

## STM シミュレータの開発

佐々木 徹† 長嶋 雲兵‡ 塚田 捷†‡

†株式会社アプリアリ・マイクロシステムズ

〒212-0012 神奈川県川崎市幸区中幸町 4-51-1-1102

‡独立行政法人産業技術総合研究所計算科学技術研究センター

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

†‡早稲田大学大学院理工学研究科ナノ理工学専攻

〒162-0041 東京都新宿区早稲田鶴巻町 513 早稲田大学研究開発センター120-5

E-mail: [sasaki@a-priori.co.jp](mailto:sasaki@a-priori.co.jp), [u.nagashima@aist.go.jp](mailto:u.nagashima@aist.go.jp), [tsukada@cms.nano.waseda.ac.jp](mailto:tsukada@cms.nano.waseda.ac.jp)

**要約** STM (走査型トンネル顕微鏡) は SPM (走査型プローブ顕微鏡) の一種であり、表面の電子状態を観測する強力な実験ツールである。しかし、その観測像を理解することが難しいことも多く、そのような場合にはシミュレーションによる理論解析が有効である。LCAO-DVX $\alpha$  法による第一原理電子状態計算と *Bardeen* の摂動法を用いてトンネル電流の値を評価することにより、簡便に理論シミュレーションを実行することができる。本稿ではシミュレーション解析の一例としてポルフィリン分子とタングステン探針の STM 像に対するシミュレーション結果を紹介する。

## Development of STM Simulator

Tohru Sasaki†, Umpei Nagashima‡, Masaru Tsukada†‡

†A Priori Microsystems, Inc.

1102 4-51-1 Nakasaiwai-cho, Saiwai-ku, Kawasaki, Kanagawa 212-0012, Japan

‡National Institute for Advanced Industrial Science and Technology

1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

†‡Waseda University

120-5 R&D Center, 513 Tsurumaki-cho, Waseda, Shinjuku-ku, Tokyo, 162-0014 Japan

**Abstract** STM (Scanning Tunneling Microscopy) is a kind of SPM (Scanning Probing Microscopy). In the STM simulation, we can make STM simulation images with the first principle LCAO-DVX $\alpha$  and the tunnel current calculation based on *Bardeen's* perturbation theory. We introduce the simulation result of Porphyrin-Tungsten system as a STM simulation example in this paper.

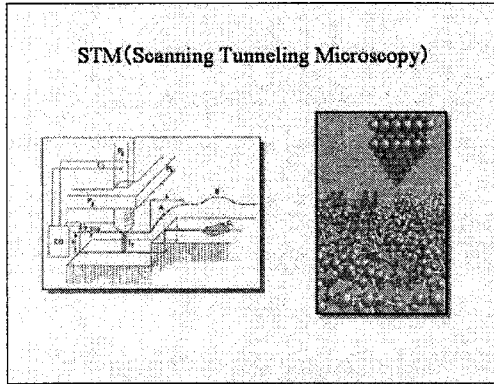


図 1. STM 装置のイメージ

### 1. はじめに

図 1 に STM の装置イメージを示す。STM (走査型トンネル顕微鏡) は SPM (走査型プローブ顕微鏡) と総称されるナノレベルの計測装置の一種である。SPM は、微小探針を試料表面上で走査させ、探針と試料表面間を流れるトンネル電流 (走査トンネル顕微鏡)、探針と試料表面間に働く原子間力 (原子間力顕微鏡)、静電気力 (走査ケルビン力顕微鏡) などを計測して、計測量を像として表示する装置の総称であり、ナノ材料さらには高分子の微細構造の解析に対して非常に強力な計測機器である。

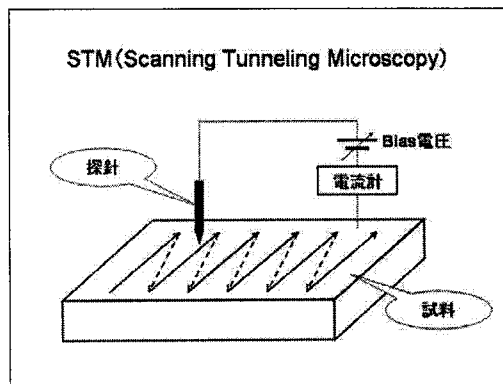


図 2. STM 装置の概念

図 2 に STM の概念を示す。探針と試料の間にバイアス電圧をかけ、電流値を一定に保ちながら、探針の高さを変えて表面近傍をスキャンする。探針の位置は圧電素子により制御される。電流値を一定に保ちながら、探針の高さを測定すれば試料表面の形状を知ることができる。

