

原子マニピュレーションと原子コンタクト

小林 伸彦・塚田 捷

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(1997年12月2日受理)

Atom Manipulation and Atomic Contact

Nobuhiko KOBAYASHI and Masaru TSUKADA

Department of Physics, Graduate School of Science, University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received December 2, 1997)

Scanning tunneling microscopy (STM) has made it possible not only to observe atomic structures and electronic states of surfaces with atomic resolutions but also to modify surface structures in atomic scale. To investigate atomic processes and electronic processes induced by the STM tip, a first-principles recursion-transfer matrix (RTM) method has been developed. In this article the RTM method is introduced, and examples of application of the method to atom manipulation and atomic contact are presented. Adiabatic potential surfaces of atom extracted from a silicon surface to an aluminum tip under applied bias voltage are calculated, and decrease of activation barrier is discussed in terms of the changes of electron density distributions around the atom. Current density and tunneling barrier distributions are also clarified in detail, and the formation of atomic contact with approach of a tip is described.

1. はじめに

走査トンネル顕微鏡¹⁾は表面構造や表面電子状態を原子尺度で観察することを可能とした強力な実験方法であるが、表面を原子尺度で加工するための画期的な手法を提供することにもなった²⁾。すなわち、探針によって望みの位置から原子を引き抜いたり、移動させたり、探針から付加していくことが可能であり、興味深い実験例が報告されている。また探針の直下では、表面上の原子の拡散が大きく影響を受けることも示唆される。このような探針によって誘導される原子過程は、どのようなメカニズムに支配されているのだろうか？ その解明は理論研究に突き付けられた、困難であるが重要な課題である。

理論の立場から、こうした探針で誘導される原子的あるいは電子的素過程の解明がどのような問題をはらんでいるかを考えてみる。このような素過程の多くは、探針と表面間のナノメートル以下の領域での電界や電流の極端な集中によって駆動される現象と考えられる。そのため著しい非平衡状態の中で素過程が起こるという特徴があり、従来の平衡状態からの摂動論的なアプローチが適用できなくなっている。例えば探針と表面間に大きなバイアス電圧がかかっているとすると、この系は二つのフェルミ準位をもつ系すなわち非平衡系として始めから記

述しなければならない。この非平衡系が定常的に持続できるのは電子の流れがあることによって保障されている。すなわち、この系は本質的に開放系なのである。このようなことから、探針で誘導される素過程を第一原理の立場から理解するためには、開放非平衡系の電子状態を非経験的に計算する理論的な方法論が必要とされる理由がわかるであろう。

こうした目的のために、筆者らのグループで開発された理論が、第一原理リカージョン・伝達行列法である。この方法は開放非平衡系の記述を目的とする一方、トンネル領域での波動関数を精密に発散の困難なしに計算することをも可能としている。すなわち、トンネル領域の波動関数は指数関数的にその大きさが数桁以上にわたって変動しているが、ここで問題とする素過程の記述にはその値を定量的に決定することが要請される。通常のLCAO法やWKB法では、この精度で波動関数の裾を計算することは不可能であり、また平面波展開によっても非常に困難である。しかし、本章に述べるリカージョン・伝達行列法は、このような問題にきわめて有効な計算手段となることが示される。

本稿では上に述べたリカージョン・伝達行列法の概説と、その応用例として表面からの原子の引き抜き反応のメカニズム、および探針・表面間の電流とコンタクト形

成を原子尺度から調べた結果について述べる。

2. 第一原理リカージョン・伝達行列法

第一原理リカージョン・伝達行列法³⁾の概略を述べる。向かい合せた半無限のジェリウム電極上に周期構造をもつ原子層を並べ、その電子状態を各々の電極から入射する散乱波として記述する。この系にかかる電圧はジェリウム電極に与える異なるフェルミレベルの差として与えられ、電流は散乱波の確率密度の流れとして表される。ジェリウムの奥深くでは電子の散乱はなくなるために、散乱波は漸近解で記述できる。この理論では真空、表面およびジェリウムの表面層付近の波動関数を多チャンネルの散乱問題として、漸近解とつながるという境界条件を満たすように解く。具体的な手続きは、次のようになる。

