

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

平成 28 年 9 月
戸 塚 英 臣

目次

第 1 章	序論	1
1.1	本章の目的	1
1.2	本研究の背景	1
1.3	仕事関数	3
1.4	STM の原理	5
1.5	トンネル電流	6
1.6	局所トンネル障壁高さ (Local Tunneling Barrier Height: LBH)	10
1.7	測定事例	10
1.8	先行研究	12
1.9	本研究の目的と意義	16
1.10	本論文の構成	17
第 2 章	理論解析の方法	19
2.1	本章の目的	19
2.2	計算モデル	19
2.3	密度汎関数法	21
2.4	Kohn-Sham 方程式の解	22
2.5	電荷密度と電流密度	25
2.6	状態密度	26
2.7	Fermi 準位の調整とバイアス電圧	27
2.8	一電子有効ポテンシャル	28
2.9	力の計算	31
2.10	トンネル電子に対する障壁高さの評価	34
第 3 章	表面第 2 層の欠陥の LBH への影響	37
3.1	本章の目的	37
3.2	計算モデル	39
3.3	トンネル電流並びに障壁高さの探針 - 試料間距離依存性	39
3.4	トンネル電流並びに障壁高さのバイアス電圧依存性	43
3.5	本章のまとめ	48

第 4 章	探針原子種の LBH への影響	49
4.1	本章の目的	49
4.2	計算モデル	49
4.3	E_z に関する状態密度	50
4.4	障壁高さの探針-試料間距離依存性	51
4.5	バイアス電圧依存性	53
4.6	本章のまとめ	55
第 5 章	測定方法の違いによる LBH への影響	57
5.1	本章の目的	57
5.2	計算モデル	60
5.3	トンネルコンダクタンス依存性	60
5.4	バイアス電圧依存性	60
5.5	本章のまとめ	63
第 6 章	LBH のサイト依存性	65
6.1	本章の目的	65
6.2	計算モデル	66
6.3	トンネル電流と LBH のサイト依存性	67
6.4	本章のまとめ	72
第 7 章	アルカリ金属吸着の LBH への影響	73
7.1	本章の目的	73
7.2	計算モデル	74
7.3	被覆率依存性	75
7.4	本章のまとめ	78
第 8 章	総括	79
8.1	本研究の要約	79
8.2	今後の展望	81
付録 A	閉じ込め効果について	83
謝辞		85
参考文献		87

第1章

序論

1.1 本章の目的

本研究は、走査型トンネル顕微鏡によって測定されるトンネル電流の探針試料間距離依存性を用いて評価される局所トンネル障壁高さについて、第一原理電子伝導計算手法を用いて理論的に研究したものである。本章では、本研究の背景として局所トンネル障壁高さ測定が注目されている理由について述べ、さらに現時点の問題点を明確にすることにより、本研究の目的と意義を明確にする。最後に本論文の構成について述べる。

1.2 本研究の背景

仕事関数 (Work Function) [1] 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。

仕事関数の測定には、光を用いた光電子分光法 (Photoemission Electron Spectroscopy: PES)[2]、2つの試料間の仕事関数の違いを用いた接触電位差法 (Contact Potential Difference Method: CPD)[3]、さらに電子の電界放出現象を用いた方法 [4] 等が用いられてきた。PESでは、仕事関数よりも大きなエネルギーを持つ一定の周期の光を表面に照射し、表面から放出される電子の最大エネルギーと光の入射エネルギーの差から仕事関数を求める。CPDでは、2つの仕事関数の異なる導体を接触させると生じる電位差を用いて仕事関数を測定する。電界放出では、先鋭な金属に強い電場を掛け、トンネル効果で仕事関数のポテンシャル障壁を通り抜け真空に放出されたトンネル電流を用いて、Fowler-Nordheim の関係から仕事関数を求める。しかし、これらの手法では高い空間分解能は期待できず、局所的な仕事関数を測定することは難しい。

従来の測定方法とは異なり、局所的な仕事関数あるいは表面ポテンシャルの測定は幾つかの手法により行われてきた。一つはキセノン (Xe) を試料表面に吸着させ、その 5p 準位を光電子分光により測定する方法 (Photoemission from Adsorbed Xenon: PAX)[5] である。この方法では、ポテンシャルにより Xe 原子の 5p 準位のエネルギーがシフトされ、そのシフト量を測定し Xe 原子の吸着位置でのポテンシャルを評価する。また、もう一つは、表面上のイメージポテンシ

ルによる電子準位 (イメージ準位) を測定する方法 [6] である. この方法では, 2 光子光電子分光 (Two-Photon Photoemission : 2PPE) のように表面の空準位を検出する手法を用いてイメージ準位のエネルギーレベルを測定し, それから外挿することにより真空準位のエネルギーレベル, 即ち仕事関数を求めることができる. これらの方法はいずれも仕事関数の違いをエネルギーレベルの差として検出するものであり, 基本的に空間分解能はない. 従って, これらの手法でも局所的な仕事関数を測定することはできない. そこで走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) のように原子レベル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 は, 先端の鋭利な探針と試料表面との間にバイアス電圧を印加し, その間を流れるトンネル電流を測定することで, 試料表面の形状や局所状態密度 [10, 11] 等を原子レベルの空間分解能で観測することができる装置のことである.

STM を用いた局所的な仕事関数 ϕ の測定では, ϕ は探針 - 試料間の距離を変化させたときのトンネル電流 I_t の変化分から,

$$\phi = \frac{\hbar^2}{8m_e} \left(\frac{d \ln I_t}{dz} \right)^2 \quad (1.1)$$

のように求められる [8, 9]. ここで \hbar はプランク定数, m_e は電子の質量である. 局所的な仕事関数を表す 1.1 式は, 次のように求められる. 電子トンネリングの最も単純な近似式によれば, トンネル電流 I_t は STM 探針と試料間の距離 z に関して指数関数的に変化し,

$$I_t \propto \exp \left(-2z \sqrt{\frac{2m_e \phi}{\hbar^2}} \right) \quad (1.2)$$

のように表すことができる. ここで ϕ は探針 - 試料間のトンネル障壁の高さである. このことから, 1.1 式で評価される局所的な仕事関数は, マクロな仕事関数とは厳密にその物理的意味が異なると言える. 従って, 1.1 式で評価される物理量は, 局所トンネル障壁高さ (Local Tunneling Barrier Height: LBH) や見かけの障壁高さ (Apparent Barrier Height: ABH)[18] と呼ばれる. なお, 本研究では 1.1 式で評価される量を, LBH と呼ぶこととする.

1.2 式は, 定バイアス電圧と 1 次元矩形ポテンシャルの条件の下, 準古典近似 (Wentzel-Kramers-Brillouin approximation: WKB 近似) により導出されている [17]. ゆえに, 探針や試料の原子構造は全く反映されておらず, また, バイアス電圧の依存性は考慮されていない. さらに, 試料表面に平行な方向への電子の運動についても考慮されていない. 従って, 1.1 式で評価される LBH の物理的な意味を解釈することは難しい.

LBH の理論的解析は, 最初 Lang[18] によって行われた. Lang は, 密度汎関数近似の範囲でトンネル電流を計算し 1.1 式から LBH を求め, STM で一般的に測定される探針 - 試料間距離で LBH が実際の仕事関数よりも小さいことを示した. さらに, 真空ポテンシャルが Fermi 準位以下になる領域 (Hole) が存在するような探針 - 試料間距離が短い領域で, 不確定性原理により, 真空ポテンシャルよりも LBH が大きいことも示した. しかし, Lang の解析では探針は Na 原子 1 つで, 表面はジェリウム電極で近似されており, 試料表面の原子構造等は考慮されていない. また, Ciraci[20] 等は, スラブ近似で Al(111) 面-真空層- Al 探針の模型を用いて電子状態を第一原理計算で求め, 得られた真空ポテンシャルを調和振動子で近似し, Lang が Hole での効果を評価

した。しかし、Ciraci 等の解析はモデルポテンシャルを用いているので、実際の測定結果と比較することは難しい。Hirose と Tsukada[21] は、Recursive Transfer Matrix 法を用いて Na(100) 表面間の障壁高さを計算し、障壁高さが探針-試料間距離とバイアス電圧に強く依存することを示した。ここで障壁高さとは有効ポテンシャルから評価した真空領域での値のことである。Hirose 等の解析では、LBH の評価は行われていない。従って、LBH の物理的意味は、理論的に十分に解明されているとは言えない。

これまで述べたように、STM で測定されるトンネル電流を用いて評価される局所トンネル障壁高さには、それを算出する評価式の導出において粗い近似が用いられているだけでなく、バイアス電圧の効果を考慮していない等の問題点を有している。そこで本研究では、密度汎関数理論に基づき印加されたバイアス電荷下での電子状態を密度汎関数近似の範囲で自己無撞着に計算できる手法を用いることで、測定結果と直接比較できる計算方法で LBH の解析を行い、その物理的意味を明確にすることを目的とする。

続く節では、仕事関数、STM の原理、トンネル電流、LBH 並びに先行研究について概観する。

1.3 仕事関数

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。Lang と Kohn は、1 次元のジェリウム模型を用いて金属表面の仕事関数を定量的に議論している [14, 15]。ここで、ジェリウム模型とは、金属を自由な電子と、その電荷を平均として中和する一様正電荷の系とする模型のことである。金属表面を表す正電荷の密度分布 ρ_+ を

$$\rho_+(z) = \begin{cases} 0 & (z > 0 \text{ のとき}) \\ \rho_+ & (z < 0 \text{ のとき}) \end{cases} \quad (1.3)$$

のような階段関数に仮定する。金属中のポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ は電子密度により定まり、

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r})) \\ &= \phi(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r})) \end{aligned} \quad (1.4)$$

と表される。1.4 式の右辺第 1 項は静電ポテンシャルであり、第 2 項は交換・相関ポテンシャルである。なお、ジェリウム模型は表面に平行方向で一様なので、 $\rho(\mathbf{r})$ 、 $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ は z 座標だけの関数となる。

電子を金属内部に束縛しているポテンシャルは、静電ポテンシャルと交換・相関ポテンシャルである。金属の十分内部の実行ポテンシャルは、

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(z) &\sim v_{\text{eff}}(-\infty) \\ &= \phi(-\infty) + V_{\text{xc}}(\rho_+) \end{aligned} \quad (1.5)$$

となる。従って、金属内部のポテンシャルの深さ Δv_{eff} は、

$$\begin{aligned} \Delta v_{\text{eff}}(z) &= v_{\text{eff}}(\infty) - v_{\text{eff}}(-\infty) \\ &= \Delta\phi - V_{\text{xc}}(\rho_+) \end{aligned} \quad (1.6)$$

で与えられる．ここで $\Delta\phi = \phi(\infty) - \phi(-\infty)$ で定義され，これは金属内部の静電ポテンシャルが真空からどれだけ変化しているかを表す量である．このポテンシャルの低下は，図 1.1 で示すような電子の波動関数の真空への浸み出しで生ずる電気二重層 (Surface Dipole Layer) によるものである．1.6 式を模式的に示したのが図 1.2 である．真空のポテンシャルを基準にすると，金属の

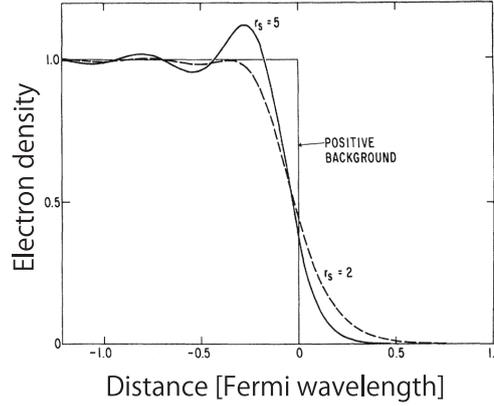


図 1.1 Self-consistent charge density near metal surface for $r_s = 2$ and $r_s = 5$ (uniform positive background model)[14].

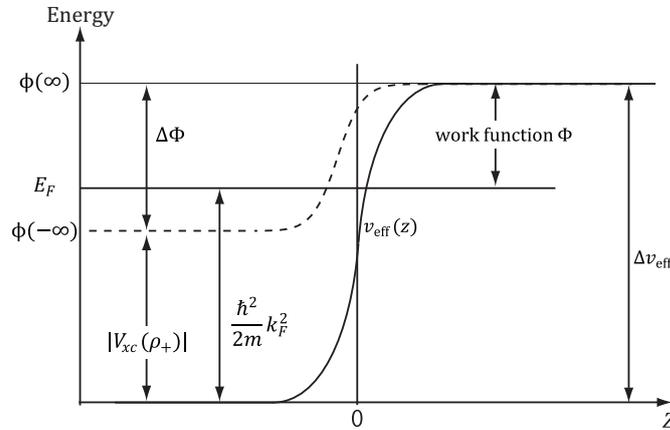


図 1.2 Schematic illustration of a potential energy variation perpendicular to a surface. E_F is fermi level. $|V_{xc}(\rho_+)|$ and $\phi(z)$ indicate an exchange-correlation potential and electrostatic potential, respectively. $v_{\text{eff}}(z)$ indicates an effective potential, which is consisted of an exchange-correlation and electrostatic potentials.

十分内部でのポテンシャルは一定値 $-\Delta\phi$ である．これは，波数ベクトル $\mathbf{k} = 0$ の電子状態のエネルギー準位である．この準位から N 個の電子を，順により大きな \mathbf{k} の状態に収容していくとき，一番最後の電子が収容される状態の \mathbf{k} の大きさがフェルミ波長 k_F であった．この状態は， $\mathbf{k} = 0$ の状態に比べ $\hbar^2 k_F^2 / 2m$ だけエネルギーが高い．この一番エネルギーが高い電子のエネルギー準位が Fermi エネルギーであり，図 1.2 より真空を基準として

$$E_F = -\Delta v_{\text{eff}} + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (1.7)$$

になる。仕事関数 Φ は、金属内の 1 番エネルギーの大きい電子の束縛エネルギーであるので、

$$\begin{aligned}\Phi &= \Delta\phi - V_{\text{xc}}(\rho_+) - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \\ &= \Delta\phi + \left\{ |V_{\text{xc}}(\rho_+)| - \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho_+)^{2/3} \right\}\end{aligned}\quad (1.8)$$

と表すことができる。ただし、 $k_F^2 = (3\pi^2 \rho_+)^{1/3}$ を用いた。仕事関数 Φ は 1.8 式より、金属内の電子密度だけに依存する項 Φ_B と静電ポテンシャルによる項 Φ_S の和で表される。

$$\Phi_B = |V_{\text{xc}}(\rho_+)| - \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho_+)^{2/3} \quad (1.9)$$

$$\Phi_S = \Delta\phi \quad (1.10)$$

静電ポテンシャルによる項は表面項と呼ばれ、表面近くの電子密度が背景正電荷密度からずれることにより生じるものである。従って、表面の方位、汚れなど、表面の性質によって著しく影響を受ける。

1.4 STM の原理

STM は IBM チューリッヒ研究所で Gerd Binnig と Heinrich Rohrer によって 1981 年に開発された。STM は、バイアス電圧を印加しながら、導体の探針と試料表面の間に量子力学的トンネル効果により流れるトンネル電流を利用して、試料の原子構造や電子状態を原子レベルの空間分解能で観測する装置のことである。STM では、先端の鋭い金属探針を用いて、試料表面との間に nA 程度のトンネル電流が一定になるように探針にフィードバック（上下の動き）を掛けながら、探針が試料表面と 1 nm 程度の一定の距離を保ったまま走査することで、表面の凹凸にそって探針は上下し、試料表面の凹凸が得られる。トンネル電流の値は探針と試料表面の間の距離に敏感で、約 0.1 nm で一桁変わる。図 1.3 に、STM の動作原理図を示す。探針が 3 つの圧電素子の上に取り付けられ、これら 3 つの圧電素子の役割は試料表面平行 (x, y) への走査と探針 - 試料間距離 z の制御である。STM で測定されるトンネル電流を用いて、次の物理量を評価できる。

- トポグラフィ像
バイアス電圧一定で、トンネル電流を一定に保つように探針-試料間距離を変えながら試料表面を走査することで、原子尺度で試料表面の凹凸を測定しトポグラフィ像を得る
- 走査型トンネル分光
バイアス電圧を変化させながら、トンネル電流を測定する。バイアス電圧の変化に対するトンネル電流の変化分から表面状態密度が得られる
- 局所仕事関数測定
バイアス電圧一定で、探針 - 試料間距離を変えながらトンネル電流を測定する。探針 - 試料間距離の変化に対するトンネル電流の変化から、表面の局所的な仕事関数を評価する。

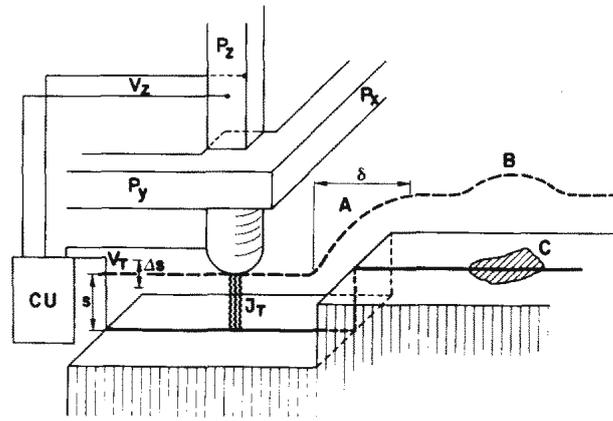


図 1.3 Principle of the operation of the Scanning Tunneling Microscopy[9].

1.5 トンネル電流

1.5.1 1次元矩形ポテンシャルのトンネル過程

1次元矩形ポテンシャルによるトンネル過程を例に透過率について説明する。入射する電子のエネルギーと質量はそれぞれ E と m 、また、1次元矩形ポテンシャルの高さと幅はそれぞれ $V_0 (E < V_0)$ と幅 d とする。透過率 T は

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{k^2 + \kappa^2}{2k\kappa}\right)^2 \sinh^2(\kappa d)} \quad (1.11)$$

である。ここで k は入射波の波数で $k^2 = 2mE/\hbar^2$ 、また、 κ は $\kappa^2 = 2m(V_0 - E)/\hbar^2$ である。矩形ポテンシャル中の波動関数の減衰長が矩形ポテンシャルの幅に比べて十分小さい場合 ($\kappa d \gg 0$)、透過率は、

$$T = \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa z} \quad (1.12)$$

となる．矩形ポテンシャル中での波動関数の減衰率 κ は

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (1.13)$$

である．STM のトンネル電流は，1.11 式で表される透過確率 T に比例する．従って，トンネル電流は，探針試料間距離に対し指数関数的に変化することが分かる．電子の感じる実効的な障壁高さは $(V_0 - E)$ であり，矩形ポテンシャルと電子のエネルギーにより決まる．

1.5.2 STM のトンネル電流

1 次元矩形ポテンシャルを用いて STM のトンネル電流について説明する．図 1.5 に STM の 1 次元バンドダイアグラムの模式図を示す．今，試料バイアス電圧は負なので，トンネル電子は試料表面から探針へ透過する． ϕ_t と ϕ_s は，探針と試料のそれぞれの仕事関数を表す．また， E_F^t と E_F^s は，探針と試料のそれぞれの Fermi 準位を表す．さらに，探針と試料表面の電子状態密度 ρ_s と ρ_t をそれぞれ模式的に示した．印加されたバイアス電圧 V_{bias} により，試料の Fermi 準位は試料表面の Fermi 準位よりも eV_{bias} eV 程高くなっている．

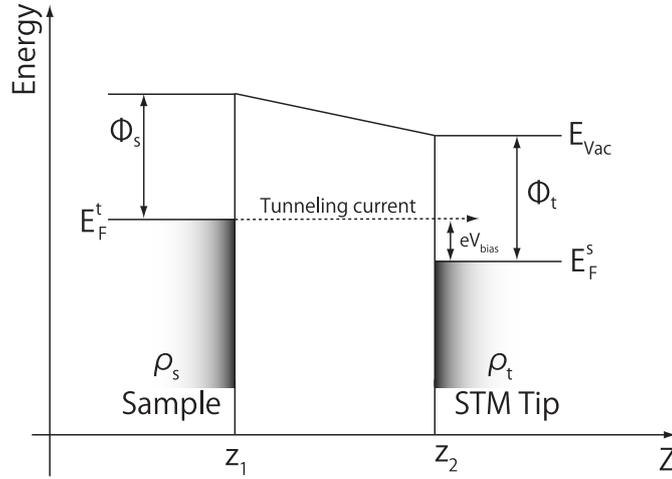


図 1.4 1 dimension band diagram of STM.

トンネル電流 I_t は

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_0^\infty dE \rho_s(E) \rho_t(E) \{f^s(E) - f^t(E - eV)\} T(E) \quad (1.14)$$

と表せる．ここで $f^{s/t}(E)$ は試料表面/探針の Fermi 分布関数であり， $f^{s/t}(E) = 1/(e^{\beta(E - E_F^{s/t})} + 1)$ である．また， $T(E)$ はトンネル電流の透過率である．バイアス電圧が小さく，また温度 $T = 0$ の場合，

$$\begin{aligned} I_t &\simeq \frac{2\pi e^2 V}{\hbar} \int_0^\infty dE \rho_s(E) \rho_t(E) T(E) \delta(E - E_F^s) \\ &= \frac{2\pi e^2 V}{\hbar} \rho_t(E_F^s) \rho_s(E) T(E), \end{aligned} \quad (1.15)$$

となる。1.15 式より，バイアス電圧が低く，温度 $T = 0$ の場合，トンネル電流は，バイアス電圧，探針ならびに試料表面の電子状態，そして透過率に比例することが分かる。次に，図 1.5 に示した 1 次元矩形ポテンシャルの場合，透過率 $T(E)$ は WKB 近似により

$$\begin{aligned} T(E) &\propto \exp \left[-2 \int_{z_1}^{z_2} dz \sqrt{\frac{2m(U(z) - E)}{\hbar^2}} \right] \\ &\approx \exp \left[-\frac{2z\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\phi_t + \phi_s}{2} + \frac{eV}{2} - E} \right] \end{aligned} \quad (1.16)$$

と求まる。従って，トンネル電子の透過率は，探針-試料表面の距離に指数関数的に依存し，電子の感じるポテンシャルは，探針と試料表面の仕事関数の平均となる。

1.5.3 Tersoff-Hamman 理論

これまでの議論は 1 次元矩形ポテンシャルを仮定して行われているため，探針や試料表面の構造は考慮されていなかった。Tersoff と Hamann[24, 25] は，STM 像の理解を深める為，遷移ハミルトニアンを STM のトンネル電流に応用し，STM 像の解釈を明確にした。

Bardeen[23] による時間依存摂動的手法により一次のトンネル電流 I_t は

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu - eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (1.17)$$

と与えられる。ここで $f(E)$ は Fermi 分布関数であり， V は印加されたバイアス電圧， $M_{\mu\nu}$ は探針の状態 ψ_μ と試料の状態 ψ_ν の間のトンネル行列要素である。 $E_{\mu/\nu}$ は，状態 $\psi_{\mu/\nu}$ のそれぞれのエネルギーである。低温・低バイアス電圧の条件では，1.17 式は，

$$I_t = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad (1.18)$$

となる。Bardeen[23] によればトンネル行列要素は

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{S} \cdot \{\psi_\nu \nabla \psi_\mu - \psi_\mu \nabla \psi_\nu\} \quad (1.19)$$

と示された。ここで面積積分は，2 つの電極の間の真空中の任意の曲面上で実行される。1.19 式の括弧内の量は流れの演算子である。トンネル行列要素を評価するために，表面波動関数 ψ_ν を

$$\psi_\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \sum_{\mathbf{G}_\parallel} a_{\mathbf{G}_\parallel} \exp \left[(\kappa^2 + |\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{G}_\parallel|^2)^{1/2} z \right] \exp [i(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{G}_\parallel) \cdot \mathbf{r}_\parallel] \quad (1.20)$$

と展開する。ここで Ω_s は試料体積， $\kappa = \hbar^{-1}(2m\phi)^{1/2}$ は真空の波動関数に対するもっとも小さい減衰長であり， ϕ は仕事関数である。試料表面に平行な方向 \mathbf{r}_\parallel には結晶格子の周期性があるため，Bloch 関数を用いて展開される。 \mathbf{k}_\parallel は表面 Bloch 波数ベクトル， \mathbf{G}_\parallel は表面逆格子ベクトルである。また，試料表面に垂直な方向には指数的に減衰する形である。

一方，探針の微視的構造は良く知られてはいないので，図 1.5 に示すような局所的に球形のポテンシャル井戸でモデル化する。 R は \mathbf{r}_0 に中心を持つ曲率半径であり， d は表面までの最短近接

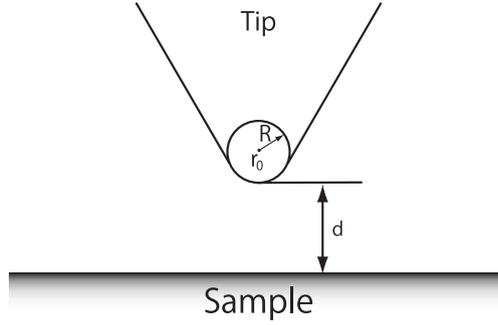


図 1.5 Schematic illustration of STM tip and sample surface. The shape of tip is arbitrary. The curvature of tip is R . Distance between tip and surface is d . Center of curvature of tip is labeled r_0 [24, 25]

距離である。探針の波動関数 ψ_μ は球形波

$$\psi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} \frac{c_t \kappa R e^{\kappa R}}{\kappa_\nu |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} e^{-\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \quad (1.21)$$

と仮定する。ここで Ω_t は探針の体積である。1.20 式と 1.21 式を 1.19 式に代入すると、

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{\kappa} \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} \kappa R e^{\kappa R} \psi_\mu(\mathbf{r}_0) \quad (1.22)$$

となる。ここで \mathbf{r}_0 は探針の曲率半径の中心座標である。これより 1.17 式のトンネル電流 I_t は

$$\begin{aligned} I_t &= \frac{32\pi^3}{\hbar\kappa^4} e^2 V \phi^2 D_t(E_F) R^2 e^{2\kappa R} \sum_\nu |\psi_\nu(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \\ &= \frac{32\pi^3}{\hbar\kappa^4} e^2 V \phi^2 D_t(E_F) R^2 e^{2\kappa R} \rho(\mathbf{r}_0, E_F) \end{aligned} \quad (1.23)$$

となる。ここで、 $D_t(E_F)$ は探針の単位体積あたりの状態密度であり、これは空間依存性を持たない。また、 $\rho(\mathbf{r}_0, E_F)$ は位置 \mathbf{r} での Fermi 準位におけるの表面の状態密度 (Density of states: DOS) である。1.23 式より、低バイアス電圧下の低電流モード (Constant Current mode) での STM 像は、表面の DOS の等高線と等しくなることが分かる。

表面の波動関数 1.20 式より、

$$|\psi_\nu(\mathbf{r}_0)|^2 \propto e^{-2\kappa(R+d)} \quad (1.24)$$

となり、トンネル電流 I_t は、

$$I_t \propto e^{-2\kappa d} \quad (1.25)$$

となる。従って、 Tersoff-Hamann 理論でも、トンネル電流は探針-試料間距離に指数関数的に依存することが分かる。また、仕事関数は、1.20 式より一定とされている。

1.6 局所トンネル障壁高さ (Local Tunneling Barrier Height: LBH)

この節では、LBH について説明する。これまで見てきたように、トンネル電流 I_t は、探針 - 試料間距離 z に対して指数関数的に変化する。

$$I_t \propto \exp(-2\kappa z) \quad (1.26)$$

ここで κ は波動関数の真空中での減衰率であり、

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (1.27)$$

である。ここで ϕ は 1 次元ポテンシャルで WKB 近似の下では、探針と試料表面の仕事関数の平均値で与えられる。このことから、1.1 式で評価される物理量が局所的な仕事関数と考えられる理由である。しかし、その導出から明らかに、1.1 式で評価された量は、探針と試料表面の間の真空障壁高さ、もしくはポテンシャルであると言える。また、この量は直接仕事関数を表す量ではないことから、 ϕ は見かけの障壁高さ (Apparent Barrier Height: ABH) とも呼ばれる。

1.7 測定事例

この節では、LBH の測定事例についていくつか紹介する。

金属表面

図 1.6(a) と (b) は、Au 原子を蒸着した Cu(111) 表面上の STM 像と LBH 像である [44]。図 1.6(a) の STM 像から、Cu(111) 表面に吸着した Au 原子の領域と吸着していない Cu 原子の領域を区別することは難しい。しかし、図 1.6(b) の LBH 像では明暗が鮮明であり、LBH の値が大きいところが明るく、LBH が小さいところが暗く観測されている。図 1.6(b) の明暗から、Au 原子が吸着した領域の LBH の値は、Au 原子が吸着していない Cu 原子の領域の LBH の値よりも大きいことが分かる。なお、LBH 像から得られた LBH の値は、Cu 原子領域で 4.8 ± 0.3 eV、Au 原子領域で 5.2 ± 0.3 eV であり、これらの値は仕事関数の値に非常に近い。

半導体表面

Kurokawa 等 [46] は、Si(111)- 7×7 表面に吸着した Ba 原子の LBH への影響について調べた。図 1.7(a) と (b) は、Ba 原子を吸着させた Si(111)- 7×7 表面の STM 像と LBH 像であり、(c) と (d) は、STM 像と LBH 像の白線上のそれぞれのラインプロファイルである。図 1.7(a) と (b) より、Ba 原子の吸着位置は、STM 像では明るく、一方、LBH 像では暗く観測されていることが分かる。これは、STM と LBH のラインプロファイルからも明らかであり、Ba 吸着位置での LBH の減少量は約 2 eV である。この LBH の減少は、Ba 原子の電気陰性度 (0.89) が Si 原子のそれ (1.90) に比べ低い為に、Ba 原子から表面の Si 原子へ電荷が移動したことにより、Ba 原子の真空側で電気二重層が形成されたことが原因であると説明されている。

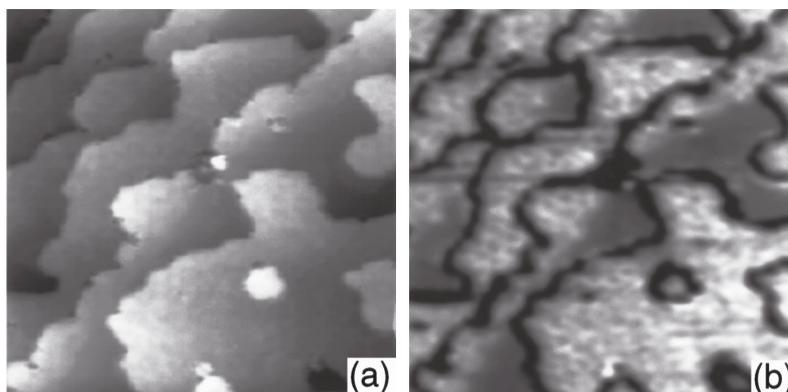


図 1.6 (a) STM image ($580 \text{ \AA} \times 580 \text{ \AA}$, -2.0 V , 0.1 nA) obtained from the Au/Cu(111) surface with 0.8 ML of Au. (b) Local work function image obtained simultaneously with (a). A higher brightness represents a higher local work function[44].

