

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03550

研究課題名(和文) 第一原理バンド計算に基づく光電子スペクトル解析プログラムの開発

研究課題名(英文) First-Principles-Calculation Program of Valence-Band Photoemission Spectrum by an Atomic-Limit Model on the basis of FLAPW Method

研究代表者

浜田 典昭 (Hamada, Noriaki)

東京理科大学・理工学部物理学科・教授

研究者番号：00126145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：第一原理電子状態計算をベースに光電子スペクトルを計算することにより、実験結果を解析するプログラムを開発した。(1)入射光のエネルギーが10,000eV程度までの原子光イオン化断面積を計算するプログラムを作成し、結晶の全状態密度を可能な限り正確に原子軌道部分状態密度の和として計算する手法を開発することによって、多結晶の光電子スペクトルを高速に計算するプログラムを作成した。スペクトルの偏光依存性や入射光エネルギー依存性など見ることにより、各原子軌道のスペクトル形状への寄与を確かめた。(2)入射光の偏光に対して原子光イオン化振幅の磁気量子数依存性を計算するプログラムを開発し、擬二次元結晶に適用した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質の多様な性質は電子状態によって発現されており、したがって、電子状態を理解することは物質を理解し、さらには、有用な物質を新たに設計し、利用して行く上で不可欠のものである。さまざまな物性測定の中で、光電子分光法は、電子状態を直接観測し、電子状態理論の正しさ、また、不十分さを端的に判定することができるユニークな実験手段である。本研究は、この実験と理論の比較をより高い精度で効率的に行うことが目的であり、物性研究の基盤をより確かなものにするに依って、学術的のみならず、人類文化の基礎をより確固としたものとするものである。

研究成果の概要(英文)：A set of program codes was developed to calculate the photoelectron differential cross section (PE-DCS) of the valence band by an atomic-limit model on the basis of full-potential linearized augmented-plane-wave method. The photoionization differential cross section (PI-DCS) of each atomic subshell is calculated in high accuracy for the linearly polarized photon up to 10,000 eV. The partial density of states (PDOS) is evaluated for a nearly-neutral atomic sphere. The dependence of the photoemission spectrum on the polarization and the energy of the incident photon has been shown to be helpful to understand the electronic structure of crystal.

研究分野：第一原理電子状態計算

キーワード：汎用光電子解析プログラム 光電子分光スペクトル 原子光イオン化断面積 第一原理電子状態計算

## 1. 研究開始当初の背景

光電子分光法は価電子帯の状態密度やバンド構造といった物質の電子構造を直接測定するほぼ唯一の実験手法であり、光電子スペクトルの解析において、第一原理バンド計算による状態密度・バンド構造との比較は重要な役割を果たす。従って、バンド計算の状態密度が光電子スペクトルを再現するか否かの比較が、数十年に亘り多くの物質についてなされてきた。光電子放出過程は、元素/軌道ごとに光イオン化断面積が異なるので、実際の実験スペクトルの解析においては、バンド計算の各部分状態密度にイオン化断面積の重みを掛けて足しあわせた「理論スペクトル」を構成し、実験スペクトルと比較する。このような研究の蓄積の結果、次の3つの問題点が浮き彫りとなってきた。

- (a) 1990年代には既に、例えば酸化物中のO2pバンドの光電子スペクトル強度が、バンド計算の部分状態密度よりずっと大きいことが分かっていた [1]。原因は原子間に広がったO2p状態が部分状態密度に反映されないことにあるが、通常の計算方法ではこれを取り込むことができず、実験家は「O2pバンドの光イオン化断面積は3倍する(と実験に合う)」といった「理由無き」経験的手法を用いていた。
- (b) 近年、硬X線光電子分光により、これまで状態密度・光イオン化断面積共に小さくて無視できていた遷移金属の4sp状態が想定以上の大強度で観測される場合があることが明らかになってきた [2]。これらは原子状態では非占有準位であり、既存の光イオン化断面積の値が使えない。従って、4sp状態の物性における重要性を判断するための解析もほぼ手つかずの状態であった。
- (c) さらに、近年注目を集めているエレクトライドと呼ばれる物質では、原子の無いところに電子密度が存在し、部分状態密度を各原子に振り分ける解析自体が破綻してしまう [3,4]。

