

# 単元素準結晶の結晶成長

野澤和生\* 石井靖\*\*

## 1. はじめに

準結晶は、AlとMnの合金中に最初に見出された<sup>(1)</sup>、(周期)結晶、アモルファスに次ぐ新しい物質相であり、現在までに100種類以上の金属系準結晶が見出されている。また、近年では金属系に限らず、高分子系<sup>(2)</sup>、ナノ粒子系<sup>(3)</sup>や天然の準結晶<sup>(4)</sup>も見つかっている。準結晶は、並進対称性と相容れない5回、あるいは10回回転対称性をもち、原子は周期的でもランダムでもない、「準周期」と呼ばれる長距離秩序をもって配列している。準周期構造の例としては、1次元の準周期構造であるフィボナッチ列や2次元の準周期構造であるペンローズスタイルが良く知られている。フィボナッチ列は、 $F_1=L$ として、世代が進むごとに $L \rightarrow LS, S \rightarrow L$ の変換をすることによって生成される、 $F_1=L, F_2=LS, F_3=LSL, F_4=LSLLS, F_5=LSLLSLSL, \dots$ という非周期配列である。この変換規則はフィボナッチ数の定義式 $F_n = F_{n-1} + F_{n-2} (n \geq 3)$ と等価であり、各世代のSとLの数 $N_n^S$ と $N_n^L$ は隣り合うフィボナッチ数になる。また、フィボナッチ数の一般項は

$$F_n = \frac{\tau^n - (-\tau)^{-n}}{\sqrt{5}}$$

(ただし、 $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 1.618\dots$ )と書けることから、 $N_n^S : N_n^L$

は $n$ が大きい極限で黄金比 $1:\tau$ に収束する。準結晶の結晶構造にも、例えばある方向に沿って見た回折斑点の間隔や準結晶表面に現れる2種類のステップの数の比など、黄金比と関係する構造が多く見出される。金属系準結晶は原子が100個程度集まった原子クラスタが3次元(あるいは2次元)的に準周期配列したものである。金属系準結晶をさらに3次元の準結晶に限定すれば、これまでに見つかっている3次元の金属系準結晶は、構造単位となる原子クラスタの種類

によって3つのタイプ(Bergman型、Mackay型、Tsai型)に分類される<sup>(5)</sup>。図1の左辺は、Tsai型準結晶の構造単位である菱形三十面体(Rhombic triacontahedron, RTH)クラスタ<sup>(6)(7)</sup>であり、右辺に描かれた5つのクラスタが入れ子になった構造をしている。Tsai型準結晶の構造は、簡単に言えば、このRTHクラスタが準格子点上に配置したものと理解される<sup>(7)</sup>。

これまでに見つかった準周期構造は、全て複数の構成要素から成るが、もし1種類の元素からなる準結晶が見つければ、それは「最も単純な準結晶」と呼べるものであり、純粋に準周期性に由来する物性の発見や、準結晶が安定化するメカニズムの解明に繋がることが期待される。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、近年では、既存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しようという試みが一定の成果を見せ始めている。本稿では、まずこれまでの準結晶表面の研究を、準結晶基板上でのエピタキシャル成長という視点から概観し、続いて最近我々が初めて観測に成功した、複数原子層からなる単元素準結晶の結晶成長<sup>(8)</sup>について紹介する。

## 2. 準結晶表面の研究

ここでは、これまでになされた準結晶表面の研究を、清浄表面の研究と、準結晶基板上でのエピタキシャル成長の研究に分けて、そのごく一部を簡単に紹介する。準結晶表面の研究に関する包括的なレビューは数年おきになされているので、詳細についてはそれらをご参照いただきたい<sup>(9)-(14)</sup>。

### (1) 清浄準結晶表面

走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM)を用いた準結晶表面の構造に関する最初の報告は、

\* 鹿児島大学理工学研究科物理・宇宙専攻; 准教授(〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-35)

\*\* 中央大学理工学部; 教授

Growth of Single Element Quasicrystals; Kazuki Nozawa and Yasushi Ishii (\*Department of Physics and Astronomy, Kagoshima University, Kagoshima. \*\*Department of Physics, Chuo University, Tokyo)

Keywords: *quasicrystals, surface, epitaxial growth, first-principles calculation, density functional method*

2016年1月12日受理[doi:10.2320/materia.55.259]

1990年に出版されている．ここでは2次元準結晶(decagonal相, d相)  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$  について, 5角形をしたタイル構造が観察されることや, バルクのX線回折実験の結果と良い一致が見られることなどから, 表面においても準結晶格子に乱れはないという結論がなされている<sup>(15)</sup>.

1994年には, 現在までに最も良く調べられている準結晶表面である3次元(icosahedral相, i相)準結晶  $\text{Al-Pd-Mn}$  の5回回転軸に垂直な表面(5回表面)について, 観測される2種類のステップの配列や, 表面に現れる5角形の構造に沿って引いた線の間隔がフィボナッチ列を形成することなどが見出されている<sup>(16)</sup>. ここで見出された5角形の構造は, 後年の高解像度STM観察によって星形の孔であることが確かめられており, 近年の文献では“dark star(DS)”と呼ばれることが多い. i相  $\text{Al-Pd-Mn}$  の5回表面にはDSの他に“white flower(WF)”と呼ばれる特徴的な構造も見つかっている<sup>(17)</sup>. このDSとWFの起源については未だ議論の余地があるが<sup>(18)</sup>, 現在のところ, 実験的<sup>(17)(19)</sup>にも理論的<sup>(20)</sup>にも, これらがi相  $\text{Al-Pd-Mn}$  の構造単位であるBergmanクラスタと(擬)Mackayクラスタの切断面に関連するものであるという点で一致している.

一部の結晶表面では, 表面再構成が起こって表面層の構造の周期が変わることが知られている. 準結晶表面の場合も劈開して得られる表面構造には乱れが見られるものの, 先述したi相  $\text{Al-Pd-Mn}$  の5回表面を含め, これまで調べられた準結晶表面ではほとんどの場合, 適切な表面処理(スパッタリングとアニーリング)を行った後ではバルクと同じ準周期性が回復されることが確認されている<sup>(21)-(23)</sup>.

