

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560021

研究課題名（和文） V族ナノ薄膜の第一原理シミュレーション

研究課題名（英文） First-principles simulation of V-group nanofilms

研究代表者

齋藤 峯雄 (SAITO MINEO)

金沢大学・数物科学系・教授

研究者番号：60377398

研究成果の概要：本研究では、ナノ薄膜化することで、バルクとは異なり有用な物性を発現すると考えられる V 属系材料の第 1 原理シミュレーションを行った。Si(111)表面上で Bi は極めて平坦な膜を生じるが、その初期過程では、バルク構造とは、異なる黒リン型構造を示す。この構造には、表面にバックリングがあるものと無いものの二つがあり双安定な関係のあることを結論し、今後の実験研究に示唆を与えた。また、リン薄膜は、バルク同様の構造を取り、バックリングがなく、膜厚増大とともに、バンドギャップが減少し、バルクの電子構造に近づく事が結論された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	700,000	210,000	910,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,400,000	420,000	1,820,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：薄膜・表面界面物性

キーワード：ナノ材料、計算物理

1. 研究開始当初の背景

ナノ加工技術の向上とともに、ナノ薄膜が注目を集め、バルクとは異なる物性の発現することが期待されていた。筆者らは、実験グループとともに、Si(111)表面に成長する Bi ナノ薄膜に注目し研究を進めてきた。とくに、本膜は、濡れ層の上に極めて平坦に成長する事から、ナノデバイス用基盤として有用である可能性があった。第一原理計算を行い、この膜は、成長初期に黒りんと同様の構造を取

ることがわかった。さらに、膜厚が大きくなるとバルク砒素構造と同様の構造の方がエネルギー的に安定となることを示した。このような成果があり、この分野の研究人口は増加する方向にあった。

さらに、砒素構造を取る膜においては、相対論的效果により、ラシュバ効果が極めて顕著に現れることを明らかとなり、大きな注目を集めていた。

また、平坦な Bi 薄膜上に有機分子でありペンタセナー層の結晶膜が成長することも

報告され、有機デバイスへの応用の期待も広がる状況であった。

以上のべたように Si(111)に成長する膜は、基礎、応用の両方からの視点において、重要な系として注目を集めており、第一原理に基づいて解析を進めることが必要な状況にあった。

2. 研究の目的

研究開始当初の背景のところで述べたように、Si(111)表面上に平坦に成長する膜は、極めて重要な系である。成長初期過程においては、黒りん構造に類似した構造が出現することが、本研究代表者により、明らかにされていた。そこで、Bi と同じ V 族元素からできた膜の物性の解明は興味深いテーマである。

そこで、本研究では、Bi を含む V 族薄膜の構造と電子物性を明らかにすることを目的としている。まず、Bi 薄膜では、成長初期過程に出現する {0 1 2} 膜に着目する。本膜は、黒りん構造に類似の構造を取るが 4 層膜の STM 実験からは、表面でバックリングすることが明らかとなっている。本研究では、このバックリングの原因について詳しく調べる。つぎに、リン薄膜の合成は、まだ行われていないが、シミュレーションにより、その構造電子物性を調べる。さらに、Bi 薄膜とリン薄膜の類似点、相違点を明らかとする。これらの研究から、Bi 薄膜だけではなく、他の V 属元素から作られる薄膜の構造や電子物性に対する定性的な議論を行い、V 属薄膜の応用可能性について考察を行う。

また、Bi は重い元素であるため、その相対論的効果についても調べる。砒素構造型の Bi(001)膜に関しては、強いスピン軌道相互作用に由来する Rashba 効果が観測されている。Bi は重い原子であることから、fully-relativistic な計算を行う。

3. 研究の方法

本研究では、密度汎関数法に基づく第 1 原理計算を実行する。まず、プログラムとしては、公開ソフト PHASE を用いる。本プログラムにより、大規模系の第 1 原理計算が可能である。Bi の擬ポテンシャルに関しては、すでに信頼性の高いものを作成済みであり、これを用いる。

