

課題名 (タイトル) :

絶縁体超薄膜を蒸着した金属基板の誘電特性の解明

利用者氏名 : ○三輪邦之\*、野田祐輔\*\*

所属 : \*Kim 表面界面科学研究室、\*\*中村特別研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

絶縁体薄膜を蒸着した金属表面の誘電特性は、ナノ物性の解明といった基礎科学的側面に加え、種々の電子・光デバイスや不均一触媒に用いる新奇材料の開発という産業応用の側面からも盛んに調べられている。近年は絶縁体超薄膜の厚さを数原子スケールで制御可能な薄膜作製技術が確立されつつあり、それらの構造や物性を調べる理論的および実験的研究は、急速な発展が始まりつつある揺籃期にある。特に、上記のような、数原子層レベルの空間スケールの物質に関して、その特性を理解するためには、量子力学に基づく微視的な立場から構造や物性を調べる理論研究の推進が肝要である。本研究では、薄膜の厚さを変化させることで、(1) 孤立した「絶縁体超薄膜」の物性、および、(2) 金属基板を含めた「絶縁体超薄膜蒸着金属表面系」の物性、を制御可能であることに着目し、これらの系の構造や物性を密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算を用いて解明することを目的とする。具体的には、広いバンドギャップを持つ絶縁体である NaCl の超薄膜を、Au や Ag などの貴金属表面に蒸着した系を取り扱う。

2. 具体的な利用内容、計算方法

2015 年度は、清浄 Au(111) 表面、および、NaCl の 1, 2, 3, 4 原子層の超薄膜が蒸着された Au(111) 表面について、誘電特性と仕事関数を調べた。Quantum ESPRESSO コードを使用して、平面波展開およびウルトラソフト擬ポテンシャル法を用いた DFT 計算を行った。ここでは特に、系に有限の電圧が印加された場合の誘電特性を調べるため、有効遮蔽媒質 (ESM) 法 [M. Otani and O. Sugino, PRB 73, 115407 (2006).] を援用した。

3. 結果

図 1 に、DFT 計算で得た、エネルギー最安定構造を示す。2-4 原子層の NaCl 薄膜では、最表面の Cl 原子が、Na 原子に比べて表面垂直方向、真空側に 0.02 Å 程度突き出ている。NaCl 単原子層が蒸着した系では、同一層内の Cl 原子の位置が、表面垂直方向に 0.05 Å 程度ずれている。ここでは、Au top サイト上にある Cl 原子 (Cl<sub>top</sub>) が Au 側に、bridge サイト上の Cl 原子 (Cl<sub>bri</sub>) が真空側に突き出る。これは、Cl<sub>top</sub> と Au 原子の静電的な引力相互作用に由来すると解釈できる。

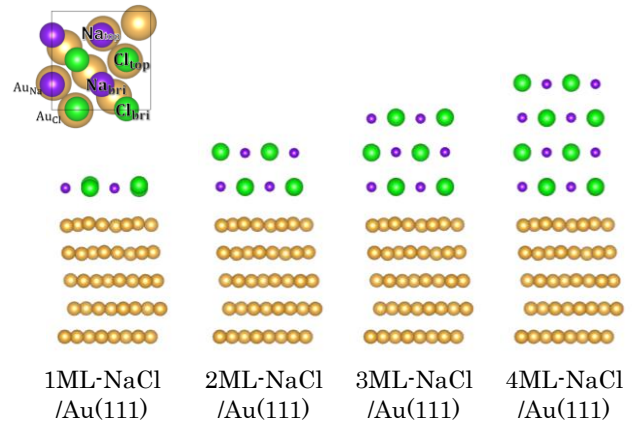


図 1. NaCl 超薄膜蒸着 Au(111) 表面の安定構造。緑色、紫色、金色の球はそれぞれ、Cl, Na, Au 原子を表す

表 1. 仕事関数の計算結果

	仕事関数 (eV)
清浄 Au(111) 表面	5.412
1ML-NaCl/Au(111)	4.536
2ML-NaCl/Au(111)	4.394
3ML-NaCl/Au(111)	4.425
4ML-NaCl/Au(111)	4.407

清浄 Au(111)表面および NaCl 超薄膜蒸着 Au(111)表面の仕事関数に関する、DFT 計算の結果を表 1 に示す。Au(111)表面に単原子層の NaCl 薄膜を蒸着すると、仕事関数が 0.9 eV 程度減少する。2 原子層の NaCl 薄膜を蒸着した系では、仕事関数がさらに減少し、2 原子層以上では仕事関数の膜厚依存性は小さい。まず、超薄膜の蒸着による仕事関数減少の機構を調べるため、電子密度の空間分布を解析した。その結果、金属から真空への電子密度の染み出しが、薄膜の蒸着により抑制されていることがわかった。また、NaCl 単原子層を蒸着した表面と、2-4 原子層の NaCl 薄膜を蒸着した表面の仕事関数の違いの機構として、Na 原子および Cl 原子の表面垂直方向の buckling に着目した。Na 原子と Cl 原子を平坦に並べた薄膜を蒸着した表面系において、仕事関数を計算した結果、NaCl 薄膜の膜厚変化に対する仕事関数変化が 10 meV 以内であった。そのため、buckling に由来する界面ダイポールの変化が仕事関数の違いを生んでいると結論した。

ESM 法を援用し、系に有限電圧が印加された場合の電子状態計算を行った。ここでは、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた観察を想定し、計算条件を設定した。すなわち、最表面原子層から表面垂直方向 1 nm に対向電極が位置し、スラブ系に 6 V の電圧が印加された場合に対応するよう設定を行った。スラブ系の表面電荷と対向電極内の鏡像電荷により生じる電場に応答し、NaCl 薄膜が分極した。静電ポテンシャルの空間分布を解析した結果、NaCl 薄膜の電子誘電率は、薄膜が厚くなるにつれて減少することがわかった。さらに、電圧印加時の射影電子状態密度 (PDOS) を解析したところ、表面近傍に局在する特徴的な電子状態が現れることが示唆された。これは、Gundlach oscillation states と呼ばれる電子状態に対応すると考えられる。

#### 4. まとめ

清浄 Au(111)表面および 1-4 原子層の NaCl 超薄膜が吸着した Au(111)表面の構造特性、仕事関数、誘電特性を、DFT 計算により解析した。NaCl 超

薄膜の膜厚変化に対する、構造特性、仕事関数、誘電特性の変化を明らかにし、それらの機構を解明した。また ESM 法を援用し、系に有限電圧が印加された際のシミュレートを行った。電圧印加時に特徴的な表面状態が現れることを示す結果を得た。

#### 5. 今後の計画・展望

有限電圧下でのシミュレートを推進し、電子構造および誘電特性の解析を行うとともに、得られた計算結果を実験結果と比較する。特に STM を用いた仕事関数測定の実験は、1 nm 程度の高い空間分解能で仕事関数測定が可能であることが報告されている。ここでは、仕事関数が既知である清浄金属表面と、測定対象の表面のそれぞれで、有限電圧下での Gundlach oscillation states のエネルギー準位  $E_n$  を観測する。各表面での  $E_n$  を比較し、そのエネルギー差が仕事関数の差に対応すると仮定して、仕事関数を推定している。しかし、誘電超薄膜が吸着した金属表面では、超薄膜内での電圧降下等の影響が無視できないと考えられ、 $E_n$  の差と仕事関数の差は異なる可能性がある。本研究を進展させ、清浄金属表面および誘電体超薄膜蒸着金属表面における  $E_n$  と仕事関数の対応関係を解明する。