表面に平行な二次元方向にフーリエ展開した波動関数

$$\psi_n(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \sum_m e^{iG_m \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} U_{nm}(z) \quad (1)$$

は、多チャンネルの行列方程式に変形されたシュレディンガー方程式

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} U(z) = V(z) U(z) \quad (2)$$

$$V_{nm}(z) = \left(\frac{1}{2} |\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}|^2 - E \right) \delta_{nm} + \frac{1}{S} \int V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}_{\parallel} - \mathbf{G}_{\parallel}') \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} \quad (3)$$

を満たす。ここで U は (1) 式の $U_{nm}(z)$ を行列要素とする伝達行列であり、行列 $V(z)$ の要素 $V_{nm}(z)$ は表面に平行方向の運動エネルギーと局所密度汎関数法近似で得られるポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ の二次元フーリエ成分で与えられる。また、 $\mathbf{G}_{\parallel}$ は試料表面の逆格子ベクトルである。 z 方向に実空間のメッシュ $\{z_p; p=0, \dots, l+1\}$ をとると、Numerov 法によって方程式 (2) は 6 次近似の差分方程式に変形することができる：

$$a(z_p) U(z_{p+1}) - b(z_p) U(z_p) + c(z_p) U(z_{p-1}) = O(h^6) \quad (4)$$

$$\begin{cases} a(z_p) = I - \frac{1}{6} h^2 V(z_{p+1}) \\ b(z_p) = 2I + \frac{5}{3} h^2 V(z_p) \\ c(z_p) = I - \frac{1}{6} h^2 V(z_{p-1}) \end{cases} \quad (5)$$

ここで h はメッシュの間隔であり、 I は単位行列である。

(4) 式を数値的に解くために、伝達行列の比 (行列)

$$S(z_p) = U(z_{p+1}) U(z_p)^{-1} \quad (6)$$

を導入すると、これは次のリカージョン方程式を満たす

ことが示せる。

$$S(z_{p-1}) = (b(z_p) - a(z_p) S(z_p))^{-1} c(z_p) \quad (7)$$

一方ジェリウムの奥 ($z \leq z_0$, $z \geq z_{l+1}$) では有効ポテンシャル V_{eff} は一定値 V_L , V_R とおけるために式 (4) は逆格子ベクトルで指定される各々のチャンネルに対して独立な方程式となる。したがって左 ($z < 0$) 側の電極から入射して、反射、透過するものとしては、次の解が求められる。

$$U(z_p) = \begin{cases} (K_L^{(+)})^p \Lambda + (K_L^{(-)})^p R & (p \leq 0) \\ (K_R^{(+)})^p T & (p \geq l+1) \end{cases} \quad (8)$$

$$K_{L(R)}^{(\pm)} = \begin{bmatrix} g_{L(R)}^{(\pm)}(G_{\parallel}^1) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & g_{L(R)}^{(\pm)}(G_{\parallel}^2) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & g_{L(R)}^{(\pm)}(G_{\parallel}^l) \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$g_{L(R)}^{(\pm)}(G_{\parallel}) = \begin{cases} \frac{1 + \frac{5}{6} \beta_{L(R)}^0}{1 - \frac{1}{6} \beta_{L(R)}^0} \pm i \sqrt{1 - \left(\frac{1 + \frac{5}{6} \beta_{L(R)}^0}{1 - \frac{1}{6} \beta_{L(R)}^0} \right)^2} & (E - \frac{1}{2} |\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}|^2 > V_{L(R)}) \\ \frac{1 + \frac{5}{6} \beta_{L(R)}^0}{1 - \frac{1}{6} \beta_{L(R)}^0} \mp \sqrt{\left(\frac{1 + \frac{5}{6} \beta_{L(R)}^0}{1 - \frac{1}{6} \beta_{L(R)}^0} \right)^2 - 1} & (E - \frac{1}{2} |\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}|^2 < V_{L(R)}) \end{cases} \quad (10)$$

$$\beta_{L(R)}^0 = h^2 \left(V_{L(R)} + \frac{1}{2} |\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}|^2 - E \right) \quad (11)$$

