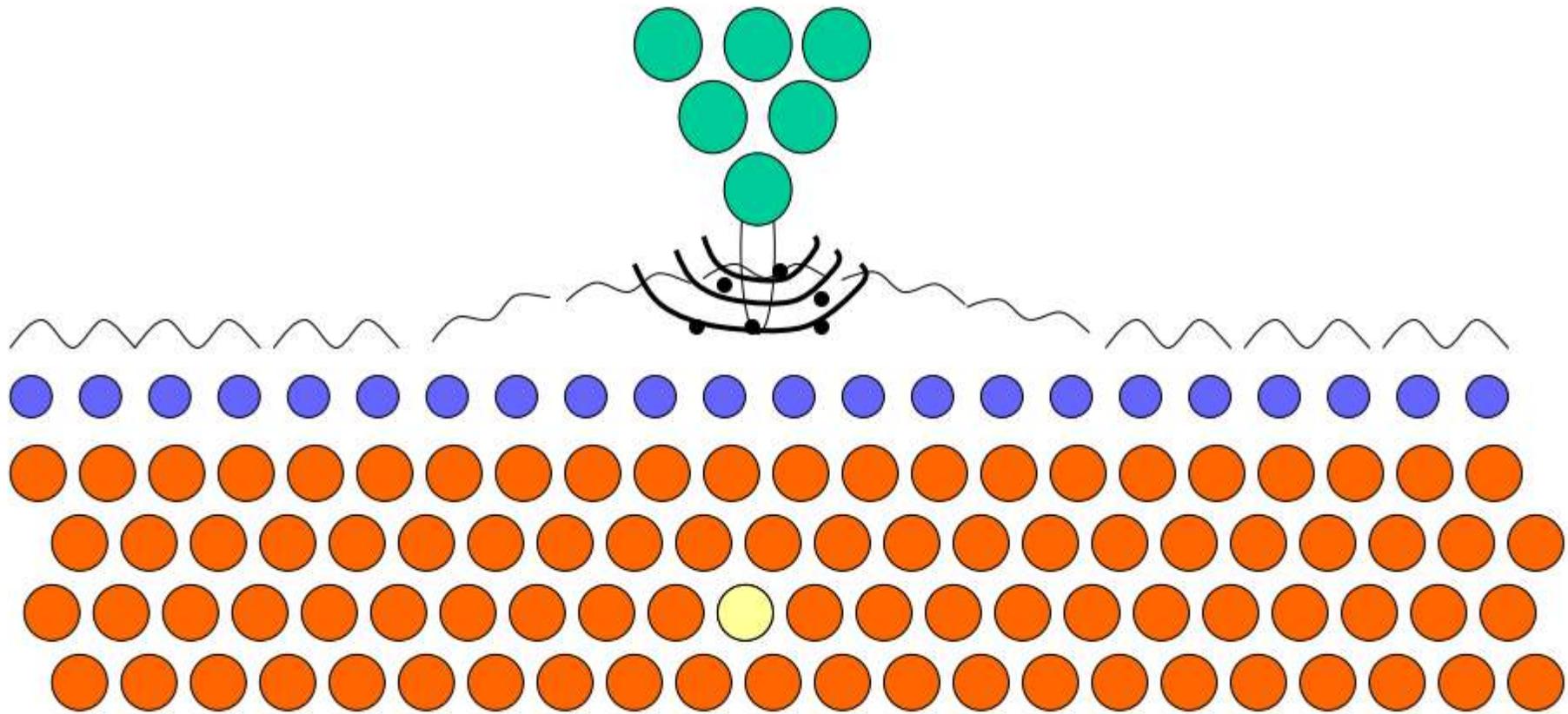


STM(Scanning Tunneling Microscopy)  
のドーパント原子による  
Corrugation amplitudeの数値計算手法



## 資料内容

- ・目的 (2頁)
- ・STMトンネル電流計算フロー、トンネル電流計算模式図 (2頁)
- ・システムを構成する要素

### — トンネル電流関連資料 (スライド8~25) —

- ・主な calculation strategy
- ・Bardeen approach その1, 2
- ・Scattering method
- ・トンネル電流計算 提案計算スキーム
- ・Tip state
- ・Solid surface electronic state
- ・Surface electronic state の復習
- ・Surface electronic state のスキーム1, 2, 3
- ・Doped solid surface の electronic state 1, 2, 3
- ・J.A.Appelbaum と D.R.Hamann の手法に関する補足
- ・sample の対象元素に関する補足 その1, 2
- ・Tip-sample interaction に関する補足

### — バンドベンディング関連資料 (スライド26~39) —

- ・Tip induced band bending の評価
- ・Sample の電子状態と Band bending 提案計算スキーム
  - ・ポイント1の補足、ポイント2の補足
  - ・1st step マクロスコピック Band bending after Feenstra (2頁)
  - ・2nd step Microscopic band bending in Semiclassical approximation (6頁)
  - ・Tunneling current の評価 (2頁)

## 目的 ;

Dopant原子の表面からの深さに依存したSTM像を定量的に解析。

トンネル電流測定から得られる STM観察像の解析を行い 不純物分布を定量的に調べる。

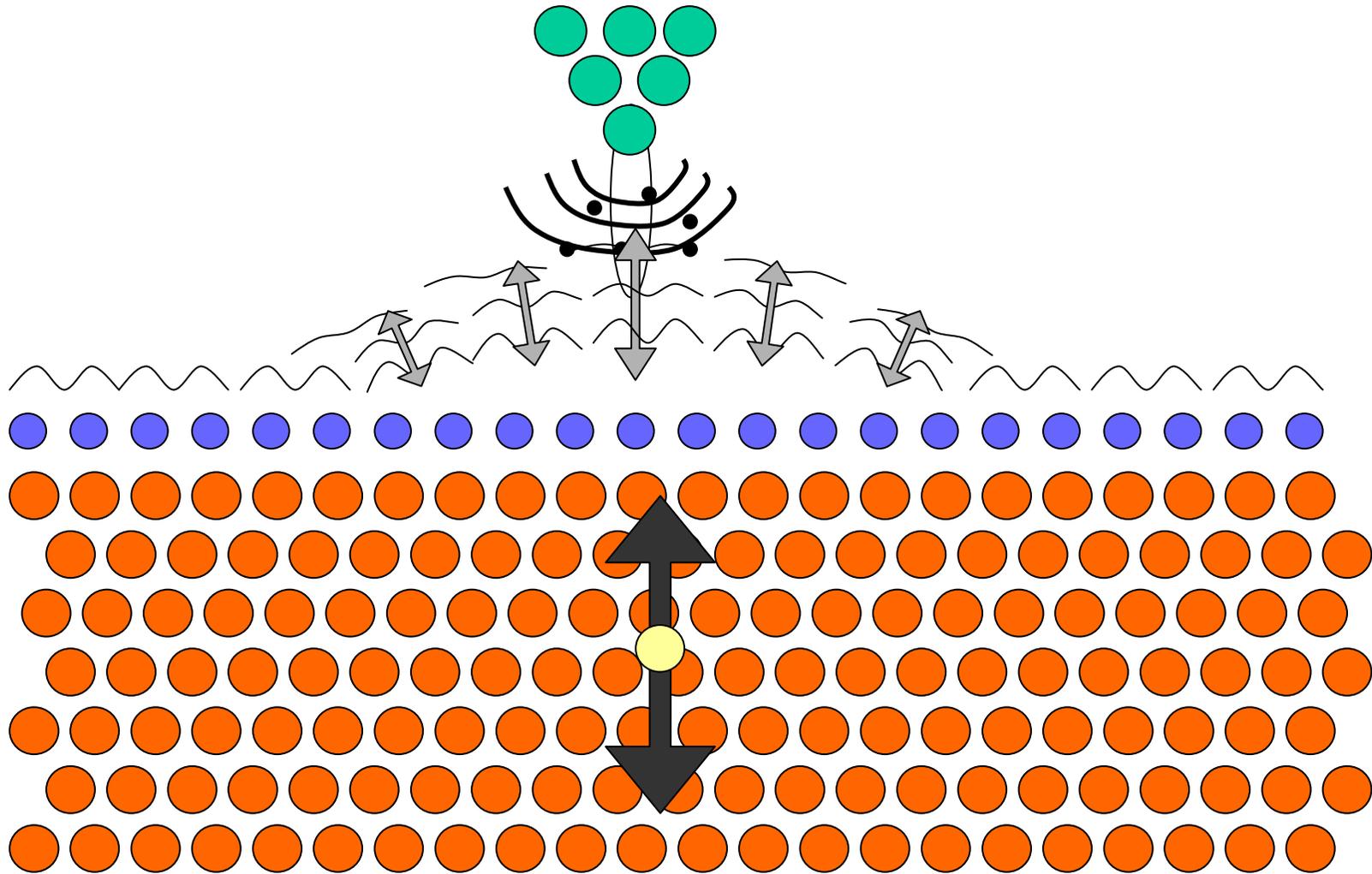
このためのシミュレーションプログラムを開発。

## 結果得られる知見 ;

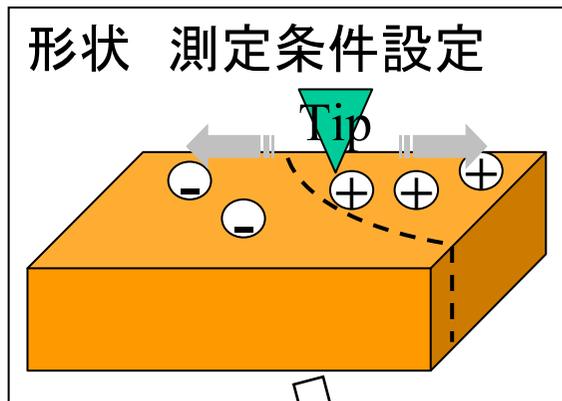
Si中 B、Pなどの不純物の深さ方向分布と発生トンネル電流の関係。

- ・深さとトンネル電流値
- ・深さ固定時のトンネル電流2次元分布
- ・表面状態に関する知見(水素終端、酸化)

目的 ; Dopant原子の表面からの深さに依存したSTM像を  
を定量的に解析。



# STM トンネル電流計算 フロー



1st step ;  
マクロな Band bending  
デバイスの大きさ~1000Åの議論  
(マクロスコピック Band bending  
after Feenstra 参照)

