

論文の内容の要旨

氏名：戸塚英臣

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：局所トンネル障壁高さに関する第一原理電子伝導計算による理論解析

仕事関数は、金属表面の基本的な電気的性質であり、その傾向は、結晶成長、結晶子の形状、媒質の振る舞い、原子・分子の吸着、結晶粒界の形成等、広い範囲で表面の現象を理解する上で大変重要である。仕事関数は、物質中から電子を一つ取り出すのに必要なエネルギーとして定義され、真空準位と物質の Fermi 準位とのエネルギー差に相当する。従来の測定方法とは異なり、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) のような原子尺度の空間分解能を持つ装置を用いて局所的な仕事関数を測定することで、これまで報告されてきた現象をより詳しく理解するだけでなく、新しい現象を見出すことが期待される。STM を用いて測定される局所的な仕事関数は、局所トンネル障壁高さ (Local tunneling Barrier Height: LBH) と呼ばれ、表面固有の物性量としてだけでなく、半導体表面の欠陥種類の同定や有機分子のキャパシタンス評価等の応用面でも重要な量である。しかし、LBH の評価式の導出では粗い近似が適用され、またバイアス電圧や試料表面の原子構造が考慮されていない等の問題を含んでいる。

半導体加工技術の進歩によって微細化が進んだことで、加工技術は配線の外に電子が浸み出すエレクトロマイグレーションのような量子力学的な限界に近づきつつある。この問題を打破する一つの方法として、従来のトップダウン的な加工技術から、物質の最小構成単位である原子を電子素子、また構造が安定している分子をデバイスとしてそれぞれ用いてボトムアップ的に電子回路を構築する試みがあり、近年注目を集めている。これまでも LBH 測定は、吸着原子や原子尺度の欠陥の同定に用いられており、さらなる研究が進むことでナノスケールの電子素子の加工時の測定技術への応用が期待される。また、LBH 測定は既に分子のキャパシタンス測定に応用利用されており、有機分子エレクトロニクスの評価技術として重要な要素となることが予想される。

本研究の目的は、第一原理電子伝導計算手法を用いて、測定方法に即した手順で LBH を理論的に解析することで、LBH の物理的意味を明確にするとともに、LBH へ影響を与える要因について検討することである。

本論文は 8 章から構成されている。以下に本研究の各章における概要について説明する。

「第 1 章序論」においては、研究の目的、背景について述べた。

「第 2 章方法論」では、本研究で用いた計算手法、境界マッチング散乱状態密度汎関数法 (Boundary-matching Scattering-states Density Functional: BSDF) について説明した。この計算手法が従来の第一原理電子状態計算と大きく異なる点は、印加されたバイアス電圧下での電子の散乱状態を密度汎関数理論の枠内で局所密度近似の基で自己無撞着に計算できることである。これにより第一原理計算から、量子力学のトンネル効果によりエネルギー障壁を超えて流れる電流、つまりトンネル電流を直接求めることができる。

「第 3 章表面第 2 層欠陥の LBH への影響」では、BSDF 法を用いて、Al(100) 表面の LBH への欠陥の影響について解析を行った。まず、欠陥表面と理想表面の LBH の探針試料間距離依存性を調べ、欠陥

の有無により LBH に差が生じる。この結果は欠陥による表面の電荷密度の差から説明できることが分かった。さらに、欠陥表面と理想表面の LBH はどちらもバイアス極性依存性を示す。この結果は、印加されたバイアス電圧による有効ポテンシャルの減少と表面の電子状態の変化という 2 つの要因から説明できることが分かった。

「第 4 章 LBH の探針原子種の影響」では、BSDF 法を用いて Al(100) 表面上の LBH への探針原子種の違いによる (Al 原子と Na 原子) 影響について解析を行った。すべての探針試料間距離で、Al 探針の LBH が Na 探針の LBH よりも大きいことが分かった。また、Al 探針の場合、LBH は正試料電圧よりも負試料電圧で大きい。しかし、Na 探針の場合、LBH は負試料電圧よりも正試料電圧で大きい。つまり、探針の原子種によって LBH のバイアス極性の依存性が異なることが分かった。これらの結果は、探針原子種によるトンネル障壁領域でのトンネル電子の横方向の閉じ込めの大きさの違いから理解することができた。

「第 5 章測定方法の違いによる LBH の影響」では、BSDF 法を用いて直接法と変調法の 2 つの測定法による LBH の差について解析を行った。直接法と変調法で、トンネルコンダクタンスが 10^{-10} から $10^{-3} S$ の広い範囲ではほぼ同じ LBH の値となること、またトンネルコンダクタンスの範囲によって LBH の変化が異なることが分かった。トンネルコンダクタンスは探針試料間の距離に対応し、トンネルコンダクタンスと探針試料間距離は反比例している。直接法で測定された LBH は探針試料間距離に依存しないが、変調法で測定された LBH は探針試料間距離依存性を示すことが報告されている。計算の結果は、2 つの測定結果の不一致の原因が、測定している探針試料間の距離の違いに起因することを示唆している。LBH のバイアス電圧依存性が実験的に調べられ、変調法の LBH が直接法の LBH よりも小さい値を示すことが報告されている。計算の結果、バイアス電圧による探針原子に働く力により引き起こされる変調振幅の変化により、2 つの測定結果の不一致を説明することができた。

「第 6 章 LBH のサイト依存性」では、BSDF 法を用いて Al(100) 表面上の LBH のサイト依存性について解析を行った。探針試料間距離が 6.0 と 10.0 a. u. の場合、トンネル電流と LBH は同じサイト依存性を示すことが分かった。しかし、探針試料間距離が 8.0 a. u. の場合、トンネル電流は on-top サイト (表面原子の真上) での値が一番大きい。LBH は hollow (面心立方格子の (100) 面なので表面の 4 つの原子の中心軸) サイトでの値が一番大きい。LBH のサイト依存性の原因を調べるために、真空ポテンシャルによる閉じ込め効果に注目し解析を行った。その結果、探針試料間距離が 10.0 a. u. では、LBH のサイト依存性を閉じ込め効果で説明できた。しかし、探針試料間距離が小さくなると、LBH のサイト依存性を閉じ込め効果では説明できず、さらに別の解析が必要である。

「第 7 章アルカリ金属原子吸着の LBH への影響」では、BSDF 法を用いて Al(100) 表面上の LBH への Na 原子吸着の影響について解析を行った。LBH はクラスタサイズの増加と共に減少し、これは仕事関数の被覆率依存性と定性的に同じ傾向である。この LBH のクラスタサイズ依存性は、結合次数密度の解析から、Na 原子と Al(100) 試料表面の間の共有結合性の弱体化から説明できることが分かった。さらに、全てのクラスタサイズで、負試料バイアス電圧の LBH が、正試料バイアス電圧の LBH よりも大きいことが分かった。この LBH のバイアス極性依存性は、バイアス電圧による結合次数密度の変化と閉じ込め効果の 2 つが要因だと考えられる。

「第 8 章総括」では、本研究を要約し、今後の展望について述べた。