

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25800205

研究課題名(和文)軌道自由度をもつ遷移金属磁性体のバルク敏感光電子分光

研究課題名(英文)Bulk-sensitive photoelectron spectroscopy on transition metal magnetic compounds with multiple conductive electron orbitals

研究代表者

寺嶋 健成(Terashima, Kensei)

岡山大学・自然科学研究科・講師

研究者番号：20551518

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)：多軌道の電子が伝導を担う以下の化合物：(i)磁性形状記憶合金材料Ni<sub>2</sub>MnGa、(ii)高いネール点を示す反強磁性体の候補材料MnRh、(iii)ハーフメタル候補材料CrO<sub>2</sub>、(iv)反強磁性相と空間相分離を示す鉄系超伝導体KxFe<sub>2</sub>-ySe<sub>2</sub>、(v)スピン軌道相互作用の顕著な新規層状超伝導体La(O,F)BiS<sub>2</sub>に対して、電子状態を直接観測できる光電子分光を用い、その物性のメカニズムをバルク電子状態から理解する研究を行った。

研究成果の概要(英文)：Photoemission study has been applied to the following multi-orbital materials in order to discuss the mechanism for their novel properties from the viewpoint of the electronic structures. (i) Magnetic shape memory material Ni<sub>2</sub>MnGa, (ii) MnRh, an antiferromagnet with possible high Neel temperature, (iii) Possible half-metallic material CrO<sub>2</sub>, (iv) KxFe<sub>2</sub>-ySe<sub>2</sub>, a superconductor showing spatial phase separation with antiferromagnetism, (v) a novel superconductor La(O,F)BiS<sub>2</sub> which exhibits marked spin-orbit interactions.

研究分野：光電子固体物性

キーワード：光電子分光 遷移金属磁性体 d電子系 p電子系

### 1. 研究開始当初の背景

多数の電子軌道が伝導に寄与する化合物では、結晶構造と電子のスピンや軌道の自由度が密接に絡むことで、基礎物理ならびに応用の観点から興味深い物性を示すものが存在する。その代表例として、磁性形状記憶合金、1000 K を超す高  $T_N$  材料、ハーフメタル、超伝導などが挙げられる。これらの物質の多くは、温度・磁場・部分置換や組成といったパラメータで物性の変化を示すが、物性発現のメカニズムを理解して物性の制御や機能性向上を実現するためには、伝導に寄与する電子軌道や、相転移に関わる原子・電子軌道の実験的な特定が必要と考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究は、多軌道の電子が伝導を担うことで構造・伝導・磁性に興味深い物性を示す化合物を対象として、物質の電子状態を直接観測できる実験手法である光電子分光を主とした研究を行う。伝導に寄与する電子軌道や、相転移に関わる電子状態を実験結果と理論計算との比較から特定することにより、上記のような化合物が示す物性のメカニズムを理解する手がかりを得ることを目的とする。

### 3. 研究の方法

測定対象ごとに方法を述べる。

- (1) 磁性形状記憶合金材料  $Ni_2MnGa$  の電子状態測定には、SPring-8 BL19LXU の硬 X 線光電子分光装置を用いた。試料に入射する光の偏光方向を変えた測定を行い、価電子帯電子状態における各電子軌道の部分状態密度に関する情報を得た。関連物質  $Co_2NbSn$ ,  $NiMn_{1-x}Sb_{1-x}$  は所属研究室の光電子分光装置を用いた。第一原理計算は大阪大学赤井教授による akai-KKR ソフトウェアを使用した。また、構造相転移に伴う各電子軌道間の重なり積分の変化の評価には、WIEN2k、Wien2wannier、Wannier90 パッケージを使用した。
- (2) 1000 K を超す高い磁性転移温度が予測される反強磁性体  $MnRh$  の電子状態測定には、SPring-8 BL19LXU の硬 X 線光電子分光装置を用いた。第一原理計算は、局在磁気モーメントを持った常磁性状態を計算するために、コヒーレントポテンシャル近似を導入した akai-KKR ソフトウェアを使用した。
- (3) ハーフメタル候補材料  $CrO_2$  の電子状態測定には、岡山大学の所属研究室で立ち上げ作業に従事したスピン分解光電子分光装置を用いた。
- (4) 反強磁性相との空間相分離が指摘されている鉄系超伝導体  $KFeSe$  の電子状態観測には、HiSOR BL-9A および UVSOR BL-7U の光電子分光装置を用いた。
- (5) スピン軌道相互作用が顕著とされる新規層状超伝導体  $Ln(O,F)BiS_2$  ( $Ln=La, Ce, Nd$ )