図 3 のようにバイアス印加下では、試料表面の波動関数の Tail と探針の電子軌道との相互作用により、資料表面-探針間に生ずる微小なトンネル電流を観測する。

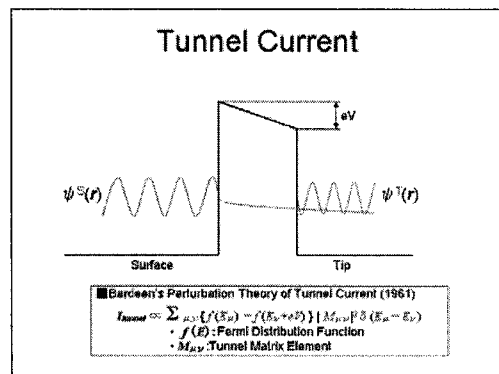


図 3. STM の原理

SPM は強力な計測装置ではあるが、観測された像が予想されたものと一致しないことも多い。特に STM の場合には、観測対象が資料表面の電子状態であるため、トンネル電流のピークと原子のサイトが一致しない場合もあり、観測像を直観的に理解することが非常に困難なケースもある。そのような場合には理論シミュレーションによる解析が重要な解決手段となる[1]。

そこで塚田をプロジェクトリーダーとして STM だけでなく AFM や KFM を含め、SPM の実用的なシミュレーションシステム開発を目指し、平成 16 年度から 4 年間の計画で「汎用走査プローブ顕微鏡シミュレータ」プロジェクトが進められている。

# The Outline of STM Simulation

## ■ Bardeen's Perturbation Theory of Tunnel Current (rewrite)

$$I_{\text{tunnel}} \propto \int^{E_F} dE [f(E) - f(E+eV)] A(\mathbf{R}, E, E+eV)$$

- $f(E)$  : Fermi distribution function
- $A(\mathbf{R}, E, E') = \iint_{\Omega} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V^{\dagger}(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}) \mathbf{G}^{\text{T}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E') \mathbf{G}^{\text{S}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}, \mathbf{r}+\mathbf{R}; E)$
- $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_{\mu} \psi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mu}(\mathbf{r}') \delta(E - E_{\mu})$

- $A(\mathbf{R}, E, E') = \sum_{i i' p p' j j' q q'} G_{i i' p p'}^{\text{S}}(E) G_{j j' q q'}^{\text{T}}(E+eV) J_{i p j q}(\mathbf{R}) J_{i' p' j' q'}^{\dagger}(\mathbf{R})$
- $G_{i i' p p'}^{\text{S}}(E) = \sum_{\mu} C_{\mu, i p} C_{\mu, i' p'}^* \{ (\pi / \Delta) [ (E - E_{\mu})^2 + \Delta^2 ] \}$
- $J_{i p j q}(\mathbf{R}) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \chi_{i p}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{R}_i) V^{\dagger}(\mathbf{r}) \chi_{j q}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$

- S:** Surface  $i \dots$  atom index,  $p \dots$  orbital index
- T:** Tip  $j \dots$  atom index,  $q \dots$  orbital index
- J:** Tunnel Matrix Element,  $\chi$  : atomic orbital
- $\psi$  : molecular orbital,  $V$ : potential,  $\mathbf{R}$ : Vector from Surface to Tip
- C:** LCAO-Coefficient Matrix

図 4. トンネル電流の評価式

## 2. STM シミュレーション

図 4 にトンネル電流の評価方法を示す。探針-試料間のトンネル電流は、直交化された基底関数  $\Psi(\mathbf{r})$  が既知であれば、Bardeen のトンネル電流に関する摂動理論を用いて、トンネル電流  $I$  を評価することができる [2]。

図 5 にトンネル電流算出を模式的に表した図を示す。グリーン関数  $G^{\text{T}}$ 、 $G^{\text{S}}$  と探針と試料の原子軌道間相互作用 (Tunnel Matrix Element)  $J(\mathbf{R})$  を計算し、これらの積をすべての原子軌道の組み合わせに対して積算すれば特定のエネルギー準位でのトンネル電流密度が算出でき、さらにフェルミ準位から印加したバイアス電位までのエネルギー範囲で積分すればトンネル電流が求めることができる。

