

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：17701

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(A））

研究期間：2018～2020

課題番号：18KK0390

研究課題名（和文）単元素準結晶薄膜の成長機構の解明

研究課題名（英文）Study on the growth mechanism of single-element quasicrystalline 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） 10,500,000円

渡航期間： 8ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究は、第一原理計算により、準結晶基板上に基板の構造を模して成長する、単一元素のみからなる準結晶超薄膜の成長機構を解明することを目指して行ったものである。計算によって特定したBiの吸着構造から走査型トンネル電子顕微鏡像を計算し、表面緩和の効果や実験で観測されない原子層について議論した。準結晶表面をバンド計算で扱う際のクラスタ近似の誤差を見積もった。構造緩和計算により、表面緩和の効果を検証し、基板準結晶の基本構成単位である四面体クラスタが表面層においても安定であることを見出した。基板準結晶の近似結晶であるAu-Al-Tb近似結晶(111)面で観測された表面再構成を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

準結晶表面は並進対称性がないため、通常バンド計算で扱う際には何らかの近似が必要になるが、これまでに準結晶表面を扱った先行研究はほとんどなく、計算方法やその誤差に関する確立された知見はなかった。本研究では、最もシンプルな近似であるクラスタモデルについて、クラスタサイズから見込まれる誤差を詳細に調べた。この成果は今後の同種の研究にとって重要な参照データとなるものである。Au-Al-Tb近似結晶表面において表面再構成が生じることを見出した。これはこの系の準結晶関連物質において初めての表面再構成の報告であり、準結晶表面の構造を解釈するうえでも重要な知見となった。

研究成果の概要（英文）：This study was conducted to elucidate the growth mechanism of single-element quasi-periodic ultra-thin films formed on the five-fold surface of the Ag-In-Yb quasicrystal. The presence of the unidentified adsorbed layers was discussed based on scanning tunneling microscopy images calculated from the stable adsorption structure of Bi determined by the first-principles calculations. The accuracy of the cluster model calculation was investigated in detail. It has been confirmed by the density functional theory calculation that the tetrahedral cluster, which is a part of the structural building block of the quasicrystalline substrate, is stable even at the surface layer. The stable surface structure of the (111) surface of the Au-Al-Tb approximant was investigated.

研究分野：物性理論、計算物質科学

キーワード：準結晶 表面 第一原理計算 結晶成長 薄膜 単元素準結晶 エピタキシャル成長

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 F-19-2

1. 研究開始当初の背景

1984年の準結晶の発見以来、これまでに100以上の合金系準結晶が見出されているが、これらは全て複数の元素からなる合金である。このようなことから、準結晶を基板として用い、エピタキシャル成長によって単元素準結晶を作製する試みが2000年ごろから各国で開始された。研究代表者らは、2013年に、Ag-In-Yb準結晶5回対称表面上に蒸着したPbが基板準結晶の構造を模して成長していることを見出した。これは複数の原子層が積層した“単元素の準結晶超薄膜”が見出された初めての例であり、後に同じく研究代表者らが報告したBiの例と合わせて、これまでに報告された単元素準結晶超薄膜はこれら2例のみである。PbとBiは、共に基板準結晶の原子サイトを部分的に占有して積層しているが、それぞれ異なる原子サイトを占有するため、Pb薄膜とBi薄膜の構造は異なる。Pb薄膜においては、第1層の吸着層の形成後、第2層の形成までの間に、走査型トンネル電子顕微鏡（STM）で観測されない吸着層が形成されることがX線光電子分光によって確認されている。Bi薄膜については、研究開始時点で、Pbで見出されたような「STMで観測されない吸着層」が存在することは確認されていなかった。

一方で、研究代表者は基础研究において、Agを蒸着した場合にも、基板準結晶の構造を反映した準周期構造が少なくとも1原子層は形成されることを理論計算から示していた。これまで報告された準結晶基板上的エピタキシャル成長の研究において、1原子層以上の単元素準周期構造の形成が実験的に確認されたのはPb, Bi, Sbのみであり、もしAgで観測されれば初めての例となる。また、研究代表者はこの研究の中で、基板準結晶を構成するYb原子と蒸着元素の相互作用が第2層以降の吸着構造を左右する可能性を指摘していた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、基础研究で得られた知見をもとに、海外共同研究者と協力して、Pb, Biからなる単元素準結晶超薄膜の成長機構を明らかにし、成長限界の支配因子や単元素準結晶超薄膜の成長に最適な条件の探索を行うことである。

