

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05059

研究課題名(和文) 単元素準結晶超薄膜の構造と電子状態の理論的研究

研究課題名(英文) Theoretical study of atomic and electronic structure of single-element quasicrystalline ultra-thin films

研究代表者

野澤 和生 (Nozawa, Kazuki)

鹿児島大学・理工学域理学系・准教授

研究者番号：00448763

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、既存の準結晶基板上に蒸着した金属元素が形成する単元素準結晶超薄膜の原子構造と電子状態を、量子力学に基づく非経験的計算によって調べたものである。準結晶表面上のポテンシャルエネルギー面の解析により、吸着初期段階におけるPbとBiの吸着構造に差異が生じるメカニズムを明らかにした。単元素準結晶超薄膜の走査型電子顕微鏡(STM)像を計算し、STMで観測されない吸着原子層の役割を議論した。これまで報告のないAgでも単元素準結晶薄膜が形成される可能性が十分にあることを示した。通常バンド計算によって非周期表面上の安定吸着サイトを求める手法について、計算精度を検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果により、PbおよびBi単元素準結晶薄膜の成長過程においてSTMで観測されない吸着原子層が関与することが明らかになるなど、単元素準結晶の実現に向けて基礎的知見を積み上げることができた。これまで確認されていない元素(Ag)でも単元素準結晶薄膜が得られる可能性を示したことで、この分野の研究に新たな可能性をもたらした。また、本研究で用いた計算手法について詳細な検証を行ったことで、非周期結晶表面や欠陥のある表面に適用できる新たな手法を確立できた。

研究成果の概要(英文)：We investigated the atomic structure and electronic states of single-element quasi-periodic ultra-thin films formed on the Ag-In-Yb quasicrystal using a non-empirical calculation based on quantum mechanics. Both Pb and Bi form single-element quasi-periodic layers occupying part of atomic sites of the substrate, but scanning tunneling microscopy (STM) had observed that the structures and adsorption sequences of these films were different. We revealed in this study that the reason why Pb and Bi exhibit different structures in the initial stage of the adsorption. We pointed out that some adsorbed atoms which are not detected by STM play a role in the formation of the quasi-periodic films. We reported that a single-element quasi-periodic film of Ag can be formed on the same substrate. We verified the accuracy of a method to determine the stable adsorption structure on aperiodic surfaces within the ordinary band calculation method.

研究分野：物性理論、計算物質科学

キーワード：準結晶 結晶成長 第一原理計算

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

最初の準結晶は、1984年にAlとMnの合金として見出された。後に、この時発見された準結晶は不安定なものだと分かったが、その後安定相の発見が相次ぎ、これまでに100以上の合金系のほか、ナノ粒子、高分子の準結晶や、最近では隕石由来の鉱物中に天然の準結晶も見出されている。しかしながら、これまでに見つかった準結晶は全て複数の構成元素からなるものであり、単一の元素だけからなる「単元素準結晶」はまだ見つかっていない。準結晶研究における困難の一つはその複雑な構造にあるが、構成元素が複数であることも構造を複雑にしている要因の一つである。このような理由により、準結晶の発見当初から単元素準結晶の探索が続けられてきたが、近年、既存準結晶を基板として用い、それに異種元素を蒸着することで単元素準結晶をエピタキシャル成長させようとする試みが一定の成果を見せ始めている。準結晶表面におけるエピタキシャル結晶成長の研究は、準結晶表面がバルクと同じ準周期構造を保っていることが明らかになった2000年ごろから盛んになり、Al系準結晶を基板として用いてSn、Sb、Pb、Biの準周期膜の形成が報告された。しかしながらこれらの薄膜は原子層1層だけからなるものであり、研究開始時において、複数原子層からなる準結晶薄膜の報告は、我々が報告したAg-In-Yb準結晶基板上的Pb薄膜のみであった。このPb/Ag-In-Yb系では、Pbの単元素準結晶薄膜が基板の原子サイトの一部を占有していること、つまり基板の構造を模して結晶成長していることが明らかになったという意味で画期的な成果であった。ただし、Pbの単元素準結晶薄膜の構造は完全には解明できておらず、特に走査型電子顕微鏡(STM)で観測された構造だけでは薄膜の層間隔を説明できなかった。また、本研究課題申請時に共同研究者から、蒸着元素としてPbの代わりにBiを使用した場合も複数の原子層からなる単元素準結晶超薄膜が形成されるとの情報提供を得ていたが、その段階における申請者の予備的研究では、Pbと異なる構造となることを示す結果は得られていなかった。