欠陥種類の同定

Si(001) 面上の 3 種類 (Type-A:single dimer vacancy defect, Type-B:double dimer vacancy defect, Type-C) の欠陥を STM と LBH を用いて同定する試みが行われている [40]. それぞれの欠陥の構造を図 1.8 に示す. 図 1.9 に, 試料電圧が $\pm 1.2 \text{ V}$ の Type-C 欠陥上の STM と LBH のラインプロファイルをそれぞれ示す. 図 1.9 より, 試料電圧が正の場合, Type-C 欠陥は STM 像では明るく, LBH 像では暗く観測されること分かる. 一方, 試料電圧が負の場合, 逆の傾向を示すことが分かる. また, STM と LBH のどちらのラインプロファイルでも, 試料電圧の符号で変わると凹凸が逆転していることも分かる.

キャパシタンスの評価

Si(100)- 2×1 表面上に吸着したシクロペンテンのキャパシタンスの評価に使われている図 1.10 は, Akiyama 等 [49] によって測定された Si(100)- 2×1 表面上に吸着したシクロペンテンの LBH 像である. Akiyama 等は, シクロペンテンが吸着した Si(100) 表面と清浄 Si(100) 表面の LBH の差から表面電気二重層 μ_{total} を

$$\mu_{\text{total}} = (\mu_m + \mu_{s-m}) + (\alpha_m + \alpha_{s-m}) F = \Delta\phi \left(\frac{\varepsilon_0 S}{e} \right), \quad (1.28)$$

から算出した. ここで μ_m と α_m はそれぞれ分子と Si 表面の恒久的な分極とバイアス電圧により誘起される分子の分極率であり, μ_{s-m} と α_{s-m} はそれぞれ分子吸着による分子と Si 表面間の電荷移動による分極と外場による分極率である. また, F は電場, S と ε_0 はそれぞれ分子が吸着した領域の面積と真空での誘電率である. バイアス電圧の極性を変えて LBH を測定し, 1.28 式の $\mu_m + \mu_{m-s}$ と $\alpha_m + \alpha_{s-m}$ を未知変数とした連立方程式として解き, 得られた解と

$$C_{\text{mol}} = \left(1 + \frac{N(\alpha_{s-m} + \alpha_m)}{\varepsilon_0} \right) \frac{\varepsilon_0 S}{r} \quad (1.29)$$

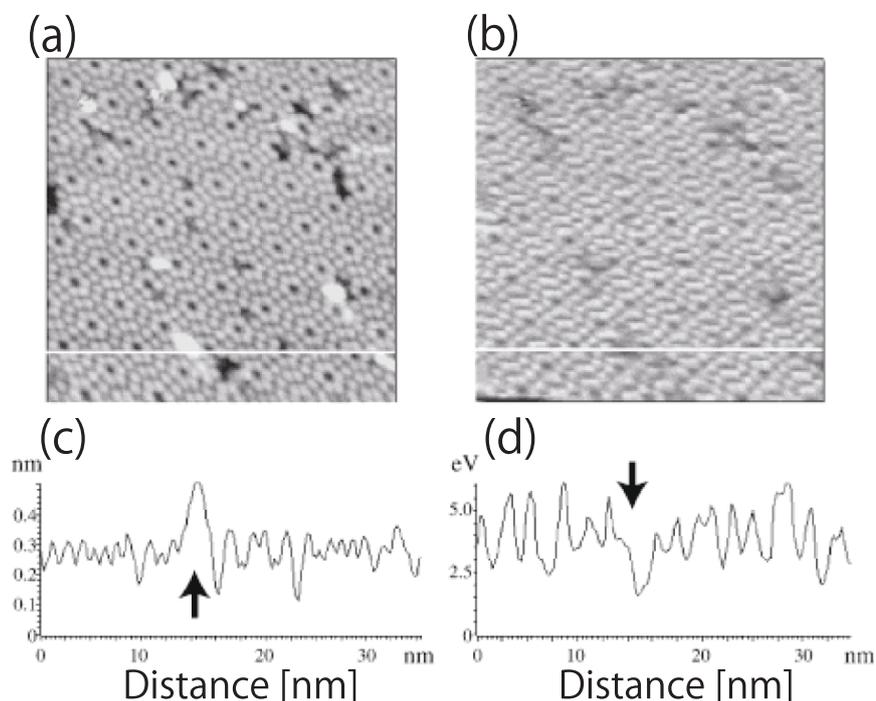


図 1.7 STM image (a) and LBH image (b) of Ba-adsorbed Si(111) surface in the initial stage of adsorption. The line profiles along the horizontal lines are shown in (c) (STM image) and (d) (LBH image). The position of the Ba-adsorbed site is marked by arrows in the line profiles[46].

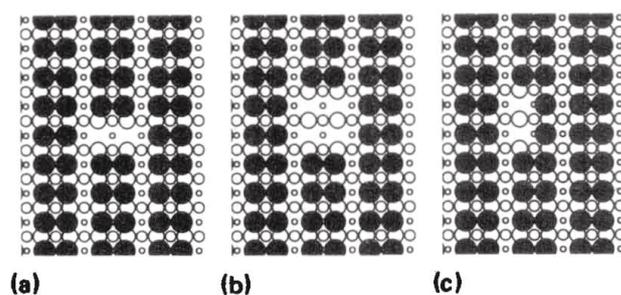


図 1.8 Structural models illustrating the positions of the atoms observed in the STM (black) relative to those in the bulk crystal (open circles). Atoms with larger diameters are closer to the viewer; four atomic layers are visible. (a) Type A single dimer vacancy defect; (b) type B double dimer vacancy defect; (c) type C defect[40].

を用いて、シクロペンテンのキャパシタンスを $C_{mol} = 1.3 \times 10^{-20} F$ と評価した。ここで N は単位当たりの分子の数であり、 r は分子層の厚さである。

1.8 先行研究

この節では、これまでに行われた LBH の理論研究について概観する。

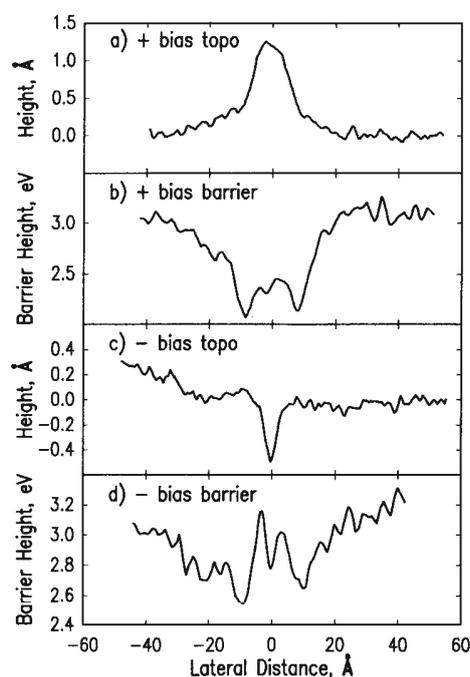


図 1.9 Topographic line scans and tunneling barrier height measurements over type C defects at positive (+ 1.2) and negative (- 1.2) V sample bias[40].

Lang による解析

Lang[18] は、2つの半無限のジェリウム電極間に流れるトンネル電流を Lippmann-Schwinger 方程式から求め [19]、それと 1.1 式を用いて実験に則した方法で LBH を評価した。図 1.11 に、LBH と最大障壁高さ (Maximum Barrier Height: MBH) の探針-試料間距離依存性を示す。ここで、MBH は両ジェリウム模型間の真空ポテンシャルの最大値として定義され、探針-試料間距離が十分大きい場合は仕事関数に一致する。MBH は、電子が真空領域をトンネルする際に感じるポテンシャルを表す量である。図 1.11 より、LBH はどの探針-試料間距離でも MBH よりも大きいことが分かる。

さらに、Lang は、探針原子として片方の半無限のジェリウム模型に Na 原子を 1 つ吸着させたモデルを用いて探針原子による LBH への影響を調べた。図 1.12(a) と (b) は、LBH の探針-試料間距離依存性と真空領域での有効ポテンシャル分布をそれぞれ示す。ここで図 1.12(b) の s は吸着した Na 原子の中心から向かい合うジェリウム電極の表面までの距離である。図 1.12(b) より、距離 s が 9 a.u. よりも小さくなると、探針原子の先端の有効ポテンシャルは Fermi 準位以下となる。これは障壁高さがゼロになることを意味する。しかし、図 1.12(a) より、距離 s が 9 a.u. よりも小さい場合でも、LBH は有限の値を示す。Lang はこの現象を次のように説明している。有効ポテンシャルが Fermi 準位以下となる小さい穴 (サイズを a とする) を電子が運動するとき、不確定性原理により $O(\hbar/a)$ 程度の表面平行方向の運動エネルギーを最小値として持つ。この表面平行方向の運動エネルギーのため、トンネルに寄与する表面垂直方向の運動エネルギー

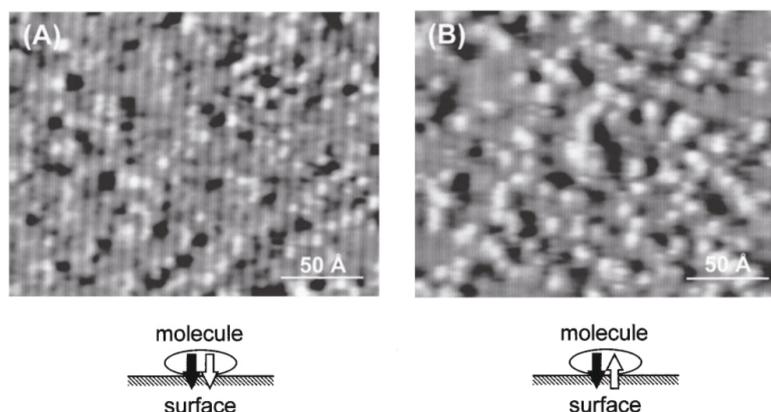


図 1.10 Tunneling barrier-height images of cyclopentene molecules adsorbed on the Si(100)- 2×1 surface at (A) $V_s = -1.5$ V and (B) $V_s = +1.5$ V. The brighter points represent higher tunneling barrier heights. In these observations, the molecules are always rendered brightly, indicating that the barrier height is enhanced by the presence of cyclopentene molecules. Though some C defects on the Si(100)- 2×1 surface were also imaged brightly at $V_s = +1.5$ V, they could be distinguished from cyclopentene by their size. The insets show the dipole directions by molecule adsorption $\mu_m + \mu_{s-m}$ (black arrow) and an external field $(\alpha_m + \alpha_{s-m})F$ (white arrow)[49].

が減少する。従って、Fermi 準位のエネルギーを持つ電子でも、この穴の領域で障壁を通過してトンネルしなければならない。真空中の有効ポテンシャルの形状により、電子が表面平行方向に高い運動エネルギーを持つことは、閉じ込め効果と呼ばれる。また、印加されたバイアス電圧によって LBH が減少することは実験でも確かめられている [42]。しかし、Lang の解析では、試料表面の原子構造やバイアス電圧の影響等は議論されていないため、LBH へのそれらの影響は十分に理解されているとは言えない。

Ciraci 等による解析

Ciraci 等 [20] は、Al(111) 面と Al 探針からなるスラブ模型を用いて第一原理計算 (擬ポテンシャル, 平面波) により電子状態計算を求め、LBH のサイト依存性は探針と試料表面間の有効ポテンシャルによる閉じ込め効果により説明できることを示した。図 1.13(a)-(b) は、探針位置が Ontop サイトと Hollow サイトの場合の (111) 面上のそれぞれの有効ポテンシャル分布である。また、図 1.13(c)-(d) は、閉じ込め効果を考慮した有効ポテンシャルの模式図である。Ciraci 等は、図 1.13 に示すように真空中の有効ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ 分布を $V(x, y, z) = \phi_m(z) + \beta(z)(x^2 + y^2)^2$ と近似した。断熱近似の下では、横方向に節のない波動関数に対する有効ポテンシャルは $V_{\text{eff}}(z) = V(R=0, z) + E_0(z)$ と表すことができ、 $E_0(z)$ は 2 次元調和振動子の最低エネルギーであるとした。従って、LBH は $\Phi_{\text{eff}} = V_{\text{eff}}(z_{sp}) - E_F$ で評価し、探針-試料間距離が 8 a.u. での Ontop サイトと Hollow サイトの LHB を 2.3 eV と 1.0 eV とそれぞれ求めている。しかし、Ciraci 等の解析では、閉じ込め効果を調和振動子ポテンシャルで近似し評価している。LBH はト

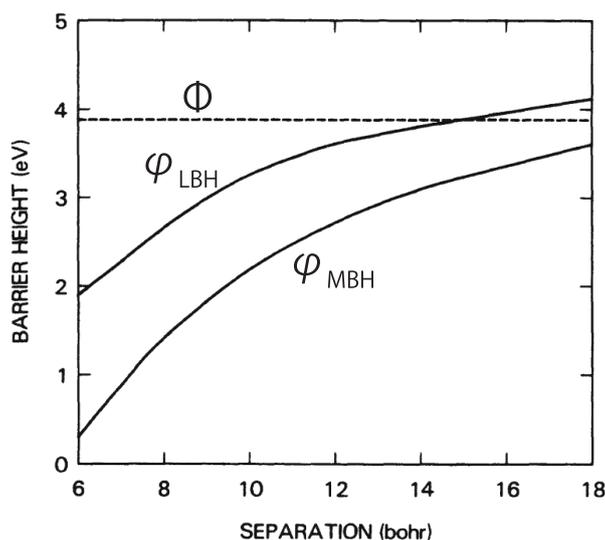


図 1.11 Local tunneling barrier height φ_{LBH} and maximum barrier height φ_{MBH} for two electrodes ($r_s = 2$ jellium model) in the absence of adsorbed atom. The work function Φ for a single such electrode is shown for comparison[18].

ンネル電流から 1.1 式を用いて評価されるため、トンネル電流を用いない解析は十分だとは言えない。

Kobayashi 等による解析

Recursion Transfer-Matrix (RTM) 法 [21, 22] とは, Tsukada 等のグループにより開発された密度汎関数理論の基に局所密度近似の範囲内で印加バイアス電圧下での電子の散乱状態を自己無撞着に計算できる手法のことである。Kobayashi 等 [58] は, RTM 法を用いて, 再構成していない Si(111) 表面と Al 原子 4 個からなる探針を用いて, バイアス電圧が 0 V と 2 V での障壁高さの探針-試料間距離依存性を求めた。なお, 彼等が求めた障壁高さは, 計算から得られた有効ポテンシャルの鞍点での値である。図 1.14 に障壁高ささとトンネル電流の探針-試料間距離依存性を示す。図 1.14 から, バイアス電圧の影響により 2 V の障壁高さが 0 V の障壁高さより低いことが分かる。また, 探針 - 試料間距離が小さくなると, 障壁高さも小さくなる。さらに, バイアス電圧が 2 V の場合, 探針 - 試料間距離が 10 a.u. 以下になると障壁高さが消失するが, トンネル電流は有限な値となることも分かる。この結果は, Lang による結果と一致し, 電子の閉じ込め効果から説明できる。Kobayashi 等は, 障壁高さを有効ポテンシャルから求めているため, 直接 LBH を求めた訳ではない。従って, 半導体表面の LBH の解析が十分に行われているとは言えない。

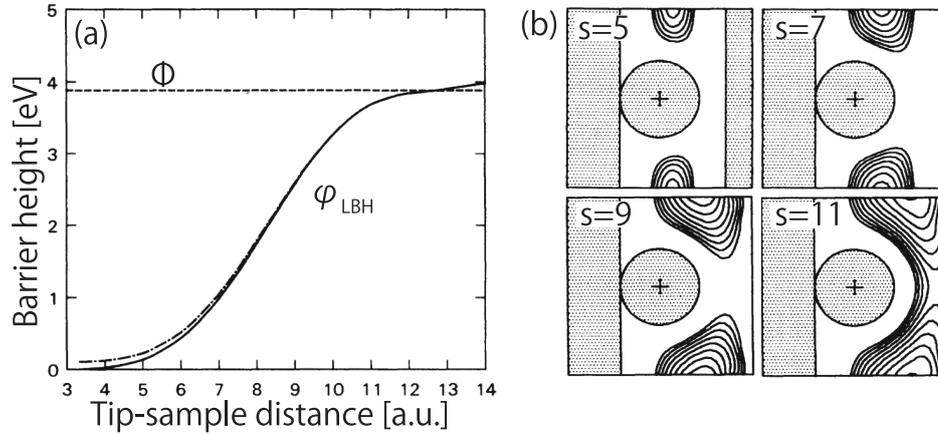


図 1.12 (a) Local tunneling barrier height ψ_{LBH} for two electrode ($r_s = 2$ jellium model), one representing the sample, the other, with an adsorbed Na atom, representing the tip. Φ denotes the work function which corresponds to jellium with $r_s = 2$. (b) Contour maps of the potential v_{eff} for two-electrode case with an adsorbed Na atom (tip). The presence of the atom is represented by a shaded circle with a cross at the position of the nucleus; the positive background regions of both tip and sample electrodes are shaded also. Maps are shown for four values of s (given in bohr), which is the distance between the nucleus of the tip atom and the positive background edge of the sample electrode. The nucleus is at the center of each box, so that the sample electrode in fact lies outside of the box for all but the smallest of the s values shown ($s = 5$ bohr). The contour closest to the atom in each case is that for $v_{fr} cF$, the contours shown for higher energy values are spaced by $\frac{1}{4}$ eV, starting at E_F [18]. (1 bohr = 0.529 Å.)

1.9 本研究の目的と意義

これまで述べたように、局所トンネル障壁高さの評価式 1.1 の導出では、1次元矩形ポテンシャルが仮定されている。そのため、1.1 式は、試料表面や探針の構造、またバイアス電圧等の効果が考慮されていない等の問題を含んでいる。そこで本研究では、第一原理電子伝導計算手法を用いてトンネル電流を求め、求めたトンネル電流を用いて測定方法と同じ手順で LBH を評価することで、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した。

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、配線の外に電子が染み出してしまいう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として、また構造が安定している分子をデバイスとして用いてボトムアップ的に電子回路を構築する試みが注目を集めている。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。

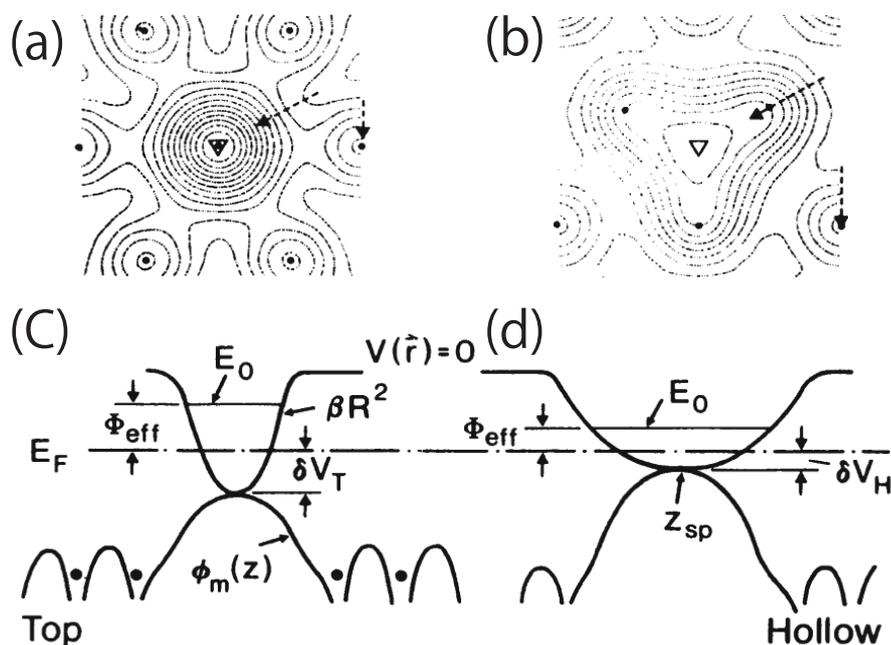


図 1.13 Contour plots of (a) and (b) the potential energy in the bisecting(111) plane for the tip facing the Ontop and Hollow site, respectively, at height = 7 [a.u.]. (c) and (d) a schematic description of the potential in the channel[20].

1.10 本論文の構成

本論文は、以下の 8 章により構成される。

第 1 章「序論」では、本研究の背景を述べ、本研究の目的を意義を明確にした。最後に、本論文の構成について述べた。

第 2 章「理論計算の方法」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) について説明する。

以下、第 3 章から第 7 章が本論文の本体に相当する部分である。

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) 面のモデルを用いて、LBH への欠陥の影響について解析を行う。さらに、欠陥がない Al(100) 面の LBH と比較することで、LBH の物理的意味について議論する。特に LBH の探針-試料間距離依存性とバイアス電圧依存性にそれぞれ注目し解析を行う。第 4 章「LBH の探針原子種の影響」では、Al(100) 表面上の LBH への探針原子種 (Al 探針と Na 探針) の影響について解析を行う。第 5 章「測定方法の違いによる LBH の影響」では、変調法と直接法の 2 つの測定方法による LBH への差について解析を行う。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う。第 7 章「アルカリ金属原子吸着の LBH への影響」

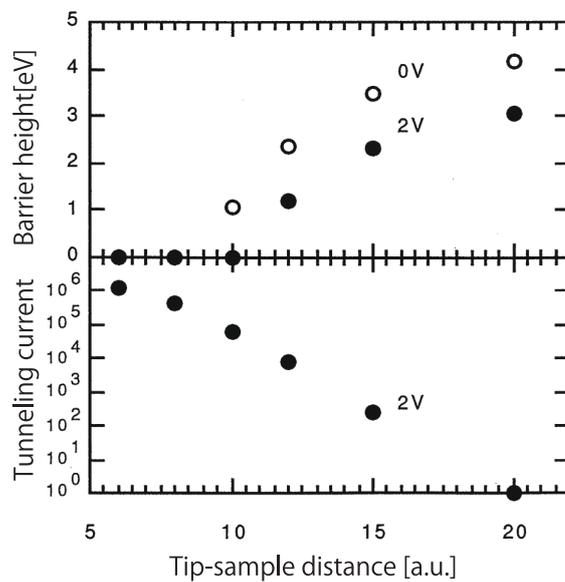


図 1.14 Potential barrier height at surface biases of 0 V and +2.0V (top) and electric current at the surface bias of +2.0 V (bottom) as a function of the tip-sample distance[58].

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う。第 8 章「総括」では、本研究を要約し、将来の展望について述べる。

第 2 章

理論解析の方法

2.1 本章の目的

本章では、密度汎関数理論の枠内で印加されたバイアス電圧下での電子の散乱状態を取り入れたナノ構造の伝導特性を解析する方法を述べる。これまでに散乱状態を計算する第一原理計算法として、Lippmann-Schwinger 方程式を用いた方法 [53], recursion-transfer-matrix 法 [21], 非平衡グリーン関数法を用いた方法 [37] 等が開発されている。本研究は、東京大学大学院工学系研究科材料工学専攻の渡邊聡教授グループ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) [89, 95, 97] を用いて解析を行う。なお、本研究では、計算方法の定式並びに計算結果に関して原子単位系 (atomic units: a.u.), すなわち $m = \hbar = e^2 = 4\pi\epsilon_0 = 1$ を用いる。ここで、 m は電子の質量, $\hbar = h/2\pi$ は Planck 定数, e は電子の電荷, ϵ_0 は真空の誘電率である。

2.2 計算モデル

BSDF 法では図 2.1 のような計算モデルを用いる。平面平行方向を $\mathbf{r}_{\parallel} = (x, y)$ 方向, 表面垂直方向を z 方向として, \mathbf{r}_{\parallel} には周期的境界条件を課すものとする。この計算モデルでは左右の電極は半無限のジェリウム模型で表現される。ジェリウム模型とは金属のイオン芯を一様に平均化した背景正電荷と, 全体としてはそれを中和する量の電子からなる系のことである。左右の 2 つのジェリウム電極は $z < z_+^L$ と $z_+^R < z$ にあるので, 正電荷 $\rho_+(z)$ は

$$\rho_+(z) = \rho_+^L \Theta(z_0^L - z) + \rho_+^R \Theta(z - z_0^R) \quad (2.1)$$

で与えられる。ここで ρ_+^L と ρ_+^R はそれぞれ左右のジェリウム電極の正電荷分布であり, Wigner-Seitz 半径 r_s と

$$\rho_+ = \left[\frac{4}{3} \pi r_s^3 \right]^{-1} \quad (2.2)$$

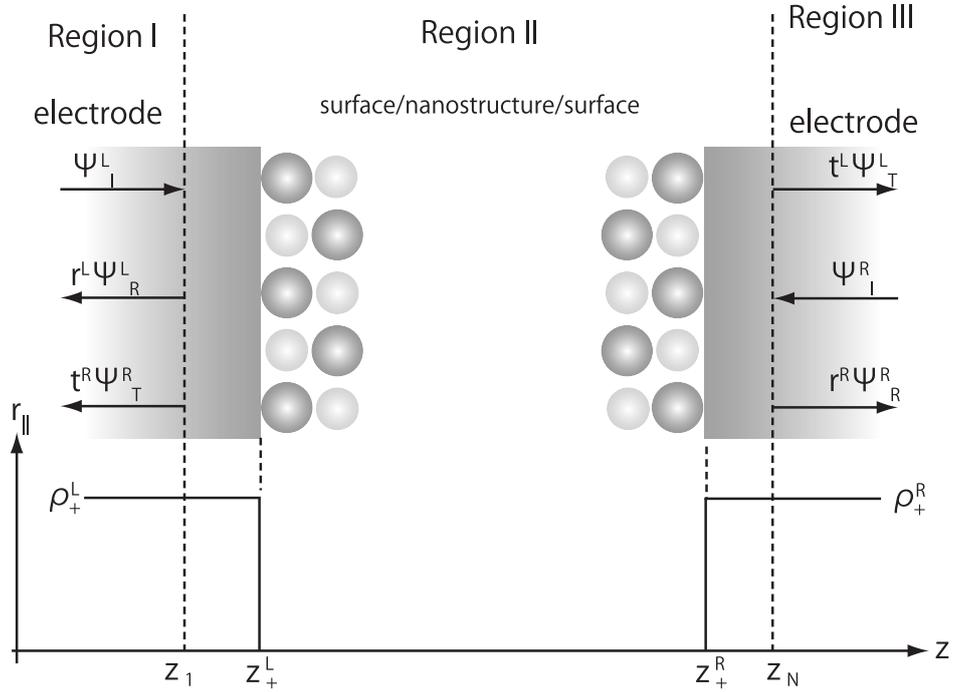


図 2.1 Model consists of two semi-infinite jellium electrodes. The model is divided into three regions, and dashed line show the boundaries between adjacent regions. In the direction parallel to the electrode surface, periodic boundary condition is imposed. An incident wave from the deep inside of left or right electrode, ψ_I^L or ψ_I^R , is scattered in the region II. After that, reflected waves, $r^L\psi_R^L$ or $r^R\psi_R^R$, and transmitted waves, $t^L\psi_T^L$ or $t^R\psi_T^R$, will go into the deep inside of respective electrodes.

の関係がある。また、 $\Theta(z)$ は Heaviside 関数で

$$\Theta(z) = \begin{cases} 0 & (z < 0 \text{ のとき}) \\ \frac{1}{2} & (z = 0 \text{ のとき}) \\ 1 & (z > 0 \text{ のとき}) \end{cases} \quad (2.3)$$

で定義される。

図 2.1 に示すように、BSDF 法では全系は次の 3 つの領域からなる。

領域 I ($z < z_1$)

領域 I は一電子有効ポテンシャルが一定となる左ジェリウム電極の充分奥の領域である。

電荷密度の揺らぎや Friedel 振動が無視でき、また全電荷が中性である。電子状態は平面波によって記述される。

領域 II ($z_1 \leq z \leq z_N$)

領域 II は左右のジェリウム電極の表面とそれらに挟まれる真空層を含む領域である。ジェリウム電極間に任意の原子構造を挟むことができる。この領域の電子状態は密度汎関数理論に基づき数値的に自己無撞着に決定される。

領域 III ($z_N < z$)

領域 III は印加されたバイアス電圧により Fermi 準位のシフトによる一電子有効ポテンシャルの変化を除いて基本的に領域 I と同じである。

上記の定義を基に、領域 II の電子状態は、領域 I と領域 II , ならびに領域 II と領域 III のそれぞれの波動関数の境界条件の下で計算される。

2.3 密度汎関数法

本研究で用いる解析手法は、電子状態を記述する基礎理論として密度汎関数法 (Density Functional Theory: DFT)[26] を用いる。密度汎関数法は電子間の多体効果を記述する非常に簡便かつ有効な方法である。ここではその概要を説明する。

Hohenberg と Kohn は、電子密度は一意に外場ポテンシャルを決定できること、さらに電子密度で表されたハミルトニアン演算子は必ずエネルギー最少となる解を持つことを証明した [26]。電子密度の変分による汎関数の最小値は基底状態のエネルギーであり、Kohn と Sham は電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ がスピン縮退により 2 重占有された一電子波動関数により

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{\text{occupied}} f_n |\phi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (2.4)$$

と表せると仮定し、汎関数の具体的な形として

$$\begin{aligned} E[\phi] = & \sum_{n=1}^{\text{occupied}} f_n \int d\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_n(\mathbf{r}) \\ & + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \\ & + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ & + E_{\text{xc}}[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + E_{\text{ion}} \end{aligned} \quad (2.5)$$

を与えた。ここで $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は外場によるポテンシャルであり、本研究ではジェリウムと電界によるポテンシャルである。また、 $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ は交換相関エネルギー、 V_{ion} はイオン殻の擬ポテンシャルである。変分原理からこのエネルギー汎関数を最小にする $\{\psi_n\}$ は Kohn-Sham 方程式と呼ばれる一電子 Schödinger 方程式

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

の解である事が導かれる。ここで一電子有効ポテンシャルは静電ポテンシャル $V_{\text{es}}(\mathbf{r})$ (電子-電子, 電子-ジェリウム, 電界), 電子間の交換相関ポテンシャル $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$, 原子の擬ポテンシャル $V_{\text{ion}}(\mathbf{r})$ の和として

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{es}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

と表される。結局、密度汎関数法は一電子近似の枠内で、電子間の多体効果を有効ポテンシャルに含めている事になる。

2.4 Kohn-Sham 方程式の解

この節では散乱状態を組み込んだ Kohn-Sham 方程式の解法について述べる. BSDF 法はジェリウム電極表面に平行な方向に周期的境界条件を課す. ジェリウム電極表面に平行な方向と垂直な方向を, \mathbf{r}_{\parallel} 方向と z 方向とそれぞれ定義する.

波動関数 $\Psi_{E\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z)$ と有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z)$ は平面波による \mathbf{r}_{\parallel} 方向の Fourier 展開により

$$\Psi_{E\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = \sum_j \tilde{\psi}_E(\mathbf{G}_{\parallel}^j, z) e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}^j) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (2.8)$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = \sum_j \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{G}_{\parallel}^j, z) e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}^j) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (2.9)$$

と表される.