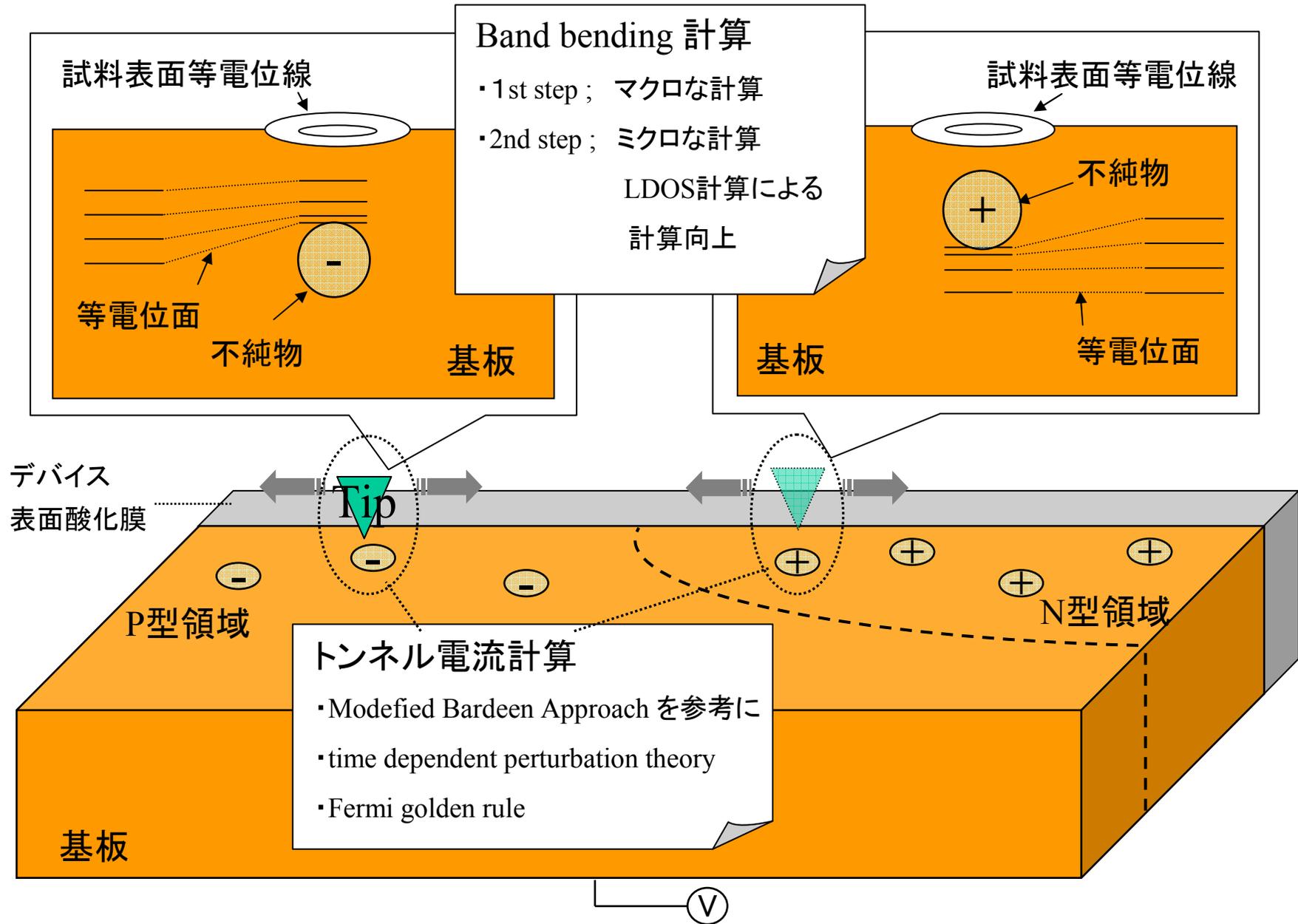
境界条件設定  
・3Dデバイス  
シミュレーター計算  
・新手法導入検討

電位分布計算  
Band Bending計算  
対不純物種、深さ  
(3D計算)

2nd step ;  
ミクロな Band bending  
LDOS計算による計算向上  
100Å~数1000Åの議論  
(Microscopic band bending in  
Semiclassical approximation 参照)

トンネル電流計算  
(1D計算)  
原子の大きさの議論  
(トンネル電流計算  
提案計算スキーム 参照)

# STM トンネル電流計算模式図



## システムを構成する要素

Tip

W,Pt,Irなどの遷移金属。  
半導体(基盤元素がTipに付着することもある)。

Sample

Si等半導体の表面。Solid surface。  
ドーパント、P,Bなどがランダムに混入。  
金属、遷移金属等はひとまづ考えない。

Tunneling current

Biasにより電子が流れる。

# 主なcomputational strategy

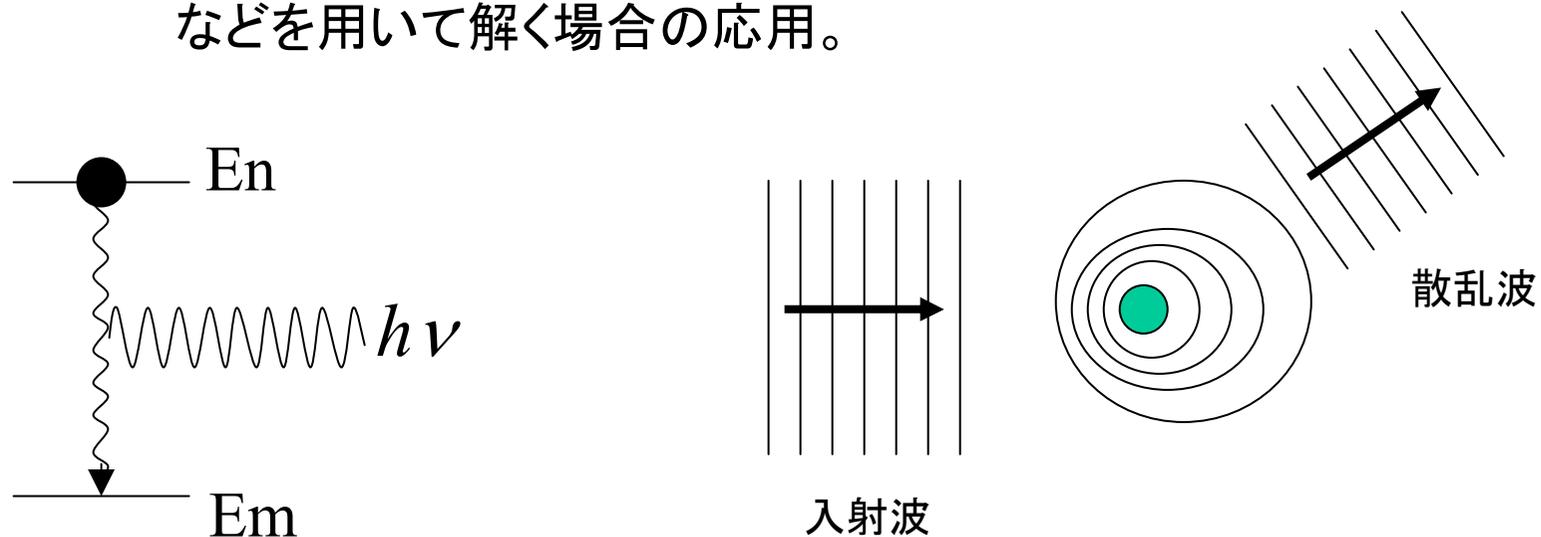
## 1. Bardeen approach

原子に束縛された電子は光を吸収したり、放出したりするときその状態を変化させる（遷移という）。そのときの電子の波動関数の時間発展を記述するやり方の応用。

1<sup>st</sup>-order time-dependent perturbation theory。

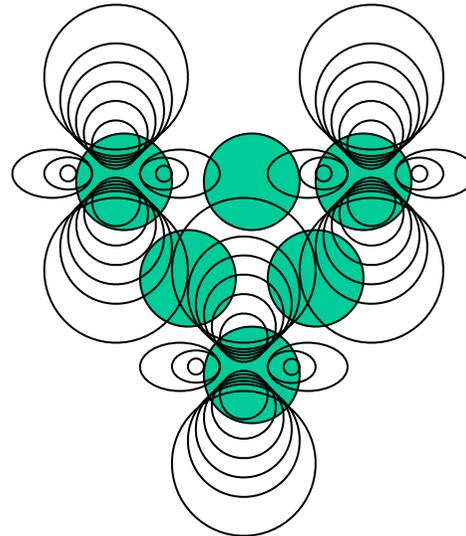
## 2. Scattering method

粒子の散乱問題で粒子の散乱確率を Green関数などを用いて解く場合の応用。



# Bardeen approach その1

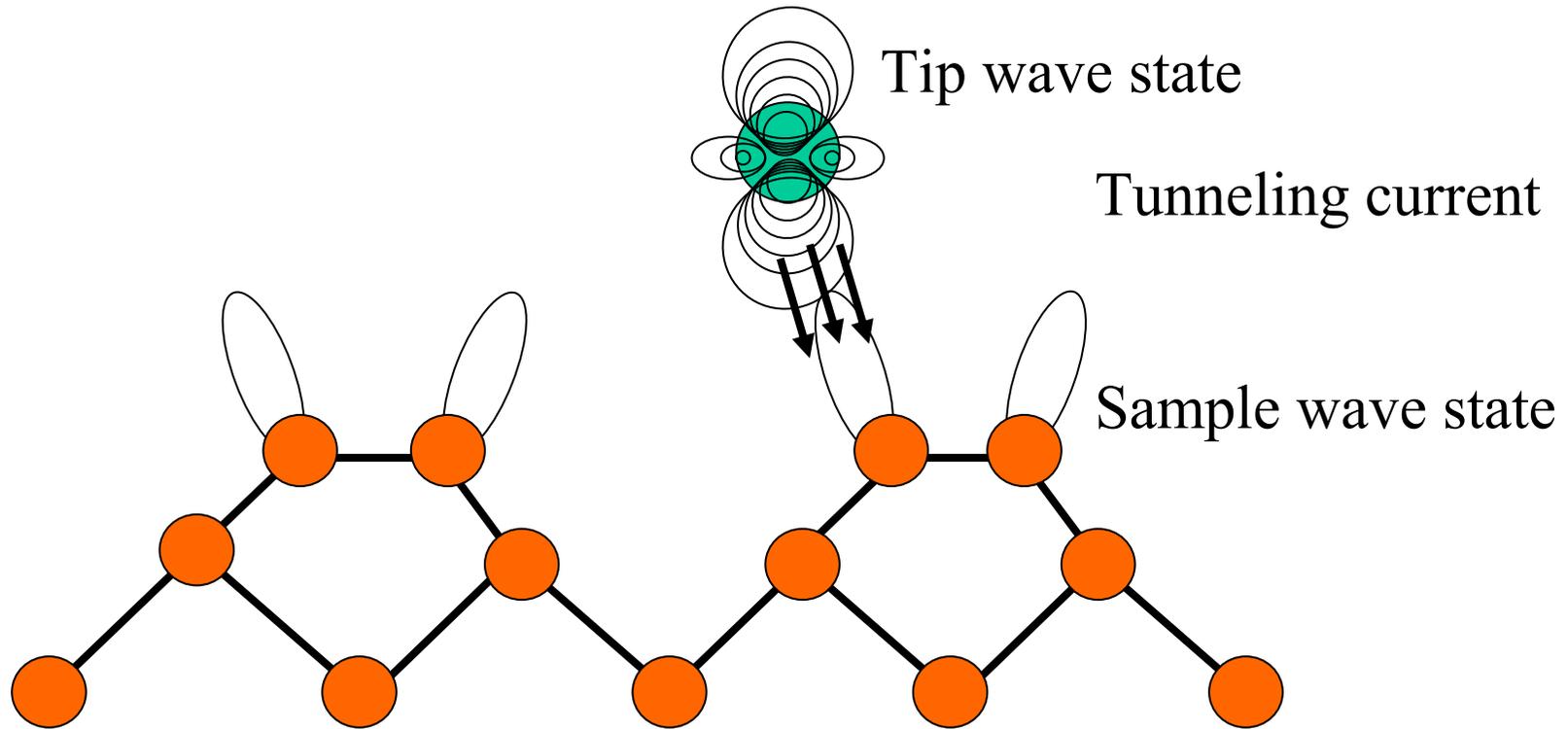
- t = 0 Tipに局在する波動関数の初期状態を考える。  
もともとの Bardeen の考えでは、Bare な ( Sample を考慮しない ) Tip-Hamiltonian の固有状態を考えた。その後 Chen などによる Modified Bardeen approach では stationary state perturbation theory で sample の存在による Tip 局在の波動関数の修正を考慮する必要性が主張された。



