

令和 6 年度 防衛装備庁  
安全保障技術研究推進制度

# 研究成果報告書

## グラフェンのスピン誘起ディラック電子 とスピン拡散長の可視化

令和 7 年 5 月

国立研究開発法人物質・材料研究機構

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立研究開発法人物質・材料研究機構が令和4年度から令和6年度にかけて実施した「グラフェンのスピン誘起ディラック電子とスピン拡散長の可視化」の成果を取りまとめたものです。

## 1. 委託業務の目的

電子の電荷としての性質に加えて磁氣的性質であるスピンも利用するという概念が登場し、スピントロニクスという新しい技術体系として発展させるべく活発に研究が行われている。スピンを利用した材料やデバイスの新規開発やその性能向上には、材料に電圧印加し実際の動作環境下におけるスピン偏極電子状態を評価し、スピン伝導を阻害する要因を特定することが求められる。しかしながらこのような評価を可能にする手法はこれまで実現していなかった。

現在、代表者が所属する物質・材料研究機構では、百ナノメートルから数十マイクロメートルスケールの微小材料の電子状態を評価するために、「100 nm以下の高い空間分解能を有するスピン分解光電子分光 (nano-SARPES) 装置」を運用している。本研究では、nano-SARPESの際に、試料に電圧を印加することを可能にする「オペランド計測システム」を新たに開発することで、「オペランド nano-SARPES」の実現を目指す。そしてオペランド nano-SARPESのユースケースの提案としてスピン注入されたグラフェンのスピン拡散長を可視化することを最終目標とする。

先行研究よりグラフェンのスピン拡散長は数 $\mu\text{m}$ 程度であることが報告されている。このような試料のスピン偏極度の空間分布をとらえるためには、空間分解能は200 nm以下であることが求められる。また、交換分裂した電子状態を計測するためには50 meV以下のエネルギー分解能が必要である。したがって、これらを実行するために、オペランド nano-SARPESの性能は、エネルギー分解能50 meV以下、空間分解能200 nm以下を達成することを目指す。

本研究の最終目標を達成するための要素課題は以下の通りである。

- (1) 低温試料磁化・試料搬送システムの開発
- (2) オペランド計測システムの開発
- (3) スピン分解光電子スペクトル高速自動解析システム
- (4) 強磁性体基板上的グラフェンの評価
- (5) スピン注入されたグラフェンの電子状態評価

### (1) 低温試料磁化・試料搬送システムの開発

本研究におけるスピン分解光電子分光 (SARPES) 測定は全て真空度 $1 \times 10^{-7}$  Pa 以下の超高真空環境において行われる。また、強磁性体のSARPESではスピン量子化軸を定義するために試料を磁化した状態で計測しなければならない。しかしながらSARPESを含む光電子分光測定では、光電子に影響を及ぼす磁場発生源を光電子分析室に設置することはできない。そのため強磁性体のSARPESは試料の残留磁化にて行われる。ここで精度の高い測定をするためには残留磁化をなるべく大きくすることが求められる。本研究では、SARPES分析室に併設されている超高真空試料準備室において120 K以下で試料を磁化し、超高真空環境と120 K以下の低温を保持したまま試料をSARPES分析槽に搬送するための機構を開発する。

### (2) オペランド計測システムの開発

これまで顕微光電子分光、スピン分解光電子分光、オペランド分光はそれぞれ独立して発展してきた。これはそれぞれに高度な専門性が要求されるためである。本研究で挑戦するオペランド nano-SARPESは、それぞれの高度な専門技術を相乗的に結集させることで初めて達成されるものである。特に試料に電圧印加する際に、nano-SARPESが持つ空間分解能やエネルギー分解能に影響を与えてはならないため、設計段階から入念な検討が必要とされる。本要素課題では、オペランド nano-SARPESへの展開を目的としたオペランド計測システムを開発する。

### (3) スピン分解光電子スペクトル高速自動解析システム

Nano-SARPESではCCDカメラを用いてイメージング式でスペクトルデータを取得するため、一度にCCDカメラのピクセル数分のスピン分解光電子スペクトルが得られる。本研究ではこのビッグデータを分析するために、スピン分解光電子スペクトル高速自動解析システムを構築する。

### (4) 強磁性体基板上的グラフェンの評価

本研究の最終目標としてグラフェンのスピン拡散長を可視化することを目指しているが、そ

のためのデバイスを作製する必要がある。このデバイス試料を作製するにあたり、あらかじめスピン注入電極及びスピン輸送導体として使用する材料の電子状態を評価することが求められる。そこで本要素課題では、スピン注入材料として強磁性金属基板上に成長させたグラフェンとスピン輸送導体材料として強磁性絶縁体基板上に成長させたグラフェンの電子状態の計測を行う。

#### (5) スピン注入されたグラフェンの電子状態評価

グラフェンを用いてデバイス構造試料を製作し、グラフェンにスピン注入をしながら電子状態を評価する。

## 2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

### ① 低温試料磁化・試料搬送システムの開発

光電子分析槽に隣接して設置された超高真空槽において低温試料磁化・試料搬送システムが開発された。液体窒素で試料を冷却、低温で試料を磁化、超高真空環境を破ることなく試料を試料準備槽から光電子分析槽への搬送できるようにしたことで目標を達成した。

### ② オペランド計測システムの開発

オペランド計測システムは電極が付いた試料固定台、及び試料固定台に分析室内で電圧印加するための試料固定台受けからなる電圧印加オペランド光電子分光用試料マニピュレーターを開発した。本システムをnano-SARPES装置に取り付け、実際に試料からの光電子シグナルの取得に成功したことで目標を達成した。

### ③ スピン分解光電子スペクトル高速自動解析システムの構築

光電子スペクトルを含む様々なスペクトルデータに対応可能な自動解析システムを開発した。本システムでは、EM Peaksをベースとし、nano-SARPESから出力されるデータからスピン分解光電子スペクトルとスピン偏極度を自動で取得する。スペクトル1本あたり1秒以下での自動解析速度を達成したことで目標を達成した。

### ④ 強磁性体基板上のグラフェンの評価

強磁性金属ニッケル (Ni) 基板上のグラフェンおよび強磁性絶縁体イットリウム鉄ガーネット (YIG) 基板上のグラフェンの構造と電子状態の研究をした。表面構造評価には、光学顕微鏡、低速電子回折、透過電子顕微鏡、顕微ラマン分光を用いた。電子状態評価には角度分解光電子分光 (ARPES) とスピン角度分解光電子分光 (SARPES) を用いた。これらの実施をもって目標を達成した。