2. 研究の目的

上記の通り、Pb/Ag-In-Ybは基板の構造を模した複数原子層からなる単元素準結晶超薄膜を形成することが明らかになっていたが、STMで観測された吸着層だけでは薄膜の層間隔を説明できないことから、STMでは観測されない吸着層が存在する可能性が示唆されていた。このことから本研究では(1)Ag-In-Yb準結晶基板上に形成されるPbおよびBi単元素準結晶超薄膜の構造の解明、および(2)STMで観測されない吸着層の存在を計算によって明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

第一原理計算を軸に研究を行った。準結晶は構造に周期がないため、周期性を前提とした通常のバンド計算では準結晶表面をそのまま扱うことができない。そこで、準結晶の構造データから円盤状に切り出した原子クラスターによって準結晶表面を近似した(クラスターモデル)。クラスターモデルでは、本来あるべき原子が存在しないことにより、クラスター外縁部で正確な吸着エネルギーが計算できない(端の影響)という問題がある。計算する領域に端の影響が及ばないようにするには、計算する領域の外側にクラスタを1nm程度延長する必要があるが、扱う原子数の増加に伴う計算量の増加によって、必要な領域内の吸着エネルギーを計算することができない。そこで本研究では、計算する位置ごとに、その点を中心とするクラスタを定義して吸着エネルギーを計算した。これによってクラスタサイズを小さくすることができるが、これまでにこの方法で吸着エネルギーの評価を行った報告例がないため、本研究の研究内容の一部として計算精度の検証を行った。

4. 研究成果

基板に用いたAg-In-Yb準結晶の構造は、準周期の結晶格子(3次元ペンローズタイル)の格子点上にTsaiクラスタと呼ばれる80原子程度の原子クラスターが配置したものとして理解される。このTsaiクラスタは、正12面体や正20面体が入れ子になった多重殻状クラスタであり、5回回転表面ではTsaiクラスタの断面である5角形や10角形の表面原子構造が観測される。この表面にPbを蒸着した場合、まず1辺が0.9nm程度のPbの5角形が形成される。Biでも、同じ位置を中心にして同程度の大きさの5角形が形成されるが、STM観察によればBiの5角形はPbの5角形に対して36度だけ回転している。つまり、PbとBiの5角形の頂点は、ちょうど互いの頂点間に位置するように配置する。本研究開始前の予備的な計算においてはPbとBiの吸着構造が異なる可能性を示す結果は得られていなかったが、より詳細にポテンシャルエネルギー面の変化を調査した結果、上記の実験結果を説明できる事が分かった。図1は清浄表面における、表面とBiの距離が(a)0.22nm、(b)0.18nm、(c)0.14nmにおける吸着エネルギー面(PES)である。ここで吸着エネルギーは、表面と吸着原子の凝集エネルギーとして定義され、負で絶対値が大きい位置(図中で濃い青の位置)が安定である。すなわち、図1(c)のAの位置が最安定である(正確な最安定点における表面とBiの距離は0.153nm)。しかしながら、表面から0.22nm離