ここで、 Λ , R , T は位相を表す対角行列、反射、透過行列である。これから境界 z_{l+1} での波動関数の比が

$$S(z_{l+1}) = K_R^{(+)} \quad (12)$$

とわかるため、任意の点での $S(z_p)$ をリカージョン方程式から求めることができる。また、 z_0 での波動関数は式 (6), (8) より

$$U(z_0) = S(z_{-1}) (K_L^{(+)} S(z_{-1}) - I) (K_L^{(+)} - K_L^{(-)})^{-1} \Lambda \quad (13)$$

と表せるので、任意の点での波動関数を式 (6) より次々に求めることができる。また、右 ($z > 0$) 側の電極から入射する波の計算も同様に行うことができる。

波動関数が解かれると、それから電荷を構成し、ハートレーエネルギーをボアソン方程式より、交換相関相互作用を局所密度汎関数法近似によって求めて $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ を構成する。電荷とポテンシャルが自己無撞着になるまで

逐次近似計算のループを回す。

3. 探針による原子の引き抜き

Si(111) 7×7表面上のアダトムの引き抜きについて調べよう。簡単のため Fig. 1 のような Si(111) 面の 2×2 構造と、三個の Al 原子より構成される探針模型を用いて計算を行う⁴⁾。Si(111) 表面は周知のように 7×7

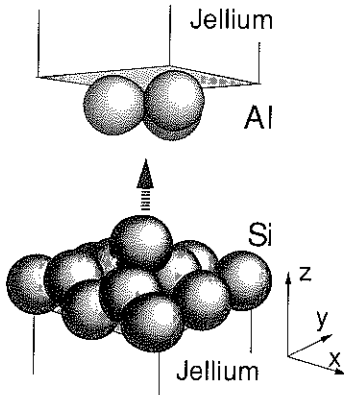


Fig. 1 Schematic representation of the model for extraction of a Si atom. Two layers of an ideal Si(111) surface with an additional layer of adatoms which mimic the 2×2 part of a DAS structure and a layer of Al trimers as a tip are attached to each jellium electrode.

構造を取るが、アダトムの引き抜きを考えた場合その原子の遠くの構造からの影響は小さいので、アダトム周辺から 2×2 構造を切り出したこのモデルでも、現象の本質は理解できる。これを用いてアダトムが吸着位置から探針のホローサイトへ移動する際の電子状態を計算し、移動原子の断熱ポテンシャル面、電子密度分布の

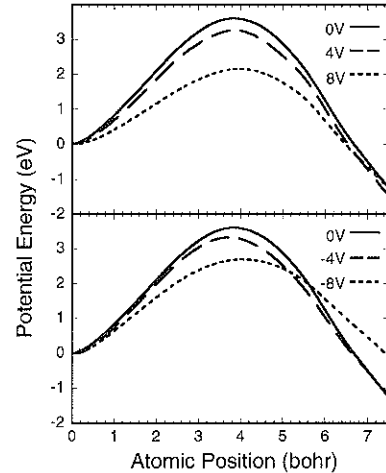


Fig. 2 Adiabatic potential surfaces as a function of the displacement of the adatom at a positive bias (top) and at a negative bias (bottom). The tip-surface distance is 11 bohrs.