### ⑤ スピン注入されたグラフェンの電子状態評価

本項目では、強磁性体電極を接合させた単層グラフェンからなるデバイス素子試料を作製した。強磁性電極にはニッケルを用いた。作製したデバイス素子のスピン分解光電子分光測定を実施し、そのスピン偏極に関するデータを取得したことで目標を達成した。しかしながらグラフェンからの光電子強度が微弱であったため、グラフェンのスピン拡散長に関する結論を導くまでには至っていない。

### ⑥ プロジェクトの総合的推進 (担当：物質・材料研究機構)

すべての情報を代表者が一括管理し、自らのグループでの新しい知見、研究分担者からの情報や新しい文献情報を常に比較しながら、最適な方向へ研究を向かわせることができた。国内外の学会等において積極的に発表した。

### ⑦ 自発的な研究活動等

自発的な研究活動等に関する実施方針に基づき、所属機関が認めた範囲で自発的な研究活動

等を推進した。

### 3. 委託業務における研究の方法及び成果

#### ① 低温試料磁化・試料搬送システムの開発

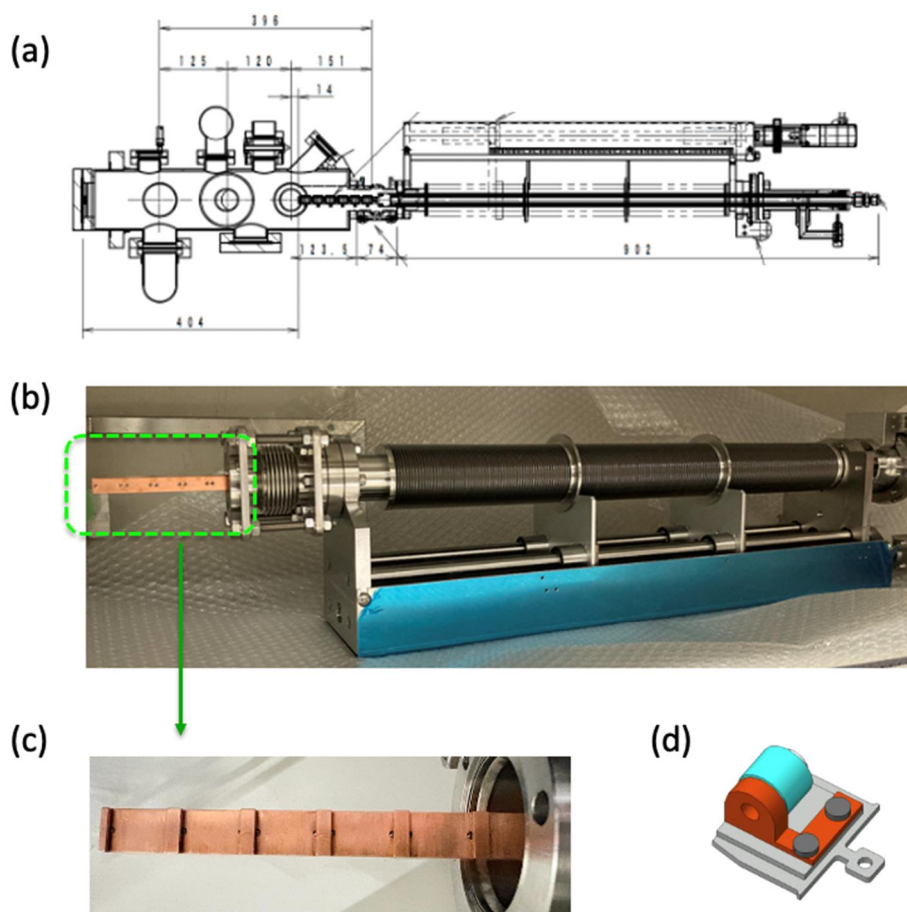


図1.低温で試料を磁化するための試料ストッカーの(a)設計図と(b)完成写真。(c)試料ストッカーには6つの試料固定台を収納可能。(d)磁石固定台。この磁石固定台も(c)の試料ストッカーに収納可能。

低温試料磁化・試料搬送システム(図1)は、研究代表者らのグループで稼働中のnano-SARPES装置に適合するような仕様とした。当該システムは、低温試料ストッカー、試料磁化用の永久磁石、磁石固定台、及び低温試料搬送機構により構成される。超高真空環境に対応させるために、150度以上でのベーキングが可能な材質で作製した。効率よく試料を冷却するために、試料ストッカーには無酸素銅を用いた。また、効率よく実験を行うために試料ストッカーには試料固定台を6つ収納できるようにした。

当該システムでは、超高真空環境下において試料固定台を液体窒素で120 K以下に冷却して磁化できるようになっている。低温試料搬送においては、試料固定台を掴む搬送機構の先端部品を極低温まで冷却可能な材料で製作し、これを熱絶縁用の材料を介して、試料搬送器本体と接続した。これにより先端部品を100 K以下に予冷しておけば、数分程度であれば120 K以下の温度を保持できるようになる。磁化された試料を予冷された低温試料搬送器で掴み、素早くnano-SARPES分析槽へ搬送することで低温試料搬送を可能にした。