WではFermi準位にd電子があるそうだ

## Bardeen approach その2

$t > 0$  での波動関数の時間発展を sample に属する波動関数で展開する。時間発展につれて、Tip の波動関数が、Sample の波動関数へ移っていく rate が tunneling current を直接評価することになり、それを行うのが Fermi golden rule である。



## Scattering method

Tip-sample相互作用を摂動論的に  
扱うより正確に計算しようとする試み。  
第一近似でBardeen approachを導出する。  
より高精度な計算が可能である。

## トンネル電流計算 提案計算スキーム

基本的な枠組みとして、C.J.Chen による Modified Bardeen Approach (以下 MBA と略記)を参考にする。( perturbation theory ) 概略は

Tip state は分子軌道法により準備する。その際 Sample の影響は 1st-order では考えず、ただ1次の時間に依存しない摂動論によってのみ考慮する。目的によってはこれは必要でない。

Sample state は1972年に初めて surface の electronic state を求めた J.A.Appelbaum と D.R.Hamann の手法ならびに slab の手法を完全に3次元並進対称性を失った今回のケースに拡張する。

Tip の影響は時間に依存しない摂動論によってのみ考慮する。もしくは全く考慮しない。

以上の electronic state をもとに time-dependent perturbation theory ならびに Fermi の golden rule から Tunneling current を求める。

## Tip state

STM の corrugation amplitude を見積もる場合、Tip の state における d 電子および p 電子の重要性が示されている。

Chen の derivative rule によると tip wavefunction を separation surface 上で以下の形に展開できれば、Tunneling matrix elements は Sample Wavefunction  $\psi$  およびその微係数から解析的にもとまる。つまり

$$\chi = \sum_{l,m} \beta_{l,m} k_l(\kappa\rho) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

の  $\beta$  's を tip-wave function からもとめると Tunneling matrix elements は

$$M = \sum_{l,m} \beta_{l,m} M_{l,m}(\psi, \psi \text{ の微係数})$$

(C.J.Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy)

