

## 論文審査の結果の要旨

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

審査委員：（主査） 教授 山本 寛

（副査） 教授 高橋 芳浩 教授 鈴木 潔 光

東京大学大学院教授 渡邊 聡

ナノ・テクノロジーは、ナノメートルのサイズの物質を制御する技術の総称であり、高機能材料から、ライフサイエンス、エレクトロニクス、さらに環境・エネルギーに渡る広い範囲で応用されている。ナノ・テクノロジーの発展に関して、走査型プローブ顕微鏡は原子尺度で物質表面を観測・測定し、また試料表面上の原子・分子を操作できるツールとして、多大な貢献をしてきた。中でも代表的な、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy: STM)は、先端の鋭利な針（探針やプローブと呼ばれる）で試料表面をなぞり、その形状や性質を原子スケールで観察することができる顕微鏡であり、探針 - 試料間の力学的・電磁気学的相互作用を検出しながら表面を走査することで、試料表面の原子像や物性の情報をもたらしてくれる。STMによれば、探針と試料表面との間を流れるトンネル電流を検出し、表面の原子構造や電子状態を視覚化し、表面の局所的な仕事関数である局所トンネル障壁高さ(Local Tunneling Barrier Height: LBH)を評価することができる。LBHはSTM測定時のトンネル電流の探針試料間距離依存性から評価されている。LBHは物質表面の基本的な物性量であるだけでなく、半導体表面の欠陥の種類と同定や新しいナノデバイスに用いられる有機分子のキャパシタンス測定等に应用される重要な量である。

申請者は第一原理電子伝導計算手法を用いて、測定方法に則した手順でLBHを理論的に解析することで、LBHの物理的意味をより深く理解し、LBHへ影響を与える測定要因等について検討を加えることを目的としている。

本論文は、以下にその概略を述べるように、全体は8章から構成されている。

第1章「序論」では、本研究の背景を述べ、本研究の目的と意義を明確にしている。

第2章「理論解析の方法」では、本研究で用いた計算手法である、渡邊聡らにより開発された境界マッチング散乱状態密度汎関数法(Boundary-matching Scattering-states Density Functional: BSDF)について述べられている。

申請者は、BSDFにより得られた一電子有効ポテンシャルとトンネル電流から、トンネル電子に対する障壁高さを2つの方法で定義している。第1の障壁高さは、得られたトンネル電流の試料表面垂直方向に関する微分を差分化した式から評価される値として定義され、これによって得られる障壁高さは測定で得られるLBHに直接対応するものである。また、第2の障壁高さは、探針原子を通り表面に垂直な直線上のポテンシャルの最大値として定義され、トンネル電子が感じる一電子有効ポテンシャルの大きさを表す指標となる最大障壁高さ(Maximum Barrier Height: MBH)である。

第3章「表面第2層欠陥のLBHへの影響」では、表面第2層に欠陥があるAl(100)面を用いて、LBHへの欠陥の影響について理論解析されている。

解析モデルとしては、STM 探針としてはAl原子1個を半無限のジェリウム電極に吸着させたものを用い、試料表面には無限のジェリウム模型にAl(100)の2層を吸着させ、欠陥がない表面と第2層に空孔欠陥がある表面の2つを取り上げている。

解析の結果、欠陥表面と理想表面のどちらのトンネル電流も探針-試料間距離の増加と共に指数関数的に減少するが、計算した探針-試料間距離の範囲内で、欠陥表面のトンネル電流が理想表面のトンネル電流密度よりも大きく、欠陥表面と理想表面のトンネル電流の差は探針-試料間距離の増加と共に大きくなること示されている。なお、興味深い特徴として、2つの表面のMBH の値には大きな差はないが、欠陥表面のLBHの値は理想表面のLBHよりも明らかに大きいことが指摘されており、STM像では欠陥がない正常位置よりも欠陥位置は明るくイメージされ、LBH像では欠陥位置は正常位置よりも暗くイメージされることが説明されている。この特徴的傾向は、すでに報告されているSi(100)表面上のType-C欠陥やグラファイト表