波動関数の Fourier 展開による項数はカットオフエネルギー $E_{\parallel, \text{cut}}$ で決まる. すなわち, 次式を満足する \mathbf{G}_{\parallel}^j が計算で用いられる

$$E_{\parallel, \text{cut}} \geq \frac{1}{2} |\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}^j|^2 \quad (2.10)$$

Kohn-Sham 方程式は

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} \psi^j(z) = \sum_{j'} V_{jj'}(z) \psi^{j'}(z) \quad (2.11)$$

となる. ただし $\psi^j(z)$ と $V_{jj'}(z)$ はそれぞれ

$$\psi^j(z) \equiv \tilde{\psi}_E(\mathbf{G}_{\parallel}^j, z), \quad (2.12)$$

$$V_{jj'}(z) \equiv \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{G}_{\parallel}^j - \mathbf{G}_{\parallel}^{j'}, z) + \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}^j|^2 - E \right] \delta_{jj'} \quad (2.13)$$

である. $\psi^j(z)$ と $V_{jj'}(z)$ をそれぞれ要素に持つベクトル $\boldsymbol{\psi}(z)$ と行列 $\mathbf{V}(z)$ を導入すると, 2.11 式は

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} \boldsymbol{\psi}(z) = \mathbf{V}(z) \boldsymbol{\psi}(z) \quad (2.14)$$

と書き直せる. 常微分方程式に帰着した Kohn-Sham 方程式を Noumerov の方法によって離散化すると

$$\mathbf{A}_{i-1} \boldsymbol{\psi}_{i-1} + \mathbf{B}_i \boldsymbol{\psi}_i + \mathbf{A}_{i+1} \boldsymbol{\psi}_{i+1} = \mathbf{0} \quad (2.15)$$

となり, ここで $\boldsymbol{\psi} \equiv \boldsymbol{\psi}(z_i)$ であり, 行列 \mathbf{A}_i と \mathbf{B}_i はそれぞれ

$$\mathbf{A}_i \equiv \mathbf{I} - \frac{h^2}{6} \mathbf{V}_i \quad (2.16)$$

$$\mathbf{B}_i \equiv -2\mathbf{I} - \frac{5h^2}{3} \mathbf{V}_i \quad (2.17)$$

と定義される。ここで \mathbf{I} は単位行列, $\mathbf{V}_i \equiv \mathbf{V}(z_i)$ である。2.15 式は領域 II の全ての座標点 z_i での $\psi(z_i)$ に関する連立方程式である。この連立方程式を解くためには、領域 I と領域 II, 領域 II と領域 III のそれぞれの境界条件が必要である。次の節では必要な境界条件について説明する。

2.4.1 領域 I と領域 II の間の境界条件

この節では領域 I と領域 II の間の境界条件を考える。左ジェリウム電極の十分深い位置で波動関数は

$$\Psi_{E\mathbf{k}_{\parallel}m}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = e^{ik_z^m z} e^{-i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}^m) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} + \sum_{m'=1}^M r_{m'm} e^{-ik_z^{m'} z} e^{-i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}^{m'}) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (2.18)$$

と表すことができる。ここで第 1 項は入射波であり、第 2 項は反射波である。反射行列 r のサイズは $M \times M$ である。入射チャンネル m と反射チャンネル m' はそれぞれ

$$\frac{|\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}^m|^2 + (k_z^m)^2}{2} = E - E_0^L \quad (2.19)$$

$$\frac{|\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}^{m'}|^2 + (k_z^{m'})^2}{2} = E - E_0^L \quad (2.20)$$

を満足する。ここで E はジェリウムポテンシャルの底から測った入射波のエネルギーであり、 \mathbf{k}_{\parallel} 点は表面ブリュアンゾーンでサンプリングされる。2.18 式の波動関数の m' 番目の成分は、境界 $z = z_1$ での連続の条件から

$$\psi_m^{m'}(z_1) = e^{ik_z^m z_1} \delta_{m'm} + r_{m'm} e^{-ik_z^{m'} z_1} \quad (2.21)$$

を満足する。さらに波動関数の 1 階導関数は境界 $z = z_1$ で連続であるので

$$\left. \frac{d}{dz} \psi_m^{m'}(z) \right|_{z=z_1} = ik_z^{m'} e^{ik_z^m z_1} \delta_{m'm} - ik_z^{m'} r_{m'm} e^{-ik_z^{m'} z_1} \quad (2.22)$$

を得る。未知の行列要素 $r_{m'm}$ はこれら 2 つの方を組み合わせることにより取り除け、領域 I と領域 II の境界条件は

$$\left. \frac{d}{dz} \psi_m^{m'}(z) \right|_{z=z_1} = 2ik_z^{m'} \delta_{m'm} - ik_z^{m'} \delta_{m'j} \psi_m^j(z_1) \quad (2.23)$$

となる。入射波の位相因子 $e^{ik_z^m z_1}$ の任意性より、これを 1 とおくことができる。

境界条件 2.23 も Noumerow 法により離散化することができ、

$$\mathbf{C}\psi(z_1) + \mathbf{D}\psi(z_2) = \gamma \quad (2.24)$$

ここで \mathbf{C} , \mathbf{D} , γ はそれぞれ

$$\mathbf{C} \equiv -\mathbf{B}(z_1) - 2h\mathbf{A}(z_0) \left[\mathbf{I} - \frac{1}{3}h^2\mathbf{V}(z_0) \right]^{-1} \mathbf{G} \quad (2.25)$$

$$\mathbf{D} \equiv \mathbf{A}(z_1) + \mathbf{A}(z_1) \left[\mathbf{I} - \frac{1}{3}h^2\mathbf{V}(z_0) \right]^{-1} \left[\mathbf{I} - \frac{1}{3}h^2\mathbf{V}(z_2) \right] \quad (2.26)$$

$$\gamma \equiv 2h\mathbf{A}(z_0) \left[\mathbf{I} - \frac{1}{3}h^2\mathbf{V}(z_0) \right]^{-1} \mathbf{f} \quad (2.27)$$

である。ここで \mathbf{f} は $f_i = 2ik_z^{m'} \delta_{m'j}$ を成分とするベクトルであり、 \mathbf{G} は $G_{m'i} = -ik_z^{m'} \delta_{m'j}$ を成分とする行列である。

2.4.2 領域 II と領域 III の間の境界条件

この節では領域 II と領域 III の間の境界条件を考える。右ジェリウム電極の十分深い位置で波動関数は

$$\Psi_{E\mathbf{k}_{\parallel}m}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = \sum_{n=1}^N t_{nm} e^{ik_z^n z} e^{-i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}^n) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (2.28)$$

と展開され、これは透過波を表す。透過行列 $\mathbf{t} = t_{nm}$ のサイズは $N \times M$ である。透過チャンネル n は

$$\frac{|\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}^n|^2 + (k_z^n)^2}{2} = E - E_0^R \quad (2.29)$$

を満足する。ここで E_0^R は右ジェリウムポテンシャルの底から測ったエネルギーである。境界 $z = z_N$ で 2.28 式の波動関数の n 番目の成分は

$$\psi_m^n(z_N) = t_{nm} e^{-ik_z^n z_N} \quad (2.30)$$

を満足する。さらに波動関数の 1 階導関数が境界 $z = z_N$ で連続であることから

$$\left. \frac{d}{dz} \psi_m^n(z) \right|_{z=z_N} = ik_z^n t_{nm} e^{-ik_z^n z_N} \quad (2.31)$$

が得られる。2.30 式と 2.31 式より未知な透過行列を消すと

$$\left. \frac{d}{dz} \psi_m^n(z) \right|_{z=z_N} = ik_z^n \delta_{nj} \psi_m^j(z_N) \quad (2.32)$$

となる。境界条件 2.32 を Noumerov 法により離散化すると

$$\mathbf{E}\Psi(z_{N-1}) + \mathbf{F}\Psi(z_N) = \mathbf{0} \quad (2.33)$$

となる。ここで \mathbf{E} と \mathbf{F} は

$$\mathbf{E} \equiv \mathbf{A}(z_{N-1}) + \mathbf{A}(z_{N+1}) \left[\mathbf{I} - \frac{1}{3} h^2 \mathbf{V}(z_{N+1}) \right]^{-1} \left[\mathbf{I} - \frac{1}{3} h^2 \mathbf{V}(z_{N-1}) \right] \quad (2.34)$$

$$\mathbf{F} \equiv -\mathbf{B}(z_N) - 2h\mathbf{A}(z_{N+1}) \left[\mathbf{I} - \frac{1}{3} h^2 \mathbf{V}(z_{N+1}) \right]^{-1} \mathbf{W} \quad (2.35)$$

であり、 \mathbf{W} は $W_{nj} = -ik_z^n \delta_{nj}$ を成分とする行列である。

2.30 式と 2.32 式の 2 つの境界条件を組み合わせると、Kohn-Sham 方程式 2.11 式を解くことができる。入射エネルギー E 、入射チャンネル m 、サンプリングされた \mathbf{k}_{\parallel} の波動関数は、例えば LU 分解のような直接的な解法で簡単に求めることができる。現在の系では左右のジェリウム電極からの入射波を求める必要があるため、1 つの計算でこの手続きを 2 度行う必要がある。

一般的なエネルギーバンド計算では、サンプリング点を k 点設定し Kohn-Sham 方程式を解くことで固有エネルギーと固有状態を得ることができる。一方、BSDF 法では散乱状態を計算することが目的であるため、表面垂直方向には周期的境界条件が課されておらず、そのため波数 k_z が良い量子数^{*1} でなく、連続的な値を取り得る。従って、BSDF 法ではジェリウムポテンシャルの底から Fermi 準位までのエネルギー範囲をグリッドに切って各エネルギー点ごとに Kohn-Sham 方程式を解く必要がある。この手順については図 2.2 に示す。

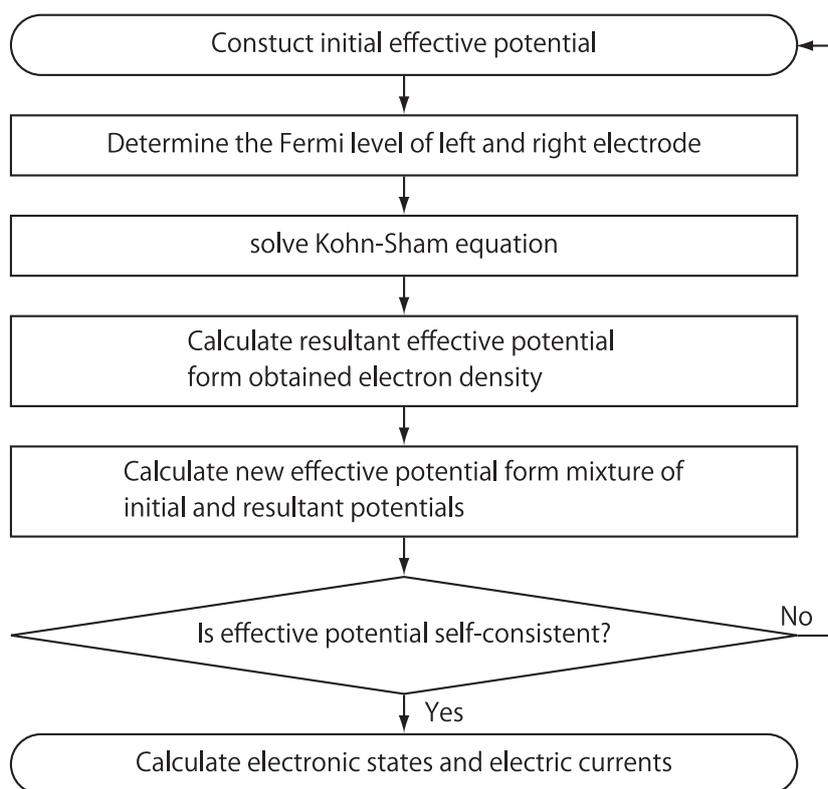


図 2.2 Computational procedure of self-consistent calculation in the BSDF method. All material properties and calculated after the self-consistency is achieved.

2.5 電荷密度と電流密度

左右のジェリウム電極からの入射波に関連した全電子密度 $\rho^L(\mathbf{r})$ と $\rho^R(\mathbf{r})$ は

$$\rho^L(\mathbf{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_m \int_0^{\sqrt{2(E_F^L - E_0^L)}} dk_z^m \int_{sBZ} d\mathbf{k}_{\parallel} |\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^L(\mathbf{r})|^2 \quad (2.36)$$

$$\rho^R(\mathbf{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_m \int_0^{\sqrt{2(E_F^R - E_0^R)}} dk_z^m \int_{sBZ} d\mathbf{k}_{\parallel} |\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^R(\mathbf{r})|^2 \quad (2.37)$$

^{*1} 系のハミルトニアン固有状態が同時にある物理量の固有状態となっている場合、その物理量の固有値は一般的に良い量子数と言われる。別の言い方をすると、ハミルトニアンとある物理量の演算子が可換な場合、ある物理量は良い量子数である。

で得られる。ここで E_F^L と E_F^R は左右のジェリウム電極のそれぞれの Fermi 準位である。 $\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^L(\mathbf{r})$ と $\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^R(\mathbf{r})$ は左右のジェリウム電極からのそれぞれの入射波である。 \mathbf{k}_{\parallel} の積分は表面ブリュアンゾーン (surface Brillouin Zone: sBZ) で行われる。全電子密度は

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^L(\mathbf{r}) + \rho^R(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

と表される。左右のジェリウム電極からの入射波による電流密度 $\mathbf{j}^L(\mathbf{r})$ と $\mathbf{j}^R(\mathbf{r})$ は

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^L(\mathbf{r}) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_m \int_0^{\sqrt{2(E_F^L - E_0^L)}} dk_z^m \int_{sBZ} d\mathbf{k}_{\parallel} \\ &\quad \times \text{Im} \left[\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^L(\mathbf{r})^* \nabla \Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^L(\mathbf{r}) \right] \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^R(\mathbf{r}) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_m \int_0^{\sqrt{2(E_F^R - E_0^R)}} dk_z^m \int_{sBZ} d\mathbf{k}_{\parallel} \\ &\quad \times \text{Im} \left[\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^R(\mathbf{r})^* \nabla \Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^R(\mathbf{r}) \right] \end{aligned} \quad (2.40)$$

でそれぞれ計算することができる。全電流密度は

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}^L(\mathbf{r}) + \mathbf{j}^R(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

で与えられる。従ってユニットセル当たりの左右のジェリウム電極間を流れる全電流 \mathbf{J} は

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \int_{\text{unitcell}} d\mathbf{r}_{\parallel} \mathbf{j}(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

で記述される。表面に垂直な z 方向の電流保存則を満足するので、 $|\mathbf{J}| = J$ は z に依存しない。ユニットセル当りの表面垂直方向の全電流は

$$I = I(z) = \int_{\text{unitcell}} d\mathbf{r}_{\parallel} \mathbf{j}(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

で定義される。

2.6 状態密度

2.36 式と 2.37 式から電子密度は

$$\begin{aligned} \rho^L(\mathbf{r}) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_m \int_{E_0^L}^{E_F^L} dE \int_0^{\sqrt{2(E_F^L - E_0^L)}} dk_z^m \int_{sBZ} d\mathbf{k}_{\parallel} \\ &\quad |\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^L(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_m(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m)) \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} \rho^R(\mathbf{r}) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_m \int_{E_0^R}^{E_F^R} dE \int_0^{\sqrt{2(E_F^R - E_0^R)}} dk_z^m \int_{sBZ} d\mathbf{k}_{\parallel} \\ &\quad |\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^R(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_m(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m)) \end{aligned} \quad (2.45)$$

と書き直せる。従って、ユニットエネルギーごとの電子密度に対応した局所状態密度 (Local Density of States:LDOS) は

$$\rho^L(\mathbf{r}, E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_m \int_0^{\sqrt{2(E_F^L - E_0^L)}} dk_z^m \int_{sBZ} d\mathbf{k}_{\parallel} |\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^L(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_m(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m)) \quad (2.46)$$

$$\rho^R(\mathbf{r}, E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_m \int_0^{\sqrt{2(E_F^R - E_0^R)}} dk_z^m \int_{sBZ} d\mathbf{k}_{\parallel} |\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^R(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_m(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m)) \quad (2.47)$$

と記述される。全局所状態密度 $\rho(\mathbf{r}, E)$ は

$$\rho(\mathbf{r}, E) = \rho^L(\mathbf{r}, E) + \rho^R(\mathbf{r}, E) \quad (2.48)$$

で与えられる。ある領域の状態密度 (Density of states: DOS) $D(E)$ は全局所状態密度を積分して得られる。例えば領域 II の状態密度は

$$D(E) = \int_{\text{Region II}} d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, E) \quad (2.49)$$

となる。

2.7 Fermi 準位の調整とバイアス電圧

この節では Fermi 準位の調整とバイアス電圧の定義について考える。領域 III で左ジェリウム電極から右ジェリウム電極へ透過する波による電荷密度は

$$\rho_T^L = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_m \int_0^{\sqrt{2(E_F^L - E_0^L)}} dk_z^m \int_{sBZ} d\mathbf{k}_{\parallel} \sum_j |T_{jm}^L| \quad (2.50)$$

と記述される。同様に領域 I で右ジェリウム電極から左ジェリウム電極へ透過する波による電荷密度は

$$\rho_T^R = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_m \int_0^{\sqrt{2(E_F^R - E_0^R)}} dk_z^m \int_{sBZ} d\mathbf{k}_{\parallel} \sum_j |T_{jm}^R| \quad (2.51)$$

と記述される。ここで規格化透過行列 \mathbf{T}^L と \mathbf{T}^R の要素は

$$T_{jm}^L = \sqrt{\frac{k_z^j}{k_z^m}} t_{jm}^L \quad (2.52)$$

$$T_{jm}^R = \sqrt{\frac{k_z^j}{k_z^m}} t_{jm}^R \quad (2.53)$$

で定義される。

領域 I と領域 III で定義された元の Fermi 準位は透過波による電荷密度 ρ_T^L や ρ_T^R を考慮せずに電荷の中性条件から決められているので、Fermi 準位はこれらの領域で電荷の中性を保つために変化する必要がある。従って、左電極では次の式が

$$\begin{aligned}\rho_+^L &= \rho_I^L + \rho_R^L + \rho_T^R \\ &= \rho_I^L + (\rho_I^L - \rho_T^L) + \rho_T^R \\ &= 2\rho_I^L - \rho_T^L + \rho_T^R\end{aligned}\quad (2.54)$$

満足される。ここで ρ_I^L は左電極から入射する電荷密度であり、 ρ_R^L は左電極への反射された電荷密度であり、 ρ_+^L は左ジェリウム電極の正電荷密度である。一方、右電極では次の式が

$$\begin{aligned}\rho_+^R &= \rho_I^R + \rho_R^R + \rho_T^L \\ &= \rho_I^R + (\rho_I^R - \rho_T^R) + \rho_T^L \\ &= 2\rho_I^R - \rho_T^R + \rho_T^L\end{aligned}\quad (2.55)$$

が満足される。ここで ρ_I^R や ρ_R^R は左電極の場合と同様に定義される。従って、左右の電極中の調整された Fermi 準位 E_F^L と E_F^R はそれぞれ

$$\begin{aligned}E_F^L &= \frac{1}{2} [3\pi^2 \times 2\rho_+^L]^{\frac{2}{3}} + E_0^L \\ &= \frac{1}{2} [3\pi^2 (\rho_+^L + \rho_T^L - \rho_T^R)]^{\frac{2}{3}} + E_0^L\end{aligned}\quad (2.56)$$

$$\begin{aligned}E_F^R &= \frac{1}{2} [3\pi^2 \times 2\rho_+^R]^{\frac{2}{3}} + E_0^R \\ &= \frac{1}{2} [3\pi^2 (\rho_+^R + \rho_T^R - \rho_T^L)]^{\frac{2}{3}} + E_0^R\end{aligned}\quad (2.57)$$

で与えられる。

BSDF 法では、バイアス電圧は Büttiker 等 [69] による上述の調整以前の Fermi 準位の差として定義される。調整された Fermi 準位よりもエネルギーが下のいくつかの状態は非占有状態なので、Büttiker 等による方法は合理的である。従って、バイアス電圧 V_{bias} は

$$V_{\text{bias}} \equiv \left[\frac{1}{2} (3\pi^2 \rho_+^L)^{\frac{2}{3}} + E_0^L \right] - \left[\frac{1}{2} (3\pi^2 \rho_+^R)^{\frac{2}{3}} + E_0^R \right]\quad (2.58)$$

と定義される。

2.8 一電子有効ポテンシャル

密度汎関数理論では、多電子問題は有効場中の一電子の軌道運動に関する一電子方程式、所謂 Kohn-Sham 方程式に置き換えられる。Kohn-Sham 方程式は、原子並びに相互作用のない電子が自分以外の他の電子による有効ポテンシャル中を運動する電子の系を表現している。この有効ポテンシャルは、一電子有効ポテンシャルと呼ばれ、擬ポテンシャル、Hartree ポテンシャル、相関交換ポテンシャルの 3 つの部分から成る。この節では一電子有効ポテンシャルの詳細について述べる。

2.8.1 擬ポテンシャル

固体の多くの物理的性質を理解する上で、価電子の役割は内殻電子のそれよりも重要である。擬ポテンシャル法 [56] は、原子が作るポテンシャルをあるカットオフ半径以内のポテンシャルが深い領域 (Core region : 内殻領域) とそれ以外に分け、ポテンシャルが深い領域のポテンシャルのみをより変化の緩やかな擬ポテンシャルと呼ばれるもので近似することである。なお、カットオフ半径よりも外側は元のポテンシャルである。擬ポテンシャルは固体中の価電子の特徴を再現する。また、内殻領域でポテンシャルが緩やかになったことで、波動関数や有効ポテンシャルを展開する平面波の数を減らすことができる。

表面に平行な方向に課せられた周期的境界条件により、全原子の擬ポテンシャル $\tilde{V}_{\text{ion}}(\mathbf{G}_{\parallel}, z)$ は

$$\tilde{V}_{\text{ion}}(\mathbf{G}_{\parallel}, z) = \sum_{\mu} e^{i\mathbf{G}_{\parallel} \cdot \boldsymbol{\tau}_{\parallel}^{\mu}} \tilde{v}_{\text{ion}}(\mathbf{G}_{\parallel}, z - \tau) \quad (2.59)$$

と表される。ここで $\boldsymbol{\tau}_{\mu} = (\boldsymbol{\tau}_{\parallel}, \tau_z^{\mu})$ は μ 番目の原子の位置である。BSDF 法では、局所擬ポテンシャルが実装され、それぞれの擬ポテンシャルの詳細は次に述べる。

ナトリウムの擬ポテンシャル

ナトリウム原子の擬ポテンシャルとして、Ashcroft[31] により提案された空殻擬ポテンシャル (Empty-core pseudopotential) を用いた。この擬ポテンシャルは、バルク Na 結晶 [80]、液体 Na[81]、Na クラスタ [82] 等の構造特性の研究に用いられている。逆格子空間での表式は

$$v_{\text{ion}}^{\mu}(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi Z_{\mu}}{\Omega |\mathbf{G}|^2} \cos(a_2 |\mathbf{G}|) \quad (2.60)$$

と与えられる。ここで Z_{μ} は価電子の数であり、 Ω は単位胞の体積である。ナトリウムを表すパラメーターの値は、それぞれ $Z_{\mu} = 1$ と $a_2 = 1.66$ である。この式は実空間へ解析的に Fourier 変換で変換され

$$v_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r \geq a_2 \\ 0 & r \leq a_2 \end{cases} \quad (2.61)$$

となる。ここで a_2 は、空殻擬ポテンシャルではカットオフ半径と呼ばれる。

アルミニウムの擬ポテンシャル

アルミニウム原子の擬ポテンシャルとして、Chelikowsky 等 [29] により提案された擬ポテンシャルを用いた。この擬ポテンシャルは 3 次元逆格子空間で次のように与えられる。

$$v_{\text{ion}}^{\mu}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi Z_{\mu}}{\Omega |\mathbf{G}|^2} \cdot \frac{\cos(a_2 |\mathbf{G}|)}{1 + a_3} e^{a_4 |\mathbf{G}|^4} \quad (2.62)$$

ここで Z_{μ} は価電子の数であり、 Ω は単位胞の体積である。アルミニウムを表すパラメーターの値は、それぞれ $Z_{\mu} = 3$ 、 $a_2 = 0.376$ 、 $a_3 = -0.870$ 、 $a_4 = -0.0824$ である。この擬ポテンシャルは Al(100) 表面上の仕事関数の計算 [89] に用いられ、測定結果と十分一致している [30]。

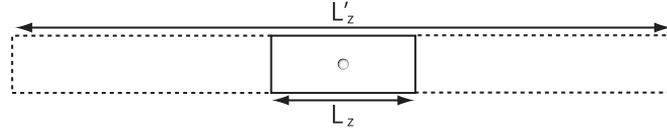


図 2.3 The hypothetical unit cell used for the one-dimensional Fourier transformation of $v_{\text{ion}}(\mathbf{G})$ in the z direction, denoted by dotted lines. L_z is the size of Region used in self-consistent DFT calculations, and $L'_z (>> L_z)$ is the size of the hypothetical unit cell in the z -direction

計算では、2次元逆格子空間での $v_{\text{ion}}(\mathbf{G}_{\parallel}, z)$ の表式が必要である。従って、 z 方向の 1次元 Fourier 変換を行う。BSDF 法では、系は z 方向には周期的ではないため、Fourier 変換に関して図 2.3 に示す大きな仮定の単位胞を用いる。 z 方向に十分大きな単位胞を用いれば異なる単位胞間での原子核の相互作用は無視できるので、その場合この仮定は正確である。

2.8.2 Hartree ポテンシャル

外部の電場の影響を含む Hartree ポテンシャル $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ は、Poisson 方程式を解いて求めることができる。

$$\nabla^2 V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = -4\pi(\rho(\mathbf{r}) - \rho_+(\mathbf{r})) \quad (2.63)$$

このポテンシャルは、電子-電子相互作用、電子-ジェリウム相互作用などの古典的静電部分と外部の電場の影響を含んでいる。

BSDF 法では、表面に平行な方向の 2次元逆格子空間で 2.63 式の Poisson 方程式を解くために、Hartree ポテンシャルと電荷密度は Fourier 展開される。Hartree ポテンシャルと電荷密度は

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{V}_{\text{H}}(\mathbf{G}_{\parallel}^n, z) e^{i\mathbf{G}_{\parallel}^n \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (2.64)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{\rho}(\mathbf{G}_{\parallel}^n, z) e^{i\mathbf{G}_{\parallel}^n \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (2.65)$$

と書き直せる。これらの方程式を用いると、2.63 式は 2 階常微分方程式で次のように書き直せる。

$$\frac{d^2}{dz^2} \tilde{V}_{\text{H}}(\mathbf{G}_{\parallel}^n, z) - |\mathbf{G}_{\parallel}^n|^2 \tilde{V}_{\text{H}}(\mathbf{G}_{\parallel}^n, z) = -4\pi \left[\tilde{\rho}(\mathbf{G}_{\parallel}^n, z) - \tilde{\rho}_+(z) \delta_{\mathbf{G}_{\parallel}^n 0} \right] \quad (2.66)$$

この方程式は n に独立に解くことができる。計算では、Kohn-Sham 方程式を解くときと同様に、この方程式は Noumerov の方法を用いて 6 次の差分方程式に離散化することができる。2 階の常微分方程式を解くには、2 つの境界条件が必要である。 $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ は領域 I で E_0^L 、また領域 III で E_0^R とそれぞれ一定なので、 $z = z_1$ と $z = z_N$ での境界条件は、これらの点で次のように与えられる：

$$\tilde{V}_{\text{H}}(\mathbf{G}_{\parallel}^n, z_1) = E_0^L - \left[\tilde{V}_{\text{xc}}(\mathbf{G}_{\parallel}^n, z_1) + \tilde{V}_{\text{ion}}(\mathbf{G}_{\parallel}^n, z_1) \right] \delta_{\mathbf{G}_{\parallel}^n 0} \quad (2.67)$$

$$\tilde{V}_{\text{H}}(\mathbf{G}_{\parallel}^n, z_N) = E_0^R - \left[\tilde{V}_{\text{xc}}(\mathbf{G}_{\parallel}^n, z_N) + \tilde{V}_{\text{ion}}(\mathbf{G}_{\parallel}^n, z_N) \right] \delta_{\mathbf{G}_{\parallel}^n 0} \quad (2.68)$$

2.8.3 交換相関ポテンシャル

DFT の枠内で、Hartree ポテンシャルを除いた電子の間の全ての量子力学的多体効果は交換相関ポテンシャル $V_{xc}(\mathbf{r})$ に含まれる。もし厳密に量子力学的多体効果を取り扱える交換相関ポテンシャルを用いることができるならば、DFT は厳密である。しかしながら、そのような厳密な交換相関ポテンシャルはこれまでのところ見つかっていない。そこで、交換相関ポテンシャルに対する簡単な近似の一つは、局所密度近似 (Local Density Approximation:LDA) であり、これは第一原理計算で広く用いられている。LDA では、電子系の交換相関エネルギー E_{xc}^{LDA} は、単位電子当たりの交換相関エネルギー $\varepsilon_{xc}[r_s(\mathbf{r})]$ が $r_s(\mathbf{r})$ に等しい密度の均一電子ガスのエネルギーに等しいという仮定の下で構築される。ここで $r_s(\mathbf{r})$ は位置 \mathbf{r} での 2.2 式で定義される。従って、 $V_{xc}(\mathbf{r})$ を実空間の電荷密度から次の式によって計算する:

$$\begin{aligned} V_{xc}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}')) \\ &= \varepsilon_{xc}(r_s(\mathbf{r})) - \frac{r_s(\mathbf{r})}{3} \frac{d\varepsilon_{xc}(r_s(\mathbf{r}))}{dr_s(\mathbf{r})} \Big|_{r_s=r_s(\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (2.69)$$

本研究では、具体的な交換相関エネルギー密度 $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ として、Ceperley と Alder が一様電子ガスについて量子 Monte Carlo 法を用いて求めた結果を、Perdew と Zunger が解析的に表現した形である

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xc}(r_s(\mathbf{r})) &= -\frac{0.458167}{r_s(\mathbf{r})} \\ &\quad - \frac{0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s(\mathbf{r})} + 0.3334r_s(\mathbf{r})} \Theta(r_s(\mathbf{r}) - 1) \\ &\quad + [-0.0480 + 0.0311 \log r_s(\mathbf{r}) - 0.0116r_s(\mathbf{r}) \\ &\quad + 0.0020r_s(\mathbf{r}) \log r_s(\mathbf{r})] \Theta(1 - r_s(\mathbf{r})) \end{aligned} \quad (2.70)$$

を用いた。

2.9 力の計算

BSDF 法では、原子に働く力は Hellman-Feynman 理論 [34] によって評価される。この節では Hellman-Feynman 理論と力の評価方法について簡単に解説する。

2.9.1 Hellman-Feynman 理論

一般に、ある原子 μ に働く力 \mathbf{F}_μ は、系の全エネルギー E の原子座標 \mathbf{r}_μ の微分で表される:

$$\mathbf{F}_\mu = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_\mu} \quad (2.71)$$

ここで全エネルギーの一般微分を考える。電子系のエネルギー E は、Kohn-Sham 方程式から得られる 1 電子軌道の組み合わせ $\{\psi_i\}$ の汎関数である。この全エネルギー E の任意のパラメー

ター λ による微分は,

$$\frac{d}{d\lambda} E[\{\psi_i\}, \lambda] = \left[\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right] + \sum_i \int d^3r \left\{ \frac{\delta E}{\delta \psi_i(\mathbf{r})} \frac{d\psi_i(\mathbf{r})}{d\lambda} + \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \frac{d\psi_i^*(\mathbf{r})}{d\lambda} \right\} \quad (2.72)$$

と表される. 2.87 式の初項はハミルトニアン H が λ に陽に依存することから, また, それ以外の項は 1 電子軌道 $\{\psi_i\}$ が λ に依存することからくる項である. 例えば, λ が \mathbf{R}^μ の i 番目の成分の場合, $-\partial E/\partial \lambda$ は, 原子 μ に働く力の i 番目の成分となる. Kohn-Sham 方程式のハミルトニアンを H と示すと, 次の式を満足する.

$$\frac{\partial E}{\partial \psi_i^*} = H\psi_i \quad (2.73)$$

結果的に,

$$\frac{d}{d\lambda} E[\{\psi_i\}, \lambda] = \left[\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right] + \sum_i \left\{ \left\langle \psi_i \left| H \left| \frac{d\psi_i}{d\lambda} \right. \right\rangle + \left\langle \frac{d\psi_i}{d\lambda} \left| H \right| \psi_i \right\rangle \right\} \quad (2.74)$$

を得る. ψ_i がハミルトニアン H の規格直交化された固有状態ならば,

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.75)$$

を満足するから,

$$\left\langle \psi_i \left| H \left| \frac{d\psi_i}{d\lambda} \right. \right\rangle + \left\langle \frac{d\psi_i}{d\lambda} \left| H \right| \psi_i \right\rangle = \varepsilon_i \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_i | \psi_i \rangle = 0 \quad (2.76)$$

が得られる. ゆえに, 全力 F_λ は

$$F_\lambda = -\frac{\partial E}{\partial \lambda} \quad (2.77)$$

と表される.