3. 研究の方法

密度汎関数理論に基づく第一原理計算により、吸着原子のポテンシャルエネルギー面を計算し、安定な吸着構造を探索した。一部の計算には、吸着原子、表面原子に働く力を計算し、その方向に原子を変位させる“構造緩和計算”も行った。

4. 研究成果

(1) DFT計算により決定したBi薄膜の安定構造は実験のSTM像を再現せず、一部の原子を計算よりも表面から離れた位置に配置することで、実験を良く再現するSTM像が得られることがわかった(図1)。基板準結晶の構造は、5層からなる多面体原子クラスター(図2)が3次元ペンローズ格子上に配列したものと理解されるが、表面ではこの殻状クラスターが切断されており、中心に位置する四面体クラスターは、一部または全部が欠損している可能性がある。これがBi原子の吸着構造にも関係する可能性が考えられたが、表面の構造緩和計算を行った結果、表面付近の四面体クラスターは大きく変形するものの、クラスターの構成元素が欠損することによるエネルギー損が大きいことがわかった。これにより、実験との差異はSTMで観測されない吸着層に起因する可能性が高まったが、Pbの場合とは異なり、Biの吸着に関する最小エネルギー経路からはこのような吸着層の存在を確認できなかった。現在、表面緩和の効果を取り入れたポテンシャルエネルギー面の計算を準備中である。

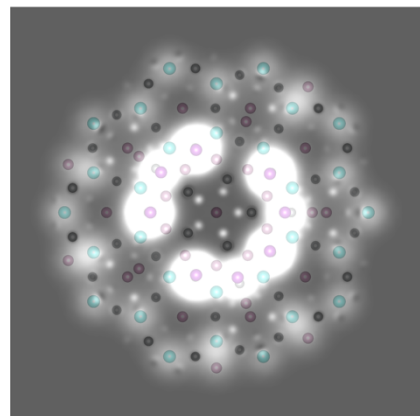


図1 Bi吸着層のSTM像(計算)

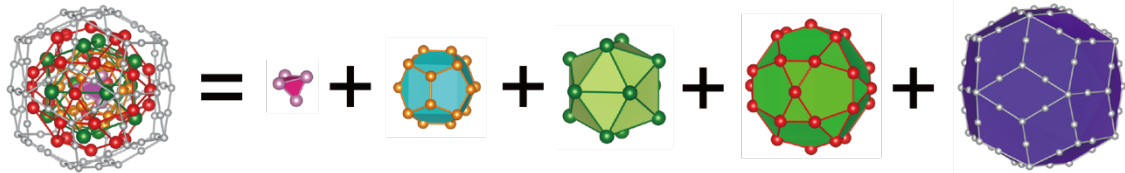


図2 基板準結晶の構造単位である5層多面体クラスター

(2) 上記と並行して、計算精度に関する調査を行った。準結晶表面は周期性がないため、通常のバンド計算で扱う際には表面を周期的なモデルで置き換える必要がある。本研究では、実験の構造データから切り出した数百原子程度からなる原子クラスターで表面を近似したが、準結晶を第一原理計算で扱った先行研究がほとんど無く、この近似の精度に関する調査は十分に行われていなかった。円盤状、および半球状の原子クラスターそれぞれについて、クラスターサイズと吸着エネルギーの精度の関係を調べた。円盤状、半球状クラスターともに、表面平行方向のサイズが 12\AA 以下の場合には、表面垂直方向のサイズに依らず、ポテンシャルエネルギーが大きく波打つ現象が見出された (図3)。この傾向は、吸着エネルギーの二乗平均平方根誤差にも見出された。一方で表面垂直方向に関しては 6\AA 程度のクラスターを使用することで、多くの場合に安定構造を議論するために十分な精度を得ることができたことがわかった。