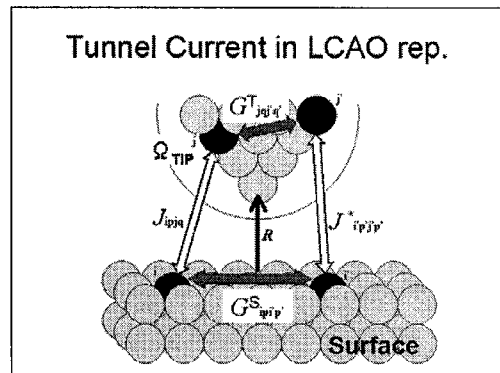


図 5. トンネル電流評価式の模式図

## 3. シミュレータの構成

### 3.1. 計算手順とシステム構成

図 6 にシミュレーション像作成の計算手順を示す。摂動法による近似のため Green 関数を生成するまでは探針と試料は別々に計算を行

い、トンネル電流を算出する際にひとつの系としてまとめられる。

図7にSTM Simulatorのシステム構成図を示す。概ね計算手順に沿って各モジュールが接続されている。探針のデータは再利用される可能性が高いので、Data Baseとして蓄積し、探針の電子状態がData Baseに登録されていれば、電子状態算出は試料だけで良い。

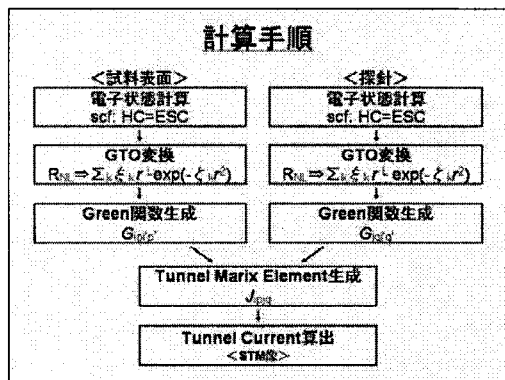


図 6. STM Simulation の計算手順

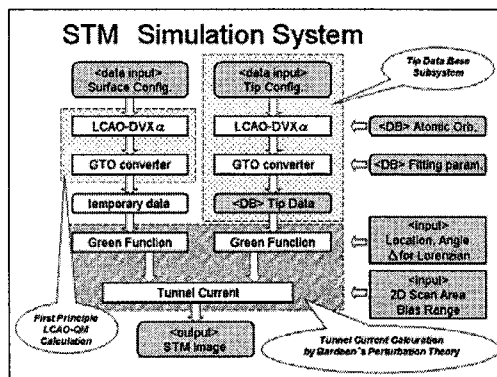


図 7. STM Simulation System

### 3.2. 電子状態計算 LCAO-DVX $\alpha$

トンネルを算出する前に探針と試料についての電子状態、具体的には直交化された基底関数  $\Psi(\mathbf{r})$  を求めておく必要がある。筆者らは LCAO-DVX $\alpha$  を用いた。LCAO 近似ではなく、

基底関数を平面波に取ったバンド計算を用いても計算することができる。

LCAO-DVX $\alpha$  では、原子軌道を基底関数  $\chi$  に用いて、LCAO (原子軌道の線型結合) により分子軌道を表わす。ハミルトニアンと重なり積分の各行列要素  $H_{ij}, S_{ij}$  を空間内のサンプル点  $\mathbf{r}_k$  上の重み  $\omega_k$  つきの和

$$H_{ij} = \sum_k \omega_k \langle \chi_i(\mathbf{r}_k) | \mathbf{H}(\mathbf{r}_k) | \chi_j(\mathbf{r}_k) \rangle$$

$$S_{ij} = \sum_k \omega_k \langle \chi_i(\mathbf{r}_k) | \chi_j(\mathbf{r}_k) \rangle$$

として求め、あとは行列計算により

$\mathbf{HC} = \mathbf{ESC}$  ( $\mathbf{E}$ : Energy Level,  $\mathbf{C}$ : 係数行列) を解いて直交化された波動関数  $\Psi(\mathbf{r})$  を得る [3][4]。各 CPU にサンプル点  $\mathbf{r}_k$  に関する  $H_{ij}$  と  $S_{ij}$  の部分積を分散させて実行することにより、高い並列度で簡便に並列処理を行うことができる。

### 3.3. GTO 変換

LCAO-DVX $\alpha$  では極座標表示の球対称原子軌道を基底関数に取っているが、トンネル電流を求める際には原子軌道がカルテシアン座標系で表現されていたほうが好都合である。そこで、原子軌道を Gauss 型軌道 (GTO) に変換する。これは解析的な変換ではなく、動径波動関数  $R_{nl}$  を複数の Gauss 関数の線形結合への数値的なフィッティングである。

