

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04633

研究課題名(和文) 分光的手法を用いた準結晶・近似結晶における擬ギャップの定量評価

研究課題名(英文) Quantitative evaluation of pseudo gap of quasi-crystal and approximant by spectroscopy

研究代表者

津田 俊輔 (TSUDA, Shunsuke)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・マテリアル基盤研究センター・主任研究員

研究者番号：80422442

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：準結晶は規則性を持つが周期性を持たないという特殊な結晶構造を持つ。この特殊な結晶相がなぜ安定化する仕組みとして、フェルミ準位近傍に擬ギャップを開くことで相を安定させていると考えられてきている。そこで本研究では擬ギャップを、直接観測できる手段である光電子分光測定から材料設計の指針を得ることを目的に研究を行った。

2種類のエネルギースケールの擬ギャップを見出した。フォノン起源と電子状態そのものの起源の可能性があり、その区別するためには(擬)バンド構造を直接観測することが必要であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

準結晶・近似結晶で擬ギャップが開くことは以前から議論されてきている。しかし系統的・定量的な議論はされてこなかった。本研究はその端緒となったと考えている。特に擬ギャップを定量的に評価するための指針を整理したことで、他のマクロ物性(比熱や電気伝導)との比較が容易になったと考えている。

今後さらに多くの系で準結晶・近似結晶で擬ギャップの評価を行い、熱電特性や磁性といった有用な物性との対応がつけば、材料としての新しい分野が拓けることが期待できる。

研究成果の概要(英文)： Quasicrystals have a peculiar crystal structure: they are regular but not periodic. It has been considered that a pseudogap near the Fermi level stabilizes this peculiar crystalline phase by opening a pseudogap. In this study, we investigated the pseudogap by means of photoelectron spectroscopy, which is a means to directly observe the pseudogap, in order to obtain guidelines for material design.

We found two types of energy-scale pseudogaps. The (pseudo)band structure must be directly observed in order to distinguish between the phonon origin and the origin of the electronic state itself.

研究分野：光電子分光

キーワード：光電子分光 擬ギャップ

1. 研究開始当初の背景

一般に、ある相を安定化させるためには系全体のエネルギーを下げる必要がある。電子物性での例を挙げると、超伝導相ではフェルミ面上の電子がそのエネルギーを下げてギャップを開くことで利得を得る。

準結晶はアモルファスとは異なり、規則性はあるが周期性を持たない特異な結晶相である。これまで報告されてきている準結晶の多くは合金系である。合金系化合物では Hume-Rothery 則が知られており、準結晶の分野でも適応されてきている。すなわち、フェルミ準位に擬ギャップを開くことにより系の安定性を獲得することで準結晶相が安定化しているというシナリオである。実際、いくつかの物質では擬ギャップが観測されており、この考え方は支持されている。一方で、擬ギャップがあるという点にのみが注目されてきており、定量的な評価に関する議論は極めて限られている。例えばブレークジャンクション法によるトンネル分光ではフェルミエネルギーにおける状態の減少と両側にピークが現れることが報告されている^[1]が、ピークの位置に言及するのみであり、それ以上の発展がみられなかった。

2. 研究の目的

準結晶という特異な結晶相の安定性を理解する上で擬ギャップは不可欠な要素である。にもかかわらず、擬ギャップを系統的にかつ定量的に評価した報告は見られない。そこで、本研究の目的は擬ギャップを通して準結晶相を安定化させているものは一体何かを探るために、分光的手法を用いて準結晶・近似結晶の擬ギャップを系統的かつ定量的に評価することである。

3. 研究の方法

一般に擬ギャップは3つの量、大きさ(Δ_{PG})、深さ(ΔI_{PG})、面積(ΔS_{PG})で特徴づけることができる。図1に模式図を示す。 Δ_{PG} はどの程度のエネルギー範囲の電子がその擬ギャップの形成に寄与するか、つまり起源に関する量、 ΔS_{PG} は関与した電子の数、つまり擬ギャップ形成でエネルギー利得を得た電子の総量に関する量、 ΔI_{PG} はマク

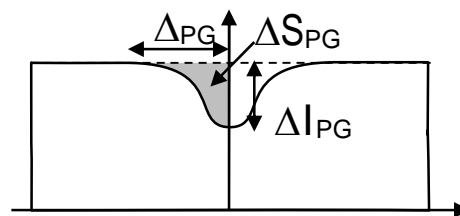


図1 擬ギャップの模式図。

ロ物性(電気伝導度や比熱等)に現れるフェルミ準位上の状態数の変化量に対応する。そこで本研究ではこれらの量に対して系統的な測定を行う。超高分解能光電子分光はこれらの量を直接観測できる。そこで超高分解能光電子分光測定から評価を行った。