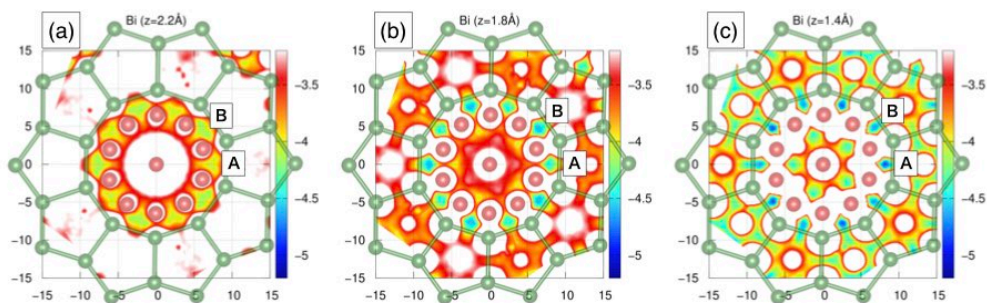


図 1 清浄表面における Bi のポテンシャルエネルギー面

れた位置では図 1(a)の B の位置が安定であり、A 点と B 点をつなぐ経路上にはエネルギー障壁が出現していることが分かる。これら A, B 点とその中間点 (In-Yb ブリッジサイト) に注目して、表面-吸着原子間距離に対してポテンシャルエネルギーをプロットしたものを図 2 に示す。Pb, Bi ともに表面から離れた位置 (0.3-0.4nm) では青線で示した In-Yb ブリッジサイト (mid) が安定であるが、表面まで 0.25-0.3nm 程度に近づくるとブリッジサイトは斥力的になり、ブリッジサイト両脇の A および B サイトのポテンシャルエネルギー面と交差する。Pb では、このポテンシャルエネルギー面が交差する付近から A 点が B 点よりも安定化するため、吸着する Pb は A 点側のポテンシャルエネルギー面に移り、表面からの高さ 0.11nm 程度の位置に吸着する。一方で、Bi はブリッジサイトと A, B 点のポテンシャルエネルギー面が交差する付近では B 点が安定であるため、Bi はこの位置でブリッジサイトから B 点側に変位する。より表面に近い位置で B 点と A 点の安定性が逆転するが、この時すでに B 点と A 点を隔てるブリッジサイトのエネルギーは数 eV 高く、A 点に移動することはできない。基板準結晶の原子構造は図 1 の中心の周りに 5 回回転対称があるため、Pb と Bi は共に 5 角形を形成するが、上記のようにして Pb と Bi では 36 度だけ回転した異なる吸着構造が得られることが分かった。

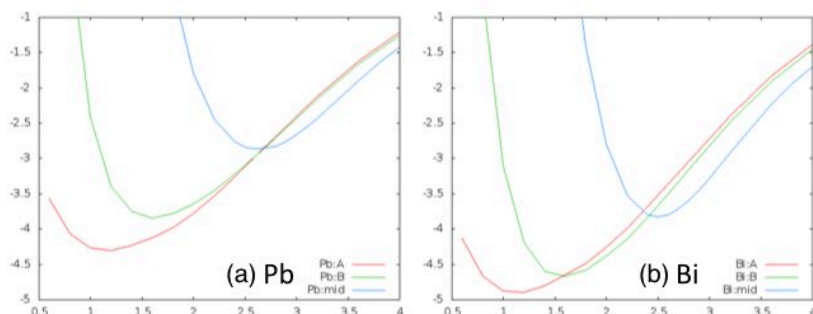


図 2 A 点と B 点における Pb と Bi のポテンシャルエネルギー面

更に蒸着量を増やすと、Pb は最初の 5 角形の周りに一回り大きな 10 角形を形成するのに対し、Bi では、最初の小さな 5 角形の頂点間 (上記 A 点) が占有されていく。このとき、実験では A 点と B 点を占有する原子は表面から同じ距離に吸着することが報告されているが、図 2 に示したように、A 点は表面からの高さが 0.11nm 程度、B 点は 0.15nm 程度で最安定となる。しかしながら本研究によって、STM で観測されない吸着原子層を考えることにより、これらが表面からほぼ同じ距離で安定化することが分かった。目的の項で述べた、STM で観測されない吸着層の役割の 1 つが明らかになった。この位置以外にも STM で観測されない吸着層が存在することも見出されており、単元素準結晶超薄膜の成長メカニズムを理解する上で極めて重要な知見であると考える。 Tersoff-Hamann 法により STM 像を計算すると、最初の 5 つの B 点に加えて A 点がいくつか占有された状態では、実験で得られた像を再現できることが分かった (図 3)。実際の準結晶表面を用いて STM 像が計算されたのは、これが初めてであると思われる。ただし、実験では 5 角形の頂点間が全て占有されて完全な 10 角形にはならず、図 3 に示したような不完全なリングのまま次の層の形成が始まる事が報告されているが、完全なリングが形成されない理由については研究期間中に明らかにすることができなかった。A 点の周囲には、表面で切断された Tsai クラスターの中心が存在する。Tsai クラスターの中心は In の四面体であるが、表面で切断されカゴのように周囲を取り囲んでいた外殻がなくなるため、四面体の原子の一部あるいは全ては失われているものと思われる。しかも、その状態はクラスターごとに異なると考えられることから、秩序が失われたこのクラ