清浄表面の理論的研究については, 周期的スラブ模型の近似を適用した第一原理バンド計算による研究が行われている<sup>(20)(24)(25)</sup>. 第一原理バンド計算は周期構造を前提にしたものであり周期性のない準結晶に対してはそのままでは適用できないため, こうした研究で用いられるのは準結晶ではなく, 化学組成と局所的な構造(原子クラスタ)が準結晶に近い周期結晶(近似結晶と呼ばれる)である. 準結晶と近似結晶の関係は黄金比 $\tau$ とその有理近似の関係に対応するが, 近似結晶は仮想上の物質ではなく実在する周期結晶であり, 準結晶との比較対象として実験的にも多くの研究がなされている. また, 高次の近似結晶の構造は準結晶に非常に近く, 少なくとも局所的には準結晶と同等と見做しても問題がない場合が多い.

i相  $\text{Al-Pd-Mn}$  の5回表面についてはKrajčíらによる系統的な研究があり, 先に述べたDSやWFなどの構造に関する研究<sup>(20)</sup>や, 表面の原子緩和による電子構造の変化に関する研究などが行われている<sup>(24)</sup>. Tsai型準結晶であるi相  $\text{Ag-In-Ca}$  については, 近似結晶の(100)表面について構造緩和計算と電荷分布に関する解析が行われ, 表面緩和に伴う原子変位の傾向や, STM実験において顕著なバイアス電圧依存性が表れる可能性などが指摘されている<sup>(25)</sup>. また, Tsai型準結晶は  $\text{Ag, In}$  の  $sp$  電子と  $\text{Ca}$  の  $d$  電子の混成によって安定化すると考えられているが<sup>(26)</sup>, この軌道混成が表

面の安定化にも寄与していることが指摘されている<sup>(25)</sup>.

## (2) 準結晶基板上でのエピタキシャル成長

清浄表面の研究によって, 適切な処理をした準結晶表面の原子構造が多くの場合に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ことから<sup>(21)-(23)</sup>, 2000年代に入ると準結晶を基板として用いたエピタキシャル成長の研究が行われるようになった. とはいえ, 準周期構造のエピタキシャル層が得られた系は極僅かで, 単原子層(2次元)の形成については数例の報告<sup>(27)-(32)</sup>があるものの, 複数層(3次元)については, 後で詳しく述べるi相  $\text{Ag-In-Yb}$  上の  $\text{Pb}$  が唯一の成功例である<sup>(8)</sup>.

最初の単元素準周期構造(単層膜)は, i相  $\text{Al-Pd-Mn}$  の5回表面と, d相  $\text{Al-Ni-Co}$  の10回回転軸に垂直な表面(10回表面)上に電子ビーム蒸着された  $\text{Sb}$  と  $\text{Bi}$  で実現された<sup>(27)</sup>. この時点での準周期構造の形成は, ヘリウム散乱実験と低速電子線回折(Low energy electron diffraction, LEED)実験によって確認されたが, のちにSTMを用いて実空間での吸着構造が確認されており, 準結晶基板上に形成された  $\text{Bi}$  の5角形クラスタが, 被覆率の上昇とともに増加, 飽和し, 最終的には5角形クラスタの間を  $\text{Bi}$  原子が埋め尽くすようにして表面を覆う様子が観察されている<sup>(33)</sup>. 5角形クラスタは基板表面上の特定のサイトに形成されるため, 吸着層は被覆率に関わらず必然的に基板の構造を反映した準周期構造を成す. そのほか, i相  $\text{Al-Pd-Mn}$ <sup>(28)</sup>, i相  $\text{Al-Cu-Fe}$ <sup>(29)</sup>, d相  $\text{Al-Ni-Co}$ <sup>(30)</sup> 基板上で  $\text{Pb}$  の準周期単層膜の形成が, i相  $\text{Al-Cu-Fe}$  基板上で  $\text{Sn}$  の準周期単層膜<sup>(31)</sup> の形成が確認されている. いずれも単層膜の飽和後は周期的な構造の吸着層が成長する.

これまでの成功例をまとめれば, (後述する複数原子層の例<sup>(8)</sup>も含めて)吸着原子は  $\text{Pb, Sn, Bi, Sb}$  と, 14, 15族に偏っている. 唯一の例外はShuklaらによって報告された, i相  $\text{Al-Pd-Mn}$  基板上に形成された  $\text{Na/K}$  の単元素準周期膜<sup>(32)</sup> である. これは, 理論計算による予言<sup>(34)</sup> を実験によって確認したものであるが, これまでにSTMによる吸着構造の確認はなされていない. 吸着元素が14, 15族に集中していることについては, これらが比較的低融点であることに関連があると考えられるが, 詳しい議論や, これら以外の元素について系統的に調べた報告はない. 今後の研究によって, 準結晶基板上での結晶成長に適した元素種や成長条件などに関する知見が蓄積されることに期待したい.

吸着層が準周期構造にならない場合は, アモルファスか多結晶の層が形成されるが, 準周期構造にならなかったものの中にも興味深い現象が報告されている. Fournéeらはi相  $\text{Al-Cu-Fe}$  とi相  $\text{Al-Pd-Mn}$  にそれぞれ  $\text{Bi}$  と  $\text{Ag}$  を吸着させた場合に, 吸着原子が特定の高さを持つ島構造を形成することを確認し, これが量子サイズ効果によるものであると指摘している<sup>(35)</sup>. 量子サイズ効果は, 半導体や金属表面上に形成される薄膜に見られることが多く, 表面に閉じ込められた伝導電子の離散化したエネルギー準位と薄膜のエネルギー

準位の相関によって特定の膜厚において安定化する現象として知られる<sup>(36)</sup>.