計算は、研究室の PC クラスタの他、東京大学物性研究所ならびに、自然科学研究機構岡崎共通施設計算科学研究センターに設置されているスーパーコンピュータを利用する。

また、本研究では、相対論的計算を行うため OpenMX を用いる。とくに重い元素であ

る Bi の計算を行うため、はじめに非相対論的計算を行い、バンド構造や、最適化された構造が再現できるのかをチェックする。また、用いられる基底関数系が十分に収束しているかをチェックする。これらのチェックをもとに、十分な精度が得られる計算条件が見つかったため、信頼性のある相対論的計算ができるようになった。

なお、本計算では、2 成分スピノール型波動関数を用いた、fully-relativistic なものである。そのため、摂動論でスピン軌道相互作用の効果を取り入れたものよりも、信頼性の高い計算を実行できる。

本計算では、スラブモデルを用いフリースタンディングな膜の構造を決定し、その電子構造を調べる。2 次元ブリルアンゾーン内の k 点積分が十分収束するよう、 k 点の数をい定めた。

4. 研究成果

まず、Bi₂ 層 {012} 膜に関し非相対論的計算を行った。従来バックリングの大きな構造が見つかったが、本計算から、バックリングのほとんど無い構造が見つかった。この結果本系は双安定な系であると結論した。最安定なバックリングした構造では、トップ原子から、セカンドトップ原子に電荷の移動があり、そのことがこの構造を安定化させているとの結論に達した。

次に、相対論的効果を考慮した計算を行った。この場合、フェルミエネルギー近傍の電子構造が劇的に変化する事を見出した。バックリング構造において、トップ原子とセカンドトップ原子間の結合には、スピン軌道相互作用により、結合長の交替が生じる事が分かった。また、バックルした構造としていない構造のエネルギーさは、ごく僅かとなった。従って、下地との相互作用に依存して、二つの構造のうちどちらかが実験的に観測されるであろうという事を結論した。この結果は、実験家からも支持され、今後バックルしていない構造が観測される事が期待される。

また、本研究から、スピン軌道相互作用が電子構造のみならず、原子構造にも多大な影響を与える事が明らかにされた。今後、このような観点からの重原子系の研究も進んでいくものと考えられる。

さて、最後にリン薄膜の計算を行った。Bi{012}膜と同様に、黒りん型の構造を取るが表面でのバックリングが生じない事が明らかとなった。Bi と P の薄膜における構造の違いは、P の方が sp 混成を起こしやすく、そのことが、表面原子間の電荷移動を阻害し、平坦な膜となることが、理論的解析から明らかとなった。また、リン薄膜は、半導体であり、膜厚が大きくなるに従い、バンドギャップが減少し、結晶のバンドギャップに収束してい

く事が明らかになった。本研究から、比較的軽い元素であるリンと、重い元素であるビスマスでは、sp 混成の起こしやすさの違いにより、電子構造や原子構造に違いの事象が解明された。このことは、今後V属ナノ薄膜の設計を進める上で重要な指針となるものと期待される。

そこで、今後は、他の元素も含めて、V属薄膜の原子構造や電子構造を理解し、有用な材料を探索していきたい。

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 12 件)