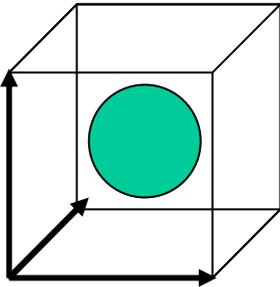
# Solid surface electronic state

Bulk solid electronic state の復習

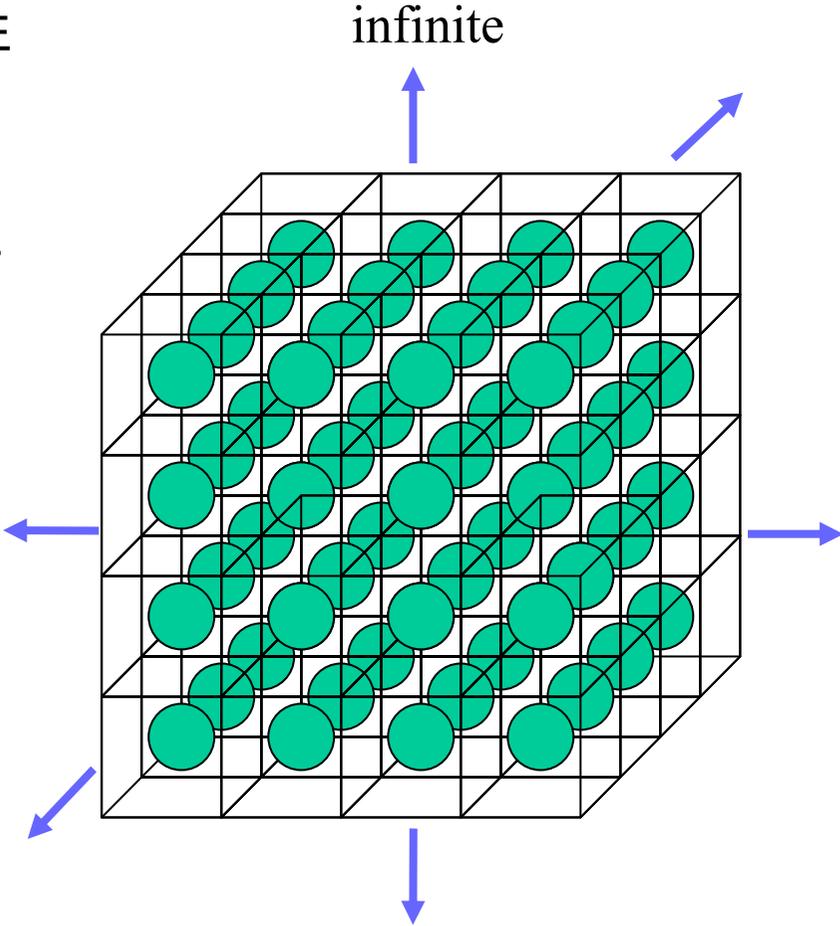
完全な3次元並進対称性



Basis lattice の周期性



Basis



Bloch の定理を基に band structure を構成

Infinitely repeated  
in all directions

# Surface electronic stateの復習

Surface 表面に垂直方向の並進対称性の破れ

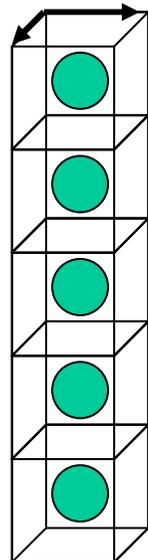


Semi infinite column の2次元並進対称性

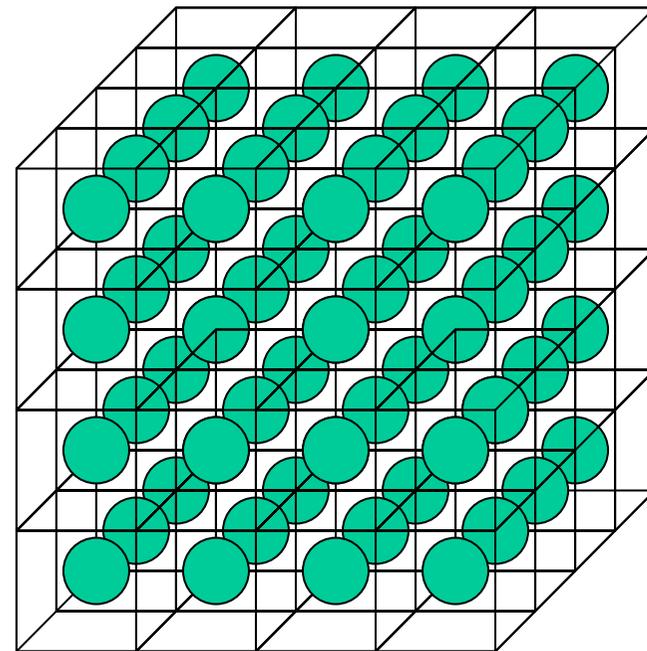
表面に平行な成分のみが Blochの定理 を満たす

Terminated at surface

surface



↓ Infinite bulk



↓ infinite

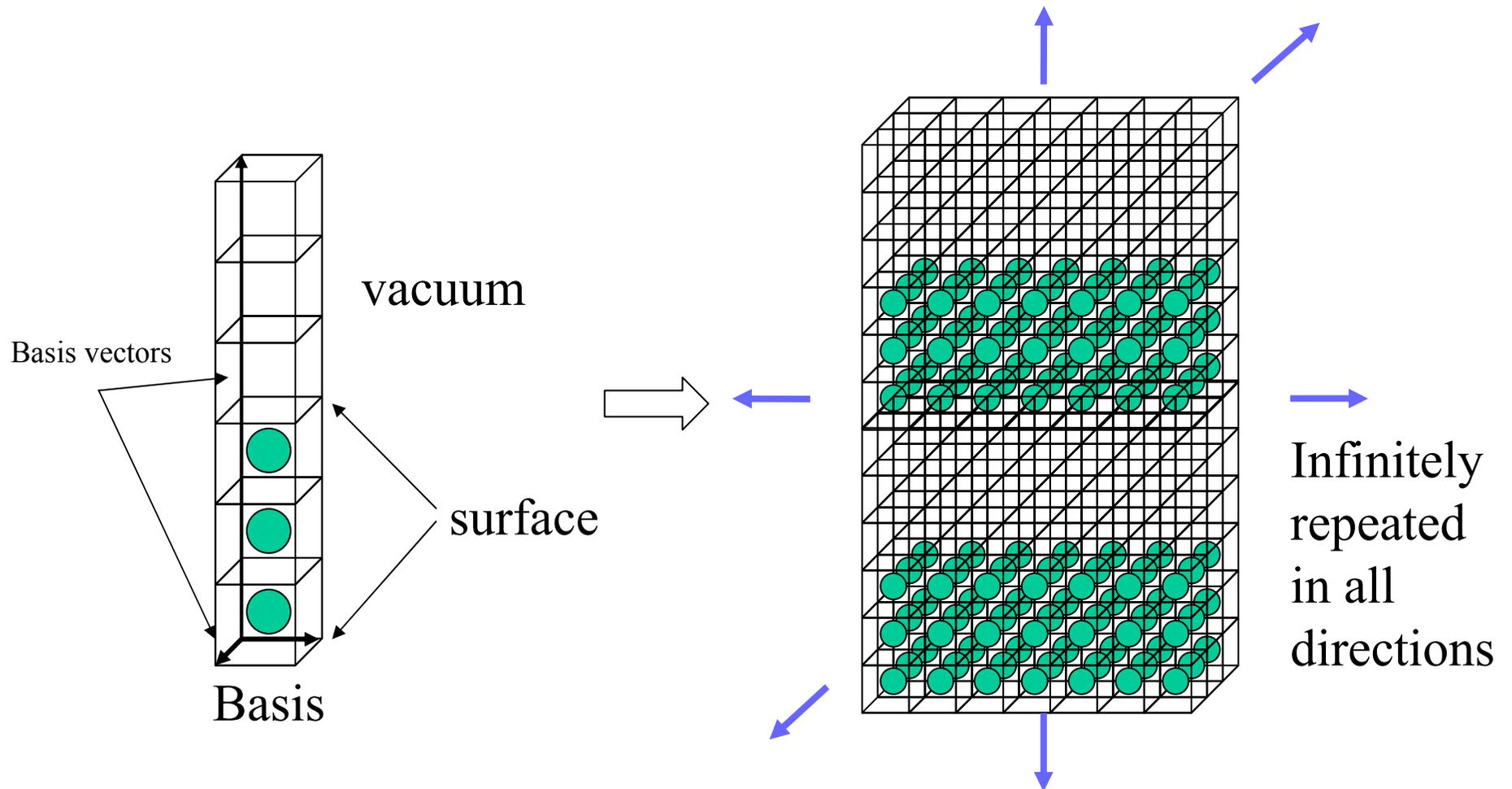
# Surface electronic stateのスキーム 1

Repeated slab

bulkのスキームの援用

3d 並進対称性の利用

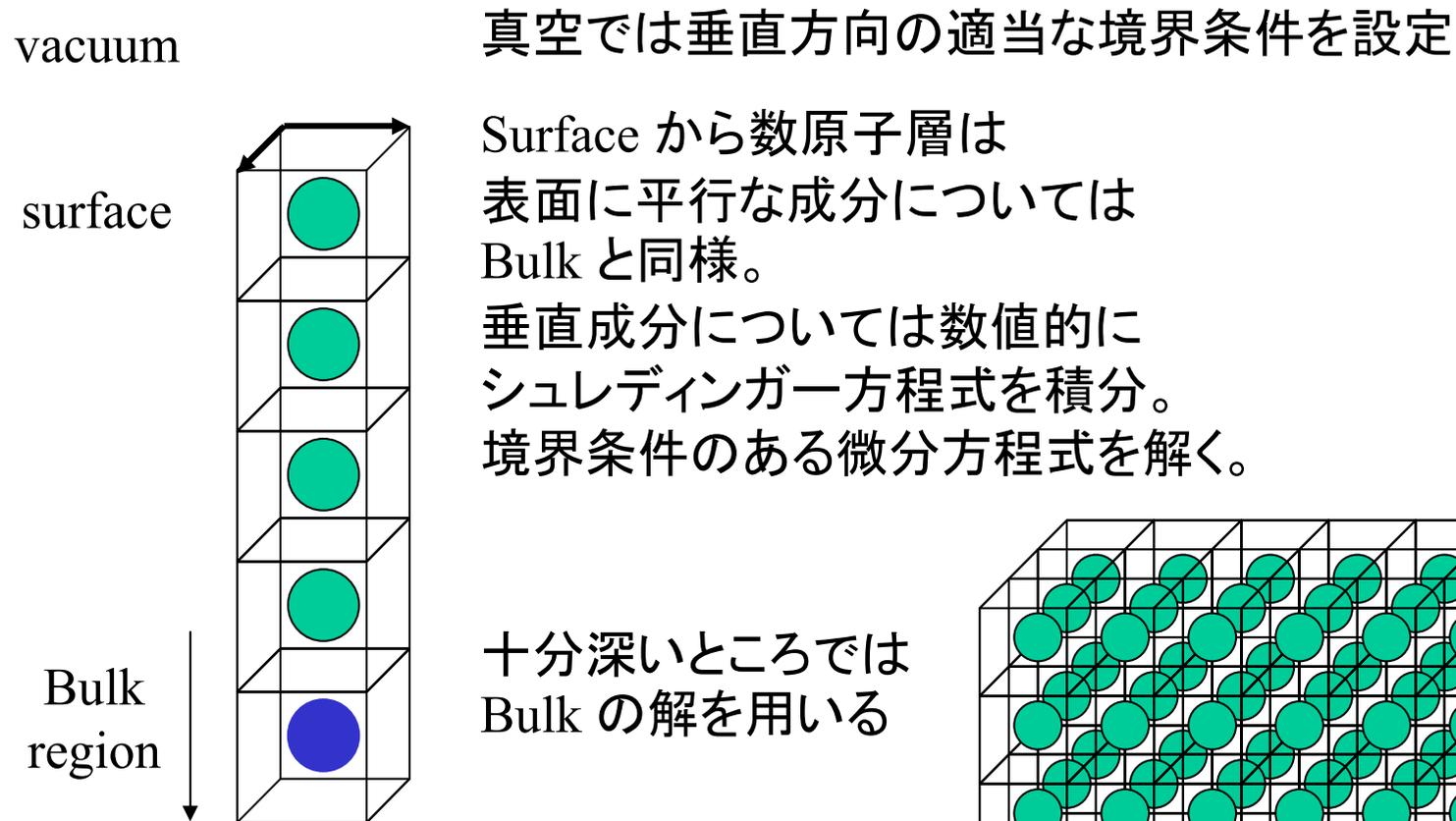
slab同士の相互作用が無視できるように



## Surface electronic stateのスキーム 2

J.A.Appelbaum と D.R.Hamann の方法(1972)

初めて semi infinite surface を self-consistent に解いた。  
以下の3つの領域をつなぎ合わせる。



## Surface electronic stateのスキーム 3

Tight binding method を基礎にした方法

遷移金属など価電子が深く原子核に陥入する場合に用いられる。Bloch theorem に基礎を置く。

分子軌道法の拡張 LCAO を基礎にした方法

分子に用いる方法を固体構造に拡張し固体を巨大なクラスターと考える方法。

multiple scattering を基礎にした方法

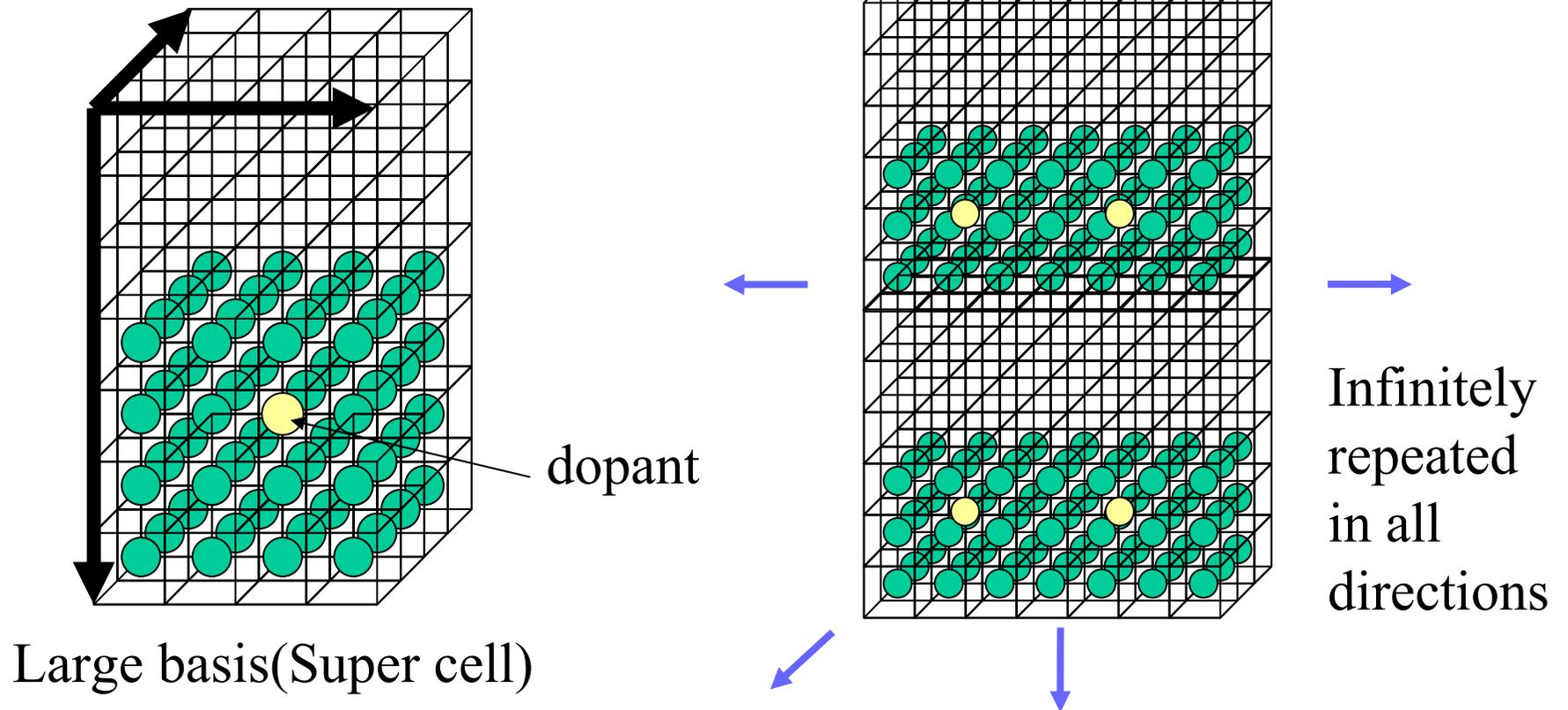
KKR と LMTO を組み合わせて効率よく electronic density を求めることができる。Green関数 に基礎を置いた方法。

いずれの場合も geometry に関する記述は詳述した2例と同じような扱いをする。つまり、平面に平行な成分に対する並進対称性を基礎にしてそれぞれのやりかたで electronic state をもとめる。

