

Title	Dynamics of Electron Transport through Adsorbate on Metal Surfaces and through Oxygen Vacancies in Metal/Insulator/Metal Interfaces
Author(s)	Abdulla, Ali Abdulla Sarhan
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59910">https://hdl.handle.net/11094/59910</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	アブドラ アリ アブドラ サルハン Abdulla Ali Abdulla Sarhan
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記番号	第 26172 号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科精密科学・応用物理学専攻
学位論文名	Dynamics of Electron Transport through Adsorbate on Metal Surfaces and through Oxygen Vacancies in Metal/Insulator/Metal Interfaces  (金属表面上の吸着子及び金属 / 絶縁体 / 金属界面内の酸素欠損を介した電子輸送ダイナミクス)
論文審査委員	(主査) 教授 笹井 秀明  (副査) 教授 菅原 康弘 教授 Prabhat Verma 教授 萩行 正憲 東京大学物性研究所教授 小森 文夫 准教授 Wilson Agerico Diño

## 論文内容の要旨

This dissertation is an accumulation of three different researches centered on electron transport in several designed systems. The systems were constructed on the basis of experimentally examined situations. In the first two researches, electron tunneling from a scanning tunneling microscope (STM) tip through molecules held on a surface was modeled. In the first case, the interaction on electrons was taken into account while in the second case structural distribution of molecules was scrutinized. Instead of surfaces, the third research focused on the transport through interfaces of the metal/metal oxide/ metal structure.

At first, the electron transport through the melamine molecule was studied. Melamine molecules adsorbed on a Cu (100) surface were investigated by the density functional theory (DFT) calculations with the dynamical matrix method. On the basis of calculation results, a model Hamiltonian for a system composed of STM, a melamine molecule, and a Cu surface was proposed, taking into account electron-vibron (electron-molecular vibrations) interactions within the melamine molecule. Then, the electronic current was formulated by the nonequilibrium Green's function (NEGF) method. Results show that current is affected by the electron-vibron interactions defined in the melamine molecule through its controllable structural changes. The rectification and fluctuation of current are triggered by low-energy electron-vibron interactions. Furthermore, the electron-vibron interaction effect is found to be enhanced as temperature increases to where higher-energy vibrons begin to be excited at lower energies. However, current becomes uniform at higher temperatures, which shows an undesired sensitivity. The weakening of the electron-vibron interaction of the out-of-molecular-plane vibrational motion can transfer the melamine molecule in its tautomerization state into a current rectifier. The reduction or induction of the repulsion of lone pairs of consecutive N atoms causes the induction or reduction of the low-energy in-plane vibrational motion, which in turn causes the switching of the  $I$ - $V$  characteristics between less stable melamine tautomers.

Secondly, structures of deuterium (D) adsorbed on germanium (001) surface were studied by the DFT calculations and by the STM. Two structures of dihydride adsorption were identified on the Ge (001) surface by STM measurements and confirmed by DFT calculated topographies. Also, differences in structural stabilities were explained based on binding strength differences with Ge and on hybridization effect of the s-orbital of D with the Ge p states. The excitation mode of 0.18 eV observed in the STM  $dI/dV$  spectrum was found to correspond to the DFT calculated D-Ge stretching vibration mode of 0.17 eV.

Finally, oxygen vacancy effect on the electronic state of Pt/NiO/Pt capacitor-like system is theoretically investigated by DFT-based first-principles calculations. The potential energy profile for electrons at the interface between Pt and NiO is found to play a major role on the transport properties alternations where conduction path begin to construct. Oxygen vacancies effect is summarized in the induction of a spatially localized spin-polarized state near the Fermi level of the surrounding Ni ions. Also, electron transport through O vacancy filaments (conduction paths) is via s-orbital sub-bands. We have found that the absence or presence of a vacancy near the interface at the edges of the vacancy filament causes a conductance jump from  $\sim 0$  to  $1e^2/h$  respectively which corresponds to clearly observable switching.

