

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：12611

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05262

研究課題名（和文）スピンおよび角度分解光電子分光の新たな計算法の開発と応用

研究課題名（英文）Development and application of a new method for calculating spin and angle resolved photoelectron spectroscopy

研究代表者

小林 功佳（Kobayashi, Katsuyoshi）

お茶の水女子大学・基幹研究院・教授

研究者番号：80221969

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：光電子分光の新たな計算方法の開発を行い、それをビスマス表面に適用して、実験とよく一致する結果を得た。特に、第一原理計算でよく用いられている周期的な薄膜構造の電子状態の計算結果から、光電子分光の計算に用いる時間反転LEED状態を構成する方法を新たに考案し、具体的な計算を行った。また、光電子のスピン偏極率の高率化に関する理論的研究を行い、高率化のための構造や条件、方法などを調べた。さらに、磁性遷移金属ダイカルコゲナイドの薄膜の計算を行い、光電子分光の実験との比較により、単層構造の決定を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光電子分光のこれまでは無い計算方法を新たに開発したことは、専門分野における学術的意義がある。特に、従来広く用いられている方法は、計算方法が複雑で、新たにプログラムを作成するためには多くの労力が必要であった。本研究の方法は、現在用いられている第一原理計算の結果を利用し、それにわずかに手を加えるプログラムを作成するだけで光電子分光の計算ができるため、この分野の多くの研究者にとって有益であると思われる。

研究成果の概要（英文）：We developed a new computational method for photoelectron spectroscopy, applied it to bismuth surfaces, and obtained results that are in good agreement with experiments. In particular, we devised a new method to construct the time-reversed LEED states used in photoelectron spectroscopy calculations based on the calculation results of the electronic states of repeated slab structures that are often used in first-principles calculations, and performed actual calculations. We also conducted a theoretical research on increasing the spin polarizability of photoelectrons, and investigated the structure, conditions, and methods for increasing the polarizability. Furthermore, calculations were made for thin films of magnetic transition metal dichalcogenides, and the monolayer structure was determined by comparison with photoelectron spectroscopy experiments.

研究分野：表面物理学

キーワード：光電子分光 理論 第一原理計算

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

最近、スピンおよび角度分解光電子分光(SARPES)の実験技術が進歩し、高分解能で詳細な実験データが得られるようになった。現在、SARPES はトポロジカル絶縁体やラシュバ系などの電子状態を調べる有力な実験手段となっている。一方、光電子分光の数値計算手法は、1970年代から開発が行われ、現在は、Korringa-Kohn-Rostoker(KKR)グリーン関数法の計算結果に基づく計算がほとんどである。この計算方法は、やや複雑であり、新たにプログラムを作成することは大きな労力を要する。最近、第一原理計算のプログラムパッケージが整備されてきてVASP等、平面波基底による計算が実験研究者も含めて広くおこなわれるようになった。申請者は、最近、このような平面波基底による第一原理計算の計算結果を用いてSARPESの計算を行う計算方法を新たに開発した。この方法は非常に簡便であるが、まだ開発の初期段階にあり、高精度の計算や大きな系の計算を行うためには改良が必要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、光電子分光の新たな計算方法の開発とその応用である。また、光電子のスピン偏極の効率化に関する研究も行う。

3. 研究の方法

数値計算による理論的な研究が主である。物質の構造や電子状態を求めるために密度汎関数法を用いた第一原理計算を行った。計算にはプログラムパッケージであるVASPを用いるとともに新たな数値計算プログラムを作成して光電子分光の計算を行った。

4. 研究成果

研究成果は次のようである。

(1) 時間反転 LEED 状態を用いた光電子分光の新たな計算方法の確立

光電子分光は、占有状態にある電子に光を当てることにより、真空準位より上のエネルギー状態に電子を励起させ、物質表面から放出させる手法である。この過程を理論的に計算するためには、占有状態と励起状態の波動関数が必要である。占有状態については、密度汎関数を用いた基底状態の計算より直接得ることができるが、励起状態については、光電子分光の場合は、時間反転 LEED 状態が必要であり、通常の基底状態の計算の際に得られる励起状態からは直接は得られない。LEED 状態とは、低速電子線回折(low energy electron diffraction) の電子波を表す状態であり、表面への入射波と表面からの反射波、物質内部への透過波からなる。時間反転 LEED 状態はこの LEED 状態を時間反転した状態である。本研究では、薄膜の基底状態の計算の際に得られる励起状態を使って時間反転 LEED 状態を構成する方法を新たに開発した。計算方法の詳細については文献(K. Kobayashi: J. Phys.: Condens. Matter **32** (2020) 495002)に書いてあるのでここでは省く。この方法を Bi 表面に適用して実験を良く再現する結果が得られた。

