

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2014

課題番号：22540335

研究課題名(和文) 準結晶表面の安定性と機能に関する電子論的研究

研究課題名(英文) Studies on stability of quasicrystalline surfaces based on electronic structure theory

研究代表者

石井 靖 (Ishii, Yasushi)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：60143541

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Ag-In-Yb準結晶表面に関して以下の研究を行った。(1) 1/1近似結晶の(001)面の電子状態と安定構造に対する知見を得るために、第一原理電子構造計算に基づく「simulated cleavage」の方法により表面構造を調べた。その結果、劈開の仕方によっていくつかの異なる表面構造が得られる可能性が示唆された。(2) Ag-In-Yb準結晶上のPb/Sb吸着系に対して、準結晶構造モデルから切り出した5回対称クラスターモデルにPbを吸着した系の電子状態を計算し、吸着エネルギーの比較から最適な吸着サイトを理論的に予想し、初期の吸着過程のシナリオを理論的に与えた。

研究成果の概要(英文)：Surface structures of Ag-In-Yb quasicrystal (QC) and related compounds are studied theoretically based on the first-principles electronic structure calculations. First, (001) surface of 1/1 cubic approximant is studied with a method of simulated cleavage. In this simulation, a sample is elongated uniformly in one direction and then all the atoms are relaxed to force-free positions. After the relaxation, a gap opens between atomic layers and a cleaved surface is obtained. We have found several different cleaved surfaces and discussed their relative stability. Second, structure of Pb overlayer on 5-fold surface of Ag-In-Yb QC is studied. Here, we calculate adsorption energies of Pb atoms on a five-fold disc-shaped cluster extracted from a model of Cd-based QC. We have given theoretically a scenario of atom-by-atom growth and a model of atomic positions for Pb overlayer.

研究分野：物性物理学

キーワード：表面・界面 準結晶 電子状態 第一原理計算

## 1. 研究開始当初の背景

準結晶 (quasicrystal) とは、周期性と相容れない回転対称性を有する物質群の総称である。準結晶は 1984 年の発見以来 100 を越える物質で見出され、物質の普遍的な存在形態の一つと考えられている。準結晶やそれに関連した物質では、フェルミエネルギー付近の電子状態に擬ギャップが現れ、これがこの物質群の性質を決める重要な因子と考えられている。この擬ギャップ形成のメカニズムについては、単純金属に対するヒューム・ロザリーの考え方を援用して議論されることが多いが、一方でそこに含まれる遷移金属等の d 電子状態が重要な役割を担って、共有結合的な状態が実現していることがより本質的であることが指摘されている[1]。このように「半導体的」とも言える電子構造の物質が表面を作ったときには、表面再構成や表面新物質相とも言える新たな物性の出現が期待される。

準結晶表面の電子状態に関する研究は、M. Krajci らによりスラブの電子構造計算が報告されているが[2]、多くは電子密度分布を走査型トンネル顕微鏡観察の結果と対比して構造を議論するもので、準結晶の特徴である共有結合的な電子構造の表面形成における役割や、あるいは準結晶表面特有の機能に関する議論には至っていない。準結晶表面の研究は、初期の「表面を作ったら、どのような構造が現れるか?」、「準結晶表面をテンプレートに使うことにより、単一元素で準周期膜を作れるか?」といった構造研究から、準結晶表面の安定化のメカニズムや反応性の微視的理解と、そこから現れる新機能の探索へと発展する段階に差しかかっていると考えられる。

## 2. 研究の目的

「半導体的」とも言える電子構造をもつ準結晶では、表面を作ったときの安定化の

メカニズム、そしてその特異な電子構造から生まれる表面の新機能は多くの興味を持たれる。本研究では電子論的研究に基づいて、準結晶表面の安定化のメカニズムとその反応性を微視的に理解し、そこから現れる準結晶特有の新機能を探索することを目的とする。

