

## 実空間計算手法に基づく第一原理電気伝導特性シミュレーションプログラムの開発と応用

著者	広瀬 喜久治, 後藤 英和, 小野 倫也, 江上 喜幸
雑誌名	SENAC : 東北大学大型計算機センター広報
巻	40
号	4
ページ	23-28
発行年	2007-10
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00124427">http://hdl.handle.net/10097/00124427</a>

## [共同研究成果]

### 実空間計算手法に基づく第一原理電気伝導特性 シミュレーションプログラムの開発と応用

広瀬喜久治, 後藤英和, 小野倫也, 江上喜幸

大阪大学大学院工学研究科

## 1 緒言

近年、高度情報化社会を支える電子デバイス製造産業では、デバイスの微細化や高機能化にともない、原子・分子レベルで構造制御されたナノスケールデバイスの開発が要求されている。ナノデバイスの開発、作成において、ナノスケールの構造を測定する装置の存在は必要不可欠である。このような装置のひとつに、1982年に Binnig 等によって開発された走査型トンネル顕微鏡 (Scanning tunneling microscopy; STM) があり、表面測定以外にも表面原子のマニピュレーションといった応用など、非常に強力なツールとして広範に利用されている。

STM は、その名称から分かるように、表面を走査する探針と試料表面間を流れるトンネル電流を測定原理としているが、このトンネル電流は固体表面の幾何構造だけでなく、表面の電子状態にも影響されるため、測定結果として得られた STM 像には、これらの情報が入り交じった形になっている。そのため、実際の幾何構造から予測されるものとは異なる STM 像、すなわち幾何構造的に高い位置にある原子像よりも低い位置にある原子像の方が明るく見えることがしばしばある。一枚の STM 像から表面の幾何構造と電子状態の情報を分離することは事実上不可能であり、未知の表面に対する正確な STM 像の解釈は非常に困難であるとされている。

そのため、STM 像の生成メカニズムについて理論的側面からの研究が多く行われている。これらのほとんどは表面近傍の局所状態密度から STM 像をシミュレートする Tersoff-Hamann 近似を用いている。しかし、この手法では電子の伝導率を評価する際に、シミュレートに用いる準位の寄与の度合いや探針と試料間の相互作用による影響が考慮されていないなど、正確な評価ができない可能性がある。さらに、トンネル電子がどのような state を介して伝播するのか、空間においてどのような流れを形成するのか、といった詳細な解析は全くできない。

本稿では、我々が開発した Overbridging Boundary-Matching (OBM) 法 [1, 2] を用いた数値計算における工夫と、それを用いたアプリケーションのひとつとして、電気伝導特性計算を用いた STM 像のシミュレーション結果について報告する。

## 2 効率的な電気伝導計算プログラムの開発

### 2.1 はじめに

半無限に続く電極に挟まれたナノ構造体における電気伝導特性を計算するために、計算領域を左側電極領域、ナノ構造体領域、右側電極領域の 3 つに分割した計算モ

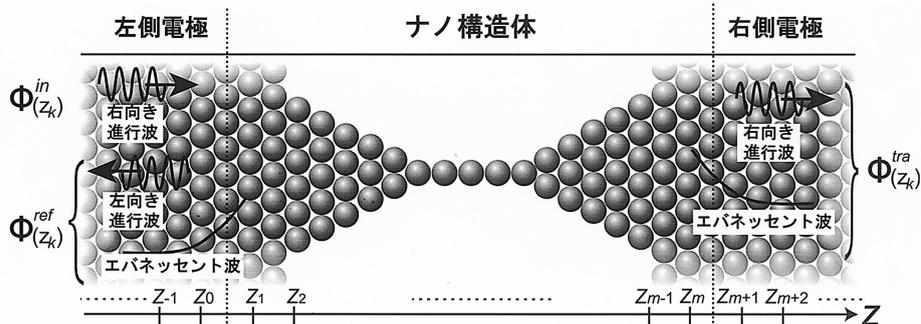


図 1: 半無限に続く 2 つのバルク電極に挟まれたナノ構造体モデル。 $\Phi^{in}(z_k)$ ,  $\Phi^{ref}(z_k)$ ,  $\Phi^{tra}(z_k)$  はそれぞれバルク電極内の入射波、反射波、透過波を表わす。(SENAC, Vol. 39, No. 3 より再掲)

