

機関番号：3 2 6 6 5

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：2 0 5 4 0 3 2 0

研究課題名 (和文) 金属/絶縁体界面の電子構造の第一原理計算

研究課題名 (英文) First-principles calculation of the electronic structure of metal/insulator interfaces

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：6 0 1 8 4 5 3 7

研究成果の概要 (和文)：金属/絶縁体界面の電子物性を、量子力学的な数値計算により調べた。この際、電子間の強いクーロン反発力によって生じる Mott 絶縁体を扱うため、2、3 次元結晶に対して発展してきた動的平均場理論を、半無限界面など不均一な多原子層系に適用するための方法を考案した。この手法を適用することにより、金属/Mott 絶縁体界面において、金属状態が絶縁体内部にどのように侵入するかを、隣接原子間の電子相関の効果も取り入れて調べた。

研究成果の概要 (英文)：We studied the electronic structure of metal/insulator interfaces by quantum mechanical calculations. In particular, to describe the Mott insulator arising from strong Coulomb interactions, we derived a method to apply dynamical mean-field theory to multilayer systems such as semi-infinite interfaces. By applying this method and also by incorporating interatomic correlation effects, we clarified how metallic states penetrate into the insulator layers at the metal/Mott insulator interface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2 0 0 8 年度	2, 200, 000	660, 000	2, 860, 000
2 0 0 9 年度	500, 000	150, 000	650, 000
2 0 1 0 年度	500, 000	150, 000	650, 000
総計	3, 200, 000	960, 000	4, 160, 000

研究分野：固体物理理論

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：第一原理計算、密度汎関数法、動的平均場理論、ヘテロ界面、金属絶縁体転移

1. 研究開始当初の背景

多くの電子デバイスは金属/絶縁体界面の物性を利用する。金属/絶縁体界面における重要なパラメータは、両サイドの物質の電子エネルギーバンドの相対的位置関係である。金属のフェルミ準位が、絶縁体のエネルギーギャップ中のどこに位置するかは、金属/半導体界面においては、電子およびホールの Schottky 障壁の高さを決め、金属/絶縁体/金属サンドイッチ構造においては、一方の金属電極から入射する電子のトンネル確率

を決める。

本課題の開始当初、電荷中性レベル等を用いた従来のモデル計算に加えて、第一原理計算により界面のショットキー障壁を見積もる研究が報告されつつあった。しかし、(1) 薄膜近似の計算のため、界面垂直方向の電子の連続エネルギー準位が離散化される、(2) 密度汎関数法等の一体近似では、バンド絶縁体のエネルギーギャップの大きさや強相関から生じるモット絶縁体が正しく記述できない等の課題があった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、金属／絶縁体界面の電子構造を第一原理の理論計算により解明することである。従来の計算と比較して、以下の改良を図る。

(1) エムベディッド Green 関数法を用いることにより、半無限結晶界面など界面垂直方向に並進対称性が無い系を扱う。これにより、界面垂直方向の連続エネルギー準位が正しく記述され、電荷中性レベルや金属／絶縁体／金属接合における電子のトンネル伝導率等の正確な計算が可能になる。

(2) Mott 絶縁体を扱うため、密度汎関数法等の一体近似を超えた多体問題の計算を行う。これにより金属／Mott 絶縁体界面の電子構造を明らかにする。

最近、電子デバイスへの応用を目指して遷移金属酸化物等の強相関物質薄膜を積重ねたヘテロ構造の実験的研究が活発に行われている。強相関系は現在の物性物理学における最重要課題であり、本研究の進展とともに(2)の重みが増すことになった。

