

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05333

研究課題名(和文) 第一原理計算による貴金属長周期再構成表面の電子構造研究

研究課題名(英文) First-principles calculation study of the long-range restructuring of noble-metal surfaces

研究代表者

石田 浩 (ISHIDA, Hiroshi)

日本大学・文理学部・教授

研究者番号：60184537

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：金の(111)結晶表面を始めとした貴金属長周期再構成表面の電子構造を、密度汎関数理論の範囲の第一原理計算により明らかにした。この際、エムベディッドGreen関数法を用いて半無限結晶表面の電子構造を計算することにより、通常の周期薄膜モデルでは得られない(i)長周期ポテンシャルによって表面状態バンドに生じるミニバンドギャップ、(ii)表面ブリルアン域の畳み込みにより共鳴状態に変化する表面状態のエネルギー幅など、表面電子構造に関する重要な知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

通常、固体表面の電子構造は、周期薄膜モデルを用いて行われる。この場合、表面垂直方向の電子のエネルギー準位が離散化されてしまうため、ミリeVのオーダーの正確な電子状態を記述することができない。従って貴金属の長周期再構成表面を特徴づける表面共鳴状態のエネルギー幅やミニブリルアン域のゾーン境界に現れるバンドギャップは周期薄膜モデルでは計算できない。本研究では真に半無限結晶表面の電子構造を計算することにより、これら長周期再構成表面の電子構造を正確に計算した。本研究で得られた貴金属再構成表面の電子構造の計算結果は、今後、光電子分光などの実験において重要な手引きになると考える。

研究成果の概要(英文)：The electronic structure of long-period reconstructed surfaces of noble metals such as a gold(111) surface, was investigated by first-principles density-functional-theory calculations. In doing so, by calculating the electronic structure of truly semi-infinite surfaces using the embedded Green's function method, we were able to obtain important information not accessible with standard periodic-slab surface models. Among them are (i) the mini-bandgap generated in the surface band by the long-period potential and (ii) the energy width of a surface state that becomes a surface resonance due to the back folding of the surface Brillouin zone.

研究分野：固体物理

キーワード：表面再構成 第一原理計算 半無限結晶表面 エムベディッドGreen関数法

1. 研究開始当初の背景

金や白金は貴金属として価値があるばかりではなく、触媒、電極など応用上も重要な物質である。触媒反応や電極反応は物質表面で起こるため、その微視的機構を理解するためには、結晶表面における原子配置や電子状態を調べる必要がある。イリジウム、白金、金の結晶表面において、表面第一層原子が長周期再構成を起こすことは古くから知られていた。例えば、金は、面心立方構造の単体金属の中で、(111)表面が再構成する唯一の系である。実際、金の(111)表面では、 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 方向の最密原子鎖において、22個分のスペースに原子23個が入るため、原子鎖は面内・垂直両方向に湾曲し、その結果 $22 \times \sqrt{3}$ 長周期構造が生じる。さらにお互いに120度の角度をなす $22 \times \sqrt{3}$ 再構成ドメインが組み合わされて、ヘリングボーン構造と呼ばれる特徴的な原子配置が形成される。実験的には、低速電子線回折、走査トンネル顕微鏡、角度分解光電子分光などを用いて、長周期構造を持つ貴金属結晶表面の物性が調べられてきた。理論的には、密度汎関数理論を初めとする第一原理計算法の発達とコンピュータ性能の向上によって、貴金属再構成表面における原子配置が正確に決定されるようになった。一方、結晶表面の第一原理計算では、通常、3次元結晶用の電子構造計算プログラムが利用されるため、本来、表面垂直方向に半無限の結晶表面が、10-20原子層程度の薄膜と真空領域を交互に繰り返す周期薄膜モデルで近似される。周期薄膜モデルでは、バルク電子バンドのエネルギー準位が表面垂直方向に離散化されてしまうため、表面の電子状態を正確に記述できない状況にあった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、貴金属清浄表面で観測される長周期原子再構成が、表面の電子構造にどのように影響するかを、密度汎関数法の範囲の第一原理計算により解明することである。一般に、グラフの横軸に表面内の2次元の波数ベクトル \mathbf{k} を、縦軸に一電子エネルギー ε をとると、表面の電子構造を特徴づける表面状態バンド(波動関数が表面に局在した状態)は、表面射影バルクバンドギャップ内の離散曲線(エネルギー分散曲線 $\varepsilon(\mathbf{k})$)として現れる。ところが、長周期表面では、 1×1 構造の表面ブリュアン域が、長周期構造のミニブリュアン域へと折り畳まれるため、 $\mathbf{k}-\varepsilon$ 面内において、表面状態のエネルギー分散曲線と表面射影バルクバンドが重なる。そのため前者はバルクエネルギーバンドと混成した有限エネルギー幅(1~10meV)の表面共鳴バンドとなる。さらに、この表面共鳴バンドのエネルギー分散曲線は、ミニブリュアン域のゾーン境界で、長周期ポテンシャルの振幅程度(10~100meV)のミニバンドギャップを示すはずである。しかし、表面の電子構造を周期薄膜モデルで計算すると、 \mathbf{k} が与えられたとき、表面垂直方向の電子の連続エネルギースペクトルが、エネルギー間隔が0.1eV程度の離散エネルギー準位になってしまう。従って、周期薄膜モデルでは、離散準位間のエネルギー間隔より狭い表面共鳴状態のエネルギー幅やゾーン境界に生じるミニバンドギャップを記述できない。本研究では、周期薄膜モデルではなく、真に半無限結晶表面の電子構造を計算することにより、長周期再構成表面の電子構造をミリ eV オーダーの精度で解明する。