デルを用い、系全体に広がる散乱波動関数  $\{\Psi(z_k)\}$  ( $k = -\infty, \dots, -1, 0, 1, \dots, \infty$ ) を求める (図 1)。この系における散乱波動関数を得るには、散乱の境界条件を満たす Kohn-Sham 方程式の解を求めればよい。左側電極から  $j$  番目のチャンネルを通って入射する場合の散乱境界条件は、

$$\Psi_j(z_k) = \begin{cases} \Phi_j^{in}(z_k) + \sum_{i=1}^N r_{ij} \Phi_i^{ref}(z_k) & \cdots k \leq 0 \\ \sum_{i=1}^N t_{ij} \Phi_i^{tra}(z_k) & \cdots k \geq m+1 \end{cases} \quad (1)$$

で表される。ここに、 $r_{ij}$  は反射確率振幅、 $t_{ij}$  は透過確率振幅である。また、 $\Phi_j^{in}(z_k)$ ,  $\Phi_i^{ref}(z_k)$ ,  $\Phi_i^{tra}(z_k)$  は、それぞれバルク電極内の入射波、反射波、透過波を表わす。以前の研究では、これらの波動関数を得るための一般化固有値方程式の導出と、この方程式を解く際に起こる精度劣化の問題について論じた [3]。結論として、4 倍精度での数値計算を行うことで、この問題を回避できることを示したが (図 2)、4 倍精度での求解は計算コストが大きく、また、4 倍精度用のベクトル命令がないためベクトル計算ができない場合があるなど、大規模な系を扱うことが困難となる。本稿では、4 倍精度での数値計算を行うことなく精度劣化問題を回避するための手法について紹介する。

## 2.2 比行列と連分数法

OBM 公式において、指数関数的に増減するエバネッセント波を含む一般化 Bloch 状態をそのまま扱おうとすると、計算機上で数値的な困難が生じる。そこで、隣接する二つの  $z$  点での波動関数の比を取ることで、エバネッセント波に起因する数値的不安定性を除去することを考え、比行列  $R^{ref}(z_0)$ ,  $R^{tra}(z_{m+1})$  を定義する。以下に、比行列を求めるための効率的かつ単純な手法を示す。

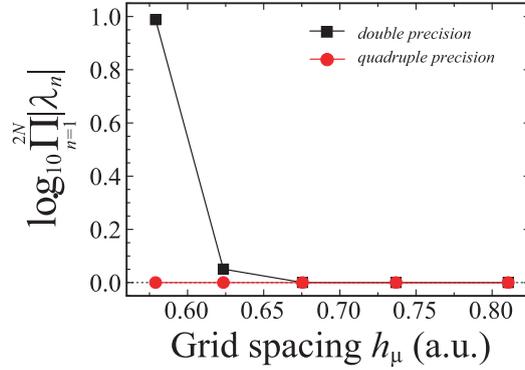


図 2: Na バルクにおける倍精度計算結果と 4 倍精度計算結果の比較。(SENAC, Vol. 39, No. 3 より再掲)

まず左側のバルクにおける一般化 Bloch 状態の比  $R^{ref}$  を考える。 $N_{xy}$  次元の行列  $Q^{ref}(z_k^M)$  ( $= [\Phi_1^{ref}(z_k^M), \dots, \Phi_{N_{xy}}^{ref}(z_k^M)]$ ) は、第  $M$  番目のユニットセル ( $z_1^M \leq z \leq z_m^M$ ) における Kohn-Sham 方程式

$$-B_z^\dagger Q^{ref}(z_{k-1}^M) + A(z_k^M) Q^{ref}(z_k^M) - B_z Q^{ref}(z_{k+1}^M) = 0 \quad (2)$$