3. 研究の方法

金属／絶縁体界面の第一原理電子構造計算方法の流れを図1に示す。ここで強相関界面を計算するには(2)、(3)のステップが必要となる。

図1：金属／絶縁体界面の第一原理電子構造計算方法

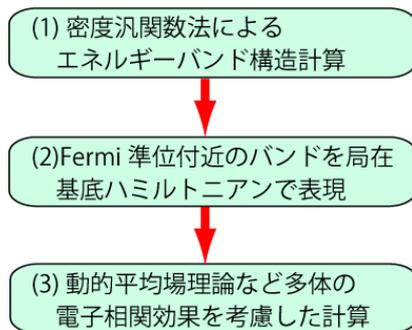


図1の(1)に関して結晶表面・界面系では、面垂直方向に並進対称性がない。通常の3次元結晶のバンド計算法を用いるため界面を10原子層程度の薄膜で近似すると、面垂直方向の連続エネルギー準位が離散化するため、界面局在状態や電気伝導が正しく記述できない。本研究では、Inglesfield が考案したエムベディッド Green 関数法とフルポテンシャル線形化補強平面波法(FLAPW)を組合せた計算プログラムにより半無限界面の電子構造を計算する。このプログラムは研究代表者が海外の共同研究者達と10年来開発してきたものである。

(2)に関して、3次元結晶では Vanderbilt らにより考案された最大局在化 Wannier 関数を用いて、複数の価電子バンドを強結合ハ

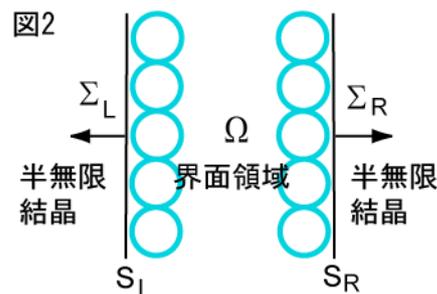
ミルトニアンで表す方法が確立されている。結晶界面においては面垂直方向に並進対称性がないので、Wannier 関数を定義することができない。(1)のバンド計算の段階で、平面波ではなく、LMTO など局在基底を用いるのが一つの解決策であるが、本研究ではこの方向の研究は進めない。むしろ、強結合ハミルトニアンが与えられたとして、並進対称性の無い界面系に対して、(3)の多体計算を効率良く行う手法の開発に主眼を置いた。

(3)に関しては、多原子層系に対する動的平均場理論(DMFT)が、単一サイト近似の範囲で Potthoff と Nolting により考案され、強相関表面・界面系の多体計算の標準となっている。この方法では、面内に並進対称性のあるN層の薄膜系を考え、局在 d, f 軌道のクーロン相互作用を Hubbard 型のハミルトニアンでモデル化する。各原子層の自己エネルギーを決める方程式は互いに結合しているため、それらを自己無撞着に解いてN原子層の自己エネルギーを求める。この方法でも薄膜近似が用いられるので、面垂直方向に一電子エネルギー準位が離散化する。本研究ではこれを改良して、半無限結晶の界面領域に対して DMFT 計算を行う方法を考案した。

近年、バルク結晶系においては、複数の原子サイトからなるクラスターを DMFT における不純物問題の単位として扱うクラスターDMFT 計算が盛んに行われ、金属絶縁体転移等に関して従来の単一サイト近似を覆す新しい知見が得られている。本研究では、クラスターDMFT を、金属／Mott 絶縁体界面に対して国内外で初めて適用して、電子構造に対する原子間の電子相関効果を調べた。

4. 研究成果

(1) 第一原理の界面計算方法の改良 (平成20年度)



Inglesfield のエムベディッド Green 関数法では、図2のように系を左右の半無限結晶と界面領域 Ω に分割して、半無限結晶の領域 Ω への効果を境界面 S_L, S_R 上で作用するエムベディングポテンシャル Σ_L, Σ_R で表す。エムベディングポテンシャルは、界面から結晶内部へ伝播または減衰する電子波の S_L, S_R 上での対数微分を一般化したものであり、結晶の複素エネルギーバンド構造から計算さ

れる。LAPW 基底を用いる我々の計算プログラムでは、数値計算上、 S_L 、 S_R が原子マフィンティン球を貫かないようにする必要があり、 S_L 、 S_R は複雑な曲面になる。曲面上の Σ_L 、 Σ_R を扱うのは困難なので、従来は、 S_L 、 S_R 外側にバッファ領域を介して平面を導入して、この平面上で Σ_L 、 Σ_R と等価なエンベディングポテンシャルを定義していた。最近、ドイツ・ユーリッヒ研究センターのグループにより、曲面上のエンベディングポテンシャルの行列要素を効率良く計算する方法が提案された。同グループの Wortmann 博士との共同研究により、研究代表者の計算プログラムにこの手法を取り入れた。これによりエンベディングポテンシャルの精度が上がると同時に、Green 関数の基底関数を減らすことができた。また従来は計算が難しかった高ミラー指数の結晶面を半無限下地として計算することが可能になった。