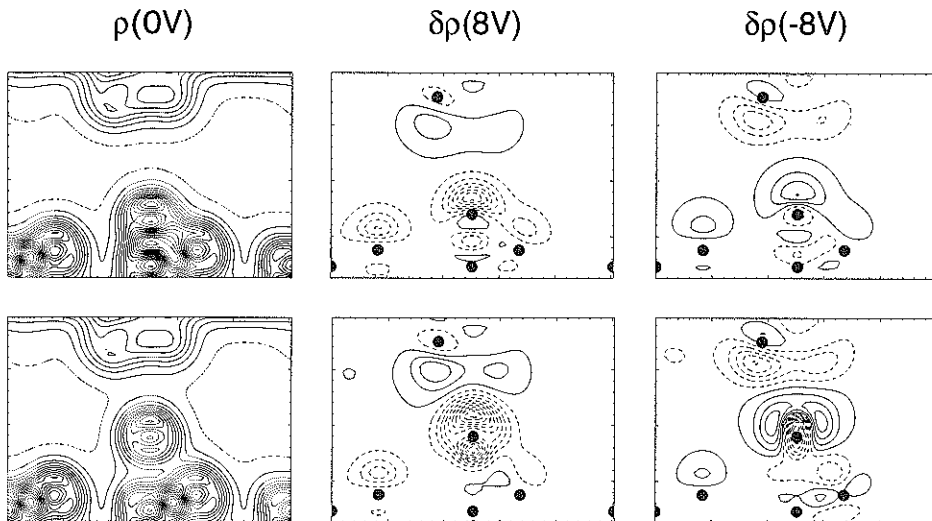


Fig. 3 Electron density and induced electron density distributions in the (110) plane. The displacement of the adatom is 0 (top) and 2.5 bohrs (bottom). The figures on the left represent electron density without bias voltage. The broken lines represent 1×10^{-3} electrons/bohr³. The solid contours are plotted in units of 5×10^{-3} electrons/bohr³. The middle and right figures represent induced electron density distributions at a surface bias of 8 V and -8 V, respectively. The contour plots are in units of 1×10^{-3} electrons/bohr³. The solid and broken lines correspond to positive and negative. The atomic positions are indicated by filled circles.

変化を議論する。探針表面間距離は 11 または 8 bohr ($1 \text{ bohr} \approx 0.0529 \text{ nm}$) とし、バイアス電圧は 0, ± 4 , $\pm 8 \text{ V}$ の場合を計算した。

Fig. 2 は探針表面間距離が 11 bohr のときの移動原子の断熱ポテンシャル面である。横軸は移動原子の安定点から探針方向への距離であり、極大値が引き抜きの活性障壁に対応する。上段と下段はそれぞれ表面バイアスが正および負の場合であり、実線が 0 V、破線と点線がそれぞれ $\pm 4 \text{ V}$, $\pm 8 \text{ V}$ である。0 V の場合引き抜きの活性エネルギーは 3.6 eV であり、バルクの凝集エネルギーよりやや低い値を示している。活性エネルギーはこの値からバイアスがかかることによって、正でも負でも減少している。Fig. 3 は 0 V の場合の電子密度分布 (左)、表面バイアスが 8 V (中) および -8 V (右) の場合の 0

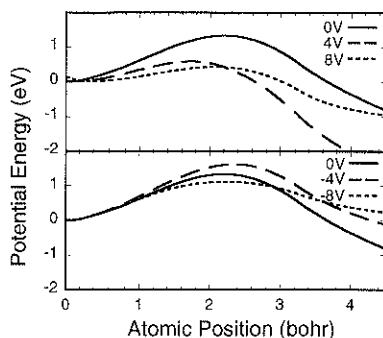


Fig. 4 Adiabatic potential surfaces as a function of the displacement of the adatom at a positive bias (top) and at a negative bias (bottom). The tip-surface distance is 8 bohrs.

V のときからの差電子密度分布である。上段は移動原子が安定点にある場合、下段は 2.5 bohr 探針側に移動した場合である。表面に正バイアスが加わると、移動原子の周辺から電子が減少して探針の前面では電子が増加している様子が良くわかる。バイアス電圧が加わるときの移動原子に働く力の変化は電子雲の変化、すなわちバイアスによる電子雲の先行によって定性的な解釈が行われる。すなわちこの増加した電子によって移動原子の探針方向への力が相対的に増え、活性障壁を下げると思われる。一方負バイアスの電子密度の変化は正の場合と比べて定性的に逆と言えるが、ここでは移動原子の探針側の領域での電子の増加によって探針方向への相対的な力が増え活性障壁を下げると思われる。