2.76 式と 2.77 式は, ψ_i がハミルトニアン H の固有状態ならば, 原子に働く力は λ による全エネルギーの偏微分で表されることを示している. この理論は Hellman-Feynman 理論, また, F_λ は Hellman-Feynman 力とそれぞれ呼ばれる.

実際の計算では, 波動関数 ψ_i は基底関数系 $\{\phi_\xi\}$ で

$$\psi_i = \sum_\xi \phi_\xi c_{\xi i} \quad (2.78)$$

と展開される. 固有値 ε_i は, 次の固有値方程式から求まる.

$$\sum_{\xi'} H_{\xi\xi'} c_{\xi'} = \varepsilon_i \sum_{\xi'} S_{\xi\xi'} c_{\xi'} \quad (2.79)$$

ここで,

$$H_{\xi\xi'} = \langle \phi_\xi | H | \phi_{\xi'} \rangle \quad (2.80)$$

であり,

$$S_{\xi\xi'} = \langle \phi_\xi | \phi_{\xi'} \rangle \quad (2.81)$$

である。ここでの議論を一般化するために、 ϕ_ξ を非直交系とする。2.79 式から 2.82 式を用いると、

$$\begin{aligned} \mathbf{F}(\psi) &\equiv \sum_i \left\{ \left\langle \psi_i \left| H \right| \frac{d\psi_i}{d\lambda} \right\rangle + \left\langle \frac{d\psi_i}{d\lambda} \left| H \right| \psi_i \right\rangle \right\} \\ &= \sum_i \sum_{\xi, \xi'} c_{\xi' i} c_{\xi i}^* \left\{ \left\langle \phi_\xi \left| H - \varepsilon_i \right| \frac{d\phi_{\xi'}}{d\lambda} \right\rangle + \left\langle \frac{d\phi_\xi}{d\lambda} \left| H - \varepsilon_i \right| \phi_{\xi'} \right\rangle \right\} \end{aligned} \quad (2.82)$$

が得られる。この力の表式は、Pulay 力と呼ばれる [35]。次に述べる 2 つの条件の内どちらか一方でも成り立つとき、Pulay 力はゼロとなる。

1. 基底関数系 $\{\phi_\xi\}$ が λ に依存しない。すなわち、 $\frac{d\phi_\xi}{d\lambda} = 0$ 。
2. 基底関数系が完全系の場合。

BSDF 法では、 ψ_i は原子座標 \mathbf{R}^μ に依存しない平面波で展開される。ただし、表面垂直方向には周期的境界条件は課されていないため、 z 方向には展開されない。従って、電子状態が基底状態に収束する限り、Pulay 力はゼロとなる。これは平面波を基底関数として利用する大きな利点の一つである。

2.9.2 原子に働く力

原子に働く力は Hellman-Feynman 理論による基本方程式

$$\mathbf{F}_\mu = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\mu} \quad (2.83)$$

から求まる。ここで \mathbf{F}_μ は原子 μ に働く力、 E は系の全エネルギー、 \mathbf{R}_μ は原子 μ の座標である。原子 μ に働く力は次の 3 つに分解することができる [55]。

1. 原子 μ の正のイオン芯と負の電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ の間の相互作用:

$$\mathbf{F}_{\text{ion-electron}}^\mu = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}^\mu} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ion}}^\mu(\mathbf{r}) \quad (2.84)$$

2. 原子 μ の正のイオン芯とそれ以外の間の相互作用:

$$\mathbf{F}_{\text{ion-ion}}^\mu = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}^\mu} \sum_\nu \sum_{l=0}^{\text{unitcell}} \frac{Z^\nu Z^\mu}{\sqrt{|\mathbf{T}_\parallel^l + \mathbf{R}_\parallel^\nu - \mathbf{R}_\parallel^\mu| + (R_z^\nu - R_z^\mu)^2}} \quad (2.85)$$

3. 原子 μ の正のイオン芯と正のジェリウム電荷 $\rho_+(\mathbf{r})$ の間の相互作用:

$$\mathbf{F}_{\text{ion-jellium}}^\mu = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}^\mu} Z^\mu \int d\mathbf{r} \frac{\rho_+(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}^\mu|} \quad (2.86)$$

結果的に、原子に働く力は、これらの力の和として

$$\mathbf{F}^\mu = \mathbf{F}_{\text{ion-electron}}^\mu + \mathbf{F}_{\text{ion-ion}}^\mu + \mathbf{F}_{\text{ion-jellium}}^\mu \quad (2.87)$$

で与えられる。

2.10 トンネル電子に対する障壁高さの評価

BSDF 法により得られたトンネル電流 I_t から、トンネル電子に対する障壁高さを 2 つ方法で評価する。第一の方法は、1.1 式の微分を差分化した次式で障壁高さを評価することである。

$$\begin{aligned}\phi_{\text{LBH}}(d) &= \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{1}{\Delta d} \ln \frac{I_t(d + 0.5\Delta d)}{I_t(d - 0.5\Delta d)} \right) \\ &\doteq 0.952 \left(\frac{1}{\Delta d} \ln \frac{I_t(d + 0.5\Delta d)}{I_t(d - 0.5\Delta d)} \right)\end{aligned}\quad (2.88)$$

ここで d と Δd それぞれは探針 - 試料間距離と探針の変調振幅である。本研究では、 Δd の値を測定で用いられる 0.4 a.u. とした。トンネル電流 $I_t(d)$ は、BSDF 法により得られた値を用いる。この方法で得られた障壁高さは、測定で得られる LBH に直接対応するものである。

第二の方法は、図 2.4 に示す BSDF 法から得られる一電子有効ポテンシャルを用いて、探針原子を通り表面に垂直な直線上の一電子有効ポテンシャル分布の最大値を最大障壁高さ (Maximum Barrier Height: MBH) と定義することである。その定義から、MBH は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して用いることができる。なお、本論文では「障壁高さ」とは LBH と MBH の両方を表すものとする。

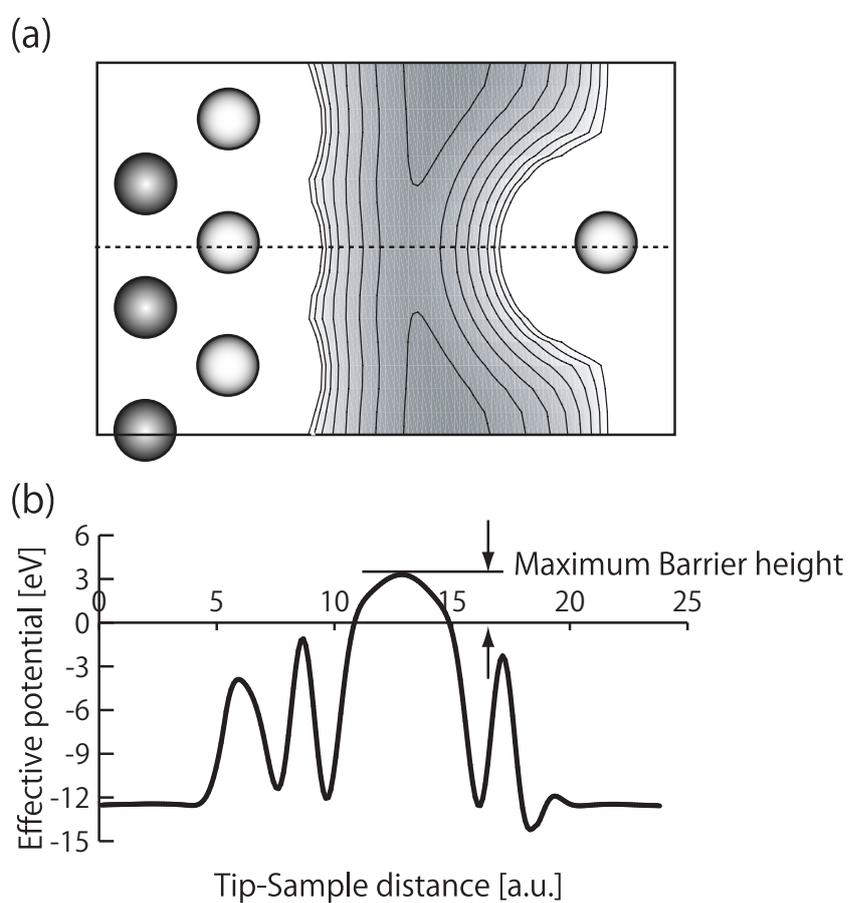


図 2.4 Definition of the Maximum barrier height. (a) Two dimensional effective potential distribution in (110) surface and (b) one dimensional effective distribution along the line indicated by a dashed line in (a).

第 3 章

表面第 2 層の欠陥の LBH への影響

3.1 本章の目的

第 1 章で紹介した Hamers 等による LBH を用いた Si(100) 表面上の欠陥の同定では, 図 1.9 に示したように, Type-C 欠陥位置で STM と LBH のラインプロファイルはお互いに逆の凹凸を示すことが報告されている. 一方, Kurokawa 等 [46] は同じ Si(100) 面上の Type-C 欠陥を調べ, Hamers 等とは異なり欠陥位置で STM と LBH のラインプロファイルは同じ凹凸を示す結果を報告している. 図 3.1 に Kurokawa 等の測定結果を示す.

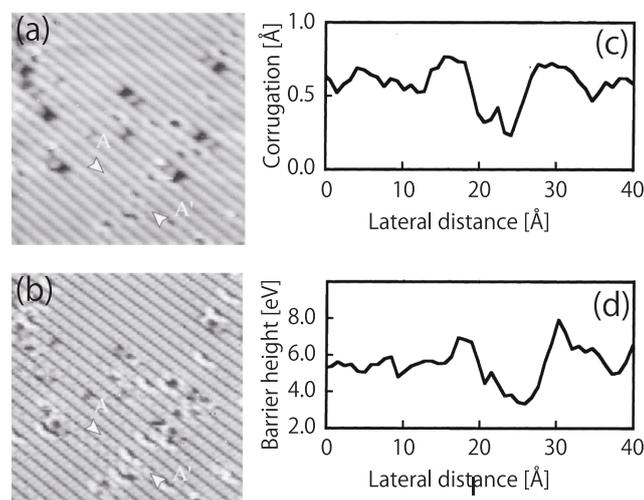


図 3.1 Constant-current STM (a) and LBH (b) images of the Si(100) surface at -2.0 V sample bias (filled-state imaging) and average tunneling current of 380 pA. Cross-section topographic (c) and LBH (d) contour of the Type-C defect along the line indicated by arrows AA in Fig. 3.1(a) and (b)[46].

図 3.1(a) と (b) は, Si(100) 面上の同一領域の STM 像と LBH 像である. また, 図 3.1(c) と (d) は, 図 3.1(a) と (b) の矢印で示された Type-C 欠陥の STM と LBH のラインプロファイルである. 図 3.1(c) と (d) から, STM と LBH の欠陥位置でのラインプロファイルは同じ凹凸を示すことが分かる. Kurokawa 等の結果は Hamers 等の結果と一致せず, この不一致の原因につ

いては十分な説明はなされていない。

Hahn 等 [51] によって、グラファイト表面の LBH への欠陥の影響について報告がなされている。彼等は、グラファイト表面にエネルギーの異なる Kr^+ イオンの衝突により表面上の空孔欠陥と層間の欠陥を作り、これらを STM を用いて詳しく調べた。図 3.2(a)-(d) は、100 eV と 50 eV の Kr^+ イオンを衝突させたグラファイト表面上の STM 像と LBH 像である。図 3.2(a) と (b)

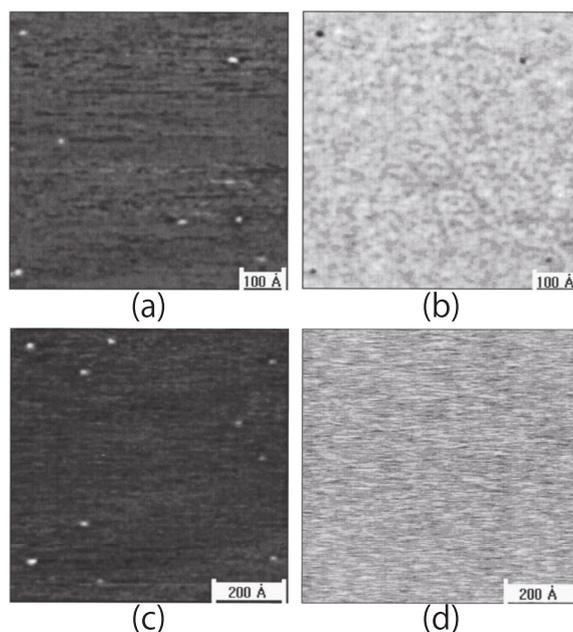


図 3.2 (a) STM topographic image of a graphite surface impacted with Kr^+ ions at 100 eV. (b) The image of local barrier height obtained from the same region simultaneously with (a). (c) STM topographic image obtained after 50 eV Kr^+ impact. (d) The corresponding image of local barrier height from region (c)[51].

は、100 eV の Kr^+ イオンの衝突による欠陥のあるグラファイト表面の同一領域での STM 像と LBH 像であり、欠陥位置は STM 像では明るく、LBH 像では暗くイメージされていることが分かる。LBH 像において暗点での LBH の値は、欠陥がない領域での LBH の値よりもおよそ 0.3 eV 程低い。一方、図 3.2(c) と (d) は、50 eV の Kr^+ イオンの衝突による欠陥のあるグラファイト表面の同一領域での STM 像と LBH 像であり、STM 像では欠陥位置は明るくイメージされるが、LBH 像では欠陥を同定できるような明暗の差がないことが分かる。欠陥のエネルギーによる歩留りの測定から、50 eV の Kr^+ の衝突では層間の欠陥が、また 100 eV の Kr^+ の衝突では空孔欠陥がそれぞれ作られることが示され、このことから空孔欠陥は STM 像と LBH 像の両方でイメージされるが、積層の欠陥は STM 像ではイメージされるが、LBH 像ではイメージされないことが分かった。しかし、欠陥による LBH の変化については十分な説明はされていない。

これまでに述べたように、LBH への欠陥の影響は測定において重要な要因であるが、理論的に十分に理解されているとは言えない。そこで本章では、BSDF 法により表面第 2 層に欠陥がある Al(100) 面を用いて LBH への欠陥の影響、特に LBH の探針 - 試料間距離とバイアス電圧の依存性について検討する。

3.2 計算モデル

STM のモデルを、図 3.3(a) に示す。試料表面には、図 3.3(b) に示す半無限のジェリウム模型に Al(100) の 2 層を吸着させたモデルを用いる。ただし、単位胞の表面平行方向の面積は $16.2 \text{ a.u.} \times 16.2 \text{ a.u.}$ である。一方、STM 探針には、図 3.3(a) に示すように半無限のジェリウム模型に Al 原子 1 個を吸着させたモデルを用いる。試料と探針のジェリウム電極の Wigner-Seitz 半径は、バルク Al に近い値として 2 とした。さらに、LBH への欠陥の影響を調べるために、図 3.3(c) に示す表面第 2 層に欠陥があるモデルを用いる。図 3.3(b) の欠陥がない Al(100) 表面を理想表面、また図 3.3(c) の表面第 2 層に欠陥が Al(100) 表面を欠陥表面とそれぞれ呼ぶこととする。欠陥表面の構造は不安で非現実的ではあるが、そのような人工的な表面を用いることにより LBH の物理的の意味をより明確にできることが予想される。また、一般的には印加されたバイアス電圧の効果により構造緩和が起こるけれど、計算機資源の制限から原子構造の最適化は行わなかった。

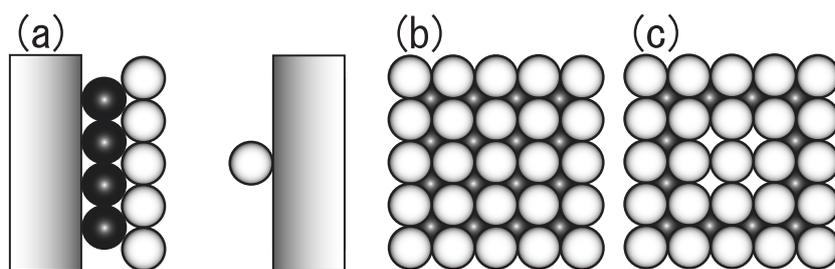


図 3.3 Schematic representation of the present tip-surface system. (a) a side-view of the system, (b) the surface model of the non-defective sample and (c) the surface model of the defective one. Bright circles are Al ionic cores in outermost layer and Dark circles are Al ionic cores in the second layer. In the surface model (c), four Al atoms are missing in the layer next to the surface.

計算手法は第 2 章で説明した BSDF 法を用い、平面波のカットオフエネルギーは 3.88 Ry とした。LBH の探針 - 試料間距離依存性を調べる際、試料バイアス電圧として -2 V を印加した。一般的に金属表面の STM 測定ではこのような高いバイアス電圧は用いられないが、欠陥の影響を明確にするために敢て高いバイアス電圧を印加した。また、LBH のバイアス電圧依存性を調べる際、探針 - 試料間距離は 11.0 a.u. とした。

3.3 トンネル電流並びに障壁高さの探針 - 試料間距離依存性

この節では、欠陥がトンネル電流並びに障壁高さの探針 - 試料間距離の依存性へ与える影響について調べる。

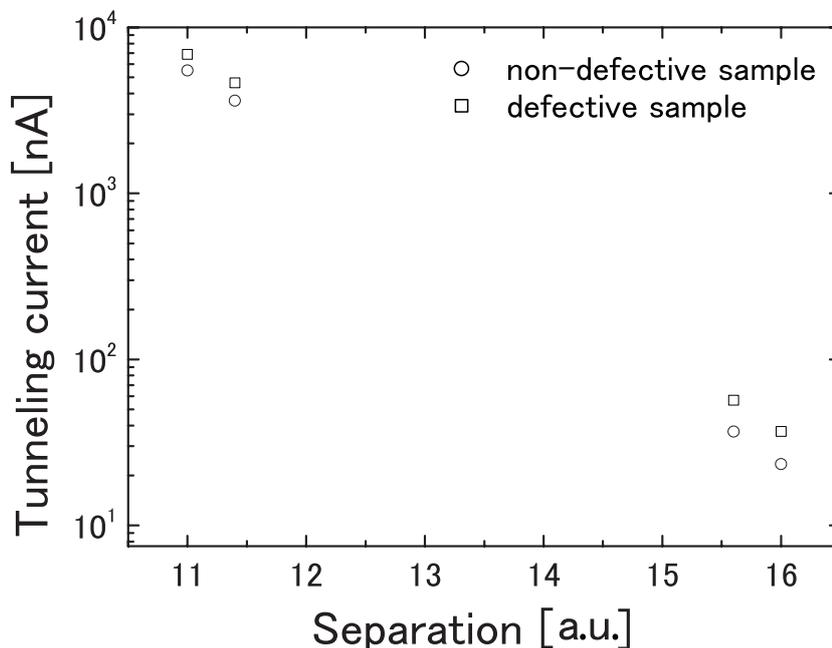


図 3.4 Calculated tunneling currents as functions of the separation d . The tunneling current is represented in the logarithmic scale. The circle and square denote calculated tunneling current of the non-defect and defect samples, respectively.

3.3.1 トンネル電流の探針 - 試料間距離依存性

図 3.4 に、トンネル電流の探針 - 試料間距離依存性を示す。図 3.4 より、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していることが分かる。また、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、さらに、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事が分かる。

3.3.2 障壁高さの探針 - 試料間距離依存性

図 3.5 に、LBH ならびに MBH の探針 - 試料間距離依存性を示す。ここで、LBH は図 3.5 に示したトンネル電流と 2.88 式を用いて算出した。図 3.5 より、探針 - 試料間距離が 11.2 a.u. と 15.8 a.u. のどちらの場合でも、LBH の値は MBH の値よりも大きいことが分かる。この結果は Lang の結果 [18] と一致し、今回の計算結果からも 2.88 式で評価される LBH はトンネル電子に対する障壁高さとは直接対応しないことを確認できる。図 3.5 に見られる最も興味深い特徴は、欠陥表面の MBH の値と理想表面の MBH 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である。図 3.4 と図 3.5 より、欠陥表面のトンネル電流は理想表面のトンネル電流よりも大きく、また、欠陥表面の LBH は理想表面の LBH よりも小さいことが分かる。従って、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、一方、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と言い換えることができる。つ

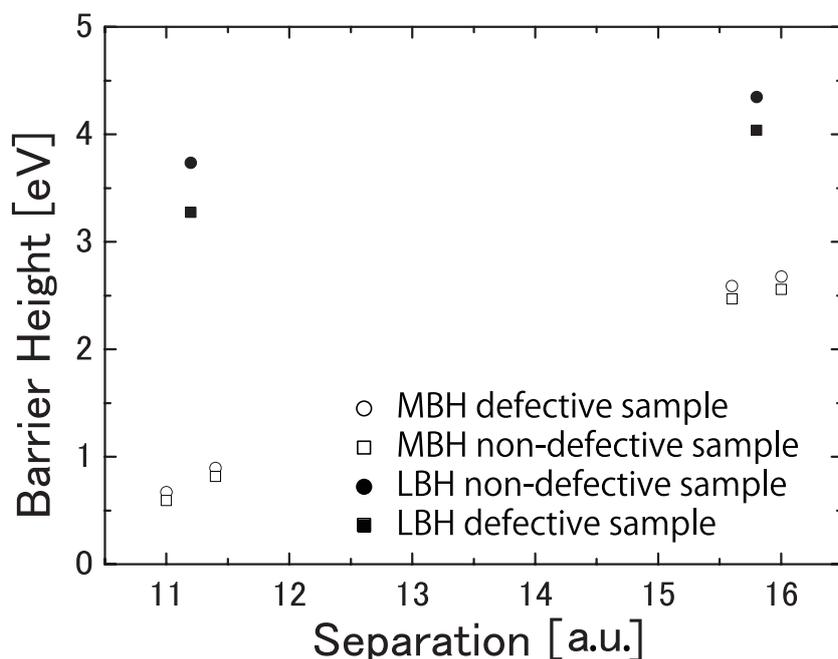


図 3.5 The maximum barrier height and the local tunneling barrier height which is estimated using the formula Eq. (2.88). Open and solid circles denote the MBH and ABH of the non-defective sample, respectively. Open and solid squares denote that of the defective sample, respectively.

まり、欠陥位置では、STM 像と LBH 像の凹凸は反転する。同様な特徴は、Hamers 等 [40] による Si(100) 表面上の Type-C 欠陥や Hahn 等 [51, 52] によりグラファイト表面の欠陥位置での測定で報告されている。

3.3.3 探針 - 試料間距離依存性についての考察

欠陥表面と理想表面でのトンネル電流の差は、図 3.5 と図 3.6 に示した MBH と状態密度 (Density of state: DOS) から理解することができる。図 3.5 より理想表面と欠陥表面の MBH の差は小さいので、透過率の差も小さいと言える。一方、図 3.6 より、 E_F を試料表面の Fermi 準位としたとき、エネルギー E が $E_F - 0.75 \text{ eV} \leq E \leq E_F$ の範囲で、欠陥表面の状態密度は理想表面のそれよりも大きいことが分かる。トンネル確率は電子のエネルギーの増加と共に大きくなるので、図 3.6 に示された欠陥表面と理想表面の状態密度の差がトンネル電流の差を引き起こす。従って、欠陥表面と理想表面でのトンネル電流の差は、状態密度の差から理解することができる。

次に、欠陥表面と理想表面の LBH の差について考察する。欠陥表面と理想表面の LBH の差は、真空中の波動関数が欠陥表面の場合に比べ理想表面の場合の方が早く減衰がすることを示している。図 3.7 に示した (011) 面でのエネルギー E_F の電荷密度分布から、真空中の波動関数の振る舞いを確認することができる。図 3.7 から、表面第 1 層から真空への電荷密度の減衰を比較すると、等高線の数より理想表面の場合の方が欠陥表面の場合に比べ減衰が大きいことが分かる。これは次のように理解することができる。表面平行方向の運動エネルギー q である波動関数は、

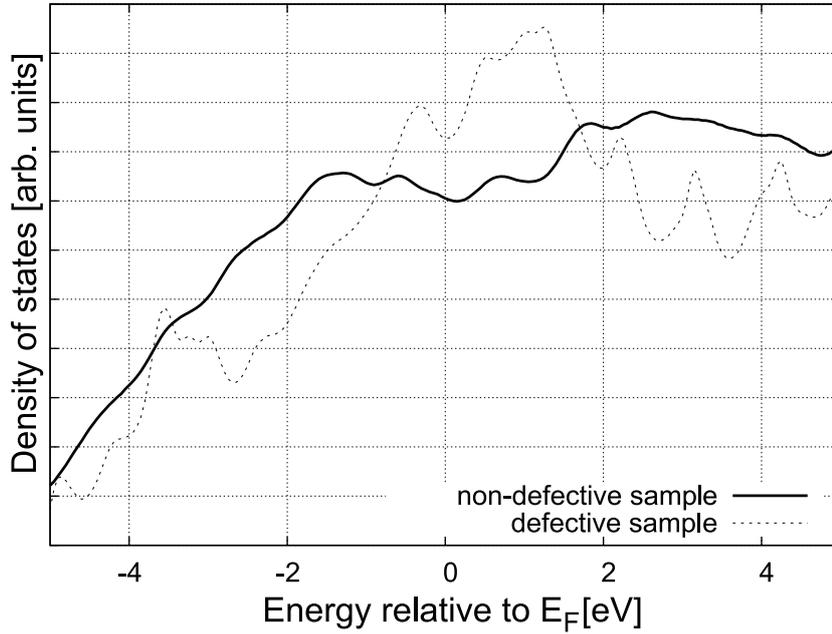


図 3.6 Calculated density of states of the non-defective and the defective samples for applied sample bias voltage -2 V. Solid and dotted lines denote the DOS of the non-defective and the defective samples, respectively.

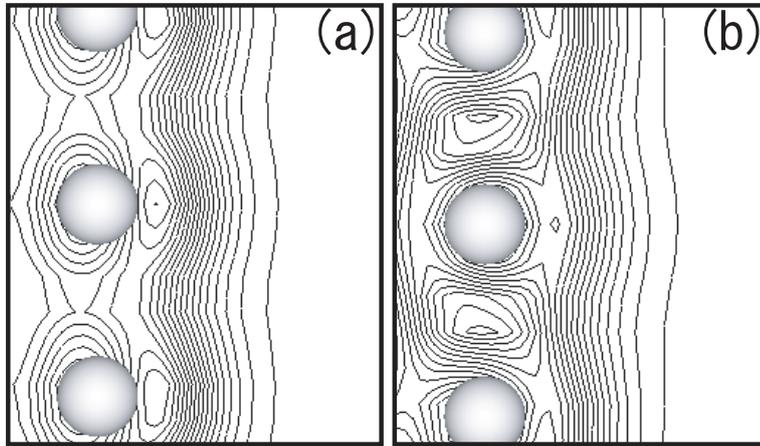


図 3.7 Calculated electron density distribution ρ of (a) the non-defective sample and (b) the defective one in the vacuum region at the Fermi energy. The interval of contour lines is 50 nm^{-3} . Both ρ 's are plotted in the vertical (011) plane containing the center of Al ionic cores indicated by bright circles.

次のように減衰するので,

$$\kappa = \sqrt{2|E| + q^2} \quad (3.1)$$

表面平行方向に大きな運動エネルギーを持つ波動関数は真空中で速く減衰する. ここで E は真空準位から測った波動関数のエネルギーであり, z 軸は表面に垂直方向とする. 表面平行方向の周期性の破れにより, 小さい表面平行方向の運動エネルギーを持つ波動関数の振幅は小さくなるので, 結果的に, 欠陥表面の波動関数の減衰は, 理想表面の波動関数の減衰よりもゆっくりとな

る。上述の議論により、MBH よりも LBH への欠陥の影響がより重要であることを理解することができる。MBH は表面の Al 原子のイオンポテンシャルにより主に決定されるので、原子の全電荷は大きく変化しない限り MBH の欠陥の影響は小さい。一方、LBH は波動関数の減衰係数と関係し、図 3.7 に示したように欠陥により真空領域での電子密度の大きな変化が引き起こされる。従って、欠陥の MBH への影響よりも LBH への影響の方が大きい。

3.4 トンネル電流並びに障壁高さのバイアス電圧依存性

この節では、トンネル電流並びに障壁高さのバイアス電圧依存性へ欠陥が与える影響について調べる。

3.4.1 トンネル電流のバイアス電圧依存性

図 3.8 に欠陥表面と理想表面のトンネル電流 I -バイアス電圧 V 曲線を示す。図 3.8 より、理

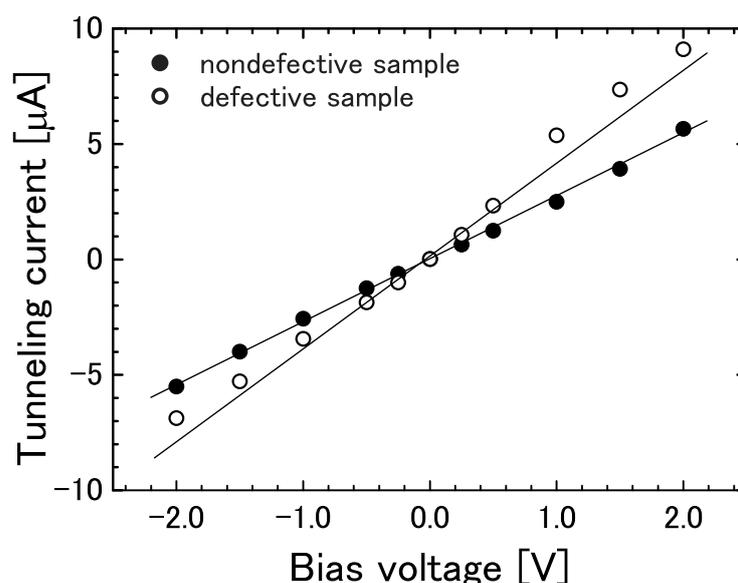


図 3.8 Calculated tunneling currents as functions of the bias voltage. Open and solid circles denote the currents for the nondefective and defective samples, respectively. Straight lines are guide for the eyes.