理論的には密度汎関数理論に基づく電子状態計算が発達し、実験に頼らず物性のある程度予言できるようになっている。これらの実験技術と理論計算は、エネルギー分解能の点で、ちょうど同程度の精度を持つ発展段階にあり、典型的には、数10 meV程度以下の実験と理論の不一致が議論されることが多くなった。

このような問題点の改善がなされてこなかった理由として、理論家と実験家の緊密な協力体制が欠けており、実験家の要望を理論家が把握してこなかったことが一因に挙げられる。

## 2. 研究の目的

光電子スペクトルの解析は、世界的にみても実験家が個々の事例に応じて様々な工夫を行っているのが現状である。また、光電子スペクトルの理論計算自体は物性との関連性よりも光電子放出プロセスそのものを重視する立場が多く、実験家が容易に使用できる汎用解析プログラムとしてはパラメータを用いるクラスターモデル計算しかない。そこで本研究は、第一原理の理論計算から実行する使いやすい光電子スペクトル解析プログラムを提供することによって、実験家が解析に割く労力を大幅に軽減し、測定から得られる情報を質・量共に大きく改善することを目標とする。

バンド計算そのものを光電子スペクトルの解析に利用するだけでは不十分であり、理論的に光電子スペクトルを計算し、定量的な不一致の原因を突き詰めて考えることが極めて重要になっている。それを可能にするために、まず次のことを実行することが有効である。

- (a) 理論計算からのアプローチとしては、今まで定性的にしか扱われていなかった「光電子の始状

態の性格」を定量的に議論できる情報として電子状態計算から提供することである。光電子スペクトルの実験と理論の不一致がエネルギーバンドのどの点で起こりやすいのか詳細に比較し、その不一致点が「始状態の性格」とどのように関連しているかを突き止める。

- (b) 実験からのアプローチとしては、測定装置の特性や測定条件を詳細に考慮し、スペクトルへの影響として取り入れることを考える。その上で、角度積分/分解、入射光エネルギー変化、偏光可変、といった、多様な測定法を実行する。

以上を実行するためには、(a)の定量的に信頼できる光電子分光解析プログラムを開発することがまず必要である。その後、この効率的プログラムを用いることによって実験結果の解析が容易になり、(b)の多様な測定への有効利用が可能となる。そのためには、理論家と実験家の協働が不可欠である。

光電子分光実験より得られる情報を正確に捉え・活用することを目的として、光電子スペクトルを第一原理電子状態計算の結果から計算する汎用プログラムを次の2段階に分けて開発する。

- (1) 原子の光イオン化断面積を計算するプログラムを作成し、光電子スペクトルの大部分を原子の電子軌道に帰属させる光電子解析プログラムの開発を行う。
- (2) 第一原理バンド計算によって得られる波動関数を用いて、原子に帰属しない電子も含めたさらに正確な光電子スペクトルを計算するプログラムの開発を行う。

各段階それぞれにおいて実用に耐える計算プログラムを完成し、使いやすい光電子スペクトル解析プログラムを提供することによって、実験家が解析に割く労力を大幅に軽減し、測定から得られる情報を質・量ともに大きく改善することを目標とする。

### 3. 研究の方法

光電子分光実験より得られる情報を正確に捉え・活用するために、全電子第一原理バンド計算法をベースに光電子スペクトルを計算する汎用プログラムを理論家と実験家が協力して開発する。従って、実験家の使用を念頭において、計算プログラムは使い易い操作性を持ったものとする。このプログラムを用いることにより、実験家が多くの時間を割いていた解析作業を効率良く行うことができるようになり、さまざまな物質について解析結果が蓄積される。その結果、解析理論の弱点が整理された形で明らかになり、優れた実用的解析プログラムの開発が推進されることとなる。