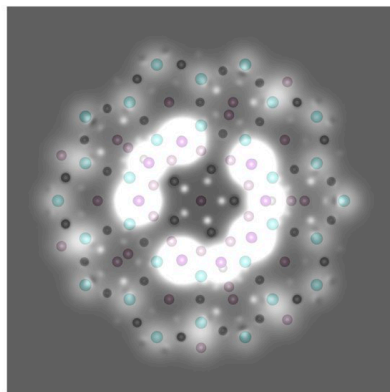


図 3 Tersoff-Hamann 法により計算された Bi 単元素準結晶超薄膜の STM 像

スタ中心が関与することによって A 点が占有される場合とされない場合が出現するものと予想される。今後は、切断された Tsai クラスタ中心の構造をいくつか仮定し、その影響を調べる予定である。

これまでに報告された単元素準結晶超薄膜はまだ数例と多くはないが、STM 実験でその形成が確認されているのは、蒸着元素に Sb, Sn, Pb, Bi の 14, 15 族元素を用いたものに限定されている。これらが蒸着元素として選ばれる理由はそれぞれにあるが、単元素準結晶薄膜が、これらの元素でしか形成されないのか、それとも他の元素でも形成されるのかという点は基礎科学として興味深いだけでなく、もし多様な元素で形成しうるのであれば応用面でも興味深い。そこで本研究ではこれら 14, 15 族元素以外の蒸着元素の例として Ag を用いた場合の吸着構造を調べたとこ

ろ、Ag を用いた場合も複数層からなる単元素準結晶薄膜が得られる可能性があることが分かった。図 4 は Ag-In-Yb 準結晶 5 回清浄表面における Ag のポテンシャルエネルギー面である。最も安定な位置における吸着エネルギーは -2.7eV と、Pb (約 -4eV)、Bi (約 -5eV) に比べて小さいものの、吸着子と準結晶表面の間は化学結合であることが分かる。また異なる吸着サイト間での吸着エネルギーの差もあることから、Pb, Bi と同様に 1 層ずつ積層する薄膜の成長が期待できる。最安定位置に至る前にポテンシャルエネルギー面の交差が存在することから、吸着初期段階では Bi と同様の構造を示すものと予想される。現在、海外共同研究者により検証実験が計画されているが、確認されれば 14, 15 族以外では初めての単元素準結晶超薄膜となる。

