3. 学会等名 19th International Conference on Positron Annihilation (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河褔厚男, 鈴木智広, 山本春也, 宮下敦巳, 前川雅樹, 村川寛, 満汐孝治, 大島永康, 関修平, 崔旭鎮
2. 発表標題 NbAs・TaAs単結晶中の点欠陥と電気伝導特性
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前川雅樹, 宮下敦巳, 河褔厚男
2. 発表標題 高効率ポジトロニウム飛行時間測定装置の開発
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河褔厚男, 須田理行, 村川寛, 満汐孝治, 鈴木智広, 天田春代, 宮下敦巳, 前川雅樹, 山本春也, 瀬古典明, 花咲徳亮, 関修平, 大島永康
2. 発表標題 TaAsにおける不規則性と磁気輸送特性
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 前川雅樹、宮下敦巳、河裾厚男
2. 発表標題 スピン偏極ポジトロニウム放出エネルギー分光測定による磁性体最表面スピン評価
3. 学会等名 第58回アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河裾厚男、前川雅樹、宮下敦巳、和田健、長嶋泰之、石田明
2. 発表標題 GaN(0001)表面における ポジトロニウム生成
3. 学会等名 第58回アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮下敦巳、前川雅樹、河裾厚男
2. 発表標題 第一原理バンド計算によるポジトロニウム分光スペクトルの解析 放出角制限におけるk空間選択 -
3. 学会等名 第58回アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Kawasuso, A. Miyashita, M. Maekawa, K. Wada, S. Iida, Y. Nagashima
2. 発表標題 Positronium emission from semiconductors
3. 学会等名 12.5th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前川雅樹、宮下敦巳、河裾厚男
2. 発表標題 スピン偏極ポジトロニウム分光による物質最表面電子状態評価
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河裾厚男、宮下敦巳、前川雅樹、瀬古典明、下山陽子、梅津理恵
2. 発表標題 ワイル半金属候補物質Co ₂ MnGaが内包する多量の磁性空孔 - スピン偏極陽電子による観測 -
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前川雅樹、宮下敦巳、河裾厚男
2. 発表標題 スピン偏極ポジトロニウム分光法の開発
3. 学会等名 令和3年度京都大学複合原子力科学研究所専門研究会 「陽電子科学とその理工学への応用」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河裾厚男、宮下敦巳、前川雅樹、梅津理恵
2. 発表標題 ワイル半金属候補物質Co ₂ MnGaの多量原子空孔内包 原子空孔の規則化における役割 -
3. 学会等名 令和3年度京都大学複合原子力科学研究所専門研究会 「陽電子科学とその理工学への応用」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮下敦巳、前川雅樹、河裾厚男、梅津理恵
2. 発表標題 ワイル半金属候補物質Co ₂ MnGaの多量原子空孔内包 原子空孔に付随する電子状態 -
3. 学会等名 令和3年度京都大学複合原子力科学研究所専門研究会 「陽電子科学とその理工学への応用」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前川雅樹、宮下敦巳、河裾厚男
2. 発表標題 スピン偏極ポジトロニウム放出エネルギー測定による表面電子スピンのエネルギー分解
3. 学会等名 日本物理学会2020秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河裾厚男、宮下敦巳、前川雅樹、和田健、長嶋泰之、飯田進平、岩森大
2. 発表標題 半導体表面におけるポジトロニウム生成
3. 学会等名 令和2年度京都大学複合原子力科学研究所専門研究会 「陽電子科学とその理工学への応用」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 前川雅樹、和田健、宮下敦巳、河裾厚男
2. 発表標題 スピン偏極ポジトロニウム飛行時間測定装置の開発
3. 学会等名 令和2年度京都大学複合原子力科学研究所専門研究会 「陽電子科学とその理工学への応用」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮下敦巳、前川雅樹、河裾厚男
2. 発表標題 第一原理バンド計算による表面ポジトロニウム分光解析
3. 学会等名 令和2年度京都大学複合原子力科学研究所専門研究会 「陽電子科学とその理工学への応用」
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関