

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400376

研究課題名(和文) 強相関希土類薄膜のフェルミ面および準粒子バンドの定量評価

研究課題名(英文) Quantitative Evaluation of the Fermi surface and quasiparticle bands of correlated rare-earth thin films

研究代表者

島田 賢也 (SHIMADA, KENYA)

広島大学・放射光科学研究センター・教授

研究者番号：10284225

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)：希土類化合物の多彩な物性の起源となるオンサイトクーロン相互作用とc-f混成相互作用の競合による多体効果を調べるうえで、セリウム単体金属は最も単純な系である。ところがセリウムは反応性に富むため、低温における電子状態の詳細は十分明らかになっていなかった。本研究では超高真空中で良く定義されたランタン、セリウム単結晶薄膜をその場で作製し、放射光を用いた低温高分解能角度分解光電子分光実験により、フェルミ面、バンド分散、c-f混成相互作用を初めて定量的に評価した。

研究成果の概要(英文)：Ce metal is the simplest system to study many-body effects in rare-earth compounds, namely competition between the on-site Coulomb interaction and c-f hybridization interaction, which is the origin of the various physical properties. Since Ce metal is highly reactive, the detailed electronic states at low temperature have not been fully elucidated so far. In this study, we fabricated well-defined single crystalline Ce and La thin films in ultrahigh vacuum. By means of low-temperature high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy using synchrotron radiation, we quantitatively clarified the Fermi surfaces, band dispersions, and c-f hybridization of the thin film for the first time.

研究分野：放射光物性

キーワード：角度分解光電子分光 電子帯構造 セリウム薄膜 フェルミ面 多体相互作用

## 1. 研究開始当初の背景

放射光励起の高分解能角度分解光電子分光 (ARPES) は、固体のフェルミ面の形状や準粒子状態 (寿命、有効質量) を明らかにすることができる有力な研究手法である。ARPES スペクトル形状の定量解析により、電子-格子、電子-電子、電子-不純物相互作用の大きさを実験的に評価することが可能である[1-3]。

希土類化合物は、近藤効果、RKKY 相互作用、重い電子系、金属-絶縁体転移など多彩な物性を示す。こうした物性において局在性の強い  $4f$  電子間のクーロン相互作用 ( $U_{ff}$ ) および伝導電子と  $4f$  電子の  $c-f$  混成相互作用 ( $V_{cf}$ ) は重要な役割を果たしている。重い電子系の形成や金属-絶縁体転移については、周期性を考慮し、バンド構造の詳細に立ち入って多体効果を考察する必要がある[4,5]。

ARPES を希土類化合物に適用する場合、良く定義された単結晶表面を超高真空中で作製しなければならないことが大きな課題である。強相関電子系における多体効果を実験的に定量的に解明するためには、 $U_{ff}$  と  $V_{cf}$  の項を含み、良く定義された単結晶表面に対して ARPES による精密な電子構造研究が望まれていた。

- [1] K. Shimada: High-resolution Photoemission Spectroscopy of Solids Using Synchrotron Radiation, in *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy*, Edited by S. Hüfner (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2007) Lect. Notes Phys. **715**, Chap. 4, pp. 85-112.
- [2] H. Iwasawa, Y. Yoshida, I. Hase, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Aiura: High-energy anomaly in the band dispersion of the ruthenate superconductor, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 193002(5p) (2012).
- [3] J. Jiang, S.S. Tsirkin, K. Shimada et al.: Many-body interactions and Rashba splitting of the surface state on Cu (110), *Phys. Rev. B* **89** (8), 085404 (6p) (2014).
- [4] K. Shimada, et al.: Direct observation of the Ce  $4f$  states in the Kondo semiconductor CeRhAs and related compounds: a high-resolution resonant photoemission study, *Phys. Rev. B* **66**, 155202 (4p) (2002).
- [5] Y. Takeda, K. Shimada (4 番目), et al.: A high-resolution photoemission study of the temperature-dependent  $c-f$  hybridization gap in the Kondo semiconductor YbB<sub>12</sub>, *Phys. Rev. B* **73**, 033202 (4p) (2006).