# Doped solid surfaceのelectronic state 1

## Slab method の拡張

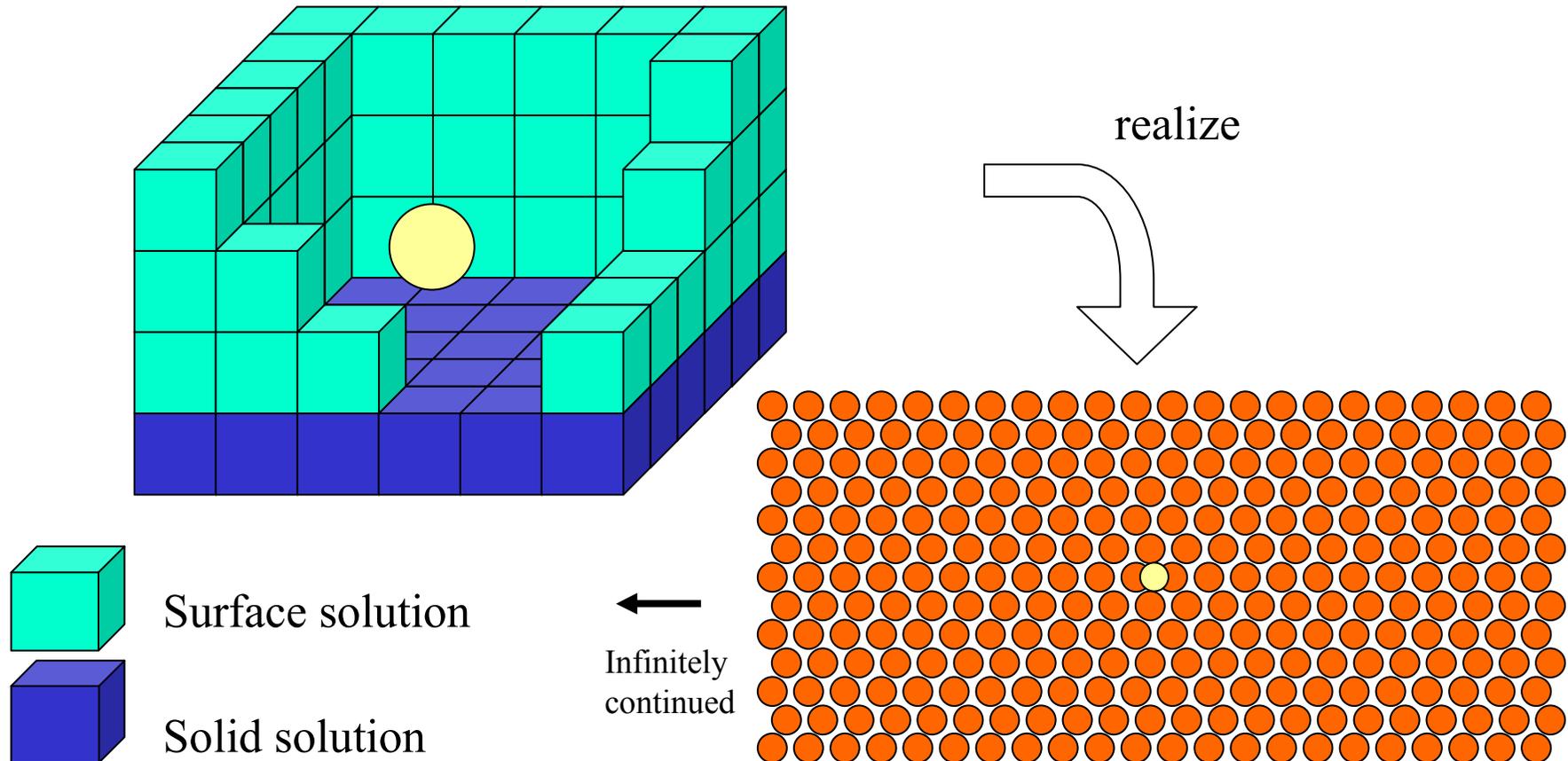
大きな Base を使って bulk のスキームを援用、  
正しくはランダム分布ではない。  
他の dopant の影響がないように十分大きく  
Base を採る必要がある。



## Doped solid surfaceのelectronic state 2

Appelbaum と Hamannの方法の拡張

表面と dopant を含む3次元有限空間を境界条件つき偏微分方程式として解く。境界条件は bulk ならびに semi infinite surface の解から得る。



## Doped solid surfaceのelectronic state 3

### Multiscattering theory(KKR) に基づく方法

ランダムな impurity を扱うのにとっても有利といわれている。効率的に local electronic density を計算できる。また逆空間から離れて、実空間で、より直感にそくした解析が可能といわれている。近年、表面、界面における計算手法も著しく発展してきた。提案1, 2とあわせて有力な手法であると考えられる。

## J.A.AppelbaumとD.R.Hamannの手法に関する補足

電子状態計算の詳細は今回提示しませんでした  
が簡単に以下のような手法を用います。

Core potential	empirical pseudopotential
Base	plane wave
Exchange & correlation	density functional method local approximation(1/3乗の)
Electron static pot	Hartree potential

以上の interaction から self-consistent に解く

## sampleの対象元素に関する補足 その1

Sample の対応元素を考えるのに考慮する点は base とする関数系と core potential として使用する、pseudopotential です。

Base は self-consistent 計算の収束性の効率を左右する要因となり、pseudopotential の選定は計算そのものの信頼性につながります。

Base はなるべく簡単なもので少ない数で実行できればそれに越したことはないですが、より細かい波動関数の空間変化が要求される場合には(d電子など)どうしても少し工夫した Base を用意するか、もしくはよりたくさん base を用意しないと十分満足する結果は得られません。

Si などでは(sp<sup>3</sup>-system)bulk の計算経験から plane で十分であると言われていています。また pseudopotential の使用も十分正しい結果を得るとの意見の一致を見るまでになっております。

## sampleの対象元素に関する補足 その2

Pseudopotential のそもそもの考えでは、核からそこそこ離れていて内核電子との相互作用を核とひとまとめにしてもかまわないだろうという仮定の基に価電子 (valence electron) が対象でした。ここでは Si では内核電子を無視して (pseudopotential として核とセットで考えた)  $sp^3$  の4つを価電子として系に組み込みました。

しかし 基本的に遷移金属では内核の電子が無視でないいうえに (価電子は深く核へ陥入し内核電子と強く相互作用する。あるいは両者の波動関数の重なりは無視できない。) 核の近くではとても高速になり相対論的効果が無視できないといわれてります。そのため高い精度を得るためには、内核電子も陽に Hamiltonian に組み込まないといけないといわれていました。

実際遷移金属を価電子と pseudopotential で表現するには限界があるようです。おおくの計算がうまく実験を説明できないことがわかりました。しかしながら最近の計算スキームの進歩により満足のいく結果が得られたという報告が見られるようになりました。

## Tip-sample interactionに関する補足

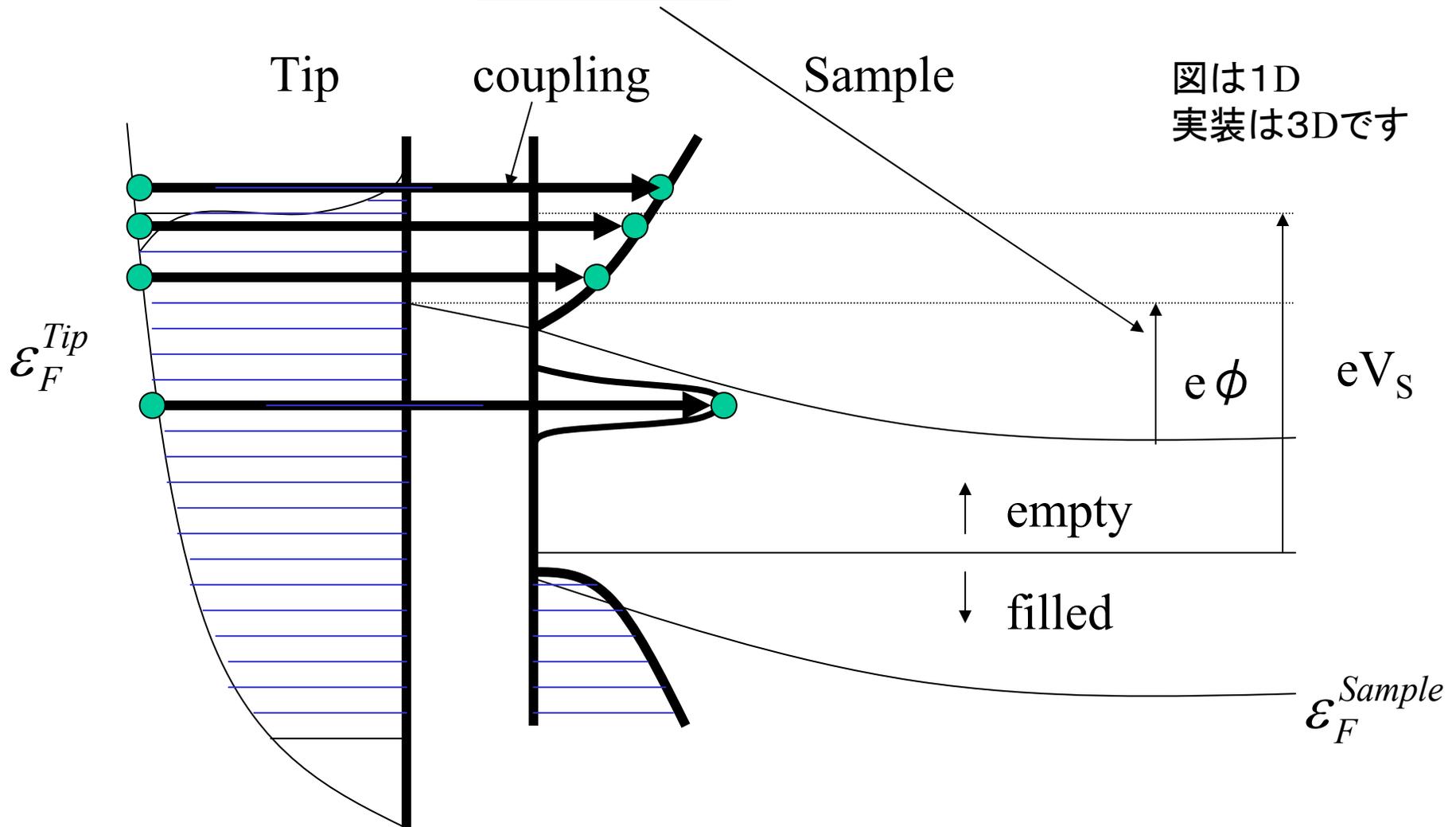
ノーマルな Si のオペレーションでは Tip のアスペクトの nuclear と sample 表面の nuclear の距離はおよそ 2~3 から 7 Å ぐらい？

実は Tip-sample の相互作用は決して無視できないことが報告されている。Tip-sample をひとまとめにした系の解析が必要。今回はせいぜい摂動論でしか考慮していない。