## ② オペランド計測システムの開発

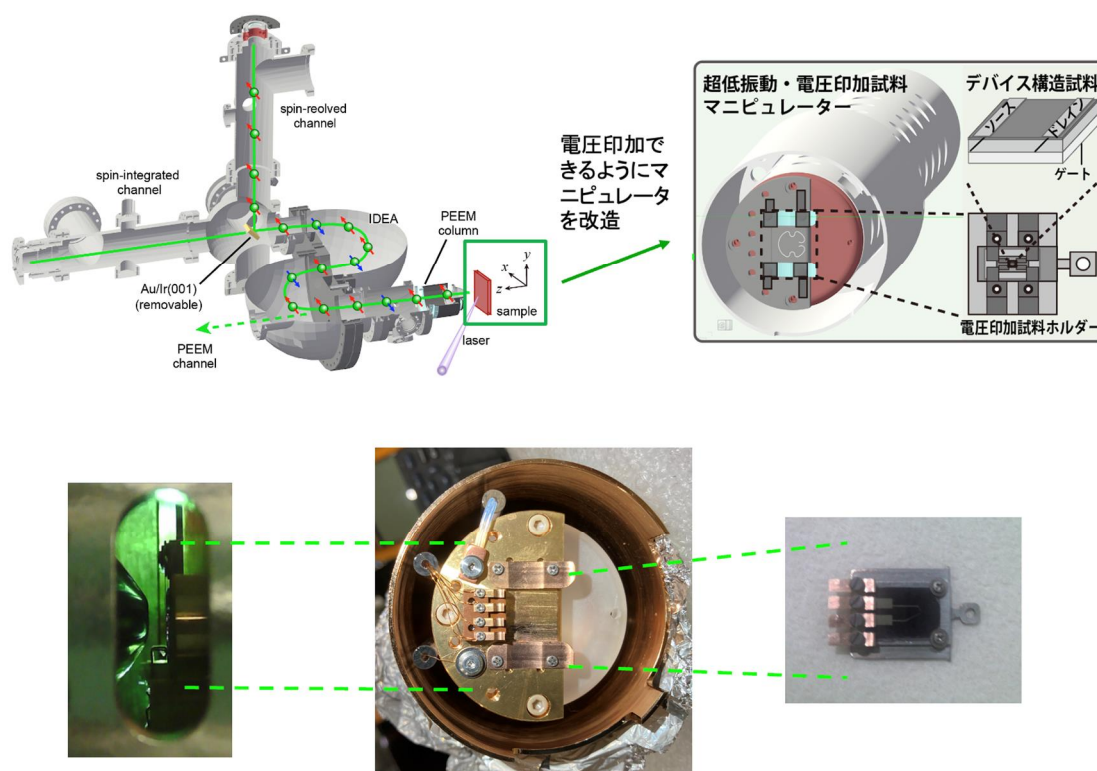


図2 .nano-SARPES 装置[1,2]とオペランド計測システムの概念図、及び完成写真。

オペランド計測システムは電極が付いた試料固定台、試料固定台に分析室内で電圧印加するための試料固定台受け、及び超高真空槽外部から電圧をかけるための直流電源から構成される(図2)。Nano-SARPES装置のエネルギー分解能や空間分解能への影響を最小限にするためのシステムを検討した。試料固定台や試料固定台受けの材質は全て非磁性材料で製作する。また光電子分光測定では、高精度なデータを取得するために試料を液体ヘリウムにより冷却する。したがって、試料固定台受けは液体ヘリウムで冷却できる構造とした。実際に作製した試料固定台受けと試料固定台の写真を図2に示す。試料固定台受けは、nano-SARPES装置の試料マニピュレーターの先端部分に取り付けられた。

このオペランド計測システムは、nano-SARPESの性能に影響を与えてはならない。このことを確認するために、空間分解能とエネルギー分解能の評価を実施した。図3(a)にSi基板上に作製したAg格子試料の光電子顕微鏡像を示す。この試料は $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ の正方形格子が縦横 $2 \mu\text{m}$ の間隔で

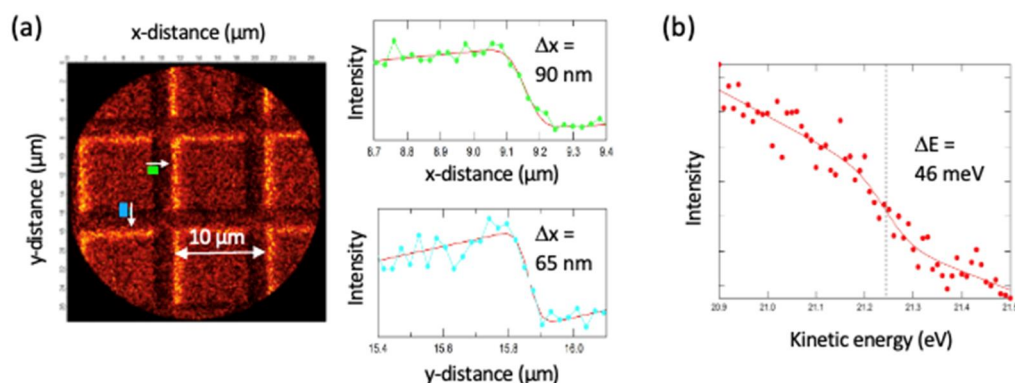


図3.(a) Si 基板上に作製した Ag 格子試料の顕微光電子分光イメージと強度プロファイルによる空間分解能評価。(b) Au 試料のフェルミエッジ測定によるエネルギー分解能評価。



配列している。この図から歪なくイメージを取得できていることがわかる。空間分解能を評価するために、イメージ中の線に沿って強度プロファイルを取得した。そしてこのデータをガウシアンで畳み込んだ階段関数によりフィッティングすることで空間分解能を求めた。その結果、空間分解能は $65\ \mu\text{m}\sim 90\ \mu\text{m}$ と見積もられ、 $100\ \text{nm}$ 以下になっていることがわかった。また、エネルギー分解能はAu試料のフェルミエッジから評価し、 $50\ \text{meV}$ 以下と見積もられた[図 3 (b)]。これらの結果は、本項目における数値目標をクリアしており、nano-SARPESの性能を損なうことなくオペランド計測システムの開発に成功したといえる。また、実際に試料からの光電子シグナルの取得にも成功している。以上をもって本項目の目標を達成した。

### ③ スピン分解光電子スペクトル高速自動解析システムの構築

本研究のコア技術であるスピン分解光電子分光装置は、光電子スペクトルを2次元空間(実空間or波数空間)+エネルギー+スピン+オペランドのパラメータを変化させる多次元分光計測である。多次元分光計測で得られるデータは膨大になるため、従来の解析手法では限界がある。そこで本項目では、機械学習を活用して、スピン分解光電子分光装置で得られる電子状態情報の計測データを高速高効率自動解析するシステムを開発した。