次に距離が 8 bohr の場合の結果を示す。Fig. 4 が移動原子の断熱ポテンシャル面であり、Fig. 5 が電子密度分布およびその差電子密度分布である。活性エネルギーはバイアス値が 0 V でも 1.3 eV となり 11 bohr のときと比べて減少している。これは Fig. 5 (左上) を見てもわかるように、探針表面間で波動関数の混成が起こり、近接効果が顕著に現れているためである。バイアスの効果を見ると、負バイアスでは単調な変化は見られないが、正の場合は活性障壁が著しく減少して、熱的な効果で十分飛び越えられる程度の小さな障壁になることがわかる。Fig. 5 の電子雲の変化を見ると、表面バイアスが正の場合は先ほどと同じように探針前面に増加した電子によって正にイオン化した移動原子が引き寄せられることがわかる。負の場合は移動原子だけに電子の増加が鋭く集中するのではなく、それ以外の表面側の原子周辺でも電子

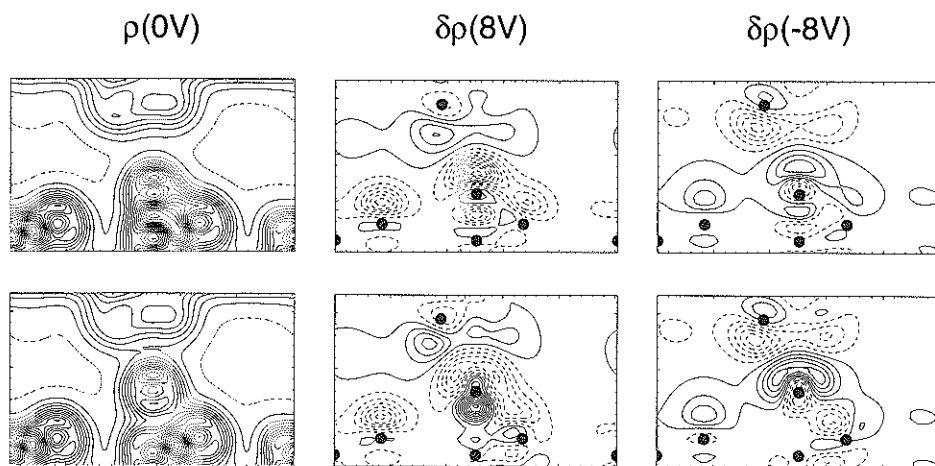


Fig. 5 Electron density and induced electron density distributions in the $(1\bar{1}0)$ plane. The displacement of the adatom is 0 (top) and 1.5 bohrs (bottom). The figures on the left represent electron density without bias voltage. The middle and right figures represent induced electron density distributions at a surface bias of 8 V and -8 V , respectively.

が増加している。このために探針側への力の増加が顕著には現れなかったものと思われる。実際の実験と比較すると、正バイアスで抜けるとする Avouris らの実験や、両バイアスで抜ける青野らの実験などは、これらの例で見られるようにバイアスによる電子状態の変化が距離によって異なることから説明されると考えられる。

4. ナノスケールコンタクトの形成

探針が著しく表面に近接するとトンネル障壁が破れ探針表面間にナノスケールコンタクトが形成される。これらの原子尺度での描像の理解のために、Al 探針および Si(111) 理想表面系の計算によるナノスケールコンタクトの形成、すなわち探針近接によるトンネル電流、トンネル障壁の変化の詳細を示す。筆者らはモデルとして Fig. 6 のようにジェリウム電極上の二層の Si(111) 理想表面、探針として正四面体型の四つの Al 原子を用いて、異なる探針表面間距離に対する電子状態を計算し、原子尺度でのトンネル電流、トンネル障壁を明らかにした⁵⁾。