動作距離はどれぐらい？

# Tip induced band bendingの評価

Tip とサンプルの間の遷移によって結びつく状態間の関係を正確に評価するために サンプル内の電位分布を評価することで表面における誘起表面電位を見積もる。



## Sample の電子状態と Band bending 提案計算スキーム

今回は Semiclassical approximation を用い、マクロから (R.M.Feenstra) ミクロへ拡張する(AA&S)ことを提案する。

### ポイント1

系の電子状態の温度に対する応答は状態分布の統計的変化のみで記述できそれに伴う波動関数そのものの変化は無視しうとする。

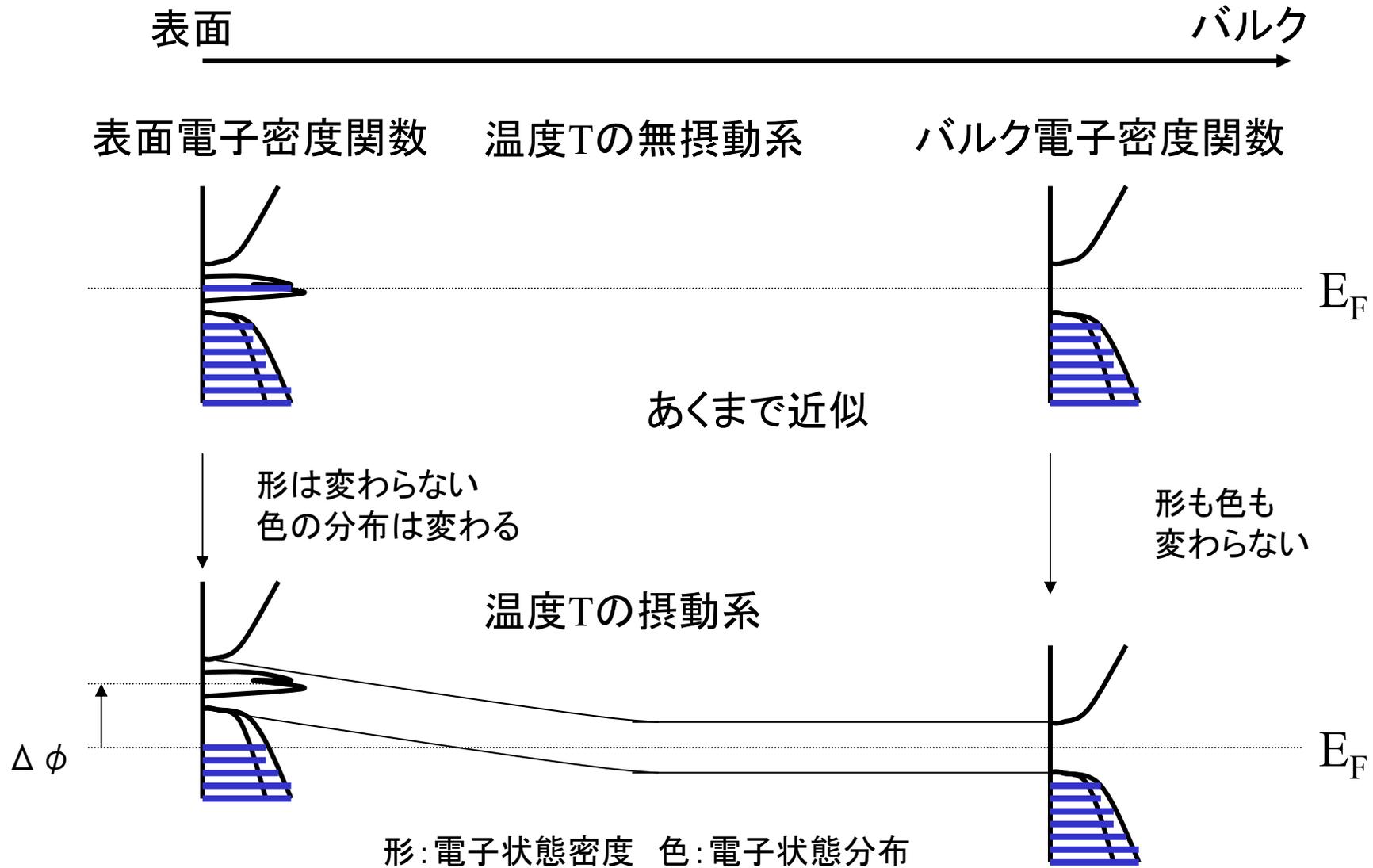
### ポイント2

1電子状態の固有値  $\varepsilon$  に取り込まれたエネルギー (ここには既にミクロレベルでの静電ポテンシャルが電子-イオン、電子-電子相互作用を含めて取り込まれている。) 以外の静電ポテンシャルによる電位変化  $-e\phi(\vec{r})$  による状態分布が  $\varepsilon - e\phi(\vec{r})$  のエネルギーの Fermi 分布に従うと仮定する。

以上の2点は R.M.Feenstra のマクロな取り扱いにおいて暗黙のうちに仮定されている。

# ポイント1の補足 : 電子状態が変わらないとは？

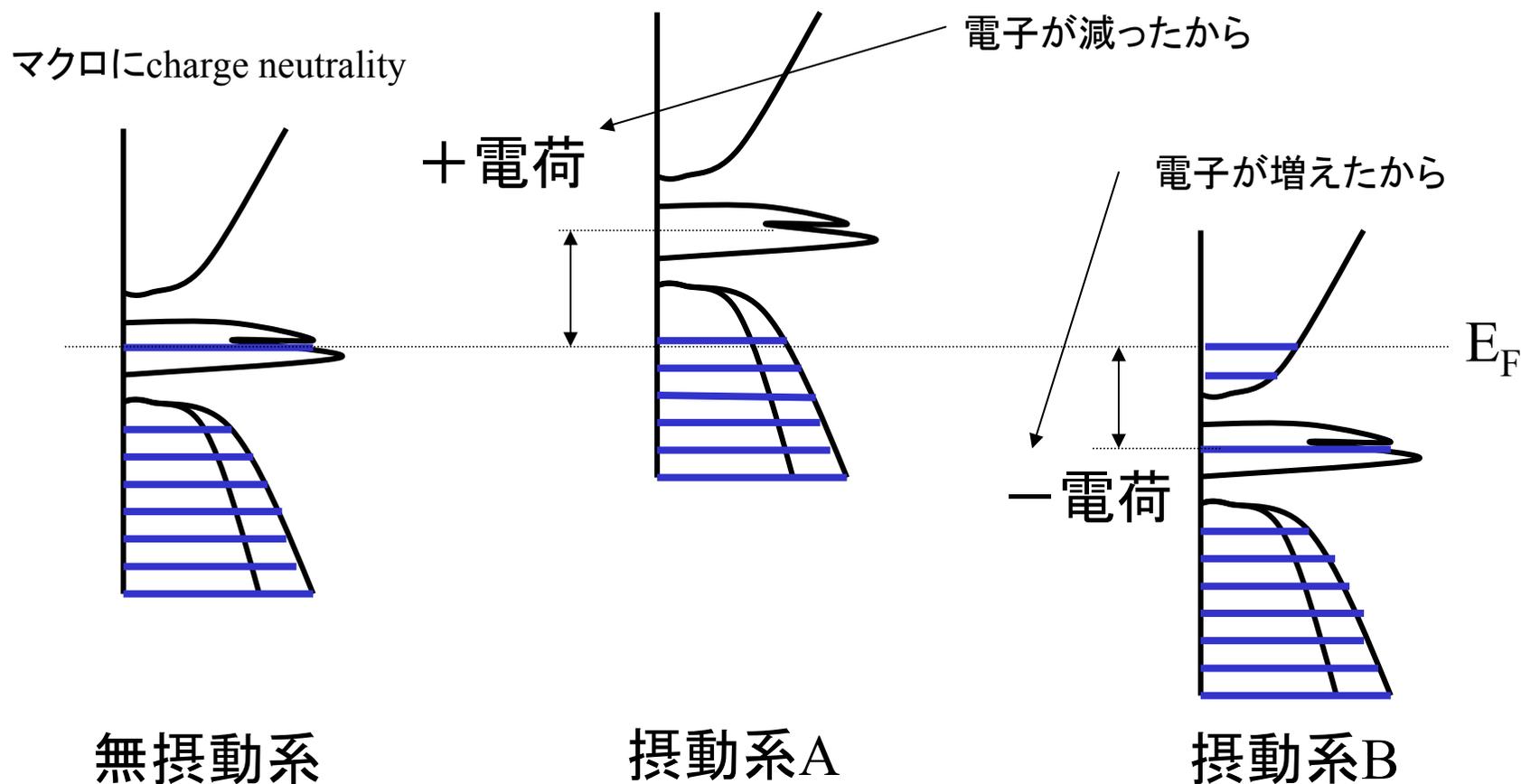
Feenstra wrote the electron energy bands are shifted rigidly by an energy  $\phi = -eV$



## ポイント2の補足

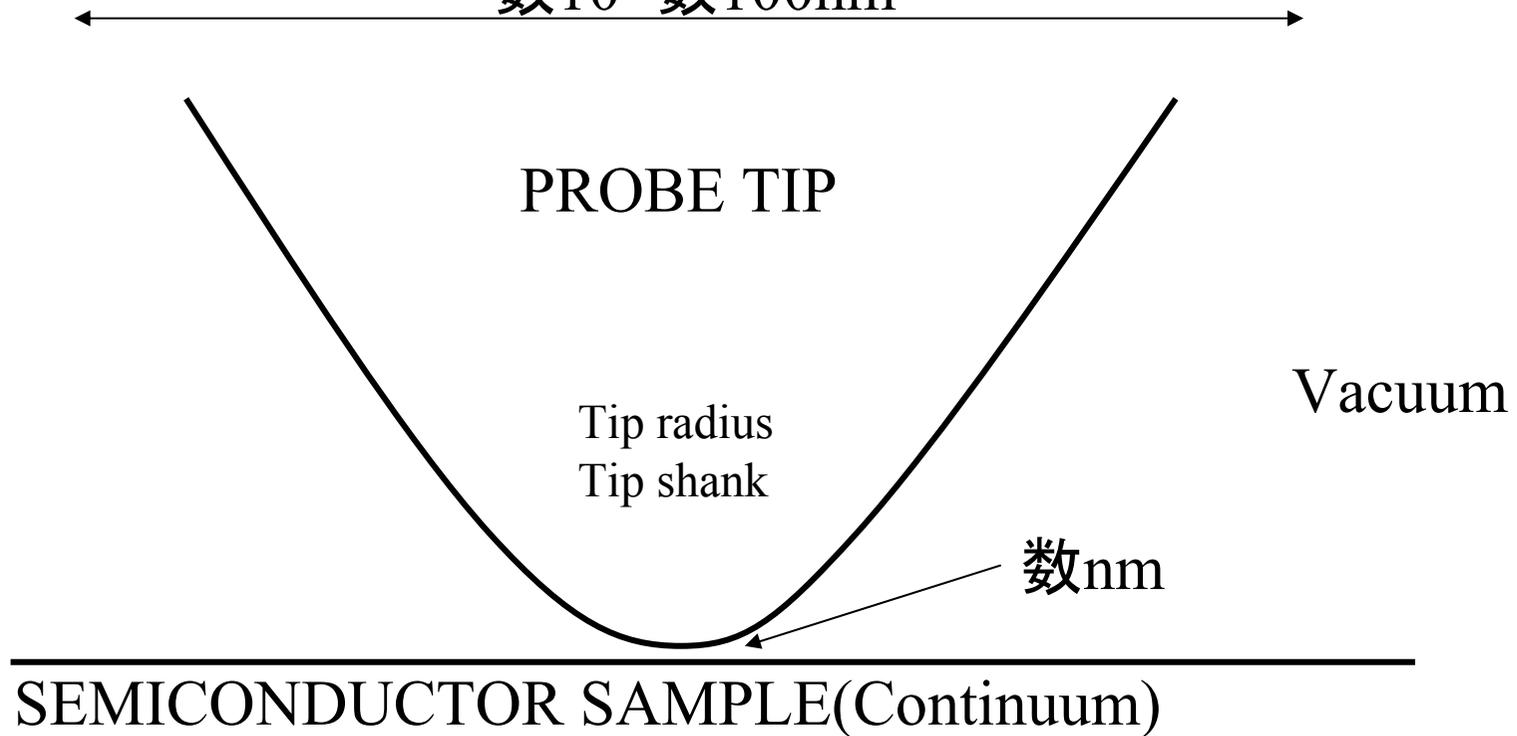
Semiclassical approximation で対象にする静電ポテンシャルとは？