の電子状態測定には、高分解能測定に Photon Factory BL-28A, BL-2A を、バルク敏感測定に SPring-8 BL25SU の光電子分光装置を用いた。スピン軌道相互作用を考慮した第一原理計算には、WIEN2K および Vienna *ab initio* simulation package を、また有効模型からのフェルミ準位近傍の詳細なバンド分散の計算には Wien2wannier および Wannier90 を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) $Ni_2MnGa$ の光電子分光：

$Ni_2MnGa$  はマルテンサイト変態と呼ばれる特徴的構造相転移を示す強磁性金属で、磁性形状記憶合金材料の代表例である。この構造相転移のメカニズムとして、相転移に伴うバンドの再構成の結果エネルギー利得が発生するバンドヤーンテラー効果と、フェルミ面のネスティング機構が指摘されていた。

硬 X 線領域の光電子分光では  $s$  電子状態を強く観測できるが、偏光方向の配置によりスペクトルの  $s$  電子状態からの寄与を著しく抑制できる。これを用いて  $Ni_2MnGa$  の構造相転移前後の電子状態変化に対し、軌道に分離した観測を行った。

実験の結果、 $s$  電子状態からの寄与を抑制した場合も抑制しない場合も、低温相で観測される電子のエネルギー分布が同様に安定化していることを見出した。第一原理計算との比較から、この安定化に寄与しているのが Ni の  $s-d$  混成軌道であり、構造相転移に伴う実空間での原子間距離の変化が混成強度を変えることでエネルギーの利得が生まれていると結論づけた。またさらにバンド計算を進め、構造相転移の前後では従来指摘のあった Ga  $p$ -Ni  $d$  電子間の混成よりも Ni  $s-d$  電子間の混成強度が顕著に変化していることから、構造相転移に重要な役割を果たしているのは Ni 原子であるとの結論に至った。この研究成果について学会発表を行った。また論文を作成中である。

この結果は、バンドヤーンテラー効果による構造相転移メカニズムに微視的説明を与えるとともに、第一原理計算によるバンド構造の予測への実験的裏付けを与える。従って、今後のバンド計算に基づいた磁性形状記憶合金設計への足がかりを与えるものと期待される。

#### (2) $MnRh$ の光電子分光：

$MnRh$  は降温時約 200 K で構造相転移を伴った反強磁性磁気相転移を示す。バンド計算からは、この低温相の仮想的(構造相転移がない場合)の磁気相転移温度が 1300 K を超えると指摘されており、構造相転移の抑制が安定な反強磁性相をもつ物質合成の鍵と考えられる。

構造・磁気相転移の起源について電子状態から知見を得るため、 $MnRh$  の光電子分

光を行った。MnRh は試料の切断や応力印加により表面で高温相が低温でも安定化することが知られているため、硬 X 線を励起光とするバルク敏感測定を行った。

実験の結果、構造・磁気相転移に伴いフェルミ準位ごく近傍のエネルギー領域における電子のエネルギー分布が安定化していることを見出した。第一原理計算との比較では、実験的に観測した変化は理論計算と定性的・大局的には対応する一方、相転移に伴うエネルギー利得の大きさは理論の予測値を大きく下回ることを見出した。この研究結果について、学会発表を行った。

この結果は、バンド計算を用いてこの系を理解し物質設計を行うためには、化学量論比の組成に対する局所密度近似では不足で、現実の系での組成ずれや電子相関効果の検討が必要であることを示唆する。

### (3) CrO<sub>2</sub> のスピン分解光電子分光:

CrO<sub>2</sub> は高いスピン偏極率を示すハーフメタルの候補材料として、スピントロニクスの観点から注目を集めている。これまでにスピン分解光電子分光によるスピン偏極した電子状態の直接観測例があるものの、いずれも表面の安定状態とされる反強磁性絶縁体 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響が指摘されていた。そこで、Xe 放電管の低エネルギー光を励起光とするバルク敏感・高分解能光電子分光を行い、磁化状態における多数スピンと少数スピン状態に分解した電子状態測定を行った。

実験の結果、得られた電子のエネルギー分布は過去に報告されたよりバルク敏感な硬 X 線スピン積分光電子分光のそれとよく対応することを見出した。また強磁性転移温度(400 K)より十分下の 40 K において少数スピン状態がフェルミ準位近傍で約 0.4 eV のギャップ構造を示し、その結果ほぼ 100% のスピン偏極状態を実現していることを見出した。一方室温では少数スピン状態のギャップ構造は消失し、スピン偏極の低下を観測した。温度変化の振る舞いから、スピン偏極の昇温による減少は試料内での磁区形成によると解釈した。得られた実験結果は、Cr 3d の電子相関を考慮したバンド計算とよりよく対応することが分かった。この研究結果について、共著者の一人として論文発表を行った(論文)。