3. 研究の方法

本研究で用いる半無限結晶表面の電子構造計算プログラムは、密度汎関数理論の範囲の第一原理計算プログラムでは最も精度の高いフルポテンシャル線形化補強平面波法 (FLAPW 法) と、Inglesfieldによって提案された半無限系計算のためのエムベディッド Green 関数法を組み合わせたものである。エムベディッド Green 関数法では、真空領域と表面 10 原子層程度を含むエムベディッド領域を真面に扱い、その外側の半無限結晶下地と半無限真空の効果は、エムベディッド領域と外部領域との境界面にはたらくエムベディングポテンシャルとして取り入れられる。エムベディングポテンシャルは、境界面から外向きに伝播または減衰する電子波の対数微分を一般化したものであり、2次元波数ベクトル \mathbf{k} と一電子エネルギー ε の関数である。エムベディッド Green 関数法を用いた半無限表面の電子構造の計算は、(1) 下地金属の3次元結晶の電子構造(金では面心立方格子)を計算して、結晶中の一電子有効ポテンシャルを求める、(2) 与えられた結晶方位方向に伝播または減衰する一般化ブロッホ波を、 \mathbf{k} および ε の関数として計算し、その一般化対数微分であるエムベディングポテンシャルを決定する、(3) 真空と半無限結晶の界面(表面)を含むエムベディッド領域を設定して、エムベディッド Green 関数法により結晶表面の電子構造をセルフコンシステントに計算する、の3ステップからなる。本研究で用いる半無限結晶表面の電子構造計算プログラムは、研究代表者が、1990年代から開発してきたものである。本研究の開始前まで、この計算プログラムは、MPI ライブラリを用いて \mathbf{k} 点に関してのみ並列化されていたので、20原子程度が数値計算できる最大原子数であった。貴金属の長周期再構成表面を扱うためには、エムベディッド領域に100個以上の原子を入れる必要がある。そこで、本研究では、ScaLapack ライブラリを用いて、大規模ハミルトニアン行列を多数の MPI プロセスに分散させ、その逆行列である Green 関数を計算するように、計算プログラムを改良した。この計算プログラムの改良と、本研究予算により調達した Infiniband ネットワークで接続された2ノードのワークステーション(合計96Xeonコア)を用いることにより、5万次元を超える大行列の計算が可能になり、300原子を含む表面系の電子構造計算が可能になった。