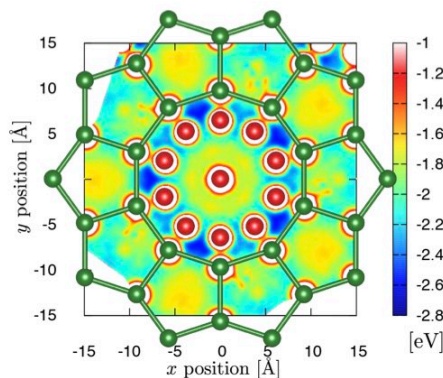


図 4 清浄表面における Ag のポテンシャルエネルギー面

最後に、本研究で用いた計算手法の検証結果について述べる。研究方法の項で述べたように、準結晶には周期性がないため、準結晶表面を扱うにはクラスターモデルを使用せざるを得ない。また広い範囲の吸着エネルギーを計算する必要があるため、できるだけ小さなモデルクラスターを使用して計算規模を抑える必要があるが、単にモデルクラスターを小さくすると端の影響が無視できなくなるという問題が生じる。そこで本研究では、吸着エネルギーを計算する点ごとに、その位置を中心とした円盤状のクラスタを定義して吸着エネルギーを評価した。この場合、注目している点は常にクラスタの中心にあるため、端の影響を最小限に抑えながらクラスタを小さくできる。この方法では各点で吸着エネルギーを (吸着系と清浄表面の差を取ることで) 評価する必要があるため、吸着エネルギーを計算する全ての点を中心とした清浄表面のエネルギーが必要になるが、クラスタが小さくなることによる効率化のメリットの方が大きい。ただし、クラスタの中心位置によってクラスタに含まれる原子数が異なるため、計算精度のクラスタサイズ依存性は慎重に検証する必要があるが、この計算方法による研究例が他にないため、本研究の一部としてこの方法の妥当性と計算精度の検証を行った。クラスタの表面並行方向の大きさについては、直径が 2.4nm 程度では正確な安定吸着位置が得られない場合があることが分かった。多くの場合、直径 3nm のクラスタであれば正しいエネルギー極小点を得ることができるが、小さなエネルギー差を比較する場合などは 4nm 程度の大きさが必要であることが分かった。また、クラスタの厚さについては、原子密度のばらつきの影響があるが、 0.6nm では精度が不十分である場合があり、高精度の計算には 0.8nm 程度の厚みが必要であることが分かった。この方法は、準結晶だけでなく、アモルファスの表面や不純物をごく微量含む単位胞の大きな表面のほか、ステップやキルクを含むような通常の周期系の計算では扱いにくい表面にも適用できる。

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 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hars S.S., Sharma H.R., Smerdon J.A., Coates S., Nozawa K., Tsai A.P., McGrath R.	4. 巻 678
2. 論文標題 Growth of a bismuth thin film on the five-fold surface of the icosahedral Ag-In-Yb quasicrystal	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 222 ~ 227
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.susc.2018.04.023	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 該当する

1. 著者名 Tsai A. P., Kameoka S., Nozawa K., Shimoda M., Ishii Y.	4. 巻 50
2. 論文標題 Intermetallic: A Pseudoelement for Catalysis	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Accounts of Chemical Research	6. 最初と最後の頁 2879 ~ 2885
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.accounts.7b00476	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 K. Nozawa	4. 巻 -
2. 論文標題 Fist-principles study of adsorption of Ag on Ag-In-Yb quasicrystal surface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Proceedings of 2018 International Scientific Conference on Engineering and Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 197 ~ 206
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 野澤和生
2. 発表標題 Fist-principles study of adsorption of Ag on Ag-In-Yb quasicrystal surface
3. 学会等名 International Scientific Conference on Engineering and Applied Sciences（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野澤和生、馬越健次、石井靖
2. 発表標題 Ag-In-Yb準結晶 5 回表面上へのAgの吸着に関する第一原理計算
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野澤和生
2. 発表標題 Ag-In-Yb 準結晶基板上に形成される Bi 準周期超薄膜の構造
3. 学会等名 第 2 2 回準結晶研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野澤和生
2. 発表標題 First-principles study of adsorption of Ag on Ag-In-Yb quasicrystal surface
3. 学会等名 2018 International Scientific Conference on Engineering and Applied Sciences (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野澤和生
2. 発表標題 First-principles study of growth of single element quasi-periodic ultra-thin films
3. 学会等名 EMN Amsterdam Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野澤和生
2. 発表標題 Single-Element Quasiperiodic Thin Films Grown On The Five-Fold Surface Of Ternary Icosahedral Quasicrystals
3. 学会等名 International Conference on Composites/Nano Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野澤和生
2. 発表標題 Theoretical study of single-element quasi-periodic thin films formed on Ag-In-Yb quasicrystal
3. 学会等名 32nd European Crystallographic Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野澤和生
2. 発表標題 First-principles study of single-element quasiperiodic ultra-thin film of Bi
3. 学会等名 第24回準結晶研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野澤和生, H. R. Sharma, R. McGrath
2. 発表標題 Ag-In-Yb 準結晶表面上に蒸着した Bi が作る三日月型構造の起源
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020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	藤井 伸平 (Fujii Shinpei) (90189994)	鹿児島大学・理工学域理学系・教授 (17701)	
研究 協力者	馬越 健次 (Makoshi Kenji)		
研究 協力者	シャルマ ヘム ラジ (Sharma Hem Raj)		