この結果は、電子相関効果を取り入れた第一原理計算によるハーフメタル物質探索への指針を与えるとともに、実用材料化に向けて昇温によるスピン偏極の減少に留意する必要を示唆する。

### (4) K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> の角度分解光電子分光:

K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> は鉄系超伝導体のひとつで、Fe 欠損した反強磁性絶縁相と超伝導相(転移温度 32 K)とが空間相分離を示すため、反強磁性相互作用と超伝導との関わりが注目

を集める物質である。従来電子状態の研究されてきた他の類似物質に比べより電子ドープの進んだ領域での超伝導発現と見られる。先行研究ではこれまでのネスティング機構のもととなるホールの伝導を示すバンドが不在と報告され、この報告は鉄系超伝導体の超伝導機構を統一的に理解する上で妨げとなっている。

多軌道の Fe 電子がフェルミ準位近傍に存在する本物質に対して、励起する偏光と光エネルギーを変化させることで各軌道からのシグナルを選別する角度分解光電子分光を行い、電子状態の再検討を行った。

実験の結果、特定の光エネルギー・偏光方向で顕著となるホールの振る舞いを示すバンドが、フェルミ準位近傍に存在することを見出した。同バンドのフェルミ準位における信号強度は弱くフェルミ面を構成しているか否か結論付けるには更なる統計精度の向上が望まれるが、このバンドの存在は鉄系超伝導体の電子構造の統一理解の手助けとなると期待される。この結果について、共著者の一人として論文を投稿した。

### (5) Ln(O,F)BiS<sub>2</sub> (Ln=La,Ce,Nd) の光電子分光:

Ln(O,F)BiS<sub>2</sub> は 2012 年に発見された超伝導体(転移温度は最高で 10.6 K)であり、銅酸化物や鉄系といった高温超伝導体と同様に伝導層とキャリア供給を担うブロック層の積層構造をとる物質である。第一原理計算からは、超伝導は一次元性の高い BiS<sub>2</sub> 層で発現していると考えられ、重元素である Bi のスピン軌道相互作用が超伝導やその舞台となる電子状態に与える影響が注目されている。一方で、トンネル分光の先行研究からは、最表面で第一原理計算から大きく逸脱する電子のエネルギー分布の観測が報告されている。

Ln(O,F)BiS<sub>2</sub> におけるバルク・表面電子状態の分離観測を行うため、バルク敏感な軟 X 線を用いて内殻準位による表面状態の確認やフェルミ準位近傍の角度分解光電子分光と、より高分解能な真空紫外光の角度分解光電子分光を行った。

実験の結果、内殻スペクトルの測定から、伝導を担うとされる Bi がバルク電子状態の他に表面状態を有することを見出した。軟 X 線角度分解光電子分光から、観測したバルク電子状態が第一原理計算の予測するバンド構造と大まかに対応することを見出した。また、トンネル分光の結果と対応するエネルギー位置に角度依存性を示さない(従って実空間で局所的に存在する)成分を観測し、バルクと表面の電子状態を分離できたと解釈した。真空紫外光の角度分解光電子分光では、バルク敏感な軟 X 線光電子分光の結果と同様のバンド構造を観測したため、比較的敏感な真空紫外光の光電子分光においてもバルク電子状態を反映した電子状態を観測可能と判断した。

実験結果はスピン軌道相互作用を考慮しないバンド計算とはバンドのエネルギー位置やフェルミ面の枚数などで不一致を示す一方、スピン軌道相互作用を取り入れた局所密度近似によるバンド計算結果とはバンドのエネルギー幅まで定量的によく対応することを見出した。また、最適ドーピングの組成における試料で、高い状態密度を与え他の高温超伝導体などで観測されているバンドの鞍点が、フェルミ準位の僅かに上のエネルギーに存在することを示唆する実験結果を得た。この研究結果の学会等での発表を行うとともに、論文発表を行った(論文)。

この結果は、BiS<sub>2</sub>系超伝導体がスピン軌道相互作用の影響を強く受けた弱相関係であることを示唆する。また超伝導転移温度と試料を構成するランタノイド元素との対応から、高い状態密度の他に転移温度向上の因子が存在することを示唆する。今後のより高い転移温度を示す物質合成のヒントを与えるものと期待される。

#### 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4件)

H. Fujiwara, M. Sunagawa, K. Terashima, T. Kittaka, T. Wakita, Y. Muraoka, and T. Yokoya, "Intrinsic spin polarized electronic structure of CrO<sub>2</sub> epitaxial film revealed by bulk-sensitive spin-resolved photoemission spectroscopy", *Applied Physics Letters*, 査読有, in press.