金属系準結晶では普遍的に、フェルミ準位近傍の電子状態密度に落ち込み(擬ギャップ)が見出される<sup>(37)</sup>. 擬ギャップには化学組成や構造の違いによる複数の形成要因が存在すると考えられているが<sup>(38)-(40)</sup>, いずれの場合も、フェルミ準位近傍の状態が低エネルギー側に押し下げられることが系の安定化に寄与していると考えられている. 準結晶基板上の薄膜において観察された量子サイズ効果は、この擬ギャップの中に薄膜のエネルギー準位が入ることによって実現されたものと考えられる<sup>(35)</sup>が、基板と薄膜の対称性の違いによって生じる電子の閉じ込めが原因とする説<sup>(41)</sup>もあり、今後の検証が望まれる.

準結晶基板上のエピタキシャル成長に関する理論的な研究では、第一原理計算によってSTM実験で観測されたi相Al-Pd-Mn基板上的Pbの吸着構造を調べた研究<sup>(42)</sup>や、準結晶基板上で形成される吸着構造の候補を三角格子と四角格子の組み合わせの中に探索した研究<sup>(43)</sup>, また、先に述べた、アルカリ金属の準周期構造<sup>(32)</sup>の形成を理論計算から予言した研究などがある<sup>(34)</sup>. これらの計算には、Al-Pd-Mnの近似結晶が用いられている.

一方で、モデルポテンシャルを使った理論計算も行われており、モンテカルロ法を用いたd相Al-Ni-Co基板上的Xe膜の計算<sup>(44)-(46)</sup>や、同じくd相Al-Ni-Co上のAlの吸着構造に関する分子動力学計算<sup>(47)</sup>, i相Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe基板上的Alの吸着構造の計算<sup>(48)</sup>などが報告されている. これらのモデルポテンシャルを用いた計算では、準結晶の構造モデルから切り出した、一辺が数nm~数十nmのクラスタを周期的に並べたものを表面として使用している.

次節以降では、最近我々が世界で初めて成功した、複数原子層からなる単元素準周期構造について、先に実験結果を述べ、続いて理論計算の結果と、それを用いた実験結果の解釈について述べる.

### 3. Ag-In-Yb 準結晶基板への Pb の蒸着

これまでに述べたように、1原子層ではあるが、いくつかの系で準結晶基板上的エピタキシャル成長に成功し、単元素準周期構造が得られている. ここで基板として用いられた準結晶は、2次元準結晶であるd相Al-Ni-Co,あるいは3次元準結晶のうちMackay型と呼ばれるi相Al-Pd-Mn,およびi相Al-Cu-Feである. これから述べる複数原子層からなる準周期エピタキシャル層は、これまでに用いられてきた基板とは異なる, i相Ag-In-Yb準結晶<sup>(49)(50)</sup>基板上で得られた. i相Ag-In-Ybは、2000年に発見された初めての熱力学的に安定な2元準結晶Cd-Yb<sup>(6)</sup>のCd原子を、AgとInに置換して得られる同形の準結晶で、i相準結晶の構造による分類ではTsai型と呼ばれる一群に属する準結晶であり、構造が厳密に解かれている<sup>(7)(49)</sup>. Tsai型準結晶の基本構成単位であるRTHクラスタ(図1)は右辺の5つのクラスタが

入れ子になった多層殻状クラスタであり、第3殻はYbが占有する原子サイト、そのほかはAgとInが占有するサイトである.

i相Ag-In-Ybの清浄表面については既に詳しく調べられており、5回表面では、“原子密度が高く、Ybを多く含み、かつRTHクラスタの中心を切断する面”が表面に出やすいことが知られている<sup>(23)</sup>. i相Ag-In-Ybの試料作成と表面研究については最近のレビューにまとめられている<sup>(51)</sup>. 図2(a), (b)に清浄表面のSTM像とモデル構造を示す. モデル構造には最表面の原子だけが図示されているが、赤色の球はInの原子サイト、緑色はYbの原子サイトを表し、青色の球はRTHクラスタの中心を表している(前述の条件を満たす表面では、Agは最表面にほとんど現れない). Inの10角形の周りを10個のYb-5角形が取り囲んだ構造が見られる. この構造はi相Ag-In-Ybの5回表面に多数見られる構造であり、次節の理論計算による吸着構造の解析では、この構造を中心に議論する. この構造の中央に位置するIn-10角形のリングは、中心で切断されたRTHクラスタ第4殻の断面であり、周囲のYbの5角形は、中心より上の面で切断された5つの(中央の第4殻Inとは別のRTHクラスタの)第3殻の断面(内部に5つの赤球を含む5角形)とそれらの“隙間”からなる. In-10角形の周囲の俯瞰図を図3に示す. 網掛けされた部分は基板内部を意味し、表面で切断された部分は原子サイトを表す球を取り去ってある. 中央に位置する緑色の多面体が第4殻であり、周縁部のYb-12面体(第3殻)の内部にある水色の多面体は第2殻の20面体である. 中央のクラスタはクラスタ中心で切断されているが、周縁部のクラスタはクラスタ中心よりも少し上で切断されるため、第4殻の断面であるIn-10角形リングは最表面に現れない. 図2(a)は負バイアスの像であり、図に見られる大きい輝点はInの10角形リングである(正バイアスではYbが輝点として観測される). したがって図2(a)と(b)に青色で示された5角形は同じものである.

この基板表面に、Pbを電子線蒸着させる. 図2(c), (d)はそれぞれ蒸着開始後5分後と15分後のSTM像である. 図では判りにくい、これら低被覆率の段階では基板に吸着したPb原子と共に表面原子も観察することができ、Pb原子は、図の青色5角形の頂点位置にある、中心で切断されたRTHクラスタ第4殻のまわりに1辺約0.92nmの5角形(第1層)を形成して吸着していることが分かっている. 青色の5角形との配向、および辺の長さの比較から、更に詳細な第1層の吸着位置を割り出すことができ、In-10角形と、隣接するRTHクラスタ第3殻(Yb-5角形)の間に吸着していると推測される(図中右上の小さい白球の5角形). 第1層の5角形が準結晶表面の特定サイトの周りに形成されているという事実は、形成される吸着層が必然的に準周期構造になることを意味しており、図2(d)に見られるように、5角形の中心を結んだ青線はペンローズスタイルを形成する.

