

審査の結果の要旨

氏名 王 中長

固体電解質を用いた原子スイッチは、再構成可能 LSI 中のスイッチや次世代演算素子としての可能性が期待されている。そのスイッチング機構は印加バイアス電圧による固体電解質中の伝導経路生成・消滅と推測されているが、微視的な詳細は不明である。最適な素子構造・材料の設計に向け、スイッチングの微視的機構の解明が望まれている。本論文は、原子スイッチの中でも特に研究が進んでいる硫化銀原子スイッチに焦点を当て、硫化銀および銀-硫化銀-銀接合系における原子移動と電子伝導を第一原理計算によって解析し、原子スイッチのスイッチングの微視的機構の手がかりを得ようとしたものである、本論文は6章からなる。

第1章は緒言である、電子デバイスの微細化の流れの中での新規スイッチの研究の意義を述べ、量子点接触とこれを用いた原子スケールスイッチの研究について概観した後に、硫化銀を含む固体電解質原子スイッチに関するこれまでの実験および理論研究をまとめている。そして、固体電解質原子スイッチのスイッチング機構の微視的な素過程およびスイッチオン状態で形成されていると推測されている固体電解質内の伝導経路の微視的構造がまだ明らかになっていないことを指摘して、本研究の目的を明確にした。

第2章では、本研究の計算方法を述べている。本研究の計算全ての基盤となる密度汎関数法について概説した後、原子移動経路とその際のエネルギー障壁を計算するための nudged elastic band 法、原子移動を確認する目的で用いた第一原理分子動力学および半無限電極と接合した非平衡開放系の電子状態および電子伝導特性計算に用いた非平衡グリーン関数法の概要を述べている。

第3章では、バルク硫化銀の室温相における、空孔を介した銀原子の移動過程を解析した結果を述べている。銀原子に四面体位置と八面体位置の2種類のサイトがあることから、隣接空孔位置への移動には計4種類のケースがある。その全てについて移動経路とその際のエネルギー障壁を計算し、例えば四面体位置の原子が四面体位置空孔へ移動するといった、同じ対称性の位置間の移動よりも、異なる対称性の位置間の移動の方が起こりやすいことを明らかにした。さらに、これを第一原理分子動力学計算により確認した。硫化銀は超イオン伝導体として注目され活発に研究されてきたが、その対象は専ら高温相であり、原子スイッチの舞台となる室温相に対しては研究が少なかったため、本章で得られた原子移動素過程の知見は基礎的情報として有用である。

第4章では、銀-硫化銀-銀接合系の構造と電子状態、電気特性について、硫化銀層の組成が化学量論比の場合に焦点を当てて解析した結果を述べている。界面の原子構造の詳細に関する実験データがないことから、まず実験から知られている銀-硫化銀界面の方位関係

をもとに、界面原子構造のモデルを構築した。構築したモデルに対し系全体の構造緩和を行った結果、フェルミ準位における電子透過率が構造緩和によって大きく上昇することを見出した。解析の結果、構造緩和により硫化銀層内に二つの銀電極を架橋する銀原子の鎖状構造が生成していることが透過率上昇の原因であることがわかった。実際の原子スイッチにおいては低抵抗（スイッチオン）状態を作るのにバイアス電圧印加が不可欠であることから、ここで得られた自発的原子鎖構造形成は実験と直接は対応しないが、予想外の現象であり、また現実の系においても界面の近傍でこのような伝導経路がある程度形成されている可能性を示唆する点で興味深い。また、バイアス電圧印加計算を行い、印加バイアスによるポテンシャル降下が硫化銀層内で一様ではなく、負極側界面に集中することを明らかにした。これは、バイアス電圧による系の原子配置が負極側界面付近から始まることを示唆しており、スイッチング過程の解明に有用な知見である。

第5章では、スイッチング現象は硫化銀層が銀過剰の条件においてのみ顕著に見られるという実験結果を踏まえ、硫化銀層における過剰銀原子の影響に焦点をあてて解析している。この際には、計算量を勘案して実験とは方位関係が異なるが格子歪が小さいモデルを新たに構築した。このモデルではバイアスゼロで4章の自発的原子鎖構造形成が生じないことを明らかにするとともに、この鎖構造形成が格子歪に起こることを明らかにした。次に過剰原子の安定サイトを詳細に検討し、過剰原子数を増すとともに銀原子の橋状構造が成長し伝導性が増していくこと、そしてこの橋状構造がバルク銀結晶中の(111)面に対応する正六角形型の銀7原子構造をユニットとしたジグザグリボン構造をとっていることを明らかにした。さらに、この橋状構造が原子間距離、電子価数の点でもバルク銀と同様の性質を有することと、この構造の生成とともに硫原子位置も大きく歪むことを明らかにした。これらの結果は、スイッチング機構の解明に有用であるとともに、原子スイッチの微細化を進める上で有用な知見である。

第6章は総括である。

以上のように、本論文は、硫化銀および銀-硫化銀-銀接合系における銀原子移動と原子状態・電子伝導を第一原理計算により解析した。室温相硫化銀内の銀原子移動過程および銀-硫化銀-銀接合系の原子構造・電子状態・電子伝導特性を微視的に解析・設計する上で有用な知見を得た。よって本論文のナノ構造物性工学、計算マテリアル工学への寄与はおおきい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。