想表面の I - V 曲線はほとんど直線であり、バイアス極性に対してほぼ対称であることが分かる。一方、欠陥表面の場合、 I - V 曲線は非線形であり、バイアス極性に対して非対称であることが分かる。

3.4.2 障壁高さのバイアス電圧依存性

図 3.9(a) と (b) に、欠陥表面と理想表面のそれぞれの MBH と LBH を示す。図 3.9(a) と (b) から LBH は MBH よりも大きいことが分かり、これは表面平行方向の閉じ込め効果により説明される [18]。欠陥表面と理想表面の LBH の差は前の節で議論したように減衰率の差から説明される。LBH のバイアス電圧依存性については、3 つの顕著な特徴を図 3.9 から見て取れる。第一

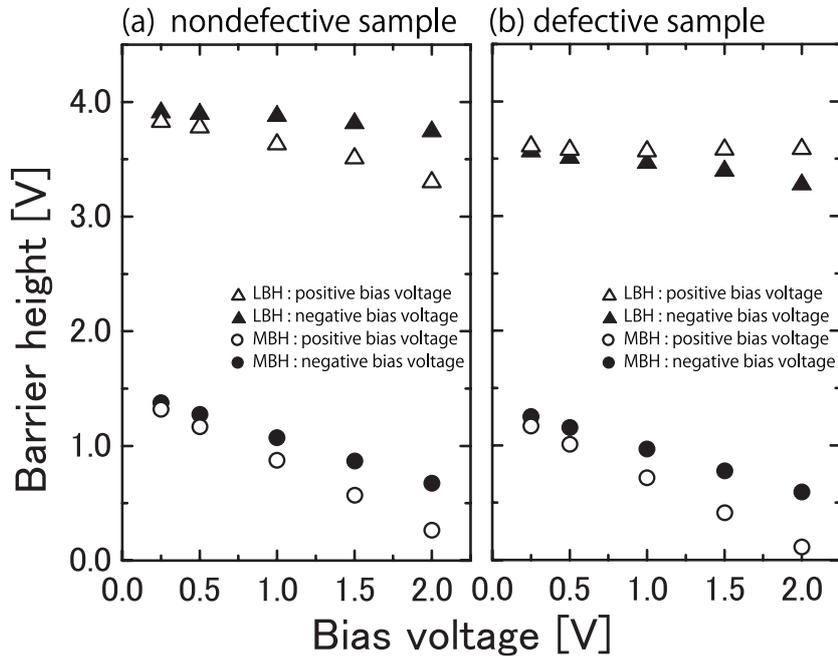


図 3.9 Maximum barrier height (MBH) and local tunneling barrier height (LBH) of the (a) nondefective and (b) defective samples. Open and solid circles denote the MBH for the positive and negative bias voltages, respectively. Open and solid triangles denote the LBH for the positive and negative bias voltages, respectively.

の特徴は、図 3.9(a) から理想表面の LBH はバイアス極性依存性を示すことである。つまり、負バイアス電圧の LBH は、正バイアス電圧でのそれよりも常に大きい。バイアス極性による LBH の差は、低バイアス電圧では小さく、高バイアス電圧では大きい。バイアス極性による MBH の差は LBH の差と同様な振る舞いを示す。この特徴は Yagyū と Yoshitake により報告された測定結果と一致している [67, 68]。第二の特徴は、欠陥表面の LBH は、理想表面の LBH とは逆のバイアス極性依存性を示すことである。つまり、欠陥表面の場合、正バイアス電圧での LBH が負バイアス電圧の LBH よりも大きい。一方、理想表面の場合、負バイアス電圧での LBH が正バイアス電圧の LBH よりも大きい。この結果は Mizutani 等による測定結果と一致している [66]。また、理想表面の場合、MBH と LBH は同様なバイアス極性依存性を示す。第三の特徴は、欠陥表面で正バイアス電圧の場合を除き、LBH はバイアス電圧の増加と共に単調に減少することである。欠陥表面で正バイアス電圧の場合、LBH はバイアス電圧が +1 V で最小値となる。

3.4.3 バイアス電圧依存性についての考察

図 3.8 に示したように、欠陥表面のトンネル電流がバイアス電圧に対して非線形性を示し、またバイアス極性に対して非対称性を示す。特に、負バイアス電圧の場合に比べ、正バイアス電圧のトンネル電流の非線形性は強いことが分かる。そこで正バイアス電圧の場合の非線形性の原因を調べるために、エネルギーが $E_F^S + 1$ eV での電荷密度分布を比較する。ここで E_F^S は表面の Fermi 準位である。図 3.10(a) と (b) に、理想表面と欠陥表面のエネルギー $E_F^S + 1$ eV の電荷密度分布を示す。図 3.10(a) と (b) より、欠陥表面では欠陥の上の Al 原子の真空側に電荷密度が局在化しているが、理想表面ではそのような電荷の局在化は見られない。一方、図 3.9 に示した MBH のバイアス電圧依存性からは、理想表面と欠陥表面で MBH の差は小さいことが分かる。従って、正バイアス電圧のトンネル電流の非線形性は、欠陥による表面の局在状態が原因であると考えられる。

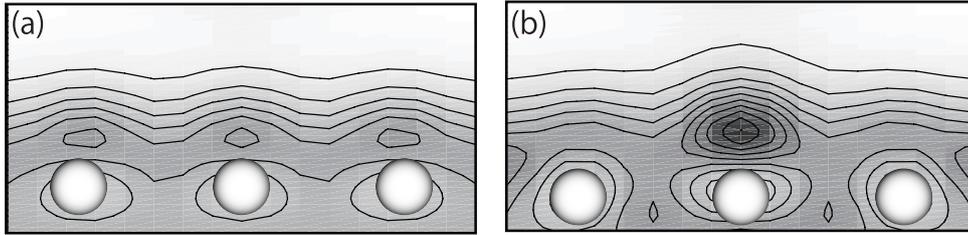


図 3.10 Calculated electron density distribution ρ of (a) the non-defective sample and (b) the defective one in the vacuum region at the Fermi energy. Both ρ 's are plotted in the vertical (011) plane containing the center of Al ionic cores indicated by bright circles.

次に LBH のバイアス電圧依存性について考察する。従来、LBH のバイアス電圧依存性の原因は、表面電気 2 重層の形成が候補と考えられている [50, 49, 66, 15]。そこで表面電気 2 重層の影響を調べるために、図 3.11(a) と (b) に、バイアス電圧が $-2, 0, +2$ V の欠陥表面と理想表面での電荷密度分布をそれぞれ示す。ここで電荷密度分布は探針原子の中心を通り表面に垂直な直線上の値である。また、図 3.11(a)-(d) に、0 V を基準とした ± 2 V の電荷密度の差 $\Delta\rho/\rho_{\max}$ を示した。図 3.11(a) と (b) より、表面電気 2 重層は欠陥表面と理想表面のどちらでも生じており、どちらの特徴もお互いに類似していることが分かる。さらに、図 3.11(c) と (d) より、印加されたバイアス電圧による電荷密度分布の変化は欠陥表面と理想表面でほとんど同じであることも分かる。従って、表面電気 2 重層が LBH のバイアス電圧依存性の原因ではないと結論付けられる。

LBH のバイアス電圧依存性の原因を解明するために、真空中の波動関数の減衰率と LBH の関係に注目する。エネルギー E の波動関数の真空中の減衰率 κ は原子単位系で

$$\kappa^2 \propto V(z) - E_z(\mathbf{k}_{\parallel}) \quad (3.2)$$

と与えられる。ただし、 $E_z(\mathbf{k}_{\parallel}) = E - \frac{\mathbf{k}_{\parallel}^2}{2}$ である。ここで V と \mathbf{k}_{\parallel} はそれぞれ有効ポテンシャルと表面に垂直な波数ベクトルの成分である。LBH は真空中の波動関数の減衰率の 2 乗と考えら

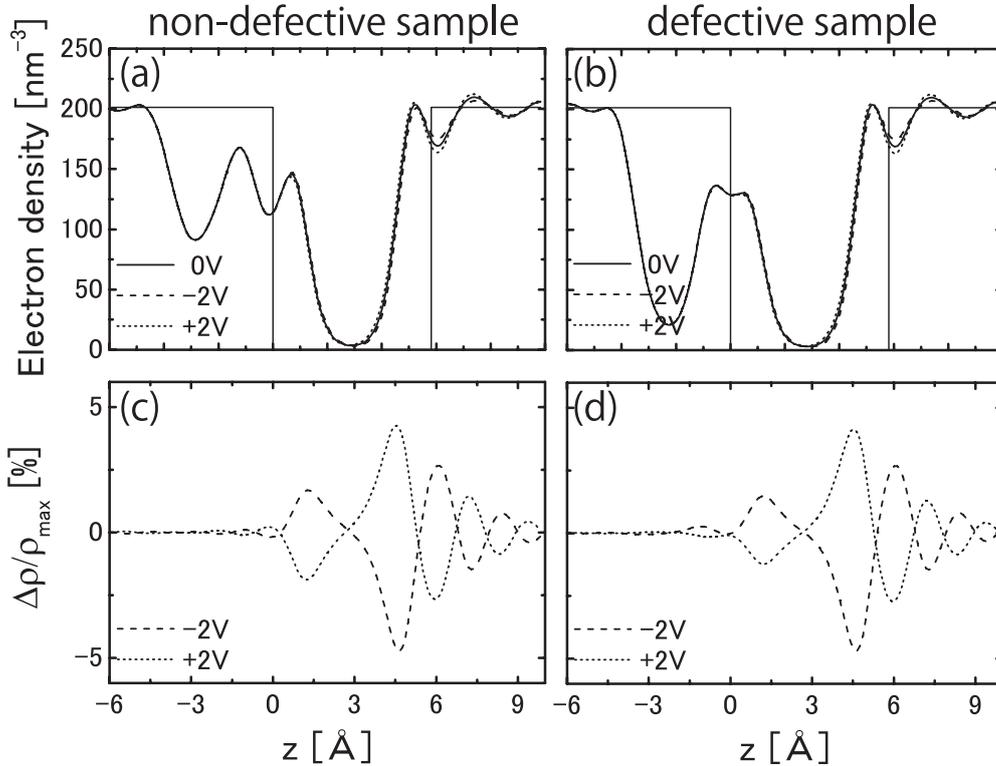


図 3.11 Calculated electron density distribution of the (a) nondefective and (b) defective samples at the bias voltages of $-2, 0$ and $+2$ V, respectively. Solid, long-dotted and dotted lines denote the electron density at the bias voltages of $-2, 0$ and $+2$ V respectively. $\Delta\rho/\rho_{max}$ of the (c) nondefective and (d) defective samples at the bias voltages of -2 and $+2$ V, respectively. long-dotted and dotted lines denote the electron density at the bias voltages of -2 and $+2$ V respectively. Here $\Delta\rho$ and ρ_{max} are defined as the difference of electron density at -2 and $+2$ V from that at 0 V and the maximum value of the electron density at 0 V, respectively.

れるので、3.2 式より電子状態が E_z にどのように依存しているか分れば、LBH のバイアス電圧依存性を説明できる。従って、真空中の電荷密度の E_z 分布を解析する。これを解析するために、左右のジェリウム電極で大きい方の Fermi 準位を基準として、それよりも大きい値である有効ポテンシャルの領域を真空と定義する。

図 3.12(a) と (b) に、バイアス電圧が $\pm 2V$ の欠陥表面と理想表面の E_z に関する電荷密度分布をそれぞれ示す。真空の障壁高さが大きいので、探針先端以外から真空へ染み出した波動関数は小さいので、図 3.12 での真空中に染み出した波動関数は単位胞に強くは依存しないと考えられる。理想表面の場合、図 3.12(a) より、 E_z に関する電荷密度分布はバイアス電圧が変化しても大きく変わらないことが分かる。理想表面の LBH のバイアス極性依存性は MBH と同じ傾向であり、従ってバイアス極性による LBH の差は有効ポテンシャルの差に起因すると考えられる。MBH のバイアス極性の原因は、負バイアス電圧では有効ポテンシャルは探針先端で局所的に減少することから理解できる [91, 92]。この局所的な有効ポテンシャルの減少は、探針先端に誘起された電荷密度の集中によるものである。一方、正バイアス電圧の場合、試料表面の平坦な構造により有

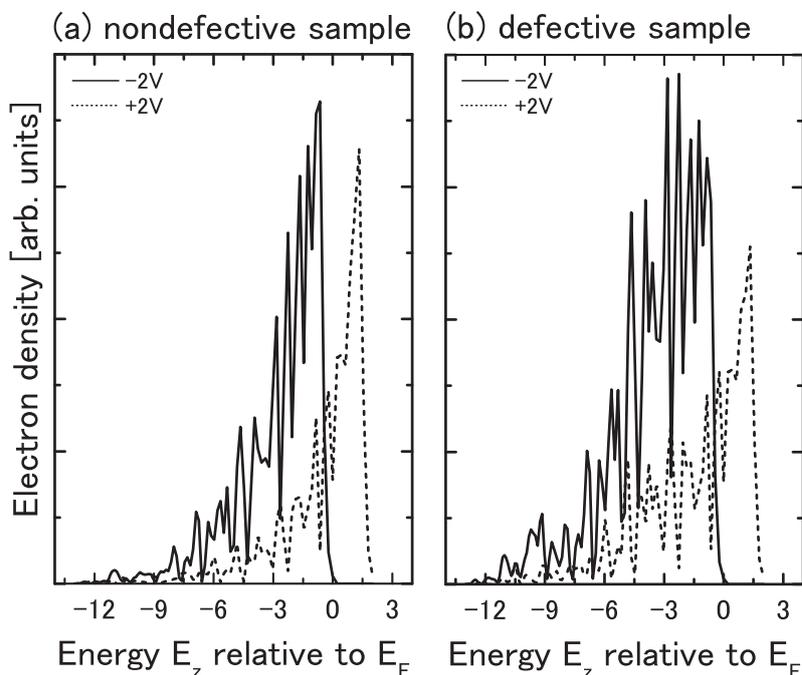


図 3.12 Calculated electron density distribution of the (a) nondefective and (b) defective samples as a function of the kinetic energy perpendicular to the surface E_z . Solid and dotted lines denote the electron density at the bias voltages of -2 V and $+2$ V, respectively.

効ポテンシャルの減少は小さい。

欠陥表面の場合、図 3.9 に示したように、正バイアス電圧の MBH はバイアス電圧の増加とともに減少するが、LBH はバイアス電圧が $+1.0 \leq V_{\text{bias}} \leq +2.0$ V の範囲で増加する。3.2 式より、バイアス電圧の増加に伴い Fermi 準位付近での E_z に関する電荷密度分布が減少するとき、減衰率が増加すると予期できる。もし、この影響が有効ポテンシャルの減少の影響よりも大きいならば、LHB は増加する。実際、図 3.11 より、バイアス電圧が -2 V の E_z に関する電荷密度分布は、バイアス電圧が $+2$ V のそれよりも全てのエネルギー領域で大きいことが分かる。従って、バイアス電圧が $+2$ V の E_z に関する電荷密度の減少は LBH を増加させると言える。このバイアス電圧 $+2$ V の E_z に関する電荷密度の減少は、空孔欠陥の上の Al 原子の真空側の局在化した電子状態の存在から理解することができる。局在状態の運動は表面平行方向に閉じ込められ、この閉じ込めは表面垂直方向の運動に利用できるエネルギーの減少を引き起こす。それゆえ、正バイアス電圧での LBH の増加は、空孔欠陥の上の Al 原子の真空側の局在化された電子状態による E_z に関する電荷密度の減少に起因すると結論づけられる。

3.5 本章のまとめ

本章では、BSDF法を用いて表面第2層の欠陥のLBHへの影響について解析を行った。特に、LBHの探針-試料間距離依存性とバイアス電圧依存性を議論した。

トンネル電流とLBHの探針-試料間距離依存性から、計算した距離の範囲では、STM像では欠陥位置は明るく、LBH像では暗くなることが分かった。有効ポテンシャルから求まる、実際にトンネル電子が感じる本当の障壁高さのMBHの欠陥位置と理想位置での差は、LBHの差と比較して、とても小さいことが分かった。これらの結果は、 E_F 近傍のエネルギー領域での状態密度の差と試料表面付近の電荷密度の減衰率、これら2つのことから説明することができる。

さらに、欠陥表面と理想表面の両方でLBHはバイアス極性依存性を示すことが分かった。欠陥表面でのLBHのバイアス極性依存性は、理想表面のLBHのバイアス極性依存性とは反対の傾向を示すことも分かった。これらの結果は、表面電気2重層の視点からは説明することはできず、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。

LBHの観測されたバイアス電圧依存性から有益な情報を引き出す方法をまだ確立できてはいない。しかしながら、本研究で明らかになったLBHへの電子状態の影響は観測データを解釈するために重要になるはずである。印加されたバイアス電圧や電流による構造緩和等のLBHへの影響を明確にすることは、今後の重要な課題である。

第 4 章

探針原子種の LBH への影響

4.1 本章の目的

Au, Pt, W, そして Carbon nanotube 等を構成材料とした探針を用いて, 様々な表面上の LBH 測定が行われている [66, 67, 45]. Au 原子, ならびに Pt 原子を探針に用いて, 再構成された Au(111) 面上の LBH が測定され, LBH がバイアス極性依存性を示すことが報告されている [66]. また, Yagyu 等 [67] は, Au(111) の再構成面上の LBH をバイアス電圧 $-5 \leq V \leq 30$ mV で複数回測定し, LBH のヒストグラムを作成し, LBH の平均値を求めた. 図 5.4 に示すように, LBH の平均値がバイアス電圧にほぼ依存せずに 0.4 eV であること, また, 巨視的な Au 仕事関数 (5.31 eV)[84] よりも小さいことを示した. しかし, Au 原子以外で構成された探針を用いた場合, そのような異常に小さい LBH の値は測定されていない [66].

本章では, BSDF 法を用いて LBH への探針原子種の影響を理論的に解析する.

4.2 計算モデル

試料表面は, 第 3 章で説明した半無限のジェリウム電極に Al(100) が 2 層吸着した理想表面とする. 状態密度は電流に大きく寄与するので, ジェリウムモデルによる近似はあまり良くない. この点のある程度明確にするために, ジェリウム電極に Al(100) を 5 層を吸着させたモデルを用いて状態密度と LBH を計算した. Al(100) が 2 層と 5 層の場合の結果を比較すると, その差は LBH で 3 % 程度であった. 従って, 状態密度の差から, 本研究においてジェリウム近似を用いた影響は少ないと言える. 探針原子は, 半無限のジェリウム電極に Al 原子, もしくは Na 原子を 1 つ吸着したモデルを用いる. 探針原子種に Al 原子と Na 原子を選んだ理由は, それらの仕事関数の差が 1.5 eV と大きいからである. ちなみに, Al 表面と Na 表面の仕事関数はそれぞれ 4.28 と 2.75 eV である. 探針-試料間距離は, 探針原子から表面第 1 層の原子まで距離で定義した. Al 原子, もしくは Na 原子が吸着したジェリウム電極の Wigner-Seitz 半径は, それぞれのバルクに近い値として 2 と 4 とした. 単位胞の表面平行方向の面積は $16.2 \text{ a.u.} \times 16.2 \text{ a.u.}$ とした.

4.3 E_z に関する状態密度

計算結果を解析するために、 E_z に関する状態密度を導入する。ここで E_z を、表面垂直方向の運動で利用される電子の運動エネルギーと定義する。まず、全電子密度 ρ は

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_{i=T,S} \int_{-\infty}^{\infty} dE \Theta(E - E_F^i) \sum_m \int_{\sqrt{2E_0^i}}^{\sqrt{2E_F^i}} dk_z \int^{sBZ} d\mathbf{k}_{\parallel} \delta(E - E(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m)) |\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.1)$$

で与えられる。ここで $\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, m}^{T(S)}(\mathbf{r})$ は探針（試料）電極内部から伝搬する波動関数であり、それらの波動関数はエネルギー E 、表面に平行な波数ベクトルの成分 \mathbf{k}_{\parallel} 、表面に垂直な波数ベクトルの成分 k_z^m を持つ。表面に垂直な波数ベクトルの成分 k_z^m は、次の関係式で定義される

$$E = \frac{(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}^m)^2}{2} + E_z^m \quad (4.2)$$

$$E_z^m \equiv \frac{(k_z^m)^2}{2} \quad (4.3)$$

ここで m は $E - \frac{(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}^m)^2}{2} > 0$ を満足する整数である。 $E_F^{T(S)}$ は Fermi 準位であり、また、 $E_0^{T(S)}$ は探針（試料）電極のジェリウムポテンシャルの底のエネルギーである。また、 $\Theta(s)$ は Heaviside 関数である。

E_z に関する状態密度 $D(E_z)$ を

$$D(E_z) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho^{E_z}(\mathbf{r}) \quad (4.4)$$

で定義する。ここで

$$\rho^{E_z}(\mathbf{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_{i=T,S} \int_{\sqrt{2E_0^i}}^{\sqrt{2E_F^i}} dk_z \sum_m \int d\mathbf{k}_{\parallel} \delta(E_z - E_z^m) |\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.5)$$

であり、 Ω はトンネル障壁領域とし、これを探針と試料に挟まれ、かつ、探針もしくは試料の Fermi 準位（これを後の便宜上 E_F^H と示す）よりも大きい有効ポテンシャルとなる領域と定義する。

本研究では、トンネル電子への影響だけを明確にするために、エネルギー領域 $E_F^L < E < E_F^H$ で状態密度 $D(E_z)$ を評価する；

$$D(E_z) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_{i=T,S} \int_{\sqrt{2E_1}}^{\sqrt{2E_2}} dk_z \sum_m \int d\mathbf{k}_{\parallel} \delta(E_z - E_z^m) |\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.6)$$

ここで E_F^L は E_F^S と E_F^T のどちらか低いエネルギーである。

4.4 障壁高さの探針-試料間距離依存性

図 4.1(a) と (b) に Al 探針と Na 探針の LBH と MBH の探針 - 試料間距離依存性をそれぞれ示す。これらの計算では、試料電圧を -0.25 V とした。図 4.1(a) と (b) から、次の 3 つの特徴を見ることができる。第 1 の特徴は、Al 探針と Na 探針の両方で LBH の値は MBH の値よりも大きいことである。これは、Lang[18] によって示されたトンネル電流の横方向の閉じ込め効果によって説明できる。トンネル電流は主に探針原子周辺では狭い領域を流れ、これが表面平行方向の運動に関する運動エネルギーの減少を引き起こし、減少の影響は LBH に反映される。第 2 の特徴は、Al 探針で測定される LBH は、Na 探針で測定される LBH よりも大きいことである。探針原子種の違いによる LBH の変化は、仕事関数の変化と質的に同じであるという観点から、この結果は測定結果と一致する [66]。最後に、図 4.1 から分るもっとも注意すべき特徴は、Al 探針と Na 探針で測定された LBH の差は、MBH の差よりもどの探針-試料間距離でも大きいということである。LBH と MBH の探針原子種による量的な差は、次のように理解できる。以前の

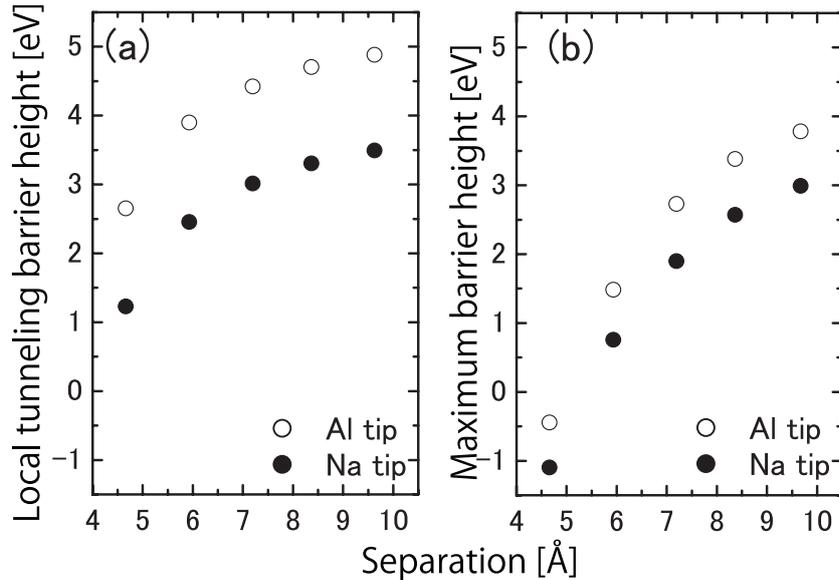


図 4.1 (a) Local tunneling barrier height (LBH) and (b) maximum barrier height (MBH) of Al and Na tips. Open and solid circles denote the LBH and MBH for the Al and Na tips, respectively.

議論 [98, 99] から、LBH はトンネル障壁領域での波動関数の有効減衰率の 2 乗と考えることができる。エネルギー E と波数ベクトル \mathbf{k}_{\parallel} を持つ状態の波動関数の有効減衰率の 2 乗 $\kappa(E, \mathbf{k}_{\parallel})^2$ は、 $\phi_{\text{MBH}} - E_z(\mathbf{k}_{\parallel})$ におおよそ比例する。ただし、 ϕ_{MBH} と $E_z(\mathbf{k}_{\parallel})$ は MBH と表面に垂直な運動に利用できる運動エネルギーである。LBH は、 $\kappa(E, \mathbf{k}_{\parallel})^2$ の重み付け平均であると考えられるが、この重み付け平均の解析的な形を導くことは難しい。Al 探針と Na 探針で測定された LBH の差 $\delta(\text{LBH}) \equiv \phi_{\text{LBH}}^{\text{Al}} - \phi_{\text{LBH}}^{\text{Na}}$ を次の量の重みづけ平均として与える。

$$\delta(\text{LBH}) \equiv \delta(\text{MBH}) - (E_z^{\text{Al}}(\mathbf{k}_{\parallel}) - E_z^{\text{Na}}(\mathbf{k}_{\parallel})) \quad (4.7)$$

ここで $\delta(\text{MBH}) \equiv \phi_{\text{MBH}}^{\text{Al}} - \phi_{\text{MBH}}^{\text{Na}}$ である. $\delta(\text{LBH})$ と $\delta(\text{MBH})$ の差は 4.7 式の右辺第 2 項に起因する.

更に詳細に第 2 項の影響を明らかにするために, 重みづけ平均を直接調べる代わりに, E_z に関する状態密度 $D(E_z)$ を調べる. 図 4.2 に探針 - 試料間距離が 16.0 a.u. で Al 探針と Na 探針の状態密度 $D(E_z)$ をそれぞれ示す. 状態密度 $D(E_z)$ は探針原子付近の真空領域で計算した. 図 4.2 より, Al 探針の状態密度 $D(E_z)$ に比べ, Na 探針の状態密度 $D(E_z)$ が Fermi 準位に近いエネルギーに局在化していることが分かる. このことから $-(E_z^{\text{Al}}(\mathbf{k}_{\parallel}) - E_z^{\text{Na}}(\mathbf{k}_{\parallel}))$ の重みづけ平均は正になる. 従って, $\delta(\text{LBH})$ が $\delta(\text{MBH})$ よりも大きいという特徴は, 状態密度 $D(E_z)$ から理解できる.

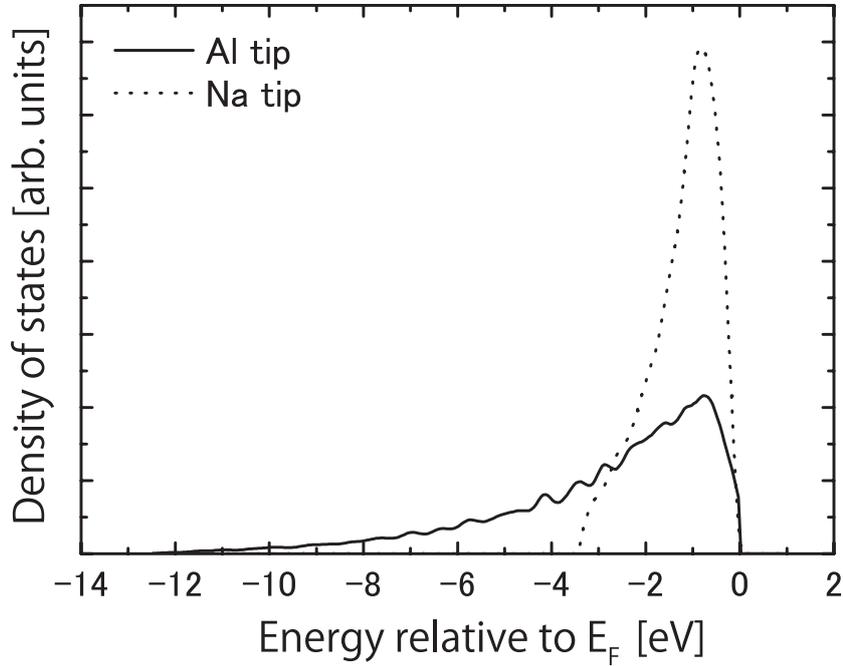


図 4.2 Calculated density of states for Al and Na tips as functions of kinetic energy for motion in surface normal direction, E_z . Solid and dotted lines denote the density of states for the Al and Na tip cases at the tip-sample separation of 16.0 a.u., respectively.