(2) 強結合エンベディング法を用いた強相関界面の DMFT 計算法の開発 (平成 20 年度)

もう一つのエムベディッド Green 関数法は、強結合ハミルトニアンを用いて定式化される。この方法では、図 2 のようなバルク領域と界面領域を空間的に分ける曲面を定義する代わりに、基底関数空間を界面領域に属するグループ $\{\phi_i\}$ と半無限結晶領域に属するグループ $\{\psi_k\}$ に分割する。両基底関数間の飛び移り積分を $t_{i,k}$ とすると、半無限領域の界面領域への効果は、界面領域に局在した基底関数 ϕ_i 、 ϕ_j 間に作用する強結合エンベディングポテンシャル、

$$S_{i,j}(\epsilon) = t_{i,k} G_{k,k}^0(\epsilon) t_{k,i}$$

として表される。ここで $G_{k,k}^0(\epsilon)$ は一電子近似における半無限結晶のグリーン関数である。電子の自己エネルギーは、界面領域から離れると急速にバルク結晶サイトの自己エネルギー Σ_b に近づく。そこで、予め 3 次元バルク結晶の DMFT 計算を行い Σ_b を決定して、上式の $S_{i,j}(\epsilon)$ における一電子エネルギー ϵ を $i\omega_n + \mu - \Sigma_b(i\omega_n)$ に置換することにより (ω_n は松原振動数、 μ は化学ポテンシャル)、一電子バンド構造に加えて、多体効果を取り入れた半無限結晶のエムベディングポテンシャルが構築される。界面領域の基底関数 $\{\phi_i\}$ のハミルトニアンに、この左右半無限結晶のエムベディングポテンシャル項を加えて、界面領域の各原子層の自己エネルギーを自己無撞着に計算することにより、従来 Potthoff と Nolting による薄膜 DMFT 計算と同じ手間で、並進対称性の無い半無限界面の DMFT 計算が可能になった。

一例として、最近接原子間の飛び移り積分が $t=1$ の単純立方格子において、左右半空間のクローン反発エネルギーが U_L 、 U_R で与え

られる系を考える。単一サイト DMFT の範

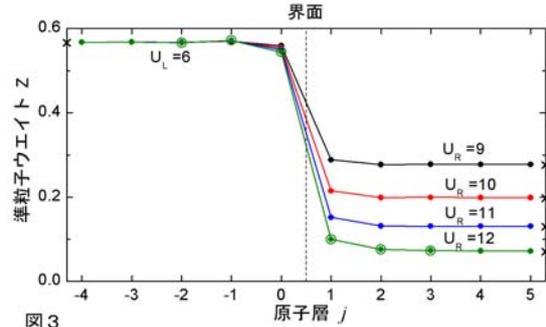


図 3

囲で計算を行い、界面領域に $N=10$ または 6 層 ($U_R=12$ 、白丸)の原子層を取り入れた。図 3 は、電子の準粒子ウエイト Z を、界面付近の原子層の関数として描いたものである。得られた Z 値は、左右両端でバルク結晶の Z 値 (縦軸上 \times 印) に収束する。これは、10 層以下の薄膜計算でも、エンベディングポテンシャルの効果により、半無限界面の電子構造を正確に記述できることを意味する。

従来、金属/絶縁体界面の DMFT 計算では、フェルミ準位付近の電子状態を精度よく記述するため、 $N=100$ 層程度の薄膜模型を用いることもあった。我々の手法により、結晶表面・界面の DMFT 計算における原子層数を大幅に減らすことができる。本研究は、海外の研究者にも注目され、Nourafkan らによって、電子格子相互作用の強い結晶表面における DMFT 計算に用いられた。