を満たす。隣接する  $z$  点における比行列  $R^{ref}$  は、

$$R^{ref}(z_k^M) = Q^{ref}(z_{k-1}^M) Q^{ref}(z_k^M)^{-1} \quad (3)$$

と定義される。また、境界部では、

$$\begin{bmatrix} Q^{ref}(z_1^M) \\ Q^{ref}(z_m^M) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{g}_{1,1}^M & \mathbf{g}_{1,m}^M \\ \mathbf{g}_{m,1}^M & \mathbf{g}_{m,m}^M \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_z^\dagger Q^{ref}(z_m^{M-1}) \\ B_z Q^{ref}(z_1^{M+1}) \end{bmatrix} \quad (4)$$

の関係が成り立ち、これより、

$$R^{ref}(z_k^{M+1}) = \mathbf{g}_{m,m}^M B_z + \mathbf{g}_{m,1}^M B_z^\dagger [R^{ref}(z_1^M)^{-1} - \mathbf{g}_{1,1}^M B_z^\dagger]^{-1} \mathbf{g}_{1,m}^M B_z. \quad (5)$$

が導かれる。ここで、 $\mathbf{g}_{i,j}^M$  は  $M$  番目のユニットセルにおける Green 関数の  $N_{xy}$  次元  $(i, j)$  ブロック行列要素である。 $R^{tra}(z_k)$  についても同様の式が導かれる。 $(M+1)$  番目のユニットセルの  $k$  番目のグリッド点におけるポテンシャルは、その周期性により  $M$  番目のユニットセルの  $k$  番目のグリッド点におけるポテンシャルと等しいので、比行列について  $R^A(z_k^{M+1}) = R^A(z_k^M) = R^A(z_k)$  ( $A = ref$  or  $tra$ ) が成り立つ。この関係から、連分数方程式 (5) の解  $R^A(z_k)$  は self-consistent に解くことで得られる。一般化固有値問題から真の Bloch 状態が得られていなくても、この Bloch 状態から成る  $R^A(z_k)$  を初期行列として計算を行うと、わずか数回のイタレーションで真の解に収束する。こうして得られた波動関数、および比行列を用いて散乱問題の計算を行えばよい。次節に、これらの手法のアプリケーションの一つを示す。

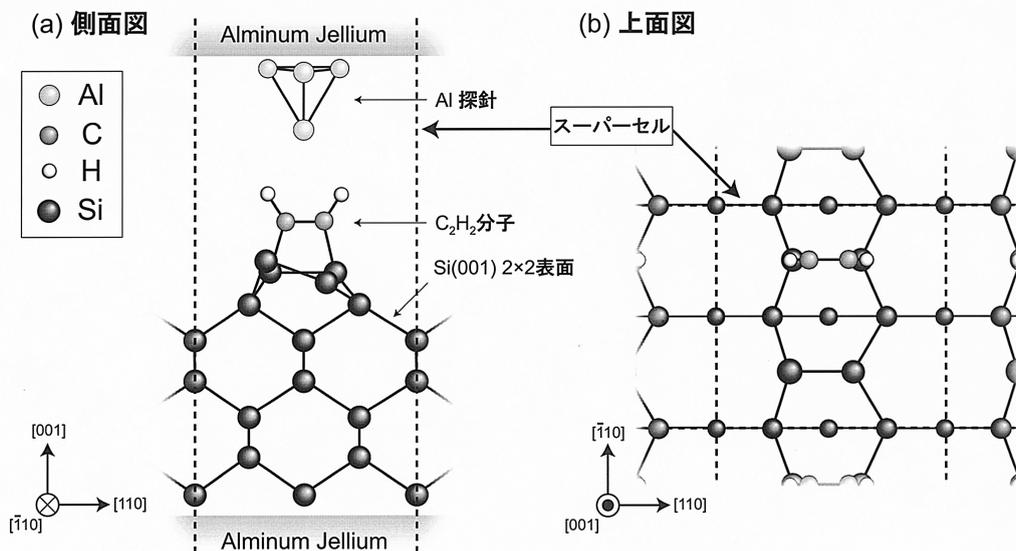


図 3: 半無限 Al Jellium 電極間に挟まれた Al 探針-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Si(001) 試料の計算モデル。破線はスーパーセルを表している。