## 2. 研究の目的

本研究では、良く定義された強相関電子系として、セリウム (Ce) 金属の単結晶薄膜に着目した。また Ce の参照系としてランタン (La) 金属も研究対象とした。超高真空中でタングステン (W) 基板に La、Ce 単結晶薄膜を成長させ、低温で高分解能 ARPES 実験を行うことにより、バンド分散、フェルミ面、 $c-f$  混成相互作用を定量的に明らかにすることを研究の目的とした。

## 3. 研究の方法

La、Ce は、大気中で反応性が極めて高く、バルク単結晶の清浄表面を得ることは極めて困難である。先行研究により、超高真空中で W(110)単結晶基板に蒸着することにより、Ce および La 単結晶薄膜を作製できることが報告されている [6,7]。そこで本研究でもその方法で単結晶薄膜を得ることにした。

作製した単結晶薄膜を低速電子線回折 (LEED) およびオージェ電子分光 (AES) を用いて清浄性、対称性、結晶性、膜厚を評価した後、放射光励起の ARPES 実験を行った。得られた高分解能 ARPES スペクトルの結果を解析し、バンド分散、フェルミ面、多体効果、 $c-f$  混成相互作用を明らかにした。

- [6] E. Weschke et al., *Phys. Rev. B* **58**, 3682 (1998).
- [7] F. Schiller et al., *Phys. Rev. B* **68**, 233103 (2003).

## 4. 研究成果

蒸着基板となる W(110)の清浄表面を得るためにはアニール (1100 ) とフラッシングアニール (2000 ) を繰り返さなければならない。そのために本研究では高温アニール装置を設計・製作し、稼働させた。

作製した Ce、La 単結晶薄膜試料の LEED 像は 6 回対称であった。Ce と W の AES ピーク強度比をもとに膜厚は 4-5 原子層 (ML) と見積もった。一方、La は 30ML であった。

ARPES 実験は広島大学放射光科学研究センターの直線偏光アンジュレータビームライン (BL-1) で行った。

Fig. 1 の左半分は励起光エネルギー  $h\nu = 42$  eV、試料温度 11 K で測定した  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  方向の ARPES イメージプロットである。色の濃い部

分がバンド分散に対応している。 $\bar{\Gamma}$ 点 (-1.8 eV) と  $\bar{M}$ 点 (-1.0 eV) をバンドの底として比較的大きく分散する Ce 5*d* 由来のバンドと、ほとんど分散を示さない平坦な Ce 4*f* 由来のバンド ( $E_F$  直上、-0.25 eV、-1.9 eV) が観測された。Ce 5*d* のバンド分散は dhcp 構造をもつ La 薄膜のバンド分散とほぼ一致していることが分かった。LEED 像が 6 回対称であることから、Ce 単結晶薄膜についても dhcp 構造をとることが示唆される。

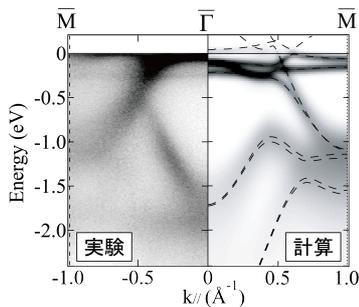


Fig. 1 励起光エネルギー  $h\nu = 42$  eV で観測した Ce 単結晶薄膜の  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  方向の ARPES イメージプロット (左側) とバンド計算結果 (右側)。

Fig. 1 の右側は hcp 構造を仮定したバルクのバンド計算 (DFT + Yukawa potential) による  $\Gamma M$  方向の分散 (破線) である。本来はスラブモデルを用いた計算が必要なので予備的な計算結果である。実験のイメージプロットと対応させるため、エネルギーに依存する寿命幅を仮定し、スペクトル幅を広げた。実験と計算結果を比較すると、Ce 5*d* バンドのバンド幅やフェルミ波数、フェルミ準位 ( $E_F$ ) 近傍の平坦な Ce 4*f* バンドが良く対応していることが注目される。

Fig. 2(a)は  $E_F$  付近を高分解能で測定したイメージプロットである。 $\bar{\Gamma}$ 点を頂点として上に凸の分散をもつ Ce 5*d* バンドと  $E_F$  直上の平坦な Ce 4*f* バンドにより、*c-f* 混成バンドが形成されていることが分かる。