K. Terashima, M. Nagao, Y. Takano, Y. Mizuguchi, K. Kuroki, T. Yokoya 他 13 名(1 番目), "Proximity to Fermi-surface topological change in superconducting LaO<sub>0.54</sub>F<sub>0.46</sub>BiS<sub>2</sub>", *Physical Review B*, 査読有, **90**, (2014), pp. 220512-1-6, DOI:10.1103/PhysRevB.90.220512

T. Mori, H. Fujiwara, A. Tanaka, K. Terashima, S. Imada, S. Suga, A. Sekiyama 他 15 名(9 番目), "Probing Strongly Correlated 4f-Orbital Symmetry of the Ground-State in Yb Compounds by Linear Dichroism in Core-Level Photoemission", *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有, **83**, (2014), pp. 123702-1-5, DOI:10.7566/JPSJ.83.123702

H. Nishihara, T. Kanomata, M. Shirai, K. Terashima, S. Imada 他 7 名(11 番目), "Magnetic properties of Ni<sub>2</sub>N", *Physica B-Condensed Matter*, 査読有, **449**, (2014), pp. 85-89, DOI:10.1016/j.physb.2014.05.016

[学会発表](計7件)

寺嶋健成, 脇田高德, 砂川正典, 藤原弘和, 浜田貴裕, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中功, 蓑原誠人,

堀場弘司, 小野寛太, 組頭広志, 室隆桂之, 岡崎宏之, 高野義彦, 村岡祐治, 横谷尚睦, 「Ln(O,F)BiS<sub>2</sub> (Ln=La,Ce)の角度分解光電子分光」、日本物理学会 2015 年年次大会、2015/3/22、早稲田大学早稲田キャンパス

K. Terashima, M. Sunagawa, H. Fujiwara, T. Hamada, J. Sonoyama, K. Ono, H. Kumigashira, T. Muro, M. Nagao, H. Okazaki, Y. Takano, O. Miura, Y. Mizuguchi, T. Wakita, Y. Muraoka, T. Yokoya, "Electronic structure of La(O,F)BiS<sub>2</sub> studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy", Ushimado International Workshop on Physics and Chemistry of Novel Superconductors and Related Materials, 2014/11/9, Hotel limani in Ushimado, Okayama, Japan

寺嶋健成, 「LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub> (x=0.23, 0.46)の角度分解光電子分光」、研究環「特異な結晶構造に創出する新奇量子相の解明」第二回研究会、2014/9/26、首都大学東京南大沢キャンパス

寺嶋健成, 砂川正典, 藤原弘和, 浜田貴裕, 園山純生, 組頭広志, 小野寛太, 長尾雅則, 高野義彦, 脇田高德, 村岡祐治, 横谷尚睦, 「角度分解光電子分光によるLaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub> (x=0.23)の電子状態観測」、日本物理学会2014年秋季大会、2014/9/9、中部大学春日井キャンパス

寺嶋健成, 野中優, 大塩弘起, 門野利治, 東谷篤志, 関山明, 玉作賢治, 藤原秀紀, 山崎篤志, 菅滋正, 田中義人, 矢橋牧名, 石川哲也, 梅津理恵, 鹿又武, 今田真, 「硬X線光電子分光によるMnRhの電子状態の観測」、日本物理学会 2014年年次大会、2014/3/27、東海大学湘南キャンパス

寺嶋健成, 顧淳, 山田将太郎, 野中優, 東谷篤志, 関山明, 玉作賢治, 藤原秀紀, 山崎篤志, 恒川雅典, 菅滋正, 田中義人, 矢橋牧名, 石川哲也, 白井正文, 鹿又武, 今田真, 「硬X線光電子分光を用いたホイスラー合金Ni<sub>2</sub>MnGaの電子状態観測」、日本物理学会2013年秋季大会、2013/9/28、広島大学東広島キャンパス

K. Terashima, A. Higashiya, A. Sekiyama, S. Suga, Y. Tanaka, M. Yabashi, T. Ishikawa, K. Takenana, S. Imada, "Hard x-ray photoemission study on negative thermal expansion material Mn<sub>3</sub>NiN", 5th international conference on hard X-ray photoelectron spectroscopy, 2013/6/17, Uppsala University, Uppsala, Sweden

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：

国内外の別：

取得状況（計0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://film.rlss.okayama-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

寺嶋 健成 (TERASHIMA KENSEI)

岡山大学・自然科学研究科・講師

研究者番号：20551518

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：