- 1) Phase control of graphene nanoribbon by carrier doping: appearance of noncollinear magnetism, K. Sawada, F. Ishii, *M. Saito, S. Okada, T. Kawai, *Nano Lett.* 9, 269-272 (2009).
- 2) Water effect on infrared spectra of DNA, H. Taniguchi and *M. Saito, *J. Physics: Cond. Matt.*, 査読有、21, 64242-1-4 (2009)
- 3) Relativistic Effect on the Bistability of Bi {012} Nanofilms, H. Kotaka, F. Ishii, *M. Saito, K. Sawada, Y. Uramoto, T. Nagao and S. Yaginuma, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 査読有, 7, 13-16 (2009) .
- 4) Band-gap tuning in magnetic graphene nanoribbons, K. Sawada, .Ishii, and *M. Saito, *Appl. Phys. Exp.*, 査読有, 1, 60441(1)-60441(3) (2008).
- 5) First-principles study on the graphene adatom and its aggregation, T. Hashi, Y. Uramoto, and *M. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 47, 6623-6626 (2008).
- 6) Two-component density functional calculations on positron lifetimes for band-gap crystals, A. Nakamoto, *M. Saito, T. Yamasaki, M. Okamoto, T. Hamada, and T. Ohno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 47, 2213-2216 (2008).
- 7) First-Principles Study on the Graphene

Adatom and its Dimer, Y. Uramoto and *M. Saito, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 6, 269 -271 (2008) .

- 8) Comparative study on the atomic and electronic structures of P and Bi nanofilms, M. Saito, Y. Takemori, T. Hashi, T. Nagao, and S. Yaginuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 46, 8824-7828 (2007).
- 9) Origin of flat morphology and high crystallinity of ultrathin Bismuth Films, S. Yaginuma, T. Nagao, J. T. Sadowski, M. Saito, K. Nagaoka, Y. Fujikawa, Y. T. Sakurai, T. Nakayama, *Surf. Sci.*, 査読有、601, 3593-3600 (2007).
- 11) STM/STS studies of the initial stage of growth of ultra-thin Bi films on 7×7 -Si(111) surface, A. I. Oreshkin, J. T. Sadowski, T. Nagao, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Sakurai, M. Saito, T. Ohno, *Int. Nat. J. Nano.*, 査読有, 6, 399-401 (2007) .
- 12) Magic numbers of graphene multivacancies, M. Saito, K. Yamashita, and T. Oda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 46, L1185-L1187 (2007).

[学会発表] (計 33 件)

- 1) 浦元勇輝, グラフェンアトトムとダイマーの動的過程, 日本物理学会第64回年次大会, 2009年3月29日, 立教大学、東京.
- 2) 斎藤峯雄, はじめに, 日本物理学会第64回年次大会, 2009年3月28日, 立教大学、東京.
- 3) 小鷹浩毅, Bi {012} ナノ薄膜における双安定性と相対論的效果, 日本物理学会第64回年次大会, 2009年3月28日, 立教大学、東京.
- 4) 斎藤峯雄 グラフェンナノリボンのキャリアドーピングによる磁性制御, 日本物理学会第64回年次大会, 2009年3月27日, 立教大学、東京.
- 5) 澤田啓介, ハーフメタリックなアトムチェアグラフェンナノリボン, 第