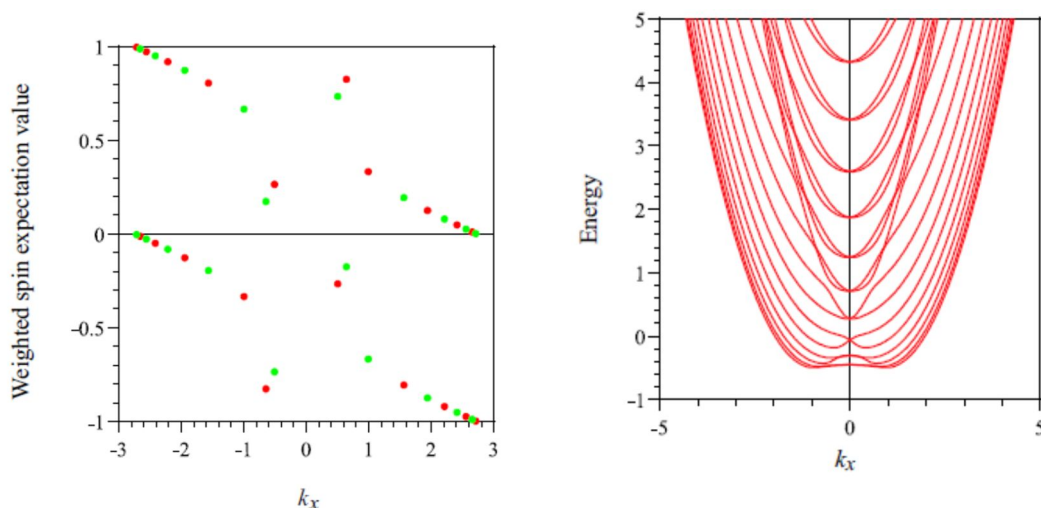
(2) 光電子のスピン偏極率の高率化に関する理論的研究

鏡映対称性のある系のスピン角度分解光電子分光では、放出される電子のスピン偏極が 100% になる現象が知られている。しかし、この鏡映対称性のある状態は、表面 2 次元ブリアンゾーンの一部の領域にあり、100%偏極される電子も放出される電子のうちの一部である。本研究では、100%偏極される電子の数を増やすために、1次元ラシュバ系について理論的に研究した。

1次元ラシュバ系とは、2次元ラシュバ・ハミルトニアンのうち y 軸方向を有限の長さに制限したものである。電子は x 軸方向には自由に運動できるため、状態は x 方向の波数で指定されるが、x 軸に平行な中心線に関して鏡映対称性があるため、直線偏光の光を鏡映面に平行に入射させると、放出される電子のスピンは 100%偏極される。ただし、スピンの方向は二通りあるため、一方向のスピンを得るためには、それを分離する必要がある。光電子のスピンを調べるために数値計算を行った。

下左の図は、有限の幅をもつ 1次元ラシュバ・ハミルトニアンの波動関数を計算し、それを鏡映面に関して対称な部分と反対称な部分に分けて、それぞれの部分のスピン期待値を計算したものである。対称部分は p 偏光、反対称部分は s 偏光の光を当てたときに励起される部分である。対称・反対称それぞれの波動関数部分のみを取り出した時は、完全に偏極しており、そのスピン期待値は 1 または -1 であるが、全波動関数に占めるそれぞれの部分の重みをかけてあるので、その大きさは 1 以下になっている。これは、光電子のスピンだけでなく放出される電子数も考慮した数値である。赤丸が対称部分、緑丸が反対称部分である。計算では、電子の質量、プラ

ソク定数を2で割ったディラック定数、電荷素量を1とし、ラシュバ相互作用の大きさを表すパラメータも1としてある。右図はこのパラメータで計算した1次元エネルギー・バンド図である。左図はエネルギーが1の状態に計算したものである。計算結果より、 k_x が正の部分はスピンの-に、負の部分は+に偏極した電子が多いことがわかる。これは、対称部分、反対称部分のどちらにも当てはまる。電子数は k_x に比例して変化するが、 k_x が小さいところで飛びがあるのは、下のラシュバ・バンドから上のラシュバ・バンドに移り変わったためである。 k_x を固定し、エネルギーを変化させた計算も行ったが、エネルギーが低い状態でスピンの方向に向いている電子の数が多かった。これらの結果より、放出される光電子のエネルギーおよび放出される方向を選択することにより偏極率の高い電子が得られることがわかった。