従来、角度積分光電子スペクトルは Yeh-Lindau Table などの原子の光イオン化断面積のデータベースを用いて解析されてきているが、これを固体物質中の電子に対して適用するにはデータベースの内容が不十分であり、その解析は正確さに欠ける部分があった。一方、光電子スペクトルを各原子からの寄与として捉えることは、電子状態を直観的に把握する上でも、あるいはある一連の物質系を系統的に理解する上でも、極めて重要な要素である。そこで第一段階においては基本的解析方法は従来のものを踏襲し、解析に必要なすべての原子軌道・入射光エネルギーについて原子の光イオン化断面積をプログラム内で計算し、第一原理全電子バンド計算結果からできるだけ正確な光電子スペクトルを得、使い易い汎用プログラムを開発する。

原子においては電子が占有されていない軌道が物質中では部分的に占有される。価電子帯の光電子分光では、これを考慮することが重要である。例えばナトリウム金属の状態密度においては、

3s 軌道に対して 3p 軌道が無視できない寄与をしているが、3p 軌道による光イオン化断面積は Yeh-Lindau Table には載っていない。このプロジェクトでは、まず、この光イオン化断面積を計算するプログラムの作成からスタートし、解析に必要な基礎データを漏れなく計算する。計算時間はバンド計算と比較して無視できるほどであり、解析精度の向上に加えて、ユーザに大きな時間の節約をもたらす。

固体中の電子波動関数の振幅を各原子に振り分ける一意的な方法はないが、これをできるだけ正確に行う方法を、以下の手順で開発する。まずは、全状態密度を部分状態密度に分ける幾つかの方法をさまざまな物質に適用し、経験的に使用に耐える方法を発見する。これを角度積分光電子分光スペクトルの計算に用い、実験結果と比較・検討し、計算手法に改良を加える。得られた知見を元に、固体内の電子の固有状態を各原子軌道に振り分ける方法を考案し、角度分解光電子分光スペクトルの解析に用いる。こうして、角度積分・角度分解光電子分光スペクトル両者について、光電子の始状態を解析する実用的プログラムを完成させる。

#### 4. 研究成果

第一原理電子状態計算をベースに光電子分光スペクトルを計算することにより、実験結果を解析するプログラムを開発した。

- (1) 入射光のエネルギーが 10,000eV 程度までの原子光イオン化断面積を計算するプログラムを作成し、結晶の全状態密度を可能な限り正確に原子軌道部分状態密度の和として計算する手法を開発することによって、多結晶の光電子分光スペクトルを高速に計算するプログラムを作成した。

このプログラムは結晶を構成する原子に応じた入射光エネルギーの選択などの実験計画を立案するのに役立ち、また、分光スペクトルの偏光依存性や入射光エネルギー依存性など見ることにより、各原子軌道の分光スペクトル形状への寄与などが分かり、電子状態計算の良し悪しの判断にも使用できる。とりわけ、原子の s,p,d,f 軌道成分の分光スペクトルへの寄与の解析は、偏光角 0 度と 90 度の 2 種類の測定を行うだけでも信頼性の高い実験データとなり、電子状態の性格をはっきり捉えることができることが分かった。この解析はバンド計算改良への示唆を与えるものとなった。

- (2) 角度分解光電子分光スペクトルを計算するプログラムの開発を行った。(1)において開発した手法を用いることにより、強度分布を近似的ではあるが高速に計算することができる。

- (3) 入射光の偏光に対して原子光イオン化振幅の磁気量子数依存性を計算し、利用することにより、角度分解光電子分光スペクトルの偏光依存性を計算することを目指すプログラムの開発を行った。特に、擬二次元結晶において顕著な偏光依存性を確かめることができた。

今のところ結晶の波動関数を用いた光電子分光計算の入り口に立っているに過ぎないが、このプログラムを土台にさらに精密な計算プログラムの開発を進めることができる。さらに、このプログラムは上記 (1) の状態密度を用いた多結晶の光電子分光計算の有効性と限界を判断するために用いることができることを確かめた。

光電子分光計算の時間はバンド計算と比較して無視できるほどであり、解析精度の向上に加えてユーザに大きな時間の節約をもたらす結果を得た。汎用プログラムとしての操作性に配慮しているが、今後、経験を積むことにより、さらに使い易いプログラムとして発展させる計画である。