### 3.4. Green 関数生成

Green 関数  $\mathbf{G}$  と Tunnel Matrix Element  $\mathbf{J}$  は DVX $\alpha$  が出力する直交化される前の原子軌道  $\chi$  と係数行列  $\mathbf{C}$  を用いて

$$G_{i p_i p_j}(\mathbf{E}) = \sum_{\mu} C_{i p_i} C_{j p_j} \delta(\mathbf{E} - E_{\mu})$$

$$J_{i p_i j q}(\mathbf{R}) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \chi_{p_i}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \mathbf{V}^T(\mathbf{r}) \phi_q(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

と計算される。Green 関数  $\mathbf{G}$  は試料と探針でそれぞれ独立に計算できるのに対し、Tunnel Matrix Element  $\mathbf{J}$  は探針と試料の両者のデータが揃わないと算出することができない。

### 3.5. トンネル電流算出

Tunnel Matrix Element  $J$  を求め、その総和を取ることによりトンネル電流が求まる。具体的には

$G_{ip'p'}^S(\mathbf{E}) G_{ip'p'}^T(\mathbf{E}-E_\mu) J_{ipjq}(\mathbf{R}) J_{ip'j'q'}^*(\mathbf{R})$  を添え字  $ipjq'p'j'q'$  についての  $\Sigma$  を取る。さらに、その外側でこれに状態密度  $f$  を乗じて、Energy:  $\mathbf{E}$  についての数値積分を行えばトンネル電流  $I$  が求まる。

## 4. シミュレーション結果

### 4.1. シミュレーションサンプル

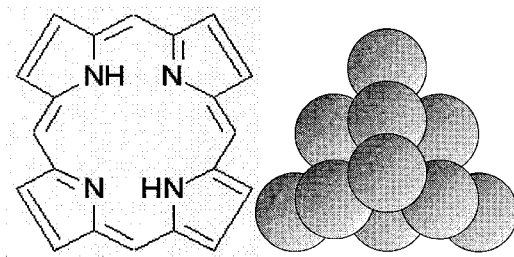


図 8. (a) Porphyrin

図 8. (b) Tungsten

Silicon 等の基板に吸着させた Porphyrin を試料とし、Tungsten を探針に用いたシステムで観測される STM 像をシミュレートした。

図 8(a) に Porphyrin の構造式を示す。これをシミュレーションではちょうど  $45^\circ$  回転して配置してある。なお、シリコン基板はトンネル電流に対する寄与が小さいと考えて無視した。

図 8(b) は探針として使用する Tungsten の結晶モデルである。10 原子程度のモデルであるが、ほとんど探針先端原子の軌道のみがトンネル電流に寄与するため、モデルのサイズとしては充分であると考えられる。