(3) 金属/Mott 絶縁体/金属ヘテロ界面の電子構造 (平成 21 年度)

デバイス応用の観点から重要な問題は、トンネル接合などデバイスの絶縁体層を強電子相関から生じる Mott 絶縁体で作成したとき、通常のバンド絶縁体と同様にデバイスが動作するかということである。この疑問に答えるには、金属/Mott 絶縁体界面において、金属状態が絶縁体内部にどう侵入するかを調べる必要がある。Helmes らは金属/Mott 絶縁体界面に対して、同様に Zenia らは金属/Mott 絶縁体/金属サンドイッチ構造に対して単一サイト DMFT 計算を行い、十分低温では、金属から絶縁体内部に浸み出した状態がフェルミ液体になることを示した。金属との近接効果により絶縁体内に生じるこのフェルミ液体状態は、温度・外場等の変化で容易に壊れるため、Zenia らは、金属/Mott 絶縁体/金属ヘテロ構造は非線形デバイスに応用できると提案した。

2、3 次元結晶において、最近クラスター DMFT により、金属絶縁体転移などに関して新しい知見が得られている。そこで我々は金属/Mott 絶縁体/金属サンドイッチ構造のクラスター DMFT 計算を行った。ここで、図 4 のように、破線で囲われた N 原子から成る

一次元鎖を DMFT の不純物クラスターに選ぶことにより、隣接する原子面上の2原子間の電子相関の効果を取り入れた。一電子ハミルトニアンとして、最近接原子間の飛び移り積分が $t=1$ の単純立方格子を用い、強相関 N 原子層のみにクーロン反発エネルギー U を導入した。また化学ポテンシャル $\mu=0$ の電子ホール対称系を考え、 U の関数として系の電子構造の変化を調べた。

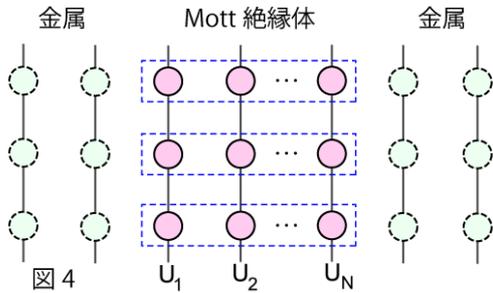


図4

単一サイト近似では、孤立薄膜の金属絶縁体転移は、 U を増加させた時、 U の臨界値で、オンサイト自己エネルギー Σ_{ii} の虚部が発散して生じる。一方、 $N=2$ のクラスターDMFT 計算では、自己エネルギーの面間成分 Σ_{12} の実部が U の臨界値で不連続に増加して、偶状態バンドと奇状態バンドが分裂することにより、金属絶縁体転移を引き起こすエネルギーギャップが生じることが分かった。

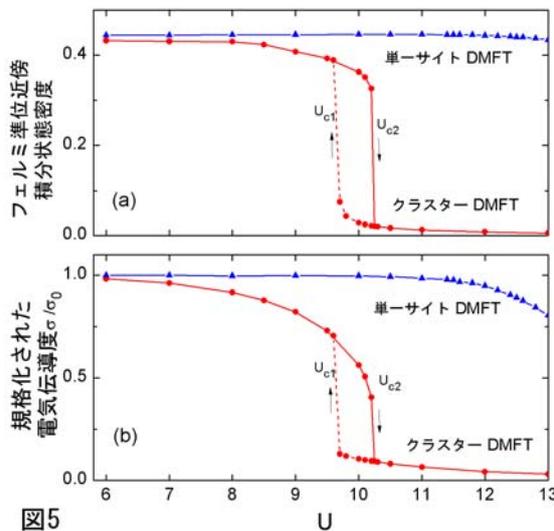


図5

絶縁体薄膜が金属電極に挟まれた場合、自己エネルギー虚部の発散を伴う相転移は金属との近接効果により消失して、フェルミ準位付近に近藤準粒子ピークが出現する。そのため、単一サイト近似では、図5(a)のように、薄膜内のフェルミ準位近傍の積分状態密度が、 U の大きな値まで一定値を取る。一方、クラスターDMFT 計算によれば、 Σ_{12} 実部の不連続変化を伴う一次相転移はサンドイッチ系でも存在し、フェルミ準位近傍の積分状