図4(a)は第1層の吸着サイトが飽和し、第2層の形成が始まった段階(蒸着開始30分後)のSTM像である. 図中の1

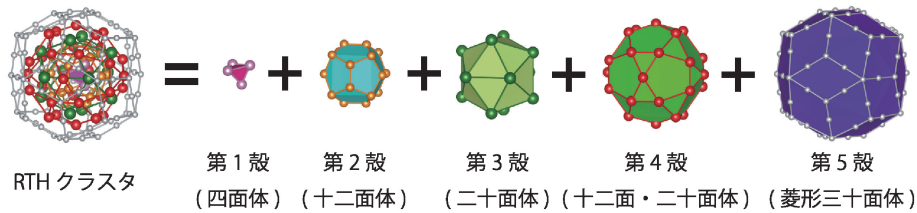


図1 Tsai型準結晶の基本構成単位である菱形三十面体(RTH)クラスタ. 右辺の5つのクラスタが入れ子になっている.

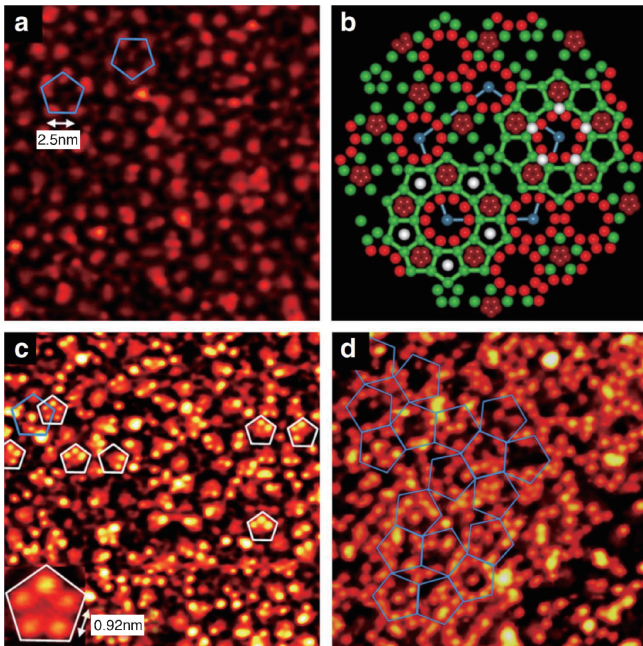


図2 (a)基板準結晶清浄表面のSTM像. (b)基板準結晶の表面原子構造. 赤と緑の球はそれぞれInおよびYb原子を示す. (a)の輝点は, その配置と間隔から, In(赤球)の10角形リングであると考えられるが, (a), (b)の青色の5角形は, このIn-10角形リングを結んだものである. (c)Pbの蒸着開始から300秒後, および(d)同900秒後のSTM像. (c), (d)の輝点は基板に吸着したPb原子である. (Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd., Nature Communications Vol. 4, Art No. 2715, figure 1, 4 November 2013, copyright 2013).

と記された白丸は第1層の5角形を示している. 第2層の最終形は, 図4(b)で3と書かれた白丸内の10角形のリングであるが, この10角形は2段階のステップを踏んで形成される. まず第1層の5角形を36度回転させた向きに, 第1層よりも $\tau$ 倍だけ大きな5角形(図4(a)の2と記された白丸)を形成し, 次に, その5角形の頂点間を埋めるように原子が吸着して10角形になる. 図4(a)の1, 2の白丸の間に, 5角形から10角形になる途中の段階の構造を見出すことができる. 図4(b)は蒸着開始90分後のSTM像であるが, 第1層の5角形と同じく, この10角形リングの中心を結べばペンローズタイルになる. 第1層の吸着位置や5角形の大きさとの比較から, 第2層の第1段階はIn-10角形リングを取り囲むYbの5角形の中心に選択的に吸着していると推測さ

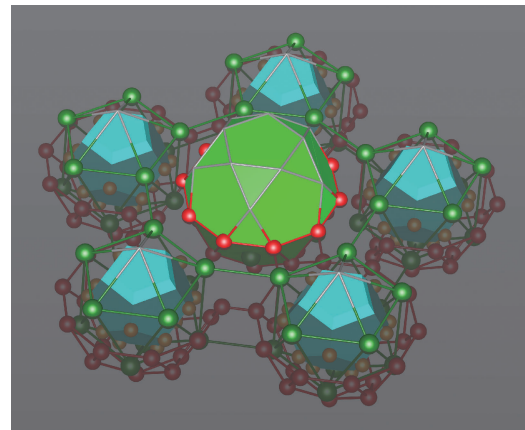


図3 図2(b)の青色5角形の頂点周辺の俯瞰図. 網掛け部分は基盤内部を意味する. また, 表面の形成によって原子がなくなった原子サイトについては, 原子を表す球を取り去ってある.

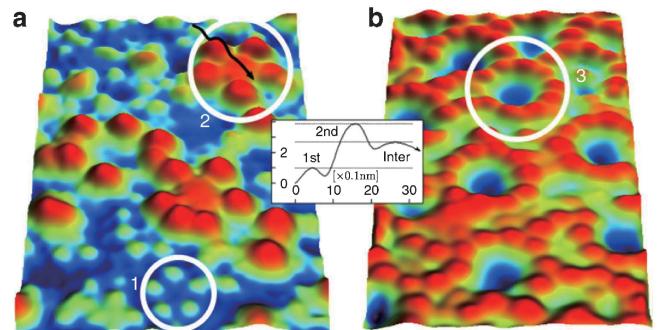


図4 (a)蒸着開始から1800秒後, (b)同5400秒後のSTM像. 1~3の白丸は, それぞれPbの第1層, 第2層の第1段階, 第2層の最終形である. (Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd., Nature Communications Vol. 4, Art No. 2715, figure 2, 4 November 2013, copyright 2013).

れる. 第1層と第2層の表面からの距離は, それぞれ約 $0.11 \pm 0.01$  nm, 約0.31 nmと見積もられるが, 第1層と第2層以外にも, 第2層の上下に位置する“中間層”と, 第2層の上方約0.28 nmの位置に位置する第3層の形成が確認されている.