#### (3-a) スペクトル自動解析の高速化・高精度化

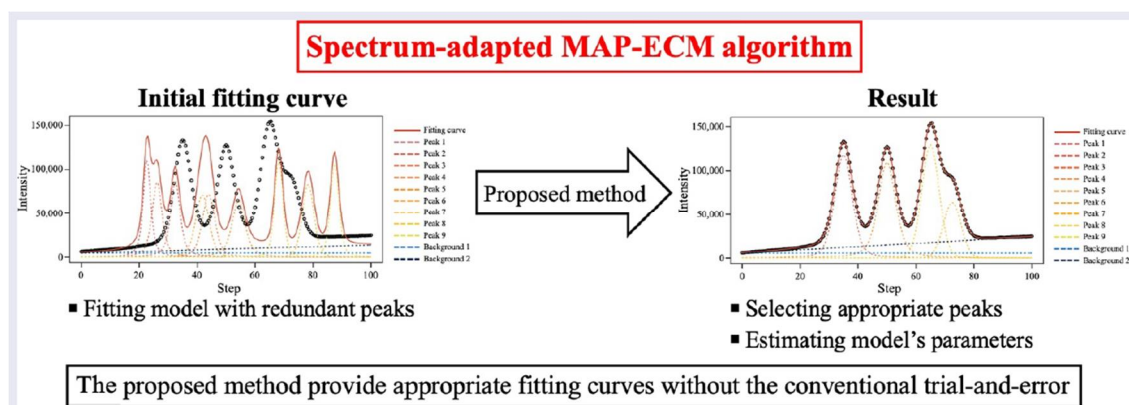


図 4. ”EMPeaks”とベイズ推定を組み合わせた高速自動ピークフィッティング+ピーク成分数推定の概念図

得られた光電子スペクトルは、ピーク位置やその半値幅から物理的解釈を行うため、関数フィッティング解析が必須である。従来の非線形最小二乗法による重回帰分析はノイズを拾って局所解に落ちやすく、S/N比が十分にとれない多次元計測のデータ解析には適していない。そこで本項目では、教師なし学習の混合分布関数モデルとEMアルゴリズムを改良してスペクトル構造のピーク検知に利用する”EMPeaks”というパッケージを活用し、これを光電子スペクトルの実験データ解析に最適化した(図 4)。スピン分解光電子分光装置の測定結果は、直接の検出器出力は画像データ群だが、これを実空間または波数空間の2次元空間分解のスペクトルに変換して数値データとして出力し、EM Peaksと呼ばれる機械学習スペクトル分析ツールに入力できるようになった。解析プロトコルにはスペクトル関数の多様化(Gauss関数に加えて擬Voigt関数、Lorents関数、非対称性の追加)、バックグラウンド自動処理機能を実装し、これをスペクトルイメージングの実データに適用して全自動ピークフィッティング解析を行い、スペクトル1本あたり1秒以下での自動解析速度を実現していることを実証した。さらに、ベイズ推定を取り入れて、元々はピーク成分数を決め打ちで与えていたものを、ピーク成分数の自動推定も実現し、さらなる属人性の低減に成功した[1,2]。

#### (3-b) 機械学習による画像データの超解像化

スピン分解光電子分光装置のPEEMモードで得られる実空間画像データは、長時間測定していると熱ドリフトや機械的振動による揺らぎの影響で空間分解能が低下してしまう。そこで本

項目では、短時間で取得した複数枚の低解像度画像から、機械学習を活用して高解像度画像を再構成し、データ取得の高効率化と空間分解能の向上につながる技術を開発した。

具体的には画像のスパース性に着目し、画像を小領域のパッチに分解して辞書基底の線形結合で表現するスパースコーディングの手法を用いる。低解像度画像用辞書を高解像度画像用辞書基底に置き換えることで高解像度化するが、辞書の準備は過去の装置実験データと観測モデルを基に構築することで再構成の精度を担保できた[Y. Igarashi, N. Nagamura, *et al. submitted*].

### (3-c) フェルミ面高速自動解析プロトコルの開発

スピン分解光電子分光装置のARPESモードで得られる波数空間画像データは等エネルギー面の電子状態密度を反映しており、スピン偏極率やキャリア伝導度などの物性値に関係するフェルミ面の形状を可視化することができる。スピン分解光電子分光装置では、従来の光電子分光装置と異なり、フェルミ面を直接出力として高速取得できる。得られるフェルミ面の画像データセットから、特異な物性の創発予測や、欲しい物性を発現するフェルミ面の特徴的形状の発見に展開できるように、機械学習を用いてフェルミ面形状といくつかの具体的な物性を紐づける手法について考案した。

具体的には、モデルデータとして第一原理計算により、ホイスラー合金系のフェルミ面の組成比依存性を出力し、主成分分析による次元削減処理を行った。状態密度 (DOS) からスピン偏極率を算出し、ラベルとして活用した。この結果、フェルミ面の組成による複雑変化を二次元空間で可視化することができ、各クラスタがスピン偏極率の変化に対応していることが分かった。また、フェルミ面形状が大きく変化する組成比の発見に成功し、先行研究と比較して、バンド分散にワイル点が出現する組成と一致しており、先行研究ともコンシステントな結果が得られた。今後、この成果をスピン分解光電子分光装置で得られたグラフェンデバイス構造のフェルミ面データセットに適用する。

### ④ 強磁性体基板上的グラフェンの評価

グラフェンはスピン軌道相互作用が弱いためスピン拡散長が長くスピン輸送のための主要材料として期待されている。スピン輸送性能のさらなる向上には、直接伝導に寄与するスピン誘起されたディラック電子のバンド構造とスピン偏極度を評価することが求められる。本研究では、スピン注入材料として重要な強磁性金属基板上的グラフェン、及びスピン輸送材料として重要な強磁性絶縁体基板上的グラフェンの構造と電子状態を評価した。

#### (4-a) ニッケル基板上的グラフェンの研究

強磁性金属基板上的グラフェンの研究では、基板としてニッケルNi(111)単結晶薄膜を用いた。Ni(111)単結晶薄膜はサファイア基板上に作製し、その上に化学気相 (CVD) 法によりグラフェンを成長させた。顕微ラマン分光を用いてグラフェンの層数を評価すると、我々の試料では大部分において単層グラフェンが成長していることがわかった [図 5 (a,b)]。低速電子回折 (LEED) ではシャープな回折スポットが観測され [図 5 (c)]、よく秩序化されたグラフェンが成長していることがわかった。

グラフェン/Ni(111)の電子状態を明らかにするためにARPESを行った。ARPESは広島大学放

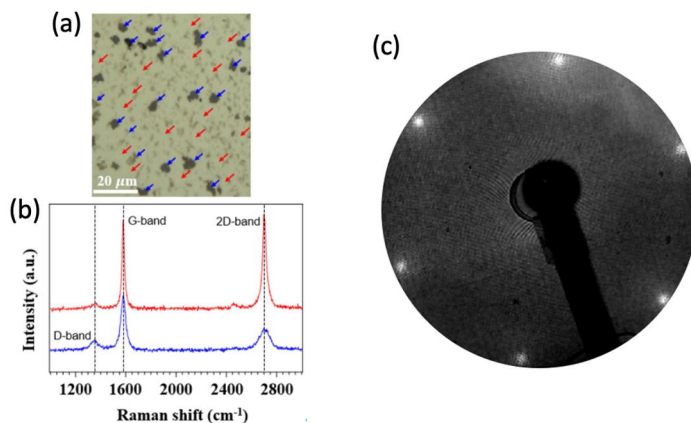


図 5. (a) Ni(111)単結晶薄膜上に CVD 成長させたグラフェンの光学顕微鏡像、及び(b)顕微ラマンスペクトル。(a)中の赤(青)矢印で示された領域で測定されたラマンスペクトルを赤(青)曲線で示す。(b) グラフェン/Ni(111)の LEED パターン。