- 36回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2009年3月3日, 名城大学、名古屋.
- 6) M. Saito, Half-metallicity of Carrier-doped Armchair, Graphene Nanoribbon, The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2008年11月12日, 早稲田大学、東京.
 - 7) Y. Uramoto, Graphene Adatom and Its Aggregation: First Principles Study, The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2008年11月10日, 早稲田大学、東京.
 - 8) H. Kotaka, Bistability in Bi {012} nanofilms, The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2008年11月10日, 早稲田大学、東京.
 - 10) K. Sawada, Magnetic Phase Diagram of Graphene Nanoribbon: Appearance of Noncollinear Magnetism by Means of Carrier Doping, The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2008年11月10日, 早稲田大学、東京.
 - 11) 浦元勇輝, グラフェンアダトムの動的過程と集合, 日本物理学会 2008年秋季大会, 2008年9月22日, 岩手大学、盛岡.
 - 12) 齋藤峯雄, シリコン中単原子空孔の構造に関する第一原理計算, 日本物理学会 2008年秋季大会 2008年9月21日 岩手大学、盛岡
 - 13) 谷口仁, DNA の赤外吸収スペクトルの理論的解析, 日本物理学会 2008年秋季大会, 2008年9月20日, 岩手大学、盛岡.
 - 14) M. Saito, Two-component density functional calculations of positron lifetimes in perfect crystals, International Conference on Quantum Simulators and Design 2008 2008年6月2日, 日本科学未来館、東京.
 - 15) H. Taniguchi, Effect of waters on infrared absorption spectra of DNA: First-Principles Study, International Conference on Quantum Simulators and Design 2008, 2008年6月1日.
 - 16) 谷口仁, DNA の赤外吸収スペクトルにおける水の効果, 日本物理学会第63回年次大会, 2008年3月25日, 近畿大学本部キャンパス, 東大阪市.
 - 17) 齋藤峯雄, 結晶における陽電子寿命の第一原理計算, 日本物理学会第63回年次大会, 2008年3月23日, 近畿大学本部キャンパス, 東大阪市
 - 18) 澤田啓介, グラフェンナノリボンのノンコルニア磁気相図, 第34回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2008年3月3日, 名城大学, 名古屋市.
 - 19) 橋知史, グラフェンアダトムとその集合体の原子構造, 第34回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2008年3月4日 名城大学, 名古屋市 .
 - 20) 谷口仁, DNA の赤外吸収スペクトルにおける水の効果, 分子シミュレーション討論会、2007年11月26日, 金沢歌劇座, 金沢市.
 - 21) 中本淳嗣, 二成分密度汎関数法による固体中陽電子寿命の計算, 分子シミュレーション討論会、2007年11月26日 金沢歌劇座, 金沢市.
 - 22) 橋知史, グラフェンアダトムとその集合体の第一原理シミュレーション、分子シミュレーション討論会、2007年11月26日、金沢歌劇座, 金沢市
 - 23) 澤田啓介, 第一原理計算によるグラフェンナノリボンの磁気相図、分子シミュレーション討論会、2007年11月26日、金沢歌劇座, 金沢市
 - 24) 齋藤峯雄 グラフェン固有欠陥の拡散と集合、日本物理学会 第62回年次大会、2007年9月22日 北海道大学、札幌.
 - 25) 中本淳嗣、固体中陽電子寿命の第一原理計算、日本物理学会 第62回年次大会、2007年9月22日、北海道大学、札幌.
 - 26) 橋知史、グラフェンにおけるアダトム及びダイマーの第一原理シミュレーション、日本物理学会 第62回年次大会、2007年9月22日、北海道大学、札幌.
 - 27) Tomofumi Hashi, Atomic structures of graphene adatom and its aggregation, 6th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 2007、2007年10月30日 Kanazawa Art Hall.
 - 28) Mineo Saito, Bistability of Ultrathin Bi Films, 6th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 2007, 2007年10月30日, Kanazawa Art Hall.

- 29) Atushi Nakamoto, Two-component density functional calculation on positron annihilation in a variety of crystals,
6th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 2007, 2007年10月30日 Kanazawa Art Hall,
- 30) Hisashi Taniguchi, Water Effect on Infrared Spectra of DNA: First-Principles Study, 6th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 2007, 2007年10月30日 Kanazawa Art Hall,
- 31) 谷口仁、DNA の赤外吸収スペクトルに対する第一原理計算, 日本物理学会 第62回年次大会、2007年9月24日、北海道大学、札幌.
- 32) 中本淳嗣, 固体中電子・陽電子多体系の2成分密度汎関数法による計算, 富山新潟金沢連携物性研究会, 2007年9月7日金沢大学, 金沢市.
- 33) M. Saito Two-component density functional calculations on lifetimes of positrons in a variety of crystals, ISSP International Symposium on Foundations and applications of the Density Functional Theory, 2007年8月1日, ISSP, Kashiwa.

ホームページアドレス

<http://cphys.s.kanazawa-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斎藤 峯雄 (SAITO MINEO)
金沢大学・数物科学系・教授
研究者番号：60377398