Al 探針と Na 探針での状態密度 $D(E_z)$ の差の原因を調べるために, 2 つの探針での有効ポテンシャルの違いに注目してみる. 図 4.3(a) と (b) は, 探針 - 試料間距離が 16.0 a.u. での Al 探針と Na 探針のそれぞれの有効ポテンシャル分布であり, これらの図から 2 つの特徴を見て取れる. 第一の特徴は, 図 4.3(a) よりトンネル障壁領域の有効ポテンシャルのもっとも大きな値は 3.5 eV で, その点は鞍点の両側に位置することである. 第二の特徴は, 探針原子周りで Fermi 準位に対応した輪郭の幅は図 4.3(b) よりも図 4.3(a) の方が狭いことである. これら 2 つの特徴から, 横方向の運動に対する閉じ込め効果は, Na 探針の場合よりも Al 探針の場合の方が大きいことが分かる. [18, 54]. 従って, E_z は Na 探針の場合の方が Al 探針の場合よりも大きい. ゆえに, Al 探針と Na 探針での状態密度 $D(E_z)$ の差は図 4.3 に示した有効ポテンシャルの違いから理解することができる.

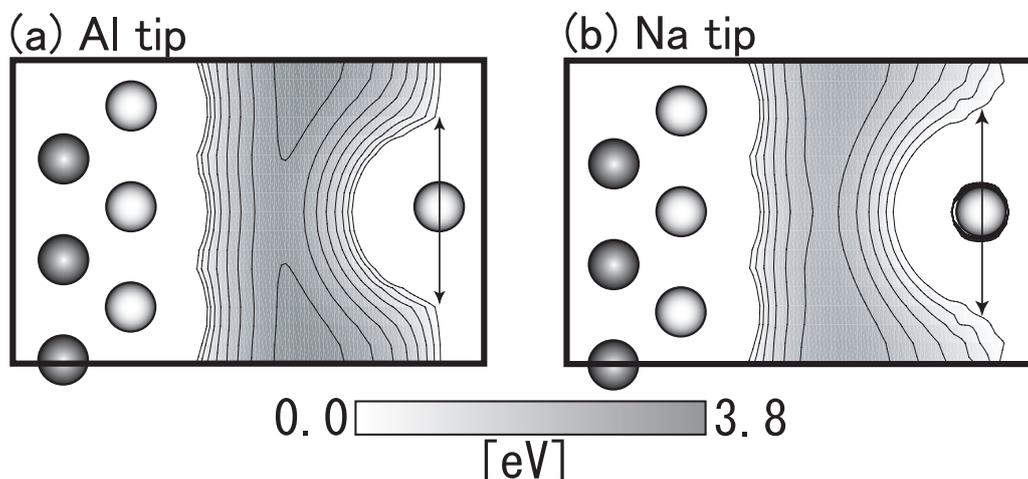


図 4.3 Effective potentials of (a) Al tip and (b) Na tip for bias voltage of -0.25 V in vertical (011) plane containing centers of Al ionic cores indicated by bright circles. Dark circles are Al ionic cores, the centers of which lie on the same plane. The potential regions higher than the Fermi level of the tip are shown in units of 0.5 eV. Arrows show the widths of the contour corresponding to the Fermi level, which are referred to in the main text.

4.5 バイアス電圧依存性

次に探針原子種を替えた場合の LBH へのバイアス電圧の影響について調べる。図 4.4 に LBH と MBH のバイアス電圧依存性を示す。図 4.4 より、LBH の値は MBH の値よりも常に大きいことが分かる。これは図 4.1 と同様にトンネル電子の横方向の閉じ込め効果から説明できる。第一の特徴は、Al 探針と Na 探針の MBH が同様なバイアス極性依存性を示すことである。すなわち、負試料電圧の MBH が、正試料電圧の対応する MBH よりも大きい。第二の特徴は、Al 探針の場合、LBH と MBH が同様なバイアス極性依存性を示すことである。第三の特徴は、Na 探針の場合の LBH が示すバイアス極性依存性は、Al 探針の場合のそれとは逆の傾向を示すことである。つまり、Al 探針の場合、負試料電圧での LBH の値が、正試料電圧の LBH の値よりも大きい。しかし、Na 探針の場合、正試料電圧での LBH の値が、負試料電圧の LBH の値よりも大きい。第一の特徴、MBH のバイアス極性依存性は次のように理解できる。印加バイアス電圧により誘起された電荷密度が探針原子先端に集中したことで有効ポテンシャルが局所的に減少し、これによりバイアス極性による MBH の差が生じた [91]。他の 2 つの特徴を理解するために、 $D(E_z)$ の振る舞いを調べる。図 4.5(a)-(d) は、Al 探針と Na 探針による探針側と試料側の E_z に関する状態密度である。なお、試料電圧は ± 1 V である。図 4.5(a) と 4.5(b) から、探針側の E_z に関する状態密度 $D(E_z)$ は、原子種に関わらず、負試料電圧の場合が正試料電圧の場合よりも大きいことが分かる。さらに、Fermi 準位近傍での原子種による E_z に関する状態密度 $D(E_z)$ の差は、負

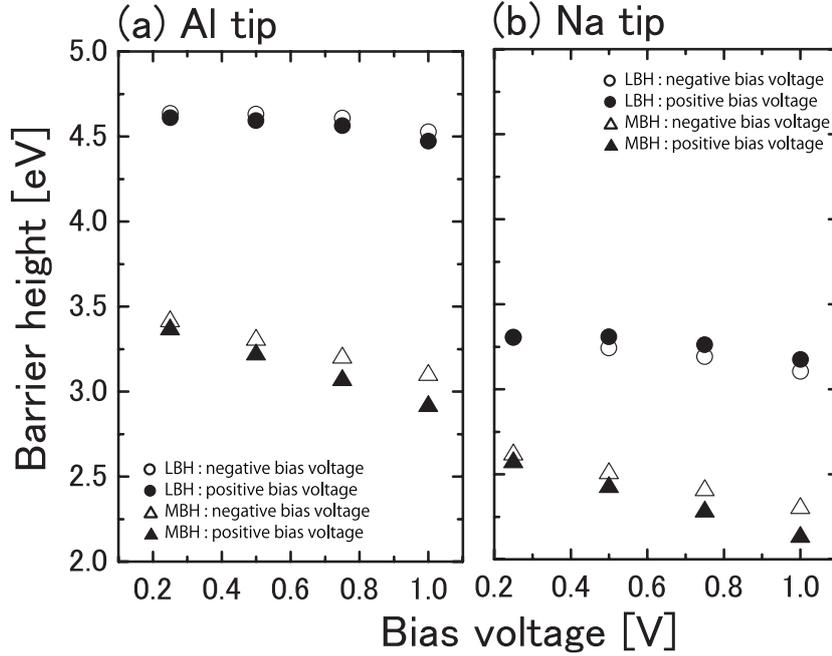


図 4.4 Local tunneling barrier height (LBH) and maximum barrier height (MBH) of (a) Al and (b) Na tips. Open and solid circles denote the LBH for the negative and positive sample bias voltages, respectively. Open and solid triangles denote the MBH for the negative and positive sample bias voltages, respectively.

試料電圧の場合は小さいが、正試料電圧の場合はとても大きいことも分かる。一方、図 4.5(c) と 4.5(d) から、探針原子種によらず、正試料電圧の E_z に関する状態密度 $D(E_z)$ よりも、負試料電圧の E_z に関する状態密度 $D(E_z)$ が大きいことも分かる。さらに、探針原子種による E_z に関する状態密度 $D(E_z)$ の差はとても小さいことが分かる。

前述した $D(E_z)$ の振る舞いから、Al 探針と Na 探針の場合の LBH のバイアス極性依存性の違いは次のように理解することができる。前の節で説明した通り、LBH は減衰率の 2 乗 $\kappa(E, \mathbf{k}_{\parallel})^2$ の重み付け平均である。従って、バイアス電圧 $\pm V_0$ による LBH の差 $\phi_{\text{LBH}}^{V=+V_0} - \phi_{\text{LBH}}^{V=-V_0}$ は次式の重み付け平均で与えられる。

$$\phi_{\text{MBH}}^{V=+V_0} - \phi_{\text{MBH}}^{V=-V_0} - (E_z^{V=+V_0}(\mathbf{k}_{\parallel}) - E_z^{V=-V_0}(\mathbf{k}_{\parallel})) \quad (4.8)$$

図 4.5 の $D(E_z)$ の特徴から、4.8 式の $E_z^{V=-V_0}(\mathbf{k}_{\parallel})$ 項の寄与は、Al 探針に比べ Na 探針の場合で大きく考えられる。従って、 $\phi_{\text{LBH}}^{V=+V_0} - \phi_{\text{LBH}}^{V=-V_0}$ 中の $-(E_z^{V=+V_0}(\mathbf{k}_{\parallel}) - E_z^{V=-V_0}(\mathbf{k}_{\parallel}))$ の重み付け平均による補正は、Al 探針に比べ Na 探針の場合で大きいはずである。図 4.4 に示された LBH のバイアス極性依存性は、 $\phi_{\text{LBH}}^{V=+V_0} - \phi_{\text{LBH}}^{V=-V_0}$ が Al 探針の場合は負の値となり、一方、Na 探針で正となることから理解することができる。

前述した残りの特徴、すなわち Al 探針の場合、LBH と MBH が同様なバイアス極性依存性を示すことを理解するためには、 $-(E_z^{V=+V_0}(\mathbf{k}_{\parallel}) - E_z^{V=-V_0}(\mathbf{k}_{\parallel}))$ の重み付け平均を求める必要があるが、これを求めることは難しい。しかしながら、図 4.4(a) と 4.4(c) から分る通り、探針と試料の両側からこれへの寄与はある程度打ち消し合うので、この特徴は驚くに値しないと言える。

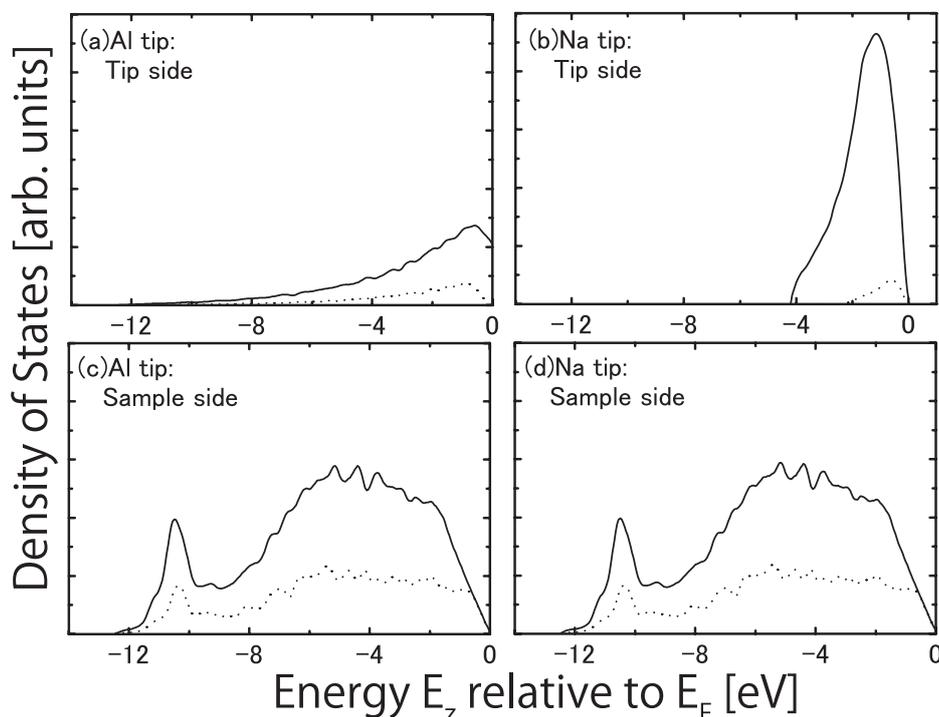


図 4.5 Calculated density of states of samples and tips in Al and Na tip cases as functions of kinetic energy for motion in surface normal direction, E_z . Solid and dotted lines denote the density of states for the bias voltages of -1 V and $+1$ V, respectively.

4.6 本章のまとめ

本章では、BSDF 法を用いて 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た。特に、LBH の探針 - 試料間距離とバイアス極性の依存性に注目した。探針 - 試料間距離依存性に関しては、二種類の原子種で測定される LBH の差は、MBH の差よりも大きいことが分かった。Na 探針で測定される LBH のバイアス極性依存性は、Al 探針で測定されるバイアス極性依存性とは逆の傾向を示すことも分かった。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る。

今回の計算では、バイアス電圧による構造緩和は行っておらず、全ての計算はバイアス電圧が 0 [V] のときのモデルを用いている。構造緩和を行わない理由は、バイアス電圧が $-1 \leq V \leq +1$ の範囲で印加バイアス電圧による原子に働く力の変化が小さいからである。しかしながら、印加バイアス電圧による構造緩和はある場合においては結果に影響するかも知れない。従って、構造緩和の影響について調べることは今後の課題である。

第5章

測定方法の違いによる LBH への影響

5.1 本章の目的

LBH の評価は STM で測定されるトンネル電流を用いて行われるが、そのトンネル電流の測定には変調法 (Modulation method) と直接法 ($\log I-z$ method) の 2 つの異なる方法がある。変調法は、表面を走査する間に探針を振幅 0.5 \AA 、周波数 6 kHz で振動させながらトンネル電流を測定する。変調法では、LBH の信号と同時に STM の信号も検出できるので、表面の STM 像と LBH 像を同時に得ることができる。変調法は LBH 測定で一般的に用いられるが、この方法で得られる LBH の値は、おそらく振幅の不確かさと振動の不安定性から生じるであろう不確かさを示すことが知られている。直接法は、表面の任意に選ばれた点で表面平行方向に固定しながら探針をゆっくり引き上げ、探針の移動量 z の関数としてトンネル電流 I を測定する。測定されたトンネル電流と探針の移動量の関係を、 $\log I-z$ で近似し、これから LBH を評価する。直接法は、変調法に比べ探針の振動に関係した不確かさを排除できる。直接法により測定された LBH は、変調法に比べ相対的に高い再現性と小さい偏差を示す。しかし、変調法と違い、直接法では、STM 像と LBH 像を同時に得ることはできない。

Kuk 等 [62] は、Au(100)-(5 × 2) 表面上の探針 - 試料間の距離の変化に対する LBH の変化分を測定し、LBH が探針 - 試料間の距離の減少と伴に小さくなることを報告している。図 5.1 に、Au(100)-(5 × 2) 表面上のトンネル電流と LBH の探針 - 試料間距離依存性を示す。図 5.1 より、トンネル電流は探針 - 試料間距離 s に指数関数的に依存していることが分かる。一方、LBH は探針 - 試料間の距離の減少と伴に小さくなることが分かる。LBH は、探針 - 試料間距離を変えたときのトンネル電流の変化分を用いて変調法と同様に求められている。この結果は、Na 原子探針を用いた Lang の理論的結果 [18] と一致する。一方、直接法を用いて Au(111) 面上の LBH の探針 - 試料間距離依存性が、Yamada 等 [74] によって報告されている。図 5.2 に、Au(111) 面と Pt(111) 面の LBH のトンネルコンダクタンス依存性を示す。トンネルコンダクタンスは、印加されたバイアス電圧と測定されたトンネル電流から算出された値である。つまり、トンネルコンダクタンスは、探針と試料間の距離に対応する。図 5.2 より、Au(111) 面上の LBH は探針 - 試料間距離には依存しないことが分かる。Yamada 等の結果は、Kuk 等の結果と一致しない。

LBH のバイアス電圧依存性が、直接法を用いて Yamada 等 [74] によって報告されている。彼等は、直接法を用いて Au(111) 面上の LBH のバイアス電圧依存性を調べ、LBH がバイアス電

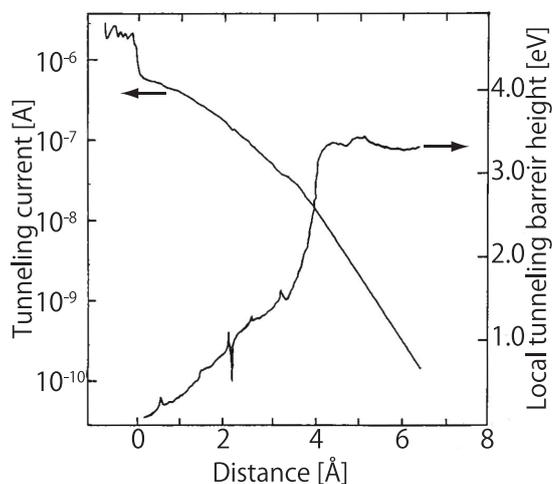


図 5.1 The tunneling current and local barrier height as a function of gap distance in semilog plot. A contact point is defined as 0 Å. The tip voltage was 50 mV[62].

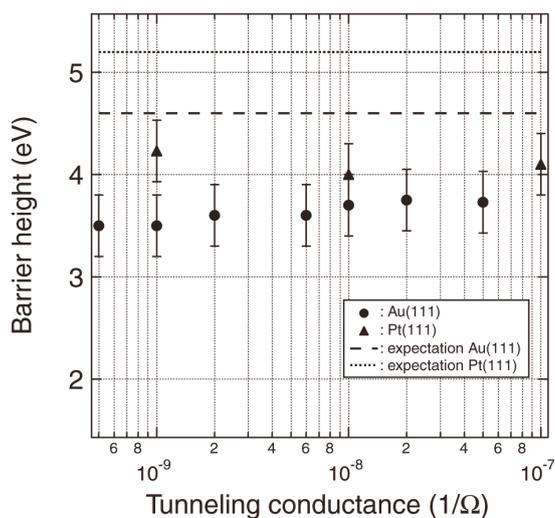


図 5.2 LBHs of Au(111) (circles) and Pt(111) (triangles) as a function of the tunneling conductance. The expectations from 1-D model are also shown as dashed and dotted lines for Au(111) and Pt(111), respectively[74].

圧に依存することを示した. 図 5.3 に, Au(111) 面と Pt(111) 面の LBH のバイアス電圧依存性を示す. 図 5.3 より, Au(111) 面上の LBH はバイアス電圧の増加と伴にほぼ $V/2$ で減少することが分かる. 一方, Yagyu 等 [67] は, Au(111) 面上の LBH のバイアス電圧依存性を調べ, LBH はバイアス電圧に依存しないと報告している. Yagyu 等 [67] は, Au(111) 面上の LBH を探針 - 試料間距離を一定に保ちながら, 変調法により幾つかのバイアス電圧で LBH を測定した. 図 5.4 に, 変調法によりバイアス電圧が -5 mV から -30 mV での LBH のヒストグラムを示す. ヒストグラムの頂点が LBH の平均値を表し, 幅は Au(111) 表面上の各点による LBH の差や STM

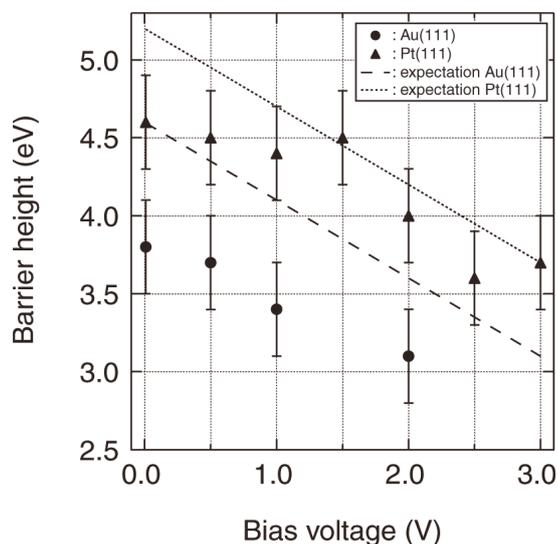


図 5.3 LBHs of Au(111) (circles) and Pt(111) (triangles) as a function of the tunneling conductance. The expectations from 1-D model are also shown as dashed and dotted lines for Au(111) and Pt(111), respectively[74].

の測定ノイズ等を表している。測定誤差 0.03 eV の範囲で、各バイアス電圧の分布はほぼ同様である。Yagyū 等は、この結果から LBH はバイアス電圧に依存しないと結論づけている。Yagyū

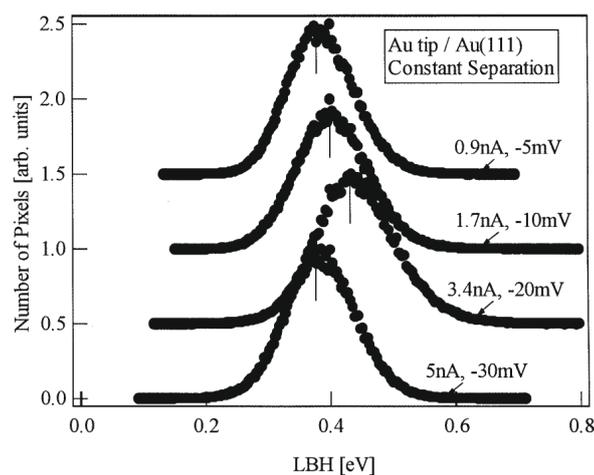


図 5.4 Histograms of the LBH image at various bias voltages[67].

等の結果は、Yamada 等の結果と一致しない。LBH の測定法に違いにより測定結果が異なっているが、これらに関する理論的な解析は十分には行われていない。

これまで述べたように、変調法並びに直接法により測定された LBH の値が異なるという問題

点を有している。そこで、本章では、BSDF 法を用いて、測定方法の違いによる LBH への影響について理論的に解析することを目的とする。

5.2 計算モデル

試料表面は、第 3 章で説明した理想表面のモデルを用いる。探針は、Al 原子 1 個を半無限のジェリウム電極に吸着させたモデルを用いる。ジェリウム電極の Wigner-Seitz 半径は、それぞれのバルクに近い値として 2 とした。単位胞の表面平行方向の面積は $16.2 \text{ a.u.} \times 16.2 \text{ a.u.}$ とした。

直接法を模試するために、関数 $\log I$ は、探針 - 試料間距離 z と $z \pm 0.4 \text{ a.u.}$ の 3 点で計算したトンネル電流を用いて求めた。ただし、 z は 5.3, 6.6, 7.8, 9.0, 10.3 a.u. である。また、変調法を模試するために、上記の z と変調振幅は 0.4 a.u. を用いた。

5.3 トンネルコンダクタンス依存性

STM の測定では、探針と試料の間の距離を正確に測定することは難しい。そこで Yamada 等 [74] の測定結果と比較するために、LBH のトンネルコンダクタンス依存性を図 5.5 に示す。図 5.5(a) と (b) は、変調法と直接法で評価したバイアス電圧が 50 mV, 1 V, 2 V の LBH のトンネルコンダクタンス依存性である。図 5.5 から、トンネルコンダクタンスが 10^{-10} から 10^{-4} S の広い範囲で、変調法と直接法で評価された LBH は同じような傾向を示すことが分かる。LBH がトンネルコンダクタンスの増加、すなわち探針-試料間距離の増加と共に LBH は減少することを示している。ただし、トンネルコンダクタンスが 10^{-10} から 10^{-7} S の範囲で LBH の変化は、トンネルコンダクタンスが 10^{-7} から 10^{-5} S の範囲での変化よりも小さいことも分かる。トンネルコンダクタンスが 10^{-7} から 10^{-5} S の範囲の結果は、Kuk 等 [62] による変調法で得られた測定結果と一致する。一方、トンネルコンダクタンスが 10^{-10} から 10^{-7} S の範囲の結果は、Yamada 等 [74] による直接法により得られた測定結果と同じ傾向を示す。従って、LBH のトンネルコンダクタンス依存性における観測された不一致は、2 つの測定方法で探針-試料間距離が異なることが原因であると考えられる。また、トンネルコンダクタンスが 10^{-10} から 10^{-7} S の範囲では、直接法により測定される LBH はバイアス電圧による変化が小さい。一方、同じトンネルコンダクタンスの範囲で、変調法により測定される LBH はバイアス電圧により変化が大きい。そこで次の節では、LBH のバイアス電圧依存性について調べる。

5.4 バイアス電圧依存性

図 5.6 に、トンネルコンダクタンスが 10^{-9} S の直接法と変調法で評価された LBH のバイアス電圧依存性をそれぞれ示す。

図 5.6 から、2 つの測定法で評価された LBH の値は、ほぼ同様なバイアス電圧依存性を示すことが分かる。LBH がバイアス電圧に比例するという点から、直接法で評価された測定結果と一致する。また、変調法で評価された LBH も、直接法で測定された LBH と同様にバイアス電圧に比例することが分かる。対照的に、変調法で評価された LBH は直接法で評価された LBH より

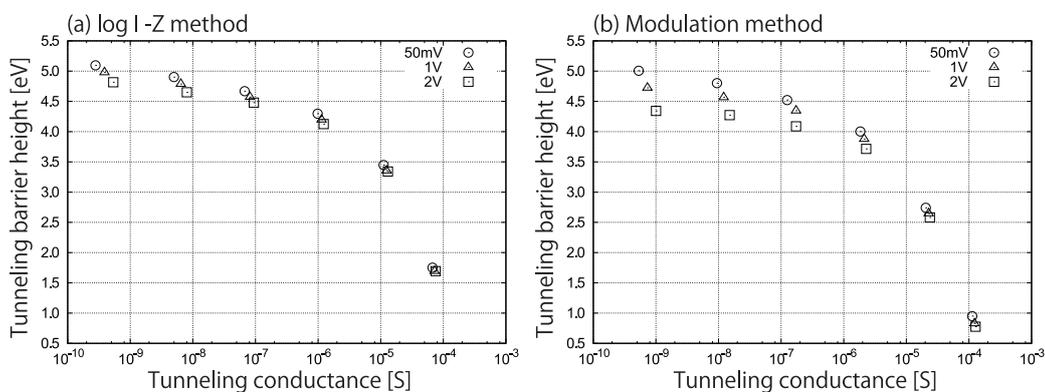


図 5.5 Tunneling conductance dependences of the calculated LBH values obtained by the (a) $\log I$ - z and (b) modulation methods. Circles, triangles and squares denote the LBH values at bias voltage of 50 mV, 1 V and 2 V respectively.

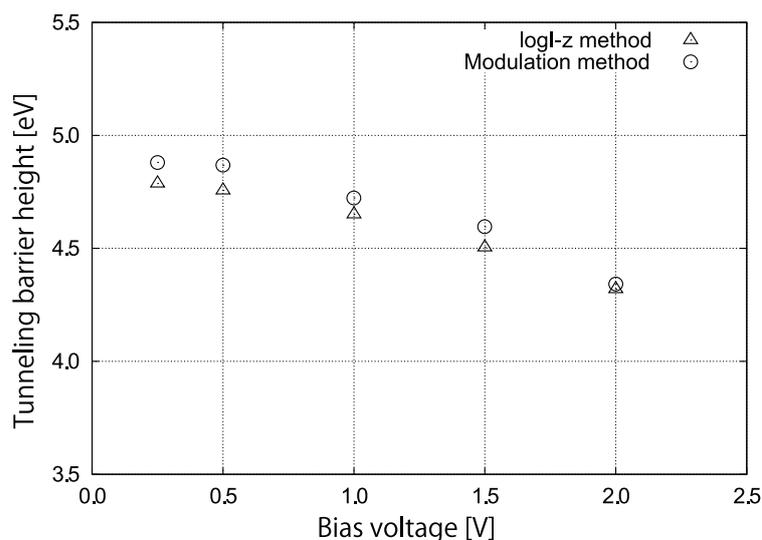


図 5.6 Bias voltage dependences of the calculated LBH values obtained by the $\log I$ - z and modulation methods. Open and closed circles denote the LBH values obtained by the modulation and $\log I$ - z methods, respectively.

も大きく、また測定結果の非線形性が計算結果のそれよりも大きいという点から、変調法で評価された結果は Yagyu 等 [67, 68] によって得られた測定結果と一致しない。

Si 表面 [79] と Au 表面 [72] 上で、探針と試料間に働く力による弾性変形によって LBH が減少することが報告されている。そこで、前述した計算結果と測定結果の不一致の原因を明確にするために、探針の弾性変形が LBH へ与える影響について調べる。弾性変形による LBH の減少は、探針原子に働く力により変調振幅が変化することから説明できる。探針原子に働く力はバイアス電圧によって変化するので、変調振幅もバイアス電圧により変化する。バイアス電圧による探針原子に働く力を Hellmann-Feymann 理論 [34, 94] を用いて計算した。変調振幅の変化によって

補正された LBH は,

$$\phi_{\text{LBH}} = 0.952 \left(\frac{d \ln I_t}{ds} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{k} \frac{\Delta F}{\Delta z} \right), \quad (5.1)$$

と表される. ここで k は探針の弾性変形のばね係数, ΔF はトンネル方向の力の勾配, ds と Δz はそれぞれ現実の変調振幅と理想の変調振幅である. 現実の変調振幅 ds は $ds = \Delta z + \Delta F/k$ で定義される. ばね定数は探針原子をジェリウム電極から 0.02 a.u. 離れたときの探針とジェリウム

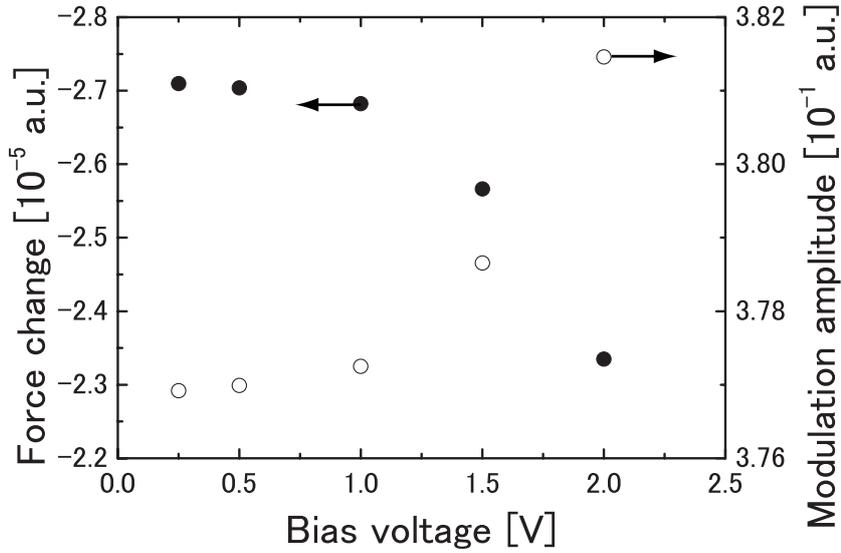


図 5.7 Changes in calculated force and actual modulation amplitude. Solid and open circles respectively denote the changes in calculated force by the ideal modulation amplitude and corrected modulation amplitude obtained using eq. (5.1).

電極間に働く力の変化量を用いて算出した. なお, ばね定数はバイアス電圧に依存せず一定であると仮定する. 図 5.7 は, 探針原子に働く力の変化とばね定数 $k = 1.89$ [N/m] を用いて評価した現実の変調振幅を示す. 図 5.7 から, 探針原子に働く力の勾配が減少することにより, 現実の変調振幅はバイアス電圧の増加に伴い増加することが分かる. 図 5.8 に, 直接法と変調法による LBH のバイアス依存性を示す. なお, 変調法では補正前後の 2 つの LBH を示す. トンネル電流は補正值を得るために内挿で評価した. 図 5.8 から, 補正された LBH は, 補正される前の値よりも小さくなる. これは 5.1 式の $1 + \Delta F/(k\Delta z)$ の因子に起因する. 例えば, バイアス電圧 1.5 V の場合, 力の勾配が -2.466×10^{-5} a.u. のとき, 前述の因子は 0.949 である. 一方, 5.1 式の $\ln I_t/ds$ は $d \ln I_t/dz$ とほとんど変わらない. 直接法による LBH よりも変調法による LBH が小さいという点から, LBH の振る舞いは測定結果と一致する [74, 67, 68]. 従って, 測定法による LBH の不一致は, 部分的には探針原子に働く力が引き起こす探針の弾性変形による変調振幅の変化が原因であると結論づけられる. 補正された LBH は, 低バイアス電圧では弱い非線形性を, また強バイアス電圧では強い非線形性を示すことも分かった. これは印加されたバイアス電圧による電荷密度分布の変化による起因する. この振る舞いは定性的に測定結果と一致する [68, 66].