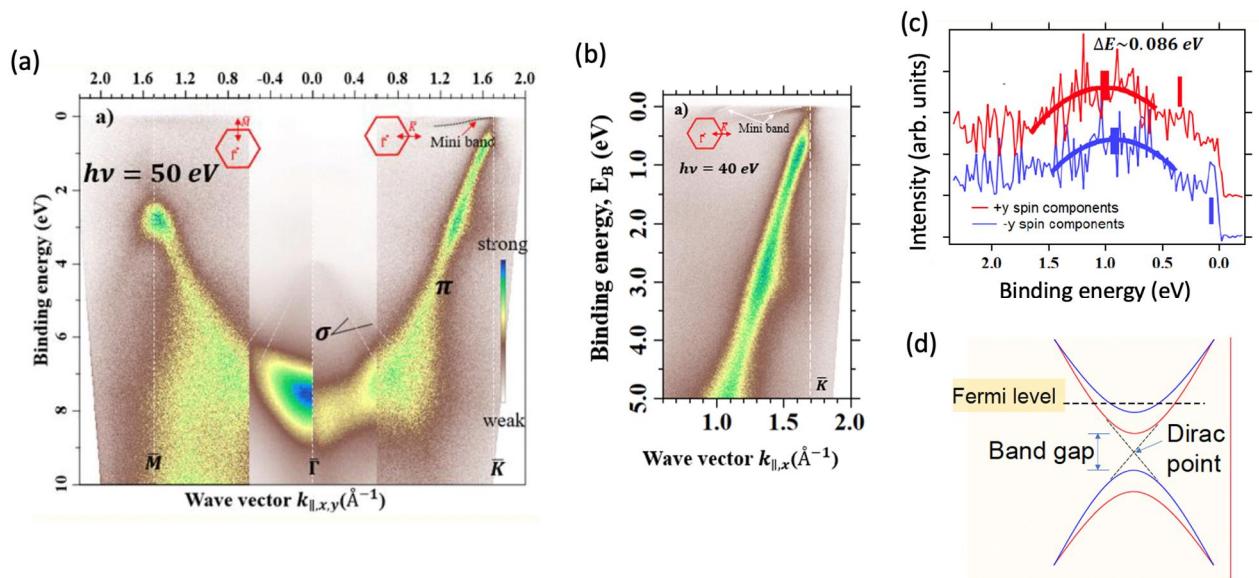


図 6 . (a) グラフェン/Ni(111) の ARPES イメージ。励起光のエネルギーは 50 eV。 (b) K 点近傍で測定された ARPES。 (c) K 点におけるスピン分解光電子スペクトル。赤プロットと青プロットはそれぞれ多数スピン状態と少数スピン状態を示す。 (d) スピン誘起されたグラフェンのディラックバンドの概略。

射光科学研究所 (HiSOR) にて実施した。幅広いエネルギー領域での ARPES では、グラフェンの  $\pi$  結合に由来し  $\Gamma$  点に最低エネルギーを持つ電子バンド (ディラックバンド) と  $\sigma$  結合に由来する  $\Gamma$  点に最高エネルギーを持つ電子バンドを観測した [図 6 (a)]。図 6 (b) に示す K 点近傍における高分解能 ARPES では、ディラックバンドに加えてフェルミ準位付近にエネルギー分散が小さいミニバンドを観測した。励起光のエネルギーを変化させて ARPES 測定を行ったところ、このミニバンドは励起光のエネルギーによらず同じ結合エネルギーに観測された。これはこのバンドが三次元的なエネルギー分散を持たない二次元電子状態であることを意味する。また、このミニバンドはディラックバンドと重なる領域で光電子強度が急激に増大している。したがって、このミニバンドはグラフェンと Ni 界面での混成により形成された電子状態であると考えられる。さらに、このバンドについてスピン分解光電子分光を行ったところ、スピン偏極が観測された [図 6 (c)]。よって、グラフェンと Ni 界面での混成によりグラフェンにスピンの注入が誘起されたと結論付けられる。Ni からグラフェンにスピン注入できる可能性を示唆する。

#### (4-b) イットリウム鉄ガーネット基板上的グラフェンの研究

強磁性絶縁体上のグラフェンの研究では、強磁性絶縁体基板としてイットリウム鉄ガーネット YIG(111) 単結晶薄膜を用いた。この YIG 基板上に市販 (Graphenea 社製 easy transfer) のグラフェンを転写して、その構造と電子状態を調べた。構造の評価には顕微ラマン分光と透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた。電子状態評価には ARPES を用いた。

図 7 に本研究で使用した市販の転写用グラフェンの TEM 像を示す。原子分解能の TEM 像から高品質のグラフェンが作製されていることがわかる。また、グラフェンの総数のヒストグラムより、複数層のグラフェン領域があるものの、全体の 7 割程度は単層グラフェンである

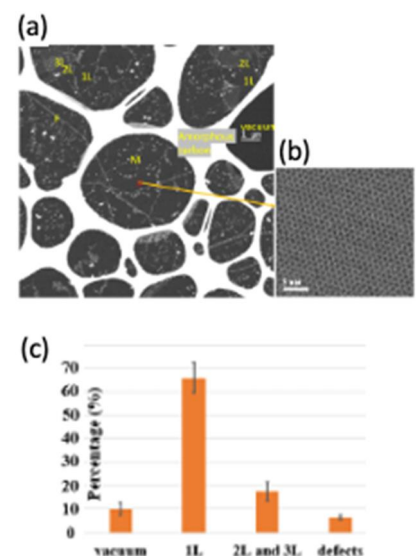


図 7 . (a, b) 本研究で使用した市販のグラフェンの TEM 像。 (c) TEM 像から求めたグラフェン総数のヒストグラム。

ことも確認できた。

図8にグラフェン/YIG(111)のARPES結果を示す。ここで、ARPESで観測されるディラックバンドは、光電子放出過程におけるマトリックスエレメントの効果により第一ブリュアンゾーンのみで観測される。YIG (111) 基板由来のバンドは、フェルミ近傍で観測されていない。また、ディラックバンドは、 $1.65 \text{ \AA}^{-1}$ でフェルミ準位を横切っていることがわかった。これは、ディラック点がフェルミ準位よりも上のエネルギーにあることを意味する。

先行研究では、グラフェン/YIG(111)のフェルミ準位付近にスピン偏極度が誘起されることが示されている。しかしながら、一般論として、グラフェンと基板との間に強い相互作用があるとディラック電子状態が壊れてしまう可能性が指摘されている。先行研究は波数積分された手法で計測しているため、YIG(111)基板上のグラフェンにおいてディラックバンドが生き残っているかどうかは明らかにされていない。本研究ではARPESを用いてグラフェン/YIG(111)のバンド構造を可視化し、グラフェン/YIG(111)に無傷のディラックバンドが存在することを実証した。先行研究と本研究の結果を併せて考えると、グラフェン/YIG (111) にはスピン偏極したディラック電子が存在すると結論付けられる。また、電気伝導に寄与するフェルミ準位近傍にはYIG(111)基板由来の電子状態も観測されていないため、電気伝導経路はグラフェンのみであることもわかる。よって、YIG(111)基板上のグラフェンは理想的なスピン輸送材料となりうる。