*c-f* 混成バンドを周期的アンダーソンモデルにもとづいて解析した結果を Fig. 2(a)の白実線で示す。この解析では Ce 5*d* バンドは図中の白破線のように仮定し、Ce 4*f* バンドの分散は無視した。解析の結果、*c-f* 混成相互作用の大きさは 70 meV と見積もられた。

さらに波数  $k_{||} = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  で  $E_F$  直上にある Ce 4*f* スペクトル強度の温度依存性を調べた (Fig. 2(b))。低温になるにつれてピーク強度が増大し、とりわけ 80 K と 100 K の間で急激に増強することが分かる。このことは *c-f* 混成バンド形成に関わる特性温度が  $T_0 \sim 80$  K であることを強く示唆している。

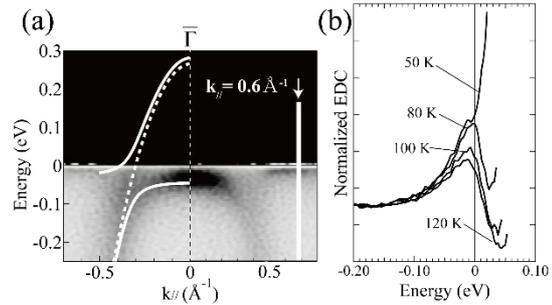


Fig. 2(a)  $E_F$  近傍の高分解能 ARPES イメージプロット。実線は周期的アンダーソンモデルによる計算結果、破線は混成前の Ce 5*d* バンド。(b) 波数  $k_{||} = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $E_F$  直上における Ce 4*f* スペクトル強度の温度依存性。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 31 件) (全て査読付)

1. H. Yamaoka, Y. Yamamoto, E.F. Schwier, F. Honda, Y. Zekko, Y. Ohta, J.-F. Lin, M. Nakatake, H. Iwasawa, M. Arita, K. Shimada, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, and J. Mizuki: Pressure and temperature dependence of the Ce valence and *c-f* hybridization gap in CeT<sub>2</sub>In<sub>5</sub> (*T*=Co, Rh, Ir) heavy fermion superconductors, Phys. Rev. B **92**(23), 235110(6p) (2015).
2. Wei Yao, Eryin Wang, Ke Deng, Shuzhen Yang, Wenyun Wu, Alexei V. Fedorov, Sung-Kwan Mo, Eike F. Schwier, Mingtian Zheng, Yohei Kojima, Hideaki Iwasawa, Kenya Shimada, Kaili Jiang, Pu Yu, Jia Li, and Shuyun Zhou: Monolayer charge-neutral graphene on platinum with extremely weak electron-phonon coupling, Phys. Rev. B **92**(11), 115421(5p) (2015).
3. Y. K. Kim, Y. Y. Koh, W. S. Kyung, G. R. Han, B. Lee, Kee Hoon Kim, J. M. Ok, Jun Sung Kim, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S.-K. Mo, and C. Kim: Possible role of bonding angle and orbital mixing in iron pnictide superconductivity: comparative electronic structure studies of LiFeAs and Sr<sub>2</sub>VO<sub>3</sub>FeAs, Phys. Rev. B **92**(4), 041116(R)(5p) (2015).
4. T. Sugimoto, D. Ootsuki, C. Morice, E. Artacho, S.S. Saxena, E.F. Schwier, M. Zheng, Y. Kojima, H. Iwasawa,