面の欠陥位置での測定結果と同様である。さらに、欠陥表面でのLBHの特異なバイアス極性依存性についても解析されており、それはバイアス電圧による一電子有効ポテンシャルの減少と表面電子状態の変化という2つの要因から説明できるとしている。

第4章「探針原子種のLBHへの影響」では、Al(100)表面上のLBHへの探針原子種の影響について解析を行っている。

異なる原子から成る探針で測定されたLBHは異なる値を示すことは知られているが、探針原子種の違いによるLBHの差の原因について理論的な解析は行われていない。申請者は、仕事関数が大きく異なるAl原子とNa原子からなる探針を用いてLBHへの探針原子種の影響について、探針-試料間距離とバイアス極性依存性に注目している。試料表面はAl(100)の理想表面とし、探針原子はAlとNa原子を半無限のジェリウム電極に1つ吸着したモデルを用いている。

解析の結果、2種類の原子種で測定されるLBHの差はMBHの差よりも大きく、LBHのバイアス極性依存性に関しては、探針原子種によりLBHのバイアス極性が異なることを明らかにしている。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ると考察している。

第5章「測定方法の違いによるLBHへの影響」では、変調法と直接法の2つの測定方法によるLBHへの影響について理論的に解析を行っている。探針並びに試料表面は、前章で用いた1個のAl原子と理想表面のモデルを用いている。

解析の結果、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、直接法と変調法はほぼ同じLBHの値を与えることを示されている。また、トンネルコンダクタンスが $10^{-11}$ から $10^{-7}$  Sの範囲でトンネルコンダクタンスの変化によるLBHの変化分は、 $10^{-7}$ から $10^{-5}$  Sの範囲でのLBHの変化分には小さいことを明らかにしている。直接法で測定されたLBHは探針-試料間距離依存性を示さないが、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。申請者の計算結果は、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。さらに、直接法と変調法でLBHのバイアス電圧依存性も調べられており、変調法によるLBHが直接法によるLBHよりも依存性は小さいと報告されているが、印加された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から測定結果は説明されたとしている。

第6章「LBHのサイト依存性」では、トンネル電流像、最大障壁高さ像、ならびにLBH像について解析を行っている。探針と試料表面はそれぞれ、半無限のジェリウム電極にAl(100)層を2層とAl原子1個のモデルと、半無限のジェリウム電極にAl(100)層を3層吸着させたモデルを用いている。

その結果、LBHは探針-試料間距離 $d$ によって異なるサイト依存性を示すことが明らかにされている。例えば、 $d$ が比較的大きなトンネル領域の場合、LBHは閉じ込め効果から説明できるのに対し、 $d$ がやや小さなポイントコンタクト領域では、LBHへ閉じ込め効果とは別の効果が影響していると申請者は予想しており、この効果について調べることは今後の課題であるとしている。

第7章「アルカリ金属原子吸着のLBHへの影響」では、アルカリ金属原子吸着のLBHへの影響について解析を行っている。

申請者は、試料表面のAl(100)面の単位胞中に吸着させたNa原子の数を1, 4, 5, 9個と変化させ、探針には半無限のジェリウム電極にAl原子1個を吸着させたモデルを用いている。

計算の結果、LBHはNa原子の数の増加と共に減少するが、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とが示され、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と考察されている。さらに、全ての試料で、LBHは負試料バイアス電圧のLBHが、正試料バイアス電圧のLBHよりも大きいことも明らかにされている。このLBH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トンネル電子の表面垂直運動エネルギーに関する状態密度の変化の2つが要因だと考えている。

第8章「総括」では、本研究全体を要約し、当該研究の将来の展望について述べている。

電子デバイスに有用な半導体表面上のLBH測定については多くの報告がなされてきた。しかし、そのLBHの理論解析はほとんど行われていない。半導体には明確なバンドギャップが存在し、金属とは異なる特性を持ち、この半導体特有の物性がLBHへどのような影響を与えるか検討することの工学的意義は大きい。さらに、半導体表面上の吸着原子や欠陥位置でのLBH解析も半導体加工技術の観点から重要な課題であるといえる。本論文で示された申請者の主な知見であるLBHの理論解析結果はそうした技術的進歩に大いに貢献できることが期待される。

このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、又はその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士（工学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

平成29年2月16日