4. 研究成果

研究開始当初には反強磁性を示す近似結晶において、反強磁性温度付近から非占有電子状態側に急速に成長する状態密度を見出したが、これはエネルギー分解能の1/10程度の解析誤差でも生じることがわかり、強い主張はできないことが分かった。その過程で2つのエネルギースケール(20 meV、50 meV)を持つ擬ギャップがあることがわかってきた。磁性を示さない系でも同様の測定を行った結果、同様に2つのエネルギースケールを持つ擬ギャップがあることがわかった。後者について組成および構造の異なるシリーズで測定した結果、 Δ_{PG} にはほとんど変化がないことが分かった。 $\Delta_{PG} \sim 50$ meVの擬ギャップについては ΔI_{PG} 、 ΔS_{PG} ともに組成・構造依存性が見られた。試料のできやすさ(～系の安定性)の傾向と大まかには一致した。一方 $\Delta_{PG} \sim 20$ meVの擬ギャップについては ΔI_{PG} 、 ΔS_{PG} ともに組成・構造依存性はほとんど見られなかった。

擬ギャップの起源と定量評価のためには波数空間での測定が非常に有効である。前述の通り長周期構造はないため厳密な意味でのバンド構造は定義できないが、準結晶における擬バンド構造ともいえるような波数依存の電子状態の報告例はある^[2]。しかし大型の単結晶の作成は困難でありかつ劈開は不可能であることから、顕微光電子分光の可能性を探ってきた。つまり、多結晶は小さな単結晶の集合であるため、適切な条件を整えれば角度分解顕微光電子分光測定が可能であろうということである。これまでに空間分解能40nmを切る実空間測定に成功している^[3]。また10 μ m程度の領域のARPES測定にも成功した。今後準結晶系への適用を目指して開発を続けている。

[参考文献]

[1] J. T. Okada *et al.*, JPSJ **76**, 033707 (2007).

[2] E. Rotenberg *et al.*, Nature **406** 602 (2000).; V. A. Rogalev *et al.*, Nature commun.

10.1038 (2015).

[3] K. Yaji and S. Tsuda, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **22**, 46 (2024).; K. Yaji and S. Tsuda, STAM method 4, 2328206 (2024).; S. Tsuda and K. Yaji, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **22**, 170 (2024).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Tsuda Shunsuke, Yaji Koichiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Time-of-Flight-type Photoelectron Emission Microscopy with a 10.9-eV Laser	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 170 ~ 173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2024-005	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 Yaji Koichiro, Tsuda Shunsuke	4. 巻 4
2. 論文標題 Visualization of spin-polarized electronic states by imaging-type spin-resolved photoemission microscopy	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials: Methods	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/27660400.2024.2328206	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 Yaji Koichiro, Tsuda Shunsuke	4. 巻 22
2. 論文標題 Development of a Photoemission Microscopy Apparatus Using a Vacuum Ultraviolet Laser	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 46 ~ 52
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2023-066	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 Tsuda Shunsuke, Yoshinari Asako, Takezawa Shingo, Ohishi Kenta, Nagamura Naoka, Zhang Wenxiong, Iwasaki Yutaka, Takagiwa Yoshiki	4. 巻 10
2. 論文標題 Effect of carrier doping on the electronic states of earth-abundant Fe-Al-Si thermoelectric materials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Research Express	6. 最初と最後の頁 055506 ~ 055506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2053-1591/acd438	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6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 S. Tsuda et al
2. 発表標題 Photoemission study of thermoelectric Fe-Al-Si alloy
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Tsuda et al
2. 発表標題 Evaluation of electronic structure of Fe-Al-Si thermoelectric materials using photoelectron spectroscopy
3. 学会等名 NIMS先端計測シンポジウム2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Yaji, S. Tsuda
2. 発表標題 Current status of imaging-type photoemission microscopy in NIMS
3. 学会等名 9th FOCUS workshop: Photoemission Microscopy (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 矢治光一郎、津田俊輔
2. 発表標題 NIMSにおける顕微スピン分解光電子装置の現状I
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 津田俊輔、竹澤伸吾、矢治光一郎
2. 発表標題 NIMSにおける顕微スピ分解光電子装置の現状II
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Tsuda et al.
2. 発表標題 Current Status of Imaging-type Photoemission Microscopy with nano-ESCA in NIMS
3. 学会等名 分子研研究会 光電子分光研究会「明日の放射光光電子分光研究展開のシーズとニーズ」
4. 発表年 2023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
---------	---------