- K. Shimada, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Takahashi, N.L. Saini, T. Asano, R. Higashinaka, T.D. Matsuda, Y. Aoki, and T. Mizokawa: Fermi surfaces and orbital polarization in superconducting  $\text{CeO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$  revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B* **92**(4), 041113(R)(5p) (2015).
5. Yeliang Wang, Linfei Li, Wei Yao, Shiru Song, J. T. Sun, Jinbo Pan, Xiao Ren, Chen Li, Eiji Okunishi, Yu-Qi Wang, Eryin Wang, Yan Shao, Y. Y. Zhang, Hai-tao Yang, Eike F. Schwier, Hideaki Iwasawa, Kenya Shimada, Masaki Taniguchi, Zhaohua Cheng, Shuyun Zhou, Shixuan Du, Stephen J. Pennycook, Sokrates T. Pantelides, and Hong-Jun Gao: Monolayer  $\text{PtSe}_2$ , a New Semiconducting Transition-Metal-Dichalcogenide, Epitaxially Grown by Direct Selenization of Pt, *Nano Lett.*, **15**(6), 4013-4018 (2015).
  6. Junfeng He, T. Hogan, Thomas R. Mion, H. Hafiz, Y. He, J. D. Denlinger, S-K. Mo, C. Dhital, X. Chen, Qisen Lin, Y. Zhang, M. Hashimoto, H. Pan, D. H. Lu, M. Arita, K. Shimada, R. S. Markiewicz, Z. Wang, K. Kempa, M. J. Naughton, A. Bansil, S. D. Wilson and Rui-Hua He: Spectroscopic evidence for negative electronic compressibility in a quasi-three-dimensional spin-orbit correlated metal, *Nature Mater.* **14**(6), 577-582 (2015).
  7. Hitoshi Yamaoka, Eike F. Schwier, Masashi Arita, Kenya Shimada, Naohito Tsujii, Ignace Jarrige, Jian Jiang, Hirokazu Hayashi, Hideaki Iwasawa, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, and Hideaki Kitazawa: Electronic structure of heavy fermion caged-compound  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{X}_6$  (X = Si, Ge) studied by photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B* **91**(11), 115139(9p) (2015).
  8. Christoph Seibel, Henriette Maaß, Hendrik Bentmann, Jürgen Braun, Jan Minár, Kazuyuki Sakamoto, Masashi Arita, Kenya Shimada, Hubert Ebert, and Friedrich Reinert: The Rashba-split surface state of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ (0001) and its interaction with bulk states, *Phys. Rev. Lett.* **114**(6), 066802(5p) (2015).
  9. J. Růžička, O. Caha, V. Holy, H. Steiner, V. Volobuev, A. Ney, G. Bauer, T. Duchoň, K. Veltruská, I. Khalakhan, V. Matolín, E. F. Schwier, H. Iwasawa, K. Shimada, G. Springholz: Structural and electronic properties of manganese-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  epitaxial layers, *New J. Phys.* **17**(1), 013028 (11p) (2015).
  10. Takashi Komesu, Duy Le, Xin Zhang, Quan Ma, Eike F. Schwier, Yohei Kojima, Mingtian Zheng, Hideaki Iwasawa, Kenya Shimada, Masaki Taniguchi, Ludwig Bartels, Talat Rahman and P. A. Dowben: Occupied and Unoccupied Electronic Structure of Na doped  $\text{MoS}_2$ (0001), *Appl. Phys. Lett.* **105** (24), 241602 (4p) (2014).
  11. Hemian Yi, Zhijun Wang, Chaoyu Chen, Youguo Shi, Ya Feng, Aiji Liang, Zhuojin Xie, Shaolong He, Junfeng He, Yingying Peng, Xu Liu, Yan Liu, Lin Zhao, Guodong Liu, Xiaoli Dong, Jun Zhang, M. Nakatake, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Zuyan Xu, Chuangtian Chen, Xi Dai, Zhong Fang, X. J. Zhou: Evidence of Topological Surface State in Three-Dimensional Dirac Semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , *Scientific Reports* **4**, 6106 (6p) (2014).
  12. M. Mulazzi, K. Shimada, J. Jiang, H. Iwasawa, F. Reinert: Evidence of coexisting Kondo screening and valence fluctuations in the  $\text{CePd}_7/\text{Pd}(001)$  surface alloy, *Phys. Rev. B* **89**(20), 205134(6p) (2014).
  13. H. C. Xu, M. Xu, R. Peng, Y. Zhang, Q. Q. Ge, F. Qin, M. Xia, J. J. Ying, X. H. Chen, M. Arita, K. Shimada, M. Taniguchi, D. H. Lu, B. P. Xie, and D. L. Feng: Electronic structure of the  $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$  parent compound of the titanium based oxypnictide superconductor, *Phys. Rev. B* **89**(15), 155108(8p) (2014).
  14. Masanori Sunagawa, Toshihiko Ishiga, Koji Tsubota, Taihei Jabuchi, Junki Sonoyama, Keita Iba, Kazutaka Kudo, Minoru Nohara, Kanta Ono, Hiroshi Kumigashira, Tomohiro Matsushita, Masashi Arita, Kenya Shimada, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Takanori Wakita, Yuji Muraoka and Takayoshi Yokoya: Characteristic two-dimensional Fermi surface topology of high- $T_c$  iron-based superconductors, *Scientific Reports* **4**, 4381 (6p) (2014).
  15. J. Jiang, S.S. Tsirkin, K. Shimada, H. Iwasawa, M. Arita, H. Anzai, H. Namatame, M. Taniguchi, I.Yu. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen, P.M. Echenique, and E.V. Chulkov: Many-body interactions and Rashba splitting of the surface state on Cu (110), *Phys. Rev. B* **89** (8), 085404 (6p) (2014).
  16. N. C. Plumb, T. J. Reber, H. Iwasawa, Y. Cao, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Yoshida, H. Eisaki, Y. Aiura and D. S. Dessau: Large momentum-dependence of the main dispersion “kink” in the high- $T_c$  superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ , *New J. Phys.* **15**(11), 113004 (13p) (2013).
  17. H. Iwasawa, Y. Yoshida, I. Hase, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Aiura: ‘True’ bosonic coupling strength in strongly correlated superconductors, *Scientific Reports* **3**, 1930(4p) (2013).
- 他 14 件
- 〔学会発表〕(計 86 件)
1. Kenya Shimada: Present stats and future plan of high-resolution ARPES at HiSOR, The 20th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, Faculty Club, Hiroshima University, Mar. 10, 2016 - Mar. 11, 2016.
  2. Kenya Shimada: Evaluation of the electronic states in solids by high-resolution ARPES, Workshop on the Progresses in Electron Spectroscopy, POSCO