### 4.2. STM シミュレーション結果

STM 像の最も簡単なモデルは探針を無視した試料表面から探針の高さでの電子密度

(LDOS : Local Density of State) 分布である。そこでまず、期待値として図 9 に示す LDOS 像を作成してみた。

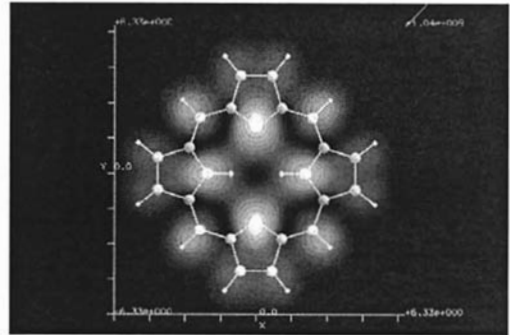


図 9. Porphyrin LDOS 像

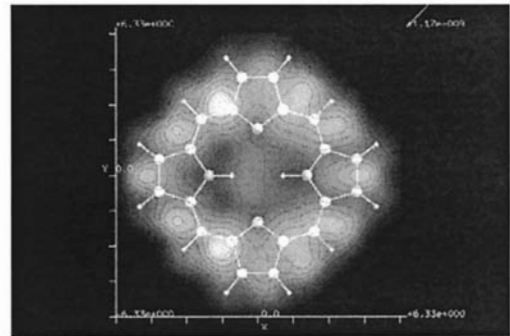


図 10. Porphyrin-Tungsten STM 像

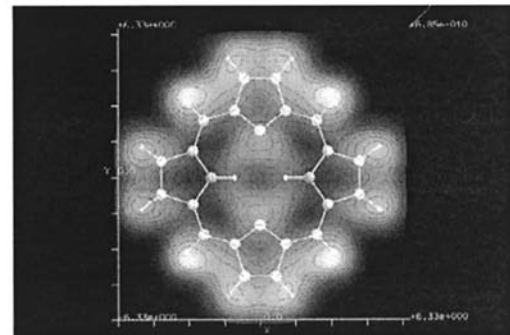


図 11. Porphyrin-Tungsten STM 像  
(探針原子の 6s 軌道のみ用いた場合)

次に Porphyrin-Tungsten の STM シミュレーション像を図 10 に示す。これは LDOS 像と異

なり、Porphyrin の対称性がかなり崩れている。そこで、探針の原子軌道を選択し 6s 軌道だけに限定して STM 像を作成してみると図 11 のように LDOS 像の特徴がかなり保持されている。

### 4.3. 探針の LDOS 像

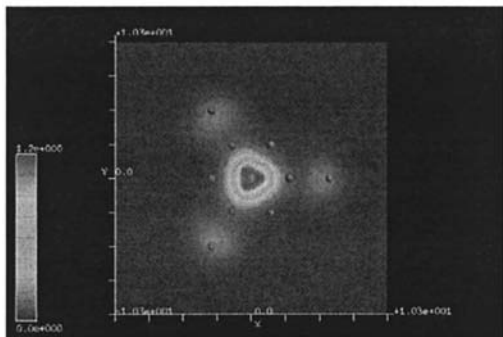


図 12. Tungsten 探針 LDOS 像(HOMO 側)

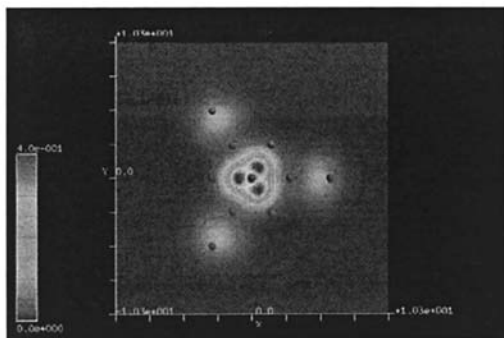


図 13. Tungsten 探針 LDOS 像(LUMO 側)

探針の電子構造が STM 像に与える影響を調べるため、図 12 に示す探針の LDOS 像を作成してみた。先端原子の軌道（特に 5d 軌道）が 3 回対称を形成しており、これが像の対称性を損なう原因と考えられる。サンプルの系では負のバイアス電圧を掛けることが多いので HOMO 側の像を作成したが、比較のために LUMO 側の像を作成してみると、図 13 に示すように HOMO 側と空間的な相補性が見られた。

## 5. まとめ

本稿の例が示すようにシミュレーションによって得られる知見も多く、シミュレーションによる理論解析の重要性が理解できる。

今後の課題としては、トンネル電流算出部の並列化による高速化 [6]、さらには STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) や STOM[5] 等の高機能化、Data Base 化によるノウハウの共有、GUI の充実等の実用化に向けての準備が大きな課題である。

### 謝辞

本研究の一部は平成 16 年度科学技術振興機構 先端計測分析機器・開発事業「汎用走査プローブ顕微鏡シミュレータ」プロジェクトによるものである。

### 参考文献

- [1] Tsukada, M., Kobayashi, K., Isshiki, N., and Kageyama, H., *Surface Science Reports, Holland*, 13, (1991) 265.
- [2] Tsukada, M., Shima, N. *J. Phys. Soc. Jpn.* 56 (1987) 2875.
- [3] Adachi, H., Tsukada, M., and Satoko, C., *J. Phys. Soc. Jpn.* 45, (1978) 875.
- [4] Sasaki, T., Nagashima, U., *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol. 2, No. 3, (2003) 111.
- [5] Shimizu, T., Kobayashi, K., Tsukada, M., *Applied Surface Science* 60/61, *Holland* (1992) 454.
- [6] Sasaki, T., Nagashima, U., Tsukada, M., *IPJSJ, ARC-167/HPC-105, HOKKE2006*, (2006)175.
- [7] Nagashima, U., Sasaki, T., Tsukada, M., *JSST, System Modeling and Simulation*, Springer (2006) 352.