

京都大学	博士（工学）	氏名	Nadia Parveen
論文題目	Study of Electron Transmission through Atomic Point Contacts of Trivalent and Tetravalent Transition Metals (3価および4価遷移金属の原子サイズ接点の電子透過特性に関する研究)		

(論文内容の要旨)

金属電極を1個の原子で架橋した単原子接点の実現可能な最小の接点であり、また正20面体の原子配置を連ねた Icosahedral Nanowire (以下 INW) は安定性に優れた金属ナノワイヤとして知られている。これらの微小伝導体は原子分子デバイスの接点や配線としての応用が期待されているが、伝導特性については未解明の点が多く残されている。本論文は、研究例の少ない d 価電子数の小さな3族および4族遷移金属の単原子接点、および典型金属の INW を対象として、それらの電子透過特性を理論的に解明した研究結果をまとめたものであり、6章からなっている。

第1章では原子サイズの伝導体が示す電子伝導特性が詳述されている。1.1節では巨視的な伝導体に対する古典的な伝導機構が示され、試料サイズが縮小するに従って伝導機構が半古典的なものに変化し、電子の平均自由行程より小さな伝導体ではコンダクタンスが Landauer 公式で与えられることが説明されている。次いで伝導を担う電子状態として伝導チャンネルが導入され、各チャンネルの電子透過率の総和がコンダクタンスを与えること、金属単原子接点では伝導チャンネルが接点原子の価電子軌道と密接に関連していること、が述べられている。1.2節では電子の平均自由行程より小さな伝導体が例示され、1.3節では1～3価の典型金属の単原子接点について、その伝導チャンネルの特性が具体的に述べられている。続いて1.4節では実験的に伝導チャンネルの透過率を測定する手法が紹介され、特に d 軌道に由来する伝導チャンネルに関する従来の研究結果が1.5節にまとめられている。

第2章は本研究で使用された伝導体構築法および電子透過率の計算／解析手法である ATK (Atomistix ToolKit) および VNL (Virtual NanoLab) について、まとめた章である。最初に密度汎関数理論などの基本事項が略述され、次いで単原子接点のモデルの構築法、透過率スペクトルの求め方、接点の固有伝導チャンネルとその透過率の導出法、接点原子配置に乱れを導入する方法、が紹介されている。

第3章では3族元素である Y (イットリウム) の単原子コンダクタンスが議論されている。3価の Al (アルミニウム) と Y の相異は Al の1個の p 価電子が Y では d 価電子になっていることであり、両金属の単原子コンダクタンスの比較が、 d 軌道由来のチャンネルの特性を知る手がかりとなる。Y 接点の実験結果によれば、Y の単原子コンダクタンスは約 $1.9G_0$ (G_0 はコンダクタンスの量子単位) であり、この値は Al のその約2倍である。本研究では [0001] 方位の Y 単原子接点の電子透過率を計算し、(接点原子配置を乱した場合も含めて) 単原子コンダクタンスが $(1.5-1.75)G_0$ であり、実験結果とほぼ一致することを明らかにしている。伝導チャンネルの解析からは、Al 単原子接点のものと類似の3個のチャンネルが見出されている。Al では2個のチャンネルが低透過率を示すが、対応する Y の2個のチャンネルは何れも $0.4\sim 0.5$ 程度の透過率を示し、これが Y の単原子コンダクタンスを高める原因となっている。この透過率の増大は p 軌道由来のチャンネルと d 軌道由来のチャンネルの波動関数の形状の相異から理