#### 4. 第一原理計算によるPbの吸着構造の解析

STM実験は, 準周期構造が段階的に成長する様子を示し

ていた。ここでは、第一原理計算によって Ag-In-Yb 表面上における Pb の吸着ポテンシャルエネルギー面を計算し、実験から推測される吸着位置を確認するとともに、各層の吸着構造の詳細について議論する。

計算には Projector Augmented Wave 法<sup>(52)</sup>による有効ポテンシャルを用いた平面波基底のプログラム<sup>(53)(54)</sup>を使用し、交換相関汎関数には Perdew-Burke-Ernzerhof 型を用いた<sup>(55)</sup>。先述したように、第一原理計算は、原理的には原子番号以外の経験的な情報を用いずに計算を実行できる手法であるが、実際的には、適切な初期構造など、実験からの経験的な情報が必要になる。特に準結晶は並進対称性がないため、最表面として採用する原子面の候補は無限に存在し、計算だけでそれを絞り込むのは困難である。したがって、X線回折実験で得られた Ag-In-Yb 準結晶の原子座標データ<sup>(7)</sup>から、STM 実験で示唆されている前述の条件を満たす面を選んで表面原子層として採用した。また、STM で観察された吸着構造が表面平行方向には均質に広がっていることから、面内方向についてはありふれた原子配置を選び、その周りを直径 3 nm、厚さ 0.4 nm の円盤状に切り取って表面のモデルとした。図 3 は、その一部を図示したものである。

このように決定した基板表面上に Pb 原子を配置し、次式で定義される吸着エネルギーを評価することで安定な吸着位置を探索した。

$$E_{\text{吸着}} = E_{\text{表面+吸着原子}} - (E_{\text{清浄表面}} + E_{\text{孤立原子}})$$

定義より、負の吸着エネルギーは安定な吸着サイトを意味する。円盤状クラスタのサイズを変えた場合の吸着エネルギーの変化を計算し、これらによる計算誤差が、図の作成時に用いたスプライン補完の誤差を含めても 0.1~0.2 eV であり、後の議論に影響しない程度であることを確かめている。

図 5(a) は、清浄表面から 0.11 nm 離れた位置での吸着エネルギーをカラーマップで表したものであり、目安のため最表面の原子を重ねて描いている。図 3 に示した俯瞰図からも分かるように、中央のクラスタの周りにはほぼ 5 回対称であるため、図は全体の 1/4 の範囲を計算して得られた結果を貼り合わせて作成している。また、図 5(c) は、図 5(a), (b) 内に矢印で示された各位置における吸着エネルギーを、吸着原子と表面との距離に対してプロットしたものである。STM 実験で示唆された通り、中央の In-10 角形と、周囲の RTH クラスタ (Yb-5 角形) の間に最安定な吸着サイトが存在する (1st と書かれた矢印の先、1st サイトと呼ぶ)。最安定な吸着位置の表面からの距離は約 0.12 nm であり、実験値の  $0.11 \pm 0.01$  nm と一致する。また、5 つある等価な 1st サイトを繋いだ 5 角形の辺の長さは 0.90 nm であり、これも実験値 ( $0.92 \pm 0.05$  nm) と誤差の範囲で一致する。これらのことから、第 1 層は実験から示唆される通り、RTH クラスタの間に吸着した Pb 原子によって構成されていると考えることができる。

実験では第 1 層の形成後に第 2 層 (10 角形リング) の成長が観察されている。ところが、計算で得られた吸着エネルギーマップには、第 2 層の候補サイト (図 5(b) の Yb-5 角形の

中央、2nd\_1, 2nd\_2 と書かれた位置) よりも安定な吸着サイトが存在する (Under と記された位置、Under サイト)。また、実験で観察された第 2 層の第 1 段階の 5 角形は、第 1 層の 5 角形と逆向きであった。したがって、第 2 層としてはまず 2nd\_1 サイトが占有され、続いて 2nd\_2 サイトが占有されるはずであるが、図 5(c) から分かるように、第 1 層形成後は 2nd\_1 よりも 2nd\_2 サイトの方が安定であり、実験の吸着順序と矛盾する (第 1 層形成後の吸着エネルギーは図示していないが、Pb が吸着する 1st サイト近傍を除いて図 5(a), (c) とほぼ同じである<sup>(56)</sup>)。そこで、STM の観察結果とは合わないが、1st サイトに続いて Under サイトに Pb 原子を配置した状態で計算した吸着エネルギーを図 5(b), (d) に示す。図 5(b) では、1st サイトに配置した 5 つの Pb 原子の位置に白色球を、また Under サイトに配置した 15 個の Pb 原子の位置に青色球を配置している。基板表面の構造を反映して Under サイトには 2 種類 (2 原子からなるものと 3 原子からなるもの) あるが、この構造の違いによって 2nd\_1 と 2nd\_2 の吸着エネルギーが逆転しており、また Under 層の形成によって双方とも安定化していることが図 5(c) と (d) の比較から分かる。

Under サイトの吸着エネルギーは第 1 層よりも表面に近い位置 (0.05-0.06 nm) で極小値をとるため、Under 層は、先に吸着した第 1 層よりも表面寄りに形成されることになるが、第 1 層の原子密度が基板最表面の密度の 1/10 程度と低いことを考えると、このような吸着は起こり得る。そこで、Under 層が形成される可能性を実験的に検証するため、X線光電子分光によって吸着量の時間変化を調べた。図 6 は、Pb-4f 軌道と In-3d 軌道からの発光強度を蒸着開始からの時間に対してプロットしたものであり、Pb の吸着量の増加に応じて Pb-4f のシグナル (黒線) は増加する一方、In-3d のシグナル (赤線) は減少する。これらのシグナルの傾きは各層ごとの吸着サイトの密度に応じて変化しているが、第 1 層と第 2 層の間にこれらとは明らかに異なる傾きが記録されており、第 1 層と第 2 層の間に何らかの層が形成されていることが分かる。また、紙数の関係で図は割愛するが、第 1 層形成前に Under サイトが占有された場合は、Under 層の影響で 1st サイト以外の位置が安定化し、実験で得られた第 1 層の 5 角形は再現されないことも計算から確かめられている。こうしたことから、1st サイト、Under サイト、2nd\_1 サイト、2nd\_2 サイトの順に吸着するというシナリオが最も合理的であると判断した。Under 層が STM で観察されないのは、吸着位置や電子状態の違いにより、第 1 層よりもコントラストが低いためであると思われる。