### 3 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 吸着 Si(001) 表面の STM 像シミュレーション

ここで取り扱うのは、表面原子が非対称 dimer を形成している Si(001) 表面に 1 つのアセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 分子が吸着したモデル (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Si(001)) である。Si 表面は (001) 面の原子層 7 層からなる。また、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 分子の吸着構造として、実験的にその存在が確認されており、他の理論計算においてもエネルギー的に安定な構造であることが示されている on-top di-σ 構造を用いる。また、この構造に対し STM 観察を行うと、前述のような逆転現象が起こることも実験的に確認されている。

計算において、Kohn-Sham 方程式における運動エネルギー項は 9 点差分近似によって表されている [4]。グリッド幅は約 0.6 a.u. とし、原子核近傍ではダブルグリッド法 [5, 7] を用いて約 0.2 a.u. としている。また、原子核が形成するポテンシャルはノルム保存型擬ポテンシャル [8, 9] を用いて表わし、交換相関項には局所密度近似 [10] を使用している。

試料モデル C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Si(001) については第一原理分子動力学法を用い、境界条件として表面平行方向に周期境界条件、表面垂直方向に孤立境界条件を課して構造最適化をしている。このとき、Si の底面は水素終端化し、真空層を 14.4 a.u. とし、4×4×1 点のサンプリング *k*-point を用いている。また、最下層の Si 原子および底面を終端化している H 原子は固定して計算を行っている。得られた最適化 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Si(001) 構造上部に STM 探針として Al 原子 4 つからなるピラミッド状の構造を置き、さらにこれらを半無限に続く Al Jellium 電極 (*r<sub>s</sub>* = 2.07) 間に挟んだモデルを用いて電気伝導特性計算を行う (図 3)。トンネル電流は Landauer-Büttiker の理論に基づき、入射電子の透過率を用いて算出する。