## 論文審査の結果の要旨

新規ナノデバイスの設計・開発において、表面・界面系での電子輸送特性を微視的な観点から理解することは非常に有用である。そこで本論文では、第一原理計算と電子輸送に関する理論計算を援用し、複合構造体での電子輸送特性の解明を目的としている。二つの電極と様々な自由度を含む中間領域から構成される構造に着目し、中間領域の様々な自由度が電気伝導特性に与える影響に関して統一的な理解を目指している。特に中間領域として、分子振動を考慮したメラミン/Cu (001) 系、表面構造と表面振動を考慮した Ge (001) 上の重水素、及び酸素欠損の生成を考慮した NiO 絶縁体に着目している。本論文における主な成果を要約すると以下の通りである。

## (1) Cu (001) 表面上のメラミン分子を介した電子輸送:

密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算を援用し、Cu (001) 表面上に吸着したメラミンの吸着状態を明らかにしている。また、動的マトリックス法に基づき、電子・分子振動結合定数を示している。さらに、メラミン分子を介して走査トンネル電子顕微鏡 (STM) 探針と Cu (001) 表面の間に流れるトンネル電流を、非平衡グリーン関数法に基づき定式化している。その結果、メラミンの構造変化に伴い、電子・分子振動相互作用を介してトンネル電流が変化することを示している。特に低エネルギー領域の電子・分子振動相互作用により、トンネル電流の揺らぎや整流作用が引き起こされることを見出している。これは、互変異性化が起こることにより、表面垂直方向の分子振動が関与する電子・分子振動相互作用が小さくなること、及びメラミン中の N 原子孤立電子対間の相互作用が変化するため表面平行方向の分子振動特性が変化するためであることを示している。また、電子・分子振動相互作用の温度依存性も調べており、高温領域ではエネルギーの高い分子振動が励起されやすくなるため、電子・分子振動相互作用が促進されることも明らかにしている。

## (2) Ge (001) 上の重水素を介した電子輸送:

Ge (001) 表面上の重水素の吸着状態を明らかにしている。特に Ge (001) 表面において、重水素原子の s 電子と Ge の p 電子の混成作用の異なる 2 種類の重水素二量体吸着構造が存在することを、STM 実験と DFT に基づく第一原理計算から明らかにしている。また、STM 実験により得られた微分コンダクタンス中に観測されている 0.17 eV の励起モードが、重水素-Ge 伸縮振動モードであることを第一原理計算の結果から示している。

## (3) Pt/NiO/Pt における NiO 内の酸素欠損を介した電子輸送:

DFT に基づく第一原理計算を援用し、層状構造 Pt/NiO/Pt の電子状態における NiO 中の酸素欠損の影響を明らかにし

ている。特に酸素欠損が存在することにより、NiO/Pt 界面が金属的な電子状態に変化することを示している。この酸素欠損の影響は、Fermi 準位近傍にスピン偏極電子状態が形成されるためであることを明らかにしている。また、酸素欠損フィラメントが Pt 電極を接続した場合、s 電子から形成されるサブバンドを介して電子輸送が起こり伝導パスとなることを見出している。この結果により、酸素欠損フィラメントと Pt 電極界面近傍での酸素欠損の有無により、伝導度が 0 と  $1e^2/h$  間で変化し、スイッチとして利用できることを示している。

本論文で提唱されたモデル化の枠組みは、メソスコピック領域における電子輸送に関する問題を解決する方法論を与えるものである。特に、振動や原子欠損などの様々な自由度を含んだ電子輸送特性を明らかにすることにより、ナノデバイスに必ず存在する表面・界面の影響を正確に理解することができる。このような知見は、微細化・高度化が進むナノデバイスの設計・開発において重要性を増している。そのため、得られた知見は基礎的な面のみならず、省エネルギーデバイスの開発等の社会に現在必要とされている技術開発に関しても有益であり、応用物理学、特に物性物理学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認められる。