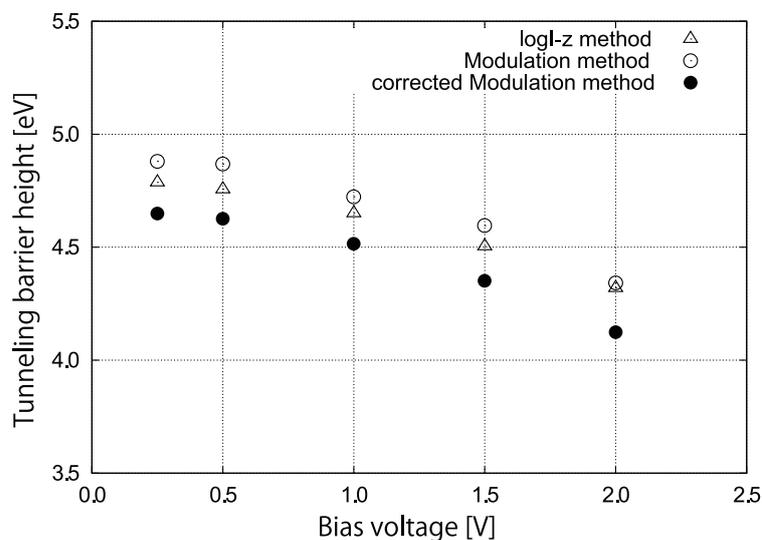


図 5.8 Bias voltage dependence of LBH values obtained by the modulation and approach methods. Open and solid circles denote the uncorrected and corrected LBH values by the modulation method, respectively. Triangles denote the LBH obtained by the approach method.

5.5 本章のまとめ

本章では、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。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 の値を与えることが分かった。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 の変化分に比べ小さいことが分かった。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が小さくなると、探針 - 試料間距離は大きくなる。実験的に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、これら 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。直接法と変調法で LBH のバイアス電圧依存性が実験的に調べられ、変調法で測定された LBH が直接法で測定された LBH よりも小さいという報告がなされている。理論解析の結果、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により、測定結果を説明することができることが分かった。

第6章

LBH のサイト依存性

6.1 本章の目的

様々な金属表面や半導体表面上の LBH 像が観測されている. 図 6.1(a) と (b) は, $\text{TiO}_2(110)$ 表面上の STM 像と LBH 像である [83]. 図 6.1 から, STM 像と LBH 像が原子尺度の空間分解

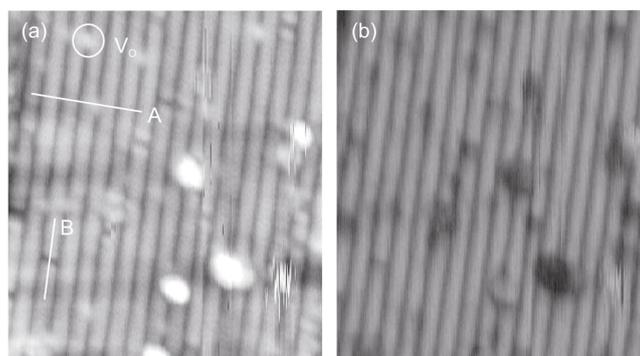


図 6.1 (a) STM and (b) LBH images of $\text{TiO}_2(110)$. Scan range: $110 \times 150 \text{ \AA}^2$; bias voltage $V = 1.4 \text{ V}$; tunneling current $I = 0.085 \text{ nA}$; tip oscillation: root-mean-square amplitude $z = 0.238 \text{ \AA}$, frequency 7000 s^{-1} [83].

で同じコントラストを示していることが分かる. STM 像で明るくイメージしている箇所は原子の位置であり, LBH 像でも原子の位置で明るくイメージされている.

また, 図 6.2(a) と (b) はそれぞれ, $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面上の STM 像と LBH 像である [46]. 図 6.1 から, $\text{TiO}_2(110)$ 表面と同様に STM 像と LBH 像が同様に同じコントラストを示していることが分かる. LBH は局所的な仕事関数であると考えられているが, LBH が局所的な仕事関数であるならば, STM 像と LBH 像は逆のコントラストを示すはずである. トンネル電流は, バias 電圧 V , 表面の状態密度 ρ , そして透過率を通じて仕事関数に指数関数的に依存する. 従って, トンネル電流が大きい場合, 仕事関数は小さいはずである. しかし, 前述した測定結果では, STM 像と LBH 像は同じコントラストを示し, これは理論的解釈と矛盾する. そこで, 本章では, BSDF 法を用いて $\text{Al}(100)$ 表面上の LBH のサイト依存性について解析を行う.

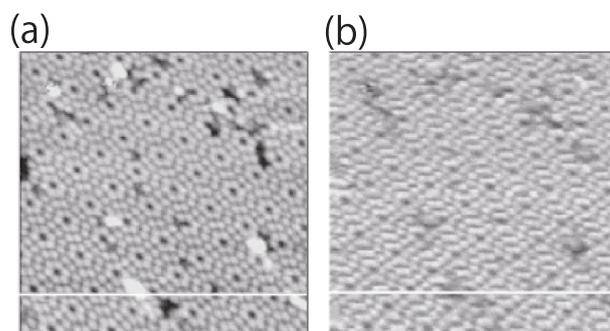


図 6.2 (a) STM and (b) LBH images on Si(111) surface[46].

6.2 計算モデル

図 6.3 に計算モデルを示す．探針原子は半無限のジェリウム電極に Al(100) 層を 2 層 と Al 原

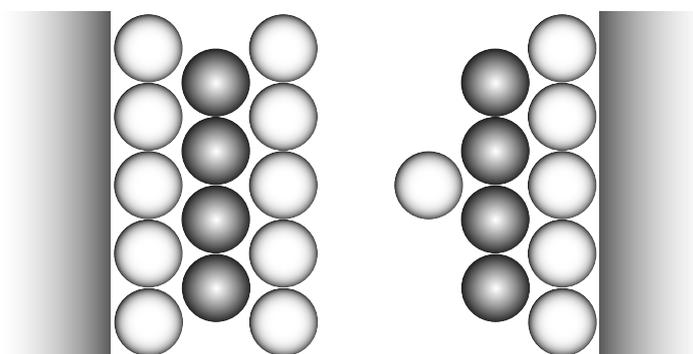


図 6.3 Schematic representation of the present tip-surface system. Bright circles are Al ionic cores.

子 1 個でモデル化した．また，試料表面は半無限のジェリウム電極に Al(100) 層を 3 層吸着させて表現される．両ジェリウム電極の Wigner-Seitz 半径は，バルクに近い値として 2 とした．単位胞の表面平行方向の面積は $16.2 \text{ a.u.} \times 16.2 \text{ a.u.}$ とした．走査型トンネル顕微鏡で金属表面を測定する場合，弱いバイアス電圧が用いられる．そこで本章の計算では，試料バイアス電圧は測定条件を考慮して -50 mV とした．

図 6.4 に，Al(100) 表面上の探針位置を示す．図 6.4 中の丸，四角，三角はそれぞれ on-top, hollow, そして bridge サイトを示す．

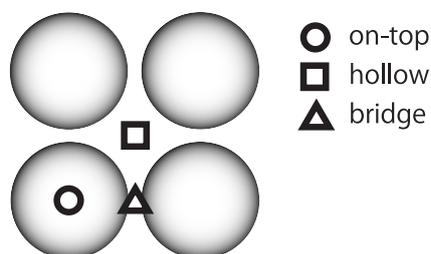


図 6.4 Schematic representation of Al(100) surface. Circle, square and triangle denote on-top, hollow and bridge sites, respectively. Bright circles are Al ionic cores in outermost layer of Al(100) surface.

6.3 トンネル電流と LBH のサイト依存性

図 6.5 に、on-top, hollow, そして bridge サイトのトンネル電流の探針 - 試料間距離依存性を示す。また、それぞれの探針 - 試料間距離における各サイトのトンネル電流値の大小関係をよ

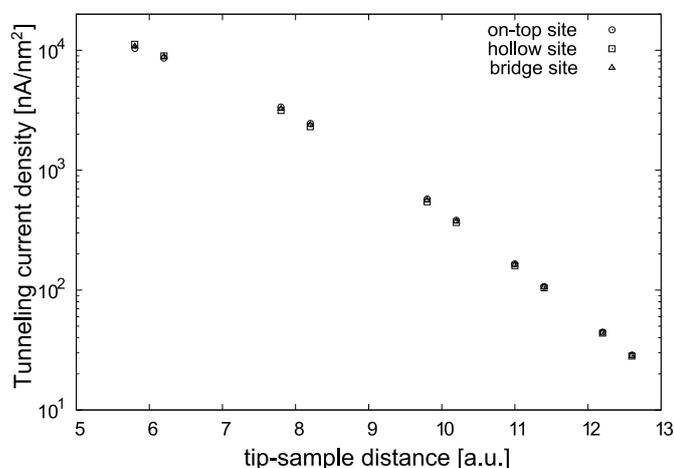


図 6.5 Calculated tunneling currents as a functions of the separation d . The tunneling current is represented in the logarithmic scale. The circle, square and triangle denote calculated tunneling currents on the on-top, hollow and bridge sites, respectively.

り明確にするために、表 6.1 に、on-top, hollow, そして bridge サイトのトンネル電流値を示す。図 6.5 より、各サイトのトンネル電流は探針 - 試料間距離に指数関数的に依存していることが分かる。表 6.1 より、探針 - 試料間距離 d が $7.8 \leq d \leq 11.4$ a.u. では、各サイトのトンネル電流値は、on-top > bridge > hollow の順で大きいことが分かる。しかし、探針 - 試料間距離が 5.8 a.u. の場合、トンネル電流値は、hollow > bridge > on-top の順で大きいことが分かる。この結果は、各サイトでのトンネル電流値の大小関係が探針 - 試料間距離によって変わるという意味で、Kim 等 [86, 87] の Pb(111) 表面の測定結果と傾向が一致している。

表 6.1 Table of calculated tunneling currents at the tip-sample distance of 5.8, 7.8, 9.8 and 11.4 [a.u.]

Distance [a.u.]	Tunneling current [nA/nm ²]		
	on-top	hollow	bridge
5.8	10319.6	11217.12	10765.62
7.8	3351.46	3147.10	3253.80
9.8	574.50	545.72	560.24
11.4	107.46	104.42	105.94

次に LBH のサイト依存性について述べる. 図 6.6 に, on-top, hollow, bridge サイトの LBH の探針 - 試料間距離依存性を示す. また, 探針 - 試料間距離ごとの各サイトの LBH の大小関係

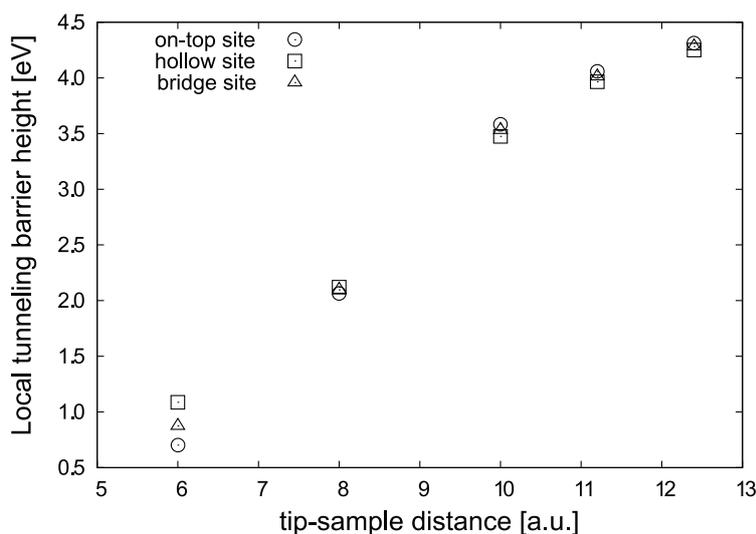


図 6.6 Local tunneling barrier height as a functions of the separation d . The circle, square and triangle denote calculated LBH on the on-top, hollow and bridge sites, respectively.

をより明確にするために, 表 6.2 に, on-top, hollow, bridge サイトでの LBH を示す. 図 6.6 より, 各サイトの LBH は探針 - 試料間距離の増加と共に減少していることが分かる. 表 6.2 より, 探針 - 試料間距離が 10.0 と 11.2 a.u. では, 各サイトの LBH は, on-top > bridge > hollow の順で大きい, 探針 - 試料間距離が 6.0 と 8.0 a.u. では, LBH は, hollow > bridge > on-top の順で大きいことが分かる.

トンネル電流と LBH のサイト依存性において, 3 つの注目すべき特長が見られる. 第一の特徴は, 探針 - 試料間距離が 10 a.u. より大きい場合, 各サイトのトンネル電流と LBH は同じ大小関係を示し, on-top > bridge > hollow の順で大きいことである. 第二の特徴は, 探針 - 試料間距離が 8 a.u. の場合, 各サイトのトンネル電流と LBH の大小関係が逆転していることである. つまり, トンネル電流の場合, on-top > bridge > hollow の順で大きい, LBH の場合,

表 6.2 Table of calculated LBH at the tip-sample distance of 6.0, 8.0, 10.0 and 11.2 a.u.

Distance [a.u.]	LBH[eV]		
	on-top	hollow	bridge
6.0	0.702	1.086	0.874
8.0	2.064	2.121	2.097
10.0	3.585	3.475	3.532
11.2	4.057	3.966	4.012

hollow > bridge > on-top の順で大きい. 第三の特徴は, 探針 - 試料間距離が 6 a.u. の場合, 各サイトのトンネル電流と LBH は同じ大小関係を示し, hollow > bridge > on-top の順で大きいことである. この探針 - 試料間距離の大小関係は, 第一の特徴の大小関係と逆転している.

これを視覚的に理解しやすいように, トンネル電流像と LBH 像を求めた. 図 6.7(a) と (b) に, 探針 - 試料間距離が 6.0, 8.0, 10 a.u. のトンネル電流像と LBH 像をそれぞれ示す. 各像は次のように作成した. (100) 面の単位格子面を 5×5 分割し, 各点上でトンネル電流と MBH の値をそれぞれ求める. 計算点の間の値は spline 補完で求め, 得られた値を用いて像を作成した. 対称性を考慮すると実際に計算した数は 6 点である. 図 6.7 から, 先程述べた 3 つの特徴を確認することができる.

図 6.7(a) と 6.7(c) から on-top サイトが hollow サイトよりも明るいという意味で, トンネル電流像と LBH 像が同様なコントラストを示すことも分かる. この結果は測定結果と良く一致する [13, 40, 51, 48, 75, 74].

図 6.7 より, 探針 - 試料間距離が 6.0 a.u. と 10.0 a.u. の場合, トンネル電流像と LBH 像は同じコントラストを描くことが分かる. ただし, 探針 - 試料間距離が 6.0 a.u. の場合, トンネル電流像も LBH 像も hollow サイトが明るくイメージされるが, 探針 - 試料間距離が 10.0 a.u. の場合は, どちらも on-top サイトが明るくイメージされる. 一方, 探針 - 試料間距離が 8.0 a.u. の場合, トンネル電流像と LBH 像は逆のコントラストを示すことが分かる.

図 6.8 に, 探針 - 試料間距離が 10 a.u. の MBH 像を示す. なお, 探針 - 試料間距離が 8 a.u. よりも小さい場合, 探針の先端の真空ポテンシャルは Fermi 準位以下となり, MBH を定義できない. 図 6.7 と 図 6.8 から, 探針 - 試料間距離が 10.0 a.u. では, トンネル電流像は MBH 像と逆のコントラストを示す. つまり, トンネル電流像の明点位置は MBH 像の暗点位置に一致する. これはトンネル障壁高さの減少と共にトンネル確率が近似的には指数関数的に増加することから簡単に理解できる.

LBH のサイト依存性を調べるために, E_z に関する状態密度 $D(E_z)$ に注目する. 図 6.9 は, 探針 - 試料間距離が 6.0, 8.0, 10.0 a.u. の on-top, hollow, Bridge サイトでの E_z に関する状態密度をそれぞれ示している. 図 6.9 から, Fermi 準位付近での E_z に関する状態密度のサイトによる差は小さいことが分かる.

一般的に, 物理量の期待値は状態密度に物理量を掛けてエネルギーで積分することにより求められる. そこで, LBH のサイト依存性の原因を調べるために, E_z に関する状態密度を用いたエ

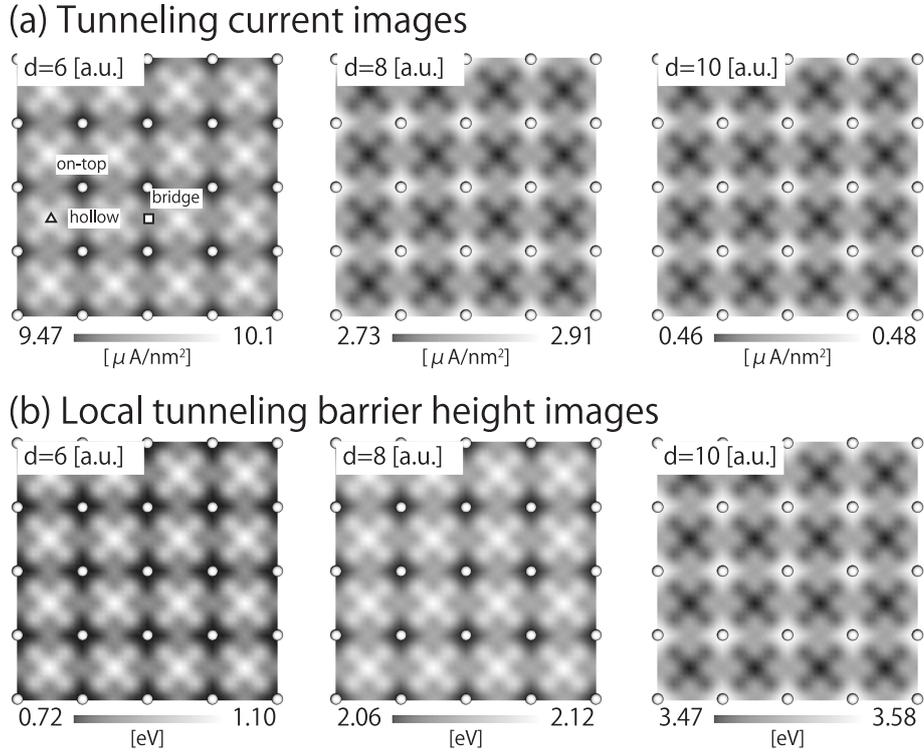


図 6.7 Calculated images of (a) tunneling current, (b) local tunneling barrier height for tip-sample separations of 6.0, 8.0, and 10.0 a.u.. Bright circles indicate the center of Al ionic cores in the first layer and the ontop sites.

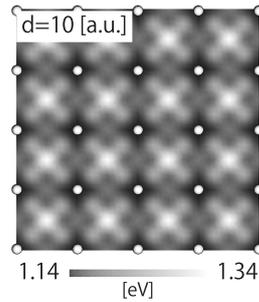


図 6.8 Calculated images of maximum barrier height for tip-sample separation of 10.0 a.u..

エネルギー期待値 $\langle E_z \rangle$ を

$$\langle E_z \rangle = \frac{\int_{E_F} dE_z E_z D(E_z)}{\int_{E_F} dE_z D(E_z)}. \quad (6.1)$$

で定義する.

表 6.3 に、各サイトの $\langle E_z \rangle$ を示す. 表 6.3 より、全ての探索 - 試料間距離で各サイトの $\langle E_z \rangle$ の大小関係は、hollow > bridge > on-top となっている. $\langle E_z \rangle$ は電子がトンネルに使える運動エネルギーであるので、 $\langle E_z \rangle$ が大きい方が小さい方に比べ閉じ込め効果は小さいと言える. 従って、この結果から全ての探針 - 試料間距離で on-top サイトの閉じ込め効果が一番強く、hollow

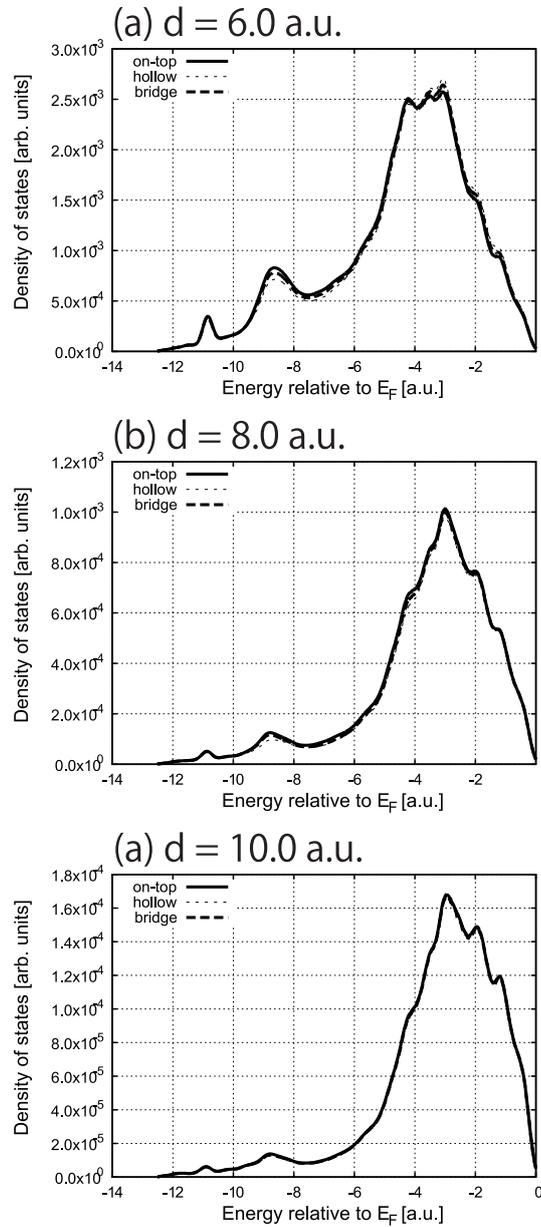


図 6.9 Calculated density of states near the surface and tip atom as functions of kinetic energy for motion in surface normal direction, E_z . Solid, dotted and dashed lines denote the density of states for the on-top, hollow and bridge sites at the tip-sample separations of 6.0, 8.0, and 10.0 a.u., respectively.

サイトの閉じ込め効果が小さいことが分かる。ゆえに、探針 - 試料間距離が 10.0 a.u. の LBH のサイト依存性は、 $\langle E_z \rangle$ から理解できる。しかし、それ以外の探針 - 試料間距離での LBH のサイト依存性は、閉じ込め効果からは理解できないことが分かった。

表 6.3 Table of calculated LBH at the tip-sample separation of 6.0, 8.0 10.0 and 11.2 a.u.

Distance [a.u.]	$\langle E_z \rangle$ [eV]		
	on-top	hollow	bridge
6.0	-4.480	-4.331	-4.415
8.0	-3.556	-3.463	-3.518
10.0	-3.159	-3.133	-3.146

6.4 本章のまとめ

本章では、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。LBH は探針 - 試料間距離によって異なるサイト依存性を示すことが分かった。探針 - 試料間距離が 10.0 a.u. の場合、LBH のサイト依存性は、 E_z に関する状態密度を用いた表面垂直方向の運動エネルギーの期待から説明できることが分かった。しかし、探針 - 試料間距離が 8.0 a.u. の場合、LBH のサイト依存性を、この期待から説明できないことが分かった。探針 - 試料間距離がトンネル領域の場合、LBH は閉じ込め効果から説明できるが、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予想される。この効果について調べることは今後の課題である。

第7章

アルカリ金属吸着の LBH への影響

7.1 本章の目的

金属表面へのアルカリ金属の吸着は、様々な電子の性質を示す最も簡単な化学結合の系の一つとして長い間研究されてきた。アルカリ金属は電気陰性度が小さく、その吸着量と共に表面の仕事関数が減少することが古くから知られている [84]。Hohlfeld 等 [85] は、Al(111) 表面の仕事関数への Cs 原子吸着の影響について実験的に調べ、図 7.1 に示すように仕事関数が Cs の被覆率の増加と共に減少することを示した。

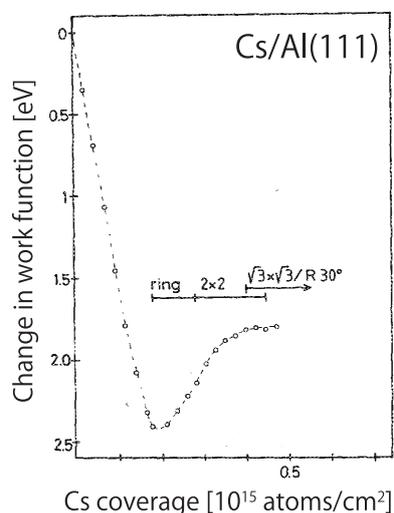


図 7.1 Work function of Al(111) as a function of Cs coverage, where monolayer coverage ($\Theta = 0.33$) corresponds to 0.47×10^{15} atoms/cm². The coverage range in which the different LEED structures are observed is also indicated [85].

Ishida は [88], Na 原子をジェリウム電極に吸着させたモデルを用いてアルカリ金属の吸着による仕事関数の変化を理論的に調べ、吸着原子と試料表面の間の共有結合性の弱体化がアルカリ金属吸着による仕事関数の減少の原因であることを示した。

最近, Sasaki 等 [77] は, STM を用いて Cs 原子を吸着させた Pt(111) 面上の LBH の詳細な測定を行い, 図 7.2 に示すような LBH の被覆率依存性を報告した。図 7.2(a)-(d) は, Cs の被覆

率が0, 0.05, 0.1, 0.12, 0.2 MLのPt(111)表面上のLBHの値のそれぞれのヒストグラムである。図7.2より、Csの被覆率が高くなるとLBHの平均値が小さくなるのが分かり、この傾向は仕事関数の測定結果と同じである。

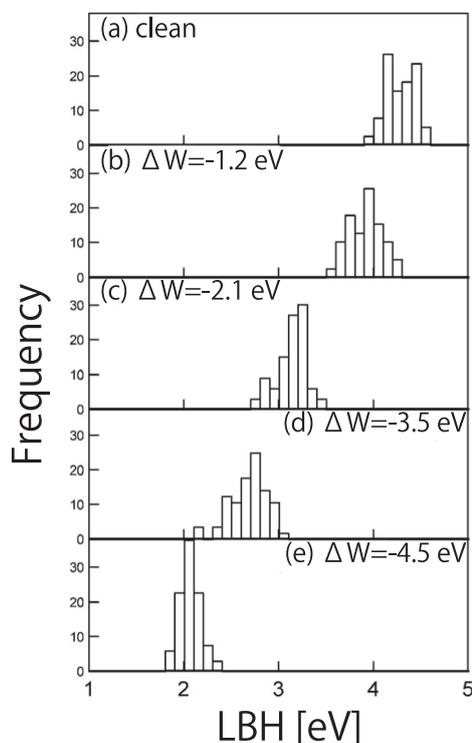


図 7.2 Histograms of the LBH obtain from the $I - z$ characteristics measured at randomly chosen tens of points on the Cs-deposited Pt(111) surfaces, whose changes in macroscopic work function are given in the figure[77].

これまで述べたように、アルカリ吸着原子による仕事関数の減少については理論的な研究が行われているが、LBHへのアルカリ吸着原子による影響についての理論的研究はなされていない。そこで、本章では、Al(100)面上に吸着したアルカリ金属のLBHへの影響、特にバイアス極性について調べることを目的とする。

7.2 計算モデル

図7.3に、試料表面の計算モデルを示す。図7.3(a)-(d)は、Al(100)面上にNa原子を1, 4, 5, 9個それぞれ吸着したモデルを示している。単位胞中に吸着させたNa原子の数をクラスターサイズと呼ぶこととする。なお、単位胞中のAl(100)の1層に含まれる原子は9個なので、被覆率に換算すると、1/9, 4/9, 5/9, 9/9となる。一方、探針には、半無限のジェリウム電極にAl原子を1個吸着させたモデルを用いる。探針-試料間距離は、吸着したNa原子からAl原子までの距離で定義し、15.6 a.u.と16.0 a.u.を用いる。バイアス電圧は、試料電圧として+50 mVと-50 mVを印加した。なお、計算機資源の問題から構造最適化は行っていない。

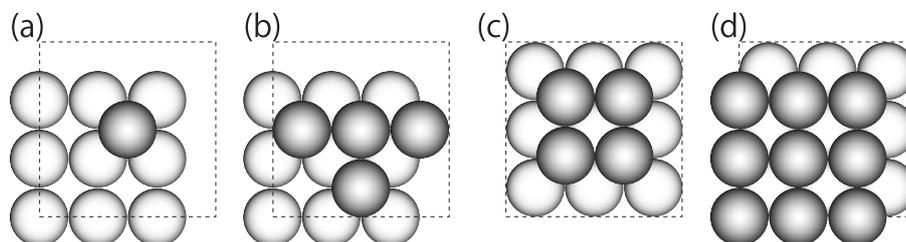


図 7.3 Schematic representation of Na adsorbed on Al(100) surface. (a) 1 Na atom, (b) 4 Na atoms, (c) 5 Na atoms, and (d) 9 Na atom. Bright circles are Al ionic cores and Dark circles are Na ionic cores. Dashed line denotes a area of a unit cell.

7.3 被覆率依存性

図 7.4 に、LBH のクラスタサイズ依存性を示す。クラスタサイズとは単位胞当りの Na 原子の数であり、これは被覆率に対応する。図 7.4 より、LBH はクラスタサイズに対して非線形な振

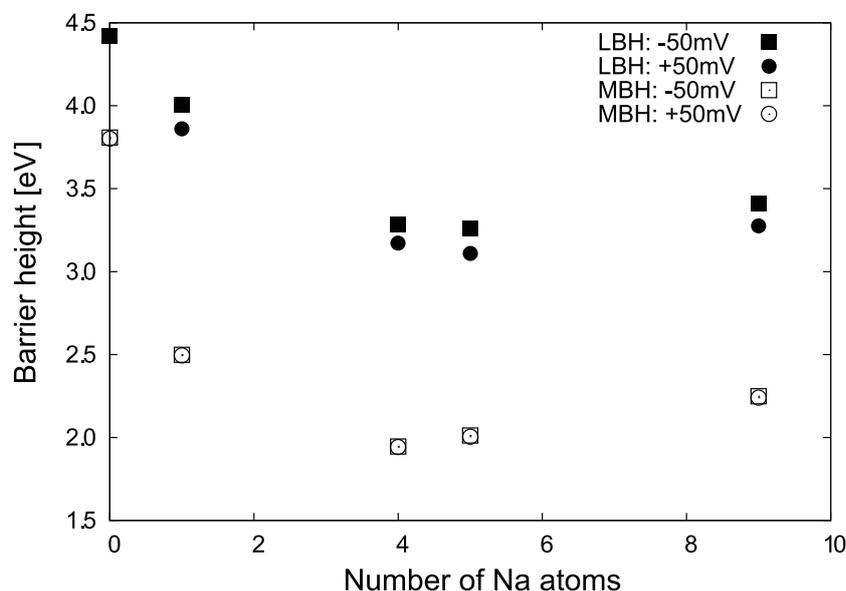


図 7.4 Calculated maximum barrier height and local tunneling barrier height as a function of a number of Na atom on the Al(100) surface.