簡単には無摂動系の熱平衡における電荷分布からの変化分 (induced charge) による静電ポテンシャルのこと。



1st step : マクロスコピックBand bending after Feenstra

数10~数100nm

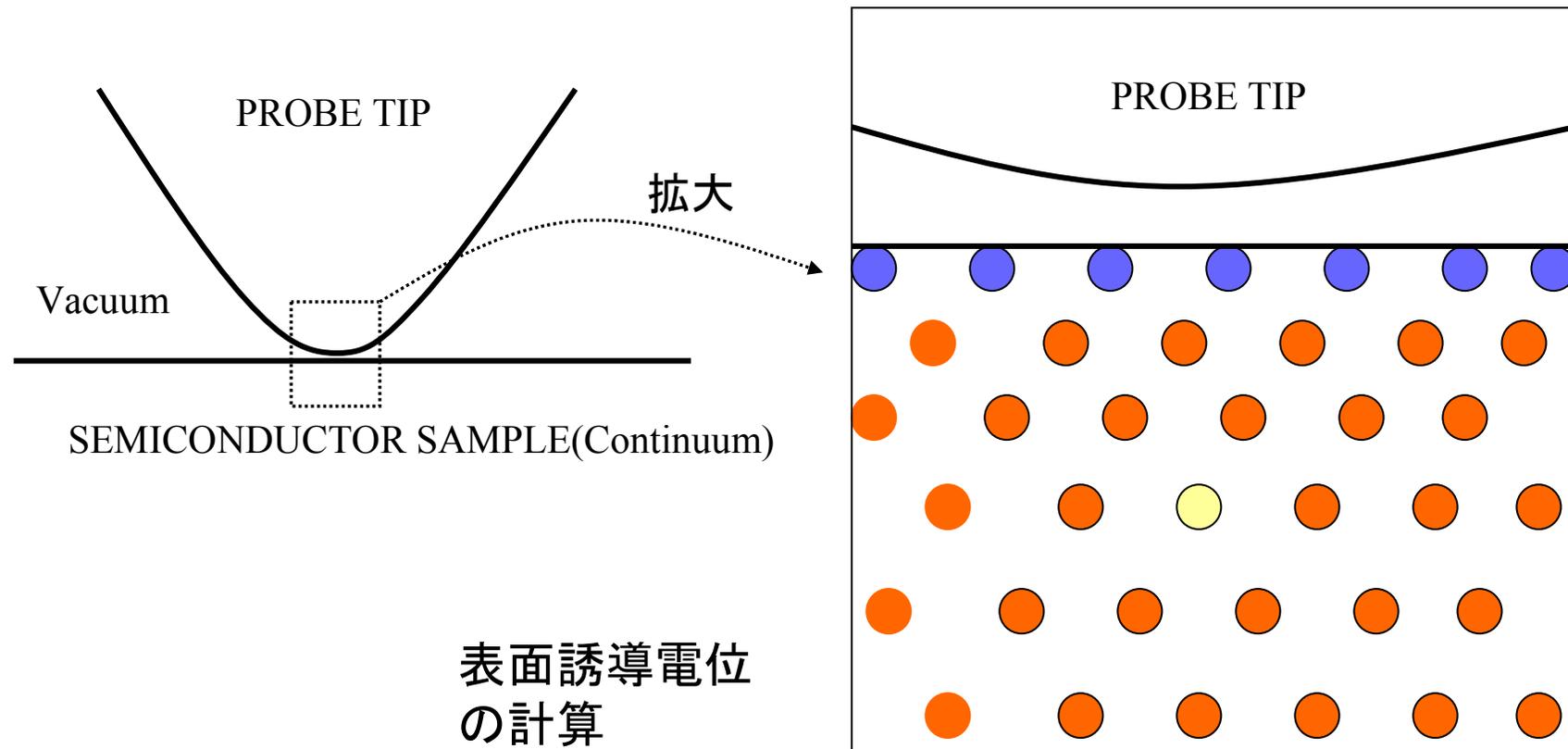


$E_F$  Fermi energy  
 $E_{CBM}$  Conduction band minimum  
 $E_{VBM}$  Valence band maximum  
 $N_D$  Concentration of doners  
 $N_A$  Concentration of accepters  
 $E_{ps}$  Dielectric constant  
 $T$  Temperature

Semiclassical approximation  
のもとPoisson方程式を解いて  
induced chargeによる静電場  
を求める。

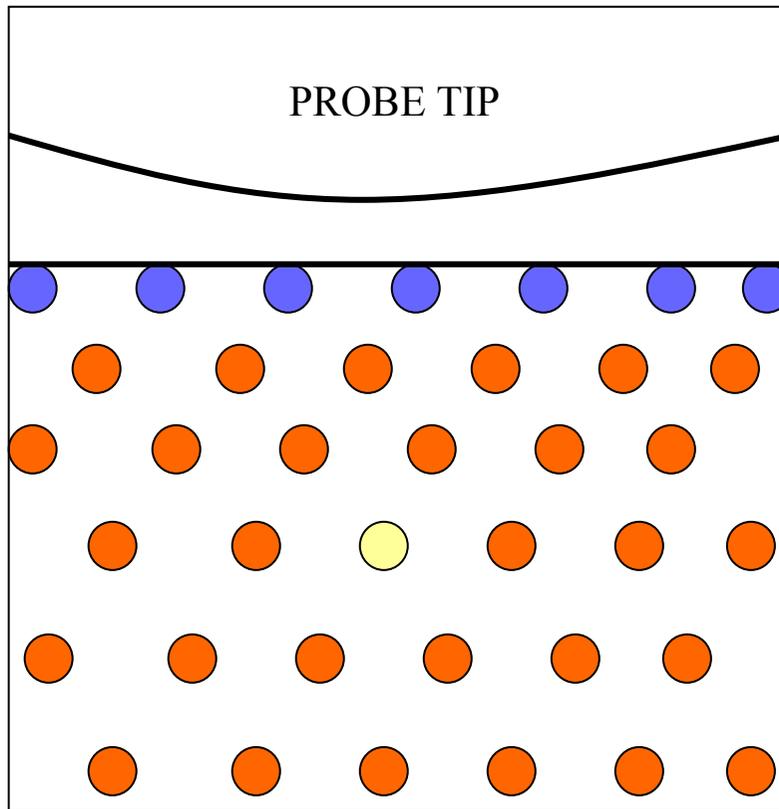
1st step の計算だけでも十分かもしれないが ( tunnel 遷移が impurity に関係する状態に対して起きていれば、それだけで impurity のコントラストはでるかも。

前述の TransferMatrix の 評価から) より高い精度を得るために Tip が表面に平行に移動したときの Band bending の変化を評価する。



## 2nd step : Microscopic band bending in Semiclassical approximation

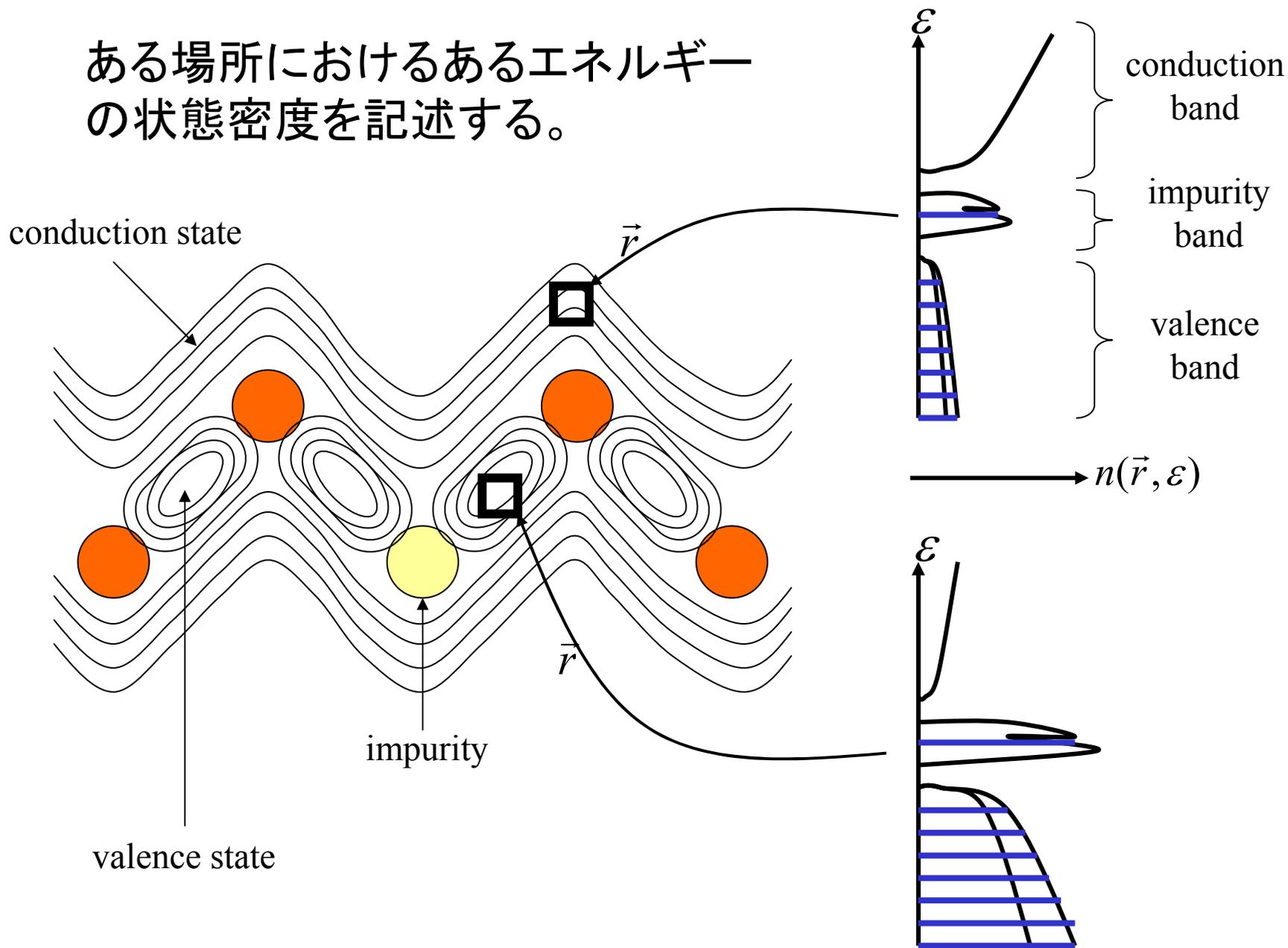
前述した Semiclassical approximation の枠内で induced charge およびそれから生じる表面電位のミクロな計算を実行できる。