そこで、準結晶あるいはそれに近い構造を持つ複雑な結晶のスラブ模型に対する電子構造計算から、準結晶の特異な電子構造が表面の安定性や機能性にどのような働きをしているのかを検討する。Cd 系準結晶と同型で実験的研究が精力的に進められている Ag-In-Yb 準結晶の表面電子構造の解析から、Al-遷移金属系準結晶とは異なった働きをする Cd 系準結晶における軽い遷移元素の d 状態が表面の安定化に果たす役割を明らかにする。

## 3. 研究の方法

固体の電子構造の記述に一切のモデル化を行わないで、量子力学の基礎方程式を(計算機を利用して)忠実に解いて物質中の電子状態の情報を得る第一原理電子構造計算の手法が確立されている。本研究では、第一原理擬ポテンシャル法のプログラムパッケージである VASP を利用して、スラブや吸着系の電子構造を計算し、表面の安定化機構ならびにその機能を研究する。

Cd 系準結晶と同型であるが表面研究に適した Ag-In-Yb 準結晶に対する実験的研究が進められており、そこで得られている実験結果に対して理論面から微視的解釈を与え、新たな実験の指針を提供する。そのため、実験グループと密な連携の下で常に情報を交換し、それを研究にフィードバックする。

## 4. 研究成果

(1) Ag-In-Yb 1/1 近似結晶の(001)面の電子状態と安定構造: ほぼ平らな面で終端された

スラブ模型に対して、第一原理電子構造計算に基づき、表面緩和の影響と STM 像を検討した。その結果、In 原子が表面層に残り Ag 原子が内部にもぐりこむ傾向が確認されたが、STM 観察の結果と比較すると、表面の構造モデルとしてまだ不十分な可能性があった[3]。そこで新たに、第一原理電子構造計算に基づく「simulated cleavage」の方法により表面構造を調べた。このシミュレーションでは結晶を一方向に伸ばした構造を初期構造として、各原子に作用する力が無視できるほど小さくなるまで原子位置を緩和し、安定な表面構造を得る。その結果、劈開の仕方(初期構造の与え方)によっていくつかの異なる表面構造が得られる可能性が示唆された。さらに、劈開表面に残された原子の脱離エネルギーを見積もり、それらの構造の相対的な安定性を検討した。STM 像のシミュレーションと実験結果を比較して、ある程度の一致が得られたが、実験で観測されている表面のテラス構造と、simulated cleavage で得られた終端面が現れる順序は必ずしも一致しない。実験との不一致の部分も含めてこの結果を、実験グループとの共著論文として発表するべく、準備を進めている。

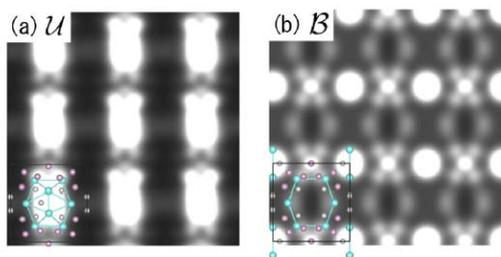


図 1 : シミュレーションで得られた表面構造と期待される STM 像

(2) Ag-In-Yb 準結晶の 5 回対称表面への Pb 吸着 : Ag-In-Yb 準結晶の 5 回対称表面への Pb/Sb の吸着実験により、吸着サイトと単原子膜の成長過程のモデルが提案されている。この吸着過程の詳細について理論面からの示唆を与えるために、精密構造解析により得

られている準結晶構造模型から切り出した 5 回対称クラスター模型に、Pb を吸着した系の電子状態計算を行った。吸着表面としては、正 20 面体準結晶の構造モデルで比較的大きな面間隔をもった平らな面で、構成原子としては Yb と In が多く分布する終端面を採用した。準周期表面上の広範な領域で吸着位置を変えながら、吸着エネルギーを計算し、最適な吸着サイトを理論的に予想した。さらに、最適な吸着サイトに Pb が吸着した後の次の吸着サイトを同様に探索することにより、初期の吸着過程のシナリオを理論的に与えた。ここで注目すべき点は、実験的な観察だけでは予想できない最上層よりも深く潜り込んだ位置が吸着位置として見出され、その結果として詳細な吸着過程のシナリオを描いた点である。これより、準結晶表面上に成長した Pb 単原子準結晶の構造を明らかにすることが出来た。この結果は、「5. 主な発表論文等」の雑誌論文[2]として、公表されている。