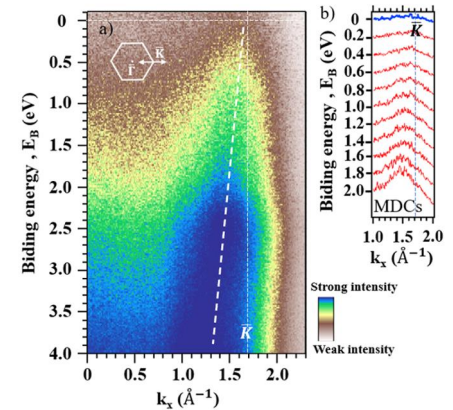


図8. グラフェン/YIG(111)のARPESイメージ。白点線はディラックバンドの位置を表す。

#### ⑤ スピン注入されたグラフェンの電子状態評価

グラフェンに強磁性体電極接合したデバイス素子試料（以降、単にグラフェンデバイス試料と呼ぶ）を作製した（図9(a)）。このグラフェンデバイス試料は、 $\text{SiO}_2$ 基板上にグラフェンを転写し、そこにフォトリソグラフィによりNi電極を作製した。試料は真空槽に入れる前にリソグラフィ過程で使用するレジストを除去するためにアセトンに24時間浸された。その後、超高真空槽内において350度で加熱することで表面の清浄化を行った。

図9(b)にグラフェンデバイス試料のスピン積分光電子分光イメージを示す。Ni電極からの光電子強度は明確だが、グラフェンからの光電子強度は微弱である。図9(c)にはスピン分解光電子分光イメージを示す。Ni電極領域では10~20パーセント程度のスピン偏極度が観測されており、Niバルクのスピン偏極度と比較してもっともらしい値である。しかしながら、グラフェン領域では光電子強度が微弱であるため、明確なスピン偏極を観測することができなかった。

今回の実験ではグラフェンデバイス試料の顕微光電子分光を行ったものの、グラフェンから

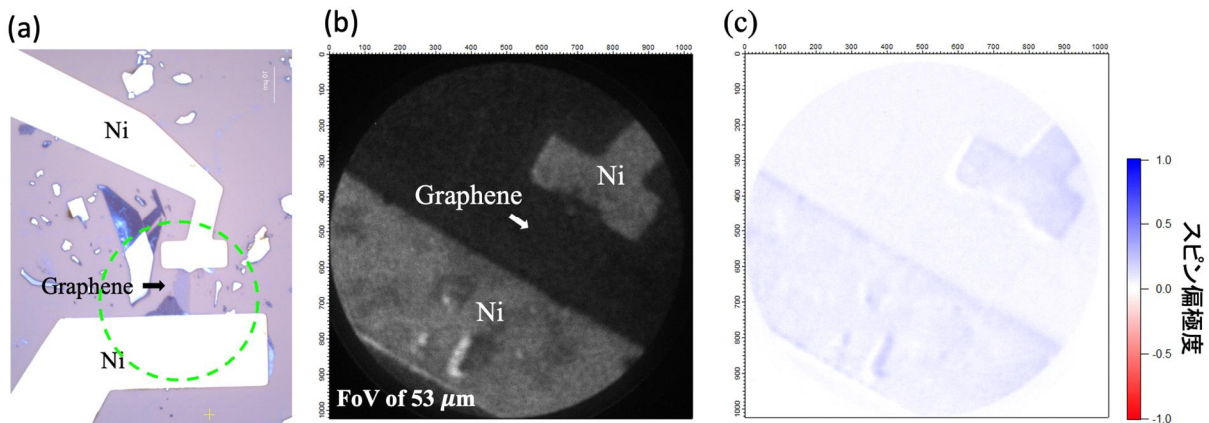


図9. グラフェン/Ni 接合素子の(a)光学顕微鏡像、(b)スピン積分光電子分光イメージ、及び(c)スピン分解光電子分光イメージ。



は十分な光電子シグナルを観測することができなかった。その一つの原因として、グラフェンデバイス試料を作製する際に使用するレジストが表面に残っていることによる可能性が考えられる。光電子分光測定は表面敏感な計測手法であるため、プロセスで使用するレジストの除去方法を改良する必要があるかもしれない。

## ⑥ プロジェクトの総合的推進

プロジェクトの総合的推進では、代表者のリーダーシップのもとに研究が進められた。

## ⑦ 自発的な研究活動等

### ●イメージング型nano-SARPES装置の高度化

新規材料開拓やデバイス設計を目指す上で、機能発現の鍵となるフェルミ準位近傍の電子状態を明らかにすることは重要である。SARPESは物質のスピンの偏極電子状態を観測できる実験手法であり、スピンを利用した材料研究に有用である。これまで我々はエネルギー分解能と運動量分解能において世界トップの実験装置を開発し、電子物性研究分野の発展に大きく貢献してきた。一方、近年の量子材料やスピントロニクス材料の開発では、数マイクロメートル以下の局所的な電子状態を計測することが求められている。しかしながら、これまでこのような高い空間分解能でスピン分解光電子分光に成功している例はなかった。本研究では、我々がNIMSにおいて開発・運用しているイメージング型スピン分解光電子分光装置の高度化を実施し、400nmの空間分解能を有するnano-SARPES装置の開発に成功した[3-6]。また、イメージング式スピン検出器も開発し、スピン分解光電子分光のデータ収集効率を従来型装置と比較して4桁向上させた(図10)。本装置を用いることで、従来のスピン分解光電子分光では測定が不可能だった微小材料や不均一材料のスピン偏極電子状態測定への展開が期待される。

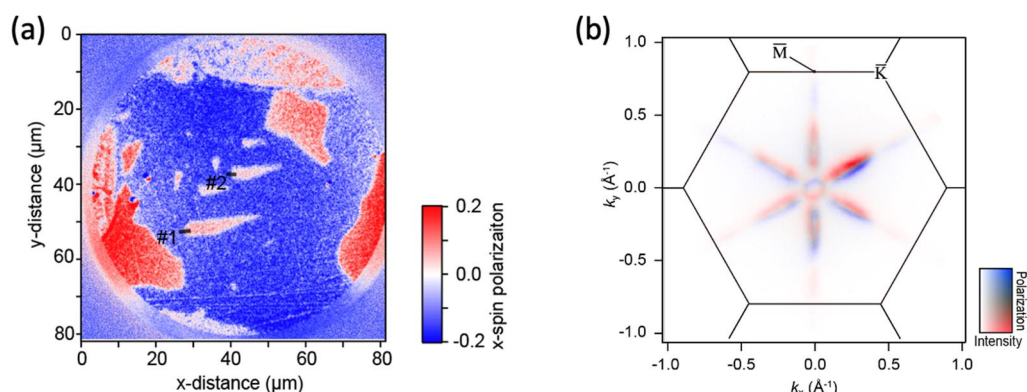


図10. イメージング型 nano-SARPES 装置で測定した(a)多結晶鉄のスピン分解実空間イメージと(b) Bi(111)単結晶薄膜のスピン分解運動量空間イメージ