態密度が相転移に伴い非常に小さくなる。その結果、図5(b)に示したように、クラスターDMFT におけるヘテロ界面の面垂直方向の電気伝導度は、単一サイト DMFT で予測される値に較べて、大幅に減少する。これは短距離電子相関の効果により、Helmes や Zenia らが提唱した金属/Mott 絶縁体界面における金属近接効果が大幅に抑制されることを意味する。

(4) 金属表面に吸着した2次元 Mott 絶縁体の電子構造 (平成22年度)

(3)の研究では、異なる原子面上の2原子間の電子相関の効果は考慮したが、同一面内の2原子間の電子相関の効果は無視した。この効果を取り入れるため、金属表面に吸着した Mott 絶縁体単原子薄膜の電子構造をクラスターDMFT 計算により調べた。

下地金属のハミルトニアンとして、最近接原子間の飛び移り積分が $t=1$ の相互作用の無い半無限単純立方格子を用いた。絶縁体吸着層は飛び移り積分 $t=1$ の正方格子で表し、孤立原子層が絶縁体となるようにクーロン反発エネルギー U の値を選んだ。また金属最外層の軌道と吸着原子軌道間の飛び移り積分を v とした。正方格子を 2×2 の正方形クラスター群に分割して、これをクラスターDMFT 計算における不純物計算の単位とした。

図6は、薄膜吸着サイトのスピンあたりの電子占有数 n を電子系の化学ポテンシャル μ の関数として描いた図である。丸印は $v=0$ の孤立原子層に対応し、 $-2 < \mu < 2$ の範囲で系は Mott 絶縁体になり、 $n=0.5$ は一定値をとる。 $\mu > 2$ は電子ドーピング領域、 $\mu < -2$ はホールドーピング領域であり、孤立原子層は金属になる。一方、 $v=0.8$ (Δ 印)、 1.0 (\times 印) では、下地金属

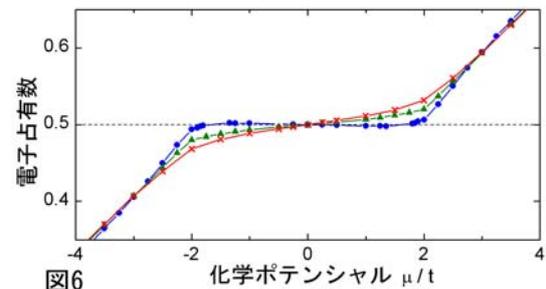


図6

との軌道混成により、エネルギーギャップは消失し吸着層は金属化して、 $dn/d\mu$ は常に正の値をとる。

単一サイト DMFT 計算でも電子占有数 n に関して同様な結果が得られるが、下地状態との軌道混成により金属化した吸着単原子薄膜の電子構造には大きな違いがある。単一サイト DMFT では、金属から絶縁体薄膜に浸み出した状態が低温ではフェルミ液体になる。実際、図7(a)に示したように、吸着原子のオンサイト自己エネルギーの虚部は、

$v=0$ では松原振動数 $\omega_n \rightarrow 0$ の極限で発散するが、金属状態の $v>0$ で線形に0に近づく。

クラスターDMFT計算ではGreen関数行列は、正方形クラスターの4つの分子軌道を用いて対角化される。図7(b)は、この内k空間の $(\pi,0)$ または $(0,\pi)$ に対応する2重縮退した分子軌道の自己エネルギーの虚部を示したものである。軌道混成の大きな $v>0$ の範囲でも、松原振動数 $\omega_n \rightarrow 0$ の極限で、自己エネルギーは有限な値に近づく。これは、吸着薄膜は金属であるが、非フェルミ液体状態であることを意味する。