サンプルバイアスを -1.5 V としたときの計算結果を図 4 に示す。bare Si-dimer

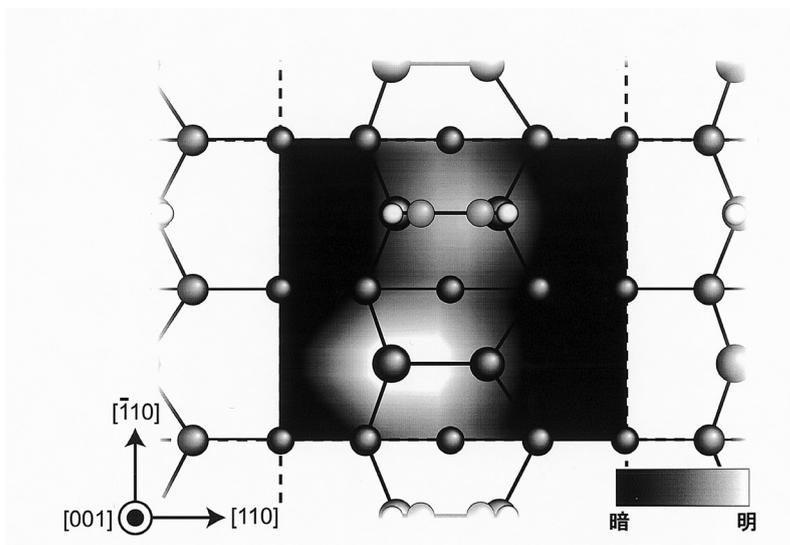


図 4: STM Current 像の計算結果 (サンプルバイアス  $V_s = -1.5$  V)。

付近にバックリング構造を反映した鮮明な像が現われている。また、 $C_2H_2$  分子付近にも明点が見られるが、bare Si-dimer 周りよりも暗くなっている。すなわち、幾何構造的に高い位置にある  $C_2H_2$  分子よりも、bare Si-dimer の方が高い位置にあるかのように見えており、実験結果と符合する計算結果が得られている。解析を行った結果、 $C_2H_2$  分子の吸着により、電子の伝導に最も寄与する Si-dimer の  $\pi$ -state が終端化されることでトンネル電流が bare Si-dimer モデルよりも減少し、結果として bare Si-dimer よりも  $C_2H_2$  分子が低い位置にあるかのような STM 像が得られることが分かった。

## 4 結言

ナノ構造体における第一原理電気伝導特性計算について最近のアプリケーションのひとつを紹介した。そのほかの結果については参考文献 [11-14] を参考にされたい。

理論計算の分野では、計算モデルに原子構造を考慮した第一原理電気伝導計算がようやく可能になり、これまで実験のみではなかなか見えてこなかったナノ構造体中の電流経路や電子輸送を支配している要因が明らかになりつつある。今日、シリコンを用いたデバイスもナノスケールまで微細化されつつあり、今回示したようなナノ構造体は、ナノデバイス素子開発に利用できるとして注目を集めている。このようなデバイス素子の電気伝導特性も計算機の性能向上に伴い第一原理計算を通じて明らかになるものと期待される。

伝導計算に必要なナノ構造体領域の電子状態やグリーン関数の計算には膨大な計算時間を要するが、アルゴリズムの改善や SX-7C の導入により計算時間は大幅に短縮されつつある。高精度な電気伝導計算を可能にしているのはスーパーコンピュータである。

## 謝辞

本稿で紹介したシミュレーションの実行に当たっては、東北大学情報シナジーセンターのスーパーコンピュータを大いに利用させていただいた。また、本研究で用いた実空間差分法に基づく第一原理計算プログラムの開発は、情報シナジーセンターとの共同研究として進められ、アルゴリズムのベクトル化・並列化に当たっては多くの助言をいただいた。また、大阪大学 21 世紀 COE プログラム「原子論的生産技術の創出拠点」、文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究「次世代量子シミュレータ・量子デザイン手法の開発」(課題番号:17064012)の支援を受けて行われた。ここに記して感謝する。

## 参考文献

- [1] K. Hirose, T. Ono, Y. Fujimoto, and S. Tsukamoto, *First-Principles Calculations in Real-Space Formalism, Electronic Configurations and Transport Properties of Nanostructures* (Imperial College Press, London, 2005).
- [2] Y. Fujimoto and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **67**, 195315 (2003).
- [3] 広瀬喜久治, 後藤英和, 小野倫也, 稲垣耕司, 江上喜幸, *SENAC* **39**, No 3, (2006).
- [4] J.R. Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1240 (1994).
- [5] T. Ono and K. Hirose, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5016 (1999).
- [6] T. Ono and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **72**, 085105 (2005).
- [7] T. Ono and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **72**, 085115 (2005).
- [8] We used the norm-conserving pseudopotentials NCPS97 constructed by K. Kobayashi. See K. Kobayashi, *Comput. Mater. Sci.* **14**, 72 (1999).
- [9] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [10] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [11] S. Horie, T. Ono, Y. Kuwahara, K. Endo and K. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys* **45**, 2154 (2006).
- [12] D. Nakagawa, K. Kutsuki, T. Ono, K. Hirose, *Phys. B* **376-377**, 389-391 (2006).
- [13] T. Ono, S. Horie, K. Endo, and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **73**, 245314 (2006).
- [14] T. Ono and K. Hirose, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 026804 (2007).