密度汎関数法あるいは KKR 法では非常に効率よく LDOS (Local density of state) を求めることができる。LDOS を以下のように拡張しこの問題に適用する。

$$\text{LDOS} : n(\vec{r}, \varepsilon)$$

ある場所におけるあるエネルギー  
の状態密度を記述する。



LDOSのstatisticsに対して以下の成立を仮定する

$$n(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{E_F} n(\vec{r}, \varepsilon) d\varepsilon$$

絶対零度で厳密に成り立つ

$$n(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - E_F}{k_B T}}} n(\vec{r}, \varepsilon) d\varepsilon$$

バルク内部で charge Neutrality が成立する  
ように  $E_F$  を決める

誘導電荷による静電場を  $\phi(\vec{r})$  として以下の成立を仮定する

$$n(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - e\phi(\vec{r}) - E_F}{k_B T}}} n(\vec{r}, \varepsilon) d\varepsilon$$

LDOSに対する前スライドの近似を受け  
入れると誘導電荷は以下で与えられる

$$\rho_{ind}^{-}(\vec{r}) = -e \int_{E_F}^{+\infty} \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - e\phi(\vec{r}) - E_F}{k_B T}}} n(\vec{r}, \varepsilon) d\varepsilon$$

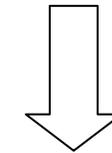
$$\rho_{ind}^{+}(\vec{r}) = e \int_{-\infty}^{E_F} \frac{1}{1 + e^{\frac{E_F - \varepsilon + e\phi(\vec{r})}{k_B T}}} n(\vec{r}, \varepsilon) d\varepsilon$$

$$\rho_{ind}(\vec{r}) = \rho_{ind}^{+}(\vec{r}) + \rho_{ind}^{-}(\vec{r})$$

1st step の解を境界条件として  
2nd step の Poisson 方程式を解く

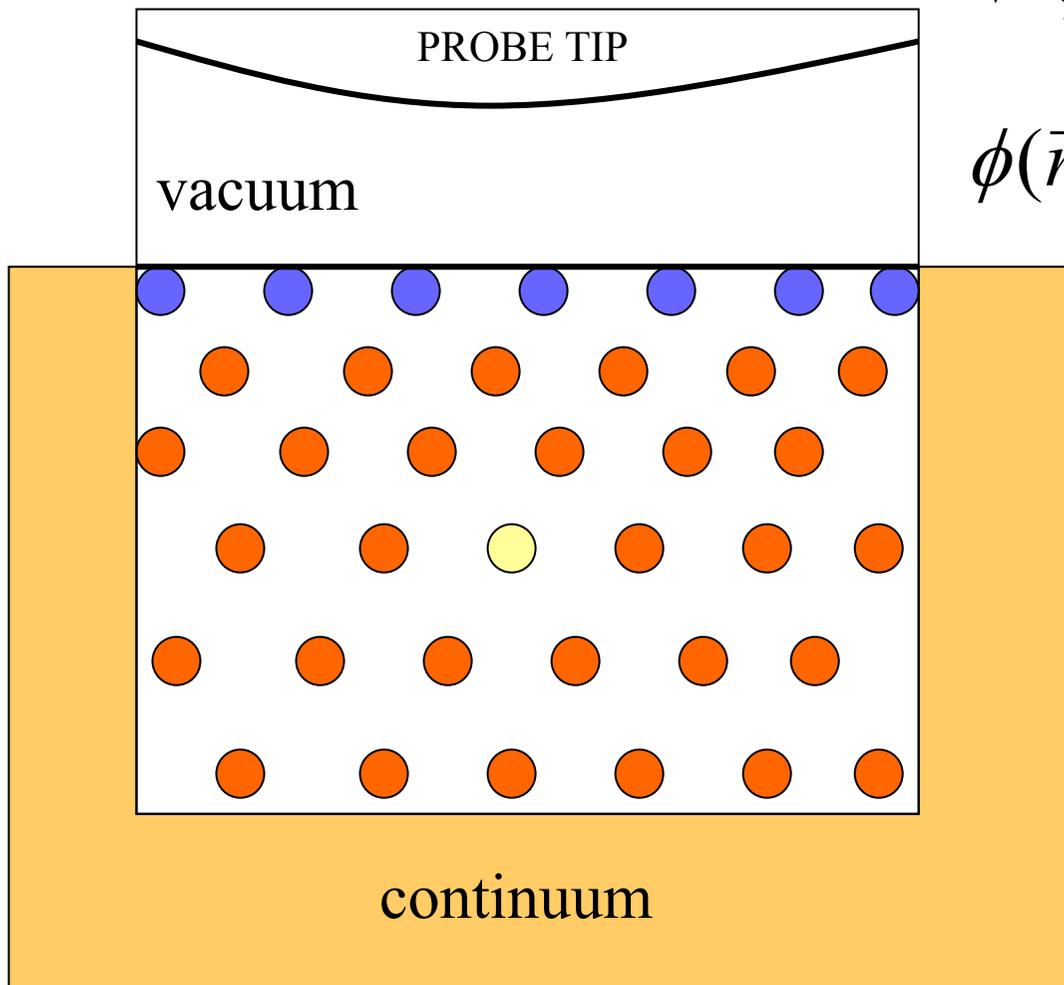
$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = \frac{\rho_{ind}(\vec{r})}{\epsilon\epsilon_0}$$

$$\phi(\vec{r})|_{\vec{r}=boundary} = \phi_{continuum}(\vec{r})$$



$\phi(\vec{r} = \text{表面})$   
表面誘導電位

収束する？  
well defined?  
要検討

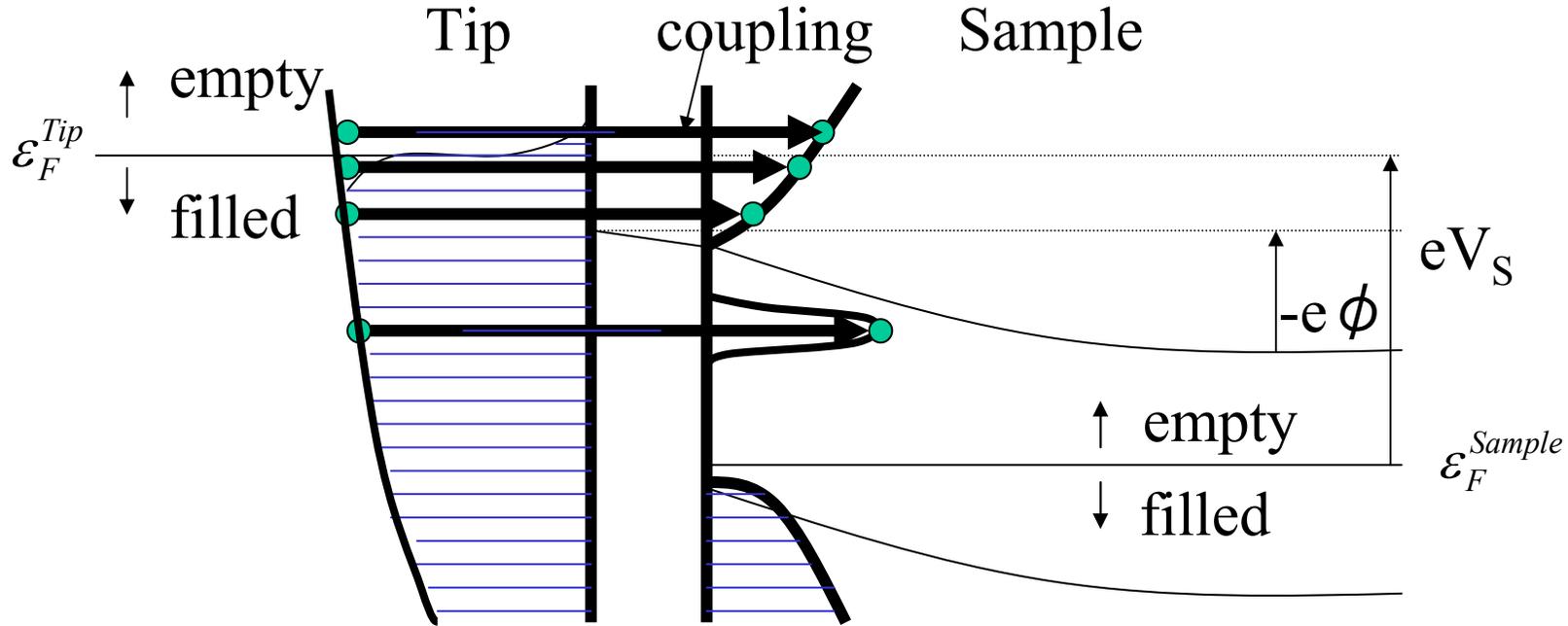


## LDOSの求め方

第一原理としては密度汎関数法、KKRその他

有効質量近似でimpurity周りの波動関数を近似できる。  
conduction band, valence bandはcontinuumと同じ扱いをする。

# Tunneling current の評価



$$\epsilon^{Tip} \rightarrow \epsilon^{Sample} - e\phi(\vec{r}_{Surface})$$

$$\epsilon_F^{Tip} = \epsilon_F^{Sample} + eV_S$$

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon^{Tip} - \epsilon_F^{Tip}}{k_B T}}} \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon_F^{Tip} - eV_S - \epsilon^{Tip}}{k_B T}}} \times$$

$$n_{Tip}(\epsilon^{Tip}) \cdot n_{Sample}(\epsilon^{Tip} + e\phi(\vec{r}_{Surface})) \cdot |M_{\epsilon^{Tip}, \epsilon^{Tip} + e\phi(\vec{r}_{Surface})}|^2 d\epsilon^{Tip}$$

## Tunneling current の評価(続)

Sample 内部の電流は Tunneling current に比べて十分大きいと仮定する。