- International Center, POSTECH, Pohang, Korea, Jan. 25, 2016. (invited)
3. 島田賢也：広島大学放射光科学研究センター(HiSOR)における固体電子分光と将来展望、第56回高圧討論会、アステールプラザ、広島、2015年11月10-12日。(招待講演)
  4. Kenya Shimada: Recent progress of high-resolution ARPES at HiSOR, The 26th Synchrotron Radiation User's Workshop & KOSUA, POSCO International Center, Pohang, Korea, Nov. 20, 2014. (invited)
  5. 島田賢也：光電子分光法の最近の進歩と利用研究、日本分析化学会第63回年会、広島大学東広島キャンパス、2014年9月17-19日。(招待講演)
  6. Kenya Shimada, Yorito Nagata, Eike F. Schwier, Yohei Kojima, Hideaki Iwasawa, Taiki Horike, Mingtian Zheng, Yoshihiro Aiura, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi: Fermi surface and band structure of La thin lm: high-resolution ARPES study, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2014), Grenoble, France, Jul. 7 - 11, 2014.
  7. Yohei Kojima, Yorito Nagata, Kenya Shimada, Eike F. Schwier, Hideaki Iwasawa, Taiki Horike, Mingtian Zheng, Yoshihiro Aiura, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi: High-resolution ARPES study of Ce thin film, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2014), Grenoble, France, Jul. 7 - 11, 2014.
  8. 島田賢也：HiSORにおける先端研究と人材養成、放射光科学による革新的イノベーションワークショップ、岡山大学対馬キャンパス理学部、2014年3月14日。(招待講演)
  9. Kenya Shimada: High-resolution ARPES study of the electron self-energy and coupling parameters in Pd, International workshop on strong correlations and angle-resolved photoemission spectroscopy (CORPES 13), Hamburg, Germany, Jul. 29, 2013 - Aug. 2, 2013.
  10. Kenya Shimada: Evaluation of many-body interactions in metals by high-resolution ARPES, CCP9/CECAM Workshop Electronic excitations and photoelectron spectroscopy: bridging theory and experiment, Wolfson College, Oxford, UK, July 23-24 2013. (invited)
  11. 島田賢也：高分解能ARPESによる固体電子構造の研究：現状と将来展望、物性研究所短期研究会「真空紫外・軟X線放射光物性研究の将来」、東京大学物性研究所、2013年5月28—29日。

他75件

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

## ホームページ等

○広島大学研究者総覧

<http://seeds.office.hiroshima-u.ac.jp/profile/ja.4c20459a1dd54e2d520e17560c007669.html>

○ResearchGate

[https://www.researchgate.net/profile/Kenya\\_Shimada](https://www.researchgate.net/profile/Kenya_Shimada)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

島田 賢也 (Kenya Shimada)

広島大学・放射光科学研究センター・教授

研究者番号：101284225