る舞いをする事が分かる。LBH はクラスタサイズの増加と共に減少し、クラスタサイズが 5 で最小値を取り、クラスタサイズが 9 で増加する。この結果は、ジェリウム模型を用いて Na 吸着による仕事関数の被覆率依存性を調べた Ishida [88] の結果と一致している。さらに、Sinsarp 等 [77] の Pt(111) 表面に Cs 原子を吸着させ Kelvin プロブ接触電位差法で測定された仕事関数の被覆率依存性と定性的に一致している。図 7.4 の最も特徴的な点は、LBH はバイアス極性依存性を示すことである。つまり、全てのクラスタサイズで、試料電圧 +50 mV の LBH が、

-50 mV の LBH よりも大きいことが分かる．一方，MBH はバイアス極性依存性を示さないで，LBH のバイアス極性依存性は MBH のバイアス極性依存性からは説明できない．

Ishida[88] により，アルカリ金属吸着による仕事関数の被覆率依存性に関しては，吸着原子と表面の電子軌道の混成が重要な役割を果たすが示された．双極子分布 (Dipole density) は結合次数密度 (Bond order density) に強い類似性を示し，これは吸着原子と表面の電子状態は混成による吸着原子の分極が吸着原子の双極子に重要な役割を果たすことを意味している．従って，吸着原子の双極子の被覆率依存性は，吸着原子と表面の結合の共有結合性の弱体化によると結論付けられている．そこで，LBH のクラスタサイズ依存性を調べるために，結合次数分布を調べる．まず，波動関数 ψ_i^Θ を用いて結合子分布を

$$\beta_{as}(\varepsilon, \Theta) = \sum_i [\psi_i^\Theta(\mathbf{r}_1)]^* \psi_i^\Theta(\mathbf{r}_2) + c.c. \quad (7.1)$$

と定義する．ここで Θ は被覆率を表し， $\mathbf{r}_{1/2}$ はそれぞれ Al(100) 表面第 1 層の Al 原子と吸着した Na 原子の中心位置とする．

図 7.5(a)-(d) に，クラスタサイズが 1/9，4/9，5/9，9/9，それぞれの結合次数分布を示す． β_{as} の正負は，結合状態と反結合状態をそれぞれに対応している．図 7.5 より，クラスタサイズが

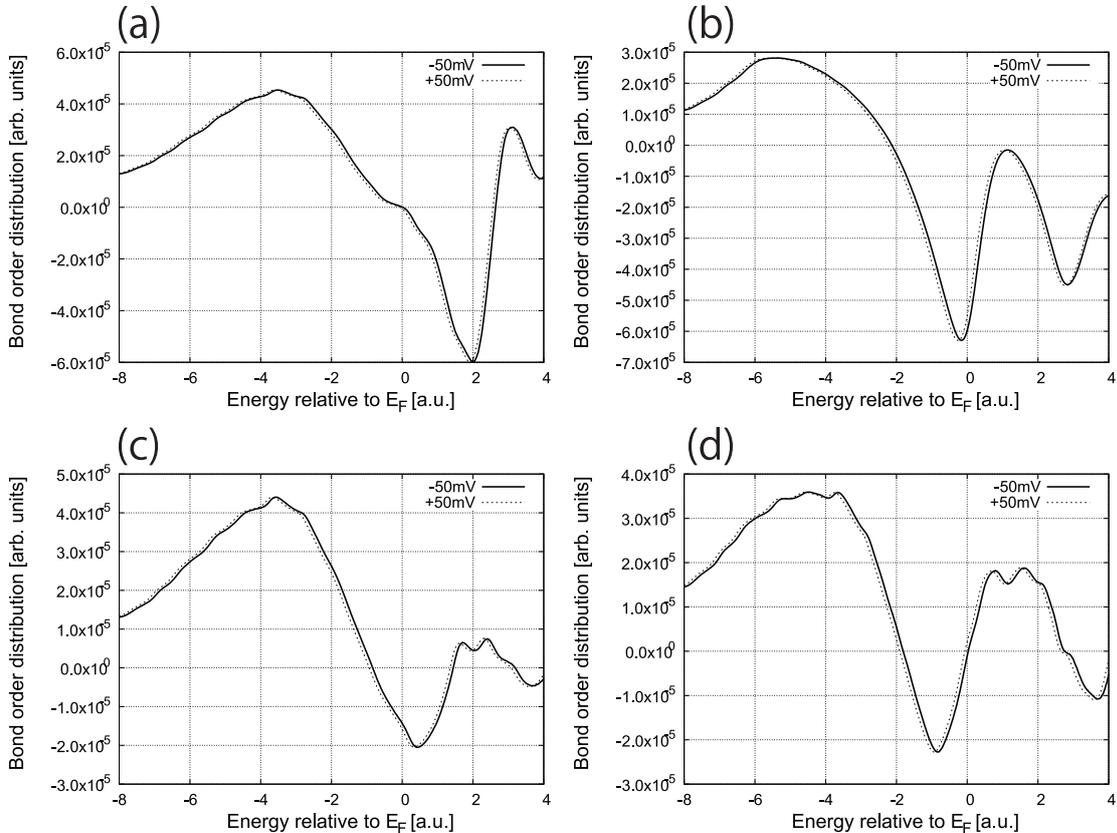


図 7.5 The calculated bond-order densities of the Na-Al bond. Solid and dotted lines denote the bond-order densities for the sample bias voltage of -50 mV and +50 mV, respectively.

1/9 の場合, Fermi 準位が結合状態と反結合状態の境になっていることが分かる. さらに, クラスタサイズが大きくなるに従い, Fermi 準位付近では反結合状態となることも分かる. この傾向は Ishida の結果と一致することから, LBH のクラスタサイズ依存性は吸着原子と試料表面の間の共有結合性の弱体化に起因すると結論付けられる. また, 全てのクラスタサイズで, 試料バイアス電圧が -50 mV の結合次数密度に比べ, $+50$ mV の結合次数密度はエネルギーの低い方へシフトしていることが分かる. 結合次数密度がエネルギーの低い方へシフトすることは, LBH の減少を引き起こす. 従って, バイアス電圧による結合次数密度の変化も LBH のバイアス極性依存性の要因の一つだと考えられる. 試料バイアス電圧が負の場合, 試料の Fermi 準位が探針の Fermi 準位よりも高いために, 試料の電荷は試料から真空へ移動する. 一方, 試料バイアス電圧が正の場合は, 負の場合と逆に, 探針の Fermi 準位が試料の Fermi 準位が高いために, 試料の電荷は表面付近から試料方向へ移動する. 結合次数密度の変化は, バイアス電荷による電荷密度の変化が原因と考えられる.

次に, LBH のバイアス極性依存性の原因を調べるために, E_z に関する状態密度に注目する. 図 7.6 に, それぞれのクラスタサイズの E_z に関する状態密度を示す. 図 7.6 より, クラスタサイ

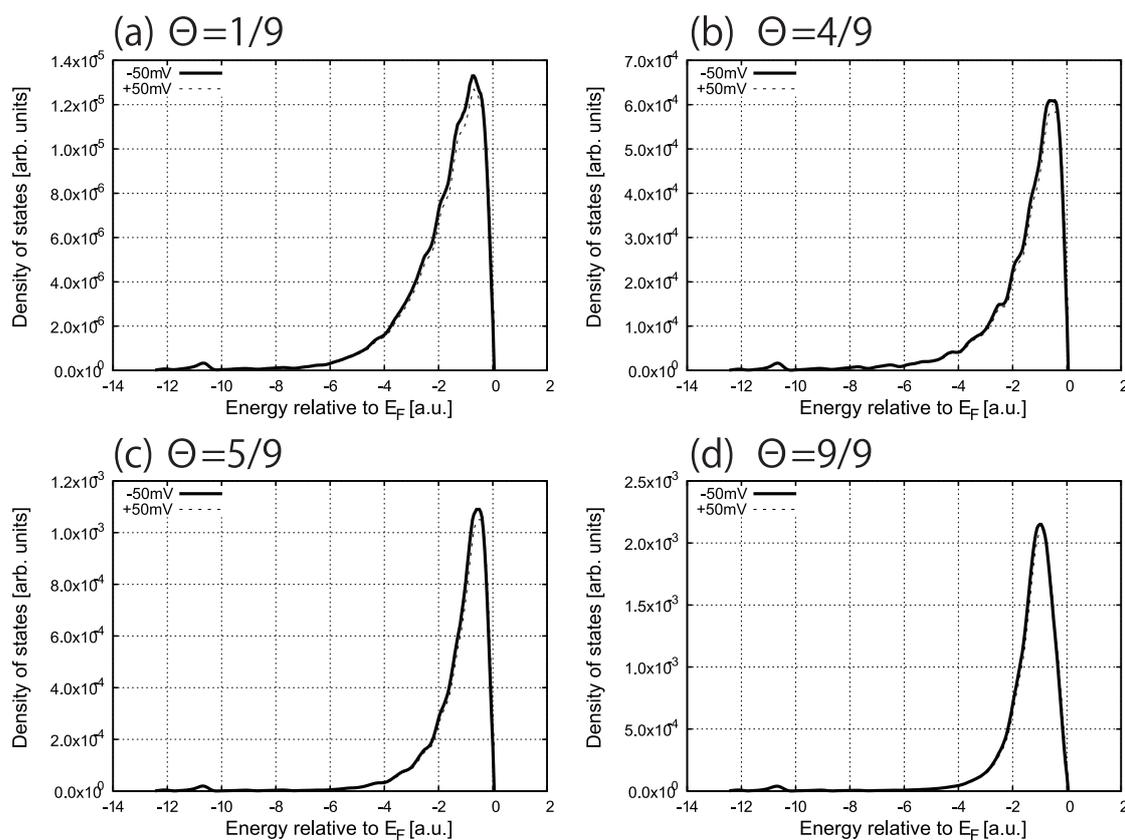


図 7.6 Calculated density of states as functions of kinetic energy for motion in surface normal direction, E_z . Solid and dotted lines denote the density of states for the bias voltages of $+50$ mV and -50 mV, respectively.

ズによらず試料電圧が -50 mV の場合の状態密度が, 試料電圧が $+50$ mV の状態密度よりも大

表 7.1 Expectation value of E_z for the number of Na atoms in a unit cell.

Sample bias voltage	1	4	5	9
+50mV	-1.786	-1.599	-1.267	-1.360
-50mV	-1.826	-1.639	-1.310	-1.407

きいことが分かる.

E_z の状態密度の違いを明確にするために, 4.6 式で定義される E_z の期待を比較する. 表 7.1 に, クラスタサイズによる $\langle E_z \rangle$ の値を示す. 表 7.1 から, 試料バイアス電圧が -50 mV の $\langle E_z \rangle$ が, $+50$ mV の $\langle E_z \rangle$ よりも常に大きいことが分かる. $\langle E_z \rangle$ は電子がトンネルに使える運動エネルギーであるので, $\langle E_z \rangle$ が小さいと閉じ込め効果は大きい. つまり, $\langle E_z \rangle$ が小さい方が LBH は大きくなる. ゆえに, 負試料バイアス電圧に比べ, 正試料バイアス電圧の LBH が大きくなる. 従って, この期待値 $\langle E_z \rangle$ も LBH のバイアス極性依存性の要因の一つだと言える.

7.4 本章のまとめ

本章では, 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することが分かった. 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 E_z に関する状態密度の変化の 2 つが要因だと考えられる.

第 8 章

総括

本論文は、走査型トンネル顕微鏡で測定される局所トンネル障壁高さに関して理論的な基礎研究をまとめたものである。本章においてその内容を総括する。

8.1 本研究の要約

第 3 章「表面第 2 層の欠陥の LBH への影響」では、BSDF 法を用いて、Al(100) 表面第 2 層の欠陥の LBH への影響について解析を行った。特に、LBH の探針 - 試料間距離依存性とバイアス電圧依存性を議論した。

LBH の探針-試料間距離依存性から、計算した距離の範囲では、STM 像では欠陥位置は明るく、LBH 像では暗くなることが分かった。有効ポテンシャルから求まる、実際にトンネル電子が感じる本当の障壁高さの MBH の欠陥位置と理想位置での差は、LBH の差と比較して、とても小さいことが分かった。これらの結果は、エネルギー E が $E_F - 0.3 \text{ V} \leq E \leq E_F$ の範囲の状態密度の差と試料表面付近の電荷密度の減衰率、これら 2 つのことから説明することができる。

さらに、欠陥表面と理想表面の両方で LBH はバイアス極性依存性を示すことが分かった。欠陥表面での LBH のバイアス極性依存性は、理想表面の LBH のバイアス極性依存性とは反対の傾向を示すことも分かった。これらの結果は、表面電気 2 重層の視点からは説明できず、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。

LBH の観測されたバイアス電圧依存性から有益な情報を引き出す方法をまだ確立できてはいない。しかしながら、本研究で明らかになった LBH への電子状態の影響は観測データを解釈するために重要になるはずである。印加されたバイアス電圧や電流による構造緩和等の LBH への影響を明確にすることは、今後の重要な課題である。

第 4 章「探針原子種の LBH への影響」では、BSDF 法を用いて Al(100) 表面上の LBH への探針原子種 (Al 探針と Na 探針) の影響について解析を行った。特に、LBH の探針試料間距離とバイアス極性の依存性に注目した。探針試料間距離依存性に関しては、二種類の原子種で測定される LBH の差は、MBH の差よりも大きいことが分かった。Na 探針で測定される LBH のバイ

アス極性依存性は、Al 探針で測定される LBH のバイアス極性依存性とは逆の傾向を示すことも分かった。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る。

第 5 章「測定方法の違いによる LBH への影響」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。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 の値を与えることが分かった。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 の変化分に比べ小さいことが分かった。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が小さくなると、探針 - 試料間距離は大きくなる。実験的に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、これら 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。直接法と変調法で LBH のバイアス電圧依存性が実験的に調べられ、変調法で測定された LBH が直接法で測定された LBH よりも小さいという報告がなされている。理論解析の結果、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により、測定結果を説明することができることが分かった。

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 サイトが一番大きい値となるが、LBH は hollow サイトが一番大きい値となった。これらを視覚的に理解するために、トンネル電流像と LBH 像を作成した。LBH のサイト依存性の原因を調べるために、 E_z に関する状態密度による表面垂直方向の運動エネルギーの期待に注目した。その結果、探針 - 試料間距離が 10.0 a.u. では、LBH のサイト依存性をこの期待で説明できることが分かった。それ以外の探針 - 試料間距離ではこの期待では LBH のサイト依存性を説明できないことも分かった。

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することが分かった。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 E_z に関する状態密度の変化の 2 つが要因だと考えられる。

8.2 今後の展望

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いる。しかし、半導体表面上の LBH の理論解析はほとんど行われていない。半導体はバンドギャップ等の金属と異なる特性を持ち、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調べることは重要である。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。また、半導体表面上に吸着した有機分子の LBH 測定は、吸着分子のキャパシタンスの評価に利用されている。しかし、半導体表面上の吸着分子の LBH の理論解析はほとんど行われておらず、キャパシタンスの評価式の妥当性等は十分に議論されているとは言えない。有機分子エレクトロニクス観点から、LBH を用いた有機分子のキャパシタンス測定は重要な評価技術であり、LBH の理論解析はこの技術進歩に大いに貢献できることが期待される。

付録 A

閉じ込め効果について

ここでは 2 次元円柱ポテンシャルを用いて閉じ込め効果について説明する．図 A.1 に，2 次元円柱ポテンシャルを示す．このポテンシャル $V(r)$ は，

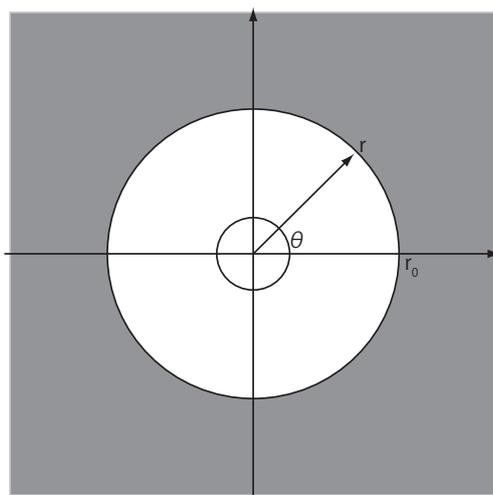


図 A.1 Schematic illustration of 2 dimensional potential.

$$V(r) = \begin{cases} 0 & (r < r_0 \text{ のとき}) \\ \infty & (r_0 < r \text{ のとき}) \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

で定義される．このポテンシャル中の Schrödinger 方程式は，極座標を用いると，

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] R(r)\Theta(\theta) = ER(r)\Theta(\theta) \quad (\text{A.2})$$

と表せ，ポテンシャルの定義より，境界条件は，

$$R(r) = \begin{cases} \text{有限} & (r < r_0 \text{ のとき}) \\ 0 & (r_0 < r \text{ のとき}) \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

となる．系の回転対称性より回転方向 θ については，

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta) = \hbar n \Theta(\theta) \quad (\text{A.4})$$

を満足する。従って、 $\Theta(\theta) = Ae^{in\theta}$ となる。ただし、 n は整数である。A.4 式を A.2 式に代入すると、

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{n^2}{r^2} \right] R(r) = -\frac{2mE}{\hbar^2} ER(r) \quad (\text{A.5})$$

となる。ここで $r = a\zeta$ と置くと A.5 式は、

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \zeta} \right] R(r) + \left[1 - \frac{n^2}{\zeta^2} \right] R(r) = 0 \quad (\text{A.6})$$

となる。ただし、 $a = \hbar/\sqrt{2mE}$ である。A.7 式は Bessel の微分方程式であり、その一般解は Bessel 関数 $J_n(\zeta)$ である。境界条件 A.3 は、 $r = r_0$ で Bessel 関数 $J_n(\zeta)$ が 0 になることと同値である。従って、Bessel 関数 $J_n(\zeta)$ の m 番目に 0 となる ζ の値を Z_{nm} とすると、 $\zeta = r\sqrt{2mE}/\hbar$ より、 $Z_{nm} = r_0\sqrt{2mE}/\hbar$ となる。従って、エネルギー固有値は、

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{Z_{mn}}{r_0} \right]^2 \quad (\text{A.7})$$

となる。例えば、 $(m, n) = (1, 0)$ の場合、 Z_{01} は 2.40483 なので、半径 $r_0 = 3.0 [\text{\AA}]$ と $r_0 = 3.2 [\text{\AA}]$ のエネルギー差は、0.296 eV となる。このポテンシャルの半径の変化により、固有エネルギーが変わることが閉じ込め効果である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり，御指導御鞭撻を頂き，貴重な御助言と励ましの御言葉を賜りました東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 渡邊聡教授に心から感謝申し上げます。

また，ご多忙のおり本論文の内容を詳しくご検討頂き，有益なご教授を賜りました日本大学大学院理工学研究科電子工学専攻 山本寛教授，理工学研究科電子工学専攻 高橋芳浩教授，理工学研究科物理学専攻 鈴木潔光教授に深く感謝致します。

情報教育の研究を通じてご支援いただいた情報教育研究センターに感謝致します。

最後に，長きに渡り日頃の生活を支えてくれた家族に深く感謝します。

参考文献

- [1] 塚田捷: 仕事関数, 物理学 One point-21, 共立出版, (1983).
- [2] M. Cardona and L. Ley (ed.), Photoemission in Solids I, Topics in Applied Physics, Vols 26 and 27, Springer, Berlin, (1978).
- [3] P. A. Anderson, Phys. Rev. **47**, 958 (1935).
- [4] R. S. Polizzotti and G. Erhlich, Surf. Sci. **91**, 24 (1980).
- [5] K. Wandelt, Appl. Surf. Sci. **111**, 1 (1997).
- [6] R. Fischer, S. Schuppler, N. Fischer, Th. Fauster, and W. Steinmann, Phys. Rev. Lett. **70**, 654 (1993)
- [7] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982).
- [8] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [9] G. Binnig and H. Rohrer, Surf. Sci. **126**, 236 (1983).
- [10] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **56**, 1972 (1986).
- [11] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, Surf. Sci. **181**, 346 (1987).
- [12] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930, (1986).
- [13] R. Wiesendanger, L. Eng, H. R. Hidber, P. Oelhafen, L. Rosenthaler, U. Staufer, and H.-J. Güntherodt, Surf. Sci. **189/190**, 24 (1987).
- [14] N. D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B **1**, 4555 (1970).
- [15] N. D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B **3**, 1215 (1971).
- [16] R. Pascal, Ch. Zarnitz, M. Bode, and R. Wisendanger, Phys. Rev. B **56**, 3636 (1997).
- [17] A. Messiah, "Quantum Mechanics", Mineola, USA: Dover Publications, Inc. (1961).
- [18] N. D. Lang, Phys. Rev. B **37**, 10395 (1988).
- [19] N. D. Lang, Phys. Rev. B **36**, 8173 (1987).
- [20] S. Ciraci and A. Baratoff, Phys. Rev. B **42**, 7618 (1990).
- [21] K. Hirose and M. Tsukada, Phys. Rev. Lett. **73**, 150 (1994).
- [22] K. Hirose and M. Tsukada, Phys. Rev. B **51**, 5278 (1995).

- [23] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1962).
- [24] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [25] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [26] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B854 (1964).
- [27] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [28] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [29] J. R. Chelikowsky, D. J. Chadi, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **23**, 4013, (1981).
- [30] H. B. Michaelson, J. Appl. Phys. **48**, 4729 (1977).
- [31] N. W. Ashcroft, Phys. Lett. **23**, 48 (1966).
- [32] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [33] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [34] R. P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [35] P. Pulay, Mol. Phys. **17**, 197 (1969).
- [36] J. S. Villarrubia and J. J. Boland, Phys. Rev. Lett. **63**, 306 (1989).
- [37] M. Brandbyge, K. Stokbro, J. Taylor, J. Mozos, and P. Ordejón, Phys. Rev. B **67**, 193104 (2003).
- [38] M. Yoon, H. Mai and R. F. Willis, Europhys. Lett. **54**, 626 (2001).
- [39] J. Yoshikawa, S. Kurokawa, and A. Sakai, Appl. Surf. Sci. **169-170**, 202 (2001).
- [40] R. J. Hamers and U. K. Köhler, J. Vac. Sci. & Technol. **A7**, 2854 (1989).
- [41] M. Sasaki, Y. amada, Y. Ogiwara. S. Yagyū, and S. Yamamoto, Phys. Rev. B **61**, 15653 (2000).
- [42] M. Hupalo and M. C. Tringides, Phys. Rev. B **65**, 115406 (2002).
- [43] Y. Hasegawa, J. A. Fia, K. Inoue, A. Sakai, and T. Sakurai, Surf. Sci. **386**, 328 (1997).
- [44] J. F. Jia, K. Inoue, Y. Hasegawa, W. S. Yang, and T. Sakurai, Phys. Rev. B **58**, 1193 (1998).
- [45] S. Kurokawa, Y. Yamashita, A. Sakai, and Y. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. **40** 4277 (2001).
- [46] S. Kurokawa, Y. Yamashita, and A. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys. **41** 4939 (2002).
- [47] V. A. Ukraintsev, Z. Dohnalek, and J. T. Yates Jr., Surf. Sci. **388** 132 (1997).
- [48] H. Fukumizu, S. Kurokawa and A. Sakai, Surf. Sci. **441** 542 (1999).
- [49] R. Akiyama, T. Matsumoto, and T. Kawai, Phys. Rev. B **62**, 2034 (2000).
- [50] J. K. Spong, H. A. Mizes, L. J. LaComb Jr, M. M. Dovek, J. E. Frommer, and J. S. Foster, Nature(London) **338**, 137 (1989).
- [51] J. R. Hahn and H. Kang, Phys. Rev. B **60**, 6007 (1999).

-
- [52] J. R. Hahn, H. Kang, S. Song, and I. C. Jeon, *Phys. Rev. B* **53**, 1725 (1996).
- [53] N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **45**, 13599 (1992).
- [54] N. D. Lang, A. Yacoby, and Y. Imry, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1499.
- [55] K. Hirose, doctoral thesis, The University of Tokyo, 1994.
- [56] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **112**, 685 (1958).
- [57] K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **53**, 11091 (1996).
- [58] N. Kobayashi, K. Hirose, and M. Tsukada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 3710 (1996).
- [59] E. Tekman and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **42**, 1860 (1990).
- [60] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995, p. 28.
- [61] B. Marchon, P. Bernhardt, M. E. Bussell, G. A. Somorjai, M. Salmeron, and W. Siekhaus, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1166 (1987).
- [62] Y. Kuk and P. J. Silverman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 289, (1990)
- [63] M. Weimer, J. Kramar and J. D. Baldeschwieler, *Phys. Rev. B* **39**, 5572 (1989).
- [64] R. M. Silver, J. A. Dagate, and W. Tseng, *J. Appl. Phys.* **76**, 5122 (1994).
- [65] S. Hearne and G. Hughes, *Appl. Surf. Sci.* **123/124**, 176 (1998).
- [66] W. Mizutani, T. Ishida, N. Choi, T. Uchihashi, and H. Tokumoto, *Appl. Phys. A* **72** S181 (2001).
- [67] S. Yagyu and M. Yoshitake, *Surf. Sci.* **532-535**, 1136 (2003).
- [68] S. Yagyu and M. Yoshitake, *J. Vac. Sci. Technol.* **A21**, 1294 (2003).
- [69] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985).
- [70] R. W. Zehner, B. F. Parsons, R. P. Hsung, and L. R. Sita, *Langmuir* **15** (1999) 1121.
- [71] M. Komai, M. Sasaki, R. Ozawa, and S. Yamamoto, *Appl. Surf. Sci.* **146**, 158 (1999).
- [72] S. C. Meepagala and F. Real, *Phys. Rev. B* **49**, 10761 (1994).
- [73] Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki, and S. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 7501 (2002).
- [74] Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki, and S. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 4898 (2004).
- [75] A. Sinsarp, Y. Yamada, M. Sasaki, and S. Yamamoto, *Appl. Surf. Sci.* **237**, 583 (2004).
- [76] A. Sinsarp, Y. Yamada, M. Sasaki, and S. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 4882 (2003).
- [77] M. Sasaki and S. Yamamoto, *J. Vac. Sci. Jap.* **50**, 315 (2007).
- [78] L. Olesen, M. Brandbyge, M. R. Sørensen, K. W. Jacobsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1485 (1996).

- [79] C. J. Chen and J. Hammers, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 503 (1991).
- [80] Y. Takada, *Phys. Rev. B* **47**, 3482 (1993).
- [81] M. Ishitobe and J. Chihara, *J. Phys.: Condens. Matter.* **4**, 3679 (1992).
- [82] W. -D.Schöne, W. Ekardt, and J. M. Pacheco, *Phys. Rev. B* **50**, 11079 (1994).
- [83] D. Ostermann, G. Walther, and K. D. Schierbaum, *Phys. Rev. B* **71** 235416 (2005).
- [84] J. Hölzl, F. K. Schulte, and H. Wagner, *Solid Surface Physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Vol. 85 (1979).
- [85] A. Hohlfeld, M. Sunjic, and K.Horn, *J. Vac. Technol. A* **5**, 679 (1987).
- [86] H. Kim and Y. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 206801 (2015).
- [87] H. Kim and Y. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **93**, 075409 (2016).
- [88] H. Ishida, *Phys. Rev. B* **38**, 8006, (1988).
- [89] Y. Gohda, doctoral thesis of the University of Tokyo, 2003.
- [90] Y. Gohda Y. Nakamura, K. Watanabe, and S. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1750 (2000).
- [91] Y. Gohda and S. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 177601 (2001).
- [92] Y. Gohda and S. Watanabe, *Surf. Sci.* **516**, 265 (2002).
- [93] Y. Gohda and S. Watanabe, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 4685.
- [94] C. Hu, Y. Gohda, S. Furuya, and S. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 4639.
- [95] C. Hu, doctoral thesis of the University of Tokyo, 2004.
- [96] S. Furuya, Y. Gohda, N. Sasaki, and S. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 989 (2002).
- [97] S. Furuya, doctoral thesis of the University of Tokyo, 2006.
- [98] H. Totsuka, Y. Ghoda, S. Furuya, and S. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 1172 (2002).
- [99] H. Totsuka, Y. Ghoda, S. Furuya, and S. Watanabe, *Phys. Rev. B* **70**, 155405 (2004).

業績リスト

査読付学術論文誌

1. H. Totsuka, Y. Gohda, S. Furuya and S. Watanabe, "First-Principles Study of Apparent Barrier Height", Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L1172(2002).
2. H. Totsuka, Y. Gohda, S. Furuya and S. Watanabe, "Theoretical analysis of the bias-voltage dependence of the apparent barrier height", Phys. Rev. B **70**, 155405(2004).
3. H. Totsuka, S. Furuya and S. Watanabe, "Theoretical Analysis of Apparent Barrier Height on an Al Surface: Difference by Measurement Methods", Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 5459 (2005).
4. H. Totsuka, S. Furuya and S. Watanabe, "Theoretical analysis of effect of tip atomic species on apparent barrier height on Al(100) surface", Ultramicroscopy **108**, 11(2007).

国際会議プロシーディング

1. H. Totsuka, Y. Gohda, S. Furuya and S. Watanabe, "Theoretical Analysis of the Bias Voltage Dependence of Apparent Barrier Height", 12th international conference on scanning tunneling microscopy/spectroscopy and related techniques (Eindhoven University of Technology)

その他

1. S. Watanabe, Y. Gohda, S. Furuya, M. Tanaka, C. Hu and H. Totsuka, "Theoretical Analyses of Electric-Current Related Phenomena at Surface Nanostructures under Strong Local Electric Field", Activity Report 2003, Supercomputer Center, ISSP, University of Tokyo, p.34-44 (2003).
2. S. Watanabe, H. Totsuka, R. Suzuki, T. Yamamoto and K. Watanabe, "Simulation of nanoscale property measurements", OYO BUTURI Vol.74 No.8 (2005).
3. 渡邊聡, 鈴木良治, 宋応文, 戸塚英臣, "ナノ電気物性シミュレーション", スーパーコンピューティングニュース Vol.8 No. Special Issue 1 2006. 9 p. 87-95.
4. 戸塚英臣, 渡邊聡, "局所トンネル障壁高さの理論解析", 表面科学 Vol. 28, No, 10, pp.

593-600, 2007.