近年注目を集めているエレクトライドと呼ばれる物質では、原子の無いところに電子密度が存在

し、部分状態密度を各原子に振り分ける解析では不十分であることが分かった。これは今後の課題としたい。

#### 参考文献

- [1] “Strong correlation effects of the Re5d electrons on the metal-insulator transition in Ca<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub>”, H. Iwasawa, T. Saitoh, Y. Yamashita, D. Ishii, H. Kato, N. Hamada, Y. Tokura, and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* 71, 075106-1–8 (2005).
- [2] “Electronic structure of hole-doped delafossite oxides CuCr<sub>1-x</sub>MgxO<sub>2</sub>”, T. Yokobori, M. Okawa, K. Konishi, R. Takei, K. Katayama, S. Oozono, T. Shinmura, T. Okuda, H. Wadati, E. Sakai, K. Ono, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Sugiyama, E. Ikenaga, N. Hamada, and T. Saitoh, *Phys. Rev. B* 87, 195124-1–8 (2013).
- [3] “Semimetallic bands derived from interlayer electrons in the quasi-two-dimensional electricle Y<sub>2</sub>C”, K. Horiba, R. Yukawa, T. Mitsuhashi, M. Kitamura, T. Inoshita, N. Hamada, S. Otani, N. Ohashi, S. Maki, J. Yamaura, H. Hosono, Y. Murakami, and H. Kumigashira, *Phys. Rev. B* 96, 045101-1–5 (2017).
- [4] “Ferromagnetic instability of interlayer floating electrons in the quasi-two-dimensional electricle Y<sub>2</sub>C”, T. Inoshita, N. Hamada, and H. Hosono, *Phys. Rev. B* 92, 201109(R)-1–4 (2015).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hirayama Naomi, Imai Yoji, Hamada Noriaki	4. 巻 127
2. 論文標題 Conduction band engineering of Mg <sub>2</sub> Si by isotropic strain for enhancement of thermoelectric performance: A first-principles study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 205107 ~ 205107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0001857	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 Tamatsukuri Hiromu, Murakami Youichi, Kuramoto Yoshio, Sagayama Hajime, Matsuura Masato, Kawakita Yukinobu, Matsuishi Satoru, Washio Yasuhito, Inoshita Takeshi, Hamada Noriaki, Hosono Hideo	4. 巻 102
2. 論文標題 Magnetism induced by interlayer electrons in the quasi-two-dimensional electride Y <sub>2</sub> C: Inelastic neutron scattering study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 224406-1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.224406	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 Hirayama Naomi, Iida Tsutomu, Sakamoto Mariko, Nishio Keishi, Hamada Noriaki	4. 巻 20
2. 論文標題 Substitutional and interstitial impurity p-type doping of thermoelectric Mg <sub>2</sub> Si: a theoretical study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 160 ~ 172
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/14686996.2019.1580537	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 Takahashi Kenta, Kato Ryo, Okawa Mario, Okuda Tetsuji, Yasui Akira, Ikenaga Eiji, Ono Kanta, Hamada Noriaki, Saitoh Tomohiko	4. 巻 88
2. 論文標題 Electronic Structure of a Delafossite Oxide CuAlO <sub>2</sub> in Comparison with CuCrO <sub>2</sub>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 074701-1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.074701	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 Inoshita Takeshi、Hirayama Motoaki、Hamada Noriaki、Hosono Hideo、Murakami Shuichi	4. 巻 100
2. 論文標題 Topological semimetal phases manifested in transition metal dichalcogenides intercalated with 3d metals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 121112-1;6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.121112	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15件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 江坂典起、中村拓海、金井大輔、大川万里生、芝田悟朗、小林義彦、保井晃、高木康多、浜田典昭、齋藤智彦