(3) 遷移金属ダイカルコゲナイド薄膜の角度分解光電子分光の理論的計算

最近、単層の遷移金属ダイカルコゲナイドもしくはその薄膜に関する研究が実験・理論ともに盛んに行われているが、特に、磁性をもった遷移金属ダイカルコゲナイドに関する研究はごく最近多数行われている。本研究では、 V_5Se_8 の角度分解光電子分光で得られるエネルギーバンドに関する理論的研究を行った。 V_5Se_8 は、バルクは反強磁性体とされているが、その薄膜に関しては最近実験が行われ、強磁性を示唆する結果が報告されている。薄膜にするとなぜ強磁性になるか、その詳細はよく理解されておらず、興味深い物質である。 V_5Se_8 は遷移金属ダイカルコゲナイドである VSe_2 の層間にV原子が周期的にインターカレートした構造をもつ。層間にインターカレートしたV原子の配列は VSe_2 の超周期構造となるため、 V_5Se_8 のバンド計算で得られるエネルギーバンドと光電子分光の実験から得られるエネルギーバンドとは単純には比較出来ない。実験のエネルギーバンドと比較するためには、計算から得られるバンドを折り返す必要がある。このため、平面波基底でバンドを折り返すためのプログラムを作成して、 V_5Se_8 について計算を行ったところ、得られたバンドは、実験で得られるエネルギーバンドをあまり良く再現しなかった。これを改善するために、表面平行方向の逆格子ベクトルがゼロの成分の重みを付けてエネルギーバンドを計算した。これは、光電子励起の終状態は、真空領域で単一の平面波の状態になっていると考えられるからである。計算の結果、実験で得られるバンドとの一致が改善されることがわかった。

さらに、最近その作成が報告された単層の V_5Se_8 の構造についても調べた。単層 V_5Se_8 の原子構造としては、通常は、2層の VSe_2 の層間に1層のV層がインターカレートした構造が考えられるが、ある実験グループの報告では、この構造の VSe_2 表面にさらにV層が1層吸着した構造が提案されている。実験で作成されている単層 V_5Se_8 の構造を調べる目的で、角度分解光電子分光の計算を行った。表面が VSe_2 層である場合とV層である場合の両方について計算したところ、両者の違いは少なく、似たような結果が得られた。ただし、実験で得られているバンド分散の特徴を前者はより良く再現することから単層 V_5Se_8 は VSe_2 層が表面にある構造であると結論した。これ以外にも実験で得られた単層構造が V_2Se_3 や V_3Se_4 である可能性も考えて計算を行い比較したが、表面が VSe_2 層の計算結果が最も良く実験結果を再現することが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Sumida Kazuki, Kusaka Shotaro, Takeda Yukiharu, Kobayashi Katsuyoshi, Hirahara Toru	4. 巻 106
2. 論文標題 Formation of monolayer V5Se8 from multilayer VSe2 films via V- and Se-desorption	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195421
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.106.195421	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 Kazuki Sumida, Yukiharu Takeda, Shotaro Kusaka, Katsuyoshi Kobayashi, and Toru Hirahara	4. 巻 6
2. 論文標題 Short-range magnetic interaction in a monolayer 1T-VSe2 film revealed by element-specific x-ray magnetic circular dichroism	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 14006
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.6.014006	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 Kobayashi Katsuyoshi	4. 巻 32
2. 論文標題 Method of forming time-reversed LEED states from repeated-slab calculations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 495002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-648X/abb444	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7件（うち招待講演 0件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Katsuyoshii Kobayashi, Kazuki Sumida, Toru Hirahara
2. 発表標題 Theoretical Calculation of Magnetic Structures of V5Se8 Thin Films
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 角田一樹、竹田幸治、日下翔太郎、小林功佳、平原徹
2. 発表標題 軟X線磁気円二色性で探る単層VSe ₂ 薄膜の磁性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuki Sumida, Yukiharu Takeda, Shotaro Kusaka, Katsuyoshi Kobayashi, Toru Hirahara
2. 発表標題 Short-range ferromagnetic interaction in a monolayer VSe ₂ film revealed by element-specific x-ray magnetic circular dichroism
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 角田一樹、日下翔太郎、竹田幸治、小林功佳、平原徹
2. 発表標題 膜厚および成長条件に依存したVSe ₂ 薄膜の電子状態
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林功佳、角田一樹、平原徹
2. 発表標題 単層V ₅ Se ₈ の磁気構造の計算
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Katsuyoshi Kobayashi
2. 発表標題 Construction of inverse LEED states using results of repeated slab calculations
3. 学会等名 21st International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsuyoshii Kobayashi, Kazuki Sumida, Toru Hirahara
2. 発表標題 Theoretical Study on Magnetic Structures of V5Se8 Thin Films
3. 学会等名 36th European Conference on Surface Science (国際学会)
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