Fig. 7 (上) には探針表面間距離を変化させたときのトンネル障壁の高さの移り変わりを示してある。表面バイアスを 0 または 2 V とし、障壁の高さを探針のフェルミレベルから探針表面間のポテンシャルの鞍点部までの高さとして求めている。バイアスにともなう障壁の減少および距離の減少にともなう障壁の減少が見られる。例えばバイアス 2 V では距離が 10 bohr のときに障壁の消失が確認される。Fig. 7 (下) には対応する探針距離についての電流値が示されている。探針の接近により距離が 10 bohr まではトンネル電流の特徴である指数関数的な増加が見られるが、探針が表面に、それよりもっと近づくと電流値が飽和していく傾向がわかる。

実験では通常電流値の探針表面間距離に対する対数微分から見かけの障壁の高さが見積もられる。すなわち一次元のモデルにおいて幅 x 、入射波のエネルギーからの障壁の高さ ϕ_a の矩形ポテンシャルを透過する波動関数から電流値を計算すると、 $I \propto \exp(-2x\sqrt{2\phi_a})$ となることから、見かけの障壁高 $\phi_a = \frac{1}{8} \left(\frac{d \ln I}{dx} \right)^2$ が得られる。第一原理リカージョン・伝達行列法により求められた電流値 (Fig. 7) から、この関係式を使って障壁高を見積もると、探針表面間距離が 10 bohr 以上でおよそ 4 eV となり、シリコンの仕事関数と近い値が得られる。一方直接求められた実際の障壁の高さ (Fig. 7 上) は探針表面間距離が 20 bohr 以下ですでに減少し始めて 10 bohr では消失している。上述の見かけの障壁は一次元の矩形モデルを用いて高さが一定と近似されているため実際の障壁とは異なるものであるが、ここで興味深いのはその消失する距離まで見かけの障壁高が仕事関数に近い値を示

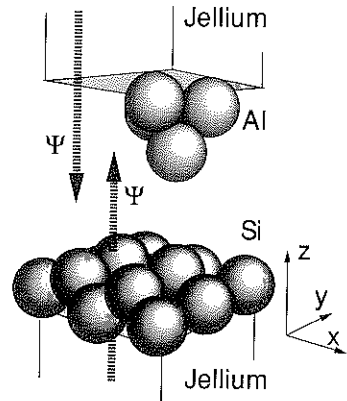


Fig. 6 Schematic representation of the present model. Al atoms which mimic the tip and two layers of Si(111) atoms are attached on each jellium electrode.

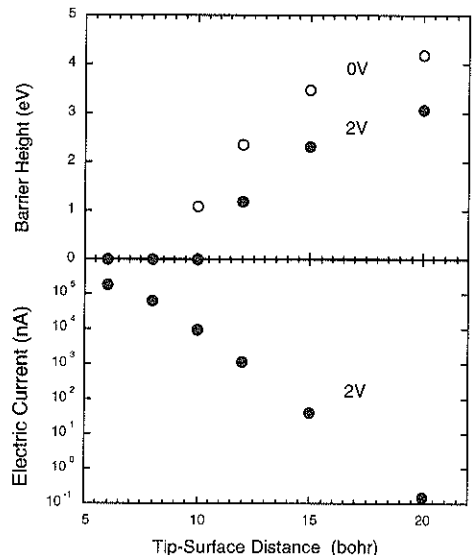


Fig. 7 Potential barrier height at surface biases of 0 V and +2.0 V (top) and electric current at the surface bias of +2.0 V (bottom) as a function of the tip-surface distance.

し続けていることである。

Fig. 8 (上) は探針表面間距離 12, 10, 8 bohr におけるトンネル障壁および電流密度分布, Fig. 8 (下) は電子密度分布である。障壁は Fig. 7 と同様に探針のフェルミレベルからの高さとして等高線で示し、電流密度を矢印で示している。距離が 12 bohr の場合は障壁が存在するが探針直下では薄く低くなり、トンネル電流が主にその微小な領域を流れる様子が見られている。さらに探針表面間距離が小さくなると距離 10 bohr で障壁に穴が開き始め、距離 8 bohr で穴の広がる様子がわかる。それ