### ●トポロジカル絶縁体 $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ のスピン偏極電子状態の研究

通常の絶縁体とトポロジカル絶縁体の間の相転移であるトポロジカル相転移は、系の組成、格子定数、膜厚を調整することで制御できることが知られている。トポロジカル相転移によって生じる電子構造の変化を理解することは、基礎的な興味だけでなく、応用面でも重要である。本研究では、鉛系三元トポロジカル絶縁体のトポロジカル表面状態が、トポロジカル相転移に起因するラッシュバ型表面状態を伴うことを明らかにした。

本研究では、 $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  ( $x = 0.55, 0.70, 0.79$ ) の電子状態をARPESとSARPESにより調べた(図11)[7]。トポロジカル表面状態の分散特性は、先行研究の結果と一致する。ところが驚くべきことに、ディラック

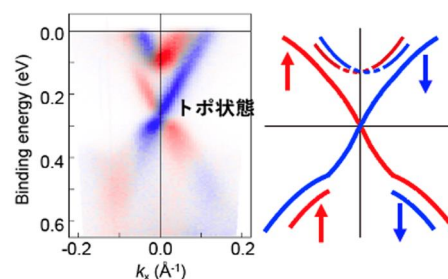


図11.  $\text{Pb}(\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{0.55})_2\text{Te}_4$  のスピン分解光電子分光イメージ。

ク点から離れた領域においても、スピン偏極表面状態の存在が明らかにされた。さらに興味深いことに、このスピン偏極表面状態は、トポロジカル表面状態に連続的に繋がることもわかった。この結果は、この系のトポロジカル相転移を考慮することで説明できることを理論的に解明した。

本研究はスピン機能材料の開発において重要である。従来のスピン輸送材料の設計では、トポロジカル表面状態のみに焦点が当てられていた。一方、本研究ではトポロジカル絶縁体ではトポロジカル表面状態以外にもスピン偏極電子状態は存在することを示し、これらを総合的に考慮することで、材料の性能を最大限に引き出すことができることを提案した。

#### ●単原子層ラシュバ分裂系のスピン可視化

SARPESは物質から放出された「光電子」のスピン偏極度を定量分析する計測手法である。これまで我々はトポロジカル表面状態やラシュバ分裂電子状態などの強くスピン結合した表面状態から放出された光電子のスピン偏極度について研究してきた。本研究では、Ge(111)基板上に作製したPb単原子層[Pb/Ge(111)]のスピン偏極表面状態から放出された光電子のスピン偏極度を調べた[8]。その結果、同じ直線偏光であってもp偏光条件で励起した場合とs偏光条件で励起した場合とでは観測される光電子のスピン偏極度は反転することがわかった(図12)。双極子遷移選択則を考慮すると、これは鏡映面に対して対称な軌道と非対称な軌道は互いに反対向きのスピンと結合し、系の始状態はこれらの線型結合で表され、直線偏光を用いて軌道選択的に励起していることを意味する。直線偏光で励起された光電子スピンは、軌道選択励起を用いたモデルで説明できることがわかった。

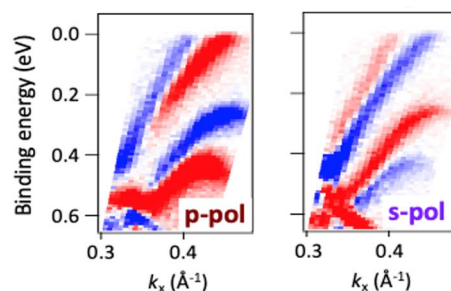


図12. Pb/Ge(111)スピン分解バンド構造イメージ。

#### ●組成傾斜試料を用いた高効率電子状態解析と新材料開発

ハーフメタル材料は、伝導電子のスピンが一方方向に揃った高いスピン分極状態を有する磁性材料であり、次世代ハードディスクのリードヘッド用の電極材料などとして期待を集めている。しかしながら、スピン分極状態の直接的な計測には、エネルギーの低いX線などを使ったスピン分解光電子分光によって長い計測時間をかける必要があり、効率的な材料開発のために短時間でスピン分極状態を評価する手法が求められていた。本研究では、効率的にハーフメタル材料の組成の最適化や新材料開発するための新手法の実現を目指した[9]。代表的なハーフメタル材料として知られる  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  を対象に、1つの基板上でコバルト(Co)とマンガン(Mn)の組成比を10~40%の原子組成比で変化させた薄膜を作製し、NanoTerasuの放射光を用いた光電子分光計測を行った。その結果、短時間で大量の電子構造の組成比依存性データを獲得し、これを解析することで、Mnが27%のときに最も高いスピン分極が得られることを同定することに成功した(図13)。このようなスキームは他の材料系にも適用できることを実証した[10]。

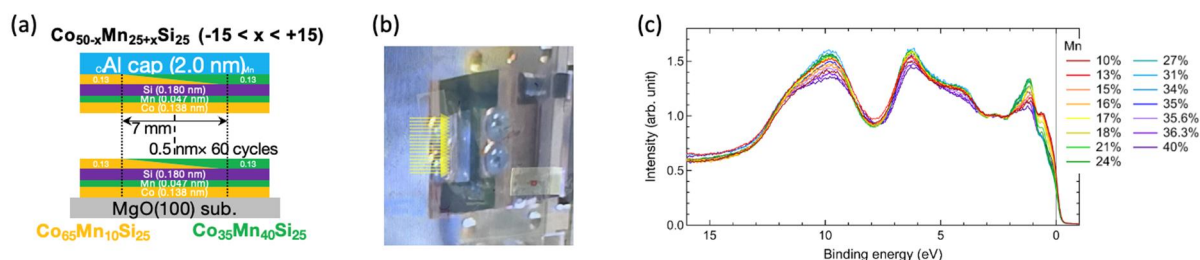


図13. (a)組成傾斜 Co-Mn-Si 系ハーフメタルホイスラー合金の概略。(b)光電子分光測定で用いた試料の写真。(c)光電子分光スペクトルの組成依存性。

[参考文献]