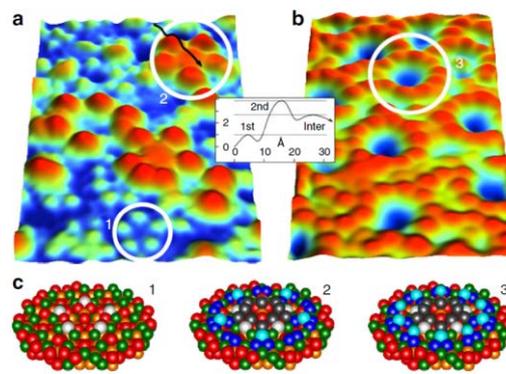


図 2 : Pb 吸着した Ag-In-Yb 準結晶の 5 回対称表面の STM 像と理論的に予言された初期の吸着サイト

#### <引用文献>

- [1] Y. Ishii and T. Fujiwara, "Quasicrystals" edited by T. Fujiwara and Y. Ishii (Elsevier, 2007) chap. 6.
- [2] M. Krajci and J. Hafner, "Quasicrystals" edited by T. Fujiwara and Y. Ishii (Elsevier, 2007) chap. 9.

[3] K.Nozawa and Y. Ishii, J. Phys. Conference Series **226**, 012030 (2010).

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

[1] H.Nozawa and Y.Ishii, “Theoretical studies on clean and adsorbed surfaces of Ag-In-Yb”, Philos. Mag. 査読有り vol. 91 (2011), pp. 2913-2919

(DOI:10.1080/14786435.2010.505182)

[2] H. R. Sharma, K.Nozawa, J. A. Smerdon, P. J. Nugent. I. McLeod. V. R. Dhanak, M. Shimoda, Y. Ishii, A. P. Tsai and R. McGrath, “Templated three-dimensional growth of quasicrystalline lead”, Nature Communications 査読有り vol.4 (2013), p. 2715-1 (DOI:10.1038/ncomms3715)

[学会発表] (計 8 件)

[1] Y. Ishii, “Theoretical Studies on clean and adsorbed Surfaces of Ag-In-Yb”, International Workshop on Surface of Quasicrystal (2010年6月11日), 物質・材料研究機構(茨城・つくば)(招待講演).

[2] K.Nozawa and Y. Ishii, “Theoretical Studies on clean and adsorbed Surfaces of Ag-In-Yb”, 11th Int. Conf. on Quasicrystals (2010年6月14日), 北海道大学(北海道・札幌).

[3]川俣友道、野澤和生、下田正彦、石井靖, “Ag-In-Ybの局所電子構造”, 日本物理学会(2010年9月24日), 大阪府立大学(大阪・堺).

[4] N.Tanaka, K.Nozawa and Y. Ishii, “Simulated STM images for surface of Ag-In-Yb cubic approximant”, IUCr 2011(2011年8月25日), Madrid (Spain)

[5] K.Nozawa and Y. Ishii, “Theoretical studies for pseudomorphic growth on Ag-In-Yb quasicrystal surface”, IUCr

2011 (2011年8月25日), Madrid (Spain).

[6] Y. Ishii, “Valence electrons in quasicrystals”, Quasicrystal @ Taipei-Tech (2012年5月9日), Taipei(Taiwan)(招待講演).

[7] 野澤和生、石井靖, “Ag-In-Yb 準結晶表面上に形成される単原子準周期多層膜の第一原理計算による再現”, 日本物理学会(2013年3月29日), 広島大学(広島・東広島)

[8] 下田正彦、崔燦、H. R. Sharma、野澤和生、石井靖、蔡安邦, “Ag-In-Yb 1/1 近似結晶の表面構造”, 日本物理学会(2013年9月), 徳島大学(徳島・徳島).

[その他]

ホームページ等

<http://www.phys.chuo-u.ac.jp/labs/ishii/>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

石井 靖 (ISHII, Yasushi)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号: 60143541

(2)研究協力者

野澤 和生 (NOZAWA, Kazuki)