ところで、これらのサイトは何故安定な吸着サイトになるのであろうか。驚くことに、計算で得られたこれらの吸着サイトは、全て基板準結晶の原子サイトと一致する。つまり、図 7 に示すように、Pb は、表面で切断された RTH クラスタを復元しながら、基板準結晶の構造を模して結晶成長している (図中の赤色と緑色の球は基板の原子、鉛色は Pb 原子を示す)。図 8(a) は、基板準結晶の 5 回軸方向の原

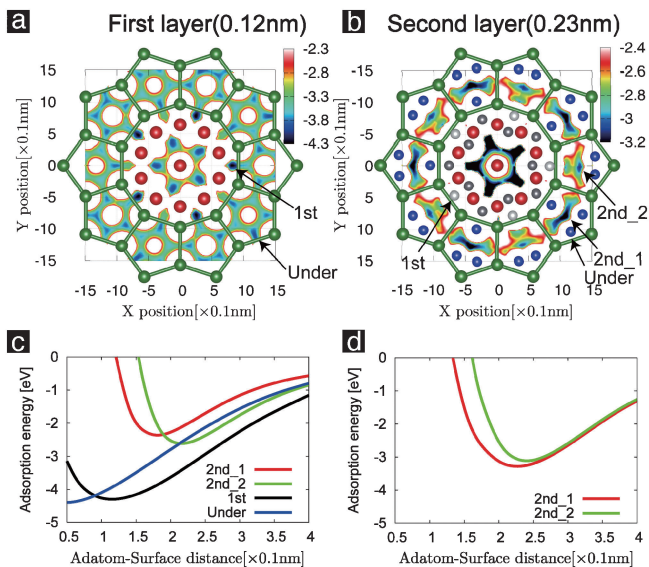


図5 (a) 清浄表面から0.12 nm離れた位置での吸着エネルギー面(計算値), (b) 第1層, および Under 層形成後の, 表面から0.23 nm離れた位置での吸着エネルギー面(計算値), (c) 清浄表面の特定位置における吸着エネルギー, (d) 第1層, Under 層形成後の 2nd\_1, 2nd\_2 サイトの吸着エネルギー。

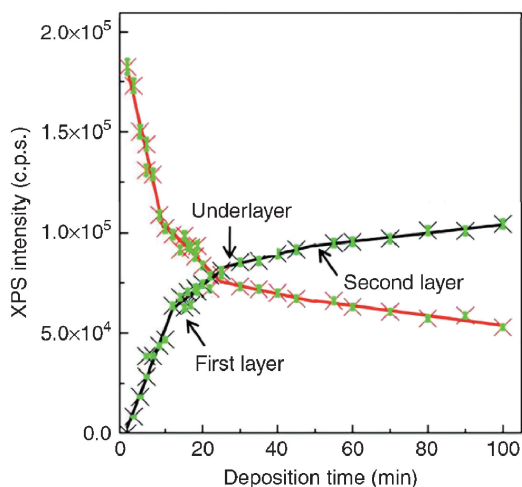


図6 蒸着時間に対する Pb-4f(黒線) および In-3d(赤線) の XPS 強度の変化. 直線の傾きの変化が Under 層の存在を示唆している (Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd., Nature Communications Vol. 4, Art No. 2715, figure 4, 4 November 2013, copyright 2013).

子密度分布をプロットしたもので,  $z=0$  より下が計算で用いた表面原子層に対応する. (b)-(d) は (a) に示した範囲の原子構造を抜き出して描いたものである. 図 8(a) の Under (5), 1st(4) などといった表記は, これらが形成する吸着層と, バルク中での RTH クラスターの殻番号を示しており, これらの文字に続く球は, 図 8(b)-(d) に描かれた原子サイトに対応している. たとえば 1st(4) の矢印が示す原子密度は

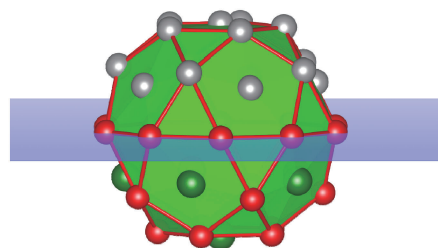


図7 基板準結晶の構造を模して成長する Pb 吸着層の模式図.

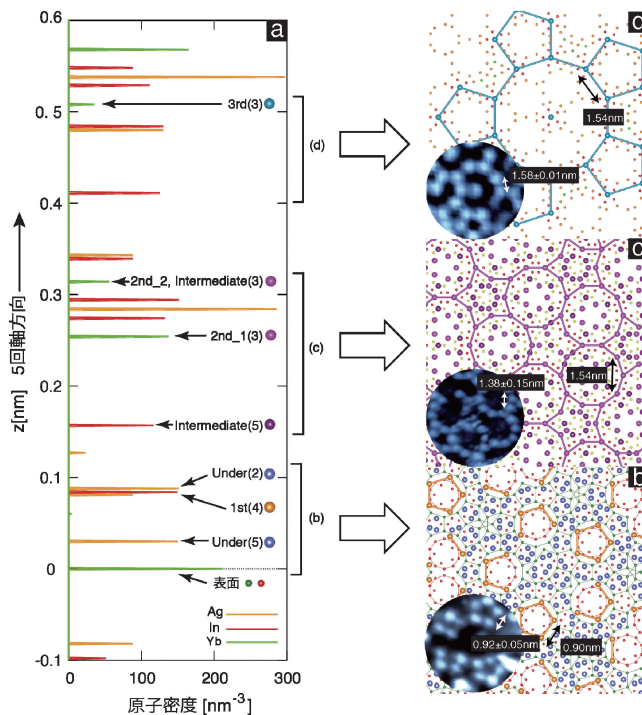


図8 (a) i 相 Ag-In-Yb の 5 回軸方向の原子密度.  $z < 0$  は計算で使用した表面層に対応する. (b)-(d) (a) 内の対応する範囲の原子構造. STM 実験で得られた第1層, 第2層, 第3層の構造(挿入図)はそれぞれ橙色, 紫色, 水色の球で示された原子サイトに吸着した Pb によるものであることがわかる.