4. 研究成果

(1) イリジウム(111)表面上のグラフェン吸着層

完成した計算プログラムを用いて、まずテスト計算として、以前から実験グループと共同研究をしていた Ir(111) 表面上のグラフェン吸着層を計算した。この系は、Ir(111) 表面にエチレン分子を吸着させ高温にするだけでグラフェン単原子膜ができることで有名な系である。Ir(111) の 9×9 超格子はグラフェンの 10×10 超格子とほぼ整合して、グラフェン原子膜は面垂直方向に波打った構造をとる。計算では、エムベディッド領域に、Ir(111) の表面第一原子層とグラフェン層を取り入れ、 $9 \times 9 + 2(10 \times 10) = 281$ 原子系の計算を行った。一般に再構成表面の表面状態の状態密度は、長周期構造のミニブリュアン域に折り畳まれた形で計算される。今の場合、グラフェンのディラックバンドは、 10×10 格子に対応するミニブリュアン域に折り畳まれてしまい、実験との比較は容易でない。そこで、ミニブリュアン域内の波数 \mathbf{k} における表面原子の射影状態密度を、超格子の逆格子 \mathbf{g} を用いて、元の 1×1 構造のブリュアン域内の独立な波数 $\mathbf{k} + \mathbf{g}$ 成分に展開 (unfold) する方法を開発した。図 1 は、こうして得られた Ir(111) 上のグラフェン吸着層の“展開”状態密度を、グラフェンのディラック点 \mathbf{k}_D 付近で描いた図である。図中の太い X 型のエネルギー分散曲線を示すのが、下地状態との混成により、表面共鳴状態となったグラフェンのディラックバンドである。図中の赤文字 2 で示すように 2 次元ディラックバンドが交差するディラック点は、フェルミ準位より約 0.5eV 上にシフトして 0.2eV 程度の広い幅をもつ。さらに、ディラックバンドが Ir の 5d 原子軌道との混成により 30meV 程度のスピン分裂を示す。また、図中の点線の囲われた丸で示すように、ディラックバンドと超格子の逆格子 \mathbf{g} だけ平行移動したレプリカディラックバンドが、グラフェンの 10×10 格子に対応するミニブリュアンゾーン境界で交差して $0.1 \sim 0.3\text{eV}$ 程度のミニエネルギーギャップを作ることがわかった【文献 1】。

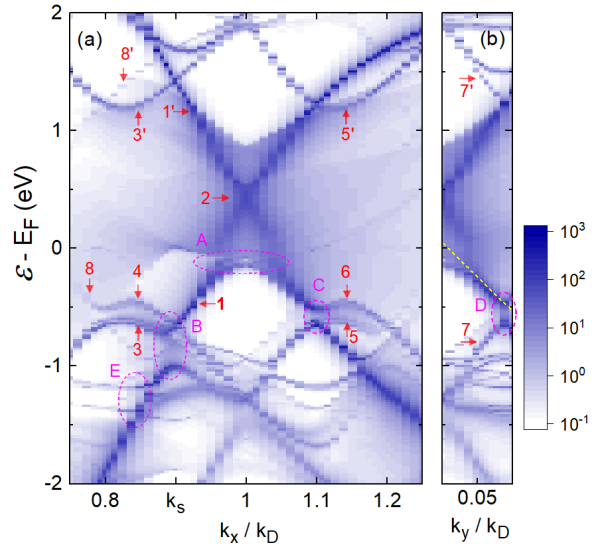


図 1: Ir(111) 上のグラフェン層の波数分解状態密度

(2) $22 \times \sqrt{3}$ 長周期構造の金(111)清浄表面

本研究課題の申請時に最重要課題とした $22 \times \sqrt{3}$ 長周期構造の金(111)清浄表面の電子構造を計算した。まず、長周期再構成表面の原子配置は 6 原子層の周期薄膜モデルを用いて最適化した。この計算には PAW 基底関数を用いた電子構造計算プログラムとして定評のある VASP プログラムを用いた。エムベディッド Green 関数法による半無限結晶表面の電子構造計算では、VASP 計算で得られた原子座標を用いて、表面 3 原子層 (ユニットセルは $44 \times 2 + 46 = 134$ 原子を含む) をエムベディッド領域に取り入れて行った。図 2 は、表面第 1 原子層に射影された電子の状態密度を、 1×1 表面のブリュアン域に“展開” (unfold) した図である。ここで横軸は、 $(1\bar{1}0)$ 方向の波数 k_x であり、 $22 \times \sqrt{3}$ 構造の $(1\bar{1}0)$ 方向のゾーン境界の波数 $k_0 = \pi / (22a)$ (a は 1×1 表面の格子定数) 単位である。縦軸はフェルミエネルギーに対するエネルギーである。図 2 (a) では線形スケールを用いて、図 2 (b) では強度の弱いレプリカ表面バンドを示すために対数スケールを用いて状態密度を示した。図 1 とは、明暗を逆転して描いたため、明るい線が表面状態のエネルギー分散曲線である。図 2 (a) に現れる自由電子的なエネルギー分散関係を持ち、大きくスピン分裂した表面状態が、金(111)表面を特徴づける L-点ギャップ表面バンドである。図 2 (b) では、 1×1 構造で得られる $k_x = 0$ を中心とした表面バンドを、 $22 \times \sqrt{3}$ 構造の逆格子 $\mathbf{g} = 2\mathbf{k}_0, 4\mathbf{k}_0, \dots$ だけ平行移動したレプリカバンドを明確に見ることができ