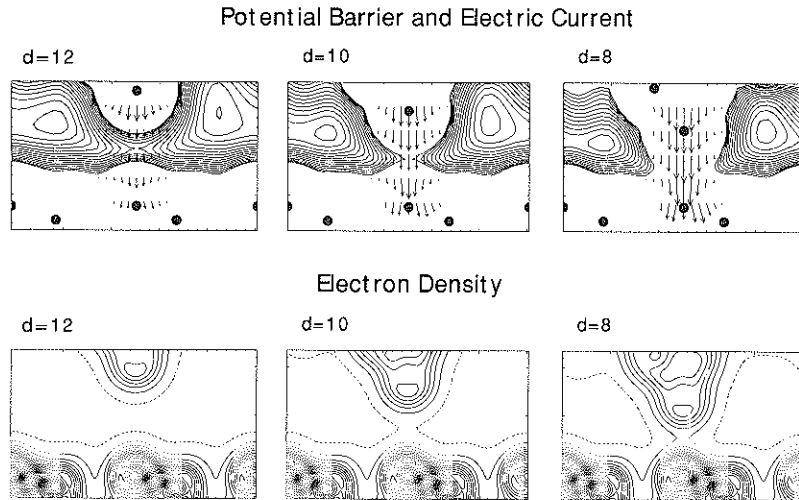


Fig. 8 (Top) Potential barrier and current density distributions (electron flow) in the $(1\bar{1}0)$ plane at the surface bias of $+2.0$ V. The tip-surface distances d are 12.0, 10.0 and 8.0 a.u. from left to right. The effective potentials higher than the Fermi level of the tip are represented in units of 0.2 eV. In each figure, the current density is shown by arrows whose lengths are proportional to the magnitude of the current density. The arrows in the left and the middle figures are drawn 25 and 5 times as long as those in the right figure, respectively. The atomic positions are indicated by filled circles. (Bottom) Corresponding electron density distributions. The contour plot is in units of 5.0×10^{-3} electrons/bohr³. The broken lines correspond to 1.0×10^{-3} electrons/bohr³.

に従い、電流がトンネルからバリスティックに変化し、電子密度分布も距離の減少にともない探針表面間で増加していることが確認される。しかしここで注意しなくてはならないのは、小さな穴では不確定性関係による実効的なポテンシャルにより、穴の存在がすぐにはバリスティックな電流に結び付かないことである。すなわち電子がこのような小さな穴をバリスティックに通るためには、その小さい領域に電子を集めるため平面に水平方向に大きな運動量が必要だからである。このようなバリスティックな領域での伝導度は、メゾスコピック系で問題とされる量子化伝導と同じような振る舞いを示すかどうかは興味深い問題である。これについては機会を改めて述べることにしたい。

5. まとめとこれからの課題

開放非平衡系にある探針・表面近接系を記述するためのリカージョン・伝達行列法の概要と、探針による原子引き抜きおよび原子コンタクトの形成への応用について述べた。原理的にこの方法の有効性はこれらの例から確かめられているが、より実用的で汎用性の高い方法とするためには、さらに発展させなければならないことがいくつかあげられる。現在通常の(局所)密度汎関数法の

到達している一般性に比肩できるようになるには、非局所擬ポテンシャルをこのフレームワークの中で効率よく取り扱う手法を開発することが必要であろう。また例えば電子刺激脱離やエレクトロマイグレーションにおける電子の散逸力などの計算には、非断熱的な電子過程を組み入れるように理論の枠組みを拡張しなければならない。この方面への理論の発展は単純ではないが、興味深い課題といえることができる。

最後に、ここで報告した内容は広瀬賢二氏との共同研究に基づくものであり、この場を借りて感謝したい。

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- 2) D.M. Eigler and E.K. Schweizer: Nature **344**, 524 (1990).
- 3) K. Hirose and M. Tsukada: Phys. Rev. B **51**, 5278 (1995).
- 4) N. Kobayashi, K. Hirose and M. Tsukada: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 3791 (1997).
- 5) N. Kobayashi, K. Hirose and M. Tsukada: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 3710 (1996).