2. 発表標題 硬X線光電子分光によるペロブスカイト型コバルト酸化物RCoO <sub>3</sub> (R=La, Pr) のスピントロニクスオーバーの電子構造への影響の検証
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋謙太、加藤諒、大川万里生、奥田哲治、保井晃、池永英司、小野寛太、浜田典昭、齋藤智彦
2. 発表標題 テラフォサイト型銅酸化物CuCrO <sub>2</sub> およびCuAlO <sub>2</sub> の電子構造の比較研究
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浜田典昭、中村賢、高橋謙太、齋藤智彦
2. 発表標題 第一原理バンド計算に基づく光電子スペクトル解析プログラムの開発
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Noriaki Hamada, Satoshi Nakamura, Kenta Takahashi, and Tomohiko Saitoh
2. 発表標題 Development of program code for the first-principles photoemission-spectrum calculation
3. 学会等名 The 22nd Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculation (ASIAN-22) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浜田典昭、中村賢、齋藤智彦
2. 発表標題 第一原理光電子スペクトル計算プログラムの開発
3. 学会等名 スピントロニクス学術研究基盤と連携ネットワーク拠点 Spin Research Network of Japan [SpiN-RNJ] 2019年度(令和元年度)年次報告会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浜田典昭
2. 発表標題 第一原理光電子スペクトル計算プログラムの開発
3. 学会等名 第24回半導体におけるスピン工学の基礎と応用 (PASPS-24)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金井大輔、高柳亮平、中村拓海、大川万里生、小林義彦、小林正起、簀原誠人、堀場弘司、組頭広志、小野寛太、E. F. Schwier、島田賢也、齋藤智彦
2. 発表標題 共鳴光電子分光法によるPr <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> の電子構造の研究II
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Daisuke Kanai, Ryohei Takayanagi, Mario Okawa, Yoshihiko Kobayashi, Masaki Kobayashi, Masato Minohara, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Akira Yasui, Eiji Ikenaga, and Tomohiko Saitoh
2. 発表標題 Electronic structure of Pr <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> probed by photoemission spectroscopy
3. 学会等名 International Workshop on Trends in Advanced Spectroscopy in Materials Science (TASPEC) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤智彦
2. 発表標題 Spin crossover phenomena in trivalent Co oxides from a viewpoint of electronic structure
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Noriaki Hamada, Akira Masago, Hikari Shinya, Tetsuya Fukushima, and Hiroshi Katayama-Yoshida
2. 発表標題 Property of highly doped magnetic semiconductor - supercell band-structure-calculation approach -
3. 学会等名 CSRN-Osaka Annual Workshop 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金井大輔、高柳亮平、大川万里生、小林義彦、保井晃、池永英司、齋藤智彦
2. 発表標題 硬X線光電子分光法 (HAXPES) によるLaCoO <sub>3</sub> の電子構造
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 D. Kanai, R. Takayanagi, M. Okawa, Y. Kobayashi, M. Kobayashi, M. Minohara, K. Horiba, H. Kumigashira, A. Yasui, E. Ikenaga, and T. Saitoh
2. 発表標題 Electronic structure of Pr <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> showing a unique magnetic state
3. 学会等名 The 1st International Workshop on Momentum Microscopy and Spectroscopy for Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 D. Kanai, R. Takayanagi, M. Okawa, Y. Kobayashi, A. Yasui, E. Ikenaga, and T. Saitoh
2. 発表標題 Electronic structure of LaCoO <sub>3</sub> probed by Hard x-ray photoemission spectroscopy
3. 学会等名 The 23rd Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金井大輔、高柳亮平、大川万里生、小林義彦、保井晃、池永英司、齋藤智彦
2. 発表標題 特異な磁性状態を示すLaCoO <sub>3</sub> の電子構造の研究
3. 学会等名 2018年度量子ビームサイエンスフェスタ・第36回PFシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大江日南子、中島優世、大川万里生、野田正亮、菱田智子、大林和重、保井晃、池永英司、桑原英樹、齋藤智彦
2. 発表標題 La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> における価電子帯光電子分光スペクトルの温度・ $h\nu$ 依存性
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019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
研究 分担 者	齋藤 智彦  (Saitoh Tomohiko)  (30311129)	東京理科大学・理学部第一部応用物理学科・教授    (32660)	

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
---------	---------