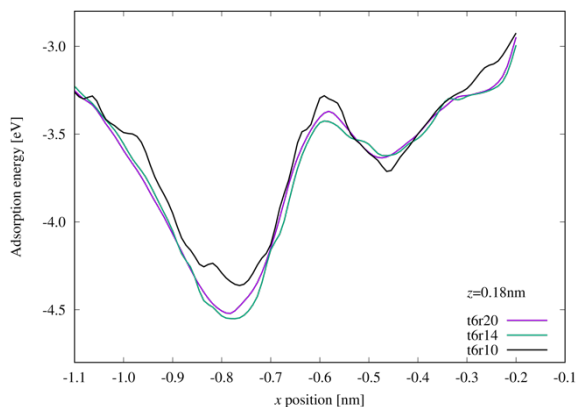


図3 厚さ (t) 6\AA , 半径(r) $20, 14, 10\text{\AA}$ の円盤状クラスターを用いた場合の吸着エネルギー

(3) 最近見出された反強磁性近似結晶である Au-Al-Tb (111) 面の安定構造を調べた。Au-Al-Tb は、本研究で基板として用いている Ag-In-Yb 準結晶の近似結晶であり、上述した5層多面体クラスターを共通の構造単位として持つ。これまで、この種の準結晶・近似結晶系では表面再構成が見出されていなかったが、STM 実験により今回初めて表面再構成が生じる様子が観察され、DFT 計算でも確認された。図4に正負バイアス電圧におけるSTM像 (計算) を示す。

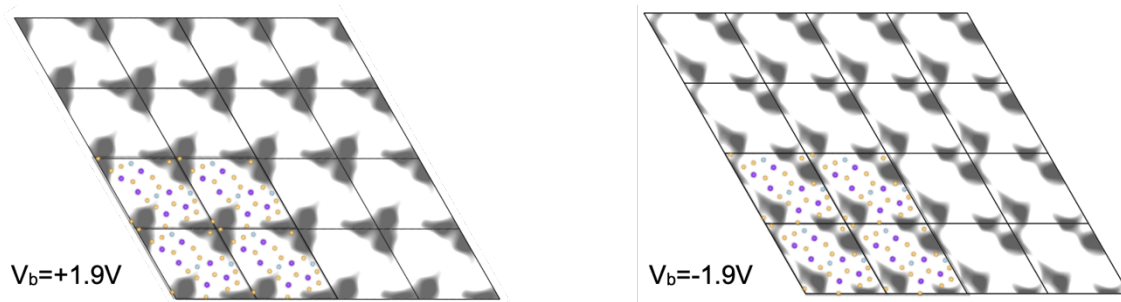


図4 Au-Al-Tb 近似結晶(111)表面の原子配置とSTM像 (計算)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Coates Sam, Nozawa Kazuki, Fukami Masahiro, Inagaki Kazuki, Shimoda Masahiko, McGrath Ronan, Sharma Hem Raj, Tamura Ryuji	4. 巻 102
2. 論文標題 Atomic structure of the (111) surface of the antiferromagnetic 1/1 Au-Al-Tb approximant	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 235419-1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.235419	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 Sato Masanori, Hiroto Takanobu, Matsushita Yoshitaka, Nozawa Kazuki	4. 巻 62
2. 論文標題 Accuracy of Cluster Model Calculations for Quasicrystal Surface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 350 ~ 355
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-MB2020015	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14件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 佐藤正紀, 野澤和生
2. 発表標題 非周期表面におけるクラスタモデルを用いた吸着エネルギーの計算精度
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口孔大朗, 野澤和生
2. 発表標題 第一原理計算による Ni ₃ Al(210)表面の Al 選択酸化に関する研究
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大谷友輔, 石井靖, 野澤和生
2. 発表標題 PdZn(111)表面の電子構造における吸着酸素の影響
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大谷友輔, 石井靖, 野澤和生
2. 発表標題 酸素が吸着したPdZn(111)表面の第一原理計算
3. 学会等名 第126回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤壮紀, 廣戸孝信, 松下能孝, 野澤和生
2. 発表標題 準結晶表面のバンド計算におけるクラスタモデルの計算精度
3. 学会等名 第126回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 湊駿文, 石井靖, 野澤和生
2. 発表標題 Ptを微量添加したAl ₁₃ Fe ₄ の置換サイトに関する第一原理計算
3. 学会等名 第126回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2020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 山口孔大朗, 野澤和生
2. 発表標題 First-principles study of oxygen adsorption structure on Ni ₃ Al(210) surface
3. 学会等名 32nd European Crystallographic Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大谷友輔, 山口孔大朗, 野澤和生
2. 発表標題 Ab-initio study of oxygen adsorption on PdZn(111) surface
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, Hem Raj Sharma, Ronan 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

1. 発表者名 大谷友輔, 石井靖, 野澤和生
2. 発表標題 PdZn(111)表面への酸素の吸着
3. 学会等名 第125回触媒討論会
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
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	シャルマ ヘム ラジ (Sharma Hem Raj)	リバプール大学・Surface Science Research Centre and Department of Physics・Senior Lecturer	

	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
その他の研究協力者	マクグラス ロナン (McGrath Ronan)	リバプール大学・Surface Science Research Centre and Department of Physics・Professor	

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		
英国	University of Liverpool		