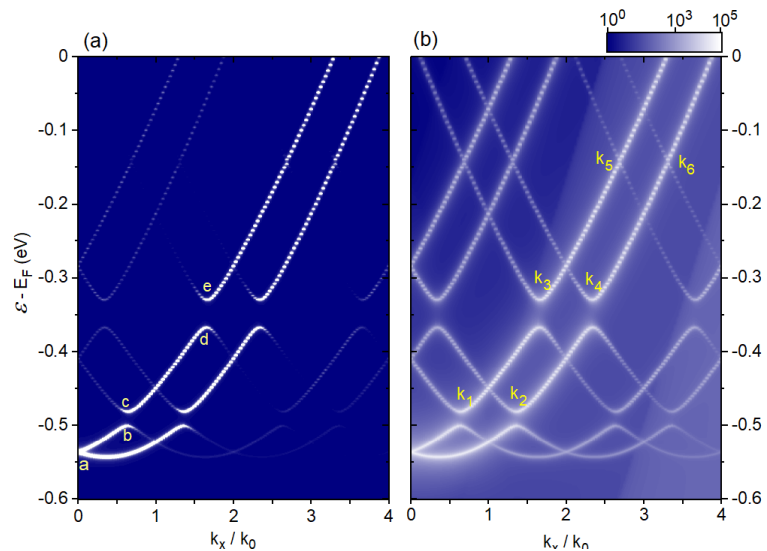


図 2: Au(111)-($22 \times \sqrt{3}$) の表面 Au 原子の波数分解状態密度

る。長周期構造によるバルクバンドの折り畳みによって L-点ギャップ表面バンドは共鳴状態になるが、バルクエネルギーバンドと混成によるエネルギー幅はわずか1meV程度であることがわかった。表面バンドのスピンの分極は、表面における空間反転対称性の破れとスピン軌道相互作用の組み合わせによって生じる。1×1理想表面では、スピン分極した2表面バンドのエネルギー分散関係は、 $\varepsilon_{\pm}(k) = E_0 + \hbar^2 k^2 / (2m^*) \pm \hbar^2 k_{so} k / (2m^*)$ と近似される。ここで、 k_{so} はスピン軌道相互作用の強さを特徴づけるパラメータである。図2のL-点ギャップ表面バンドのエネルギー分散関係を見ると、ミニブリュアン域のゾーン境界である $k_x = k_0, 2k_0, 3k_0, \dots$ では、互いに交差する表面バンドはエネルギーギャップを生じない。これは、交差する2バンドのスピンの分極方向が逆であるからである。一方、 $k_x \approx k_0 \pm k_{so}, 2k_0 \pm k_{so}, \dots$ で交差する2状態がスピンの向きが同じであるため、 $22 \times \sqrt{3}$ 構造の長周期ポテンシャルのフーリエ成分の振幅にほぼ等しいミニエネルギーギャップを生じる。金の(111)面では、多くのグループにより角度及びスピン分解光電子分光を用いてスピン分極したL-点ギャップ表面バンドのエネルギー分散関係が測定されてきたが、図2(a)のような $22 \times \sqrt{3}$ 構造の長周期ポテンシャルを反映したミニバンドギャップは直接的にはまだ観測されていない。原因の一つは、実際の表面では、お互いに120度の角度をなす $22 \times \sqrt{3}$ 再構成ドメインが共存するので、異なるドメインからのスペクトルが平均化されることにより、わずか40meV程度のエネルギーギャップが隠れてしまうことであると考えられる。本研究で得られた $22 \times \sqrt{3}$ 周期構造の正確なL-点ギャップ表面バンドのエネルギー分散曲線が、今後の実験の指針になることが期待される【文献2】。