- (1) T. Matsumura, **N. Nagamura** et al., Science and Technology of Advanced Materials: Methods **4**, 2373046 (2024).
- (2) **永村直佳**, 安藤康伸, 表面と真空 **67**[10], 500 (2024).
- (3) Development of a Photoemission Microscopy Apparatus Using a Vacuum Ultraviolet Laser **K. Yaji**, S. Tsuda, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **22**, 46-52 (2024).
- (4) Time-of-flight type photoelectron emission microscopy with a 10.9-eV laser S. Tsuda, **K. Yaji**, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, **22**, 170–173 (2024).
- (5) Visualization of spin-polarized electronic states by imaging-type spin-resolved photoemission microscopy **K. Yaji**, S. Tsuda, Science and Technology of Advanced Materials: Methods **4**, 2328206 (2024).
- (6) Moiré superlattices of antimonene on a Bi (111) substrate with van Hove singularity and Rashba-type spin polarization T. Nakamura, Y. Chen, R. Nemoto, W. Qian, Y. Fukushima, K. Kawaguchi, R. Mori, T. Kondo, Y. Yamaji, S. Tsuda, **K. Yaji**, T. Uchihashi, Communications Materials **5**, 167 (2024).
- (7) Visualization of spin-polarized surface resonances in Pb-based ternary topological insulators **K. Yaji**, Y. Hattori, S. Yoshizawa, S. Tsuda, F. Komori, Y. Yamaji, Y. Fukushima, K. Kawaguchi, T. Kondo, Y. Tokumoto, K. Edagawa, T. Terashima, Scientific Reports **14**, 25868, (2024).
- (8) Spin polarization of photoelectrons emitted from spin-orbit coupled surface states of Pb/Ge(111) **K. Yaji**, K. Kuroda, S. Tsuda, F. Komori, Microscopy **73**, 439–445 (2024)
- (9) High-throughput evaluation for half-metallicity of Co<sub>2</sub>MnSi Heusler alloy using composition-spread films and spin-integrated hard X-ray photoelectron spectroscopy R. Toyama, S. Tsuda, Y. Iwasaki, T. D. Phan, S. Yamamoto, H. Yamane, **K. Yaji**, and Y. Sakuraba, Science and Technology of Advanced Materials **26**, 2439781 (2025).
- (10) Structural, optical, and electronic properties of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (0 ≤ x ≤ 0.38) films pseudomorphically grown on Zn-polar ZnO substrates Y. Kozuka, S. Tsuda, T. D. Phan, **K. Yaji**, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, T. Hiroto, T. Makino, J. Falson, A. Tsukazaki, and M. Kawasaki, Materials Today Quantum **6**, 100036 (2025).

#### 4. 委託業務全体の成果

##### 4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

該当無し

##### 4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

これまで光電子分光は物質の定常状態における電子状態を計測する手法として用いられてきた。このような理想系での計測は基本的な物理法則を理解する上で役に立つ。一方、応用研究や産業界における材料やデバイス開発においては理想的な系における物理法則をそのまま適用することは難しい。材料やデバイス開発において役に立つ評価システムとするためには、実際の動作環境においてスピンも含めた電子状態を評価することが求められていた。事実、これまで基礎研究だけでなく応用研究や産業界においてもSARPESを用いてスピン偏極バンド構造やスピン偏極度を評価したいという要求はあった。しかしながら実際に活用される機会はほとんどなかった。この理由として、「実材料やデバイス計測のための空間分解能の不足」、「動作環境における計測技術の未確立」、「SARPESの極端に低いデータ収集効率」が挙げられる。本研究においてこれらの課題が解決された。本研究の成果は、材料やデバイスの動作環境計測への道を開くものであり、当該分野の新パラダイムの構築に大きく貢献することが期待される。



#### 4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

- 「物質・材料研究機構におけるマルチチャンネル顕微スピン分解光電子分光の開発と、これを用いた材料研究の展望に関する記事」(日刊工業新聞 2025 年(令和 7 年)2 月 20 日 26 面)
- 「機械学習による高速自動ピークフィッティング ～ありそうでなかったスペクトル解析～」miLab に記事が掲載(2025/3/25)

### 5. プロジェクトの総合的推進

#### 5. 1 研究実施体制とマネジメント

本研究ではNIMSの定年制研究職員 3 人と本事業で雇用したのポスドク 1 人のグループで実施された。グループが小さく、メンバー全員が同じ組織に所属しているため容易にマネジメント可能であった。装置開発ではグループ内での協力が重要であるため、グループメンバー同士の情報共有を密にして互いの連携を強化した。すべての情報を研究開発代表者が一括管理し、自らのグループでの新しい知見、研究協力者の技術情報と新しい文献情報とを常に比較しながら、当初の方針とは異なる場合でも最新で確実な情報に基づいて最適な方向へ研究を向かわせた。なお、一部の論文は若手研究者育成の観点からポスドクに筆頭で執筆してもらい、矢治が責任著者となった。実験では申請者のグループに所属する研究業務員、博士研究員、大学院生の協力を得ることができた。

#### 5. 2 経費の効率的執行

新規設備の開発では自身で発案および設計図作成をすることで経費費を削減した。

### 6. まとめ、今後の予定

本研究は全て順調に進んだ。特に、強磁性体基板上のグラフェンの研究では、当初の計画に加えて、透過電子顕微鏡を用いることでより精密にグラフェン/YIGのドメイン構造を可視化することに成功した。データ分析では、バックグラウンド自動処理により、ハイスループット解析におけるピーク検知の精度向上(エラーバーが1/2程度)に成功した。最終年度には、オペランド計測システムの開発に成功し、世界初となるグラフェンデバイス素子のスピン分解光電子分光を実施した。難易度が高く挑戦的なテーマであったが、世界初となるデバイス素子のスピン分解光電子分光に成功した。ただし、光電子分光は表面敏感な計測手法であるため、デバイス作製プロセスにおけるレジスト残りなどが計測に影響を及ぼすことが新たにわかった。今後はこの問題を解決する方法を検討し、オペランド光電子分光を用いて動作環境における材料の電子状態の研究を展開する。全ての研究目標を達成することができたと総括する。

### 7. 研究発表、知的財産権等の状況

#### (1) 研究発表等の状況

| 種別   | 件数  |
|------|-----|
| 雑誌論文 | 11件 |
| 学会発表 | 42件 |
| 展示   | 2件  |
| 図書   | 1件  |
| プレス  | 0件  |
| その他  | 1件  |

(2) 知的財産権等の状況

該当無し

(3) その他特記事項

| 年月日             | 開催名称                 | 実施場所     | 備考           |
|-----------------|----------------------|----------|--------------|
| 2024/<br>11/6-7 | NIMS award symposium | つくば国際会議場 | 実行委員として運営に貢献 |