RTH クラスター第4殻によるもので, (b) にオレンジ色の球で表示した第1層の吸着サイトを構成する. (b), (c) の挿入図は, それぞれ第1層と第2層の STM 像であるが, 1st サイトや 2nd サイトからなる吸着サイトは, 辺の長さだけでなく, 一部が欠けた5角形や10角形が生じる点も対応している. 更に, 詳しくは触れなかったが, 図 8(d) の挿入図に示した第3層や, 第2層形成前後に観測される中間層についても, バルクの結晶構造に対応する原子サイトを見出すことができる. 計算では第2層より後に形成される構造についての解析が済んでいないが, 第3層の STM 像に対応するサイトがバルクの原子構造に存在するという事実は, 第2層と第3層の間についても, Pb がバルクの原子サイトを占有している可能性を示している.

計算で得られた Pb 吸着層の面間隔は、多くの表面で見られるようにバルクの面間隔よりも減少するものの、表面平行方向に関しては、Pb の吸着位置とバルクの原子サイトは驚くほど一致する(一部、第2層の完成までに占有されないサイトは存在する)。Pb は、Ag とは非相容であるのに対し、In, Yb とは固容体や金属間化合物を形成することが知られている。基板準結晶の最表面は Ag をほとんど含まないことから、Pb と In, Yb との親和性が初期吸着層の安定化に寄与した可能性が考えられるが、詳細な検証は今後の課題である。

## 5. おわりに

以上、これまでに行われた準結晶表面の研究を、特に準結晶基板上でのエピタキシャル成長という視点から紹介した。現時点で確認されている単元素準周期層は僅か数原子層の薄い膜であるが、理論計算から示されたように、積層した Pb は、単に基板の作るポテンシャルの窪みに落ち込んだものではなく、先に吸着した層が後に吸着する層のポテンシャルを形成するという具合に、Pb 同士が3次元のネットワークを構築して結晶成長したものである。有史以来見過ごされてきた準結晶という物質相は、つい30年前の発見以降、物質の普遍的な凝集形態の一つであると考えざるを得ないほど多様な場面で見出されるようになった。この例のように、何かが“存在する”ことが明らかになることの意義は、時として最初に見つかったもの自体の価値よりも大きなものになる場合がある。単元素の準周期単層膜の形成が確認されてから複数原子層の実現に至るまでに10年余を要したが、今回の発見によって、基板と吸着原子種の組み合わせ次第では基板準結晶と同じ構造の単元素準結晶が成長することが分かった。この知見が準結晶の更なる理解に貢献することを期待したい。

本研究は英国 Liverpool 大学の H. R. Sharma 博士、(国研)物質・材料研究機構の下田正彦博士、東北大学の蔡安邦教授との共同研究である。下田博士、蔡教授と鹿児島大学の藤井伸平教授には原稿をお読みいただき有益なご意見を頂いた。また、鹿児島大学の小山佳一教授には本稿の執筆を勧めていただいた。これらの方々に感謝いたします。結晶構造の描画には VESTA を使用しました<sup>(57)</sup>。