(3) 原子列欠損の金(110)清浄表面

次に金(111)面と関連の深い、原子列欠損構造として知られる金(110)-(1×2)表面の電子構造を調べた。1×1構造の金(110)表面では、1×1構造の金(111)表面の場合と同じく、 $k-\varepsilon$ 面内において、金のL-点でのバルクバンドのエネルギーギャップを表面射影した領域に、スピン分極し、部分的に占有されたL-点ギャップ表面バンドが現れる。この表面バンドは、表面内の(001)と $(\bar{1}10)$ の方向に、異方的なエネルギー分散関係と異方的なスピン分裂エネルギーを示す。原子列が欠損した1×2構造では、ブリュアン域の折り畳みにより、表面射影バルクバンドギャップはほぼ消失する。これまでの理論計算と逆光電子分光の実験により、上記のL-点ギャップ表面バンドは、0.7eV程上方にシフトして、非占有バンドになることが知られていた。しかし、バルクバンドとの混成により共鳴状態となるL-点ギャップ表面バンドが、ブリュアン域のどの範囲で存在し続けるかは不明であった。図3(a)は、本研究で得られた金(110)-(1×2)表面の表面第1層原子に射影された状態密度である。横軸は、1×2構造のブリュアン域の波数ベクトル、縦軸はフェルミエネルギーから測った一電子エネルギーである。図3(a)中の $\bar{\Gamma}$ 点を中心とする明るい2放物線が、スピン分裂した金(110)再構成表面のL-点ギャップ表面状態である。共鳴状態となった表面バンドは、ゾーン境界の \bar{Y}' 点まで存在し、ゾーン境界では再び表面射影バルクバンドに入って局在した表面バンドになることがわかる。さらに、図3(b)の拡大図に示したように、ゾーン境界では、金の(111)表面で見られるのと同様な、1×2構造の周期ポテンシャルに由来するミニバンドギャップが生じる。本系に関しては、スピン軌道相互作用に関する摂動論を用いて、異方的なスピン分裂エネルギーと表面状態の軌道角運動量(軌道ラシュバ効果)との関係を調べた【文献3】。

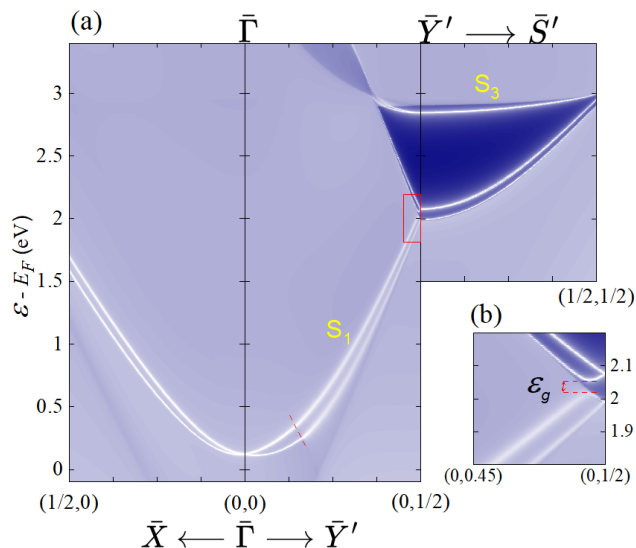


図3: Au(110)-(1×2)の表面Au原子の波数分解状態密度

参考文献

1. H. Ishida, R. Arafune, and N. Takagi, "First-principles calculation of the graphene Dirac band on semi-infinite Ir(111)", Phys. Rev. B 102, 195425 (2020).
2. H. Ishida, "Spin-dependent band-gap formation for the L-gap surface state on the $22 \times \sqrt{3}$ reconstructed Au(111) surface", J. Phys.: Condens. Matter 34, 195002(2022).
3. H. Ishida, 投稿中

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 J. Bouaziz, H. Ishida, S. Lounis, and S. Bluegel	4. 巻 126
2. 論文標題 Transverse transport in two-dimensional relativistic systems with nontrivial spin textures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 147203 [1-7]
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.126.147203	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 H. Ishida	4. 巻 34
2. 論文標題 Spin-dependent band-gap formation for the L-gap surface state on the $22 \times \sqrt{3}$ reconstructed Au(111) surface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 195002 [1-12]
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-648X/ac553a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 H. Ishida, R. Arafune, and N. Takagi	4. 巻 102
2. 論文標題 First-principles calculation of the graphene Dirac band on semi-infinite Ir(111)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195425 [1-10]
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.102.195425	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 H. Ishida and A. Liebsch	4. 巻 2
2. 論文標題 Engineering edge-state currents at the interface between narrow ribbons of two-dimensional topological insulators	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 023242 [1-8]
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevResearch.2.023242	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Asano, T. Sako, and H. Ishida	4. 巻 32
2. 論文標題 Spin-dependent transient current in transistor-like nanostructures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matters	6. 最初と最後の頁 435302 [1-13]
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/aba292	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1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 J. Bouaziz, H. Ishida, S. Lounis, and S. Bluegel
2. 発表標題 Decoding of complex magnetic structures from Hall-effect measurements
3. 学会等名 アメリカ物理学会 March Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

最近の研究から http://zwo.phys.chs.nihon-u.ac.jp/research.html
--

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

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			
ドイツ	ユーリッヒ研究センター			