京都大学	博士 (工 学)	氏名	Nadia Parveen
<p>解することができる。</p> <p>第4章では d 価電子が 2 個に増えた 4 族元素の Ti (チタン) の単原子コンダクタンスが研究対象である。先行実験では Ti の単原子コンダクタンスとして $0.9G_0$ および $2.1G_0$ の二つが示唆され、前者が単原子コンダクタンスとされていた。しかし今回の Ti 単原子接点の透過率の計算結果によれば、単原子コンダクタンスは $2.2G_0$ であり、この値は接点の結晶方位や原子配置の乱れによってほとんど変化しない。従って実験データの中では、$2.1G_0$ が Ti の単原子コンダクタンスを表していると結論される。伝導チャンネルの解析からは、4 個のチャンネルが見出され、2 個の接点軸に沿って広がるチャンネルが低透過率を示している。同種のチャンネルは Al や Y では高透過率であるが、Ti ではチャンネルの波動関数が一方の電極に偏在する傾向を示し、透過率が低くなっている。実験で観測された $0.9G_0$ のコンダクタンスについては、接点への水素吸着の影響が考えられるため、1 個の水素分子が解離吸着した Ti 単原子接点の透過率計算を行なったところ、得られたコンダクタンスは $1.5G_0$ であり、まだ実験結果を説明するには到っていない。</p> <p>第5章で扱われている INW は局所的には原子が最密充填となっている安定性の高いナノワイヤであり、シミュレーションでは頻繁に生成されるものの、観測例はほとんど報告されていない。本研究では INW を [100] 方位の電極で挟んだ接合の透過率計算を行い、Au, Cu, Ni の INW 接合の透過率がそれぞれ 4.7, 3.9, 3.4 であることを見出している。また Au の INW 接合の原子配置に乱れを導入すると、乱れの蓄積に伴って透過率が低下してゆくことが明らかになった。多くの実験が行なわれている破断接合法では接点の塑性変形を利用してナノワイヤを作製するため、INW が形成された場合にも原子配置に乱れが多く含まれることが予想される。今回の計算結果は、このような INW のコンダクタンスは大きくばらつくことを示唆しており、このことが実験で INW が検出されない理由の一つであると推定される。</p> <p>第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、1個および2個の d 価電子を有する Y および Ti の単原子接点の電子透過特性を計算手法により解明したものであり、合わせて各種金属の INW の電子透過特性とその原子配置の乱れに対する依存性も明らかにされている。得られた主な成果は次のとおりである。

1. Y の単原子コンダクタンスの実験値は同じ3価金属である Al のその約2倍になっている。本研究では Y 単原子接点の電子透過率を計算し、実験とほぼ一致した結果を得ている。また伝導チャンネルの解析を行い、3個のチャンネルを見出している。Al における p 軌道的なチャンネルと比較して Y の2個の d 軌道的なチャンネルは接点原子間でより強い重なり合いを示し、これが Y の単原子コンダクタンスを高める原因であることが明らかになった。
2. Ti の単原子コンダクタンスについては2つの候補が先行実験から示唆されていたが、今回行なわれた Ti 単原子接点の電子透過率の計算により、Ti の単原子コンダクタンスの実験値が $2.1G_0$ であることが確定された。伝導チャンネルの解析から得られた高(低)透過率チャンネルの断面形状は Al の低(高)透過率チャンネルの断面形状と類似しており、価電子状態の変化に伴うチャンネルの変遷について有意義な知見が得られている。
3. Ti 接点へのガス吸着の影響を調べるために水素分子が解離吸着した Ti 単原子接点の透過率計算を行ない、コンダクタンスが $1.5G_0$ になることを明らかにした。この値は実験で観測された Ti 接点の $0.9G_0$ のコンダクタンスよりも高く、このコンダクタンス状態の素性については今後の研究が必要となっている。
4. Au, Cu, Ni の INW 接合の透過率を求め、透過率がそれぞれ 4.7, 3.9, 3.4 であることを明らかにした (Ni については最初の透過率データである)。また Au の INW 接合において、INW の原子配置の乱れが蓄積するにつれて透過率が低下してゆくことを見出している。この結果は実際に破断接合法で INW が形成された際のコンダクタンスを考える上で有用な手がかりとなっている。

以上、本論文は単原子接点や INW などの原子サイズ伝導体の電子透過特性に関して新たな知見を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。