## 文 献

- (1) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn: *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 1951–1953.
- (2) K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano and Y. Matsushita: *Phys. Rev. Lett.*, **98**(2007), 195502.
- (3) D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk, X. Ye, J. Chen and C. B. Murray: *Nature*, **461**(2009), 964–967.
- (4) L. Bindi, P. J. Steinhardt, N. Yao and P. J. Lu: *Science*, **324**(2009), 1306–1309.
- (5) A. P. Tsai and C. P. Gómez: *Quasicrystals*, ed. by T. Fujiwara and Y. Ishii, Elsevier, (2007), 75–106.
- (6) A. P. Tsai, J. Q. Guo, E. Abe, H. Takakura and T. J. Sato: *Nature*, **408**(2000), 537–538.
- (7) H. Takakura, C. P. Gómez, A. Yamamoto, M. de Boissieu and A. P. Tsai: *Nature Matter.*, **6**(2007), 58–63.
- (8) 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: *Nature Commun.*, **4**(2013), 2715.
- (9) H. R. Sharma, M. Shimoda and A. P. Tsai: *Adv. Phys.*, **56**(2007), 403–464.
- (10) J. A. Smerdon, H. R. Sharma, J. Ledieu and R. McGrath: *J. Phys.: Condens. Matter.*, **20**(2008), 314005.
- (11) P. A. Thiel: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **59**(2008), 129–152.
- (12) R. McGrath, J. A. Smerdon, H. R. Sharma, W. Theis and J. Ledieu: *J. Phys. Condens. Matter.*, **22**(2010), 084022.
- (13) J. Ledieu and V. Fournée: *C. R. Physique.*, **15**(2014), 48–57.
- (14) V. Fournée, J. Ledieu, M. Shimoda, M. Krajci, H. R. Sharma and R. McGrath: *Isr. J. Chem.*, **51**(2011), 1314–1325.
- (15) A. R. Kortan, R. S. Becker, F. A. Thiel and H. S. Chen: *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 200–203.
- (16) T. M. Schaub, D. E. Burgler and H.-J. Guntherodt: *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 1255–1258.
- (17) Z. Papadopolos, G. Kasner, J. Ledieu, E. J. Cox, N. V. Richardson, Q. Chen, R. D. Diehl, T. A. Lograsso, A. R. Ross and R. McGrath: *Phys. Rev. B*, **66**(2002), 184207.
- (18) B. Unal, C. J. Jenks and P. A. Thiel: *Phys. Rev. B*, **77**(2008), 195419.
- (19) Z. Shen, C. R. Stoldt, C. J. Jenks, T. Al Lograsso and P. A. Thiel: *Phys. Rev. B*, **60**(1999), 14688–14694.
- (20) M. Krajci, J. Hafner, J. Ledieu and R. McGrath: *Phys. Rev. B*, **73**(2006), 024202.
- (21) J. Ledieu, R. McGrath, R. D. Diehl, T. A. Lograsso, D. W. Delaney, Z. Papadopolos and G. Kasner: *Surf. Sci.*, **492**(2001), L729–L734.
- (22) H. R. Sharma, V. Fournée, M. Shimoda, A. R. Ross, T. A. Lograsso, A. P. Tsai and A. Yamamoto: *Phys. Rev. Lett.*, **93**(2004), 165502.
- (23) H. R. Sharma, M. Shimoda, K. Sagisaka, H. Takakura, J. A. Smerdon, P. J. Nugent, R. McGrath, D. Fujita, S. Ohhashi and A. P. Tsai: *Phys. Rev. B*, **80**(2009), 121401.
- (24) M. Krajci and J. Hafner: *Phys. Rev. B*, **71**(2005), 054202.
- (25) K. Nozawa and Y. Ishii: *J. Phys. Conf. Ser.*, **226**(2010), 012030.
- (26) Y. Ishii and T. Fujiwara: *Phys. Rev. Lett.*, **104**(2010), 226406.
- (27) K. J. Franke, H. R. Sharma, W. Theis, P. Gille, Ph. Ebert and K. H. Rieder: *Phys. Rev. Lett.*, **89**(2002), 156104.
- (28) J. Ledieu, L. Leung, L. H. Wearing, R. McGrath, T. A. Lograsso, D. Wu and V. Fournée: *Phys. Rev. B*, **77**(2008), 073409.
- (29) Th. Deniozou, J. Ledieu, V. Fournée, D. M. Wu, T. A. Lograsso, H. I. Li and R. D. Diehl: *Phys. Rev. B*, **79**(2009), 245405.
- (30) J. A. Smerdon, L. Leung, J. K. Parle, C. J. Jenks, R. McGrath, V. Fournée and J. Ledieu: *Surf. Sci.*, **602**(2008), 2496–2501.
- (31) H. R. Sharma, M. Shimoda, A. R. Ross, T. A. Lograsso and A. P. Tsai: *Phys. Rev. B*, **72**(2005), 045428.
- (32) A. K. Shukla, R. S. Dhaka, S. W. D’Souza, S. Singh, D. Wu, T. A. Lograsso, M. Krajci, J. Hafner, K. Horn and S. R. Barman: *Phys. Rev. B*, **79**(2009), 134206.
- (33) J. A. Smerdon, J. K. Parle, L. H. Wearing, T. A. Lograsso, A. R. Ross and R. McGrath: *Phys. Rev. B*, **78**(2008), 075407.
- (34) M. Krajci and J. Hafner: *Phys. Rev. B*, **75**(2007), 224205.
- (35) V. Fournée, H. R. Sharma, M. Shimoda, A. P. Tsai, B. Unal, A. R. Ross, T. A. Lograsso and P. A. Thiel: *Phys. Rev. Lett.*, **95**(2005), 155504.
- (36) T.-C. Chiang: *Surf. Sci. Rep.*, **39**(2000), 181–235.
- (37) T. Fujiwara and T. Yokokawa: *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 333–336.
- (38) W. J. Hume-Rothery: *Inst. Met.*, **35**(1926), 295–361.
- (39) G. Trambly de Laissardiere, D. Nguyen-Manh and D. Mayou: *Prog. Mater. Sci.*, **50**(2005), 679–788.
- (40) K. Nozawa and Y. Ishii: *Phys. Rev. Lett.*, **104**(2010), 226406.

(41) P. Moras, Y. Weisskopf, J.-N. Longchamp, M. Erbudak, P. H. Zhou, L. Ferrari and C. Carbone: Phys. Rev. B, **74**(2006), 121405(R).

(42) M. Krajčí, J. Hafner, J. Ledieu, V. Fournée and R. McGrath: Phys. Rev. B, **82**(2010), 085417.

(43) M. Krajčí and J. Hafner: Phys. Rev. B, **71**(2005), 184207.

(44) S. Curtarolo, W. Setyawan, N. Ferralis, R. D. Diehl and M. W. Cole: Phys. Rev. Lett., **95**(2005), 136104.

(45) R. D. Diehl, N. Ferralis, K. Pussi, M. W. Cole, W. Setyawan and S. Curtarolo: Philos. Mag., **86**(2006), 863-868.

(46) W. Setyawan, N. Ferralis, R. D. Diehl, M. W. Cole and S. Curtarolo: Phys. Rev. B, **74**(2006), 125425.

(47) B. Bilki, M. Erbudak, M. Mungan and Y. Weisskopf: Phys. Rev. B, **75**(2007), 045437.

(48) C. Ghosh, D.-J. Liu, C. J. Jenks, P. A. Thiel and J. W. Evans: Philos. Mag., **86**(2006), 831-840.

(49) J. Q. Guo and A. P. Tsai: Philos. Mag. Lett., **82**(2002), 349-352.

(50) S. Ohhashi, J. Hasegawa, S. Takeuchi and A. P. Tsai: Philos. Mag., **87**(2007), 3089-3094.

(51) C. Cui, M. Shimoda and A. P. Tsai: RSC Adv., **4**(2014), 46907-46921.

(52) G. Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B, **59**(1999), 1758-1775.

(53) G. Kresse and Hafner: Phys. Rev. B, **47**(1993), 558-561.

(54) G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B, **54**(1996), 11169-11186.

(55) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett., **77**(1996), 3865-3868.

(56) K. Nozawa and Y. Ishii: Philos. Mag., **91**(2011), 2913-2919.

(57) K. Momma and F. Izumi: J. Appl. Crystallogr., **44**(2011), 1272-1276.

★★

野澤和生  
 2002年 姫路工業大学大学院理学研究科物質科学専攻博士後期課程修了  
 2002年 超高輝度光科学研究センター博士研究員  
 2011年 中央大学理工学部物理学科助教  
 2014年- 現職  
 専門分野: 計算物質科学, 物性理論  
 ◎第一原理計算による準結晶の原子構造・電子構造の研究, および金属間化合物の触媒特性に関する理論的研究に従事.

★★



野澤和生



石井 靖