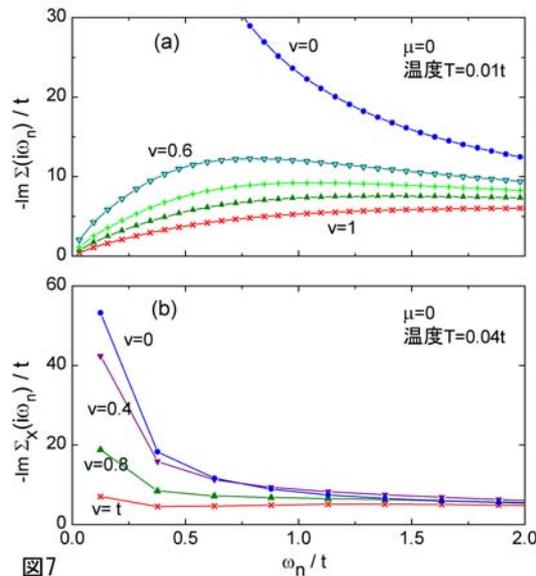


図7

以上の結果は、(3)の場合と同様に、絶縁体内部の原子間の電子相関により、金属/Mott絶縁体界面における金属近接効果が大幅に抑制されることを意味する。

(5) 今後の展望など

金属/絶縁体界面のSchottky障壁に関しては、絶縁体中の電荷中性準位や表面局在準位に固定されるというBardeen理論と、金属と絶縁体の真空準位が一致して決まるというSchottky理論が知られている。イオン結晶などエネルギーギャップの大きい絶縁体の場合、最近の第一原理計算によれば、Schottky障壁の値は、界面での原子緩和に敏感であり、上記のどちらの理論にも当てはまらないことが分かってきた。

本研究でも同様の数値計算を行うつもりでいたが、強相関ヘテロ界面系で次々と興味ある実験結果が報告されるにつれて、強相関界面の理論解析の手法の開発の必要性が痛感され、そこに研究の重心が移っていった。本研究で開発したエムベディッドGreen関数法に基づく金属/絶縁体界面の電子構造計算法は、Wannier関数など局在基底のハミルトニアンさえ構築できれば、すぐに第一原理計算に応用できる。実際、3次元結晶系

に対しては、研究方法の(1)→(2)→(3)で示した第一原理計算法はLDA-DMFTとして確立し、多くの興味ある系に適用されている。表面・界面系に対して今後の課題は、既に述べたとおり、周期性のない界面系に対して、どのようにして、効率的に強結合ハミルトニアンを導くかである。

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5件)

(1) A. Liebsch and H. Ishida, "Correlation induced spin freezing transition in FeSe: A dynamical mean field theory", Physical Review B, 査読有, 82巻(2010), 155106 (5 page).

(2) H. Ishida and A. Liebsch, "Cluster dynamical mean-field study of strongly correlated heterostructures: Correlation-induced reduction of proximity effect", Physical Review B, 査読有, 82巻(2010), 045107 (13 page).

(3) H. Ishida and A. Liebsch, "Fermi-liquid, non-Fermi-liquid, and Mott phases in iron pnictides and cuprates", Physical Review B, 査読有, 81巻(2010), 054513 (10 page).

(4) A. Liebsch, H. Ishida, and J. Merino, "Mott transition in two-dimensional frustrated compounds", Physical Review B, 査読有, 79巻(2009), 195108 (4 page).

(5) H. Ishida and A. Liebsch, "Embedding approach for dynamical mean-field theory of strongly correlated heterostructures", Physical Review B, 79巻(2009), 045130 (8 page).

[学会発表] (計2件)

(1) H. Ishida and A. Liebsch, "Cluster dynamical mean-field study of strongly correlated heterostructures", Emergent Quantum States in Complex Correlated Matter, 2010年8月23日, ドイツ・ドレスデン.

(2) H. Ishida, "Embedded Green-function approach for the calculation of surface electronic structure and electron transport through nanocontacts", 44th Workshop: Dynamical phenomena in low Dimensional Systems, 2008年7月23日, イタリア・エリーチェ.

[その他]

ホームページ等

<http://zwo.phys.chs.nihon-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 浩 (HIROSHI ISHIDA)
日本大学・文理学部・教授
研究者番号：60184537

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし